

**BOR NİTRÜR SİLİSYUM KARBÜR
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Zuhal YILMAZ

Eskişehir, 2017

**BOR NİTRÜR SİLİSYUM KARBÜR KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Zuhal YILMAZ

DOKTORA TEZİ

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof.Dr. Nuran AY**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kasım 2017**

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1406F321 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Zuhal YILMAZ'ın “**Bor Nitrür-Silisyum Karbür Kompozitlerin Sentezi ve Özelliklerinin Araştırılması**” başlıklı tezi 27/11/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof.Dr.Nuran AY	
Üye :	Prof.Dr. Servet TURAN	
Üye :	Prof.Dr. H.Aygül YEPREM	
Üye :	Doç.Dr.Osman Nuri ÇELİK	
Üye :	Doç.Dr. Erhan AYAS	

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin yönetimini üstlenen, her zaman bir yol gösterici olarak gördüğüm, her türlü desteğini esirgemeyerek bilgi ve tecrübesi ile çalışmalarına katkıda bulunan çok değerli hocam Prof. Dr. Nuran AY'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam süresince her türlü yardım ve önerilerini esirgemeyen Doç.Dr. Osman Nuri ÇELİK ve Doç.Dr. Erhan AYAS'a teşekkür ederim. Tüm doktora eğitimim boyunca her konuda bana destek olan ve her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım Dr.Yapıncak GÖNCÜ ve Merve GEÇKİN'e ayrıca Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Seramik Araştırma Merkezi bünyesinde yer alan ve doktora çalışmalarım esnasında çalışmalarına katkıda bulunan, yardımlarını esirgemeyen tüm bölüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her anında hep yanımda olan, benden sevgi, destek ve anlayışlarını esirgemeyen sevgili ailem ve her zaman olduğu gibi tez çalışmam sırasında da bana hep destek olan ve sabır gösteren sevgili eşim İsmayıl YILMAZ'a sonsuz teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Zuhal YILMAZ

Kasım 2017

“Doktora ile eş zamanlı hayatıma giren eşim ve oğluma...”

ÖZET

BOR NİTRÜR-SİLİSYUM KARBÜR KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Zuhal YILMAZ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kasım 2017

Danışman: Prof.Dr. Nuran AY

SiC kovalent bağlı sert bir malzeme olmasından dolayı karmaşık şekillerin üretimi ve işlenebilirliği oldukça zor ve pahalıdır. Bu çalışmada hekzagonal bor nitrürün işlenebilirlik özelliğinden faydalanarak SiC'e daha kolay şekil verebilmek ve özellikleri geliştirmek için hBN-SiC kompozit üretimi araştırılmıştır. α -SiC tozların yüzeyi H_3BO_3 ve $CO(NH_2)_2$ kimyasal reaksiyonu ile hBN partikülleri ile kaplanarak hBN-SiC kompozit tozlar üretilmiş, kalsinasyon yapılmış ve SPS yöntemi ile şekillendirilip sinterlenerek hBN-SiC kompozit elde edilmiştir. Borik asit : üre oranları ve kalsinasyon süreleri değiştirilerek kompozit toz üretimine etkisi araştırılmıştır. Al_2O_3 - Y_2O_3 ilavesi ile SPS'de sinterleme yapılarak mikroyapı, fiziksel ve mekanik özelliklerdeki değişimler belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak SiC tane büyümesinin aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve hBN miktarının SiC tane büyümesine etkisi tespit edilmiştir. hBN-SiC kompozitlerin kırılma davranışı, işlenebilirlik özelliği incelenmiş ve aşınma testleri yapılmıştır. Üre miktarının ve kalsinasyon sürelerinin hBN oluşumunu etkilediği belirlenmiştir. hBN-SiC kompozitte artan hBN miktarı ile fiziksel ve mekanik özelliklerde azalma, daha hızlı işlenebilirlik ve yüzey aşınmasının arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Bor nitrür, silisyum karbür, işlenebilirlik, tane büyümesi, triboloji

ABSTRACT

SYNTHESIS OF BORON NITRIDE- SILICON CARBIDE COMPOSITES AND INVESTIGATION OF ITS PROPERTIES

Zuhal YILMAZ

Department of Material Science and Engineering Program
Anadolu University, Graduate School of Sciences, November 2017

Supervisor: Prof.Dr. Nuran AY

SiC is a covalently bonded hard material, therefore the production and machinability of complex shaped parts are difficult and expensive. In this study, the production of hBN-SiC composites was investigated to improve properties and machinability of SiC by using hBN. hBN-SiC composite powders were produced by coating the surface of α -SiC powders with hBN particles in H_3BO_3 and $CO(NH_2)_2$ chemical reactions, calcined and hBN-SiC composite was obtained by shaping and sintering it with SPS method. Effects of boric acid : urea ratio and calcination times on composite powder production were investigated. The composite powders were sintered in SPS with the addition of Al_2O_3 - Y_2O_3 and the changes in microstructure, physical and mechanical properties were determined. The activation energy of the SiC grain's growth was calculated depending on the sintering temperature, and the effect of hBN amount on SiC grain's growth was examined. The fracture behavior and machinability properties of hBN-SiC composites were investigated, and tribology tests were carried out. The formation of hBN was found to be influenced by urea amount and calcination time. It has been found that there was a decrease in physical and mechanical properties of hBN-SiC composites, faster machinability, and increased surface wear with increasing hBN amount.

Keywords: Boron nitride, silicon carbide, machinability, grain growth, tribology

....../....../20....

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Zuhal YILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. SİLİSYUM KARBÜR.....	3
2.1. Silisyum Karbürün Yapısı ve Özellikleri.....	3
2.2. Silisyum Karbür Üretimi.....	8
2.3. Silisyum Karbürün Sinterlenmesi	10
2.4. Silisyum Karbür Kullanım Alanları.....	11
3. BOR NİTRÜR.....	14
3.1. Bor Nitridin Yapısı ve Özellikleri	14
3.2. Bor Nitrid Toz Üretim Yöntemleri	18
3.3. Bor Nitridin Kullanım Alanları	21
4. BOR NİTRÜR/SİLİSYUM KARBÜR KOMPOZİTLER VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ	22
4.1. Bor Nitrid/Silisyum Karbür (BN/SiC) Kompozitler	22
4.2. BN/SiC Kompozit Üretim Yöntemleri	24
4.2.1.Yerinde (in Situ) sentez ile BN/SiC kompozit üretimi.....	24

4.2.2. Kimyasal proses yöntemi ile BN/SiC kompozit üretimi	27
4.2.3. Borosilikat camlarının nitritasyonu ve karbotermal indirgemesi ile BN/SiC nanokompozit sentezi	31
4.2.4. Mekanik alaşımlama yöntemiyle BN/SiC nano-kristalin kompozitlerin üretimi.....	32
4.3. Spark Plazma Sinterleme	32
4.3.1. Spark plazma sinterleme mekanizması	36
4.3.2. SiC ve SiC/BN kompozitlerin SPS yöntemi ile üretimi	39
5. MALZEME VE DENEYSEL YÖNTEM.....	41
5.1. Kullanılan Malzemeler	41
5.2. Kullanılan Cihazlar.....	41
5.3. Yapılan Deneyler	42
5.3.1. Öğütme işlemi.....	45
5.3.2. Kalsinasyon işlemi	46
5.3.3. Isıl işlem	46
5.3.4. Homojenizasyon.....	46
5.3.5. Şekillendirme ve sinterleme	46
5.3.6. Karakterizasyon analizleri.....	48
5.3.7. Testler	51
5.3.8. İşlenebilirlik özelliklerinin belirlenmesi	54
5.3.9. Tribolojik özelliklerinin belirlenmesi	54
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	57
6.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu	57
6.2. SiC Tane Boyutunun Etkisine Ait Deney Sonuçları	63
6.3. Üre Miktarlarının Etkisine Ait Deney Sonuçları	73
6.4. Kalsinasyon Süresinin Etkisine Ait Deney Sonuçları	86
6.5. Sinterleme Sıcaklığının Etkisine Ait Deney Sonuçları.....	98

6.6. Kompozitlerdeki hBN Miktarının Etkisine Ait Deney Sonuçları.....	109
6.6.1.2000°C’de sinterlenmiş sinterleme ilavesiz kompozitlere ait deney sonuçları.....	109
6.6.2.1850°C’de sinterlenmiş sinterleme ilaveli kompozitlere ait deney sonuçları.....	117
6.7. İşlenebilirlik ile İlgili Sonuçlar.....	134
6.9. Aşınma Testlerine Ait Sonuçlar	137
6.10. TEM ile Mikroyapısının İncelenmesine Ait Sonuçlar	165
7. GENEL SONUÇLAR.....	173
KAYNAKÇA.....	179

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. SiC'ün politiplerine göre latis parametreleri [44].....	5
Tablo 2.2. Silisyum kabürün politiplerine göre oda sıcaklığındaki yoğunluk değişimi [44].....	6
Tablo 2.3. Silisyum karbürün bazı politiplerinin ve silisyumun özelliklerinin karşılaştırılması [42]	7
Tablo 2.4. Argon ve azot atmosferinde sıvı faz sinterlemesi yapılmış SiC'ün mekanik özellikler [35].....	8
Tablo 2.5. Üretim çeşitlerine göre SiC kullanım alanlarına örnekler [57].....	13
Tablo 3.1. Bor nitrür kristal yapı dataları [81]	16
Tablo 3.2. hBN, c-BN, fiziksel özellikleri [87, 78].....	17
Tablo 4.1. Nano ve mikro boyutta SiC/hBN kompozitlerin BN oranı ile özelliklerindeki değişim [10]	30
Tablo 4.2. Sinterleme başlangıcındaki kinetik eşitlikler için parametreler [133]	34
Tablo 5.1. Numunelerin kodları	43
Tablo 5.2. Deneylerde kullanılan SPS cihazının özellikleri	47
Tablo 5.3. Numunelerin aşınma testinde kullanılan parametreler	56
Tablo 6.1. Numunelerin fiziksel özellikleri	73
Tablo 6.2. 2000°C'de sinterlenmiş üre denemelerine ait numunelerin Rietveld analiz sonuçları	80
Tablo 6.3. Üre miktarının değiştiği numunelerin fiziksel özellikleri.....	86
Tablo 6.4. 2000°C'de sinterlenmiş S3-4S, S3-8S, S3-12S ve S3-16S numunelerine ait Rietveld analiz sonuçları	97
Tablo 6.5. 2000°C'de sinterlenmiş S3-4S, S3-8S, S3-12S ve S3-16S numunelerine ait fiziksel ve mekanik özellikler	97
Tablo 6.6. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen S2-A7Y3 numunelerine ait ortalama SiC tane boyutu, standart sapma, +1 σ , -1 σ , +2 σ ve +3 σ değerleri.....	104
Tablo 6.7. Sinterleme sıcaklığının etkisine ait numunelerin Rietveld analiz sonuçları	108

Tablo 6.8. Sinterleme sıcaklığının etkisine ait numunelerin fiziksel ve mekanik özellikleri.....	109
Tablo 6.9. Numunelerin tane boyut dağılımları	109
Tablo 6.10. 2000°C’de sinterlenmiş S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait Rietveld analiz sonuçları	115
Tablo 6.11. 2000°C’de sinterlenmiş S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait fiziksel ve mekanik özellikler	116
Tablo 6.12. 1850°C’de sinterlenmiş numunelere ait SiC ortalama tane boyutu, standart sapma, +1 σ , -1 σ , +2 σ ve +3 σ değerleri	128
Tablo 6.13. 1850°C’de sinterlenmiş görmüş numunelere ait Rietveld analiz sonuçları	128
Tablo 6.14. hBN-SiC kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri.....	129
Tablo 6.15. Numunelerin ilerleme hızları	135
Tablo 6.16. S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait aşınma testi sonuçları	138
Tablo 6.17. Benzer Ra’ya sahip S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait aşınma testi sonuçları	158

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. SiC kristal yapıları a) Çinko Blend β -SiC ve b) 6H Wurtzit yapısı α -SiC [38]	4
Şekil 2.2. SiC politiplerinin faz stabilitesi diyagramı [40]	4
Şekil 2.3. 2H, 3C, 4H ve 6H silisyum karbür politiplerinin hücre yapısı [41]	5
Şekil 2.4. Silisyum karbürün sıcaklık ile ısı iletkenliğindeki değişim	7
Şekil 2.5. Silisyum- karbon faz diyagramı [37].....	9
Şekil 3.1.İlistirasyon çizimleri a) sp^3 -hibritleşmesi (c-BN) and b) sp^2 - hibritleşmesi (hBN) [78]	14
Şekil 3.2. a, b) sp^2 , c, d) sp^3 bağlı BN ve e) t-BN kristal yapıları [79, 80].....	15
Şekil 3.3. hBN, r-BN, c-BN, w-BN ve t-BN XRD paternleri [76].....	15
Şekil 3.4. a)Grafit ve b) hekzagonal bor nitrür kristal yapısı [85].....	16
Şekil 4.1. Al_2O_3 - Y_2O_3 ilaveli ve ilavesiz olarak in-situ sinterleme reaksiyon akışı	24
Şekil 4.2. In Situ BN/SiC kompozitin yoğunluğu üzerine BN miktarının etkisi [29]....	25
Şekil 4.3. In-Situ BN/SiC kompozitin mekanik özelliklerine BN miktarının etkisi	25
Şekil 4.4. BN/SiC kompozitin relatif yoğunluğu üzerine azot basıncının etkisi [31] ...	26
Şekil 4.5. BN/SiC kompozitin farklı azot basınçlarında sentezlenmesi sonucu mekanik özellikler [31]	27
Şekil 4.6. BN/SiC nano kompozit tozların reaksiyon prosesinin şematik diyagramı [7]	27
Şekil 4.7. SiC/BN nanokompozit tozların üretim prosesi [33]	29
Şekil 4.8.Borosilikat camının nitritasyonu ve karbotermal indirgeme yöntemiyle BN/SiC nanokompozit üretimi [9].....	31
Şekil 4.9. Borosilikat camının nitritasyonu ve karbotermal indirgeme yöntemiyle üretilmiş nanokompozit ve tozların belirli oranda karıştırılmasıyla üretilmiş mikrokompzit BN/SiC kompozitlerin Young's modülü ve kırılma mukavemeti [9]	32
Şekil 4.10. Sinterleme (katı faz) sırasında temas halindeki üç parçacık arasında boyun büyümesi ve değişik taşınım mekanizmaları [133]	33
Şekil 4.11. Spark plazma sinterleme (SPS) [136]	35
Şekil 4.12. Sıcak presleme ve SPS'in karşılaştırılması [137].....	35

Şekil 4.13. Malzemede sıcak presleme ve SPS sıcaklık dağılımı [137].....	36
Şekil 4.14. Toz partikülleri arasında elektrik akımı [139].....	37
Şekil 4.15. SPS ile boyun oluşumunun temel mekanizmaları [134]	38
Şekil 5.1. BN-SiC kompozit üretimine ait akış şeması	42
Şekil 5.2. a) SPS cihazına yerleştirilmiş kalıp, b) Grafit kaplanmış boş kalıp	47
Şekil 5.3. 20 ve 30mm çapında ve 4mm kalınlığında hazırlanan numuneler.....	48
Şekil 5.4. Vickers sertlik ölçme yöntemi şematik gösterimi [151]	52
Şekil 5.5. Ball-on-disk aşınma testi şematik gösterimi	55
Şekil 6.1. 2µm SiC tozunun tane boyut dağılımı.....	57
Şekil 6.2. 2µm SiC tozunun tween 80 dağıtıcı kullanılarak ölçülen tane boyut dağılımı	57
Şekil 6.3. 2µm SiC tozuna ait XRD paterni	58
Şekil 6.4. 2µm SiC tozuna ait SEM görüntüsü.....	58
Şekil 6.5. 37µm SiC tozunun tane boyut dağılımı.....	59
Şekil 6.6. 37µm SiC tozuna ait XRD paterni	59
Şekil 6.7. 37µm SiC tozuna ait SEM görüntüsü.....	60
Şekil 6.8. Borik asit XRD paterni.....	60
Şekil 6.9. Ürenin XRD paterni	61
Şekil 6.10. Ürenin ısı analiz grafikleri.....	61
Şekil 6.11. İtiryum oksit XRD paterni.....	62
Şekil 6.12. Alüminyum oksit XRD paterni	62
Şekil 6.13. S37-B numunesine ait tane boyut dağılımı	63
Şekil 6.14. 850°C’de kalsinasyon sonrası S37-B numunesine ait XRD paterni.....	64
Şekil 6.15. 850°C’de kalsinasyon sonrası S37-B numunesine ait SEM görüntüsü.....	64
Şekil 6.16. 850°C’de kalsinasyon sonrası S37-B numunesine ait EDX analizi	65
Şekil 6.17. 2000°C’de sinterlenmiş S37-B numunesine ait XRD paterni	65
Şekil 6.18. 2000°C’de sinterlenmiş S37-B numunesine ait SEM görüntüsü.....	66

Şekil 6.19. 2000°C’de sinterlenmiş S37-B numunesine ait EDX analizi.....	66
Şekil 6.20. S37-P numunesine ait tane boyut dağılımı.....	67
Şekil 6.21. 850°C’de kalsinasyon sonrası S37-P numunesine ait XRD paterni	67
Şekil 6.22. 850°C’de kalsinasyon sonrası S37-P numunesine ait SEM görüntüsü	68
Şekil 6.23. 850°C’de kalsinasyon sonrası S37-P numunesine ait EDX analizi.....	68
Şekil 6.24. 2000°C’de sinterlenmiş S37-P numunesine ait XRD paterni.....	69
Şekil 6.25. 2000°C’de sinterlenmiş S37-P numunesine ait SEM görüntüsü	69
Şekil 6.26. 2000°C’de sinterlenmiş S37-P numunesine ait EDX analizi	69
Şekil 6.27. S2-P numunesine ait tane boyut dağılımı.....	70
Şekil 6.28. 850°C’de kalsinasyon sonrası S2-P numunesine ait numunesi XRD paterni	71
Şekil 6.29. 850°C’de kalsinasyon sonrası S2-P numunesine farklı büyütmelelere ait numunesi SEM görüntüleri	71
Şekil 6.30. 850°C’de kalsinasyon sonrası S2-P numunesine ait EDX analizi.....	71
Şekil 6.31. 2000°C’de sinterlenmiş S2-P numunesine ait XRD paterni.....	72
Şekil 6.32. 2000°C’de sinterlenmiş S2-P numunesine ait SEM görüntüsü	72
Şekil 6.33. 2000°C’de sinterlenmiş S2-P numunesine ait EDX analizi	73
Şekil 6.38. 850°C’de kalsinasyon sonrası SU3, SU6, SU9 ve SU12 numunelerine ait XRD paternleri.....	74
Şekil 6.35. 850°C’de kalsinasyon sonrası SU3, SU6, SU9 ve SU12 numunelerine ait SEM görüntüleri.....	75
Şekil 6.36. 850°C’de kalsinasyon sonrası SU3 numunesine ait EDX analizi	75
Şekil 6.37. 2000°C’de sinterlenmiş SU3, SU6, SU9 ve SU12 numunelerine ait XRD paternleri	77
Şekil 6.38. 2000°C’de sinterlenmiş SU3, SU6, SU9 ve SU12 numunelerine ait SEM görüntüleri.....	78
Şekil 6.39. 2000°C’de sinterlenmiş SU6 ve SU9 numunelerine ait EDX analizleri	79
Şekil 6.40. SU3 kompozit toz karışımına ait FTIR analizi.....	81
Şekil 6.41. 850°C’de kalsinasyon sonrası SU3 numunesine ait FTIR analizi	82

Şekil 6.42. 850°C’de kalsinasyon sonrası SU6 numunesine ait FTIR analizi.....	82
Şekil 6.43. 850°C’de kalsinasyon sonrası SU9 numunesine ait FTIR analizi.....	83
Şekil 6.44. 850°C’de kalsinasyon sonrası SU12 numunesine ait FTIR analizi.....	83
Şekil 6.45. 2000°C’de sinterlenmiş SU3 numunesine ait FTIR analizi.....	84
Şekil 6.46. 2000°C’de sinterlenmiş SU6 numunesine ait FTIR analizi.....	84
Şekil 6.47. 2000°C’de sinterlenmiş SU9 numunesine ait FTIR analizi.....	84
Şekil 6.48. 2000°C’de sinterlenmiş SU12 numunesine ait FTIR analizi.....	85
Şekil 6.49. S3 kompozit toz karışımının tane boyut dağılımı	87
Şekil 6.50. S3 kompozit toz karışımının ısı analiz grafikleri	88
Şekil 6.51. 850°C’de kalsinasyon sonrası numunelerin ısı analiz grafikleri a) S3-4 numunesi, b) S3-8 numunesi, c) S3-12 numunesi ve d) S3-16 numunesi ...	89
Şekil 6.52. 850°C’de farklı sürelerde kalsinasyon sonrası S3-4, S3-8, S3-12 ve S3-16 numunelerine ait TG grafikleri	89
Şekil 6.53. 850°C’de kalsinasyon sonrası S3-4, S3-8, S3-12 ve S3-16 numunelerine ait XRD paternleri.....	90
Şekil 6.54. 850°C’de kalsinasyon sonrası S3-4, S3-8, S3-12 ve S3-16 numunelerine ait SEM görüntüleri.....	91
Şekil 6.55. 850°C’de kalsinasyon S3-16 numunesine ait EDX analizi	91
Şekil 6.56. 1500°C’de ısı işlem sonrası S3-4H, S3-8H, S3-12H ve S3-16H numunelerine ait XRD paternleri.....	92
Şekil 6.57. 1500°C’de ısı işlem sonrası S3-4H, S3-8H, S3-12H ve S3-16H numunelerine ait SEM görüntüleri.....	93
Şekil 6.58. 1500°C’de ısı işlem sonrası S3-16H numunesine ait EDX analizi	93
Şekil 6.59. 2000°C’de sinterlenmiş S3-4S, S3-8S, S3-12S ve S3-16S numunelerine ait XRD paternleri.....	94
Şekil 6.60. 2000°C’de sinterlenmiş S3-4S, S3-8S, S3-12S ve S3-16S numunelerine ait SEM görüntüleri.....	95
Şekil 6.61. 2000°C’de sinterlenmiş S3-4S, S3-8S, S3-12S ve S3-16S numunelerine ait SPS çekme eğrileri.....	96
Şekil 6.62. 1700°C, 1800°C, 1900°C ve 2000°C’de SPS sonrası S2-A7Y3numunesine ait XRD patenleri	98

Şekil 6.63. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş S2-A7Y3 numunesine ait SEM görüntüleri	99
Şekil 6.64. S2-A7Y3 numunesine ait parlak yüzey INLENS-BSD SEM görüntüleri a) 1700°C, b) 1800°C, c) 1900°C ve d) 2000°C	100
Şekil 6.65. S2-A7Y3-1700 numunesinin parlak yüzey SEM görüntüsünden İmageJ programı ile tane boyut ölçümü	101
Şekil 6.66. S2-A7Y3 numunesinin sıcaklık-tane boyutu değişimi.....	102
Şekil 6.67. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen S2-A7Y3 numunesinin SiC tane boyut dağılımı	103
Şekil 6.68. S2-A7Y3 numunesinin lnD - 1/T grafiği	105
Şekil 6.69. Literatür ve S2-A7Y3 numunelerinin tane boyutları	106
Şekil 6.70. Literatür ve S2-A7Y3 kompozit numunelerinin lnD - 1/T grafiği.....	107
Şekil 6.71. S0 numunesine ait tane boyut dağılımı	110
Şekil 6.72. S1 numunesine ait tane boyut dağılımı	110
Şekil 6.73. S2 numunesine ait tane boyut dağılımı	110
Şekil 6.74. S3 numunesine ait tane boyut dağılımı	111
Şekil 6.75. 850°C’de kalsinasyon sonrası S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait XRD paternleri	111
Şekil 6.76. 850°C’ de kalsinasyon sonrası S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait SEM görüntüleri.....	112
Şekil 6.77. 850°C’de kalsinasyon işlemi sonrasında S1,S2 ve S3 numunelerine ait FTIR analizi.....	113
Şekil 6.78. 2000°C’de sinterlenmiş S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait XRD paternleri	113
Şekil 6.79. 2000°C’de sinterlenmiş S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait SEM görüntüleri	114
Şekil 6.80. 2000°C’de sinterlenmiş S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait parlak yüzey SEM görüntüleri.....	115
Şekil 6.81. 1850 °C’de sinterlenmiş S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait XRD paterni.....	118
Şekil 6.82. 1850°C’de sinterlenmiş S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait SEM görüntüleri	119

Şekil 6.83. 1850°C’de sinterlenmiş S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait EDX analizi sonuçları.....	120
Şekil 6.84. 1850°C’de sinterlenmiş S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait SPS çekme eğrileri.....	120
Şekil 6.85. a) S0-5A7Y3, b) S1-5A7Y3, c) S2-5A7Y3, d) S3-5A7Y3 ve e) S4-5A7Y3 numunelerine ait instron mukavemet testi sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri (Not:ok işareti presleme yönünü göstermektedir).....	123
Şekil 6.86. 1850°C’de sinterlenmiş a) S0-5A7Y3, b) S1-5A7Y3, c) S2-5A7Y3, d) S3-5A7Y3 ve e) S4-5A7Y3 numunelerine ait parlak yüzey INLENS-BSD SEM görüntüleri.....	124
Şekil 6.87. 1850°C’de sinterlenmiş numunelerin hBN miktarına bağlı olarak SiC tane boyutu değişimleri	125
Şekil 6.88. 1850°C’de sinterlenmiş numunelerin SiC tane boyutu dağılımları.....	127
Şekil 6.89. a) S0-5A7Y3, b) S1-5A7Y3, c) S2-5A7Y3, d) S3-5A7Y3 ve e) S4-5A7Y3 numunelerine ait SEM parlak yüzey vickers çatlak görüntüleri	133
Şekil 6.90. Basma gerilmesi sonucu SiC ve hBN arasında oluşan kuvvetler [196]....	136
Şekil 6.91. S0-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi.....	139
Şekil 6.92. S1-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi.....	139
Şekil 6.93. S2-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi.....	140
Şekil 6.94. S3-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi.....	141
Şekil 6.95. S4-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi.....	141
Şekil 6.96 a) S0-5A7Y3 , b) S1-5A7Y3, c) S2-5A7Y3, d) S3-5A7Y3 ve e) S4-5A7Y3 numunelerinin aşınmış yüzeylerine ait R profil eğrileri	142
Şekil 6.97. a) S0-5A7Y3 , b) S1-5A7Y3, c) S2-5A7Y3, d) S3-5A7Y3 ve e) S4-5A7Y3 numunelerinin aşınmış yüzey profilleri SEM görüntüleri	143
Şekil 6.98. S0-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri	144
Şekil 6.99. S0-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi	144
Şekil 6.100. S1-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri	145
Şekil 6.101. S1-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi	145

Şekil 6.102. S2-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri	147
Şekil 6.103. S2-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi	147
Şekil 6.104. S2-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX haritası	148
Şekil 6.106. S4-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri	149
Şekil 6.107. S3-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi	152
Şekil 6.108. S4-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi	152
Şekil 6.109. S4-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX haritası	153
Şekil 6.110. Aşınma testinde kullanılan bilyelerin aşınma çapı.....	154
Şekil 6.111 Aşınma testinde kullanılan bilyelerin spesifik aşınma oranları.....	154
Şekil 6.112. a) S0-5A7Y3-B, b) S1-5A7Y3-B, c) S2-5A7Y3-B, d) S3-5A7Y3-B ve e) S4-5A7Y3-B Aşınma testinde kullanılan bilyelerin aşınmış yüzey SEM görüntüleri	155
Şekil 6.113. S1-5A7Y3-B Si ₃ N ₄ bilye aşınması.....	156
Şekil 6.114. S2-5A7Y3-B Si ₃ N ₄ bilye aşınması.....	156
Şekil 6.115. S4-5A7Y3-B Si ₃ N ₄ bilye aşınması ve EDX analizi	157
Şekil 6.116. S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait özgül aşınma oranları	158
Şekil 6.117. S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait ortalama sürtünme katsayıları	159
Şekil 6.118. Ra değeri 0,050 µ olan S1-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi	159
Şekil 6.119. Ra değeri 0,040 µ olan S3-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi	160
Şekil 6.120. Ra değeri 0,065 µ olan S4-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi	160
Şekil 6.121. Benzer Ra'ya sahip a) S1-5A7Y3, b) S3-5A7Y3 ve c) S4-5A7Y3 numunelerinin aşınmış yüzeylerine ait R profil eğrileri.....	161
Şekil 6.122. Ra değeri 0,050 µ olan S1-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri	162
Şekil 6.123. Ra değeri 0,040 µ olan S3-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri	163

Şekil 6.124. Ra değeri 0,040 μ olan S3-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi	163
Şekil 6.125. Ra değeri 0,065 μ olan S4-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri	164
Şekil 6.126. S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait aşınma testinde kullanılan bilyelerin spesifik aşınma oranları	165
Şekil 6.127. S2-5A7Y3 numunesinin TEM görüntüleri.....	166
Şekil 6.128. S2-5A7Y3 numunesinin STEM görüntüleri.....	167
Şekil 6.129. S2-5A7Y3 numunesinin sıvı faz görüntüleri(STEM)	167
Şekil 6.130. S2-A7Y3 numunesinin a) hBN tanesine, b)SiC tanesine ve c) sıvı faza ait TEM-EDX analiz sonuçları	168
Şekil 6.131. S2-A7Y3 numunesinin taneler arasında oluşan fazlar (STEM).....	169
Şekil 6.132. S4-5A7Y3 numunesinin a) genel TEM b) yüksek çözünürlük TEM ve difraksiyon paterni görüntüleri	170
Şekil 6.133. S4-5A7Y3 numunesinin TEM görüntüsü.....	170
Şekil 6.134. S4-5A7Y3 numunesinin SiC yüzeyinde C'ca zengin bölge TEM-EDX analizi	171
Şekil 6.135. S4-5A7Y3 numunesi C'ca zengin bölge TEM görüntüsü ve EDX analizi	171
Şekil 6.136. S4-5A7Y3 numunesi TEM görüntüsü ve EDX analizi	172

1. GİRİŞ

Silisyum karbür (SiC) yüksek elastik modülü, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet, termal ve kimyasal kararlılığı ile en önemli yüksek sıcaklık yapı malzemelerinden biri olarak tanımlanır. SiC mekanik özelliklerinin yanında elektronik ve yarı iletken özelliklerinden dolayı pek çok kullanım alanı mevcuttur. SiC yüksek sıcaklıklarda mükemmel mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen işlenmesi zordur. Karmaşık şekilli parçaların hassas aletlerle işlenebilirliği sınırlıdır. Kırılmalılığından dolayı işleme maliyetleri yüksektir. SiC'ün işlenebilirliğini iyileştirmek için farklı çalışmalar yapılmaktadır. SiC tozlarının inert atmosfer altında bağlayıcı olarak polisitren ile sinterlenmesi ile işlenebilir özellikte SiC üretilmiştir. Bu malzeme oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara (1500°C) kadar yüksek mukavemete (>200 MPa) sahiptir. Polistiren sinterlendiği zaman şerit karbona dönüşür. Porlar içinde ince şerit karbon ile poroz iskelet yapısına sahip işlenebilir SiC elde edilir [1, 2]. Başka bir çalışmada mikroyapı tasarımı ile işlenebilirliğin artırılabilceği bildirilmiştir. SiC'ün elmas taşlama ve delinme esnasında malzeme kalkma oranlarının mikro yapıdaki ince uzun taneler, zayıf tane sınırı faz bağlanması ve yüksek iç gerilme ile önemli derecede arttığı gösterilmiştir. Bu yapı levha şeklinde SiC taneleri ve ikinci faz olarak zayıf bağlanmış itriyum alüminyum garnet (YAG) içermektedir. Bu çalışmada YAG homojen olarak dağıtılarak iyi bağlanmış, eş eksenli ve gerilme içermeyen tane yapısı elde edilerek heterojen dağılımdan kaynaklanabilecek kusurların tolere edilebileceği, böylece işlenebilirlik özelliğinin geliştirilebileceği üzerinde durulmuştur [3].

hBN düşük elastik modüle sahip, yüksek termal şok direnci, yüksek elektrik direnci ve yüksek sıcaklıklardaki yüksek kimyasal kararlılık yanında işlenebilirlik gibi mükemmel özelliklere sahip ikinci faz ilavesi olarak ideal bir malzemedir [4- 6]. Termal - mekanik özellikleri iyi ve işlenebilir özelliğe sahip seramik elde etmek SiC matris içine hBN dahil edilerek beklenebilir [7]. Birkaç mikron tane boyutundaki hBN partikülleri hBN'ün düşük kırılma mukavemeti ve ayrılma (dilimlenme) özelliklerinden dolayı kompozitin kırılma mukavemetini önemli ölçüde düşürmektedir. hBN'ün zayıf sinterlenme özelliğinden dolayı kompozitin yoğunlaşması düşüktür. Ayrıca hBN aglomereleri ve büyük BN partikülleri kırık kusurları gibi davranmaktadırlar. Bunu engellemek için son yıllarda küçük BN partikülleri kullanılarak ve bunların SiC matris içinde homojen dağılımını sağlayarak işlenebilir, termal şok direnci ve kırılma mukavemeti yüksek kompozit yapmaya çalışılmaktadır [5, 8-11].

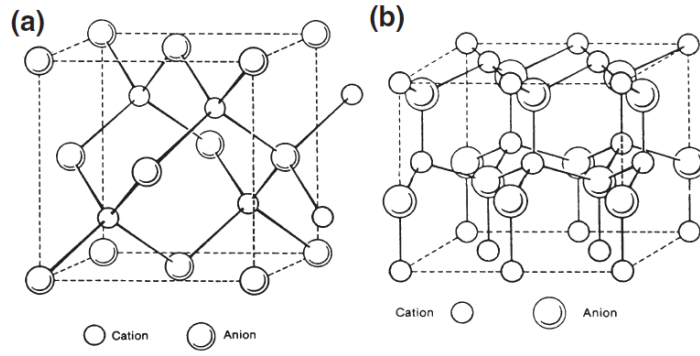
Bor nitrür-silisyum karbür (hBN-SiC) kompozitler ile ilgili çalışmalar 2000 yılından sonra ağırlık kazanmıştır. SiC nano tellerin yüzeyinin BN ile kaplandığı [12-14], SiC fiber ile güçlendirilmiş SiC matrix kompozitlerin arayüzeylerinin BN ile kaplandığı [15-23], SiC fiber ve viskerlerin yüzeyinin BN ile kaplandığı [24-27] ve SiC/BN nanotüplerin sentezlendiği [28] çalışmalar bunlara örnek olarak verilebilir. hBN-SiC kompozit toz eldesinde genellikle yerinde sentez (in-Situ) yöntemi kullanılarak hBN-SiC kompozit tozlar farklı başlangıç malzemeleri ile üretilmiştir. Si₃N₄, B₄C ve C'un kimyasal reaksiyona sokularak [5, 6, 29, 30], Si₃N₄, B₂O₃ ve C kullanılarak Ar atmosferinde [11], B₄C ve Si tozunun yüksek basınçlı azot atmosferinde [31], SiO₂, H₃BO₃ ve C kullanılarak borosilikat camının nitritasyonu ve azot atmosferinde karbotermal indirgeme [9] ile gerçekleştirilmiştir. Literatürde H₃BO₃ ve CO(NH₂)₂ kullanılarak hBN'ün α -SiC veya β -SiC içerisinde kimyasal yöntem kullanılarak sentezlendiği kompozit çalışmalar mevcuttur [7, 8, 10, 32, 33]. Sentezlenen tozların şekillendirme ve sinterlenmesinde sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme teknikleri kullanılmıştır. Yerinde sentez ile SiC ve hBN'nin birlikte üretildiği çalışmalarda homojen bir dağılım elde edilememiş ve mekanik mukavemette düşmeler olmuştur. Bu çalışmada kimyasal yöntem kullanılarak in-Situ olarak hBN'nin sentezlenmesi ile hBN'nin homojen dağıldığı kompozit üretimi hedeflenmiştir. Bu durumda SiC'ün üstün özellikleri kaybolmayacak ve kullanımına sınırlama getirmeden işlenme özelliği artırılacaktır. hBN-SiC kompozit tozları şekillendirme ve sinterlemede SPS kullanılmıştır.

2. SİLİSYUM KARBÜR

Silisyum karbür (SiC) oksit olmayan önemli endüstriyel seramik malzemesidir. Silisyum karbür yüksek sertlik ve mukavemet, kimyasal ve ısıl kararlılık, yüksek ergime noktası, oksitlenme direnci, yüksek aşınma direnci gibi özelliklere sahiptir [34, 35]. Bu niteliklerinden dolayı SiC aşınma ve kesme uygulamaları yanı sıra yüksek sıcaklık elektronik cihazlar için mükemmel bir adaydır. SiC üretim sentez süreci 1892 yılında Acheson tarafından başlatılmıştır. Bu işlem, geleneksel bir karbotermal indirgeme yöntemine dayanmaktadır. Bu yöntemde aşırı enerji tüketimi, üretim süreç basamakları vardır ve oldukça kötü kalitede SiC sağlamaktadır. Bu yüzden çeşitli alternatif üretim yöntemleri geliştirilmiştir. SiC hazırlanması için en yaygın kullanılan yöntemler fiziksel buhar çöktürme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), sol- jel, sıvı faz sinterleme (LPS) veya mekanik alaşımlama (MA) sentez yöntemleridir [35].

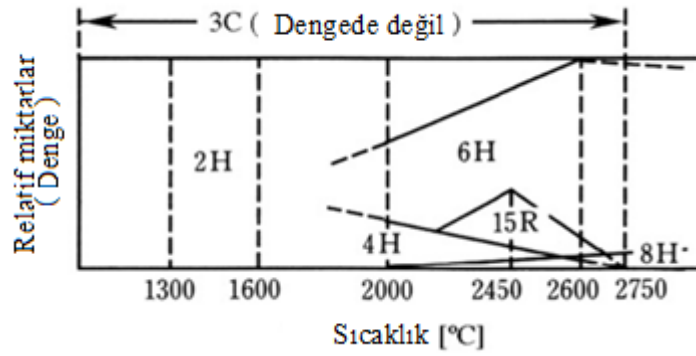
2.1. Silisyum Karbürün Yapısı ve Özellikleri

Farklı kristal yapıları mevcuttur ve 200 den fazla politipi vardır. Farklı kristal politiplerini isimlendirmede birim hücredeki katmanlar için bir numara konur ardından kristal simetriyi belirtmek için; kübik için " C ", rhombohedral için " R ", hekzagonal için " H ", tetragonal için " T ", yazılır. En yaygın SiC politipleri 3C, 2H, 4H, 6H, 8H, 9R, 10H, 14H, 15R, 19R, 20H, 21H, 24R ve 9T'dir [35,36]. Kübik 3C genel olarak beta silisyum karbür (β -SiC) olarak adlandırılır ve β -SiC çinko blend yapıya sahip iken diğer tüm politipleri alfa silisyum karbür (α -SiC) olarak adlandırılır. α -SiC wurtzite 6H yapısındadır. Şekil 2.1'de iki önemli kristal yapı wurtzite ve çinko blend yapıları gösterilmektedir. SiC ısıtıldığında faz transformasyonu olur ve β -SiC'dan α -SiC'e dönüşüm meydana gelir. Katkısız olarak, 2000°C üzerinde β -SiC, yarı kararlı faz olan 15R ile başlar ve 6H dönüşür. Bor katkısı ile birlikte β -SiC sıcaklık yükseldikçe bor tabakaları dönüşüme uğrar ve 4H politipi oluşur. $\beta \rightarrow \alpha$ faz dönüşümü çevre atmosferi altında geri döndürülemez, ancak saf azot atmosferi altında dönüşüm geri döndürülebilir ve β -SiC fazı azot basıncı uygulanarak 2500°C'ye kadar kararlı olabilir. Atmosferik basınç altında, silisyum karbür yüksek sıcaklıklara kademeli ısıtıldığı zaman ergimez, süblimleşir ve/veya ayrışır. Ergitme >500 psi basınç altında 2829°C'de argon atmosferinde ve atmosferik basınçta ark fırınında çok hızlı ısıtma ile mümkündür [37].



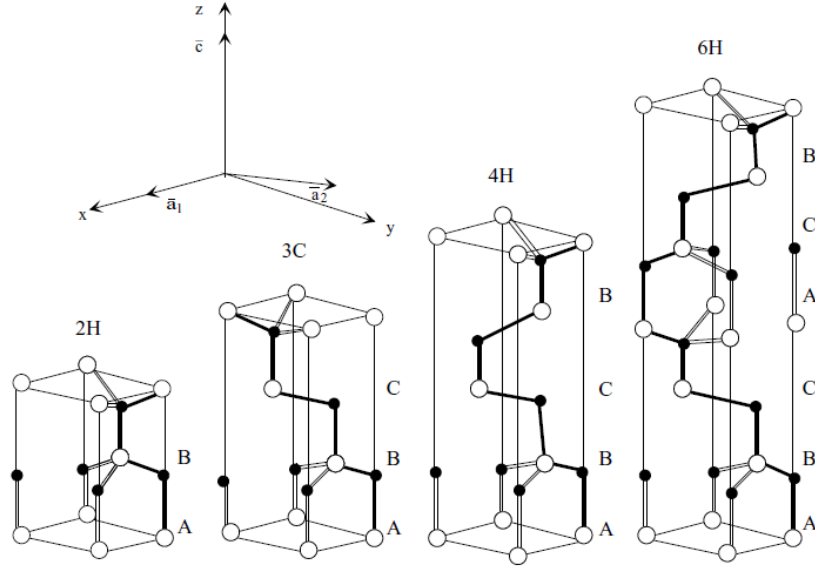
Şekil 2.1. SiC kristal yapıları (a) Çinko Blend β -SiC ve (b) 6H Wurtzit yapısı α -SiC [38]

SiC polimorfik dönüşümleri ile ilgili farklı bir çalışmada genel olarak β -SiC'ün düşük sıcaklıklarda, α -SiC'ün yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olduğu görülmüştür. $6H \rightarrow 3C$ dönüşümünün yüksek sıcaklıklarda azot atmosferi altında gerçekleşebildiğini göstermiştir. Yang ve Pirouz'un aktardığına göre Kieffer'in yapmış olduğu bir çalışmada 2000°C 'de 30 atm azot basıncı altında bu dönüşümün gerçekleştiği aynı koşullarda argon atmosferinde bu dönüşümün gerçekleşmediği bildirilmiştir [39]. SiC'ün polimorflarına ait sıcaklık denge diyagramı Şekil 2.2'de yer almaktadır.



Şekil 2.2. SiC politiplerinin faz stabilitesi diyagramı [40]

Silisyum karbürün z eksenı boyunca ([1120] düzlemi) istiflenme dizilimi 2H-SiC'ün AB [41], 3C-SiC'ün ABC, 4H-SiC'ün ABCB, 6H-SiC'ün ABCACB periyodu şeklinde olduğu tanımlanmıştır [42, 43]. Bu politiplerine ait dizilimler Şekil 2.3'de latis parametreleri ise Tablo 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.3. 2H, 3C, 4H ve 6H silisyum karbür politiplerinin hücre yapısı [41]

Tablo 2.1. SiC'ün politiplerine göre latis parametreleri [44]

Latis parametreleri (a,c Å°)	Politip	Sıcaklık (°K)
a=4,3596	3C	297
a=4,3582	3C	0
a=3,0763	2H	300
c=5,0480		300
a=3,0730	4H	300
c=10,053		
a=3,0806	6H	297
c=15,1173		
a=3,080	6H	0
c=15,1173		
a=12,691 $\alpha=13^{\circ}54'$	15R	300
a=17,683 $\alpha=9^{\circ}58'$	21R	300
a=27,704 $\alpha=6^{\circ}21'$	33R	300

DeneySEL ölçümler sonucu 3.166 ile 3.249g/cm³ aralığında SiC yoğunluğu politiplerine bağılı olarak değışir. Bu ölçümlerin çoğı X-ışını verileri kullanılarak elde

edilmiştir. SiC’ün politiplerine bağlı olarak oda sıcaklığındaki yoğunlukları Tablo 2.2’de verilmiştir.

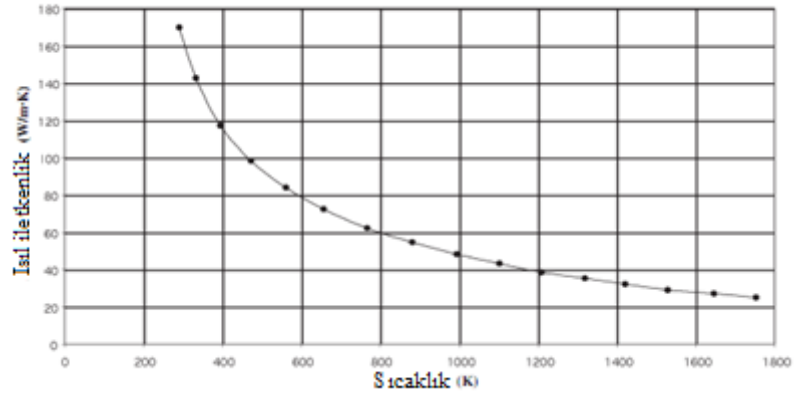
Tablo 2.2. Silisyum kabürün politiplerine göre oda sıcaklığındaki yoğunluk değişimi [44]

Politip	Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
2H	19,85	3,214
3C	26,85	3,166
3C	26,85	3,214
3C	26,85	3,210
6H	26,85	3,211
6H	26,85	3,249

Silisyum karbür 424 GPa Young’s modülüne sahip çok sert bir maddedir. Oda sıcaklığında kimyasal olarak inerttir, herhangi bir bilinen malzeme ile tepkimez. 400-600°C gibi sıcaklıklarda bilinen tek etkili aşındırma maddesi KOH’dır. SiC içine bir şey diffüzyonu neredeyse imkansızdır [34].

Farklı politiplerinde bant boşluk enerjileri ve elektronik özellikleri farklıdır. Bant aralığı 3C-SiC için 2,3 eV, 2H- SiC için 3,33 eV, 6H-SiC için 3,0 eV ve 4H-SiC için 3,2 eV’dur [34,35]. α -SiC en yaygın olarak karşılaşılan polimorfudur. Bu yapı 1700°C’ye kadar yüksek bir sıcaklıkta kararlı olan formudur. Tüm hekzagonal yapıları içinde, bulk dilimlenmiş formu sadece SiC politiplerinde (6H - SiC ve 4H- SiC) bulunmaktadır. 3C-SiC’ün diğer politipleri ile karşılaştırıldığında pek çok avantajı vardır. 3C-SiC formu ise küçük bant aralığına sahiptir ($\sim 2,4$ eV) [36] ve tüm bilinen SiC politiplerinin düşük katkılı malzemeleri içinde en büyük elektron hareketliliğine sahiptir ($\sim 800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$) [35].

Güç ve yüksek frekans cihaz uygulamalarında en önemli parametrelerden birisi ısı iletkenliktir. Genel olarak sıcaklık artışı cihazın fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Sıcaklık artışı ile taşıyıcı hareketlilik azalır (Şekil 2.4). Oda sıcaklığında SiC’ün ısı iletkenliğinin bakırdan daha yüksek olduğunu iddia edilmektedir. Bakırın ısı iletkenliği $4,0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, gümüşün $4,18 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, SiC ısı iletkenlik değerleri $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Yüksek saflıkta yarı-yalıtkan (SI) SiC malzemenin bildirilen en yüksek ısı iletkenliği $4,9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, katkılı SiC’ün ısı iletkenlik değeri en düşük $4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak ölçülmüştür [34]. Tablo 2.3’de SiC’ün bazı politiplerinin özellikleri yer almaktadır.



Şekil 2.4. Silisyum karbürün sıcaklık ile ısı iletkenliğindeki değişim

Tablo 2.3. Silisyum karbürün bazı politiplerinin ve silisyumun özelliklerinin karşılaştırılması [42]

Parametreler	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
Deneysel latis parametreleri Å	a=4,359	a=3,079 c=10,254	a=3,0817 c=15,1183
Mekanik özellikler			
Bulk modülü (K) (GPa)	225	215	215
Kayma modülü (G)(GPa)	124	131,4	131,4
Sertlik (GPa)	25-30	26	20-26
Poisson's oranı (ν)	0,267	0,231	0,231
Young's modülü (E)(GPa) ‘‘E=3K(1-2 ν)’’	314,55	347,01	347,01
Kırılma tokluğu (K _c) (MPam ^{1/2})	2,02	1,9	1,9
Elektronik özellikler			
Bant aralığı (eV)	2,3	3,2	3
Boşluk hareketliliği (cm ² /V.s)	40	115	90
Elektron hareketliliği (cm ² /V.s)	750	c:800 ± c:800	c:60 ± c:800
Isıl iletkenlik (W/cm-K)	4,9	3-5	3-5
Elektrik alan kuvveti(V/cm×10 ⁶)	1,8	c:3 ± c:2,5	c:3,2 ± c:>1

Sinterlenmiş SiC cisimler yüksek mukavemetlerinin kaynağı olan kuvvetli kovalent bağ (% 87) yapısına sahip olduğu için, herhangi bir sinterleme katkısı olmadan tam olarak yoğun bir yığın malzeme elde etmek zordur. SiC sinterlemesi az miktarda B ve C ilavesi ile katı halde 2200°C'nin üzerinde çok yüksek sıcaklıklarda yapılır. Bununla birlikte, SiC'ün bor ve karbon katkılı ise mekanik özellikleri düşüktür. 300-450 MPa eğilme mukavemeti ve 2,5-4 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu vardır [35]. Katkı malzemelerinden C yüzey enerjisini azaltmak ve SiC yüzeyinden silisyumun taşınması için gereklidir. SiC içine bor difüzyonu ise boşluk konsantrasyonu ve difüzyonu artırır [45].

β -SiC'ün mekanik özelliklerini geliştirmek için bir yaklaşımda, sinterleme esnasındaki gazı kontrol etmektir. Sinterleme sırasında atmosfer örneğin N₂ atmosferi ise sıvı faz sinterlenmiş (LPS) SiC'ün $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü ve tane büyümesini bastırır, Ar atmosferi ise uzun tanelerinin oluşumunu ve bu faz dönüşümünü artırır [35, 46]. Tablo 2.4'de sıvı faz sinterlemesi yapılmış SiC'ün özellikleri verilmiştir.

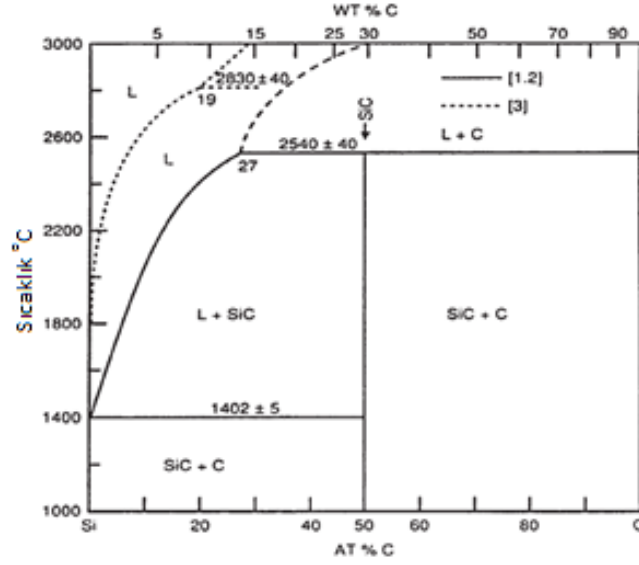
SiC mikroyapısı başlangıç tozlarının kristolografik modifikasyonuna da bağlıdır. Başlangıç tozu olarak α -SiC kullanımı sonucu dönüşüm gerçekleşmez ve eş eksenli ince taneli homojen dağılım oluşur, β -SiC kullanılması durumunda ise β -SiC'den α -SiC'e faz dönüşümü esnasında anormal tane büyümesi sırasında iri levhacılar şeklinde taneler oluşur [45].

Tablo 2.4. Argon ve azot atmosferinde sıvı faz sinterlemesi yapılmış SiC'ün mekanik özellikler [35]

Özellikler	SiC Ar-atmosferi	SiC N ₂ -atmosferi
Viskers sertliği H(GPa)	17.6±0.3	20.7±0.6
K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	3.3±0.1	2.2±0.1
Hertz girintisi	Yarı sünek malzeme	Daha az yarı sünek malzeme
Elastik deformasyon limiti % ϵ_e	1.8	1.8
σ_{UCS} (MPa)	630	870
Katastrofik toplam gerinim % ϵ_F	11.4	6

2.2. Silisyum Karbür Üretimi

Silisyum ve karbon elementlerinin denge diyagramı Şekil 2.5görülmektedir. Si ve SiC arasında 1402°C ve %0,75 C da ötektik nokta bulunmaktadır. 2540°C ve % 27 C değerinde peritektik nokta bulunur [37].



Şekil 2.5. Silisyum- karbon faz diyagramı [37]

Silisyum karbür (SiC) yapay bir madde olup 1892 yılında Acheson tarafından sentezlenmiştir (Eşitlik 2.1). Maksimum 2700°C sıcaklığa kadar normal atmosferde ilk tek kristal SiC elde edilmiştir. SiC sertliği ve korozyon direncinden dolayı mekanik endüstrisinde kesme ve aşındırıcı olarak kullanılabilen önemli bir maddedir [47].



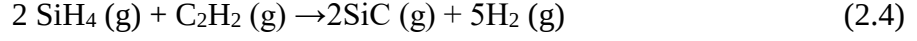
Acheson prosesine göre, elektrikli fırın ortamında ve yaklaşık 2000°C sıcaklığın üzerinde silisyum dioksit ve kok arasında gerçekleşen karbotermik reaksiyonla SiC birbirini takip eden iki reaksiyon ile gerçekleşir (Eşitlik 2.2- 2.3) [48].



Farklı SiC üretim yöntemleride vardır. Süblimasyon büyütmesi olarak bilinen PVT, büyük boyutlu tek kristal SiC üretmek için en popüler ve başarılı bir yöntemdir. Bu yöntem ilk olarak 1955 yılında Lely tarafından gerçekleştirilmiştir [49]. Bu tekniğe göre reaksiyon grafit kap içinde 2500°C'de argon ortamında içinde gerçekleştirilmiştir ve sınırlı SiC kristal boyutuna elde edilmiştir [35]. PVT tekniği ile 2350°C'de politipik tanelere sahip 6H-SiC bulk olarak elde edilmiştir [50].

Farklı bir SiC üretim tekniği ise kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir. Başlangıç malzemelerin deki değişime bağlı olarak termoliz, hidroliz, oksidasyon, indirgeme, nitrasyon ve karbonlama içerebilir. CVD Si-C-HCl sistemi kullanılarak ince

film, visker ve nano çubuklar gibi çeşitli şekillerde SiC üretilmesi için uygun olan yöntemlerden biridir. Amorf silisyum karbür tozları azot gazı kullanılarak SiH₄-C₂H₂ sisteminde CVD yöntemi ile hazırlanmıştır (Eşitlik 2.4) [35]. (CH₃)₄Si kullanılarak da kimyasal çökelme ile nano boyutta SiC üretilmektedir [51].



Sol-jel yöntemi de SiC sentezinde kullanılmaktadır. Tetraetoksilan (TEOS), metiltrietoksilan (MTES) ve bunların karışımı silika kaynağı olarak, fenolik reçine, etilselüloz, poliakrilonitril (PAN) ve nişasta karbon kaynakları olarak kullanılmıştır. Bütün hammaddelerden yararlanılarak elde edilen ürünlerin β-SiC olduğu bulunmuştur [35].

2.3. Silisyum Karbürün Sinterlenmesi

SiC'ü herhangi bir sinterleme ilavesi olmadan yoğun olarak sinterlemek zordur. SiC sinterlemesi az miktarda B ve C ilavesi ile katı halde 2200°C'nin üzerinde çok yüksek sıcaklıklarda yapılır. Bor ve karbon katkısı mekanik özellikleri düşürür. Düşük sıcaklıklarda sinterleme ve çatlak ilerlemesine karşı dayanıklı bir yapı elde etmek için Al₂O₃ ve Y₂O₃ en etkili sinterleme ilaveleridir. 1850~2000°C arasında düşük sıcaklıklarda bu ilavelerle yüksek yoğunlukta SiC sentezlemek mümkündür [35, 52].

Kil ilaveli SiC sinterlenmesinde kil bağlayıcı olarak kullanılmaktadır ve pişme sırasında sıvı fazı meydana getirmektedir. Düşük viskoziteli bu fazın yüksek sıcaklıkta mukavemeti olumsuz etkilemesi nedeniyle uygulamaları kısıtlı kalmıştır. Alumina-silikat (Al₂O₃-SiO₂) esaslı mullit fazını bağlayıcı olarak içeren SiC'ün sıvı faz miktarı, kil bağlayıcıya göre daha düşük ve viskozitesi daha yüksek olduğundan mekanik mukavemet biraz daha yükselmektedir. Fakat yine de yeterli kullanım ömrü sağlamaktadır [53].

Rekristalize SiC üretiminde, iri ve çok ince tane boyutuna sahip toz karışımı kullanılır. Pişirme işlemi sırasında çok ince taneler buharlaşarak iri tanelerin köşelerinde yeniden kristallenir (rekristalizasyon) ve taneler arası bağlayıcı faz oluşur. Pişirme sırasında gerçek anlamda bir sinterlenme meydana gelmediği için şekillendirme prosesinde yüksek yoğunluk sağlanmalıdır. Üründe porozite oranı yaklaşık %15-18 gibi yüksek seviyede olduğundan mekanik mukavemet ve oksitlenmeye karşı direnç

özellikleri düşüktür [53]. Fakat 1650°C sıcaklığına kadar çalışma sıcaklığına sahiptir [54].

Nitrür bağlı silisyum karbür, SiC bünye içerisine serbest silisyum ilave edilerek azot ortamında pişirilmesi ile silisyum nitrür (Si_3N_4) bağ oluşturmaları sonucu üretilir. Reaksiyon esnasında silisyum nitrür hacimsel genleşme meydana getirerek, orijinal porozitenin daralmasını sağlar. Silisyum nitrür bağlayıcı fazı mikroporoz bir yapıya sahiptir ve ayrıca camsı bir bağlayıcı faz bulunmaz. Sinterleme sırasında porozite tamamen kapanmadığı için şekillendirme işleminden sonraki yoğunluk önemlidir. Pişirme sonrası üründe yaklaşık %10-11 porozite kalır [53]. Reaksiyon bağlı SiC'e benzer mekanik özelliklere (yüksek mukavemet ve düşük sürünme) sahiptir ve 1450°C gibi yüksek sıcaklıklarda plaka ve karo olarak kullanılır [54].

Reaksiyon bağlı (veya silisyum infiltreli) SiC, açık porları silisyum infiltrasyonu ile kapatılmış bir bünye yapısına sahiptir. Pişirme işlemi sırasında silisyum ergiyerek ve karbon fazı ile reaksiyona girer ve SiC partiküller ile reaksiyon bağ yapısı oluşturur böylece partiküller arasındaki tüm porlara infiltrasyon sağlar. Bu esnada meydana gelen hacimsel artış porozitenin kapanmasını sağlarken, arta kalan porlarda silisyum tarafından dolar [53]. Yüksel mekanik mukavemete sahiptir ve fırın yapıları ve fırın arabalarında giriş malzemesi olarak kullanılır ve uzun yıllar kütle kaybı ve deformasyon olmadan 1380°C'ye kadar kullanılabilir [54].

2.4. Silisyum Karbür Kullanım Alanları

Silisyum karbürün başlıca uygulama alanları; özellikle HRSG (ısı transferi gaz türbini) kanal yalıtımı, baca yalıtımı, ısıtıcı kaplamalar, boru, tavlama fırını astarları, fırın ve fırın arka izolasyon, depolama ısıtıcı yalıtım, otomotiv egzoz ısı kalkanları, alüminyum transferi oluk kapaklarıdır [55]. Korozyon ve aşınmaya karşı yüksek direnç, düşük yoğunluklu, yüksek mekanik mukavemet, yüksek termal iletkenlik, ısı şoklarına karşı yüksek direnç ve düşük bir sürünme katsayısı (sıvı ortam içinde) gibi özelliklerinden dolayı mekanik ve endüstriyel ekipman uygulamalarında mekanik contalar, pompa rulman gibi sızdırmazlık ve sürünme parçaların da kullanılmaktadır. [3, 56, 57]. Ayrıca fırın giriş, plaka, termokuple tüpleri, dolaylı ısıtma sistemlerinde radyasyon tüpleri, cam, metal ve kimya endüstrisi için ergime pota ve krozeleri, brülör nozulları ve alev yönlendiricileri olarak kullanılmaktadır [58, 59]. Türbin ve turbo fan motorlarında kompozit malzeme olarak kullanımı vardır [60].

Kimyasal işlem endüstrisi için kullanım alanları kaplamalar ve valfler, kum boruları için memeler, hidrosiklonlar, lens kalıpları, roket memeleri, sprey kurutma için aşınma plakalarıdır. Aşınma, erozyon dirençli silisyum karbür uygulamaları ise havacılık endüstrisinde taşıma, yağ, yakıt deposu, pompa malzemeleri ve kalıplarda kullanılır. Isı dayanımından dolayı uzay teknolojisinde de yüksek sıcaklık roket meme bağlantılarında, ısı değişim tüplerinde, difüzyon fırını parçalarında kullanılır. Yüksek ısı iletkenliklerinden dolayı uzay teknolojisinde lazer aynaları olarak kullanılmakta ve savunma sanayinde çalışmalar yapılmaktadır. Teleskop aynalarında detektör desteği, yapısı, katlanabilir aynalar ve odak düzlemi elemanları olarak performansı, fiziksel özellikleri ve maliyet avantajlarından dolayı kullanılmaktadır. Silisyum karbürün balistik etki dayanımı düşük olmasına rağmen, seramik zırh malzemesi olarak da uygulamaları mevcuttur. Son zamanlarda SiC'ün yüksek sıcaklık ve aşınma dayanımından yararlanılarak, karbon elyaf takviyeli seramik fren disklerinde kullanıldığı da bilinmektedir. Otomotiv sektöründe fren diski yanında sürtünme ve emisyonu azaltıcı yağ ilavesi ve dizel partikül filtresi olarak da kullanılmaktadır. Silisyum karbür yarı iletken özelliğinden dolayı mikroelektronik uygulamalarda da kullanılmaya başlanmıştır [61, 62]. Çeşitli amplifikatörler olarak haberleşme sistemlerinde kullanılan (dijital televizyon , DAB), mikrodalga ve RF güç yükselticiler için umut verici bir malzemedir [63].

Makroporoz SiC malzemeler dizel partikül filtresi yanında parlatma sonrası çamurun yeniden kullanımı ve su arıtma gibi filtre [64], seramik katalizör [65], sıcak gaz veya erimiş destekler, metal filtreler [66, 67] , yüksek sıcaklık membran reaktörler [68], gaz sensörleri gibi bir çok alanlarda uygulanabilir [69] .

Son yıllarda, biyomedikal uygulamalar için uygun bir malzeme olarak SiC dikkat çekmektedir. Özellikle bunlar arasında biyosensör bir biotransformatör gibi uygulamalar yer almaktadır. Bu uygulamalarda yüzeylerinin kimyasal, tribolojik ve elektriksel özelliklerinden faydalanılarak SiC bir alt tabaka olarak kullanılmaktadır. Buna ek olarak, mikro cihaz üretiminde altlık olarak aktif olarak kullanılmakta olan SiC üzerine çip sistemleri entegre edilmektedir [70].

SiC / SiC çözeltiler korozyon sıvıları (güçlü asitler veya alkaliler) her şeyden önce aşındırıcı süspansiyonlar olarak kullanılmaktadır. Kimyasal ve ilaç - kimya sektörlerinde sürekli akış reaktörleri ve eşanjörler de sinterlenmiş silisyum karbür

kullanımı mevcuttur [57]. Taşlama, su jeti kesim, kumlama, taşlama ve parlatma kağıdı gibi aşındırıcı olarak kullanımı yaygındır.

Silisyum karbür nükleer malzeme biliminde ilk günlerden beri hem temel çalışmalarda hem de pratik uygulamalarda ilgi gören bir malzemedir. Son yıllarda, atıkların bertaraf edilmesi problemini çözme ve nükleer reaktörlerin güvenliğini artırmak için silisyum karbür daha da cazip hale gelmiştir. SiC'ün olağanüstü radyasyon istikrarı, aynı zamanda atık formu ve fisyon ve füzyon güç uygulamaları için silisyum karbürün pratik uygulamaları araştırılmaktadır [71, 72]. Üretim çeşitlerine göre SiC kullanım alanlarına örnekler Tablo2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5. Üretim çeşitlerine göre SiC kullanım alanlarına örnekler [57]

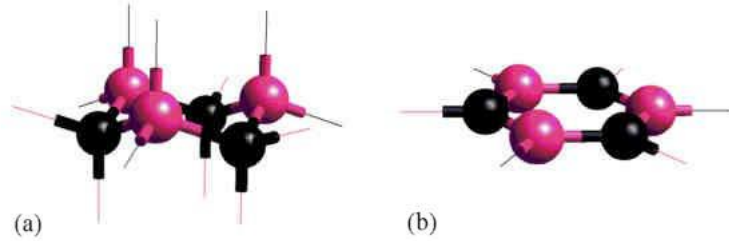
Üretim şekli	Kullanım alaları
Seramik bağlayıcı (oksit, nitrit) içeren refrakter SiC	Metalurjik ve seramik sektörlerinde yüksek sıcaklık koruması için refrakter parçaları
Yeniden kristalize edilmiş SiC	Yarıiletken endüstrisi için ince altlıklar ve seramik endüstrisi için fırın destekleri
İnfiltre edilmiş SiC	Sızdırmazlık halkaları, yataklar, brülör parçaları
Basıncsız-sinterlenmiş SiC	Sızdırmazlık halkaları, yataklar, balistik zırh, optik parçalar, eşanjör, kimyasal reaktörler, yarı iletken endüstrisi için altlıklar, aynalar
Sıcak preslenmiş SiC	Zırh, silikon işlemleri için bileşenler
Buhar faz çökmesi ile üretilmiş SiC	Optik sistemler, silikon sanayi üretimi

3. BOR NİTRÜR

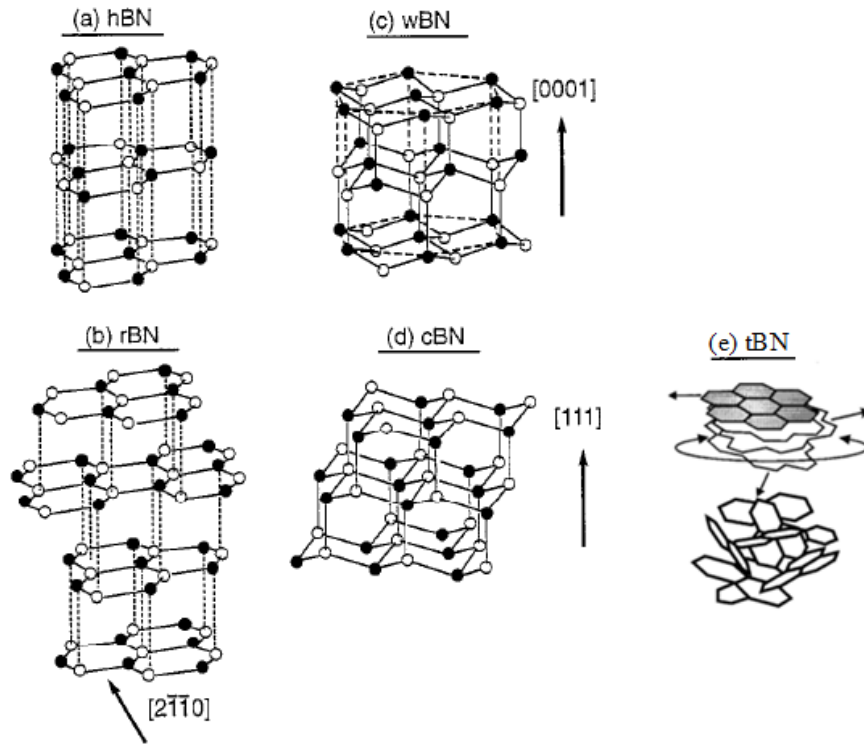
3.1. Bor Nitrürün Yapısı ve Özellikleri

Bor nitrür (BN), ilk olarak 1842 yılında sentezlenmiş, doğada bulunmayan bir seramik üründür [73]. Karbona benzer kristal yapısı, yüksek ısıl şok direnci, ısıl iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, düşük dielektrik sabiti, zehirsiz olması, kolay şekil alabilmesi, ergimiş metallere karşı ıslanma özelliği olması, kimyasal kararlılık ve mükemmel yağlayıcılık gibi özellikleri nedeniyle endüstride geniş kullanım alanı bulan inorganik bir malzemedir [74, 75].

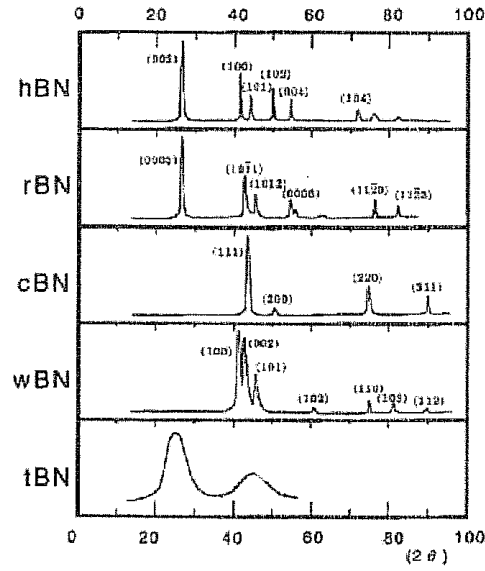
BN, karbona benzer olarak sp^2 ve sp^3 bağlı fazlara sahiptir (Şekil 3.1). sp^2 hibritli bağlanma sonucunda 6'lı halka yapısında (B-N bağ uzunluğu 144pm) hekzagonal ve rombohedral BN (hBN ve r-BN); sp^3 hibritli bağlanma sonucunda ise kübik ve würtzitik BN (c-BN ve w-BN) (B-N bağ uzunluğu 157pm) yapılar oluşur. sp^2 bağlı hBN ve rBN sistemlerindeki B-N bağı, sp^3 bağlı cBN ve wBN sistemlerindeki B-N bağından daha kuvvetli olsa da hekzagonal tabakalar arasındaki uzaklık daha fazladır (333pm) [76, 77]. Bu yapılara ilaveten düşük sıcaklıklarda oluşan kısmi kristalleşmiş turbostratik bor nitrür (tBN) yapısı bulunmaktadır ve bu yapı yüksek sıcaklıklarda hekzagonal forma dönüşmektedir [77]. BN kristal yapıları Şekil 3.2'de gösterilmiştir. BN'ün tüm polimorflarının XRD paternleri Şekil 3.3'de, kristal yapılarının latis parametreleri, uzay grupları Tablo 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1. İlistirasyon çizimleri a) sp^3 -hibritleşmesi (c-BN) and b) sp^2 -hibritleşmesi (hBN) [78]



Şekil 3.2. a, b) sp^2 , c, d) sp^3 bağlı BN ve e) t-BN kristal yapıları [79, 80]

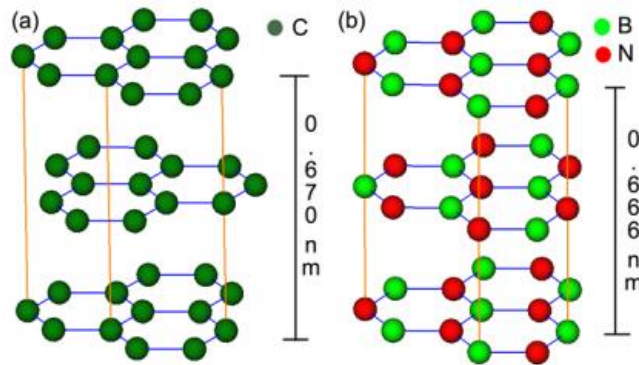


Şekil 3.3. hBN, r-BN, c-BN, w-BN ve t-BN XRD paternleri [76]

Tablo 3.1. Bor nitrür kristal yapı dataları [81]

Faz	a (Å)	c (Å)	Uzay grubu	Atom pozisyonları
hBN	2,5043	6,65562	P6 ₃ /mmc (194)	B: (0,0,0), (2/3,1/3,1/2) N: (2/3,1/3,0), (0,0,1/2)
rBN	2,5042	9,99	R3m (160)	B: (0,0,0), (2/3,1/3,1/3), (1/2,2/3,2/3) N: (2/3,1/3,0), (1/3,2/3,1/3), (0,0,2/3)
cBN	3,6153		F43m (216)	B: (0,0,0), (1/2,1/2,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2) N: (1/4,1/4,1/4), (3/4,3/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,3/4,3/4)
wBN	2,5505	4,210	P6 ₃ mc (186)	B: (0,0,0), (1/3,2/3,1/2) N: (0,0,3/8), (1/3,2/3,7/8)

Her bir yapının farklı özellikleri vardır. c-BN bir çok yönden elmasa benzerken, hBN ise diğer bir karbon yapısı olan grafitte benzemektedir [74]. Şekil 3.4’de hekzagonal bor nitrür ve grafitin kristal yapısı verilmiştir. Hekzagonal tabakaların yapısı grafitte benzediği için sık sık literatürde “beyaz grafit” ismi kullanılmaktadır. Atomik düzlemde B ve N atomlarının hekzagonal yapıda şekillenmesi ile oluşmuştur ve güçlü kovalent bağlara sahiptir. Güçlü bağlara sahip bu atomik düzlemler arasında Van der Waals bağları ile bağlanmıştır. Bu düzlemler yatay bir yer değiştirme olmadan c-ekseni boyunca üst üste istiflenirler [79, 82]. Bor ve azot atomları arasındaki elektronegatiflik farkına rağmen azot atomunun etrafında π -elektrolar yer almaktadır, bu özelliğinden dolayı ve geniş bant boşlukları (~4-6 eV) sebebiyle hBN elektriksel yalıtkandır [79, 83, 84].



Şekil 3.4. a) Grafit ve b) hekzagonal bor nitrür kristal yapısı [85]

Hekzagonal bor nitrür yüksek sıcaklık (1500°C) ve basınç (8GPa) etkisiyle kübik bor nitrüre dönüştürüldüğünde elmastan sonra ikinci en yüksek sertlik değerine sahip

olmaktadır [86]. Kübik bor nitrür literatürde genel olarak c-BN olarak adlandırılır, fakat sadece z-BN (zinc blende) yapıda değil aynı zamanda β -BN olarak da bulunur. B ve N atomları sp^3 hibritleşmesine sahiptir ve elmas yapısına benzeyen tetrahedral koordinatlardadır. c-BN ve elmas özel bağ durumları (kısa bağ uzunluğu) nedeniyle yüksek sertliğe sahiptir. Her ikisinde eksik π -bağlarından dolayı yalıtkandır. Fononlar nedeniyle yüksek ısı iletkenirler [79]. hBN, c-BN, fiziksel özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. hBN, c-BN, fiziksel özellikleri (bazal düzlem ($\parallel$) ve ona dik olan düzlem ($\perp$)) [78,87]

Malzeme	hBN	c-BN
Yoğunluk(g/cm ³)	2,27	3.45
Mohs sertliği	1-2	9.5-10
Bulk modülü (GPa)	36,5	400
Termal iletkenlik (W/m.K)	600 $\parallel$; 30 $\perp$	740
Termal genleşme (10 ⁻⁶ /°C)	-2.7 $\parallel$; 38 $\perp$	1.2
Bant aralığı (eV)	5.2	6.4

hBN çok güçlü düzlemsel kovalent bağlar ve zayıf düzlemler arası bağların uzaklığından dolayı eşsiz bir seramik malzemedir ve bu özelliğinden dolayı termal, mekanik ve elektriksel özellikleri anizotropik olarak a ve c yönlerinde farklıdır [88]. Tabakalar arası zayıf Van der Waals bağlarından dolayı düzensiz tabakalaşma çok kolay olur. Düzensiz tabakalaşma sonucu oluşan boşluklar kullanım sırasında malzemenin ısı şok direncini artırır. Gözenekli yapı, düşük elastik modülü, yüksek termal iletkenliği ve genleşme özellikleri ile sıcak preslenmiş hBN’ün ısı şok dayanımı çok iyidir [89]. r-BN yapısı hBN yapısına benzemektedir fakat atomik tabakalar ABC ABC şeklinde sıralanmıştır. t-BN tabaka yapısı hBN’e benzemektedir fakat c eksenini boyunca çoğunlukla paralel yapıda düzenli değildir [79]. Amorf bor nitrür (a-BN) β -trikloroborazine ve sezyum kullanılarak sentezlenmiştir. Yüksek basınç fazı e-BN (e-explosion) olarak tanımlanır. Sentezinde şok dalga metodu (shock wave methods) kullanılır ve elektron veya fonon yardımıyla ile normal basınçta reaksiyon gerçekleştirilebilir [79].

hBN, mükemmel refrakter özeliği, cam ve metal curuflarına karşı kimyasal kararlılığı ve zor çalışma şartlarında yüksek performansından dolayı refrakter malzemelerin kaplanması kullanılabilmektedir. Zehirli olmaması ve kolay bir şekilde işlenebilirliği de avantaj sağlayan başka özellikleridir [90]. hBN'nin yağlayıcılık özeliği, grafit benzeri tabakalı yapıya ve anizotropik özelliğe sahip olması ile açıklanmaktadır. Birden çok levha bir araya gelerek hBN aglomeraları oluşturabilirler. Kayma kuvvetleri c-yönündeki zayıf Van der Waals kuvvetlerinden büyük olduğunda tabakalar birbiri üzerinde kayar ve diğerlerinden ayrılırlar. hBN'nin bu yapısından dolayı yağlama özeliği ve kolay tutunması özellikle yüksek sıcaklıklarda ideal bir yağlama ve küf giderici malzeme olarak kullanılmasına imkan tanımaktadır.

Diğer katı yağlayıcı malzemelerle karşılaştırıldığında bor nitrürün sürtünme katsayısı geniş bir sıcaklık aralığında değişmeden kalabilmektedir. Grafit ve molibden disülfid gibi diğer katı yağlayıcılar düşük sıcaklıklarda yanarken BN düşük sürtünme katsayısını 900°C'ye kadar muhafaza eder. Yüksek sıcaklık kararlılığı ve karbon ve karbon monoksit karşı 1800°C'ye kadar inert olması sebebiyle Si₃N₄ ve AlN gibi nitrür seramikler ve MgO, CaO, ZrO₂ gibi oksit seramikler için mükemmel seramik refrakterdir. Bor nitrürün ısı iletkenliği sıcaklığa bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda kaliteli çeliklerle eş değerde iken yüksek sıcaklıklarda (>700°C) toksik olan BeO ile eşleştirilebilir [91].

Pirolitik BN'de yüksek sıcaklıklarda gerilme deformasyonu altında bazal düzleme paralel olarak yeniden kristalleşme görülmemektedir. Ancak 2300-2400°C'de bazal düzleme dik olarak sıkıştırma ve ısı uygulandığında yeniden kristalleşme ve yoğunlaşma gerçekleştiği rapor edilmektedir. BN normal ergime davranışı göstermez, 2330°C'de azot atmosferinde süblime olduğu bildirilmiştir [88]. Farklı bir çalışmada ise ergime sıcaklığının yaklaşık 2600°C olduğu ifade edilmiştir [91]. Paine ve Narula'ya göre termodinamik olarak hBN verileri $C_p(298 \text{ }^\circ\text{K}) = 4.173 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $H^\circ_{298} - H^\circ = 628 \text{ cal mol}^{-1}$, $S^\circ_{298} = 3.536 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta H(298 \text{ }^\circ\text{K}) = -60.38 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H_{at}(298 \text{ }^\circ\text{K}) = 307.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ olarak özetlenebilir [88].

3.2. Bor Nitrür Toz Üretim Yöntemleri

Bor nitrür ilk olarak 1842'de İngiliz kimyacı W.H.Balmain tarafından ergimiş borik asit ve potasyum siyanür (KCN) kullanılarak hazırlanmıştır [73]. Fakat uzun yıllar laboratuvar malzemesi olarak kalmıştır. 1950'lerde Carborundum ve Union

Carbide Firmaları sanayi ölçekli ilk bor nitrür tozu üretmeye başlamıştır ve şekil verilmiş bor nitrür parçalarını ticari uygulamalara uygun şekilde işlemiştir [92, 93].

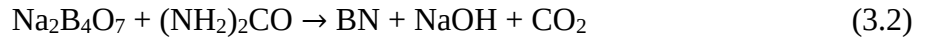
1926'da Stock ve Pohland diboranın amonyak ile girdiği ve borazin (-BH-NH) “inorganik benzen” ile sonuçlanan tepkimesini inceleyerek modern bor azot kimyasının doğuşu gerçekleştirmişlerdir [93]. Fakat bor nitrür ile ilgili araştırmalar 1960'li yıllardan sonra ağırlık kazanmaya başlamıştır.

Bor nitrür toz üretim yöntemlerinden yaygın olarak kullanılan genel metotlar:

1. Direkt azotlama ile (Eşitlik 3.1) üretim. Yüksek sıcaklıklarda homojen değildir [94].



2. Borik asit (H_3BO_3) veya boraks ($Na_2B_4O_7$) gibi boratlar, amonyak veya üre $CO(NH_2)_2$ gibi azot içeren bileşikler ile üretim [93, 95]. İlk olarak H_3BO_3 ve $CO(NH_2)_2$ 'in reaksiyonu sonucu ilk turbostratik bor nitrür O'Connor tarafından sentezlenmiştir [96, 97]. Literatürde farklı uygulamalarda H_3BO_3 ve $CO(NH_2)_2$ kullanılarak, ayrıca ilave olarak $Na_2B_4O_7$ gibi bileşiklerin varlığında BN [75, 98-101] ve BN nanotüplerin sentezlendiği çalışmalar mevcuttur [102-104]. hBN toz üretimine ait reaksiyonlar Eşitlik 3.2-3.4'de gösterilmiştir [93, 105].

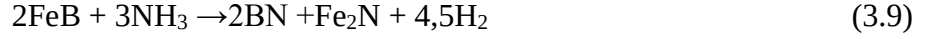


3. Bor oksidin karbotermik redüksiyonu sonucu üretim, bor oksit ile aktive edilmiş karbon karışımının azot atmosferi altında tutulması yöntemiyle gerçekleştirilmektedir (Eşitlik 3.5). Bor nitrür oluşumunun tam olarak tamamlanmadığı durumlarda B_4C , BN-C, BN-O, ve B_2O_3 ara ürünleri safsızlık olarak kalmaktadır [106-108].



4. Alkali metal borid veya toprak alkali metal boridler ile silisyum ve/veya alüminyum veya alkali metal boratlar veya boron trioksit ve alkali metal oksit karışımlarının azot içeren bir atmosferde 200-1200°C arasında reaksiyonu ile üretim [94,109]. 1500°C'nin üzerinde kalsiyum hekzaboridin azotla, bor oksitin kalsiyum ve azotla, bor oksitin kalsiyum hekzaborid ve azotla, FeB'nin

amonyak ile reaksiyonu sonucu BN üretimine ait reaksiyonlar Eşitlik 3.6-3.9'da yer almaktadır [89, 110].



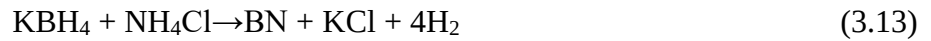
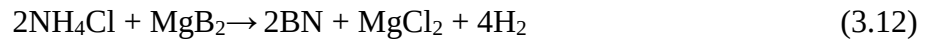
5. Organik bileşikler ile karbotermik ayrışma sonucu BN oluşmaktadır. Bu metot ile geleneksel metotların altındaki sıcaklıklarda, yüksek saflıkta BN laboratuvar ölçeğinde elde edilmiştir. Bu tür organik BN bileşikler boranlar ve borazinler olabilir. Borazine ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) basınçlı piroliz ile amorf şeklinde BN verebilmektedir [94,109]. Kimyasal buhar çöktürme yöntemiyle $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 400-700°C aralığında azot gazı, trimetilborazine 900-1050°C aralığında hidrojen ve amonyak gazı ile taşınarak metal yüzeylerde hBN ince film elde edilmektedir [111, 112].

6. Plazma prosesi ile üretim [109].

7. Bor klorürden CVD yöntemiyle BN üretilmektedir (Eşitlik 3.10, 3.11) [88, 113].



8. $2\text{NH}_4\text{Cl}$ 'ün MgB_2 , KBH_4 bileşikleriyle reaksiyonu sonucunda nanokristalin BN üretilmektedir [114, 115] (Eşitlik 3.12 ve 3.13) [116].



9. Sol-jel yöntemiyle üretim [87,117].

10. Farklı bor ve azot kaynakları kullanılarak bor nitrür sentezleme çalışmaları devam etmektedir [118, 119].

3.3. Bor Nitrürün Kullanım Alanları

Bor nitrür, sahip olduğu özellikler nedeniyle elektrik-elektronik endüstrisinde, metalurjide yüksek sıcaklık uygulamalarında, yarı-iletken teknolojisinde, seramik kompozit malzemelerin üretiminde ve kimya endüstrisinde hali hazırda toz, şekillendirilmiş kütleler, sprej içinde ve macun şeklinde kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta kullanılabilen yağlayıcı madde, yine yüksek sıcaklığa uygun yalıtkan malzeme, pota malzemesi, refrakterlerde katkı malzemesi, elektronik malzeme, inert astar olarak kullanılmaktadır. Sıcak ve ergimiş metallerle temas eden yüzeylerde kimyasal korozyonu önlemek amacıyla kaplama olarak kullanılır. Cam ve plastik endüstrisinde de aynı amaçla kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklığa dayanıklılığı ve yağlama özelliği nedeniyle yüksek performanslı uçak frenlerinde sürtünmeye maruz kalan metal kompozitler için ideal bir katkıya dönüşmektedir. hBN, kompozit malzemelerde katkı olarak malzemenin termal şok dayanıklılığını, işlenebilirliğini, elektriksel özelliklerini ve termal iletkenliğini iyileştirmek ve sürtünmeyi azaltmak amacıyla kullanılır. BN içeren kompozitler arasında; SiC/BN, TiB₂/BN, Si₃N₄/BN, AlN/BN, ZrO₂/BN, Al₂O₃/BN sayılabilir [92].

Yağlayıcı olarak kullanım alanları hareketli mekanizmaların kayar parçaları, türbin şaftlarının döner eleman yatakları, dizel turbo-şarjlarıdır. hBN'ün diğer uygulama alanları arasında, güç transistörlerindeki ısıtma kapları, implantasyon sistemlerindeki kaynak tutucuları ve yalıtımı, borun silisyum kalıplara p-tipi difüzyonu için kaynak, özel amaçlı metal eritme kapları, amorf alaşımların imalatında ara ve püskürtücü meme malzemesi, sürekli yatay çelik kalıp imalatında bağlantı kelepçesi, karbon çeliğin kalıplanması, vakumlu fırınların yalıtımı, cam biçimlendirme araçları gibi uygulama alanları bulunmaktadır. Bor nitrürün düşük yoğunluğundan dolayı ve mükemmel işlenebilirliği nedeni ile bor nitrür, uzay uygulamalarında kullanılan hafif elementler için ideal bir malzemedir. Uzay mekiklerinin camları, yüksek frekanslı uydu uygulamalarının mikrodalga camları, tüm uzay araştırmaları uygulamaları bulunmaktadır. Kozmetik endüstrisinde de kullanılır [86, 92].

4. BOR NİTRÜR/SİLİSYUM KARBÜR KOMPOZİTLER VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

4.1. Bor Nitrür/Silisyum Karbür (BN/SiC) Kompozitler

Bor nitrür/silisyum karbür kompozitler ile ilgili çalışmalar 2000 yılından sonra ağırlık kazanmıştır. Silisyum karbür ve bor nitrür kullanılarak yapılan çok farklı uygulamalar literatürde mevcuttur. SiC nano tellerin yüzeyinin BN ile kaplandığı [12-14], SiC fiber ile güçlendirilmiş SiC matrix kompozitlerin arayüzeylerinin BN ile kaplandığı [15-23], SiC fiber ve viskerlerin yüzeyinin BN ile kaplandığı [24- 27] ve SiC/ BN nanotüplerin sentezlendiği [28] çalışmalar bunlara örnek olarak verilebilir.

Son zamanlarda, konvansiyonel partikül kompozitler ile karşılaştırıldığında seramik nanokompozitlerin mekanik özellikler, termal şok direnci ve işlenebilirlik açısından geliştirilebileceği açıklamaları mevcuttur. Seramik nanokompozitlerin homojen özelliklere sahip üretilebilmesi için her şeyden önce nanokompozit tozlara ihtiyaç vardır. Nanokompozit tozların sentezlenmesinde kimyasal buhar faz çökeltme, plazma, kimyasal buhar biriktirme, organo öncülerle piroliz, karbotermal indirgeme, ve sol-jel prosesi gibi birçok çeşitli kimyasal yöntemler kullanılmaktadır [120]. İlk araştırmalarda mekanik özellikleri güçlendirmek için sert ve güçlü nano partiküller matris içine yerleştirilmiştir, son zamanlarda ise metal benzeri yumuşak ve zayıf fazlar kompozitin içine ilave edilerek mekanik özellikler iyileştirmeye çalışılmaktadır [32].

SiC yüksek sıcaklıklarda mükemmel mekanik özelliklere sahiptir fakat işlenmesi zordur [7, 33]. Karmaşık şekillerin hassas aletlerle işlenebilirliği sınırlıdır [32]. Kırılganlığından dolayı işlenme maliyetleri yüksektir [33]. SiC'ün bu dezavantajlarını iyileştirmek için farklı yöntemler mevcuttur. Elastik modülü ayarlamak için farklı gözenekli yapıların ilavesiyle gözenekli bir yapı elde edilebilir veya elastik modülü düşük bir malzeme ile takviye edilebilir. Bazı çalışmalarda ince SiC tozlarının inert atmosfer altında bağlayıcı olarak polisitren ile sinterlenmesi ile işlenebilir özellikte SiC üretilmiştir. Bu malzeme oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara (1500°C) kadar yüksek mukavemete (> 200 MPa) sahiptir. Polistiren sinterlendiği zaman β -SiC ve şerit karbona dönüşür. Porlar içinde ince şerit karbon ile poroz iskelet yapısına sahip işlenebilir SiC elde edilir [1, 2]. Başka bir çalışmada mikroyapı tasarımı ile işlenebilirliğin artırılabilceği bildirilmiştir. SiC'ün elmas taşlama ve delinme esnasında malzeme kalkma oranlarının mikro yapıdaki ince uzun taneler, zayıf tane sınırı faz bağlanması ve yüksek iç gerilme ile önemli derecede arttığı gösterilmiştir. Bu yapı

levha şeklinde SiC taneleri ve ikinci faz olarak zayıf bağlanmış itriyum alüminyum garnet (YAG) içermektedir. Bu çalışmada YAG homojen olarak dağıtılarak iyi bağlanmış, eş eksenli ve stres içermeyen tane yapısı elde edilerek heterojen dağılımdan kaynaklanabilecek kusurların tolere edilebileceği, böylece işlenebilme özelliğinin geliştirilebileceği üzerinde durulmuştur [3].

hBN düşük elastik modüle sahip, korozyon direnci, mükemmel termal şok direncine, yüksek elektrik direnci ve yüksek sıcaklıklardaki yüksek kimyasal kararlılık yanında işlenebilirlik gibi mükemmel özelliklere sahip olan ikinci faz ilavesi olarak ideal bir malzemedir [4-7,33]. SiC matris içine hBN dahil edilerek yüksek termomekanik özellikleri ve işlenebilir özelliğe sahip kompozit elde etmek beklenebilir [7]. hBN grafit benzeri tabakalı yapısı sayesinde Young's modülü düşük ve işlenebilirliği iyidir. Güçlü kovalent bağlar ile azot ve borun düzlemsel bağlanması ve van-der Walls kuvvetleri ile dizilmesi sonucu 3 boyutlu hekzagonal yapı elde edilir. Bu tabakalı yapı oluşumuna sebep olur. Fakat birkaç mikron tane boyutundaki hBN partikülleri BN'ün düşük kırılma mukavemeti ve ayrılma (dilimlenme) özelliklerinden dolayı kompozitin kırılma mukavemetini önemli ölçüde düşürür. Bunun ana sebeplerinden biri hBN'ün zayıf sinterlenme özelliğinden dolayı kompozitin zayıf yoğunlaşma davranışdır. Başka bir sebepte hBN zayıf olmasının yanında hBN aglomereleri ve büyük hBN partiküllerinin kırık kusurları gibi davranmasıdır. Bunu engellemek için son yıllarda nano boyutta hBN partikülleri kullanılarak ve bunların SiC matris içinde homojen dağılımını sağlayarak işlenebilir, termal şok direnci ve kırılma mukavemeti yüksek kompozit yapılmaya çalışılmaktadır [5, 8-11].

BN'ün işlenebilirlik özelliğinden faydalanmak için yapılan farklı kompozit çalışmaları da mevcuttur. α -SiAlON/BN kompozit [121], Si_3N_4 /BN kompozit [122] ve ZrB_2 -SiC-BN [123, 124] kompozit çalışmaları bunlara örnek verilebilir.

Konvansiyonel toz karıştırma yöntemleri ile SiC toz matris içinde ince hBN tozlarını homojen dağıtmak zordur. Tozların homojen karışarak yapının daha homojen özelliklere sahip olması ve kırılma mukavemetini artırmak için çeşitli üretim yöntemleri geliştirilmeye çalışılmaktadır.

4.2. BN/SiC Kompozit Üretim Yöntemleri

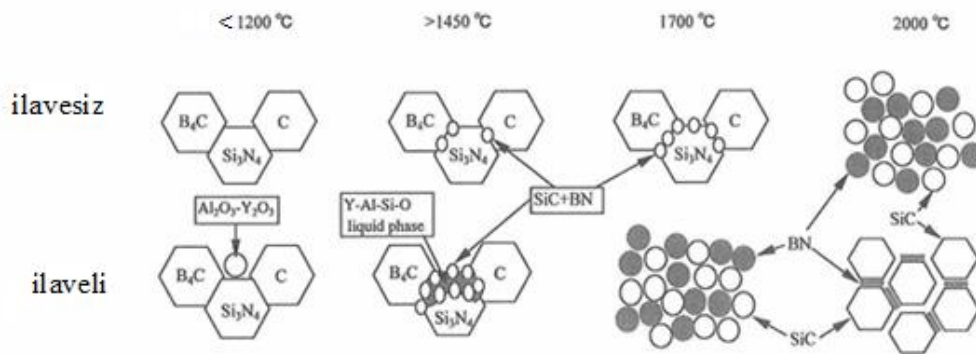
4.2.1. Yerinde (in Situ) sentez ile BN/SiC kompozit üretimi

Bu yöntemde farklı hammaddeler kullanılarak yerinde BN/SiC sentezinin gerçekleştirildiği farklı çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda hammadde kaynağı olarak Si_3N_4 , B_4C , C, Si ve N_2 kullanılmıştır [5, 11, 29-31, 125]. Genellikle yerinde sentez (in Situ) yöntemi kullanılarak Si_3N_4 , B_4C ve C'un [5, 6, 29, 125, 126], Si_3N_4 , B_2O_3 ve C'un [11], B_4C ve Si tozunun yüksek basınçlı azot atmosferinde [31] kimyasal reaksiyonu ile BN-SiC kompoziti elde edilmiştir.

Bu yöntemde genellikle Si_3N_4 , B_4C , C ve az miktarda SiC kimyasal reaksiyona sokulur ve BN/SiC sentezi gerçekleştirilir. Eşitlik 4.1 'de kimyasal reaksiyon verilmiştir. Bu yöntemle üretim Zhang ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [6, 29].



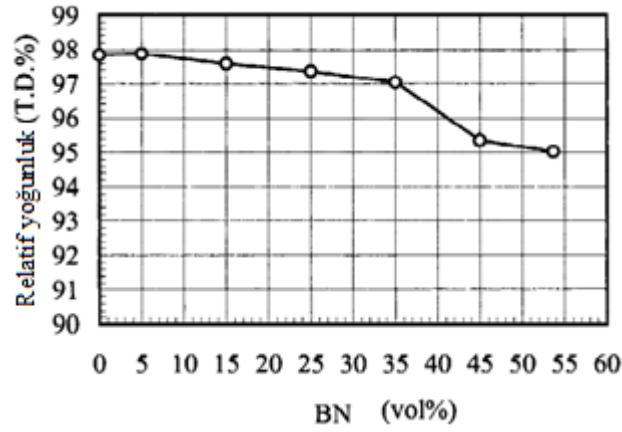
Si_3N_4 , B_4C , C ve az miktarda SiC ile % 10 civarında sinterlemeye yardımcı olması açısından Al_2O_3 - Y_2O_3 (7:3 oranında) ilave edilerek etanol içerisinde değirmende karıştırılır. Sonrasında Ar veya N atmosferinde sıcak presleme ile şekillendirilir. Al_2O_3 - Y_2O_3 sinterleme esnasında yoğunlaşmayı sağlamak için ilave edilir [5, 6, 29, 30]. Çünkü BN'ün zayıf sinterlenme özelliğinden dolayı basınçsız sinterlemek oldukça zordur. Aynı şekilde yüksek oranda BN içeren kompozitlerde de sinterleme zordur [29]. Şekil 4.1 'de Al_2O_3 - Y_2O_3 ilaveli ve ilavesiz olarak sinterleme reaksiyon akışı şematik olarak gösterilmiştir.



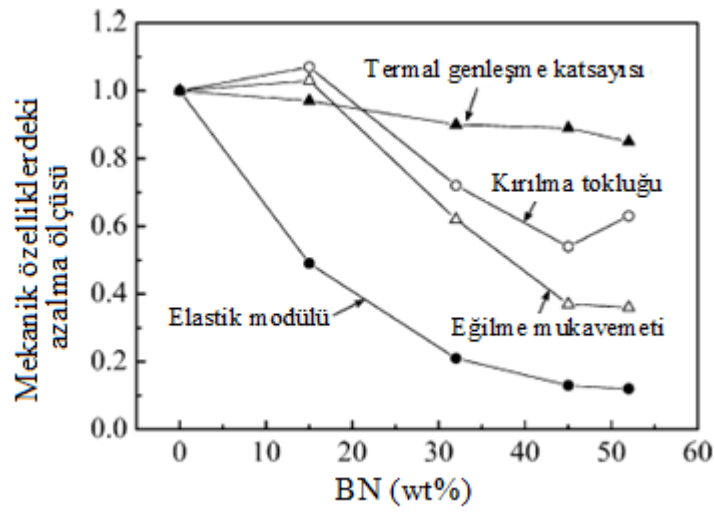
Şekil 4.1. Al_2O_3 - Y_2O_3 ilaveli ve ilavesiz olarak in-situ sinterleme reaksiyon akışı [125]

BN içeriğinin artması ile Şekil 4.2'den görüldüğü üzere yoğunlaşma azalmaktadır. % 5'e kadar bir değişim gözlenmemekte fakat oran arttıkça azalmaktadır. BN %

35'lere geldiğinde yoğunluk %97'dedir, %55'lere geldiğinde %95'e düşmüştür. Fakat nisbi olarak hala yüksek bir yoğunluktadır. Bu kompozit içinde BN tabakalarının homojen bir şekilde dağıldığının bir işaretidir.



Şekil 4.2. In Situ BN/SiC kompozitin yoğunluğu üzerine BN miktarının etkisi [29]



Şekil 4.3. In-Situ BN/SiC kompozitin mekanik özelliklerine BN miktarının etkisi [30]

BN içeriğinin artması ile BN/SiC kompozitin termal genleşme katsayısı, kırılma tokluğu, eğilme mukavemeti ve elastik modülünde bir azalma görülmektedir (Şekil 4.3) [30].

Hammadde kaynağı olarak Si_3N_4 , H_3BO_3 ve C kullanılarak Eşitlik 4.2'deki reaksiyona göre BN/SiC kompozit yapı elde edilmiştir [11]. Bu yöntemde H_3BO_3 kolay segragasyona uğradığı için kurutma düşük vakum ve düşük sıcaklıkta yavaş bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Aksi takdirde homojen yapı elde edilemez. Bu yöntemde sıvı faz

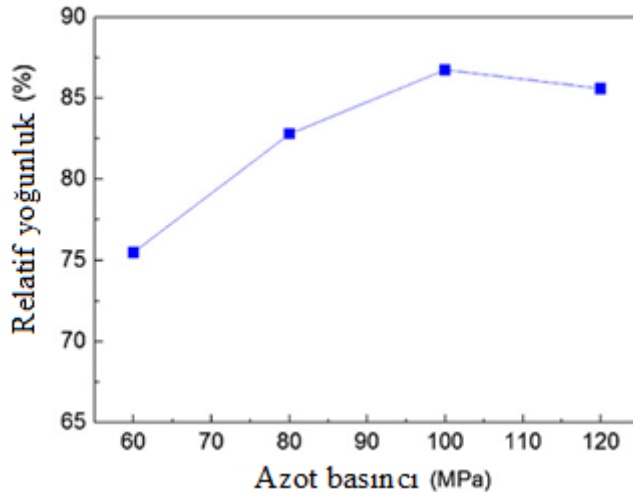
ilavesi yapmadan Ar atmosferinde reaktif sıcak presleme (RHP) ile küresel ve 100nm tane boyutu altı tozlar elde edilmiştir.



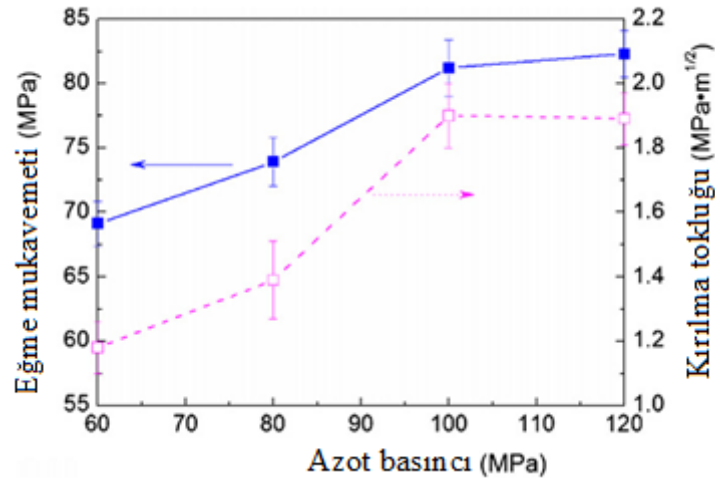
Y.T.Zheng ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Si_3N_4 , B_2O_3 veya B_4C ve C yerine B_4C ve Si tozları yüksek azot gazı basıncı altında sentezlenerek BN/SiC kompozit elde edilmiştir (Eşitlik 4.3). İlk olarak B_4C ve Si tozları düşük basınçta izostatik presle şekillendirilmiş sonra sıcak presleme kullanılarak sıvı faz kullanmadan farklı azot gazı basınçları altında kompozitin sinterlenme davranışı incelenmiştir. Sıvı faz yüksek sıcaklık özelliklerini olumsuz etkilemektedir [31].



Yapılan çalışmada farklı azot basınçlarıyla sinterleme sonucunda Şekil 4.4 ve 4.5’de de görüldüğü gibi azot basıncının artması ile yoğunluk, eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğu artmaktadır [31].



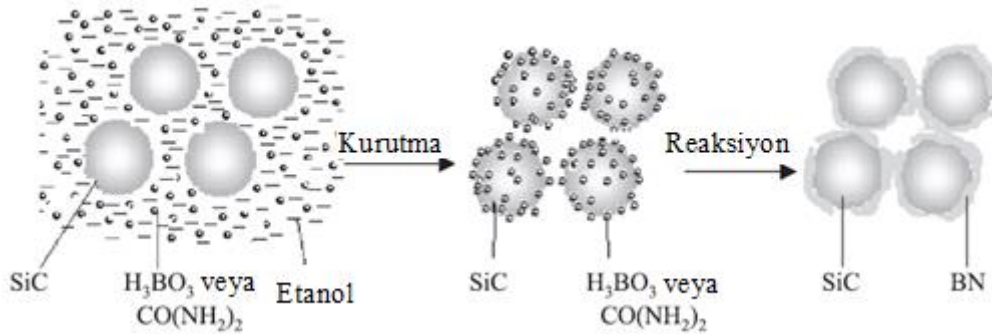
Şekil 4.4. BN/SiC kompozitin relatif yoğunluğu üzerine azot basıncının etkisi [31]



Şekil 4.5. BN/SiC kompozitin farklı azot basınçlarında sentezlenmesi sonucu mekanik özellikler [31]

4.2.2. Kimyasal proses yöntemi ile BN/SiC kompozit üretimi

Bu yöntemde SiC tozların yüzeyinin H_3BO_3 ve $CO(NH_2)_2$ kimyasal reaksiyonu ile nano boyutta BN partikülleri ile kaplanarak BN/SiC nano kompozit tozlar sentezlenmektedir. Şekil 4.6'da reaksiyonun şematik gösterimi yer almaktadır [7, 10, 33].



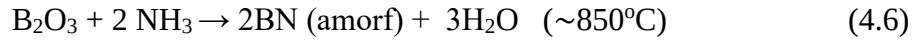
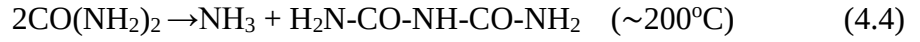
Şekil 4.6. BN/SiC nano kompozit tozların reaksiyon prosesinin şematik diyagramı [7]

H_3BO_3 ve $CO(NH_2)_2$ 'in reaksiyonu ile BN sentezi çalışmaları incelendiğinde ilk turbostratik bor nitrür O'Connor tarafından sentezlenmiştir [77, 96]. Literatürde farklı uygulamalarda H_3BO_3 ve $CO(NH_2)_2$ kullanılarak BN sentezlendiği [98, 99, 100, 103] ve BN nanotüplerin sentezlendiği çalışmalarda mevcuttur [102-104].

Üre kullanılarak yapılan kompozit çalışmaları da literatürde yer almaktadır. H_3BO_3 ve $CO(NH_2)_2$ kullanılarak daldırma yöntemi (dip-coating) ile karbon fiber ve

nanotüplerin yüzeyinin kaplanması ve azot atmosferinde ısıtılması sonucu hBN ile kaplandığı [127], SiC_f/SiC fiberlerin yüzeyinin yine aynı yöntem kullanılarak hBN ile kaplandığı çalışmalar mevcuttur [128, 129].

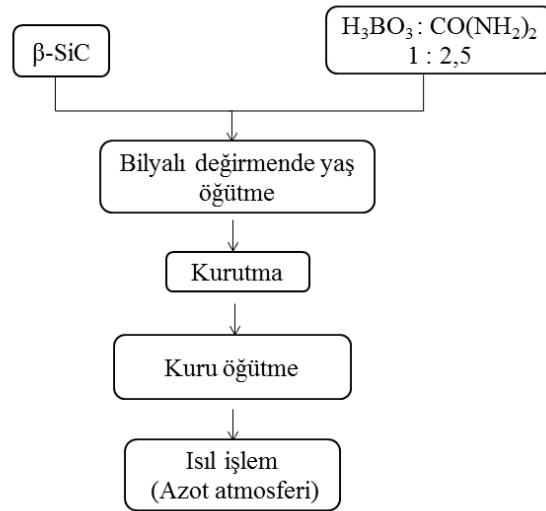
Üre ile hBN üretimine ait reaksiyonlar aşağıdaki eşitliklerle yazılabilmektedir [7, 33].



Eşitlik 4.4 ve 4.5’de görülen reaksiyonlara göre 200-300°C’de üre ve borik asit çözülmeye uğratarak amonyak gazı ve bor oksite dönüşür. Bu iki ürün molar olarak B₂O₃:NH₃ = 1:2 oranında birleşerek BN oluşturur (Eşitlik 4.6) [105, 130]. Bu reaksiyon sıcaklığı (850°C) amorf bor nitrürün kristalin bor nitrüre dönüşüm sıcaklığından düşük olduğu için kompozit tozların etrafı amorf bor nitrürle kaplanır. Wang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada kalınlığı 100nm’den az bir amorf BN bulutu ve içerisinde birkaç tane 20-30nm boyutlarında partikül ölçülmüştür [7]. Eşitlik 4.7’de görüldüğü gibi amorf bor nitrür azot atmosferi altında 2 saat 1750°C’de ısıtıldığı zaman hekzagonal bor nitrüre dönüşür. Amorf bor nitrür 1500°C’den yüksek sıcaklıklarda ısıtılınca tabii tutulduğunda kristalin bor nitrür oluşmaktadır. Hagio ve ark. yaptıkları çalışmalarında, azot atmosferi altında 1750°C’de 2 saat ısıtıldığı zaman hekzagonal bor nitrür elde edildiğini belirtmişlerdir [131].

Kimyasal yöntem prosesinde BN/SiC kompozit sentezinde 0,2 veya 1-2 µm boyutunda α-SiC veya β-SiC tozları ile borik asit (H₃BO₃) ve üre (CO(NH₂)₂) etanol ile yaş olarak değirmende homojen olarak karıştırılır, kurutulup farklı sıcaklıklarda azot atmosferinde ısıtılınca tabii tutulur [7, 8, 10, 32, 33]. Böylece SiC yüzeyi t-BN ile kaplanmış olur. Wang ve arkadaşlarının hBN β-SiC nano kompozit toz sentezleme çalışmalarında azot atmosferinde 850°C/16 saat ısıtılınca uygulanmış ve sonra azot atmosferinde 1750°C’de 2 saat ikinci bir ısıtılınca uygulanarak kompozit tozlar elde edilmiştir [7]. Wang ve arkadaşlarının yaptığı farklı bir hBN β-SiC nano kompozit çalışmasında azot atmosferinde 850°C/16 saat ısıtılınca uygulandıktan sonra sıcak presleme ile 1850°C’de, 30 MPa basınç altında farklı sürelerde azot atmosferinde

sinterleme sonucunda hBN-SiC kompozit elde etmişler [33]. Kusunose ve arkadaşlarının çalışmasında ise kompozit toz eldesinde SiC, H_3BO_3 ve $CO(NH_2)_2$ homojen karıştırıldıktan sonra $350^\circ C/3$ saat ve $1100^\circ C/8$ saat hidrojen atmosferinde ve daha sonra $1500^\circ C/5$ saat ve $1650^\circ C/5$ saat azot atmosferinde ısıtma işlemi uygulanmış ve elde edilen kompozit tozlar sıcak pres kullanılarak $1850^\circ C$ 'de azot atmosferinde 1 saat süre ile şekillendirilmiştir [8]. Jin ve arkadaşlarının hBN α -SiC nano kompozit toz sentezleme çalışmalarında toz sentezinden sonra $850^\circ C/21$ saat azot atmosferinde ısıtma işlemi uygulanmış ve $1700^\circ C$ de, 30 MPa basınç altında 5 dakika azot atmosferinde plazma aktif sinterleme (PAS) kullanılarak hBN-SiC kompozit elde edilmiştir [32]. Diğer çalışmada ise $850^\circ C/21$ saat azot atmosferinde ısıtma işlemi sonrasında $1100^\circ C/6$ saat ikinci bir ısıtma işlemi uygulanarak elde edilen kompozit tozlar sıcak presleme ile $1850^\circ C$ de, 30 MPa basınç altında 60 dakika azot atmosferinde hBN/SiC kompozit elde edilmiştir [10]. Şekil 4.7'de bu üretim prosesi aşamaları görülmektedir.



Şekil 4.7. SiC/BN nanokompozit tozların üretim prosesi [33]

Bu yöntemle üretilen BN/SiC nanokompozit malzemede hBN partikülleri SiC taneciklerinin etrafında tane sınırlarında homojen bir şekilde dağılmıştır. Boyutları 100 nm'nin altındadır [33]. Nanometre boyutundaki hBN homojen dispersiyonu normal ve anormal tane büyümesini engellemektedir. hBN oranı ağırlıkça arttıkça SiC matrisin tane büyümesini önemli derecede engellemiştir, fakat hBN partiküllerinde büyüme meydana gelmiştir. Disperse hBN tane içinde ve SiC matris arasındaki arayüzeyde safsızlıklara rastlanmamıştır. Oluşan bor nitrit taneciklerinin yapısı grafit benzeri

tabakalıdır. Bu da test sonuçlarını çivileme etkisi (Zenner's pinning effect) olarak açıklamıştır. Bu teoriye göre bir partikül ikinci bir partikül ile bağlandığında, partikülün kesit alanı ile orantılı olarak bağlanma enerjisi azalır. Bu durumda küçük partiküller büyüklere göre daha az iğneleme etkisi gösterirler. Küçük partiküllerde sınırlarda azalma olduğu için matris içerisinde inklüzyonların olma olasılığı daha yüksektir ve sınırlar onlardan kolayca kırılabilir. Büyük partiküller tane sınırı enerjilerini azaltmak için tane sınırlarında kalma eğilimindedirler ve tane sınırlarından kırmak zordur [33]. Bu sebeple hBN taneleri ne kadar küçük olursa işlenebilirlik o kadar iyi olacaktır.

Malzemenin işlenebilir olmasının diğer bir sebebi tane sınırlarında disperse olmuş hBN ve SiC matris tanelerini arasında oluşan zayıf bağın yarı-plastik davranışa sebep olmasıdır [8]. Ayrıca hBN partikülleri tabakalı bir yapıya sahip oldukları için kesme esnasında daha kolay deforme olmasına sebep olur. Bu partiküller ne kadar küçükse zayıf fazın yüzey alanı o kadar fazla olacağı için daha kolay işlenebilir [10].

Tablo 4.1'de α -SiC ve hBN karıştırılarak 1850°C'de sıcak preslenmiş mikro boyutlu kompozit ile yine aynı koşullarda preslenmiş kimyasal proses ile üretilmiş nano boyutlu SiC/BN kompozitin sırası ile yoğunluk, eğilme mukavemeti, viskers sertliği ve delinme oranı özelliklerinin karşılaştırması yer almaktadır.

Tablo 4.1. Nano ve mikro boyutta SiC/hBN kompozitlerin BN oranı ile özelliklerindeki değişim [10]

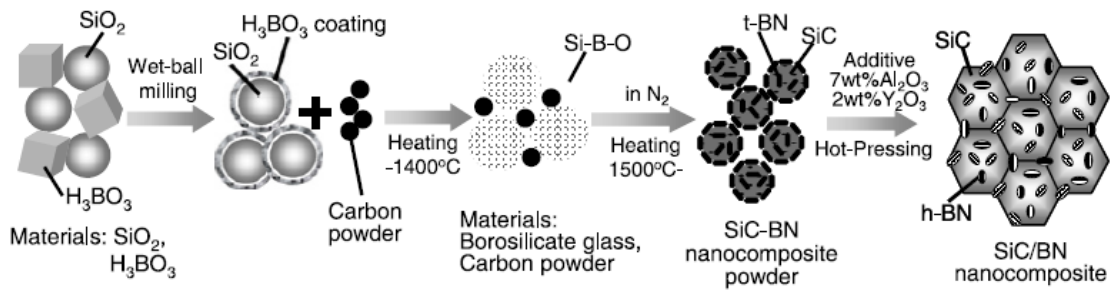
No	$\rho/\text{g.cm}^{-3}$	σ_b/MPa	Hv/GPa	$V_{\text{drill}}/\text{mm.dak}^{-1}$
SiC	3,24	720	24,33	0,0
SBm10	3,12	450,48	14,19	0,0
SBm20	2,95	390,93	7,88	6,3
SBm30	2,8	275,59	5,43	10,2
SBn10	3,11	650,35	13,91	0,0
SBn20	2,95	550,15	6,71	9,7
SBn30	2,82	426,4	4,95	11,5

Sonuçlar karşılaştırıldığında hBN oranı %10 olan kompozitlerde işlenebilirlik yoktur. En iyi delme ilerleme değeri %30 hBN içeren nanokompozit malzemededir. hBN oranı arttıkça mukavemet ve yoğunluk düşmektedir fakat bu düşüş mikro boyuttaki kompozitte çok daha fazladır. Sertlikteki azalma ise nano boyuttaki kompozitte daha fazla iken mikro boyuttaki daha azdır. Dolayısıyla nano boyutta hBN

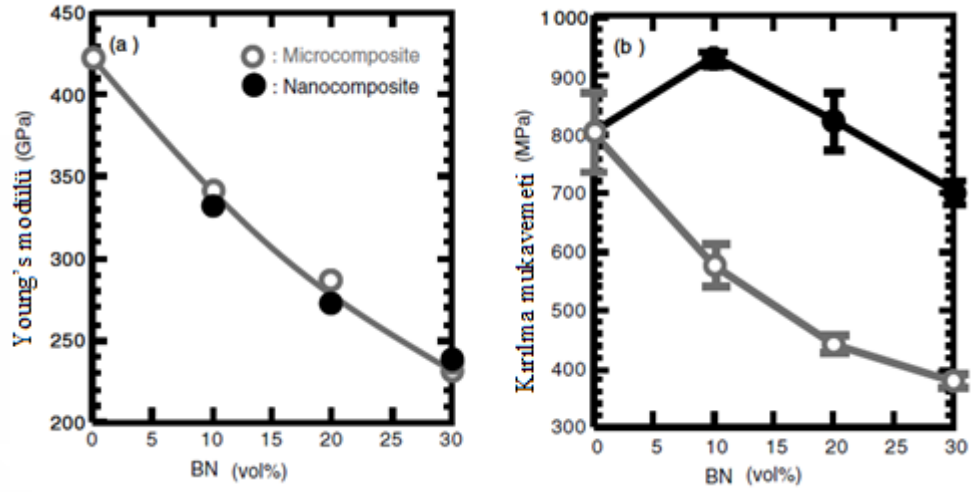
partikülleri sentezleyerek mukavemeti yüksek ve işlenebilir BN/SiC kompozit yapmak olası gözükmetedir.

4.2.3. Borosilikat camlarının nitritasyonu ve karbotermal indirgemesi ile BN/SiC nanokompozit sentezi

SiO₂, H₃BO₃ ve C başlangıç malzemeleri kullanılarak hBN-SiC nanokompozit üretilmiştir. H₃BO₃ ve SiO₂ değirmende su ile karıştırılmış, böylece H₃BO₃ çözünmüş ve SiO₂ üzerinde çökelmiştir. H₃BO₃ ile kaplı SiO₂ tozları kuru olarak değirmende C tozları ile karıştırılmıştır. Karışım 800°C üzerindeki sıcaklıklara ısıtılarak oluşan borosilikat camının nitrülenmesi sağlanmıştır. Karbotermal indirgeme için önce 1550 °C'ye sonra 1650 °C'ye ısıtılmıştır. Elde edilen tozlara Al₂O₃ ve Y₂O₃ ilave edilerek yaş öğütme ile homojen karıştırılmış ve kurutulduktan sonra tekrar öğütülerek aglomereler dağıtılarak homojen bir karışım sağlanmıştır. 1850°C'de sıcak presleme ile sinterlenerek BN/SiC nanokompozit üretilmiştir [9]. Şekil 4.8'de üretim prosesi şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 4.9 bu yöntem ile elde edilmiş nano BN/SiC kompozitleri ve hazır mikro hBN tozu karıştırılarak elde edilmiş mikro kompozitleri için BN miktarına bağlı olarak Young's modülünün ve kırılma mukavemetin değişimini göstermektedir. Mikro ve nano kompozitlerin Young's modülü hBN içeriğinin artmasıyla azaldığı görülmüştür. Mikro bileşimlerle karşılaştırıldığında, nanokompozitlerde Young modülünde azalmaya rağmen nispeten yüksek bir mukavemet sağlamıştır.



Şekil 4.8. Borosilikat camının nitritasyonu ve karbotermal indirgeme yöntemiyle BN/SiC nanokompozit üretimi [9]



Şekil 4.9. Borosilikat camının nitritasyonu ve karbotermal indirgeme yöntemiyle üretilmiş nanokompozit ve tozların belirli oranda karıştırılmasıyla üretilmiş mikrokompözit BN/SiC kompozitlerin Young's modülü ve kırılma mukavemeti [9]

4.2.4. Mekanik alaşımlama yöntemiyle BN/SiC nano-kristalin kompozitlerin üretimi

Yüksek saflıkta silisyum, hBN, ve grafit tozu argon atmosferinde bilya:toz oranı 20:1 olacak şekilde planetary değirmende 40 saat öğütülmüş ve 1900°C, 80 MPa basınçta 30 dak azot atmosferinde sıcak preslenerek şekillendirilmiştir [132]. Koder ve arkadaşları ise aynı hammaddeleri bilya:toz oranı 40:1 olacak şekilde hazırlamış ve 24 saat öğütme işlemine tabi tutarak SPS ile şekillendirerek BN/SiC kompozit sentezlemişlerdir [4]. Sonuç olarak, 1 µm'den uzun ve 0.1 µm kalınlığındaki hBN partikülleri elde edilmiştir. Elde edilen hBN'lerin yapıda homojen olarak dağıldığı ve mekanik özelliklerin kompozitin her yerinde eşit olduğu ifade edilmektedir.

4.3. Spark Plazma Sinterleme

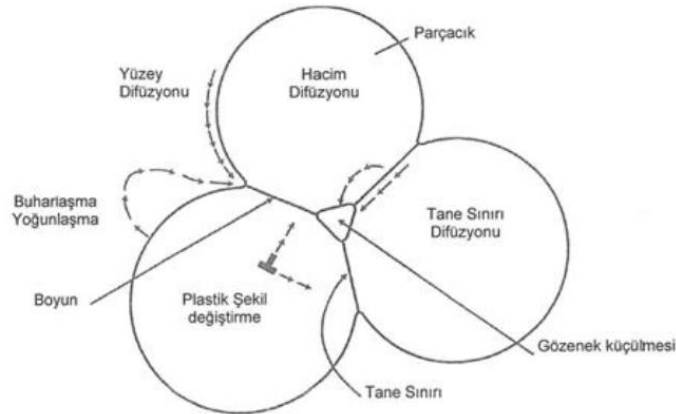
Sinterleme ısı işlem uygulanarak bir partikül ya da yüksek yüzey alanına sahip bir kütlenin yüzey alanında azalma ve genellikle de yoğunlaşma ile sonuçlanan malzeme hazırlama tekniğidir. Genelde poroz bir malzemedan porların uzaklaştırılması ve aynı zamanda partiküller arasında güçlü katı bir bağın oluşması olarak tanımlanmaktadır.

Sinterleme işlemi başlangıç toz tane bağlarının oluşması, taneler arası boyun olarak isimlendirilen köprü bağlarının oluşması, gözeneklerin küresel şekle gelmesi, gözenek kanallarının kapanması, gözeneklerin daralması ile hacmin küçülmesi ve

yoğunluk artışının sağlanması şeklinde sıralanabilir. Sinterleme prosesindeki malzeme taşınım hareketleri çeşitli kütle transfer mekanizmaları ile gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalar malzemenin kimyasal bağ yapısına, sinterleme prosesinde sıvı faz olup olmadığına ve sinterleme prosesinin hangi aşamada olduğuna bağlıdır. Bu mekanizmalar temelde altı tane olup birbirine temas eden üç tane için şematik olarak Şekil 4.10'de verilmektedir.

- 1) Yüzey difüzyonu
- 2) Yüzeyden boyuna gerçekleşen latis difüzyonu
- 3) Buharlaşma - yoğunlaşma
- 4) Tane sınırı difüzyonu
- 5) Latis difüzyonu
- 6) Dislokasyonlar boyunca difüzyon [133] .

Sinterleme mekanizmalarına ait kinetik eşitlikler Tablo 4.2'de verilmiştir.



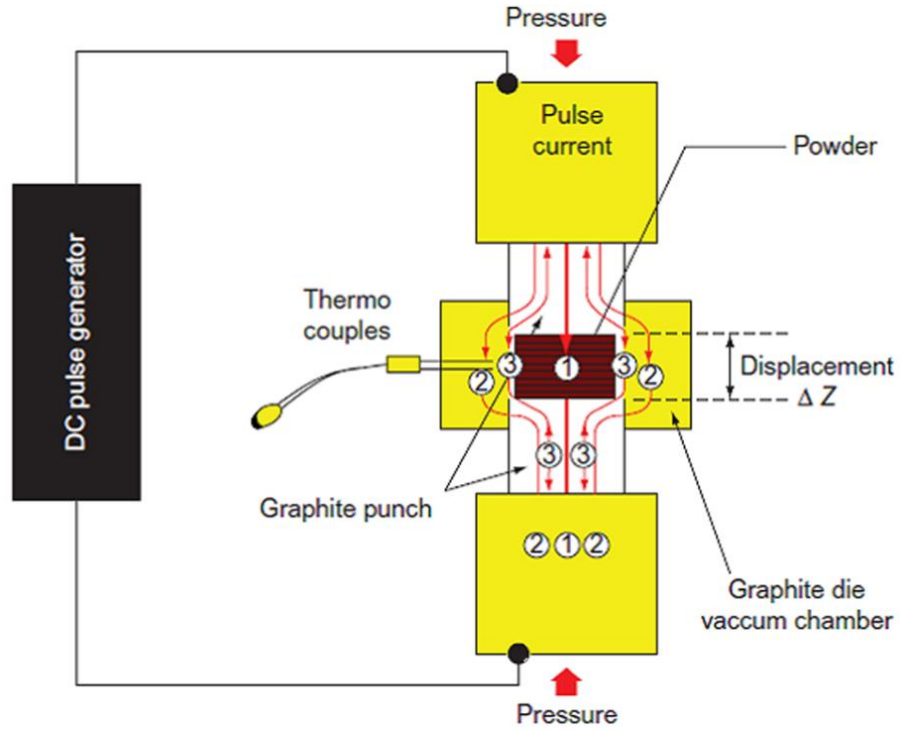
Şekil 4.10. Sinterleme (katı faz) sırasında temas halindeki üç parçacık arasında boyun büyümesi ve değişik taşınım mekanizmaları [133]

Tablo 4.2. Sinterleme başlangıcındaki kinetik eşitlikler için parametreler [133]

Mekanizma	n	M	K
Viskoz akış	2	1	$\frac{3\gamma}{2\eta}$
Plastik akış	2	1	$\frac{9\pi\gamma b D_V}{kT}$
Buharlaşma-Yoğunlaşma	3	2	$\sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{3P\gamma}{\rho^2} \left(\frac{M}{kT}\right)^{3/2}$
Latis Difüzyonu	5	2	$\frac{80D_V\gamma\Omega}{kT}$
Tane Sınırı Difüzyonu	6	2	$\frac{20\delta_B D_B\gamma\Omega}{kT}$
Yüzey Difüzyonu	7	3	$\frac{56D_S\gamma\Omega^{4/3}}{kT}$

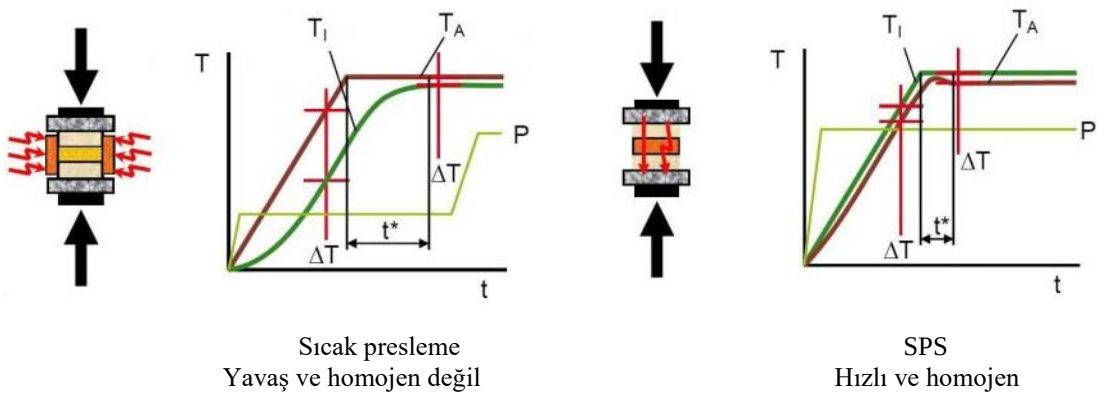
γ : yüzey enerjisi, b: Burgers vektörü, T: sıcaklık, δ_B : tane sınırı kalınlığı, M: molekül ağırlığı, η : viskozite, k: Boltzmann sabiti, ρ : teorik yoğunluk, Ω : atom hacmi, P: buhar basıncı, D_V , D_S ve D_B sırasıyla: hacim, yüzey ve tane sınırı difüzyiviteleleridir.

SPS, elektrik enerjisi uygulanarak toz partiküller arasında şarjlanma sağlanması ve yüksek sıcaklıkta etkin anlık arkaların oluşturulması ile daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde sinterlemenin gerçekleştirilmesini sağlar [134]. Geleneksel sinterleme tekniklerine göre 200-300°C daha düşük sıcaklıklarda ve 0-10 dak gibi kısa sürelerde sinterleme gerçekleştirilebilir [135]. SPS yüksek ısıtma ve soğuma hızı, kısa proses süreleri ve uygulanan basınç ve atmosfer kontrolü gibi avantajları nedeniyle yeni malzeme geliştirilmesi ve mikroyapı kontrolü açısından önemlidir. Bu sistemin en büyük avantajı çok çeşitli malzemelere uygulanabilmesidir. Dielektrik seramikler, iletkenler, yarı iletkenler, amorf alaşımlar ve nadir de olsa polimer tozlarından yeni ürünler üretilmiştir. Bu tür katı hal ve sıcak presleme ile sinterleme gibi yaygın olarak kullanılan geleneksel yöntemlerde itici güçler genellikle şunlardır: yüzey gerilimi, dış basınç, yüzey eğriliği nedeniyle kimyasal potansiyel, çoklu sistemler içindeki konsantrasyon değişimleridir. SPS tekniği elektromekanik stres, yüksek lokal sıcaklık değişimlerin oluşturduğu ısıl gerilmelerin sonucu termal difüzyon yoğunlaşması ve dislokasyon sürünmesi gibi ek itici güçler içerir. Bu ek itici güçler sonucu SPS’de çok daha hızlı bir taşıma mekanizması ve dolayısıyla hızlı sinterleme görülmektedir [136]. Şekil 4.11’de SPS cihazının çalışma prensibi şematik olarak gösterilmektedir.



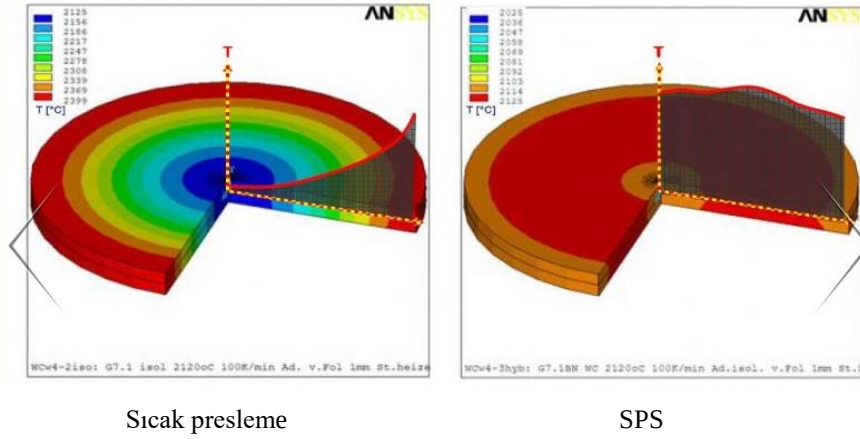
Şekil 4.11. Spark plazma sinterleme (SPS) [136]

SPS, toz malzeme ve grafit kalıbın yüksek darbeli akım ile direkt olarak ısıtılması nedeniyle çok yüksek ısı verimi özelliğine sahip bir prosestir. Darbe akımı sayesinde üniform ısıtma sağlandığı için kolayca yüksek kaliteli sinterlenmiş homojen malzemeler elde edilebilmektedir [134]. Şekil 4.12’de sıcak presleme ve SPS ile sinterlemeye ait sıcaklık zaman grafikleri görülmektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi uygulanan sıcaklık eğrisi ile gerçekleşen sıcaklık eğrisi arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) SPS’de sıcak preslemeye göre çok azdır ve sinterleme süresi azalmıştır.



Şekil 4.12. Sıcak presleme ve SPS’in karşılaştırılması [137]

Malzeme üzerine yansıyan ısıl değişimler ise Şekil 4.13’de verilmiştir. Sıcaklık dağılımları incelendiğinde sıcak presleme de ısı kalıp yüzeyinden malzemeye ulaştığı için merkez ile kenarlar arasında $\sim 275^{\circ}\text{C}$ kadar bir sıcaklık farkı mevcut olup kenarlar daha yüksek ısıya maruz kalmaktadır, SPS’de ise birkaç derecelik bir sıcaklık farkı oluşmaktadır. Dolayısıyla SPS’de daha homojen bir yapı elde edilmektedir ve malzeme performansı artmaktadır.



Sekil 4.13. Malzemedeki sıcak presleme ve SPS sıcaklık dağılımı [137]

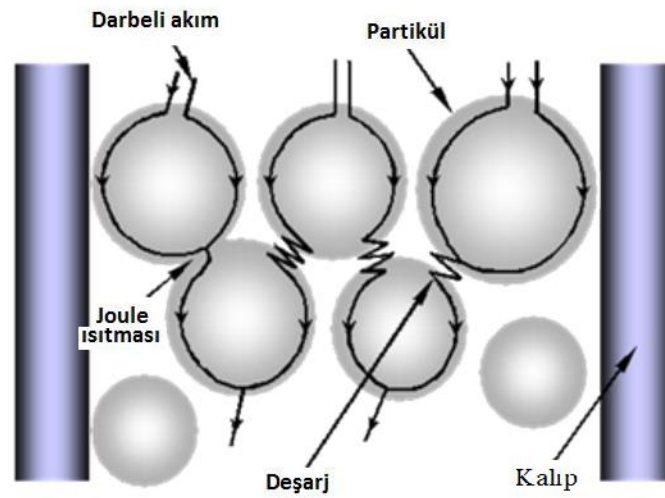
4.3.1. Spark plazma sinterleme mekanizması

SPS’de akım ve basıncın birlikte uygulanır. Darbeli elektrik akımının kalıp(elektriksel iletken genellikle grafit) ve toz üzerinden geçmesi esnasında basınç uygulanırken, tozun ısınması sağlanır. Kalıba uygulanan akım kalıbın da ısıtıcı kaynağı gibi davranmasına neden olur ve numune hem içerden hem dışardan ısıtılır. Verimli ısı transferi sebebiyle, uygulanan mekanik gerilim ve elektrik alanına bağlı olarak difüzyon hızı ile difüzyona bağlı prosesler çok hızlı gelişmektedir.

Açık-kapalı darbeli doğru akım 1. spark plazma 2. spark darbe basıncı 3. joule ısınma ve 4. elektrik alan difüzyon etkisi oluşturmaktadır. SPS prosesinde toz partiküllerinin yüzeyleri geleneksel sinterleme proseslerine oranla daha kolay saflaştırılır ve aktif hale gelir. Mikro ve makro düzeyde malzeme taşınımı arttığı için düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde yüksek kalitede yoğun yapıda malzeme elde edilmesi sağlanır [134].

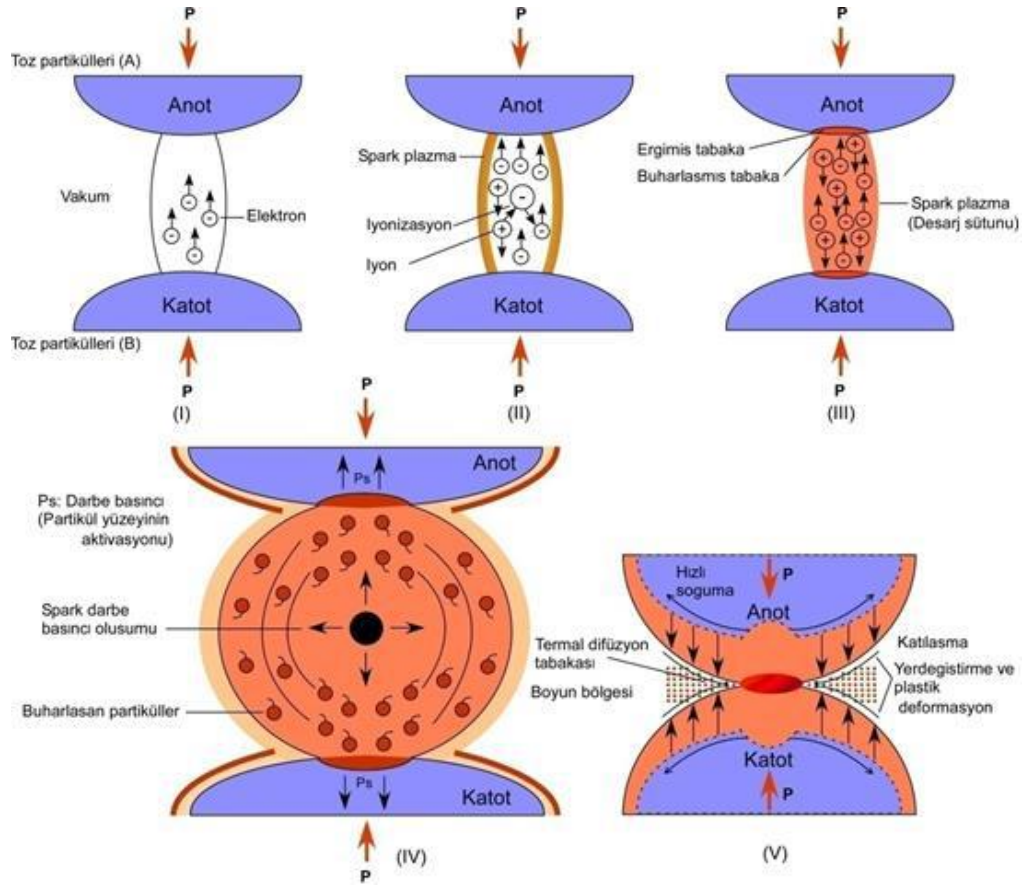
Açık-kapalı doğru akım voltajı ve akım, yüklü toz partikülleri arasında deşarja (boşaltmaya) neden olur ve joule ısısı yaratır (Şekil 4.14). Yüksek sıcaklık sıçratma (sputtering) ve spark darbe basıncı toz partikülleri yüzeyindeki absorplanan gazları ve

safsızlıkların uzaklaşmasını sağlayarak temiz yüzeylerin elde edilmesini sağlar [133]. Buharlaştırmanın ardından tane yüzeylerinde ergime başlar. Akımın açık durumunda elektron akışı ve kapalı durumda vakumdayken sıvılaşmış yüzeyler birbirine doğru çekilerek boyun oluşumu gerçekleşir. Joule ısı ve basınç etkisiyle boyunlar genişleyerek plastik deformasyona uğrar ve yüzey difüzyonu artar böylece yüksek yoğunluk elde edilir. SPS süresince joule ısı partikül yüzeylerinde birikir, bu yüksek yüzey ısı ve prosesin çok hızlı olması sebebiyle tane büyümesi çok sınırlıdır. Sinterleme toz karakteristiği değişmeden yüksek homojenite sağlanarak hızlı bir şekilde tamamlanır [48, 138].



Şekil 4.14. Toz partikülleri arasında elektrik akımı [139]

Şekil 4.15’de spark plazma ile boyun oluşumunun temel mekanizmaları açıklanmaktadır. I açık-kapalı enerjileme ile oluşturulan spark deşarjın başlangıç aşamasını, II spark plazma oluşumunu, III partikül yüzeylerinde buharlaşma ve erime olaylarının gerçekleşmesini, IV spark darbe basıncının oluşumunu, buharlaşan ve eriyen partiküllerin sıçratma (sputtering) olaylarını ve V ise spark plazma ile boyun oluşumunu göstermektedir [133].



Şekil 4.15. SPS ile boyun oluşumunun temel mekanizmaları [134]

Yalıtkan seramik partiküllerinde artan sıcaklık ile nokta hatalarının ve yük taşıyıcılarının konsantrasyonu, elektrik alanı ile birlikte tane sınırlarının etkileşimi artar. Bu yüzden, sıcaklık ile birlikte tane yüzeyi iletkenliği, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp gibi özellikler artmaktadır. Bu etkileşim; özellikle elektrik alanı frekansının düşmesi ve saha yükü polarizasyonun etkin olması ile daha da artmaktadır. Plazma oluşumunda seramik tozların dielektrik özellikleri ana etken olarak düşünülebilir. Bu yüzden, yüksek dielektrik sabiti tane yüzeyleri arasında yüksek yüklü yoğunluk birikimine sebep olacaktır. Bu koşullarda, partikül etrafında gaz molekülleri (grafit kalıptan kaynaklı karbon-esaslı) varlığında, partikül yüzeyindeki yük birikiminin yeniden düzenlenmesini artıracak ve bu durum yüzeyde dipollerin oluşumuna etki edecektir. Düşük frekanslarda; polarizasyonun oluşumuna etken, alan yükü ve ara yüzey polarizasyonudur. Sonuç olarak, elektrik deşarjı için olasılık; sıcaklığın artması ile ısı ve iyonizasyon atlamalarının artmasıdır. Sabit doğru akım kullanmak yerine partikül yüzeyindeki yük birikimini koruduğu düşünülen darbeli doğru akım uygulaması yoğunluğun artmasında en büyük sebeptir. Kritik yüzey yüklerinin deşarjı ve partikül

etrafını çevreleyen gazın iyonlaşarak plazma oluşturması toz partiküllerinin yüzey sıcaklığının artması ile sonuçlanır [48].

SPS ile sinterleme sırasında, tozların çok hızlı bir şekilde yoğunlaştırılabilmesi için basma kuvveti gereklidir. Yüksek sıcaklıklardaki seramik partiküllerinin plastik akma mukavemetinin uygulanan basınca oranı önemlidir. Seramik oksitlerin akma mukavemetleri, sıcaklık arttıkça düşmektedir. Bu yüzden, SPS sıcaklığı seramiğin akma sıcaklığına ulaştığında uygulanan yük yoğunluğun plastik deformasyon boyunca artmasını sağlar. Basınç uygulaması; sonuç olarak, sinterlemede itici kuvvetin artmasını sağlar, basınç uygulanmaya başlandığında yaş yoğunluk önemli derecede artar ve böylece kütle transferi mesafesi azalır, tanelerin yeniden düzenlenme hızı ve oranı artar, sıvı fazın homojenizasyonu ve penetrasyonu artar. Basınç sinterleme sıcaklığının düşmesine ve tane büyümesine engel olmaktadır [48].

Chou ve ark. tane büyümesi ve ısıtma hızı arasındaki ilişki ile ilgili olarak Eşitlik 4.8'deki formülü geliştirmişlerdir.

$$G^m(T) = G_0^m + (g_0/\alpha) \left(\int_{T_0}^T \exp(-Q_g/KT) dT \right) \quad (4.8)$$

Formülasyonda G_0 $t = t_0$ 'daki başlangıç tane boyutu, m bir sabit, g_0 malzeme sabiti, α sabit ısıtma oranı, Q_g tane büyümesi için aktivasyon enerjisi, K Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Bu eşitlik açıkça göstermektedir ki yüksek ısıtma oranı (α) ile tane büyümesi baskılanmaktadır. Yüksek ısıtma hızı, düşük sıcaklıklarda yapısını büyük parçalar haline getirilmesi için yüzey difüzyonuna yeterli zamanı vermez ve yapı yüksek sıcaklıklarda hızla elde edilmektedir. Bu nedenle, SPS ile hızlı olarak, tane büyümesini sağlayan difüzyon için yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan hassas maddelerin (Al_2O_3 , ZnO vb.) tane büyümesi olmaksızın yoğunlaştırılması gerçekleştirilir [140].

4.3.2. SiC ve SiC/BN kompozitlerin SPS yöntemi ile üretimi

SPS yöntemi ile ilgili çalışmalar 1994 yılından beri yapılmaktadır ve literatür olarak ilk Singapur'da karşımıza çıkmaktadır. 2000'li yıllardan sonra araştırmalar özellikle Japonya başta olmak üzere ağırlık kazanmıştır [141]. SiC'ün SPS yöntemi ile ilgili çalışmaları yine 2000'li yıllardan sonra başlanmıştır. SiC 2000°C'den yüksek sıcaklıklarda sinterlendiği için tane büyümesini engelleyerek sinterlemek oldukça zordur. Genellikle, sinterleme ilaveleri kullanılarak sinterleme sıcaklığı düşürülmeye ve tane büyümesi önlenmeye çalışılır. SPS yöntemi sinterleme ilaveleri kullanmadan düşük

sıcaklıklarda sinterleme sağlamaktadır. Böylece sinterleme ilavelerinin SiC'ün mekanik özellikleri üzerine olumsuz etkisini engellenmiş ve düşük sıcaklıklarda tane büyümesine imkan tanımadan sinterleme gerçekleştirilmiş olmaktadır.

Yamamoto ve ark. sinterleme ilavesi kullanmadan mekanik alaşımlama(MA) yöntemi ile sentezlediği SiC ve hazır SiC tozu kullanarak SPS yöntemi ile sinterleme gerçekleştirmiş ve özelliklerini incelemişlerdir. Sinterleme ilavesi kullanmadan MA-SPS yöntemi ile vikers sertliği, mukavemet ve Young's modülünü relatif yoğunluk ile artırmışlardır. 1700°C'de %98 yoğunluk elde edilmiştir [142, 143]. Literatürde SiC'ün SPS ile sinterleme ilavesi kullanılmadan [144], bor [145], alümina [146], bor ve silika [138], alümina ve itriyum [147] gibi sinterleme ilaveleri kullanılarak sinterlendiği farklı çalışmalarda mevcuttur.

SiC/BN kompozitlerin SPS yöntemi ile sinterlendiği çalışmalar incelendiğinde iki tane çalışmaya rastlanmıştır. Mekanik alaşımlama yöntemi ile SiC/BN kompozitlerin sentezlendiği [4] ve kimyasal yöntem kullanılarak sentezlenen SiC/BN çalışmalarından bir tanesinde de plazma-aktif sinterleme(PAS) ile sinterlemenin gerçekleştirildiği çalışmadır [32]. Buda SiC/BN kompozitlerin SPS yöntemi ile sinterlenmesi ile ilgili çalışmaların henüz yetersiz olduğu ve yeni araştırılmaya başlandığını göstermektedir.

5. MALZEME VE DENEYSEL YÖNTEM

5.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarda α -SiC(alfa silisyum karbür) tozu (Alfa Aesar, Germany, %99,8 saflıkta, 2 μ m), borik asit (H₃BO₃) (Merck, Germany) ve üre (CO(NH₂)₂) (Merck, Germany, $\geq$ % 99,5 saflıkta) kullanılmıştır. Alümina (Al₂O₃) (Chempur, Germany, %99 saflıkta, 80nm) ve itriyum oksit (Chempur, Germany, %99,95 saflıkta, 30-50nm) sinterleme ilavesi olarak ve etanol (Merck, Germany) karıştırma işlemlerinde kullanılmıştır. Numunelerin ısıt işlemleri Oksan A.Ş'den tedarik edilen %99,99 saflıkta azot gazı ile yapılmıştır.

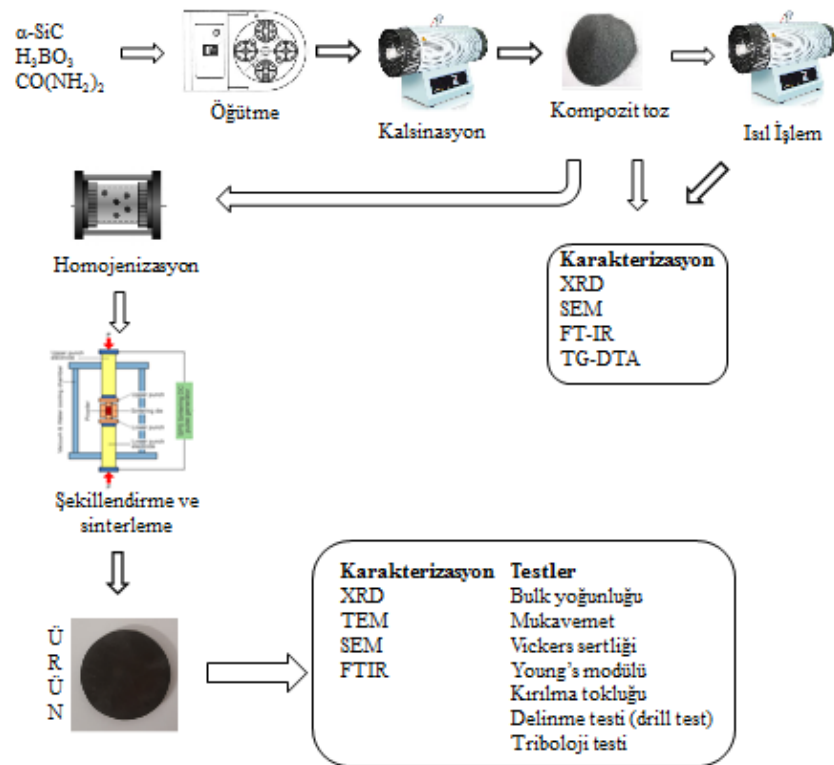
5.2. Kullanılan Cihazlar

Hammadde ve numunelerin tane boyut dağılımı analizleri Malvern-Mastersizer 2000 Hydro G tane boyut ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin karıştırma ve öğütme işlemi Onur Makine tarafından yapılmış zaman ve devir kontrollü bilyeli değirmen, öğütme işlemi Pulverisette marka planatery değimende yapılmıştır. Öğütme esnasında ortalama 10mm çapında 11mm boyunda silindirik silisyum nitrür (Si₃N₄) bilyeler kullanılmıştır. Numuneler Ecocell 325 marka etüvde kurutulmuştur. Numunelerin kalsinasyon ve ısıt işlemi gaz kontrollü Protherm marka alümina tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi FCT Systeme GmbH (HPD 25/1) marka Spark Plazma Sinterleme (SPS) ile yapılmıştır. Faz analizleri Rikagu Rint 2000 X-ışınları difraktometresinde (XRD) ve mikroyapı ve kimyasal analizleri Zeiss Supra 50VP taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve kimyasal analizi (EDX) Oxford Instruments, UK ile incelenmiştir. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) olarak STEM karanlık alan (HAADF) dedektörü (Fischione-Model 3000) ve (EDX) spektrometresi (JEOL-JED2300T) ile donatılmış JEOL-JEM2100F marka TEM kullanılmıştır. Numunelerin kesme işlemi Struers Secotom-10, parlatma işlemi Struers Tegra Pol-25 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin SEM karakterizasyonu için Au-Pd ile kaplanmasında Agar Sputter Coater marka kaplama cihazı kullanılmıştır. TEM analizi için numune hazırlama işlemleri Jeol SM-09010 Cross Section Polisher ve BAL-TEC RES 101Rapid Etching System cihazları ile yapılmıştır. Termal analizlerin gerçekleştirilmesinde Netzsch, STA 449 F3 marka termogravimetrik (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı kullanılmıştır. Hammaddelerin yüzey alanı Quantochrome

Autosorb 1 Surface Area Chemisorption marka yüzey alanı ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Bağ yapıları belirlemek için FTIR analizinde Perkin Elmer marka cihaz kullanılmıştır. Tahribatsız elastik modülünü belirlemede Tektronix TDS 1012 marka osiloskop kullanılmıştır. Numunelerin vickers sertlik ölçümleri emco TEST M1C 010 marka sertlik cihazı ile yapılmıştır. Numunelerin aşınma testleri CSM ball-on-disc tribometre ile yapılmıştır. Numunelerin yüzey profilleri, aşınma testlerinden önce ve sonra bir Mitutoyo SJ-400 profilometre (Mitutoyo Corp., Japonya) kullanılarak ölçüldü. Delme testi TOS marka masa üstü matkap ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin mukavemet, kırılma tokluğu ve elastik modülü ölçümünde INSTRON 5581 kullanılmıştır.

5.3. Yapılan Deneyler

Bu çalışmada α -SiC, H_3BO_3 ve $CO(NH_2)_2$ tozlarının kimyasal reaksiyonu ile hBN-SiC kompozit tozlar sentezlenmiştir. Üretilen kompozit tozlara kalsinasyon, ısıt işlem, şekillendirme ve sinterleme işlemleri yapılmıştır. hBN-SiC kompozit üretimine ait akım şeması Şekil 5.1’de verilmiştir. Yapılan çalışmalara ait genel numune kodlaması Tablo 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. BN-SiC kompozit üretimine ait akış şeması

Tablo 5.1. Numunelerin kodları

Numune Kodu	SiC Tane Boyutu (µm)	Öğütme Cihazı	Öğütücü Eleman	Borik Asit/ Üre oranı	Kalsinasyon Süreleri (saat)	Isıl işlem Sıcaklığı (°C)/süre (saat)	Sinterleme İlaveleri % Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃ (7:3)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Oluşması Beklenen %BN	Sinterleme Süresi (dak)
S37-B	37	Bilyeli Değirmen	Zirkonya	1/3	16	-	-	2000	17,5	15
S37-P	37	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	-	2000	17,5	15
S2-P	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	-	2000	17,5	15
S0	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	-	2000	-	15
S1	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	-	2000	10	15
S2	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	-	2000	20	15
S3	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	-	2000	30	15
S3-4	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	4	-	-	-	30	-
S3-8	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	8	-	-	-	30	-
S3-12	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	12	-	-	-	30	-
S3-16	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	-	-	30	-
S3-4H	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	4	1500/4	-	-	30	-
S3-8H	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	8	1500/4	-	-	30	-
S3-12H	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	12	1500/4	-	-	30	-
S3-16H	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	1500/4	-	-	30	-

Tablo 5.1. (Devam)Numunelerin kodları

Numune Kodu	SiC Tane Boyutu (μm)	Öğütme Cihazı	Öğütücü Eleman	Borik Asit/ Üre oranı	Kalsinasyon Süreleri (saat)	Isıl işlem Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)/süre (saat)	Sinterleme İlaveleri % $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3(7:3)$	Sinterleme Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Oluşması Beklenen %BN	Sinterleme Süresi (dak)
S3-4S	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	4	-	-	2000	30	15
S3-8S	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	8	-	-	2000	30	15
S3-12S	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	12	-	-	2000	30	15
S3-16S	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	-	2000	30	15
SU3	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	-	2000	17,5	15
SU6	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/6	16	-	-	2000	17,5	15
SU9	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/9	16	-	-	2000	17,5	15
SU12	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/12	16	-	-	2000	17,5	15
S2-A7Y3-1700	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	10	1700	20	15
S2-A7Y3-1800	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	10	1800	20	15
S2-A7Y3-1900	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	10	1900	20	15
S2-A7Y3-2000	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	10	2000	20	15
S0-5A7Y3	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	5	1850	-	17
S1-5A7Y3	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	5	1850	10	17
S2-5A7Y3	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	5	1850	20	17
S3-5A7Y3	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	5	1850	30	17
S4-5A7Y3	2	Planatery Değirmen	Silisyum nitrür	1/3	16	-	5	1850	40	17

5.3.1. Öğütme işlemi

Hammaddelerin homojen olarak karıştırılması için öğütme yapılmıştır. 37 μ m tane boyutunda ve 2 μ m tane boyutunda iki farklı α -SiC toz kullanılmıştır. α -SiC(37 μ m), borik asit ve üre etanol içerisinde bilyeli değirmende 5mm'lik zirkonya bilye kullanılarak 48 saat öğütülmüştür. 37 μ m ve 2 μ m tane boyutundaki α -SiC tozları, borik asit ve üre etanol içinde planatery değirmende 10mm çapında 11mm boyunda silisyum nitrür (Si₃N₄) bilyeler kullanılarak 300rpm, 90dak süreyle öğütülmüştür. Öğütülen malzemeler etüvde kurutulmuş, aglomereleri dağıtılmış elde edilen tozlar kompozit toz karışımı olarak adlandırılmıştır ve XRD, TG-DTA ve tane boyut cihazı ile karakterize edilmiştir.

SiC tane boyutunun etkisinin belirlenmesine ait çalışmada 37 μ m tane boyutunda α -SiC tozu ile bilyeli değirmende zirkonya bilye kullanılarak hazırlanan numune S37-B, planatery değirmende Si₃N₄ bilyeler kullanılarak hazırlanan numune S37-P olarak kodlanmıştır. 2 μ m tane boyutunda α -SiC tozu kullanılarak planatery değirmende Si₃N₄ bilyeler kullanılarak hazırlanan numune S2-P olarak kodlanmıştır (Tablo 5.1). Diğer çalışmaların tamamında 2 μ m tane boyutundaki α -SiC tozları kullanılmış ve planatery değirmende 10mm çapında 11mm boyunda Si₃N₄ bilyeler kullanılarak 300rpm, 90dak süreyle öğütülerek numuneler hazırlanmıştır. Bu çalışmalarda numune kodlamasında değirmene ait bir kodlama yapılmamıştır.

hBN-SiC kompozit tozlarının üretiminde üre miktarının hBN oluşumuna etkisini belirlemek amacıyla yapılan denemelerde borik asit ve üre (H₃BO₃):CO(NH₂)₂ mol oranı 1:3,1:6,1:9 ve 1:12 olarak kullanılmıştır. Numuneler borik asit ve üre oranlarına göre sırası ile SU3, SU6, SU9 ve SU12 olarak kodlanmıştır (Tablo 5.1). Diğer çalışmalarda (H₃BO₃):CO(NH₂)₂ mol oranı 1:3 olacak şekilde kullanılmıştır.

Farklı miktarlarda borik asit ve üre kullanımının hBN-SiC kompozit üretiminde hBN oluşumu üzerine etkisinin belirlenmesi amacı ile teorik olarak farklı yüzdelerde hBN oluşturacak numuneler hazırlanmıştır. Kompozit toz bileşimi 2 μ m tane boyutuna sahip α -SiC içerisinde ağırlıkça teorik olarak %0, %10, %20, %30 ve %40 hBN oluşacak oranlarda (H₃BO₃):CO(NH₂)₂ oranı mol olarak 1:3 kullanılarak hazırlanmıştır. Kompozit tozlar sırası ile hBN miktarlarına bağlı olarak S0, S1, S2, S3 ve S4 olarak kodlanmıştır (Tablo 5.1).

5.3.2. Kalsinasyon işlemi

Öğütme işlemi sonrası elde edilen kompozit toz karışımları 850°C’de farklı sürelerde (4, 8, 12 ve 16 saat) kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi tüp fırında azot atmosferinde sabit gaz akışında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozit tozların karakterizasyonunda XRD, SEM, EDX, FTIR ve TG-DTA kullanılmıştır. hBN-SiC kompozit tozların sentezinde kalsinasyon sürelerinin etkisi belirlenmeye çalışıldığı çalışmada numunelerin kodları kalsinasyon sürelerine göre S3-4, S3-8, S3-12 ve S3-16 (Tablo 5.1) olarak verilmiştir. Diğer çalışmalarda kalsinasyon süresi 16 saatte sabit tutulmuştur.

5.3.3. Isıl işlem

Kalsinasyon sürelerinin etkisi belirlenmeye çalışıldığı çalışmada kalsine edilen numuneler 1500 °C’ de 4 saat azot atmosferinde tüp fırında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem yapılan numunelerin kodları kalsinasyon sürelerine bağlı S3-4H, S3-8H, S3-12H ve S3-16H olarak kodlanmıştır (Tablo 5.1). Kompozitlerin karakterizasyonları XRD, SEM-EDX ve TG-DTA ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.4. Homojenizasyon

Kompozit tozların homojen karışımı için toz:bilye oranı 1:3 olacak şekilde 24 saat kuru olarak bilyeli değirmende karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvı faz oluşturarak sinterlemeyi kolaylaştırmak için Al_2O_3 : Y_2O_3 oranı 7:3 olacak şekilde %10 ve %5 sinterleme ilaveleri kuru karışıma eklenerek etanol içerisinde yaş olarak homojenleştirme yapılmıştır. Numune kodlamasında ilave miktarı ve oranına bağlı olarak %10 ilaveli numuneler A7Y3, %5 ilaveli numuneler 5A7Y3 olarak kodlanmıştır (Tablo 5.1).

5.3.5. Şekillendirme ve sinterleme

Kompozit tozların şekillendirme ve sinterleme işlemi FCT Systeme GmbH (HPD 25/1) marka Spark Plazma Sinterleme cihazında yapılmıştır. SPS cihazına ait özellikler Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Deneylerde kullanılan SPS cihazının özellikleri

Model	Max. boyut (mm)	Max. presleme basıncı (kN)	Max. voltaj (V)	Max. akım (A)	Max. toz ısıtma (kW)	Max. sıcaklık (°C)	Vakum mbar(a)
Fast HP D 25	Ø 80	250	8	8000	60	2200	1 x 10 ⁻³

Numunelerin sinterlenmesinde 20 ve 30 mm çapa sahip grafit kalıplar kullanılmıştır. Kalıp iç yüzeyi ve punçların toz ile temas eden yüzeyleri grafit kağıt ile kaplanmıştır. Kalıp içindeki tozlar el presi ile sıkıştırıldıktan sonra kalıp yüzeyi battaniye ile sarılmıştır (Şekil 5.2). Sinterleme işlemi vakum altında gerçekleştirilmiştir. Akım, sıcaklık, basınç, vakum ve genleşme değerlerinin kontrol edildiği bir program ile sinterleme kontrol edilmiştir. Numunelerin sinterlemesinde 50MPa basınç altında 2000°C ve 1850°C sıcaklık ile 15 ve 17 dakika süreler kullanılmıştır. Sinterlenen numunelerin yüzeyindeki grafit kağıt elmas taşlama ile uzaklaştırılmıştır ve böylece numuneler hazır hale gelmiştir.

Sinterleme sıcaklığının ve katkılarının kompozit üzerine etkisini belirlemek amacı ile yapılan çalışmada numuneler SPS cihazında 1700°C, 1800°C, 1900°C ve 2000°C’de 20mm çapında grafit kalıplar kullanılarak 50MPa basınç altında 15dak sinterlenmiştir. Numuneler sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sırası ile S2-A7Y3-1700, S2-A7Y3-1800, S2-A7Y3-1900 ve S2-A7Y3-2000 olarak kodlanmıştır(Tablo 5.1).



(a)



(b)

Şekil 5.2. a) SPS cihazına yerleştirilmiş kalıp, b) Grafit kaplanmış boş kalıp

Numuneler 20 ve 30 mm çapında, 4mm ykseklinde hazırlanmıştır (şekil 5.3)



şekil 5.3. 20 ve 30mm çapında ve 4mm kalınlında hazırlanan numuneler

5.3.6. Karakterizasyon analizleri

Tane boyut analizi: Numunelerin tane boyut dağılımının belirlenmesinde lazer difraksiyonu yöntemiyle çalışan tane boyut ölçüm cihazı kullanılmıştır. Lazer difraksiyonu yönteminde süspansiyon içerisindeki askıda bulunan partiküllerin üzerine gönderilen lazer ışını parçacık boyutuna bağlı olarak farklı açılarda saçılıma uğrar. Farklı açılarda konumlanmış detektrlerce algılanan açısal saçılım verisi Mie teorisi kullanılarak tanecik boyutu dağılım verisine dönüştürülür. Lazer difraksiyonu ile tane boyut dağılımı ölçülen numunelerin tane boyut dağılım grafikleri ve D10, D50 ve D90 değerleri tespit edilmiştir. Ölçümler saf su ve alkol ortamında gerçekleştirilmiştir. D10: süspansiyon içerisindeki partiküllerin hacimce % 10'unun küçük olduğu boyut değerini, D50; partiküllerin hacimce % 50'sinin küçük olduğu boyut değerini ve D90; partiküllerin % 90'ının küçük olduğu boyut değeri ifade etmektedir.

Yüzey Alanı lm: SiC tozunun yüzey alanının ölçülmesinde Emmet ve Teller (BET) methodu göre çalışan yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu teknikle sıvı azot ortamında azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak SiC'n m²/g olarak yüzey alanı llmştir.

XRD Faz Analizi: Numunelerin analizinde dalga boyu 1,542 Å olan CuK radyasyonlu Rikagu Rint 2000 x-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Numuneler toz olarak hazırlanmıştır. Ölçümler 2, 10- 80° aralığında 40kV ve 30mA'de 2°/dak çekim hızı ile yapılmıştır.

Rietveld Analizi: Numunelerdeki fazlarının miktarsal oranları (kantitatif XRD analizi) Maud programı kullanılarak Rietveld metodu ile hesaplanmıştır. Uygulanan metot ile, yüksek çözünürlüklü XRD paternlerinin kristal yapı dosyalarını içeren veri tabanları kullanılarak gerekli pik düzeltmeleri (Rietveld Refinement) yapılmakta ve standart sapma oranları ile birlikte fazların % oranları verilmektedir [148]. Her kristal malzemenin XRD paterni birbirinden farklı ve benzersizdir. Piklerin pozisyonları Bragg yasasına göre (Eşitlik 5.1) kristalografik düzlemler aralsındaki uzaklık tarafından belirlenir:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (5.1)$$

n: bir tam sayı olduğu, λ : kullanılan radyasyonun dalga boyu, d:kristal düzlemleri arasındaki uzaklık ve θ : gelen ışınla düzlem arasındaki açıdır.

Piklerin yoğunluğu yapı faktörüne göre (Eşitlik 5.2) kristal kafesindeki atomların pozisyonları ve tipleri tarafından belirlenmektedir:

$$F(hkl) = \sum_I^N f_n \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n) \quad (5.2)$$

hkl: difraksiyon düzlemlerinin atomik yapı faktörü Miller indisleri, f_n : atomik yapı faktörü ve x_n , y_n ve z_n atomu içeren birim hücredeki nth atomunun koordinatları

Buna ek olarak, ekipman parametreleri pik şeklini etkileyecektir. Bu yüzden kalibrasyon numunesi kullanılır. Çalışmalarda kalibrasyon numunesi olarak silisyum kullanılmıştır. Rietveld analizinin prensibi deney paternlerinin kristal parametreleri, ekipman parametreleri ve tahmini miktarları bilinen bir faz karışımının paterni ile karşılaştırılmasıdır [149]. Çalışmaların tamamında Rietveld analizi ile kompozit içerisindeki fazların miktarı belirlenmiştir.

Infrared (IR) spektroskopisi (FTIR): moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Numuneler toz halinde potasyum bromür (KBr) yardımı ile birkaç tonluk basınç altında ince şeffaf bir tablet oluşturularak spektrum alınmıştır. Yapıdaki bağların durumu ve yerleri tespit edilmiştir. Üre miktarının hBN oluşumuna etkisini belirlemek amacıyla farklı üre oranlarında denemelerin yapıldığı SU3, SU6, SU9 ve SU12 numunelerinin 850°C kalsinasyon sonrası ve 2000°C’de sinterleme sonrası FTIR analizleri yapılmıştır.

Termal Analizler: Numunelerin termal analizinde sıcaklığa bağı olarak kütle değişiminin izlendiği Termogravimetrik (TG) analiz, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelendiği Diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği kullanılmıştır. Ürenin, ısı işlem görmemiş ve 850°C’de 4-8-12 ve 16 saat ısı işlem görmüş S3-4, S3-8, S3-12 ve S3-16 kompozit tozların TG-DTA ile termal analizleri yapılmıştır. Numunelerin TG-DTA analizleri 5°C/dak hızla ısıtılarak 1400°C’ ye kadar azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Mikroyapının Karakterizasyonu: Mikroyapı ve EDX faz analizlerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Elektron mikroskopu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromagnetik lenslerle inceltiren elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunar.

SEM analizlerinde hammaddeler, 850°C’de kalsinasyon ve 1500 °C’de ısı işlem sonrası toz numuneler ve SPS sonrası kırık yüzey ve parlatılmış yüzeyler incelenmiştir. Ayrıca aşınma testi sonucu bilyelerin yüzeyleri incelenmiştir. Toz numuneler elektronların yüzeye şarj olmasını engellemek için Au-Pd ile kaplanmıştır. Kırık yüzey ve parlatılmış yüzeylerin analizinde görüntüleme yöntemine göre bazılarında kaplama yapılmış bazı numuneler ise SiC’ün yarı iletken olmasından dolayı kaplanmadan incelenmiştir.

S2-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin tam orta merkezinden dik ve yanal yüzey olmak üzere numuneler alınarak TEM’de incelenmiştir. TEM’de görüntü ve EDX analizleri yapılarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

İmaj Analizinden Tane Boyutu Hesaplama: Bu program, elde edilen bir görüntü üzerinde morfolojik yapı ve doku özelliklerini belirlemek için tanımlanmış her parametreyi sistematik komut sistemi kullanarak hesaplama imkânı sunmaktadır [150]. SPS sonrası numuneler sıcak bakalite alınmış ve hassas parlatma ile parlatılmış yüzeylerinden İn-lens ve BSD dedektörleri kullanılarak 10x ve 15x büyütmede SEM görüntüsü alınmıştır. Bu görüntülerden İmageJ programı kullanılarak 300 adet tanenin enine (x-ekseni) ve boyuna (y-ekseni) tek tek boyutları ölçülerek tane boyutları hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş S2-A7Y3-1700, S2-A7Y3-1800, S2-A7Y3-1900 ve S2-A7Y3-2000 numunelerinde SiC tane boyutuna sıcaklığın etkisi ve

farklı oranlarda hBN içeren S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinde ise hBN miktarının SiC tane büyümesine etkisini belirlemek amacı ile tane boyutu ölçümleri yapılmıştır.

5.3.7. Testler

hBN-SiC kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini belirlemek amacı ile farklı yüzdelerde BN içeren kompozit toz karışımları sentezlenerek kalsinasyon süreleri, üre oranları ve sinterleme sıcaklıkları farklı olarak yapılan çalışmaların özellikleri incelenmiştir. Fiziksel ve mekanik özelliklerin belirlenmesi için yoğunlukları, su emmeleri, vickers sertlikleri, kırılma tokluğu, instron cihazı ile 3 nokta eğme mukavemetleri ve Young's modülü, instron cihazı ile test yapılamayan numunelerin ise manyetik rezonans ile Young's modülleri belirlenmiştir. Ayrıca S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin kırılma davranışlarını belirlemek için vickers sertlik cihazı ile sertlik ölçümü sonrası oluşan kırık yüzeylerinin SEM ile elde edilen mikroyapı görüntüleri incelenerek kırılma davranışları üzerine hBN'nin etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Yoğunluk Ölçümleri: SPS sonrası numunelerin yoğunluk ölçümünde suyun kaldırma kuvvetinden yararlanarak Arşimet tekniği ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu tekniğe göre 5 saat saf su içerisinde kaynatılmış ve 24 saat suda bekletilmiş olan numunelerin sudaki ve kuru ağırlıkları ile etüvde 24 saat sabit ağırlığa geldikten sonraki kuru ağırlıkları ölçülerek aşağıdaki Eşitlik 5.3'de su emme, Eşitlik 5.4'den bulk yoğunlukları hesaplanmıştır.

$$\text{Su emme (\%)} = (A_D - A_K) / A_K \times 100 \quad (5.3)$$

$$\text{Yığınsal (bulk) yoğunluk} = [A_K / (A_D - A_A)] \times \rho_{\text{sıvı}} \quad (5.4)$$

Burada;

A_K = Kuru numunenin havadaki ağırlığı (g)

A_A = Su ya da sıvı emdirilmiş numunenin su içindeki asılı ağırlığı (g)

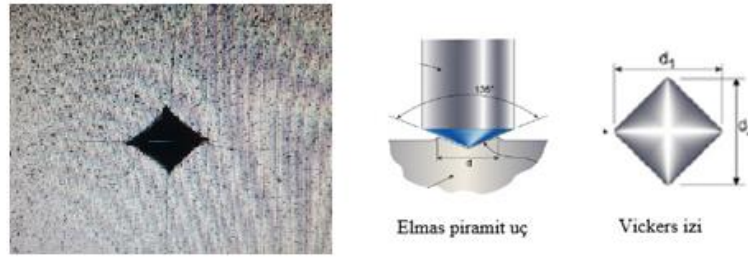
A_D = Su ya da sıvı emdirilmiş (doymuş) numunenin havadaki ağırlığı (g)

$\rho_{\text{sıvı}}$ = Kullanılan sıvının (genellikle su) yoğunluğu

Teorik yoğunluk hesaplamalarında; SiC, hBN, Al₂O₃ ve Y₂O₃ yoğunluk değerleri sırasıyla 3,21 gr/cm³, 2,27 gr/cm³, 3,96 gr/cm³ ve 5,03 gr/cm³ olarak hesaplama yapılmıştır.

Vickers Sertlik Ölçümü: Sertlik ölçümünde vickers setliği yöntemi kullanılmıştır (Şekil5.4). Bu deney yönteminde baskı elemanı olarak tepe açısı 136° olan elmas kare piramit kullanılır. F yükü ile malzemeye bastırılan piramit ucun bıraktığı dörtgen izin köşegenleri ölçülerek Eşitlik 5.5'e göre hesaplanması sonucu sertlik değerleri bulunur. Burada F uygulanan yükü (kg), d iz köşegenlerinin ortalaması (mm) olup $d=(d_1+d_2)/2$ formülü ile hesaplanır. d₁ ve d₂ sırasıyla ölçülen köşegen uzunluklarıdır.

$$Hv \left(\frac{kgf}{mm^2} \right) = (1,8544F)/d^2 \quad (5.5)$$



Şekil 5.4. Vickers sertlik ölçme yöntemi şematik gösterimi [151]

SPS sonrası numunelerin hassas kesme cihazı ile kesme işlemi yapılmış ve daha sonra sıcak bakalite alınmıştır. Bakalitleme işlemi sonrası numunelerin yüzeyi hassas parlatma işlemi ile parlatılmıştır. Parlatılmış numune yüzeylerinden sertlik cihazı ile vickers setlik değerleri ölçülmüştür.

Elastik (Young's) Modülü Ölçümü: Young's modülü hesaplanırken rezonans titreşim yöntemi kullanılmıştır. Ultrasonik ses dalgaları malzeme içerisinde doğrusal olarak yayılırlar, ancak malzeme içinde farklı özelliklere sahip bölgeler var ise (boşluk, çatlak gibi) bu bölgelerin sınır yüzeylerinden yansıma ilerleyen dalga şiddetinde azalma meydana gelir. Bu bilgiler alınarak osiloskop ekranında değerlendirilir. SPS sonrası numunelerin yüzeyi parlatma ile taşlanmış ve sonra sonic modül cihazı ile dalga boyları ölçülmüş ve aşağıdaki Eşitlik 5.6-5.8'den elastik modülü hesaplanmıştır.

$$G = \rho \cdot v_T^2 \quad (5.6)$$

$$\mu = \frac{v_L^2 - 2v_T^2}{2(v_L^2 - v_T^2)} \quad (5.7)$$

$$E = 2G(1 + \mu) \quad (5.8)$$

G= kesme modülü

ρ = yoğunluk

v_T = enlemesine hız

v_L = boylamasına hız

μ = poisson oranı

E= elastisite modülü

İnstron ile mukavemet ölçümü yapılan numunelerde ise elastik modülü ölçümünde malzemedeki gerilim ve gerinim arasındaki ilişkiden aşağıdaki Eşitlik 5.9 kullanılarak hesaplama yapılmıştır.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5.9)$$

E= elastik modülü

σ = gerilim

ε = birim uzama

Kırılma Tokluğu Ölçümü: Numunelerin kırılma tokluğu vickers girinti metodu kullanılmıştır. Sertlik ölçümü sırasında meydana gelen çatlak boyları ölçülmüş ve kırılma tokluğu Eşitlik 5.10'dan hesaplanarak bulunmuştur.

$$K_{Ic} = 0.018 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0.5} \frac{P}{c^{1.5}} \quad (5.10)$$

E= elastik modülü

c = yüzey çatlak uzunluğunun yarısı

P= yük

H_v = vickers sertliğidir

Üç Nokta Eğme Mukavemet Ölçümü: Sinterlenen numuneler daha sonra üç nokta eğme testi için standartlara uygun olarak 3mm kalınlığında, 4mm eninde ve 30mm boyunda kesilmiştir. Her numuneden en az 3 örneklik için instron cihazında 22 mm mesnet aralığı kullanılarak kırılmış ve kırılma kuvveti bulunmuştur. Eşitlik 5.11’den yararlanılarak numunelerin eğme mukavemetleri hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (5.11)$$

σ = eğme dayanımı (kg/cm²)

P = kırılma anındaki kuvvet (kg)

L = mesnetler arası açıklık (cm)

b = numunenin genişliği (cm)

h = numunenin yüksekliği (cm)

5.3.8. İşlenebilirlik özelliklerinin belirlenmesi

S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin işlenebilirlik davranışlarını belirlemek için delinme testleri(drill test) yapılmıştır. Delme süresinden ilerleme hızları hesaplanarak hBN’ün işlenebilirlik üzerine etkisi tespit edilmiştir.

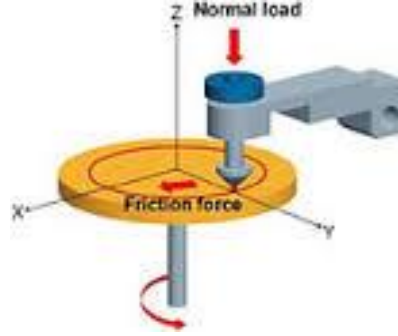
Delinme Testi (Drill Test): Delme ilerleme hızı (V) belirlemek için 2mm çapında tungsten karbür uç kullanılmıştır. Delme işlemi 500 dak/devir hız ile 19,6 N ve 49,03N olmak üzere iki farklı sabit kuvvet uygulanarak her bir numuneden 3’er örneklik için masa üstü matkap kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Delme işlemi esnasında her delme işlemi için sıfır matkap ucu takılarak ucun aşınmasından kaynaklı hata minimuma indirilmiştir. Eşitlik 5.12’den ilerleme derinliğinin (H) süreye (t) oranından ilerleme hızı hesaplanmıştır [10, 32].

$$V = \frac{H}{t} \quad (5.12)$$

5.3.9. Tribolojik özelliklerinin belirlenmesi

S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin yüzey pürüzlülüğü (Ra) ölçülerek tribolojik özelliklerini belirlemek amacı ile aşınma testleri yapılmıştır. Numunelerin aşınma testinde ball-on-disk yöntemi kullanılmıştır.

Aşınma Testi (Ball on Disk): Aşınma, bir yüzeyin başka bir yüzeye kıyasla göreceli olarak hareketiyle sonuçlanan sürekli hasardır. Bu yöntemde numune yüzeyinde Şekil 5.5’de görüldüğü gibi Si₃N₄ bilye kullanılarak aşınma testleri yapılmıştır.



Şekil 5.5. Ball-on-disk aşınma testi şematik gösterimi

Her testten sonra bilyelerin aşınma izi SEM ile incelenmiş ve aşınma çapları ölçülmüştür. Kayma yönünde ve kayma yönüne dik olan aşınma çapları belirlenmiş ve bu ölçümler sonrasında, Eşitlik 5.13’e [152] göre bilyelerin aşınma hacimleri hesaplanmıştır.

$$w = \frac{\pi d_1^2 d_2^2}{64 R} \quad (5.13)$$

Burada, d_1 ve d_2 sırasıyla bilye üzerinde aşınma sonucu oluşan izin kayma yönünde ve kayma yönüne dik çapını (mm), R ise bilyenin yarıçapını (mm) ifade etmektedir.

Aşınma özelliklerini karşılaştırmak için bilyelerin aşınma hacimlerinden yola çıkarak hesaplanan aşınma hızları kullanılmıştır. Spesifik aşınma oranı aşağıdaki Eşitlik 5.14 [153] ile hesaplanmıştır.

$$K = \frac{w}{FL} \quad (5.14)$$

K spesifik aşınma oranı (mm³/Nm), w aşınma hacmi(mm³), F uygulanan yük (N) ve L kayma mesafesi (m).

Ball-on-disk test koşulları Tablo 5.3’de verilmiştir. Numunelerin yüzey profilleri, aşınma testlerinden önce ve sonra yüzey profilometresi kullanılarak ölçülmüştür. Bu ölçümlerden sürtünme katsayısı ve numunelerin aşınma hacimleri

belirlenmiştir. SEM ve EDX ile numune ve bilyelerin aşınma yüzeylerinin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bilyelerin aşınma çaplarından aşınma hacimleri ve spesifik aşınma oranları hesaplanmıştır.

Tablo 5.3. Numunelerin aşınma testinde kullanılan parametreler

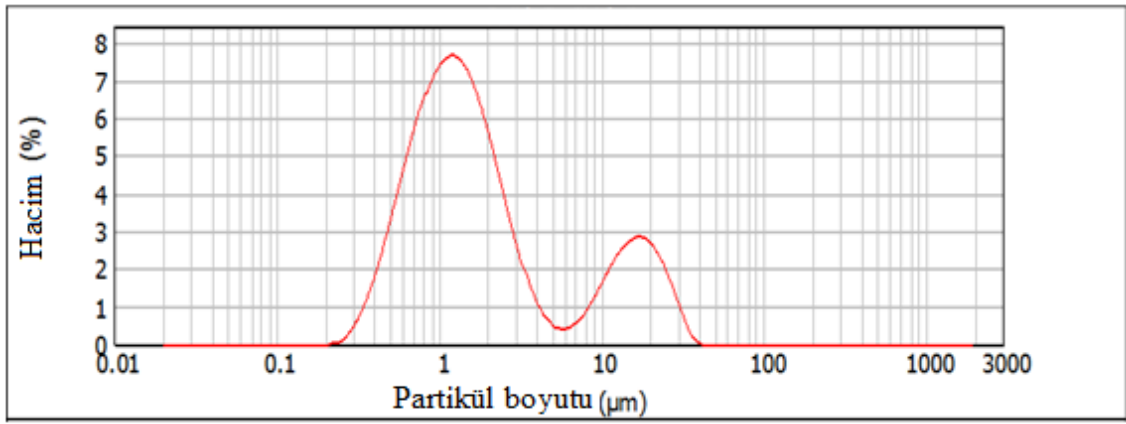
Test parametreleri	Değer
Uygulanan yük (N)	1
Hız (cms^{-1})	10
Nem (%)	35
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	20
Kayma mesafesi (m)	720
Test bilyesi	Si_3N_4
Test bilye çapı(mm)	3

S0-5A7Y3 ve S2-5A7Y3 numunelerinin Ra değerleri aynı iken S1-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin Ra değerlerinin farklı olmasından dolayı bu numunelerin Ra değerleri diğerlerinin Ra değerlerine yaklaştırılarak yeniden aşınma testleri yapılmıştır.

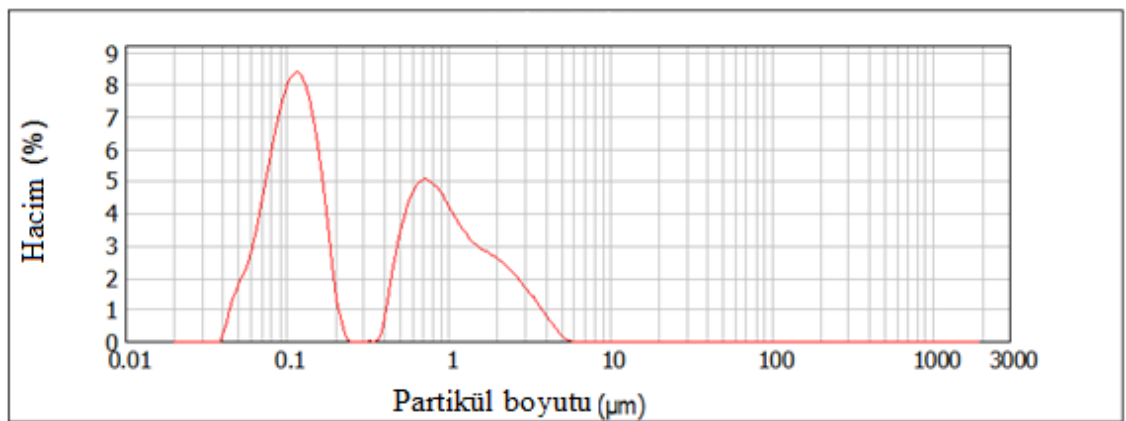
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

6.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu

Deneyisel çalışmalarda $2\mu\text{m}$ ve $37\mu\text{m}$ tane boyutunda iki farklı $\alpha\text{-SiC}$ tozu, borik asit, üre, alümina ve itriyum oksit kullanılmıştır. Şekil 6.1’de $2\mu\text{m}$ $\alpha\text{-SiC}$ tozuna ait tane boyut dağılımı grafiği Şekil 6.2’de ise Tween 80 dağıtıcı kimyasal kullanılarak yapılan tane boyut dağılımı grafiği yer almaktadır. $2\mu\text{m}$ $\alpha\text{-SiC}$ tozu iki pik yapan bir tane boyut dağılımı göstermektedir. Dağıtıcı kullanılmadan $\alpha\text{-SiC}$ ’ün D10: 0,589, D50: 1,465 ve D90: 16,295 olarak ölçülmüştür. Dağıtıcı kullanıldığında ise D10: 0,076, D50: 0,181 ve D90: 1,897 olarak ölçülmüştür.

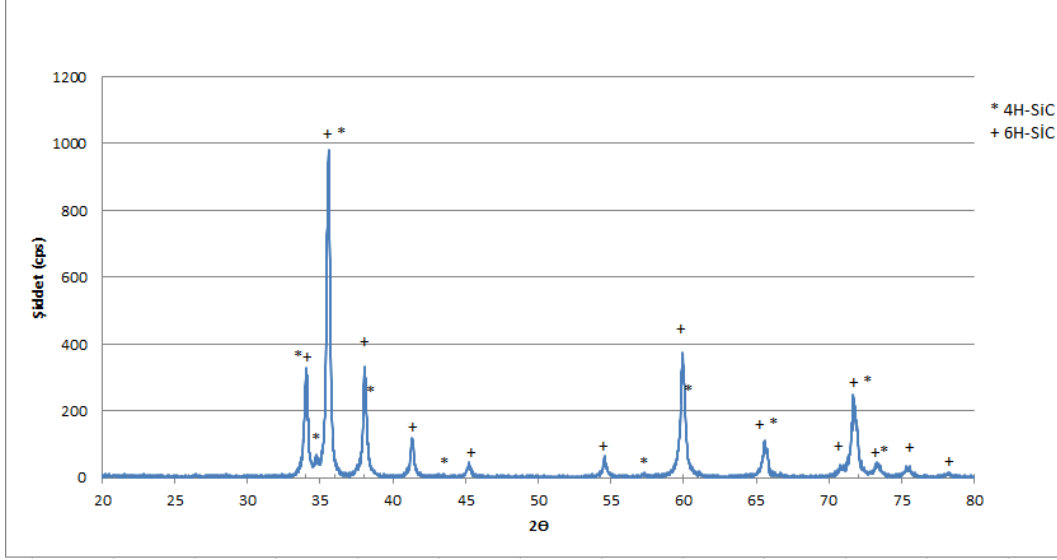


Şekil 6.1. $2\mu\text{m}$ SiC tozunun tane boyut dağılımı

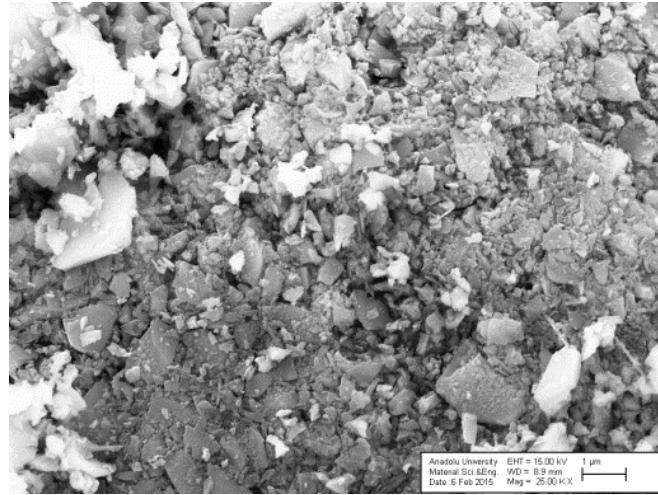


Şekil 6.2. $2\mu\text{m}$ SiC tozunun tween 80 dağıtıcı kullanılarak ölçülen tane boyut dağılımı

2 μ m α -SiC tozunun XRD paterni Şekil 6.3’ de verilmiştir. α -SiC’ün 4H-SiC (JCPDS PDF No: 022-1317) ve 6H-SiC (JCPDS PDF No: 075-8314) polimorflarında olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.4’ de α -SiC’ ün SEM görüntüsü yer almaktadır. α -SiC’ ün SEM görüntüsünde farklı tane boyutlarında ve aglomerelerin olduğu görülmektedir.



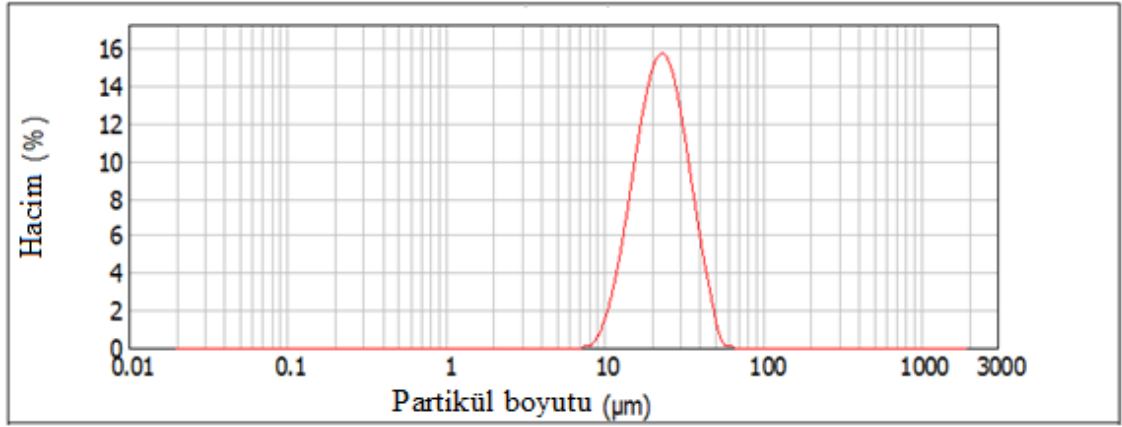
Şekil 6.3. 2 μ m SiC tozuna ait XRD paterni



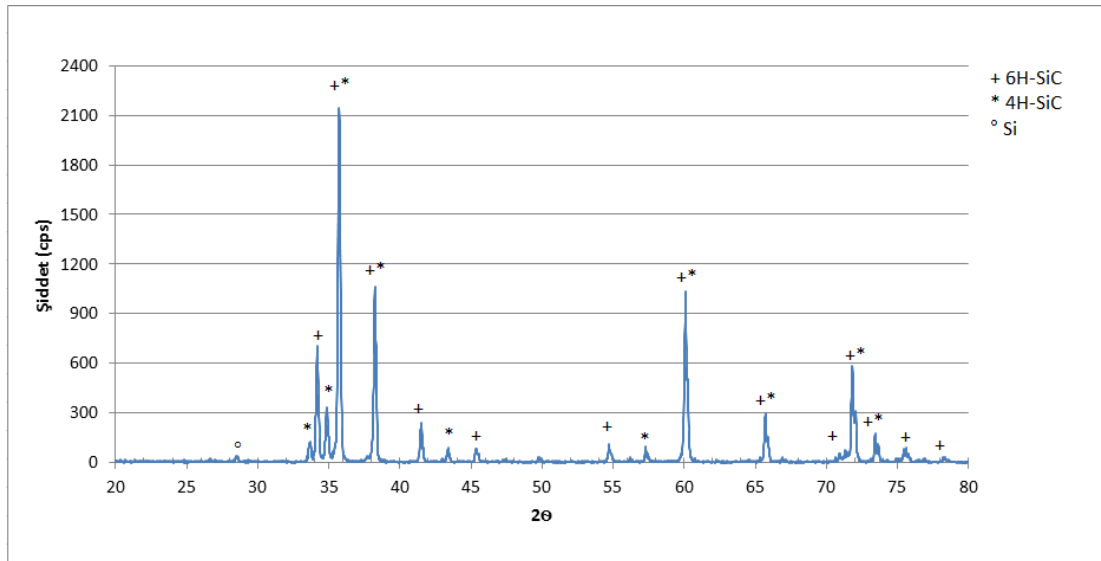
Şekil 6.4. 2 μ m SiC tozuna ait SEM görüntüsü

Tek pik yapan bir tane boyut dağılımına sahip 37 μ m α -SiC tozunun tane boyut dağılımı grafiği Şekil 6.5’de görülmektedir. SiC’ün tane boyut dağılımı D10:14,136, D50: 22,936 ve D90: 36,744 olarak ölçülmüştür. α -SiC tozunun XRD paterni Şekil 6.6’da verilmiştir. α -SiC’ün 4H-SiC (JCPDS PDF No: 022-1317) ve 6H-SiC (JCPDS

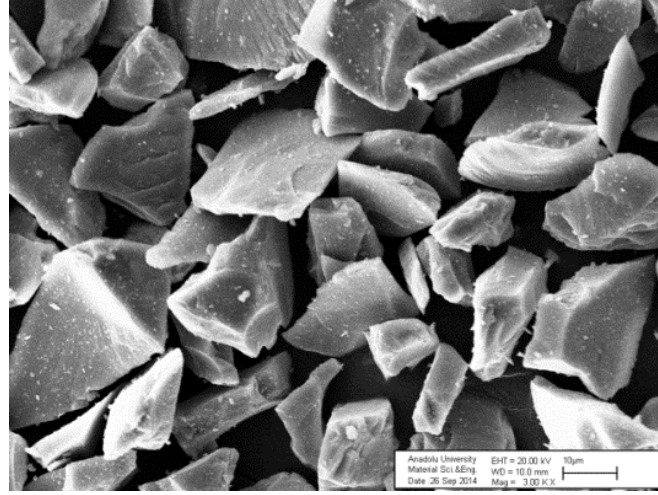
PDF No: 072-4531) polimorflarında olduğu tespit edilmiştir. Safsızlık olarak JCPDS PDF No: 077-2109 kart numarasına sahip silisyum belirlenmiştir. Şekil 6.7’de α -SiC’ün SEM görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 6.5. 37µm SiC tozunun tane boyut dağılımı

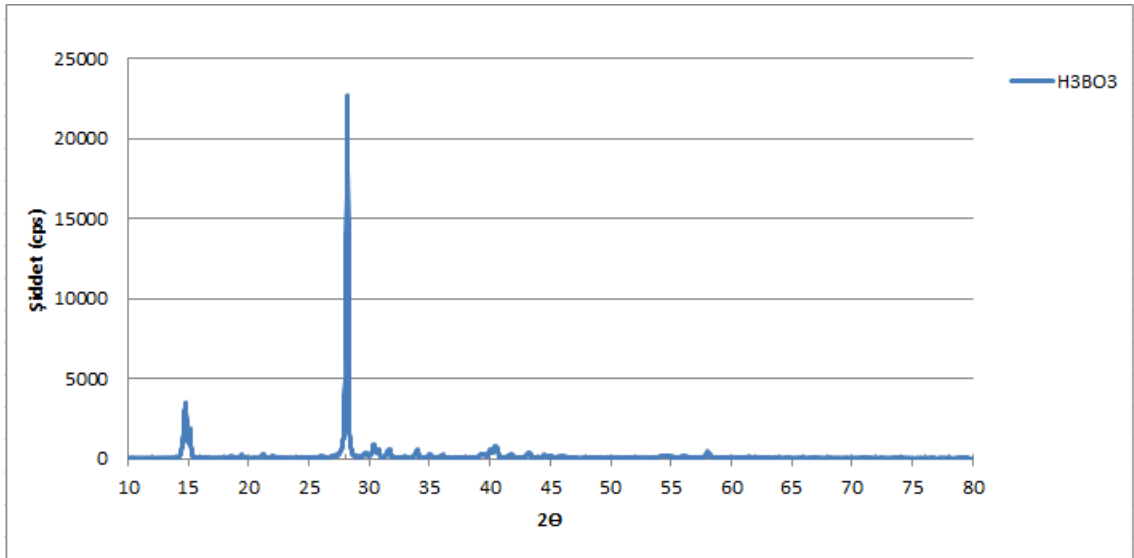


Şekil 6.6. 37µm SiC tozuna ait XRD paterni

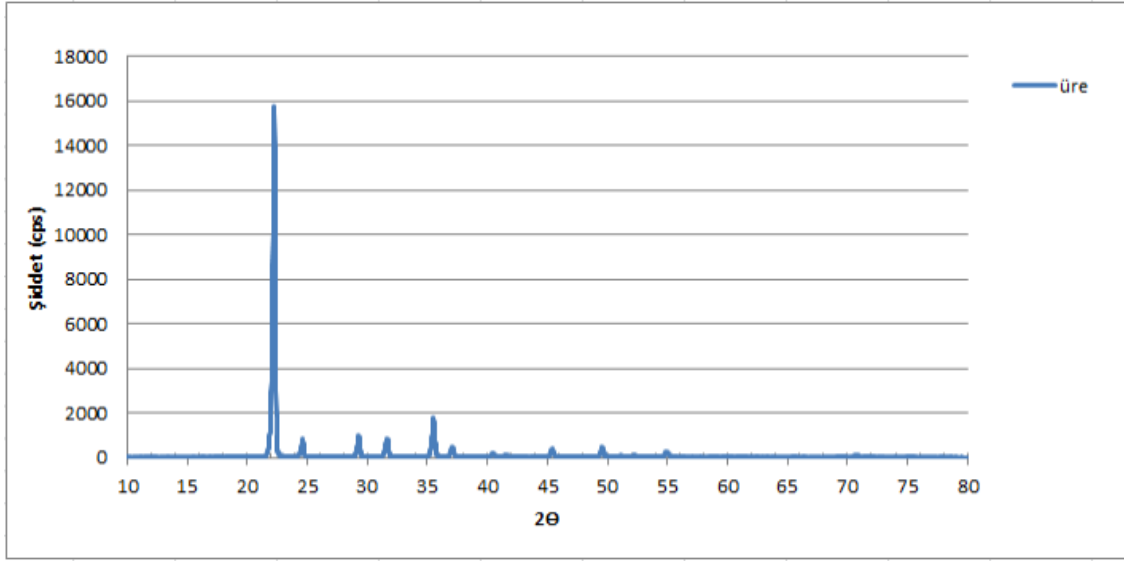


Şekil 6.7. 37μm SiC tozuna ait SEM görüntüsü

H₃BO₃ XRD paterni Şekil 6.8’de (JCPDS PDF No: 901-4010), CO(NH₂)₂’nin XRD paterni Şekil 6.9’da (JCPDS PDF No: 008-0822) verilmiştir.

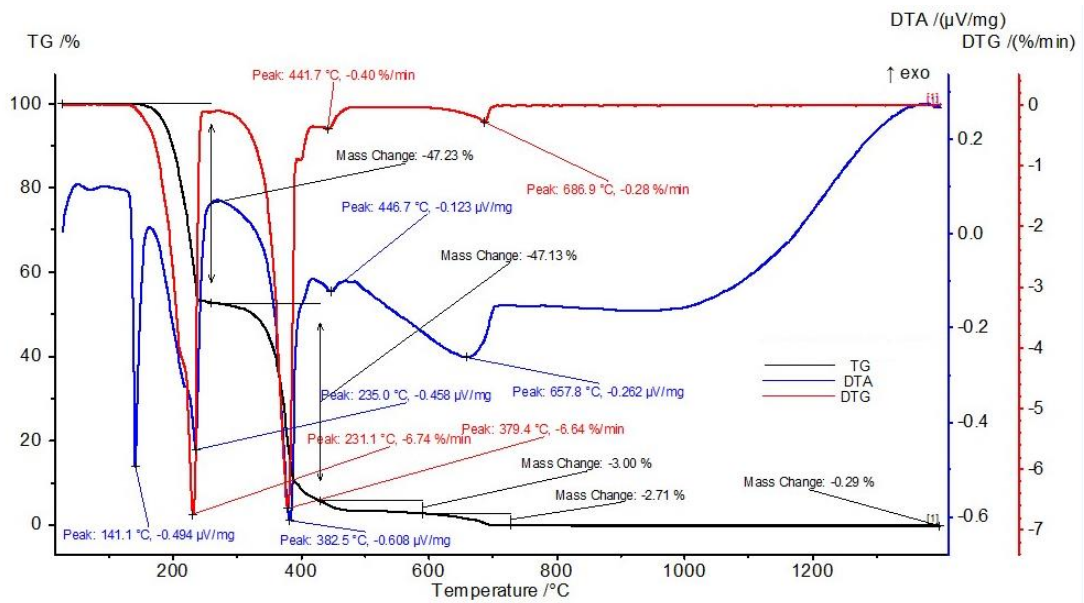


Şekil 6.8. Borik asit XRD paterni



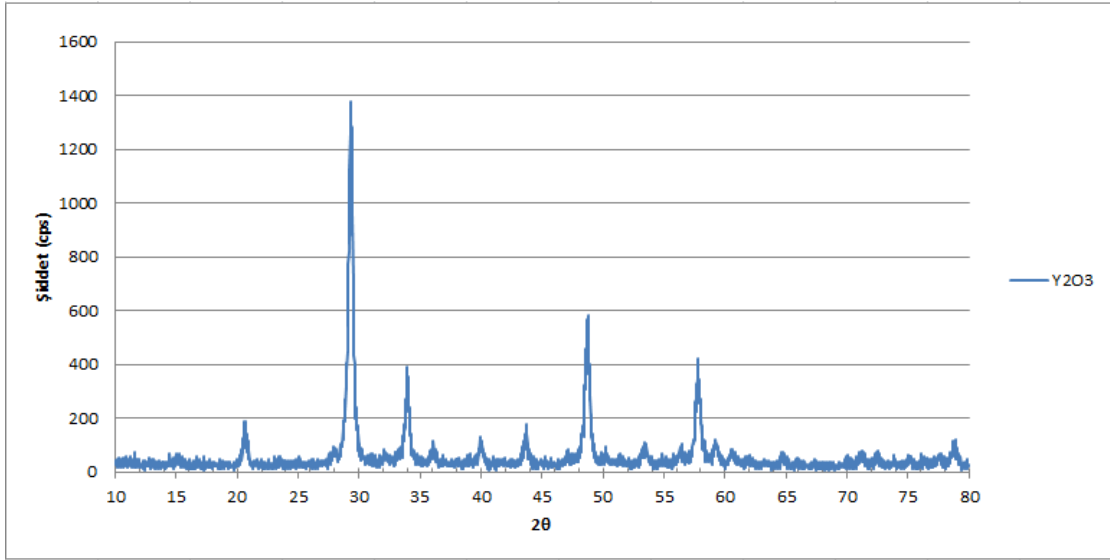
Şekil 6.9. Ürenin XRD paterni

Şekil 6.10'da ürenin azot atmosferinde gerçekleştirilen ısı analizleri yer almaktadır. Termal analiz sonuçları incelendiğinde ürenin yaklaşık 700°C'ye kadar termal reaksiyonlarını tamamlamaktadır. Ürenin 133-141°C'de eridiği biüre formuna dönüştüğü aynı zamanda suyun uzaklaştığı, 235°C'de amonyak (NH_3) ve siyanit asit (HNCO) oluşumlarının gerçekleştiği, 380-400°C civarında ise NH_3 ve HNCO bozunumu sonucu kütle değişimi meydana geldiği görülmektedir. Sıcaklığın artması ile 700°C'ye kadar kütle kaybının devam ettiği belirlenmiştir [154-156].

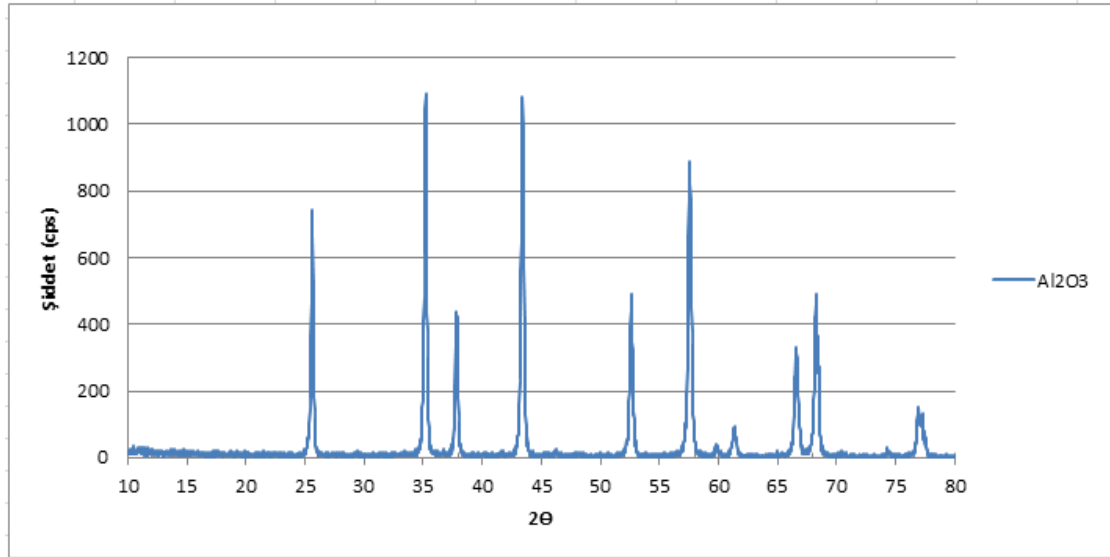


Şekil 6.10. Ürenin ısı analiz grafikleri

Sinterleme ilavesi olarak kullanılan itriyum oksit ve alüminyum oksitin XRD paterni incelendiğinde (Şekil 6.11-6.12), Y_2O_3 tozunun JCPDS PDF No: 071-0099 kart numaralı itriyum oksit olduğu tespit edilmiştir Al_2O_3 'ün JCPDS PDF No: 071-3646 kart numarasına sahip alüminyum oksit olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.11. İtريum oksit XRD paterni

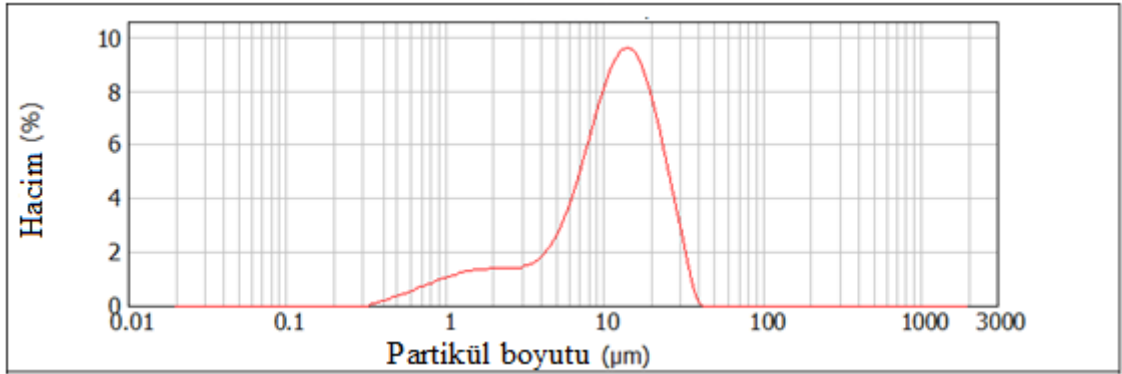


Şekil 6.12. Alüminyum oksit XRD paterni

6.2. SiC Tane Boyutunun Etkisine Ait Deney Sonuçları

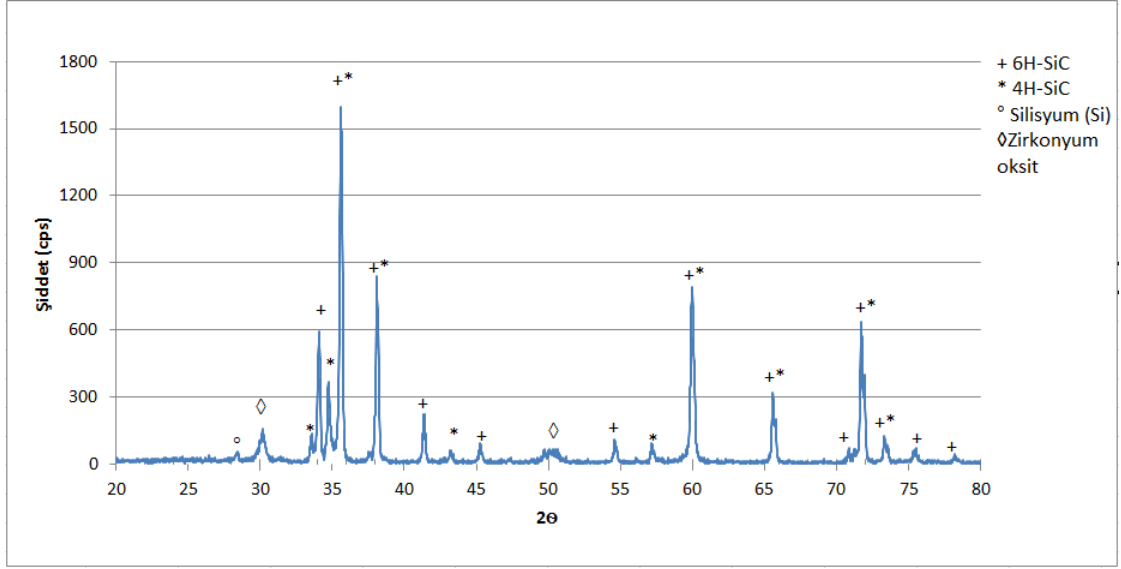
SiC tane boyutunun etkisinin belirlenmesi ile ilgili çalışmada numuneler 37 μm ve 2 μm tane boyutunda iki farklı α -SiC tozu ile hazırlanmıştır. Kompozit toz üretiminde (H_3BO_3):($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) mol oranı 1:3'tür. α -SiC(37 μm), borik asit ve üre etanol içinde bilyeli değirmende 5mm'lik zirkonya bilye kullanılarak 48 saat öğütme işlemine tabi tutulmuştur. 37 μm ve 2 μm tane boyutundaki α -SiC tozları ile planatery değirmende borik asit : üre oranı 1:3 olacak şekilde 10mm çapında 11mm boyunda silindirik Si_3N_4 bilyeler kullanılarak 300rpm, 90dak süreyle öğütülerek numuneler hazırlanmıştır.

S37-B numunesinin bilyeli değirmende öğütme işlemi sonrasında elde edilen kompozit toz karışımının tane boyut dağılımı Şekil 6.13'dir ve D10: 2,192, D50: 11,531 ve D90: 23,354 μm olarak ölçülmüştür. 37 μm α -SiC tozunun tane boyut dağılımı ile karşılaştırıldığında SiC tanelerinin bir miktar öğütülmüş olduğu belirlenmiştir.



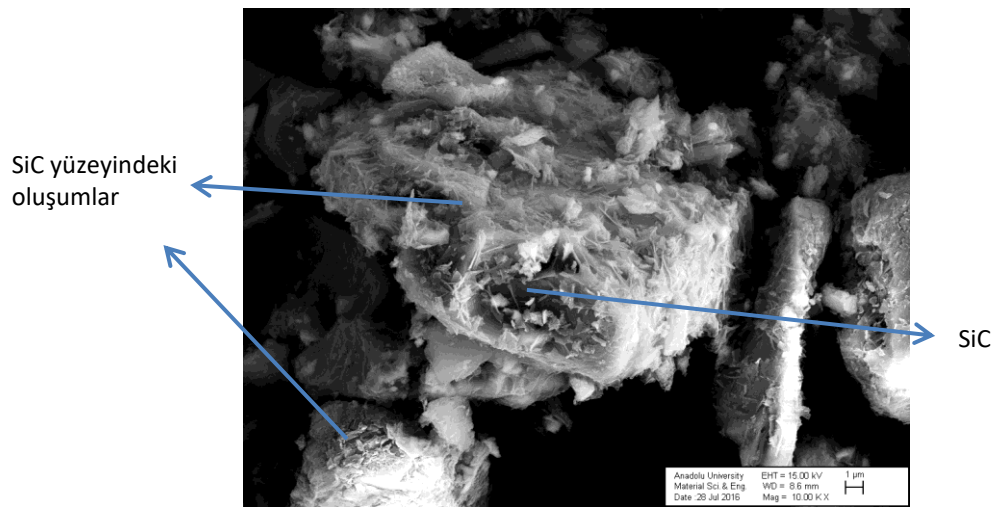
Şekil 6.13. S37-B numunesine ait tane boyut dağılımı

S37-B numunesinin 850°C'de kalsinasyon sonrası XRD paterni Şekil 6.14'de, SEM görüntüleri Şekil 6.15'de ve EDX analizi Şekil 6.16'dadır. 850°C'de kalsinasyon sonrası S37-B numunesinde SiC fazlarının değişmeden korunduğu, zirkon bilyelerden kaynaklı zirkonyum oksit (JCPDS PDF No: 081-1322) kirliliğinin olduğu belirlenmiş ve BN bulunamamıştır.

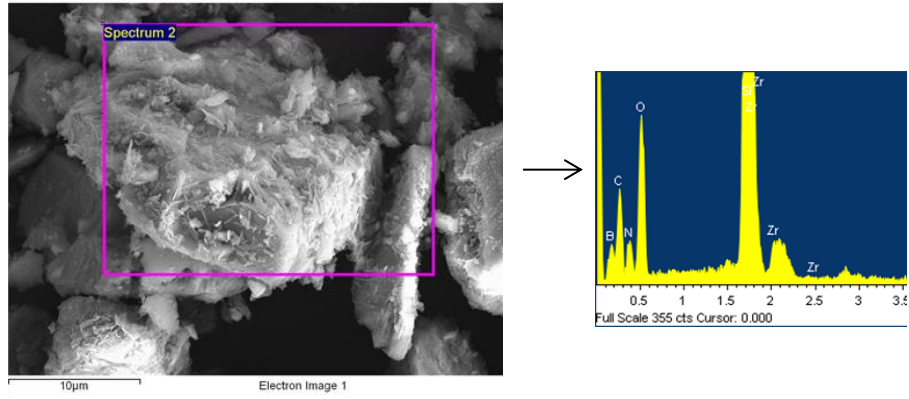


Şekil 6.14. 850°C'de kalsinasyon sonrası S37-B numunesine ait XRD paterni

Literatür incelendiğinde hBN oluşumunun 1500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştiği belirtilmektedir [4, 95, 97, 131]. Hubacek ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bor nitrürün 1300°C'ye ısıtıldığında turbostratik, 1300-1600°C arasında mezografitik, 1600°C üzerinde ise kristalin hekzagonal yapıda olduğunu belirtmişlerdir [157]. Bu sebeple hekzagonal formda BN'ün oluşmadığı düşünülmektedir. SEM görüntülerinde SiC tanelerinin etrafında üre ve borik asitin reaksiyonundan kaynaklı oluşumlar mevcuttur. EDX analizinde bor, azot, oksijen, silisyum, karbon ve zirkonyum pikleri vardır.

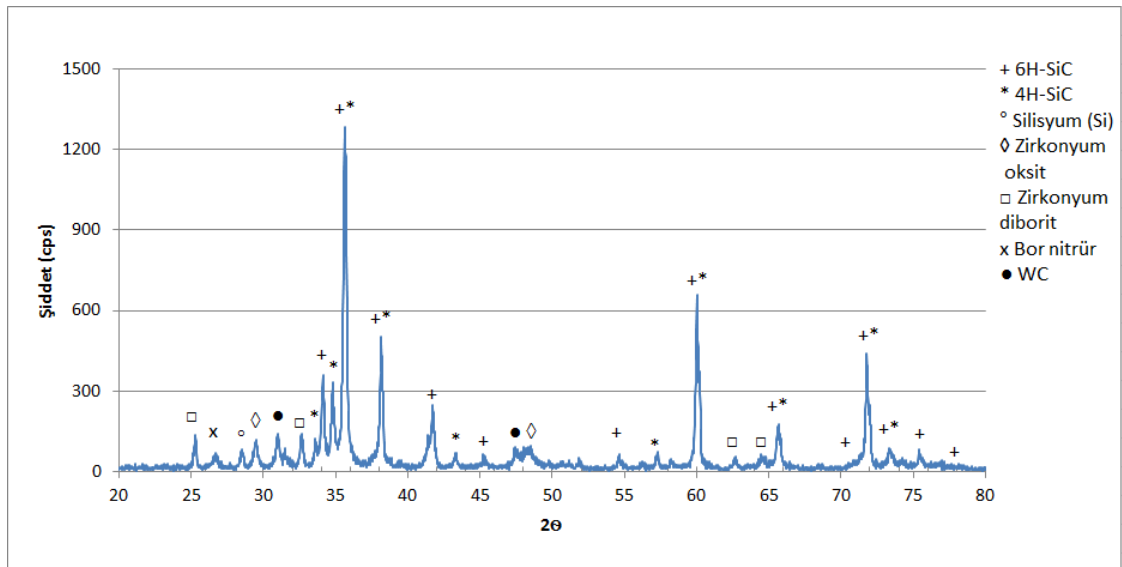


Şekil 6.15. 850°C'de kalsinasyon sonrası S37-B numunesine ait SEM görüntüsü

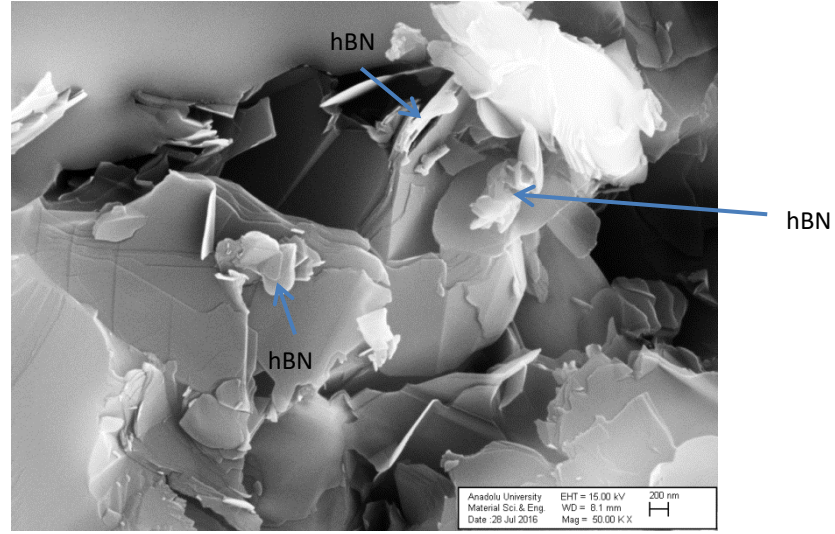


Şekil 6.16. 850°C'de kalsinasyon sonrası S37-B numunesine ait EDX analizi

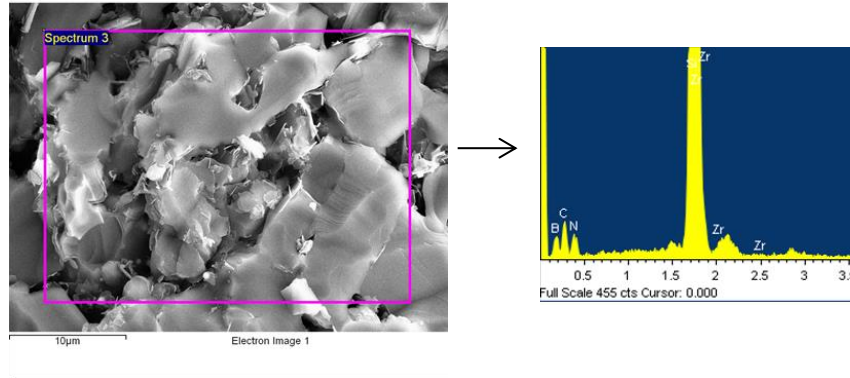
S37-B kompozit toz numunesi 2000°C'de SPS ile sinterlendiğinde XRD paterninde (Şekil 6.17) JCPDS PDF No: 034-0421 nolu hBN yapısı tespit edilmiştir. SEM görüntülerinde de (Şekil 6.18) hBN yapısı görülmektedir. EDX analizinde (Şekil 6.19) 850°C'de görülen oksijen varlığı belirlenememiştir. SiC yapısındaki fazların aynen korunduğu, zirkonyum oksidin bir kısmının kaldığı, bir kısmının ise zirkonyum diborite (JCPDS PDF No: 034-0423) dönüştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca numunede XRD numunesi hazırlanırken kullanılan öğütücü kaynaklı JCPDS PDF No: 051-0939 kart numarasına sahip tungsten karbür kirliliği görülmektedir.



Şekil 6.17. 2000°C'de sinterlenmiş S37-B numunesine ait XRD paterni

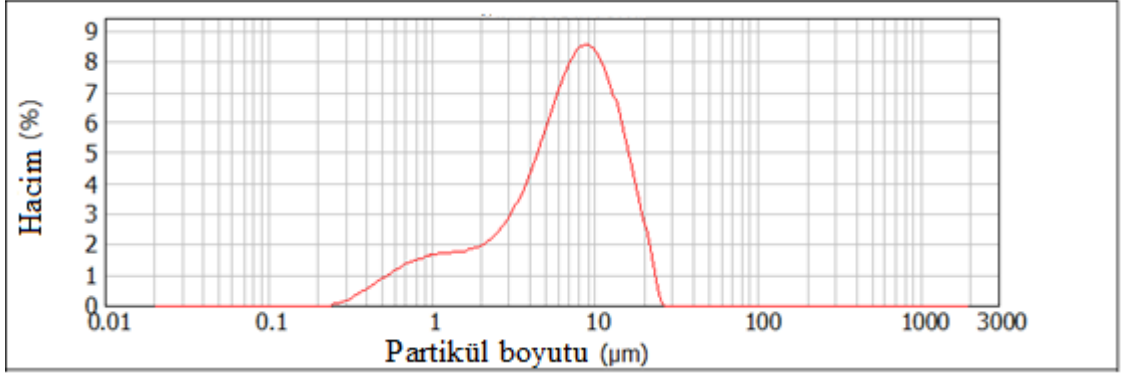


Şekil 6.18. 2000°C'de sinterlenmiş S37-B numunesine ait SEM görüntüsü



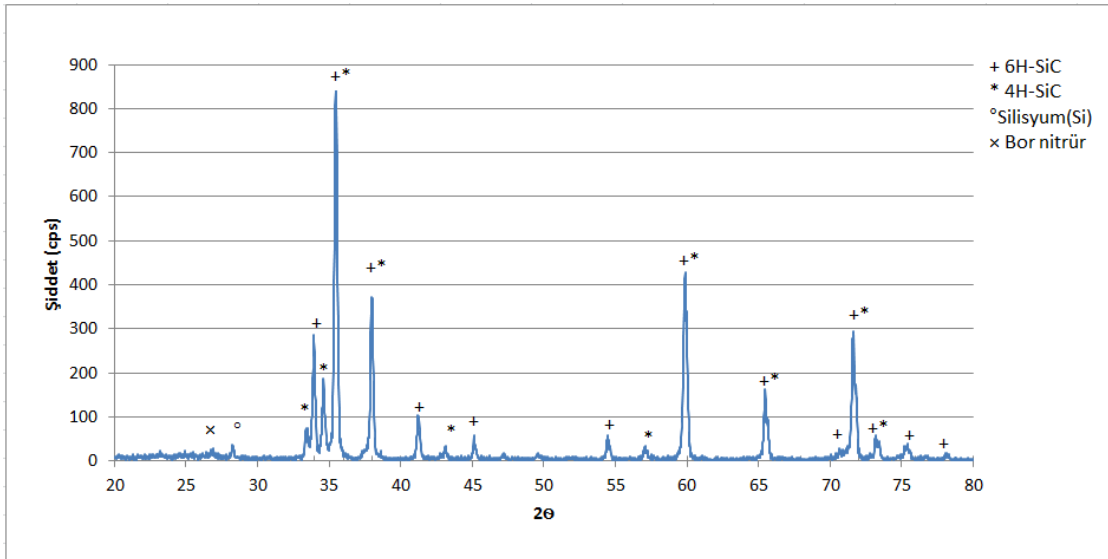
Şekil 6.19. 2000°C'de sinterlenmiş S37-B numunesine ait EDX analizi

37 μ m'lik SiC ile hazırlanan S37-P numunesinin planatery değirmende öğütme işlemi sonrasında elde edilen kompozit toz karışımının tane boyut dağılımı (Şekil 6.20) S37-B numunesine benzerdir fakat D10: 1,253, D50: 6,928 ve D90: 15,177 μ m değerlerinin yaklaşık %40 küçük olduğu ölçülmüştür. 37 μ m α -SiC tozunun tane boyut dağılımına (Şekil 6.5) görede öğütme gerçekleştiği söylenebilir.

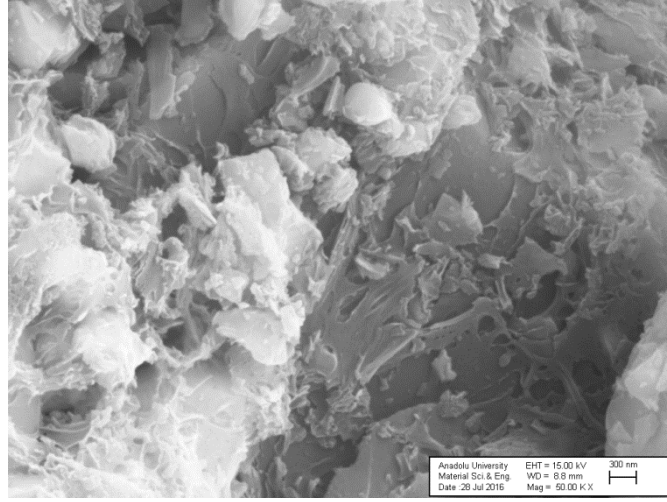


Şekil 6.20. S37-P numunesine ait tane boyut dağılımı

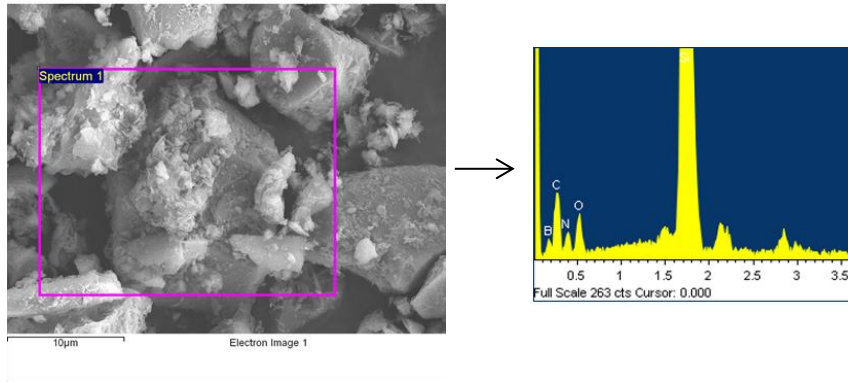
S37-P numunesinin 850°C’de kalsinasyon sonrası XRD analizi sonucunda küçük bir BN piki vardır (Şekil 6.21). SEM görüntüleri incelendiğinde SiC taneciklerinin etrafında ağımsı yapılar gözlenmiştir (Şekil 6.22). EDX analizinde bor, azot, silisyum, karbon ve oksijen tespit edilmiştir (Şekil 6.23). Öğütme işlemi planetary değirmende silisyum nitrür bilyeler kullanılarak yapıldığı için S37-P numunesinde kirlilik gözlenmemiştir.



Şekil 6.21. 850°C’de kalsinasyon sonrası S37-P numunesine ait XRD paterni

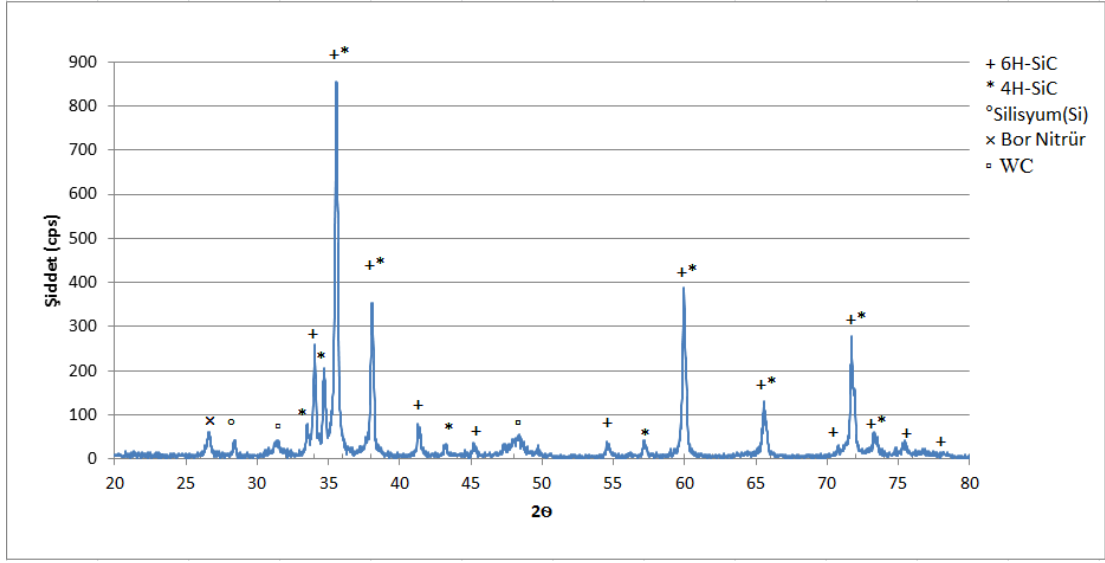


Şekil 6.22. 850°C'de kalsinasyon sonrası S37-P numunesine ait SEM görüntüsü

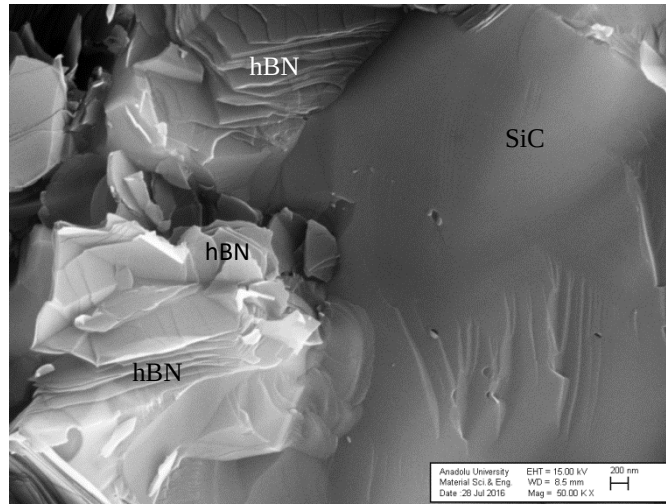


Şekil 6.23. 850°C'de kalsinasyon sonrası S37-P numunesine ait EDX analizi

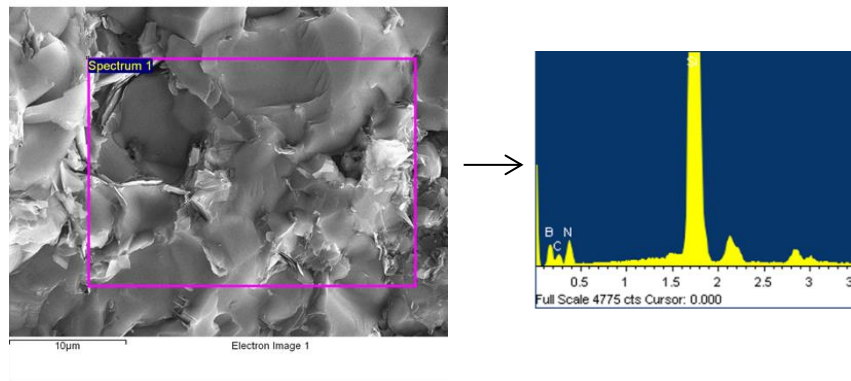
S37-P kompozit toz numunesinin 2000°C'de SPS ile sinterlenmesi sonucu XRD paterninde hBN oluştuğu ve numune hazırlamadan kaynaklı WC kirliliği görülmektedir (Şekil 6.24). SPS ile sinterlenmesine ait SEM görüntüleri (Şekil 6.25) ve EDX sonuçları da desteklemektedir. 850°C'de EDX analizi sonucu görülen oksijene rastlanmamıştır. Bu oksijenin reaksiyonlar sonucu sistemden uzaklaştığını BN oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 6.24. 2000°C'de sinterlenmiş S37-P numunesine ait XRD paterni

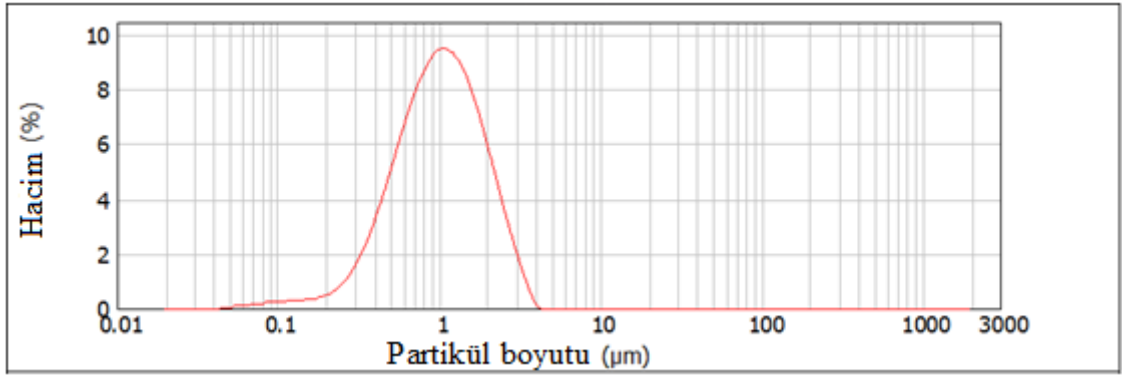


Şekil 6.25. 2000°C'de sinterlenmiş S37-P numunesine ait SEM görüntüsü



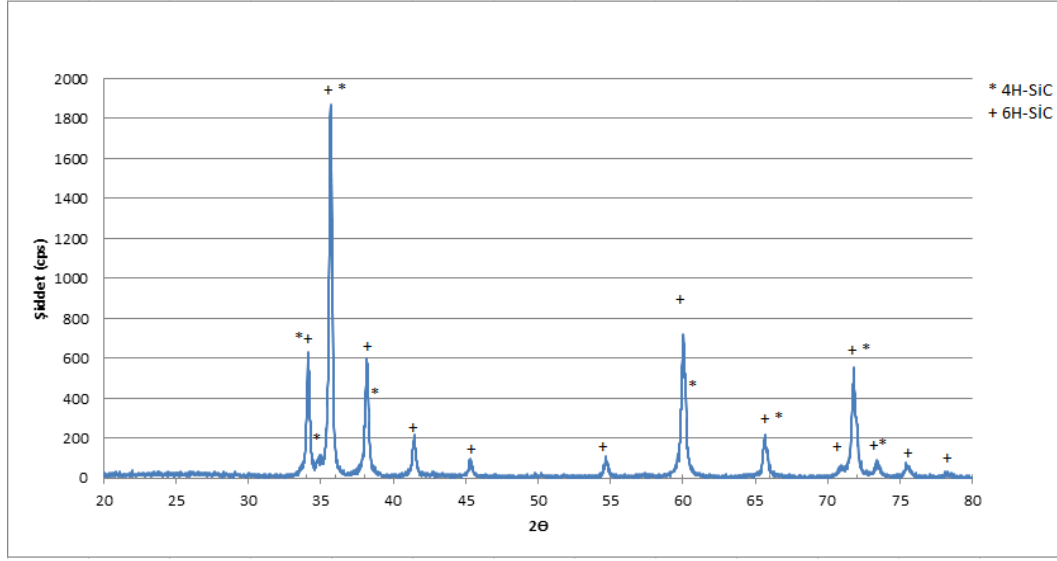
Şekil 6.26. 2000°C'de sinterlenmiş S37-P numunesine ait EDX analizi

S2-P numunesi 2 μm α -SiC tozu kullanılarak planatery değirmende hazırlanan kompozit toz karışımıdır. Tane boyut dağılımına (Şekil 6.27) göre D10: 0,419, D50: 1,001 ve D90: 2,127 olarak ölçülmüştür. 2 μm α -SiC tozunun tane boyut dağılımına göre aglomerelerin dağıldığı, Şekil 6.4’de dağıtıcı kullanılarak ölçülen tane boyut dağılımında bulunan 2 mikron üstündeki tanelerin burada da mevcut olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç öğütme esnasında aglomerelerin büyük çoğunluğunun dağıldığını fakat hala dağılmadan kalan aglomerelerin varlığını göstermektedir.

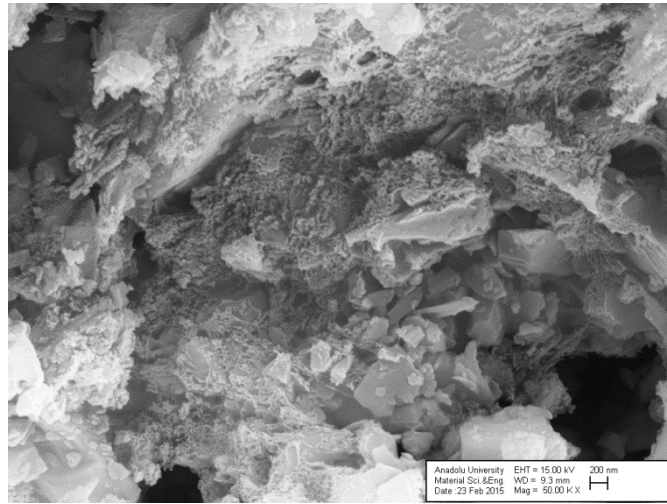


Şekil 6.27. S2-P numunesine ait tane boyut dağılımı

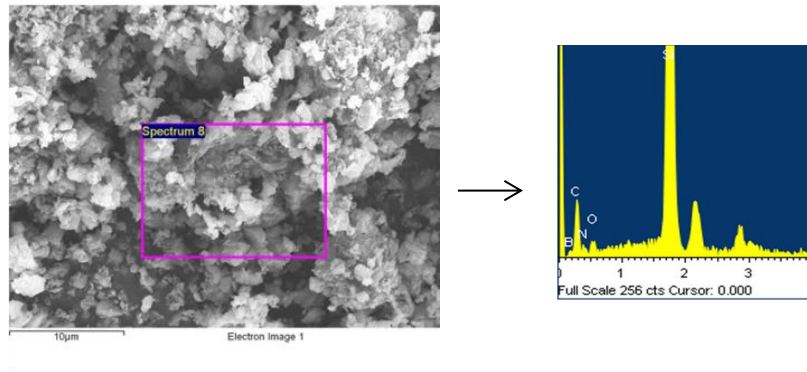
S2-P numunesinin 850°C’de kalsinasyon sonrası XRD paterni (Şekil 6.28) incelendiğinde Şekil 6.1’de verilen 2 μm SiC tozuna ait α -SiC’ün 4H-SiC (JCPDS PDF No: 022-1317) ve 6H-SiC (JCPDS PDF No: 075-8314) polimorflarının korunduğu görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.29) SiC taneciklerinin etrafında S37-B ve S37-P numunelerinde gördüğümüz ağimsı yapıların oluştuğu bor, azot, karbon, silisyum ve oksijen EDX analizinde tespit edilmiştir (Şekil 6.30).



Şekil 6.28. 850°C'de kalsinasyon sonrası S2-P numunesine ait numunesi XRD paterni

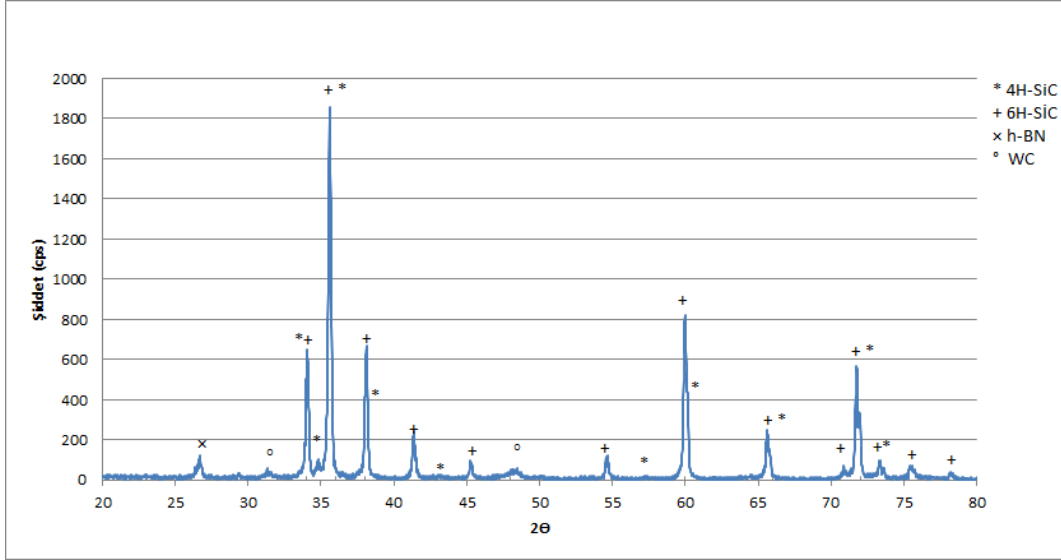


Şekil 6.29. 850°C'de kalsinasyon sonrası S2-P numunesine farklı büyütmelere ait numunesi SEM görüntüleri

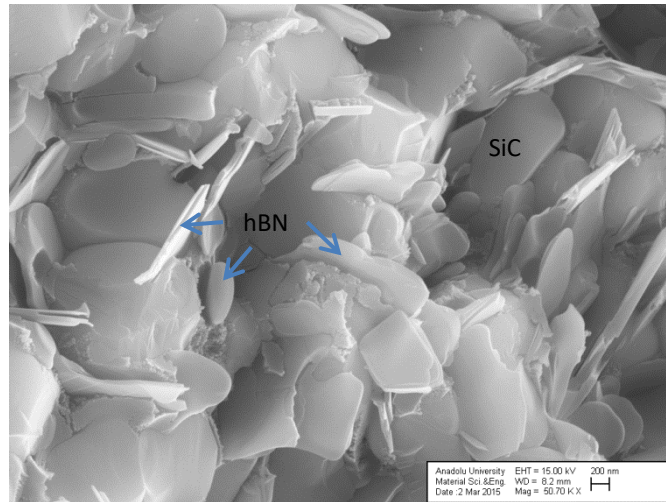


Şekil 6.30. 850°C'de kalsinasyon sonrası S2-P numunesine ait EDX analizi

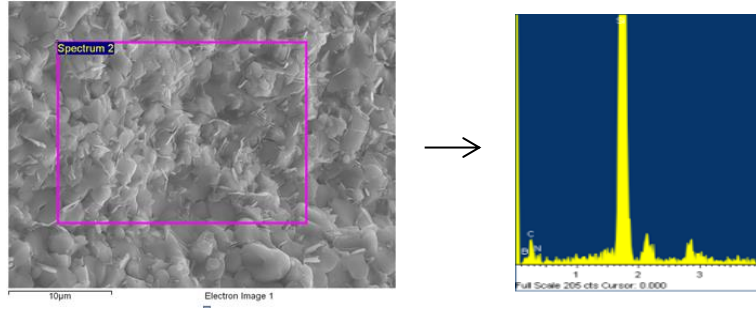
S2-P kompozit toz numunesinin 2000°C’de SPS ile sinterlenmesi sonucu XRD paternine (Şekil 6.31) göre 4H ve 6H-SiC yapılarının korunduğu, JCPDS PDF No: 034-0421 nolu hBN oluştuğu için numune hazırlanırken kullanılan öğütücünden kaynaklı olarak tungsten karbür kirliliği tespit edilmiştir. SEM görüntüleri (Şekil 6.32) ve EDX sonuçları (Şekil 6.33) bunu desteklemektedir.



Şekil 6.31. 2000°C’de sinterlenmiş S2-P numunesine ait XRD paterni



Şekil 6.32. 2000°C’de sinterlenmiş S2-P numunesine ait SEM görüntüsü



Şekil 6.33. 2000°C’de sinterlenmiş S2-P numunesine ait EDX analizi

Tablo 6.1’de farklı α -SiC tane boyutlu 2000°C’de sinterlenen numunelere ait fiziksel özellikler verilmiştir. Bilyalı değirmende öğütülen S37-B numunesinin planatery değirmende öğütülen S37-P numunesine göre su emme değeri daha yüksek, yoğunluğu daha düşük ve sertlik değeri daha azdır. Sertlik ölçümlerinde bazı noktalarda çökmeler meydana gelmiştir. Bu sonucun planatery değirmende kompozit tozun tane boyut dağılımının bilyalı değirmene göre %40 daha küçük olmasından kaynaklandığı ifade edilebilir. S2-P numunesinde ise su emme değerinin yüksek ve sertlik değerinin düşük olduğu görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde S2-P numunesinde diğer numunelere göre hBN tanelerinin daha homojen dağılmış olması sertlik değerinde düşmeye neden olmuştur.

Tablo 6.1. Numunelerin fiziksel özellikleri

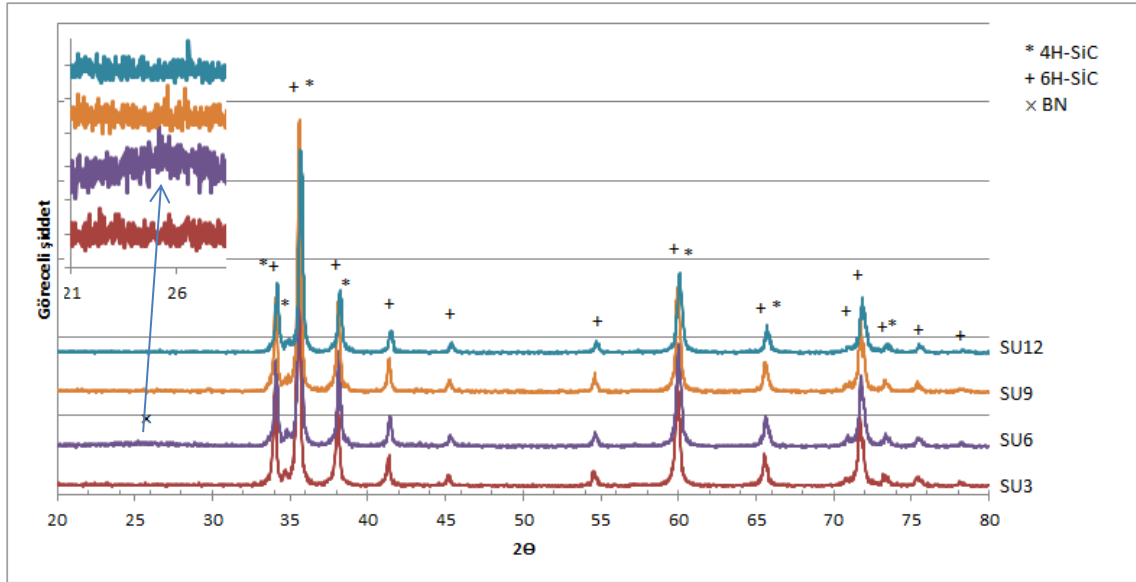
Numune Kodu	Su emme %	Bulk Yoğunluk (gr/cm ³)	Sertlik (GPa)
S37-B	1,48	2,83	5,9
S37-P	0,32	2,92	15,80
S2-P	1,29	2,91	7,85

6.3. Üre Miktarlarının Etkisine Ait Deney Sonuçları

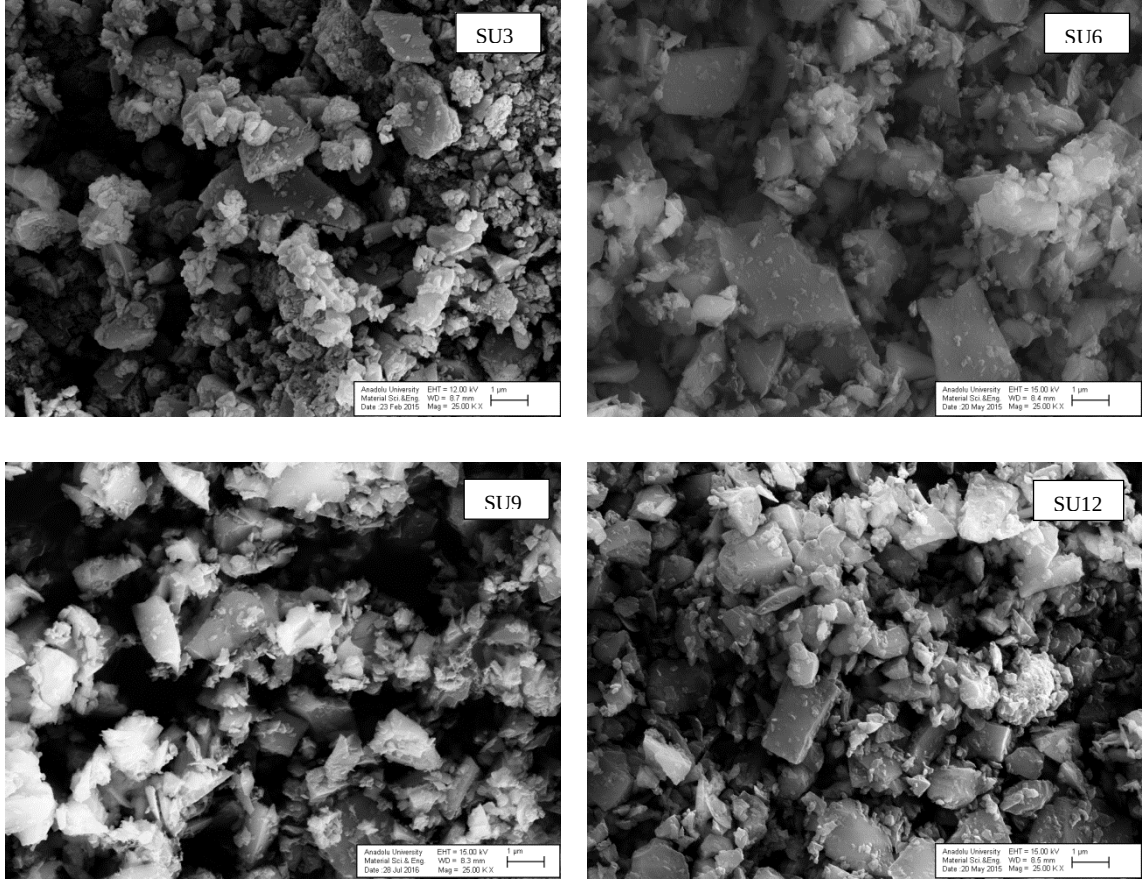
hBN-SiC kompozit tozlarının üretiminde üre miktarının hBN oluşumuna etkisini belirlemek amacıyla farklı üre oranlarında denemeler yapılmıştır. Çalışmalar 2µm tane boyutuna sahip α -SiC kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kompozit içerisinde %17,5 hBN oluşacak şekilde (H₃BO₃):(CO(NH₂)₂) mol oranı 1:3,1:6,1:9ve 1:12 olarak etanol içerisinde planatery değirmende 10mm çapında 11mm boyunda silindirik Si₃N₄ bilyeler

kullanılarak 300rpm’de 90dak öğütülmüştür. Numuneler $(\text{H}_3\text{BO}_3):(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ oranlarına göre sırası ile SU3, SU6, SU9 ve SU12 olarak kodlanmıştır. Kompozit toz karışımlarının tane boyut dağılımı ölçülmüş ve benzer tane boyut dağılımlarına sahip oldukları belirlenmiştir.

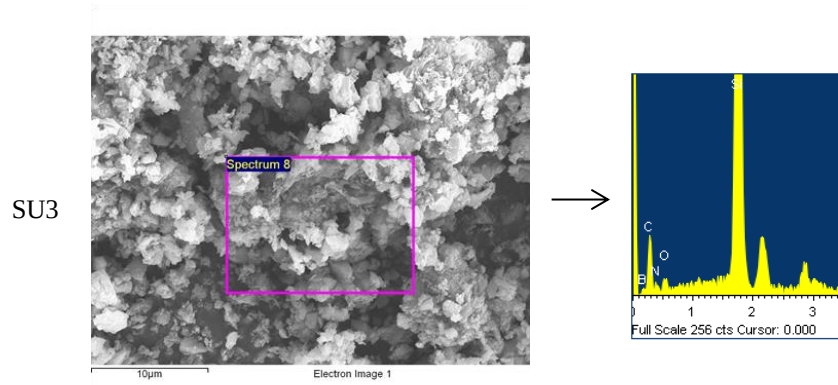
Kompozit toz karışımlarının 850°C’de kalsinasyon uygulandıktan sonra faz analizleri yapılmış (Şekil 6.34), mikro yapıları incelenmiştir (Şekil 6.35). 850°C’ de kalsinasyon sonrası SU6 numunesi hariç fazlarda bir değişim tespit edilememiştir. SU6 numunesinde yapıda amorf BN belirlenmiştir. Mikroyapı görüntülerinde BN görülememektedir. Tüm numunelerin EDX analizinde (Şekil 6.36) bor, azot, silisyum, oksijen ve karbon mevcuttur.



Şekil 6.38. 850°C’de kalsinasyon sonrası SU3, SU6, SU9 ve SU12 numunelerine ait XRD paternleri



Şekil 6.35. 850°C’de kalsinasyon sonrası SU3, SU6, SU9 ve SU12 numunelerine ait SEM görüntüleri



Şekil 6.36. 850°C’de kalsinasyon sonrası SU3 numunesine ait EDX analizi

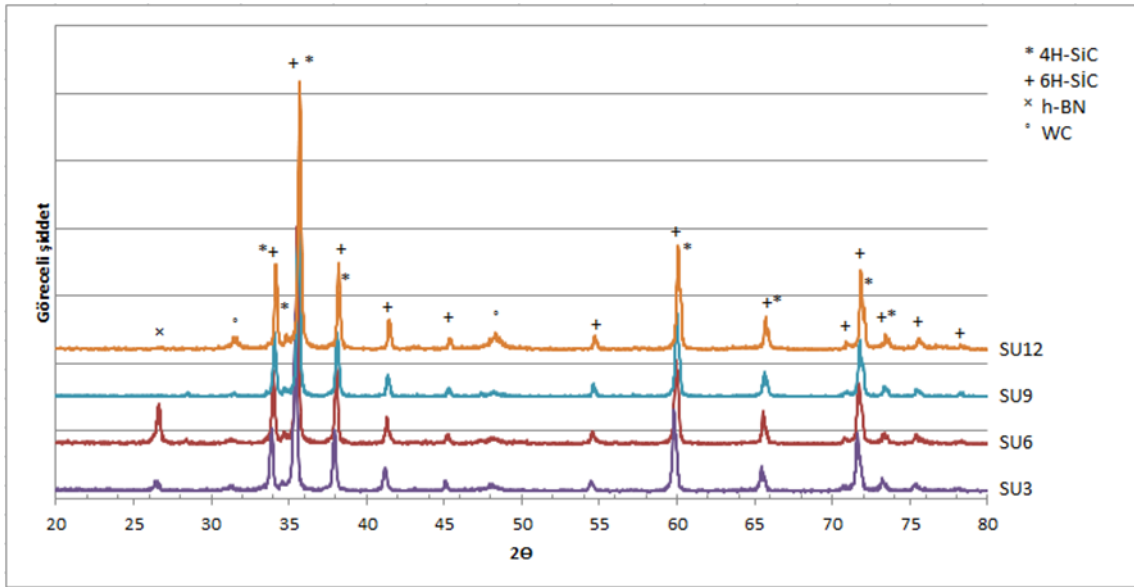
SU3, SU6, SU9 ve SU12 kompozit toz numunelerinin 2000°C’de SPS ile sinterleme sonrası faz analizleri (Şekil 6.37) incelendiğinde BN oluşumu üzerine üre miktarının etkili olduğu bulunmuştur. $(\text{H}_3\text{BO}_3): (\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ oranının 1:3’den 1:6’ya artırılması ile hBN oluşumunda artış olduğu belirlenmiştir. Bunun bor ile bağlanacak azot miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat SU9 ve SU12 numunesinde üre miktarının daha fazla artırılmasının hBN oluşumunu azalttığı bulunmuştur. Üre miktarının artırılmasının etkisi SEM görüntülerinden (Şekil 6.38) açıkça izlenebilmektedir. EDX analizinde (Şekil 6.39) bor, azot, silisyum, karbon ve oksijen mevcuttur.

Üre kullanılarak ilk turbostratik bor nitrür literatür kısmında belirtildiği gibi O’Connor tarafından sentezlenmiştir [96, 97]. Literatürde farklı uygulamalarda H_3BO_3 ve $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ kullanılarak BN sentezlendiği çalışmalar mevcuttur. Farklı çalışmalarda hBN üretiminde $\text{H}_3\text{BO}_3:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ mol oranları 1:1 [99], 1:2,5 [7, 33], 1:3 [10, 32, 129], 1:6 [100, 127], 1:6-1:72 aralığında değişen oranlarda [102] ve 1:9 [128] olarak çeşitli araştırmalarda kullanılmıştır. BN nanotüp sentezinde $\text{H}_3\text{BO}_3:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ mol oranlarının 1:6-1:72 aralığında değiştirildiğinde üre oranının artması ile hBN tabakalarının sayısının ve kalınlığının azaldığı yüzey alanının arttığı ifade edilmiştir [102].

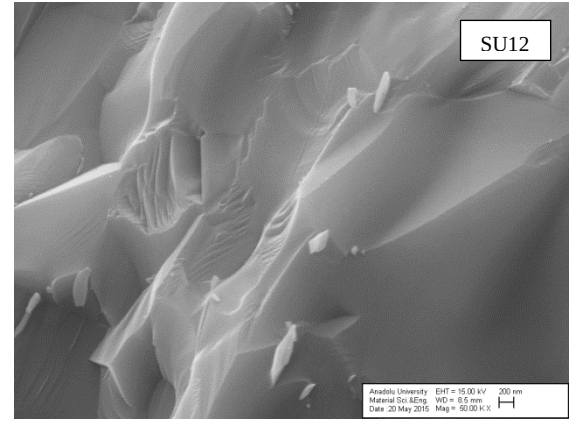
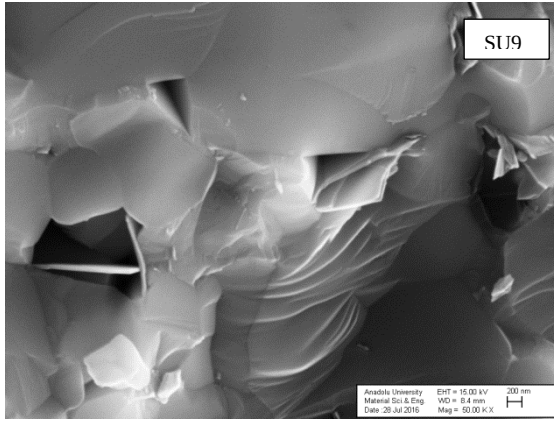
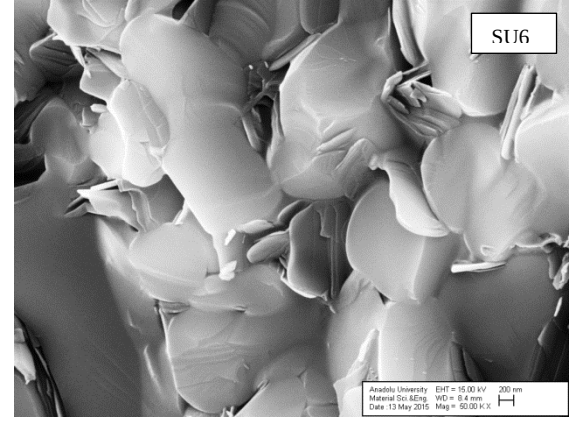
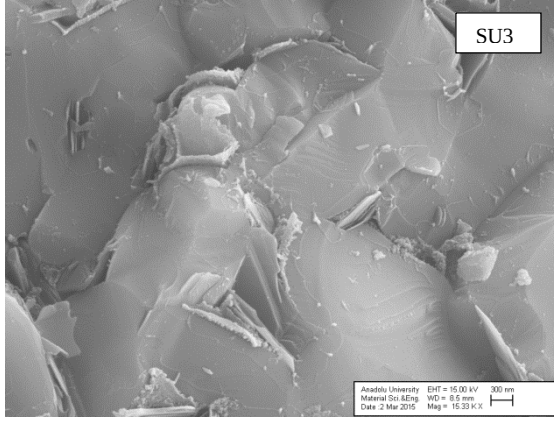
Mu ve arkadaşlarının SiC_f/SiC kompozitlerin arayüzeylerini artan üre oranlarında BN ile kapladıkları bir çalışmada BN sentezleme sürecinde aşırı ürenin, üre ve borik asit reaksiyonları sırasında katılaşma sağladığını belirtmişlerdir. Isıl işlem esnasında ürenin yoğunlaşma ve hidroliz reaksiyonlarının 160°C ile 200°C arasında gerçekleştiğini ve aşırı miktarda amonyak salınımı olduğunu açıklamışlardır. Sıcaklık arttıkça üreden kondense olan poliüre ile üre ve borik asitin reaksiyonu ile oluşan eriyik ara ürünlerinin homojen bir şekilde karıştığını ve sonra pürüzsüz ve düzgün bir yapıda katılaştığını ifade etmişlerdir. Uygun miktarda üre, poliüreden hidrolizasyon sonucu B_2O_3 ile reaksiyona girmek için gerekli olan amonyakın serbest kalabileceği belirtilmektedir. Üre miktarı arttıkça, katılaşma prosesine çok sayıda poliüre katıldığı, böylece kaplamaların daha da homojenleştiği ve eriyik ürünleri içinde aşırı B_2O_3 ’in paketlendiğini ifade edilmiştir. Bu durumda, üre ve borik asit aşırı yüksek oranda olduğunda, paketlenmiş B_2O_3 ’in amonyak ile temas edemediği ve kimyasal reaksiyonun yeterince gerçekleşemediğini, sonuçta poliüre ve B_2O_3 ’in BN’nin kristalleşmesini azalttığı sonucuna varmışlardır. Üre ve borik asit molaritesinin artması ile BN’ün

kristallenmesinin azaldığı ve bununla birlikte kaplamaların homojenliğinin arttığını ileri sürmüşlerdir [158].

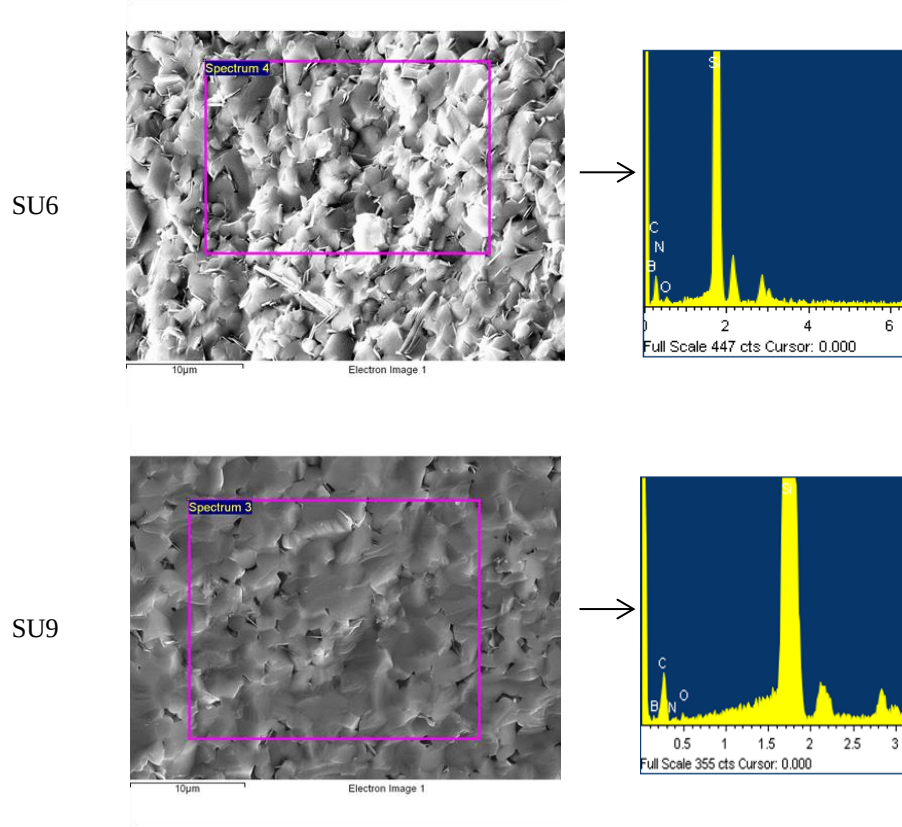
SU9 ve SU12 numunelerinde artan üre oranı ile aşırı poliüre oluşumu sonucu katılaşma esnasında B_2O_3 'in sıvı olarak numunelerin içerisine paketlenildiği ve amonyak ile temas edemediği, bu yüzden BN oluşumunun azaldığı tezi doğrulanmaktadır. Numune hazırlamadan kaynaklı WC kirliliği tüm numunelerde belirlenmiştir.



Şekil 6.37. 2000°C'de sinterlenmiş SU3, SU6, SU9 ve SU12 numunelerine ait XRD paternleri



Şekil 6.38. 2000°C'de sinterlenmiş SU3, SU6, SU9 ve SU12 numunelerine ait SEM görüntüleri



Şekil 6.39. 2000°C’de sinterlenmiş SU6 ve SU9 numunelerine ait EDX analizleri

Üre miktarının değiştiği numunelerdeki fazlarının miktarsal oranları (kantitatif XRD analizi) Rietveld metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Uygulanan metot ile, yüksek çözünürlüklü XRD paternlerinin kristal yapı dosyalarını içeren veri tabanları kullanılarak gerekli pik düzeltmeleri (Rietveld Refinement) yapılmakta ve standart sapma oranları ile birlikte fazların % oranları hesaplanabilmektedir [148]. Numunelerin Rietveld analiz sonuçları incelendiğinde (Tablo 6.2) üre miktarının artması ile hesaplanan hBN miktarında %5,22’den %17,02’ye bir artış olduğu belirlenmiştir. SU6 numunesinde teorik miktarın %97,26’lık oluşum ile en yüksek hBN miktarı elde edilmiştir. Üre miktarının daha fazla artırılması ise hBN oluşumu SU9 da %0,30’a, SU12 de %0,46’ya düşmüştür, XRD paternleri ve mikroyapı görüntüleri de bu sonucu desteklemektedir.

Tablo 6.2. 2000°C’de sinterlenmiş üre denemelerine ait numunelerin Rietveld analiz sonuçları

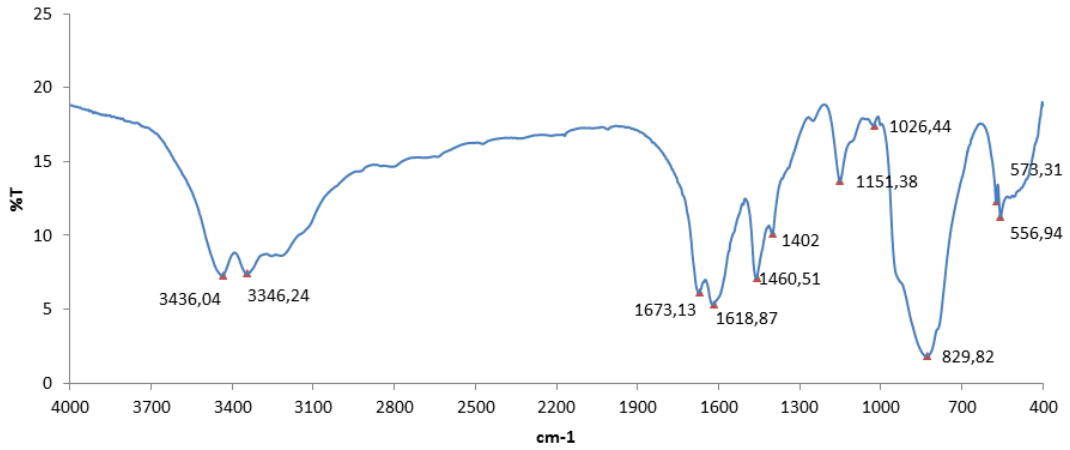
Num. Kodu	% 6-H SiC	% 4-H SiC	% WC	Teorik % hBN	Hesaplanan % hBN	hBN gerçekleşme %
SU3	88,92	5,16	0,70	17,5	5,22	29,83
SU6	76,94	5,48	0,56	17,5	17,02	97,26
SU9	93,82	5,35	0,53	17,5	0,30	1,71
SU12	92,45	5,62	1,47	17,5	0,46	2,63

SU3 numunesi kompozit toz karışımına ait FTIR analizi Şekil 6.40’da yer almaktadır. SU3 kompozit toz karışımına ait FTIR analizinde 1673,13 cm^{-1} ’de yer alan gerilme frekansının C=O bağına ait, 3436,04 cm^{-1} frekansının tetragonal üreye 3346,24 cm^{-1} ’de yer alan frekansın ise hekzagonal üreye ait N–H bağının gerilme frekansı olduğu, 1618,87 cm^{-1} ’de yer alan pikin N-H piki olduğu düşünülmektedir. 1460,51 cm^{-1} ve 1026,44 cm^{-1} ’de yer alan piklerin C-N bağlarına ait olduğu belirlenmiştir.

Peak ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada borik asitin açıkça 1400 cm^{-1} ’de B-O bağlarına ait 1150 cm^{-1} ’de ise B-O-H bağlarına ait pikinin olduğunu göstermişlerdir [159]. SU3 kompozit toz karışımına ait FTIR analizinde 1151 cm^{-1} ’deki pikin B-O-H bağına, 1402 cm^{-1} ’deki pikin ise B-O bağına ait olduğunu söyleyebiliriz. Literatürde 834 cm^{-1} ’de SiC’ün Si-C bağına ait pikinin yer aldığı belirtilmiştir [160]. Numunedeki 829,82 cm^{-1} ’de yer alan pikin Si-C bağına ait SiC piki olduğu tespit edilmiştir.

Manivannan ve Rajendran tarafından yapılan bir çalışmada saf üreye ait FTIR spektrumunda C=O bağına ait gerilme frekansına ait pikin 1677 cm^{-1} ’de yer aldığı belirtilmiştir. N–H ait gerilme frekansı 3455 cm^{-1} ’de deformasyon frekansı ise 1625 cm^{-1} ’de yer almaktadır. C–N gerilme frekansı ise 1453 cm^{-1} ’dedir. Metal yüzeyine ince film şeklinde kaplandığında frekanslarda küçük kaymaların olduğunu belirlemişlerdir. C=O frekansı 1677 cm^{-1} ’den 1660 cm^{-1} ’e, N–H’in 3455 cm^{-1} ’deki frekansı 3434 cm^{-1} ’e, 1625 cm^{-1} ’deki frekansı 1639 cm^{-1} ’e kaymıştır. C-N gerilme frekansı ise 1453 cm^{-1} ’den 1413 cm^{-1} ’e kaymıştır [161]. Yapılan başka bir çalışmada FTIR spektrumunda C=O bağına ait gerilme frekansının 1676 cm^{-1} ’de, bu çalışmada tetragonal üreye ait N–H bağının gerilme frekansının 3436 cm^{-1} ’den 3420 cm^{-1} ’e değiştiği, hekzagonal üreye ait N–H bağının gerilme frekansının 3333 cm^{-1} ’dan 3220 cm^{-1} ’e değiştiği, C–N frekansının ise

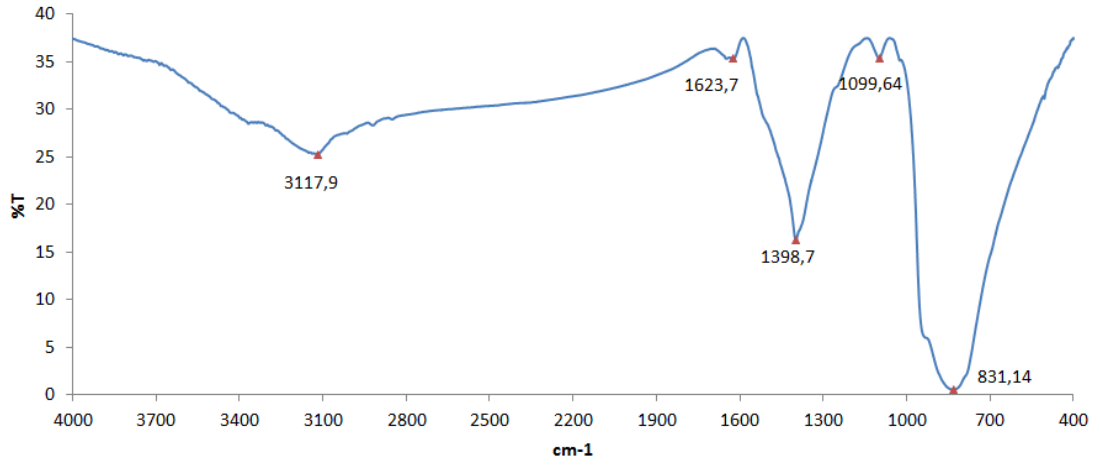
bağlar arası kısalmadan dolayı 1492 cm^{-1} 'den 1464 cm^{-1} 'e değiştiği ayrıca simetrik C-N frekansının 1000 cm^{-1} 'den 1014 cm^{-1} 'e değiştiği belirtilmiştir [162]. Grdadolnika ve Marechal üre ve üre-safsu üzerine yaptıkları FTIR çalışmasında üreye ait N-H frekansının $3437, 3343\text{ cm}^{-1}$, C=O frekansının 1599 cm^{-1} , N-H frekansının $1624, 1682\text{ cm}^{-1}$, C-N frekansının ise 1466 cm^{-1} 'de yer aldığını belirtmişlerdir [163].



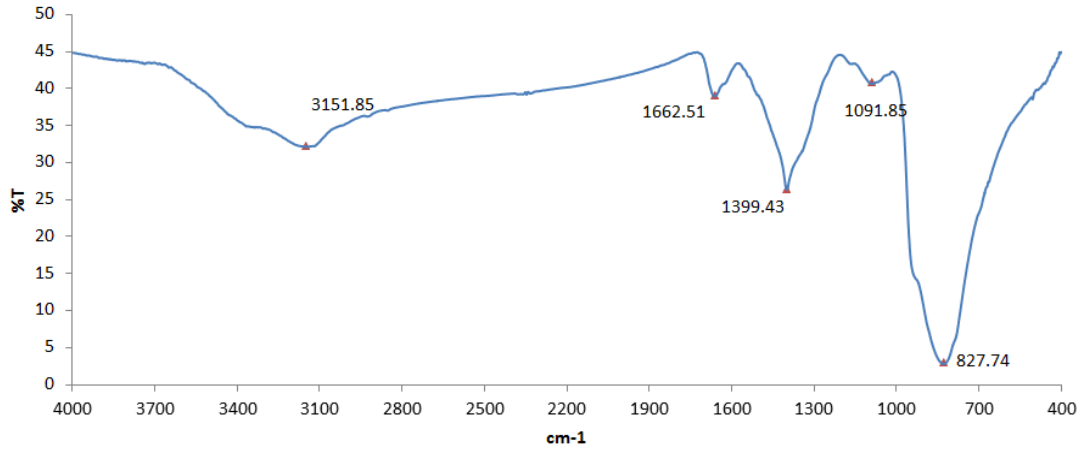
Şekil 6.40. SU3 kompozit toz karışımına ait FTIR analizi

SU3, SU6, SU9 ve SU12 nolu numunelerin 850°C 'de kalsinasyon işlemi sonrası yapılan FTIR analizi sonuçları Şekil 6.41-6.43'de yer almaktadır. Literatürde açık bir şekilde sp^2 bağlanmış hBN için iki karakteristik pik belirtilmiştir biri 800 cm^{-1} bulunan B-N-B, diğeri ise 1370 cm^{-1} dalga boyundaki B-N bağına ait olduğu ifade edilmektedir [164]. Farklı çalışmalarda B-N-B bağına ait pikin dalga boyu $760\text{-}822\text{ cm}^{-1}$, B-N bağına ait pikin dalga boyu ise $1365\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ aralığında verilmektedir [75, 81, 87, 114, 115, 119, 129, 165-167]. Sonuçlar incelendiğinde $1397\text{-}1399\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pik yapıda B-N bağının olduğunu, 830 cm^{-1} civarındaki pikin ise B-N-B ve Si-C piklerine ait olduğu literatür araştırması ile tespit edilmiştir. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ oranlarının artışı ile SU6 numunesinde BN piklerinin şiddetinin arttığı aşırı $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ artışında piklerin zayıfladığı görülmektedir ve artan üre oranı ile B-N-B ve B-N bağlarının zayıfladığı ortaya çıkmaktadır. Bu FTIR verileri, 1:6 oranından sonra artan $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ oranlarında BN oluşum veriminin düştüğünü göstermektedir. SU9 ve SU12 numunelerinde pik şiddetlerinin çok azaldığı ve daha az BN oluştuğunu belirlenmiştir. Literatürde $3000\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ frekansındaki pikin karakteristik sp^2 hibritleşmesine sahip C-H piki olduğu belirtilmiştir [168]. Numunelerde 850°C 'de kalsinasyon işlemi sonrası yapılan FTIR

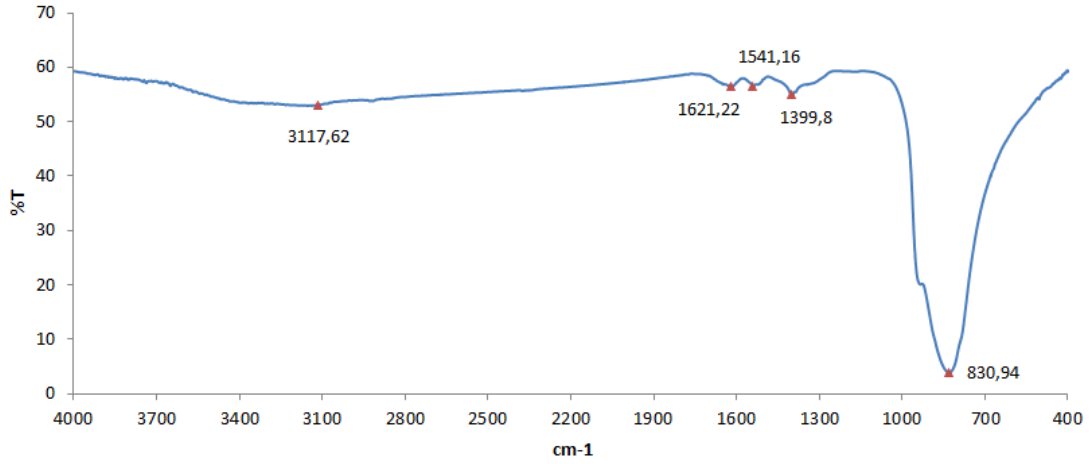
analizlerinde 3000 cm^{-1} civarındaki pikin C-H piki olduğu söylenebilir. $1621\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ frekansındaki piklerin ise literatür araştırmaları sonucu C=O titreşimine ait olduğu tespit edilmiştir [169, 170]. SU12 numunesindeki 1518 cm^{-1} 'de yer alan pikin C-O titreşimine ait olduğu literatür sonucuna göre belirlenmiştir [170]. Literatürde 1541 cm^{-1} 'de yer alan pikin N-H deformasyon piki olduğu belirtilmiştir [171]. SU9 numunesinde 1541 cm^{-1} 'de yer alan pikin N-H pikine ait olduğu söylenebilir.



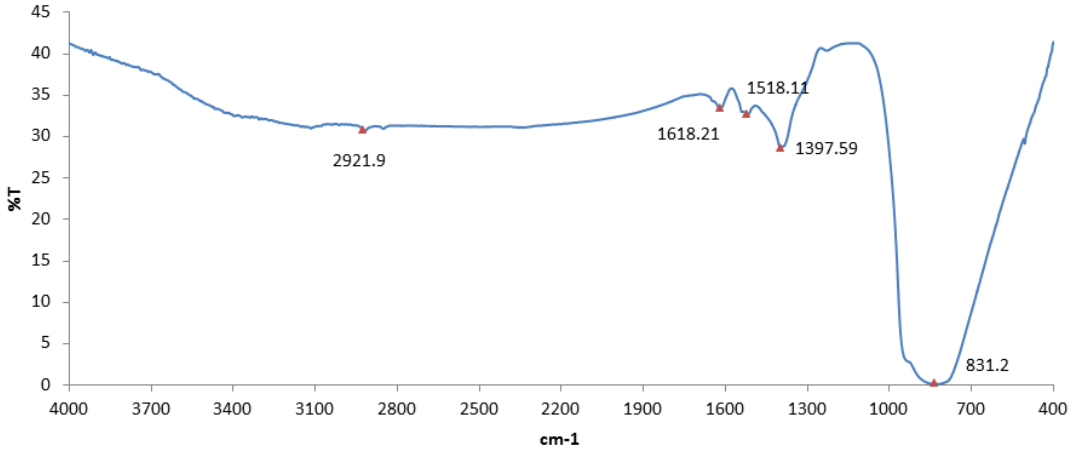
Şekil 6.41. 850°C 'de kalsinasyon sonrası SU3 numunesine ait FTIR analizi



Şekil 6.42. 850°C 'de kalsinasyon sonrası SU6 numunesine ait FTIR analizi

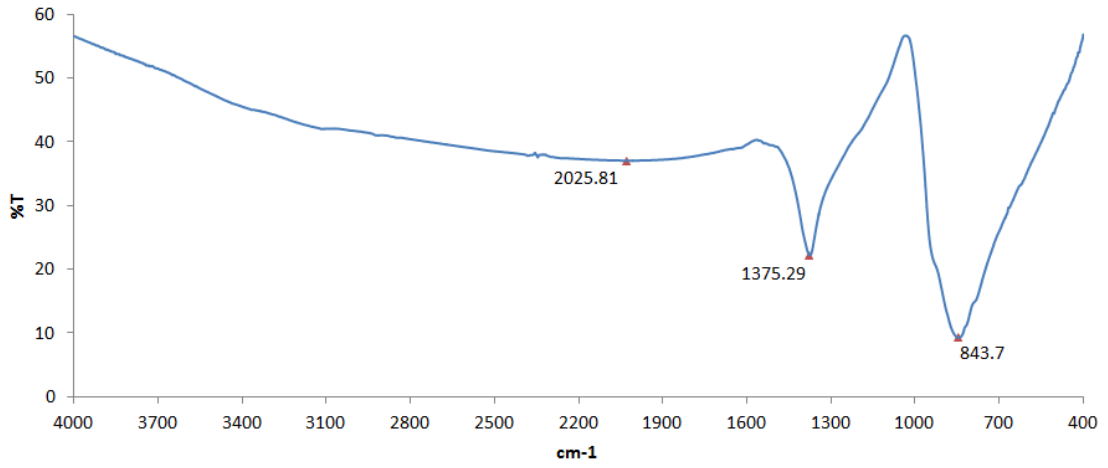


Şekil 6.43. 850°C’de kalsinasyon sonrası SU9 numunesine ait FTIR analizi

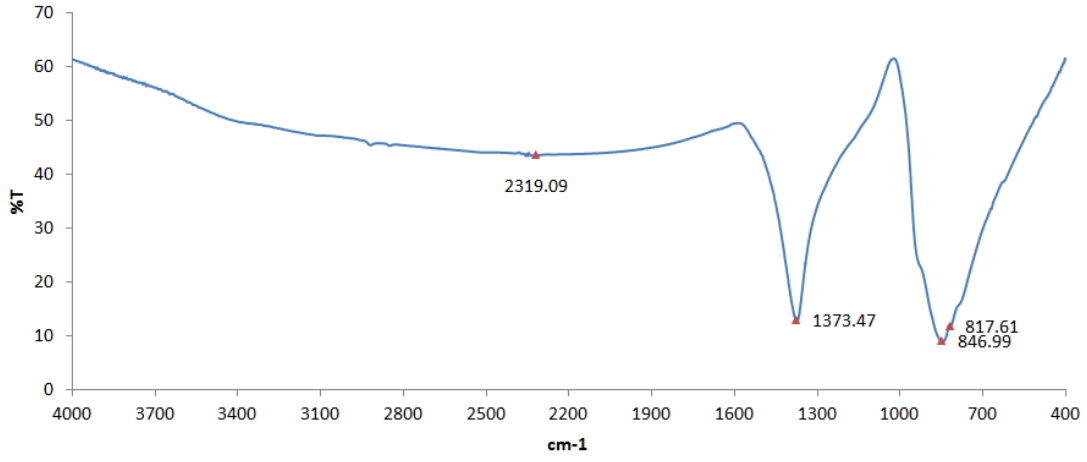


Şekil 6.44. 850°C’de kalsinasyon sonrası SU12 numunesine ait FTIR analizi

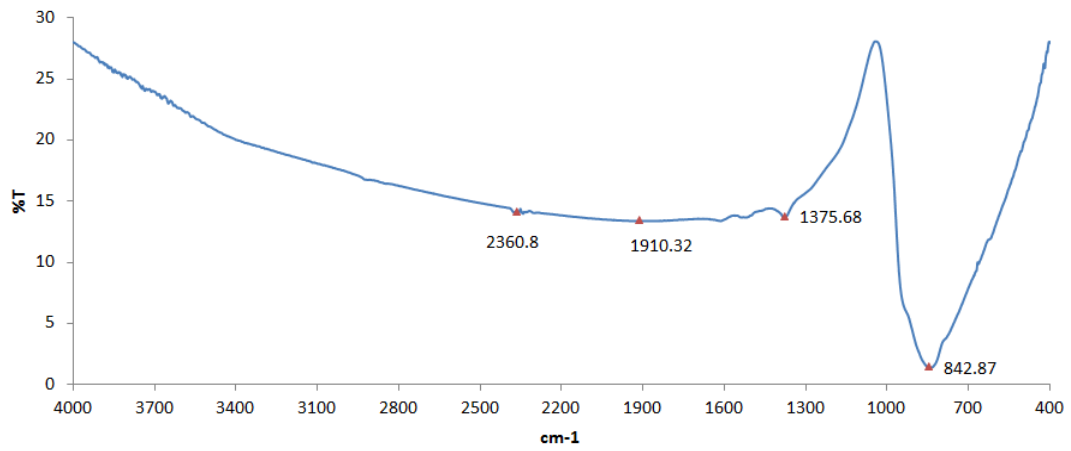
Üre miktarının değiştiği numunelerde 2000°C’de SPS ile sinterlenme işlemi sonrası numunelerin FTIR analiz sonuçları incelendiğinde (Şekil 6.45-48) 842-846 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan pikin 850 °C’de 830 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan pike göre kaymış olan Si-C ve B-N-B titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. 850°C’de kalsinasyon sonrasında 1397-1399 cm⁻¹ aralığında yer alan B-N bağına ait olan pikin ise 1373-1382 cm⁻¹ aralığına kaymış olduğunu belirlenmiştir. SU9 numunesinde 2360 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan pikin literatürde de açıklandığı gibi malzeme yüzeyine absorbe olmuş atmosferik CO₂’den kaynaklandığı düşünülmektedir [172, 173]. SU12 numunesinde bulunan 2092 cm⁻¹ frekansında bulunan pikin ise literatür taraması sonucunda Si-H gerilimine ait olduğu belirlenmiştir [174].



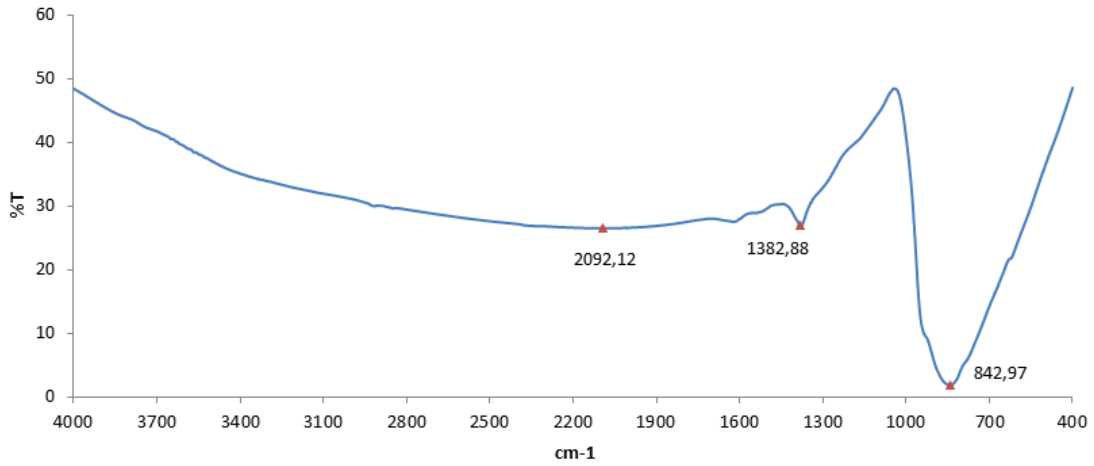
Şekil 6.45. 2000°C'de sinterlenmiş SU3 numunesine ait FTIR analizi



Şekil 6.46. 2000°C'de sinterlenmiş SU6 numunesine ait FTIR analizi



Şekil 6.47. 2000°C'de sinterlenmiş SU9 numunesine ait FTIR analizi



Şekil 6.48. 2000°C’de sinterlenmiş SU12 numunesine ait FTIR analizi

2000°C’de SPS ile sinterlenmiş numunelerin su emme değerleri incelendiğinde (Tablo 6.3) hBN oranı fazla olan SU3 ve SU6 numunelerinde hBN partiküllerinin bulunduğu bölgelerde oluşan porlardan kaynaklı olarak su emme değerinin yüksek olduğu hesaplanmıştır. hBN oranının %0,5’in altında bulunduğu SU9 ve SU12 numunelerinde ise su emme değerleri %0’dır. Relatif yoğunluk değerleri incelendiğinde üre oranının artması ile yoğunluk değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Üre oranının aşırı artması ile hBN oluşumunun azalması sonucu reaksiyona girmeden kalan B_2O_3 ’in yoğunlaşmaya sebep olduğu düşünülmektedir.

SiC’ün sinterlenmesinde bor sinterleme ilavesi olarak kullanılan bir malzemedir. Sistemde çok az miktarda olması dahi sinterleme yoğunluğunu etkilemektedir. Lu ve Zhang SiC’ün yoğunlaştırılmasında B ve C ilavesinin kullanıldığı ve genellikle ağırlıkça %0,3’den daha az bor ilavesi yapıldığında B ve C’un SiC tane sınırındaki difüzyonu artırarak tane büyümesi ve yoğunlaşmaya yol açtığını belirtmişlerdir [175]. Lorretta ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada SiC’ün SPS ile sinterlenmesi esnasında katkı olarak borun β -SiC matrisi eriterek SiC’deki karbon boşluklarının artmasıyla kafes difüzyonunu geliştiren katı bir çözelti oluşturduğu öne sürülmüştür. Bu olayın, sinterleme esnasında kütle transferini artırarak tane büyümesine sebep olduğu ifade edilmiştir [176]. Farklı bir çalışmada ise borun SiC latisinde nokta kusurlarını artırarak yoğunlaşmayı artırdığı ve hacim difüzyonu gerçekleştiği bildirilmiştir [145]. SiC’ün sinterlenmesi üzerine borun etkisinin araştırıldığı bir çalışmada ise sinterlenmiş numunelerin görünür yoğunluklarının ağırlıkça % 0,0-0,2 aralığında bor konsantrasyonu

ile artığı ve en yüksek değerlerin, ağırlıkça % 0,2-0,5 bor konsantrasyon seviyesinde olduğu bor konsantrasyonunun daha da arttırılmasının bünyenin yoğunluklarının azalmasının nedeni olduğu ve %1'in üzerinde bor ilavesinin aşırı tane büyümesine sebep olduğu ifade edilmiştir [177].

Sertlik değerleri incelendiğinde hBN oranı %5,22'den (SU3) %17,02'ye (SU6) çıktığında sertlik 12,24GPa'dan 8,12GPa'a düşmüştür. hBN'nin düşük sertliğinden dolayı artan hBN miktarı ile sertliğin azaldığı görülmektedir. SU9 ve SU12 numunelerinde ise çökmeden dolayı sertlik değeri ölçülememiştir.

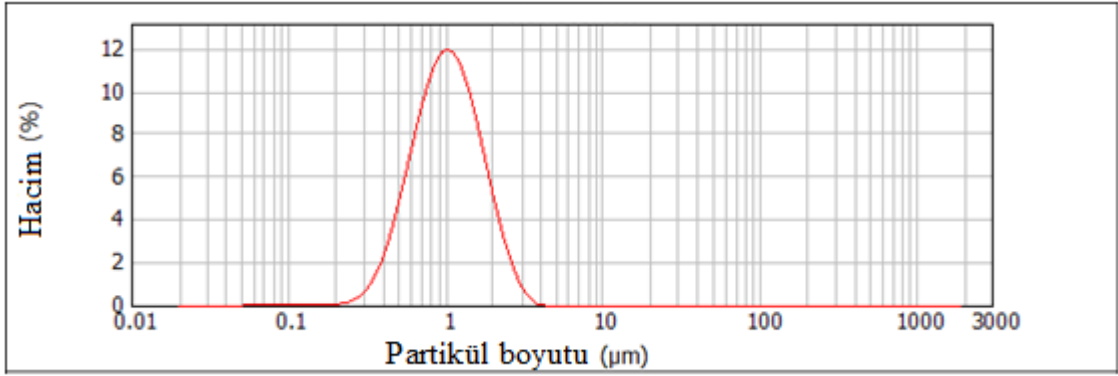
Tablo 6.3. Üre miktarının değiştiği numunelerin fiziksel özellikleri

Numune Kodu	Su emme %	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif yoğunluk %	Sertlik (GPa)
SU3	1,373	2,959	3,161	93,61	12,24
SU6	1,428	2,889	3,050	94,72	8,12
SU9	0	3,09	3,207	96,35	Çökme var ölçülemedi
SU12	0	3,17	3,206	98,87	Çökme var ölçülemedi

6.4. Kalsinasyon Süresinin Etkisine Ait Deney Sonuçları

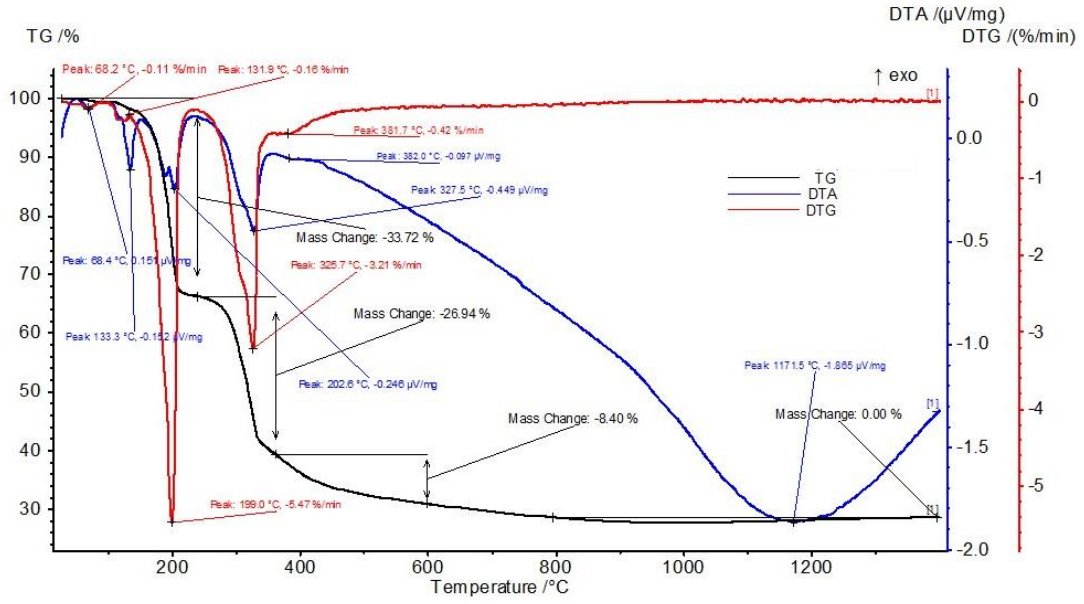
Borik asit : üre oranının 1:3 olarak kullanıldığı S3 kodlu hBN-SiC tozlarının sentezinde kalsinasyon süresinin etkisi belirlemek amacı ile kompozit toz karışımlarına azot atmosferinde 850°C'de 4-8-12-16 saat kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Numunelerin kodları kalsinasyon sürelerine göre S3-4, S3-8, S3-12 ve S3-16 (Tablo 5.1) olarak verilmiştir. Kalsine edilen numuneler 1500 °C' de 4 saat azot atmosferinde tüp fırında ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Isıl işlem yapılan numunelerin kodları S3-4H, S3-8H, S3-12H ve S3-16H'dır (Tablo 5.1). 2000°C sıcaklıkta 15 dak süre ile SPS ile sinterlenmiş numuneler S3-4S, S3-8S, S3-12S ve S3-16S (Tablo 5.1) şeklinde kodlanmıştır.

S3 numunesinin planatery değirmende öğütme sonrası kompozit toz karışımının tane boyut dağılımı Şekil 6.49' dadır ve D10: 0,527, D50: 1,009 ve D90: 1,888 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.49. S3 kompozit toz karışımının tane boyut dağılımı

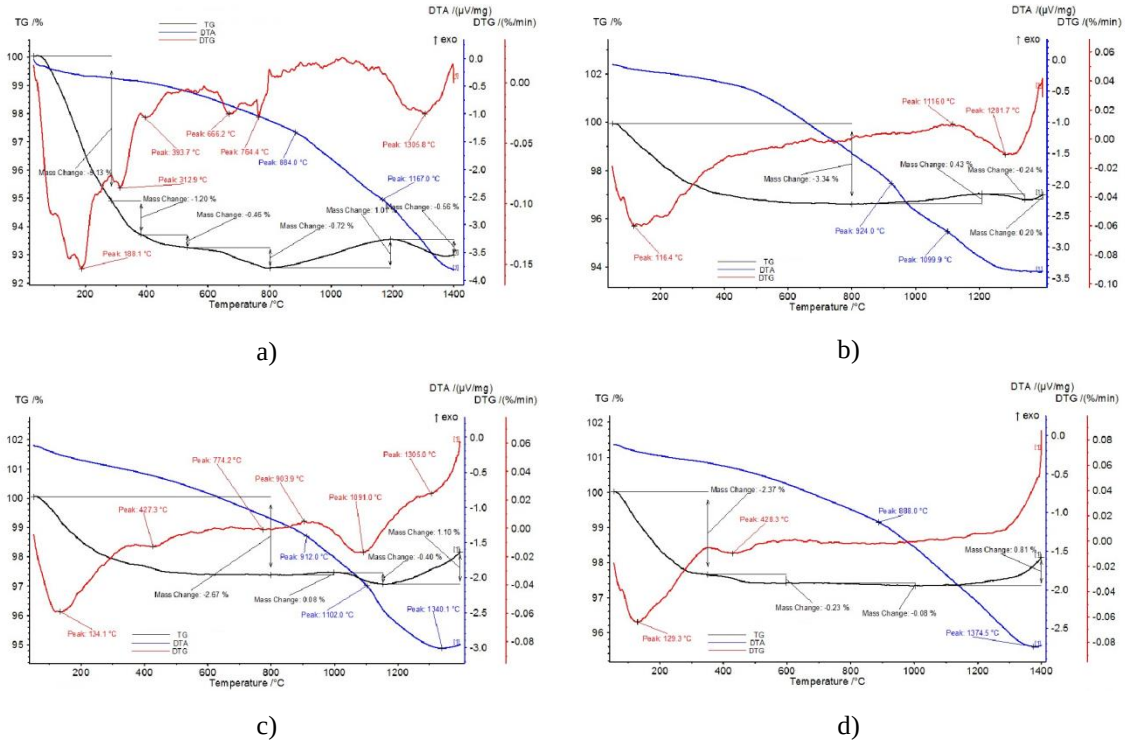
Isıl işlem görmemiş ve 850°C’de 4-8-12 ve 16 saat kalsinasyon sonrası kompozit tozların termal analiz sonuçları incelendiğinde kompozit toz karışımının (Şekil 6.50) 800°C’de kütle kaybının tamamladığı görülmektedir. Literatür araştırmalarına göre üre yaklaşık 750°C’ye kadar termal reaksiyonlarını tamamlamaktadır bu sıcaklığın üzerinde bozunma çok yavaşlamaktadır [154] Ürenin 133°C’de eridiği biüre formuna dönüştüğü aynı zamanda suyun uzaklaştığı fakat erimeye başladığı bildirilmekle beraber tam olarak fiziksel yapısı bu noktada belli değildir [155, 156] bu sıcaklıktan 220°C’ye kadar biüre oluşumu devam eder [155]. Sıcaklığın daha da artması ile amilin, melamin, amonyak (NH_3) ve siyanit asit (HNCO) oluşumlarının gerçekleştiği, 380-400°C civarında ise NH_3 ve HNCO bozunumu sonucu kütle değişimi meydana geldiği belirtilmiştir. Sıcaklığın artması ile kütle kaybının 700°C’ye kadar devam ettiği belirlenmiştir [154-156]. Ürenin bozunma reaksiyonları ile borik asitin dehidratasyon ve piklerinin çakıştığı belirlenmiştir. Borik asit 150°C’nin üzerinde suyunu kaybeder ve bor oksite dönüşür. Kristal bor oksit 450°C’de bir erime noktasına sahiptir, fakat amorf bor oksit belirli bir erime sıcaklığına sahip değildir. Amorf bor oksit 325°C’de yumuşamaya başlar ve 500°C’de akışkan hale gelir [178, 179]. S3 numunesinin ısıtma işlem verilerinden numunelerin kalsinasyon sıcaklığı 850°C olarak belirlenmiştir.



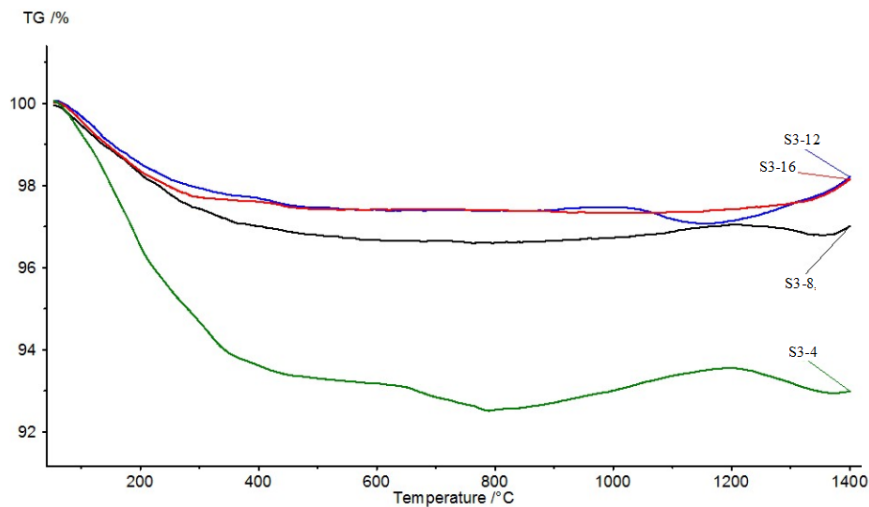
Şekil 6.50. S3 kompozit toz karışımının ısı analiz grafikleri

850°C’ de kalsinasyon işlemi sonrası numunelerin TG grafikleri incelendiğinde (Şekil 6.51) kütle kaybı sebeplerinin kalsinasyon sonrasında hala mevcut olan OH⁻ ve H⁺ iyonlarının uzaklaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Brozek ve Hubacek yaptıkları çalışmada bor nitrür kristallerinin büyümesinin bir yoğunlaşma karakteri olduğu ve makromoleküllerin çevresinde hidroksil ve hidrojen radikallerinin bir reaksiyonu olarak bunun sonlandığı ifade etmişlerdir. Bu yaklaşımın yüksek sıcaklıklarda bile muamele edilmiş hBN numunelerinde dahi belli miktarda oksijenin oluşumunu aydınlatılabileceğini bildirmişlerdir [180]. 1000°C’nin üzerinde bir kütle artışlarının sebebinin termal analizlerin azot atmosferinde yapılması esnasında azotun BN oluşumuna katkı yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 4 saat kalsinasyon işlemi sonrası S3-4 numunesinde kütle kaybı %11,07 ile en fazladır. S3-8 numunesinin kütle kaybı %3,58, S3-12 numunesinin kütle kaybı ise %3,07’dir. 16 kalsinasyon işlemi gören S3-16 numunesi ise %2,68 değeri ile en az kütle kaybına sahip numunedir ve Şekil 6.52’den da görüldüğü gibi daha stabildir. Dolayısıyla 4 saat kalsinasyon süresinde üre ve borik asit reaksiyonlarının tamamen tamamlanmadığı söylenebilir. Literatürde de kimyasal yöntem ile α -SiC veya β -SiC tozlar, H₃BO₃ ve CO(NH₂)₂ kullanılarak BN-SiC nano kompozit tozların sentezlendiği çalışmalarda farklı sürelerde kalsinasyon yapılmıştır. Jin ve arkadaşlarının hBN/ α -SiC nano kompozit toz sentezleme çalışmalarında toz sentezinden sonra 850°C/ 21 saat azot atmosferinde [32], Diğer çalışmada ise ısıtma işlem sonrasında 1100°C/6 saat ikinci bir ısıtma işlem uygulanarak

kompozit tozlar elde edilmiştir [10]. Wang ve arkadaşlarının hBN/ β -SiC nano kompozit toz sentezleme çalışmalarında ise azot atmosferinde 850°C/16 saat kalsinasyon uygulanmıştır [7]. Kusunose ve arkadaşlarının çalışmasında kompozit toz eldesinde ise 350°C/3 saat ve 1100°C/8 saat hidrojen atmosferinde ve daha sonra 1500°C/5 saat ve 1650°C/5 saat azot atmosferinde ısıtım işlemi uygulanmıştır [8].

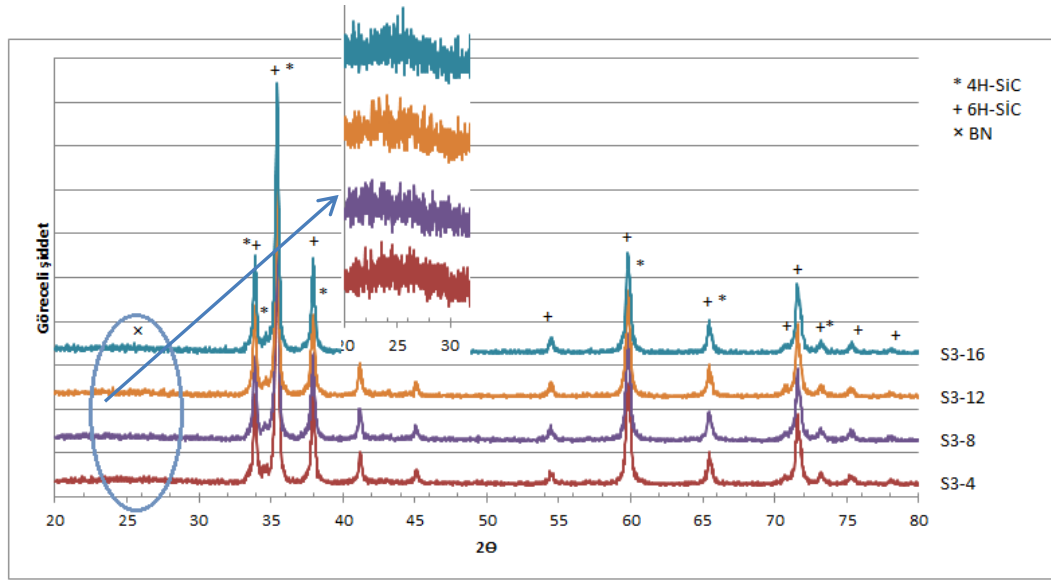


Şekil 6.51. 850°C'de kalsinasyon sonrası numunelerin ısıtım analiz grafikleri a) S3-4 numunesi, b) S3-8 numunesi, c) S3-12 numunesi ve d) S3-16 numunesi

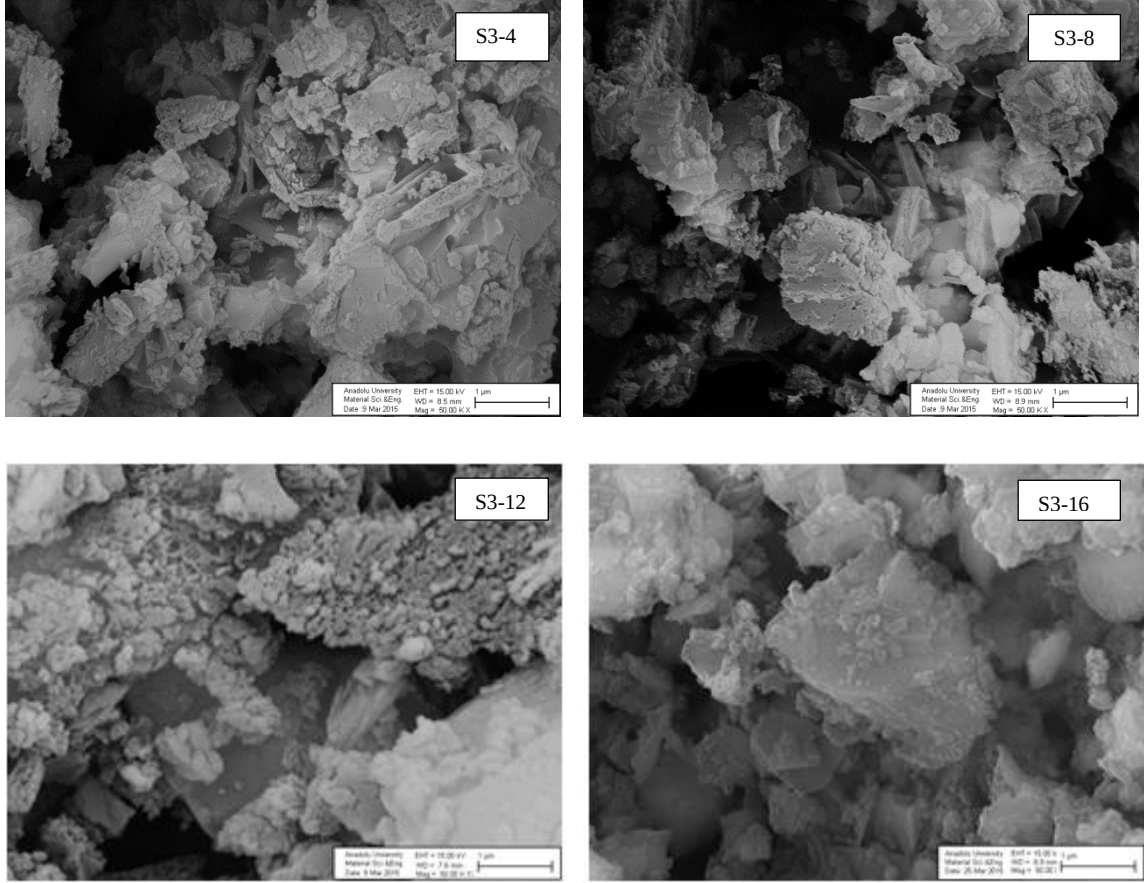


Şekil 6.52. 850°C'de farklı sürelerde kalsinasyon sonrası S3-4, S3-8, S3-12 ve S3-16 numunelerine ait TG grafikleri

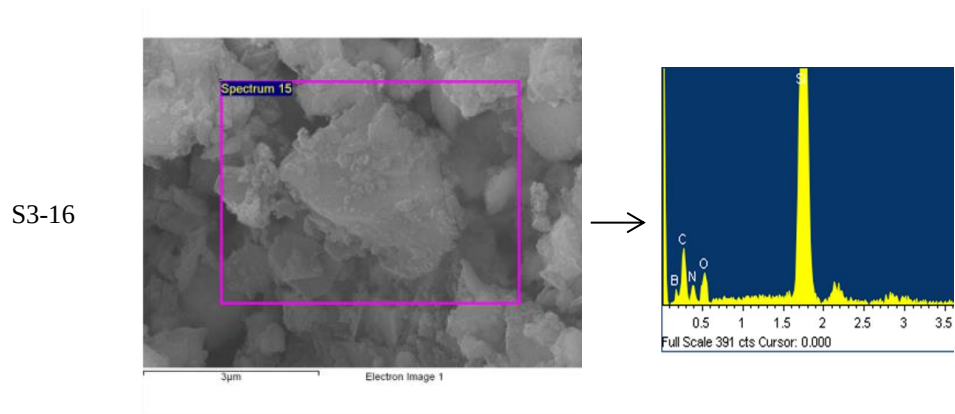
Kompozit toz karışımlarının 850°C’ de 4-8-12 ve 16 saat kalsinasyon uygulandıktan sonra XRD faz analizleri yapılmış (Şekil 6.53), mikro yapıları incelenmiştir (Şekil 6.54). SiC’ün başlangıç fazları olan 4H-SiC ve 6H-SiC polimorflarını koruduğu ve 850°C’de kalsinasyon sürelerinin değişmesi sonucu fazlarda bir değişim tespit edilememiştir. hBN oluşumu belirlenememiştir fakat amorf yapıda BN tespit edilmiştir. EDX analizinde tüm numunelerde bor, azot, silisyum, oksijen ve karbon mevcuttur. S3-16 numunesine ait EDX analizi Şekil 6.55’dedir.



Şekil 6.53. 850°C’de kalsinasyon sonrası S3-4, S3-8, S3-12 ve S3-16 numunelerine ait XRD paternleri

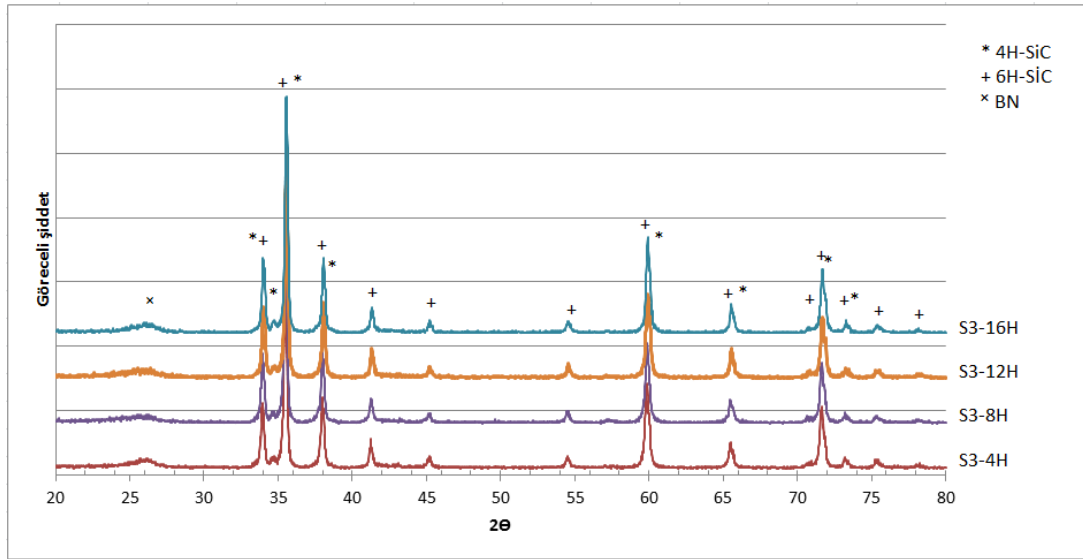


Şekil 6.54. 850°C'de kalsinasyon sonrası S3-4, S3-8, S3-12 ve S3-16 numunelerine ait SEM görüntüleri

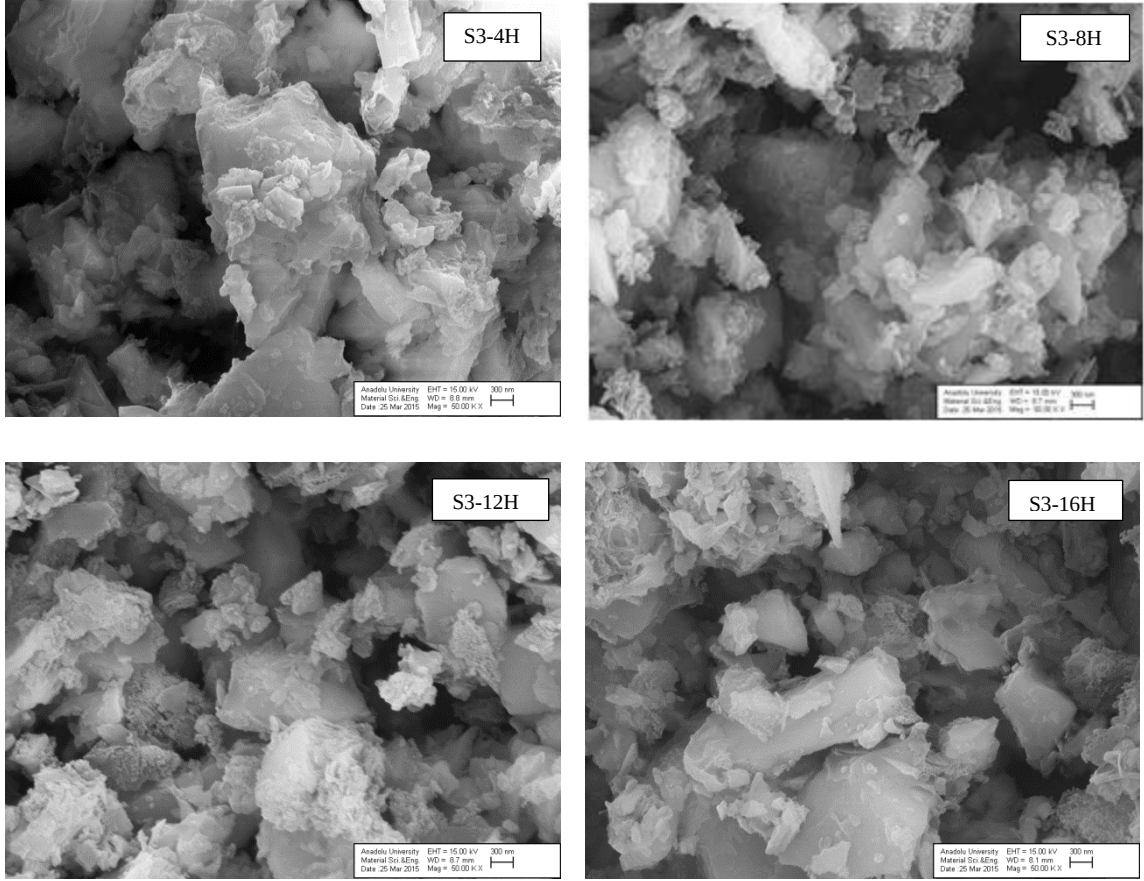


Şekil 6.55. 850°C'de kalsinasyon S3-16 numunesine ait EDX analizi

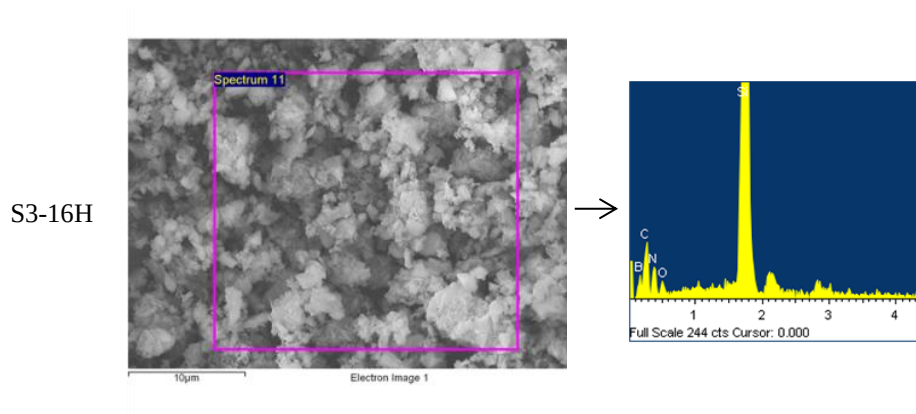
Tüm kalsinasyon sürelerine ait numunelerin 1500°C’ de 4 saat ısıtıl işlem sonrası faz analizlerinden (Şekil 6.56) BN oluşumuna ait pikin varlığı görülmektedir. 1500°C’ de 4 saat ısıtıl işlem süresinin bor nitrür oluşumuna etkisinin yeterli olmadığı, 1500°C’de tam olarak kristalin hBN oluşumunun gerçekleşmediği, amorf veya turbostratik yapıda olduğu ifade edilebilir. Literatür incelendiğinde hBN oluşumunun 1500°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştiği belirtilmektedir. 850°C’de kalsinasyon sonrası numunelerin EDX analizinde oksijen miktarının fazla olduğu 1500°C’de ısıtıl işlem sonrası numunelerin EDX analizlerinde (Şekil 6.58) oksijenin azaldığı bulunmuştur. Mikroyapılarda net bir şekilde hBN taneleri görülemediği (Şekil 6.57).



Şekil 6.56. 1500°C’de ısıtıl işlem sonrası S3-4H, S3-8H, S3-12H ve S3-16H numunelerine ait XRD paternleri

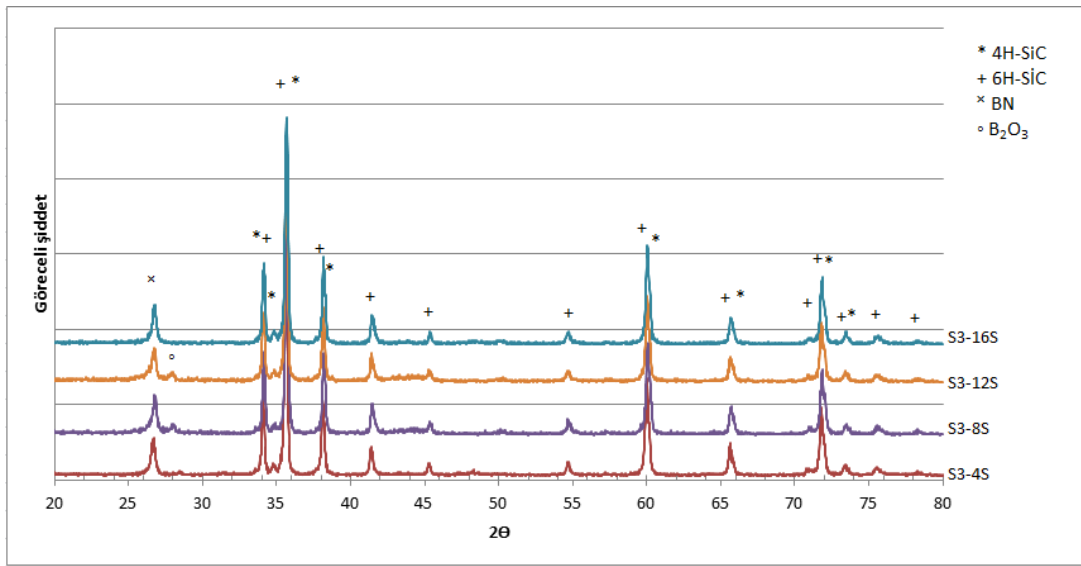


Şekil 6.57. 1500°C'de ısıt işlem sonrası S3-4H, S3-8H, S3-12H ve S3-16H numunelerine ait SEM görüntüleri

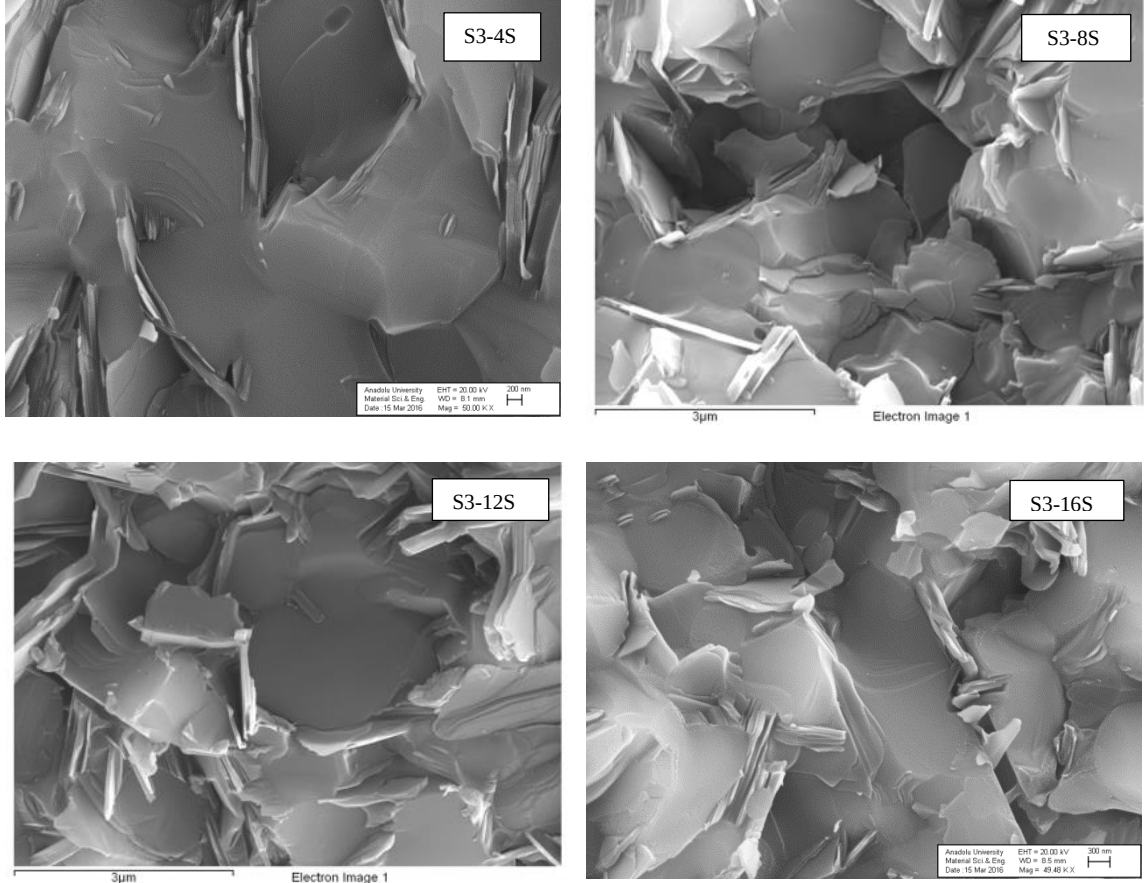


Şekil 6.58. 1500°C'de ısıt işlem sonrası S3-16H numunesine ait EDX analizi

850°C’de kalsinasyon yapılan numunelerin SPS ile 2000°C’ de 15 dak 50 MPa basınç altında sinterlenmesi sonucu XRD paterninde (Şekil 6.59) JCPDS PDF No: 034-0421 nolu hBN yapısının oluştuğu tespit edilmiştir. Bütün kalsinasyon sürelerinde hBN oluşumunun gerçekleştiği S3-4S numunesinde hBN pik şiddetinin daha düşük olduğu bulunmuştur. S3-4S, S3-8S ve S3-12S numunelerinde bor oksit (JCPDS PDF No: 006-0297) var iken S3-16S’de yoktur. Şekil 6.60’da SEM görüntülerinde levha şeklinde hBN yapısı tüm numunelerde görülmektedir. Kalsinasyon süresinin artması ile hBN’ün daha fazla oluştuğu mikroyapılarda görülmektedir(Şekil 6.60).



Şekil 6.59. 2000°C’de sinterlenmiş S3-4S, S3-8S, S3-12S ve S3-16S numunelerine ait XRD paternleri



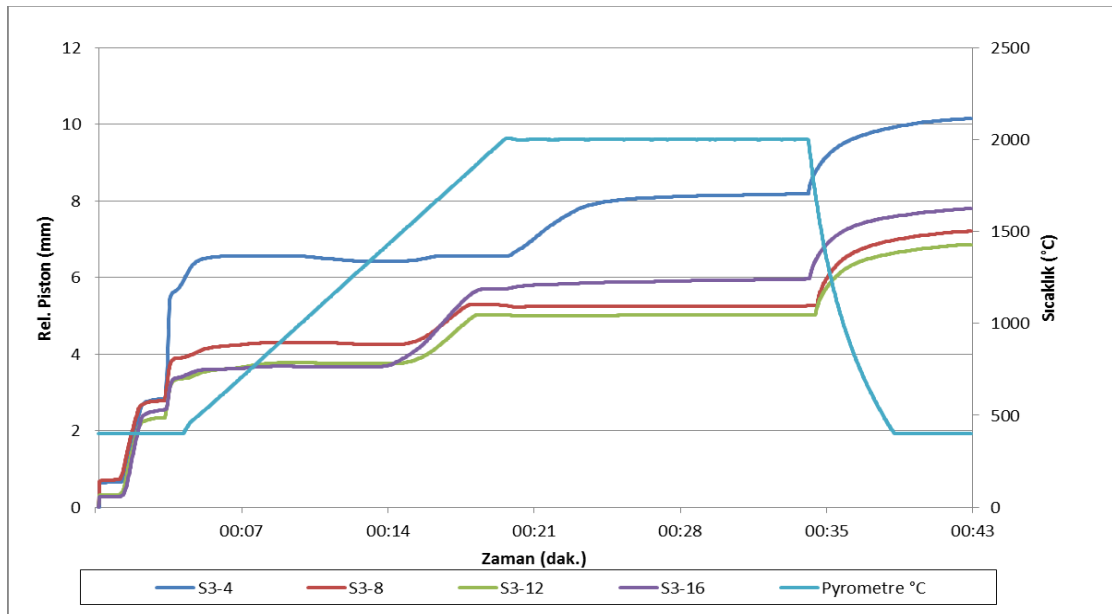
Şekil 6.60. 2000°C'de sinterlenmiş S3-4S, S3-8S, S3-12S ve S3-16S numunelerine ait SEM görüntüleri

2000°C'de sinterlenen numunelerin SPS süreci boyunca hBN-SiC kompozitlerinin çekme davranışı Şekil 6.61'de görülmektedir. Bu eğrilerden sinterlenme esnasında malzemede meydana gelen yoğunlaşma çekmeye bağlı olarak punçlardaki yer değiştirme miktarına göre belirlenmiştir. SPS eğrileri incelendiğinde yoğunlaşmanın başlangıç sıcaklığı S3-4S numunesinde 1987°C, S3-8S numunesinde 1487 °C, S3-12 numunesinde 1449 °C ve S3-16S numunesinde 1404 °C olduğu belirlenmiştir. Numunelerin kalsinasyon süreleri arttıkça densifikasyon başlangıç sıcaklıkları düşmektedir.

Shuba ve Chen ise yapmış oldukları α -SiAlON/BN kompozit çalışmasında BN ilavesi ile yoğunlaşma sıcaklığının düştüğünü ifade etmişlerdir [121]. Motealleh ve arkadaşlarının yaptığı sıvı faz kullanarak SPS ile sinterlenmiş SiC-hBN kompozitlerin aşınma davranışlarını inceledikleri çalışmada ise SPS sinterleme eğrilerinde artan hBN miktarı ile yoğunluk eğrilerinin daha düşük sıcaklığa doğru kaydığı belirlenmiştir [181]. S3-4S numunesinde 2000°C 15 dak sinterleme işlemi boyunca yoğunlaşma devam

etmektedir ve bu süre sonunda yoğunlaşmanın tamamlanmadığı söylenebilir. Yoğunlaşma başlangıcından sonuna kadar olan çekme değerleri S3-4S, S3-6S, S3-12S ve S3-16S numuneleri için sırası ile 1,63mm, 1mm, 1,25mm ve 2,28mm olarak hesaplanmıştır. Kalsinasyon süresi arttıkça, SPS esnasında uygulanan basınç nedeni ile SiC tanelerinin arasına yerleşen hBN daha yüksek paketlenmeye neden olarak çekme miktarının artmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Kalsinasyon süresinin artması ile hBN'nin daha iyi kristallendiğini ve bunun sonucunda presleme sırasında daha erken sıcaklıkta paketlemeye yardımcı olduğunu göstermektedir.

Benzer bir çalışmada, hBN partiküllerinin paketleme miktarını artırarak taneler arası difüzyon mesafesini kısalttığını açıklanmıştır. Ayrıca hBN parçacıkları oldukça yumuşak ve uyumlu olduğu ve bu nedenle SPS'de kullanılan yüksek sıkıştırma basınçları altındaki deformasyonları nedeniyle yağlayıcılık görevi görerek paketlemeye yardımcı olabilecekları bildirilmiştir [181].



Şekil 6.61. 2000°C'de sinterlenmiş S3-4S, S3-8S, S3-12S ve S3-16S numunelerine ait SPS çekme eğrileri

Numunelerdeki fazlarının miktarsal oranlarının belirlendiği Rietveld analiz sonuçları incelendiğinde (Tablo 6.4) kalsinasyon süresinin 4 saatten 8 saate çıkması ile hBN gerçekleşme miktarında %52,53'den %74,93'e bir artış olduğu belirlenmiştir. 4 saatlik kalsinasyon işlemi ile oluşan hBN miktarı diğerlerine göre daha düşük olup 8 saat ve daha uzun kalsinasyon süreleri sonrasında oluşan hBN miktarları birbirine yakındır. TG analizleri ve Rietveld analiz sonuçları 16 saat kalsinasyon işlemi

uygulandığında üre ve borik asitin bozunmasının ve amorf BN oluşum reaksiyonların tamamlandığını göstermektedir. Sinterleme sonucu nispeten daha az hBN oluşumu gerçekleşse bile kalsinasyon süresinin 16 saat uygulanması önerilebilir.

Tablo 6.4. 2000°C’de sinterlenmiş S3-4S, S3-8S, S3-12S ve S3-16S numunelerine ait Rietveld analiz sonuçları

Numune Kodu	% 6-H SiC	% 4-H SiC	Teorik % hBN	Hesaplanan % hBN	hBN gerçekleşme %
S3-4S	79,86	4,38	30	15,76	52,53
S3-8S	73,27	4,25	30	22,48	74,93
S3-12S	73,60	4,65	30	21,75	72,50
S3-16S	74,40	5,30	30	20,30	67,67

2000°C’de sinterlenen numunelerin fiziksel özelliklerine ait sonuçlar Tablo 6.5’de verilmiştir. S3-4S numunesi en düşük su emme değeri, en yüksek yoğunluk ve sertlik değerine sahip olup (ölçümlerde çökmeler var) Young’s modülü ise en düşük numunedir. Bu numunede hBN miktarının az olması sebebi ile yoğunluğun ve sertliğin daha yüksek olduğu düşünülmektedir. 8 saat kalsinasyon işlemi görmüş numuneden sonra artan kalsinasyon süresine göre yoğunlukta az miktarda artış görülmektedir. Ayrıca sertlik değerleri ve Young’s modülleri birbirine çok yakındır. Bunun sebebi olarak Rietveld hesaplama sonuçları da göz önüne alındığında hemen hemen bu üç numunede oluşan hBN miktarlarının birbirine yakın olmasıdır. Bütün numunelerde yüzeydeki kontrast farkından dolayı çatlak boyları ölçülemediği için tokluk değerleri hesaplanamamıştır.

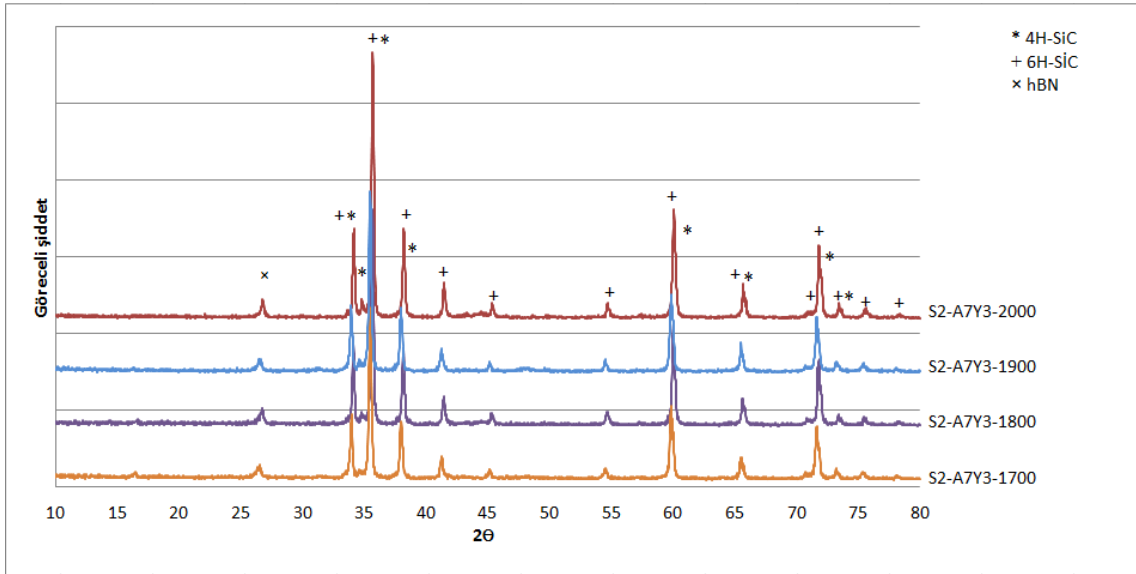
Tablo 6.5. 2000°C’de sinterlenmiş S3-4S, S3-8S, S3-12S ve S3-16S numunelerine ait fiziksel ve mekanik özellikler

Numune Kodu	Su emme (%)	Bulk Yoğunluk (gr/cm ³)	Teorik Yoğunluk (gr/cm ³)	Relative yoğunluk (%)	Young's Modulus (E,GPa)	Sertlik (GPa)
S3-4S	1,030	2,875	3,062	93,89	122,266	8,21
S3-8S	3,006	2,643	2,999	88,13	163,884	3,76
S3-12S	2,584	2,686	3,006	89,35	157,628	3,88
S3-16S	2,184	2,749	3,019	91,06	185,779	3,21

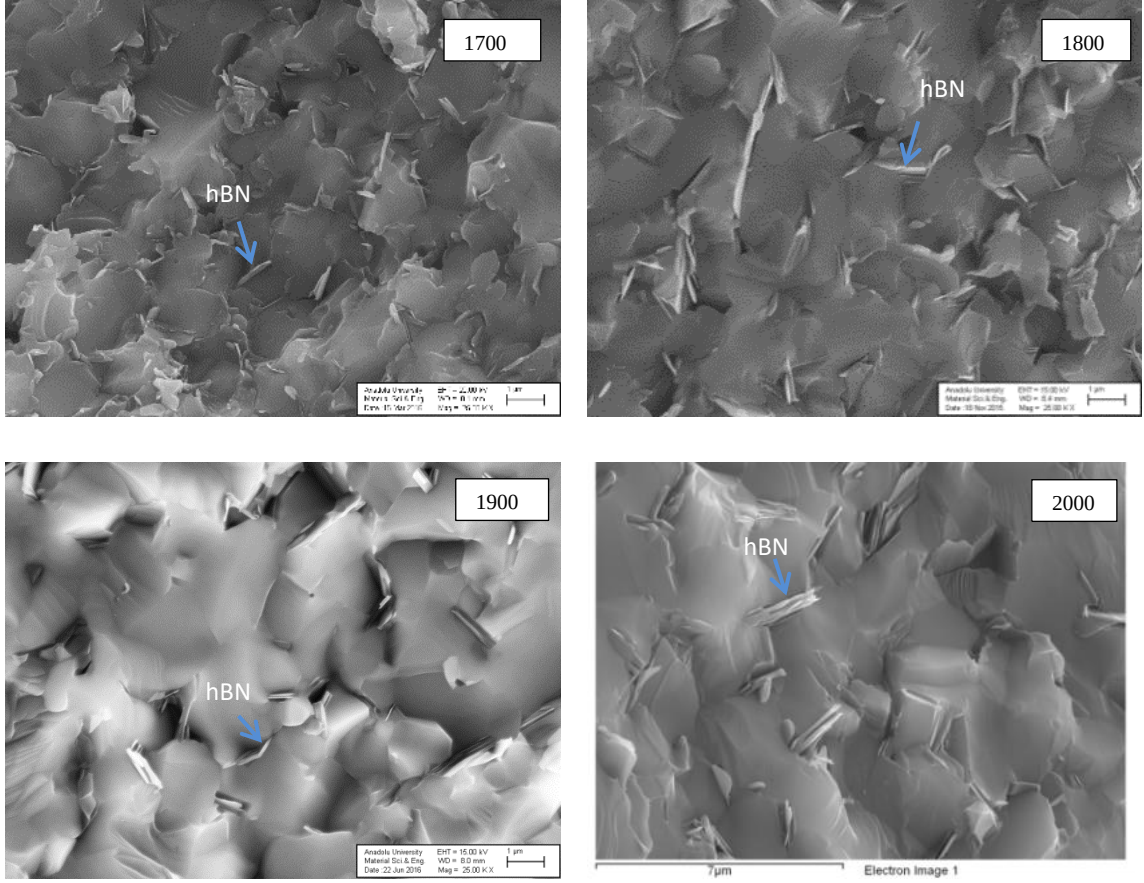
6.5. Sinterleme Sıcaklığının Etkisine Ait Deney Sonuçları

Borik asit : üre oranı 1:3 olarak kullanılan S2 kodlu numunelerin 850°C’de 16 saat kalsinasyon işleminden sonra ağırlıkça Al₂O₃:Y₂O₃’in ağırlıkça oranı 7:3 olan ilaveden %10 eklenerek SPS ile 1700°C, 1800°C, 1900°C ve 2000°C’de 20mm çapında grafit kalıplar kullanılarak 50MPa basınç altında 15dak sinterlenmiştir. Numuneler sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sırası ile S2-A7Y3-1700, S2-A7Y3-1800, S2-A7Y3-1900 ve S2-A7Y3-2000 olarak kodlanmıştır(Tablo 5.1).

S2-A7Y3 numunesinin 1700°C, 1800°C, 1900°C ve 2000°C’de SPS ile sinterlenmesi sonucu elde edilen XRD patrenleri Şekil 6.62’dedir. Bütün numunelerde başlangıç SiC fazlarının korunduğu ve hBN oluştuğu tespit edilmiştir. Tüm numunelerde hBN pik şiddetlerinin hemen hemen birbirine yakın olduğu belirlenmiş ve SEM görüntülerinde de bütün numunelerde hBN partikülleri tespit edilmiştir(Şekil 6.63).

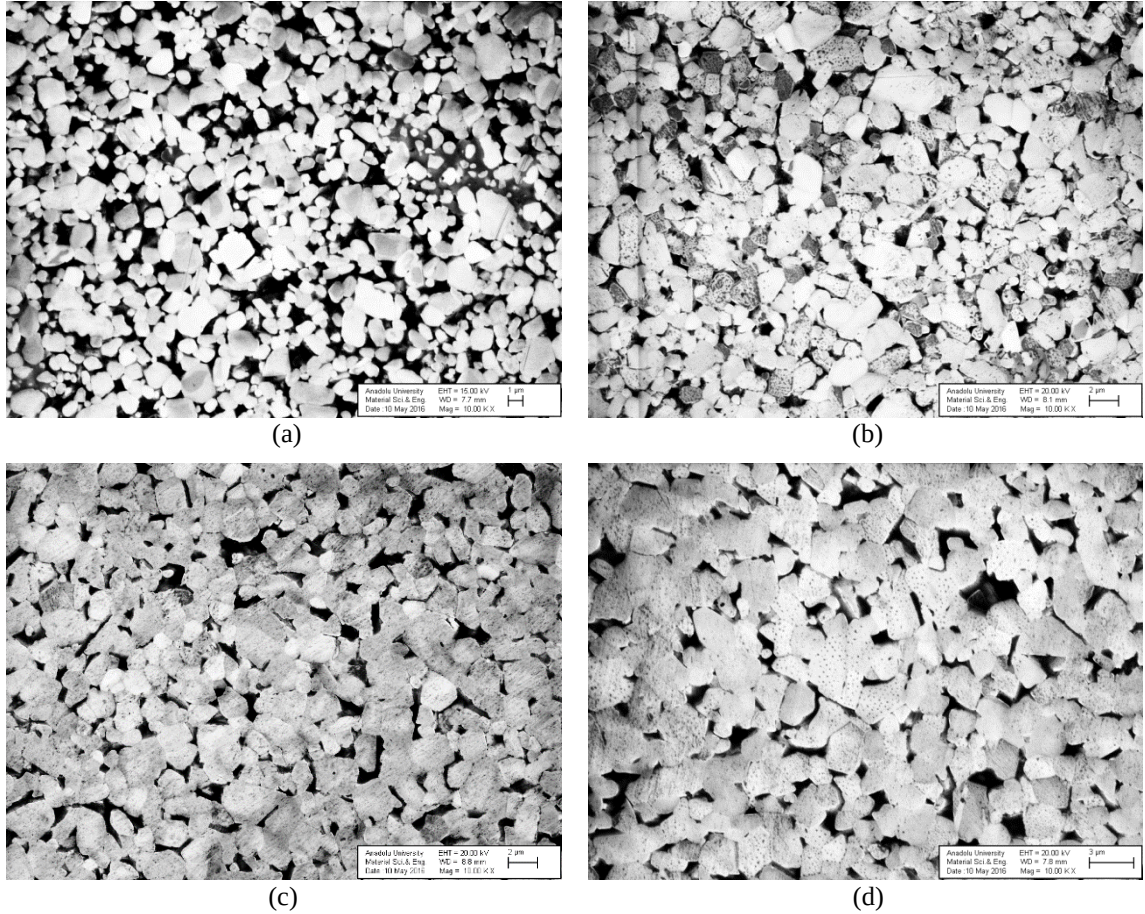


Şekil 6.62. 1700°C, 1800°C, 1900°C ve 2000°C’de SPS sonrası S2-A7Y3 numunesine ait XRD patenleri



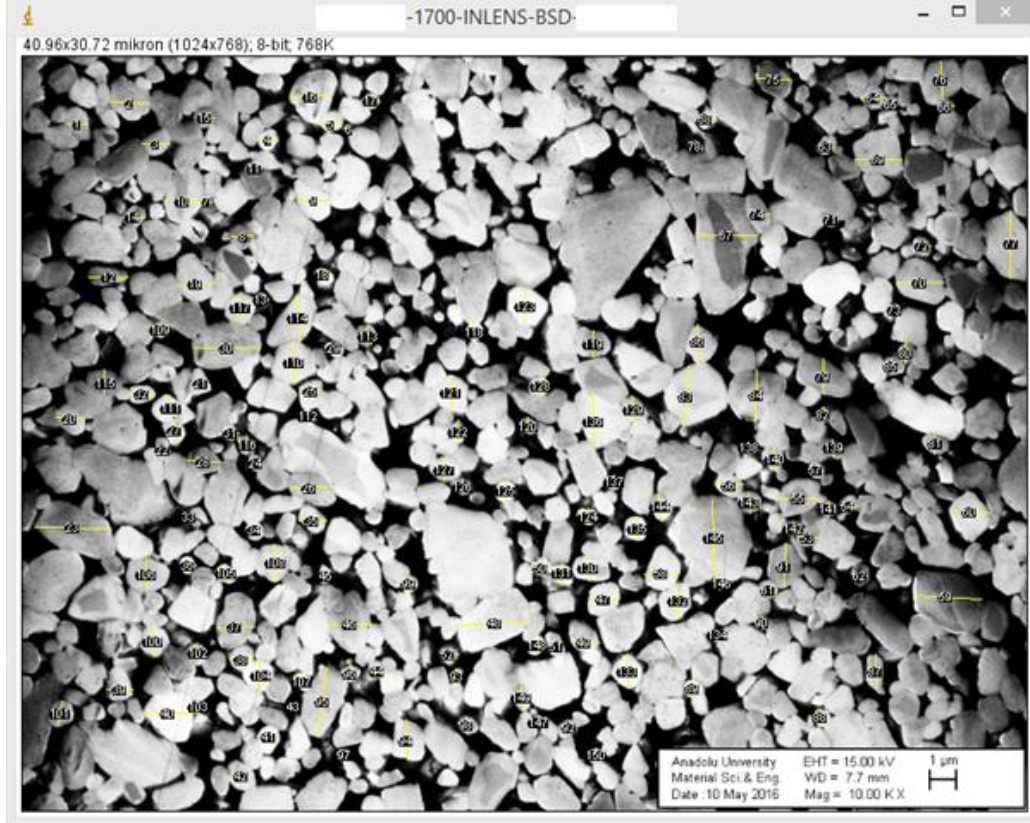
Şekil 6.63. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş S2-A7Y3 numunesine ait SEM görüntüleri

Numunelerin x-ekseni boyunca alınan kesitten hassas parlatma cihazı sonrası parlak yüzey İn-lens ve BSD SEM görüntüleri Şekil 6.64’de incelendiğinde SiC tane boyutlarının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak arttığı açıkça görülmektedir.



Şekil 6.64. S2-A7Y3 numunesine ait parlak yüzey INLENS-BSD SEM görüntüleri a) 1700°C, b) 1800°C, c) 1900°C ve d) 2000°C

S2-A7Y3 numunesinin 1700°C, 1800°C, 1900°C ve 2000°C sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntülerinden 300 adet tanenin İmageJ programı ile Şekil 6.70’de verildiği gibi x ve y eksenini boyunca boyut ölçümü gerçekleştirilmiştir. S2-A7Y3-1700 numunesinin parlak yüzey SEM görüntüsünden tane boyut ölçümü yapılan taneler Şekil 6.65’de görülmektedir.



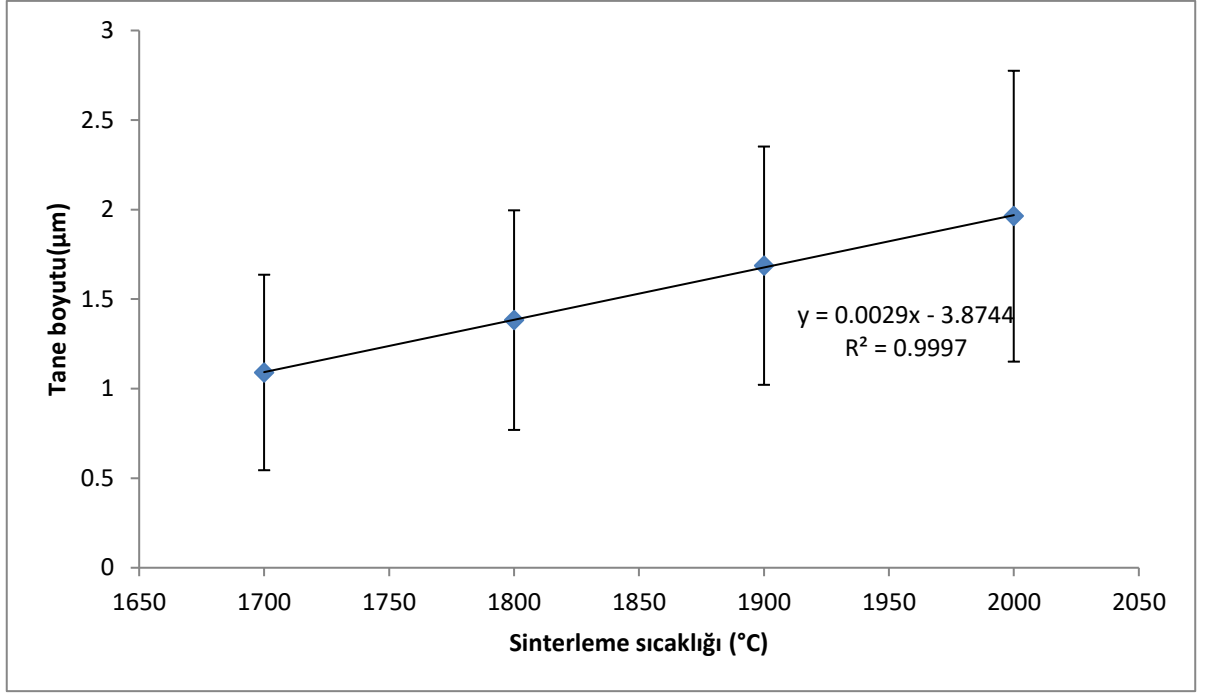
Şekil 6.65. S2-A7Y3-1700 numunesinin parlak yüzey SEM görüntüsünden *ImageJ* programı ile tane boyut ölçümü

Ölçüm sonucu elde edilen verilerden her bir sıcaklık için α -SiC tanelerinin ortalama tane boyutları hesaplanarak sıcaklığa karşı tane boyutundaki değişim belirlenmiştir (Şekil 6.66). Sıcaklık arttıkça α -SiC tane boyutunda artış tespit edilmiştir. Grafikten elde edilen doğrunun eğimi Eşitlik 6.1'e göre reaksiyon hız sabitini verir.

$$y = ax + b \quad (6.1)$$

y: tane boyutu, a: reaksiyon hız sabiti, x: sinterleme sıcaklığı.

Reaksiyon hız sabiti ise grafiğin eğiminden 0,0029 olarak hesaplanmıştır. Artan sıcaklığa bağlı olarak SiC tane boyutunda artma gözlenmiştir.



Şekil 6.66. S2-A7Y3 numunesinin sıcaklık-tane boyutu değişimi

S2-A7Y3 numunelerinin aşağıdaki normal dağılım fonksiyonu (Eşitlik 6.2) kullanılarak tane boyut dağılım grafikleri çizilmiştir(Şekil 6.67).

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (6.2)$$

Bu fonksiyondaki;

e: ~2.71828'e eşit matematiksel sabit

π : ~3.14159'a eşit matematiksel sabit

μ : anakütle ortalaması

σ : anakütle standart sapması

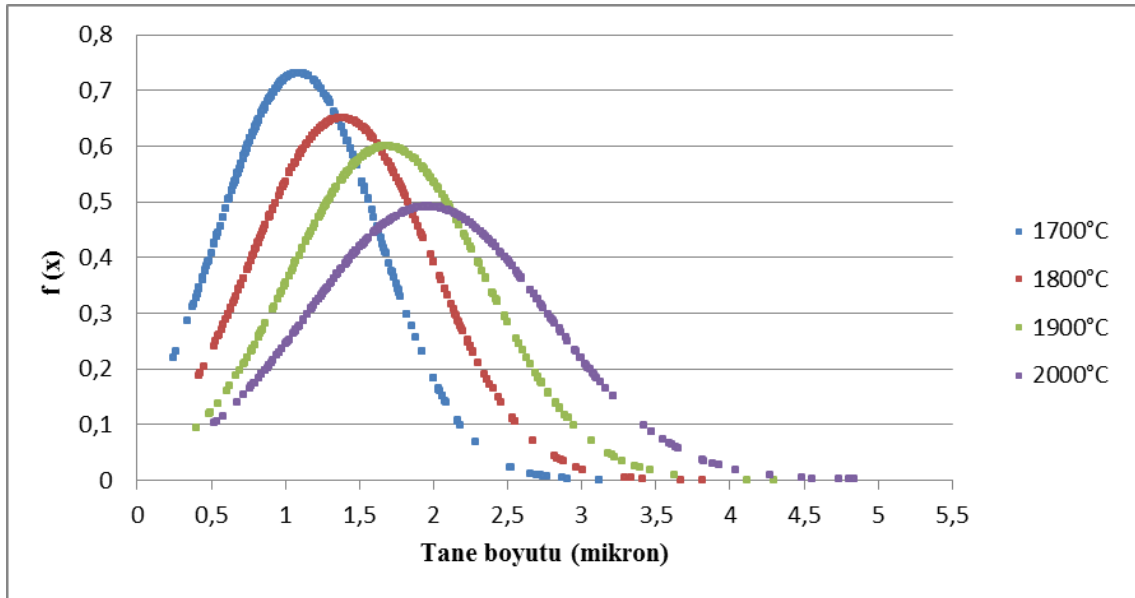
x: herhangi bir sürekli tesadüfi değişkendir.

Standart sapma(σ) genel olarak niceliksel ölçekli sayılar için en çok kullanılan verilerin ortalamaya göre yayılmasını gösteren bir istatistiksel ölçüdür. Standart sapma Eşitlik 6.3'e göre hesaplanmıştır.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6.3)$$

Yani, bir aralıklı tekdüze dağılım gösteren rassal değişken x için standart sapma şöyle hesaplanır:

1. Her değeri için x_i le ortalama değer olan $\bar{x}$ arasında olan farklar bulunur.
2. Bu farkların kareleri hesaplanır.
3. Bu farkların karelerinin toplamı değişken sayısının bir eksiğine bölünerek varyans değeri, yani σ^2 , bulunur.
4. Bu varyans değerinin kare kökü alınır [182].



Şekil 6.67. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen S2-A7Y3 numunesinin SiC tane boyut dağılımı

SiC tane boyut dağılımlarının normal dağılım fonksiyonlarının grafiği incelendiğinde (Şekil 6.67) sıcaklığa bağlı olarak tane boyutunun ve tane boyut dağılım aralığının arttığı belirlenmiştir. 1700°C’de tane boyut dağılımı dar aralıkta iken sıcaklık arttıkça tane boyut dağılım aralığı artmakta ve 2000°C’de en büyük dağılım aralığı elde edilmektedir.

Pratikte, çok zaman verilerin yaklaşık olarak bir normal dağılım gösteren ana kütleden geldiği varsayılır. Bu varsayıma neden olarak merkezsiz limit teoreminin geçerliliği iddiası olur. Merkezi limit teoremine göre birçok birbirinden bağımsız ve hepsi aynı dağılım gösteren rassal değişkenlerin toplamı limitte bir normal dağılıma göre eğilim gösterirler. Eğer bu varsayım geçerli ise, değerler yaklaşık %68,27 olasılıkla ortalamadan eksi ve artı bir standart sapma ($\pm 1\sigma$) noktalarının arasında bulunur; ortalamadan artı ve eksi 2 standart sapma ($\pm 2\sigma$) noktaları arasında %95,45

olasılıkla ve ortalama dan artı ve eksi 3 standart sapma ($\pm 3\sigma$) noktaları arasında %99,73 olasılıkla bulunur. İmageJ programından elde edilen verilere göre hesaplanmış sinterlenen S2-A7Y3 numunelerine ait ortalama SiC tane boyutu, standart sapma, $+1\sigma$, -1σ , $+2\sigma$ ve $+3\sigma$ değerleri Tablo 6.6'dadır. Tüm numunelerin %68,27'si $\pm 1\sigma$ aralığındadır. Sıcaklık arttıkça ortalama tane boyutu ve $+3\sigma$ değerleri incelendiğinde en büyük tanenin boyutunun artmış olduğu yani tane boyutu ve tane boyut dağılım aralığının arttığı görülmektedir.

Tablo 6.6. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen S2-A7Y3 numunelerine ait ortalama SiC tane boyutu, standart sapma, $+1\sigma$, -1σ , $+2\sigma$ ve $+3\sigma$ değerleri

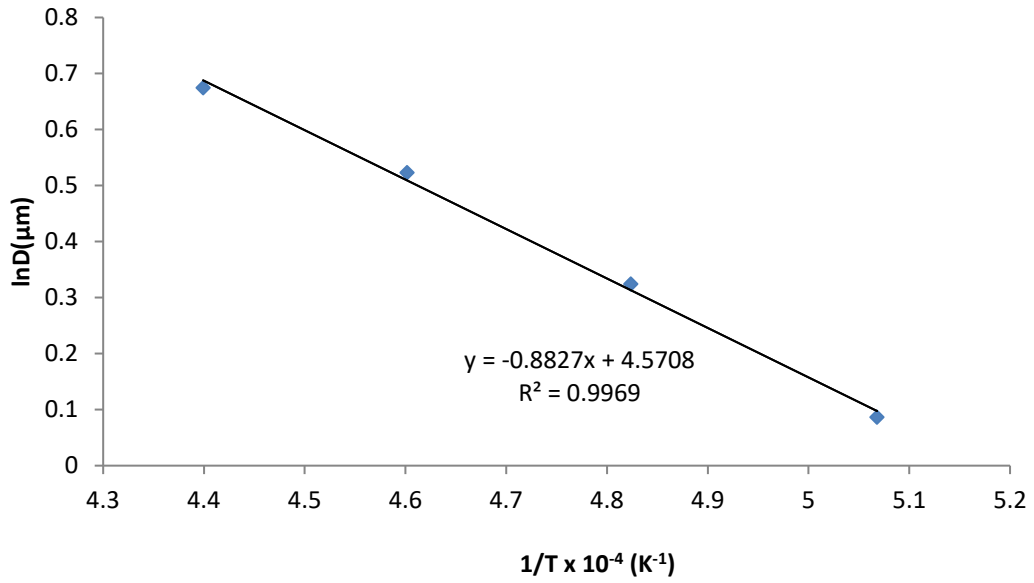
Numune kodu	d_{ort} (μm)	$\pm 1\sigma$ (μm)	$+1\sigma$ (μm)	-1σ (μm)	$+2\sigma$ (μm)	$+3\sigma$ (μm)
S2-A7Y3-1700	1,09	0,546	1,64	0,545	2,18	2,73
S2-A7Y3-1800	1,38	0,613	1,99	0,77	2,61	3,22
S2-A7Y3-1900	1,68	0,665	2,35	1,02	3,02	3,68
S2-A7Y3-2000	1,96	0,812	2,78	1,15	3,59	4,40

Tane boyutu ve sıcaklık arasındaki ilişki kullanılarak $\ln D - 1/T$ grafiğinden Arrhenius eşitliğine (Eşitlik 6.4) göre grafiğin eğiminden tane büyümesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır [183-185]. Şekil 6.68'de S2-A7Y3 numunesine ait $\ln D - 1/T$ grafiği çizilmiştir. Bu grafikten Arrhenius eşitliğine göre grafiğin eğiminden Aktivasyon enerjisi(Q) aşağıdaki Eşitlik 6.4'den hesaplanır.

$$D = A \exp (-Q/RT) \quad (6.4)$$

T: sıcaklık, D: ortalama tane boyutu R: ideal gaz sabiti (1,987 cal/mol K)

$-8827 = -Q/R$ 'dir. R gaz sabiti yerine konulduğunda SiC tane büyümesi için aktivasyon enerjisi 17,54 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.68. S2-A7Y3 numunesinin $\ln D - 1/T$ grafiği

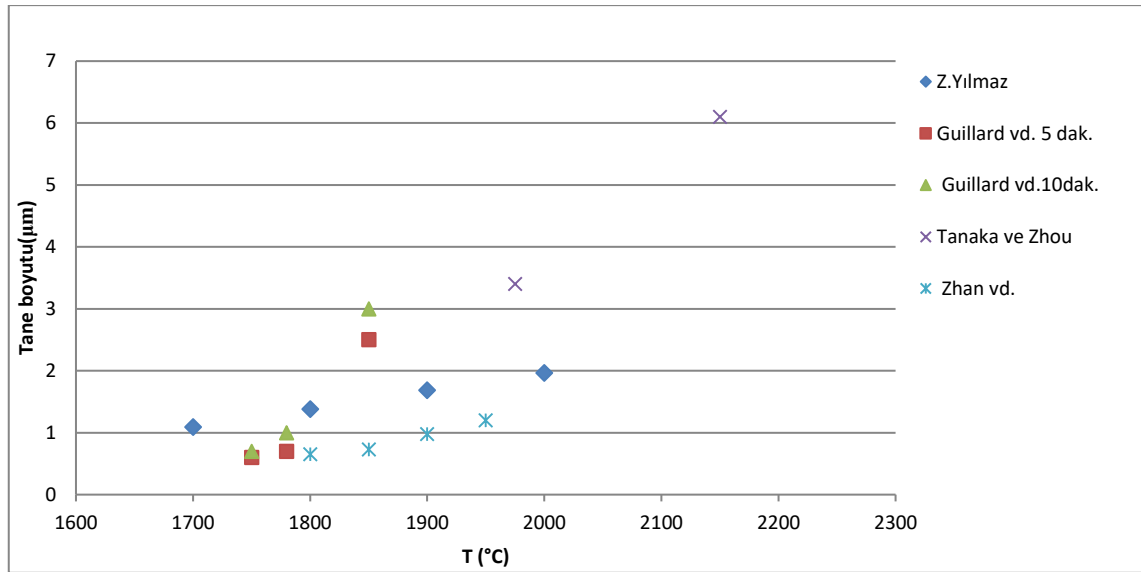
SiC'ün tane boyutunun sıcaklığa göre değişimi ile ilgili literatür incelendiğinde bu konuda fazla çalışmanın yapılmadığı görülmektedir. Guillard ve arkadaşları başlangıç tane boyutu $0,5\mu m$ olan SiC kullanarak SPS ile $1750-1850^{\circ}C$ aralığında farklı sıcaklıklarda, 1-10 dak aralığında farklı sürelerde, 75MPa sinterleme esnasında ve $1000^{\circ}C$ 'den itibaren 75MPa basınç uygulamaya başlayarak iki farklı basınç eğrisi kullanarak yaptıkları çalışmada SiC'ün yoğunlaşma davranışını incelemişlerdir [186]. Guillard ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada SiC tane boyutunda $1800^{\circ}C$ 'ye kadar kayda değer bir değişim görülmez iken $1850^{\circ}C$ 'de $2-2,4\mu m$ 'ye kadar attığı belirlenmiştir. $1780^{\circ}C$ 'de, tutma süresi yaklaşık 1 ila 10 dakika aralığında iken tane boyutu yaklaşık %40 artarken, 5 dak tutma süresinde sıcaklık $1750^{\circ}C$ 'den $1850^{\circ}C$ 'ye arttığında tane boyutunun yaklaşık %200 arttığını tespit edilmiştir. Bu sonuç grafikte net olarak görülmektedir (Şekil 6.69). Sonuçlardan yola çıkarak tane büyümesinde sinterleme sıcaklığının sinterleme süresinden çok daha etkili olduğu ifade edilmiştir.

Tanaka ve Zhou 6H-SiC kullanarak, AlB_2 ve C sinterleme ilavesi yaparak sinterledikleri çalışmada farklı sıcaklık ve sinterleme ilaveleri kullanarak denemeler yapmışlardır. Tozlar 200 MPa'da CIP (soğuk izostatik presleme) ile sıkıştırılmış ve karbon fırınında numuneler önce bir vakum atmosferinde oda sıcaklığından $1500^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılmış ve sonra Ar atmosferinde 30 dakika boyunca 1850 ve $2150^{\circ}C$ arasında sinterlenmiştir [187]. Çalışmada tane boyutu değerleri sadece sayısal olarak verilmiştir.

Tanaka ve Zhou'nun yaptıkları çalışmada 1975⁰C'de sıcaklıkta tane boyutu 3,1 μ m iken 2150⁰C'de neredeyse %100'lük bir artış ile 6,1 μ m'ye artmıştır.

Zhan ve arkadaşlarının 90nm tane boyutuna sahip β -SiC kullanarak yaptıkları çalışmada ağırlıkça % 7 Al₂O₃, % 2 Y₂O₃ ve %1,785 CaCO₃ sinterleme ilavesi ve %2,7 oranında α -SiC ilavesi yaparak hazırladıkları toz karışımı argon-gaz atmosferinde 25 MPa'lık bir basınç altında 1750⁰C'de 40 dakika süreyle sıcak preslenmiştir. Sıcak preslenmiş malzemeler daha sonra, 25 MPa basıncın altında veya basınç uygulanmadan 4 saat boyunca 1800⁰C ile 1950⁰C arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiştir ve tane boyutlarını ölçülmüştür [188]. Zhan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise basınç ile sinterlenmiş olan numunede 1800⁰C'de ~0,6 μ m olan tane boyutunun 1950⁰C'de %100'lük bir artışla ~1,2 μ m'ye arttığı belirlenmiştir.

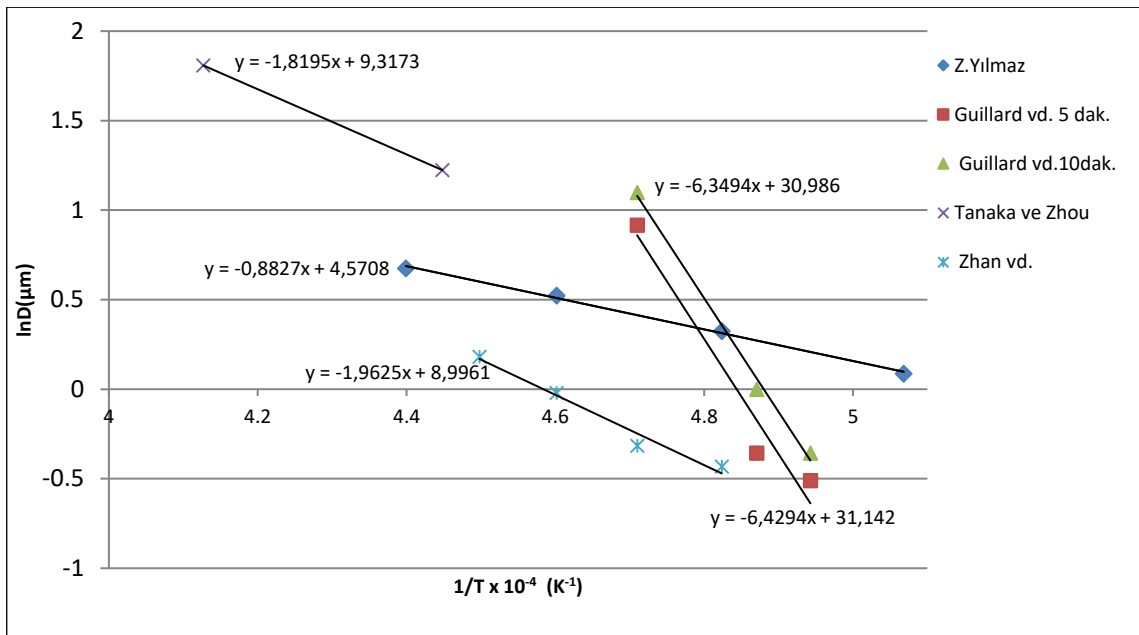
Farklı çalışmalar sonucunda hesaplanan tane boyut değerlerinden faydalanılarak tane boyutu-sıcaklık grafikleri Şekil 6.69'da ve lnD - 1/T grafikleri Şekil 6.70'de çizilmiştir. lnD - 1/T grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 6.69. Literatür ve S2-A7Y3 numunelerinin tane boyutları

Yapılan çalışmada %7Al₂O₃-%3Y₂O₃ sinterleme ilavesi içeren S2-A7Y3 numunesinin 50 MPa basınç ve 15dak süre ile sinterlenmiş numunelerinde 1700⁰C'de ortalama tane boyutu 1,09 μ m iken bu değer 1800⁰C'de 1,38 μ m'ye, 1900⁰C'de 1,68 μ m'ye, 2000⁰C'de ise 1,96 μ m'ye büyümüştür. 1800⁰C ile 2000⁰C arasındaki tane büyümesi oranı %42'dir. Sonuçlar tane büyümesinin literatürdeki verilere göre daha düşük olduğunu göstermektedir (Şekil 6.69).

Guillard ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada SPS ile 5 dak süreyle sinterleme yapılan numunelerin aktivasyon enerjisi 127,75 kcal/mol olarak, 10 dak sinterleme yapılan numunelerin aktivasyon enerjisi 126,16 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Çalışmalarda sinterleme ilavesi kullanılmamıştır. Sadece süreleri farklı olan bu çalışmalara bakıldığında aktivasyon enerjilerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bekleme süresi tane boyutunu çok fazla etkilememiştir. Tanaka ve Zhou 6H-SiC kullanarak, AlB₂ ve C sinterleme ilavesi yaparak basınçsız sinterledikleri çalışmada ise aktivasyon enerjisi 36,15 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Zhan ve arkadaşlarının 90nm tane boyutuna sahip β -SiC kullanarak yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisi 38,99 kcal/mol olarak bulunmuştur. S2-A7Y3 numunesinin SPS ile yapılan sinterleme işlemi sonrasında bulunan aktivasyon enerjisi ise 17,54 kcal/mol olarak bulunmuştur. Çalışmanın aktivasyon enerjisi literatürdeki SiC çalışmalarına göre daha düşüktür. Numunelerde %6,12-7,02 aralığında hBN bulunmaktadır (Tablo 6.7). Literatürde tane sınırlarındaki hBN tabakalarının SiC'nin tane büyümesini engellediği ve muhtemelen bunun hBN fazının bir perkolasyon ağı oluşturmasından [29] ve hBN fazının güçlü kovalent bağları ve plaka şeklinde yapıya sahip olmasından dolayı hBN'nin zayıf sinterlenebilitesi nedeniyle tane büyümesini engellediği ifade edilmektedir [124]. Ölçülen sonuçlara göre hBN tabakalarının SiC tane büyümesini yavaşlattığı söylenebilir.



Şekil 6.70. Literatür ve S2-A7Y3 kompozit numunelerinin $\ln D - 1/T$ grafiği

Maud programı kullanılarak S2-A7Y3 numunelerindeki farklı sıcaklıktaki fazlarının kantitatif XRD analizi Rietveld metodu ile hesaplanmıştır. Hesaplama yapılırken sinterleme ilaveleri hesaba katılmamıştır, tüm numunelerdeki hata oranı aynı miktarda olduğu için tolare edilebilir. Sonuçlar Tablo 6.7’de verilmiştir. hBN miktarları % 6,12 ile 7,02 arasında değişmektedir. 1700°C’den 1900°C’ye sıcaklık artırıldığında hBN miktarında %0,9’luk bir artış söz konusudur ve 2000°C’de de değişmemiştir. hBN gerçekleşme yüzdeleri ise %30,6-35,1 arasında değişmektedir.

Tablo 6.7. Sinterleme sıcaklığının etkisine ait numunelerin Rietveld analiz sonuçları

Num. Kodu	% 6-H SiC	% 4-H SiC	Teorik % hBN	Hesaplanan % hBN	hBN gerçekleşme %
S2-A7Y3-1700	88,04	5,54	20	6,12	30,60
S2-A7Y3-1800	87,80	5,22	20	6,98	34,90
S2-A7Y3-1900	86,47	6,49	20	7,02	35,10
S2-A7Y3-2000	86,76	6,22	20	7,02	35,10

S2-A7Y3’numunesinin farklı sıcaklıklarda hesaplanan su emme ve bulk yoğunluk değerleri ile vickers sertlik değerleri Tablo 6.8’de verilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak yoğunluk değerlerinin arttığı ve en yüksek olduğu 3,10 g/cm³ değerinin ise 2000 °C’de elde edildiği görülmüştür. Bu sonuç ise artan sıcaklığın sinterleme de tane sınırı difüzyonu için itici güç oluşturmamasından dolayı beklenen bir sonuçtur. Aynı zamanda artan sıcaklık ile yoğunlaşmadaki değişim parlak yüzey SEM görüntülerinden de net bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Numunelerin sertlik değerleri de sıcaklıkla birlikte artmıştır. S2-A7Y3-1900 numunesinde en yüksek sertlik değeri elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde %0,9’luk hBN miktarındaki değişimin yoğunluk ve sertlik üzerinde belirgin bir etkisi olmadığını göstermektedir.

Tablo 6.8. Sinterleme sıcaklığının etkisine ait numunelerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Numune Kodu	Su emme (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	Relative Yoğunluk (%)	Sertlik (GPa)
S2-A7Y3-1700	0,317	2,918	3,15	92,63	8,66
S2-A7Y3-1800	0,090	3,020	3,14	96,17	14,86
S2-A7Y3-1900	0	3,072	3,14	97,83	16,57
S2-A7Y3-2000	0,015	3,105	3,14	98,88	15,61

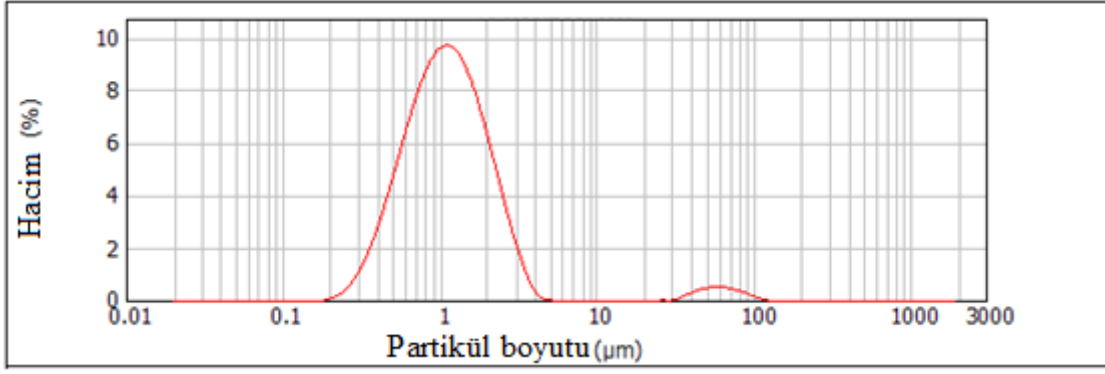
6.6. Kompozitlerdeki hBN Miktarının Etkisine Ait Deney Sonuçları

6.6.1.2000°C’de sinterlenmiş sinterleme ilavesiz kompozitlere ait deney sonuçları

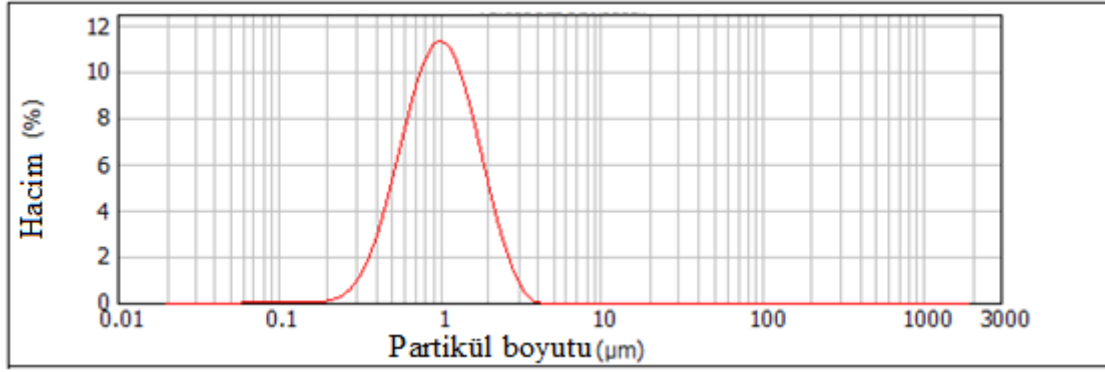
Farklı miktarlarda borik asit ve üre kullanımının hBN-SiC kompozit üretiminde hBN oluşumu üzerine etkisinin belirlenmesi amacı ile teorik olarak farklı yüzdelerde hBN oluşturacak numuneler hazırlanmıştır. Kompozit toz bileşimi 2µm tane boyutuna sahip α-SiC içerisinde ağırlıkça teorik olarak %0, %10, %20 ve % 30 BN oluşacak oranlarda (H₃BO₃):(CO(NH₂)₂) oranı mol olarak 1:3 kullanılarak hazırlanmıştır. Kompozit tozlar sırası ile S0, S1, S2 ve S3 olarak kodlanmıştır (Tablo 5.1). Kompozit toz karışımlarının tane boyut dağılımı sonuçları Tablo 6.9’da verilmiştir. Tane boyut dağılım grafikleri ise Şekil 6.71-6.74’de verilmiştir. Tane boyut dağılımları incelendiğinde D10, D50 ve D90 değerlerinin birbirine yakın olduğu üretim prosesini etkilemeyeceği düşünülmektedir.

Tablo 6.9. Numunelerin tane boyut dağılımları

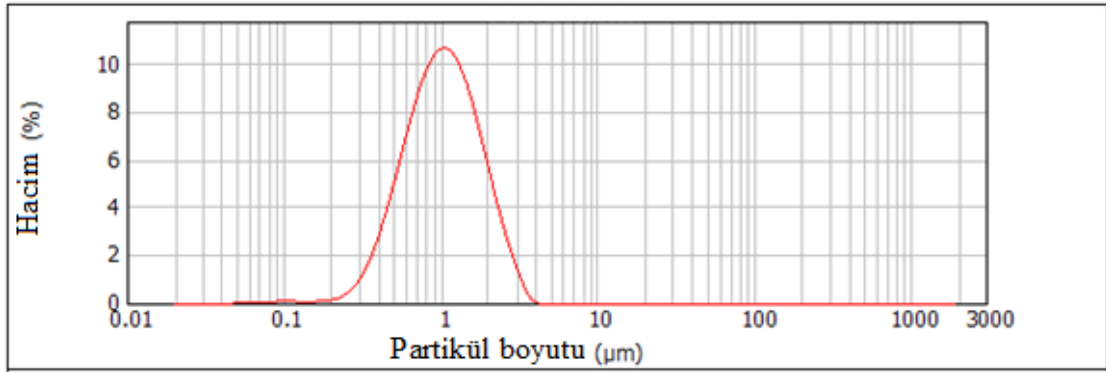
Numune kodu	Tane boyutu (µm)		
	D10	D50	D90
S0	0,499	1,087	2,373
S1	0,498	0,984	1,892
S2	0,489	1,017	2,021
S3	0,527	1,009	1,888



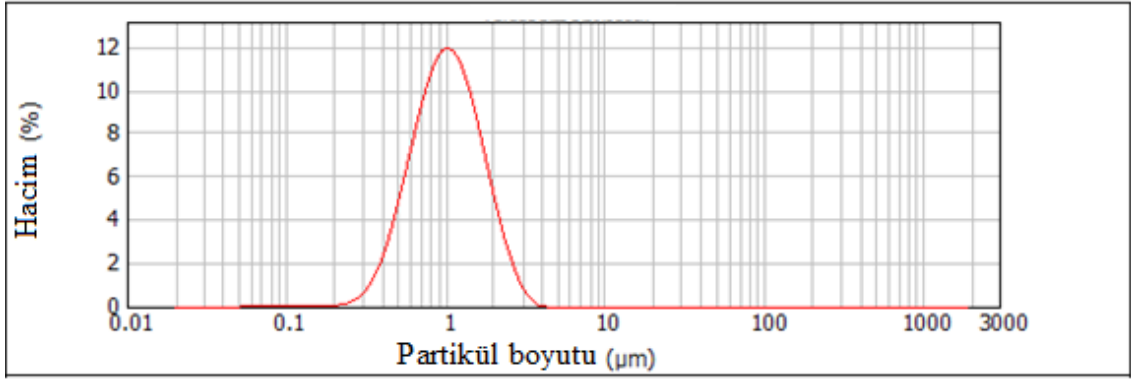
Şekil 6.71. S0 numunesine ait tane boyut dağılımı



Şekil 6.72. S1 numunesine ait tane boyut dağılımı

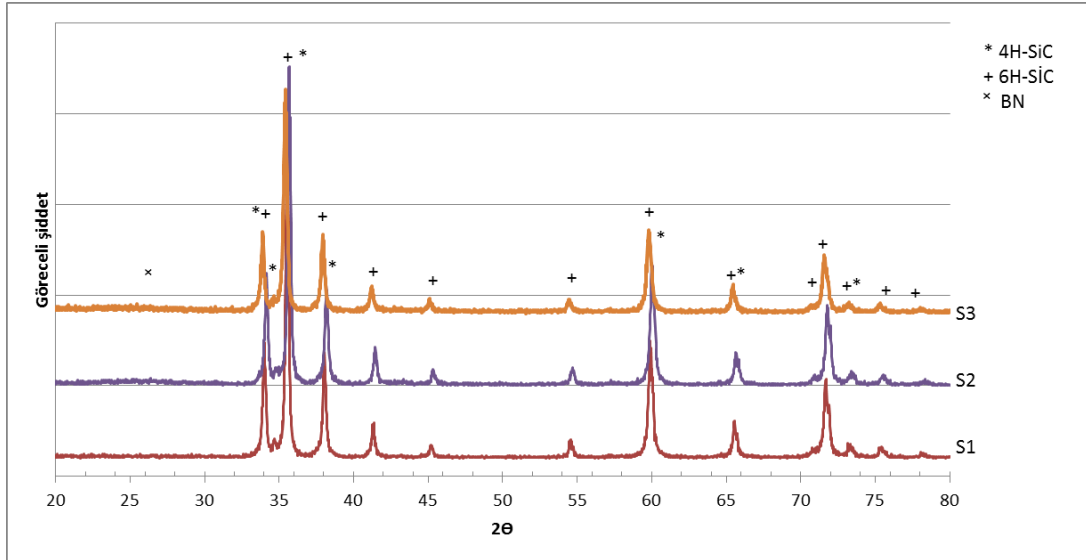


Şekil 6.73. S2 numunesine ait tane boyut dağılımı

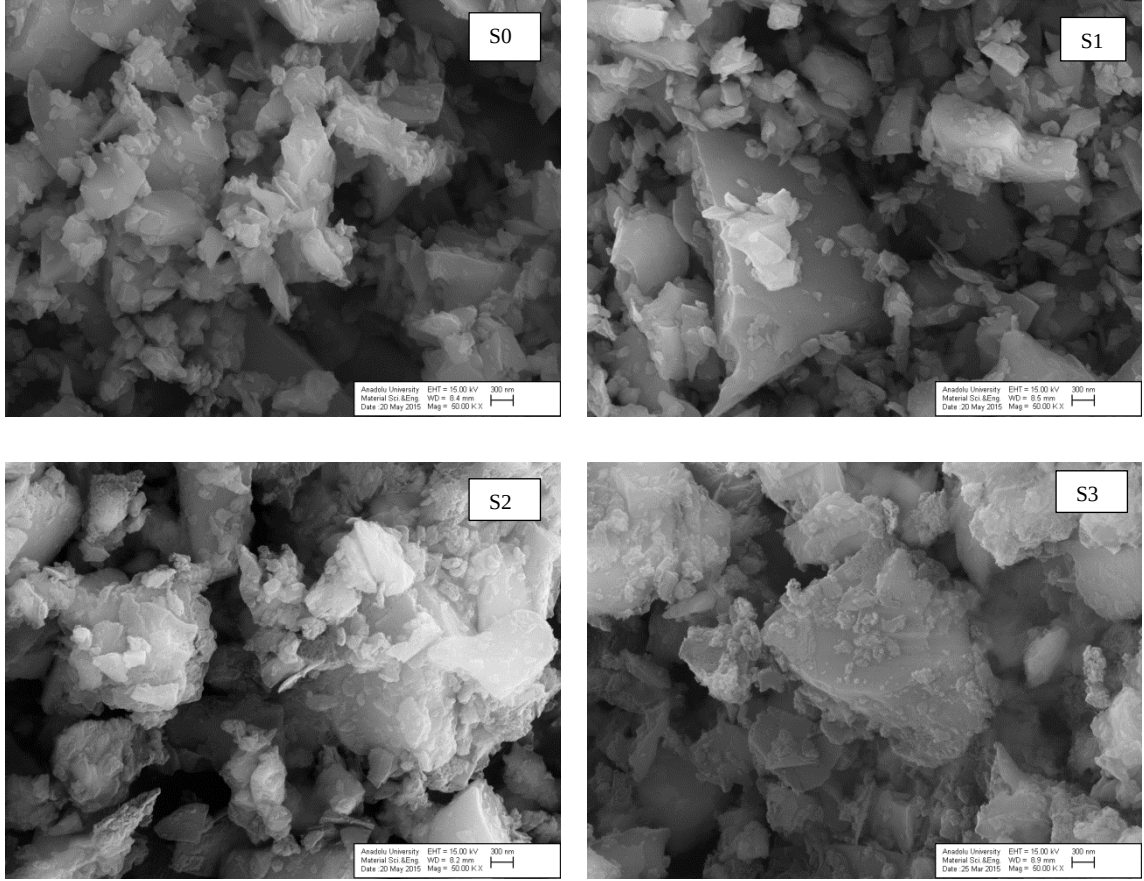


Şekil 6.74. S3 numunesine ait tane boyut dağılımı

Şekil 6.75’de S1, S2 ve S3 numunelerinin 850°C’ de azot atmosferinde 16 saat kalsinasyon işlemi sonrasında yapılan XRD analizleri incelendiğinde SiC’ün 4H-SiC ve 6H-SiC polimorflarının aynen korunduğu belirlenmiştir. SEM görüntülerinde SiC tanelerinin etrafında borik asit ve ürenin reaksiyonu sonucu meydana gelen oluşumlar gözükmemektedir (Şekil 6.76). S3 numunesinde bu oluşumlar daha fazladır.

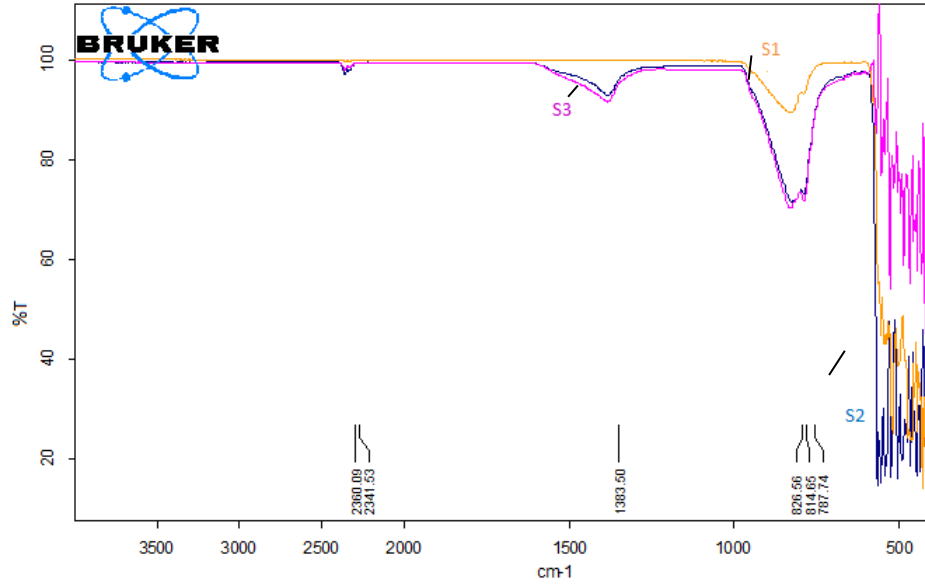


Şekil 6.75. 850°C’de kalsinasyon sonrası S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait XRD paternleri



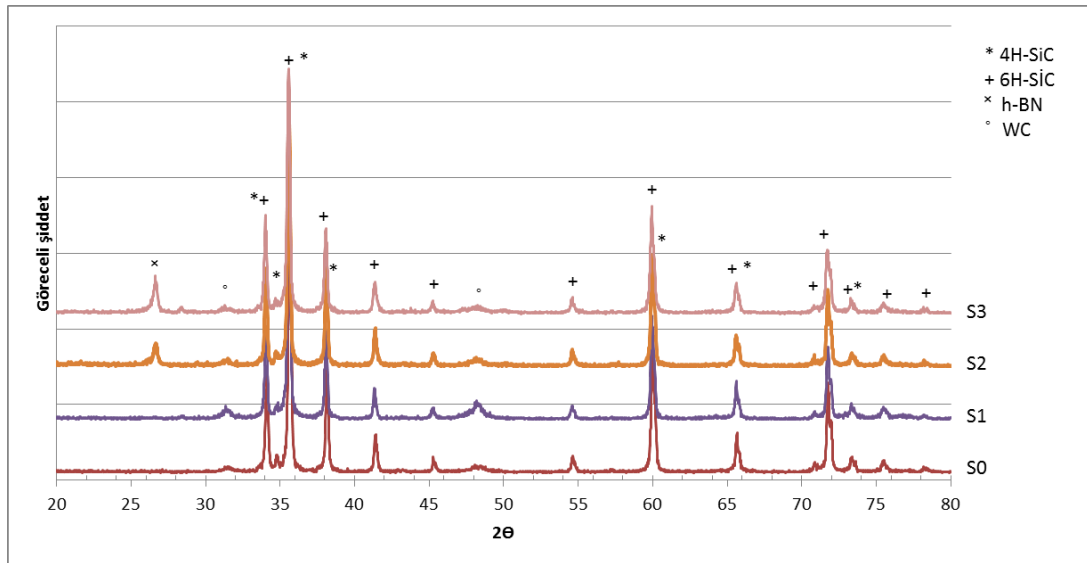
Şekil 6.76. 850°C’ de kalsinasyon sonrası S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait SEM görüntüleri

S1, S2 ve S3 numunelerinin 850°C’de kalsinasyon işlemi sonrasında yapılan FTIR analizi sonuçları Şekil 6.77’de yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde 1383 cm⁻¹’deki pikin B-N bağına, 780-820 cm⁻¹’deki piklerin ise B-N-B bağına ait olduğu tespit edilmiştir. S1 numunesinde 1383’de B-N bağı gözükmemekte, S2 ve S3 numunesinde B-N ve B-N-B bağlarına ait pikler belirlenmiştir. Mutschke ve arkadaşları 800 cm⁻¹ dalga boyu aralığında Si-C bağının, 788 cm⁻¹’de ise 6H-SiC’e ait pikin olduğu belirtmektedirler [41]. Numunelerde görülen 787-788 cm⁻¹ dalga boyundaki pikin Si-C bağına ait olduğu düşünülmektedir. 2341 ve 2360 cm⁻¹ dalga boyunda bulunan piklerin malzeme yüzeyine absorbe olmuş atmosferik CO₂’den kaynaklandığı düşünülmektedir.

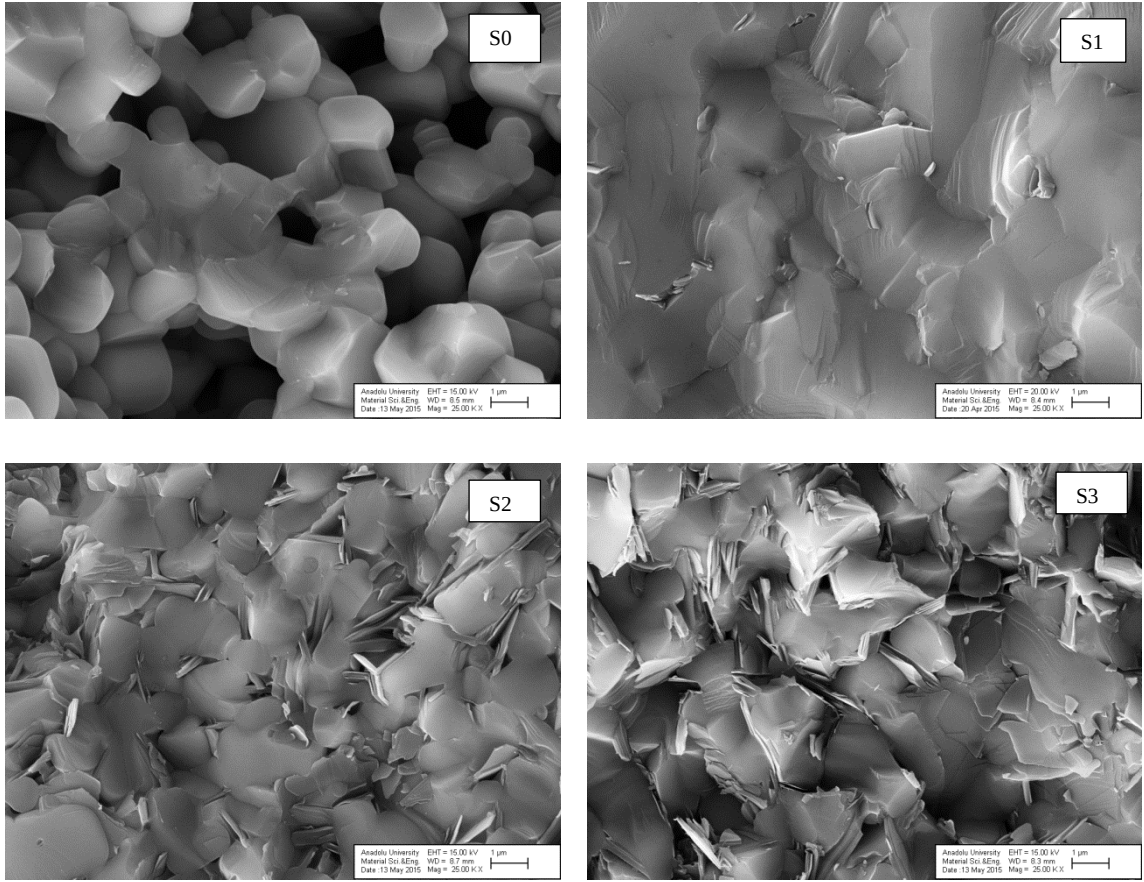


Şekil 6.77. 850°C'de kalsinasyon işlemi sonrasında S1,S2 ve S3 numunelerine ait FTIR analizi

Şekil 6.78'de S0, S1, S2 ve S3 numunelerinin 2000°C'de SPS sonrası XRD analizleri incelendiğinde 4H-SiC ve 6H-SiC polimorflarının korunduğu, S2 ve S3 numunelerinde hBN yapısı tespit edilmiştir. S1 numunesinde faz miktarı az olduğu için hBN pikinin görülmediği düşünülmektedir. SEM görüntüleri (Şekil 6.79) XRD sonuçlarını destekler niteliktedir. XRD paternlerinde XRD analizi için numunelerin hazırlanmasından kaynaklı tungsten karbür kirliliği görülmektedir. S1 numunesinde beklenenden daha az hBN partikülleri görülmüştür S2 ve S3 numunesinde hBN miktarının artışı belirlenmiştir.

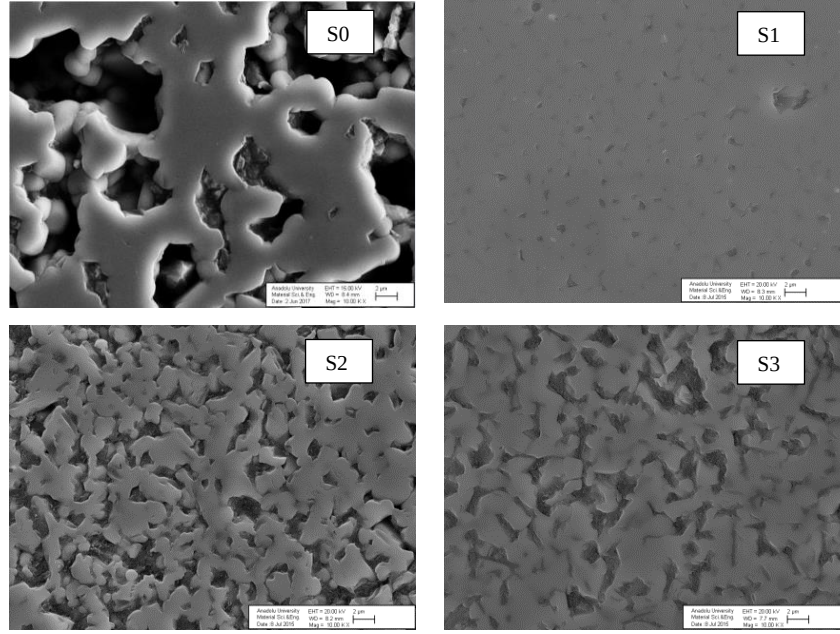


Şekil 6.78. 2000°C'de sinterlenmiş S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait XRD paternleri



Şekil 6.79. 2000°C’de sinterlenmiş S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait SEM görüntüleri

S0, S1, S2 ve S3 numunelerinin parlak yüzey görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.80) saf SiC içeren S0 numunesinin sintrelenme sonrasında yapısının yoğunlaşmadığı görülmektedir. SiC’ü sinterleme ilavesi olmaksızın yoğun bir şekilde sinterlemek çok zordur. hBN miktarı az olan S1 numunesinde yapının daha yoğun olduğu görülmektedir. hBN miktarı fazla olan yapılarda (S2 ve S3) gözeneklilik artmakta yoğunluk azalmaktadır. S1 numunesinde ise daha yoğun bir yapı olmasının sebebi olarak üreye göre borik asit oranının az olması sebebi ile ürenin ısınma esnasında aşırı poliüre oluşumu sonucu katılaşma esnasında B_2O_3 ’in eriyik ürünleri içerisine paketlenmesi ve amonyak ile temas edemediği için hBN miktarının çok az olduğu (Tablo 6.10) ve hapsolan B_2O_3 ’in camsı faz olarak sinterlemeye yardımcı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.80. 2000°C’de sinterlenmiş S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait parlak yüzey SEM görüntüleri

Numunelerdeki fazlarının miktarsal oranlarının belirlendiği Rietveld analiz sonuçları incelendiğinde (Tablo 6.10) hBN oluşumunun % 100 gerçekleşmediğini göstermektedir. Bütün numunelerde yaklaşık olarak beklenen miktardan 10 puan daha az hBN oluşmuştur.

Tablo 6.10. 2000°C’de sinterlenmiş S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait Rietveld analiz sonuçları

Numune Kodu	% 6-H SiC	% 4-H SiC	% WC	Teorik %hBN	Hesaplanan % hBN	hBN gerçekleştirme %
S0	92,94	6,52	0,54	-	-	-
S1	92,46	5,29	1,80	10	0,45	4,5
S2	83,20	5,92	0,68	20	10,20	51
S3	76,205	4,81	0,25	30	18,74	62,45

Numunelerin fiziksel özelliklerine ait sonuçlar Tablo 6.11’de verilmiştir. S0 numunesinde sadece saf SiC kullanıldığı için ve SiC’ün güçlü kovalent bağlı yapısından dolayı difüzyon özelliği çok düşüktür ve sinterleme ilavesi olmadan yoğun bir yapı oluşumunun olmaması sebebi ile yoğunluğu ve sertliği en düşük numunedir. Literatürde B, C veya bileşiklerinin (B₄C) ilavesi, sinterleme işlemi sırasında Si ve C’nin kendi difüzivitesini artırarak SiC’nin yoğunlaştırılmasına yardımcı olduğu bilinmektedir [177]

[145]. S1 numunesinde yoğunluğun yüksek olmasının sebebi olarak hBN'nin ve artık borik asitin SiC'nin yoğunlaşması için bir sinterleme katkı maddesi olarak hareket ettiğini düşündürmektedir. Kim ve arkadaşlarının SiC ve hBN tozlarını mekanik olarak karıştırarak hazırladıkları kompozit çalışmasında da benzer bir sonuç bulunmuştur. Saf SiC'de relative yoğunluğun %81,8, %2-3 hBN içeren kompozitin ise %99,9 relative yoğunluğa sahip olduğu bildirilmiştir. Hem B hem de N'nin çözünmesiyle SiC kafesinde nokta kusurlarının oluştuğu ve bunun sinterleme işlemi sırasında Si ve C'nin kendinden difüzivitesinin artmasına neden olduğu ifade edilmiştir [189]. S1 numunesinde de B ve N bileşenlerinin aynı etkiyi yarattığı düşünülebilir. S1 numunesi en düşük su emme değeri, en yüksek yoğunluk ve sertlik değerine sahip olup sonuçlar birbiri ile uyumludur. S2 ve S3 numunelerinde artan hBN miktarına bağlı olarak yoğunluk ve sertlik azalmakta su emme değeri artmaktadır. Plaka şeklindeki hBN miktarının artmasının hBN taneleri arasında birbiri ile doğrudan temasa yol açtığı ve kompozitlerin tam yoğunlaşmasını zorlaştıran bir ağ oluşturduğu düşünülmektedir [189].

Tablo 6.11. 2000°C'de sinterlenmiş S0, S1, S2 ve S3 numunelerine ait fiziksel ve mekanik özellikler

Numune Kodu	Su emme (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	Relative yoğunluk (%)	Sertlik (GPa)
S0	13,228	2,259	3,21	70,37	4,43
S1	0,026	3,167	3,20	98,97	21,19
S2	1,702	2,853	3,11	91,74	8,69
S3	1,261	2,847	3,04	93,78	6,87

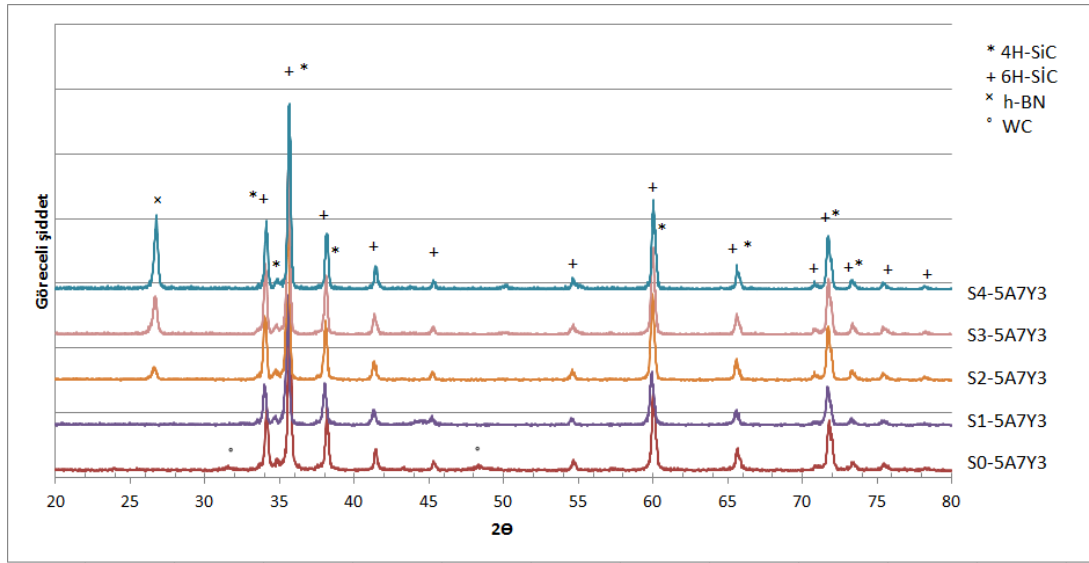
6.6.2.1850°C’de sinterlenmiş sinterleme ilaveli kompozitlere ait deney sonuçları

Bu çalışmada α -SiC içerisine ağırlıkça teorik olarak % 10, %20, % 30 ve %40 hBN oluşacak oranlarda numuneler hazırlanmış ve daha öncesinde yapılan denemeler ve literatür araştırmaları göz önünde bulundurularak içerisine kalsinasyon işlemi sonrası ağırlıkça %5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ (ağırlıkça oranı 7:3 olacak şekilde) sinterleme ilavesi yapılmıştır.

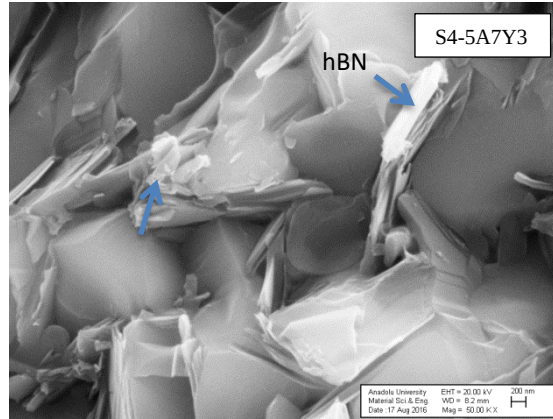
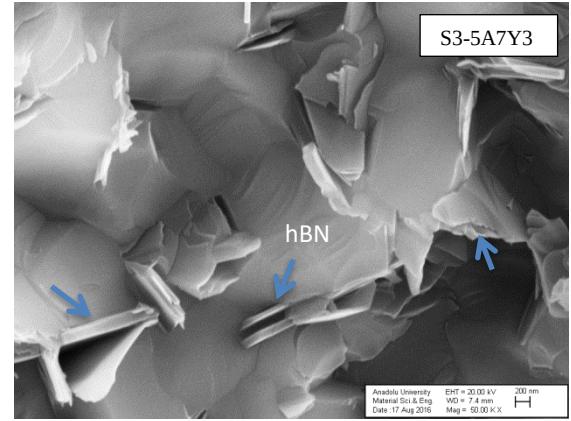
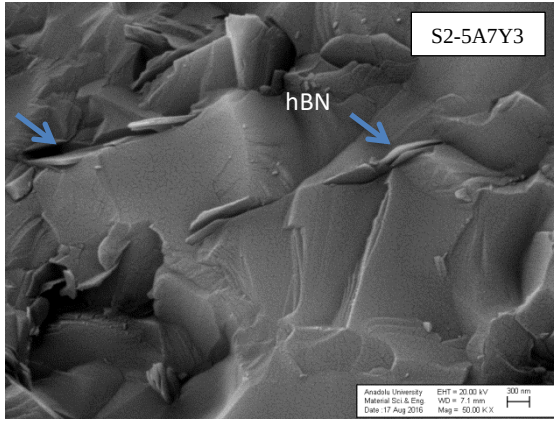
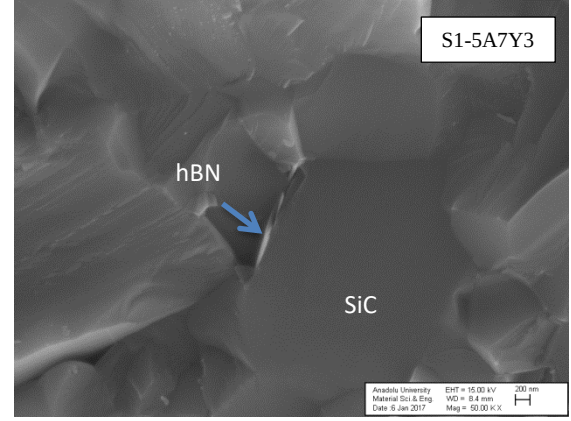
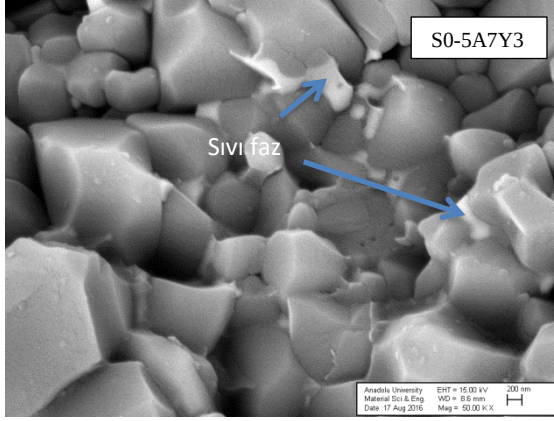
Farklı oranlarda $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ilaveleri ve farklı sinterleme sıcaklıkları ile ön denemeler sonucunda %5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ ağırlıkça oranı 7:3) ilavesi ve 1850°C’de daha iyi fiziksel özellikler elde edilmiştir. She ve Ueno SiC tozunun sinterlenmesinde ilavelerin etkisini inceledikleri çalışmada $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ sinterleme ilavelerinde değişik oranlarda Y_2O_3 kullanarak 1850-2000°C arasındaki sıcaklıklarda basınçsız sinterleme işlemi gerçekleştirmişler. %10 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ içerisinde ağırlıkça %25 ile 50 arasında Y_2O_3 kullanıldığında en yüksek yoğunluk değerlerinin elde edildiği bu değer üstünde yoğunlaşmada hızlı bir düşüş olduğunu bulmuşlardır. Bu değerler aralığının da 1850°C gibi düşük sıcaklıklarda %96,8 relative yoğunluk elde edilmiştir. Ayrıca 1950°C maksimum mukavemetin %25 Y_2O_3 oranında elde edildiği ve artan Y_2O_3 oranı ile mukavemet değerinin düştüğü tespit edilmiştir [190]. Literatürde hBN-SiC kompozitlerinin yoğunlaştırılması için $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ’in kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde katkı maddesi bileşimleri ağırlıkça %9 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ ağırlıkça oranı = 7:2) [8, 9, 191], ağırlıkça %10 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ ağırlıkça oranı 7:3) [5, 6, 29, 125], ağırlıkça %10 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ ağırlıkça oranı 4:6) [33] ve ağırlıkça %5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [10] olan çalışmalar mevcuttur.

Numunelerin XRD analizlerinde net bir şekilde hBN pikleri görülmektedir (Şekil 6.81). SEM görüntülerinde de artan hBN miktarları görülebilmektedir (Şekil 6.82). S0-5A7Y3 numunesinde sinterleme ilavelerinden kaynaklanan fazlar net olarak görülmektedir. hBN olan numunelerde ise sinterleme ilavesinden kaynaklanan fazlar görülmemektedir. Fakat hBN içeren numunelerdeki EDX analizlerinde (Şekil 6.83) Al ve Y elementleri mevcuttur. Gao ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada BN/Si₃N₄ kompozitte başlangıçta camsı faz ilave edilmesine rağmen numunelerde camsı faz görülememesinin sebebini matris tane sınırlarındaki cam fazın yüksek hareketliliğinin sinterleme süresince hareketli matris taneleri içinde sıkışmasını engellediği şeklinde açıklamışlardır [192]. TEM numuneleri incelendiğinde (Şekil 6.128) sıvı fazın hBN ve SiC tane sınırlarında çok ince bir tabaka olarak yer aldığı belirli noktalarda birikmeler

olmadığı için SEM görüntülerinde görülemediği belirlenmiştir. S1-5A7Y3 numunesinde hBN'ler net görülmemektedir oluşan hBN miktarı da çok azdır. Artan oluşması beklenen hBN oranlarına göre diğer numunelerde hBN yapıları net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca yapılarda hBN plakaları arasında oluşmuş porlar ve hBN plakalarının çıkması sonucu oluşan pull-outlar net olarak görülmektedir. Bazı hBN'lerin bükülmüş ve delaminasyona uğramış olduğu görülmektedir. Numunedeki artık termal gerilmenin böyle bir davranış yaratmada önemli rol oynadığı düşünülmektedir [192].

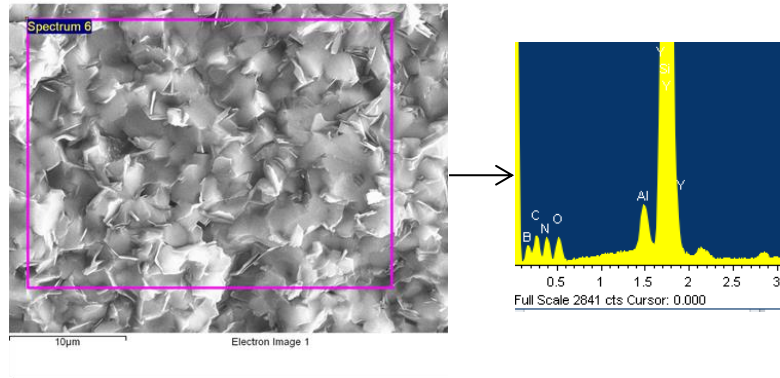


Şekil 6.81. 1850 °C'de sinterlenmiş S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait XRD paterni

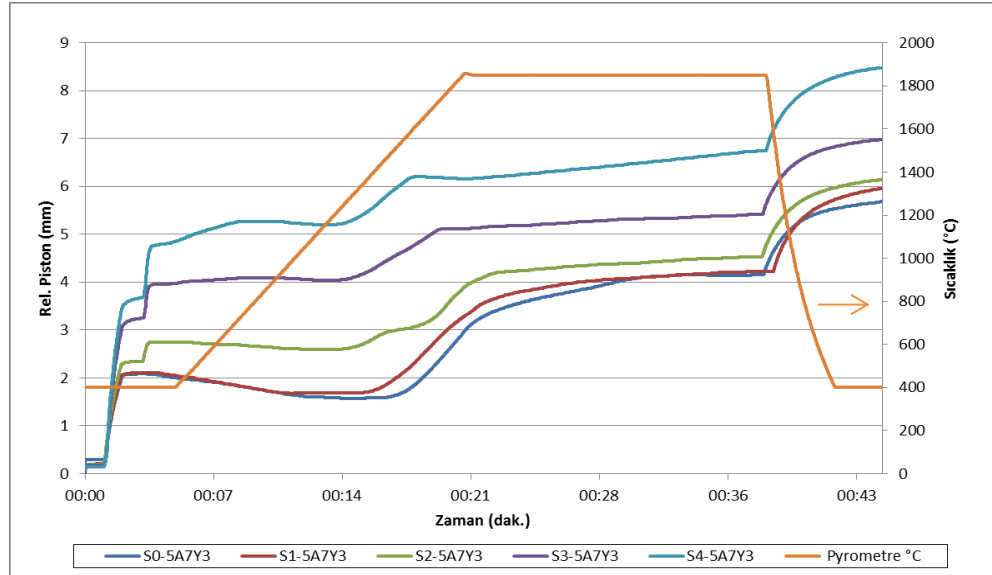


Şekil 6.82. 1850°C'de sinterlenmiş S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait SEM görüntüleri

S4-5A7Y3



Şekil 6.83. 1850°C’de sinterlenmiş S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait EDX analizi sonuçları



Şekil 6.84. 1850°C’de sinterlenmiş S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait SPS çekme eğrileri

1850°C’de sinterlenen numunelerin SPS süreci boyunca hBN-SiC kompozitlerinin çekme davranışı Şekil 6.86’da görülmektedir. Saf SiC tozunun (S0-5A7Y3) yaklaşık 1446°C’de yoğunlaşmaya başladığı ve 1850°C’de bir süre sonra yoğunlaşmanın bittiği çekme eğrisinin sabitlendiği görülmektedir. Yoğunlaşma başlangıcı için gerekli sıcaklık hBN miktarının artması ile azalmaktadır. Hızlı yoğunlaşmadan yavaş yoğunlaşmaya geçiş bölgesi sıcaklığında artan hBN miktarına bağlı olarak azalma göstermektedir. %0,34 hBN içeren S1-5A7Y3 numunesinde yoğunlaşmanın 1347°C’de başladığı ve 1850°C’de sinterlemenin sonuna doğru hemen

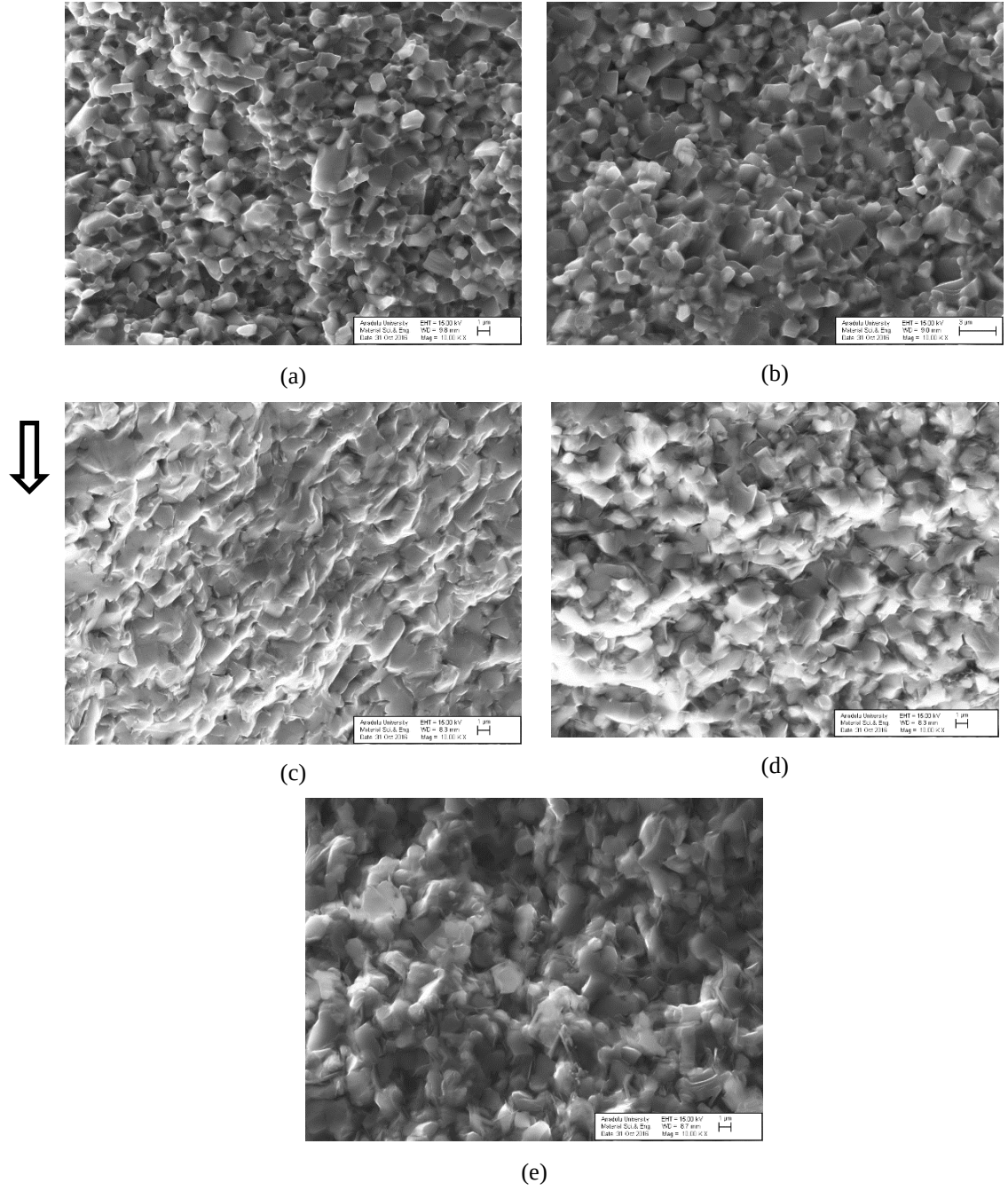
hemen yoğunlaşmanın tamamlandığı görülmektedir. %7,12 hBN içeren S2-5A7Y3 numunesinin 1242°C'de yoğunlaşmaya başladığı ve 1850°C'de yoğunlaşmanın azalan bir hızla devam ettiği görülmektedir. %19,98 hBN içeren S3-5A7Y3 numunesinin yoğunlaşmaya başlangıç sıcaklığı 1204°C'dir. Hızlı yoğunlaşmadan yavaş yoğunlaşmaya geçiş bölgesi sıcaklığı diğer 3 numunede 1850°C iken bu numunede 1683°C'ye düşme göstermiştir. Sinterlemenin gerçekleştirildiği 1850°C'de yoğunlaşmanın tamamlanmadığı sinterleme sonunda halen devam ettiği görülmektedir. %29,10 hBN içeren S4-5A7Y3 numunesinde ise yoğunlaşmaya başlangıç sıcaklığının 1195°C'ye düştüğü, hızlı yoğunlaşmadan yavaş yoğunlaşmaya geçiş bölgesi sıcaklığının ise 1552°C'ye düştüğü belirlenmiştir. Sinterlemenin gerçekleştirildiği 1850°C'de yoğunlaşmanın bu numunede de tamamlanmadığı sinterleme sonunda halen devam ettiği görülmüştür.

Motealleh ve arkadaşlarının yaptığı sıvı faz kullanılarak SPS ile sinterlenmiş hBN-SiC kompozitin (%1, %5 ve %10 hazır hBN kullanılmıştır) aşınma davranışlarını inceledikleri çalışma incelendiğinde SPS sinterleme eğrilerinde artan hBN miktarı ile yoğunluk eğrilerinin daha düşük sıcaklığa doğru kaydığı belirlenmiştir [181]. Eğrilerin şeklinden sinterleme mekanizmasının hepsinde aynı ve sıvı faz sinterlemesi olduğunu tespit etmişlerdir. Sinterlenebilirliğin bir kısmı, hBN partiküllerinin daha büyük bir toz paketleme derecesine ulaşmasına izin vermesi ve toz parçacıkları ile daha küçük gözenek boyutu arasındaki daha sıkı temas sağlamasının difüzyon mesafelerini kısaltması ve porları doldurmak için daha az sıvı fazı gerektirdiği şeklinde açıklamışlardır. Muhtemelen diğer bir etken hBN partiküllerinin mekanik sıkıştırma esnasında tozu yağlaması sonucu kaymasını sağlayarak daha sıkı paketlenmesini sağlamasıdır. Bunun yanında, hBN partikülleri üzerinde bulunması muhtemel olan B₂O₃ pasivasyon tabakasının sıvı faz sinterlenmesinin başlangıç aşamasında sıvı fazın viskozitesini azaltarak sinterlenebilirliğe katkıda bulunmuş olabileceği ve yüksek sıcaklıklarda yoğunlaşmanın yavaşladığı belirtilmiştir. Bu sıcaklıklarda partiküllerin yeniden düzenlenmesini sağlayan sıvı faz zaten olduğu, hBN ilavesinin SiC taneleri arasındaki sınırları ayırarak sonraki yoğunlaşmadan sorumlu olan çözelti-yeniden çöktirme işlemini engellediği sonucuna varmışlardır. Shuba ve Chen ise yapmış oldukları α -SiAlON/BN kompozit çalışmasında BN ilavesi ile yoğunlaşma sıcaklığının düştüğünü gözlemlemişlerdir. Yoğunlaşmanın sebebinin ise muhtemelen BN çözünmesi ile ilgili olduğunu ve Si₃N₄/tBN numunesinde hBN'ye göre daha küçük BN

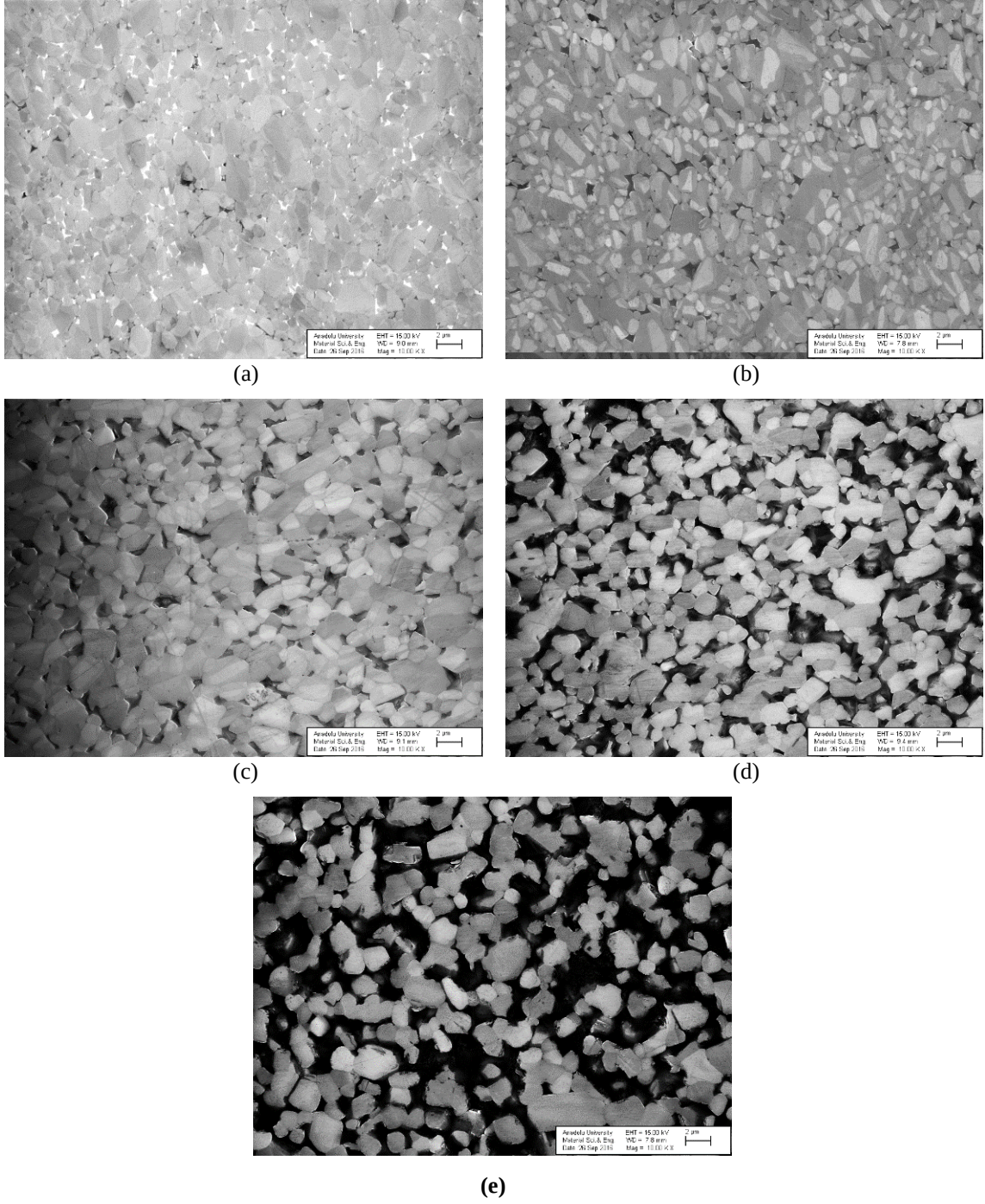
boyutlarından dolayı daha kolay yoğunlaşma olduğu ifade edilmiştir. Sıvı faz olmadığında α -Si₃N₄ ve BN arasında 1700°C üzerinde (piroliz yapılmış) herhangi bir reaksiyon olmadığı, fakat sıcak preslemenin başlangıç aşamasında oksit sinterleme ilavesi yapıldığında BN tozlarının çözüldüğü ve hBN olarak yeniden çökeldiğini belirtmişlerdir [121].

Yavaş yoğunlaşmanın olduğu geçiş bölgesinden soğumaya geçiş bölgesine kadar olan bölgede çekme miktarları hesaplandığında S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin sırası ile çekme miktarları 0,22mm, 0,34mm, 0,65mm, 0,66mm ve 0,66mm olarak bulunmuştur. Artan hBN miktarı ile bu bölgede çekme miktarı artmaktadır. Bu durumun sıvı faz varlığında yukarıda açıklandığı gibi hBN partiküllerinin çözülmesi ve hBN olarak yeniden çökmesinden kaynaklanabileceği aynı zamanda oluşan hBN plakalarının kayma özelliğinden dolayı yoğunlaşmayı sürdürdüğü düşünülmektedir. hBN'nin müllit katkı malzemesi kullanılarak sıcak presleme ile sinterlendiği bir çalışmada sıcaklık ve basıncın etkisi ile hBN tanelerinin c-eksenine ve baskı yönüne dik olarak yerleştiği ifade edilmektedir [193]. Ayrıca literatürde sıvı fazın presleme esnasında hBN'e presleme yönüne dik bir tercihli yön kazandırmayı kolaylaştırdığı ve sinterleme ilavesi yokluğunda hBN partiküllerinin güçlü bir tercihli bir yönelim sergileyemedikleri belirtilmektedir [194]. Şekil 6.85'deki instron kırılma mukavemeti testi sonucu incelenen numunelerin kırık yüzey görüntülerinde hBN'de tercihli yönelimler gözlemlenememiştir.

Yoğunlaşma bölgesi başlangıcından sinterleme sonuna soğumaya kadar olan bölgenin çekmesi hesaplandığında S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin çekme miktarları sırası ile 2,73mm, 2,53 mm, 2,17mm, 1,6mm ve 1,55mm'dir. Bu durum bize hBN miktarının artması ile toplam çekme miktarının azaldığını göstermektedir. hBN'nin her ne kadar çözülüp yoğunlaşmaya katkı sağlasa da fazla miktarlarda oluşan hBN tane sınırlarında oluşmasından dolayı yüzey difüzyonunu azaltmaktadır. Oluşan hBN plakalarının büyümesi sinterleme sürecinde devam etmektedir buda çekme miktarını azaltmaktadır. Ayrıca hBN plakalarının birbirleri ile temas etmeleri ve aralarında porların oluşmasından dolayı difüzyonun dolayısıyla yoğunlaşmanın azaldığı düşünülmektedir. Şekil 6.86'daki parlak yüzey görüntülerinden de artan hBN ile gözenekliliğin arttığı görülmektedir.



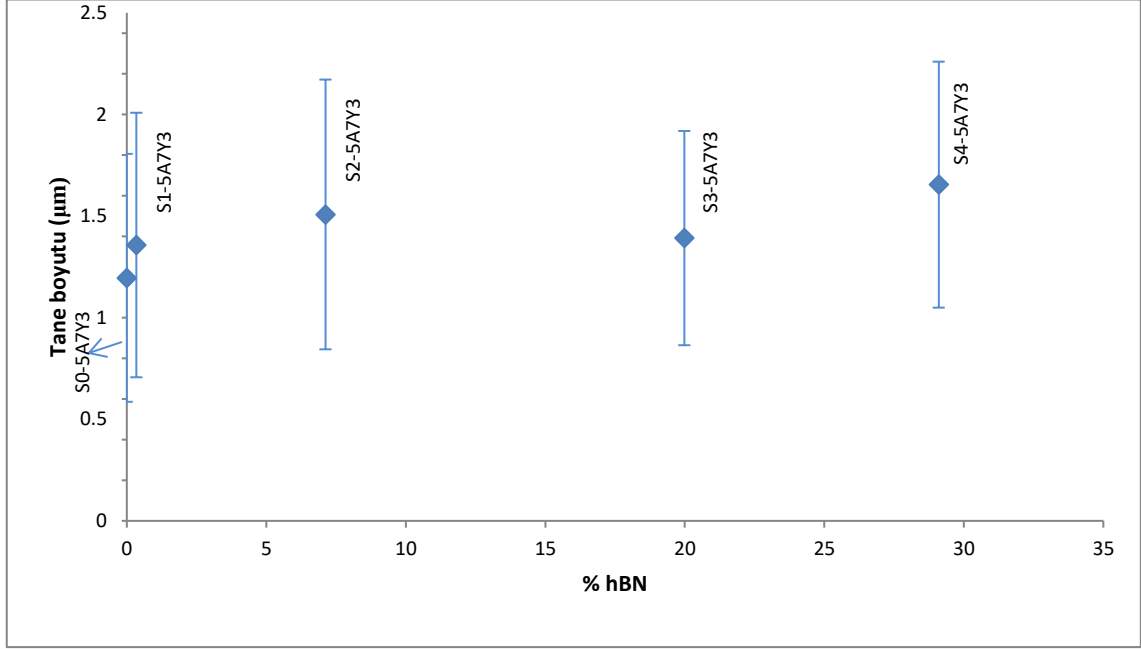
Şekil 6.85. a) S0-5A7Y3, b) S1-5A7Y3, c) S2-5A7Y3, d) S3-5A7Y3 ve e) S4-5A7Y3 numunelerine ait instron mukavemet testi sonrası kırık yüzey SEM görüntüleri (Not:ok işareti presleme yönünü göstermektedir)



Şekil 6.86. 1850°C'de sinterlenmiş a) S0-5A7Y3, b) S1-5A7Y3, c) S2-5A7Y3, d) S3-5A7Y3 ve e) S4-5A7Y3 numunelerine ait parlak yüzey INLENS-BSD SEM görüntüleri

1850°C'de SPS ile sinterlenen %5($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$) içeren numunelerin İmageJ porgramı kullanılarak ölçülen ve hesaplanan ortalama tane boyutlarının değişimi Şekil 6.87'de yer almaktadır. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen S2-A7Y3 numunelerine benzer şekilde SiC tane boyutu hBN miktarı arttıkça artmaktadır. S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-

5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerin tane boyutları ortalama olarak sırası ile 1,196 μm , 1,358 μm , 1,508 μm , 1,391 μm ve 1,655 μm 'dir.



Şekil 6.87. 1850°C'de sinterlenmiş numunelerin hBN miktarına bağlı olarak SiC tane boyutu değişimleri

Wu ve arkadaşlarının ZrB_2 ve SiC'ün tane boyutlarındaki değişimin hBN miktarına göre değişimlerini inceledikleri çalışmada 1900°C'de 40 MPa basınç altında 5 dak süre ile SPS'de sinterleme yaparak ZrB_2 -SiC-BN kompozit elde etmişlerdir. Çalışmada β -SiC kullanılmıştır. hBN yüzde miktarı arttıkça hBN miktarı %20'ye kadar SiC tane boyutunda çok azda olsa artış gözlenmiş %20'de bir miktar azalmış ve % 30 BN içeriğinde artmıştır. hBN fazının daha fazla artırılması güçlü kovalent bağları ve plakalı yapıya sahip olmasından dolayı hBN'nin zayıf sinterlenebilitesi nedeniyle tane büyümesini engellediği ifade edilmiştir [124].

Zhang ve Ohji Si_3N_4 , B_4C ve C hammaddeleri kullanarak sıcak presleme ile 2000°C sıcaklık, 30MPa basınç ve 60 dak süre ile sinterleyerek elde ettikleri SiC-hBN kompozit çalışmasında SiC fazı için, hBN içeriği hacimce % 15'den düşük olduğunda tane boyutunda belirgin bir değişiklik olmadığı, bununla birlikte hBN içeriği yaklaşık hacimce % 25'e arttığında SiC'nin tane boyutunda azalmanın gözlemlendiği ve %55 hBN içeren kompozitinde yaklaşık 1 μm 'ye ulaştığı belirtilmiştir. Yani, belli bir hBN içeriğinin üzerinde, tane sınırlarındaki hBN tabakalarının SiC'nin tane büyümesini engellediği ve muhtemelen bunun hBN fazının bir perkolasyon ağı oluşturmasından

kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu çalışmada ayrıca ikincil partiküllerin sızdırmazlığının matrisin ince taneli olduğunda daha fazla bastırıldığı, ancak ikinci fazın daha yüksek en/boy oranına (aspect oranı) sahip olmasının daha da geliştirdiğini ifade etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada BN oranı hacimce % 35'den yüksek olan numunelerde, perkolasyon ağının açıkça görüldüğünü göstermişlerdir. SiC-hBN kompozitinde BN fazı için sızdırmazlık eşiği hacmini ~% 25 olarak kabul etmişlerdir. SiC'nin tane büyümesi BN fazının oluşturduğu bir perkolasyon ağı tarafından engellendiği ve bunun sızma eşiğinin üzerindeki hacimlerde olduğu varsayılmaktadır [29].

Motealleh ve arkadaşlarının yaptığı α -SiC ve hazır hBN kullanarak $Y_3Al_5O_{12}$ ilavesi yaparak SPS ile 1800°C'de 75MPa basınç altında 5-6 dak sinterlerleyerek elde ettikleri SiC-hBN kompozittin aşınma davranışlarını inceledikleri çalışmada hBN nin tane büyümesini etkilemediği belirtilmiştir. Hacimce % 10 hBN içeren numunede 0,1µm tane boyutunda bir artışın difüzyonun az olmasından dolayı bu numunenin daha uzun süre sinterlenmesinden kaynaklandığı belirtilmektedir [181].

Kusunose ve arkadaşları yaptıkları SiC/BN kompozit çalışmasında ikinci faz parçacığı ile tane sınır göçü arasındaki etkileşimi Zener'in kenetleme (Zener's pinning) etkisi ile açıklamışlardır. Zener, yarıçapı r olan küresel ikinci faz parçacıklarının neden olduğu tane sınır göçü için maksimum sınırlama kuvvetinin $\pi r^2 \sigma$ 'ye eşit olduğunu göstermiştir; burada σ arayüzey enerjisidir. Bu nedenle, bir ikinci faz parçacığının neden olduğu sınırlama kuvveti, r karesi ile orantılıdır. Bununla birlikte, birim hacim başına ikinci faz parçacıkları sayısı n Eşitlik 6.5 ile ifade edilir.

$$n = 3/4 \times f / \pi r^3 \quad (6.5)$$

Burada f ikinci faz parçacıklarının hacim fraksiyonudur. Bu nedenle, birim hacim başına ikinci faz parçacıklarının neden olduğu tane sınır göçü için toplam tutma kuvveti Eşitlik 6.6 ile ifade edilir.

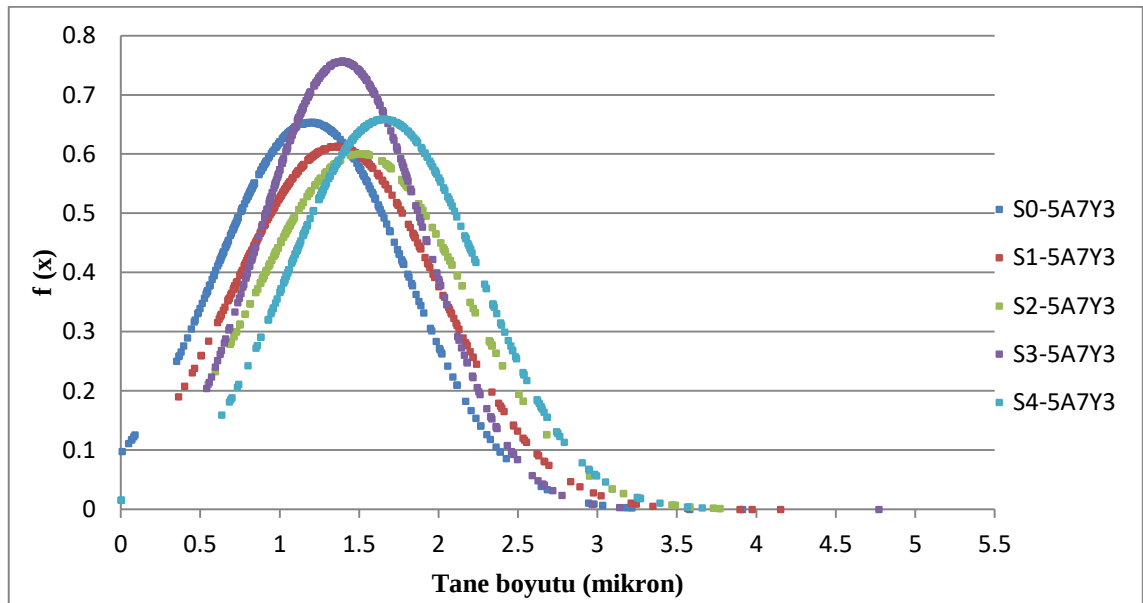
$$n \pi r^2 \sigma = 3/4 \times \sigma f / r \quad (6.6)$$

Bu eşitlik, ikinci faz parçacıklarının hacim fraksiyonunun sabit olması durumunda, tane sınır göçü için tutma kuvveti r ile ters orantılı olduğu anlamına gelir. Kısacası, daha küçük BN parçacıkları, SiC'nin tane sınır göçü için daha büyük toplam tutucu kuvvet sağlar. Bu nedenle, SiC/BN nanokompozitlerinin tane büyümesinin engellenmesi, daha ince nanoboyutlu BN parçacıklarının homojen dağılımıyla tane sınır göçünün sabitlenmesine bağlıdır [9]. Kusunose yapmış olduğu hBN ile birlikte silisyum karbür,

silisyum nitrür, alüminyum oksit ve alüminyum nitrür kullanarak hazırlamış olduğu farklı kompozit malzemelerin özelliklerini incelediği çalışmada hBN tane boyutunun nano boyuttan mikro boyuta büyümesi ile SiC tane boyutunun ve tane boyut dağılımının arttığını tespit etmiştir. Nano boyutta hBN içeren numunede SiC'ün daha dar tane boyut dağılımı vardır ve tane boyutu daha küçüktür. Bunun sebebini ise yine Zener'in kenetleme (Zenner's pinning) etkisi ile açıklamıştır [191].

Daha önce yapılan çalışmalar ışığında çalışmada BN partiküllerinin mikron boyutta olması ve aspect oranlarının yüksek olması göz önünde bulundurularak hBN'ün difüzyonu tamamen durdurmadığı ve dolayısıyla SiC tane büyümesini tamamen engelleyemediği söylenebilir.

Numunelerin ayrıca normal dağılım fonksiyonu (Eşitlik 6.2) kullanılarak tane boyut dağılım grafikleri çizilmiştir (Şekil 6.88). SiC tane boyut dağılımlarının normal dağılım fonksiyonlarının grafiği incelendiğinde hBN miktarına bağlı olarak tane boyutunun arttığı ve tane boyut dağılım aralığında da artış belirlenmiştir. S3-5A7Y3 numunesinde tane boyut dağılım aralığı diğer numunelere göre daha dardır yani tanelerin boyutu birbirine daha yakındır. S4-5A7Y3 numunesi en büyük tane boyutu ortalamasına sahiptir.



Şekil 6.88. 1850°C'de sinterlenmiş numunelerin SiC tane boyutu dağılımları

Tablo 6.12'de numunelerin istatistiksel değişimleri görülmektedir. S2-5A7Y3 numunesi değerleri Tablo 6.6'daki S2-A7Y3 numunesinin 1800 ve 1900°C'de

sinterlenenmiş olan numunelerin ortalaması ($d_{ort}=1,53\mu\text{m}$, $\pm 1\sigma=0,639\mu\text{m}$, $+1\sigma=2,17\mu\text{m}$, $-1\sigma=0,89\mu\text{m}$, $+2\sigma=2,82\mu\text{m}$, $+3\sigma=3,45\mu\text{m}$) ile karşılaştırıldığında uyumludur.

Tablo 6.12. 1850°C’de sinterlenmiş numunelere ait SiC ortalama tane boyutu, standart sapma, $+1\sigma$, -1σ , $+2\sigma$ ve $+3\sigma$ değerleri

Numune kodu	d_{ort} (μm)	$\pm\sigma$ (μm)	$+1\sigma$ (μm)	-1σ (μm)	$+2\sigma$ (μm)	$+3\sigma$ (μm)
S0-5A7Y3	1,20	0,610	1,80	0,59	2,42	3,03
S1-5A7Y3	1,36	0,651	2,01	0,71	2,66	3,31
S2-5A7Y3	1,51	0,664	2,17	0,84	2,84	3,50
S3-5A7Y3	1,39	0,527	1,92	0,86	2,45	2,97
S4-5A7Y3	1,65	0,605	2,26	1,05	2,87	3,47

Numunelerdeki fazlarının Maud programı kullanılarak miktarsal oranlarının belirlendiği Rietveld analiz sonuçları incelendiğinde (Tablo 6.13) hBN oluşumunun başlangıç malzemelerine göre % 100 gerçekleşmediğini göstermektedir. S2-5A7Y3 numunesi hBN miktarı sinterleme ilavesi %10 olan S2-A7Y3 numunesi ile (hBN %7,02) uyumludur.

Tablo 6.13. 1850°C’de sinterlenmiş görmüş numunelere ait Rietveld analiz sonuçları

Numune Kodu	% 6-H SiC	% 4-H SiC	Teorik %hBN	Hesaplanan % hBN	hBN gerçekleşme %
S0-5A7Y3	92,56	7,44	-	-	-
S1-5A7Y3	94,94	4,72	10	0,34	3,40
S2-5A7Y3	87,74	5,14	20	7,12	35,60
S3-5A7Y3	75,28	4,74	30	19,98	66,60
S4-5A7Y3	67,01	3,89	40	29,10	72,75

Numunelerin fiziksel ve mekanik özelliklerine ait sonuçlar Tablo 6.14’de verilmiştir. hBN miktarına bağlı olarak yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu azalmış, su emme değeri artmıştır. Plakalı bir yapıya sahip olan hBN taneleri artıkça tane sınırlarında birbirleri ile temas ederek bir sızdırmazlık ağı

oluşturmaktadırlar [189], ayrıca SiC taneleri arasındaki sınırları ayırarak sonraki yoğunlaştırmadan sorumlu olan çözelti-yeniden çökeltme işlemini engellemekte [181] bunun sonucu olarak da kompozitin tam densifikasyonunu zorlaştıran bir ağ oluşturduğu düşünülmektedir. Şekil 6.84'deki kırık yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde artan hBN miktarı ile SiC tanelerinin temas yüzeyinin azaldığı ve hBN plakaları arasında porların oluştuğu görülmektedir. Buda yoğunlaşmanın azalması ve su emme oranının artmasına neden olmaktadır.

S1-5A7Y3 numunesinde hBN borik asit ve üre kullanılarak SiC içerisinde sentezlendiğinden dolayı BN oluşumuna katılmayan B ve N bileşenlerinin SiC kafesinde nokta hatalarına sebep olarak sinterleme işlemi sırasında Si ve C'nin kendinden difüzivitesinin artmasına neden olmakta ve daha yoğun bir yapı oluşturarak sertliğin artmasına neden olmaktadır. Diğer numunelerde ise hBN miktarı arttıkça sertlik değeri azalmaktadır. hBN, grafit benzeri tabakalı kristal yapısına sahiptir ve katmanlar arasındaki bağ kuvveti düşüktür. Bu nedenle, hBN sertliği düşürür ve ara tabakalar boyunca kolaylıkla kırılır.

Tablo 6.14. hBN-SiC kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Numune Kodu	Su emme $\pm\sigma$ (%)	Bulk Yoğ. $\pm\sigma$ (g/cm ³)	Teorik Yoğ. (g/cm ³)	Relative yoğ. (%)	E $\pm\sigma$ (GPa)	Sertlik $\pm\sigma$ (GPa)	Eğme mukavemeti $\pm\sigma$ (MPa)	Kırılma tokluğu $\pm\sigma$ (MPa.m ^{1/2})
S0-5A7Y3	0,068 $\pm$ 0,11	3,207 $\pm$ 0,01	3,210	99,907	241,78 $\pm$ 0	17,94 $\pm$ 0,55	697,65 $\pm$ 97,97	5,17 $\pm$ 0,37
S1-5A7Y3	0,020 $\pm$ 0,02	3,186 $\pm$ 0,02	3,207	99,345	179,91 $\pm$ 2,89	23,41 $\pm$ 1,14	530,49 $\pm$ 99,62	3,94 $\pm$ 0,28
S2-5A7Y3	0,039 $\pm$ 0,04	3,091 $\pm$ 0,02	3,143	98,345	200,79 $\pm$ 17,34	18,69 $\pm$ 0,36	453,36 $\pm$ 72,86	4,25 $\pm$ 0,25
S3-5A7Y3	0,221 $\pm$ 0,08	2,914 $\pm$ 0,01	3,022	96,426	154,00 $\pm$ 2,73	9,85 $\pm$ 0,33	426,23 $\pm$ 29,03	4,20 $\pm$ 0,46
S4-5A7Y3	0,513 $\pm$ 0,19	2,797 $\pm$ 0,01	2,936	95,266	118,67 $\pm$ 14,31	6,25 $\pm$ 0,33	338,21 $\pm$ 13,82	3,98 $\pm$ 0,80

Literatür incelendiğinde sadece BN'ü SiC içerisinde sentezlemek için in-situ (yerinde) yöntemi kullanıldığında genel olarak geleneksel toz üretim yöntemlerine göre daha ince ve daha homojen bir mikro yapı oluşturduğu görülmüştür. hBN-SiC kompozitlerinin daha ince ve homojen mikroyapısı, geleneksel toz üretim yöntemlerine göre üretilmiş hBN-SiC kompozitlerinden daha yüksek mukavemete neden olacağı ifade edilmektedir [6, 33]. Zhang ve Ohji'nin yapmış olduğu hBN-SiC in situ kompozit

çalışmasında monolitik SiC ile karşılaştırıldığında, hacimce % 5 BN içeren kompozitte % 9 ve hacimce % 15 BN içeren kompozitte ise % 4,4 mukavemet artışı görülmüştür. Ayrıca, BN içeriği hacimce % 35'in altındayken mukavemet yalnızca yaklaşık % 6 oranında azalmıştır. BN ve SiC'nin termal genleşme uyumsuzlukları nedeniyle, BN (perkolasyon) sızdırma ağı sınırlarda kusur oluşumunu kolaylaştırabilir ve malzeme mukavemetini düşürebilir. BN perkolasyon ağı oluşmadan önce BN içeriği arttıkça BN tabakaları arttığı ve perkolasyon eşiğinin altındaki BN içeriğinde mukavemeti hafifçe düşürdüğü ifade edilmektedir. Perkolasyon eşiğinin üzerindeki BN birleşimi sınır hatalarının artmasına yol açsada, matris tane büyümesini engellediği için malzeme mukavemetini arttırmada etkili bir rol oynamaktadır. BN miktarı arttıkça gerilimin arttığı ve hacimce %45 BN olduğunda gerilimin monolitik SiC'e göre yaklaşık 2,5 kat arttığını tespit etmişlerdir [29].

Mikron boyutlu hBN'nin SiC'ye dahil edilmesi, SiC'nin kırılma mukavemetini düşürmektedir. Buna karşın, in situ sentezlenmiş nano boyutlu hBN oranlarının hacimce % 10 veya 15 kadar SiC'ye eklenmesi SiC'nin kırılma mukavemetini artırmakta, daha fazla artan hBN oranlarında ise azaltmaktadır. Yang ve arkadaşlarının in-situ yöntemiyle sentezledikleri SiC-BN kompozit çalışmasında %15 hBN içeren kompozitte kırılma mukavemeti ve kırılma tokluğunda artış gözlenmiş hBN miktarı arttıkça her ikisinde de azalma görülmüştür. Elastik modül ise artan hBN miktarı ile azalmaktadır [126]. Kusunose ve arkadaşları ise in-situ sentezledikleri SiC-BN nano kompozitte hacimce %10 hBN içeren numunede kırılma mukavemetinin arttığını mikro kompozitte ise azaldığını, elastik modülün ise artan hBN ile mikro ve nano her iki kompozitte de azaldığını tespit etmişlerdir [9]. Kırılma mukavemeti 1850°C'de sıcak presleme ile yapılan çalışmada monolitik SiC'de 720 MPa'dan hacimce %30 hBN içeren mikrokompozitlerde 275,59 MPa'a, nanokompozitlerde ise 426,4 MPa'a düşmüştür [10]. Farklı bir çalışmada ise plazma aktif sinterleme (PAS) yöntemi kullanılarak 1700°C'de sentezlenmiş numunelerde kırılma mukavemeti monolitik SiC'de 853,7 MPa iken hacimce %30 hBN içeren mikrokompozitte 387,1 MPa'a, nanokompozitlerde ise 560,3 MPa'a düşmüştür [32]. Wang ve arkadaşlarının 1850°C'de sıcak presleme ile yaptığı nano boyutta hBN'lerin sentezlendiği çalışmada ise kırılma mukavemeti monolitik SiC'de 626,5 MPa'dan hacimce %30 hBN içeren kompozitte 486,3 MPa'a düşmüştür [33]. Bu çalışmaların sonuçları ile yapılan çalışmadaki sonuçların uyum içerisinde olduğu ortaya çıkmıştır.

İn-situ olarak sentezlenmiş SiC-BN kompozitlerinin kırılma tokluğu, daha ince mikroyapı nedeniyle, geleneksel toz üretim yöntemlerine göre üretilmiş SiC-BN kompozitlerinden daha düşüktür [32,126]. hBN-SiC kompozitlerinin kırılma tokluğu hem mikroyapı hem de sinterleme ilavelerine bağlı olarak çok farklı davranış sergilemektedir. Kimyasal yöntem kullanılarak hBN'nin sentezlendiği hBN-SiC nanokompozitlerde %10 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ sinterleme ilavesi yapılarak plazma aktif sinterleme (PAS) yöntemi ile 1700°C'de sentezlenmiş numunelerde kırılma tokluğunu monolitik SiC için 8,34 MPa $\text{m}^{1/2}$ 'den % 30 hBN içeren nanokompozitte 4,61 MPa $\text{m}^{1/2}$ 'ye düşmüştür. Aynı çalışmada hazır iki tozun mekanik olarak karıştırılmasıyla elde edilen mikrokompzotlerde % 30 hBN içeren numune için bu değer 3,04 MPa $\text{m}^{1/2}$ 'a düşmüştür [32]. Kimyasal yöntem kullanılarak %10 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ sinterleme ilavesi yapılarak 1850°C'de sıcak pres ile sinterlenmiş numunelerde kırılma tokluğu monolitik SiC için 3,12 MPa $\text{m}^{1/2}$ 'den % 30 hBN içeren nanokompozitte 3,79 MPa $\text{m}^{1/2}$ 'ye yükselmiştir [33].

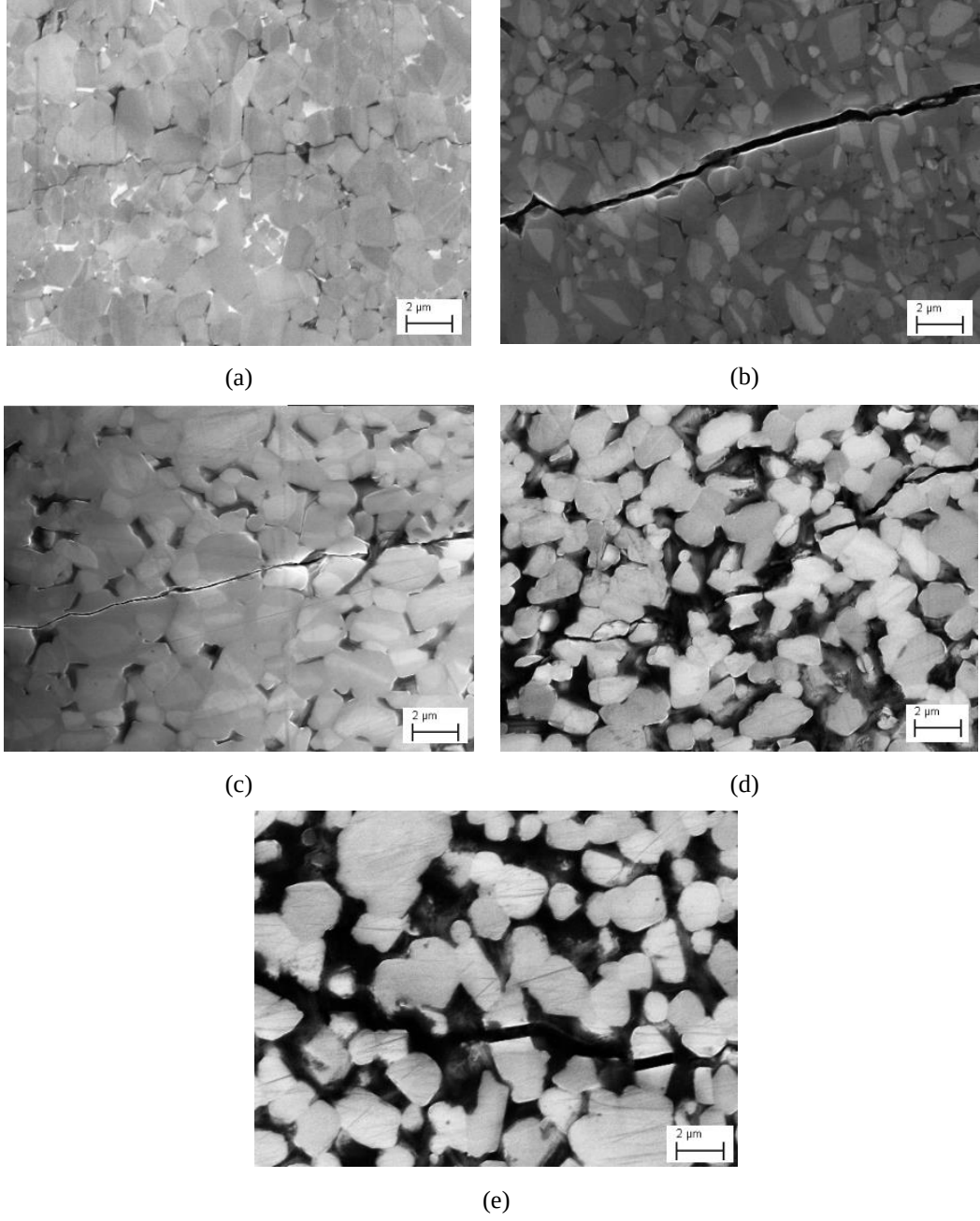
Numunelerde S2-5A7Y3 numunesinden sonra hBN oranının artması ile kırılma tokluğu bir miktar artmıştır. Bu, hBN'nin tabakalı yapısı gereği kolay dilimlenebilme özelliğinden dolayı hBN, por ve bunların arayüzleri boyunca yayılmış pull-out, çatlak köprüleme, saptırma ve dolambaçlı çatlak yolları oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 6.89). Çatlak ucu etrafında gerilmenin azaldığı, sapmaların ve mikro çatlakların bu süreçte fazla enerjiyi absorblayıp tüketerek büyük hataları engellediği ve kırılma tokluğunu hBN artması ile artırdığı düşünülmektedir. hBN miktarı fazla artması sonucu ise hBN taneciklerinin SiC tanelerinin etrafını sararak sinterleme davranışını azaltmasından dolayı düşük yoğunluğu kırılma tokluğunda azalmaya sebep olmaktadır.

S3-5A7Y3 numunesinin kompozitte presleme yönüne göre özelliklerin değişip değişmediğini gözlemlemek için presleme yönüne yatay ve dikey kesitten sertlik ve kırılma tokluğu ölçümü yapılmıştır. Dikey kesit için sertlik $9,85 \pm 0,33 \text{ GPa}$, kırılma tokluğu $4,20 \pm 0,46 \text{ MPa m}^{1/2}$ iken yatay kesit için sertlik $9,91 \pm 0,66 \text{ GPa}$, kırılma tokluğu $4,28 \pm 0,14 \text{ MPa m}^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. Sonuçlar kompozitin yatay ve dikey eksen boyunca homojen olduğunu ortaya koymaktadır.

%5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ (ağırlıkça oranı 7:3 olacak şekilde) sinterleme ilavesi yapılmış ve 1850°C'de SPS ile sinterlenmiş S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin vickers sertlik ölçümü sonrası çatlak ilerleme davranışları incelenerek tokluk mekanizmaları izah edilmeye çalışılmıştır. hBN-SiC kompozitte

çatlakların ilerleme yolu incelendiğinde (Şekil 6.91) içerisinde hBN içermeyen S0-5A7Y3 numunesinde sinterleme ilavesinden dolayı zayıf sınır fazları sebebiyle çatlakların genellikle taneler arasında gerçekleştiği görülmektedir. She ve Ueno'nun yapmış olduğu SiC'ün sinterlenme davranışları üzerine ilavelerin etkisinin incelendiği çalışmada SiC'e ağırlıkça % 10 Al_2O_3 - Y_2O_3 ilave edildiğinde taneler arası kırılma davranışı sergilemektedir. Bu davranışın ikincil fazların karakteristikleriyle ilgili olduğu ve ikincil fazların tane sınırlarında sürekli bir tabaka halinde bulunduğunu göstermişlerdir. Taneler arası fazın büyük kısmı SiC'den daha büyük bir termal genleşme oranına sahip olan YAG olduğu için, sinterleme sıcaklığından soğutulduktan sonra SiC ve YAG arasındaki ara yüzeyde kalıcı gerilme stresleri oluşturduğu ve bu stresin varlığının ara faz sınırlarını zayıflatarak arayüzey kırılmalarına sebep olduğu ifade edilmiştir [190]. Şekil 6.82'de arayüzeyin zayıflamasına sebep olan tane sınırlarındaki ikinci faz net olarak görülmektedir.

Cho ve arkadaşları AlN-hBN kompozitleri ile ilgili vickers sertlik testi sonucu oluşan çatlakların ilerleme yolu ve sapma derecelerini belirledikleri çalışmada AlN matris tek başına kırılma yüzeyi incelendiğinde taneler arası kırılma özelliği gösterirken hBN ilavesi ile tane içi kırılma gerçekleştiğini ve artan BN oranı ile bu eğilimin arttığını belirtmişlerdir. Sinterleme ilavesi yapılmayan numunelerde hepsinde kırılmanın daha çok tane içi kırılma olduğu sinterleme ilavelilerde taneler arası kırılmanın da olduğu ve tane içi çatlama modunun hBN dilinim düzlemleri boyunca çatlama olasılığı ile ilgili olduğu açıklanmıştır. hBN tabakalarındaki tane çıkması sebebi olarak yine AlN ve hBN arasındaki zayıf arayüzey bağları gösterilmiştir. Mikroyapısal verilere dayalı olarak köprü ve tane çıkmalarının toklaştırma mekanizmasına katkı sağladığını ve artan hBN ile kırılma tokluğunun arttığı sonucuna varmışlardır [194].



Şekil 6.89. a) S0-5A7Y3, b) S1-5A7Y3, c) S2-5A7Y3, d) S3-5A7Y3 ve e) S4-5A7Y3 numunelerine ait SEM parlak yüzey vickers çatlak görüntüleri

1850°C’de sinterlenen numunelerde hBN ilavesinin artması ile kırılmanın tane içi kılma şeklinde olduğu, hBN miktarı arttıkça çatlak yolunda sapma ve mikro çatlakların meydana geldiği tespit edilmiştir. SEM görüntülerinden bu mikro çatlakların daha sonra tekrar birleştikleri ve çatlak köprüleri oluşturduğu görülmektedir. Çatlak sapmaları ve mikro çatlak oluşumlarının hBN arasında oluşan zayıf bağlardan ve bu bölgelerde meydana gelen porlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. hBN’nin tabakalı yapısı gereği kolay dilimlenebilme özelliğinden dolayı hBN, por ve bunların arayüzleri

boyunca yayılmış pull-out, çatlak köprüleme, saptırma ve dolambaçlı çatlak yolları oluşmuştur. Bunun sonucunda çatlak ucu etrafında gerilmenin azaldığı, sapmaların ve mikro çatlakların bu süreçte fazla enerjiyi absorblayıp tüketerek büyük hataları engellediği ve kırılma tokluğunu artırdığı düşünülmektedir. Ayrıca artan hBN ile kırık yüzey (Şekil 6.82) ve parlak yüzey görüntüleri (Şekil 6.89) incelendiğinde taneler arası kırılma yanında tane içi kırılma miktarının da arttığı görülmektedir. BN taneleri tane sınırlarına yerleştiğinden SiC ve hBN fazları arasında zayıf arayüzler oluşturduğu için bu ara yüzeylerde kırılma meydana gelmektedir [189].

Shi ve arkadaşlarının Al_2O_3 -hBN kompozit çalışmalarında Al_2O_3 'nın tek başına sinterlendiği numunenin kırılma davranışı taneler arası ve tane içi kırılma şeklinde iken hBN oranı arttıkça kırılma davranışında tane içi kırılma şeklinde gelişmiştir. Kırılma davranışının taneler arasından tane içi kırılmaya dönüşmesinin sebebi olarak hBN ilavesi ve bu bölgelerde oluşan porlardan dolayı tane sınırlarının zayıflamasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Çatlağın Al_2O_3 'de sadece tane sınırları boyunca yayıldığı, küçük sapma ve köprülemeler yaptığı, sadece düz bir çizgi boyunca ilerlediği tespit edilmiştir. hBN ilavesi ve por miktarının artması ile kompozitte çatlak hBN ve por (WBP weak boundary phases) yada onların zayıf arayüzleri boyunca yayılmış, çatlak köprüleme, saptırma veya dolambaçlı çatlak yolu ile sonuçlanmıştır. Bunun bir sonucu olarak, çatlak ucu etrafında gerilme yoğunlaşmasının rahatladığı ve sapmaların bu süreçte fazla enerjiyi tüketerek büyük hataları önlediği sonucuna varmışlardır [195]. Shi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada hertz temas testlerinin yüzeyini inceleyerek Al_2O_3 -hBN kompozit yarı plastik deformasyon sürecinin iki aşamayı kapsadığı sonucuna varmışlardır. Buna göre ilk olarak, WBP boyunca çok sayıda mikroçatlak oluşur ve sonra mikroçatlaklar WBP deformasyonu ile birbirlerine bağlanır. Böylece WBP Al_2O_3 -hBN kompozitte mikro çatlakların oluşumunu sağlaryarak temas ve darbelerde enerji emilimi için kapasitesini artırarak büyük hataları engellediği ifade edilmiştir [196].

6.7. İşlenebilirlik ile İlgili Sonuçlar

1850°C'de SPS ile sinterlenmiş S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerin 19,61N ve 49,03N olmak üzere iki farklı kuvvet uygulanarak delinme testi ile işlenebilirlik özelliği incelenmiştir. Deney sonuçları Tablo 6.15'de verilmiştir. hBN miktarı arttıkça her iki kuvvet uygulamasında da ilerleme hızı

artmaktadır. Delme kuvveti 19,61N'dan 49,03N'a artması en çok hBN bulunan S4-5A7Y3 numunesinde ilerleme hızının 4,33 kat artmasını sağlamıştır. Bu sonuç hBN katkısının katı yağlayıcı olarak çalıştığının göstergesidir.

Tablo 6.15. Numunelerin ilerleme hızları

Numune kodu	19,61N Kuvvette ilerleme hızı $\pm\sigma$ (mm/dak)	49,03N Kuvvette ilerleme hızı $\pm\sigma$ (mm/dak)
S0-5A7Y3	0,037 $\pm$ 0,01	0,094 $\pm$ 0,05
S1-5A7Y3	0,069 $\pm$ 0,03	0,122 $\pm$ 0,07
S2-5A7Y3	0,046 $\pm$ 0,02	0,157 $\pm$ 0,01
S3-5A7Y3	0,306 $\pm$ 0,23	0,523 $\pm$ 0,13
S4-5A7Y3	7,913 $\pm$ 0,87	34,24 $\pm$ 0,22

İşlenebilirliğin gerçekleşebilmesi için uygulanan basma gerilmesinin kayma gerilmesini aşması gerekmektedir (Şekil 6.90). Kayma gerilmesi ve kayma düzlemi üzerindeki normal gerilme Eşitlik 6.7'deki gibi ifade edilebilir:

$$\begin{aligned}\tau_{\theta} &= \sigma \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta, \\ \sigma_{\theta} &= \sigma \cdot \sin^2 \theta,\end{aligned}\quad (6.7)$$

σ uygulanan basma gerilmesi ve θ uygulanan yük yönü ve kayma düzlemi arasındaki açıdır. Böylece kayma düzlemi üzerinde kritik gerilme Mohr-Coulomb kriterleri (Eşitlik 6.8) kullanılarak tarif edilebilir:

$$\tau_C \leq \tau_{\theta} - \mu \cdot \sigma_{\theta}, \quad (6.8)$$

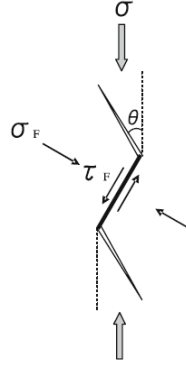
τ_C net kayma gerilmesi ve μ kayma sürtünme katsayısıdır.

Denklemden σ_{θ} ve τ_{θ} yerine konulduğunda kayma düzlemi için kritik kırılma gerilmesi Eşitlik 6.9 ile hesaplanabilir.

$$\sigma_C \geq \frac{\tau_C}{\sin \theta \cdot (\cos \theta - \mu \cdot \sin \theta)}, \quad (6.9)$$

σ_C kayma kırılmasında uygulanan basma gerilmesidir. Uygulanan basma gerilmesi σ minimum kırılma gerilmesi σ_C 'den büyük olduğunda kayma düzleminde kırılma ve hBN ve porlarla bağlantılı mikroçatlaklar oluşacaktır. Delme yükü kritik değerden düşük olduğunda kompozit kolay işlenemez çünkü σ_C delme bölgesinde matris tane sınırı bağlarının mukavemetinden büyük değildir. Ancak delme yükü artığında σ_C tane

sınırlarının kuvvetini yener ve kompozit deforme olur, partiküllerin tabakalanmasına yol açar. Delme yükünün daha da artması ile birçok mikroçatlak ağ benzeri bir mikroçatlak bölgesi oluşturacak şekilde bağlanır ve dolayısıyla ilerleme hızı oldukça artar [196].



Şekil 6.90. Basma gerilmesi sonucu SiC ve hBN arasında oluşan kuvvetler [196]

Cho ve ark. Si₃N₄ ve hBN kompozit çalışmasında çatlak boyu kırılma tokluğu grafiklerinde (r-eğrileri) Si₃N₄ numunesinde nispeten kısa çatlaklarda kırılma tokluğu eğrisinin hızla yükseldiğini kompozitlerde ise daha yavaş bir artış olduğunu göstermişlerdir. Yavaş yükselen r-eğri davranışının işlenebilirlik için önemli olduğu, BN partiküllerinin küçük çatlak boylarında kırılma tokluğunu önemli ölçüde düşürdüğü ve işlenebilirlik özelliğini iyileştirdiği, öte yandan büyük çatlak boylarında tane köprüleri sayesinde yüksek kırılma tokluğu sağladığı ve işleme hasarlarını minimize ettiği bildirilmiştir [197]. Cho ve arkadaşları AlN-BN kompozit çalışmalarında ise çatlak sapma derecesi ne kadar fazla ise taneler arası bağların o kadar zayıf olduğunu ileri sürmüşlerdir. AlN matris ve BN arasındaki bağların nispeten zayıf olduğu sonucuna varmışlar ve tane içi çatlama modunun BN dilinim düzlemleri boyunca çatlama olasılığı ile ilgili olduğu açıklanmıştır [194]. Numunelerdeki zayıf bağlar ve BN dilinim düzlemleri boyunca çatlamanın gerçekleşmesinin işlenebilirliği kolaylaştırdığı ortaya çıkmıştır.

Shi ve ark. Al₂O₃-hBN kompozit çalışmalarında BN ve porların zayıf sınır fazlarına sebep olduğu, kompozitin mekanik özellikleri ve işlenebilirliğini etkilediğini ve işleme yüzeyi incelendiğinde BN ve porların etrafında mikro çatlakların yoğunlaştığı görülmüştür. Bu durumun temas ve darbelerde enerji emilimi kapasitesini artırdığı ve böylece büyük hataları engellediği ifade edilmiştir. BN ve porların kompozitte sadece yarı-plastik deformasyon kabiliyetini karşılamakla kalmadığını aynı zamanda ağ benzeri

mikro çatlak bağlantı formlarını kolaylaştırdığını belirtmişlerdir. Bunun sonucu olarak da çatlakların küçük bir bölgede sınırlandırılarak işleme esnasında partiküllerin kolayca dilimlenebildiğini ve bu yüzden, zayıf sınır fazları seramiklerin işlenebilirliği için anahtar faktör olduğunu belirtmişlerdir [195]. Shi ve arkadaşları başka bir çalışmada hertz temas testlerinin yüzeyini inceleyerek Al_2O_3 -hBN kompozit yarı plastik deformasyon sürecinin iki aşamayı kapsadığı sonucuna varmışlardır. Buna göre ilk olarak, zayıf sınır fazları boyunca çok sayıda mikroçatlak oluşur. Sonra mikro-çatlaklar zayıf sınır fazları deformasyonu ile birbirlerine bağlanır. Böylece, zayıf sınır fazları Al_2O_3 -hBN kompozitte mikro çatlakların oluşumunu sağlar, temas ve darbelerde enerji emilimi için kapasitesini artırarak büyük hataları engeller. Bunun bir sonucu olarak, çatlaklar, küçük bir bölgede kısıtlı kalır ve bu bölgede işleme süresince kolayca partiküller tabakalanabilir. Basma kuvvetleri kırılma kuvvetinden yüksek olduğunda kayma düzleminde kırılma ve zayıf sınır fazları tarafından uyarılan mikroçatlaklar oluşacaktır. Delme yükü Al_2O_3 tane sınırları bağ kuvvetinden az ise kompozit kolay işlenemez. Yük arttıkça tane sınırları direncini yener ve partiküllerin tabakalanması boyunca kompozit deforme olur. Yük daha da arttıkça birbiri ile bağlantılı ağ benzeri mikroçatlak bölgeleri daha da artar ve böylece ilerleme hızı oldukça artar [196]. %20 ve üzeri BN içeren kompozitlerde mikroçatlak bölgeleri daha çok olduğu için daha iyi işlenebilir. Kompozitte makro çatlak ilerleme sırasında zayıf sınır fazları ve onların arayüzeyleri boyunca çatlak köprüleme, saptırma veya dolambaçlı çatlak yolları sonucunda yayılır. Bunun bir sonucu olarak, çatlak ucu etrafında yoğunlaşan gerilme rahatlar ve saptırma sürecinde enerji sönmelenir, buda işleme sırasında oluşacak büyük hataları engeller. Dolayısıyla işleme esnasında hBN miktarının artması işlenebilirlik üzerinde etkilidir. Numuneler delindiğinde en yüksek işlenebilirlik hızı 34,24 mm/dak değeri ile hBN miktarı %29,10 olan S4-5A7Y3 numunesinde ölçülmüştür.

6.9. Aşınma Testlerine Ait Sonuçlar

S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin tribolojik özelliklerini belirlemek amacı ile ball-on-disk yöntemi kullanılarak aşınma testleri yapılmıştır. S1-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin Ra değerlerinin farklı olmasından dolayı tüm numuneler Ra değerleri 0,040-0,65 μm aralığına getirilerek bu numunelerin tekrar aşınma testleri yapılmıştır.

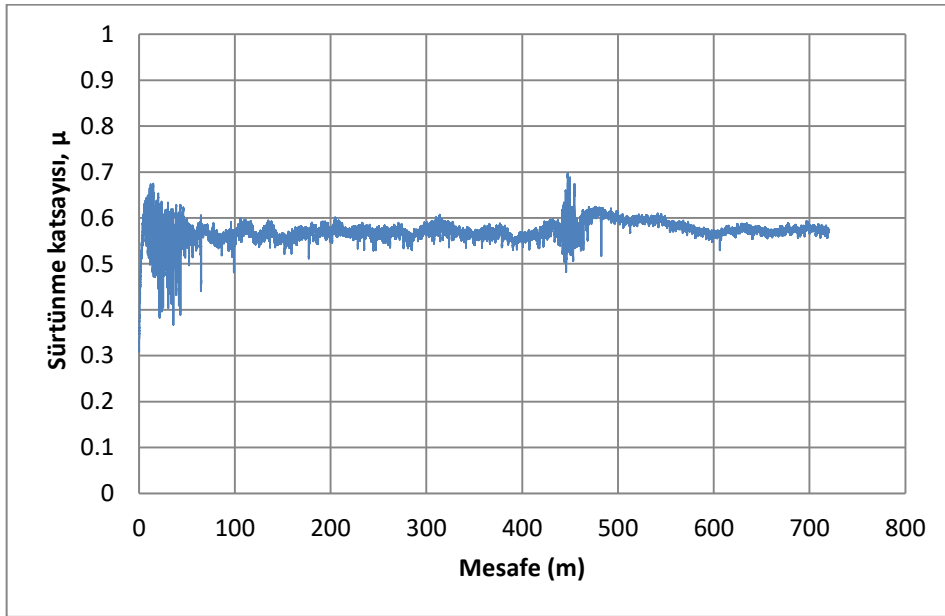
Numunelerin ortalama sürtünme katsayıları incelendiğinde (Tablo 6.16) S1-5A7Y3 numunesi en düşük sürtünme katsayısına sahip numunedir. S1-5A7Y3 numunesinde hBN miktarı %0,34'dür. Artan hBN miktarı ile sürtünme katsayısının arttığı bulunmuştur. S1-5A7Y3 numunesi en düşük özgül aşınma oranına sahiptir. S0-5A7Y3 numunesinde sürtünme katsayısının ve aşınma oranının S1-5A7Y3'ye göre yüksek olmasının sebebi sertlik değeriyle bağlantılı olduğu düşünülmektedir. Tatarko ve arkadaşları yaptıkları Si₃N₄-SiC kompozit çalışmasında yüksek sertliğe sahip olan malzemelerin, daha düşük bir spesifik aşınma oranı sergilediği bunun sebebinin ise yüksek bağlanma mukavemeti olduğunu açıklamışlardır [198]. Yüksek mukavemet aşınma esnasında tane çıkmasını kısıtlar buda aşınmayı azaltır. SiC matris içerisinde hBN miktarı arttıkça ortalama sürtünme katsayısının arttığı fakat buna karşılık artan özgül aşınma oranının azaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 6.16. S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait aşınma testi sonuçları

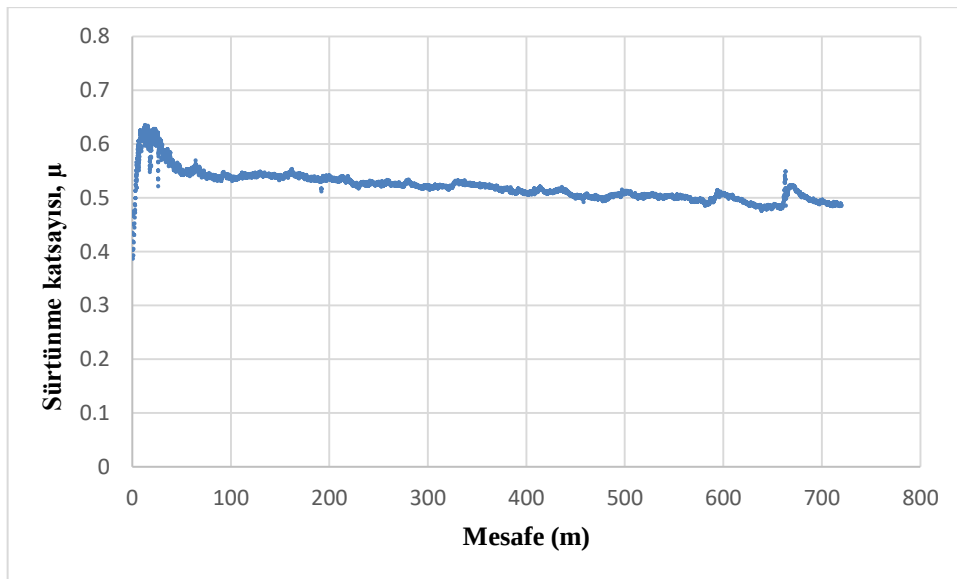
Numune kodu	Başlangıç numune Ra (μ)	Ort. sürtünme katsayısı (μ)	Özgül Aşınma Oranı (x10 ⁻⁵ mm ³ /N.m)	Bilye Spesifik Aşınma Oranı (x10 ⁻⁵ mm ³ /N.m)
S0-5A7Y3	0,055	0,573	0,807	3,230
S1-5A7Y3	0,090	0,521	0,547	2,199
S2-5A7Y3	0,055	0,582	1,073	2,932
S3-5A7Y3	0,135	0,718	0,876	4,934
S4-5A7Y3	0,185	0,816	0,460	6,620

Numunelerin sürtünme katsayıları kayma mesafesine göre farklılık göstermektedir. hBN içermeyen S0-5A7Y3 numunesinde sürtünme katsayısı ilk 10 metrede hızlı bir artış göstermekte ve ilk 50 metrede çok değişken sürtünme katsayısı oluşmaktadır. Sonrasında mesafeye bağlı olarak artış hızı yavaşlamakla birlikte dar bir salınım aralığında devam etmektedir. 450 metrede tekrar değişim olmakta ve daha sonra kararlı bir sürtünme katsayısının devam ettiği Şekil 6.91'deki eğriden görülmektedir. S1-5A7Y3 numunesinde Şekil 6.92'deki sürtünme katsayısının mesafeye bağlı olarak değişimi incelendiğinde, sürtünme katsayısının ilk 10 metreye kadar hızlı bir şekilde yükseldiği, sonraki 50 metreye kadar sürtünme katsayısında azalmanın gerçekleştiği ve 50 metreden sonraki mesafede 660 metreye kadar daha kararlı bir şekilde ve azda olsa

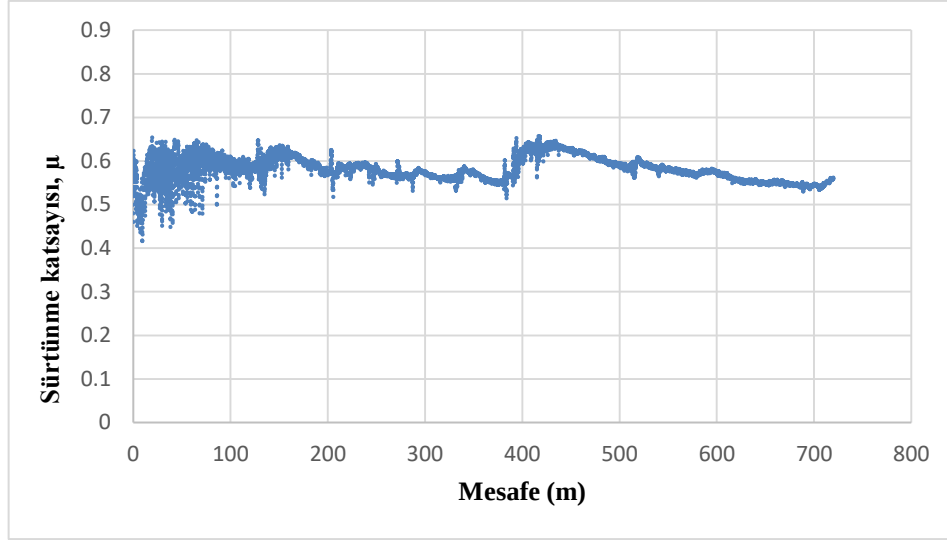
azalarak değişim gösterdiği görülmektedir. 660 ve 680 metre aralığında sürtünme katsayısında bir artış görülüp sonraki mesafelerde tekrar kararlı olarak devam etmektedir. S2-5A7Y3 numunesinin sürtünme katsayısının mesafeye bağlı olarak değişimi incelendiğinde (şekil 6.93) ilk 150 metrede salınım çok fazladır ve daha sonraki mesafeler de 400 metreye kadar dar genlikte salınım değişimi görülmektedir. Yaklaşık 400-430 metre aralığında sürtünme katsayısında belirgin bir artış görülmekte ve sonra sürtünme katsayısı azalan şekilde devam etmektedir.



şekil 6.91. S0-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi



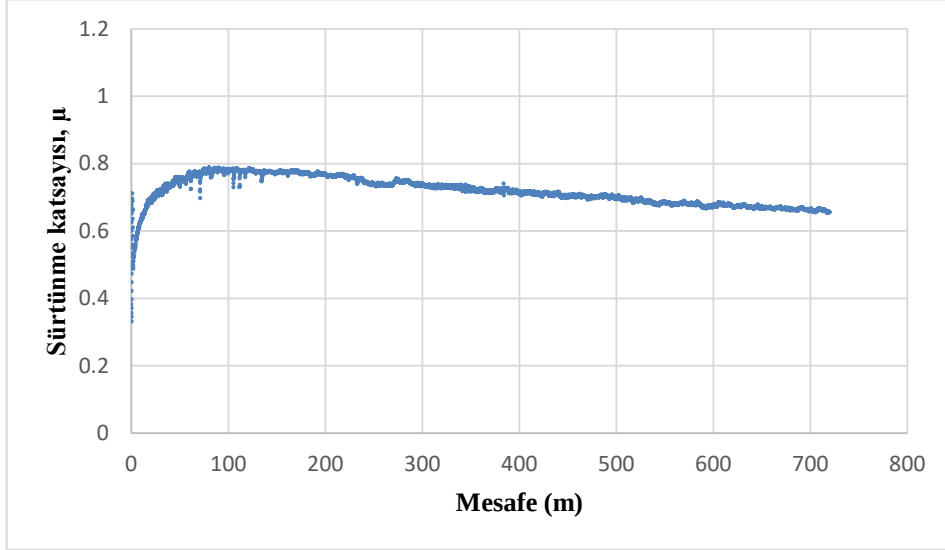
şekil 6.92. S1-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi



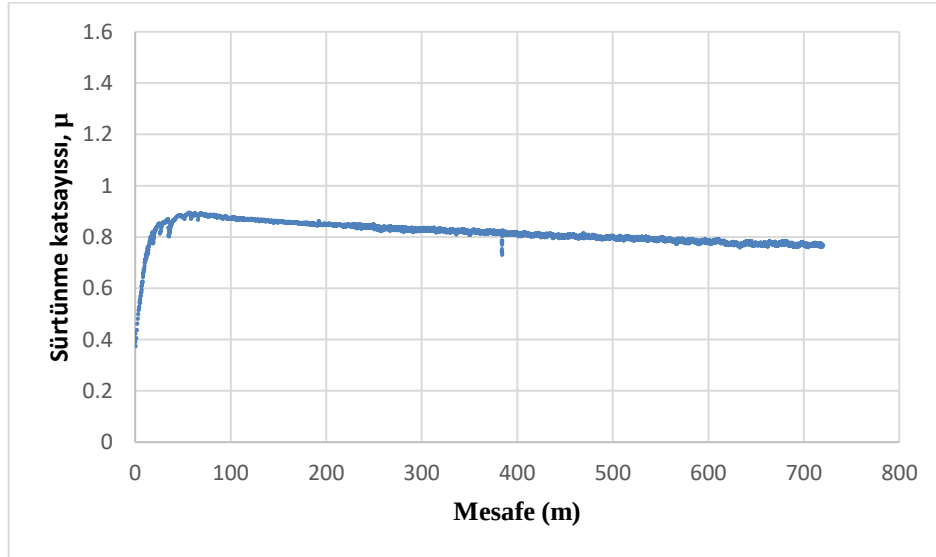
Şekil 6.93. S2-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi

hBN miktarının arttığı S3-5A7Y3 (Şekil 6.94) ve S4-5A7Y3 (Şekil 6.95) numunelerinde sürtünme katsayısının mesafeye bağlı olarak değişimi incelendiğinde ilk 20 metrede sürtünme katsayılarında hızlı bir artış gözlenmektedir. S3-5A7Y3 numunesinde bu artış 60 metreye, S4-5A7Y3 numunesinde ise 45 metreye kadar daha yavaş bir şekilde devam etmektedir. Daha sonra her iki numunede de sürtünme katsayılarında 720 metreye kadar kararlı bir şekilde azalan bir değişim gözlenmektedir. Bu numunelerde SEM görüntülerinde mekanik hatalar sonucu mikro-kırılmalar ve tribokimyasal reaksiyon sonucunda aşınmanın olduğu gözlenmiştir. Tribokimyasal reaksiyonlar, malzemenin yüzeyinde bir film oluşturur ve kritik yükün üstünde tribokimyasal film kısmen koparak ayrı bölgelerde mikro kırılmalar meydana gelir. Bu tribofilm tabakası seramik yüzeylerde aşınma yüzeyini korur [198]. hBN içeren bu numunelerde de hBN, sinterleme ilaveleri ve SiC tane çıkmaları ve oksitlenmeleri sonucu koruyucu tribokimyasal filmin oluştuğu ve aşınmanın azaldığı düşünülmektedir. Artan hBN ile bu tabaka daha da artmaktadır çünkü hBN nin tabakalı yapısı, tane sınırlarında gözenek oluşumuna sebep olması ve SiC'ye göre daha yumuşak olduğu göz önüne alındığında sertliğin azaldığı belirlenmiş ve bu bölgelerdeki bağların zayıflaması sebebi ile tane çıkmalarının artarak tribokimyasal filmin artmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Kovalčíková ve arkadaşlarının yapmış oldukları Si₃N₄-BN kompozit çalışmasında hBN'ün yağlama sürecine katılmadığı, sürtünme katsayılarında azalmanın gözlenmediği fakat hBN sisteme girmesinin aşınma direncine yol açtığı ve Si₃N₄'den daha düşük aşınma oranlarının olduğu ifade edilmiştir [199]. hBN-SiC numunelerinin

deney sonuçlarındada benzer davranış ile karşılaşmıştır. Artan hBN miktarıyla sürtünme katsayıları artmakta fakat aşınma oranları azalmaktadır.

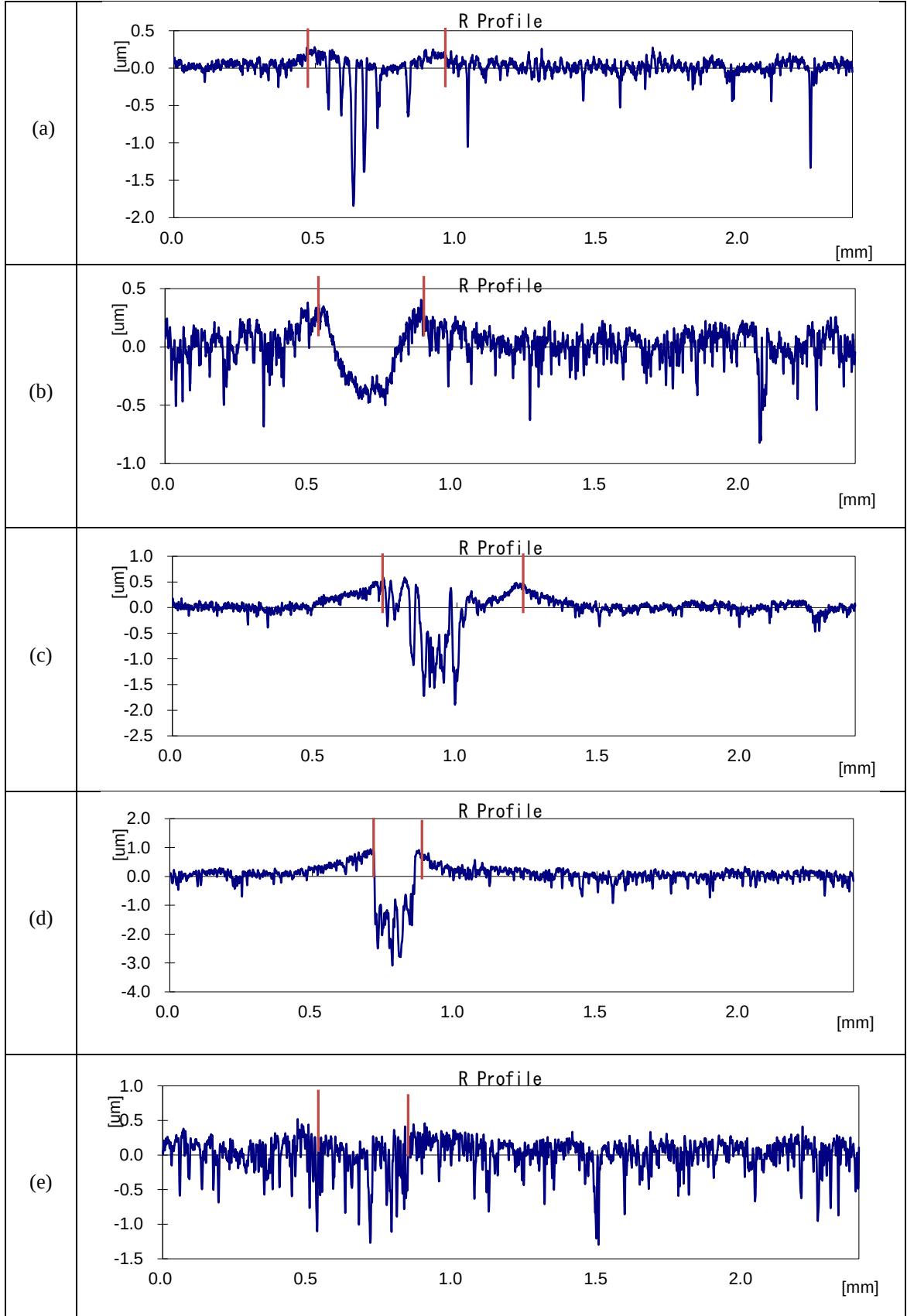


Şekil 6.94. S3-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi

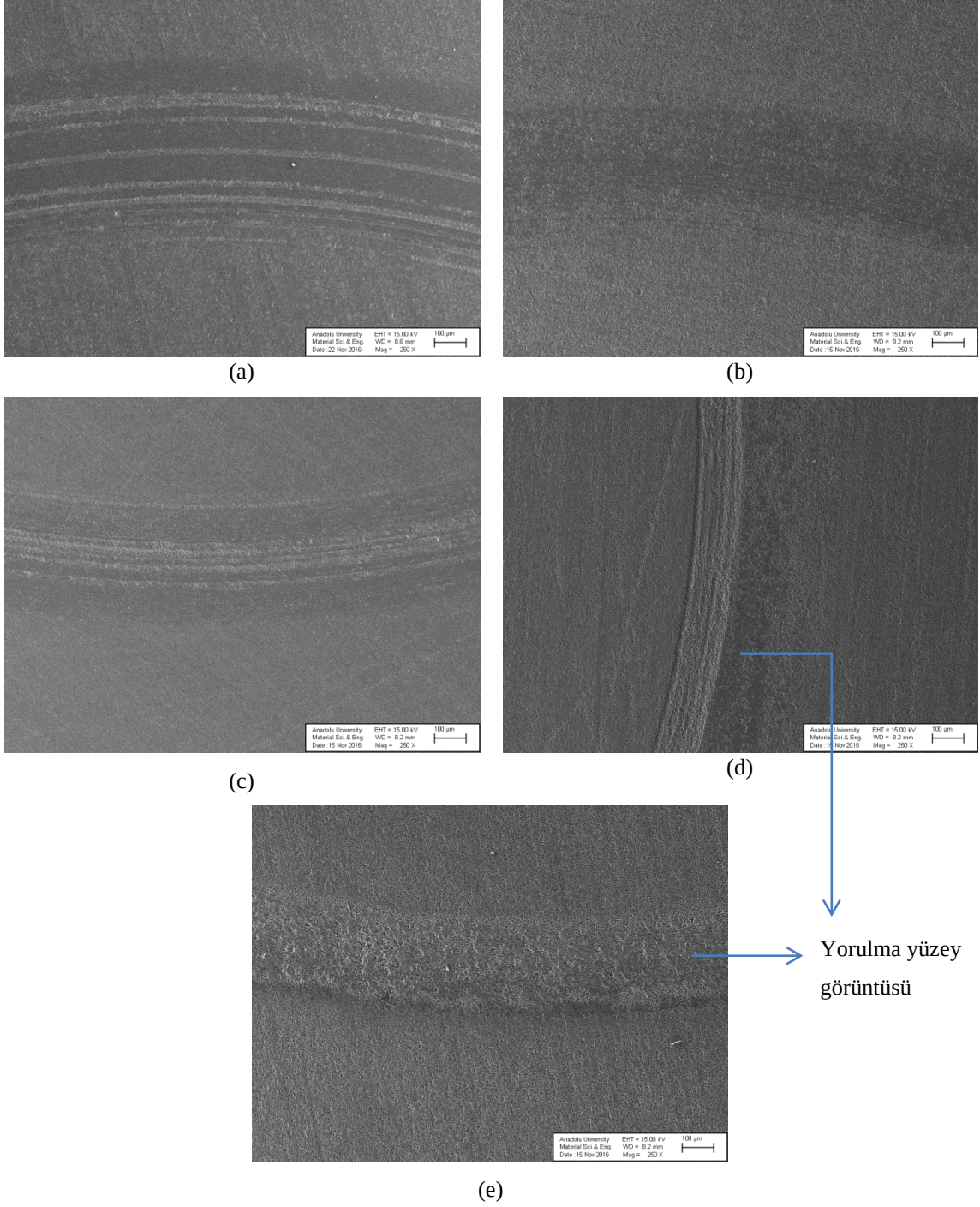


Şekil 6.95. S4-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi

Numunelerin aşınma hacimlerini tespit etmek için lazer yüzey profilometresi kullanılarak R eğrileri elde edilmiştir. R eğrileri diğer bir deyişle aşınmış yüzeyin farklı yerlerinde derinlikteki değişimi ortaya koymaktadır. Şekil 6.96'da numunelerin R profillerinde görülmektedir. R profilleri ile Şekil 6.97'deki aşınmış yüzey profilleri SEM görüntüleri karşılaştırıldığında bu profillerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



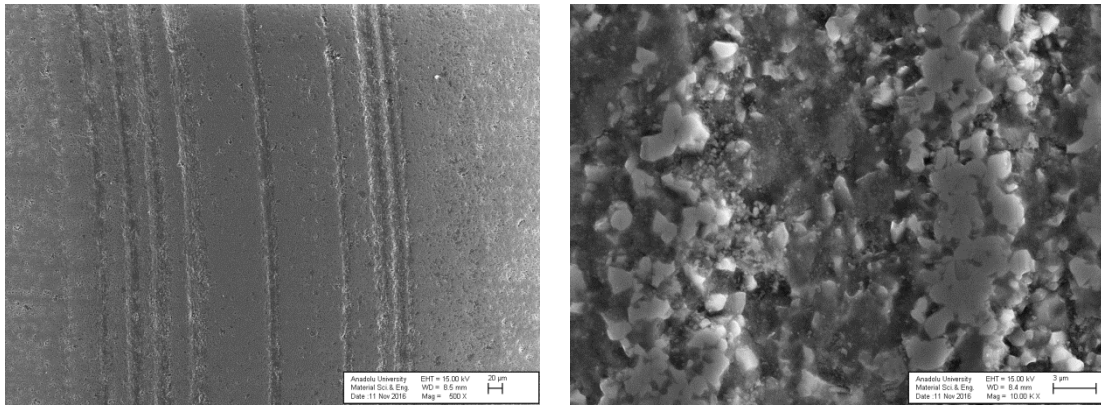
Şekil 6.96 a) S0-5A7Y3 , b) S1-5A7Y3, c) S2-5A7Y3, d) S3-5A7Y3 ve e) S4-5A7Y3 numunelerinin aşınmış yüzeylerine ait R profil eğrileri



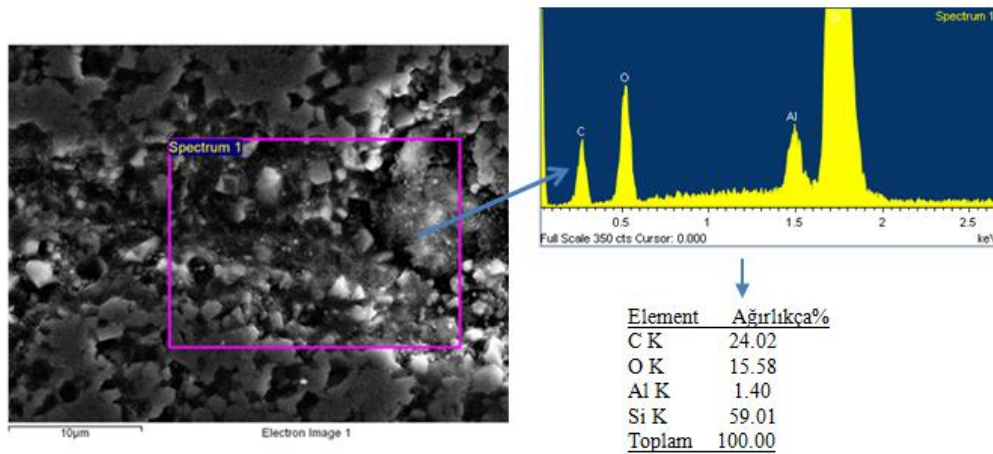
Şekil 6.97. a) S0-5A7Y3 , b) S1-5A7Y3, c) S2-5A7Y3, d) S3-5A7Y3 ve e) S4-5A7Y3 numunelerinin aşınmış yüzey profilleri SEM görüntüleri

Şekil 6.98 deki SEM aşınma yüzeyleri incelendiğinde S0-5A7Y3 numunesinde baskın olan aşınma mekanizmasının mekanik aşınma olduğu görülmektedir. Mekanik aşınma amorf tane sınırları veya taneler arası hatalardan ve zayıf fazlardan kaynaklanmaktadır.

Carrapichano ve arkadaşları yaptıkları Si_3N_4 -BN kompozit çalışmasında monolitik Si_3N_4 alt yüzey çatlaklarının yüzeyde aşınmalara ve kırık bölgelere sebep olduğunu böylece ince aşınmalardan ve cilalanmış alanlardan oluşan bir yüzey elde edildiğini, ayrıca Si_3N_4 aşınma parçacıklarının büyük miktarda oluşması sonucunda seramik yüzey üzerinde yığılma eğilimi göstererek temas yüzeyinin kaba görünümüne katkıda bulunduğunu belirtmişlerdir [200]. S0-5A7Y3 numunesinde de benzer şekilde yüzeyde tane çıkması sonucu oluşan derin çizgiler halinde yer yer mekanik aşınmalar ve cilalanmış alanlardan oluşan bir yüzey mevcuttur (Şekil 6.98). Şekil 6.99'daki EDX analizi incelendiğinde çizgisel aşınmaların olduğu bölgelerde azda olsa oksidasyonun varlığı görülmektedir. Bu tribokimyasal reaksiyonların havadaki nemin etkisine bağlı olarak, silisyum karbürün havadaki oksijen ile reaksiyona girerek hidrate SiO_2 tabakasını oluşturmasından kaynaklanabileceği yada yüksek temas sıcaklıklarından dolayı oksidasyonunda gerçekleşebileceği ifade edilebilir [199].

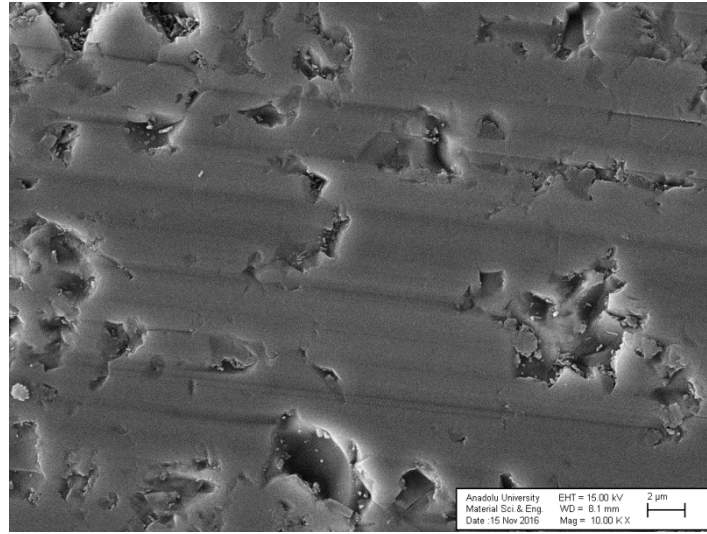


Şekil 6.98. S0-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri

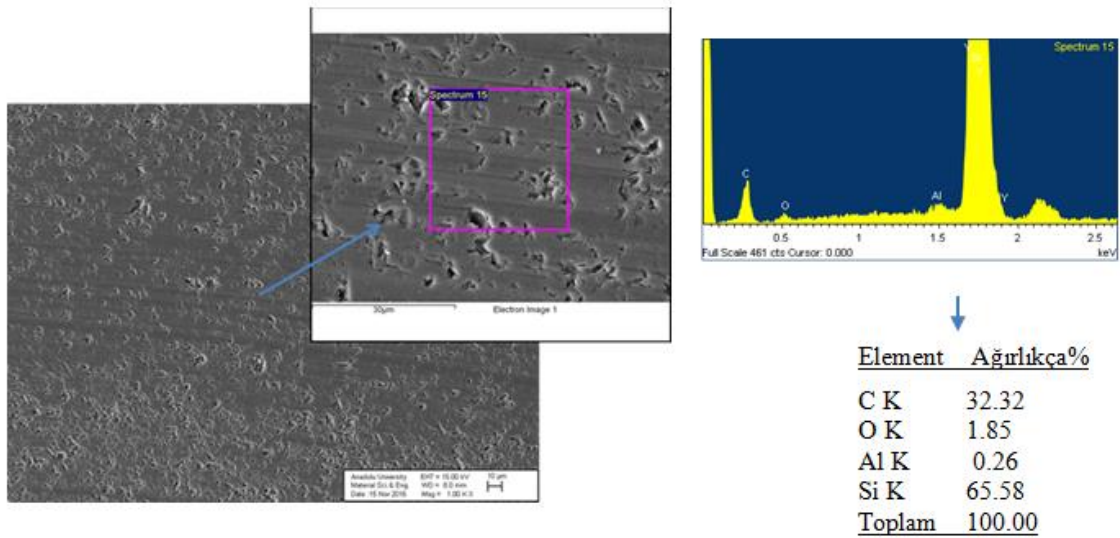


Şekil 6.99. S0-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi

S1-5A7Y3 numunesinde ise yüzeyde mekanik aşınmanın daha çok cilalanmış bölgeler şeklinde olduğu tane çıkmalarının meydana gelmediği gözlenmiştir (Şekil 6.100). EDX sonucunda da oksidasyon tespit edilememiştir (Şekil 6.101). Sürtünme katsayısı ve aşınma oranı S0-5A7Y3 numunesinden daha düşüktür. Bunun sebebinin numunenin daha sert olması sebebi ile daha yüksek bağlanma mukavemetine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca sıvı faz S0-5A7Y3 numunesinde olduğu gibi tane sınırlarında birikmemiştir.



Şekil 6.100. S1-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri

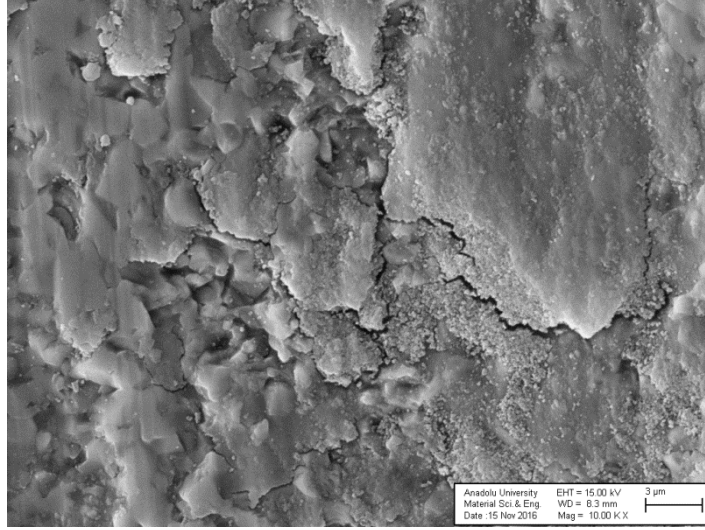


Şekil 6.101. S1-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi

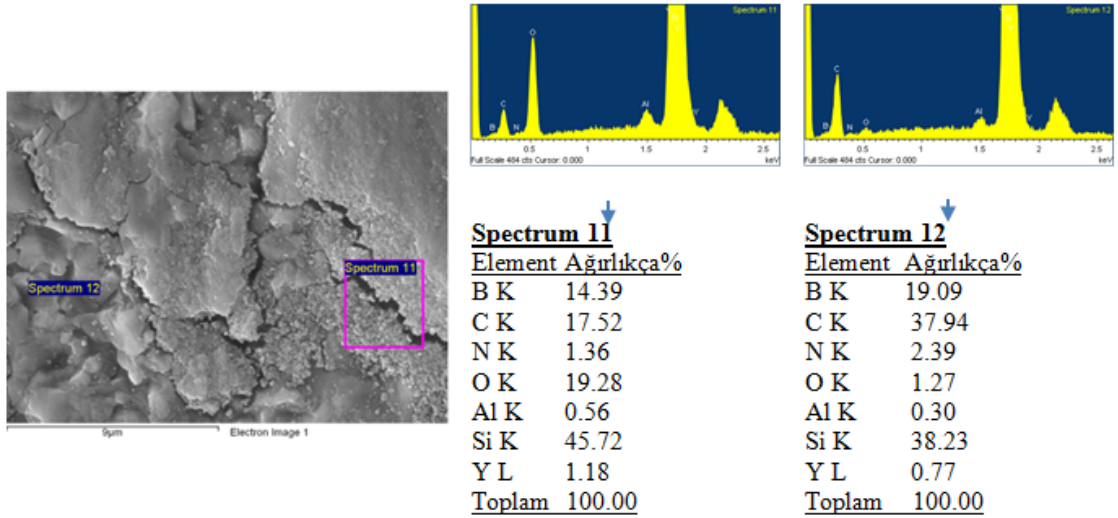
S2-5A7Y3 numunesinin aşınma testi sonucu Şekil 6.102'deki aşınma yüzeyleri ve Şekil 6.103'deki EDX analizleri incelendiğinde bilye ile temas eden yüzeyde düzenli bir aşınma ve tribokimyasal filmin oluşmadığı görülmektedir. Ara ara derin aşınmış bölgeler ve belirli bölgelerde oksit tabakalarının oluştuğu görülmektedir bu da Şekil 6.93'deki mesafeye bağlı sürtünme katsayısındaki değişimlerin açıklanmasına katkıda bulunmaktadır. Numunenin sürtünme katsayısı diğer hBN içeren S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine göre daha düşük olmasına karşın aşınma oranı fazladır. Yüzeydeki aşınmanın sebebi olarak daha öncede ifade edildiği gibi yapıdaki hBN'den dolayı taneler arasındaki bağların daha zayıf olması sebebiyle SiC ve hBN tane çıkmalarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. B₄C-hBN kompozit numunesinin aşınma davranışlarının incelendiği bir çalışmada hBN zayıf fazının olduğu bölgelerde kırılmaların başladığını ve bu kırılmaların B₄C kristalinin ayrılması ile sonuçlandığını ve sürtünme esnasındaki teğetsel kuvvetler ile bu bölgeden çekildiğini ve bu bölgelerde çukurlar oluşturduğunu ifade etmişlerdir. Sürtünmenin devam etmesi sonucu karşıt malzeme ve kompozit malzemeden kaynaklanan kırıkların atmosferdeki nem veya oksijen ile kimyasal olarak reaksiyona girmek için yeterli zamana sahip olup oksitlenip zamanla bu çukurlara yerleştiği ve devam eden sürtünme ile yüzeyi saran bir film oluşturduğu bildirilmiştir [201, 202].

Kovalčíková ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Si₃N₄'e BN ilavesinin yalnızca nemli havada 100°C'nin altında aşınma yüzeyinde BN veya BN(H₂O)_x filminin oluştuğu için tribolojik olarak etkili olduğu sonucuna vardıkları bildirmişlerdir. Dahası, bor içeren yüzeylerde kendiliğinden yağlanan borik asit filmlerinin (H₃BO₃) oluştuğu için çok düşük sürtünme katsayıları oluşturduğunu sıcaklık arttıkça, BN(H₂O)_x ve (H₃BO₃) yağlayıcı katmanları ya suyun buharlaşmasıyla ya da 150°C'nin üzerindeki termal ayrışma ile yok edilir ifadeleri yer almaktadır [199]. S2-5A7Y3 numunesinde kayma mesafesinin artması ile yaklaşık 400-430 metre aralığında sürtünme katsayısında belirgin bir artış görülmekte ve bu aralıktan sonra sürtünme katsayısı aşağı yönlü bir azalma profili çizmektedir. Sürtünme katsayısındaki bu artışın ve aşınmanın fazla olmasının sebebi olarak BN(H₂O)_x ve (H₃BO₃) yağlayıcı katmanlarından suyun buharlaşmasıyla ya da artan sürtünme kuvveti ile artan sıcaklığa bağlı olarak 150°C'nin üzerindeki termal ayrışma ile yok edilmiş olmasından kaynaklanabileceği düşünülebilir [203]. Şekil 6.102'de ayrıca tribokimyasal reaksiyonlar sonucu belirli bir birikme sonucu oluşan tribofilm tabakasının gerilmelerin etkisi ile çatladığı ve ince tabakalardan

geniş pullara dönüştüğü ve kaba çatlakların oluştuğu yorulma yüzeyleri görülmektedir buda aşınmayı artırır.

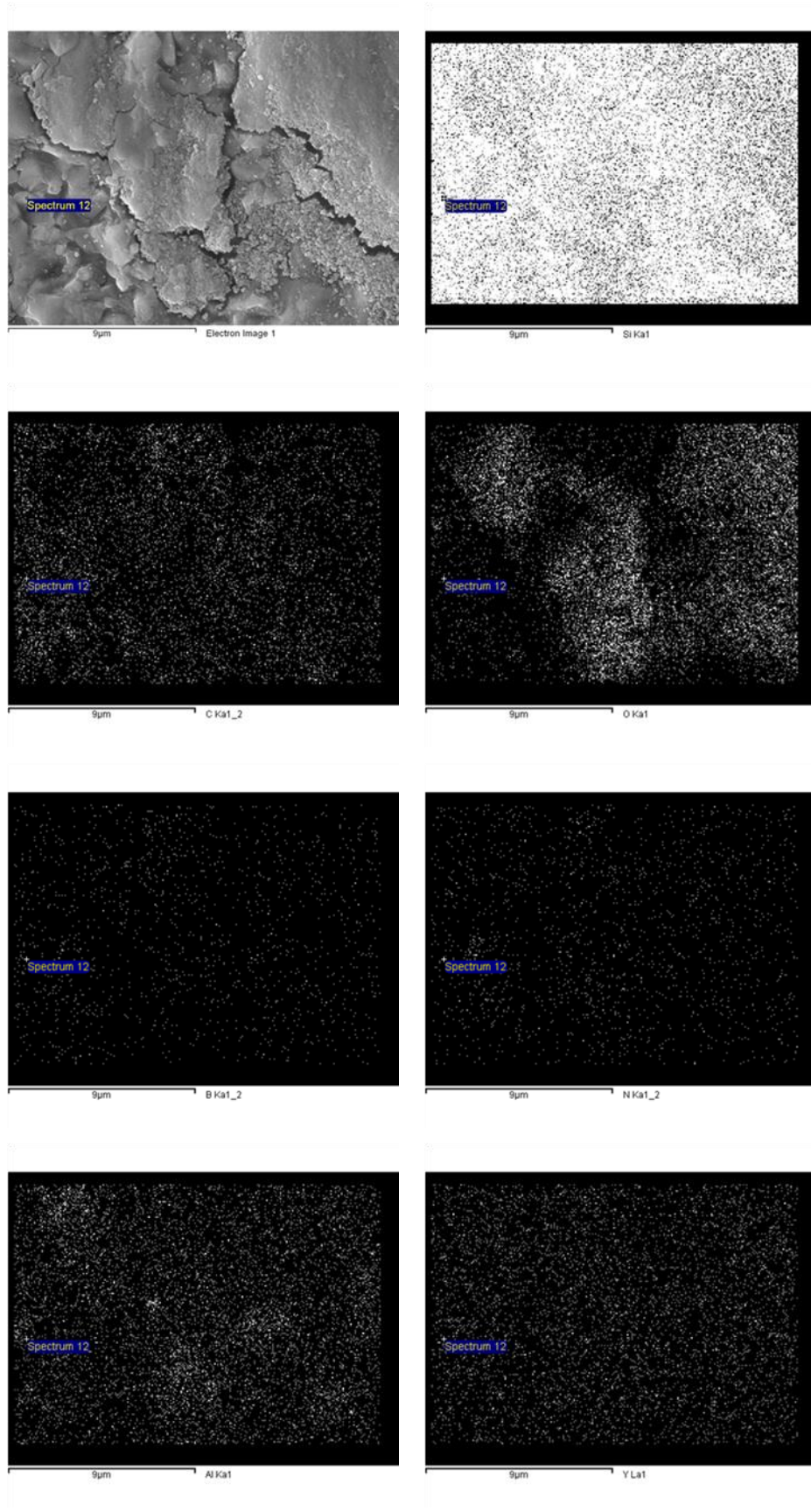


Şekil 6.102. S2-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri



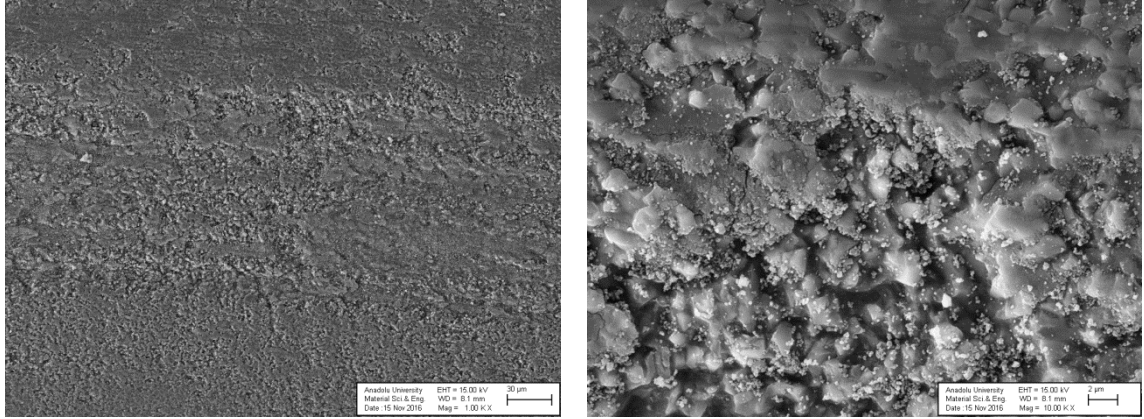
Şekil 6.103. S2-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi

S2-5A7Y3 numunesine ait Şekil 6.104'deki EDX haritası incelendiğinde birikmelerin olduğu bölgelerin oksit tabakası olduğu çok daha açık bir şekilde görülmektedir. Bu sonuçta bize aşınma mekanizmasında mekanik aşınmanın yanında tribokimyasal reaksiyon varlığını desteklemektedir.

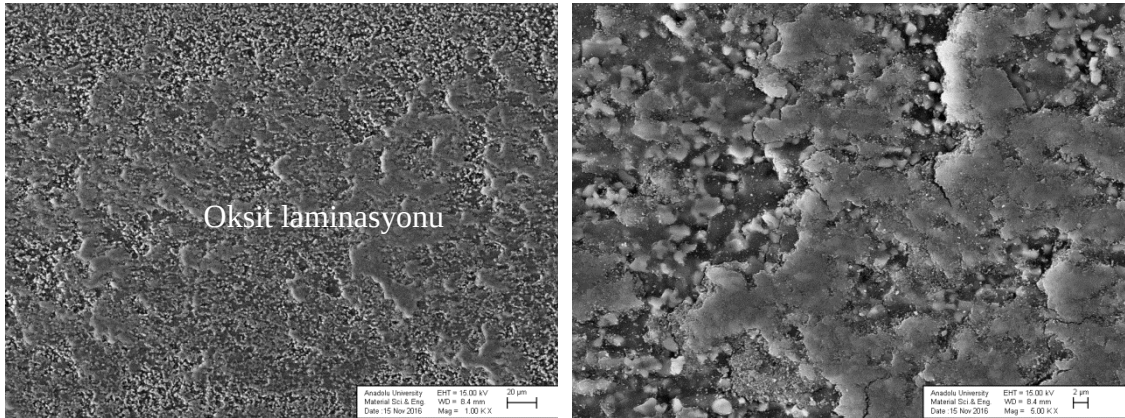


Şekil 6.104. S2-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX haritası

S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin aşınma yüzeyleri incelendiğinde (Şekil 6.105 ve Şekil 6.106) yüzeyde pullar şeklinde birikmiş tribofilm tabakalarının varlığı diğer numunelere göre çok daha fazladır. Yüzeylerde oksit laminasyonu görülmektedir. S3-5A7Y3 numunesinde bilye ile temas yüzeyinin bir kısmında tribofilm tabakası pullar şeklinde kırılmış iken bir kısmında tamamen pulların ayrılmadığı bölge mevcuttur.



Şekil 6.105. S3-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri



Şekil 6.106. S4-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri

S4-5A7Y3 numunesinde ise tüm yüzeyde tabakalarda çatlama ve ayrılmalar mevcuttur. hBN içeren kompozitlerin aşınma davranışları incelendiğinde Wei ve arkadaşlarının yaptığı Si_3N_4 -hBN kompozit çalışmasında, Si_3N_4 seramik matrisine hacimce % 10 hBN eklendiğinde yüzeydeki aşınmanın ince tabakalardan geniş pullara dönüştüğü ve numunenin yüzeyinde kaba çatlakların oluştuğu bildirilmiştir. hBN içeren bünynenin daha poroz olması sebebiyle gözeneklerin gerilme konsantrasyonuna yol açtığı ve burada mikro çatlakların gerilme sonucunda var olan gözenek alanlarından kolaylıkla oluştuğunu bildirmişlerdir. Buna ek olarak, ayrıca zayıf ara yüzeyinde mikro

çatlakların oluşumuna katkı sağladığı ve mikro çatlakların birikimi ve yayılması sonucunda hBN içeren bünyenin aşınmış yüzeyi üzerinde kaba çatlakların oluştuğu ifade edilmiştir. Ayrıca, kaba tabakaların yüzeyinin pürüzsüz olduğu ve bu yağlama işleminin hBN'nin düşük sertliğinden kaynaklandığı bildirilmiştir [203]. Buda S4-5A7Y3 numunesinin yüzeyindeki tabakalarda çatlama ve ayrılmaları ayrıca kaba pulcukları açıklamaktadır.

Tatarko ve arkadaşlarının Si_3N_4 -SiC kompozit çalışmasında da oda sıcaklığı testleri sırasında oksit oluşumunun, aşınma arayüzünde yüksek temas gerilimleri altında kırılma ile oluşan küçük silisyum nitrür parçacıklarının varlığıyla yüksek spesifik yüzey alanından dolayı hızlanabileceği, bu parçacıkların katı bir seramik parça ile reaksiyona kıyasla oluşan reaksiyon ürününün miktarını artıracak ifade edilmiştir. Tribokimyasal reaksiyonların test edilen numunelerde bir film oluşturduğu ve kritik bir yükün üstünde tribokimyasal filmin kısmen çıkartılıp ve ayrı bölgelerde mikro kırılma meydana getirdiği ifade edilmiştir [198]. S4-5A7Y3 numunesinin yüzeyindeki oksitlenme ve yorulma sonucu tribokimyasal tabakadaki çatlama ve birikimleri açıklamaktadır. Farklı bir çalışmada ise bor nitrür gibi ilavelerin camsı faz içermeyen tane sınırlarının oluşmasına yol açtığı, daha da önemlisi, silisyum nitrür kompozitleri gibi sert bir alt tabaka üzerinde H_3BO_3 gibi nispeten yumuşak kaygan oksitler veya $\text{BN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibi kendiliğinden katı bir yağlayıcı oluşturabildikleri için tribokimyasal aşınma mekanizmasının hakim olduğu bildirilmiştir [204]. Borik asit, grafit ve hBN'ye benzer bir kristal yapıya sahiptir ve tabakalı kristal yapısından dolayı kendiliğinden yağlayan bir katı yağlayıcıdır [205]. Sıcaklık arttıkça, $\text{BN} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ ve H_3BO_3 'ün ince yağlayıcı tabakalarının ya suyun buharlaştırılması ya da 150°C 'nin üzerindeki ayrışması ile yok edildiği, sıcaklık yükseldikçe tribo-oksidasyon film oluşumunun yararlı mekanizmasının geniş mikro kırma ve delaminasyon ile yüzey yorgunluğuna dönüştüğü ifade edilmiştir. Ayrıca, BN'nin 300°C 'de oksitlenmeye başladığı ve bunun yağlayıcı rolünü engellediği, 400°C 'de aşınma katsayısının katastrofik bir değere yükseldiği bildirilmiştir [204]. S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinde sürtünme katsayılarındaki artışın hBN'nin oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin aşınma mekanizmalarının hBN'nin taneler arasındaki bağların daha zayıf olmasından dolayı tane çıkmalarının artması sebebiyle mekanik aşınma ve bu tanelerin oksidasyonundan dolayı ise tribokimyasal aşınmanın hakim olduğu söylenebilir. hBN miktarı arttıkça tribofilm miktarı artmıştır.

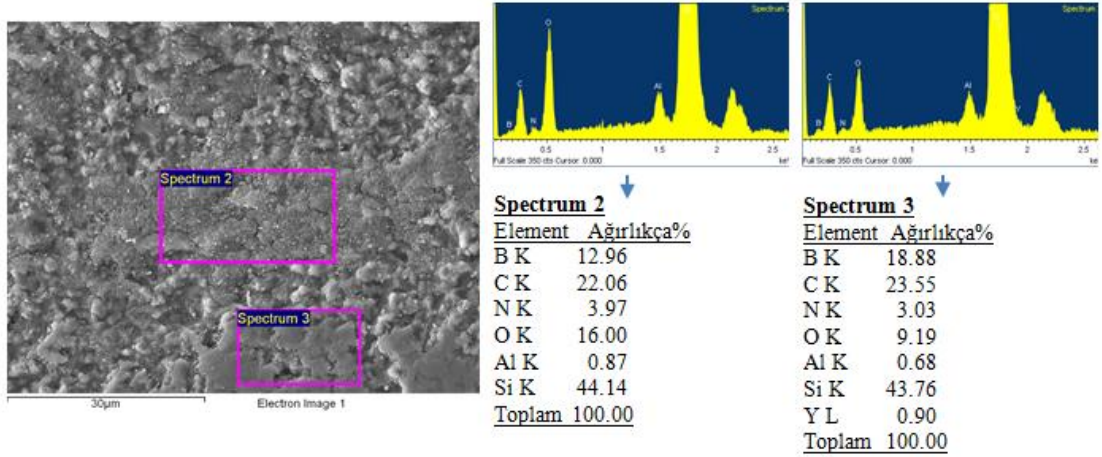
Tribokimyasal reaksiyon sonucu kompozitte mevcut muhtemel oksidasyonlar SiO_2 , B_2O_3 , Y_2O_3 ve Al_2O_3 ’ dir [199, 203, 204]. hBN miktarı arttıkça hBN’nin tabakalı yapısı, bu bölgelerdeki porlar arttığı için tane çıkmaları daha kolay olmaktadır buda mesafeye bağlı olarak sürtünme katsayısındaki artış hızını artırmıştır. Şiddetli aşınma için geçiş süresi kısalmıştır [181]. Yüzeydeki aşınma maddelerinin daha erken artması reaksiyona girerek oksidasyon sonucunda oluşacak olan tribofilm miktarını artırmıştır. Tribokimyasal filmin belirli bir sürtünme kuvvetinden sonra oluşan gerilme birikmesi sonucu kısmen ve ayrı bölgelerde mikro kırılmalara uğradığı ve mikro çatlakların birikimi ve yayılması sonucunda bünyenin aşınmış yüzeyi üzerinde kaba çatlakların ve birikmelerin oluştuğu görülmüştür.

S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinde hBN miktarına bağlı olarak sürtünme katsayılarında artma gözlenmiş fakat aşınma oranlarında azalma tespit edilmiştir. Literatürde yüksek sürtünme hızlarında (1000°C 'de 0.3 m/s'nin üstünde ve 400°C 'de 1 m/s'nin üstünde) aşınma azalması olduğu belirtilmiştir [204]. Si_3N_4 -BN kompozitlerde BN’ün hacimce %10'dan fazla olması durumunda sürtünme katsayısının artma eğilimi gösterdiği bildirilmiştir [200]. S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerindeki sürtünme katsayılarındaki artışın sebebi hBN’nin fazla olması ve hBN’lerin yüzeye paralel olarak yönelmemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Motealleh ve arkadaşlarının yapmış olduğu SiC-hBN kompozit çalışmasında (dizel yağlayıcı kullanılmış) ise başlangıçta nispeten düşük hasar derecesine sahip ilk aşınma rejimi, belirli bir kayma süresinden sonra daha yüksek hasarla ikinci bir aşınma rejimine geçiş olduğu belirtilmiştir. Çalışmada hBN'nin gittikçe artması, hafif aşınma rejiminden şiddetli aşınmaya geçiş süresini kısaltmıştır ve uzun kayma sürelerinde hBN içeriği arttıkça aşınma oranının azaldığı tespit edilmiştir. Her durumda SiC-hBN kompozitinde aşınma parçalarının meydana geldiği ve bu parçaların temas altına sıkıştırılabilir olduğu ve bununda spesifik doğalarına (SiC, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ veya hBN) bağlı olarak kayganlaştırma sağladığı bildirilmiştir. Ayrıca şiddetli aşınma bölgesinde tane çıkmaları ve aşınma kalıntılarının temas bölgesine yayılması sonucu kayganlık sağlamanın teması azalttığı, aşınma miktarını düşürdüğü ve aşındırıcı SiC miktarının azalmasının aşınmanın azalmasına katkıda bulunduğu ifade edilmiştir [181]. Bu çalışmalarda bulduğumuz sonucu desteklemektedir.

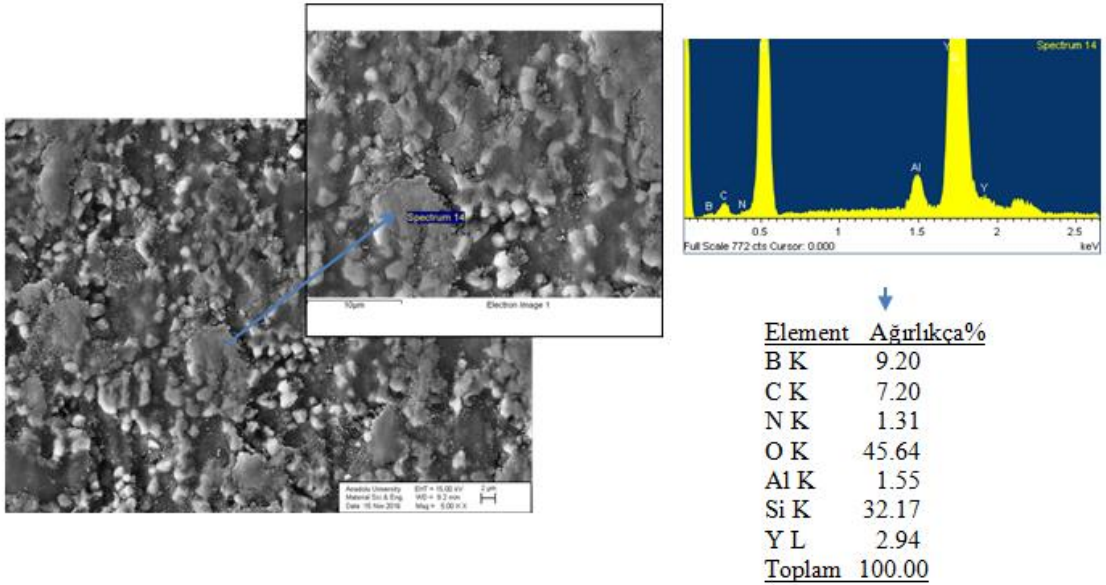
S3-5A7Y3 numunesinin EDX analizi sonuçları incelendiğinde (Şekil 6.107) aşınmanın olduğu bölgelerdeki oksijen miktarının pullara ayrılmış birikmelerde fazla

olduğu, ayrılmamış ve yüzeyin daha düzgün olduğu bölgelerde ise daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu numunenin bilyesinde de (Şekil 6.112) bölgesel dairesel olarak bir aşınma mevcuttur. Buda aşırı sürtünme sonucunda meydana gelen sürtünmeden dolayı oksidasyon ve artan mesafelerde ise çatlamlar ve kırılmalar sonucu pul pul birikmeler olduğu bölgeyi göstermektedir. Birikmeler sonucunda ayrılan parçalar bu bölgede aşınmanın artmasına sebep olmuştur.

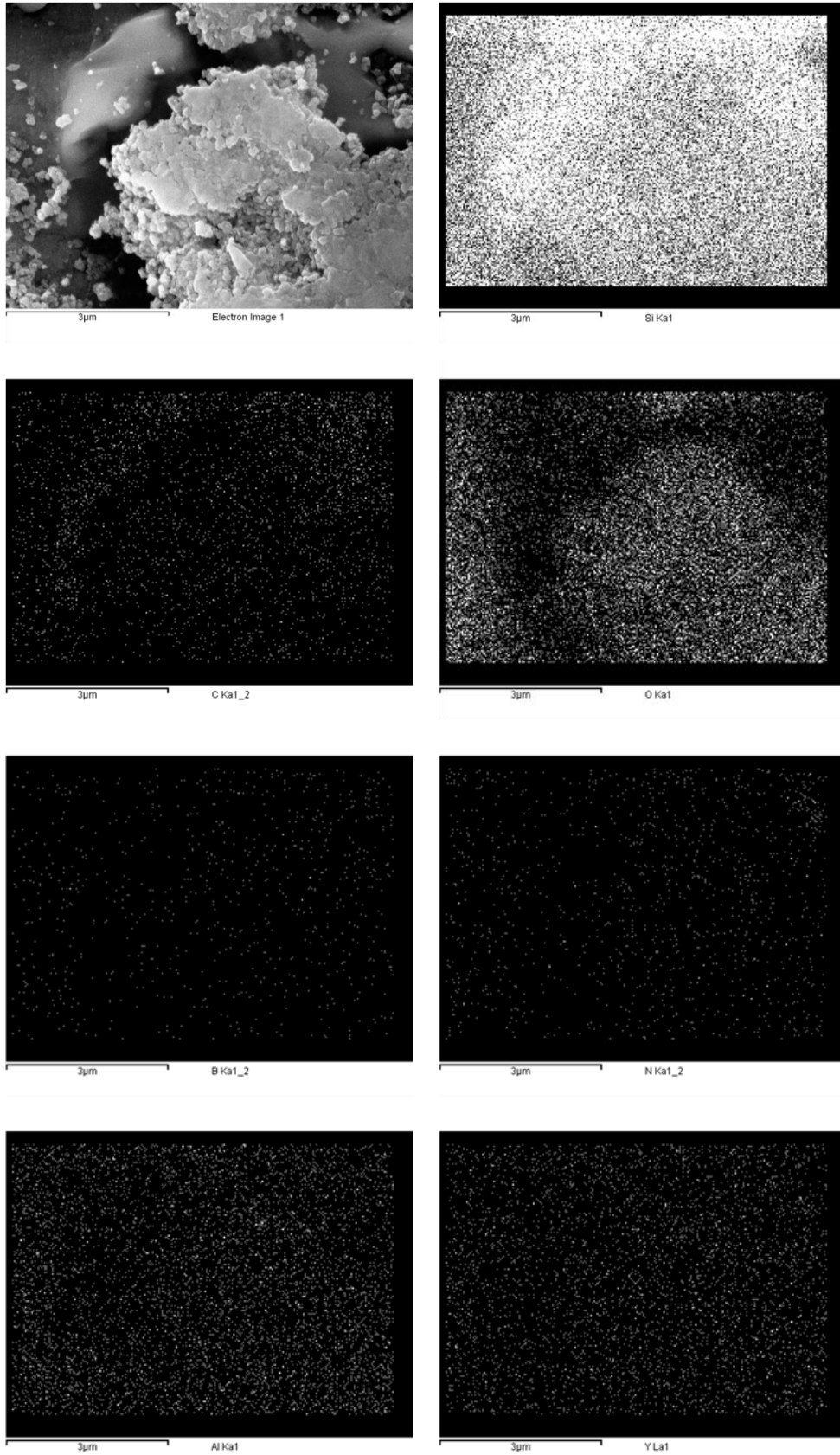


Şekil 6.107. S3-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi

S4-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi (Şekil 6.108) ve EDX haritası (Şekil 6.109) incelendiğinde birikmelerin tüm aşınma yüzeyinde gerçekleştiği ve bütün numunelere göre çok daha fazla oksijen içerdiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.108. S4-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi

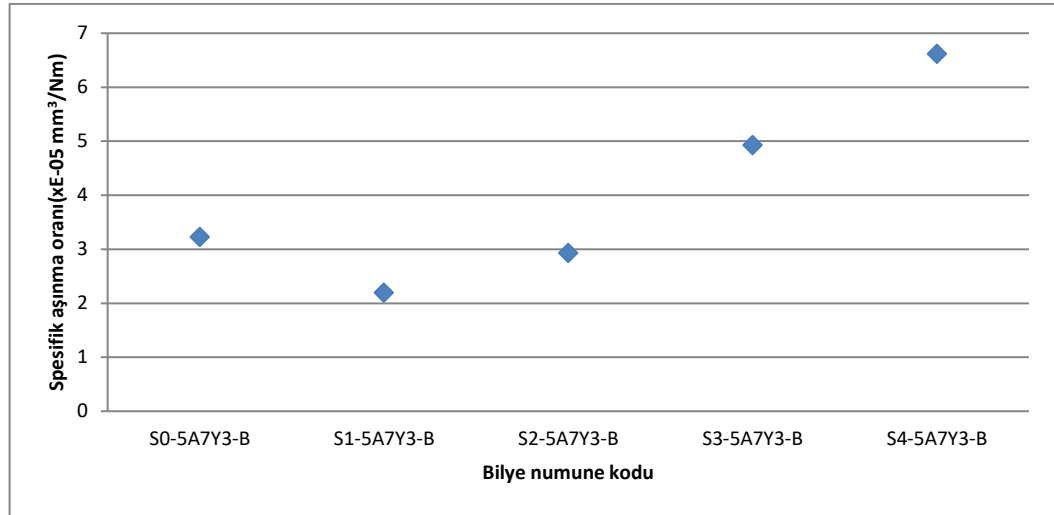


Şekil 6.109. S4-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX haritası

Testlerde kullanılan 3mm çapındaki Si_3N_4 bilyelerin aşınma çapları ve aşınma oranları Şekil 6.110 ve Şekil 6.111’de yer almaktadır. Bilyelerin kodlamasında numune kodları yanına bilyeyi ifade eden B ifadesi konulmuştur. S1-5A7Y3 numunesinde bilye aşınma çapı ve oranı azalmıştır. Artan hBN ilavesi ile aşınma miktarlarında artış gözlenmektedir. Bilyelerdeki aşınma oranlarındaki değişimin sürtünme katsayılarındaki değişim ile paraleldir.



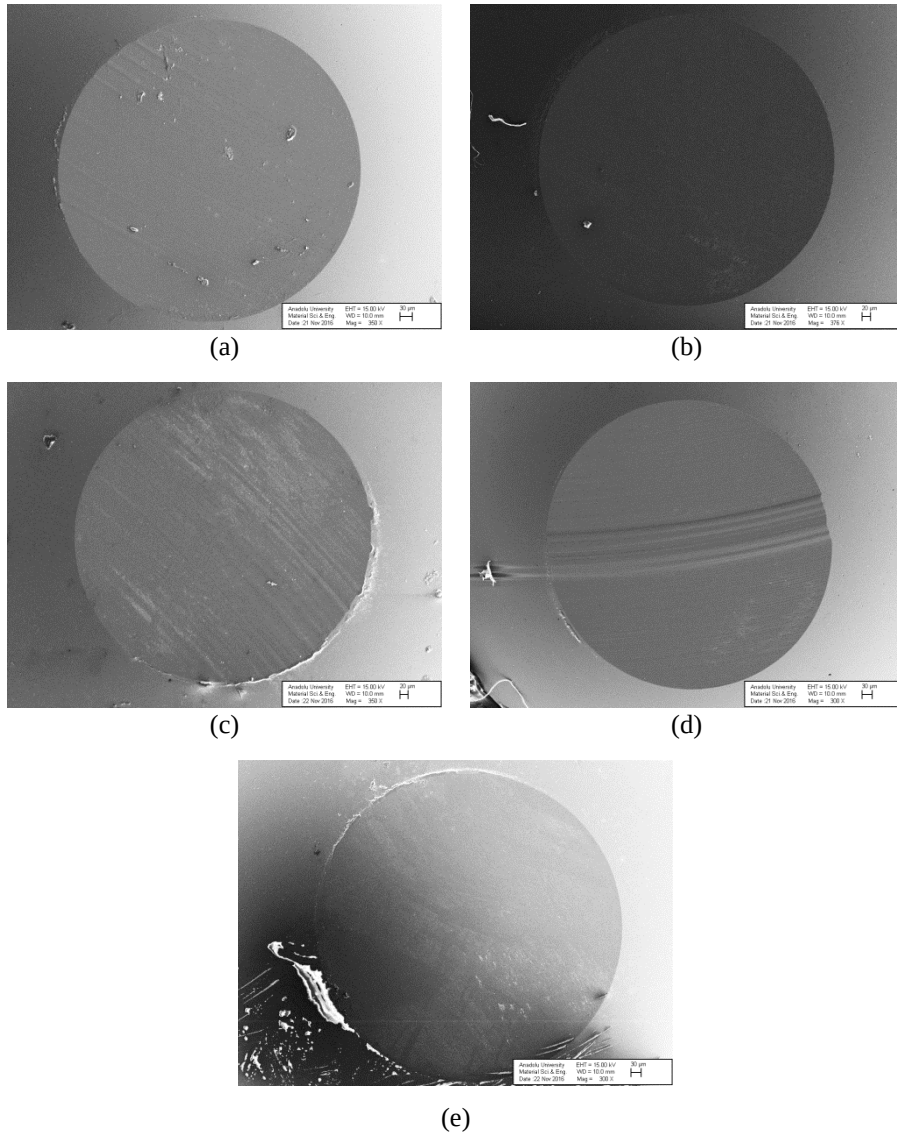
Şekil 6.110. Aşınma testinde kullanılan bilyelerin aşınma çapı



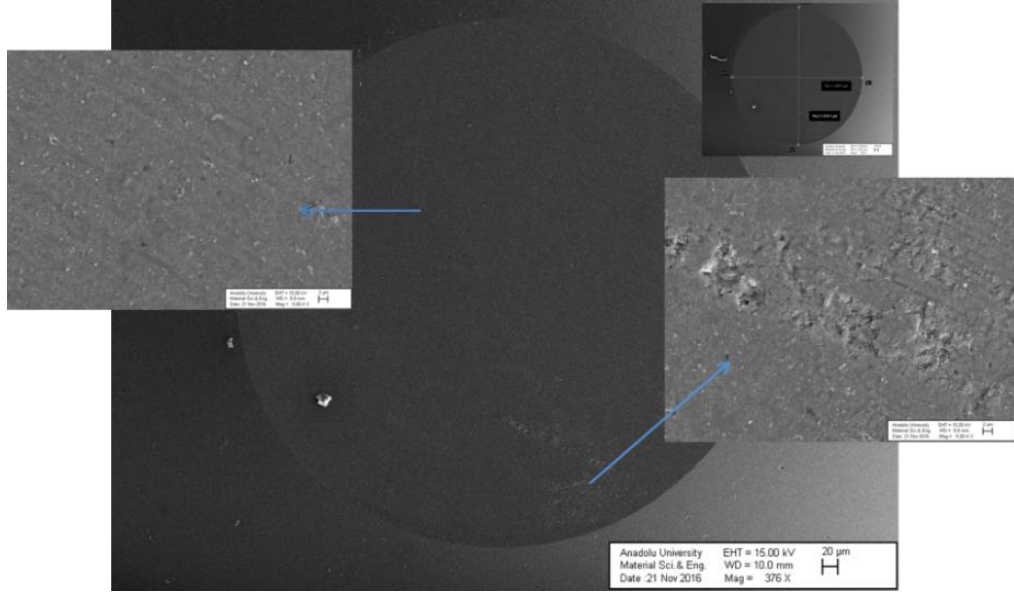
Şekil 6.111 Aşınma testinde kullanılan bilyelerin spesifik aşınma oranları

Bilyelerin aşınma yüzeyleri SEM görüntüleri Şekil 6.112’de görülmektedir. S0-5A7Y3-B bilye yüzeyine bakıldığında herhangi bir kopma ve oksitlenmiş tabaka görülmemektedir. S1-5A7Y3-B bilye yüzeyinde (Şekil 6.113) bir kısmında bünyeden

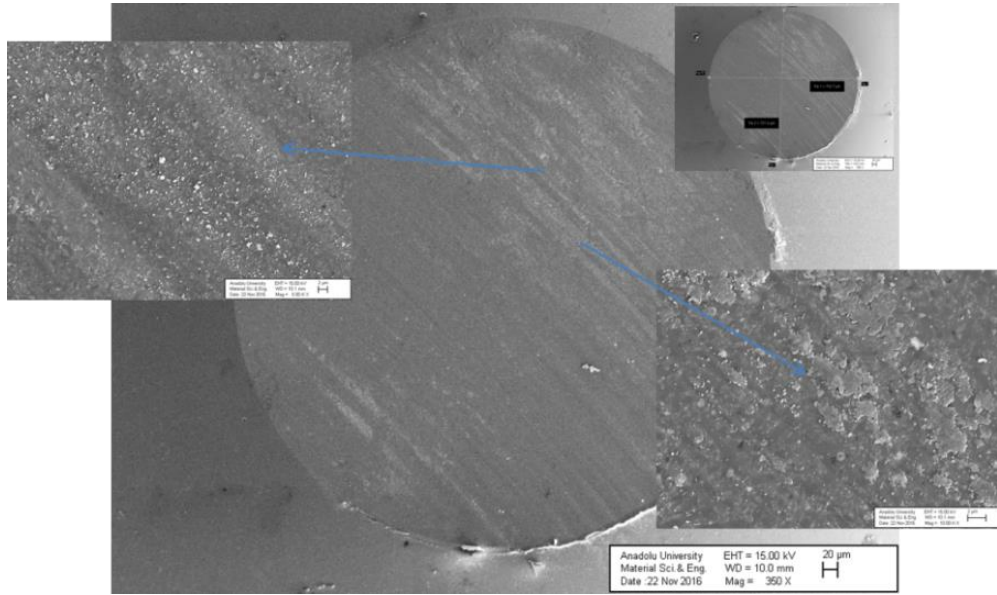
kopmaların olduğu aşınma gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak S1-5A7Y3 numunesinin en yüksek sertlik değerine sahip numune olmasından dolayı bilye yüzeyinde aşınma yaratmış olabileceği düşünülmektedir. S2-5A7Y3-B bilye yüzeyinde (Şekil 6.114) ise S2-5A7Y3 numune yüzeyindeki aşınmaya paralel olarak en fazla oksitlenme ve tribofilmin olduğu bilye olarak görülmektedir. S3-5A7Y3-B bilye yüzeyinde ise S3-5A7Y3 numunenin aşınma profiline benzeyen bir aşınma yüzeyi görülmektedir. Dairesel olarak gelen aşınmış olan bölge numune yüzeyindeki derin aşınma bölgesine tekabül etmektedir. Şekil 6.115'deki S4-5A7Y3-B bilye yüzeyinde ve EDX analizine bakıldığında herhangi bir hasarlı bölge ve oksitlenmiş tabaka görülmemektedir. Sadece yüzeyde numuneden gelmiş olduğu düşünülen yüzeysel bir oksit tabakası yer almaktadır.



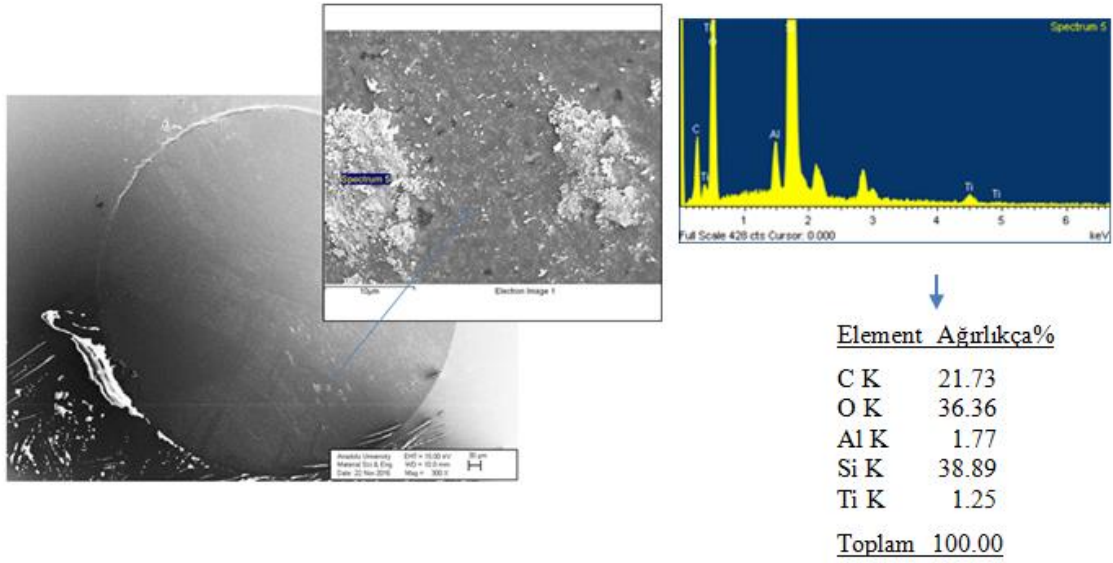
Şekil 6.112. a) S0-5A7Y3-B, b) S1-5A7Y3-B, c) S2-5A7Y3-B, d) S3-5A7Y3-B ve e) S4-5A7Y3-B Aşınma testinde kullanılan bilyelerin aşınmış yüzey SEM görüntüleri



Şekil 6.113. S1-5A7Y3-B Si_3N_4 bilge aşınması



Şekil 6.114. S2-5A7Y3-B Si_3N_4 bilge aşınması



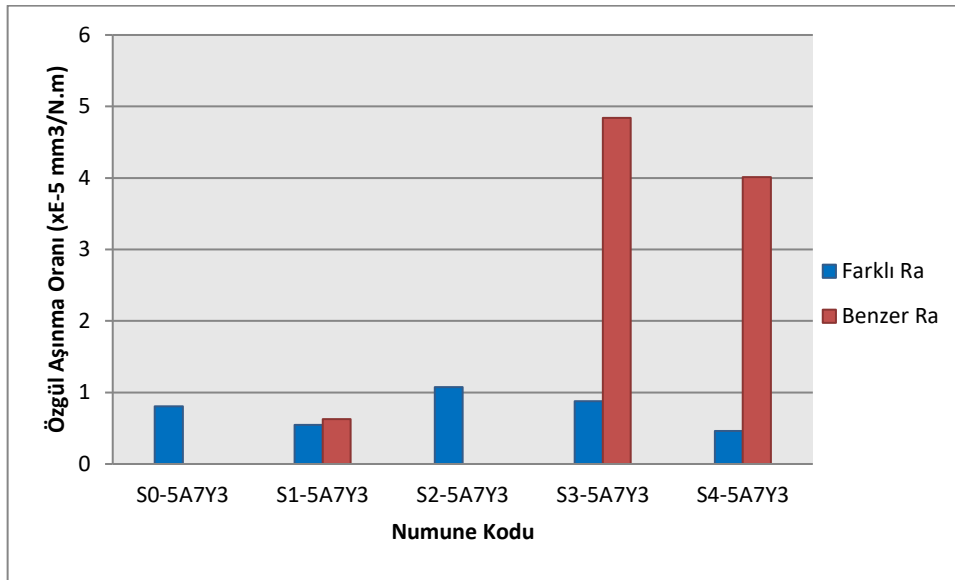
Şekil 6.115. S4-5A7Y3-B Si_3N_4 bilye aşınması ve EDX analizi

S1-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin Ra değerlerinin farklı olmasından dolayı yeni numunelerin Ra değerleri 0,040 ve 0,065 aralığına getirilerek tekrar aşınma testleri yapılmıştır. Tablo 6.17’de numunelerin ve bilyelerin sürtünme ve aşınma ile ilgili değerleri yer almaktadır. S1-5A7Y3 numunesinin Ra değeri 0,090µ’dan 0,050µ’ye düşürülmüştür. Numunenin sürtünme katsayısı 0,521µ’dan 0,586µ’a yükselmiş, özgül aşınma oranı ise $0,547 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ ’den $0,626 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ ’ye artış göstermiştir.

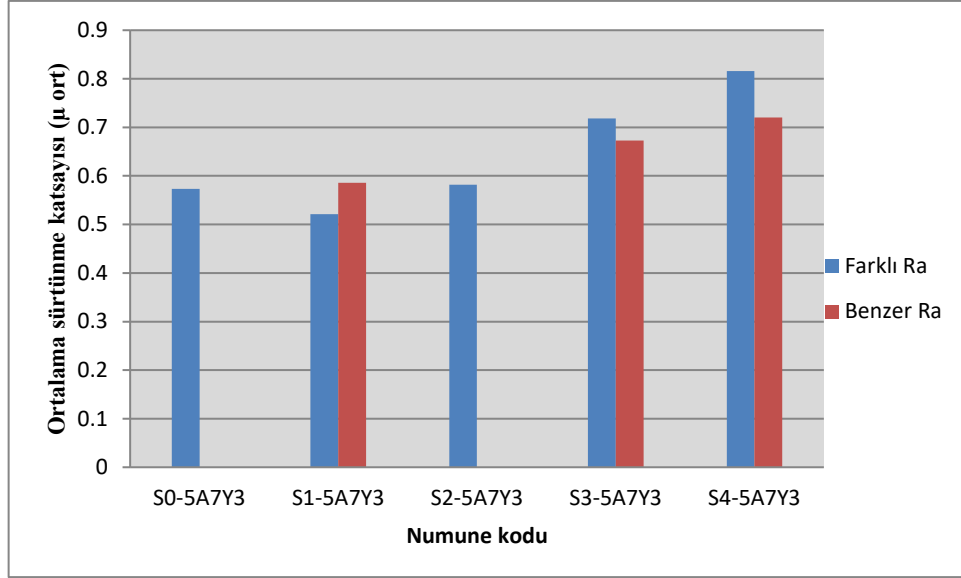
S3-5A7Y3 numunesinin Ra değeri ise 0,135µm’dan 0,040 µ’ye, S4-5A7Y3 numunesinin Ra değeri ise 0,185µ’dan 0,065µ’ye indirilmiştir. S3-5A7Y3 numunesinin sürtünme katsayısı 0,718µ değerinden 0,673µ değerine azalma göstermiş aşınma oranı ise $0,876 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ ’den $4,842 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ ’ye yaklaşık olarak 5,5 katı bir artış göstermiştir (Şekil 6.116). S4-5A7Y3 numunesinin sürtünme katsayısı 0,816µ değerinden 0,720µ değerine azalma göstermiş (Şekil 6.117) aşınma oranı ise $0,460 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ ’den $4,011 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ ’ye yükselmiş ve yaklaşık olarak 8,7 katı bir artış göstermiştir. S4-5A7Y3 numunesi en düşük aşınma oranına sahip olan numune iken Ra değeri düşürüldüğünde aşırı oranda aşınma oranında artış görülmektedir. Ra değerleri farklı olan diğer numunelere göre özellikle S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin aşınma miktarlarının çok fazla arttığı görülmektedir. Düşük Ra değerlerine ulaşmak için yüzey parlatma işlemleri sırasında hBN partiküllerinin yüzeyden uzaklaşmış olmasından kaynaklı olarak aşınmanın artmış olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 6.17. Benzer Ra'ya sahip S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait aşınma testi sonuçları

Numune kodu	Başlangıç numune Ra(μ)	Ort. sürtünme katsayısı (μ)	Özgül Aşınma Oranı ($\times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$)	Bilye Spesifik Aşınma Oranı ($\times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$)
S0-5A7Y3	0,055	0,573	0,807	3,230
S1-5A7Y3	0,050	0,586	0,626	0,854
S2-5A7Y3	0,055	0,582	1,073	2,932
S3-5A7Y3	0,040	0,673	4,842	6,257
S4-5A7Y3	0,065	0,720	4,011	6,222

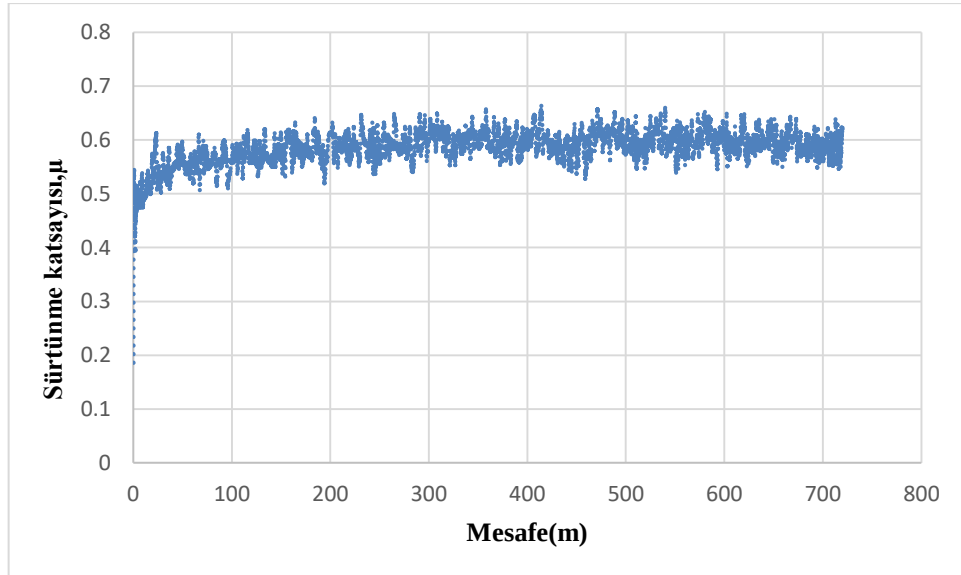


Şekil 6.116. S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait özgül aşınma oranları



Şekil 6.117. S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait ortalama sürtünme katsayıları

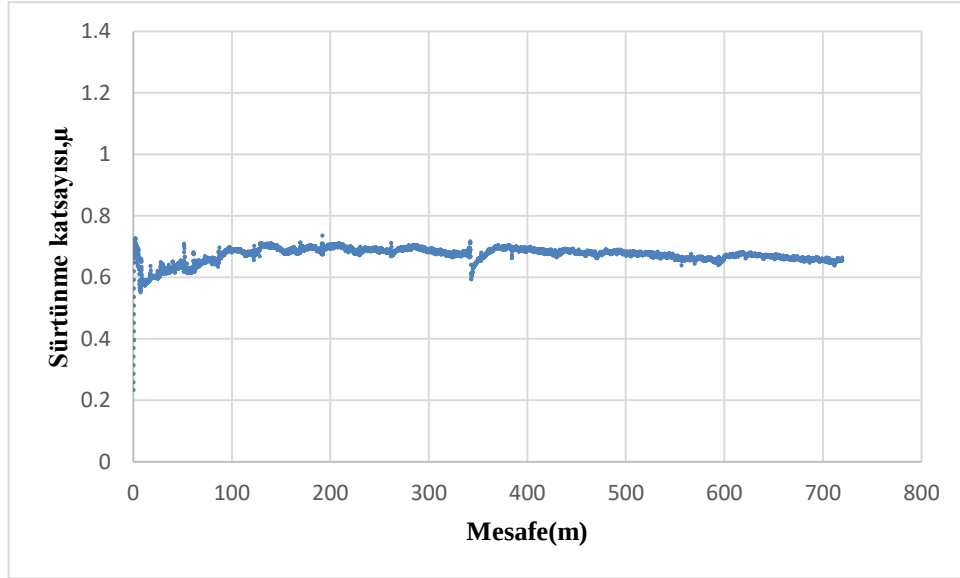
Ra değeri 0,050 μ olan S1-5A7Y3 numunesinin sürtünme katsayısının mesafeye bağlı olarak değişimi incelendiğinde (Şekil 6.118) ise yaklaşık ilk 20m’de sürtünme katsayısının yükseldiği ve daha sonra yaklaşık olarak 0,65 μ ile 0,55 μ aralığında salınımlı bir profil çizdiği görülmektedir.



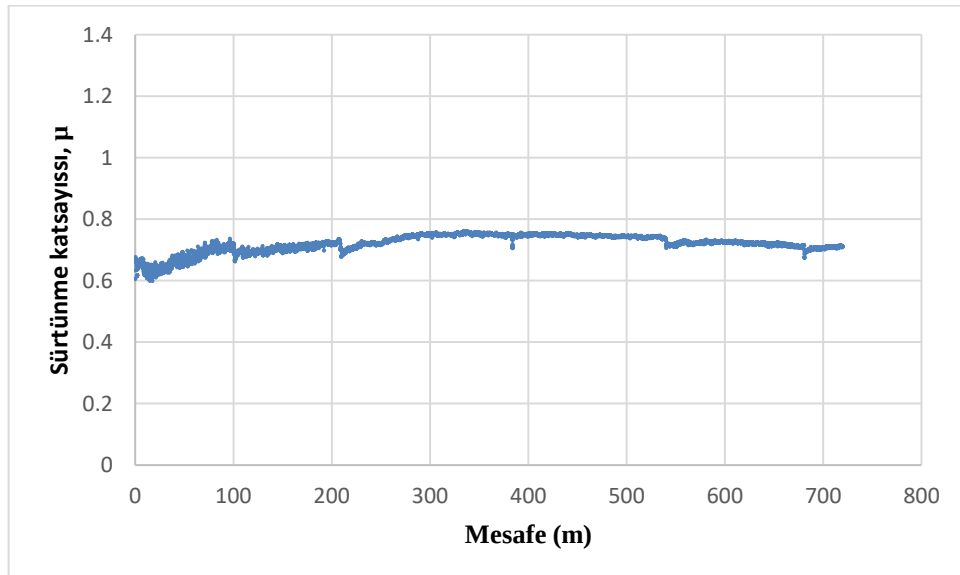
Şekil 6.118. Ra değeri 0,050 μ olan S1-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi

Ra değerleri 0,040 μ olan S3-5A7Y3 numunesinin sürtünme katsayısının mesafeye bağlı olarak değişimi incelendiğinde (Şekil 6.119) ilk 100 metrede sürtünme

katsayısında bir artış görülmekte daha sonra çok fazla bir değişim olmadan aynı profile küçük değerlerde iniş ve çıkışlar ile devam etmektedir. S4-5A7Y3 numunesinin sürtünme katsayısının mesafeye bağlı olarak değişimi incelendiğinde (Şekil 6.120) yaklaşık olarak 280m'ye kadar yavaş bir şekilde artışın olduğu ve bu değeri 530m civarına kadar koruduğu bu değerden sonra azda olsa azalmanın olduğu görülmektedir.

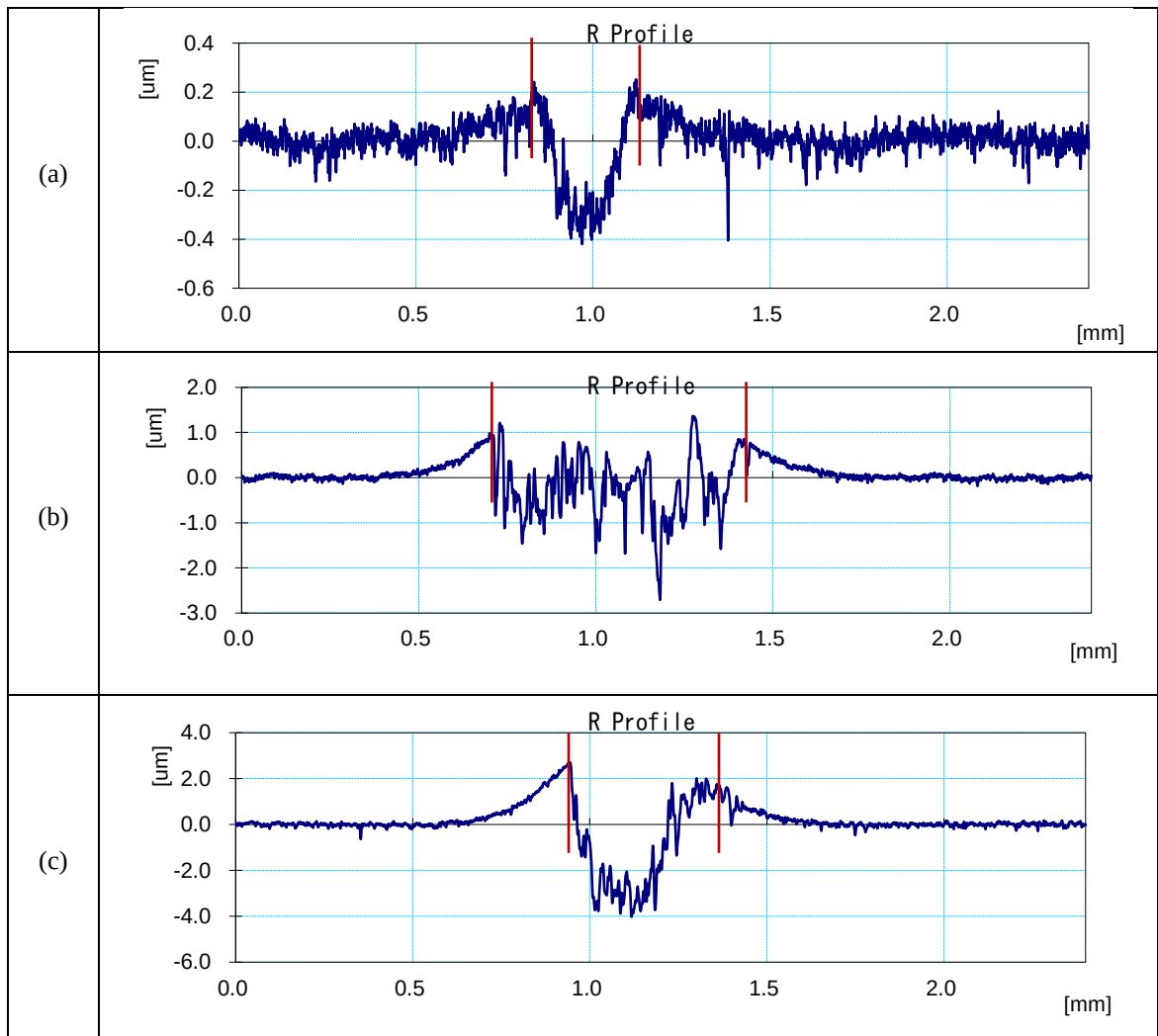


Şekil 6.119. *Ra değeri 0,040 μ olan S3-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi*



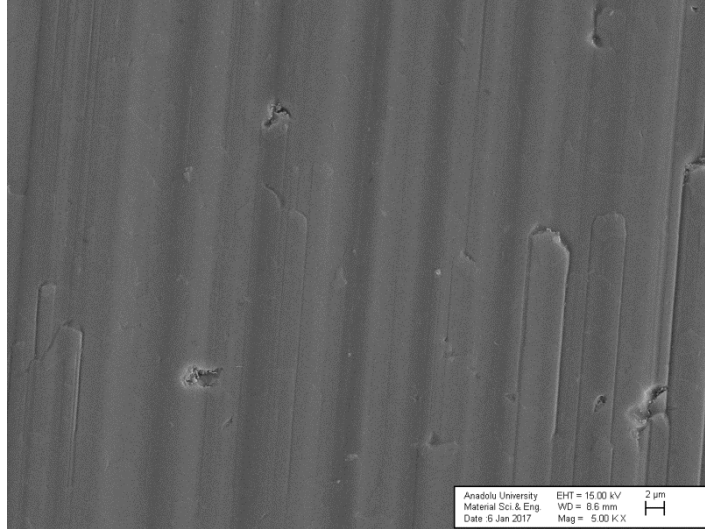
Şekil 6.120. *Ra değeri 0,065 μ olan S4-5A7Y3 numunesinin kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi*

Ra değerleri $0,040\mu$ ve $0,065\mu$ aralığına getirilen numunelerin R profilleri incelendiğinde (Şekil 6.121) S1-5A7Y3 numunesinin yüksek Ra değerine sahipken bulunan derinlikte ve profilde azalmanın olduğu görülmektedir. S3-5A7Y3 numunesinin Ra değeri azaltılmadan önceki R profiline göre hemen hemen aynı derinlikte fakat yaklaşık 3 katı kadar daha geniş bir profile aşınmanın olduğu görülmektedir. S4-5A7Y3 numunesinin R Ra değeri yüksek iken olan numunede tüm aşınma profili net görülememekte iken Ra değeri düşürülen numunede daha derin ve dar bir aralıkta aşınma profili oluşmuştur.



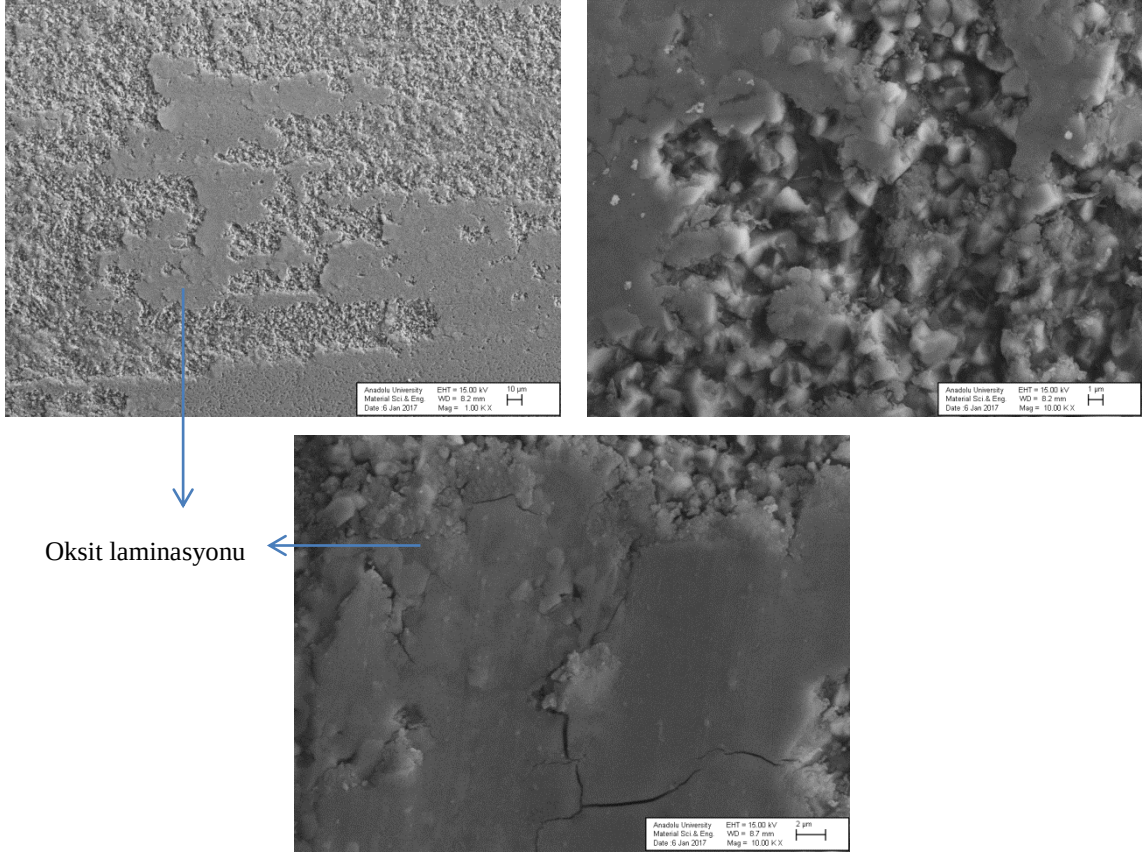
Şekil 6.121. Benzer Ra 'ya sahip a) S1-5A7Y3, b) S3-5A7Y3 ve c) S4-5A7Y3 numunelerinin aşınmış yüzeylerine ait R profil eğrileri

Ra değeri 0,050 μ olan S1-5A7Y3 numunesinin Şekil 6.124'deki aşınma yüzeyi SEM görüntüleri incelendiğinde Ra değeri 0,090 μ olan S1-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi ile benzer olarak yüzeyde herhangi bir oksidasyon ve kopmaların oluşmadığı görülmektedir. Mekanik aşınmanın daha çok cilalanmış bölgeler şeklinde tam adhesiv olduğu gözlenmiştir.

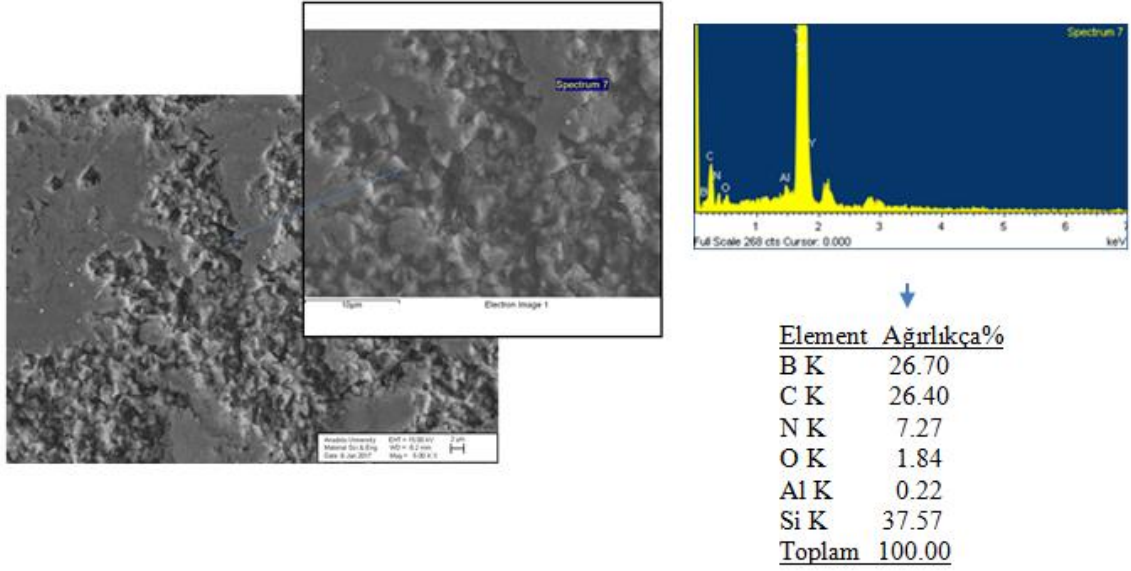


Şekil 6.122. Ra değeri 0,050 μ olan S1-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri

Ra değeri 0,040 μ olan S3-5A7Y3 numunesinin Şekil 6.123'deki aşınma yüzeyi SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyde pullar şeklinde birikmiş tribofilm tabakalarının varlığı Ra değeri yüksek olan numuneye göre çok daha azdır. Yüzeyde oksit laminasyonu görülmektedir. Bu tribofilm yüzeyleri düz bir şekilde görülmektedir bunun sebebinin bu tabakanın yağlayıcılık özelliği göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ra değeri 0,135 μ olan S3-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri (Şekil 6.105) ile karşılaştırıldığında yüzeyde bölgesel olarak derin kopmalar görülmektedir ve tribofilm tüm yüzeyi kaplamamış yada sürtünme kuvvetlerinin yarattığı teğetsel kuvvet ile bu bölgeden uzaklaşmıştır. Buda aşınma oranındaki aşırı artışı desteklemektedir. Şekil 6.124'deki EDX analizinde oksitlenme sonucu oluşan tribofilm tabakasının Ra değeri yüksek olan numuneye göre çok az oluştuğu, oksijen içeriğinin çok düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak hBN'lerin parlatma esnasında zayıf bağlanma özelliğinden dolayı yüzeyden uzaklaşmış olmasından dolayı tribofilm oluşumuna katkı sağlayamamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir ve dolayısıyla koruyucu tribofilm oluşmadığı için aşınma oranı da artmıştır.

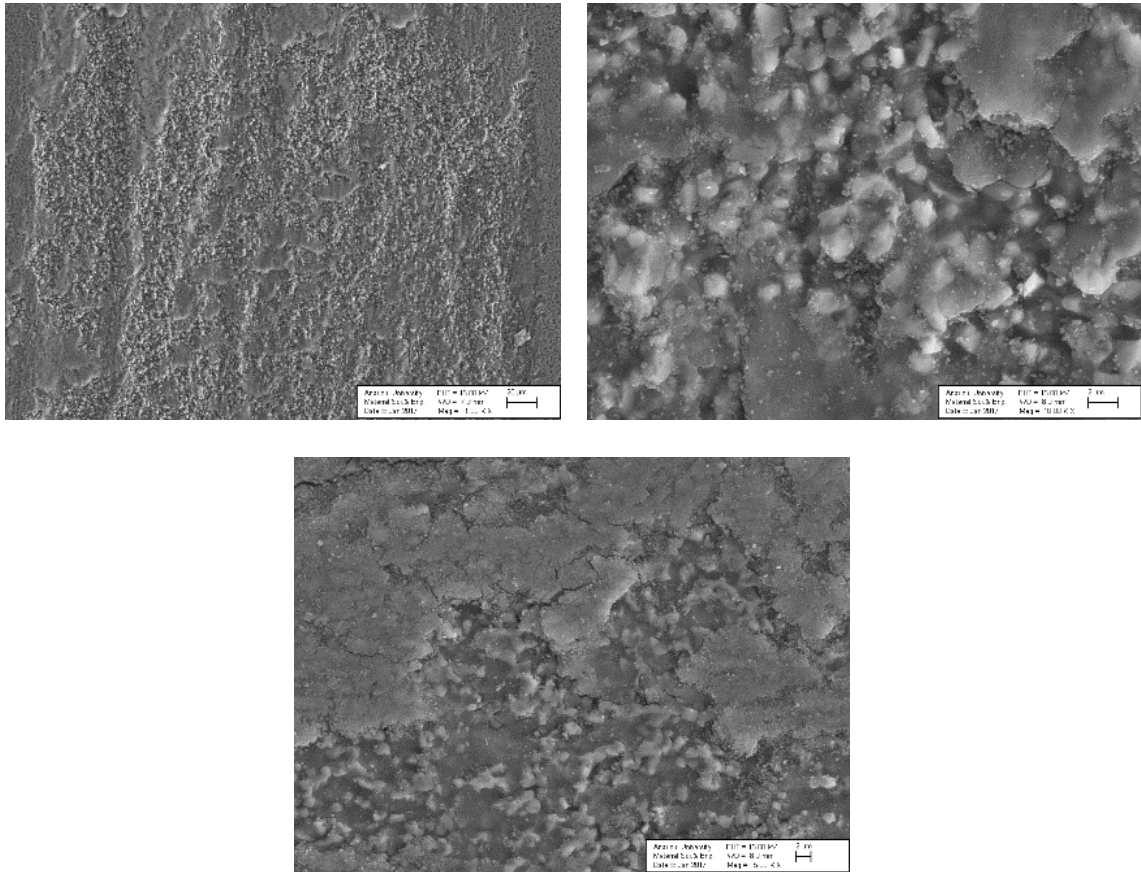


Şekil 6.123. R_a değeri $0,040 \mu$ olan S3-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri



Şekil 6.124. R_a değeri $0,040 \mu$ olan S3-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi EDX analizi

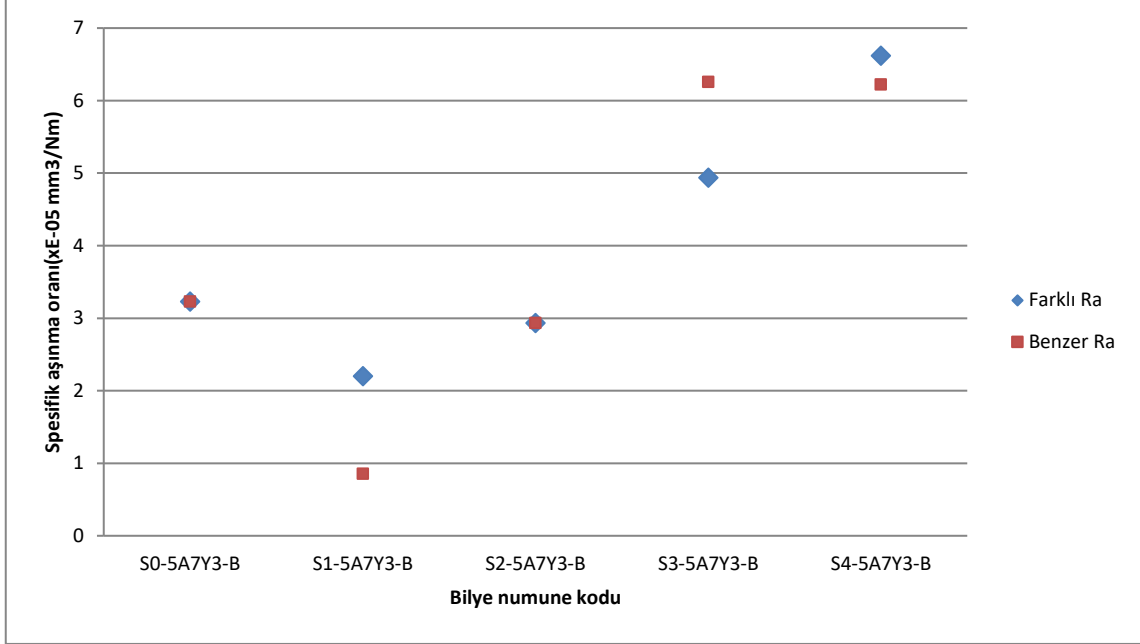
Ra değeri 0,065 μ olan S4-5A7Y3 numunesinin Şekil 6.125'deki aşınma yüzeyi SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyde pullar şeklinde ara ara birikmiş tribofilim tabakaları ve yüzeyden tanelerin kopması sonucu oluşmuş derin aşınma yüzeyleri görülmektedir. Tribofilim Ra değeri 0,185 μ olan diğer numuneye göre çok daha azdır. Ra değeri 0,185 μ olan S4-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri incelendiğinde neredeyse tüm aşınma yüzeyini kaplayan bir tribofilim tabakası görülmektedir. Ra değeri düşürülmüş olan numunede parlatma esnasında hBN'lerin yüzeyden uzaklaşmış olması ve yüzey pürüzlülüğünün az olmasından dolayı ilk aşamada tane kopmalarının fazla yaşanmamasından dolayı oksitlenmenin diğer numuneye göre fazla olmaması sonucu tribofilmin tabakasının fazla oluşmadığı söylenebilir.



Şekil 6.125. Ra değeri 0,065 μ olan S4-5A7Y3 numunesinin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri

Ra değerleri 0,040 μ ve 0,065 μ aralığına getirilen numunelerin Şekil 6.126'daki bilye aşınma oranları incelendiğinde S1-5A7Y3-B bilye aşınma oranı yüksek Ra değerli olan numuneye göre azalmıştır. S3-5A7Y3-B bilye aşınma oranı ise artış göstermiştir.

Bunun sebebi olarak numunenin de fazla aşınmış olması ve oksit tribofilm tabakasının oluşmaması gösterilebilir. S4-5A7Y3-B bilye aşınma oranında ise önemli bir değişim belirlenememiştir.



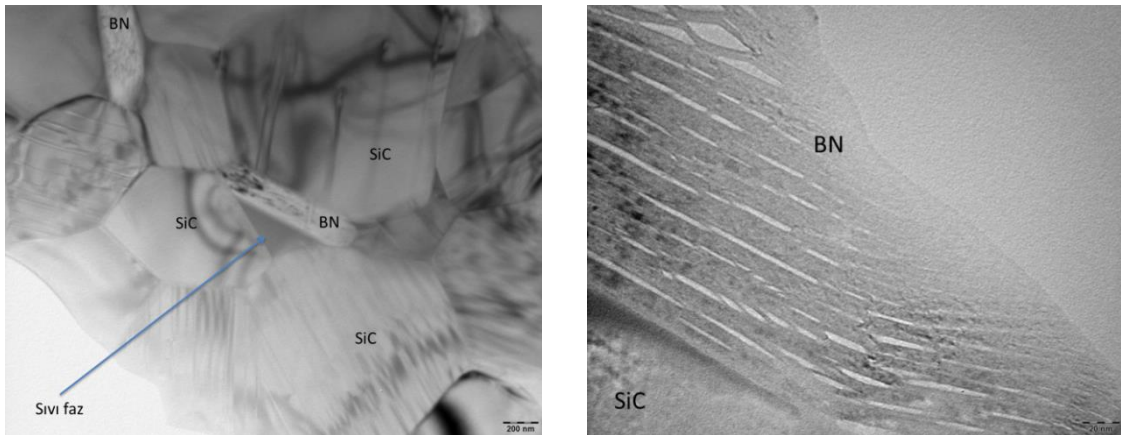
Şekil 6.126. S0-5A7Y3, S1-5A7Y3, S2-5A7Y3, S3-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerine ait aşınma testinde kullanılan bilyelerin spesifik aşınma oranları

6.10. TEM ile Mikroyapısının İncelenmesine Ait Sonuçlar

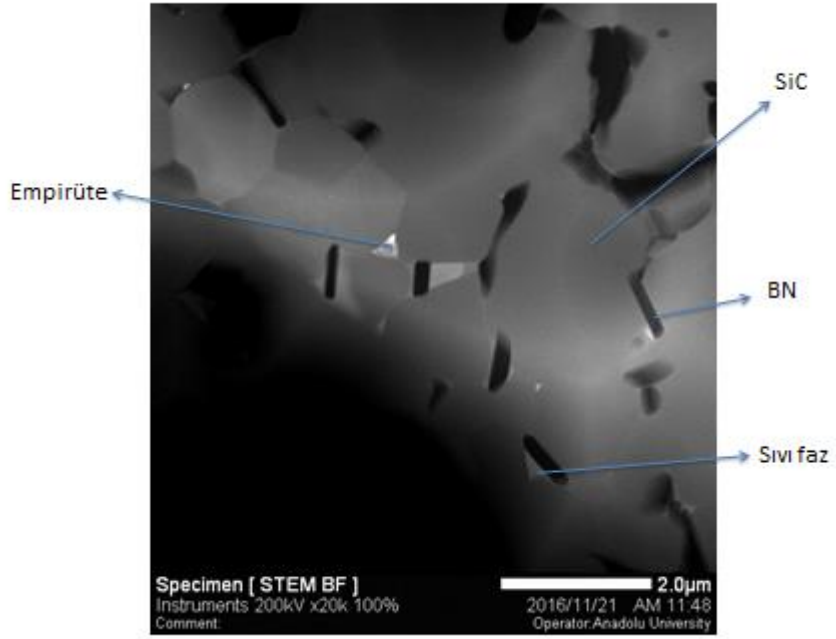
Deneysel çalışma sonucunda %7,12 hBN içeren ve içine %5 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3$ 7:3) sinterleme ilavesi yapılan S2-5A7Y3 ve %29,10 hBN içeren aynı miktar sinterleme lavesi yapılmış S4-5A7Y3 numunesinin mikroyapıları TEM ile incelenmiştir. S2-5A7Y3 ve S4-5A7Y3 numunelerinin tam orta merkezinden dik ve yanal yüzey olmak üzere numuneler alınarak inceleme yapılmıştır. Numunelerden S2-A7Y3 numunesinin Şekil 6.127'deki TEM görüntüleri Şekil 6.128'deki STEM görüntüleri incelendiğinde SiC tanelerinin etrafında hBN partiküllerinin olduğu görülmektedir. BN'ler sıvı gaz reaksiyonu sonucu olduğu için sıvı fazın olduğu bölgelerde yuvarlak uçlu olarak bitmiş. Sıvı fazın hBN partikülleri etrafında toplandığı tespit edilmiştir. Ayrıca toz hazırlama kaynaklı empirüteler mevcuttur.

hBN ve SiC tanelerinin büyütülmüş olan görüntüsünde hBN partiküllerinde delaminasyon meydana geldiği belirlenmiştir. Turan ve Knowles hBN'de meydana gelen delaminasyonun uygulama sıcaklığı esnasındaki tane büyümesi esnasında veya

uygulama sıcaklığından oda sıcaklığına soğutulması esnasında artan kayma gerilmelerinden veya sıkıştırma kuvvetinden dolayı gerçekleşebileceği ifade etmişlerdir. Si_3N_4 ve hBN arasındaki termal genleşme katsayıları farkından dolayı soğuma esnasında meydana gelen gerilme farkının hBN partiküllerinde microçatlakların oluşumuna ve delaminasyona sebep olacağı belirtilmiştir [206, 207]. She ve Ueno'nun yapmış olduğu SiC'ün sinterlenme davranışları üzerine ilavelerin etkisinin incelendiği çalışmada SiC'e ağırlıkça %10 Al_2O_3 - Y_2O_3 ilave edildiğinde ikincil fazların tane sınırlarında sürekli bir tabaka halinde bulunduğu ve bu fazın SiC'den daha büyük bir termal genleşme oranına sahip olduğu için sinterleme sıcaklığından soğutulduktan sonra SiC ve YAG arasındaki ara yüzeyde kalıcı gerilmeler oluşturduğu ve bu gerilmelerin varlığının ara faz sınırlarını zayıflatarak arayüzey kırılmalarına sebep olduğu ifade edilmiştir [190]. Zhang ve Ohji'nin yapmış olduğu hBN-SiC in situ kompozit çalışmasında ise monolitik SiC ile karşılaştırıldığında, BN ve SiC'nin termal genleşme uyumsuzlukları nedeniyle, BN (perkolasyon) sızdırma ağı sınırlarında kusur oluşumunu kolaylaştırabileceği ifade edilmektedir [29]. hBN-SiC kompozit üretimi sırasında hBN, sıvı faz ve SiC arasındaki termal genleşme farklılıklarından dolayı soğuma esnasında ve uygulama sıcaklığında SiC ve hBN tane büyümeleri esnasında meydana gelen gerilme farklılıklarından dolayı hBN partiküllerinde delaminasyonun meydana geldiği düşünülmektedir.

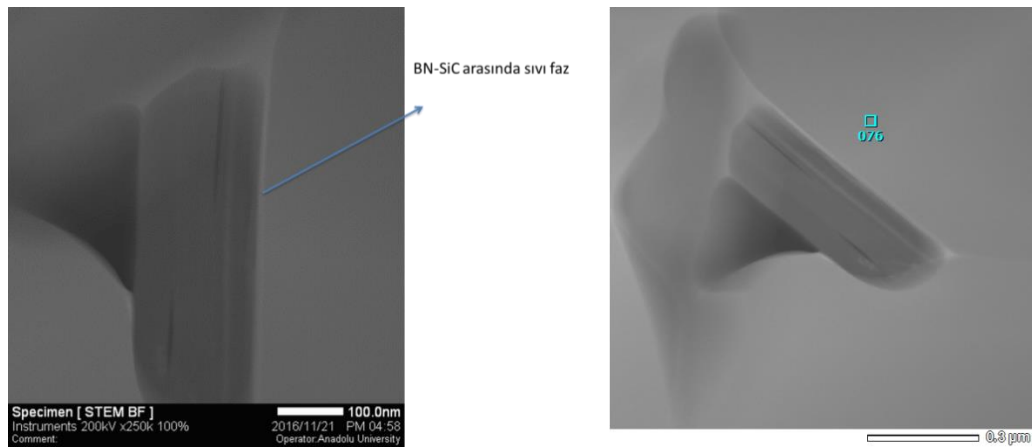


Şekil 6.127. S2-5A7Y3 numunesinin TEM görüntüleri

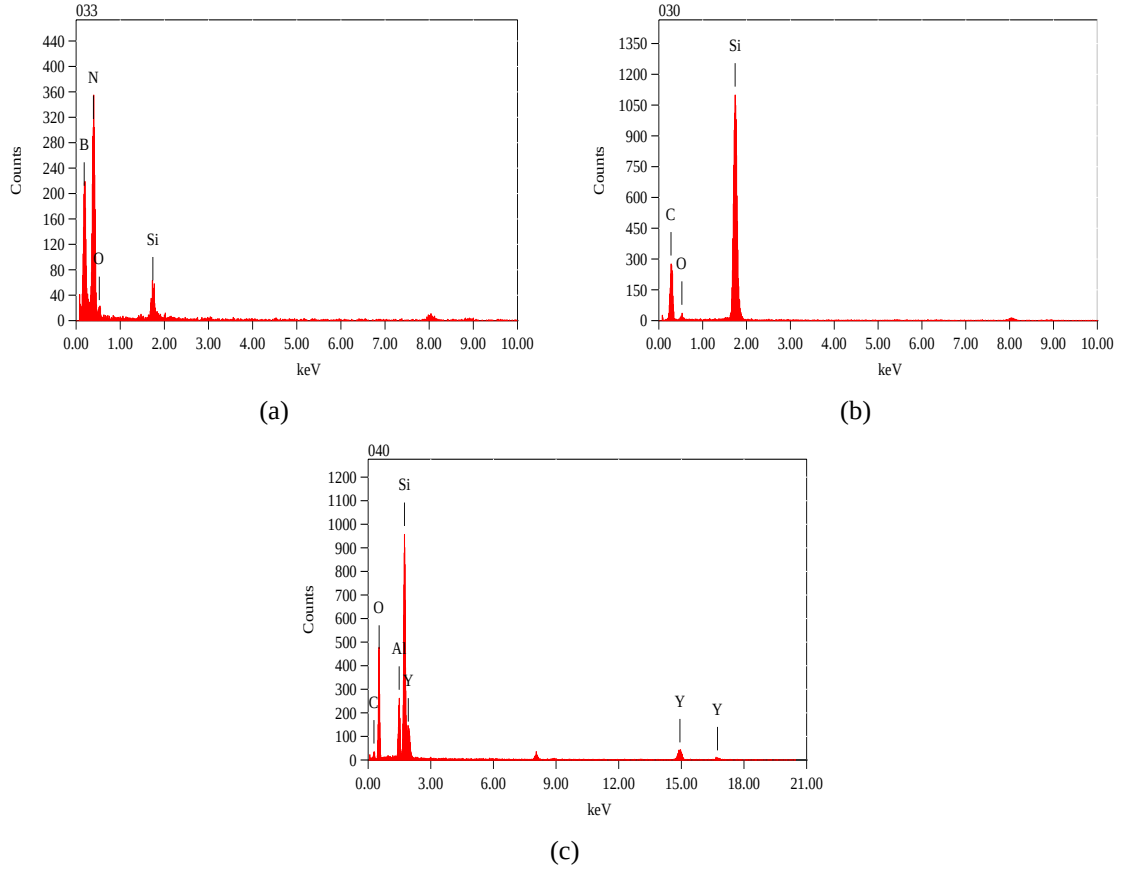


Şekil 6.128. S2-5A7Y3 numunesinin STEM görüntüleri

Şekil 6.129 incelendiğinde sıvı fazın genel olarak por ve SiC-hBN partikülleri arasında yer aldığı, SiC taneleri arasında fazla sıvı fazın oluşmadığı görülmektedir. Şekil 6.130'da hBN, SiC ve sıvı faza ait EDX analizleri yer almaktadır. Sıvı fazın alüminyumca zengin olduğu belirlenmiştir. Sıvı faz içerisinde ve hBN'nin olduğu bölgelerde Si ve O'ce zengin bölgeler mevcuttur. Bu fazın SiC tanelerinin etrafındaki pasif oksidasyon sonucu sisteme girdiği düşünülmektedir.

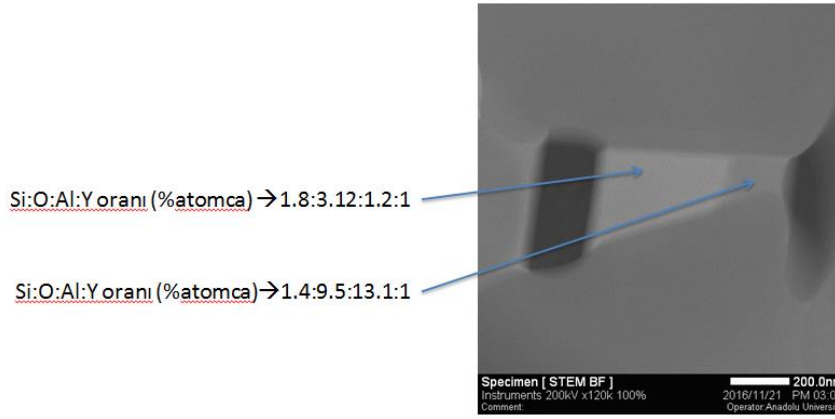


Şekil 6.129. S2-5A7Y3 numunesinin sıvı faz görüntüleri(STEM)

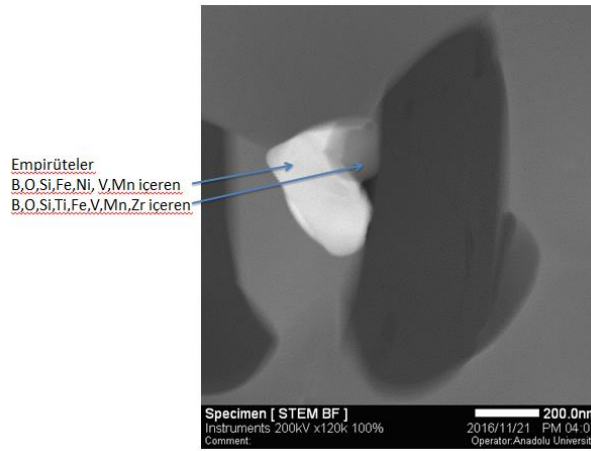


Şekil 6.130. S2-A7Y3 numunesinin a) hBN tanesine, b) SiC tanesine ve c) sıvı faza ait TEM-EDX analiz sonuçları

Şekil 6.131’de kompozit malzemede oluşan empirüte ve farklı fazlar görülmektedir. Şekil 6.131.a’da sinterleme ilavelerinin oluşturmuş olduğu Si’ca ve Al’ca zengin iki farklı faz bölgesi mevcuttur. Şekil 6.131.b’de ise B, O, Si, Fe, Ni, Zr, Mn ve V içeren empirüteler görülmektedir. Fe, Ni, Zr, Mn ve V empirütelerinin SiC ve numunelerin hazırlanması esnasında kullanılan malzemelerden geldiği düşünülmektedir.



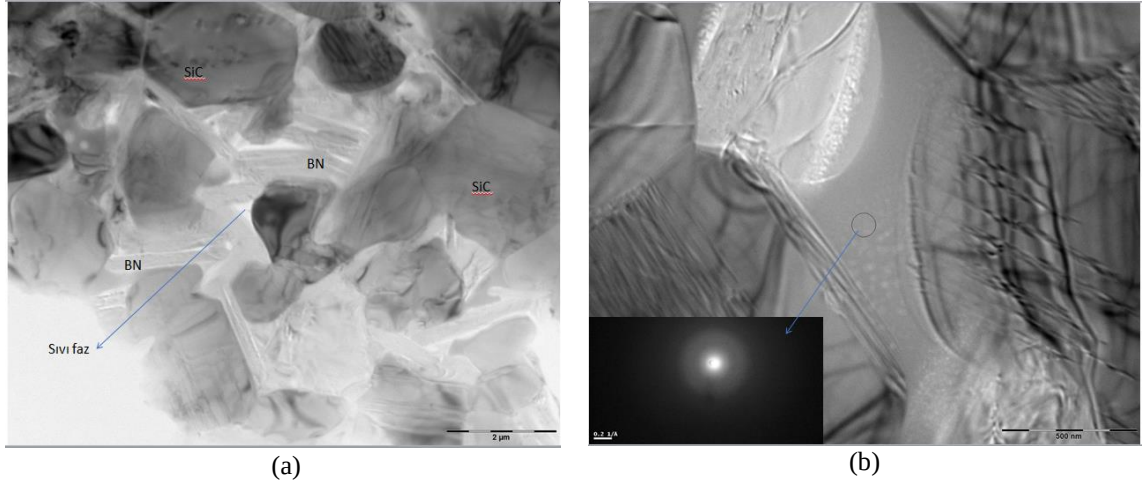
(a)



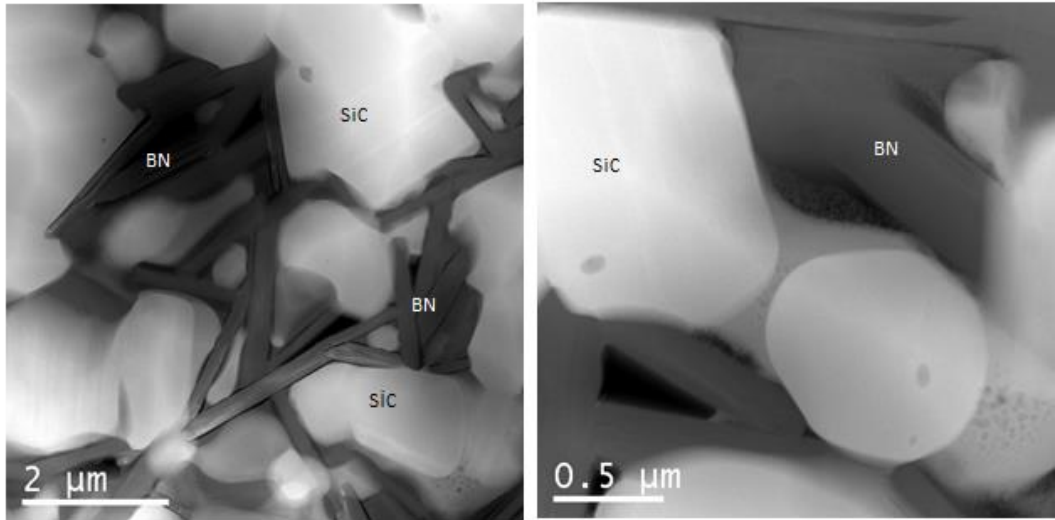
(b)

Şekil 6.131. S2-A7Y3 numunesinin taneler arasında oluşan fazlar (STEM)

%7,12 hBN içeren S2-5A7Y3 numunesine göre %29,10 hBN içeren S4-5A7Y3 numunesinin TEM analizleri incelendiğinde (Şekil 6.132-6.133) SiC tanelerinin etrafında yoğun bir şekilde hBN partiküllerinin olduğu görülmektedir. Bazı bölgelerde hBN partikülleri tamamen SiC tanelerinin etrafını sararak sinterlenmeyi olumsuz etkileyen sızdırmazlık ağı oluşturduğu, Şekil 6.132.b’de ise taneler arasındaki amorf sıvı faz görülmektedir.

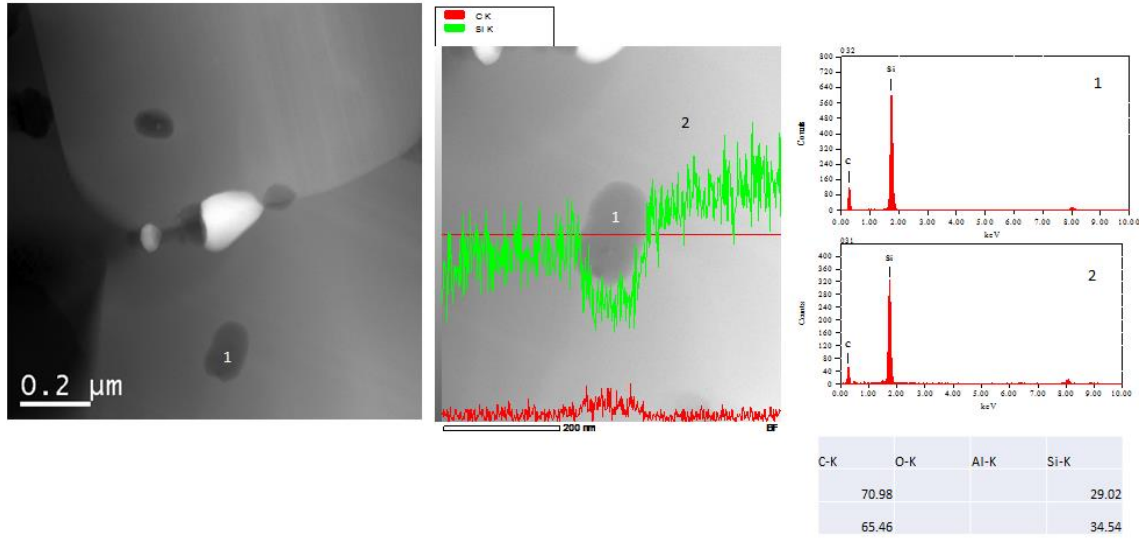


Şekil 6.132. S4-5A7Y3 numunesinin a) genel TEM b) yüksek çözünürlük TEM ve difraksiyon paterni görüntüleri

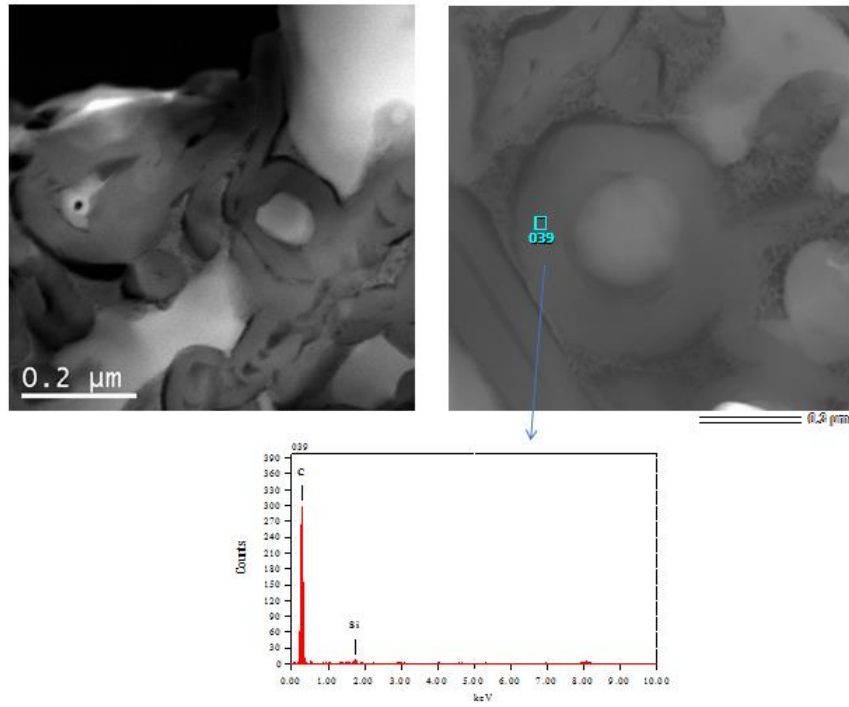


Şekil 6.133. S4-5A7Y3 numunesinin TEM görüntüsü

S4-5A7Y3 numunesinin Şekil 6.134’de TEM görüntüsü ve EDX sonucu incelendiğinde SiC tanelerinin yüzeyinde C’ca zengin bölgeler görülmektedir. Ayrıca S2-5A7Y3 numunesinden farklı olarak Şekil 6.135’de sıvı fazı çevreleyen C’ca zengin bölgelerde mevcuttur. TEM analizi sonucu tespit edilen karbonun, hBN elde etmek için kullanılan üre miktarı fazla olduğu için sistemden uzaklaşmadan kaldığını düşünülmektedir.

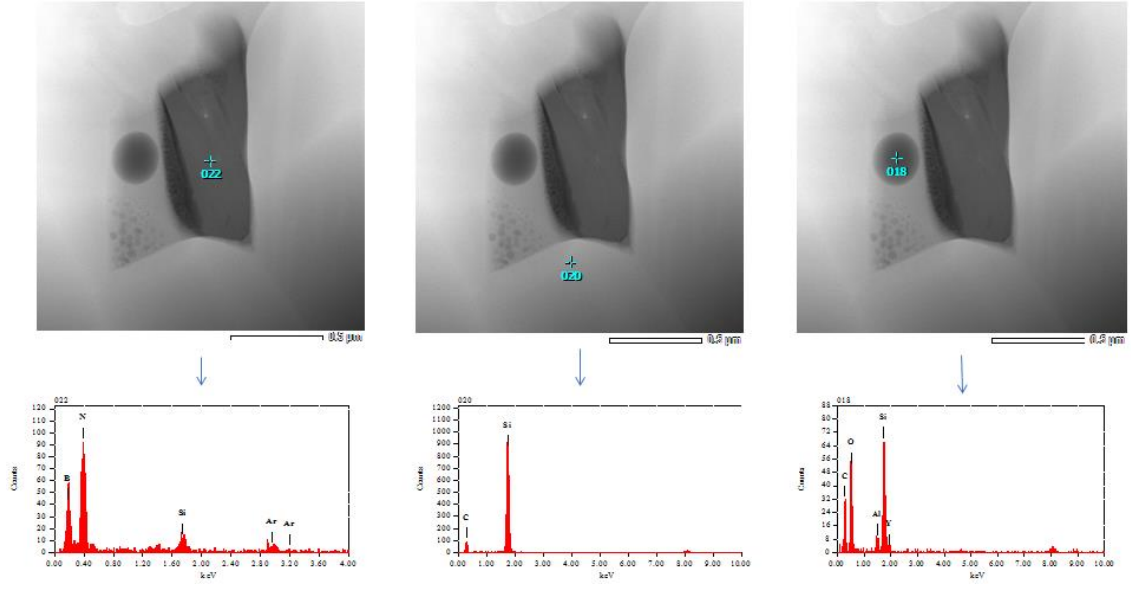


Şekil 6.134. S4-5A7Y3 numunesinin SiC yüzeyinde C'ca zengin bölge TEM-EDX analizi



Şekil 6.135. S4-5A7Y3 numunesi C'ca zengin bölge TEM görüntüsü ve EDX analizi

Şekil 6.136'da S4-5A7Y3 numunesinin EDX analizleri yer almaktadır. BN partikülünün EDX analizinde bulunan Si'nin SiC yüzeyindeki pasif oksidasyon sonucu SiO_2 'den ve Ar'nun ise TEM numunesi hazırlanması esnasında ion beam'den kaynaklanmaktadır. Ayrıca sıvı fazın içerisinde SiO_2 ve C'ca zengin bölgeler mevcuttur.



Şekil 6.136. S4-5A7Y3 numunesi TEM görüntüsü ve EDX analizi

7. GENEL SONUÇLAR

Silisyum karbürün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı pek çok kullanım alanı mevcuttur. SiC kovalent bağlı sert bir malzeme olmasından dolayı karmaşık şekillerin üretimi ve işlenebilirliği oldukça zor ve pahalıdır. hBN tabakalı yapısı sayesinde Young's modülü düşük ve işlenebilirliği yüksektir. Literatürde hBN farklı kompozitlerin eldesinde kullanılarak kompozitlere kattığı işlenebilirlik özelliği incelenmiştir. Çalışmada hBN'ün işlenebilirlik özelliğinden faydalanmak ve SiC'e daha kolay şekil verebilmek için hBN-SiC kompozit araştırılmıştır. Bu kompozitde hBN'ün SiC'ün fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Literatürde kimyasal yöntem kullanılarak sentezlenen tozların şekillendirme ve sinterlenmesin de sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme teknikleri kullanılmıştır. Bu çalışmada SPS kullanılarak sinterleme ilavelerini kullanmadan veya miktarsal olarak azaltarak sinterleme yapılmıştır. Ayrıca, diğer yöntemlere göre ilave olarak SPS tekniği ile elektromekanik stres, yüksek lokal sıcaklık değişimlerinin oluşturduğu ısıl gerilmelerin sonucu termal difüzyon yoğunlaşması ve dislokasyon sürünmesi gibi ek itici güçler sonucu çok daha hızlı bir taşıma mekanizması ve dolayısıyla hızlı sinterleme görülmektedir.

Bu çalışmada α -SiC tozların yüzeyi H_3BO_3 ve $CO(NH_2)_2$ kimyasal reaksiyonu ile ısıl işlem yapılarak hBN partikülleri ile kaplanarak hBN-SiC kompozit tozlar sentezlenmiş ve SPS ile şekillendirilip sinterlenmiştir. Toz sentezi esnasında girdi hammaddelerinin oranları ve kalsinasyon süresi değiştirilerek farklı sıcaklıklarda ısıl işlem yapılmıştır. Al_2O_3 - Y_2O_3 sinterleme ilaveleri eklenmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterleme yapılarak yapılan işlemlerin numunedeki mikroyapı, fiziksel ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Optimum üretim koşulları belirlendikten sonra farklı hBN oranına bağlı olarak elde edilen kompozitlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için yoğunlukları, su emmeleri, vickers sertlikleri, kırılma tokluğu, 3 nokta eğme mukavemetleri, young's modülleri ve delme işlemi süresince ilerleme hızları ölçülmüştür. Mikro yapılarındaki değişimler incelenmiş, SiC tane büyümesi aktivasyon enerjisi belirlenmiş, kırılma davranışları ve yüzey aşınma özellikleri aşınma testleri yapılarak araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar özetle,

- 1) 2000°C'de sinterlenen S37-P numunesine göre S2-P numunesinde su emme değerinin yüksek ve sertlik değerinin düşük olduğu görülmektedir. SEM görüntüleri

incelendiğinde S2-P numunesinde diğer numunelere göre hBN tanelerinin daha homojen dağılmış olması sertlik değerinde düşmeye neden olmuştur.

- 2) BN-SiC kompozit tozlarının üretiminde üre oranının hBN oluşumuna etkisini belirlemek için $(\text{H}_3\text{BO}_3):(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ mol oranı 1:3,1:6,1:9 ve 1:12 olacak şekilde kompozit toz karışımları hazırlanmış ve 2000°C’de sinterlenmiştir. Rietveld analizi sonuçlarına göre en yüksek hBN eldesi % 97,26 gerçekleşme oranı ile $(\text{H}_3\text{BO}_3):(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ mol oranı 1:6 olan numunede bulunmuştur.
- 3) Fazla miktarda üre kullanımının hBN oluşumunu olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça artan üre oranı ile aşırı poliüre oluşumu sonucu katılaşma esnasında B_2O_3 ’in eriyik ürünleri içerisine paketleniği ve amonyak ile temas edemediği bu yüzden üre oranı aşırı miktarda arttıkça hBN oluşumu azalmaktadır hatta neredeyse hiç elde edilememektedir.
- 4) hBN-SiC tozlarının sentezinde azot atmosferinde 850°C’de 4-8-12-16 saat olmak üzere farklı sürelerde kalsinasyon işlemi uygulanmış elde edilen kompozit tozlar 1500°C’ de 4 saat azot atmosferinde ısıtılma ve 2000°C’de SPS ile sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon süresinin hBN sentezine etkisinin olduğu belirlenmiştir.
- 5) 850°C’de 4-8-12-16 saat olmak üzere farklı sürelerde kalsinasyon işlemi uygulanmış numunelerde 850°C’de amorf ve turbostratik BN, 1500°C’de turbostratik BN, 2000°C’de ise iyi kristalleşmiş hBN elde edildiği belirlenmiştir.
- 6) 2000°C’de SPS işlemi sonrasında 4 saatlik kalsinasyon süresinde oluşan hBN miktarı diğerlerine göre daha düşük olup 8 saat ve sonrasında oluşan hBN miktarları birbirine yakındır. Bu sonuçlar bize 8 saat ve sonrasındaki ısıtılma süreleri arasında hBN oluşumu açısından bir fark olmadığını göstermektedir. Fakat 16 saat kalsinasyon uygulanan numune dışında diğer üç numunede XRD paterninde bor oksit tespit edilmiştir. Buda bize 16 saat altındaki kalsinasyon sürelerinin yetersiz olduğunu göstermektedir.
- 7) 1700°C, 1800°C, 1900°C ve 2000°C’de %7 Al_2O_3 -%3 Y_2O_3 sinterleme ilavesi yapılarak SPS ile 50MPa basınç ve 15 dak süre ile sinterlenen numunelerin hBN miktarları % 6,12 ile 7,02 arasında değişmektedir. 1700°C’den 1900°C’ye sıcaklık artırıldığında hBN miktarında %0,9’luk bir artış söz konusudur ve 2000°C’de de bu değer değişmemiştir. Bu sonuç bize sıcaklık artışının hBN oluşum miktarını belirgin bir şekilde etkilemediğini göstermektedir.

- 8) % 6,12-7,02 aralığında hBN içeren kompozitin 1700°C, 1800°C, 1900°C ve 2000°C'de SPS ile sinterlenmesi sonucu artan sıcaklığa bağlı olarak SiC tane boyutunda artma gözlenmiştir. Bu sonuç sıcaklığa bağlı olarak tane sınırı difüzyonunun arttığını göstermektedir. SiC tane büyümesi için aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliğine göre 17,54 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak tane boyut dağılım aralığının arttığı belirlenmiştir. 1700°C'de tane boyutları birbirine daha yakın iken sıcaklık arttıkça tane boyutları farklılaşmakta ve 2000°C'de bu fark en fazladır.
- 9) 1700°C, 1800°C, 1900°C ve 2000°C'de %7Al₂O₃-%3Y₂O₃ sinterleme ilavesi yapılarak 50MPa basınç ve 15dak süre ile sinterlenen numunelerde 2000°C'de %98,88 relative yoğunluk değeri ile en yüksek yoğunluk değeri elde edilmiştir. En yüksek sertlik değeri ise 16,57GPa ile 1900°C'de elde edilmiştir.
- 10) Farklı oranlarda hBN içeren kompozitler sentezlenerek sinterleme ilavesi yapılmadan 2000°C'de SPS ile sinterlendiğinde %10 hBN oluşması beklenen numunede %0,45 hBN, %20 hBN oluşması beklenen numunede %10,20 ve %30 hBN oluşması beklenen numunede %18,74 hBN oluştuğu belirlenmiştir. Yaklaşık olarak bütün numunelerde oluşması beklenenden 10 puan daha az hBN sentezlenmiştir.
- 11) Teorik olarak % 10, %20, % 30 ve %40 hBN oluşacak oranlarda hazırlanmış ve ağırlıkça %5 Al₂O₃:Y₂O₃ (ağırlıkça oranı 7:3 olacak şekilde) sinterleme ilavesi yapılarak 1850°C'de sinterlenmiş olan numunelerin sinterlenme davranışları incelendiğinde hBN'ün yoğunlaşma başlangıcı sıcaklığını düşürdüğü bulunmuştur. Saf SiC tozunun 1446°C'de yoğunlaşmaya başladığı, en yüksek hBN miktarına (%29,10) sahip olan numunede ise yoğunlaşmaya başlangıç sıcaklığının 1195°C'ye düştüğü belirlenmiştir.
- 12) Saf SiC tozunun 1850°C'de bir süre sonra yoğunlaşmasının bittiği çekme eğrisinin sabitlendiği tespit edilmiştir. %29,10 hBN içeren numunede ise sinterlemenin gerçekleştirildiği 1850°C'de yoğunlaşmanın tamamlanmadığı sinterleme sonunda halen devam ettiği görülmüştür. Bu durumun sıvı faz varlığında hBN partiküllerinin çözülmesi ve hBN olarak yeniden çökmesinden kaynaklanabileceği aynı zamanda oluşan hBN plakalarının kayma özelliğinden dolayı yoğunlaşmayı sürdürdüğü düşünülmektedir.

- 13) İmageJ programı ile yapılan tane boyut ölçümleri sonucunda artan hBN miktarı ile SiC tane boyutunun arttığı belirlenmiştir. Ortalama tane boyutu saf SiC’de 1,196µm iken artan hBN ile 1,358µm-1,655µm aralığında değişmektedir. Çalışmada mikroyapılar incelendiğinde hBN partikülleri tarafından tamamen çevrelenen SiC tanelerinde tane büyümesinin azaldığı görülmüştür.
- 14) Teorik olarak % 10, %20, % 30 ve %40 hBN oluşacak oranlarda hazırlanmış ve ağırlıkça %5 Al₂O₃:Y₂O₃ (ağırlıkça oranı 7:3 olacak şekilde) sinterleme ilavesi yapılarak 1850°C’de sinterlenmiş olan numunelerde saf SiC relative yoğunluk değeri %99,907 iken artan hBN miktarı ile yoğunluk azalmaktadır ve relative yoğunluk değerleri %99,345 ile %95,266 arasında değişmektedir. Plakalı bir yapıya sahip olan hBN taneleri artıkça tane sınırlarında birbirleri ile temas ederek bir sızdırmazlık ağı oluşturmakta ve SiC taneleri arasındaki sınırları ayırarak sonraki yoğunlaştırmadan sorumlu olan çözelti-yeniden çökeltme işlemini engellemekte bunun sonucu olarak da kompozitin tam yoğunlaşmasını zorlaştıran bir ağ oluşturduğu düşünülmektedir.
- 15) hBN miktarı arttıkça sertlik değeri azalmaktadır. En düşük sertlik değeri 6,253 GPa ile % 29,10 hBN içeren numuneye aittir. hBN, grafit benzeri tabakalı kristal yapısına sahiptir ve katmanlar arasındaki bağ kuvveti düşüktür. Bu nedenle, hBN sertliği düşüktür ve ara tabakalar boyunca kolaylıkla kırılır dolayısıyla hBN ilavesi kompozitin vickers sertliğinde azalmaya neden olmaktadır.
- 16) Kırılma mukavemeti artan hBN miktarına bağlı olarak azalmaktadır. Monolitik SiC’de 697,650 MPa iken %29,10 oranı ile en yüksek hBN içeren numunede kırılma mukavemeti değeri 338,214 MPa’a düşmüştür.
- 17) Elastik modülü değerleri artan hBN miktarı ile düşmektedir. Monolitik SiC’ün elastik modülü 241,780 GPa iken % 29,10 hBN içeren numunenin %49,08’lik azalma ile 118,669 GPa’a düşmüştür. Artan hBN miktarı ile mukavemetin ve elastik modülün azalmasının sebebi hBN’lerin SiC tane sınırlarında yer almasından dolayı hata oranını artırmasından kaynaklanmaktadır. hBN’nin dilinim özelliğine sahip tabakalı yapısı ve ayrıca tabakalar arasındaki por oluşumları artan hBN miktarı ile artmakta mukavemet ve elastik modülde azalmaya sebep olmaktadır.
- 18) Kırılma tokluğu monolitik SiC’de 5,166 MPa m^{1/2} iken en yüksek %29,10 hBN içeren numunenin kırılma tokluğu ise 3,975 MPa m^{1/2}’ye azalma göstermiştir.

- 19) hBN partiküllerinin SiC taneleri etrafına rastgele yerleşmesinden dolayı SPS ile sinterleme sonucu numunede presleme yönüne yatay ve dikey yönde özelliklerin değişmediği belirlenmiştir.
- 20) Kompozitin kırılma davranışları incelendiğinde hBN içermeyen numunenin sinterleme ilavesinden dolayı zayıf sınır fazları sebebiyle çatlakların genellikle tane sınırlarından gerçekleştiği görülmektedir. hBN ilavesinin artması ile kırılmanın tane içi kırılma şeklinde olduğu, hBN miktarı arttıkça çatlak yolunda sapma ve mikro çatlakların meydana geldiği tespit edilmiştir. SEM görüntülerinden bu mikro çatlakların daha sonra tekrar birleştikleri ve çatlak köprüleri oluşturduğu tespit edilmiştir.
- 21) hBN miktarı arttıkça delme ilerleme hızı artmaktadır. 19,61N kuvvet uygulanarak yapılan testte ilerleme hızı monolitik SiC’de 0,037mm/dak iken %29,10 hBN içeren numunede 7,913mm/dak’dır. 49,03N kuvvet uygulanarak yapılan testte ilerleme hızı monolitik SiC’de 0,094mm/dak iken %29,10 hBN içeren numunede 34,24mm/dak’dır. Delme kuvveti 19,61N’dan 49,03N’a artması en çok hBN bulunan numunede ilerleme hızının 4,33 kat artmasını sağlamıştır.
- 22) Aşınma testleri sonucu artan hBN miktarı ile sürtünme katsayılarının arttığı belirlenmiştir. Yüzey parlatması yapılmamış farklı Ra değerlerine sahip numunelerde sürtünme katsayısı 0,573-0,816 μ , parlatma sonucu benzer Ra değerlerine sahip numunelerde ise 0,573-0,720 μ arasında değişmektedir.
- 23) Artan hBN miktarına bağlı olarak özgül aşınma oranları parlatma yapılmamış farklı Ra değerlerine sahip numunelerde azalmakta, parlatma yapılmış benzer Ra değerlerine sahip numunelerde ise aşırı oranda artmaktadır. En yüksek hBN içeren numunede parlatma ile sürtünme katsayısı 0,816 μ değerinden 0,720 μ değerine azalma göstermiş aşınma oranı ise 0,460x10⁻⁵ mm³/N.m’den 4,011x10⁻⁵ mm³/N.m’ye yükselerek yaklaşık olarak 8,7 katı bir artış göstermiştir.
- 24) Aşınma testi için aynı Ra değerlerine getirmek için parlatma esnasında hBN’lerin sistemden uzaklaştığı bu sebeple spesifik aşınma miktarının arttığı belirlenmiştir. Yüzey parlatması yapılmayan numunelerde spesifik aşınma miktarı artan hBN ile azalmaktadır.
- 25) Aşınma testinde kullanılan Si₃N₄ bilyelerin spesifik aşınmaları artan hBN miktarına bağlı olarak artmaktadır.

- 26) Yüzey aşınmasında mekanik aşınma ve oksitlenmeden kaynaklanan tribokimyasal reaksiyonların hakim olduğu belirlenmiştir. hBN miktarı artıkça tribofilm artmaktadır.
- 27) TEM görüntüleri incelendiğinde hBN partiküllerinin SiC tane sınırlarında olduğu ve hBN partiküllerinde termal genleşme farklılıklarından dolayı oluşan gerilmeler sonucu delaminasyon meydana geldiği belirlenmiştir.
- 28) Sıvı fazın genel olarak por ve hBN-SiC partikülleri arasında yer aldığı, SiC taneleri arasında fazla sıvı fazın oluşmadığı tespit edilmiştir. Sıvı fazın alüminyumca zengin olduğu belirlenmiştir. Sıvı faz içerisinde ve hBN'nin olduğu bölgelerde Si ve O'ce zengin bölgeler mevcuttur.
- 29) hBN miktarı %29,10 ile en fazla olan numunede SiC tanelerinin yüzeyinde C'ca zengin bölgeler görülmektedir. Ayrıca sıvı fazı çevreleyen C'ca zengin bölgelerde mevcuttur. hBN elde etmek için kullandığımız üre miktarının bu numunede fazla kullanıldığı için sistemden uzaklaşmadan kaldığını göstermektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Suganuma, K., G. Sasaki, G., Fujita, T. (1993), Mechanical Properties and Microstructures of Machinable Silicon Carbide, *J. Mater. Sci., Cilt* 28, 1175-1181.
- [2] Suganuma, K., Sasaki, G., Fujita, T., Okumura, M., Nakazara A., Niihara, K. (1991), Nano-Structure of Machinable Silicon Carbide. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Cilt 38, 374-377.
- [3] Padture, N.P., Evans, C. J., Xu, H. H. K., Lawn, B.R. (1995), Enhanced Machinability of Silicon Carbide via Microstructural Design. *J. Am. Ceram. Soc.*, Cilt 78, 215-217.
- [4] Kodera, Y., Toyofuku, N., Yamasaki, H., Ohyanagi, M., Munir Z.A. (2008), Consolidation of SiC/BN composite through MA-SPS method. *J Mater Sci.*,43,6422-6428.
- [5] Zhang, G.J., Beppu, Y., Ohji, T., Kanzaki, S. (2000), Reaction Mechanism And Microstructure Development of Strain Tolerant in Situ SiC–BN Composites. *Acta mater.*,49, 77-82.
- [6] Zhang, G.J., Ohji, T. (2001), In Situ Reaction Synthesis of Silicon Carbide–Boron Nitride Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* , 84,1475-79.
- [7] Wang, X., Qiao, G., Jin, Z. (2004), Preparation of SiC/BN nanocomposite powders by chemical processing. *Materials Letters*, vol. 58, 1419-1423.
- [8] Kusunose, T., Sekino, T., Niihara, K. (2007), Contact Damage of Silicon Carbide/Boron Nitride Nanocomposites. *J. Am. Ceram. Soc.*,Japan, Cilt 90, 3341-3344.
- [9] Kusunose, T., Sekino, T., Ando, Y. (2008), Synthesis of SiC/BN nanocomposite powders by carbothermal reduction and nitridation of borosilicate glass, and the properties of their sintered composites. *Nanotechnology*, vol 19, 275603 9pp.
- [10] Jin, H., Gao, N., Qiao, G., Gao, J. (2008), Fabrication and properties of machinable SiC/hBN Nano-composites. *Journal of Ceramic Processing Research.*, Cilt 9, 6,630-633.

- [11] Zhang, G-J., Beppu, Y., Ando, M., (2002), In Situ Reaction Synthesis of Silicon Carbide–Boron Nitride Composite from Silicon Nitride–Boron Oxide–Carbon. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85,2858-2860.
- [12] Tang, C. C., Bando, Y., Sato, T., Kurashima, K., Ding, X. X., Gan, Z.W., Qi, S.R., (2002), SiC and its bicrystalline nanowires with uniform BN coatings. *Appl. Phys. Lett.*, vol.80, 4641-4643.
- [13] Tang, C.C., Bando, Y., Sato, T., Kurashima, K. (2002), Uniform Boron Nitride Coatings on Silicon Carbide Nanowires 1046–1049, s.l. : *Advanced Materials*, Cilt Volume 14,.
- [14] Saulig-Wenger, K., Cornu, D., Chassagneux, F., Ferro, G., Epicier, T., Mielea, P. (2002) Direct synthesis of β -SiC and hBN coated β -SiC nanowires ,*Solid State Communications*, 124, 157–161.
- [15] Morscher, G. N., Yun, H.M., DiCarlo, J.A., Ogbuji, L.T. (2004), Effect of a Boron Nitride Interphase That Debonds between the Interphase and the Matrix in SiC/SiC Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 87, 104-112.
- [16] Jacques, S., Lopez-Marure, A., Vincent, C., Vincent, H., Bouix, J., (2000), SiC/SiC minicomposites with structure-graded BN interphases s.l. : *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 20, 1929–1938.
- [17] F. Rebillat, A. Guette, L. Espitalier, C. Debieuvre and R. Naslain. (1998), Oxidation Resistance of SiC/SiC Micro and Minicomposites with a Highly Crystallised BN Interphase..l. : *Journal of the European Ceramic Society*,18, 1809-1819.
- [18] Leparoux, M., Vandenbulcke, L., Serin, V., Sevely, J. (1997), The interphase and interface microstructure and chemistry of isothermal/isobaric chemical vapour infiltration SiC/BN/SiC composites :TEM and electron energy loss studies, s.l. : *Journal Of Materials Science*, 32, 4595-4602.
- [19] Udayakumara, A., Sri Ganesh , A., Raja , S., Balasubramanian, M. (2011), Effect of intermediate heat treatment on mechanical properties of SiCf/SiC composites with BN interphase prepared by ICVI. s.l. : *Journal of the European Ceramic Society*,31,1145–1153.

- [20] Ogbuji, Linus U.J.T. (2003), Pest-resistance in SiC/BN/SiC composites. *s.l. : Journal of the European Ceramic Society*, 23, 613–617.
- [21] Morea, K.L., Ailey, K.S., Lowden, R.A., Lin, H.T., (1999), Evaluating the effect of oxygen content in BN interfacial coatings on the stability of SiC/BN/SiC composites *s.l. : Composites: Part A*, 30, 463–470.
- [22] Rebillat, F., Lamon, J., Guette, A. (2000), The Concept Of A Strong Interface Applied To SiC/SiC Composites With A Bn Interphase *s.l. : Acta mater.* 48, 4609–4618.
- [23] Wu, H., Chen, M., Wei, X., Ge, M., Zhang. W. (2010), Deposition of BN interphase coatings from B-trichloroborazine and its effects on the mechanical properties of SiC/SiC composites *s.l. : Applied Surface Science*, 257,1276–1281.
- [24] Nyutu,E.K., Suib, S. L. (2006), Experimental design in the deposition of BN interface coatings on SiC fibers by chemical vapor deposition *s.l. : Surface & Coatings Technology*, 201, 2741–2748.
- [25] Chen, L. , Ye, H., Gogotsi, Y., McNallan, M,J. (2003). Carbothermal Synthesis of Boron Nitride Coatings on Silicon Carbide, *s.l. : J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [11] 1830–37.
- [26] Patent,35 USC 181-188. 1952.
- [27] Pokropivny, V., Pokropivny, A., Lohmus, A., Lohmus, R., Kovrygin, S., Sylenko, P., Partch, R., Prilutskii, E. (2007), Extremely high-frequency piezoelectroacoustic transducer based on BN-tube/SiC-whiskers rope. *s.l. : Physica E* ,37, 283–286.
- [28] Romanov, A. S., Lisenko, A. A., Silenko, P. M., D'yachkov, P. N. (2009), Electronic Structure of SiC/BN Composite Segmented Nanotubes, *s.l. : JETP Letters*, Vol. 89, No. 11, pp. 558–562.
- [29] Zhang, G.J., Ohji, T.(2000), Effect of BN content on elastic modulus and bending strength of SiC–BN in situ composites. *Materials Research Society.*, 15,1876-1880.

- [30] Yang, Z.H., Jia, D.C., Zhou, Y., Meng, Q.C., Shi, P.Y., Song, C.B. (2007), Thermal shock resistance of in situ formed SiC–BN composites. *Materials Chemistry and Physics*, 107,476-479.
- [31] Zheng, Y.T., Li, H.B., Zhou, T. (2012), Microstructure and mechanical properties of hBN–SiC ceramic composites prepared by in situ combustion synthesis. *Materials Science and Engineering A*, 540,102-106.
- [32] Jin, H.Y., Xu, H., Qiao, G.J., Gao, J.Q., Jin, Z.H. (2008), Study of machinable silicon carbide–boron nitride ceramic composites. *Materials Science and Engineering A*, 214-217.
- [33] Wang, X., Qiao, G., Jin, Z. (2004), Fabrication of Machinable Silicon Carbide–Boron Nitride Ceramic Nanocomposites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87,565-570.
- [34] Sadow, S. E., Agarwal, A. (2004), Advances in Silicon Carbide Processing and Applications. *London : Artech House*, 1-58053-740-5.
- [35] Abderrazak, H., Hadj Hmida, E.S.B. (2011), Silicon Carbide: Synthesis and Properties,16. [yazan] Rosario Gerhardt. *Properties and Applications of Silicon Carbide*. Tunisia : InTech. 361-388.
- [36] Casady, J. B., Johnson, R. W. (1996), Status Of Silicon Carbide (SiC) As A Wide-Bandgap Semiconductor For High-Temperature Applications: A Review. *s.l. : Solid-State Electronics*, Vol. 39, No. 10, pp. 1409-1422,.
- [37] Rashed, A.H. (2002), Properties and Characteristics of Silicon Carbide. *s.l. : Poco GraphiteTX* 76234.
- [38] Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R. (1976), Introduction to Ceramics. *New york : A Wiley*, 2nd.
- [39] Yang, J. W., Pirouz, P. (1993), The $\alpha \rightarrow \beta$ polytypic transformation in high-temperatureindented SiC, *J. Mater. Res.*, Cilt 8, 2902-2907.
- [40] Snead, L. L., Nozawa, T., Katoh, Y. , Byun, T.-S., Kondo, S., Petti, D. A. (2007), Handbook of SiC properties for fuel performance modeling,*s.l. : Journal of Nuclear Materials*, 371, 329–377.
- [41] Mutschke, H., Andersen, A.C., Clement, D., Henning, Th., Peiter, G. (1999), Infrared properties of SiC particles. *s.l. : Astronomy and Astrophysics*, 1-17.

- [42] Luo, X., Goel, S., Reuben, R. L. (2012), A quantitative assessment of nanometric machinability of major polytypes of single crystal silicon carbide, *s.l. : Journal of the European Ceramic Society*, 32, 3423–3434.
- [43] Lee, S.K. (2002), Processing and Characterization of Silicon Carbide (6H- and 4H-SiC) Contacts for High Power and High Temperature Device Applications, *Stockholm : KTH (Kungliga Tekniska Högskolan)*, 1-88.
- [44] Harris, G. L. (1995), *Properties of Silicon Carbide*. USA : INSPEC.
- [45] Nader, M., Aldinger, F., Hoffmann, M.J. (1999), Influence of the α / β SiC phase transformation on microstructural development and mechanical properties of liquid phase sintered silicon carbide. *Journal Of Materials Science.*, Cilt 34, 1197 – 1204.
- [46] Ortiza, A.L., Munoz-Bernabe, A., Borrero-Lopez, O., Dominguez-Rodriguez, A., Guiberteau, F., Padture, N.P. (2004), Effect of sintering atmosphere on the mechanical properties of liquid-phase-sintered SiC. *s.l. : Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3245–3249.
- [47] Sudarshan, T. (2004), Materials Science and Engineering of Bulk Silicon Carbides. [yazan] Zhe Chuan Feng. *SiC Power Materials: Devices and Applications*. s.l. : Springer.
- [48] Taşlıçukur, Z. (2010) Si₃N₄/SiC Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme (Sps) Prosesi İle Üretimi ve Karakterizasyonu. *İstanbul : Yıldız Teknik Üni. Doktora tezi*
- [49] Lely, J.A., Keram, B.D., (1955), Darstellung von Einkristallen von Silizium Karbide und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen, *Ber. Deut. Keram*, 32, pp: 229-231.
- [50] Kaiser, M., Schimmel, S., Jokubavicius, V., Linnarsson, M.K., Ou, H., Syväjärvi, M., Wellmann, P. (2014), Nucleation and growth of polycrystalline SiC. *s.l. : Materials Science and Engineering*, 56, 1-6.
- [51] Fan, J.Y., Wu, X.L. (2006), Low-dimensional SiC nanostructures: Fabrication, luminescence, and electrical properties, *s.l. : Progress in Materials Science.*, Vol 51, 983–1031

- [52] Omori, M., Takei, H., (1982), Pressureless sintering of SiC, *Journal of American Ceramic Society*, V:65,92.
- [53] Özgen, S. SiC Refractory Materials in Ceramic Industry. *Metalurji Dergisi*. Cilt 23, 121.
- [54] <http://www.ipsceramics.com/ceramic-materials/silicon-carbide/>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 08 05 2016.]
- [55] <http://www.morganthermalceramics.com/>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 23 11 2013.]
- [56] <http://www.rising-sic.com/>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 08 05 2016.]
- [57] boostec-sintered-SiC-mersen.pdf. <http://www.mersen.com>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 25 04 2014.]
- [58] <http://www.honsin-ceramics.com/>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 08 05 2016.]
- [59] Wycherley, B. (2017), The Broadening appeal of Silicon Carbide Ceramics. s.l. : *Process Engineering*, Cilt 94. 60-61,
- [60] <http://www.compositesworld.com/articles/aeroengine-composites-part-1-the-cmc-invasion>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 08 05 2016.]
- [61] <http://www.metalurjik.net/tag/silisyum-karbur-kullanım-alanlari>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 18 04 2014.]
- [62] Pluchery, O., Costantini, J.M. (2012), Infrared spectroscopy characterization of 3C-SiC epitaxial layers on silicon. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 495101 (7pp).
- [63] Temcamani, F., Pouvill, P., Noblanc, O., Brylinski, C., Darges, B., Villard, F., Prigent, J.P. (2000), Silicon Carbide Amplifiers for Communication Applications. *Paris, Fransa : Microwave Conference*.
- [64] Fukushima, M., Zhou, Y., Yoshizawa, Y.I. (2008), Fabrication and microstructural characterization of porous silicon carbide with nano-sized powders. *Materials Science and Engineering*, Cilt 148, 211-214.
- [65] Käärik, M., Arulepp, M., Karelson, M., Leis, J. (2008), The Effect of Graphitization Catalyst on the Structure and Porosity of Sic Derived Carbons. *Carbon*, Cilt 46, 1579-1587.

- [66] Pastila, P., Helanti, V., Nikkilä, A.P., Mäntylä, T. (2001), Environmental Effects on Microstructure and Strength of Sic-Based Hot Gas Filters. *Journal of the European Ceramic Society.*, Cilt 21, 1261-1268.
- [67] Soy, U., Demir, A., Caliskan, F. (2011), Effect of Bentonite Addition on Fabrication of Reticulated Porous SiC Ceramics for Liquid Metal Infiltration. *Ceramics International.*, Cilt 37, 15-19.
- [68] Ciora, R.J., Fayyaz, B., Liu, P.K.T., Suwanmethanond, V., Mallada, R., Sahimi, M. and Tsotsis, T.T. (2004), Preparation and Reactive Applications of Nanoporous Silicon Carbide Membranes. *Chemical Engineering Science*, Cilt 59, 4957-4965.
- [69] Wu, X., Ma, H., Chen, X., Li, Z., Li, J. (2013), Thermal Conductivity and Microstructure Properties of Porous SiC Ceramic Derived from Silicon Carbide Powder . *New Journal of Glass and Ceramics*, Cilt 3, 43-47.
- [70] Oliveros, A., Elie , A.G., Sadow, S. E. (2013), Silicon carbide: a versatile material for biosensor applications. *Biomed Microdevices.*, Cilt 15, 353–368.
- [71] Katoh, Y., Snead, L.L., Szlufarska, I., Webe, W. J. (2012). Radiation effects in SiC for nuclear structural applications. *USA : Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16, 143–152.
- [72] Snead, L.L., Nozawa, T., Ferraris, M., Katoh, Y., Shinavski, R., Sawan, M. (2011), Silicon carbide composites as fusion power reactor structural materials.s.l. : *Journal of Nuclear Materials*, 417, 330–339.
- [73] Balmain, W.H. (1842), Bemerkungen über die bildung von verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen metallen. *J. Prakt. Chem.*, Cilt 27, 422–430.
- [74] Özbelge, H.Ö., Katırcioğlu, B., Atılğan, İ., Özkol, E., Aliyeva Anutgan, T., Anutgan, M.(2008), *Bor Nitrür Üretimi*. Ankara : Tübitak Proje,
- [75] X. Shi, S. Wang, H. Yang, X.Duan, X. Dong (20089, Fabrication and characterization of hexagonal boron nitride powder by spraydrying and calcining– nitriding technology. *Jour.of Solid State Chem*. Cilt 181, 2274-2278.

- [76] Bozkurt, Ç., Budak, E., Altıntaş, B. (2006), *Hegzagonal bor nitrür oluşumuna ve özelliklerine metal interkalasyonuna etkisinin incelenmesi*. s.l. : Tübitak, 104Y090.
- [77] Thomas, J., Weston, N.E., O'Connor, T.E. (1963), Turbostratic boron nitride, transformation to ordered-layer-lattice boron nitride. *J. of the Amr.Chem.Soc.* Cilt 84, 4619-4622.
- [78] Jenny, O. (2003), Growth Studies of SiC and BN:from Theory and Experiment. s.l. : *Acta Universitatis Upsaliensis*, Cilt 44, 1-36.
- [79] Haubner, R., Wilhelm, M., Weissenbacher, R., Lux, B. (2002), Boron Nitride- Properties, Synthesis and Applications. [yazan] D.M.P. Mingos. *High Performance Non-Oxide Ceramics II*. 102 : Springer.
- [80] Kurdyumov, A.V., Solozhenko, V. L., Zelyavski, W.B. (1995), Lattice parameters of boron nitride polymorphous modifications as a function of their crystal-structure perfection. *Journal of Applied Crystallography.*, Cilt 28, 540-545.
- [81] Mirkarimi, P.B., McCarty, K.F., Medlin, D.L. (1997), Review of advances in cubic boron nitride film synthesis. *Materials Science and Eng.* Cilt R21, 47-100.
- [82] Greber, T. (2009), Graphene and Boron Nitride Single Layers. [yazan] Klaus Sattler. *Handbook of Nanophysics*. Switzerland (s:1-54) : Taylor and Francis Books,
- [83] Lin, Y., Williams, T.V., Connell, J.W.(2010), Soluble, Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets. *J. Phys. Chem. Lett.*, Cilt 1, 277-283.
- [84] Oded, H. (2012), Graphite and Hexagonal Boron-Nitride have the Same Interlayer Distance. Why? *J. Chem. Theory Comput.* Cilt 8, 1360-1369.
- [85] Wei-Qiang, H. (2008), Anisotropic Hexagonal Boron Nitride Nanomaterials - Synthesis and Applications . *Upton : Center for Functional Nanomaterials*. 1-62.
- [86] Angın, M.H., Aydın, S. (2003), Bor Nitrür Ön Fizibilite Etüdü. *Ankara : Planlama Ve Bilgi İşlem Dairesi Başkanlığı*.

- [87] Kumar, V., (2011), Synthesis and Study of Photoluminescence Properties of Nanostructured Boron Nitride. *India : Jadavpur University*, 44-50.
- [88] Paine, R. T. And Narula, C.K., (1990), Synthetic Routes to Boron Nitride 73-91, *s.l. : chem. Rev.*, Cilt 90.
- [89] Töre, İ, (2006), (2006), Hegzagonal Bor Nitrür Toz Sentezi ve Sinterleme Davranışları. *Eskişehir : Anadolu Üniversitesi*.
- [90] Weimer, A.W., (1997), Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. *London : Chaman&Hall*.
- [91] Lipp, A., Schwetz, K.A., Hunold, K., (1989), Hexagonal boron nitride: fabrication, properties and applications. *Journal of the European Ceramic Society*. Cilt 5, 3-9.
- [92] Alkoy, S. (1994), Turbostratik Bor Nitrürün Kristalizasyon Davranışı ve Karakterizasyonu. *İstanbul : İTÜ*.
- [93] Ertuğ, B., Addemir , O. Hegzagonal Bor Nitrür Seramik Tozlarının Temel Endüstriyel Üretim Yöntemleri. *İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. Metalurji.org.tr/dergi 136/d136*.
- [94] Pekin. Ş.(1992), Hegzagonal Bor Nitrür Sentezinde Reaksiyon Hızını Kontrol Eden Aşamalar ve Turbostatik-Hegzagonal Yapı Geçışı. *İstanbul : İstanbul Teknik Üniversitesi,Yüksek Lisans Tezi,*.
- [95] Alkyol, S., Toy, C., Gönül, T., Tekin, A., (1997), Crystallization Behavior and Characterization of Turbostratic Boron Nitride, *Journal of the European Ceramic Society*, vol 17, 1415-1422.
- [96] O'Connor,T.E. (1966),*U.S.A. Patent 3,241,919*.
- [97] Thomas, J., Weston, N.E., O'Connor,T.E., (1963), Turbostratic boron nitride, transformation to ordered-layer-lattice boron nitride, *J. of the Amr. Chemical Soc.*,vol. 84,4619-4622.
- [98] Oku, T., Hirano, T., Kuno, M., Kusunose, T., Niihara, K., Suganuma, K.(2000), Synthesis, atomic structures and properties of carbon and boron nitride fullerene materials, *Materials Science and Engineering*, vol. B74, 206–217.

- [99] Çamurlu, H.E. (2011), Effect of Na_2CO_3 on hexagonal boron nitride prepared from urea and boric acid. *Ceramics International*, vol. 37, 1993-1999, 2011.
- [100] Gomathi, A., Rao, C.N.R. (2006), Nanostructures of binary nitrides, BN, TiN, and NbN, prepared by the urea-route, *Mater. Research Bulletin*, vol. 41, 941-947.
- [101] Hubacek, M., (1995), Preparation and Properties of a Compound in the B--C-N System, *Japan : Jour.of Solid State Chem.*, 114, 258-264.
- [102] Nag, A., Raidongia, N., Hembram, K.P.S.S., Datta, R., Waghmare, U.V., and Rao C.N.R. (2010), Graphene analogues of BN: novel synthesis and properties, *Acsnano*, vol. 4, 1539–1544.
- [103] Oku,T., Kusunose, T., Niihara, K., Suganuma, K.,(2000), Chemical synthesis of silver nanoparticles encapsulated in boron nitride nanocages, *J. Mater. Chem.*, vol. 10, 255-257.
- [104] Zeng, H., Zhi, C., Zhang, Z., Wei, X., Wang, X., Guo,W., Bando,Y., and Golberg, D.,(2010), “White Graphenes”: Boron Nitride Nanoribbons via Boron Nitride Nanotube Unwrapping. *s.l. : Nano Lett*, 10, 5049-5055.
- [105] Hubáček, M., Ueki, M., (1996), Chemical Reactions in Hexagonal Boron Nitride System, *Journal Of Solid State Chemistry*, vol.123, 215–222.
- [106] Aydoğdu, A., Sevinç, N. (2003), Carbothermic formation of boron nitride. *J.Eur.Ceram.Soc.*, 23,3153-3161.
- [107] Yoon, A., S. and Jha, J. (1993), Production of Boron Nitride and Carbide By Carbotermic Reduction of Boron Oxide. *s.l. : Third Euro Ceramics*, Cilt 1. 67-72.
- [108] Akyıldız, U., Sevinç, N., (2011), Effect of sodium carbonate on carbothermic formaion of hexagonal boron nitride. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 35, 199-207.
- [109] Ertuğ, B. (2013), Powder Preparation, Properties and Industrial Applications of Hexagonal Boron Nitride. *Sintering Applications*. Chapter 2 : INTECH, s. 33-.
- [110] Warner T.E., Fray D.J. (2000), Nitriding of Iron Boride to Hexagonal Boron Nitride. *s.l. : Jour. of Matr.Sci.*, 35, 5341-5345.

- [111] Shi, Y., Hamsen,C., Jia, X., Kim, k.K., Reina, A., Hofmann, M., Hsu, A.L., Zhang, K., Li, H., Juang, Z.Y. (2010), Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition. *s.l. : Nano Lett.*, 10, 4134-4139.
- [112] Jorg, A., Neuschutz, D., Zimmermann, E. (1995), Kinetics of Chemical Vapour Deposition of Boron Nitride from a Gas Mixture of Trimethylborazine, Ammonia, and Hydrogen at 900 to 1050 C and 1 Bar Total Pressure. *s.l. : Journal de Physique IV*, 5, 167-174.
- [113] Silenkoa, P.M., Shlapaka, A.M., Pilipchuka, O.F., D'yachkov, P.N., Solonin,Y.M. (2011), Synthesis and Structure of BN Coatings on SiC Nanofibers. *s.l. : Inorganic Materials*, 47, 1330-1333.
- [114] Hu, J.Q., Lu, Q.Y. Tang, K.B., Yu, S.H., Qian, Y.T., Zhou, G.E., Liu, X.M., Wu, J.X. (1999). Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Boron Nitride. *s.l. : Journal of Solid State Chemistry*, 148, 325-328.
- [115] Shi,L., Gua, Y., Chen, Y., Qian, Y., Yanga, Z., Ma, J., (2004), Synthesis and morphology control of nanocrystalline boron nitride. *s.l. : Journal of Solid State Chemistry*, 177, 721-724.
- [116] Duan, J., Xue, R., Xu, Y., and Sun, C. (2008), Preparation of Boron Nitride Flakes by a Simple Powder Reaction, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2419–2421 .
- [117] Matovic , B., Babic ,B., Devecerski ,A., Radovi, M., Minovic, A., Miljkovic M., Boskovic, S., (2011), New synthetic route for nanocrystalline boron nitride powder,*Materials Letters*, 65, 307-309.
- [118] Wood, G. L., Janik, J. F., Visi, M.Z., Schubert, D.M., Paine, R.T. (2005), New Borate Precursors for Boron Nitride Powder Synthesis. *s.l. : Chem. Mater.* 17, 1855-1859.
- [119] Gao, L., Li,J. (2003), Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder. *s.l. : J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1982–84 .
- [120] H.Ates, E.Bahceci, (2015), Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri,*Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3, 483-499.

- [121] Shuba, R., Chen, I-W. (2006), Machinable α -SiAlON/BN Composites. *s.l. : J.Am.Ceram.Soc.*, 89,2147-2153.
- [122] Wang, X., Qiao, G., Kusunose,T., Jin, Z. (2003), Fabrication of silicon nitride/boron nitride nanocomposite powder. *Chinese Science Bulletin*, Vol. 48 No.5 430-433.
- [123] Wu, H., Zhang, W., (2010), Fabrication and properties of ZrB₂-SiC-BN machinable ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*,vol.30, 1035–1042.
- [124] Wu, W.W., Estilia, M., Nishimura, T., Zhang , G.J., Sakka, Y. (2013), Machinable ZrB₂-SiC-BN composites fabricated by reactive spark plasma sintering. *s.l. : Materials Science&Engineering*, A582, 41–46.
- [125] Zhang, G.J., Yang, J.F., Deng, Z.Y., Ohji, T. (2001), Effect of Y₂O₃-Al₂O₃ Additive on the Phase Formation and Densification Process of In Situ SiC-BN Composit. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 109, 45-48.
- [126] Yang, Z.H., Jia, D.C., Zhou,Y., Shi, P.Y., Song, C.B., Lin, L. (2008) , Oxidation resistance of hot-pressed SiC-BN composites. *s.l. : Ceramics International*, 34, 317–321.
- [127] Gomathi, A., Ramya Harika, M., Rao, C.N.R., (2008), Urea route to coat inorganic nanowires, carbon fibers and nanotubes by boron nitride, *Materials Science and Engineering*, vol. A 476, 29–33.
- [128] Ding, D., Zhou, W., Luo, F., Chen, M., Zhu, D.(2012), Dip-coating of boron nitride interphase and its effects on mechanical properties of SiCf/SiC composites, *Materials Science and Engineering*, vol. A 543,1– 5.
- [129] Liu, H.,Tian, H. (2012), Mechanical and microwave dielectric properties of SiCf/SiC composites with BN interphase prepared by dip-coating process, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, 2505–2512.
- [130] Brožek, V., Hubáček, M., (1992), A Contribution to the Crystallochemistry of Boron Nitride. *Journal of Solid State Chemistry*, vol.100, 120-129.

- [131] Hagio, T., Nonaka, K., Sato, T. (1997), Microstructural Development with Crystallization of Hexagonal Boron Nitride. *Journal Of Materials Science Letters.* , 16, 795-98.
- [132] Zhang, P., Jia, D., Yang, Z., Duan, X., Zhou ,Y. (2012), Microstructural features and properties of the nano-crystalline SiC/BN(C) composite ceramic prepared from the mechanically alloyed SiBCN powder. *Journal of Alloys and Compounds.* Cilt 537, 346-356.
- [133] Akarsu, M.D. (2015), SiC Esaslı Seramiklerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu. İstanbul : İTÜ.
- [134] Tokita, M. Mechanism of Spark Plasma Sintering. *Japan : Sumitomo Coal Mlmg Company, Ltd.* .
- [135] Zhang, Z.H., Liu, Z.F., Lu, F.J., Shen, X.B., Wang, F.C., Wang, Y.D. (2014), The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge. *s.l. : Scripta Materialia*, 81, 56–59.
- [136] Huang, J.L., Nayak, P.K.(2012), Effect of Nano-TiN on Mechanical Behavior of Si₃N₄ Based Nanocomposites by Spark Plasma Sintering (SPS). [yazan] Farzad Ebrahimi. *Nanocomposites - New Trends and Developments.* s.l. : InTech.
- [137] <http://www.fct-systeme.de/>. *FCT Systeme GmbH*. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 23 11 2016.]
- [138] Károly, Z., Klébert, S., Bódis, E., Sajó, I.E., Szépvölgyi, J., (2014), Spark plasma sintering of nanosized SiC powders .. *s.l. : Eur. Chem. Bull.*, 3(2), 157-160 .
- [139] Xie, G., (2013) Spark Plasma Sintering: A Useful Technique to Develop Large-Sized Bulk Metallic Glasses. *J Powder Metall* Min 2: e109. .
- [140] Mukhopadhyay, A., Basu,B. (2006), Bulk Nanoceramic Composites for Structural Applications: A Review. A. s.l. : *Bulk Nanoceramic Composites f Proc Indian Natn Sci Acad*, 72. No.2 pp. 97-111
- [141] Munir,Z.A., Tamburini, A.U., Ohyanagi, M., (2006), The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the

- spark plasma sintering method, *s.l. : Journal of Material Sci.*, February, Volume 41, Issue 3, pp 763-777.
- [142] Yamamoto, T.A., Kondou, T., Kodera, Y., Ishii, T., Ohyanagi, M., Munir Z.A. (2005), Mechanical Properties of β -SiC Fabricated by Spark Plasma Sintering 460, Volume 14(4) August, *s.l. : Journal of Materials Engineering and Performance*.
- [143] Yamamoto, T.A., Kitaura, H., Kodera, Y., Ishii, T., Ohyanagi, M., Munir Z.A. (2004), Consolidation of Nanostructured β -SiC by Spark Plasma Sintering., *Journal of the American Ceramic Society*, Cilt Volume 87, Issue 8, Pages 1436–1441.
- [144] Hayuna, S., Parisb V., Mitrania, R., Kalabukhova, S., Dariel, M.P., Zaretsky, E. Frage, N. (2012), Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by Spark Plasma Sintering (SPS).*s.l. : Ceramics International*, 38, 6335–6340.
- [145] Maitre, A., Vande Put, A., Laval, J.P., Valette, S., Trolliard, G. (2008), Role of boron on the Spark Plasma Sintering of an alfa-SiC powder. *s.l. : Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1881–1890.
- [146] Ünlü, M.D., Goller, G. Yucel, O., Şahin, F.C. (2014), The spark plasma sintering of silicon carbide ceramics using alümina. *s.l. : Acta Physica Polonica A*, , Vol125,257,259.
- [147] Jin, H.Y., Ishiyama, M., Qiao, G.J., Gao, J.Q., Jin, Z.H. (2008), Plasma active sintering of silicon carbide. *s.l. : Materials Science and Engineering*, 483–484, 270–273.
- [148] <http://www.mta.gov.tr/>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 27 01 2016.]
- [149] Scrivener, K.L., Füllmann, T., Galluccio, E., Walenta, G., Bermejo, E. (2004) Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *s.l. : Cement and Concrete Research*, 34, 1541 – 1547.
- [150] Bayırlı, M. "ImageJ" Yazılım Programı ile Morfolojik Görüntülerin Belirlenmesi *s.l. : Balıkesir üni.*

- [151] <http://www.bulutmak.com/>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 25 05 2016.]
- [152] Benabdallah, H.S., Boness, R. J. (1999), Tribological behaviour and acoustic emissions of alumina, silicon nitride and SAE52100 under dry sliding, *Journal Of Materials Science*, 34, 4995 – 5004.
- [153] Kurtyka,P., Sulima, I., Malczewski,P., Augustyn-Pieniążek.J. (2014), Effect of abrasion parameters on tribological properties of cast A339/SiC/10p composites.,*I. : Composites Theory and Practice* ,14: 4, 189-196.
- [154] Madhurambal,G., Mariappan, M., Mojumdar, S.C. (2010), TG–DTA, UV and FTIR spectroscopic studies of urea–thiourea mixed crystal, *J.Therm Anal Calorim*, 100, 853–856.
- [155] Jones, J.M., Rollinson, A.N. (2013),Thermogravimetric evolved gas analysis of urea and urea solutions with nickel alumina catalyst, *Thermochimica Acta*, 565, 39– 45.
- [156] Chen, J.P., Isa, K., (1998), Thermal Decompositin of Urea and Urea Derivatives by Simultaneous TG/(DTA)/MS, *J.Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, 46, 299-303.
- [157] Hubacek, M., Ueki, M., Sato, T., Brozek, V. (1996), High-temperature behaviour of hexagonal boron nitride, *Thermochimica Acta*, 282/283, 359-367.
- [158] Mu, Y., Zhoua, W., Ding , D., Huang , Z., Luo, F. (2013), Influence of dip-coated boronnitride interphase on mechanical and dielectric properties of SiCf/SiC composites. *Materials Science&Engineering*. A578, 72–79.
- [159] Peak, D., Luther III, G.W., Sparks, D.L. (2003), ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32, 637–646.
- [160] Saravanan, L., Subramanian, S., Vishu Kumar , A.B., Tharanathan R.N. (2006), Surface chemical studies on SiC suspension in the presence of chitosan. *Ceramics International*, 32, 637–646.
- [161] Rajendran, M., Manivannan S. (2011), Investigation of inhibitive action of urea-Zn²⁺ system in the corrosion control of carbon steel in sea water. *s.l. : International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)* , Vol.3, No.11,8048-8060.

- [162] Fischer, P.H.H, McDowell, C.A. (1960), The Infrared Absorption Spectra Of Urea-Hydrocarbon, *Canadian Journal Of Chemistry*. V. 38.
- [163] Grdadolnik, J., Marechal Y. (2002), Urea and urea–water solutions—an infrared study *Journal of Molecular Structure*, 615,177–189.
- [164] Bathe, R., Vispute, R.D., Habersat, D., Takeuchi, I., Sharma, R.P., Venkatesan, T., Zheleva T.S., Jones, K. (2002), BN protective coating for high temperature applications P3.3.1-3.6, s.l. : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 697 ,*Materials Research Society*.
- [165] Shi, Y., Hamsen, C., Jia, X., Kim, Ki K., Reina, A., Hofmann, M., Hsu, A.L., Zhang, K.i, Li, H., Yu Juang, Z., Dresselhaus, M. S., Jong Li, L., Kong, J. (2010), Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Deposition. s.l. : *American Chemical Society*, Nano Lett. 10, 4134–4139.
- [166] Joni, M., Balgis, R., Ogi, T., Iwaki, T., Okuyamaa, K. (2011), Surface functionalization for dispersing and stabilizing hexagonal boron nitride nanoparticle by bead milling. s.l. : *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*,388, 49–58.
- [167] Saci, L., R. Mahamdi, R., Mansour, F., Temple-Boyer, P., Scheid, E.(2011), Influence of the annealing condition on the BN bonds intensity detected by FTIR characterization. *Bursa : ELECO 2011 7th International Conference on Electrical and Electronics Engineering*, 346-350.
- [168] Mohamed, T.A., Shabaan, I.A., Zoghaib, W.D., Husband, J., Farag, R.S., Alajhaz, M.A. (2009), Tautomerism, normal coordinate analysis, vibrational assignments,calculated IR, Raman and NMR spectra of adenine, *Journal of Molecular Structure*, 938, 263–276.
- [169] Renuga Devi, T.S., Gayathri, S. (2010), Ftir And Ft-Raman Spectral Analysis Of Paclitaxel Drugs. S.L. : *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research* , Cilt 2, 106-110.
- [170] Burie, J.R.; Boussac, A., Bodlais, C., Berger, C., Mattioli, T., Mioskowski, C., Nabedryk, E., Breton, J.(1995), FTIR Spectroscopy of UV-Generated Quinone Radicals: Evidence for an Intramolecular Hydrogen Atom Transfer in

Ubiquinone, Naphthoquinone, and Plastoquinone. s.l. : J. Phys. Chem.,99, 4059-4070 .

- [171] Litescu, S.C., Teodor, E.D., Truica, G.I., Tache, A., Radu, G.L., (2012), Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Useful Analytical Tool for Non-Destructive Analysis. [yazan] Prof. Theophanides Theophile. *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology* . s.l. : InTech, 353-368, Cilt Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology .
- [172] Hernandez, M.T., Gonzalez, M. (2002), Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. s.l. : *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 2861–2868.
- [173] Oancea, A., Grasset, O., Le Menn, E., Bollengier, O., Bezacier, L., Le Mouélic, S., Tobie, G. (2012), Laboratory infrared reflection spectrum of carbon dioxide clathrate hydrates for astrophysical remote sensing applications. s.l. : *Icarus*, 221, 900–910.
- [174] Iftiqar, S. M. Structural Studies on Semiconducting Hydrogenated Amorphous Silicon Oxide Films.. *Indian Association for the Cultivation of Science* : 1-30.
- [175] Lu, B., Zhang, Y. (2015), Densification behavior and microstructure evolution of hot-pressed SiC–SiBCN ceramics. s.l. : *Ceramics International*, 41, 8541–8551.
- [176] Lorrette, C., Réau, A., Briottet L. (2013), Mechanical properties of nanostructured silicon carbide consolidated by spark plasma sintering. s.l. : *Journal of the European Ceramic Society* 33, 147–156.
- [177] Stobierski, L., Gubernat, A. (2003), Sintering of silicon carbide II. Effect of boron. s.l. : *Ceramics International*, 29, 355–361.
- [178] Sevim, F., Demir,F., Bilen, M., Okur, H., (2006), Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data, Korean J. of Chemical Eng., 23, 736-740.
- [179] Gedikbey, T., Şarda, T., Birlik, E. (2004), Uleksit ve Tünellit Mineralinden Borik Asit Üretimi, *II.Uluslararası Bor Sempozyumu*, 291-296.

- [180] Brožek, V., Hubáček, M. (1992), A contribution to the crystallochemistry of boron nitride. *Journal of Solid State Chemistry*, V. 100, Issue 1, 120-129.
- [181] Motealleh, A., Ortiz, A.L., Borrero-López, O., Guiberte, F., (2014), Effect of hexagonal-BN additions on the sliding-wear resistance of fine-grained α -SiC densified with $Y_3Al_5O_{12}$ liquid phase by spark-plasma sintering. *s.l. : Journal of the European Ceramic Society*, 34, 565–574.
- [182] <https://statistics.laerd.com/statistical-guides/measures-of-spread-standard-deviation.php>. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 09 06 2016.]
- [183] Oua, S.F., Chiou, S.Y., Ou, K.L. (2013), Phase transformation on hydroxyapatite decomposition. *s.l. : Ceramics International*, 39, 3809–3816.
- [184] Rachman, C. (2007), Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. *s.l. : Materials Science and Engineering*, A 443, 25–32.
- [185] Costa, C.E.F., Crispim, S.C.L., Lima, S.J.G., Paskocimas, C.A., Longo, E., Fernandes Jr., V.J., Araújo, A.S., Santos, I.M.G., Souza, A.G. (2004), Synthesis And Thermal Characterization of Zirconium Titanate Pigments. *s.l. : Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 75, 467–473.
- [186] Guillard, F., Alexandre Allemand, A., Lulewicz, J.D., Galy, J. (2007), Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure, *s.l. : Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2725–2728.
- [187] Tanaka, H., Zhou Y., (1999), Low temperature sintering and elongated grain growth of 6H-SiC powder with AlB_2 and C additives. *s.l. : J. Mater. Res.*, Vol. 14, No. 2, 518-522.
- [188] Zhan, G.D., Xie, R.J., Mitomo, M., (2001), Effect of β -to- α Phase Transformation on the Microstructural Development and Mechanical Properties of Fine-Grained Silicon Carbide Ceramics, *s.l. : J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 945–950.
- [189] Kim, K.J., Cho, T.Y., Kim, Y.W., Nishimura, T., Narimatsu, E., (2015), Electrical and thermal properties of silicon carbide–boron nitride composites

- prepared without sintering additives. *s.l. : Journal of the European Ceramic Society*, 35, 4423–4429.
- [190] She, J.H., Ueno, K. (1999), Densification behavior and mechanical properties of pressureless-sintered silicon carbide ceramics with alumina and yttria additions. *s.l. : Materials Chemistry and Physics*, 59, 139-142.
 - [191] Kusunose, T., (2006), Fabrication of boron nitride dispersed nanocomposites by chemical processing and their mechanical properties *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114, 167–173.
 - [192] Gao, L., Jin, X., Li, J., Li, Y., Sun, J. (2006), BN/Si₃N₄ nanocomposite with high strength and good machinability. *Materials Science and Engineering, A* 415, 145–148.
 - [193] Duan, X., Jia, D., Wu, Z., Tian, Z., Yang, Z., Wang, S., Zhou, Y. (2013), Effect of sintering pressure on the texture of hot-press sintered hexagonal boron nitride composite ceramics. *s.l. : Scripta Materialia*, Volume 68, Pages 104–107.
 - [194] Cho, W.S., Cho, M.W., Lee, J.H., Munir, Z.A. (2006), Effects of hBN additive on the microstructure and mechanical properties of AlN-based machinable ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 418, 61–67.
 - [195] Shi, Z., Wang, J., Qiao, G., Jin Z. (2008), Effects of weak boundary phases (WBP) on the microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al₂O₃/hBN machinable composites. *Materials Science and Engineering A*, 492, 29–34.
 - [196] Shi, Z., Wang, J., Qiao, G., Yang, J., Jin, Z. (2009), Machinability, deformation, and cracks behavior of pressureless sintered Al₂O₃/hBN composites: role of weak boundary phases. *J. Mater Sci*, 44:1580–1587.
 - [197] Cho, M.W., Kim, D.W., Cho, W.S. (2007), Analysis of micro-machining characteristics of Si₃N₄-hBN composites. *s.l. : Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1259–1265.
 - [198] Tatarko, P., Kasiarová, M., Dusza, J., Morgiel, J., Sajgalík, P., Hvizdos, P. (2010), Wear resistance of hot-pressed Si₃N₄/SiC micro/nanocomposites sintered with rare-earth oxide additives. *s.l. : Wear*, 269, 867–874.

- [199] Kovalčíková, A., Balko, J., Balázs, C., Hvizdoš, P., Dusza J. (2014), Influence of hBN content on mechanical and tribological properties of Si₃N₄/BN ceramic composites. *s.l. : Journal of the European Ceramic Society*, 34, 3319–3328.
- [200] Carrapichano, J.M., Gomesb, J.R., Silva, R.F. (2002), Tribological behaviour of Si₃N₄–BN ceramic materials for dry sliding applications. *s.l. : Wear*, 253, 1070–1076.
- [201] Pan, W., Gao, Y., Li, X., Wu, S., Song, L., Zhong, Z. (2015), Tribological Behavior of B₄C/hBN Ceramic Composites Sliding Against Gray Cast Irons Without Lubrication. *s.l. : Tribol Lett*, 60:10.
- [202] Lia, X., Gao, Y., Pan, W., Zhong, Z., Song, L., Chen, W., Yang, Q. (2015), Effect of hBN content on the friction and wear characteristics of B₄C–hBN ceramic composites under dry sliding condition. *s.l. : Ceramics International*, 41, 3918–3926.
- [203] Wei, D., Meng, D., Jia, D., (2006), Mechanical and tribological properties of hot-pressed hBN/Si₃N₄ ceramic composites. *s.l. : Ceramics International*, 32, 549–554.
- [204] Skopp, A., Woydt, M., Habig, K.H. (1995), Tribological behavior of silicon nitride materials under unlubricated sliding between 22°C and 1000°C, *Wear*, 181–183 571–580.
- [205] Erdemir, A., Bindal, C. (1995), Formation and self-lubricating mechanisms of boric acid on borided steel surfaces. *Surf Coat Technol*, 76–77, 443–9.
- [206] Turan, S., Knowles, K.M. (1995), High Resolution Transmission Electron Microscopy of the Planar Defect Structure of hexagonal Boron Nitride. *s.l. : phys.stat.sol.*, Cilt 150, 227-237.
- [207] Turan S., (1995), Microstructural characterisation of silicon nitride-silicon carbide particulate composites. *Cambridge*, 272 : *University of Cambridge*.