

**BAZI OKSİT DIŞI SERAMİK – ALÜMİNYUM KARMA YAPILARIN
BASINÇSIZ EMDİRME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ayşe KALEMTAŞ
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos 2009

**Bu tez alıőması Anadolu Üniöersitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu
Baőkanlıđı tarafından desteklenmiőtir. Proje No : 060203**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayşe KALEMTAŞ'ın “Bazı Oksit Dışı Seramik–Alüminyum Karma Yapıların Basınçsız Emdirme Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 15.07.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. FERHAT KARA
Üye	: Prof. Dr. HASAN MANDAL
Üye	: Prof. Dr. SERVET TURAN
Üye	: Prof. Dr. ZİYA ENGİN ERKMEN
Üye	: Doç. Dr. ADNAN ÖZCAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..... ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI OKSİT DIŞI SERAMİK – ALÜMİNYUM KARMA YAPILARIN BASINÇSIZ EMDİRME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe KALEMTAŞ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA

İkinci Danışman: Yard. Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN

2009, 197 sayfa

Bu tez çalışmasında AlN, Si₃N₄, SiC ve B₄C esaslı oksit dışı seramik–Al karma yapıların tepkin emdirme yöntemiyle üretim ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İki kısımda yürütölen deneysel çalışmalarda; birinci kısımda Si₃N₄–Al, ikinci kısımda ise Si₃N₄ ve/veya B₄C fazları yardımıyla tepkin emdirme sağlanan oksit dışı seramik–Al karma yapılarında başlangıç malzemelerinin özellikleriyle, süreç değişkenlerinin karma yapı üretimi ve elde edilen özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Üretilen karma yapıların yoğunluk ve sertlik ölçümleriyle, içyapı incelemeleri, ultrasonik yöntemle elastik özellikleri ve faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Alanyazından derlenen bilgiler ve elde edilen sonuçlar ışığında oksit dışı seramik–Al karma yapılarında ıslatma mekanizmaları açıklanmış ve ıslatma için olası itici gücün neler olabileceği tartışılmıştır. Üretilen Si₃N₄ esaslı karma yapıların balistik uygulamalarda kullanım potansiyelinin olabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Seramik–Metal Karma Yapılar, Tepkin Emdirme, Islatma Mekanizması, Islatmanın İtici Gücü

ABSTRACT

PhD Dissertation

PRODUCTION AND CHARACTERISATION OF SOME NON-OXIDE CERAMIC–ALUMINUM COMPOSITES VIA PRESSURELESS INFILTRATION METHOD

Ayşe KALEMTAŞ

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramic Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA

Co-Supervisor: Assist. Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

2009, 197 pages

In this thesis, production and characterisation of AlN, Si₃N₄, SiC and B₄C based non-oxide ceramic–Al composites were carried out via pressureless infiltration method. Experimental studies were conducted under two main groups. In the first part Si₃N₄–Al and in the second part non-oxide ceramic–Al composites that could be infiltrated by the aid of Si₃N₄ and/or B₄C phases were investigated. The effect of the starting powder characteristics and processing parameters on the production and properties of the composites were investigated. Density and hardness measurements, microstructural investigations, analysis of the elastic properties and phase assemblage of the composites were done. Literature and experimental results were used to shed light on the wetting mechanism and possible driving forces of the wetting in the produced non-oxide ceramic–Al composites. It was determined that Si₃N₄ based composites may have a potential in ballistic applications.

Key Words : Ceramic–Metal Composites, Reactive Infiltration, Wetting Mechanism, Driving Force of Wetting

TEŞEKKÜR

Bilimsel gelişimime olumlu katkılar sağlayan ve yapıcı eleştirilerini benden esirgememiş olan çok değerli danışmanlarım Prof. Dr. Ferhat KARA ve Yard. Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN ile tez savunma jüri üyelerim sayın Prof. Dr. Servet TURAN, Prof. Dr. Ziya Engin ERKMEN ve Doç. Dr. Adnan ÖZCAN'a bilimsel katkıları için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mesleğimi sevmemde ve akademik kariyerimi şekillendirmemde çok büyük katkıları olan, lisans eğitimimden bu yana her konuda desteğini benden esirgememiş olan çok değerli hocam Prof. Dr. Hasan MANDAL'a en derin şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince ihtiyaç duyduğum her an, güler yüzünü ve pratik desteğini benden esirgemeyen teknisyenimiz sayın Seyfi YAMAK'a özellikle teşekkürlerimi sunarım. Bu tezin yapılabilmesi için gerekli olan altyapı ve çalışma ortamını sağlayan tüm Malzeme Bilimi ve Mühendisliği çalışanlarına, ayrıca her konuda desteğini yanbaşımda bulduğum sayın Gülhan SAYAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Geçirimli elektron mikroskobu için numune hazırlayan Pınar KAYA'ya ve bu numunenin incelemelerini gerçekleştiren Araş. Gör. Hilmi YURDAKUL'a içyapı incelemelerine katkıları için teşekkür ederim.

Mesleki yaşamım boyunca gülen gözlerini ve pratik desteklerini benden esirgemeyen çok değerli dostlarım Dr. Erhan AYAS, Pervin DAĞ, Gülsüm TOPATEŞ, Atıl BÜYÜKBURÇ ve Gülay SARIKAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyu maddi ve manevi her konuda olduğu gibi, tez çalışmalarım süresince de karşılaştığım tüm sıkıntılarda beni yalnız bırakmayan, desteklerini her daim hissettiren, beni ben yapan çok değerli aileme; özellikle de babam Hasan KALEMTAŞ, annem Hafize KALEMTAŞ ve kardeşim Gülsüm KALEMTAŞ'a yürek dolusu teşekkürlerimi sunarım.

Ayşe KALEMTAŞ

Ağustos, 2009

**BAZI OKSİT DIŞI SERAMİK – ALÜMİNYUM KARMA YAPILARIN
BASINÇSIZ EMDİRME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ayşe KALEMTAŞ
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos 2009

**Bu tez alıőması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu
Baőkanlıđı tarafından desteklenmiőtir. Proje No : 060203**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayşe KALEMTAŞ'ın “Bazı Oksit Dışı Seramik–Alüminyum Karma Yapıların Basınçsız Emdirme Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 15.07.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. FERHAT KARA
Üye	: Prof. Dr. HASAN MANDAL
Üye	: Prof. Dr. SERVET TURAN
Üye	: Prof. Dr. ZİYA ENGİN ERKMEN
Üye	: Doç. Dr. ADNAN ÖZCAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..... ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
Özet	i
Abstract	ii
Teşekkür	iii
İçindekiler	iv
Şekiller Dizini	vii
Çizelgeler Dizini	xiv
Simgeler ve Kısaltmalar Dizini	xix
1. Giriş	1
1.1. Karma Yapılı Malzemeler	2
1.1.1. Metal matrisli karma yapılar	3
1.1.2. Seramik matrisli karma yapılar	10
1.2. Karma Yapıların Üretim Yöntemleri	15
1.2.1. Basıncısız emdirme	29
1.2.2. Emdirmeyi etkileyen değişkenler.....	30
1.2.3. Emdirme kinetikleri	34
1.3. Islatma	37
1.3.1. Islatmayı iyileştirme yöntemleri	43
1.4. Seramik–Metal Karma Yapılar	46
1.4.1. Si ₃ N ₄ –Al sistemi	46
1.4.2. B ₄ C–Al sistemi.....	53
1.4.3. AlN–Al sistemi	60
1.4.4. SiC–Al sistemi	64
2. Amaç ve Önem	70
3. Si₃N₄–Al Sistemi	71
3.1. Giriş.....	71
3.2. Amaç	71

3.3. Deneysel Çalışmalar.....	72
3.3.1. Başlangıç malzemeleri	73
3.3.2. Bileşim tasarımı	75
3.3.3. Numune hazırlama ve emdirme	75
3.3.4. Karakterizasyon.....	78
3.4. Sonuçlar ve Tartışma.....	81
3.4.1. Emdirme sonuçları	81
3.4.2. Yaş yoğunluğun emdirmeye etkisi.....	85
3.4.3. Faz tayini sonuçları	87
3.4.4. İçyapı incelemeleri	91
3.4.5. Kinetik çalışma sonuçları	104
3.4.6. Si ₃ N ₄ -Al sisteminde ıslatma mekanizması	105
3.4.7. Mekanik ve elastik özelliklerin belirlenmesi	116
3.4.8. Si ₃ N ₄ -Al sisteminde ısıl yayılım.....	118
3.5. Genel Sonuçlar	120

4. B₄C ve Si₃N₄ Yardımıyla Islatma Sağlanan Seramik-Metal

Sistemler	125
4.1. Giriş.....	125
4.2. Amaç	126
4.3. Deneysel Çalışmalar.....	127
4.3.1. Başlangıç malzemeleri	127
4.3.2. Bileşim tasarımı ve yığın hazırlama.....	130
4.3.3. Şekillendirme çalışmaları.....	133
4.3.4. Balistik test numunelerinin hazırlanması	136
4.3.5. Üretilen karma yapıların karakterizasyonu	138
4.4. Sonuçlar ve Tartışma.....	138
4.4.1. Emdirme ve yığınsal yoğunluk sonuçları.....	138
4.4.2. Yaş yoğunluğun emdirmeye etkisi.....	149
4.4.3. Faz tayinleri.....	160
4.4.4. İçyapı incelemeleri	165
4.4.5. Sertlik ölçümleri.....	169

4.4.6. Ultrasonik yöntemle karma yapıların incelenmesi.....	172
4.4.7. Islatma mekanizması.....	181
4.5. Genel Sonuçlar	186
4.6. Öneriler	196
5. Kaynaklar	198

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Endüstriyel firmalar tarafından kullanılan matris malzemelerinin kullanım oranları [13]	5
1.2. Yerkabuğunda bulunan elementlerin miktarları [14]	6
1.3. MMK üretiminde kullanılan takviye elemanı türlerinin oranları [13]....	8
1.4. Endüstriyel firmalar tarafından kullanılan takviye fazlarının kullanım oranları [13]	9
1.5. MMK üretim yöntemleri akım şeması [54]	16
1.6. Endüstriyel firmaların tercih ettiği üretim yöntemlerinin oranları [13].	18
1.7. Uygulama alanlarına göre MMK üretiminde kullanılan yöntemlerin oranları [13]	19
1.8. Eriyik emdirme sürecinin şematik gösterimi	23
1.9. Sıkıştırılmalı döküm sürecinin şematik gösterimi.	24
1.10. DIMOX™ sürecinin şematik gösterimi	25
1.11. Sol-jel süreci [80].	27
1.12. Basıncsız emdirme düzeneği	30
1.13. Temas açısının şematik olarak gösterimi.	38
1.14. Temas açısına bağlı olarak değişen ıslatma durumları.	39
1.15. Al ile SiO ₂ arasındaki tepkime sonucu hacimsel olarak seramiğin faz miktarının azalmasıyla meydana gelen boşluk oluşumunun şematik olarak gösterimi [128].....	43
1.16. Si ₃ N ₄ -Al sisteminde temas açısının sıcaklıkla değişimi [161-164]	47
1.17. Nano kristal β-sialon fazına ait HRTEM fotoğrafı ve kırınım örgüsü [157].....	48
1.18. Arayüzey bölgesinin şematik gösterimi [157]	49
1.19. %70 Si ₃ N ₄ ve %30 SiC içeren peletle 850°C’de Al alaşımıyla üretilen karma yapının tepkime ısıl işleminden (a) önceki, (b) sonraki SEM görüntüleri [102].....	50

1.20. %100 Si ₃ N ₄ içeren peletle 850°C'de Al alaşımıyla üretilen karma yapının (a) tepkime ısıl işleminden önce, (b) tepkime ısıl işleminden sonraki mikro yapı görüntüleri [102].....	51
1.21. Si ₃ N ₄ -Al-Cu-Si karma yapısının (a) TEM ve (b) HRTEM fotoğrafı [167].....	52
1.22. Farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle uygulanan ısıl işlem sonrası belirlenen hacimce % Al içeriği [44].....	57
1.23. B ₄ C-Al sisteminde temas açısının sıcaklık, süre ve atmosfere bağlı olarak değişimi [174].....	57
1.24. Yüksek vakum altında damla düşürme tekniğiyle belirlenen temas açısı ölçüm sonuçları [189].....	64
3.1. Basıncısız emdirme deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi	72
3.2. Al ₂ O ₃ tüp fırının ısıl çift kalibrasyonu.....	73
3.3. (a) α-Si ₃ N ₄ ve (b) ince B ₄ C tozlarına ait SEM görüntüleri.....	74
3.4. SEM incelemeleri için numune hazırlama sürecinin şematik gösterimi.	79
3.5. α-Si ₃ N ₄ tozuyla farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucu elde edilen emdirme kalınlıkları.....	82
3.6. α-Si ₃ N ₄ tozuyla hazırlanan peletlerle 1200°C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucu elde edilen emdirme kalınlıkları.....	83
3.7. α-Si ₃ N ₄ tozuyla hazırlanan ~1,9 cm çapındaki peletlerle 1200°C'de 1, 2 ve 3 saat süreyle gerçekleştirilen emdirme çalışmalarıyla üretilen karma yapılar	83
3.8. α-Si ₃ N ₄ tozuyla 22 MPa (1 ve 2) ve 220 MPa'da (3 ve 4) preslenip, 7075 Al alaşımıyla 1200°C'de 10 dakika emdirmeye üretilen seramik-metal karma yapılar.....	86
3.9. (a) α-Si ₃ N ₄ başlangıç tozunun, (b) 7075 Al alaşımıyla 1250°C'de 1 saatte ve (c) 7075 Al alaşımıyla 1200°C'de 20 saatte üretilen karma yapıların XRD tayini sonuçları.....	88
3.10. 92SN8C bileşimindeki gözenekli pelete 2024 Al alaşımı 1400°C'de 4 saat emdirilerek üretilen karma yapının XRD tayin sonucu.....	89

3.11. MTDATA paket programı veri tabanlarından alınan çeşitli tepkimelerin $\Delta G-T$ grafikleri	91
3.12. 1200°C'de 1 saatte üretilen AlN-Al-Si karma yapısının (a)1 kX, (b) 10 kX, (c) 50 kX ve (d) 100 kX büyütmelelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri.....	92
3.13. Emdirme çalışmaları sonrasında numune üzerinde kalan Al alaşımının (a) herhangi bir işlem yapılmaksızın görünümü ve (b) metal tabakasının birkaç mm aşındırılması sonrası görünümü	93
3.14. Karma yapı üzerindeki metal yüzeyinde (a) EDX tayini yapılan bölgeyi gösteren SEM fotoğrafı, (b) elde edilen EDX görüngesi ve (c) MTDATA paket programı veri tabanlarından alınan Al-Si faz diyagramı	94
3.15. Si ₃ N ₄ -Al sisteminde, 1200°C'de 20 saatte üretilen karma yapıdan farklı bölgelerden çekilen STEM-HAADF görüntüleri (a) 200 kX ve (b) 400 kX.....	95
3.16. Si ₃ N ₄ -Al sisteminde, 1200°C'de 20 saatte üretilen karma yapıdan alınan (a) aydınlık alan ve (b) sıfır enerji kaybı (zero loss) görüntüsü...	96
3.17. Si ₃ N ₄ -Al sisteminde, 1200°C'de 20 saatte üretilen karma yapıdan alınan (a) Al, (b) Si, (c) N ve (d) O elementlerinin üç pencere elementel haritalaması	97
3.18. (a) Aydınlık alan ve (b) sıfır enerji kaybı (zero loss) görüntüsü	98
3.19. (a) Al, (b) Si (c) N ve (d) O elementlerinin üç pencere elementel haritalaması.....	98
3.20. EDX ile gerçekleştirilen çizgi tayiniyle elde edilen görüngeler: Al-kırmızı, Si-turkuaz, N-siyah ve O-yeşil (tayini yapılan hat kırmızı çizgi ile belirtilmektedir)	99
3.21. Si ₃ N ₄ -Al karma yapısından elde edilen EDX elementel haritalaması. (a) STEM - HAADF görüntüsü, (b) Al, (c) N, (d) Si, (e) O, (f) Cu, (g) Fe, (h) Mg ve (i) Zn	100
3.22. (a) Seramik taneler arasındaki metal evreden EDX tayini alınan noktalar, (b) 001 ve (c) 002 numaralı noktalardan elde edilen EDX görüngeleri.....	101

3.23. (a) Nano boyuttaki seramik taneler arasında bulunan ve nispeten ağır Cu metalini içeren bölgenin STEM HAADF görüntüsü ve (b) bu bölgenin (001) noktasından elde edilen EDX görüntüsü.....	103
3.24. α - Si_3N_4 tozuyla farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucu elde edilen emdirme kalınlıkları.....	105
3.25. Gözenekli Si_3N_4 bünyede seramik tane, yüzey oksit tabakası ve gözeneklerin şematik gösterimi.....	106
3.26. MTDATA paket programı veri tabanlarından alınan Si_3N_4 yüzeyindeki SiO_2 oksit tabakasıyla Al arasında meydana gelen tepkimenin $\Delta G-T$ grafiği.....	107
3.27. MTDATA paket programı veri tabanlarından alınan Al-O faz diyagramı.....	108
3.28. Al'nin AlN tabakasından yayınımla AlN oluşumunun şematik gösterimi.....	108
3.29. Si_3N_4 'ün Al alaşımı içerisinde çözünüp AlN tanelerinin çekirdeklenip büyümesiyle AlN oluşumunun şematik olarak gösterimi.....	110
3.30. MTDATA paket programı veri tabanlarından alınan (a) Al-N ve (b) Si-N faz diyagramları.....	111
3.31. Mg içeriği nispeten daha yüksek olan bir Al alaşımı kullanılarak 1200°C 'de 3 saatte üretilen ~ 5 cm x 5 cm x 1 cm ölçülerindeki numunelerin emdirme sonrası (a) üstten ve (b) alttan görünüşleri.....	114
3.32. Si_3N_4 -Al sisteminde 1300°C 'de, 7075 Al alaşımıyla, 1 saatte üretilen numuneden (a) Vickers ucuyla 5 kg yükün 3 saniye süreyle uygulanması ve (b) Rockwell 15N ucuyla elde edilen izlerin görünümü.....	116
3.33. α - Si_3N_4 tozu kullanılarak, 7075 Al alaşımıyla, 1300°C 'de 1 saatte üretilen karma yapının ısıl yayılım katsayısı ölçümü verileri.....	119
4.1. Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri (a) Aldrich SiC, (b) Starck SiC, (c) α - Si_3N_4 , (d) β - Si_3N_4 , (e) kaba AlN, (f) ince AlN, (g) ince B_4C ve (h) kaba B_4C tozlarına ait SEM görüntüleri.....	129

4.2. (a) 70bSN30B sisteminde hazırlanan seramik–metal karma yapılı balistik test numunelerinden bazıları ve (b) balistik deneylerde kullanılan çelik çerçevenin görüntüsü	137
4.3. (a) Oksitlendirilmemiş, (b) 1300°C, (c) 1100°C ve (d) 1000°C’de 6 saat oksitlendirilmiş α -Si ₃ N ₄ tozuyla hazırlanan gözenekli seramik bünyelerle, 7075 Al alaşımı kullanılarak, 1000°C’de 10 dakikada gerçekleştirilen emdirme sonrası numunelerin görünümü	139
4.4. (a) ~%66 ve (b) ~%53 yaş yoğunluğa sahip 81bSN15B4C bileşimindeki bünyelere, 2024 Al alaşımının 1450°C’de 2 saat emdirilmesiyle üretilen numunelerin alttan görünümü.....	141
4.5. 70bSN30B bileşiminde üretilen karma yapılardan bazıları.....	142
4.6. 70bSN30B bileşimindeki gözenekli seramik bünyeye 2024 Al alaşımının 1400°C’de emdirilmesiyle üretilen karma yapının XRD tayin sonucu	143
4.7. (a) 60bSN15B21S4C ve (b) 66bSN10B20A4C karma yapılarına ait XRD tayini sonuçları	144
4.8. 70bSN30B bileşimine sahip, 2024 Al alaşımıyla, 1400°C’de 1 saatte üretilen karma yapıya ait geri yansıyan elektron mikroskobu görüntüsü (B ₄ C adacığı daire içerisinde, çökeltiler ise ok ile gösterilmektedir).....	145
4.9. 70bSN30B numunesinde haritalama yapılan bölge.....	146
4.10. 2024 Al alaşımıyla, 1400°C’de 1 saatte üretilen 70bSN30B numunesinde EDX ile gerçekleştirilen elementel haritalama görüntülerinden bazıları. (a) Al, (b) Si, (c) N ve (d) O elementi.....	146
4.11. 50iS50iB bileşiminde (a) 1050°C, (b) 1200°C ve (c) 1300°C’de üretilen karma yapılara ait XRD tayin sonuçları	151
4.12. 50kS50iB bileşiminde (a) 900°C, (b) 1000°C ve (c) 1050°C’de üretilen karma yapılara ait XRD tayin sonuçları	152
4.13. 40iS40iB20SN bileşiminde (a) 1050°C ve (b) 1300°C’de üretilen karma yapılara ait XRD tayin sonuçları	153

4.14. 35iS35iB30SN bileşiminde (a) 1100°C, (b) 1200°C ve (c) 1300°C’de üretilen karma yapılara ait XRD tayin sonuçları	154
4.15. 30iS30iB40SN bileşiminde (a) 1100°C, (b) 1200°C ve (c) 1300°C’de üretilen karma yapılara ait XRD tayin sonuçları	155
4.16. (a) α -Si ₃ N ₄ başlangıç toz ve 1300°C’de 2024 Al alaşımıyla üretilen, (b) 30iS30B40SN, (c) 35iS35B30SN ile (d) 40iS40B20SN karma yapılarına ait XRD tayin sonuçları	156
4.17. (a) İnce SiC tozundan, 1050°C’de üretilen 50iS50iB ve (b) kaba SiC tozundan, 900°C’de üretilen 50kS50iB karma yapılarına ait SEM görüntüsü	158
4.18. (a) İnce SiC tozundan, 1100°C’de üretilen 30iS30iB40SN ve (b) kaba SiC tozundan, 900°C’de üretilen 30kS30iB40SN karma yapılarına ait SEM görüntüsü	159
4.19. Sınır sıcaklıklarda 2024 Al alaşımıyla üretilen (a) 50cA50iB, (b) 80kA20iB, (c) 70iA30iB, (d) 70kA30iB ve (e) 50iA50iB karma yapılarına ait XRD tayin sonuçları	162
4.20. 950°C’de üretilen 50kA50iB karma yapısının (a)250 X, (b) 1 kX, (c) 10 kX ve (d) 25 kX büyütmelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri .	163
4.21. 1000°C’de üretilen 70kA30iB karma yapısının (a)500 X, (b) 5 kX, (c) 10 kX ve (d) 25 kX büyütmelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri ..	164
4.22. 70S30SN bileşimindeki gözenekli bünyelere 7075 Al alaşımının (a) 1400°C–3 saat, (b) 1200°C–3 saat ve (c) 1100°C–2 saat emdirilmesiyle üretilen karma yapıların XRD tayin sonuçları.....	167
4.23. Kaba SiC tozuyla, 1200°C’de 4 saatte üretilen 50S50SN karma yapısının (a)2,5 kX ve (b) 10 kX büyütmelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri.....	168
4.24. SiC ⁴⁰⁰ -Si ₃ N ₄ -Al karma yapısının (a) 500 X, (b) 5 kX, (c) 10 kX ve (d) 10 kX büyütmelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri.....	169
4.25. B ₄ C yüzeyindeki B ₂ O ₃ oksit tabakasıyla Al arasında meydana gelen tepkimenin $\Delta G-T$ grafiği [7]	174
4.26. MTDATA paket programı veri tabanlarından alınan (a) Al-B ve (b) Al-C faz diyagramları [7].....	175

4.27. (a) Toz metalurjisi yöntemiyle, 727°C’de 3 saate üretilen Al–B ₄ C karma yapısı [9], (b) 750°C’de gaz basınçlı (8 MPa Ar) sıvı metal emdirme yöntemiyle üretilen ve hacimce %57 B ₄ C içeren B ₄ C–Al karma yapısı [10]	176
4.28. Islatmayan bir sistemde B ₄ C kullanılarak ıslatma sağlanmasına dair şematik gösterim (X : Al tarafından ıslatılmayan bir seramik malzeme, örneğin SiC, AlN, vb.). [26]	180
4.29. Balistik deney sonrası (a) zırh plakasının ve (b) Al şahit plakasının önden görünüşleri.....	183
4.30. Balistik deneylerde kullanılan 7,62 mm AP M2 mermisi	183
4.31. 70bSN30B bileşiminde üretilen destek plakalı karma yapıların balistik test sonrası (a) A5 ön, (b) A5 arka, (c) A6 ön ve (d) A6 arka tarafının görüntüsü	184
4.32. 70bSN30B numunesinin balistik deney sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri (a) 5 kX ve (b)10 kX.....	185
4.33. B ₄ C ve α–Si ₃ N ₄ ilavesiyle, basınçsız emdirme yöntemiyle üretilen seramik–metal karma yapılar	186

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Al'nin genel özellikleri	7
1.2. Yüksek performansa sahip alaşımların üretiminde kullanılan saf elementlere ait yoğunluk ve akma mukavemeti değerleri [16]	7
1.3. Yaygın olarak kullanılmakta olan elementlerin ergime ve kaynama noktası.....	8
1.4. Çeşitli malzemelerin yoğunluk, ergime sıcaklığı, sertlik ve güvenilirlik modülü değerleri	13
1.5. Çeşitli malzemelerin elastite, yığın ve kayma modülü değerleri	13
1.6. Çeşitli malzemelerin boyuna ve enine ses hızı ile poisson oranı değerleri	14
1.7. Çeşitli malzemeler için alan yazından derlenen eğme, basma ve çekme mukavemeti ile kırılma tokluğu değerleri.....	14
1.8. Çeşitli malzemeler için alan yazından derlenen ısı genleşme ve iletkenlik katsayısı ile özgül ısı kapasitesi değerleri.....	14
1.9. Çeşitli malzemeler için alan yazından derlenen elektriksel iletkenlik ve direnç değerleri	15
1.10. Farklı MMK üretim yöntemlerinin karşılaştırılması [55, 56].....	18
1.11. SHTS tekniği ile üretim yapılan başlıca malzemeler ve bu malzemelere ait yanma sıcaklıkları [63].....	21
1.12. DIMOX™ süreciyle üretilen karma yapılar [63]	26
1.13. Sol-jel sürecinin faydalı ve sınırlayıcı tarafları [32].....	27
1.14. CVI süreciyle hazırlanan matrisler, fiber takviyeler ve temel kimyasal tepkimeler [32].....	28
1.15. Al alaşımının Mg içeriğine bağlı olarak ıslatma açısının değişimi [169].....	53
1.16. B ₄ C-Al sisteminde karşılaşılan tepkime ürünleri ve özellikleri	55
1.17. Sinterlenmiş AlN ve Al arasında, 1000°C'deki ıslatma açıları	63
1.18. SiC ve Al arasında ölçülen ıslatma açıları	65
3.1. α-Si ₃ N ₄ tozunun üretici firma tarafından verilen kimyasal bileşimi	73
3.2. Kullanılan başlangıç tozlarının tane boyutu	74

3.3. Kullanılan Al alaşımlarının kimyasal bileşimleri	74
3.4. Si_3N_4 , B_4C ve C tozları kullanılarak tasarlanan bileşimler.....	75
3.5. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozuyla farklı presleme basınçlarında şekillendirilen peletlerin yaş yoğunluğu ve yüksekliği	76
3.6. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozuyla hazırlanan silindirik ve kare peletlerin 300 MPa'da soğuk eş basınçlı presleme sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği	76
3.7. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve aktif C ile hazırlanan bileşimlerde farklı presleme basınçlarında preslenen 1,9 cm çaplı silindirik peletlerin yaş yoğunluk ve kalınlığı	76
3.8. 95SN5B bileşiminde hazırlanan peletin 300 MPa'da 1 dakika süreyle soğuk eş basınçlı preslenmesi sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği.....	77
3.9. Karma yapının iyon inceltme koşulları.....	80
3.10. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu kullanılarak, 2024 ve 7075 Al alaşımlarıyla üretilen karma yapıların yığınsal yoğunluk ve % açık gözenek miktarları	84
3.11. Farklı presleme basınçlarında preslenen $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ peletlerin 7075 Al alaşımıyla, 1200°C'de 1 saat emdirilmesiyle elde edilen emdirme kalınlıkları.....	85
3.12. 96SN4C ve 92SN8C bileşimindeki silindirik peletlerle, 2024 Al alaşımı kullanılarak 1400°C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen emdirme çalışmaları.....	86
3.13. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve C ile hazırlanan bileşimlerle, silindirik peletlerle, 1400°C'de 240 dakikada üretilen karma yapıların ortalama yoğunluk ve % açık gözenek miktarları	87
3.14. Şekil 2.23-(a)'da gösterilen 001 ve 002 nolu noktalardan alınan EDX tayinlerinin sonuçları	102
3.15. Nano boyutlu seramik tanelerinin arasındaki fazdan alınan EDX tayini sonucu.....	103
3.16. AlN oluşumu sırasında meydana gelen seramik faz hacim değişimi hesabında kullanılan veriler.....	113
3.17. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ sisteminde 900°C'de tepkin emdirme sırasında açığa çıkan Si metalinin kristallenme oranının pelet boyutuyla değişimi	115

3.18. 96SN4C ve 92SN8C karma yapılarına 5 kg yükün, 3 saniye uygulanması sonucu elde edilen ortalama sertlik değerleri.....	117
3.19. Ultrasonik yöntemle özellikleri belirlenen numunenin Arşimet yöntemiyle belirlenen yığınsal yoğunluk ve açık gözenek miktarları....	118
3.20. Kullanılan 2024 Al alaşımı ve üretilen karma yapıların ultrasonik yöntemle ölçülen boyuna ve enine ses hızı, poisson oranıyla esneklik, yığın ve kayma modülü	118
4.1. α -Si ₃ N ₄ ve β -Si ₃ N ₄ tozlarının üretici firma tarafından verilen kimyasal bileşimi.....	127
4.2. α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ , B ₄ C, SiC, AlN ve C tozlarının lazer kırınım yöntemi ile ölçülen veya üretici firma tarafından verilen tane boyutları.....	128
4.3. Tasarlanan β -Si ₃ N ₄ esaslı bileşimler ve yığın hazırlama süreci	131
4.4. Tasarlanan SiC-B ₄ C esaslı bileşimler ve yığın hazırlama süreci.....	131
4.5. Tasarlanan AlN esaslı bileşimler.....	132
4.6. Tasarlanan SiC esaslı bileşimler ve yığın hazırlama süreci.....	132
4.7. β -Si ₃ N ₄ esaslı bileşimlerdeki numunelerin soğuk izostatik presleme sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği	134
4.8. 70bSN30B bileşiminde balistik amaçlı hazırlanan bünyelerin 1 dakika 300 MPa'da soğuk izostatik presleme sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği.....	134
4.9. SiC-B ₄ C-Al ve SiC-B ₄ C-Si ₃ N ₄ -Al sistemlerinde hazırlanan bünyelerin yaş yoğunlukları	135
4.10. Hazırlanan AlN esaslı bünyelerinin yaş yoğunlukları	135
4.11. Aldrich SiC tozuyla hazırlanan 50S50SN ve 90S10SN bileşimindeki bünyelerin 300 MPa'da soğuk eş basınçlı preslenmesi sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği.....	136
4.12. 75S25SN bileşiminde hazırlanan bünyelerin 300 MPa'da soğuk eş basınçlı preslenmesi sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği	136
4.13. β -Si ₃ N ₄ tozuyla hazırlanan bileşimlerle, 2024 Al alaşımı kullanılarak gerçekleştirilen emdirme çalışmaları.....	140

4.14. 70bSN30B bileşiminde üretilen numunelerin yığınsal yoğunluk ve % açık gözenek miktarları	142
4.15. β - Si_3N_4 esaslı karma yapılara uygulanan ısı işlem öncesi ve sonrası ölçülen HV5 sertlik değerleri	147
4.16. 70bSN26B4C karma yapısının ölçülen HV5 sertlik değeri.....	149
4.17. Üretilen karma yapılar için belirlenen en düşük tam emdirme sıcaklığı (pelet kalınlığı ~6 mm)	149
4.18. Üretilen $\text{SiC-B}_4\text{C}$ esaslı karma yapıların yığınsal yoğunluk ve açık gözenek değerleri.....	150
4.19. AlN esaslı karma yapılar için 1 saatlik sabit emdirme süresinde belirlenen en düşük tam emdirme sıcaklığı	160
4.20. Üretilen $\text{AlN-B}_4\text{C-Al}$ karma yapılarının yığınsal yoğunluk ve açık gözenek değerleri.....	161
4.21. Üretilen karma yapıların ölçülen HV5 sertlik değerleri	164
4.22. AlN ve ince pasifleştirilmiş B_4C ile hazırlanan karma yapılara 5 kg yükün, 3 s uygulanması sonucu elde edilen sertlik değerleri (50 AlN50B , 1050°C-30 dk; 60 AlN40B , 1100°C-10 dk; 70 AlN30B , 1200°C-10 dk).....	165
4.23. $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ sisteminde emdirme çalışmaları	166
4.24. $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ numunelerinin yığınsal yoğunluk ve açık gözenek miktarları.....	166
4.25. $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ karma yapılarının Rockwell 15N ölçeğine göre yapılan sertlik ölçüm sonuçları.....	169
4.26. Ultrasonik yöntemle özellikleri belirlenen numunelerin üretim koşulları ve boyutları	170
4.27. Ultrasonik yöntemle özellikleri belirlenen numunelerin Arşimet yöntemiyle belirlenen yığınsal yoğunluk ve açık gözenek miktarları....	170
4.28. Kullanılan 2024 Al alaşımı ve üretilen karma yapıların ultrasonik yöntemle ölçülen boyuna ve enine ses hızı, Poisson oranı, esneklik, yığın ve kayma modülü	171
4.29. Bazı oksitlerin ergime ve buharlaşma sıcaklıkları.....	173

4.30. Al ₃ BC oluşumu sırasında meydana gelen seramik faz hacim değişimi hesabında kullanılan veriler	179
4.31. 70bSN30B balistik deney numunelerinin hesaplanan alansal yoğunlukları ve balistik test sonuçları	182
4.32. Genel olarak Si ₃ N ₄ , SiC ve AlN esaslı oksit dışı seramik–metal karma yapıların üretim hedefleri, üretim sürecinde karşılaşılan sorunlar ve bu sorunların çözümleri	187
4.33. Genel olarak β–Si ₃ N ₄ esaslı oksit dışı seramik–metal karma yapıların üretim sürecinde karşılaşılan sorunlar ve bu sorunların çözümleri	189
4.34. Genel olarak SiC–B ₄ C esaslı oksit dışı seramik–metal karma yapıların üretim sürecinde karşılaşılan sorunlar ve bu sorunların çözümleri	190

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ağ.	: Ağırlıkça
BEI	: Geri saçılımlı elektron görüntüsü
d₁₀	: Tozların %10'unun altında olduğu tane boyutu (μm)
d₅₀	: Tozların %50'sinin altında olduğu tane boyutu (μm)
d₉₀	: Tozların %90'nının altında olduğu tane boyutu (μm)
E	: Esneklik modülü
EDX	: Enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi
Hv	: Vikers sertlik değeri
K_{IC}	: Kırılma tokluğu
m	: Kütle
P	: Basınç
PEG	: Polietilenglikol
s	: Saniye
SEI	: İkincil elektron görüntüsü
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
XRD	: X-ışınları kırınımı
λ	: Dalga boyu
ν	: Poisson oranı
θ	: Temas açısı
α	: Termal genleşme katsayısı
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi
ΔH	: Entalpi
σ_{kg}	: Katı-gaz yüzey enerjisi
σ_{ks}	: Katı-sıvı yüzey enerjisi
γ_s	: Statik gerilme mukavemeti
σ_{sg}	: Sıvı-gaz yüzey enerjisi
ρ	: Yoğunluk

1. GİRİŞ

Günümüzde seramik malzemeler, sahip oldukları yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, kimyasal kararlılık, sertlik, erozyon ve aşınmaya karşı direnç ve hafiflik gibi önemli özellikleri nedeniyle oldukça ilgi çekmekte olan bir malzeme grubunu oluşturmaktadır. Ancak seramikler oldukça gevrek malzemeler olup, basma mukavemetleri yüksek iken, çekme mukavemetleri oldukça düşüktür. Ayrıca seramiklerin düşük güvenirlilik ve düşük tokluk özellikleri nedeniyle yapısal uygulama alanlarında kullanımları kısıtlıdır. Seramik malzemelerin yüksek sertlik, iyi mekanik özellikleri ve düşük yoğunluk gibi üstün özelliklerinden yararlanabilmek ve aynı zamanda da tokluğunu iyileştirmek amacıyla seramik–metal karma yapılı sistemler üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu sistemlerde Al, hafifliği ve düşük ergime sıcaklığı nedeniyle, emdirilecek malzeme olarak en yaygın biçimde kullanılan metaldir.

1900’lü yılların ikinci yarısından sonra, geleneksel malzemelerin tek başlarına gelişen teknolojinin ihtiyaçlarını karşılayamaz hale gelmesiyle, karma yapılı malzemelerin üretimi ve mekanik özellikleri üzerinde araştırma ve geliştirme faaliyetleri artarak devam etmiştir. Özellikle havacılık, otomotiv ve denizcilik endüstrisinde hafif ve dayanıklı malzemelere duyulan ihtiyaç, bu araştırmaları daha da genişletmektedir. Yüksek sıcaklık dayanımı ve boyutsal kararlılığa olan gereksinim, karma yapılı malzemelerin gelişmesinde önemli birer rol oynamaktadır.[1]

AlN malzemesi teknolojik olarak büyük bir ilgi çekmiştir. Bunun nedeni AlN’nin geniş bant izolatörü olması, mükemmel ısı, elektronik, optik ve mekanik özellikleri aynı anda sağlıyor olmasıdır. AlN yüksek ısı iletkenliğe, yüksek elektriksel dirence, düşük dielektrik sabitine, iyi ısı şok direncine, yüksek ergime sıcaklığına, göreceli olarak yüksek sertlik ve esneklik modülüne, Si ile mükemmel ısı genleşme katsayısı uyumuna ve iyi mekanik mukavemet sahiptir. Ayrıca AlN refrakter metaller ile yeterli bir yüksek sıcaklık uyumuna sahip olup, Al ile tepkimeye girmemektedir [2–7]. Si₃N₄ yüksek kırılma tokluğu, hafifliği, iyi yüksek sıcaklık özellikleri, mükemmel ısı şok dayanımı ve iyi tribolojik özellikleri nedeniyle yüksek performans gerektiren yapısal uygulamalarda ilk akla

gelen malzemeler arasındadır. B_4C seramikleri, hafiflikleri, güçlü kovalent bağ karakterleri ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle, aşınma ve darbe direnci gerektiren uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmaktadır. SiC güçlü bir kovalent karaktere sahip olup yüksek sertlik, mükemmel yüksek sıcaklık sürünme direnci, yüksek ısı iletkenlik ve mükemmel oksidasyon/korozyon direnci özelliklerine sahiptir. SiC, yüksek sıcaklıkta korozif koşullarda ve aşınmaya karşı yüksek direnç gerektiren koşullarda kullanılmaktadır. Aynı zamanda atmosfer koşullarında $1500^{\circ}C$ 'ye varan sıcaklıklarda ısıtıcı eleman olarak da yaygın bir kullanıma sahiptir.

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasının başlıca amacı, basınçsız emdirmeye yöntemi kullanılarak AlN, Si_3N_4 , B_4C , ve SiC gibi oldukça iyi mekanik, ısı ve yüksek sıcaklık özelliklerine sahip oksit dışı seramik esaslı seramik–metal karma yapı malzemelerin üretilmesi ve üretilen bu karma yapıların içyapı ve özelliklerinin incelenmesidir.

1.1. Karma Yapılı Malzemeler

Karma yapı malzemeler, tek bir malzeme özelliği gösteren ancak kimyasal olarak birbirinden farklı, fiziksel olarak birbirinden ayrılabilir, iki veya daha fazla bileşenli malzemelerdir [8]. Genelde, karma yapı malzemeler, bir veya daha fazla süreksiz fazın, sürekli bir faz içerisinde dağıtılmasıyla oluşturulur. Süreksiz faz genellikle sürekli fazdan daha iyi özelliklere sahip olduğu için kuvvetlendirici/takviye edici malzeme olarak, sürekli faz ise matris malzemesi olarak isimlendirilir [8]. Matris malzemesinin görevi, takviyeleri bir arada tutmak ve cismin şekil bütünlüğünü korumaktır. Takviye malzemesi ise, matris malzemesinin iyileştirilmesi istenilen özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Karma yapı malzemeler yüksek mukavemet, esneklik modülü ve kırılma tokluğu, iyi aşınma ve yorulma dayanımı gibi üstün mekanik özellikleri, yüksek mukavemet–ağırlık ve esneklik modül–ağırlık oranları, korozyon dayanımı, mükemmel ısı ve akustik yalıtım/iletim özellikleri, tasarıma yatkınlıkları ve üretim tekniklerinin kolay uygulanabilirliğinden dolayı giderek artan oranda endüstriyel kullanım alanları bulmaktadır. Karma yapı malzemeler değişik

kriterler esas alınarak sınıflandırılabilir. Doğal veya yapay olmasına göre doğal karma yapılar (kemik, kas, deri, ağaç) ve yapay karma yapılar (cam elyaf takviyeli, karbon–karbon, kevlar–epoksi v.b.) olarak sınıflandırılır. Günümüzde, kullanılan karma yapı malzemeler, karma yapının ana dokusunu oluşturan matris türüne göre ise polimer, metal ve seramik matrisli karma yapılar olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır.

Karma yapı malzemenin mekanik özellikleri üzerinde yapıyı oluşturan matris ve takviye malzemelerinin özellikleri, matris ve takviye malzemelerinin hacim oranları, matris takviye arasındaki bağın özellikleri, takviye malzemesinin şekli, yapısı ve karma yapı içerisindeki yönelmesi etkili olmaktadır. Karma yapıda matris ve takviye fazı birbiri içinde çözünmemelidir. Ancak çok az miktarda çözünürlük matris–takviye arasında güçlü bir bağın oluşumunu olumlu yönde etkiler. Bazı durumlarda matrisle takviye arasında doğrudan bağ oluşur. Matrisle takviye arasında iyi bir bağ oluşmaması durumunda takviye üzerine matris ile bağ oluşturan bir malzeme kaplanır. Matris–takviye ara yüzeyinin yapısı ve özellikleri, matris üzerine etki eden gerilmelerin takviye elemanına aktarılması ara yüzey aracılığı ile olduğu için karma yapı malzemenin mekanik ve fiziksel özelliklerini büyük ölçüde etkiler [9].

1.1.1. Metal matrisli karma yapılar

Daha yüksek sıcaklıklarda kullanılacak ve daha yüksek spesifik mukavemet özelliğine sahip malzemelere duyulan ihtiyaç nedeniyle 1960'lı yılların başında metal matrisli karma yapılar (MMK) geliştirilmiştir. MMK'lar sermet, metalik köpük, partikül veya fiber takviyeli metaller gibi geniş bir malzeme grubunu oluşturmaktadır.

MMK'lar yerlerine kullanıldıkları metal ve diğer yekpare malzemelere göre aşağıda sıralanmakta olan avantajlara sahiplerdir [10,11].

- a) Yüksek mukavemet ve esneklik modülü.
- b) Yüksek tokluk ve darbeye dayanım.
- c) Yüksek yüzey sertliği ve yüzey çatlaklarına karşı düşük hassasiyet.
- d) Tekrar üretilebilir mikroyapı ve özellikler.

- e) Düşük yoğunluk.
- g) Sıcaklık değişikliklerine veya ısı şoka karşı düşük hassasiyet.
- h) Yüksek elektriksel ve ısı iletkenlik.

Genel olarak bakıldığında metal matrisli karma yapıların, metallere göre üstün olan özellikleri ise şunlardır:

- Yüksek mukavemet/yoğunluk oranı (spesifik mukavemet).
- Yüksek esneklik modülü/yoğunluk oranı (spesifik modül).
- Daha iyi yorulma direnci.
- Yüksek sıcaklıklarda mukavemetini koruyabilme ve düşük sürünme oranı gibi daha iyi yüksek sıcaklık özellikleri.
- Düşük ısı genleşme katsayısı.
- Daha iyi aşınma direnci.

Metal matrisli karma yapıların sınırlayıcı özellikleri ise şu maddeler halinde verilebilir:

- Sürekli fiber takviyesinin söz konusu olduğu durumlarda zor ve karmaşık üretim süreçleri (döküm yöntemi hariç).
- Metallere göre sünekliğin belirgin oranda azalması.
- Yüksek maliyetli üretim sistemi ve teçhizat.
- Yeni gelişen bir teknoloji olması nedeniyle firmaların ve üreticilerin deneyimsiz oluşu.

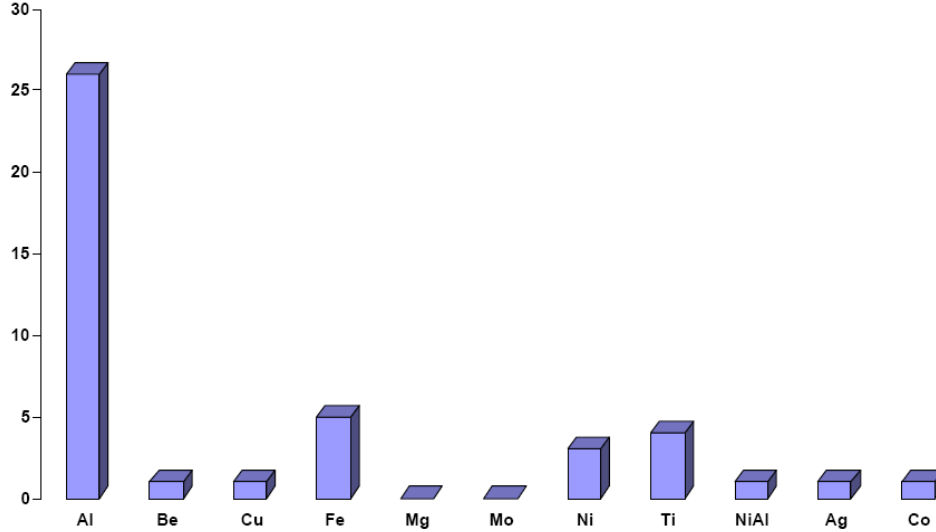
Karma yapı malzemelerde matristen beklenen özellikler başta hafiflik olmak üzere korozyon direnci, kırılma tokluğu ve takviye elemanı ile uyumluluğudur. Matris malzemeleri takviye elemanlarına yük aktarımı yaparken takviye elemanlarını aşınmaya ve korozyona karşı korurlar. Takviye elemanlarından kırılğan çatlakların yayılmasını engeller. Matris malzemeleri karma yapının kayma, basma, akma, sürünme, dielektrik ve termo mekanik özelliklerini belirleyici bir rol oynamaktadır [12].

Karma yapılarda yaygın olarak kullanılan matris malzemesi düşük yoğunluk, yüksek tokluk ve iyi mekanik özelliklere sahip olan hafif metaller ve

alaşımlardır. Bu hafif metal alaşımları, dayanım ve özgül ağırlık oranlarının iyi olması nedeniyle hafif yapılarda tercih edilmektedirler. Atmosfere karşı korozyon dayanımının da çok yüksek olması diğer karakteristik özelliklerinden biridir.

Genellikle metal matrisli karma yapılu malzemelerin üretiminde Al, Mg, Zn, Cu, Ti ve Ni gibi malzemeler ve bu metallerin alaşımları matris olarak kullanılır. MMK'lerin üretiminde en yaygın olarak kullanılmakta olan matris malzemesi olarak karşımıza Al ve Al alaşımları çıkmaktadır. Al doğada çok bulunan, işleme kolaylığına sahip, hafif, korozyon direnci ve takviye edilebilirlik gibi önemli özelliklere sahip bir malzemedir. Al alaşımları ise hafif, birçok üretim yöntemi ile ekonomik olarak üretilebilirliği yanısıra, yüksek dayanım ve korozyon direncine sahip olduğu için tercih edilmektedir. Al ve alaşımlarının mevcut özelliklerini, takviye elemanı kullanarak geliştirmek; çekme mukavemeti, ergime sıcaklığı, ısıl kararlılık ve üretilebilirlik özelliklerini iyileştirmek mümkündür.

MMK üretiminde endüstriyel firmalar tarafından kullanılan matris malzemelerinin kullanım oranları Şekil 1.1.'de verilmektedir.

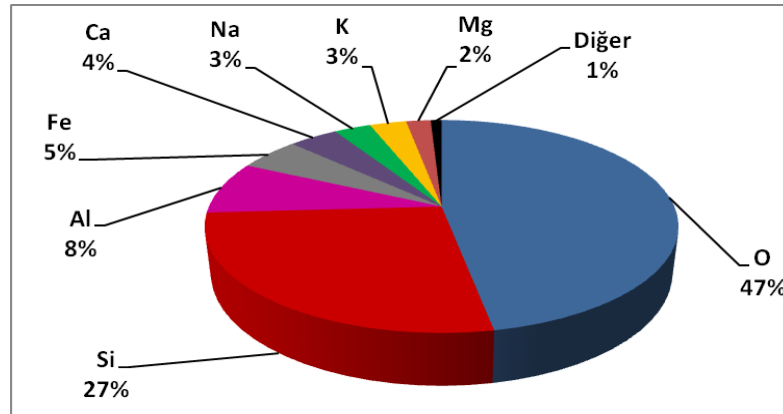


Şekil 1.1. Endüstriyel firmalar tarafından kullanılan matris malzemelerinin kullanım oranları [13]

Genel olarak Al'nin sahip olduğu özellikler aşağıda sıralanmaktadır:

- Bol bulunur (Şekil 1.2) ve dolayısıyla göreceli olarak ucuz bir malzemedir.
- Çok hafif bir malzemedir.
- Mükemmel spesifik mukavemete sahiptir.

- Çözelti sertleştirmesi ve yaşlandırma gibi mukavemeti arttırmaya yönelik işlemlere uygundur.
- Oldukça iyi elektriksel özelliklere sahip olduğundan dolayı uçakların yıldırımlara karşı korunmasını sağlar.
- Oldukça iyi ısı iletkenlik özelliklerine sahiptir dolayısıyla süper bilgisayarlar da ısının istenen şekilde uzaklaştırılmasını sağlar.
- Zehirli değildir dolayısıyla yiyeceklerin paketlenmesinde de kullanılır.
- Al genellikle yorulmada dayanım sınırı sergilemez, bu nedenle de kopma oldukça düşük gerilmede meydana gelir.
- Ergime sıcaklığının düşük olmasından dolayı yüksek sıcaklıklardaki performansı iyi değildir.
- Düşük sertliğe sahip olmasından dolayı aşınma direnci oldukça düşüktür.



Şekil 1.2. Yerkabuğunda bulunan elementlerin miktarları [14]

Al'nin oksijene karşı olan yüksek afinitesi nedeniyle yüzeyde havanın teması sonucu ince fakat yoğun bir oksit tabakası (Al_2O_3) oluşur. Bu tabaka Al'yi diğer etkilerden korur ancak bazlar ve bazı asitler ile tuzlar bu tabakayı çözer. Al bu malzemelere karşı dayanıklı değildir [15].

Saf Al metaline ait bazı genel özellikler Çizelge 1.1'de özetlenmektedir.

Çizelge 1.1. Al'nin genel özellikleri

Özellik	Değer
Yoğunluk, g/cm ³	2,70 ^[16]
Esneklik Modülü, GPa	68,9 ^[12,17]
Mukavemet, MPa	290 ^[12,17]
Akma Mukavemeti, MPa	30 ^[16]
Spesifik Mukavemet, Nm/kg	11,1 ^[16]
Isıl İletkenlik, W/m°C	221 ^[12,17]
Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) (25–100°C)	23,6 ^[12,17]

Genel olarak yüksek performansa sahip Al alaşımların üretiminde kullanılan saf elementlere ait yoğunluk ve akma mukavemeti değerleri Çizelge 1.2'de sunulmaktadır.

Çizelge 1.2. Yüksek performansa sahip alaşımların üretiminde kullanılan saf elementlere ait yoğunluk ve akma mukavemeti değerleri [16]

Metal	Yoğunluk g/cm ³	Akma Mukavemeti MPa	Spesifik Mukavemet Nm/kg
Magnezyum	1,74	69	39,6
Berilyum	1,85	120	64,9
Titanyum	4,51	140	31,0
Nikel	8,90	148	16,6
Bakır	8,93	69	7,7
Tungsten	19,25	550	28,6
Molibden	10,22	345	33,8
Niobium	8,57	105	12,3

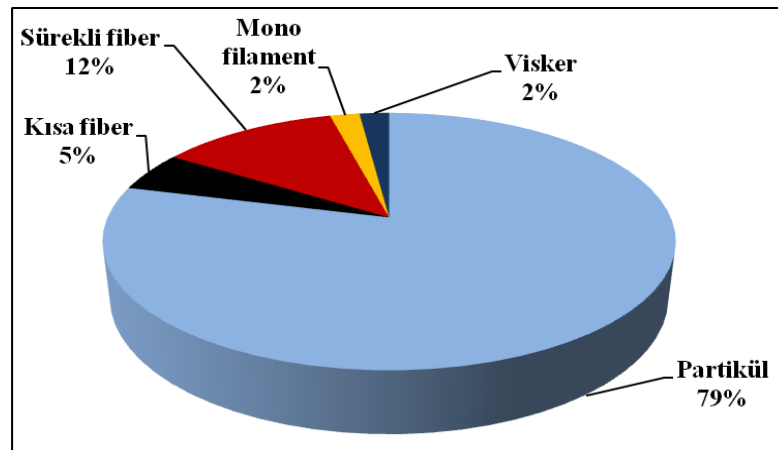
Al alaşımlarının düşük ergime sıcaklıkları bu malzemelerin kullanılmasında kısıtlayıcı bir durum oluşturmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklık uygulamaları için Ti ve alaşımları tercih edilmektedir. Ağırlığın büyük bir öneme sahip olmadığı yüksek sıcaklık uygulamalarında ise Ni ve Ni bazlı süper alaşımlar kullanılmaktadır. Çizelge 1.3'de yaygın olarak kullanılan metallerin ergime ve kaynama sıcaklıkları ile yoğunluk ve sertlik değerleri sunulmaktadır.

Çizelge 1.3. Yaygın olarak kullanılmakta olan elementlerin ergime ve kaynama noktası

Alayım elementi	Ergime noktası °C	Kaynama noktası °C	Brinell Sertlik MPa	Yoğunluk g/cm ³
Zn	420 ^[18]	907 ^[18]	412 ^[20]	7,13 ^[19]
Mg	649 ^[18]	1107 ^[18]	260 ^[20]	1,74 ^[19]
Al	660 ^[18]	2467 ^[18]	245 ^[20]	2,70 ^[19]
Cu	1083 ^[18]	2567 ^[18]	874 ^[20]	8,96 ^[19]
Mn	1245 ^[18]	1962 ^[18]	196 ^[20]	7,43 ^[19]
Si	1410 ^[18]	2355 ^[18]	7* ^[21]	2,33 ^[19]
Fe	1535 ^[18]	2750 ^[18]	490 ^[20]	7,87 ^[19]
Ti	1660 ^[18]	3287 ^[18]	716 ^[20]	4,54 ^[19]
Cr	1857 ^[18]	2672 ^[18]	1120 ^[20]	7,19 ^[19]

* : Mohs sertliği

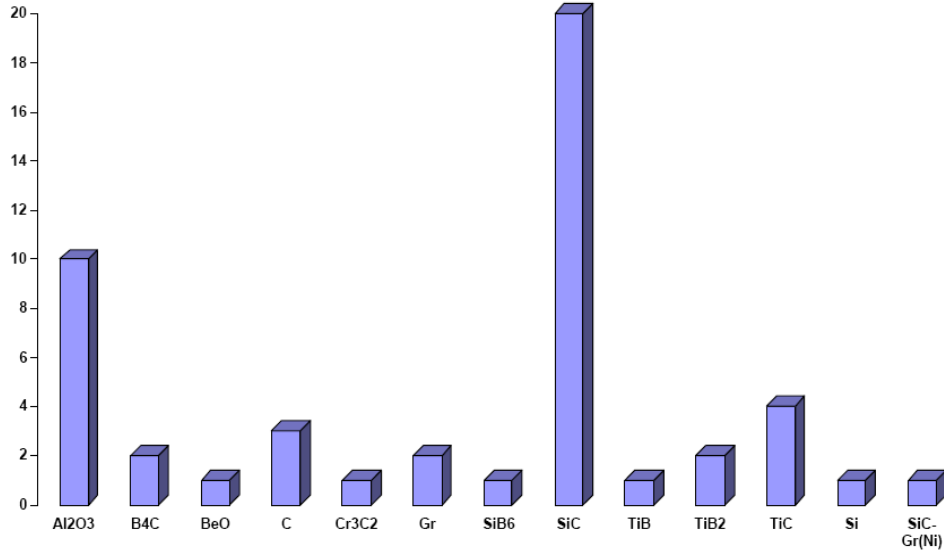
MMK'ların üretimi için takviye malzemesi olarak fiber, visker veya partikül gibi farklı geometrilere sahip malzemelerin kullanılması sözkonusudur. Endüstriyel uygulamalarda en yaygın kullanım alanı bulan takviye geometrisi ise partikül formudur (Şekil 1.3). Bunun nedeni partikül takviyelerin üretimi ve kullanımının uzun fiberlere oranla daha kolay olması ve elde edilen karma yapıda özelliklerin yöne bağlı olarak değişim göstermemesidir [22, 23].



Şekil 1.3. MMK üretiminde kullanılan takviye elemanı türlerinin oranları [13]

Karma yapıların kullanılacağı uygulama alanında istenen özelliklere bağlı olarak fiber, visker veya partikül gibi farklı formlarda silisyum karbür (SiC), silisyum nitrür (Si₃N₄), titanyum nitrür (TiN), bor karbür (B₄C), titanyum diborür

(TiB₂), alüminyum nitrür (AlN), bor (B), grafit, alüminyum oksit (Al₂O₃), wolfram (W) ve molibden (Mo) gibi değişik takviye elemanları kullanılmaktadır [4, 24, 25]. Al matrisli karma yapılarda en yaygın olarak kullanılan takviye malzemesi SiC'dir [26]. MMK üretiminde endüstriyel firmalar tarafından kullanılan takviye fazlarının kullanım oranları Şekil 1.4.'de verilmektedir.



Şekil 1.4. Endüstriyel firmalar tarafından kullanılan takviye fazlarının kullanım oranları [13]

Karma yapıların temel özelliklerini belirleyen etmenler şunlardır; takviye malzemesinin hacim kesri ve boyutu, sıcaklık, karma yapıyı oluşturan bileşenlerde kalıntı gerilmelerin kalıp kalmaması. Metal–seramik karma yapılar takviye fazının boyut ve şekli dikkate alınmaksızın yüksek ve düşük seramik hacim kesirli karma yapılar şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Yüksek hacim kesirli metal–seramik karma yapılar elektronik devrelerde, düşük hacim kesirli karma yapılar ise yük taşıma ve fren balatası uygulamalarında kullanılmaktadır [27].

Isıl genleşme katsayısı (IGK) düşük olan seramik malzemelerin takviye malzemesi olarak kullanılması, karma yapının ısıl genleşme katsayısının diğer pek çok malzeme ile uyumlu olabilecek hale getirilmesine yardımcı olacaktır. Bu durum özellikle elektronik devre uygulamalarında oldukça yararlı olacaktır. Bu uygulamalarda karma yapı/altlık birleşme bölgesinin sıcaklık değişimleriyle şekilsel bir bozunuma uğramaması gerekmektedir [28, 29]. Elektronik paketleme uygulamalarında kullanılacak olan bir malzemedan ısıyı üzerinden kolay

atabilmesi için yüksek ısı iletkenlik, boyutsal kararlılığını koruyabilmesi için düşük ısı genleşme katsayısı ve bunlarla birlikte düşük yoğunluk ve yüksek stiffness özellikleri beklenir [30, 31].

Takviye fazı ve matris alaşımı arasındaki arayüzey özellikleri, MMK'ların mekanik davranışlarında önemli bir etkiye sahiptir. MMK'ların yüksek esneklik modülü ve dayanıma sahip olması, uygulanan dış kuvvetlerin matris tarafından takviye fazına transferi ve dağılımı ile mümkün olacağından takviye fazı ile matris arasında güçlü bir arayüzey olması bu anlamda çok önemlidir. Metalurjik açıdan ise takviye fazının matris alaşımı tarafından yeterince ıslatılabilmesi, arayüzeyde çok düşük oranlarda ve hızlarda kimyasal tepkimelerin olması, fazlar arasında çok az veya hiç yayılım olmaması ve dolayısıyla takviye fazının bozunmaması çok önemlidir [32].

1.1.2. Seramik matrisli karma yapılar

Yüksek sıcaklık uygulamalarında polimer matrisli karma yapılar sahip oldukları hidrokarbon yapısı nedeniyle kullanılamazken, seramik malzemeler yüksek yoğunluğa sahip metallere alternatif olarak kullanılmaktadır. Seramik malzemeler hem düşük yoğunlukları nedeniyle daha hafif, hem de yüksek oksidasyon dirençleri sebebiyle yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya oldukça elverişli malzemelerdir.

Yekpare seramik malzemeler çatlaklara karşı çok hassas malzemelerdir. Seramiklerin bu kırılğan doğası yüksek sıcaklık mukavemeti, düşük yoğunluk, kimyasal kararlılık ve aşınma direnci gibi pek çok önemli özelliğinin arka plana atılmasına sebep olmakta, savunma sanayi ve havacılık uygulamaları gibi büyük pazar paylarına sahip alanlarda kullanılmalarını sınırlamaktadır. Son 20–30 yıl içerisinde yapısal seramikler alanında gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar incelendiğinde, çalışmaların seramik matrisli karma yapılar ve çatlağa karşı daha az hassasiyete sahip mikroyapılar üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir [33].

Karma yapılar iki ya da daha fazla sayıda malzemenin bir araya getirilmesiyle üretilen malzemeler olarak tanımlanabilmektedir. Bu basit tanımdan

yola çıkararak seramik bazlı karma yapıları (SMK) iki farklı grup altında toplayabiliriz.

- Sürekli fiber takviyeli SMK.
- Süreksiz takviyeli SMK.

Süreksiz takviyeli SMK yapılar partikül, plaka, visker, fiber ve in-situ takviyeli (nano karma yapıları da içeriyor) karma yapıları kapsamaktadır. Süreksiz takviye içeren SMK'lar genellikle yekpare seramiklerin üretim yöntemleri olan enjeksiyonla kalıplama, çamur döküm, şerit döküm gibi yöntemle şekillendirilip ardından da sinterlenmektedir. Buna karşın sürekli fiber takviyeli SMK'lar emdirme (buhar, sol, eriyik, vb.) yöntemleriyle hazırlanmaktadır. Sürekli fiber takviyeli SMK'lar da kendi içlerinde karbon fiber takviyeli karbon karma yapılar, karbon-karbon karma yapılar ve diğer karma yapılar şeklinde sınıflandırılmaktadır.

Hem süreksiz takviyeli hem de sürekli fiber takviyeli SMK'larda seramik malzemelerin kırılmaya karşı hassasiyetleri daha azdır. Bu karma yapılarda çatlağın başlaması ve/veya yayılmasının geciktirilmesini sağlayan mekanizmalar kullanılan takviye malzemesinin geometrisi, miktar ve dağılımı gibi özelliklere bağlıdır.

Seramik malzemelerin kırılma tokluğunun düşük olması, çekme gerilimlerinin ve çarpma yüklerinin düşük olması, metaller gibi plastik deformasyon göstermemeleri, ani mekanik ve ısı değişimlerine (mekanik ve ısı şok) karşı dirençlerinin düşük olması yapısal uygulamalarda kullanılmalara engel oluşturmaktaydı. En önemli dezavantajlarıysa kırılma tokluğunun düşük olmasıydı. Kırılma tokluğu ölçümü yapılarak bir seramik malzemenin küçük çatlaklara, çatlağın ilerlemesine ve malzemenin buna bağlı kırılmasına karşı gösterdiği direnci belirlemek mümkündür. Seramik malzemelerin kırılma tokluğunun artırılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin tamamı ikinci bir fazın kırılma matris içerisinde homojen olarak dağıtılarak kırılma sırasında enerji emişini sağlayan mekanizmaların oluşturulması esasına dayanır. Kullanılan ikincil fazlar şunlardır [34, 35]:

- Sünek malzemeler.
- Faz dönüşümünü sağlayan malzemeler.

- In situ yöntemler kullanılarak bu yapılarda çubuksu tanelerin gelişiminin sağlanması.
- Farklı formlardaki (parçacık, visker ve sürekli fiber) kuvvetlendirici malzemeler.

Kırılma tokluğunu arttıran ikinci fazın takviyesiyle üretilen karma yapılar içerisinde en iyi sonuçları sürekli fiberlerle takviye edilmiş olan yapıların verdiği bildirilmektedir [36]. Genel olarak yekpare seramik malzemelerin (dönüşüm toklaşmasına sahip seramikler hariç) kırılma tokluğu $5 \text{ MPam}^{1/2}$ 'yi geçmemektedir. Bu değer süresiz takviyeli SMK'larda $7-12 \text{ MPam}^{1/2}$ aralığında değişmektedir. Sürekli fiber takviyeli SMK'larda ise $20 \text{ MPam}^{1/2}$ civarında bir tokluk değeri elde edilmektedir. Ayrıca fiberlerin yapısına bağlı olarak metalik sistemlerde elde edilen değerlere oldukça yaklaşan, $30 \text{ MPam}^{1/2}$ gibi çok yüksek tokluk değerlerinin elde edilmesi de mümkündür. Süresiz takviyeli ve sürekli fiber takviyeli SMK'lar arasında akma mukavemeti, doğrusal gerilme–gerinim orantılı sınırlar ve en yüksek mukavemet değerleri arasında da oldukça belirgin farklılıklar görülmektedir. Süresiz visker, kendinden tok ve partikül nano karma yapıları seramiklerde akma mukavemeti ve en yüksek mukavemet değerleri 1000 MPa değerine yaklaşmaktadır [33]. Üretilen karma yapıların özelliklerini belirleyen etkenler matris ve fiber malzemesinin özellikleri, karma yapı üretim yöntemi ve koşullarıyla, takviye faz – matris fazı arasındaki bağın mukavemetidir.

Sünek faz ile takviye edilen yüksek seramik hacim kesrine sahip (>%50) malzemeler yüksek spesifik modül, mukavemet ve çok iyi aşınma direnci gerektiren yapısal uygulamalarda önemli bir kullanım potansiyeline sahiptir. Ancak bu malzemelerin ticarileştirilmesi maliyetlerinin yüksek olması ve üretilen ürünün güvenilirliğinin yeterli seviyelerde olmaması nedeniyle sınırlı kalmaktadır.

SMK'lar, monolitik seramiklerin düşük güvenilirliği ve kırılma tokluğuna karşı daha yüksek güvenilirlik ve tokluğa sahip olduklarından, çok çalışılan bir malzeme grubudur. Seramik matrisin partikül, visker ya da fiber gibi süresiz bir ilaveyle takviyesi veya çeşitli sürekli fiberlerle takviyesi mümkündür. Ancak visker ve fiber takviyelerinin kullanımı üretimde çeşitli güçlükler, yüksek maliyet ve beraberinde de sağlık problemlerini getirdiği için sınırlı kullanım alanına sahiptir.

Karma yapıların üretiminde sıklıkla kullanılan bazı takviye malzemelerinin özellikleri Çizelge 1.4–1.9’da sunulmaktadır.

Çizelge 1.4. Çeşitli malzemelerin yoğunluk, ergime sıcaklığı, sertlik ve güvenirlilik modülü değerleri

Malzeme	Yoğunluk g/cm ³	Ergime Sıcaklığı °C	Sertlik kg/mm ²	Güvenirlilik Modülü (m)
AlN	3,25 ^[37]	2000 ^[41]	1300 ^[37]	8–10 ^[37]
Si ₃ N ₄	3,19 ^[38]	1870 ^[38]	1400 ^[42]	10–30 ^[43]
SiC	3,20 ^[37]	1980 ^[38]	2450 ^[37]	17 ^[37]
B ₄ C	2,49 ^[37]	2350 ^[38]	2700 ^[37]	12 ^[37]
Al ₃ BC	2,83 ^[39]	----	1400 ^[44]	----
TiB ₂	4,48 ^[37]	2900 ^[38]	2700 ^[37]	11 ^[37]
Al ₂ O ₃	3,96 ^[40]	2050 ^[38]	1930 ^[40]	13 ^[45]
WC	15,40 ^[37]	2870 ^[38]	2100 ^[37]	10 ^[37]

Çizelge 1.5. Çeşitli malzemelerin elastikte, yığın ve kayma modülü değerleri

Malzeme	Esneklik Modülü GPa	Yığın Modülü GPa	Kayma Modülü GPa
AlN	330 ^[37]	212 ^[37]	133 ^[37]
Si ₃ N ₄	310 ^[38]	152	120
SiC	460 ^[37]	219 ^[37]	200 ^[37]
B ₄ C	450 ^[37]	217 ^[37]	195 ^[37]
Al ₃ BC	----	175 ^[44]	129 ^[44]
TiB ₂	556 ^[37]	233 ^[37]	249 ^[37]
Al ₂ O ₃	435 ^[40]	228	175 ^[40]
WC	690 ^[37]	386 ^[37]	287 ^[37]

Çizelge 1.6. Çeşitli malzemelerin boyuna ve enine ses hızı ile poisson oranı değerleri

Malzeme	Boyuna Ses Hızı m/s	Enine Ses Hızı m/s	Poisson Oranı (ν)
AlN	10980 ^[37]	6380 ^[37]	0,24 ^[37]
Si ₃ N ₄	10900 ^[46]	5810	0,24 ^[38]
SiC	12430 ^[37]	7910 ^[37]	0,16 ^[37]
B ₄ C	13700 ^[37]	8670 ^[37]	0,16 ^[37]
TiB ₂	11290 ^[37]	7430 ^[37]	0,11 ^[37]
Al ₂ O ₃	10700 ^[46]	5849 ^[48]	0,27 ± 0,30 ^[40]
WC	6860 ^[37]	4300 ^[37]	0,20 ^[37]

Çizelge 1.7. Çeşitli malzemeler için alan yazından derlenen eğme, basma ve çekme mukavemeti ile kırılma tokluğu değerleri

Malzeme	Eğme Mukavemeti MPa	Basma Mukavemeti MPa	Çekme Mukavemeti MPa	Kırılma Tokluğu MPa
AlN	310 ^[37]	1500–4000 ^[49]	390	3,70 ^[37]
Si ₃ N ₄	490–980 ^[42]	3000 ^[46]	550	5,60 ^[38]
SiC	580 ^[37]	588–4116 ^[42]	200	2,80 ^[37]
B ₄ C	310 ^[37]	2600	650	3,00 ^[37]
TiB ₂	277 ^[37]	2400 ^[46]		2,70 ^[45]
Al ₂ O ₃	294–392 ^[42]	2000 ^[40]	248	2,80 – 4,50 ^[40]
WC	1000 ^[37]	4100–5850 ^[50]		7,00 ^[37]

Çizelge 1.8. Çeşitli malzemeler için alan yazından derlenen ısı genleşme ve iletkenlik katsayısı ile özgül ısı kapasitesi değerleri

Malzeme	Isıl Genleşme Katsayısı $\times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$	Isıl İletkenlik Katsayısı W/mK	Özel Isı Kapasitesi J/kgK
AlN	5,00 ^[47]	50–170 ^[51]	800 ^[51]
Si ₃ N ₄	3,06 ^[38]	30–43 ^[51]	680–800 ^[51]
SiC	5,12 ^[47]	490 ^[52]	670 ^[52]
B ₄ C	5,54 ^[47]	28 ^[52]	226 ^[52]
Al ₂ O ₃	6,50 ± 8,90 ^[40]	27,2 (400 K) ^[53]	880 (20°C)

Çizelge 1.9. Çeşitli malzemeler için alan yazından derlenen elektriksel iletkenlik ve direnç değerleri

Malzeme	Elektriksel İletkenlik $1 / \Omega.m$	Elektriksel Direnç $\Omega.cm$
AlN		$10^{14[45]}$
Si ₃ N ₄	10^{-11}	
SiC		$10^{7[45]}$
B ₄ C		$10^{1[45]}$
Al ₂ O ₃		$10^{14[45]}$

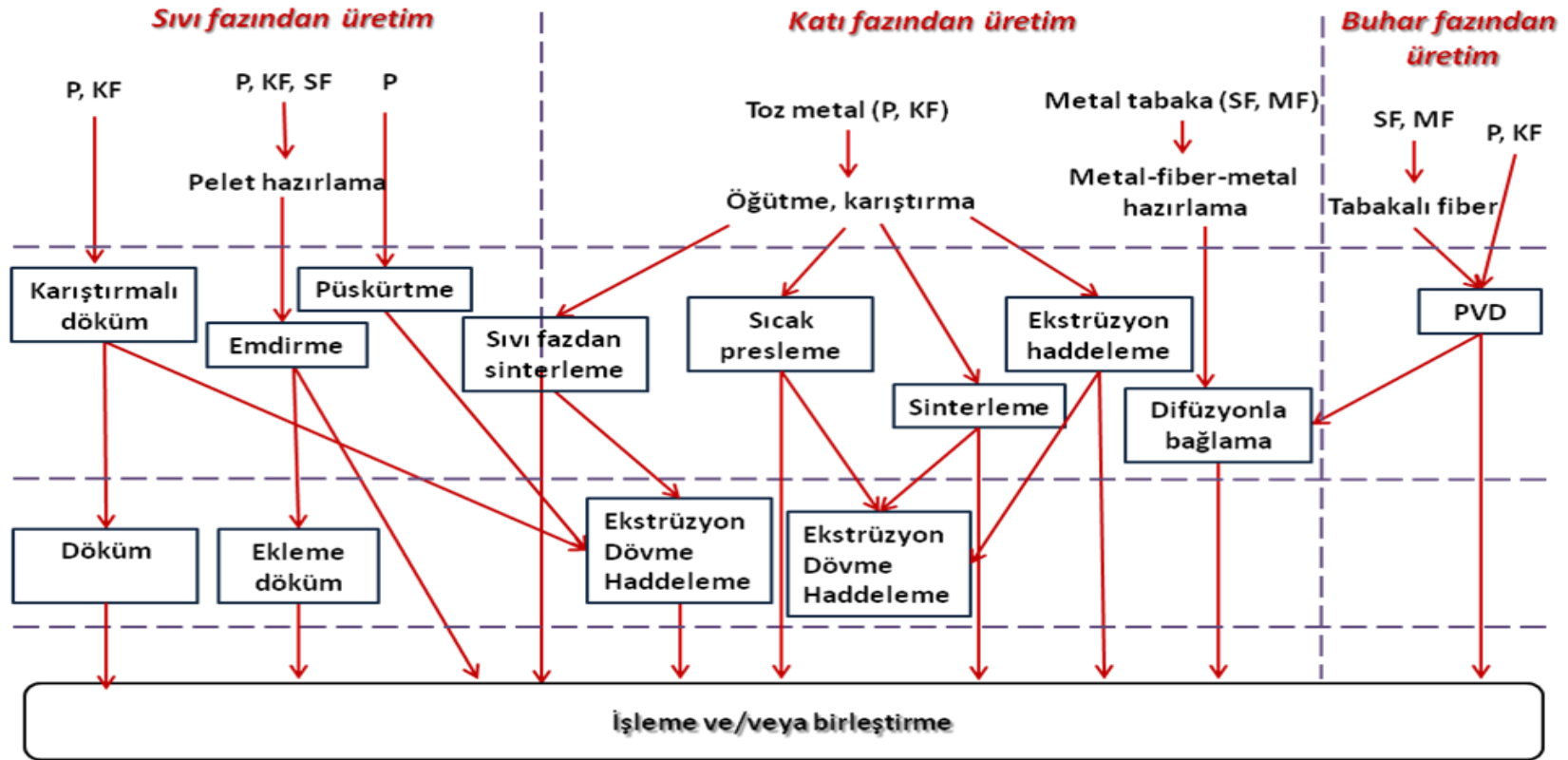
1.2. Karma Yapıların Üretim Yöntemleri

Üretim yönteminin seçiminde, üretilecek mamül veya yarı mamülün önceden belirlenen fiziksel ve mekanik özellikleri değerlendirilip, şu parametreler dikkate alınarak yöntem belirlenmesi yapılır:

- Çalışma sıcaklık aralığı.
- Takviye malzemesinin şekli.
- Matris malzemesi ile takviye malzemesinin uyumu.
- Matris ve takviye malzemelerinin ek işlem gereksinimi.
- Matris malzemesi ile takviye malzemesi arasında oluşabilecek tepkimeler.
- Elde edilecek üründen istenen boyutsal özellikler.
- Takviyenin matris malzemesi içerisinde eş dağılımlı olması.
- Matris–takviye arayüzey bağının tam olarak sağlanabilmesi.

Polimer matrisli karma yapıların üretilmesinde en çok bilinen ve en fazla kullanılan metotlardan bazıları; elle sıvama, tel sarma, kese kalıplama işlemi, pültrüzyon metodu, sıvı akış tekniği, enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve termo oluşum metotlarıdır [11].

Değişik matris ve takviye fazlarının kullanımı MMK'lerin üretiminde farklı tekniklerin geliştirilmesini sağlamıştır. Üretim sırasında matrisin sıvı, katı veya buhar fazında bulunmasına bağlı olarak MMK'lerin üretim yöntemlerini Şekil 1.5'te gösterildiği gibi sınıflandırmak mümkündür.



P : partikül takviyeli MMK, *MF* : monofilament takviyeli MMK
KS : kısa fiber takviyeli MMK, *SF* : sürekli fiber takviyeli MMK

Şekil 1.5. MMK üretim yöntemleri akım şeması [54]

Toz metalurjisiyle üretim aşağıda sıralanan temel aşamalardan oluşmaktadır:

- Metal/alaşım tozu ile takviye fazının (partikül, kısa fiber veya visker) eş dağılımlı bir şekilde karıştırılması.
- Hazırlanan karışımın bir kalıba yerleştirilmesi.
- Karışımın içerisinde bulunan havanın/gazın sistemden uzaklaştırılması.
- Sinterleme.

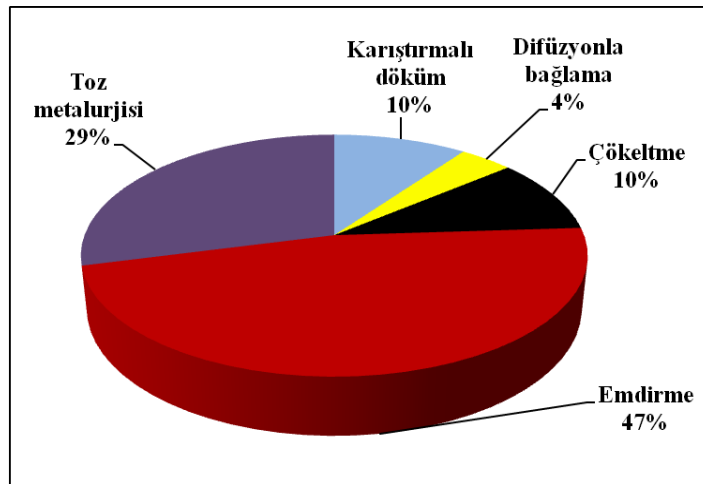
Takviyeli MMK'ların endüstriyel uygulamalarında ilk aşama karma yapıların üretimi, ikinci aşama ise üretilen malzemelerin uygulama alanına bağlı olarak şekillendirilmesidir. Üretim sırasında en önemli sorunlardan bir tanesi takviye fazının matris malzemesi içinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamaktır.

Çizelge 1.10'da farklı MMK üretim yöntemlerinin maliyet ve uygulama alanları açısından karşılaştırılması verilmektedir.

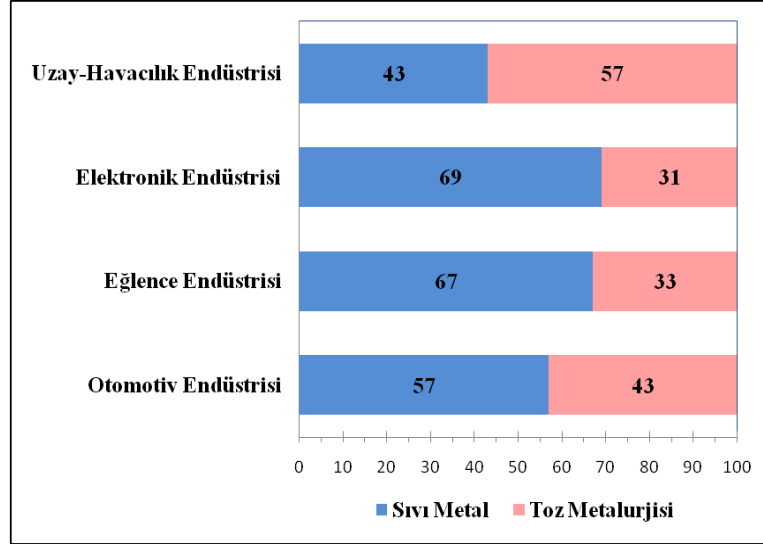
MMK'ların üretiminde endüstriyel firmaların tercih ettiği üretim yöntemlerinin oranları incelendiğinde en çok tercih edilen yöntemin emdirme (%47) olduğu, ardından da toz metalurjisinin (%29) geldiği (Şekil 1.6) görülmektedir. Uygulama alanlarına göre "sıvı metal" ve "toz metalurjisi" yöntemlerinin oranları ise Şekil 1.7'de sunulmaktadır. Sıvı metal süreçlerinin en fazla kullanıldığı alanın elektronik endüstrisi (%69) olduğu (Şekil 1.7) görülmektedir. Döküm yöntemi toz metalurjisine kıyasla daha karmaşık şekillerin üretiminde tercih edilmektedir. Ancak yüksek oranlarda parçacık takviyesi içeren ve küçük parçacık boyutlarında takviyelerle üretilecek olan karma yapılarda toz metalurjisi yöntemi daha uygundur. Düşük miktarlarda (örneğin %15) takviye içeren ve takviye tane boyutu yüksek olan karma yapıların üretiminde ise döküm yöntemi tercih edilir.

Çizelge 1.10. Farklı MMK üretim yöntemlerinin karşılaştırılması [55, 56]

Yöntem	Maliyet	Uygulama	Açıklama
Difüzyonla bağlama	Yüksek	Levha, kanat, mil ve yapısal elemanlar	Matris için levha ve takviye fazı için filaman kullanımı
Toz metalurjisi	Orta	Küçük dairesel elemanlar, civata, piston, valf ve yüksek mukavemetli ısıya dirençli malzemeler.	Matris ve takviye fazları toz halinde ve partikül takviyesi için uygundur. Ergime olmadığından tepkime bölgesi yoktur ve karma yapılı malzemenin mukavemeti yüksektir.
Sıvı metal emdirme	Düşük – Orta	Rot, tüp ve özelliklerin tek ekseninde maksimum olduğu bağlantı elemanları.	Filaman takviye fazı kullanılmaktadır.
Sıkıştırılmalı döküm	Orta	Piston, bağlantı rotaları, külbütör kolu, silindir başı gibi otomotiv parçaları.	Her tür takviye fazı için uygundur ve üretim yelpazesi geniştir.
Püskürtme	Orta	Sürtünme malzemeleri, motor fırçaları, kesme ve taşlama elemanları.	Partikül takviye fazı kullanılmaktadır. Yüksek yoğunlukta malzemeler üretilebilmektedir.
Kompo-döküm	Düşük	Otomotiv, uzay, endüstriyel ekipman ve spor malzemeleri ve yatak malzemesi	Özellikle partikül takviyeli süreksiz fiberler için uygundur.



Şekil 1.6. Endüstriyel firmaların tercih ettiği üretim yöntemlerinin oranları [13]



Şekil 1.7. Uygulama alanlarına göre MMK üretiminde kullanılan yöntemlerin oranları [13]

MMK'larda özellikle Al matrisli karma yapıların üretilmesinde sıvı hal işlemlerinden emdirme yöntemi birçok uygulamada kullanılmaktadır [57, 34]. Sıvı hal işlemleri, katı hal işlemlerine göre daha ekonomik olmasına rağmen, birçok seramik malzemenin Al matris tarafından ıslatılması oldukça zordur. Bu durum seramik ile metal arayüzeyinde ıslatmama, boşluk ve eksik emdirmeye sebep olmaktadır [58].

Sıvı faz ortamında üretim yönteminin temelini sıvı metalin karıştırılması ve parçacıkların karıştırılan sıvı metal içerisine katılması oluşturur. Karıştırmalı döküm yönteminde genellikle parçacık, kırılmış elyaf veya kılcal kristal şeklinde olan takviye elemanı kullanılır. Karıştırmalı döküm yönteminin en basit şekli vorteks (girdap) yöntemidir [59]. Metal matrisli karma yapıda optimum özellikler sağlamak için matris içinde takviye malzemesinin dağılımı her yerde eşit olmalı ve matris-parçacık arasındaki bağın (ıslatma) çok iyi olması gerekir.

Parçacık takviyeli metal matrisli karma yapıların karıştırmalı döküm yöntemiyle üretilmesi sırasında karşılaşılan temel sorunlar aşağıda verilmektedir:

- Takviye malzemesinin iç yapıda eşit olarak dağıtılmasının güçlüğü.
- Matris ve seramik takviye malzemesi arasındaki ıslatmanın iyi olmaması.
- Karıştırma sırasında gaz hapsolmesi ile iç yapıda gözenek oluşması.
- Karıştırma vakum veya soy gaz ortamında yapılmadığında iç yapıda oksit inklüzyonlarının oluşması.

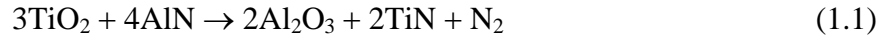
- Sıvı metalle takviye parçacıklarının uzun süre temas etmesi nedeniyle istenmeyen kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi.
- Karıştırma sırasında veya karıştırma sonrası bölgesel olarak parçacık topaklanmalarının oluşması.
- Uzun fiberlerin kullanılamaması.
- Takviye fazının yönlendirilememesi.

SMK yapıların üretiminde seramik malzemelerin üretiminde kullanılan geleneksel üretim süreçleri kullanılabildiği gibi daha yeni tekniklerin kullanımı da sözkonusudur.

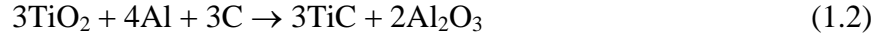
Soğuk presleme ve sinterleme: Matris tozunun ve fiberin soğuk presle şekillendirilip ardından sinterlenmesi işlemi seramiklerin üretiminde kullanılan geleneksel bir yöntemdir [60]. Bu yöntemde öncelikle seramik toz bir bağlayıcı içerisinde dağıtılır. Şekillendirme aşamasından sonra numune sinterlenmeden önce yapıdaki organik bağlayıcı uygulanan bir ısıl işlemle tamamen yapıdan uzaklaştırılır. Sinterleme aşamasında matriste önemli bir oranda çekme gözlemlenir ve yapıda çok sayıda çatlak oluşumu meydana gelir. Matris ve takviye fazının ısıl genleşmeleri arasındaki farka bağlı olarak soğutma aşamasında matris fazında hidrostatik çekme gerilmeleri oluşabilir [61, 62].

Tepkin Sinterleme ve Kendinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHTS): Tepkin sinterleme terimi bir bünye içerisinde yer alana iki veya daha fazla bileşenin sinterleme süreci sırasında tepkimeye girerek yeni faz veya fazları oluşturmasını ifade etmektedir. Genel olarak meydana gelen bu tepkime ekzotermik bir tepkime olup sinterlemenin daha iyi bir şekilde gerçekleşmesine katkı sağlar. Bazı durumlarda meydana gelen tepkime o kadar ekzotermiktir ki tepkime sırasında açığa çıkan enerji, tepkimenin başlaması için gerekli olan enerji dışında sinterlemenin gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan enerjinin tamamının karşılanması için yeterli olabilmektedir. Bu durum yanma sentezinin temelini oluşturmaktadır.

- Tepkimeyle sinterleme



- Yanma sentezi



Yanma sentezi, kendinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHTS) olarak da bilinen seramik, intermetalik ve karma yapıların üretimi için ilgi çeken, basit bir üretim yöntemidir. Bu teknikte hazırlanan başlangıç bileşenlerinden oluşan karışım tutuşma sıcaklığının (T_{ig}) üzerinde, ekzotermik bir tepkimenin başlayacağı bir sıcaklığa ısıtılır. Daha sonra bu tepkime başlangıç ürünlerinin tamamı elde edilmek istenen faza dönüşüncüye kadar ilerleyerek devam eder. Günümüzde SHTS tekniği ile üretim yapılan başlıca malzemeler ve bu malzemelere ait yanma sıcaklıkları Çizelge 1.11’de verilmektedir.

Çizelge 1.11. SHTS tekniği ile üretim yapılan başlıca malzemeler ve bu malzemelere ait yanma sıcaklıkları [63]

Malzeme	Sıcaklık, °C	Malzeme	Sıcaklık, °C	Malzeme	Sıcaklık, °C
AlN	2900	ZrB ₂	3310	TiC	3210
Si ₃ N ₄	4300	NbB ₂	2400	HfC	3900
TiN	4900	TaB ₂	3370	B ₄ C	1000
HfN	5100	MoB ₂	1800	Al ₄ C ₃	1200
ZrN	4900	LaB ₆	2800	TaC	2700
TaN	3360	TiB ₂	3190	SiC	1800
BN	3700	MoSi ₂	1900	WC	1000
NbSi ₂	1900	Ti ₅ Si ₃	2900	ZrC	3400
TaSi ₂	1800	Zr ₅ Si ₃	2800	NbC	2800
WSi ₂	1500	Nb ₅ Si ₃	3340		
Karma Yapı					
Karma Yapı		Sıcaklık, °C		Karma Yapı	
MoSe ₂ + Al ₂ O ₃		3300		MoB + Al ₂ O ₃	
Cr ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃		6000		6VN + Al ₂ O ₃	
TiC + Al ₂ O ₃		2300			

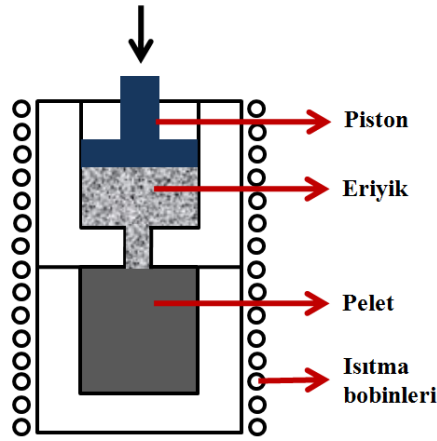
Bu tekniğin en önemli özelliği kısa zamanda gerçekleşen ve az miktarda enerji gerektiren bir süreç olmasıdır. Ayrıca üretim süreci hem basit hem de yüksek saflıkta ürünlerin üretimine uygundur. En önemli olumsuz yanlarıysa elde edilen ürünün gözenek miktarının oldukça yüksek (%50) olmasıdır. Ayrıca tepkimelerin kontrol edilmesi de oldukça güçtür. Dolayısıyla genel olarak elde edilen malzemeler öğütülerek toz haline getirilip kullanılır. Düşük yoğunluk sorununu çözmek için eş zamanlı olarak dışarıdan basınç uygulanması gibi farklı çözümler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [64].

Sıcak Presleme: Seramik matrisli karma yapıların üretiminde sıcak presleme yöntemi hem yüksek sıcaklık hem de basınç uygulanarak yüksek yoğunluğa ve ince mikroyapıya sahip malzemelerin üretimi için kullanılan bir yöntemdir. Ancak basit geometrilerde ürün üretimine uygun olan sıcak presleme yöntemi ile karmaşık şekillerde ürünlerin üretimi mümkün olmamaktadır.

Tepkime Bağlama: Tepkime bağlama yöntemi hem seramik hem de SMK malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmakta olan bir yöntemdir. Bu yöntemin en önemli avantajları yüksek saflıkta, sinterleme ilavelerine ihtiyaç duyulmaksızın ve istenen boyutlarda ürün üretimine imkan tanınmasıdır. Partikül ve takviye malzemelerinin yapı içerisindeki düzenlenmesi yoğunlaşma basamağında, sinterleme ilaveleri olmaksızın gerçekleştiği için önemli bir boyutsal çekme meydana gelmez. Ayrıca sinterleme ilaveleri kullanılmadığı için oda sıcaklığında elde edilen özelliklerin yüksek sıcaklıklara kadar korunması da mümkün olmaktadır. Bu yöntemin bir diğer avantajı ise tepkime bağlama sıcaklığının pek çok sistem için sinterleme sıcaklığından daha düşük olmasıdır. Tepkime bağlamanın en önemli sınırlayıcı yanı ise bu yöntemle hazırlanan ürünlerin yüksek oranda gözenek içermesidir.

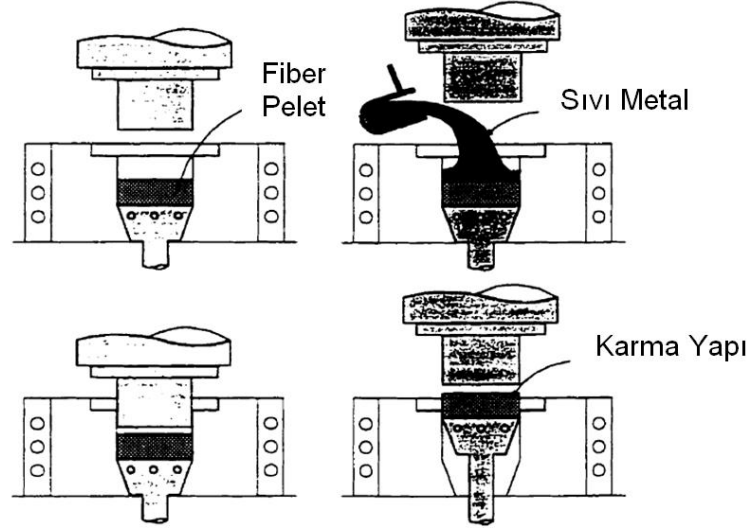
Günümüzde $Al \rightarrow Al_2O_3$ kullanılarak tepkime bağlı Al_2O_3 üretilmektedir. Ancak en yaygın olarak karşımıza çıkmakta olan tepkime bağlı ürünler SiC (RBSC) ve Si_3N_4 (RBSN) matrisine sahip ürünlerdir. Ayrıca SiC tozları RBSN matrislerde takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Seramik Emdirme: Katı, sıvı veya gaz halindeki matris malzemelerinin farklı geometrilerdeki takviye fazına emdirilmesi mümkündür. Gözenekli bünyedeki gazlar sistemden uzaklaştırılarak boşlukların düşük vizkoziteli sıvı eriyik ile dolması sağlanır. Sıvı matrisin akışkanlığının kontrolü kilit noktalardan biridir. Bu yöntemde çıkılan sıcaklıklar polimer veya metal emdirme süreçlerinde kullanılan sıcaklıklara oranla çok daha yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda çalışılması sebebiyle matris ve takviye fazı arasında zaman zaman istenmeyen tepkimelerin gerçekleşmesi kaçınılmaz olabilmektedir. Seramik eriyiğin vizkozitesi genellikle oldukça yüksek olduğundan emdirilmesi oldukça güç olmaktadır. Ayrıca takviye fazı ve seramik arasındaki ıslatılma davranışı da ayrıca önemli bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Eriyik emdirme sürecinin şematik gösterimi Şekil 1.8’de sunulmaktadır.



Şekil 1.8. Eriyik emdirme sürecinin şematik gösterimi

Hillig [65] yaptığı bir çalışmada SMK üretiminde eriyik emdirme yönteminin kullanılması durumunda eriyiğin vizkozitesi, kimyasal tepkimeler ve seramiğin takviye fazını ıslatması durumlarını incelemiştir. Seramik eriyikler kapiler basınç uygulanarak fiber, visker ya da partikül formundaki takviye malzemelerinden hazırlanan ve birbiriyle bağlantılı gözenekler içeren peletlere emdirilebilirler. Emdirme sürecini basınç uygulayarak ya da vakum altında çalışarak iyileştirmek mümkündür. Sıkıştırımlı döküm tekniği bu tür bir tekniktir. Sıkıştırımlı döküm sürecinin şematik gösterimi Şekil 1.9’da verilmektedir.



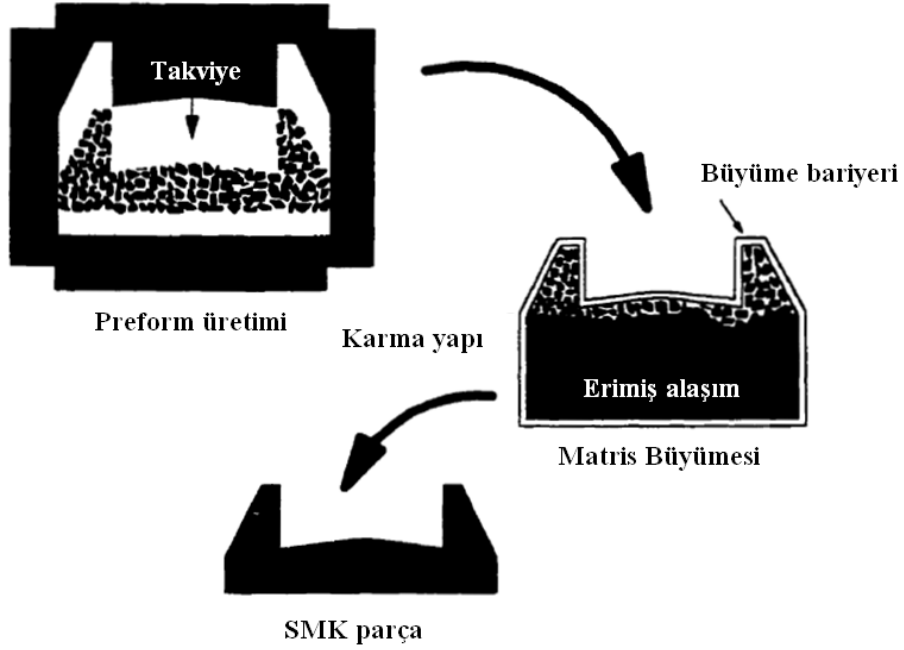
Şekil 1.9. Sıkıştırılmalı döküm sürecinin şematik gösterimi

Bu tür uygulamalarda özellikle düşük ergime sıcaklığı sebebiyle Al karşımıza en sık çıkan metaldir. Partikül, fiber ya da visker formundaki SiC [66–68], Al_2O_3 [69, 70] ve Si_3N_4 [71] gibi çeşitli seramiklerin, hatta camların [72] bile bu metal ile emdirilmesi mümkündür.

DIMOX™, Lanxide Süreci: Lanxide teknolojisi seramik matrisli karma yapı üretiminde kullanılan DIMOX™ (doğrudan metal oksitleme süreci) ve metal matrisli karma yapıların üretiminde kullanılan PRIMEX™ (basınçsız metal emdirme süreci) süreçlerini kapsamaktadır. Uygulama alanlarına bağlı olarak bu yöntemle üretilen karma yapılarda farklı takviye elemanlarının da kullanılması mümkündür.

DIMOX™ süreci, doğrudan oksitleme süreci veya bu süreci Lanxide firması geliştirmiş olduğu için Lanxide™ süreci olarak bilinen sürecin, bir alt grubunu oluşturmaktadır [73]. Lanxide™ süreçlerinden biri de DIMOX™ sürecidir. Bu yöntemle eriyik halindeki metaller oksitlendirilerek seramik/metal karma yapılar üretilmektedir. Seramik–metal matris eriyik metalin bir oksitleyiciyle kısmi olarak oksitlendirilmesi sonucunda oluşur. DIMOX™ sürecinin şematik gösterimi Şekil 1.10’da görülmektedir. Al, Zr ve Ti gibi farklı metaller ve azot ya da oksijen gibi oksidantlar DIMOX™ sürecinde kullanılmaktadır. Bu süreç metallerin genel olarak oksitlenip seramik bir faz

oluşturmalarından daha farklı yürüyen bir süreçtir. Örneğin Si metalinin nitrülenip tepkime bağlı Si_3N_4 oluşturmasından daha farklı bir süreç söz konusudur [74].



Şekil 1.10. DIMOX™ sürecinin şematik gösterimi

DIMOX™ süreci, yığın halinde erimiş metalin bir gaz ile oksitlenip doğrudan büyüme süreciyle katı bir seramik bünyeyi oluşturma sürecidir. Tepkime ürünü oluşumu ilk olarak erimiş metal havuzunun yüzeyinde oluşur ve daha sonra dış tarafa doğru büyüme gerçekleşir. Seramik bünye içerisinde kalan metal miktarı başlangıç malzemeleri ve süreç koşullarına bağlıdır. Partikül ya da fiber takviyeli karma yapıların DIMOX™ süreciyle üretilmesi mümkündür. Bu tür durumlarda tepkime ürünü karma yapıyı oluşturmak üzere dolgu malzemesine (partikül, fiber, visker, plaka) doğru büyüme gösterir. Matris Lanxide™ karma yapıları üç boyutlu olarak birbiriyle bağlantılı seramik yapı ve tepkime süresince yüzeye metal sağlayan metal kanallarından oluşur. Dolgu malzemesi metalin üzerine yerleştirilir. Kullanılan dolgu malzemelerinden bazıları; Al_2O_3 , SiC, BaTiO_3 , AlN, B_4C , TiB_2 , ZrN, ZrB_2 ve TiN'dir. Dolgu malzemesinin seçimini sınırlayan temel etkenler ise oksidatif ortam ve eriyik metal ile uyumdur. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ karma yapılarının üretimi [75] matris oluşum süreci için pek çok

değişkenin varlığını görmek için iyi bir örnek oluşturmaktadır. İstenen hızlı oksidasyonun sağlanması için çok az miktarda ilave malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin az miktarda Mg ve Grup 14 elementinin (Si, Ge, Sn veya Pb) birlikte kullanılan Al alaşımı içerisinde yer alması süreci pozitif yönde etkilemektedir. Buna alternatif olarak ise bu ilave element ya da elementlerin birlikte sisteme dışarıdan elementel veya oksit şeklinde katılması da oksidasyon hızını arttıran önemli bir etken olarak bildirilmektedir [76]. Kullanılmakta olan ilavelere ve tepkimelerin kinetiğine bağlı olarak genelde 900° ile 1350°C arasında değişen sıcaklıklarda süreç gerçekleştirilmektedir [77]. Çizelge 1.12’de DIMOX™ süreciyle üretilen bazı karma yapılar verilmektedir.

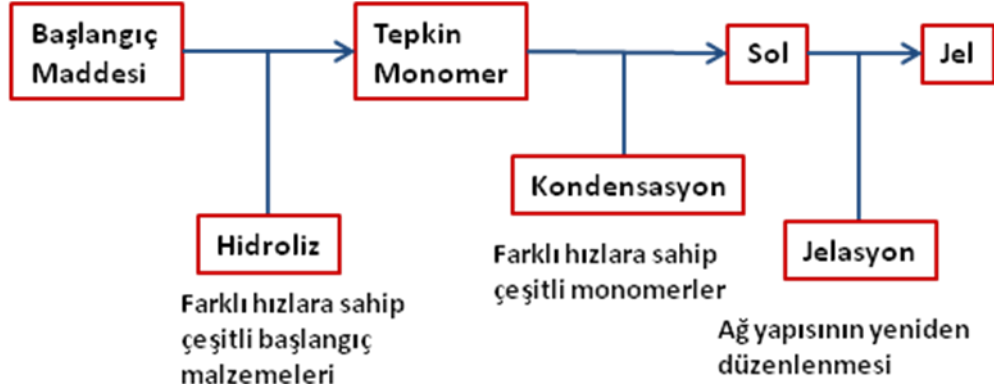
Çizelge 1.12. DIMOX™ süreciyle üretilen karma yapılar [63]

Matris Malzemesi	Takviye veya Dolgu Malzemesi
Al ₂ O ₃	SiC, Al ₂ O ₃ , BaTiO ₃
AlN	AlN, Al ₂ O ₃ , TiB ₂
ZrN	ZrN, ZrB ₂
TiN	TiN, TiB ₂ ,

Matrisin mikroyapısı ve özellikleri üzerinde kullanılan ilave malzemelerin türü ve miktarı, sürecin gerçekleştirildiği sıcaklık ve sürenin büyük bir etkisi vardır. Örneğin düşük sıcaklıklarda üretilen yapılarda elde edilen seramik/metal faz oranı daha yüksek sıcaklıklarda üretilenlere oranla daha düşüktür. Takviyesiz AlN/Al seramik karma yapıların eriyik Al alaşımları kullanılarak doğrudan oksitleme yöntemiyle azot kullanılarak gerçekleştirilmektedir [78, 79].

Sol jel : Sol jel, düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla anorganik yapıların sentezlenmesidir. Bu tepkimenin en önemli özelliği akışkan halden (çözelti veya kolloid) katı hale (iki veya çok fazlı jel) geçiş imkanı vermesidir (Şekil 1.11). Sol–jel sürecinde, tepkin anorganik monomer veya oligomer oluşturacak herhangi bir başlangıç maddesi kullanılabilir. Sol–jel alanındaki çoğu çalışmada başlangıç maddeleri olarak M(OR)_n formundaki alkoksitler (M: metal, n: değerlik, R: alkil, C_xH_{2x-1}) kullanılmaktadır.

Alkoksitler uygun anorganik monomer kaynaklarıdır ve birçok organik çözücünde çözünürler [80].



Şekil 1.11. Sol-jel süreci [80]

Sol-jel sürecinin faydalı ve sınırlayıcı tarafları Çizelge 1.13’de özetlenmektedir.

Çizelge 1.13. Sol-jel sürecinin faydalı ve sınırlayıcı tarafları [32]

Faydalı yan	Sonuç
Düşük sıcaklık süreci	Fiberlerin hasarlanmasını engeller. Fiber/matris etkileşiminin sınırlı olmasını sağlar. Ucuz ekipman kullanımına imkan sağlar.
İstenen biçimde üretim	İki ve üç boyutlu üretime olanak sağlar. Maliyetleri düşürür. Taşlamayı en aza indirir.
Yüksek saflık	Tepkimeleri azaltır. Kullanım sıcaklığının yükselmesini sağlar.
Bileşimlerin kontrol edilebilirliği	Çok bileşenli sistemlerde çalışılabilmesine imkan tanır.
Sınırlayıcı yan	Sonuç
Yüksek çekme	Matriste çatlak oluşumu.
Düşük akma	Çoklu emdirmelere gereksinim.
Yüksek precursor maliyeti	Yüksek maliyet nedeniyle yaygınlaşması kısıtlanır.
Piroliz sırasında asidik gaz çıkışlarının gerçekleşmesi	Fiberlerin hasarlanmasına sebep olabilir.
Sollerin raf ömrünün sınırlı olması	Matris maliyetini artırır.

Kimyasal Buhar Emdirme: Kimyasal buhar emdirme (CVI) yöntemi sürekli fiber takviyeli SMK'ların üretiminde kullanılan tekniklerden biridir. Pelet haline getirilen fiberlerin yüzeyleri öncelikle bir arayüzle kaplanır, sonra da seramik matris bu fiberlere CVI ile emdirilir. CVI süreci bir seramik matrisin gözenekli bir fiber pelete kimyasal buhar çöktürme (CVD) yöntemiyle çöktürülmesini içerir. Bu yöntemde CVI malzemeleri ısıtılan peletin de içerisinde bulunduğu bir fırına pompalanır. Bu gazlar pelete sızarak ve fiber yüzeylerinde tepkimeye girerler. Fiberlerin üzerlerinde katı bir matris malzemesi oluştururlar ve bu şekilde peletin yoğunlaşmasını sağlarlar. Bu süreçle hazırlanan en yaygın matris SiC ve karbondur. Çizelge 1.14'de CVI süreciyle hazırlanan matrisler, fiber takviyeler ve temel kimyasal tepkimeler sunulmaktadır.

Çizelge 1.14. CVI süreciyle hazırlanan matrisler, fiber takviyeler ve temel kimyasal tepkimeler [32]

Matris	Fiber/Takviye	Kullanılan Genel Tepkimeler
Karbürler		
C	Karbon	$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$
SiC	Nicalon TM , Nextel TM , karbon, Al ₂ O ₃ , SiC	$CH_3SiCl + H_2 \rightarrow SiC + 3HCl$
TiC	Karbon	$TiCl_4 + CH_4 + H_2 \rightarrow TiC + 4HCl$
B ₄ C	Karbon	$4BCl_3 + CH_4 + H_2 \rightarrow B_4C + 12HCl$
ZrC (HfC)	Karbon	$ZrCl_4 + CH_4 + H_2 \rightarrow ZrC + 4HCl$
Cr ₃ C ₂	Al ₂ O ₃	$CrCl_x + CH_4 + H_2 \rightarrow Cr_3C_2 + HCl$
TaC	Karbon	$TaCl_5 + CH_4 + H_2 \rightarrow TaC + HCl$
Nitrürler		
Si ₃ N ₄	Nicalon TM , Nextel TM , karbon	$3SiCl_4 + 4NH_3 + H_2 \rightarrow Si_3N_4 + 12HCl$
BN	BN, SiO ₂ , Nextel TM , karbon	$BX_3 + NH_3 + H_2 \rightarrow BN + 3HX$ (X = Cl, F)
Borürler		
TiB ₂	Nicalon TM , Al ₂ O ₃ , karbon	$TiCl_4 + 2BCl_3 + H_2 \rightarrow TiB_2 + 10HCl$
Oksitler		
ZrO ₂	Al ₂ O ₃ , müllit, karbon	$ZrCl_4 + 2CO_2 + 2H_2 \rightarrow ZrCl_4 + 2H_2O + 2CO \rightarrow ZrO_2 + 2CO + 4HCl$
Al ₂ O ₃	Nextel TM , Al ₂ O ₃ , karbon	$2AlCl_4 + 3CO_2 + 3H_2 \rightarrow 2AlCl_4 + 3H_2O + 3CO \rightarrow Al_2O_3 + 3CO + 6HCl$

1.2.1. Basınçsız emdirme

Seramik–metal karma yapılarda seramik hacim kesri arttıkça aşınma direnci ve yüksek sıcaklık mukavemeti de artmaktadır. Düşük hacim kesirlerinde takviye malzeme içeren karma yapıların üretilebilmesi için çok sayıda farklı teknik uygulanabilmektedir. Ancak yüksek seramik hacim kesrine sahip yoğun karma yapıların üretilebilmesi için önceden şekillendirilmiş gözenekli seramik peletlere metalin emdirilmesi kullanılabilir tek yöntemdir [27].

Sıvı matrisin gözenekli bir yapı içerisine emdirilmesi basınç veya vakum yardımıyla elde edilebileceği gibi sıvı damlacıkları katıyı ıslattığı zaman dışardan bir etki olmaksızın, gözenekli bir yapı içerisine sıvının kendi kendine emdirilmesi de gerçekleşebilmektedir [81, 82]. Emdirme, itici gücüne bağlı olarak üç farklı grup altında incelenmektedir.

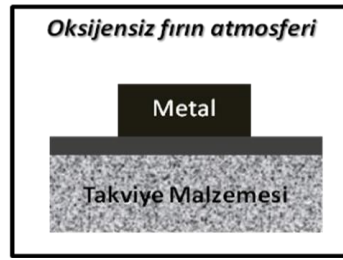
- Vakumda emdirme.
- Basınçlı emdirme.
- Basınçsız emdirme.

Sıvı metal matrisin gözenekli seramik malzemeye emdirilmesi, yüzeye sızma prensibine, kılcallık etkisine dayanmaktadır. Genellikle metal oksitlerde temas açısı 90° 'den büyüktür. Bu nedenle, ıslatma kriteri olarak katı yüzeyde bulunan kılcal aralıklara ve pürüzlü yüzeylere metal sızmasını sağlamak için dış basıncı gerekli kılmaktadır [83]. Basınç bir gaz yardımıyla ya da mekanik olarak uygulanabilir.

Emdirme sürecinde vakum altında çalışılmasının da eriyik metalin seramik pelete emdirilmesine yardımcı olduğu bildirilmektedir. Bazı metal–seramik sistemlerinde seramik fazının etrafında bir vakum ortamının oluşturulmasının, emdirmeyi sağlayacak bir büyüklükte basınç farkı oluşturmak için yeterli olduğu bildirilmektedir. Ayrıca vakum ortamında emdirme sürecinde sıvı metalin oksitlenmesinin engellendiği ve üretilecek karma yapıda gaz veya hava kalması sebebiyle gözeneklerin oluşmasının önlenildiği bildirilmektedir.

Dışarıdan basınç uygulamaksızın, özel olarak tasarlanan bileşim ya da süreç koşullarıyla, iyi bir ıslatma sağlanarak yürütülen emdirme yöntemi karmaşık

şekilli ürünlerin neredeyse hiç çekme gözlemlenmeksizin oldukça yoğun olarak üretilmesine olanak tanıyan, basit ve ekonomik bir yöntemdir. Bu yöntemde sıvı metal seramik gözenekli bünye içerisine, basınç uygulanmaksızın kendi kendine sızmakta ve başlangıçta gözenek içeren seramik peletteki boşlukları doldurup daha sonra da bulunduğu yerlerde katılaşmaktadır. Emdirme yönteminin en önemli faydalarından biri de elde edilen karma yapının her yerinde aynı özelliklerin elde edilebilmesidir [84]. Şekil 1.12’de temsili bir basınçsız emdirme düzeneği sunulmaktadır.



Şekil 1.12. Basınçsız emdirme düzeneği

1.2.2. Basınçsız emdirmeyi etkileyen değişkenler

Kendiliğinden emdirmenin gerçekleşmesi için önemli olan bazı parametreler vardır. Genel olarak emdirme için önemli olan parametreler şunlardır [85]:

- Başlangıç malzemelerinin yüzey kimyası (yüzey oksit tabakası, yüzeyin başka bir tozla kaplanması vb.).
- Emdirme sıcaklığı.
- Emdirme süresi.
- Alaşım bileşimi.
- Emdirme ortamı
- Başlangıç malzemelerinin tane boyut ve dağılımı.
- Takviye hacim oranı.
- Yaş bünyenin gözenek miktarı.

Başlangıç malzemelerinin yüzey kimyası (yüzey oksit tabakası, yüzeyin başka bir tozla kaplanması vb.) : Emdirmeyi azaltıcı etkiye sahip çeşitli etkenler vardır. Genelde eriyik yüzeyindeki oksit tabakalar ergimiş alaşımların seramik malzemesini ıslatmasını engeller. Bu oksit tabakaları erimiş matrisin seramik malzemesinin tanelerine sızmasına karşı bir direnç oluşturur.

Al metalinin oksijene karşı afinitesi yüksektir. Örneğin 400°C’de 4 saatte Al alaşımı yüzeyinde 50 nm ve oda sıcaklığında ise anında 20 nm kalınlığında bir tabaka oluşur. Dolayısıyla Al bazlı sistemlerde oksit oluşumundan kurtulmak oldukça güçtür. Al alaşımı kullanılan sistemlerde genel olarak 900°C’nin altında emdirme gözlenmez [86].

Emdirme Sıcaklığı : Sıcaklık, emdirme yönteminde en önemli üretim parametrelerinden biridir. Artan emdirme sıcaklıklarında, sıvı matrisin, akıcılığı artarak, takviye taneleri arasındaki gözeneklerden sızması kolaylaşmaktadır.

Rodrigues–Reyes [82], Al–Si–Mg/SiCp karma yapılarının basınçsız emdirme yöntemi ile üretilmesinde en önemli parametrenin sıcaklık olduğunu belirtmiştir. SiC blok parçaların emdirilmesi artan sıcaklıkla, azalan kuluçka süresiyle gerçekleştirilmiş ve bu sürecin özellikle sıcaklığa bağlı olduğu belirtilmiştir [82].

Chong ve ark., [87] Al/SiCp karma yapılarının basınçlı emdirme yöntemi ile üretilmesinde, sıvı metal aşırı ısıtma sıcaklığının artmasıyla eşik basıncın azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca artan sıvı aşırı ısıtma sıcaklıklarında karma yapıların gözenek miktarının azaldığını tespit etmişlerdir [87].

Contreras ve ark., [88] % 56 takviye hacim oranındaki Mg/TiC karma yapılarını 850–900°C sıcaklıklarda Ar gaz ortamında, basınçsız emdirme yöntemiyle üretmişlerdir. Artan emdirme sıcaklıklarında, sıvı matrisin takviyeyi başarılı bir ıslatma eğilimi gösterdiğini belirtmişlerdir. Karma yapıların mekanik özelliklerinin büyük ölçüde ıslatma davranışına bağlı olduğunu, ancak artan emdirme sıcaklıklarında mekanik özelliklerin daha iyi olduğu belirtilmiştir [88].

Emdirme süresi : Emdirmenin gerçekleşebilmesi için diğer işlem parameterelerine bağlı olmakla birlikte bir kuluçka süresine ihtiyaç duyulmaktadır [82, 89]. Rodriques–Reyes [82], Al–Si–Mg/ SiCp karma yapılı malzemeleri basınçsız emdirme yöntemi ile üretmişler ve artan emdirme sıcaklıklarında kuluçka süresinin azaldığını tespit etmişlerdir. Kuluçka süresinin sıcaklığa bağlı bir periyot olduğunu, ancak sıcaklık ve zaman parametrelerinin ortak etkisinin göz ardı edilebileceğini belirtmişlerdir [82].

Kevorkijan, [81] sıvı emdirme yöntemi ile SiC, Si₃N₄, AlN, Mg₃N₂ ve TiO₂ seramik parçacıklara % 7 Si, % 0,3 Mg ihtiva eden 356–T6 Al alaşımını emdirmişlerdir. Sonuç olarak emdirme mesafesinin, emdirme süresi ve sıcaklığına bağlı doğrusal olarak arttığını tespit etmişlerdir [81].

Alaşım bileşimi : Takviye ile matris malzemesinin uyumu karma yapıların özelliklerini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Emdirme yönteminde sıvı matrisin takviyeyi ıslatma kabiliyeti, emdirme mesafesini önemli ölçüde etkilemektedir. Al matrisli karma yapı malzemelerin emdirme yöntemiyle üretildiği birçok araştırmada, sıvı matrisin Mg içeriğinin emdirmeyi arttıran bir etki gösterdiği belirtilmiştir.

Basınçsız emdirmede sıvı matrise Mg ilavesi ve azot gaz ortamı emdirmeyi kolaylaştırmaktadır. Mg, sıvı Al'nin seramik parçacıkları ıslatmasını geliştirerek emdirmeyi sağlamaktadır [90, 91].

Aghajanian ve ark. [58] basınçsız emdirme yöntemiyle Al₂O₃ ve SiC parçacık takviyeli, Al matrisli karma yapı malzeme üretmişlerdir. Üretim parametrelerine bağlı olmakla birlikte emdirmenin gerçekleşebilmesi için kritik bir Mg miktarına ihtiyaç olduğu belirtilmiştir. Bu miktar % 0,5–1 Mg oranıdır. 900°C sıcaklık, 5 saat süre % 100 N_{2(g)} ortamı ve Mg ilavesi optimum çalışma parametreleri olarak belirtilmiştir. Sıvı matris içine Cu ilavesinin emdirmeyi geciktirdiği Si ilavesi ile de emdirmenin arttığı belirtilmiştir [58].

Chong ve ark. [87] tarafından yapılan çalışmada SiC tozlara basınçlı emdirme yöntemiyle 2014 Al alaşımının emdirilmesinde saf Al'ye % 4,2 Cu ilavesinin eşik basıncı arttırdığı belirtilmiştir [87].

Emdirme ortamı : Emdirmeyi arttırmak amacıyla yapılan bazı çalışmalarda emdirme sıcaklığına veya 1000–1150°C'lere kadar Ar gaz ortamı altında çıkıldığı ancak bu sıcaklıkta N₂ gaz ortamına geçildiği ve soğutma esnasında da yine N₂ gaz ortamında devam edildiği bildirilmektedir. Yapılan bu fırın gaz ortamı değişikliğinin emdirmeyi kolaylaştırdığı bildirilmektedir [90, 92, 93].

Aghajanian ve ark. [58] basınçsız emdirme yöntemiyle Al₂O₃ ve SiC parçacık takviyeli, Al matrisli karma yapı malzeme üretmişlerdir. % 75 Ar ve % 25 N₂ gaz ortamında tam emdirme elde etmişlerdir. Ortamda azot miktarının artmasıyla AlN miktarı da artmış, AlN miktarının artmasıyla emdirme artmıştır.

Başlangıç malzemelerinin tane boyut ve dağılımı : Takviye parçacıkları arasında oluşan emdirme öncesi boşluklar, takviye tane büyüklüğüne bağlı olarak emdirmeyi etkilemektedir. Büyük tane boyutuna sahip takviye elemanları arasında, emdirme öncesi boşlukların büyük olmasıyla sıvı matrisin bu gözeneklere emdirmeyi kolaylaşmaktadır. Chong ve ark. [87] SiC bünyelere basınçlı emdirme yöntemiyle 2014 Al alaşımı emdirilmesinde artan parçacık boyutunun emdirme için gerekli eşik basıncı azalttığını tespit etmişlerdir.

Elwahed ve Asar, [94] Al (Al₂O₃)p sisteminde basınçlı emdirme yöntemiyle karma yapı malzemeler üretmişlerdir. Artan takviye boyutunda emdirme mesafesinin arttığı ve % açık gözenek miktarının azaldığını belirtmişlerdir [94].

Candan ve ark. [95] 12,8 µm, 22,8 µm ve 36,7 µm büyüklüğündeki SiC tozlara 400–900 kPa basınç ile sıvı Al alaşımı emdirmişler ve emdirme davranışını bilgisayar yardımıyla gözlemişlerdir. Artan SiC tane boyutuyla, emdirme süresinin azaldığını belirtmişlerdir [95].

Takviye Hacim Oranı : Karma yapı malzeme, takviye malzemesinin matris malzemesi içerisinde dağılımıyla meydana gelir. Karma yapı malzeme içerisinde, takviye malzemesinin hacimce miktarına, takviye hacim oranı ifadesi kullanılmaktadır. Emdirme yönteminde takviye–hacim oranı emdirme davranışını ve karma yapıların özelliklerini belirleyen parametrelerden biridir. Karma yapıların, gözeneklilik, sertlik, çekme dayanımı ve aşınma gibi özellikleri takviye

hacim oranı ile doğrudan ilgilidir. Ayrıca emdirme ile karma yapı üretiminde takviye hacim oranının önemli bir etkisi vardır.

Basıncsız emdirme yöntemiyle karma yapıların üretimi için hazırlanan peletlerin seramik hacim kesri genellikle %40 ile %70 arasında değişmektedir. Seramik hacim kesri ayarlanırken dikkat edilmesi gereken önemli etkenler şunlardır [96]:

- Emdirme aşamasında peletin gerekli mekanik mukavemete sahip olması.
- Metalin emdirilmesini sağlamak için peletin yeterli geçirgenliğe sahip olması.

Yaş bünyenin gözenek miktarı : Glass ve Green [97] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada Y-TZP numuneleri 960–1305°C arasında değişen sıcaklık aralığında 1 saat süreyle sinterlenerek %56 ile %88 arasında değişen yoğunluklara sahip peletler üretilmiştir. Hazırlanan gözenekli seramik peletlere eriyik nitrat tuzları emdirilmiştir. Bu çalışmada emdirme kalınlığının emdirme süresi ve başlangıç pelet yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğu belirlenmiştir. Emdirme kalınlığı ve zamanın karekökü arasında doğrusal bir bağıntı olduğu belirlenmiştir. Peletin yoğunluğu arttıkça, emdirme kalınlığının azaldığı belirlenmiştir.

1.2.3. Emdirme kinetikleri

Islatmayla yürüyen sistemlerde emdirme hızlarını açıklamak için kapiler akış ve vizkoz akış mekanizmaları kullanılmaktadır [58, 98, 99]. Metalik sistemlerde teorik ve deneysel veriler iyi bir şekilde uyum göstermezken, seramiğe eriyik emdirilen sistemlerde bazı bağıntıların bulunduğu belirlenmiştir. Teorik kabüllerden biri de gözeneklerin paralel kapilerler şeklinde olduğudur. Ancak karmaşık bir yapıya sahip olan sinterlenmiş peletlerde basit vizkoz akış ve kapiler yükselme denklemlerinin kullanılması oldukça güçtür.

Deneysel bazı çalışmalar [100, 101] kalitatif olarak göstermiştir ki emdirme hızı;

- gözenek çapı, süre ve sıvı fazın yüzey enerjisiyle doğru,

- sıvının vizkozitesiyle ters orantılı olarak değişmektedir.

Alanyazında ıslatmayla yürüyen emdirme ile ilgili çok sayıda kalitatif gözlem yer almaktayken [65,102, 103], emdirmenin itici gücünü arayüzeyde meydana gelen tepkimelerin oluşturduğu sistemlere ait kantitatif çalışmalar alanyazında yer almamaktadır.

Genel olarak tane boyutu arttıkça emdirme hızı da artmaktadır. Emdirme sürecinin kinetik çalışmalarla incelenmesi önemli bir araştırma alanını oluşturmaktadır. Bu alanda kinetik bir çalışma yapılabilmesi için emdirme sürecinin yöne bağlı olmaması ve sürekli olması gerekmektedir.

Toy ve Scott [104] tarafından yapılan bir çalışmada iki farklı AlN tozu ($d_{50}=5 \mu\text{m}$, dar tane boyut dağılımlı toz ve $d_{50} = 3 \mu\text{m}$, geniş tane boyut dağılımlı toz) kullanılarak 2–6 mm kalınlığında hazırlanan gözenekli peletler öncelikle 1700°C 'de 2 saat sinterlenmiş ardından Al ile emdirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde 1000°C 'de bile AlN pelet üzerindeki Al damlasının neredeyse küresel olduğu ve ıslatma açısının $> 90^{\circ}$ olduğu belirlenmiştir. Ancak 1130°C 'nin üzerinde ıslatma sağlandığı ve 1195°C 'de tam emdirmenin sağlandığı belirlenmiştir. Üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen emdirme çalışması sonrası, emdirme hızı, zamana karşı emdirme kalınlığı grafiğinden en küçük kareler yöntemiyle belirlenmiştir. Kapiler emdirme süreci için geliştirilen ve emdirme arayüzey gelişiminin parabolik olduğunu ifade eden denklemlere karşın bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar arayüzey gelişiminin zamanla doğrusal olarak değiştiğini göstermiştir. Arrhenius eğrilerinden belirlenen aktivasyon enerjileri dar tane boyutuna sahip AlN tozu kullanıldığında 330 kJ/mol ve geniş tane boyut dağılımlı AlN tozu kullanıldığında ise 460 kJ/mol 'dür. Basit kapiler emdirme sürecinde belirlenen aktivasyon enerjileri bu değerlerden çok daha düşük değerlerde olmaktadır. Semlak [105] yaptığı bir çalışmada kurşunun 120–170 mesh tane boyutuna sahip Cu tozuna emdirilmesi için gerekli aktivasyon enerjisini $8,4 \text{ kJ/mol}$ olarak belirlemiştir. Bu sonuç sıvı kurşunun vizkoz akış ve kendiliğinden yayılması için gerekli olan aktivasyon enerjisi değerine oldukça yakındır. Kurilko [101] sıvı kurşun ve indiyumu gözenekli titanyum tozuna emdirmek için gerekli aktivasyon enerjilerini

sırasıyla 92 ve 67 kJ/mol olarak belirlemiştir. Bu değerler eriyik kurşun ve indiyumun vizkoz akışı için hesaplanan sırasıyla 8,4 ve 6,7 kJ/mol olan aktivasyon enerjilerinin ~10 katıdır. Dolayısıyla Kurilko [101] tarafından gerçekleştirilen çalışmada daha yüksek sıcaklıklarda emdirme hızında gözlemlenen artış eriyik vizkozitesinde meydana gelen azalma ile ilişkilendirilemez.

Deneysel çalışmalarda elde edilen yüksek aktivasyon enerjisi, emdirme sürecinin eriyik Al'nin vizkozitesince kontrol edilmediğini göstermektedir. Geiger ve Poirier [106] tarafından bildirilen verilerden Al'nin vizkoz akışı için hesaplanan aktivasyon enerjisi 8,4 kJ/mol'dür.

Basit sıvıların vizkoz akışı veya fiziksel adsorpsiyon gibi fiziksel fiziksel süreçler için genellikle aktivasyon enerjisi < 80 kJ/mol'dür ve kimyasal sorpsiyon veya katı hal tepkimeleri gibi kimyasal süreçler için ise çok daha yüksek aktivasyon enerjilerine ihtiyaç duyulmaktadır [104].

Alanyazın incelendiğinde seramik toz ve fiberlerle hazırlanan peletlere sıvı metalin emdirilmesiyle ilgili kinetik çalışmaların TiC/Al [107, 108], Al₂O₃/Al [109, 110] ve SiC/Al [111] gibi çeşitli sistemlerinde gerçekleştirilmiş olduğu görülmektedir.

TiC/Al sisteminde gözenek boyutunun emdirme kinetikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir [107, 108]. Emdirme profilleri incelendiğinde elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmektedir:

- Düşük sıcaklıklarda eğriler emdirme süresiyle tam olarak parabolik bir şekilde değişmemektedir.
- Düşük sıcaklıklarda belli bir inkübasyon süresi söz konusudur.
- Artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak temas açısı düşmektedir.
- Artan gözenek çapına bağlı olarak aktivasyon enerjisi artmaktadır.

Liegbusi ve Yang [109] Al₂O₃/Al karma yapılarının basınçlı emdirme dökümü sırasında gözenek çekirdeklenme mekanizmasını araştırmıştır. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki uygulanmakta olan basınç, temas açısı arttıkça artmaktadır. Ayrıca Mg ve Cu gibi özel alaşımlama elementlerinin temas açısını

düşürmeleri nedeniyle belirgin bir şekilde emdirme sürecini hızlandırmakta olduğu belirlenmiştir.

Kevorkijan [81] tarafından yapılan bir çalışmada emdirme mesafesinin zamanla doğrusal olarak artış göstermesine karşın emdirme sıcaklığı ile eksponansiyel olarak arttığı bildirilmektedir.

Hu ve ark. [110] Darcy yasasını ve buradaki kabulleri temel alarak Al_2O_3/Al karma yapılarının emdirme kinetiklerini incelemişlerdir. Emdirme süresi ve emdirme kalınlığı arasında emdirme süresince parabolik bir ilişkinin bulunduğu belirlenmiştir. Darcy yasası aşağıdaki şekilde modifiye edilmiştir.

$$X = \xi(t^{1/2} - t_0^{1/2}) \quad T > \text{ veya } = t_0 \quad (1.3)$$

Burada, X emdirme kalınlığını, t emdirme süresini, t_0 emdirmeyi başlatmak için gerekli olan inkübasyon süresini ve ξ ise emdirme hızını ifade etmektedir.

Yamauchi ve Nishida [111] SiC_w/Al karma yapısında pelet sıcaklığının emdirme süreci üzerindeki etkisini incelemiştir. Elde edilen sonuçlar düşük ön ısıtma sıcaklıklarında eriyik Al'nin peletin altına kadar ulaşmadığı, ancak sıcaklık Al'nin ergime sıcaklığına ulaştıkça emdirmenin tamamlandığı belirlenmiştir.

Emdirmenin teorik olarak tayin edilmesi aşağıdaki gerekçeler nedeniyle oldukça karmaşık bir işlemdir [112].

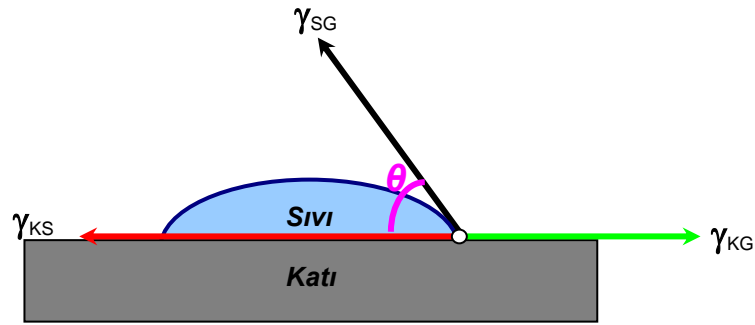
- Pelet içerisindeki gözenek kanallarının boyutunun değişken olması.
- Gözenek ağının dolambaçlı olması.
- Takviye malzemesinin üzerine tercihli olarak süreksiz bir şekilde bazı tepkime ürünlerini ve çözünen malzemelerin çökmesi.

1.3. Islatma

Islatma, bir sıvının katı bir yüzey üzerinde yayılma kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır [86]. Seramik matrisli ve metal matrisli karma yapıların tepkin sıvı süreçleriyle üretilmesi aşamasında, sıvının seramik bünye içerisine sızabilmesi için, mutlaka sıvı metalin seramik fazı ıslatması sağlanmalıdır.

Metalik sistemlerde karşılıklı çözünme ya da intermetalik oluşumları nedeniyle ıslatma kolaylıkla sağlanırken, metal–metal dışı sistemlerde ise ıslatma genellikle zayıftır [113].

Temas açısı, sıvı ile katı arasındaki ıslatma derecesinin bir ölçüsüdür. Mükemmel koşullarda denge temas açısı (Şekil 1.13) Young–Dupre denklemi (1.4) ile belirlenmektedir. Yüzey enerjileri ve ıslatma açısı arasındaki temel ilişkiyi veren Young–Dupre eşitliği aşağıda sunulmaktadır [114, 115].



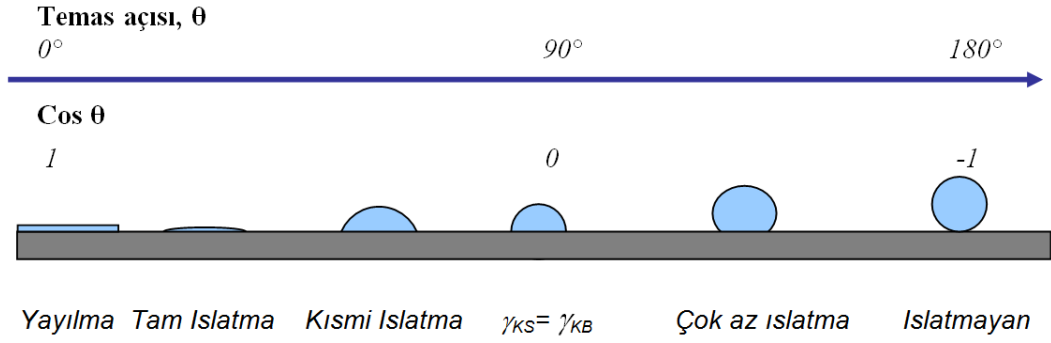
Şekil 1.13. Temas açısının şematik olarak gösterimi

$$\gamma_{KS} + \gamma_{SG} \cdot \cos \theta - \gamma_{KG} = 0 \quad (1.4)$$

Bu eşitlikte;

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

ifade etmektedir. Eriyiğin temas açısı veya yüzey gerilimi ne kadar düşük olursa, altlık malzemesini ıslatma eğilimi de o kadar iyi olacaktır. Temas açısı 0° olduğunda mükemmel ıslatma sağlanırken, ıslatma açısı 180° olduğunda ise sistem tamamen ıslatmaz hale gelmektedir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Temas açısına bağlı olarak değişen ıslatma durumları

İslatmayı, tepkin ve tepkin olmayan ıslatma olarak iki temel başlık altında incelemek mümkündür.

Tepkin olmayan metal–seramik sistemlerde genelde ıslatma oldukça azdır ve θ değeri 90° 'den yüksektir. θ değerini, ilave edilecek alaşım elementleri ve dolayısıyla bu elementlerin katı altlık ile yapacağı tepkimeler sonucunda arayüzeyde sürekli bir tabaka oluşturarak azaltmak mümkündür.

Tepkin olmayan sistemlerde yayılma hızı viskoz akış ile kontrol edilmektedir [116, 117]. Eriyik metalin viskozitesi çok düşük olduğundan milimetrik boyuttaki sıvı damlasının denge konumuna ulaşması için gerekli süre 10^{-1} s'den daha azdır. Bu süre, reaktif metal–seramik sistemlerde $10^1 - 10^4$ s olan yayılma süresinden oldukça düşüktür [118, 119]. Bu yüzden, tepkin sistemlerde yayılma hızı viskoz direnci ile değil arayüzey tepkimeleriyle kontrol edilmektedir. Tepkin olmayan ıslatmada, arayüzeydeki kütle aktarımı çok sınırlıdır ve arayüzeydeki kütle aktarımının arayüzey enerjilerine etkisi ihmal edilebilir bir seviyededir.

Bu tez kapsamında üretilen karma yapılar tepkin emdirme yöntemiyle üretilmiştir. Tepkin emdirmede seramik pelet ve emdirilen metal arasında meydana gelen tepkimelerin sonucunda yeni seramik fazlar oluşmaktadır.

Tepkin emdirme yönteminde ıslatma iki temel itici güç ile yürümektedir:

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

B₄C–Al sisteminde basınçsız emdirmenin üç boyutlu Al₃BC bileşiğinin oluşumu ile gerçekleştiği bildirilmektedir [120]. SiC ve AlN gibi oksit dışı seramikler ve B₄C tozu birlikte kullanılarak emdirme sağlanan sistemlerde tepkin emdirmenin yine üç boyutlu Al₃BC bileşiğinin oluşumu ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

Si₃N₄ esaslı sistemlerde aktif mekanizmanın tepkin emdirme olduğu bilinmekle birlikte, ıslatmanın çözünme (Si₃N₄'ün çözünmesi) ve/veya üç boyutlu bileşik (AlN) oluşumu ile yürüdüğü tez çalışması kapsamında incelenmiştir.

Alanyazın incelemeleri sonucunda tepkin emdirmeye karma yapı üretiminde ıslatma için ana itici gücün ne olduğu konusunda farklı görüşlerin bulunduğu belirlenmiştir. Bu alanda karşılaşılan üç temel görüş şunlardır:

- i) Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimenin Gibbs serbest enerji değişiminin büyüklüğü [114, 121–124].
- ii) Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkime sonucunda ortaya çıkan arayüzeyin fizikokimyasal özellikleri [125–127].
- iii) Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucunda seramik faz hacminde meydana gelen değişim oranı [128].

Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimenin Gibbs serbest enerji değişiminin büyüklüğü.

Aksay ve ark. [121] ile Naidich [122] metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen tepkimenin Gibbs serbest enerji değişiminin ıslatmanın ana itici gücünü oluşturduğunu ileri sürmektedirler. Arayüzeyde bir tepkime meydana geldiğinde, birim zamanda birim alanda meydana gelen serbest enerji değişiminin ıslatmayı iyileştirdiği ve Young eşitliğinin buna göre tekrar düzenlenmesi gerektiğini savunmaktadırlar. Dolayısıyla bir sıvının bir katıyı iyi bir şekilde ıslatmasının sağlanabilmesi için güçlü bir tepkimeye ihtiyaç duyulduğu öne sürülmektedir [114, 121–124].

Alanyazında bildirilen diğer bazı çalışmalar da tepkime ürünü oluşumundan ziyade arayüzey tepkimelerinin serbest enerji değişimiyle

ıslatmanın iyileştirilebileceğini göstermektedir. Fuji ve ark. [129] sıvı Al'nin BN ve AlN'yi ıslatma davranışını karşılaştırmak için bir ıslatma deneyi tasarlamışlardır. Arayüzeyde AlN varken, Al'nin BN'yi 1173 K'deki ıslatma açısını 0° olarak ölçmüşlerdir. Ancak aynı koşullarda Al'nin, AlN'yi ıslatma açısı 130°'dir. Buradan açıkça anlaşılmaktadır ki AlN arayüzeyinin fizikokimyasal doğasından ziyade sıvı Al'nin BN'yi ıslatma açısındaki düşüşün nedeni kimyasal tepkime sonucunda Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişimdir.

McDonald [124] ve OH [114] ıslatma ve alaşım elementlerinin oksitlenme serbest enerjileri arasında güçlü bir bağ bulunduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmalarda daha tepkin olan elementlerin ıslatmayı iyileştirmede daha etkin olduğunu göstermişlerdir. Ancak bu alanda gerçekleştirilen bazı çalışmalar [39, 120, 130] ise ıslatma ve tepkinlik arasında öne sürülen bu ilişkiyi doğrular nitelikte değildir. Fe-Si/SiC [125] ve Al-Si/SiC [131] sistemlerinde metal ana yapı alaşımları SiC ile güçlü bir şekilde tepkimeye girmesine rağmen, bu sistemlerde ortalama bir ıslatma davranışı gözlemlendiği bildirilmektedir. Metal ana yapısına Si ilavesiyle tepkinlik önemli oranda düşürülürken ıslatmanın ise iyileştiği bildirilmektedir. Bu durumda tepkinlik ve ıslatmanın birbirine ters yönde çalıştığı görülmektedir. Aksay ve ark. [121] ile Naidich'in [122] öne sürdüğü kuramla bu durumu açıklamak mümkün değildir.

Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkime sonucunda ortaya çıkan arayüzeyin fizikokimyasal özellikleri.

Gerçekleştirilen bazı çalışmalarda [125–127] tepkin ıslatmada önemli olan ana etmenin kimyasal tepkimelerin şiddeti değil, tepkime sonucu oluşan arayüzeyin fizikokimyasal özellikleri olduğu öne sürülmektedir. Bu görüşe göre arayüzey tepkimeleri, arayüzeyin doğasını değiştirdiği için ıslatma üzerinde etkili olmaktadır. Bu durumda da ıslatmayı iyileştirmek için alaşım elementi seçiminde ölçüt, altlık ile elementin tepkinliği değil, metal/altlık yüzeyini düzenleyebilme kabiliyetidir [125]. Espie ve ark. [126] CuPd-15Ti alaşımının üç farklı oksit altlığı (alümina, müllit, silika) ıslatma davranışını incelemişlerdir. Elde edilen temas açılarının bu üç altlık için de neredeyse aynı olduğunu gözlemlemişlerdir. Oysa bu alaşımın her bir altlık ile tepkinliği arasında önemli farklar olduğu

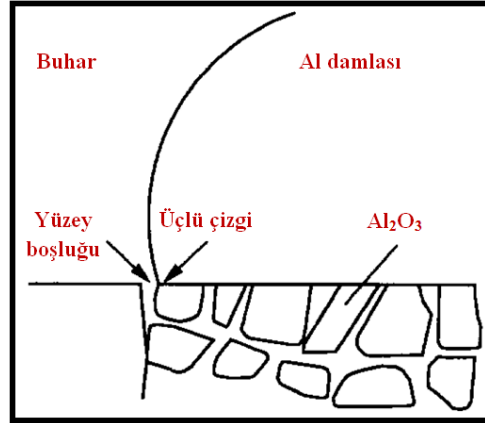
bildirilmektedir. Dolayısıyla Espie ve ark. [126] tepkimeler sonucunda arayüzeyde meydana gelen serbest enerji değişiminin göz ardı edilebileceğini, farklı oksit sistemlerinde elde edilen temas açılarının neredeyse aynı olmasının nedeninin bu sistemlerde aynı tepkime ürününün oluşmasına bağlı olduğu bildirilmektedir. Kritsalis ve ark. [127] Al_2O_3 'ün NiPd–Ti tarafından ıslatılmasını inceledikleri çalışmada artan Ti derişimine bağlı olarak temas açısının değişimini belirlemişlerdir. Değişen Ti oranına bağlı olarak arayüzeyde farklı tepkime ürünlerinin oluştuğu belirlenmiştir. Bu tepkime ürünlerinin oluşum serbest enerjilerinin neredeyse aynı olmasına bağlı olarak şu sonuca ulaşmışlardır. Eksi serbest enerjilerden ziyade farklı tepkime ürünlerinin oluşumu nedeniyle temas açıları düşmektedir. Kimyasal tepkime sonucunda daha kararlı bir seramik bileşiğin oluşması durumunda ıslatma olumsuz yönde etkilenecektir. SiO_2 'nin Al [132] ve CaO [133] tarafından ıslatılması durumlarında karşılaşılan sorun budur. Bu sistemlerde meydana gelen tepkimelerin ıslatmayı iyileştirmeye neredeyse hiç katkısı olmamaktadır.

Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucunda seramik faz hacim değişimi oranı.

Zhou ve Hosson [128] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada tepkin emdirmenin gerçekleştiği sistemlerde meydana gelen seramik faz hacim değişiminin ıslatma açısından önemli bir değişken olduğu ve tepkime sonucunda seramiğin hacmi artıyorsa ıslatmanın meydana gelen tepkime ile iyileştiği, azalıyorsa ıslatmanın kimyasal tepkime ile iyileşmesinin mümkün olmadığı bildirilmektedir.

SiO_2 ile Al arasında meydana gelen tepkime sonucunda (1.5), 3 mol SiO_2 tüketilirken 2 mol Al_2O_3 açığa çıkmaktadır. Bu durumda seramik fazın hacminde %38'lik bir azalma meydana gelmektedir. Bu hacimsel küçülme nedeniyle oluşan Al_2O_3 tanelerinin aralarında boşluklar oluşmaktadır (Şekil 1.15). ıslatma üçlü kesişim noktasının önünde oluşan yüzey boşluklarının sıvının altlık yüzeyine yayılmasına engel olabileceği düşünülmektedir. Sıvı halde olan Al kolayca bu boşluklara dolabilmekte ve altlığın üzerindeki metal henüz tam olarak yüzeye yayılmadan önce SiO_2 ile Al arasında meydana gelen tepkime sonucunda (1.5)

Al₂O₃ oluşmaktadır. Bu tepkime sonucunda meydana gelen boşluk oluşumları nedeniyle bu kimyasal tepkimenin ıslatmayı iyileştirmediği bildirilmektedir. [122]



Şekil 1.15. Al ile SiO₂ arasındaki tepkime sonucu hacimsel olarak seramiğin faz miktarının azalmasıyla meydana gelen boşluk oluşumunun şematik olarak gösterimi. [128]

1.3.1. ıslatmayı iyileştirme yöntemleri

Genellikle sıvı metaller (örneğin Al) seramikleri iyi bir şekilde ıslatmamaktadır [134]. Genel olarak, ıslatmanın iyi olmaması kirlilik, nem, seramik tozların yüzeyini kaplayan gaz tabakası ve/veya sıvı metali kaplayan oksit tabakasının varlığı gibi nedenlere bağlanmaktadır. Tüm bu hallerde, sıvı metalin seramik taneciklerle doğrudan teması engellenmektedir [135–137].

ıslatmayı iyileştirme yöntemlerinin esasları, Young–Dupre eşitliğinin incelenmesiyle kolaylıkla anlaşılmaktadır [86, 138].

- Katının (takviye parçacığı) yüzey enerjisini (γ_{KB}) artırmak.
- Sıvı alaşımının (matris) yüzey gerilimini (γ_{SB}) azaltmak.
- Parçacık–matris ara yüzeyinde katı–sıvı ara yüzey enerjisini (γ_{KS}) azaltmak.

Seramik taneciklerin sıvı metal tarafından ıslatılmasını kolaylaştırmak için alanyazında çeşitli yaklaşımlar önerilmektedir. Bu yaklaşımların en önemlileri aşağıda sunulmaktadır:

- Sıvı metal sıcaklığının yükseltilmesi [139].
- Yüzey aktif elementlerin (Mg, Li, Ca, Ti veya Zr) matris alaşımına ilave edilmesi [140].
- Seramik taneciklerin kaplanması ya da oksitlendirilmesi [141].
- Seramik taneciklerin ön-ısıtma vb. yöntemlerle temizlenmesi [59, 142]

Sıvı ve katı yüzey arasında meydana gelen kimyasal tepkimeler ıslatmanın daha iyi olmasını sağlayabilmektedir [121]. Örneğin B₄C ve Al arasında meydana gelen tepkimeler sonucu seramik ile metal faz arasında iyi bir ıslatma davranışı sağlanmaktadır [143, 144]. Genellikle kimyasal tepkimelerin ıslatma davranışını iyileştirmelerine rağmen, katı-sıvı arayüzeyinde kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi genellikle istenmeyen bir durumdur. Bunun en temel nedenleri oluşan tepkime ürünlerinin mikroyapısal bütünlüğü bozması ve karma yapının mukavemetini düşürmesidir.

Matris alaşımına magnezyum (Mg), kalsiyum (Ca), titanyum (Ti), zirkon (Zr), kurşun (Pb), çinko (Zn), bakır (Cu), bizmut (Bi), lityum (Li), ve fosfor (P) gibi reaktif elementlerin katılması sıvı metalin yüzey gerilimini düşürerek, katı-sıvı arayüzey enerjisinin düşmesi sağlayarak ya da kimyasal tepkimelerle ıslatma sağlanarak ıslatma davranışı iyileştirilebilmektedir ıslatmayı iyileştirici etki yapar [86, 145–147]. Bu metallerin katılmasının sıvı Al'nin yüzeyinde oluşan ve ıslatmayı engelleyen oksit filminin etkisini azalttığı ileri sürülmektedir [148, 149].

Tepkin elementler ilave edildiğinde seramik faz ve ergimiş matris arasında mükemmel bir bağlanma sağlanır. Mg'nin katkı malzemelerinin çoğuyla uyumlu olduğu bildirilmektedir [139, 150]. Mg elementinin Al alaşımına ilavesi ıslatmayı iyileştirir. Bunun nedeni Mg'nin Al'ye (0,760 N/m) oranla veya Al-%11,8 Si alaşımına (0,817 N/m) oranla daha düşük yüzey gerilimine (0,599 N/m) sahip olmasıdır [151]. Al'ye %3 oranında Mg ilavesiyle yüzey gerilmesi

720°C’de 0,760 N/m’den 0,620 N/m’ye, %1 Mg ilavesiyle ise 0,860 N/m’den 0,650 N/m’ye düşüş meydana gelmektedir [151, 152].

Optimum miktardan daha az Mg ilavesi katkı malzemesinin tanelerinin topaklanmasına neden olur ve eriyikte katkı malzemesinin dağılımı her yerde aynı olmaz. Mg katkı fazının tane yüzeylerinde meydana gelen tepkimelere yardımcı olarak ve arayüzeyde yeni bileşiklerin oluşmasını sağlayarak katı–sıvı arayüzey enerjisinin düşmesini de sağlayabilir.

Levi ve ark. [139] Al’nin katkı malzemesiyle kimyasal olarak etkileşime girecek ve kolayca ıslanabilen yeni bir faz oluşturacak bir elementle alaşımlanmasıyla katkı malzemesinin yapıya girmesi, ıslanması ve bağlanmasının sağlanabileceğini göstermişlerdir. Al–Mg esaslı alaşım kullanılan karma yapılarda bağlanmanın $MgAl_2O_4$ tabakası oluşumuyla sağlandığı bildirilmektedir [139].

Mg güçlü bir yüzey temizleyicidir, Mg’nin parçacık yüzeyindeki oksijen ile tepkimeye girmesiyle parçacık yüzeyindeki gaz tabakası inceler. Bu nedenle ıslatma iyileşir ve topaklanma eğilimi azalır [153].

Al bazlı karma yapılar için alaşıma Mg ilavesinin seryum (Ce) [154], lantan (La), Zr, Ti [154], Bi, Pb, Zn ve Cu [155] elementine oranla ıslatmayı daha fazla arttırdığı ve katkı malzemesinin dağılımını iyileştirdiği bildirilmektedir.

Ancak Mg ilavesinin matrisin mukavemetini artırma ve ıslatmayı kolaylaştırma avantajlarının yanı sıra dikkatli olunmasını gerektiren ve kullanımını sınırlayıcı özellikleri de vardır. Al eriyiğine aşırı Mg ilavesi yapılacak olursa düşük ergime noktasına sahip bileşiklerin oluşması sayesinde matris alaşımının mikroyapısı değişir ve bu durumda da mekanik özellikler kötüleşir. A356 alaşımına % 3 Mg ilave edildiği durumda 450°C’de ergime özelliğine sahip Mg_5Al_8 fazının oluştuğu, ayrıca Mg ilavesiyle ergimiş Al’nin döküm akışkanlığının azaldığı bildirilmektedir [156].

Sıvı metaller hemen hemen her zaman katı metalleri ıslatır ve ikili çözünürlüğün olduğu veya intermetalik bileşiklerin oluştuğu durumda en iyi ıslatma sağlanır. Ancak genel olarak metal olmayan tanelerin sıvı bir metal tarafından ıslatılması güçtür [86]. Dolayısıyla seramik taneleri ıslanabilir bir metalle kaplayarak ıslatmayı kolaylaştırmak mümkündür [59]. Ni ve Cu birçok alaşım tarafından ıslatıldığı için bu metaller kaplama malzemesi olarak

kullanılmışlardır. Bunun yanında Ag, Cu ve Cr kaplamalar da önerilmiştir [114, 136]. Ni ve Cu, Al esaslı karma yapılarda takviye parçacıklarının kaplanması için en çok kullanılan metallerdir [59, 114]. Seramik partiküllerin kaplanması için uygulanan yöntemler CVD teknikleri, PVD teknikleri, elektro kaplama, sementasyon, plazma püskürtme ve sol-jel gibi çeşitli tekniklerdir.

Islanabilirliği etkileyen bir başka faktör ise tane boyutudur. Partikül boyutu küçüldükçe ıslanabilirlik azalmaktadır. Bunun sebebi, sıvı metal yüzeyinin küçük yarıçapa sahip seramik fazı üzerinde yayılabilmesi için gerekli yüzey enerjisindeki artıştan kaynaklanmaktadır [86, 134].

1.4. Seramik–Metal Karma Yapılar

Gerçekleştirilen bu tez çalışması kapsamında incelenen seramik–metal karma yapıların üretiminde kullanılan oksit dışı seramik malzemeler Si_3N_4 , B_4C , AlN ve SiC'dir. Bu nedenle alanyazın taraması Si_3N_4 –Al, B_4C –Al, AlN–Al ve SiC–Al olmak üzere dört ana başlık altında gerçekleştirilmiştir. Alanyazından her bir sistem için derlenen ıslatma davranışı, üretim süreci ve elde edilen karma yapıların özelliklerle ilgili temel bilgiler bu bölümde sunulmaktadır.

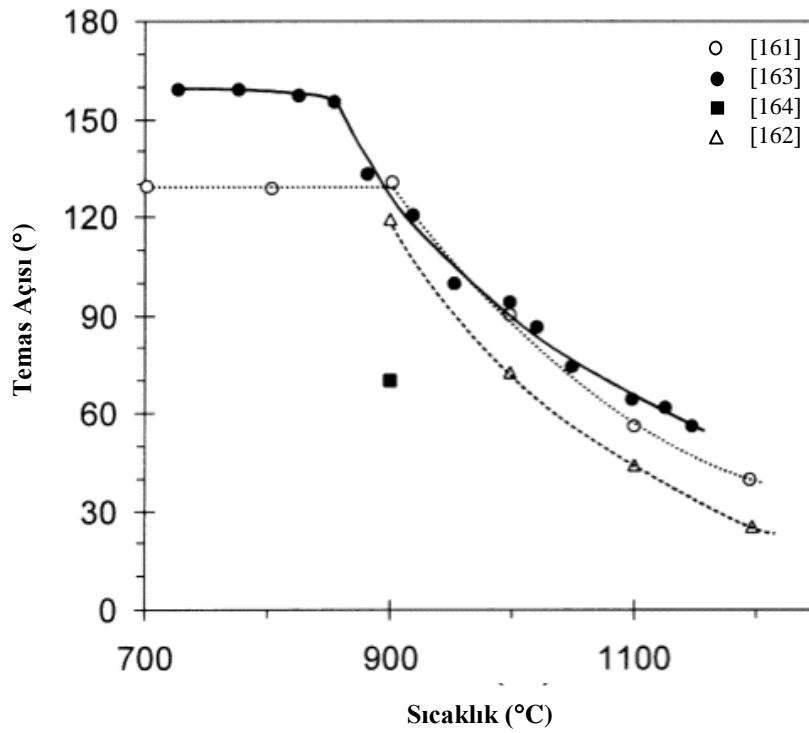
1.4.1. Si_3N_4 –Al sistemi

Alanyazın incelendiğinde Si_3N_4 –Al sisteminin farklı amaçlar doğrultusunda çalışıldığı ve bu sistemin SEM & TEM teknikleriyle karakterizasyonunun yapıldığı görülmektedir.

- İlk incelemelere Si_3N_4 seramiklerinin çeşitli Al bazlı alaşımlarla kaynaklama çalışmaları ile başlanmıştır [157].
- Ardından metal matrisli seramik takviyeli karma yapılarda Si_3N_4 visker ve partikül ilaveleri kullanılmış ve basınçsız emdirme tekniğiyle seramik matrisli karma yapı üretimi gerçekleştirilmiştir [102].
- Son dönemlerde ise seramik matrisli metal takviyeli karma yapıların üretimi alanında çalışmalara ışık tutmak amacıyla Si_3N_4 –Al sisteminde ıslatma açısını belirlemeye ve seramik matrisli karma yapıların üretimine

yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. [158].

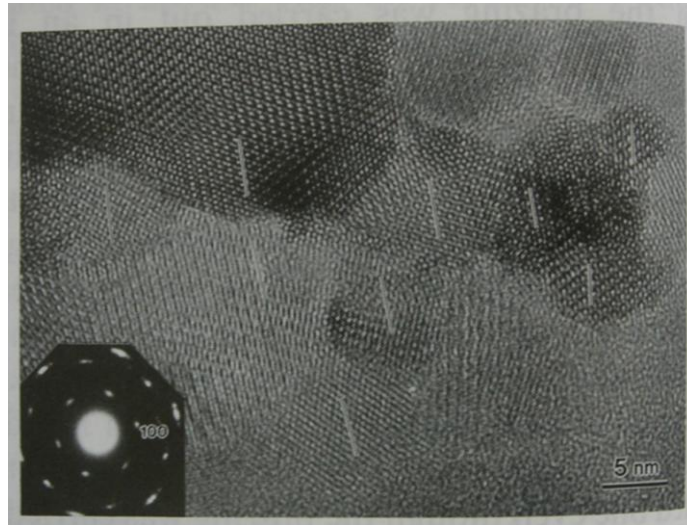
Si_3N_4 'ün yüzeyinde oda sıcaklığında hava ortamında birkaç dakika içerisinde 0,5–3 nm kalınlığında bir $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ tabakası oluşur [159, 160]. Azot esaslı seramiklerden AlN, BN ve Si_3N_4 karşılaştırıldığı zaman en az kararlı olan Si_3N_4 olup sıvı Al ile temas etmesi durumunda kararlılığı daha da azalmaktadır. AlN'nin termodinamik kararlılığı Si_3N_4 'den daha yüksektir. Bu nedenle Al, Si_3N_4 ile tepkimeye girerek AlN oluşturabilir. Si_3N_4 yüzeyindeki Al'nin sıcaklığa bağlı olarak temas açısındaki değişim incelendiğinde, belli bir sıcaklığa kadar ıslatmaz bir sistem söz konusu iken daha sonra sistemin ıslanır hale geldiği belirtilmektedir [161–163]. Düşük sıcaklıklarda hem Al hem de Si_3N_4 'ün oksitlenmeleri sonucunda yüzeylerinde oluşan oksit tabakaları nedeniyle yüksek ıslatma açıları söz konusu iken yaklaşık 1100°C 'de 90° 'den çok daha küçük bir ıslatma açısı elde edilmiştir (Şekil 1.16). Bu da Al ile Si_3N_4 'ün bu sıcaklıkta doğrudan temas ettiğini göstermektedir. Sistemin ıslatmazdan–ıslatır hale geçmesi $950\text{--}1000^\circ\text{C}$ aralığında gerçekleşmektedir.



Şekil 1.16. Si_3N_4 -Al sisteminde temas açısının sıcaklıkla değişimi [161–164]

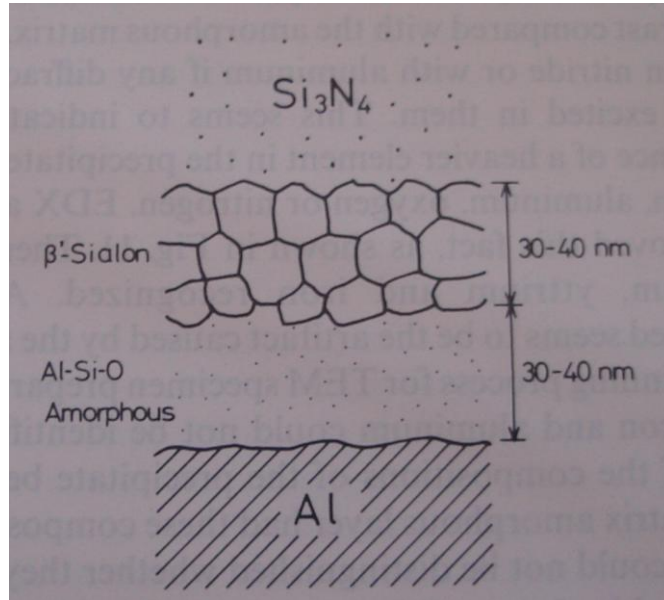
Suganuma [157] tarafından yapılan bir çalışmada, Si_3N_4 ve Al malzemeleri sıkıştırılmalı lehimleme yöntemiyle kaynaklanarak, oluşan arayüzeyin mukavemeti ve mikroyapısı incelenmiştir. Bu çalışmada, Si_3N_4 Al'ye karşı pek tepkin olmadığından kullanılan Si_3N_4 blokları lehimleme işlemi öncesinde 950°C 'de 1 saat hava ortamında oksitlendirilerek yüzeyde ince bir silika (SiO_2) tabakası oluşumu sağlanmıştır. Numuneden kaynak arayüzeyine dik olacak şekilde bir tabaka kesilerek bu tabakayla hazırlanan ince kesit numune TEM teknikleriyle incelenmiştir. Oksidasyon sonrasında Si_3N_4 yüzeyinde oluşan tabaka kalınlığının 10 nm'den ince olduğu belirlenmiştir.

TEM incelemeleri sonucunda iki malzeme arasındaki, ~30–40 nm kalınlığında, arayüzey boyunca sürekli ve gözeneksiz bir tepkime tabakası olduğu bildirilmektedir. Si_3N_4 -tepkime tabakası arayüzeyinde Si_3N_4 kısmında oluşan ve 50 nm'den ince bir kısımda ise Si_3N_4 kafesinde bozunmalar olduğu belirlenmiştir. Tepkime tabakasından alınan nano kırınım örgüleri yapının amorf olduğunu ve arayüzeyin atomik seviyede düz olmadığını göstermiştir. [157] Tepkime tabakasının ince kısmından alınan HRTEM fotoğrafıyla her bir nanoteneden alınan kırınım örgüsü ve (100) düzlemi Şekil 1.17'de kısa çizgilerle gösterilmektedir.



Şekil 1.17. Nano kristal β -SiAlON fazına ait HRTEM fotoğrafı ve kırınım örgüsü [157]

Si_3N_4 tarafında $\sim 30\text{--}40$ nm kalınlığında bir bölgede bulunan nano $\beta\text{-SiAlON}$ fazının üçlü bölgelerde bile tane sınırı fazı içermediği ve nano kristallerin her birinin doğrudan birbirine bağlandığı belirlenmiştir. Arayüzey bölgelerinden alınan EDX ve EELS görüntüleri incelendiğinde nano kristalin tepkime bölgesinde çok miktarda Si ve N'nin yanısıra az miktarda Al ve O saptanmıştır. Bu tepkime tabakasından alınan kırınım örgüleri ve kafes görünümleri, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den alınan örgülerle karşılaştırıldığında bunların neredeyse aynı olduğu buna karşın tepkime tabakasının çok miktarda O, Al, Si ve N içermesi nedeniyle bu nano kristalin tepkime ürünün $\beta\text{-SiAlON}$ olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Al tabakasının karşısındaki amorf tabakada ise benzer miktarlarda Si ve Al ile bir miktar O belirlenmesine karşın bu tabakada N'nin bulunmadığı belirlenmiştir. Anlatılan tabakaların şematik olarak gösterimi Şekil 1.18'de sunulmaktadır [157].

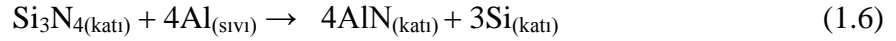


Şekil 1.18. Arayüzey bölgesinin şematik gösterimi [157]

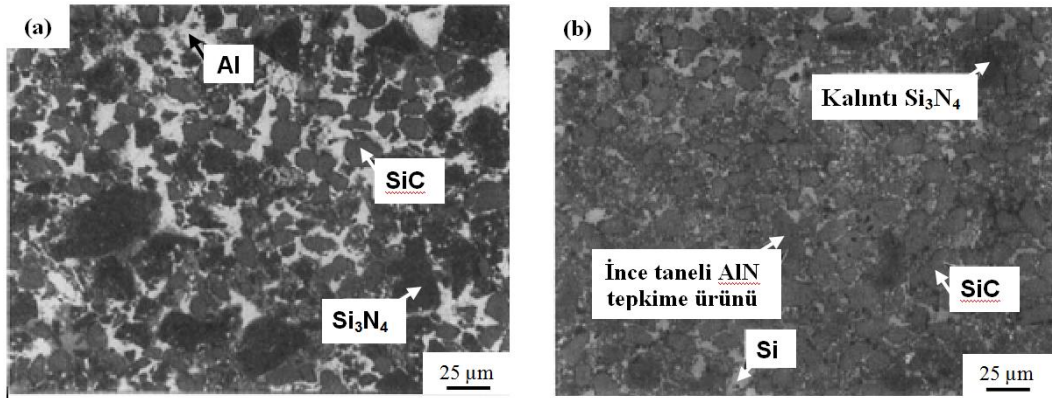
Lehimleme sırasında Al ve O, Si_3N_4 tanelerine yayılmaktadır ve burada $\beta\text{-SiAlON}$ nano kristal tabakası oluşmaktadır. Al tarafında ise Al-Si-O içeren amorf bir tabaka oluşmaktadır. Arayüzeylerde oluşan bu tabakaların yoğun olduğu belirlenmiştir [157].

Sagunama ve arkadaşlarının [157] yaptıkları bu çalışmada gerek gaz ortamından gerekse oksitlendirilmiş Si_3N_4 tozlarının kullanılması nedeniyle yüzey SiO_2 tabakasıyla sisteme oksijen girişi olduğu için Si_3N_4 ile Al'nin doğrudan tepkimeye girmesi sonucunda meydana gelen AlN oluşumu ve serbest Si açığa çıkması bu çalışmada incelenememiştir.

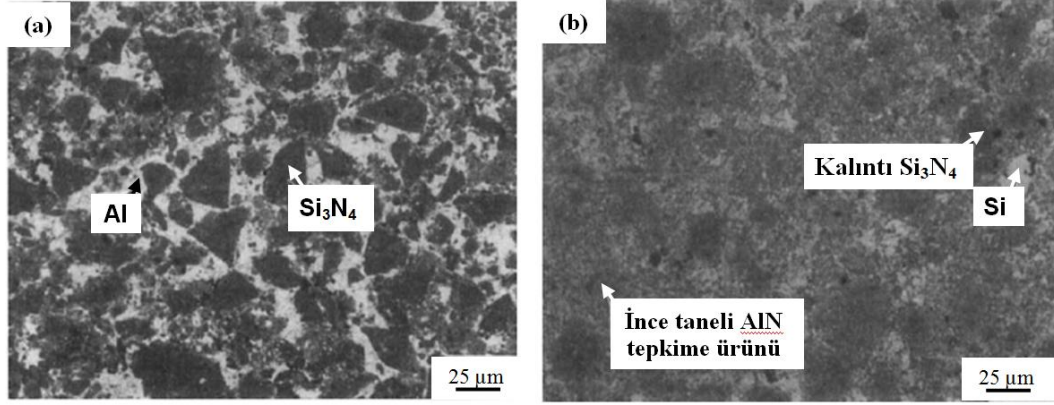
İlk olarak 1994 yılında Aghajanian ve arkadaşları [102] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada AlN esaslı seramik–metal karma yapılar basınçsız emdirme yöntemiyle üretilmiştir. Si_3N_4 veya $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$ gözenekli seramik peletlere Al emdirme işlemi esnasında aşağıda verilen tepkime ile yapıda AlN ve Si fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Emdirme sonrası karma yapılara uygulanan ısı işlem ile tepkimeye girmeden kalmış olan Si_3N_4 tanelerinin de tepkimeye girmesi sağlanarak (1.6) AlN bakımından oldukça zengin karma yapılar üretilmiştir.



Bu çalışmada içyapı tayinleri SEM incelemeleriyle gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ısı işlem sonrası sistemde azalan Al ve Si_3N_4 miktarlarıyla eş zamanlı olarak yapıda ince taneli AlN tepkime ürünü miktarında da bir artış meydana geldiği görülmüştür (Şekil 1.19 ve 1.20). Ancak içyapının daha ayrıntılı bir incelemesi bu çalışmada yapılmamıştır.



Şekil 1.19. %70 Si_3N_4 ve %30 SiC içeren peletle 850°C 'de Al alaşımıyla üretilen karma yapının tepkime ısı işleminden (a) önceki, (b) sonraki SEM görüntüleri [102]

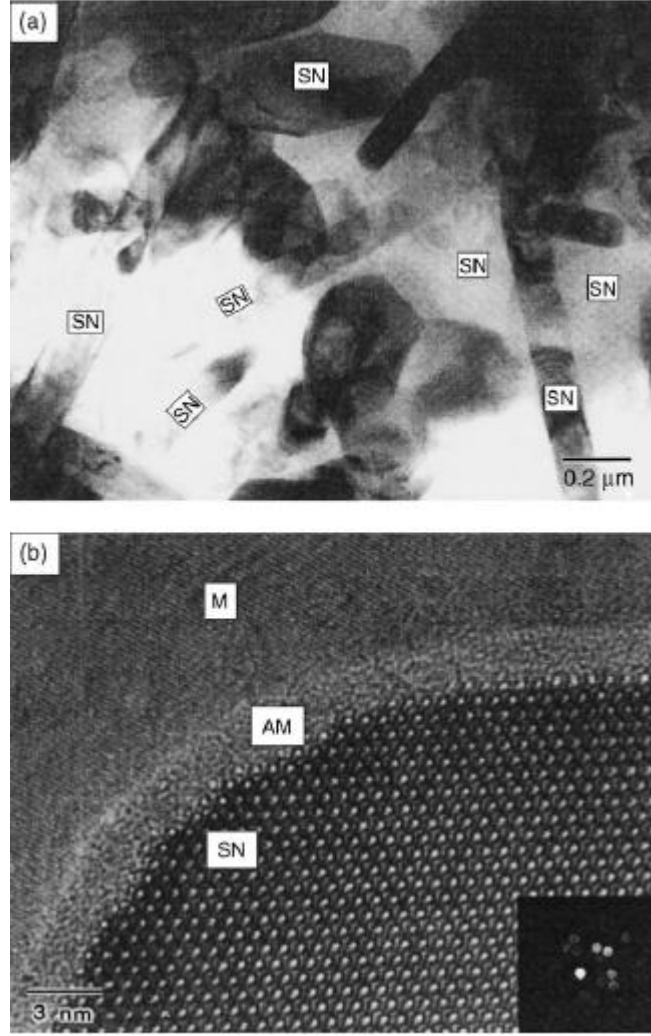


Şekil 1.20. %100 Si_3N_4 içeren peletle 850°C 'de Al alaşımıyla üretilen karma yapının (a) tepkime ısıl işleminden önce, (b) tepkime ısıl işleminden sonraki mikro yapı görüntüleri [102]

Kawai ve Park [165] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise gözenekli Si_3N_4 'e ergiyik haldeki Al emdirilerek Al- Si_3N_4 karma yapıları üretilmiştir. Bu çalışmada emdirme işlemi 800°C 'de 90 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Emdirmeden sonra Al ile Si_3N_4 'ün arayüzeydeki tepkimenin sonucunda Si ve AlN olduğu ve tamamen yoğun karma yapıların üretildiği rapor edilmektedir.

Weisensel ve arkadaşlarının [166] yaptıkları bir çalışmada şerit dökümle üretilen gözenekli Si_3N_4 şeritlere Al eriyiği emdirilerek çok tabakalı AlN/Si-Al karma yapıları üretilmiştir. Bu çalışmada çok katlı AlN/(Al-Si) karma yapıların üretimi esnasında meydana gelen tepkimelere bağlı olarak SEM ile mikroyapıda meydana gelen değişimleri süreç koşullarına bağlı olarak incelenmiştir.

Peng ve ark. [167] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise gözenekli Si_3N_4 seramik peletlere Al alaşımlarını yüksek basınçlı döküm tekniğiyle emdirerek Si_3N_4 -Al karma yapılarını üretmişlerdir. Bu çalışma da ağırlıklı olarak SEM incelemeleriyle sınırlı kalmıştır. Ancak, ağı. %1 oranında Mg içeren alaşım kullanıldığında Al fazının dağılımının heterojen olduğu belirlenmiştir. Şekil 1.21'de Si_3N_4 -Al-Cu-Si karma yapısının TEM ve HRTEM fotoğrafları sunulmaktadır. 1650°C 'de 4 saatte üretilen karma yapıda küresel α - Si_3N_4 tanelerinin çubuksu β - Si_3N_4 tanelerine dönüştüğü ve Si_3N_4 -Al arayüzeyinde amorf bir Al-Cu-Si-O-Y tabakası bulunduğu belirlenmiştir. Bileşim ve mikroyapının tam olarak açıklanabilmesi için ayrıntılı çalışmalar yapılması gerekliliğine vurgu yapılmıştır.



Şekil 1.21. Si₃N₄-Al-Cu-Si karma yapısının (a) TEM ve (b) HRTEM fotoğrafı [167]

Si₃N₄'ün Al tarafından ıslatılmasına yönelik olarak yapılan çalışmalar SiC/Al sisteminde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça sınırlı kaldığı görülmektedir [158]. Genelde Si₃N₄ altlıkların saf Al ile ıslatma davranışı incelenmiş olmakla birlikte, yeni yapılan bazı araştırmalarda Al-Mg ve Mg-Al-Zn (AZ91) [168, 169] ve Ag-Cu ve Ag-Ti alaşımlarının [170] kullanıldığı görülmektedir. Yakın zamanda Wang ve ark. [168] “damla düşürme” tekniğiyle Al-Mg alaşımları kullanılarak Si₃N₄-Al sisteminde Mg içeriğinin ıslatma açısına olan etkisini incelenmiştir. Al-%5 Mg alaşımıyla 900°C'deki ıslatma açısını 55° olarak ölçmüşler ve bu açının sıcaklığa bağlı olarak 25°'ye kadar düştüğünü belirlemişlerdir [168].

Si_3N_4 ile çalışılan sistemlerde de Mg'nin ıslatma davranışını olumlu yönde etkilediği ve Mg kullanılan sistemlerde $\text{N}_{2(g)}$ ortamında çalışılmasının daha uygun olduğu belirtilmektedir [102, 171, 172]. Wang ve arkadaşları [169] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada 850°C 'lik sabit emdirme sıcaklığında Al alaşımlarının Mg içeriğine bağlı olarak ıslatma açıları ölçülmüştür. Mg içeriği arttıkça ıslatma açısının belirgin bir şekilde düştüğü belirlenmiştir (Çizelge 1.15). Mg içeriğinin artmasıyla ıslatma açısının düşmesi iki temel etkiye bağlanmaktadır [169]:

- Arayüzeye veya yüzeye absorblanan Mg'nin yüzey gerilmesini düşürmesi.
- Mg'nin seramik–metal arayüzeyinde kütle aktarımını hızlandıran kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesine katkıda bulunması.

Çizelge 1.15. Al alaşımının Mg içeriğine bağlı olarak ıslatma açısının değişimi [169]

Mg içeriği ağ. %	Islatma Açısı °
2	80
5	78
8	68
10	60

Mg'nin Al alaşımı içerisinde çok fazla miktarda bulunması ($> \% 10$) da ıslatmayı kötüleştirdiği için istenmeyen bir durumdur [169]. Fazla Mg varlığında çok miktarda oluşan özellikle MgO, Mg_2Si ve Al_2O_3 gibi tepkime ürünlerinin eriyik vizkozitesini arttırması sebebiyle ıslatmayı kötüleştirdiği bildirilmektedir [169].

1.4.2. B_4C –Al sistemi

B_4C seramikleri, hafiflikleri, güçlü kovalent bağ karakterleri ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle, aşınma ve darbe direnci gerektiren uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Kovalent bağı bir seramik malzeme olan B_4C 'nin düşük kırılma tokluğu ve yüksek üretim maliyeti bu malzemenin kullanımının yaygınlaşmasını sınırlamaktadır. Örneğin, yoğun yekpare B_4C ve SiC malzemeleri ancak sıcak presleme ya da yüksek sıcaklıklarda ($2000-2300^\circ C$) sinterleme yöntemleri ile üretilebilmektedir. Her ne kadar saf B_4C 'nin sinterleme sıcaklığını düşürmek için çok sayıda sinterleme ilaveleri kullanılmış olsa da B_4C 'nin sinterleme sıcaklığı belirgin olarak düşürülemediği görülmüştür. Ayrıca, sinterleme ilaveleri ile sinterlenen B_4C 'nin kırılma tokluğunun düşük kaldığı görülmüştür.

Yüksek bir seramik faz oranına ve düşük gözenek içeriğine sahip B_4C-Al karma yapıların üretimi özellikle B_4C 'nin yüksek sertlik ve aşınma özelliklerinden yararlanmak, bunun yanı sıra B_4C 'nin düşük olan kırılma tokluğunu arttırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. B_4C ile Al arasında kimyasal tepkimeler nedeniyle çok sayıda farklı tepkime ürünleri oluşmaktadır. Bu sistemde genel olarak karşılaşılan tepkime ürünleri ve bu fazların özellikleri Çizelge 1.16'da özetlenmektedir. Oluşan tepkime ürünlerinin formülleri konusunda farklı yayınlarda farklı görüşler öne sürülmektedir. Bunun temel nedenleri ise polimorfizm ve Al 'nin bu bileşiklerde sahip olduğu yüksek çözünürlüktür [173]. Pyzik ve ark. [44] Al_4BC fazının Al çözünürlüğününün $\%69$ ile $\%84$ arasında değiştiğini ve bu fazın $450^\circ C$ 'nin üzerinde oluştuğunu bildirmektedir. Tepkimenin başlangıcında Al_4BC fazının Al içeriği $\%84$ iken ısı işlem sonrasında Al içeriğinin $\%69$ ile $\%76$ arasında değiştiği ve bunun $Al_{2.6}B_{1.2}C$ veya $Al_3B_{1.2}C$ fazına karşılık geldiği bildirilmektedir [44]. Bu çalışmadan 2 yıl sonra Viala ve ark. [39] aynı fazı inceleyip Al_3BC formülüne sahip olduğunu tespit etmiş ve bu fazla ilgili detaylı bilgiler vermişlerdir.

Viala ve ark. [39] $627-1000^\circ C$ aralığında B_4C ile Al arasında meydana gelen tepkimeleri incelemişlerdir. B_4C ve Al toz karışımlarını soğuk preslendikten sonra argon gaz ortamında 1-450 saat arasında değişen sürelerde ısı işleme tabi tutmuşlardır. Bu çalışma sonrasında Al katı haldeyken B_4C ile Al arasında çok sınırlı bir şekilde tepkimelerin gerçekleştiğini ancak Al 'nin ergime sıcaklığının üzerinde tepkime hızlarının çok hızlı bir şekilde arttığını bildirmektedirler. Al_3BC ve AlB_2 tepkime ürünlerinin $868^\circ C$ 'nin altında oluştuğu, sıcaklığın artmasıyla $Al_3B_{48}C_2$ ($\beta-AlB_{12}$) fazının AlB_2 ile yer değiştirdiği bildirilmektedir. Bu durumda

B₄C tüketimi sabit kalmasına karşın kalıntı Al içeriği daha yüksek olmaktadır. Al₃BC fazının 1000°C'ye kadar kararlı olduğu bildirilmektedir. B₄C ile Al arasında tepkimelerin başlaması için bir kuluçka süresine ihtiyaç duyulduğu ve B₄C fazının Al₃BC ile pasivasyonunun tepkimelerin hızını düşürdüğü bildirilmektedir [39].

Çizelge 1.16. B₄C –Al sisteminde karşılaşılan tepkime ürünleri ve özellikleri [44, 144]

Faz	Kristal Yapısı	Vickers Sertliği kg/mm ²
B ₄ C	Rombohedral	3220 [44]
AlB ₁₀ (AlB ₂₄ C ₄)	Ortorombik	2840 [44]
Al ₃ BC	Hekzagonal	1400 [44]
Al ₄ C ₃	Rombohedral	1250 [44]
AlB ₂	Hekzagonal	1050 [44]
AlB ₁₂	Tetragonal	—
β-AlB ₁₂	Tetragonal	—
Al	Yüzey merkezli kübik	19 [144]

Bu sistemde gerçekleşen mekanizma Al'nin B ve C bakımından zenginleşmesi, çekirdeklenme ve çözünme–yeniden çökme mekanizmasıyla Al₃BC ve borür fazlarının oluşması şeklindedir [39]. Kuluçka süresinde Al ve B₄C fazlarının yüzeyinde bulunan oksit tabakaları kırılmaktadır. Yüzey oksit tabakaları uzaklaştıktan sonra B₄C fazının Al ile doğrudan teması gerçekleşir. Al'nin C ve B çözünürlükleri oldukça düşük olduğu için temas noktalarındaki metal fazı hızlıca doyum noktasına ulaşır ve ardından da çekirdeklenme ile büyüme basamakları gerçekleşir. Al₃BC kolayca B₄C yüzeylerinde çekirdeklenirken, AlB₂ genellikle Al içerisinde oluşur. Tepkimeler sonucu oluşan Al₃BC fazları birleştiği zaman B₄C yüzeyinde etkili bir difüzyon bariyeri oluşturmaktadır. Bu durumda oluşan Al₃BC tabakasından katı hal difüzyonu tepkime hızını kontrol etmektedir [39].

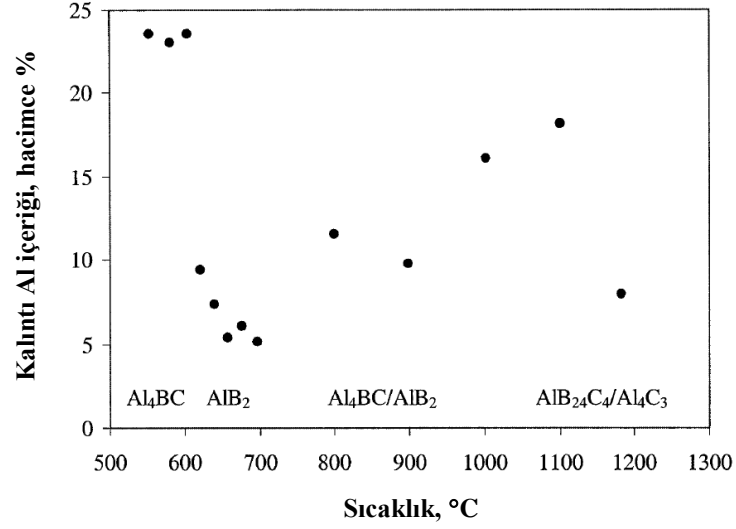
Pyzik ve ark. [44] B₄C ile Al arasındaki tepkimeleri incelerken Viala ve arkadaşlarına oranla çok daha kısa ısıl işlem sürelerinde çalışmalarını

gerçekleştirmişlerdir. Bu nedenle oluşan fazların denge konumunda olmadığı bildirilmektedir [173]. Pyzik ve ark. [44] presledikleri toz karışımları ve önsinterlemeyle hazırladıkları gözenekli B_4C bünyeleri Al ile sarıp, vakum ortamında $700^\circ C$ 'ye ısıtmış ve bu sıcaklıkta 830 MPa 'lık bir basınç uygulanmışlardır. Ardından da 450° ile $1200^\circ C$ aralığında değişen sıcaklıklarda 1 saat süreyle ısıtım işlemi gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada belirlenmiş olan fazlar ile Viala ve ark. [39] tarafından belirlenen fazlar çok farklıdır. $1000^\circ C$ 'nin altında temel tepkime ürünlerini Al_4BC ve AlB_2 olarak belirlemişlerdir. Viala ve ark. [39] ise Al_4BC fazını Al_3BC olarak göstermişlerdir. $1000^\circ C$ civarında AlB_2 bozunup yerine B ve C bakımından zengin yeni fazlar oluşmaktadır [44]. Bildirilen bu sıcaklık Viala ve ark. [39] tarafından bildirilen sıcaklıktan çok daha yüksektir. Ancak bunun nedeninin ısıtım süresinin çok daha kısa olması olabileceği bildirilmektedir [173].

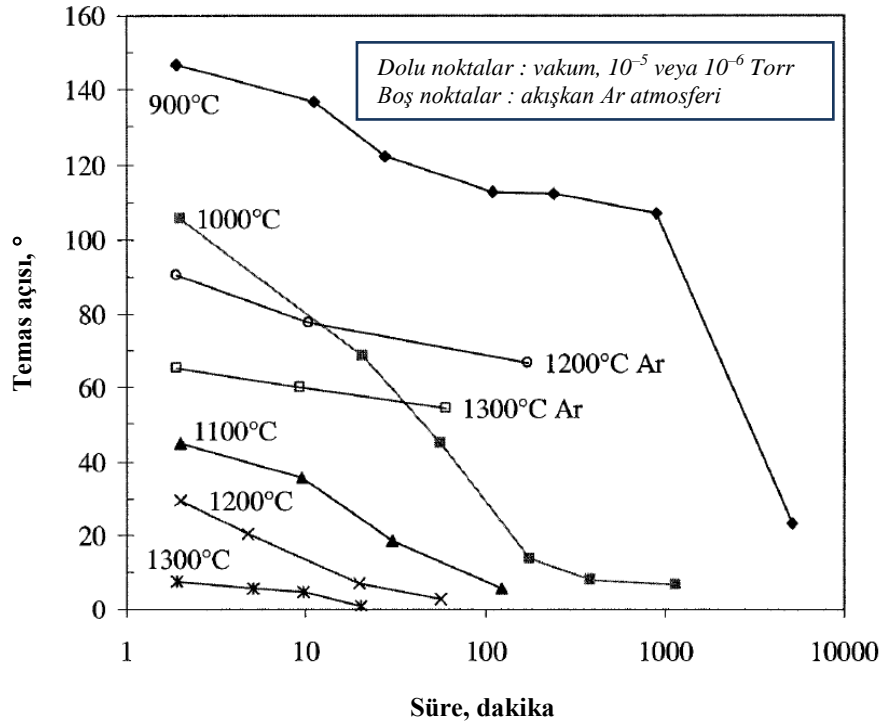
Pyzik ve ark. [44] $1000^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda oluşan fazların Al bakımından zengin olduğunu ve bu tepkimelerin Al fazının tüketilmesinde etkin olduğunu, buna karşın $1000^\circ C$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda ise B ve C bakımından zengin fazların oluştuğu ve B_4C 'nin tüketildiği bildirilmektedir. $1000^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda uygulanan ısıtım işlemleriyle $AlB_{24}C_4$ (AlB_{10}) ve Al_4C_3 fazlarının oluştuğu bildirilmektedir. Şekil 1.22'de hacimce %70 B_4C içeren B_4C -Al karma yapıların 1 saat ısıtım işlemine tabi tutulduktan sonraki serbest Al metal miktarı ve tepkime ürünleri sunulmaktadır.

Halverson ve ark. [174] 1200° ve $1400^\circ C$ aralığında Al_4C_3 fazının oldukça hızlı bir şekilde oluştuğunu ve $1400^\circ C$ 'de Al_4C_3 fazının kısa viskerler halinde kristallenmeye başladığını bildirmektedir. Bu çalışmada B_4C -Al sisteminde ısıtım davranışının sıcaklık, süre ve ortama bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir (Şekil 1.23). Şekil 1.23'de görüldüğü üzere vakum altında çalışıldığında artan süre ve sıcaklığa bağlı olarak temas açısında keskin düşüşler meydana gelmektedir. Ancak soygaz ortamında ise göreceli olarak bu düşüşlerin daha az olduğu gözlemlenmektedir. Düşük temas açıları elde edilemediği için $1000^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda basınçsız emdirme yöntemiyle kısa sürelerde B_4C/Al karma yapıların üretiminin sağlanamayacağı ve ısıtımın iyi bir şekilde

sağlanabilmesi için emdirmenin 1200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi önerilmektedir [174].



Şekil 1.22. Farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle uygulanan ısıl işlem sonrası belirlenen hacimce % Al içeriği [44]



Şekil 1.23. B₄C-Al sisteminde temas açısının sıcaklık, süre ve ortama bağlı olarak değişimi [174]

Pyzik ve arkadaşlarının [175] geliştirdiği bir yöntemde, B₄C tozu grafitten yoksun bir ortamda, 1300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, tercihen 1400°–1550°C arasında, bir pasifleştirme ön işlemine tabi tutulmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda topaklanma gözlemlendiğinden ve B₄C taneleri boyun vermeye başladığından, 1550°C'nin üzerine çıkılması sakıncalı olmaktadır. Bu sıcaklıklardaki öğütme süreleri ise yaklaşık 15 dakika ile 4 saat, tercihen yaklaşık 1–2 saat arasında değişmektedir. 1350°–1800°C arasında pasifleştirilmiş B₄C'nin Al ile olan reaktivitesi, pasifleştirme işlemine tabi tutulmamış bir B₄C bünye–Al arasındaki reaktiviteye oranla çok farklı olmaktadır. Pasifleştirme sıcaklığı 1300°C'den 1400°C'ye çıkartıldığında, tepkimeye girmemiş Al miktarı artarken eşzamanlı olarak kimyasal tepkime kinetiğinde hızlı bir düşüş meydana gelmektedir. 1400°C ile 1800°C arasındaki sıcaklıklarda yapılan pasifleştirmede ise tepkimeye girmeyen Al miktarının nispeten sabit kaldığı gözlenmiştir.

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

Pyzik ve Aksay'ın [176] yaptığı bir başka çalışmada, B₄C tozu, B₄C'nin Al ile reaktivitesini azaltmak üzere, serbest karbon varlığında ve 1800°–2250°C arasında bir ısı pasifleştirme işleminden geçirilmektedir. 1800°C'nin altındaki sıcaklıklarda karbonun B₄C ile tepkimeye girmediği ve dolayısıyla da B₄C tozunun yüzeyinde bir değişiklik yaratmadığına inanılmaktadır. Böylece, B₄C ile tepkimeye girmemiş olan serbest karbonun, emdirme sürecinde Al alaşımı ile tepkimeye girerek ve su ile reaktivitesi yüksek olan Al₄C₃ oluşturarak mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilediği sanılmaktadır.

Pyzik ve arkadaşlarının [175] geliştirdiği yöntemde ise, pasifleştirme serbest karbon olmaksızın gerçekleştirildiğinden, aynı şartlar altında daha saf ve normal atmosferik nemin varlığında bile hidrolize olan Al₄C₃'ü oluşturma eğilimi çok daha düşük olan gözenekli seramik bünyeler üretilebilmektedir. 1250°–1800°C arasındaki sıcaklıklarda yapılan ısı işlemlerde B₄C'nin yüzeyindeki karbon miktarının fazla değişmemesine rağmen, B₄C yüzey B miktarının değiştiği yine XPS ile tespit edilmiştir. Pasifleştirme sıcaklığı 1300°C'den 1400°C'ye

çıkartıldığında, B miktarı hızla düşmektedir. Sıcaklık 1600°C'ye çıkartıldığında yüzey B miktarı sabitleşmekte ve 1800°C'de B miktarı yavaş bir şekilde azalmaktadır. 2000°C'nin üzerinde bu azalma daha da yavaşlamaktadır.

Özel bir x-ışınları tekniği ile (near extended x-ray absorption fine structure (NEXAFS)) B₄C yüzeyinde iki farklı B türünün bulunduğu saptanmıştır. (B3') diye adlandırılan B, (B3)'e oranla daha reaktiftir. 1250°–1400°C arasında pasifleştirilen bünyeler hem (B3') hem de (B3) içerirken, 1400°C'nin üzerinde B neredeyse tamamen (B3) şeklinde bulunmaktadır.

Pasifleştirme ile B₄C ile Al alaşımı arasındaki reaktivite azalmakta ve B₄C ile Al arasındaki tepkimeler neticesinde oluşan fazların tane boyutu değişmektedir. Pasifleştirmenin yapılmadığı ya da pasifleştirmenin 1250°C'nin altında yapıldığı durumlarda ortalama B₄C tane boyutu 3 µm olan bir sistemde AlB₂ ve Al₄BC kümelerinin boyutu ortalama 50–100 µm'ye kadar çıkabilmektedir. Özellikle Al₄BC tanelerinin bir araya gelerek oluşturdukları büyük kümeler, B₄C ya da Al'ye oranla daha kırılma tokluğu gibi malzeme özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. 1300°C'de bir saati aşan bir ısıl işlem ile Al₄BC tane boyutu 5 µm'nin altına kadar inebilmekte ve buna bağlı olarak da mukavemet ve tokluk değerleri artmaktadır. Pasifleştirme sıcaklığı 1400°C'yi ve ısıl işlem süresi 5 saati aşmadığı sürece iri taneli fazlar oluşmadığından yüksek mukavemet (600–700 MPa) ve tokluk değerleri (6–8 MPa√m) korunabilmektedir. Aksi takdirde, Al₄BC tanelerinin uzayarak in-situ bir toklaştırma etkisi yarattığı düşünülmektedir. 1750°–1800°C'ye kadar Al₄BC tanelerinin aspekt oranı artan sıcaklık ile artmaktadır. 1800°C'nin üzerinde ise yine büyük kümelerin oluşumu başlamaktadır.

1350°–1800°C arasında pasifleştirilmiş bir bünye hem daha düşük sıcaklıklarda, hem de daha hızlı olarak metal ile emdirilebilmekte ve aynı zamanda tepkime ürünlerinin miktarını ve şeklini kontrol edebilme imkanı sunmaktadır. Emdirme işlemi ise, çok miktarda Al₄C₃ oluşumu nedeniyle tercihen 1200°C'nin altında bir sıcaklıkta yapılmaktadır.

1.4.3. AlN–Al sistemi

AlN sahip olduğu özellikler nedeniyle pek çok kritik uygulamada kullanılmaktadır. Bu seramik malzeme yüksek miktarda enerji absorplar ve normal koşullar altında kırılğan davranış gösterirken, yüksek basınç ve gerinmelere maruz kaldığında ise sünek bir davranış gösterir. Heard ve Cline [177] kırılğan BeO ve AlN seramiklerinin aksenal yüklemelerle birlikte ~0,5 GPa büyüklüğünde yanal sınırlamalar olduğunda kırılğan değil, sünek bir davranış gösterdiğini saptamışlardır. Aynı koşullarda Al₂O₃ malzemesi için ~1,25 GPa büyüklüğünde yanal sınırlamalar olduğunda dahi malzeme kırılğan bir davranış gösterir [177]. AlN malzemesinin zırh uygulamalarındaki yüksek performansının sebebinin bu davranış şekli olduğü düşünölmektedir. Bu özelliğinin yanısıra, AlN yüksek iletkenlik ve düşük ısıl genleşme katsayısına sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı da ısı alıcı vb. ısıyla ilgili uygulamalarda kullanılır [178]. Ayrıca AlN yüksek performans gerektiren refrakter uygulamalar için de aday bir malzemedir. AlN yüksek erime noktası, yüksek ısıl iletkenliğı ve düşük ısıl genleşme katsayısı sayesinde de yüksek bir ısıl şok direncine sahiptir ve ergimiş çelik varlığında dahi kararlıdır [6].

AlN malzemesinin uygulama alanları farklı sınırlayıcı etkenlerden dolayı kısıtlıdır. Geleneksel yöntemlerle AlN seramiklerin üretimi, örneğın sinterlemeyle, oldukça pahalı olan mikron altı tozların kullanılmasını gerektirdiğı için ekonomik değildir [179]. Ayrıca ince AlN tozu suyla temas ettiğı zaman hidroliz olur ve alüminyum hidroksit [Al(OH)₃] oluşturur. Bu nedenle süreçlerin su dışı sistemlerde gerçekleştirilmesi ve çok dikkatli davranılması gerekmektedir. Ayrıca AlN malzemelerinin sinterlenmesi için kontrollü ortamda ~1800°C’lerde çalışan fırınların kullanılması gerekmektedir. Kullanılacak olan fırının maliyeti yüksek olduğü için de, AlN üretimi yüksek sermaye gerektirmektedir. [180]

AlN/Al karma yapıları AlN malzemesinin mükemmel özellikleriyle Al malzemesinin mükemmel süneklik, iletkenlik ve düşük yoğunluk özelliklerinin birleştirilmesine imkan sağlamaktadır. Al alaşımlarının kullanımı Cu gibi diğer yüksek iletkenliğe sahip metallere oranla daha kolaydır. Saf Al’nin en temel dezavantajı ısıl genleşme katsayısının yüksek olmasıdır [181]. SiC, Al ile

tepkimeye girerken, AlN tepkimeye girmez. Dolayısıyla da takviye matris arayüzeyinde bağlanmayı kötü yönde etkileyen kırılğan tepkime ürünleri oluşmaz. AlN/Al karma yapıları yüksek özel mukavemet, düşük yoğunluk ve yüksek boyutsal kararlılık özelliklerinin birleşimine sahiptir [4]. Ayrıca, AlN takviyeli metal matrisli karma yapılar SiC takviyelilere oranla daha iyi çekme mukavemeti ve süneklik özelliklerine sahiptir. Ayrıca AlN ile Al arasında bir tepkime gerçekleşmediği için AlN takviyeli metal matrisli karma yapılar basma deformasyonuna karşı daha yüksek bir dirence sahiptir [3].

AlN/Al karma yapıların üretilmesi için alan yazında çok sayıda farklı yöntemin uygulanmakta olduğu belirlenmiştir. Katı veya sıvı temelli olabilen bu yöntemler yöntemler toz metalurjisi [182], basınçlı veya basınçsız metal emdirme [3, 4, 104], sıkıştırılmalı döküm [183], mekanik alaşımlama (MA) [184], gaz enjeksiyon [185] gibi in-situ teknolojiler, kimyasal buhar emdirme [75], tepkin eriyik [81] ve doğrudan eriyik nitrürleme [186] gibi çeşitli teknikleri kapsamaktadır. Ancak her bir tekniğin kendine özgü getirileri ve sınırlamaları bulunmaktadır. Karşılaşılan bazı sorunlar şunlardır: Kalıntı mikro gözenek, katkı malzemesinin düzensiz bir şekilde yapıda dağılması, katkı malzemesinin ıslanmaması, matris-katkı malzemesi arayüzeyinin kontrolünün güç olması, üretim maliyeti ve laboratuvar ölçeğinden endüstriyel çapta üretime geçişte yaşanan zorluklar. [24]

Elektronik paketleme uygulamalarında kullanılacak olan AlN/Al karma yapıların altlık malzemesiyle uyumlu bir ısıl genleşme katsayısına sahip olabilmesi için takviye malzeme miktarının oldukça yüksek olması gerekmektedir [186]. Bu tür uygulama alanlarında ortalama bir seviyede basınç uygulanarak emdirme tekniği, gözenekli seramik pelete Al emdirmek için en uygun tekniklerden biridir. Sıvı metal emdirme tekniği, katı hal süreçleriyle karşılaştırıldığında daha ucuz bir teknik olmasının yanı sıra, ayrıca geniş bir yelpazede malzeme ve süreç koşullarının seçimine imkan tanır [83].

Pek çok üretim yönteminde genellikle pahalı takviye malzemler kullanılmakta ve karmaşık cihaz ve süreçler uygulanmaktadır. Bu nedenle maliyet göreceli olarak yüksek olmaktadır. Diğer yandan basitliği, ekonomikliği ve esnekliği nedeniyle in-situ teknolojinin büyük bir ilgi uyandırmaktadır [24]. Pek

çok in-situ teknik içerisinde sıvı nitrüleme yöntemi AlN/Al karma yapıların ekonomik bir şekilde üretilebilmesi için alternatif bir yöntemdir. Bu yöntem iyi bir katkı malzemesi/matris malzeme uyumu, takviye fazın homojen dağılımı ve ekonomik olması sebepleriyle pek çok çekici özelliğe sahiptir [184, 187].

Mekanik alaşımlama oda sıcaklığında uygulanan bir toz metalurjisi yöntemidir. Sıvı metalurji yöntemlerinin daha ekonomik olmasına karşın parçacık takviyeli karma yapıların mekanik alaşımlama yöntemiyle homojen bir şekilde üretilmesiyle içyapı modifiye edilebilmektedir. Bu yöntemin en önemli avantajı karma yapının özelliklerinin iyileştirilebilmesi için alaşımlama ilavelerinin kolayca sisteme ilave edilebilmesidir. Ayrıca sıvı teknikleri kullanıldığında, katı ve sıvı arasında istenmeyen fazların oluşumuyla sonuçlanan tepkimeler gerçekleşebilmekte ve takviye fazların topaklanması gibi sorunlarla karşılaşılabilir. Mekanik alaşımlama yöntemi kullanıldığı zaman bu sorunlarla karşılaşılmamaktadır.

Genellikle AlN seramiklerin metallerce ıslatılmasıyla ilgili olarak gerçekleştirilen çalışmalarda, Y_2O_3 gibi çeşitli ilaveler kullanılarak sinterlenmiş olan çok kristalli AlN seramikler altlık olarak kullanılmıştır [188]. Bu altlıkların üretiminde sinterleme ilaveleri kullanılmadığında dahi yapıya belirli miktarlarda O ve C gibi safsızlıkların girdiği ve bu safsızlıkların N atomuyla yer değiştirmek kaydıyla AlN latis yapısına girdiği bilinmektedir [188]. Al-N bağ yapısı kovalent olmasına karşın %43 oranında kısmi iyonik bir bağ yapısına sahiptir. Kısmi iyonik bağ karakteri sebebiyle AlN'de N'nin O ile yer değiştirmesi sonucunda elektriksel nötrlüğü sağlamak üzere Al boşlukları oluşmaktadır. Çözünen O yüzeye kadar taşınabilir ve yüksek sıcaklıklarda hem ıslatmayı kolaylaştırabilir hem de bağlanmayı.

Sıvı bir metalle (M) temas etmesi durumunda AlN aşağıda verilen tepkimeye göre ayrışmaktadır. Bu nedenle AlN'nin kararlılığı sıvı içerisindeki Al-M etkileşimine ve fırın içerisindeki kısmi azot basıncına bağlıdır.

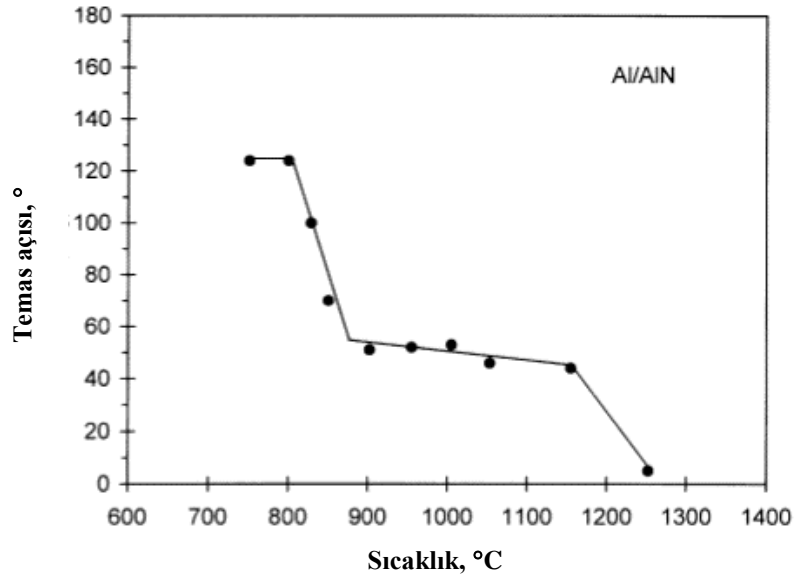


Alanyazından derlenen vakum altında gerçekleştirilen sinterlenmiş AlN ve Al arasındaki temas açısı ölçüm sonuçları Çizelge 1.17’de verilmektedir. Bu sonuçlar göstermektedir ki 1000°C’de her üç durumda da mevcut vakum koşullarında iyi birer ıslatma açısı elde edilebilmektedir. Ancak bu çalışmalarda yayılma kinetiklerinin birbirinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Nicholas ve ark. [163] ile Naidich ve ark. [189] tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda sözkonusu ıslatma açılarına birkaç dakikada ulaşılrken, Tomsia ve ark. [164] tarafından yapılan çalışmada ıslatma açısı başlangıçta 150° olarak ölçülmüş, sonra bu değer 7 saatte yavaş yavaş 90°’ye inmiş ve ancak 30 saatlik bir bekleme sonrasında 53°’ye inmiştir.

Çizelge 1.17. Sinterlenmiş AlN ve Al arasında, 1000°C’deki ıslatma açıları

AlN özellikleri	Ortam	Temas Açısı
—	Yüksek vakum (2×10^{-4} Pa) $P_{O_2} = 10^{-11}$ Pa	53 ^[164]
ağ. % 2 O ağ. % 0,2 C	Yüksek vakum (2×10^{-3} Pa) $P_{O_2} = 3 \times 10^{-6}$ Pa	60 ^[163]
% 99 AlN Gözenek < % 5	Yüksek vakum (2×10^{-3} Pa)	53 ^[189]

Damla düşürme tekniğiyle, vakum altında gerçekleştirilen çalışmalarla belirlenen AlN ve Al arasındaki temas açıları Şekil 1.24’de verilmektedir. 900° ile 1150°C arasında temas açısının tepkin olmayan çiftlerde olduğu gibi yavaş yavaş düştüğü görülmektedir. Erimiş Al içerisindeki N çözünürlüğü, 1500°C’nin altındaki sıcaklıklarda göz ardı edilebilecek bir seviyededir. Dolayısıyla Al/AlN çifti tepkin olmayan bir çift olarak değerlendirilebilmektedir [188].



Şekil 1.24. Yüksek vakum altında damla düşürme tekniğiyle belirlenen temas açısı ölçüm sonuçları [189]

1.4.4. SiC–Al sistemi

SiC güçlü bir kovalent karaktere sahip olup atmosfer basıncı altındaki bozunma sıcaklığı 2500°C'dir. SiC yüksek sertlik, mükemmel yüksek sıcaklık sürünme direnci, yüksek ısı iletkenlik ve mükemmel oksidasyon/korozyon direnci özelliklerine sahiptir. Bu karakteristikleri dolayısıyla SiC, yüksek sıcaklıkta korozif koşullarda ve aşınmaya karşı yüksek direnç gerektiren koşullarda kullanılmaktadır. Aynı zamanda atmosfer koşullarında 1500°C'ye varan sıcaklıklarda ısıtıcı eleman olarak da yaygın bir kullanıma sahiptir. SiC seramiklerin en büyük dezavantajı düşük kırılma tokluğuna (3–4 MPam^{1/2}) sahip olmasıdır.

Basıncısız emdirme tekniği SiC takviyeli Al matrisli karma yapıların üretimi için alternatif, ucuz ve basit bir tekniktir. Kararlı bir karbür oluşturmayan bir metal (M) damlası SiC altlık üzerine yerleştirildiğinde, SiC metal içerisinde çözünür [188].



Bu nedenle M, Si ve C bakımından zenginleşir. Metalik fazın bileşimi grafit çökelmeye başlayıncaya kadar (1.9) değişir. Aşırı C çökelmeye başladıktan sonra SiC'nin çözünmesi devam eder ve M sıvısının Si içeriği artmaya devam eder. Toplam tepkime (1.10)'da verilmektedir. Bu tepkime SiC, sıvı ve çöken C ile temas halindeyken kararlı olarak kalabildiği noktada durur [188].



Islatma deneylerinde grafit çökelti metalin yayılmasını güçleştirir. Çünkü grafit çökeltiyle M-Si alaşımlarının arasındaki ıslatma davranışı SiC'e göre daha kötüdür. Grafit çökelti ıslatmaya karşı bir engel gibi davranır [188]. Hashim ve ark. [86] tarafından vakum altında gerçekleştirilen çalışmada elde edilen ıslatma açıları Çizelge 1.18'de sunulmaktadır. Sabit vakum değerinde artan sıcaklıkla ve sabit sıcaklıkta artan vakum değerinde ıslatma açısında çok önemli bir düşüş olduğu görülmektedir.

Çizelge 1.18. SiC ve Al arasında ölçülen ıslatma açıları [86].

Sıcaklık °C	Vakum Torr	Temas Açısı °
900	$2,7 \times 10^{-4}$	150
1100	$2,7 \times 10^{-4}$	42
1100	$1,5 \times 10^{-5}$	34

Gerçekleştirilen alanyazın taramaları sonrasında Al/SiC sisteminde karşılaşılan en önemli sorunlar şu maddeler halinde verilebilir [82, 90, 92]:

- SiC'nin ergimiş Al tarafından yeterince ıslatılmaması.
- Al/SiC arayüzeyinde istenmeyen çeşitli tepkimelerin gerçekleşme potansiyelinin bulunması.
 - Al_4C_3 fazının oluşumu vb.
- Kalıntı gözenek varlığı.

Al/SiC sisteminde istenmeyen fazların oluşması özellikle de Al₄C₃ fazının oluşum nedeninin düşük emdirme hızıyla alakalı olduğu düşünülmektedir [82]. Emdirme yöntemiyle üretilen Al/SiC karma yapılarında karşılaşılan kalıntı gözenek sorunu SiC'in Al'yi uygun olmayan bir şekilde ıslatmasından kaynaklanmaktadır. SiC'e emdirilen Al alaşımlarında yer alan en önemli alaşım elementleri Mg ve Si'dur. Her iki element de alaşımın ergime sıcaklığını düşürür ve Al'nin akışkanlığını artırır. Ayrıca Si, Al/SiC karma yapıların üretimi esnasında Al₄C₃ ve Al₄SiC₄ fazlarının oluşumunu geciktirir. Bu karbürler mekanik özellikleri kötü yönde etkilemeleri dolayısıyla sistemde varlığı istenmeyen fazlardır. Diğer yanda Mg güçlü bir yüzey aktif elementtir ve Al/SiC arayüzeyinde oksijen bulunuyorsa bu oksijeni temizler.

Al/SiC sisteminde kullanılan alaşımların bileşimleri incelendiğinde karşımıza yüksek Si ve Mg oranları çıkmaktadır. Alaşım bileşimlerinde yer alan ağırlıkça Si-Mg miktarlarını örneklersek sırasıyla %10,77-9,7 [90], %13,5-9,0 [92], %12,28-9,87 [82], %14-8 [190].

Al/SiC arayüzeyinde kimyasal potansiyel gradientleri vardır. Bundan dolayı da yüksek sıcaklıklarda arayüzey tepkimeleri için bir itici güç söz konusudur. Al metalinin ergime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, atmosferik basınçta, SiC termodinamiksel olarak kararsız hale gelir ve 650 ± 3°C'de Al₄C₃ oluşturmak üzere Al ile tepkimeye girer [191, 192].



Al/SiC karma yapıların üretimi esnasında karşılaşılan en zararlı tepkimelerden biri (1.11)'dir. Bu fazın neden olduğu temel sorunlar şunlardır:

- SiC tanelerinin çözünmesine yolaçıp, karma yapının özelliklerinin kötüleşmesine neden olur.
- Kararsız bir faz olduğundan atmosferdeki nemle tepkimeye girerek Al(OH)₃ oluşturur.



Kullanılan Al alaşımında bulunan Si elementi istenmeyen Al_4C_3 ve Al_4SiC_4 fazlarının oluşumunu geciktirir. Ancak karbür fazlarının oluşumunu engellemesi dolayısıyla yüksek miktarda Si elementinin kullanılan alaşımda bulunması istenilirken, sistemde aşırı miktarda Si bulunması durumundaysa Al/SiC arayüzeyinde Si kristalleri çökeler. Si kristalleri relatif olarak zayıf ve kırılğan olmaları dolayısıyla karma yapının mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler [92]. Bu nedenle kullanılan Al alaşımının bileşiminin titizlikle tasarlanması gerekmektedir.

MMK'lerde arayüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan en etkili yöntem takviye fazının kaplanmasıdır. Genel anlamda, SiC takviye fazının kaplanmasının iki temel amacı vardır. Bunlardan biri SiC takviye fazının Al alaşımı tarafından ıslanabilirliğini arttırmak diğeri de SiC takviye fazının Al ile temasını önleyerek hem SiC takviye fazının bozunmasına hem de istenmeyen arayüzey tepkimelerinin oluşumuna engel olmaktır [56].

Alanyazında, SiC takviye fazının farklı seramik ve metalik malzemelerle farklı yöntemler kullanılarak kaplanması ve kaplamaların ıslanabilirlik ve arayüzeye etkisi ile ilgili birçok araştırma mevcuttur. Ancak, MMK'lerin yeniden ergitilmesi sırasında yüksek sıcaklık nedeniyle kaplamanın bozularak yukarıda bahsedilen amaçlara artık hizmet edememesi MMK'lerde karşılaşılan en büyük problemdir. Dolayısıyla, ıslanabilirlik ve arayüzey özelliklerinin iyileştirilmesiyle ilgili araştırmalar günümüzde halen devam etmekte ve MMK'lerin geniş kullanım alanları nedeniyle artarak önem kazanmaktadır. Ayrıca, Al-SiC sisteminde ıslanabilirliği arttırmak amacıyla takviye fazının kaplanması ve temas açısı ile ilgili verilerin az ve geniş bir aralıkta dağılması nedeniyle bu konuda elde edilen her sonuç ıslanabilirlik ve arayüzey özelliklerinin optimizasyonu için önemli bir kaynak oluşurmaktadır [56].

Emdirmeyi kolaylaştırmak amacıyla SiC-Al sistemlerinde yapılan bazı çalışmalarda da emdirme sıcaklığına veya 1000–1150°C'lere kadar Ar gaz ortamı altında çıkıldığı, ancak bu sıcaklıkta $N_{2(g)}$ gaz ortamına geçildiği ve soğutma sırasında da yine $N_{2(g)}$ gaz ortamında ısıl işleme devam edildiği bildirilmektedir. Yapılan bu fırın gaz ortamındaki değişikliğin emdirmeyi kolaylaştırdığı ifade edilmektedir [90, 92]. Mg elementi Al/SiC karma yapı üretiminde ıslatmayı

kolaylaştırıcı etkisi dolayısıyla kullanılan alaşımların en önemli bileşenlerinden biridir. Ancak Mg'nin buhar basıncı düşüktür. Dolayısıyla emdirme sürecinde çıkılan sıcaklıklarda sistemden kolayca uzaklaşabilir.



Yüksek sıcaklıklarda Ar gaz ortamı yerine $\text{N}_{2(g)}$ gaz ortamı altında çalışıldığında sistemdeki azotun yardımıyla yapıdan uzaklaşmış olan Mg tekrar eriyik içerisine döner.



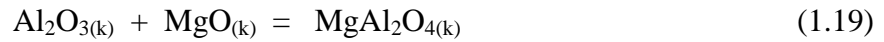
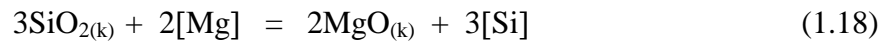
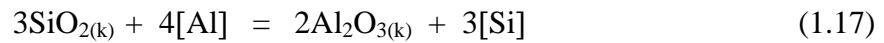
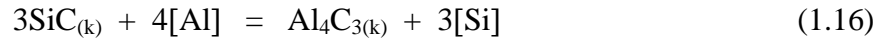
Mg'nin tekrar eriyik içerisine dönmesi sırasında yan ürün olarak sistemde AlN fazı oluşur. Yapılan alan yazın taramasında sistemde AlN oluşumunu sağlayan tepkimenin kinetiği hakkında detaylı bir bilgiye rastlanmamakla birlikte Schiroky ve ark. [193] tarafından yapılan bir çalışmada Al'nin erime sıcaklığının biraz üzerinde bu tepkimenin oldukça hızlı ilerlediği bildirilmektedir. Rodriguez-Reyes ve ark. [82] tarafından Mg elementi içeren bir Al alaşımı kullanılarak yapılan bir çalışmada numune arayüzeyinde Al, SiC ve Si'un yanısıra AlN fazının da bulunduğu saptanmıştır.

Sukumaran ve ark. [151] A356-SiC parçacıklı karma yapının karıştırmalı döküm yöntemiyle üretilmesinde Mg ilavesinin gerekli olduğu sonucuna varmışlardır. En uygun parçacık dağılımı ve mekanik özelliklerin sağlandığı optimum Mg katılma miktarının %1 olduğunu belirlenmiştir. Mg miktarının optimum değerden az olduğunda uniform olmayan parçacık dağılımı ve takviye parçacıklarının topaklanma oluşturdıklarını gözlenmiştir.

Farklı seramik malzemelerin sıvı Al tarafından ıslanabilirliği konusunda yapılan deney sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Çizelgeden artan sıvı Al sıcaklığı ile ıslanabilirliğin arttığı ve özellikle 900°C ve üzerindeki sıcaklıklarda yüksek düzeyde ıslanabilirlik elde edildiği görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda temas açısının düşmesi, sıvı damla yüzeyindeki metal oksit tabakasının

bozunması nedeniyle sıvı metalin seramik üzerinde daha kolay yayılabilmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak uygulamada bu kadar yüksek sıcaklıklara çıkılması SiC takviye fazının bozunmasına neden olacağından ve üretim maliyetini artıracığından ıslanabilirliği arttıracak farklı yöntemler araştırılmaktadır.

SiC–Al sisteminde ortaya çıkan Al_4C_3 fazının oluşumunu engellemek için önerilen yöntemlerden bir diğeri de SiC tozlarının atmosferik koşullarda yüksek sıcaklıkta oksidasyonudur. Bu yöntemle SiC tanelerinin yüzeyinin homojen bir şekilde SiO_2 ile kaplanması sağlanarak Al_4C_3 fazının sistemde oluşumu engellenmektedir. Luo ve ark. [190] yapmış olduğu bir çalışmada SiC tozlarını $1100^\circ C$ 'de 3 saat oksitlendirmişlerdir. Al–14Si–8Mg–2Zn alaşımının oksitlendirilmiş SiC tozla hazırlanan bünyelere $N_{2(g)}$ gaz ortamı altında 800 – $900^\circ C$ 'de emdirilmesi sonucunda üretilen karma yapılarda Al_4C_3 fazının bulunmadığı saptanmıştır. Yapılan bu çalışmada Al_4C_3 fazının bulunmayışı iki olayla açıklanmıştır. İlki oksidasyonla SiC ile Al arasında doğrudan temasın SiC tanelerinin yüzeyinde bir SiO_2 tabakası oluşturulmak suretiyle engellenmiş olması, ikincisi ise kullanılan Al alaşımının yüksek bir Si içeriğine sahip olmasıdır [190].



Yukarıdaki tepkimelerde eriyik haldeki elementler köşeli parantez içerisinde verilmiştir. Sistemdeki Si elementi soğuma esnasında spinel tabakasının etrafını kaplamaktadır ya da aşağıda belirtilen tepkime ile Mg_2Si fazını oluşturmaktadır.



2. AMAÇ VE ÖNEM

Gerçekleştirilen bu doktora tez çalışmasının başlıca amacı B_4C , SiC , Si_3N_4 ve AlN esaslı oksit dışı seramik–Al karma yapıların tepkin emdirme yöntemiyle üretimi ve karakterizasyonudur.

Günümüzde gelişen teknolojinin ihtiyaçlarını yekpare malzemeler karşılayamaz hale geldikleri için karma yapı malzemelerin üretimi ve özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde gerçekleştirilen araştırma ve geliştirme faaliyetleri artarak devam etmektedir. Özellikle havacılık, savunma, otomotiv ve denizcilik endüstrisinde hafif ve dayanıklı malzemelere duyulan ihtiyaç, bu araştırmalar için başlıca itici gücü oluşturmaktadır.

Seramik matrisli karma yapıların üretiminde seramik malzemelerin üretiminde kullanılan geleneksel üretim süreçleri kullanılabildiği gibi daha farklı tekniklerin kullanımı da söz konusudur. Bu tez çalışmasında, karmaşık şekilli ürünlerin neredeyse hiç çekme göstermeksizin oldukça yoğun olarak üretilmesine olanak tanıyan, basit ve ekonomik tepkin emdirme yöntemi tercih edilmiştir. Tepkin emdirme yönteminin uygulanabilmesi için kullanılan metal fazın seramiği iyi bir şekilde ıslatması gerekmektedir. Tez çalışması kapsamında kullanılan oksit dışı seramikler içerisinde uygun saflığa sahip B_4C ve Si_3N_4 seramiklerinin Al tarafından iyi bir şekilde ıslatıldığı belirlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar iki ana başlık altında irdelenecektir:

- Si_3N_4 –Al sisteminde tepkin emdirmeyle karma yapıların üretimi ve karakterizasyonu.
- B_4C ve Si_3N_4 fazlarının yardımıyla ıslatma sağlanan seramik–metal sistemlerinde tepkin emdirmeyle karma yapıların üretimi ve karakterizasyonu.

Her bir bölümde yer alan sistem veya sistemler özelinde gerekli açıklamalar, bölümün başında bulunan *Giriş ve Amaç* bölümlerinde sunulmuştur.

3. Si₃N₄-Al Sistemi

3.1. Giriş

AlN esaslı karma yapı üretiminde doğrudan AlN malzemesi kullanıldığında AlN-Al sisteminde AlN ve Al fazları arasında kimyasal bir tepkime meydana gelmemektedir. AlN-Al karma yapıların üretilmesi için alan yazında çok sayıda farklı yöntemin uygulanmakta olduğu belirlenmiştir, ancak her bir tekniğin kendine özgü getirileri ve sınırlamaları bulunmaktadır. Tepkin emdirme tekniği kullanılarak Si₃N₄-Al sisteminde, Si₃N₄ ve Al arasında meydana gelen tepkime sonucu AlN esaslı seramik-metal karma yapıların üretimi ilk olarak 1994 yılında gerçekleştirilmiştir [102]. Son yıllarda bu alanda yapılan yayın sayılarında belirgin bir artış gerçekleşmesine rağmen, bu sistemde ıslatma mekanizması ve onu etkileyen önemli değişkenlerin neler olduğu konuları henüz tam olarak aydınlatılmamıştır.

Bu sistemlerde, seramik-metal arayüzeyinde yeni seramik fazlar oluşmakta ve oluşan bu fazlar genellikle ince yapı ($< 1 \mu\text{m}$) olduğu için ıslatma mekanizmasına ışık tutulması ve oluşan fazların karakterizasyonu için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) tekniklerinin kullanılması gerekmektedir.

3.2. Amaç

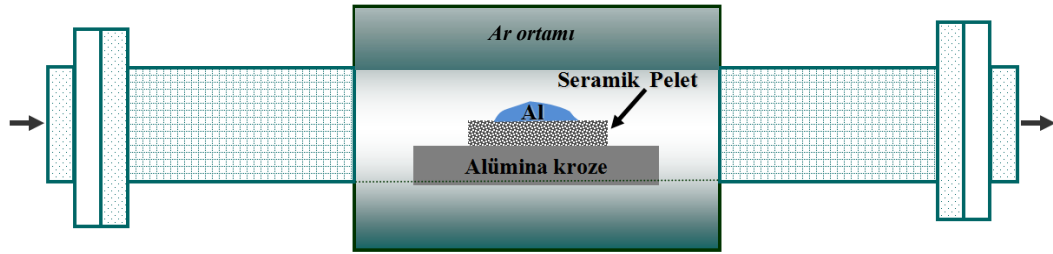
Bu çalışmada amaç, tepkin emdirme yöntemiyle Si₃N₄-Al sisteminde mümkün olduğu ölçüde yüksek ($>$ hacimce %50) seramik hacim kesrine sahip AlN-Al-Si karma yapıların üretilip, üretilen bu yapıların incelenmesiyle elde edilecek veriler ışığında bu sistemde ıslatma mekanizmasının açıklanmasıdır.

Si₃N₄ ile Al arasında meydana gelen tepkime sonucunda sistemdeki Al fazının tüketilmesi ve yüksek ısı iletkenliğe sahip AlN fazının oluşması yüksek iletkenliğe sahip, nispeten sert ve tok seramik-metal karma yapıların ekonomik olarak üretilmesi için iyi bir fırsat sunmaktadır. Bu tepkime sırasında gözenekli seramik pelete emdirilen Al metali tüketilirken, ergime sıcaklığı ve sertliği daha yüksek olan Si metali açığa çıkmaktadır. Ayrıca Si₃N₄-Al sisteminde Si₃N₄ ile

birlikte C kullanılarak hazırlanan karma yapılarda, tepkime sonucunda açığa çıkan serbest Si ile C'nin tepkimeye girmesiyle, yüksek sertlik ve ısıl iletkenliğe sahip SiC fazının üretilmesi mümkündür. Sistemde SiC fazının oluşmasıyla birlikte karma yapıların seramik faz hacim kesrinin artırılması ve özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Yapılan alanyazın taramalarında $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ sisteminde bu tür bir yaklaşımın sergilendiği bir yayına rastlanmamıştır.

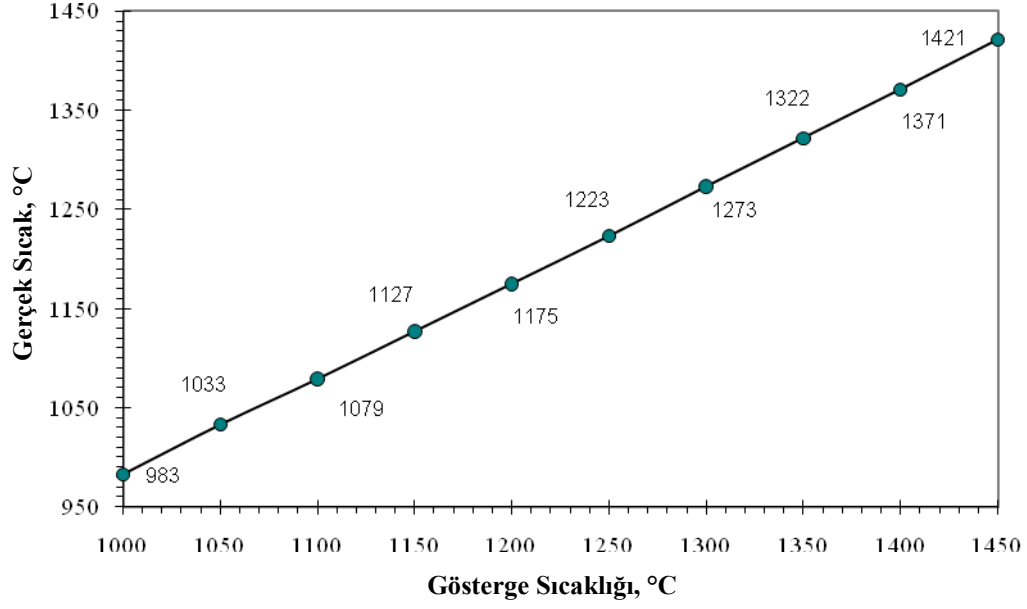
3.3. Deneysel Çalışmalar

Gerçekleştirilen bu çalışmada, basınçsız emdirme tekniği kullanılarak Al_2O_3 tüp fırın içerisinde seramik–metal karma yapıları üretilmiştir. Şekil 3.1’de kullanılan basınçsız emdirme deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi sunulmaktadır.



Şekil 3.1. Basınçsız emdirme deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi

Emdirme çalışmalarda kullanılan Protherm marka tüp fırında deneysel çalışmalara başlamadan önce fırın ısıl çiftinin sıcaklık ayarı gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızı $5^\circ\text{C}/\text{dakika}$ olarak seçilmiş ve fırının girişiyle çıkışı bu ısıl işlem boyunca kapalı tutulmuştur. Her bir ölçüm öncesinde sıcaklığın denge değerine ulaşabilmesi için 20 dakika beklenmiştir. Al_2O_3 tüp fırının ısıl çift kalibrasyonu sonucu elde edilen grafik Şekil 3.2’de sunulmaktadır.



Şekil 3.2. Al₂O₃ tüp fırının ısı çift kalibrasyonu

3.3.1. Başlangıç malzemeleri

Karma yapıların üretiminde Silzot HQ α -Si₃N₄, Alfa Aesar ince B₄C ve aktif C tozları kullanılmıştır. α -Si₃N₄ tozunun kimyasal bileşimi Çizelge 3.1’de verilmektedir. Kullanılan α -Si₃N₄ ve B₄C tozlarının lazer kırınım yöntemi ile ölçülen tane boyutları Çizelge 3.2’de sunulmaktadır. Kullanılan aktif C tozunun tane boyutunun 60 nm’nin altında olduğu üretici firma tarafından bildirilmiştir.

Çizelge 3.1. α -Si₃N₄ tozunun üretici firma tarafından verilen kimyasal bileşimi

Element	ağ. %
Si	≤ 0,50
Ca	≤ 0,02
O	≤ 1,00
Fe	≤ 0,04
Al	≤ 0,10
α -Si ₃ N ₄ içeriği	≥ 80

B₄C tozları kullanılmadan önce 10°C/dakika ısıtma ve soğutma hızı uygulanarak 1400°C’de 2 saat Ar ortamında pasifleştirilmiştir.

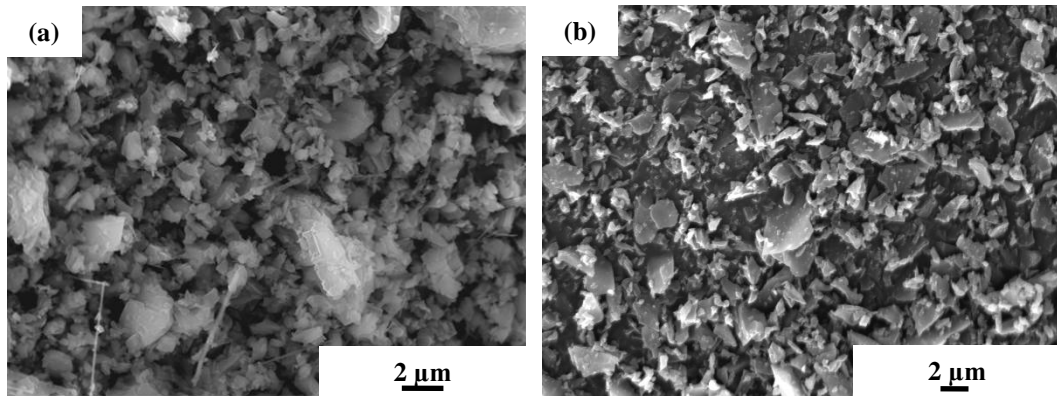
Çizelge 3.2. Kullanılan başlangıç tozlarının tane boyutu

	α -Si ₃ N ₄	B ₄ C
d ₁₀ , µm	1,6	0,6
d ₅₀ , µm	2,0	1,5
d ₉₀ , µm	5,5	3,4

Tez çalışmasında kullanılan Al alaşımlarının kimyasal bileşimleri Çizelge 3.3’de, α -Si₃N₄ ve B₄C tozlarının SEM görüntüleri Şekil 3.3’de sunulmaktadır.

Çizelge 3.3. Kullanılan Al alaşımlarının kimyasal bileşimleri

2024		7075		Al-Mg	
Element	ağ. %	Element	ağ. %	Element	ağ. %
Cu	3,80 – 4,90	Cu	1,30	Cr	0,10
Mn	1,20 – 1,80	Zn	5,30	Mn	0,63
Mg	0,30–0,90	Mg	2,30	Mg	4,56
Fe, Si, Zn	0,50	Fe	0,44	Fe	0,23
Ti,Cr	0,30	Cr	0,25	Si	0,17
				Diğer	0,18



Şekil 3.3. (a) α -Si₃N₄ ve (b) ince B₄C tozlarına ait SEM görüntüleri

α -Si₃N₄ tozunun birincil partikül boyutu ~1 µm'nin altındadır. Ancak gerçekleştirilen SEM incelemeleri sonucunda, tozda ~2–4 µm boyutlarında toprakların bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 3.3).

3.3.2. Bileşim tasarımı

Tez çalışmasının bu kısmında ağırlıklı olarak tek başına Si₃N₄ tozu kullanılarak üretilen seramik–metal karma yapıların yanı sıra B₄C ve aktif C ilavesiyle de bileşim tasarımları gerçekleştirilmiştir.

Si₃N₄–Al sisteminde emdirmeyi kolaylaştırarak daha büyük numunelerin üretilebilmesine imkan sağlamak amacıyla Al tarafından oldukça iyi bir şekilde ıslatılabilen B₄C ile Si₃N₄ tozu birlikte kullanılarak 95SN5B bileşimi tasarlanmıştır (Çizelge 3.4).

Si₃N₄–Al sistemine nispeten daha yüksek seramik faz içeriğine sahip seramik–metal karma yapıların üretilebilmesi için α -Si₃N₄ ve aktif C tozları birlikte kullanılarak iki farklı bileşim tasarlanmıştır (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. Si₃N₄, B₄C ve C tozları kullanılarak tasarlanan bileşimler

Bileşim	Si ₃ N ₄ ağ. %	C ağ. %	B ₄ C ağ. %
95SN5B	95	—	5
96SN4C	96	4	—
92SN8C	92	8	—

SN: Si₃N₄, B : B₄C, C: aktif karbon

3.3.3. Numune hazırlama ve emdirme

α -Si₃N₄ tozu kullanılarak farklı yaş yoğunluğa sahip seramik peletler tek yönlü preslemeyle hazırlanmıştır. Hazırlanan peletlerin yaş yoğunluğu ve kalınlığı Çizelge 3.5'de verilmektedir.

Çizelge 3.5. α -Si₃N₄ tozuyla farklı presleme basınçlarında şekillendirilen peletlerin yaş yoğunluğu ve yüksekliği

Pelet türü	Presleme Basıncı MPa	Yaş yoğunluk %	Pelet yüksekliği cm
Silindirik (çap: ~1,9 cm)	22	42,2 ± 0,2	0,83 ± 0,01
	220	49,0 ± 0,2	0,71 ± 0,01

α -Si₃N₄ tozuyla tek yönlü preslemeyle düşük basınçlarda şekillendirilen seramik peletlerin 300 MPa'da soğuk eş basınçlı presleme sonrası ölçülen yaş yoğunluğu ve pelet kalınlığı Çizelge 3.6'da sunulmaktadır.

Çizelge 3.6. α -Si₃N₄ tozuyla hazırlanan silindirik ve kare peletlerin 300 MPa'da soğuk eş basınçlı presleme sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği

Pelet türü	Yaş yoğunluk %	Pelet yüksekliği cm
Silindirik (çap: ~1,9 cm)	51,72 ± 0,53	1,18 ± 0,01
Kare (~5 cm x 5 cm)	51,25 ± 1,06	1,11 ± 0,08

α -Si₃N₄ ve aktif C/B₄C içeren bileşimlerin toz karıştırma süreci izopropil alkol ortamında, 300 devir/dakika hızla, 30 dakikada aksel değirmende, Si₃N₄ bilyalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çamur döner kurutucuda 55°C'de kurutularak izopropil alkol sistemden uzaklaştırılmıştır. α -Si₃N₄ ve aktif C içeren yığınlarla farklı yaş yoğunluğa sahip seramik peletler tek yönlü preslemeyle şekillendirilmiştir. Presleme sonrası elde edilen yaş yoğunluk ve pelet kalınlığı verileri Çizelge 3.7'de görülmektedir.

Çizelge 3.7. α -Si₃N₄ ve aktif C ile hazırlanan bileşimlerde farklı presleme basınçlarında preslenen 1,9 cm çaplı silindirik peletlerin yaş yoğunluk ve kalınlığı

Bileşim	Presleme Basıncı MPa	Yaş yoğunluk %	Pelet yüksekliği cm
96SN4C	17,6	41,6 ± 0,8	0,76– 1,82
	176	46,9 ± 0,1	0,68 ± 0,01
92SN8C	17,6	39,5 ± 0,6	0,81– 1,78
	176	44,1 ± 0,2	0,75 ± 0,01

α -Si₃N₄ tozu ve B₄C tozu kullanılarak hazırlanan yığıla düşük basınçlarda tek yönlü presleme ile şekillendirme yapıldıktan sonra, 1 dakika süreyle 300 MPa'da soğuk eş basınçlı presleme gerçekleştirilmiştir. Presleme sonrası elde edilen yaş yoğunluk ve pelet kalınlığı verileri Çizelge 3.8'de sunulmaktadır.

Çizelge 3.8. 95SN5B bileşiminde hazırlanan peletin 300 MPa'da 1 dakika süreyle soğuk eş basınçlı preslenmesi sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği

Pelet türü	Yaş yoğunluk %	Pelet yüksekliği cm
Kare (5 cm x 5 cm)	52,27	1,10

Şekillendirme sonrası gözenekli seramik peletlere, Al₂O₃ tüp fırında, grafit altlık içerisinde, Ar ortamında, farklı Al alaşımları herhangi bir dış basınç uygulamaksızın emdirilmiştir. Emdirme aşamasında oda sıcaklığından 900°C'ye kadar 5°C/dakika, 900°C'den emdirme sıcaklığına kadar ise 10°C/dakika'lık bir ısıtma hızı uygulanmıştır. Soğutma çevriminde ise emdirme sıcaklığından 900°C'ye kadar 10°C/dakika ve 900°C'den oda sıcaklığına kadar ise 5°C/dakika soğutma hızı uygulanmıştır.

Si₃N₄-Al sisteminde emdirme kinetiğini incelemeye yönelik olarak gerçekleştirilen çalışmalarda ise ısıtma ve soğutma hızı 10°C/dakika olarak uygulanmıştır. Emdirme süresi ise 1 saat olarak belirlenmiştir. Fırın sıcaklığı emdirme sıcaklığına ulaşmaya kadar numunelerin içerisinde yer aldığı grafit altlık fırın sıcaklığının <700°C olan bölgesinde bekletilmiş, fırının ateş bölgesi emdirme sıcaklığına ulaşıncaya kadar altlık çıkış kapağında yer alan bir açıklıktan itilmek suretiyle, ateş bölgesine yaklaşık 1 dakika içerisinde getirilmiştir. Bekleme süresinin dolmasının ardından aynı şekilde altlık yine fırın sıcaklığının <700°C olduğu giriş bölgesine yaklaşık 1 dakika içerisinde konumlandırılmıştır. Altlığın fırın içerisinde yer değiştirme işlemleri sırasında numunelerin oksitlenmesini engellemek için fırın gaz akışı, emdirme sırasındaki akış debisinin yaklaşık 3 katına çıkarılmıştır. Emdirme denemeleri sonrasında üretilen numuneler önce ortadan ikiye kesilmiş, ardından da iki kenar kısmından ve bir de

orta kısmından olmak üzere toplam 3 adet kalınlık ölçümü alınmıştır. Bu üç ölçümün aritmetik ortalaması alınarak, ortalama emdirme kalınlığı belirlenmiştir.

3.3.4. Karakterizasyon

Emdirme yöntemi ile elde edilen seramik–metal karma yapılarının yığınsal yoğunluğunun tespiti için Archimedes prensibinden yararlanılmıştır. Bu yöntem bir maddenin bir sıvı içindeki ağırlığının, o maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına (ya da yer değiştiren sıvı miktarına) eşit olduğu ilkesine dayanmaktadır. Numunelerin kuru ağırlıkları 0,001 gram hassasiyetle terazide ölçüldükten sonra, saf su içerisinde 5 saat kaynatılıp, daha sonra asılı ve yaş ağırlıkları ölçülmüştür. Yığınsal yoğunluk (3.1) ve % açık gözenek (3.2) hesaplamaları aşağıda verilen bağıntılar kullanılarak gerçekleştirilmiştir:

$$\text{Yığınsal yoğunluk} = \frac{W_a}{W_c - W_b} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ açık gözenek miktarı} = \frac{W_c - W_a}{W_c - W_b} \quad (3.2)$$

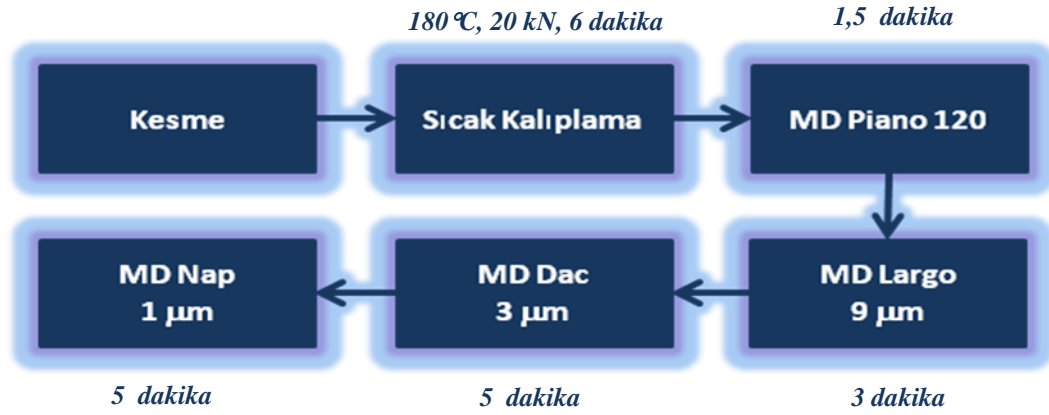
W_a = Kuru numune ağırlığı

W_b = Asılı numune ağırlığı

W_c = Yaş numune ağırlığı

Üretilen karma yapıların kalitatif faz içeriğinin tespiti Rigaku marka, Rint 2200 model X-ışını kırınım (XRD) cihazı ile yapılmıştır. X-ışını kaynağı olarak Cu tüpü ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. Kalitatif faz tayini yapılacak olan numuneler önce halkalı kırıcıda toz haline getirilip, ardından da kuru halde 63 μm 'lik elekten geçirilerek hazırlanmıştır. Tane boyutu < 63 μm olacak şekilde hazırlanan toz numunelerin XRD ölçümlerinde çekim hızı 1°/dakika olarak seçilmiştir.

Üretilen karma yapıların kırık ve parlatılmış yüzey içyapı incelemeleri ve elementel kimyasal tayinleri Oxford Instruments marka 7430 model enerji saçınımlı X-ışını (EDX) spektrometresine sahip Zeiss marka Supra 50 VP model alan yayınımlı elektron tabancalı (FEG) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Zeiss Evo 50 EP cihazında, Bruker firmasına ait Quantax 400 yazılımı kullanılarak yarı kantitatif EDX tayinleri gerçekleştirilmiştir. Kırık yüzeyi incelenecek olan numuneler altın paladyum (Au-Pd) alaşımıyla kaplandıktan sonra mikroskopta incelenmiştir. Parlatılmış yüzeyi incelenecek olan numunelerden hassas kesme cihazıyla kesilen parçalar öncelikle sıcak kalıplama ile kalıba alındıktan sonra numune yüzeyi parlatılıp daha sonra Au-Pd alaşımıyla kaplanmıştır. Parlatma süreci Şekil 3.4’de özetlenmektedir.



Şekil 3.4. SEM incelemeleri için numune hazırlama sürecinin şematik gösterimi

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmek üzere hazırlanacak olan karma yapıdan öncelikle Buehler marka ISOMET 1000 model elmas kesici kullanılarak ince bir kesit kesilmiştir. Yaklaşık olarak 800 µm kalınlığında kesilen dilimler sırasıyla 120 ve 180 grit SiC zımpara kağıtlarıyla aşındırılarak 150 µm kalınlığa kadar indirilmiştir. Ardından da bu dilimler, ultrasonik South Bay Technology disk kesme cihazında 3 mm çapında ince diskler halinde kesilmiştir. Bu aşamadan sonra numune tripod parlatıcısıyla sırasıyla 9, 6 ve 3 µm’lik elmas parlatma filmleri kullanılarak 30 µm kalınlığa kadar inceltilmiştir. Ardından da iyon inceltme cihazında numunede incelenebilecek alan/alanlar oluşturulmuştur. İyon inceltme aşamasında uygulanan değişkenler Çizelge 3.9’da gösterilmektedir.

Numune delindikten sonra iletkenlik sağlamak üzere 2,5 dakika süreyle C ile kaplama yapılmıştır. Hazırlanan numune Jeol 2100F model TEM cihazında farklı teknikler kullanılarak incelenmiştir.

Çizelge 3.9. Karma yapının iyon inceltme koşulları

Voltaj kV	Akım A	Açı °	Süre dakika
5	2,0	15	120
4	1,8	10	20
3	1,6	8	60

Sertlik ölçümleri, üretilen karma yapılar sıcak kalıplama yöntemiyle kalıba alınıp SEM numune hazırlama için uygulanan yüzey parlatma işlemleri uygulandıktan sonra Vickers çentik veya Rockwell 15N sertlik ölçüm yöntemleriyle Emcotest firmasına ait M1C 010 model makro sertlik cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Sertlik deneylerinde bir numuneden en az 5 ölçüm alınarak bu ölçümlerin ortalaması ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

Üretilen karma yapıların esneklik, kayma ve yığın modülleriyle, enine ve boyuna dalga iletim hızlarının belirlenmesi için temaslı ultrasonik yöntem kullanılmıştır. Ultrasonik dalgaların ilerleme süresini ölçmek amacıyla Olympus Panametrics Model 5800 bilgisayar kontrollü cihaz kullanılarak darbe-yankı yöntemiyle ölçümler gerçekleştirilmiş ve aşağıda verilen (3.3)–(3.6) bağıntıları kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Her bir malzeme için beş ölçüm alınmıştır. Transduser ile numuneler arasında kuplaj malzemesi olarak silikon yağı kullanılmıştır.

$$E = \frac{v_1^2 \rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}{1-\sigma} \quad (3.3)$$

$$G = \rho v_s^2 \quad (3.4)$$

$$\sigma = (1-2b^2)(2-2b^2) \quad (3.5)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\sigma)} \quad (3.6)$$

- v_l : Boyuna dalga hızı (m/s)
 v_s : Kayma dalga hızı (m/s)
 E : Esneklik modülü (Pa)
 G : Kayma modülü (Pa)
 σ : Poisson oranı
 K : Yığın modülü (Pa)
 $b = v_s / v_l$

Isıl yayılabilirlik ölçümleri oda sıcaklığı ile 300°C arasında 5°C/dakika ısıtma ve soğutma hızı uygulanarak LFA 457 cihazında gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerin öncesinde numune yüzeyleri taşlamayla paralel hale getirildikten sonra, grafit ile kaplanmış ve ölçümler $N_{2(g)}$ ortamında gerçekleştirilmiştir. Her bir sıcaklık için üç ölçüm gerçekleştirilerek bu ölçümlerin aritmetik ortalaması o sıcaklıktaki ısı yayılımı değeri olarak alınmıştır. Karma yapıların ısı iletkenlik değeri aşağıda (3.7)'de sunulan denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\lambda = a \cdot C_p \cdot \rho \quad (3.7)$$

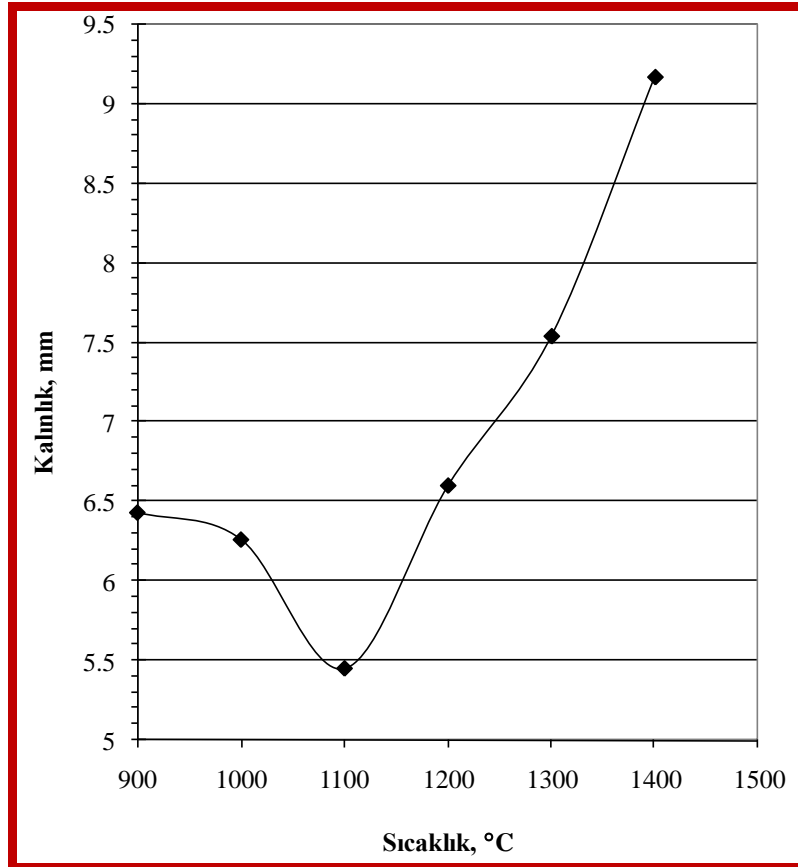
- λ = ısı iletkenlik (W/mK)
 a = ısı yayılım katsayısı (m^2/s)
 C_p = ısı kapasitesi (J/kg.K)
 ρ = yoğunluk (kg/m^3)

3.4. Sonuçlar ve Tartışma

3.4.1. Emdirme sonuçları

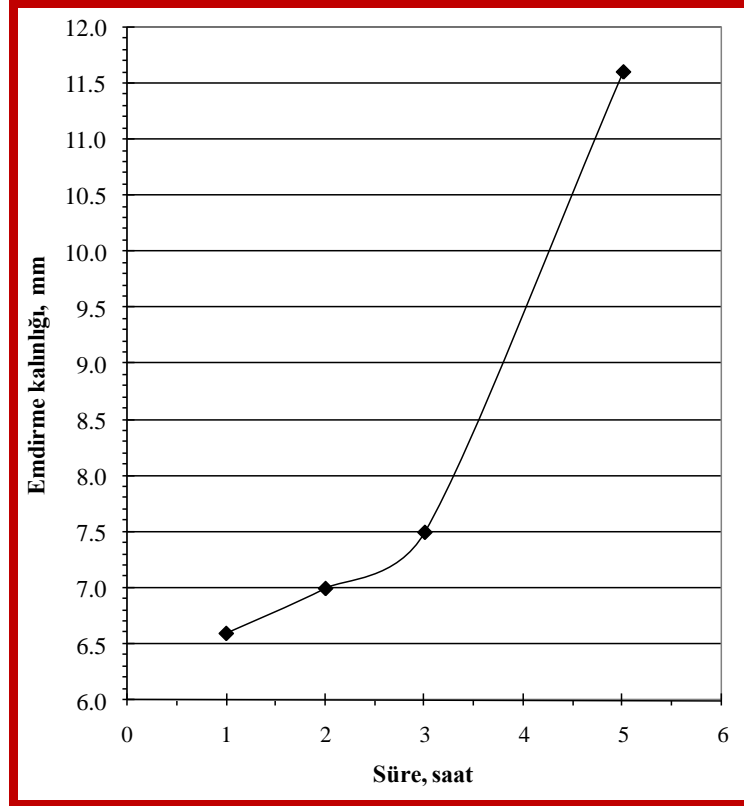
α - Si_3N_4 tozuyla hazırlanan silindirik peletlerle 2024 Al alaşımı kullanılarak, farklı sıcaklık ve sürelerde emdirme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar iki şekilde gerçekleştirilmiştir: (i) Sabit sürede (1 saat) 900–1400°C aralığında, 100°C aralıkla emdirme. (ii) Sabit sıcaklıkta (1200°C) 1–5 saat arasında değişen sürelerde emdirme.

Şekil 3.5’de sabit sürede, 900°C ile 1400°C arasında değişen emdirme sıcaklıklarında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen emdirme kalınlıkları sunulmaktadır. Her bir sıcaklıkta 2 adet numune üretilip, elde edilen emdirme kalınlıklarının aritmetik ortalaması kullanılmıştır. Bu grafik incelendiğinde, emdirme kalınlığının sıcaklığa bağlı olarak değişiminin, bu sıcaklık aralığında iki farklı bölgeye işaret ettiği görülmektedir. Emdirme sıcaklığı 900°C’den 1100°C’ye çıkarken, emdirme kalınlığı ~6,4 mm’den ~5,4 mm’ye düşmektedir. İkinci bölgede ise sıcaklık 1100°C’den 1400°C’ye çıktığında, emdirme kalınlığı ~5,4 mm’den ~9,2 mm’ye çıkmaktadır. Bu iki bölgede zamana bağlı olarak gözlemlenen emdirme kalınlığı değişimi dikkate alındığında, bu bölgelerde emdirmeyi kontrol eden mekanizmaların birbirinden farklı olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.5. α -Si₃N₄ tozuyla farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucu elde edilen emdirme kalınlıkları

1200°C sabit sıcaklıkta 1, 2,3 ve 5 saat süreyle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucunda elde edilen ve ~6,5 mm ile ~11,5 mm arasında değişen emdirme kalınlıkları Şekil 3.6'da, üretilen karma yapılardan bazılarının fotoğrafları ise Şekil 3.7'de sunulmaktadır.



Şekil 3.6. α - Si_3N_4 tozuyla hazırlanan peletlerle 1200°C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucu elde edilen emdirme kalınlıkları.



Şekil 3.7. α - Si_3N_4 tozuyla hazırlanan ~1,9 cm çapındaki peletlerle 1200°C'de 1, 2 ve 3 saat süreyle gerçekleştirilen emdirme çalışmalarıyla üretilen karma yapılar

α -Si₃N₄ tozuyla hazırlanan silindirik peletlerle, 2024 ve 7075 Al alaşımlarıyla farklı sıcaklık ve sürelerde üretilen karma yapıların yoğunluk ve açık gözenek miktarları Çizelge 3.10'da verilmektedir. Üretilen karma yapıların yığınsal yoğunluklarının kullanılan Al alaşımının yoğunluğuna bağlı olarak bir miktar değiştiği (2,87 – 2,90 g/cm³) ancak gerek 2024 gerekse 7075 Al alaşımı kullanıldığında üretilen yapıların oldukça yoğun olduğu ve açık gözenek miktarının <%1 olduğu belirlenmiştir. Alanyazın incelemeleri sonucunda Si₃N₄-Al sisteminde üretilen karma yapılarda ulaşılan yoğunlaşma oranının bu tez kapsamında elde edilen değerin çok altında kaldığı belirlenmiştir. Zhao ve ark. [172] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, 850 ve 950°C'de gerçekleştirilen basınçsız emdirme çalışmasından sonra 1200 ve 1300°C'de ısıtım uygulanmış böylece gözenek miktarı ancak %9'lardan %4'lere indirilebilmiştir.

Çizelge 3.10. α -Si₃N₄ tozu kullanılarak, 2024 ve 7075 Al alaşımlarıyla üretilen karma yapıların yığınsal yoğunluk ve % açık gözenek miktarları

2024		
Emdirme Sıcaklık ve Süresi °C — dakika	Yoğunluk g/cm³	Açık Gözenek %
1350 – 60	2,90	0,61
1300 – 120	2,90	0,50
1300 – 90	2,90	0,53
1300 – 60	2,90	0,38
1300 – 30	2,92	0,63
Ortalama	2,90 ± 0,01	0,53 ± 0,10
7075		
1300 – 120	2,86	0,47
1300 – 90	2,86	0,63
1300 – 60	2,85	0,65
1300 – 30	2,88	0,51
1200 – 60	2,89	0,54
Ortalama	2,87 ± 0,02	0,56 ± 0,08

3.4.2. Yaş yoğunluğun emdirmeye etkisi

Seramik–metal karma yapıların üretiminde hazırlanan gözenekli seramik peletin yaş yoğunluğunun emdirmenin başarıyla gerçekleştirilebilmesi için kritik bir değişken olabileceği bilinmektedir [97].

Yaş yoğunluğun emdirmenin sağlanıp sağlanamaması ya da emdirme kalınlığı üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla α -Si₃N₄ tozuyla tek yönlü preslemeyle farklı yaş yoğunluklara sahip peletler hazırlanmıştır. Hazırlanan peletlere standart ısıl çevrim uygulanarak, Ar gazı ortamında, 1200°C’de 1 saat süreyle, 7075 Al alaşımı dışarıdan herhangi bir basınç uygulanmaksızın emdirilmiştir.

Farklı yaş yoğunluklara sahip peletlerle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucu elde edilen emdirme kalınlıkları Çizelge 3.11’de, üretilen karma yapıların fotoğrafları ise Şekil 3.8’de sunulmaktadır. Presleme basıncının 22 MPa’dan 220 MPa’a çıkmasıyla birlikte peletlerin yaş yoğunluğunun ~%42’den ~%48’e çıktığı, buna karşılık aynı sıcaklık ve sürede gerçekleştirilen emdirme çalışması sonucunda emdirme kalınlığının ise ~0,7 cm’den ~0,5 cm’ye düştüğü belirlenmiştir.

Çizelge 3.11. Farklı presleme basınçlarında preslenen α -Si₃N₄ peletlerin 7075 Al alaşımıyla, 1200°C’de 1 saat emdirilmesiyle elde edilen emdirme kalınlıkları

Presleme Basıncı MPa	Yaş yoğunluk %	Emdirme kalınlığı mm
22	41,99	6,5
	42,34	7,4
220	49,13	4,6
	48,85	4,9

α -Si₃N₄ ve aktif C ile hazırlanan bileşimlerle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları Çizelge 3.12’de özetlenmektedir. Bileşimdeki aktif C miktarı arttıkça aynı presleme koşullarında yaş yoğunluğun düştüğü, buna bağlı olarak da aynı koşullarda emdirme kalınlığının belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir.

Örneğin 96SN4C bileşiminde yaş yoğunluk ~%41 iken, 92SN8C bileşiminde aynı koşullarda elde edilen yaş yoğunluk ~%39'dur. 1400°C'de 1 saat emdirme sonrası 96SN4C bileşimindeki pelette 4,1 mm emdirme sağlanırken, 92SN8C bileşimindeki pelette 8,4 mm emdirme kalınlığına ulaşılmıştır. Azalan yaş yoğunluğa bağlı olarak emdirme kalınlığı iki katına ulaşmıştır. 96SN4C ve 92SN8C bileşimlerinde, 1400°C'de 4 saatte gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucunda ~7–8 mm kalınlığındaki peletlere tam emdirme sağlanmıştır.



Şekil 3.8. α -Si₃N₄ tozuyla 22 MPa (1 ve 2) ve 220 MPa'da (3 ve 4) preslenip, 7075 Al alaşımıyla 1200°C'de 10 dakika emdirmeyle üretilen seramik–metal karma yapılar

Çizelge 3.12. 96SN4C ve 92SN8C bileşimindeki silindirik peletlerle, 2024 Al alaşımı kullanılarak 1400°C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen emdirme çalışmaları

96SN4C			
Yaş yoğunluk	Pelet yüksekliği	Emdirme sıcaklık ve süresi	Emdirme yüksekliği
%	mm	°C – saat	Mm
41,12	18,2	1400 – 1	4,1
41,13	7,8	1400 – 4	7,7
42,50	7,6	1400 – 4	7,5
46,88	6,8	1400 – 4	6,8
92SN8C			
Yaş yoğunluk	Pelet yüksekliği	Emdirme sıcaklık ve süresi	Emdirme yüksekliği
%	mm	°C – saat	mm
38,80	17,8	1400 – 1	8,4
39,89	8,1	1400 – 4	8,0
39,82	8,6	1400 – 4	8,4
44,26	7,5	1400 – 4	7,3

1400°C’de 4 saatte gerçekleştirilen emdirme çalışmaları ile üretilen 96SN4C ve 92SN8C bileşimindeki karma yapılara ait yığınsal yoğunluk ve % açık gözenek verileri Çizelge 3.13’de sunulmaktadır. Bu karma yapılarda artan C miktarına rağmen yoğunluk değerinin sabit kaldığı belirlenmiştir. 96SN4C ve 92SN8C bileşimindeki karma yapıların yoğunluk değerinin (2,82 g/cm³) aktif C içermeyen numunelere (2,90 g/cm³) oranla daha düşük olduğu saptanmıştır. Numunelerin açık gözenek miktarının %2–3 olduğu ve bileşime bağlı olarak gözenek miktarında belirgin bir değişimin meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Bileşimde yer alan aktif C’nin yapıda iyi bir şekilde dağıtılması, nano metre mertebesinde tane boyutuna sahip olmasından dolayı oldukça güç olmaktadır. Aktif C’nin yapıda bazı yerlerde topaklar halinde bulunuyor olabileceği ve bunun da ıslatmayı kötüleştirirmediği nedeniyle α -Si₃N₄ ile birlikte aktif C’nin kullanılmasıyla, açık gözenek miktarında belirgin bir artışın meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 3.13. α -Si₃N₄ ve C ile hazırlanan bileşimlerle, silindirik peletlerle, 1400°C’de 240 dakikada üretilen karma yapıların ortalama yoğunluk ve % açık gözenek miktarları

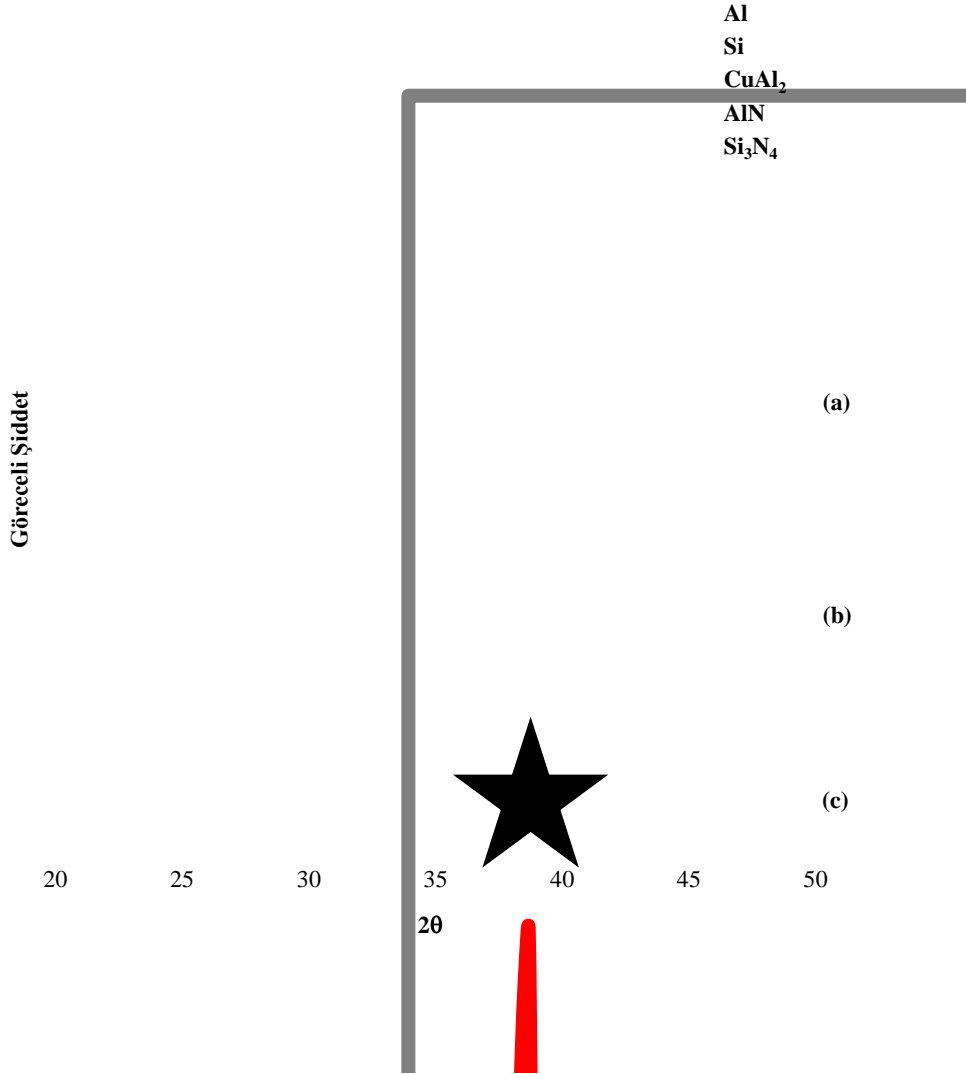
Bileşim	Yoğunluk g/cm ³	Gözenek %
96SN4C	2,82 ± 0,01	1,94 ± 1,02
92SN8C	2,82 ± 0,02	2,26 ± 0,28

3.4.3. Faz tayini sonuçları

Üretilen karma yapıların faz tayinleri ve alanyazından derlenen bilgiler ışığında MTDATA termodinamik paket programı da kullanılarak tepkin emdirme sürecinde hangi tepkimelerin ve hangi sırada gerçekleşiyor olabileceği değerlendirilmiştir.

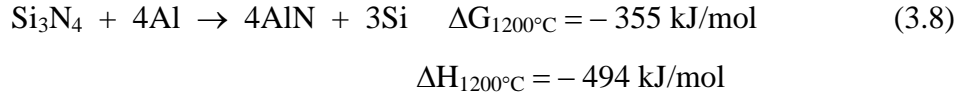
α -Si₃N₄ tozuyla hazırlanan gözenekli peletlere 7075 Al alaşımının 1250°C’de 1 saat ve 1200°C’de 20 saat emdirilmesiyle üretilen karma yapıların XRD tayin sonuçları α -Si₃N₄ tozunun XRD tayin sonucuyla karşılaştırmalı olarak Şekil 3.9’da sunulmaktadır. Görüldüğü üzere her iki karma yapıda da aynı temel

fazlar bulunmaktadır; AlN, Si, Al ve CuAl_2 . Düşük yaş yoğunluğa sahip (< % 52) gözenekli Si_3N_4 peletlerle farklı koşullarda üretilen karma yapılarda Si_3N_4 fazı tamamıyla tüketilirken, yapıda bir miktar tepkimeye girmeden kalan Al fazı tespit edilmiştir (Şekil 3.9).

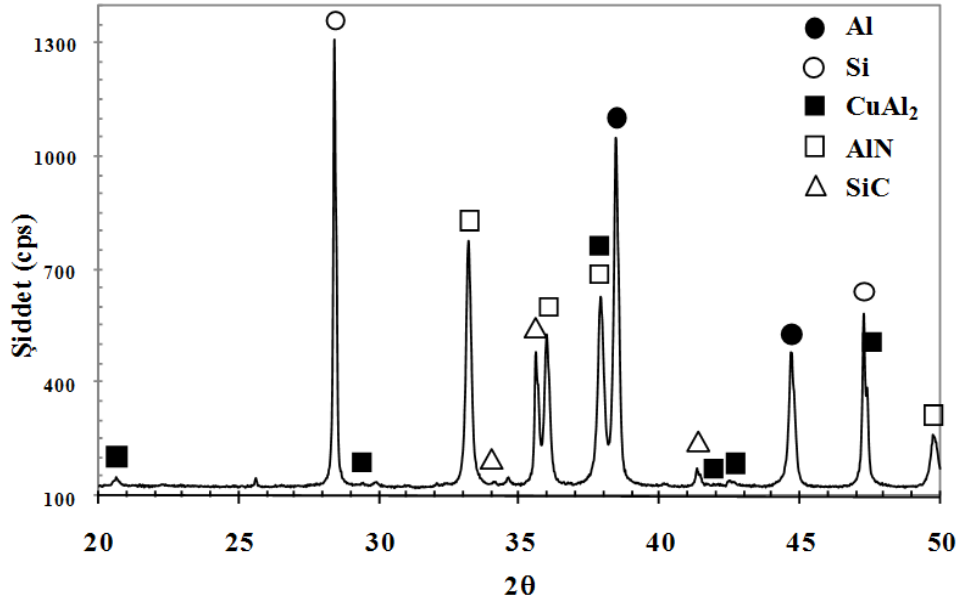


Şekil 3.9. (a) α - Si_3N_4 başlangıç tozunun, (b) 7075 Al alaşımıyla 1250°C 'de 1 saatte ve (c) 7075 Al alaşımıyla 1200°C 'de 20 saatte üretilen karma yapıların XRD tayini sonuçları

Si_3N_4 ile Al arasında gerçekleşen ve AlN oluşumuyla sonuçlanan yer değiştirme tepkimesi (3.8)'de sunulmaktadır. Görüldüğü üzere bu tepkimenin 1200°C 'deki entalpisi -494 kJ/mol olup dışarıya enerji veren bir tepkimedir.

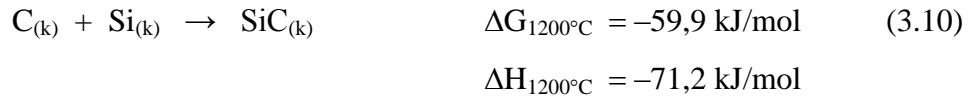
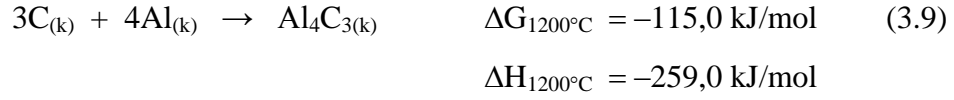


Tek başına Si_3N_4 kullanılarak üretilen karma yapılarda Si_3N_4 ile Al arasında meydana gelen tepkimeyle Al'nin önemli bir kısmı AlN üretilmesinde tüketilirken, önemli bir miktar Si metali açığa çıkmaktadır. Sisteme Si_3N_4 'ün yanısıra aktif C katılarak hazırlanan bileşimlerle üretilen karma yapılarda, tepkimeler sonucu açığa çıkan Si metalinin aktif C ile tepkimeye girip SiC oluşturması amaçlanmıştır. Yapılan bu bileşim tasarımlarıyla yüksek oranda seramik faz içeren ve mümkün olduğunca az miktarda metal fazı içeren karma yapıların üretilmesi hedeflenmiştir. Böylelikle meydana gelen tepkimelerle hem Al hem de Si miktarının azaltılarak, seramik ağırlıklı karma yapıların üretilmesi öngörülmüştür. 92SN8C bileşimindeki gözenekli pelete 2024 Al alaşımı 1400°C 'de 4 saat emdirilerek üretilen karma yapının XRD tayin sonucu Şekil 3.10'da verilmektedir. XRD tayininden de açıkça görüldüğü üzere, aktif C kullanılarak üretilen karma yapılarda hedeflendiği üzere SiC fazı oluşmaktadır (Şekil 3.10).



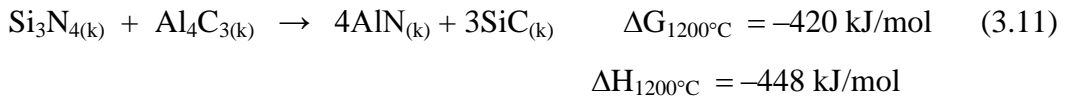
Şekil 3.10. 92SN8C bileşimindeki gözenekli pelete 2024 Al alaşımı 1400°C 'de 4 saat emdirilerek üretilen karma yapının XRD tayin sonucu

α -Si₃N₄ tozuna ilave edilen aktif C'nin, Si ya da Al metaliyle tepkimeye girmesi halinde meydana gelmesi olası tepkimeler için MTDATA programından elde edilen termodinamik veriler (3.9) ve (3.10)'da sunulmaktadır.



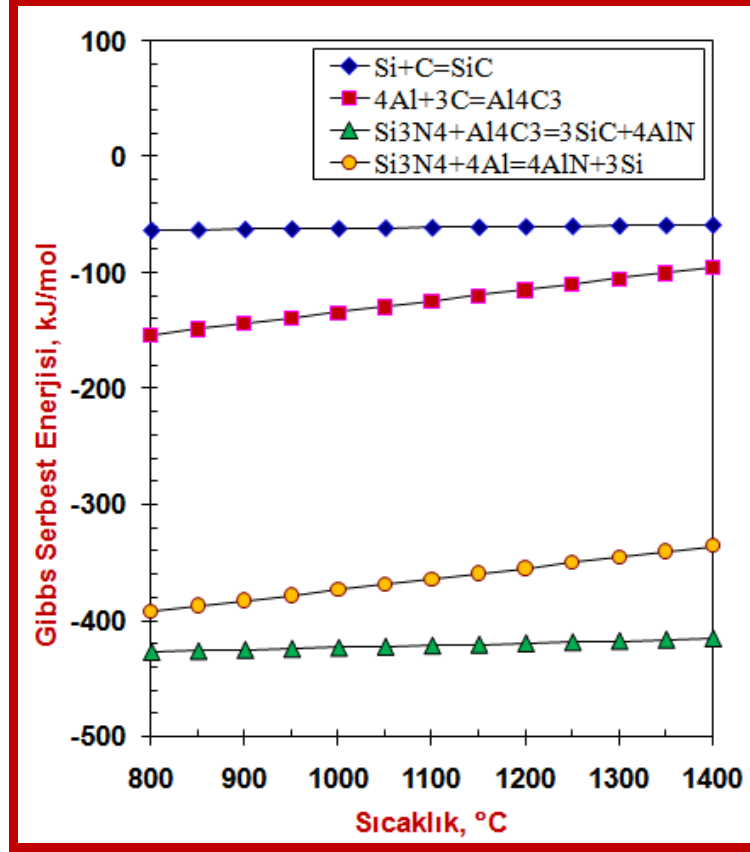
Eşitlik (3.9) ve (3.10)'da verilen her iki tepkime de dışarıya enerji veren bir tepkimedir ancak, karma yapıda olası diğer tepkimelere kıyasla bu tepkimelerin itici gücü daha düşüktür (Şekil 3.12). Aktif C kullanıldığında yapıdaki metallere tepkime sonucu Al₄C₃ fazının oluşumu SiC fazının oluşumuna oranla daha olası görülmektedir (Şekil 3.10). Ancak yapılan XRD tayinlerinde C içeren hiçbir numunede Al₄C₃ fazının bulunmadığı belirlenmiştir. Bunun iki olası açıklaması yapılabilir:

- Yapıda Al-C fazlarının doğrudan teması hiç gerçekleşmemiştir. Ancak bu durum fiziksel olarak mümkün değildir.
- Sistemde Al-C fazlarının doğrudan teması sonucunda oluşan Al₄C₃ fazı mevcut Si₃N₄ fazı ile tepkimeye girerek AlN ve SiC fazlarını oluşturarak tamamen tüketilmiştir (3.11). Termodinamik veriler değerlendirildiğinde Al fazının tercihli olarak C yerine Si₃N₄ ile tepkimeye girmesi de olasıdır.



Tepkimelerin ΔG değerleri dikkate alındığında, önerilen ikinci açıklamanın termodinamik olarak daha yüksek bir olasılığa sahip olduğu düşünülmektedir.

MTDATA paket programı kullanılarak, bu programın bünyesinde yer alan çeşitli veritabanlarından bu tepkimelerin sıcaklığa bağlı olarak ΔG değerleri edinilmiştir. Öngörülen tepkimelerin termodinamik olarak söz konusu koşullarda olası olup olmadığı ΔG değeri dikkate alınarak belirlenmiştir. Elde edilen verilerden çizilen ΔG -T grafikleri Şekil 3.11’de verilmektedir.



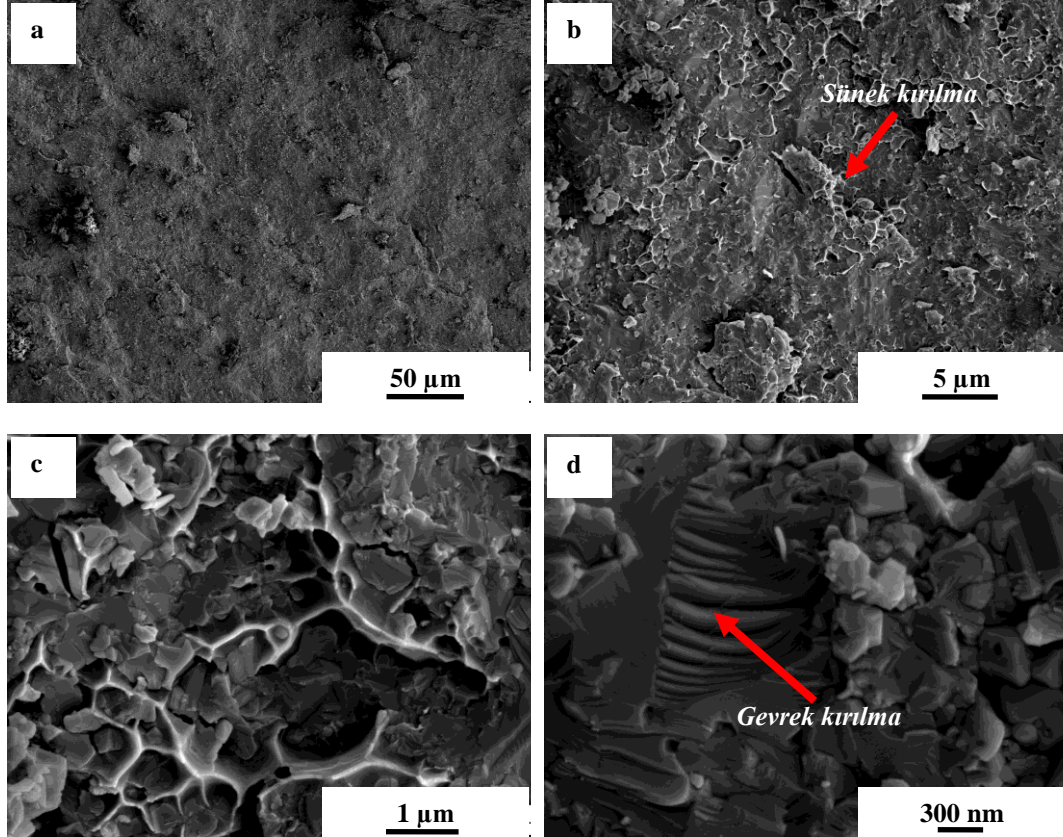
Şekil 3.11. MTDATA paket programı veri tabanlarından alınan çeşitli tepkimelerin ΔG -T grafikleri

3.4.4. İy yapı incelemeleri

Si₃N₄-Al sisteminde üretilen, AlN-Al-Si karma yapılarının SEM incelemeleri bu malzemelerin oldukça ince bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen SEM görüntüleri gerçekleştirilen yığınsal yoğunluk ölçümleriyle tutarlı bir şekilde, genel olarak yapının yoğun olduğunu ispatlamıştır.

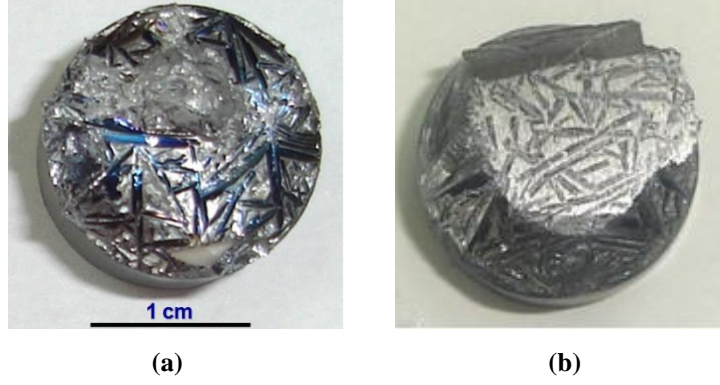
Tepkimeler sonucu oluşan yeni fazların oldukça ince tane boyutuna (<1 µm) sahip olduğu bu karma yapılarda, hem kırılma hem de sünek kırılma

davranışının gerçekleştiği kırık yüzey SEM incelemeleriyle belirlenmiştir (Şekil 3.12). Üretilen AlN–Al–Si karma yapılarında oldukça yüksek oranda Si fazı bulunmaktadır. SEM incelemelerinde sünek kırılma gibi görünen bazı bölgelerde aslında tane çıkmalarının meydana gelmiş olabileceği, bunların sünek kırılma izleri olmayabileceği de düşünülmektedir.



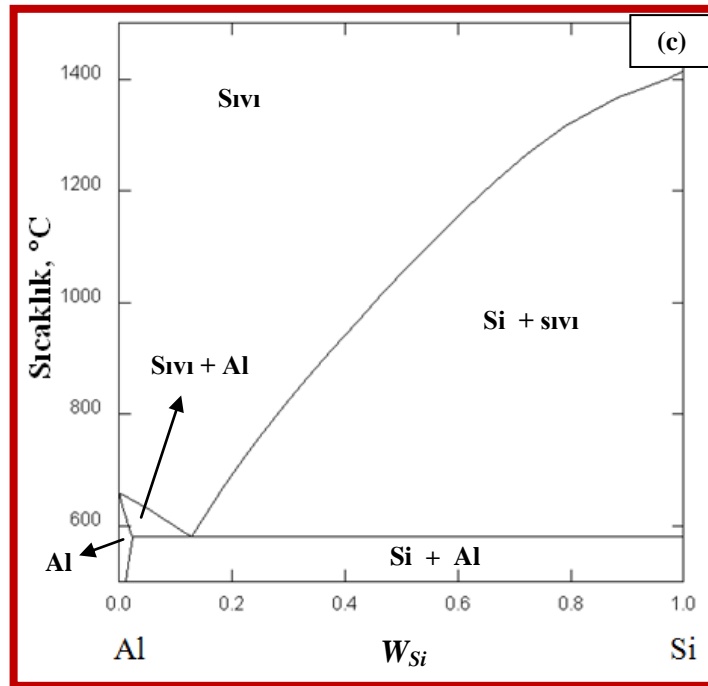
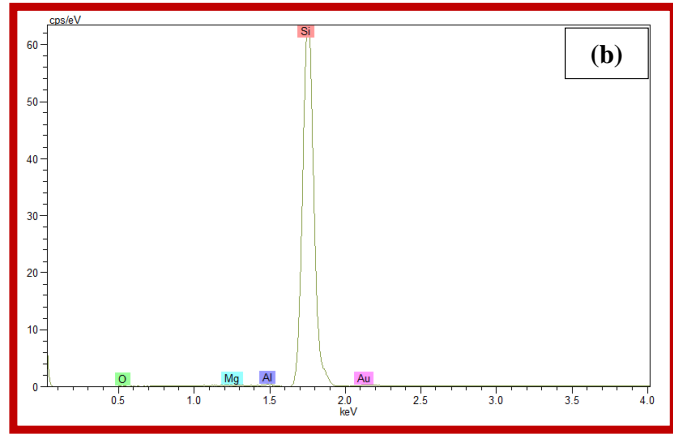
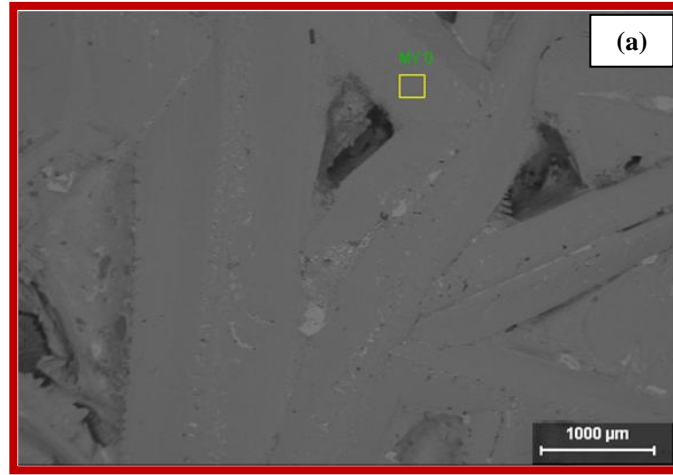
Şekil 3.12. 1200°C’de 1 saatte üretilen AlN–Al–Si karma yapısının (a)1 kX (b) 10 kX (c) 50 kX ve (d) 100 kX büyütmelelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri

Karma yapılarda emdirme sonrası numunelerin üzerinde kalan metal içerisinde, gözle rahatlıkla görülebilen ve büyüklükleri cm boyutlarına varan kristallerin gelişmiş olduğu gözlenmiştir. Numune üzerindeki kalıntı metal kısım aşındırıldıkça, iğnemsî kristallerin boyutlarının iç kısımlara doğru gittikçe küçüldüğü ve yüksek boy/en oranına sahip bu kristallerin tüm kalıntı metal kalınlığı boyunca numune yüzeyine paralel olarak geliştiği belirlenmiştir (Şekil 3.13).



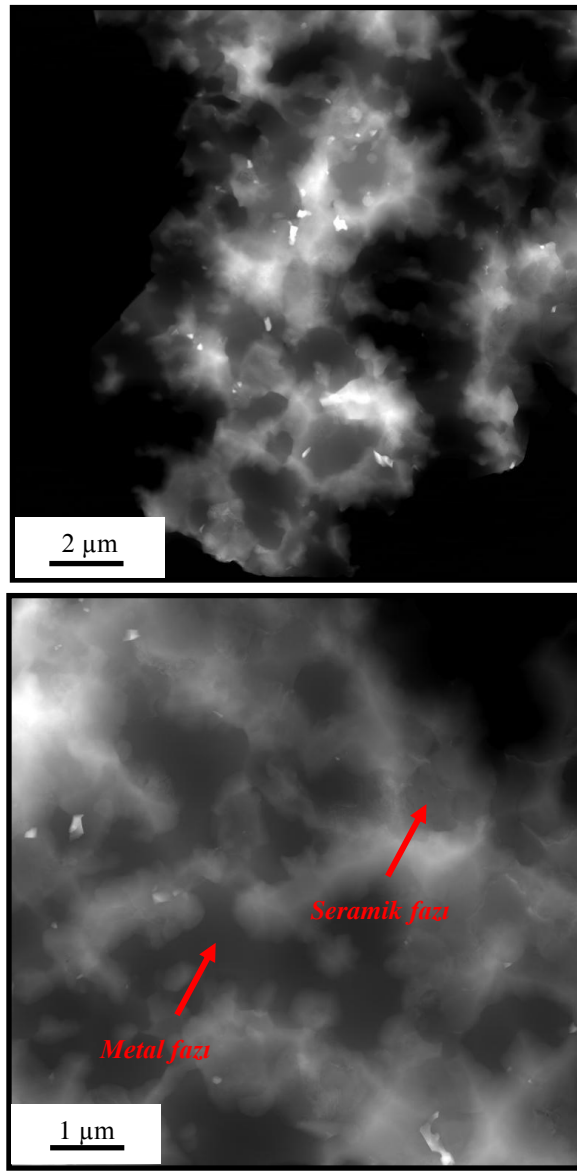
Şekil 3.13. Emdirme çalışmaları sonrasında numune üzerinde kalan Al alaşımının (a) herhangi bir işlem yapılmaksızın görünümü ve (b) metal tabakasının birkaç mm aşındırılması sonrası görünümü

Numunelerin üzerinde kalan metal içerisinde gelişen kristallerden alınan EDX tayinleri sonucunda bu iğnemsiz tanelerin Si olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.14–a ve b). Karma yapılarda emdirme sırasında Al ile Si_3N_4 'ün tepkimesi sonucunda AlN fazı oluştuğunda açığa çıkan Si metali, gözenekli seramik yapı içerisindeki boşluklara dolan ve artan sıcaklıkla viskozitesi düşen sıvı Al alaşımı içerisinde taşınarak yüzeydeki Al metal kaynağına geçmektedir. Si'nin Al içerisindeki çözünürlüğü oldukça yüksek olduğundan (Şekil 3.14–c), Al içerisinde biriken Si metali soğuma sırasında iri kristaller şeklinde metal kaynağı yüzeyinde katılaşmaktadır.



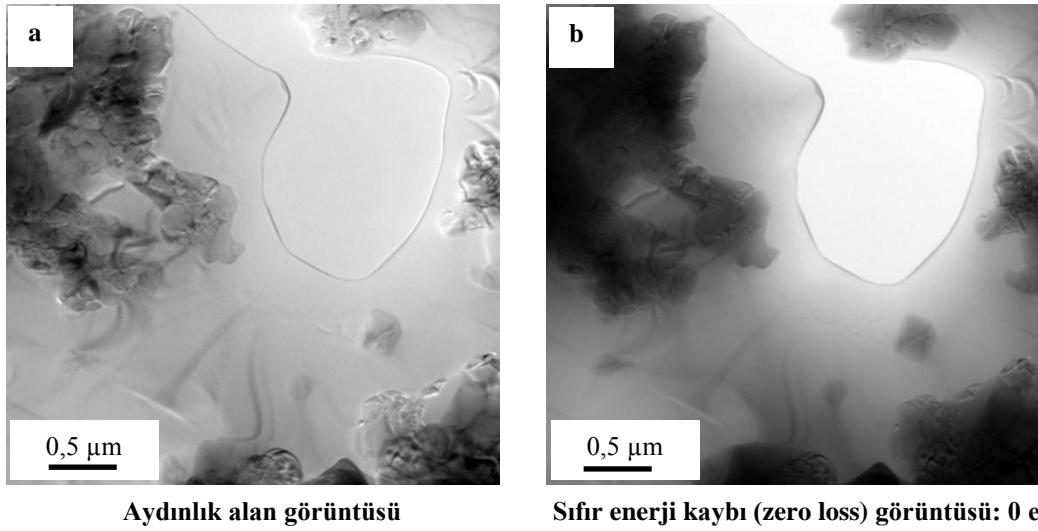
Şekil 3.14. Karma yapı üzerindeki metal yüzeyinde (a) EDX tayini yapılan bölgeyi gösteren SEM fotoğrafı, (b) elde edilen EDX görüntüsü ve (c) MTDATA paket programı veri tabanlarından alınan Al-Si faz diyagramı

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ sisteminde üretilen karma yapıda bulunan fazların dağılımını tespit etmek ve bu fazların kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla daha yüksek ayırma gücüne sahip taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) ve enerji saçınımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.15 (a) ve (b)'de incelenen karma yapıdan elde edilen STEM-HAADF görüntüleri sunulmaktadır. Şekil 3.15'de görüldüğü üzere bu bölgede numunede oldukça fazla miktarda metal faz bulunmaktadır. Mevcut seramik fazların ise tane boyutu oldukça incedir.



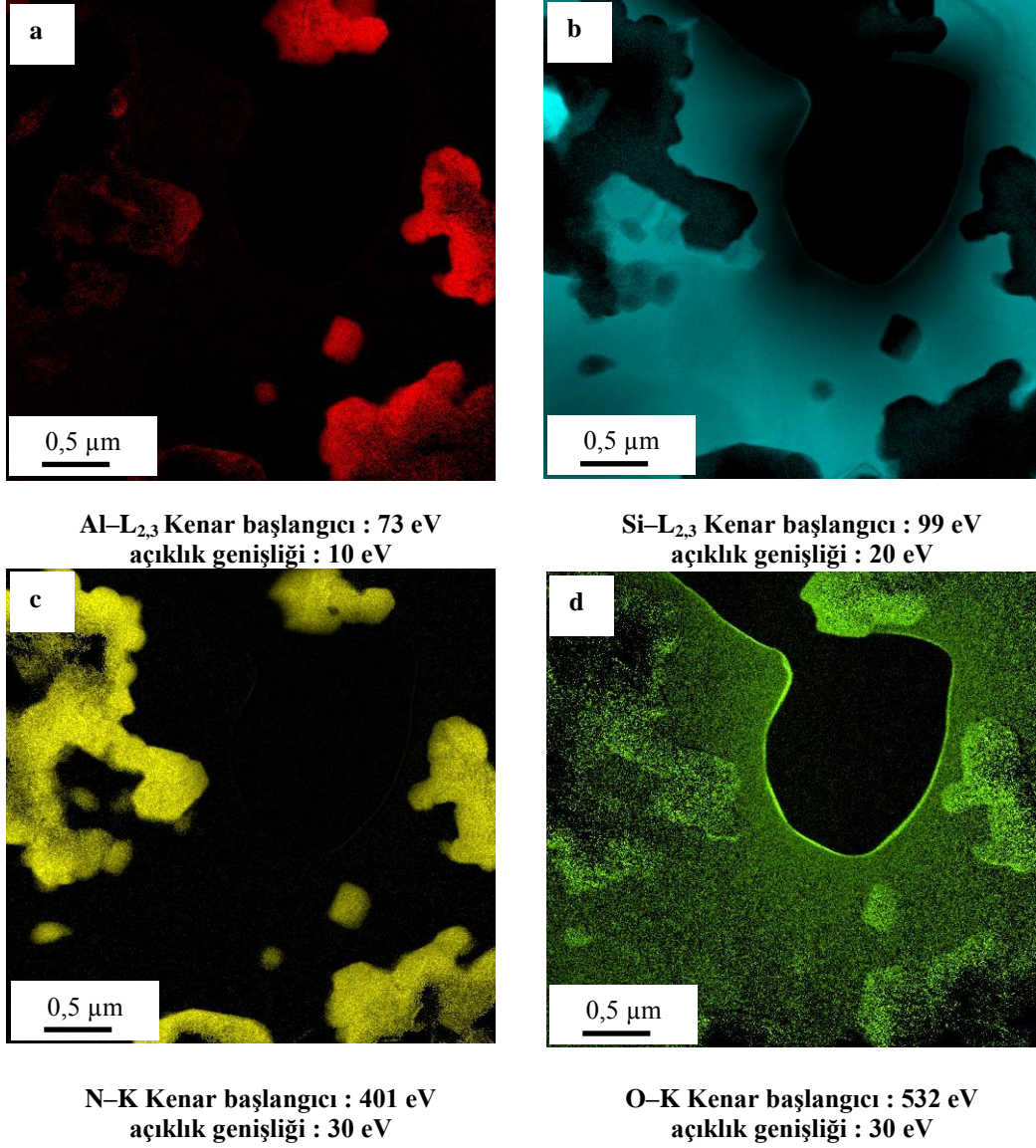
Şekil 3.15. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ sisteminde, 1200°C'de 20 saatte üretilen karma yapıdan farklı bölgelerden çekilen STEM-HAADF görüntüleri (a) 200 kX ve (b) 400 kX

Şekil 3.16 ve 3.17’de ise sırasıyla, incelenen karma yapının TEM–aydınlık alan (TEM–BF) ve sıfır enerji kaybı (zero loss) görüntüsü ile aynı bölgenin enerji filtrelemeli geçirimli elektron mikroskobu (EFTEM) incelemeleri sonucu elde edilen Al, Si, N ve O elementlerinin three window elementel haritalaması sunulmuştur. Three window elementel haritalamada kullanılan kenar–öncesi 1 (pre–edge 1), kenar öncesi 2 ve kenar sonrası (post edge) değerleri sırasıyla Al için 56, 66 ve 78 eV, Si için 67, 87 ve 119 eV, N için 353, 383 and 416 eV ve O için ise 484, 514 ve 574 eV’dir. Bu haritalama tayini sonucunda yapıdaki seramik tanelerin açıkça Al–N–O elementlerini içeren bir faz olduğu anlaşılmıştır. Tepkimeler sonucunda oluşan bu tanelerin boyutunun 250 nm civarında olduğu ve tepkimeler sırasında önemli oranda Al fazı tüketildiği için tanelerarası fazda Si metalinin baskın olduğu belirlenmiştir.



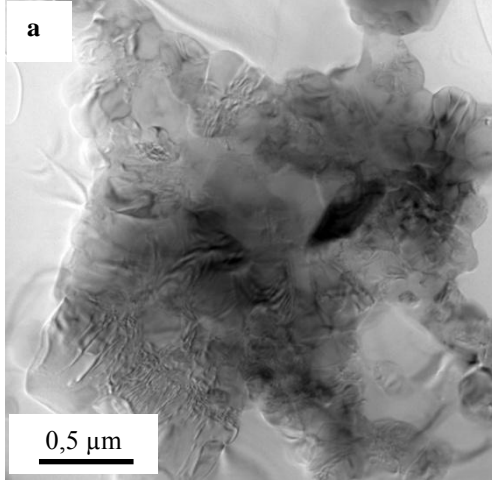
Şekil 3.16. Si₃N₄–Al sisteminde, 1200°C’de 20 saatte üretilen karma yapıdan alınan (a) aydınlık alan ve (b) sıfır enerji kaybı (zero loss) görüntüsü.

Haritalama tayini sonucunda yapıdaki tanelerin açıkça Al–O–N elementlerini içeren bir seramik faz olduğu anlaşılmıştır. Tepkimeler sonucunda oluşan bu tanelerin boyutunun ~200 nm civarında olduğu ve tepkimeler sırasında önemli oranda Al fazı tüketildiği için tanelerarası fazda yine Si metalinin baskın olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.17).

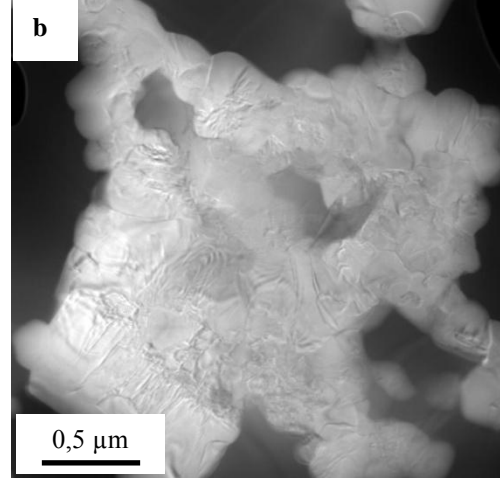


Şekil 3.17. Si₃N₄-Al sisteminde, 1200°C’de 20 saatte üretilen karma yapıdan alınan (a) Al, (b) Si, (c) N ve (d) O elementlerinin üç pencere elementel haritalaması

Aynı numuneden alınan bir diğer aydınlık alan ve sıfır enerji kaybı görüntüsü ile bu bölgenin Al, Si, N ve O elementlerinin üç pencere elementel haritalaması sırasıyla, Şekil 3.18 ve 3.19’da sunulmaktadır.

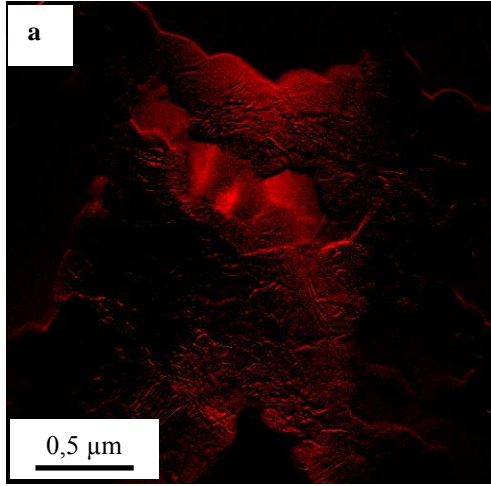


Aydınlık alan görüntüsü

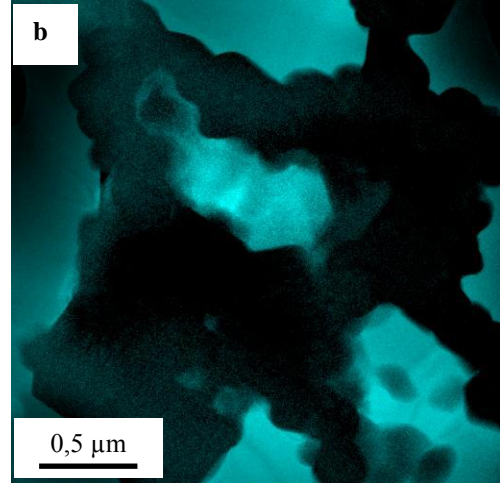


Sıfır enerji kaybı (zero loss) görüntüsü: 0 eV

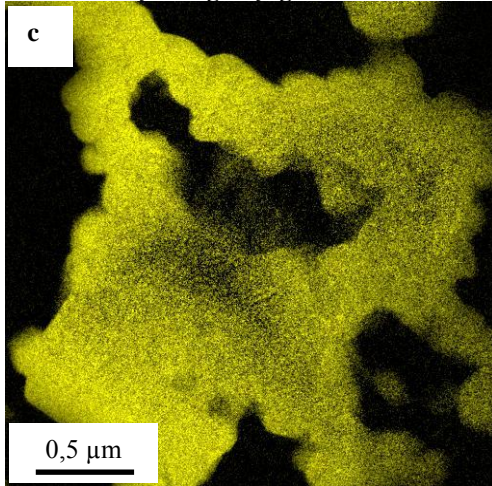
Şekil 3.18. (a) Aydınlık alan ve (b) sıfır enerji kaybı (zero loss) görüntüsü



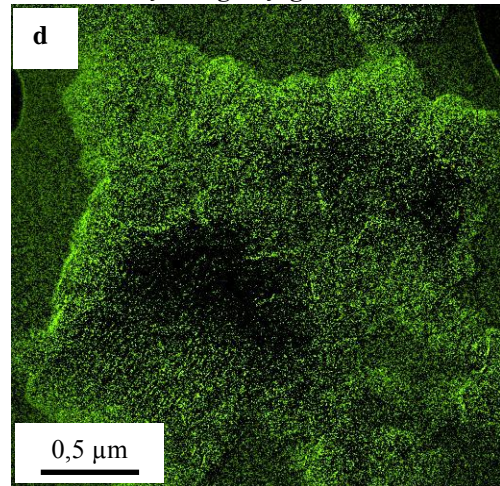
Al-L_{2,3} kenar başlangıcı : 73 eV
Açıklık genişliği : 10 eV



Si-L_{2,3} kenar başlangıcı : 99 eV
Açıklık genişliği : 20 eV



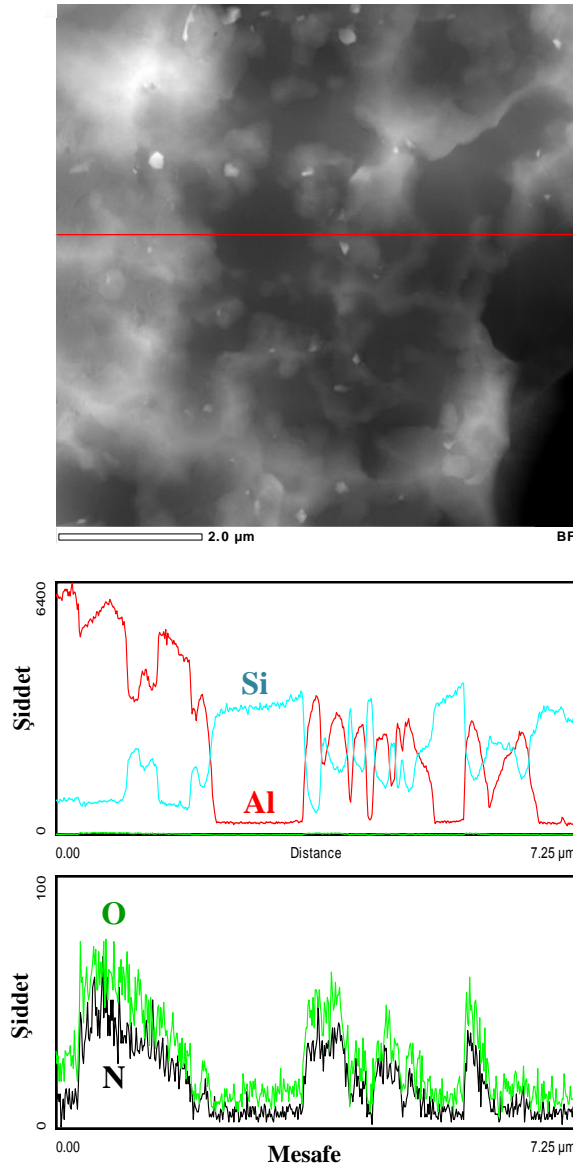
N-K kenar başlangıcı : 401 eV
Açıklık genişliği : 30 eV



O-K kenar başlangıcı : 532 eV
Açıklık genişliği : 30 eV

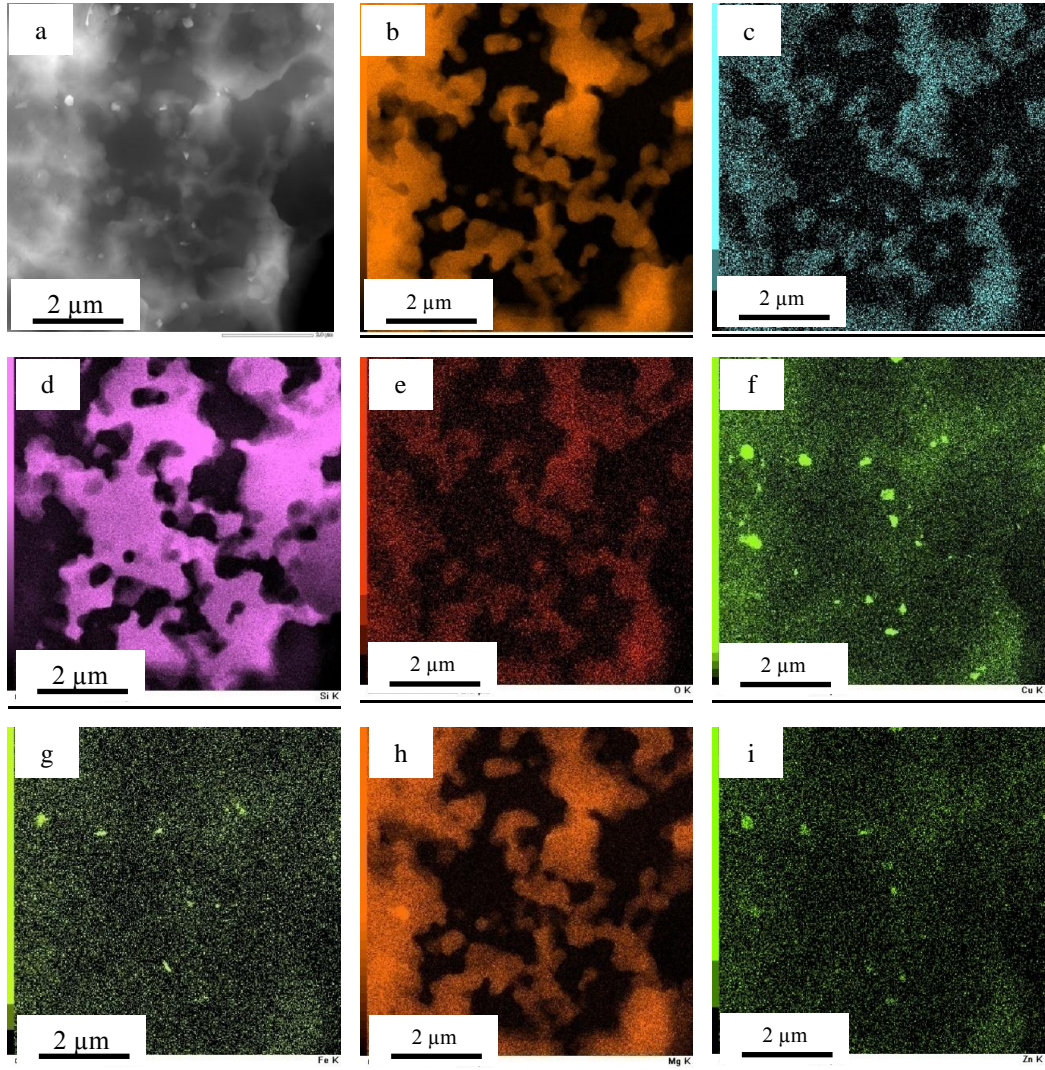
Şekil 3.19. (a) Al, (b) Si (c) N ve (d) O elementlerinin üç pencere elementel haritalaması

Numunede EDX ile gerçekleştirilen çizgi tayiniyle elde edilen görüme (Şekil 3.20) incelendiğinde O ve N elementlerinin aynı bölgelerde birlikte bulunduğu görülmektedir. Aynı şekilde bu bölgelerde Al elementinin şiddetindeki artış ve azalmanın, O ve N elementlerine paralel bir şekilde gerçekleştiği ve bu fazın Al–O–N olduğu bu yöntemle de doğrulanmaktadır (Şekil 3.20). Ayrıca yapılan çizgi tayini Al–O–N olarak belirlenen fazın bazı bölgelerde küçük tanelerin birleşimi şeklinde öbikleşerek oluştuğunu göstermektedir.

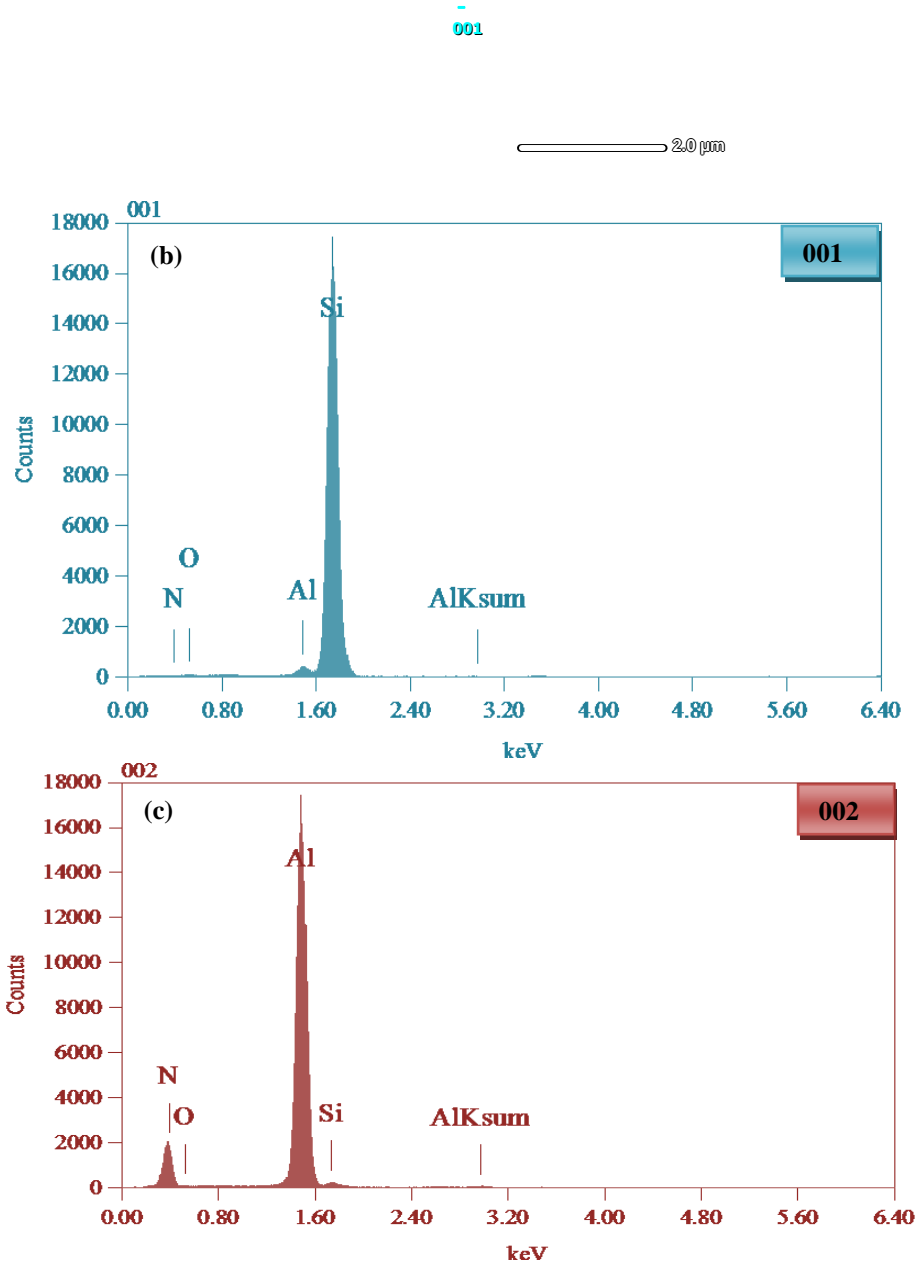


Şekil 3.20. EDX ile gerçekleştirilen çizgi tayiniyle elde edilen görümler: Al–kırmızı, Si–turkuaz, N–siyah ve O–yeşil (tayini yapılan hat kırmızı çizgi ile belirtilmektedir)

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ sisteminde, 1200°C 'de 20 saatte üretilen karma yapının farklı bir bölgesinden alınan taramalı geçirimli elektron mikroskobu karanlık alan (STEM-DF) görüntüsü ile bu bölgenin EDX haritası Şekil 3.21'de sunulmaktadır. Bu haritadan elde edilen bilgiler daha önce gerçekleştirilen üç pencere elementel haritalama sonuçlarını doğrulamaktadır (Şekil 3.16 ve 3.17). Şekil 3.21-d'de görüldüğü üzere seramik taneler arasındaki fazda en baskın olan element Si'dir. Bu kısımda çok az bir miktarda Al, O ve N bulunmaktadır. Mg ile Al'nin atom numaraları çok yakın olduğu için Al ile Mg aynı bölgelerde var görünmektedir. Cu, Fe ve Zn gibi alaşımdan gelen elementlerin ise genelde belli bölgelerde toplandığı görülmektedir.



Şekil 3.21. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ karma yapısından elde edilen EDX elementel haritalaması. (a) STEM – HAADF görüntüsü, (b) Al, (c) N, (d) Si, (e) O, (f) Cu, (g) Fe, (h) Mg ve (i) Zn



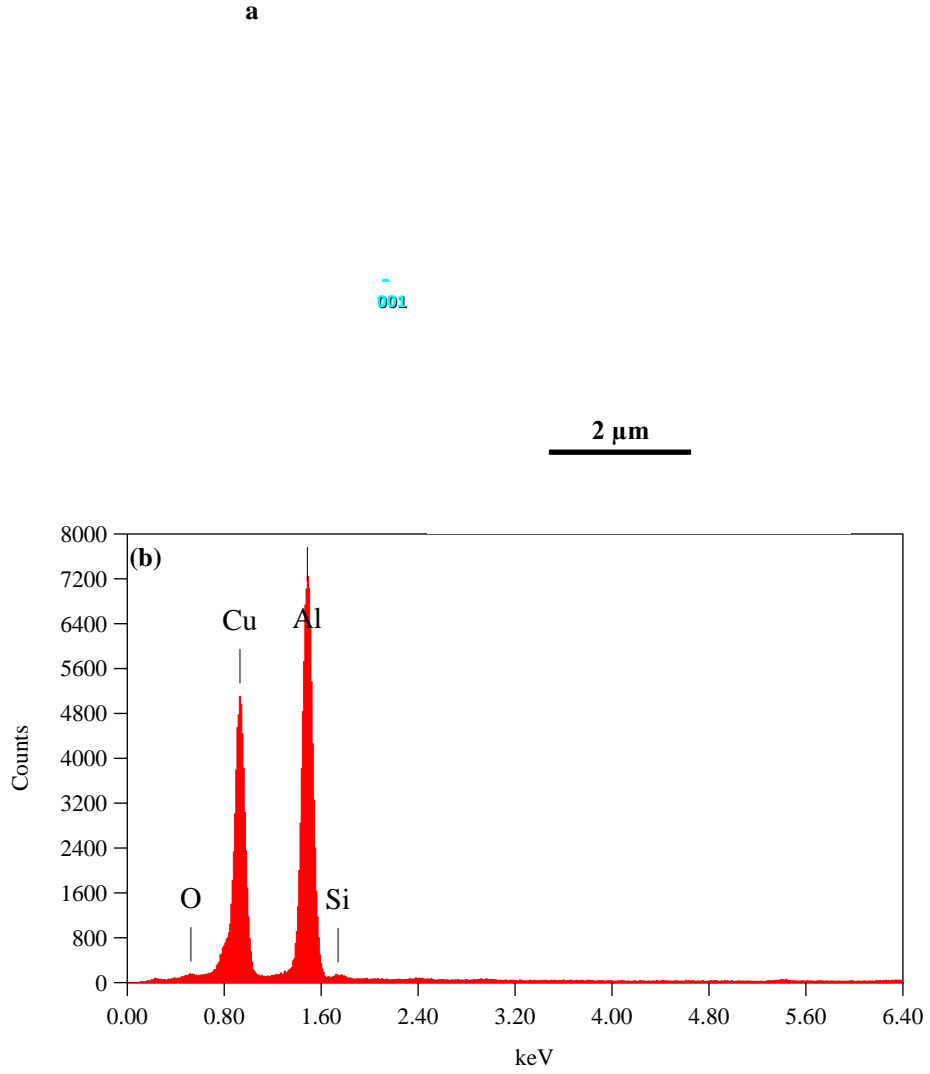
Şekil 3.22. (a) Seramik taneler arasındaki metal evreden EDX tayini alınan noktalar, (b) 001 ve (c) 002 numaralı noktalardan elde edilen EDX görüntüleri

Tepkimeler sonucunda oluşan tanelerin Al–O–N fazı olduğu ve bu seramik taneler arasındaki fazda Si metalinin baskın olduğu, gerçekleştirilen haritalama çalışmalarının yanısıra, elde edilen EDX tayin sonuçlarıyla da doğrulanmaktadır (Şekil 3.22 ve Çizelge 3.14).

Çizelge 3.14. Şekil 2.22–(a)'da gösterilen 001 ve 002 nolu noktalardan alınan EDX tayinlerinin sonuçları

Element	Çizgi	keV	Atomca %	
			001	002
O	K	0,525	0,49	2,20
Al	K	1,486	2,09	62,14
Si	K	1,739	97,36	0,51
N	K	0,392	0,06	35,15

Tanelerarası fazın bazı bölgelerinde ise alaşımın bileşiminde bulunan ve nispeten ağır olan Cu elementiyle Al arasındaki tepkimeyle oluşan CuAl_2 çökelti fazının bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 3.23, Çizelge 3.15).



Şekil 3.23. (a) Nano boyuttaki seramik taneler arasında bulunan ve nispeten ağır Cu metalini içeren bölgenin STEM HAADF görüntüsü ve (b) bu bölgenin (001) noktasından elde edilen EDX görünüşü

Çizelge 3.15. Nano boyutlu seramik tanelerinin arasındaki fazdan alınan EDX tayini sonucu

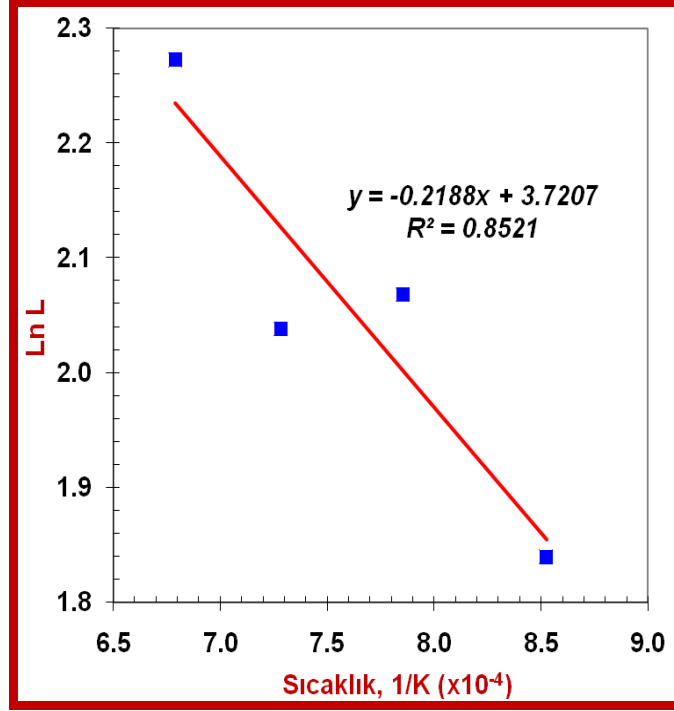
Element	ağ. %	at. %
O	0,46	1,20
Al	37,91	58,24
Si	0,44	0,65
Cu	61,19	39,91
Toplam	100,00	100,00

3.4.5. Kinetik çalışma sonuçları

α -Si₃N₄ tozuyla hazırlanan silindirik peletler ile 2024 Al alaşımı kullanılarak 900–1200°C aralığında, 100°C'lik aralıklarla 1 saat süreyle emdirme çalışmaları yapılmıştır. Emdirme kinetiğini incelemeye yönelik olarak gerçekleştirilen bu çalışmalarda, daha önce gerçekleştirilen emdirme çalışmalarından farklı olarak, ısıtma ve soğutma hızı 10°C/dakika olarak uygulanmıştır. Ayrıca fırın sıcaklığı emdirme sıcaklığına ulaşmaya kadar numunelerin içerisinde yer aldığı grafit altlık fırın sıcaklığının <700°C olan bölgesinde bekletilmiş, fırının ateş bölgesi emdirme sıcaklığına ulaşılınca altlık çıkış kapağında yer alan bir açıklıktan itilmek suretiyle, ateş bölgesine yaklaşık 1 dakika içerisinde getirilmiştir. Bekleme süresinin dolmasının ardından aynı şekilde altlık yine fırın sıcaklığının <700°C olduğu giriş bölgesine yaklaşık 1 dakika içerisinde konumlandırılmıştır. Böylece ısıtma ve soğutma sürecinde meydana gelen emdirme engellenerek, emdirme kalınlığına sadece sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

Yaş yoğunluğu %43–44 olan gözenekli seramik bünyelerle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucu, emdirme sıcaklığına bağlı olarak elde edilen ortalama emdirme kalınlıkları Şekil 3.24'de görülmektedir. Numune kalınlığının sıcaklığa bağlı olarak değişimini gösteren bu grafik yardımıyla Arrhenius denklemi kullanılarak Si₃N₄–Al sistemi için aktivasyon enerjisi $E_a = \sim 18,2$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Hesaplanan $E_a = \sim 18,2$ kJ/mol aktivasyon enerjisi emdirmenin kimyasal süreçlerce değil, fiziksel süreçlerle kontrol edildiğini göstermektedir. Al'nin vizkoz akışı için alan yazında bildirilen aktivasyon enerjisi 8,4 kJ/mol'dür. Basit sıvıların vizkoz akışı veya fiziksel adsorpsiyon gibi fiziksel fiziksel süreçler için genellikle aktivasyon enerjisi <80 kJ/mol'dür. Kimyasal sorpsiyon veya katı hal tepkimeleri gibi kimyasal süreçler için ise çok daha yüksek aktivasyon enerjilerine ihtiyaç duyulmakta olduğu alan yazında bildirilmektedir [104].

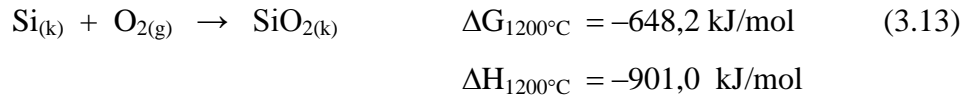
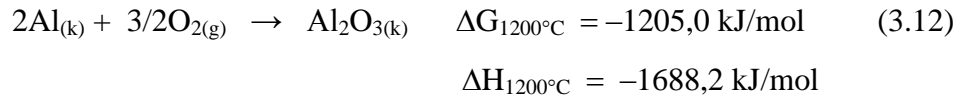


Şekil 3.24. α - Si_3N_4 tozuyla farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucu elde edilen emdirme kalınlıkları

3.4.6. Si_3N_4 -Al sisteminde ıslatma mekanizması

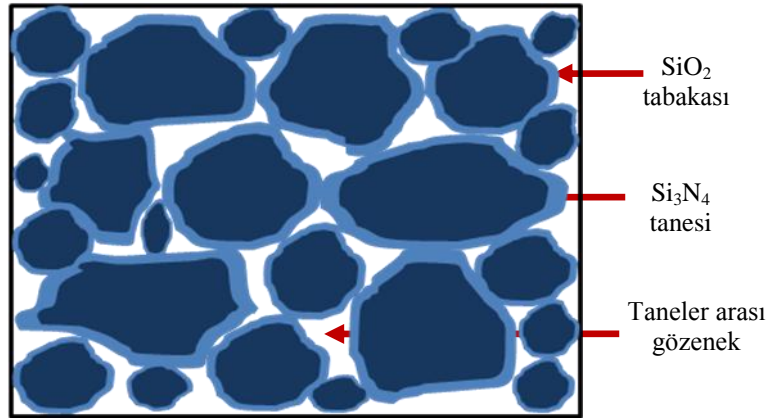
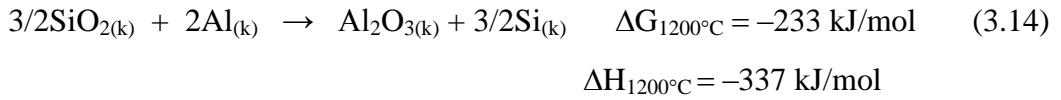
Tepkin emdirme sürecinde kullanılan seramik ve metal fazların tepkimeye girebilmesi için her ikisinin yüzeyinde bulunan oksit tabakalarının öncelikli olarak yapıdan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Basıncsız emdirme sürecinde kullanılan asal gaz ile fırın ortamına çok düşük seviyelerde de olsa, giren oksijenin Al ile çok hızlı bir şekilde tepkime vereceği (3.12)'den açıkça görülmektedir. Al'nin oksijene karşı ilgisi çok yüksektir. Si metalinin de oksijene karşı yüksek bir ilgisi olduğu, ancak bunun Al'ye oranla çok daha az olduğu (3.13)'den açıkça görülmektedir.



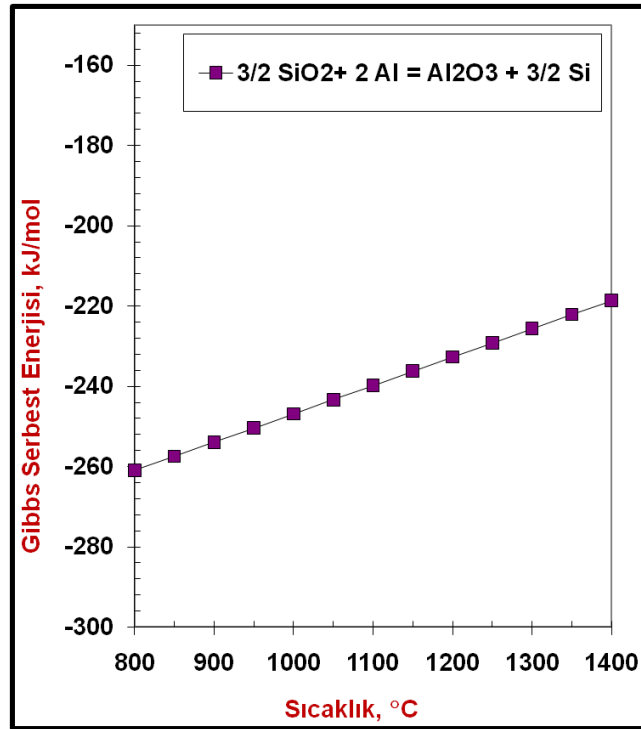
Kullanılan Al alaşımının yüzeyinde Al'nin oksijene olan yüksek ilgisi nedeniyle yoğun bir Al₂O₃ tabakası bulunmaktadır. Alaşım ve seramik malzeme arasında doğrudan temasın sağlanması için öncelikle bu yüzey oksit tabakasının uzaklaştırılması gerekmektedir. Artan sıcaklığa bağlı olarak metal hacminde bir genleşme meydana gelmekte ve öncelikle Al yüzeyindeki bu oksit tabakası kırılmaktadır.

Oksit dışı seramik malzemelerin yüzeylerinde bu seramiklerin yüzeyini tamamen kaplayan, oluşunu doğal olarak gerçekteşen kendi oksitleri yer almaktadır. Si₃N₄'ün Al ile tepkimeye girebilmesi için öncelikle Si₃N₄ yüzeyi ile Al arasında doğrudan temas sağlanması bunun için de Si₃N₄ yüzeyinde bulunan SiO₂ tabakasının uzaklaştırılması gerekmektedir. Şekil 3.25'de Si₃N₄ tanelerinin yüzeyini yoğun bir Şekilde kaplayan SiO₂ tabakasının Şematik olarak gösterimi sunulmaktadır. Yüzey SiO₂ tabakasının Al ile tepkimeye girdiği ve Al₂O₃ fazını oluşturduğu (3.14) düşünölmektedir. Ancak yapılan XRD tayinlerinde Al₂O₃ fazına rastlanmamıştır. Bunun nedeninin, oluşan Al₂O₃ miktarının XRD ile tespit edilebilecek sınır miktarın altında olması diye düşünölmektedir.



Şekil 3.25. Gözenekli Si₃N₄ bünyede seramik tane, yüzey oksit tabakası ve gözeneklerin Şematik gösterimi

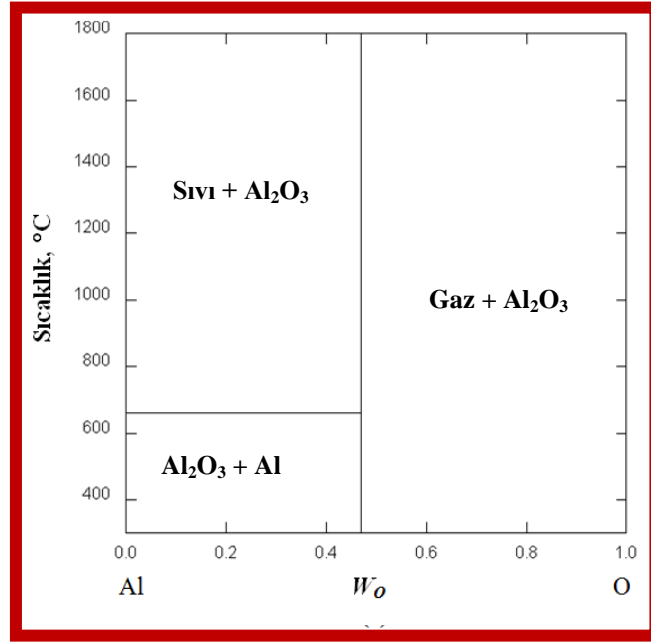
Si_3N_4 sisteminde basınçsız emdirmenin gerçekleştirildiği sıcaklıklarda (900–1300°C) tane yüzeylerinde bulunan SiO_2 fazı katı halde bulunmaktadır. Dolayısıyla Al'nin Si_3N_4 ile doğrudan temas sağlayabilmesi için SiO_2 yüzey oksit tabakasının uzaklaşması ancak SiO_2 tabakasının Al ile tepkimeye girerek tamamen tüketilmesi (Şekil 3.26) ile gerçekleşebilir. Al içerisinde O çözünürlüğü oldukça düşük olduğu (Şekil 3.27) için de (1200 K'de, $< 10^{-5}$ atomik %) yüzey oksit tabakaları Al içerisinde çözüldükten sonra daha kararlı olan Al_2O_3 seramik fazı oluşmaktadır [86].



Şekil 3.26. MTDATA paket programı veri tabanlarından alınan Si_3N_4 yüzeyindeki SiO_2 oksit tabakasıyla Al arasında meydana gelen tepkimenin $\Delta G-T$ grafiği

Al ve Si_3N_4 'ün doğrudan teması sonucunda AlN fazının oluşumu iki farklı temel mekanizma ile gerçekleşebilir:

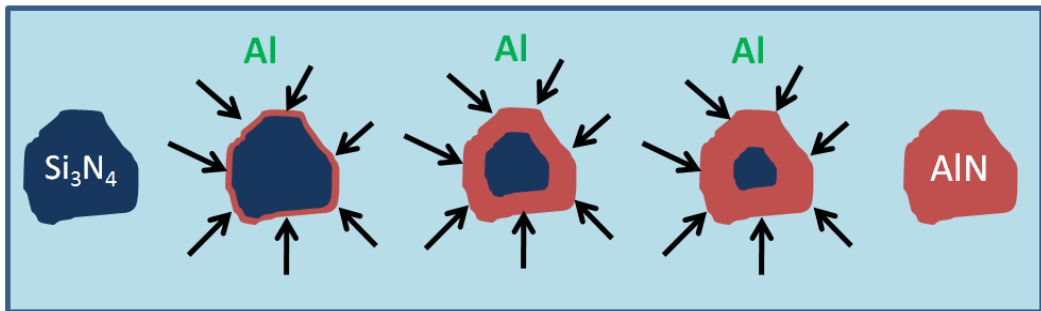
- Al'nin AlN tabakasından yayınımla AlN oluşumu.
- Çözünme–yeniden çökme mekanizmasıyla AlN oluşumu.



Şekil 3.27. MTDATA paket programı veri tabanlarından alınan Al-O faz diyagramı

Al'nin AlN tabakasından yayınımla AlN oluşumu

Bu senaryoya göre, hazırlanan seramik bünyeye uygulanan ısıl işlem sırasında sızdırılan Al metali seramik tanelerin arasındaki boşluklara dolmaktadır. İlk olarak tanelerin yüzeyindeki SiO_2 tabakası uzaklaştıktan sonra, Si_3N_4 'ün sıvı Al ile tepkimesi sonucu Si_3N_4 yüzeyinde bir AlN tabakası oluşmaktadır. Daha sonra ise oluşan bu katı AlN tabakasından sıvı Al metali Si_3N_4 tanesinin içine doğru yayılım göstermektedir. Si_3N_4 tanesi tepkimeyle tamamen tüketilinceye kadar Al'nin yayılımı devam eder (Şekil 3.28) ve bu esnada sürekli olarak devam eden kimyasal tepkimelerle AlN fazı oluşmaya devam eder. Bu tepkimeler sonucunda mevcut Si_3N_4 tanesi tamamen tüketilirken yeni bir AlN tanesi oluşur.



Şekil 3.28. Al'nin AlN tabakasından yayınımla AlN oluşumunun şematik gösterimi

AlN kovalent bağı bir malzeme olduğu için yayınımlı düşük bir malzemedir [3]. Gerçekleştirilen alanyazın taramaları sonucunda AlN içerisinde Al ve Si atomlarının yayınımlıma ait sayısal verilere ulaşılamamıştır. Ancak farklı oksit ve oksit dışı seramik malzemelerde atomların yayınımlı ile ilgili sayısal değerlere ulaşılmıştır.

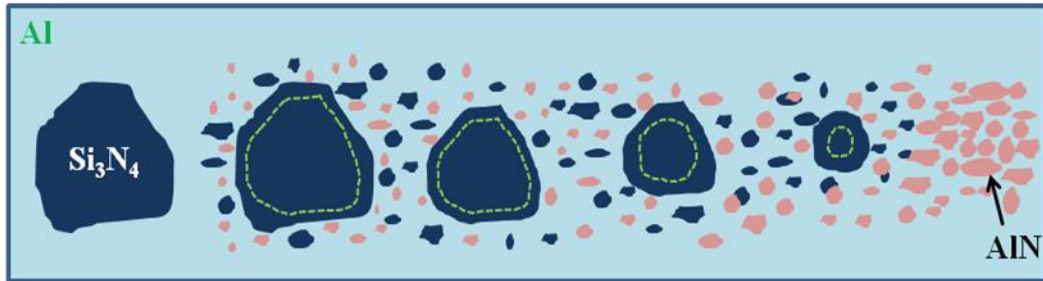
Güçlü kovalent bağı karakteri nedeniyle sinterlenmesi oldukça güç olan Si_3N_4 'de 1800°C 'de N'nin yayınımlı katsayısı $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de 10^{-17} ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de ise $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 'dir [4]. CVD tekniğı ile hazırlanan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de ^{29}Si yayınımlı katsayısı $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$ aralığında $0,45 \times 10^{-19}\text{--}2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ aralığında değışmektedir. [5] Çok kristalli Al_2O_3 içerisinde 1727°C 'de, Al ve O atomlarının yayınımlı katsayıları ise sırasıyla $10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ve $2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 'dir. [6]. SiC içerisinde 1830°C 'de Al'nin yayınımlı katsayısı için farklı kaynaklarda verilen değıerler $2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [7] ve $4,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 'dir [8].

Alanyazından elde edilen bu yayınımlı katsayıları ile ilgili bilgiler ışığında bir değıerlendirme yapıldığında Si_3N_4 yüzeyinde oluşan AlN tabakasından Al metalinin tane içine doğıru yayınımlı göstermesi ve tepkimeye girerek Si_3N_4 tanesini tüketmesi için çok uzun bir zamana ihtiyaç duyulacağı öngörülmektedir. Kullanılan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun tane boyutu $\sim 2 \mu\text{m}$ 'dir. Al metalinin emdirme sıcaklık aralığı olan $900\text{--}1400^\circ\text{C}$ aralığında tanenin merkezine kadar $\sim 1 \mu\text{m}$ 'lik mesafeye yayınımlı göstermesi, Al'nin AlN tabakasındaki yayınımlı katsayısı $10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ olarak alınsa bile yaklaşık 278 saat gerektirmektedir. Ancak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda $900\text{--}1400^\circ\text{C}$ aralığında 1 saat gibi kısa emdirme sürelerinde dahi tüm Si_3N_4 fazının tüketildiğı üretilen karma yapıların XRD tayinleriyle belirlenmiştir. Bu nedenle $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ sisteminde, Al'nin AlN tabakasından yayınımlı ile AlN oluşumunun baskın bir mekanizma olamayacağı düşünölmektedir.

$$\frac{1 \times 10^{-4} \text{ cm}}{1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}} = 1 \times 10^6 \text{ s} \cong 277,8 \text{ saat} \quad (3.15)$$

Çözünme–yeniden çökeltme mekanizmasıyla AlN oluşumu

Emdirme ısı işlemleri sırasında Si_3N_4 yüzeyinden SiO_2 tabakası uzaklaştıktan sonra, Si_3N_4 tane yüzeyi sıvı Al alaşımıyla doğrudan temas etmektedir. Si_3N_4 tane yüzeyi parça parça Al içerisinde çözülmeye başlar ve çözülmeyi takiben AlN taneleri Al alaşımı içerisinde çekirdeklenip büyümeye başlar (Şekil 3.29). Si_3N_4 tane yüzeyinden parçaların koparak sıvı Al alaşımında çözünmesi ve AlN tanelerinin çekirdeklenip büyümeleri eş zamanlı olarak gerçekleşir. Si_3N_4 çözüldükçe Al alaşımı hızlı bir şekilde “Si” ve “N” bakımından doyuma ulaşır. Al içerisinde Si’nin çözünürlüğü oldukça yüksek (Şekil 3.14–c) olup 900°C ’deki Si/Al oranı 35/65’dir. Diğer taraftan Al ve Si içerisinde N’nin çözünürlüğü Şekil 3.30–a ve b’de görüldüğü üzere yok denecek kadar düşüktür [2]. Sistemdeki metalik fazlar içerisinde N çözünürlüğü olmadığı için Si_3N_4 tanelerinden fazlaca uzağa gidemeden AlN taneleri kolayca çekirdeklenmektedir.



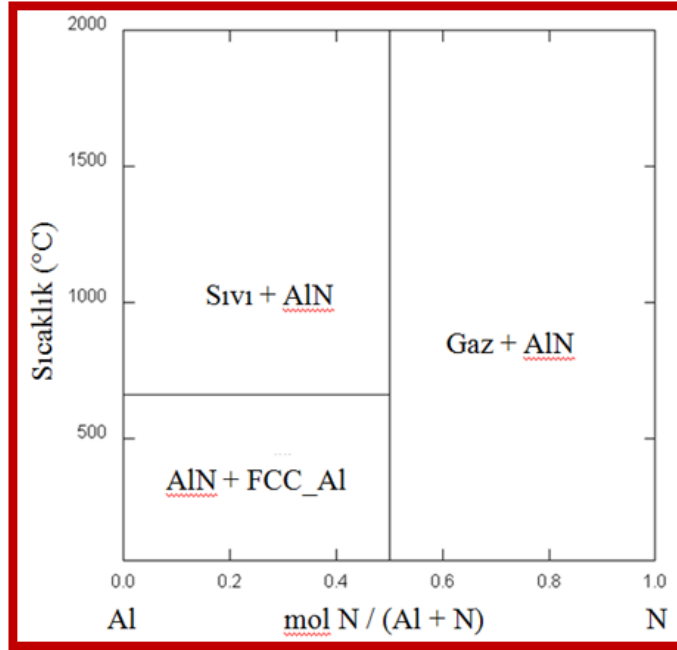
Şekil 3.29. Si_3N_4 'ün Al alaşımı içerisinde çözünüp AlN tanelerinin çekirdeklenip büyümesiyle AlN oluşumunun şematik olarak gösterimi

Gerçekleştirilen alanyazın çalışmalarında tepkin emdirmeye karma yapı üretimi için iki ön koşulun bulunduğu bildirilmektedir [10]: (i) Eriyik metalin seramiği ıslatması ($< 90^\circ$, ıslatma açısı). (ii) Meydana gelen kimyasal tepkimenin Gibbs serbest enerji değişiminin negatif olması.

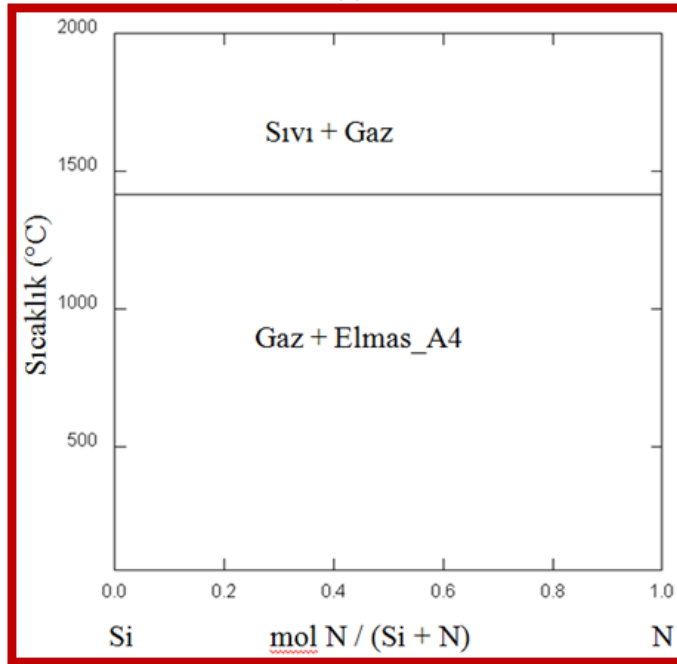
Alanyazın incelemeleri sonucunda tepkin emdirmeye karma yapı üretiminde ıslatma için ana itici gücün ne olduğu konusunda ise farklı görüşlerin bulunduğu belirlenmiştir. Bu alanda karşılaşılan üç temel görüş şunlardır:

- i) Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimenin Gibbs serbest enerji değişiminin büyüklüğü.

- ii) Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkime sonucunda ortaya çıkan arayüzeyin fizikokimyasal özellikleri.
- iii) Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucunda seramik faz hacminde meydana gelen değişim oranı.



(a)



(b)

Şekil 3.30. MTDATA paket programı veri tabanlarından alınan (a) Al-N ve (b) Si-N faz diyagramları

Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimenin Gibbs serbest enerji değişiminin büyüklüğü.

Si_3N_4 ile Al arasında gerçekleşen ve AlN oluşumuyla sonuçlanan yer değiştirme tepkimesi Eşitlik 1'de verilmektedir. Görüldüğü üzere bu tepkimenin 1200°C 'deki entalpisi -494 kJ/mol olup oldukça ekzotermik bir tepkimedir. Bu tepkimenin Gibbs serbest enerjisi ise -355 kJ/mol'dür.

Aksay ve ark. [11,12] metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen tepkimenin Gibbs serbest enerji değişiminin ıslatmanın ana itici gücünü oluşturduğunu ileri sürmektedirler.

Alanyazında bildirilen diğer bazı çalışmalar da tepkime ürünü oluşumundan ziyade arayüzey tepkimelerinin serbest enerji değişimiyle ıslatmanın iyileştirilebileceğini göstermektedir. Fuji ve ark. [13] sıvı Al'nin BN ve AlN'yi ıslatma davranışını karşılaştırmak için bir ıslatma deneyi tasarlamışlardır. Arayüzeyde AlN varken, Al'nin BN'yi 1173 K'deki ıslatma açısını 0° olarak ölçmüşlerdir. Ancak aynı koşullarda Al'nin, AlN'yi ıslatma açısı 130° 'dir. Buradan açıkça anlaşılmaktadır ki AlN arayüzeyinin fizikokimyasal doğasından ziyade sıvı Al'nin BN'yi ıslatma açısındaki düşüşün nedeni kimyasal tepkime sonucunda Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişimdir.

Seramik–metal karma yapılarında Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişimin ıslatma için yeterli bir itici güç oluşturabilecek bir büyüklükte olma olasılığı güçlü bir olasılık olarak görülmektedir.

Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkime sonucunda ortaya çıkan arayüzeyin fizikokimyasal özellikleri.

Espie ve arkadaşları [14–16] tarafından yapılan çalışmalarda tepkin ıslatmada önemli olan ana etmenin kimyasal tepkimelerin şiddeti değil, tepkime sonucu oluşan arayüzeyin fizikokimyasal özellikleri olduğu öne sürülmektedir. Bu görüşe göre arayüzey tepkimeleri, arayüzeyin doğasını değiştirdiği için ıslatma üzerinde etkili olmaktadır.

Al ve Si_3N_4 'ün doğrudan teması sonucunda meydana gelen tepkimeyle AlN fazı oluşmaktadır. Fuji ve ark. [13] sıvı Al'nin BN ve AlN'yi ıslatma

davranışını inceledikleri çalışmadan açıkça anlaşılmaktadır ki Al–Si₃N₄ sisteminde ıslatmayı sağlayan etmen arayüzeyde AlN oluşumu olamaz.

Bu durumda Al–Si₃N₄ sisteminde arayüzeyinin fizikokimyasal doğasından ziyade kimyasal tepkime sonucunda Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişim ve/veya seramik faz miktarının belirgin bir şekilde artmasının ıslatmayı iyileştirdiği düşünülmektedir.

Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucunda seramik faz hacim değişimi oranı.

Si₃N₄ ile Al arasında gerçekleşen ve (3.8)'de sunulan tepkime sonucunda yapıda AlN fazı oluşmaktadır. Bu tepkime sırasında meydana gelen molar seramik faz hacim değişimi incelendiğinde tüketilen 43,30 cm³ Si₃N₄'e karşılık yapıda 50,30 cm³ AlN oluşmakta, yani ~%16 oranında seramik fazında hacimsel bir artış meydana gelmektedir (Çizelge 3.16).

Çizelge 3.16. AlN oluşumu sırasında meydana gelen seramik faz hacim değişimi hesabında kullanılan veriler

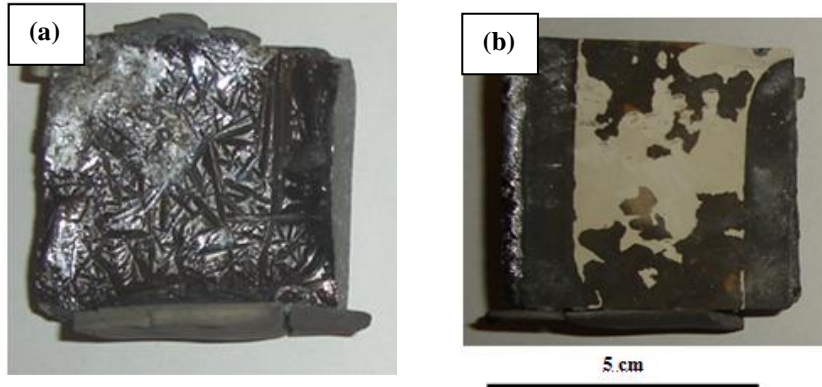
Faz	Mol ağırlığı g/mol	Molar Hacim cm ³ /mol	Yoğunluk g/cm ³
Si ₃ N ₄	140,28	43,30	3,24
AlN	40,99	12,57	3,26
Tepkime öncesi seramik hacmi, cm ³	Tepkime sonrası seramik hacmi, cm ³	ΔV cm ³	Hacim değişimi %
43,30	50,30	7,00	16,17

Zhou ve Hosson [17] tarafından yapılan bu çalışmadan yola çıkılarak Si₃N₄ ile Al arasında meydana gelen tepkime sonucunda meydana gelen AlN oluşumu sırasında seramik faz miktarının belirgin bir şekilde artmasının da ıslatmayı iyileştirmeye yönelik bir katkısının olabileceği düşünülmektedir.

Si₃N₄ ile Al arasında gerçekleşen ve (3.5)'de sunulan tepkime sonucunda yapıda AlN fazının yanı sıra Si metali de oluşmaktadır. Al/müllit sisteminde tepkin emdirmeye gerçekleştirilen çalışmalarda da yapıda oluşan Al₂O₃ fazının

yanı sıra bir miktar Si fazının açığa çıktığı ve artan sıcaklığa bağlı olarak arayüzeyde açığa çıkan Si miktarının da arttığı bildirilmektedir [18]. Açığa çıkan bu Si metalinin numune üzerinde bulunan fazla Al kaynağına doğru yayılım gösterdiği ve karma yapı içerisinde ancak az bir miktarda kırılğan Si fazı kaldığı bildirilmektedir [18]. Bu sistemde gerçekleştirilen kinetik çalışmalar ve içyapı incelemeleri sonucunda emdirme sıcaklığı ve emdirme süresi arttırıldığında arayüzeyde doğrusal büyüme kinetiklerinden sapmaların meydana geldiği belirlenmiştir. Bunun nedeninin ise arayüzeyde Si birikmesi ve tepkime ön bölgesinin Si bakımından doyuma ulaşması olarak açıklanmaktadır. Arayüzeyde Si birikmesinin 1150°C'nin üzerinde gerçekleştiği bildirilmektedir. [7] Şekil 3.13-c'de sunulan Al-Si faz diyagramından görüldüğü üzere Al içerisindeki Si'nin çözünürlüğü oldukça yüksek olup artan sıcaklığa bağlı olarak da Si çözünürlüğünde belirgin bir artış meydana gelmektedir.

α -Si₃N₄ tozuyla hazırlanan ~ 5 cm x 5 cm x 1 cm peletlerle 1000–1400°C arasında değişen farklı sıcaklıklarda, 1–20 saat arasında değişen sürelerde, üç farklı Al alaşımı kullanılarak (2024,7075 ve bu alaşımlara nispeten Mg içeriği daha yüksek bir Al alaşımı) emdirme denemeleri gerçekleştirilmiş ancak hiçbir koşulda bu peletlerle tam emdirme sağlanamamıştır. Mg içeriği nispeten daha yüksek olan bir Al alaşımı kullanılarak, 1200°C'de 3 saatte gerçekleştirilen emdirme sonrası numunelerin üstten ve alttan görünüşleri Şekil 3.31'de sunulmaktadır.



Şekil 3.31. Mg içeriği nispeten daha yüksek olan bir Al alaşımı kullanılarak 1200°C'de 3 saatte üretilen ~5 cm x 5 cm x 1 cm ölçülerindeki numunelerin emdirme sonrası (a) üstten ve (b) alttan görünüşleri

Büyük pelet üretiminde emdirmeyi kolaylaştırmak için, α -Si₃N₄ tozu, %5 ve 10 oranlarda B₄C tozuyla kuru olarak karıştırılıp hazırlanan bileşimlerle (95SN5B ve 90SN10B) emdirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu bileşimlerdeki ~ 5 cm x 5 cm x 1 cm ölçülerindeki peletlerle de ancak kısmi emdirme sağlandığı ve α -Si₃N₄ tozuna B₄C ilavesinin de tam emdirmeyi sağlamak için yetersiz kaldığı belirlenmiştir.

Emdirme çalışmaları çapı ~1,9 cm olan silindir peletlerle gerçekleştirilirken herhangi bir sorun yaşanmazken, aynı koşullarda ~ 5 cm x 5 cm x 1 cm ölçülerindeki peletlerle çalışılırken tam emdirme sağlanamamaktadır. Bu durumun emdirme sırasında açığa çıkan Si metalinin seramik pelet üzerindeki Al kaynağına doğru yayılımı ve numune yüzeyine paralel kristallenmesiyle açıklanabileceği düşünülmektedir (Çizelge 3.17).

Çizelge 3.17. Si₃N₄-Al sisteminde 900°C’de tepkin emdirme sırasında açığa çıkan Si metalinin kristallenme oranının pelet boyutuyla değişimi

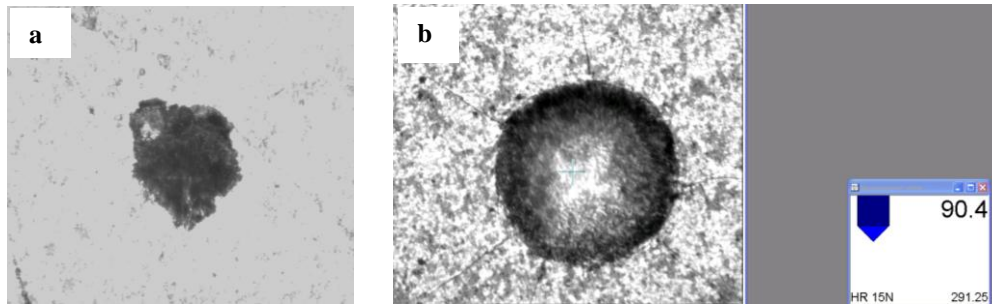
	Silindir Pelet	Kare Pelet
Pelet boyutları	Çap: 1,9 cm Kalınlık: 1 cm	5 cm x 5 cm x 1 cm
Pelet ağırlığı, g	3,95	34,83
Peletin yaş yoğunluğu, %	43,00	43,00
Tam emdirme için gerekli Al miktarı, g	4,38	38,62
Emdirme için kullanılan Al miktarı, g	4,90	39,60
Tepkimelerde tüketilen Al miktarı	3,04	26,80
Tepkimeye girmeden kalan toplam Al miktarı	1,86	12,8
<i>Tepkimeye girmeden kalan Al'nin içinde çözünebilecek Si miktarı</i>	1,00	6,89
Tepkime sonucu açığa çıkan Si miktarı	2,37	20,92
Tepkime sonucu açığa çıkan Si'nin tamamının çözünmesi için gerekli Al miktarı	4,40	38,85
<i>Kristallenecek Si miktarı</i>	1,37	14,03
Açığa çıkan Si miktarının kristallenme oranı, %	57,81	67,07

Küçük peletlerle çalışılırken açığa çıkan Si miktarının kristallenme oranı ~%58 iken, büyük peletle çalışırken bu oran ~%67’dir (Çizelge 3.17). Büyük

peletle çalışırken çok daha fazla Si açığa çıktığı için kristallenme çok daha kolay gerçekleşmekte ve bu durumda da gelişen iğnemi Si kristalleri yapıyı kilitletiği için kristaller arasında kalan Al metali gözenekli seramik pelet içerisine sızamadığı için, emdirme kısmi olarak kalmaktadır.

3.4.7. Mekanik ve esneklik özelliklerin belirlenmesi

α - Si_3N_4 tozu kullanılarak 7075 Al alaşımıyla 1300°C 'de 1 saat basınçsız emdirme ile üretilen karma yapıya, uygulanan yük sonrası düzgün bir geometride iz elde edilemediği için Vickers sertlik ölçümü gerçekleştirilememiştir. Bunun nedeninin yapıda hem sert seramik fazların, hem de Al gibi çok yumuşak bir metalik fazın birlikte bulunması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca bu karma yapılarda çok yumuşak bir faz olan Al'nin miktarının yüksek olmasının da (>%40) sertlik ölçümünü güçleştirdiği düşünülmektedir. Bu sistemde üretilen karma yapıya 1–20 kg arasında değişen yükler uygulanmıştır. Ancak uygulanan yükün değiştirilmesiyle düzgün izlerin eldesi sağlanamamış (Şekil 3.32-a) ve bu karma yapıyı temsil edebilecek bir Vickers sertlik değeri belirlenememiştir. Aynı numunenin Rockwell 15N sertlik değeri $89,4 \pm 1,6$ olarak belirlenmiştir. Rockwell 15N ucuyla elde edilen izin görünümü Şekil 3.32–b'de sunulmaktadır.



Şekil 3.32. Si_3N_4 –Al sisteminde 1300°C 'de, 7075 Al alaşımıyla, 1 saatte üretilen numuneden (a) Vickers ucuyla 5 kg yükün 3 saniye süreyle uygulanması ve (b) Rockwell 15N ucuyla elde edilen izlerin görünümü

Si_3N_4 ve aktif C kullanılarak 1400°C 'de 1 saat emdirmeye hazırlanan karma yapıların Vickers sertlik ölçümü sonuçları Çizelge 3.18'de sunulmaktadır.

Bu numunelere uygulanan yük sonucu oluşan çentiklerin geometrisi oldukça düzgündür, ancak bazı çentiklerin kenarlarında göçmeler olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.18. 96SN4C ve 92SN8C karma yapılarına 5 kg yükün, 3 saniye uygulanması sonucu elde edilen ortalama sertlik değerleri

Presleme basıncı MPa	Emdirme koşulları Sıcaklık — Süre	96SN4C sertlik kg/mm ²	92SN8C sertlik kg/mm ²
17,6	1400°C — 1 saat	375 ± 63	340 ± 72
17,6	1400°C — 4 saat	607 ± 32	426 ± 58
176		667 ± 119	547 ± 117

Karma yapıların emdirme süresinin 1400°C’de 1’den 4 saate çıkarılması sonucunda hem %4 hem de %8 C içeren numunelerde sertliğin arttığı ancak bu artışın %4 C içeren numunede daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca presleme basıncının artmasıyla da sertliğin arttığı, ancak aynı zamanda standart sapmanın da ~2–3 kat arttığı belirlenmiştir. En yüksek ortalama sertlik değeri (667,2 ± 118,5 kg/mm²) 96SN4C bileşiminde, 176 MPa’da preslenip, 1400°C’de 4 saatte emdirmeye üretilen numunelerle elde edilmiştir. En düşük sertlik değeri ise (339,8 ± 72,4 kg/mm²) 92SN8C bileşiminde, presleme basıncı 17,6 MPa’da olan numunelerin, 1400°C’de 1 saatte emdirmeye üretilen numunelerle elde edilmiştir.

Si₃N₄-Al sisteminde 7075 Al alaşımıyla 1200°C’de 20 saatte üretilen, ~3,5 cm x 3,5 cm x 1 cm boyutlarındaki seramik-metal karma yapının ve 2024 Al alaşım bloğunun ultrasonik yöntemle boyuna ve enine ses hızı, poisson oranı, esneklik modülü, kayma modülü ve yığın modülü belirlenmiştir. Kullanılan 2024 Al alaşımı ve üretilen karma yapıların Arşimet yöntemiyle belirlenen yoğunluk ve açık gözenek miktarları Çizelge 3.19’da, ultrasonik yöntemle belirlenen özellikleri ise Çizelge 3.20’de sunulmaktadır.

Yekpare Si₃N₄ seramiğinin esneklik modülü 310 GPa (Çizelge 1.5), kullanılan 2024 Al alaşımının esneklik modülü ise 70 GPa’dır (Çizelge 3.20). Üretilen karma yapının esneklik modülü ise ~200 GPa olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.20). Karma yapıda bulunana Al ve Si metal fazlarının düşük esneklik

modülü nedeniyle karma yapının esneklik modülü yekpare Si_3N_4 'den daha düşüktür. Ancak elde edilen bu değer alanyazında bildirilen değer ile oldukça yakındır. Aghajanian ve ark. tarafından yapılan çalışmada 950°C 'de emdirmeye sonrası üretilen karma yapının esneklik modülü 204 GPa olarak bildirilmektedir [102].

Çizelge 3.19. Ultrasonik yöntemle özellikleri belirlenen numunenin Arşimet yöntemiyle belirlenen yığımsal yoğunluk ve açık gözenek miktarları

Karma Yapı	Yoğunluk* g/cm ³	Açık Gözenek* %
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$	$2,85 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,24$

*: 3 ölçümün ortalaması

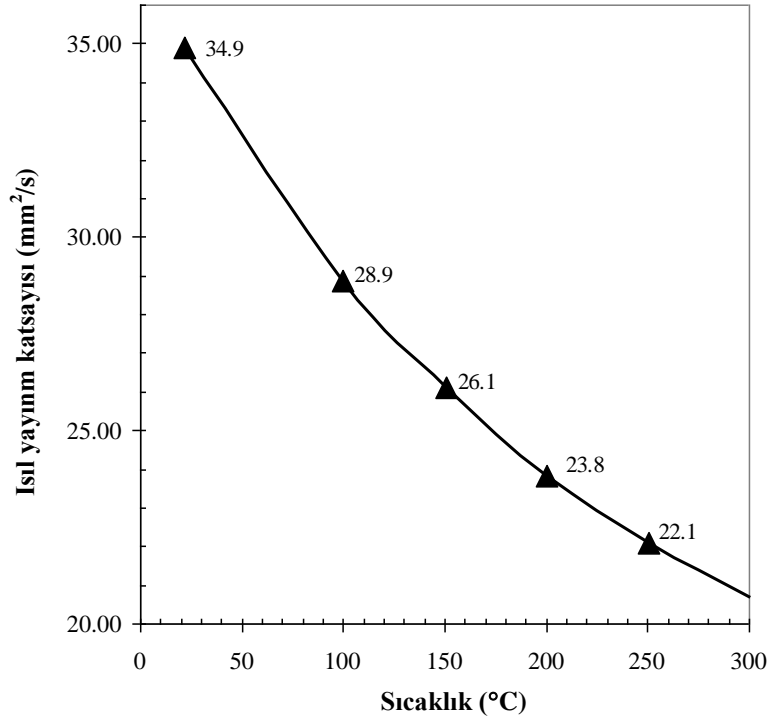
Çizelge 3.20. Kullanılan 2024 Al alaşımı ve üretilen karma yapıların ultrasonik yöntemle ölçülen boyuna ve enine ses hızı, poisson oranıyla esneklik, yığın ve kayma modülü

Özellik	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$	2024 Al alaşımı*
Boyuna Ses Hızı, m/s	9106 ± 61	6495
Enine Ses Hızı, m/s	5293 ± 28	3085
Poisson Oranı	$0,245 \pm 0,004$	0,354
Esneklik Modülü, (GPa)	$198,8 \pm 2,1$	70,1
Yığın Modülü, (GPa)	$129,9 \pm 2,5$	80,2
Kayma Modülü (GPa)	$79,8 \pm 0,8$	25,9

*: bu numunede tek, diğer numunede 5'er ölçüm alınmıştır

3.4.8. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ sisteminde ısı yayılımı

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu kullanılarak 7075 Al alaşımıyla 1300°C 'de 60 dakika basınçsız emdirmeye üretilen numunenin ısı yayımlanabilirlik ölçümü verileri Şekil 3.33'de sunulmaktadır.



Şekil 3.33. α - Si_3N_4 tozu kullanılarak, 7075 Al alaşımıyla, 1300°C’de 1 saatte üretilen karma yapının ısı yayılım katsayısı ölçümü verileri

Isıl yayılım katsayısı, C_p ve ρ değerleri kullanılarak (3.16) ile malzemenin ısı iletkenliğini hesaplamak mümkündür. Bu karma yapıda bulunan malzemelerin C_p değerinin 700–900 J/kgK arasında değiştiği bilinmektedir (Çizelge 1.8 ve 1.9). Karma yapının yoğunluğu ise 2,8 g/cm³’tür. Aşağıda verilen formülde bu değerler yerlerine konularak ısı iletkenlik hesaplanabilir.

$$\lambda = a * C_p * \rho \quad (3.16)$$

λ = ısı iletkenlik (W/mK)

a = ısı yayılımı (m²/s)

C_p = ısı kapasitesi (J/kgK)

Eğer C_p değeri 700 J/kgK alınırsa 25–300°C arasında ısı iletkenlik değerinin 68 ile 43 W/mK arasında değiştiği bulunur. Eğer C_p değeri 850 J/kgK alınırsa 25–300°C arasında ısı iletkenlik katsayısının 83 ile 52 W/mK arasında değiştiği bulunur. Bu hesaplamalardan yola çıkılarak üretilen karma yapının C_p

değerini deneysel olarak ölçmeksizin 25–300°C arasında ısı iletkenliğinin sırasıyla 68–83 ile 43–52 W/mK arasında değiştiği rahatlıkla söylenebilir.

3.5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada tepkin emdirme yöntemiyle Si₃N₄–Al sisteminde farklı Al alaşımları (2024, 7075, Al–4,5Mg) kullanılarak hafif (2,87–2,90 g/cm³) ve yoğun (açık gözenek miktarı < %1) seramik–metal karma yapıların üretimi ve bu yapıların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Emdirme sürecinde Al fazı ile Si₃N₄ arasında meydana gelen tepkimeyle Al metali tükenirken, yüksek ısı iletkenliğe sahip AlN fazı ve Al fazına oranla çok daha yüksek bir sertliğe sahip olan Si fazı oluşmuştur. Böylece basınçsız emdirme tekniğiyle yüksek iletkenliğe sahip, nispeten sert ve tok oksit dışı seramik–metal karma yapıların ekonomik olarak üretimi gerçekleştirilmiştir.

Si₃N₄–Al sisteminde Si₃N₄ ile birlikte C kullanılarak hazırlanan karma yapılarda, tepkin emdirme sürecinde AlN ve/veya Al–O–N faz/fazları oluşurken açığa çıkan serbest Si ile aktif C'nin tepkimeye girmesiyle, yüksek sertlik ve ısı iletkenliğe sahip SiC fazının oluştuğu XRD tayinleriyle belirlenmiştir. Bu yaklaşım karma yapıların seramik faz hacim kesrinin arttırılması ve karma yapının özelliklerinin iyileştirilmesi için güzel bir olanak sunmaktadır. Bu yaklaşımla hafif (2,82 g/cm³) ve nispeten yoğun (açık gözenek miktarı < %3) AlN–SiC–Al–Si seramik–metal karma yapıların üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan alanyazın taramalarında Si₃N₄–Al sisteminde bu tür bir yaklaşımın sergilendiği herhangi bir yayına rastlanmamıştır.

Üretilen karma yapıların faz tayinleri ve alanyazından derlenen bilgiler ışığında MTDATA termodinamik paket programı da kullanılarak tepkin emdirme sürecinde hangi tepkimelerin ve hangi sırada gerçekleşiyor olabileceği değerlendirilmiştir. AlN (Si₃N₄ ile Al'nin tepkimesi), SiC (Si ile C'nin tepkimesi) ve Al₄C₃ (C ile Al'nin tepkimesi) fazlarının oluşumunu sağlayan tepkimelerin yanı sıra aktif C kullanılan numunelerde sistemde oluşması muhtemel Al₄C₃ fazının Si₃N₄ ile tepkimesi sonucu SiC fazının oluşumunu sağlayan tepkimenin de çalışılan sıcaklık aralığında (900–1400°C) ekzotermik olduğu ve bu

tepkimelerin tamamının Gibbs serbest enerjilerinin negatif olduğu, dolayısıyla sözkonusu koşullarda bu tepkimelerin gerçekleşmesinin termodinamik olarak mümkün olduğu belirlenmiştir.

Tepkin emdirme yöntemiyle üretilen numunelerin üzerinde kalan metal kısımda, gözle rahatlıkla görülebilen ve büyüklükleri cm boyutlarına varan Si kristallerinin gelişmiş olduğu belirlenmiştir. Bu iğnemsî kristallerin boyutlarının iç kısımlara doğru gittikçe küçüldüğü ve tüm kalıntı metal kalınlığı boyunca numune yüzeyine paralel olarak gelişen bu kristallerin sıvı Al'yi aralarında kilitlemek suretiyle emdirme kinetiğini etkiliyor olabileceği düşünülmektedir.

α -Si₃N₄ tozuyla hazırlanan aynı yaş yoğunluğa sahip peletlerle 2024 Al alaşımı kullanılarak, farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucunda 1200°C sabit sıcaklıkta 1–5 saat arasında değişen emdirme sürelerinde artan süreye bağlı olarak emdirme kalınlığının da arttığı belirlenmiştir. Buna karşın 900–1400°C aralığında, 100°C aralıklarla 1 saat sabit sürede gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucunda emdirme sıcaklığı 900°C'den 1100°C'ye çıkarken, emdirme kalınlığının azaldığı ancak daha sonra sıcaklık 1100°C'den 1400°C'ye çıkarken emdirme kalınlığının arttığı saptanmıştır. Artan sıcaklığa bağlı olarak emdirme kalınlığında meydana gelen bu farklı yöndeki değişimler, 900–1400°C aralığında emdirmeyi kontrol eden iki farklı mekanizmanın varlığına işaret etmektedir diye düşünülmektedir.

Si₃N₄–Al sisteminde yaş yoğunluğu %43–44 olan gözenekli peletlerle, tepkin emdirme süreciyle 2024 Al alaşımı kullanılarak, 900–1200°C aralığında, 100°C'lik aralıklarla 1 saat süreyle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucunda elde edilen veriler kullanılarak Arrhenius denkleminde hesaplanan aktivasyon enerjisi ~18,2 kJ/mol'dür. Bu değer, Si₃N₄–Al sisteminde tepkin emdirmenin kimyasal süreçlerce değil, fiziksel süreçlerle kontrol edildiğini göstermektedir. Al'nin vizkoz akışı için alan yazında bildirilen aktivasyon enerjisi 8,4 kJ/mol'dür. Basit sıvıların vizkoz akışı veya fiziksel adsorpsiyon gibi fiziksel fiziksel süreçler için genellikle aktivasyon enerjisi <80 kJ/mol'dür. Kimyasal sorpsiyon veya katı hal tepkimeleri gibi kimyasal süreçler için ise çok daha yüksek aktivasyon enerjilerine ihtiyaç duyulmakta olduğu alan yazında bildirilmektedir [104].

Farklı yaş yoğunluğa sahip α -Si₃N₄ peletlerle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucunda yaş yoğunluğun emdirme kalınlığını önemli ölçüde etkilediği, artan yaş yoğunluğa (~%42'den ~%48'e çıktığında) bağlı olarak emdirme kalınlığının belirgin şekilde (%29 oranında) düştüğü belirlenmiştir.

Üretilen AlN–Al–Si karma yapıların kırık yüzey SEM incelemeleri bu malzemelerin oldukça ince bir içyapıya sahip olduğunu ve yığımsal yoğunluk ölçümleriyle tutarlı bir şekilde, genel olarak yapının yoğun olduğunu ispatlamıştır. İncelenen numunelerde kullanılan başlangıç malzemelerinin doğası gereği hem metallere özgü olan sünek, hem de seramiklere özgü olan gevrek kırılma bölgeleri gözlemlenmiştir. Ancak içyapı çok ince ve karma yapıdaki elementlerin atom numaraları birbirine oldukça yakın olduğundan SEM ile detaylı bir parlatılmış yüzey ve yarı kantitatif kimyasal tayin yapmak mümkün olmamıştır.

Si₃N₄–Al sisteminde, 2024 Al alaşımı kullanılarak, 1200°C'de 20 saatte üretilen AlN–Al–Si karma yapısının TEM–BF, STEM–HAADF, STEM–EDX ve EFTEM teknikleri kullanılarak içyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. AlN–Al–Si karma yapısının TEM incelemeleri sonucunda Si₃N₄ ile Al arasında gerçekleşen tepkime ile oluşan fazın tane boyutunun ~250 nm olduğu ve yapıdaki Si₃N₄ fazının tamamen tüketilmiş olduğu belirlenmiştir. Ayrıca oluşan nano boyutlu tanelerin içerisinde belli bir miktar da oksijenin bulunduğu ve bu fazın Al–O–N elementlerini içeren bir katı çözeltilisi olabileceği belirlenmiştir. Oluşan bu nano boyutlu seramik tanelerinin arasındaki metal fazın ağırlıklı olarak Si içerdiği saptanmıştır. Ayrıca alaşımın içerisinde yer alan nispeten ağır Cu gibi elementlerin taneler arasındaki fazın içerisinde CuAl₂ çökelti fazı şeklinde bulunduğu belirlenmiştir.

Al ve Si₃N₄'ün doğrudan teması sonucunda AlN fazı (i) Al'nin Si₃N₄'ün yüzeyinde oluşan AlN tabakasından yayınımla ya da (ii) Si₃N₄'ün Al alaşımı içerisinde çözünmesi ve yeniden çökeltme mekanizmasıyla oluşabilir. Si₃N₄ yüzeyinde oluşan AlN tabakasından Al metalinin tane içine doğru yayılım göstermesi ve tepkimeye girerek Si₃N₄ tanesini tüketmesi için çok uzun bir zamana ihtiyaç duyulacağı öngörülmektedir. Örneğin Al metalinin emdirme sıcaklığında tanenin merkezine kadar yaklaşık 1 μ m'lik mesafeye yayılım göstermesi, Al'nin AlN tabakasındaki yayılım katsayısı 10^{-10} cm²s⁻¹ olarak

alınırsa yaklaşık 278 saat gerektirmektedir. Ancak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda 1 saat gibi kısa emdirme sürelerinde dahi tüm Si_3N_4 fazının tüketildiği üretilen karma yapıların XRD tayinleriyle belirlenmiştir. Bu nedenle Si_3N_4 -Al sisteminde, Al'nin AlN tabakasından yayınımla AlN oluşumunun baskın bir mekanizma olamayacağı düşünülmektedir.

AlN-Al-Si karma yapıların üretimindeki süreç değişkenleri, içyapıları, oluşan fazlar, meydana gelen tepkimeler ve karma yapılardan elde edilen özellikler irdelenerek bu sistemde ıslatma mekanizmasını açıklamak üzere bir mekanizma kurgulanmıştır. Bu mekanizma özetle şu basamaklardan oluşmaktadır:

- i) Al alaşımının yüzeyindeki Al_2O_3 tabakasının emdirme sıcaklığına çıkılırken, metal hacminde meydana gelen genleşmeyle kırılması.
- ii) Si_3N_4 yüzeyinde bulunan SiO_2 tabakasının Al ile tepkimeye girerek Al_2O_3 fazını oluşturmak suretiyle Si_3N_4 tane yüzeyinden uzaklaşması.
- iii) Si_3N_4 'ün Al ile doğrudan temas etmesi sonucunda Si_3N_4 tanelerinin yüzeyinden parça parça Al içerisinde çözünmeye başlaması ve çözünmeyi takiben Al alaşımının hızlı bir şekilde "Si" ve "N" atomları bakımından doyuma ulaşması. Al içerisinde Si'nin çözünürlüğü oldukça yüksek iken, Al ve Si içerisinde N'nin çözünürlüğü yok denecek kadar düşüktür (Şekil 3.30). Bu nedenle Si_3N_4 tanelerinden fazlaca uzağa gidemeden AlN taneleri kolayca çekirdeklenmeye başlar. Si_3N_4 tanelerinin çözünme süreciyle eş zamanlı olarak AlN tanelerinin Al alaşımı içerisinde çekirdeklenip büyüme süreci, sistemde Si_3N_4 taneleri tamamen tükeninceye ya da tepkimeye girecek Al kalmayıncaya kadar devam eder.

Si_3N_4 -Al sisteminde AlN ve/veya Al-O-N faz/fazlarının Si_3N_4 'ün Al alaşımı içerisinde çözünmesi ve ardından da yeni fazların yapıda çökeltme mekanizmasıyla oluştuğu SEM ve TEM ile gerçekleştirilen içyapı incelemeleri ile ispatlanmaktadır.

Alanyazın incelemeleri sonucunda tepkin emdirmeye karma yapı üretiminde ıslatma için ana itici gücün ne olduğu konusundaki görüşlerin üç temel başlık altında toplanması mümkündür:

- i) Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimenin Gibbs serbest enerji değişiminin büyüklüğü.
- ii) Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkime sonucunda ortaya çıkan arayüzeyin fizikokimyasal özellikleri.
- iii) Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucunda seramik faz hacminde meydana gelen değişim oranı.

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ sisteminde bu mekanizmaların hangisi veya hangilerinin etkin olabileceği irdelendiğinde şu sonuçlara ulaşılmıştır:

- i) Si_3N_4 ile Al arasında gerçekleşen ve AlN oluşumuyla sonuçlanan yer değiştirme tepkimesinin 1200°C 'deki Gibbs serbest enerjisi -355 kJ/mol'dür. Dolayısıyla bu sistemde Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişimin ıslatma için yeterli bir itici güç oluşturabilecek bir büyüklükte olma ihtimali sözkonusudur.
- ii) Si_3N_4 ile Al arasında gerçekleşen tepkime sonucunda AlN oluşmaktadır. AlN ile Al arasındaki ıslatma açısı 1173 K'de 130° 'dir. Dolayısıyla Al- Si_3N_4 sisteminde ıslatmayı sağlayan etmen arayüzeyde AlN oluşumu olamaz.
- iii) Si_3N_4 ile Al arasında gerçekleşen tepkime sonucunda seramik faz/fazların oranı hacimsel olarak $\sim\%16$ oranında artmaktadır (Çizelge 3.16).

Tüm bu yaklaşımlar değerlendirildiğinde $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}$ sisteminde seramik-metal arayüzeyinin fizikokimyasal doğasından ziyade kimyasal tepkime sonucunda Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişim ve/veya seramik faz hacim kesrinin belirgin bir şekilde artmasının ıslatmayı iyileştirdiği düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasının devamında yapılabilecek çalışmalara ilişkin öneriler 4. Bölümde toplu olarak sunulduğu için bu kısımda ayrıca yinelenmemektedir.

4. B₄C ve Si₃N₄ Yardımıyla İslatma Sağlanan Seramik–Metal Sistemler

4.1. Giriş

Bu çalışmada alanyazın taraması kısmında ayrıntılı olarak verilen özellikleri nedeniyle SiC, Si₃N₄, B₄C ve AlN oksit dışı seramik malzemeleriyle birlikte düşük yoğunluğu, ekonomikliği, kolay temin edilebilirliği ve düşük ergime sıcaklığı nedeniyle gözenekli seramik bünyelere emdirilecek metal malzeme olarak Al tercih edilmiştir.

Seramik–metal karma yapıların basınçsız emdirme tekniğiyle üretilebilmesi için seramik ve metal arasında iyi bir ıslatma sağlanması gerekmektedir. Seramik malzeme metal faz tarafından iyi bir şekilde ıslatılmıyorsa tepkin emdirme tekniğiyle seramik–metal karma yapı üretimi mümkün değildir. Kullanılan seramik malzemenin başlangıç özelliklerine bağlı olarak Al metaliyle arasındaki ıslatma davranışının çok belirgin bir şekilde değiştiği belirlenmiştir. Örneğin α -Si₃N₄ tozu Al tarafından iyi bir şekilde ıslatılırken, farklı özelliklere sahip (tane boyutu, oksijen içeriği, saflık) daha ekonomik olan bir β -Si₃N₄ tozu ile Al arasındaki ıslatma davranışı kötü olduğu için β -Si₃N₄-Al sisteminde basınçsız emdirme ile karma yapı üretimi mümkün olamamaktadır.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda α -Si₃N₄-Al ve B₄C-Al sistemlerinde seramik ve metal faz arasında sağlanan iyi ıslatma davranışı sayesinde, seramik–metal karma yapıların basınçsız emdirme tekniğiyle üretilebildiği ve elde edilen karma yapılarda emdirme sırasında meydana gelen tepkimelerle yapıda yeni seramik ve metal fazların oluştuğu belirlenmiştir. Buna karşın çok düşük yaş yoğunluklarda bile AlN-Al ve SiC-Al gibi bazı oksit dışı seramik–metal sistemlerinde basınçsız emdirme tekniğiyle ya hiç emdirme sağlanamadığı ya da emdirmenin sadece 1–2 mm ile sınırlı kaldığı belirlenmiştir.

4.2. Amaç

β - Si_3N_4 -Al, SiC-Al ve AlN-Al oksit dışı seramik-metal sistemlerinde basınçsız emdirme tekniğiyle tam emdirme sağlamak üzere, sisteme Al ile iyi bir ıslatma davranışına sahip olan α - Si_3N_4 ve/veya B_4C seramik ilavesiyle ıslatma davranışı iyileştirilerek emdirmenin sağlanması ve çeşitli oksit dışı seramik esaslı (AlN, Si_3N_4 ve SiC) seramik-metal karma yapıların üretilmesi hedeflenmiştir.

α - Si_3N_4 ve/veya B_4C kullanılarak tasarlanan bileşimlerde seramik bünyelerin gözeneklerini dolduran Al'nin bu seramiklerle girdiği tepkimelerde önemli ölçüde tüketildiği, ancak α - Si_3N_4 kullanıldığında yapıda önemli oranda Si fazının açığa çıktığı saptanmıştır. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda sistemde metalik faz miktarını azaltarak, karma yapıların özelliklerini istenen yönde değiştirmek amacıyla metal faz/fazlarıyla tepkimeye girerek seramik faz/fazlar oluşturacak farklı seramiklerle çeşitli bileşim tasarımları yapılmıştır.

α - Si_3N_4 ile gerçekleştirilen basınçsız emdirme çalışmalarında başlangıç tozunun tane boyutu ince olduğu için ($d_{50} = 2 \mu\text{m}$), şekillendirme sonrası yüksek yaş yoğunluk değerleri elde edilememiş ($> \%55$) dolayısıyla da yüksek seramik hacim kesrine sahip karma yapıların üretimi mümkün olmamıştır. Bu çalışmada daha yüksek tane boyutuna sahip, dolayısıyla da paketlenme davranışı daha iyi olacak bir β - Si_3N_4 tozu kullanılarak yüksek hacim kesrine sahip darbelere karşı dirençli, sert ve yeterince tok seramik-metal karma yapıların üretimi amaçlanmıştır.

Alanyazında Al-SiC sisteminde istenmeyen fazların oluşmasının (özellikle de Al_4C_3 fazının) düşük emdirme hızıyla alakalı olduğu bildirilmektedir [107]. Bu nedenle, bu çalışmada SiC, B_4C ve α - Si_3N_4 fazları birlikte kullanılarak emdirmenin kolaylaştırılması ve emdirme kinetiği hızlandırılarak Al_4C_3 fazının oluşumunun engellenmesi amaçlanmıştır. Karma yapıya SiC ve B_4C 'nin yanı sıra α - Si_3N_4 ilave edilmesinin iki temel nedeni bulunmaktadır: (i) SiC- B_4C -Al sisteminde Al_4C_3 fazının oluşmasının engellenememesi durumunda, α - Si_3N_4 ile Al_4C_3 fazı tepkimeye sokularak bu zararlı fazın tüketilmesi amaçlanmıştır. (ii) Sisteme giren α - Si_3N_4 fazının Al ile tepkimesi sonucunda yapıdaki Al metal

miktarı azaltılarak seramik faz hacim kesri arttırılmaktadır. α - Si_3N_4 fazıyla Al_4C_3 arasında meydana gelen tepkime sonucunda yapıda SiC ve AlN fazları oluşmaktadır.

Bu tez çalışmasında, AlN- B_4C -Al sisteminde karma yapıların üretilmesiyle yüksek ısıl iletkenliğe sahip, metallere oranla göreceli olarak daha sert ve yeterince tok seramik-metal karma yapıların üretilmesi hedeflenmiştir.

SiC- Si_3N_4 -Al sisteminde, darbelerle karşı dirençli, yüksek ısıl iletkenliğe sahip, sert ve tok seramik-metal karma yapıların üretilmesi hedeflenmiştir. Bu sistemde ıslatmayı sağlamak üzere B_4C 'ye göre hem temini çok daha kolay olan hem de çok daha ekonomik bir seramik olan α - Si_3N_4 tercih edilmiştir.

4.3. Deneysel Çalışmalar

4.3.1. Başlangıç malzemeleri

Karma yapıların üretiminde Si_3N_4 (β - Si_3N_4 ve Silzot HQ α - Si_3N_4), B_4C (Alfa Aesar), SiC (Aldrich kaba SiC ve H.C. Starck ince SiC, 280-400-600 grit refrakter SiC tozları) ve AlN (H.C. Starck Grade B ince AlN ve H.C. Starck Grade AT, kaba AlN) tozları kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan Al alaşımlarının kimyasal bileşimleri 3. Bölüm'de Çizelge 3.3'de verilmiş olduğundan burada tekrar verilmemektedir. Kullanılan Si_3N_4 tozlarının kimyasal bileşimi ise Çizelge 4.1'de sunulmaktadır.

Çizelge 4.1. α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 tozlarının üretici firma tarafından verilen kimyasal bileşimi

α - Si_3N_4		β - Si_3N_4	
Element	ağ. %	Element	ağ. %
Si	$\leq 0,50$	Si	$\geq 55,00$
Ca	$\leq 0,02$	N	$\geq 35,00$
O	$\leq 1,00$	O	$\leq 3,00$
Fe	$\leq 0,04$	Fe	$\leq 1,00$
Al	$\leq 0,10$		
α - Si_3N_4 içeriği	≥ 80	β - Si_3N_4 içeriği	> 90

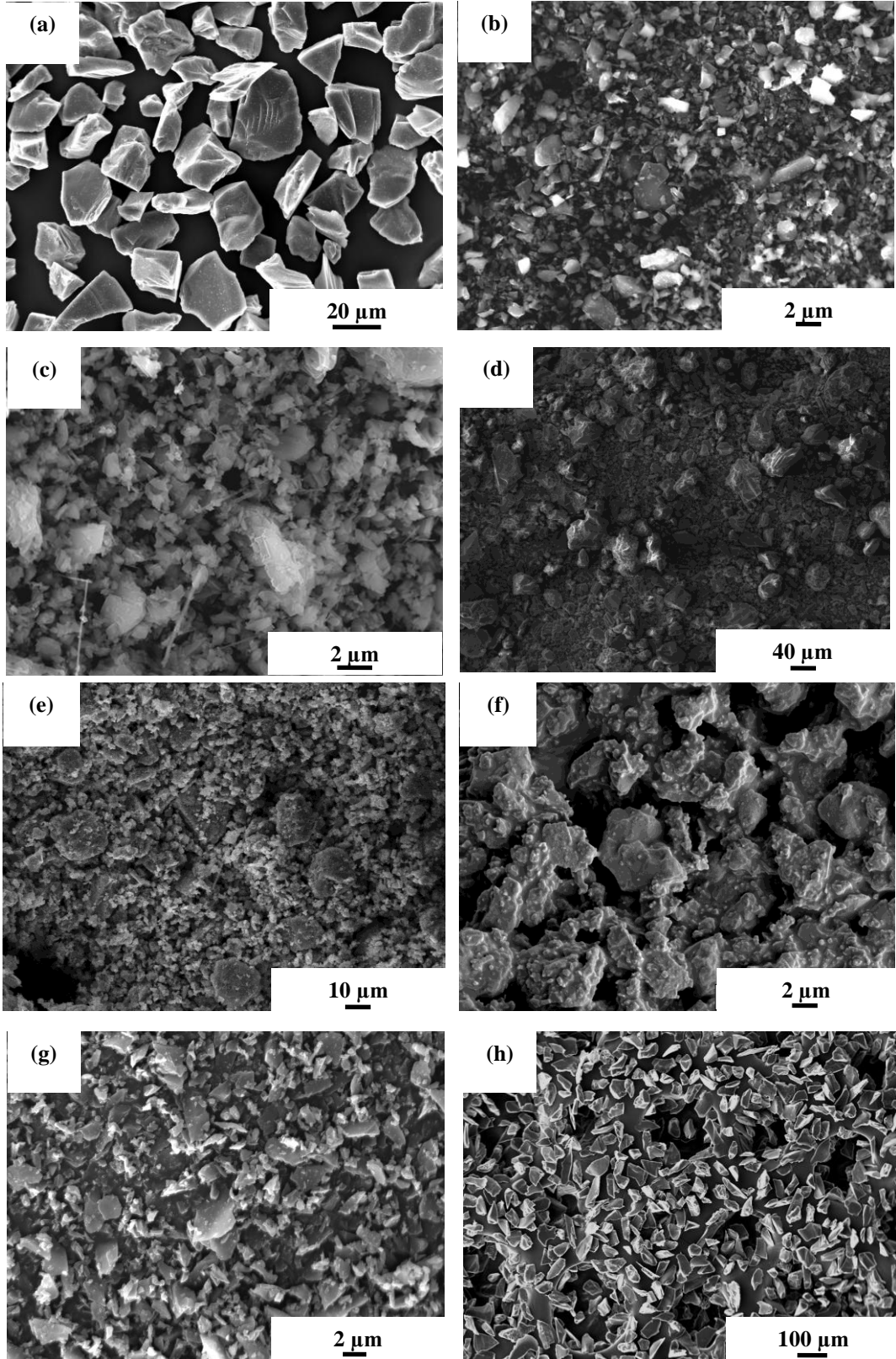
α -Si₃N₄ ve/veya B₄C tozlarıyla, farklı oksit dışı seramik malzemelerle birlikte tasarlanan bileşimlerin hazırlanmasında kullanılan β -Si₃N₄, B₄C, SiC, AlN ve C tozlarının tane boyutları Çizelge 4.2’de, SEM görüntüleri ise Şekil 4.1’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.2. α -Si₃N₄, β -Si₃N₄, B₄C, SiC, AlN ve C tozlarının lazer kırınım yöntemi ile ölçülen veya üretici firma tarafından verilen tane boyutları

Tane Boyutu	α -Si ₃ N ₄ ⁺	β -Si ₃ N ₄ ⁺	Öğütme Sonrası β -Si ₃ N ₄ **	Karbon Siyahı*
d ₁₀ , µm	1,6	3,5	1,3	< 60 nm
d ₅₀ , µm	2,0	19,0	5,9	
d ₉₀ , µm	5,5	56,1	13,4	
	İnce B₄C⁺	Kaba B₄C⁺	Starck İnce SiC⁺	Aldrich Kaba SiC⁺
d ₁₀ , µm	0,6	30,4	0,5	15,0
d ₅₀ , µm	1,5	47,9	1,0	23,0
d ₉₀ , µm	3,4	74,5	2,1	38,0
	SiC⁺ grit 280	SiC⁺ grit 400	SiC⁺ grit 600	İnce AlN*
d ₁₀ , µm	27,7	15,1	6,8	0,4
d ₅₀ , µm	43,2	24,4	11,4	3,0
d ₉₀ , µm	66,8	39,2	18,7	6,1
	Kaba AlN*			
d ₁₀ , µm	0,7			
d ₅₀ , µm	9,5			
d ₉₀ , µm	22,5			

⁺ : lazer kırınım yöntemi ile ölçülen, * : üretici firma tarafından verilen tane boyutları

** : 300 devir/dakika hızla 30 dakika öğütme sonrası



Şekil 4.1. Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri (a) Aldrich SiC, (b) Starck SiC, (c) α -Si₃N₄, (d) β -Si₃N₄, (e) kaba AlN, (f) ince AlN, (g) ince B₄C ve (h) kaba B₄C tozlarına ait SEM görüntüleri

4.3.2. Bileşim tasarımı ve yığın hazırlama

Yaş süreçle yığın hazırlanırken belirlenen oranlardaki başlangıç malzemeleri izopropil alkol ortamında, 6 mm çapında küresel Si_3N_4 bilyeler kullanılarak Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model aksel değirmende karıştırılmıştır. Her bir sistemin bileşim hazırlama sürecinde, kullanılan başlangıç malzemelerinin özelliklerine bağlı olarak farklı karıştırma devir ve süresi belirlenmiştir. Hazırlanan çamur Heidolph marka WB2000 model döner kurutucuda 55°C 'de kurutularak izopropil alkol sistemden uzaklaştırılmıştır.

B_4C ve/veya $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün kullanılmasıyla ısıtma sağlanan oksit dışı seramik sistemlerinde tasarlanan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{SiC-B}_4\text{C}$, AlN ve SiC esaslı bileşimler ve bu bileşimlerin karıştırma süreciyle ilgili bilgiler sırasıyla Çizelge 4.3–4.6'da sunulmaktadır.

Pyzik ve arkadaşlarının [175] geliştirdiği bir yöntemde, B_4C tozu grafitten yoksun bir ortamda, 1300°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, bir pasifleştirme ön işlemine tabi tutulmaktadır. Özel bir x-ışınları tekniği ile (near extended x-ray absorption fine structure (NEXAFS)) B_4C yüzeyinde iki farklı borun mevcut olduğu saptanmıştır. Bunlardan ($\text{B}3'$) diye adlandırılan bor, ($\text{B}3$)'e oranla daha reaktiftir. Pasifleştirme işlemi $1250^\circ\text{-}1400^\circ\text{C}$ arasında gerçekleştirilen bünyeler hem ($\text{B}3'$) hem de ($\text{B}3$) içerirken, 1400°C 'nin üzerinde bor neredeyse tamamen ($\text{B}3$) şeklinde bulunmaktadır. Dolayısıyla, $1350^\circ\text{-}1800^\circ\text{C}$ arasında pasifleştirilmiş bir bünye hem daha düşük sıcaklıklarda, hem de daha hızlı olarak metal ile emdirilebilmekte ve aynı zamanda tepkime ürünlerinin miktarını ve şeklini kontrol edebilme imkanı sunmaktadır. Sunulan sözkonusu imkandan yararlanmak amacıyla, bu çalışmada kullanılan B_4C tozları, $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma ve soğutma hızı uygulanarak 1400°C 'de 2 saat süreyle Ar gazı ortamında pasifleştirildikten sonra yığın hazırlamada kullanılmıştır.

Çizelge 4.3. Tasarlanan β - Si_3N_4 esaslı bileşimler ve yığın hazırlama süreci

Kod	β - Si_3N_4 ağ. %	B_4C ağ. %	SiC ağ. %	AlN ağ. %	C ağ. %
50bSN50B	50	50	–	–	–
60bSN15B21S4C	60	15	21	–	4
66bSN10B20A4C	66	10	–	20	4
70bSN10B20A	70	10	–	20	–
70bSN30A	70	–	–	30	–
70bSN30B	70	30	–	–	–
70bSN26B4C	70	26	–	–	4
76bSN20B4C	76	20	–	–	4
81bSN15B4C	81	15	–	–	4
86bSN10B4C	86	10	–	–	4
90bSN10B	90	10	–	–	–
Yığın hazırlama süreci					
Karıştırma hızı, devir/dakika			300		
Karıştırma süresi, dakika			30		

A: AlN, bSN: β - Si_3N_4 , B: B_4C , C: aktif karbon karası, S: SiC

Çizelge 4.4. Tasarlanan SiC - B_4C esaslı bileşimler ve yığın hazırlama süreci

Bileşim	İnce SiC ağ. %	Kaba SiC ağ. %	İnce B_4C ağ. %	α - Si_3N_4 ağ. %
50iS50iB	50	—	50	—
45iS45iB10SN	45	—	45	10
70iS15iB15SN	70	—	15	15
40iS40iB20SN	40	—	40	20
35iS35iB30SN	35	—	35	30
30iS30iB40SN	30	—	30	40
50kS50iB	—	50	50	—
45kS45iB10SN	—	45	45	10
40kS40iB20SN	—	40	40	20
Yığın hazırlama süreci				
Karıştırma hızı, devir/dakika			100	
Karıştırma süresi, dakika			15	

B: B_4C , S : SiC, , SN : α - Si_3N_4 , i: ince ve k: kaba

Çizelge 4.5. Tasarlanan AlN esaslı bileşimler

Bileşim	Kaba AlN ağ. %	İnce AlN ağ. %	Kaba B ₄ C ağ. %	İnce B ₄ C ağ. %
50kA50iB	50	—	—	50
50iA50iB	—	50	—	50
70kA30iB	70	—	—	30
70iA30iB	—	70	—	30
70kA30kB	70	—	30	—
70iA30kB	—	70	30	—
80kA20iB	80	—	—	20
80iA20iB	—	80	—	20
90kA10iB	90	—	—	10
90iA10iB	—	90	—	10
95kA5iB	95	—	—	5

A : AlN, B: B₄C, i: ince ve k: kaba

AlN esaslı bileşimlerin yığın hazırlama işlemi kuru karıştırma süreciyle gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi 250 ml'lik silindirik plastik kaplar içerisinde gerçekleştirilmiştir. Her defasında 5 gram toz ve 3 adet 10 mm çapında küresel ZrO₂ bilye kullanılarak 5 dakika süreyle plastik kabı çalkalayarak karıştırma işlemi gerçekleştirildikten sonra, karışım agat havan içerisinde 10 dakika daha karıştırılarak tozların yığın içerisinde eşit bir şekilde dağıtılması sağlanmıştır.

Çizelge 4.6. Tasarlanan SiC esaslı bileşimler ve yığın hazırlama süreci

Kod	SiC ağ. %	α -Si ₃ N ₄ ağ. %
50S50SN	50	50
75S25SN	75	25
90S10SN	90	10
Yığın hazırlama süreci		
Karıştırma hızı, devir/dakika	150	
Karıştırma süresi, dakika	15	

S : SiC, SN : α -Si₃N₄

4.3.3. Şekillendirme çalışmaları

Emdirme süreci Bölüm 3.3.3’de sunulduğu şekilde gerçekleştirildiği için bu bölümde tekrar açıklanmamıştır.

Kaba seramik tozlarla çalışılan sistemlerde şekillendirme sürecini kolaylaştırmak amacıyla toz karışımlarına bağlayıcı ilavesi gerçekleştirilmiştir. Kaba tane boyutuna sahip tozlarla hazırlanan bileşimlerin iyi bir şekilde şekillendirilebilmesi için toz karışımlarına ağ. %12 oranında polietilen glikol bağlayıcı çözeltisi (ağırlıkça %50’lik PEG 4000 çözeltisi) agat havan içerisinde karıştırma yoluyla katılmıştır.

Şekillendirme sonrası bağlayıcı içeren gözenekli seramik bünyelerin bağlayıcı giderme süreci Ar gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığından 140°C’ye kadar 2°C/dakika, 140°C’den 400°C’ye kadar 1°C/dakika, 400°C’den 550°C’ye kadar 3°C/dakika ısıtma hızı uygulanmıştır. 550°C’de 30 dakika beklendikten sonra 10°C/dakika soğutma hızı uygulanarak oda sıcaklığına soğutulmuştur.

β -Si₃N₄ esaslı bileşimlerle hazırlanan gözenekli bünyelerin yaş yoğunluğunu arttırmak ve bünyenin yaş yoğunluğunun eş dağılımlı olmasını sağlamak amacıyla, tek yönlü preslemenin hemen ardından numuneler 300 MPa basınç altında 1 dakika süreyle soğuk izostatik pres ile preslenmiştir. Çizelge 4.7’de β -Si₃N₄ esaslı bileşimlerle hazırlanan bünyelerin soğuk izostatik presleme sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği sunulmaktadır.

70bSN30B bileşiminde balistik test amaçlı olarak ~5 cm x 5 cm x 1 cm boyutlarında bünyeler tek yönlü presle 100 MPa basınç altında şekillendirildikten sonra, 1 dakika süreyle 300 MPa’da soğuk izostatik preslenmiştir. Soğuk izostatik presleme sonrası gözenekli seramik bünyelerin yaş yoğunluğu ve yüksekliği Çizelge 4.8’de verilmektedir.

Çizelge 4.7. β - Si_3N_4 esaslı bileşimlerdeki numunelerin soğuk izostatik presleme sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği

Bileşim	Yaş Yoğunluk %	Pelet Yüksekliği mm
50bSN50B*	56,8	7,1
60bSN15B21S4C	63,6 ± 4,6	10,8
66bSN10B20A4C	67,0 ± 0,1	10,4
70bSN30B*	59,9	6,3
70bSN30A	63,8 ± 0,2	10,9
70bSN10B20A	66,1 ± 0,0	10,5
70bSN26B4C	66,9 ± 0,0	10,7
70bSN30B	63,0 ± 3,8	11,2
76bSN20B4C	63,2 ± 0,4	8,0
81bSN15B4C	66,1 ± 0,7	7,0
86bSN10B4C	59,6 ± 0,2	10,7
90bSN10B	65,3 ± 0,6	11,1

A : AlN, bSN: β - Si_3N_4 , B: B_4C , C: aktif karbon karası, S: SiC

* : soğuk izostatik presleme yapılmayan numuneler

Çizelge 4.8. 70bSN30B bileşiminde balistik amaçlı hazırlanan bünyelerin 1 dakika 300 MPa'da soğuk izostatik presleme sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği

Pelet Numarası	Yaş Yoğunluk %	Pelet Yüksekliği mm
A1	65,6	8,7
A2	65,1	8,7
A3	63,1	10,0
A4	65,1	12,6
A5	67,1	11,2*
A6	71,4	11,4*
A7	67,6	10,8
A8	66,4	11,3*
A9	66,5	11,2*

* : balistik testleri gerçekleştirilen numuneler

SiC- B_4C esaslı seramik toz karışımları 170 MPa yük altında tek yönlü preslemeyle şekillendirilerek ~6 mm kalınlığında ve 1,8 cm çapında gözenekli

seramik bünyeler hazırlanmıştır. SiC–B₄C–Al ve SiC–B₄C–Si₃N₄–Al sistemlerinde hazırlanan gözenekli seramik bünyelerin yaş yoğunlukları Çizelge 4.9’da sunulmaktadır.

Çizelge 4.9. SiC–B₄C–Al ve SiC–B₄C–Si₃N₄–Al sistemlerinde hazırlanan bünyelerin yaş yoğunlukları

Bileşim	Yaş yoğunluk* %	Bileşim	Yaş yoğunluk* %
50iS50iB	53,8 ± 0,3	50kS50iB	63,1 ± 0,2
45iS45iB10SN	52,8 ± 0,3	45kS45iB10SN	61,6 ± 0,7
70iS15iB15SN	52,3 ± 0,2	40kS40iB20SN	59,4 ± 0,4
40iS40iB20SN	52,1 ± 0,4		
35iS35iB30SN	52,1 ± 0,1		
30iS30iB40SN	51,3 ± 0,2		

SN: α–Si₃N₄, B: B₄C, S: SiC, i: ince ve k: kaba

* : 4 ölçümün ortalaması

AlN esaslı seramik toz karışımları 180 MPa yük altında tek yönlü preslemeyle şekillendirilerek, 1,8 cm çapında gözenekli seramik bünyeler hazırlanmıştır. Hazırlanan gözenekli seramik bünyelerinin yaş yoğunlukları Çizelge 4.10’da verilmektedir.

Çizelge 4.10. Hazırlanan AlN esaslı bünyelerinin yaş yoğunlukları

Bileşim	Yaş Yoğunluk* %	Bileşim	Yaş Yoğunluk* %
50kA50iB	60,38 ± 0,01	80kA20iB	62,11 ± 0,40
50iA50iB	57,18 ± 0,33	80iA20iB	58,42 ± 0,25
70kA30iB	61,55 ± 0,13	90kA10iB	62,11 ± 0,40
70iA30iB	57,96 ± 0,06	90iA10iB	59,23 ± 0,01
70kA30kB	65,54 ± 0,18	95kA5iB	62,61 ± 0,22
70iA30kB	65,84 ± 0,50		

A : AlN, B: B₄C, i: ince ve k: kaba

* : 3 ölçümün ortalaması

SiC esaslı bileşimlerdeki seramik toz karışımları 73 MPa basınç altında tek yönlü presle şekillendirildikten sonra 300 MPa basınç altında soğuk izostatik preslenmiştir. Hazırlanan 1,8 cm çaplı bünyelerin 300 MPa’da 1 dakika süreyle soğuk eş basınçlı preslenmesi sonrası yaş yoğunluk ve yüksekliği Çizelge 4.11’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.11. Aldrich SiC tozuyla hazırlanan 50S50SN ve 90S10SN bileşimindeki bünyelerin 300 MPa’da soğuk eş basınçlı preslenmesi sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği

Bileşim	Ortlama yaş yoğunluk* %	Ortalama pelet yüksekliği* mm
50S50SN	63,5 ± 0,1	8,6 ± 0,1
90S10SN	62,6 ± 0,3	9,3 ± 0,1

SN : α -Si₃N₄, S: SiC

* : 3 ölçümünün ortalaması

SiC esaslı sistemde 75S25SN bileşiminde üç farklı SiC tozuyla (grit 280, 400 ve 600), ~5 cm x 5 cm x 1 cm boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Elde edilen yaş yoğunluk değerleri Çizelge 4.12’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.12. 75S25SN bileşiminde hazırlanan bünyelerin 300 MPa’da soğuk eş basınçlı preslenmesi sonrası yaş yoğunluğu ve yüksekliği

Bileşim	SiC tane boyutu µm	Yaş yoğunluk %	Pelet yüksekliği mm
75S25SN	43,2	69,2	11,0
	24,4	63,5	11,0
	11,4	59,0	11,0

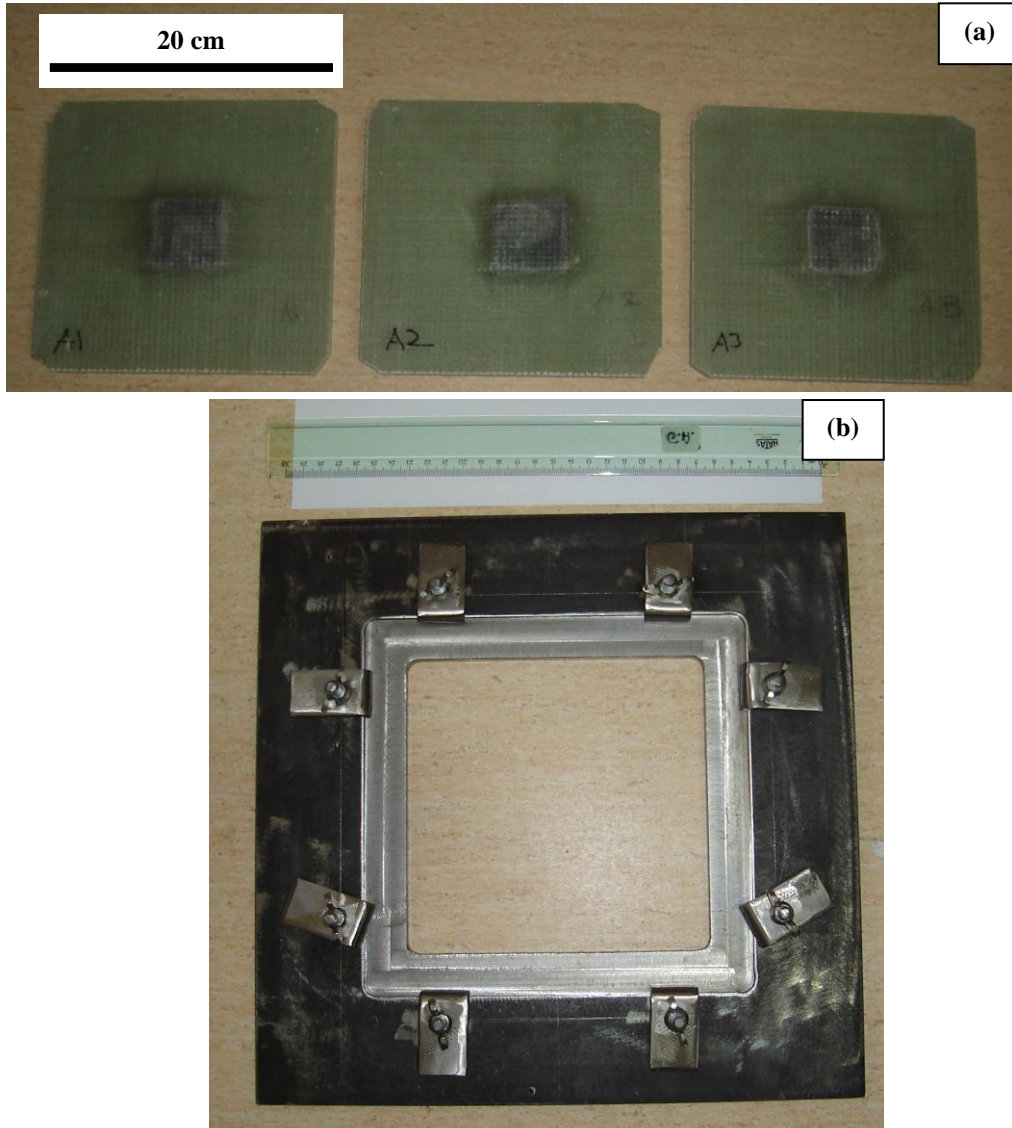
SN : α -Si₃N₄, S: SiC

4.3.4. Balistik test numunelerinin hazırlanması

Bu tez çalışması kapsamında üretilen seramik–metal karma yapılı zırh plakalarının E–camı örgü takviyeli polimer esaslı destek plakaları ile birleştirilme işlemi İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Makine Mühendisliği Bölümü’nde gerçekleştirilmiştir. 20 cm × 20 cm ebatlarında olan her bir destek plakasına 1 ya

da 4 adet karma yapılı zırh plakası yerleştirilmiştir. Hazırlanan bu test numuneleri çelik bir çerçeveye sabitlenerek balistik test düzeneğine yerleştirilmiştir.

70bSN30B bileşiminde standart rejimle, 2024 Al alaşımıyla, Ar gazı ortamında, 1400°C’de 1 saat emdirmeyele üretilen karma yapılar farklı kalınlıklarda E-camı fiber örgülü polimer destek plakası ile birleştirilerek balistik test numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan balistik test numunelerinden bazıları ve balistik testlerde numunelerin yerleştirildiği çelik çerçeve sırasıyla Şekil 4.2-a ve b’de sunulmaktadır.



Şekil 4.2. (a) 70bSN30B sisteminde hazırlanan seramik-metal karma yapılı balistik test numunelerinden bazıları ve (b) balistik deneylerde kullanılan çelik çerçevenin görüntüsü

Hazırlanan zırh sistemlerinin balistik testleri Ankara’da yerleşik özel bir ticari kuruluş olan FNSS şirketinin balistik test laboratuvarında MIL–STD–662F [194] standardında belirtilen hızlar esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Zırh sistemlerine 15 m mesafeden hızı > 841 m/s olan sertleştirilmiş çelik çekirdekli AP–M2 zırh delicisi ve hızı > 853 m/s olan Ball–M2 mermileri ile atış yapılmıştır. Numunelere atış noktası lazer ışığı yardımıyla belirlenmiş olup, çarpma öncesi mermi hızları elektronik olarak kaydedilmiştir. Zırh sistemini balistik test düzeneğine yerleştirebilmek için 3 cm kalınlığında çelik bir çerçeve kullanılmıştır.

4.3.5. Üretilen karma yapıların karakterizasyonu

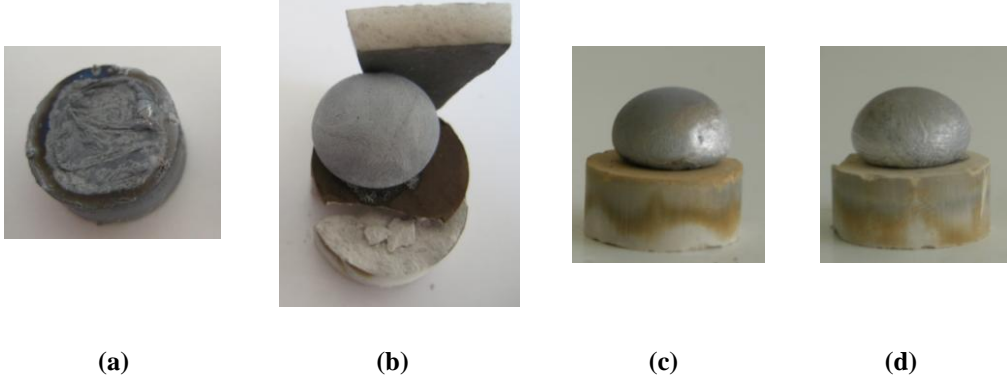
Üretilen karma yapıların karakterizasyonunda kullanılan yöntemler Bölüm 3.3.4’de açıklandığı için bu kısımda tekrar verilmemiştir.

4.4. Sonuçlar ve Tartışma

4.4.1. β - Si_3N_4 esash karma yapılar

Tek başına β - Si_3N_4 tozu kullanılarak hazırlanan bünyelerle standart ısı rejimle, Ar gazı ortamında, 2024 ve 7075 Al alaşımları kullanılarak, farklı sıcaklık ($\leq 1450^\circ\text{C}$) ve sürelerde (≤ 3 saat) gerçekleştirilen emdirme çalışmalarında tam emdirmenin sağlanamadığı belirlenmiştir. α - Si_3N_4 tozu (O içeriği $\leq \% 1$) kullanılarak hazırlanan bünyelerle tam emdirme sağlanırken β - Si_3N_4 tozu (O içeriği $\leq \% 3$) kullanılarak hazırlanan bünyelerle tam emdirme sağlanamamasının nedeninin bu tozların içerdiği farklı O miktarları olduğu düşünülmüştür. Bu hipotezi doğrulamak amacıyla tam emdirme sağlanan α - Si_3N_4 tozu 1000 – 1300°C aralığında 6 saat süreyle oksitlemeye tabi tutulduktan sonra hazırlanan düşük yaş yoğunluğa ($< \%44$) sahip bünyelerle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucunda, oksitlendirilmiş tozlarla hazırlanan bünyelerle emdirme sağlanamazken, oksitlendirilmemiş tozla hazırlanan bünyede tam emdirme sağlanmıştır (Şekil 4.3). Dolayısıyla Si_3N_4 yüzey oksit tabaka kalınlığının emdirmenin gerçekleşip gerçekleşmemesi konusunda belirleyici bir

etken olduğu ve β - Si_3N_4 tozunun yüksek O içeriği nedeniyle Al alaşımları tarafından ıslatılmadığı kanıtlanmıştır.



Şekil 4.3. (a) Oksitlendirilmemiş, (b) 1300°C, (c) 1100°C ve (d) 1000°C’de 6 saat oksitlendirilmiş α - Si_3N_4 tozuyla hazırlanan gözenekli seramik bünyelerle, 7075 Al alaşımı kullanılarak, 1000°C’de 10 dakikada gerçekleştirilen emdirme sonrası numunelerin görünümü

β - Si_3N_4 tozuyla hazırlanan bileşimlerle standart ısıl rejimle, Ar gazı ortamında, 2024 Al alaşımıyla, farklı sıcaklık (1250, 1400 ve 1450°C) ve sürelerde (1 ve 2 saat) gerçekleştirilen emdirme çalışmalarının sonuçları Çizelge 4.13’de özetlenmektedir. β - Si_3N_4 içeriği %50 ile %90 arasında değişen gözenekli seramik bünyelere kullanılan B_4C tozu yardımıyla Al alaşımları basınçsız emdirme yöntemiyle sızdırılarak seramik-metal karma yapılar üretilmiştir. Belirlenen emdirme koşullarında seçilen bileşime ve yaş yoğunluğa bağlı olarak, kalınlığı 10 mm’nin üzerinde olan karma yapıların üretilebildiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.13’de sunulan emdirme sonuçları incelendiğinde, bileşimlerde kullanılan B_4C miktarı azaldıkça genel olarak emdirmenin de güçleştiği ve buna bağlı olarak da, elde edilen emdirme kalınlığının azaldığı belirlenmiştir. 70bSN30B bileşiminde, %30 B_4C içeren, yaş yoğunluğu % $63,6 \pm 4,6$ olan bünyelerle, 1450°C’de gerçekleştirilen emdirme çalışmasında 11,2 mm’lik bünye ile tam emdirme sağlanırken, yaş yoğunluğu % $65,3 \pm 0,6$ olan, %10 B_4C içeren, 90bSN10B bileşimindeki bünyelerle aynı emdirme koşullarında sadece ~2 mm’lik emdirme kalınlığı sağlanabilmiştir. Aynı emdirme koşullarında, yakın yaş yoğunluğa sahip 70bSN26B4C ve 70bSN10B20A bileşimleriyle elde edilen

emdirme kalınlıkları incelendiğinde azalan B₄C miktarıyla emdirme kalınlığının ~11 mm'lerden, 1–2 mm'lere keskin bir düşüş gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.13. β -Si₃N₄ tozuyla hazırlanan bileşimlerle, 2024 Al alaşımı kullanılarak gerçekleştirilen emdirme çalışmaları

Kod	Yaş Yoğunluk %	Emdirme Koşulları		Pelet Kalınlığı mm	Emdirme Sonucu
		Sıcaklık °C	Süre saat		
50bSN50B	56,8	1250	1	7,1	Tam
70bSN30B	59,9	1400	1	6,3	Tam
70bSN30B	63,0 ± 3,8	1450	2	11,2	Tam
70bSN26B4C	66,9 ± 0,1	1450	2	10,7	Tam
60bSN15B21S4C	63,6 ± 4,6	1450	2	10,8	~ Tam
66bSN10B20A4C	67,0 ± 0,1	1450	2	10,4	~ 3 mm
70bSN10B20A	66,1 ± 0,1	1450	2	10,5	1–2 mm
86bSN10B4C	59,6 ± 0,2	1450	2	10,7	<< 1 mm
90bSN10B	61,4	1400	1	5,7	Tam
90bSN10B	65,3 ± 0,6	1450	2	11,1	~ 2 mm

A: AlN, bSN: β -Si₃N₄, B: B₄C, S: SiC, C: aktif karbon karası

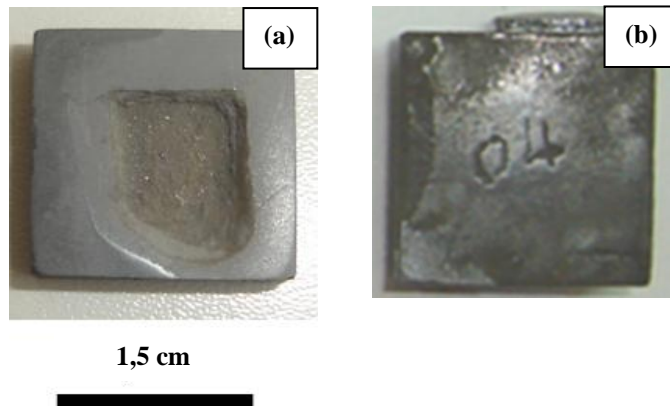
Hazırlanan seramik bünyelerin yaş yoğunluğu arttıkça emdirmenin güçleştiği ve elde edilen emdirme kalınlığının da buna bağlı olarak azaldığı belirlenmiştir. 90bSN10B bileşiminde ~% 61 ve ~% 65 yaş yoğunluğa sahip bünyelerle gerçekleştirilen emdirme çalışmalarında, yüksek yaş yoğunluğa sahip bünyenin emdirme sıcaklığı daha yüksek ve emdirme süresi daha uzun olmasına karşın elde edilen emdirme kalınlığı, düşük yaş yoğunluğa sahip bünyeyle elde edilenin %50'sinden bile düşüktür (Çizelge 4.13). Artan yaş yoğunluğa bağlı olarak bünye içerisindeki gözenek boyutları küçülmekte ve gözenek boyut dağılımı da daralmaktadır. Bu nedenle emdirme sürecinde eriyik haldeki Al alaşımının yerçekimi ivmesinin etkisiyle bünyeye sızması da güçleşmektedir.

Benzer yaş yoğunluklara ve aynı miktarda B₄C içeriğine sahip olan 70bSN10B20A ve 66bSN10B20A4C bileşimlerinde, 1450°C'de gerçekleştirilen emdirme çalışması sonucunda 66bSN10B20A4C bileşiminde elde edilen emdirme kalınlığının daha düşük olduğu (Çizelge 4.13) belirlenmiştir. 86bSN10B4C ve

90bSN10B bileşimleriyle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları da aynı sonucu doğrulamaktadır (Çizelge 4.13). Bu durumu şu şekilde açıklamak mümkündür: 66bSN10B20A4C bileşiminde emdirmeyi sağlayan B₄C fazı dışındaki seramik tozların yüzey alanı daha yüksektir. Bu durumda da ıslatılmayan seramik tozların, ıslatmayı sağlayan B₄C fazı tarafından sarılması için daha fazla B₄C tozuna ihtiyaç duyulmaktadır. B₄C miktarı sabit tutulduğu koşulda ise ıslatma kötüleşmektedir.

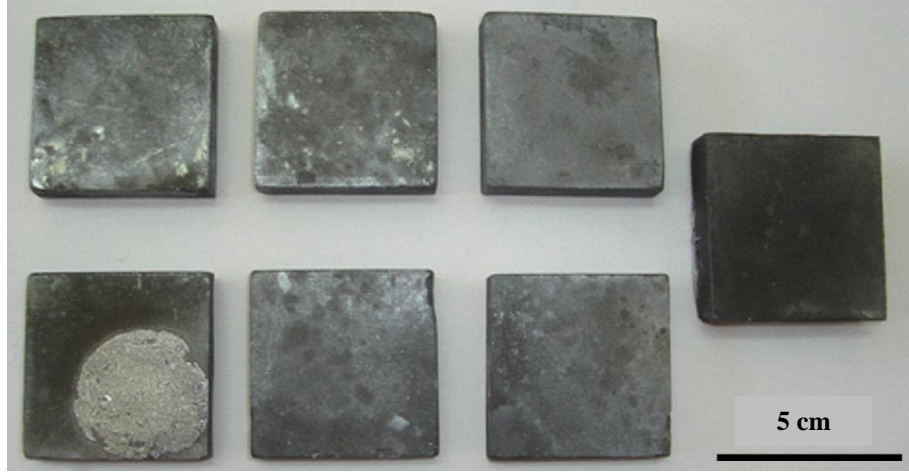
Yaş yoğunluğun emdirme üzerindeki etkisini daha açık bir şekilde ortaya koymak için 81bSN15B4C bileşiminde ~%66 ve %53 yaş yoğunluğa sahip birer gözenekli bünyeye eş zamanlı olarak 1450°C’de 2 saat emdirme çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda yüksek yaş yoğunluğa sahip numunede kısmi emdirme sağlanırken (Şekil 4.4–a), düşük yaş yoğunluğa sahip numunede tam emdirmenin gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 4.4–b).

β -Si₃N₄ tozu ile birlikte mümkün olduğunca az miktarda ince B₄C tozu kullanılarak yoğun karma yapıların üretilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla hazırlanan 81bSN15B4C ve 76bSN20B4C bileşimleriyle, 1450 ve 1480°C’de 2 saatte gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonrasında bu numunelerde tam emdirmenin sağlanamadığı görülmüştür. Buna bağlı olarak da β -Si₃N₄ ve ince B₄C kullanılarak tasarlanan bileşimlerden 70SN30B bileşimi balistik test numunesi üretimi için seçilmiştir.



Şekil 4.4. (a) ~%66 ve (b) ~%53 yaş yoğunluğa sahip 81bSN15B4C bileşimindeki bünyelere, 2024 Al alaşımının 1450°C’de 2 saat emdirilmesiyle üretilen numunelerin alttan görünümü

70bSN30B bileşimindeki gözenekli seramik bünyelere 2024 Al alaşımlarının, 1400°C'de 1 saatte emdirilmesi sonucu üretilen balistik test numunelerinden bazılarının fotoğrafları Şekil 4.5'de sunulmaktadır.



Şekil 4.5. 70bSN30B bileşiminde üretilen karma yapılardan bazıları

70bSN30B bileşiminde, standart rejimle, 2024 Al alaşımıyla, Ar gazı ortamında, 1400°C'de 1 saatte emdirme ile balistik test amaçlı olarak üretilen ~ 5 cm x 5 cm x 1 cm boyutlarındaki karma yapıların hafif ($d \sim 2,8 \text{ g/cm}^3$) ve yoğun ($> \% 99,5$) olduğu (Çizelge 4.14) belirlenmiştir.

Çizelge 4.14. 70bSN30B bileşiminde üretilen numunelerin yığınsal yoğunluk ve % açık gözenek miktarları

Bileşim	Yığınsal Yoğunluk g/cm^3	Gözenek %
70bSN30B*	$2,80 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,14$

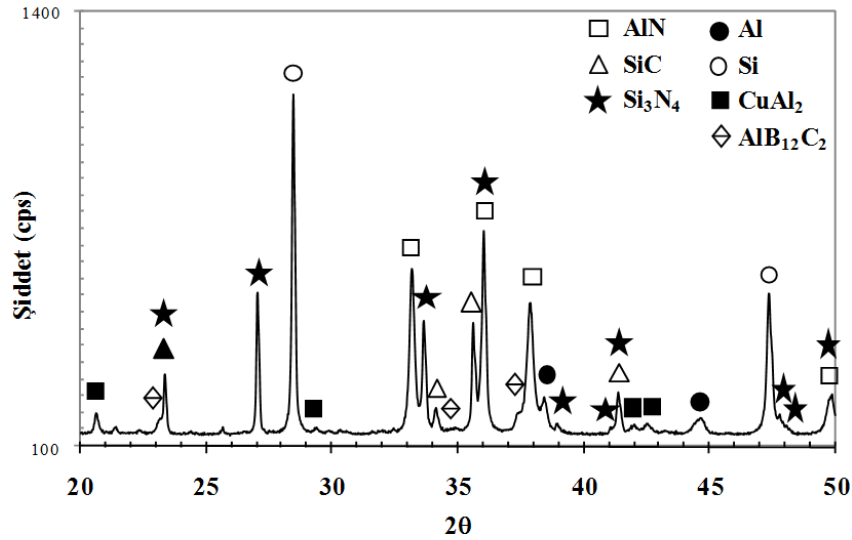
bSN: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, B: B_4C

* : 3 ölçümünün ortalaması

Balistik testi gerçekleştirilen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ esaslı 70bSN30B karma yapısına ait XRD tayini sonucu Şekil 4.6'da verilmektedir. Karma yapıda B_4C fazının tamamen tüketildiği, oluşan yapıda mevcut fazların AlN , Si , Al , SiC , CuAl_2 , Si_3N_4 ve $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ olduğu belirlenmiştir. Bu numunede sisteme dışarıdan C girmediği halde sistemde açığa çıkan serbest Si'nin girdiği tepkimeler sonucunda

SiC fazı olduğu belirlenmiştir. Tepkin emdirme sürecinde meydana gelen tepkimelerle B₄C fazı tüketilirken AlB₁₂C₂ fazı oluşmakta ve bu faz oluşuktan sonra bir miktar C fazı açığa çıkmaktadır. Si₃N₄'ün Al ile girdiği tepkime sonucunda açığa çıkan Si ile B₄C fazı tüketilirken açığa çıkan C fazının, tepkimeye girerek SiC oluşturduğu düşünülmektedir.

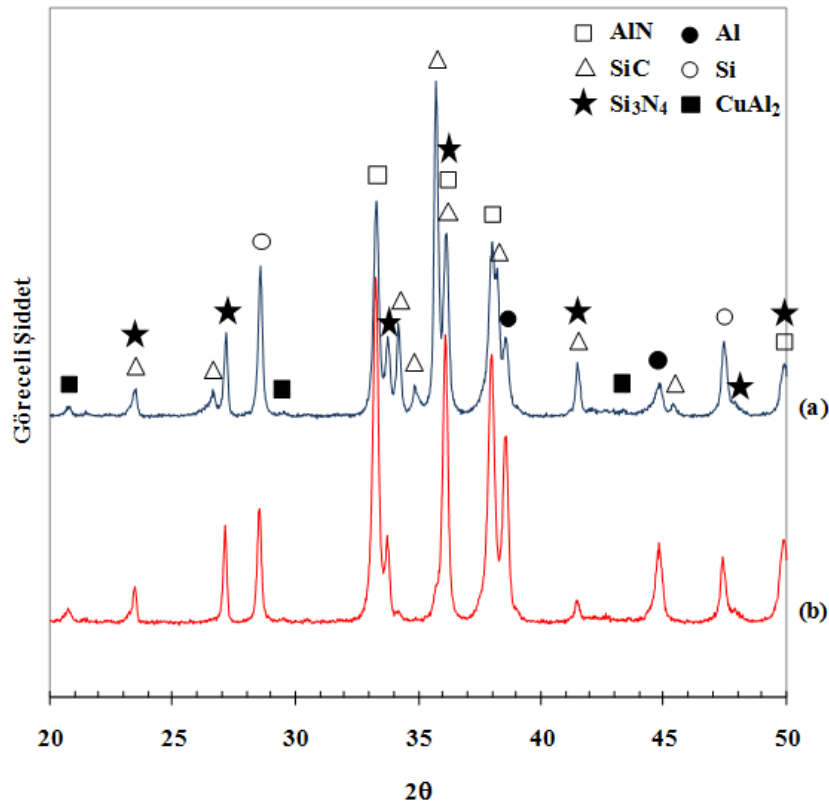
Si₃N₄-Al sisteminden farklı olarak, Si₃N₄ fazı bu sistemde ancak kısmi olarak tüketilirken, Al fazı çok büyük oranda tüketilmiştir (Şekil 4.6). XRD tayini sonucunda yüzey merkezli kübik yapıda olduğu için oldukça şiddetli doruk veren bir faz olan Al fazının şiddetine bakıldığında bu fazın karma yapıda çok az miktarda kaldığını, bu nedenle de şiddetinin çok düşük olduğunu söylemek mümkündür. Si₃N₄ fazı tamamen tüketilmemişken yapıda hala bir miktar Al fazının kalmış olması, yapıda az miktarda kalmış olan Al fazının emdirme sırasında oluşan yeni seramik fazların içerisinde kilitleyip kalmış olabileceğine ve dolayısıyla da Si₃N₄ fazıyla fiziksel olarak temas edemediği için tepkimeye giremediğine işaret etmektedir.



Şekil 4.6. 70bSN30B bileşimindeki gözenekli seramik bünyeye 2024 Al alaşımının 1400°C’de emdirilmesiyle üretilen karma yapının XRD tayin sonucu

1450°C’de 2 saatte üretilen 60bSN15B21S4C ve 66bSN10B20A4C karma yapılarına ait XRD tayini sonuçları Şekil 4.7’de verilmektedir. Bu karma yapılarda B₄C fazının tamamen tüketildiği, mevcut fazların SiC, AlN, Al, Si,

CuAl₂ ve Si₃N₄ olduğu belirlenmiştir. B₄C fazının tüketilmesiyle hangi faz veya fazların oluştuğu XRD analiziyle belirlenememiştir. Karma yapıda 70bSN30B numunesiyle (Şekil 4.6) benzer şekilde Si₃N₄ fazının sadece kısmi olarak tüketilmiş olduğu belirlenmiştir. 60bSN15B21S4C karma yapısında başlangıç bileşiminde SiC bulunduğu için karma yapıda SiC piklerinin 70bSN30B numunesine oranla (Şekil 4.6) daha şiddetli olduğu görülmektedir (Şekil 4.7). Ancak 66bSN10B20A4C karma yapısında XRD tayini ile belirlenebilecek bir miktarda SiC fazının oluşmadığı belirlenmiştir.

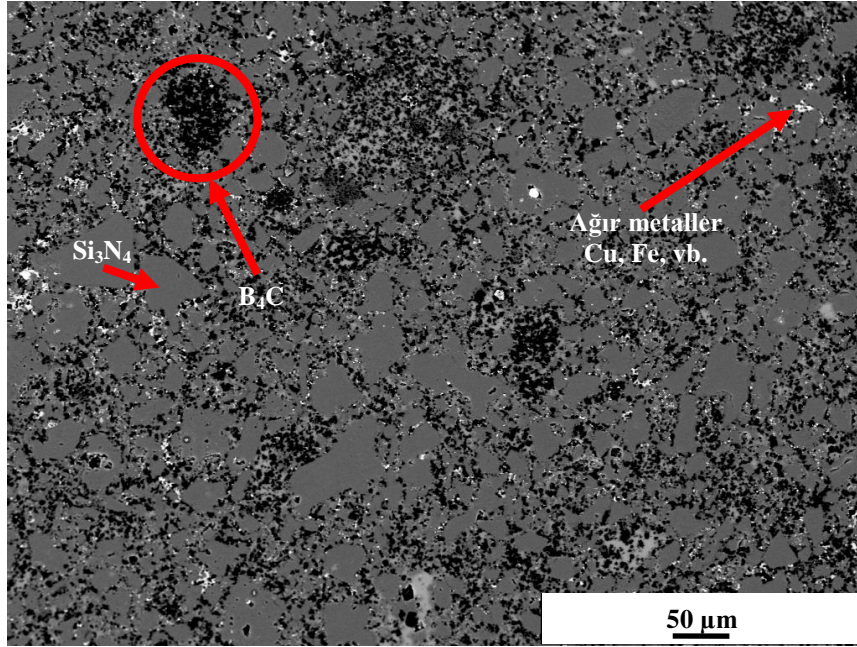


Şekil 4.7. (a) 60bSN15B21S4C ve (b) 66bSN10B20A4C karma yapılarına ait XRD tayini sonuçları

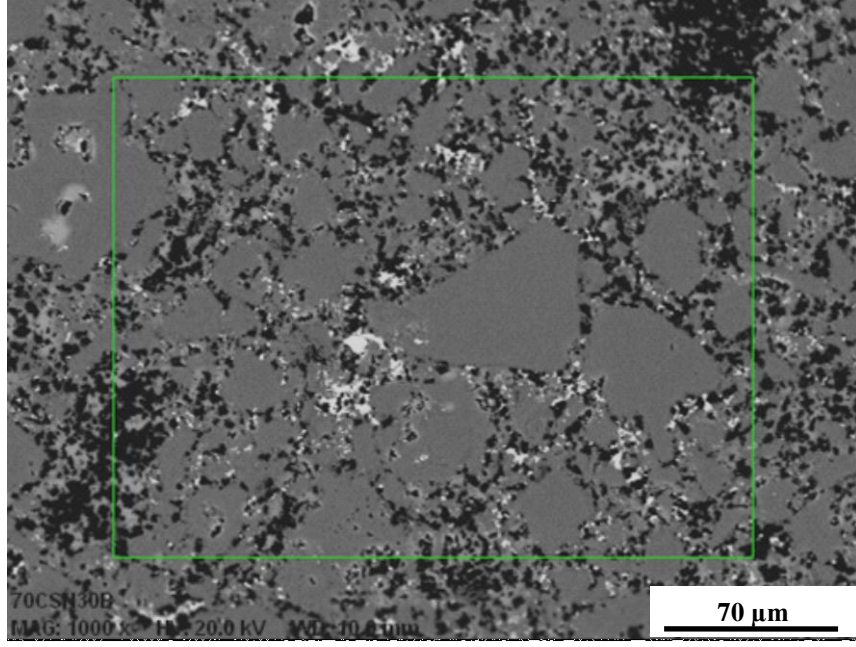
β -Si₃N₄ sisteminde üretilen 70bSN30B numunesinin SEM görüntüsü incelendiğinde karma yapının genel olarak türdeş denebilecek bir içyapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.8). Ancak karma yapıda β -Si₃N₄ tozuna oranla çok daha ince bir tane boyutuna sahip olan B₄C fazının karıştırma süreci aşamasında

tane boyut farkı nedeniyle yapıda iyi bir şekilde dağıtılamamış olduğu görülmektedir (Şekil 4.8).

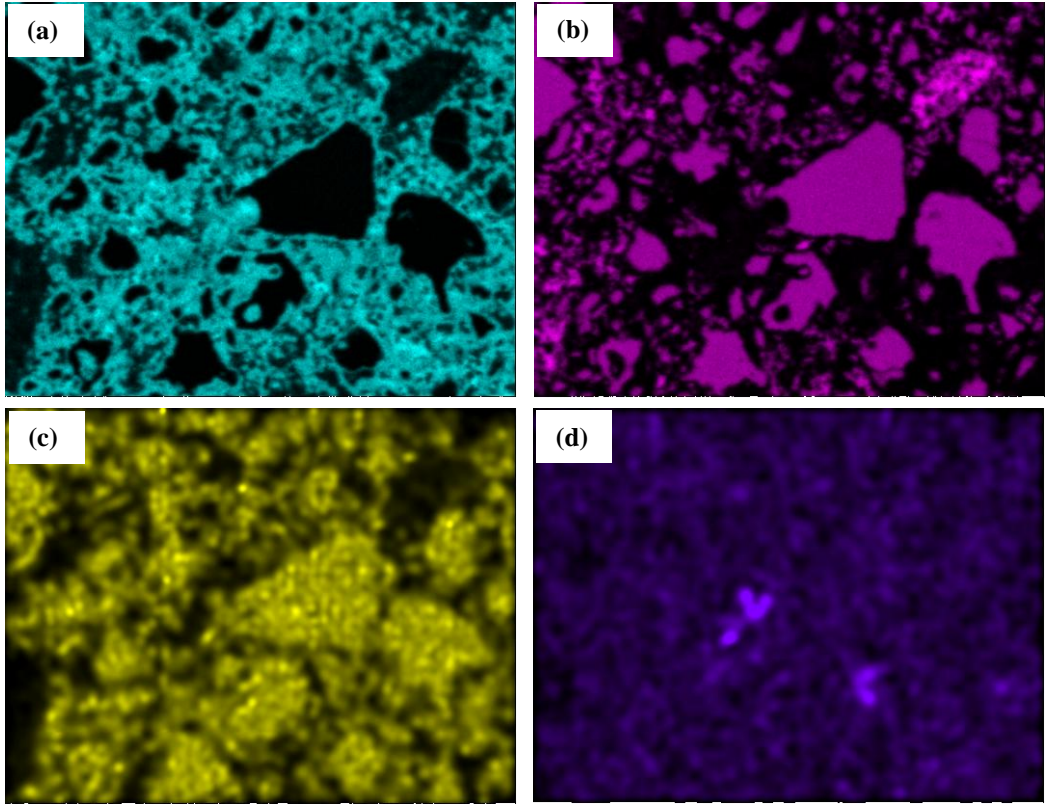
70bSN30B numunesinin SEM ile içyapısı incelendiğinde tane boyutu yaklaşık olarak 40–50 μm 'nin üzerinde olan çok sayıda tanenin varlığı da dikkat çekmektedir. 70bSN30B numunesinde Şekil 4.9'da gösterilmekte olan bölgeden EDX ile elementel haritalama yapılmıştır (Şekil 4.10). SEM'de gri renkli olarak görülen tanelerin Si_3N_4 olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.10). Başlangıç $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ taneleri içerisinde boyutu küçük olanlar Al alaşımı içerisinde kolayca çözünerek tüketilirken, yapıda genel olarak daha büyük tanelerin sadece kısmi olarak çözündüğü düşünülmektedir. Kullanılan Al alaşımıyla birlikte yapıya giren Fe, Mn, Cu gibi ağır elementlerin de genel olarak içyapıda eş dağılımlı olarak yer aldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. 70bSN30B bileşimine sahip, 2024 Al alaşımıyla, 1400°C'de 1 saatte üretilen karma yapıya ait geri yansıyan elektron mikroskobu görüntüsü (B_4C adacığı daire içerisinde, çökeltiler ise ok ile gösterilmektedir)



Şekil 4.9. 70bSN30B numunesinde haritalama yapılan bölge



Şekil 4.10. 2024 Al alaşımıyla, 1400°C'de 1 saatte üretilen 70bSN30B numunesinde EDX ile gerçekleştirilen elementel haritalama görüntülerinden bazıları. (a) Al, (b) Si, (c) N ve (d) O elementi

β -Si₃N₄ esaslı 70bSN30B bileşimindeki bünyeye, 2024 Al alaşımı, 1400°C’de 60 dakika emdirilerek üretilen karma yapıya 5 kg yük, 3 saniye süreyle uygulanarak Vickers sertlik ölçümü gerçekleştirilmiştir. Alınan 5 ölçüm sonucunda 70bSN30B numunesinin sertliği 1318 ± 121 kg/mm² olarak belirlenmiştir.

β -Si₃N₄ esaslı farklı bileşimlere sahip karma yapılara uygulanan ısıl işlem öncesi ve sonrası ölçülen HV5 sertlik değerleri emdirme sonrası ölçülen sertlik değerleriyle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.15’de verilmektedir.

Çizelge 4.15. β -Si₃N₄ esaslı karma yapılara uygulanan ısıl işlem öncesi ve sonrası ölçülen HV5 sertlik değerleri

Bileşim	Emdirme sonrası* kg/mm ²	700°C’de 48 saat sonrası* kg/mm ²	800°C’de 48 saat sonrası* kg/mm ²
50bSN50B	589 ± 72	1204 ± 118	882 ± 116
70bSN30B	1164 ± 96	1097 ± 50	1099 ± 154
90bSN10B	—	731 ± 131	462 ± 172

bSN : β -Si₃N₄, S: SiC

* : 5 ölçümün ortalaması

50bSN50B numunesinin emdirme sonrası sertliği 589 ± 72 kg/mm² iken 700°C’de uygulanan 48 saatlik ısıl işlem sonrasında bu değer yaklaşık olarak iki katına (1204 ± 118 kg/mm²) çıkmıştır. Aynı numuneye 800°C’de uygulanan 48 saatlik ısıl işlem sonrasında ise, yine emdirme sonrasına oranla belirgin bir artış sağlanmasına karşın (882 ± 116 kg/mm²) 700°C’de uygulanan ısıl işlemle elde edilen sertlik değerine oranla çok daha az iyileşme sağlanmıştır. Bunun nedeni artan ısıl işlem sıcaklığıyla birlikte yapıda daha fazla gözenek oluşması olabilir.

70bSN30B numunesinin emdirme sonrası sertliği 1164 ± 96 kg/mm² iken 700 ve 800°C’de 48 saat süreyle uygulanan ısıl işlemler sonrasında karma yapının sertik değerinde anlamlı bir iyileşme sağlanamamış aksine bir miktar azalma meydana gelmiştir. Özellikle 800°C’de uygulanan 48 saatlik ısıl işlem sonrasında sertik değerlerinin standart sapmasında belirgin bir artışın meydana geldiği belirlenmiştir.

90bSN10B numunesinin emdirme sonrası sertliği çentiklerin düzgün bir şekilde çıkmaması nedeniyle belirlenememiştir. Bu karma yapıya 700 ve 800°C'de 48 saat süreyle uygulanan ısıtma işlemler sonrasında sertlik değerleri ölçülebilmıştır ancak bu değerlerin 50bSN50B ve 70bSN30B karma yapılarına oranla çok daha düşük olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.15). Kullanılan β -Si₃N₄ tozu B₄C gibi kolayca Al ile tepkimeye girmemektedir. 50bSN50B, 70bSN30B ve 90bSN10B karma yapıları içerisinde en az B₄C içeren bileşim 90bSN10B olduğu için bu karma yapının sertliği en düşüktür. Tepkimeye girmeden kalan ve oldukça yumuşak olan Al fazı miktarı en fazla olan karma yapı 90bSN10B'dir ve kullanılan β -Si₃N₄ tozu da hem nispeten çok yüksek bir sertliğe hem de kaba tane boyutuna sahip olduğu için emdirme sonrasında sertlik ölçümlerinde düzgün izler elde edilememiştir. Ancak emdirme sonrası uygulanan ısıtma işlem sürecinde hem β -Si₃N₄ hem de B₄C fazları Al ile tepkimeye girerek seramik faz hacim kesrini arttırdığı için emdirme sonrası sertlik ölçümü mümkün olmuştur. Ancak Al ile tepkimeye girme eğilimi çok daha yüksek olan B₄C fazının miktarı 90bSN10B karma yapısında en az olduğu için ısıtma işlem sonrası sertlikte gözlemlenen artış da en az bu karma yapıda olmuştur.

70bSN26B4C karma yapısının HV5 sertlik değeri Çizelge 4.16'da sunulmaktadır. 70bSN30B karma yapısının ortalama HV5 sertlik değeri 1164 ± 96 kg/mm² iken, 70bSN26B4C karma yapısının sertliği 1431 ± 148 kg/mm² olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu değer, seramik-metal karma yapıları için oldukça yüksek bir değerdir. Bileşime katılan C'nin 70bSN26B4C yapısında tepkimelerle açığa çıkan serbest Si ile tepkimeye girip in-situ SiC oluşturduğu, bu durumun seramik faz miktarını artırıp, metal faz miktarını azalttığı ulaşılan bu sertlik değeriyle doğrulanmaktadır. Ayrıca yapıda yeni oluşan SiC fazıyla birlikte seramik fazların yapı içerisinde daha türdeş dağılımının sağlanmasının da sertliğin artmasına katkı sağladığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.16. 70bSN26B4C karma yapısının ölçülen HV5 sertlik değeri

Bileşim	Sertlik kg/mm ²
70bSN26B4C	1431 ± 148

B: B₄C, bSN: β-Si₃N₄ ve C: aktif karbon

4.4.2. SiC–B₄C esashı karma yapılar

SiC–B₄C ve SiC–B₄C–Si₃N₄ bileşimlerindeki kalınlığı ~6 mm olan bünyelerle gerçekleştirilen emdirme çalışmalarında, emdirme süresi 1 saat olarak seçilmiştir. Tasarlanan bileşimlerle gerçekleştirilen emdirme çalışmaları sonucu belirlenen en düşük tam emdirme sıcaklıkları Çizelge 4.17’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.17. Üretilen karma yapılar için belirlenen en düşük tam emdirme sıcaklığı (pelet kalınlığı ~6 mm)

Bileşim	Emdirme sıcaklığı °C
50kS50iB	900
50iS50iB	1050
35iS35iB30SN	1100
30iS30iB40SN	1100

B: B₄C, S: SiC, SN: α-Si₃N₄, i: ince ve k: kaba

SiC–B₄C–Al ve SiC–B₄C–Si₃N₄–Al sistemlerinde üretilen bazı karma yapıların yığinsal yoğunluk ve açık gözenek miktarları Çizelge 4.18’de sunulmaktadır. Üretilen seramik–metal karma yapıların yığinsal yoğunluğu bileşime bağlı olarak 2,6–2,9 g/cm³, açık gözenek miktarlarıysa %0,7–1,6 aralığında değişmektedir.

Karma yapı bileşiminde düşük yoğunluğa sahip olan B₄C (2,52 g/cm³) miktarı azalıp, Si₃N₄ (3,20 g/cm³) miktarı arttıkça yığinsal yoğunluğun da arttığı gözlenmektedir. Üretilen 50kS50iB ve 50iS50iB karma yapılarının yığinsal yoğunlukları karşılaştırıldığında ince SiC kullanılan numunenin yığinsal yoğunluğunun biraz daha düşük olduğu (Çizelge 4.10) görülmektedir. Bunun iki farklı nedeni olabilir: (i) SiC tane boyutunun azalmasıyla birlikte SiC–Al arasında

meydana gelen tepkime hızının artması ve SiC'ye oranla daha düşük bir yoğunluğa sahip olan Al_4C_3 ($2,97 \text{ g/cm}^3$) fazının yapıda daha çok miktarda oluşması. (ii) 50iS50iB numunesinin yaş yoğunluğunun, 50kS50iB'ye oranla çok daha düşük olması. Bu nedenle 50iS50iB karma yapısında SiC fazına oranla yoğunluğu daha düşük olan Al alaşımı ($2,72 \text{ g/cm}^3$) çok daha fazla bulunmaktadır. Bu nedenle de karma yapının yığınsal yoğunluğu daha düşük olmaktadır.

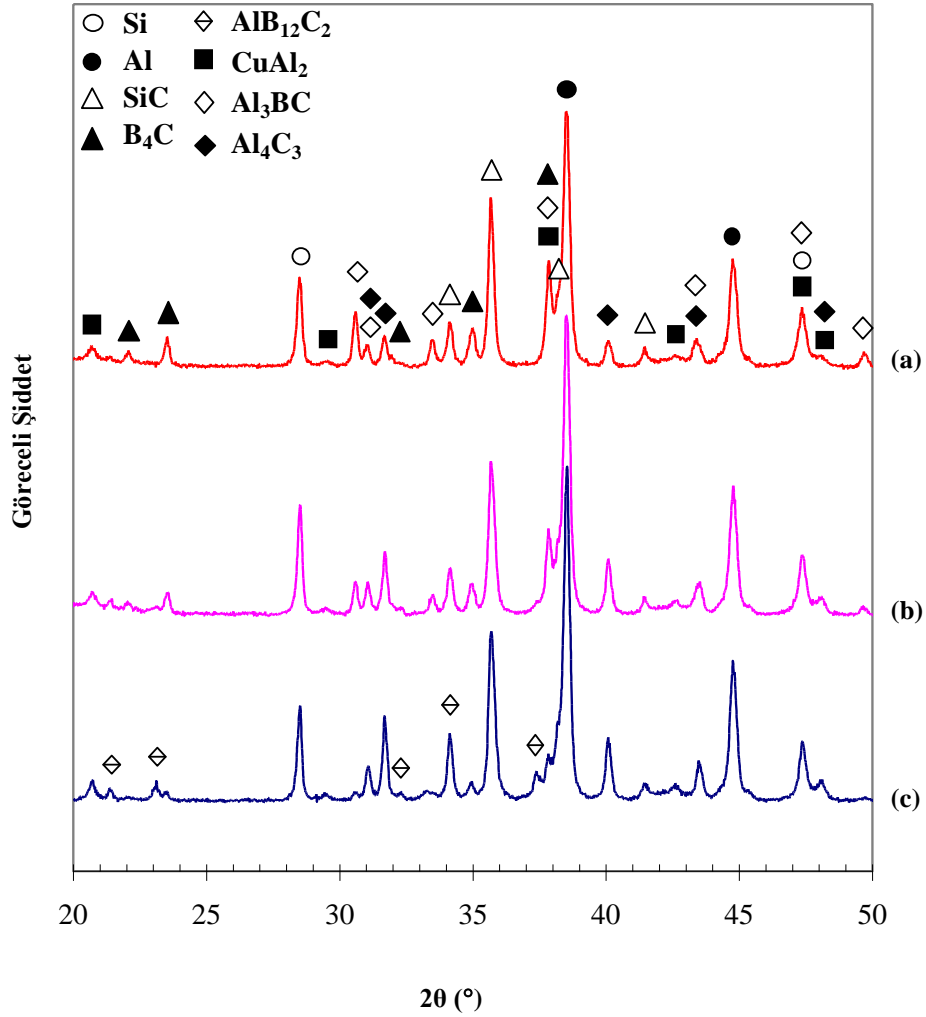
Çizelge 4.18. Üretilen SiC– B_4C esaslı karma yapıların yığınsal yoğunluk ve açık gözenek değerleri

Bileşim	Yığınsal yoğunluk* g/cm^3	Açık gözenek* %
50kS50iB	$2,74 \pm 0,01$	$1,40 \pm 0,32$
50iS50iB	$2,69 \pm 0,02$	$1,54 \pm 0,16$
35iS35iB30SN	$2,82 \pm 0,00$	$0,93 \pm 0,05$
30iS30iB40SN	$2,85 \pm 0,00$	$0,77 \pm 0,08$

B: B_4C , S: SiC, SN: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, i: ince ve k: kaba

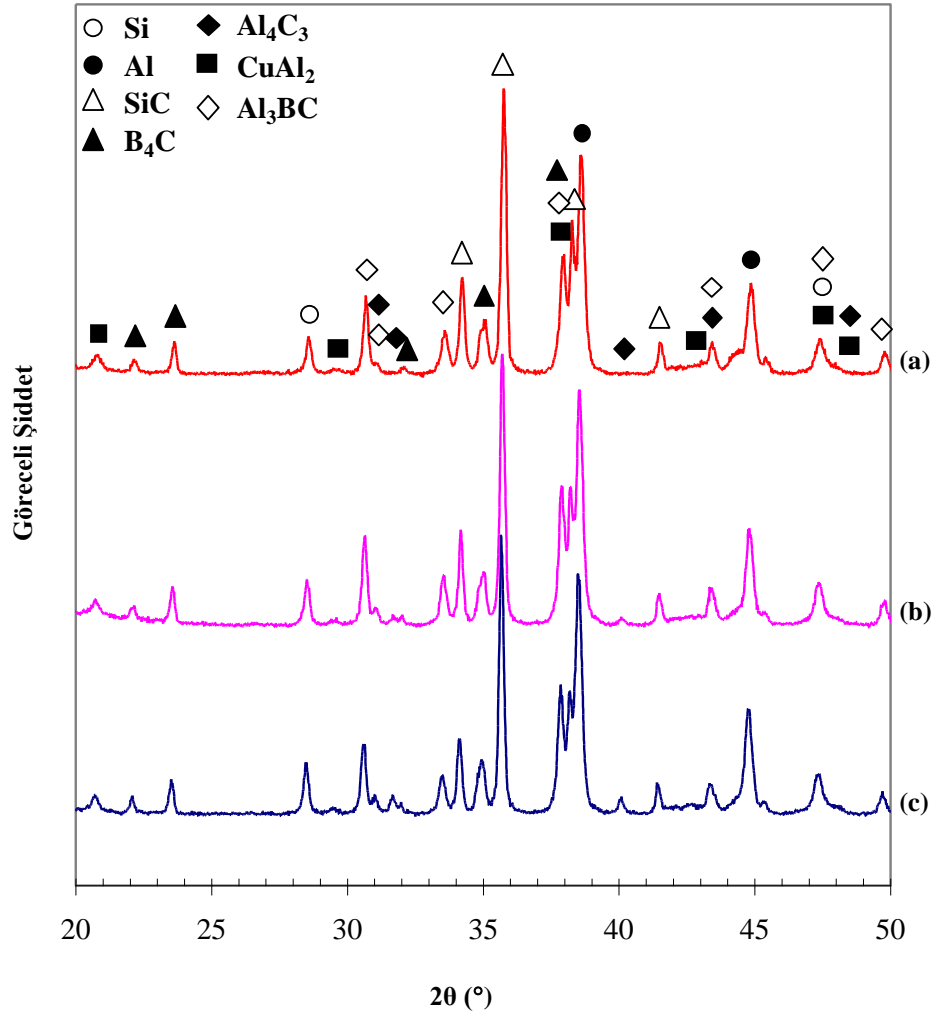
* : 3 ölçümün ortalaması

SiC– B_4C –Al sisteminde hazırlanan 50iS50iB bileşiminde farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle tepkin emdirme süreciyle üretilen karma yapılar için XRD tayin sonuçları Şekil 4.11'de sunulmaktadır. Gerçekleştirilen XRD tayiniyle 1050°C gibi düşük bir sıcaklıkta bile Al_4C_3 fazının önemli bir oranda oluştuğu belirlenmiştir. Oluşan bu fazın miktarının artan sıcaklıkla birlikte tepkime kinetiğinde meydana gelen değişime bağlı olarak hafif bir artış göstermekte olduğu görülmektedir (Şekil 4.11). SiC fazının Al alaşımı içerisinde çözünmesi sonucu yapıda serbest Si açığa çıkmakta ve alaşım içerisinde bulunan C atomları Al atomlarıyla tepkimeye girerek Al_4C_3 fazını oluşturmaktadır [191, 192]. Buna bağlı olarak da yapıda B_4C 'nin Al ile tepkimesi sonucu oluşan Al_3BC fazının belirgin miktarda artan sıcaklıkla azaldığı gözlenmektedir (Şekil 4.11). Tepkime ürünlerinden biri olan $AlB_{12}C_2$ fazının, B_4C ile aynı yapıya sahip olduğu ve B_4C 'nin yüksek sıcaklık katı çözültisi olduğu ve sadece yüksek sıcaklıklarda oluştuğu ($>1200^\circ\text{C}$) bilinmektedir [39] (Şekil 4.11–c).



Şekil 4.11. 50iS50iB bileşiminde (a) 1050°C, (b) 1200°C ve (c) 1300°C’de üretilen karma yapılara ait XRD tayin sonuçları

Arslan ve Kalemtaş [195] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada SiC– B_4C –Al sisteminde kaba B_4C tozu kullanılarak emdirme sıcaklığının 900°C’ye kadar düşürülebildiği ve bu sıcaklıkta yapıda Al_4C_3 fazının sözkonusu emdirme koşullarında oluşmadığı bildirilmektedir. Şekil 4.12’de farklı sıcaklıklarda 50kS50iB bileşiminde üretilen karma yapıların XRD tayin sonuçları sunulmaktadır. 900°C’de karma yapıda Al_4C_3 fazının oluşmadığı ancak aynı bileşimde 1000°C ve 1050°C’de üretilen karma yapılarda Al_4C_3 fazının oluştuğu belirlenmiştir. 50kS50iB bileşiminde üretilen karma yapılarda da 50iS50iB bileşiminde üretilen karma yapılarda olduğu gibi önemli miktarda Al_3BC fazının oluştuğu belirlenmiştir.

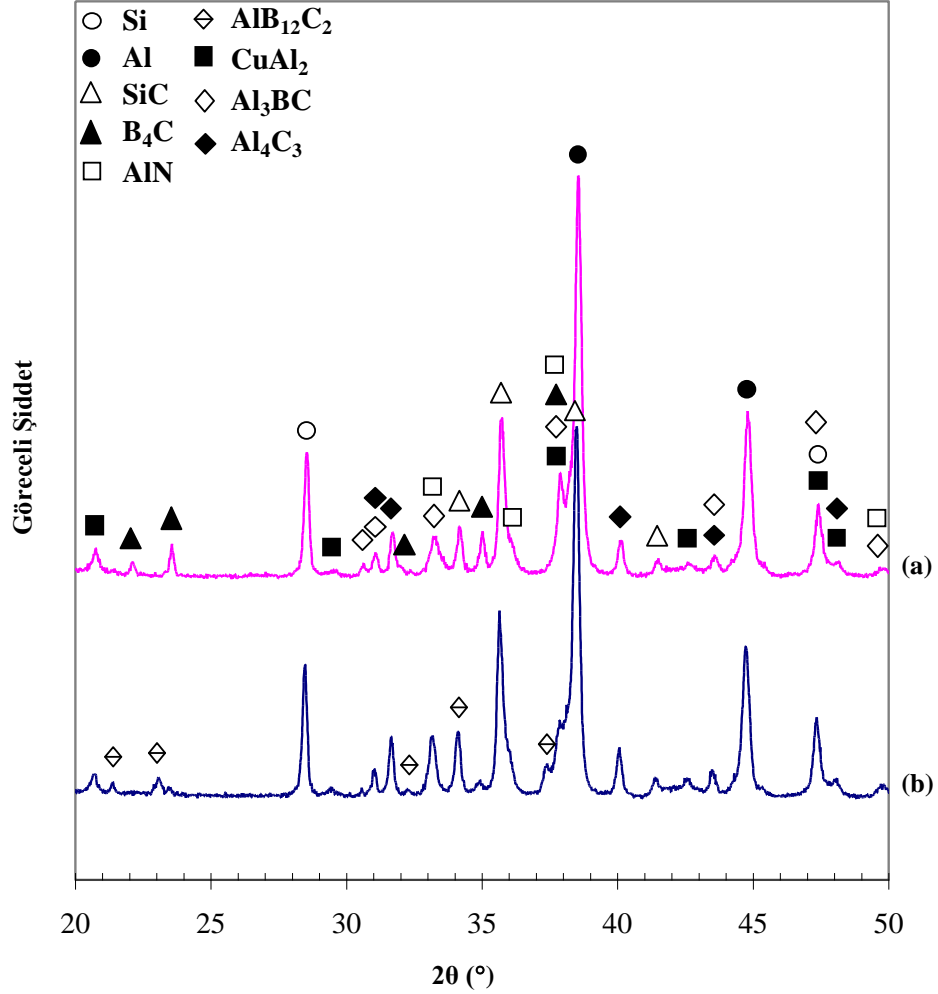


Şekil 4.12. 50kS50iB bileşiminde (a) 900°C, (b) 1000°C ve (c) 1050°C’de üretilen karma yapılara ait XRD tayin sonuçları

1050°C’de üretilen 50kS50iB ve 50iS50iB bileşimindeki karma yapılarda oluşan Al_4C_3 fazının pik şiddeti karşılaştırıldığında ince SiC kullanılan karma yapıda Al_4C_3 fazının daha fazla oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.11).

SiC- B_4C -Al sisteminde ince SiC kullanılan karma yapılarda Al_4C_3 fazının oluşumunun engellenmesi için SiC- B_4C - Si_3N_4 -Al sistemi tasarlanmıştır. Sisteme giren Si_3N_4 fazı Al_4C_3 oluşumunun engellenmesine iki farklı şekilde katkı sağlamaktadır: (i) Al ile tepkimeye girerek AlN fazını oluşturmaktadır. Bu durumda sistemde SiC’nin çözünmesi sonucu açığa çıkan C ile tepkimeye girecek Al fazının miktarı azalmaktadır. (ii) Sistemde Al_4C_3 fazı oluşuktan sonra Al_4C_3 fazı ile Si_3N_4 fazı tepkimeye girerek sistemde SiC fazını oluşturmaktadır.

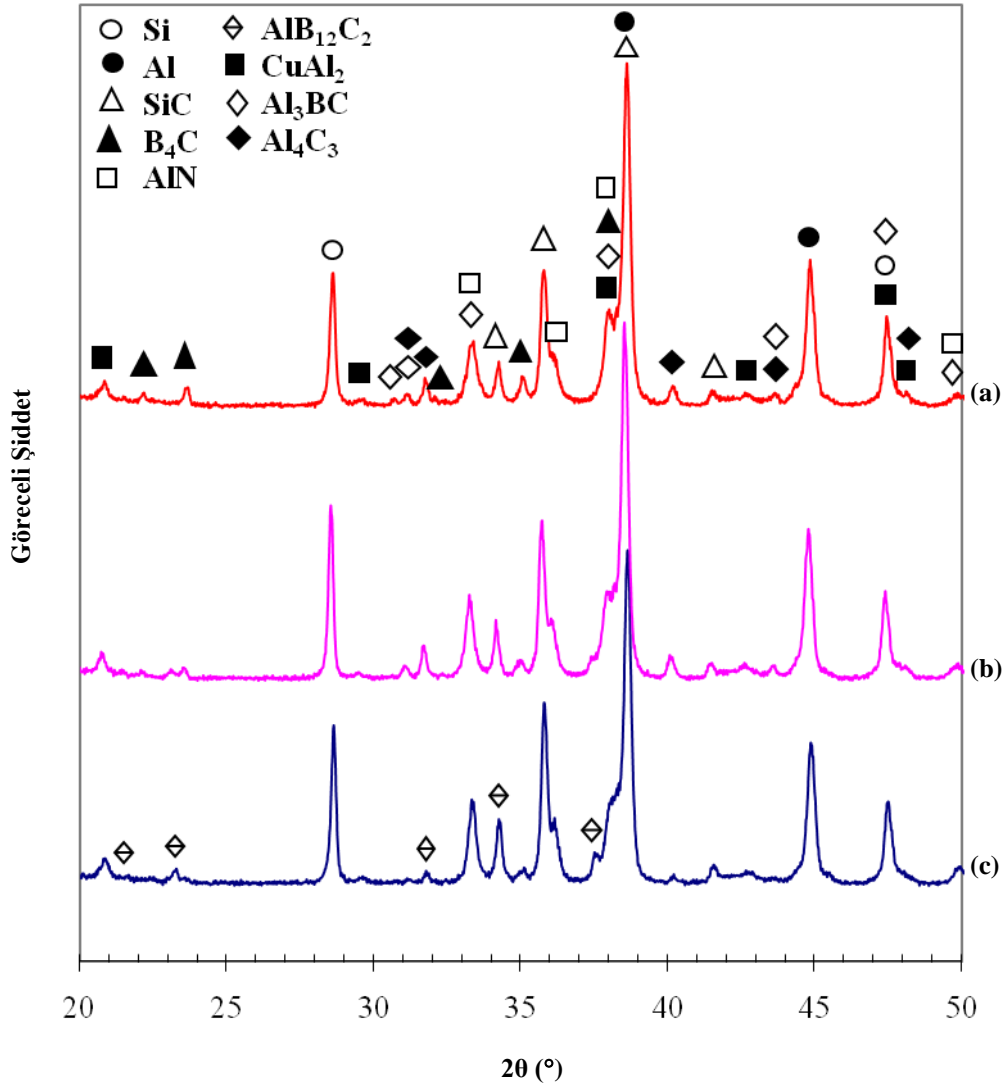
40iS40iB20SN bileşiminde farklı sıcaklıklarda üretilen karma yapıların XRD tayin sonuçları Şekil 4.13’de verilmektedir.



Şekil 4.13. 40iS40iB20SN bileşiminde (a) 1050°C ve (b) 1300°C’de üretilen karma yapılara ait XRD tayin sonuçları

40iS40iB20SN bileşiminde kullanılan %20 Si_3N_4 ’ün Al_4C_3 fazının oluşumunu tamamen engellemekte yetersiz kaldığı belirlenmiştir. Sisteme katılan Si_3N_4 ’ün yapıda Al ve/veya Al_4C_3 ile tepkimeye girerek Si, SiC ile AlN fazlarını oluşturduğu ve tamamen tükendiği belirlenmiştir (Şekil 4.13). Kullanılan Si_3N_4 miktarı yetersiz geldiği için yapıdaki mevcut Al_4C_3 fazının tamamı tüketilememiştir. Si_3N_4 ’ün yapıda Al ile tepkimeye girerek Si ve AlN fazlarını oluşturmasına ilişkin tepkime (3.8)’de sunulmuştur.

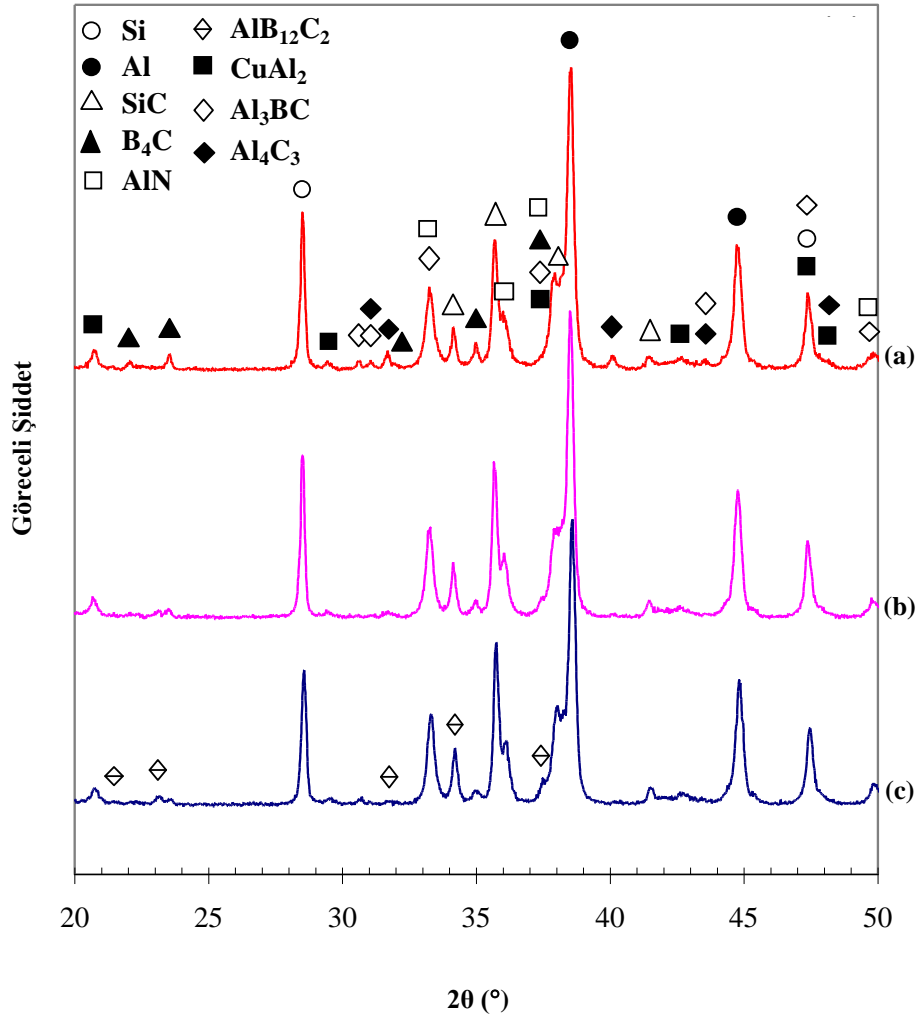
35iS35B30SN bileşiminde 1100, 1200 ve 1300°C’de üretilen karma yapıların bileşimleri incelendiğinde artan sıcaklığa bağlı olarak yapıda oluşan Al_4C_3 fazının miktarında belirgin bir azalma meydana geldiği belirlenmiştir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. 35iS35B30SN bileşiminde (a) 1100°C, (b) 1200°C ve (c) 1300°C’de üretilen karma yapılara ait XRD tayin sonuçları

Şekil 4.15’de 30iS30B40SN bileşiminde 1100, 1200 ve 1300°C’de üretilen karma yapıların XRD tayin sonuçları verilmektedir. Artan Si_3N_4 miktarıyla birlikte yapıda Si_3N_4 ve Al_4C_3 fazlarının fiziksel olarak karşılaşma olasılığı daha da yüksek olduğu için özellikle 1200 ve 1300°C’de üretilen karma

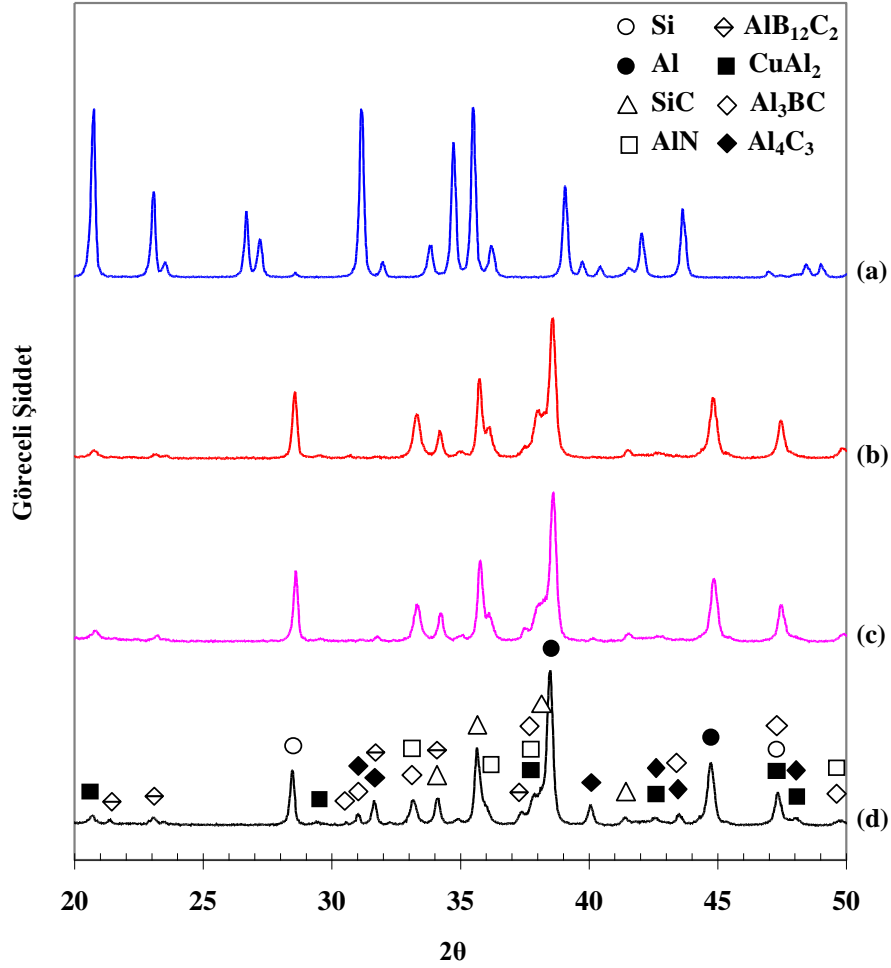
yapılarda ancak eser miktarda Al_4C_3 fazının bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.15). Si_3N_4 ve Al_4C_3 arasında gerçekleşen tepkime (3.11)'de sunulmuştur.



Şekil 4.15. 30iS30iB40SN bileşiminde (a) 1100°C, (b) 1200°C ve (c) 1300°C’de üretilen karma yapılara ait XRD tayin sonuçları

Şekil 4.16’da $\alpha-Si_3N_4$ başlangıç tozu ile ve 1300°C’de üretilen 30iS30B40SN, 35iS35B30SN ve 40iS40B20SN karma yapılarına ait XRD tayin sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Açıkça görüldüğü üzere 1300°C’de üretilen karma yapıların hepsinde Si_3N_4 fazı tamamen tükenmiştir. Buna karşın karma yapılarda artan Si_3N_4 miktarına bağlı olarak XRD tayin sonuçlarında AlN miktarının da belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Ancak tepkimeler sonucunda tüketilen Si_3N_4 fazından açığa çıkan N’nin ne Al ne de Si metalleri

içerisinde bir çözünürlüğü söz konusu olmadığı için (Şekil 3.30) azotun tamamının AlN oluşumunda harcandığı düşünülmektedir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. (a) α - Si_3N_4 başlangıç toz ve 1300°C 'de 2024 Al alaşımıyla üretilen, (b) 30iS30B40SN, (c) 35iS35B30SN ile (d) 40iS40B20SN karma yapılarına ait XRD tayin sonuçları

Gerçekleştirilen XRD tayinleri sonucunda Si_3N_4 ve B_4C 'nin Al ile tepkimeye girdiği, B_4C 'nin Al ile tepkimeye girip sistemde Al_3BC fazını oluşturduğu, Si_3N_4 'ün ise AlN ve serbest Si fazlarını oluşturacak şekilde tepkimeye girmekte olduğu belirlenmiştir.

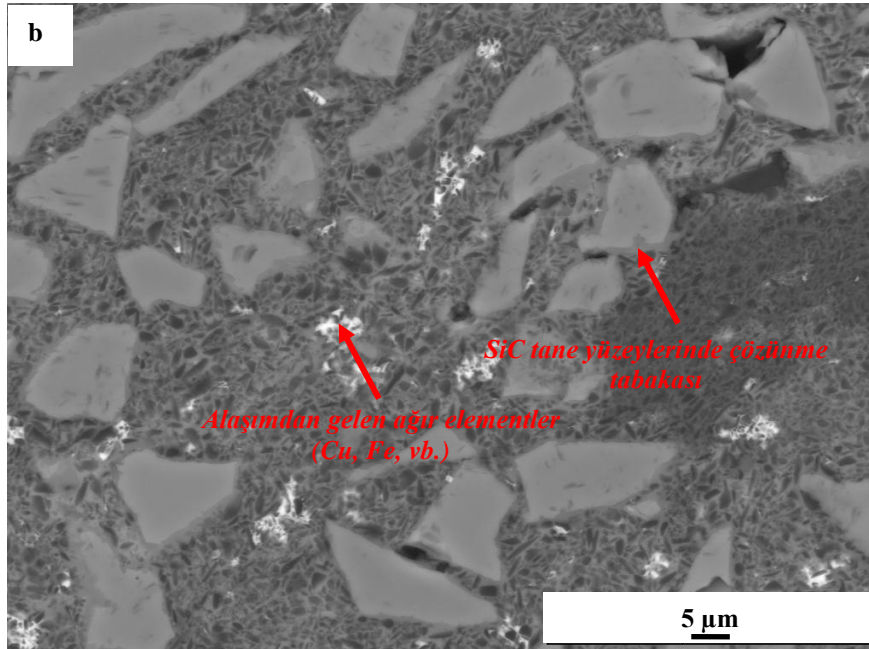
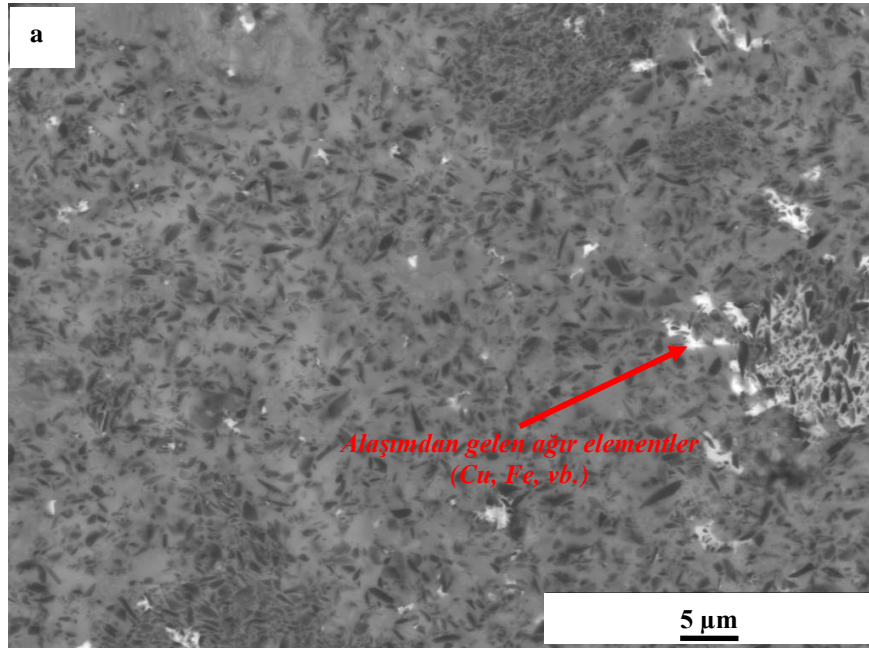
Si_3N_4 ve B_4C ile Al'nin doğrudan temas sağlayabilmesi için sırasıyla SiO_2 ve B_2O_3 yüzey oksit tabakalarının tane yüzeylerinden Al ile tepkimeye girerek uzaklaşmış olması gerekmektedir. Al içerisinde O çözünürlüğü oldukça düşük olduğu (Şekil 3.27) için de yüzey oksit tabakaları Al içerisinde

çözündükten sonra daha kararlı olan Al_2O_3 seramik fazı oluşmaktadır. Ancak bu karma yapılarda, gerçekleştirilen XRD tayinlerinde Al_2O_3 fazına rastlanmamıştır. Bunun nedeni oluşan Al_2O_3 fazının miktarca düşük olması olabilir.

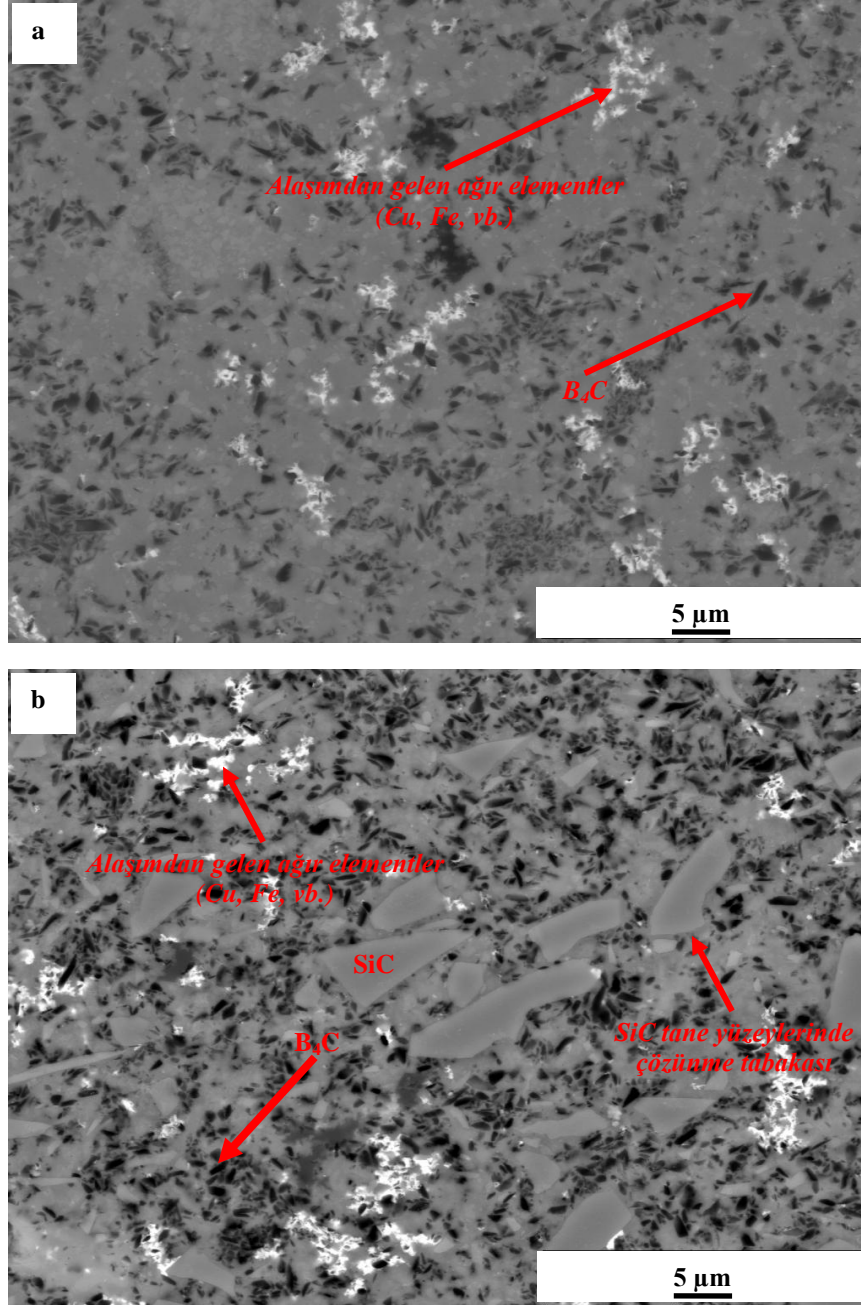
Emdirme çalışmalarında kullanılan B_4C ya da SiC tozlarının Al ile tepkimesi veya Al içerisinde çözünmesi durumunda sistemde ortaya çıkan serbest C varlığında (3.9) ve (3.10)'de verilen sırasıyla Al_4C_3 ve SiC fazlarının oluşması termodinamik olarak olasıdır.

$SiC-B_4C-Al$ sisteminde $1050^\circ C$ 'de üretilen 50iS50iB ve $900^\circ C$ 'de üretilen 50kS50iB karma yapılarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.17'de karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Görüldüğü üzere 50iS50iB karma yapısında oldukça ince bir içyapı söz konusudur. 50kS50iB karma yapısında da kaba SiC taneleri dışında içyapı oldukça ince olduğundan, SEM-EDX ile bu sistemlerde kimyasal tayin yapmak anlamlı değildir. Kullanılan kaba SiC tanelerinin etrafında oldukça ince ve bileşimi SiC 'den farklı bir fazın, yoğun bir tabaka şeklinde bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.17-b). Kaba SiC tanelerinin Al içerisinde çözülmeye başladığı ve gözlemlenen bu tabakanın Si fazına ait olduğu düşünülmektedir. Her iki yapının da oldukça yoğun olduğu ve Al alaşımından gelen ağır elementlerin içyapıda genel olarak birkaç μm boyutunda parlak beyaz renkli öbekler halinde bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.17). İnce SiC tozuyla hazırlanan karma yapıda B_4C tanelerinin dağılımının nispeten daha türdeş olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.18'de ise $1100^\circ C$ 'de üretilen 30iS30iB40SN ve $900^\circ C$ 'de üretilen 30kS30iB40SN karma yapılarına ait SEM görüntüsü karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Görüldüğü üzere üretilen karma yapılar genel olarak düzenli ve başlangıç kaba SiC taneleri dışında oldukça ince taneli bir yapıya sahiptir. Kaba SiC tozundan üretilen 30kS30iB40SN karma yapısı (Şekil 4.18-b) aynı sıcaklıkta üretilen 50kS50iB (Şekil 4.17-b) numunesiyle karşılaştırıldığında bu yapıda SiC taneleri etrafında gözlemlenen ve SiC tanelerinin çözülmeye başladığını gösterdiği düşünülen tabakanın çok daha ince olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.17. (a) İnce SiC tozundan, 1050°C’de üretilen 50iS50iB ve (b) kaba SiC tozundan, 900°C’de üretilen 50kS50iB karma yapılarına ait SEM görüntüsü



Şekil 4.18. (a) İnce SiC tozundan, 1100°C’de üretilen 30iS30iB40SN ve (b) kaba SiC tozundan, 900°C’de üretilen 30kS30iB40SN karma yapılarına ait SEM görüntüsü

30kS30iB40SN karma yapısında kullanılan Si₃N₄ fazının da sistemdeki Al fazı ile tepkimeye girmesinin 30kS30iB40SN karma yapısında (Şekil 4.17–b) SiC taneleri etrafında gözlemlenen tabakanın çok daha ince olmasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu durumun üç farklı yoldan SiC tanelerinin çözünmesini azaltacağı düşünülmektedir: (i) Si₃N₄–Al tepkimesi sonucunda sistemdeki Al fazı

miktarca azalmaktadır. Tüketilen 1 mol Si_3N_4 fazı 4 mol Al fazının tükenmesini sağlamaktadır. Böylece SiC–Al temas miktarı da azalacaktır. (ii) Karma yapıda oluşan AlN fazı SiC–Al temasını engellemekte fiziki bir engel gibi davranarak SiC tanelerinin çözünmesini yavaşlatarak, aynı koşullarda çözünen SiC miktarının azalmasını sağlayacaktır. Kullanılan Si_3N_4 toz boyutu SiC’e oranla çok daha yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu için oluşan AlN fazının türdeş olarak yapıda dağılımı nispeten daha kolay olacaktır. (iii) Si_3N_4 –Al tepkimesi sonucu tüketilen 1 mol Si_3N_4 fazına karşılık sistemde 3 mol Si metali açığa çıkmaktadır. Oluşan Si miktarı arttıkça, Al alaşımı içerisindeki Si derişimi de artacağı için SiC tanelerinin Al alaşımı içerisinde çözünmesi için sistemin itici gücü azalacaktır.

4.4.3. AlN esashı karma yapılar

AlN– B_4C sisteminde emdirme süresi 1 saat sabit tutularak çalışmalar yapılmış ve ~6 mm kalınlıktaki numunelerde tam emdirmenin sağlandığı en düşük sıcaklıklar belirlenmiştir (Çizelge 4.19). Kaba AlN tozuyla 80kA20iB bileşiminde tam emdirme sağlanırken aynı oranlarda ince AlN ile hazırlanan 80iA20iB bileşiminde tam emdirme sağlanamamıştır. Ayrıca AlN miktarı >%80 olan karma yapılarda sözkonusu yaş yoğunluklarda ne ince, ne de kalın AlN tozları kullanıldığında, 1400°C’de 1 saatte emdirme mümkün olmamıştır.

Çizelge 4.19. AlN esashı karma yapılar için 1 saatlik sabit emdirme süresinde belirlenen en düşük tam emdirme sıcaklığı

Bileşim	Sıcaklık °C
50kA50iB	950
50iA50iB	950
70kA30iB	1000
70iA30iB	1200
80kA20iB	1200

A : AlN, B: B_4C , k: kaba ve i: ince

AlN–B₄C–Al sisteminde sınır koşullarda üretilen karma yapıların yığınsal yoğunluk ve açık gözenek değerleri Çizelge 4.20’de sunulmaktadır. Karma yapıların bileşimine ve elde edilen yaş yoğunluk değerine bağlı olarak, yığınsal yoğunluk değerlerinin 2,6–2,8 g/cm³ ve açık gözenek miktarının ise % 1,1 – 6,4 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.20. Üretilen AlN–B₄C–Al karma yapılarının yığınsal yoğunluk ve açık gözenek değerleri

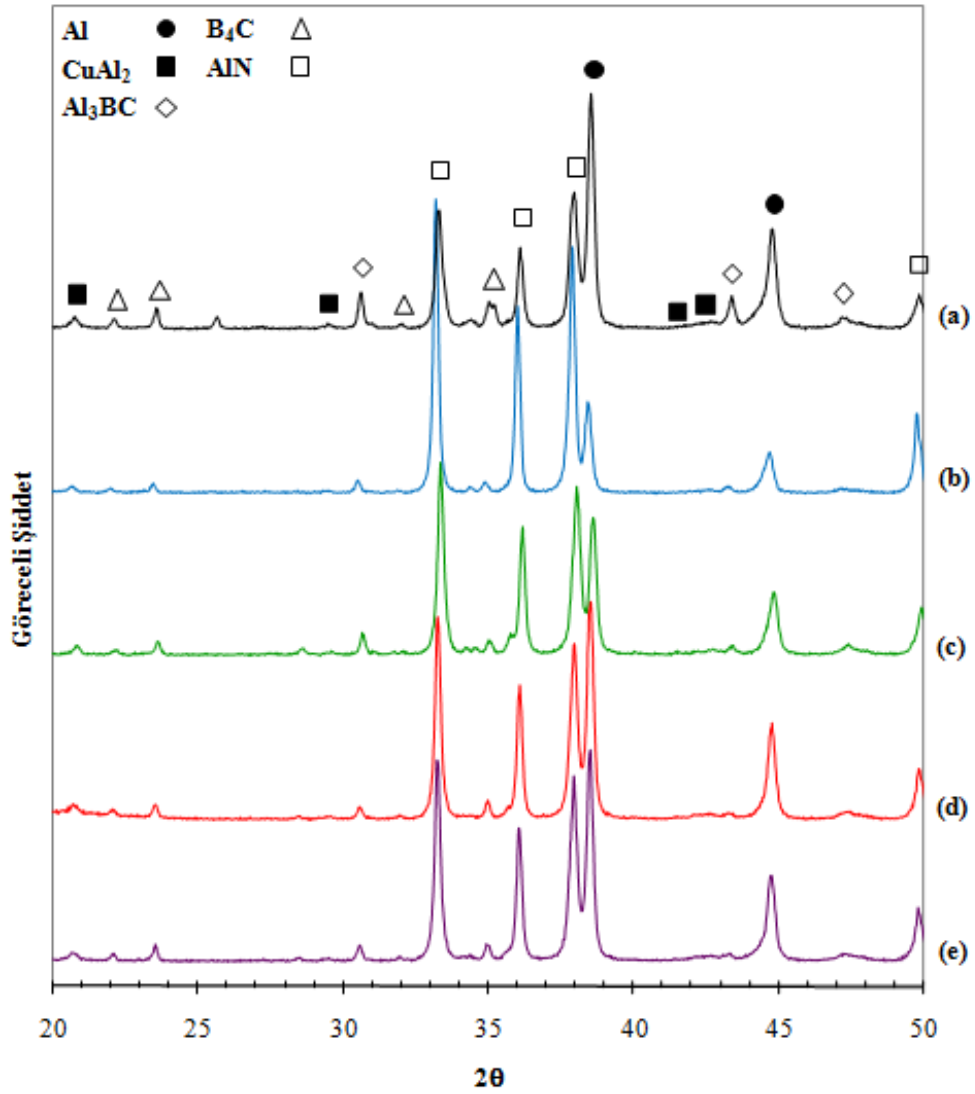
Bileşim	Yığınsal Yoğunluk g/cm ³	Açık Gözenek %
50kA50iB	2,76 ± 0,01	1,07 ± 0,25
50iA50iB	2,78 ± 0,01	1,29 ± 0,14
70kA30iB	2,79 ± 0,01	1,22 ± 0,09
70iA30iB	2,61 ± 0,01	6,36 ± 0,60
80kA20iB	2,66 ± 0,01	7,00 ± 0,64

A : AlN, B: B₄C, k: kaba ve i: ince

AlN esaslı bileşimlerde kullanılan kaba AlN miktarının %50’den %70’e çıkarılması durumunda açık gözenek miktarının belirgin bir şekilde değişmediği ancak kaba AlN miktarı %80’e çıkarıldığında açık gözenek değerinin %1’lerden %7’lere çıktığı belirlenmiştir. Bunun iki temel nedeni olabilir; (i) artan AlN hacim kesriyle, ince B₄C tozlarının yapıda türdeş olarak dağıtılmasının daha da güç hale gelmesi ve (b) kullanılan B₄C miktarının, mevcut AlN tanelerinin etrafını türdeş bir şekilde sarmaya yetmeyecek miktarda olması. İnce B₄C tozlarının bulunmadığı bölgelerde Al alaşımının AlN fazını ıslatmaması nedeniyle kaba AlN taneleri arasında nispeten büyük gözenekler kalmaktadır ve bu durum da açık gözenek miktarını arttırmaktadır. İyeyapı incelemeleri kısmında gerçekleştirilen SEM incelemeleri bu durumu destekler veriler sağlamıştır. Açık gözenek miktarı %70 AlN içeren karma yapıda %50 AlN içeren orana 5 kat artış göstermiş ve ~%6’lara çıkmıştır. AlN fazının tane boyutu düşünce yüzey alanı arttığı için, miktarı azalan B₄C tozlarıyla AlN tozlarının türdeş bir şekilde çevrelenmesi gerek süreç koşulları, gerekse fiziki sebeplerden güçleşmiştir. Bu nedenle de Al

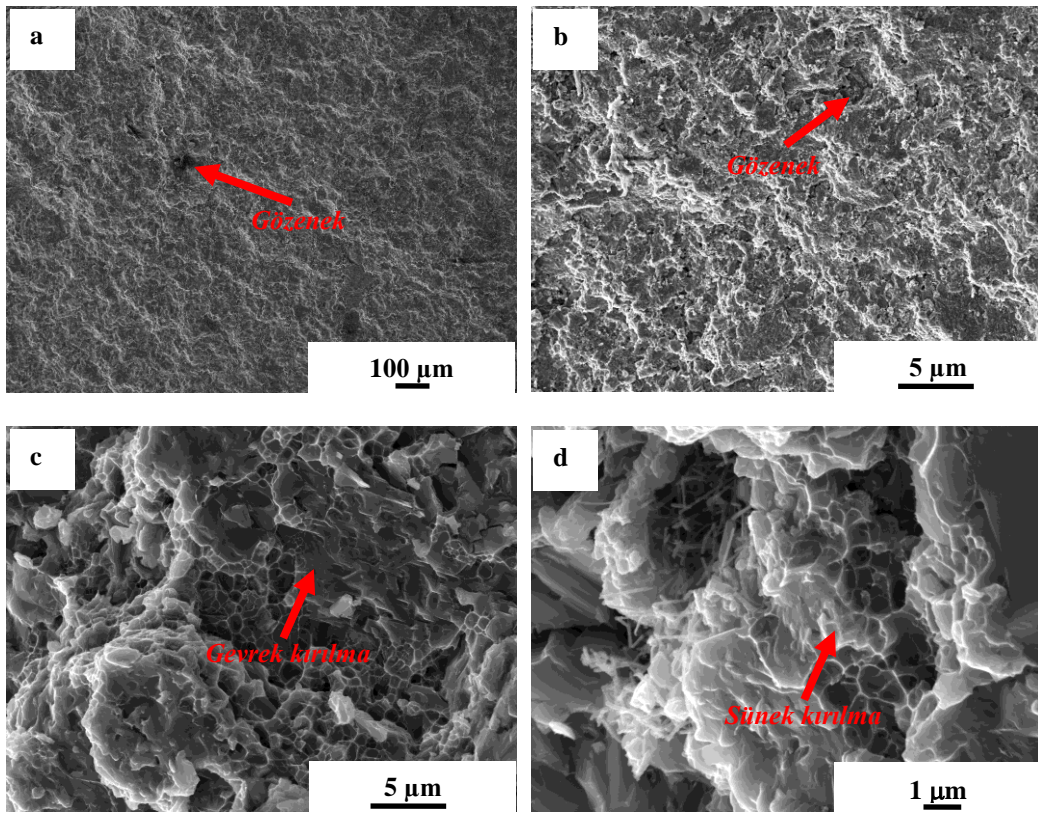
alaşımının yapıda bazı AlN öbeklerinin iç kısımlarına sızmadığı ve yapıda yüksek miktarda gözenek kaldığı düşünülmektedir.

AlN-B₄C-Al sisteminde sınır sıcaklıklarda üretilen karma yapılara ait XRD tayinleri incelendiğinde bileşimde artan B₄C miktarıyla birlikte oluşan Al₃BC miktarının da belirgin bir şekilde arttığı ancak β-Si₃N₄ esaslı sistemlerin aksine AlN-B₄C-Al sisteminde hiçbir numunede B₄C fazının tamamının tüketilmemiş olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.19).



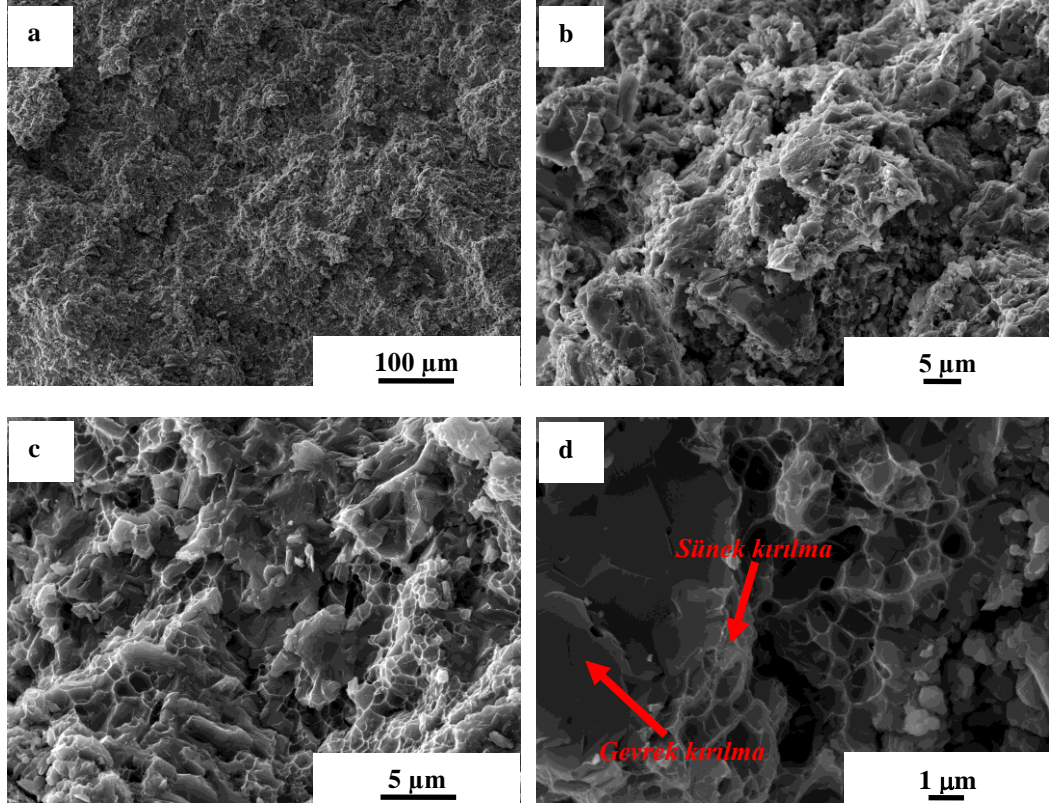
Şekil 4.19. Sınır sıcaklıklarda 2024 Al alaşımıyla üretilen (a) 50cA50iB, (b) 80kA20iB, (c) 70iA30iB, (d) 70kA30iB ve (e) 50iA50iB karma yapılarına ait XRD tayin sonuçları

950°C’de üretilen 50kA50iB numunesinin farklı büyütmelelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.20’de verilmektedir. Genel olarak mikroyapının düzenli ve yoğun olduğu, seramik fazların gevrek (Şekil 4.20–c), metal fazların ise sünek (Şekil 4.20–d) bir şekilde kırıldığı gözlenmiştir. İçyapıda bazı gözeneklerin bulunduğu da (Şekil 4.20–a ve b) kırık yüzey incelemelerinde belirlenmiştir. İnce B₄C tozlarının bulunmadığı bölgelerde Al alaşımının AlN fazını ıslatmaması nedeniyle kaba AlN taneleri arasında nispeten büyük gözeneklerin kaldığı, bunun da açık gözenek miktarını arttırdığı düşünülmektedir.



Şekil 4.20. 950°C’de üretilen 50kA50iB karma yapısının (a)250 X, (b) 1 kX, (c) 10 kX ve (d) 25 kX büyütmelelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri

1000°C’de üretilen 70kA30iB numunesinin farklı büyütmelelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri ise Şekil 4.21’de sunulmaktadır. Bu numunenin de 950°C’de üretilen 50kA50iB numunesi ile benzer özelliklerde olduğu gözlenmiştir. Numunede yer yer tane sınırları boyunca Al fazının süreklilik gösterdiği saptanmıştır (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. 1000°C’de üretilen 70kA30iB karma yapısının (a)500 X, (b) 5 kX, (c) 10 kX ve (d) 25 kX büyütmelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri

AIN–B₄C–Al sisteminde kaba AIN tozları kullanılarak üretilen karma yapıların ölçülen HV5 sertlik değerleri Çizelge 4.21’de sunulmaktadır. Emdirme sonrası sertlik değerlerinin 292–265 kg/mm² arasında olduğu, ısıl işlem sonrası ise bu değerlerin 795 kg/mm²’ye kadar çıktığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.21. Üretilen karma yapıların ölçülen HV5 sertlik değerleri

Bileşim	HV5 kg/mm ²	
	Emdirme sonrası	*Isıl işlem sonrası
50kA50iB	365 ± 27	795 ± 61
50fA50iB	292 ± 6	706 ± 125
70kA30iB	299 ± 7	639 ± 38
70iA30iB	333 ± 13	441 ± 32

A : AIN, B: B₄C, i: ince ve k: kaba

* : Emdirme sonrası 900°C’de 12 saat ısıl işlem uygulandıktan sonra

AlN–B₄C–Al sisteminde ince AlN tozları kullanılarak 50AlN50B, 60AlN40B ve 70AlN30B bileşimlerinde sırasıyla 1050°C–30 dakika, 1100°C–10 dakika ve 1200°C–10 dakikada hazırlanan karma yapılara 5 veya 3 kg yükün, 3 s uygulanması sonucu elde edilen sertlik değerleri Çizelge 4.22’de sunulmaktadır. 50AlN50B ve 60AlN40B karma yapılarında uygulanan yükün 70AlN30B’ye oranla daha yüksek olmasına rağmen elde edilen izlerin bu numunelerde daha düzgün olduğu belirlenmiştir. Buna ilave olarak, bileşimde artan AlN miktarıyla sertliğin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca saf AlN ve ince pasifleştirilmiş B₄C kullanılarak üretilen AlN esaslı karma yapıların sertliğinin α -Si₃N₄ kullanılarak üretilen AlN bazlı karma yapılara oranla çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. α -Si₃N₄ kullanılarak üretilen karma yapılarda (i) Al ile kullanılan α -Si₃N₄ fazının tepkimeye girmesi sonucunda oluşan AlN seramik fazının dağılımının daha türdeş olması. (ii) oluşan AlN fazının tane boyutunun tepkime sonucu oluşması nedeniyle çok ince (< 1 μ m) olması, α -Si₃N₄ kullanılarak üretilen AlN bazlı karma yapıların saf AlN ve ince pasifleştirilmiş B₄C kullanılarak üretilen karma yapılara oranla daha sert olmasını sağlamaktadır.

Çizelge 4.22. AlN ve ince pasifleştirilmiş B₄C ile hazırlanan karma yapılara 5 kg yükün, 3 s uygulanması sonucu elde edilen sertlik değerleri (50AlN50B, 1050°C–30 dk; 60AlN40B, 1100°C–10 dk; 70AlN30B, 1200°C–10 dk)

Bileşim	Sertlik* [#] kg/mm ²	Bileşim	Sertlik* [#] kg/mm ²	Bileşim	Sertlik* ⁺ kg/mm ²
50A50B	241 ± 8	60A40B	223 ± 5	70A30B	163 ± 12

A : AlN, B: B₄C

* : 5 ölçümün ortalaması, # : uygulanan yük 5 kg, + : uygulanan yük 3 kg

4.4.4. SiC esaslı karma yapılar

SiC sisteminde α -Si₃N₄ seramiği kullanılarak ıslatma sağlanan SiC esaslı bileşimlerle tam emdirme sağlanması için, uygun yaş yoğunlukta çalışılması durumunda, %10 oranında α -Si₃N₄ tozunun kullanılmasının dahi yeterli olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.23).

Çizelge 4.23. SiC–Si₃N₄–Al sisteminde emdirme çalışmaları

Bileşim	Emdirme sıcaklığı ve süresi	Sonuç
70S30SN	1100°C — 2 saat	Tam emdirme
50S50SN	1200°C — 4 saat	Tam emdirme
70S30SN		Tam emdirme
90S10SN		Tam emdirme
70S30SN	1400°C — 3 saat	Tam emdirme
50S50SN		Tam emdirme

S: SiC, SN: α -Si₃N₄

SiC–Si₃N₄–Al sisteminde üretilen karma yapıların yığınsal yoğunluk ve açık gözenek miktarları Çizelge 4.20’de sunulmaktadır. Üretilen karma yapıların yığınsal yoğunluğunun ~ 3 g/cm³ ve gözenek miktarının ise $< \%1,3$ olduğu belirlenmiştir. SiC, Si₃N₄ ve AlN seramiklerinin yoğunluğu (Çizelge 1.4) birbirine yakın olduğu için bileşime ve emdirme koşullarına bağlı olarak karma yapıların yığınsal yoğunluğunda önemli bir değişimin meydana gelmediği belirlenmiştir.

Çizelge 4.24. SiC–Si₃N₄–Al numunelerinin yığınsal yoğunluk ve açık gözenek miktarları

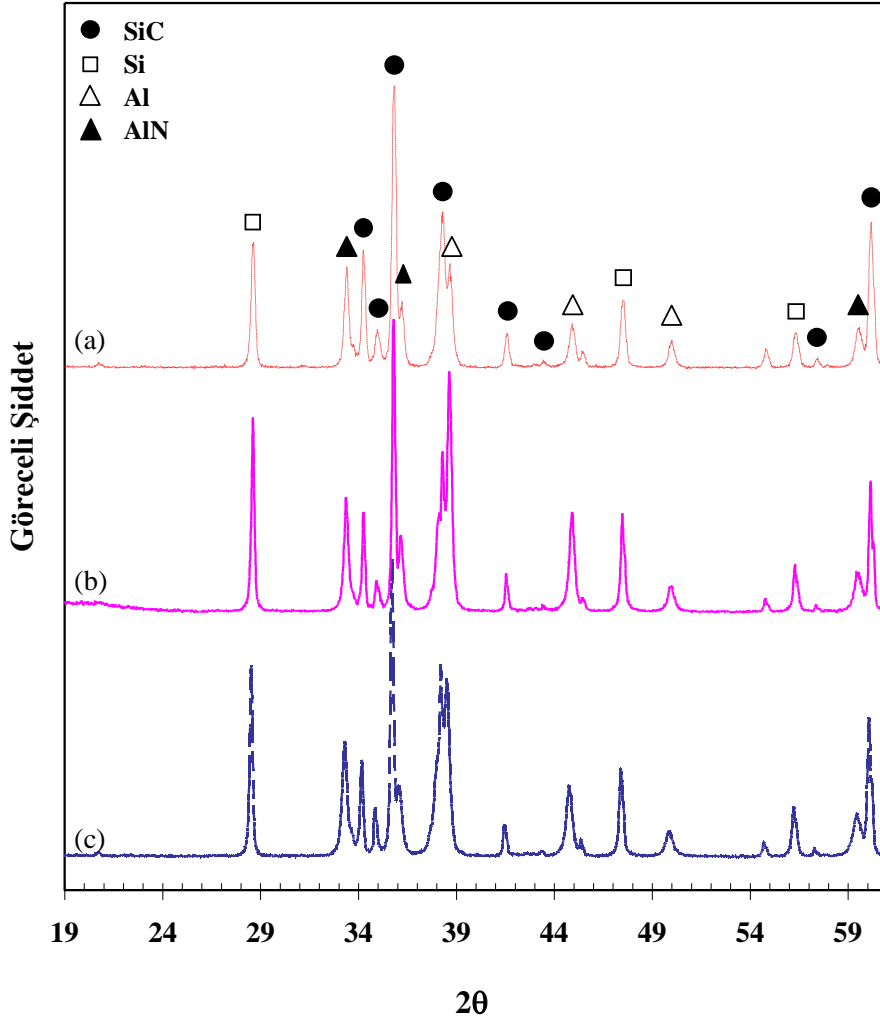
Bileşim	Emdirme sıcaklık ve süresi	Yığınsal Yoğunluk g/cm ³	Açık Gözenek %
50S50SN*	1200°C — 4 saat	2,98 ± 0,03	0,87 ± 0,16
70S30SN [#]	1200°C — 4 saat	2,93	1,21
70S30SN [#]	1400°C — 3 saat	3,01	0,83
90S10SN*	1200°C — 4 saat	2,99 ± 0,01	0,85 ± 0,11

S: SiC, SN: α -Si₃N₄

* : 3 ölçümün ortalaması, [#] : tek numune

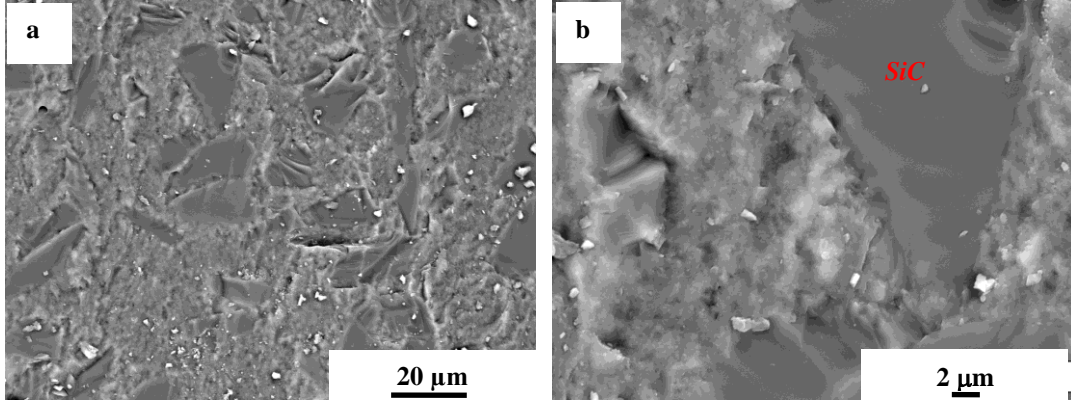
SiC esaslı bileşimlerde emdirmenin α -Si₃N₄ fazıyla Al arasında meydana gelen tepkimeyle yürüdüğü, elde edilen karma yapının SiC–AlN–Al–Si bileşiminde olduğu ve Si₃N₄ fazının Si₃N₄–Al sisteminde olduğu gibi tamamen tüketilmiş olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.22). SiC–Al ve SiC–B₄C–Al sistemlerinde 1000°C gibi düşük sıcaklıklarda bile Al₄C₃ fazının oluştuğu belirlenirken, SiC–Si₃N₄–Al sisteminde Şekil 4.22’de görüldüğü üzere 1400°C’de

3 saat gibi uzun bir emdirme süreci sonrasında bile sistemde Al_4C_3 fazının oluşmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.22. 70S30SN bileşimindeki gözenekli bünyelere 7075 Al alaşımının (a) 1400°C–3 saat, (b) 1200°C–3 saat ve (c) 1100°C–2 saat emdirilmesiyle üretilen karma yapıların XRD tayin sonuçları

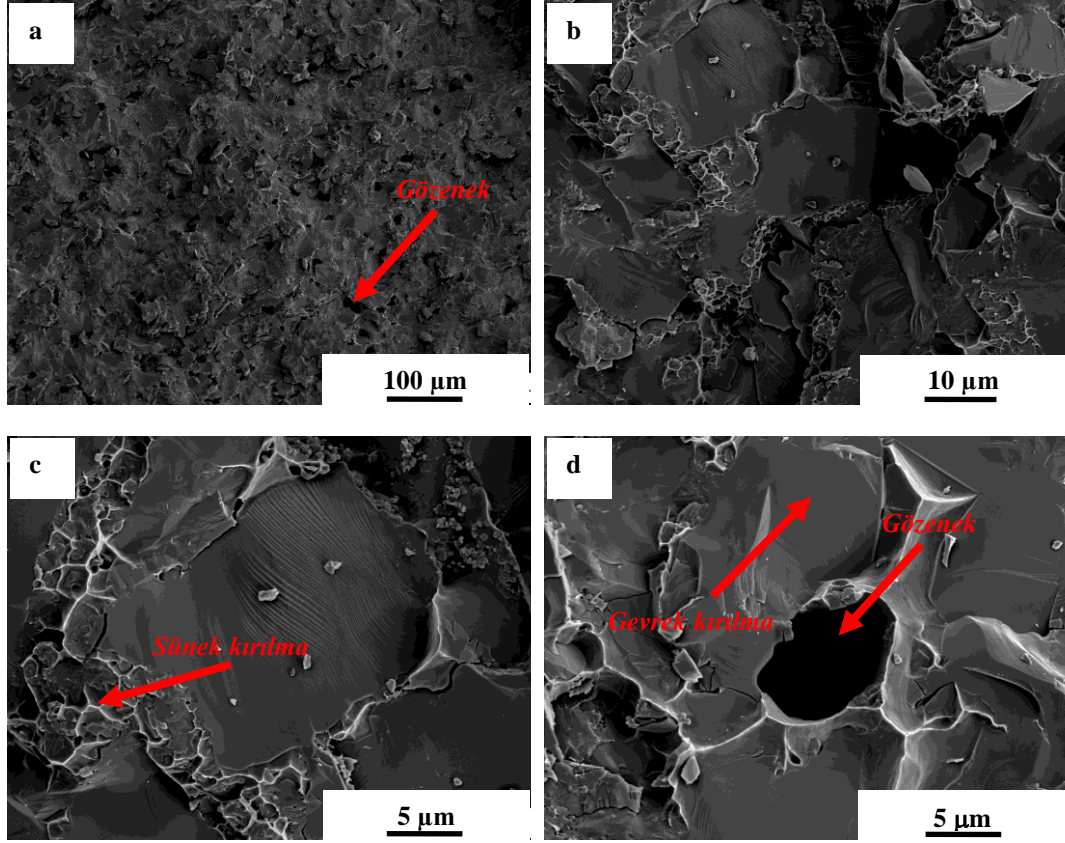
Şekil 4.23’de kaba SiC tozuyla hazırlanan 50S50SN karma yapısının farklı büyütmelelerde kırık yüzey SEM görüntüleri sunulmaktadır. SiC tanelerinin karma yapıda genel olarak türdeş dağılımlı olduğu ve yapının oldukça yoğun olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.23). Kullanılan Si_3N_4 fazının Al ile tepkimesi sonucu oluşan AlN tanelerinin oldukça ince olduğu ve kaba SiC tanelerinin etrafındaki Al alaşımını içerisinde gömülü olduğu görülmektedir.



Şekil 4.23. Kaba SiC tozuyla, 1200°C’de 4 saatte üretilen 50S50SN karma yapısının (a)2,5 kX ve (b) 10 kX büyütmelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri

SiC–Si₃N₄–Al sisteminde, %75SiC–%25Si₃N₄ bileşiminde üretilen ve ultrasonik yöntemle özellikleri belirlenen numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.24’de sunulmaktadır. Numunede de kullanılan kaba SiC tanelerinin gevrek bir şekilde kırıldığı, tanelerin arasında yer alan ve Al & AlN fazlarını içeren tane sınırlarında ise sünek ve gevrek kırılmaların birlikte gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Kaba SiC tanelerinin arasında yer alan bölgelerde AlN olması muhtemel ince seramik tanelerin varlığı SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Ancak tane boyutunun inceliği dolayısıyla bu sistemde parlatılmış yüzeylerde herhangi bir EDX çalışması yapılamamıştır. İnce B₄C tozları kullanılarak ıslatma sağlanan AlN–B₄C–Al sisteminde olduğu gibi, Si₃N₄ kullanılarak ıslatma sağlanan SiC–Si₃N₄–Al sisteminde de ıslatmayı sağlayan ince taneli fazın (Si₃N₄ tozlarının) yeterince iyi dağıtılamamasından dolayı kaba SiC taneleri arasında nispeten büyük gözeneklerin kaldığı, bunun da açık gözenek miktarını arttırdığı düşünülmektedir (Şekil 4.24–a ve d).

SiC–Si₃N₄–Al sisteminde üretilen numunelerin Rockwell sertlik ölçümleri sonucu elde edilen değerler Çizelge 4.25’de sunulmaktadır.



Şekil 4.24. SiC⁴⁰⁰-Si₃N₄-Al karma yapısının (a) 500 X, (b) 5 kX, (c) 10 kX ve (d) 10 kX büyütmelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri

Çizelge 4.25. SiC-Si₃N₄-Al karma yapılarının Rockwell 15N ölçeğine göre yapılan sertlik ölçüm sonuçları

Bileşim	Emdirme sıcaklık ve süresi	Rockwell 15N
70S30SN	1100°C — 2 saat	87,8 ± 1,4
50S50SN	1200°C — 4 saat	93,6 ± 0,3
90S10SN	1200°C — 4 saat	izler düzgün olmadığından ölçüm alınamadı
70S30SN	1400°C — 3 saat	86,6 ± 1,3

S: SiC, SN: α-Si₃N₄

4.4.5. Ultrasonik yöntemle karma yapıların incelenmesi

Ultrasonik yöntemle özellikleri incelenen, seramik-metal karma yapıların üretim koşulları Çizelge 4.26'da sunulmaktadır. Bu karma yapıların Arşimet yöntemiyle belirlenen yığınsal yoğunluk ve % açık gözenek miktarları ise

Çizelge 4.26’da verilmektedir. Ölçümü yapılan tüm seramik–metal karma yapılarda mevcut açık gözenek miktarı %2’nin altındadır (Çizelge 4.27).

B₄C–Al sisteminde üretilen karma yapı, emdirme sonrası Ar ortamında 700°C’de 48 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu numune dışındaki seramik-metal karma yapılara emdirme sonrası herhangi bir ısıl işlem uygulanmamıştır.

Çizelge 4.26. Ultrasonik yöntemle özellikleri belirlenen numunelerin üretim koşulları ve boyutları

Karma Yapı	Emdirme Sıcaklığı °C	Emdirme Süresi saat	Numune Boyutları cm x cm x cm
B ₄ C–Al* [□]	1200	1/6	5 x 5 x 1
Si ₃ N ₄ –Al [#]	1200	20	3,5 x 3,5 x 1
SiC ⁴⁰⁰ –Si ₃ N ₄ –Al	1400	1	5 x 5 x 1,1
SiC ⁶⁰⁰ –Si ₃ N ₄ –Al	1400	1	5 x 5 x 1,1
Si ₃ N ₄ –SiC–B ₄ C–Al	1200	4	5 x 5 x 1

[□] : emdirme sonrası, 700°C’de 48 saat ısıl işlem sonrası

* : 2024 Al alaşımı, # : 7075 Al alaşımı

Çizelge 4.27. Ultrasonik yöntemle özellikleri belirlenen numunelerin Arşimet yöntemiyle belirlenen yığınsal yoğunluk ve açık gözenek miktarları

Karma Yapı	Yoğunluk* g/cm ³	Açık Gözenek* %
B ₄ C–Al	2,64 ± 0,01	0,74 ± 0,24
Si ₃ N ₄ –Al	2,85 ± 0,01	0,97 ± 0,24
SiC ⁴⁰⁰ –Si ₃ N ₄ –Al	2,95 ± 0,01	1,26 ± 0,38
SiC ⁶⁰⁰ –Si ₃ N ₄ –Al	2,93 ± 0,01	1,14 ± 0,54
Si ₃ N ₄ –SiC–B ₄ C–Al	2,81± 0,03	1,05 ± 0,62

* : 3 ölçümün ortalaması

Üretilen karma yapıların ve 2024 Al alaşımının ultrasonik yöntemle boyuna ve enine ses hızı, Poisson oranı, esneklik modülü, kayma modülü ve yığın modülü belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.28’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.28. Kullanılan 2024 Al alaşımı ve üretilen karma yapıların ultrasonik yöntemle ölçülen boyuna ve enine ses hızı, Poisson oranı, esneklik, yığın ve kayma modülü

Özellik	2024 Al Alaşımı*	B ₄ C–Al
Boyuna Ses Hızı, m/s	6495	11725 ± 66
Enine Ses Hızı, m/s	3085	7274 ± 33
Poisson Oranı	0,354	0,187 ± 0,007
Esneklik Modülü, (GPa)	70,118	330,37 ± 2,35
Yığın Modülü, (GPa)	80,22	176,03 ± 4,38
Kayma Modülü (GPa)	25,89	139,16 ± 1,25
Özellik	Si ₃ N ₄ –Al	SiC–B ₄ C–Si ₃ N ₄ –Al
Boyuna Ses Hızı, m/s	9106 ± 61	9901 ± 109
Enine Ses Hızı, m/s	5293 ± 28	5823 ± 66
Poisson Oranı	0,245 ± 0,004	0,236 ± 0,004
Esneklik Modülü, (GPa)	198,8 ± 2,1	235,4 ± 5,2
Yığın Modülü, (GPa)	129,9 ± 2,5	148,5 ± 3,8
Kayma Modülü (GPa)	79,8 ± 0,8	95,3 ± 2,2
Özellik	SiC ⁴⁰⁰ –Si ₃ N ₄ –Al	SiC ⁶⁰⁰ –Si ₃ N ₄ –Al
Boyuna Ses Hızı, m/s	9837 ± 95	9512 ± 75
Enine Ses Hızı, m/s	5866 ± 21	5626 ± 81
Poisson Oranı	0,224 ± 0,007	0,231 ± 0,009
Esneklik Modülü, (GPa)	248,5 ± 2,6	228,3 ± 5,2
Yığın Modülü, (GPa)	150,1 ± 5,0	141,5 ± 3,1
Kayma Modülü (GPa)	101,5 ± 0,7	92,8 ± 2,7

*: bu numunede tek, diğer tüm numunelerde 5'er ölçüm alınmıştır

Boyuna ve enine ses hızı en yüksek olan karma yapı B₄C–Al iken en düşük olan Si₃N₄–Al'dir. Karma yapıların üretiminde kullanılan seramik malzemelerin boyuna ve enine ses hızı değerlendirildiğinde (Çizelge 1.6) bu sonuç beklenen bir durumdur. Karma yapıda hacim kesri yüksek olan bu seramik malzemelerin boyuna ve enine ses hızını en yüksekten en düşüğe doğru sıralarsak; B₄C, SiC, AlN ve Si₃N₄ şeklindedir. Karma yapılarda da bileşime bağlı olarak aynı eğilimin geçerli olduğu görülmektedir. Basınçsız emdirmeye üretilen karma yapıların boyuna ve enine ses hızını en yüksekten en düşüğe doğru sıralarsak;

B_4C-Al , $SiC-B_4C-Si_3N_4-Al$, $SiC^{400}-Si_3N_4-Al$, $SiC^{600}-Si_3N_4-Al$ ve Si_3N_4-Al şeklindedir. Aynı bileşimde, farklı tane boyutuna sahip SiC tozlarıyla hazırlanan $SiC^{400}-Si_3N_4-Al$ ve $SiC^{600}-Si_3N_4-Al$ karma yapıları karşılaştırıldığında tane boyutunun incilmesiyle boyuna ve enine ses hızında bir miktar düşüş olduğu görülmektedir (Çizelge 4.28). Tozların tane boyutu azaldıkça karma yapıdaki tane sınırı miktarı da arttığı için, ses dalgalarının iletimi de yavaşlamaktadır.

Üretilen karma yapıların bileşimindeki B_4C ve SiC miktarı ne kadar yüksek olursa, yapının Poisson oranı da o ölçüde düşük olmakta, karma yapıda artan metal faz miktarıyla bu oran da artmaktadır (Çizelge 4.28).

Basıncsız emdirmeye üretilen karma yapıların esneklik, yığın ve kayma modülleri değerlendirildiğinde en yüksekten en düşüğe doğru bu karma yapıları sıralarsak; B_4C-Al , $SiC^{400}-Si_3N_4-Al$, $SiC-B_4C-Si_3N_4-Al$, $SiC^{600}-Si_3N_4-Al$ ve Si_3N_4-Al şeklindedir. (Çizelge 4.28). Bu karma yapıların üretiminde kullanılan seramik malzemelerin esneklik, yığın ve kayma modülleri değerlendirildiğinde (Çizelge 1.5), B_4C ve SiC miktarı yüksek olan karma yapılarda daha yüksek değerlerin, buna karşın Al miktarı fazla olan karma yapılarda ise daha düşük değerlerin elde edildiği görülmektedir (Çizelge 4.28).

4.4.6. Islatma mekanizması

Oda sıcaklığında Al alaşımı yüzeyinde anında 20 nm, 400°C’de 4 saatte ise 50 nm kalınlığında bir oksit tabaka oluşmaktadır [5]. Dolayısıyla Al esaslı alaşım sistemlerinde oksit oluşumunun engellenmesi oldukça güçtür. Bu nedenle de Al alaşımı kullanılan sistemlerde genel olarak 900°C’nin altında emdirme gözlenmez [5].

Benzer şekilde, kullanılan oksit dışı seramik malzemelerin yüzeyini tamamen kaplayan, kendi oksitleri (Şekil 3.23) yer almaktadır. Alaşım ve seramik malzeme arasında doğrudan temasın sağlanabilmesi için öncelikle yüzey oksit tabakalarının uzaklaşması gerekmektedir. Artan sıcaklığa bağlı olarak metal hacminde bir genişleme meydana gelmekte ve öncelikle Al yüzeyindeki oksit tabakası kırılmaktadır.

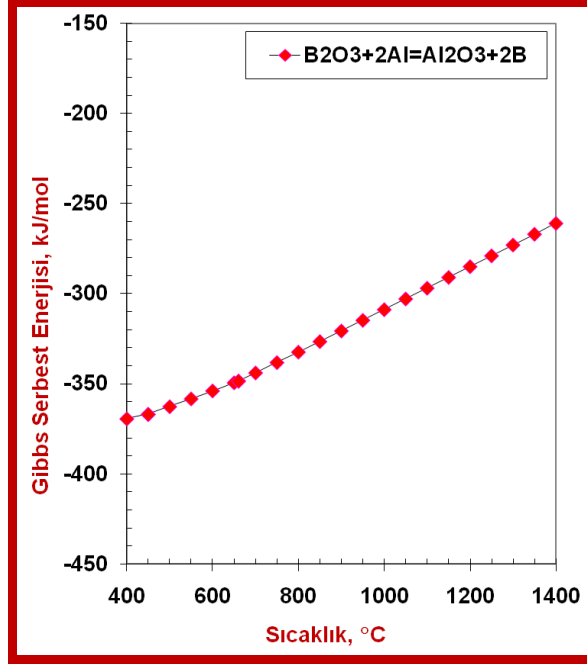
Çizelge 4.29’da bu tez çalışması kapsamında çalışılan oksit dışı seramiklerin yüzeyinde bulunan oksit seramiklerin ergime ve buharlaşma sıcaklıkları sunulmaktadır. Görüldüğü üzere genel olarak basınçsız emdirmenin gerçekleştirildiği sıcaklıklarda (900–1300°C) B₂O₃ sıvı, Al₂O₃ ve SiO₂ ise katı halde bulunmaktadır. Dolayısıyla Al’nin B₄C ile doğrudan temas sağlayabilmesi için B₂O₃ yüzey oksit tabakasının uzaklaşması iki şekilde gerçekleşebilir:

- i) B₂O₃’ün sıvılaşarak, B₄C yüzeyinden ana yapı alaşımının içerisine akması.
- ii) B₂O₃’ün Al ile tepkimeye girerek tamamen tüketilmesi (Şekil 4.25).

Yüzeylerinde Al₂O₃ ve SiO₂ bulunan oksit dışı seramik malzemelerde ise bu oksit tabakaları ancak emdirme sürecinde Al ile tepkimeye girerek tamamen tüketilebilmektedir. Al içerisinde O çözünürlüğü oldukça düşük (< 10⁻⁵ atomik %, 1200 K’de, [6]) olduğu için (Şekil 3.27) de yüzey oksit tabakaları Al içerisinde çözüldükten sonra daha kararlı yeni seramik fazlar oluşturması beklenmektedir.

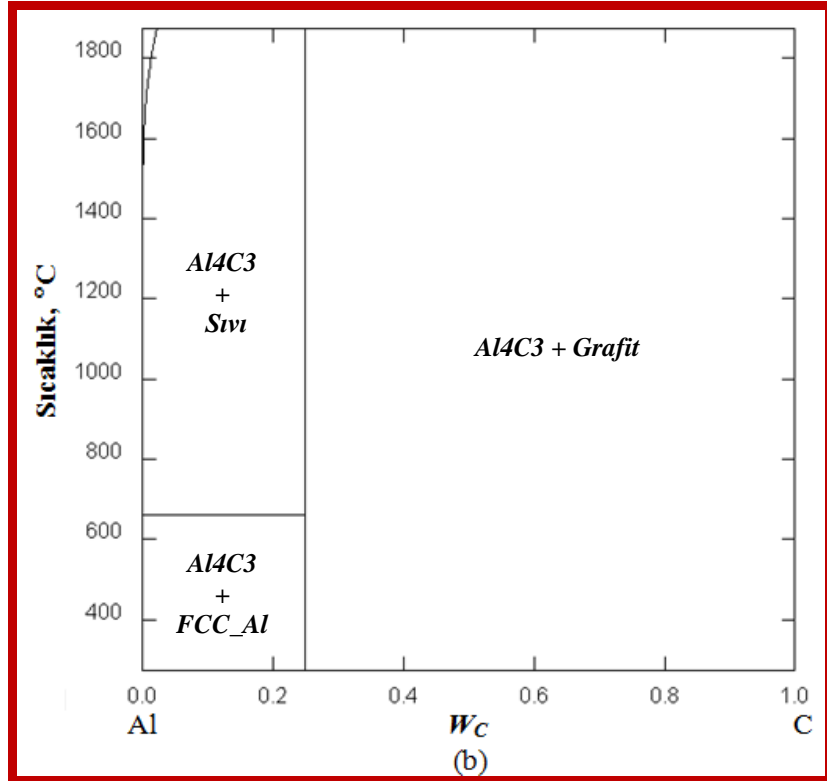
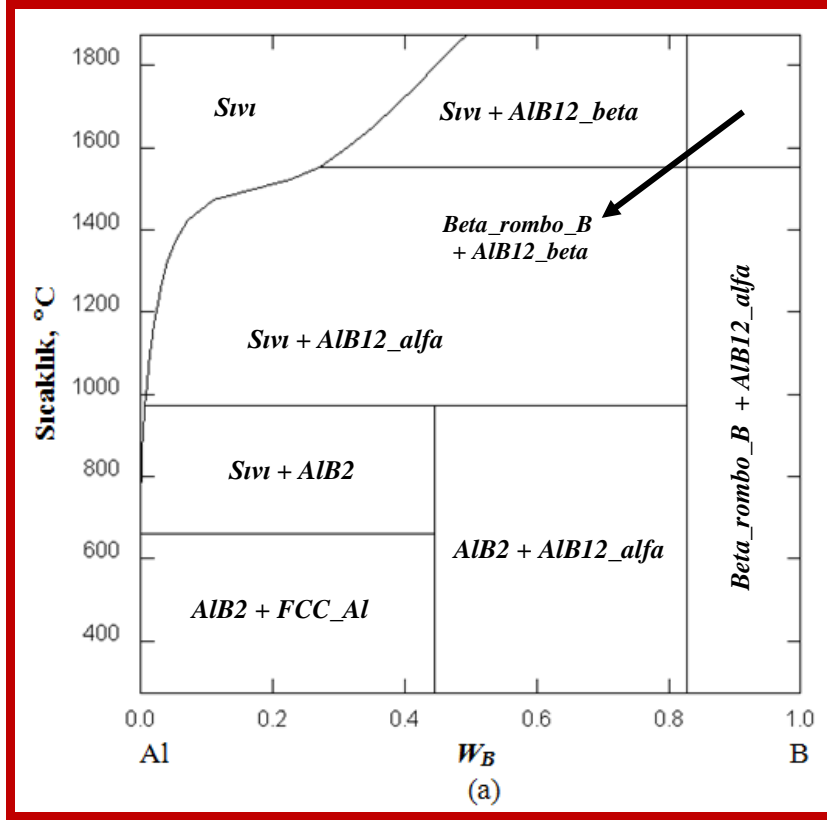
Çizelge 4.29. Bazı oksitlerin ergime ve buharlaşma sıcaklıkları

Oksit	Ergime Sıcaklığı °C	Buharlaşma Sıcaklığı °C
Al ₂ O ₃	2054	2980
B ₂ O ₃	450	1860
SiO ₂	1650 ± 75	2230

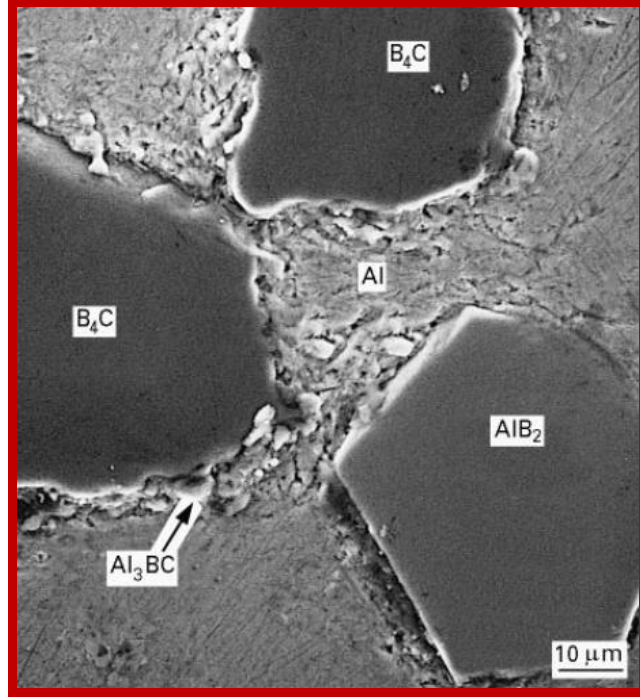


Şekil 4.25. B₄C yüzeyindeki B₂O₃ oksit tabakasıyla Al arasında meydana gelen tepkimenin ΔG–T grafiği [7]

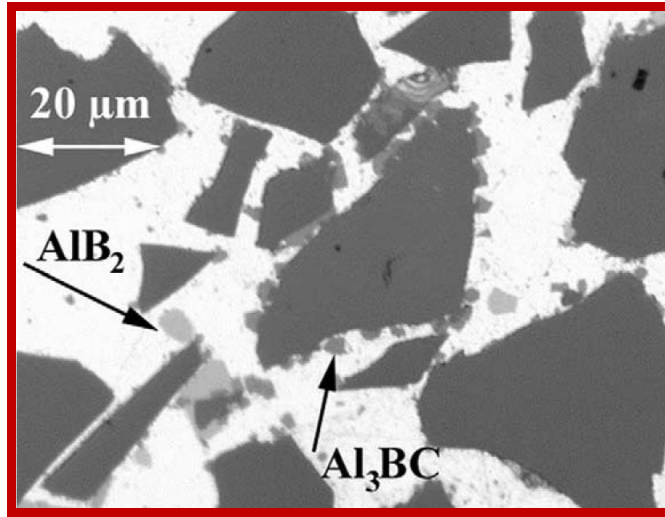
Al'nin B₄C ile doğrudan teması sonucunda B₄C, Al içerisinde çözünmeye başlar. B₄C çözüldükçe Al alaşımı hızlı bir şekilde “B” ve “C” bakımından doyuma ulaşır. 1000 K’de B’nin Al içerisindeki çözünürlüğü ağırlıkça %0,1 ve C’nin çözünürlüğü ise ppm seviyesindedir [8]. Bu elementlerin Al içindeki çözünürlüğü çok sınırlı olduğundan (Şekil 4.26), B₄C tanelerinin çözünme süreci çok kısa sürmekte ve çözünme aşamasının hemen ardından “B” ve “C” bakımından aşırı doymuş olan Al ana yapısından Al₃BC kristalleri çekirdeklenip büyümeye başlamaktadır. Al₃BC, B₄C yüzeyinde kolaylıkla çekirdeklenme özelliğine sahiptir [9, 10]. B₄C–Al sisteminde, Viala ve ark. [9] ile Kouzeli ve ark. [10] tarafından yapılan çalışmalarda B₄C yüzeyinde kristallenen Al₃BC kristallerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.27’de sunulmaktadır. Al–B etkileşimi sonucunda oluşan bir diğer faz olan AlB₂ ise daha çok Al ana yapısı içerisinde ve daha güç çekirdeklenmektedir.



Şekil 4.26. MTDATA paket programı veri tabanlarından alınan (a) Al-B ve (b) Al-C faz diyagramları



(a)



(b)

Şekil 4.27. (a) Toz metalurjisi yöntemiyle, 727°C’de 3 saate üretilen Al-B₄C karma yapısı [9], (b) 750°C’de gaz basınçlı (8 MPa Ar) sıvı metal emdirme yöntemiyle üretilen ve hacimce %57 B₄C içeren B₄C-Al karma yapısı [10]

Alanyazın incelemeleri sonucunda tepkin emdirmeyele karma yapı üretiminde ıslatma için ana itici gücün ne olduğu konusundaki görüşler “1.3. *Islatma*” bölümünde özetlenmiştir. B₄C kullanılarak ıslatma sağlanan sistemlerde bu yaklaşımlardan her birinin ıslatma sağlanmasına olan katkısı herhangi bir

sistem özeline indirilmeksizin irdelenmiştir. Si_3N_4 kullanılarak ıslatma sağlanan sistemlerde ıslatma mekanizması ve ıslatma için ana itici gücün ne olduğu konuları Bölüm 3’de “3.4.6 Si_3N_4 -Al sisteminde ıslatma mekanizmasının açıklanması” kısmında ayrıntılı olarak açıklandığı için burada aynı tartışmalar tekrar sunulmamaktadır. Bu bölümde yalnızca B_4C kullanılarak ıslatma sağlanan sistemlerde ıslatma mekanizmasıyla ilgili tartışmalar yer almaktadır.

Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimenin Gibbs serbest enerji değişiminin büyüklüğü.

B_4C -Al sisteminde Al_3BC fazının hangi tepkime ya da tepkimelerin sonucunda oluştuğu henüz tam olarak bilinmemektedir. Dolayısıyla Al_3BC fazının oluşumu sırasında meydana gelen Gibbs serbest enerji değişimi verisi henüz alanyazında bulunmamaktadır. Bu koşullar altında sistemde kimyasal tepkime sonucunda Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişimin ıslatma için yeterli bir itici güç oluşturup oluşturamayacak bir büyüklükte olduğu ne yazık ki henüz bilinmemektedir.

Ancak düşük sıcaklıklarda dahi B_4C -Al sisteminde Al_3BC fazının kolayca oluştuğu, yapılan XRD tayinleriyle saptandığı için Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişimin ıslatma için yeterli bir itici güç oluşturabilecek bir büyüklükte olma ihtimali güçlü bir seçenek olarak görülmektedir.

Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkime sonucunda ortaya çıkan arayüzeyin fizikokimyasal özellikleri.

B_4C -Al sisteminde ıslatmanın Al_3BC kristallerinin $\text{B}_4\text{C}/\text{Al}$ arayüzeyinde çekirdeklenip büyümesiyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Arslan [17] tarafından gerçekleştirilen çalışmada ıslatmanın gerçekleştiği bütün B_4C -Al karma yapılarında Al_3BC fazı belirlenmiş ve bu fazın çoğunlukla B_4C -Al arayüzeylerinde oluştuğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla B_4C -Al karma yapılarında ıslatmayı sağlayan fazın Al_3BC olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumun iki farklı şekilde açıklanabileceği bildirilmektedir [17].

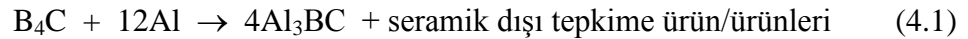
- i) Al_3BC fazı B_4C 'den daha çok ıslanabilir bir fazdır.

- ii) BN–Al sisteminde olduğu gibi [24], Al–Al₃BC sistemi de Al–B₄C sistemi gibi ıslanamaz olabilir. Bu durumda ise, bu iki sistemdeki fazların yüzey enerjilerinin uygun olması halinde, B₄C–Al arayüzeyindeki Al₃BC oluşumu ıslanmayı sağlayabilir.

Bu iki mekanizmadan hangisinin etkin olduğunun anlaşılabilmesi için, Al–B₄C ve Al–Al₃BC sistemlerinin yüzey enerji değerleri ile ıslatma için bir itici gücün olup olmadığı hesaplanmalı [24] ve Al–Al₃BC sisteminin ıslatma davranışı incelenmelidir. Al–Al₃BC sisteminin yüzey enerjileri henüz bilinmediğinden ve saf Al₃BC fazı da henüz ticari olarak mevcut olmadığından, Al₃BC fazının B₄C–Al arayüzeyinde oluşması nedeniyle, ıslatmanın bu iki mekanizmadan hangisi ile sağlandığı bilinmemektedir. [17]

Metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucunda seramik faz hacim değişimi oranı.

B₄C ile Al arasında gerçekleşen tepkime sonucunda yapıda Al₃BC fazı oluşmaktadır. Bu fazın tam olarak hangi tepkime sonucunda oluştuğu bilinmemektedir; ancak B₄C ve Al ile tepkimeye girmeyen ikinci bir seramik malzemenin birlikte kullanıldığı karma yapılarda tek tespit edilen seramik tepkime ürünü Al₃BC fazıdır. Bu nedenle Al₃BC oluşumu için tek seramik tepkime ürününün Al₃BC fazı olduğu Eşitlik 5’de sunulan tepkime ile önerilmektedir. Bu tepkime sırasında meydana gelen molar seramik faz hacim değişimi incelendiğinde tüketilen 21,93 cm³ B₄C’ye karşılık yapıda 146,67 cm³ Al₃BC oluşmakta, yani ~%569 oranında seramik fazında hacimsel bir artış meydana gelmektedir (Çizelge 4.30).



Zhou ve Hosson [25] tarafından yapılan bu çalışmadan yola çıkılarak B₄C ile Al arasında meydana gelen tepkime sonucunda Al₃BC oluşumuyla seramik faz miktarının çok belirgin bir şekilde artmasının da ıslatmayı iyileştirmeye yönelik bir katkısının olabileceği düşünülmektedir.

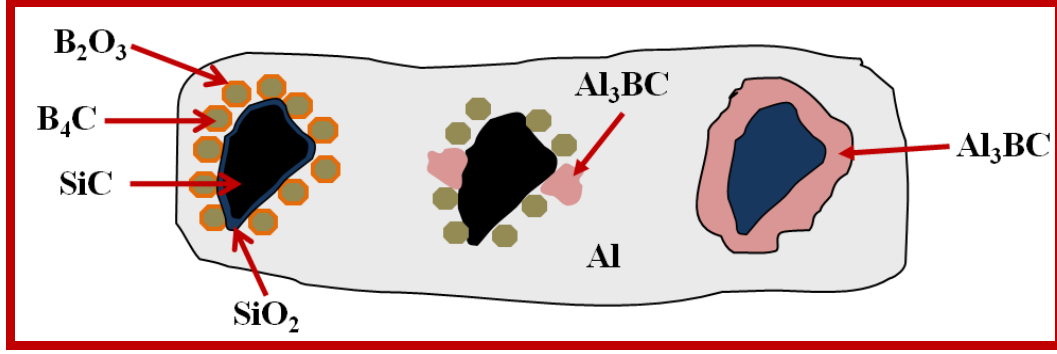
Çizelge 4.30. Al₃BC oluşumu sırasında meydana gelen seramik faz hacim değişimi hesabında kullanılan veriler

Faz	Mol ağırlığı g/mol	Molar hacim cm ³ /mol	Yoğunluk g/cm ³
B ₄ C	55,26	21,93	2,52
Al ₃ BC	103,77	36,67	2,83
Tepkime öncesi seramik hacmi	Tepkime sonrası seramik hacmi	ΔV cm³	Hacim değişimi %
21,93	146,67	124,74	568,8

Al ile kolayca tepkimeye girdiği için B₄C kullanılarak, kendi başına iken ıslatma sağlanamayan sistemlerde ıslatma sağlanabilmektedir [26]. Bu sistemlerde Al₃BC kristallerinin B₄C/Al arayüzeyinde çekirdeklenip büyümesinin ardından, ıslatmayan seramik fazın tanelerinin etrafında sürekli bir Al₃BC tabakası oluşuncaya dek çözünme ve yeniden çökme mekanizmasıyla tepkimelerin gerçekleştiği bildirilmektedir. Bu sürekli Al₃BC tabakasının oluşumu ıslatmayan seramik faza (X: SiC, AlN, Al–O–N, vb.) ait tanenin doğrudan Al ile temasını önleyen bir fiziki engel gibi davranabildiği bildirilmektedir. Özellikle neme karşı hassasiyeti dolayısıyla istenmeyen bir faz olan Al₄C₃'ün SiC–Al sisteminde oluşumunun engellenmesinde bu durum önemli bir katkı sağlamaktadır [26].

Al tarafından ıslatılmayan bir seramiğin içerisine yeterli miktarda B₄C ilave edilerek sistemde Al₃BC kristallerinin gelişimiyle ıslatma sağlanmasına dair önerilen mekanizma Şekil 4.28'de sunulmaktadır.

Islatmayan sistemlerde B₄C fazının yardımıyla gerçekleştirilen emdirme çalışmalarında seramik tepkime ürünü olarak yalnızca Al₃BC fazı XRD ile tespit edilmiştir. Ancak Al₃BC fazının tam olarak hangi tepkime/tepkime zinciri sonucu oluştuğu bilinmemektedir. Al₃BC fazının seramik–metal karma yapıda oluşumuyla birlikte Al fazı önemli oranda tüketildiği için, B₄C fazının çözünmesine rağmen karma yapının seramik faz içeriği önemli oranda artmaktadır. Bir mol B₄C tüketimiyle dört mol Al₃BC fazı oluşmakta, yani 12 mol Al fazı tüketilmektedir (Eşitlik 2).



Şekil 4.28. Islatmayan bir sistemde B_4C kullanılarak ıslatma sağlanmasına dair şematik gösterim
(X : Al tarafından ıslatılmayan bir seramik malzeme, örneğin SiC, AlN, vb.) [26]

Çalışılan sistemlerin doğasına bağlı olarak (i) arayüzey tepkimelerinin Gibbs serbest enerjisindeki değişim, (ii) arayüzeyin fizikokimyasal özellikleri ve (iii) tepkin emdirme sürecinde oluşan seramik faz hacim değişim oranının ıslatma üzerinde etkili olan ana etmenler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu mekanizmanın etkin bir şekilde çalışmasını sağlayan en önemli değişkenler; B_4C tozlarının ıslatmayan seramik faz içerisinde eş dağılımının sağlanması, kullanılan tozun yüzey özellikleri ve yüzey alanı ile yaş bünyenin gözenek boyut ve dağılımıdır. Kullanılan B_4C tozunun tane boyutu ne kadar ince olursa tepkimeye girme hızı o kadar yüksek olacaktır. Aynı zamanda artan yüzey alanına bağlı olarak tozların topaklanma eğilimi de bir o kadar artacağı için tozların türdeş olarak dağıtılması daha büyük bir önem kazanacaktır. ıslatmanın, başladıktan sonra tüm yapıda eş zamanlı olarak ilerleyebilmesi için tercihen nispeten ince B_4C tozlarıyla ($\sim 1-2 \mu m$) çalışılması önerilmektedir. Hazırlanan gözenekli seramik bünyelerin yaş yoğunluğu, dolayısıyla da gözenek boyut ve dağılımı da emdirme kinetikleri üzerinde oldukça etkili değişkenlerdir. Bünyelerin yaş yoğunluğu arttıkça gözeneklerin boyutu nispeten azaldığı için emdirmenin başlaması için gerekli olan süre ve sıcaklık da artmaktadır. Gözenek boyutları ne kadar büyük olursa kullanılan metalin yerçekimi etkisiyle bünye içerisine sızması o kadar kolay olmakta ve emdirme daha çabuk başlamaktadır. Ayrıca eğer tepkin emdirme sürecinde yapıda bir hacimsel genleşme meydana geliyorsa metalin aktığı kanalların kolayca kapanmaması için de gözenek boyutunun büyük olması önem taşımaktadır. Ancak emdirme başladıktan sonra, yapıda metalin içerisinde ilerlediği kanalları tıkayacak bir hacimsel genleşme meydana gelmediği sürece,

kanallar ne kadar ince olursa kapiler etki sebebiyle metalin bünyeye sızması o kadar kolay olacaktır.

4.4.7. Balistik test sonuçları

70bSN30B bileşiminde standart çevrimle, 2024 Al alaşımıyla, Ar gazı ortamında, 1400°C'de 1 saatte tepkin emdirme ile üretilen balistik test için üretilen numunelerin hesaplanan alansal yoğunluklarına ait veriler ve balistik deney sonuçları Çizelge 4.29'da sunulmaktadır.

Balistik deney sonrası A2 zırh plakasının ve Al şahit plakasının önden görünümü Şekil 4.29'da sunulmaktadır. Balistik denemelerde kullanılan merminin görünümü ise Şekil 4.30'da verilmektedir.

70bSN30B bileşimindeki numunelerin 7,62 mm Ball M2 balistik deney sonuçlarının (Çizelge 4.31) başarısız olmasının iki farklı temel sebebi olabileceği düşünülmektedir. Bunların göreceli olarak düşük yaş yoğunluk ve karma yapılı plaka kalınlıklarının gereğinden ince olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Balistik testler özel bir savunma sanayisi firmasında 7.62 mm çelik çekirdekli mermiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan plakaların her birinde 4 numune olmasına karşın her plakada ancak bir adet numuneye ateş edilebilmiştir. Hazırlanan numunelerden A1 ve A3'e ateş edilmiştir.

Gerçekleştirilen balistik testler sonucu A5 kodlu, ~45 kg/m² alansal yoğunluğa sahip ve 7 mm kalınlığındaki destek plakalı numunenin 855 m/s hızı sahip mermiyi geçirdiği, buna karşın A6 kodlu, ~51 kg/m² alansal yoğunluğa sahip ve 10 mm kalınlığındaki destek plakalı numunenin 850 m/s hızı sahip çelik çekirdekli mermiyi geçirmediği belirlenmiştir (Çizelge 4.29). Şekil 4.31'de balistik testler sonrası karma yapıların ön ve arka yüzlerinin fotoğrafları verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere A6 kodlu numunenin arka tarafında mermiyeye ait herhangi bir gösterge bulunmamaktadır ve numune IV. seviye tehdide karşı başarılı olmuştur.

Çizelge 4.31. 70bSN30B balistik deney numunelerinin hesaplanan alansal yoğunlukları ve balistik test sonuçları

7,62 mm Ball M2 balistik deneyleri için hazırlanan numuneler ve test sonuçları					
Plaka	t_{kompozit} cm	$t_{\text{destek plakası}}$ cm	d_{kompozit} g/cm ³	$d_{\text{destek plakası}}$ g/cm ³	Alansal yoğunluk (kg/m ²)
A1*	0,86	1,0	2,8	1,9	43,1
A2*	0,86	1,1			45,1
A3*	0,98	1,0			46,5
7,62 mm AP M2 balistik deneyleri için hazırlanan numuneler ve test sonuçları					
Plaka Kodu	Çarpma hızı m/s	Atış Mesafesi m	Sonuç		
A1*	863	0	<i>Hatalı odaklama</i>		
A2*	774	100	<i>Başarısız</i>		
A3*	848	0	<i>Başarısız</i>		
7,62 mm AP M2 balistik deneyleri için hazırlanan numuneler ve test sonuçları					
Plaka	t_{kompozit} cm	$t_{\text{destek plakası}}$ cm	d_{kompozit} g/cm ³	$d_{\text{destek plakası}}$ g/cm ³	Alansal Yoğunluk kg/m ²
A5 ⁺ **	1,12	0,7	2,8	1,9	44,6
A6 ⁺ **	1,14	1,0			50,9
A8**	1,13	1,0			50,7
A9**	1,12	0,7			44,7
Plaka Kodu	Çarpma hızı m/s	Atış Mesafesi m	Sonuç		
A5	855	0	<i>Başarısız</i>		
A6	850	0	<i>Başarılı</i>		

* : her plakaya 1 adet seramik–metal karma yapı yerleştirilmiştir

** : her plakaya 4 adet seramik–metal karma yapı yerleştirilmiştir

⁺ : 7,62 mm AP M2 balistik testi yapılan numuneler



(a)



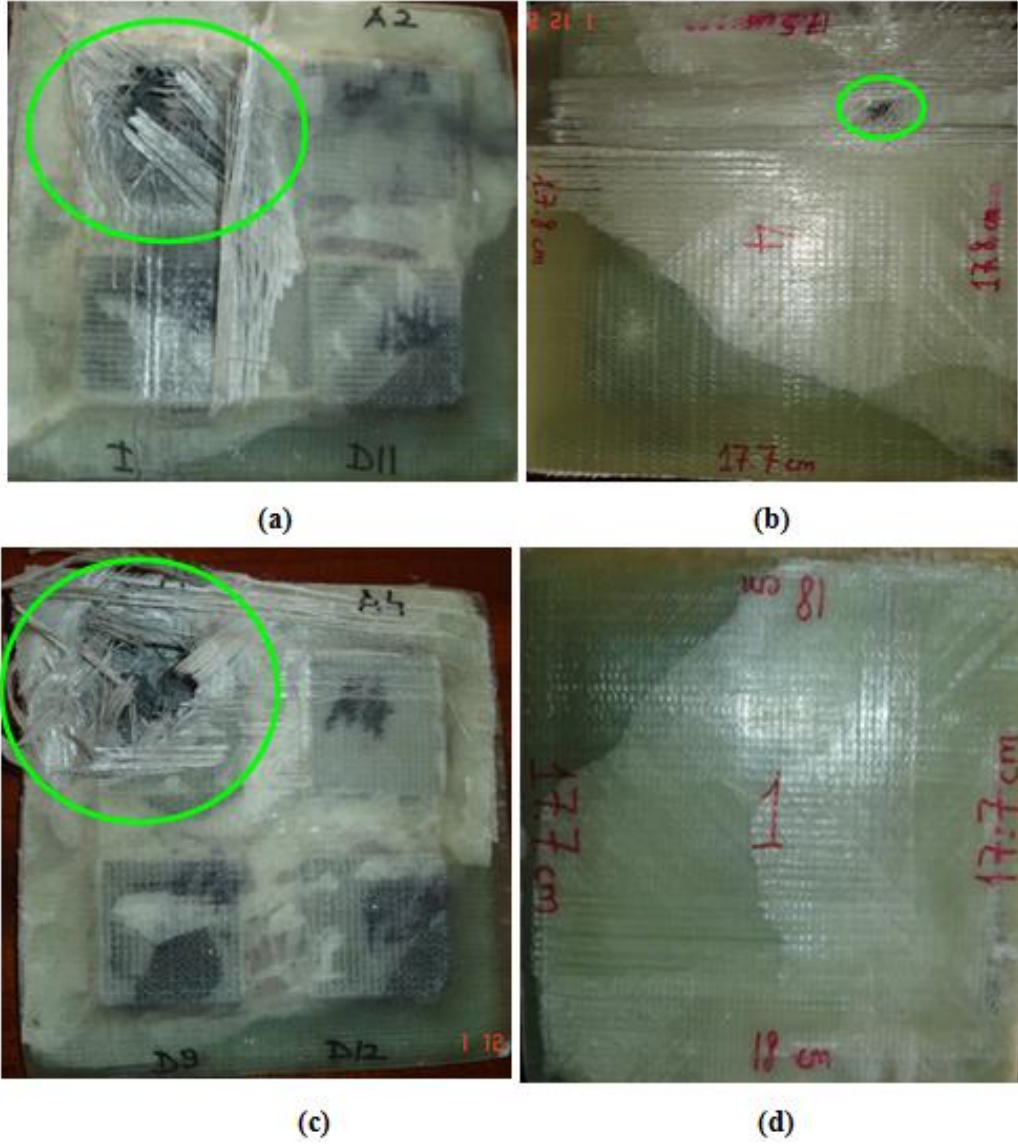
(b)

Şekil 4.29. Balistik deney sonrası (a) zırh plakasının ve (b) Al şahit plakasının önden görünümü

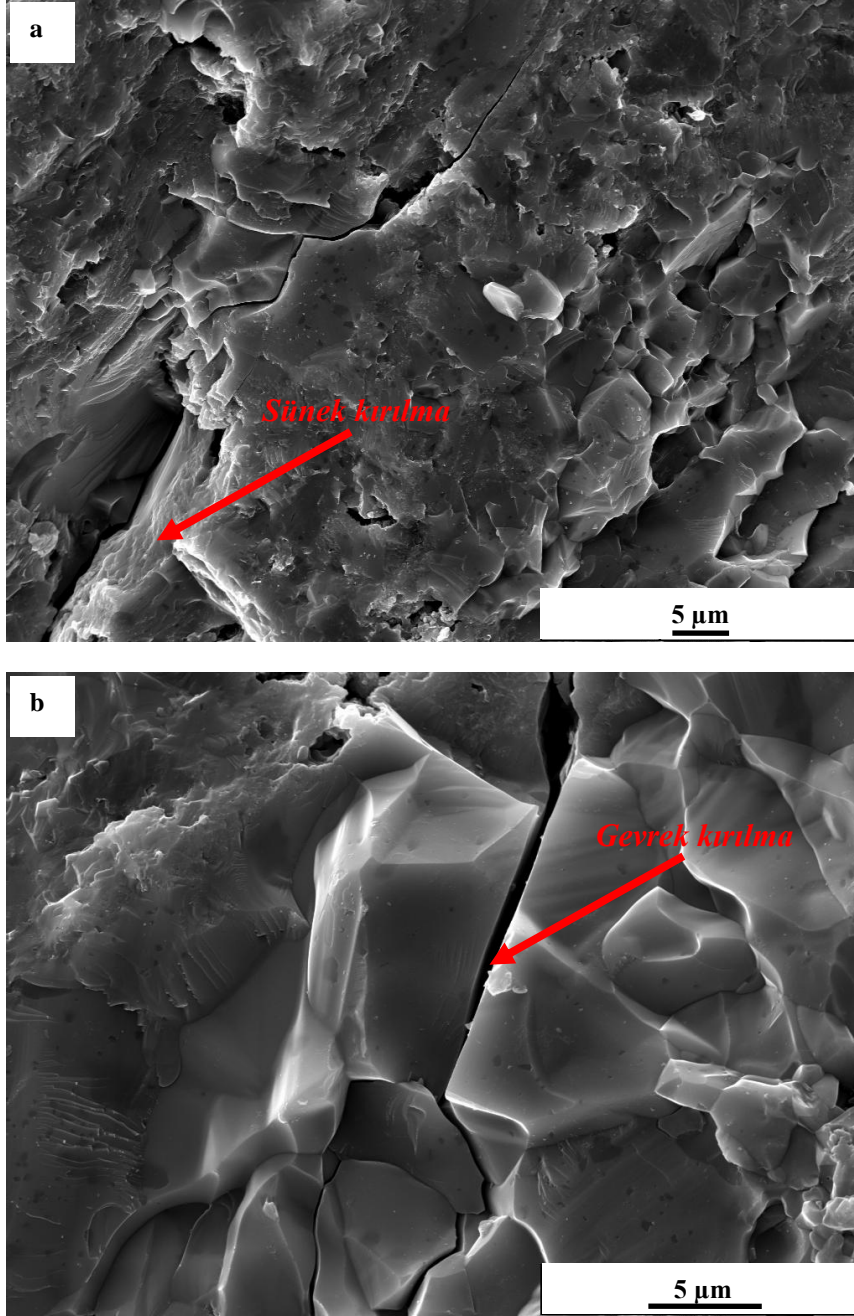


Şekil 4.30. Balistik deneylerde kullanılan 7,62 mm AP M2 mermisi

70bSN30B bileşiminde üretilen 7 mm kalınlığındaki destek plakalı A5 karma yapısının balistik deney sonrası kırık yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. Balistik test sonrası gerçekleştirilen kırık yüzey içyapı incelemelerinde elde edilen görüntülerden Şekil 4.32’de görüldüğü üzere, karma yapılarda hem sünek, hem de kırılma kırılma meydana gelmiştir.



Şekil 4.31. 70bSN30B bileşiminde üretilen destek plakalı karma yapıların balistik test sonrası (a) A5 ön, (b) A5 arka, (c) A6 ön ve (d) A6 arka tarafının görüntüsü



Şekil 4.32. 70bSN30B numunesinin balistik deney sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri (a) 5 kX ve (b)10 kX

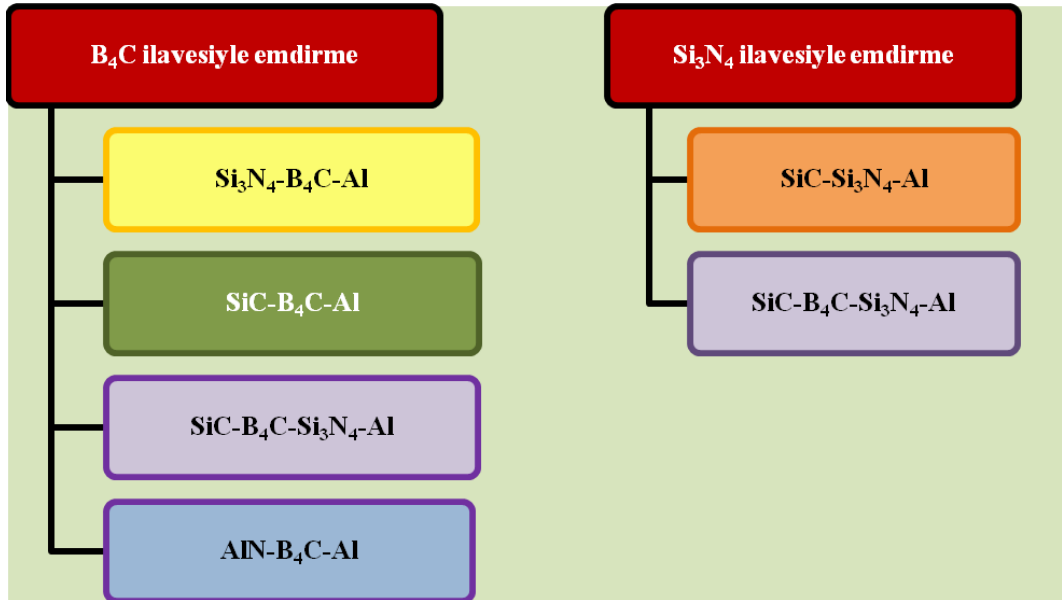
Bu çalışmada E-camı fiber örgülü polimer destek plakası ekonomik oluşu ve kolay temin edilebilir olması nedeniyle kullanılmıştır. Ancak alan yazından bilindiği üzere çok daha iyi performansa sahip olup aynı zamanda daha hafif olan destek plakası malzemeleri bulunmaktadır. Bu tür bir destek plakası kullanılması durumunda çok daha düşük alansal yoğunluğa sahip zırh sistemlerinin

tasarlanabileceği düşünülmektedir. Bu malzemelerin hem daha hafif hem de daha mukavim olmalarından dolayı ~%15 oranında bir alansal yoğunluk düşüşü sağlanabileceği tahmin edilmektedir.

4.5. Genel Sonuçlar

Bu tez çalışmasının ikinci kısmında Si_3N_4 , B_4C , SiC ve AlN esaslı oksit dışı seramik metal karma yapıların basınçsız tepkin emdirme tekniği kullanılarak üretilmesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bu kısımda yer alan sistemlerde kullanılan, B_4C ve $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozlarının amacı tek başına kullanıldıklarında Al tarafından ya hiç ıslatılmayan ya da çok sınırlı bir ıslatma sağlanabilen $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, AlN ve SiC esaslı seramik–metal karma yapıların basınçsız tepkin emdirme tekniği kullanılarak üretilmesidir. İki grup halinde üretilen seramik–metal karma yapılar Şekil 4.33’de sunulmaktadır.



Şekil 4.33. B_4C ve $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ilavesiyle, basınçsız emdirme yöntemiyle üretilen seramik–metal karma yapılar

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu, kullanılan B_4C ve AlN seramikleriyle karşılaştırıldığında nispeten hem temini daha kolay olan, hem de pahalı olmayan bir malzemedir. Ancak $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozu gibi ıslatma sağlanamayan sistemlerde ıslatmayı iyileştirmek

amacıyla kullanılan B₄C tozu oldukça pahalı ve kullanım alanları dolayısıyla da stratejik bir malzeme olduğu için bazı koşullarda temin edilmesi dahi çok güç ya da imkansız olabilen bir malzemedir. Bu nedenle, çalışılan seramik–metal karma yapılarda ıslatmayı sağlamak amacıyla kullanılan B₄C miktarı en az seviyeye çekilerek, basınçsız emdirme yöntemiyle seramik–metal karma yapıların üretilmesi amaçlanmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında Si₃N₄, SiC ve AlN esaslı oksit dışı seramik–metal karma yapıların üretilmesiyle ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda ulaşılmak istenen hedefler, bu süreçte gerçekleştirilen çalışmalarda karşılaşılan temel sorunlar ve bu sorunların çözümü için önerilen yöntemler Çizelge 4.32’de özetlenmektedir.

Çizelge 4.32. Genel olarak Si₃N₄, SiC ve AlN esaslı oksit dışı seramik–metal karma yapıların üretim hedefleri, üretim sürecinde karşılaşılan sorunlar ve bu sorunların çözümleri

Hedef	Karşılaşılan Güçlükler	Çözüm
Si ₃ N ₄ , SiC ve AlN esaslı oksit dışı seramik–metal karma yapıların basınçsız emdirme tekniğiyle, yüksek seramik faz hacim kesrinde, hafif ve yoğun olarak üretilmesi.	Zayıf ıslatma davranışı.	<ul style="list-style-type: none"> ☐ B₄C ilavesi. ☐ α-Si₃N₄ ilavesi. ☐ Düşük yaş yoğunlukta çalışılması.
	Şekillendirme güçlüğü.	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Bağlayıcı (PEG çözültisi) ilavesi. ☐ Düşük tek eksenli preslemeyi takiben soğuk izostatik presleme uygulanması.
	Kalıntı gözenek varlığı.	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Al tarafından ıslatılmayan seramik fazın tane boyutunun çok yüksek tutulmaması ☐ B₄C veya α-Si₃N₄ ilave miktarının artırılması. ☐ Düşük yaş yoğunlukta çalışılması.
	Düşük seramik hacim kesri.	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Farklı tane boyutuna sahip tozların birlikte kullanılması. ☐ Aktif C ilavesi. ☐ Emdirme sonrası ısıl işlem uygulanması

β - Si_3N_4 tozu kullanılarak hazırlanan Si_3N_4 - B_4C -Al karma yapılarda elde edilen yaş yoğunluk değeri, α - Si_3N_4 sistemine oranla çok daha yüksektir. Bunun nedeni, kullanılan tozların tane boyutunun daha kaba ve tane boyut dağılımının daha geniş olmasıdır. Bu sayede üretilen β - Si_3N_4 esaslı karma yapılardaki metal faz içeriği daha düşüktür. Ayrıca metal fazın seramik fazlarla (Si_3N_4 ve B_4C) tepkimeye girerek tüketilmesi sayesinde çok daha yüksek sertliğe sahip karma yapılar başarıyla üretilmiştir. B_4C kullanılan bileşimlerde, Si_3N_4 ile Al fazlarının tepkimesi sonucu yapıda açığa çıkan serbest Si fazının, meydana gelen çeşitli tepkimeler sonucunda SiC fazını oluşturduğu yapılan XRD çalışmalarıyla belirlenmiştir. Üretilen 70bSN30B karma yapısının HV5 sertliği 1318 ± 121 kg/mm^2 olarak ölçülmüştür. Belirlenen bu sertlik değeri çelik çekirdekli mermilerin sertliğinden çok daha yüksek bir değerdir. β - Si_3N_4 esaslı karma yapılarda üretim sürecinde karşılaşılan genel sorunlar ve bu sorunların çözümleri Çizelge 4.33'de özetlenmektedir.

70bSN30B bileşimindeki β - Si_3N_4 esaslı karma yapılarla hazırlanan ~ 5 cm x 5 cm x 1,1 cm ebatlarındaki numuneler, 7 ve 10 mm kalınlığında E-camı fiber örgülü polimer destek plakasıyla birleştirilerek balistik test numuneleri hazırlanmıştır. Seviye IV standart koşullarında 7.62 mm çelik çekirdekli mermiler kullanılarak gerçekleştirilen balistik testler sonucunda 7 mm kalınlığındaki destek plakalı numunenin 0 m mesafeden yapılan atışta 855 m/s hıza sahip mermiyi geçirdiği, buna karşın 10 mm kalınlığındaki destek plakalı numunenin 0 m mesafeden yapılan atışta 850 m/s hıza sahip çelik çekirdekli mermiyi geçirmediği belirlenmiştir. Alansal yoğunluğu ~ 51 kg/m^2 olan ve yaş yoğunluğu %71,4 olan β - Si_3N_4 esaslı karma yapının IV. seviye tehditlere karşı başarılı olduğu belirlenmiştir. Aynı bileşime sahip numunelerin 7,62 mm Ball M2 balistik deney sonuçları alansal yoğunluğu < 47 kg/m^2 olan numunelerin 0 m ve 100 m'den yapılan atışlarda başarısız olduğunu göstermiştir. Bu numunelerin başarısız olmasının iki temel nedeni olabileceği düşünülmektedir; numunelerin göreceli olarak düşük yaş yoğunluğa ($< \%66$) sahip olması ve/veya karma yapıyı zırh plakalarının kalınlığının gereğinden ince (< 1 cm) olması.

Çizelge 4.33. Genel olarak β - Si_3N_4 esaslı oksit dışı seramik–metal karma yapıların üretim sürecinde karşılaşılan sorunlar ve bu sorunların çözümleri

Karşılaşılan Zorluklar	Çözüm
Zayıf ıslatma davranışı.	<ul style="list-style-type: none"> ☐ En az ağ. %30 oranında ince B_4C ilavesi. ☐ <i>İlave tane boyutu düştükçe ıslatma kolaylaşır (tercihen $\leq 2 \mu\text{m}$).</i> ☐ <i>İlavelerin türdeş dağılımını sağlamak için izopropil alkol ortamında karıştırma.</i> ☐ B_4C ilave miktarını azaltmak için B_4C ile birlikte α-Si_3N_4 ilave edilebilir. ☐ <i>İlavelerin türdeş dağılımını sağlamak için yaş süreçle karıştırma.</i> ☐ Düşük yaş yoğunlukta çalışılması ($\leq \% 65$).
Şekillendirme güçlüğü.	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Bağlayıcı (PEG çözeltisi) ilavesi. ☐ <i>Tane boyutu kabalaştıkça ya da kaba taneli seramik faz miktarı arttıkça bağlayıcı oranı da artırılabilir.</i> ☐ Düşük tek eksenli preslemeyi takiben soğuk izostatik presleme uygulanması. ☐ <i>Bağlayıcı ilavesiyle birlikte daha yüksek paketlenme oranı elde edilebilir.</i>
Kalıntı gözenek varlığı.	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Al tarafından ıslatılmayan seramik fazın tane boyutunun düşük tutulması (örneğin, 2-10 μm). ☐ B_4C veya α-Si_3N_4 ilave miktarının artırılması. ☐ Düşük yaş yoğunlukta çalışılması ($\leq \% 65$).
Düşük seramik hacim kesri.	<ul style="list-style-type: none"> ☐ Farklı tane boyutuna sahip tozların birlikte kullanılması. ☐ <i>Daha kaba dolgu faz (10-20 μm), daha ince ıslatan seramik faz (1-2 μm) kullanımı.</i> ☐ <i>Daha geniş tane boyut dağılımına sahip tozlarla çalışılması da paketlenme oranını artırır.</i> ☐ B_4C ile Al tepkimesine zaman tanımak için emdirme sıcaklığının yüksek, süresinin uzun tutulması ya da düşük ısıtma ve soğutma hızı uygulanması. ☐ Aktif C ilavesi. ☐ <i>Aktif C ile Si tepkimeye girerek SiC oluşturur.</i> ☐ Emdirme sonrası ısıl işlem uygulanması. ☐ <i>Isıl işlem sırasında Si_3N_4 ve B_4C'nin Al ile, Si_3N_4'ün Al_4C_3 ile ve aktif C'nin Si ile daha fazla tepkimeye girmesi sağlanır.</i>

Temini güç ve pahalı olması nedeniyle bu tez çalışmasında balistik performansı çok daha iyi olan Kevlar gibi bir destek plakası yerine E-camı örgülü polimer destek plakası tercih edilmiştir. Üretilen zırh sistemlerinin en düşük alansal yoğunlukları da bu koşullar altında belirlenmiştir. Dolayısıyla, bundan sonraki çalışmalarda AP-M2 zırh delicisi ve Ball-M2 mermileri ile yapılan atışların Kevlar gibi hem daha yüksek performansa, hem de daha düşük yoğunluğa sahip bir destek plaka malzemesi kullanılarak tekrarlanması önerilmektedir. Bu sayede kullanılmakta olan zırh sistemlerinin alansal yoğunluklarının belirgin bir şekilde düşürülmesi mümkün olacaktır.

Arslan ve Kalemtaş [195] tarafından SiC-B₄C-Al sisteminde çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda SiC-B₄C-Al sisteminde nihai karma yapıda Al₄C₃ varlığının engellenmesi için kaba SiC tozları kullanılarak emdirme sıcaklığının 1000°C'nin altına düşürülmesi önerilmektedir. Böylece kinetik olarak Al₄C₃ fazının sistemde oluşmasının engellendiği bildirilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda ise SiC-B₄C-Al sisteminde Al₄C₃ fazının oluşması halinde tepkimelerle tüketilmesini sağlamak amacıyla SiC-B₄C-Si₃N₄-Al sistemi tasarlanmıştır. SiC-B₄C esaslı karma yapılarda üretim sürecinde karşılaşılan genel sorunlar ve bu sorunların çözümleri Çizelge 4.34'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.34. Genel olarak SiC-B₄C esaslı oksit dışı seramik-metal karma yapıların üretim sürecinde karşılaşılan sorunlar ve bu sorunların çözümleri

Karşılaşılan Güçlükler	Çözüm
Zayıf ıslatma davranışı.	<ul style="list-style-type: none"> □ Kaba SiC tozları kullanıldığında en az ağ. %5, ince SiC tozları kullanıldığında en az % 30 oranında ince B₄C ilavesi ıslatmayı sağlamak için gereklidir. □ <i>İlavelerin türdeş dağılımını sağlamak için izopropil alkol ortamında karıştırma.</i> □ Düşük yaş yoğunlukta çalışılması (≤ % 60) .

Çizelge 4.34. (devamı) Genel olarak SiC–B₄C esaslı oksit dışı seramik–metal karma yapıların üretim sürecinde karşılaşılan sorunlar ve bu sorunların çözümleri

Karşılaşılan Güçlükler	Çözüm
Al ₄ C ₃ oluşumu.	<ul style="list-style-type: none"> □ İnce SiC içeren karma yapılarda Al₄C₃ düşük sıcaklıklarda (1000°C) bile oluşmaktadır. Sisteme α-Si₃N₄ ilave edilerek Si₃N₄ ve Al₄C₃ fazlarının tepkimeye girmesi sağlanabilir. □ <i>Bu tepkimeyle Al₄C₃ tüketilirken SiC fazı oluşur.</i> □ <i>En az %40 oranında Si₃N₄ ilave edilerek ince SiC içeren bileşimlerde Al₄C₃ fazının oluşumu engellenebilir.</i> □ Kaba SiC içeren karma yapılarda emdirme düşük sıcaklıklara (960°C) çekilerek Al₄C₃ fazının oluşması engellenebilir.
Şekillendirme güçlüğü.	<ul style="list-style-type: none"> □ Bağlayıcı (PEG çözeltisi) ilavesi. □ <i>Tane boyutu kabalaştıkça ya da kaba taneli seramik faz miktarı arttıkça bağlayıcı oranı da artırılabilir.</i> □ Düşük tek eksenli preslemeyi takiben soğuk izostatik presleme uygulanması. □ <i>Bağlayıcı ilavesiyle birlikte daha yüksek paketlenme oranı elde edilebilir.</i>
Kalıntı gözenek varlığı.	<ul style="list-style-type: none"> □ Al tarafından ıslatılmayan seramik fazın tane boyutunun düşük tutulması (örneğin, 2-10 μm). □ B₄C veya α-Si₃N₄ ilave miktarının artırılması. □ Düşük yaş yoğunlukta çalışılması (≤% 65).
Düşük seramik hacim kesri.	<ul style="list-style-type: none"> □ Farklı tane boyutuna sahip tozların birlikte kullanılması. □ <i>Daha kaba dolgu faz (10-20 μm), daha ince ıslatan seramik faz (1-2 μm) kullanımı. Daha geniş tane boyut dağılımına sahip tozlarla çalışılması da paketlenme oranını artırır.</i> □ B₄C ile Al tepkimesine zaman tanımak için emdirme sıcaklığının yüksek, süresinin uzun tutulması ya da düşük ısıtma ve soğutma hızı uygulanması. □ Aktif C ilavesi. □ <i>Aktif C ile Si tepkimeye girerek SiC oluşturur.</i> □ Emdirme sonrası ısıl işlem uygulanması. □ <i>Isıl işlem sırasında Si₃N₄ ve B₄C'nin Al ile, Si₃N₄'ün Al₄C₃ ile ve aktif C'nin Si ile daha fazla tepkimeye girmesi sağlanır.</i>

SiC–B₄C–Si₃N₄–Al sistemlerinde üretilen seramik–metal karma yapıların tepkin emdirmeye gerçekleştiği XRD sonuçlarıyla gösterilmiş ve meydana gelen bazı tepkimeler için MTDATA programı kullanılarak Gibbs serbest enerji değerleri belirlenmiştir. Si₃N₄ ile Al arasında gerçekleşen ve AlN oluşumuyla sonuçlanan tepkime MTDATA termodinamik programı kullanılarak incelendiğinde, tepkimenin yüksek bir itici güce (ΔG ve ΔH , < 0) sahip olduğu görülmektedir. Al ile Si₃N₄ fazının tepkimeye girmesi sayesinde SiC'nin çözünmesi sonucu açığa çıkan C ile tepkimeye girecek Al fazının miktarı doğal olarak azalmaktadır. Sisteme katılan Si₃N₄'ün yapıda Al ve/veya Al₄C₃ ile tepkimeye girerek Si, SiC ile AlN fazlarını oluşturduğu ve tamamen tükendiği belirlenmiştir. Tepkimeler sonucunda tüketilen Si₃N₄ fazından açığa çıkan N'nin Al ve Si metalleri içerisinde çözünürlüğü olmadığı için (Şekil 3.28) azotun tamamının AlN oluşumunda harcandığı düşünülmektedir.

Ayrıca, sistemde buna rağmen oluşacak olan Al₄C₃ fazı ile Si₃N₄ fazı tepkimeye girerek sistemde SiC fazını oluşturmaktadır. Böylelikle karma yapıdaki Al₄C₃ fazının emdirme süreci sırasında tamamı veya tamamına yakınının tüketilmesi sağlanmaktadır. XRD taylorlarına göre, üretilen karma yapıların tamamında Si₃N₄ fazının tamamen tükenmiş olduğu belirlenmiştir. Bu tepkimenin termodinamik itici gücü AlN oluşumuyla sonuçlanan tepkimeden daha yüksektir. SiC–B₄C–Al sisteminde oluşan Al₄C₃ fazının oluşmasını engellemek ya da sistemde oluştuktan sonra tepkimeler sonucu tüketilmesini sağlamak için yığın bileşiminde %40 oranında α -Si₃N₄ kullanılması gerektiği belirlenmiştir.

SiC–B₄C ve SiC–B₄C–Si₃N₄ sistemlerinde tasarlanan bileşimlerdeki karma yapıların yığınsal yoğunluğu 2,6–2,9 g/cm³, açık gözenek miktarlarıysa %0,7–1,6 aralığında değişmektedir. Karma yapı bileşiminde düşük yoğunluğa sahip olan B₄C (2,52 g/cm³) miktarı azalır, Si₃N₄ (3,20 g/cm³) miktarı arttıkça yığınsal yoğunluğun da arttığı gözlemlenmektedir.

AlN–B₄C–Al sisteminde gerçekleştirilen faz tayinleri B₄C'nin Al ile tepkimeye girip Al₃BC fazını oluşturduğunu göstermiştir. Üretilen karma yapıların yoğunluğunun 2,6–2,8 g/cm³ ve gözenek miktarının ise %1,0–6,4 arasında değiştiği belirlenmiştir. Emdirme sonrası sertliğin 265–292 kg/mm² olduğu, 900°C'de 12 saat ısıl işlem sonrası ise 441–795 kg/mm²'ye çıktığı

belirlenmiştir. Bu sistemde gerçekleştirilen çalışmalarla hem emdirmeyi sağlayan fazın (B_4C) hem de sistemde dolgu görevi gören fazın (AlN) tane boyutu, dolayısıyla da yüzey alanının ıslatmanın sağlanıp sağlanamayacağı konusunda belirleyici birer rol üstlenmekte olduğunu belirlenmiştir.

Islatmayan sistemlerde B_4C fazının yardımıyla gerçekleştirilen emdirme çalışmalarında seramik tepkime ürünü olarak yalnızca Al_3BC fazı XRD ile tespit edilmiştir. Ancak Al_3BC fazının tam olarak hangi tepkime/tepkime zinciri sonucu oluştuğu bilinmemektedir. Al_3BC fazının seramik–metal karma yapıda oluşumuyla birlikte Al fazı önemli oranda tüketildiği için, B_4C fazının çözünmesine rağmen karma yapının seramik faz içeriği önemli oranda artmaktadır. Bir mol B_4C tüketimiyle dört mol Al_3BC fazı oluşmakta, yani 12 mol Al fazı tüketilmektedir (Eşitlik 2).

Saf AlN ve ince pasifleştirilmiş B_4C kullanılarak üretilen AlN bazlı karma yapıların (AlN– B_4C –Al sistemi) sertliğinin Si_3N_4 kullanılarak üretilen AlN bazlı karma yapılara (Si_3N_4 –Al sistemi) oranla çok daha düşük olduğu belirlenmiştir.

SiC –Al sisteminde tek başına emdirme sağlanamıyorken, SiC tozlarıyla birlikte değişen oranlarda uygun özelliklere sahip α - Si_3N_4 tozu kullanılarak farklı bileşimlerde SiC – Si_3N_4 –Al sisteminde karma yapılar üretilmiştir. Bu karma yapıların faz tayini sistemde bulunan α - Si_3N_4 tozunun tamamının Al ile tepkimeye girerek AlN ve Si oluşturmak yoluyla tüketildiği belirlenmiştir. Üretilen SiC –AlN–Si–Al karma yapılarında neme karşı hassasiyeti sebebiyle istenmeyen bir faz olan Al_4C_3 'ün hiç oluşmadığı belirlenmiştir.

α - Si_3N_4 tozlarının ilave edilmesiyle tek başına kullanıldıklarında Al tarafından ya hiç ıslatılmayan ya da çok sınırlı bir ıslatma sağlanabilen çeşitli oksit dışı seramik–metal karma yapıların basınçsız tepkin emdirme tekniği kullanılarak üretilmesinde geçerli olan mekanizma Bölüm 3'de ayrıntılı olarak sunulduğu için burada tekrar aynı açıklamalar yinelenmemektedir.

B_4C tozlarının ilave edilmesiyle ıslatma sağlanamayan sistemlerde ıslatmanın sağlanması için önerilen mekanizma şudur:

- i. Al alaşımının yüzeyindeki Al_2O_3 tabakasının emdirme sıcaklığına çıkılırken, metal hacminde meydana gelen genleşmeyle kırılması.

- ii. B_4C yüzeyinde bulunan B_2O_3 tabakasının Al ile tepkimeye girerek Al_2O_3 fazını oluşturmak suretiyle B_4C tane yüzeyinden uzaklaşması.
- iii. B_4C fazının Al ile doğrudan temas etmesi sonucunda Al_3BC kristallerinin B_4C/Al arayüzeyinde çekirdeklenip büyümesinin ardından, ıslatmayan seramik fazın tanelerinin etrafında sürekli bir Al_3BC tabakası oluşuncaya dek çözünme ve yeniden çökme mekanizmalarıyla tepkimeler gerçekleşir. Oluşan Al_3BC kristalleri sistemde ıslatmanın meydana gelmesini sağladığı gibi bu sürekli Al_3BC tabakasının oluşumu ıslatmayan seramik faza ait tanenin doğrudan Al ile temasını önleyen bir fiziki engel gibi davranması da sözkonusudur. Özellikle neme karşı hassasiyeti dolayısıyla istenmeyen bir faz olan ve iğnemsî yapıyla içyapıyı bölgesel olarak kilitleyerek emdirmeye sürecini durduran Al_4C_3 'ün SiC–Al sisteminde oluşumunun engellenmesinde de bu durum önemli bir katkı sağlamaktadır [195].

Alanyazın incelemeleri sonucunda tepkin emdirmeye karma yapı üretiminde ıslatma için 3 ana itici güç bildirilmektedir. B_4C kullanılarak ıslatma sağlanan sistemlerde bu mekanizmaların hangisi veya hangilerinin etkin olabileceği irdelendiğinde şu sonuçlara ulaşılmıştır:

- i. B_4C –Al sisteminde Al_3BC fazının hangi tepkime ya da tepkimelerin sonucunda oluştuğu henüz tam olarak bilinmemektedir. Dolayısıyla Al_3BC fazının oluşumu sırasında meydana gelen Gibbs serbest enerji değişimi verisi henüz alanyazında bulunmadığı için Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişimin ıslatma için yeterli bir itici güç oluşturup oluşturamayacak bir büyüklükte olduğu ne yazık ki henüz bilinmemektedir. Ancak Al_3BC fazının kolayca oluştuğu ve yapılan XRD tayinleriyle saptandığı için Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişimin ıslatma için yeterli bir itici güç oluşturabilecek bir büyüklükte olma ihtimali güçlü bir seçenek olarak görülmektedir.
- ii. Al_3BC fazının çoğunlukla B_4C –Al arayüzeylerinde oluştuğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla B_4C –Al karma yapılarında ıslatmayı sağlayan fazın Al_3BC olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ancak bu durumun iki farklı

şekilde açıklanabileceği bildirilmektedir. [17] Al_3BC fazı B_4C 'den daha çok ıslanabilir bir fazdır ya $BN-Al$ sisteminde olduğu gibi [24], $Al-Al_3BC$ sistemi de $Al-B_4C$ sistemi gibi ıslanamaz olabilir. Bu durumda ise, bu iki sistemdeki fazların yüzey enerjilerinin uygun olması halinde, B_4C-Al arayüzeyindeki Al_3BC oluşumu ıslanmayı sağlayabilir. Ancak $Al-Al_3BC$ sisteminin yüzey enerjileri henüz bilinmediğinden ve saf Al_3BC fazı da henüz ticari olarak mevcut olmadığından, Al_3BC fazının B_4C-Al arayüzeyinde oluşması nedeniyle, ıslatmanın bu iki mekanizmadan hangisi ile sağlandığı bilinmemektedir. [17] Dolayısıyla da metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkime sonucunda ortaya çıkan arayüzeyin fizikokimyasal özelliklerinin ıslatma için ana itici gücü oluşturabileceği değerlendirilmektedir ancak mevcut bilgiler ışığında bunu kesin olarak söylemek mümkün değildir.

- iii. B_4C ve Al ile tepkimeye girmeyen ikinci bir seramik malzemenin birlikte kullanıldığı karma yapılarda tek tespit edilen seramik tepkime ürünü Al_3BC fazıdır. Bu nedenle Al_3BC oluşumu için tek seramik tepkime ürününün Al_3BC fazı olduğu (4.1)'de sunulan tepkime ile önerilmektedir. Bu tepkime sırasında meydana gelen molar seramik faz hacim değişimi incelendiğinde tüketilen $21,93 \text{ cm}^3$ B_4C 'ye karşılık yapıda $146,67 \text{ cm}^3$ Al_3BC oluşmakta, yani $\sim\%569$ oranında seramik fazında hacimsel bir artış meydana gelmektedir. Dolayısıyla metal/seramik arayüzeyinde meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucunda seramik faz hacminde meydana gelen değişim oranı yüksek oluşu için bu durumun ıslatma için ana itici güç olabileceği değerlendirilmektedir.

Üretilen karma yapıların ve 2024 Al alaşımının ultrasonik yöntemle boyuna ve enine ses hızı, poisson oranı, esneklik modülü, kayma modülü ve yığın modülü belirlenmiştir.

4.6. Öneriler

Bu doktora tezi kapsamında, çok sayıda sistemin üretilmesi ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalar gerçekleştirildiği için her bir sistemin üretim ve karakterizasyon süreçlerinde derinlemesine incelemeler yapılması mümkün olmamıştır.

Kariyerimin bundan sonraki aşamasında, bu sistemlerde devam edeceğim çalışmalarında aşağıdaki unsurları dikkate alarak devam edeceğim.

- Tüm sistemlerde farklı yöntemler kullanılarak temas açılarının ölçülmesi.
- Islatmayı sağlayan fazın yüzey özelliklerinin (yüzey alanı, oksijen içeriği, tane boyutu, vb.) ıslatmaya olan etkisinin incelenmesi.
- Islatmayı sağlayan Si_3N_4 ve B_4C gibi seramiklerin ıslatılması güç seramiklerin yüzeylerine farklı tekniklerle kaplanarak ıslatmanın sağlanması.
- Seramik bünyenin emdirme öncesinde ön sinterlemeyle yoğunlaştırılarak ağ yapıda bir gözenekli bünye eldesi. Böylece hem yaş yoğunluk arttırıldığı hem de sinterlenmiş bünye daha iyi özelliklere sahip olacağı için seramik–metal karma yapının özelliklerini iyileştirmek mümkün olacaktır.
- Kullanılan Al alaşımın bileşiminin etkisinin incelenmesi.
- Al yerine farklı metallerin (örneğin Si ve Mg) ve alaşımların kullanılması.
- Yaş bünye özelliklerinin etkisi (gözenek boyut ve dağılımı).
- Tüm karma yapıların TEM ile incelenerek tepkin emdirme sürecinde oluşan fazların ve bu fazların bileşimlerinin tespiti.
- Farklı yaş yoğunluğa sahip gözenekli seramik bünyeler kullanılarak tüm sistemlerde kinetik çalışmaların gerçekleştirilmesi ve aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi.
- Karma yapıların mekanik özelliklerinin belirlenmesi.
- Üretilen karma yapıların farklı uygulama alanlarında (otomotiv, araç zırhları, havacılık, ısı, refrakter, fonksiyonel vb. amaçlı) kullanım potansiyelinin incelenmesi.

- Balistik testlerde Kevlar destek plakası kullanımı ve mermi-zırh sistemi etkileşiminin daha iyi anlaşılabilmesi için bundan sonraki balistik testlerin hızlı kamera ile kaydedilmesi.
- Balistik deneylerden elde edilen verilerden ve malzeme bilgilerinden hareketle modelleme çalışmaları yapılarak hem mermi-zırh sistemi etkileşimine ışık tutulabilir, hem de daha sağlıklı öngörüler yapılarak pahalı olan balistik deney sayısı azaltılabilir.
- Disiplinler arası çalışmalar yapılarak tepkin emdirme sürecinin ve buna bağlı olarak da üretilen seramik–metal karma yapıların özelliklerinin modellenmesi.

KAYNAKLAR

- [1] Sarıtaş, S., *Engineering Metallurgy and Materials*, Ankara, Türkiye, 5–30, 1995.
- [2] Kida, M., Bahraini, M., Molina, J.M., Weber, L. ve Mortensen. A., “High-temperature wettability of aluminum nitride during liquid metal infiltration”, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, **1–2**, 197–202, 2008.
- [3] Lai, S.W. ve Chung, D.D., “Super high-temperature resistance of aluminum nitride particle-reinforced aluminum compared to silicon carbide or aluminum particle-reinforced aluminum”, *J. Mater. Sci.*, **24**, 6181– 6198, 1994.
- [4] Couturier, R., Ducret, D., Merle, P., Disson, J.P. ve Joubert, P., “Elaboration and characterization of a metal matrix composite: Al/AlN”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 1861–1866, 1997.
- [5] Tummala, R.R., “Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 895–908, 1991.
- [6] Trigg, M.B., Ellson, D.B. ve Sinclair, W., “Corrosion of selected non oxide ceramics in liquid steel”, *Br. Ceram. Trans.*, **87**, 153–157, 1988.
- [7] Sheppard, L.M., “Aluminum nitride: A versatile but challenging material”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**, 1801–1812, 1990.
- [8] Agarwal, B.D. ve Broutman, L.J., *Analysis and performance of fiber composites*, John Wiley & Sons, A.B.D., 1980.
- [9] Hull, D. ve Clyne, T.W., *An introduction to composite materials*, 2nd Edition, Cambridge University Press, İngiltere, 1996.
- [10] Mazumdar, S.K., *Composites manufacturing: materials, product and process engineering*, CRC Press LLC, A.B.D., 2002.
- [11] Akbulut, H., *Alümina fiber takviyeli Al-Si metal matriksli kompozit üretimi ve mikroyapı özellik ilişkilerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 1995.
- [12] Hull, D., *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Pres, İngiltere, 71–79, 1992.

- [13] Mortensen, A., “Metal Matrix Composite in Industry: An Overview” http://mmc-assess.tuwien.ac.at/public/mmc_in_ind.pdf.
- [14] Ashby, M.F. ve Jones, D.R.H., *Engineering Materials 1, An Introduction to Their Properties & Applications*, Butterworth Heinemann, İngiltere, 19, 1996.
- [15] Weissbach, W. (çevirenler Anık, S. ve Anık, E.S.), *Malzeme Bilgisi ve Muayenesi*, Birsen Kitabevi Yayınları, Türkiye, 190–202, 1984.
- [16] <http://www.colorado.edu/AcademicAffairs/engineering/ASEN/asen4012>
- [17] Chou, T.W., Kelly, A. ve Okura, A., “Fibre–Reinforced Metal–Matrix Composites”, *Composites*, **16**, 187–206, 1985.
- [18] <http://www.chemicalelements.com>
- [19] <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/density.htm>
- [20] <http://www.periodictable.com/Properties/A/BrinellHardness.v.html>
- [21] <http://www.eoearth.org/article/Silicon>
- [22] Takei, T., Hatta, H. ve Taya, M., “Thermal expansion behaviour of particulate–filled composites 1: Single and multi–reinforcing phases”, *Mat. Sci. Eng. A*, **A131**, 133–143, 1991.
- [23] Takei, T., Hatta, H. ve Taya, M., “Thermal expansion behaviour of particulate–filled composites 2: Single and multi–reinforcing phases”, *Mat. Sci. Eng. A*, **A131**, 145–152, 1991.
- [24] Daniel, B.S.S., Murthy, V.S.R. ve Murty, G.S., “Metal–ceramic composites via in–situ methods”, *J. Mater. Process. Technol.*, **68**, 132–155, 1997.
- [25] Hou, Q.H.M. ve Koczak, M., “Feasibility of aluminum nitride formation in aluminum alloys”, *Mater. Sci. Eng. A*, **195**, 121, 1995.
- [26] Premkumar, M. K., Hunt, W. H. ve Sawtell, R.R., “Aluminum composite materials for multichip modules”, *Journal of Materials*, **44**, 24–28, 1992.
- [27] Boddapati, S.R., Rödel, J. ve Jayaram, V., “Crack growth resistance (R–curve) behaviour and thermo–physical properties of Al₂O₃ particle–reinforced AlN/Al matrix composites”, *Compos. Part A–Appl. S.*, **38**, 1038–1050, 2007.

- [28] Breslin, M.C., Daehn, G.S. ve Fraser, H.L., “Co-continuous alumina-aluminum composites for heat sinks and substrates”, *Low Thermal Expansion Alloys and Composites* (Ed. Stephens, J. J. ve Fraser, D.R.), The Minerals, Materials and Metals Society, Warrendale, PA, 185–193, 1994.
- [29] Sharp, G.R. ve Loftin, T.A., *Applications of high thermal conductivity composites to electronics and space craft thermal design*. NASA Technical Memorandum, 1990.
- [30] Hunt, W.H. ve Premkumar, M.K. “Novel materials for electronic packaging and thermal management”, *JOM-US*, **44**, 8–9, 1992.
- [31] Zweben, C., “Metal-matrix composites for electronic packaging”, *Journal of Materials*, **44**, 15–23, 1992.
- [32] <http://snebulos.mit.edu/projects/reference/MIL-STD/MIL-HDBK-17-5.pdf>.
- [33] Ha, J., *Toughing Mechanisms in Weak Matrix Ceramic Composites*, Doktora Tezi, University of Missouri-Rolla, Amerika, 1991.
- [34] Dhandapani, S.P., Jayaram, V. ve Surappa, M.K., “Growth and microstructure of Al₂O₃-SiC-Si(Al) composites prepared by reactive infiltration of silicon carbide preforms”, *Acta Metallurgica et Materialia*, **42**, 649–656, 1994.
- [35] Peng, L.M., Han, K.S, Cao J.W. ve Noda, K., “Fabrication and mechanical properties of high-volume-fraction Si₃N₄-Al-based composites by squeeze infiltration casting”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 279–282, 2003.
- [36] Sambell, R.A.J., Briggs, A., Phillips, D.C. ve Bowen, D.H., “Carbon Fibre Composites with Ceramic and Glass Matrices, Part II, Continuous Fibers”, *J. Mater. Sci.*, **7**, 676–681, 1972.
- [37] <http://www.cercom.thomasregister.com>
- [38] Peters, S.T. (Ed.), *Handbook of Composites*, Chapman & Hall, Londra, İngiltere, 312, 1998.
- [39] Viala, J. C., Bouix, J., Gonzalez, G. ve Esnouf, C., “Chemical reactivity of aluminium with boron carbide”, *J. Mat. Sci.*, **32**, 4559–4573, 1997.

- [40] Cawley, J.D., Binar Oxide Ceramics: Al_2O_3 , ZrO_2 , Structure and Properties, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, (Ed: K.H. Buschow , et al.), Elsevier Science Ltd., U.S.A., , 524–533, 2001.
- [41] Rahaman, M.N., *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker Inc., New York, USA, 855, 1995.
- [42] Mitchell, B.S., *An Introduction to Materials Engineering and Science*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, U.S.A., 831, 2004.
- [43] Hoffmann, M.J., Si_3N_4 Ceramics, Structure and Properties, *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, Elsevier Science Ltd, 8469–8471, 2001.
- [44] Pyzik, A.J. ve Beaman, D.R., “Al–B–C phase development and effects on mechanical properties of B_4C/Al –derived composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 305–312, 1995.
- [45] <http://www.ceradyne.com>
- [46] Andrews, E.W., *Experimental studies of dynamic fragmentation in brittle materials*, Doktora Tezi, Brown University, U.S.A., 1997.
- [47] Srinavassan, M. ve Rafaneillo, W., *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, (Ed. Weimler, A.W.), 1997.
- [48] Wang, S.–F., Hsu, Y.–F., Pu, J.–C., Sung, J.–C. ve Hwa, L.G., “Determination of acoustic wave velocities and elastic properties for diamond and other hard materials”, *Materials Chemistry and Physics*, **85**, 432–437, 2004.
- [49] McCauley, J.W., “Structure and Properties of Aluminum Nitride and AlON Ceramics”, Army Research Laboratory Rapor No: ARL–TR–2740, 2002.
- [50] Çolak, F., *Kimyasal metodla nikel kaplanmış tungsten karbür tozları kullanılarak seramik–metal kompozit malzeme üretimi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 2004.
- [51] Hampshire, S., 1991, In: Schneider S J (ed.) *Engineered Materials Handbook*. ASM International, Warrensville, OH, Vol. 4

- [52] Shaffer P.T.B., 1991 In: Schneider S J (ed.) *Engineered Materials, Handbook*. ASM International, Warrens ville, OH, Vol. 4
- [53] Lehman R L 1991 In: Schneider S J (ed.) *Engineered Materials, Handbook*. ASM International, Warrens ville, OH, Vil. 4
- [54] Clyne, T. W., Metal matrix composites: matrices and processing, *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001.
- [55] Huda, D., El Baradie, M. A. ve Hashmi, M.S.J., “Metal–matrix composites: Manufacturing aspects. Part I”, *Journal of Materials Processing Technology*, **37**, 513–528, 1993.
- [56] Tekmen, Ç., *Metal matriksli kompozitlerin sıkıştırılmalı döküm yöntemiyle üretimi*, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2006.
- [57] Couteau, O. ve Schaller, R., “Effect of fiber orientation on the transient damping in metal matrix composites”, *Mat. Sci and Eng.*, Elsevier, **A 387**, 862–866, 2003.
- [58] Aghajanian, M. K., Rocazella, M. A., Burke, J. T. ve Keck, S. D., “The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique”, *J. Mater. Sci.*, 26: 447–454, 1991.
- [59] Rohatgi, P.K., Asthana, R. ve Das, S., “Solidification, structures, and properties of cast metal–ceramic particle composites”, *International Metals Reviews*, **31**, 115–139, 1986.
- [60] Chawla, K.K., *Ceramic matrix composites*, Chapman & Hall, Londra, İngiltere, 127, 1993.
- [61] Ray, R. ve Bordia, R.K., “Sintering behavior of bi–modal powder compacts”, *Acta Metallurgica*, **32**, 1003–1019, 1984.
- [62] Kellett, B.I. ve Lange, F.F., “Thermodynamics of densification: I, Sintering of simple particle arrays, equilibrium configurations, pore stability, and shrinkage”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 725–734, 1989.
- [63] Luyten, J., Cooymans, J. ve Snijkers, F., “Reaction–based processing methods”, *Key Eng. Mater.*, **264–268**, 707–712, 2004.

- [64] Horvitz, D., Gotman, I., Gutmanas, E.Y. ve Claussen, N., “In situ processing of dense Al₂O₃-Ti aluminide interpenetrating phase composites”, *J. Eur. Cer. Soc.*, **22**, 947–954, 2002.
- [65] Hillig, W.B., “Melt infiltration approach to ceramic matrix composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [2], C96–C99, 1988.
- [66] Mortensen, A., Gungor, M.N., Cornie, J.A. ve Flemings, M.C., “Alloy microstructures in cast metal matrix composites”, *Journal of Metals*, **38**, 30–35, 1986.
- [67] Mortensen, A., Cornie, J.A. ve Flemings, M.C., “Columnar dendritic solidification in a metal–matrix composite”, *Metallurgical Transactions A*, **19A**, 709–721, 1988.
- [68] Ohno, K., Watanabe, H. ve Takeuchi, Y., “Silicon carbide whisker reinforced aluminum composites – fabrication and properties”, *Materials Science and Technology*, **3**, 57–60, 1987.
- [69] Klipfel, Y.L., He, M.Y., McMeeking, R.M., Evans, A.G. ve Mehrabian, R., “The processing and mechanical behavior of an aluminum matrix composite reinforced with short fibers”, *Acta Metallurgica Materiala*, **38**, 1063–1074, 1990.
- [70] Clyne, T.W., Bader, M.G., Cappleman, G.R. ve Hubert, P. A. “The use of a δ -alumina fibre for metal–matrix composites” *J. Mater. Sci.*, **20**, 85–96, 1985.
- [71] Matsubara, H., Nishida, Y., Yamada, M., Shirayanagi, I. ve Imai, T., “Si₃N₄ whisker–reinforced aluminum alloy composite”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1313–1315, 1987.
- [72] Fukunaga, H. ve Goda, K., “Fabrication of fiber reinforced metal by squeeze casting”, *Bulletin of the Japan Society of Mechanical Engineering*, **27**, 1245–1250, 1984.
- [73] Newkirk, M.S., Zwicker, H.R. ve Urquhart, A.W., *Composite ceramic articles and methods of making the same*, Avrupa Patent No: 0193292, 1986.

- [74] Moulson, A.J., “Review: Reaction–bonded silicon nitride: Its formation and properties”, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1017–1051, 1979.
- [75] Newkirk, M.S., Urquhart, A.W., Zwicker, H.R. ve Breval, E., “Formation of Lanxide™ ceramic composite materials”, *Journal of Materials Research*, **1**, 81–89, 1986.
- [76] Lee, S. ve Kim, D.K., “The effect of oxide additives in filler materials during directed melt oxidation process”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 11[7–8], 795–805, 1990.
- [77] Newkirk, M.S., Lesher, H.D., White, D.R., Kennedy, C.R., Urquhart, A.W. ve Claar, T.D., “Preparation of Lanxide™ ceramic matrix composites: Matrix formation by the directed oxidation of molten metals”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 8 [7–8], 879–885, 1987.
- [78] Breval, E., “Structure of aluminum nitride/aluminum and aluminum oxide/aluminum composites produced by the directed oxidation of aluminum”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1865–1886, 1993.
- [79] Creber, D.K., Poste, S.D., Aghajanian, M.K. ve Claar, T.D., “AlN composite growth by nitridation of aluminum alloys”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 9 [7–8], 975–983, 1988.
- [80] Schmidt, H., “Chemistry of material preparation by the sol–gel process”, *Journal of Non–Crystalline Solids*, **100**, 51–64, 1988.
- [81] Kevorkijian, V. M., “The reactive infiltration of porous ceramic media by a molten aluminum alloy”, *Composites Science and Technology*, **59**, 683–686, 1999.
- [82] Rodrigez–Reyes, M., Pech–Canul, M. I., Parras–Medecigo ve E.E., Gorokhovskiy, A., “Effect of Mg loss the kinetics of pressureless infiltration in the processing Al–Si–Mg/SiCp composites”, *Materials Letters*, **57**, 2081–2089, 2003.
- [83] Michaud, V. ve Mortensen, A., “Infiltration processing of fibre reinforced composites governing phenomena”, *Composites Part A*, **32**, 981–996, 2001.

- [84] Miserez, A.G.T., *Fracture and toughening of high volume fraction ceramic particle reinforced metals*, Doktora Tezi, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- [85] Dong, Q., Chen, Zhao, M.J. ve Bi., J., “Synthesis of TiCp reinforced magnesium matrix composites by in situ reactive infiltration process”, *Materials Letters*, **58**, 920–926, 2003.
- [86] Hashim, J., Looney, L. ve Hashmi, M.S.J., “The wettability of SiC particles by molten aluminium alloy,” *J. Mater. Process. Technol.*, **119**, 324–328, 2001.
- [87] Chong, S. Y., Atkinson, H. V. ve Jones, H., “Effect of ceramic particle size, melt superheat, impurities and alloy conditions on threshold pressure for infiltration on SiC powder compacts by aluminium–based melts,” *Mat. Sci and Eng.*, **173**, 233–237, 1993.
- [88] Contreras, A., Lopez, V.H. ve Bedolla, E., “Mg/TiC composites manufactured by pressureless melt infiltration”, *Scripta Materialia*, **51**, 249–253, 2004.
- [89] Lianxi, H., Yiwen, Y., Shoujing, L. ve Xu, X., “Investigating on the kinetics infiltration of liquid aluminium into an alumina fibrous preform”, *Journal of Materials Processing Technology*, **94**, 227–230, 1999.
- [90] Parras–Medecigo, E.,M., Pech–Canul, M.I., Rodriguez–Reyes, M. ve Gorokhovskiy, A., “Effect of processing parameters on the production of blayer–graded Al/SiCp composites by pressureless infiltration,” *Materials Letters*, **56**, 460–464, 2002.
- [91] Watari, T., Shimomura, S., Torikai, T., Imaoka, Y., “Reactive infiltration of magnesium vapor into alumina powder compacts”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1889–1893, 1999.
- [92] Pech–Canul, M.I., Katz, R.N., and Makhlof, M.M., “Optimum conditions for pressureless infiltration of SiCp preforms by aluminum alloys,” *J. Mater. Process. Technol.*, **108**, 68, 2000.
- [93] Anguilar–Martinez, J.A., Pech–Canul, M.I., Rodriguez–Reyes, M. ve De La Pena, J.L., “Effect of processing parameters on the degree of

- infiltration of SiCp preforms by Al–Si–Mg alloys”, *Mater. Lett.*, **57**, 4332–4335, 2003.
- [94] Elwahed, M., Asar, M., “Fabrication of matrix composite by infiltration process–part 2 Experimental study,” *J. Mat. Proc. Technol.*, **86**, 152–158, 1999.
- [95] Candan, E., Atkinson, H. V. ve Jones, H., “Effect of ceramic particle size, and applied pressure on time to complete infiltration of liquid aluminium into SiC powder compacts”, *Mat. Sci and Eng.*, **35**, 4955–4960, 2000.
- [96] Miracle, D.B., “Metal matrix composites – From science to technological significance”, *Composites Science and Technology*, **65**, 2526–2540, 2005.
- [97] Glass, S.J., Green, D.J., “Permeability and infiltration of partially sintered ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2745–2752, 1999.
- [98] Gern, H.F., Kochendorfer, R., “Liquid silicon infiltration: Description of infilltration dynamics and silicon carbide formation,” *Composites Part A*, **28** 355–364, 1997.
- [99] Yang, Y.W., Zografi, G. ve Miller, E.E., “Capillary flow phenomena and wettability in porous media”, *J. Colloid and Interface Science*, **122**, 24–34, 1988.
- [100] Hillig, W.B., “Ceramic matrix composites by means of melt infiltration”, *Ceram Eng Sci Proc*, **8**, 834–838, 1987.
- [101] Kurilko, A.A., Kurshev, G.A., Rudyuk, V.A. ve Naidich, Y.V., “Kinetic laws of infiltration of porous Ti by Pb and in melts”, *Poroshk. Metall. (Engl. Transl.)* **9**, 35–38, 1984.
- [102] Aghajanian, M.K., Biel, J.P. ve Smith, R.G., “AlN matrix composites fabricated via an infiltration and reaction approach”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1917–1920, 1994.
- [103] Alonso, A., Pamies, A., Narciso, J., Garcia–Cordovilla, C. ve Louis, E., “Evaluation of the wettability of liquid aluminum with ceramic particulates (SiC, TiC, Al₂O₃) by means of pressure infiltration”, *Metall Trans A*, **24**, 1423–1432, 1993.
- [104] Toy, C. ve Scott, W.D., “Ceramic–metal composite produced by melt infiltration”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 97–101, 1990.

- [105] Semlak, K.A., Rhines, F.N., “The rate of infiltration of metals,” *Trans. Metall. Soc. AIME*, **212**, 325–31, 1958.
- [106] Geiger, G.H. ve Poirier, D.R., *Transport Phenomena in Metallurgy*, 18, Addison–Wesley, Reading, MA, 1980.
- [107] Muscat, D., Haris, R.L. ve Drew, R.A.L., “The effect of pore size on the infiltration kinetics of aluminum in TiC”, *Acta. Metall. Mater*, **42**, 4155–4163, 1994.
- [108] Muscat, D. ve Drew, R.A.L., “Modelling the infiltration kinetics of molten aluminum into porous titanium carbide”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **25A**, 2357–2370, 1994
- [109] Liegbusi, O.J. ve Yang, J.J., “Porosity nucleation in metal–matrix composites”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **31**, 2069–2074, 2000.
- [110] Hu, L.X., Yang, Y.W., Luo, S.J. ve Xu, X.Y., “Investigation on the kinetics of liquid aluminum into an alumina fibrous preform,” *Journal of Materials Processing Technology*, **94**, 230–237, 1999.
- [111] Yamauchi, T. ve Nishida, Y., “Infiltration kinetics of fibrous preform by aluminum with solidification”, *Acta Metallurgical Materials*, **43**, 1313–1321, 1995.
- [112] Asthana, R., Rohatgi, P.K. ve Tewari, S.N., “Infiltration processing of metal–matrix composites: A review”, *Processing of Advanced Materials*, **2**, 1–17, 1992.
- [113] Banerjee, S., Oberacker, R. ve Goetzel, C.G., “Mechanisms of Capillary–Force Induced Infiltration of Iron Skeletons with Cast Iron”, *The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology*, **20**, 325–41, 1984.
- [114] Oh, S.Y., Cornie, J.A. ve Russell, K.C., “Wetting of ceramic particulates with liquid aluminum alloys: Part II. Study of wettability,” *Metall. Trans. A*, **20**, 533–541, 1989.
- [115] Young, T., “An essay on the cohesion of fluids”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **95**, 65–87, 1805.

- [116] Tanner, L. H., “The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **12**, 1473–1484, 1979.
- [117] De Gennes, P. G., “Wetting: Statics and dynamics”, *Reviews of Modern Physics*, **57**, 827–863, 1985.
- [118] Mortimer, D. A. ve Nicholas, M., “The wetting of carbon by copper and copper alloys”, *J. Mat. Sci.*, **5**, 149–155, 1970.
- [119] Mortimer, D. A. ve Nicholas, M., “The wetting of carbon and carbides by copper alloys”, *J. Mat. Sci.*, **8**, 640–648, 1973.
- [120] Arslan, G., *Bor karbür–alüminyum kompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2001.
- [121] Aksay, I.A., Hoge, C.E. ve Pask, J.A., “Wetting under chemical equilibrium and non–equilibrium conditions”, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1178–1183, 1974.
- [122] Naidich, Ju.V., “The wettability of solids by liquid metals”, *Prog. Surf. Membr. Sci.*, **14**, 353–484, 1981.
- [123] Chidambaram, P. R., Edwards, G. R. ve Olson, D. L., “A thermodynamic criterion to predict wettability at metal–alumina interfaces”, *Metall. Trans.*, **23B**, 215–222, 1992.
- [124] McDonald, J. E. ve Eberhart, J. G., “Adhesion in aluminum oxide–metal systems”, *Transactions of the Metallurgical Society of the AIME*, **233**, 512–517, 1965.
- [125] Kalogeropoulou, S., Baud, L. ve Eustathopoulos, N., *Acta Metall. Mater.*, **43**, 907, 1995.
- [126] Espie, L., Drevet, B. ve Eustathopoulos, N., “Experimental study of the influence of interfacial energies and reactivity on wetting in metal/oxide systems”, *Metall. Trans.*, **25A**, 599, 1994.
- [127] Kritsalis, P., Drevet, B. ve Eustathopoulos, N., *Scr. Metall. Mater.*, **30**, 1127–1132, 1994.
- [128] Zhou, X.B. ve Hosson, M.D., “Reactive wetting of liquid metals on ceramic substrates”, *Acta Mater.*, **44**, 421–426, 1996.

- [129] Fujii, H., Nakae, H. ve Okada, K., “Interfacial reaction wetting in the boron nitride/molten aluminium system.”, *Acta Metall. Mater.*, **41**, 2963-2971, 1993.
- [130] Kouzeli, M., Marchi, C.S. ve Mortensen, A., “Effect of reaction on the tensile behaviour of infiltrated boron-carbide aluminum composites”, *Mater. Sci. Eng. A*, **337**, 264–273, 2002.
- [131] Ferro, A.C. ve Derby, B., “Wetting behaviour in the Al-Si/Si system: Interface reactions and solubility effects”, *Acta Metall. Mater.*, **43**, 3061-3073, 1995.
- [132] Laurent, V., Chatain, D. ve Eustathopoulos, N., “Wettability of SiO₂ and oxidised SiC by aluminium”, *Mater. Sci. Eng. A*, **135**, 89-94, 1991.
- [133] Ip, S.W., Kucharski, M. ve Toguri, J.M., “Wetting behaviour of aluminium and aluminium alloys on Al₂O₃ and CaO”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1699-1702, 1993.
- [134] Hashim, J., Looney, L. Hashmi, M. S. J., “The enhancement of wettability of SiC particles in cast aluminium matrix composites,” *J. Mater. Process. Technol.*, **119**, 329–335, 2001.
- [135] Ray, S., “Casting of composite components”, *Proceedings of the 1995 Conference on Inorganic Matrix Composites*, Bangalore, India, 69–89, 1996.
- [136] Zhou, W. ve Xu, Z. M., “Casting of SiC reinforced metal matrix composites”, *J. Mater. Process. Technol.*, **63**, 358–363, 1997.
- [137] Warren, R. ve Anderson, C. H., “Silicon carbide fibres and their potential for use in composite materials”, *Composites*, **15**, 101–111, 1984.
- [138] Pai, B.C., Satyanarayana, K.G. ve Robi, P.S., “Effect of chemical and ultrasound treatment on the tensile properties of carbon fibres”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 779–781, 1992.
- [139] Levi, C.G., Abbaschian, G.J. ve Mehrabian, R., “Interface interactions during fabrication of aluminum alloy–alumina fiber composites”, *Metall. Trans. A*, **9**, 697–711, 1978.

- [140] Dellanney, F., Rozen, L. ve Deryterre, A., “The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal–matrix composites”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 1–16, 1987.
- [141] Kulkarni, A.G., Pai, B.C. ve Balasubramanian, N., “The cementation technique for coating carbon fibres,” *J. Mater. Sci.*, **14**, 592–598, 1979.
- [142] Krishnan, B. P., Surappa, M. K., ve Rohatgi, P. K., “UPAL process: A direct method for producing cast aluminum alloy graphite composites”, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1209–1216, 1981.
- [143] Halverson, D. C., Pyzik, A. J. ve Aksay, I. A., “Boron carbide–aluminum and boron carbide reactive metal cermets”, U.S. Patent No. 4605440, 1986.
- [144] Halverson, D. C., Pyzik, A. J. ve Aksay, I. A., “Processing and microstructural characterization of B₄C–Al cermets”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6**, 736–744, 1985.
- [145] Surappa, M.K. ve Rohatgi, P.K., “Preparation and Properties of Cast Aluminium–Ceramics Particle Composites”, *J. Mater. Sci.*, **16**, 983–993, 1981.
- [146] Manumanth, G.S. ve Iron, G. A., “Particle incorporation by melt stirring for the production of metal matrix composites,” *J. Mater. Sci.*, 2459–2465, 1993.
- [147] Li, Z.Q., Wu, B.Y. ve Zhang, S.Y., “Pretreatment process of sic particles and fabrication technology of SiC particulate reinforced Zn–Al alloy matrix composites”, *Mater. Sci. Technol.*, **17**, 954–960, 2001
- [148] Coundurier, L., Adorian, J., Pigue, D. ve N. Eustathopoulos, *Rev. Int. Des Hautes Temp. Et Refract*, **21**, 81–90, 1984.
- [149] Mori, N., Sorano, H. ve A. Kitahara et al., *J. Jap. Inst. Met.*, **47**, 1132–1139, 1983.
- [150] Kimura, Y., Mishima, Y., Umekawa, S. ve Suzuki, T., “Compatibility between carbon fiber and binary aluminum alloys”, *J. Mater. Sci.*, **19**, 3107–3114, 1984.

- [151] Sukumaran, K., Pillai, S.G.K., Pillai, R.M., Kelukutty, V.S., Pai, B.C., Satyanarayana, K.G. ve Ravikumar, K.K., “The effect of magnesium additions on the structure and properties of Al-7Si-10SiCp composites”, *J. Mater. Sci.*, **30**, 1469-1472, 1995.
- [152] Ribes, H., Dasilva, R., Suery, M. ve Breteau, T., “Effect of interfacial oxide layer in aluminium–silicon carbide particle composites on bond strength and mechanical behavior”, *Mater. Sci. Technol.*, **6**, 621-628, 1990.
- [153] Mondolfo, L.F., *Aluminyum Alloys, Structures and Properties*, Butterworth, Londra, İngiltere, 1976.
- [154] Kobashi, M., Choh, T., “The wettability and the reaction for SiC particle/Al alloy system”, *J. Mater. Sci.*, **32**, 684-690, 1993.
- [155] Agarwala, V., Dixit, D., *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **22**, 521, 1981.
- [156] Korolkov, A.M., *Casting Properties of Metal and Alloys*, Consultant Bureau, New York, 1963, 26.
- [157] Sugauma, K., “Strength and microstructure of silicon nitride/aluminum interface fabricated by squeeze cast brazing,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **11**, 43–49, 1993.
- [158] de la Peñna, J.L. ve Pech–Canul, M.I. “A reactive wetting and spreading of Al–Si–Mg alloys on Si₃N₄/Si substrates”, *Mater. Sci. Eng. A*, **491**, 461–469, 2008.
- [159] Maguire, H.G. ve Augustus, P. D., *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 791, 1972.
- [160] Raider, S. I., Flitsch, R., Aboaf, C. A. ve Pliskin, W. A., “Surface oxidation of silicon nitride films”, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 560-565, 1976.
- [161] Ljungberg, L. ve Warren, R., “Wetting of silicon nitride with selected metal and alloys,” *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**, 1655–1666, 1989.
- [162] Naka, M., Kubo, M. ve Okamoto, I., “Wettability of silicon nitride by aluminium, copper and silver,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 965, 1987.

- [163] Nicholas, M. G., Mortimer, D. A., Jones, L. M. ve Crispin, R. M., “Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramics”, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2679–2689, 1990.
- [164] Tomsia, A. P., Pask, J. A. ve Loehman, R. E., “Joining nitride ceramics”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**, 1631–1654, 1989.
- [165] Kawai, C. ve Park, J.J., “Mechanical and thermal properties of Al–Si₃N₄ composites fabricated by the infiltration of molten Al into a porous Si₃N₄ ceramic with network”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 385–388, 2001.
- [166] Weisensel, L., Mueller, F., Travitzky, N. ve Greil, P., “Microstructure and mechanical properties of AlN/Al–Si multilayer composites fabricated by reactive melt infiltration technique”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 721–724, 2003.
- [167] Peng, L.M., Cao, J.W., Noda, K. ve Han, K.S., “Mechanical properties of ceramic–metal composites by pressure infiltration of metal into porous ceramics”, *Mater. Sci. Eng. A*, **374**, 1–9, 2004.
- [168] Wang, S. R., Geng, H. R. ve Wang, Y. Z., “Fabrication and machinability of Si₃N₄–Mg–Al–Zn (AZ91) composites”, *Mater. Sci. Technol.*, **22**, 223–226, 2006.
- [169] Wang, S.R., Wang, Y.Z., Wang, Y., Geng, H.R. ve Chi, Q., “Microstructure and infiltration kinetics of Si₃N₄/Al–Mg composites fabricated by pressureless infiltration”, *J. Mater. Sci.*, **42**, 7812–7818, 2007.
- [170] Klein, R., Desmaison–Brut, M., Ginet, P., Bellosi, A. ve Desmaison, J., “Wettability of silicon nitride ceramic composites by silver, copper and silver copper titanium alloys”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 1757–1763, 2005.
- [171] Farid, A. ve Shi–ju, G., “Development of Si₃N₄/Al composite by pressureless melt infiltration,” *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, **16**, 629–632, 2006.
- [172] Zhao J.Z., Gao J.Q. ve Jin Z.H., “Preparation of AlN matrix composites using an infiltration and reaction approach,” *Materials Chemistry and Physics*, **97**, 506–510, 2006.

- [173] Zhang, F., *Multi-layer graded boron carbide–aluminum composites*, Doktora Tezi, Purdue Universitesi, 2002.
- [174] Halverson, D.C., Pyzik, A.J., Aksay, I.A. ve Snowden, W.E., “Processing of boron carbide–aluminum composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 775–780, 1989.
- [175] Pyzik, A.J., Deshmukh, U.V., Dunmead, S.D., Ott, J.J., Allen, T.L., ve Rossow, H.E., *Light Weight Boron Carbide/Aluminum Cermets*, U.S. Patent 5,521,016, 1996.
- [176] Pyzik, A.J., ve Aksay, I.A., *Multipurpose Boron Carbide–Aluminum Composite and its manufacture via the control of the microstructure*, United States Patent 4702770, 1987.
- [177] Heard, H.C. ve C.F. Cline, “Mechanical Behaviour of Polycrystalline BeO, Al₂O₃, and AlN at High Pressure”, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1889–1897, 1980.
- [178] Kurokawa, Y., Hamaguchi, H., Shimada, Y., Utsumi, K., Takamizawa, H., Kamata, T. ve Noguchi, S., “Development of highly thermal conductive AlN substrate by green sheet technology”; pp. 412–18 in Proceedings of the 36th Electronic Components Conference. Institute of Electrical and Electronics Engineers, Piscataway, NJ, 1986.
- [179] Kimura, I., Hotta, N., Nukui, H., Saito, N. ve Yasukawa, S., “Synthesis of Fine AlN Powder by Vapor–Phase Reaction”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 6648 (1988).
- [180] Huashun, Y., Kim, J.D. ve Kang, S.B. “The formation of AlN and TiN particles during nitrogen bearing gas injection into Al–Mg–Ti melt”, *Mater. Sci. Eng. A*, **386**, 318–325, 2004.
- [181] Ellis, D. L. ve McDaniels, D. L., Thermal conductivity and thermal expansion of graphite fiber–reinforced copper matrix composites. *Metallurgical Transactions A*, **24A**, 43–52, 1993.
- [182] Saraswati, R. ve Polese, F.J., “Aluminum matrix composite heat sinks for microchips and microcircuits”, Proceedings of 1998 International Symposium on Microelectronics, 1– 4 November, 1998, California, USA, 681– 686, 1998.

- [183] Lii, D.-F., Huang, J.-L. ve Chang, S.-T., “The mechanical properties of AlN/Al composites manufactured by squeeze casting”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 253–261, 2002.
- [184] Troadec, C., Goeuriot, P., Verdier, P., Laurent, Y., Vicens, J., Boitier, G., Chermant, J.L. ve Mordike, B.L., “AlN dispersed reinforced aluminum composite”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 1867–1875, 1997.
- [185] Koczak, M.J. ve Kumar, K.S., In situ process for producing a composite containing refractory material, US Patent 4 808 372. 370, 1989.
- [186] Kondoh, K., Takeda, Y. ve Kimura, A., “Wear properties of in-situ reacted Al–AlN composite sintered material and application for automatic transmission parts”, *Journal of Materials and Manufacturing*, **108**, 917– 921, 1999.
- [187] Scholz, H. ve Greil, P., “Nitridation reactions of molten Al–(Mg,Si) alloys”, *J. Mater. Sci.*, **26**, 669–677, 1991.
- [188] Eustathopoulos, N., Nicholas, M. G. ve Drevet, B. (ed.), *Wettability at High Temperatures*, Pergamon, NY, USA, 1999.
- [189] Naidich, Y.V., Taranets, N.Y., in Proc. Int. Conf. High Temperature Capillarity, Smolenice Castle, Mayis 1994, ed. N. Eustathopoulos (Reprint, Bratislava) p. 138, 1995.
- [190] Luo, Z.P., Song, Y.G. ve Zhang, S.Q., “A TEM study of the microstructure of SiC_p/Al composite prepared by pressureless infiltration method”, *Scripta Materialia*, **45**, 1183, 2001.
- [191] Iseki, T., Kameda, T. ve Maruyama, T., “Interfacial reactions between SiC and aluminium during joining”, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1692-1698, 1984.
- [192] Viala, J.C., Bosselet, F., Laurent, V. ve Lepetitcorps, Y., “Mechanism and kinetics of the chemical interaction between liquid aluminium and silicon-carbide single crystals”, *J. Mater. Sci.*, **28**, 5301–5312, 1993.
- [193] Schiroky, G.H., Miller, D.V., Aghajanian, M.K. ve Fareed, A.S., “Fabrication of CMCs and MMCs using novel processes”, *Key Eng. Mater.*, **127–131**, 141–152, 1996.
- [194] MIL-STD-662F, USA. Department of Defense, Military Standard: V50 Ballistic Test for Armor, 1997.

- [195] Arslan, G. ve Kalemtaş, A., “Processing of silicon carbide-boron carbide-aluminium composites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 473–480, 2009.