

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Al-B₄C KOMPOZİTLERİNDE ISLATILABİLİRLİĞİ
ARTIRMAK AMACIYLA B₄C PARTİKÜLLERİNİN
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN DEĞİŞTİRİLMESİ**

Met. ve Malz. Müh. Ayfer KILIÇARSLAN

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Malzeme Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Işıl KERTİ (YTÜ)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ALÜMİNYUM MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEMELERDE ISLATILABİLİRLİK	
2.1 Alüminyumun Takviye Partikülleri Islatılabilirliği	4
2.2 Islatılabilirliği İyileştirme Yöntemleri	6
2.2.1 Alaşım Elementi İlavesi.....	6
2.2.2 Takviye Fazın Metalik Tabaka ile Kaplanması	7
2.2.2.1 Akımsız Nikel Kaplama Tekniği	7
2.2.2.2 Akımsız Nikel Kaplama Banyosu Bileşenleri	8
2.2.2.3 Akımsız Nikel Kaplama Türleri.....	11
2.2.2.4 Ni-P Kaplamalar.....	11
2.2.2.5 Ni-B Kaplamalar	12
2.2.2.6 Akımsız Ni-P ve Ni-B Kaplamaların Karşılaştırılması	13
2.2.3 Takviye Fazına Ön İşlem Uygulanması	13
3. ALÜMİNYUM BOR KARBÜR KOMPOZİT MALZEMELERDE	
ISLATILABİLİRLİK.....	15
3.1 Al-B ₄ C Arayüzeyi.....	15
3.2 Al-B-C Üçlü Sisteminde Oluşan Fazlar.....	16
4. B ₄ C PARTİKÜLLERİNİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN DEĞİŞTİRİLMESİ.....	18
4.1 B ₄ C Partiküllerinin Akımsız Nikel Kaplanması	18
4.2 B ₄ C Partiküllerinin Kısmi Oksidasyonu	21
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	24
5.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	24
5.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar	28

5.3	Deneylerin Yapılışı.....	30
5.3.1	B ₄ C Partiküllerinin Akımsız Nikel Kaplanması	30
5.3.2	Akımsız Nikel Kaplanmış B ₄ C Partikülleri ile Alüminyum Matrisli Kompozit Üretimi	32
5.3.3	B ₄ C Partiküllerinin Kısmi Oksidasyonu	32
6.	DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	33
6.1	B ₄ C Partiküllerinin Akımsız Nikel Kaplanması.....	33
6.2	Akımsız Ni-P Kaplanmış B ₄ C Partikülleri ile Alüminyum Matrisli Kompozit Malzeme Üretimi.....	49
6.3	B ₄ C Partiküllerinin Kısmi Oksidasyonu	56
7.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	65
KAYNAKLAR		66
ÖZGEÇMİŞ.....		69

SİMGE LİSTESİ

Dk	Dakika
g	Gram
l	Litre
ml	Mililitre
nm	Nanometre
Wa	Adhezyon işi
ppm	Milyonda bir
t	Süre
T	Sıcaklık
°C	Derece Santigrat
µm	Mikrometre
ΔW	Ağırlık değişimi
ΔG	Serbest enerji
γ	Yüzey enerjisi
γ _{ks}	Katı-sıvı arayüzey enerjisi
γ _{kb}	Katı-buhar arayüzey enerjisi
γ _{sb}	Sıvı-buhar arayüzey enerjisi

KISALTMA LİSTESİ

AMK	Alüminyum matrisli kompozit
Cos	Kosinüs
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DTA	Diferansiyel termal analizi
EDS	Enerji dağılım spektrometresi
FEG-SEM	Alan emisyon tabancalı tarama elektron mikroskobu
MMK	Metal matrisli kompozit
Ni-B	Nikel-Bor
Ni-P	Nikel-Fosfor
PMK	Polimer matrisli kompozit
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
SEM	Tarama elektron mikroskobu
SMK	Seramik matrisli kompozit
T/M	Toz metalurjisi
XRD	X ışınları difraksiyonu
BEI	Geri saçılan elektron
SEI	Sekonder elektron

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Islatmanın kötü olduğu sistemde sıvı damlatma yöntemine göre ıslatma açısı ve yüzey enerjilerinin şematik gösterimi	3
Şekil 2.2 $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ yapısının şematik gösterimi	12
Şekil 3.1 Al-B ₄ C kompozit malzemelerinde titanyumlu reaksiyon tabakasından oluşan arayüze ait mikroyapı görüntüsü	16
Şekil 3.2 647 °C'ta 450 saat ısıtılan Al-B ₄ C kompozit malzemede Al-B ₄ C arasındaki katı hal reaksiyonları ile Al ₃ BC ve AlB ₂ kristallerinin büyümesi	17
Şekil 4.1 B ₄ C partiküllerinin akımsız nikel kaplanmasının şematik olarak gösterilmesi	19
Şekil 4.2 a) 1 nm, b) 5 nm, c) 10 nm, d) 20 nm ve e) 50 nm, kalınlıklarda Ni-B kaplanan B ₄ C partiküllerinin SEM görüntüleri	19
Şekil 4.3 Farklı Ni-B kalınlıklarda kaplanan B ₄ C partiküllerinin kesit SEM görüntüleri a) 5 nm kalınlık ve b) 50 nm kalınlık	20
Şekil 4.5 B ₄ C'ün oksijen ve su buharı ile olası oksidasyon reaksiyonları için gibbs serbest enerjilerinin değişimi.....	22
Şekil 5.1 Ortalama boyutları a) 10 µm, b) 32 µm, c) 93 µm olan B ₄ C partiküllerine ait SEI modunda alınan SEM görüntüleri	24
Şekil 5.2 Ortalama boyutları a) 10 µm, b) 32 µm, c) 93 µm olan B ₄ C partiküllerine ait boyut dağılımları.....	25
Şekil 5.3 Ortalama boyutları a) 10 µm, b) 32 µm, c) 93 µm olan B ₄ C partiküllerinden alınan XRD spektrumları (işlem görmemiş)	26
Şekil 5.4 Kompozit üretiminde kullanılan bor nitrür kaplı grafit pota	27
Şekil 5.5 Oksidasyon deneylerinin yapıldığı bor nitrür kaplı seramik kroze	28
Şekil 5.6 Akımsız nikel kaplamanın yapıldığı manyetik karıştırıcı	28
Şekil 5.7 Alüminyumun ergitilmesinde kullanılan indüksiyon fırını	29
Şekil 5.8 Oksidasyon çalışmalarında kullanılan Proterm ısıtma fırını, b) Nikel kaplanan partiküllerin kurutulmasında kullanılan etüv	29
Şekil 5.9 Akımsız Ni-P kaplama akış şeması.....	31
Şekil 6.1 Tek seferde redüktan ilavesiyle, 50 nm hedef kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan ortalama boyutları 93 µm olan B ₄ C partiküllerine ait BEI modda alınan SEM görüntüleri a) A1, b) A2, c) A3, ve d) A4 numuneleri.....	34
Şekil 6.2 Tek seferde redüktan ilavesiyle 50 nm hedef kalınlığında 30 dk akımsız Ni-P kaplanan A3 numunesine ait BEI modda alınan a) Düşük büyütme, b)İşaretli partikülün yüksek büyütme SEM görüntüsü	34

Şekil 6.3 Redüktanın 5 ml/dk hızla banyoya ilavesiyle 50 nm hedef kalınlığında, akımsız Ni-P kaplanan ortalama boyutları 93 μm olan B_4C partiküllerine ait BEI modda alınan SEM görüntüleri a) A5, b) A6 c) A7, d) A8 numuneleri	35
Şekil 6.4 750 nm hedef kaplama kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan A9 numunesine ait a) Düşük büyütme, b) Yüksek büyütme BEI modunda alınan SEM görüntüleri	36
Şekil 6.5 Şekil 6.4'te a) "1" ile işaretli, b) "2" ile işaretli bölgelerden BEI modunda alınan SEM görüntüleri.....	37
Şekil 6.6 Şekil 6.4b'de gösterilen SEM görüntüsü ve bu görüntüden alınan Ni elementine ait X ışını haritası	37
Şekil 6.7 Şekil 6.4b'deki SEM görüntüsünden alınan EDS analizi.....	38
Şekil 6.8 750 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış A9 numunesine ait SEM kesit görüntüsü a) Düşük büyütme, b) Yüksek büyütme	38
Şekil 6.9 750 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış A9 numunesine ait a) SEM kesit görüntüsü, b) Ni elementine ait X-ışını haritası.....	38
Şekil 6.10 1000 nm hedef kaplama kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan A10 numunesine ait BEI modunda alınan SEM görüntüleri.....	39
Şekil 6.11 Şekil 6.10'da a) 3 ve b) 4 ile işaretlenen bölgelerin BEI modunda alınan yüksek büyütme SEM görüntüleri	39
Şekil 6.12 a) A10 numunesine ait SEM görüntüsü, b) Bu görüntüden alınan Ni elementine ait X ışını haritası	40
Şekil 6.13 Şekil 6.12a'daki SEM görüntüsünden alınan EDS analizi	40
Şekil 6.14 1000 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış A10 numunesine ait	40
Şekil 6.15 Tek seferde redüktan ilavesiyle 50 nm hedef kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan	41
Şekil 6.16 Ortalama 5 ml/dk hızında redüktan ilavesiyle, 50 nm hedef kalınlığında, akımsız Ni-P kaplanan a) B5, b) B6, c) B7 ve d) B8 numunelerine ait BEI modunda alınan SEM görüntüleri	42
Şekil 6.17 500 nm hedef kaplama kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan B9 numunesine ait BEI modunda alınan SEM görüntüleri a) Düşük büyütme, b) Yüksek büyütme	43
Şekil 6.18 Şekil 17 b'deki a)"5" ve b)"6" ile işaretli bölgelerden BEI modunda alınan SEM görüntüleri.....	43
Şekil 6.19 a) Şekil 6.17 b'de gösterilen SEM görüntüsü, b) Bu görüntüden alınan Ni elementine ait X ışını haritası	44
Şekil 6.20 Şekil 6.17 b'de gösterilen SEM görüntüsünden alınan EDS analizi.....	44
Şekil 6.21 500 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış B9 numunesine ait SEM kesit	

görüntüsü, a) Düşük büyütme, b) Yüksek büyütme.....	44
Şekil 6.22 500 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış B9 numunesine ait	45
Şekil 6.23 750 nm hedef kaplama kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan B10 numunesine ait BEI modunda alınan SEM görüntüleri a) Düşük büyütme, b)Yüksek büyütme	45
Şekil 6.24 Şekil 6.23'deki "7" ile işaretli bölgeden BEI modunda alınan SEM görüntüsü	46
Şekil 6.25 a) B10 numunesine ait BEI modunda alınan SEM görüntüsü,	46
Şekil 6.26 Şekil 6.25a'daki SEM görüntüsünden alınan EDS analizi	46
Şekil 6.27 750 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış B10 numunesine ait SEM kesit görüntüleri a) Düşük büyütme, b) Yüksek büyütme	47
Şekil 6.28 1500 nm hedef kaplama kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan B11 numunesine ait BEI modunda alınan SEM görüntüleri a) Düşük büyütme, b) Yüksek büyütme	47
Şekil 6.29 Şekil 6.28b'de "8" ile işaretlenen bölgenin büyütmesi ile BEI modunda elde edilen SEM görüntüsü	48
Şekil 6.30 B11 numunesine ait a) SEM görüntüsü, b)Bu görüntüden alınan Ni elementine ait X ışını haritası	48
Şekil 6.31 Şekil 6.30a'da gösterilen SEM görüntüsünden alınan EDS analizi	48
Şekil 6.32 1500 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış B11 numunesine ait SEM kesit görüntüleri a)Düşük büyütme, b) Yüksek büyütme	49
Şekil 6.33 Al-Ni-B ₄ C sistemindeki muhtemel ikili bileşiklere ait, HSC programından elde edilen Ellingham diyagramı.....	50
Şekil 6.34 750 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanan ortalama boyutları 93 µm olan partiküllerle a)850 °C,'ta C1, b)700°C'ta üretilen C2 numunesine ait BEI modunda alınan SEM görüntüsü.....	51
Şekil 6.35 Şekil 6.34a'da "10" ile işaretlenen noktadan alınan EDS analizi	52
Şekil 6.36 500 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanan ortalama boyutları 32 µm olan partiküllerle 850 °C'ta üretilen C3 numunesine ait BEI modunda alınan SEM görüntüsü	52
Şekil 6.37 Al-Ni faz diyagramı.....	53
Şekil 6.38 C1 numunesine ait SEM görüntüsü ve bu görüntüden alınan sırasıyla C,Al, Ni, P ve B elementlerine ait X ışını haritaları.....	53
Şekil 6.39 C3 numunesine ait SEM görüntüsü ve bu görüntüden alınan sırasıyla Al, B, C, Ni, ve P elementlerine ait X ışını haritaları	54
Şekil 6.40 C3 numunesine ait a) BEI modunda alınan SEM görüntüsü b)"11" ile işaretli bölgenin SEI modunda alınan arayüzey SEM görüntüsü.....	55

Şekil 6.41 10, 32 ve 93 µm ortalama boyutlara sahip B ₄ C partiküllerine ait DTA eğrileri.....	56
Şekil 6.42 10, 32 ve 93 µm ortalama boyutlara sahip B ₄ C partiküllerine ait TG eğrileri.....	56
Şekil 6.43 a) 10 µm, b) 32 µm ve c) 93 µm ortalama boyuta sahip B ₄ C partiküllerinin oksidasyon derecelerinin zamana bağlı olarak değişimi	59
Şekil 6.44 a) 600 °C, b) 650°C ve c) 700 °C sıcaklıklarda 120 dk oksitlenen ortalama boyutları 10 µm olan B ₄ C partiküllerine ait XRD spektrumları.....	61
Şekil 6.45 a) 600 °C, b) 650°C ve c) 700 °C sıcaklıklarda 120 dk oksitlenen ortalama boyutları 32 µm olan B ₄ C partiküllerine ait XRD spektrumları.....	62
Şekil 6.46 a) 600 °C, b) 650°C ve c) 700 °C sıcaklıklarda 120 dk oksitlenen ortalama boyutları 93 µm olan B ₄ C partiküllerine ait XRD spektrumları.....	63

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Sıvı alüminyumun vakum altında farklı seramik malzemeleri ıslatma açısının sıcaklıkla değişimi.....	5
Çizelge 2.2 Akımsız nikel banyolarında kullanılan Ni^{2+} kaynakları ve % Ni oranları.....	9
Çizelge 4.1 Akımsız Ni-B kaplama banyosunun kimyasal bileşimi	20
Çizelge 5.1 Deneylerde kullanılan ticari saf alüminyumun (AA 1070) kimyasal bileşimi	27
Çizelge 5.2 Akımsız Ni-P kaplama aşamalarında kullanılan solüsyonlar ve bileşimleri	31
Çizelge 6.1 B_4C partiküllerinin akımsız nikel kaplama parametreleri	33
Çizelge 6.2 Döküm koşulları.....	49
Çizelge 6.3 B_4C Partiküllerinin Oksidasyon Koşulları ve Oksidasyon Dereceleri	58

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın tüm aşamalarında yakın ilgisi ve yönlendirici önerileri ile katkıda bulunan başta tez danışmanım ve değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Işıl KERTi olmak üzere, çalışmalarımın her safhasında desteğini yakından hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Sibel DAĞLILAR ve Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM'e, bilgi ve tecrübeleriyle yardımlarını esirgemeyen, çalışmanın şekillenmesinde önemli katkıları olan İstanbul Teknik Üniversitesi öğretim üyelerinden değerli hocam Prof. Dr. Servet TİMUR'a, ayrıca titiz değerlendirmeleriyle yol gösteren değerli hocalarım Doç. Dr. Cengiz KAYA ve Doç. Dr. Ahmet KARAASLAN'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Çalışma süreci boyunca her türlü yardımı esirgemeyen değerli arkadaşlarım Metalürji Yük. Müh. Fatih TOPTAN, Metalürji ve Malzeme Yük. Müh. Berke T. GEZER ve deneysel çalışmalarında yardımları için Arş. Gör. Kübra ÖNOL'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Proje kapsamında ilgi ve desteğini esirgemeyen başta Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölüm başkanı Prof. Dr. Ahmet EKERİM olmak üzere tüm öğretim üyeleri ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın karakterizasyon aşamasında büyük emeği olan teknisyen Mehmet ÇALIŞKAN ve İstanbul Teknik Üniversitesi'nden teknisyen Hüseyin SEZER'e ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında kaynak ve fikir alışverişinde bulunduğum tüm arkadaşlarıma ve hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans sürecinde de desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler.

Bu çalışma, 107M338 numaralı TÜBİTAK Projesi kapsamında desteklenmiştir

ÖZET

Alüminyum matrisli, bor karbür (B_4C) takviyeli kompozit malzemelerin geleneksel yöntemlerle üretiminde sıvı alüminyumun B_4C partiküllerini ıslatılabilirliğinin düşük olduğu bilinmektedir. Bu kompozitlerin başarılı bir şekilde üretilebilmesi için alüminyum metalinin B_4C üzerindeki düşük ıslatılabilirlik probleminin çözülmesi gerekmektedir. İyi ıslatmanın temel koşulu katı seramik faz ile sıvı metal matris arayüzeyinde kompozitin dökümü sırasında yeterli bağ kurabilmektir. Al- B_4C kompozit malzemelerinin döküm yöntemleriyle üretiminde, takviye partiküllerinin kaplanması, takviye partiküllerine ön ısıtma uygulanması gibi işlemler matris/takviye arayüzeyinde ıslatılabilirliği ve arayüzey bağ kuvvetini artırmaktadır. Nikel, alüminyum matrisli kompozit malzemelerde takviye fazın kaplanması için en çok tercih edilen metaldir.

Bu çalışmada B_4C partiküllerinin alüminyum ve alaşımları tarafından ıslatılmasının iyileştirilmesi için, partiküllerin yüzey özellikleri iki farklı yöntemle değiştirilmiştir. Birinci yöntemde; Al- B_4C arayüzeyinde ıslatılabilirliği artırmak için B_4C partiküllerinin yüzeyleri akımsız nikel ile kaplanmıştır. İkinci yöntemde ise, partikülleri, farklı sıcaklıklarda oksitleyerek yüzeylerinde bor oksit tabakası oluşturulması sağlanmıştır. Akımsız nikel kaplanmış B_4C partikülleri kullanılarak döküm yöntemi ile alüminyum matrisli kompozit malzeme üretilmiştir. Yapılan çalışmalardan akımsız nikel kaplanarak ve kısmi oksitlenerek yüzey özellikleri değiştirilen B_4C partiküllerinin, ergitme koşullarının optimizasyonu sağlandığında sıvı alüminyum tarafından ıslatılabilirliğinin iyileştirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bor karbür, akımsız nikel kaplama, oksidasyon, ıslatılabilirlik

ABSTRACT

It has been known that the liquid aluminium does not easily wet the boron carbide particles (B_4C) in the conventional method for production aluminium matrix composites reinforced with B_4C . For successful production of these composites it is necessary to overcome the low wettability problem of aluminium metal on B_4C particles. The main requirement for the good wettability is to create a desired bonding between the solid ceramic phase and the liquid metal matrix. In the production Al- B_4C composites by means of casting the process such as coating of the reinforcing enhances the wettability and improves interface bonding between the matrix/reinforcement interface. Nickel is the most preferred metal for the coating of the reinforcing particles present in the aluminium matrix composites.

In the present study, to improve the wettability of the B_4C particles by aluminium and its alloys the surface properties of the particles were changed by two different methods. In the first method; to improve wettability between the Al- B_4C interface the surface of the B_4C particles were coated with electroless nickel. In the second method; the boron oxide layers were developed on the surface of the particles by means of the oxidation of particles at elevated temperatures. Electroless nickel coated B_4C particles were used to produce aluminium matrix composites by casting method. Experimental results showed that it is possible to improve wetting of B_4C particles by using precoating methods and appropriate melting and casting conditions.

Keywords: Boron carbide, electroless nickel coating, oxidation, wettability

1. GİRİŞ

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla bileşenin, birbiri içerisinde çözünmeden, makroskobik düzeyde kombinasyonu sonucunda oluşurlar. Kompozit malzemeyi oluşturan bileşenlerden biri takviye fazı, diğeri ise matris olarak adlandırılır (Kaw, 2006).

Kompozit malzemeler, içerdği matris malzemesine göre, plastik matrisli kompozitler (PMK), metal matrisli kompozitler (MMK) ve seramik matrisli kompozitler (SMK) şeklinde sınıflandırılırken, (Miracle ve Donaldson, 2001) içerdği takviye malzemesinin şekline ve dağılımına göre fiber veya partikül takviyeli olarak sınıflandırılırlar. Pratikteki uygulamaların çoğunda, malzemenin mekanik özelliklerinin homojen ve izotropik olması istendiği için partikül takviyeli kompozitlerde genelde rastgele yönelmiş takviye partiküller tercih edilmektedir (Altenbach vd., 2004).

Metal matrisli kompozitlerde matris malzemesi olarak en çok kullanılan metaller alüminyum, berilyum, magnezyum, titanyum, demir, nikel, kobalt ve gümüşdür. Bunların içerisinde en çok tercih edilen metal ise alüminyumdur. Alüminyum matrisli kompozitlerde (AMK) takviye malzemesi olarak en uygun sertlik, dayanım ve yoğunluktaki seramikler kullanılır (Hunt ve Herling, 2004). Alüminyum ve alaşımlarının düşük yoğunluk, mükemmel dayanım, yüksek tokluk ve korozyon direnci gibi özelliklerinin, seramik partiküllerinin iyi mekanik ve fiziksel özellikleri ile birleştirilmesi ile elde edilen alüminyum matrisli kompozitlerin kullanımı, gösterdikleri üstün özelliklerinden dolayı hızla artmaktadır. AMK’lerde, takviye malzemesi olarak en çok kullanılan seramik partikülleri SiC, Al₂O₃, TiC, WC ve B₄C’dür (Toptan vd., 2008). AMK’lerin, öne çıkan üstün özellikleri; yüksek elastiklik modülü, yüksek mukavemet, yüksek yorulma direnci, yüksek aşınma dayanımı, yüksek rijitlik, yüksek sıcaklıkta kararlılık, yüksek mukavemet/ağırlık oranı, düşük ısıl genleşme katsayısı ve düşük yoğunluktur (Chawla ve Chawla, 2006; Toptan vd., 2006).

AMK’ler, katı hal ve sıvı hal olmak üzere iki farklı üretim yöntemi ile üretilirler. Katı hal üretim prosesleri içinde en yaygın kullanılan yöntem toz metalurjisi (T/M) yöntemidir. Düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmesi, matris/takviye arasındaki istenmeyen fazların oluşumunun minimuma inmesi, takviye tozlarının üniform dağılım göstermesi, segregasyon ve porozite gibi katılaşma kusurlarının oluşmaması, son ölçülerde parça üretimini mümkün kılması gibi özellikler T/M yönteminin avantajları olarak öne çıkmaktadır (Technologies Research Corporation, 2002). Bu avantajlarına rağmen büyük boyutlu parçalar için yüksek basınçlar gerektirmesi yöntemin maliyetini artıran bir faktördür (Şahin, 2006). Sıvı hal üretim prosesleri basit, ucuz ve seri bir üretim tekniği olması bakımından oldukça caziptir. Ancak,

sıvı alüminyumun özellikle seramik partiküllerini ıslatılabilirliğinin düşük olması bu yöntemin önemli bir dezavantajıdır (Zhou ve Xu, 1999). Yeterli ıslatmanın olmaması durumunda takviye fazı sıvı metal tarafından dışarı itilmektedir (Kerti, 1998). Başlıca sıvı hal üretim yöntemlerini karıştırmalı veya vorteks döküm, infiltrasyon prosesi, sprej püskürtme ve in-situ prosesi oluşturmaktadır (Şahin, 2006).

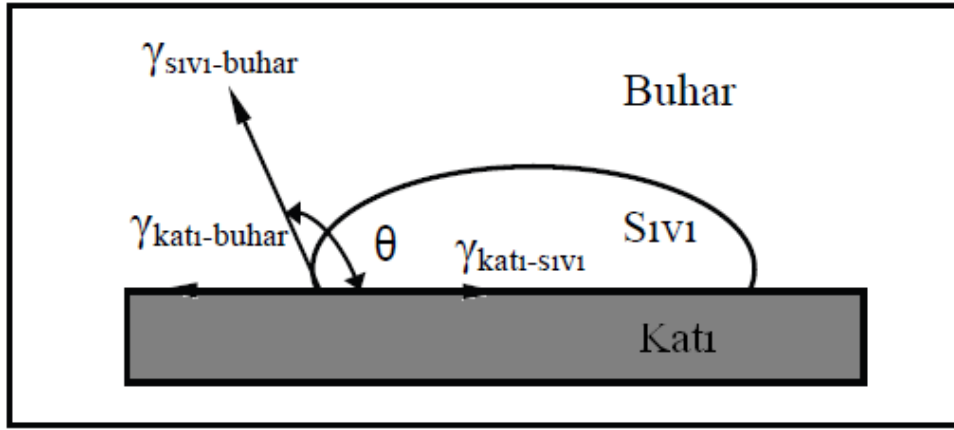
Al-B₄C kompozit malzemelerin sıvı hal yöntemleri ile üretiminde düşük sıcaklıklarda sıvı alüminyumun B₄C partiküllerini ıslatılabilirliğinin düşük olması, bu kompozitlerin düşük sıcaklıklardaki üretimini zorlaştırmaktadır. Genel olarak takviye partiküllerinin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi, partiküllerin ıslatılabilirliğini artırmada ve matris-takviye arayüzeyinde oluşan arayüzey reaksiyonlarının kontrolünü sağlamada başarılı bir yöntemdir.

Takviye fazları, CVD, PVD, sol-jel gibi kaplama yöntemlerinin yanı sıra akımsız olarak da kaplanabilmektedir. Akımsız kaplamalarda en çok tercih edilen metal, alüminyum tarafından ıslatılabilirliği kolay olan nikelidir. Ayrıca, takviye fazına uygulanan ön ısıtma işlemi ile yüzeylerinde oluşturulan oksidasyon tabakasının da ıslatılabilirliği artırmada önemli rol oynadığı bilinmektedir.

Bu çalışmada, B₄C partiküllerinin ıslatılabilirliğinin artırılması amacıyla, partiküllerin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi ile ilgili yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler B₄C partiküllerinin akımsız nikel kaplanması ve partiküllerin kısmi oksidasyonudur. Akımsız kaplama çalışmalarında farklı boyutlardaki B₄C partiküllerinin yüzeyleri akımsız nikel tabakası ile kaplanmıştır. Oksidasyon çalışmalarında ise farklı boyutlardaki B₄C partikülleri, farklı sıcaklık ve sürelerde kısmi oksidasyona tabi tutulmuştur.

2. ALÜMİNYUM MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEMELERDE İSLATILABİLİRLİK

Malzeme bilimi ve teknolojisi için metal/seramik kompozitlerin üretiminde seramik/metal sistemlerinin ara yüzeyi büyük önem taşımaktadır. Bu kompozitlerin başarılı bir şekilde üretimi, metal/seramik arayüzeyinde kimyasal etkileşimle belirlenebilen ıslatılabilirlik özelliklerine bağlıdır (Aizenshtein vd., 2008). Özellikle alüminyum matrisli seramik partikül takviyeli kompozitlerin sıvı faz yöntemleri ile üretiminde karşılaşılan en önemli problem seramik partiküllerin sıvı alüminyum metali tarafından yeterince ıslatılamamasıdır. Islatılabilirlik, bir katı yüzeyinde bir sıvının yayılma kabiliyeti olarak tanımlanır ve katı-sıvı arasındaki temas derecesini temsil eder. Islatılabilirlik, Şekil 2.1’de şematik olarak görüldüğü gibi bir katı madde yüzeyine düşen sıvı damlası ile katının temas açısı ölçülerek anlaşılabilir. Temas açısı, sıvı damlatma (sessile drop) yöntemi ile ölçülür (Oh vd., 1989).



Şekil 2.1 Islatmanın kötü olduğu sistemde sıvı damlatma yöntemine göre ıslatma açısı ve yüzey enerjilerinin şematik gösterimi (Oh vd., 1989)

Yüzey enerjileri ve ıslatma açısı arasındaki temel ilişki Thomas-Young eşitliği ile ifade edilir

$$\gamma_{kb} = \gamma_{ks} + \gamma_{sb} \cos \theta \quad (2.1)$$

Burada γ_{kb} katı-buhar ara yüzey enerjisi, γ_{ks} katı-sıvı ara yüzey enerjisi, γ_{sb} sıvı-buhar ara yüzey enerjisi ve θ ıslatma açısıdır. Katının üzerine sıvının yayılması için sistemin serbest enerjisinde azalma olması gerekir. Termodinamikte bir sıvının katı hale geçişi esnasında yapılan iş yani, bir katının herhangi bir sıvı ile adezyon (yapışma) işi (W_a) Püpre denklemi ile aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$W_a = \gamma_{sb} + \gamma_{kb} - \gamma_{ks} \quad (2.2)$$

(2.1) eşitliği ile verilen γ_{kb} değeri yerine konursa;

$$W_a = \gamma_{sb} (1 + \cos \theta) \quad (2.3)$$

eşitliği elde edilir.

Bu nedenle sıvı ile katı arasındaki bağ kuvveti, temas (ıslatma) açısı ve sıvının yüzey gerilimi ile ifade edilebilir.

Eşitlik (2.1)'den görüldüğü gibi ideal bir ıslanma için, temas açısı (θ) = 0 olmalıdır. Yani katı yüzeyinin tamamı, sıvı tarafından kaplanmalıdır. Temas açısının $\theta = 180^\circ$ olduğu durumlarda ıslatma gerçekleşmez. Küçük temas açıları iyi ıslanabilirliği, büyük temas açıları ise kötü ıslanabilirliği temsil etmektedir.

Etkin bir ıslanma için katı-sıvı arayüzey enerjisi (γ_{ks}) düşük olmalı, sıvı metal yüzey gerilimi düşmeli ve temas açısı 90 dereceden düşük olmalıdır. θ 'ın 90 dereceden düşük olmasını sağlamak için $\gamma_{kb} - \gamma_{ks}$ değeri pozitif olmalıdır. Bu durum, katının yüzey enerjisinin yükseltilmesi, katı sıvı arayüzey enerjisinin düşürülmesi ve/veya sıvı metalin yüzey enerjisinin düşürülmesi ile mümkün olmaktadır (Candan, 2002; Çanakçı, 2006; Laura vd., 2006).

2.1 Alüminyumun Takviye Partikülleri Islatabilirliği

Normal ergitme şartlarında sıvı metalin yüzeyinde bulunan oksit filmi seramik partiküllerinin tamamının ergiyiğe geçmesini önler. Flaks ve/veya gaz giderici kullanımı, vakum ergitme prosesi ve partikül girişine mekanik bariyer kullanımı oksit filmlerinin oluşumunu azaltmaya yardımcı olabilir (Kennedy ve Karantzalis, 1999; Lopez ve Kennedy, 2006). Alüminyum alaşımlarının ergitme proseslerinde, 400°C'ta 4 saatte 50 nm kalınlığında bir oksit tabakası oluştuğu bilinmektedir. Dolayısıyla 900°C'ın altındaki düşük sıcaklıklarda sıvı alüminyumun seramik partiküllerini ıslatabilirliği oldukça düşüktür (Çanakçı, 2006).

Çizelge 2.1 Sıvı alüminyumun vakum altında farklı seramik malzemeleri ıslatma açısının sıcaklıkla değişimi (Çanakçı, 2006)

Malzeme	Sıcaklık (°C)	Islatma Açısı- θ (°)	Vakum (Torr)
SiC	900	150	2.7×10^{-4}
	1100	34	1.5×10^{-5}
	1100	42	2.7×10^{-4}
B ₄ C	900	135	$10^{-5} \times 10^{-6}$
	1100	120	$10^{-5} \times 10^{-6}$
	1100	119	$10^{-5} \times 10^{-6}$
Al ₂ O ₃	900	90	2.6×10^{-5}
	900	120	10^{-5}
	1100	70	2.6×10^{-5}
	1100	80	10^{-4}
	1100	83	10^{-5}

Al-B₄C kompozit malzemelerinin sıvı hal prosesleri ile üretiminde 1100°C'ın altındaki sıcaklıklarda B₄C partikülleri, sıvı alüminyum tarafından yeterince ıslatılamamaktadır. Seramik partiküllerin ıslatılabilirliğini artırmak amacıyla genellikle partiküller ısıtılabilir tutulurlar veya kaplanırlar. (Kerti ve Toptan, 2006; Kerti ve Toptan, 2008; Toptan vd., 2009). Bununla birlikte, ıslatılabilirlik davranışı, metal-seramik arayüzeyini önemli ölçüde değiştiren reaktif bir bileşen ilavesiyle de geliştirilebilir. Yapılan çalışmalar bor karbürün ıslatılabilirliğinin, göreceli düşük kimyasal kararlılığından ve geniş bir bileşim aralığına sahip (B₄C-B₁₀C) olmasından etkilendiğini ortaya koymaktadır. Bu özellikleri, bor karbürün sıvı metaller ile tepkime verebileceğini ortaya koymakta (B ve C'un sıvı metal içinde ayrışması veya çözünmesi) ve sıvı metaldeki ıslatılabilirliğini geliştirmede ilave bir serbestlik derecesi sunmaktadır (Aizenshtein vd., 2008). Yapılan çalışmalar, seramik partikülleri ile sıvı alüminyum arasındaki ıslatma açısının artan alüminyum sıcaklığı ile azaldığını ortaya koymuştur (Çanakçı, 2006).

2.2 İslatılabilirliği İyileştirme Yöntemleri

Alüminyum matrisli kompozit malzemelerde ıslatılabilirlik, arayüzey enerjisini düşüren takviyenin kimyasal reaksiyonu ile artırılabilir. Aynı zamanda sıvı alüminyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakasının uzaklaştırılmasıyla da ıslatılabilirliğin arttığı bilinmektedir. Takviye seramik partiküllerinin ıslatılabilirliğini etkileyen parametreler; sıvı alüminyum alaşımlarının sıcaklığı, sıvı alüminyum matris-seramik takviye temas süresi ve ortam atmosfer basıncıdır. Genellikle sıvı alüminyum sıcaklığı ve temas süresi arttıkça ıslatılabilirlik artmaktadır. Vakum ya da inert atmosferde yapılan ergitmelerde de ıslatılabilirliğin arttığı bilinmektedir. Genel olarak düşük ıslatılabilirlik kimyasal ve mekanik yollarla iyileştirilebilir. Bunlar; matris metaline alaşım elementi ilavesi, takviye partiküllerinin ısıtma işlemi, takviye partiküllerin kaplanması ve mekanik işlemlerdir (Froyen, 1994).

2.2.1 Alaşım Elementi İlavesi

Matris alaşımına Li, Ca, Ti, Zr, Mg ve P gibi reaktif elementlerin katılması sıvı metalin yüzey gerilimini azaltarak ıslatmayı iyileştirici etki yapar. Bu etki üç şekilde gerçekleşebilir.

- Ergiyik metalin yüzey enerjisini düşürerek
- Katı-sıvı arayüzey enerjisini düşürerek
- Arayüzeyde kimyasal reaksiyon meydana getirerek

Bu mekanizmalardan birinin veya birkaçının oluşmasıyla güçlü arayüzeyler elde edilebilir. Sisteme ilave edilen bu reaktif elementler ergiyeğin katı-sıvı arayüzey enerjisini azaltarak ve kimyasal reaksiyonlar sonucu metal ve seramik arayüzeyinde bir metaller arası bileşik veya spinel oluşturularak atomik ölçüde bağlanmayı sağlarlar (Kerti 1998; Toptan 2006). Bu metallerin katılmasının sıvı alüminyumun yüzeyinde oluşan ve ıslatmayı engelleyen oksit filminin etkisini azalttığı da saptanmıştır.

Alüminyum alaşımlarına, ıslatmayı iyileştirmek için yaygın olarak Mg elementi ilavesi yapılmaktadır. Magnezyum, oksijen gidermek için kullanılan etkili bir elementtir. Magnezyumun yüzeydeki oksijen ile reaksiyona girmesiyle partikül yüzeyindeki oksit tabakası inceler ve ıslatılabilirlik iyileşir. İslatılabilirliğin iyileşmesi ile partiküllerin sıvı metal içerisinde karışımı kolaylaşmakta ve homojen partikül dağılımlı MMK üretimi gerçekleşmektedir. MMK'lerde ıslatılabilirlik arttıkça, aşınma direncinin, çekme mukavemetinin, sürünme ve yorulma direncinin arttığı bilinmektedir (Çanakçı 2006; Özdin, 2006).

2.2.2 Takviye Fazın Metalik Tabaka ile Kaplanması

Seramik partikül ve karbon fiber takviyeli MMK'lerin sıvı hal teknikleri ile üretimi üzerinde yapılan çalışmalar matris-takviye etkileşimini aradaki bir metal tabakasının artırdığını göstermiştir (Chu ve Lin, 2000; Rams vd., 2007). Seramik partiküllerin yüzeylerinin metalik bir tabaka ile kaplanması ile takviye-matris arayüzeyinde yapışma ve ıslatılabilirlik artırılmakta ve yüksek sıcaklıklarda takviye-matris arasında istenmeyen kimyasal reaksiyonların oluşumu önlenabilmektedir. Takviye fazının üzerindeki kaplama tabakası aynı zamanda sıvı metalinin takviyeye difüzyonunu önleyici etki yapmaktadır (Viala vd., 1997). Kaplama işleminin ıslatılabilirliği artırmasındaki temel mekanizması, metal ve seramik arasındaki atom transferini kolaylaştırmaktır (Kerti, 1998).

Takviye fazının yüzeyine ayrı ayrı seramik ve metalik kaplamalar yapılabildiği gibi; seramik-metalik çok tabakalı kaplamalar da yapmak mümkündür. Takviye fazın özelliklerini olumsuz etkilemeyen, üniform ve ince tabakalar daha caziptir. En önemli kaplama teknikleri, kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), sol-jel, termal sprey, elektrolitik ve akımsız kaplama teknikleridir (Viala vd., 1997). Kaplama yönteminin seçiminde, sistemde oluşturmak istenen kaplamanın özellikleri ve kaplama prosesinin uygulanabilirliği dikkate alınmalıdır.

Seramik partiküllerin kaplanmasında en çok tercih edilen metaller kolay ıslanabilen bakır (Cu) ve nikel (Ni)'dir. Akımsız kaplama yöntemi ile takviye malzemelerin yüzeyleri ince bir metalik tabaka ile kaplanabilmektedir (Kretz vd., 2004; Rams vd., 2007).

2.2.2.1 Akımsız Nikel Kaplama Tekniği

Partikül yüzeylerinin metalik bir tabaka ile kaplanmasında farklı metotlar kullanılmakla birlikte, akımsız kaplama yöntemi bu metotlardan en uygun olanıdır. Akımsız kaplamalar içerisinde nikel kaplamalar en önemli yeri tutar. Son yıllarda, metal matrisli seramik takviyeli kompozit malzeme üretiminde, seramik-metal etkileşimini artırmak amacıyla takviye malzemeleri akımsız nikel yöntemi ile kaplanarak matris metaline ilave edilmektedir.

Akımsız nikel kaplama tekniği, katalitik malzeme yüzeyinde, nikel iyonlarının bir redükleyici etkisiyle redüklenerek nikel metaline dönüşmesi esasına dayanır (Riedel 1992; Matik ve Çıtak, 2006). Akımsız nikel kaplama yöntemi ile kullanılan redükleyici türüne bağlı olarak Ni-P, Ni-B veya saf nikel kaplamalar elde edilebilmektedir (Zhu vd., 2008a, 2008b). Yöntem, metal veya metal olmayan altlıklar üzerine metalik nikel kaplamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda partiküller, fiberler ve hatta tüpler de bu yöntemle kolayca

kaplanabilmektedir. (Di Giampaolo vd., 1997; Zhu vd., 2008a, 2008b; Kamal ve Sathiyamoorthy, 2008).

Akımsız nikel kaplamanın, elektrolitik kaplamaya göre en büyük avantajı; üniform bir kaplama kalınlığı sağlaması, dolayısıyla düzgün olmayan yüzeylere bile eş kalınlıkta ve çözelti ile temas eden her yere kolaylıkla kaplanabilmesidir (Uncuoğlu 1997; Erdener 1999; Turan 2002). Elektrolitik kaplamalarda, malzeme yüzeyine dışarıdan verilen elektrik akımı, tüm yüzeye eşit verilemeyeceği için, düzenli, homojen ve aynı kalınlıkta kaplama yapmak mümkün değildir (Sisti ve Ruffini, 2008). Kısaca akımsız nikel kaplamaların üstünleri aşağıdaki sıralanmıştır.

- Çok az gözenekli ve yüksek korozyon dirençli olmaları
- Düzgün olmayan yüzeylere dahi eş kalınlıkta ve çözelti ile temas eden her yere kaplanabilmeleri
- İstenilen her kalınlıkta kaplanabilmeleri
- Aşınmaya dirençli ve ısıl işlemlerle yüksek sertliklere erişebilen nitelikte olmaları
- Metal veya metal olmayan yüzeylere dahi, belirli bir ön işleminden sonra başarılı bir şekilde kaplanabilmeleri (Çakır 1997).

2.2.2.2 Akımsız Nikel Kaplama Banyosu Bileşenleri

Tipik bir akımsız kaplama banyosu, metal tuzu, redükleyici ajan, kompleks ajanı ve stabilizatörden oluşmaktadır. Akımsız nikel kaplama banyolarında, nikel kaynağı olarak, en çok kullanılan metal tuzları, nikel klorür ve nikel sülfatlardır. Nikel iyonunun indirgenmesi için kullanılan redükleyiciler ise, hipofosfit, borhidrür, aminoboranlar ve hidrazindir. Bunların yanı sıra, akımsız nikel kaplama banyolarında, uygun kompleks oluşturmalar, stabilizatörler, hızlandırıcılar, tamponlayıcılar, frenleyiciler, pH ayarlayıcılar ve ıslatılabilirlik ajanları kullanılmaktadır (Riedel 1991, Henry 2000).

Akımsız nikel kaplama banyolarında nikel iyon kaynağı olarak kullanılan tuz çözeltileri; nikel sülfat, nikel klorür ve nikel asetatdır. Bunların bileşimleri ve içerdikleri % Nikel miktarları aşağıdaki görülmektedir.

Çizelge 2.2 Akımsız nikel banyolarında kullanılan Ni^{2+} kaynakları ve % Ni oranları

Kimyasal Formülü	Ni oranı
Nikel Sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	% 23
Nikel Klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	% 24,7
Nikel Asetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	% 23,6

Akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan en yaygın redükleyiciler aşağıdaki gibidir.

- Sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Sodyum borhidrür (NaBH_4)
- Hidrazin ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$)

Akımsız kaplama banyolarında redükleyici olarak hipofosfit kullanıldığında nikel-fosfor, bor hidrür kullanıldığında nikel-bor ve hidrazin kullanıldığında saf nikel kaplamalar elde edilmektedir.

Kompleks oluşturucu maddelerin görevi akımsız nikel banyo çözeltisinin kendi kendine ayrışmasını engellemek ve redüklemenin yalnız katalitik yüzey üzerinde meydana gelmesini sağlamaktır. Kompleks oluşturucular sodyum hipofosfitli banyolarda nikel fosfit çöküşünü engelleyerek banyoyu kararlı kılarlar. Ayrıca tampon görevi yaparak pH'nın ani düşmesini önlerler. Genelde serbest nikel iyonu konsantrasyonunu ayarlayan organik asitler veya tuzları kullanılır. Monokarboksilik asitler, dikarboksilik asitler, hidrokarboksilik asitler ve amonyak bunlar arasında sayılabilir. Genelde kompleks oluşturucuların varlığı, laktik asit dışında metalin redüklenme hızını düşürür.

Kompleks oluşturucuların etkisi ile yavaşlayan nikel kaplama hızı endüstriyel açıdan kabul edilemeyecek değerlere düşer. Bu hızı arttırmak için banyolara çok düşük oranlarda hızlandırıcılar ilave edilir. Genelde konsantrasyonları 2-20 ppm arasında değişir. Karbonik asitler ve çözünabilir florürler gibi bileşikler ve bazı solventler hızlandırıcı olarak kullanılabilir.

Akımsız nikel kaplama banyolarında kabul edilebilir bir kaplama hızı elde edebilmek için banyonun belirli oranda "kararsız" olması gerekir. Çalışma sırasında gelişen koşullar banyonun kararsızlığının aniden bozulmasına ve nikelin toz nikel veya nikel-fosfit (hipofosfitli çözeltilerde) veya nikel borür (borhidrürlü çözeltilerde) halinde çökmesine neden

olur. Çökmenin temelde nedeni banyoda kolloidal veya çok küçük boyutta katı çekirdeklerin bulunması veya meydana gelmesidir. Yüksek alan/hacim oranına sahip bu yüzeylerde redüklenme hızla gelişir ve banyo bozulur. Bu olaydan önce banyoda çok şiddetli bir gaz çıkışı olur ve siyah toz nikel açığa çıkar. Bu kararsızlığın kaynakları şunlar olabilir;

- Banyonun bölgesel fazla ısınması
- Redükleyicinin yüksek konsantrasyonlarda katılması ve banyoda yüksek redükleyici içeren bölgelerin oluşması
- Sistemdeki tozların yüzeyinde katalitik etki ile redüklenmenin başlaması
- Hipofosfitin ayrışması sonucu oluşan ortofosfitin, çözünürlük sınırının üzerindeki oranlarda banyoda bulunması
- Banyoda Pd gibi redüksiyonu hızlandıran elementlerin taşınması

Genelde banyoların iyi kontrolü, düzenli filtrasyonu ve karıştırılması bu sorunları büyük ölçüde önlemesine rağmen tehlikeyi tamamen ortadan kaldırmak için banyolara frenleyici veya kararlaştırıcı denilen katkı maddeleri katılır. Bu sayede kolloidal maddeler üzerinde redüklenme engellenmiş olur. Frenleyici olarak hipofosfitli çözeltilerde; tioüre gibi kükürtlü bileşikler, molibdat ve iyodat gibi oksidanlar, kurşun, bizmut gibi ağır metal iyonları kullanılabilir. Frenleyiciler çok düşük oranlarda bazen parlatici olarak görev görmelerine karşın, kritik konsantrasyonların üzerinde reaksiyonları tamamen durdurabilmektedir. Özellikle kükürtlü bileşikler başta olmak üzere bazıları da kaplamada iç gerilimlere neden olmakta, gözenekliliği artırmakta ve sünekliği azaltmaktadır. Bunun sonucu olarak kaplamanın korozyon ve aşınma direnci de azalmaktadır.

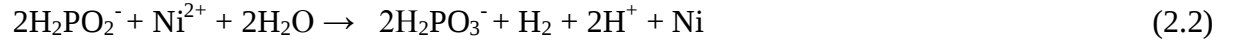
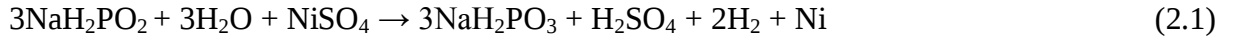
Kaplama sırasında meydana gelen reaksiyonlar, hidrojen iyonunun artması ile çözeltinin asitlik derecesini arttırır, yani pH değerini düşürür. Genellikle kompleks oluşturuvcu katkı maddeleri, pH' ı sabit tutma yani tamponlama yönünde etki gösterirlerse de zaman zaman banyoya amonyak, hidroksitler ve karbonatlar ilavesi ile pH' ın düşürülmesi sağlanır. pH' ın fazla düşmesi banyoda metal toplanma hızını büyük oranda azaltır. Özellikle pH değeri 3'ün altında ise çalışılmaz (Çakır, 1997).

2.2.2.3 Akımsız Nikel Kaplama Türleri

Akımsız nikel kaplamalar kullanılan redükleyici türüne bağlı olarak saf nikel, nikel-fosfor veya nikel-bor bileşiminde olabileceğine önceki bölümlerde değinilmişti. Bu bölümde akımsız nikel kaplama türleri akımsız Ni-P ve Ni-B olarak iki sınıfta incelenecektir.

2.2.2.4 Ni-P Kaplamalar

Ticari olarak kullanılan akımsız nikel kaplamaların büyük bir kısmı sodyum hipofosfitli ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) banyolardan elde edilir. Bu banyoların en temel avantajı bor bileşikleri ve hidrazin içeren banyolara göre maliyetinin düşük olmasıdır (Yazıcıoğlu, 2007). Hipofosfitli banyolarda Ni'in indirgenme reaksiyonları eşitlik (2.1), (2.2) ve (2.3)'te gösterilmektedir.



Ni'in indirgenme reaksiyonları, yüksek sıcaklıklarda ($60^\circ\text{C} \leq T \leq 95^\circ\text{C}$) katalitik aktif yüzeylerde gerçekleşir. Hipofosfitli akımsız Ni kaplama banyosunda, Ni'in indirgenme reaksiyonlarıyla birlikte eşitlik (2.4) ve (2.5)'deki reaksiyonlar gereği bir miktar fosfor ve moleküler hidrojen de oluşmaktadır.



Hipofosfit kullanılarak elde edilen kaplamalar yaklaşık % 3–15 P içeriğine sahip Ni-P alaşımı şeklindedir (Riedel 1991). Hipofosfit banyoları pH değerine bağlı olarak asidik veya alkali türde olabilir. Asidik hipofosfit banyoları, Ni kaynağı olarak nikel sülfat veya nikel klorür içerirler. Ortalama nikel konsantrasyonları 6–7 g/l, sodyum hipofosfit konsantrasyonları 20 g/l, organik asitler ve tuzlarının konsantrasyonları 10 ve 40 g/l arasındadır. Bu banyoların tercih edilen pH değerleri, $4 \pm 0,5$ işlem sıcaklıkları da $85\text{--}95^\circ\text{C}$ arasındadır. Kaplamadaki fosfor miktarı pH değerine bağlı olarak kontrol edilebilir. Genellikle pH yükseldikçe fosfor miktarı azalır ve kaplamanın özellikleri buna bağlı olarak değişir (Turan, 2002). Bu banyoların kaplama hızları oldukça yüksek olup, 20 -25 $\mu\text{m/saat}$ arasındadır (Krishnan vd., 2006)

Alkali banyoların en önemli dezavantajı 90°C 'ın üzerindeki sıcaklıklarda stabilitesini kaybetmesi ve pH'ı yükseltmek için kullanılan amonyağın bu sıcaklıklarda sistemden uzaklaşmasıdır. Dolayısıyla 90°C 'ın üzerindeki sıcaklıklarda pH'ı kontrol etmek zordur. Alkali banyolar düşük sıcaklık kaplamaları için ideal olup, genellikle plastiklerin kaplanması

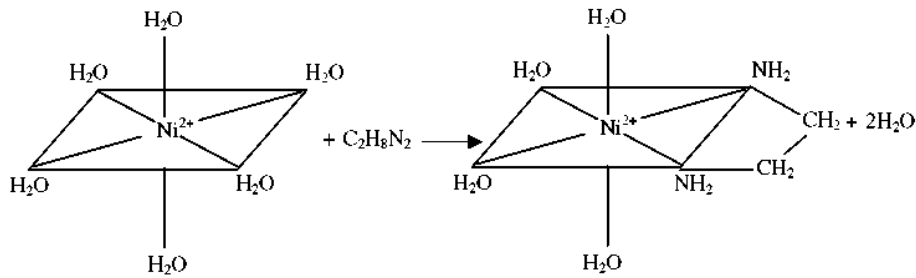
için kullanılır. Bu banyoların nikel ve hipofosfit konsantrasyonları da asidik banyolarla benzerdir. Ancak, asidik banyolardan farklı olarak, nikelin kaplanma hızı hipofosfit konsantrasyonu ile artar. Çok yüksek hipofosfit konsantrasyonlarında banyonun kararlılığı ve kaplamanın homojenliği bozulur (Riedel 1991; Krishnan vd, 2006).

2.2.2.5 Ni-B Kaplamalar

Akımsız nikel kaplama banyolarında en çok kullanılan bor bileşikler, sodyum bor hidrür (NaBH_4) ve aminoborlardır. Aminoborlar, sodyum bor hidrürlerden daha zayıf redükleyicilerdir. Sodyum bor hidrürlerin ideal kullanım koşulları alkali solüsyonlarda 90-95 °C iken, amino borlar zayıf asidik banyolarda düşük sıcaklıklarda kullanılırlar. Sodyum bor hidrür, asidik ve nötral çözeltilerde kolayca hidrolize olur (Riedel 1991). Benzer şekilde, pH değeri çok yüksek alkali çözeltilerde Ni^{2+} iyonları, nikel hidroksit çökeltileri oluşturarak akımsız nikel kaplamayı engelleyebilir. Ni^{2+} iyonları sulu çözeltilerde serbest iyonlar halinde bulunmak yerine $[\text{Ni}(\text{OH})_x]^{2+}$ ($x=1-6$) halinde su moleküllerine bağlanırlar Bu durumu önlemek için banyonun pH'ı yüksek değerlere ayarlanmadan önce, sisteme güçlü bir kompleks oluşturuvcu ilave edilmelidir. Ni-B banyolarda kullanılan önemli kompleks oluşturuvculardan biri de etilen diamin ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)'dir ve üç temel fonksiyonu vardır. Bunlar:

- Banyonun pH değerinin çok hızlı düşmesini önler.
- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ çökeltilerinin oluşmasını önler.
- Sistemdeki fazla serbest Ni^{2+} iyonlarının kontrolünü sağlar.

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi başlangıçta Ni^{2+} ile kompleks oluşturan altı su molekülünden ikisi bir $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ molekülü ile yer değiştirerek birinci tipteki nikel kompleksini oluşturabilir. Benzer şekilde iki veya üç $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ molekülü dört yada altı su molekülü ile yer değiştirerek iki ve üçüncü tiplerdeki nikel kompleksini oluşturabilir.



Şekil2.2 $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ yapısının şematik gösterimi (Zhu vd, 2008b)

Akımsız kaplama prosesi sırasında redükleyici ajan NaBH_4 , $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)^{2+}_x$ halindeki Ni^{2+} iyonlarını Ni 'ye redükler (Zhu vd. 2008b).



pH değeri 11 ve 14 arasında olan alkali banyolarda eşitlik (2.6) ve (2.7)'deki reaksiyonlara göre nikel borür ve metalik nikel oluşmasıyla akımsız Ni-B kaplamalar elde edilir (Chiba vd., 2005).

2.2.2.6 Akımsız Ni-P ve Ni-B Kaplamaların Karşılaştırılması

Akımsız Ni-B kaplamaların sertliği oldukça yüksek olup, bu tür kaplamalara yüksek oranlarda ısıtılma uygulanabilir. Ni-B kaplamaların aşınma dirençleri de oldukça yüksektir. Fakat bu kaplamaların maliyeti Ni-P kaplamalara göre daha yüksektir. Ni-B ve Ni-P kaplamalar arasındaki bazı farklar aşağıdaki gibidir.

- Ni-P kaplamalar, kaplandığı koşullarda amorf yapıda iken Ni-B kaplamalar genellikle Ni_2B şeklinde kristalin haldedir. Bu kaplamalar homojen bileşimde olmayıp farklı faz bileşimlerinde olabilir.
- Ni-B kaplamaların ergime derecesi oldukça yüksek olup, metalik nikelin ergime derecesine yakındır.
- Genel olarak akımsız Ni-B kaplamaların korozyon direnci akımsız Ni-P kaplamalardan düşüktür.
- Eğme testine dayalı, Ni-B kaplamaların süneklik değeri, yüksek fosforlu Ni-P kaplamalara göre 5 kat daha kötüdür (Krishnan, 2006).

2.2.3 Takviye Fazına Ön İşlem Uygulanması

Alüminyum matrisli kompozit malzemelerde, takviye fazlarının, sıvı metale ilave edilmeden önce yüzeylerinde bulunabilecek neminin giderilmesi ıslatmayı iyileştiren faktörlerden biridir. Takviye fazının belirli sıcaklığa kadar ön ısıtılması, ilave sırasında, sıvı metalin sıcaklığının aşırı düşmesini ve takviyeye temas eden sıvı metalin hemen katılaşarak ıslatmayı kötüleştirmesini önleyici etki yapar. Bu amaçla takviye ve matris malzemesine bağlı olarak parçacıklara 400-800°C arasında ön ısıtma uygulanabilir (Çanakçı, 2006).

Aynı zamanda, ısıtılma işlemi ile oksit olmayan seramik partikül veya fiberlerin yüzeylerini oksitleyerek matris malzemesi ile kimyasal reaksiyona girmesi sağlanabilir. Yüzeyde oksit

oluşumunun, oksitlerin metal ile bağlanabilirliği, metal atomlarının oksijen anyonları ile etkileşimi sonucu ıslanmayı arttırdığı kabul edilmektedir. Ancak, oksitlerin sıvı metal ile ıslanabilirliğinin zayıf olduğu da bilinmektedir (Kerti, 1998; Toptan, 2006). Bu çalışmada da takviye B_4C partiküllerin kısmi oksidasyonu ile yüzeylerinde bor oksit tabakası oluşturularak sıvı alüminyum tarafından ıslanabilirliğinin artırılması hedeflenmiştir.

3. ALÜMİNYUM BOR KARBÜR KOMPOZİT MALZEMELERDE İSLATILABİLİRLİK

Bor karbürün sahip olduğu yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, düşük yoğunluk gibi üstün mekanik ve fiziksel özellikler, alüminyum matrisli kompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Etkili bir takviye malzemesinden beklenen özellikleri karşılayan B_4C partikülleri, özellikle alüminyum matrisli kompozit malzemeler için oldukça cazip bir takviye malzemesi olması, Al- B_4C kompozit malzemelerin hem toz metalurjisi hem de döküm yöntemleri ile üretiminin çalışılmasına sebep olmuştur (Kennedy ve Brampton, 2001). Ancak B_4C tozlarının maliyetinin Al_2O_3 ve SiC tozlarına göre yüksek olması sebebiyle, B_4C takviyeli AMK'ler üzerine yapılan araştırmalar, diğerlerine göre sınırlı sayıda kalmıştır (Zhang vd., 2004).

Al- B_4C kompozit malzemelerin üretiminde, karşılaşılan temel sorun, özellikle ağırlık %10'un üzerindeki takviye oranları ve 1100°C ve altı gibi düşük sıcaklıklar için alüminyum metalinin takviye malzemesi olan bor karbür yüzeyini, etkili bağlanmayı sağlayabilecek ve bunun sonucunda kompozit malzemenin istenilen mekanik özelliklere sahip olmasını sağlayacak şekilde ıslatamamasıdır (Toptan vd., 2006).

Yapılan çalışmalar bor karbürün ıslatılabilirliğinin, göreceli düşük kimyasal kararlılığından ve geniş bir bileşim aralığına sahip (B_4C - $B_{10}C$) olmasından etkilendiğini ortaya koymaktadır. Bu özellikleri, bor karbürün sıvı metaller ile tepkime verebileceğini ortaya koymakta (B ve C'un sıvı metal içinde ayrışması veya çözünmesi) ve sıvı metaldeki ıslatılabilirliğini geliştirmede ilave bir serbestlik derecesi sunmaktadır (Aizenshtein, 2008).

3.1 Al- B_4C Arayüzeyi

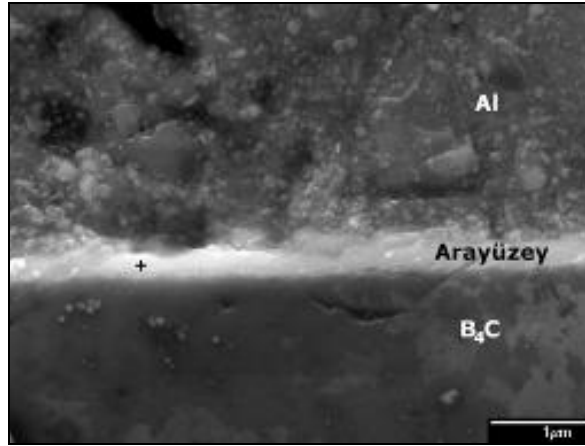
MMK'larda arayüzey; matris ve takviye arasında bağlanma ile geliştirilen ve kalınlığı bir angstromdan bir kaç angstroma kadar değişebilen bir alanı ifade eder. Arayüzeyin kimyasal ve mekanik olmak üzere iki önemli fonksiyonu vardır (Charles, 1969)

- Mekanik Fonksiyon: Yüken matristen takviyeye transferini kapsar.
- Kimyasal Fonksiyon: Matris-takviye arayüzeyindeki ıslatılabilirlik derecesini kapsar.

Mekanik fonksiyon, matris ile takviyenin, kenetlenmesiyle, kimyasal etkilerin yokluğunda mekanik bağlanma ile meydana gelir ve bu fiber takviyeli kompozit malzemelerin üretiminde önem taşır. Kimyasal fonksiyon ise, matris ve takviyenin atomlarının direkt kontak kurmasıyla oluşan ve elektron değişimi ile meydana gelen kimyasal bağlanma şeklindedir. Bu

türden bir bağlanma; metalik, iyonik ya da kovalent olabilir. Metalik bağ, diğerlerinden daha sünek olduğundan, MMK'lerde istenen bağdır (Rajan vd., 1998).

Al-B₄C kompozit malzemelerinde B₄C partiküllerinin reaktif bir element ile kaplanması ve/veya reaksiyona sokulması ile arayüzey oluşumu sağlanabilir. Sonuçta oluşan reaksiyon ürünleri, bağlardaki metalik karakteri artırarak bağlanmayı kuvvetlendirir. Toptan vd. (2009), Al-B₄C kompozit malzemelerini, K₂TiF₆ flaksı kullanarak 850°C sıcaklıkta döküm yöntemi ile üretmiştir. %10 takviye oranlarında, Al-B₄C arayüzeyinde titanyumlu reaksiyon tabakası meydana getirerek ıslatma açısından olumlu sonuçlar almışlardır (Şekil 3.1).



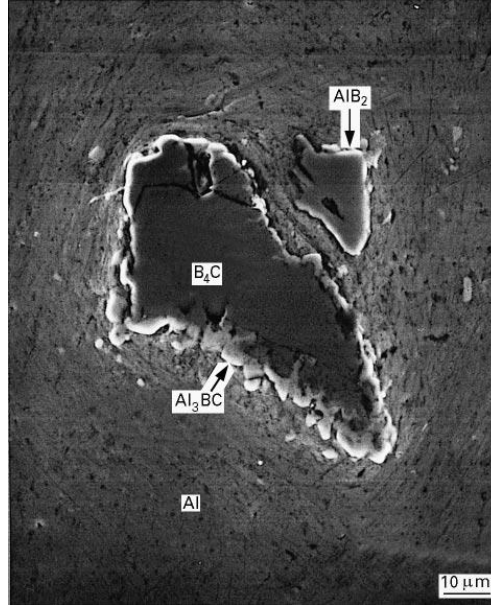
Şekil 3.1 Al-B₄C kompozit malzemelerinde titanyumlu reaksiyon tabakasından oluşan arayüze ait mikroyapı görüntüsü (Toptan vd., 2009)

3.2 Al-B-C Üçlü Sisteminde Oluşan Fazlar

Al-B-C sisteminde en az dokuz üçlü faz olduğu bilinmektedir. Literatürdeki çalışmalar, Al-B₄C sisteminde, 600–700 °C aralığında AlB₂, 700–900 °C aralığında ise AlB₂ ve Al₄BC fazlarının birlikte oluştuğunu ortaya koymaktadır. 900-980 °C aralığında ise oluşan başlıca ara faz Al₄BC iken, 1000-1050 °C arasında AlB₂₄C₄ fazı ile birlikte mekanik özellikleri oldukça kötü etkileyen Al₄C₃ fazının oluşmakta olduğu bilinmektedir (Pyzik ve Beaman, 1995).

627°C ve 900 °C aralığında B₄C'ün alüminyum ile kimyasal reaktivitesini araştıran Viala vd. (1997); bu sıcaklıklarda B₄C'ün katı ve sıvı alüminyumla etkileştiğini saptamıştır. 660°C'ın altındaki sıcaklıklarda (alüminyum katı halde iken) etkileşimin çok yavaş olduğunu, fakat üçlü karbür (Al₃BC) ve di borür (AlB₂) fazlarının oluşmasıyla etkileşimin arttığını belirlemiştir (Şekil 3.2). 660°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda Al sıvı halde olduğundan reaksiyon hızının keskin bir şekilde arttığını gözlemlemiştir. 868±4 °C'a kadar, reaksiyon ürünleri Al₃BC ve AlB₂'dür. 868°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda AlB₂ fazı Al₃B₄₈C₂ (β- AlB₁₂) ile yer

değiştirirken; Al_3BC fazı oluşmaya devam etmektedir. Her üç durumda da etkileşim, sırasıyla aşağıdaki aşamaları kapsayan aynı mekanizma ile meydana gelmektedir. Bunlar; alüminyumun B ve C tarafından doyurulması, çekirdeklenme ve Al_3BC ve karbonca fakir AlB_2 fazının çözünme-çökmesi ile büyümesi ve sonuçta Al_3BC fazı tarafından B_4C 'ün pasivizasyonu kademeleridir (Viala vd., 1997).



Şekil 3.2 647 °C'ta 450 saat ısıtılan Al- B_4C kompozit malzemede Al- B_4C arasındaki katı hal reaksiyonları ile Al_3BC ve AlB_2 kristallerinin büyümesi (Viala vd., 1997)

Genel olarak metalleri, bor karbür ile olan ara etkileşimlerine bağlı olarak 2 gruba ayırmak mümkündür. Birinci grup, Ti, Si, Al, Fe, ve Ni gibi metalleri içeren ve bor karbür ile tepkimeye girerek yeni karbür ve borür fazlarını meydana getiren elementleri kapsar. İkinci grubu ise Cu, Au, Ag ve Sn gibi reaktif olmayan metaller oluşturur. Bu gruptaki metallerin bor karbürle tepkimesi, karbürün ayrışması ile sınırlandırılır ve yeni fazların oluşumu önlenir. Reaktif olmayan metaller bor karbürü ve diğer oksit dışı seramikleri ıslatamazlar ve ıslatılabilirlik temas açıları 130-140° civarındadır. Islatılabilirlik davranışı, metal-seramik arayüzeyini önemli ölçüde değiştiren reaktif bir bileşen ilavesiyle geliştirilebilir (Aizenshtein vd., 2008)

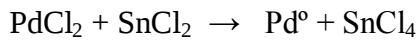
4. B₄C PARTİKÜLLERİNİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN DEĞİŞTİRİLMESİ

Al-B₄C kompozitlerinin döküm yolu ile üretiminde, B₄C partiküllerinin sıvı alüminyum tarafından ıslatılabilirliğini iyileştirmek amacıyla partiküllerin yüzey özellikleri çeşitli teknikler kullanılarak değiştirilebilir. B₄C partiküllerinin yüzeylerinin metalik bir tabaka ile kaplanmasında kullanılan en uygun yöntem akımsız kaplama yöntemidir. Akımsız kaplama yöntemi ile B₄C partiküllerinin yüzeyleri, sıvı alüminyum tarafından kolayca ıslatılabilen metalik nikel tabakası ile kaplanabilir.

Ayrıca, B₄C partiküllerini, belirli sıcaklıklarda kısmi oksitleyerek yüzeylerinde ince bir bor oksit (B₂O₃) tabakası oluşturulabilir. B₄C yüzeyinde oluşturulan B₂O₃'ün sıvı alüminyum tarafından ıslatılabilirliğinin B₄C'e göre daha yüksek olması tahmin edilmektedir.

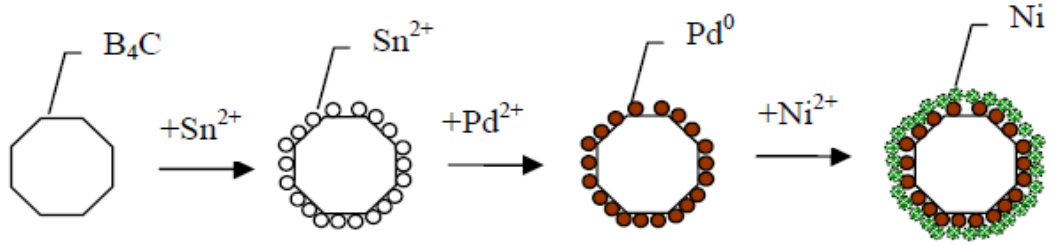
4.1 B₄C Partiküllerinin Akımsız Nikel Kaplanması

İletken olmayan seramik partiküllerin etkili bir şekilde akımsız nikel kaplanmasında, kaplama öncesi uygulanan ön yüzey işlemleri önemli rol oynamaktadır. Genel olarak bu işlemler, malzeme yüzeyinin hassaslaştırılması ve aktivasyon aşamalarını kapsamaktadır. Seramik partikül yüzeylerinin hassaslaştırmasında SnCl₂ ve HCl çözeltileri kullanılır. Kaplanmak istenen partiküller SnCl₂ ve HCl çözeltisinde yeterli süre çalkalanır. Bu esnada çözeltiden ayrılan Sn²⁺ iyonları partikül yüzeyine geçerek tercihli bölgelere tutunurlar. Aktivasyon aşamasında ise PdCl₂ ve HCl çözeltileri kullanılır. Pd²⁺ iyonları, Eşitlik 4.1'e göre Sn²⁺ iyonlarını, Sn⁴⁺'ya oksitleyerek kendileri Pd⁰'a dönüşürler (Kang vd., 2002).

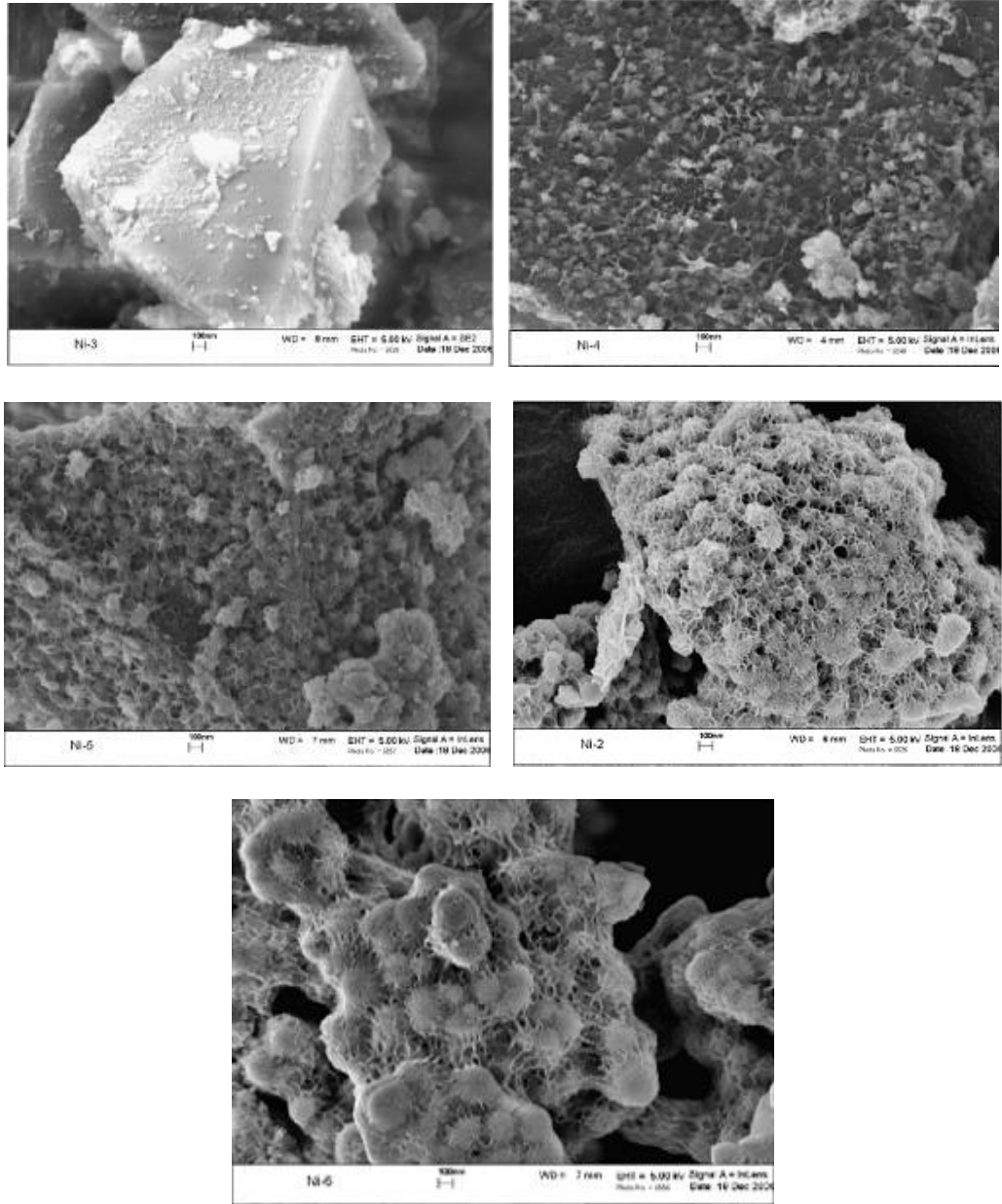


Bu Pd⁰ atomları, katalitik merkez rolünü üstlenerek akımsız nikel kaplamanın başlamasını sağlarlar. Akımsız kaplama sırasında oluşan Ni⁰ iyonu da katalitik etki gösterdiğinden proses otokatalitik olarak devam eder. B₄C partiküllerinin akımsız nikel kaplanması şematik olarak Şekil 3.1'te gösterilmektedir (Zhu ve Lu, 2006).

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde Zhu ve arkadaşlarının B₄C partiküllerinin yüzeylerini akımsız yöntemle farklı kalınlıklarda Ni-B nano tabakası ile kapladığı görülmektedir.



Şekil 4.1 B_4C partiküllerinin akımsız nikel kaplanmasının şematik olarak gösterilmesi (Zhu ve Lu, 2006)



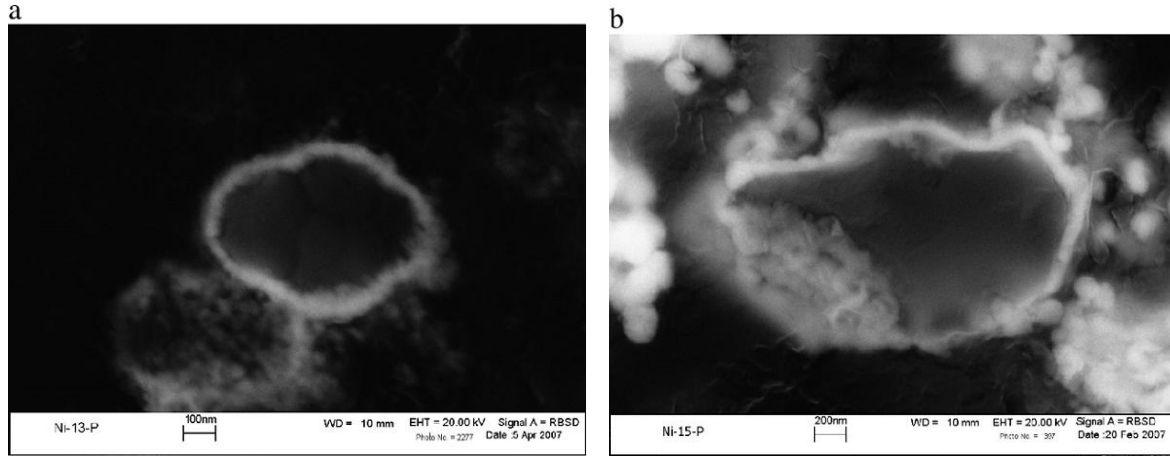
Şekil 4.2 a) 1 nm, b) 5 nm, c) 10 nm, d) 20 nm ve e) 50 nm, kalınlıklarda Ni-B kaplanan B_4C partiküllerinin SEM görüntüleri (Zhu vd., 2008a)

Şekil 4.2 a, b, c, d ve e karşılaştırıldığında 5 nm Ni-B kalınlığının en üniform tabaka olduğu görülmektedir (Şekil 4.2b). İnce Ni-B nano tabakası, B₄C partiküllerinin yüzeylerinin tamamını sürekli bir şekilde kaplamıştır. Çalışmada kullanılan akımsız nikel kaplama banyosunun kimyasal bileşimi Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Akımsız Ni-B kaplama banyosunun kimyasal bileşimi (Zhu ve Lu, 2006)

Banyo Bileşimi	Mol/L
NiSO ₄ .6H ₂ O	0.079
C ₂ H ₈ N ₂	0.237
NaBH ₄	0.079

Şekil 4.3’te farklı kalınlıklarda Ni-B tabakası ile kaplanan B₄C partiküllerinin SEM kesit görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.3 a)’da Ni-B kalınlığı 5 nm olduğunda, yatay kesit görüntüsünden ölçülen kalınlık 43 nm’ dir. Şekil 3.3 b)’de kalınlık 50 nm olduğunda gerçek nano tabaka kalınlığı 90 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.3 Farklı Ni-B kalınlıklarda kaplanan B₄C partiküllerinin kesit SEM görüntüleri
a) 5 nm kalınlık ve **b)** 50 nm kalınlık (Zhu vd., 2008a)

Mikroyapısal incelemelerde, kaplama kalınlıklarının, hedeflenen kaplama kalınlıklarından daha büyük olmasının genel olarak üç nedeni aşağıdaki gibidir.

- Akımsız nikel kaplamada, teorik kaplama kalınlığına ilişkin hesaplamalar saf nikel üzerinden yapılmaktadır.

- Partiküllerin üzerindeki kaplama tabakası, son derece sert olan B₄C partiküllerine göre oldukça yumuşaktır. Bu nedenle, numune hazırlama sırasında kaplama tabakası bir miktar şekillenerek B₄C partiküllerinin üzerine doğru sıvanır.
- Numune hazırlama sırasında seçilen kaplama kesidi, partikülün rastgele konumundan dolayı, eğime bağlı olarak gerçek tabaka kalınlığını verecek oryantasyonda bulunmayabilir ve eğim yönüne bağlı olarak daha kalın tabakalar halinde görülebilir (Zhu vd., 2008a).

4.2 B₄C Partiküllerinin Kısmi Oksidasyonu

B₄C partiküllerini oksitleyerek yüzeylerinde ince bir B₂O₃ filminin oluşturulması ile sıvı alüminyum tarafından ıslatılabilirliği iyileştirilebilir. Rombohedral kristal yapıya ve kovalent bağa sahip bir bileşik olan B₄C'ün yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direnci düşüktür (Lee ve Speyer, 2003; Speyer ve Lee, 2004). Bor karbür partiküllerinin oksidasyonu partikül boyutu ve sıcaklığa bağlıdır. Küçük partiküllerin yüzey alanlarının daha büyük olmasına bağlı olarak oksidasyon oranı da daha fazladır. B₄C havada oksitlendiği zaman B₄C partiküllerin yüzeyinde B₂O₃ cam filmi oluşur (Li ve Qiu, 2007). Yüksek sıcaklıklarda B₂O₃'ün buhar fazına geçmesi oksidasyon prosesinde farklılıklara neden olmaktadır (Lee ve Speyer, 2002; Li ve Qiu, 2007). Kuru havada, bor karbürün oksidasyon hızı, sıcaklıkla artmaktadır. 1200 °C'nin altında B, C ve O'nun oksit tabakası boyunca difüzyonu nedeniyle oksidasyon prosesi sınırlandırılmaktadır. 1200°C'nin üstündeki yüksek sıcaklıklarda, B₂O₃'in buharlaşma hızının, B₄C'nin oksitlenme hızından yüksek olduğu bilinmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar, oksidasyon başlangıç sıcaklığının su buharlı ortamda, kuru havaya göre daha düşük olduğunu ortaya koymuştur. Düşük sıcaklıklarda B₄C; su buharında kuru havaya göre daha hızlı oksitlenmektedir. 700°C'nin üstündeki sıcaklıklarda kuru havadaki oksidasyon hızı su buharı - hava karışımındaki oksidasyon hızını geçmektedir. Bunun nedeni, B₄C yüzeyinde B₂O₃'ün varlığı suda oksidasyonu engellerken havada böyle bir etki göstermemektedir. Kuru havada lineer oksidasyon kinetiği gözlemlenirken, su buharında non-lineer oksidasyon kinetiği gözlemlenmektedir. Kuru atmosferde bor karbür ile oksijen ya da su buharı arasında oluşabilecek reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



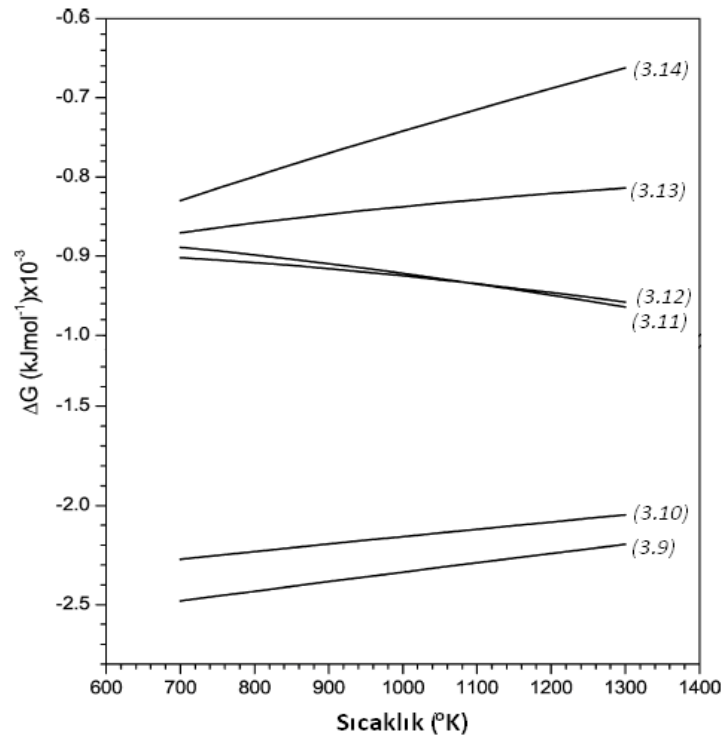


Şekil 4.5’de görüldüğü gibi tüm reaksiyonların serbest enerjileri negatif ve hepsinin termodinamik açıdan gerçekleşmesi mümkündür. (3.9) nolu eşitlik düşük sıcaklıklarda bile en iyi termodinamik uygunluğu sağlamaktadır (Li ve Qiu, 2007).

Reaksiyon denklemlerine bakıldığında ana ürünün ergime noktası düşük (450°C) camsı B_2O_3 olduğu açıkça görülmektedir (Viricelle vd., 2001). B_4C partiküllerinin eşitlik (3.9)’a göre B_2O_3 ’e dönüşmesi aşağıdaki adımlarda gerçekleşmektedir.

- B_4C partikülleri ile oksijenin $\text{B}_4\text{C}/\text{B}_2\text{O}_3$ arayüzeyinde kimyasal reaksiyonu
- Oksijen gaz reaktanların, B_4C partiküllerinin yüzeyine difüzyonu
- CO_2 ve CO gaz reaksiyon ürünlerinin B_2O_3 tabakasından dış yüzeye difüzyonu

Bu adımlar bazı durumlarda oksidasyon hızını sınırlandırılabilir. En küçük hız sabitine sahip olan reaksiyon en yavaştır ve oksidasyon hızını kontrol eder. Eşitlik (3.9)’da CO_2 ’in kısmi basıncının düşük olması nedeniyle difüzyonu hızlıdır.



Şekil 4.4 B_4C ’ün oksijen ve su buharı ile olası oksidasyon reaksiyonları için gibbs serbest enerjilerinin değişimi (Li ve Qiu, 2007)

Oksidasyon prosesi sonucunda koruyucu olmayan filmler oluştuğunda, lineer bir oksidasyon kinetiği gözlemlenir. Böyle durumlarda genellikle oksidasyon kinetiği kimyasal yüzey kontrollü bir reaksiyonla açıklanır. Oksidasyon prosesi, ince filmlerin gelişmesiyle geciktiriliyorsa, film koruyucu bir kaplama gibi davranır ve genellikle logaritmik, kübik ya da parabolik bir büyüme prensibini takip eder. B_4C partiküllerinin oksidasyon mekanizması aşağıdaki üç prosesle açıklanabilir.

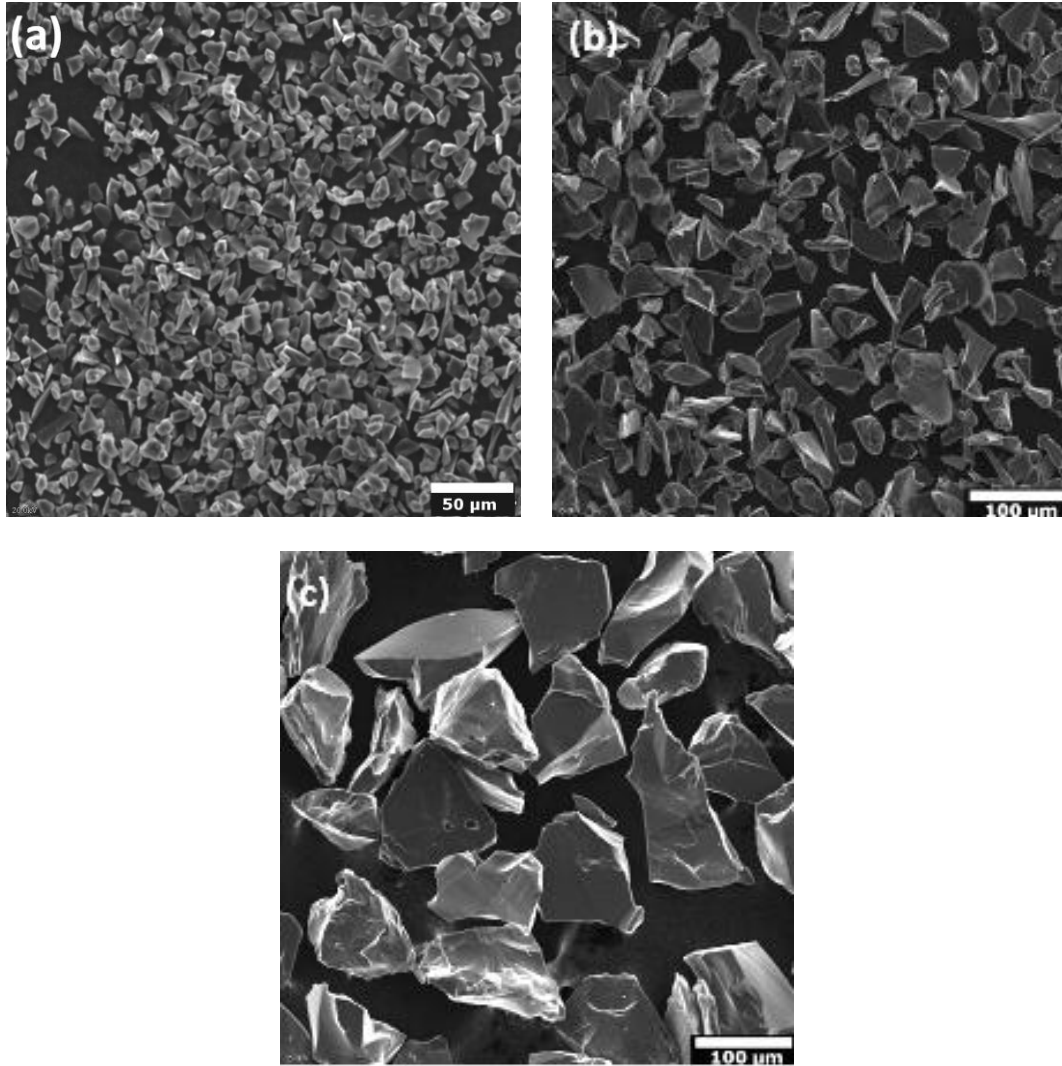
- Oksijenin, oksit tabakası boyunca B_4C/B_2O_3 arayüzeyine difüzyonu. Bu aşama hızlıdır.
- B_4C ile oksijenin B_4C/B_2O_3 arayüzeyinde kimyasal reaksiyonu sonucu homojen, sıvı bir B_2O_3 tabakasının oluşması. Bu adım da hızlıdır. Sıcaklık ve zamanla B_2O_3 tabakasının kalınlığı artar ve B_4C tanesi koruyucu bir skala içine gömülür ve aşırı oksidasyon engellenir ya da geciktirilir.
- B_2O_3 'ün uçuculuğunun başladığı sıcaklıktan sonra, buharlaşmaya bağlı olarak oksidasyon hızı yavaşça azalmaya başlar (Li ve Qiu, 2007).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, alüminyum matrisli kompozit malzemelerde takviye olarak kullanılan B_4C partiküllerinin yüzey özelliklerini modifiye etmek amacıyla 2 farklı yöntem denenmiştir. Birinci yöntemde B_4C partiküllerinin yüzeyleri akımsız nikel tekniği ile kaplanmış; ikinci yöntemde ise partiküller oksitlenerek yüzeylerinde B_2O_3 filmi oluşması sağlanmıştır. Akımsız nikel kaplanan B_4C partikülleri ile alüminyum matrisli kompozit üretimi gerçekleştirilerek ıslatılabilirlik problemi giderilmeye çalışılmıştır.

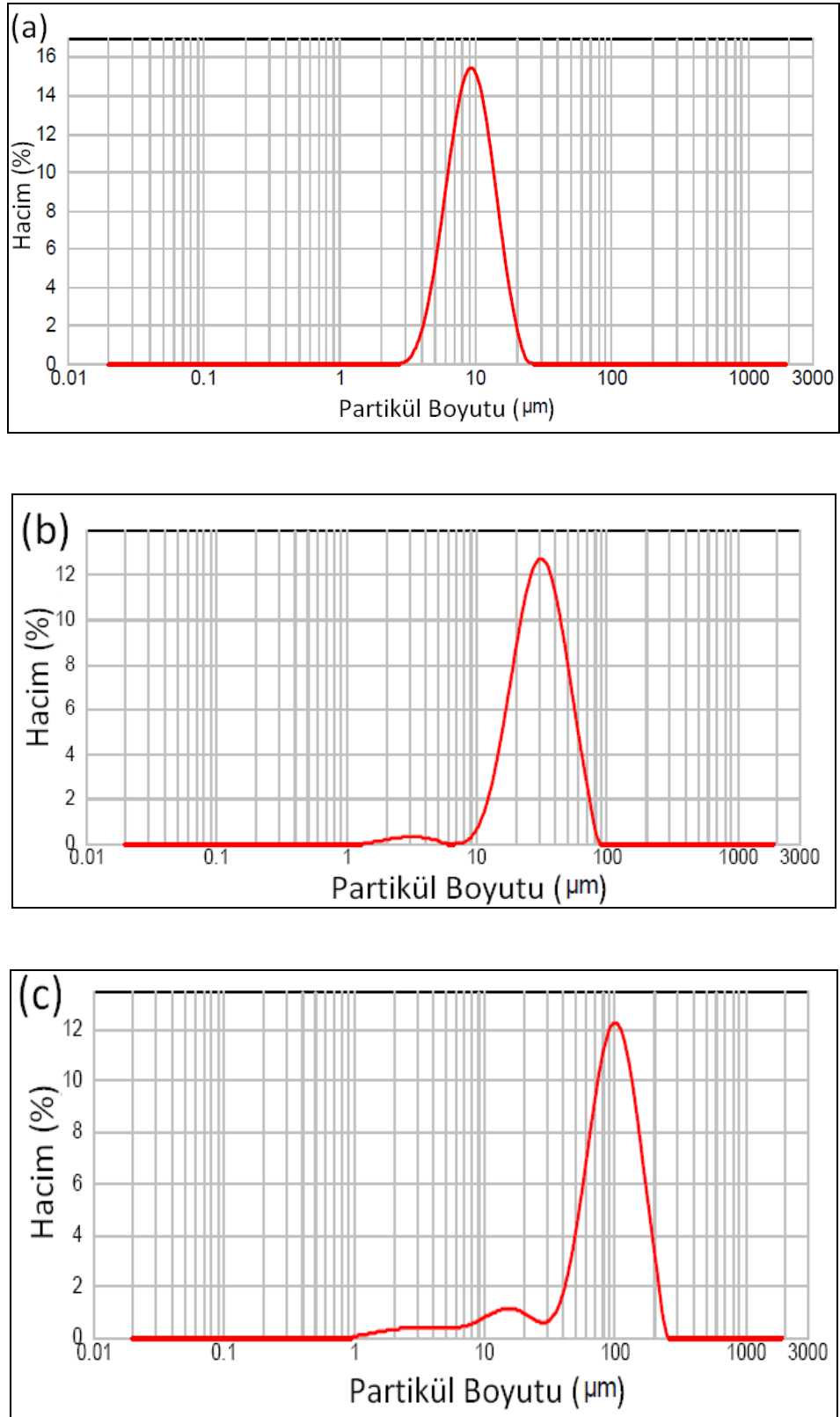
5.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada Şekil 5.1’de SEM görüntüleri verilen, ortalama partikül boyutları $10\ \mu m$, $32\ \mu m$ ve $93\ \mu m$, spesifik yüzey alanları sırasıyla $0,705\ m^2/g$, $0,253\ m^2/g$ ve $0,176\ m^2/g$ olan B_4C partikülleri kullanılmıştır.



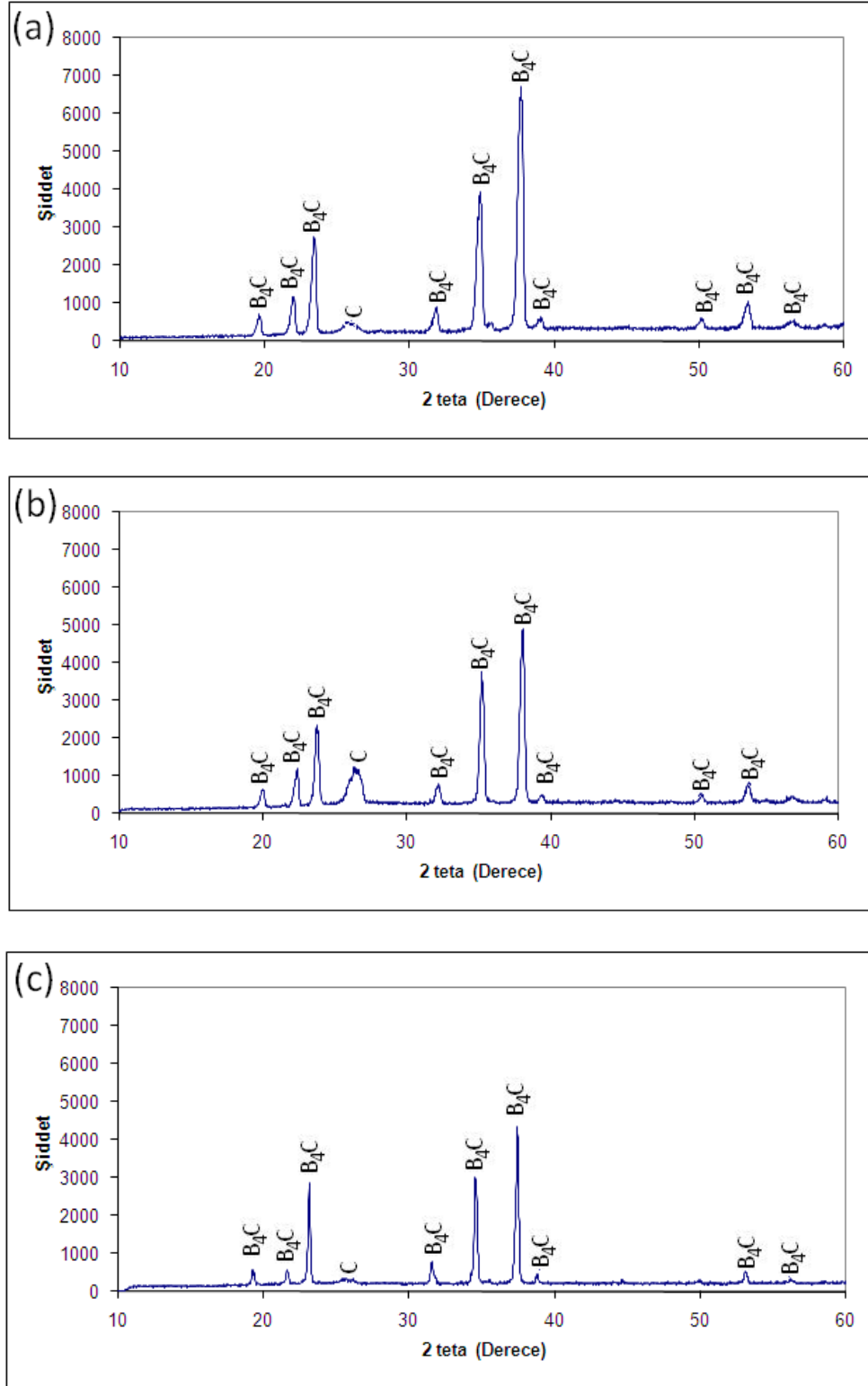
Şekil 5.1 Ortalama boyutları **a)** $10\ \mu m$, **b)** $32\ \mu m$, **c)** $93\ \mu m$ olan B_4C partiküllerine ait SEI modunda alınan SEM görüntüleri

Kullanılan B₄C partiküllerinin boyut dağılımları Şekil 5.2’de yer almaktadır.



Şekil 5.2 Ortalama boyutları **a)** 10 μm, **b)** 32 μm, **c)** 93 μm olan B₄C partiküllerine ait boyut dağılımları

Ortalama boyutları 10 μm , 32 μm ve 93 μm olan işlem görmemiş partiküllerin bileşenleri XRD analizi ile belirlenmiş olup, her bir boyut için analiz sonuçları Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Ortalama boyutları **a)** 10 μm , **b)** 32 μm , **c)** 93 μm olan B_4C partiküllerinden alınan XRD spektrumları (işlem görmemiş)

Akımsız nikel kaplama işleminden önce, partiküllerin yüzeylerini hassaslaştırmak için $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve HCl çözeltileri, aktifleştirmek için de PdCl_2 ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. Ni-P kaplama banyosunda, Ni^{2+} kaynağı olarak nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), redükleyici olarak sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), kompleks oluşturucu olarak sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$) ve pH ayarı için amonyak (NH_3) solüsyonu kullanılmıştır. Partiküllerin akımsız kaplanması sırasında kullanılan tüm kimyasal malzemeler Merck Firması'ndan tedarik edilmiştir.

Akımsız nikel kaplanan partikülleri karakterize etmek için partiküller soğuk monte işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde monte malzemesi olarak reçine ve sertleştirici kullanılmıştır.

Deneylerin Al- B_4C kompozit malzeme üretimi aşamasında saf alüminyum olarak, Seydişehir Eti Alüminyum'dan tedarik edilen ticari saf (AA 1070) alüminyum alaşımı kullanılmıştır. AA 1070 alaşımının kimyasal bileşimi Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Deneylerde kullanılan ticari saf alüminyumun (AA 1070) kimyasal bileşimi

%Al	%Cu	%Si	%Fe	%Sn	%Cr	%Ni	%Zn	%Pb	%Ti
99.52	0.013	0,051	0,237	0,029	0,005	0,003	0,003	0.019	0.008

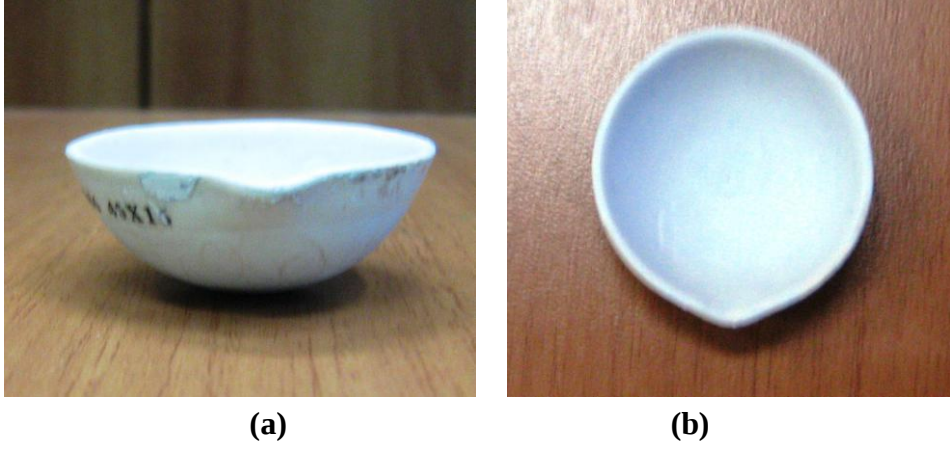
Ergitme işlemi iç çapı 6 cm, yüksekliği 15 cm olan grafit potalarda gerçekleştirilmiştir. Döküm deneyleri sırasında pota ve karıştırıcılardan geçecek kalıntıların (emprüte) engellenmesi amacıyla grafit pota bor nitrür ile kaplanmıştır. Bor nitrür ile kaplanmış grafit pota Şekil 5.4'te görülmektedir.



Şekil 5.4 Kompozit üretiminde kullanılan bor nitrür kaplı grafit pota

Üretilen kompozit numunelerin metalografik hazırlanması aşamasında elmas katkılı zımpara ve solüsyonlar kullanılmıştır

Partiküllerin kısmi oksidasyonu çalışmalarında, altlık olarak Şekil 5.5'te gösterilen 4 mm çapında bor nitrür ile kaplanmış seramik kroze kullanılmıştır.



Şekil 5.5 Oksidasyon deneylerinin yapıldığı bor nitrür kaplı seramik kroze
a) Yandan görünüş, b) Üstten görünüş

5.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

B_4C partiküllerini akımsız nikel kaplama prosesi Şekil 5.5'te gösterilen ısıtıcı kontakt termometreli manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Akımsız kaplama banyosunun pH ölçümleri Hanna marka pH metre ile gerçekleştirilmiştir. B_4C partiküllerinin tartılmasında 0,0001 g hassasiyetli terazi kullanılmıştır. Akımsız nikel kaplanan partiküller, Şekil 5.8b'de gösterilen etüvde kurutulmuştur.



Şekil 5.6 Akımsız nikel kaplamanın yapıldığı manyetik karıştırıcı

Külçe olarak tedarik edilen ticari saf alüminyum malzemenin kesiminde şerit testere kullanılmıştır. Kompozit malzeme üretiminde Şekil 5.6'da gösterilen Reterm marka induksiyon fırını ve sıcaklık ölçümlerinde grafit kılıflı NiCr-Ni termokupl kullanılmıştır. Mikroyapısal incelemeler için numuneler Metacome T255/300 numune kesme cihazında

elmas katkılı disk ile kesilmiş, elmas katkılı zımpara ve solüsyonlar kullanılarak metalografik olarak hazırlanmıştır.

Akımsız nikel kaplanmış partiküllerin karakterizasyon çalışmaları için JEOL JSM 5410 LV markalı tarama elektron mikroskobu kullanılmıştır. Döküm kompozit numunelerin karakterizasyonunda ise JEOL JSM 7000F alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (FEG-SEM) kullanılmıştır.



Şekil 5.7 Alüminyumun ergitilmesinde kullanılan indüksiyon fırını



(a)



(b)

Şekil 5.8 Oksidasyon çalışmalarında kullanılan Proterm ısıtılma fırını, b) Nikel kaplanan partiküllerin kurutulmasında kullanılan etüv

Farklı boyutlardaki B_4C partiküllerinin oksidasyon sıcaklıklarının belirlenmesine yönelik olarak PerkinElmer marka cihazda partiküllerin DTA/TG analizleri gerçekleştirilmiştir.

Oksidasyon prosesi sonrasında numunelerdeki faz analizleri X-ışınları difraktometresi (XRD) ile CuK α radyasyonu kullanılarak Rigaku MiniFlex cihazda gerçekleştirilmiştir.

5.3 Deneylerin Yapılışı

5.3.1 B₄C Partiküllerinin Akımsız Nikel Kaplanması

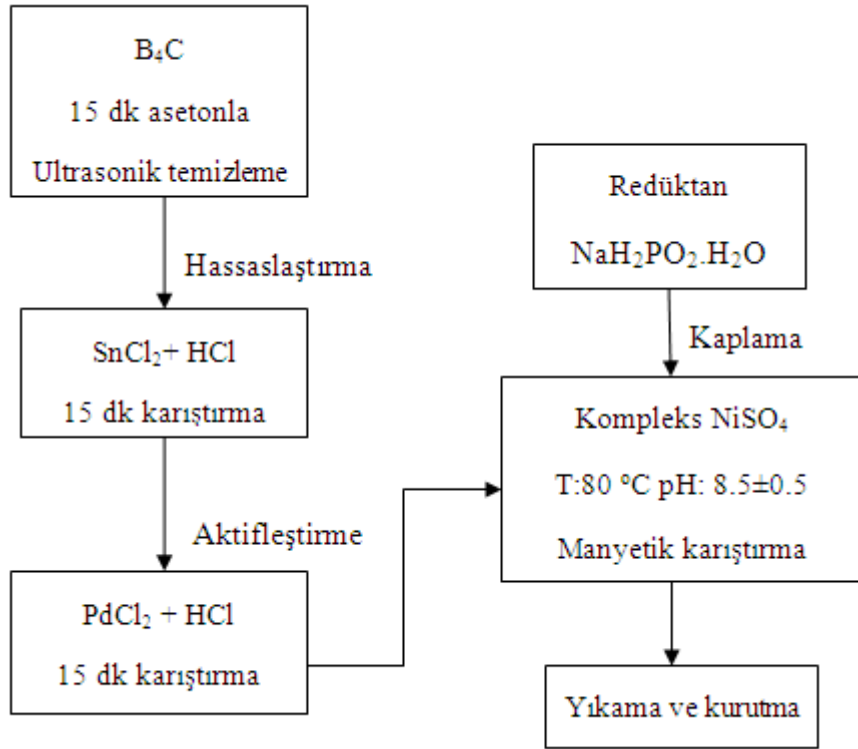
Akımsız nikel kaplama çalışmalarında ortalama boyutları 32 ve 93 μ m olan B₄C partikülleri kullanılmıştır. Akımsız kaplama işlemi öncesinde, B₄C partiküllerinin yüzeyleri asetonla 15 dk ultrasonik temizleyicide temizlenmiştir. Yüzeyleri temizlenen partiküller saf su ile yıkandıktan sonra akımsız nikel kaplama aşamalarına geçilmiştir. 1,5 $\pm$ 1 g ağırlığındaki B₄C partiküllerinin yüzeyleri, SnCl₂.2H₂O ve HCl çözeltisinde 15 dk karıştırılarak hassaslaştırılmıştır. Yüzeyleri hassas hale gelen partiküller benzer şekilde PdCl₂ ve HCl çözeltisinde 15 dk karıştırılarak aktifleştirilmiştir. Bu şekilde akımsız nikel kaplama işleminden önce uygulanan hassaslaştırma ve aktivasyon aşamalarında B₄C partiküllerinin yüzeylerinin katalitik hale gelmesi sağlanmıştır. Hassaslaştırma ve aktivasyon kademelerinde gerekli olan Sn²⁺ ve Pd²⁺ iyonlarının miktarları; her iki iyonun atom yarıçapına bağlı olarak kapladığı yüzey ve B₄C partiküllerinin spesifik yüzey alanına bağlı olarak teorik bir hesaplama ile belirlenmiştir. Sn²⁺ iyonu miktarı için bu hesaplamanın yaklaşık 100 katı, Pd²⁺ iyonu miktarı için de yaklaşık 150 katı değerlerle çalışılmıştır.

Akımsız Ni-P kaplama banyosunda, Ni²⁺ kaynağı olarak nikel sülfat (NiSO₄.6H₂O), redükleyici olarak sodyum hipofosfit (NaH₂PO₂.H₂O) ve kompleks oluşturucu olarak sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇.5,5H₂O) kullanılmıştır. Banyo sıcaklığı 80 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C, pH değeri amonyak solüsyonu kullanılarak 8,5 $\pm$ 0,5 olarak belirlenmiştir. Kaplama banyosu manyetik olarak karıştırılmıştır. B₄C partiküllerinin akımsız nikel kaplanmasına sürenin etkisini incelemek amacıyla partiküller 10, 20, 30 ve 40 dk sürelerde ve iki farklı redüktan ilave yöntemiyle akımsız Ni-P kaplanmıştır. Sürenin ve redüktan ilave yönteminin optimize edilmesiyle farklı kalınlıklarda Ni-P kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Akımsız Ni-P kaplama banyosu bileşenleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Akımsız Ni-P kaplama aşamalarında kullanılan solüsyonlar ve bileşimleri

Aşama	Ni-P Kaplama Solüsyonu
Hassaslaştırma	6,31 g/l Sn^{2+} 40 ml/l serbest HCl
Aktivasyon	0,12 g/l Pd^{2+} 2,5 ml/l serbest HCl
Ni-P Kaplama	12 g/l Ni^{2+} 20 g/l $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 120 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Ni-P kaplanan B_4C partikülleri saf su ile yıkanarak etüvde kurutulmuştur. Kaplanan partiküllerin yüzey morfolojileri ve kesit görüntüleri EDS donanımlı SEM’de karakterize edilmiştir. Şekil 5.9, B_4C partiküllerinin akımsız Ni-P kaplama aşamalarını kısaca özetlemektedir.

**Şekil 5.9** Akımsız Ni-P kaplama akış şeması

5.3.2 Akımsız Nikel Kaplanmış B₄C Partikülleri ile Alüminyum Matrisli Kompozit Üretimi

Islatılabilirliğini artırmak amacıyla yüzeyleri akımsız nikel kaplanan 93 ve 32 µm boyutlarındaki B₄C partikülleri ticari saf alüminyum matrise ilave edilerek döküm yöntemi ile kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Ergitme esnasında, yüzeyden oksit tabakasının uzaklaştırılması için K-Al-F flaksı kullanılmıştır.

Ağırlıkça % 1 nikel kaplanmış B₄C ile takviye edilen 250 gram ticari saf alüminyum, bor nitrür kaplı grafit potada indüksiyon fırınında ergitilmiştir. Nikel kaplı partiküller 850 ve 700 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta ergiyik alüminyuma ilave edilmiş ve 2,5 dk tutma süresinin sonunda aynı sıcaklıklarda dökümler kokil kalıba yapılmıştır.

Döküm kompozit numuneler metalografik olarak hazırlanıp JEOL JSM 7000F alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (FEG-SEM) kullanılarak mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

5.3.3 B₄C Partiküllerinin Kısmi Oksidasyonu

Kısmi oksidasyon çalışmalarında ortalama boyutları 10 µm, 32 µm ve 93 µm olan, 0,5 ±0,01 g B₄C partikülleri, çapı 4 mm olan porselen krezeller kullanılarak muffle fırında oksitlenmiştir. Her üç boyuttaki partiküller, DTA/TG analizleri ve literatürden yararlanılarak 600 ve 650 ve 700 °C'ta 10 ile 120 dakika arasında 10'ar dakika ara ile değişen sürelerde oksidasyona tabi tutulmuştur. B₄C partikülleri, krezelere eşit yığın yüksekliğinde konulmuş ve tartım işlemleri 0,0001 g hassasiyetli terazi ile gerçekleştirilmiştir. B₄C partikülleri bulunan porselen krezeller oksidasyon sıcaklığında, aynı anda fırına konulup 10'ar dakika ara ile fırından alınarak tekrar tartılıp, numunelerin ağırlık değişimleri belirlenmiştir.

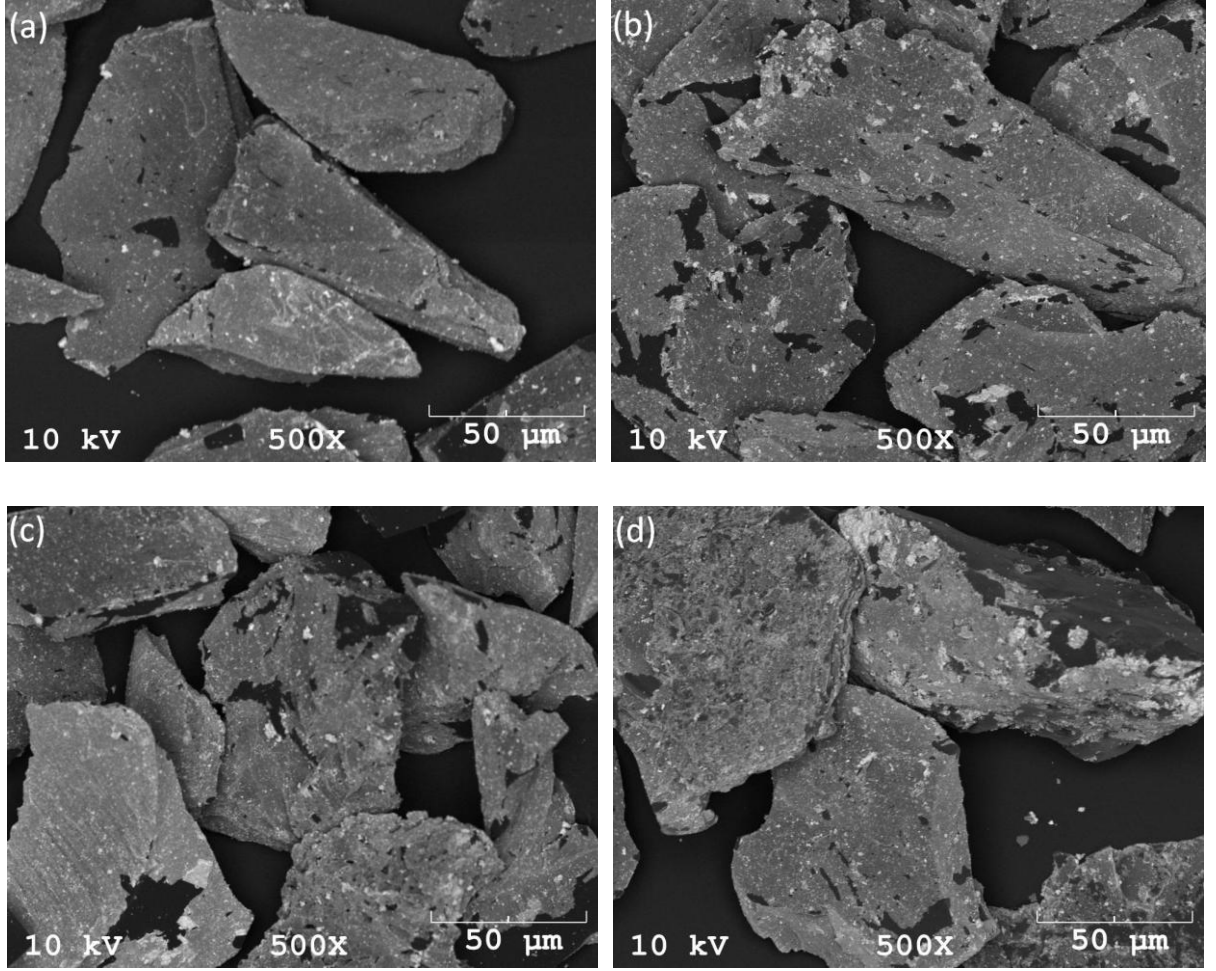
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

6.1 B₄C Partiküllerinin Akımsız Nikel Kaplanması

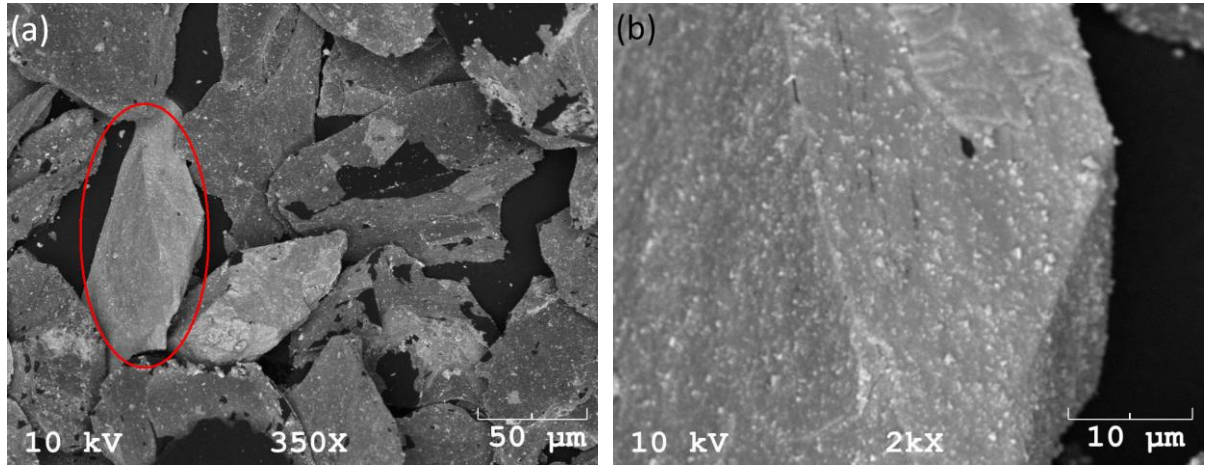
B₄C partiküllerini akımsız Ni-P kaplama koşulları kısaca Çizelge 6.1’de özetlenmiştir. Ortalama boyutları 93 µm olan B₄C partikülleri 50 nm hedef kalınlığında 10, 20, 30 ve 40 dk sürelerde akımsız Ni-P kaplanmıştır. Kaplama prosesi esnasında redüktan NaH₂PO₂.H₂O (sodyum hipofosfit) akımsız kaplama banyosuna iki farklı yöntemle ilave edilmiştir. Birinci yöntemde kaplama prosesinin başlangıcında tek seferde banyoya ilave edilirken, ikinci yöntemde zamana bağlı olarak 5 ml/dk hızla banyoya ilave edilmiştir. Şekil 6.1’de redüktanın banyoya tek seferde ilave edildiği Ni-P kaplamalar gösterilmiştir.

Çizelge 6.1 B₄C partiküllerinin akımsız nikel kaplama parametreleri

Numune Adı	B ₄ C Boyutu (µm)	Ni:B ₄ C Oranı (g)	Hedef Kaplama Kalınlığı (nm)	Süre (dk)	Redüktan İlave Hızı
A1	93	0.081	50	10	Tek seferde
A2	93	0.081	50	20	Tek seferde
A3	93	0.081	50	30	Tek seferde
A4	93	0.081	50	40	Tek seferde
A5	93	0.081	50	10	5 ml/dk
A6	93	0.081	50	20	5 ml/dk
A7	93	0.081	50	30	5 ml/dk
A8	93	0.081	50	40	5 ml/dk
A9	93	1.215	750	30	10 ml/dk
A10	93	1.62	1000	30	10 ml/dk
B1	32	0.114	50	10	Tek seferde
B2	32	0.114	50	20	Tek seferde
B3	32	0.114	50	30	Tek seferde
B4	32	0.114	50	40	Tek seferde
B5	32	0.114	50	10	5 ml/dk
B6	32	0.114	50	20	5 ml/dk
B7	32	0.114	50	30	5 ml/dk
B8	32	0.114	50	40	5 ml/dk
B9	32	1.114	500	30	10 ml/dk
B10	32	1.671	750	30	10 ml/dk
B11	32	3.342	1500	30	10ml/dk

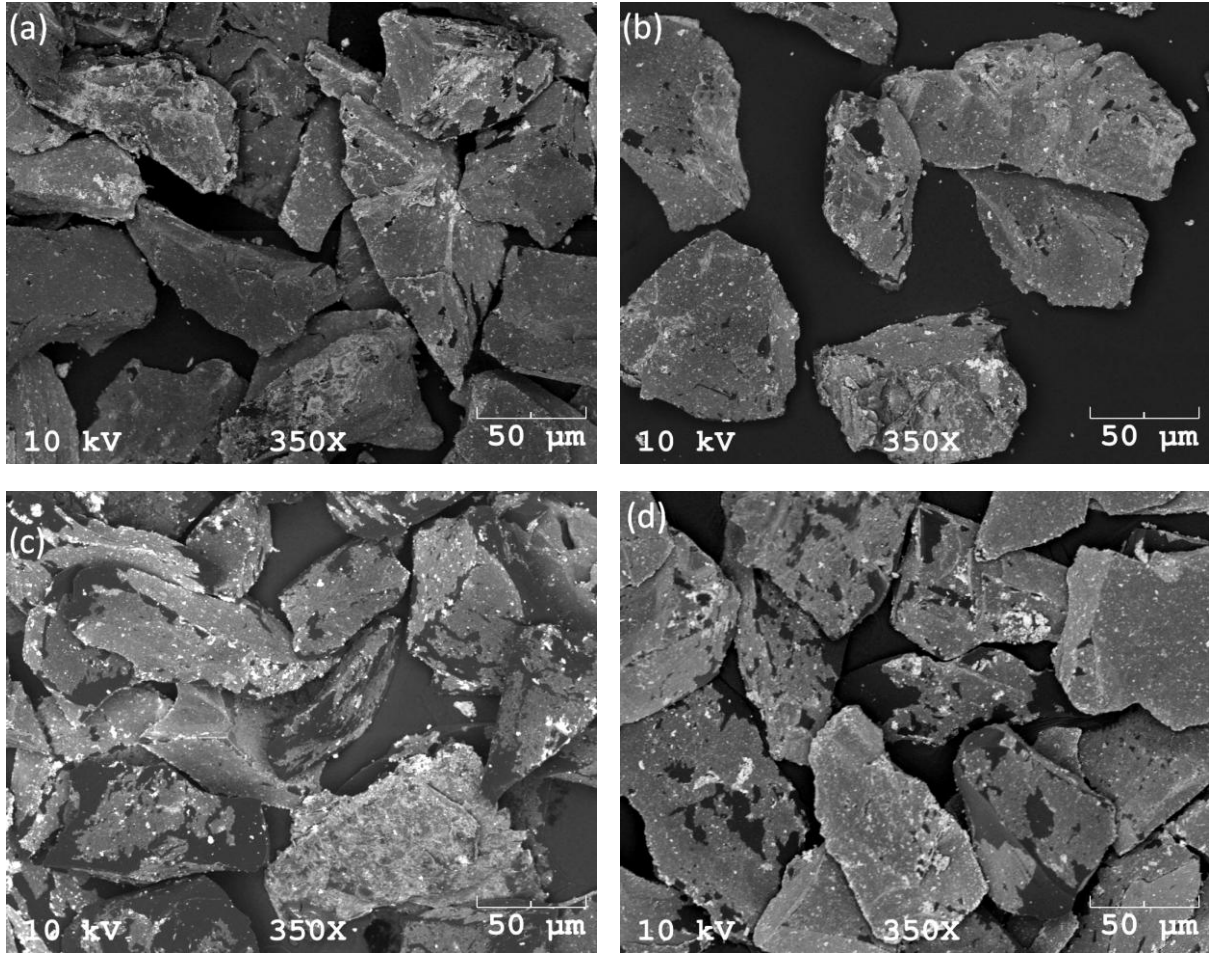


Şekil 6.1 Tek seferde redüktan ilavesiyle, 50 nm hedef kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan ortalama boyutları 93 μm olan B_4C partiküllerine ait BEI modda alınan SEM görüntüleri
a) A1, **b)** A2, **c)** A3, ve **d)** A4 numuneleri



Şekil 6.2 Tek seferde redüktan ilavesiyle 50 nm hedef kalınlığında 30 dk akımsız Ni-P kaplanan A3 numunesine ait BEI modda alınan **a)** Düşük büyütme, **b)** İşaretli partikülün yüksek büyütme SEM görüntüsü

Redükthan banyoya 5 ml/ dk hızında ilave edilerek akımsız Ni-P kaplanan ortalama boyutları 93 μm olan B_4C partiküllerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.3'te gösterilmiştir.



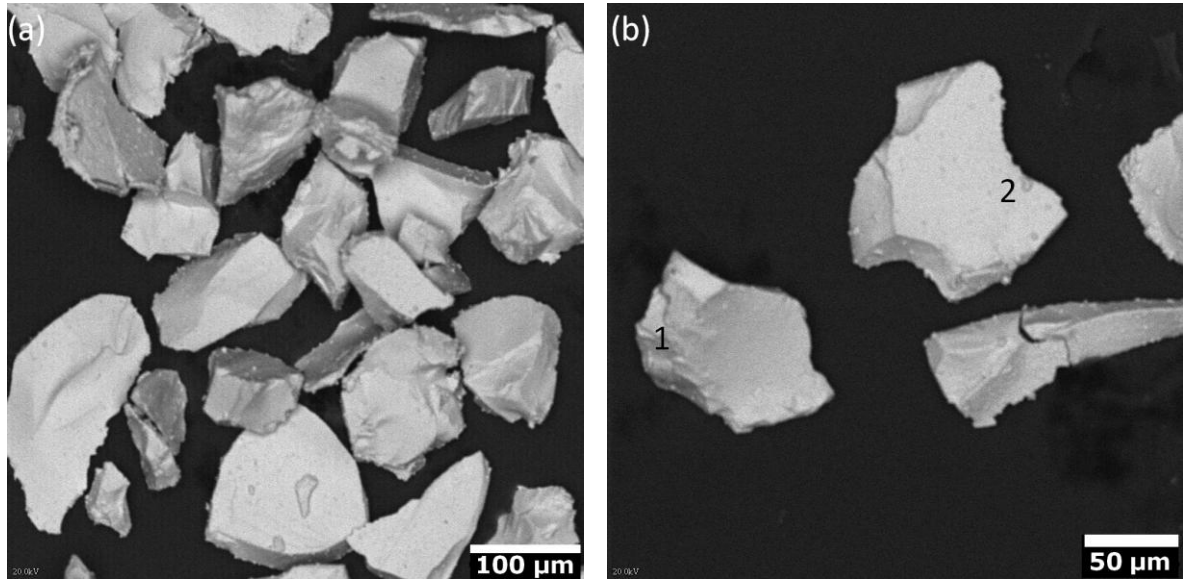
Şekil 6.3 Redükthanın 5 ml/dk hızla banyoya ilavesiyle 50 nm hedef kalınlığında, akımsız Ni-P kaplanan ortalama boyutları 93 μm olan B_4C partiküllerine ait BEI modda alınan SEM görüntüleri **a)** A5, **b)** A6 **c)** A7, **d)** A8 numuneleri

Zhu vd. (2008a, 2008b), B_4C partiküllerinin akımsız Ni-B kaplanması ile ilgili çalışmalarında redükthan ilave hızının etkisini araştırmıştır. Zhu vd., tek seferde ve çok hızlı redükthan ilavelerinde Ni-B tabakasının çok hızlı oluştuğunu ve B_4C partiküllerinin aglomerasyonuna neden olduğunu vurgulamıştır. Bununla birlikte Zhu vd.'nin çalışması redükthanın tek seferde ilavesinin bazı partikül yüzeylerinde daha yoğun kaplamaların oluşturduğunu; redükthan, zamana bağlı olarak nispeten yavaş hızlarda ilave edildiğinde daha homojen kaplamaların elde edildiğini göstermiştir. Ne var ki, Zhu vd., çalışmalarını sodyum bor hidrür (NaBH_4) içeren akımsız banyoda gerçekleştirmiştir. Şekil 6.2'de görüldüğü gibi hipofosfitli banyoda gerçekleştirilen bu çalışmada da redükthan tek seferde ilave edildiğinde partiküllerin bazıları daha yoğun kaplanmıştır. Şekil 6.3'de redükthan, tek seferde değil de 5 ml/dk hızla sisteme ilave edildiğinde nispeten daha homojen kaplamalar elde edilmiştir.

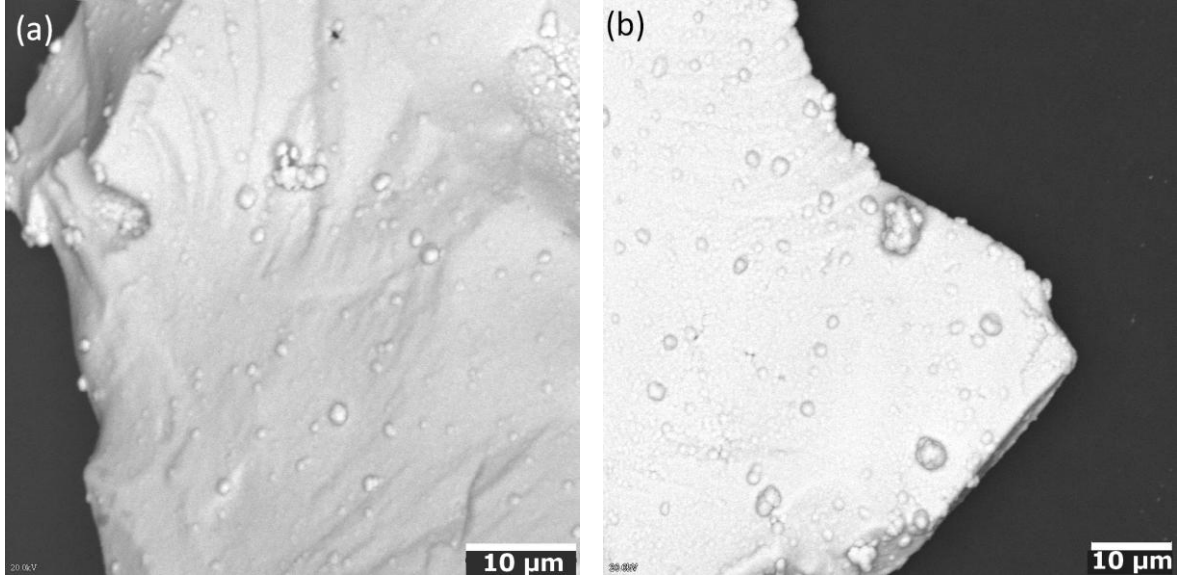
Hedef kalınlığı 50 nm olarak akımsız Ni-P kaplanan ortalama boyutları 93 μm olan B_4C partiküllerinin Şekil 6.1 ve 6.2’deki SEM yüzey görüntüleri Ni-P tabakası kaplama kalınlığı ve akımsız kaplama süresinin etkisine dair net bilgi vermemektedir. Hedef kaplama kalınlığının oldukça ince olması partiküllerin yüzeylerindeki kaplama tabakasının kesitlerinin karakterizasyonunu imkansız kılmıştır. Literatür verileri dikkate alınarak ortalama boyutları 93 μm olan B_4C partiküllerinin akımsız kaplama süresi 30 dk olarak belirlenmiştir.

Şekil 6.1 ve 6.2’deki SEM görüntüleri tüm partiküllerin yüzeylerindeki kaplama tabakasının bazı noktalarda yüzeyden sıyrıldığını göstermektedir. Bu durumun banyonun manyetik karıştırılması esansında mekanik etki sonucu olduğu tahmin edilmektedir.

Redüktan ilave şeklinin zamana bağlı olarak banyoya ilave edilmesi ve akımsız kaplama süresinin 30 dk olarak belirlenmesi ile ortalama boyutları 93 μm olan B_4C partiküllerinin akımsız Ni-P kaplanmasında hedef kaplama kalınlıkları 750 ve 1000 nm’ye artırılmıştır. Şekil 6.4’te 750 nm hedef kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan B_4C partiküllerinin SEM görüntüleri yer almaktadır.

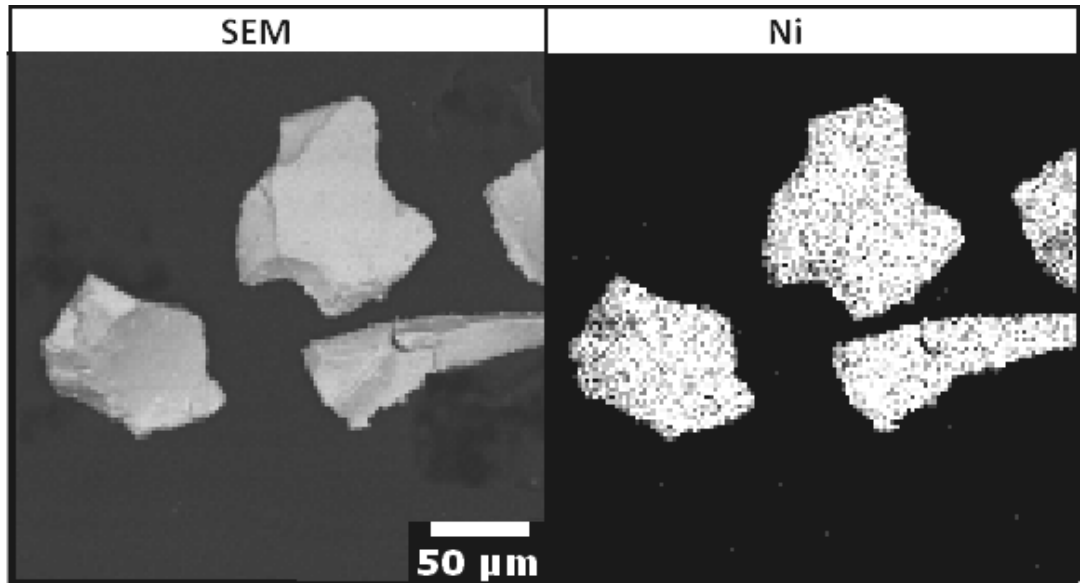


Şekil 6.4 750 nm hedef kaplama kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan A9 numunesine ait
a) Düşük büyütme, **b)** Yüksek büyütme BEI modunda alınan SEM görüntüleri

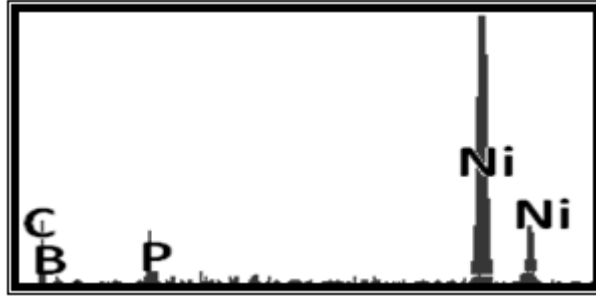


Şekil 6.5 Şekil 6.4'te **a)** "1" ile işaretli, **b)** "2" ile işaretli bölgelerden BEI modunda alınan SEM görüntüleri

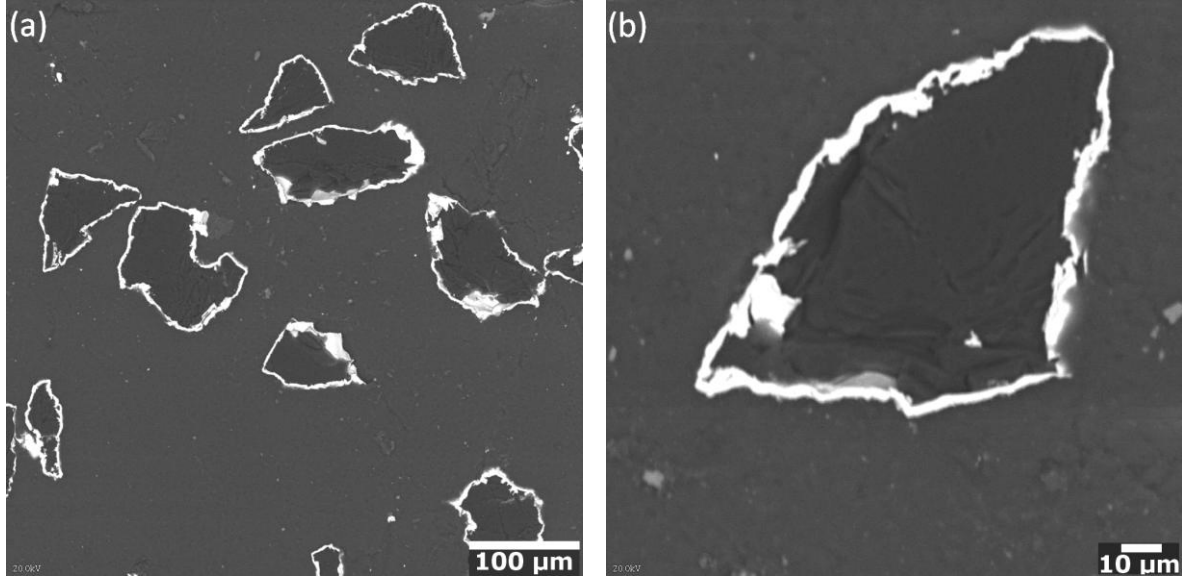
Şekil 6.4'te yer alan SEM görüntüleri tüm partiküllerin Ni-P tabakası ile kaplandığını göstermektedir. Hedef kaplama kalınlığının 50 nm olduğu, Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'deki SEM görüntülerinde partikül yüzeylerindeki kaplama tabakasının yüzeyden sıyrılarak bazı bölgelerin açıkta kalmasına bu görüntülerde rastlanmamıştır. Şekil 6.5'teki SEM görüntüleri kaplama tabakasının tüm partikül yüzeyinde nispeten homojen olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.6 Şekil 6.4b'de gösterilen SEM görüntüsü ve bu görüntüden alınan Ni elementine ait X ışını haritası

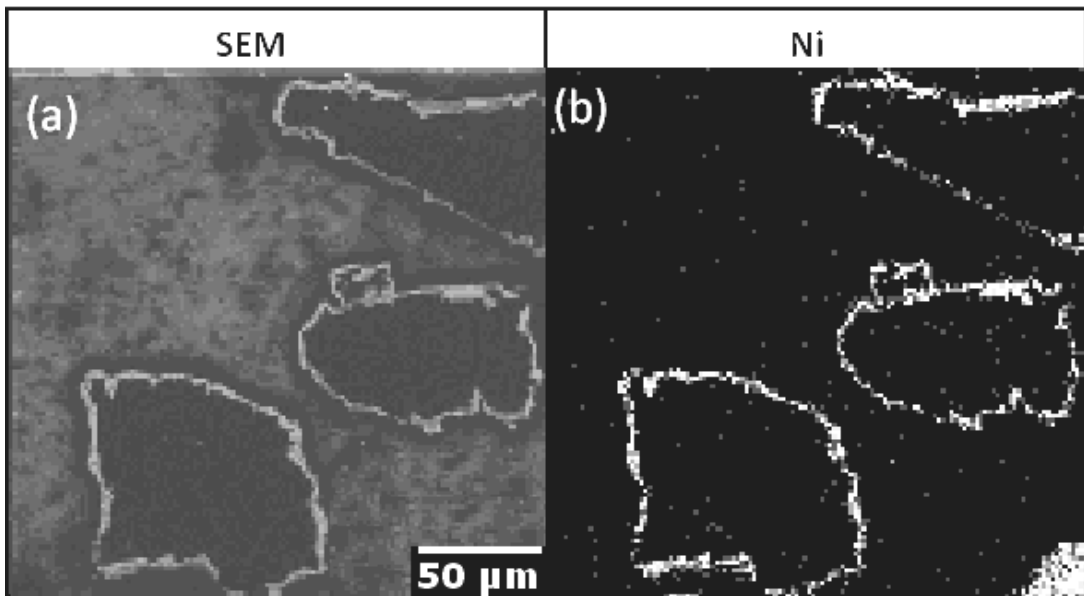


Şekil 6.7 Şekil 6.4b'deki SEM görüntüsünden alınan EDS analizi



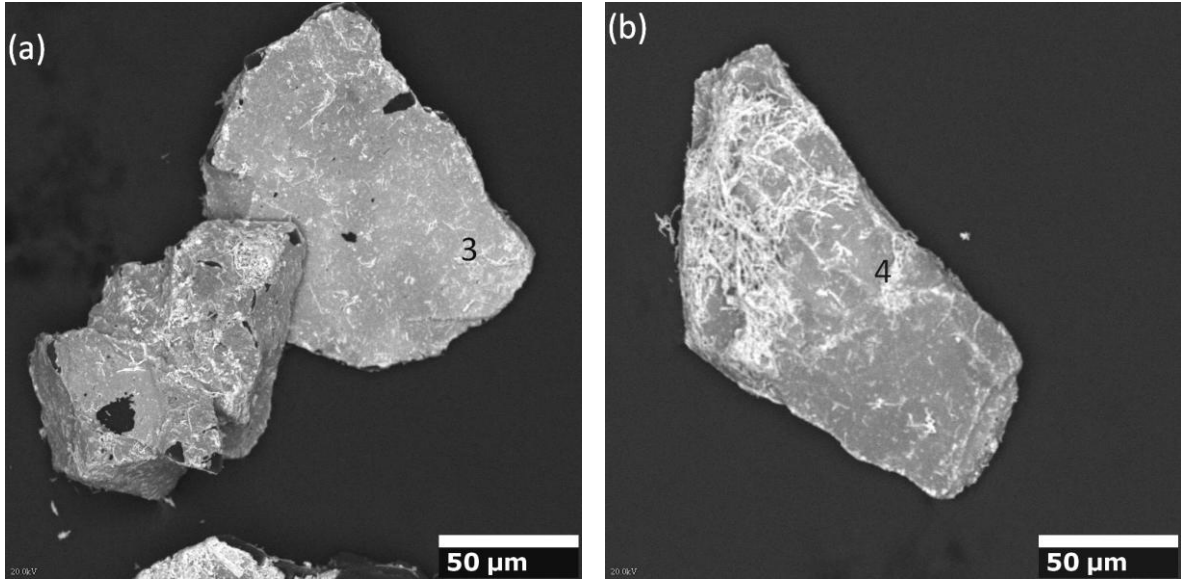
Şekil 6.8 750 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış A9 numunesine ait SEM kesit görüntüsü
a) Düşük büyütme, **b)** Yüksek büyütme

750 nm hedef kalınlığında kaplanan Ni-P tabakasının SEM kesit görüntüleri ile kaplama kalınlığının ortalama 3500 ± 500 nm olduğu belirlenmiştir.



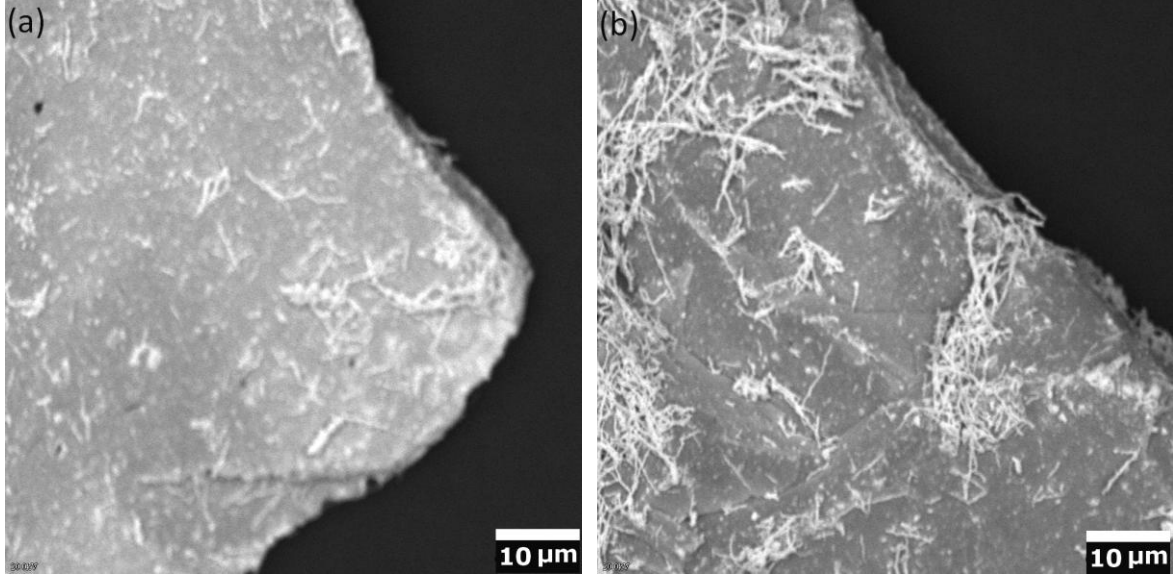
Şekil 6.9 750 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış A9 numunesine ait **a)** SEM kesit

görüntüsü, **b)** Ni elementine ait X-ışını haritası

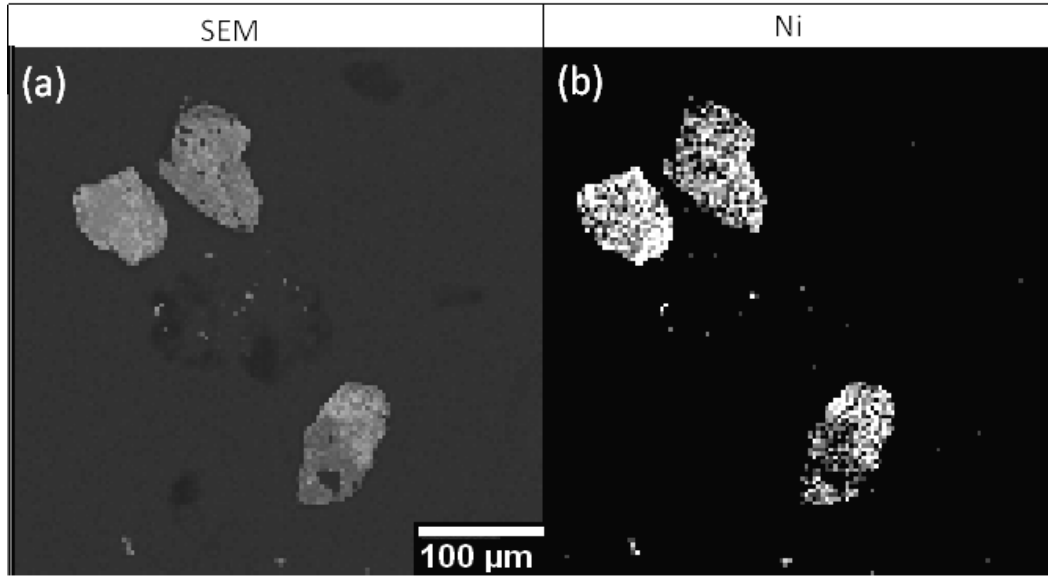


Şekil 6.10 1000 nm hedef kaplama kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan A10 numunesine ait BEI modunda alınan SEM görüntüleri

Şekil 6.10’da 1000 nm hedef kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan ortalama boyutları 93 µm olan B₄C partiküllerinin SEM görüntüleri yer almaktadır.



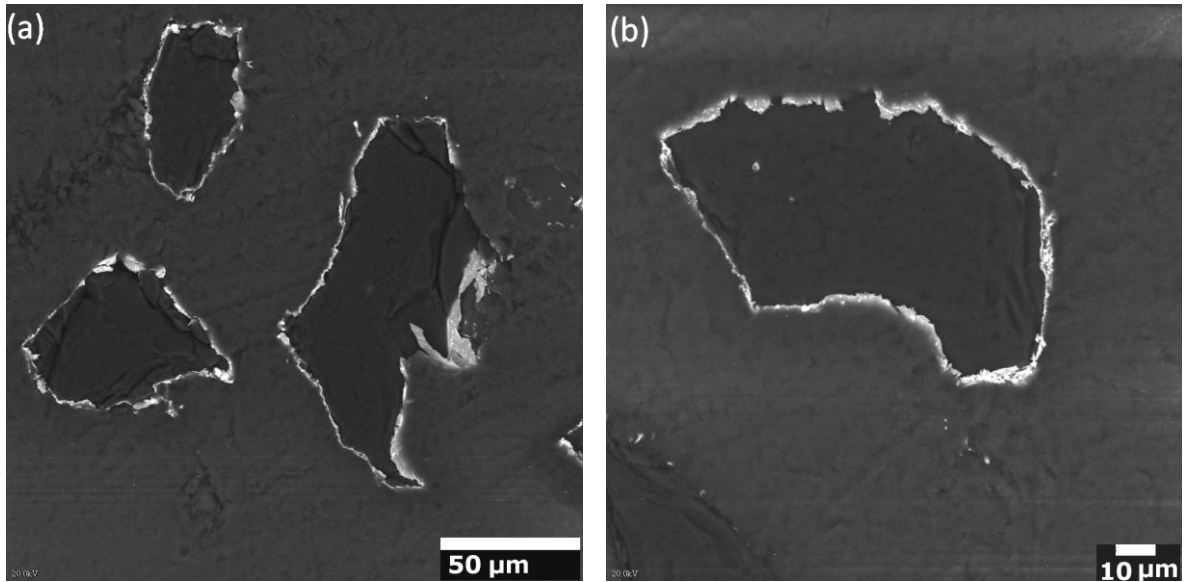
Şekil 6.11 Şekil 6.10’da **a)** 3 ve **b)** 4 ile işaretlenen bölgelerin BEI modunda alınan yüksek büyütme SEM görüntüleri



Şekil 6.12 a) A10 numunesine ait SEM görüntüsü, **b)** Bu görüntüden alınan Ni elementine ait X ışını haritası



Şekil 6.13 Şekil 6.12a'daki SEM görüntüsünden alınan EDS analizi



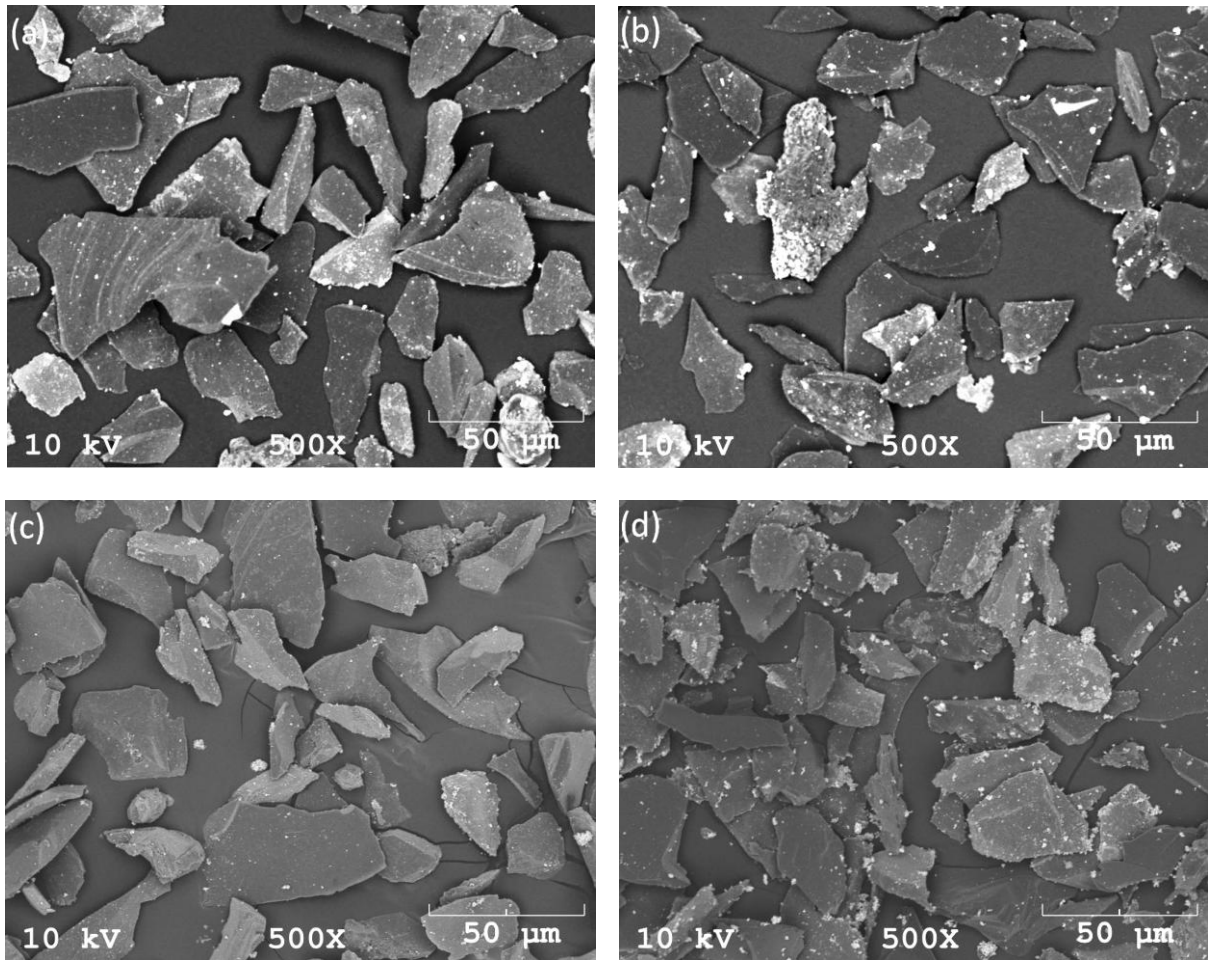
Şekil 6.14 1000 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış A10 numunesine ait

a) Düşük büyütme, **b)** Yüksek büyütme

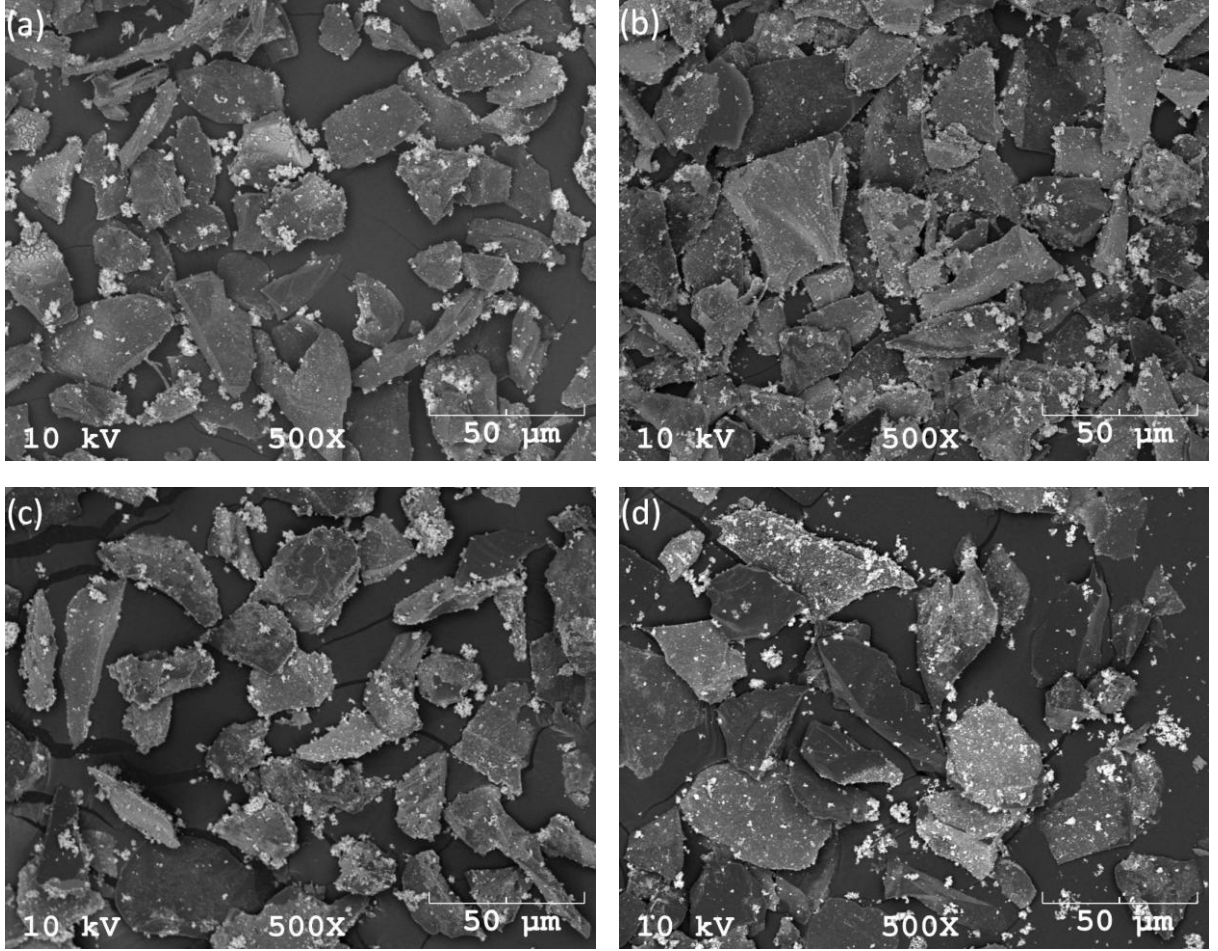
1000 nm hedef kalınlığında kaplanan Ni-P tabakasının SEM kesit görüntüleri ile kaplama kalınlığı ortalama 2500 ± 500 nm olarak belirlenmiştir.

Ortalama boyutları $93 \mu\text{m}$ olan B_4C partiküllerinin hedef kaplama tabakası kalınlıkları 750 nm ve 1000 nm karşılaştırıldığında 750 nm'lik kaplama tabakasının 1000 nm'lik kaplama tabakasından daha kalın olduğu görülmüştür. Bu durumun pratikte oluşan partikül kayıplarına bağlı olarak meydana geldiği tahmin edilmektedir. Çünkü hedef kaplama kalınlıklarının hesabı Ni: B_4C oranına göre yapılmaktadır.

Ortalama boyutları $32 \mu\text{m}$ olan B_4C partikülleri öncelikle 50 nm hedef kalınlığında 10, 20, 30 ve 40 dk sürelerde akımsız Ni-P kaplanmıştır. Tek seferde redüktan ilavesi ve zamana bağlı olarak 5 ml/dk hızla redüktan ilavesi ile kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.15; tek seferde redüktan ilavesi ile 10, 20, 30 ve 40 dk sürelerde akımsız Ni-P kaplanan ortalama boyutları $32 \mu\text{m}$ olan B_4C partiküllerinin BEI modunda alınan SEM görüntülerini içermektedir.

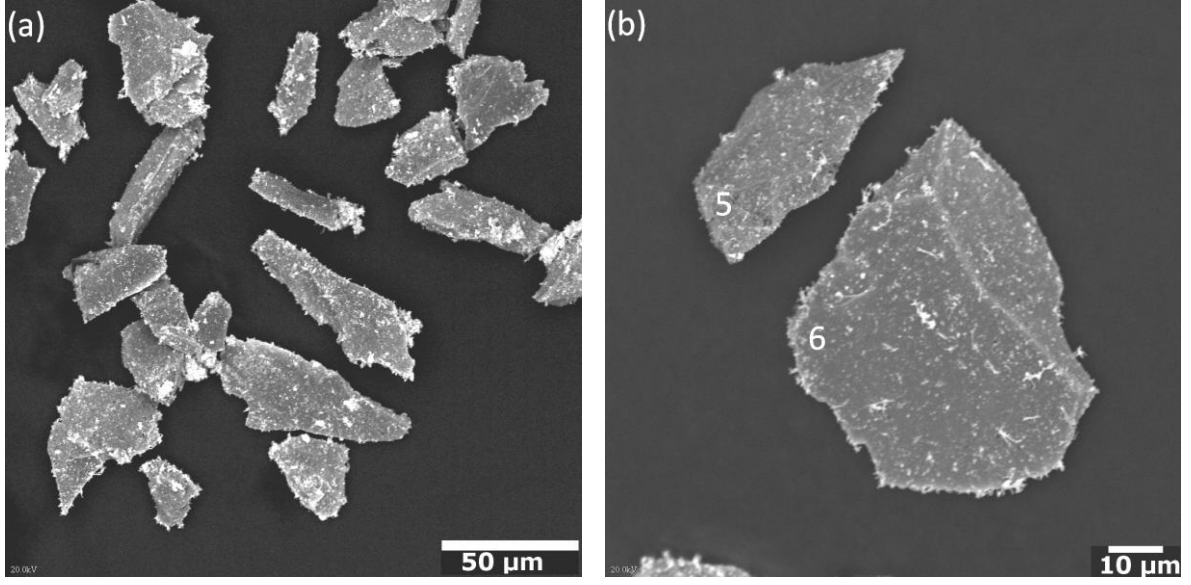


Şekil 6.15 Tek seferde redüktan ilavesiyle 50 nm hedef kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan a) B1 b) B2, c) B3 ve d) B4 numunelerine ait BEI modunda alınan SEM görüntüleri

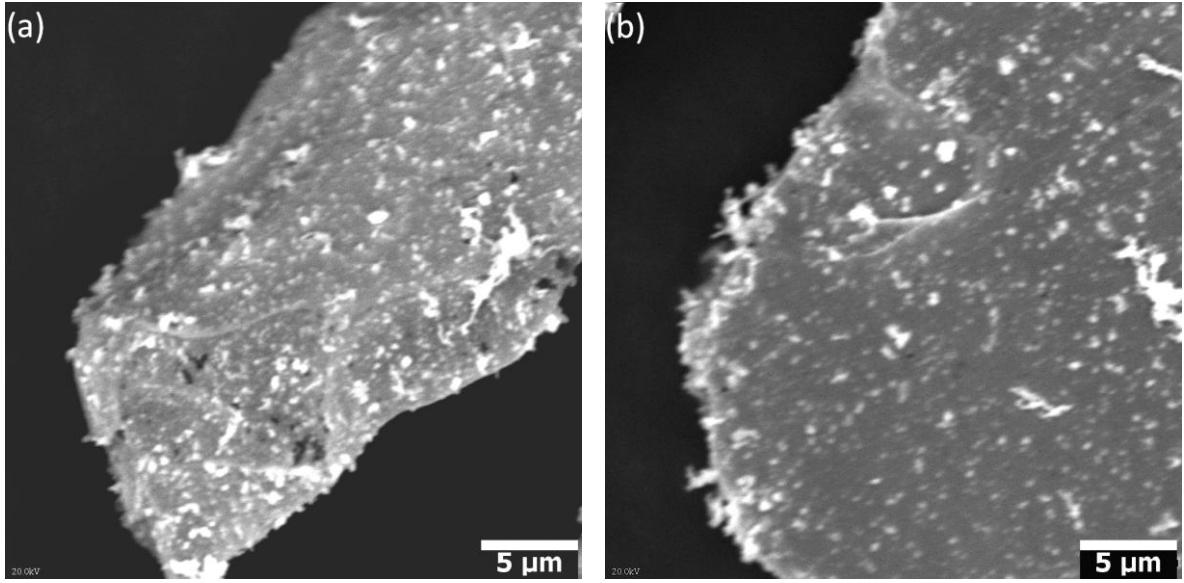


Şekil 6.16 Ortalama 5 ml/dk hızında redüktan ilavesiyle, 50 nm hedef kalınlığında, akımsız Ni-P kaplanan **a)** B5, **b)** B6, **c)** B7 ve **d)** B8 numunelerine ait BEI modunda alınan SEM görüntüleri

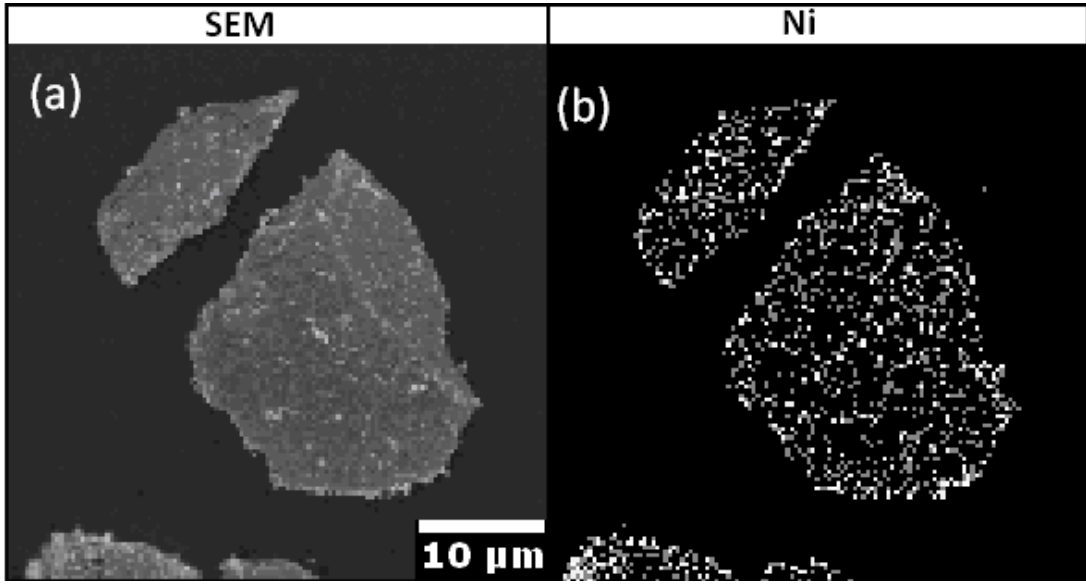
Tek seferde redüktan ilavesi ile 50 nm hedef kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan ortalama boyutları 32 μm olan B_4C partiküllerinin Şekil 6.15'deki SEM görüntüleri kaplama tabakası ile ilgili net bilgi vermemektedir. 5 ml/dk hızla redüktan ilavesi ile yapılan kaplamaların SEM görüntüleri (Şekil 6.16) tüm partiküllerde homojen olmamakla birlikte kaplama tabakasının varlığını göstermektedir. Bununla birlikte ortamda kaplanmayan serbest nikelin varlığı ve bazı partiküllerin üzerinde nikel yığılmalarının olduğu görülmektedir. Kaplama tabakası kalınlığını optimize etmek amacıyla hedef kaplama kalınlıkları 500, 750 ve 1500 nm'ye çıkarılmış, süre 30 dk olarak belirlenmiş ve redüktan zamana bağlı olarak sisteme 10 ml/dk hızla ilave edilecek şekilde kaplamalar gerçekleştirilmiştir.



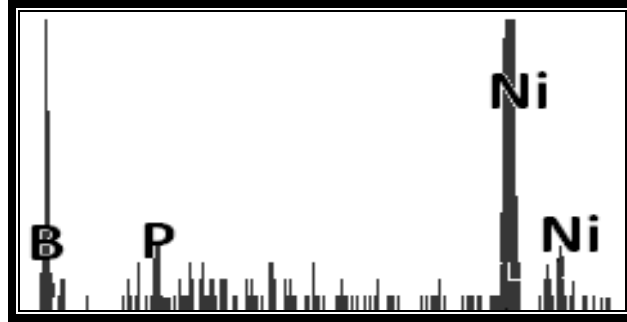
Şekil 6.17 500 nm hedef kaplama kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan B9 numunesine ait BEİ modunda alınan SEM görüntüleri **a)** Düşük büyütme, **b)** Yüksek büyütme



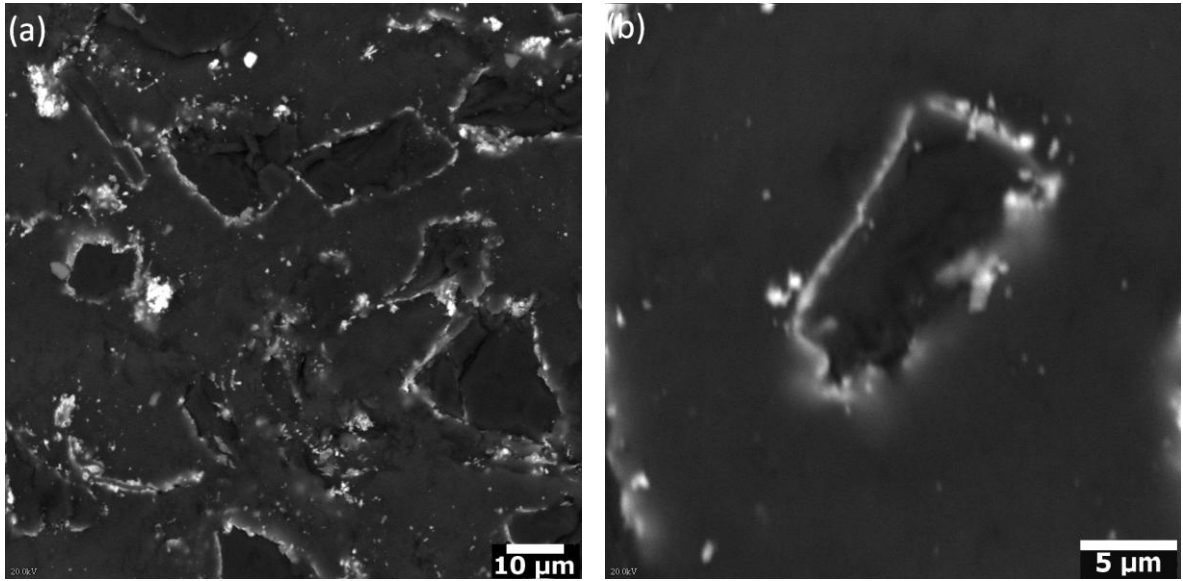
Şekil 6.18 Şekil 17 b'deki **a)**"5" ve **b)**"6" ile işaretli bölgelerden BEİ modunda alınan SEM görüntüleri



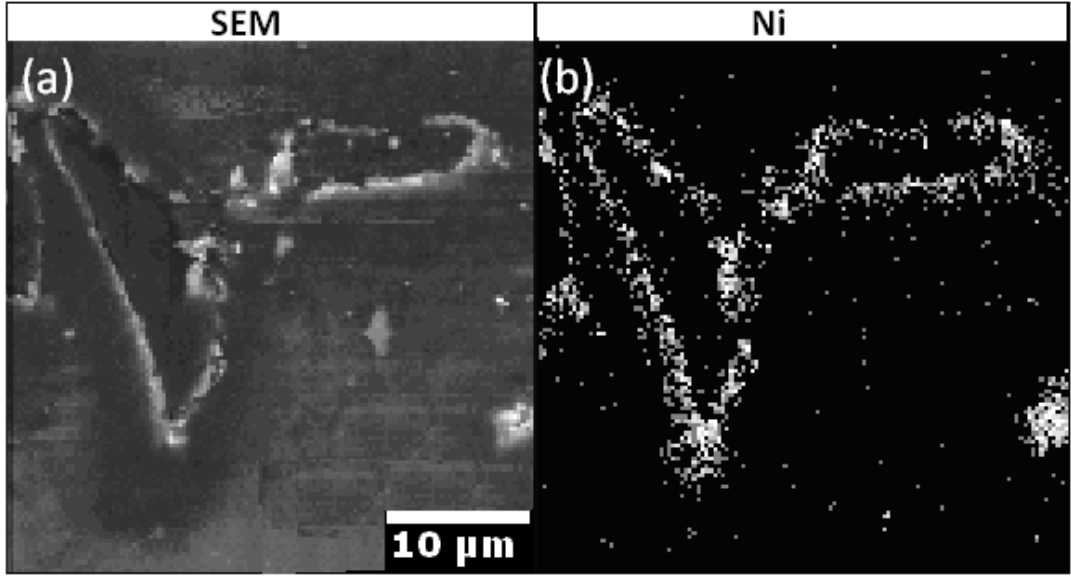
Şekil 6.19 a) Şekil 6.17 b’de gösterilen SEM görüntüsü, **b)** Bu görüntüden alınan Ni elementine ait X ışını haritası



Şekil 6.20 Şekil 6.17 b’de gösterilen SEM görüntüsünden alınan EDS analizi



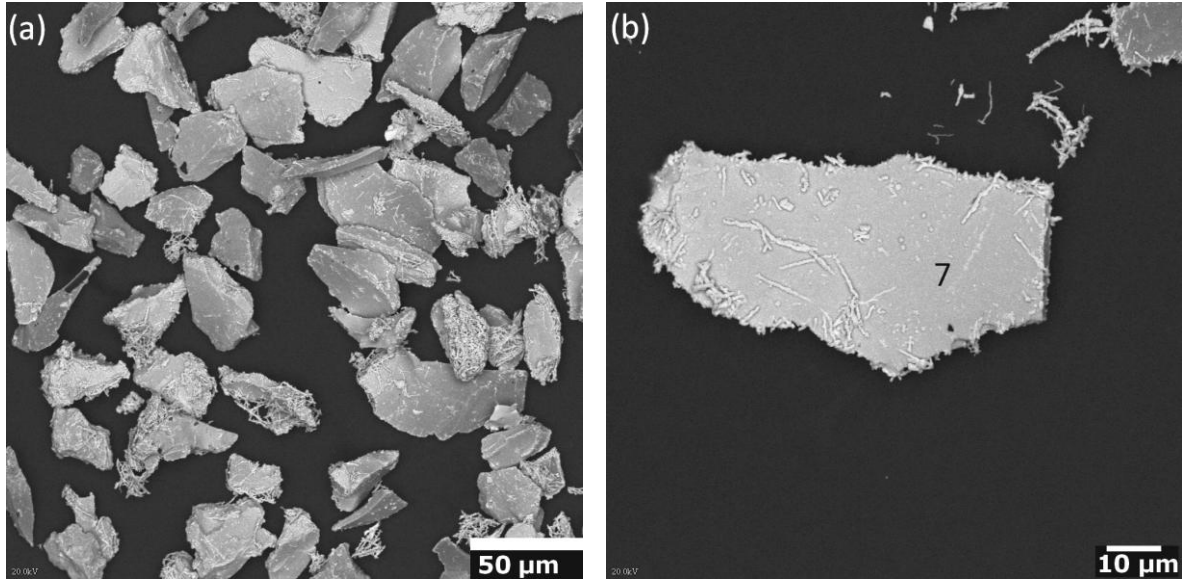
Şekil 6.21 500 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış B9 numunesine ait SEM kesit görüntüsü, **a)** Düşük büyütme, **b)** Yüksek büyütme



Şekil 6.22 500 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış B9 numunesine ait

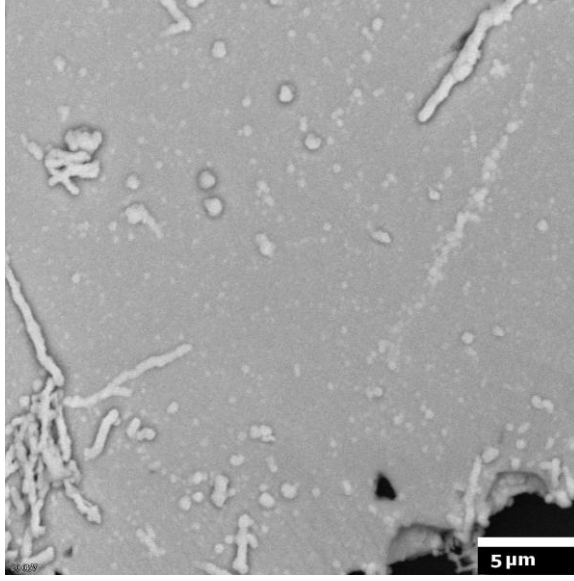
a) SEM kesit görüntüsü, **b)** Ni elementine ait X-ışını haritası

500 nm hedef kalınlığında kaplanan Ni-P tabakasının SEM kesit görüntüleri ile kaplama kalınlığının ortalama 800 ± 250 nm olduğu tespit edilmiştir. 500 nm hedef kalınlık 750 ve 1500 nm'ye çıkarılarak kaplamalara devam edilmiştir. Şekil 6.23; 750 nm hedef kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan ortalama boyutları 93 µm olan B₄C partiküllerinin SEM görüntülerini içermektedir.

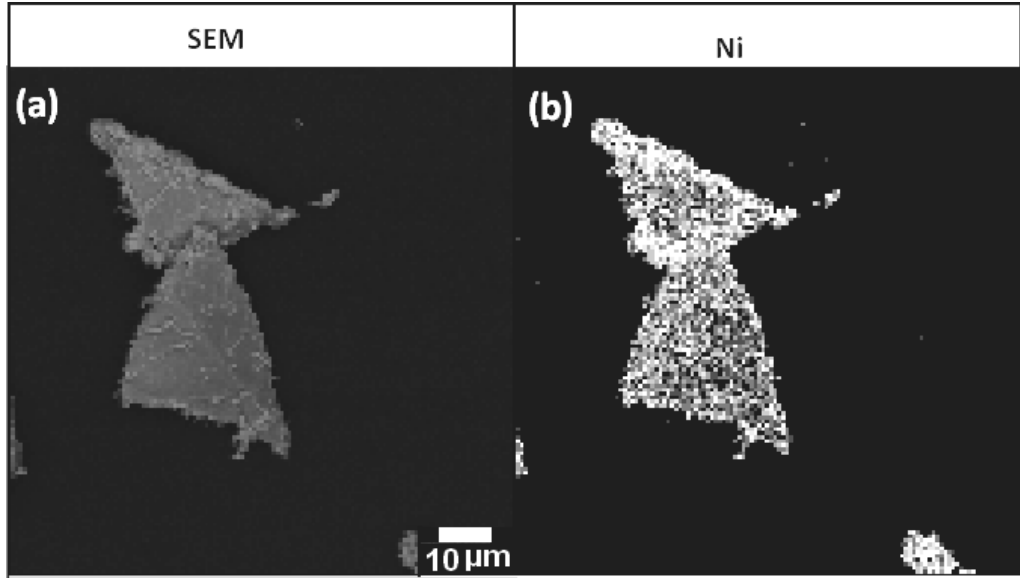


Şekil 6.23 750 nm hedef kaplama kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan B10 numunesine ait

BEI modunda alınan SEM görüntüleri **a)** Düşük büyütme, **b)** Yüksek büyütme

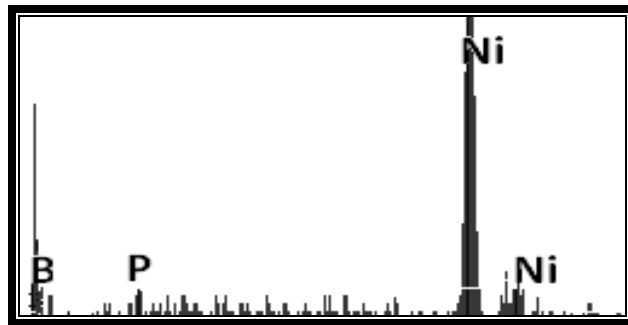


Şekil 6.24 Şekil 6.23'deki "7" ile işaretli bölgeden BEI modunda alınan SEM görüntüsü



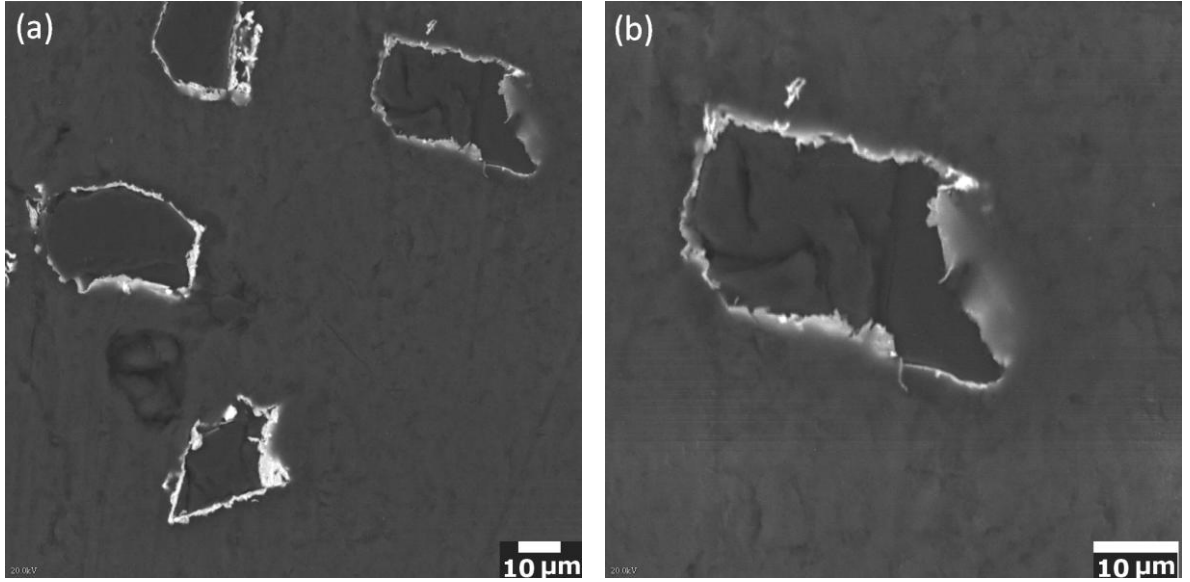
Şekil 6.25 a) B10 numunesine ait BEI modunda alınan SEM görüntüsü,

b) Bu görüntüden alınan Ni elementine ait X ışını haritası



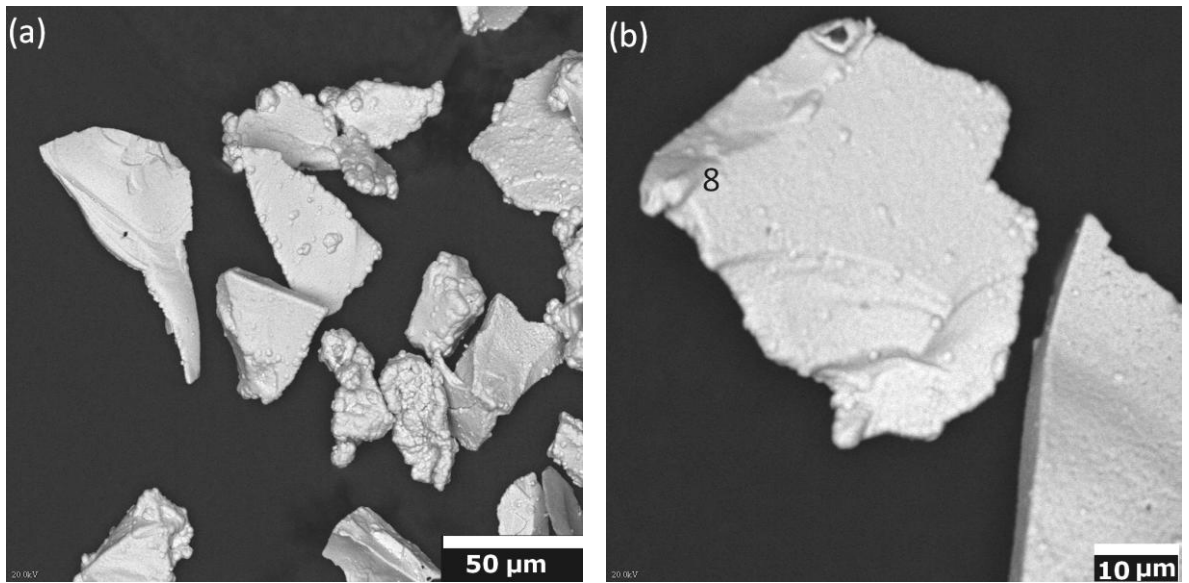
Şekil 6.26 Şekil 6.25a'daki SEM görüntüsünden alınan EDS analizi

Hedeflenen kaplama kalınlığı 750 nm olduğunda tüm partikül yüzeylerinin homojen bir şekilde kaplandığı görülmüştür. Şekil 6.25'deki X ışını haritası kaplamanın Ni'den oluştuğunu, Şekil 6.26'daki EDS analizi de Ni ile birlikte bir miktar fosforun da bulunduğunu desteklemektedir.

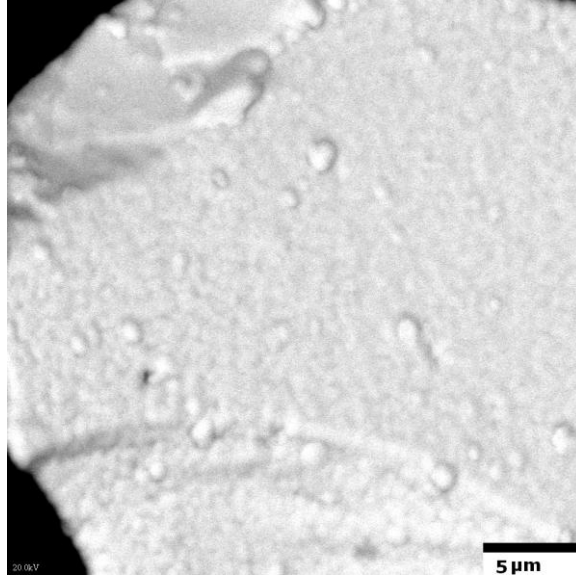


Şekil 6.27 750 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış B10 numunesine ait SEM kesit görüntüleri **a)** Düşük büyütme, **b)** Yüksek büyütme

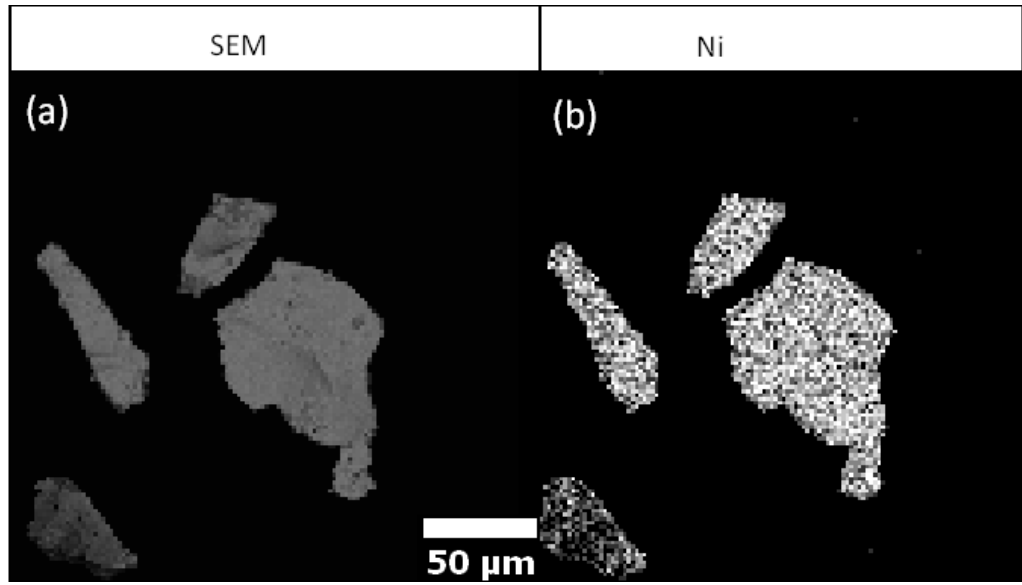
750 nm hedef kalınlığında kaplanan Ni-P tabakasının SEM kesit görüntüleri ile kaplama kalınlığının ortalama 1500 ± 250 nm olduğu tespit edilmiştir. Hedef Ni-P kaplama kalınlığının 1500 nm olduğu ortalama boyutları 32 µm olan B₄C partiküllerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.28'de yer almaktadır.



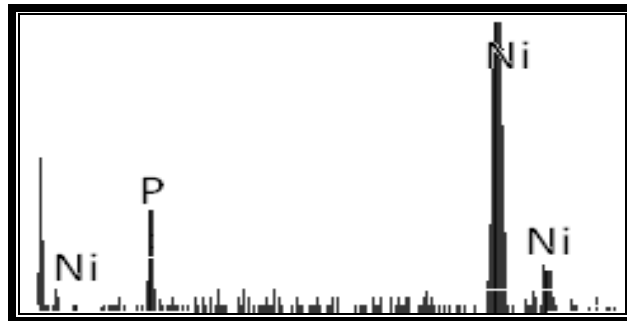
Şekil 6.28 1500 nm hedef kaplama kalınlığında akımsız Ni-P kaplanan B11 numunesine ait BEI modunda alınan SEM görüntüleri **a)** Düşük büyütme, **b)** Yüksek büyütme



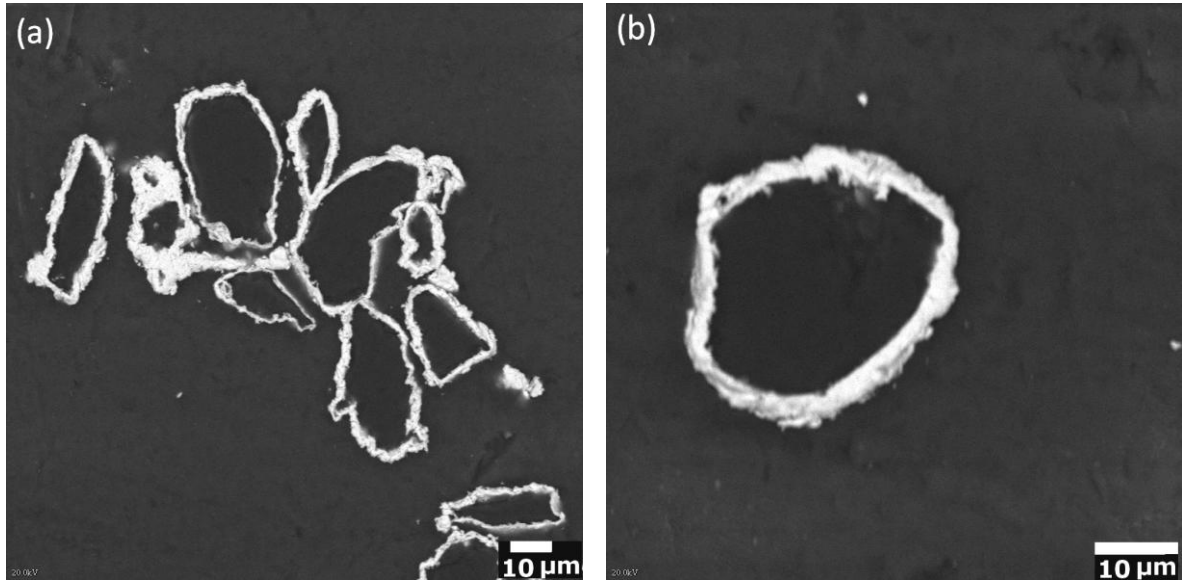
Şekil 6.29 Şekil 6.28b’de "8" ile işaretlenen bölgenin büyültmesi ile BEI modunda elde edilen SEM görüntüsü



Şekil 6.30 B11 numunesine ait **a)** SEM görüntüsü, **b)** Bu görüntüden alınan Ni elementine ait X ışını haritası



Şekil 6.31 Şekil 6.30a’da gösterilen SEM görüntüsünden alınan EDS analizi



Şekil 6.32 1500 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanmış B11 numunesine ait SEM kesit görüntüleri **a)**Düşük büyütme, **b)** Yüksek büyütme

Hedef kalınlık 1500 nm olduğunda kaplama tabakası sürekliliğini ve homojenliğini korumaktadır. Yüksek büyütme SEM görüntüleri kaplamanın partiküle çok iyi yapıldığını göstermektedir. SEM kesit görüntülerindeki kalınlık da hedef kalınlığın artmasına bağlı olarak artmıştır (Yaklaşık 3750 ± 250 nm).

6.2 Akımsız Ni-P Kaplanmış B_4C Partikülleri ile Alüminyum Matrisli Kompozit Üretimi

Akımsız nikel kaplanmış B_4C partikülleri ile alüminyum matrisli kompozit malzeme üretiminde kullanılan döküm koşulları Çizelge 6,2’de verilmiştir.

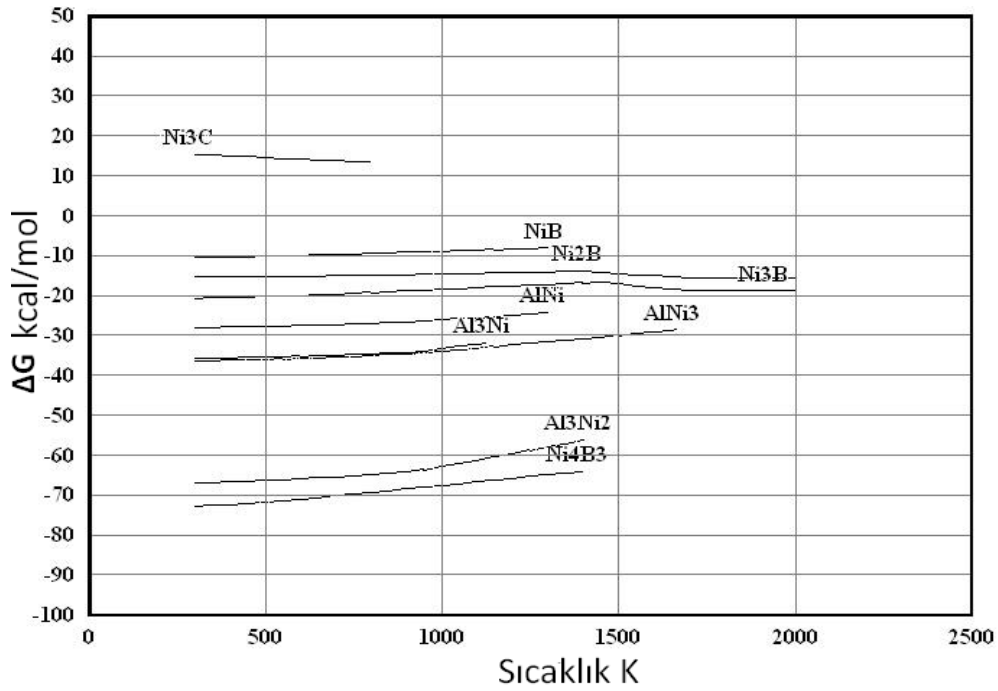
Çizelge 6.2 Döküm koşulları

Numune adı	B_4C Boyutu (μm)	Kaplama Kalınlığı (nm)	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	Tutma Süresi (dk)
C1	93	750	850	2.5
C2	93	750	700	2.5
C3	32	500	850	2.5

Akımsız nikel kaplanmış partiküllerle kompozit üretimindeki amaç, Al- B_4C arayüzeyindeki ıslatılabilirliği artırmak ve matris/partikül arayüzeyinde etkili bir bağlanma sağlamaktır.

Üretim sırasında, nikel-alüminyum alaşımları ve intermetalik bileşikler, döküm süresinin kısıllığı ve nikelin B_4C üzerinde oluşturduğu bağın koparılmasına yetecek enerji transferi veya yeterli zaman olmaması nedeniyle partikül üzerinde kalması beklenmiştir. Bu geçiş zonlarında (B_4C -Ni-Al) oluşan ara fazların partikül ile matris arasında ideal adhezyon koşullarını oluşturması beklenmiştir.

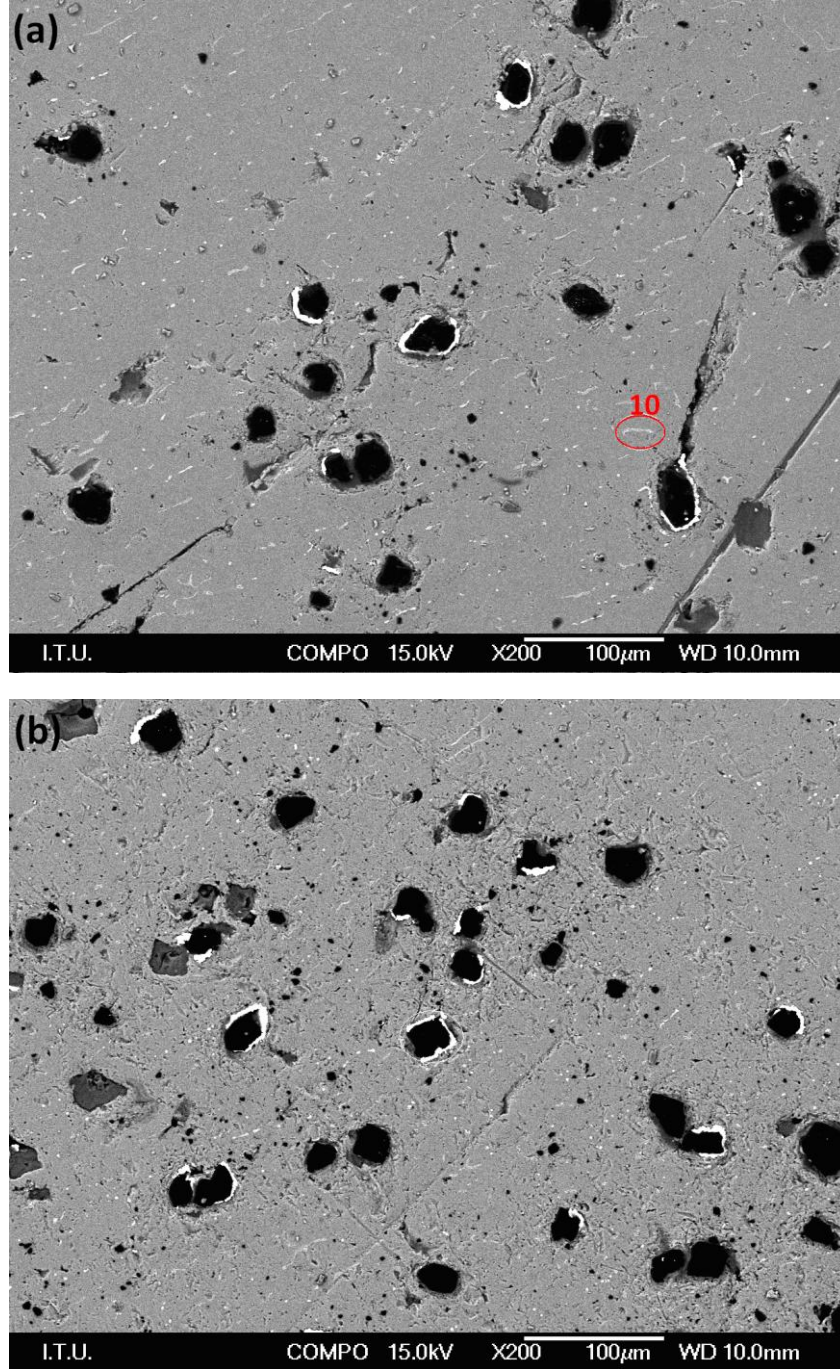
HSC programı ile yapılan taramalarda, Al-Ni- B_4C sisteminde olması muhtemel ikili bileşiklerin AlNi, AlNi₃, Al₃Ni, Al₃Ni₂, NiB, Ni₂B, Ni₃B, Ni₄B₃ ve Ni₃C olduğu görülmüştür. Bu ikili bileşiklerin dışındaki sistemde üçlü ve dörtlü fazlara rastlanmamıştır. HSC programından elde edilen ΔG diyagramları Şekil 6.33’de gösterilmiştir. Faz diyagramlarından görüldüğü gibi, Ni ve B_4C arasındaki oluşması muhtemel Ni₄B₃ bileşiği, sistemde en düşük serbest enerjiye sahip bileşiktir.



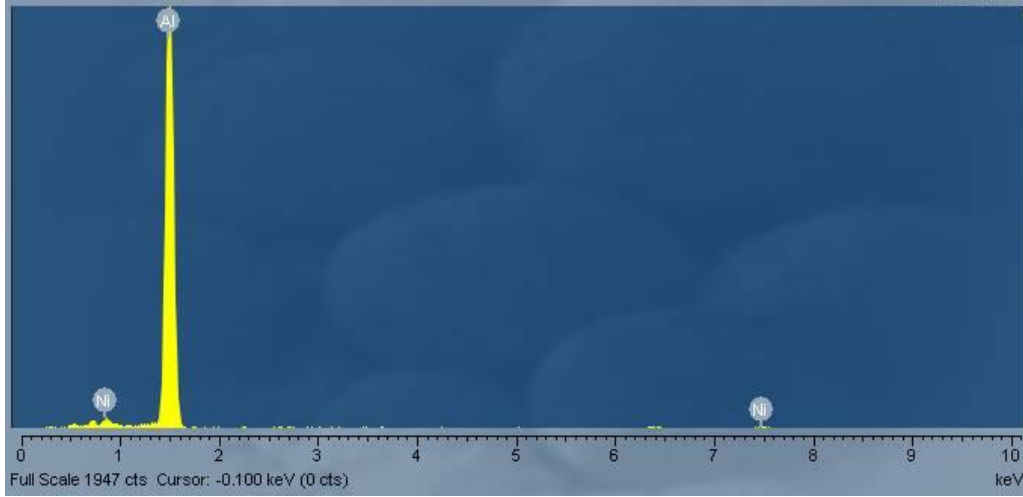
Şekil 6.33 Al-Ni- B_4C sistemindeki muhtemel ikili bileşiklere ait, HSC programından elde edilen Ellingham diyagramı

Ortalama boyutları 93 μm olan partiküllerle üretilen kompozit malzemelerin mikroyapıları yapıları incelendiğinde, bazı partiküllerin etrafında kaplama tabakasının varlığı görülürken, bir kısmında bu oluşum tespit edilememiştir (Şekil 6.28a,b). Her iki sıcaklıkta üretilen numunelerde, yapıda Al-Ni bileşiklerinin varlığı EDS analizleriyle (Şekil 6.35) belirlenmekle birlikte 700 °C’ta üretilen C2 numunesinde matriste oluşan intermetalik fazların nispeten azaldığı görülmüştür. Ortalama boyutları 32 μm olan akımsız nikel kaplanmış B_4C partikülleri ile üretilen alüminyum matrisli kompozit malzemede de benzer şekilde partikül yüzeyindeki

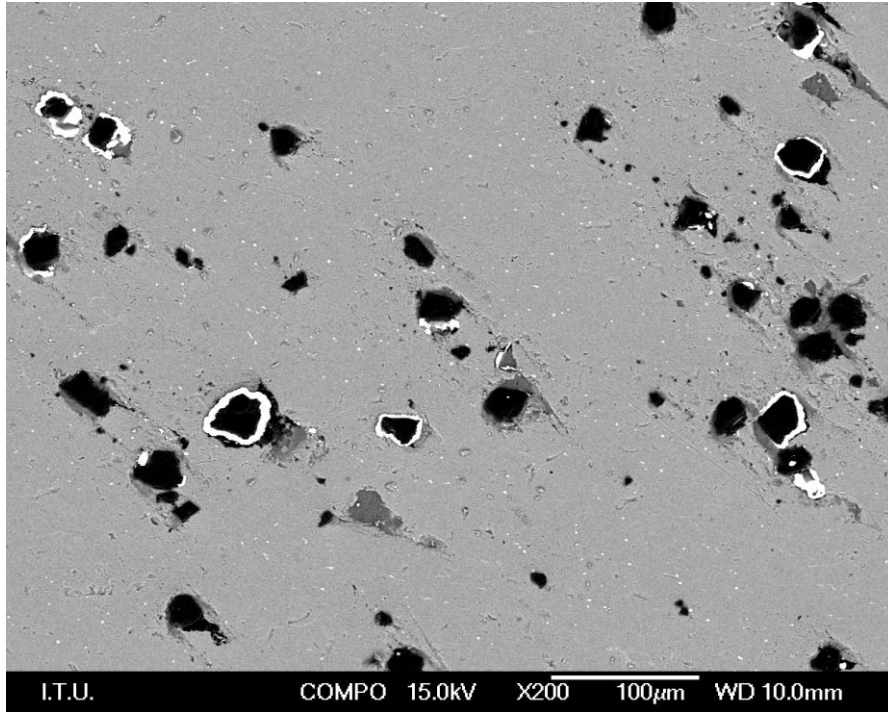
nikel tabakası sıcaklığın etkisiyle matris içine doğru yayılarak Al-Ni bileşiklerini oluşturmuştur. Bu durum, akımsız nikel kaplanmış karbon fiberler ile alüminyum matrisli kompozit malzeme üretimini gerçekleştiren Rams vd., (2007) tarafından da vurgulanmıştır. Rams vd., ergiyik alüminyumun 650°C'ta uzun süre tutulduğunda (30 dk), kaplama tabakasındaki nikelin, matrise doğru difüze olduğunu ve fiber/matris arayüzey şeklinin ve bileşiminin değiştiğini; arayüzeyde daha az nikel ve fosforun kaldığını belirtmiştir.



Şekil 6.34 750 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanan ortalama boyutları 93 μm olan partiküllerle **a)**850 °C,'ta C1, **b)**700°C'ta üretilen C2 numunesine ait BEI modunda alınan SEM görüntüsü

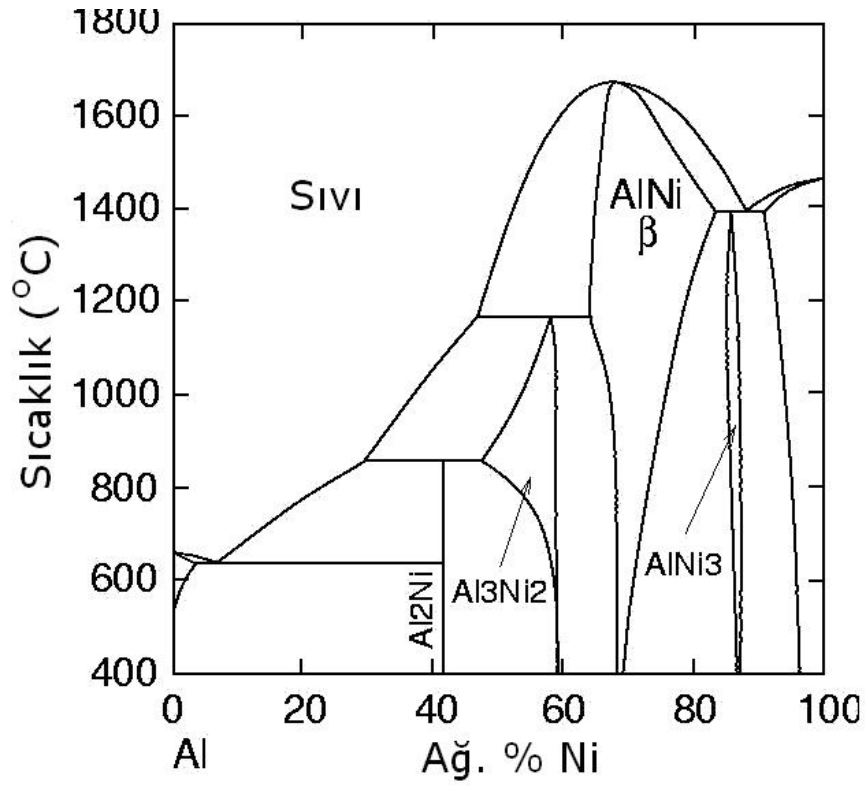


Şekil 6.35 Şekil 6.34a'da "10" ile işaretlenen noktadan alınan EDS analizi

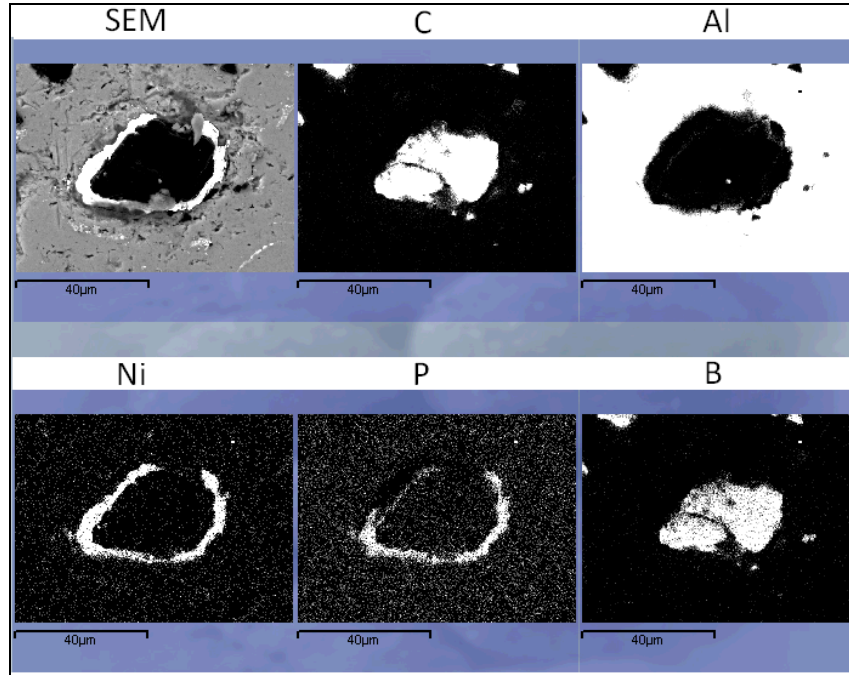


Şekil 6.36 500 nm hedef kalınlığında Ni-P kaplanan ortalama boyutları 32 μm olan partiküllerle 850 $^{\circ}\text{C}$ 'ta üretilen C3 numunesine ait BEI modunda alınan SEM görüntüsü

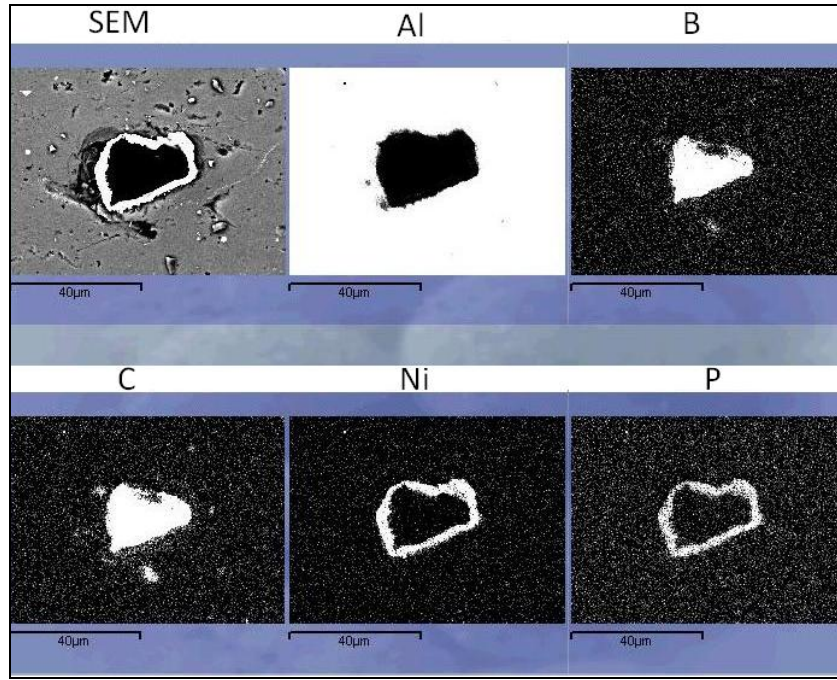
Al-Ni faz diyagramına göre (Şekil 6.37), Al-Ni intermetalik bileşiklerinin, çalışılan sıcaklıklara uygun olarak görece düşük sıcaklıklardan itibaren oluştukları bilinmektedir. Elde edilen sonuçlar, partikül ilave süresi ve tutma süresinin kısaltılması gerektiğini işaret etmektedir. Böylece, nikelin B_4C üzerinde oluşturduğu bağın koparılmasına yetecek enerji transferi ve/veya yeterli zaman olmaması nedeni ile nikel-alüminyum alaşımları ve intermetalik bileşiklerin partikül üzerinde kalması hedeflenmektedir. Sistemdeki reaksiyonlar, döküm koşullarının, özellikle döküm süresinin optimize edilmesi halinde, B_4C ile alüminyum arasında etkili bir bağ oluşacağı tahmin edilmektedir.



Şekil 6.37 Al-Ni faz diyagramı



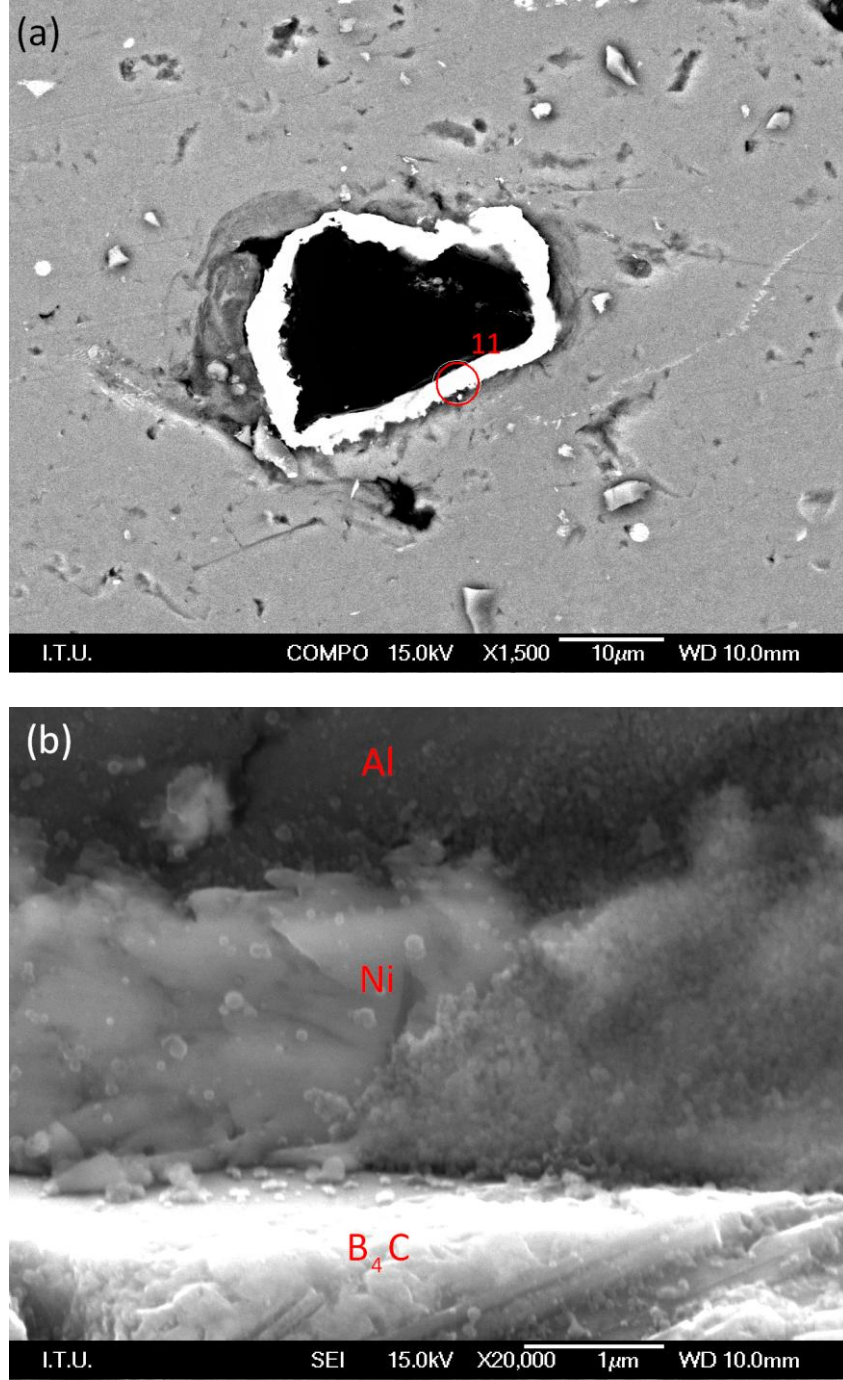
Şekil 6.38 C1 numunesine ait SEM görüntüsü ve bu görüntüden alınan sırasıyla C,Al, Ni, P ve B elementlerine ait X ışını haritaları



Şekil 6.39 C3 numunesine ait SEM görüntüsü ve bu görüntüden alınan sırasıyla Al, B, C, Ni, ve P elementlerine ait X ışını haritaları

Şekil 6.38 ve Şekil 6.39'daki X ışını elementel haritaları, matris içlerine dağılmadan B_4C partiküllerinin etrafında kalan tabakanın Ni ve P oluştuğunu desteklemektedir.

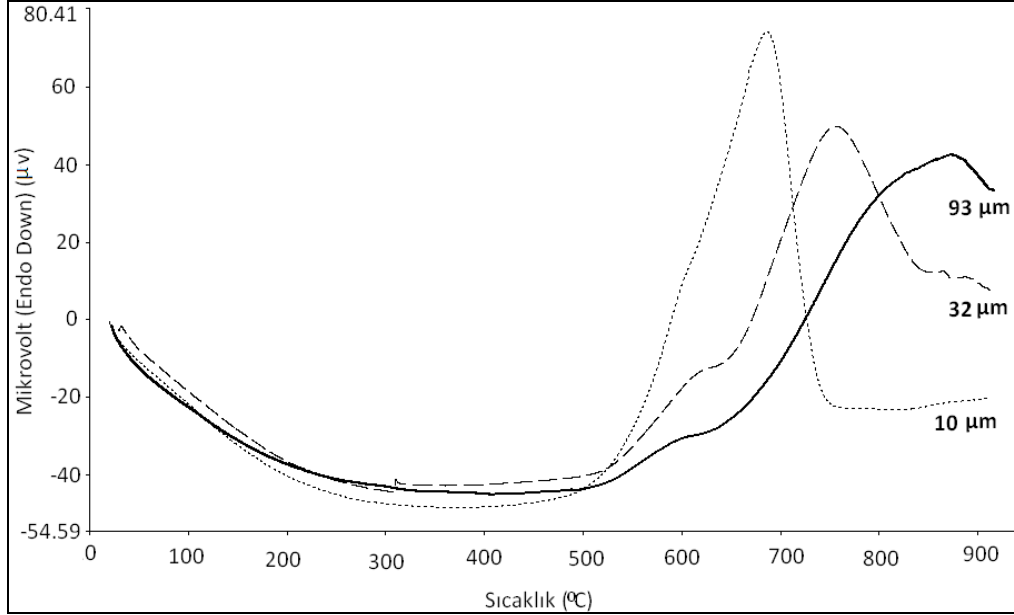
Şekil 6.40 a)'da yer alan C3 numunesine ait SEM görüntüsünde B_4C partikülünün çevresindeki Ni tabakası yaklaşık olarak $2,5 \mu m$ kalınlığındadır. Partiküllerin hedef kaplama kalınlığı $0,5 \mu m$ olmasında karşın döküm yapısında partikül etrafındaki Ni tabakası daha kalın görülmektedir. Akımsız Ni kaplanmış ortalama boyutları $93 \mu m$ olan B_4C partikülleri ile üretilen numunelerde de benzer durum söz konusu olup, $0,75 \mu m$ hedef kaplama kalınlığı döküm kompozit malzemede yaklaşık $3 \mu m$ 'dir. Döküm sırasında, sistem, alüminyum ergime sıcaklığının üzerine ısıtıldığından B_4C partiküllerinin yüzeylerindeki nikel kaplamanın yapısı ergiyik alüminyuma temas ederken değişmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar da bu durumu desteklemekte ve orijinal kaplama kalınlığının döküm sonrası yaklaşık %300 oranında arttığını göstermektedir (Rams vd., 20007).



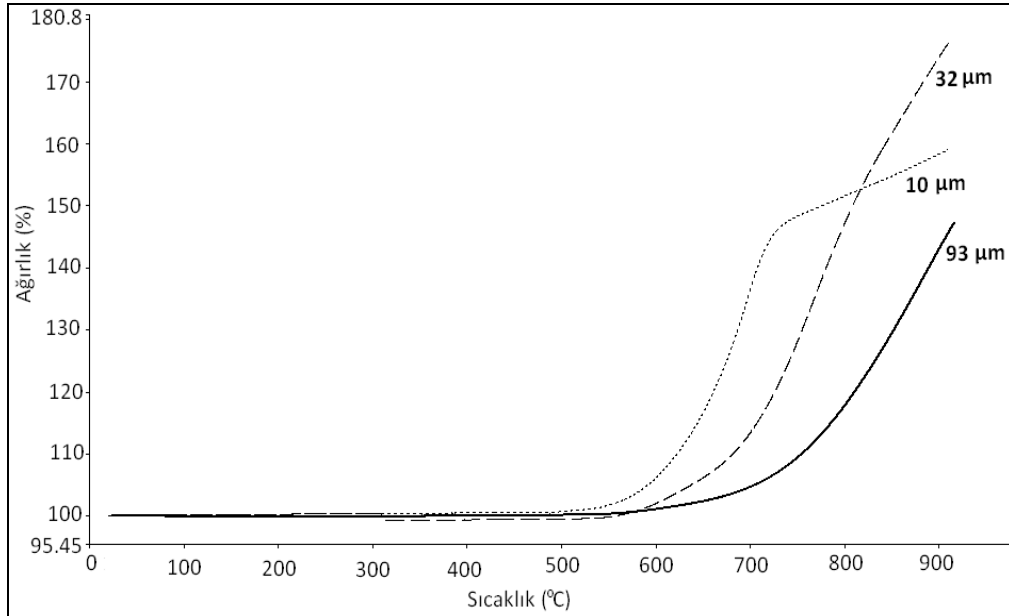
Şekil 6.40 C3 numunesine ait **a)** BEI modunda alınan SEM görüntüsü **b)**"11" ile işaretli bölgenin SEI modunda alınan arayüzey SEM görüntüsü

6.3 B₄C Partiküllerinin Kısmi Oksidasyonu

Üç farklı boyuttaki B₄C partiküllerinin sıcaklık artışına bağlı olarak meydana gelen faz değişimlerinin, ortalama sıcaklıklarının ve kütsel artış miktarlarının belirlenmesine yönelik olarak gerçekleştirilen DTA/TG analizleri Şekil 6.41 ve Şekil 6.42’de gösterilmektedir.



Şekil 6.41 10, 32 ve 93 μm ortalama boyutlara sahip B₄C partiküllerine ait DTA eğrileri



Şekil 6.42 10, 32 ve 93 μm ortalama boyutlara sahip B₄C partiküllerine ait TG eğrileri

600, 650 ve 700 °C sıcaklıklarda 10-120 dk arasında oksitlenen farklı boyutlardaki B₄C partiküllerinin oksidasyon sonrası ağırlık artışından yola çıkılarak oksidasyon dereceleri belirlenmiştir.



Eşitlik (3.9) (Bölüm 4.2) dikkate alınarak %100 oksidasyon durumuna göre eşitlik (6.1) yardımıyla oksidasyon dereceleri hesaplanmıştır.

$$\text{Oksidasyon derecesi (\%)} = \frac{\Delta W}{\Delta W_{th(\infty)}} \quad (6.1)$$

ΔW = t zamanında gözlenen ağırlık değişimi

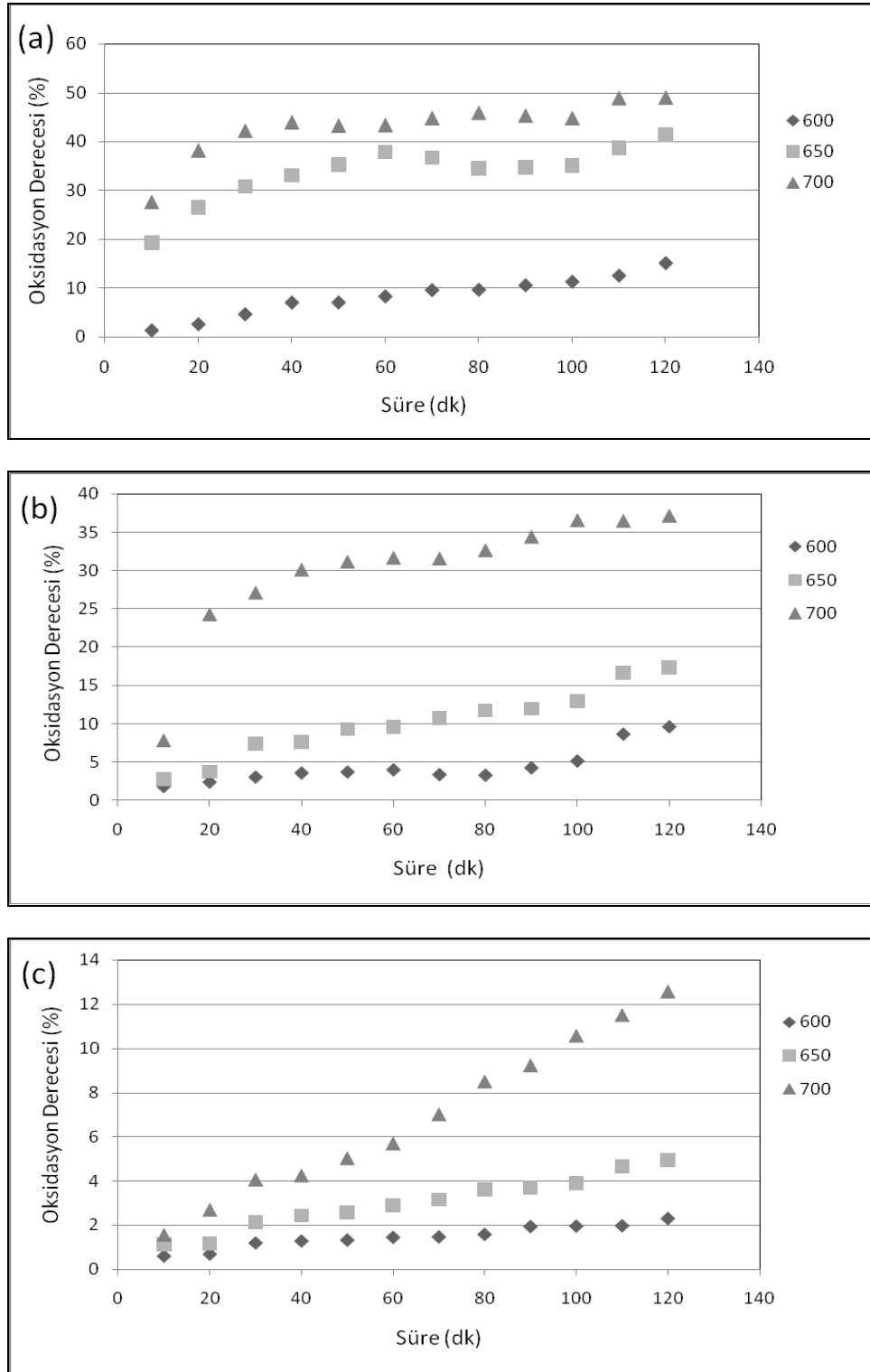
$\Delta W_{th(\infty)}$ = Eşitlik (3.9)'a göre, B₄C'ün tamamının B₂O₃'e dönüşmesi durumunda ağırlık değişimi

Üç farklı boyuttaki B₄C partiküllerinin oksidasyon koşulları ve oksidasyon dereceleri Çizelge 6.3'de gösterilmiştir.

600, 650 ve 700 °C sıcaklıklarda oksitlenen B₄C partiküllerinin süreye bağlı olarak oksidasyon derecelerinin değişimini gösteren grafikler Şekil 6.43'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.3 B₄C Partiküllerinin Oksidasyon Koşulları ve Oksidasyon Dereceleri

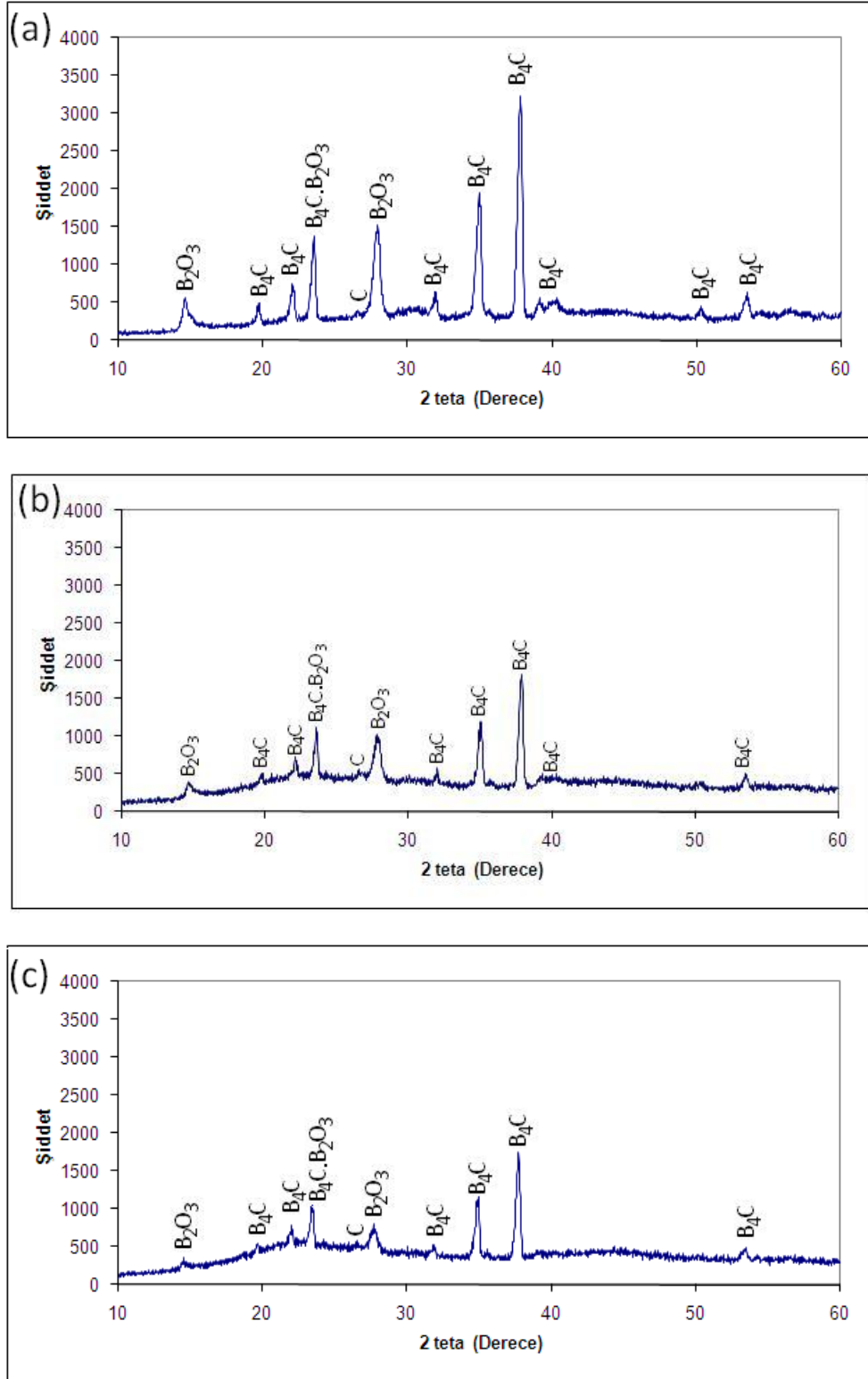
Boyut (μm)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Oksidasyon Derecesi (%)	Sıcaklık (°C)	Oksidasyon Derecesi (%)	Sıcaklık (°C)	Oksidasyon Derecesi (%)
10	10	600	1.367280206	650	19.15659638	700	27.6830634
10	20	600	2.636691076	650	26.47434333	700	38.18814805
10	30	600	4.672728173	650	30.75076555	700	42.16661067
10	40	600	7.053721300	650	34.34697022	700	43.90610433
10	50	600	7.072995649	650	36.15177286	700	43.22640526
10	60	600	8.319973063	650	37.85965412	700	43.34418147
10	70	600	9.594164829	650	36.71452024	700	44.76238856
10	80	600	9.659165327	650	34.52292969	700	45.82823064
10	90	600	10.57824718	650	34.73195552	700	45.28435250
10	100	600	11.30936275	650	35.11776115	700	44.76496317
10	110	600	12.53960880	650	38.69423552	700	48.83572186
10	120	600	15.10891812	650	41.46113333	700	48.94628530
32	10	600	1.820546485	650	2.796921606	700	7.872256632
32	20	600	2.397514631	650	3.798159828	700	24.28000331
32	30	600	3.047270644	650	7.420689942	700	27.11409977
32	40	600	3.585533639	650	7.692875619	700	30.12050051
32	50	600	3.707766685	650	9.32942619	700	31.15799198
32	60	600	3.991466667	650	9.631179854	700	31.65658296
32	70	600	3.371995053	650	10.79882448	700	31.57030303
32	80	600	3.289337382	650	11.76267048	700	32.65020602
32	90	600	4.251926238	650	12.02935134	700	34.39924085
32	100	600	5.148302545	650	12.99442648	700	36.56701002
32	110	600	8.645137214	650	16.68666455	700	36.47556159
32	120	600	9.607079132	650	17.41259301	700	37.15093043
93	10	600	0.604512663	650	1.100814104	700	1.551636262
93	20	600	0.695392426	650	1.155305087	700	2.68571073
93	30	600	1.198752621	650	2.118356811	700	4.049224275
93	40	600	1.288132121	650	2.413229977	700	4.229898710
93	50	600	1.328892302	650	2.564989564	700	5.021188590
93	60	600	1.453199798	650	2.877352779	700	5.687387428
93	70	600	1.471269116	650	3.148946835	700	7.001110170
93	80	600	1.585065007	650	3.603855697	700	8.489460442
93	90	600	1.940689386	650	3.694854179	700	9.224215842
93	100	600	1.959883246	650	3.893018253	700	10.56064283
93	110	600	1.974641714	650	4.659785547	700	11.49696744
93	120	600	2.302797849	650	4.953232435	700	12.56143605



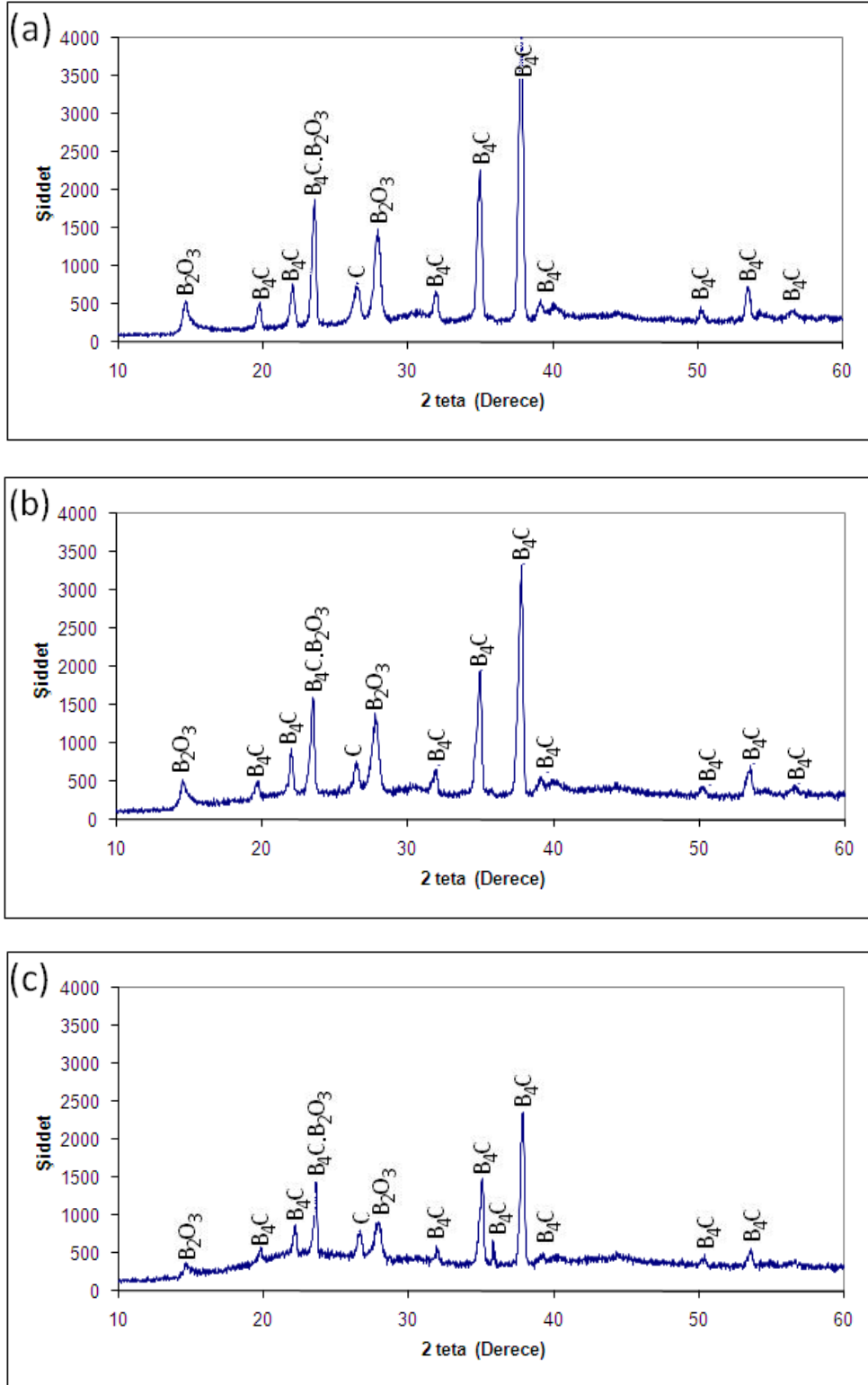
Şekil 6.43 a) 10 µm, b) 32 µm ve c) 93 µm ortalama boyuta sahip B₄C partiküllerinin oksidasyon derecelerinin zamana bağlı olarak değişimi

Üç farklı boyuttaki partikülün oksidasyon davranışı çok küçük farklılıkların dışında, sıcaklıkla benzer davranış göstermektedir. Partiküllerin oksidasyon sıcaklığı arttıkça oksidasyon dereceleri de artmaktadır. Düşük sıcaklıklarda (≤ 450 °C, B_2O_3 'ün ergime derecesinin altındaki) B_4C partiküllerinin oksidasyon derecelerinin önemli ölçüde düşük olduğu literatürden bilinmektedir (Li ve Qui, 2007).

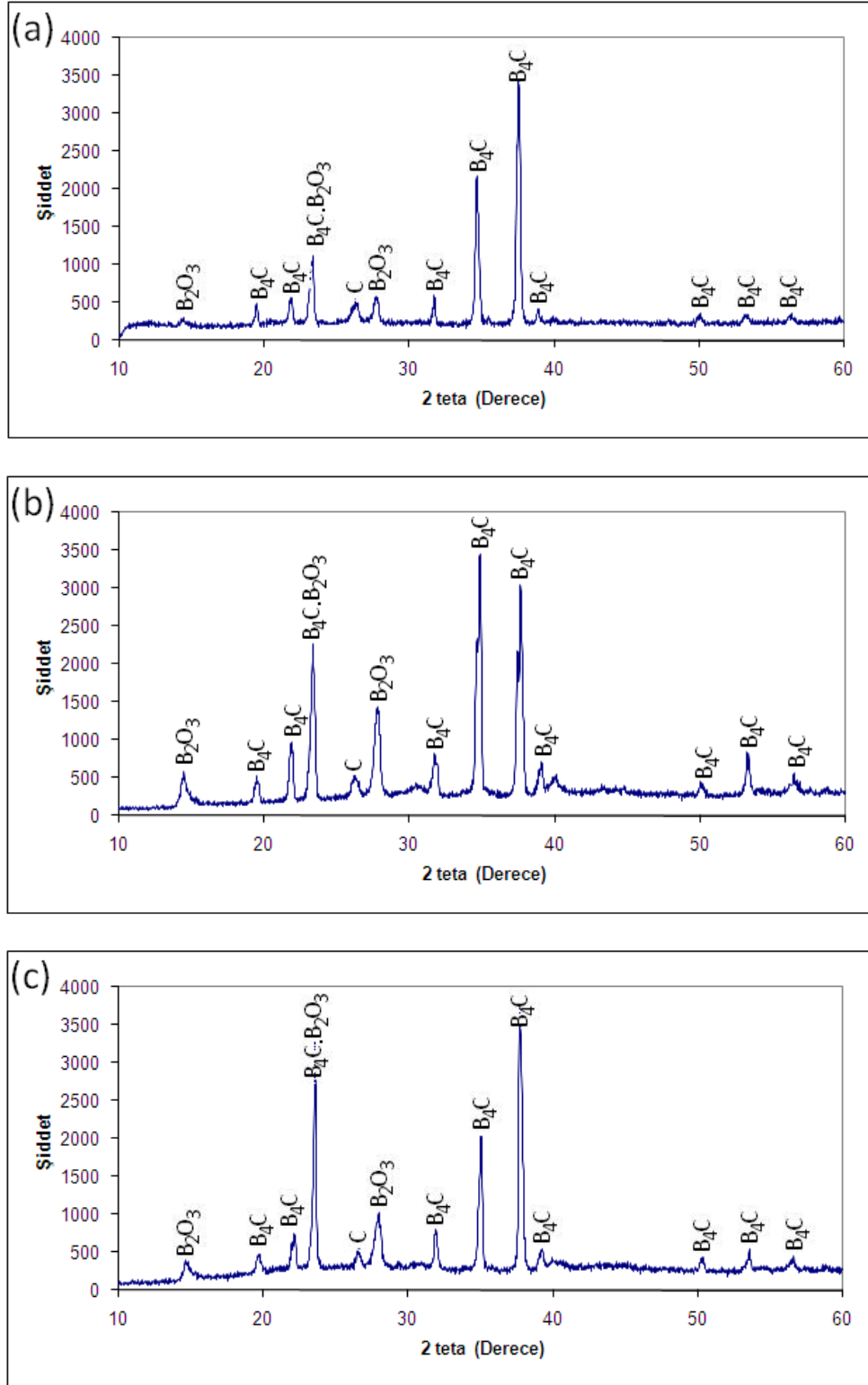
Oksidasyon derecesi, partikül boyutuna bağlı olarak ciddi bir değişiklik göstermektedir. İnce partiküllerin kaba partiküllere göre tüm sıcaklıklarda oksidasyon dereceleri daha yüksektir. 600 °C'ta kaba partiküllerde dikkate değer bir oksidasyon olmazken, aynı sıcaklıkta 120 dk sonunda, orta boyutlu partiküllerde oksidasyon derecesi yaklaşık % 9, ince partikülerde ise yaklaşık % 15'tir. Bu değerlere yakın oksidasyon derecesi (yaklaşık %12) kaba partiküllerde 700 °C'ta 120 dk sonunda elde edilmektedir. İnce partiküllerde 650 °C'ta 10 dk sonunda oksidasyon derecesi yaklaşık %19 iken, 120 dk sonunda % 41 civarı olmaktadır. Sıcaklık 700 °C olduğunda 10 dk'da yaklaşık %27 olan oksidasyon derecesi 120 dk sonunda % 48 civarı olmaktadır. Orta boyuttaki partiküllerin 650 °C'ta 10 dk'daki oksidasyon derecesi % 2.7 civarında iken, 120 dk sonunda bu değer yaklaşık % 17 olmaktadır. Bu partiküllerin 700 °C'taki oksidasyon derecesinin keskinleşerek arttığı süre 10 dk'dır. 10 dk'da % 7 dolayında oksidasyon derecesine sahip olan partiküller 20 dk'da yaklaşık %24; 120 dk'da ise yaklaşık % 37 oksidasyon derecesine sahiptir. Kaba partiküllerin oksidasyonu için 600, 650 °C sıcaklıklar oldukça düşük olup, 700 °C'ta oksidasyon derecesi lineere yakın bir artış göstermektedir.



Şekil 6.44 a) 600 °C, b) 650 °C ve c) 700 °C sıcaklıklarda 120 dk oksitlenen ortalama boyutları 10 μm olan B_4C partiküllerine ait XRD spektrumları



Şekil 6.45 a) 600 °C, b) 650 °C ve c) 700 °C sıcaklıklarda 120 dk oksitlenen ortalama boyutları 32 μm olan B_4C partiküllerine ait XRD spektrumları



Şekil 6.46 a) 600 °C, b) 650°C ve c) 700 °C sıcaklıklarda 120 dk oksitlenen ortalama boyutları 93 μm olan B_4C partiküllerine ait XRD spektrumları

Şekil 6.44’de 10 μm , Şekil 6.45’de 32 μm ve Şekil 6.45’de 93 μm boyutlarındaki B_4C partiküllerinin 120 dk oksidasyon sonundaki XRD spektrumları gösterilmiştir. Oksitlenmiş B_4C partiküllerinin XRD spektrumları, oksidasyon öncesi alınan spektrumlarla karşılaştırıldığında oksidasyon ürününün B_2O_3 olduğu görülmektedir. B_4C ve B_2O_3 pikleri ile birlikte görülen C pikleri ise işlem görmemiş B_4C partiküllerinin yapısından gelen fazla karbondan kaynaklanmaktadır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada B_4C partiküllerinin, alüminyum ve alaşımları tarafından ıslatılmasının iyileştirilmesi için, partiküllerin yüzey özellikleri iki farklı yöntemle değiştirilmiştir. Birinci yöntemde; Al- B_4C arayüzeyinde ıslatılabilirliği artırmak için B_4C partiküllerinin yüzeyleri akımsız nikel ile kaplanmıştır. İkinci yöntemde ise, partikülleri, farklı sıcaklıklarda oksitleyerek yüzeylerinde bor oksit tabakası oluşturulması sağlanmıştır. Akımsız nikel kaplanan partiküller ile alüminyum matrisli kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 1) B_4C partikülleri akımsız nikel kaplama tekniği ile başarılı olarak kaplanmıştır. Sürekli ve homojen kaplama tabakası 750 nm’de (teorik) elde edilmiştir. Optimum değerler, 93 ve 32 μm B_4C partikülleri ile $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (Ni^{2+} kaynağı), $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ (redükleyici), $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5.5H_2O$ (kompleks oluşturucu) kullanılan banyoda $8 \pm 0,5$ pH ve $80 \pm 2^\circ C$ ’ta elde edilmiştir.
- 2) Ortalama boyutları 93 μm olan 750 nm hedef kalınlığında nikel kaplanan partiküllerle üretilen kompozit numunelerde, partiküllerin etrafındaki nikel tabakasının matris ile etkileşime girdiği ve matriste Al-Ni bileşiklerini oluşturduğu saptanmıştır. Döküm yapısında Al-Ni bileşiklerinin oluşumunu engellemek için döküm sıcaklığı ve bekleme süresi gibi parametrelerin etkilerinin ayrıca incelenmesi gereklidir.
- 3) B_4C partikülleri 600, 650 ve 700 $^\circ C$ sıcaklıklarda ve farklı sürelerde kontrollü oksidasyona tabi tutulmuştur. Oksidasyon ürünü olarak sadece B_2O_3 oluşmuştur. Çalışılan aralıkta, sıcaklık ve süre arttıkça oksidasyon derecelerinin arttığı görülmüştür. B_2O_3 ’in düşük ergime derecesine bağlı olarak, özellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen Al- B_4C kompozit üretimlerinde, partiküllerin kısmi oksidasyonu, ıslatılabilirliğin ve buna bağlı olarak partikül ilave veriminin artırılması konusunda olumlu sonuçlar verebilir.

KAYNAKLAR

- Aizenshtein, M., Froumin, N., Dariel, M.P., Frage, N., (2008), "Wetting and Interface Interactions in the B₄C/Al–Me (Me Cu, Sn) Systems", *Materials Science and Engineering A*, 474:214–217.
- Altenbach, H., Altenbach, J. ve Kissing, W., (2004), *Mechanics of Composite Structural Elements*, Springer.
- Candan, E., (2002), "Effect of Alloying Elements to Aluminium on the Wettability of Al/SiC System", *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 26:1-5.
- Charles R. Manning, JR., T. B. Gurganus, (1969), "Wetting of Binary Aluminum Alloys in Contact with Be, B₄C, and Graphite", *Journal of The American Ceramic Society*, 52:115-118.
- Chawla, N., Chawla K.K., *Metal Matrix Composites*, (2006) Springer Science & Business Media, Inc., New York, ABD.
- Chiba, A., Haijima, H., Sasak Y., Wu, W. C., (2005), "Electroless Deposited Ni-B Film from Alkaline Bath under Sonication", *Materials Forum Volume*, 29:248-51.
- Chu, Y. H., Lin, F. J., (2000), "Experimental Analysis of the Tribological Behaviour of Electroless Nickel-Coated Graphite Particles in Aluminum Matrix Composites Under Reciprocating Motion", *Wear* 239:126-142.
- Çakır, A. Fuat, (1997), "Akımsız Nikel Kaplamalar ve Uygulamaları", *Yüzey İşlemler*, Sayı 2, 76-83.
- Çanakçı, A., (2006), "AA2024 Matrisli B₄C Parçacık Takviyeli Kompozitlerin Vorteks Yöntemiyle Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi", *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Di Giampaolo, A.R., Ordonez, J.G., Gugliemacci, Lira, J., (1997), "Electroless Nickel-Boron Coatings on Metal Carbides", *Surface and Coatings Technology* 89:127-131.
- Erdener, E., (1999), "Akımsız Nikel'in Fonksiyonel Kullanım Alanları", *Yüzey İşlemler*, 14: 158-161.
- Froyen, L., Verlinden, B. (1994), "Aluminium Matrix Composites Materials", *TALAT Lecture 1402*, European Aluminium Association.
- Henry, J.R., "Electroless (autocatalytic) Plating", (2000), *Metal Finishing*, 98:424-435.
- Hunt, W. H., Herlin, D. R., (2004), "Aluminium Metal Matrix Composites", *Advanced Materials & Process*, February, 39-42.
- Kamal, K.K., Sathiyamoorthy, D., (2008), "Influence of Process Parameters for Coating of Nickel–Phosphorous on Carbon Fibers", *J. Mater. Process. Tech.* doi: 10.1016/j.jmatprotec.2008.07.006.
- Kang, M, Kim, J. M., Kim., J.W., Kim, Y.K., Chung, H., Yie, J. E., (2002), "Simple and Fast Microwave-Enhanced Wet Etching of SiC Particles For Electroless Ni-P Plating", *Surface and Coatings Technology* 161:79-85.
- Kaw, A. K., (2006), *Mechanics of Composite Materials*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL.
- Kennedy, A.R. Karantzalis, A.E., (1999), "The Incorporation of Ceramic Particles in Molten Aluminium and the Relationship to Contact Angle Data", *Materials Science and Engineering A* 264:122-129.

- Kennedy, A.R., Brampton, B. (2001), "The Reactive Wetting and Incorporation of B₄C Particles into Molten Aluminium", *Scripta Materiala*, 44:1077-1082.
- Kerti, I.Ç. (1998), "Gaz Enjeksiyon ve Elementel Karbon _lavesi Yöntemleri ile TiC Takviyeli Alüminyum Matrisli Kompozit Üretimi", Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kerti, I., Toptan, F., (2006), "Döküm Yöntemi ile Üretilen Al-B₄C Kompozitlerinin Mikroyapı ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi", III. Uluslararası Bor Sempozyumu, 2-4 Kasım 2006, Ankara, Türkiye, 367-371.
- Kerti, I., Toptan, F., (2008), "Microstructural Variations in Cast B₄C-Reinforced Aluminium Matrix Composites (AMCs)", *Materials Letters* 62:1215–1218.
- Kretz, F., Gacsi, Z., Kovacs, J., Pieczonka, T., (2004), "The Electroless Deposition of Nickel on SiC Particles for Aluminum Matrix Composites", *Surface and Coatings Technology* 180 – 181: 575-579.
- Krishnan, K. Hari, John, S., Srinivasan, K.N., Praveen, J., Ganesan, M., Kavimani, P.M., (2006), "An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions-A Review Article", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Volume 37 A, June.
- Lee, H., Speyer, R.F., (2002), "Sintering of Boron Carbide Heat-Treated with Hydrogen", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 :2131-33.
- Lee, H., Speyer, R.F., (2003), "Pressureless Sintering of Boron Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 :1468-73.
- Li, Y. Q., Qiu T., (2007), "Oxidation Behaviour of Boron Carbide Powder", *Materials Science and Engineering*, A 444 :184–191.
- Lopez, V.H., Kennedy, A.R., (2006), "Flux-Assisted Wetting and Spreading of Al on TiC", *Journal of Colloid and Interface Science* 298:356-362.
- Matik, U., Çıtak, R., (2005), "Toz Metalürjisi ile Üretilmiş Demir Esaslı Parçaların Akımsız Nikel Kaplanmasında Asidik ve Bazik Çözeltilerin Kaplama Miktarına Etkisi", *Teknoloji*, Cilt 8, Sayı 1, 51-56.
- Miracle, D.B. ve Donaldson, S.L. (2001), *ASM Handbook*, Volume 21, Composites, ASM International.
- Oh, S.Y., Cornie, J.A., Russell, K.C., (1989), "Wetting of Ceramic Particulates with Liquid Aluminum Alloys: Part II. Study of Wettability", *Metallurgical Transactions. A*, 20:533-541.
- Özdin, K., (2006), "Alüminyum Esaslı SiC Takviyeli Kompozitlerin Üretimi ve Aşınma Dirençlerinin Araştırılması", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Pyzik, A.J., Beaman, D.R., (1995) "Al-B-C Phase Development and Effects on Mechanical Properties of B₄C/Al- Derived Composites", *J Am. Ceram. Soc.*, 78: 305-12.
- Rajan, T. P. D., Pillai, R. M., Pai, B. C., (1998), "Review Reinforcement Coatings and Interfaces in Aluminium Metal Matrix Composites", *Journal Of Materials Science*, 33:3491-3503.
- Rams, J., Urena, A., Escalera, M.D., Sanchez, M., (2007), "Electroless Nickel Coated Short Carbon Fibres in Aluminium Matrix Composites", *Composites: Part A* 38:566-575.
- Riedel, W., *Electroless Nickel Plating*, (1992), ASM International, Metals Park Ohio, USA/Fnishing Publications Ltd., Stevenage, Hertfordshire, England.

- Sisti, M., Ruffini, A., (2008), "Electroless Nickel: Technology, Properties and Applications", Products Finishing, Gardner Publications, Inc.
- Speyer, R. F., Lee, H., (2004), "Advances in Pressureless Densification of Boron Carbide", Journals of Materials Science 39 :6017-6021.
- Şahin, Y., (2006), Kompozit Malzemelere Giriş, Seçkin Yayıncılık San. Ticaret A.Ş., Ankara.
- Toptan F., Kılıçarslan A. ve Kerti I., (2008), "Al-B₄C Kompozitlerinin Döküm Yolu ile Üretiminde Takviye Partikül İlavesi Koşullarının Optimizasyonu", IMMC 14, 16-18 Ekim 2008, Türkiye, 1589-1595.
- Toptan F., Kumdalı F. ve Kerti I., (2006), "Al-B₄C Kompozitlerinin Fren Diski Olarak Kullanılabilirliğine Genel Bir Bakış", Metalurji Dergisi, 145:11-18
- Toptan F., (2006), "Alüminyum Matrisli B₄C takviyeli Kompozitlerin Döküm Yöntemi ile Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Toptan, F., Kılıçarslan, A., Karaaslan A., Kerti, I., (2009), "Ti İlavesi ile Üretilen Al-B₄C Kompozitlerinde Matris-Takviye Arayüzeyinin Mikroyapısal Karakterizasyonu", 5.Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (İATS'09), 13-15 Mayıs 2009, Karabük, Türkiye, 1016-1020.
- Turan, P., (2002), "W-Ni-B ve W-Ni Ağır Alaşımlarının Karşılaştırmalı Sinterleme Davranışları", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Uncuoğlu, N.,(1997), "Akımsız Nikel'in Malzeme İkamesinde Kullanılması", Yüzey İşlemler, 2: 84-87.
- Urena, A, Escalera, M.D., Rodrigo, P., Baldonado, J. L., Gil, L., (2001), "Active Coatings for SiC Particles to Reduce the Degradation by Liquid Aluminium During Processing of Aluminium Matrix Composites: Study of Interfacial Reactions", Journal of Microscopy, 201:122-136.
- Viala, J. C., Bouix, J., Gonzalez, G., Esnouf, C., (1997), "Chemical Reactivity of Aluminium with Boron Carbide", Journal of Materials Science, 32: 455-4573.
- Viricelle, J. P., Goursat P., Bahloul-Hourlier D., (2001), "Oxidation Behaviour of a Boron Carbide Based Material in Dry and Wet Oxygen", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 63:507-515.
- Yazıcıoğlu, Y. (2007), "İleri Teknoloji Kaplamalarının Metalik Malzemeler Üzerine Uygulanması ve Fonksiyonel Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zhang, H., Ramesh, K. T., Chin, E.S.C., (2004), "High Strain Rate Response of Aluminium 6092/B₄C Composites", Materials Science and Engineering, A 384:26-34
- Zhou, W., Xu, Z. M.,(1997), "Casting of SiC Reinforced Metal Matrix Composites", Journal of Materials Processing Technology 63:358-363.
- Zhu, X., Lu, K., (2006), "Electroless Nickel Coating of Boron Carbide Particles", Proceeding of Materials Science & Technology International Conference, Cincinnati, OH, October 15-19, 2006. vol. 4, 421-431.
- Zhu, X., Dong H., Lu, K., (2008a), "Coating Different Thickness Nickel-Boron Nanolayers onto Boron Carbide Particles", Surface & Coatings Technology 202:2927-2934.
- Zhu, X., Dong H., Lu, K., (2008b), "Morphology and Composition of Nickel-Boron Nanolayer Coating on Boron Carbide Particles", J Mater Sci 43:4247-4256.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 25.11.1984

Doğum yeri Kdz. Ereğli/Zonguldak

Lise 1999-2003 Kdz. Ereğli Anadolu Lisesi

Lisans 2003-2007 Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fak.,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Çalıştığı kurum(lar)

2007- Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fak.,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
Tübitak Proje Asistanı