

**YÜKSEK SICAKLIK UYGULAMALARINA YÖNELİK
HfB₂-SiC KOMPOZİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**
Yüksek Lisans Tezi

Kübra GÜRCAN

**YÜKSEK SICAKLIK UYGULAMALARINA YÖNELİK HfB₂-SiC KOMPOZİTLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Kübra GÜRCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Erhan AYAS**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mayıs, 2017**

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1505F506 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Kübra GÜRCAN'nın "Yüksek Sıcaklık Uygulamalarına Yönelik HfB₂-SiC Kompozitlerinin Geliştirilmesi" başlıklı tezi 15/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı-Adı SOYADI</u>	<u>İMZA</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Erhan AYAS	
Üye	: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN	
Üye	: Doç. Dr. Cevat Bora DERİN	

ÖZET

YÜKSEK SICAKLIK UYGULAMALARINA YÖNELİK HfB₂-SiC KOMPOZİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Kübra GÜRCAN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2017

Danışman: Doç. Dr. Erhan AYAS

Bu tez kapsamında HfO₂, B ve SiC tozlarının spark plazma sinterleme yöntemi ile tek bir ısıtma işlemi prosesi uygulanarak, yüksek yoğunluk ile yüksek ısı, mekanik ve oksitlenme direnci özelliği sergileyen HfB₂-SiC esaslı seramiklerin üretimi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında HfO₂ ve B tozları kullanılarak SPS yöntemi ile HfB₂ üretiminin optimum koşulları belirlenmiştir. Bu aşamada tek basamaklı ve iki basamaklı olmak üzere iki farklı ısıtma rejimi uygulanmış, ısıtma ve soğutma hızı, basınç, sinterleme süresi, hBN kaplama etkisi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise HfB₂ üretim koşulları esas alınarak hacimce %30 ve %20 SiC içerikli HfB₂-SiC kompozitleri üretilmiştir. Üretim esnasında SPS parametrelerinin yanı sıra SiC tane boyutunun mikroyapısal, mekanik ve oksitlenme direnci üzerine etkisi incelenmiştir. Üretim esnasında meydana gelmesi olası ara fazların oluşum koşulları incelemek ve elimine etmek adına FACTSAGE termodinamik yazılımı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda ince tane boyutuna sahip SiC yapısının mikroyapısal gelişimi iyileştirdiği ve oksitlenme direncini arttırdığı gözlenmiştir. Kaba SiC kullanıldığında oluşan B₄C üçüncül fazının mekanik özellikleri ve yoğunlaşmayı arttırdığı, oksitlenme üzerinde herhangi bir negatif etkisi olmadığı saptanmıştır. Yerinde sentezleme yöntemi ile üretilen HfB₂-SiC kompozitlerinin konvensiyonel yöntemlerle hazırlanan HfB₂-SiC kompozitleriyle benzer ısı iletkenlik ve oksitlenme davranışı sergilediği ve bazı denemeler için daha yüksek mekanik özellik değerlerine ve oksitlenme direncine sahip olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri, HfB₂-SiC, SPS, Yerinde Sentezleme Yöntemi.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF HfB_2 -SiC COMPOSITES FOR HIGH TEMPERATURE CERAMICS

Kübra GÜRCAN

Department of Material Science and Engineering,
Anadolu University, Graduate School of Science, May, 2017

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Erhan AYAS

The aim of this master thesis is production of HfB_2 -SiC based ceramics with high density and high thermal, mechanical and oxidation resistance were carried out by applying a single heat treatment using of HfO_2 , B and SiC starting powders via spark plasma sintering method. In the first stage of the study, the optimum conditions of HfB_2 production were determined by the SPS method using HfO_2 and B powders. At this stage, two different heating regimes, one step and two step, were applied and the effects of SPS parameters such as heating and cooling rate, pressure, sintering time, hBN coating effect were investigated. In the second stage of the work, HfB_2 -SiC composites with 30% and 20% volume SiC contents were produced on the basis of HfB_2 production conditions. In addition to SPS parameters, the effect of initial SiC particle size on microstructural, mechanical and oxidation resistance was investigated. FACTSAGE thermodynamic software was used to investigate and eliminate the formation conditions of possible intermediate phases during production. Considering obtained results, it was observed that SiC with fine grain size improved the microstructure and increased the oxidation resistance. It was determined that the mechanical properties of the B_4C ternary phase formed when coarse SiC was used and that it increased the densification and had no negative effect on the oxidation. It has been observed that HfB_2 -SiC composites produced by in situ synthesis show similar thermal conductivity and oxidation behavior with HfB_2 -SiC composites prepared by conventional methods and have higher mechanical property values and oxidation resistance for some tested samples.

Keywords: Ultra-High Temperature Ceramics, HfB_2 -SiC, SPS, In-situ synthesis.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca her türlü teorik ve deneysel açıdan desteğini benden eksik etmeyen, akademik kimliğinin yanında bana bir danışmandan önce arkadaş olup motivasyonumu kaybettiğim zamanlarda tekrardan çalışmalarına tutunmamı sağlayan ve öğrencisi olmaktan her daim gurur duyduğum kıymetli hocam *Doç. Dr. Erhan AYAS'a*,

Deneysel çalışmalar esnasında yardımları ve verdikleri desteklerin yanı sıra, tezimin yazım aşamasının her anı için de moral ve motivasyon desteğini de hiç eksik etmeyen kıymetli dostlarım *Merve TANER* ve *Levent KÖROĞLU'na*,

Termodinamik yaklaşımlar konusunda görüşleri ile beni yönlendiren değerli hocam *Doç. Dr. Bora DERİN'e*,

Oksidasyon testi ile ısı analiz işlemlerimde yardımcı olan ve destek veren değerli arkadaşlarım *Ali Balkan KIRKPINAR* ve *Yasemin ÇETİN* ile Seramik Araştırma Merkezi Teknikeri *Mustafa ÇOBANCI'ya*,

Tüm eğitim hayatım boyunca desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve sonucunda bu tezin başarılı olmasında en çok emeği geçen aileme,

Sonsuz teşekkürler...

Kübra GÜRCAN

Mayıs-2017

15/05/2017

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Kübra GÜRCAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARINA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
GÖRSELLER DİZİNİ.....	xvi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. AŞIRI YÜKSEK SICAKLIK SERAMİKLERİ	3
2.1. Tarihsel Gelişim	3
2.2. Kullanım Alanları ve Malzeme Seçim Kriterleri	4
2.3. Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramiklerinin Borür Yapıları	5
3. HAFNİYUM DİBORÜR (HfB ₂) SERAMİKLERİ	7
3.1. Kristal Yapı ve Faz Diyagramları	7
3.2. Üretim ve Sinterleme Yöntemleri	9
3.2.1. Üretim yöntemleri	9
3.2.2. Sinterleme aşamaları	11
3.2.3. Sinterleme yöntemleri	14
3.3. HfB ₂ Seramiklerinin Özellikleri	16
3.3.1. Mekanik özellikler	17
3.3.2. Isıl özellikler	19
3.3.3. Oksitlenme direnci özelliği	20

4. YERİNDE SENTEZLEME (İÇSEL SENTEZLEME) YÖNTEMİ.....	23
5. HfB ₂ -SiC KOMPOZİTLERİNİN İÇSEL SENTEZLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ	24
5.1. Reaktif Sıcak Presleme Yöntemi ile Üretimi.....	24
5.2. Reaktif Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi	25
6. AMAÇ VE ÖNEM	25
7. MATERYAL VE YÖNTEM	27
7.1. Borothermal İndirgeme İşleminin Termodinamik Açıdan İncelenmesi	27
7.2. Kullanılan Tozlar ve Özellikleri	29
7.3. Toz Hazırlama	30
7.3.1. HfO ₂ -B ikili kompozisyonu	30
7.3.2. HfO ₂ -B-SiC üçlü kompozisyonu	30
7.4. Tozların Sentezlenmesi ve Yoğunlaştırılması	30
7.5. Nihai Ürüne ait Karakterizasyon İşlemleri	31
7.5.1. Yoğunluk ölçümü.....	31
7.5.2. Faz analizi	31
7.5.3. Mikroyapı analizi	31
7.5.4. Mekanik özelliklerin tespiti	32
7.5.5. Oksidasyon testi	32
7.5.6. Isıl iletkenlik ölçümü.....	33
8. HfO ₂ -B BAŞLANGIÇ TOZLARI KULLANILARAK HfB ₂ ÜRETİMİ	34
8.1. Giriş	34
8.2. Tek Basamaklı Isıtma Rejimi	34
8.2.1. Faz analizleri	34
8.2.2. Mikroyapı ve yoğunluk analizleri.....	38
8.2.3. Sertlik ve kırılma tokluğu analizleri	51
8.3. İki Basamaklı Isıtma Rejimi	53
8.3.1. Faz analizleri	54
8.3.2. Mikroyapı ve yoğunluk analizleri.....	56
8.3.3. Sertlik ve kırılma tokluğu analizleri	63

8.4. Oksidasyon Testleri Sonuçları	64
8.5. Isıl İletkenlik Analizleri	67
9. $\text{HfO}_2\text{-B-SiC}$ BAŞLANGIÇ TOZLARI KULLANILARAK $\text{HfB}_2\text{-30SiC}$ KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ.....	68
9.1. Giriş	68
9.2. Termodinamik Yaklaşım	70
9.3. Faz Analizleri	74
9.4. Mikroyapı ve Yoğunluk Analizleri	75
9.4.1. Isıtma hızı ve basınç etkisi	75
9.4.2. SiC tane boyut ve sinterleme sıcaklığı etkisi	81
9.5. Sertlik ve Kırılma Tokluğu Analizleri	86
9.6. Oksidasyon Testleri Sonuçları	88
9.6.1. HS3S1-1 ve HS3S1-2 denemelerine ait oksidasyon testi sonuçları ..	88
9.6.2. HS3S2-1 ve HS3S2-3 denemelerine ait oksidasyon testi sonuçları ..	92
9.6.3. Hacimce %30 SiC içeren $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozit yapısına ait oksidasyon testi sonuçları	95
9.7. Isıl İletkenlik Analizleri	96
10. $\text{HfO}_2\text{-B-SiC}$ BAŞLANGIÇ TOZLARI KULLANILARAK $\text{HfB}_2\text{-20SiC}$ KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ	98
10.1. Giriş	98
10.2. Termodinamik Yaklaşım	99
10.3. Tek Basamaklı Isıtma Rejimi	100
10.3.1. Faz analizleri	101
10.3.2. Mikroyapı ve yoğunluk analizleri	102
10.3.3. Sertlik ve kırılma tokluğu analizleri	103
10.4. İki Basamaklı Isıtma Rejimi	103
10.4.1. Faz analizleri	105
10.4.2. Mikroyapı ve yoğunluk analizleri	108
10.4.3. Sertlik ve kırılma tokluğu analizleri	117

10.5. Oksidasyon Testleri Sonuçları	118
10.6. Isıl İletkenlik Analizleri	121
11. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	122
11.1. Genel Sonuçlar	122
11.2. Öneriler	125
KAYNAKÇA	127
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı Börür ve Karbür bileşiklerine ait ergime sıcaklıkları ve yoğunlukları	4
Çizelge 2.2. Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri borür yapılarına ait ergime sıcaklığı, yoğunluk ve ısı iletkenlik değeri	6
Çizelge 3.1. HfB ₂ Seramiklerinin ZrB ₂ seramikleri ile karşılaştırmalı olarak verilen bazı özellikleri	17
Çizelge 3.2. HfB ₂ esaslı seramiklerin üretim yöntemine bağı olarak elde edilen yoğunluk, tane boyutu, sertlik ve kırılma tokluğu değeri	19
Çizelge 7.1. Başlangıç tozlarına ait genel özellikler	29
Çizelge 8.1. HfO ₂ -B başlangıç tozları kullanılarak tek basamaklı ısıtma rejimi uygulanan denemelere ait bilgiler ve yoğunluk değeri	35
Çizelge 8.2. HB6, HB7 ve HB8 denemelerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değeri	51
Çizelge 8.3. HfO ₂ -B başlangıç tozları kullanılarak iki basamaklı ısıtma rejimi uygulanan denemelere ait bilgiler ve yoğunluk değeri	55
Çizelge 8.4. İki basamaklı ısıtma rejiminin tüm denemelerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değeri	63
Çizelge 8.5. HB9 denemesine ait ısı yayını ve ısı iletkenlik değeri	67
Çizelge 9.1. Hacimce %30 SiC içeren denemelere ait bilgiler ve elde edilen yoğunluk değeri	74
Çizelge 9.2. HfB ₂ -%30SiC denemelerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değeri	87
Çizelge 9.3. HB3S1-1 denemesi için ısı yayını ve ısı iletkenlik değeri	97
Çizelge 9.4. HfB ₂ -30SiC denemesi için ısı yayını ve ısı iletkenlik değeri	97
Çizelge 10.1. HfB ₂ -hacimce %20SiC ilaveli kompozisyonun üretimi için uygulanan tek basamaklı ısıtma rejimine ait bilgiler ve yoğunluk değeri	100
Çizelge 10.2. HB7S2-1 ve HB7S2-2 denemelerine ait sertlik değeri	103
Çizelge 10.3. HfB ₂ -hacimce%20SiC ilaveli kompozisyonun üretimi için uygulanan tek basamaklı ısıtma rejimine ait bilgiler ve yoğunluk değeri	106

Çizelge 10.4. İki basamaklı ısıtma rejimi ile üretilen HfB_2 -hacimce %20 SiC denemelerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri	117
Çizelge 10.5. HB9S2-2 denemesi için ısı yayılım ve ısı iletkenlik değerleri	121

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. AlB ₂ türü kristal yapının temsili görüntüsü	8
Şekil 3.2. B-Hf sistemine ait denge diyagramı	9
Şekil 3.3. Sinterleme aşamalarının temsili görüntüsü	14
Şekil 3.4. Şematik olarak SPS fırını	15
Şekil 3.5. 1500°C'de gerçekleştirilen oksidasyon testi sonrası ZrB ₂ -SiC kompozit yapısına ait SEM görüntüsü	22
Şekil 7.1. HfO ₂ : B = 0,25 mol oranında 10 ⁻² mbar vakum altında bor esaslı bileşiklerin mol oranlarının sıcaklığa bağlı değişimi	29
Şekil 8.1. Tek basamaklı ısıtma rejimi uygulanan a) HB1 b) HB2 c) HB3 ve d) HB4 denemelerine ait XRD paternleri	36
Şekil 8.2. Tek basamaklı ısıtma rejimi uygulanan a) HB5 b) HB6 c) HB7 ve d) HB8 denemelerine ait XRD paternleri	36
Şekil 8.3. a) HB1 b) HB2 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri	39
Şekil 8.4. a) HB3 b) HB4 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri	41
Şekil 8.5. HB4 denemesine ait sıcaklık-zaman- yer değiştirme grafiği	43
Şekil 8.6. a) HB5 b) HB6 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri	44
Şekil 8.7. a) HB7 b) HB8 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri	46
Şekil 8.8. a) HB6 ve b) HB7 denemesine ait sıcaklık-zaman- yer değiştirme grafiği	48
Şekil 8.9. Standart koşullar ve SPS vakum koşulları altında 1 mol HfO ₂ + 4 mol B reaksiyonun Gibb's Serbest Enerji değişimi	49
Şekil 8.10. a) HB7 b) HB8 denemelerine ait kırık yüzey BSE-SEM görüntüleri	50
Şekil 8.11. HB8 denemesine ait çatlak ilerlemesi SEM görüntüsü	52
Şekil 8.12. HB7 denemesine ait çatlak ilerlemesi SEM görüntüsü	53
Şekil 8.13. İki basamaklı ısıtma rejimine ait temsili SPS grafiği	54
Şekil 8.14. İki basamaklı ısıtma rejimi uygulanan a) HB9 b) HB10 c) HB11 d) HB12 ve e) HB13 denemelerine ait XRD paternleri	56
Şekil 8.15. a) HB9 b) HB10 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri	57

Şekil 8.16. a) HB9 ve b) HB10 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği	59
Şekil 8.17. a) HB11 denemesine ait BSE-SEM görüntüleri	61
Şekil 8.18. a) HB12 ve b) HB13 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri	62
Şekil 8.19. HB9 denemesine ait çatlak ilerlemesi SEM görüntüsü	64
Şekil 8.20. HB9 denemesine ait termogravimetri (TG) analizi	65
Şekil 8.21. 1650°C'de 1 saat süre ile oksidasyon işlemine sonrası HB9 kodlu monolitik HfB ₂ numunesine ait a) genel ve b) oksidasyon tabakası SEM görüntüleri	66
Şekil 9.1. HfB ₂ -hacimce %30 SiC kompoziti esas alınarak HfO ₂ -B-SiC tozlarının 10 ⁻² mbar vakum altında % kütleli değişiminin sıcaklığa bağlı değişimi.	71
Şekil 9.2. Olası reaksiyonlara ait 10 ⁻² mbar vakum altında Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.	71
Şekil 9.3. a) HB3S1-1 b) HB3S1-2 c) HB3S2-1 d) HB3S2-2 ve e) HB3S2-3 denemelerine ait XRD paternleri	75
Şekil 9.4. a) HB3S1-1 ve b) HB3S1-2 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri	76
Şekil 9.5. HB3S1-1 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği	78
Şekil 9.6. HB3S1-2 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği	80
Şekil 9.7. a) HB3S2-1 ve b) HB3S2-2 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri	82
Şekil 9.8. HB3S2-2 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği	83
Şekil 9.9. HB3S2-3 denemesine ait BSE-SEM görüntüsü	85
Şekil 9.10. HfB ₂ -%30SiC denemesine ait BSE-SEM görüntüsü	85
Şekil 9.11. HB3S1-2 denemesine ait çatlak ilerlemesi SEM görüntüsü	88
Şekil 9.12. HB3S1-1 ve HB3S1-2 denemelerine ait termogravimetri (TG) analizi	89
Şekil 9.13. %30 SiC içeren içsel sentezlenmiş HfB ₂ -SiC kompozit malzemelerin 1650°C'de 1 saat süre ile oksitlenme işlemi sonrası kesitlerinden elde edilen a) HB3S1-1 b) HB3S1-2 denemelerine ait SEM görüntüleri	91
Şekil 9.14. HB3S2-1 ve HB3S2-3 denemelerine ait termogravimetri (TG) analizi	92
Şekil 9.15. %30 SiC içeren içsel sentezlenmiş HfB ₂ -SiC kompozit malzemelerin 1650°C'de 1 saat süre ile oksitlenme işlemi sonrası kesitlerinden elde edilen a) HB3S2-1 b) HB3S2-3 denemelerine ait SEM görüntüleri	94

Şekil 9.16. HfB ₂ -hacimce %30 SiC denemesine ait termogravimetri (TG) analizi.	95
Şekil 9.17. HfB ₂ - hacimce %30 SiC kompozit yapısının 1650°C'de 1 saat süre ile oksidasyon işlemi sonrası parlatılmış kesit yüzeyi SEM görüntüsü	96
Şekil 10.1. HfB ₂ -hacimce %20 SiC kompoziti esas alınarak HfO ₂ -B-SiC tozlarının 10 ⁻² mbar vakum altında % kütleli değişiminin sıcaklığa bağlı değişimi.....	100
Şekil 10.2. a) HB7S2-1 b) HB7S2-2 denemelerine ait XRD paternleri.	101
Şekil 10.3. a) HB7S2-1 ve b) HB7S2-2 denemelerine ait BSE-SEM görüntüsü.....	102
Şekil 10.4. a) HB9S3-1 b) HB9S3-2 c) HB9S2-1 d) HB9S2-2 denemelerine ait XRD paternleri.	106
Şekil 10.5. a) HB9S2-6 b) HB9S2-5 c) HB9S2-4 d) HB9S2-3 denemelerine ait XRD paternleri	106
Şekil 10.6. a) HB9S3-1 b) HB9S3-2 c) HB9S2-1 d) HB9S2-2 denemeleri için SiC tanelerine ait XRD paternleri	107
Şekil 10.7. a) HB9S3-1 ve b) HB9S2-1 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri	109
Şekil 10.8. HB9S2-1 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği	110
Şekil 10.9. a) HB9S3-2 ve b) HB9S2-2 denemelerine ait BSE-SEM görüntüsü	111
Şekil 10.10. HB9S2-2 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği	112
Şekil 10.11. a) HB9S2-3 ve b) HB9S2-4 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri	114
Şekil 10.12. a) HB9S2-5 ve HB9S2-6 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri	116
Şekil 10.13. HB9S2-2 denemesine ait çatlak ilerlemesi görüntüsü	118
Şekil 10.14. HB9S3-2 ve HB9S2-2 denemelerine ait termogravimetri (TG) analizi	119
Şekil 10.15. Hacimce %20 SiC içeren içsel sentezlenmiş HfB ₂ -SiC kompozit malzemelerin 1650°C'de 1 saat süre ile oksidasyon işlemi sonrası a) HB9S3-2 b) HB9S2-2 denemelerine ait parlatılmış kesit yüzeyleri SEM görüntüleri	120

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 9.1. HB7S1 denemesine ait sinterleme sonrası grafit kalıp görüntüsü	73
---	----

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

β	: Burgers vektörü
Δ	: Delta
E	: Dislokasyon enerjisi
G	: Gibbs Serbest Enerji Değeri
r	: Gözenek yarıçapı
γ_{kb}	: Katı-buhar arayüzüne ait spesifik yüzey enerjisi
G'	: Kayma modülü
μ	: Kimyasal potansiyel
Ω	: Molar ve/veya atomik hacim
D	: Tane çapı
γ_{ts}	: Tane sınırlarında oluşan spesifik yüzey enerjisi
σ	: Yüzey gerilimi
CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
HB1	: $HfO_2:B=0,3$ mol oranında tek basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 200°C/dk. ısıtma ve ~600°C/dk soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 60 MPa basınç altında 15 dk. süre ile sinterlenen numune
HB2	: $HfO_2:B=0,25$ mol oranında tek basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 200°C/dk. ısıtma ve ~600°C/dk. soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 60 MPa basınç altında 15 dk. süre ile sinterlenen numune
HB3	: $HfO_2:B=0,25$ mol oranında tek basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 100°C/dk. ısıtma ve ~600°C/dk. soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 60 MPa basınç altında 15 dk. süre ile sinterlenen numune
HB4	: $HfO_2:B=0,25$ mol oranında tek basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 100°C/dk. ısıtma ve 50°C/dk. soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 60 MPa basınç altında 15 dk. süre ile sinterlenen numune
HB5	: $HfO_2:B=0,25$ mol oranında tek basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 100°C/dk. ısıtma 50°C/dk. ve soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 60 MPa basınç altında 30 dk.süre ile sinterlenen numune
HB6	: $HfO_2:B=0,25$ mol oranında tek basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 50°C/dk. ısıtma ve 50°C/dk. soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 60 MPa basınç altında 30 dk. süre ile sinterlenen numune
HB7	: hBN kaplanarak $HfO_2:B=0,25$ mol oranında tek basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 50°C/dk. ısıtma ve 50°C/dk. soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 60 MPa basınç altında 30 dk. süre ile sinterlenen numune

- HB8** : hBN kaplanarak $\text{HfO}_2\text{:B}=0,25$ mol oranında tek basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 50°C/dk ısıtma ve $\sim 600^\circ\text{C/dk}$. soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 60 MPa basınç altında 30 dk. süre ile sinterlenen numune
- HB9** : hBN kaplanarak $\text{HfO}_2\text{:B}=0,25$ mol oranında iki basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 50°C/dk . ısıtma hızı ile 1000°C'de 15MPa basınç altında 10 dk. süre ile sentezlenen, 50°C /dk . ısıtma ve soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 30 dk. süre ile sinterlenen numune
- HB10** : hBN kaplanarak $\text{HfO}_2\text{:B}=0,25$ mol oranında iki basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 50°C/dk . ısıtma hızı ile 1000°C'de 15MPa'dan 60 MPa'ya kademeli basınç artışı ile 10 dk. süre ile sentezlenen, 50°C/dk . ısıtma ve soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 30 dk. süre ile sinterlenen numune
- HB11** : hBN kaplanarak $\text{HfO}_2\text{:B}=0,25$ mol oranında iki basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 50°C/dk . ısıtma hızı ile 800°C'ye arttırılan ve 800 ile 1000°C sıcaklık aralığında 10°C/dk . ısıtma hızı ile 15MPa basınç altında 10 dk. süre ile sentezlenen, 50°C/dk . ısıtma ve soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 30 dk. süre ile sinterlenen numune
- HB12** : hBN kaplanarak $\text{HfO}_2\text{:B}=0,25$ mol oranında iki basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 50°C/dk . ısıtma hızı ile 800°C'ye arttırılan ve 800 ile 1000°C sıcaklık aralığında 10°C/dk . ısıtma hızı ile 15MPa basınç altında 10 dk. süre ile sentezlenen, 25°C /dk . ısıtma ve 50°C soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 30 dk. süre ile sinterlenen numune
- HB13** : hBN kaplanarak $\text{HfO}_2\text{:B}=0,25$ mol oranında iki basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak 50°C/dk . ısıtma hızı ile 800°C'ye arttırılan ve 800 ile 1000°C sıcaklık aralığında 10°C/dk . ısıtma hızı ile 15MPa basınç altında 10 dk. süre ile sentezlenen, 100°C/dk . ısıtma ve 50°C soğutma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 30 dk. süre ile sinterlenen numune
- HB7S1** : S1 kodlu SiC tozu kullanılarak HB7 koşullarında üretilen $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozit yapısına ait numune
- HB3S1-1** : S1 kodlu SiC tozu kullanılarak HB3 koşullarında üretilen $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozit yapısına ait numune
- HB3S1-2** : S1 kodlu SiC tozu kullanılarak HB3 koşullarındaki ısıtma rejimi, sinterleme süresi ve sıcaklık esas alınarak 50 MPa basınç altında üretilen $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozit yapısına ait numune
- HB3S2-1** : S2 kodlu SiC tozu kullanılarak HB3 koşullarında üretilen $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozit yapısına ait numune

HB3S2-2	: S2 kodlu SiC tozu kullanılarak HB3 koşullarında ısıtma rejimi, sinterleme süresi ve basınç esas alınarak 1950°C sıcaklıkta üretilen HfB ₂ -SiC kompozit yapısına ait numune
HB3S2-3	: S2 kodlu SiC tozu kullanılarak HB3 koşullarında ısıtma rejimi ve basınç esas alınarak 2000 °C sıcaklıkta 20 dk. sürede üretilen HfB ₂ -SiC kompozit yapısına ait numune
HB7S2-1	: S2 kodlu SiC tozu kullanılarak HB7 koşullarındaki ısıtma rejimi, sinterleme süresi ve basınç esas alınarak 1950°C sıcaklıkta üretilen HfB ₂ -SiC kompozit yapısına ait numune
HB7S2-2	: S2 kodlu SiC tozu kullanılarak HB7S1-1 koşullarındaki ısıtma rejimi, sinterleme süresi ve sıcaklık esas alınarak 50 MPa basınç altında üretilen HfB ₂ -SiC kompozit yapısına ait numune
HB9S3-1	: S3 kodlu SiC tozu kullanılarak HB9 koşullarındaki ısıtma rejimi, sinterleme süresi ve basınç esas alınarak 1850°C sıcaklıkta üretilen HfB ₂ -SiC kompozit yapısına ait numune
HB9S3-2	: S3 kodlu SiC tozu kullanılarak HB9 koşullarındaki ısıtma rejimi, sinterleme süresi ve basınç esas alınarak 1950°C sıcaklıkta üretilen HfB ₂ -SiC kompozit yapısına ait numune
HP	: Hot Pressing (Sıcak Presleme)
NACA	: National Advisory Committee for Aeronautics (Ulusal Havacılık Danışma Komitesi)
NASA	: National Aeronautics and Space Administration (Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi)
PSLN	: Pressureless Sintering (Basıncsız Sinterleme)
R-HP	: Reactive Hot Pressing (Reaktif Sıcak Presleme)
R-SPS	: Reactive Spark Plasma Sintering (Reaktif Kıvılcım Plazma Sinterleme)
S1	: Sigma Aldrich firmasından temin edilen 400 mesh tane boyutlu SiC tozu
S2	: HC Starck firmasından temin edilen Grade-UF05 kodlu SiC tozu
S3	: Saint Gobain firmasından temin edilen FCP-C kodlu SiC tozu
SHS	: Self Propagation High Temperature Synthesis (Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi)
SPS	: Spark Plasma Sintering (Kıvılcım Plazma Sinterleme)
UHTC	: Ultra High Temperature Ceramics (Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri)

1. GİRİŞ

Günümüzde teknoloji gün geçtikçe daha hızlı bir şekilde ilerlemekte ve bu ilerlemeye malzeme teknolojisi de ayak uydurmaktadır. Malzeme teknolojisinin gelişimiyle birlikte ileri teknoloji malzemeler olarak adlandırılan birçok malzeme, çok yüksek sıcaklığa, korozyona ve oksitlenmeye karşı dayanım gerektiren, kesici uçlarda, sızdırmazlık elemanlarında, gaz türbin kanatlarında, nükleer reaktörlerde, itki sistemlerinde, uzay ve havacılık uygulamaları ile güneş enerji uygulamaları gibi alanlarda hali hazırda başarı ile kullanılmaktadır. Bu uygulama alanlarında karşılaşılan en büyük problem ise yüksek sıcaklığın ve atmosfer koşullarının etkisi ile oluşan dayanım ve oksitlenme problemidir. Birçok uygulama alanı için hali hazırda kullanılan ileri teknoloji malzemelerin büyük çoğunluğu metal esaslı ileri teknoloji malzemelerinden oluşmaktadır. Metal esaslı bileşiklerinin yüksek oksijen afinitelerinden dolayı uygulama alanında dayanım sıcaklığının 1200°C ile sınırlı olduğu birçok çalışmada belirtilmektedir [1-3]. Son yıllarda uygulama alanında oluşan 1200°C üzeri sıcaklıklara karşı dayanım gösterecek malzemeler üzerine yapılan araştırmalar, seramik esaslı ileri teknoloji malzemelerini ön plana çıkarmaktadır. Seramik esaslı ileri teknoloji malzemeleri incelendiğinde ise son yıllarda en fazla araştırmanın yapıldığı grup, Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri (Ultra High Temperature Ceramics-UHTC) ve kompozitleridir. Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri periyodik cetvelde Zirkonyum (Zr), Hafniyum (Hf), Titanyum (Ti) ve Tantal (Ta) gibi geçiş metallerin borür, karbür, nitrür ve bunların oluşturduğu kompozit yapılar olarak tanınmaktadır [4-6]. Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri sergiledikleri yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek sertlik, yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik, yüksek aşınma ve oksitlenme direnci gibi özellikleri sayesinde, hipersonik araçların burun ve kanat uç kısımları, roketlerde yanma nozülü ve nükleer yakıt kaplamaları gibi çok yüksek sıcaklıkların ve korozyif ortamların olduğu uzay ve havacılık uygulamaları ile nükleer uygulamalarda kullanılmaya aday alternatif malzemelerdir. Bu grup içerisinde son yıllarda en fazla dikkat çeken malzemeler Zirkonyum diborür (ZrB_2), Hafniyum Diborür (HfB_2), Tantal Diborür (TaB_2) gibi borür yapılarıdır. Hipersonik misil ve uçuş sistemlerinde kullanılmak üzere geliştirilen borür malzemelerine ait ilk çalışmalar 1960 yılların başında geliştirilen çeşitli uzay araçlarında görülmektedir [7-8]. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, geçiş metali borürlerinin oldukça yüksek termal iletkenlik, oksidasyon direnci ve makul mekanik mukavemete sahip olduğu, en iyi performansın ise hacimce %20 Silisyum Karbür (SiC) içeren ZrB_2 ve HfB_2 kompozitlerinden elde edildiği belirtilmektedir. Günümüzde ise Amerika Birleşik Devletleri başta olmak üzere, İtalya ve Çin'de hipersonik sistemler için borürlerin kullanılabilirliği üzerine yoğun çalışmalar devam etmektedir.

Bu grup içerisinde yer alan HfB_2 ve kompozitleri, diğer borür yapılarıyla karşılaştırıldığında sahip olduğu daha yüksek refrakterlik karakteri, ısı ve elektrik iletkenliği sayesinde, hipersonik sistemler ve uzay araçları için en umut vadeden malzemelerdir.

Dünya bor rezervlerinin %64'üne sahip olan ülkemizde, ileri teknoloji seramik borürleri üzerine yapılan çalışmalar sadece araştırmaya yönelik olup, ticari olarak üretimi mevcut değildir. Bor minerali bakımından zengin olan ülkemizde borür yapılarının potansiyel kullanım alanı olarak nitelendirilen hipersonik sistemler için yerli olarak üretilmesi ülke ekonomisi açısından büyük önem arz etmektedir. Borür esaslı bileşiklerin üretimi için günümüzde en sık tercih edilen yöntemler, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Self-Propagation High Temperature Synthesis-SHS), Spark Plazma sinterleme (SPS) ve Sıcak Presleme (Hot Pressing-HP) ile sentezlemesi yer alırken, sinterleme işlemi için Sıcak Presleme, SPS ya da basınçsız sinterleme metotları ön plana çıkmaktadır. Bu üretim yöntemleri göz önünde bulundurulduğunda sentez ve sinterlemeden oluşan üretim prosesi en az iki farklı ısı işlemi olarak yapılmaktadır. Bu durumun en büyük dezavantajı, sentezleme esnasında veya sonrası elde edilen tozların kısa sürede oksitlenmesidir. Oluşan yüzey oksitleri sinterleme esnasında difüzyon bariyeri görevi görerek ürünün yoğunlaştırılmasını engellemektedir. Bu nedenle son yıllarda Reaktif Sıcak Presleme (R-HP) ve Reaktif Spark Plazma Sinterleme (R-SPS) yöntemleri kullanılarak tek ısı işlemi ile borür yapılarının nihai ürün eldesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır [9-13]. Çok daha kısa sürelerde prosesin tamamlanması, sentezleme sonrası oluşan ürünlerde yüzey oksit oluşumunun engellenmesi ve böylece teorik yoğunluğa yakın malzeme eldesi, daha düşük maliyetle üretime olanak sağlaması bu yöntemlerin en büyük avantajlarıdır.

2. AŞIRI YÜKSEK SICAKLIK SERAMİKLERİ

2.1. Tarihsel Gelişim

Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri periyodik cetvelde geçiş elementi olarak bilinen Zr, Hf, Ti ve Ta gibi metallerin borür, karbür, nitrür ve bunların oluşturduğu kompozit yapılar olarak tanınmaktadır. Bu seramik grubuna ait ilk tanımlamaların ısı koruma sistemlerinde kaplama malzemesi olarak kullanımına yönelik 1950'li yılların başlarında Ulusal Havacılık Danışma Komitesi (*National Advisory Committee for Aeronautics-NACA*) ve onun alt birimi Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (*National Aeronautics and Space Administration-NASA*) tarafından yapıldığı görülmektedir [14-17]. Özellikle Steurer [17] ve arkadaşlarının yayınladığı raporda atmosfer giriş çıkış uzay araçlarında ve misil tahrik nozüllerinde gözlemlenen ısı yayınımlarının yanı sıra, araç kanat ve uç kısımlarında, itki sistemleri bileşenlerinin de yüksek sıcaklığa maruz kaldığı ve bu uygulama alanları için de çok yüksek sıcaklık dayanımı ve kararlılık sergileyen malzemelere ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. 1960'lı yılların başında ses hızından daha hızlı uçan ilk uçak olan Bell X-1'in yanı sıra hipersonik havacılık araçlarına yönelik çeşitli konseptlerle [18] süpersonik uçuş sistemlerini üzerine de araştırmalar yapıldığı literatürde belirtilmiştir. NASA hem gövde hem de kaldırıcı gövde tasarımlarını tasarlayıp incelemiş [19] ve mevcut malzeme teknolojilerinin gelecekteki araç ihtiyaçlarını karşılamak için yeterli olmadığını ve bazı uygulamalarda aşırı sıcaklıkların ($>2000^{\circ}\text{C}$) oluştuğu belirtmiştir. Bu sıcaklıklara dayanım sağlayabilecek potansiyel malzemeler olarak, tungsten, pirolitik grafit, hafniyum karbür ve tantal karbür gibi erime noktaları $\sim 3300^{\circ}\text{C}$ üzerinde olan malzemeler tanımlanmış olmasına karşın, gelecekte insanlı ve insansız araçların termik koruma sistemleri için daha geniş bir yelpazeye sahip malzeme sınıfının gerekli olduğu açıkça belirtilmiştir. Gerçekleştirilen tasarımlar ve testler sonucunda araçların daha sivri olan kanat ve uç kısımları ile gövde kısımlarının maruz kaldıkları sıcaklıkların farklı olduğunu tespit etmiş ve tasarıma bağlı olarak kanat ve burun uç kısımlarında refrakter metaller, seramikler ve ser-met içeren malzemelerin potansiyel olabileceğini vurgulanmıştır [20].

1960'lı yıllarda daha geniş tanımları yapılan Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramiklerine ait yaygın yayınlar, 1980'li yılların sonu 1990'lı yılların başında Japon Araştırmacılar tarafından yapılmıştır [21-24]. Aynı yıllarda ise Amerika Birleşik Devletleri'nde bu malzemelere ait bir dizi rapor ve makalede aşırı yüksek sıcaklık teriminin açıkça tanımlı tamamlanmış ve aşırı yüksek sıcaklıkta kullanılabilecek malzemeler için minimum bir mukavemet değeri ($>150\text{ MPa}$) belirtilmiştir [25-28]. 1994 yılında NASA tarafından yayınlanan raporda [29] hipersonik hava araçları için Aşırı Yüksek Sıcaklık

Seramiklerinin kullanımının yaygınlaşmasında etkili olduğu, devamında ise Sharp Hipersonik Aerotermodinamik Araştırma Probu (SHARP) testleri ile bu seramik sınıfı büyük ilgi görmüştür. Özellikle SHARP B-1 ve B-2 testleri ve ilgili NASA raporlarında, kullanılan Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramiklerinin işleme konusundaki problemlerden kaynaklı olarak başarısız sonuç elde edilmesine rağmen, hipersonik uçuş ortamı için potansiyel adaylar olarak Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri tanımlanmıştır [30-31]. Çizelge 2.1’de Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri sınıfında yer alan bazı borür ve karbür bileşiklerine ait ergime sıcaklıkları ve yoğunlukları verilmiştir [5].

Çizelge 2.1. Bazı Borür ve Karbür bileşiklerine ait ergime sıcaklıkları ve yoğunlukları

Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri	Ergime sıcaklıkları (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
Titanyum Diborür (TiB ₂)	3225	4,5
Zirkonyum Diborür (ZrB ₂)	3245	6,1
Niobium Diborür (NbB ₂)	3036	6,9
Hafniyum Diborür (HfB ₂)	3380	11,2
Tantal Diborür (TaB ₂)	3040	12,6
Titanyum Karbür (TiC)	3100	4,9
Zirkonyum Karbür (ZrC)	3400	6,7
Niobium Karbür (NbC)	3490	7,8
Hafniyum Karbür (HfC)	3900	12,2
Tantal Karbür (TaC)	3800	14,6

Kaynak: Gasch, M.J., Ellerby, D.T. ve Johnson, S.M., 2005.

2.2. Kullanım Alanları ve Malzeme Seçim Kriterleri

Yaklaşık 60 yıllık bir geçmişe sahip olan Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri bu süreç içerisinde düzenli üretim ve kullanım olarak çok sınırlı bir uygulama alanına sahip olsa da birçok ileri teknoloji gerektiren uygulama alanlarında potansiyel malzemeler olarak tanımlanmıştır. Potansiyel uygulama alanları arasında;

- Tekrar kullanılabilir atmosferik giriş araçlarında,
- Ses üstü hava araçlarının burun ve kanat uç kısımlarında,
- Roket yanma sistemlerinde,

- Misil ve tahrik noz llerinde,
- Nükleer enerji uygulamaları için nükleer reaktörlerde,
- Güneş enerji uygulamaları için kollektör malzemesi olarak kullanılabilirlikleri üzerine araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Karbür yapıları arasında ZrC yapısı sahip olduğu yüksek ergime sıcaklığı, mekanik mukavement gibi özelliklerin yanı sıra, nötron absorplama özelliği sayesinde gaz soğutmalı nükleer reaktörlerde hali hazırda başarı ile kullanılmaktadır [32-35].

Güneş Enerji Uygulamalarında ise önemli çalışmalar çeşitli borür ve karbür yapıları üzerine gerçekleştirilmiştir [36-40]. Sahip oldukları yüksek mekanik ve oksitlenme direnci özelliklerinin yanı sıra, sergiledikleri dikkat çekici optik özellikleri sebebiyle özellikle TaB₂ esaslı seramiklerin Yo unla tırılmı  Güneş Enerji Kulelerinde (*Concantrated Solar Tower*) kolektör malzemesi olarak kullanım potansiyelinin oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir [40].

Bu uygulama alanlarının yanı sıra, Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramiklerinin tanımlanma ihtiyacı doğuran havacılık ve uzay uygulamalarında çalışmalar borür yapıları üzerine yo unla mı tır. Bu uygulama alanında beklenen temel özellikler, yüksek ergime sıcaklığı ve mekanik özellikler, 1500 C ve üzeri sıcaklıklarda yüksek oksitlenme ve korozyon direnci ve yüksek sıcaklıklarda yüksek ısı iletkenlik sergilemeleridir. Bor rlerle karşılaştırıldığında daha yüksek ergime noktası, daha iyi mekanik ve ısı özellikler sergileyen karbürler, nükleer uygulamalar için büyük bir potansiyele sahip olsalar da atmosfer koşullarında oksijen ile reaksiyonları sonucunda oluşan CO ve CO₂ gibi gaz bulutları havacılık ve uzay uygulamalarında karbürlerin kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle havacılık ve uzay uygulamalarında ikincil faz ilaveleri ile daha yüksek sıcaklıklarda oksitlenme direnci gösteren borür yapıları tercih edilmektedir. Bu yapılara ait ayrıntılı bilgi bir sonraki başlık olan Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri Borür Yapıları bölümünde verilmiştir.

2.3. Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri Borür Yapıları

Çizelge 2.2'de Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri borür yapılarına ait ergime sıcaklıkları yoğunluk ve ısı iletkenlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. *Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramikleri borür yapılarına ait ergime sıcaklığı, yoğunluk ve ısı iletkenlik değeri*

Borürler	Ergime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Isıl İletkenlik (W/m.K)
TiB ₂	3225	4,5	25
ZrB ₂	3245	6,1	60
NbB ₂	3036	6,9	17
HfB ₂	3380	11,2	104
TaB ₂	3037	12,6	95

Kaynak: *Gasch, M.J., Ellerby, D.T. ve Johnson, S.M., 2005.*

Havacılık ve uzay uygulamaları için yüksek sıcaklıkta yüksek ısı iletkenlik en fazla önem taşıyan özelliklerden biridir. Uygulama esnasında uygulanan yüksek hıza ve atmosfer koşullarına bağlı olarak, araçların özellikle burun uç ve kanat kısımlarında oluşan sıcaklığın 2000°C ve üzerinde olduğu belirtilmektedir. Oluşan bu sıcaklığın tüm gövdeye homojen dağılımının sağlanması için bu kısımlarda kullanılan malzemelerin yüksek ısı iletkenlik özelliğine sahip olmaları gerekmektedir. Isıl iletkenlik bağ enerjisi ile ilişkili bir özelliktir. Borür yapılarında Bor-Bor ve Metal-Bor bağları sertlik ve ısı kararlılığı kontrol eden bağ yapılarıdır [41]. Çizelge 2.2’de verilen ısı iletkenlik değeri incelendiğinde güçlü B-B bağlarına sahip HfB₂, TaB₂ ve ZrB₂ bileşikleri TiB₂ ve NbB₂ bileşiklerinden daha yüksek ısı iletkenlik değeri sahiptir. Artan sıcaklığın sebep olduğu bağ kopmaları ve sistemde yer alan ikincil fazların oluşturdukları ara yüzeyler, bağ enerjisini azaltarak malzemede ısı iletkenliğinin azalmasına sebep olmaktadır. Bir diğer önemli parametre ise kullanılan malzemenin hafifliğidir. Bu gerekliliklerin sonucu olarak borür yapıları içinde ZrB₂, HfB₂ ve TaB₂ bileşikleri ön plana çıkmaktadır. Hafiflik göz önünde bulundurulduğunda ZrB₂ bileşiği tercih edilse de hafifliğin yanı sıra, ikincil ilaveler ve artan sıcaklık göz önünde bulundurulduğunda havacılık ve uzay uygulamaları için en fazla önem taşıyan malzeme HfB₂ bileşiğidir. HfB₂ bileşiğine ait ayrıntılı bilgiler bir sonraki bölümde verilmiştir.

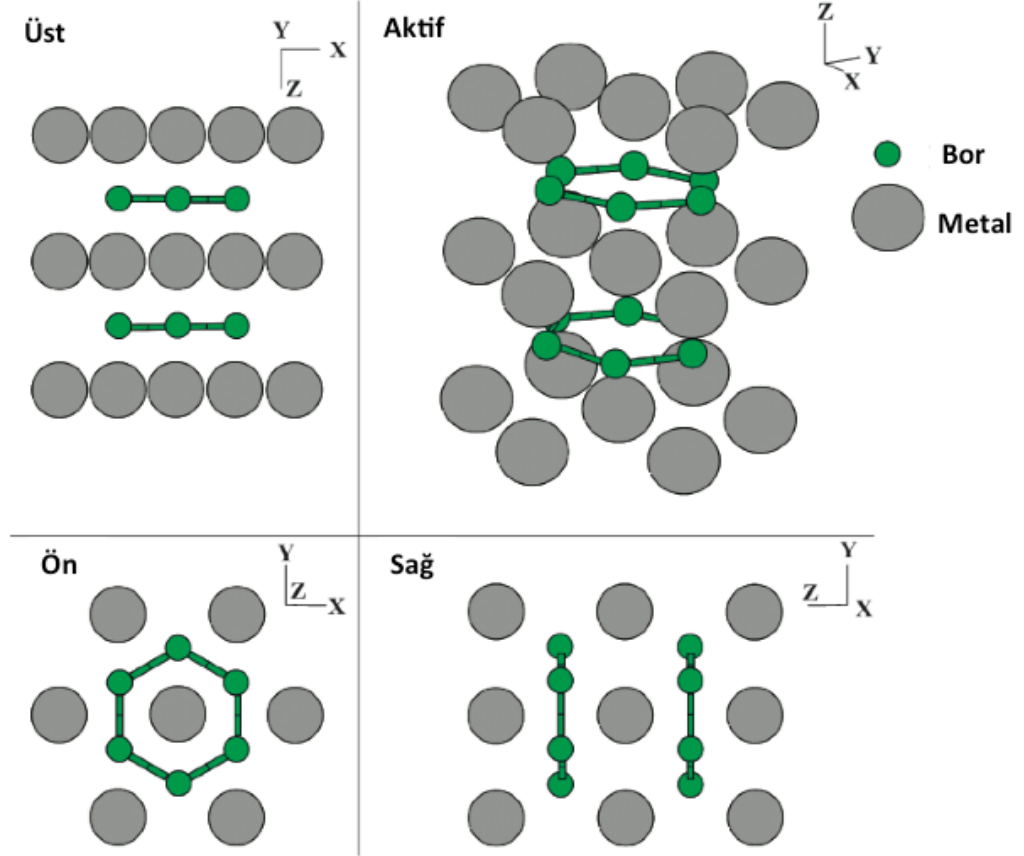
3. HAFNİYUM DİBORÜR (HfB₂) SERAMİKLERİ

3.1. Kristal Yapı ve Faz Diyagramı

HfB₂ bileşiğinin yapısında Hf-Hf, B-B ve Hf-B bağ yapıları yer almaktadır. Hf-B bağ kuvveti, Hf atomları etrafındaki elektron lokalizasyon derecesine bağlıdır. İzole B atomlarındaki değerlik elektron konfigürasyonu 2s²2p'dir. Diğer borürlerle benzer şekilde HfB₂ bileşiğinin, dış elektron konfigürasyonları sp² hibrit yapısında olup, güçlü kovalent bağ oluştururlar. B atomları elektron alıcıları, Hf atomları ise elektron donörüdür. Her Hf atomu iki elektron verir (her biri bir tane), bu da Hf'u iki katına yüklü bir katyona, B atomları ise tek yüklü anyonlara dönüştürür. Böylece bu yapı, HfB₂ formülü ile ifade edilebilir [42-44] Diborür yapılarında elektron konfigürasyonları metal atomlarının verici özelliklerine bağlı olarak çeşitlilik gösteren kristal yapı tipleri ve özellikleri üretir. HfB₂ yapısı elektron konfigürasyonu ve bağ yapılarının bir sonucu olarak A1B₂ türü, P6/mmm uzay grubuna ait hegzagonal kristal kafes yapısında olan bir bileşiktir. Hf-B bağları donör-alıcı etkileşimlerinin bir sonucu olarak iyonik özelliklere sahiptirler, ancak ayrıca d elektronlarının kısmi uyarılmasından ve spd hibrit yapılandırmalarının oluşmasından dolayı kovalent özelliklere sahiptirler. Sonuç olarak bor atomlarının güçlü kovalent bağlar ile bağlanması ve metal iyonlarının iyonik karakteri sayesinde HfB₂ çok iyi termal ve elektriksel iletkenlik, yüksek sertlik ve yüksek ergime noktasına (>3000°C) sahiptir. Şekil 3.1'de A1B₂ türü kristal yapının temsili görüntüsü verilmiştir [45]. Yapı, hegzagonal sıkı paket metal katmanları ile dönüşümlü olarak, 2 boyutlu grafit benzeri halkalar veya ağlardaki bor atomlarının katmanlarından oluşur. Her metal atomu, düzleminde altı eş merkezli metal komşusu ve altı eşit mesafeli bor komşusu ile çevrilidir. Her bor atomu, düzleminde üç bor komşusu ve altı metal atomuyla çevrilidir [45].

Tanımının yapılmasından itibaren genellikle toz metalürjisi teknikleriyle hazırlanan HfB₂ fazının birden fazla borür yapısı oluşturduğu belirtilmektedir. Bu borür yapılarından bazıları sınırlı sıcaklık aralıklarında kararlılık gösterirken, bazıları homojen bir aralık göstermektedir [46-47]. Bununla birlikte çok yüksek ergime sıcaklığı, yavaş gerçekleşen katı hal reaksiyon oranları ve bor yapısının buharlaşması HfB₂ yapısı için faz denge diyagramının belirlenmesini karmaşık hale getiren unsurlardır [47]. Bu sistemde herhangi bir ara bileşiğin gerçek sıcaklık aralığını belirlemek olası değişmeyen reaksiyonları veya hataları tespit etmek daha güçtür. Ayrıca bor yapısının buharlaştırması, numune yüzeyi üzerinde karakteristik olmayan denge özelliklerine sahip olabilen yeni fazların oluşmasına neden olabilmektedir [47]. Bu nedenle B-Hf sistemi için doğru sıcaklık aralıklarını ve kompozisyonlarını belirlemek güçtür. Buna

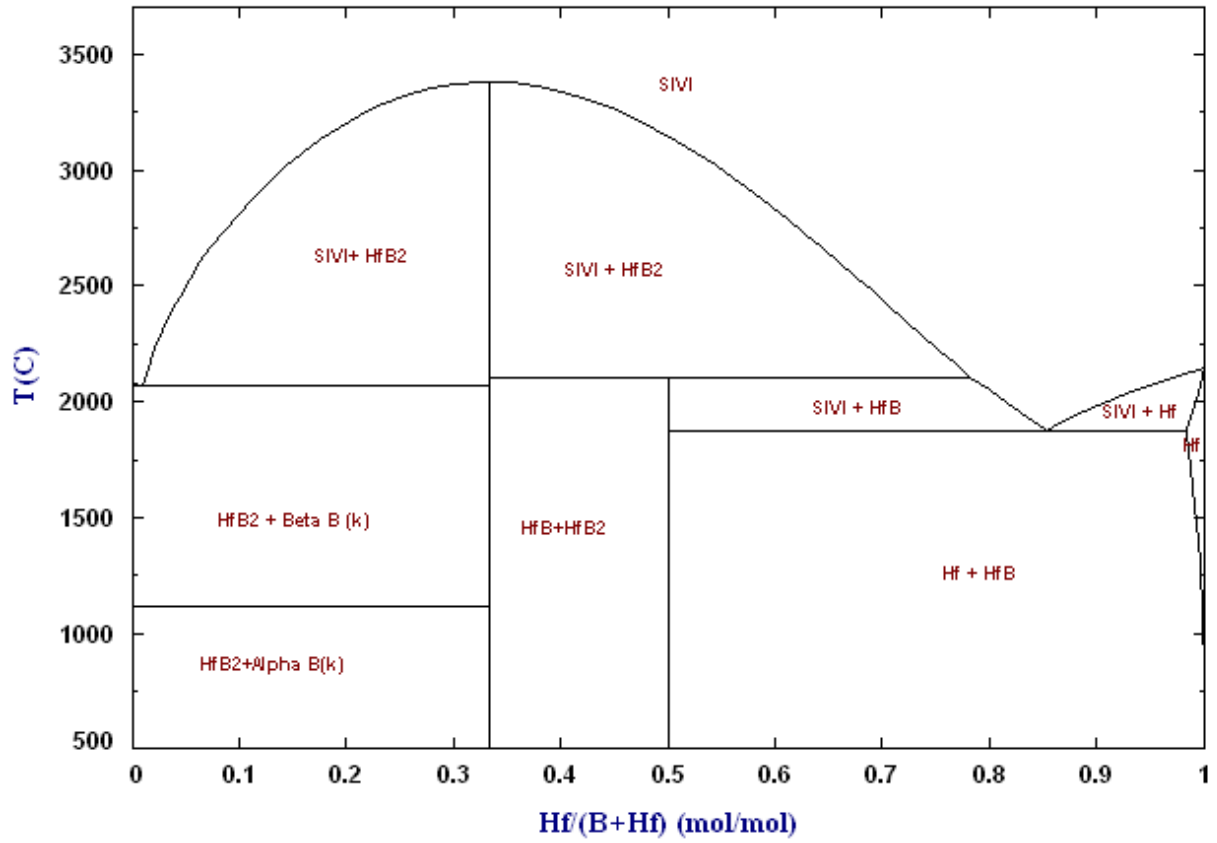
karşın genel bir değerlendirme yapmak adına Şekil 3.2'de FactSage termodinamik yazılımının STGE–2011-base veri tabanı kullanılarak çizilen B-Hf ikili sistemine ait faz diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 3.1. AlB_2 türü kristal yapının temsili görüntüsü

Kaynak: Mchale, A.E., 1994.

Faz diyagramı incelendiğinde, B-Hf sistemi içinde mono-borür ve diborür yapısı olmak üzere iki farklı yapının oluştuğu gözlenmiştir. 3380°C ergime sıcaklığına sahip HfB_2 yapısı, dar bir kompozisyon aralığında kararlı halde bulunmaktadır. Mchale'nin tanımladığı B-Hf sisteminde HfB_2 aralığında kompozisyon değişiminin kristal kafes yapısı parametrelerinde önemli bir değişikliğe yol açmadığı belirtilmiştir [47]. Molce %50 oranında bor ile hazırlanan yapıda yüzey merkezli kübik yapıya sahip HfB bileşiğinin oluşmaktadır. Literatürde yer alan bazı çalışmalarda biri kübik diğeri ortorombik yapıya sahip iki farklı HfB yapısı olduğu, buna karşın diborür yapısı olarak sadece hegzagonal yapıdaki HfB_2 bileşiğinin oluştuğu belirtilmektedir [47].



Şekil 3.2. B-Hf sistemine ait faz denge diyagramı

3.2. Üretim ve Sinterleme Yöntemleri

3.2.1. Üretim yöntemleri

HfB₂ bileşiğinin toz olarak üretimine dair literatürde çeşitli yöntemler yer almaktadır [48-66]. Bu yöntemler;

- Borotermal ve boro-karbotermal indirgeme ile katı hal sentezi,
- SHS,
- Sol-jel yöntemi,
- Hidrotermal sentezi,
- Kimyasal Buhar birikimi (*Chemical Vapor Deposition- CVD*)
- Mekanik alaşımlama ve mekanokimyasal sentezlemedir.

Literatürde borotermal ve boro-karbotermal indirgeme yöntemlerinde, kullanılan başlangıç tozlarına bağlı olarak, katı hal veya solüsyon esaslı olmak üzere 2 farklı üretim yöntemi belirtilmiştir. Katı hal sentezi ile üretimde HfO₂ bileşiği, amorf B ve/veya B₂O₃ ve B₄C tozları ile indirgenerek HfB₂ yapısının oluşumu sağlanmaktadır. Saf HfB₂

yapısının eldesinin hedeflendiği bu yöntemlerde reaksiyonlar, 1500°C üzeri sıcaklıklarda tamamlanmıştır [48-53]. Üretilen tozlar için tane boyut dağılımının 1-5 µm aralığında olduğu belirtilmiştir. Solüsyon esaslı üretimde ise HfCl_4 , B_4C ve reçine kullanılarak hazırlanan solüsyonun SPS fırınında 1300°C ile 1500°C sıcaklık aralığında 1 saat süre ile sentezlenmiştir. Elde edilen tozların tane boyutunun 500 nm ve altında olduğu ayrıca oksijen miktarının da kütlece %0,85 oranında olduğu belirtilmiştir [54].

Yanma sentezi yöntemleri sınıfında yer alan kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi metodunda başlangıç tozları olarak Hf ve B bileşikleri kullanılmış ve 1500°C sıcaklıkta HfB_2 tozlarının elde edildiği belirtilmiştir [55]. Ayrıca bu çalışmada Hf şeritleri ve amorf B yapısı kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiş fakat Hf ve B elementlerinin kabuk yapılarından (*core-shell*) kaynaklı olduğu düşünülen fazla miktarda safsızlıkların olduğu bildirilmiştir. Bu yöntem ile toz üretiminde tetikleme ile reaksiyon başlangıcı sağlanmakta devamında ise reaksiyon ekzotermik bir dalga şeklinde kendiliğinden devam etmektedir. Reaksiyonun hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve kendiliğinden ilerleme özelliğinden dolayı reaksiyonun gerçekleşmesi için enerji gereksinimi çok azdır. Buna karşın reaksiyonun kontrolünün zor olması dolayısıyla mikroyapısal kontrolün zor olması bu yöntemin dezavantajları arasındadır. Bu çalışmaların yanı sıra, elementel tozları kullanılarak HfB_2 yapısının sentezlenme ve sinterleme işleminin yanma sentezi esas alınarak reaktif spark plazma sinterleme yöntemi ile üretildiği çalışmalar da literatürde yer almaktadır [56-57].

Sol-jel yöntemi ile üretimde ise başlangıç tozları olarak HfCl_4 , H_3BO_3 ve reçine kullanılarak solüsyon hazırlanmış 1300°C'de 25 saat ve 1600°C de 2 saat süreli ısıtım işlem sonunda HfB_2 tozları elde edilmiştir. 1300°C 25 saat sonunda 10 µm uzunluğunda iğne şekilli tane oluşumu gözlemlenirken, 1600°C 2 saat sonunda 1-2 µm boyutunda eş eksenli HfB_2 taneleri üretildiği belirtilmiştir [58]. Homojen bir dağılım elde edilen bu yöntemin en büyük dezavantajı uzun sentezleme süresi ve sentezleme sıcaklığı gerektirmesidir.

Hidrotermal sentezleme yönteminde ise HfCl_4 ve NaBH_4 başlangıç tozları kullanılarak otoklavda 600°C sıcaklıkta HfB_2 tozları üretilmiştir. Üretim sonrası gerçekleştirilen geçirimli elektron mikroskobu analizi sonrası elde edilen tozlara ait ortalama tane boyutunun 25 nm civarında olduğu belirtilmiştir [59]. Otoklav ile üretimde düşük sıcaklıkta ve ince tane boyutuna sahip tozlar elde edilmiş olmasına karşın, bu yöntemin en büyük dezavantajı üretim esnasında uygulanan basıncın, reaksiyon esnasında çeşitli bileşenlerin bozunmasına veya buharlaşmasına sebep olup, saf HfB_2 tanelerinin eldesine imkân tanımamasıdır.

Diğer yöntemlerden farklı olarak kimyasal buhar biriktirme yöntemi, istenen malzemelerin yüzey sertliğini ve tribolojik özelliklerini iyileştirmek için toz sentezi yerine sert yüzey kaplamaları elde etmek amacıyla kullanılır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile ince film HfB_2 şeritlerinin oluşturulduğu çeşitli çalışmalar da literatürde yer almaktadır [60-63].

Mekanik alaşımlama ve mekanik aktivasyon yöntemleri, başlangıç toz karışımına belli süreler içerisinde yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütme uygulanarak yüzey alanının artması sağlanıp, daha düşük sıcaklıklarda veya ısıtma işlemi uygulanmadan reaksiyon ürünün elde edilmesi temel alınan yöntemlerdir. Balcı ve arkadaşları tarafından [64] HfO_2 , B_2O_3 ve Mg toz karışımları kullanılarak yüksek enerjili bilyalı değirmende 5, 7, 11 ve 30 saatlik öğütme işlemi uygulanarak 900, 1100 ve 1300°C sıcaklıklarda 6, 12 ve 18 saat süreli denemeleri ile HfO_2 - HfB_2 kompozit tozlarının üretildiği belirtilmiştir. Bir diğer mekanik aktivasyon prosesi ise Barraud ve arkadaşları [65] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, HfCl_4 , Mg ve B toz karışımına 1 saat süreyle uygulanan öğütme işlemi ve Ar atmosferi altında 1100°C sıcaklığında 1 saat sonunda gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonrası 300 nm boyutuna sahip nano-çubuklar üretilmiştir. Mekanik aktivasyon yöntemi ile HfB_2 yapısının üretimindeki en yeni çalışma ise 2016 yılında Akçamlı ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [66]. Bu çalışmada Barraud'un üretim parametreleri esas alarak eş eksenli HfB_2 taneleri üretilmiş, oluşan B_2O_3 esaslı bileşikler HCl ile asit liçi uygulanarak elimine edilmiştir.

Bu yöntemlere ek olarak Otani ve arkadaşları tarafından [67] tek kristal HfB_2 yapısı yüzdürme bölgesi yöntemi (*floating zone method*) ve radyo frekansı ısıtma yöntemi ile hazırlanmıştır.

3.2.2. Sinterleme aşamaları

Sinterleme, birbirine temas halinde olan daha geniş bir tanımla paketlenmiş halde bulunan toz partiküllerine ait atomların, yüksek sıcaklıklarda yayınımları ve yüzey enerjisinin azalmasıyla bir sonucu olarak yeni bir yapı oluşturmak olarak tanımlanmaktadır [68]. Toz üretimi ile artan partikül yüzey enerjisi, sinterleme işlemi sonucunda geri alınır. Sinterlemenin gerçekleşebilmesi, atomların yayılım hızlarına ve sinterleme esnasında oluşan ara yüzeylerin enerjisine bağlıdır. Atomların yayılım hızı ne kadar yüksek ve oluşan ara yüzeylerin enerjisi ne kadar düşükse, sinterlemenin gerçekleşmesi o kadar kolay olur.

Monolitik HfB_2 bileşiği, sahip olduğu yüksek refrakterlik özelliği ve kovalent bağ yapısı sebebiyle tamamen sinterlenebilmesi için yüksek sıcaklıklar ve basınçlar

gerektirmektedir. Tek başına sinterlenmesi oldukça güç olan HfB_2 yapısının sinterlenebilmesi için yüksek sıcaklık ve basınç altında veya çeşitli metal ve seramik esaslı ikincil fazlar ilave edilerek sıvı faz ve katı faz sinterleme yöntemleri uygulanmıştır. Buna karşın geçiş metali (Fe, Cr, Ni) [69-70] ve refrakter metal silisit (MoSi_2 , TaSi_2 , TiSi_2) ilaveleri [52,71-73] ile gerçekleştirilen sıvı faz sinterleme yönteminin, metallerin düşük sıcaklıklarda eriyerek yapının bozunmasına yol açması, HfB_2 yapısının uygulama esnasında gerektirdiği yüksek sıcaklık dayanım özelliği için uygun bir yöntem olmadığı anlaşılmıştır. Bu sebeple mekanik özellikler ve oksitlenme direnci de göz önünde bulundurularak C, SiC, B_4C , WC, VC, vb. gibi karbür esaslı ikincil fazlar ile katı hal sinterleme yöntemi ile sinterlenmesi gerçekleştirilmiştir.

Katı hal sinterleme, şekillendirilmiş ham yoğunluğa sahip malzemenin, erime noktasının tipik olarak 0,5-0,8'i olan bir sıcaklığa ısıtılarak katı halde atomik difüzyon ile parçacıkların birleşmesini ve gözenekliliğin azalmasını sağlandığı herhangi bir sıvı fazın kullanılmadığı sinterleme yöntemidir [68]. Katı hal sinterlemede itici güç, yüksek sıcaklıklarda atomların yayınımları ile partikül yüzey enerjilerini azaltılmasıdır. Partikül yüzey enerjisi ise yüzey eğriliğinin bir sonucudur. Parçacık yüzeyinin spesifik enerjisi ve eğriliği, yüzeyde yer alan atomlar üzerinde bir gerilme oluşturur. Bu gerilmenin kuvveti r_1 ve r_2 eğrilik yarıçapına sahip iki yüzey için Eşitlik (3.1)'de verilen Laplace denklemi ile hesaplanmaktadır [74].

$$\sigma = \gamma_{kb} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.1)$$

Eşitlikte γ_{kb} katı-buhar ara yüzeyine ait spesifik yüzey enerjisini, σ ise gerilimi ifade etmektedir. Malzeme taşınımını yönlendiren difüzyon potansiyeli (μ) ise, gerilme tarafından oluşan mekanik iş ile yüzey serbest enerjisinin azaltılması için gerekli olan termodinamik işlemin bir sonucudur ve kimyasal potansiyel olarak da tanımlanmaktadır. Eşitlik (3.2)'de kimyasal potansiyele ait eşitlik verilmiştir. Bu eşitlikte Ω atomik ya da molar hacim olarak tanımlanmıştır.

$$\mu = \sigma \times \Omega \quad (3.2)$$

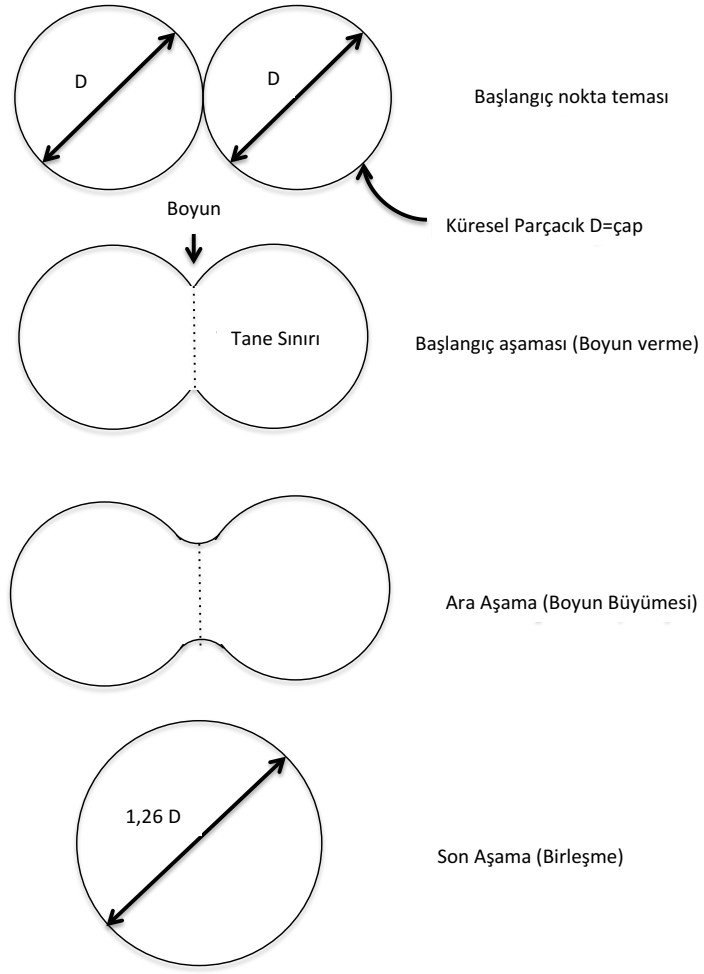
Kimyasal potansiyel (μ) için tanımlanan formül gözeneklerin tane sınırları ile temas halinde bulunduğu çok kristalli seramikler için daha karmaşık haldedir. Gözeneklerin küresel kabul edildiği sinterlemenin son aşamasında kimyasal potansiyel hesabına ait formül Eşitlik (3.3)'te verilmiştir.

$$\mu = \Omega \left(\frac{2\gamma_{ts}}{D} + \frac{2\gamma_{kb}}{r} \right) \quad (3.3)$$

Eşitlik γ_{ts} tane sınırında oluşan spesifik yüzey enerjisini, D tanelerin çapını ve r ise gözenek yarıçapını temsil etmektedir. Eşitlik 3.3'e göre kimyasal potansiyel çok kristalli

seramikler için, gözeneklerin ve tane sınırlarının oluşturduğu spesifik yüzey enerjilerinin bir sonucudur.

Katı hal sinterlemede genel olarak 4 aşama gerçekleştiği kabul edilmektedir [68]. Bu evrelere ait temsili görüntü Şekil 3.3'te verilmiştir. İlk evre olan başlangıç aşamasında temas eden parçacıklar arasında boyun verme gözlenmektedir ve genellikle ısıtma esnasında meydana gelir. Önemli bir miktarda boyun büyümesi gözlenirse de boyun gerçek hacmi oldukça küçüktür. Bu nedenle gözlemlenen yoğunlaşma miktarı da oldukça küçüktür. İkinci ve üçüncü evre, boyun büyümesinin gözlenerek taneler arasında birleşmelerin başladığı ara aşamadır. Bu aşamalarda yüksek miktarda yoğunlaşma gözlenir. Boyun boyut oranı artar ve gözenek yapıları birleşerek, küçülmeye başlar. Açık gözenek şekilleri silindirik hal alır ve bu aşamalar sonunda sistem %5 ile %10 arasında gözenek miktarına sahip olur. Son aşama ise, tane büyümesinin sonucu olarak gözenek eliminasyonunun en fazla gözlemlendiği aşamadır. Silindirik haldeki açık gözenekler, geometrilerini koruyamayarak kararlı hallerini bozarlar. Bu gözenekler kapanarak küresel gözenekler içerisine sıkışır ve kapalı gözenek durumuna gelir. Bu aşamalar göz önünde bulundurulduğunda sinterlemenin göstergesi boyun boyut oranıdır. İlk aşamada bu oran %0,3'ten azdır ve tane boyutu başlangıç toz boyutundan büyük değildir. Ara aşamada gözlemlenen boyun büyümesi ile boyun boyut oranı artar ve uzun süreli sinterleme sonucunda iki partikül tamamen birleşerek başlangıç çapının 1,26 katı çapa sahip yeni küresel parçacıklar oluştururlar. Bu aşamaların yanı sıra katı hal sinterlenmeye yardımcı kütle taşınım mekanizmaları öngörülmüştür. Bu mekanizmalar, yüzey taşınımı ve hacimsel taşınım olmak üzere temel olarak 2 sınıfa ayrılır [74]. Yüzey taşınım işlemleri, yüzeyde başlayıp, herhangi bir çekme veya yoğunlaşmanın gözlenmeden yine yüzeyde tamamlanan taşınım işlemleridir. Yüzey difüzyonu, buharlaşma-yoğunlaşma mekanizması en önemli iki taşınım mekanizmasıdır. Hacimsel taşınım işlemleri ise çekme ve yoğunlaşmanın gözlemlendiği, hacimsel difüzyon, tane sınırı difüzyonu, plastik akış ve viskoz akışı kapsamaktadır. Her iki işlem için de boyun büyümesi gözlemlenirken aralarındaki en büyük fark çekme küçülmesidir. Yoğunlaşmanın gerçekleşebilmesi için parçacıklar içerisinde ve boyun bölgesinde taşınım olması gereklidir ve bu da hacimsel taşınım işlemleri ile sağlanabilmektedir.



Şekil 3.3. Sinterleme aşamalarının temsili görüntüsü

HfB_2 yapısı atmosfer koşullarında yüzeyinde HfO_2 ve B_2O_3 oksit bileşenleri ile birlikte bulunmaktadır. Bu yapılar buharlaşma-yoğunlaşma mekanizması ile yüzey bölgelerine taşınır fakat herhangi bir boyut değişimine sebep olmazlar. Bu mekanizma esnasında yüzey alanında gözlemlenen azalış, tane boyutunun artışı ve gözenek boyutunda ve şeklinde değişiklikler malzemede mukavemet azalışına sebep olur ve bu olay irileşme olarak tanımlanır. Dolayısıyla bu yapılar yoğunlaşma olmadan irileşmeye sebep oldukları için HfB_2 bileşiğinin tek başına sinterlenmesini güçleştirmektedir. Hacimsel taşınımları aktif hale getirmek adına çeşitli ikincil faz ilaveler ile bu yapıların eliminasyonu sağlanır ve HfB_2 yapısının sinterlenmesine katkıda bulunurlar.

3.2.3. Sinterleme yöntemleri

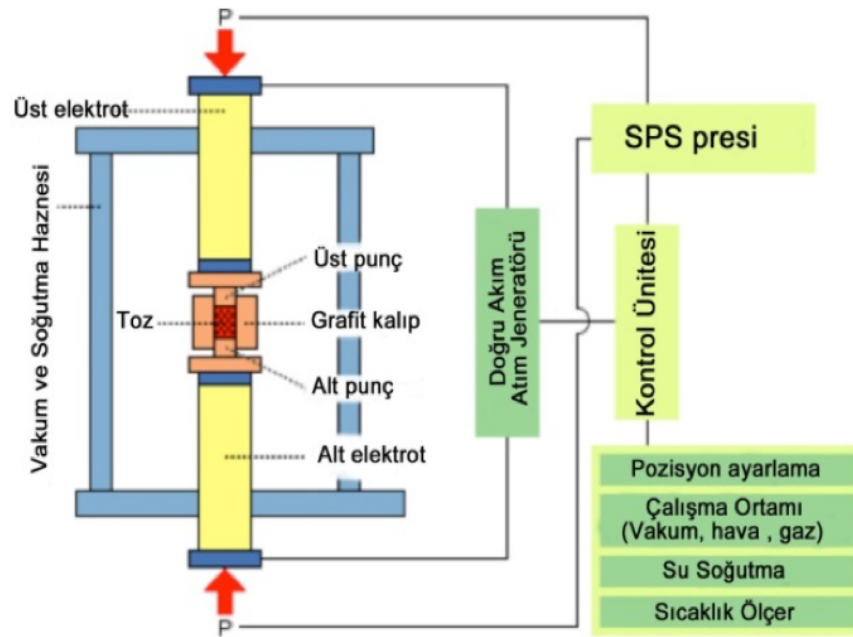
HfB_2 esaslı seramiklerin sinterlenmesi esnasında uygulanan geleneksel sinterleme teknikleri, basınçsız sinterleme (PLSN), sıcak presleme (HP) ve spark

plazma sinterleme (SPS) yöntemleridir. Son yıllarda ise reaktif sıcak presleme (R-HP) ve reaktif spark plazma sinterleme (R-SPS) yöntemlerinin ön plana çıkmıştır.

Basıncsız sinterleme yöntemi, inert gaz ve/veya vakum ortamında yüksek sıcaklıklarda nihai ürünün elde edilme prosesidir. Monolitik HfB_2 yapısının basıncsız sinterleme yöntemi ile üretiminde elde edilen yoğunluk değeri oldukça düşüktür [75]. Daha yüksek yoğunluk ve mekanik özelliklerin elde edilmesi adına B_4C , $MoSi_2$, SiC ve WC ilaveleri yapılarak $1950-2350^\circ C$ sıcaklık aralığında HfB_2 esaslı seramiklerin relatif olarak %97 ve üzeri yoğunlukta elde edildiği literatürdeki çalışmalarda belirtilmektedir [71, 75-78].

Sıcak presleme yöntemi, sıcaklık ve tek yönlü basıncın aynı anda uygulandığı üretim yöntemidir. HfB_2 esaslı seramiklerin tamamen yoğunlaştırılması sıcak presleme ile üretimi genellikle ikincil ilaveler kullanılarak $1600-2000^\circ C$ sıcaklık aralığında 15–60 dk. süre aralığında 30-50 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir [51,72,79-80]. Uygulanan basınç sayesinde ikincil sinterleme ilave miktarlarına ihtiyacın azalması ve yöne bağlı özelliklerin elde edilebilmesi, bu yöntemin en büyük avantajları arasında yer almaktadır. Buna karşın basit şekilli yapıların üretilmesi ve nihai ürün üretiminde üretilen malzemeye bağlı olarak pahalı kesici uçlar ile işleme süreci gerektirmesi bu yöntemin dezavantajları arasındadır.

SPS yöntemi, son yıllarda en fazla dikkat çeken sinterleme tekniklerinden biridir. Şekil 3.4'te şematik olarak SPS fırını gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Şematik olarak SPS fırını

Bu yöntem ile sinterlenecek tozlar genelde 100 MPa'dan daha düşük tek eksenli bir basınç altında direk elektrik akım kullanılarak sıcak presleme yöntemine kıyasla çok daha kısa sürelerde üretilir. Direk elektrik akım sayesinde sinterleme davranışının gelişmesini açıklamak adına birkaç mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizmaların birçoğu, partiküller arasında anlık meydana gelen bir kıvılcım plazma olduğunu varsaymaktadır. Kıvılcım darbe basıncı, parçacık yüzeylerinin plazma temizliği, joule ısıtma, bölgesel ergime ve/veya buharlaşma, parçacık yüzey aktivasyonu, elektromirasyon ve alan destekli difüzyon spark plazma sinterleme yöntemi için en temel mekanizmalardır [81]. Sinterleme dışında, SPS teknolojisi, materyalleri birleştirmek, kristalleri büyütmek, gelişmiş kimyasal reaksiyonları kolaylaştırmak ve hatta doğrudan malzeme üretimi için kullanılmaktadır. Temel olarak radyasyon yoluyla ısıtılan sıcak presleme yöntemine benzese de grafit kalıp içerisine yerleştirilen tozlar, SPS yönteminde yüksek direk elektrik akım kullanılarak ısıtılır. Elektrik akımı grafit kalıbın aralarına yerleştirildiği iki metal baskı elemanı tarafından kalıba iletilir. Bu sayede çok yüksek hızlarla ($\geq 300^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$) istenilen sıcaklıklarda sinterleme çok daha kısa sürelerde sağlanabilmektedir. Daha düşük sinterleme sıcaklığı ve bekleme süresi ile geleneksel yöntemler sonucu oluşan tane büyüme problemi engellenebilmekte ve daha iyi mekanik özelliklere sahip yapılar üretilebilmektedir. SPS yöntemi ile çok az sinterleme ilavesi kullanılarak nispeten yüksek basınç altında (30–60 MPa) daha düşük sıcaklıklarda ($\leq 2000^{\circ}\text{C}$), dakikalar ile ifade edilecek sürelerde (~ 30 dk.), yüksek yoğunluklu ve sıcak presleme yöntemi ile kıyaslandığında daha yüksek mekanik özellik ve daha iyi oksitlenme davranışı sergileyen HfB_2 esaslı seramikler üretildiği literatürdeki çalışmalarda belirtilmiştir [73,82–88].

Reaktif sıcak presleme (R-HP) ve Reaktif spark plazma sinterleme (R-SPS) yöntemleri ise tek bir ısıtım işlemi ile sentez ve sinterleme işleminin aynı anda gerçekleştirildiği işlemdir. Bu işleme ait ayrıntılı bilgi yerinde sentezleme yöntemi başlığı altında verilmiştir.

3.3. HfB_2 Seramiklerinin Özellikleri

HfB_2 esaslı seramikler diğer aşırı yüksek sıcaklık seramikleri borür yapıları ile karşılaştırıldığında daha ilgi çekici özelliklere sahiptir. Genel olarak;

- Çok yüksek ergime sıcaklığına sahiptirler ($>3000^{\circ}\text{C}$)
- Aşınma ve korozyon dirençleri oldukça yüksektir.
- Yüksek ısıtım ve elektriksel iletkenliğe sahiptirler.
- Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda yüksek mekanik özellik sergilerler.

- İkincil ilaveler ile yüksek oksitlenme davranışı sergileyebilmektedirler.

Bu özellikler genellikle, seçilen ikincil faz ve miktarına, tane boyutuna, şekline, dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Çizelge 3.1’de HfB_2 seramiklerinin bazı özellikleri aynı uygulama alanları için aday malzeme olarak gösterilen ZrB_2 yapısı ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir [44].

Çizelge 3.1’deki veriler incelendiğinde, hafiflik bazında ZrB_2 seramikleri ön plana çıksa da yüksek ısı iletkenliğinin büyük önem arz ettiği uzay ve havacılık uygulamaları için HfB_2 esaslı seramiklerin çok daha yüksek bir kullanım potansiyeli sergilediği açıktır.

Çizelge 3.1. HfB_2 seramiklerinin ZrB_2 seramikleri ile karşılaştırmalı olarak verilen bazı özellikleri

Özellik	HfB_2	ZrB_2
Kristal yapı	Hegzagonal	Hegzagonal
Uzay Grubu	$P6/mmm \text{ AlB}_2$	$P6/mmm \text{ AlB}_2$
a (Å)	3,139	3,17
c (Å)	3,473	3,53
Yoğunluk (g/cm^3)	11,2	6,1
Ergime Noktası (°C)	3380	3245
Young Modülü (GPa)	480	489
Sertlik (GPa)	28	23
Isıl Genleşme Katsayısı ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$6,3 \times 10^{-6}$	$5,9 \times 10^{-6}$
Isı Kapasitesi (25°C) $\text{J.mol}^{-1}\text{C}^{-1}$	49,5	48,2
Isıl iletkenlik ($\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	104	60
Elektriksel İletkenlik (S/m)	$9,1 \times 10^6$	$1,0 \times 10^7$

Kaynak: *Fahrenholtz, W.G. ve Hilmas, G.E., 2007.*

3.3.1. Mekanik özellikler

Sertlik, bulk modülü, ergime noktası, ısıl genleşme katsayısı, ısıl iletkenlik oluşum entalpisi gibi bazı özellikler malzemenin bağ mukavemeti, faz bileşimi ve mikroyapı (tane büyüklüğü, dağılımı, ikincil faz, gözenek vb.) ile ilgilidir. Borür yapıları için Metal-Metal (M-M) ve Metal-Bor (M-B) bağı ısıl kararlılığı ve sertliği kontrol eden özel bağ yapılarıdır [43]. Hf-B atomları arasında kuvvetli kovalent bağlar olduğundan HfB_2 bileşiklerinin sertlikleri oldukça yüksektir. Sertlik, c eksenine doğru dislokasyon hareketiyle ilgili olan Burger vektörü ile belirlenmektedir. Burgers vektörünün uzunluğu Miller indisine göre hesaplanmaktadır. Eşitlik (3.4) ve Eşitlik (3.5)’te Burgers

vektörünün ve dislokasyon için gerekli enerjinin hesaplanması için kullanılan eşitlikler verilmiştir.

$$\beta = c \cdot a \quad (3.4)$$

$$E = G' \cdot b^2 \quad (3.5)$$

Eşitlikte E , G' ve b sırası ile dislokasyon enerjisini, kayma modülünü belirtmektedir. Eşitliklerde de görüldüğü gibi Burgers vektörü arttıkça dislokasyon enerjisi için gerekli enerji artmakta ve dolayısıyla kayma zorlaşmaktadır.

Sertlik kristal yapıdan başka elektronik yapı ile de ilişkilidir. Diborür yapılarının sertliği Periyodik Cetvelde III-VI grup ve 4-6 periyodlarındaki geçiş metalleri için atom numarası arttıkça azalmaktadır. HfB_2 sahip olduğu eş elektronik ve eş yapısı nedeniyle periyodik cetvelde yer aldığı periyottaki en sert malzemedir [89].

Kırılma tokluğu, malzemenin çatlak ilerlemesine karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmakta ve büyük ölçüde tane şekli, boyutu, tane boyut dağılımı, taneler arası sınır fazı mukavemeti, hatalar gibi mikroyapısal özelliklerle ilişkilidir. Literatürde ilave faz içeren ve/veya içermeyen HfB_2 bileşikleri için belirtilen tokluk değerleri 3,5–4,5 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [85] arasında değişmektedir. İkincil faz ilaveleri içeren HfB_2 esaslı bileşiklerde görülen en önemli tokluk mekanizmaları, tane çıkması, çatlak saptırması ve çatlak köprülemedir [52,85]. Tane çıkması yapıda oluşan bir çatlak ve çatlağın taneye doğru ilerlemeye başlamasıyla çatlak ucunun taneye değdiği yerde gerilim oluşturmaktadır. Taneler arası bağlanma zayıf ise ara yüzeyde kayma ve çatlağın yönüne dik gerilimler oluşur ve tane çıkması gerçekleşerek çatlak yönü saptırılır. Fakat gerilimler devam ettikçe ara yüzey ayrılması devam etmekte ve zayıf bir noktada tane kırılmaktadır. Çatlak saptırma mekanizmasında ise iğnemsiz ve/veya plaka şekillerine sahip uzun tanelerin varlığında çatlağın yönü değiştirilerek kırılmanın geciktirilmesi sağlanmaktadır. Çatlak köprüleme mekanizmasında ise yine uzun şekle sahip tanelerin çatlak üzerinde köprü oluşturarak malzemenin bir arada kalmasının sağlanmasıdır. Bu durumda çatlağın ilerlemesi için daha fazla gerilime ihtiyaç vardır.

Çizelge 3.2'de HfB_2 esaslı seramiklerin üretim yöntemine bağlı olarak elde edilen yoğunluk, tane boyut, sertlik ve kırılma tokluğu değerleri verilmiştir. Çizelgede verilen değerler incelendiğinde tane boyutu ve yoğunluğa bağlı olarak ikincil ilaveler ile yapının sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinde artış gözlenmiştir.

Çizelge 3.2. *HfB₂ esaslı seramiklerin üretim yöntemine bağlı olarak elde edilen, yoğunluk, tane boyutu, sertlik ve kırılma tokluğu değerleri*

Kompozisyon	Üretim Metodu	Yoğunluk (%)	Tane Boyutu (µm)	Sertlik (HV1.0) (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	Kaynakça
HfB ₂	HP	80	≈ 2	11,5 ± 1,4	5,7 ± 0,3	[52]
HfB ₂ -15wt%TiSi ₂	HP	≈ 100	≈ 4	27,4 ± 1,9	6,1 ± 0,2	[52]
HfB ₂	SPS	98	≈ 12	19,8 ± 0,7	3,5 ± 0,4	[85]
HfB ₂ -20vol%SiC	SPS	99,1	≈ 6	27,0 ± 0,6	5,0 ± 0,4	[85]
HfB ₂ -30vol%SiC	SPS	> 99	≈ 2	26,0 ± 0,1	3,9 ± 0,3	[90]
HfB ₂ -2wt%B ₄ C	SPS	98,3	≈ 16	19,5 ± 1,2	4,1 ± 0,4	[75]
HfB ₂ -20vol%SiC	HP	99,1	≈ 3	19,7 ± 0,4	4,4 ± 0,6	[80]
HfB ₂ -20vol%SiC-10vol%AlN	HP	99,6	≈ 2	18,9 ± 0,4	6,2 ± 0,3	[80]
HfB ₂ -20vol%SiC	HP	> 95	≈ 2	20,2 ± 1,0 (HV0,5)	6,3 ± 0,6	[50]
HfB ₂ -20vol%SiC	HP	> 99	≈ 10	17,0 ± 0,7 (HV0,5)	4,1 ± 0,2	[91]

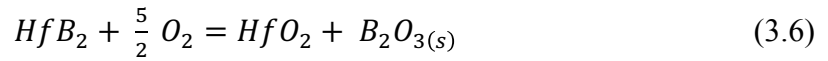
3.3.2. Isıl özellikler

Seramik malzemelerde serbest elektronlar bulunmadığından ısı iletkenlik sadece fonon hareketi ile sağlanmaktadır. Tanenin kristal kafes yapısındaki karmaşıklıklar ve/veya hatalar fonon dalga hareketini etkin bir şekilde dağıtma/saçma özelliği sergilediğinden, fononlar tarafından sağlanan ısı iletkenlik, elektronların sağladığı ısı iletkenliğe kıyasla çok daha düşüktür, dolayısıyla hata barındıran seramiklerde ısı iletkenlik değeri oldukça düşüktür. Isı iletkenlik, bağ türüne ve mukavemetine bağlı bir özelliktir. Borür esaslı seramikler, metal-metal, metal-bor ve bor-bor olmak üzere 3 farklı bağ türüne sahip özel bir seramik grubudur. Sahip oldukları metal-metal bağları sebebiyle yüksek elektriksel ve ısı iletkenlik özelliği sergilerler. Sıcak presleme yöntemi ile tamamen yoğunlaştırılmış HfB₂ yapısı için 2000°C’de hesaplanan ısı iletkenlik değeri 144 W/m.K’dir [92]. Buna karşın ikincil ilaveler, yoğunlaşma miktarı ve tane boyutu, HfB₂ esaslı seramiklerin ısı iletkenliğini etkileyen önemli parametrelerdir. Katı çözelti oluşturarak tane sınırlarında yer alan ikincil fazlar ile sinterleme ilavesi olarak katılan ikincil fazların yol açtığı mikroyapısal hatalar, fonon dalgalarının saçılmasına sebep olduğundan, HfB₂ esaslı seramiklerin ısı iletkenlik değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. Nitekim, hacimce %5-30 oranında ilave edilen SiC esaslı HfB₂ esaslı seramiklerin ısı iletkenlik değerleri, ölçüm sıcaklığı, üretim yöntemi ve SiC miktarına bağlı olarak 60-100 W/mK aralığında hesaplanmıştır [93-96]. HfB₂ ve SiC taneleri arasındaki ısı genleşme katsayıları farkından dolayı oluşan mikroçatlak hataları, ısı

iletkenlik değeri düşmesine sebep olmaktadır. HfB_2 esaslı seramiklerde ısı iletkenlik değeri düşmesine sebep olan bir diğ er önemli etmen ise, başlangıç tozlarının ve/veya üretim işle mi esnasında tercih edilen yönteme bağı lı olarak sistemdeki kirliliklerdir. WC ortamında öğütme uygulanarak hazırlanan bileşiklerde W yapısının tane sınırlarında oluşturduğı katı çözelti, ısı iletkenlik değeri azalmasına neden olmuştur [95-96]. Sonuç olarak HfB_2 esaslı seramiklerde ısı iletkenlik değeri, malzemenin yoğunluğ una, ikincil ilavelere ve saflığ a bağı lı olarak değişmektedir.

3.3.3. Oksitlenme direnci özelliğ i

HfB_2 bileş iğ inin oksijene maruz kalması sonucu oluş an stokiometrik reaksiyon Eş itlik (3.6)'da verilmiştir.



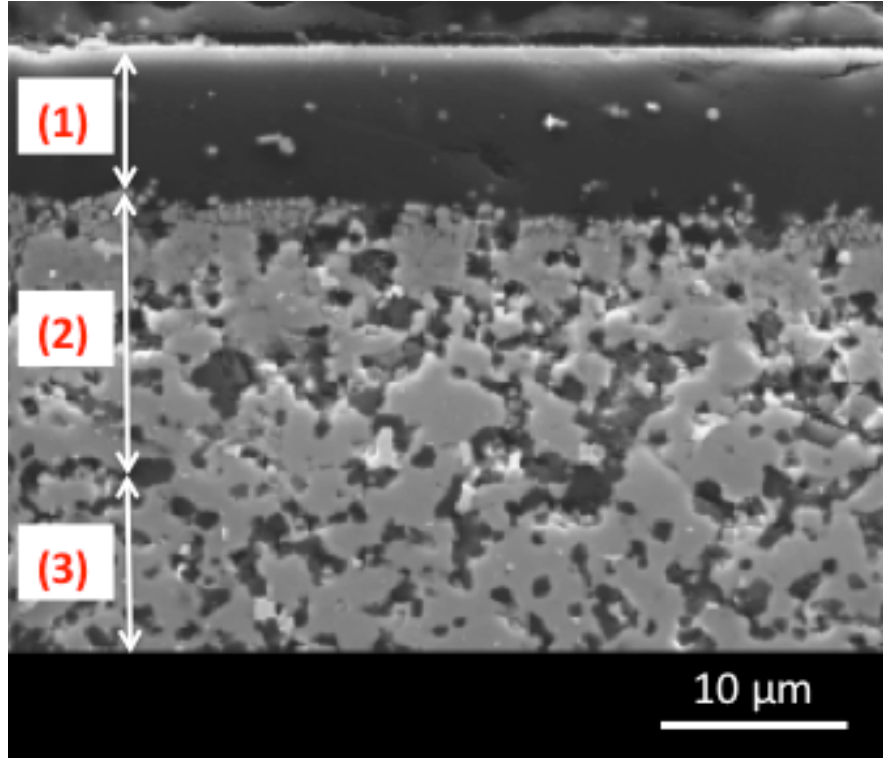
Reaksiyon ürünü olarak oluş an $B_2O_{3(s)}$ bileş iğ i 1100°C sıcaklığ a kadar devamlı olarak bir tabaka ş eklinde oluş maktadır. Bu sıcaklığ a kadar oksitlenme, difüzyon kontrollü parabolik kinetik göstermektedir. Oksijenin sıvı B_2O_3 boyunca hareketi reaksiyonun aktivasyon enerjisine ve oksijenin kısmi basıncına bağı lı olarak değişmektedir. Oksijen difüzyonu ile birlikte gözenekli HfO_2 yapısı da oluş maktadır fakat bu yapı oksitlenme direncini geliştirmede herhangi bir aktif role sahip değildir. 1100°C sıcaklığ ın üzerine çıkıldığında oksitlenme oranı artmaktadır. 1100-1400°C sıcaklık aralığ ında oksitlenme tüm kütle değişimlerinin gözlemlendiğ i para-lineer kinetik davranış sergilemektedir. Bu evredeki kütle değişimleri HfO_2 ve B_2O_3 yapısının oluş umundan kaynaklanan kütle kazanımı ile sıvı hale geçen B_2O_3 yapısının buharlaşması sonucu meydana gelen kütle kaybının toplamıdır. 1400°C sıcaklığ ın üzerinde oksitlenme lineer kinetik sergilemektedir. Bu evrede B_2O_3 'in buharlaşma hızı oranı, oluş um hızı oranından yüksek olduğ undan sistemden uzaklaşmakta ve koruyucu olmayan gözenekli HfO_2 tabakası kalmaktadır. B_2O_3 bileş iğ inin buharlaşmasına rağmen, HfB_2 oksitlenmesi 1100°C sıcaklığ ın üzerinde HfO_2 bileş iğ inin oluş masına bağı lı olarak meydana gelen kütle kazanımının oksijen ile reaksiyonu sonucu HfB_2 tükenmesi esnasında gözlemlenen kütle kaybindan fazla olması nedeniyle hızlı bir oksitlenme davranış ı sergiler [97-98].

1100°C ve üzeri sıcaklıklarda HfB_2 bileş iğ inin oksitlenme direnci silisyum esaslı ikincil ilaveler (SiC , Si_3N_4 , $MoSi_2$, $TaSi_2$ vb.) ile sağ lanmaktadır [99-104]. Bu ikincil ilaveler oksijen ile reaksiyon sonucu silika yapısınca zengin bir tabaka oluş umu sağlayarak oksitlenme direncini 1100°C ve üzeri sıcaklıklara arttırmaktadır. Çalışmalar

incelendiğinde uygulama alanından beklenen 1500°C ve üzeri oksitlenme direncini sağlayan en uygun takviyenin hacimce %20-30 SiC olduğu belirtilmiştir.

Şekil 3.5'te HfB₂ esaslı seramiklerle benzer davranış sergileyen ZrB₂-SiC kompozit yapısının 1500°C'de oksitlenme testi sonrası SEM görüntüsü verilmiştir.

Şekil 3.5'te 1 ile gösterilen bölge SiO₂ tabakasını, 2 ile gösterilen bölge SiC yapısının tükenmiş olup oksit bileşence zengin bölgeyi, 3 ile gösterilen bölge ise oksidasyona uğramamış ZrB₂-SiC tabakasını göstermektedir. Fahrenholtz [105], SiC yapısının tükendiği bölgenin gelişimine yol açan kimyasal ve fiziksel etkileşimleri termodinamik bir model kullanarak 4 başlık altında açıklamıştır. Hacimce %30 oranında SiC tanelerinin matriste homojen dağılıma sahip olduğu ve ZrB₂ ile SiC bileşikleri arasında herhangi bir katı çözelti oluşmadığı oksidasyona uğramayan kompozit yapı ilk başlığı oluşturmaktadır. İkinci başlık hava ortamında sıcaklık artışı ile birlikte mikroyapıda oluşan değişimleri oluşturmaktadır. 1200°C sıcaklığın altında pasif oksitlenme davranışı sergileyen SiC yapısının korunduğu buna karşın ZrB₂ yapısının oksijen ile reaksiyona girerek ZrO₂ ve sıvı B₂O₃ bileşikleri oluşturduğu, sıvı B₂O₃ bileşiğinin SiC bileşiğinin etrafını da sardığı bir model bu başlık altında açıklanmıştır. Sıcaklığın 1500°C'ye ulaşmaya başladığı anda yüksek buhar basıncı sebebiyle sistemden B₂O₃ bileşiğinin buharlaşarak uzaklaştığı ve SiC bileşiğinin aktif oksitlenme davranışı sergileyerek sıvı SiO₂ yapısını oluşturduğu üçüncü başlık altında belirtilmiştir. Sistemde kalan az miktardaki B₂O₃ yapısının SiO₂ yapısı içerisinde çözünerek oksijen girişini engellediği de bu başlık altında belirtilmiştir. Son başlıkta ise 1500°C'de 30 dk. sonunda kompozit yapısının pasif oksitlenme davranışı göstererek, Şekil 3.5'te gösterilen yapıya ulaştığı belirtilmiştir. Sonuç olarak yüksek oksitlenme direnci gösteren SiC bileşiğinin borür yapılarına ilavesiyle bu yapıların yoğunlaşma ve mekanik özelliklerin yanı sıra oksitlenme direncini de yüksek sıcaklıklara arttırdığı açıktır.



Şekil 3.5. 1500°C 'de gerçekleştirilen oksidasyon testi sonrası ZrB₂-SiC kompozit yapısına ait SEM görüntüsü

Kaynak: Fahrenholtz, W.G. (2007).

4. YERİNDE SENTEZLEME (İÇSEL SENTEZLEME) YÖNTEMİ

Yerinde sentezleme yöntemi, elde edilmek istenen bileşiğin, metalik, oksit toz veya tuz formu şeklinde bulunan kimyasal başlangıç malzemelerinin uygun oranlarda karıştırılıp tek bir ısıtma işlemi ile elde edilmesi işlemidir. Bu işlemdeki temel amaç toz sentezleme ve sinterlemeden oluşan iki farklı ısıtma işlemi prosesini tek aşamada gerçekleştirmektedir. Bu yöntemin avantajı ise, sadece mikroyapı kontrolü ile değil aynı zamanda homojen olarak dağılım sağlanan başlangıç tozlarının yapı içerisinde yüksek kimyasal uyumluluk gösteren kompozitlerinin elde edilmesine olanak sağlamasıdır. Mikroyapı kontrolü sağlamanın yanı sıra üretim maliyetlerini azalması (örneğin, daha ucuz ham tozlar ve işleme aşamaları) bir diğer önemli avantajıdır.

Sistem olarak kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ile benzerlik gösterse de yerinde sentezleme yönteminde, kontrol edilemeyen ekzotermik reaksiyonlar temel olarak kullanılır ve yer değiştirme reaksiyonunda, bir kez tetikleme sonrası gerçekleşen SHS’de, ateşlenen seviyenin altındaki sıcaklıklarda katı hal difüzyonu yoluyla kademeli olarak sentez gerçekleşmektedir. Dolayısıyla son mikroyapı ve özelliklerin izotropisi üzerinde daha iyi kontrol sağlanır.

Seramik matris kompozitlerin yerinde sentezleme yöntemi ile üretimine dair ilk olarak 2000li yılların başında çalışmalar gerçekleştirilmiştir [106-107]. Bu çalışmalarda göze çarpan en önemli nokta, işlemlerin reaktif sıcak presleme yöntemi ile basınç altında gerçekleştirilmiş olmasıdır. Karmaşık toz kompozisyonlarının hazırlanmasına karşın, basınç altında gerçekleştirilen işlemde, mikroyapı kontrolünün sağlandığı ve yüksek yoğunluklu ve mekanik özelliklere sahip yapıların elde edildiği belirtilmiştir. Basınç altında gerçekleştirilen yerinde sentezleme yöntemlerinin pozitif etkileri sonucu, son yıllarda reaktif spark plazma sinterleme yöntemi ön plana çıkmıştır [12,13,57,108]. Sıcak presleme yöntemi ile karşılaştırıldığında, çok daha yüksek basınçlarda, düşük sıcaklıklarda, yüksek ısıtma hızlarında ve kısa sürelerde yerinde sentezleme yönteminin gerçekleştirilebileceği belirtilmiştir. Nitekim Wu. ve arkadaşlarının [109] ZrB_2 -SiC esaslı kompozit yapıların reaktif sıcak presleme ve reaktif spark plazma sinterleme yöntemi ile üretimlerinin gerçekleştikleri çalışmada, reaktif spark plazma yöntemi ile üretilen kompozit yapıların daha homojen dağılım gösteren bir mikroyapıya sahip oldukları ayrıca daha ince tane boyutu sergiledikleri belirtilmiştir.

5. HfB₂ ESASLI KOMPOZİTLERİN İÇSEL SENTEZLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

Yerinde sentezleme yönteminin yukarıda bahsi geçen avantajları göz önünde bulundurulduğunda, üretim ve sinterleme koşulları oldukça zor olan aşırı yüksek sıcaklık seramiklerinin de aynı yöntem ile üretilebilirliğine dair çalışmalar son yıllarda oldukça artış göstermiştir. Bu başlık altında ise HfB₂ esaslı seramiklerin yerinde sentezleme ile üretimlerine ait gerçekleştirilen çalışmalar ayrıntılarıyla verilmiştir.

5.1. Reaktif Sıcak Presleme Yöntemi ile Üretimi

Reaktif sıcak presleme yöntemi ile HfB₂-SiC esaslı kompozit yapının üretimine dair ilk çalışma Monteverde [9] tarafından 2005 yılında gerçekleştirilmiştir. Hf, Si ve B₄C başlangıç tozlarıyla 50 MPa basınç altında 1900°C sıcaklıkta 10 dk. süreyle gerçekleştirilen sıcak presleme işlemi sonrası, HfB₂-%22 SiC-%6 HfC kompozit yapısı elde edilmiştir. Başlangıç tozları arasındaki reaksiyonun 1450°C'de 1 saatlik bekleme sonrasında tamamlandığı belirtilmiştir. Üretilen kompozit yapının konvansiyonel sinterleme tekniklerine kıyasla daha düşük tane boyutuna sahip ve homojen dağılım sergileyen mikroyapıya sahip olduğu, dolayısıyla elde edilen mekanik özelliklerin ve oksitlenme direncinin umut verici sonuçlara sahip olduğu belirtilmiştir. Buna karşın metalik başlangıç tozlarının kullanılmasına ve bu bileşiklerin yüksek oksijen afinitelerine bağlı olarak sistemde HfO₂ bileşiğine rastlandığı açıklanmıştır.

Reaktif sıcak presleme yöntemi ile HfB₂ esaslı kompozit yapıların üretimine ait diğer çalışma 2010 yılında Lee ve arkadaşları [10] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bir önceki çalışmaya benzer şekilde Hf, Si ve B₄C başlangıç tozları kullanılarak 32 MPa basınç altında 1800-1900°C sıcaklıklarda 1 saat süreyle sıcak presleme yöntemi uygulanmıştır. Bu çalışmada tane boyutunun malzemenin mekanik özelliklere ve oksitlenme direnci üzerindeki etkisi incelenmiştir. Öğütme uygulanarak hazırlanan toz karışımına ait işlemin sonucunda tamamen yoğunlaştırılmış malzeme elde edilmiştir. Bu malzemenin karıştırma prosesi ile hazırlanan toz karışımı ile karşılaştırmalı özellikleri incelendiğinde daha yüksek mekanik özellikler elde edilmiştir. Bununla birlikte 1500°C'de 30 dk. süreyle gerçekleştirilen oksitlenme testi sonrası mikroyapı üzerinde oluşan SiO₂ tabakasının öğütme uygulanarak hazırlanan karışımda homojen dağılım gösterdiği ve oksitlenme direnci özelliği başlığı altında açıklanan 3 oksitlenme tabakasına sahip olduğu belirtilmiştir.

5.2. Reaktif Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi

Reaktif spark plazma sinterleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen ilk çalışma HfB_2 yapısının üretimi üzerine 2006 yılında Tamburini [57] ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada başlangıç tozları olarak metalik Hf ve B tercih edilmiş ve üretim işlemi 95 MPa basınç altında 1700°C sıcaklıkta 10 dk. süre ile gerçekleştirilmiştir. Bileşenler arasındaki reaksiyonun 1100°C sıcaklıkta başladığı fakat sinterlemenin tamamlanması için daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Ayrıca kısmen reaksiyona girdikleri 1100°C ve 1200°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen mikroyapısal analizler sonucu HfB_2 yapısının Hf taneciklerinin yüzeyleri olduğu açıklanmıştır. Bu bilgilerin yanı sıra üretim esnasında grafit esaslı elemanların kullanılmasına bağlı olarak C kirliliği ile birlikte reaktif sıcak presleme yöntemleri ile üretilen kompozisyonlardaki sonuçlarla benzer olarak HfO_2 bileşiğinin sistemde yer aldığı belirtilmiştir.

Reaktif spark plazma sinterleme yöntemi ile HfB_2 -SiC yapısının üretildiği çalışma 2014 yılında Wang ve arkadaşları [12] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada metalik esaslı bileşiklerin yüksek oksitlenme afinitelerine dikkat çekilerek başlangıç tozları olarak HfSi_2 , B_4C ve C kullanılmıştır. Başlangıç toz karışımı 2 saat süreyle yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütme işlemi sonrasında 40 MPa basınç altında 1600°C sıcaklıkta 10 dk. süre sonunda elde edilmiştir. Öğütme işlemi sonucu oldukça küçük tane boyutuna sahip bir yapı elde edilmiş ve konvansiyonel yöntemlerle üretilen kompozit yapılara nazaran yüksek sertlik ve kırılma tokluğu elde edilmiştir.

6. AMAÇ VE ÖNEM

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmanın temel amacı, yüksek sıcaklık uygulamalarına yönelik $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozitlerinin sentezleme ve sinterleme koşullarının, HfO_2 , B ve SiC başlangıç tozları kullanılarak SPS yöntemi ile tek bir ısıtım işlem prosesi uygulanarak üretiminin gerçekleştirilmesidir. Uygun sentezleme ve sinterleme koşulların belirlenmesi ile elde edilen $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozit malzemelerinin mikroyapı analizi, faz analizi, mekanik ve ısıtım özellikleri ve oksitlenme direnci incelenerek, ticari olarak temin edilen HfB_2 tozu kullanılarak üretilen kompozit yapılar ile karşılaştırılması yapıp, uygulanan yöntemin avantaj ve dezavantajlarının ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

Aynı uygulama alanı için benzer özellikler sergileyen $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ esaslı seramiklerin üretimi ve özelliklerinin incelendiği çok sayıda rapor, yayın ve patent bulunmasına karşın, $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ esaslı seramiklerin tek ısıtım işlem prosesiyle üretimi ve analizi üzerine gerçekleştirilen çalışmalar sınırlıdır.

Her iki kompozit sistemi için gerçekleştirilen tek ısıtım işlemli üretim metodunda ise metalik başlangıç tozlarının kullanılması ve bu yapıların atmosfer ortamında yüksek oksijen afinitelerinden dolayı oluşturdıkları oksit esaslı bileşikler (ZrO_2 , HfO_2) uygulama alanından beklenen özellikleri sağlamada negatif rol oynamaktadır. Bunun yanı sıra metalik tozların yüksek maliyeti bir diğer dezavantajdır. Ayrıca Hf metalinin radyoaktif özelliği, çevre ve insan sağlığı açısından tehlike oluşturmaktadır.

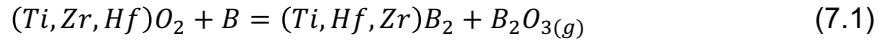
Bu çalışmada $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ esaslı bileşiklerin yüksek saflıkta Hafniyum oksit (HfO_2), Bor (B) ve SiC'in başlangıç tozları kullanılarak Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile üretim koşulları incelenmiş ve belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında HfO_2 ve B tozları arasında borotermal indirgeme reaksiyonun gerçekleşip HfB_2 yapısının üretim koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında HfB_2 yapısının üretiminde elde edilen optimum koşullar göz önünde bulundurularak sisteme SiC ilavesi yapılarak $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozitlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada 2 farklı tane boyutuna sahip SiC tozu kullanılarak, tane boyutunun kompozit yapı özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Borotermal İndirgeme İşleminin Termodinamik Açısından İncelenmesi

Amaç ve önem kısmında açıklandığı üzere, çalışmanın ilk aşamasında HfO_2 ve B tozları arasında borotermal indirgeme reaksiyonun gerçekleşip HfB_2 yapısının üretim koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, borotermal indirgeme yöntemi ile Ti, Zr, Hf gibi geçiş metallerinin borür yapılarının üretimdeki genel reaksiyon Eşitlik (7.1)'de verilmiştir [51,110-111].

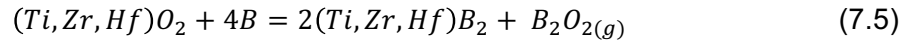


Reaksiyon ürünü olarak oluşan bor oksit (B_2O_3) yapısı, standart koşullar altında çok düşük (450°C) ergime sıcaklığına ve yüksek buharlaşma sıcaklığına ($> 1200^\circ\text{C}$) sahip olduğundan, sistemden uzaklaştırılması için yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir. Bu yapının uzaklaşması için teoride farklı reaksiyon oluşumları belirtilmiştir. İlk olarak sıvı fazda oluşan B_2O_3 yapısı, başlangıç tozu B ile Eşitlik (7.2) ve Eşitlik (7.3)'te gösterilen reaksiyon sonucu B_2O_2 ve BO gibi bor oksit gaz formlarını oluşturmaktadır. Bir diğer olası reaksiyon ise, sıvı fazdaki B_2O_3 yapısının yüksek sıcaklıklarda sistemden $\text{B}_2\text{O}_{3(g)}$ şeklinde sistemden uzaklaşmasıdır (Eşitlik 7.4).



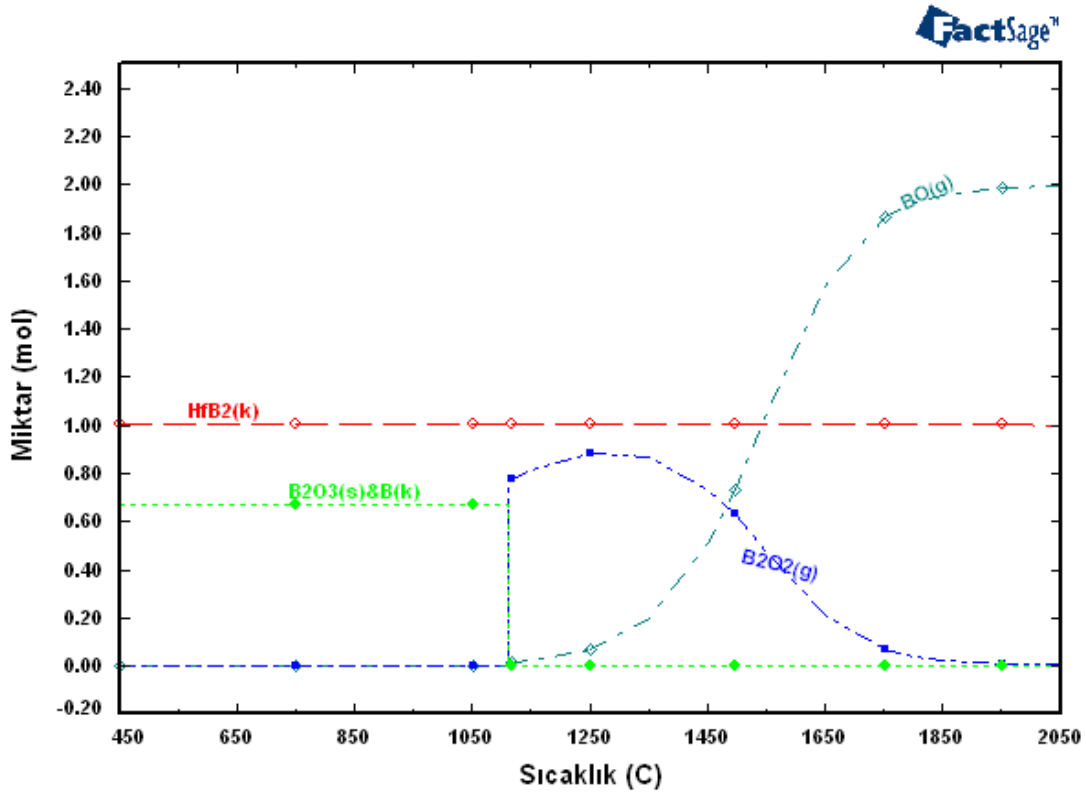
İşlemlerin vakum altında gerçekleştirilmesi sebebiyle ilk borür tanelerinin oluşum sıcaklığı teorik olarak hesaplanan sıcaklıklardan çok daha düşüktür. Bir örnekle açıklamak gerekirse, HfB_2 yapısının borotermal indirgeme reaksiyonu ile eldesinin gerçekleştirildiği çalışmada normal şartlar altında Eşitlik (7.1)'de verilen reaksiyonunun Gibb's Serbest Enerjisi 1500°C sıcaklıkta -9 kJ/mol ($\Delta G_{1500^\circ\text{C}} = -9 \text{ kJ/mol}$) olarak belirtilmiştir. Isıl işlemin 5 Pa vakum altında gerçekleştirilmesi sebebiyle HfB_2 tanelerinin oluşumu 1100°C sıcaklıkta gözlenmiştir [51]. Sistemde oluşan bor oksit gazlarının kısmi basınçları da reaksiyonun oluşum sıcaklıklarını doğrudan etkilemektedir. ZrB_2 yapısının borotermal indirgeme yöntemi kullanılarak 10–20 Pa vakum ortamı altında sentezlenme koşullarının incelendiği çalışmada [110] Eşitlik (7.2)'deki reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığı standart koşullardan ($P_{\text{B}_2\text{O}_2} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$) 1950°C iken, basınç 10^{-3} Pa iken sıcaklık 850°C 'ye düşmektedir. Nitekim B_2O_2 gazının kısmi basıncı ısıtma işlemi esnasında sistemde uygulanan vakum değeri olan 10–20 Pa olarak alındığında Eşitlik (7.2)'nin gerçekleşme sıcaklığı

1250–1350°C olarak belirtilmiştir. Reaksiyon ürünü olarak bu gazların sistemden uzaklaştırılıp saf borür yapıların elde edilmesi için ısı işlem koşulları; vakum altında 1550–1650°C gibi sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Dolayısıyla bor oksit gazlarının sistemden uzaklaşması sistemin basınç değerine bağlı olarak oldukça geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir (1200–1650°C). Bu durumda dikkat çeken bir diğer husus, gaz formunda oluşan bor oksit yapılarının sistemden uzaklaşması esnasında reaksiyonun borür yapılarının oluşumunun da eş zamanlı olarak devam etmesidir. Bu durum, B yapısının hem elde edilmesi planlanan borür yapısının oluşumunda hem de Eşitlik (7.2) ve (7.3)'te belirtilen reaksiyonlara bağlı olarak bor oksit gaz fazlarının oluşumunda aktif rol oynamasından kaynaklı olarak sistemde bor kaybına sebep olmaktadır. Dolayısıyla son üründe borür yapılarıyla birlikte başlangıç tozu olarak kullanılan reaksiyona girmemiş oksit yapıları (HfO₂, ZrO₂, TiO₂, vb.) da yer almaktadır. Bu problemin çözümü ise sisteme ilave bor yapıları sağlanmıştır. İlave bor miktarının belirlenmesi ise Eşitlik (7.1)'de verilen stokiometrik reaksiyon kullanılarak (Zr,Ti,Hf)O₂:B molar oranı 0,3'ten daha küçük olan Eşitlik (7.5) ile sağlanmıştır.



Gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak FactSage termodinamik yazılım programı ile sentezleme ve yoğunlaştırma işlemini esnasında uygulanacak 10⁻² mbar vakum altında Eşitlik (7.5)'teki bor oksit türleri ve mol oranlarının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 7.1'de verilmiştir.

HfO₂:B=0,25 mol oranı ile hazırlanan karışımda artan sıcaklıkla birlikte gerçekleşen reaksiyonda 0,667 mol B₂O_{3(s)} fazı oluşmaktadır. B₂O_{3(s)} fazı B_(k) yapısı ile birlikte 1100°C'ye kadar sistemde sabit miktarda kalmaktadır. 1100°C'den itibaren bu iki fazın miktarlarındaki azalma, Eşitlik (7.2) ve Eşitlik (7.3)'te verilen reaksiyonların gerçekleşerek B₂O_{2(g)} ve BO_(g) yapısının oluşumunun göstergesidir. Nitekim 1100°C'den itibaren B₂O_{2(g)} ve BO_(g) yapısının miktarı artan sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklık 1600°C'ye ulaştığında sistemin tümüyle bor oksit yapılarından elimine edildiği gözlenmektedir.



Şekil 7.1. $\text{HfO}_2\text{:B} = 0,25$ mol oranında 10^{-2} mbar vakum altında bor esaslı bileşiklerin mol oranlarının sıcaklığa bağlı değişimi

7.2. Kullanılan Tozlar ve Özellikleri

Deneyisel çalışmalarda kullanılan tozların özellikleri Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Başlangıç tozlarına ait genel özellikler

Toz	Kaynak	Safılık değeri (%)	d_{50} değeri
HfO_2	ABCR-GmbH, Almanya	-	5 μm
Amorf B	Pavezyum-Türkiye	98,5	<250 nm
HfB_2	Alfa Aesar-Almanya	99,5	≈ 325 mesh
SiC-1 (S1)	Sigma Aldrich-ABD	$\geq 97,5$	≈ 400 mesh
SiC-2 (S2)	HC-Starck-Grade-UF05-Almanya	98,5	1,4 μm
SiC-3 (S3)	Saint Gobain-Almanya	-	12 μm

7.3. Toz Hazırlama

7.3.1. HfO₂-B ikili kompozisyonu

HfO₂ ve B ikili kompozisyonu, yaş öğütme tekniği ile izopropil alkol ortamında 250 ml hacme sahip Silisyum Nitrür (Si₃N₄) hazne ve bilyalar kullanılarak 1:1:2,5 bilya:toz:alkol oranında 300 rpm hızda 45 dk. süreyle Fritsch marka Pulverisette 6 model yüksek enerjili bilyalı değirmende hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi sonrası elde edilen süspansiyon, Heidolph marka WB2000 model döner kurutucu ile 50 dev/dk. ve 55°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Homojen bir toz dağılımı elde etmek ve oluşan toprakları elimine etmek adına tozlar 250 µm boyuta sahip elekten geçirilmiştir.

7.3.2. HfO₂-B-SiC üçlü kompozisyonu

HfO₂, B ve SiC üçlü kompozisyonu yine yaş öğütme tekniği ile izopropil alkol ortamında 250 ml hacme sahip Silisyum nitrür (Si₃N₄) hazne ve bilyeler kullanılarak 1:1:2,5 bilya:toz:alkol ortamında 450 rpm hızda 90 dk. süreyle Fritsch marka Pulverisette 6 model yüksek enerjili bilyalı değirmende hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi sonrası elde edilen süspansiyona, 8.2.2 başlığı altında belirtilen HfO₂-B ikili kompozisyona uygulanan işlemlerin tamamı aynı koşullarda uygulanmıştır.

7.4. Tozların Sentezlenmesi ve Yoğunlaştırılması

Tozların sentezlenmesi ve yoğunlaştırılması tek ısıl işlem işlemiyle FCT GmbH marka HPD25 model Spark Plazma Sinterleme (SPS) fırınıyla gerçekleştirmiştir. SPS fırını ve kullanılan kalıp tasarımı Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Sinterleme işlemi için yüksek sıcaklık (2500°C) ve basınç (100 MPa) dayanabilen çapı 20 mm olan grafit kalıplar kullanılmıştır. Kalıp etrafı ısı farklılığının oluşmasını engellemek için 5 cm kalınlığında grafit battaniye ile iki kat sarılmıştır. Sıcaklık artışı elektrik akımı sayesinde kontrol edilirken, işlem boyunca sıcaklık ölçümü grafit kalıbın yüzeyinden, optik pirometre ile ölçülmüştür.

Sentezleme ve sinterleme işlemine etki eden ısıtma ve soğutma hızı, uygulanan mekanik basınç, sinterleme sıcaklığı ve süresi, grafit kalıbın hBN ile kaplanması gibi SPS parametreleri detaylı bir şekilde incelenmiş ve mikroyapı çalışmaları bölümünde ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır.

7.5. Nihai Ürüne Ait Karakterizasyon İşlemleri

7.5.1. Yoğunluk ölçümü

Sinterleme sonrası numunelerin yığinsal yoğunlukları Arşimet Prensibi ile ölçülmüştür. Numunelerin kuru (m_1), sıvı sızdırılmış (m_2) ve askıdaki ağırlıkları (m_3) kullanılarak Eşitlik 7.6'da verilen denkleme göre yığinsal yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır. Eşitlikte yer alan d_{su} terimi suyun öz kütlesidir ve hesaplamalarda 1 g/cm³ olarak kabul edilmiştir.

$$Yığinsal\ Yoğunluk = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \times d_{su} \quad (7.6)$$

7.5.2. Faz analizi

Nihai ürünlerin faz analizlerinin tespitinde Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları Kırınım (XRD) cihazı ile 2°/dk. tarama hızında 20–80° 2 θ açısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizde numune içerisinde oluşabilecek çubuksu şekle sahip tanelerden kaynaklanabilecek yönelme davranışını ortadan kaldırabilmek amacıyla sinterleme sonrası numuneler halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiş ve oluşan topakları elimine etmek adına 63 mikronluk elekten eleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonrası elde edilecek XRD paternleri, ilgili fazların JSPDS kartları ile karşılaştırılarak faz analizleri yapılmıştır.

7.5.3. Mikroyapı analizi

Numunelerin mikro yapı analizleri parlatılmış ve kırık yüzey olmak üzere iki farklı şekilde yapılmıştır. Numuneler uygun bölgelerinden kırılarak Zeiss marka Supra 50 VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında incelenmiştir. Kırık yüzey incelemesinde malzemelerin yoğunlaşma, mekanik ve ısı özelliklerini etkileyen tane büyümesi, kapalı gözenek oluşumu ve kırılma davranışları detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Parlatma işlemi için disk şeklinde üretilmiş numuneler ortadan hassas bir şekilde kesilerek, sıcak kalıplama yöntemi ile bakalit kalıba alınmış ve uygun parlatma diskleri kullanılarak otomatik parlatma işlemi uygulanmıştır. Parlatılmış yüzey analizleri, SEM altında geri saçınimli elektron ve ikincil elektron görüntü teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yarı kantitatif elementel analizleri elektron mikroskobu ile eş zamanlı çalışan enerji saçınimli X-Işını Dedektörü (EDX) gerçekleştirilmiştir.

Elektron mikroskobunda her bir numune için eşit büyütme oranlarında, eşit parlaklık ve zıtlık seviyelerinde geri saçınimli elektron görüntü modu kullanılarak alınan

mikroyapı görüntüleri Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü altyapısında bulunan SCANDIUM görüntü işleme yazılımında kaynak olarak kullanılmıştır. Yazılım vasıtasıyla mikroyapı içerisinde yer alabilecek farklı fazların sayısı tayin edilerek hacimce yüzde miktarları hesaplanmıştır.

7.5.4. Mekanik özelliklerin tespiti

Üretilen malzemelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri EMCOTEST marka sertlik cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Kalıba alınarak hassas bir şekilde parlatılmış numunelerin sertlikleri Vickers sertlik ölçme yöntemi ile belirlenmiştir. Piramit şeklinde elmas uç vasıtasıyla 10 kg'lık yük 5 sn. süre ile parlatılmış yüzeylere uygulanarak diagonal şekle sahip iz oluşumu sağlanmıştır. Elde edilen izin ve izlerin uç kısmında oluşacak çatlak uzunlukları ölçülerek ölçülen değerler Eşitlik (7.7) ve (7.8)'te verilen sertlik (H_v) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitliklerde belirtilen F , uygulanan yükü (kg), a , izin köşegen uzunluğunun yarısını (cm), c çatlak uzunluğunu (cm) ve k ile Φ formüsel sabitleri ifade etmektedir. Sonuçların güvenilirliği açısından bütün ölçümler en az 3 defa tekrar edilmiştir.

$$H_v = \frac{0,47 \times F}{a^2} \quad (7.7)$$

$$K_{IC} = \frac{0,15 \times k \times H_v \times \sqrt{a} \times \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2}}{\Phi} \quad (7.8)$$

7.5.5. Oksidasyon testi

Üretilen malzemelerin oksidasyon testi 2 farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. İlk yöntemde malzemedeki kütle değişimini incelemek adına kuru hava ortamında 5°C/dk ısıtma hızı ile 1400°C sıcaklık uygulanan Netzsch marka TG-DTA simultane termal analiz cihazı kullanılmıştır. Bu yöntem ile analizde numuneler halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiş ve oluşan toprakları elimine etmek adına 63 mikronluk elekten eleme işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde ise mikroyapısal değişimi incelemek adına hava ortamında 10°C/dk. ısıtma hızı ile 1650°C sıcaklıkta 1 saat süreyle Naberterm marka kutu tipi fırın kullanılmıştır. Sinterleme sonrası numuneler uygun boyutlarda kesilerek, bütün yüzeyleri 1 mm pürüzlükte parlatılmıştır.

7.5.6. Isıl iletkenlik ölçümü

Isıl iletkenlik, Eşitlik (7.9)'da verilen formül ile hesaplanmaktadır. Formülde belirtilen α ısıl yayılım katsayısını (m^2/s), C_p ısı kapasitesini, d ise yığinsal yoğunluğu temsil etmektedir. Malzemelerin yığinsal yoğunlukları için Arşimet Prensibinden elde edilen değerler kullanılmıştır. Malzemenin ısıl yayılım katsayısı Netzsch marka LFA457 MicroFlash model lazer flaş yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Bu yöntem ile analizde yaklaşık 10 mm çapında ve 2 mm kalınlığa sahip numuneler kullanılmıştır. Malzemenin ısı kapasitesi ise Netzsch marka DSC/TG cihazı kullanılarak $10^\circ\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızı ile 1000°C 'de uygulanmıştır.

$$\alpha = \frac{k}{C_p \times d} \quad (7.9)$$

8. HfO₂-B İKİLİ BAŞLANGIÇ TOZLARI KULLANILARAK HfB₂ ÜRETİMİ

8.1. Giriş

Çalışmanın bu aşamasında HfO₂-B ikili kompozisyonu olarak hazırlanan toz karışımı kullanılarak, SPS metodu ile HfB₂ üretimi üzerine çalışmalar yapılmış ve elde edilen bileşiklerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Literatürde yer alan bilgiler ve gerçekleştirdiğimiz termodinamik yaklaşım sonuçları göz önünde bulundurularak HfB₂ üretimi, tek basamaklı ve iki basamaklı olmak üzere iki farklı ısıtma rejimi uygulanarak, 2050°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

- Bor miktarı
- Isıtma ve soğutma hızı
- Sinterleme süresi
- Grafit kalıbı hBN ile kaplama
- Mekanik basınç

parametrelerinin HfB₂ üretimi üzerindeki etkisi detaylı bir şekilde incelenip, literatürle karşılaştırılmıştır.

8.2. Tek Basamaklı Isıtma Rejimi

Tek basamaklı ısıtma rejimi ile gerçekleştirilen denemelerde bor miktarı, ısıtma ve soğutma hızı, sinterleme süresi ve grafit kalıbın hBN ile kaplanma parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Tüm denemelerde basınç artan sıcaklıkla birlikte kademeli olarak 15 MPa'dan 60 MPa'ya arttırılmış ve sinterleme süresi boyunca 60 MPa değerinde uygulanmıştır.

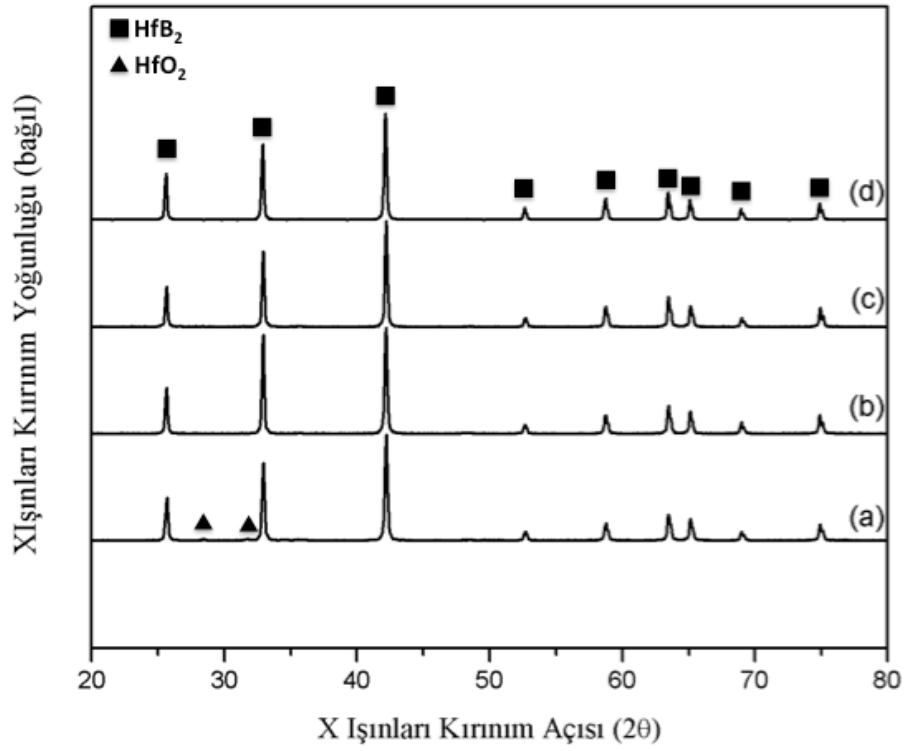
8.2.1. Faz analizleri

Çizelge 8.1'de SPS yöntemi ile tek basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak HfB₂ üretiminin gerçekleştirildiği tüm denemelere ait bilgiler ve elde edilen yoğunluk değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bununla birlikte Şekil 8.1 ve Şekil 8.2'de tek basamaklı ısıtma rejimi uygulanan denemelere ait XRD paternleri verilmiştir.

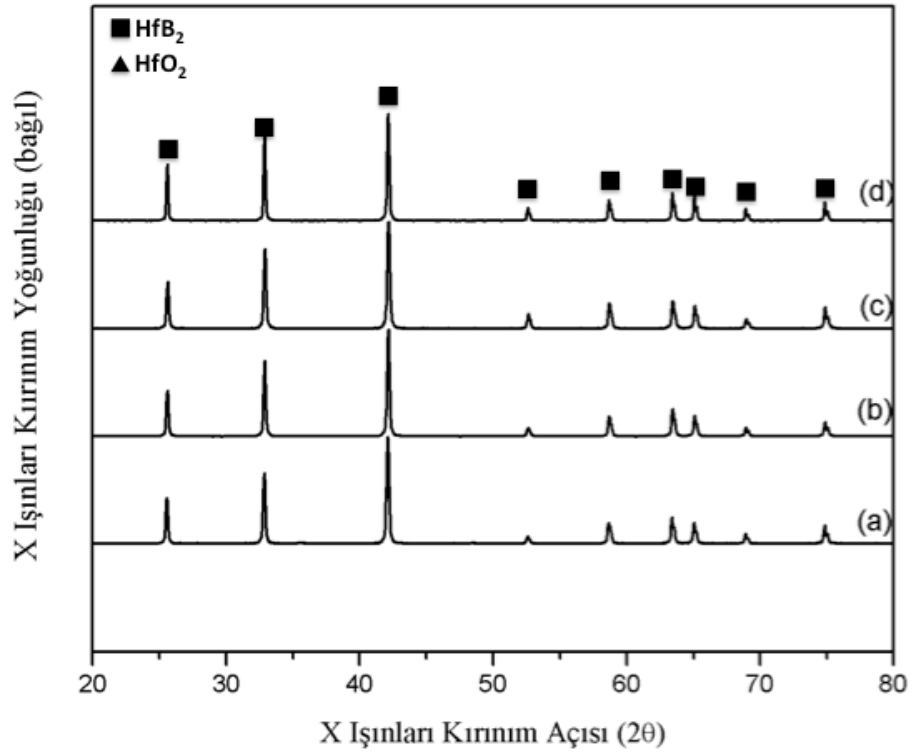
Tüm denemelere ait XRD paternleri incelendiğinde elde edilmesi planlanan HfB₂ bileşiğinin majör faz olarak yer aldığı gözlenmiştir. Fakat HfO₂:B mol oranının, sentezleme ve sinterleme işlemini etkilediği ve nihai üründe HfO₂ yapısının bulunmasına neden olduğu açıkça gözlenmiştir.

Çizelge 8.1. *HfO₂-B başlangıç tozları kullanılarak tek basamaklı ısıtma rejimi uygulanan denemelere ait bilgiler ve yoğunluk değerleri*

Numune Adı	HfO ₂ /B mol oranı	Isıtma Hızı (°C/dk.)	Soğutma Hızı (°C/dk.)	Sinterleme Süresi (dk.)	hBN kaplama etkisi	Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif Yoğunluk (%)
HB1	0,3	200	~600	15	-	8,52	76
HB2	0,25	200	~600	15	-	9,8	88
HB3	0,25	100	~600	15	-	9,8	88
HB4	0,25	100	50	15	-	9,8	88
HB5	0,25	100	50	30	-	10	89
HB6	0,25	50	50	30	-	9,8	88
HB7	0,25	50	50	30	+	10,5	94
HB8	0,25	50	~600	30	+	10,1	90



Şekil 8.1. Tek basamaklı ısıtma rejimi uygulanan a) HB1 b) HB2 c) HB3 ve d) HB4 denemelerine ait XRD paternleri



Şekil 8.2. Tek basamaklı ısıtma rejimi uygulanan a) HB5 b) HB6 c) HB7 ve d) HB8 denemelerine ait XRD paternleri

Borothermal indirgeme yöntemi ile gerçekleştirilen toz sentezlerinde başlangıç tozlarının mol oranları, elde edilmesi planlanan bileşiğin oksit formuna sahip ikincil fazlar içermekten üretilmesinde etkili en önemli parametrelerden biridir [51,110-111]. Termodinamik yaklaşımda da açıklandığı üzere, geçiş metallerinin borür yapılarının borothermal indirgeme yöntemi ile üretimi esnasında oluşan düşük ergime sıcaklığına sahip B_2O_3 yapısı, Eşitlik (7.2) ve Eşitlik (7.3)'te verilen reaksiyonlara göre artan sıcaklıkla birlikte sistemdeki B ile reaksiyona girerek B_2O_2 , BO gibi gaz formlarına dönüşerek sistemden uzaklaşmaktadır. Bunun yanı sıra yüksek basınç altında Eşitlik (7.4)'te verilen $B_2O_{3(l)}=B_2O_{3(g)}$ faz dönüşüm reaksiyonu sonucu da bor oksit esaslı yapıların sistemden uzaklaştığı belirtilmektedir. Bu reaksiyonların tamamı istenilen borür yapısının oluşumuyla eş zamanlı olarak devam etmesi, borür yapısının üretilmesinin yanı sıra sistemde bor kaybına yol açmaktadır. Bor kaybının olduğu bu sistemlerde başlangıç tozları olarak kullanılan metal oksitlerin (HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2), reaksiyona girmeden sistemde kaldıkları ve karakterizasyon işlemleri sonuçları ile de kanıtlanmıştır. Nitekim stokiometrik oranda hazırlanan HB1 denemesine ait XRD paternleri incelendiğinde HfB_2 paternlerinin yanı sıra HfO_2 paternlerinin oluşumu gözlenmiştir.

Numune içerisinde kalan oksit yapılarının tane sınırlarına yerleşerek, tane büyümesiyle birlikte gözenek büyümesine sebep olması, malzemenin yoğunlaşmasına buna bağlı olarak da yüksek mekanik özellikler elde edilmesine engel oluşturduğu bilinmektedir [112-114]. Elde edilen yoğunluk değerleri göz önünde bulundurulduğunda en düşük yoğunluğun stokiometrik oranda hazırlanmış HB1 denemesinde elde edildiği gözlenmektedir. Bu durum yapılan çalışmalarla ve elde edilen XRD analizi sonuçlarıyla tutarlı olduğu açıkça gözlenmektedir. Elde edilen bu sonuçlar ışığında çalışmaya, ilave miktarda B içeren $HfO_2:B = 0,25$ mol oranına sahip HfO_2 -B ikili başlangıç tozları kullanılarak devam edilmiştir.

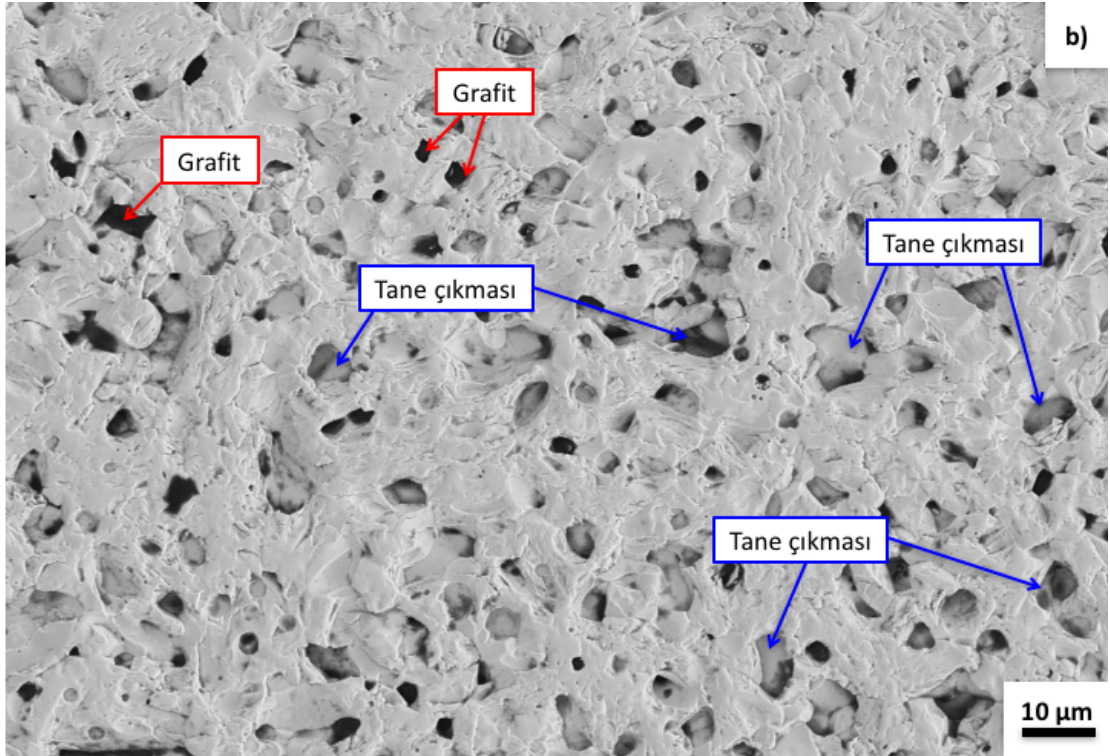
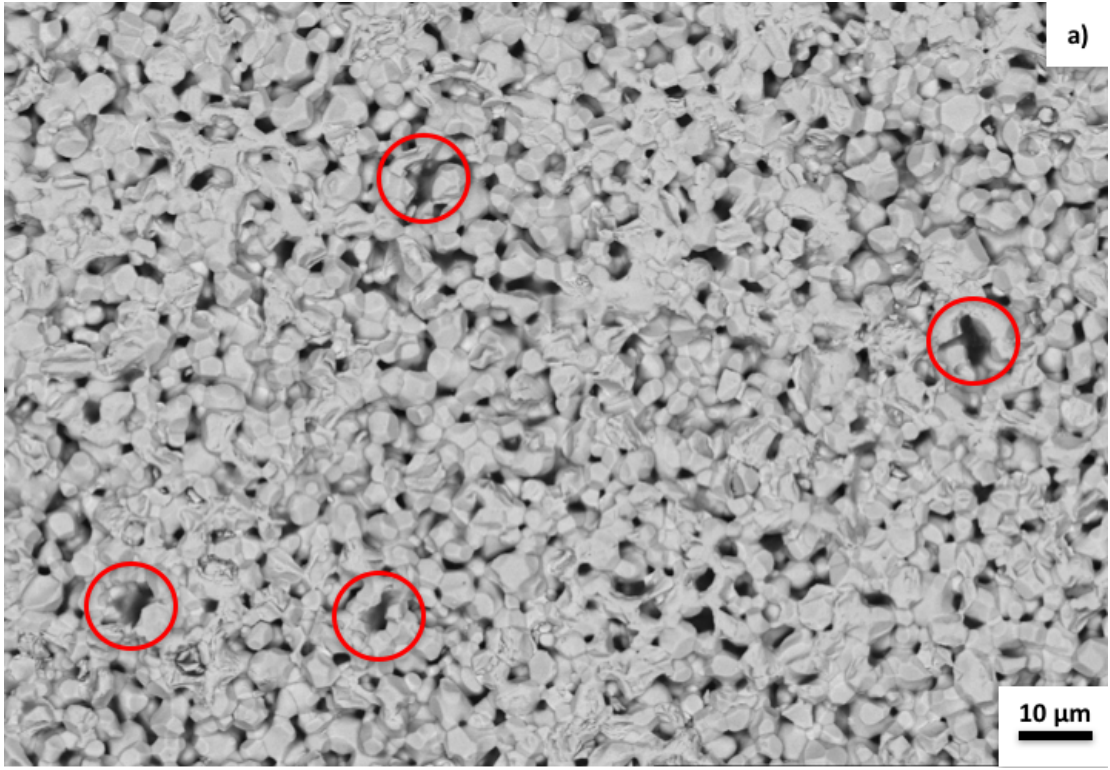
XRD paternlerinde bir diğer dikkat çekici nokta büyük 2θ açılarında oluşan HfB_2 majör paternleriyle çakışık olarak gözlemlenen minör paternlerdir. X ışınları bir malzemenin kristal yapısında $K\alpha$ ve $K\beta$ ışımaları gerçekleştirilmektedir. Stokiometrik sistemlerde ışımlar sonucunda elde edilen dalga boyu uzunlukları $K\alpha$ ve $K\beta$ için çok yakın değerler olduğundan bu ışımalara ait ayrımı paternlerden gözlemlenmek oldukça zordur. Buna karşın stokiometrik orandan farklı olarak oluşan sistemlerde bu ışımlar sonucunda oluşan dalga boyu uzunlukları arasında fark paternlerde bu çakışmayı gözlemlenmeye imkân tanımaktadır. Nitekim sistemimizde de gözlemlenen çakışma durumunun sebebi stokiometrik olarak oluşmayan HfB_2 tanelerinin yol açtığı $K\beta$ ışımaları olarak yorumlanmıştır. Elde edilen bu sonuç gerçekleştirilen mikroyapı

analiz sonuçları ile tutarlıdır ve mikroyapı ve yoğunluk analizleri kısmında ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

8.2.2. Mikroyapı ve yoğunluk analizleri

En yüksek yoğunluk değeri, $\text{HfO}_2\text{:B}$ oranı 0,25 olan, 50°C/dk. ısıtma ve soğutma hızı ile 2050°C'de 30 dk. süreyle sinterlenen, grafit kâğıt etrafı hBN kaplanmış HB7 denemesinde elde edilmiştir.

Şekil 8.3'te farklı $\text{HfO}_2\text{:B}$ mol oranında SPS ile aynı koşullarda üretilmiş HB1 ve HB2 denemelerine için parlatılmış kesit yüzeyine ait geri saçınımlı taramalı elektron mikroskobu (BSE-SEM) görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde açık gri renge sahip taneler HfB_2 , siyah renge sahip taneler grafitir. Grafit tanelerinin Spark Plazma Sinterleme yöntemi için kullanılan grafit kalıp ve baskı elemanlarından difüzyon yolu ile sisteme taşındığı düşünülmektedir. Nitekim SPS ve sıcak presleme gibi sinterleme yöntemleri ile üretimde malzemeye bağlı olarak bileşik yüzeyinde ve/veya yapı içerisinde karbür esaslı bileşiklerin oluştuğu belirtilmektedir [73,115-116]. H1 denemesine ait SEM görüntüsü incelendiğinde, HfB_2 tane şekilleri gözlenmiş, buna karşın taneler arasında boyun büyümesi aşaması gözlenmesi, yoğunlaşmanın tamamlanmadığını göstermektedir. Kırmızı daire ile gösterilen bölgelerde ise Hf-B-O formunda bileşiklerin yer aldığı gözlenmiştir. H2 denemesine SEM görüntüsü incelendiğinde ise yoğunlaşması aşaması gözlenmesine karşın, uygulanan yüksek ısıtma (200°C/dk.) ve soğutma ($\sim 600^\circ\text{C/dk.}$) hızı sebebiyle ısıl gerilimden ve yüksek basınç uygulamasından kaynaklı olduğu düşünülen tane çıkması (pull-out), sürünme gibi yüzey hataları gözlenmiştir.



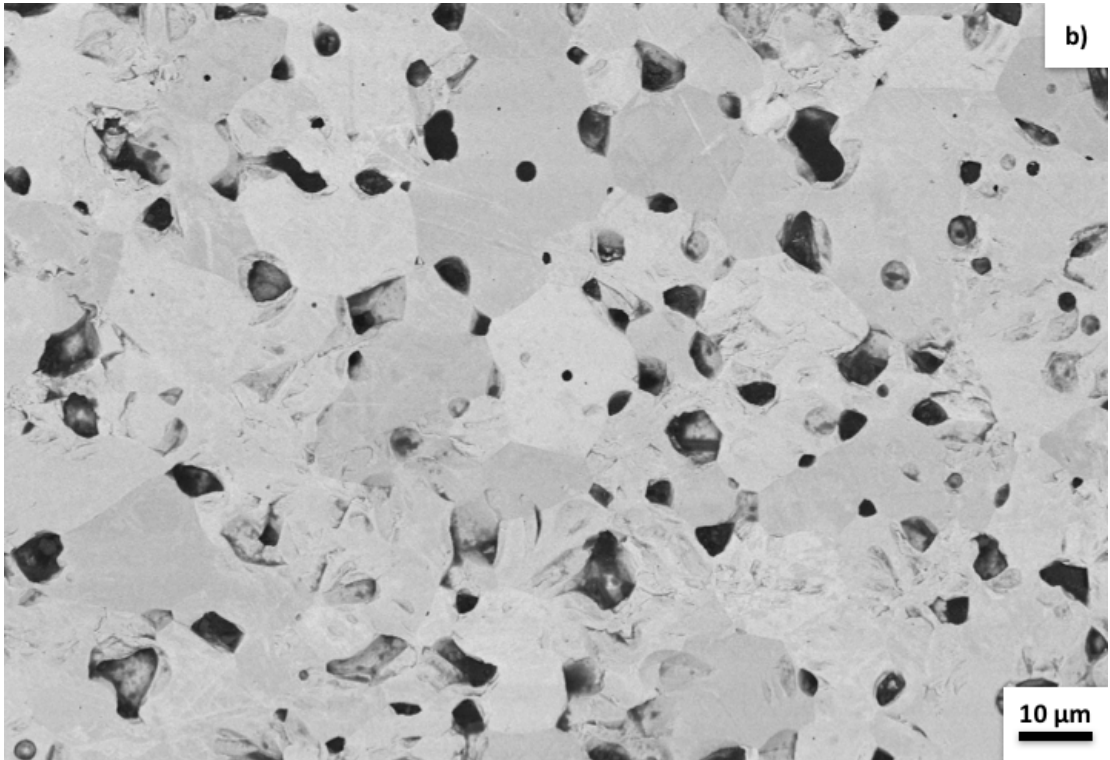
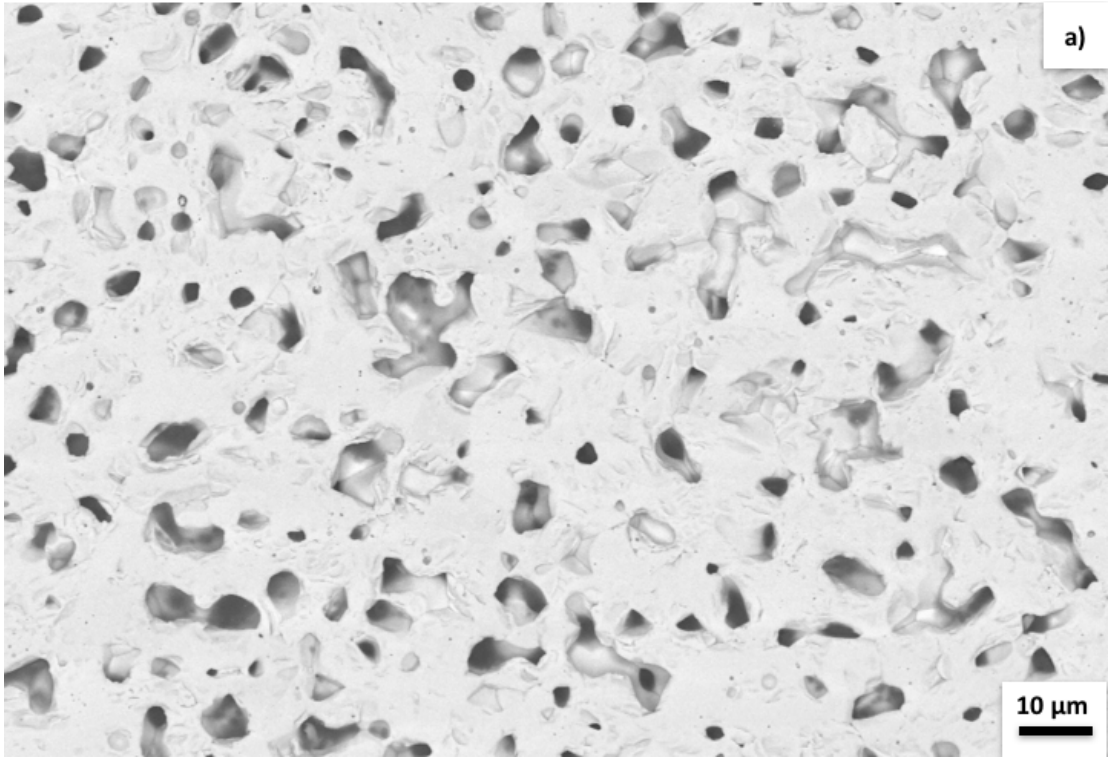
Şekil 8.3. a) HB1 b) HB2 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri

Şekil 8.4'te HB3 ve HB4 denemeleri için parlatılmış kesit yüzeyine ait geri saçınımlı taramalı elektron mikroskobu (BSE-SEM) görüntüleri verilmiştir.

HB3 ve HB4 denemelerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde daha yoğun bir mikroyapı elde edilmesiyle birlikte HB2 denemesi ile karşılaştırıldığında tane çıkması ve sürünme hatalarının daha az dağılım gösterdiği gözlenmiştir. Aşırı Yüksek Sıcaklık Seramiklerinin üretiminde mikroyapıdan beklenen özelliklerin elde edilmesinde ısıl gerilim direnci (Thermal Stress Resistance-TSR) en önemli parametrelerden biridir. Isıl Gerilim direnci, hızlı ısıtma ve soğutma hızı uygulandığında malzemede herhangi bir mikroyapısal hata oluşmadığı sonsuz ısı transferi esnasında oluşan maksimum sıcaklık değişimi (ΔT_{max}) olarak tanımlanmaktadır [117-119]. Isıl gerilim direnci Eşitlik (8.1)'de verilen formülle hesaplanmaktadır. Formülde σ , ν , α and E sırası ile mukavemet, Poisson's oranı, termal genleşme katsayısı ve Young Modülü olarak tanımlanmaktadır.

$$TSR = \Delta T_{max} = \frac{\sigma (1-\nu)}{\alpha E} \quad (^\circ\text{C}) \quad (8.1)$$

Formülden de anlaşılacağı üzere, ısıl gerilim direnci malzemenin mekanik ve ısıl özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Aşırı yüksek sıcaklık seramikleri yüksek mekanik özellikler sergilemelerine karşın, düşük ısıl genleşme katsayıları ısıl gerilim direnci sıcaklığını sınırlamaktadır. Borür yapıları için hesaplanan ΔT_{max} değeri $\sim 400^\circ\text{C}$ 'dir [9,120]. Literatürde ısıtma ve soğutma hızının mikroyapısal özellikler üzerindeki etkisinin incelendiği benzer çalışmalar mevcuttur [13]. Bu bilgiler ışığında düşük ısıtma ve soğutma hızının ısıl şokların oluşumunu azaltarak mikroyapısal özellikleri geliştirdiği HB3 ve HB4 denemeleri ile de açıkça gözlenmiştir. Bu iki deneme arasındaki bir diğer ayırt edici nokta, HB4 denemesinin daha kaba tanelere sahip olmasıdır. Borür yapılarında sinterleme esnasında tane büyümesi iki farklı mekanizmaya bağlıdır [121-123]. Bu mekanizmalardan biri sinterleme sıcaklığına ve süresine bağlı olarak oluşan tane büyümesi, diğeri ise sistemden atılamayan akışkan fazların sinterleme esnasında tane sınırlarında hareket ederek kütle taşınımını engellemesine bağlı olarak oluşan tane büyümesidir. Bu tane büyüme mekanizması aynı zamanda gözenek büyümesine de yol açarak malzemenin yoğunlaşmasına engellemektedir. HB4 denemesinde düşük ısıtma ve soğutma hızının birlikte uygulanmasına bağlı olarak daha uzun sinterleme süresi, kaba tane oluşumunu açıklamaktadır. HB4 denemesi için, uzun sinterleme süresinin bir diğer etkisi, C dağılım miktarında açıkça gözlemlenen artıştır.

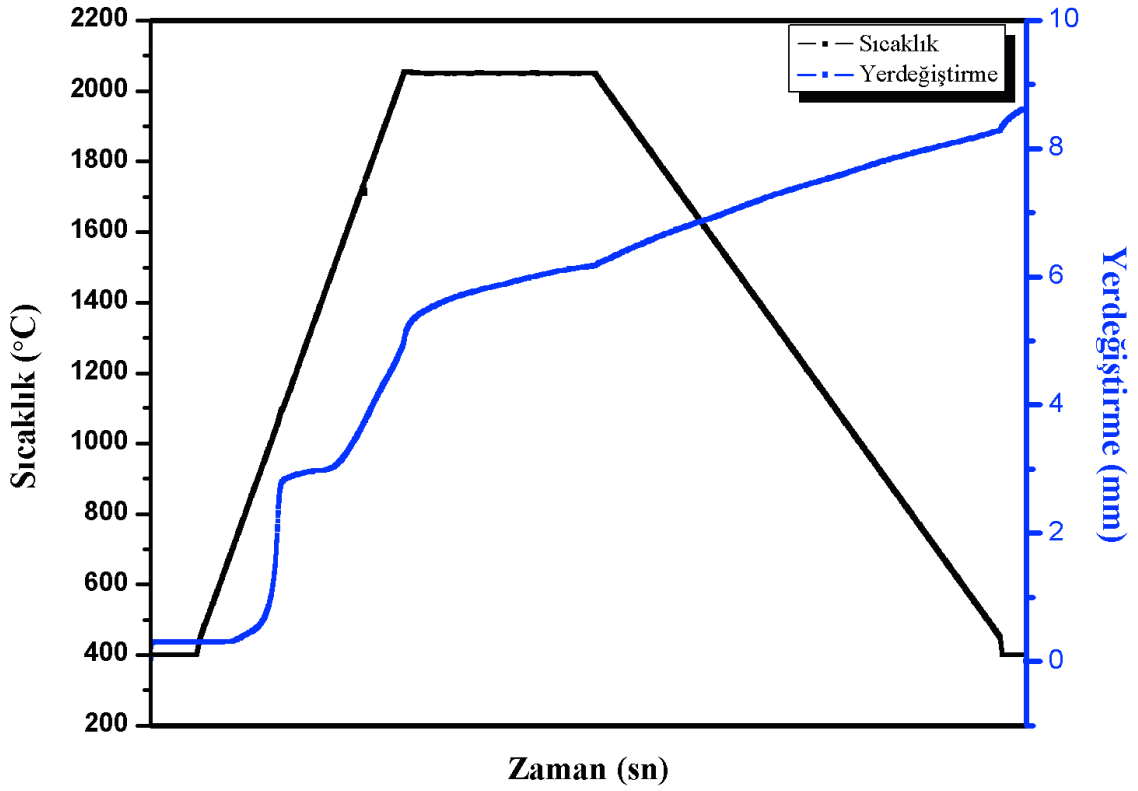


Şekil 8.4. a) HB3 b) HB4 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri

Düşük ısıtma ve soğutma hızı uygulanması mikroyapısal hataların oluşumunu azaltırken, C difüzyonu için daha fazla süre tanımaktadır. HB2, HB3 ve HB4 denemelerine ait yoğunluk değerleri $9,8 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Şekil 8.5'te HB4 denemesine ait pirometre sıcaklığı-zaman-yer değiştirme grafiği verilmiştir. Katı hal sinterleme işleminin başlangıç nokta teması, ilk aşama boyun büyümesi, ileri aşama boyun büyümesi ve tamamen birleşme son aşaması olmak üzere 4 basamakta olduğu sinterleme aşamaları başlığı altında belirtilmiştir. Bu basamaklarda oluşan küçülme miktarı SPS yönteminde yer değiştirme miktarı ile açıklanmaktadır. Sinterleme sırasında partiküller arasındaki temasın ardından her noktada bu temas noktası tane sınırlarına dönüşmeye başlar. Sinterleme süresi boyunca iki parçacık tamamen birleşerek çapı başlangıç çapının 1,26 katı olan tek küresel parçacıklar oluşturur. Dolayısıyla en fazla küçülmenin gözlemlendiği evre üçüncü ve dördüncü basamaklardır. Üçüncü ve dördüncü basamaktaki küçülmeye etki eden en etkin parametrelerden ilki sıcaklık diğeri ise sinterleme süresidir. Uygulanan sıcaklık ile birlikte atomların hareketi ile parçacık birleşmesi ile gözenekler kaybolmaya başlar. Gözenekler kaybolurken birleşen tanelerde büyümüş olur. Yüksek sıcaklıkta gözeneklerin kaybolup tanelerin birleşerek küçülmenin tamamlanmasını saptamak ise sinterleme süresi ile ilgilidir. Bağların koparılıp yeni düzeyde enerjiye sahip atomların oluşturmada sıcaklığın yanı sıra zaman büyük önem arz etmedir. HB4 denemesinde düşük ısıtma ve soğutma hızı uygulanmış olmasına karşın 2050°C sinterleme sıcaklığı ve 15 dk. sinterleme süresinin başlangıcı ve sonucunda hesaplanan yer değiştirme miktarı %19'dur. Bu değer sinterleme küçülmesinin devam ettiğinin dolayısıyla sinterlemenin tamamlanması için daha uzun süreler gerektirdiğini açıklamaktadır. Sonuç olarak düşük ısıtma ve soğutma hızının mikroyapısal gelişimi arttırdığı fakat daha yoğun malzeme eldesi için tek başına yeterli bir parametre olmadığı açıkça gözlenmiştir.

HB4 denemesinin SEM görüntüsüne ait bir diğer dikkat çekici nokta oluşan HfB_2 tanelerinin açık gri ve koyu gri olmak üzere iki farklı kontrasta sahip olmasıdır. Elektron mikroskopları gibi çok gelişmiş cihazlarla malzeme analizinde en önemli parametrelerden biri bileşiğin atom ağırlığıdır. Gönderilen elektron demetinin numuneye çarparak saçılması ve saçılan bu elektronların uygun dedektörler tarafından toplanması temeline dayanan taramalı elektron mikroskobu analizinde malzemeden koparılan elektronun enerjisine bağlı olarak ağır atom ağırlığına sahip bileşikler daha açık, hafif atom ağırlığına sahip bileşikler daha koyu kontrast vermektedir. Bu bilgiye dayanarak HB4 denemesinde oluşan bu kontrast farkı üretilen HfB_2 tanelerinin farklı stokiometrilere sahip olması ile açıklanmıştır. Nitekim elde edilen bu sonuç,

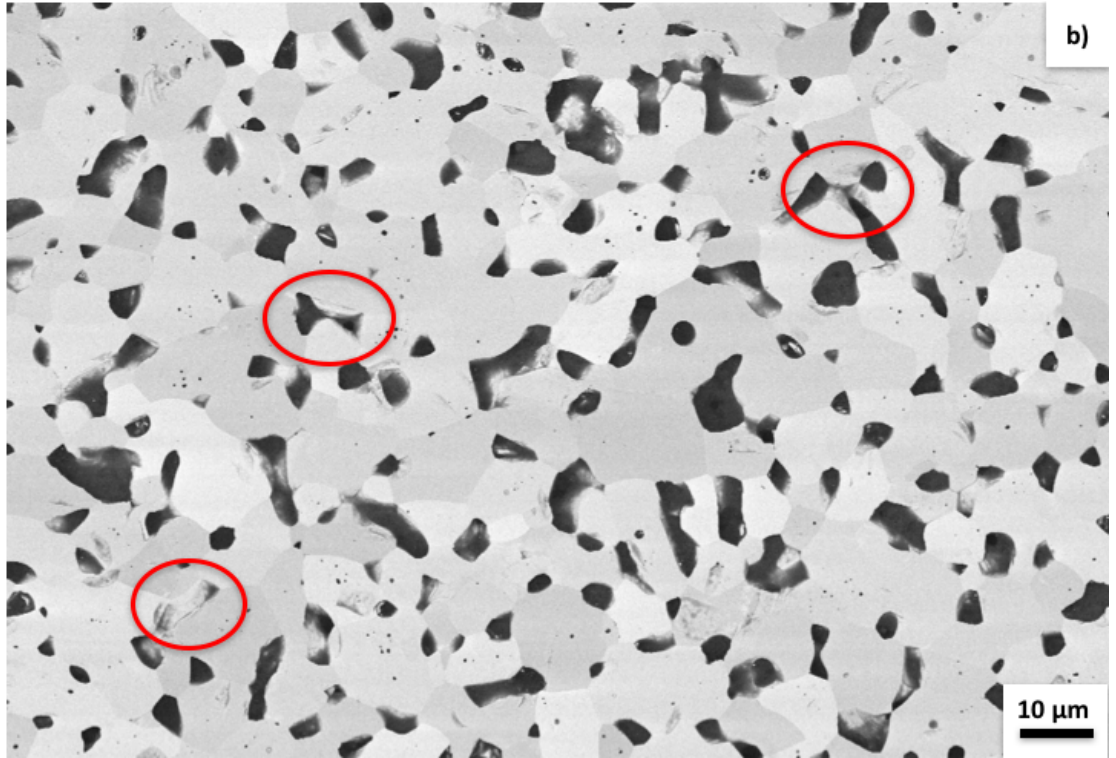
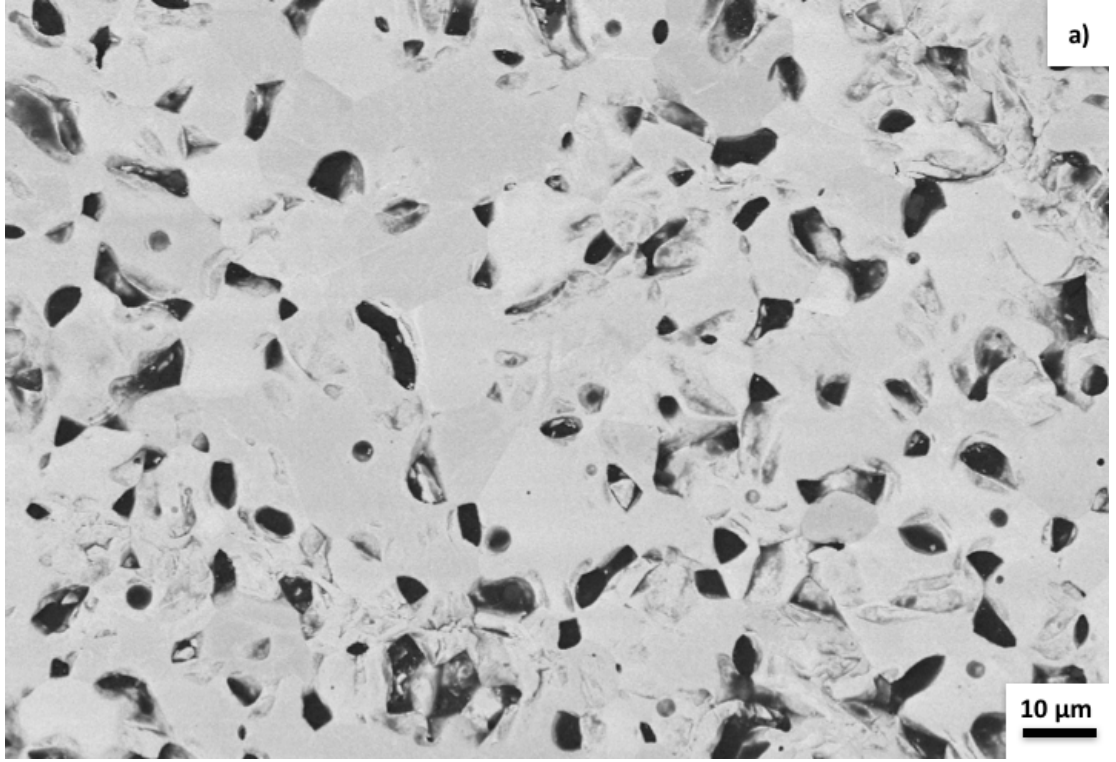
XRD paternlerinde $K\beta$ ışımları ile stokiometrik oranda oluşmayan HfB_2 minör paternlerinin gözlenmiş olması ile de tutarlıdır.



Şekil 8.5. HB4 denemesine ait sıcaklık-zaman- yer değiştirme grafiği

Şekil 8.6'da HB5 ve HB6 denemelerine ait parlatılmış kesit yüzeyi BSE-SEM görüntüsü verilmiştir.

30 dk. sinterleme süresi uygulanan HB5 denemsinde elde edilen yoğunluk değeri 10 g/cm^3 'tür. HB4 numunesi ile karşılaştırıldığı nispeten daha yüksek bir değer elde edilmiş olmasına karşın HB4 ile benzer bir mikroyapı sergilemektedir. Dolayısıyla ısı şokların yol açtığı mikroyapısal hatalar sinterleme süresinden bağımsız olarak sistemde yer almaktadır. 50°C/dk . ısıtma hızının uygulandığı HB6 denemsine ait SEM görüntüsü incelendiğinde ise yoğun ve daha az mikroyapısal hata içerdiği gözlenmiştir.



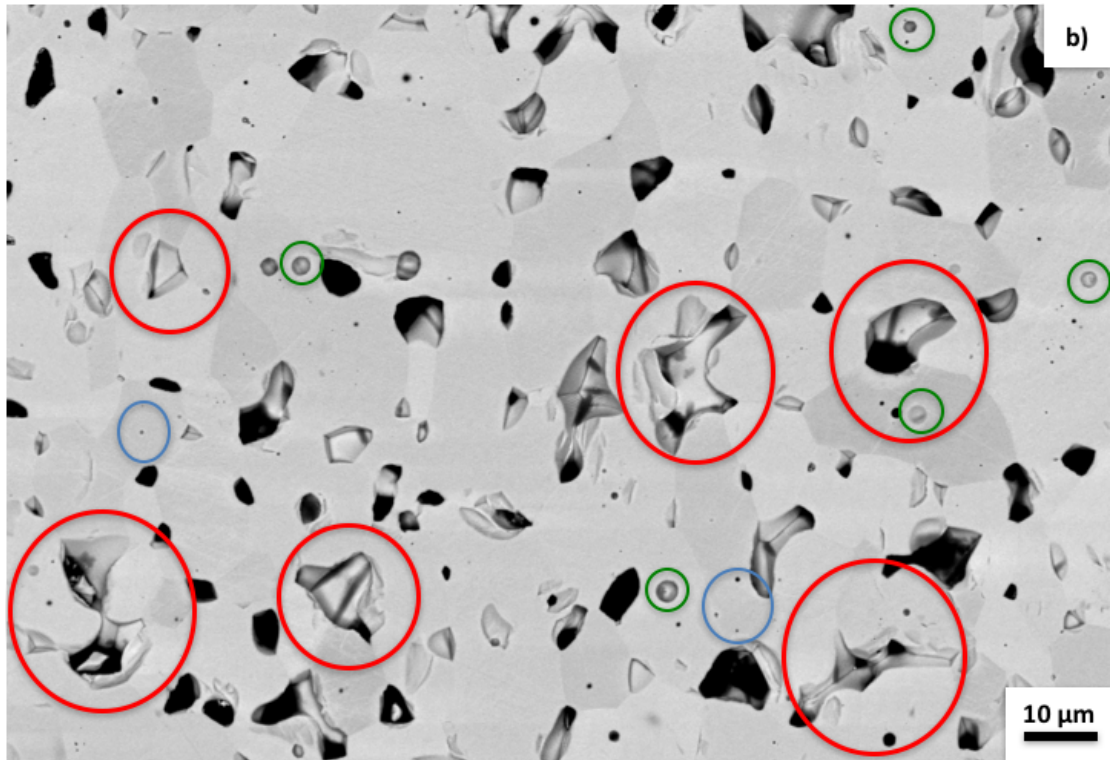
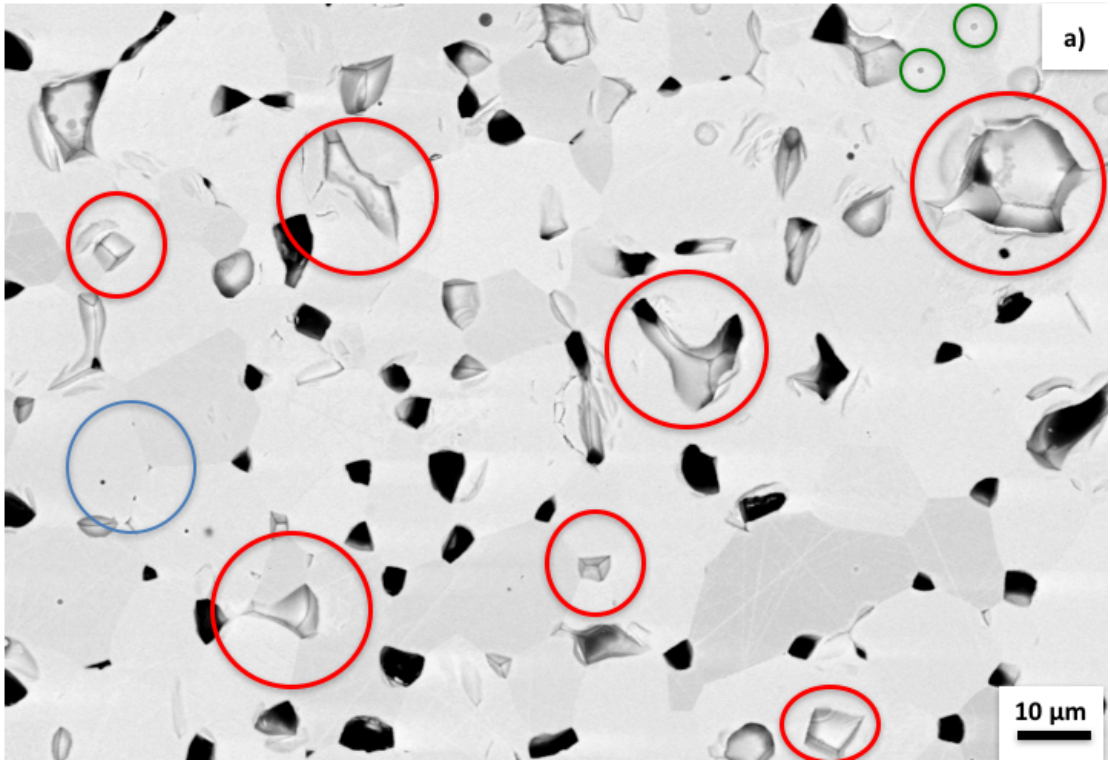
Şekil 8.6. a) HB5 b) HB6 denemelerine ait BSE-SEM görüntüsü

Bu denemeye ait tane çıkması hataları kırmızı daireler içerisinde gösterilmiştir. HB6 denemesine ait mikroyapıda bir diğer dikkat çekici nokta C bileşiğinin HfB_2 tane sınırlarında ikincil faz olarak yer almasıdır. Düşük ısıtma hızının yanı sıra daha uzun sinterleme süresi, HB4 denemesi ile benzer şekilde, C difüzyonunun artışına sebep olmuştur. HB6 denemesi için ölçülen yoğunluk değeri $9,8 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Bu değer C bileşiğinin hacimce miktarı dahil edilmeden herhangi bir ikincil faz içermeyen monolitik HfB_2 bileşiğinin yoğunluk değeri göre hesaplanmıştır. Bu nedenle HB6 için elde edilen yoğunluk değeri HB5 ile karşılaştırıldığında nispeten daha düşüktür.

Şekil 8.7'de HB7 ve HB8 denemelerine ait parlatılmış kesit yüzeyi BSE-SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki mikroyapı için, tane çıkması hataları kırmızı, kapalı gözenekler mavi ve gaz baloncuk oluşumu bölgeleri yeşil daireler içerisinde gösterilmiştir.

Grafit kâğıt etrafının hBN ile kaplanarak HB6 ile aynı koşullarda sinterlenen HB7 denemesine ait SEM görüntüsü incelendiğinde, mikroyapıda ikincil faz olarak yer alan C bileşiğinin fark edilir oranda azaldığı gözlenmiştir. Buna karşın proses koşullarına bağlı olarak HfB_2 taneleri arasındaki bağlanmanın zayıf olması nedeniyle tane çıkma hatalarında artış gözlenmiştir. Bu bileşiğe ait elde edilen yoğunluk değeri $10,5 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Ayrıca bu değer tek ısıtma rejimi uygulanan denemeler için elde edilen en yüksek yoğunluk değeridir.

hBN sahip olduğu yüksek sıcaklıklarda refrakterlik karakteri, yüksek ısı iletkenliği, yüksek ısı şok direnci, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık, yağlayıcılık ve kolay işlenebilirlik özelliklerine sahip bir yüksek sıcaklık seramiğidir. Sahip olduğu bu üstün özellikleri nedeniyle yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek ısı iletkenlik ve şok direnci gerektiren uygulamalarda başarı ile kullanılmaktadır [124]. Sahip olduğu yüksek ısı iletkenlik ve ısı şok direncinin yanı sıra, grafit esaslı sinterleme bileşenlerin kullanıldığı sıcak presleme, spark plazma sinterleme gibi yöntemlerde yapı içerisine karbon difüzyonunun engellemek adına hBN bileşiği kaplama olarak kullanılmaktadır. C difüzyonunu engellemenin yanı sıra, yüksek ısı iletkenliği ve şok direnci sebebiyle hBN bileşiği, SPS ile üretim koşullarındaki parametreleri doğrudan etkilemektedir.

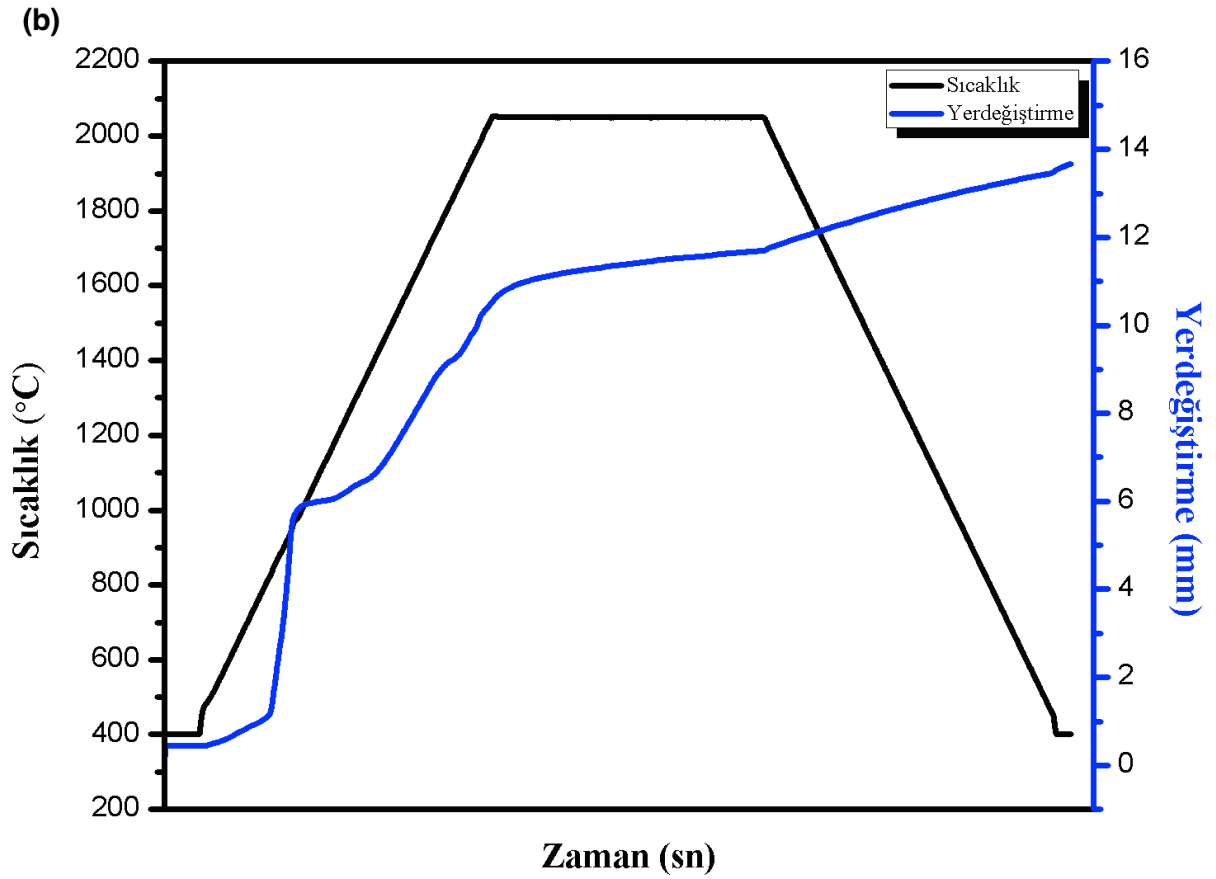
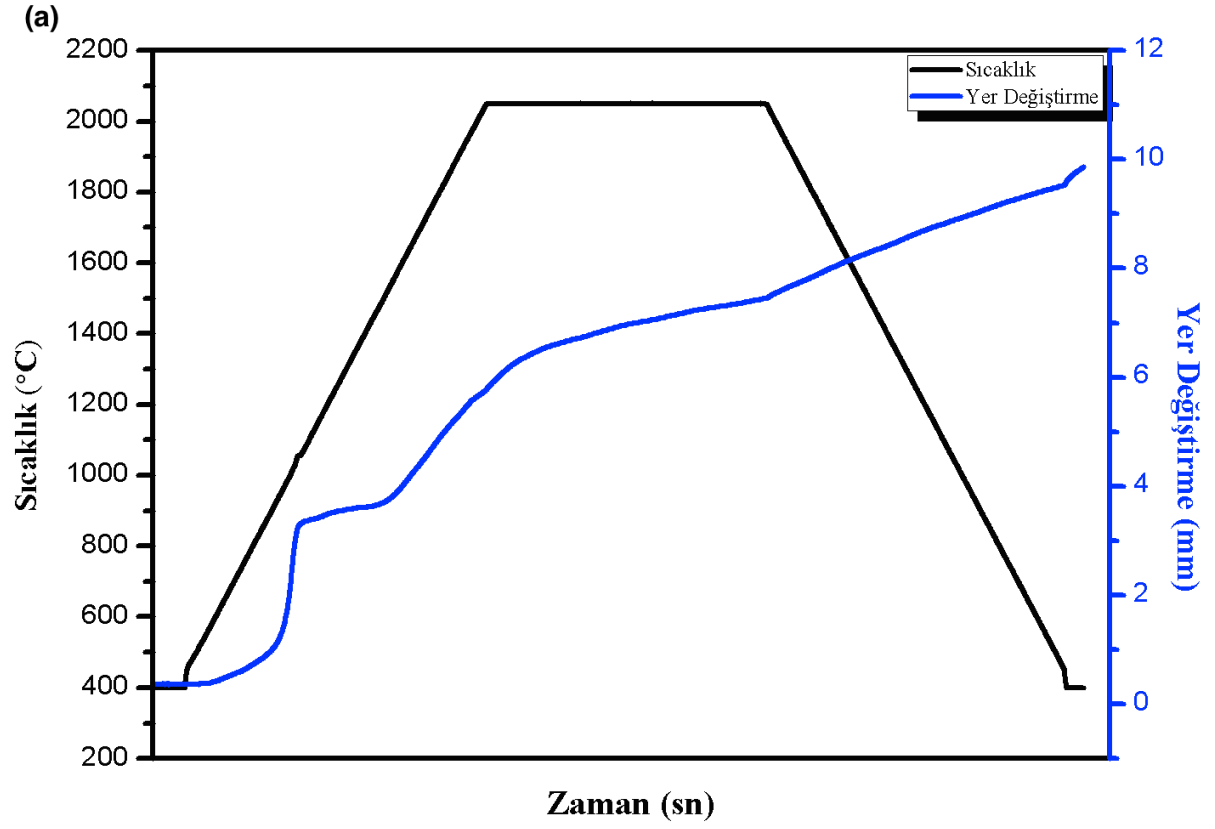


Şekil 8.7. a) HB7 b) HB8 denemelerine ait BSE-SEM görüntüsü

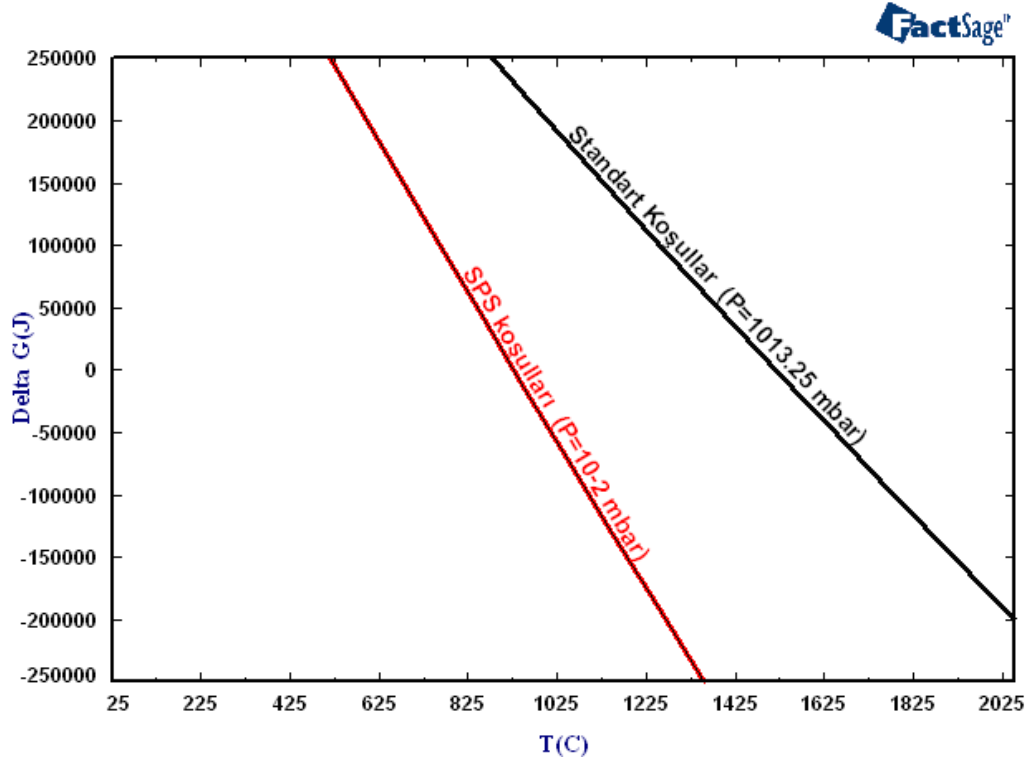
Şekil 8.8’de HB6 ve HB7 denemelerine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafikleri verilmiştir. Her iki deneme için, partiküller arasındaki ilk birleşme 550°C’de başlamaktadır ve partiküller 1000°C’ye kadar hızlı bir yer değiştirme davranışı sergilemektedir. Buna karşın, 550–1000°C sıcaklık aralığında hBN kaplı HB7 denemesine ait yer değiştirme miktarı, hBN kaplaması uygulanmayan HB6 denemesine ait yer değiştirme miktarının yaklaşık olarak 3 katı kadardır.

SPS yönteminde uygulanan direk elektrik akımı ile grafit kalıbın yüzeyinde çok kısa sürede ısı oluşumu sağlamaktadır. Oluşan bu ısı hBN bileşiğinin yüksek ısı iletkenlik özelliği sayesinde kalıp içerisinde hBN kaplı olmayan denemeye kıyasla çok daha hızlı bir şekilde iletilmekte, böylece HfB_2 tanelerinin oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisinin çok daha kısa sürelerde ve daha yüksek miktarda oluşturduğu düşünülmektedir. Grafiklerdeki bir diğer dikkat çekici nokta, 800 ve 1000°C arasında dakikalar içerisinde gözlemlenen ani yer değiştirme miktarıdır.

Şekil 8.9’de standart koşullarda ve 10^{-2} mbar vakum altında HfB_2 yapısının oluşumu için Eşitlik (7.4)’de verilen reaksiyonun Gibbs Serbest Enerji değişim grafiği verilmiştir. Vakum altında gerçekleşen reaksiyonda HfO_2 tozlarının B ile indirgenme işlemi yaklaşık olarak 950°C sıcaklıkta başlamaktadır. ($\Delta G_{950^\circ C} = -3185,7$ J). Bilindiği üzere, SPS basınç destekli bir sinterleme metodudur ve sinterlemede gözenek eliminasyonunda itici bir kuvvete sahiptir. Yüksek kovalent bağ yapısına sahip sinterlemesi yüksek sıcaklıklar gerektiren ileri teknoloji malzemelerin birçoğunun, SPS yöntemi ile basınç altında sinterleme ilaveleri kullanılmadan düşük sıcaklıklarda üretilabilmektedir.



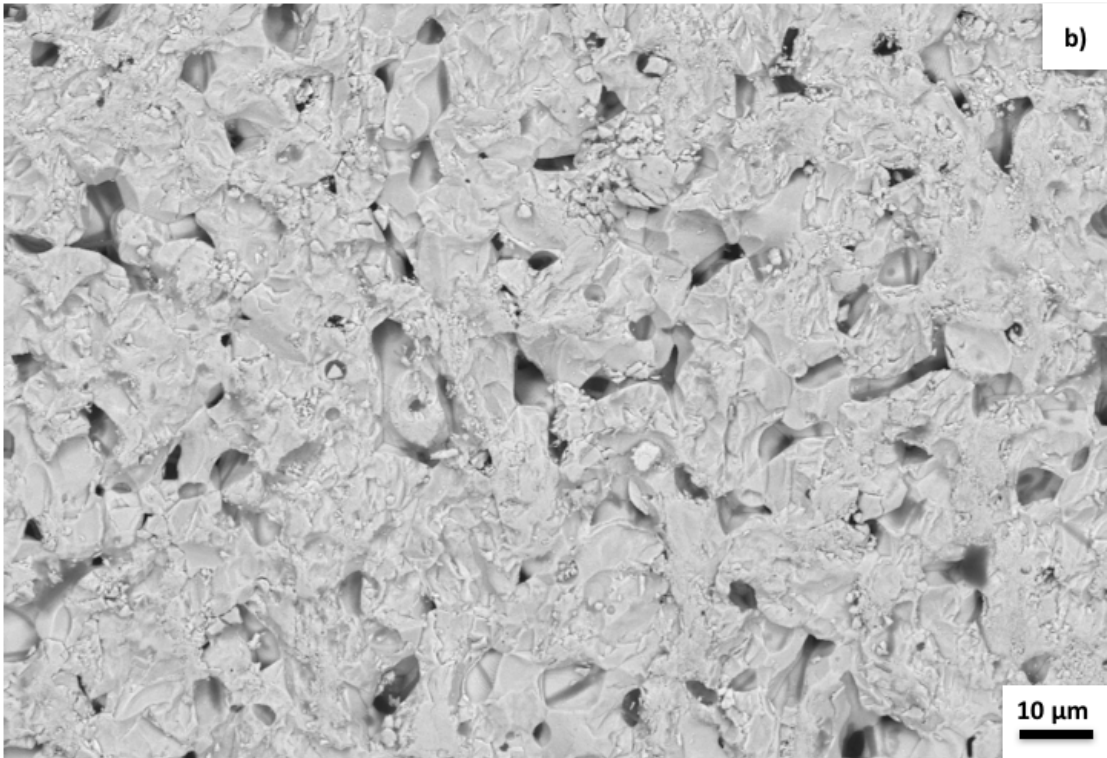
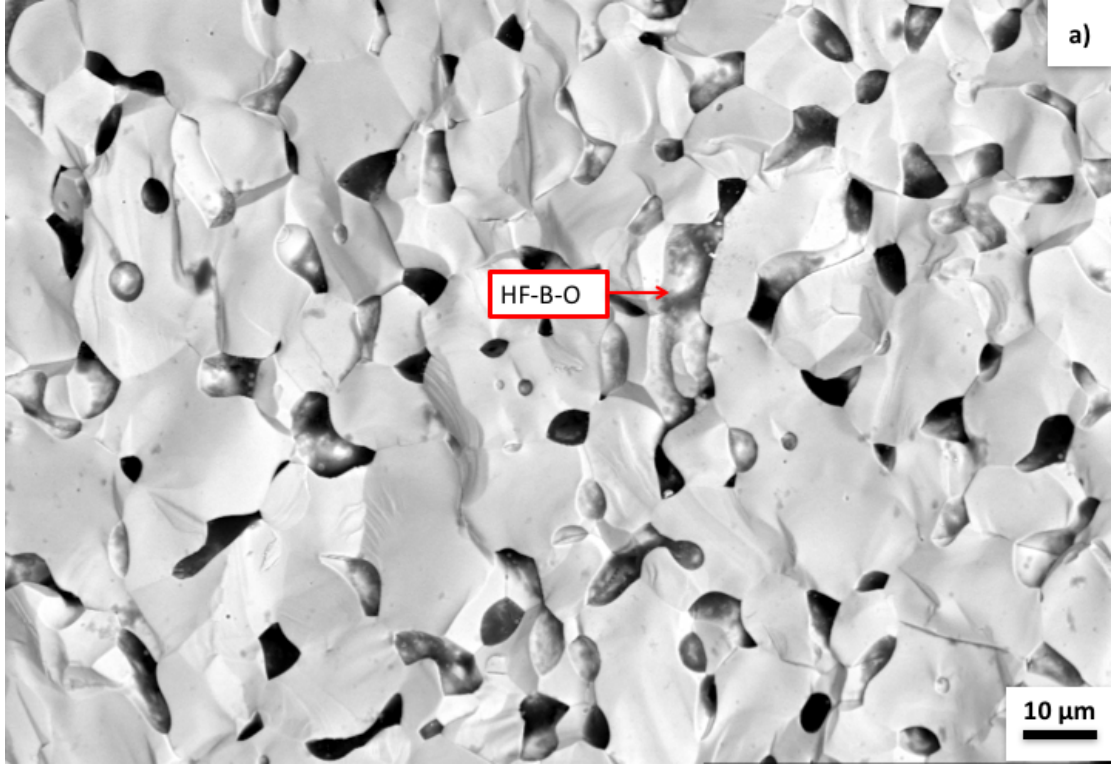
Şekil 8.8. a) HB6 ve b) HB7 denemelerine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafikleri



Şekil 8.9. Standart koşullar ve SPS vakum koşulları altında 1 mol $\text{HfO}_2 + 4\text{mol B}$ reaksiyonun Gibbs Serbest Enerji değişimi

Katı hal sentezi ile üretimde uygulanan basınç etkisi ile kütle taşınımı hızlanmakta böylece gözenek eliminasyonu daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir [125]. Gerçekleştirilen denemeler sırasında uygulanan akımın grafit kalıp ve baskı elemanları boyunca temas halinde olmasını sağlamak amacıyla minimum 15 MPa basınç uygulanmaktadır. Sonuç olarak, uygulanan bu minimum basıncın daha hızlı kütle taşınımına olanak sağlayarak reaksiyonun termodinamik olarak hesaplanan oluşum sıcaklığından (950°C), daha düşük sıcaklıkta (800°C) gerçekleştiği gözlenmiştir. Tek basamaklı ısıtma rejimi için gerçekleştirilen tüm denemelerde kütle taşınımını hızlandırmak amacıyla uygulanan basınç artan sıcaklıkla birlikte kademeli olarak 15 MPa'dan 60 MPa'ya arttırılmıştır.

hBN kaplanarak hızlı soğutma prosesinin uygulandığı HB8 denemesi için elde edilen mikroyapı HB7 denemesi ile benzer olmasına karşın, daha küçük tane boyutuna sahiptir. Daha küçük tane boyutu, hızlı soğutmaya bağlı olarak daha kısa sürede sinterleme ile ilişkilidir. Buna karşın hızlı soğutmadan kaynaklı olarak gaz baloncuklarının miktarında artış gözlenmiştir.



Şekil 8.10. a) HB7 ve b) HB8 denemelerine ait kırık yüzey BSE-SEM görüntüleri

hBN kaplanarak gerçekleştirilen HB7 ve HB8 denemelerine ait kırık yüzey BSE-SEM görüntüleri Şekil 8.10.'da verilmiştir. HB8 denemesinde mikroyapının hızlı soğutmaya ve basınca bağlı olarak yüksek oranda sürünme ve tane çıkması hatalarına sahip olduğu gözlenmiştir. Bu denemeye ait elde edilen yoğunluk değeri $10,1 \text{ g/cm}^3$ 'tür. HB7 denemesi ile karşılaştırıldığında nispeten daha düşük yoğunluğa sahip olması, hBN'nin yüksek ısı şok dayanımının spark plazma sinterleme yöntemi ile mikroyapısal hataların minimize edilerek üretilmesinde tek başına yeterli bir parametre olmadığını açıkça ortaya koymaktadır.

Bor miktarı, ısıtma ve soğutma hızı, sinterleme süresi ve hBN kaplama parametrelerinin etkilerinin incelendiği tek basamaklı ısı rejimin uygulandığı tüm denemeler için, en yüksek yoğunluk ve en iyi mikroyapı, hBN kaplanarak 50°C/dk . ısıtma ve soğutma hızı ile 2050°C 'de 30 dk. süreyle sinterlenen HB7 denemesidir. Elde edilen yoğunluk değeri relatif olarak %94'tür. Mikroyapısal açıdan ele alındığında ise yoğun bir malzeme olmasına karşın, sinterleme parametrelerine bağlı olarak C ve Hf-B-O ara fazları, tane çıkması, sürünme gibi hatalar içerdiği gözlenmiştir.

8.2.3. Sertlik ve kırılma tokluğu analizleri

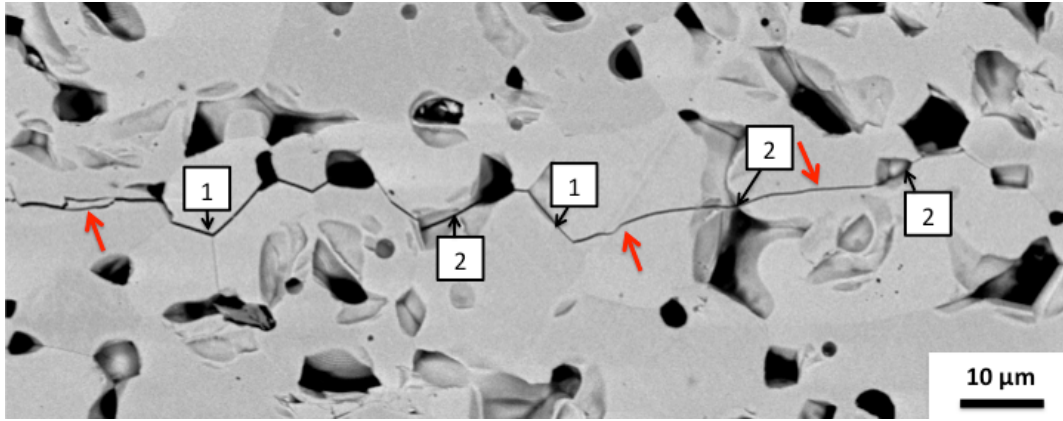
Çizelge 8.2'de HB6, HB7 ve HB8 denemelerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri verilmiştir. Gözenekli bir mikroyapıya sahip olmalarına bağlı olarak diğer denemelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri diagonal iz oluşumu gerçekleşmediğinden hesaplanamamıştır.

Çizelge 8.2. HB6, HB7 ve HB8 denemelerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

Numune Adı	Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
HB6	$8,94 \pm 0,23$	$4,08 \pm 0,10$
HB7	$11,59 \pm 0,62$	$3,12 \pm 0,17$
HB8	$9,28 \pm 0,26$	$5,25 \pm 0,13$

Çizelge 8.2’de belirtilen sertlik değerleri incelendiğinde hBN kaplama ve yavaş soğutma hızının mikroyapısal gelişime bağlı olarak sertlik üzerinde önemli etkisi olduğu gözlenmiştir. Yüksek sertlik değeri hBN kaplı ve yavaş soğutma uygulanan HB7 denemesinde elde edilmiştir. Uygulanan hBN kaplama ve yavaş soğutma ile HB7 denemesinin yoğunluğundaki artış malzemenin sertliğini arttırmıştır. Buna karşın elde edilen sertlik değerleri literatürde yer alan değerlere kıyasla çok düşüktür [52,85]. Üretim koşullarına bağlı olarak taneler arasındaki bağların zayıf oluşu düşük yoğunluk eldesine ve mikroyapısal hatalara neden olduğundan daha düşük sertlik değerleri elde edilmiştir.

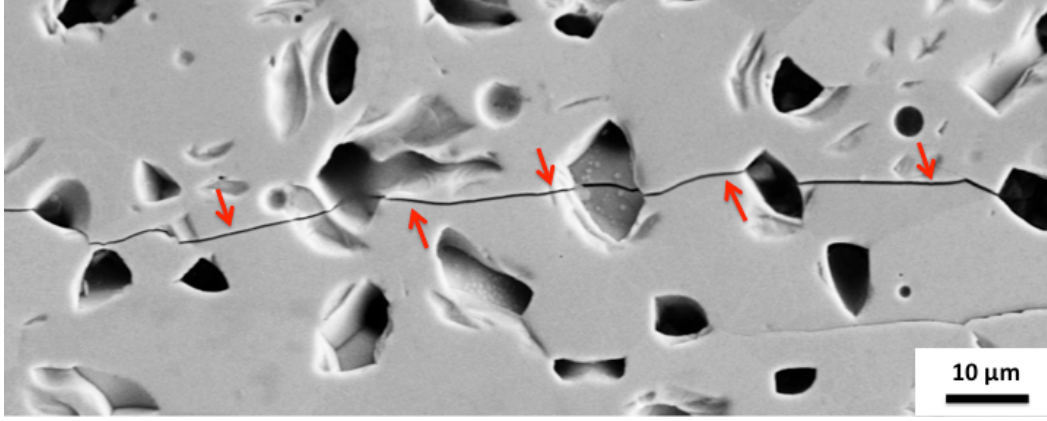
En yüksek kırılma tokluğu değeri, hBN kaplı hızlı soğutma uygulanan HB8 denemesinde elde edilmiştir. Bu denemeye ait mikroyapıda görülen çatlak ilerlemesi Şekil 8.11’de verilmiştir. Tespit edilen tokluk mekanizmaları numaralarla belirtilmiştir.



Şekil 8.11. HB8 denemesine ait çatlak ilerlemesi SEM görüntüsü

1 ile gösterilen bölgelerde çatlak HfB_2 taneleri etrafında dolaşmakta ve çatlak saptırma mekanizması ile tokluk artmaktadır. 2 ile gösterilen bölgelerde tane çıkması hatalarının yer alması sonucu çatlak enerjisinin bu alanlarda sönmülerek tokluğun artmasında pozitif etkide bulunmuştur. Kırmızı ile gösterilen bölgede ise HfB_2 tanesi çatlak ilerlemesini engelleyememekte ve kırılmaktadır.

Şekil 8.12’de HB7 denemesine ait mikroyapıda görülen çatlak ilerlemesi görüntüsü verilmiştir. HfB_2 tane sınırlarında güçlü bağlar oluşması nedeniyle, çatlak ilerlemesi HfB_2 tane kırılması ile gerçekleşmiştir. Bunun sonucu olarak da HB7 denemesinde daha düşük kırılma tokluğu elde edilmiştir.



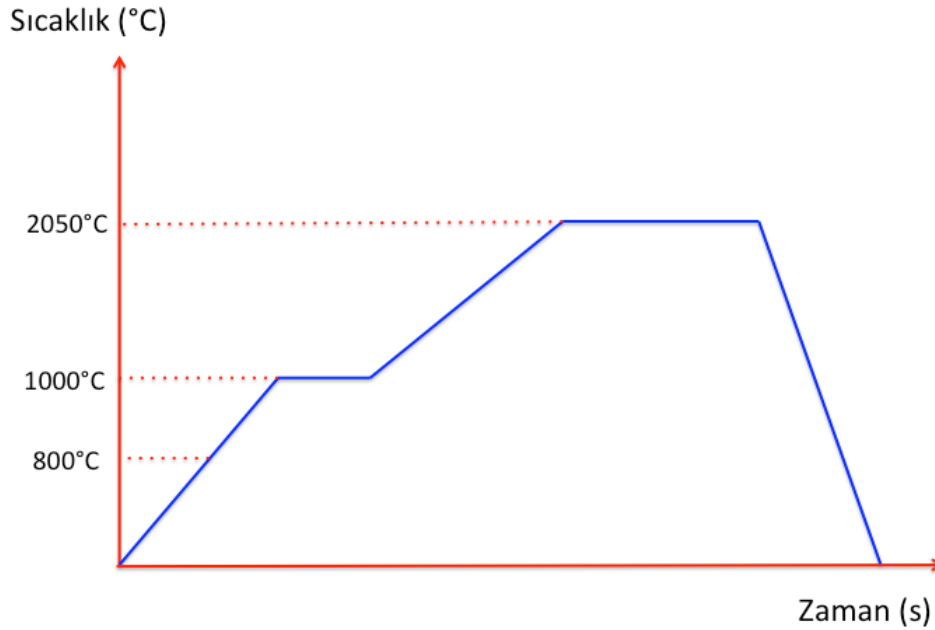
Şekil 8.12. HB7 denemesine ait çatlak ilerlemesi SEM görüntüsü

8.3. İki Basamaklı Isıtma Rejimi

Bir önceki başlık altında SPS yöntemi ile tek basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak HfB_2 bileşiğinin üretimi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. $\text{HfO}_2\text{:B}$ ikili kompozisyon sistemi kullanılarak stokiometrik ve ilave bor olmak üzere 2 farklı mol oranında toz karışımı hazırlanmıştır. Reaksiyon ürünü olarak oluşan bor oksit esaslı bileşiklerin HfB_2 oluşumu ile eş zamanlı olarak sistemden uzaklaşması bor kaybına sebep olduğundan, stokiometrik oranda hazırlanan toz karışımı ile yüksek yoğunluğa sahip HfB_2 bileşiği elde edilememiştir. Bu nedenle çalışmalara yaklaşık olarak kütlece %2,5 ilave miktarda bor içeren toz karışımı ile devam edilmiştir. Tek basamaklı ısıtma rejiminin uygulandığı çalışmalarda ısıtma ve soğutma etkisi, sinterleme süresi etkisi ile grafit kalıp etrafının hBN ile kaplama etkisi incelenmiş ve yüksek ısıtma ve soğutma hızı ile kısa sinterleme süresinin, HfB_2 bileşiğini üretimini olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir. Bir diğer dikkat çekici nokta grafit kalıp kullanılmasından kaynaklı olarak yapı içerisinde gözlemlenen C bileşiğidir. hBN kaplama ile C bileşiğinin yapı içerisine difüzyonu azaltılarak daha yüksek yoğunluğa sahip malzeme elde edilmiştir. SPS yöntemi ile sinterlemede çekme miktarı, sinterleme esnasında baskı elemanlarının hareketi sonucu oluşan yer değiştirme miktarı ile hesaplanmaktadır. Tek basamaklı ısıtma rejimine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafikleri incelendiğinde 800–1000°C arasında hızlı bir değiştirme gözlenmiştir. Gözlemlenen bu yer değiştirme miktarı termodinamik çalışmalar ve literatürde yer alan bilgiler ışığında HfO_2 ile B taneleri arasında borothermal indirgeme işleminin gerçekleşerek HfB_2 ve B_2O_3 ürünlerinin oluşumu olarak yorumlanmıştır. B_2O_3 yapısının sistemde oluşan yapıya (sıvı ve/veya gaz) bağlı olarak sistemden uzaklaşması için gerekli olan parametre zamandır.

Çalışmanın bu aşamasında oluşan B_2O_3 yapılarının sistemde uzaklaşmasına zaman tanımak adına 800–1000°C sıcaklık aralığında farklı ısıtma hızları uygulanarak 1000°C sonunda 10 dk. bekleme süresi ile iki basamaklı ısıtma rejimi uygulanmıştır. 1000°C bekleme süresi esnasında basınç etkisi ve 1000–2050°C sinterleme aşamasında ısıtma hızı etkisi incelenerek daha yüksek yoğunluğa ve daha iyi mekanik özelliklere sahip HfB_2 üretimi temel alınmıştır. Tek basamaklı ısıtma rejimi ile gerçekleştirilen denemelerden elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak gerçekleştirilen tüm denemelerde 50°C/dk. soğutma hızı ile hBN kaplama işlemi uygulanmıştır.

Şekil 8.13'te iki basamaklı ısıtma rejimine ait temsili sinterleme grafiği verilmiştir.



Şekil 8.13. İki basamaklı ısıtma rejimine ait temsili SPS grafiği

8.3.1. Faz analizleri

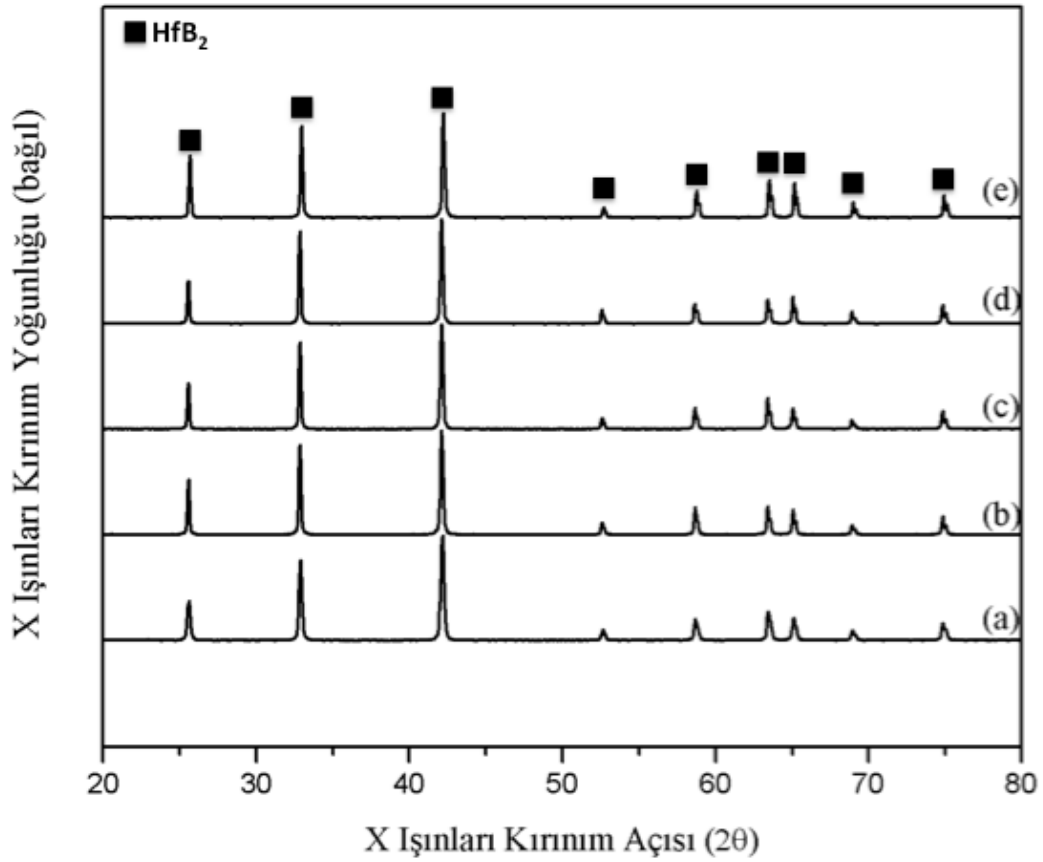
Çizelge 8.3'de SPS yöntemi ile iki basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak HfB_2 üretiminin gerçekleştirildiği tüm denemelere ait bilgiler ve elde edilen yoğunluk değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen en yüksek yoğunluk değeri tek basamaklı ısıtma denemeleri ile benzer şekilde relatif olarak %94'tür. Yoğunluk ve mikroyapı analizi başlığı altında bileşiklerin sentezlenme ve sinterlenme davranışları ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır.

Çizelge 8.3. *HfO₂-B başlangıç tozları kullanılarak iki basamaklı ısıtma rejimi uygulanan denemelere ait bilgiler ve yoğunluk değerleri*

Numune Adı	800-1000°C arası ısıtma hızı (°C/dk.)	10 dk. bekleme esnasında uygulanan basınç (MPa)	1000-2050°C arası ısıtma hızı (°C/dk.)	Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif Yoğunluk (%)
HB9	50	15	50	10,5	94
HB10	50	15-60	50	10,1	90
HB11	10	15	50	10,4	93
HB12	10	15	25	10,1	90
HB13	10	15	100	10	89

Şekil 8.14'te iki basamaklı ısıtma rejimi uygulanan denemelere ait XRD paternleri verilmiştir.

İki basamaklı ısıtma rejimi için gerçekleştirilen tüm denemelerde SPS parametrelerinden bağımsız olarak HfB₂ bileşiğinin paternlerinin majör ve tek faz olarak yer aldığı gözlenmiştir. Bunu yanı sıra tek basamaklı ısıtma rejimi denemeleriyle benzer şekilde büyük 2θ açılarında oluşan HfB₂ majör paternleriyle çakışık olarak stokiometrik olmayan HfB₂ fazlarını temsil eden Kβ ışımlarını temsil eden minör paternler gözlenmiştir.

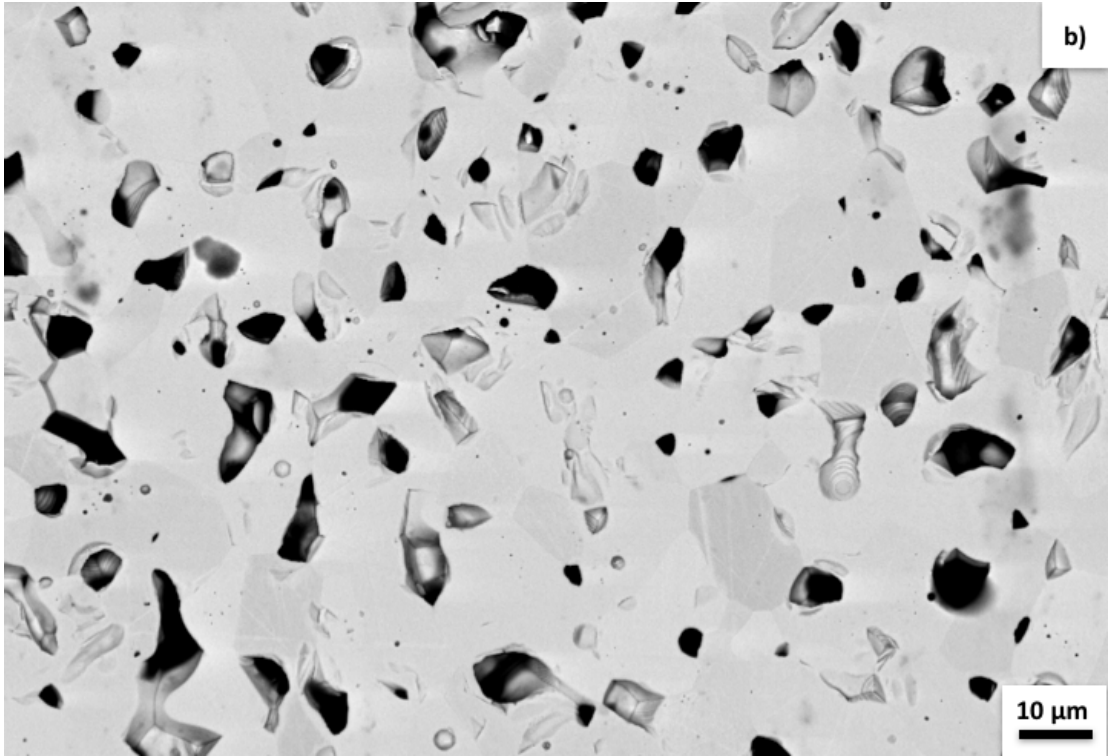
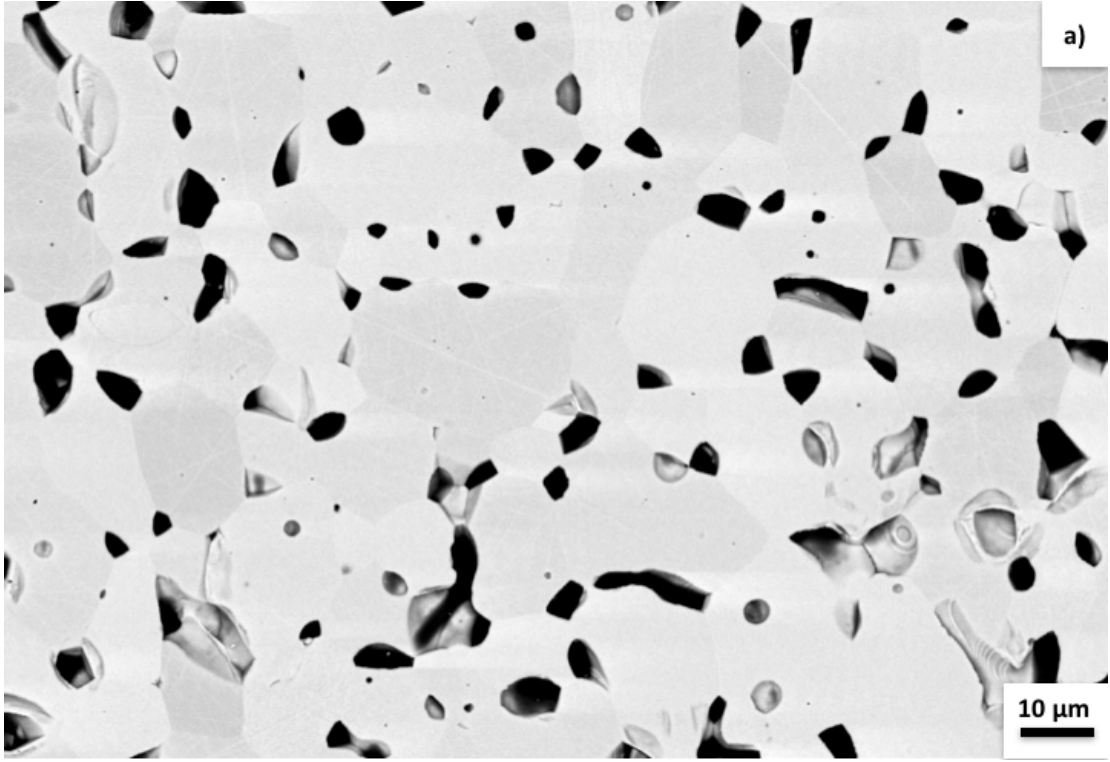


Şekil 8.14. İki basamaklı ısıtma rejimi uygulanan a) HB9 b) HB10 c) HB11 d) HB12 ve e) HB13 denemelerine ait XRD paternleri

8.3.2. Mikroyapı ve yoğunluk analizleri

İki basamaklı ısıtma rejimi denemelerinde elde edilen en yüksek yoğunluk değeri HB9 denemesinde elde edilmiştir. Bu denemede 50°C/dk. ısıtma hızıyla 1000°C sıcaklıkta 10 dk. bekleme süresi uygulanarak borothermal indirgeme işleminin tamamlanmasına zaman tanınmış, devamında yine 50°C/dk. ısıtma hızında sinterleme sıcaklığı olan 2050°C'de 30 dk. süreyle sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Soğutma işlemi 50°C/dk. soğutma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Deneme hBN kaplaması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yoğunluk değeri, tek basamaklı ısıtma rejimi denemelerinde elde edilen yoğunluk değeri ile aynıdır.

Şekil 8.15'te HB9 ve HB10 denemelerine ait parlatılmış kesit yüzey BSE-SEM görüntüleri verilmiştir.



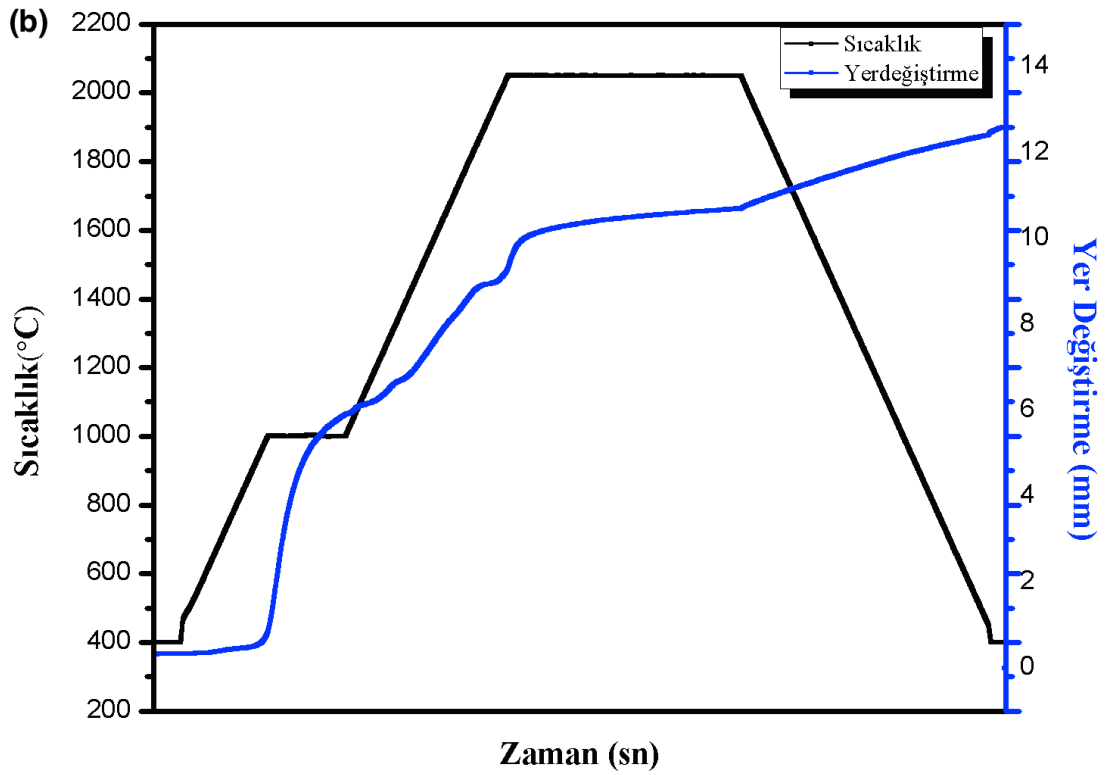
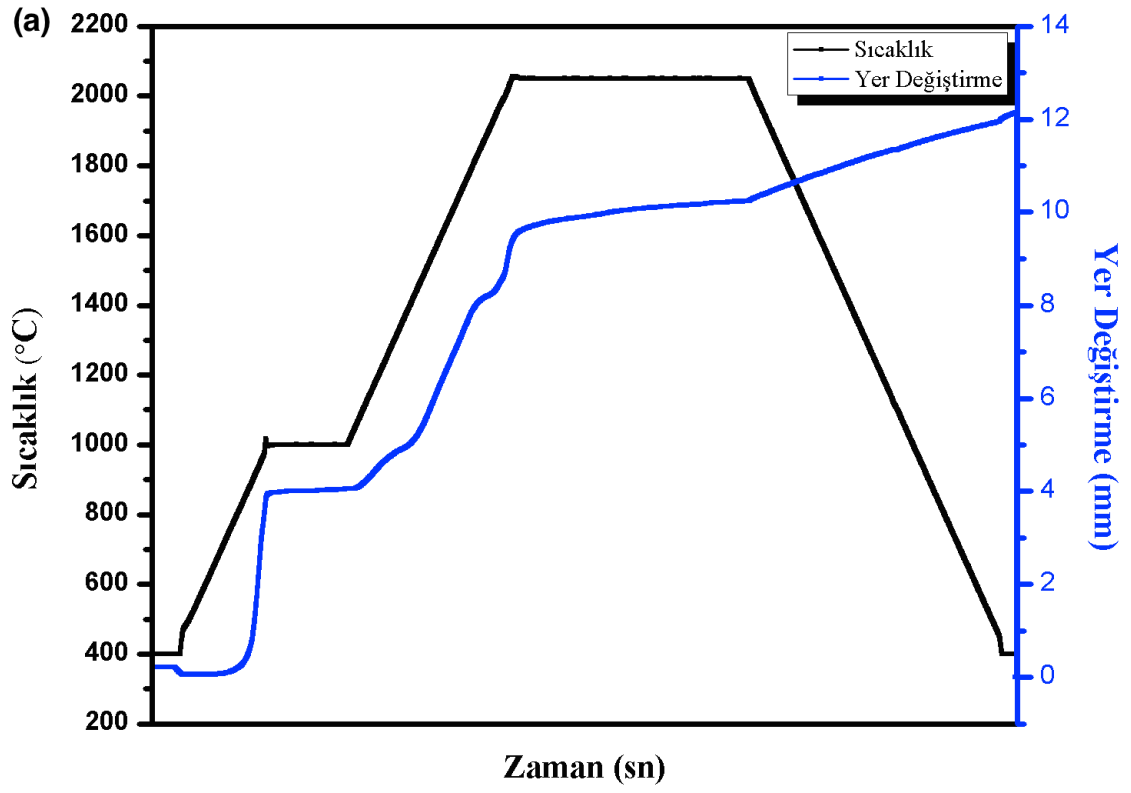
Şekil 8.15. a) HB9 ve b) HB10 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri

HB9 mikroyapısı incelendiğinde tek basamaklı ısıtma rejimi denemelerinde gözlemlenen tane çıkması, kapalı gözenekler ve C kirliliğinin sistemde hala mevcut olduğu gözlenmiştir. Buna karşın tek basamaklı ısıtma rejimi denemelerinin en yüksek yoğunluk ve mekanik özelliklere sahip denemesi olan HB7 ile karşılaştırıldığında, sürünmeden kaynaklı mikroyapısal hataların azaldığı açıkça gözlenmiştir. Sonuç olarak borotermal indirgeme işleminin tamamlanması ve oluşan sıvı ve/veya gaz formundaki bor oksit bileşiklerinin sistemden taşınması için tanınan zaman mikroyapısal gelişimi pozitif etkilemiştir.

HB10 denemesine ait mikroyapı görüntüsü incelendiğinde ise ısı şokları sonucu oluşan gerilmelerin yol açtığı tane çıkması hatalarının artmasının yanı sıra sürünme ve kapalı gözenek miktarında artış gözlenmiştir. Elde edilen yoğunluk değeri relatif olarak %90'dır. Borotermal indirgeme işlemi esnasında oluşan sıvı ve/veya gaz formlarının tane sınırlarından taşınarak sistemden uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak adına 1000°C sıcaklıktaki 10 dakikalık bekleme süresi esnasında uygulanan basıncın kademeli olarak 15 MPa'dan 60 MPa'ya artırıldığı bu denemede, basıncın yoğunluk ve mikroyapısal gelişimi negatif etkilediği gözlenmiştir.

Şekil 8.16'da HB9 ve HB10 denemelerine ait sıcaklık-zaman-yerdeğiştirme grafikleri verilmiştir.

Tek basamaklı ısıtma rejimi denemelerinden farklı olarak tozlar arasındaki ilk etkileşim 700°C'de başlamaktadır. Bu artışın sebebi, iki basamaklı ısıtma rejiminde 1000°C sıcaklığa kadar uygulanan sabit basınç (15 MPa) değeridir. HB9 ve HB10 denemelerinin 1000°C sıcaklıkta 10 dk. bekleme süresi esnasında gerçekleşen yer değiştirme miktarları incelendiğinde basıncın kademeli olarak arttırıldığı HB10 denemesindeki yer değiştirme miktarı daha fazladır. Daha öncede belirtildiği üzere, uygulanan basınç, reaksiyon ürünü olarak oluşan sıvı ve/veya gaz fazlarının sistemden uzaklaşmasında itici rol oynayarak yoğunluk ve mekanik özellikleri artırıcı etkide bulunmaktadır. Fakat HB10 denemesi için sentez oluşum esnasında uygulanan basınç sıvı ve /veya gaz yapısında olan bileşiklerin tane sınırlarına taşınmadan oluşan taneler arasında sıkışıp kalarak, ısı şoklarının etkisiyle malzemede sürünme ve tane çıkması gibi hataların oluşumunu arttırdığı düşünülmektedir.

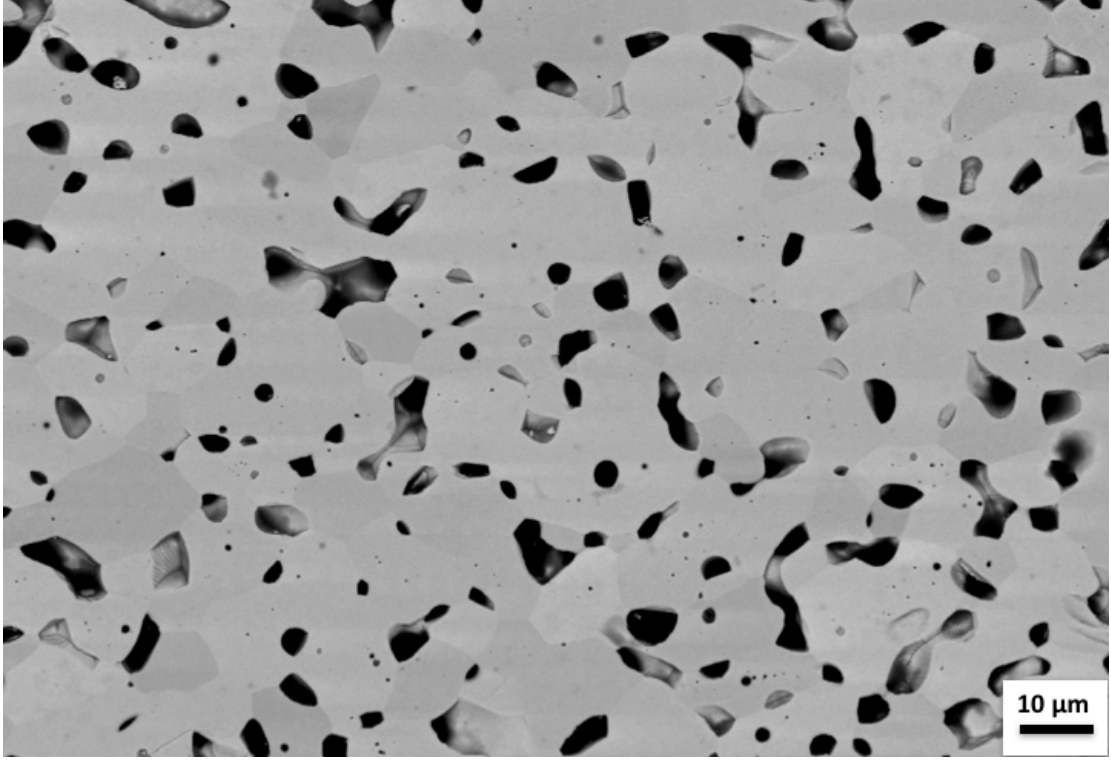


Şekil 8.16. a) HB9 ve b) HB10 denemelerine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği

Borothermal indirgeme işleminin tamamlanması için zaman tanımak adına iki basamaklı ısıtma rejimi uygulanmış olmasına karşın elde edilen en yüksek yoğunluk değeri relatif olarak %94 olarak hesaplanmıştır. Termodinamik yaklaşım ve tek basamaklı ısıtma rejimine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiklerinden elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak 800-1000°C arasında borothermal indirgeme işleminin gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu amaçla sentez ürünü olarak oluşan sıvı ve/veya gaz formundaki fazların taşınımı için daha fazla zaman tanımak adına 800–1000°C aralığında 10°C/dk. yavaş ısıtma hızı prosesi uygulanmıştır. HB11 olarak isimlendirilen bu denemeye ait parlatılmış kesit yüzey BSE-SEM görüntüsü Şekil 8.17’de verilmiştir.

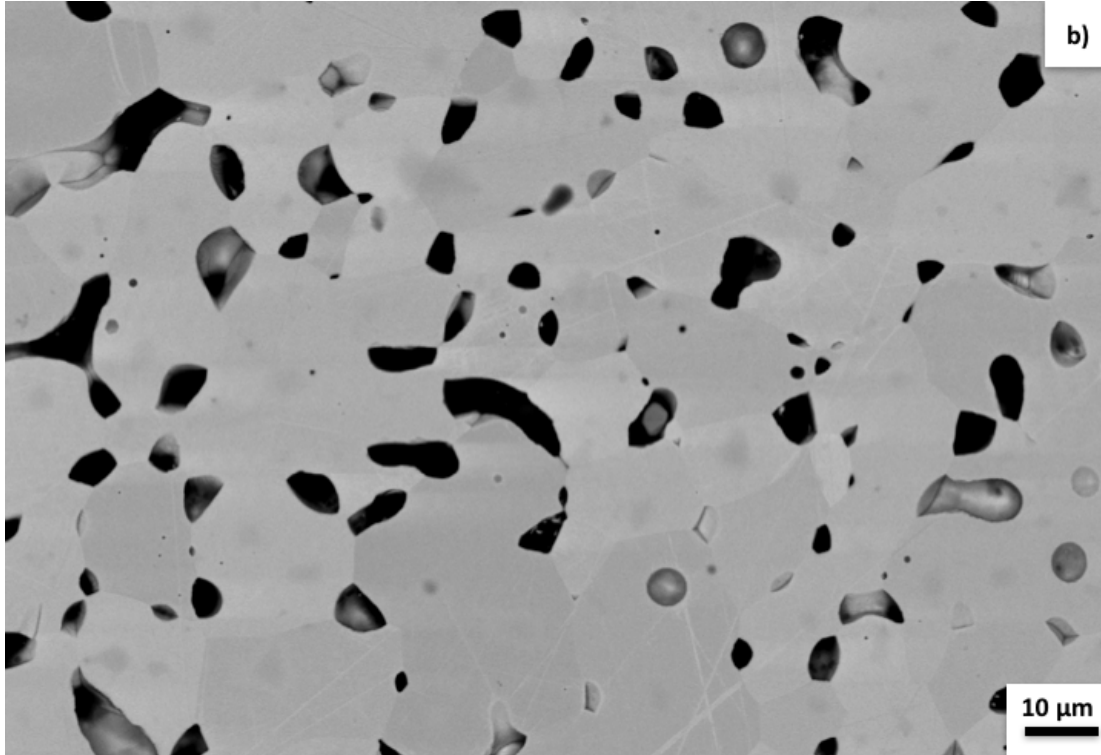
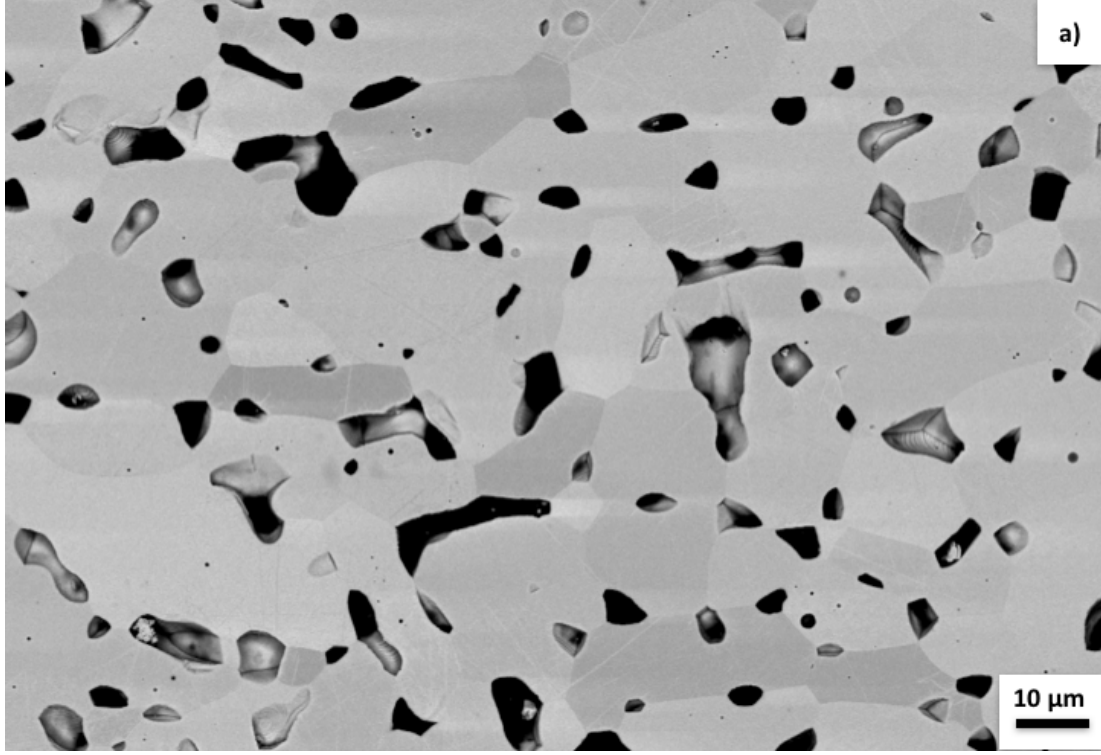
HB11 denemesine ait SEM görüntüsü HB9 (Şekil 8.15-a) denemesi ile karşılaştırıldığında nispeten daha küçük taneler elde edilmiştir. Tek basamaklı ısıtma rejiminde de belirtildiği üzere, borür yapılarının tane büyümesinde mikroyapıdaki bor-oksit esaslı bileşiklerinin varlığı ve sinterleme süresi ve/veya sıcaklığı olmak üzere iki farklı mekanizma aktiftir. 800–1000°C sıcaklık aralığında 10°C/dk. ısıtma hızının uygulandığı H11 denemesinde bor oksit esaslı bileşiklerin tane sınırlarından taşınarak eliminasyonu için daha fazla zaman tanındığından daha küçük taneler elde edildiği düşünülmektedir. Sonuç olarak 800-1000°C sıcaklık aralığında uygulanan yavaş ısıtma hızı mikroyapısal gelişimi pozitif yönde etkilemiştir. Bu deneme için elde edilen yoğunluk değeri relatif olarak %93’tür. HB9 denemesi ile karşılaştırıldığında nispeten daha düşük yoğunluk elde edilmiş olmasının nedeni, uzun sinterleme süresine bağlı olarak mikroyapıya daha fazla C difüzyonu olması ve yoğunluk değerinin monolitik HfB_2 bileşiği göz önünde bulundurularak hesaplanmasıdır.

800–1000°C sıcaklık aralığında uygulana yavaş ısıtma prosesinin mikroyapısal gelişimi pozitif yönde etkilemesi üzerine, 1000–2050°C arasında ısıtma hızının mikroyapısal gelişime olan etkisi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. HB11 denemesi için 50°C/dk. olarak uygulanan ısıtma hızı HB12 ve HB13 denemeleri için sırasıyla 25 ve 100°C/dk. olarak seçilmiştir. HB12 ve HB13 denemelerine ait parlatılmış kesit yüzeyi BSE-SEM görüntüleri Şekil 8.18’de verilmiştir.



Şekil 8.17. HB11 denemesine ait BSE-SEM görüntüsü

SEM görüntüleri incelendiğinde ısıtma hızının tane büyümesi üzerinde önemli bir rol oynadığı gözlenmiştir. Her iki deneme için de tane çıkması hataları, kapalı gözenekler ve gaz baloncuk oluşumu açıkça gözlenmiştir. HB11 denemesi ile karşılaştırıldığında her iki deneme için de daha kaba tane boyutuna sahip bir mikroyapı elde edilmiştir. 800–1000°C sıcaklık aralığında uygulana 10°C/dk. ısıtma hızının yanı sıra, HB12 denemesinde 1000–2050°C sıcaklık aralığında uygulanan 25°C/dk. ısıtma hızı, gerçekleştirilen tüm denemeler göz önünde bulundurularak, toplam sentez ve sinterleme süresi açısından en uzun prosese sahip denemedir. Sonuç olarak HB12 denemesinde gözlemlenen tane büyümesinin sebebi, uzun proses süresinin sonucu olan tane sınırlarında difüzyon mekanizmasıdır. HB13 denemesinde ise sentezleme için HB11 ile karşılaştırıldığında daha az zaman tanınması, sistemde oluşan sıvı ve/veya gaz formu yapıların elimine edilmesine imkân tanımamaktadır. Sistemde kalan bor-oksit esaslı yapılar tane sınırlarında çökerek katı hal sinterleme tane birleşmesine engel teşkil etmektedir. Bunun yanı sıra tane sınırlarında çökelen bu fazlar gözenek büyümesine de yol açarak malzemenin yoğunluğunu düşürmektedir.



Şekil 8.18. a) HB12 ve b) HB13 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri

HB12 ve HB13 denemelerine ait elde edilen relatif yoğunluk değerleri sırasıyla %90 ve %89'dur. Bu denemelerde elde edilen düşük yoğunluğun sebebi, tane büyümesi nedeniyle yüzey alanındaki artışın uzun difüzyon yolu (diffusion path) oluşturması ve bu da sinterleme için gerekli itici kuvveti azaltması olarak yorumlanmıştır.

8.3.3. Sertlik ve kırılma tokluğu analizleri

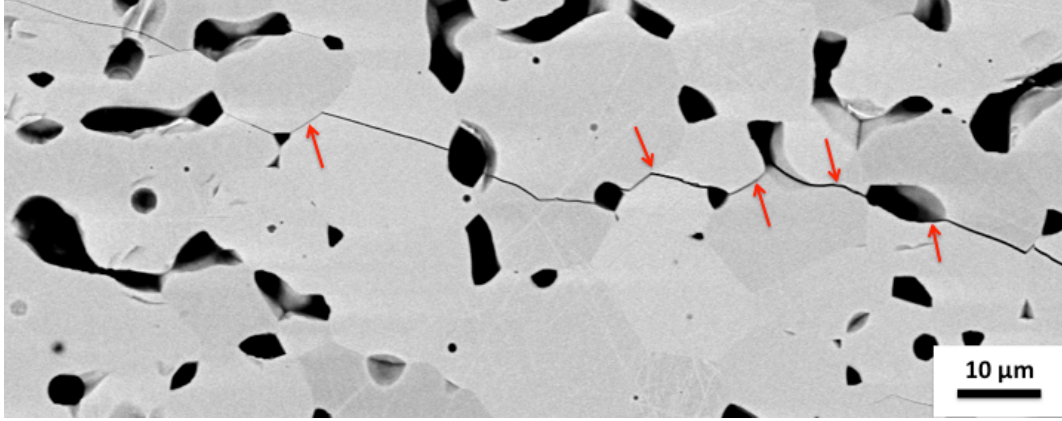
Çizelge 8.4'de iki basamaklı ısıtma denemelerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.4. İki basamaklı ısıtma rejiminin tüm denemelerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

Numune Adı	Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})
HB9	9,38 ± 0,25	5,06 ± 0,13
HB10	8,85 ± 0,34	5,16 ± 0,19
HB11	9,23 ± 0,25	4,10 ± 0,11
HB12	8,63 ± 0,25	4,50 ± 0,13
HB13	8,94 ± 0,11	4,92 ± 0,07

Denemelerden elde edilen sertlik değerleri tek basamaklı ısıtma rejimi denemeleriyle karşılaştırıldığında daha düşüktür. Buna karşın kırılma tokluğu değerlerinde fark edilir bir artış gözlenmiştir. Malzemelerdeki sertliğin düşük olmasının sebebi, tane büyümesi ile ilişkilidir. Elde edilen kırılma tokluğu değerleri, mikroyapının hata içeriği ve tane büyümesi ile doğrudan ilişkilidir. Basınç etkisinin incelendiği HB10 denemesine ait mikroyapıda fazlaca miktarda yer alan tane çıkması hataları HB9 denemesi ile karşılaştırıldığında kırılma tokluğunu arttırmada itici rol oynamıştır. Sentezleme esnasında düşük ısıtma hızının uygulandığı HB11, HB12 ve HB13 denemelerinde HB9 ve HB10 ile karşılaştırıldığında kırılma tokluğunun azaldığı

gözlenmiştir. Isıtma hızına bağlı olarak yoğunluğun azalması kırılma tokluğu ve sertliğin azalmasında en önemli etkindir. Şekil 8.19'da HB9 denemesine ait çatlak ilerlemesi SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 8.19. HB9 denemesine ait çatlak ilerlemesi SEM görüntüsü

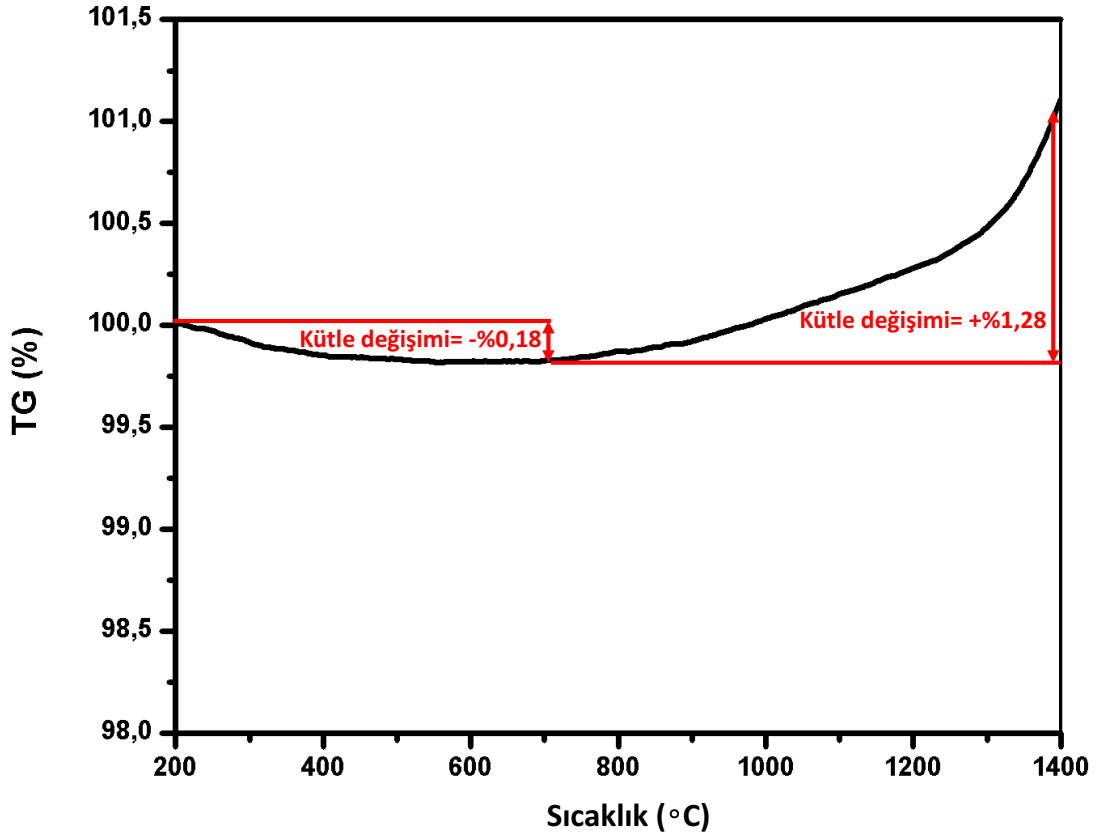
Kırmızı ok ile belirtilen bölgelerde çatlak ilerlemesinin HfB_2 tane sınırları boyunca ilerlemesi çatlak saptırma mekanizmasının aktif olması ile tokluğu arttırmıştır. Bunun yanı sıra sistemde yer alan tane çıkma hataları ilerleyen çatlağın enerjisini sönmülediği bölgeler olduğundan kırılma tokluğunu arttırmada bir diğer önemli etmendir.

8.4. Oksidasyon Testi Sonuçları

Tek basamaklı ve iki basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak HfB_2 üretiminin gerçekleştirildiği denemelerde en yüksek yoğunluk ve en iyi mikroyapısal özelliklere sahip HB9 denemesinin oksitlenme davranışı incelenmiştir.

Şekil 8.20'de HB9 denemesine ait statik hava ortamında 1400°C 'de gerçekleştirilen Termogravimetri (TG) analizine ait grafik verilmiştir.

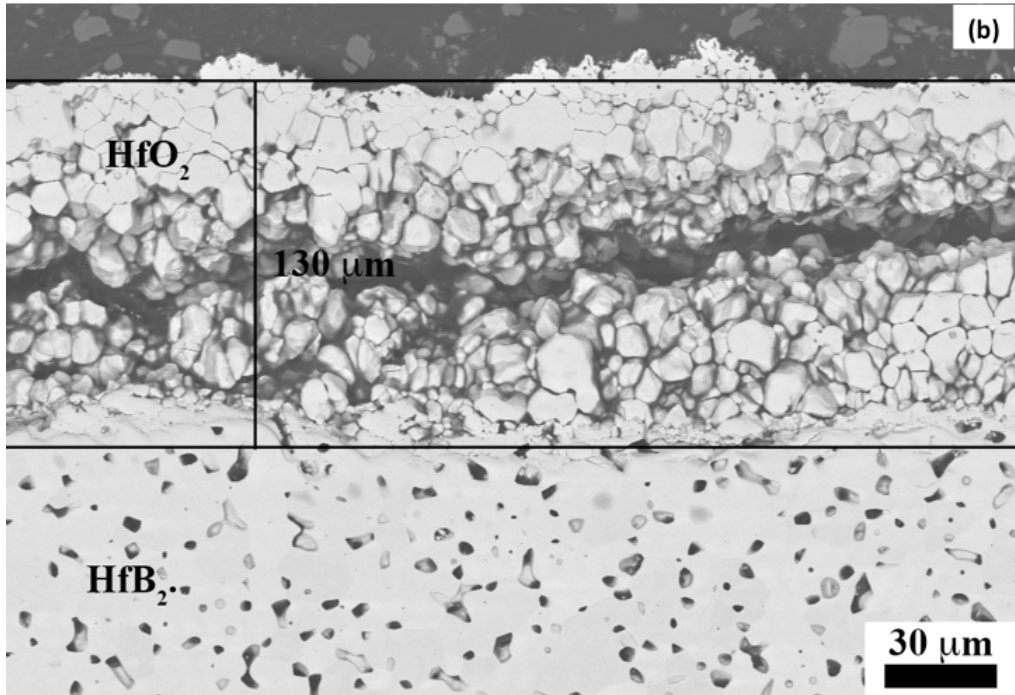
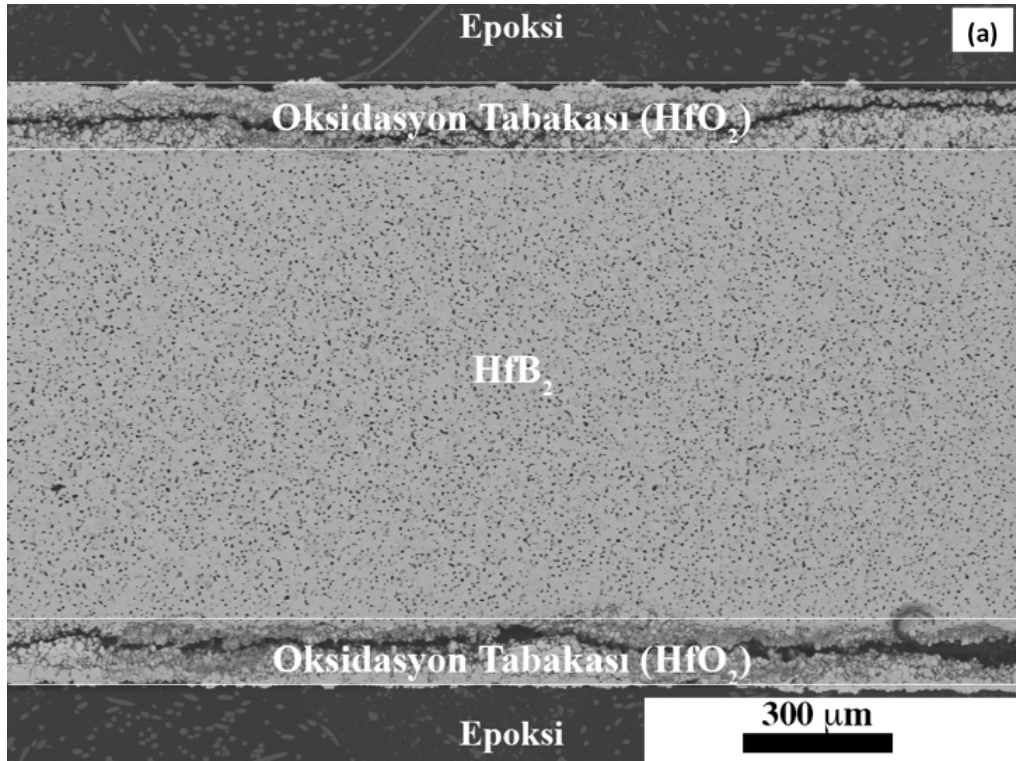
Verilen grafik incelendiğinde malzemede 2 farklı kütle değişimi gözlenmiştir. 700°C 'ye kadar %0,18 oranında kütle kaybı varken, 700°C ile 1400°C sıcaklık aralığında %1,28 oranında bir kütle kazanımı gözlenmiştir. Monolitik borür yapıların oksitlenme davranışlarının çok düşük sıcaklıklarda başladığı bilinmektedir [59,93,97]. Nitekim 700°C sıcaklıktan itibaren gözlemlenen kütle kazanımı yapının kararlı halinin bozularak, oksitçe zengin yeni yapılar oluşturduğu şeklinde yorumlanmıştır. 700°C 'den düşük sıcaklık aralığında gözlemlenen kütle kazanımı ise üretim esnasında grafit elemanların kullanımı sonucu yapıya taşınan grafit bileşenlerin oksijen ile reaksiyonu sonucu yapıdan uzaklaşması sonucu oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 8.20. HB9 denemesine ait termogravimetri (TG) analizi

1400°C sıcaklığın üzerindeki oksitlenme direncini incelemek adına 1650°C de bir saat süreyle kutu tipi fırında atmosfer ortamında oksidasyon testi gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.21’de HB9 kodlu monolitik HfB₂ numunesinin bu oksidasyon işlemi sonrası parlatılmış kesitinden elde edilen farklı büyütmeledeki SEM görüntüleri verilmiştir.

Numunenin her iki yüzeyinde de yaklaşık olarak 130 µm kalınlığında HfO₂ esaslı oksitlenme tabakasının olduğu görülmektedir. Tabakanın en üst kısmında 1 µm kalınlığında homojen olmayan bir B-O esaslı tabakanın olduğu görülmektedir. Borür esaslı malzemelerde oksidasyon direncini artırıcı herhangi bir ilave yapılmadığında aktif oksidasyon gerçekleşmektedir. Bor 600°C ve üzerindeki sıcaklıklarda oksijen ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girerek önce sıvı sonrasında ise 900°C ve üzerinde ise farklı stokiometrilere (B₂O₃, B₂O₂ vb.) gaz fazına geçerek buharlaşmakta ve ana malzemenin çok hızlı bir şekilde oksitlenmesine neden olmaktadır [101]. SEM görüntülerinden de görüleceği üzere Oluşan HfO₂ tabakası ana yapıdan ayrılmış bir şekilde durmak ve yapı bütünlüğünün bozulduğu görülmektedir.



Şekil 8.21. 1650°C'de 1 saat süre ile oksidasyon işlemine sonrası HB9 kodlu monolitik HfB_2 numunesine ait a) genel ve b) oksidasyon tabakası SEM görüntüleri.

8.5. Isıl İletkenlik Analizi

Tek basamaklı ve iki basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak HfB_2 üretiminin gerçekleştirildiği denemelerde en yüksek yoğunluk ve en iyi mikroyapısal özelliklere sahip HB9 denemesine ait 100, 500 ve 900°C sıcaklıklardaki ısıl yayılım ve ısıl iletkenlik değerleri Çizelge 8.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 8.5. HB9 denemesine ait ısıl yayılım ve ısıl iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Isıl Yayılım (mm ² /s)	Isıl İletkenlik (W/m.K)
100	20,3	95
500	17,4	85
900	16,45	50

Çizelge 8.5'te verilen değerler incelendiğinde ısıl yayılım ve ısıl iletkenlik değerlerinin artan sıcaklık ile azaldığı gözlenmiştir. Sahip oldukları metal-metal bağları sebebiyle yüksek elektriksel ve ısıl iletkenlik özelliği sergileyen HfB_2 seramiklerinde ısıl iletkenlik değeri sistemdeki ikincil fazların miktarına ve dağılımına, mikroyapısal hatalara tane boyutuna ve yoğunluğa doğrudan bağlıdır. Literatürdeki değerler ile karşılaştırıldığında [92] hesaplanan ısıl iletkenlik değerleri düşüktür. Bu düşük değerler malzemenin nispeten düşük yoğunluğa ve mikroyapıda yer alan tane çıkması gibi hatalar nedeniyle fonon dalgalarının saçılmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte gözlemlenen düşük ısıl iletkenlik değeri ise yapının kararlı halinin bozunmasıyla doğrudan ilişkilidir.

9. HfO₂-B-SiC BAŞLANGIÇ TOZLARI KULLANILARAK HfB₂-30SiC KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ

9.1. Giriş

Silisyum Karbür (SiC), yüksek ergime noktası, düşük yoğunluk, yüksek sertlik, iyi ısı iletkenlik, düşük ısı genleşme katsayısı ve yüksek oksitlenme, aşınma ve sürünme direnci gibi özelliklere sahip bir ileri teknoloji seramik malzemedir. Sahip olduğu bu özellikler sayesinde kesici uçlarda, zırh uygulamalarında, otomobil parçaları gibi yüksek aşınma ve sıcaklık uygulamalarında hali hazırda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [126-127].

SiC esaslı seramiklerin hali hazırda başarılı bir şekilde kullanım alanlarının yanında yüzeyinde sahip olduğu SiO₂ tabakası sayesinde aşırı yüksek sıcaklık seramiklerinin oksidasyon direncini arttırmada takviye faz olarak da kullanılmaktadır. Borür yapılarının oksitlenmesi esnasında oluşan temel ana faz bor oksit (B₂O₃)'tir. B₂O₃ çok düşük (450°C) ergime sıcaklığına ve yüksek buharlaşma sıcaklığına (> 1200°C) sahiptir. Artan sıcaklıkla birlikte oluşan B₂O₃ yapısının viskozitesi azalmakta ve 1200°C üzeri sıcaklıklarda gaz fazına geçerek yapıdan uzaklaşmaktadır. Dolayısıyla malzeme yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakası hızla uzaklaşarak malzemenin çok hızlı oksitlenmesine neden olmaktadır. Belirli bir oranda (hacimce %20–30) SiC ilavesi yapıldığında artan sıcaklıkta tane sınırlarında oluşan camsı silika (SiO₂) fazı ile birlikte B₂O₃ yapısı borosilikat camsı fazını oluşturarak B₂O₃'ten daha yüksek viskoziteye ve daha yüksek ergime sıcaklığına sahip bir yapı oluşmaktadır. Bu yapı alt kısımda bulunan oksitlenmemiş tabakaya oksijen difüzyonunu engelleyerek yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direncini artmasını sağlamaktadır.

Borür esaslı sistemlere SiC ilavesinin mekanik ve oksitlenme direnci özellikleri üzerine etkisinin incelendiği literatürde pek çok yayın bulunmaktadır [9,77-79,83,90,101,103-106,109,120]. Bu yayınlarda en fazla dikkat çeken nokta, sentezlenmiş olarak temin edilen HfB₂ ve SiC tozlarının çeşitli sinterleme yöntemleri ile üretilmesi sonucu gerçekleştirilen ölçümleri ve analizleri içermesidir. HfB₂-SiC esaslı kompozitlerin üretilmesi üzerine gerçekleştirilen çalışmalar ise üretim sıcaklığı, süresi, başlangıç tane boyutunu mikroyapısal gelişim üzerine etkisi gibi sentezleme ve sinterleme parametrelerini kapsamaktadır. Literatürde, HfB₂-SiC kompozitlerinin üretim koşullarının belirlenip bu koşullarda elde edilen kompozit yapının oksidasyon direncinin incelendiği iki çalışma yer almaktadır. Bunlardan ilki F. Monteverde [9] ait 2005 yılında Hf, B₄C ve Si başlangıç tozları kullanılarak sıcak presleme yöntemi ile yerinde sentezleme yönteminin gerçekleştirdiği çalışmadır. Bu çalışmada iki basamaklı sinterleme rejimi uygulanarak %99,2 relatif yoğunluk elde edilmiştir. İlk basamak

sıcaklığı olarak seçilen 1450°C'nin başlangıç hammaddelerinin istenilen yapıya dönüşümü için gerekli sıcaklık olduğu belirtilmiştir. Bu sıcaklıkta 1 saatlik bekleme sonrası sentez gerçekleşmiş ve 1900°C'de 50 MPa basınç altında sentezlenen tozlar sinterlenmiştir. Proses esnasında ikincil faz olarak gözlemlenen HfO₂'nin başlangıç metal Hf tozunun yüzey oksidi olarak bulunduğu tespit edilmiş ve bu yapı C ile reaksiyona girerek HfC yapısını oluşturmuştur. Bu çalışmada sentezlenen ürününün mekanik özelliklerinin ısıtma işlem ve sinterleme içeren prosesler sonucu elde edilen karma yapıya [84] benzer olduğu belirtilmiştir. SiC yapısı HfB₂ yapısı içerisinde homojen bir dağılım göstermiş ve malzemenin ekstra koşullarda kullanımını sağlayacak oksitlenme direncine sahip olduğu açıklanmıştır. (>1600°C). Diğer çalışma ise S.J. Lee ve arkadaşları tarafından [10] 2010 yılında yine Hf, B₄C ve Si başlangıç tozları ile kullanılarak reaktif sıcak presleme yöntemi ile HfB₂-SiC kompozitlerinin üretilmesini içermektedir. Bu çalışmada başlangıç tozlarının hazırlanmasında farklı iki yöntem uygulanmış ve tane boyutunun elde edilen ürünün yoğunluğuna, mekanik özelliklerine ve oksitlenme direncine olan etkisi incelenmiştir. Öğütme uygulanarak ince tane boyutuna sahip olan tozlarla uygulanan presleme işlemi sonucunda malzemede 1900°C daha yüksek yoğunluk (%99,8 relatif yoğunluk) elde edilmiştir. Kaba taneli başlangıç tozlarıyla uygulanan aynı işlemde oluşan SiC tanelerinin yapı içerisindeki dağılımlarının homojen olmayışı gözenekli yapıların oluşmasına neden olmuş aynı zamanda daha düşük mekanik özellikler ve yoğunluk elde edilmesine yol açmıştır. Aynı zamanda homojen olmayan bu dağılım sebebiyle HfB₂ yapısının etrafında hiçbir SiC tanesinin bulunmadığı alanlarda 1500°C ve hava ortamında oksitlenme oldukça yüksek oranda gözlemlenmiştir. HfB₂ taneleri etrafında homojen dağılım gösteren SiC tanelerinin yüzeyinde oluşan SiO₂ camsı faz ise öğütme uygulanmış numunede oksijen geçirgenliğini azaltarak oksitlenme direncini arttırdığı belirtilmiştir. Bu iki deneme için en dikkat çekici nokta başlangıç tozları olarak tercih edilen Hf ve Si metal tozlarıdır. Metal tozların yüksek oksijen afinitelerinin bulunması, yüzeylerinde bir oksit tabakası oluşumuna neden olmaktadır ve bu oksit tabakası F. Monteverde'nin [9] çalışmasında da belirttiği üzere, sistemde farklı fazların oluşmasına ve/veya tane sınırlarında kalarak malzemeden beklenen özelliklerin sınırlandırılmasına sebep olmaktadır. Bir diğer dikkat çekici nokta, SiC ilave oranının reaksiyon ürünü oluşumuna bağlı olmasıdır. Dolayısıyla metal tozların kullanımı ve oluşan kompozit yapının içeriğinin reaksiyon ürünlerine bağlı olması bu çalışmaların en büyük dezavantajıdır. Bir diğer nokta ise, üretim için tercih edilen sıcak presleme yöntemidir. Bilindiği üzere, spark plazma sinterleme yöntemi, elektrik akımı ile doğrudan ısıtma sağladığından hızlı ısıtma imkânı sunmakta böylece daha düşük

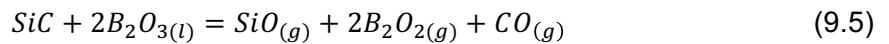
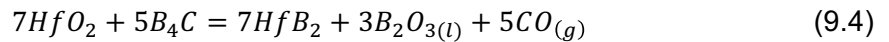
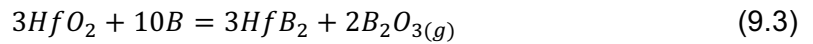
sıcaklıklarda yüksek basınç altında malzeme çok daha kısa sürelerde üretilmektedir. SPS yöntemi ile borür esaslı bileşiklerin üretimine dair literatürde çok az çalışma mevcuttur. Elde edilen sonuçlar hem üretim koşulları hem de fiziksel ve mekanik özellikler açısından incelendiğinde, SPS yönteminin, sıcak presleme yönteminden daha avantajlı olduğunu göstermektedir.

Çalışmanın bu bölümünde HfO_2 , B ve SiC başlangıç tozları ile bir önceki başlık altında bahsedilen HfB_2 üretim koşulları esas alınarak, HfB_2 -hacimce %30 SiC esaslı kompozitlerin üretim koşullarını belirlemiştir. Üretim koşullarını belirlemede SPS parametrelerinin yanı sıra, SiC başlangıç tozu için tane boyut etkisi incelenmiştir. Elde edilen en iyi yoğunluk ve mekanik özelliklere sahip denemelerin ısı iletkenlikleri ve oksitlenme davranışları ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

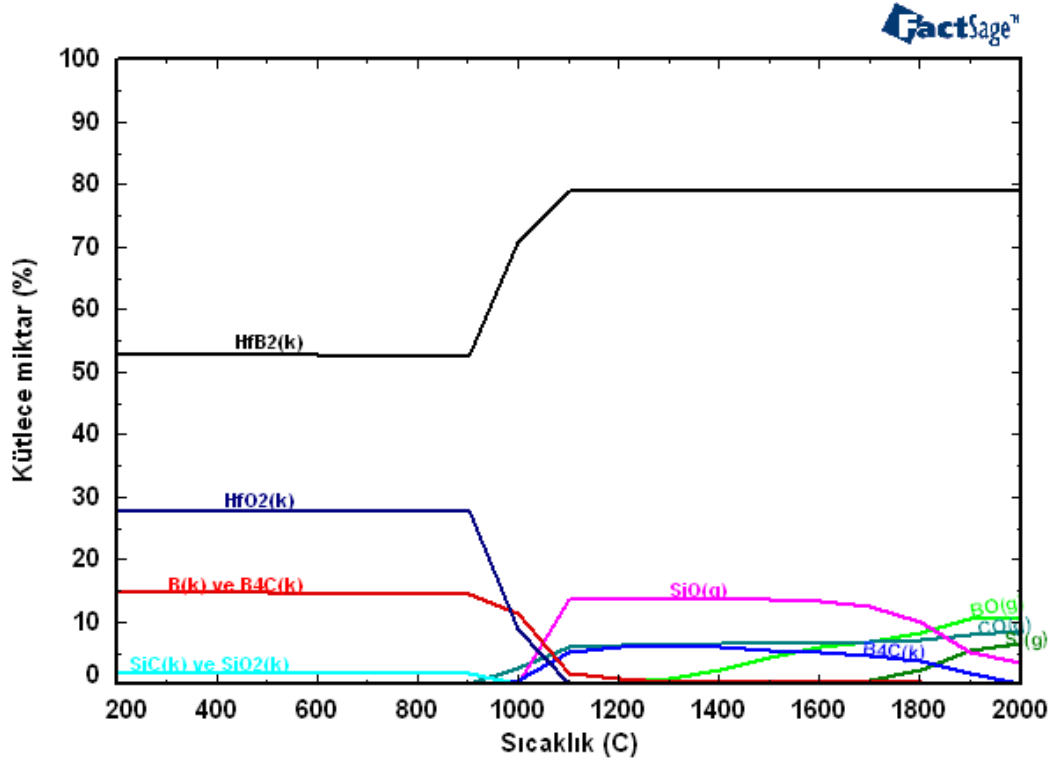
9.2. Termodinamik Yaklaşım

Şekil 9.1’de hacimce %30 oranında SiC içeren HfO_2 -B-SiC başlangıç tozlarının kütle oranlarına göre hazırlanan karışımın 10^{-2} mbar vakum altında sıcaklığa bağlı değişimini gösteren grafik verilmiştir.

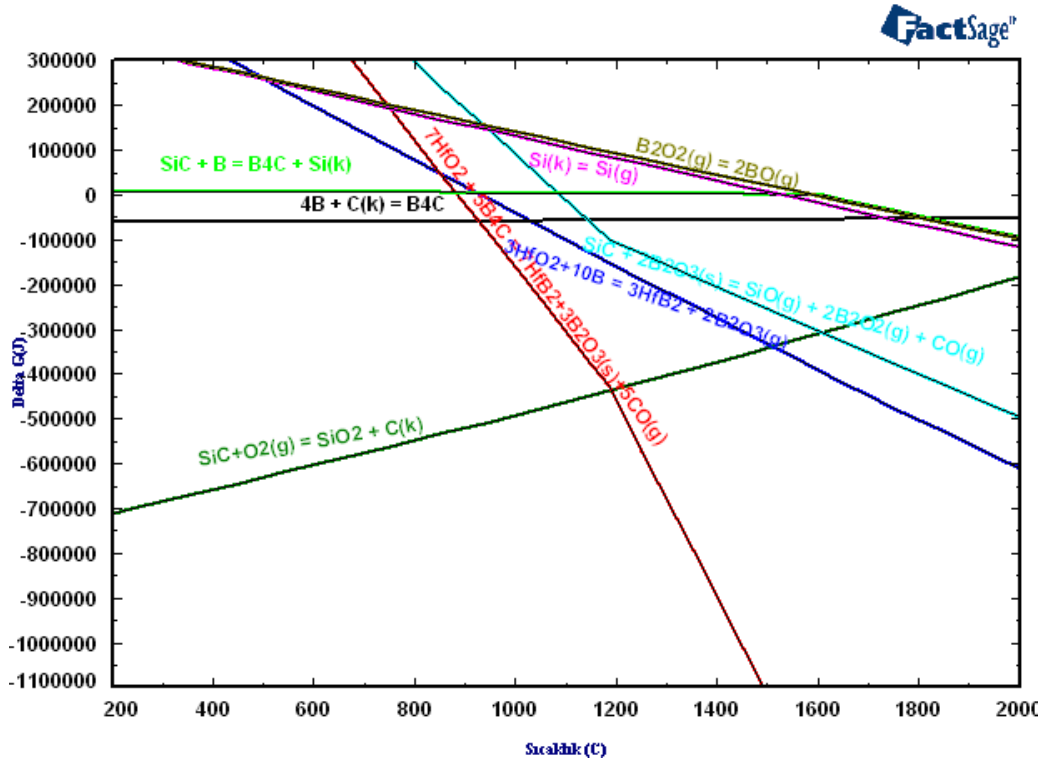
HfB_2 -hacimce %30 SiC kompoziti esas alınarak hazırlanan HfO_2 -B-SiC üçlü sisteme ait olası reaksiyonlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.



Verilen eşitliklerin ait 10^{-2} mbar vakum altında Gibbs serbest enerji değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 9.2’te verilmiştir.



Şekil 9.1. HfB_2 -hacimce %30 SiC kompoziti esas alınarak HfO_2 -B-SiC tozlarının 10^{-2} mbar vakum altında % kütsel değışiminin sıcaklığa bağı değışimi.



Şekil 9.2. Olası reaksiyonlara ait 10^{-2} mbar vakum altında Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sıcaklığa bağı değışimi

Sistemde oksit esaslı bir bileşiğin bulunması diğer bileşikler için oksit formların oluşması için yeterli bir gerekçedir. Nitekim Eşitlik (9.1)'de verilen reaksiyonda SiC yapısının oksijen ortamında her sıcaklıkta SiO₂ camsı fazını oluşturabileceği Gibbs serbest enerji değişim grafiğinden de açıkça gözlenmiştir. SiC yapısının SiO₂'nin yanı sıra C bileşiğine ayrışması Eşitlik (9.2)'de verilen B₄C oluşumunu açıklamaktadır. Elementel halde bulunan yapıların yeni bir bileşik oluşturması yapıların bağ türü, bağ enerjileri göz önünde bulundurulduğunda bileşik formundaki yapılardan yeni bir bileşik oluşturmaya kıyasla daha kolay olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla Eşitlik (9.1) ve Eşitlik (9.2)'de verilen reaksiyonların oluşumu için tüm sıcaklık koşullarının elverişli olduğu düşünülmektedir. Sistemde B ve B₄C yapılarının bulunması ile HfO₂ bileşiğinin borotermal ve boro-karbotermal indirgenmesi Şekil 9.2'teki grafiğe göre 900°C sıcaklıktan itibaren mümkün olmaktadır. Nitekim bu sıcaklıkta HfO₂, B ve B₄C yapılarının miktarlarında azalma gözlenirken HfB₂ yapısının oluşum miktarı artmaktadır. 900°C'den düşük sıcaklıklarda HfB₂ yapısının oluşumunun gözlenmesi tamamen reaksiyon kinetiği ile ilgilidir. 900°C sıcaklıktan itibaren yapılar arasındaki bağ oluşumları hızlanmakta ve reaksiyonlar kendiliğinden gerçekleşmektedir. Eşitlik (9.3) ve (9.4)'te reaksiyon ürünü olarak oluşan HfB₂'nin yanı sıra B₂O_{3(l/g)} ve CO_(g) yapıları da yer almaktadır. CO_(g) yapısının 900°C'den itibaren oluşmaya başlaması Eşitlik (9.5)'deki reaksiyonun sistemde gerçekleştiğini açıkça göstermektedir. Bunun yanı sıra sistemde oluşan B₂O_{3(l)} yapısı SiC yapısı ile reaksiyona girerek Eşitlik (9.5)'te reaksiyonu gerçekleştirdiği düşünülmektedir. Nitekim reaksiyon ürünü olarak oluşan SiO_(g) yapısı Şekil 9.2'teki grafikte 1000°C'den itibaren kütleli olarak oluşum göstermektedir. Eşitlik (9.5)'in Gibbs serbest enerji değeri 1050°C'de negatif değer almaktadır. Dolayısıyla elde edilen bu sonuç reaksiyon ürün oluşumu ile tutarlıdır.

Bir önceki ünite de HfB₂ tanelerinin oluşum koşullarını belirlemek adına tek basamaklı ve iki basamaklı ısıtma rejimi uygulanmıştır. Monolitik HfB₂ yapısı esas alınarak hesaplanan en yüksek yoğunluk değeri tek basamaklı ısıtma rejiminin uygulandığı HB7 ve iki basamaklı ısıtma rejiminin uygulandığı HB9 denemeleri için 10,5 g/cm³'tür. Bu denemelere ait mikroyapılar incelendiğinde sistemde ikincil faz olarak grafit yapılarının yer alması sebebiyle gözenek oluşum miktarının çok az olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmanın en temel hedefi; HfB₂ sentezinin gerçekleşip, sinterleme esnasında meydana gelen kapalı gözeneklerin SiC taneleriyle homojen bir şekilde doldurularak hem sentezinin hem de yoğunlaştırma işleminin çok kısa sürelerde gerçekleştirilmesidir. Çalışmada ilk olarak S1 kodlu SiC tozu ile HfB₂-hacimce %30 SiC kompozisyonu hazırlanmış ve HB7 koşulları üretim işlemi gerçekleştirilmiştir. Tek ısıtma rejiminin uygulanarak 10,5 g/cm³ yoğunluk elde edilen HB7 denemesinde, hBN

kaplaması ile 50°C/dk. ısıtma ve soğutma hızı uygulanarak 2050°C'de 30 dk. sinterleme süresi uygulanmıştır. Sinterleme esnasında basınç artan sıcaklıkla birlikte 15 MPa'dan 60 MPa'ya artırılmış ve 30 dk. sinterleme süresi boyunca 60 MPa olarak uygulanmıştır. Bu koşullar altında HB7S1 olarak isimlendirilen bu denemeye ait grafit kalıbın sinterleme sonrası görüntüsü Görsel 9.1'de verilmiştir.



Görsel 9.1. HB7S1 denemesine ait sinterleme sonrası grafit kalıp görüntüsü

Grafit kalıp yüzeyinde parlak ve gri renkte oluşan fazın analiz sonucu silisyum metali olduğu belirlenmiştir. SiC esaslı seramikler yüksek sıcaklık, basınç ve/veya farklı gaz ortamları gibi koşullara bağlı olarak sistemde erimeden bileşenlerine ayrılabilir [128]. HS1 denemesi için uygulanan koşullar (yüksek sıcaklık, basınç, sinterleme süresi, hBN kaplama, ısıtma ve soğutma hızı vb.) SiC yapısının bozularak bileşenlerine ayrılmasına sebep olmuş dolayısıyla bu denemenin analizi için yeterli miktarda ürün elde edilememiştir.

Silikonizasyon problemini minimize ederek yüksek yoğunluklu malzeme eldesi için bir sonraki toz karışımı HfB_2 sentezinde tek basamaklı ısıtma rejiminin uygulandığı ve 9,8 g/cm³ yoğunluk elde edilen HB3 denemesi esas alınarak hazırlanmıştır. Karşılaştırma yapmak için HfB_2 ve hacimce %30 SiC içeren kompozisyon da hazırlanmış ve HB3 koşullarında sinterlenmiştir. SPS koşullarının (sinterleme sıcaklığı, ısıtma hızı ve basınç) yanı sıra, SiC tane boyutunun sinterleme, mekanik özellikler ve oksitlenme direnci üzerindeki etkisini incelemek adına kaba ve ince olmak üzere 2 farklı tane boyutuna sahip SiC tozu kullanılmıştır. Gerçekleştirilen denemelere ait bilgiler ve elde edilen yoğunluk değerleri Çizelge 9.1'de verilmiştir.

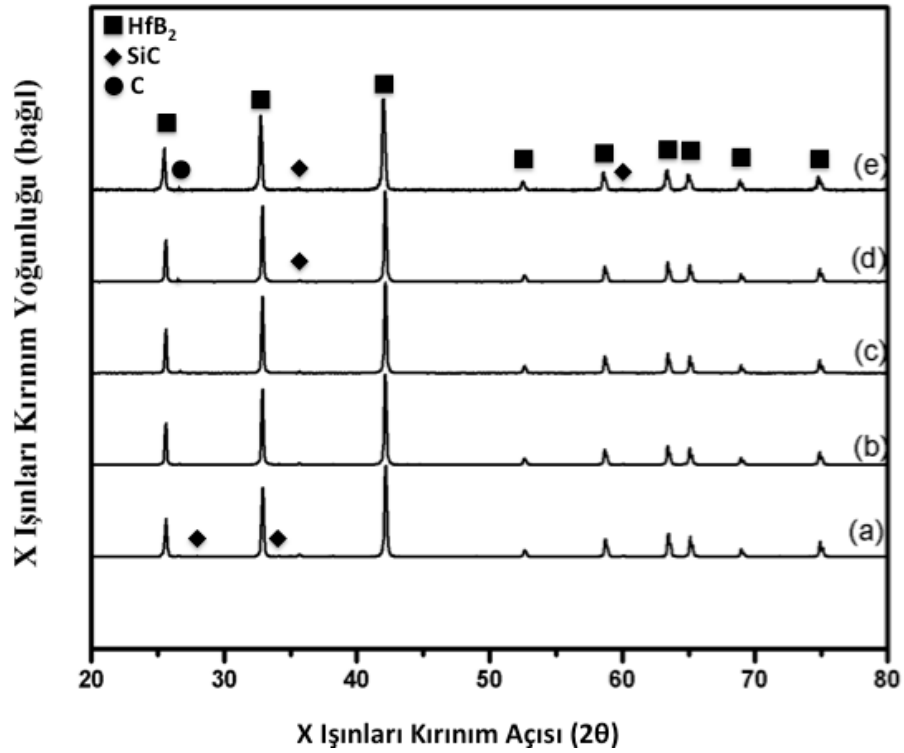
Çizelge 9.1. *Hacimce %30 SiC içeren denemelere ait bilgiler ve elde edilen yoğunluk değerleri*

Numune Adı	Kullanılan SiC kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dk.)	Uygulanan Max. Basınç (MPa)	Yoğunluk (g/cm ³)
HB3S1-1	S1	2050	15	60	8,17
HB3S1-2	S1	2050	15	50	7,23
HB3S2-1	S2	2050	15	60	9,19
HB3S2-2	S2	1950	15	60	7,91
HB3S2-3	S2	2000	20	60	8,02

9.3. Faz Analizleri

Şekil 9.3’de iki basamaklı ısıtma rejimi uygulanan denemelere ait XRD paternleri verilmiştir.

Tüm denemelere ait XRD paternleri incelendiğinde HfB₂ bileşiğinin majör faz olarak yer aldığı gözlenmiştir. SiC bileşiğine ait fazların miktarlarının az oluşu HfB₂ ve SiC bileşikleri arasındaki yoğunluk farkının yüksek olmasından dolayı (HfB₂ için 11,2 g/cm³, SiC için 3,21 g/cm³) kütleli miktarının hacimsel oranına göre çok daha az olmasıdır. XRD paternlerinin tamamında HfB₂ ve SiC bileşiklerinin yanı sıra C bileşiğine ait paternler gözlenmiştir. C bileşiğinin HfB₂ üretiminde de gözlemlendiği üzere, grafit kalıptan difüzyon yoluyla ve/veya SiC bileşiğinin yüksek basınç ve sıcaklık altında bileşenlerine ayrışmasının bir sonucu olarak oluştuğu düşünülmektedir. Bu fazın oluşum koşullarına ait detaylı bilgi mikroyapı ve yoğunluk analizi başlığında verilmiştir.



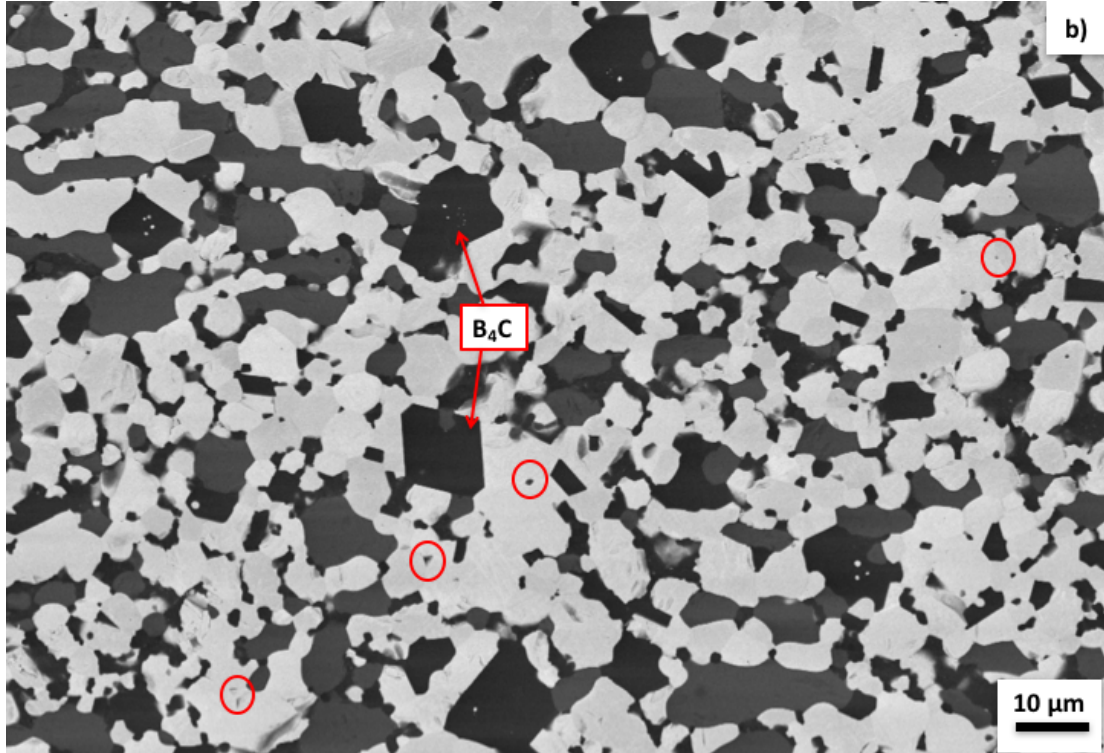
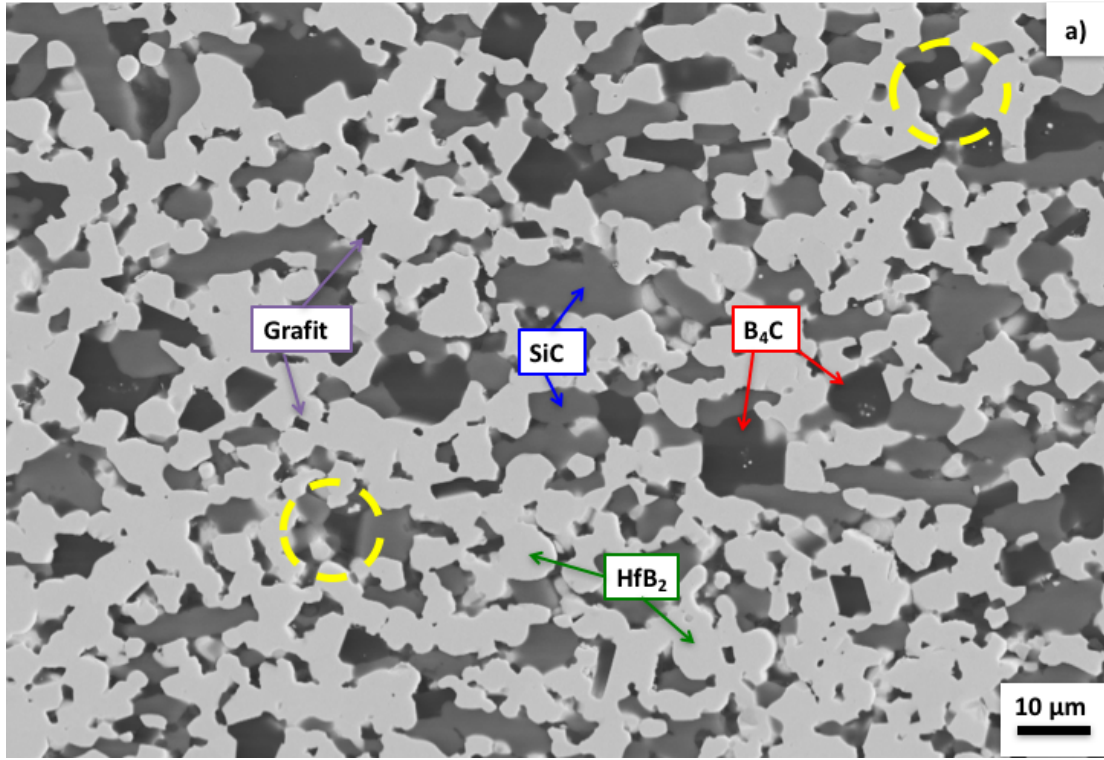
Şekil 9.3. a) HB3S1-1 b) HB3S1-2 c) HB3S2-1 d) HB3S2-2 ve e) HB3S2-3 denemelerine ait XRD paternleri

9.4. Mikroyapı ve Yoğunluk Analizleri

9.4.1. Isıtma hızı ve basınç etkisi

Şekil 9.4'te Kaba SiC taneleriyle gerçekleştirilen HB3S1-1 ve HB3S1-2 denemelerine ait parlatılmış kesit yüzeyi BSE-SEM görüntüleri verilmiştir.

Bu iki denemeye ait elde edilen yoğunluk değerleri sırasıyla 8,17 ve 7,23 g/cm³tür. Karışım kuralına göre HfB₂-hacimce %30SiC için hesaplanan yoğunluk değeri 8,8 g/cm³tür. Bu değer göz önünde bulundurulduğunda HB3S1-1 ve HB3S1-2 elde edilen relatif yoğunluk değerleri sırasıyla %93 ve %82'dir. Buna karşın görüntülerde elde edilen mikroyapıların oldukça yoğun olduğu gözlenmiştir. Gerçekleştirilen EDX analizleri sonucunda görüntülerde açık gri renge sahip fazlar HfB₂, koyu gri renge sahip fazlar SiC ve siyah renge sahip fazlar bor karbür (B₄C) ve/veya grafittir.

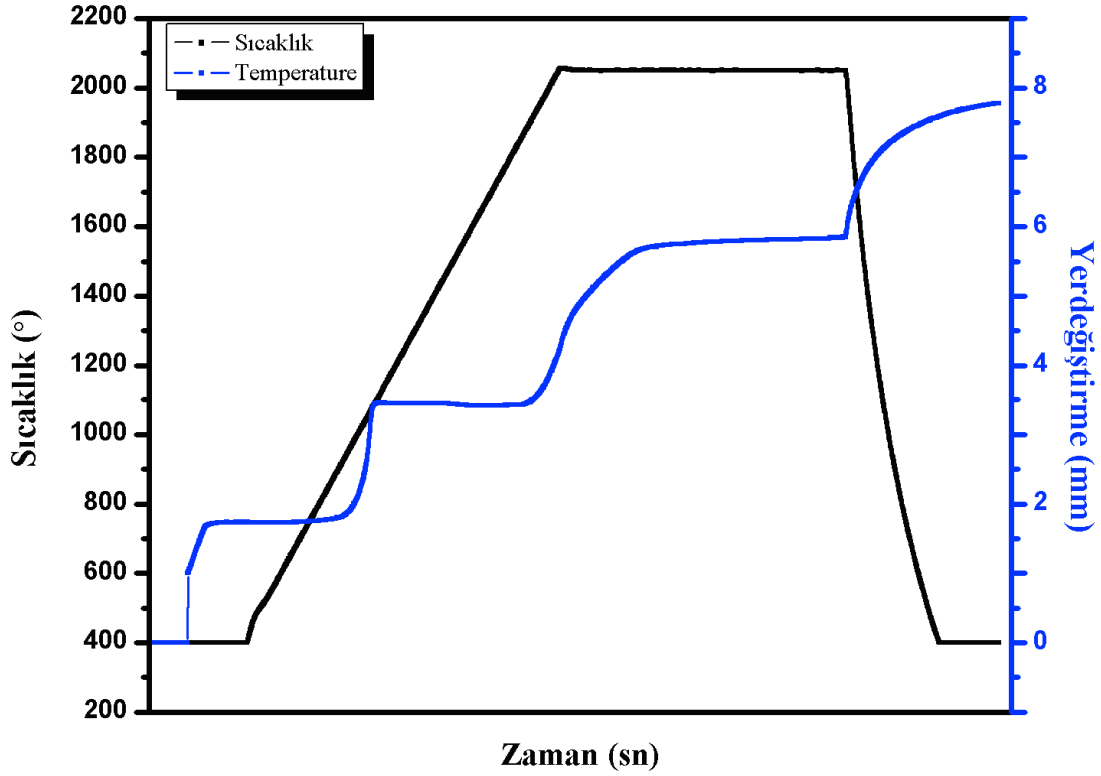


Şekil 9.4. a) HB3S1-1 ve b) HB3S1-2 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri

HB3S1-1 denemesi için oluşan fazların miktarları SEM görüntüleri kullanılarak SCANDIUM yazılımı ile belirlenmiştir. Buna göre HB3S1-1 denemesi yaklaşık olarak hacimce %10 B_4C , %25 SiC ve %65 HfB_2 içermektedir ve bu değerlere göre hesaplanan teorik yoğunluk $8,33 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Bu değer göz önünde bulundurularak HB3S1-1 denemesi için hesaplanan relatif yoğunluk değeri %98'dir. Dolayısıyla B_4C oluşumuyla oldukça yoğun bir malzeme elde edilmiştir. Bir önceki başlık altında hacimce %30 SiC içerikli tüm denemelerin XRD paternlerinde C paternlerinin yer aldığı belirtilmiştir. Mikroyapı analizi sonucu sistemde yer alan B_4C bileşiğinin XRD analizinde paternlerinin gözlenmemesi, SiC bileşiğinde olduğu gibi toplam kütle oranı içerisindeki yüzdesi ile açıklanabilir. Hacimce %10 oranında B_4C içeren bileşiğin kompozisyon içerisindeki kütlece oranı yaklaşık olarak %3 civarındadır. XRD analizi esnasında kullanılan toz miktarı göz önünde bulundurulduğunda bu oran, X ışınlarının saptayabileceği miktarın çok altındadır. C bileşiğine ait paternlerin gözlenmesi ise deney çalışmalarının grafit kalıp ve kâğıt kullanılarak gerçekleştirilmesi sonucu numune yüzeyinde kalan grafitin sistemden yeterli miktarda temizlenmemesi veya silikonizasyon problemi sebebiyle serbest halde kalan C bileşikleriyle ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Elde edilen SEM görüntüleri ile gerçekleştirilen SCANDIUM analizi sonucuna göre mikroyapıda hacimce %10 oranında B_4C fazı yer almaktadır. Termodinamik yaklaşım başlığı altında verilen bilgiler ışığında, Eşitlik (9.2)'ye göre oluşan B_4C bileşiğinin HfO_2 ile indirgenmesi sonucu sistemden eliminasyonu olmasına karşılık B_4C yapısının oluşumu için bir diğer olası reaksiyon Eşitlik (9.6)'da verilmiştir. Bu reaksiyonun Gibbs serbest enerji değeri 1500°C 'den itibaren negatif bir hal alsa da kinetik koşullar göz önünde bulundurulduğunda düşük miktarlarda B_4C oluşumuna imkân verdiği düşünülmektedir. Oluşan B_4C fazlarının mikroyapıda SiC tane sınırlarıyla komşu olması Eşitlik (9.6)'da verilen reaksiyon ile tutarlıdır. Bunun yanı sıra bu reaksiyon sonucu sistemde serbest halde Si metali bulunduğu gözlenmektedir. Si metalinin gaz formundan sistemden uzaklaşması Şekil 9.1'teki grafik göz önünde bulundurulduğunda 1700°C sıcaklığında gerçekleşmektedir. Nitekim Eşitlik (9.8)'de verilen reaksiyonun Gibbs serbest enerji değeri 1600°C 'den itibaren negatif değer almaktadır. Son olarak sistemde gaz formunda uzaklaşan bir diğer yapı BO yapısıdır. Bu yapı B_2O_3 yapısının yüksek sıcaklıklarda ($>1200^\circ\text{C}$) B ile reaksiyonu sonucu ve/veya yüksek basınç altında faz değişim reaksiyonu sonucu oluşan bir yapıdır. Nitekim Eşitlik (9.7)'de verilen reaksiyonun Gibbs Serbest Enerji değeri 1500°C 'den itibaren negatiftir. Ayrıca bu yapının borür yapılarının üretiminde son ürün olarak oluşup sistemden uzaklaşması Şekil 9.1'deki grafikte de açıkça gözlenmiştir. Bu

reaksiyonlara Spark Plazma Sinterleme parametrelerinin etkisini incelemek ve termodinamik sonuçlarla karşılaştırmak adına Şekil 9.5'da HB3S1-1 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği verilmiştir.



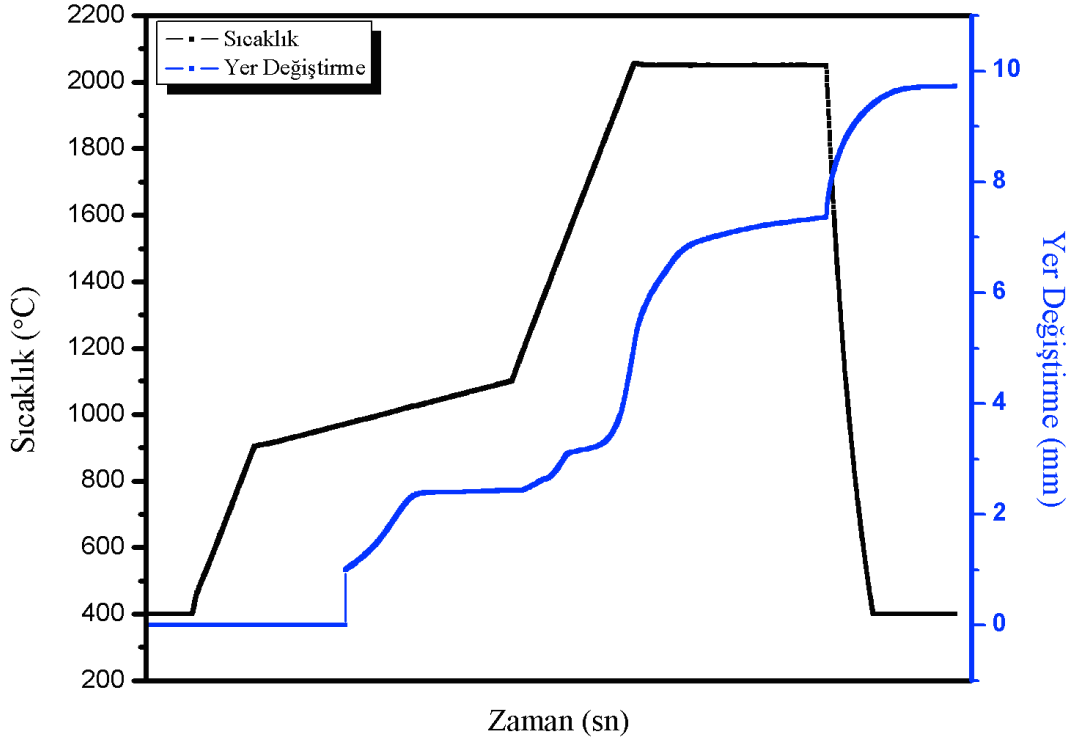
Şekil 9.5. HB3S1-1 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği

Şekil 9.5'da verilen grafik incelendiğinde 900 ile 1100°C sıcaklık aralığında %47 oranında bir yer değiştirme gözlemlenirken 1500°C sıcaklık ile 1900°C sıcaklık aralığında ise %1,2 oranında bir yer değiştirme gözlenmektedir. 1900°C'den itibaren sentez işlemi tamamlanmakta ve malzeme sinterlenmeye başlamaktadır. Elde edilen bu sonuçlar termodinamik kısmında açıklanan tüm bilgilerle tutarlıdır. Tüm proses boyunca uygulanan 60 MPa'lık basıncın sinterleme prosesi esnasında büyük bir rol üstlendiği açıkça gözlenmektedir. HfB_2 , SiC ve B_4C yapıları oldukça yüksek kovalent bağ yapısı sergileyen bileşiklerdir ve sinterlenmeleri için oldukça yüksek sıcaklıklar ve basınçlar gerektirmektedir. Bu sıcaklık ve basınç koşullarının belirlenmesinde başlangıç tozlarının özellikleri de bir diğer önemli parametredir. Nitekim kaba tanelerin sahip olduğu düşük yüzey enerjileri nedeniyle kütle taşınımı oldukça sınırlı olmakta dolayısıyla sinterlemeyi gerçekleştirmek adına daha yüksek sıcaklık ve basınç koşulları gerekmektedir. Yüzey enerjisinin artırılıp sinterleme koşullarının oluşturulabilmesi için literatürde son yıllarda en çok tercih edilen yöntem yüksek basınç altında Spark plazma sinterleme yöntemidir [81]. Nitekim kaba SiC taneleri kullanılarak gerçekleştirdiğimiz

HB3S1-1 denemesinde 100°C/dk. ısıtma hızı ile 60 MPa basınç altında 2050°C'de 15 dk. sinterleme süresi sonunda HfB₂-SiC-B₄C üçlü kompozit yapısı içeren yoğun bir malzeme elde edilmiştir. Oluşan B₄C yapılarının malzemeden öncelikli olarak beklenen oksitlenme direnci özelliği üzerindeki etkisi bilinmediğinden HB3S1-2 denemesinde B₄C fazının eliminasyonunu sağlamak amacıyla SPS koşullarında değişiklik yapılmıştır.

Termodinamik yaklaşımlar ve elde edilen deneysel veriler göz önünde bulundurulduğunda B₄C oluşumu için 2 farklı reaksiyon mekanizmasının aktif olduğu düşünülmektedir. Bu reaksiyonlardan ilki SiC'ün oksitlenmesi sonucu serbest halde oluşan karbonun başlangıç tozu B ile reaksiyonu (Eşitlik 9.2), diğeri ise Eşitlik 9.6'da verilen SiC tanelerinin B ile reaksiyonudur. Eşitlik (9.2)'de oluşan B₄C tanelerinin bir kısmının HfO₂ yapısının indirgenmesi ile HfB₂ oluşumuna olanak tanıyarak sistemden elimine edildiği buna karşın Eşitlik (9.6)'daki reaksiyon ürünü olarak oluşan B₄C yapılarının elimine edilemediği düşünülmektedir. Proses esnasında uygulanan yüksek ısıtma hızının ve basıncın B₄C eliminasyonunda negatif etki yarattığı düşünülerek B₄C'nin HfO₂ ile indirgendiği sıcaklık aralığı olan 900–1100°C sıcaklık aralığında 10°C/dk. ısıtma hızı uygulanarak B₄C eliminasyonu için daha fazla zaman tanınmıştır. 1100°C sıcaklığa kadar uygulanan basınç değeri 15 MPa'dır. HfB₂ sentez koşulları esnasında uygulanan kademeli basınç artışının pozitif etkisi göz önünde bulundurularak 1100-2050°C sıcaklık aralığında ise basınç 15 MPa'dan 50 MPa'ya arttırılmıştır. Basıncın 50 MPa'a çekilme sebebi Eşitlik (9.6)'da verilen reaksiyonun yüksek basınç altında termodinamik koşullardan daha önce gerçekleştiğinin düşünülmesidir.

Bu denemeye ait SEM görüntüsü incelendiğinde (Şekil 9.4 (b)) sistemde yüksek miktarda B₄C fazının yer aldığı gözlenmiştir. SCANDIUM yazılımı kullanılarak hesaplanan hacimsel oranlar B₄C, SiC ve HfB₂ için sırasıyla %20, %21,6 ve %59,4'tür. B₄C miktarı HB3S1-1 denemesinin 2 katıdır. Dolayısıyla HB3S1-2 denemesi için uygulanan koşullar B₄C miktarının artışına sebep olmuştur. Bu miktar artışını açıklamak adına Şekil 9.6'de HB3S1-2 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği verilmiştir.



Şekil 9.6 HB3S1-2 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değişirme grafiği

Grafikte 900 ile 1100°C sıcaklık aralığında oluşan toplam yer değişirme miktarı %62 olarak hesaplanmıştır. Bu değer yaklaşık olarak %34'ü 1000 ile 1050°C'de gerçekleşmiştir. HB3S1-1 denemesiyle karşılaştırıldığında uygulanan yavaş ısıtma hızı ve düşük basınç nedeniyle HfO_2 yapısının borotermal ve/veya boro-karbotermal indirgenme sıcaklığının 1000 ile 1050°C arasında gerçekleştiğini düşünülmektedir. Ayrıca yavaş ısıtma hızı nedeniyle sistemde B_4C yapılarının oluşumu için de daha elverişli bir ortam olduğu yorumu yapılabilir. Grafikteki bir diğer dikkat çekici nokta, 1100 ile 1500°C sıcaklık aralığında hesaplanan yer değişirme miktarı %18 olmasıdır. Bu değer HB3S1-1 denemesi ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Basıncın kademeli olarak arttırıldığı bu basamakta reaksiyonların oluşumu önündeki büyük kuvvet etkisi (60 MPa'lık basınç) azaldığından B_4C ve diğer gaz formlarının oluşumu için elverişli koşullar olduğu düşünülmektedir. Uygulanan kademeli basınç gaz formunda oluşan yapıların eliminasyonu için pozitif bir etki yaratsa da yüksek kovalent bağ yapısına sahip üçlü kompozit sisteminin sinterlenmesinde bir engel oluşturduğu düşünülmektedir. Bu denemeye ait teorik yoğunluk değeri SCANDIUM yazılımı ile belirlenen hacim oranları kullanılarak $7,85 \text{ g/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer kullanılarak HB3S1-2 denemesi için hesaplanan relatif yoğunluk değeri %92'dir. Bu denemeye ait SEM görüntüsünde kırmızı daireler ile gösterilen bölgeler sistemdeki

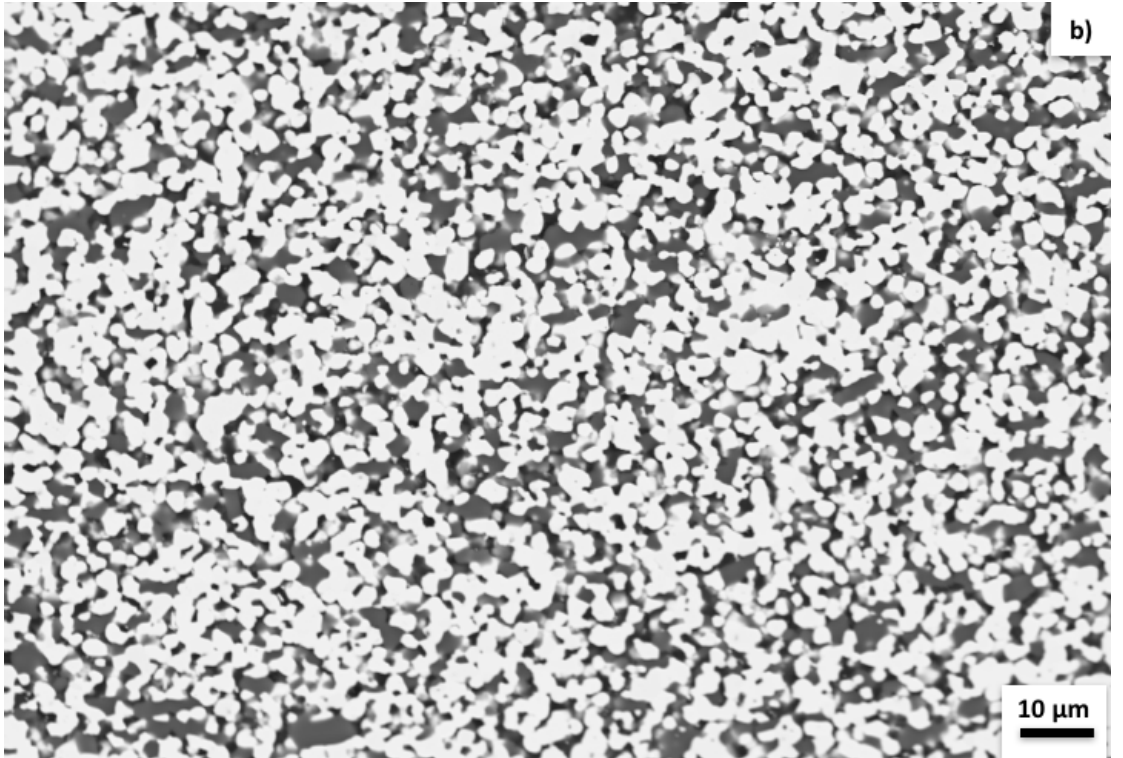
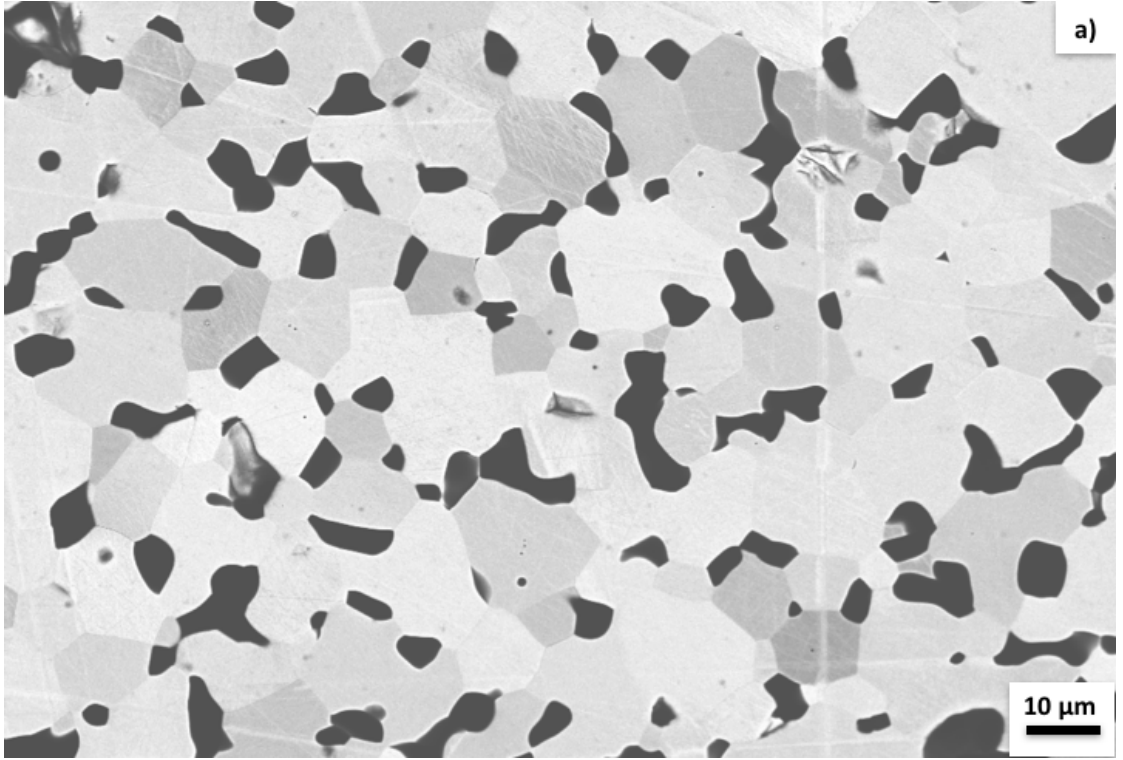
gözenekleri belirtmektedir. Dolayısıyla elde edilen sonuçların tamamı kendi içlerinde tutarlıdır.

Isıtma hızı ve basınç etkisinin incelendiği HB3S1-1 ve HB3S1-2 denemeleri için $\text{HfB}_2\text{-SiC-B}_4\text{C}$ üçlü kompozit yapısı oluşturulmuştur. Düşük ısıtma hızı ve kademeli basınç artışının B_4C oluşumu pozitif yönde etkilediği HB3S1-2 denemesinde açıkça gözlenmiştir. Buna karşın sinterleme esnasında uygulanan daha düşük basınç, malzemenin yoğunluğunu negatif yönde etkilemiştir. Yüksek basınç ve yüksek ısıtma hızına bağlı olarak HB3S1-1 denemesinde hesaplanan B_4C oranı daha düşüktür. Bunun yanı sıra denemeye ait mikroyapıda camsı fazların yer aldığı gözlenmiştir. Bu fazlar sarı daireler ile gösterilmiştir. Bu camsı fazlara rağmen elde edilen yoğunluk değeri HB3S1-2 denemesine kıyasla oldukça yüksektir. Sistemde yer alan B_4C yapısının üretilmesi amaçlanan ikili kompozit yapısı için beklenen oksitlenme direnci üzerindeki etkisi bilinmediğinden çalışmanın bundan sonraki aşamalarında B_4C yapısının sistemden elimine edilerek $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ikili kompozit yapısının üretilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Fakat oksitlenme direnci başlığı altında HB3S1-1 ve HB3S1-2 denemeleri için de oksitlenme testleri gerçekleştirilerek, $\text{HfB}_2\text{-SiC-B}_4\text{C}$ üçlü yapısının oksitlenme davranışı incelenerek literatüre katkı sağlanmıştır.

9.4.2. SiC tane boyut ve sinterleme sıcaklığı etkisi

Çalışmanın bu aşamasında daha düşük tane boyutuna sahip HC.Starck (Almanya) firmasına ait Grade-Uf05 SiC tozu kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Daha düşük tane boyutuna sahip SiC kullanılmasının sebebi, daha yüksek yüzey alanının SiC etrafında oluşan B_4C tanelerinin eliminasyonunda pozitif bir etki yaratacağının düşünülmesidir. S2 kodlu bu SiC tozu ile gerçekleştirilen HB3S2-1 ve HB3S2-2 denemelerine ait parlatılmış kesit yüzeyi BSE-SEM görüntüleri Şekil 9.7'de verilmiştir.

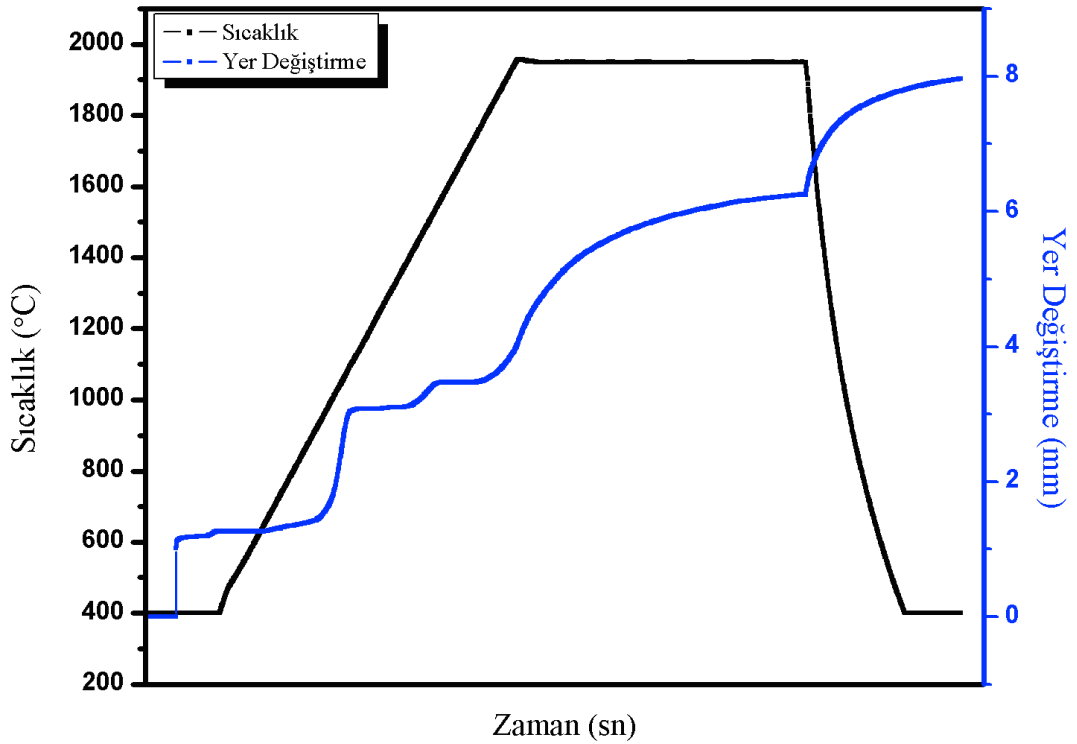
HB3S1-1 denemesine ait koşullar esas alınarak gerçekleştirilen HB3S2-1 denemesine ait SEM görüntüsü incelendiğinde sistemin sadece HfB_2 ve SiC tanelerinden oluştuğu gözlenmiştir. Bu denemeye ait SCANDIUM yazılımı ile hesaplanan hacim oranları SiC ve HfB_2 için sırasıyla %18 ve %82'dir. Hesaplanan bu değerler sistemden yüksek miktarda silikonizasyon olduğunu açıklamaktadır. Nitekim deneyin gerçekleştirildiği grafit kalıp ve baskı elemanlarının etrafında oluşan parlak ve gri renkteki Si fazlarının oluşumu gözlenmiştir. Bu fazların oluşması sistemde silikonizasyon olduğunun açık bir kanıtıdır.



Şekil 9.7. a) HB3S2-1 ve b) HB3S2-2 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri

Silikonizasyon problemi sebebiyle sistemden yüksek miktarda Si fazının uzaklaşması SiC miktarının azalmasına dolayısıyla sistemde tane büyümesine yol açmıştır. Borür yapılarında tane büyümesinin engellenmesinde SiC takviyesinin önemli bir rol oynadığı giriş bölümünde belirtilmiştir. İnce SiC kullanılması ile tanelerin yüzey alanı artması beklenildiği gibi B₄C eliminasyonu için pozitif bir etki yaratmış olsa da yüksek basınç ve sinterleme sıcaklığından da kaynaklı olduğu düşünülen silikonizasyon problemi gözlenmiştir. Silikonizasyon problemini minimize etmek adına sinterleme sıcaklığının 1950°C'ye düşürüldüğü HB3S2-2 denemesine ait mikroyapı incelendiğinde malzemenin sinterleme aşamasının tamamlanmadığı ve B₄C fazı ile camsı faz içerdiği gözlenmiştir. Bu iki denemeye ait hesaplanan teorik yoğunluklar sırasıyla %94 ve %90'dır.

Şekil 9.8.'da HB3S2-2 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği verilmiştir.



parametre sıcaklıktır. Uygulanan sıcaklık ile birlikte atomların hareketi ile parçacık birleşmesi ile gözenekler kaybolmaya başlar. Gözenekler kaybolurken birleşen tanelerde büyümüş olur. Yüksek sıcaklıkta atomların çoğu komşuları ile bağlarını koparıp ve yeni düzeyde veya daha yüksek seviyede enerjiye sahiptir. Dolayısıyla seçilen sinterleme sıcaklığı taneleri oluşturan atomların enerjilerini ve dolayısıyla sinterleme basamaklarını etkileyen en önemli parametredir. Bu bilgiler göz önünde bulundurulduğunda sinterleme esnasında en fazla küçülme gözlemlenen basamak ileri aşama boyun büyümesidir. Şekil 9.9'da verilen grafik incelendiğinde 1950°C sıcaklıkta 15 dk. sinterleme süresi esnasında toplam yer değiştirme miktarı %36'dır. Buna karşın HB3S1-1 denemesi için sinterleme süresi esnasında hesaplanan yer değiştirme miktarı %18'dir. Yer değiştirme miktarlarının sinterlemede küçülme oranlarını temsil ettiği düşünüldüğünde, 1950°C'nin sinterlemenin ileri aşama boyun büyüme basamağının gözlemlendiği sıcaklık olduğu düşünülebilir.

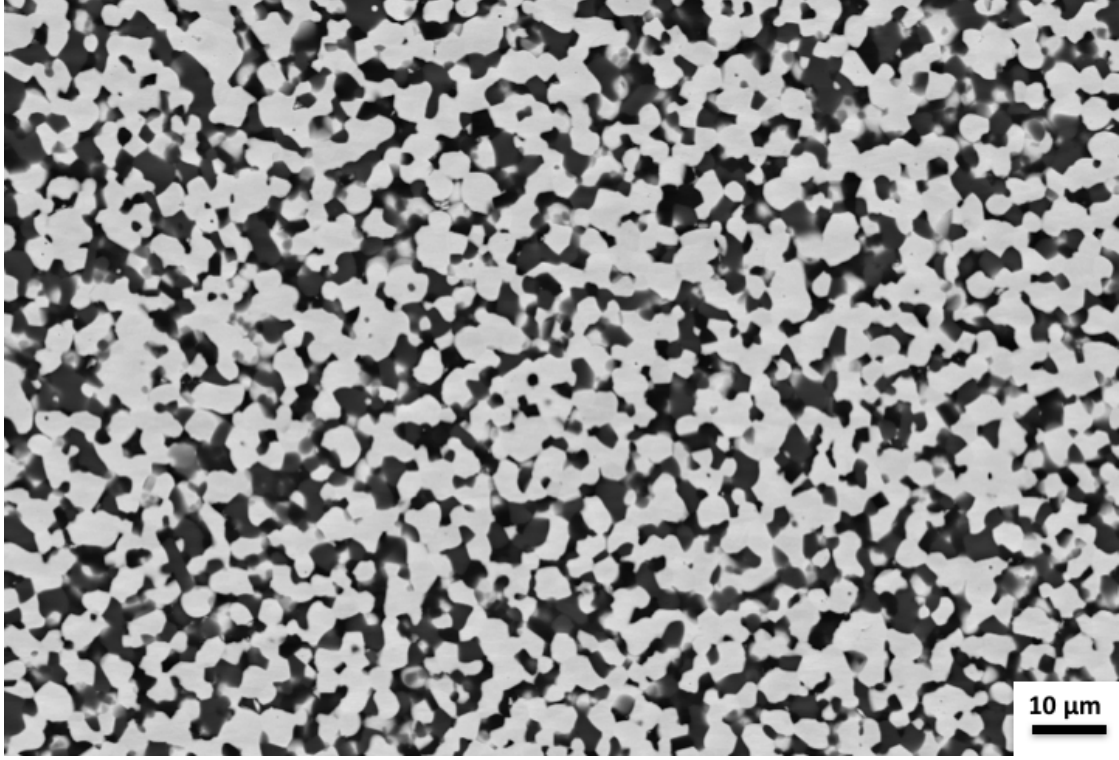
2050°C sıcaklıktaki silikonizasyon problemi ile 1950°C'de tamamlanmayan sinterleme profili gösteren denemeler göz önünde bulundurularak çalışmaya sinterleme sıcaklığı 2000°C olan HB3S2-3 denemesi ile devam edilmiştir. Proses başlangıcında sinterleme süresi 15 dk. olarak seçilmiş, buna karşın proses esnasında yapılan sinterleme küçülmesinin takibi sonucunda sinterleme süresi 20 dk. olarak uzatılmıştır.

Şekil 9.9'da HB3S2-3 denemesine ait parlatılmış kesit yüzeyi BSE-SEM görüntüsü verilmiştir.

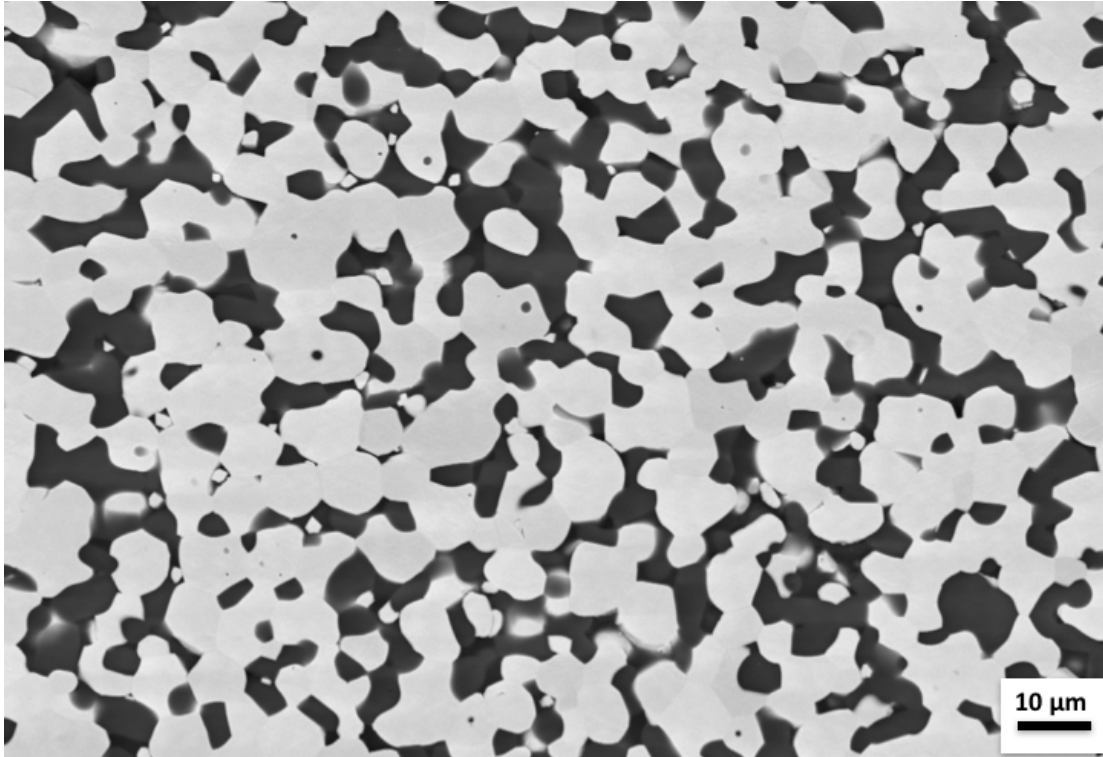
Elde edilen SEM görüntüsü, HB3S2-2 denemesi ile benzer bir mikroyapı sergilemektedir. HB3S2-2'ye kıyasla yüksek sinterleme sıcaklığı ve uzun sinterleme süresi nedeniyle daha kaba tanelerin olduğu gözlenmiştir. Bu denemeye ait elde edilen relatif yoğunluk değeri %91'dir.

Karşılaştırma yapmak adına HfB_2 -hacimce %30 SiC toz karışımı 100°C/dk. ısıtma hızı ile 2050°C sıcaklıkta 60 MPa basınç altında 15 dk. süreyle sinterlenmiştir. (HB3S1-1 ve HB3S2-1 koşulları). Bu denemeye ait parlatılmış yüzey BSE-SEM görüntüsü Şekil 9.10'de verilmiştir.

Şekil 9.10'de verilen görüntü incelendiğinde SiC tanelerinin homojen dağılım göstermediği ve mikroyapıda kümeleşmiş SiC yapıları yer aldığı gözlenmiştir. Denemeye ait elde edilen yoğunluk değeri relatif olarak %93'tür. Mikroyapıda yer alan yüksek gözenek miktarı, camsı fazlar, tane çıkması ve sürünme hataları elde edilen düşük yoğunluk değeri açıklamaktadır.



Şekil 9.9. *HB3S2-3 denemesine ait BSE-SEM görüntüsü*



Şekil 9.10. *HfB₂-%30SiC denemesine ait BSE-SEM görüntüsü*

İnce SiC kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde, 1950 ve 2000°C sıcaklıklarının sinterlemenin tamamlanması yeterli sıcaklıklar olmadığı gözlenmiştir. Üçlü başlangıç tozlarının kullanılması ile sistemde oluşan pek çok farklı ara fazın yüksek ısıtma hızı ve basıncın da etkisiyle sistemden eliminasyonunun zorlaşması bu denemeler için düşük yoğunluk elde edilmesine sebep olmuştur. 2050°C sıcaklıkta sinterlenen denemede ise yüksek yüzey alanının verdiği yüksek reaksiyona girme eğilimi yine basınç ve ısıtma hızı etkisiyle silikonizasyon problemine yol açmıştır. Dolayısıyla tek basamaklı ısıtma rejimi ile HfB₂-SiC esaslı yapıların yüksek yoğunlukta elde edilebilmesinin, kaba SiC tanelerinin kullanıldığı taktirde mümkün olduğu gözlenmiştir.

9.5. Sertlik ve Kırılma Tokluğu Analizleri

Çizelge 9.2'de hacimce %30 oranında SiC içeren denemelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri verilmiştir. Yüksek oranda silikonizasyon problemi gözlemlenen HS3S2-1 denemesinden kalınlık olarak çok ince bir numune elde edilmiş bu nedenle diagonal iz oluşumu gerçekleştirilemediğinden bu deneme için sertlik ve kırılma tokluğu hesaplanamamıştır. HfB₂-%30SiC denemesinde çatlak uzunluğu ölçülmediğinden kırılmak tokluğu değeri hesaplanamamıştır

Denemeler için elde edilen sertlik değerlerinin tamamı HfB₂ üretiminde elde edilen sonuçlarla benzer şekilde literatürde belirtilen tamamen yoğunlaştırılmış HfB₂-SiC esaslı yapıları için hesaplanan bazı sertlik değerlerinden nispeten daha düşük veya benzerdir [52, 85]. Bu düşük sertlik değerinin nedeni, iç sentezleme yöntemi ile üretilen yapılarda sistemde oluşan yapıların türlerine bağlı olarak taneler arasındaki bağlanmanın zayıf olması ve düşük yoğunluktan kaynaklıdır. Sertlik, malzemenin faz bileşimi tane büyüklüğü, dağılımı, ikincil faz, gözenek vb. gibi mikroyapısal özellikler ile doğrudan ilişkilidir. Genel olarak ince tane boyutuna sahip yapılarda yüksek yüzey alanı sayesinde taneler arasında bağlanma sınırları daha fazla olduğunda malzeme daha yüksek sertlik değerlerine sahip olmaktadır. Buna karşın sistemimizde ikincil faz olarak ince SiC tanelerinin kullanıldığı denemelerde elde edilen sertlik değerleri kaba SiC taneleri kullanılarak gerçekleştirilen sertlik değerlerinden daha düşüktür. Bunun nedeni, kaba SiC taneleri kullanılan denemelerde sistemde üçüncül faz olarak oluşan B₄C bileşiğidir. Bilindiği üzere B₄C, ileri teknoloji seramikleri arasında yer alan en sert malzemelerden biridir [129].

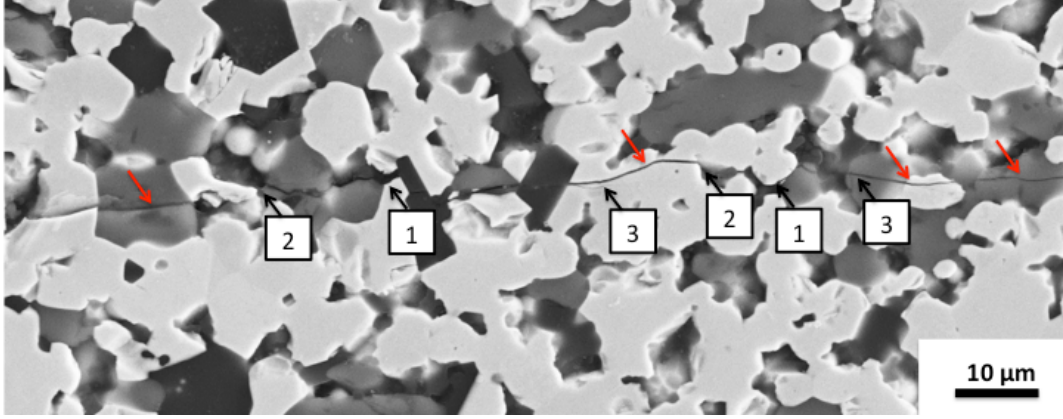
Çizelge 9.2. *HfB₂-%30SiC denemelerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri*

Numune Adı	Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})
HB3S1-1	16,64 ± 0,23	4,13 ± 0,45
HB3S1-2	16,26 ± 0,11	4,64 ± 1,33
HB3S2-1	-	-
HB3S2-2	12,75 ± 0,9	4,46 ± 0,12
HB3S2-3	13,74 ± 1,04	3,58 ± 0,32
HfB ₂ -%30SiC	12,78 ± 1,22	-

Sertliğin tane boyutu, yoğunluk gibi özelliklerin yanı sıra hacimce %30 oranında SiC içeren denemelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri faz bileşimiyle de doğrudan ilişkili olduğu göz önünde bulundurulduğunda çalışmamızda B₄C içerikli yapılarda elde edilen sertlik değerlerinin daha yüksek olması, literatürde yer alan bilgilerle tutarlıdır.

HfB₂-30SiC denemesi ile aynı koşullarda üretilen HB3S2-1 denemesi için sertlik değeri ölçülemese de daha düşük sıcaklıkların uygulandığı HB3S2-2 ve HB3S2-3 denemeleri ile benzer sertlik değerine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum içsel sentezleme yöntemi ile üretimin konvansiyonel üretim yöntemlerine göre daha avantajlı olduğunu göstermektedir.

Kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde ise en yüksek kırılma tokluğu değeri kaba SiC tozunun kullanıldığı HB3S1-2 denemesidir. Tüm denemelerde hesaplanan kırılma tokluğu değerleri, literatürde verilen değerler ile benzerdir. Şekil 9.11'de HB3S1-2 denemesine ait çatlak ilerleme görüntüsü verilmiştir. Tespit edilen tokluk mekanizmaları numaralarla belirtilmiştir.



Şekil 9.11. HB3S1-2 denemesine ait çatlak ilerlemesi SEM görüntüsü

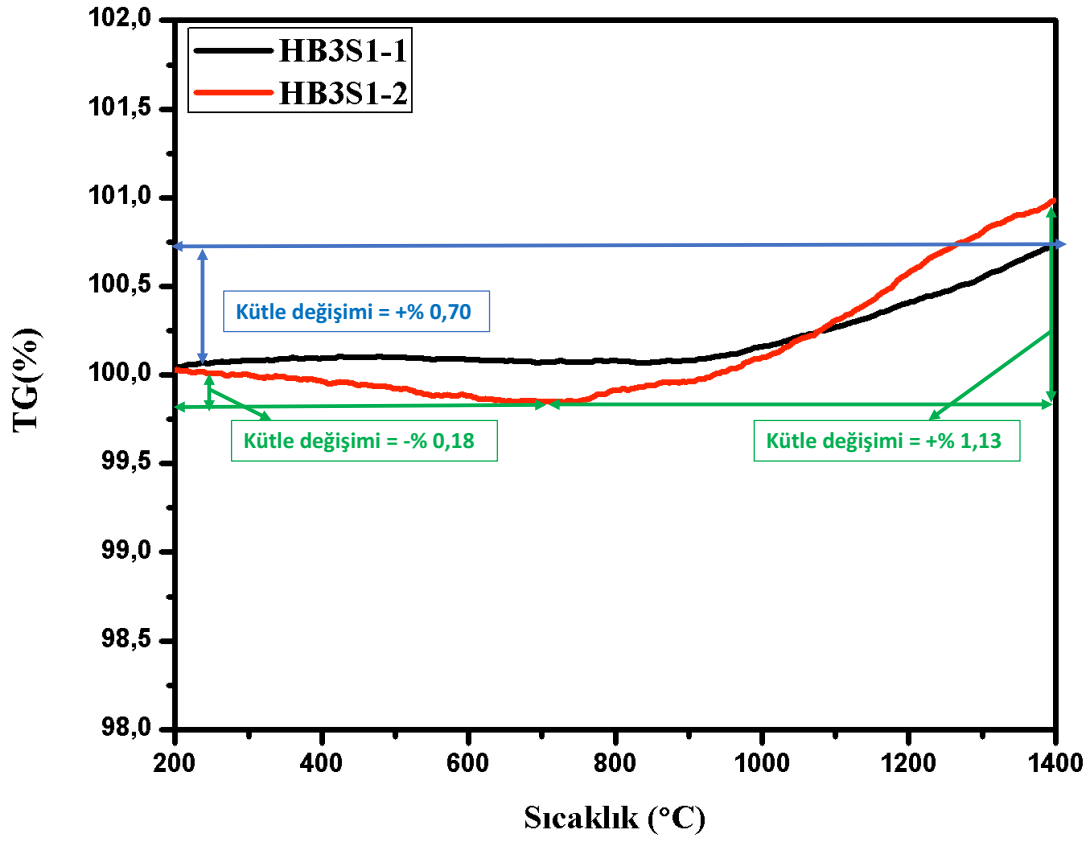
1 ile gösterilen bölgelerde çatlak HfB_2 ve SiC taneleri etrafında dolaşmakta ve çatlak saptırma mekanizması ile tokluk artmaktadır. 2 ile gösterilen bölgelerde tane çıkması hatalarının yer alması sonucu çatlak enerjisinin bu alanlarda sönmülerek tokluğun arttırmıştır. 3 ile gösterilen bölgede HfB_2 ve SiC tanelerin ısı genleşme katsayılarının farklı olmasından dolayı SiC tanelerinde mikroçatlak oluşumu gerçekleşmiş ve çatlak enerjisinin sönmülmesi üzerine tokluğu arttırmada pozitif etkide bulunmuştur. Kırmızı ile gösterilen bölgede ise HfB_2 tanesi çatlak ilerlemesini engelleyememekte ve kırılmaktadır. Tane boyutunun çatlak saptırma mekanizması ile ilişkili olduğu gözlenmiştir. Çatlak, büyük tanelerin etrafında ilerlerken, küçük boyutlu taneleri kırarak ilerlemektedir.

9.6. Oksidasyon Testi Sonuçları

Gerçekleştirilen denemelere ait tüm sonuçlar göz önünde bulundurularak yerinde sentezleme yöntemi ile üretilen HB3S1-1, HB3S1-2 ve HB3S2-1 ve HB3S2-3 ile Hacimce %30 SiC ilaveli HfB_2 -SiC kompozitlerinin oksitlenme davranışları incelenmiştir.

9.6.1. HS3S1-1 ve HS3S1-2 denemelerine ait oksidasyon testi sonuçları

Şekil 9.12'te kaba tane boyutuna sahip SiC ilaveli HB3S1-1 ve HB3S1-2 denemelerine ait statik hava ortamında 1400°C 'de gerçekleştirilen Termogravimetri (TG) analizine ait grafik verilmiştir.



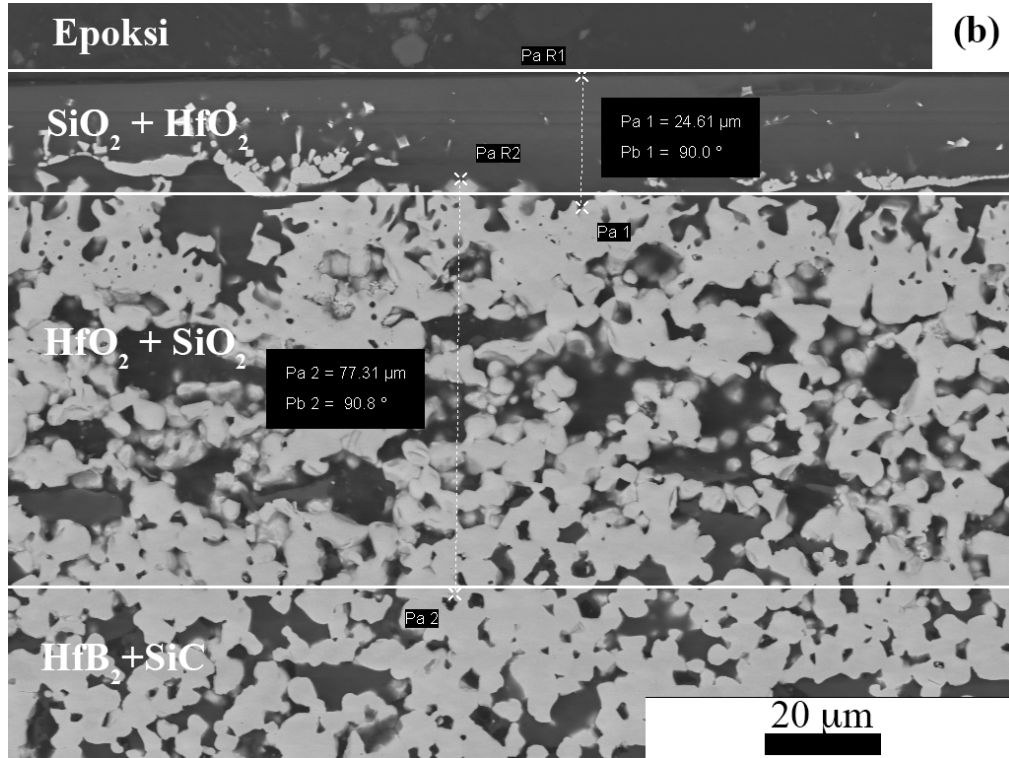
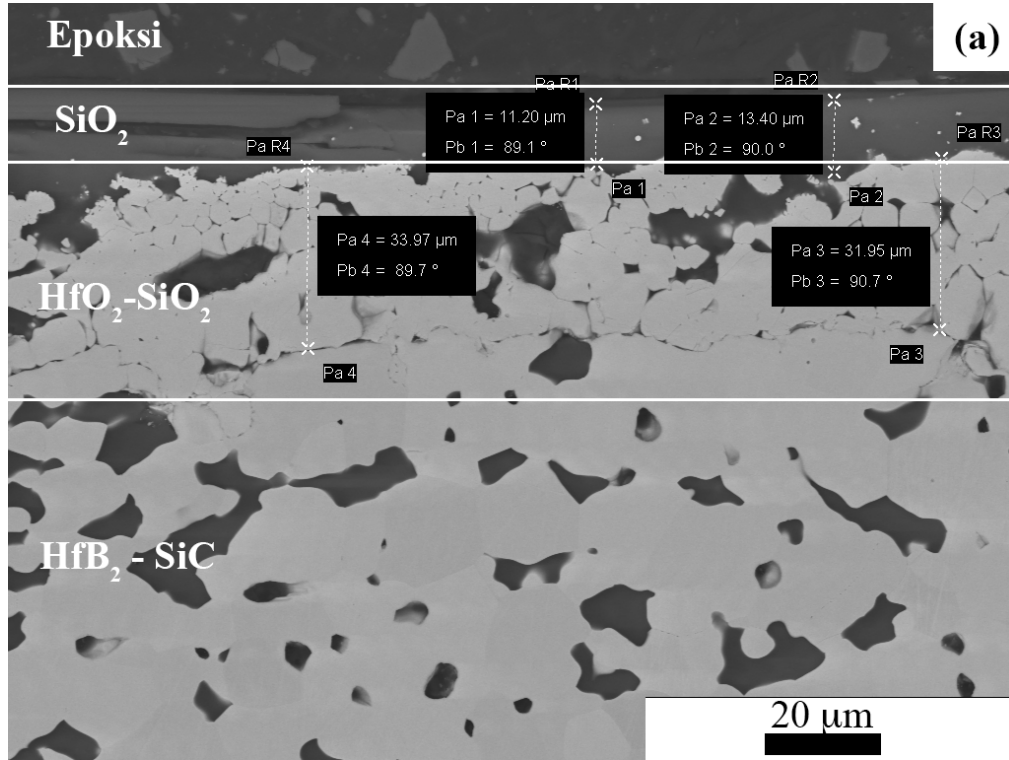
Şekil 9.12. HB3S1-1 ve HB3S1-2 denemelerine ait termogravimetri (TG) analizi

Verilen grafik incelendiğinde yüksek yoğunluğa sahip HB3S1-1 denemesinde sadece kütlece %0,7 oranında kütle kazanımı gözlemlenirken, daha yüksek B₄C oluşumu gözlemlenmesine karşılık daha düşük yoğunluğa sahip HB3S1-2 denemesinde ise kütle kaybı ve kazanımı olmak üzere 2 farklı kütle değişimi gözlemlenmiştir. HB3S1-2 denemesi için 700°C'den düşük sıcaklık aralığında gözlemlenen %0,18 oranındaki kütle kaybının üretim esnasında grafit elemanların kullanımı sonucu yapıya taşınan grafit bileşenlerin veya sistemde oluşan B₄C yapısının oksijen ile reaksiyonu sonucu yapıdan uzaklaşması sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Her iki deneme için toplam kütle kazanım oranlarını karşılaştırdığımızda HB3S1-2 denemesi için elde edilen yüksek kütle kazanım oranı, bu deneme için hesaplanan düşük yoğunluk değeri ile ilişkilendirildiğinde elde edilen sonuçların tutarlı olduğu açıktır.

1400°C sıcaklığın üzerindeki oksitlenme direncini incelemek adına HfO₂-B ikili sistemi ile benzer şekilde 1650°C de bir saat süreyle kutu tipi fırında atmosfer ortamında oksidasyon testi gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.13'te sırasıyla HB3S1-1 ve HB3S1-2 denemeleri için 1650°C'de 1 saat süreyle gerçekleştirilen oksitlenme testi sonrası parlatılmış kesit yüzeyi SEM görüntüleri verilmiştir.

HB3S1-2 denemesinde sentezleme koşulları göz önünde bulundurularak 800 ile 1000°C sıcaklık aralığında 15 MPa basınç altında 10°C/dk. ısıtma hızı uygulanmış devamında ise sinterleme sıcaklığına 50°C/dk. ısıtma hızı ile 50 MPa'ya kademeli basınç artışı uygulanmıştır. Karşılaştırmalı olarak ele alındığında HS3S1-2 numunesinde sentez için zaman tanınmış olsa da HB3S1-1 denemesine oranla daha düşük basınç uygulanması, bu denemeye ait nihai yoğunlaşmanın azalmasına sebep olmuştur. Oksidasyon tabakaları incelendiğinde her iki numune de koruyucu SiO₂ esaslı tabakanın ve HfO₂ tanelerinden oluşan ara yüzeyin oluştuğu fakat daha düşük yoğunluğa sahip HS3S1-2 kodlu numunede bu tabakaların kalınlıklarının çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar TG analizi ile elde edilen kütle değişimi sonuçları ile de tutarlıdır.

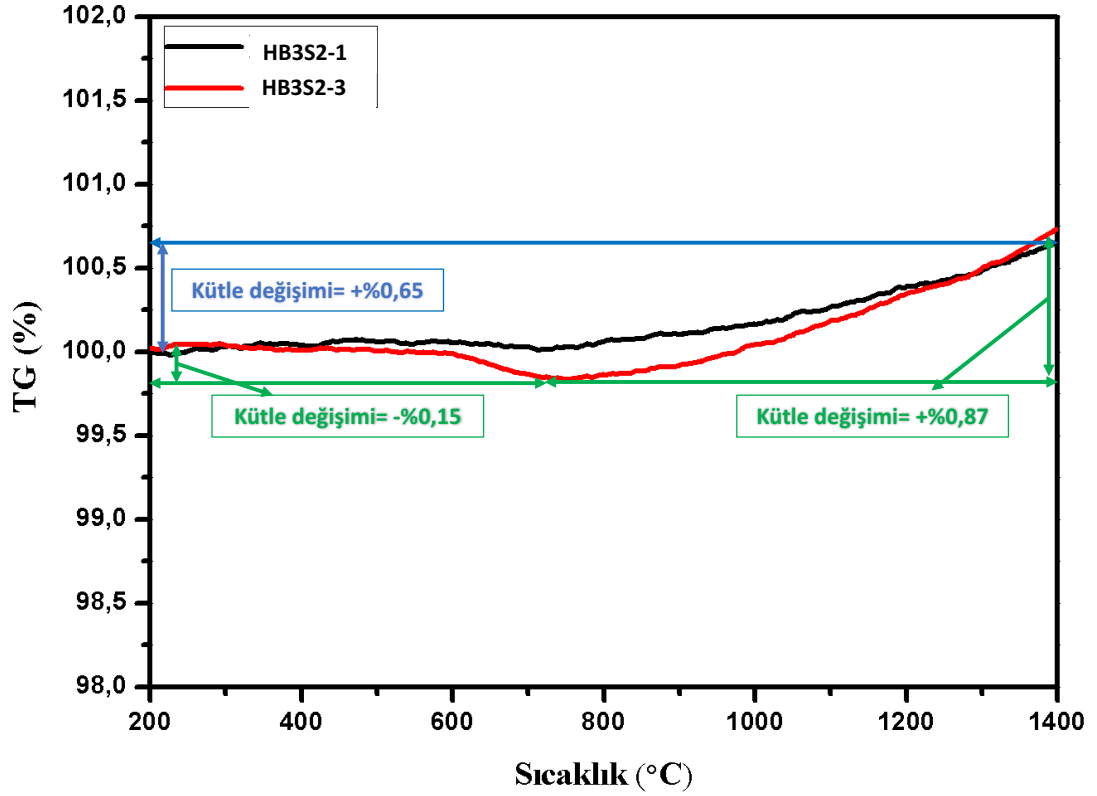
Bu iki deneme için sistemde üçüncül faz olarak oluşan B₄C fazlarının oksidasyon üzerinde negatif bir etki yaratmadığı gözlenmiştir. Literatürde borür ve SiC esaslı üçlü kompozit yapıların üretimine dair yapılan çalışmalar yer almaktadır [130-132]. Bu çalışmalarda üçlü kompozit yapıların oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık koşullarında mekanik özellik değişimleri incelenmiştir. Zhaoliang Qu ve arkadaşları tarafından 2016 yılında gerçekleştirilen çalışmada [131] B₄C-ZrB₂-SiC üçlü kompozit yapısının sıcak presleme yöntemi ile üretimi sonrası mekanik özellikleri ve farklı sıcaklıklarda (1000-1600°C) oksitlenme özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda B₄C ve ZrB₂ bileşiklerinin oksidasyonu sonucu oluşan B₂O₃ yapısının, SiC oksidasyon ürünü SiO₂ ile oluşturduğu borosilikat camsı fazın oksitlenme direncini arttırdığı gözlenmiştir. B₄C yapısının bir diğer reaksiyon ürünü olarak oluşan CO_(g) formunun yol açtığı kütle kaybı 1600°C sıcaklıkta üçlü kompozisyon için kütlece %7 iken B₄C-ZrB₂ ikili kompozit yapısı için %14 olduğu belirtilmiştir. Dolayısıyla üçlü kompleks yapıda oksitlenme davranışının SiC ilaveli ikili kompozisyonlarla benzer mekanizmaya sahip olduğu gözlenmiştir. Kendi sistemimiz için de elde edilen sonuçlar bu sonuçlar ile tutarlılık göstermektedir. B₄C bileşiğinin mekanik özellikleri geliştirmesinin yanı sıra oksitlenme direnci üzerinde herhangi bir negatif etkisi olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 9.13. %30 SiC içeren içsel sentezlenmiş $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozit malzemelerin 1650°C'de 1 saat süre ile oksitlenme işlemi sonrası kesitlerinden elde edilen a) HB3S1-1 b) HB3S1-2 denemelerine ait SEM görüntüleri

9.6.2. HS3S2-1 ve HS3S2-3 denemelerine ait oksidasyon testi sonuçları

Şekil 9.14'te ince tane boyutuna sahip SiC ilaveli HB3S2-1 ve HB3S2-3 denemelerine ait statik hava ortamında 1400°C'de gerçekleştirilen Termogravimetri (TG) analizine ait grafik verilmiştir.

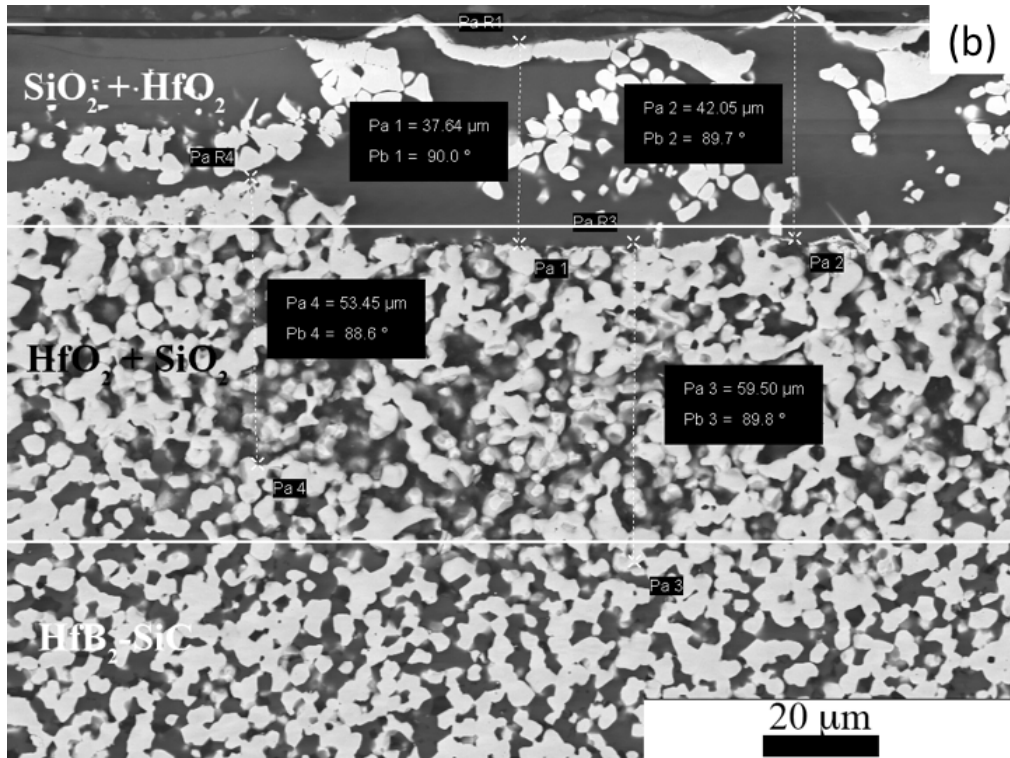
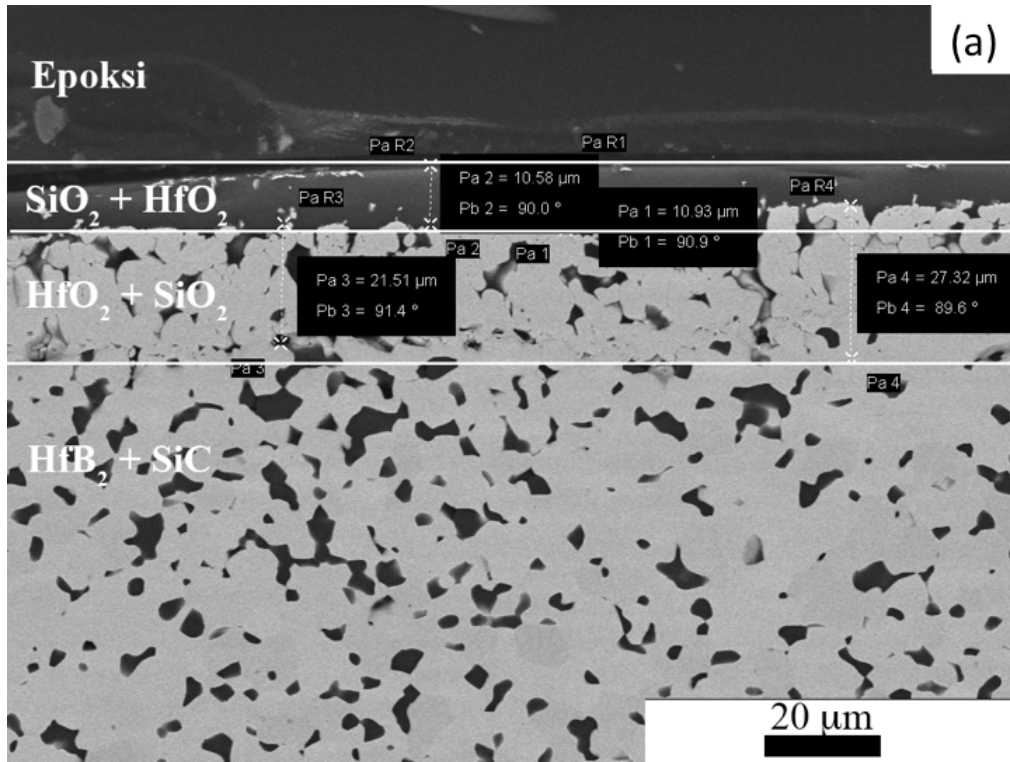


Şekil 9.14. HB3S2-1 ve HB3S2-3 denemelerine ait termogravimetri (TG) analizi

Verilen grafik incelendiğinde 2050°C sıcaklıkta 15 dk. süreyle sinterlenen HB2S1-1 denemesi için toplam kütle kazanımı kütlece %0,65 iken 2000°C sıcaklıkta 20 dk. süreyle sinterlenen HB3S2-3 denemesinde ise bir önceki başlıkta açıklanan HB3S1-2 denemesiyle benzer şekilde kütle kaybı ve kazanımı olmak üzere 2 farklı kütle değişimi gözlemlenmiştir. HB3S1-2 denemesi ile benzer şekilde, HB3S2-3 denemesinde de 700°C'den düşük sıcaklık aralığında gözlemlenen %0,15 oranındaki kütle kaybının üretim esnasında grafit elemanların kullanımı sonucu yapıya taşınan grafit bileşenlerin oksijen ile reaksiyonu sonucu yapıdan uzaklaşması sonucu olduğu düşünülmektedir. Her iki deneme için toplam kütle kazanım oranlarını karşılaştırdığımızda HB3S2-3 denemesi için elde edilen yüksek kütle kazanım oranı, bu deneme için hesaplanan düşük yoğunluk değeri ile ilişkilendirildiğinde elde edilen sonuçların tutarlı olduğu açıktır.

Şekil 9.15'te ince tane boyutuna sahip SiC ilaveli HB3S2-1 ve HB3S2-3 denemelerine ait 1650°C'de 1 saat süre ile oksidasyon işlemi sonrası parlatılmış kesit yüzeyi SEM görüntüleri verilmiştir.

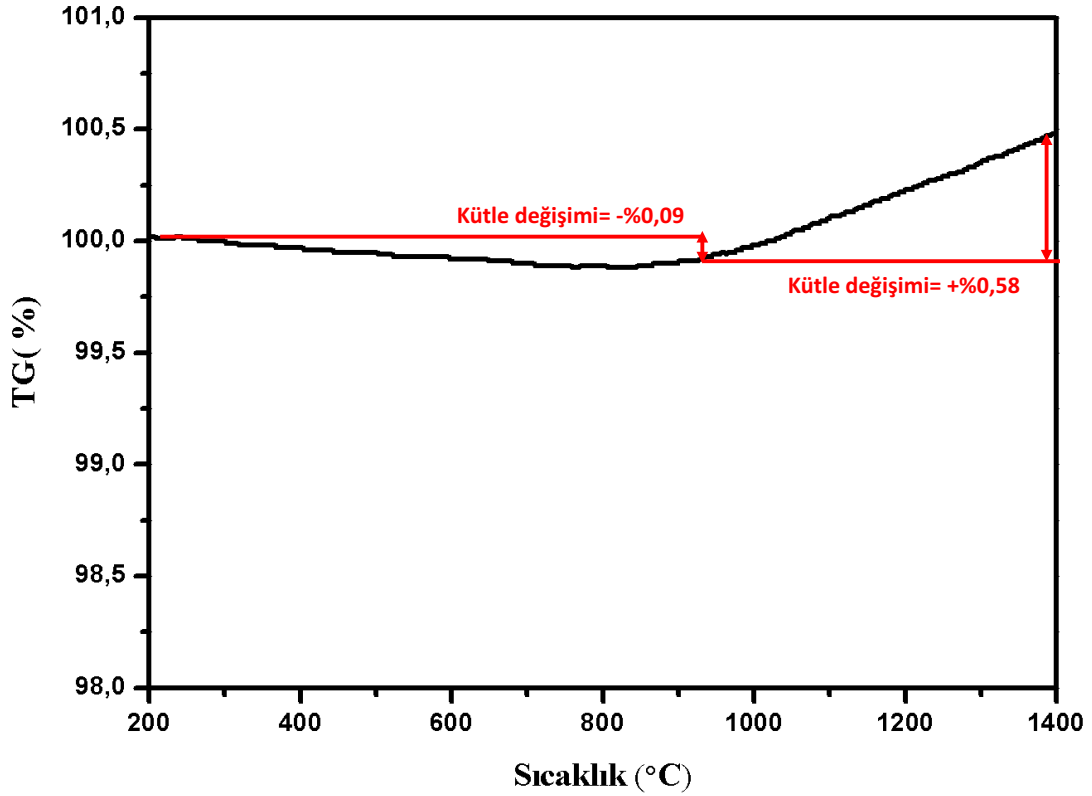
HB3S2-3 denemesine ait maksimum sinterleme sıcaklığı 50 derece daha aşağıdadır. HB3S2-1 ile karşılaştırıldığında numunenin nihai yoğunlaşma oranı diğer numuneye göre çok daha düşüktür. Oksidasyon tabakaları incelendiğinde her iki numune de koruyucu SiO₂ esaslı tabakanın ve HfO₂ tanelerinden oluşan ara yüzeyin olduğu fakat daha düşük yoğunluğa sahip numunede bu tabakaların kalınlıklarının çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra aynı numunede en üst de bulunan SiO₂ esaslı tabaka içerisinde çok yüksek miktarda HfO₂ tanesinin bulunduğu ve dolayısıyla aynı koşullarda çok daha düşük viskoziteli bir oksidasyon yüzeyinin oluşarak altta bulunan HfO₂ tanelerinin yüzeye kolayca taşındığı söylenebilir. Bu durum malzemenin oksitlenme direncini kötü yönde etkilemiştir.



şekil 9.15. %30 SiC içeren içsel sentezlenmiş HfB₂-SiC kompozit malzemelerin 1650°C'de 1 saat süre ile oksidasyon işlemi sonrası kesitlerinden elde edilen
a) HB3S2-1 b) HB3S2-3 denemelerine ait SEM görüntüleri

9.6.3. Hacimce %30SiC içeren HfB₂-SiC kompozit yapısına ait oksitlenme testi sonuçları

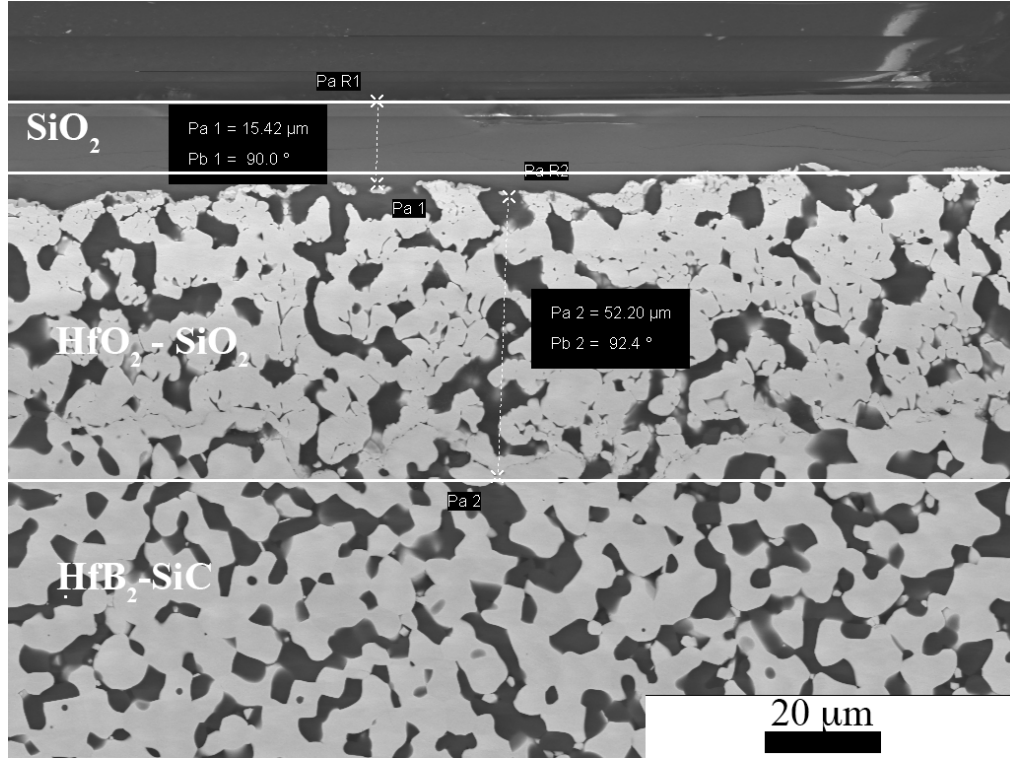
Şekil 9.16'da içsel sentezleme ile üretilen numuneleri karşılaştırmak amacı ile hacimce %30 SiC ilavesi ile hazırlanmış HfB₂-SiC denemesine ait statik hava ortamında 1400°C'de gerçekleştirilen Termogravimetri (TG) analizine ait grafik verilmiştir.



Şekil 9.16. HfB₂-hacimce%30 SiC denemesine ait termogravimetri (TG) analizi

HfB₂-SiC kompozit yapısına ait TG analiz grafiği incelendiğinde 900°C sıcaklığa kadar çok düşük bir kütle kaybı gözlemlenirken, toplam kütle kazanımı yaklaşık olarak kütlece %0,6'dır. Elde edilen bu değer bu tez çalışması kapsamında yerinde sentezleme yöntemi ile üretilen yüksek yoğunluğun ve mekanik özelliklerin elde edildiği HB3S1-1 ve HB3S2-1 denemeleri ile yaklaşık olarak benzer değerlere sahiptir.

Şekil 9.17'de HfB₂-Hacimce %30 SiC denemesine ait 1650°C'de 1 saat süre ile oksidasyon işlemi sonrası parlatılmış kesit yüzeyi SEM görüntüsü verilmiştir. Numunenin yüzeyinde 16 µm'lik homojen bir SiO₂ tabakası olduğu, hemen altında ise HfO₂ ve SiO₂ tanelerinden oluşan yaklaşık 50 µm'lik bir ara tabaka oluşmuştur. Ara tabakada özellikle HfO₂ tanelerinin arasında çok sayıda çatlak olduğu ve özellikle tane sınırlarının birbirinden ayrıldığı görülmektedir.



Şekil 9.17. *HfB₂- hacimce %30 SiC kompozit yapısının 1650°C'de 1 saat süre ile oksidasyon işlemi sonrası parlatılmış kesit yüzeyi SEM görüntüsü*

Hacimce %30 SiC içerikli HfB₂-SiC kompozitlerinin oksitlenme dirençleri karşılaştırıldığında, bu tez kapsamında yerinde sentezleme yöntemi ile üretilen kompozit bileşikler için yüksek yoğunluk ve mekanik özellik değerlerine sahip HB3S1-1 ve HB3S2-1 denemelerinin endüstriyel HfB₂ tozu kullanılarak SPS yöntemi ile üretilen HfB₂-SiC kompozit yapısı ile benzer oksitlenme davranışı sergilediği gözlenmiştir. Bununla birlikte SiC tane boyutunun oksitlenme direnci üzerindeki etkisi incelenmiş ve ince SiC taneleri kullanıldığında oksidasyon tabakalarının kalınlığının daha az olduğu dolayısıyla daha iyi oksitlenme direnci özelliği sergiledikleri gözlenmiştir. Ayrıca kaba SiC taneleri kullanıldığında oluşan üçüncül B₄C bileşiğinin malzemenin oksitlenme direnci üzerinde herhangi bir negatif etki oluşturmaması da bu çalışma kapsamında elde edilen bir diğer önemli sonuçtur.

9.7. Isıl İletkenlik Analizleri

Gerçekleştirilen denemelere ait tüm sonuçlar göz önünde bulundurularak yerinde sentezleme yöntemi ile üretilen HB3S1-1 ve Hacimce %30 SiC ilaveli HfB₂-SiC kompozitlerinin ısı iletkenlik davranışları incelenmiştir. SiC tane boyutunun ısı iletkenlik üzerindeki etkisini incelemek adına HB3S2-1 denemesi için ısı iletkenlik ölçümü gerekli boyutlarda numune üretilemediğinden gerçekleştirilememiştir. Çizelge

9.3 ve 9.4'te HB3S1-1 ve HfB₂-30SiC denemeleri için ısı yayılım ve ısı iletkenlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 9.3. HB3S1-1 denemesi için ısı yayılım ve ısı iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Isıl Yayınım (mm ² /s)	Isıl İletkenlik (W/m.K)
100	18,57	60
500	11,43	21
900	10,13	15

Çizelge 9.4. HfB₂-30SiC denemesi için ısı yayılım ve ısı iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Isıl Yayınım (mm ² /s)	Isıl İletkenlik (W/m.K)
100	18,8	77
500	17,06	69
900	14,6	52

Hesaplanan değerler incelendiğinde HB9 denemesi ile benzer şekilde artan sıcaklık değeri ile ısı yayılım ve ısı iletkenlik değerlerinde azalma gözlenmiştir. HfB₂-30SiC denemesi için elde edilen değerler literatürdeki değerler [93-96] ile benzer iken, en düşük değerler yerinde sentezleme yöntemi ile üretilmiş olan HB3S1-1 denemesinde elde edilmiştir. Yüksek yoğunluk elde edilmiş olmasına karşın bu deneme için hesaplanan düşük değerler sistemdeki üçüncül faz olarak oluşan B₄C ile ilişkilendirilmiştir. Seramik malzemelerde ısı iletkenlik, sistemdeki ikincil ve üçüncül fazlara doğrudan bağlıdır. Üç bileşenli bir sistem için en düşük ısı iletkenlik değerlerinin hesaplanması literatür bilgileri göz önünde bulundurulduğunda tutarlıdır.

10. HfO₂-B-SiC BAŞLANGIÇ TOZLARI KULLANILARAK HfB₂-20SiC KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ

10.1. Giriş

Bir önceki başlık altında HfB₂-hacimce %30 SiC içerikli kompozitlerin sentezlenmesi ve sinterlenmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kaba ve ince olmak üzere 2 farklı SiC tozu kullanılarak tane boyunun mikroyapısal gelişime ve yoğunlaşmaya, mekanik özellikler ve oksitlenme direnci üzerine etkisini incelenmiştir. Kaba SiC tanelerinin kullanıldığı çalışmalarda sentez koşullarına bağlı olarak mikroyapı içerisinde B₄C ve C oluşumu gözlenirken, ince SiC taneleri ile gerçekleştirilen denemelerde sentez koşullarına bağlı olarak silikonizasyon problemi ile karşılaşılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda sistemde oluşan ara fazların sentez koşullarının ve SiC tane boyutunun yanı sıra başlangıç toz miktarına da bağlı olduğu gözlenmiştir. HfB₂ üretimi sırasında HfO₂: B mol oranı 0,3 iken bor kaybının gözlenmesi nedeniyle ilave miktarda bor içeren 0,25 mol oranı ile devam edilerek yoğunluk artırılmıştır. Aynı mol oranı kullanılarak hacimce %30 oranında SiC ilavesinin yapıldığı HfB₂-SiC esaslı kompozitlerin üretiminde mikroyapıda B₄C yapılarının oluşumu gözlenmiştir. Sistemde fazla miktarda bulunan B taneleri SiC ile reaksiyona girerek B₄C yapısını oluşturduğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra sistemde serbest halde bulunan C yapılarının (SiC'ün oksidasyonu ile serbest kalan ve/veya grafit kalıptan difüzyon yolu ile sisteme taşınan C) B ile reaksiyonu sonucu B₄C oluşumu için elverişli koşullar oluştuğu gözlenmiştir. İnce taneli SiC ile 2050°C sıcaklıkta üretilen kompozisyonda B₄C fazına rastlanmazken, yüksek miktarda silikonizasyon problemi nedeniyle aynı kompozisyonda 1950°C ve 2000°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen denemelere ait mikroyapılarda B₄C fazı tespit edilmiştir. Dolayısıyla SiC tane boyutunun yanı sıra sinterleme sıcaklığı da B₄C eliminasyonunda önemli bir etmen olduğu gözlenmiştir. Kaba tane boyutuna sahip SiC ile gerçekleştirilen denemelerde elde edilen sertlik değerlerinin ince tane boyutuna sahip SiC kullanılarak gerçekleştirilen denemelerden daha yüksek olduğu gözlenmiş, bu durumun daha yoğun bir malzeme elde edilmesinin yanı sıra yüksek sertlik özelliğine sahip B₄C yapısının oluşumu ile de bağlantılı olduğu açıkça gözlenmiştir. B₄C bileşiğinin mekanik özellikleri geliştirmesinin yanı sıra oksitlenme direnci üzerinde herhangi bir negatif etkisi olmadığı da belirtilmiştir.

Hacimce %30 oranında SiC içerikli yerinde sentezleme yöntemi ile üretilen kompozitlerde yüksek yoğunluk ve buna bağlı olarak gelişmiş özelliklerin elde edilmesi için yüksek sıcaklıkların uygulanması, silikonizasyon problemine yol açmıştır. Bununla birlikte bor miktarının fazla oluşuna bağlı olarak ara fazların elimine edilmesi için yeterli zamanın olmaması ve bu kısa süreli üretim ve sinterlemeye bağlı olarak mikroyapısal

hataların gözlenmiştir. Bu denemelerde elde edilen sonuçlar ile bir sonraki başlık altında açıklanan termodinamik yaklaşımlar göz önünde bulundurularak çalışmaya HfB_2 -hacimce %20 SiC kompozitlerinin üretimi ile devam edilmiştir.

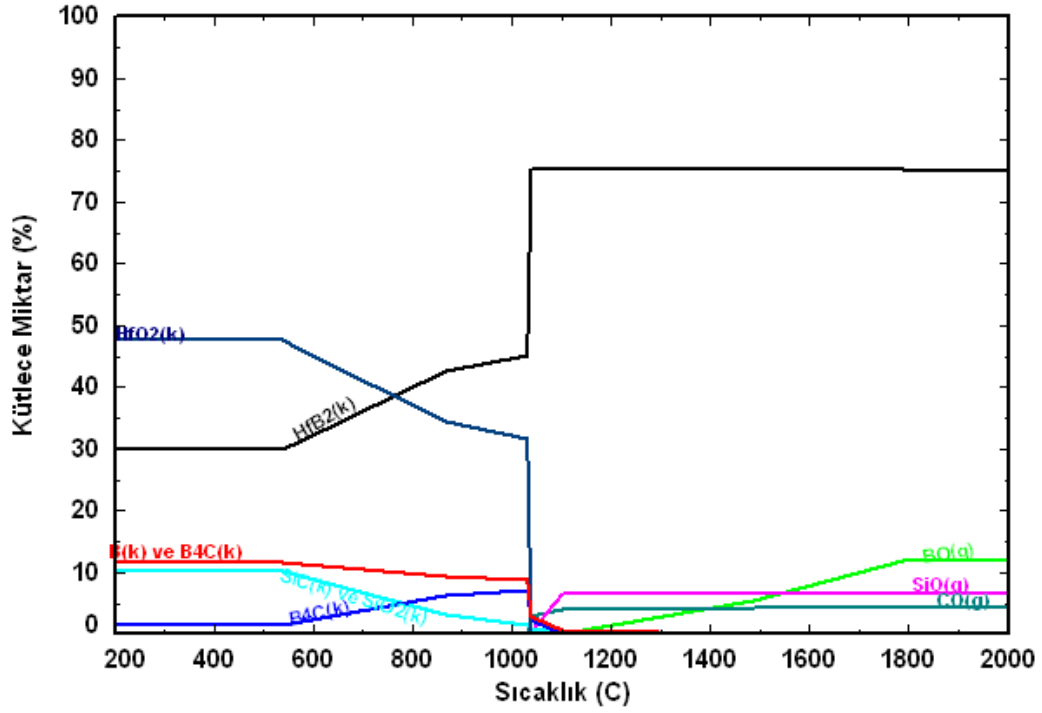
HfB_2 -hacimce %20 SiC içerikli kompozit yapıların üretimi için, tek basamaklı ve iki basamaklı olmak üzere iki farklı ısıtma rejimi uygulanarak SiC tane boyutu ile birlikte tüm SPS parametrelerinin etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir.

10.2. Termodinamik Yaklaşım

Şekil 10.1'de hacimce %20 oranında SiC içeren HfO_2 -B-SiC başlangıç tozlarının kütle oranlarına göre hazırlanan karışımın 10^{-2} mbar vakum altında sıcaklığa bağlı değişimini gösteren grafik verilmiştir.

HfO_2 :B mol oranı 0,3 olarak hacimce %20 SiC ilavesi ile hazırlanan bu toz karışımına ait grafik, HfO_2 :B mol oranı 0,25 olarak hacimce %30 SiC toz karışımı esas alınarak hazırlanan karışıma ait grafiklerle karşılaştırıldığında sistemde oluşan tüm B_4C yapılarının 1050°C sıcakta elimine edildiği gözlenmiştir. Bu durum, ilave B miktarının azaltılmasının yanı sıra SiC miktarının da azaltılmasının bir sonucu olarak düşünülmektedir. Bir diğer dikkat çekici nokta, gaz formunda Si yapılarının gözlenmemesidir.

Bu bilgiler ışığında hazırlanan toz karışımı ile HfB_2 -SiC kompozisyonunun üretimi için ilk olarak, tek basamaklı ısıtma rejimi uygulanmıştır. Silikonizasyon problemini engellemek adına sinterleme sıcaklığı 1950°C seçilmiştir. Hacimce %30 SiC içerikli çalışmada uygulanan 1950°C sıcaklıkta yoğunlaşma gözlenmediği göz önünde bulundurularak bu sıcaklıkta üretim koşulları olarak hBN kaplı, 50°C ısıtma ve soğutma hızında 30 dk. sinterleme süresi uygulanan HB7 denemesi esas alınmış ve basınç etkisi incelenmiştir. Bu denemelere ait sonuçlar mikroyapı ve yoğunluk analizi bölümünde ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak çalışmanın ikinci kısmında iki basamaklı ısıtma rejimi uygulanmıştır. İki basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak gerçekleştirilen denemeler için HB9 denemesinin koşulları esas alınmıştır. Mikroyapısal oluşumlara bağlı olarak sinterleme sıcaklığı ve süresi, SiC tane boyutu, basınç ve soğutma hızı parametrelerin etkisi incelenmiştir.



Şekil 10.1. HfB_2 -hacimce %20 SiC kompoziti esas alınarak HfO_2 -B-SiC tozlarının 10^{-2} mbar vakum altında % kütsel değışiminin sıcaklığa bağı değışimi

10.3. Tek Basamaklı Isıtma Rejimi

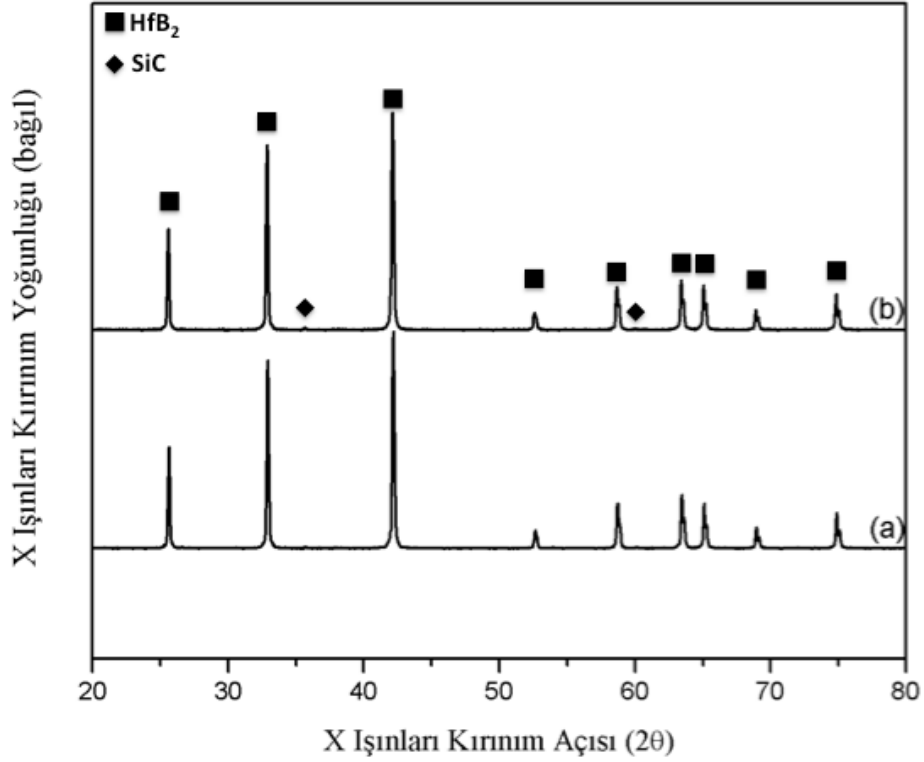
Tek basamaklı ısıtma rejimi için S2 kodlu ince tane boyutuna sahip SiC tozu ile devam edilmiş ve basınç etkisi incelenmiştir. Çizelge 10.1.'de tek basamaklı ısıtma rejimine ait denemelere ait bilgiler ve yoğunluk değeri verilmiştir.

Çizelge 10.1. HfB_2 -hacimce %20SiC ilaveli kompozisyonun üretimi için uygulanan tek basamaklı ısıtma rejimine ait bilgiler ve yoğunluk değeri

Numune Adı	Isıtma ve soğutma hızı (°C/dk.)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dk.)	Uygulanan Max. Basınç (MPa)	Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif Yoğunluk (%)
HB7S2-1	50	1950	30	60	8,8	92
HB7S2-2	50	1950	30	50	9	94

10.3.1. Faz analizleri

Şekil 10.2’de HB7S2-1 ve HB7S2-2 denemelerine ait XRD paternleri verilmiştir.

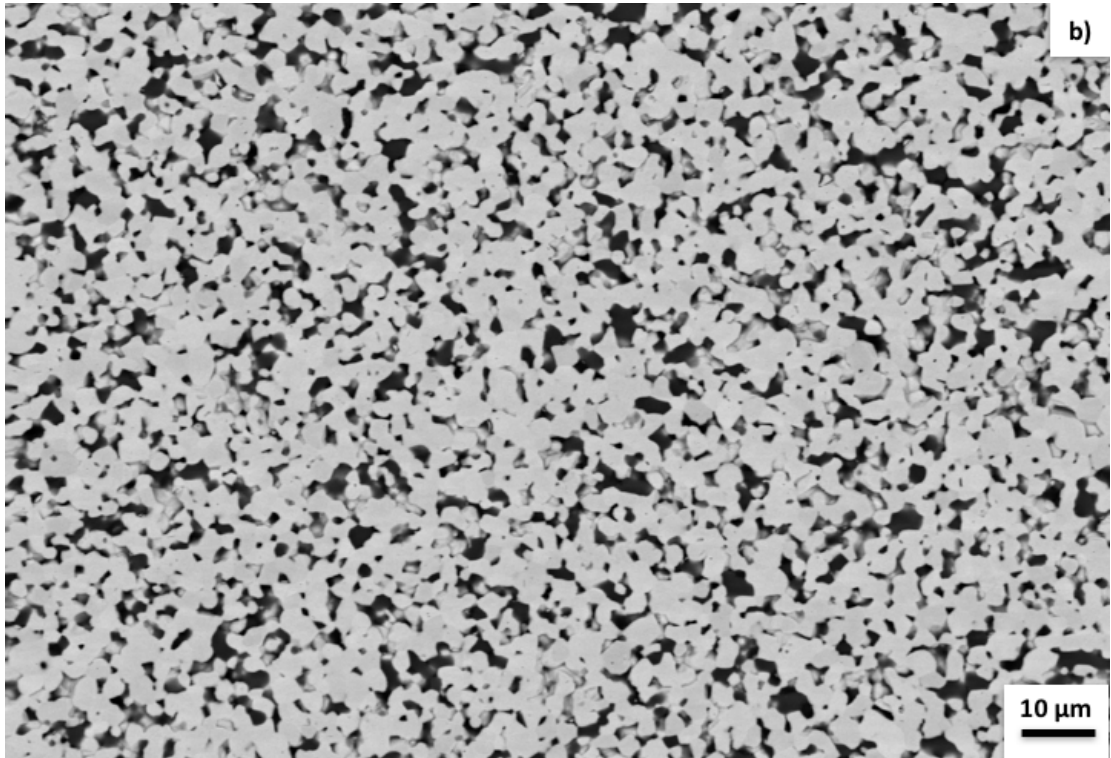
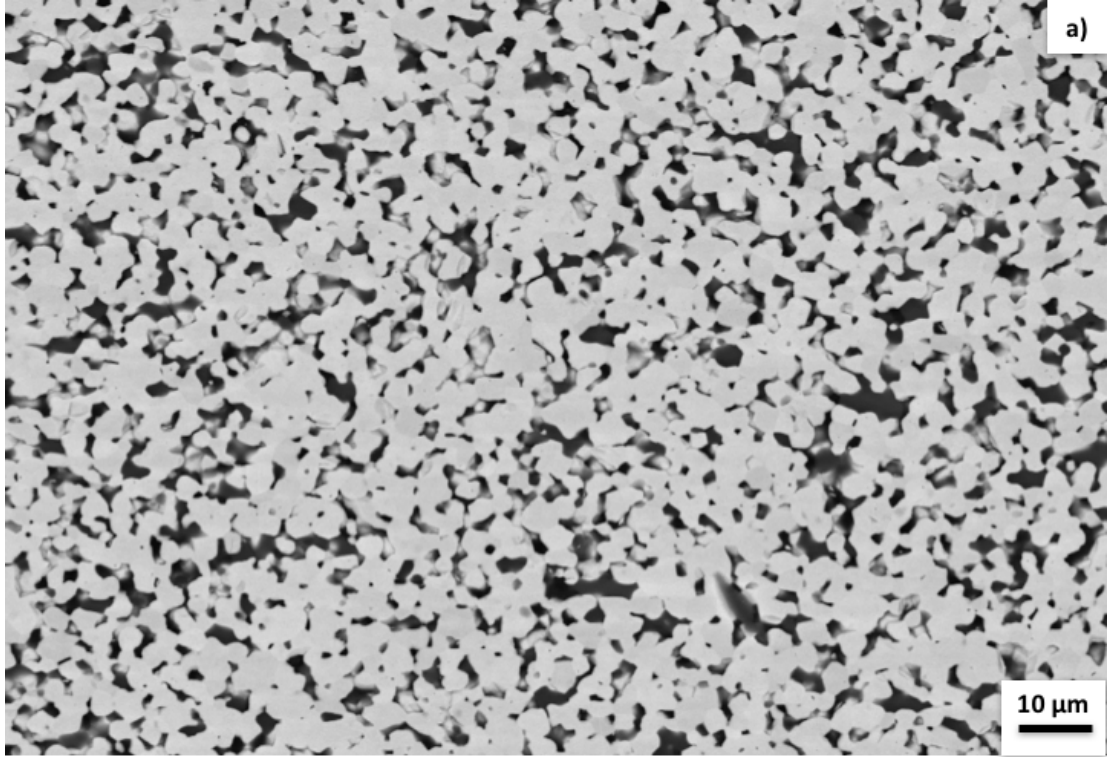


Şekil 10.2. a) HB7S2-1 b) HB7S2-2 denemelerine ait XRD paternleri

Her iki denemenin XRD paternlerinde HfB₂ yapısı majör faz olarak yer almaktadır. SiC bileşiğine ait paternler ise minör faz olarak gözlenmiştir. Minör faz olarak elde edilen SiC tanelerine ait paternlerde düşük kırınım yoğunluğunun, toplam kütle miktarı içinde ilave edilen SiC miktarının kütlece oranı esas alındığında çok az bir miktara eş olmasından kaynaklıdır. HfB₂ ve SiC yapıları dışında sistemde oluşması olası ara fazlara ait paternlere rastlanılmamıştır.

10.3.2. Mikroyapı ve yoğunluk analizleri

Şekil 10.3’te HB7S2-1 ve HB7S2-2 denemelerine ait parlatılmış kesit yüzeyi BSE-SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 10.3. a) HB7S2-1 ve b) HB7S2-2 denemelerine ait BSE-SEM görüntüsü

Şekil 10.3'te verilen SEM görüntüleri incelendiğinde 60 MPa uygulanan HB7S2-1 denemesinde daha kaba tane boyutuna sahip HfB₂ taneleri gözlenmiştir. SiC takviyeli borür yapılarında tane büyümesinin engellenmesinde mikroyapıda SiC dağılımı ve tane boyutu önemli rol oynadığı HfO₂-B-30SiC başlangıç tozlarının kullanıldığı başlık altında belirtilmiştir. HB7S2-1 denemesine ait grafit kalıbın dış yüzeyinde hacimce %30 SiC ilaveli denemelerde gözlemlenen parlak gri fazlara rastlanmış dolayısıyla yüksek basınç nedeniyle sistemde silikonizasyon meydana gelmiştir. Yüksek basınç uygulanan bu denemede silikonizasyon probleminin yol açtığı Si kaybının HfB₂ tane büyümesi üzerinde aktif rol oynadığı açıktır. Bu iki deneme için elde edilen relatif yoğunluk değerleri sırasıyla %92 ve %94'tür. Yüksek basınç mikroyapı gelişiminin yanı sıra malzemenin yoğunluğunu da negatif etkilemiştir.

10.3.3. Sertlik ve kırılma tokluğu analizleri

Çizelge 10.2'de HB7S2-1 ve HB7S2-2 denemelerine ait sertlik değerleri verilmiştir. Kırılma tokluğu değeri, indentasyon esnasında çatlak oluşumu gözlenmediğinden ölçülememiştir.

Çizelge 10.2. HB7S2-1 ve HB7S2-2 denemelerine ait sertlik değerleri

Numune Adı	Sertlik(Hv10)
	GPa
HB7S2-1	12,34
HB7S2-2	12,51

Elde edilen sertlik değerleri aynı tane boyutuna sahip SiC (S2 kodlu) ile üretilen HfB₂- hacimce %30 SiC kompozitlerinin sertlik değerleri ile benzerdir. Yüksek basıncın uygulandığı HB7S2-1 denemesinde düşük yoğunluğa bağlı olarak nispeten daha düşük sertlik değeri elde edilmiştir.

10.4. İki Basamaklı Isıtma Rejimi

Tek basamaklı ısıtma rejimi ile ilgili gerçekleştirilen denemeler göz önünde bulundurulduğunda en yüksek relatif yoğunluk değeri %94'tür. Mikroyapısal gelişim

incelendiğinde ise gözeneklerin yanı sıra sistemde camsı fazlar gözlenmiştir. 30 dk. sinterleme süresi uygulanmasına karşılık, sistemden camsı fazların eliminasyonu gerçekleştirilememiştir. Bu camsı fazların tane büyümesi dolayısıyla yoğunlaşma ve mekanik özellik üzerinde negatif rol oynadığı açıkça gözlenmiştir. Şekil 10.1’de verilen grafik incelendiğinde SiO, CO, BO gibi faz formlarının 1050°C’den itibaren oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Benzer sonuçlar hacimce %30 SiC içerikli denemelerde de gözlenmiştir. Eşitlik (9.4), Eşitlik (9.5) ve Eşitlik (9.6)’da termodinamik olarak gerçekleşme sıcaklığı 1000-1050°C aralığında olmasına karşın, reaksiyon kinetiği düşünüldüğünde gaz formlarının sistemden uzaklaşması için süre, basınç gibi parametrelerin etkin rol oynadığı bilinmektedir. SPS yöntemi ile tek basamaklı ısıtma rejiminin uygulandığı denemelerde 1000°C gerçekleşmeye başlayan reaksiyonlardan elde edilen sıvı ve gaz formundaki ürünlerin sistemden uzaklaştırılması için yeterli zaman tanınmadığı düşünülmektedir. Bu nedenle çalışmanın bu kısmında HfB₂ üretiminde gerçekleştirildiği gibi iki basamaklı ısıtma rejimi denemeleri yapılmıştır. İki basamaklı ısıtma rejiminde sinterleme sıcaklığı ve süresi, SiC tane boyutu, soğuma hızı etkisi, basınç etkisi parametreleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. İki basamaklı ısıtma rejimi için HfB₂ üretimi esnasında en iyi sonuçların elde edildiği HB9 denemesi esas alınmıştır.

İki basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak gerçekleştirilen denemelere ait bilgiler ve elde edilen yoğunluk değerleri sırasıyla Çizelge 10.3’te verilmiştir.

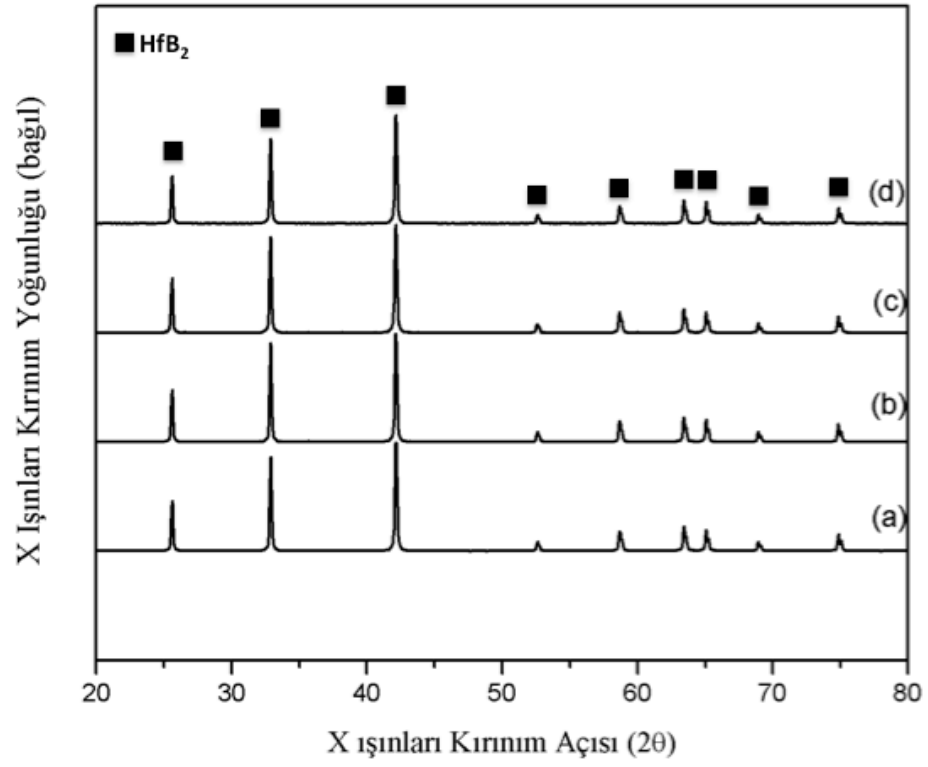
Çizelge 10.3. HfB_2 -hacimce%20SiC kompoziti için iki basamaklı sinterleme rejimi ile gerçekleştirilen denemelere ait bilgiler ve elde edilen yoğunluk değerleri

Numune Adı	SiC kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dk)	Soğutma hızı (°C)	Max. Basınç (MPa)	Soğutma basıncı (MPa)	Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif Yoğunluk (%)
HB9S3-1	S3	1850	30	50	50	50	8,3	86
HB9S3-2	S3	1950	30	50	50	50	8.9	93
HB9S2-1	S2	1850	30	50	50	50	8,4	88
HB9S2-2	S2	1950	30	50	50	50	9,1	95
HB9S2-3	S2	1950	30	50	60	50	8,7	91
HB9S2-4	S2	1950	30	~600	50	-	8,8	92
HB9S2-5	S2	1950	45	50	50	60	8,9	93
HB9S2-6	S2	1950	45	50	50	50-15	89	94

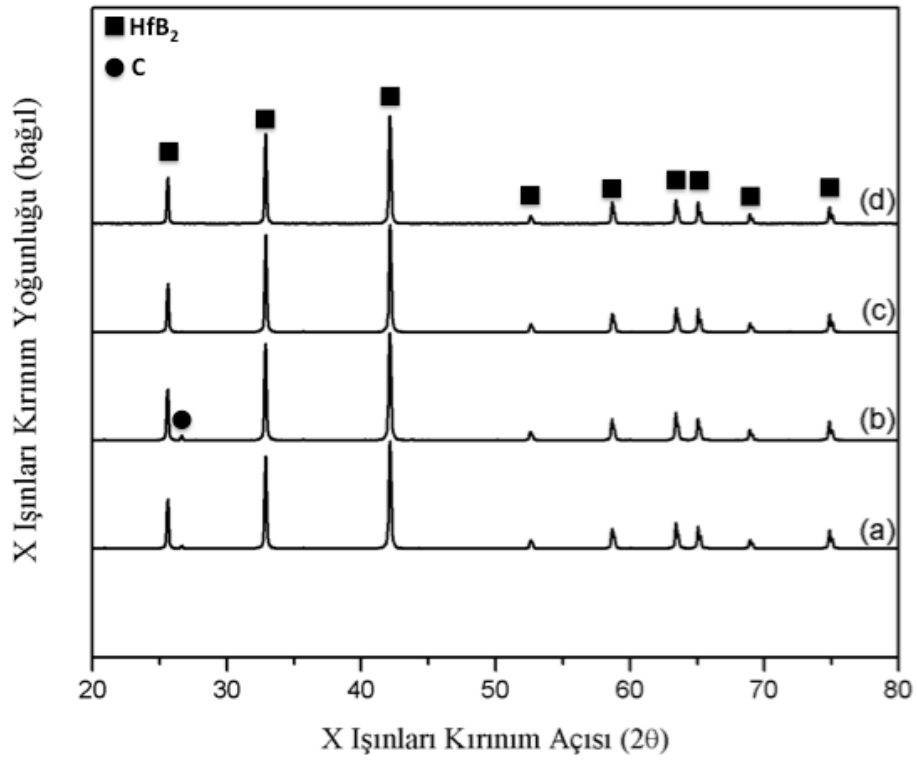
10.4.1. Faz analizleri

Şekil 10.4 ve 10.5'te iki basamaklı ısıtma rejimi kullanılarak gerçekleştirilen tüm denemelere ait XRD paternleri verilmiştir.

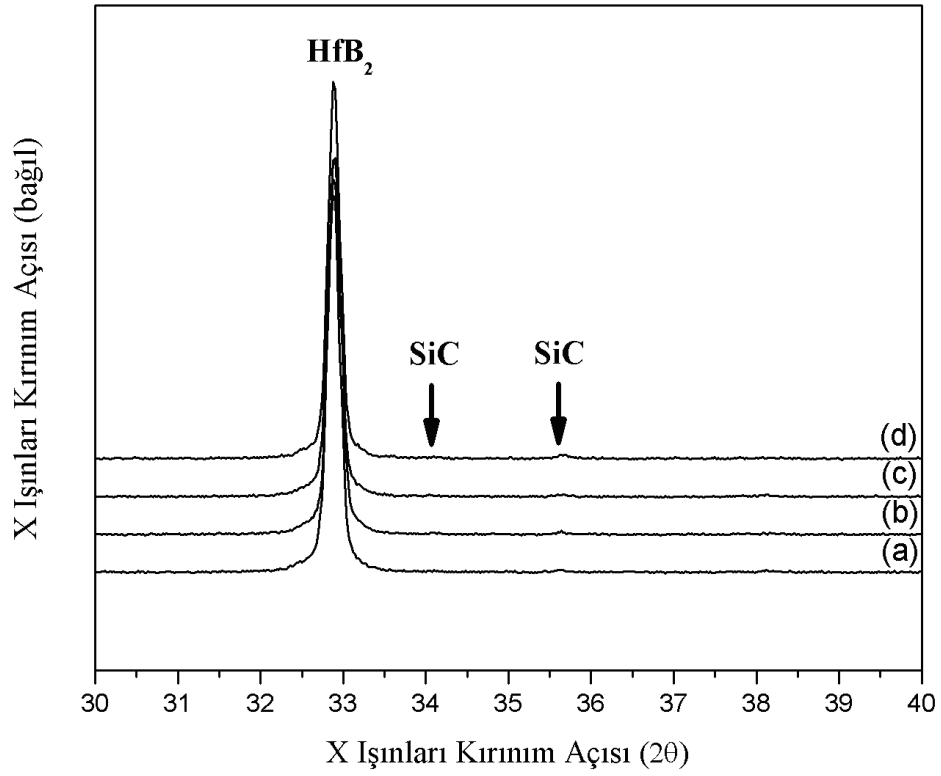
Elde edilen XRD paternlerinde HfB_2 bileşiği majör faz olarak yer almaktadır. Minör faz olarak oluşması beklenen SiC tanelerine ait paternler, toplam kütle miktarı içinde ilave edilen SiC miktarının kütlece oranı esas alındığında çok düşük bir miktara eş olması ve grafik ile gösterimde 2θ açısı aralıklarının sıklığı sebebiyle ayırt edilemediği düşünülmektedir. SiC tanelerine ait majör piklerin gözlemlendiği $30-40^\circ$ açısı aralığında elde edilen XRD paternlerine ait görüntü Şekil 10.6'da verilmiştir.



Şekil 10.4. a) HB9S3-1 b) HB9S3-2 c) HB9S2-1 d) HB9S2-2 denemelerine ait XRD paternleri



Şekil 10.5. a) HB9S2-6 b) HB9S2-5 c) HB9S2-4 d) HB9S2-3 denemelerine ait XRD paternleri



Şekil 10.6. a) HB9S3-1 b) HB9S3-2 c) HB9S2-1 d) HB9S2-2 denemeleri için SiC tanelerine ait XRD paternleri

Şekil 10.6 incelendiğinde SiC tanelerine ait minör pikler belirtilen 2θ açısı aralığında gözlenmiştir.

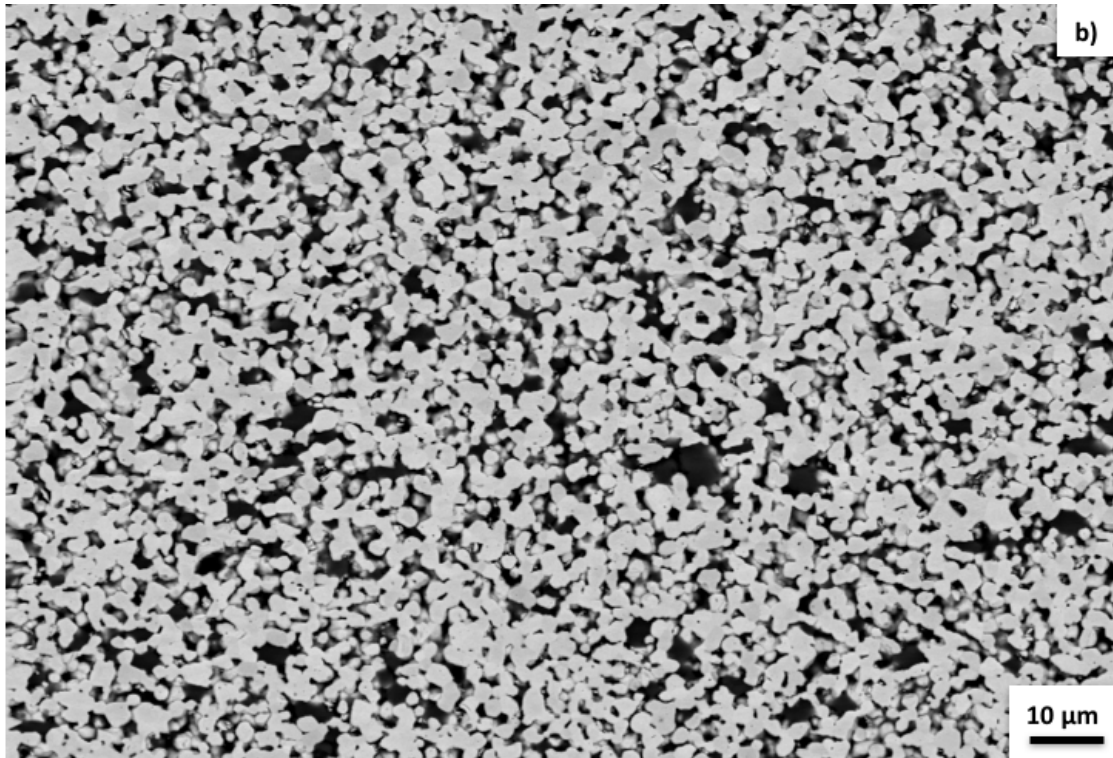
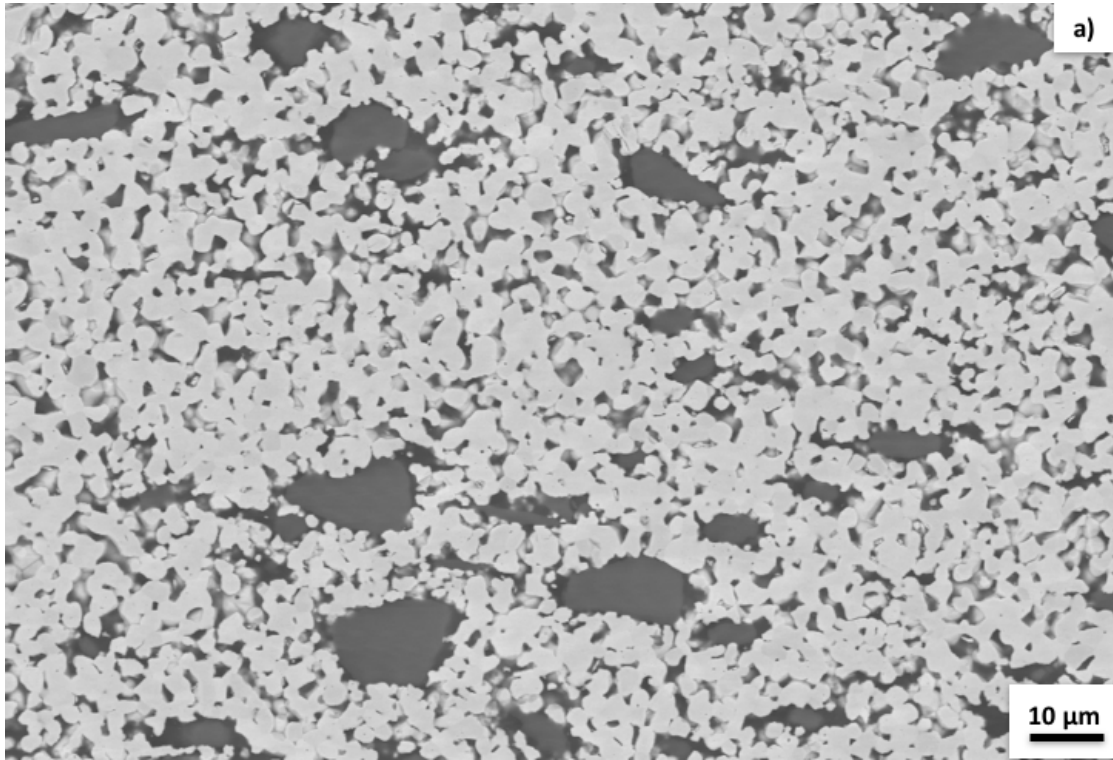
Sinterleme sıcaklığı ve SiC tane boyutu etkisinin incelendiği HB9S3-1, HB9S3-2, HB9S2-1, HB9S2-2 denemelerinin tamamında majör faz olarak HfB_2 , minör faz olarak SiC (Şekil 10.6) yer alırken, proses esnasında sistemde oluşması olası ara fazlara ait paternler gözlenmemiştir. Sinterleme süresi etkisinin incelendiği HB9S2-5 ve HB9S2-6 denemelerine ait XRD paternlerinde HfB_2 ve SiC fazlarının yanı sıra C bileşiği yer almaktadır. Daha yüksek sinterleme süresinin uygulandığı (45 dk.) bu iki deneme için yüksek sıcaklıkta grafit kalıptan C difüzyonun hızlanması ve/veya SiC tanelerinin silikonizasyonu sonucu sistemde serbest halde C yapısına rastlanıldığı düşünülmektedir. Basınç ve soğutma hızı etkisinin incelendiği HB9S2-3 ve HB9S2-4 denemelerine ait XRD paternlerinde ise sadece HfB_2 ve SiC bileşiklerine ait paternler gözlenmiştir.

10.4.2. Mikroyapı ve yoğunluk analizleri

SiC tane boyutu ve sinterleme sıcaklığı etkisi

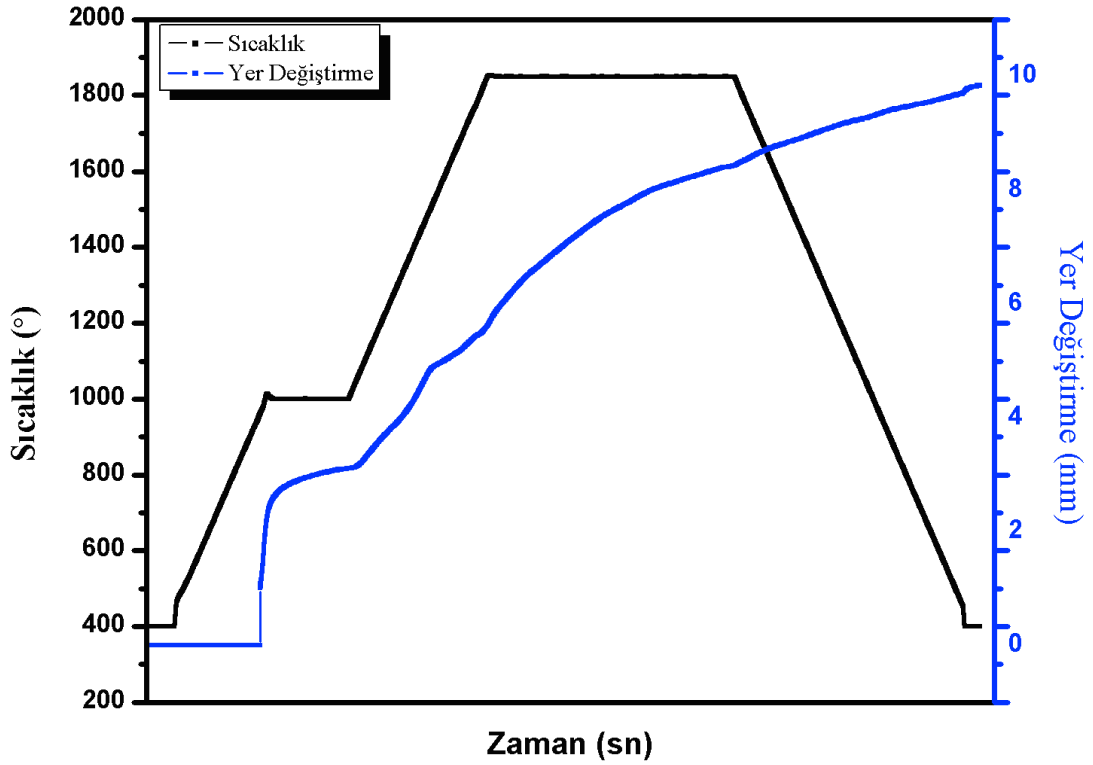
Hacimce %30 SiC ilaveli çalışmaya benzer şekilde ilk olarak SiC tane boyut etkisi incelenmiştir. HB9 koşulları esas alınarak gerçekleştirilen denemelerde hacimce %20 oranında tane boyutu 12 mikron civarında ölçülen S3 kodlu SiC taneleri ile en ince tane boyutuna sahip S2 kodlu SiC taneleri kullanılmıştır. Yüksek sinterleme sıcaklığı ve basınç nedeniyle oluşan silikonizasyon problemi nedeniyle sinterleme işlemi HB9 koşullarında 1850°C sıcaklıkta ve 50 MPa basınç esas alınarak gerçekleştirilmiştir. HB9S3-1 ve HB9S2-1 olarak isimlendirilen bu iki denemeye ait parlatılmış kesit yüzeyi BSE-SEM görüntüleri Şekil 10.7’de verilmiştir.

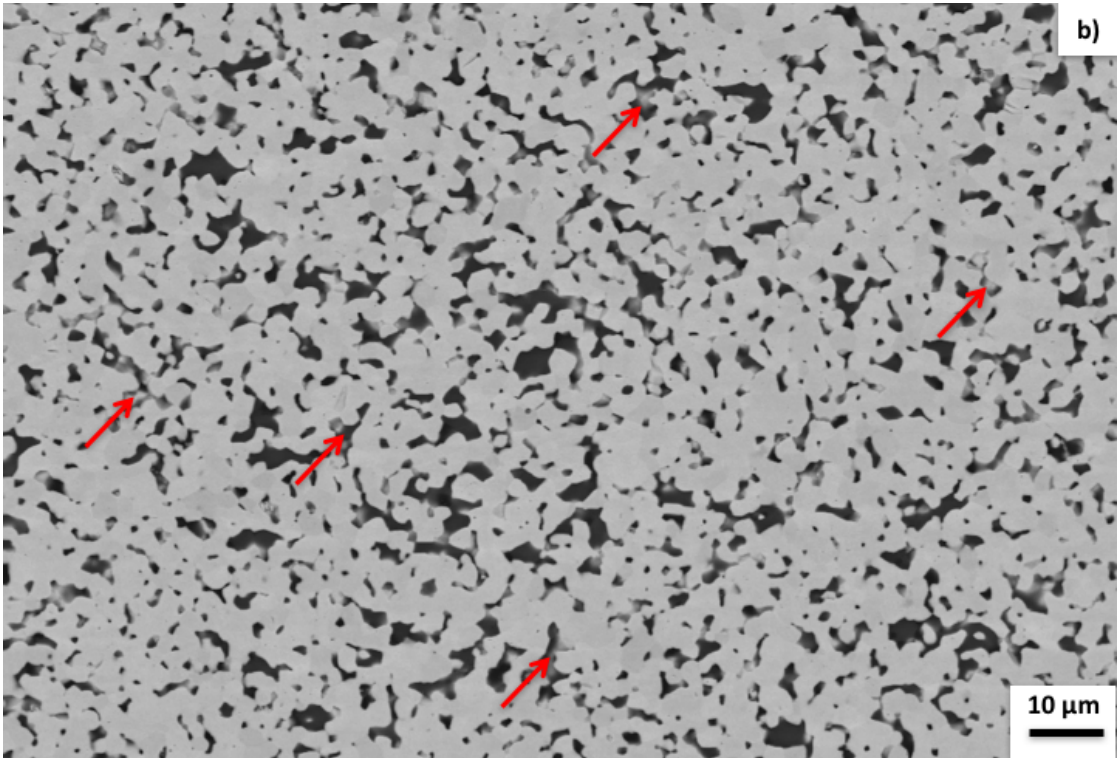
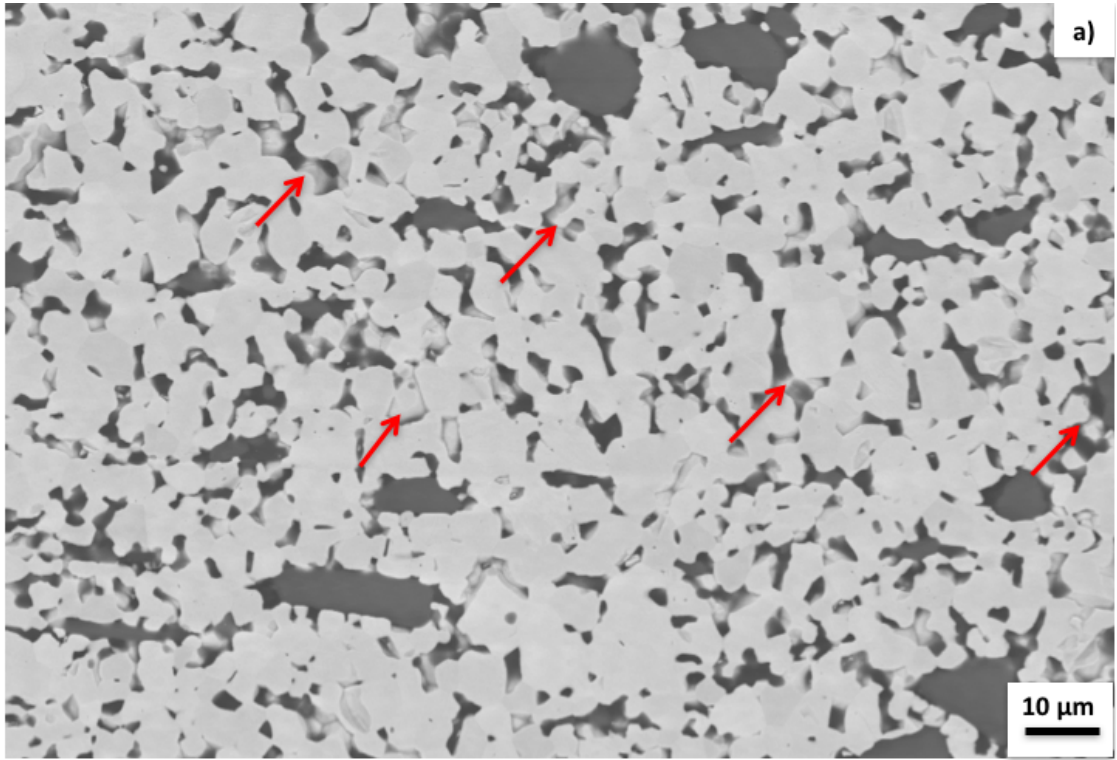
Şekil 10.7’de verilen görüntüler incelendiğinde SiC tane boyutunun HfB_2 tane büyümesi üzerinde büyük bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Kaba SiC taneleri kullanılarak gerçekleştirilen HB9S3-1 denesinde daha kaba HfB_2 tane oluşumu gözlenirken, ince tane boyutuna sahip SiC kullanıldığında HfB_2 tanelerinin daha küçük olduğu gözlenmiştir. Her iki denemeye ait elde edilen relatif yoğunluk değerleri sırasıyla, %86 ve %88’dir. Dolayısıyla son üründe elde edilen mikroyapısal özelliklerin ve yoğunluğun SiC tane boyutu ile ilişkili olduğu açıkça gözlenmiştir. İnce tane boyutuna sahip SiC kullanılan borür sistemlerinde SiC tanelerinin HfB_2 tane büyümesini “pinning” etkisi ile engellediği literatürdeki çalışmalarda da yer almaktadır [133].



Şekil 10.7. a) HB9S3-1 ve b) HB9S2-1 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri

HfB₂ üretiminde hBN kaplı denemelerde oluşan daha yüksek ısının sinterleme üzerindeki pozitif etkisi göz önünde bulundurularak hBN kaplı gerçekleştirilen bu iki deneme için silikonizasyon problemini engellemek adına sinterleme sıcaklığı 1850°C olarak seçilmiştir. Şekil 10.8'de HB9S2-1 denemesine ait sıcaklık-zaman- yer değiştirme grafiği verilmiştir.

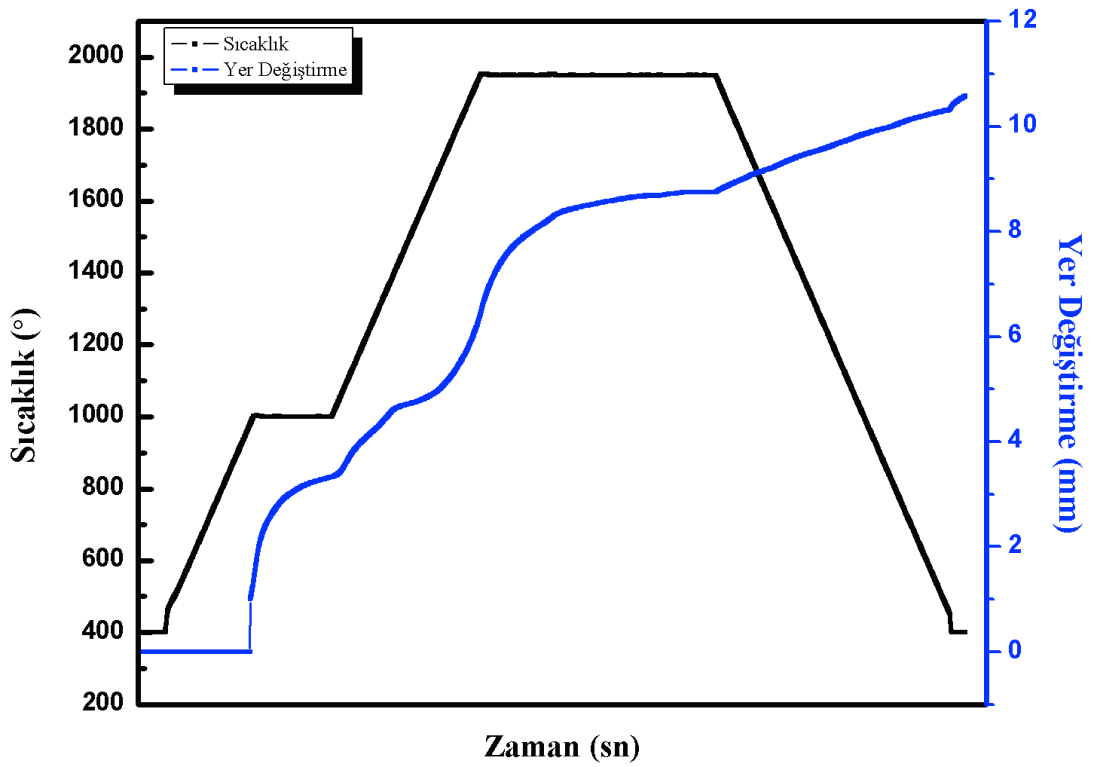




Şekil 10.9. a) HB9S3-2 ve b) HB9S2-2 denemelerine ait BSE-SEM görüntüsü

Şekil 10.9'da verilen görüntüler incelendiğinde 1850°C sıcaklıkta gerçekleştirilen denemelerle benzer şekilde, kaba tane boyutuna sahip SiC kullanıldığında son ürünün tane boyutunun daha kaba olduğu gözlenmiştir. Bu iki deneme için hesaplanan relatif yoğunluk değerleri sırasıyla %93 ve %95'tir. SiC tane boyutunun azaltılması ile daha yüksek yoğunluk elde edilmiştir. Mikroyapıda kırmızı oklar ile gösterilen bölgeler tane çıkması hatalarını göstermektedir.

Şekil 10.10'da HB9S2-2 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği gösterilmiştir.



Şekil 10.10. HB9S2-2 denemesine ait sıcaklık-zaman-yer değiştirme grafiği

Şekil 10.10'deki grafik incelendiğinde malzemenin 20. dakikadan itibaren büyük bir yerdeğiştirme oranı göstermediği dolayısıyla 1950°C sıcaklığının sinterleme için daha uygun bir sıcaklık olduğu gözlenmiştir. Mikroyapılardan elde edilen görüntülerde ara fazların oluşumu ile proses esnasında kullanılan grafit kalıp çevresinde silikonizasyon problemi sonucu oluşan Si metallerinin gözlenmemesi, HfB₂-SiC kompozit yapısının HfO₂-B-SiC üçlü sistemi için kullanılarak üretilmesinde, stokiyometrik oranda HfO₂-B karışımına hacimce %20 SiC ilavesinin iki basamaklı ısıtma rejimi ile 1950°C sıcaklıkta sinterlenmesinin en uygun koşullar olduğu düşünülmektedir. Bu deneme için elde edilen relatif yoğunluk %95'tir. İnce tane boyutuna sahip SiC ile

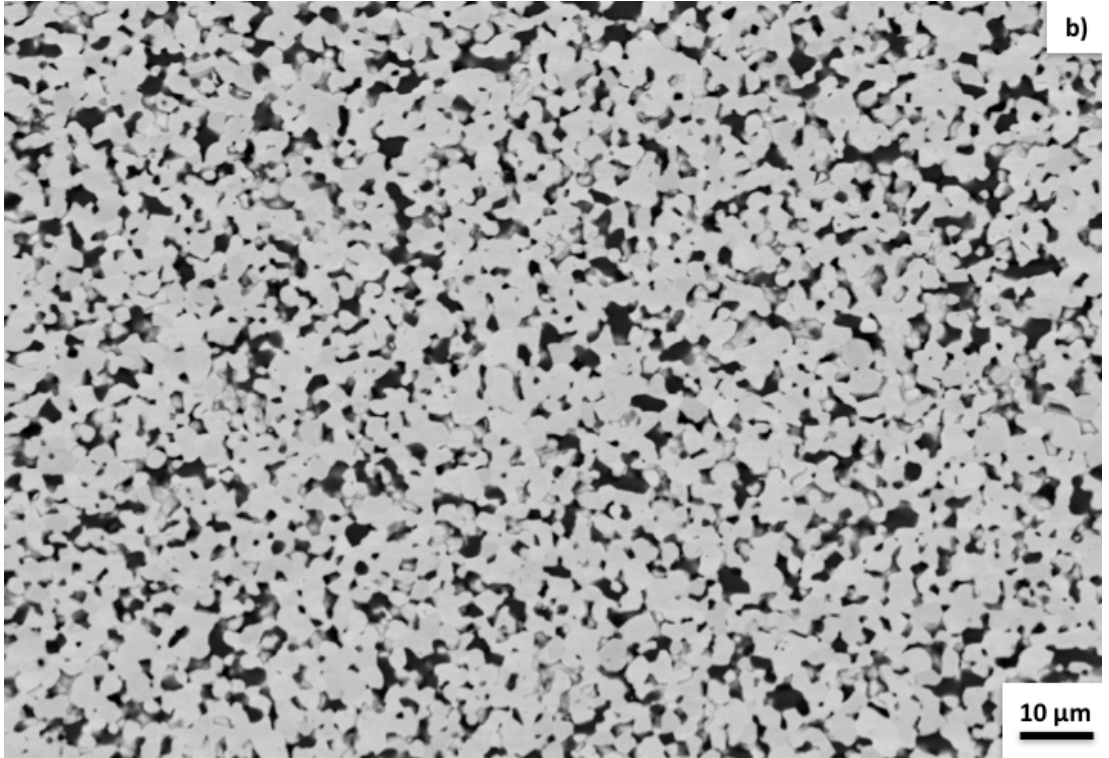
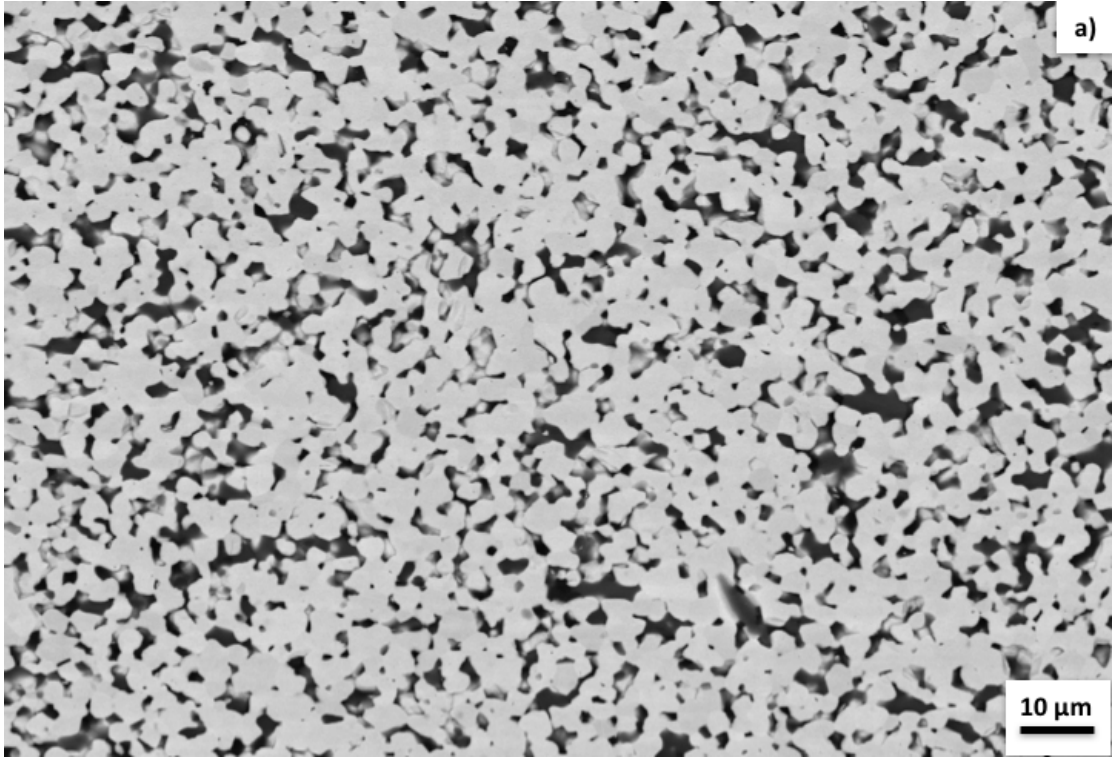
pinning etkisi sayesinde tane büyümesi engellenmiş ve daha yoğun bir malzeme elde edilmiştir.

Basınç ve soğutma hızı etkisi

Şekil 10.11'de 60 MPa basıncın uygulandığı HB9S2-3 ve hızlı soğutma uygulanan HB9S2-4 denemelerine ait parlatılmış kesit yüzeyi BSE-SEM görüntüleri verilmiştir.

Hacimce %30SiC içerikli denemelerde uygulanan 60 MPa'ın sistemin sinterlenmesinde itici yol oynaması üzerine HB9S2-3 denemesinde uygulanan 60 MPa'lık basınç, yeni kompozisyona göre hazırlanmış sistemde sürünme ve tane çıkması gibi hataların yanı sıra HfB_2 ve SiC tanelerinin arasındaki bağlanmanın zayıf olmasına yol açmıştır. Bu farkın en büyük sebebi, sistemde B_4C fazının yer almamasıdır. Hacimce %30 kompozisyonunda hazırlanan denemelerde kaba tane boyutuna sahip SiC kullanılmasının yüksek basınç altında B elementinin difüzyonunu kolaylaştırarak SiC taneleri etrafında B_4C yapılarını oluşturması, taneler arasındaki bağlanmayı arttırmış, böylece yüksek yoğunluklu malzeme elde edilmiştir. Buna karşın HB9S2-3 denemesine ait SEM görüntüsü incelendiğinde (Şekil 10.11.a) yüksek basıncın mikroyapısal gelişimi negatif yönde etkilediği açıkça gözlenmiştir. Bu denemeye ait elde edilen relatif yoğunluk değeri %91'dir. Yüksek basınç mikroyapısal gelişimin yanı sıra yoğunluğu da negatif yönde etkilemiştir.

Hızlı soğutma uygulanan HB9S2-4 denemesine ait SEM görüntüsü incelendiğinde HB9S3-3 denemesiyle benzer şekilde taneler arasındaki bağlanmanın zayıf olduğu gözlenmiştir. Bu denemeye ait elde edilen relatif yoğunluk değeri %92'dir. Dolayısıyla yavaş soğutma hızının ısı şokları engellemenin yanı sıra malzemenin sinterlenmesinde ve yoğunlaşmasında da önemli rol oynadığı bu denemede elde edilen sonuçlarla bir kez daha kanıtlanmıştır.



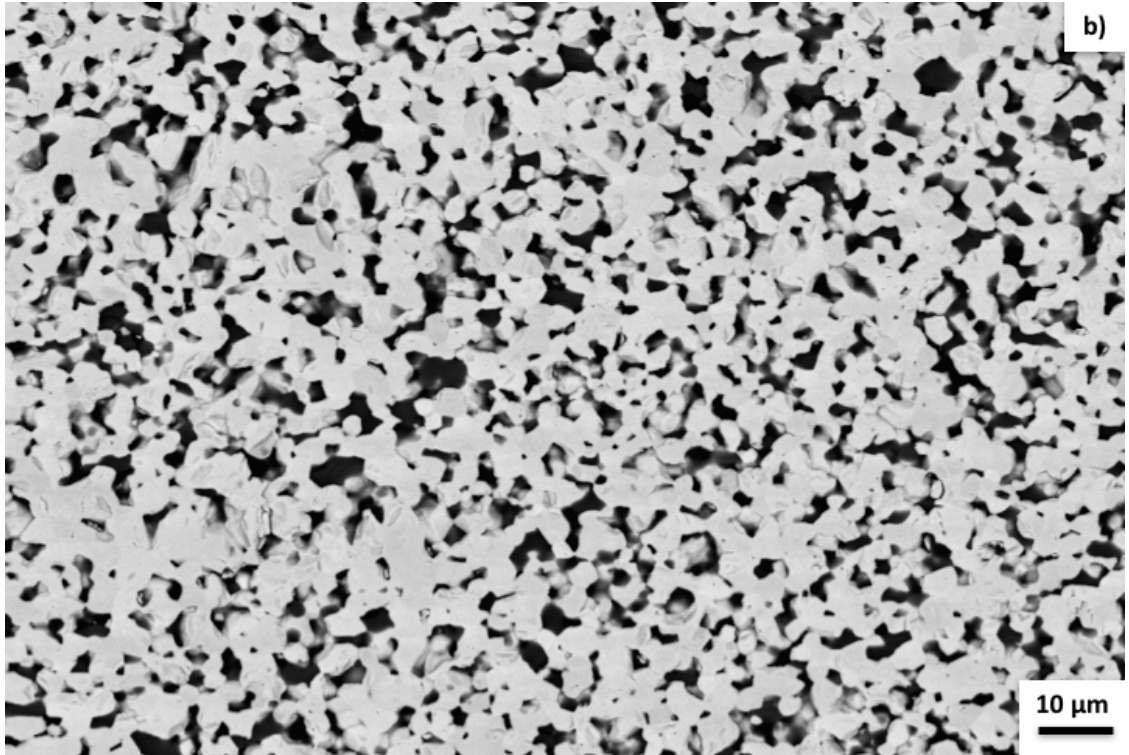
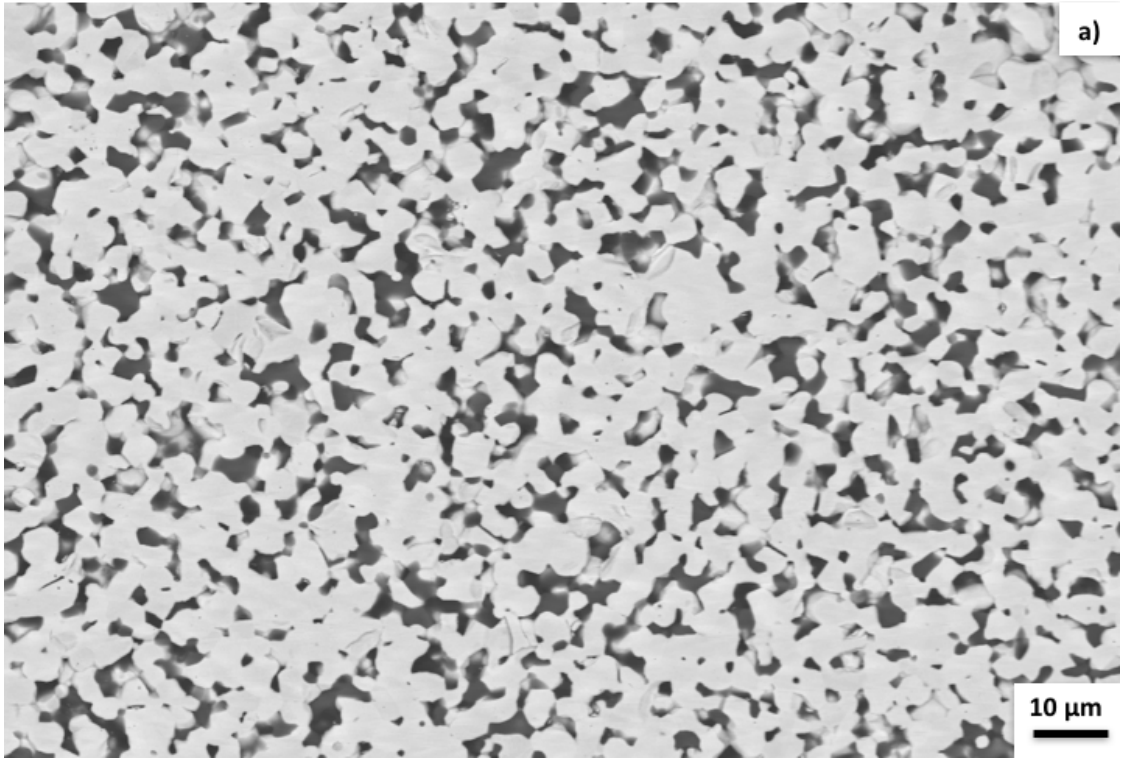
Şekil 10.11. a) HB9S2-3 ve b) HB9S2-4 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri

Sinterleme süresi ve soğutma esnasında basınç etkisi

Relatif olarak %95 yoğunluğun elde edildiği HS9S2-2 denemesine ait sıcaklık-zaman-yerdeğiştirme grafiği (Şekil 10.10) incelendiğinde 1950°C sıcaklıkta 30 dk. sinterleme süresi esnasında toplam yer değiştirme oranı %26 iken son 10 dk. içerisindeki toplam yer değiştirme oranı %1'dir. SPS grafiklerinde yer değiştirme miktarı malzemedeki küçülmeyi dolayısıyla sinterlenmeyi ifade etmektedir. %1'lik bir değişim son 10 dk. içerisinde gözlenmesi, sinterlemenin tamamlanabilmesi için daha fazla süre gerektiğini ortaya koymaktadır. Proses başlangıcında sinterleme süresi 35 dk. olarak seçilmiş, buna karşın proses esnasında yapılan sinterleme küçülmesinin takibi sonucunda sinterleme süresi 45 dk. Olacak şekilde uzatılmıştır.

Şekil 10.12'da 45 dk. sinterleme süresi uygulanan HB9S2-5 ve HB9S2-6 denemelerine ait parlatılmış kesit yüzeyi BSE-SEM görüntüleri verilmiştir.

Her iki deneme için de benzer mikroyapılar elde edilmiştir. 30 dk. sinterleme süresi uygulanan HB9S2-2 denemesi ile karşılaştırıldığında HB9S3-5 denemesinde SiC dağılımının daha az olduğu gözlenmiştir. Deney esnasında kullanılan grafit kalıpta gözlemlenen Si metalleri, uygulanan uzun sinterleme süresinin silikonizasyon problemine yol açmıştır. Silikonizasyon probleminin soğutma esnasında uygulanan yüksek basıncın da etkisiyle oluşabileceği düşünülmektedir. Soğutma esnasında 50 MPa'dan 15 MPa'ya kademeli basınç düşürülmesinin gerçekleştirildiği HB9S2-6 denemesinde SiC dağılımının diğer denemeye kıyasla daha fazla olduğu gözlenmiştir. İki deneme için elde edilen relatif yoğunluk değerleri sırasıyla %93 ve %94'tür.



Şekil 10.12. a) HB9S2-5 ve HB9S2-6 denemelerine ait BSE-SEM görüntüleri

10.4.3. Sertlik ve kırılma tokluğu analizleri

Çizelge 10.4'te gerçekleştirilen denemelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri verilmiştir. HB9S2-6 denemesinde indentasyon esnasında diagonal iz oluşumu gözlenmediğinden sertlik ve kırılma tokluğu değerleri hesaplanamamıştır.

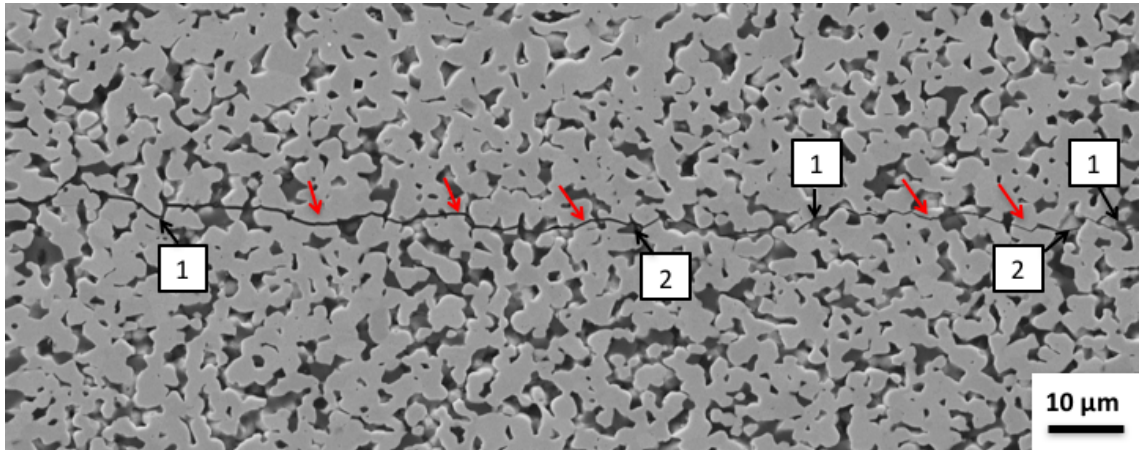
Çizelge 10.4. İki basamaklı ısıtma rejimi ile üretilen HfB_2 -hacimce%20SiC denemelerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

Numune Adı	Sertlik (Hv10) (GPa)	Kırılma Tokluğu (K_{Ic}) (MPa.m ^{1/2})
HB9S3-1	9,22 ± 0,97	3,72 ± 0,11
HB9S3-2	13,22 ± 0,22	3,84 ± 0,21
HB9S2-1	10,46 ± 1,21	3,65 ± 0,78
HB9S2-2	14,3 ± 0,31	5,42 ± 1,09
HB9S2-3	11,51 ± 0,32	3, 47 ± 1,54
HB9S2-4	11,88 ± 1,02	3,63 ± 1,23
HB9S2-5	11,48 ± 1,21	3,37 ± 1,02

Elde edilen en yüksek sertlik değeri HB9S2-2 denemesinde elde edilmiştir. Bu denemede elde edilen değer literatürde karşılaştırılan değerlerden nispeten daha düşüktür [85]. Bu düşük değerın sebebi ise bu deneme için elde edilen %95 relatif yoğunluk değeridir. Tamamen yoğunlaştırılmış HfB_2 -SiC kompozitlerinden elde edilen sertlik değerli 16-22 GPa arasında değişmektedir. Aynı şekilde 1850°C sinterlenen numunelerde düşük sertlik elde edilmesi de elde edilen yoğunluk değerlerinin düşük olması ile ilişkilidir. SiC tane boyut etkisinin incelendiği 1950°C'de sinterlenen denemelerde kaba tane boyutlu SiC tanelerinin kullanıldığı HB9S3-2 denemesinde ince tane boyutuna sahip SiC kullanılan HB9S2-2 denemesinden daha düşük yoğunluk elde

edilmiştir. Dolayısıyla SiC tane boyutunun daha yüksek yoğunluk elde edilmesiyle birlikte malzemenin sertliğini arttırdığı gözlenmiştir. Soğutma hızı, basınç ve sinterleme süresi etkisinin incelendiği denemelerde ise benzer sertlik değerleri elde edilmiştir.

Kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde en yüksek kırılma tokluğu değeri HB9S2-2 denemesinde elde edilmiştir. Hesaplanan bu değer literatürdeki değerlerle benzerdir. Şekil 10.13'te HB9S2-2 denemesine ait çatlak ilerleme görüntüsü verilmiştir. Tespit edilen tokluk mekanizmaları numaralarla belirtilmiştir.



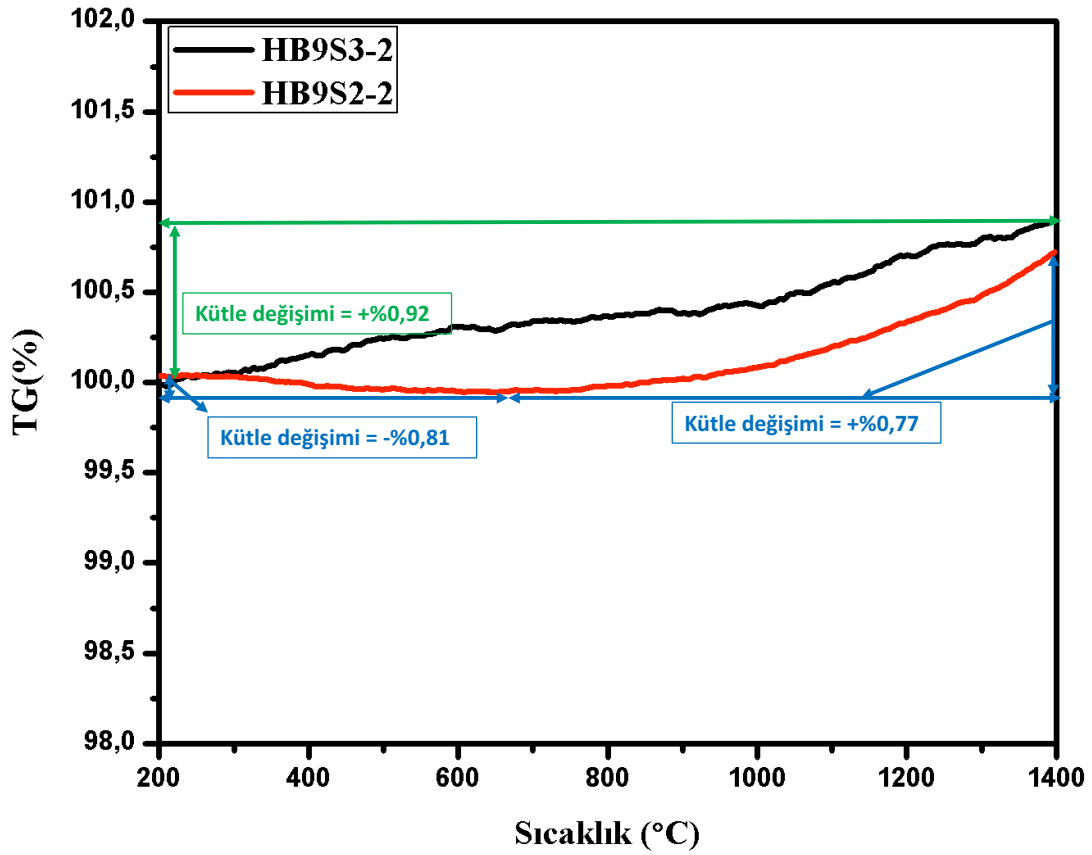
Şekil 10.13. HB9S2-2 denemesine ait çatlak ilerlemesi görüntüsü

1 ile gösterilen bölgelerde çatlak HfB_2 ve SiC taneleri etrafında dolaşmakta ve çatlak saptırma mekanizması ile tokluk artmaktadır. 2 ile gösterilen bölgelerde tane çıkması hatalarının yer alması sonucu çatlak enerjisinin bu alanlarda sönmülerek tokluğun arttırmıştır. Kırmızı ile gösterilen bölgede ise HfB_2 taneleri ve SiC taneleri çatlak ilerlemesini engelleyememekte ve kırılmaktadır.

10.5. Oksidasyon Testi Sonuçları

Hacimce %30 SiC içerikli kompozisyonlarda elde edilen oksitlenme direnci davranışları göz önünde bulundurularak hacimce %20 oranında SiC içerikli hazırlanan HfB_2 -SiC denemelerinden sadece en yüksek yoğunluğa ve en iyi mikroyapıya sahip HB9S2-2 denemesi ile SiC tane boyutunun oksitlenme üzerindeki etkisini incelemek HB9S2-2 ile aynı koşullarda üretilen HB9S3-2 denemeleri için oksitlenme davranışı incelenmiştir.

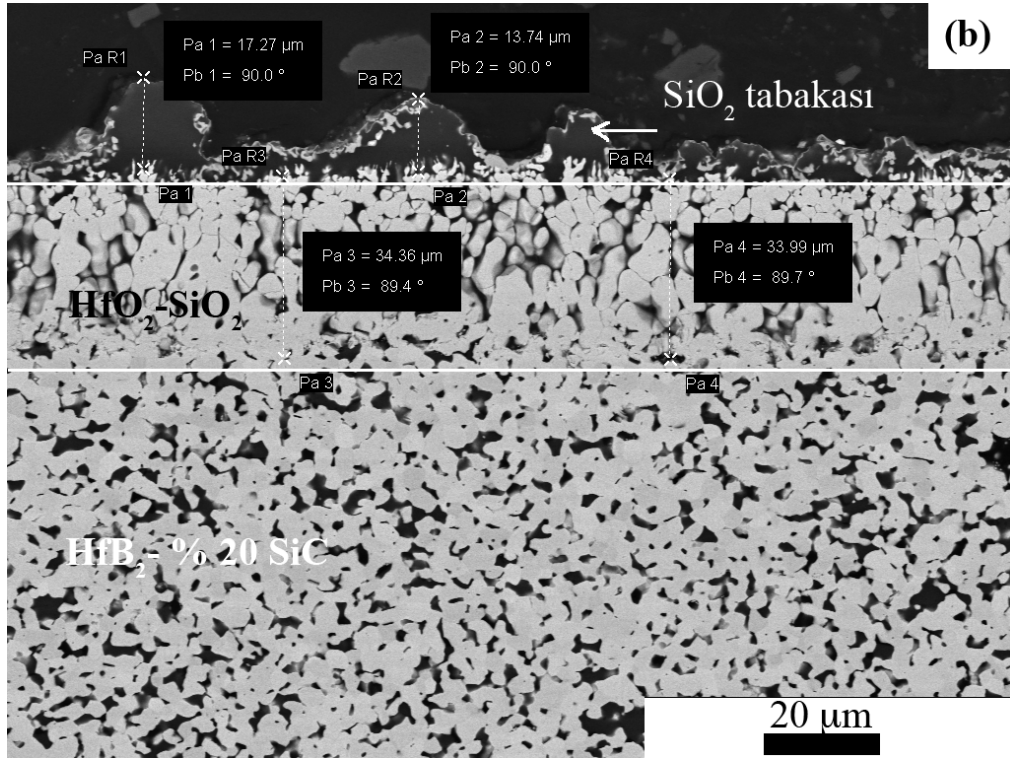
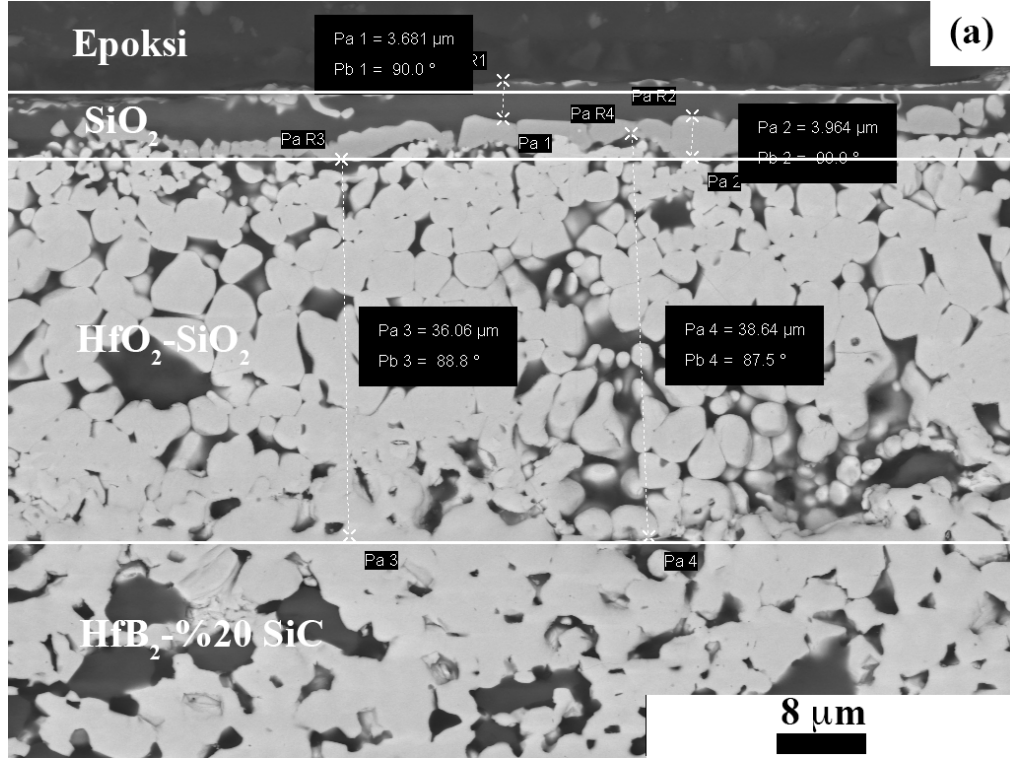
Şekil 10.14'te HB9S3-2 ve HB9S2-2 denemelerine ait statik hava ortamında 1400°C'de gerçekleştirilen Termogravimetri (TG) analizine ait grafik verilmiştir.



Şekil 10.14. HB9S3-2 ve HB9S2-2 denemelerine ait termogravimetri (TG) analizi

Verilen grafik incelendiğinde hacimce %30 SiC ilaveli denemeler ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek yoğunluğa sahip HB9S2-2 denemesi için toplam kütle kazanımı, daha düşük yoğunluğa sahip HB9S3-2 denemesine oranla daha düşüktür. İnce SiC kullanılan HB9S2-2 denemesi için düşük sıcaklıkta gözlemlenen kütlece %0,81 kayıp, tüm oksitlenme testlerinde açıklandığı üzere karbon esaslı bileşiklerin oksijen ile reaksiyonu sonucu sistemden uzaklaşması şeklinde yorumlanmıştır.

Şekil 10.15'te HB9S3-2 ve HB9S2-2 denemelerine ait statik hava ortamında 1650°C sıcaklıkta 1 saat süreyle gerçekleştirilen oksidasyon testi sonrası parlatılmış kesit yüzeyi SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 10.15. Hacimce %20 SiC içeren içsel sentezlenmiş HfB₂-SiC kompozit malzemelerin 1650°C'de 1 saat süre ile oksidasyon işlemi sonrası a) HB9S3-2 b) HB9S2-2 denemelerine ait parlatılmış kesit yüzeyleri SEM görüntüleri

Her iki numune için oksidasyon testi sonrası yapı bütünlüklerini koruduğu gözlenmiştir. Fakat oksitlenme şekillerinin farklı olduğu görülmüştür. Her iki numune için oksidasyon tabakaları incelendiğinde HfO_2 tanelerini içeren bir ara tabaka olduğu fakat bu tabakanın üzerinde oluşması beklenen koruyucu SiO_2 esaslı tabakanın kaba tane boyutunda SiC içeren numunede homojen bir şekilde oluştuğu diğer numunede ise bölgesel olarak oluştuğu görülmektedir. Homojen bir SiO_2 tabakasının oluşması yüzeyde malzemenin iç bölgelerine oksijen girişini yavaşlatmakta/durdurmakta ve nihai ürünün oksidasyon direncini arttırmaktadır. Buna karşın ince SiC tozunun kullanıldığı HB9S2-2 denemesi için HfO_2 tanelerini içeren ara tabaka kalınlığının daha az olduğu gözlenmiştir. Nitekim TG analiz sonuçları göz önünde bulundurulduğunda ince SiC tozunun kullanıldığı HB9S2-2 denemesi için hesaplanan kütle kazanım değerinin daha düşük olması da oksitlenme tabaka kalınlıkları ile tutarlı bir sonuçtur.

10.6. Isıl İletkenlik Analizleri

Gerçekleştirilen denemelere ait tüm sonuçlar göz önünde bulundurularak en yüksek yoğunluğun elde edildiği HB9S2-2 denemesi için ısı iletkenlik davranışı incelenmiştir. Çizelge 10.5'te HB9S2-2 denemesi için ısı yayılım ve ısı iletkenlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 10.5. HB9S2-2 denemesi için ısı yayılım ve ısı iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Isıl Yayılım (mm ² /s)	Isıl İletkenlik (W/m.K)
100	19,1	74
500	17,4	47
900	15,8	23

Verilen değerler incelendiğinde diğer denemelere ait ısı iletkenlik sonuçları ile benzer şekilde artan sıcaklık ile birlikte ısı yayılım ve ısı iletkenlik değerleri azalmıştır. HfB_2 -30SiC denemeleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek değerlerin elde edilmiş olması tamamen sistemdeki ikincil ve üçüncül faz miktarı ile ilişkilidir. İkincil fazların miktarı arttıkça fonon hareketinin yayılımının engellenmesi sebebiyle ısı iletkenlik değerleri azalmaktadır. Elde edilen tüm sonuçlar literatür ve gerçekleştirilen çalışmalar ile tutarlıdır.

11. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

11.1. Genel Sonuçlar

HfB₂-SiC kompozitleri sahip oldukları yüksek sıcaklık dayanımları, yüksek mekanik ve termal özellikleri ile iyi oksitlenme direnci gibi özellikleri sebebiyle havacılık ve uzay uygulamaları, nükleer uygulamalar gibi birçok yüksek sıcaklığın olduğu uygulama alanları için potansiyel kompozit yapısı olarak gösterilmektedir. Bu bilgiler ışığında, bu tez kapsamında HfB₂-SiC kompozitlerinin bilinen yöntemlerden ve başlangıç tozlarından farklı olarak, HfO₂-B-SiC üçlü kompozit sistemi kullanılarak yerinde sentezleme (içsel) yöntemi ile üretimi adına çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar son yıllarda ileri sinterleme teknolojileri arasında yer alan spark plazma sinterleme fırını ile tek bir ısıtma işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Denemeler esnasında oluşabilecek ara fazların ve reaksiyon gelişimlerini incelemek adına FactSage termodinamik yazılım programı kullanılmıştır. Elde edilen numunelerin faz, yoğunluk, mekanik özellik, ısı iletkenlik ve oksitlenme dirençleri incelenmiştir.

Çalışma, HfO₂ ve B ikili sistemi kullanılarak HfB₂ sentezi ve HfO₂-B-SiC üçlü sistemi kullanılarak HfB₂-SiC sentezi olmak üzere 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. HfB₂ sentezi için tek basamaklı ve iki basamaklı olmak üzere 2 farklı ısıtma rejimi uygulanmıştır. Tek basamaklı ısıtma rejimi denemelerinde HfO₂: B mol oranı, ısıtma ve soğutma hızı, sinterleme süresi, hBN kaplama etkisi incelenmiştir. İki basamaklı ısıtma rejimi denemesinde ise basınç etkisi ve sentezleme ve sinterleme aşamasında ısıtma hızı etkisi incelenmiştir. Her iki ısıtma rejiminde de en yüksek relatif yoğunluk değeri yaklaşık %94 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda sentezin tamamlanması için gerekli HfO₂: B mol oranı 1:4 olarak hesaplanmıştır. Grafit difüzyonunu engellemek için yanısıra yüksek ısı iletkenlik özelliğine sahip hBN'in kaplama olarak kullanılması reaksiyonun gerçekleşme hızını arttırdığı gözlemlenmiştir. Yüksek ısıtma (200°C/dk) ve soğutma hızının (~600°C/dk) yol açtığı ısı şoklarının malzemede sürünme, tane çıkması, mikroçatlaklar gibi hatalara sebep olduğu belirlenmiştir. Sentezleme esnasında uygulanan yüksek basıncın malzemenin sürünmesine yol açarak bozunmasına yol açtığı gözlemlenmiştir. İki basamaklı ısıtma rejiminde sinterleme esnasında uygulanan yavaş ısıtma hızının (25°C/dk) tane büyümesine yol açtığı, hızlı ısıtma hızının (100°C/dk) ise tam yoğunlaşma için yetersiz olduğu belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında daha düşük sertlik değeri elde edilmiştir. Düşük sertlik değeri ise taneler arası bağlanmanın zayıf olması oluşan mikroyapısal hatalar ve kaba HfB₂ tane oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. Buna karşın elde edilen kırılma tokluğu değerleri

literatürdeki çalışmalarla benzerdir. Mikro yapısal hatalı bölgelerin ilerleyen çatlağın enerjisini sönmülmesi malzemenin kırılma tokluğunu arttırdığı düşünülmektedir.

HfB₂ üretim koşulları göz önünde bulundurularak HfB₂-SiC kompozit yapısının üretimi hacimce %30 ve %20 SiC ilaveli olmak üzere 2 farklı başlık altında gerçekleştirilmiştir. Kompozit yapısının üretimi esnasında SPS sinterleme parametrelerinin yanı sıra SiC tane boyutunun sentez ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Hacimce %30 SiC içerikli olarak üretilen denemelerde HfB₂ yapısının tek basamaklı ısıtma rejimi esas alınarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde kaba taneli SiC kullanıldığında yapıda sinterleme rejimine bağlı olarak hacimce %10-20 oranında B₄C oluşumu gözlenmiştir. İnce tane boyutlu SiC kullanıldığında ise yüksek sıcaklık ve basıncın etkisi ile SiC yapısının bileşenlerine ayrılarak sistemden silisyum kaybına yol açtığı gözlenmiştir. Kaba ve ince tane boyutlu SiC içeren iki deneme için de 60 MPa basınç altında 2050°C'de 15 dk süre sonunda yoğunlaşma elde edilmiştir. Mekanik özellikler göz önünde bulundurulduğunda B₄C içerikli yapıların daha iyi özellikler sergilediği gözlenmiştir.

Yüksek miktarda oluşan silikonizasyon problemi ve B₄C oluşumu sebebiyle sistem hacimce %20 SiC ilaveli olarak hazırlanmış ve HfB₂ yapısının üretimi için uygulanan tek basamaklı ve iki basamaklı ısıtma rejimlerinin her ikisi de esas alınarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Isıtma rejiminin etkisinin yanı sıra SiC tane boyutu, sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi, soğutma hızı ve basınç etkisi incelenmiştir. En iyi özelliklere sahip HfB₂-SiC numunesi iki basamaklı ısıtma rejimi esas alınarak ince tane boyutuna sahip, 50 MPa basınç altında 1950°C sıcaklıkta 30 dk süre ile sinterlenen numunede elde edilmiştir. Yüksek basıncın, yüksek sinterleme süresinin ve hızlı soğutmanın mikroyapısal gelişimi ve yoğunlaşmayı negatif etkilediği bir kez daha gözlenmiştir. Kaba tane boyutlu SiC kullanıldığında ise yoğunlaşma tamamlanamamıştır. Mekanik özellikler incelendiğinde ise, kırılma tokluğu değerlerinin literatürle benzer olduğu buna karşın, sertlik değerlerinin taneler arasındaki bağlanmanın zayıf olması nedeniyle daha düşük olduğu belirtilmiştir.

En iyi yoğunlaşma, mekanik özellik ve mikroyapısal gelişim gösteren denemelere ait ısı iletkenlik analizlerinde tüm denemeler için artan sıcaklık ile birlikte ısı iletkenlik değerlerinde azalma gözlenmiştir. İçsel sentezleme yöntemi ile üretilen denemeler için elde edilen ısı iletkenlik değerleri literatürdeki değerler ile benzer iken, HfB₂ yapısı için elde edilen değer nispeten daha düşüktür. Bu düşük değer, sistemin %94'lük relatif yoğunluğu ve mikroyapıda yer alan tane çıkması hataları ile ilişkilidir. İçsel sentezleme yöntemi ile üretilen HfB₂-SiC-B₄C üçlü kompozit yapısı için hesaplanan ısı iletkenlik değerinin en düşük değere sahip olması sistemdeki ikincil

ve üçüncül faz miktarı ve mikroyapısal hatalarla ilişkilendirilmiştir. Bununla birlikte hacimce %20 oranında hazırlanan $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozit yapısı için hesaplanan ısı iletkenlik değeri $\text{HfB}_2\text{-30SiC}$ kompozit yapılarından daha yüksektir. Bu durum da yine ikincil ilave miktarı ile açıklanmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar literatürdeki bilgiler ile tutarlıdır.

Elde edilen en iyi denemeler için statik hava ortamında TG analiz tekniği ile 1400°C sıcaklıkta ve kutu tipi fırında 1650°C sıcaklıkta 1 saat süreyle gerçekleştirilen oksidasyon testleri gerçekleştirilmiştir. TG analizi sonrası elde edilen sonuçların 1650°C sıcaklıkta 1 saat süreyle gerçekleştirilen test sonrası elde edilen mikroyapı analizleri ile karşılaştırmalı olarak ele alındığında tüm denemelerin kendi içlerinde tutarlı sonuç verdiği gözlenmiştir. Literatürdeki bilgilerle benzer şekilde monolitik olarak üretilen HfB_2 yapısının 700°C sıcaklıkta kütle kazanımını gerçekleştirdiği dolayısıyla oksitlenerek bozunmaya başladığı TG analizi ile tümüyle oksitlendiği gözlenmiştir. SiC ilaveli denemelerde oluşan kütle kazanım değerlerinin daha düşük olduğu ve 1650°C sıcaklıkta 1 saat süreyle oksidasyon testi sonrası elde edilen mikroyapılarda, malzemelerin oksit tabakları oluşturduğu dolayısıyla belirtilen sıcaklıkta oksitlenme direnci gösterdiği saptanmıştır. Oksit tabakaların kalınlığını karşılaştırmalı olarak ele alındığında her iki kompozisyon için de ($\text{HfO}_2\text{-B-30SiC}$ ve $\text{HfO}_2\text{-B-20SiC}$ üçlü sistem kompozisyonları) en yüksek yoğunlaşma, mekanik özellik sergileyen ve ince SiC tozu kullanılan kompozisyonlarda edildiği gözlenmiştir. Bununla birlikte en kaba SiC tanelerinin kullanıldığı hacimce %30 SiC ilaveli denemelerde mikroyapılarda oluşan B_4C yapısının oksitlenme direnci üzerinde negatif bir etkisi olmadığı belirtilmiştir.

Üretilen kompozitlerin incelenen özelliklerini geleneksel yöntemlerle hazırlanan $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozitleri ile karşılaştırmak adına endüstriyel HfB_2 ve SiC tozu kullanılarak $\text{HfB}_2\text{-30SiC}$ kompozisyonu hazırlanmıştır. Endüstriyel tozun kaba tane boyutu, safsızlıklık gibi özellikleri sebebiyle elde edilen yoğunluk değerinin içsel sentezleme yöntemi ile üretilen en iyi denemelerde düşük olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte mekanik ve ısı özellikleri ile sergilediği oksitlenme davranışının da yerinde sentezleme yöntemi ile üretilen numunelerden daha düşük değerlere ve özelliklere sahip olduğu açıkça gözlenmiştir.

Sonuç olarak bu tez kapsamında SPS parametrelerinin optimizasyonu ile yerinde sentezleme yönteminde $\text{HfO}_2\text{-B-SiC}$ üçlü kompozisyon sistemi kullanılarak $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozitlerinin üretilebilirliği kanıtlanmıştır.

11.2. Öneriler

Yüksek mekanik ve oksitlenme direnci özelliklerine sahip $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ esaslı kompozitler hipersonik araçların burun ve kanat uç kısımları, roketlerde yanma nozülü ve nükleer yakıt kaplamaları gibi çok yüksek sıcaklıkların ve korozyif ortamların olduğu uzay ve havacılık uygulamaları ile nükleer uygulamalarda, yüksek sıcaklıklarda dayanım, ısı iletkenlik ve oksitlenme direnci gibi özelliklerin bir arada istendiği uygulamalar için kullanılmaya aday alternatif malzemelerdir. Bu tez kapsamında $\text{HfO}_2\text{-B-SiC}$ üçlü sistemi kullanılarak yerinde sentezleme yöntemi ile $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozitlerinin SPS ile üretilebileceği kanıtlanmıştır. Bahsi geçen üretim koşulları sırasında yoğun gaz çıkışı gözlemlenen kompozisyonlarda, nihai ürünün hatasız elde edilmesi eldesi açısından hali hazırda kullanılan grafit kalıp tasarımı geliştirilmesi önerilmektedir. Geliştirilebilen kalıp tasarımı ile hatasız numuneler, EDM yöntemi ile şekillendirilip kompozit malzemelerin üretimi sağlanabilir. Diğer yandan üretim süreci, maliyet analizi, kullanım ömrü gibi yaklaşımların ele alınması gerekmektedir.

Gerek uzay ve havacılık uygulamaları gerekse nükleer uygulamalarda kompozitlerin maruz kaldığı koşullar değişebilmekte ve uygulama alanına bağlı olarak, 1650°C üzeri sıcaklıklarda oksidasyon, ısı iletkenlik, yüksek sıcaklık dayanımı gibi kritik özellikler malzemenin kullanım ömrünü belirlemede önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle gerçekleştirilebilecek yeni kalıp tasarımı ile elde edilen hatasız nihai ürünler için potansiyel olarak seçilen kompozitlerin 1650°C sıcaklıklarının üzerinde ısı iletkenlik, mekanik dayanım ve oksitlenme davranışlarının incelenmesi üzerine çalışmalar yapılması önerilmektedir. Ayrıca yüksek oksidasyon direnci için ilave edilen SiC miktarının ve tane boyutunun silikonizasyon problemi göz önünde bulundurularak seçilmesi gerekmektedir.

Çalışmada ilk etapta gerçekleştirilen HfB_2 üretimi için $\text{HfO}_2\text{-B}$ ikili sistemi tercih edilmesine rağmen, literatürde $\text{HfO}_2\text{-B}_4\text{C}$ ikili sistemi kullanılarak HfB_2 üretimi üzerine çalışmalar mevcuttur [134]. Ayrıca kendi sistemimizde oluşan B_4C yapılarının sistemdeki HfO_2 bileşiği ile de reaksiyona girerek HfB_2 yapısını oluşturduğu bilinmektedir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ kompozitlerinin yerinde sentezleme yöntemi ile üretimi için $\text{HfO}_2\text{-B}_4\text{C-SiC}$ üçlü kompozit yapısı kullanılarak proses parametreleri geliştirilebilir. Üçlü kompozisyon sisteminde tozlara ait tane boyut dağılımlarının çok farklı olması, SiC tozlarının homojen dağıtılması açısından problem oluşturmuştur. Bu nedenle sulu karıştırma prosesi sonrasında polietilen kaplarda uygulanacak kuru karıştırma prosesi veya segregasyonu

engeleyici geliştirilmiş toz karıştırma sistemleri kullanılarak (turbola-shaker karıştırma sistemleri) tozların homojen dağılımını iyileştirebilir.

Kullanılan yöntem ile ikincil ilavesinin SiC'ün yanı sıra Silisyum esaslı (Si_3N_4 , MoSi_2 , TaSi_2 vb.) herhangi bir ileri teknoloji seramiği olabileceği açıktır.

KAYNAKÇA

- [1] Caron, P. ve Khan, T. (1999). Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications. *Aerosp. Sci. Technol.*, 3, 513-523.
- [2] Wang, B., Gong, J., Wang, A.Y., Sun, C., Huang C.F. ve Wen L.S. (2002). Oxidation behaviour of NiCrAlY coatings on Ni-based superalloy. *Surface and Coating Technology*, 149, 70-75.
- [3] Deepa, M., Singh, S. ve Prakash, S. (2012). High Temperature Cycling Oxidation behaviour of Ni and Co Based Superalloys. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 11 (3), 211-219.
- [4] Telle, R., Sigl, L.S. ve Takagi K. (2000). *Boride-based hard materials, Handbook of Ceramic Hard Materials*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [5] Gasch, M.J., Ellerby, D.T. ve Johnson, S.M. (2005). *Ultra high Temperature Ceramic Composites, Handbook of Ceramic Composites, 1st Edition*. Boston (MA): Springer-US.
- [6] Fahrenholtz, W.G., Wuchina, E.J., Lee, W.E. ve Zhou, Y. (2014). *Ultra High Temperature Ceramics*. New Jersey: Wiley-VCH.
- [7] Air Force Systems Command. (1961). *Dyna-Soar: Hypersonic Strategic Weapons System-Yapı Tanımlama Raporu (Structure Description Report)*. Andrews Air Force Base: Maryland, 145–189.
- [8] Geiger, Clarence J. (1963). *History of the X-20A Dyna-Soar. Vol. 1: AFSC Historical Publications Series 63-50-I. Document ID ASD-TR-63-50-I*. Wright Patterson AFB, Ohio: Aeronautical Systems Division Information Office.
- [9] Monteverde, F. (2005). Progress in the fabrication of ultra-high temperature ceramics; in situ-synthesis, microstructure and properties of a reactive hot pressed HfB₂-SiC composite, *Composite Science and Technology*, 31, 1869-1879.
- [10] Lee, S.J, Kang, E.S., Baek, S.S. ve Kim, D.K. (2010). Reactive Hot Pressing and Oxidation Behaviour of Hf-Based Ultra-High Temperature Ceramics. *Surface Review and Letters*, 17 (2), 215-221.
- [11] Liu, H.T. ve Zhang, G.J. (2012). Reactive Synthesis of ZrB₂-based ultra high temperature ceramics, *J. Korean Cer. Soc.*, 49, 308-317.
- [12] Wanga, H., Leeb, S. ve Feng, L. (2014). HfB₂-SiC Composite by reactive spark plasma sintering, *Ceramic International*, 40, 11009-11013.

- [13] Licheri, R., Musa, C., Orru, R. ve Cao, G. (2015). Influence of the heating rate on the in-situ synthesis and consolidation of ZrB_2 by reactive Spark Plasma Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, 611-619.
- [14] Freeman, J.W. ve Cross, H.C. (1951). Notes on heat resistant materials in Britian from technican mission October 13 to November 30, 1950, 1. *National Advisory Committee for Aeronautics (NACA)*: Washington, (DC).
- [15] Jaffe, H.A. (1961). Development and testing of superior nozzle materials, *National Aeronautics and Space Administration*: Washington (DC).
- [16] U.S. Air Force and National Aeronautics and Space Administration Joint Conference on Manned Hypervelocity and Reentry Vehicles: A Compilation of Papers Presented; NASA- TMX-67563; Nisan 11–12, 1960; LangleyAraştırma Merkezi , Langley Field, VA.
- [17] Steurer, W.H., Crane, R.M., Gilbert, L.L., Hermach, C.A., Scala, E., Zeilberger, E.J. ve Raring, R.H. (1962). Thermal Protection Systems: Report on the Aspects of Thermal Protection of Interest to NASA and the Related Materials R&D Requirements, *National Aeronautics and Space Administration*, Washington (DC).
- [18] Heppenheimer, T.A. (1999). The Space Shuttle Decision: NASA's Search for a Reusable Space Vehicle. *The National Aeronautics and Space Administration*: Washington (DC).
- [19] Hallion R.P. (2010). The NACA, NASA, and the supersonic-hypersonic frontier. In: Dick SJ, editor. NASA's First 50 Years. *The National Aeronautics and Space Administration*: Washington (DC), 223–274.
- [20] Mathauser, E.E. (1960). Materials for application to manned reentry vehicles. U.S. Air Force and National Aeronautics and Space Administration Joint Conference on Manned Hypervelocity and Reentry Vehicles: A Compilation of Papers Presented; NASA Report TMX 67563. Langley Field (VA): Langley Research Center. 559–570.
- [21] Sata, T. (1967). Materials for Ultra-High temperature. *Oyo Butsuri*, 36 (7), 537–544.
- [22] Noguchi, T. (1974). Synthesis of Ultrahigh-Temperature ceramic materials. *Nippon Kessho Gakkaishi*, 16 (4), 288–293.
- [23] Sata, T. (1984). Ultra-High temperature materials. *Kino Zairyo* 4 (1), 10–17.
- [24] Tanaka, T. (1992). Development and problem of Ultra-High temperature materials. *Shin Kinzoku Kogyo*, 348, 83–90.

- [25] Hillig, W.B. (1986). Prospects for Ultrahigh-Temperature ceramic composites. In: Tressler RE et al., editors. Tailoring Multiphase and Composite Ceramics. New York: Plenum Press, 697–712.
- [26] Vedula, K.M. (1989). Ultra-High temperature ceramic-ceramic composites. *Wright Patterson Air Force Base (OH): Air Force Materials Laboratory*. Kapanış Raporu No: WRDC-TR-89-4089.
- [27] Mehrotra, G.M. (1991). Chemical compatibility and oxidation resistance of potential matrix and reinforcement materials in ceramic composites for Ultra-High temperature applications. *Wright Patterson Air Force Base (OH): Air Force Materials Laboratory*. Kapanış Raporu No: WRDC-TR-90-4127.
- [28] Courtright, E.L., Graham, H.C., Katz A.P. ve Kerans, R.J. (1992). Ultra-High temperature assessment study–ceramic matrix composites. *Wright Patterson Air Force Base (OH): Air Force Materials Laboratory*. Kapanış Raporu No: WL-TR-91-4061.
- [29] Rasky, D. ve Bull, J. (1994). Ultra-High temperature ceramics. *National Aeronautics and Space Administration: NASA Raporu No: RTOP 232-01-04* Washington, (DC).
- [30] Kolodziej, P., Salute, J. ve Keese, D.L. (1997). First flight demonstration of a sharp Ultra-High temperature ceramic nosetip. *National Aeronautics and Space Administration*. Teknik Rapor No: TM-112215, Washington, (DC).
- [31] Kowalski, T., Buesking, K., Koodziej, P. ve Bull, J. (1996). A thermostructural analysis of a diboride composite leading edge. *National Aeronautics and Space Administration*. Teknik Rapor No: TM-110407, Washington, (DC).
- [32] Lyon, L. (1973). Performance of (U,Zr)C-Graphite (Composite) and of (U,Zr)C (Carbide) Fuel Elements in the Nuclear Furnace 1 Test Reactor, *Los Alamos National Lab.*, Rapor No: LA-5398-MS, Los Alamos, (NM).
- [33] Watson, C.W. (1994). Nuclear Rockets: High performance Propulsion for Mars, *Los Alamos National Lab.*, Rapor No: LA12784-MS, UC-743, Los Alamos, (NM).
- [34] Minato, K., Ogawa, T., Fukuda, K., Nabelek, H., Sekino, H., Nozawa, Y. ve Takahashi, I. (1995). Fission Product release from ZrC-coated fuel particles during post-irradiation heating at 1600°C. *Journal of Nuclear Materials*, 224, 85-92.
- [35] Petti, J. M. (2005). The challenges associated with high burn up and high temperature for UO₂ TRISO-Coated Particle Fuel. MIT-NGNP Symposium.

- [36] Sani, E., Mercatelli, L., Francini, F., Sans, J. ve Sciti, D. (2011). Ultra-refractory ceramics for high temperature solar absorbers. *Scr.Mater.*, 65, 775– 778.
- [37] Sani, E., Mercatelli, L., Francini, F., Sans, J. ve Sciti, D. (2011). Hafnium and tantalum carbides for high temperature solar receivers. *J. Renew. Sustain. Energy*, 3, 063107.
- [38] Sani, E., Mercatelli, L., Sans, J., Silvestroni, L. ve Sciti, D. (2011). Porous and dense hafnium and zirconium ultra-high temperature ceramics for solar receivers. *Optical Materials*, 36, 163-168.
- [39] Sani, E., Mercatelli, L., Sans, J., Silvestroni, L. ve Sciti, D. (2013). Suitability of ultra-refractory diboride ceramics as absorbers for solar energy applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 109, 8-16.
- [40] Sciti, D., Silvestroni, L., Sans, J., Mercatelli, L., Meucci, M. ve Sani, E. (2014). Tantalum diboride-based ceramics for bulk solar absorbers. *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 130, 208-216.
- [41] Lipscomb, W.N. ve Britton, D. (1960). Valence Structure of Higher Borides. *J. Chem. Phys.*, 33, 275–80.
- [42] Kuz'ma, Y.B. (1983). Crystal Chemistry of Borides. *Vishcha Skola*, Lvov, USSR.
- [43] Kuz'ma, Y.B. ve Mikhaleiko, S.I. (1985). Crystal Chemistry of Refractory Compounds, *Zh. Vses. Khim. Obshch, Mendeleeva*, 30, 509–14.
- [44] Fahrenholtz, W.G. ve Hilmas, G.E. (2007). Refractory Diborides of zirconium and Hafnium, *J.Am. Ceram. Soc.*, 90 [5], 1347-1364.
- [45] Campbell, I.E. ve Sherwood, E. M. (1967). *High-Temperature Materials and Technology*. Wiley, New York.
- [46] Clougherty, E.V., Kaufman, L. (1963). Investigation of Boride Compounds for Very High Temperature Applications, *ManLabs, Inc., Air Force Technical Documentary*, Rapor No. RTD-TDR-63-4096; Cambridge, (MA).
- [47] Mchale, A.E. (1994). Phase Equilibrium Diagrams-Phase Diagrams for Ceramists", National Institute of Standards and Technology, *The American Ceramic Society*, Volume X, 131-145.
- [48] Peshev, P. ve Bliznakov, G. (1968). On the borothermic preparation of titanium, zirconium and hafnium diborides. *J. Less Common Met.*, 14, 23–32.

- [49] Ni, D.W., Zhang, G.J., Kan, Y.M. ve Wang, P.L. (2008). Synthesis of monodispersed fine hafnium diboride powders using carbo/borothermal reduction of hafnium dioxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2709–2712.
- [50] Zhang, G.J., Guo, W.M., Ni, D.M. ve Kan, Y.M. (2009). Ultrahigh temperature ceramics (UHTCs) based on ZrB_2 and HfB_2 systems: powder synthesis, densification and mechanical properties, *J. Phys. Conf. Ser.*, 176, 012041.
- [51] Ni, D.W., Zhang, G.J., Kan, Y.M. ve Wang, P.L. (2010). Hot pressed HfB_2 and HfB_2 -20 vol% SiC ceramics based on HfB_2 powder synthesized by borothermal reduction of HfO_2 , *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 7, 830–836.
- [52] Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.Ch., Subramanian, C., Sunil, K., Fotedar, R.K. ve Suri, A.K. (2010). Investigations on synthesis of HfB_2 and development of a new composite with $TiSi_2$, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 28, 201–210.
- [53] Guo, W.M., Yang, Z.G. ve Zhang, G.J. (2012). Synthesis of submicrometer HfB_2 powder and its densification, *Mater. Lett.*, 83 [5], 2–55.
- [54] Wang, H. Lee, S.H. Kim, H.D. ve Oh, H.C. (2014). Synthesis of ultrafine hafnium diboride powders using solution-based processing and spark plasma sintering. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 11, 359–363.
- [55] Blum, Y.D., Marschall, J., Hui, D., Adair, B. ve Vestel, M. (2008). Hafnium reactivity with Boron and Carbon Sources Under Non-Self Propagation High-Temperature Synthesis Conditions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [5], 1481-1488.
- [56] Brochu, M., Gauntt, B., Zimmerly, T. Ayala, A. ve Loehman, R. (2008). Fabrication of UHTCs by Conversion of Dynamically Consolidated Zr-B and Hf-B Powder Mixtures. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2815–2822.
- [57] Anselmi-Tamburini, U., Kodera, Y., Gasch, M., Unuvar, C. Munir, Z.A. Ohyanagi, M. ve Johnson, S.M. (2006). Synthesis and characterization of dense ultra-high temperature thermal protection materials produced by field activation through spark plasma sintering (SPS): I. Hafnium diboride. *Mater. Sci.*, 41, 3097–3104.
- [58] Venugopal, S., Boakye, E.E., Paul, A. ve Keller, K. ve arkadaşları (2014). Sol Gel Synthesis and Formation Mechanism of ultrahigh Temperature Ceramic: HfB_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 [1] 92-99.
- [59] Chen, L., Gu, Y., Shi, L., Yang, Z., Ma, J. ve Qian, Y. (2004). Synthesis and oxidation of nanocrystalline HfB_2 , *J. Alloy. Compd.* 368, 353–356.

- [60] Jayaraman, S., Gerbi, J.E., Yang, Y., Kim, D.Y., Chatterjee, A., Bellon, P., Girolami, G.S., Chevalier, J.P. ve Abelson, J.R. (2006). HfB₂ and Hf-B-N hard coatings by chemical vapor deposition. *Surf. Coat. Technol.*, 200, 6629–6633.
- [61] Jayaraman, S., Yang, Y., Kim, D.Y., Girolami, G.S. ve Abelson, J.R. (2005). Hafnium diboride thin films by chemical vapor deposition from a single source precursor. *J. Vac. Sci. Technol.*, 23, 1619–1625.
- [62] Yang, Y. Jayaraman, S., Kim, D.Y., Girolami, G.S. ve Abelson, J.R. (2006). Crystalline texture in hafnium diboride thin films grown by chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth*, 294, 389–395.
- [63] Kuznetsov, S.A. (2012). Electrodeposition of hafnium and hafnium-based coatings in molten salts. *Chem. Pap.*, 66, 511–518.
- [64] Balci, Ö., Ağaoğulları, D. ve Duman, İ. (2010). The production of HfO₂-HfB₂ composite powder from HfO₂, B₂O₃ and Mg by solid state reaction and subsequent annealing. *Solid State Sci. Technol.*, 18, 91–98.
- [65] Barraud, E., Begin-Colin, S. ve Caer, G.L. (2005). Nanorods of HfB₂ from mechanically-activated HfCl₄ and B-based powder mixtures. *J. Alloy. Compd.* 398, 208–218.
- [66] Akçamlı, N., Ağaoğulları, D., Balci, Ö., Öveçoğlu, M.L. ve Duman İ. (2016). Synthesis of HfB₂ powders by mechanically activated borothermal reduction of HfCl₄. *Ceramic International*, 42, 3797-3807.
- [67] Otani, S. Korsukova, M.M. ve Mitsuhashi, T. (1998). Preparation of HfB₂ and ZrB₂ single crystals by the floating-zone method. *J. Cryst. Growth*, 186, 582–586.
- [68] German, R.M. (2014). *Sintering Theory and Practice*. (H.Ö. Gülsoy). Ankara. Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti.
- [69] Muolo, M.L., Valenza F., Sobczak, N. ve Passerone, A. (2010). Overview on wetting and joining in transition metal diborides. *Advances in Science and Technology*, Vol. 64, 98-107.
- [70] Grigoriev, O. N. (2014). Novel Routes for Sintering of Ultra-high Temperature Ceramics and their Properties. *Science And Technology Center in Ukraine*, Final Raporu No: EOARD STCU P-511/STCU 11-8002, Ukranya.
- [71] Silvestroni, L. ve Sciti, D. (2007). Effects of MoSi₂ additions on the properties of Hf- and ZrB₂ composites produced by pressureless sintering. *Scr. Mater.*, 57, 16–18

- [72] Monteverde, F. (2008). Hot pressing of hafnium diboride aided by different sinter additives. *J. Mater. Sci.*, 43, 1002–1007.
- [73] Sciti, D., Silvestroni, L. ve Nygren, M. (2008). Spark plasma sintering of Zr- and Hf- borides with decreasing amounts of MoSi₂ as sintering aid. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 1287–1296.
- [74] Somiya, S., Aldinger F., Claussen, N., Spriggs, R.M., Uchio, K., Koumoto, K. ve Kaneno. M. (2003). Handbook of Advanced Ceramics Volume 1:Material Science. Jonghe, L.C. ve Rahaman, M.N. *Sintering of Ceramics içinde* (187-191). Elsevier, London.
- [75] Zou, J., Zhang, G.J., Kan, Y.M. ve Ohji, T. (2010). Pressureless sintering mechanisms and mechanical properties of hafnium diboride ceramics with pre-sintering heat treatment. *Scripta Materialia*, 62, 159-162.
- [76] Zou, J., Zhang, G.J. ve Kan, Y.M. (2010). Pressureless densification and mechanical properties of hafnium diboride doped with B₄C: From solid state sintering to liquid phase sintering. *J. Eur.Ceram.Soc.*, 30, 2699-2705.
- [77] Ni, D.W., Liu, J.X. ve Zhang, G.J. (2012). Pressureless sintering of HfB₂-SiC ceramics doped with WC. *J. Eur.Ceram.Soc.*,32, 3627-3635.
- [78] Hu, D.L., Zheng, Q. Gu, H., Ni, D.W. ve Zhang, G.J. (2014). Role of WC additive on reaction, solid-solution and densification in HfB₂-SiC ceramics. *J. Eur.Ceram.Soc.*,34, 611-619.
- [79] Weng, L., Zhang, X., Han, J., Han, W. ve Hong, C. (2009). The effect of B₄C on microstructure and thermo-mechanical properties of HfB₂-based ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 473, 314-318.
- [80] Weng, L. Han, W., Li, X. ve Hong, C. (2010). High temperature thermo-physical properties and thermal shock behavior of metal–diborides-based composites. *Int. Journal of Refractory Metals&Hard Materials*, 28, 459-465.
- [81] Hulbert, D.M., Jiang, D., Dudina D.V. ve Mukherjee, A.K. (2009). The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering. *Int. Journal of Refractory Metals&Hard Materials*, 27, 367-375.
- [82] Bellosi, A., Monteverde, F. ve Sciti, D. (2006). Fast Densification of Ultra-High-Temperature Ceramics by Spark Plasma Sintering. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 3 (1), 32-40.
- [83] Monteverde, F. (2007). Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot pressing and spark plasma sintering. *Journal of alloys and Compounds*, 428, 197-205.

- [84] Licheri, R., Orru, R., Musa, C., Locci, A.M. ve Cao, G. (2008). Spark plasma sintering of UHTC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Sci.*, 43, 6406-6413.
- [85] Solvas, E.Z., Jayaseelan, D.D., Lin, H.T. , Brown, P. ve Lee, W.E. (2013). Mechanical properties of ZrB_2 - and HfB_2 -based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33, 1373-1386.
- [86] Musa, C., Licheri R., Orru, R. ve Cao, G. (2014). Synthesis, Sintering, and Oxidative Behavior of HfB_2 - $HfSi_2$ Ceramics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 9101-9108.
- [87] Venugopal, S., Paul, A., Vaidhyanathan, B., Binner, J.G.P., Heaton, A. ve Brown, P.M. (2014). Synthesis and spark plasma sintering of sub-micron HfB_2 : Effect of various carbon sources. *J. Eur. Ceram.Soc.*, 34, 1471-1479.
- [88] Grashchenkov, D.V., Sorokin, O. Y., Lebedeva, Y.E. ve Vaganova, M.L. (2015). Specific Features of Sintering of HfB_2 -Based Refractory Ceramic by Hybrid Spark Plasma Sintering. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88 (3), 386-393.
- [89] Koester R.D. ve Moak, D.P. (1967). Hot Hardness of Selected Borides, Oxides and Carbides to 1900°C, *J. Am. Ceram.Soc.*, 50 (6), 290-296.
- [90] Monteverde, F., Melandri. C. ve Guicciardi, S. (2006). Microstructure and mechanical properties of an HfB_2 -30 vol% SiC composite consolidated by spark plasma sintering. *Mater. Chem. Phys.*, 100, 513–519.
- [91] Gasch, M., Ellerby, D., Irby, E., Beckman, S., Gusman, M ve Johnson, S. (2004). Processing, properties and arc jet oxidation of hafnium diboride/silicon carbide ultra high temperature ceramics. *J. Mater. Sci.*, 39, 5925–5937.
- [92] Samsonov, G.V., Kovenskaya, B.A., Serebryakova, T.I. ve Tel'nikov, E.Y. (1972). Thermal conductivity of diborides of group IV-VI transition metals. *High Temp.*, 10 (6), 1193–1195.
- [93] Clougherty, E.V., Wilkes, K.E. ve Tye, R.P. (1969). Research and development of refractory oxidation resistant diborides, part II, volume V: thermal, physical, electrical, and optical properties, Wright-Patterson Air Force Base (OH): Air Force Materials Laboratory, Teknik rapor: AFML-TR-68-190, Air Force Systems Command.

- [94] Gasch, M., Ellerby, D. ve Irby, E. (2004). Beckman S, Gusman M, Johnson S. Processing, Properties and Arc Jet Oxidation of Hafnium Diboride/Silicon Carbide *Ultra High Temperature Ceramics. Volume 39*, 55-60: Heidelberg: Springer.
- [95] Gasch, M., Johnson, S. ve Marschall, J. (2008). Thermal conductivity characterization of hafnium diboride-based ultra-high-temperature ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (5), 1423–1432.
- [96] Zhang, L., Pejaković, D.A., Marschall, J., Gasch, M. (2011). Thermal and electrical transport properties of spark plasma-sintered HfB_2 and ZrB_2 ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (8), 2562–2570.
- [97] Berkowitz-Mattuck, J.B. (1966). High temperature Oxidation. II. Zirconium and Hafnium Diborides. *J. Electrochem. Soc.*, 113 (9), 908-914.
- [98] Kaufman, L., Clougherty, E.V. ve Berkowitz-Mattuck, J.B. (1967). Oxidation Characteristics of Hafnium and Zirconium Diboride. *Trans. Metall. Soc. Of AIME*, 239 (4), 458-466.
- [99] Opeka, M.M. Talmy, I.G., Wuchina, E.J., Zaykoski, J.A. ve Causey, S.J. (1999) Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (13–14) 2405–2414.
- [100] Opila, E. Levine, S. ve Lorincz, J. (2004). Oxidation of ZrB_2 and HfB_2 -Based Ultra-High Temperature Ceramics: Effect of Ta Additions. *J. Mat. Sci.*, 39, 5969–5977.
- [101] Monteverde, F. ve Bellosi, A. (2005). The resistance to oxidation of an HfB_2 -SiC composite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 1025-1031.
- [102] Sciti, D., Balbo, A. ve Bellosi, A. (2009). Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB_2 - MoSi_2 composite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 (9), 1809-1815.
- [103] Mallik, M., Ray, K.K. ve Mitra, R. (2011). Oxidation behaviour of hot pressed ZrB_2 -SiC and HfB_2 -SiC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31. 199-215.
- [104] Carney, C.M. ve Key, T.S. (2014). Comparison of the oxidation protection of HfB_2 -based ultra high temperature ceramics by the addition of SiC or MoSi_2 . *Ceram. Eng. And Sci. Proc.*, 35 (8), 261-273.
- [105] Fahrenholtz, W.G. (2007). Thermodynamic Analysis of ZrB_2 -SiC Oxidation: Formation of a SiC-Depleted Region. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (1), 143-148.
- [106] Zhang, G.J., Deng, Z.Y., Kondo, N, Yang, J.F ve Ohji T. (2000). Reactive hot pressing of ZrB_2 -SiC composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(9), 2330–2332.

- [107] Zhang, G.J., Ando, M., Yang, J.F., Ohji, T. ve Kanzaki, S. (2004). Boron carbide and nitride reactants for in situ synthesis of boride-containing ceramic composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 171–178.
- [108] Orru, R. ve Cao, G. (2013). Comparison of reactive and non-reactive Spark Plasma Sintering Routes for the fabrication of Monolithic and Composite Ultra High Temperature Ceramics (UHTC) Materials. *Materials*, 6, 1566-1583.
- [109] Wu, W.W., Zhang, G.J., Kan, Y.M., Wang, P.L., Vanmeensel, K., Vleugels, J. ve Biest, O.V. (2007). Synthesis and microstructural features of ZrB₂-SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing, *Scripta Materialia*, 57, 317-320.
- [110] Ran, S., Biest, O. ve Vleugels, J. (2010). ZrB₂ Powder Synthesis by Borothermal Reduction. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 (6), 1586-1590.
- [111] Guo, W., Zhang, G., You, Y., Wu, S. ve Lin, H. (2014). TiB₂ Powders Synthesis by Borothermal Reduction in TiO₂ Under Vacuum. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 (7), 1359-1362.
- [112] Baik, S. ve Becher, P.F. (1987). Effect of Oxygen Contamination on Densification of TiB₂. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (8), 527-530.
- [113] Dole, S. L., Prochazka, S. ve Doremus, R.H. (1989). Microstructure coarsening during sintering of boron carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 958-966.
- [114] Monteverdi, F., Guicciardi, S. ve Bellosi, A. (2003). Advances in microstructure and mechanical properties of ZrB₂ based ceramic, *Mater. Sci. Eng. A*. 346, 310-319.
- [115] Guo, S., Nishimura, T., Kagawa, Y. ve Yang, J.M. (2008). Spark Plasma Sintering of Zirconium Diborides, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (9), 2848-2855.
- [116] Granger, G.B., Benameur, N., Guizard, C. ve Nygren, M. (2009). Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 60, 164-167.
- [117] Kingery, W.D. Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials. (1955). *J. Am. Ceram. Soc.*, 38 (1), 3-15.
- [118] Hosselman, D. (1963). Thermal shock by radiation heating. *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 (5), 229-234.
- [119] Hosselman, D. (1970). Thermal Stress Resistance parameters for brittle refractory ceramics, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 49, 1033-1037.

- [120] Monteverdi, F. ve Scatteia, L. (2007). Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides-SiC ceramics for aerospace applications, J. Am. Ceram. Soc., 90 (4), 1130-1138.
- [121] Lee, C.H., Lu, H.H., Wang, A.A., Nayak P.K. ve Huang, J.L. (2010). Effect of Heating Rate on Spark Plasma Sintering of Nanosized β -Si₃N₄-Based Powder, J. Am. Ceram. Soc., 1-9.
- [122] Ke, H., Xiaoqiang, L., Shengguan, Q. ve Yuanyuan, L. (2013). Effect of Heating Rate on Densification and Grain Growth During Spark Plasma Sintering of 93W-5.6Ni-1.4Fe Heavy Alloys. Metallurgical and Materials Transactions. 44A, 4323-4336.
- [123] Özerdem, E. ve Ayas, E. (2015). Fabrication and microstructural stability of spark plasma sintered Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂ eutectic. Ceramic International.41, 12869-12877.
- [124] Lipp, A., Schwetz, K.A. ve Hunold, K. (1989). Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and application. J. Eur. Ceram. Soc., 5 (1), 3-9.
- [125] German, R.M. (2010). Coarsening in sintering: Grain Shape Distribution, grain size distribution and grain growth kinetics in solid-pore system,, Critical Review in Solid State and Material Science, 35, 263-305.
- [126] <http://www.schunk-sik.com/>. Schunk Group, Schunk Ingenieurkeramik GmbH.
- [127] Somiya, S. ve Inomata, Y. (1991). Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics. Silicon Carbide Ceramics-1; Fundamental and Solid Reactions, (s.13-44) London and New York: Elsevier Applied Science.
- [128] Kang, H.K. ve Kang, S.B. (2006). Thermal Decomposition of Silicon carbide in plasma-sprayed Cu/SiC composite deposit. Mater. Sci. Eng. A, 428, 336-345.
- [129] F. Thevenot (1990). Boron Carbide-A comprehensive Review, J. Eur. Ceram. Soc., 6 [4], 205-225.
- [130] Zhang, H. Yan, Y., Huang, Z., Lui, X. Ve Jiang, D. (2009). Pressureless sintering of ZrB₂-SiC ceramics: The effect of B₄C content, Scripta Materialia, 60, 559-562.
- [131] Neuman, E.W., Hilmas G.E. ve Fahrenholtz, W.G. (2015). Mechanical Properties of Zirconium diboride-silicon carbide-noron carbide ceramics up to 2000°C. J. Eur. Ceram. Soc., 35, 463-476.

- [132] Qu, Z., He, R., Cheng, X. ve Fang, D. (2016). Fabrication and characterization of B_4C - ZrB_2 - SiC ceramics with simultaneously improved high temperature strength and oxidation resistance up to $1600^{\circ}C$, *Ceram. Int.*, 8000-8004.
- [133] Zhu, S., Fahrenholtz W.G. ve Hilmas, G.E. (2007). Influence of silicon carbide particle size on the microstructure and mechanical properties of zirconium diboride-silicon carbide ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 2077-2083.
- [134] Wang, H. Lee, S.H. ve Kim, H.D. (2012). Nano Hafnium Diboride Powders Synthesized Using a Spark Plasma Sintering Apparatus. *J.Am.Ceram.Soc.*, 95, 1493-1496.