

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNDİRGEN YANMA SENTEZİ YÖNTEMİ İLE Ti-Al-B
ESASLI KOMPOZİT ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tek. Öğrt. Yiğit GARİP

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR

Temmuz 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

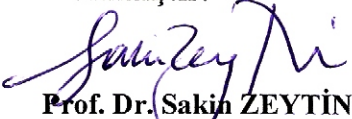
İNDİRGEN YANMA SENTEZİ YÖNTEMİ İLE Ti-AI-B
ESASLI KOMPOZİT ÜRETİMİ

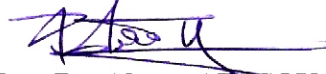
YÜKSEK LİSANS TEZİ

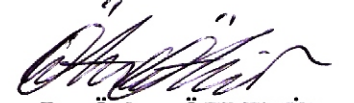
Tek. Öğrt. Yiğit GARİP

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Bu tez 20 / 07 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Sakin ZEYTİN
Jüri Başkanı


Yrd. Doç. Dr. Ahmet ATASOY
Üye


Yrd. Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR
Üye

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, indirgen in-situ yanma sentezi yöntemi ile $Al_2O_3-TiB_2$ seramik matrisli kompozit üretimi hedeflenmiştir ve $600^\circ C$, $800^\circ C$ ve $1000^\circ C$ sıcaklıklarda 4, 16, 32 ve 64 saat süre ile oksidasyona maruz bırakılmıştır.

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen, engin bilgi ve birikimiyle bana yol gösteren ve her zaman yanımda olan çok değerli hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Tezin hazırlanmasında her konuda fikir, görüş ve tecrübeleriyle destek olan Sn. Doç. Dr. Şaduman ŞEN'e, Sn. Doç. Dr. Uğur ŞEN'e ve Sn. Yrd. Doç. Dr. Şükran DEMİRKİRAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarda yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Nuri ERGİN'e, Osman YÜMNÜ'ye ve Turgay TEHÇİ'ye sonsuz teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim ve çalışmalarım esnasında yardımlarını gördüğüm SAÜ Teknik Eğitim Fakültesi Metal Bölümü ile Müh. Fak. Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca, maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan sevgili aileme minnet ve teşekkürlerimi ifade etmek isterim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| ÖNSÖZ..... | ii |
| İÇİNDEKİLER..... | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... | v |
| ŞEKİLLER LİSTESİ..... | vii |
| TABLolar LİSTESİ..... | xi |
| ÖZET..... | xiii |
| SUMMARY..... | xiv |
| | |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ..... | 1 |
| | |
| BÖLÜM 2. | |
| KOMPOZİTLER..... | 3 |
| 2.1. Giriş..... | 3 |
| 2.2. Kompozit Malzemelerin Tarihçesi..... | 5 |
| 2.3. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması..... | 7 |
| 2.4. Kompozit Malzemelerin Bileşenleri..... | 8 |
| 2.5. Kompozit Malzemelerde Kullanılan Takviye Elemanları..... | 9 |
| 2.5.1. Fiberler..... | 9 |
| 2.5.1.1. Sürekli fiber takviyeli kompozitler..... | 12 |
| 2.5.1.2. Kısa fiber takviyeli kompozitler..... | 13 |
| 2.5.1.3. Süreksiz fiber takviyeli kompozitler..... | 13 |
| 2.5.2. Kılcal kristaller..... | 15 |
| 2.5.3. İnce yassı parçacıklar ve özel form verilmiş plakalar..... | 16 |
| 2.5.4. Parçacık ve partiküller..... | 18 |
| 2.5.4.1. Dağılım mukavemetlendirilmiş kompozitler..... | 19 |

| | |
|--|----|
| 2.5.4.2. Gerçek parçacık kompozitler..... | 20 |
| 2.6. Matris Malzemeleri..... | 21 |
| 2.6.1. Metal matrisli kompozitler (MMK)..... | 22 |
| 2.6.1.1. Fiber takviyeli metal matrisli kompozitler..... | 25 |
| 2.6.2. Seramik matrisli kompozitler..... | 27 |
| 2.6.3. Polimer matrisli kompozitler..... | 28 |
| 2.6.3.1. Fiber takviyeli polimer matrisli kompozitler..... | 29 |
| 2.6.3.2. Polimer matris malzemeleri..... | 31 |
| 2.7. Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu..... | 32 |
| 2.7.1. Mekanik karakterizasyon..... | 32 |
| 2.7.1.1. Üç noktadan eğilme testi..... | 32 |
| 2.7.2. Termal karakterizasyon..... | 33 |
| 2.7.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)..... | 33 |
| 2.7.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)..... | 34 |
| 2.7.3. Yüzey karakterizasyonu..... | 35 |
| 2.7.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)..... | 35 |
| | |
| BÖLÜM 3. | |
| YANMA SENTEZİ..... | 36 |
| 3.1. Giriş..... | 36 |
| 3.2. Yanma Sentezi ve Uygulama Yöntemleri..... | 38 |
| 3.3. Yanma Sentezi Yöntemleri | 46 |
| 3.3.1. Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS)..... | 47 |
| 3.3.2. Hacim yanma sentezi..... | 50 |
| 3.4. Yanma Sentezinin Avantaj ve Dezavantajları..... | 52 |
| 3.5. Literatürde $TiB_2-Al_2O_3$ Üretimine Yönelik Olarak Yapılan Çalışmalar..... | 52 |
| 3.6. TiB_2 | 54 |
| 3.6.1. TiB_2 'nin fiziksel ve mekanik özellikleri..... | 55 |
| 3.6.2. TiB_2 'nin kullanım alanları..... | 57 |
| 3.6.3. TiB_2 'nin üretim yöntemleri..... | 57 |
| 3.7. Al_2O_3 | 59 |
| 3.7.1. Al_2O_3 'ün kullanım alanları..... | 61 |

| | |
|--|-----------|
| 3.8. Al ₂ -O ₃ -TiB ₂ Kompoziti..... | 62 |
| 3.9. Oksidasyon..... | 64 |
| 3.9.1. Metal esaslı malzemelerin oksidasyonu..... | 64 |
| 3.9.2. Oksidasyon termodinamiği..... | 65 |
| 3.9.3. Oksit tabakalarının büyüme mekanizması..... | 68 |
| 3.9.4. Oksidasyon hızı..... | 69 |
| | |
| BÖLÜM 4. | |
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 73 |
| 4.1. Giriş..... | 73 |
| 4.2. Deneysel Çalışmalar..... | 74 |
| 4.2.1. Kullanılan tozlar..... | 74 |
| 4.2.2. Numunelerin üretiminde kullanılan cihazlar..... | 74 |
| 4.3. Kompozit Malzemelerin Üretimi..... | 75 |
| 4.4. Metalografik İncelemeler..... | 76 |
| 4.5. X-Işınları Difraksiyon Analizi..... | 76 |
| 4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemesi..... | 76 |
| 4.7. Mikrosertlik..... | 76 |
| 4.8. Yoğunluk Ölçümü..... | 77 |
| 4.9. Oksidasyon Deneyleri..... | 78 |
| | |
| BÖLÜM 5. | |
| DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER..... | 79 |
| 5.1. Kullanılan Elementel Tozların Özelliklerinin İncelenmesi..... | 79 |
| 5.2. Metalografik İncelemeler..... | 84 |
| 5.3. X-Işınları Difraksiyon Analizi..... | 87 |
| 5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemeleri..... | 94 |
| 5.5. Sertlik Ölçümleri..... | 107 |
| 5.6. Yoğunluk Ölçümleri..... | 110 |
| 5.7. Oksidasyon Özellikleri..... | 111 |

| | |
|---------------------------|-----|
| BÖLÜM 6. | |
| SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 138 |
| 6.1. Sonuçlar..... | 138 |
| 6.2. Öneriler..... | 139 |
| KAYNAKLAR..... | 140 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 148 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|---------|---|
| a | : Numune kalınlığı |
| b | : Numune genişliği |
| d | : Fiber çapı |
| DSC | : Diferansiyel taramalı kalorimetre |
| E_c | : Kompozit elastik modülü |
| E_c^1 | : Eksenel yük |
| E_m | : Matris elastik modülü |
| E_r | : Takviye fazın elastik modülü |
| F | : Uygulanan kuvvet |
| FGM | : Fonksiyonel kademeli malzemeler |
| f_m | : Matris hacminin kompozit hacmine oranı |
| f_r | : Takviye fazın hacminin kompozit hacmine oranı |
| L | : Numune uzunluğu |
| l_c | : Kritik fiber uzunluğu |
| LCS | : Düşük sıcaklık yanma sentezi |
| m_c | : Kompozit kütlesi |
| m_m | : Matris kütlesi |
| MMK | : Metal matrisli kompozit |
| m_r | : Takviye faz kütlesi |
| PMK | : Polimer matrisli kompozitler |
| RHP | : Reaktif sıcak pres |
| RHIP | : Reaktif izostatik pres |
| SCS | : Solüsyon yanma sentezi |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskobu |
| SHS | : Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi |
| SMA | : Şekil hafızalı alaşımlar |

| | |
|------------|---------------------------------|
| SMK | : Seramik matrisli kompozit |
| T_c^{ad} | : Adyabatik yanma sıcaklığı |
| TGA | : Termogravimetrik analiz |
| T_m | : Maksimum yanma sıcaklığı |
| T_{ig} | : Tutuşma sıcaklığı |
| T_0 | : Dönüşüm sıcaklığı |
| U | : Ön yanma hızı |
| V_c | : Kompozit hacmi |
| VCS | : Hacim yanma sentezi |
| V_m | : Matris hacmi |
| V_r | : Takviye faz hacmi |
| V_v | : Gözenek hacmi |
| Q | : Reaksiyon entalpisi |
| ρ_c | : Kompozit yoğunluğu |
| ρ_m | : Matris yoğunluğu |
| ρ_p | : Ürünün teorik yoğunluğu |
| ρ_r^1 | : Reaktanların teorik yoğunluğu |
| ρ_r | : Takviye faz yoğunluğu |
| σ | : Eğilme mukavemeti |
| σ_f | : Elyafın kopma gerilmesi |
| τ_c | : Elyaf-matris bağ kuvveti |
| ν | : Poison oranı |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 2.1. | Endüstriyel ana malzeme grublarının sınıflandırılması..... | 3 |
| Şekil 2.2. | Kompozit malzemenin tarihsel gelişimi..... | 5 |
| Şekil 2.3. | Kompozitlerin gruplandırılması..... | 8 |
| Şekil 2.4. | Kompozitlerin bileşen formları..... | 9 |
| Şekil 2.5. | Fiber çapının kompozitin çekme dayanımı üzerinde etkisi..... | 10 |
| Şekil 2.6. | Fiber takviye edilmiş kompozitlerin farklı morfolojileri..... | 12 |
| Şekil 2.7. | Kesikli ve sürekli fiberli kompozitlerde fiber uzunluğunun fonksiyonu olarak çekme dayanımı oranlarının değişimi..... | 13 |
| Şekil 2.8. | Çekme yükü uygulandığında fiber çevresindeki matriste meydana gelen deformasyon örneği..... | 14 |
| Şekil 2.9. | Gerilim-pozisyon profilleri..... | 15 |
| Şekil 2.10. | İnce plaka halindeki bor nitrür (BN) yassı plaka takviye elemanı..... | 16 |
| Şekil 2.11. | Sandviç panelin yapıştırılarak elde edilmesi..... | 17 |
| Şekil 2.12. | Kompozit malzemelerin mukavemet özelliklerinin karışım kuralı yardımıyla belirlenmesi..... | 20 |
| Şekil 2.13. | %85 WC ve %15 Co içeren sementit karbürün mikro yapısı..... | 22 |
| Şekil 2.14. | WC-Co kompoziti için kobalt miktarının enine kopma mukavemetine etkisi..... | 36 |
| Şekil 2.15. | Üç nokta eğme test diyagramı..... | 32 |
| Şekil 3.1. | Sadece Katı Reaktanları içeren Klasik Yanma Sentezinin Şematik Gösterimi..... | 40 |
| Şekil 3.2. | AB ikili faz diyagramı ve A-B tozlarının karışımından oluşan AB bileşiğinin reaktif sinterlenmesinde meydana gelen sıralı olaylar..... | 43 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 3.3. | Yanma sentezi modları. a) kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) b) hacim yanma sentezi (VCS)..... | 47 |
| Şekil 3.4. | SHS yönteminin şematik gösterimi..... | 49 |
| Şekil 3.5. | Hacim yanma sentezinin şematik gösterimi..... | 51 |
| Şekil 3.6. | Titanyum-Bor faz diyagramı..... | 54 |
| Şekil 3.7. | TiB ₂ 'nin kafes yapısı..... | 56 |
| Şekil 3.8. | Bazı metal oksitlerin oluşum gibbs serbest enerjileri..... | 59 |
| Şekil 3.9. | Alüminanın (korund) kafes yapısının şematik gösterimi..... | 60 |
| Şekil 3.10. | Oksitlenme mekanizması ve reaksiyonları a) Oksit-çevre ara fazında oksit oluşumu, b) Oksit-metal ara yüzeyinde oksit oluşumu..... | 65 |
| Şekil 3.11. | Sıcaklığın fonksiyonu olarak oksitlerin oluşum standart serbest enerjileri..... | 67 |
| Şekil 3.12. | Metal ve oksidin arasındaki hacim oranına bağlı olarak oluşan oksit tipleri..... | 68 |
| Şekil 4.1. | Basınç destekli hacim yanma sentezi deney düzeneğinin şematik gösterimi..... | 75 |
| Şekil 4.2. | Numunelerin üretiminde kullanılan a) çelik kalıp ve b) üretilen numunelerin şematik gösterimi..... | 75 |
| Şekil 5.1. | Alüminyum tozunun SEM – EDS analizi..... | 80 |
| Şekil 5.2. | Alümina oksit tozunun SEM – EDS analizi..... | 81 |
| Şekil 5.3. | Bor oksit tozunun SEM – EDS analizi..... | 82 |
| Şekil 5.4. | Titanyum dioksit tozunun SEM – EDS analizi..... | 84 |
| Şekil 5.5. | İki farklı bileşimde üretilen numunelerin mikroyapıları (a) 1050°C'de 2saat, (b) 1200°C'de 2 saat (c) 1200°C'de 4 saat (dağlayıcı: 4HF+1HNO ₃ +3H ₂ O)..... | 86 |
| Şekil 5.6. | TiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al toz karışımı x-ışını difraksiyon paterni..... | 88 |
| Şekil 5.7. | Ti-Al-B esaslı numunelerin x-ışını difraksiyon paternleri (a) 1100°C 2 saat, (b) 1050°C 2 saat..... | 89 |
| Şekil 5.8. | Ti-Al ikili denge diyagramı..... | 92 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Şekil 5.9. | Ti-Al-B esaslı numunelerin x-ışını difraksiyon paternleri (a) 1200°C 4 saat, (b) 1200°C 2 saat..... | 93 |
| Şekil 5.10. | Ti-Al-B esaslı numunelerin x-ışını difraksiyon paternleri (a) 1200°C 4 saat (%10 Al ₂ O ₃), (b) 1050 °C 2 saat (%10 Al ₂ O ₃)..... | 94 |
| Şekil 5.11. | 1050°C'de 2 saat süre ile tutulan numunenin SEM mikroyapısı ve farklı faz bölgelerinden alınan SEM görüntüleri..... | 96 |
| Şekil 5.12. | 1050°C'de 2 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analizleri..... | 98 |
| Şekil 5.13. | 1050°C'de 2 saat süre ile tutulan numunenin (%10 Al ₂ O ₃) SEM mikroyapıları..... | 100 |
| Şekil 5.14. | 1050°C'de 2 saat süreyle tutularak üretilen katkılı numunenin (%10 Al ₂ O ₃) noktasal EDS analizleri..... | 102 |
| Şekil 5.15. | 1100 °C'de 2 saat süre ile tutulan numunenin SEM mikroyapıları..... | 104 |
| Şekil 5.16. | 1100°C'de 2 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analizleri..... | 105 |
| Şekil 5.17. | 1200°C'de 4 saat süre ile tutulan numunenin SEM mikroyapıları..... | 106 |
| Şekil 5.18. | 1200°C'de 4 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analizleri..... | 107 |
| Şekil 5.19. | 1200°C'de 4 saat süre ile tutulan numunenin (%10 Al ₂ O ₃) SEM mikroyapıları..... | 108 |
| Şekil 5.20. | Vickers mikrosertlik ölçümü a) Batıcı uç, b) İzin görünümü..... | 109 |
| Şekil 5.21. | 150 MPa basınç uygulanarak 1200 °C'de 4 saat süre tutularak üretilen numunenin 100 gr yük altında elde edilen sertlik izleri..... | 110 |
| Şekil 5.22. | Numunelerin süre ve sıcaklığa bağlı olarak birim alandaki ağırlık değişim diyagramları a) Katkısız, b) Katkılı..... | 115 |
| Şekil 5.23. | Numunelerin kp değerleri için, süre ve ağırlık değişimine bağlı olarak çizilen diyagramlar, a) Katkısız, b) Katkılı..... | 117 |
| Şekil 5.24. | Katkısız ve katkılı malzemelerin In kp ve 1/T arasında çizilen diyagram..... | 118 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Şekil 5.25. | 600°C'de 4 saat süre ile oksitlenen numunenin SEM mikroyapısı..... | 119 |
| Şekil 5.26. | 600°C 4 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analizleri..... | 120 |
| Şekil 5.27. | 600°C'de 4 saat süre ile oksitlenen numunenin (%10 Al ₂ O ₃) SEM mikroyapısı..... | 121 |
| Şekil 5.28. | 800°C'de 4 saat süre ile oksitlenen numunenin SEM mikroyapısı..... | 122 |
| Şekil 5.29. | 800°C'de 4 saat süre ile oksitlenen numunenin (%10 Al ₂ O ₃) SEM mikroyapısı..... | 123 |
| Şekil 5.30. | 1000°C'de 4 saat süre ile oksitlenen numunenin SEM mikroyapısı..... | 124 |
| Şekil 5.31. | 1000°C 4 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analizleri..... | 125 |
| Şekil 5.32. | 1000°C'de 4 saat süre ile oksitlenen numunenin(%10 Al ₂ O ₃) SEM mikroyapısı..... | 127 |
| Şekil 5.33. | 1000°C 4 saat süreyle oksitlenen numunenin (%10 Al ₂ O ₃) noktasal EDS analizleri..... | 128 |
| Şekil 5.34. | 600°C'de 64 saat süre ile oksitlenen numunenin SEM mikroyapısı..... | 129 |
| Şekil 5.35. | 600°C 64 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analizleri..... | 129 |
| Şekil 5.36. | 600°C'de 64 saat süre ile oksitlenen numunenin (%10 Al ₂ O ₃) SEM mikroyapısı..... | 130 |
| Şekil 5.37. | 600°C'de 64 saat süreyle oksitlenen numunenin (%10 Al ₂ O ₃) noktasal EDS analizleri..... | 131 |
| Şekil 5.38. | 800°C'de 64 saat süre ile oksitlenen numunenin SEM mikroyapısı a) katkısız, b) %10 Al ₂ O ₃ katkılı..... | 132 |
| Şekil 5.39. | 1000°C'de 64 saat süre ile oksitlenen numunenin SEM mikroyapısı..... | 132 |
| Şekil 5.40. | 1000°C 64 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analizleri..... | 133 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Şekil 5.41. | 1000°C’de 64 saat süre ile oksitlenen numunenin (%10 Al ₂ O ₃) SEM mikroyapısı..... | 134 |
| Şekil 5.42. | 1000°C 64 saat süreyle oksitlenen numunenin (%10 Al ₂ O ₃) noktasal EDS analizleri..... | 135 |
| Şekil 5.43. | 64 saat süre ile oksitlenen numunelerin x-ışını difraksiyon paternleri, a) 1000°C,b) 800°C, c) 600°C..... | 136 |
| Şekil 5.44. | 64 saat süre ile oksitlenen numunelerin (%10 Al ₂ O ₃) x-ışını difraksiyon paternleri, a) 1000°C, b) 800°C, c) 600°C..... | 138 |

TABLolar LİSTESİ

| | | |
|------------|--|----|
| Tablo 2.1. | Bazı fiber takviyeli malzemelerin özellikleri..... | 11 |
| Tablo 2.2. | Dağılım mukavemetlendirilmiş kompozit örnekleri ve uygulamaları..... | 19 |
| Tablo 2.3. | Bazı metal matrisli kompozitlerin kullanım alanları..... | 25 |
| Tablo 2.4. | Sürekli ve açılı fiberlar ile takviye edilmiş metal matrisli kompozitlerin bazı özellikleri..... | 27 |
| Tablo 2.5. | Fiber takviyeli polimerlerin özelliklerinin metal alaşımları ile kıyaslanması..... | 30 |
| Tablo 3.1. | Elementel tozlardan, intermetalik ve seramik üretim esnasındaki hacim ve yoğunluk değişimi..... | 41 |
| Tablo 3.2. | Çeşitli reaksiyon sistemleri için ölçülen adyabatik ve yanma sıcaklıkları..... | 45 |
| Tablo 3.3. | SHS prosesinin tipik karakteristikleri..... | 49 |
| Tablo 3.4. | TiB ₂ 'nin fiziksel ve mekanik özellikleri..... | 56 |
| Tablo 3.5. | Yüksek saflıktaki alüminanın fiziksel ve mekanik özellikleri..... | 61 |
| Tablo 3.6. | Al ₂ O ₃ -TiB ₂ kompozitinin özellikleri ile Al ₂ O ₃ ve TiB ₂ 'nin özelliklerinin kıyaslanması..... | 62 |
| Tablo 3.7. | 273K'da oksitlerin oluşum enerjileri..... | 66 |
| Tablo 3.8. | Bazı metal-metal oksit sistemleri için Pilling-Bedworth oranları..... | 69 |
| Tablo 4.1. | Deneylerde kullanılan tozların genel özellikleri..... | 74 |
| Tablo 4.2. | Deneylerde kullanılan tozların bileşim oranları ve boyutları..... | 75 |
| Tablo 5.1. | Alümina tozunun noktasal EDS analiz değerleri..... | 81 |
| Tablo 5.2. | Bor oksit tozunun noktasal EDS analiz değerleri..... | 82 |
| Tablo 5.3. | Titanyum dioksit tozunun noktasal EDS analiz değerleri..... | 84 |
| Tablo 5.4. | 1050°C'de 2 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analiz değerleri..... | 98 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tablo 5.5. | 1050°C’de 2 saat süreyle tutularak üretilen katkılı numunenin (%10 Al ₂ O ₃) noktasal EDS analiz değerleri..... | 102 |
| Tablo 5.6. | 1100°C’de 2 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analiz değerleri..... | 105 |
| Tablo 5.7. | 1200°C’de 4 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analiz değerleri..... | 107 |
| Tablo 5.8. | Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri..... | 108 |
| Tablo 5.9. | Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen yoğunlukları..... | 111 |
| Tablo 5.10. | Numunelerin sıcaklığa ve süreye bağlı birim alandaki ağırlık değişimleri..... | 113 |
| Tablo 5.11. | Katkısız ve katkılı malzemelerin sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri..... | 114 |
| Tablo 5.12. | Katkısız ve katkılı malzemelerin Q/R ve aktivasyon enerji değerleri..... | 117 |
| Tablo 5.13. | 600°C 4 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analiz değerleri..... | 118 |
| Tablo 5.14. | 1000°C 4 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analiz değerleri..... | 123 |
| Tablo 5.15. | 1000°C 4 saat süreyle oksitlenen numunenin (%10 Al ₂ O ₃) noktasal EDS analiz değerleri..... | 126 |
| Tablo 5.16. | 600°C 64 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analiz değerleri..... | 128 |
| Tablo 5.17. | 600°C’de 64 saat süreyle oksitlenen numunenin (%10 Al ₂ O ₃) noktasal EDS analiz değerleri..... | 129 |
| Tablo 5.18. | 1000°C 64 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analiz değerleri..... | 131 |
| Tablo 5.19. | 1000°C 64 saat süreyle oksitlenen numunenin (%10 Al ₂ O ₃) noktasal EDS analiz değerleri..... | 133 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: İn-situ Kompozit, $TiB_2-Al_2O_3$, İndirgen Yanma Sentezi, Oksidasyon

Malzeme bilimi ve teknolojisinde en önemli gelişmeler ‘‘İleri Teknoloji Malzemeleri’’ olarak tanımlanan ve genellikle savunma sanayi ve uzay endüstrisinde kullanılan malzemeler görülmektedir. Bu malzemeler arasında $TiB_2-Al_2O_3$ kompoziti de bulunmaktadır. Yanma sentezi bazı seramik, kompozit ve intermetalik malzemelerin üretimi için basit ekonomik ve hızlı bir yöntemdir. Yanma sentezi yönteminde iki veya çok bileşenli reaktan toz karışımından ekzotermik reaksiyon sonucu kendi kendini besleyerek ürün elde edilmektedir. Bu sentezleme yöntemi, sağladığı boyutsal hassasiyet sayesinde intermetalik, seramik, kompozit ve fonksiyonel kademeli malzemelerin üretimine imkân sağlamaktadır. İndirgen yanma sentezi tekniğinde geleneksel yanma sentezi ile termit esaslı reaksiyonun birleştirilmesi ile üretim gerçekleşmekte ve maliyet düşmektedir.

Bu çalışmada indirgen yanma sentezi yöntemi ile $TiB_2-Al_2O_3$ kompoziti üretilmesi hedeflenmiştir. Proses girdi maddesi olarak TiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 ve Al kullanılmıştır. Alüminatermik redüksiyon yöntemi ile $TiB_2-Al_2O_3$ kompoziti üretilmiştir.

$TiB_2-Al_2O_3$ kompoziti üretiminde kullanılan toz karışımları, sırasıyla $1050^{\circ}C$, $1100^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$ 'de açık atmosferli fırında 150 MPa basınç altında 2 ve 4 saat süre ile tutulmuştur. $1200^{\circ}C$ 'de 150 MPa basınç altında tutularak üretilen malzemelerin, $600^{\circ}C$, $800^{\circ}C$ ve $1000^{\circ}C$ 'de 4, 16, 32 ve 64 saat zaman periyotlarında açık atmosferli fırında oksidasyon özellikleri incelenmiştir.

Basınç destekli hacim yanma sentezi yöntemi ile üretilen ve oksidasyon özellikleri incelenen malzemelerin yapısal değişimleri optik, taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve x-ışınları difraksiyon (XRD) analizi yardımıyla incelenmiştir. Belirlenen üretim şartlarında üretilen katkı (%10 Al_2O_3) ve katkısız olarak adlandırılan malzemelerin yoğunlukları Archimed prensibi esas alınarak belirlenmiş ve sırasıyla %93.1, %94.2 nispi yoğunluk olarak tespit edilmiştir. Sertlik değeri ise $1832.25 \pm 496 HV_{0.1}$ olarak ölçülmüştür. Oksidasyon çalışmaları sonucunda, oksidasyona karşı en kararlı malzeme $800^{\circ}C$ 'de katkı olarak adlandırılan malzeme olduğu tespit edilmiştir.

PRODUCTION OF COMPOSITE BASED ON Ti-Al-B BY REDUCTION COMBUSTION SYNTHESIS TECHNIQUE

SUMMARY

Key Words: In-situ Composite, $TiB_2-Al_2O_3$, Sintering, Reduction Combustion Synthesis, Oxidation

Materials used in the defense industry and aerospace industry is generally defined as the Advanced Technology Materials, there are composite $TiB_2-Al_2O_3$ among these materials. Combustion synthesis is a simple, economical and rapid method for the producing of some ceramics, composites, intermetallic and functionally graded materials. Combustion synthesis process is synthesizing technology for inorganic materials using the exothermic reaction heat between reactant powders and becomes self-sustaining to yield the final product. By utilizing the process, it is expected that the near net shape compound can be obtained from the elemental powder. The cost of by production reduction combustion synthesis technique based on the conventional combustion synthesis by combining with the thermite is reduced.

The aim of this study is to produce $TiB_2-Al_2O_3$ composite by reduction combustion synthesis method. TiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , and Al as starting materials were used to produce $TiB_2-Al_2O_3$ composite by Aluminothermic reduction. The production of the in-situ composite was carried out in a electrical resistance furnace in open air under 150 MPa uniaxial pressure at 1050 °C, 1100 °C and 1200 °C for 2 and 4 hour using mixture powder. Oxidation properties of the sample which were produced under 150 MPa uniaxial pressure at 1200 °C for 4 hour were investigated at 600, 800 and 1000 °C for 4, 16, 32 and 64 hour.

Optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis were used to characterize the produced and oxidized samples. The XRD analysis shown that the produced samples consist of TiB_2 and Al_2O_3 phases. The relative density of the produced samples (called doped (10 Al_2O_3 %) and undoped materials) measured by sensitive balance 0.001 g using the Archimedes' principle and the relative density of the samples were determined as %93.1 and %94.2 respectively. The microhardness of the samples was approximately $1832.25 \pm 496 HV_{0.1}$. The oxidation studies at 800 °C shown that the materials doped 10 Al_2O_3 % are more stable against oxidation than others. The distribution of alloying elements within the samples was determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

20. yüzyılın ikinci yarısında üretimin hızla gelişmesi, beraberinde sanayinin temel girdisi olan malzeme biliminde de gelişmelerin hızlanmasını sağlamıştır. Çünkü bu dönemde daha ekonomik, daha mukavemetli ve daha hafif malzemelerin üretimi için yapılan çalışmalar yoğunluk göstermiştir. Böylece malzemeyi teşkil eden bileşenlerin, özellikleri farklı olan kombinasyonlarının verdikleri kompozit malzemeler, büyük bir önem kazanmıştır. İki veya daha fazla malzemenin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak için mikro veya makro seviyede heterojen karışım ile elde edilen malzeme bileşik veya kompozit malzeme denir [1,2].

Al_2O_3 - TiB_2 kompoziti, yüksek sertlik, yüksek elastik modül, yüksek aşınma direnci ve üstün elektriksel özelliklere sahip olduğundan dolayı ilgi çekmektedir. Yüksek sıcaklık yapı malzemeleri, kesici takımlar, askeri zırh uygulamaları, aşınma ve korozyona dayanım istenilen yerler bu malzemelerin potansiyel kullanım alanıdır [3,4].

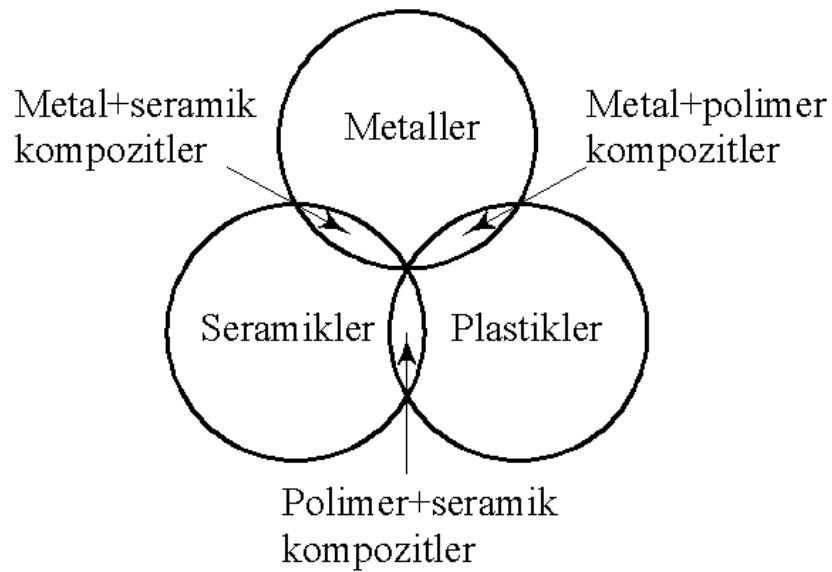
Yanma sentezi, inorganik bileşikleri ve çeşitli özel uygulama malzemelerini elde etmek için maddenin kimyasal enerji reaksiyonlarından maksimum faydalanma prensibine dayanan bir tekniktir [5]. Bu sentezleme yaklaşımı, sentezleme reaksiyonuyla büyük ısı çıkışı sayesinde çok yüksek hızda, kendi kendine ilerleyen işlemlerden meydana gelmektedir. Katı reaktan yapısına sahip malzemelerin yanma sentezi, genel olarak yanma reaksiyonlarının başlatılma şartlarına bağlı olarak, kendi kendini destekleyen yüksek sıcaklık sentezi (self-propagating high temperature synthesis, SHS) ve hacim yanma sentezi (Volume Combustion Synthesis) olarak iki şekilde tanımlanmaktadır [6]. Kendi kendini destekleyen yüksek sıcaklık sentezinde, harmanlanmış reaktan tozlar, ham yoğunluğa sahip tabletler şeklinde preslenir; daha sonra bölgesel olarak bir noktadan tutuşturulur. Tutuşturma işlemi; lazer ışını, ısıtıcı

bobin, kıvılcım gibi ekipmanlarla gerçekleştirilmektedir [7,8]. Hacim yanma sentezinde ise, reaktan karışım tozdan şekillendirilmiş olan numunenin tamamı, hacimde meydana gelen kendi kendini destekleyen tutuşma sıcaklığına kadar, kontrollü bir biçimde, üniform olarak ısıtılarak ve yanma sırasında reaktanlar kendiliğinden dönüşüme uğramaktadır [9]. Bu yöntem; seramikler, metaller ve intermetalik malzemeleri teorik yoğunluğa yakın, başarıyla birleştirebilen verimli bir sinterleme tekniğidir [10,11].

BÖLÜM 2. KOMPOZİTLER

2.1. Giriş

Günümüzde özellikle otomotiv, uzay, denizcilik, demiryolu taşımacılığı ve spor malzemeleri gibi endüstriyel alanların birçoğunda, kompozit malzemelerin geleneksel malzemelerin yerine kullanımları gün geçtikçe artarak devam etmektedir. Bu artışın nedeni olarak kompozit malzemelerin, düşük yoğunluklarına karşı sergiledikleri mükemmel mekanik özellikleri (yorulma, tokluk, aşınma direnci, oksitlenme direnci vb.) ve istenilen dayanım özelliklerine göre farklı kombinasyonlarda üretilebilmeleri gösterilebilir. Kompozit malzemeler, mükemmel dayanım özellikleri nedeniyle, uzun ömürlü ve çevre korunumu ile hammadde ve enerji tasarrufu sağlamaları gibi önemli üretim girdilerini azaltma nedeniyle ekonomik bir malzeme grubunu oluşturmaktadırlar. Endüstriyel alanlarda kullanılan malzeme gruplarının sınıflandırma şekli kompozitleride kapsayacak tarzda Şekil 2.1’de gösterilmiştir [12].



Şekil 2.1. Endüstriyel ana malzeme gruplarının sınıflandırılması [12]

Kompozitler, metallere seramiklere ve polimerlere ek olarak dördüncü bir malzeme grubu olabilirler. Kompozit malzemeler, fiziksel farklılıkları bulunan iki veya daha fazla farklı malzemelerin özelliklerini çeşitli yöntemler kullanılarak bir araya getirilmesi sonucu oluşan karma yapılu malzemelerdir. Farklı bir açıdan bakıldığında, kompozitler diğer üç malzemedен daha karmaşık yapıya sahip olduğundan mühendislik malzemeleri arasında en çok ilgiyi görmektedir [13].

Kompozit malzemelerin teknolojik ve ticari açıdan ilgi görmesinin en önemli sebebi farklı özelliklere sahip bileşenlerden oluşması olmakla birlikte diğer avantajları [13];

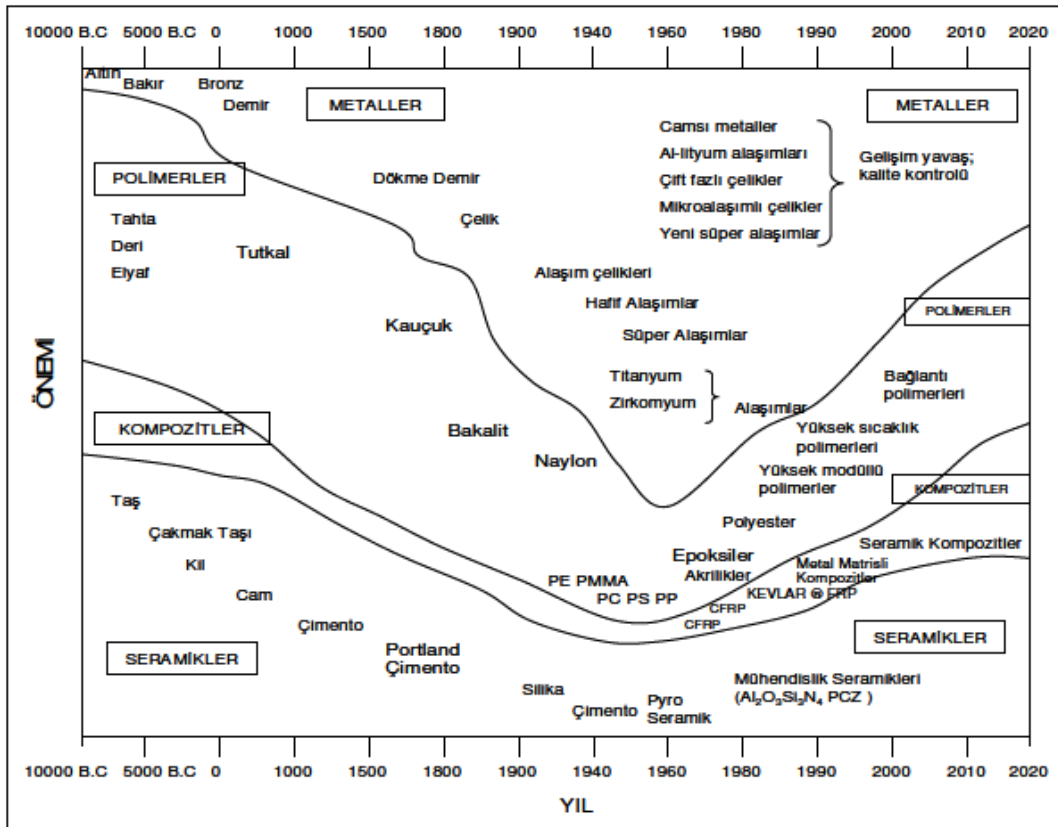
- 1) Kompozitler çok sert ve dayanıklı olarak üretilebilmektedir, ağırlıkça çok hafiftirler, mukavemet-ağırlık ve sertlik-ağırlık oranları çelik ve alüminyumdan birkaç kat daha üstündür. Bu özellikler, uçak yapımından spor malzemelerinin yapımına kadar pek çok uygulamada istenmektedir.
- 2) Genellikle yorulma ve tokluk özellikleri yaygın olarak kullanılan mühendislik malzemelerinden daha üstündür.
- 3) Kompozitler, çelik gibi aşınmayacak şekilde dizayn edilebilmektedir. Bu, otomotiv ve diğer uygulama alanları için önemli bir özelliktir.
- 4) Kompozit malzemeler ile metal, seramik ve polimerlerin tek başına sağlayamayacakları özelliklerin kombinasyonunu elde etmek mümkündür.
- 5) Daha düzgün yüzey kontrolü ve daha iyi bir görünüm elde etmek kompozit malzemeler ile mümkündür.

Avantajları yanında dezavantajları ve sınırlamalar da vardır. Bunlar [13,14]:

- 1) Pek çok önemli kompozitlerin özellikleri anizotropiktir. Yani kompozit malzemenin özellikleri ölçülen doğrultuya bağlı olarak değişiklik göstermektedir.
- 2) Pek çok polimer esaslı kompozit kimyasallardan ve solventlerden etkilenmektedir.
- 3) Kompozit malzemeler genellikle pahalıdır, ancak hacim arttıkça fiyat düşebilir.
- 4) Kompozit malzemeleri şekillendirmek için kullanılan imalat yöntemleri yavaş ve pahalıdır.
- 5) Diğer malzemeler gibi geri dönüşümü yoktur.
- 6) Düşük kırılma uzamaları sergilemektedirler.

2.2. Kompozit Malzemelerin Tarihçesi

Günümüzde gemi yapımından bina yapımına, ev aletleri üretiminden uzay teknolojisine kadar hemen hemen her alanda çok yaygın olarak kullanılan kompozit malzemenin üretimi, genel olarak son birkaç yüzyılda gerçekleşmiş gibi görünse de oldukça eskilere dayanmaktadır. Bu yanlış kanının oluşma nedeni kompozit malzemenin bir mühendislik malzemesi olarak kullanılmaya başlanmasının 1930'lu yıllardan sonra olmasıdır. Şekil 2.2'de kompozit malzemenin tarihsel gelişimi gösterilmektedir [15].



Şekil 2.2. Kompozit malzemenin tarihsel gelişimi [15]

Organik matrisli kompozitler, ikinci dünya savaşı sırasında mevcut olan yapısal malzemelerden daha dayanıklı ve daha sert malzeme üretmek için havacılık alanında yapılan çalışmalar sayesinde ortaya çıkmıştır. Bunun yanı sıra, alüminyum gibi mevcut yapısal alaşımlar, korozyona ve yorulmaya maruz kalmaktaydı. Bu sorunların üzerinden gelmek için organik matris kompozitler ile ilgili araştırmalar

yapılmış ve savaşın sonunda, cam fiber takviyeli plastikler, bir kompozit üretim yöntemi olan iplik sarma (filament-wound) yöntemi ile roket motorlarında ve diğer havacılık alanlarında kullanılmıştır. Bu malzemeler 1950'li yıllarda daha kapsamlı kullanıldı. Bu malzemelerin kullanımı ile önemli yapısal gelişmeler sağlanmıştır [16].

Son 30 yılda organik matris kompozitlerin kullanımı, havacılık ve uzay alanında artan bir ivme kazanmıştır. Sonraki yıllarda, araştırma- geliştirme, test ve üretim alanları için kamusal ve özel yatırımlar yapılarak askeri, sivil kara ve deniz araçlarında kompozit kullanımına devam edilmiştir. Örneğin; cam fiberlerin gelişimi, bot ve diğer deniz uygulamaları için son derece yararlı olmuştur. Bu yıllarda, kompozit malzeme kullanımı bu malzemelere olan güveni önemli derecede arttırdığı için üretimde büyük bir yenilik yaratmıştır. Montaj ve onarım metotlarının gelişmesiyle birlikte kompozitlere olan ilgi daha da artmıştır. Ayrıca, bu malzemeler; yüksek sertlik, yüksek dayanım, düşük yoğunluk, korozyona karşı direnç gibi özellikler sergilemesinin yanında uydu alıcılar için oldukça önemli olan ısıl genleşme gibi özellikleri de isteğe göre kontrol edilebilmektedir. Organik matris kompozit uygulamasının yakın zamandaki bir örneği Amerika Birleşik Devletlerine ait F 22 savaş uçağıdır ki bu uçağın % 24 den fazlasını organik matrisli kompozit oluşturmaktadır [16].

İlk olarak 1950 ve 1960'lı yıllarda metal matrisli kompozitleri geliştirme çabaları başlamıştır. Metalik malzemelerin yapısal verimliliğini arttırmak istenmesinin başlıca nedeni bu malzemelerin sahip oldukları yüksek kimyasal kararlılık, yüksek kayma mukavemeti ve yüksek sıcaklık özellikleridir. İlk çalışma olarak, süreksiz takviyeli metal matrisli kompozit üretimi için sinterlenmiş alüminyum tozları kullanılmıştır. 1960 ve 1970'e yaklaşırken, yüksek dayanım özelliğine sahip fiberlerin geliştirilmesi (ilk olarak bor sonra silisyum karbür) fiber takviyeli metal matrisli kompozitlerin üretimine imkan tanımıştır [16].

1970'li yılların sonlarında metal matrisli kompozit malzeme takviye elamanı olarak silisyum karbür (SiC) kristal kılcalları (whisker) kullanılarak üretilmeye çalışılmıştır. Ancak kristal kılcalların pahalı olması ve üretim esnasında zarar

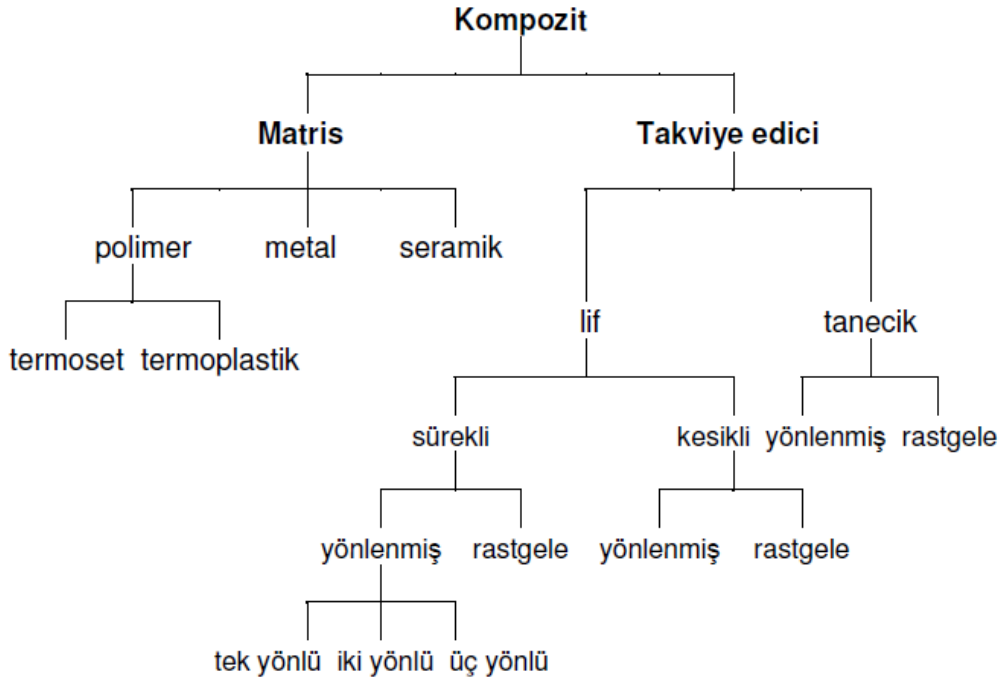
görmelerinin önüne geçilemediğinden bunların yerine partiküller takviye elamanı olarak kullanılmıştır. Bu malzemeler hemen hemen aynı mukavemet ve rijitliği sağlamakla birlikte daha düşük maliyet ve daha kolay üretim imkanı tanımaktadır. Otomotiv ve uzay endüstrisi için, alüminyum, magnezyum ve demir matrisli kompozitlere partikül ve kristal kılcal takviye edilmek amacıyla büyük çaba harcanmıştır. Ayrıca, havacılıkla ilgili yüksek sıcaklık uygulamaları için titanyum matrisli fiber takviyeli kompozitler geliştirildi [16].

1990'lı yılların sonlarında Amerika Birleşik Devletleri, hava-uzay endüstrisi için büyük bir yatırım yaparak Hava Kuvvetleri III programı adında metal matris kompozit teknoloji merkezi kurulmuştur. Bu program sayesinde büyük başarılar elde edilmiştir [16].

2.3. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemeler çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Doğal ve yapay kompozitler olarak bir sınıflandırma yapmak mümkündür. Doğal kompozitler doğada var olan insanlar tarafından üretilmemiş malzemelerdir. Betonun aksine ağaç doğal bir kompozit malzemedir. Asfalt ve çakıl karışımı, doğal kompozit yapımında kullanılmaktadır. Yapay kompozitler imalat endüstrileri ile bir bütün haline gelmiş modern malzemelerdir. Bileşenler ilk önce ayrı ayrı üretilmekte ve daha sonra istenen yapı, özellik ve parça geometrisi elde etmek için kontrollü bir şekilde birleştirilmektedir [13].

Kompozitler farklı yaklaşımlarla kendi içlerinde gruplandırılmasına karşın genel olarak takviye ve matris yapısına göre sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.3'de kompozit malzemelerin gruplandırılması gösterilmektedir [1].

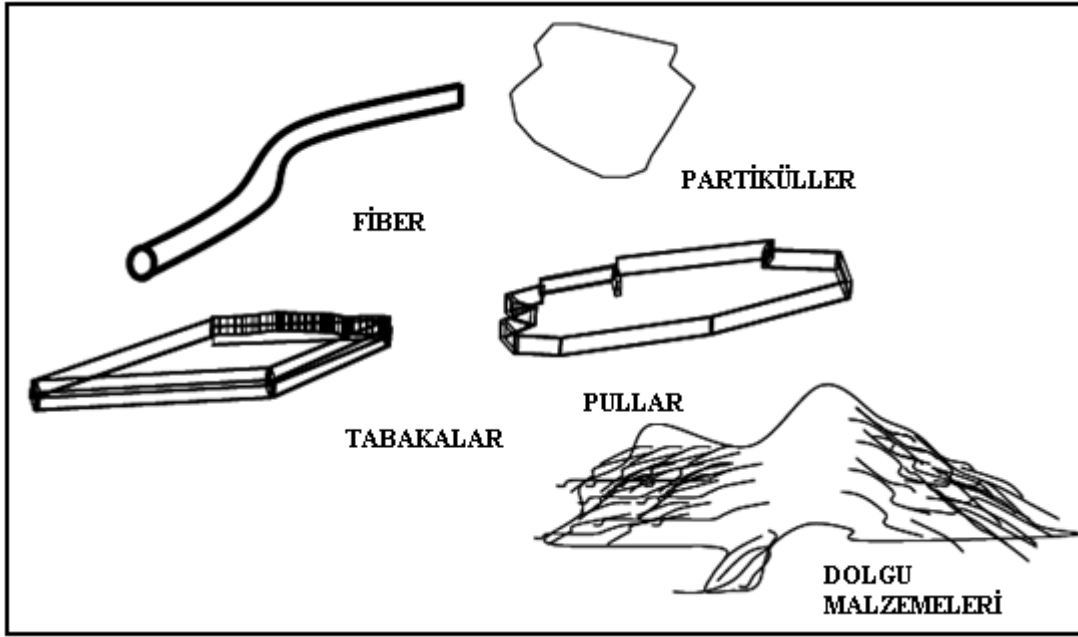


Şekil 2.3. Kompozitlerin gruplandırılması [1]

2.4. Kompozit Malzemelerin Bileşenleri

Bir kompozit malzeme birincil faz ve ikincil faz olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır. Birincil faz, ikincil fazın içine yerleştirildiği matrisi oluşturmaktadır. Bu yerleştirilen veya ilave edilen faz mukavemet arttırmak amacı ile kullanılmaktadır. Mukavemet arttırıcı faz, fiber, partikül ya da çeşitli geometriler şeklinde olmaktadır. Şekil 2.4'de kompozitlerin bileşen formları gösterilmektedir. Genellikle fazlar birbiri içinde çözünmez olmalı ancak birbirinin yüzeylerine güçlü bir adhezyon kuvveti ile bağlanmalıdırlar [13].

Fiberler, partiküller, tabakalar, pullar, kıl kristaller, dolgu malzemeleri genellikle kompozit malzemenin destek kısmını oluşturmaktadır. Genellikle tipik kompozit yapısında ana yapıyı matris oluşturur, ancak yapısında matris olmayan kompozitler de vardır; bir veya birkaç bileşen ana yapıyı oluşturmaktadır [15].



Şekil 2.4. Kompozitlerin bileşen formları [15]

Matris faz; polimerler, metaller ya da seramikler gibi herhangi üç malzemeden oluşmaktadır. Aynı zamanda ikinci faz da her hangi üç malzemeden olabildiği gibi karbon, bor gibi bir elementten meydana gelebilmektedir [13].

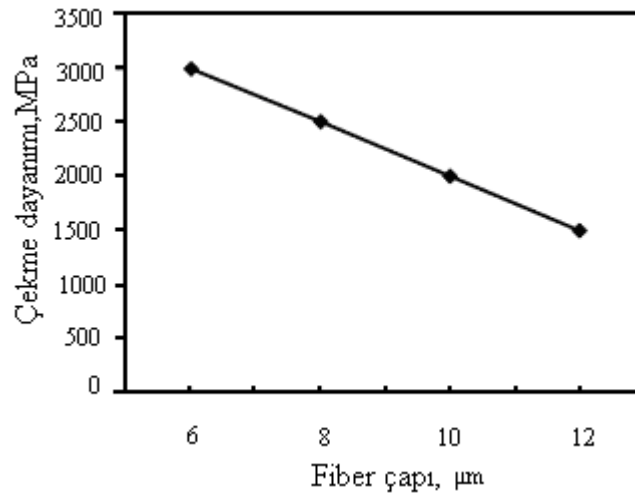
2.5. Kompozit Malzemelerde Kullanılan Takviye Elamanları

Metal matrisli kompozit malzemelerin üretiminde, takviye elemanlarından istenilen mukavemet özelliklerini yansıtacak şekilde farklı tip ve formlarda, tasarıma uygun olacak şekilde seçilmektedir. Genellikle takviye elemanları; fiber, kılcal kristal, ince plakalar, parçacık ve partikül formlarında kullanılmaktadır [12].

2.5.1. Fiberler

Fiberler, malzemeleri mukavim hale getiren liflerdir. Çeşitli şekillerde (oval, kare, hegzogonal) olmasına rağmen genellikle dairesel kesite sahip fiberler kullanılmaktadır. Tablo 2.1’de bazı fiber takviyeli malzemelerin özellikleri verilmektedir. Çapları malzemeye bağlı olarak 0.0025 mm ile 0.13 mm arasında değişmektedir [13].

Fiberler, kompozit yapıların dayanıklılığını arttırmak için önemli oranda olarak sağlamaktadır. Fiber takviyeli kompozitlerde, fiber yükün büyük bir kısmını taşıdığı için çoğunlukla ana bileşen olarak kabul edilmektedir. Çoğu malzemelerin lifli yapısı bulk yapısından çok daha kuvvetli olduğu için fiber takviye elamanı olarak ilgi görmektedir. Fiber çapının çekme dayanımına etkisi Şekil 2.5’de gösterilmektedir. Çap azaltıldığında malzeme fiber ekseninde yönlendirilerek yapıdaki kusurları önemli ölçüde azaltmaktadır. Sonuç olarak, çekme dayanımı önemli ölçüde artmaktadır [13].

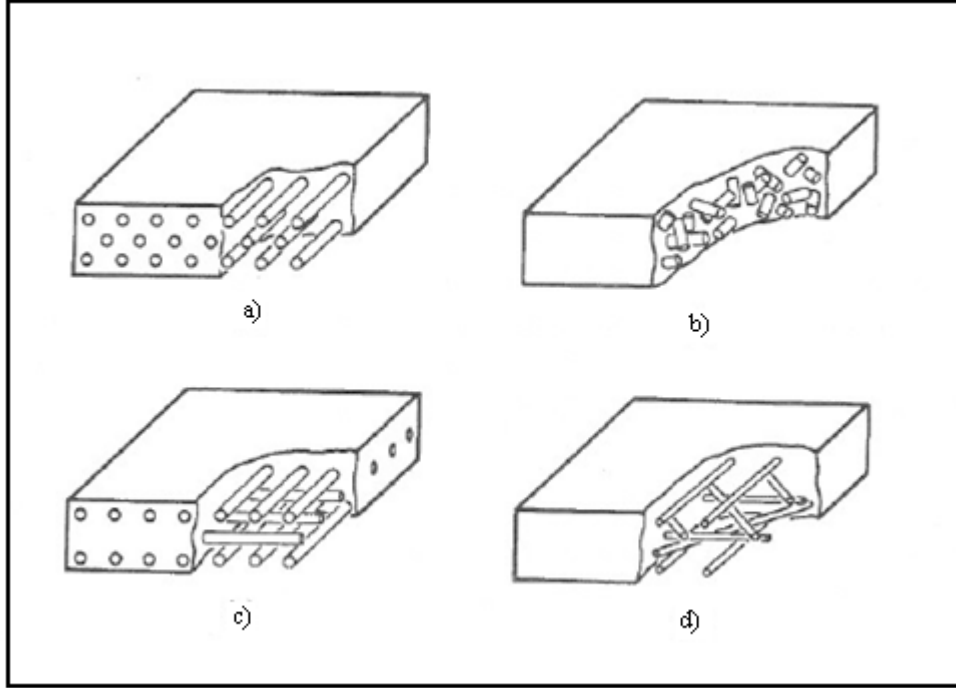


Şekil 2.5. Fiber çapının kompozitin çekme dayanımı üzerinde etkisi [12]

Tablo 2.1. Bazı fiber takviye malzemelerin özellikleri [17]

| Malzeme | Yoğunluk gr/cm ³ | Çekme Dayanımı (MPa) | Elastik Modül (GPa) | Ergime Sıcaklığı (°C) | Özgül Modül x10 ⁶ m ² /s ² | Özgül Dayanım (m ² /s ²) |
|---|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------|--|---|
| E camı | 2.55 | 3448 | 72.4 | <1725 | 28 | 1.35 |
| S camı | 2.50 | 4483 | 86.9 | <1725 | 35 | 1.79 |
| SiO ₂ | 2.19 | 5862 | 72.4 | 1728 | 33 | 2.68 |
| Al ₂ O ₃ | 3.95 | 2068 | 172 | 2015 | 55 | 0.66 |
| ZrO ₂ | 4.84 | 2068 | 345 | 2677 | 71 | 0.43 |
| Yük.day.grafit | 1.50 | 2759 | 276 | 3700 | 184 | 1.84 |
| Yük.mod.grafit | 1.50 | 1862 | 531 | 3700 | 354 | 1.24 |
| BN | 1.90 | 1380 | 90 | 2730 | 47 | 0.73 |
| Bor | 2.36 | 3448 | 379 | 2030 | 161 | 1.46 |
| B ₄ C | 2.36 | 2276 | 482 | 2450 | 204 | 0.96 |
| SiC | 4.09 | 2068 | 482 | 2700 | 118 | 0.51 |
| TiB ₂ | 4.48 | 103 | 510 | 2980 | 114 | 0.002 |
| Be | 1.83 | 1276 | 303 | 1277 | 166 | 0.70 |
| W | 19.4 | 400 | 407 | 3410 | 21 | 0.021 |
| Mo | 10.2 | 2207 | 359 | 2610 | 35 | 0.022 |
| Polietilen | 0.97 | 2586 | 119 | 147 | 122 | 2.67 |
| Naylon | 1.14 | 828 | 2.8 | 249 | 2.46 | 0.726 |
| Kevlar | 1.44 | 3620 | 124 | 500 | 86 | 2.51 |
| Al ₂ O ₃ whiskers | 3.96 | 20690 | 428 | 1982 | 108 | 5.22 |
| BeO whiskers | 2.85 | 13103 | 345 | 2550 | 121 | 4.60 |
| B ₄ C whiskers | 2.52 | 13793 | 482 | 2450 | 191 | 5.47 |
| SiC whiskers | 3.18 | 20690 | 482 | 2700 | 151 | 6.51 |
| Si ₃ N ₄ whiskers | 3.18 | 13793 | 379 | | 119 | 4.34 |
| Grafit whiskers | 1.66 | 20690 | 703 | 3700 | 423 | 12.46 |
| Cr whiskers | 7.2 | 3021 | 241 | 1890 | 33 | 0.42 |
| Cu whiskers | 8.92 | 2945 | 124 | 1083 | 14 | 0.33 |

Kompozitlerde fiberlar sürekli ya da süreksiz olarak kullanılabilirler. Şekil 2.6'da fiber takviye edilmiş kompozitlerin farklı morfolojileri gösterilmektedir [13].



Şekil 2.6. Fiber takviye edilmiş kompozitlerin farklı morfolojileri (a) sürekli tek yönlü fiberler, (b) rastgele yönlenmiş sürekli fiberler, (c) ortogonal (enine boyuna) fiberler, (d) açılı yerleştirilmiş fiberler [17].

2.5.1.1. Sürekli fiber takviyeli kompozitler

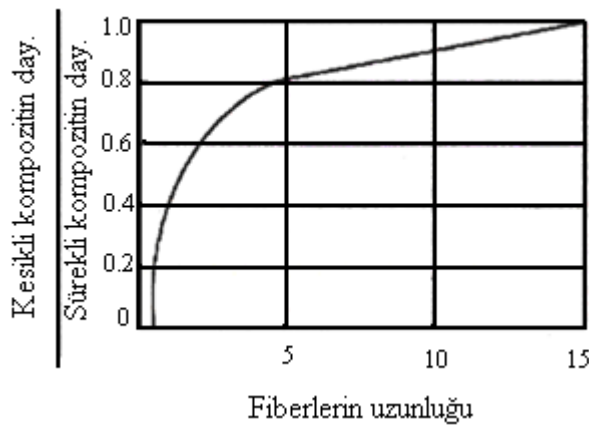
Yönlendirme özelliklerinden dolayı diğer takviye elamanlarına göre daha üstün özelliklere sahiptir. Kompozitin kullanıldığı yer ve üzerine gelen yüklemeye çekme, basma ve eğilme gerilmeleri için istenilen dayanıma ulaşabilmektedir. Tek yönde çekme dayanımına maruz kalan bölgeler, yönlendirilmiş uzun fiberler nedeniyle fiber doğrultusunda maksimum performans göstermektedirler. Ancak fiber eksenine dik doğrultuda düşük özellikler elde edilir çünkü matris dayanımı esas olmaktadır. Fiber eksenine hem dik, hem de paralel yük uygulandığında mekanik özellikleri iyileştirmek için değişik açılarda takviyelendirme yapılarak bu doğrultularda daha yüksek özelliklerin elde edilmesi mümkün olabilmektedir [1].

2.5.1.2. Kısa fiber takviyeli kompozitler

Kısa fiber olarak adlandırılan fiberler, yaklaşık 1-5 μm çapında ve 0,5-6 mm uzunluğunda üretilmektedirler. Kısa fiberli kompozitleri üretmek için en uygun olan metot sıkıştırılmalı döküm tekniğidir. Toz metalurjisi ve plazma püskürtmeli çökeltme metotları aracılığı ile de kısa fiberli kompozitler üretilmektedir. Toz metalurjisi metodunda mekanik kuvvetlerden dolayı fiberler hasar görebilmekte iken plazma püskürtme metodunda ise şekil ve ölçü faktörlerinin sınırlı olması sebebiyle üretilen kompozitin özelliği düşük olabilmektedir. Ancak sürekli fiberlere göre kısa fiberli kompozitler, üretim işleminin hızlı ve maliyetinin düşük oluşu şekil verme yeteneğinin yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedirler [1].

2.5.1.3. Süreksiz fiber takviyeli kompozitler

Çoğu kompozitler; kırılmış, kısa boylu veya whiskerler şeklinde kesikli fiber içerirler. Bu şekilde kompozitler aynı fiber hacim oranlarında sürekli fiber takviyeli kompozitlerden daha düşük dayanımı vermektedir. Ancak daha uzun kesikli fiberlerden oluşan kompozit daha dayanıklıdır. Çok uzun fiberler için dayanım sürekli fiber takviyeli kompozitlere yaklaşmaktadır. Şekil 2.7’de kesikli ve sürekli fiberli kompozitlerde fiber uzunluğunun fonksiyonu olarak çekme dayanımı oranlarının değişimi gösterilmektedir [1].

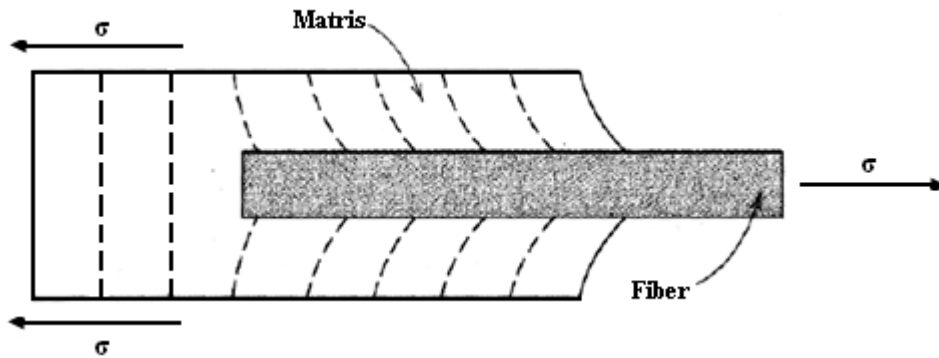


Şekil 2.7. Kesikli ve sürekli fiberli kompozitlerde fiber uzunluğunun fonksiyonu olarak çekme dayanımı oranlarının değişimi [1]

Fiber Boyunun Etkisi: Fiber takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri sadece fiberin özelliklerine bağlı değil aynı zamanda uygulanan yükü matris tarafından fiberlere iletim derecesine de bağlıdır. Bu iletilen yükün miktarı, fiber ve matris faz arasındaki ara yüzey bağı ile ilgilidir. Uygulanan gerilim altında, fiber-matris bağı fiberin sonunda kesilmektedir. Şekil 2.8’de çekme yükünün matriste meydana getirdiği deformasyon gösterilmiştir. Diğer bir deyişle, matristen fiberlere taşınacak yük aktarılmaz ya da yükün çok az bir kısmı aktarılır.

Kompozit malzemelerin sertliğini ve dayanımını arttırmak için kritik boya sahip fiberler gereklidir. Bu kritik boy (l_c), fiberin çapına (d) ve onun kopma dayanımı (σ_f) ve fiber-matris bağı kuvvetine (τ_c) bağlıdır ve aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır. [18].

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c} \quad (2.1)$$

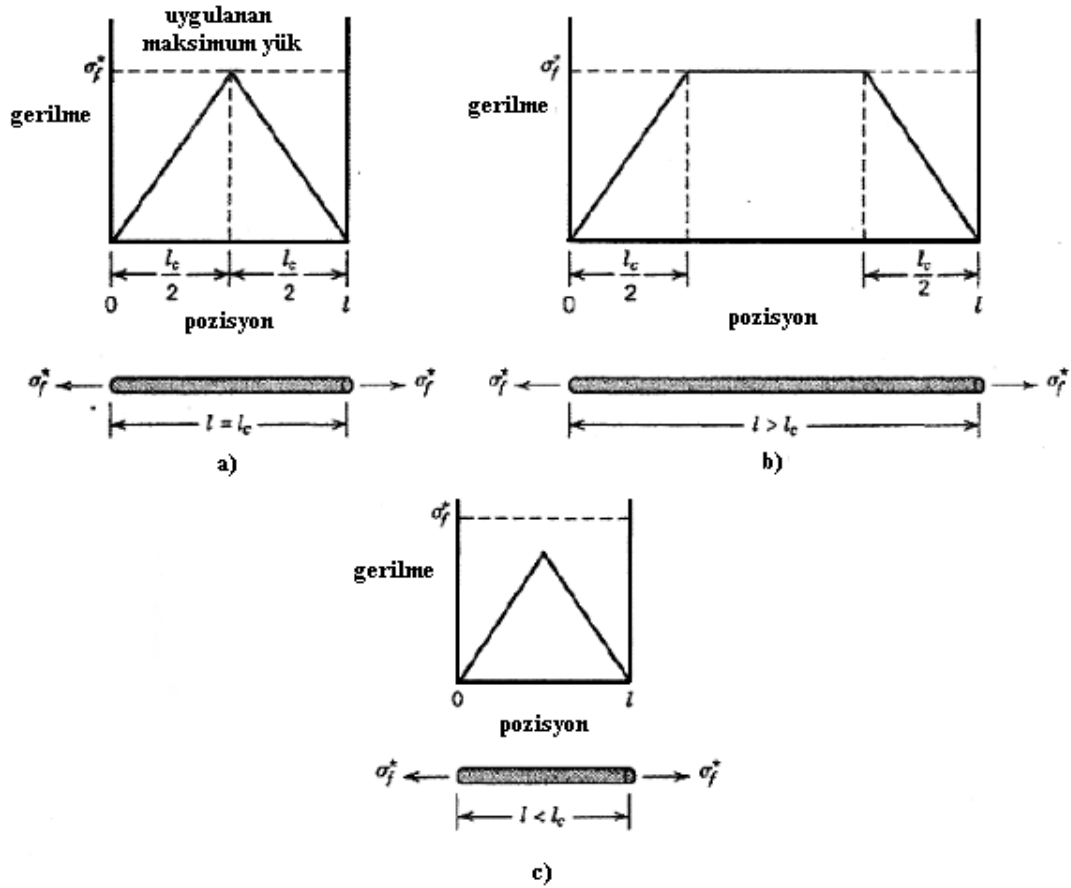


Şekil 2.8. Çekme yükü uygulandığında fiber çevresindeki matriste meydana gelen deformasyon örneği [1]

Pek çok cam ve karbon fiber takviyeli kompozitler için, bu kritik boy 1 mm dir ve fiber çapının 20-150 katı arasında değişmektedir.

Şekil 2.9’da fiber gerilim-pozisyon profilleri fiber uzunluğuna göre verilmektedir. Fiber uzunluğu kritik uzunluğa eşit olduğunda, maksimum fiber yükü sadece fiberin merkez eksenini tarafından taşınmaktadır. (Şekil 2.9.a). Fiber boyu kritik uzunluktan büyük olduğunda, fiberdeki gerilme uçlarda düşük olup belirli bir mesafede

maksimum değerine ulaşmakta ve fiberin orta kısımlarında sabit kalmakta ve fiber daha fazla maksimum kuvvet taşımaktadır (Şekil 2.9. b). Fiber boyu arttıkça, fiber takviyesi daha etkili olmaktadır [11]. Fiber uzunluğu kritik fiber uzunluğunda ise maksimum fiber gerilmesine ulaşamaz, yeterli miktarda yük taşınamaz (Şekil 2.9.c) [1].



Şekil 2.9. Gerilim-pozisyon profilleri (a) fiber boyu l ' nin kritik boy l_c ' ye eşit olma durumu, (b) fiber boyu l ' nin kritik boy l_c 'den daha büyük olma durumu ve (c) fiber boyu l ' nin kritik l_c den küçük olma durumu [18]

2.5.2. Kılcal kristaller

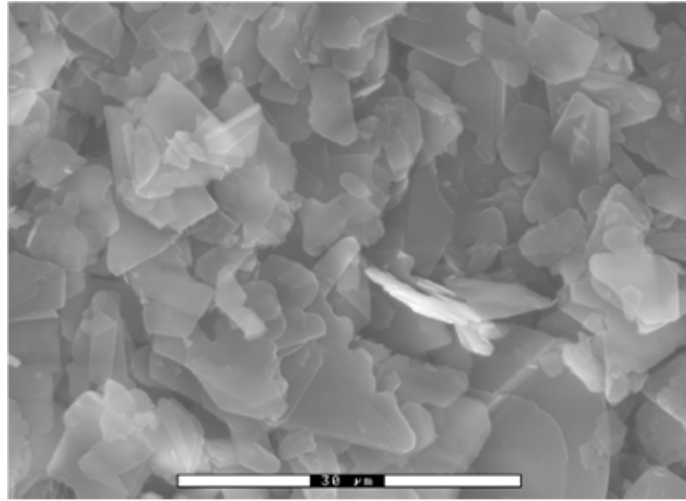
Kılcal kristal (whiskers) ya da tek kristalli parçacık olarak tanımlanan takviye elemanları, genellikle 1 mm' den daha küçük çapta ve boy/çap oranları da 10'dan daha küçük olan takviye elemanlarıdır. Kılcal kristaller, yapılarının tek kristalli olması, ebat olarak oldukça küçük çap ve boy/çap oranına sahip olmaları, yapısal özelliklerinin ve kimyasal kararlılıklarından dolayı, mükemmel bir dayanım,

elastikiyet modülü ve kırılma uzamasına sahiptirler. Fakat sürekli fiberlerle kıyaslandıklarında kompoziti güçlendirme yönünden fiberler kadar etkili değildirler. Buna rağmen MMK malzemeler ve SMK malzemelerde takviye elemanı olarak kullanıldıklarında, aşınma direncinin ve tokluğun geliştirilmesi bakımından katkıları göz ardı edilmemektedir.

Kılcal kristallerde mekanik özellikler üzerinde etkili olan en önemli faktör kılcal kristalin çapıdır. Çapın artmasıyla boy/çap oranının azalması ile dayanım özelliklerinin muhtemelen artacağı bilinmektedir. Başlıca kullanılan kılcal kristaller, karbon, SiC, Safire (α -Al₂O₃), Si₃N₄, SiO₂ esaslı takviye elemanlarıdır [12].

2.5.3. İnce yassı parçacıklar ve özel form verilmiş plakalar

İnce plaka halindeki parçacıklar genellikle, her yerde yaklaşık olarak aynı kalınlıkta fakat yüzey alanları değişebilen, mikron seviyesindeki ince yassı parçacıklardır. Parçacıklara ve fiberlere nazaran kompozit malzemelerde kullanımları sınırlıdır. Şekil 2.10'da ince plaka halindeki parçacıkların SEM fotoğrafı görülmektedir.

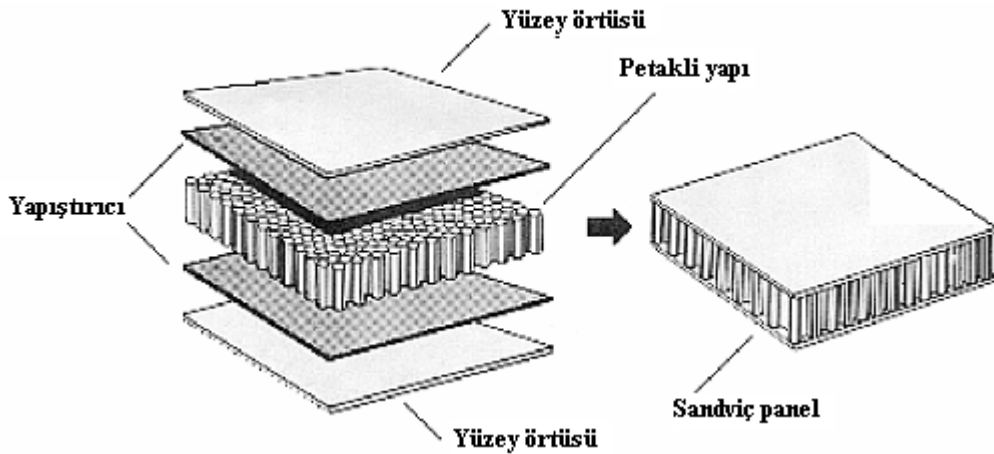


Şekil 2.10. İnce plaka halindeki bor nitrit (BN) yassı plaka takviye elemanı (Ölçek:30 μ m) [12]

Özel form verilmiş plakalardan en yaygın kullanılan ve bilinen tipi bal peteği formunda metal levhalardan şekillendirilmiş takviye elemanlarıdır. Özellikleri sadece bileşen malzemelerin özelliklerine bağlı değil aynı zamanda çeşitli yapısal parçaların

geometrik tasarımına da bağlıdır. Bunlar genellikle büyük hacimli parçalarda yüksek dayanım ve düşük ağırlık özelliği ve esneklik istenilen parçaların imalatında kullanılmaktadır. Diğer bir deyişle, petekli kompozit yapılar, özellikle çarpma sonucu ortaya çıkan enerjinin absorbe edildiği, yüksek mekanik dayanım gerektiren tasarımlarda kullanılır. Oldukça hafif sistemler elde etmek için, sandviç yapıların iç ve dış tabakaları arasına bu petekli yapılar yerleştirilmektedir. Tabakalar arasına petekli yapının yerleştirilmesi, yapının atalet momentinin ve eğilme dayanımının artmasını sağlamaktadır. Ondüle edilmiş plakaların birleştirilmesi sonucu elde edilen petek yapılı hücreler, sandviç yapıların iç (dolgu) malzemesini oluşturmaktadır [12,17].

Günümüzde kullanılan petekli yapıların büyük bir çoğunluğu bir yapıştırıcı sayesinde hücrelerin birbirleri ile yapıştırılması sonucu oluşturulmaktadır. Petekli yapılar genellikle sandviç yapılarda dolgu elemanı olarak kullanılırlar. Bir sandviç panel, petekli yapının alt ve üst yüzeylerin yapıştırıcı kullanılarak yüzey örtüleri ile yapıştırılması sonucu elde edilir. Şekil 2.11’de sandviç panelin yapıştırılarak elde edilmesi gösterilmektedir [12].



Şekil 2.11. Sandviç panelin yapıştırılarak elde edilmesi [12]

Çelik, titanyum ve nikel alaşımlı metal hücre yapılı petekli yapılar yapıştırıcı yerine daha çok kaynak ve lehimleme ile birleştirilirler. Bu tür hücreler öncelikle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılır. Yüksek rijitlik ve dayanım/ağırlık oranına sahip

olan sandviç yapılar son derece hafif konstrüksiyonlardır. Petek yapılı kompozitler, diğer sandviç konstrüksiyon ara malzemelerine oranla daha pahalıdır ve sandviç yapı haline dönüştürülmesi daha özel işçilik gerektirmektedir. Bu nedenle, genellikle denizcilik, havacılık ve uzay sektöründe yüksek mekanik dayanım sağlamak amacıyla kullanılmaktadır [12].

2.5.4. Parçacık ve partiküller

Kullanım miktarları bakımından, kompozitlerin imalinde en yaygın kullanılan takviye elemanları arasında mikrondan, nanometreye kadar değişen boyutları ile parçacıklar ve partiküller yer almaktadır. Boyutları 1 μm 'den daha büyük olanlar parçacık, 1 μm ' den daha küçük boyutlular ise partikül olarak adlandırılmaktadır [12].

Parçacık takviyeli kompozit malzemelerde, üniform olarak dağılmış sert gevrek malzeme, yumuşak ve daha sünek bir matrisle kuşatılmıştır. Aslında yapı, iki fazlı dağılım mukavemetlendirilmiş metal alaşımlarına benzemektedir. Buna karşın, kompozitlerde dağılan parçacıkları oluşturmak için faz dönüşümü kullanılmaz. Partikül takviyeli metal matrisli kompozitlerin kırılma tokluğu düşük olduğu için yapısal uygulamalarda kullanılmazlar.

Parçacık kompozitler, tanecik boyutu ve taneciklerin kompozit özelliklerine etki durumuna dayalı olarak iki genel alt gruba ayrılabilir. Bu iki sınıf (a) dağılım mukavemetlendirilmiş kompozitler ve (b) gerçek kompozit parçacıklar şeklinde sınıflandırılmaktadır [17,19].

2.5.4.1. Dağılım mukavemetlendirilmiş kompozitler

Dağılım mukavemetlendirilmiş kompozitlerin parçacık boyutu çok küçüktür (parçacık çapı 100-2500 Å). Çünkü küçük parçacıklar dislokasyonlarının hareketlerini engelleyerek belirtilen mukavemetlenme etkisini oluşturmaktadır. Çok az miktarda dağılım malzemesine ihtiyaç duyulmaktadır. Tablo 2.2'de dağılım mukavemetlendirilmiş kompozit örnekleri ve uygulamaları verilmektedir.

Tablo 2.2. Dağılım mukavemetlendirilmiş kompozit örnekleri ve uygulamaları [17]

| Sistem | Uygulamalar |
|---|---|
| Ag-CdO | Elektrik kontak malzemeleri |
| Al-Al ₂ O ₃ | Nükleer reaktörlerde muhtemel kullanım |
| Be-BeO | Uzay ve nükleer reaktörler |
| Co-ThO ₂ , Y ₂ O ₃ | Muhtemelen sürünme dirençli manyetik malzemeler |
| Ni-% 20 Cr-ThO ₂ | Türbin motor elamanları |
| Pb-PbO | Batarya ızgaraları |
| Pt-ThO ₂ | Flemler, elektrik elamanları |
| W-ThO ₂ , ZrO ₂ | Flemler, ısıtıcılar |

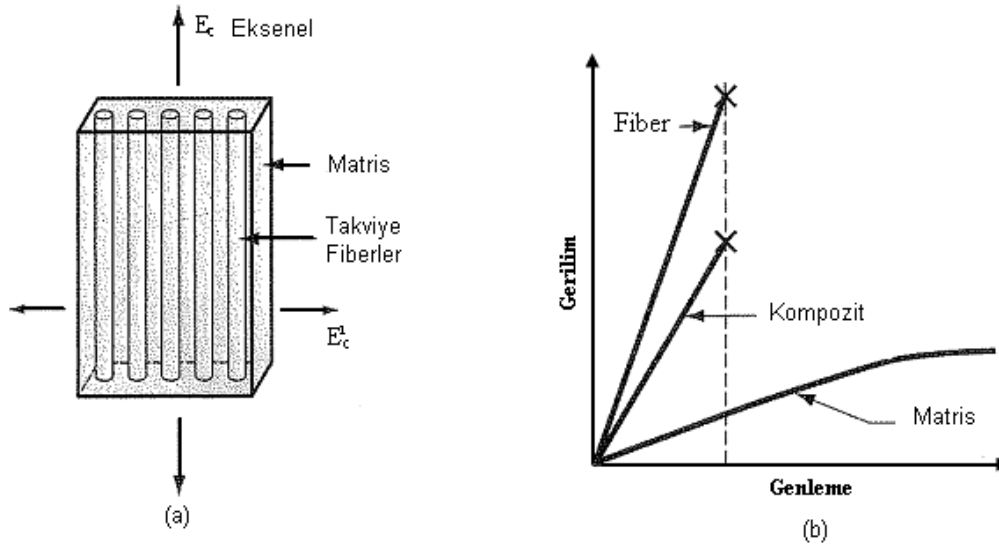
Dağılım malzemesi seçiminde dikkate alınması gereken hususlar [17]:

1. Dağılım faz tipik olarak sert, kararlı bir oksit fazı, kaymaya etkin bir engel oluşturmaktadır.
2. Dağılım malzeme, optimum hacim, şekil, dağılım ve miktara sahip olmalıdır.
3. Dağılım malzemesi matris malzemede düşük çözünürlüğe sahip olmalıdır. Dahası dağılım malzeme ile matris arasında kimyasal reaksiyon oluşmamalıdır. Alümina, alüminyumda kolayca çözülmez. Bu nedenle alümina alüminyum alaşımları için etkin bir dağılım malzemesi değildir. Buna karşın bakır oksit yüksek sıcaklıklarda bakırda çözüneceği için Cu-Cu₂O sistemi etkin olamayacaktır.
4. Takviye malzeme ile matris arasında iyi bir bağ oluşumu sağlanmalıdır. Matris içersine dağılım malzemesinin düşük bir miktardaki çözünebilirliği iyi ve sağlam bir bağın oluşmasına yardımcı olabilir.

2.5.4.2. Gerçek parçacık kompozitler

Gerçek parçacık kompozitler, kaymayı etkin olarak engellemeyen fazla miktarda kaba parçacıklar içermektedir. Parçacık kompozitler mukavemeti iyileştirmekten daha çok, alışılmışın dışında özellik kombinasyonları oluşturmak için tasarlanmaktadır [17].

Karışım Kuralı: Kompozit malzemelerin özellikleri bileşen malzemelerinin fonksiyonlarıyla ilgilidir. Kompozit malzemelerinin belirli özellikleri karışım kuralı yardımı ile hesaplanabilir. Şekil 2.12’de kompozit malzemelerin mukavemet özelliklerinin karışım kuralı yardımıyla belirlenmesi gösterilmektedir.



Şekil 2.12. Kompozit malzemelerin mukavemet özelliklerinin karışım kuralı yardımıyla belirlenmesi (a) Fiber takviyeli kompozit malzemenin eksenel yük altında karışım kuralı yardımıyla elastik modülünün tahmin edilmesine ait şekil. (b) Kompozit malzeme ve bileşenlerinin arasındaki gerilim-genleme ilişkisini gösteren diyagram, matrisin yumuşak ve sünek olmasına karşılık fiber sert ve kırılgandır [13]

Bu hesaplama, bileşen malzemelerin ortalama ağırlığının hesaplanmasını içerir. Yoğunluk, bu karışım kuralına bir örnektir. Kompozit malzemenin kütlesi, matrisin toplam kütlesi ve takviye fazın toplamına eşittir ve aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmaktadır.

$$m_c = m_m + m_r \quad (2.2)$$

Burada; m = kütle (kg) ve c , m ve r , sırasıyla kompozit, matris ve takviye fazı göstermektedir. Benzer olarak, tüm bileşenlerin, kompozit hacmi ile olan ilişkisi aşağıdaki bağıntıda gösterilmektedir.

$$V_c = V_m + V_r + V_v \quad (2.3)$$

Burada; V = hacim, cm^3 . V_v = kompozit içersindeki herhangi bir boşluk (örneğin; porozite) Kompozitin yoğunluğu, kütle ile hacmin oranına eşittir ve aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$\rho_c = \frac{m_c}{V_c} = \frac{m_m + m_r}{V_c} \quad (2.4)$$

Çünkü matrisin ve takviye fazın kütleleri, hacimleri ile yoğunluklarını çarpımına eşittir.

$$m_m = \rho_m V_m \text{ ve } m_r = \rho_r V_r \quad (2.5)$$

Bu ifadeleri yerlerine yerleştirdiğimizde;

$$\rho_c = f_m \rho_m + f_r \rho_r \quad (2.6)$$

Burada; $f_m = V_m / V_c$ ve $f_r = V_r / V_c$ takviye fazın ve matrisin hacime oranları. Kompozitlerin mekanik özelliklerin belirlenmesinde bileşenlerin sahip oldukları özellikler önemli rol oynar.

$$E_c = f_m E_m + f_r E_r \quad (2.7)$$

Burada; E_c , E_m ve E_r , kompozit malzeme ve bileşenlerinin elastik modülüdür ve birimi MPa dır [13].

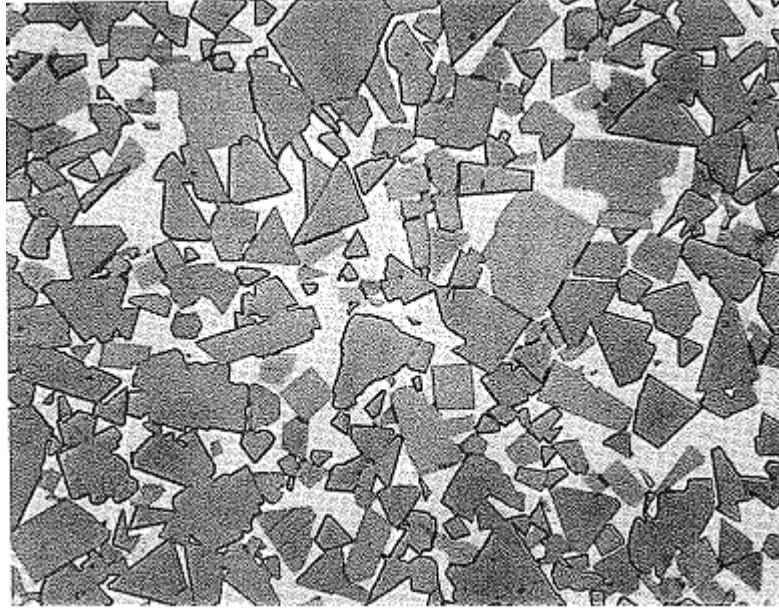
2.6. Matris Malzemeleri

Matris malzemelerin kompozit içersinde çeşitli işlevleri vardır. Bunlardan birincisi, matris kompozit malzemelerden yapılmış ürünlerin ya da parçaların büyük bir kısmını oluşturur. İkinci olarak, matris içinde bulunan takviye elamanının etrafını çevreler ve bir arada tutar. Üçüncü olarak, bir yük uygulandığında matris bu yük ve

gerilimi takviye elamanı ile paylaşır. Öyle ki bazı deformasyon gerilmeleri, aslında mukavemet artıcılar tarafından oluşmaktadır [13].

2.6.1. Metal matrisli kompozitler (MMK)

Metal matrisli kompozitler, ikinci faz tarafından kuvvetlendirilmiş metal matristen oluşur. Yaygın olarak kullanılan takviye fazları; seramik parçacıklar çeşitli fiber malzemeleri ve diğer metaller, seramikler, karbon ve bor kullanılmaktadır. Metal matrisli kompozitlerin ilk türü genellikle sermet olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.13’de sementit karbürün mikro yapı fotoğrafı görülmektedir [13].



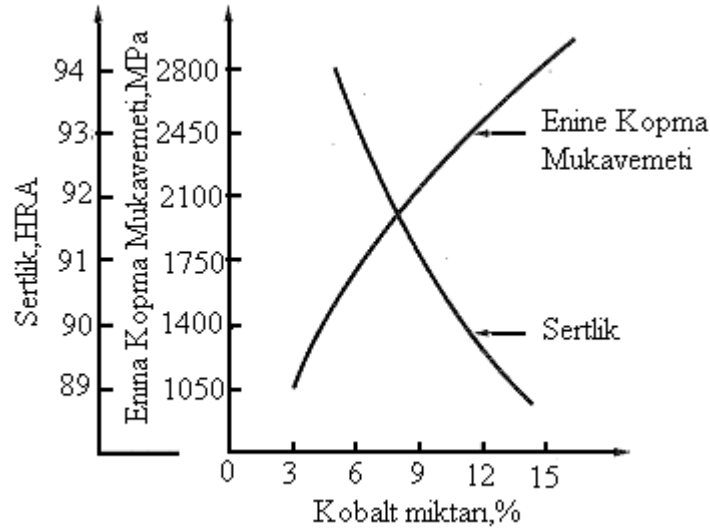
Şekil 2.13. %85 WC ve %15 Co içeren sementit karbürün mikro yapısı [13]

Sermet, metalik matris içinde seramiklerden meydana gelen bir kompozit malzemedir. Seramik çoğunlukla bu kombinasyona hakimdir ve bazen bu oran % 96 ya kadar ulaşabilmektedir. Sermetler, sementit karbürler ve oksit bazlı sermetler olarak ikiye ayrılabilir [13].

Sementit karbürler: Sementit karbürler, metalik matris içinde bir ya da daha fazla karbür bileşiklerinden oluşmaktadır. Çoğu sementit karbürler, tungsten karbür (WC), titanyum karbür (TiC) ve krom karbürlerden (Cr_3C_2) oluşmaktadır. Tantalum

karbür (TaC) ve diğer karbürlerde az da olsa kullanılmaktadır. Kobalt ve nikel başlıca bağ yapıcılarıdır [13].

Sementit karbür parçalar, parçacık üretim tekniği ile üretilmektedir. Tungsten karbür (WC) için bağlayıcı olarak kobalt, titanyum karbür (TiC) ve krom karbür (Cr_3C_2) için ise nikel kullanılmaktadır. Bağlayıcılar yapının sadece % 5-15' ini oluşturmalarına rağmen, kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini önemli derecede etkilemektedirler. Örneğin WC-Co kompozitinde, kobalt oranı arttırıldığında, sertlik azalmakta ve enine kopma mukavemeti artmaktadır. Şekil 2.14' de kobaltın enine kopma mukavemetine etkisi görülmektedir [13].



Şekil 2.14. WC-Co kompoziti için kobalt miktarının enine kopma mukavemetine etkisi [13]

Tungsten karbürlerin en sık kullanım alanı kesici takımlardır. Diğer kullanım alanları; tel çekme kalıpları, taş delme parçaları, madencilik endüstrisinde, toz metalurjisi için kalıp yapımında, sertlik ve aşınma direnci istenen yerlerde kullanılmaktadır.

Yüksek sıcaklık uygulamaları için titanyum karbürler kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta oksidasyon direnci kobalttan daha üstün olması sebebiyle bağlayıcı olarak nikel tercih edilmektedir. Gaz türbin nozulları, valflar, termokupul koruma tüpleri, sıcak iş takım malzemeleri başlıca kullanım alanlarıdır. Aynı zamanda TiC-Ni kesici takım malzemesi olarak kullanılmaktadır. Nikel bağlı krom karbürler, kobalt bağlı

tungsten karbürlerden daha kırılıgandırılar. Buna karşın mükemmel kimyasal kararlılık ve korozyon direncine sahiptirler. Bu kombinasyon, iyi bir aşınma direnci ile birlikte, johnson mastarı, valf gömlekleri, sprej nozulları gibi alanlarında kullanımını tercih edilir hale getirmektedir [13].

Oksit bazlı sermetler: Kompozitlerin bir çoğunda partikül takviyesi olarak Al_2O_3 ve bazen de MgO kullanılmaktadır. Metaller bağ yapıcı olarak kullanılabilmelerine rağmen, çoğu metal matris kromdur. Bu malzemeler, kesici takımlar, mekanik salmastra ve termokupul koruması gibi kullanım alanlarına sahiptir [13].

Metal matrisli kompozitler, yüksek elastik modülü, yüksek akma ve çekme dayanımları gibi mekanik özellikleri yüksek sıcaklık şartlarında da korurken, nispeten düşük yoğunluk ve ısıl genleşme katsayısı, yüksek elektrik ve ısı iletimi gibi istenilen şekilde ayarlanabilen fiziksel özelliklerinin yanında mükemmel sürtünme davranışı ve aşınma direnci gibi tribolojik özellikleri ile sönümlenme yeteneği ve çevresel etkilere direnç gibi özgün niteliklere sahiptir.

MMK'lerin mekanik özelliklerini metal matrisin cinsi, takviye malzemesinin cinsi, boyutu, boyut dağılımı, miktarı, üniform dağılması, kompozitin üretim yöntemi ve işlem parametreleri, mikro yapı içinde oluşan fazlar, matris ile katkının uyumluluğu, ek olarak termomekanik ve ısıl işleme tabi tutulması gibi birçok etken MMK'lerin özelliklerinin belirlenmesinde rol oynar. Sürekli fiber katkılı MMK'lerin çeşitli uygulama alanları ve bunlara uygun fiber, matris malzemesi ve üretim metotları Tablo 2.3'de verilmiştir. Yüksek maliyetli sürekli fiber katkılı MMK'ler yüksek mukavemet ve ısı direnci gerektiren ancak maliyetin önemli olmadığı veya kaçınılmaz olarak katlanıldığı alanlarda (havacılık ve uzay endüstrisi ile enerji sektöründe özellikle nükleer santrallerde) uygulama olanağı bulmaktadır [14].

Tablo 2.3. Bazı metal matrisli kompozitlerin kullanım alanları [14]

| Kompozit Türü | Uygulama Alanları | Bazı Ayırt Edici Özellikleri |
|--|---|--|
| Alüminyum-Grafit | Yataklar | Daha ucuz, daha hafif, kendi kendine yağlama. Cu. Pb. Su. Zn tasarrufu |
| Alüminyum-Grafit Alüminyum- α -Al ₂ O ₃ Alüminyum-SiC/ Al ₂ O ₃ | Otomobil pistonları, silindir gömlekleri, biyel kolları | Aşınma direnci, soğuk çalıştırma, daha hafif, yakıt tasarrufu, gelişmiş etkinlik |
| Bakır-Grafit | Kaymalı elektriksel kontaklar | Mükemmel iletkenlik, yapışmama özelliği |
| Alüminyum-SiC | Turboşarj pervaneleri | Yüksek sıcaklık kullanımı |
| Alüminyum- Cam veya Karbon mikrobalonları | Turboşarj pervaneleri | Ultra hafif malzemeler |
| Magnezyum-Karbon fiber | Uzay yapıları için boru şeklindeki kompozitler | Sıfır ısıl genleşme, yüksek sıcaklık mukavemeti, iyi özgül mukavemet ve modül |
| Alüminyum-Zirkon. Alüminyum - SiC. Alüminyum-silika | Kesici takımlar, makine örtüleri, pervaneler | Sert. abrasiv aşınma dirençli malzemeler |
| Alüminyum-Kömür. Alüminyum-Kıl | Düşük maliyetli ve düşük enerjili malzemeler | Sert. abrasiv aşınma dirençli malzemeler |

Metal matrisli kompozit malzemeler, döküm ve toz metalurjisi yöntemi ile üretilmektedir. Döküm yöntemi ile, dağılım takviyeli partiküller, plakalar, sürekli ve süreksiz fiberler ile takviye edilmiş kompozit malzemeler yanı sıra partikül ve fiberlerden oluşan hibrid takviyeli kompozit malzemelerde üretilmektedir. Toz metalurjisi yöntemi ile, dağılım takviyeli partiküller, plakalar, sürekli ve süreksiz fiberler ile takviye edilmiş kompozit malzemeler üretilmektedir [20].

2.6.1.1. Fiber takviyeli metal matrisli kompozitler

Düşük yoğunluklu metaller ile fiberin yüksek elastik modülü ve yüksek çekme dayanımını birleştiren metal matrisli kompozitlere ilgi duyulmaktadır. Bu

malzemeler, iyi mukavemet-ağırlık ve modül-ağırlık oranlarına sahip olmaktadır. Düşük yoğunluklu olarak alüminyum, magnezyum ve titanyum metalleri kullanılmaktadır. Kompozit malzemeler içinde kullanılan bazı önemli fiberlar Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4. Sürekli ve açılı fiberlar ile takviye edilmiş metal matrisli kompozitlerin bazı özellikleri [13]

| Fiber | Matris | Fiber Miktarı (%) | Yoğunluk gr/cm³ | Elastik Modül (GPa) | Çekme Dayanım (MPa) |
|--------------|---------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Karbon | 6061 Al | 41 | 2.44 | 320 | 620 |
| Bor | 6061 Al | 48 | - | 207 | 1515 |
| SiC | 6061 Al | 50 | 2.93 | 230 | 1480 |
| Alümina | 380.0 Al | 24 | - | 120 | 340 |
| Karbon | AZ31 Mg | 38 | 1.83 | 300 | 510 |
| Borsic | Ti | 45 | 3.68 | 220 | 1270 |

Fiber takviyeli metal matrisli kompozitler anizotropik özelliğe sahiptirler. Sürekli fiberların kullanımı ile metal matris de güçlü bağ yapısı elde edilmekte ve istenilen maksimum çekme dayanımı sağlanmaktadır. Kompozit malzemenin elastik modülü ve çekme dayanımı fiber yoğunluğu arttıkça artmaktadır. Fiber takviyeli metal matrisli kompozitler, yüksek sıcaklıklarda iyi mukavemet özelliğine sahiptir. Aynı zamanda bu kompozitler iyi elektrik ve ısı iletkenliğe sahiptirler. Bu kompozitler çoğunlukla hava araçlarında ve türbin kanatlarında kullanılmaktadır [13].

Otomobil üreticileri son zamanlarda ürünlerinde metal matrisli kompozitleri kullanmaya başlamışlardır. Örneğin; bazı motor parçaları, alüminyum oksit ve karbon fiber takviyeli alüminyum alaşımı matristen meydana gelmektedir. Metal matrisli kompozitler hafif ve aşınmaya karşı dirençlidir. Bu kompozitler aynı zamanda otomobilde tahrik mili olarak kullanılmaktadır [18].

2.6.2. Seramik matrisli kompozitler (SMK)

Seramikler, rijitlik, yüksek sertlik, sıcak sertlik, düşük yoğunluk ve basma mukavemeti gibi ilgi çekici özelliklere sahiptirler. Aynı zamanda seramiklerin, düşük tokluk, düşük çekme dayanımı ve yüksek sıcaklıkta ısıl çatlak oluşma riski gibi bazı kusurları da vardır. Seramik matrisli kompozitler, seramiklerin olumsuz yönlerini telafi ederken istenilen özellikleri ise geliştirilmiş olduğunu temsil etmektedir. Seramik matrisli kompozitler, birincil seramik fazdan ve içine gömülmüş ikincil fazdan oluşmaktadır. Bugüne kadar, pek çok araştırma-geliştirme çalışmaları ikincil faz olarak fiberlerin kullanımı şeklinde yapılmıştır. Seramik matrisli kompozitlerin üretimi sırasında meydana gelen ısıl ve kimyasal uyuma zorluk arz etmektedir. Aynı zamanda, herhangi bir seramik malzemenin parça geometrisi sınırlamaları göz önünde bulundurulmalıdır.

Seramik malzemelerde, matris olarak alümina (Al_2O_3), bor karbür (B_4C), bor nitrid (BN), silisyum karbür (SiC), silisyum nitrid (Si_3N_4), titanyum karbür (TiC) ve çeşitli cam türleri kullanılmaktadır. Bu malzemelerden bazıları hala geliştirilme aşamasındadır.

Seramik matrisli kompozitlerde ilave faz ya kısa fiberlerden ya da uzun fiberlerden oluşmaktadır. Kısa fiberli ürünler partikül prosesi kullanılarak başarıyla üretilmektedir. Fiberler bu malzemelerde toz formunda işlem görmektedir. Seramik matrisli kompozitlerde takviye amaçlı uzun fiberlerin kullanımı performansı artırmasına rağmen, bu prosesin ekonomik olarak zorlukları vardır.

Seramik matrisli kompozitler; uzay, askeri ve bazı nükleer ya da balistik uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Eğer bu kompozitlerin sıcak yapısal uygulamalar için yüksek teknoloji malzemeleri olduğu düşünülürse, son on yılda sadece uçakların fren diskleri değil aynı zamanda yarış arabaları ve motosikletlerde de kullanıldığı göz önünde bulundurulmalıdır. Aynı zamanda bu malzemelerin birkaç yıl içinde yüksek hızlı trenlerin, taşıyıcıların, yeni teknoloji arabaların üretiminde kullanımı beklenmektedir [21]. Bu malzemeler kesici takım malzemesi olarak sementit karbürlere rakip malzemelerdir [13].

Seramik malzemelerin tokluk ve kırılma dayanımı geliştirmede yapıyı bir destek malzemesi ile destekleme yani, seramik matrisli kompozit malzeme üretme en iyi yollardan biridir. Alümina, zirkonya gibi oksit seramiklerin oksitlenme problemleri yoktur, ancak bu seramiklerin sertlikleri de düşüktür. Bu nedenle yüksek dayanım gerektiren yapısal uygulamalarda yapıya tetragonal zirkonya eklenmelidir. Zirkonya ile desteklenmiş alümina seramikler, oda sıcaklığındaki mükemmel dayanımları, toklukları ve dayanımları nedeniyle; kesme aletleri, filtrelerde, protez malzemelerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu üstün özellikler için zirkonyanın alümina faza % 100 temas etmesi gerekmektedir. Bu nedenle zirkonya oluşumu dikkatle takip edilmeli ve alümina matrisin içinde zirkonyanın homojen olarak dağılması sağlanmalıdır [14].

Seramik matrisli kompozitlerin üretimi iki aşamalı olarak gerçekleştirilir. İlk aşamada takviye malzemeleri matris içine verilir ve ikinci aşamada matris yoğunlaştırılır. İnfiltrasyon, sıcak izostatik presleme, sol-jel, polimer prolizi, kimyasal reaksiyon ve toz metalurjisi kapsamında incelenebilecek tüm yöntemler, seramik matrisli kompozitlerin yöntemlerine örnek olarak gösterilebilir [22].

2.6.3. Polimer matrisli kompozitler (PMK)

Polimerler, metal ve seramiklere göre çok daha karmaşık yapıdaki malzemelerdir. Matris olarak kullanılan polimerler ucuz ve kolaylıkla çalışılabilir malzemelerdir. Diğer taraftan düşük elastik modüle ve düşük kullanım sıcaklığına sahiptirler. Termoset ve termoplastikler olarak iki gruba ayrılan polimer matrisler genelde sürekli fiberlerle kullanılır. Bunlardan en önemli olanları sürekli fiberlerle takviye edilen polyster ve epoksi reçine matrislerdir.

Epoksi reçine matrisli kompozitlerin en önemli uygulamalarından biri havacılık uygulamalarıdır. Polimer matrisli kompozit malzemelerin kullanıldığı ortamlarda göz önüne alınması gereken en önemli faktörler sıcaklık ve nemdir. Özellikle bu iki faktörün beraber etkin olduğu şartlarda polimer matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerinde hidrotermal etkilerden dolayı düşüşler meydana gelmektedir. Polimer matrisli kompozitlerin üretilmesinde en çok bilinen ve en fazla kullanılan

metotlardan bazıları; elle sıvama, telle sarmakese kalıplama işlemi, sıvı akış tekniği, takviyeli reaksiyon enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve ısıtma oluşum metodlarıdır. Polimerlerde kullanılan takviye malzemelerinden en önemli olanları; cam fiber, kevlar fiber, bor fiber ve karbon fiberlerdir [22,23].

2.6.3.1. Fiber takviyeli polimer matrisli kompozitler

Fiber takviyeli polimer, bir polimer matris ve içine gömülmüş yüksek dayanım özelliğine sahip fiberden meydana gelen kompozit malzemedir. Fiber, polimer matrisli kompozit içerisinde sürekli, süreksiz ya da bir kumaş gibi dokunmuş olarak çeşitli formlarda bulunabilir. Cam, karbon ve kevlar başlıca kullanılan fiber malzemeleridir. Çok yaygın olmamakla birlikte bor, silisyum karbür, alümina, ve çelik de kullanılmaktadır. Cam, günümüzün en yaygın fiber malzemesidir ve 1920 den beri takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Teknolojik kompozitler terimi 1960' lı yılların sonlarından bu yana fiber takviyeli kompozitlerin gelişimi ile bağlantılı olarak kullanılmaktadır. Bu kompozitler genellikle yüksek oranda (%50 'den fazla) fiber ihtiva etmekte ve yüksek dayanım ile yüksek elastik modüle sahiptirler. Fiber takviyeli kompozit malzemelerde iki veya daha fazla fiber kombine edildiğinde buna hibrid kompozit adı verilmektedir. Hibridlerin geleneksel ya da teknolojik fiber takviyeli polimerlere sağladığı avantajlar; sertlik, tokluk, darbe dayanımı, ve hafiflik olarak sıralanabilir. İleri teknoloji ve hibrid kompozitler hava-uzay teknolojisinde kullanılmaktadır. Tablo 2.5'de fiber takviyeli polimerlerin özelliklerinin metal alaşımları ile kıyaslanması gösterilmektedir [13].

Mühendislik malzemesi olarak fiber takviyeli polimerler birçok ilgi çekici özelliklere sahiptir. Bunlar [13]:

- 1) Yüksek mukavemet-ağırlık oranı,
- 2) Yüksek modül-ağırlık oranı,
- 3) Düşük spesifik yerçekimi,
- 4) İyi yorulma mukavemeti,

- 5) Polimer kimyasallardan etkilenmelerine rağmen iyi korozyon direnci,
 - 6) Düşük ısıl genleşme ve boyut kararlılığı,
 - 7) Anizotropik özellik,
- olarak sıralanabilir.

Tablo 2.5. Fiber takviyeli polimerlerin özelliklerinin metal alaşımları ile kıyaslanması [13]

| Malzeme | Spesifik Yer Çekimi | Çekme Mukavemeti (MPa) | Elastik Modül (GPa) |
|------------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| Düşük karbonlu çelik | 7.87 | 345 | 207 |
| Alaşımlı çelik(ısıl işlemliler) | 7.87 | 3450 | 207 |
| Alüminyum alaşımı(ısıl işlemliler) | 2.70 | 415 | 69 |
| Cam fiber takviyeli polyester | 1.50 | 205 | 69 |
| Karbon fiber takviyeli epoksi | 1.55 | 1500 | 140 |
| Karbon fiber takviyeli epoksi | 1.65 | 1200 | 214 |
| Kevlar takviyeli epoksi matris | 1.40 | 1380 | 76 |

Son otuz yılda fiber takviyeli polimerlerin kullanım alanları oldukça gelişti. Yüksek dayanım ve düşük ağırlık gerektiren ürünlerin imalinde kullanılmaya başlandı. İleri teknoloji kompozitlerin en büyük kullanım alanlarından biri hava-uzay teknolojisidir. Tasarımcılar, uçak ağırlığını azaltmak, yakıt verimini ve yük taşıma kapasitesini arttırmak için çalışmalar yapmaktadırlar. İleri teknoloji kompozitler, hem askeri hem de ticari uçak yapımında kullanılmaktadır. Günümüzün uçak ve helikopterlerinin büyük bir kısmı fiber takviyeli polimerlerden oluşmaktadır.

Otomotiv endüstrisi de diğer bir önemli kullanım alanıdır. Arabaların ve taşıyıcıların karoserleri bu malzemelerden yapılmaktadır. Örnek verilirse, Chevrolet Corvette uzun yıllardan beri fiber takviyeli polimerlerden üretilmektedir. Aynı zamanda cam fiber takviyeli polimerler 1940'lı yıllardan bu yana bot yapımında kullanılmaktadır. Günümüzde fiber takviyeli polimerler, spor malzemelerinin büyük bir kısmında da kullanılmaktadır. Tenis racketleri, futbol kaskları, ok ve yay, kayak ve bisiklet tekerlekleri bunlara dahildir [13].

2.6.3.2. Polimer matris malzemeleri

Polimerlerin yoğunlukları düşüktür ve polimerlerle karmaşık şekilli parçaları üretmek çok kolay olup birbirleriyle ve diğer malzemelerle birleştirilebilirler ve talaş kaldırma işlemleri kolaydır. Fakat bir kısmının ısıl dayanımları düşüktür ve bir çoğunun çevresel etkilere karşı kullanımı tehlikeli olup, düşük mekanik özelliklere sahiptirler. Kompozitler malzemelerin % 90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir [1]. Termosetler, termoplastikler ve elastomerler olmak üzere üç gruba ayrılan polimer matrisler genelde sürekli fiber takviyeli olarak kullanılır [24].

Elastomerler: Üç boyutlu şebeke yapısı oluşturacak yüksek esneklik gösteren polimerlerden meydana gelmektedir. Zayıf kuvvetlerle deforme olabilen bu kuvvet kaldırıldığında kolayca eski şeklini alabilen aynı zamanda ısı ve basınç uygulaması ile bir enjeksiyon veya ekstrüzyon cihazla biçimlendirilebilen yüksek mol ağırlıklı polimerlerdir [24].

Termosetler: Bu tip polimerlerin ise ısıtılıp şekillendirildikten sonra soğutulduklarında artık mikro yapıda oluşan değişim nedeniyle eski yapıya dönüşüm mümkün olmamaktadır [23]. Epoksi ve polyester fiber takviyeli kompozitlerde yaygın olarak kullanılır. Bunların fiziksel ve mekanik özellikleri, molekül büyüklüğüne, yoğunluğuna ve çapraz bağın uzunluğuna bağlıdır [25].

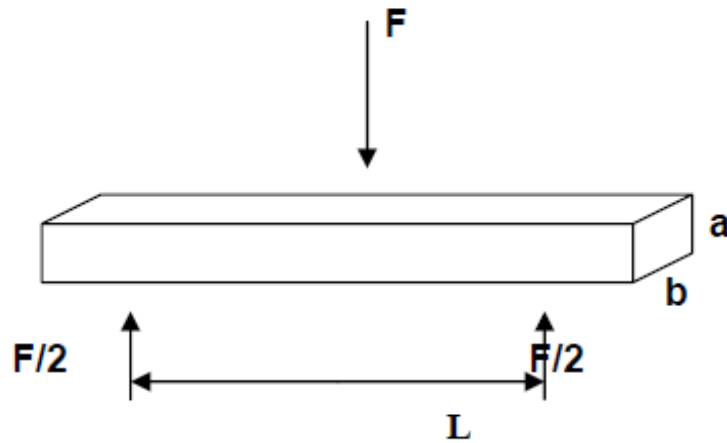
Termoplastikler: Termoplastikler, oda sıcaklığında katı malzeme olarak adlandırılırlar. Bunlar çizgisel molekül zincirleri birbirine zayıf Van der Waals bağları ile bağlanmaktadır. Rijit bir yapıya sahip değildir. Isıtılırsa yumuşar, sıcaklık arttıkça vizkositesi düşmektedir. Bu özellik bunlardan yapılan ürünleri daha ekonomik yapar ve kolay şekillenmesini sağlar. Bu tekrar soğutulduğunda yeniden sertleşir. Sıvı halde bulunduğu sıcaklıklarda vizkosite hali yüksektir. Bu nedenle ara yüzey bağı termosete göre daha zordur. Ancak şekillendirme kapasitesi iyi olduğundan kullanımı yaygınlaşmaktadır [24].

2.7. Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

2.7.1. Mekanik karakterizasyon

2.7.1.1. Üç noktadan eğilme testi

Eğme testinde, çubuk şeklinde bir numune mesnetlerin ortasına yerleştirilir. Daha sonra örneğin ortasına, standart bir başlıkla ve belirli bir hızla; örnek kırılana kadar, yük uygulanır. Şekil 2.15’de üç nokta eğilme test diyagramı gösterilmektedir. Çubuğun kırılmasına neden olan güç, örneğin en yüksek eğme gücü olarak kayıt edilir. Deney sırasında kullanılan örnekler, hem "gerilme" hem de "basma"ya maruz kalmaktadır [1].



Şekil 2.15. Üç nokta eğme test diyagramı [26]

$$\sigma = (3 F L) / (2 a^2 b)$$

σ : Eğilme mukavemeti,

F : Uygulanan kuvvet,

L : Mesnetler arası mesafe,

a : Numunenin kırılan yerdeki kalınlığı,

b : Numunenin kırılan yerdeki genişliği.

2.7.2. Termal karakterizasyon

Termal analiz, bir maddenin kontrollü biçimde ısıtılması ya da soğutulması sırasındaki fiziksel özellik değişimlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve yorumlandığı bir grup tekniktir.

Tam bir termal analiz sisteminde maddenin ağırlık kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, viskoelastik özellikleri gözlenir. Bu ölçümler kimyasal tepkimelerin ve dinamik özelliklerin aydınlatılması, bileşim analizi, ürün kalite kontrolü açısından faydalı olur. Bu yöntemler polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır Termal analizin en geniş uygulandığı alanlar arasında seramik malzeme, plastikler, yakıtlar, toprak ve kil endüstrisi sayılabilir.

Bu yöntemler arasında diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) en çok kullanılan iki tekniktir [1].

2.7.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntemdir. Diferansiyel taramalı kalorimetri, termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır. Diferansiyel taramalı kalorimetre yönteminde örnek ile referansın sıcaklıklarının aynı olması sağlanır. Örneğin, erime gibi bir ısı geçiş noktasına gelindiğinde polimer örneği ısı absorplamaya başlar. Tüm örnek eriyinceye kadar da ısı absorpsiyonu sürer. Bu sırada örnek polimerin sıcaklığı sabit kalır, referansın sıcaklığı ise yükselmeye devam eder. Örnek polimer ve referans madde arasında ortaya çıkan bu sıcaklık farkı, polimerin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilir. Yöntemde, incelikle ölçülebilecek bir nicelik olan elektrik akımı izlendiğinden diğer termal analiz yöntemlerine göre daha güvenilir geçiş sıcaklıkları elde edilmektedir.

Diferansiyel taramalı kalorimetre ile camsı geçiş sıcaklığı, termal bozunma sıcaklığı, çapraz bağlanma sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı ölçülebilir.

Diferansiyel taramalı kalorimetri verilerinin elde edilmesinde iki tip yöntem uygulanmaktadır. Güç dengeli DSC'de, numune ve referans maddeler ayrı ısıtıcılarla sıcaklıkları eşitleninceye kadar sıcaklıkları doğrusal olarak artırılır (veya azaltılır). Isı akışlı DSC'de ise numuneye ve referans maddeye ısı akışı farkı, numunenin sıcaklığı doğrusal olarak artarken (veya azalırken) ölçülür. Her iki yöntem ile aynı bilgiler elde edilebilmesine rağmen, iki yöntem için kullanılan cihaz temelde birbirinden farklıdır [1].

2.7.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlelerin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılmaktadır.

Termogravimetride kullanılan fırınların çoğunda sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 1500 °C'a kadar uzanır. Fırını ısıtma ve soğutma hızları, sıfırdan biraz daha büyük değerden 200 °C/dk kadar bir aralık içinde seçilebilir. Fırın ısıısının teraziye aktarımından kaçınmak için fırın yalıtılır ve dışından soğutulur. Azot veya argon fırına gönderilerek numunenin yükseltgenmesi önlenmektedir.

Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler, diğer termal analiz yöntemlerinden elde edilenlere oranla daha sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin analitin kütlelerinde bir değişim oluşturması gerektirdiği içindir. Bu yüzden termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde bozunma ve yükseltgeme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılmaktadır [1].

2.7.3. Yüzey karakterizasyonu

2.7.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroprob analizde kullanılan X-ışını emisyonudur.

Taramalı elektron mikroskobuyla çalışılması en kolay olan numuneler elektriği iletenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi ilettiklerinden ısıl bozunma olasılığı en azdır. Ancak, ne yazık ki çoğu biyolojik ve mineralojik numuneler iletken değildir. İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyi tozlaşma veya vakum buharlaştırma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örteceğidir. Bu nedenle optimum bir kalınlığın seçilmesi gerekmektedir.

Taramalı elektron mikroskopi, katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topografik bilgi sağlar. Bu genellikle yüzeylerin davranışlarının anlaşılması için gereklidir. Böylece bir katının yüzey özellikleriyle ilgili çalışmalarda elektron mikroskobik incelemenin ilk adımı oluşturur. Taramalı elektron mikroskopsi özellikle kompozit malzemelerde kırılma yüzeylerinin incelenmesinde kullanılarak; takviye sistemi ile matris sistemi ara yüzeyi ve aralarındaki etkileşim, matrisin takviye sistemini ıslatabilirliği ve matris içindeki partikül dağılımı hakkında bilgi verir [1].

BÖLÜM 3. YANMA SENTEZİ

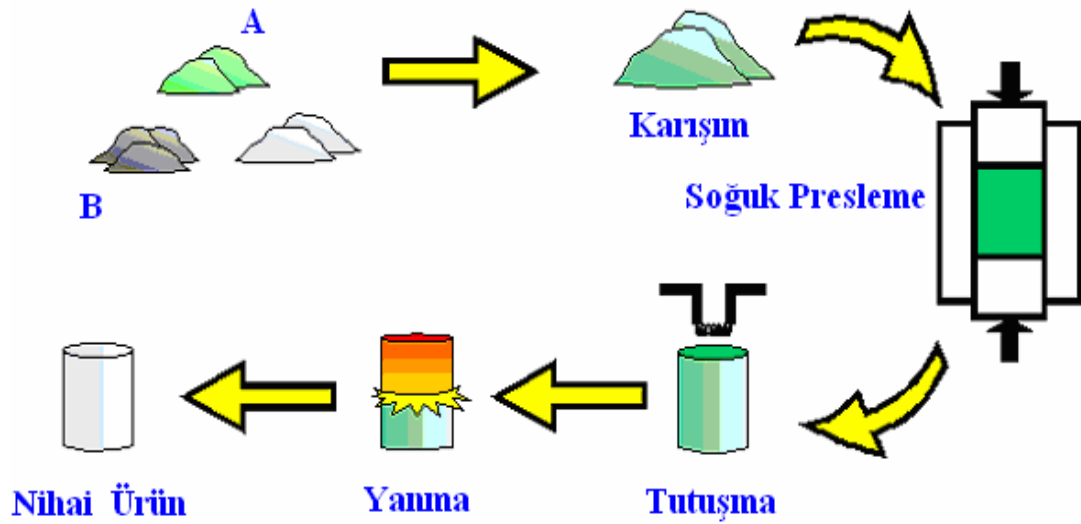
3.1 Giriş

Yüksek sıcaklık refrakter malzemelerinin geleneksel metotlarla üretiminde, hem yüksek enerji fırınları hem de uzun işlem süreleri gerekli olduğundan üretimi maliyetlidir. Son zamanlarda, seramikler, seramik kompozitler ve intermetalik bileşikler gibi refrakter malzemeleri sentezlemek için yanma sentezi yada kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) kullanılmaktadır. Bu yöntem, preslenmiş toz karışımının açık ya da inert atmosfer altında ateşlenerek yeterli ısı meydana geldiğinde kimyasal reaksiyonun (ekzotermik reaksiyon) başlaması ve kendi kendine ilerlemesi esasına dayanır [27].

Yanma sentezi (Combustion Synthesis) veya kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Self Propagation High Temperature Synthesis), teknolojik olarak istenen tüm özellikleri birleştiren tek yöntem olması nedeniyle son 20 yıldır oldukça ilgi çekmektedir. Bu yöntem, aslında kolay üretilmeyen veya geleneksel olarak üretimlerinde uzun süreli yüksek sıcaklık işlemleri gerektiren bazı inorganik malzemelerin hızlı sentezlenmesine imkân tanımaktadır. Bu yeni sentezleme yaklaşımı, sentezleme reaksiyonuyla büyük ısı çıkışı sayesinde çok yüksek hızda, kendi kendine ilerleyerek süren işlemlerden meydana gelmektedir. Yanma sentezinin mikroyapı karakteristiği, geleneksel proseslerde gözlenenlere benzemektedir. Yanma sentezi şematik olarak Şekil 3.1’de gösterilmektedir. Saf tozlardan oluşan reaktanlar, genellikle sırasıyla kuru ortamda uygun stekiometride karıştırılıp, soğuk presleme ile silindirik tabletler halinde şekillendirilmektedir. Bu tabletler daha sonra kontrollü atmosfer ortamına yerleştirilerek elektriksel ısıtıcı bobini, lazer ışını veya elektrik akımı boşaltımı ile tutuşturulmaktadır. Yanma sisteminin termokimyasal ve termofiziksel özellikleri uygun ise ön yüksek sıcaklık reaksiyonu ($1500 < T < 3500$ °C) oluşmaktadır.

Bu reaksiyon sistemi, tek fazlı reaktanlar içermektedir ve bu yaklaşım nitrürler, hidrürler ve oksitlerin sentezlenmesine izin vermektedir. Bu yöntem, sağladığı boyutsal hassasiyet sayesinde seramik, kompozit, intermetalik ve fonksiyonel kademeli malzemelerin üretimine imkân tanımaktadır. Yüksek reaksiyon hızı ve düşük enerji ihtiyacının yanında, bu teknik, deneysel cihazların basitliği, özellikle reaksiyon kabına ihtiyacın olmaması gibi geleneksel metotlardan farklı avantajlara sahiptir. Kanıtlanmış diğer bir avantajı ise, elde edilen çok yüksek sıcaklıklar sayesinde kararsız empüritelerin uzaklaştırılmasıyla yüksek saflıkta ürün elde edilebileceğidir.

Reaksiyon ürünleri genellikle gözeneklidir ama yoğunlaştırma, reaksiyon bittikten hemen sonra veya aynı anda olan mekanik yüklemelerle kolaylıkla elde edilebilmektedir. Kararlı reaksiyonların oluşumu ve ilerlemedeki tüm faktörler detaylı olarak analiz edildiğinde bu tekniğin herhangi bir malzeme türüne uygulanabilmesi için malzeme bünyesinde ekzotermik reaksiyonların olması gerekmektedir [6].



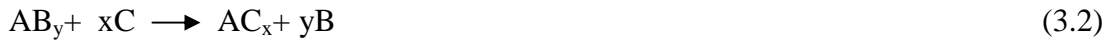
Şekil 3.1. Sadece Katı Reaktanları İçeren Klasik Yanma Sentezinin Şemantik Gösterimi [28]

3.2. Yanma Sentezi ve Uygulama Yöntemleri

Yanma sentezi litaretürde kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ya da reaktif sentez olarak geçmektedir. MoSi₂ ve WC gibi teknolojik seramikleri ve intermetalik bileşikler üretmek için 1940'lı yılların sonu 1950'li yılların başından beri kullanılmaktadır. Basitçe yanma sentezini bileşikler ya da elementel kompozitler oluşturmaktadırlar. Aşağıdaki reaksiyon ile tanımlanmaktadır.



ya da



Bileşiği oluşturan negatif ısı, reaksiyon için itici kuvvettir. Serbest enerji sonucu (ısı olarak) reaksiyon ilerler ve devam eder.

Yanma sentezi üç ana sınıfa ayrılabilir. Bunlardan birincisi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmekte ve elementlerden gazsız yanma sentezidir.

$$\sum_{i=1}^n X_i^{(s)} = \sum_{j=1}^m P_j^{(s,1)} + Q \quad (3.3)$$

Burada X_i^(s) elementel reaktan tozları (metal yada metal dışı), P_j^(s,1) ürünleri, Q reaksiyon ısısını, (1) ve (s) katı ve sıvı durumlarını göstermektedir. Bu sınıflandırmaya en yaygın örnek olarak aşağıdaki reaksiyon sistemi olan titanyumun karbürizasyonu verilebilir.



İkinci tip yanma sentezi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmekte ve gaz-katı yanma sentezi olarak adlandırılmaktadır. Ana yanma reaksiyonunda en az bir tane gaz reaksiyonu içermektedir.

$$\sum_{i=1}^{n-p} X_i^{(s)} + \sum_{i=1}^p Y_i^{(g)} = \sum_{j=1}^m P_j^{(s,1)} + Q \quad (3.5)$$

Burada $Y_i^{(g)}$ gaz reaktanlarını (N_2, O_2, H_2, CO) göstermektedir. Bazı durumlarda, bu reaktanlar numunedeki gözeneklere infiltrasyon yoluyla penetre olduğundan bu yanma sentezi yöntemine aynı zamanda infiltrasyon yanma sentezi de denilmektedir. Titanyum ve silisyumun nitrülenmesi bu yönteme ait en yaygın örneklerdir.



Yanma sentezinin üçüncü tipi indirgen yanma sentezidir ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$\sum_{i=1}^{n-q-r} (MO_x)_i^{(s)} + \sum_{i=1}^r Z_i^{(s)} + \sum_{i=1}^q X_i^{(s)} = \sum_{j=1}^{m-k} M_j^{(s,1)} + \sum (ZO_y)_j^{(s,1)} + Q \quad (3.8)$$

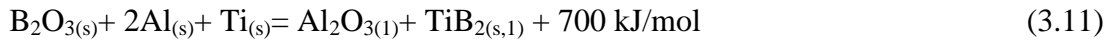
Burada (MO_x)_i^(s) oksidi, $Z_i^{(s)}$ indirgenen metali (Al, Mg, Zr, Ti), eşitliğin karşı tarafındaki (ZO_y)_j^(s,1) daha kararlı oksidi ve $M_j^{(s,1)}$ indirgenen metali göstermektedir. Bu reaksiyon, istenilen ürünleri $P_j^{(s,1)}$ üretmek için $M_j^{(s,1)}$ ile diğer elementel reaktanların $X_i^{(s)}$ reaksiyona girmesiyle meydana gelmektedir. Böylece, genel olarak, indirgen yanma sentezi iki aşamalı işlem olarak nitelendirilir. Bunlardan birincisi termit reaksiyonudur ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$\sum_{i=1}^{n-q-r} (MO_x)_i^{(s)} + \sum_{i=1}^r Z_i^{(s)} = \sum_{j=1}^k (ZO_y)_j^{(s,1)} + \sum_{j=1}^1 M_j^{(s,1)} + Q_1 \quad (3.9)$$

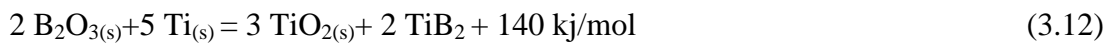
İkinci adım eşitlik 3.3'e benzemekte ve elementlerin sentezlenmesinden meydana gelmektedir.

$$\sum_{j=1}^1 M_j^{(s,1)} + \sum_{i=1}^q X_i^{(s)} = \sum_{j=1}^{m-1} P_j^{(s,1)} + Q_2 \quad (3.10)$$

toplam açığa çıkan ısı $Q = Q_1 + Q_2$ dir. Bu tip yanma sentezine bir örnek;



Burada TiB_2 istenen üründür. Al_2O_3 uzaklaştırılıp ayrı ayrı kullanılabilir. Ya da $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2$ seramik kompoziti elde edilebilmektedir. Bazı durumlarda, indirgen reaktan (Z_i), (X_i)' yi sentezlemek için kullanılmakta ve benzer reaksiyon meydana gelmektedir. Örneğin;



Yanma sentezi yöntemi ile üretilen ürünlerin miktarı 1970 ve 1980' li yıllarda hızlı bir şekilde artış göstermiş ve 400 den fazla farklı bileşik üretilmiştir. Bu malzemeler; karbürler (TiC , ZrC , SiC , B_4C ,....), borürler (TiB_2 , ZrB_2 , MoB_2 ,.....), silisitler (Ti_5Si_3 , TiSi_2 , MoSi_2 ,.....), nitrürler (TiN , ZrN , Si_3N_4 , BN , AlN), ve intermetaliklerdir (NiAl , Ni_3Al , TiNi , TiAl , CoAl ,...) [29].

Yanma Sentezi Esnasında Porozitenin Oluşumu

Yanma sentezi esnasında birkaç faktör poroziteye neden olmaktadır. Bunlar [29]:

- Kirkendall ve Frenkel etkileri: Elementlerin difüzyonu dengesizdir. (A elementinin B içine difüzyonu, B elementinin A içine difüzyonundan daha hızlıdır). Sonuç olarak, reaksiyon meydana geldikten sonra başlangıçta partikül olan tozlar porozite oluşumuna neden olabilmektedir.
- Gaz oluşumu: Isı oluşumu, yanma sentez reaksiyonun başlamasıyla meydana gelir ve başlangıç tozlarının yüzeylerinde bulunan kalıntı impüriteleri buharlaştırmak için yeterli olabilmektedir. Gaz oluşumu, istenen ürün yoğunluğunu etkileyecek şiddette olabilir ya da nihai üründe porozite meydana getirebilir.
- Molar hacim değişiklikleri: Ürün, reaktanlardan farklı molar hacme sahiptir. Genellikle ürün, reaktanlardan daha yoğundur. Seramiklerin aksine alüminidlerin yoğunluğu % 12' den daha az artmaktadır. Artış oldukça önemlidir ve %15 ila 30 arasında değişmektedir. Elementel tozlardan, intermetalik ve seramik üretim

esnasındaki iç hacim ve yoğunluk değişimi Tablo 3.1’de verilmiştir. Başlangıç bileşenlerinin aksine, meydana gelen ürünün bağ ve atomik yapısı gereği ortaya çıkan hacimsel değişiklik kendine özgüdür. Eğer ürünün boyutlarında değişiklik meydana gelmez ise reaksiyon sonucu meydana gelen iç hacim değişikliği aynıdır ve üründe porozite meydana gelecektir.

- Başlangıç gözenekliliği: Başlangıçta preslenmiş tozlar hacimce %20 ila 50 arasında porozite içermektedir. Yoğun bir ürün elde etmek için bu ortadan kaldırılmak zorundadır.

Reaktif sinterlemenin amacı; intermetalikleri, seramik bileşikleri, alaşımları ya da kompozitleri direk olarak elementel tozlardan yoğun hale getirmektir. Yukarıda bahsedildiği gibi, belirli bileşiklerin yanma sentezi esnasında, porozite oluşumunu engelleyebilmek için reaksiyon kontrolü ve/yada reaktif sinterleme esnasında, reaktif sıcak pres (RHP) yada reaktif sıcak izostatik pres (RHIP) kullanılarak basınç uygulanmaktadır [29].

Tablo 3.1. Elementel tozlardan, intermetalik ve seramik üretim esnasındaki hacim ve yoğunluk değişimi [29]

| Ürün | Hacim değişimi(ΔH),% | $\rho_p/\rho_r^{1(a)}$ |
|--|--------------------------------|------------------------|
| MoSi ₂ | -40,6 | 1.39 |
| SiC | -28.4 | 1.39 |
| TiSi ₂ | -27.5 | ... |
| TiC | -24.4 | 1.32 |
| WC | -23.8 | 1.31 |
| TiB ₂ | -23.3 | 1.29 |
| NiAl | -12.6 | ... |
| TiAl | -5.3 | ... |
| Ni ₃ Al | -5.2 | ... |
| ReHf | -2.2 | ... |
| 3TiC + 2 Al ₂ O ₃ | -22 ile-28 | 1.28 ile 1.39 |
| 3TiB ₂ + 5 Al ₂ O ₃ | -27 ile-28 | 1.37 ile 1.39 |
| 9Fe + 4 Al ₂ O ₃ | -22 | 1.28 |
| 3Fe + Al ₂ O ₃ | -19 | 1.23 |

$\rho_p/\rho_r^{1(a)}$ ürünün teorik yoğunluğu / reaktanların teorik yoğunluğu

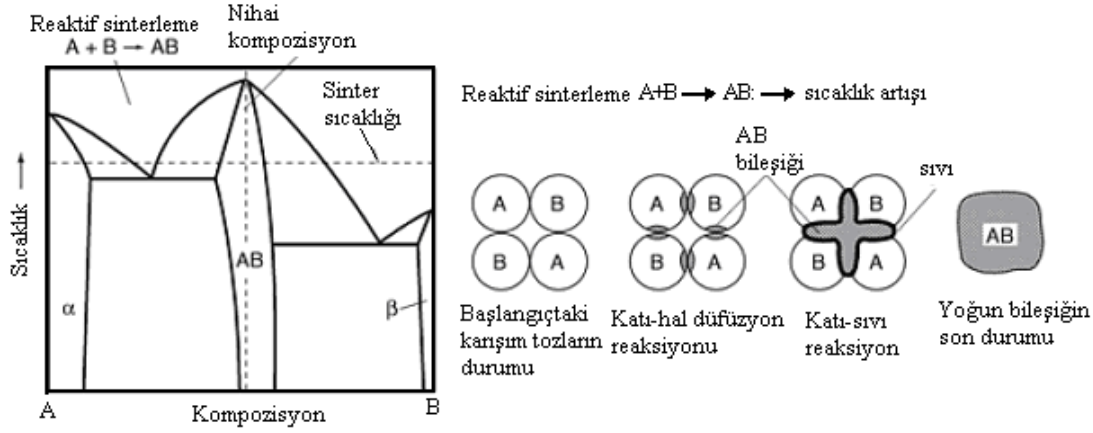
Sinterleme esnasında meydana gelen reaksiyonlar

| | |
|---|-----|
| $A_1 \rightarrow A_2$ | (1) |
| Kristalografik faz dönüşümü | |
| $A + B \rightarrow \alpha$ | (2) |
| Katı-eriyik oluşumu | |
| $A + B \rightarrow \alpha + \beta$ | (3) |
| Katı-eriyik oluşumu | |
| $A + B \rightarrow \alpha + \text{Sıvı}$ | (4) |
| Sıvı faz sinterlemesi | |
| $A + B \rightarrow AB$ | (5) |
| Bileşik oluşumu | |
| $A_1 + \text{Sıvı} \rightarrow A_2 + \text{Sıvı}$ | (6) |
| $\beta \rightarrow \alpha \text{ Si}_3 \text{N}_4, \text{ sıvı ile birlikte}$ | |
| $A_{\text{katı}} + B_{\text{sıvı}} \rightarrow AB_{\text{katı}}$ | (7) |
| Yok olan sıvı faz, reaktif infiltrasyon | |

2 ve 3. reaksiyonlar, ötektik altı sıcaklıklarda meydana gelen basit reaksiyon sistemleridir. Nihai ürün, ya tek faz (α) yada iki faz ($\alpha + \beta$) dir. Ötektik üstü sıcaklıklar hariç, 4. reaksiyon ile 3. reaksiyon benzerdir. 6. reaksiyonda sıvı içinde çözelti yardımıyla faz dönüşümü meydana gelmektedir [29].

Birçok durumda, yanma sentez reaksiyonu geçici sıvı faz oluşumuna eşlik etmektedir. Herhangi bir sıvı faz sinterleme işlemi gibi yoğunlaştırma, kapiler etkilerin sıvı oluşumu ile ilgili olduğundan meydana gelmektedir. Şekil 3.2’de AB ikili faz diyagramı ve A-B tozlarının karışımından oluşan AB bileşiğinin reaktif sinterlenmesinde meydana gelen sıralı olaylar gösterilmektedir. Başlangıçta kompakt, elementel toz karışımlarından meydana gelmektedir ve ısı esnasında difüzyonal etkileşim gerçekleşmektedir. En düşük liküdü sıcaklığına ulaşıldığında kompakta kısmen ergime meydana gelmektedir. Yoğunlaştırma sonucunda katı partiküller arasındaki gözeneklerin içine sıvı akar. Aynı zamanda sıvı, bileşik oluşum

yolunu kolaylaştıran elementler arasında hızlı bir difüzyon yoludur. AB nihai ürünü tek fazlı ve yoğundur [29].



Şekil 3.2. AB ikili faz diyagramı ve A-B tozlarının karışımından oluşan AB bileşiğinin reaktif sinterlenmesinde meydana gelen sıralı olaylar [29]

Geçici sıvı faz oluşumu işlem esnasında yoğun bir ürün garanti etmemektedir. Sıvı fazın katılaşması esnasında gözeneklilik azaltılabilir. Kontrol tamamen sıvı faz oluşumundadır.

Reaktif sinterleme esnasında, ürün kompozisyonu ve sinterleme şartları gibi çeşitli işlem parametreleri mikroyapıyı etkiler. Birbirine bağlanan reaktan tozlar reaktif sinterleme esnasında minimum gözenek oluştururlar. Sinterlenmemiş yapı da reaktanların dağılımı, toz partikül boyur karakteristiği ya da şekillendirme metodu değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Isıtma hızı, sinterleme atmosferi ve uygulanan basınç, reaktif sinterlemeyi etkileyen sinterleme parametreleridir. Yanma sentezi esnasında uygulanan basınç sonucunda yoğun malzemeler elde edilmektedir. Ancak homojen olmayan mikroyapılı ürünler elde edilebilir. Uygulanan basınç kuvveti, katı tozlar arasındaki gözeneklerden sıvı geçişini sağlayarak hem yoğunlaştırmayı hem de homojensizliği iyileştirebilmektedir. Sonuç olarak, ürünün kompozisyonu ve buna ek olarak alaşım elementleri ve seyreltici (diluent) fazları (inert, yüksek ergimeli takviye fazlar) reaksiyonu etkileyebilmektedir. Bunlar, süreyi, geçici sıvı faz dağılımını ve aynı zamanda elementler arasındaki difüzyon hızını etkileyebilmektedir [29].

Adyabatik yanma sıcaklıklarının termodinamik hesaplamaları çeşitli sistemler kullanılarak yapılmakta ve deneysel ölçüm değerleri karşılaştırılmaktadır. Tam dönüşüm şartlarının gerçekleştiğini gösteren teorik ve deneysel değerler Tablo 3.2'de verilmektedir.

Tablo 3.2. Çeşitli reaksiyon sistemleri için ölçülen adyabatik ve yanma sıcaklıkları [29]

| Sistem | Adyabatik Yanma Sıcaklığı °C | Ölçülen Yanma Sıcaklığı °C | Faz Diyagramında En Düşük Ergime Noktası, °C |
|---|------------------------------|----------------------------|--|
| Karbürler | | | |
| Ta + C | 2427 | 2377 | 3022 (Ta) |
| Ti + C | 3017 | 2797 | 1648 (ötektik) |
| Si + C | 1417 | 1727 (a) | 1417 (Si) |
| Borürler | | | |
| Ta + B | 2455 | 2427 | 2092 (B) |
| Ti + 2B | 2920 | 2917 | 1537 (ötektik) |
| Ti + B | 2187 | 2227 | 1537 (ötektik) |
| Silisitler | | | |
| Mo + 2Si | 1652 | 1647 | 1400 (ötektik) |
| Ti + 2Si | 1500 | 1497 | 1327 (ötektik) |
| 5Ti + 3Si | 2130 | 2077 | 1327 (ötektik) |
| İntermetalikler | | | |
| Ni + Al | 1639 | 1627 | 648 (ötektik) |
| 3Ni + Al | 1313 | 1327 | 648 (ötektik) |
| Ti + Al | 1244 | N/A | 660 (Al) |
| Ti + Ni | 1145 | N/A | 942 (ötektik) |
| Ti + Fe | 769 | N/A | 1085 (ötektik) |
| Nitrürler (b) | | | |
| 2Ta + N ₂ | 2892 | 2227 | 2727 (Ta) |
| 2Nb + N ₂ | 3049 | 2527 | 2400 (NbN) |
| 2Ti + N ₂ | 3173 | 2427 | 1670 (Ti) |
| 2Al + N ₂ | 3366 | 2027 | 660 (Al) |
| 3Si + 2 N ₂ | 2157 | 1977 | 1417 (Si) |
| 2B + N ₂ | 3164 | 2327 | 2077 (B) |
| Termit tip | | | |
| B ₂ O ₃ + Mg | 2257 | 2147 | 1142 (ötektik) |
| B ₂ O ₃ + Mg + C | 2127 | 1997 | N/A |
| B ₂ O ₃ + Mg + N ₂ | 2557 | 2427 | N/A |
| SiO ₂ + Mg | 1977 | 1927 | 1543 (ötektik) |
| SiO ₂ + Mg + C | 2127 | 2057 | N/A |
| La ₂ O ₃ + Mg + B ₂ O ₃ | N/A | 2127 | N/A |

N/A: uygulanamaz.

(a) ön ısıtılmalı,

(b) T_c^{ad} , 1atm. basınç için hesaplandı.

3.3. Yanma Sentezi Yöntemleri

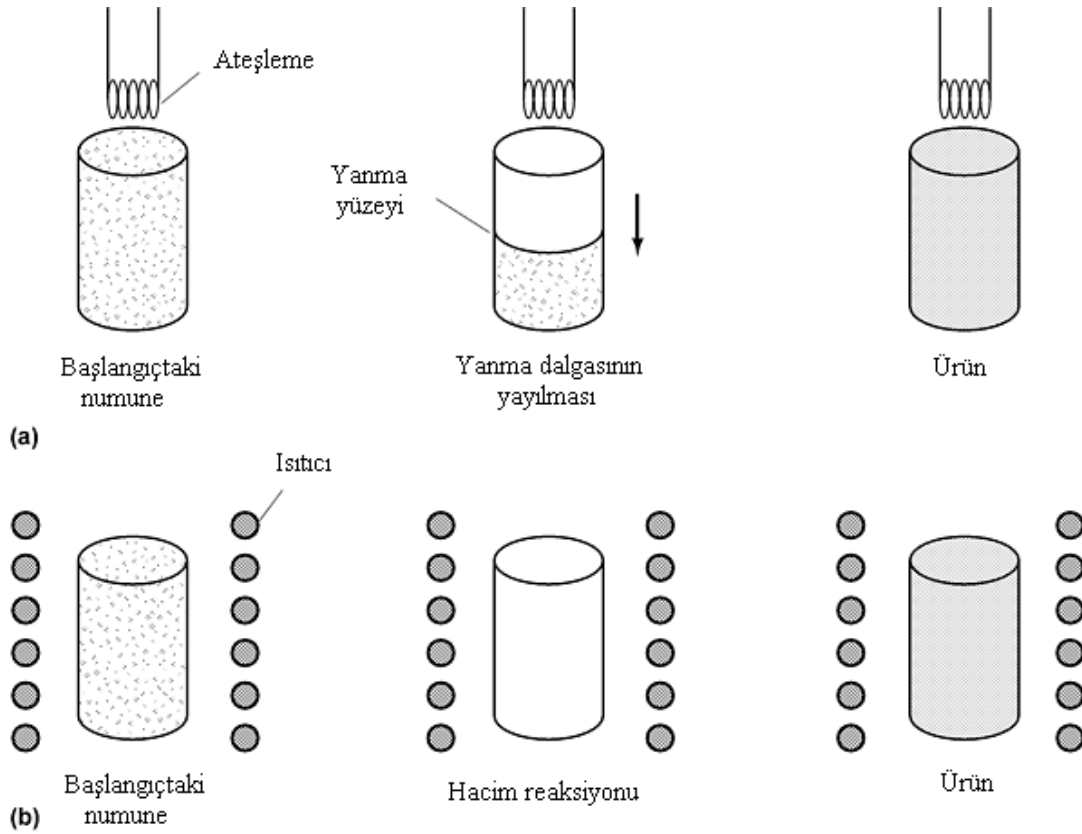
Yanma sentezi, ileri teknoloji seramikleri (yapısal ve fonksiyonel), kompozitler, alaşımlar, intermetalikler ve nano malzemelerin islenmesi ve sentezlenmesi için kullanılan önemli bir tekniktir. Yanma sentezinde ekzotermik redoks (indirgeme, yükseltgenme veya elektron transferi) kimyasal reaksiyonundan yararlanılarak malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır.

Yanma sentezi doğal reaktanların yapısına (katı, sıvı veya gaz halindeki element veya bileşik) ve ekzotermik reaksiyon ısısına (adyabatik sıcaklık, T_{ad}) bağlı olarak çeşitli şekillerde isimlendirilmektedir. Bunlar;

- a) Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (self-propagation high temperature synthesis, SHS),
- b) Düşük sıcaklık yanma sentezi (low-temperature combustion synthesis, LCS),
- c) Solüsyon yanma sentezi (solution combustion synthesis, SCS),
- d) Jel-yanma (gel combustion),
- e) Sol-jel yanma (sol-gel combustion),
- f) Emülsiyon yanma (emulsion combustion),
- g) Hacim yanma (volume combustion synthesis, (VCS),

olarak tanımlanır [30].

Yanma sentezinde meydana gelen iki mod vardır. Bunlar; kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ve hacim yanma sentezi (VCS) dir. Şekil 3.3’de bu modlar gösterilmektedir. Her iki durumda da, reaktanlar pelet şeklinde preslenebilmektedir. Numuneler harici bir ısı kaynağı tarafından (tungsten bobin, lazer) ya lokal olarak (SHS) yada üniform olarak (VCS) ekzotermik reaksiyon başlatmak için ısıtılmaktadır [29].



Şekil 3.3. Yanma sentezi modları. a) kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), b) hacim yanma sentezi (VCS) [29]

3.3.1. Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS)

Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi aynı zamanda yanma sentezi olarak da adlandırılmakta ve seramik, seramik-metal kompozitleri, intermetalikleri ve nano malzemeleri, borürleri, karbürleri, nitrürleri, silisitleri, karbonitrürleri, sentezlemek için yaygınca kullanılmaktadır. Düşük maliyet, yüksek verimlilik, basit işlem ve yüksek saflıkta ürün eldesi bu yöntemin avantajlarındandır. SHS tekniğinin kontrolünü verimli bir şekilde sağlamak ve istenilen şekilde ürün elde etmek için reaksiyon mekanizmalarının bilinmesi oldukça önemlidir [31,32,33]. Günümüzde bu yöntem 65 ülkede çalışılmakta ve nano malzemelerin üretiminde çok popüler olmuştur [34].

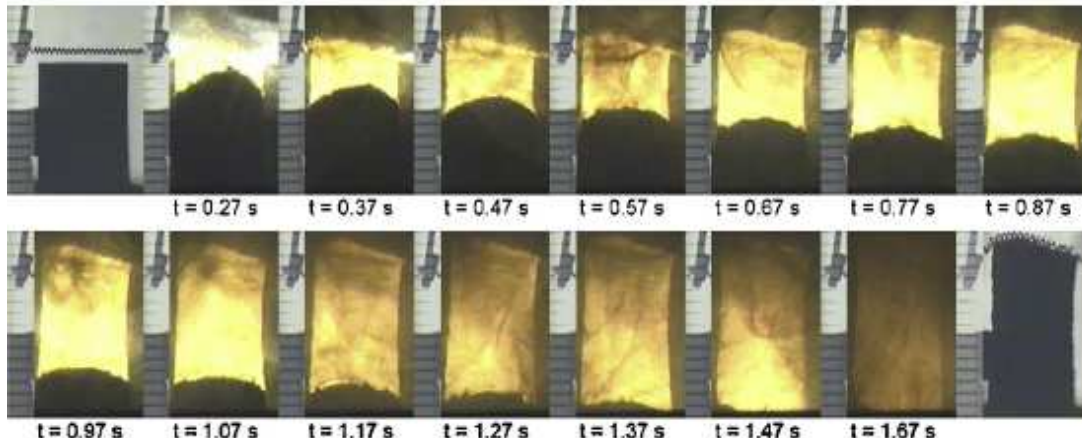
SHS, Rusya'da Merzhanov ve arkadaşları tarafından 1975 yılında yaptıkları çalışmalarla tanınmıştır. Ancak tarihi, bilinenden çok daha eskidir. Malzemelerin

sentezlenmeleri için yanma işlemi ilk olarak 1825 yıllarına dayanmaktadır. Berzelius 1825 yılında, Zr metal tozlarının, oksitlere karşı yanarak şekillendiğini bildirmiş ve işlemin termodinamikleri 1898'de Goldschmidt tarafından açıklanmıştır. Goldschmidt doğrudan SHS reaksiyonlarının alt grubu olan, aluminotermik yöntemini bulan kişi olarak söylenebilir. 20. yüzyılda ise sistem Alexander 1941, Krapf 1964 gibi isimlerle gelişme göstermiştir. Bu keşiflere rağmen, Merzhanov'un yaptığı araştırmalara kadar yöntem bilimsel anlamda bir ilgi duyulmamıştır [8,35].

SHS, inorganik bileşikleri ve çeşitli özel uygulama malzemelerini elde etmek için ve aynı zamanda yüksek verimliliğe sahip teknolojik metotları düzenlemek için maddenin kimyasal enerji reaksiyonlarından maksimum faydalanma prensibine dayanan bir tekniktir [5]. SHS sistemi üç ana başlık altında açıklanabilir; tutuşma, on yanma ve urunun soğumasıdır. SHS, kendi kendini devam ettiren yüksek ekzotermik reaksiyonların kabiliyetine bağlıdır. Tipik yanma sentezi reaksiyonlarında, harmanlanmış reaktan tozlar, ham yoğunluğa sahip tabletler şeklinde preslenir; daha sonra bölgesel olarak bir noktadan veya hacimsel olarak ısınmış tabletler tutuşturulur. Tutuşturma işlemi; lazer ışını, ısıtıcı rezistans bobini, kıvılcım ve fırın gibi ekipmanlarla gerçekleştirilir. Ekzotermik reaksiyon, tutuşma sıcaklığında başlar ve maksimum veya yanma sıcaklığında (T_c) net olarak gözlenen, ısı açığa çıkmaktadır. Elde edilen maksimum sıcaklık, seyrelticilerin eklenmesiyle kontrol edilebilir. Yanma sentezi ürünleri genellikle aşırı derecede porozitelidir. Sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme gibi teknikler ürünlerin yoğunlaştırılmasında kullanılmaktadır. Prosesin bu avantajları, malzemelerin mekanik, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesini mümkün kılmaktadır. SHS yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.4'de verilmektedir [7,8,36]. SHS yönteminin temel prensipleri aşağıdaki gibi sıralanabilir [37]:

- a) Kendi kendini destekleyerek hızlı bir şekilde ilerleyen dalga reaksiyonu sayesinde istenen kompozisyon ve yapıda ürün elde edilmesi,
- b) Başlangıçta kısmen kullanılan dış ısının ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan iç ısı ile desteklenmesi,
- c) Ekzotermik ısı çıkış hızı ve iletiminde farklılıkların, ürünlerin yapı ve kompozisyonunu, dönüşüm derecesini sıcaklık ve hızı kontrol etmesi.

SHS'nin en önemli özelliği ekzotermik reaksiyonlar boyunca açığa çıkan ısı oluşumuyla elde edilen yüksek yanma sıcaklığı için çok kısa zaman gerektirmesidir. Bu özellik, empuritelere kısmen kendi kendine arındırma, yüksek oranda donuşum ve şekil, boyut, servis parametreleri ve arzu edilen yapıdaki malzemeyi doğrudan sentezlemek gibi diğer spesifik parametreleri açıklanmaktadır. SHS prosesinin tipik karakteristikleri Tablo 3.3'de verilmiştir. Burada verilen T_m , maksimum yanma sıcaklığını, U ise ön yanma hızını göstermektedir [7,8,38].



Şekil 3.4. SHS yönteminin şematik gösterimi [36]

Tablo 3.4. SHS prosesinin tipik karakteristikleri [7]

| | |
|--|-----------------|
| Partikül Boyutu, $r(\mu\text{m})$ | |
| Metaller için | 5-100 |
| Ametaller için | 0,1 |
| Nispi Yoğunluk, Δ | 0,3-0,6 |
| Yarıçap, $d(\text{mm})$ | 5-20 |
| Uzunluk, $L(\text{mm})$ | (2-9)d |
| İlk Sıcaklık, $T_0(\text{K})$ | 300-700 |
| Gaz Basıncı, $P(\text{MPa})$ | 0,1-15 |
| Yanma Hızı, $U(\text{cm s}^{-1})$ | 0,1-20 |
| Yanma Sıcaklığı, $T_m(\text{K})$ | 2300-3800 |
| Isıtma Hızı, $W(\text{K s}^{-1})$ | 10^3 -1000000 |
| Tutuşma Akısı $q(\text{kJ cm}^{-2} \text{s}^{-1})$ | 42-840 |
| İndüksiyon Periyodu, $t_{\text{ign}}(\text{s})$ | 0,2-1,2 |
| Tutuşma Sıcaklığı, $T_{\text{ign}}(\text{K})$ | 800-1200 |

SHS ürünleri, özellikle aşağıdaki inorganik bileşikler için önemli bir yöntemdir [5]:

- a. Refrakter bileşikler – metal oksitler, silisitler, nitrürler, borürler, karbürler;
- b. Metal hidridler;
- c. İntermetalikler – alüminidler, nikelidler, germanidler;
- d. Kalkojenler – sülfidler, selenidler, telluridler;
- e. Metal ve ametal fosfidler;
- f. Tek fazlı katı çözeltiler ve heterojen çok bileşenli sistemler.

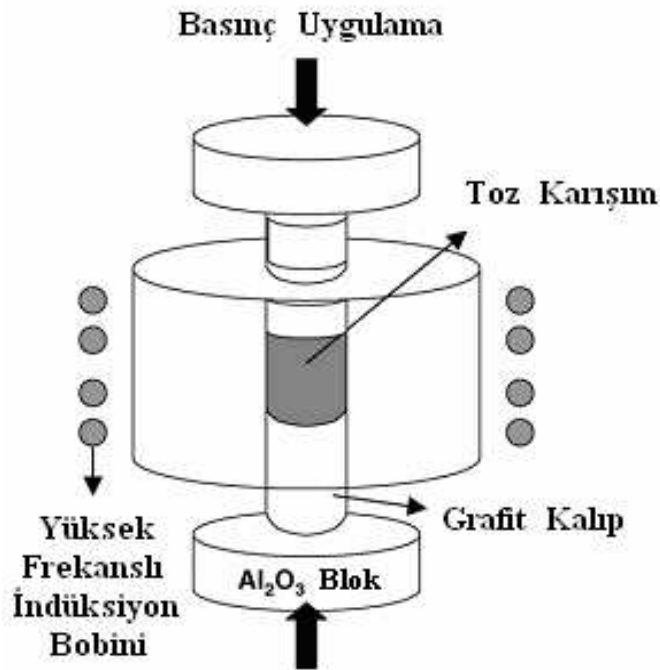
SHS, aşağıdaki ürünleri elde etmek için kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır [5]:

- a. Sert alaşımlar ve aşındırıcılar,
- b. Yüksek sıcaklık yapısal ve ısıya dirençli seramikler,
- c. Elektrik ve elektronik mühendisliği için süper iletken malzemeler,
- d. Korozyona dirençli koruyucu ve aşınmaya dirençli kaplamalar,
- e. Kimya endüstri için katalizörler,
- f. Tıbbi şekil hafızalı alaşımlar (SMA),
- g. Isıtıcı direnç elemanlar,
- h. Kesici aletler ve parlaticı tozlar,
- i. Fonksiyonel kademeli malzemeler (FGM),

3.3.2. Hacim yanma sentezi

Ekzotermik kimyasal reaksiyonlarla, karışım durumundaki reaktanları kendiliğinden dönüştürebilen isleme en genel tanımıyla kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi adı verilmektedir. Yeni bir proses olan bu tip yanma sentezi son zamanlarda geliştirilmiştir. Bu metot, çeşitli seramik ve kompozitin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Bu malzemeler genellikle düşük adyabatik yanma sıcaklığı ile karakterize edilir ve bu yüzden kendi kendine ilerleyen yanma senteziyle doğrudan sentezlenmeyebilir. Bu durumda daha kompleks sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır [39,40]. Hacim yanma sentezi (simultane yanma veya termal patlama), kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezinin iki metodundan biridir ve ihtiyaçlara cevap verecek niteliktedir. Bu metot, nispeten kısa zaman aralığında, tek adımda

malzemelerin yoğunlaştırılması ve eş zamanlı sentezlenmesinde başarıyla kullanılmakta olup; seramikleri, metalleri ve hatta intermetalik tozları teorik yoğunluğa yakın başarıyla birleştirebilen verimli bir sinterleme tekniğidir [8,9]. Hacim yanma sentezinde, reaktan karışımından ibaret olan numunenin tamamı, hacimde meydana gelen kendi kendini destekleyen tutuşma sıcaklığına kadar, kontrollü bir biçimde, uniform olarak ısıtılır ve yanma sırasında reaktanlar kendiliğinden dönüşüme uğramaktadır. Çok kısa zamanda, çok yüksek yanma sıcaklığına ulaşması sebebiyle, şok dalgası veya termal patlama olarak da bilinen bu sentezleme modu, tutuşma öncesi on ısıtma gerektiren daha zayıf ekzotermik reaksiyonlar için oldukça verimli bir yöntemdir. Hacim yanma sentezi, açığa çıkan reaksiyon ısısının oranına ve ortam ile değişen ısı oranına bağlıdır. Sentezleme reaksiyonları sırasındaki etki alanını, dinamik reaksiyonların (reaksiyon oranı, reaksiyon mekanizmasına) etkisi ve ürünlerin doğası (kompozitlerin faz bileşimleri ve katı çözeltideki elemental dağılımları) belirlemektedir [9,41]. Şekil 3.5’de hacim yanma sentezinin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.5. Hacim yanma sentezinin şematik gösterimi [11]

VCS yöntemi ile daha az bilgi mevcut olmasından dolayı SHS yöntemi çalışmalarda daha büyük önem yer tutmaktadır [29].

3.4. Yanma Sentezinin Avantaj ve Dezavantajları

Yanma sentezinin başlıca avantajlarını, düşük işlem sıcaklığı, dolayısıyla düşük işlem enerjisi, kısa işlem süresi, geleneksel üretim ekipmanlarının kullanılabilirliği (düşük ilk yatırım maliyeti), son şekle yakın ve yüksek saflıkta ürünlerin elde edilmesi olarak sıralayabiliriz [36].

Yanma sentezi, geleneksel metotlarla karşılaştırıldığında diğer avantajları:

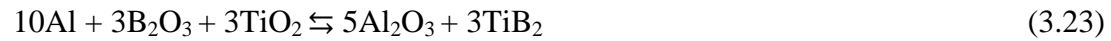
- a. Meydana gelen yüksek sıcaklıklar, düşük kaynama noktasındaki empürileri buharlaştırabilir ve böylece yüksek saflıkta ürünler elde edilmektedir.
- b. Basit ekzotermik yöntem, pahalı ekipman ve teçhizat ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır.
- c. Kısa işlem süresi, daha az enerji tüketimi ve düşük üretim maliyetini beraberinde getirmektedir.
- d. Yüksek ısı artışı ve hızlı soğuma oranı, dengesiz fazların elde edilmesini sağlamaktadır.
- e. İnorganik malzemeler, sentezlenebilir ve reaktanların kimyasal enerjilerinin kullanılmasıyla tek adımda nihai ürün elde edilmektedir.

Prosesin bu avantajları, malzemelerin mekanik, elektrik, optik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesini mümkün kılmaktadır. Yanma sentezi prosesi ile 500'ün üzerinde bileşiğin sentezlendiği tahmin edilmektedir [42].

3.5. Literatürde $TiB_2-Al_2O_3$ Üretimine Yönelik Olarak Yapılan Çalışmalar

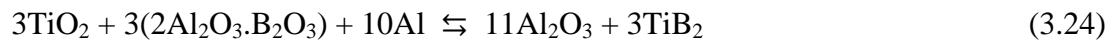
Sundaram ve arkadaşları [43], TiO_2 ve B_2O_3 'ün alüminotermik redüksiyonu ile $TiB_2-Al_2O_3$ kompozitlerinin üretimini araştırmışlardır. Argon atmosferi altında yapılan deneysel çalışmalarda ilk önce alüminyum ve B_2O_3 'ün reaksiyonu ile elementel bor, TiO_2 'nin alüminotermik redüksiyonu ile de $AlTi_3$ oluştuğunu, oluşan $AlTi_3$ ve borun

reaksiyonu ile de TiB_2 meydana geldiğini saptamışlardır. Ayrıca alüminotermik redüksiyonu ile oluşan Al_2O_3 ile reaksiyona giren B_2O_3 reaktanı $Al_{18}B_4O_{33}$ oluşturarak TiB_2 nin verimini düşürmekte olduğu gözlenmiştir. Bu reaksiyonun TiB_2 oluşum reaksiyonlarının ilerlemesini önleyen alüminyum oksit tabakasının harcanmasını sağladığı düşünülmektedir. Sistemde gerçekleşen ana oluşum reaksiyonları (3.20), (3.21), (3.22) eşitlikleriyle ve toplam reaksiyon ise (3.23) eşitliğiyle verilmiştir.



Sundaram ve arkadaşları [43] açık atmosferli ortamda yaptıkları deneysel çalışmalarda alüminyum etrafında oluşan oksit tabakasının $1170\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar alüminyumu atmosferik oksidasyondan koruduğu ayrıca bu sıcaklığa kadar oluşan az miktarda TiB_2 ' nin de oksitlenerek bozulduğunu saptamıştır [43] .

Plovnick ve arkadaşları [44] TiB_2 - Al_2O_3 kompozitlerinin üretimi için ikinci bir yol önermişlerdir. Bu yönteminde temeli Sundaram ve arkadaşları gibi alüminotermik redüksiyona dayanmaktadır fakat hammaddeler $2Al_2O_3.B_2O_3$ kullanılmasının sebebi bu hammaddenin B_2O_3 kadar neme duyarlı olmamasıdır. Bu yöntemle TiB_2 - Al_2O_3 kompozitinin üretimi aşağıdaki eşitlik sayesinde gerçekleştiği belirlenmiştir.

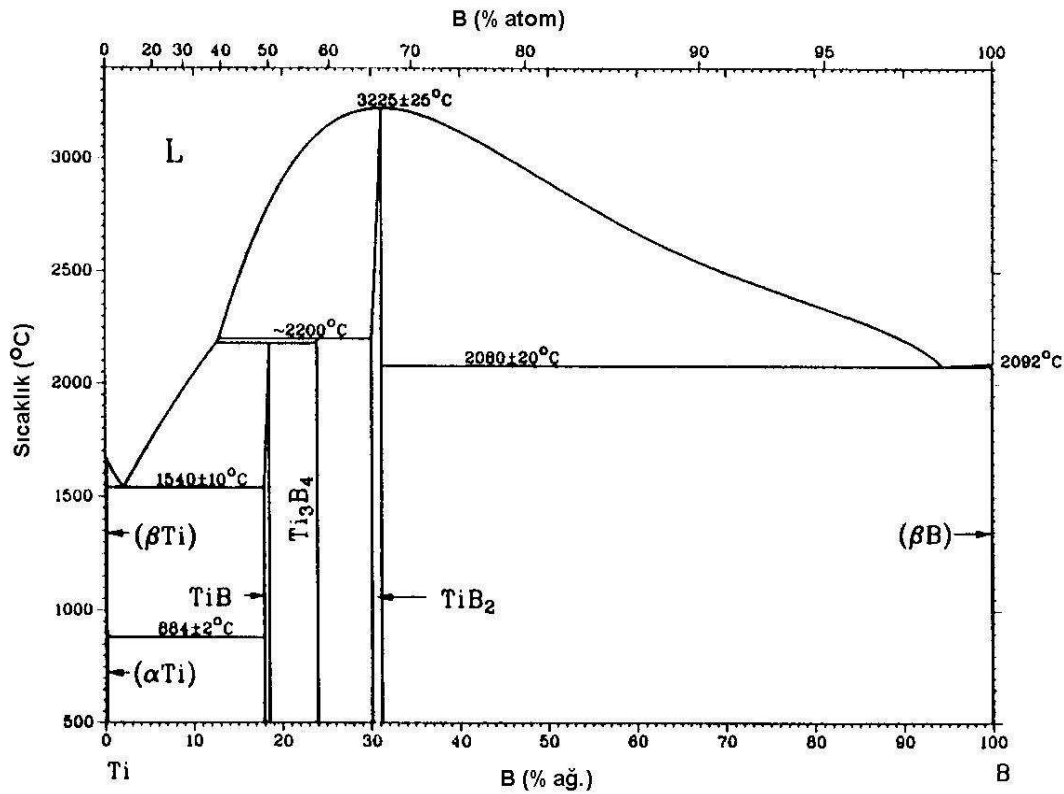


Reaksiyon, hammaddelerinin pelet haline getirilip inert atmosfer altında çalışan mikrodalga fırında ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı yaklaşık olarak $700\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$ olup, reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerdeki fazlar α - Al_2O_3 ve TiB_2 ' dir [44].

3.6. TiB₂

TiB₂, kovalent bağlı bir geçiş metali borürü olup, Ti-B sistemine (Şekil 3.6) ait ağırlıkça % 31.1 bor içeren bir titanyum borürüdür. Ti-B sistemindeki en kararlı bileşiktir. TiB₂ dışında TiB ve Ti₃B₄ gibi iki titanyum borür daha mevcuttur [45].

TiB₂, yüksek ergime noktası (3225°C), düşük yoğunluk (4.5 g/cm³), yüksek sertlik (25 GPa), iyi termal iletkenlik (96 W/m/K), iyi elektriksel iletkenlik (22x10⁶Ω cm) ve kimyasal kararlılığa sahip yüksek sıcaklık yapısal uygulamalar ve aşınma uygulamaları için aday malzemelerden birisidir [44]. TiB₂ esaslı malzemeler nükleer endüstride nötron absorbe edici olarak kullanılmaktadır. Monolitik TiB₂ zayıf sinterlenebilme özelliğinden dolayı sadece yüksek sıcaklıklarda (>2000°C) ve basınç altında yoğunlaştırılabilmektedir. Ancak bu yüksek sinterleme sıcaklığı anormal tane büyümesine ve mikro çatlaklara sebep olmaktadır [45-46]. TiB₂'nin basınçsız sinterlenmesi ile yüksek saflık elde edilebilir fakat sıvı formda demir, krom ve karbon gibi yardımcılarına ihtiyaç vardır [49].



Şekil 3.6. Titanyum – Bor faz denge diyagramı [50]

TiB₂'nin yüksek sertliği güçlü kovalent bağına atfedilmektedir. Güçlü kovalent bağda, kendi içerside yayınıımı (self diffusion) azaltmakta ve böylece yüksek ergime noktası sağlamaktadır. Sertlik ve bağ ilişkisini anlamak için atomlar arasındaki yük toplamı ile elektriksel anlamda yüksüz (nötral) serbest atomların elektronlarının yeniden dağılımını anlamak gerekir. TiB₂ altıgen (hegzagonal) simetriye rağmen, sertliği yöne aşırı derecede bağlıdır (anizotropik). Elektriksel iletkenlik metalik olup, Ti'den 5 kat daha fazladır. Fakat iletkenliği yöne bağlı değildir (izotropik). Sonuç olarak, TiB₂'nin mekanik özellikleri yöne bağımlı, elektriksel özellikleri yöne bağımlı değildir. Yöne bağımlı olarak değişen özellikler % 30 kadar bir farklılık oluşturabilir. Dolayısıyla kaplama özellikleri işlem görmemiş ham haldeki TiB₂'nin özelliklerinden farklı olabilmektedir [51].

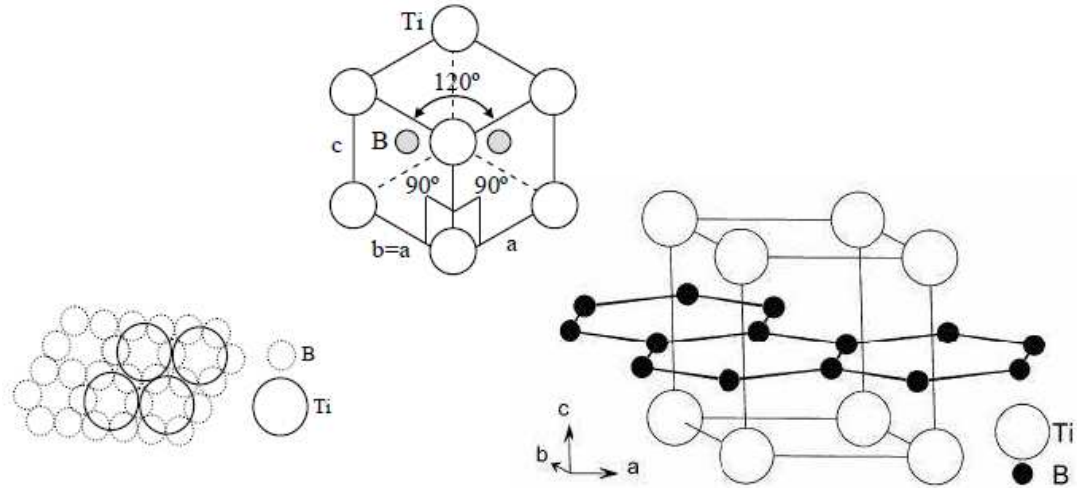
TiB₂ 1000°C nin üzerinde hava ile oksidasyona karşı dirençlidir. HCl ve HF karşı dirençli olsa da H₂SO₄ ve HNO₃ ile etkileşir. Alkaliler ile kolayca etkileşir.

Yüksek sertliğinden dolayı pek çok sanayi alanında tercih edilmesine rağmen nispeten yüksek yoğunluğu ve şekil vermekteki zorlukları, işlenebilirliğini zorlaştırdığı için TiB₂'yi tek başına kullanmaktan ziyade kompozit olarak kullanmaya itmektedir [49].

3.6.1. TiB₂'nin fiziksel ve mekanik özellikleri

Hegzagonal yapıya sahip olan TiB₂'nin kristal yapısı Şekil 3.7'de verilmektedir. TiB₂'nin fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 3.4'de verilmektedir.

TiB₂ parçalarının sıcak preslenmesi, vakumda > 1800°C sıcaklıklarda ya da soy gaz atmosferinde 1900°C'de yapılır. Sıcak preslenmiş parçalar, genellikle > 99 teorik yoğunluğa sahiptir. Sıcak preslenmiş parçalar için kullanılan tipik sinterleme yardımcıları; demir, nikel, kobalt, karbon, tungsten ve tungsten karbürdür. TiB₂'nin basınçsız sinterlenmesi, net şekil parçalarını üretmede daha ucuz yöntemdir. TiB₂'nin yüksek ergime noktasından dolayı, genellikle 2000°C'nin üzerinde sinterlemenin meydana gelmesi için zorunludur [51].

Şekil 3.7. TiB_2 'nin kafes yapısı [51]Tablo 3.4. TiB_2 'nin fiziksel ve mekanik özellikleri [45]

| | | |
|---|-------------|---------------|
| Mol Ağırlığı (g/mol) | | 69,54 |
| Renk | | Gri |
| Teorik Yoğunluk ($kg/m^3 \cdot 10^{-3}$) | | 4,52 |
| Ergime sıcaklığı ($^{\circ}C$) | | 2920 |
| Kristal Yapısı | | Hegzogonal |
| Latis Parametreleri | a (nm) | 0,3030 |
| | b (nm) | - |
| | c (nm) | 0,3230 |
| Termal Genleşme Katsayısı, α ($10^{-6}/K$) | 300-1300 K | 4,6 |
| | 1300-2300 K | 5,2 |
| Termal İletkenlik Katsayısı, κ (W/m.K) | 300-1300 K | 24,0 |
| | 1300-2300 K | 26,3 |
| Mikro sertlik (1N) (GPa) | | 25,5 |
| Young Modülü, E (GPa) | | 541 |
| Poisson Oranı, ν | | 0,09-0,11 |
| Eğme Mukavemeti, $\sigma_{eğme}$ (MPa) | | 450 \pm 70 |
| Basma mukavemeti, σ_{basma} (MPa) | | 1350 |
| Çekme Mukavemeti, σ_{basma} (MPa) | | 127 |
| Kırılma Tokluğu, (MPa.m ^{1/2}) | | 6,4 \pm 0,4 |
| Elektriksel Direnç, $\rho \times 10^8$ ($\Omega.m$) | | 9 |

Sanayinin her alanında kullanılan demir ve alaşımlarının yoğunlukları $7-9 \text{ g/cm}^3$ arasındadır. TiB_2 'nin yoğunluğunun düşük olması da pek çok sanayi dalında avantajdır [49].

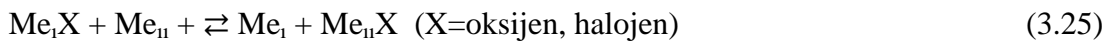
3.6.2. TiB_2 'nin kullanım alanları

TiB_2 'nin üstün mekanik özellikleri, yüksek ergime noktası ve kimyasal kararlılığı gibi özellikleri nedeni ile önemli bir mühendislik malzemesidir. Bu sebeple TiB_2 'nin çok geniş uygulama alanları her geçen gün yaygınlaşmaktadır.

TiB_2 yoğun monolitik yapısı sayesinde Hall-Héroult hücrelerinde gerçekleştirilen alüminyum elektrolizinde kullanılmaktadır. TiB_2 'nin ergimiş alüminyum ve kriyolite karşı inert olmasının yanı sıra yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması, bu malzemenin alüminyum metalurjisinde katot, elektrod ve termoçift kılıfı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. TiB_2 ayrıca alüminyumun vakum altında buharlaştırılması için kullanılan sıcak preslenmiş TiB_2 -AlN-BN kompozitlerden yapılan kayıkçıkların hammaddesidir. Bunların dışında TiB_2 , balistik zırh ile metal ve seramik matris kompozitlerde dispersan olarak uygulama alanı bulmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri silahlı kuvvetlerinin envanterindeki hafif zırhlı araçların bazılarında TiB_2 kompozitleri balistik zırh olarak kullanılmaktadır. TiB_2 , nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu, fiber optik kabloların koruma altlığı, kesici takımlar, aşınma parçaları, nozüller ve refrakter malzemesi gibi alanlarda da uygulanmaktadır [45].

3.6.3. TiB_2 üretim yöntemleri

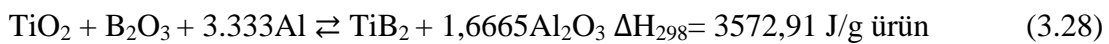
Metalotermik redüksiyon ile TiB_2 üretimi: Metalotermik redüksiyon, bir metal oksit veya metal halojenür ile diğer bir metal arasında meydana gelen bir yer değiştirme reaksiyonudur ve eşitlik 3.25 ile ifade edilebilir [45].

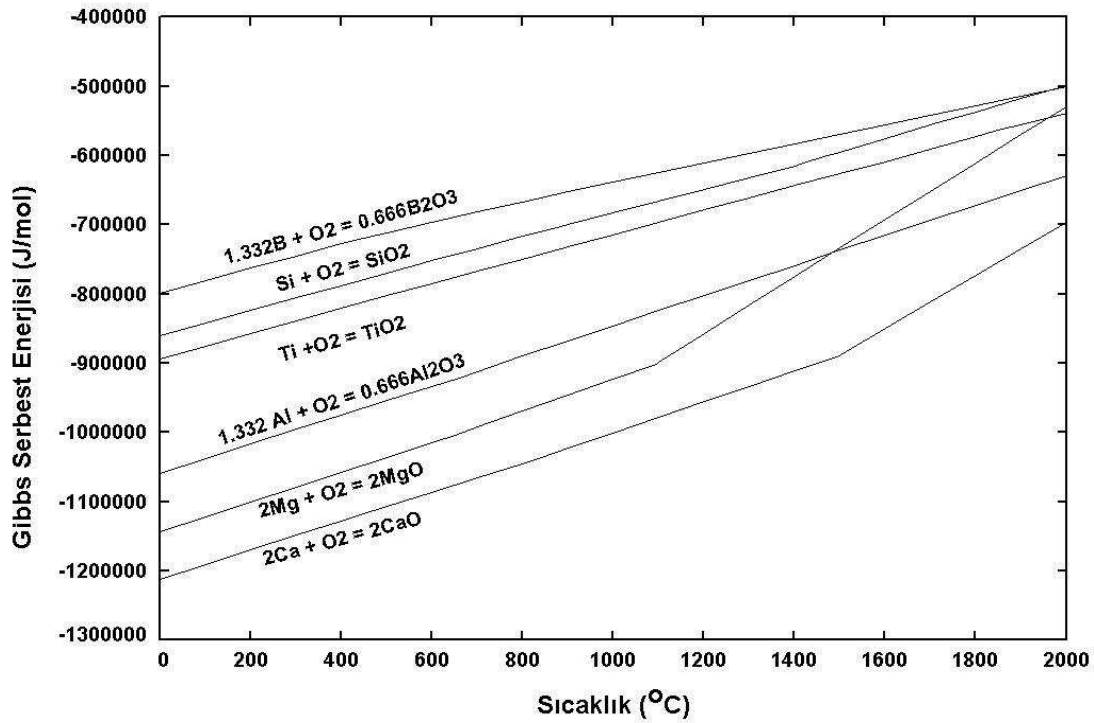


Metalotermik redüksiyon işlemi, redükleyici olarak alüminyum kullanıldığında işlem alüminotermik redüksiyon, magnezyum kullanıldığında magnezyotermik redüksiyon, kalsiyum kullanıldığında kalsiyotermik redüksiyon, silisyum kullanıldığında silikotermik redüksiyon olarak adlandırılır [45].

Metalotermik redüksiyon işlemlerinin spesifik ısı değeri, reaksiyon sonucu oluşacak metal ve curuf fazlarının eridikten sonra, yoğunluk farkı ile birbirinden ayrılıp ayrılmayacağını belirten bir değerdir. Bir reaksiyonun spesifik ısı değeri, reaksiyon entalpisinin reaksiyon ürünlerinin ağırlıklarının toplamına bölünmesi ile hesaplanmaktadır. Bu değer -4500 J/g'dan daha küçük ise reaksiyon patlayıcılardaki kadar şiddetli olmakta, -2250J/g'dan daha büyük ise açığa çıkan ısı eritme ve metal-curuf faz ayrışması için yeterli olmamakta, -2250 ila -4500 J/g arasında ise metalotermik reaksiyon kontrollü ve kendiliğinden devam eden bir seyir göstermektedir. Eğer reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi için yeterli ısı sağlanamıyorsa; şarj ön ısıtmaya tabi tutulabilir, ortama redükleyici metal ile reaksiyona girdiği zaman ısı verebilen maddeler (NaClO₃, CrO₃ vb.) ilave edilebilir veya reaksiyon elektrik ark fırını kullanılarak gerçekleştirilebilir [45].

Metalotermik redüksiyonlar için kullanılan indirgeyiciler silisyum, alüminyum, magnezyum ve kalsiyumdur. Şekil 3.8'de metalotermik üretimde ismi geçen metaller ve ametallerin oksitlerinin oluşum serbest enerjileri görülmektedir. Şekil 3.8'e göre TiO₂ termodinamik olarak Si ile redüklenemediği için silisyum TiB₂ üretimi için uygun bir indirgeyici değildir. Alüminyum, magnezyum ve kalsiyum hem TiO₂ hem de B₂O₃'ü redükleyebildiği için, literatürde TiB₂ üretimi için kullanılan indirgeyicilerdir. 3.26, 3.27, 3.28 no'lu eşitliklere bakıldığında, magnezyum, alüminyum ve kalsiyum için reaksiyon spesifik ısı değerinin reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi için yeterli olduğu görülmektedir [45].



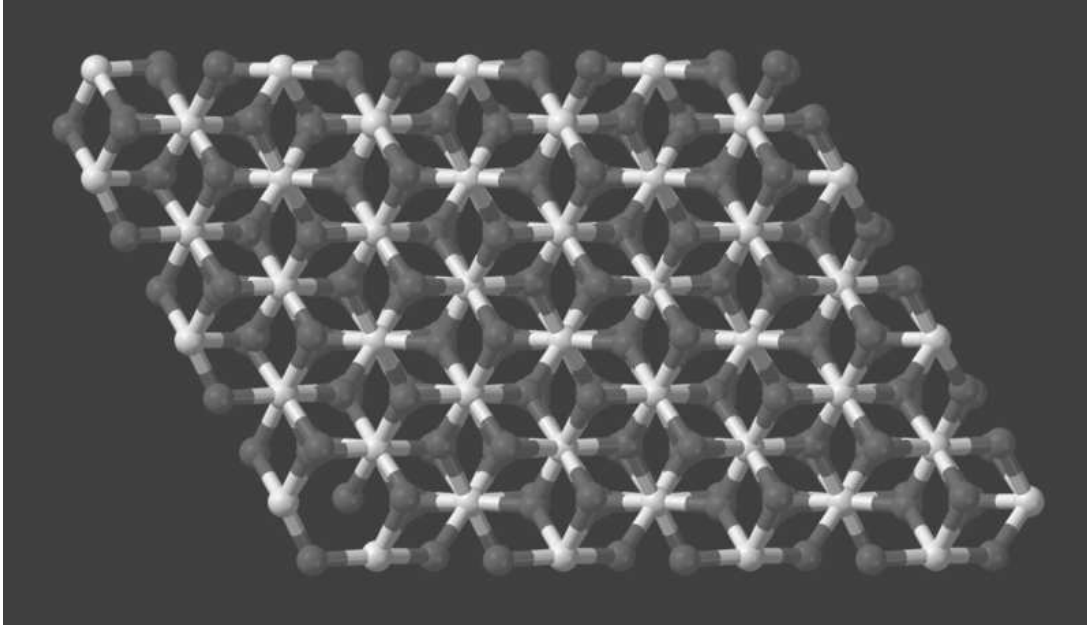


Şekil 3.8. Bazı metal oksitlerin oluşum gibbs serbest enerjileri [45]

Mekanik alaşımlandırma yöntemi ile TiB₂ üretimi: Mekanik alaşımlama işlemi, toz karışımın doldurulması, (öğütme süresince oksitlenme ve nitratlaşmayı önlemek ve/veya en aza indirmek için) koruyucu bir inert (argon vb.) atmosfer altında kapatılmış paslanmaz çelik bir kap içinde bulunan (genellikle sertleştirilmiş veya tungsten karbür bilyeler) çekilmesi ve arzu edilen süre boyunca öğütme işleminden ibarettir [49].

3.7. Al₂O₃

Endüstride kullanılan toz halindeki alüminyum okside alümina veya alümin adı verilmektedir. Alümina, alüminyumun “Al₂O₃” kimyasal formülü ile gösterilen amfoterik bir oksididir. Alüminyum oksit alümina dışında korund, safir, aloksit vb. isimlerle de bilinmektedir. Alüminanın doğadaki saf olarak bulunan haline de korund denilmektedir. Alümina rombohedral bir kristalografik yapıya sahiptir. Şekil 3.9’da şematik olarak alüminanın kafes yapısı gösterilmektedir [14].



Şekil 3.9. Alüminanın (korund) kafes yapısının şematik gösterimi [14]

Saf alümina, düşük sıcaklıkta birkaç formda bulunur. Fakat bütün bu formlar, zaman, kristal boyutu ve atmosfere bağlı olarak 750-1200 °C arasında α -alüminaya dönüşür. 1600 °C'nin üzerinde yapılan ısıtma bu dönüşümü hızlandırır. Alüminanın, α -fazına dönüşümü tersinir değildir [14].

Alümina hem asitlere karşı hem de bazlara karşı aynı direnci gösterir. Elektrik özellik açısından alümina çok iyi bir yalıtkandır. Yüksek elastik modülüne (≈ 380 GPa) ve sertliğe sahip olan alümina kırılğan olduğundan zirkonya katkısı ile tokluğu ve dayanımı artırılmakta ve yaklaşık 800 °C'ye kadar bu özelliklerini korumaktadır.

Ergime noktası 2000 ± 30 °C olan alüminyum oksit orta sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve yüklere karşı en dayanıklı malzemelerden birisidir. Alümina suda ve şayet iyi kalsine edilmişse, ne mineral asitlerinde ne de bazlarda çözünmez. Alümina, HF asidine karşı dayanıklıdır. Sodyum karbonat, kostik soda ve sodyum peroksit saf alümina potalarında çok az bir tahribatla eritilebilir. 1700-1800°C gibi yüksek sıcaklıklarda flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir [52].

Alümina ileri teknoloji uygulamalarında diğer oksit seramiklerinden daha çok kullanılmaktadır. Sinterlenmiş alüminanın mükemmel aşınma, oksidasyon ve

korozyon direncine sahip olması nedeni ile kesici uç, motor parçaları ve biyolojik parça yapımında kullanılmaktadır. Böyle ileri teknoloji uygulamaları için saflık derecesi yüksek ve iyi dağılıma sahip ince tozlar gerekmektedir. Geleneksel toz hazırlama teknikleri olan değirmen ile toz üretiminde safsızlıklar nedeni ile sinterlenmiş yapıda hatalar görülmektedir. Yaş yapıda görülen aglomerler üniform olmayan bir sinterlenmiş ürüne neden olmaktadır. Tablo 3.5’de yüksek saflıktaki alüminanın fiziksel ve mekanik özellikleri verilmektedir [52].

Tablo 3.5. Yüksek saflıktaki alüminanın fiziksel ve mekanik özellikleri [52]

| | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| Termal iletkenlik katsayısı | 28W/mK |
| Yoğunluk | 3,98 Mgm ⁻³ |
| Ergime sıcaklığı | 2030 °C |
| Elastik modülü | ~360 GPa |
| Genleşme katsayısı | 7-8.8x10 ⁻⁶ m/K |
| Spesifik yüzey alanı | 115 m ² g ⁻¹ |
| Mikrosertlik | 25GPa |

3.7.1. Al₂O₃'ün kullanım alanları

Yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarının başında korozif olan ve olmayan pompa salmastraları, musluk ve vana contaları, tekstil sektöründe kullanılan iplik kılavuzları, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya dirençli plaka kaplamaları, biyolojik amaçlı metalleri taşlamada kullanılan taşlama elamanları sayılabilir.

Al₂O₃'ün askeri bir uygulaması roket ve uçak kısımlarında kullanılan radar dalgalarına geçirgen radomeler şeklinde kendini gösterir [52].

3.8. Al₂O₃-TiB₂ Kompoziti

Alumina, yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, ısıl kararlılık ve korozyon direncine sahip bir seramik malzemedir. Alumina aşınmaya dayanıklı malzemeler ve kesici takımlar gibi çok geniş kullanım alanına sahiptir. Ancak bu malzemeler nispeten daha düşük ısıl şok direncine, zayıf sinterlenebilme ve kırılma özelliğine sahip olmalarından dolayı yapısal uygulama alanları sınırlıdır. Bu malzemelerden kompozit üretilerek bu problemler azaltılmaktadır. Son yıllarda, Al₂O₃ matris içersine TiC, TiN, TiB₂, ZrO₂, SiC gibi takviye faz ilave edilerek Al₂O₃ esaslı seramik takım malzemeleri üretim konusuna yoğunlaşmıştır [4,53].

TiB₂ mükemmel yapıya ve Al₂O₃ ile termodinamik olarak uyuma sahip olduğundan dolayı ikinci faz olarak seçilebilecek mükemmel bir malzemedir. Ayrıca TiB₂ partikülleri çok yüksek sertlik ve kırılmazlık sergilemektedir [4].

Al₂O₃-TiB₂ kompoziti, kompozitin bileşenlerini oluşturan saf Al₂O₃ ve TiB₂'nin gelişmiş özelliklerini sergilemektedir. Tablo 3.6'da Al₂O₃-TiB₂ kompozitinin özellikleri ile Al₂O₃ ve TiB₂'nin özellikleri verilmektedir [54].

Tablo 3.6. Al₂O₃-TiB₂ kompozitinin özellikleri ile Al₂O₃ ve TiB₂'nin özelliklerinin kıyaslanması [54]

| | Al ₂ O ₃ -TiB ₂ | Al ₂ O ₃ | TiB ₂ |
|---|--|---|------------------|
| Yoğunluk (g/cm ³) | 4.12 | 3.99 | 4.52 |
| Basma mukavemeti (MPa) | 2470 - 3032 | 2470 - 2730 | 3388 - 3736 |
| Vickers sertlik (GPa) | 15 - 30 | 15 - 20 | 15 - 36 |
| Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2}) | 3.6 - 6.7 | 5.7 - 6.3 | 6.7 - 8.0 |
| Elektriksel direnç (μohm.cm) | 1x10 ²¹ - 8x10 ²¹ | 1x10 ²¹ - 1x10 ²² | 8.99 - 17 |
| Isıl iletkenlik (W/m.K) | 28.8 - 48.1 | 28.8 - 31.2 | 77.8 - 96.0 |
| Ergime Noktası (°C) | 2096 - 2350 | 2004 - 2096 | 2916 - 3045 |

Darbe dayanımı malzemelerin dış etkenlere karşı göstermiş olduğu direnç yeteneğidir. $Al_2O_3-TiB_2$ kompoziti yüksek darbe dayanım özelliğine sahiptir. Bu özellik bu malzemeyi uzay gemilerinde meteor koruyucu olarak kullanılmasına yönelik aday malzeme yapmaktadır. Bu malzeme yüksek aşınma direncine sahip olduğundan dolayı otomobil ve uçakların fren sisteminde kullanımını düşündürmektedir [54].

Sertlik, kırılma tokluğu ve mukavemet zırh malzemelerinin karakteristik özellikleri olarak kabul edilmektedir. $Al_2O_3-TiB_2$ kompozitinin askeri zırh üretiminde kullanılmak istenmesinin sebebi, TiB_2 seramik zırhlara nazaran daha düşük üretim maliyetine sahip olması ve hemen hemen aynı performansı sergilemesidir [54].

Fren ve fren sistemini oluşturmak için malzemelerin sahip olduğu sertlik, ergime derecesi ve aşınma direnci önemli özelliklerdir. Yüksek hıza ulaşabilen ve kısa fren mesafesine sahip araçların fren sisteminde $Al_2O_3-TiB_2$ gibi sert ve yüksek ergime derecesine sahip malzemeler kullanılmaktadır [54].

Bir malzemenin yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir olması o malzemenin spesifik sıcaklığına ya da sıcaklık değişime karşı vermiş olduğu tepkiye bağlıdır. Ancak, ergime noktası gibi ısı özellikleri ve ısı iletkenlik sadece yüksek sıcaklık uygulamaları için gerekli özellikler değildir. Bir malzemenin yüksek sıcaklık uygulamalarında hava ya da diğer oksitleyici ortam şartlarında kullanımı düşünüldüğünde bu malzemenin oksidasyon direnci ve davranışı çok önemli olmaktadır [54].

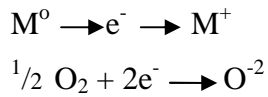
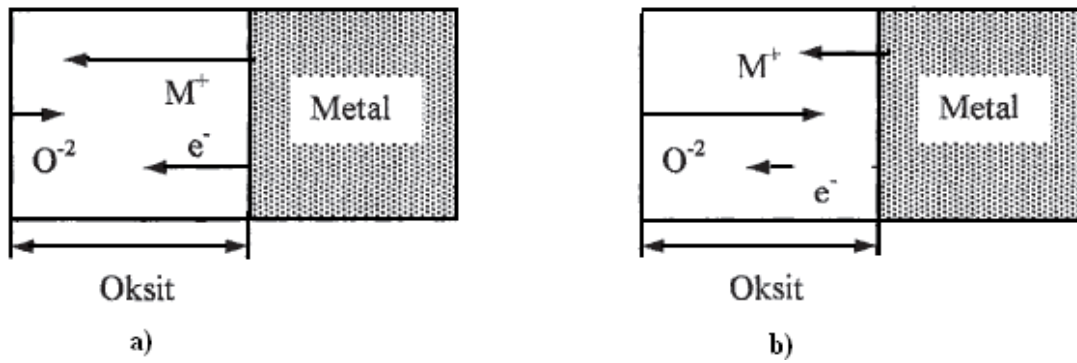
$Al_2O_3-TiB_2$ kompozitinin oksidasyon özelliği detaylı olarak araştırılmamasına karşın bu malzemenin $2000^{\circ}C$ üzerinde ergime derecesine sahip olduğu ve ısı iletkenlik özelliği Al_2O_3 'e benzer olduğu bilinmektedir [54].

3.9. Oksidasyon

3.9.1. Metal esaslı malzemelerin oksidasyonu

İçinde yaşadığımız atmosferin oksitleyici karakterde olduğunu bilmekteyiz. Bu nedenle yer kabuğunu oluşturan bileşenlerin tümü kararlı bir yapıya sahip olan oksitler, silikatlar, alüminatlar, veya diğer oksijen bileşikleridir. Buna karşılık altının dışındaki diğer metaller kararlı olmayıp hava ile temas ettiklerinde oksitlenmektedirler. CF_2 esaslı polimerlerin dışındaki polimerlerde kararlı değildirler [55].

Bir metalin oksidasyonu için zorlayıcı kuvvet, oksit oluşumu için serbest enerjideki değişime bağlıdır. Oluşacak oksit tabakasının kalınlığı ve oksit miktarı, yalnızca olayın termodinamiğine bağlı değil kompleks kinetik ve mikroyapısal yaklaşımlara da bağlıdır. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi oksidasyon sırasında iki benzer meydana gelmektedir. Metal oksit ara yüzeyinde nötral metal atomları elektronlarını kaybeder ve oksit tabakası içersinden geçip, oksit-çevre ara fazına ulaşacak iyonlar haline gelmektedirler. Serbest kalan elektronlar, oksit boyunca hareket eder ve yüzeyde oksijen moleküllerinin, oksijen iyonlarına indirgenmesine yardımcı olur. Şayet metal kanyonlar, oksijen anyonlarından daha hızlı hareket ederlerse (Fe, Cu, Cr,Co gibi) oksit oluşumu, oksit-çevre ara fazında meydana gelmektedir. Aksi durumda yani metal iyonları oksijen iyonlarından daha yavaş hareket ediyorlarsa, oksit oluşumu oksit-metal ara fazında meydana gelmektedir (Ti, Zr, Si gibi). Önemli bir farklılık Al_2O_3 ve SiO_2 gibi oksitlerde gözlemlenmektedir. Bu tip koruyucu oksitlerde, elektron hareketinin kolayca meydana gelmemesinden dolayı oksitlenme olayı çok daha yavaş ilerlemektedir [55].



Şekil 3.10. Oksitlenme mekanizması ve reaksiyonları a) Oksit-çevre ara fazında oksit oluşumu, b) Oksit-metal ara yüzeyinde oksit oluşumu [56]

3.9.2. Oksidasyon termodinamiği

Bir metalin oksitlenmesi sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucu sistemin serbest enerjisinde (G) bir değişim meydana gelmektedir. Serbest enerjideki bu değişim, oksitlenme reaksiyonu sırasında dışarıya karşı yapılan ve absorbe edilen işe eşdeğerdir. Oksitlenme olayının meydana gelmesi için, sistemin serbest enerjisindeki değişim negatif olması gerekmektedir. Aksi halde oksitlenme meydana gelmez. ΔG serbest enerji değişimi aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir [55].

$$\Delta G = G_2 (\text{reaksiyondan çıkan ürünler}) - G_1 (\text{reaksiyona giren maddeler})$$

Hemen hemen tüm oksitlerin oluşumu için gerekli olan serbest enerji değişimi negatiftir. Buradan da oksitlerin atmosfer içinde kararlı ve dayanıklı olup, metallerin ise dayanıklı olmadığı sonucu çıkmaktadır. Bu ise oksitlenmenin devamlı olacağını göstermektedir. Standart serbest enerji değişimi için aşağıdaki örnekler verilebilir;

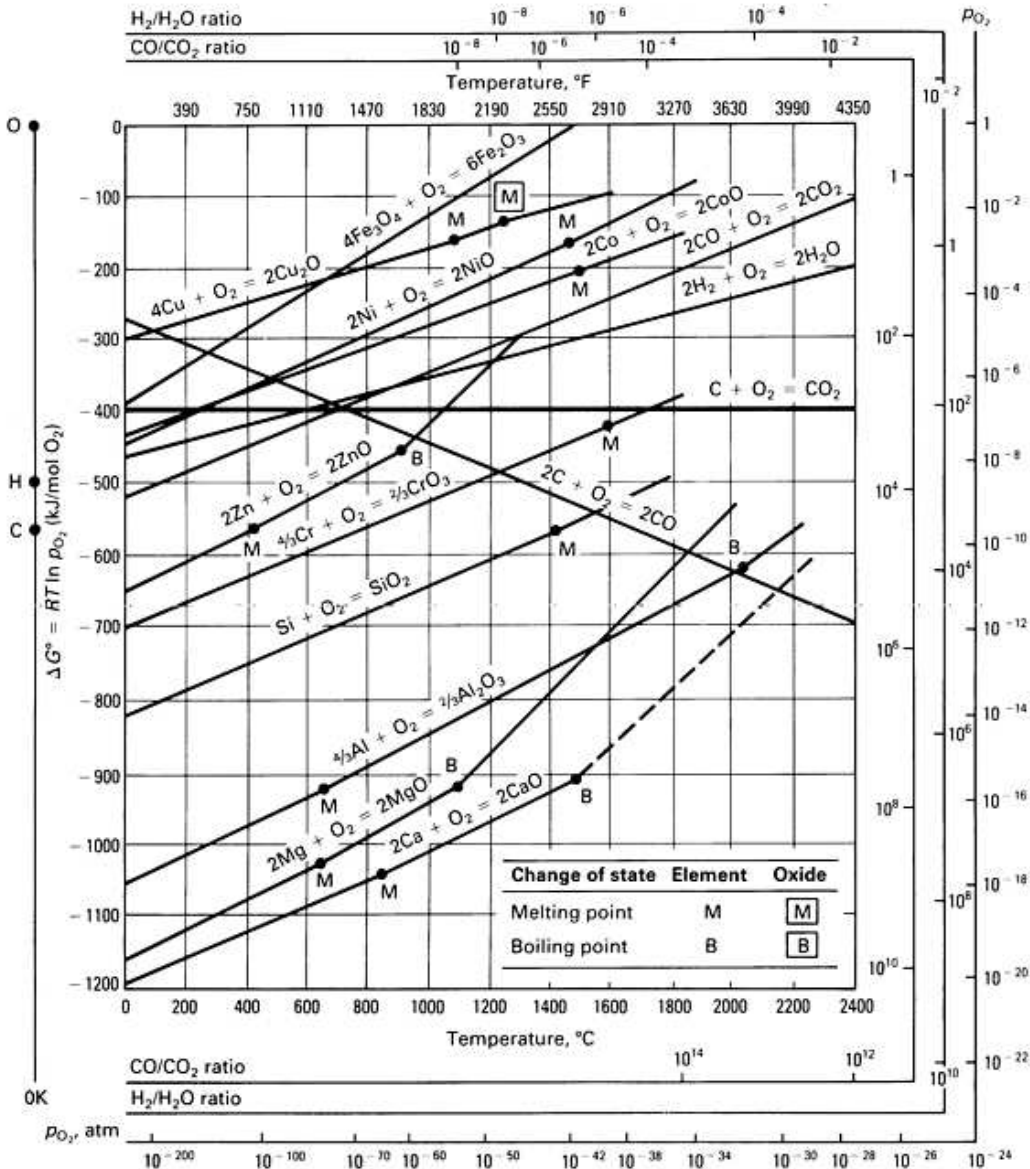


1 ve 2 numaralı reaksiyonların standart serbest enerjilerinin negatif ve oldukça büyük olması magnezyum ve bakırın havalandırılmış su ortamında oksitlenme eğilimlerinin büyük olduğunu göstermektedir. Magnezyum için standart serbest oluşum enerjisinin daha fazla negatif olması, magnezyumun oksitlenme eğiliminin daha yüksek olduğunu göstergesidir. 3 numaralı reaksiyonda ise serbest oluşum enerjisinin pozitif olması bu reaksiyonun kendiliğinden oluşmasının imkansız olduğunu göstermektedir [55]. Aşağıdaki Tablo 3.7’de oksitlerin serbest oluşum enerjileri verilmektedir.

Tablo 3.7. 273K’da oksitlerin oluşum enerjileri [57]

| Malzeme(oksit) | Enerji kJ/mol ⁻¹ | Malzeme(oksit) | Enerji kJ/mol ⁻¹ |
|---|-----------------------------|---|------------------------------|
| Berilyum (BeO) | -1182 | Kalay (SnO) | -500 |
| Magnezyum (MgO) | -1162 | Nikel (NiO) | -430 |
| Alüminyum (Al ₂ O ₃) | -1045 | Kobalt (CoO) | -422 |
| Zirkonyum (ZrO ₂) | -1028 | Çoğu polimerler CFRP | -400 |
| Uranium (U ₃ O ₈) | -1000 | Elmas, grafit (CO ₂) | -389 |
| Titanyum (TiO) | -813 | Tungsten karbür sermet (WO ₃ + | -349 |
| Silisyum (SiO ₂) | -826 | Kurşun (Pb ₃ O ₄) | -309 |
| Tantal (Ta ₂ O ₅) | -764 | Bakır (CuO) | -254 |
| Niobiyum (Nb ₂ O ₅) | -757 | GFRP | -200 |
| Krom (Cr ₂ O ₃) | -701 | Platin (PtO ₂) | -160 |
| Çinko (ZnO) | -636 | Gümüş (Ag ₂ O) | -5 |
| Silisyum nitrür (3SiO ₂ +2N ₂) | -629 | PTFE | 0 |
| Silisyum karbür (SiO ₂ + CO ₂) | -580 | Altın (Au ₂ O ₃) | +80 |
| Molibden (MoO ₂) | -584 | Alkali halojenler | +100 - +1400 |
| Tungsten (WO ₃) | -510 | Manyezit (MgO) | } pozitif ve yüksek değerler |
| Demir (Fe ₃ O ₄) | -508 | Silis (SiO ₂) | |
| | | Alümina (Al ₂ O ₃) | |
| | | Berilya (BeO) | |

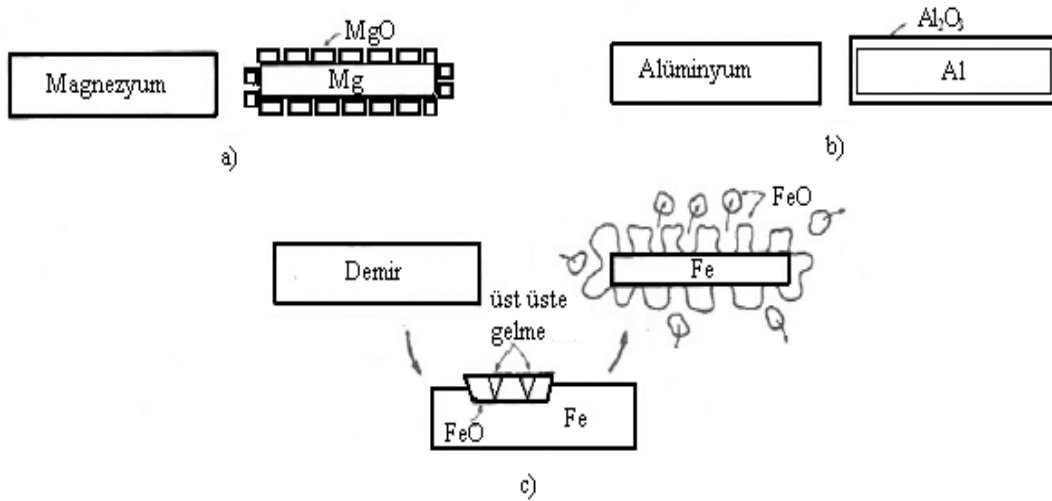
Metallerin çoğu doğada oksitler halinde veya bileşikler halinde bulunduğu için, metalin oksitinin serbest enerji değeri daha negatif olacaktır. Dolayısıyla serbest enerji daha negatif ise metal oksitlenecek ya da serbest enerji daha pozitif ise metal oksitlenmeyecektir. Oksit oluşumu için standart serbest enerji değerlerinin verildiği Ellingham diyagramı Şekil 3.11’de görülmektedir [58].



Şekil 3.11. Sıcaklığın fonksiyonu olarak oksitlerin oluşum standart serbest enerjileri [59]

3.9.3. Oksit tabakalarının büyüme mekanizması

Oksit filminin tipi, oksidasyonun olduğu hızı ve oksitin metali pasif yapmaya neden olup olmadığını belirtmektedir. Nispi oksit ve metal hacmine bağlı olarak üç tip davranış gözlemlenmektedir. Bu davranış tipleri Şekil 3.12’de verilmektedir. Bu oran, aşağıdaki oksidasyon reaksiyonları için Pilling-Bedworth eşitliğinden belirlenmektedir [17].



Şekil 3.12. Metal ve oksidin arasındaki hacim oranına bağlı olarak üç tip oksit oluşmaktadır a) Magnezyum gözenekli bir oksit filmi oluşturmaktadır. b) Alüminyum koruyucu yapışkan gözeneksiz oksit filmi oluşturmaktadır. c) Demir yüzeyden dökülen ve zayıf bir koruma sağlayan bir oksit filmi oluşturmaktadır [17].

Pilling-Bedworth oranı;

$$P-B \text{ oranı} = \frac{\text{oksitlenme ile olan oksitin hacmi}}{\text{oksitlenme ile tüketilen metalin hacmi}} = \frac{(M_{\text{oksit}})(\rho_{\text{metal}})}{n(M_{\text{Metal}})(\rho_{\text{oksit}})} \quad (3.33)$$

Burada M; atomik veya moleküler kütleyi, ρ ; yoğunluğu ve n ise oksitteki metal atom sayısını tanımlamaktadır. P-B oranı 1’den küçük ise metal oksit gözenekli olacak ve tabaka koruyucu olmayacaktır (örneğin; Mg). Oran 1’den çok büyük ise basma kuvvetleri meydana geleceğinden, oluşan oksit tabakası çatlayarak dökülme

eğiliminde olacaktır; ve oran 1'e yakınsa ve ayrıca tabaka iyi yapışma, yüksek ergime noktası, düşük buhar basıncı, düşük kırılgenlık, elektrik iletkenliği, düşük difüzyon katsayısı özelliklerine sahip ise oluşan oksit tabakası koruyucu olacaktır [58]. Pek çok metal-oksit kombinasyonları için Pilling-Bedworth örnekleri Tablo 3.8'de gösterilmektedir [17].

Tablo 3.8. Bazı metal-metal oksit sistemleri için Pilling-Bedworth oranları [17].

| Metal ve oksit | Oksit yoğunluğu (Mg m ⁻³) | Pilling-Bedworth Oranı |
|-----------------------------------|--|---------------------------|
| Mg-MgO | 3.6 | 0.8 |
| Al-Al ₂ O ₃ | 4.0 | 1.3 |
| Ti-TiO ₂ | 5.1 | 1.5 |
| Zr-ZrO ₂ | 5.6 | 1.5 |
| Fe-Fe ₂ O ₃ | 5.3 | 2.1 |
| Cr-Cr ₂ O ₃ | 5.1 | 2.1 |
| Cu-Cu ₂ O | 6.2 | 1.6 |
| Ni-NiO | 6.9 | 1.6 |
| Si-SiO ₂ | 2.7 | 1.9 |
| U-UO ₂ | 11.1 | 1.9 |
| W-WO ₃ | 7.3 | 3.3 |

Demir ısıtıldığı zaman sıcaklığa bağlı olarak iki oksit tabakası oluşmaktadır. 575 °C'nin üzerinde oksit tabakası sırayla FeO, Fe₃O₄ ve en dışta Fe₂O₃ tabakalarını içermektedir. 575 °C'nin altında ise FeO karalı değildir ve sadece Fe₃O₄ ve Fe₂O₃ tabakaları mevcuttur. Sıcaklık düştükçe Fe₃O₄ tabakasının kalınlığı azalır ve sadece Fe₂O₃ tabakası bulunmaktadır. Tek cins tabaka, farklı cins tabakaların yer almasından daha koruyucu özellik göstermektedir [55].

3.9.4. Oksidasyon hızı

Metal ve alaşımlarının oksitlenme hızları genellikle birim alandaki ağırlık değişimi ile ölçülmektedir. Metal yüzeyine sürekli bir oksijen yayılımı söz konusu ise

oksidasyon hızı lineerdir. Oluşan oksidasyon tabakası gözeneklidir ve kolay çatlamaktadır (örneğin; Mg) [17,58]

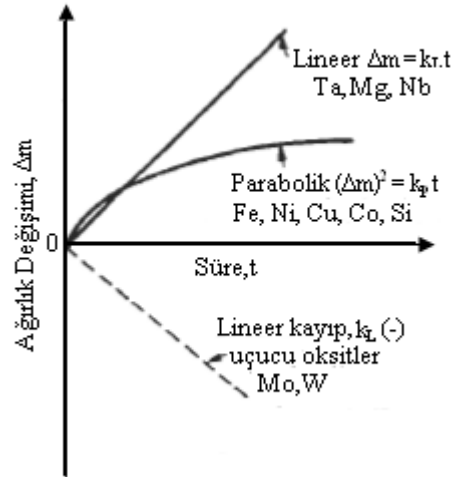
$$\Delta m = k_L t \quad (3.34)$$

Burada Δm ; ağırlık değişimini, t ; süreyi, k_L ise kinetik sabitini ifade etmektedir. Şekil 3.13'de oksidasyon hız eğrileri verilmektedir. k_L genellikle pozitif değerdir (fakat malzemelerden bir kaçını kısa sürede buhar fazına geçtikleri için ağırlık kaybederler bu nedenle k_L sabiti negatif değere sahip olmaktadır) [57].

Metallerin oksitlenme hızını elektron veya iyonların difüzyonu kontrol ediyorsa (Fe, Cu, Ni, Co gibi) hız paraboliktir [58].

$$(\Delta m)^2 = k_p t \quad (3.35)$$

Burada ise k_p diğer kinetik sabiti ifade etmektedir. Bu değer her zaman pozitifdir [57].

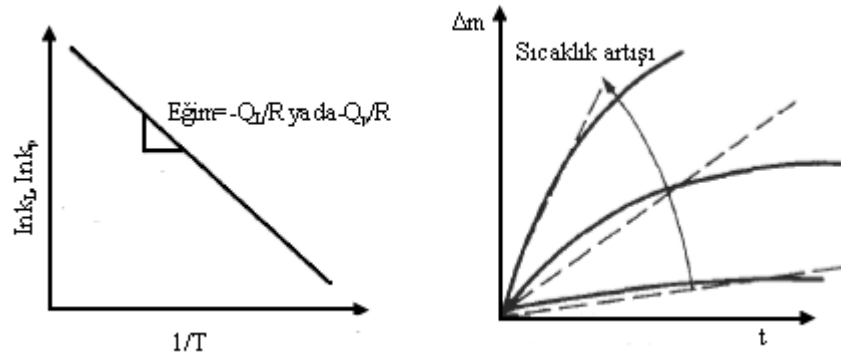


Şekil 3.13. Oksidasyon hız eğrileri [57].

Arrhenius eşitliğine göre oksidasyon hızı şekil 3.14’de verilmektedir. k_L ve k_p kinetik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi;

$$k_L = A_L e^{-Q_L/RT} \text{ ve } k_p = A_p e^{-Q_p/RT} \quad (3.36)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir. Burada A_L , A_p , Q_L ve Q_p kinetik sabitleridir.



Şekil 3.14. Oksitlenme hızları, Arrhenius eşitliğine göre sıcaklık artmaktadır [57].

Oksitlenme sırasında ya pozitif değerlikli metal iyonları ve elektronlar yüzeye doğru yayınarak oksijen iyonları ile karşılaşacak ya da oksijen iç kısma doğru yayınarak pozitif değerlikli metal iyonları ile iç kısımda karşılaşacaktır. Oksijen konsantrasyonu gradyanı, c/x (c : oksijenin havadaki konsantrasyonu ve x : oksit filminin kalınlığını göstermektedir) ve filmin ilerleme hızı dx/dt , oksit filmine yayınan atomların akışı ile orantılıdır[55]. Böylece I.Fick Kanunu’na göre;

$$\frac{dx}{dt} \propto D \frac{dc}{dx} \quad (3.37)$$

ifade edilmektedir. Burada D yayınma katsayısını ifade etmektedir. Bu denklem zamana göre integre edildiğinde;

$$x^2 = k_p t \quad (3.38)$$

eşitliği elde edilmektedir. Burada $k_p \propto D_0 e^{-Q/RT}$ dir. Bu eşitliğe göre, bazı oksit filmlerinin neden koruyucu özellik taşıdığını anlamak kolaylaşmaktadır. Düşük yayınma katsayısı ve yüksek ergime sıcaklığına sahip oksit filmleri diğerlerine

kıyasla daha koruyucu karakterdedir. Bu nedenle Al_2O_3 alüminyum, Cr_2O_3 krom ve SiO_2 silisyumu koruyucu özellikte filmler oluşturmaktadır. Buna karşılık Cu_2O ve FeO 'nun ergime noktası düşük olduğundan daha az koruyucu özelliğe sahiptir. Ayrıca bir başka önemli sebep daha mevcuttur, bu da; Al_2O_3 filminin yalıtkan olmasıdır (elektrik direnci FeO 'nun direncinden 10^9 daha fazladır). Bu nedenle elektronların filmi geçerek metalle reaksiyona girmesi zordur. Diğer taraftan MoO_3 , WO_3 gibi bazı oksitler çok uçucudur. Mo ve W'ın yüksek sıcaklıkta oksidasyonun da oluşan oksitler hemen buharlaşır ve oksitlerin koruyucu etkisi ortadan kalkmaktadır. Dolayısıyla bu malzemelerde oksitlenme hızla devam eder ve malzeme kaybı da o oranda fazla olmaktadır [55].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Alumina, yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, ısı kararlılık ve korozyon direncine sahip bir seramik malzemedir. Alumina aşınmaya dayanıklı malzemeler ve kesici takımlar gibi çok geniş kullanım alanına sahiptir. Ancak bu malzemeler nispeten daha düşük ısı şok direncine, zayıf sinterlenebilme ve kırılma özelliğine sahip olmalarından dolayı yapısal uygulama alanları sınırlıdır. Bu malzemelerden kompozit üretilerek bu problemler azaltılmaktadır. Son yıllarda, Al_2O_3 matris içersine TiC, TiN, TiB_2 , ZrO_2 , SiC gibi takviye faz ilave edilerek Al_2O_3 esaslı seramik takım malzemeleri üretim konusuna yoğunlaşmıştır [4,53].

TiB_2 mükemmel yapıya ve Al_2O_3 ile termodinamik olarak uyuma sahip olduğundan dolayı ikinci faz olarak seçilebilecek mükemmel bir malzemedir. Ayrıca TiB_2 partikülleri çok yüksek sertlik ve kırılmazlık sergilemektedir [4].

Tüm bu özellikler TiB_2 'yi ve TiB_2 'nin kompozitlerinin (örneğin $TiB_2-Al_2O_3$ gibi) önemini arttırmaktadır. Bu malzemeler kesici takımlar, aşınmaya karşı dirençli parçalar ve hafif zırh gibi çeşitli uygulama alanlarında çok önemli yer tutmaktadır [44].

4.2. Deneysel Çalışmalar

4.2.1. Kullanılan tozlar

Deneysel çalışmaların ilk aşaması olan metalotermik redüksiyon deneyleri için Tablo 4.1’de genel özellikleri verilen TiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 ve Al tozları kullanılmıştır. B_2O_3 , Marmara Metal firmasının borik asidinin (H_3BO_3) çelik pota içinde $800\text{ }^\circ\text{C}$ ’de kalsinasyonu ile üretilmiştir. Üretilen B_2O_3 soğumasını takiben çelik potadan çıkartılıp öğütülmüş ve $38\text{ }\mu\text{m}$ lik elekten geçirilmiştir. Kullanılan TiO_2 tozu Eczacıbaşı firmasından temin edilmiştir ve $0.31\text{ }\mu\text{m}$ toz boyutuna sahiptir. Alüminyum tozu Goodfellow Cambridge Ltd. (İngiltere) isimli firmadan temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan tozların bileşim ve boyutları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Kullanılan tozların genel özellikleri [50,54,60]

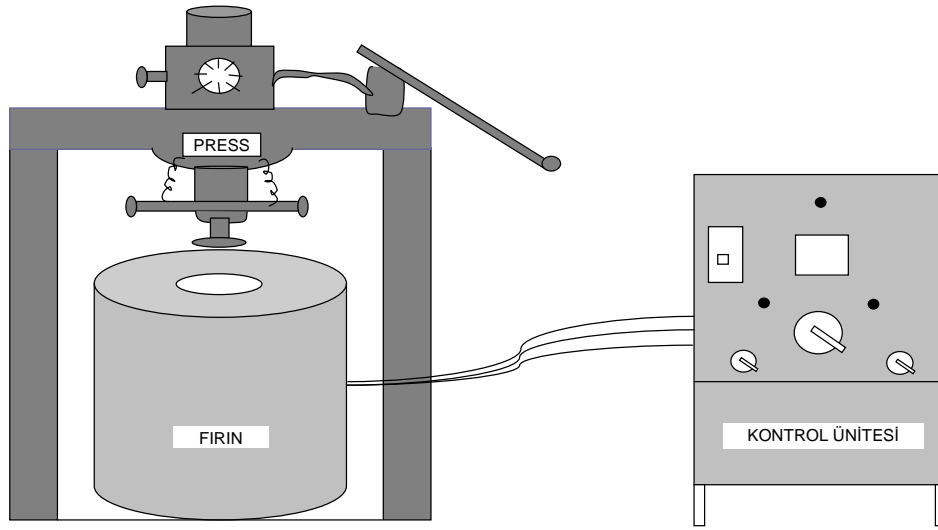
| | Al | Al_2O_3 | TiO_2 |
|---|--|---------------|--|
| Yoğunluk (g/cm^3) | 2.7 | 3.98 | 4 |
| Poisson oranı | Yumuşak Sert Polikristal - - 0.345 | 0.22 | 0.27 |
| Elastik modülü (GPa) | - - 70.6 | ≈ 360 | 230 |
| Elektriksel direnç ($\mu\text{ohm.cm}$) | 2.67 ($20\text{ }^\circ\text{C}$) | $>10^{14}$ | 10^{12} ($25\text{ }^\circ\text{C}$) |
| Termal Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) | 23.5 ($0-100\text{ }^\circ\text{C}$) | 7- 8.8 | 9 ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) |
| Termal İletkenlik ($\text{W}/\text{m K}^{-1}$) | 237 ($0-100\text{ }^\circ\text{C}$) | 28 | 11.7 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) |
| Ergime sıcaklığı ($^\circ\text{C}$) | 660 | 2030 | 1640 |

Tablo 4.2. Deneyleerde kullanılan tozların bileşim oranları ve boyutları [50,54,60]

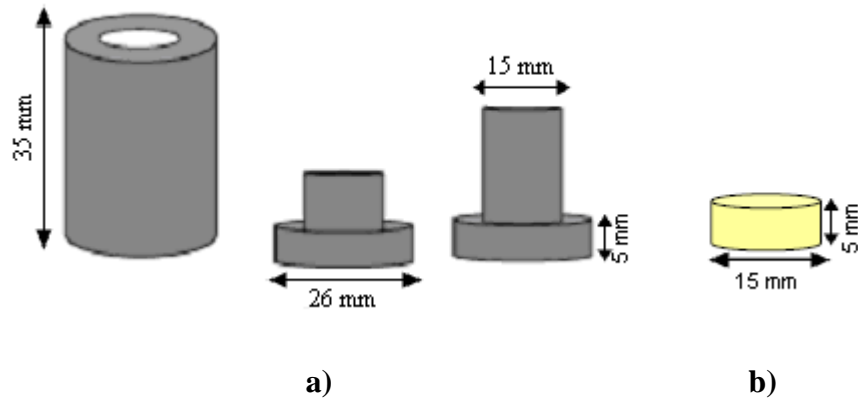
| Başlangıç tozları | Safılık (%) | Toz boyutu (μm) | Malzeme bileşim oranları | |
|--------------------------------|-------------|------------------------------|--------------------------|------------------|
| | | | 1.Bileşim (ağ.%) | 2.Bileşim (ağ.%) |
| TiO ₂ | 98.8 | ≈ 0.31 | 33.4 | 22.5 |
| Al | 99 | <15 | 37.5 | 38.07 |
| B ₂ O ₃ | 99.9 | $\approx 29,4$ | 29.1 | 29.43 |
| Al ₂ O ₃ | 100 | ≈ 0.32 | - | 10 |

4.2.2. Numunelerin üretiminde kullanılan cihazlar

Basınç destekli hacim yanma sentezi yöntemi ile kompozit malzemelerin üretimi sırasında basınç uygulamak amacıyla 600 kg/cm^2 'ye kadar basınç uygulayabilen tek eksenli hidrolik pres ile birlikte, işlem sıcaklığına ısıtma için açık atmosferli, ısıtma hız kontrollü elektrik direnç fırını kullanılmıştır. Deney düzeneği şematik olarak Şekil 4.1'de verilmiştir. Numunelerin üretiminde kullanılan çelik kalıp ve üretilen numunelerin şematik gösterimi Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Basınç destekli hacim yanma sentezi deney düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 4.2. Numunelerin üretiminde kullanılan a) çelik kalıp ve b) üretilen numunelerin şematik gösterimi

4.3. Kompozit Malzemelerin Üretimi

Bu çalışmada Ti-Al-B esaslı kompozit üretimi için in-situ indirgen yanma sentezi yöntemi kullanılmıştır. Optimum numune üretim şartlarının belirlenmesi için stokiometrik olarak hazırlanan toz karışımı kalıp içersine yerleştirilerek 150 MPa basınçta preslenerek 1050°C, 1100°C ve 1200°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 ve 4 saat süre ile bekletilmiştir. İşlem sonunda numune fırından çıkartılarak oda sıcaklığına soğutulmuş ve faz analiz incelemeleri yapılmıştır.

4.4. Metalografik İncelemeler

Metalografik incelemeler için üretilen numuneler, standart numune hazırlama yöntemlerine uygun olarak sırasıyla 60, 180, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 meshlik SiC zımpara ile zımpara kademelerinden geçirilmiştir ve sonra 3µm'lık elmas pasta ile parlatılmıştır. Optik mikroskop çalışmaları için numune mikroyapıları, 1HNO₃ + 4HF + 3H₂O bileşimi şeklinde hazırlanan çözelti ile dağlanarak açığa çıkarılmıştır. Hazırlanan numunelerin mikroyapı incelemeleri NIKON ECLIPSE L150 marka optik mikroskop ile gerçekleştirilmiştir.

4.5. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Üretilen numunelerde elde edilen fazların tespiti için RIGAKU D MAX 2200 PC marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Analiz sırasında CuK_α (λ=1,5418°A) ışın demetleri kullanılarak oluşan bileşiklerin tespitinde ASTM kartlarından yararlanılmıştır.

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemesi

Al-Ti-B esaslı toz karışımının yanma sentezi yöntemi ile üretilen kompozit malzemelerin morfolojilerinin incelenmesinde JOEL JSM-6600 marka taramalı elektron mikroskopları (SEM) kullanılmıştır. Farklı morfolojide gözlenen fazlardan noktasal EDS analizleri alınarak elementel değişimler tespit edilmiştir.

4.7. Mikrosertlik

Hacim yanma sentezi yöntemi ile üretilen kompozit malzemelerin sertlik ölçümleri, metalografik olarak hazırlandıktan sonra FUTURE TECH. FM 700 marka mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak 100 gr yük altında gerçekleştirilmiştir.

4.8. Yoğunluk Ölçümü

Numunelerin yoğunluk ölçümleri, suyun kaldırma kuvvet prensibi kullanılarak Precisa XB 220 A marka yoğunluk ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Bu yöntemde, numunelerin tümünün kuru ağırlıkları (W_k) ölçülmüştür. Daha sonra numunelerin tümü su içerisinde kalacak şekilde behere su ilave edilerek bir ocak üzerinde ısıtmaya başlanmış ve kaynama anından itibaren tekrar 5 dakika bekletilerek soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulmuş numunelerin saf su içerisinde askıdaki ağırlığı (W_s) tespit edilmiştir. Bu tartımlar sonucunda Eşitlik 4.1 ve 4.2'den yararlanılarak numunelerin bulk yoğunluğu ve nisbi yüzdesi bulunmuştur.

$$\rho = W_k / [(W_k - W_s) / d_s] \quad (4.1)$$

ρ = bulk yoğunluk, gr/cm³

W_k = numunenin kuru ağırlığı, gr

W_s = numunenin saf su içindeki ağırlığı, gr

d_s = suyun yoğunluğu, gr/cm³

$$\% N.Y = (\rho / d_T) \times 100 \quad (4.2)$$

N.Y = nispi yoğunluk, d_T = teorik yoğunluk

4.9. Oksidasyon Deneyleri

Metalografik olarak hazırlanan numunelerin oksidasyon deneyleri, 10°C/dak ısıtma hızında 600°C, 800°C ve 1000°C sıcaklıklarda 4, 16, 32 ve 64 saat süreyle açık atmosferli elektrik dirençli fırında gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon deneyleri sonrası numunelerin oksidasyon dirençlerinin hesaplanmasında, birim alandaki ağırlık değişim yöntemi kullanılmıştır. İşlem öncesi ve sonrası numunelerin ağırlık ölçümleri 0.0001 gr hassasiyet ve 150 gr ölçüm yapabilme kapasiteli elektronik hassas terazi ile yapılmıştır. Eşitlik 4.3'de verilen formül kullanılarak her bir numunenin parabolik hız sabiti (k_p) değerleri bulunarak Arrhenius eşitliğinden aktivasyon enerji değerleri (Q) hesaplanmıştır.

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = kp.t \quad (4.3)$$

Burada, Δm (gr) , ağırlık farkını, A (cm²), numune yüzey alanını, t ise oksidasyon süresini (sn) ifade etmektedir. Ayrıca oksit oluşumunu ayrıntılı incelemek amacıyla, 600, 800 ve 1000 °C sıcaklıkta 4, 16, 32 ve 64 saat süreyle oksitleme işlemine tabi tutulan numunelerin yüzeyindeki değişimleri tespit etmek amacıyla SEM-EDS analizleri ve 600, 800 ve 1000°C’de 64 saat süreyle oksitlenen numunelerin x-ışınları difraksiyon analizleri yapılmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

5.1. Kullanılan Elementel Tozların Özelliklerinin İncelenmesi

İn-situ sentezleme tekniklerinde kendi kendini destekleyen yanma ile metal veya seramik matrisli kompozit malzemeler üretilebilmektedir. Kompozit içinde meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucu katkılar direk olarak kendiliğinden elde edilmektedir. Bu şekilde üretilen kompozitlerin pek çok üstünlükleri vardır. Örneğin temiz katkı-matris arayüzeyi, ince ve termodinamik açıdan kararlı katkılar, iyi uyumluluk, katkı-matris arayüzeyinde yüksek bağ mukavemeti ve düşük üretim maliyeti gibi [61].

İndirgen yanma sentezi tekniğinde geleneksel yanma sentezi ile termit esaslı reaksiyonun birleştirilmesi ile üretim gerçekleşmekte ve maliyet düşmektedir. Al_2O_3 - TiB_2 kompozitinin üretmek için Ti-B yanma sisteminden faydalanılan Al-TiO₂-B₂O₃ termit karışımı kullanılmıştır. Aluminatermik reaksiyon;

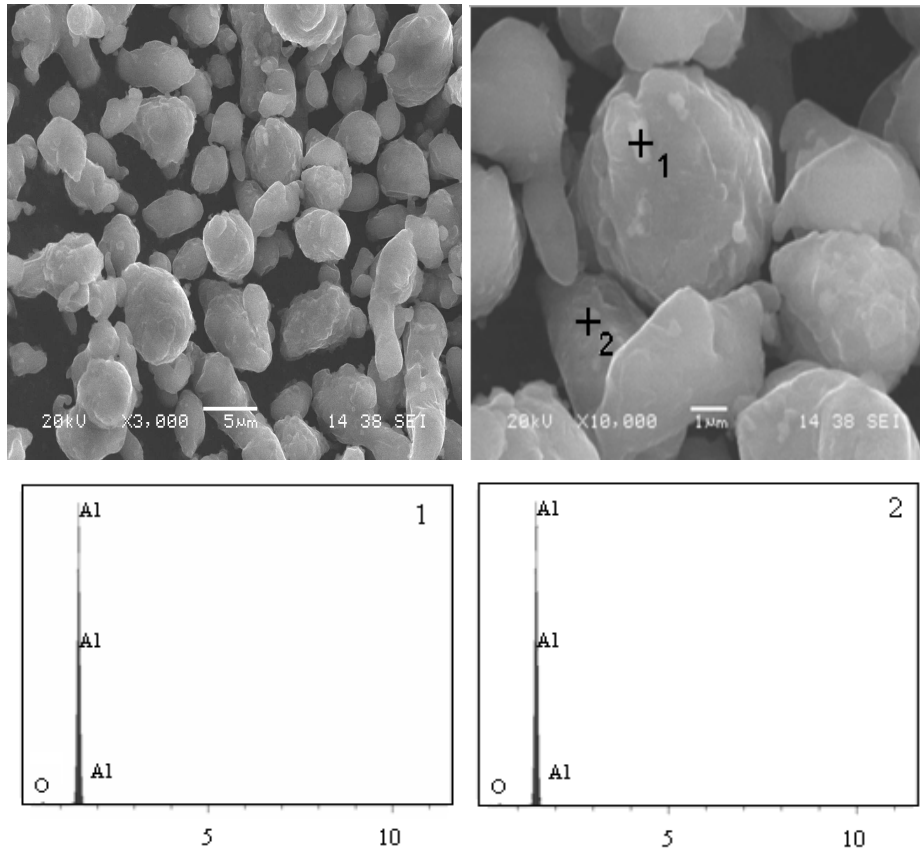


şeklindedir. Yukarıdaki reaksiyona göre üretilen numuneler ile birlikte ayrıca ağ.%10 Al_2O_3 katkı malzemesi ilave edilerek de numune üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu katkı ilavesi kompozit malzemenin mekanik özelliklerini (kırılma tokluğu, darbe direnci, oksidasyon direnci, ...) geliştirmektedir. Ayrıca termit karışıma ilave edilen Al_2O_3 oranının artışıyla birlikte reaksiyon sıcaklığının ve yanma dalgasının hızının düştüğü tespit edilmiştir [36].

Numunelerin üretiminde özellikleri Tablo 4.1'de verilen tozlar kullanılmıştır. Bu tozların büyüklüklerini, safiyetlerini ve toz şeklinin belirlenmesi amacıyla SEM-EDS

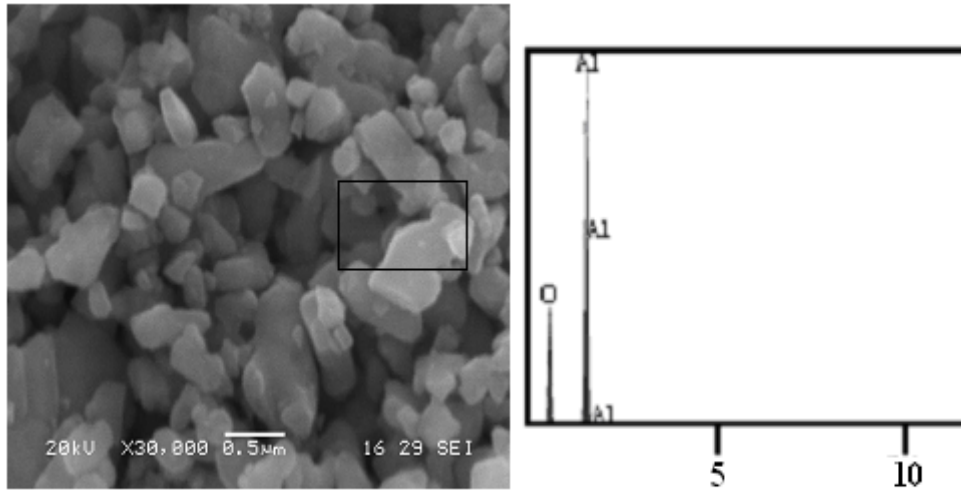
analizleri yapılarak numune üretiminde kullanılan başlangıç toz özellikleri belirlenmiştir.

Analiz sonuçlarına göre atomizasyon yöntemi ile üretilen alüminyum tozunun genel olarak küresel forma yakın olduğu ve 2 farklı noktadan alınan SEM-EDS analiz sonucuna göre çok az oranda oksijen içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 5.1). 1 nolu noktadan alınan EDS analiz sonucuna göre ağı. %91.1 Al ve ağı. %8.9 O, 2 nolu noktada ise ağı. %95.9 Al ve ağı. %4.1 O içerdiği tespit edilmiştir. Alüminyum'un oksijene affinetesinden dolayı toz boyutu 15 μm olan bu metalik tozların yüzeyinde bir miktar Al_2O_3 oluşumu beklenen bir durumdur.



Şekil 5.1. Alüminyum tozunun SEM – EDS analizi

Al_2O_3 tozunun SEM-EDS analizi şekil 5.2’de verilmiştir. Katkı malzemesi olarak kullanılan alumina tozunun genel olarak dörtgen şeklinde köşeli yapıda olup kalın plakalar şeklinde olduğu görülmüştür. SEM görüntüsünden en büyük toz boyutunun yaklaşık olarak $1\mu m$ olduğu ve çok daha ince tozların ($\approx 0.15\mu m$) bulunduğu görülmektedir. SEM-EDS analizinde ise bu tozların ağırlıkça %44.96 alüminyum ve ağırlıkça %55.04 oksijen içerdiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.2. Alumina tozunun SEM – EDS analizi

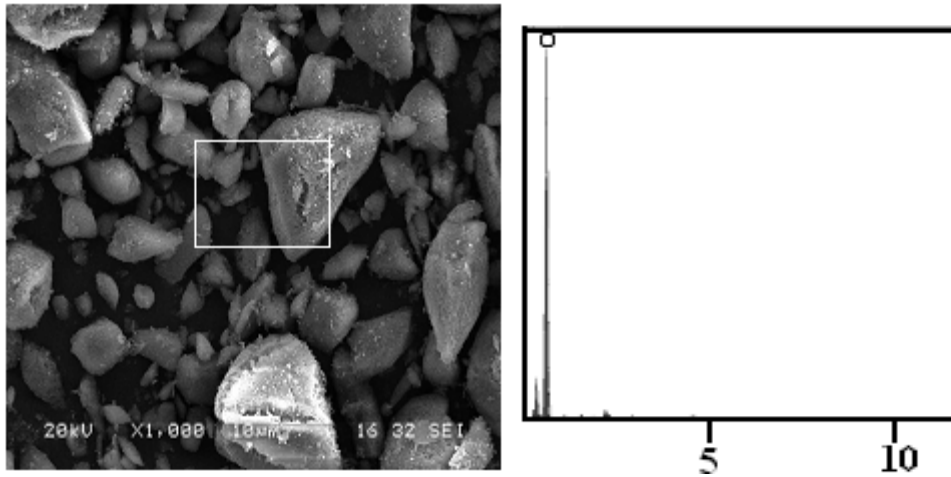
Tablo 5.1. Alümina tozunun noktasal EDS analiz değerleri

| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) |
|---------|-----------------------|
| | 1 |
| O | 55.041 |
| Al | 44.959 |
| Toplam | 100 |

Bor kaynağı olarak kullanılan bor oksitin SEM-EDS analiz görüntüleri Şekil 5.3’de verilmiştir. B_2O_3 , borik asitin $800^\circ C$ ’de yapılan kalsinasyonu ile elde edilmiştir. Borik asit (H_3BO_3) bor oksitin hidrate şekli olarak tanımlanabilir. Ortoborik asit $B_2O_3 \cdot 3H_2O$ veya $B(OH)_3$ şeklinde ve metaborik asit $B_2O_3 \cdot H_2O$ veya HBO_2 şeklinde tanımlanmaktadır. Bor oksit (B_2O_3), ortoborik asit ısıtıldığı zaman sonuç ürün şeklinde elde edilmektedir. Ortoborik asit (H_3BO_3), $100^\circ C$ ’nin üzerinde su moleküllerini kaybetmesiyle metaborik asite (HBO_2) dönüşmekte ve viskoz bir akışkan şeklindeki karışımdan normal atmosfer şartlarında $170^\circ C$ civarında B_2O_3 elde edilmektedir. Orto ve metaborik asitler 104 ve $200^\circ C$ aralığında yüksek

uçuculuğa sahiptir. Ortoborik asit beyaz renkte, triklinik kristal yapılı, ergime noktası 171°C ve yoğunluğu 1.52gr/cm³ dür [33].

Ortoborik asitin kalsinasyonu ile elde edilen bor oksit, camsı faz şeklinde katılaştıktan sonra öğütülmüş ve 38µm lik elekten geçirilmiştir. Gevrek karakterinden dolayı SEM görüntülerinde (Şekil 5.3) iri tozların yüzeyinde çatlakların oluştuğu görülmektedir. SEM-EDS analizinde atom çapının küçük olmasından dolayı bor içeriği tespit edilememiş ancak ağırlıkça %100 oksijen içeriği tespit edilmiştir.



Şekil 5.3. Bor oksit tozunun SEM – EDS analizi

Tablo 5.2. Bor oksit tozunun noktasal EDS analiz değerleri

| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) |
|---------|-----------------------|
| | |
| O | 100.000 |
| Toplam | 100 |

Yapılan bu çalışmada termit karışımında H₃BO₃ yerine B₂O₃ tozu tercih edilmiştir. Karışımında H₃BO₃ tozu kullanılması durumunda;

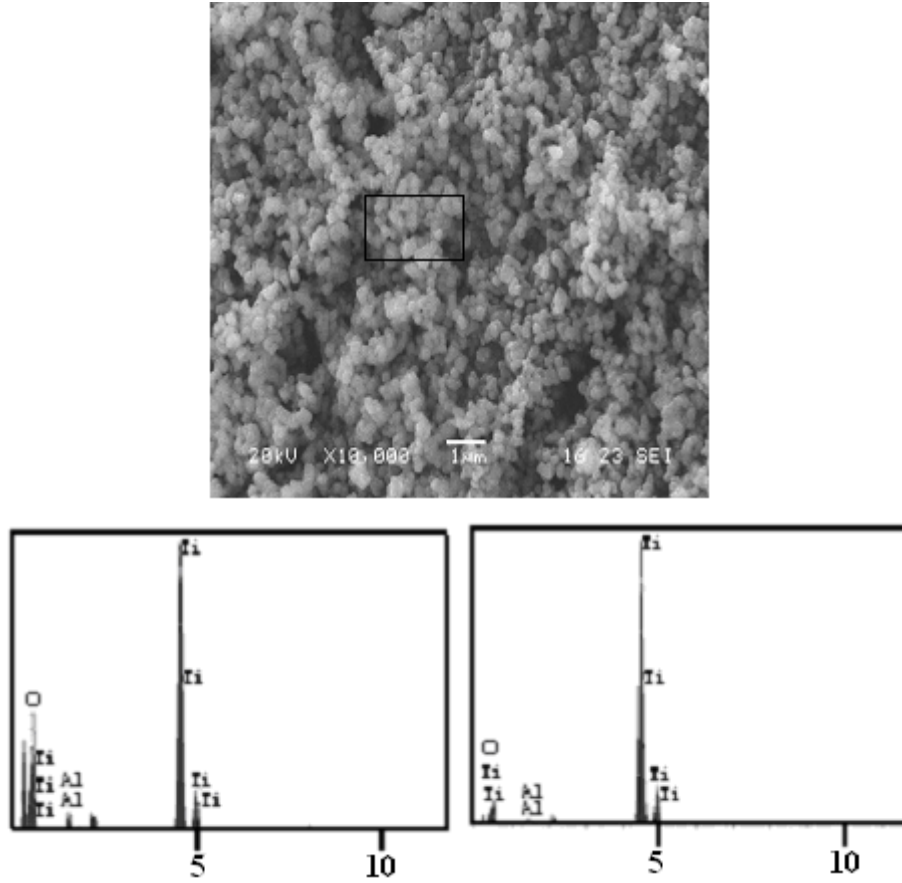


reaksiyonu elde edilmektedir. Bu reaksiyon sonucu elde edilecek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ seramik kompozitinde H_3BO_3 'in ayrışmasından dolayı suyun buharlaşmasıyla ilave kütle kaybı oluşacağından daha poroziteli bir yapı elde edilmektedir [33,44].



Reaksiyonundaki B elementinin yerine B_2O_3 'in kullanılması ekonomik açıdan maliyetin önemli oranda düşürülmesine imkan tanımaktadır. TiO_2 ve B_2O_3 gibi metalik oksitler elementel Ti ve B'dan oldukça ucuzdur. B_2O_3 'ün maliyeti elementel borun maliyetinin çok altında ($<1/100$) ve TiO_2 'de Ti'dan oldukça düşük maliyetlidir ($<1/10$) [35,33,36].

TiO_2 tozunun SEM görüntülerinden (Şekil 5.4) yuvarlak şekle yakın olduğu ve yaklaşık olarak $0.3 \mu\text{m}$ boyutlarında olduğu tespit edilmiştir. Yapılan SEM-EDS analizinde ise eser oranda alüminyum içeriği tespit edilmiştir. Tozun içeriği ağı.%41.48 oksijen, ağı.%57.69 titanyum ve ağı.%0.84 alüminyum olarak analiz edilmiştir.



Şekil 5.4. Titanyum dioksit tozunun SEM – EDS analizi

Tablo 5.3. Titanyum dioksit tozunun noktasal EDS analiz değerleri

| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) | |
|---------|-----------------------|--------|
| | 1 | 2 |
| O | 63.789 | 41.478 |
| Al | 1.232 | 0.837 |
| Ti | 34.980 | 57.685 |
| Toplam | | 100 |

5.2. Metalografik İncelemeler

Metalik oksitlerin kullanıldığı Eşitlik 5.1'deki reaksiyon teknolojik açıdan Eşitlik 5.4'deki reaksiyonundan çok daha önemlidir çünkü oldukça düşük maliyetlidir.

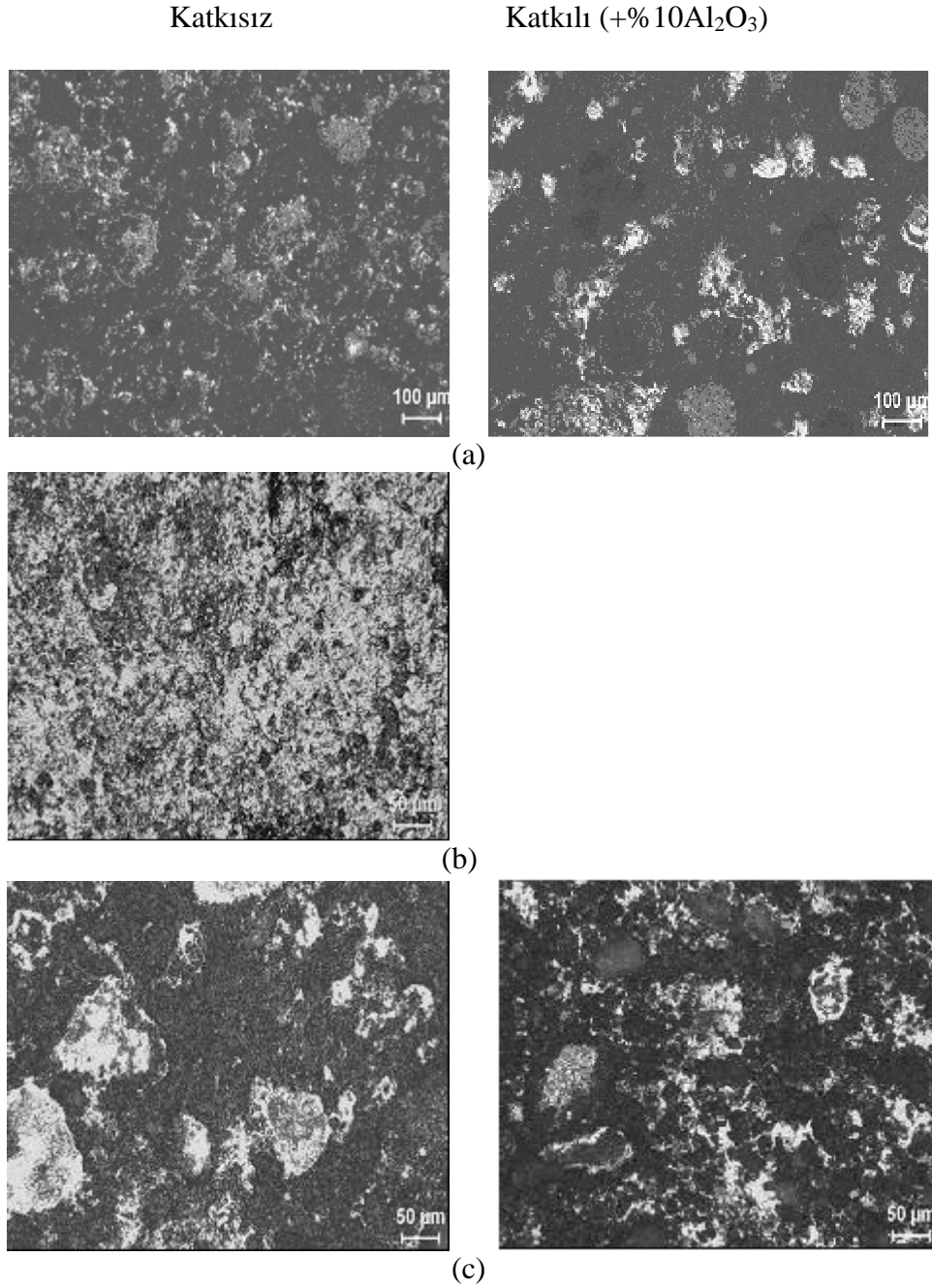


$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiB}_2=5:3$ oranında in-situ seramik matrisli kompozit yukarıdaki reaksiyonla iki adımlı işlemle (SHS+Öğütme+Sıcak presleme) üretilebilmektedir. Reaksiyon sonucu nihai ürünün dönüşümü sırasında $\Delta V=-\%28$ oranında hacim değişimi olmakta ve faz dönüşümü gerçekleştiğinde numunenin oldukça poroziteli olmasına neden olmaktadır [35]. Bu nedenle yoğun numunelerin üretimi için yoğunlaştırma işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Sonradan yapılacak sıcak presleme için hem oldukça yüksek sıcaklıklar (ör: 1900°C) gerekli olmakta hemde ilave işlem olarak maliyeti artırmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada hem daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde hem de faz dönüşümü sırasında yoğunlaştırma işleminin gerçekleştirilip ikinci adım işlemi ortadan kaldırılarak maliyet açısından daha üstün üretim imkanı elde etme hedeflenmiştir.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ in-situ seramik matrisli kompozit Eşitlik 5.5'deki toz karışımından ve bu karışıma ilave edilen ağırlık %10 Al_2O_3 bileşiminden olmak üzere 2 farklı numune üretilmiştir.



Optimum üretim şartlarının belirlenmesi için stokiometrik oranlarda hazırlanan homojen toz karışımlar 150Mpa basınç altında 1050°C ve 1200°C sıcaklıklarda 2 ve 4 saat süreyle bekletilmiştir. Üretilen numunelerin optik mikroyapıları Şekil 5.5 a-c'de verilmiştir.



Şekil 5.5. İki farklı bileşimde üretilen numunelerin mikroyapıları (a) 1050°C'de 2 saat, (b) 1200°C'de 2 saat (c) 1200°C'de 4 saat (dağlayıcı: 4HF+1HNO₃+3H₂O)

Eşitlik 5.5'deki toz karışımından (Katkısız) 1050°C'de sıcaklıkta 2 saat süreyle 150 MPa basınç altında bekletilerek üretilen numunenin optik mikroyapısında (Şekil 5.5a) üç farklı faz yapısı görülmektedir. Koyu renkte matris yapısının içinde dağılmış gri renkte ikinci bir faz ve beyaza yakın renkte, özellikle gri fazın içinde dağılmış çok ince veya küçük üçüncü bir faz gözlenmektedir. Katkılı (+ağ%10 Al₂O₃) toz karışımından benzer şartlarda üretilen numunenin aynı

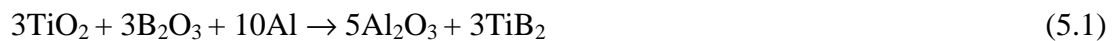
büyütme oranındaki optik mikroyapısında ise ince dağılmış beyaz renkteki faza ilave olarak gri fazın dağılımına benzer şekilde beyaz fazın bulunduğu tespit edilmiştir. Mikroyapı görüntülerinden, numune oldukça yoğun olarak tanımlanabilir.

Katkısız olarak tanımlanan toz karışımının 1200 °C’de 2 saat 150 MPa basınç altında bekletilmesi ile üretilen numunenin optik mikroyapı görüntülerinden (Şekil 5.5b) gri faz miktarının arttığı aynı zamanda beyaz renkteki faz oranının da arttığı görülmektedir. Sonuç olarak bu iki üretim şartlarında genel olarak hedeflenen iki fazlı yapının yerine en az üç fazlı bir yapının oluştuğu ve dönüşümün tamamlanmadığı düşünülmektedir.

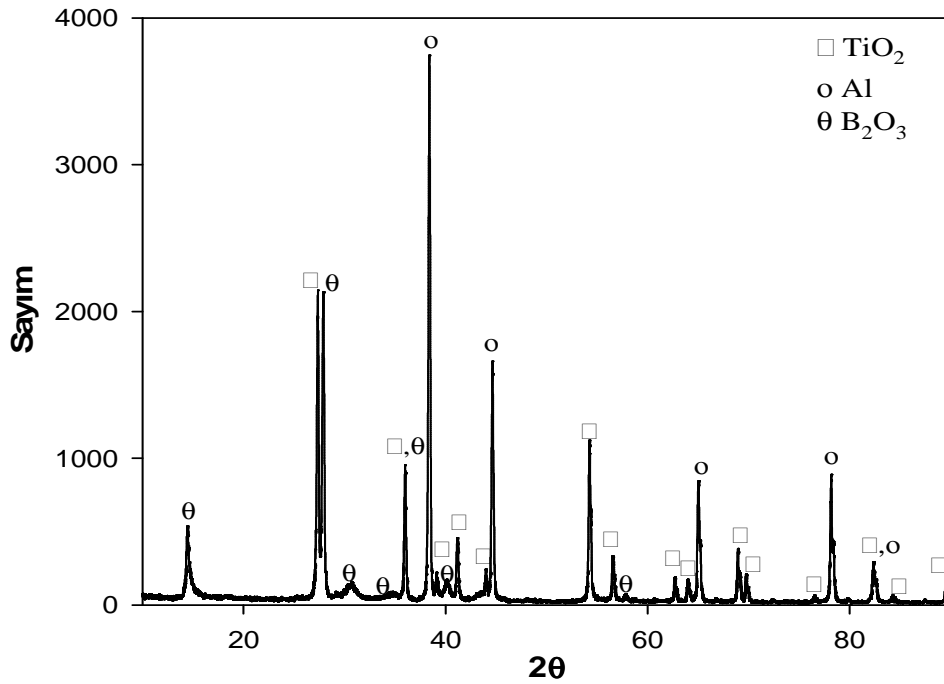
Bu nedenle dönüşümün tamamlanabilmesi ve difüzyon için gerekli süreyi tanıyabilmek için bekleme süresi iki katına çıkarılmış ve 1200°C’ de 4 saat süreyle 150 MPa basınç altında iki farklı bileşimdeki başlangıç toz karışımları bekletilmiştir. Bu üretim şartlarında üretilen numunelerin optik mikroyapı görüntülerinde (Şekil 5.5c) temel olarak 2 farklı renkte faz tespit edilmiştir. Katkılı (+ağ% 10 Al₂O₃) numunedeki beyaz renkteki fazın, koyu renkteki matris fazı içinde daha homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. Uygulanan basıncın etkisi ile mikroyapı görüntülerinden bu numunelerin de oldukça yoğun olduğu düşünülmektedir.

5.3. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Ti-Al-B esaslı kompozit malzemelerin üretimi için aşağıda verilen Eşitlik 5.1’deki reaksiyona uygun stokiometride hazırlanan homojen toz karışımının XRD analizi şekil 5.6’da verilmiştir.

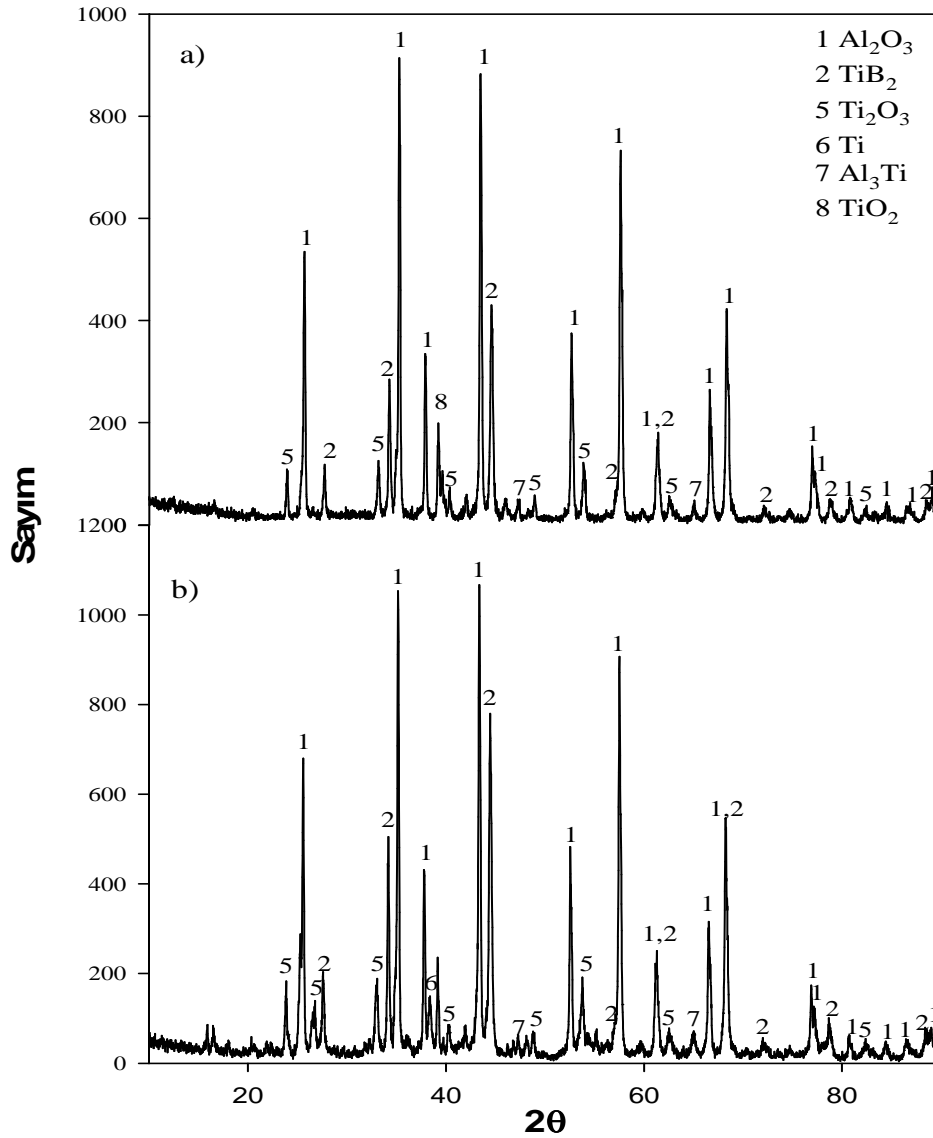


Yapılan analiz sonucuna göre toz karışımını oluşturan TiO₂, Al₂O₃ ve Al pikleri XRD paterninde görülmektedir. Analiz sonucunda toz karışımında empürite tespit edilmemiştir.



Şekil 5.6. $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ toz karışımı x-ışını difraksiyon paterni

Optimum üretim şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde üretilen Ti-Al-B esaslı kompozit numunelerde faz değişimini tespit etmek için x-ışınları difraksiyon analizi kullanılmıştır. $10\text{Al-}3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3\text{TiO}_2$ toz karışımı 150 MPa basınç altında 1050°C ve 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle bekletilerek yapılan üretim işleminde elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 5.7 a,b'de verilmiştir. İki farklı sıcaklıkta üretilen numunelerin Al_2O_3 , TiB_2 , Ti_2O_3 , TiO_2 ve Al_3Ti fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. Ancak 1050°C 'de üretilen numunede bu fazlara ilave olarak eser oranda reaksiyona girmemiş Ti tespit edilmiştir (Şekil 5.7 b). XRD paternlerinden de görüldüğü gibi Al_2O_3 ve TiB_2 fazlarının pik şiddetleri yüksek iken diğer fazların pik şiddetleri daha zayıftır. Bu durum hedeflenen iki fazlı seramik esaslı kompozit faz dönüşümü için sıcaklık ve sürenin yeterli gelmediğini düşündürmektedir.

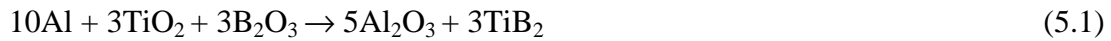


Şekil 5.7. Ti-Al-B esaslı numunelerin x-ışını difraksiyon paternleri (a) 1100°C 2 saat, (b) 1050°C 2 saat

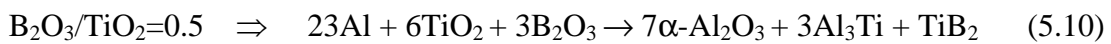
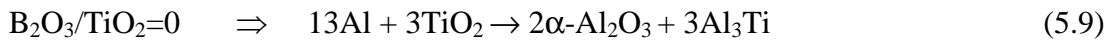
Al_2O_3 - TiB_2 malzemenin yanma sentezi oldukça ekzotermiktir (Eşitlik 5.1'deki reaksiyon için $\Delta H_{298} = -2640.7 \text{ kJ/mol}$) [43]. Al-TiO₂-B reaksiyon sisteminde B tozu doğrudan sıvı haldeki Al ile reaksiyona girerek AlB_{12} fazını oluşturur, daha sonra AlB_{12} ayrışır ($\text{AlB}_{12} \rightarrow \text{Al} + 12\text{B}$) ve aktif B ve Al oluşmaktadır. Aynı zamanda TiO_2 tozları Al ile reaksiyona girerek aktif Ti üretilmektedir. Aktif B ve Ti atomları reaksiyona girerek TiB_2 oluşmaktadır. Ancak Al-TiO₂-B₂O₃ reaksiyon sisteminde ise ürünlerin dönüşümü sırasında, ergiyikten büyüdükleri varsayılırsa hepsi sıvı haldedir. Al_2O_3 - TiB_2 adyabatik sıcaklığı ($T_{\text{ad}} = 2175^\circ\text{C}$) reaksiyon sıcaklığı olarak farz edilirse, B_2O_3 ilk önce ergir ($T_{\text{erg}} = 450^\circ\text{C}$) akabinde Al ($T_{\text{erg}} = 660^\circ\text{C}$) ergir ve son olarak

1830 °C’de TiO₂ sıvı hale gelir. Bu durumda Al, hem TiO₂ hem de B₂O₃ elementini aktif Ti ve B olarak indirger ve termodinamik açıdan kararlı bir faz olan TiB₂’yi oluşturur. Arafaz olan AlB₁₂ fazı oluşmaz. Oksit ingenmesi ile birlikte alüminyum oksit oluşmaktadır. İğnesel şekildeki TiB₂ taneler reaksiyon sırasında oluşmaktadır. TiB₂ yoğunlaştırmadan dolayı porozitelerin yakalanması sırasında büyük taneli alumina faz içerisinde gömülür veya yerleşir [35,62].

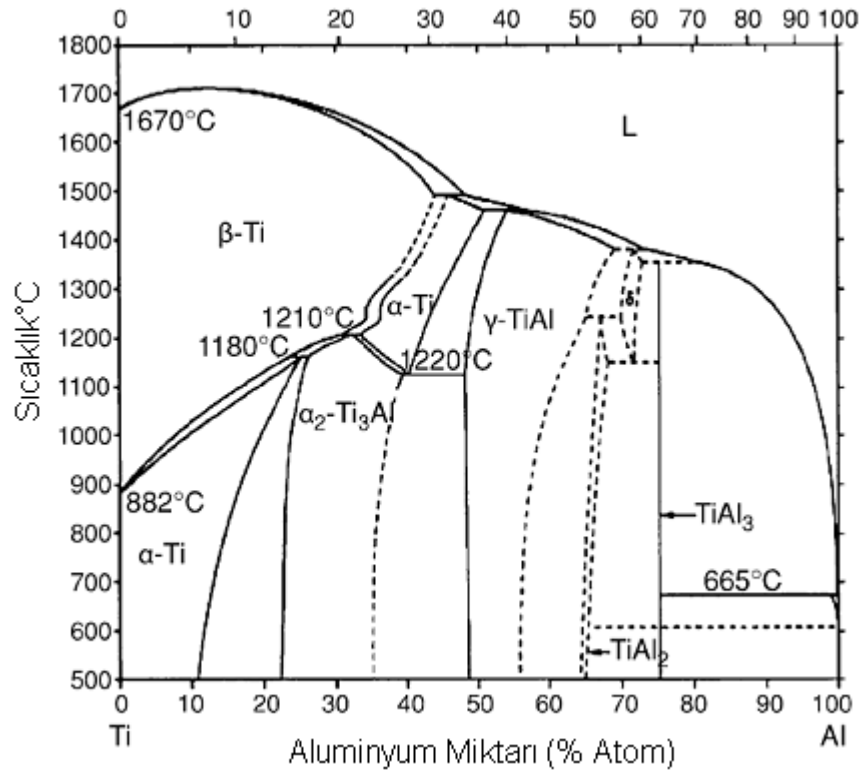
Alüminyum, bor oksit ve titanyanın ikili ve üçlü karışım şeklinde basamaklar halinde TiB₂ fazının oluşum şekli aşağıdaki gibidir [62];



Meyers ve arkadaşları [35] yaptıkları çalışmada B₂O₃/TiO₂ mol oranı 1’in altında ise aktif Ti atomları reaksiyona girer ve geriye kalan Ti atomları Al ile reaksiyona girerek Al₃Ti fazının oluştuğunu, B₂O₃/TiO₂ mol oranı artttıkça geriye kalan Ti oranı azaldığını ve B₂O₃/TiO₂ mol oranı 1 olduğunda ise geriye Ti kalmadığını ve Al₃Ti fazının oluşmadığını bildirmişlerdir.

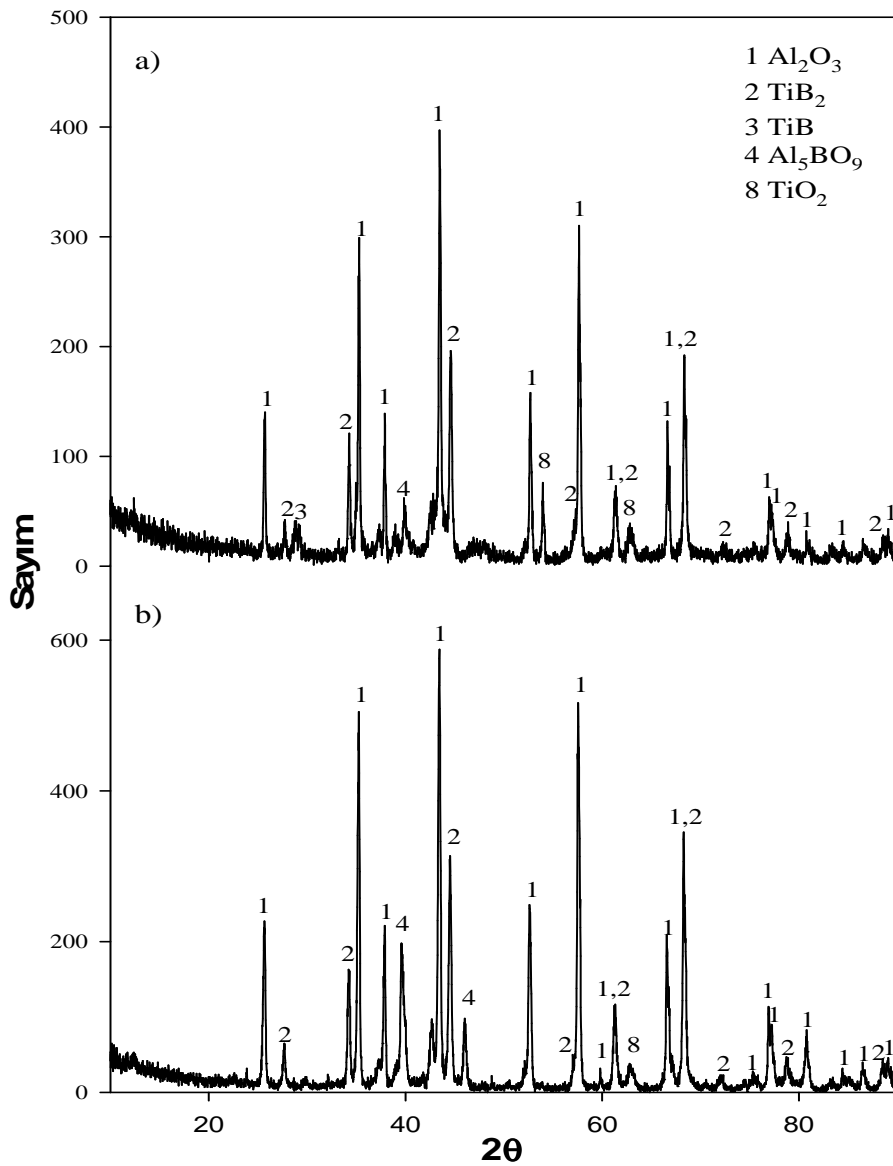


Bu çalışmada B₂O₃/TiO₂ mol oranı 1 olarak seçilmiş ancak eser oranda da olsa Al₃Ti fazının varlığı tespit edilmiştir. Al-Ti denge diyagramına göre (Şekil 5.8) Ti içeriğine bağlı olarak farklı bileşikler oluşmaktadır. Al matris içinde ağırlık %36.5 Ti’den daha düşük olduğu zaman Ti ve Al reaksiyona girerek Al₃Ti+Al fazları oluşmaktadır.



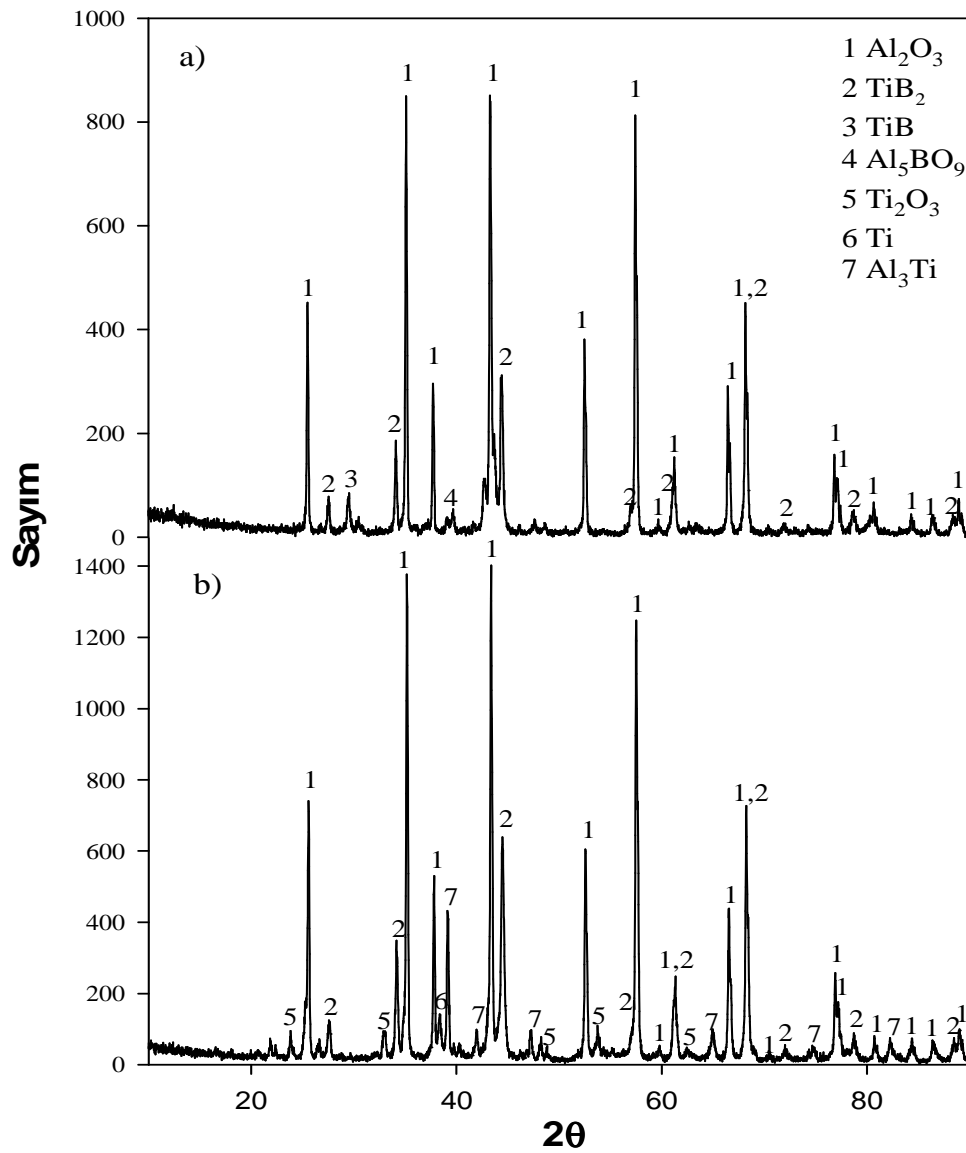
Şekil 5.8. Ti-Al ikili denge diyagramı [28]

Toz karışımının şekillendirilmesi ve yoğunlaştırma için basınç uygulaması çelik kalıplar vasıtasıyla yapılmaktadır. Çelik kalıpların ısıl iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı tozların ekzotermik reaksiyonu sonucu açığa çıkan ısıyı dönüşüm sırasında reaksiyon ortamından daha düşük sıcaklıktaki fırın ortamına ilettiği kabul edildiği için faz dönüşümü için sıcaklık ve sürenin yeterli gelmediği düşünülmektedir. Bu nedenle dönüşüm reaksiyonlarının tamamlanabilmesi için daha yüksek sıcaklık ve sürede deneyler yapılmıştır. Eşitlik 5.5'deki toz karışımı 150 MPa basınç altında 1200°C sıcaklıkta 2 ve 4 saat süreyle bekletilerek yapılan üretim işleminde elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 5.9 a,b'de verilmiştir.



Şekil 5.9. Ti-Al-B esaslı numunelerin x-ışını difraksiyon paternleri (a) 1200°C 4 saat, (b) 1200°C 2 saat

Stokiyometrik toz karışımına ağırlık %10 Al_2O_3 oranında katkı malzemesi ilave edilmiş toz karışımı 150 MPa basınç altında 1050°C ve 1200°C 'de sırasıyla 2 ve 4 saat bekletilerek üretilen numunelerin XRD difraksiyon analizleri Şekil 5.10 a,b'de verilmiştir. 1050°C 'de 2 saat süreyle bekletilerek üretilen numunenin XRD analizi (Şekil 5.10 b) katkısız olarak üretilen numunenin (Şekil 5.7b) XRD analizine benzer faz oluşumu gözlenmiştir. Benzer şekilde Al_2O_3 , TiB_2 , Ti_2O_3 , Al_3Ti ve Ti fazları tespit edilmiştir. 1200°C 'de 4 saat süreyle üretilen numunede ise dönüşümün tamamlandığı ve Al_2O_3 - TiB_2 fazlarının elde edildiği görülmüştür (Şekil 5.10 a).

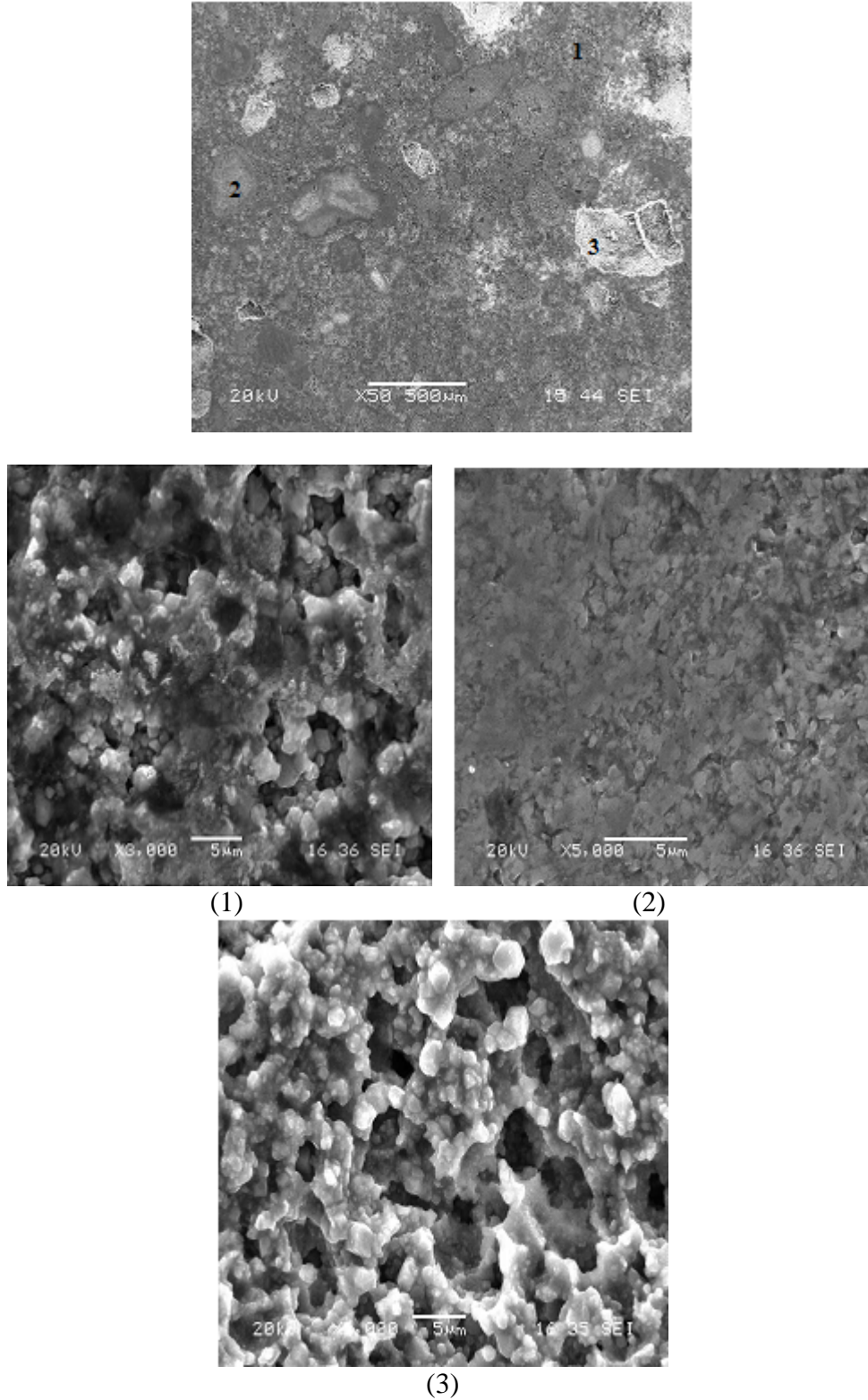


Şekil 5.10. Ti-Al-B esaslı numunelerin x-ışını difraksiyon paternleri (a) 1200°C 4 saat (%10 Al_2O_3), (b) 1050 °C 2 saat (%10 Al_2O_3)

Sundaram ve arkadaşları [43] koruyucu atmosfer kullanmaksızın yaptıkları çalışmalarında Eşitlik 5.5'deki toz karışımının DTA analizinde (50 °C/dk ısıtma hızı ve 1400 °C'ye kadar) 1072 °C'de Al_2O_3 , $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, TiO_2 ve TiB_2 fazlarını, sıcaklık 1400 °C'ye ulaştığında ise TiO_2 oranının düşerek eser oranda olduğunu ve TiB_2 , $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ fazlarının ise arttığını XRD analizleri ile tespit etmişlerdir.

5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemeleri

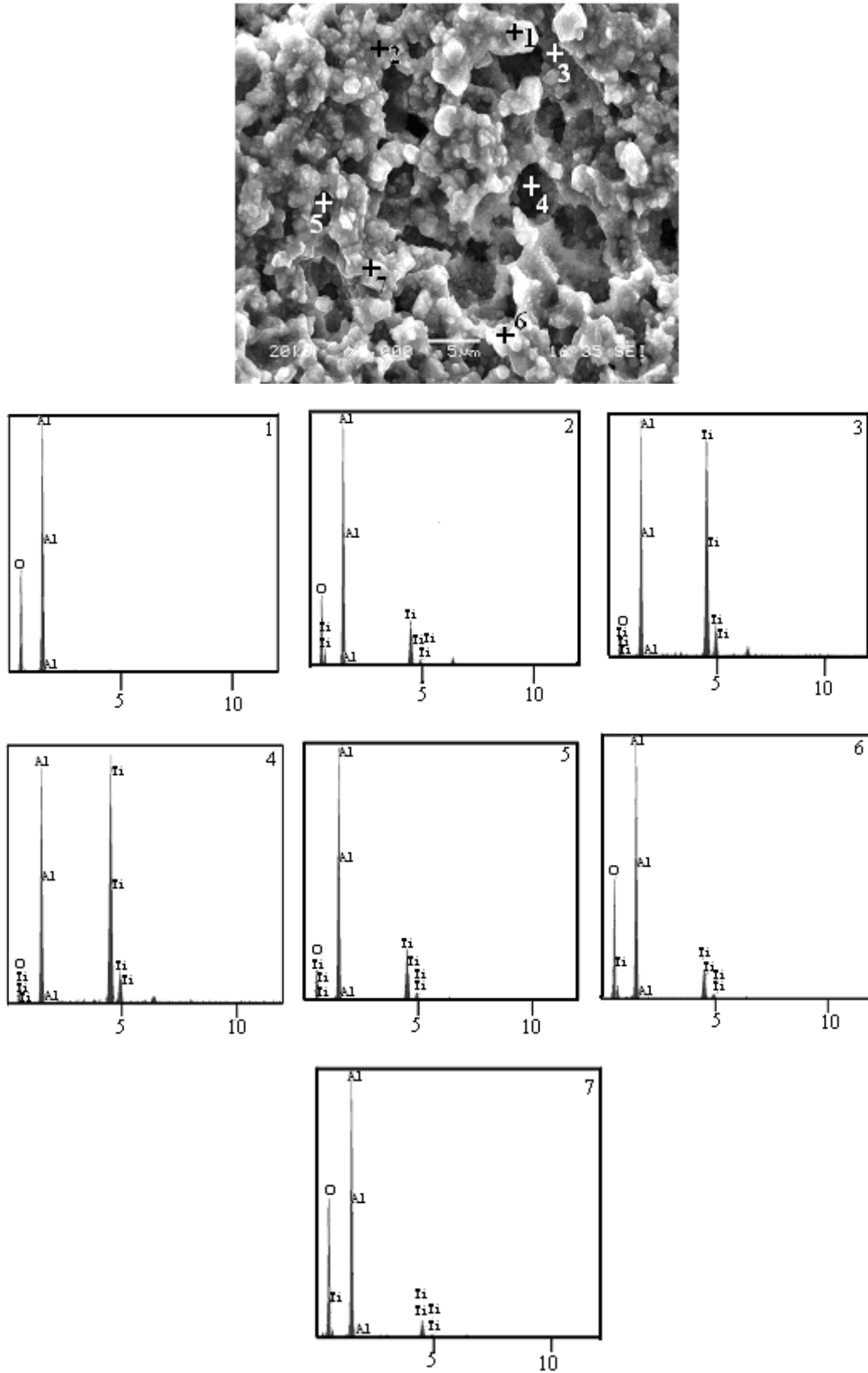
Üretilen seramik esaslı kompozit numunelerin mikroyapılarının daha detaylı incelenebilmesi için SEM-EDS analizleri yapılmıştır. TiO_2 , Al_2O_3 ve Al toz karışımlarının 150 MPa basınç altında 1050 °C'de 2 saat süreyle tutulması sonucu üretilen numunenin SEM görüntüsünde (Şekil 5.11) mikroyapıda 3 farklı bölge gözlenmiştir. Ayrıca matris faz içinde de beyaz renkteki fazın ince ve homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Bu bölgelerin daha yüksek büyütmelerde incelenmesi sonucu 1 ile gösterilen matris yapısının poroziteli olduğu ve matris fazın içinde küp şekline beyaz renkte gözlenen ikinci bir faz yapısı görülmüştür. Gri renkte gözlenen ve 2 ile tanımlanan fazın ise daha düşük poroziteli ve homojen yapıda olduğu tespit edilmiştir. Beyaz faz bölgesi şeklinde gözlenen ve 3 ile tanımlanan bölgenin yüksek büyütmelerde küp şeklindeki yapıların birleşmesi ile oluşmuş poroziteli bir yapı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.11. 1050 °C'de 2 saat süre ile tutulan numunenin SEM mikroyapısı ve farklı faz bölgelerinden alınan SEM görüntüleri

Beyaz faz bölgesinin yarı kantitatif analizi Şekil 5.12'de verilmiştir. Küp şeklinde gözlenen yapı üzerinden alınan analiz sonucuna göre (1 nolu nokta) bu yapının

alumina olduğu tespit edilmiştir. 7 farklı noktadan alınan yarı kantitatif EDS analiz değerlerine göre genel olarak beyaz renkte gözlenen faz bölgesinin Al-Ti-O elementlerinden oluştuğu (Tablo 5.4) ve koyu renkteki bölgelerde Ti içeriğinin (3 nolu nokta: aę. %45) daha açık renkteki (7 nolu nokta: aę.%4) bölgelere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

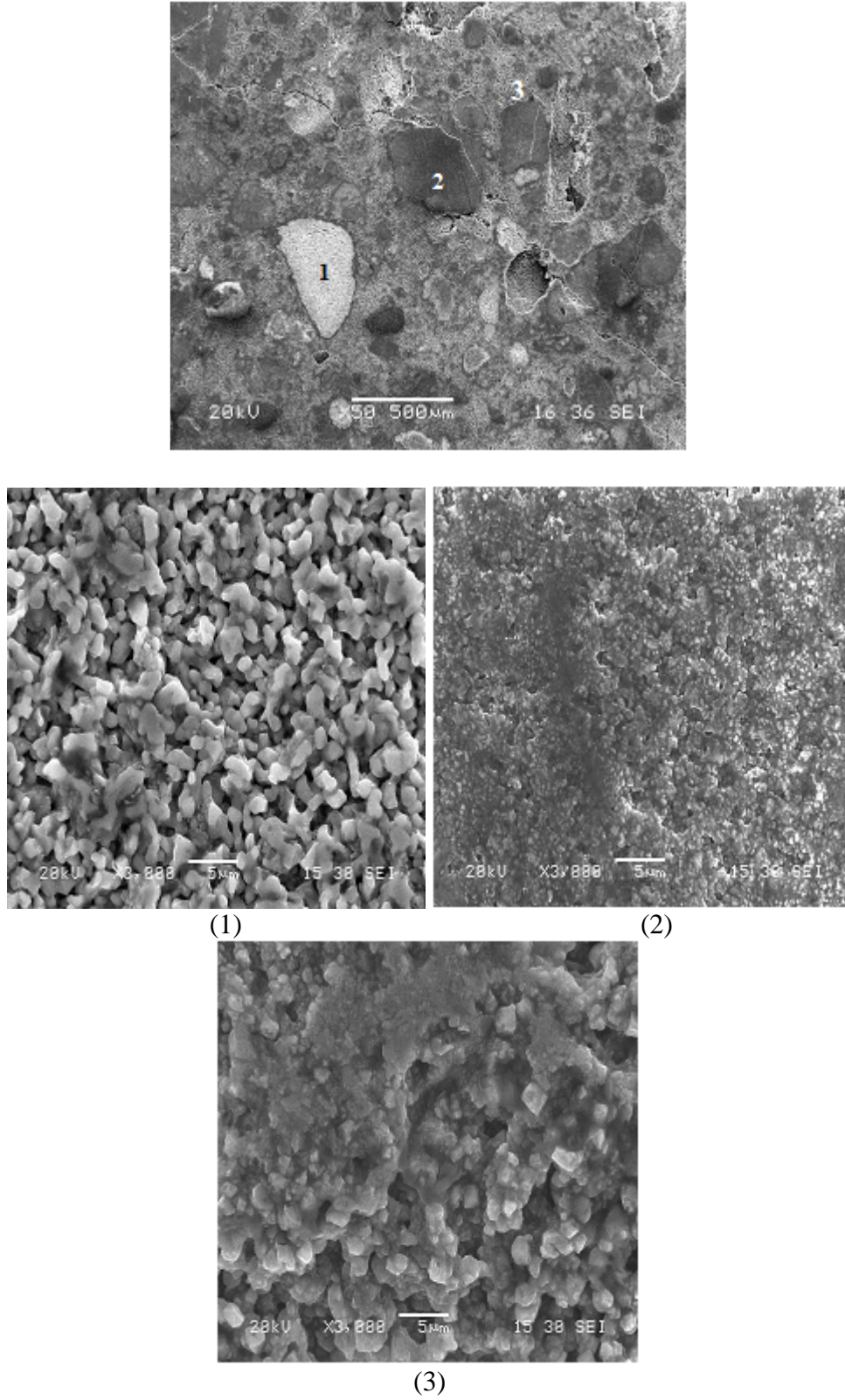


Şekil 5.12. 1050 °C'de 2 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analizleri

Tablo 5.4. 1050 °C’de 2 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analiz değerleri

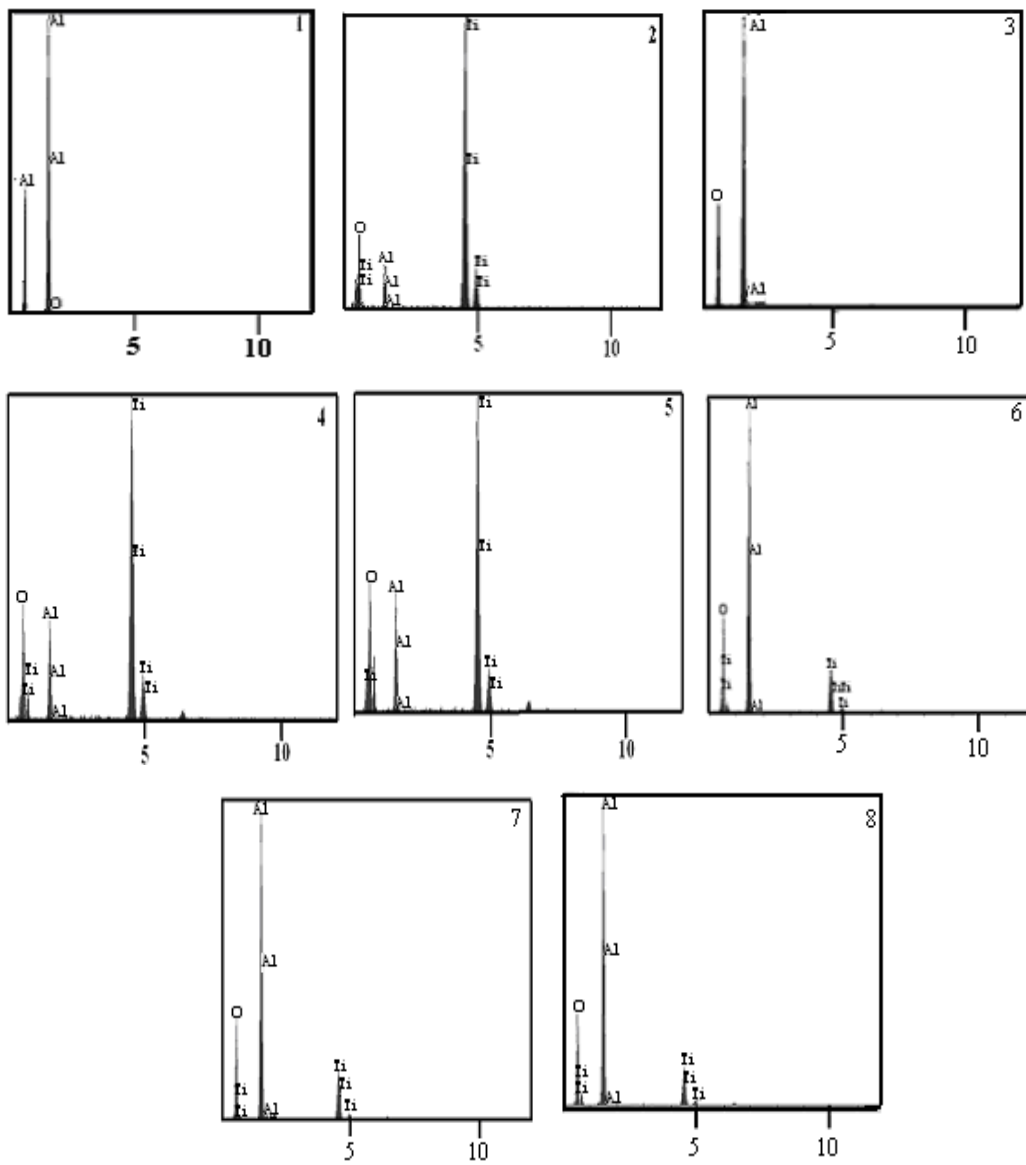
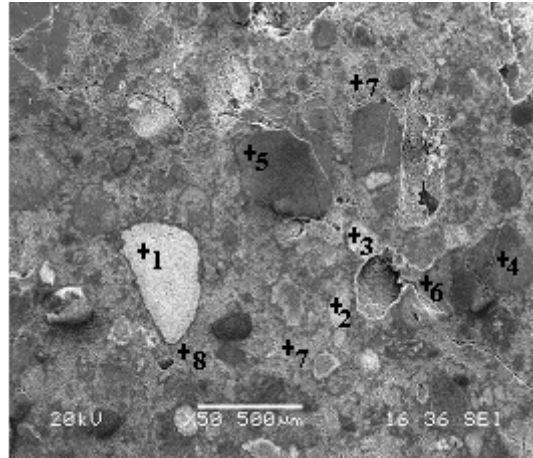
| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) | | | | | | |
|---------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| O | 59.293 | 54.082 | 29.622 | 21.840 | 34.543 | 62.615 | 64.153 |
| Al | 40.707 | 33.829 | 24.645 | 26.448 | 45.075 | 29.446 | 32.091 |
| Ti | - | 12.088 | 45.733 | 51.711 | 20.382 | 7.940 | 3.756 |
| Toplam | | | | | | | 100 |

Stokiometrik toz karışımına ağırlıkça %10 Al₂O₃ edilerek hazırlanan başlangıç tozlarından benzer üretim şartlarında elde edilen kompozit numunenin SEM mikroyapıları Şekil 5.13’de verilmiştir. Bu numunede de 3 farklı bölge gözlenmiş ancak matris fazında beyaz renkteki faz oluşumu katkısız üretilen numuneye (Şekil 5.11) göre oldukça artmış ve beyaz renkteki ikinci faz çok daha net görülmektedir. 3 farklı bölgeden alınan daha yüksek büyütmelelerde ise beyaz fazın içindeki (1 nolu bölge) küp şeklindeki oluşumlar oldukça net olarak görülmektedir. Gri renkteki fazın (2 nolu bölge) ise katkısız numuneye göre daha az poroziteli olduğu ve matris fazın ise yüksek oranda küp şeklinde alumina içerdiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.13. 1050°C'de 2 saat süre ile tutulan numunenin (%10 Al₂O₃) SEM mikroyapıları

Ağ. %10 Al₂O₃ katkılı üretilen numunedeki faz oluşumlarını daha net anlayabilmek için noktasal EDS analizleri yapılmıştır (Şekil 5.14). Mikroyapıdan 8 farklı noktadan alınan yarı kantitatif analiz sonuçları Tablo 5.5’de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre beyaz renkteki faz (1 nolu nokta); Alumina, gri renkteki faz (5 nolu nokta); düşük oranda alüminyum içeren titanyum oksit ve matris fazı; Al-Ti-O esaslı bir yapı olduğu tespit edilmiştir.

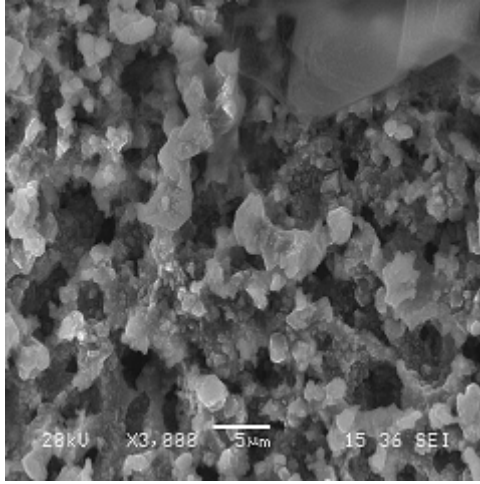
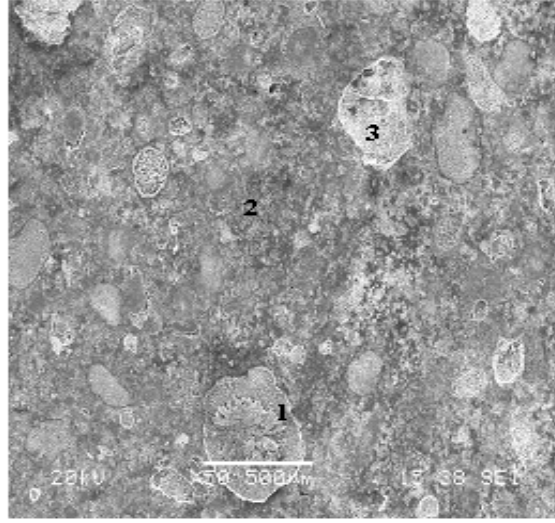


Şekil 5.14. 1050°C'de 2 saat süreyle tutularak üretilen katkıli numunenin (%10 Al₂O₃) noktasal EDS analizleri

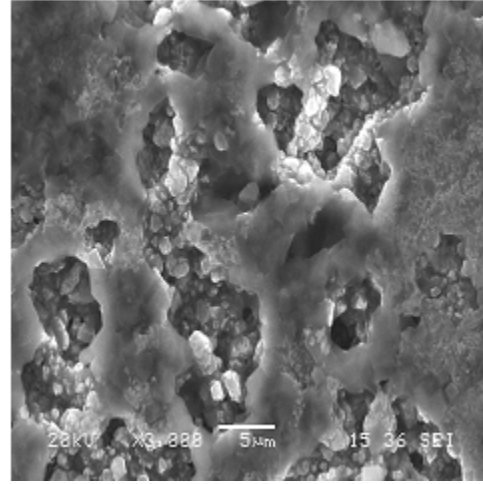
Tablo 5.5. 1050 °C’de 2 saat süreyle tutularak üretilen katkı numunenin (%10 Al₂O₃) noktasal EDS analiz değerleri

| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) | | | | | | | |
|---------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| O | 59.843 | 55.308 | 57.995 | 57.196 | 60.053 | 55.807 | 54.548 | 55.833 |
| Al | 40.157 | 3.691 | 42.005 | 6.509 | 6.714 | 34.464 | 34.342 | 34.901 |
| Ti | - | 41.001 | - | 36.295 | 33.233 | 9.729 | 11.110 | 9.266 |
| Toplam | | | | | | | | 100 |

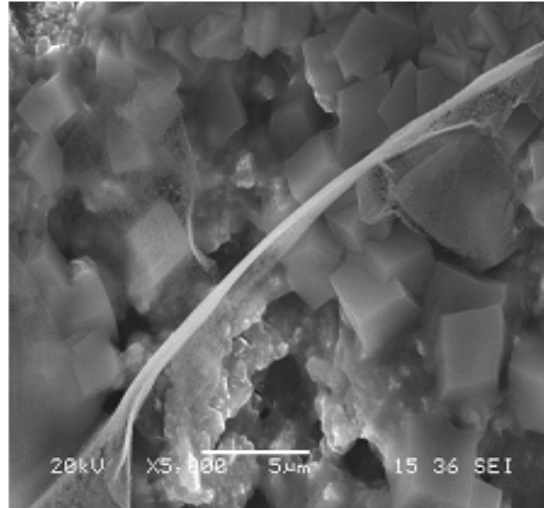
Al₂O₃ katkısı yapılmamış homojen toz karışımı 1100°C’de 2 saat süreyle bekletilerek üretilen numunenin SEM mikroyapı görüntülerinden (Şekil 5.15) matris faz içinde dağılmış olarak bulunan beyaz renkteki ikinci ince faz oranının arttığı ve gri renkte gözlenen faz bölgelerinin hem daha az olduğu hemde merkezinde şekil değişikliğinin gerçekleştiği tespit edilmiştir.



(1)



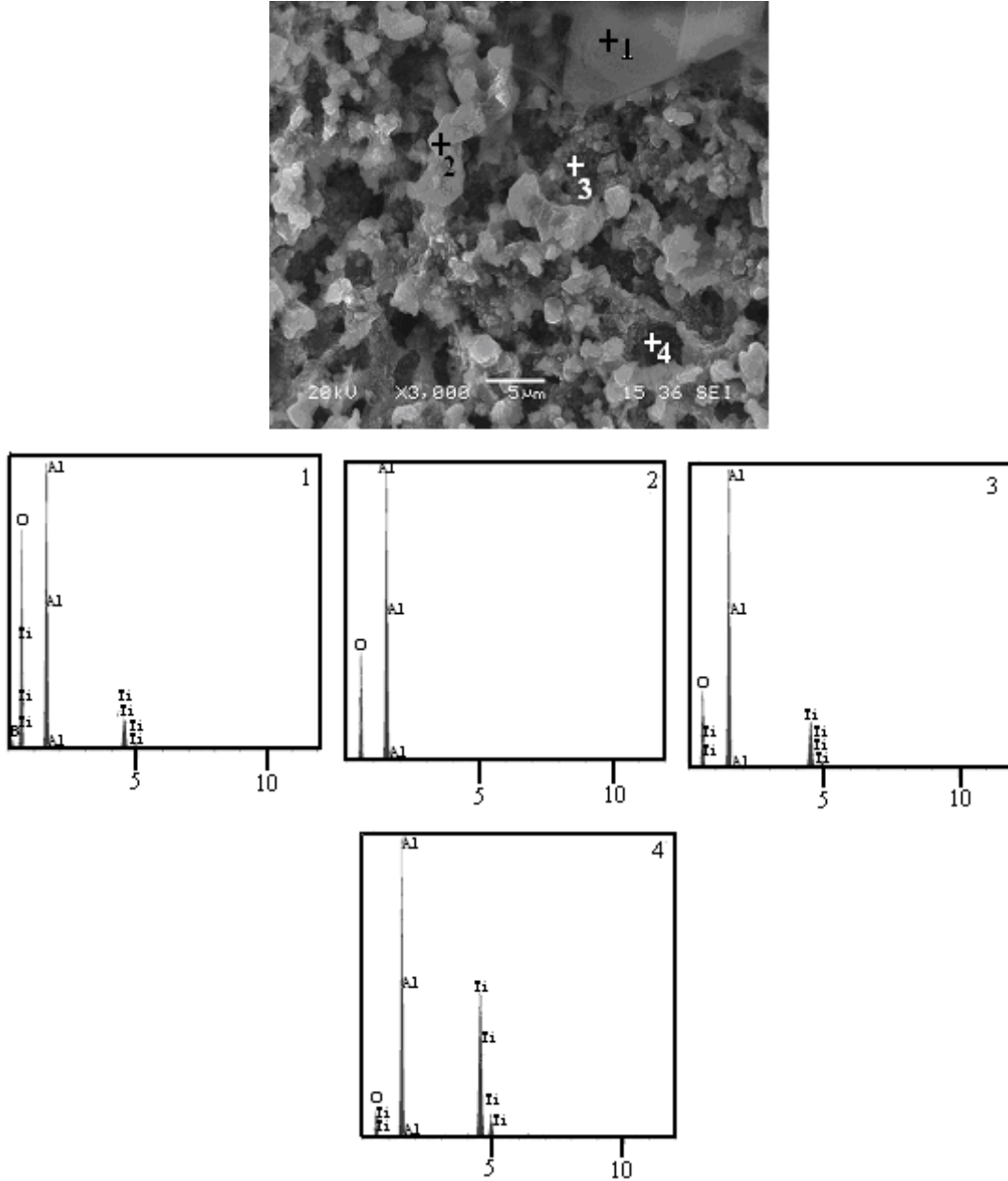
(2)



(3)

Şekil 5.15. 1100 °C'de 2 saat süre ile tutulan numunenin SEM mikroyapıları

Şekil 5.15’de 1 ile tanımlanan bölgeden alınan yüksek büyütmede yapılan yarı kantitatif noktasal SEM-EDS incelemesinde (Şekil 5.16) gri faz içinde şekil değişiminin gerçekleştiği merkez bölgeden alınan (1 nolu nokta) analizde O, Al ve Ti içerdiği ve oksijen yoğun olduğu ($\approx\%70$) tespit edilmiş ve bu faz içinde Al içeriğinin süre ve sıcaklık artışı ile birlikte arttığı (Tablo 5.6) tespit edilmiştir.

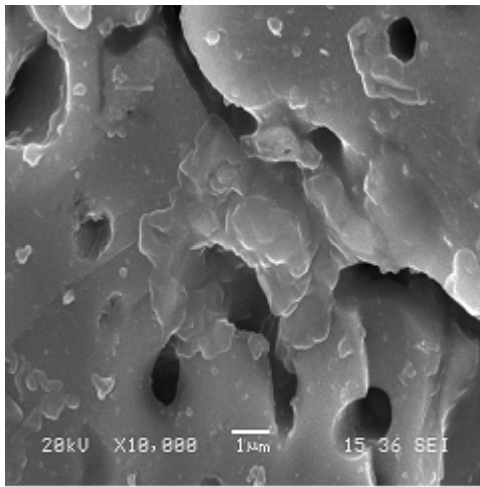
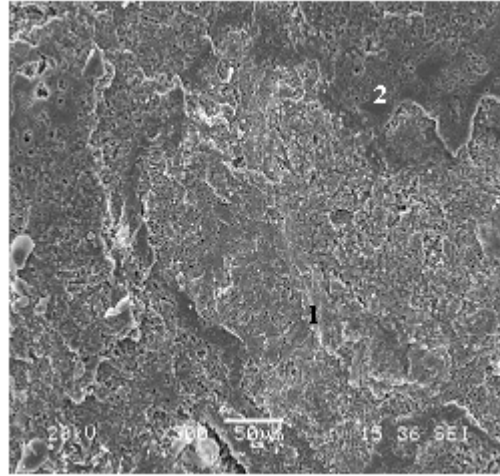


Şekil 5.16. 1100°C’de 2 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analizleri

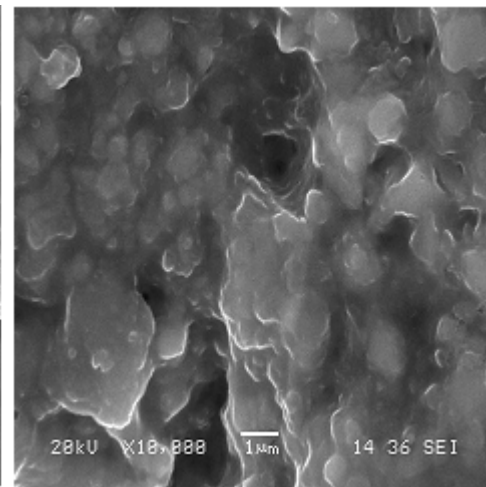
Tablo 5.6. 1100°C'de 2 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analiz değerleri

| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) | | | |
|---------|-----------------------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| O | 69.138 | 58.099 | 53.385 | 31.791 |
| Al | 24.967 | 41.901 | 34.959 | 33.389 |
| Ti | 5.895 | - | 11.657 | 34.820 |
| Toplam | | | | 100 |

Yapılan çalışmaların ışığı altında faz dönüşümünün tamamlanabilmesi için tutma süresi ve sıcaklığı artırılarak toz karışımı sabit basınçta 1200°C'de 4 saat süreyle bekletilerek üretilen numunenin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.17'de verilmiştir. Homojen bir mikroyapı elde edildiği görülmüştür.



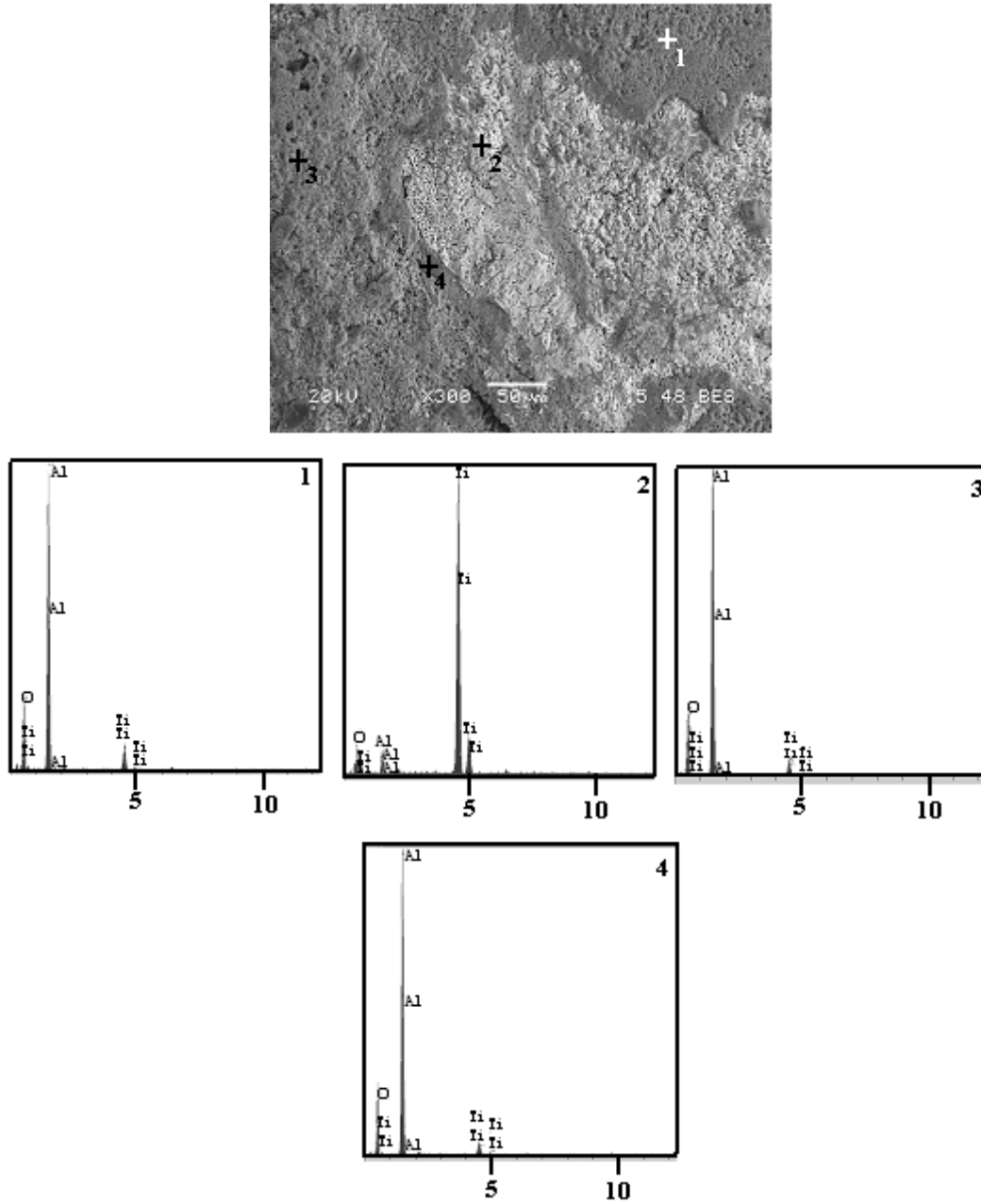
(1)



(2)

Şekil 5.17. 1200°C'de 4 saat süre ile tutulan numunenin SEM mikroyapıları

Fazları daha iyi ayırt edebilmek ve tanımlayabilmek için BES (geri saçılan elektron demeti) kullanılarak elde edilen mikroyapı görüntüsünde iki faz gözlenmiş ve bu fazların farklı noktalardan noktasal SEM-EDS analizi yapılmıştır. Açık renkteki faz Ti-esaslı (2 nolu nokta), koyu renk olarak gözlenen matris fazın ise Al-esaslı bir faz olduğu (Tablo 5.7) tespit edilmiştir. Ancak analiz tekniğinden dolayı B'un tespit edilememesi ve yarı kantitatif olmasından dolayı fazlar hakkında kesin olarak tanımlama yapılamamaktadır.

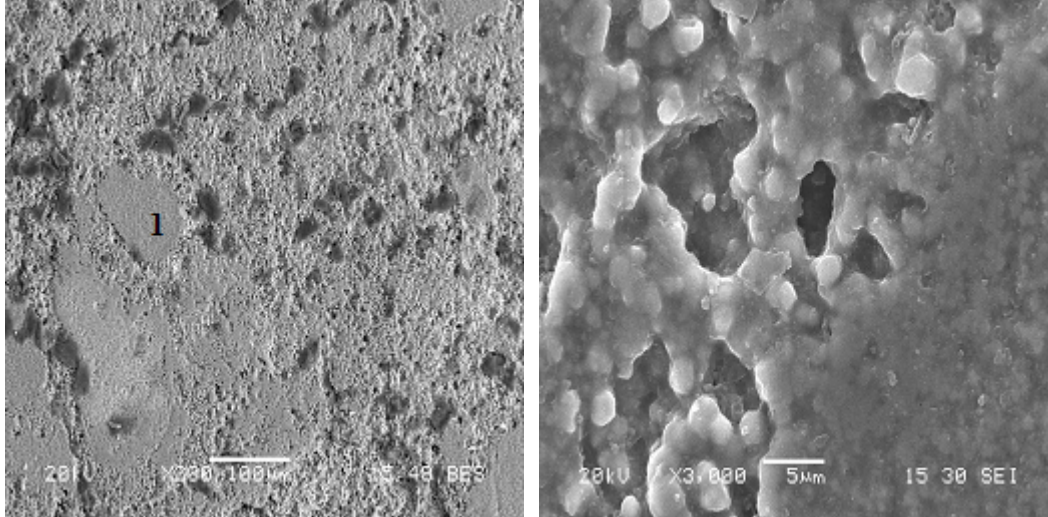


Şekil 5.18. 1200°C'de 4 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analizleri

Tablo 5.7. 1200°C'de 4 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analiz değerleri

| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) | | | |
|---------|-----------------------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| O | 37.741 | 27.545 | 39.073 | 34.340 |
| Al | 53.891 | 4.157 | 55.708 | 60.161 |
| Ti | 8.368 | 68.297 | 5.220 | 5.498 |
| Toplam | | | | 100 |

Ağ.%10 Al₂O₃ katkı yapılmış toz karışımından, belirlenen aynı üretim şartlarında elde edilen numunenin SEM mikroyapı görüntülerinde (Şekil 5.19) iki fazlı yapının elde edildiği ancak katkısız üretilen malzemeye göre matris yapısının daha poriziteli olduğu tespit edilmiştir.



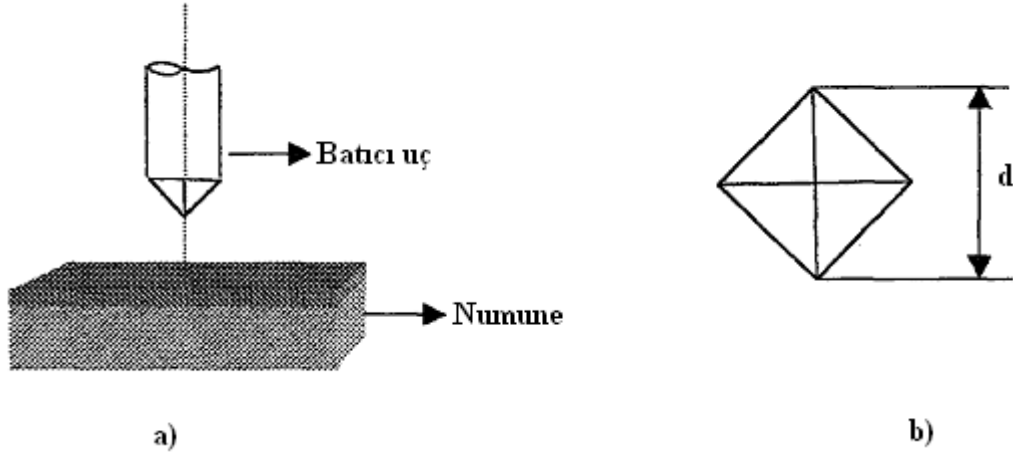
(1)

Şekil 5.19. 1200°C'de 4 saat süre ile tutulan numunenin (%10 Al₂O₃) SEM mikroyapıları

5.5. Sertlik Ölçümleri

Üretilen numunelerin sertlik ölçümleri, malzemenin mukavemet ve aşınma özellikleri hakkında bilgi vermesi açısından oldukça önemlidir. Mikrosertlik ölçümleri mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak yapılmıştır. Literatürde Al₂O₃'nin sertliği 20.7 GPa ± 3.1, TiB₂'nin sertliği ise 30.6 GPa ± 3.6 dır [35]. Al₂O₃-TiB₂ kompozitinin sertlik değeri 15-30 GPa arasında değişmektedir [54]. Al₂O₃-TiB₂ kompozitinin sertlik değeri, oluşan faz hacim oranına göre (hacimce %73 Al₂O₃ ve %27 TiB₂) 23.4 GPa ± 3.2 olarak hesaplanmıştır [35].

Sertlik ölçümleri metalografik olarak hazırlanmış numunelerden 100 gr yük altında 6 farklı ölçümün aritmetik ortalaması alınarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada dinamik basınç uygulanarak in-situ indirgen yanma sentezi ile üretilen numunelerin sertlik değerleri Tablo 5.8’de verilmiştir.

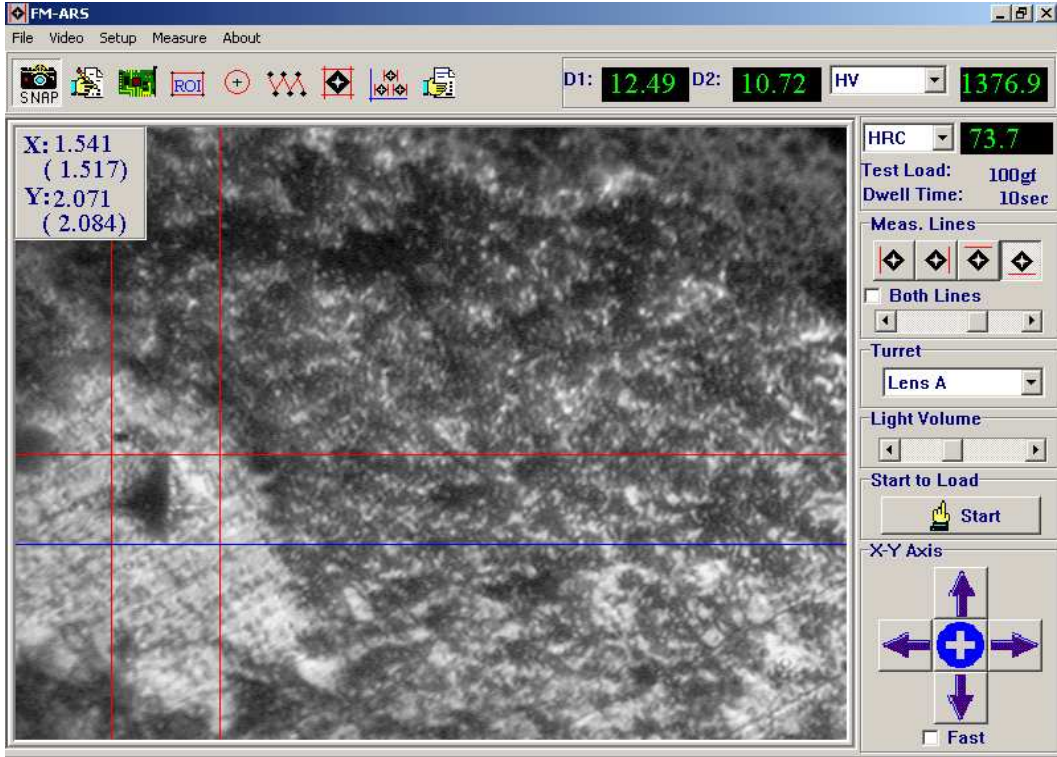


Şekil 5.20. Vickers mikrosertlik ölçümü a) Batıcı uç, b) İzin görünümü

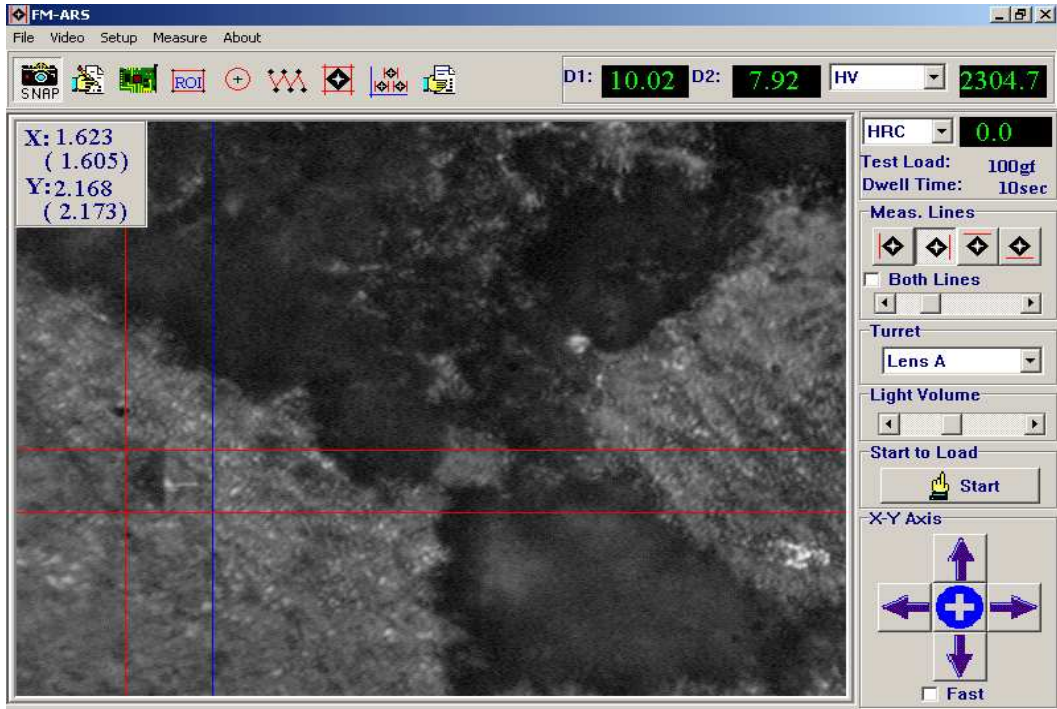
Tablo 5.8. Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri

| Malzeme | Üretim şartları (P: 150MPa) | Sertlik (HV _{0.1}) |
|---|--------------------------------|------------------------------|
| TiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al | 1050°C 2 saat | 915.25 ± 318 |
| | 1200°C 4 saat | 1832.25 ± 496 |

Şekil 5.21 a-c’de 150 MPa basınç uygulanarak 1200°C’de 4 saat süre tutularak üretilen numunenin 100 gr yük altında elde edilen sertlik izleri görülmektedir.

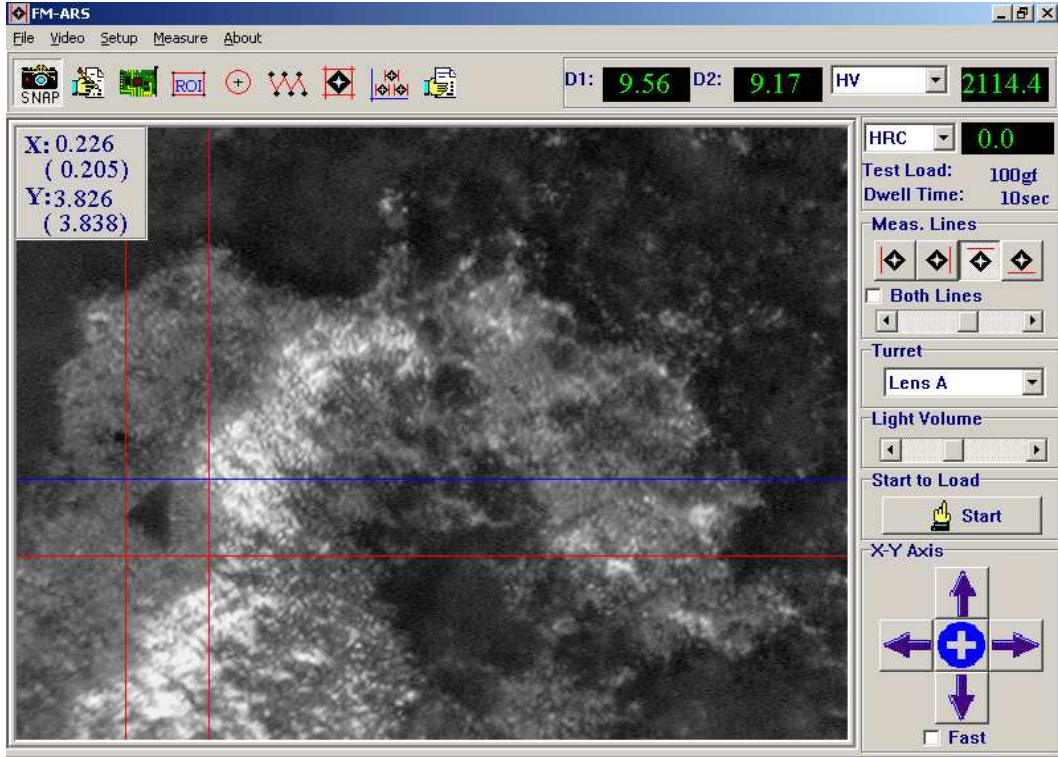


(a)



(b)

Şekil 5.21. 150 MPa basınç uygulanarak 1200 °C'de 4 saat süre tutularak üretilen numunenin 100 gr yük altında elde edilen sertlik izleri



(c)

Şekil 5.21. (devam)

5.6. Yoğunluk Ölçümleri

Eşitlik 5.5'deki termit karışımında reaksiyona girenlerin yüksek buhar basıncı ve yüksek ergime noktasına sahip olmalarından dolayı yanma reaksiyonu ile üretilen $Al_2O_3-TiB_2$ seramik kompoziti oldukça porozludur. Yoğun malzemelerin üretilmesi için yoğunlaştırma işlemi gereklidir. Ancak yüksek mukavemetli yoğun malzemelerin üretimi, reaksiyon giren elementlerin düşük kendi kendine ilerleyen difüzyon katsayıları ve yüksek oranda kovalent bağ içermelerinden dolayı zordur. Nispeten yüksek yoğunluk ancak $1900^{\circ}C$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda (ör: mutlak ergime sıcaklığının %70'i) basınç destekli sinterleme ile elde edilmektedir. Ayrıca Fe, Ni, Co, W, ve WC gibi element ilavesi ile buharlaşma işlemleri ertelenir ve hacim difüzyonunun artmasıyla daha düşük yoğunlaştırma sıcaklıklarında sinterlemeye imkan tanıyarak nihai yoğunluk iyileştirilebilmektedir [33].

Numunelerin yoğunlukları Archimed prensibine dayalı olarak kuru ağırlıkları ve saf suyun içinde ağırlıkları ölçülerek hesaplanmıştır (Eşitlik 4.1). Ölçülen yoğunluklar Tablo 5.9’da verilmiştir.

Tablo 5.9. Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen yoğunlukları

| Malzeme | Üretim şartları (P:150MPa) | Yoğunluk (gr/cm ³) | İdeal Yoğunluk (gr/cm ³) | Nispi Yoğunluk (%) |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------|
| TiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al | 1050 °C 2 saat | 3.477 | 4.12 | 84.3 |
| | 1200 °C 2 saat | 3.645 | | 88.4 |
| | 1200 °C 4 saat | 3.882 | | 94.2 |
| (TiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al) + ağ.%10 Al ₂ O ₃ | 1050 °C 2 saat | 3.614 | 4.108 | 87.9 |
| | 1200 °C 4 saat | 3.826 | | 93.1 |

Al₂O₃-TiB₂ kompozitinde iki tip porozite oluşabilir; iç (dahili) ve dış (harici) porozite. Reaksiyona giren tozların dönüşümü sırasında büyük oranda hacim değişimi ($\Delta V = \%28$) göstermesi iç porozitenin en önemli kaynağıdır. Dış (harici) porozite ise tozların şekillendirilmesi veya yoğunlaştırma sırasında yetersiz basınç kullanılmasıyla taneler arasındaki boşluklardan oluşmaktadır [35].

Meyers ve arkadaşları [35] 110 MPa basınç altında yarı-statik yoğunlaştırma işlemi sonucunda nispi yoğunluk değerini %90-95.7 olarak bildirmişlerdir.

5.4. Oksidasyon Özellikleri

TiB₂ tozlarının oksidasyonu 400 °C’de başlar ve 900 °C’ye kadar difüzyon kontrollü olarak ilerlemektedir. TiB₂’nin oksidasyonundan sonra yüzeyde B₂O₃ ve TiO₂ tespit edilmiştir.

Yüksek sıcaklık uygulamaları için yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direnci ve mekanik özelliklerinin muhafaza edilmesi önemli bir özelliktir. Saf TiB₂ yüksek sıcaklıklarda basınç altında sinterleme ile üretilebilmektedir. Ancak bu yüksek sıcaklıklar tane büyümesine ve çatlakların oluşmasına neden olmaktadır. Sinterleme

ile düşük sıcaklıklarda TiB_2 'nin yoğunlaştırılması için metal (Fe, Ni, Cr, Co, Cu) ve seramik (oksitler, nitrürler, karbürler, borürler, silisitler) ilave edilmektedir. Sinterleme için ilave element kullanırken dikkat edilecek en önemli faktör ilave elementin yüzey oksit tabakasının TiB_2 'nin mekanik özelliklerini kötü yönde etkileyecek camsı fazı oluşturmamasıdır. Sinter ilavesinde seçim yapılırken çoğunlukla yüksek ergime noktalı ve ısıl iletkenliğe sahip malzemeler seçilmelidir. Yüzeyde Al_2O_3 , SiO_2 veya kompleks oksitler ile B_2O_3 ve/veya TiO_2 koruyucu oksitlerin oluşumu oksidasyon direncini arttırmaktadır.

TiB_2 'nin oksidasyonu sırasında TiO_2 dönüşümü ile birlikte büyük hacim genişmesi, oksit tabakasında çatlaklara neden olmaktadır. Yüzey çatlaklarından oksijen girdisi nedeniyle oksidasyon için aktif alan artmaktadır [63].

Üretimi yapılan 2 farklı bileşimdeki numunelerin oksidasyon deneyleri 600, 800 ve $1000^\circ C$ 'de 4, 16, 32 ve 64 saat süreyle $10^\circ C/dak$ ısıtma hızında açık atmosferli fırında gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon deneyleri sonrası numunelerin oksidasyon dirençlerinin hesaplanmasında, birim alandaki ağırlık değişim yöntemi kullanılmıştır. Eşitlik 4.3'de verilen formül kullanılarak her bir numunenin parabolik hız sabiti (k_p) değerleri bulunarak Arrhenius eşitliğinden (Eşitlik 5.12) aktivasyon enerji değerleri (Q) hesaplanmıştır.

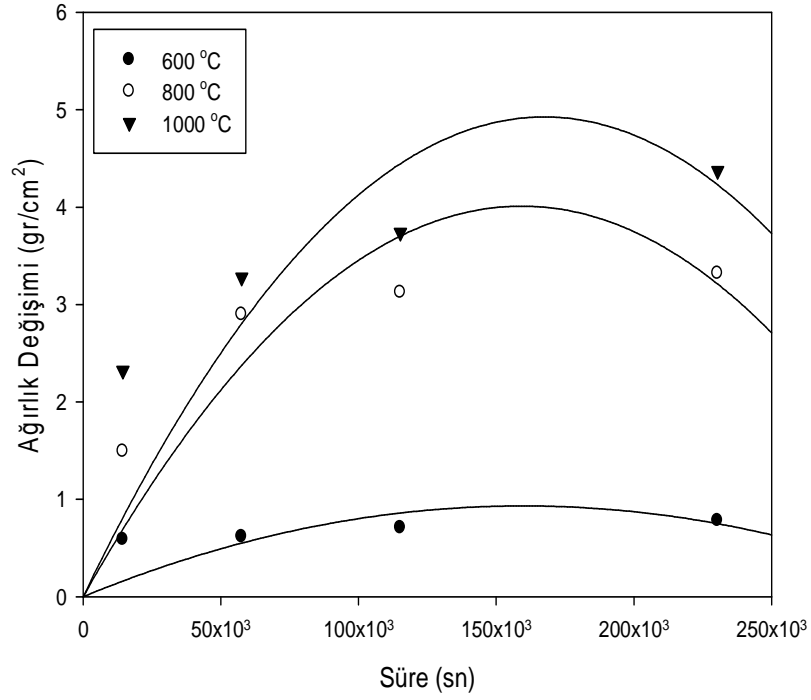
$$k_p = k_o \exp \frac{-Q}{RT} \quad (5.12)$$

Bu eşitlikte, k_o ; gaz basıncı ve oksit kompozisyonu ile değişen sabiti, Q; oksitin büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisini (J/mol), R; gaz sabiti ($8.314 J/mol K$) ve T; sıcaklığı (K) tanımlamaktadır.

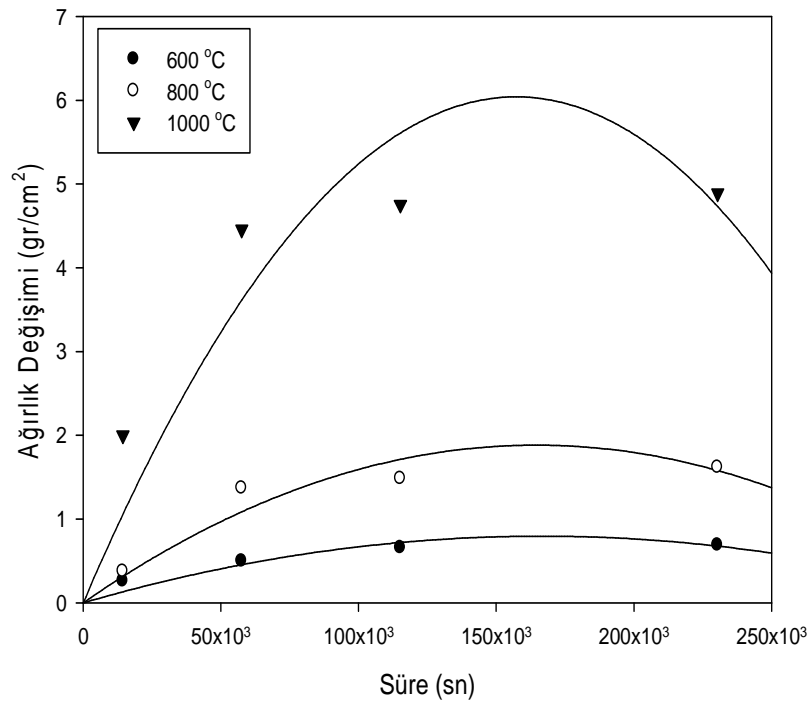
Tablo 5.10. Numunelerin sıcaklığa ve süreye bağlı birim alandaki ağırlık değişimleri

| Malzeme (P:150MPa T:1200°C t: 4 saat) | Ağırlık Değişimi (gr/cm ²) | | | |
|---|--|---------------|--------|-------|
| | Süre (saat) | Sıcaklık (°C) | | |
| | | 600 | 800 | 1000 |
| TiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al | 4 | 0,5866 | 1,4932 | 2,322 |
| | 16 | 0,6179 | 2,8984 | 3,277 |
| | 32 | 0,7087 | 3,1233 | 3,738 |
| | 64 | 0,7814 | 3,3220 | 4,371 |
| (TiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al) + ağ.%10 Al ₂ O ₃ | 4 | 0,2625 | 0,3792 | 2,003 |
| | 16 | 0,4986 | 1,3723 | 4,458 |
| | 32 | 0,6585 | 1,4848 | 4,754 |
| | 64 | 0,6904 | 1,6197 | 4,889 |

150 MPa basınç uygulanarak 1200°C'de 4 saat süreyle üretimi yapılan malzemelerin birim alandaki ağırlık değişimi tutma süresi ve sıcaklığına bağlı olarak Şekil 5.22 a-b'de verilmiştir. Şekil 5.22 a-b'de görüldüğü gibi birim alandaki ağırlık değişimi özellikle 1000°C'de daha fazladır, yani bu sıcaklıkta daha kalın bir oksit tabakası oluşmaktadır.



(a)



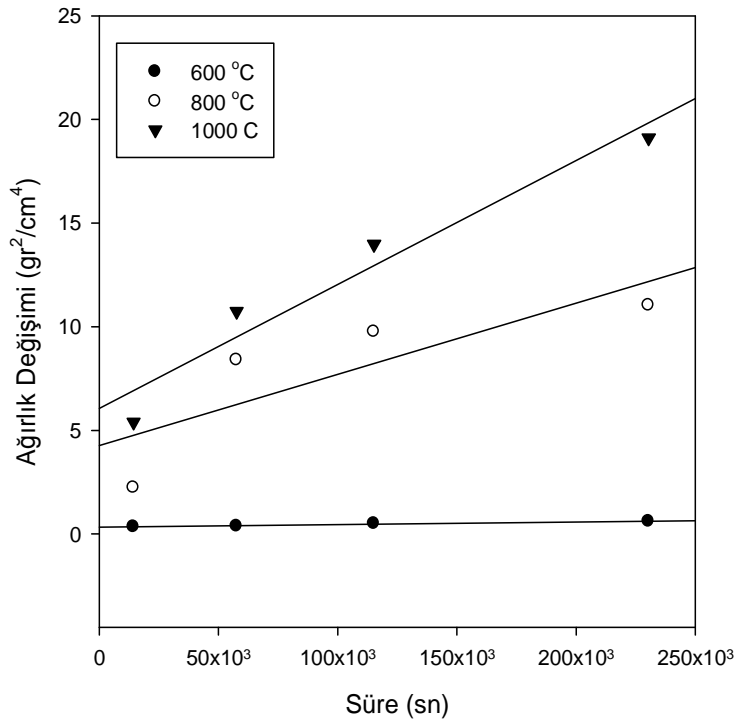
(b)

Şekil 5.22. Numunelerin süre ve sıcaklığa bağlı olarak birim alandaki ağırlık değişim diyagramları
a) Katkısız, b) Katkılı

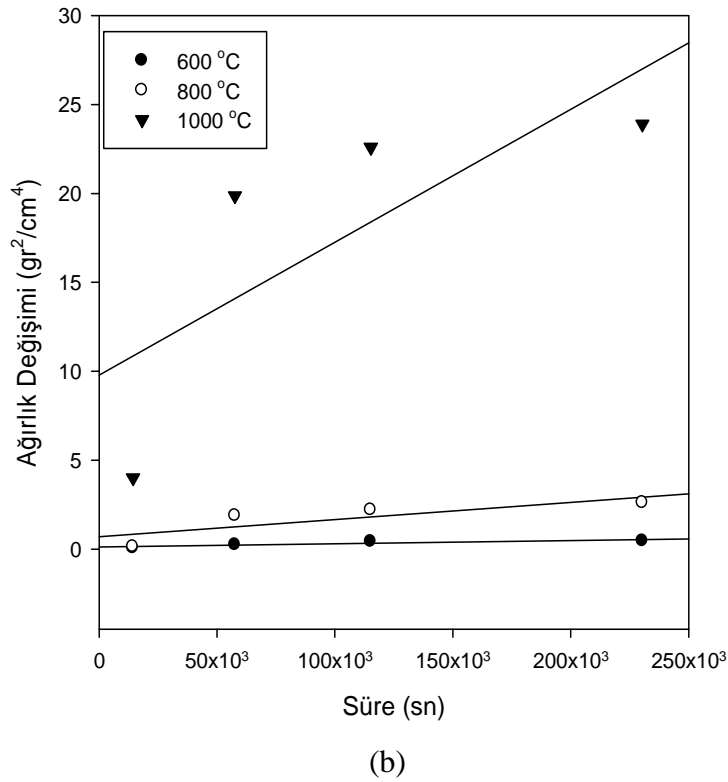
Katkısız ve katkılı olarak adlandırılan malzemelerin farklı sıcaklıklar için Eşitlik 4.3'e göre çizilen diyagramın eğiminden (Şekil 5.23 a-b) hesaplanan parabolik hız sabitleri Tablo 5.11'de verilmiştir. Şekil 5.21 a-b'de görüldüğü gibi oksidasyon sıcaklığının artışı ile birlikte diyagramlarda eğim artmaktadır.

Tablo 5.11. Katkısız ve katkılı malzemelerin sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri

| Malzeme | Parabolik hız sabiti, k_p ($\times 10^{-5}$) ($\text{gr}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{sn}$) | | |
|----------|--|-------|--------|
| | Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) | | |
| | 600 | 800 | 1000 |
| Katkısız | 0.322 | 5.98 | 9.59 |
| Katkılı | 0.250 | 1.386 | 13.327 |



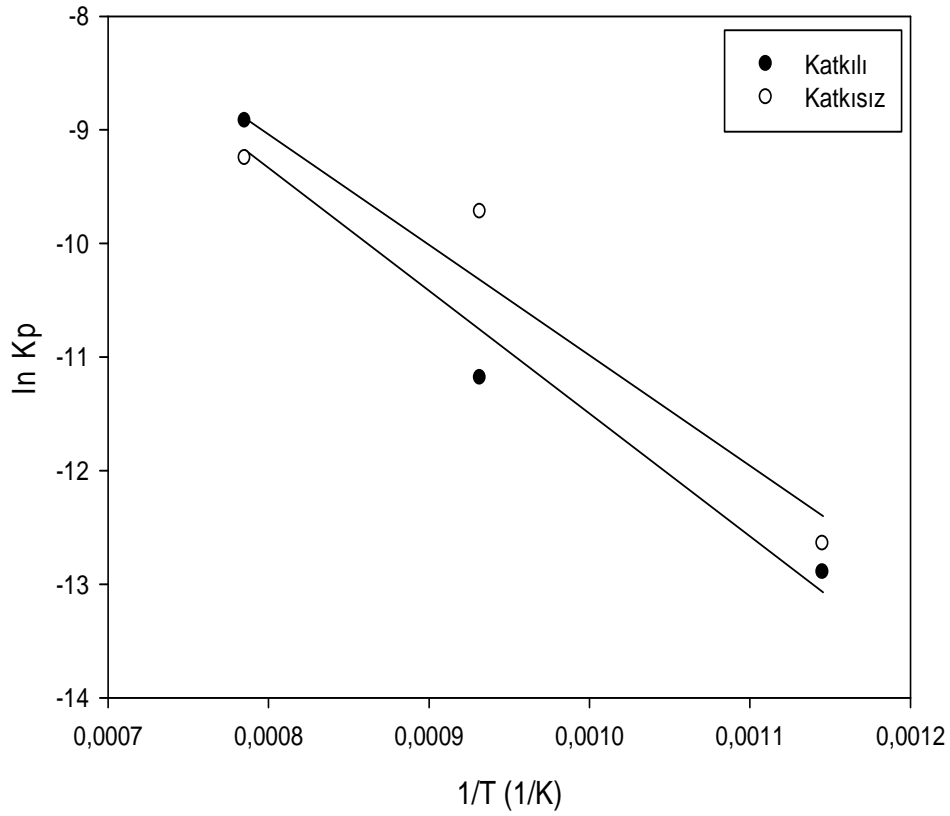
(a)



Şekil 5.23. Numunelerin k_p değerleri için, süre ve ağırlık değişimine bağlı olarak çizilen diyagramlar, a) Katkısız, b) Katkılı

Katkısız ve katkılı olarak adlandırılan malzemelerin Arrhenius eşitliği esas alınarak çizilen hız sabitini zamanla değişimini gösteren diyagram Şekil 5.24'de verilmiştir. Diyagram eğiminden hesaplanan $-Q/R$ ve aktivasyon enerji değerleri Tablo 5.12'de görülmektedir. Metal atomunun bulunduğu konumdan ayrılarak ilerleyebilmesi için aşması gereken enerjiyi tanımlayan aktivasyon enerjisi en yüksek malzeme, Arrhenius eşitliği esas alınarak yapılan hesaplamalarda (600°C-1000°C sıcaklık aralığında) katkısız olarak adlandırılan malzemedir.

Monolitik TiB_2 için 400°C 900°C sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisi 230 kJ/mol iken 900°C-1100°C sıcaklık aralığında bu değer 40kJ/mol değerine düşmektedir [64].

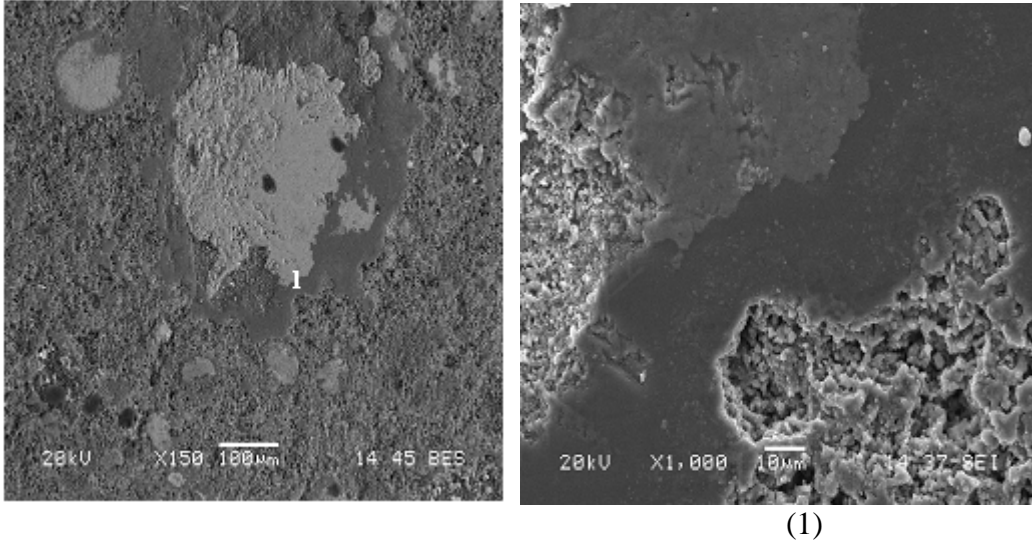


Şekil 5.24. Katkısız ve katkılı malzemelerin $\ln k_p$ ve $1/T$ arasında çizilen diyagram

Tablo 5.12. Katkısız ve katkılı malzemelerin Q/R ve aktivasyon enerji değerleri

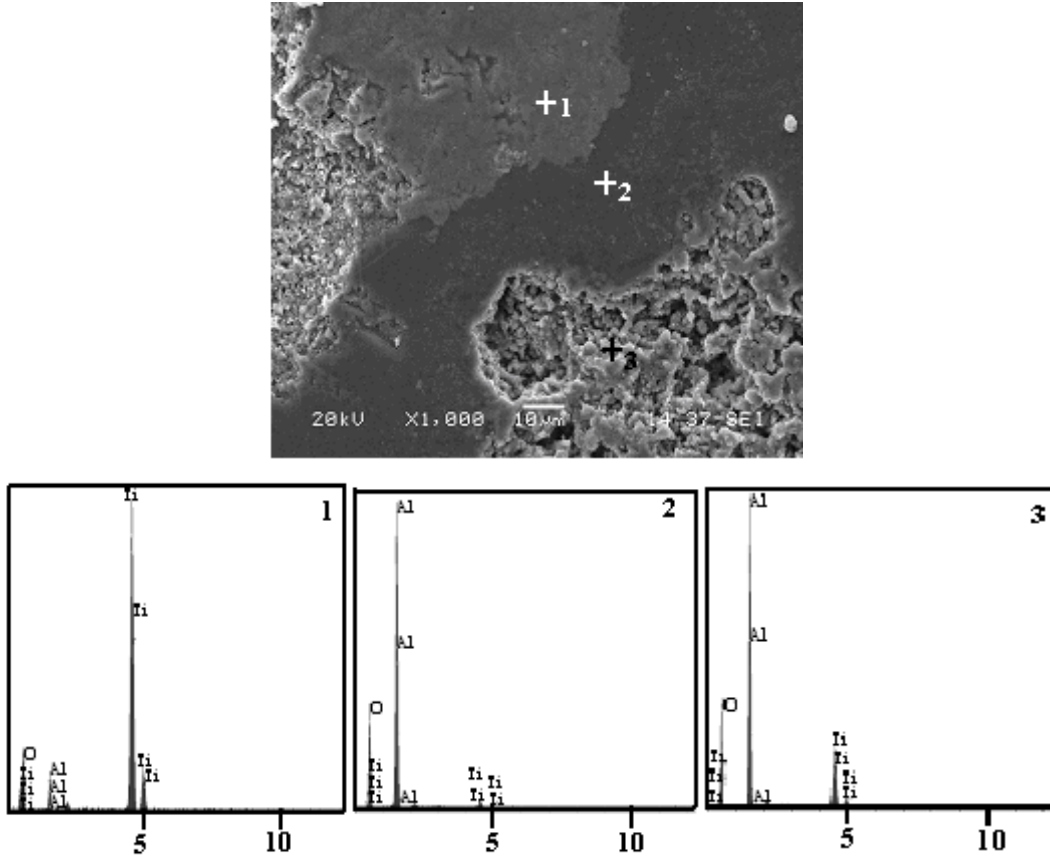
| Malzeme | $-Q/R$ | Aktivasyon Enerjisi, Q (kJ/mol) |
|----------|----------|-----------------------------------|
| Katkısız | 10820.16 | 89.958 |
| Katkılı | 9736.10 | 80.945 |

Optimum üretim şartlarında ($P:150\text{MPa}$, $T:1200^\circ\text{C}$, $t: 4$ saat) üretilen numunelerin 3 farklı sıcaklık ve 4 farklı sürede yapılan oksidasyon deneyleri sonucu malzeme mikroyapısında meydana gelen değişimleri tespit edebilmek amacıyla SEM-EDS analizleri yapılmıştır. 600°C 'de açık atmosferli elektrik dirençli fırında 4 saat süreyle tutulan katkısız numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.25'de verilmiştir. Matris fazında değişiklik olmazken Ti-esaslı faz çevresinde oluşan ikinci bir faz net olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.25. 600°C’de 4 saat süre ile oksitlenen numunenin SEM mikroyapısı

Mikroyapıda gözlenen fazların daha iyi tanımlanabilmesi için yarı kantitatif noktasal SEM-EDS analizi yapılmıştır (Şekil 5.26). Analiz sonuçlarına göre Ti esaslı fazın çevresinde oluşan fazın (2 nolu nokta) yüksek Al içerdiği tespit edilmiştir. 3 farklı noktadan yapılan noktasal EDS analizlerde (Tablo 5.13) oksijen içeriğinin genel olarak değişmediği gözlenmiş ancak B içeriği tespit edilemediği için oluşan faz değişimi tam olarak tanımlanamamaktadır.

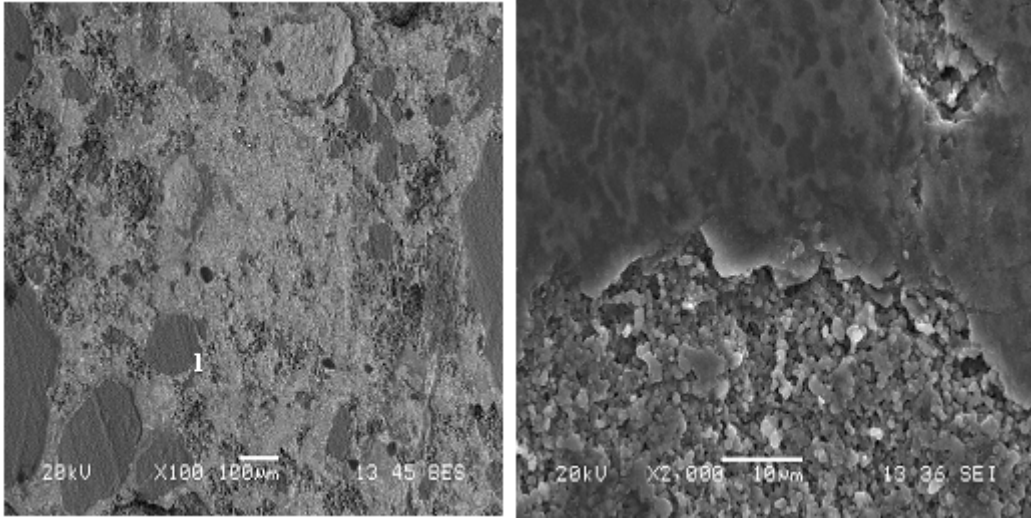


Şekil 5.26. 600°C 4 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analizleri

Tablo 5.13. 600°C 4 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analiz değerleri

| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) | | |
|---------|-----------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| O | 40.417 | 40.275 | 43.655 |
| Al | 4.325 | 57.373 | 40.418 |
| Ti | 55.257 | 2.352 | 15.927 |
| Toplam | 100 | | |

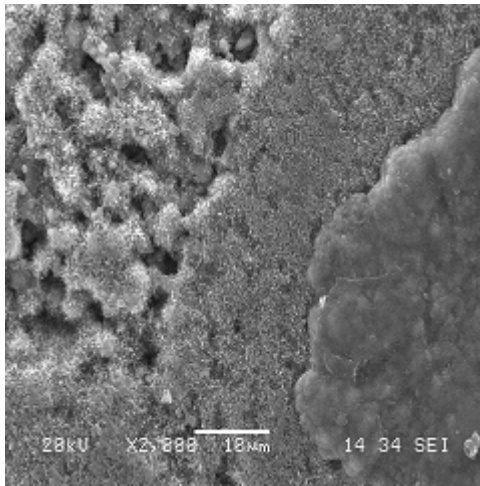
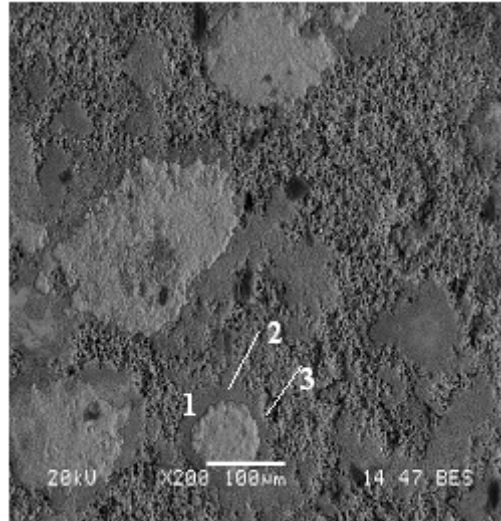
%10 Al₂O₃ katkısı yapılmış numune aynı oksidasyon şartlarında tutulması sonucu elde edilen SEM mikroyapılarında fark edilebilen bir değişim tespit edilememiştir (Şekil 5.27). Ağırlık değişimi hesaplamalarında (Tablo 5.10) katkısız üretilen numunede 0.59 gr/cm² iken katkılı üretilen numunede ağırlık değişimi 0,26 gr/cm² olarak tespit edilmiştir. Bu oksidasyon şartlarında katkılı numunenin daha kararlı olduğu görülmektedir.



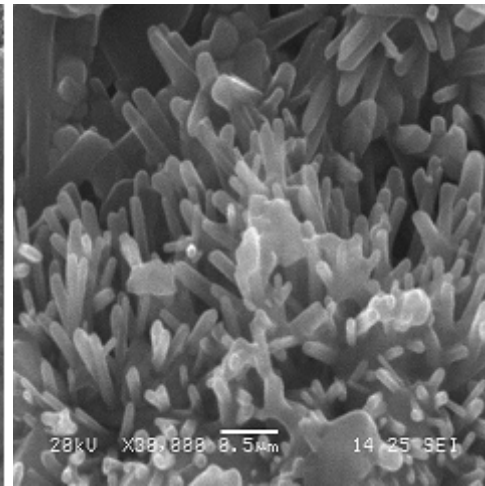
(1)

Şekil 5.27. 600 °C’de 4 saat süre ile oksitlenen numunenin (%10 Al₂O₃) SEM mikroyapısı

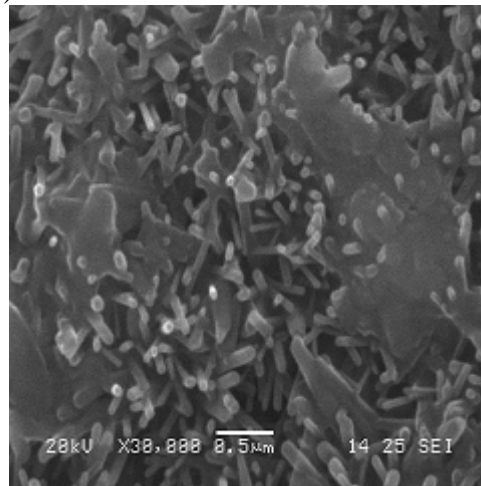
Katkısız üretilen numunenin 800°C’de 4 saat tutulması sonucu elde edilen SEM mikroyapı görüntülerinde (Şekil 5.28) 600°C’de 4 saat tutma süresi sonunda oluşan gri renkteki faz oranının arttığı gözlenmiştir. Ağırlık değişim miktarıda yaklaşık olarak 3 kat artmıştır (Tablo 5.10). Fazların yüksek büyütmelede incelenmesi sonucu 2 ve 3 nolu bölgelerde çubuksu fazların oluştuğu tespit edilmiştir.



(1)



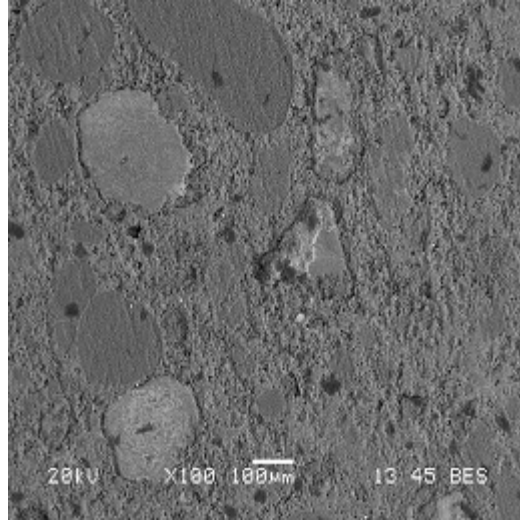
(2)



(3)

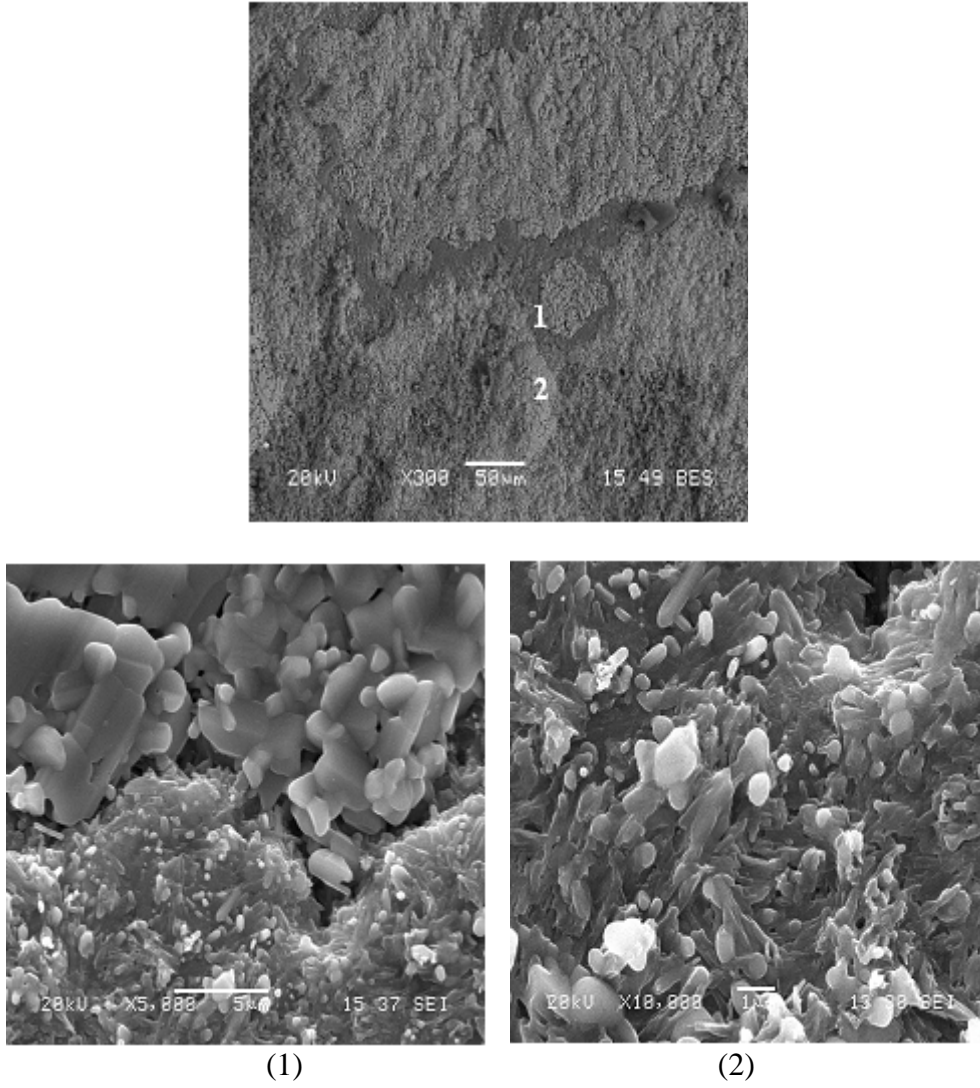
Şekil 5.28. 800°C'de 4 saat süre ile oksitlenen numunenin SEM mikroyapısı

%10 Al_2O_3 katkılı üretilen numunede ise mikroyapıdaki değişim (Şekil 5.29) ağırlık değişimi hesaplamaları ile teyit edildiği gibi daha yavaş veya bu numune katkısız üretilen numuneye göre daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Katkısız numunede %300 ağırlık artışı belirlenirken katkılı numunede ise yaklaşık olarak %50 oranında artış belirlenmiştir (Tablo 5.10).



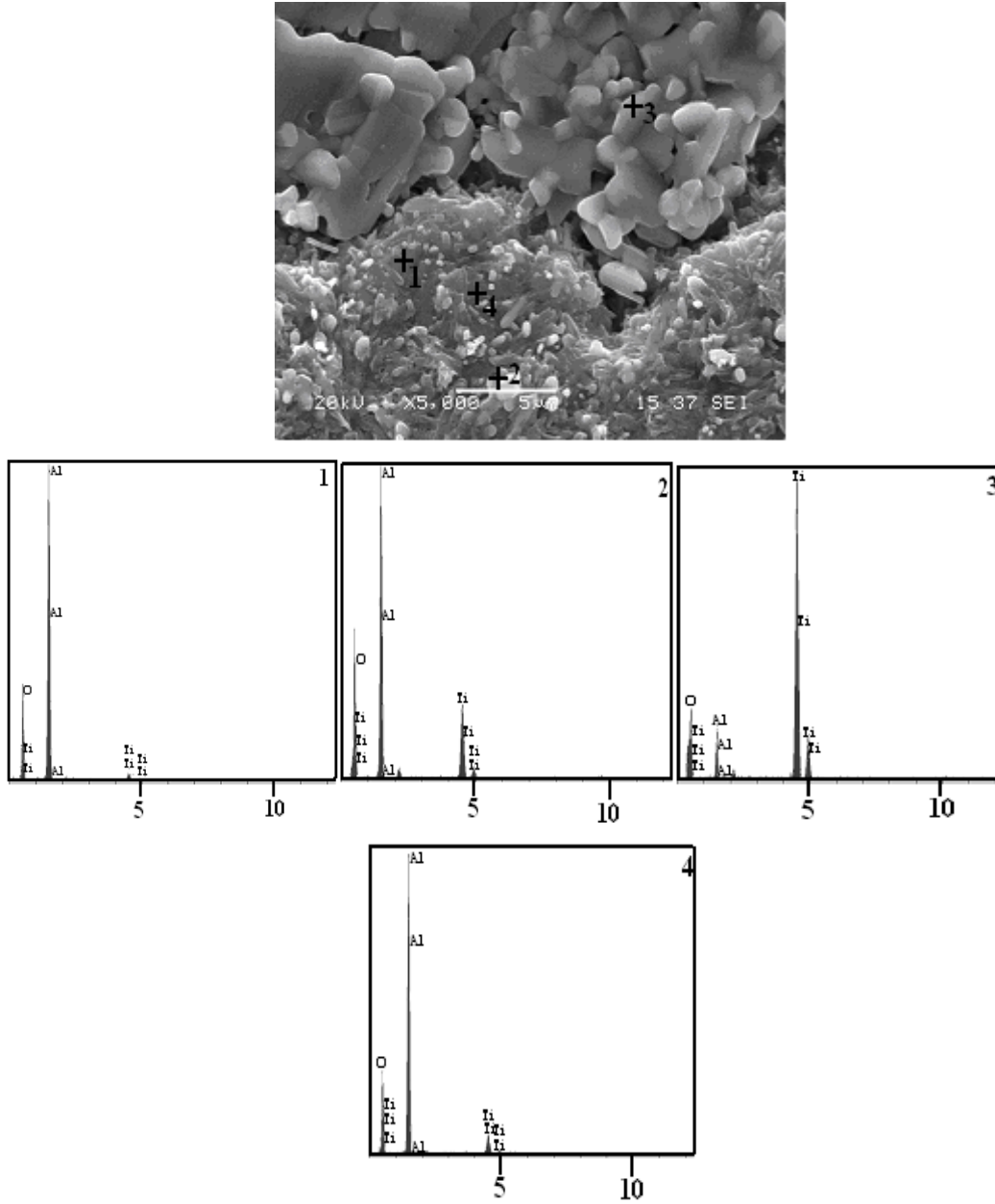
Şekil 5.29. 800°C’de 4 saat süre ile oksitlenen numunenin (%10 Al_2O_3) SEM mikroyapısı

1000°C sıcaklıkta 4 saat oksidasyona maruz kalan katkısız üretilen $TiB_2-Al_2O_3$ numune yüzeyindeki faz oluşumunu tespit etmek için SEM-EDS analizi yapılmıştır. Numune yüzeyinde gözle görülebilen renk değişimi gözlenmiştir. SEM mikroyapı görüntülerinde (Şekil 5.30) diğer oksidasyon şartlarına göre düşük büyütmelerde daha üniform bir görüntü ile birlikte yüksek büyütmelerde tipik alumina yapısının yanında ince ikinci yapı dikkat çekmektedir.



Şekil 5.30. 1000°C'de 4 saat süre ile oksitlenen numunenin SEM mikroyapısı

Oksidasyona maruz kalan numunede faz değişimi yarı kantitatif noktasal SEM-EDS analizine göre (Şekil 5.31) kaba yapı şeklindeki fazın Ti esaslı bir faz iken ince yapılı fazın ise Al esaslı olduğu tespit edilmiştir (Tablo 5.14).

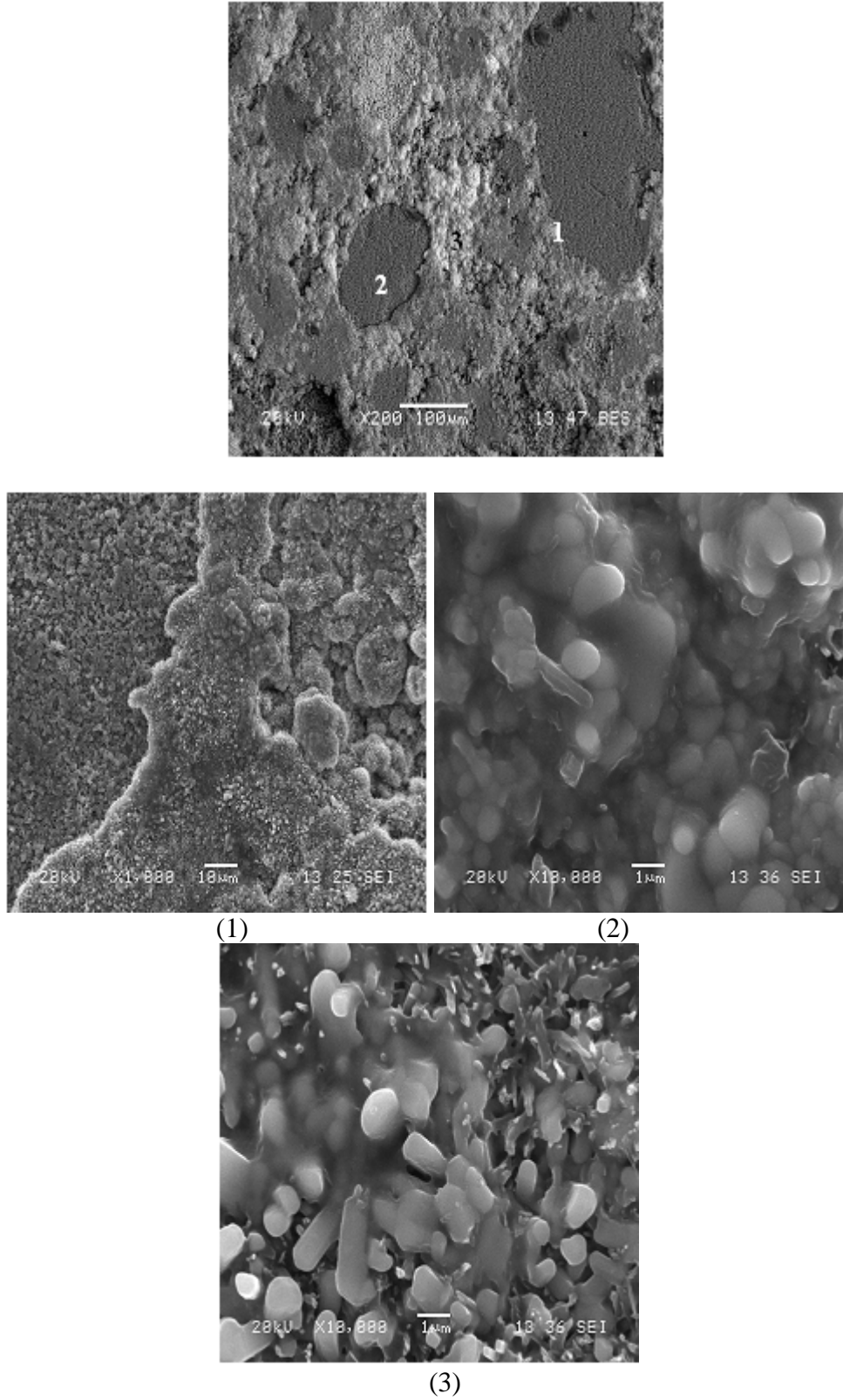


Şekil 5.31. 1000°C 4 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analizleri

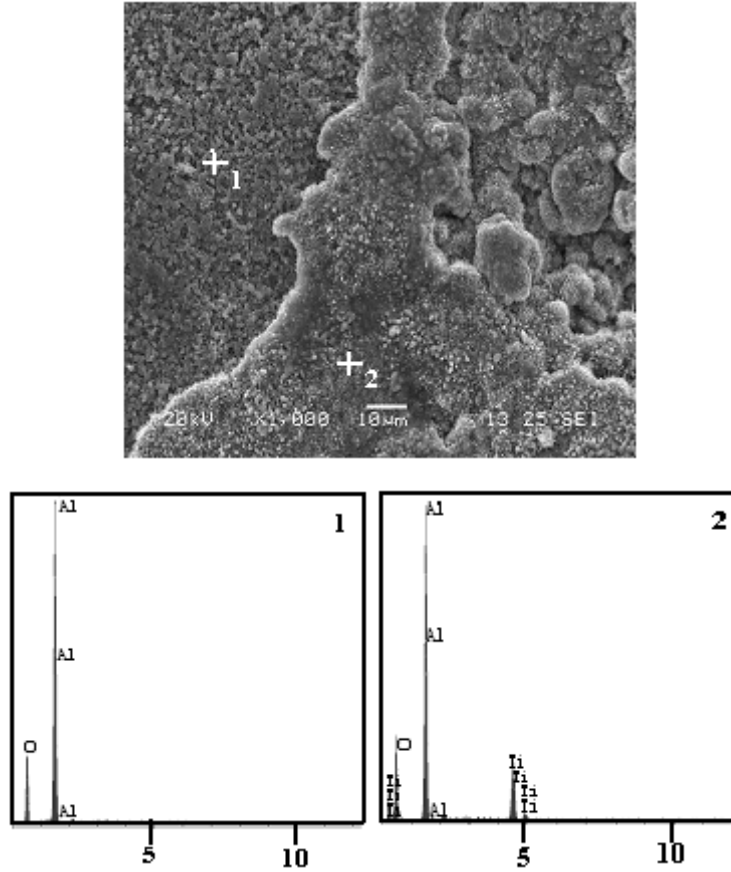
Tablo 5.14. 1000°C 4 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analiz değerleri

| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) | | | |
|---------|-----------------------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| O | 37.432 | 45.665 | 40.677 | 40.873 |
| Al | 60.040 | 36.739 | 5.574 | 52.058 |
| Ti | 2.528 | 17.596 | 53.750 | 7.069 |
| Toplam | | | | 100 |

%10 Al₂O₃ katkılı üretilen numunede ise aynı şartlar altında gözle görülen renk değişimi oldukça düşük seviyededir, daha az etkilenmiş olarak gözlenmiştir. SEM analizleri de (Şekil 5.32) bunu destekler niteliktedir. SEM mikroyapı görüntüleri katkısız numuneye nazaran daha düşük sıcaklıklarda elde edilen görüntülere benzemektedir, matris fazının yanında bölgeler şeklinde gözlenen ikinci faz net olarak görülmektedir. İkinci fazın yüksek büyütmelelerde ise kısmen ergimiş şekilde gözlenen bir yapısı mevcuttur.



Şekil 5.32. 1000°C'de 4 saat süre ile oksitlenen numunenin(%10 Al₂O₃) SEM mikroyapısı

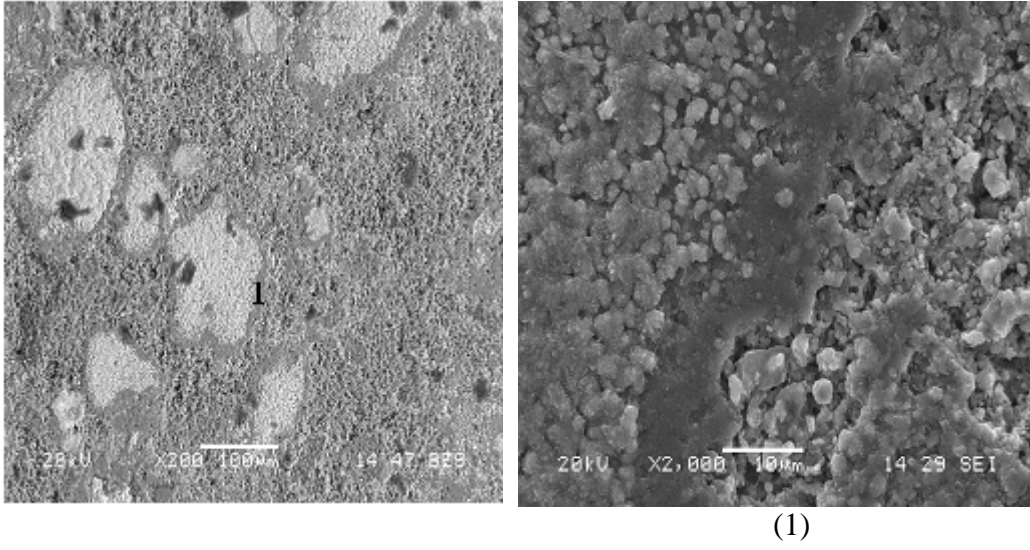


Şekil 5.33. 1000°C 4 saat süreyle oksitlenen numunenin (%10 Al₂O₃) noktasal EDS analizleri

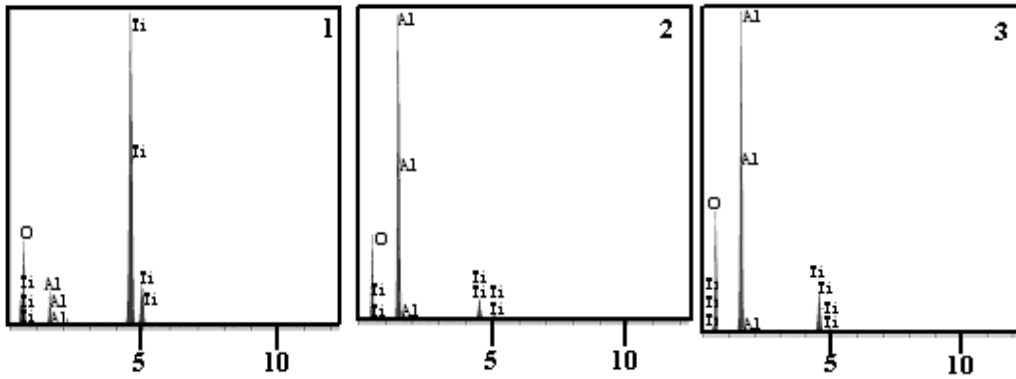
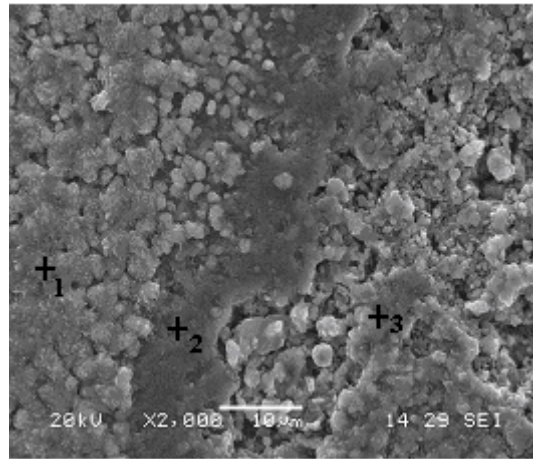
Tablo 5.15. 1000°C 4 saat süreyle oksitlenen numunenin (%10 Al₂O₃) noktasal EDS analiz değerleri

| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) | |
|---------|-----------------------|--------|
| | 1 | 2 |
| O | 36.265 | 36.638 |
| Al | 63.735 | 45.689 |
| Ti | - | 17.673 |
| Toplam | | 100 |

Katkısız üretilen numune 600°C'de 64 saat süreyle oksidasyona deneyine tabi tutulduktan sonra yapılan SEM incelemelerinde (Şekil 5.34) 4 saat tutulmuş numuneye benzer bir mikroyapı (Şekil 5.25) ve noktasal EDS değerleri (Şekil 5.35 ve Tablo 5.16) elde edilmiştir. Matris fazı ile birlikte açık renkli faz etrafını kuşatan farklı bir faz oluşumu gözlenmektedir. Nitekim birim alanda ağırlık değişimi ölçümlerinde 600°C'de 4 saat tutulduğunda 0.59gr/cm² iken bu değer 64 saat tutulduğunda %30 oranında artmış ve 0.78gr/cm²,ye çıkmıştır (Tablo 5.10).



Şekil 5.34. 600°C'de 64 saat süre ile oksitlenen numunenin SEM mikroyapısı

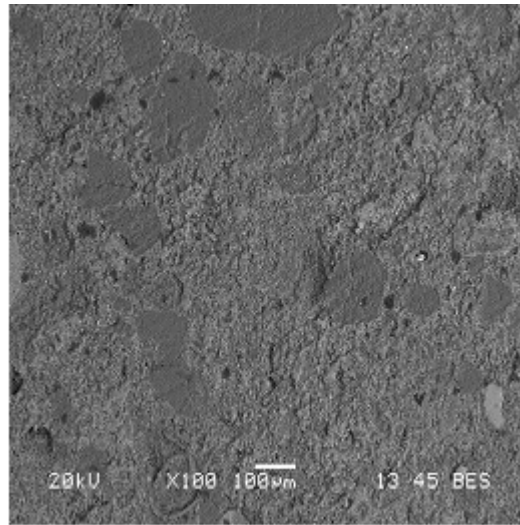


Şekil 5.35. 600°C 64 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analizleri

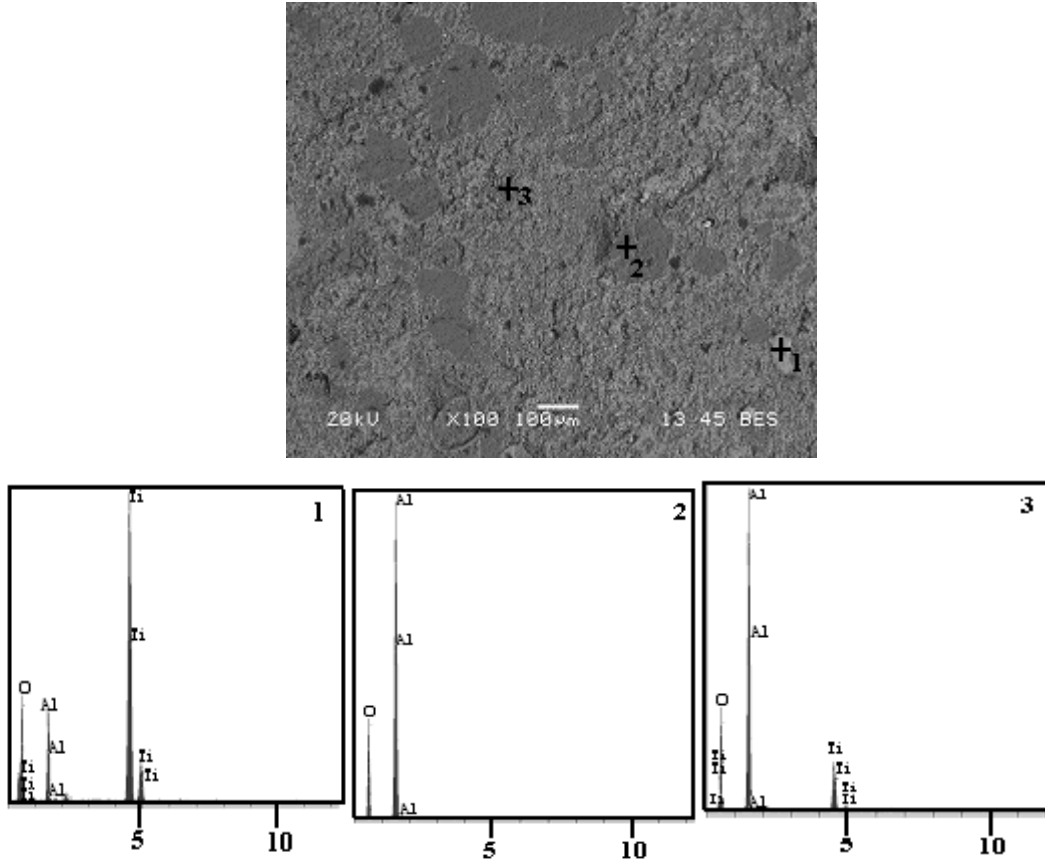
Tablo 5.16. 600°C 64 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analiz değerleri

| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) | | |
|---------|-----------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| O | 39.986 | 38.014 | 44.062 |
| Al | 4.057 | 53.657 | 44.975 |
| Ti | 55.957 | 8.329 | 10.963 |
| Toplam | | | 100 |

%10 Al₂O₃ katkılı üretilen numunede ise benzer oksidasyon şartlarında SEM mikroyapı görüntüsünde (Şekil 5.36) katkısız numunede elde edilen 3 fazlı yapı yerine genel olarak 2 fazlı bir yapı veya diğer bir ifade ile matris fazı, gri renkte bölgeler şeklinde ikinci bir faz ve çok az açık renkteki faz gözlenmektedir. Nitekim burada birim alandaki ağırlık artışı da katkısız oranla oldukça hızlıdır. 600°C’de 4 saat tutulan numune 0.26 gr/cm² iken 64 saat tutulan numunede 0.69 gr/cm² ölçülmüş (Tablo 5.10) ve ağırlık artışı yaklaşık olarak %250 oranında gerçekleşmiştir.

Şekil 5.36. 600°C’de 64 saat süre ile oksitlenen numunenin (%10 Al₂O₃) SEM mikroyapısı

Bu numunenin SEM-EDS analizi (Şekil 5.37) açık renkteki fazın Ti esaslı, gri fazın ise Al esaslı olduğunu işaret etmektedir (Tablo 5.17).

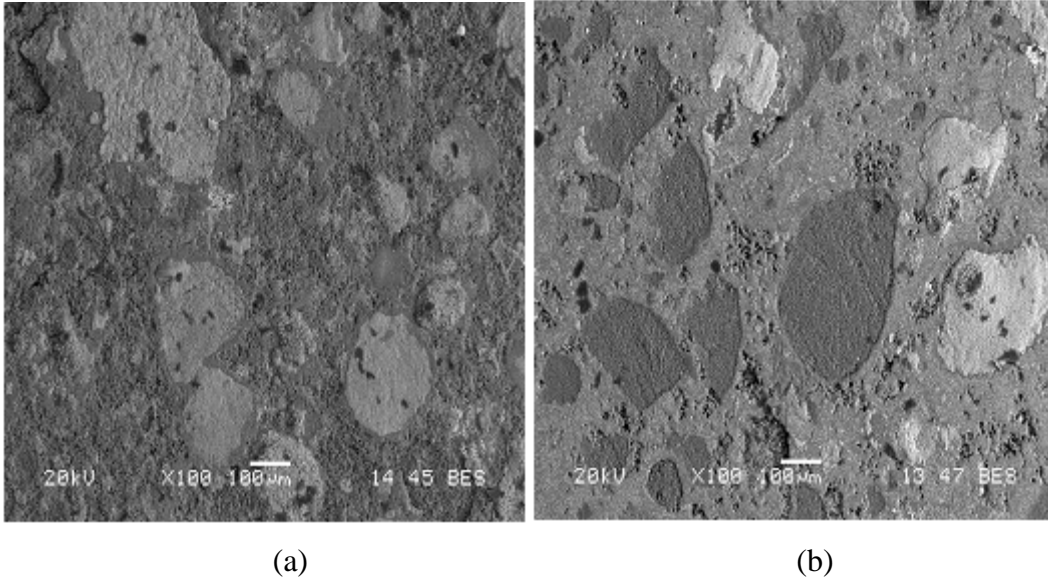


Şekil 5.37. 600°C'de 64 saat süreyle oksitlenen numunenin (%10 Al₂O₃) noktasal EDS analizleri

Tablo 5.17. 600°C'de 64 saat süreyle oksitlenen numunenin (%10 Al₂O₃) noktasal EDS analiz değerleri

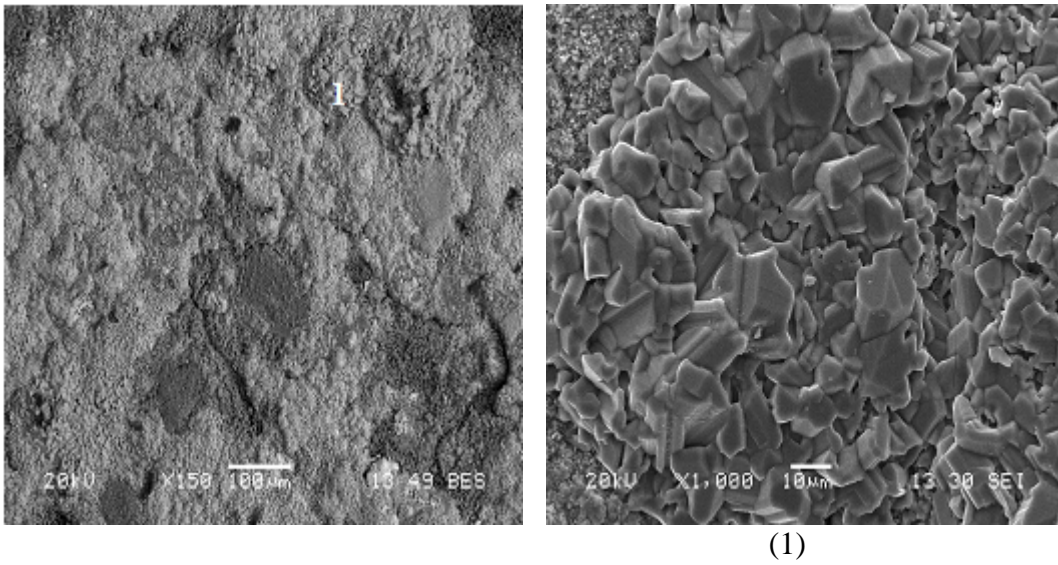
| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) | | |
|---------|-----------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| O | 43.519 | 40.245 | 36.638 |
| Al | 9.038 | 59.755 | 45.689 |
| Ti | 47.442 | - | 17.673 |
| Toplam | | | 100 |

Katkısız ve %10 Al₂O₃ katkılı üretilen numuneler 800 °C'de 64 saat tutulmuş numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.38 a,b'de verilmiştir. Mikroyapılarda da görüldüğü gibi katkılı üretilen numunede 3 fazlı yapı net olarak görülürken katkısız numunede beyaz faz etrafını kuşatan ikinci faz şeklinde oluşum dikkat çekmektedir. Oksidasyon deneyi sonrası yapılan birim alandaki değişim ölçümlerinde %10 Al₂O₃ katkılı numunede 1.62 gr/cm² iken katkısız numunenin ağırlık değerleri 3.32 gr/cm² olup daha yüksektir (Tablo 5.10).

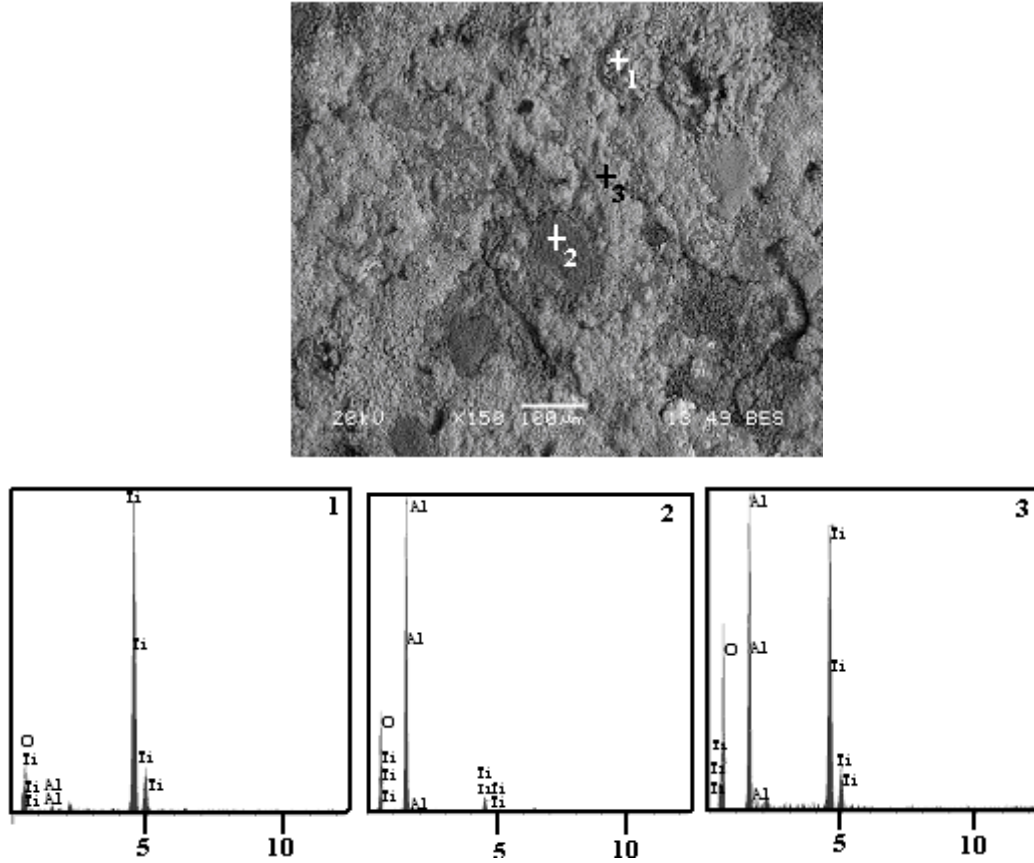


Şekil 5.38. 800°C’de 64 saat süre ile oksitlenen numunenin SEM mikroyapısı a) katkısız, b) % 10 Al₂O₃ katkılı

Katkısız üretilen numunenin 1000°C’de 64 saat oksidasyona maruz kalması sonunda yapılan SEM mikroyapı görüntülerinde (Şekil 5.39) yüzeyde pürüzlü bir yapı ile birlikte çatlak oluşumları gözlenmiştir. SEM-EDS analiz sonuçları Şekil 5.40 ve Tablo 5.18’de verilmiştir.



Şekil 5.39. 1000°C’de 64 saat süre ile oksitlenen numunenin SEM mikroyapısı

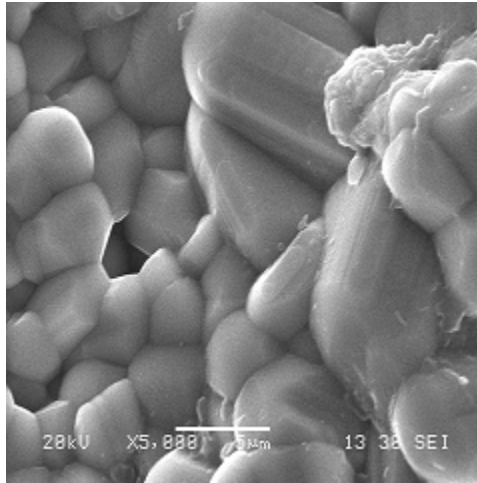
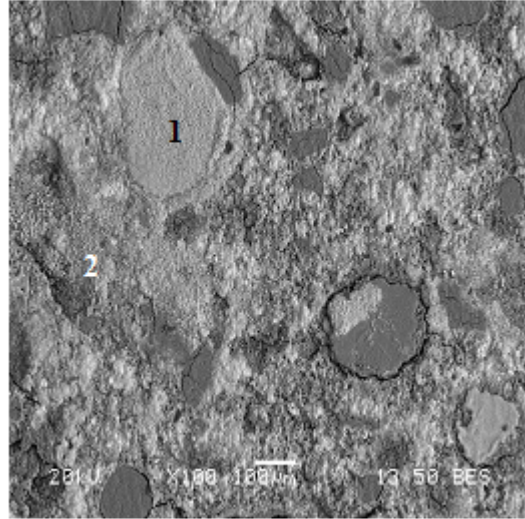


Şekil 5.40. 1000°C 64 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analizleri

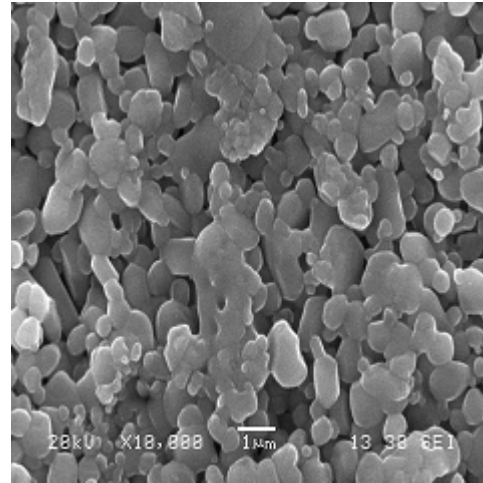
Tablo 5.18. 1000°C 64 saat süreyle oksitlenen numunenin noktasal EDS analiz değerleri

| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) | | |
|---------|-----------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| O | 33.805 | 41.547 | 41.629 |
| Al | 0.923 | 53.510 | 23.934 |
| Ti | 65.272 | 4.943 | 34.437 |
| Toplam | | | 100 |

%10 Al₂O₃ katkıli üretilen numunede ise benzer şartlar altında yüzey pürüzlülüğün yanında genel olarak takviye faz veya oluşan ikinci faz çevresinde yoğunlaşan çatlaklar tespit edilmiştir (Şekil 5.41). Birim alandaki ağırlık değişim ölçümlerinde katkıli numunenin sayısal değerleri 800°C'ye oranla hızlı bir artış olduğu (%300) tespit edilmiştir. Yarı kantitatif EDS analiz sonuçları Şekil 5.42 ve Tablo 5.19'da verilmiştir.

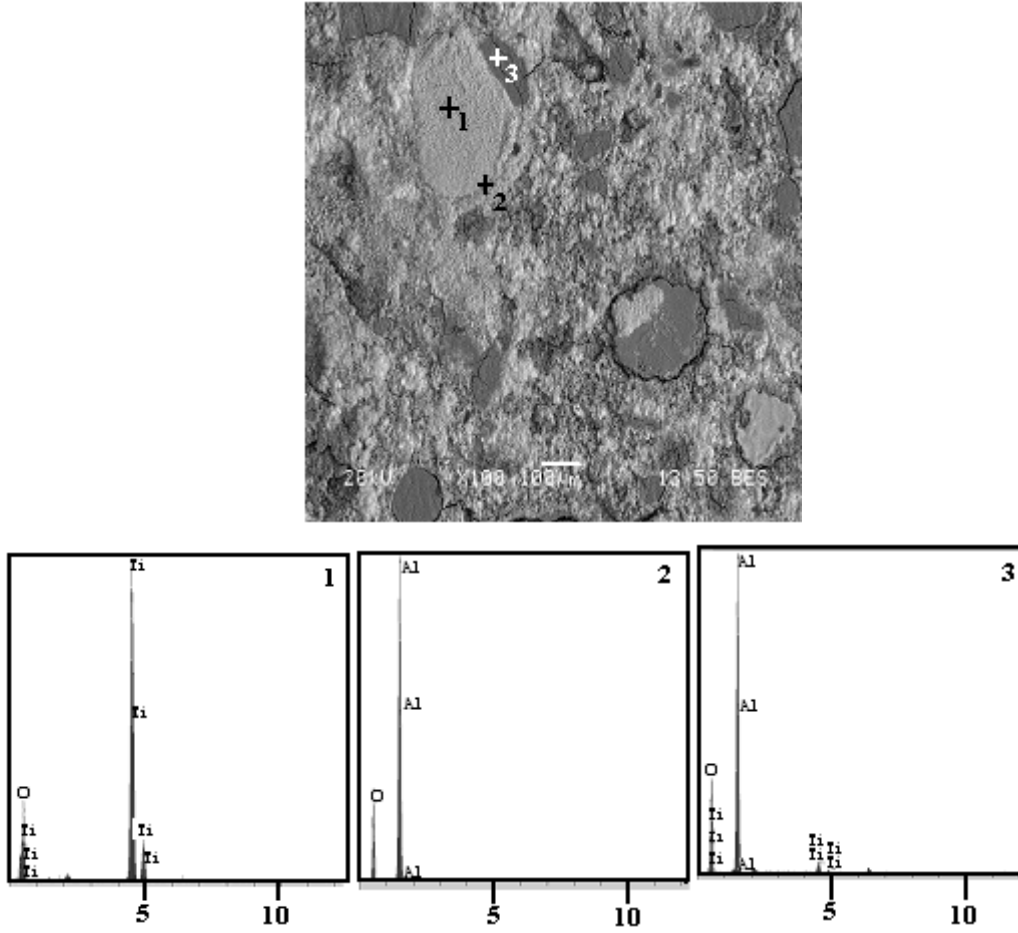


(1)



(2)

Şekil 5.41. 1000°C'de 64 saat süre ile oksitlenen numunenin (%10 Al₂O₃) SEM mikroyapısı



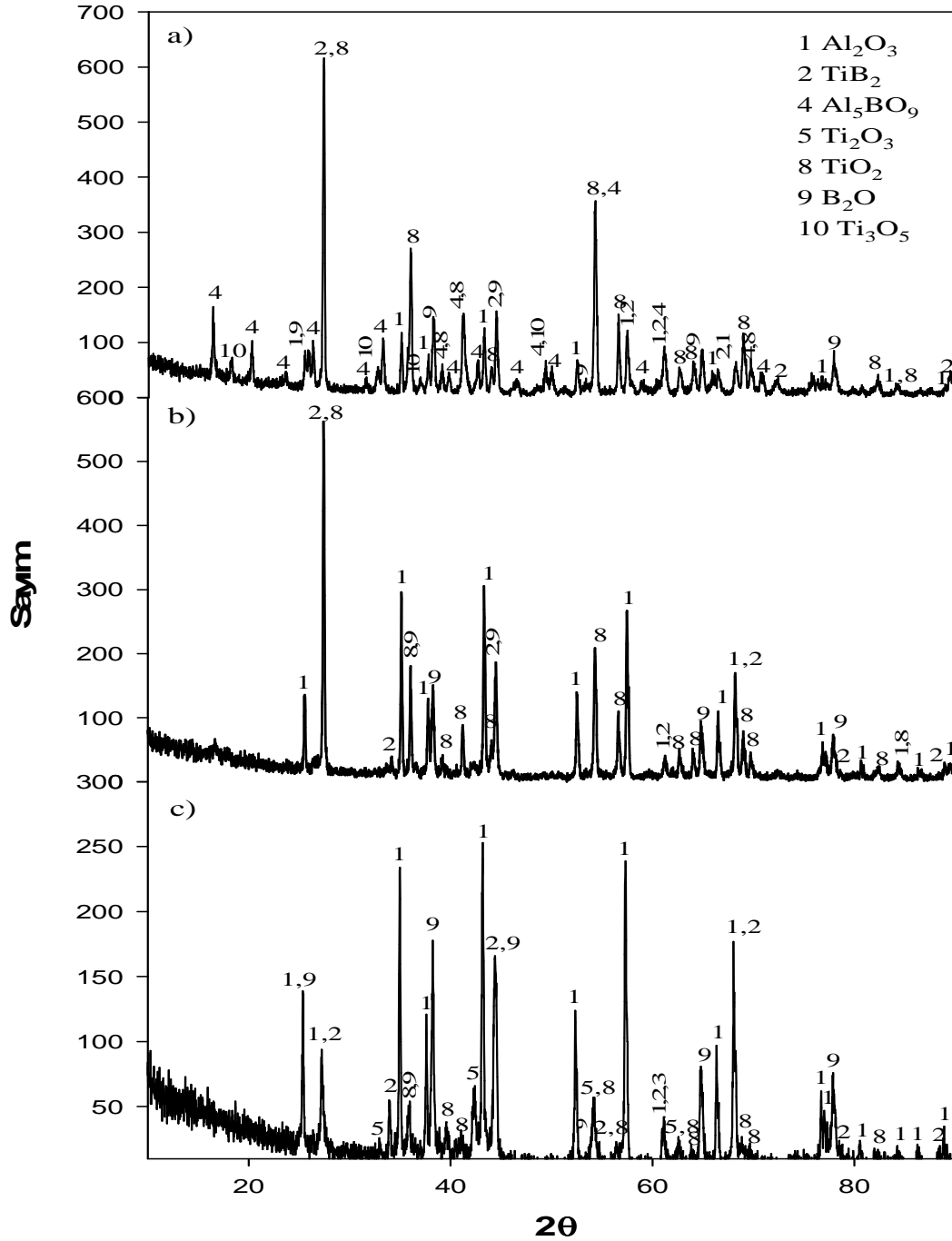
Şekil 5.42. 1000 °C 64 saat süreyle oksitlenen numunenin (%10 Al₂O₃) noktasal EDS analizleri

Tablo 5.19. 1000 °C 64 saat süreyle oksitlenen numunenin (%10 Al₂O₃) noktasal EDS analiz değerleri

| Element | Ağırlıkça Dağılım (%) | | |
|---------|-----------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| O | 42.044 | 39.019 | 45.273 |
| Al | - | 60.981 | 51.434 |
| Ti | 57.956 | - | 3.293 |
| Toplam | | | 100 |

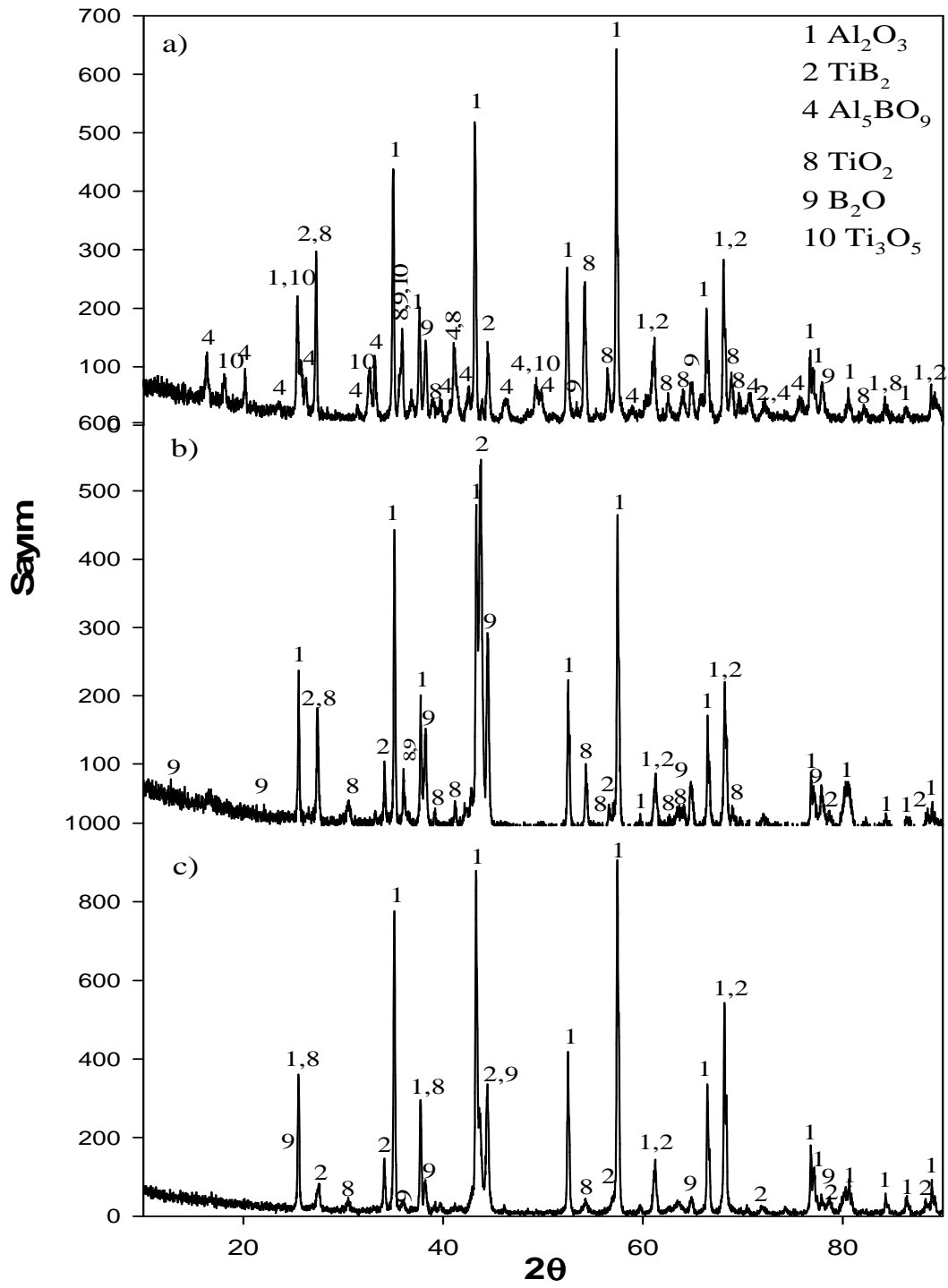
Eşitlik 5.5'deki stokiometrik toz karışımının 150 MPa basınçta altında 1200°C'de 4 saat bekletilerek üretilen numuneler açık atmosferli elektrik dirençli fırında 600°C, 800°C ve 1000°C'de 64 saat oksidasyon deneyine tabi tutulmaları sonunda oluşan faz oluşumları XRD analizi ile tespit edilmiş XRD paternleri Şekil 5.43 a-c'de verilmiştir. Paternlerin çözümünden 600 °C'deki numunede Al₂O₃ ve TiB₂ fazlarının

yanında Ti_2O_3 , TiO_2 ve B_2O fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. $800^\circ C$ 'de tutulan numunede ise Ti_2O_3 piklerinin kaybolarak Al_2O_3 , TiB_2 , TiO_2 ve B_2O fazlarının oluştuğu ve $1000^\circ C$ 'deki numunede ise bu fazlara ilave olarak Al_5BO_9 ve Ti_3O_5 fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.43. 64 saat süre ile oksitlenen numunelerin x-ışını difraksiyon paternleri, a) $1000^\circ C$, b) $800^\circ C$, c) $600^\circ C$

%10 Al₂O₃ katkılı üretilen numunelerin 600°C, 800°C ve 1000°C'de 64 saat oksidasyon deneyine tabi tutulmaları ile elde edilen fazlar XRD analizleri ile incelenmiş ve XRD paternleri Şekil 5.44 a-c'de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre 600°C ve 800 °C'de Al₂O₃, TiB₂, TiO₂ ve B₂O fazlarının oluştuğu ve 1000 °C'de ise bu fazlara ilave olarak Al₅BO₉ ve Ti₃O₅ fazları elde edildiği belirlenmiştir.



Şekil 5.44. 64 saat süre ile oksitlenen numunelerin (%10 Al_2O_3) x-ışını difraksiyon paternleri, a) 1000°C, b) 800°C, c) 600°C

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

1. Bu çalışmada, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ seramik matrisli kompoziti in-situ indirgen yanma sentezi yöntemi ile $3\text{TiO}_2\text{-3B}_2\text{O}_3\text{-10Al}$ toz karışımı ve bu karışıma ilave edilen ağırlık %10 Al_2O_3 bileşimi olmak üzere 2 farklı numune genel olarak faz dönüşümü tamamlanmış olarak üretilmiştir.
2. İn-situ indirgen yanma sentezi yöntemi kullanılarak 150 MPa basınç uygulanarak 1200°C 'de 4 saat tutularak üretimi yapılan katkılı (%10 Al_2O_3) ve katkısız olarak adlandırılan numunelerden sırasıyla %93.1 ve %94.2 nispi yoğunluk ölçülmüştür.
3. Optimum üretim şartlarında (1200°C 'de 150 MPa basınç altında 4 saat) üretimi yapılan malzemenin sertlik değeri $1832.25 \pm 496 \text{ HV}_{0.1}$ olarak ölçülmüştür.
4. Malzemelerin oksidasyonu sırasında katkılı ve katkısız olarak adlandırılan numunelerin ağırlık artışında parabolik değişim gözlenmiştir. Birim alandaki değişim hesap sonucuna ve SEM-EDS analizlerine göre oksidasyona karşı en direnç gösteren malzeme 800°C katkılı olarak adlandırılan numunedir. Katkısız ve katkılı olarak adlandırılan malzemelerin Arrhenius eşitliği esas alınarak aktivasyon enerji değerleri hesaplanmıştır ($600^\circ\text{C}\text{-}1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında) ve sırasıyla 89.958, 80.945 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak oldukça ucuz maliyette ilave işlem uygulanmaksızın $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ seramik matrisli kompoziti elde edilmiştir.

6.2. Öneriler

1. Kontrollü atmosfer şartlarında Al_2O_3 - TiB_2 seramik matrisli kompozit ve relatif yoğunluk artışı için daha yüksek basınç şartlarında gerçekleştirilebilir.
2. Katkı elementi olarak kullanılan Al_2O_3 farklı oranlarda seçilerek üretim gerçekleştirilebilir.
3. Üretilen Al_2O_3 - TiB_2 kompozitinin mekanik (kırılma tokluğu, eğme testi,...) ve fiziksel özellikleri (ısı iletkenlik,...) belirlenebilir.
4. Oksidasyon deneyleri farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilebilir.
5. Termit karışımındaki B_2O_3 yerine B kullanılarak optimum üretim şartlarındaki ve özelliklerdeki değişim tespit edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] DEMİRCİOĞLU, G.. “Kısa Cam Elyaf Takviyeli Epoksi Kompozit Malzemelerde Elyaf Boyunun Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [2] DENİZ, M. E., “Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri Ve Isıl İşleme Presleme Tekniğini Kullanarak Kompozit Malzeme Üretecek Bir Düzeneğin Tasarım Ve İmalatı”, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [3] MUKHOPADHYAY, A., RAJU, G. B., BASU, B., SURI, A. K., “Correlation between phase evolution, mechanical properties and instrumented indentation response of TiB₂-based ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, pp. 505-516, 2009.
- [4] MOHAMMAD SHARIFI, E., KARIMZADEH, F., ENAYATI, M. H., “Synthesis of titanium diboride reinforced alumina matrix nanocomposite by mechanochemical reaction of Al-TiO₂-B₂O₃”, Journal of Alloys and Compounds, 2010.
- [5] www.rsc.org/material, 2010.
- [6] UMBERTO A. T., MAGLIA F., SPINOLO G., MUNIR Z. A., “Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials”, Chimica & Industria, 2000.

- [7] MERZHANOV A. G., “The Chemistry of Self Propagating High Temperature Synthesis”, *Journal of Materials Chemistry*, pp. 1179-86, 2004.
- [8] BHADURI S. B., BHADURI S., “Combustion Synthesis”, *Non-Equilibrium Processing of Materials*, NY, USA, Elsevier Science, pp. 289-318, 1999.
- [9] BISWAS A., ROY S. K., GURUMURTHY K. R., PRABHU N., BANERJEE S., “A Study of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of NiAl in Thermal Explosion Mode”, *Acta Materialia* pp. 757-773, 2002.
- [10] GUOJLAN J., HANRUI Z., WENLAN L., “Parameters Investigation During Simultaneous Synthesis and Densification WC-Ni Composites by Field-Activated Combustion”, *Materials Science and Engineering*, A360, pp. 377-384, 2003.
- [11] DONG Y. O., HWAN C. K., JIN K. Y., IN J. S., “Simultaneous Synthesis and Consolidation Process of Ultra-Fine WSi_2SiC and Its Mechanical Properties”, *Journal Alloys and Compounds*, pp.270-275, 2005.
- [12] SUR, G., “Karma Takviyeli Alüminyum Matriksli Kompozitlerin Üretimi, Mekanik Özellikler Ve İşlenebilirliklerinin İncelenmesi”, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [13] GROOVER, M. P., “Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes and systems, 3rd. Ed.”, John Willey & Sons, Inc., USA, 176-192, 2007.
- [14] ALTINSOY, İ., “Alümina Takviyeli Bakır Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.

- [15] BARLAY ERGÜ, Ö., “Sol-Jel Yöntemiyle Farklı Asit Oranlarında Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [16] Metals Handbook ASM, Metals Park, Ohio 1th Ed. Vol. 21, pp. 41-43, 2001.
- [17] ERDOĞAN, M., “Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri-Cilt 2”, Çeviri, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, pp. 457-461,470,652-654, 2001.
- [18] CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D.G., “Fundamentals of Materials Science and Engineering An Intergrated Approach 3rd. Ed.”, John Willey & Sons, Inc., New York, pp. 617,625-629, 2008.
- [19] RABIEI, A., VENDRA, L., KISHI, T., “Fracture behavior of particle reinforced metal matrix composites”, Composites Part A 39, pp. 294-300, 2008.
- [20] KACZMAR, J.W., PIETRZAK, K., WLOSINSKI, W., “The production and application of metal matrix composite materials”, Journal of Materials Processing Technology 106, pp. 58-67, 2000.
- [21] CHERMANT, J.L., BOITIER, G., DARZENS, S., FARIZY, G., “The creep mechanism of ceramic matrix composites at low temperature and stres, by a material science approach”, Journal of the European Ceramic Society 22, pp. 2443-2460, 2002.
- [22] TOPTAN, F., “Alüminyum Matrisli B₄C Takviyeli Kompozitlerin döküm Yöntemi İle Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [23] EKİNCİ, V. Ş., “Alümina Takviyeli Alüminyum Matrisli Kompozit Malzeme Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

- [24] GÜLEŞEN, M., ‘‘Fiber Takviyeli Termoplastik Kompozit Malzeme Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin Bulunması’’, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [25] ESERCİ, D., ‘‘Alümina, Zirkonya ve Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu ve Etkin Difüzyon Sabitinin Bulunması’’, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [26] AK, L., ‘‘Mikro Yapıda Müllit Fazı Gelişiminin Anortit Bazlı Vitrikiye Seramiklerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi’’, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [27] YI, H, C., ‘‘Review Self- propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials’’, Journal of Materials Science 25, pp. 1159-1168, 1990.
- [28] YÖRÜK, G., ‘‘Yanma Sentezi Yöntemi Kullanılarak İntermetalik Malzeme Esaslı Kaplama Üretimi ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [29] Metals Handbook ASM, Metals Park, Ohio 1th Ed. Vol. 7, pp. 1210-1232, 1998.
- [30] PATIL, K. C., ARUNA S. T., MIMANI T., ‘‘Combustion Synthesis: an Update’’, Current Opinion in Solid State and Material Science , pp. 507-512, 2002.
- [31] SHEN, P., ZOU, B., JIN, S., JIANG, Q., ‘‘Reaction mechanism in self-propagating high temperature synthesis of TiC - TiB₂ / Al composites from an Al-Ti-B₄C system’’, Materials Science and Engineering A, pp. 300-309, 2007.

- [32] YEH, C. L., TENG, G. S., “Combustion synthesis of TiN-TiB₂ composites in Ti/BN/N₂ and Ti/BN/B reaction systems”, *Journal of Alloys and Compounds* 424, pp. 152-158, 2006.
- [33] DEQING, W., “Effects of additives on combustion synthesis of Al₂O₃ – TiB₂ ceramic composite”, *Journal of the European Ceramic Society* 29, pp.1485-1492, 2009.
- [34] ARUNA, S, T., MUKASYAN, A, S., “Combustion synthesis and nanomaterials”, *Current Opinion in Solid State and Material Science* 12, pp.44-50, 2008.
- [35] MEYERS, M. A., OLEVSKY, E. A., MA, J., JAMET, M., “Combustion synthesis/ densification of an Al₂O₃-TiB₂ composite”, *Materials Science and Engineering A* 311, pp. 83-99, 2001.
- [36] YEH, C. L., LI, R. F., “Formation of TiB₂- Al₂O₃ and NbB₂- Al₂O₃ composites by combustion synthesis involving thermite reactions”, *Chemical Engineering Journal* 147, pp. 405-411, 2009.
- [37] IŞIK, F. M., “Titanyum Alüminat İntermetalik Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [38] MORSE, K., “Review: Reaction Synthesis Processing of Ni-Al Intermetallic Materials”, *Materials Science and Engineering*, A299, pp. 1-15, 2001.
- [39] HORVITZ, D., KLINGER L., GOTMAN I., “New Approach to Measuring the Activation Energy of Thermal Explosion and Its Application to Mg-Si System”, *Scripta Materialia*, pp. 631-634, 2004.

- [40] SHON, I. J., KIM, H. C., RHO, D. H., MUNIR, Z. A., “Simultaneous Synthesis and Densification of Ti_5Si_3 and Ti_5Si_3 - %20 ZrO_2 composites by Field-Activated and Pressure-Assisted Combustion”, A269, pp. 129-135, 1999.
- [41] VARMA, A., MUKASYAN, A. S., “Combustion Synthesis of Advanced Materials”, Powder Metal Technologies and Application, Vol. 7, ASM Handbook, pp. 523-540, 1998.
- [42] ERGİN, N., “Fe-Al İntermetalik Malzemelerin Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi İle Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [43] SUNDARAM, V., LOGAN, K. V., SPEYER, R. F., “Aluminothermic reaction path in the synthesis of a $TiB_2-Al_2O_3$ composite”, Journal of Materials Research, Vol. 12 , No.7, pp. 1681-1684, 1997.
- [44] PLOVNICK, R. H., RICHARDS, E. A., “New combustion synthesis route to $TiB_2-Al_2O_3$ ”, Materials Research Bulletin 36, pp. 1487-1493, 2001.
- [45] KURTOĞLU, K., “Titanium Diborürün Karbotermik Redüksiyon Yöntemi İle Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [46] SUBRAMANIAN, C., MURTHY, T. S. R. Ch., SURI, A. K., “Synthesis and consolidation of titanium diboride”, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 25, pp. 345-350, 2007.
- [47] MURTHY, T. S. R. Ch., SUBRAMANIAN, C., FOTEDAR, R. K., GONAL, M. R., SENGUPTA, P., KUMAR, S., SURİ, A. K., “Preparation and property evaluation of $TiB_2 + TiSi_2$ composite”, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27, pp. 629-636, 2009.

- [48] LU, L., LAI, M. O., WANG, H. Y., ‘‘Synthesis of titanium diboride TiB₂ and Ti-Al-B metal matrix composites’’, Journal of Materials Science 35, pp. 241-248, 2000.
- [49] MARAŞLIOĞLU, D., ‘‘Titanyum Diborür (TiB₂) Üretimi’’, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [50] Metals Handbook ASM, Metals Park, Ohio 1th Ed. Vol. 3, pp. 440, 1992.
- [51] BÜLBÜL, F., ‘‘Darbeli-DC Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi İle Kaplanan TiB₂ ve Me-DLC Filmlerinin Mekanik, Yapısal ve Tribolojik Özelliklerinin Araştırılması’’, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [52] ŞAHİN, G., ‘‘Homojen Çöktürme Yöntemi İle Alümina üretimi’’, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [53] LI, Y., GAO, L., SUN, J., ‘‘Preparation, structure, and properties of reinforced Al₂O₃ composites’’, Composites Part B 37, pp 395-398, 2006.
- [54] HUNT, M. P., ‘‘Pressureless Densification of SHS Produced Alumina-Titanium Diboride Ceramic Matrix Composites’’, Master of Science, Virginia State University, 2009.
- [55] EZİRMİK, K. V., ‘‘Nitrür Seramik Kaplamaların Yüksek Sıcaklıklarda Oksidasyon Davranışının İncelenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [56] OHRING, M., ‘‘The Materials Science of Thin Films’’, Academic Press Inc., USA, 582, 1992.

- [57] ASHBY, M. F., JONES, D. R. H., “Engineering Materials 1 2nd Ed.”, Butterworth-Heinemann Press Inc., UK, pp. 213, 214, 1996.
- [58] ÖZDEMİR, Ö., “Basınç Destekli Yanma Sentezi İle Üretilen İntermetalik Malzemelere Kobalt İlavesinin Etkisinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
- [59] Metals Handbook ASM, Metals Park, Ohio 4th Ed. Vol. 13, pp. 136, 1992.
- [60] www.azom.com, 2010.
- [61] ZHU, H., WANG, H., GE, L., CHEN, S., WU, S., “Formation of composites fabricated by exothermic dispersion reaction in Al-TiO₂-B₂O₃ system”, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, pp. 590-594, 2007.
- [62] LI, J., CAI, Z., GUO, H., XU, B., LI, L., “Characteristics of porous Al₂O₃-TiB₂ ceramics fabricated by the combustion synthesis”, Journal of Alloys and Compounds, pp. 803-806, 2009.
- [63] MURTHY, T. S. R. Ch., SONBER, J. K., SUBRAMANIAN, C., FOTEDAR, R. K., GONAL, M. R., SURI, A. K., “Effect of CrB₂ addition on densification, properties and oxidation resistance of TiB₂”, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, pp. 976-984, 2009.
- [64] MURTHY, T. S. R. Ch., SONBER, J. K., SUBRAMANIAN, C., FOTEDAR, KUMAR, S., GONAL, M. R., SURI, A. K., “A new TiB₂+CrSi₂ composite-Densification, charaction and oxidation studies”, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Yiğit GARİP, 18.05.1986 de Karasu'da doğdu. İlk, orta Sinanoğlu İlköğretim okulunda tamamladı. 2003 yılında Adapazarı Fatih Endüstri Meslek Lisesi Elektrik bölümünden mezun oldu. 2004 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Öğretmenliği bölümünden 2008 yılında mezun oldu. Aynı sene Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi bölümünde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.