

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**B₄C İLAVELİ TZM ALAŞIMLARININ SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS)
YÖNTEMİ İLE FARKLI TASARIMLARLA ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Barış YAVAŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

OCAK 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**B₄C İLAVELİ TZM ALAŞIMLARININ SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS)
YÖNTEMİ İLE FARKLI TASARIMLARLA ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Barış YAVAŞ
(506132408)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

OCAK 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506132408 numaralı Doktora Öğrencisi Barış YAVAŞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “B₄C İLAVELİ TZM ALAŞIMLARININ SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE FARKLI TASARIMLARLA ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gültekin GÖLLER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Filiz ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cengiz KAYA
Sabancı Üniversitesi

Prof. Dr. Figen KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **06 Ocak 2020**
Savunma Tarihi : **29 Ocak 2020**





Aileme,



ÖNSÖZ

Değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'in benim üzerimde olan hakkını ve emeğini burada birkaç satıra sığdırmam mümkün değil. Ocak 2012'den itibaren çok değerli bir başlangıç hikayesi ile birlikte kendisinin yanında çalışmalarına başladım. Laboratuvarında geçirmiş olduğum yıllar içerisinde benim için sonsuz özveri, sabır ve fedakarlık göstererek kendimi her konuda geliştirebilmem için maddi manevi tüm imkanları sundu. Aile olarak beni kendi evlatları gibi gören değerli hocamın sevgili annesi Sadiye Teyzeciğim akşam yemeğime kadar her ayrıntıyı düşünerek ailece benim için haklarını ödeyemeyeceğim bir değere sahip olmuşlardır. Bundan sonraki süreçte kendisini her zaman örnek alacağım ve hep birlikte olmayı umduğum değerli hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni her konuda dinleyerek yardımlarını ve tavsiyelerini hiçbir zaman esirgemeyen, benim için hem abla hem de hoca olan Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI'nın üzerimdeki emek ve hakkı çok büyüktür ve kendisine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çok değerli abim Hasan Hüseyin SEZER her konuda yanımda olmuş ve hiç zaman yardımlarını esirgememiştir. Mesleğine olan saygısı, becerisi ve titizliği benim için her zaman örnek olacaktır.

Vaktimizin büyük bir bölümünü birlikte geçirdiğimiz çalışma ekibimizde sevinçlerimizi ve üzüntülerimizi birlikte yaşayabildiğimiz bir aile ortamı oluşmuştur. Bu çatı altında tanıştığım ve her konuda yanımda olan Dr. Can ÇEKİLİ, Dr. Öğr. Üy. Özden ORMANCI ÖZTÜRK, Yük. Müh. Burak Çağrı OCAK ve Yük. Müh. Leyla YANMAZ'ın arkadaş ve dostlukları benim için çok değerlidir. Laboratuvarında her işime kendi işleri gibi özveriyle yardım eden Yük. Müh. Fatih KIRBIYIK, Yük. Müh. Melis KAPLAN AKARSU, Yük. Müh. Erdem BALCI ve Müh. Ayberk ÇETİNBAG'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım ve eğitimim esnasında katkıda bulunan tüm bölüm hocalarıma ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını maddi olarak destekleyen İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje No: MDK-2017-40670) Birimi'ne teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve her konuda fedakarlıklarını sunan varlıkları benim güçlü olmamı sağlayan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2020

Barış YAVAŞ
(Metalurji ve Malzeme Y. Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amaç ve Hedefleri	2
1.2 Literatür Özeti	3
1.3 Tezin Kapsamı	5
2. MOLİBDEN VE ALAŞIMLARI	7
2.1 Molibden	7
2.1.1 Molibdenin kimyasal ve fiziksel özellikleri	9
2.1.2 Molibdenin oksidasyon direnci	11
2.2 Molibden Alaşımları ve TZM	12
3. SİNERLEME	19
3.1 Sinterlemenin Tarihçesi	20
3.2 Sinterleme Prosesi	22
3.3 Sinterleme ile İlgili Tanım ve İfadeler	26
3.4 Sinterleme Teknikleri ve Spark Plazma Sinterleme (SPS)	30
3.4.1 SPS sisteminin bileşenleri	33
3.4.2 SPS sisteminin çalışma presibi ve mekanizması	36
3.4.3 SPS sisteminin avantaj ve dezavantajları	41
4. BORLAMA	43
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
5.1 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu	52
5.2 Numunelerin Üretimi	53
5.2.1 B ₄ C dispersiye edilmiş numunelerin üretimi (1. Grup)	53
5.2.2 B ₄ C ilavesi ile yüzeyi borürlenmiş numunelerin üretimi (2. Grup)	55
5.2.3 B ₄ C ve Si ilaveli sandviç tipi numunelerin üretimi (3. grup)	58
5.3 Sinterleme Sonrası Numunelerin Karakterizasyonu	59
5.3.1 Yoğunluk değerinin ve sinterleme davranışının belirlenmesi	59
5.3.2 Kompozitlerin faz analizleri	60
5.3.3 Kompozitlerin Vickers sertlik ölçümleri	60
5.3.4 Kompozitlerin mikroyapı karakterizasyonu	60
5.3.5 Kompozitlerin oksidasyon davranışlarının belirlenmesi	61
5.3.6 Kompozitlerin dinamik alev testleri	61
6. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	63

6.1 Termodinamiksel Hesaplama Sonuçları.....	63
6.2 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu	66
6.3 Kompozitlerin Sinterleme Sonrası Yoğunluk Değerleri ve Sinterleme Davranışı.....	69
6.4 Kompozitlerin Faz Analizleri	75
6.5 Kompozitlerin Vickers Sertlik Ölçüm Sonuçları	79
6.6 Kompozitlerin Mikroyapı Karakterizasyonu.....	83
6.7 Kompozitlerin Oksidasyon Davranışları	94
6.8 Kompozitlerin Dinamik Alev Test Sonuçları.....	105
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	109
KAYNAKLAR.....	113
ÖZGEÇMİŞ.....	119



KISALTMALAR

TZM	: Titanyum-zirkonyum-molibden
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
HP	: Sıcak pres
HIP	: Sıcak izostatik pres
VAR	: Vakum ark ergitme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
XRD	: X-ışınları difraktometresi
HMK	: Hacim merkezli kübik
MPa	: Megapascal
GPa	: Gigapascal
ASTM	: American Society for Testing and Materials



SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
t	: Zaman
ρ	: Yoğunluk
%ağ.	: Ağırlıkça yüzde
%hac.	: Hacimce yüzde
Mo	: Molibden
Ti	: Titanyum
Zr	: Zirkonyum
C	: Karbon
B₄C	: Bor karbür
Al₂O₃	: Alümina
Si	: Silisyum
TiC	: Titanyum karbür
ZrC	: Zirkonyum karbür
MoB	: Molibden borür
Mo₂B	: Dimolibden borür
MoO₃	: Molibden trioksit
MoO₂	: Molibden dioksit



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Molibdenin tarihsel gelişimi	8
Çizelge 2.2 : Ticari molibden alaşımlarının kimyasal kompozisyon aralıkları	14
Çizelge 3.1 : Sinterlemenin klasik aşamaları	29
Çizelge 3.2 : SPS sistem konfigürasyonları	36
Çizelge 4.1 : SPS sistemi kullanılarak gerçekleştirilen borlama çalışmaları	47
Çizelge 5.1 : B ₄ C dispersiye edilmiş numunelere ait üretim parametreleri ve bileşimler	53
Çizelge 5.2 : B ₄ C ilavesi ile yüzeyleri borürlenmiş numunelere ait üretim parametreleri ve bileşimler.....	55
Çizelge 5.3 : B ₄ C-Si ve Al ₂ O ₃ -Si ilavesi ile üretilen sandviç tipi numunelere ait üretim parametreleri ve bileşimler	58
Çizelge 6.1 : 1. gruba ait numunelerin yoğunluk değerleri	70
Çizelge 6.2 : 2. grup numunelere ait yoğunluk değerleri.	72
Çizelge 6.3 : 1. gruba ait numunelerin Vickers sertlik değerleri	79
Çizelge 6.4 : 2. grup numunelere ait Vickers sertlik değerleri	80
Çizelge 6.5 : 3. grup numunelere ait Vickers sertlik değerleri	82
Çizelge 6.6 : TZM-B-10-60 numunesine ait elementel analiz sonuçları.....	87
Çizelge 6.7 : 1. grup numunelerin oksidasyon testi sonrası spesifik ağırlık değişimleri	94
Çizelge 6.8 : 2. grup numunelerin oksidasyon testi sonrası spesifik ağırlık değişimleri	99
Çizelge 6.9 : 3. grup numunelerin oksidasyon testi sonrası spesifik ağırlık değişimleri	102
Çizelge 6.10 : Dinamik alev testi sonrası spesifik ağırlık değişimleri	105
Çizelge 6.11 : Dinamik alev testi sonrası yüzeylerin elementel analiz sonuçları (%at.).....	107



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : (a) Ergime noktası (°C)-atom numarası (Z), (b) Bağ enerjisi (J.mole ⁻¹)-atom numarası (Z), (c) termal genleşme katsayısı-atom numarası (Z), (d) atom çapı-atom numarası (Z), (e) Sinterlenebilirlik-atom numarası (Z)	10
Şekil 2.2 : Ticari saf molibden metali: (a) 900 °C’de 1 saat haddelenmiş-kısmen yeniden kristallenmiş, (b) 1350 °C’de 15 dakika boyunca tavlanmış-tamamen yeniden kristallenmiş	13
Şekil 2.3 : HMK kristal yapısına sahip molibden birim hücresi ve alaşım elemanlerinin yerleşebileceği yeralan ve arayer konumları	15
Şekil 3.1 : Farklı kompozisyona sahip tungsten tozlarının 1500 °C’de sinterleme sonrası mikroyapı görüntüsü: (a) saf tungsten, (b) %0,3 nikel ilave edilmiş, (c) sıvı faz sinterlemesi %100 yoğun tungsten alaşımı (W-3Ni-2Fe)	22
Şekil 3.2 : İki küresel partikülün temas noktasında oluşan sinter bağının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	23
Şekil 3.3 : Kavisli bir yüzeyin enerji farklılığı incelemek için bir küre ve plaka	23
Şekil 3.4 : Etkili konveks ve konkav yüzeylerin düz bir yüzeye dönüşümü	24
Şekil 3.5 : X/D boyun boyut oranının iki parçacık sinterleme geometrisi açısından tanımı	28
Şekil 3.6 : Başlangıç tozları ve sinterlemenin üç aşaması	30
Şekil 3.7 : Sinterleme teknikleri ve proses parametrelerini içeren alt grupları	31
Şekil 3.8 : Tipik (a) SPS sisteminin ve (b) kalıp setinin şematik görüntüsü	35
Şekil 3.9 : SPS ve geleneksel sinterleme tekniklerinin karşılaştırılması	36
Şekil 3.10 : SPS aşamaları	37
Şekil 3.11 : Darbeli akımın partiküller üzerinde ilerleyişi	37
Şekil 3.12 : Kıvılcım plazması ile boyun oluşumunun ana mekanizması	39
Şekil 3.13 : Kütle taşınım mekanizmaları	40
Şekil 3.14 : ON-OFF darbe akımının etkisi	40
Şekil 4.1 : Borlama tekniklerinin sınıflandırılması	45
Şekil 4.2 : Borlama tekniklerinin sınıflandırılması	46
Şekil 4.3 : Borlama tekniklerinin sınıflandırılması.	47
Şekil 5.1 : Deneysel çalışmalar kapsamında üretilen numune grupları.	49
Şekil 5.2 : Farklı gruplar altında üretilen numunelerin şematik görünüşleri.	50
Şekil 5.3 : Numunelerin üretildiği Spark Plazma Sinterleme cihazı.	51
Şekil 5.4 : Deneysel çalışmalara ait genel akım şeması.	52
Şekil 5.5 : Üretimlerde kullanılan grafit kalıp ve punçlar.	53
Şekil 5.6 : B ₄ C dispersiye edilmiş TZM numunelerinin üretimi için kalıp hazırlama aşamaları.	54
Şekil 5.7 : 2. grup numuneler için kalıp hazırlama aşamaları.	56
Şekil 5.8 : 2. grup numunelerin üretim öncesi ve sonrası şematik görünümü.	57

Şekil 5.9 : Numunelerin sinterleme sonrası görüntüleri; (a) monolitik TZM, (b) yüzeyi borürleşmiş TZM, (c) sinterleşmiş B ₄ C plaka ve (d) borürleşmiş TZM'nin açısal görünümü.	57
Şekil 5.10 : 3. grup numuneler için kalıp hazırlama aşamaları.....	58
Şekil 5.11 : 3. grup numunelerin üretim öncesi ve sonrası şematik görünümü.	59
Şekil 5.12 : Dinamik alev test düzeneği.	62
Şekil 5.13 : Dinamik alev testinden görüntüler.	62
Şekil 6.1 : FactSage hesaplama sonuçları: (a) ağırlıkça %5 ilavesinde sıcaklığın etkisi, (b) 1420 °C'de B ₄ C miktarının etkisi.....	64
Şekil 6.2 : Üçlü faz diyagramları: (a) Mo-B-Si ve (b) Mo-Al-Si	65
Şekil 6.3 : TZM tozunun: (a) morfolojisi, (b) partikül boyut dağılım grafiği.	66
Şekil 6.4 : İlave tozların SEM görüntüleri: (a) B ₄ C, (b) Al ₂ O ₃ ve (c) Si.	67
Şekil 6.5 : B ₄ C, Al ₂ O ₃ ve Si tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri.....	68
Şekil 6.6 : TZM, B ₄ C, Al ₂ O ₃ ve Si tozlarının XRD diyagramları.	69
Şekil 6.7 : 1. grup altında üretilen numunelere ait çekilme eğrileri.....	71
Şekil 6.8 : 2. grup altında üretilen numunelere ait çekilme eğrileri.....	72
Şekil 6.9 : 3. grup altında üretilen numunelere ait çekilme eğrileri.....	74
Şekil 6.10 : 1. grup altında üretilen numunelere ait XRD diyagramları.....	75
Şekil 6.11 : 2. grup altında üretilen numunelere ait XRD diyagramları.....	76
Şekil 6.12 : 3. grup altında üretilen numunelere ait XRD diyagramları.....	77
Şekil 6.13 : 2. ve 3. gruba ait numunelerin faz analiz sonuçlarının genel gösterimi.	78
Şekil 6.14 : 1. gruba ait numunelerin Vickers sertlik değerleri.	79
Şekil 6.15 : 2. gruba ait numunelerin kesitten alınan sertlik profilleri.	80
Şekil 6.16 : Monolitik ve 2. gruba ait numunelerin kesitlerinin şematik görünümü.	81
Şekil 6.17 : 1. grup numunelere ait mikroyapı görüntüleri: (a) monolitik TZM, (b) %0,5 B ₄ C, (c) %1 B ₄ C, (d) %2 B ₄ C ve (e) %5 B ₄ C ilavesi.....	84
Şekil 6.18 : 2. grup numunelerin mikroyapı incelemesi yapılan bölge.	85
Şekil 6.19 : 2. grup numunelere ait kesitten alınan mikroyapı görüntüleri: (a) TZM-B-5-40, (b) TZM-B-10-40, (c) TZM-B-15-40, (d) TZM-B-10-60.	86
Şekil 6.20 : TZM-B-10-60 numunesinin kesitinde analiz alınan bölgeler	87
Şekil 6.21 : Ara katmanın detaylı görüntüsü ve atomik olarak B/Mo oranının değişimi.	88
Şekil 6.22 : 3. Grup numunelerin mikroyapı incelemesi yapılan bölgesi.....	89
Şekil 6.23 : 3. Grup numunelere ait kesitten alınan mikroyapı görüntüleri: (a) TZM-B ₄ C-Si-5, (b) TZM-B ₄ C-Si-10, (c) TZM-Al ₂ O ₃ -Si-5, (d) TZM-Al ₂ O ₃ -Si-10.....	89
Şekil 6.24 : TZM-B ₄ C-Si-5 kodlu numunenin EDS haritalama sonuçları.	90
Şekil 6.25 : TZM-B ₄ C-Si-10 kodlu numunenin EDS haritalama sonuçları.	91
Şekil 6.26 : TZM-Al ₂ O ₃ -Si-5 kodlu numunenin EDS haritalama sonuçları.....	92
Şekil 6.27 : TZM-Al ₂ O ₃ -Si-10 kodlu numunenin EDS haritalama sonuçları.....	92
Şekil 6.28 : TZM-dış katman arayüzeyi: (a) TZM-B ₄ C-Si-10, (b) TZM-Al ₂ O ₃ -Si-10.....	93
Şekil 6.29 : 1. grup numunelerin 600-1000 °C aralığındaki spesifik ağırlık değişimi.	95
Şekil 6.30 : 1. grup numunelerin oksidasyon testi sonrası görünüşleri.....	96
Şekil 6.31 : 1. grup numunelerin oksidasyon testi sonrası yüzeylerine ait SEM görüntüleri.....	97
Şekil 6.32 : Oksidasyon testi sonrası yüzeylerin EDS analiz sonuçları: (a) monolitik TZM 800 °C, (b) TZM-5B ₄ C 800 °C, (c) monolitik TZM 1000 °C, (d) TZM-5B ₄ C 1000 °C.....	98

Şekil 6.33 : 2. grup numunelerin oksidasyon testi öncesi ve sonrası görünüşleri....	99
Şekil 6.34 : Oksidasyon sonrası yüzeyin mikroyapısı: (a) TZM-M-5-40, (b) TZM-B-10-60.	100
Şekil 6.35 : Oksidasyon sonrası kesit mikroyapısı ve elementel haritalama: (a) TZM-M-5-40, (b) TZM-B-10-60.	101
Şekil 6.36 : 3. grup numunelerin oksidasyon testi öncesi ve sonrası görünüşleri..	102
Şekil 6.37 : Oksidasyon sonrası yüzeyin mikroyapısı: (a) TZM-B ₄ C-Si-5, (b) TZM-B ₄ C-Si-10, (c) TZM-Al ₂ O ₃ -Si-5, (d) TZM-Al ₂ O ₃ -Si-10, (e) Monolitik.	103
Şekil 6.38 : Oksidasyon sonrası kesit görüntüleri ve EDS haritalama sonuçları: (a) Monolitik, (b) TZM-B ₄ C-Si-5, (c) TZM-B ₄ C-Si-10, (d) TZM-Al ₂ O ₃ -Si-5, (e) TZM-Al ₂ O ₃ -Si-10.....	104
Şekil 6.39 : Dinamik alev testi öncesi ve sonrası numunelerin görünüşleri.	106
Şekil 6.40 : Dinamik alev testi sonrası yüzeylerin mikroyapı görüntüleri: (a) Monolitik, (b) TZM-5B ₄ C, (c) TZM-B-10-60, (d) TZM-B ₄ C-Si-10, (e) TZM-Al ₂ O ₃ -Si-10.	106



B₄C İLAVELİ TZM ALAŞIMLARININ SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE FARKLI TASARIMLARLA ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Yüksek sıcaklık uygulamaları açısından büyük öneme sahip rekfrakter metallerin en önemli üyelerinden birtanesi molibdendir (Mo). Molibden, sahip olduğu yüksek ergime noktası, yüksek termal iletkenlik ve düşük termal genleşme katsayısı ile yüksek sıcaklık uygulamaları için talep edilen bir malzemedir. Bu özellikleri ile uzay, havacılık, savunma sanayi ve nükleer endüstri gibi kritik alanlarda kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Ancak, sahip olduğu yüksek ergime sıcaklığına (2610 °C) göre saf molibdenin yeniden kristalleşme sıcaklığı (1000 °C) relatif olarak düşüktür. Bu nedenle 1000 °C'nin üzerindeki uygulamalarda molibden alaşımları tercih edilmektedir. En önemli molibden alaşımlarından birtanesi de Titanyum-Zirkonyum-Molibden (TZM)'dir. TZM içerisinde standartla belirlenmiş oranlarda ağırlıkça %0,40-0,55 titanyum, %0,06-0,12 zirkonyum, ve %0,010-0,040 karbon bulunmaktadır. Alaşımın üretimi esnasında içeriğinde bulunan ilave elementler tane sınırlarında ve tane içerisinde titanyum karbür (TiC) ve zirkonyum karbür (ZrC) olarak çökmektedir. Çökelen bu fazlar tane yapısının daha kararlı kalarak molibdenin yeniden kristalleşme sıcaklığının 1000 °C'den 1400 °C'ye yükselmesini sağlar. Yeniden kristalleşme sıcaklığının artırılmasının yanında daha yüksek çekme ve sürünme mukavemetleri elde edilir.

Düşük yeniden kristalleşme sıcaklığı problemi TZM gibi alaşımlar kullanılarak çözülebilmektedir ancak kullanım alanları açısından stratejik öneme sahip molibden ve molibden esaslı alaşımların en önemli dezavantajı 650 °C'nin üzerinde oksidasyon dirençlerinin düşük olmasıdır. Bu sıcaklığın üzerinde oksitleyici bir atmosferde koruma olmadan kullanılmaları mümkün değildir.

Molibden ve molibden esaslı alaşımların oksidasyonu üzerine uzun yıllardır yapılan çalışmalar alaşımlama ve kaplama olmak üzere iki çözüm üzerinde toplanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde ilave edilen alaşım elementleri ile oksitleyici şartlarda oksidasyon direncini artıracak fazların oluşumu sağlanmış ya da malzemenin yüzeyinde oksidasyon direnci yüksek koruyucu bir kaplama ile bu malzemelerin yüksek sıcaklık performansı geliştirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında temel olarak belirlenen amaç ve hedefler TZM alaşımın yüksek sıcaklıkta oksidasyon performansının geliştirilmesine yöneliktir. Bu amaç ve hedefler doğrultusunda planlanan üretimler spark plazma sinterleme (SPS) sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TZM ana yapısına başta bor karbür (B₄C) olmak üzere silisyum (Si) ve alümina (Al₂O₃) ilaveleri yapılarak hazırlanan toz bileşimleri üç farklı tasarımla kalıplandıktan sonra sinterleme işlemi uygulanmıştır. Çalışmanın özgün yanını da oluşturan bu tasarımlar şu şekilde özetlenebilir:

- I. TZM tozu içerisinde değişen oranlarda B₄C tozu dispersiyeli edildikten sonra sabit parametrelerde sinterleme işlemi uygulanmıştır.

- II. TZM tozları B_4C tozları arasında kalıplanarak farklı basınç ve bekleme sürelerinde sinterlenmiştir.
- III. TZM tozları B_4C -Si veya Al_2O_3 -Si toz karışımları arasında kalıplanarak farklı sürelerde sinterlenmiştir.

Her üç tasarımda da farklı türde numuneler elde edilmiştir. Birinci tasarımda elde edilen numunelerin matriksinde TiC ve ZrC 'ye ilave olarak değişen miktarlarda Mo-B ve Mo-C esaslı bileşikler oluşmuştur. İkinci tasarımda TZM matriksinin yüzeyinde değişen kalınlık ve morfolojilerde Mo-B esaslı bir katman oluşmuştur. Üçüncü tasarımda ise TZM tozlarının alt ve üst kısımlarına yerleştirilen B_4C -Si ve Al_2O_3 -Si esaslı tozlar sinterleme sonrası yüzeyden ayrılmayarak seramik-metal-seramik yapısında sandviç tipi numuneler elde edilmiştir.

Optimizasyon çalışmaları sonucu farklı kalıplama tasarımları ve parametrelerde üretilen numunelerin yoğunlaşma davranışları tozların sinterleme esnasında elde edilen çekilme eğrileri üzerinden belirlenmiş ve yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Tasarıma göre numune matriksinde veya yüzeyinde oluşan yapıların faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası TZM alaşımının matriksinde veya yüzeyinde oluşan fazların mekanik özellikler üzerindeki etkilerinin incelenmesi için tasarıma bağlı olarak yüzeyden ya da kesitten Vickers sertlik ölçümleri yapılmıştır. Tüm elde edilen sonuçların mikroyapı ile ilişkilendirilebilmesi için sinterlenmiş kompozitlerin mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasının en önemli kısmı olan oksidasyon davranışının belirlenebilmesi için normal atmosferde farklı sıcaklıklarda oksidasyon testleri gerçekleştirilmiştir. İlave olarak potansiyel kullanım alanlarındaki şartları simüle etmek için de dinamik koşullar altında alev testleri uygulanmıştır.

TZM alaşımının başta oksidasyon direnci olmak üzere kullanım esnasındaki performansının artırılması için numune üretimine yönelik üç farklı tasarım gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalara başlamadan önce olası reaksiyonlar ve ürünler termodinamiksel açıdan incelenmiştir. Numune üretimleri gerçekleştirildikten sonra tespit edilen fazlar termodinamiksel hesaplamalarla uyumluluk göstermiştir. Mekanik özellikler açısından incelendiğinde B_4C , Si ve Al_2O_3 katkılarıyla üretilen kompozit numuneler monolitik TZM'ye göre daha yüksek sertlik değerine sahip olmuştur. Çalışmanın en önemli kısmını oluşturan oksidasyon testleri sonucuna göre üç farklı tasarım da oksidasyon direncini artıracak yönde katkı sağlamıştır. Dinamik alev testinin sonuçları da üretilen numunelerin kullanım koşullarına benzer şartlarda başarılı bir şekilde çalışabileceğini göstermiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF B₄C REINFORCED TZM ALLOY WITH DIFFERENT DESIGNS PREPARED BY SPARK PLASMA SINTERING (SPS) METHOD

SUMMARY

Pure molybdenum (Mo) is one of the most important refractory metals, and it is demanded material for high temperature applications which are required high melting point, good thermal conductivity and low thermal expansion coefficient. Furnace and glass melting components, power semiconductor heat sinks, isothermal forging dies and x-ray targets are the main applications of Mo and Mo-based alloys. In addition, high temperature structural applications in military, aerospace and nuclear industries are the targeted usage areas for Mo-based alloys. Applications of pure Mo are generally limited due its relatively low recrystallization temperature compare to its melting temperature, high ductile-brittle transition temperature and poor mechanical properties at elevated temperature. Mo-based alloys are more suitable than pure Mo for high temperature applications above 1000 °C. Alloying is mostly preferred method for molybdenum to increase the performance during the application. Titanium-Zirconium-Molybdenum (TZM) is one of the most important Mo-based alloys which has a composition containing 0.40–0.55 wt% titanium, 0.06–0.12 wt% zirconium and 0.010–0.040 wt % carbon. The alloying elements in TZM form TiC and ZrC within the grains and at grain boundaries. Thus, they provide solution hardening and particle hardening, and stabilize the wrought grain structure to inhibit recrystallization. Homogeneously dispersed carbides stabilize dislocation array, and increase the thermal energy to cause recovery and recrystallization. While the temperature for 100% recrystallized structure (t = 1 h) is 1100 °C for pure Mo, it reaches to 1400 °C for TZM. Besides the recrystallization temperature higher creep and tensile strength are obtained by TZM at elevated temperature.

The main limitation for Mo and Mo-based alloys is poor oxidation resistance above 650 °C. Generally they are exposed to high temperature and oxidizing atmosphere during the possible applications. There is no restriction to use in air or oxidizing atmosphere without any protection below 400 °C. However, mass gain rapidly increases between 400 and 650 °C due to formation of oxidation products such as MoO₂ and other oxides (MoO_z), where $2 \leq z < 3$. Formation and rapid vaporization of MoO₃ result in heavy mass loss and increase in oxidation rates above 650 °C. Dramatic mass loss will cause catastrophic failure of the structure irreversibly.

Oxidation of molybdenum and molybdenum based alloys have been investigated for many years. There are many studies and protection methods tried to protect molybdenum against to oxidation. It is clear that Mo is not suitable to be used in practical applications without protection system in oxidizing atmosphere at elevated temperature. The protection systems applied to Mo and Mo-based alloys can be considered as two groups, mainly alloying and coating. Alloying could provide a formation of protective layer on the surface of base metal during oxidizing conditions.

In addition to alloying, studies about protective coatings over TZM mainly focused on the methods such as pack cementation, halide activated pack cementation, chemical vapor deposition, physical vapor deposition, thermal plasma spray coating, vacuum plasma coating, laser surface alloying etc.

Production methods for TZM alloy are also restricted due to oxidation problem and high melting point. There are two main methods to produce TZM alloy generally used in the literature. They are vacuum arc remelting (VAR) and powder metallurgy including hot press and hot isostatic press. The common side of these methods is that they are under vacuum or inert gas atmosphere.

Desired properties could not be achieved by VAR method in single step due to the formation of segregation. Stirring is not possible during VAR process, so segregation of alloying elements (Ti, Zr and C) is inevitable. Therefore, it is required to crush and re-melt the alloy several times which bring time and energy consuming processes to TZM alloy production. Furthermore, to give the TZM alloy a final shape as a product hot forging or extrusion is needed after VAR process. Grain coarsening is also another drawback for this technique.

In this study, spark plasma sintering (SPS) is used as production method. SPS has been utilized both to overcome the difficulties faced in VAR. SPS has been used as a sintering method to densify TZM alloys at relatively lower temperatures for shorter holding times compared to the conventional ones. A pulsed direct current passes through the graphite punch rods and dies simultaneously with a uniaxial pressure to sinter powders or pre-mixed powders in SPS sintering. During the process grain coarsening can be suppressed by rapid heating and the densification of the powders are accelerated at higher temperatures. The process is also occurred under vacuum atmosphere.

The main goal of this study is improve the high temperature performance and mechanical properties of TZM alloy. Experimental studies regarding the aim and targets of the thesis are performed by using SPS method. The powder compositions prepared by mainly boron carbide (B_4C), silicon (Si) and alumina (Al_2O_3) additions to premixed TZM powder were molded with three different designs and then sintered. These molding designs, which also constitute the original aspect of the study, can be summarized as follows:

- I. Varying amount of B_4C powders were dispersed into TZM powder, than sintering was occurred with constant pressure (40 MPa) and holding time (5 min).
- II. TZM powder was molded between B_4C powders. Both sintering and boriding process were performed in a single step at constant temperature of 1420 °C in various pressures (40–60 MPa) and holding times (5–15 min) under vacuum.
- III. TZM powder was molded between B_4C -Si or Al_2O_3 -Si powder mixture with various holding times (5-10 min) and constant pressure (40 MPa)

Process was performed by spark plasma sintering equipment (SPS-7.40 MK-VII, SPS Syntex Inc). Direct current (12 ms/on, 2 ms/off) was applied during the entire SPS process under vacuum. Temperature was measured by an optical pyrometer (Chino, IR-AH) focused on the surface of the graphite die. Although the sample is exposed to higher temperature, it is not known exactly. The sintering process was controlled by monitoring the shrinkage behavior of the powders rather than the temperature measured by pyrometer.

Different types of samples were obtained in all three designs. In the first design, Mo-B and Mo-C based compounds were obtained in the matrix of TZM in addition to TiC and ZrC. Amount of additional phases formed in the matrix changed by amount of B₄C addition. In the second design, a Mo-B based layer was formed on the surface of the TZM matrix with varying thicknesses and morphologies. In the third design, B₄C-Si and Al₂O₃-Si powders placed on the top and bottom of TZM powders were not separated from the surface after sintering and sandwich-type samples were obtained in ceramic-metal-ceramic structure.

As a result of the optimization studies, the densification behavior of the samples produced in different molding designs and parameters were determined on the withdrawal curves obtained during sintering of the powders. Bulk density of the specimens was determined by Archimedes' method. Phase analyzes of the structures formed on the surface or in the matrix of the samples were identified by X-ray diffractometry (XRD; MiniFlex, Rigaku Corp.) in the 2 θ range of 10–90° with Cu-K α radiation ($\lambda=1.54$ Å). Vickers hardness measurements were performed from surface or cross section depending on the design in order to investigate the effect of phases formed on the surface or in the matrix of TZM alloy after sintering. Microstructural characterization of the sintered composites were conducted with scanning electron microscopy (FESEM; JSM 7000F, JEOL Ltd.). Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS; Oxford INCA) was also used to investigate the composition of phases formed after sintering process. In order to determine oxidation behavior which is the most important part of the thesis, oxidation tests were carried out at different temperatures (600-1000 °C) in air atmosphere. Prepared samples were placed into alumina crucible and put in a laboratory muffle furnace after the surface areas were measured to calculate mass change in mg/cm². In addition, flame tests under dynamic conditions have been performed to simulate the conditions in potential uses.

As a conclusion, three different designs for sample production have been studied in order to increase the performance of TZM alloy especially during the use of oxidation resistance. Before starting the experimental studies, possible reactions and products were calculated thermodynamically by FactSage© software. After the sample productions, the phases determined by the phase analyzes were consistent with the thermodynamic data calculated before experimental studies. When examined in terms of mechanical properties, composite samples produced with B₄C, Si and Al₂O₃ additives had higher hardness values than monolithic TZM. According to the results of the oxidation tests which constitute the most important part of the study, all three designs contributed to increase the oxidation resistance. The results of the dynamic flame test also showed that the samples produced could operate under conditions of similar difficulty in practice.



1. GİRİŞ

Refrakter metaller ve alaşımları, yüksek sıcaklık mukavemeti, yüksek sürünme direnci, yüksek termal iletkenlik, yüksek termal şok direnci ve düşük termal genleşme katsayısına sahip malzemelerdir. En önemli refrakter metallerden bir tanesi olan molibden (Mo) de sahip olduğu refrakter metal özellikleri ile yüksek sıcaklık uygulamaları için talep edilen bir malzemedir [1], [2]. Fırın ve cam ergitme prosesleri için gerekli parçalar, güçlü yarı iletken ısı soğurucular, izotermik dövme kalıpları ve x-ışını tüplerinin anot malzemeleri Mo ve Mo esaslı alaşımlar için temel kullanım alanlarıdır [3]-[5]. İlave olarak savunma sanayii, uzay-havacılık ve nükleer uygulamalarda da yapısal malzeme olarak kullanılmaya potansiyeline sahip bir malzemedir. Saf molibdenin kullanım alanları ergime sıcaklığına oranla düşük yeniden kristalleşme sıcaklığı, yüksek sünek-gevrek geçiş sıcaklığı ve bunlara bağlı olarak yüksek sıcaklıkta düşük mekanik özellikler nedeniyle kısıtlanmaktadır [6]. Bu nedenle Mo esaslı alaşımlar 1000 °C'nin üzerindeki uygulamalar için saf molibdene göre daha uygundur. Alaşımla, molibdenin uygulamaya yönelik performansını artırmak için çok tercih edilen bir metottur [7]. TZM, en önemli molibden esaslı alaşımlardan bir tanedir. İçeriğinde ağırlıkça %0,40-0,55 titanyum, %0,06-0,12 zirkonyum ve %0,010-0,040 karbon bulunmaktadır [8]. TZM içerisinde var olan alaşım elementleri proses esnasında TiC ve ZrC olarak tane içerisinde ve tane sınırlarında çökelmektedir. Bu sayede katı eriyik ve dispersiyon mukavemetlenmesi gerçekleşir ve yeniden kristallenmeyi engelleyecek şekilde tane stabilizasyonu meydana gelir. Homojen karbür dağılımı dislokasyon dizilimini de stabilize ederek toparlanma ve yeniden kristalleşme için gerekli olan enerjiyi artırır. Saf molibden için yapının %100 yeniden kristallenmesi (t=1 saat) 1000 °C'de gerçekleşirken, TZM için gerekli sıcaklık 1400 °C'dir [9]. Yeniden kristallenme sıcaklığının yanında TZM alaşımı yüksek sıcaklıkta yüksek sürünme ve çekme mukavemetine de sahiptir.

Mo ve Mo esaslı alaşımların en büyük dezavantajı 650 °C'nin üzerinde düşük oksidasyon direncine sahip olmalarıdır. Potansiyel kullanım alanlarına bakıldığında genel olarak yüksek sıcaklık ve oksitleyici atmosfer içermektedir [10]. 400 °C'ye

kadar oksitleyici atmosferde çalışmanın herhangi bir engeli bulunmamaktadır. Ancak 400 ve 650 °C aralığında MoO₂ ve diğer oksitlerin (MoO_Z), $2 \leq Z < 3$, oluşumu hızlı ağırlık artışına neden olmaktadır. 650 °C'nin üzerinde MoO₃'ün oluşumu ve hızlı bir şekilde buharlaşması da ciddi ağırlık kaybına neden olmaktadır. Hızlı ağırlık kaybı da malzemenin katastrofik hasar almasına yol açmaktadır [1], [11]-[15].

1.1 Tezin Amaç ve Hedefleri

TZM alaşımı molibden esaslı alaşımlardan en önemlisi olup kullanım alanı açısından havacılık sektöründe stratejik olarak büyük öneme sahiptir. Ancak TZM alaşımından üretilen parçaların diğer molibden esaslı alaşımlarda olduğu gibi 650 °C'nin üzerinde oksitleyici bir atmosferde korumasız olarak kullanılmaları mümkün değildir. Bu çalışma kapsamında genel olarak TZM alaşımlarının şekillendirilmesi ve aynı zamanda bor karbür (B₄C) orijinli borlama tekniği ile hem matrikste hem de yüzeyde yüksek sıcaklık performansı ve oksidasyon direnci yüksek Mo-B esaslı bileşiklerin oluşturulması planlanmıştır.

Tez çalışmasının temel amacı genel olarak havacılık, uzay ve savunma sanayii gibi önemli alanlarda yüksek sıcaklıkta (>1000°C) kullanılma potansiyeli bulunan TZM alaşımının oksidasyon direncinin ve bu sıcaklıklarda çalışma performansının artırılmasıdır.

Bu amaç doğrultusunda belirlenen hedefler:

1. Ön karıştırma uygulanmış tozlardan sinterleme prosesi esnasında TZM alaşımının elde edilmesi.
2. Tek adımda hem sinterleme hem de borlama işleminin gerçekleştirilmesi.
3. Spark plazma sinterleme üretim parametrelerinin (sinterleme sıcaklığı, basınç, bekleme süresi, ısıtma hızı) belirlenmesi.
4. TZM ana yapısında en az %97 relatif yoğunluğun elde edilmesi.
5. Sinterlenmiş yapının hem matriksinde hem de yüzeyinde koruyucu borür esaslı fazların oluşumu.
6. Sinterlenmiş ve borlanmış numunelerin yoğunlaşma davranışlarının belirlenmesi, faz analizi, sertlik ölçümü ve mikroyapı incelemesi.
7. Açık atmosferde farklı sıcaklıklarda oksidasyon direncinin belirlenmesi.

8. Çalışma şartlarını simüle edecek dinamik alev testi performansının değerlendirilmesi.

1.2 Literatür Özeti

Literatürde TZM ile ilgili var olan çalışmalar alaşımın üretimine veya oksidasyon direncinin artırılmasına yönelik olmak üzere iki grup altında yoğunlaşmıştır.

TZM alaşımının üretimi için tercih edilebilecek yöntemler yüksek ergime sıcaklığı ve düşük oksitlenme direncinden dolayı kısıtlanmaktadır. Toz metalurjisi veya vakum ark ergitme (VAR) genel olarak TZM alaşımının üretiminde kullanılan yöntemlerdir. VAR metodunda tek seferde istenen özelliklerin elde edilmesi segregasyon oluşumu nedeniyle çok zordur. Bu proses esnasında karıştırma mümkün olmadığı için alaşımlama elementlerinin (Ti, Zr ve C) segregasyonu kaçınılmazdır. Bu nedenle üretilen parçanın birkaç kez kırılması ve tekrar ergitilmesi gereklidir. Bu durum hem zaman kaybına hem de enerji tüketimine neden olmaktadır [1], [16]-[18]. İlave olarak alaşıma nihai şeklini verebilmek için VAR prosesinden sonra sıcak dövme ya da ekstrüzyon gibi işlemler gereklidir. Tane büyümesi de bu yöntem için bir diğer dezavantajdır [6]. Tez çalışmasında SPS metodu tercih edilerek VAR prosesinden dolayı kaynaklanan zorlukların üstesinden gelinmiştir. SPS sisteminde sinterleme işlemi geleneksel yöntemlere göre relatif olarak daha düşük sıcaklıkta ve sürelerde gerçekleşmektedir.

Molibden ve molibden esaslı alaşımların oksidasyonu üzerine uzun yıllardır yapılan çalışmalar alaşımlama ve kaplama olmak üzere iki çözüm üzerinde toplanmıştır [12]. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde ilave edilen alaşım elementleri sayesinde proses esnasında oksidasyon direncini artıracak fazların oluşumu sağlanmış ya da malzemenin yüzeyinde oksidasyon direnci yüksek koruyucu bir kaplama ile bu malzemelerin yüksek sıcaklık performansı geliştirilmiştir.

Alaşımlama, oksitleyici koşullarda malzemenin yüzeyinde koruyucu bir tabakanın oluşumunu sağlayabilir. Wang ve ekibinin yapmış olduğu çalışmada La ilaveli TZM alaşımlarının oksidasyon davranışı incelenmiştir. 800-1000 °C’de 10-30 dakika süre ile gerçekleştirilen testlerde ağırlık değişimleri tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre La ilavesi sonucunda yüzeyde oluşan oksit tabakası sayesinde ağırlık kaybının azaldığı tespit edilmiştir [13].

TZM alaşımının oksidasyon performansını artırmaya yönelik yzeyde oluşturulan koruyucu kaplamalar genellikle paket sementasyon, aktifleştirilmiş halojenr paket sementasyonu, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, termal plazma sprey kaplama, vakum plazma kaplama ve lazer yzey kaplama gibi metotlar yzerinde yoğunlaşmıştır [1], [12], [19], [20]. Paket sementasyon ana metale bağlanma, homojenizasyon, kalınlık ve oksidasyon stabilitesi açısından değerlendirildiğinde en çok tercih edilen metottur. Literatrde molibdenin oksidasyon direncini artırmak için genelde alrminyum ve silisit esaslı kaplamalar yzerinde çalışılmıştır [12], [15], [21]-[23]. TZM alaşımının oksidasyon direncini artırmaya yönelik yapılmış olan çalışmalarda paket sementasyon yzntemi kullanılarak ana metalin yzeyinde Al_3Mo , Al_8Mo_3 , $MoSi_2$, Mo_5Si_3 , $Mo_5(Si,Al)_3$, MoB , Mo_2B esaslı fazlar oluşturulmuştur [11], [12], [15], [23], [24]. Mo-Si-B esaslı kaplamalarla molibden esaslı alaşımlar yzerinde başarılı sonuçlar alınmıştır. Perepezko ve ekibi borosilikat esaslı kaplamaların molibdence zengin Mo-3Si-1B ve Mo-14,2Si-9,6B (%at.) alaşımlarının oksidasyon direnci yzerinde etkisini incelemiştir. Oksidasyon testleri 700-1700 C’de 25-100 saat srre ile gerçekleştirilmiştir. Kaplama sonucu elde edilen çok katmanlı yapı difzyon bariyeri gibi davranıp minimum seviyede ağırlık kaybına neden olmuştur [25], [26]. Pink ve ekibinin yapmış olduğu çalışmada da TZM yzeyinde $Mo(Si,Al)_2$ -MoB esaslı kompozit kaplama oluşturularak 1400 C’de 25 saat srre ile oksidasyon direnci incelenmiştir. MoB partikrlleri B kaynağı gibi davranarak oksit filminin oluşumuna ve ana metalin korunmasına katkı sağlamıştır [27].

Literatr rzeti dikkate alınarak yapılan değerlendirmeler sonucunda tez çalışması kapsamında r farklı metot tasarlanmıştır. Tasarlanan r farklı metotta temel olarak TZM alaşımının matriksinde ya da yzeyinde Mo-B esaslı (rrncr adımda ilave olarak Si ve Al_2O_3 katkılı) bileşikler oluşturularak ana yapının uygulamaya yönelik performansın geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın rzgcr yznr, hem TZM alaşımının hem de borlama ajanının başlangıçta toz formunda olmasıdır. Literatrde yapılan çalışmalarda borlama işlemi genelde şekillendirilmesi tamamlanmış malzemeler yzerinde gerçekleştirilmiştir. Uygun bileşimdeki TZM toz karışımının alaşım haline dnrştcrilmesi, şekillendirilmesi ve son olarak borlama işleminin uygulanması ayrı ayrı işlemlerdir. Tez alışması kapsamında uygulanan metot ve tasarlanan yzntemler ile bu işlemlerin hepsi tek adımda gerçekleşmiştir.

1.3 Tezin Kapsamı

Bu tez çalışmasının kapsamı, uygun bileşime sahip ve ön karıştırılma uygulanmış TZM tozlarının spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi kullanılarak sinterlenmesi ve aynı zamanda farklı metotlarla yapı içerisinde veya yüzeyinde uygulamaya yönelik performansı artıracak bileşenlerin oluşturulması şeklinde ifade edilebilir.

Tezin amaç ve hedeflerine yönelik olarak gerçekleştirilen literatür araştırması ve teorik bilgiler ışığında üç farklı tasarım yapılmıştır. Her üç tasarımda da ana malzeme TZM alaşımıdır. TZM alaşımı, uygun bileşime (%0,40-0,55 Ti , 0,06-0,12 Zr ve 0,010-0,040 C) sahip ve ön karıştırma işlemi gerçekleştirilmiş ticari olarak satın alınan tozlardan üretilmiştir. Deneysel çalışmalar kapsamında geliştirilen üç farklı tasarım ise şu şekildedir:

- I. Değişen oranlarda bor karbür (B_4C) tozu TZM tozu içerisinde dispersiye edildikten sonra sinterleme işlemi uygulanmıştır. Yapı içerisinde Mo-B esaslı fazların oluşumu gözlemlenmiştir.
- II. B_4C -TZM- B_4C şeklinde kalıplanan tozlara değişen basınç ve sürelerde sinterleme prosesi uygulanmıştır. İşlem sonrası TZM ana yapısının yüzeyinde farklı kalınlık ve morfolojilerde Mo-B esaslı tabakalar oluşmuştur.
- III. (B_4C+Si) -TZM- (B_4C+Si) veya (Al_2O_3+Si) -TZM- (Al_2O_3+Si) şeklinde kalıplanan tozlara farklı sürelerde sinterleme işlemi uygulanmıştır. Sinterleme işlemi sonrasında alt ve üst katman ana yapıdan ayrılmamıştır ve seramik-metal-seramik şeklinde sandviç bir sistem elde edilmiştir.

Her üç tasarımda da üretilen malzemelerin sinterlenme davranışları incelenmiş, yoğunluk değerleri ölçülmüş, faz analizleri yapılarak proses esnasında oluşan fazlar tespit edilmiş, Vickers sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiş, mikroyapı karakterizasyonu yapılmış, farklı şartlarda oksidasyon davranışı incelenmiş ve dinamik alev koşulları altında performansları değerlendirilmiştir.

Tez çalışması yedi ana bölümden oluşmaktadır. “1. Giriş” bölümünde tezin konusu, içeriği, amaç ve hedefleri, literatür özeti, özgün değer ve çalışmaların kapsamı verilmiştir. “2. Molibden ve Alaşımları” bölümünde üretimleri gerçekleştirilen ana yapıyı oluşturan malzemenin tanıtımı, tarihsel geçmişi, içeriği, yapısı, özellikleri, kullanım alanları, ön plana çıkan avantajları ve dezavantajları verilmiştir. “3.

Sinterleme” bölümünde deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan temel üretim yönteminin mekanizması, prensipleri, uygulama teknikleri ve spark plazma sinterleme sistemi ile ilgili detaylı açıklamalar yapılmıştır. “4. Borlama” bölümünde çalışma kapsamında TZM alaşımlarının özelliklerini geliştirmek amacıyla uygulanan borlama prosesinin tanıtımı yapılarak uygulama yöntemleri ve mekanizması açıklanmıştır. “5. Deneysel Çalışmalar” bölümünde deneysel olarak uygulanan her işlem, kullanılan metotlar, cihazlar ve değerlendirme aşamasında dikkat edilecek hususlar tüm detayları ile aktarılmıştır. “6. Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi” bölümünde elde edilen sonuçlar literatür kısmında verilen teorik bilgiler ışında karşılaştırmalar yapılarak detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Sonuçlar arasında bağlantı kurularak tezin amaç ve hedeflerine uygun değerlendirmeler yapılmıştır. “7. Genel Sonuçlar” bölümünde ise elde edilen sonuçlar tez çalışmasının tüm bileşenlerini içerecek şekilde sadeleştirilerek net bir şekilde aktarılmıştır.

2. MOLİBDEN VE ALAŞIMLARI

2.1 Molibden

Endüstriyel uygulamalarda giderek önem kazanan molibden en önemli refrakter metallerden (niyobyum, tantal, molibden, tungsten ve renyum) birtanesidir. Molibdenin tarihsel gelişimi Carl Wilhelm Scheele ve Peter Jacob Hjelm isimli iki bilimadami tarafından şekillenmiştir. Scheele 1778 yılında asıl molibden minerali olan molibdenitin (MoS_2) ayrı bir sülfür minerali olduğunu kanıtlamıştır. Bu tarihten üç yıl sonra 1881 yılında Hjelm molibdik asidin karbon ile birlikte termal olarak proses edilmesi sonucunda molibden metalini başarılı bir şekilde ayırmayı başarmıştır. Ancak bundan sonraki 100 yıl molibden üretimi için etkin olmayan bir dönem olmuştur. 1893 yılında Alman Kimyacı tarafından kalsiyum molibdat karbon ile redüklenmiş ve hidroklorik asit ile yapıdaki kalsiyum oksit uzaklaştırılarak %96 saflıkta molibden elde edilmiştir. Yüksek saflıkta olmayan molibden o dönemlerde deneysel olarak tungstenin yerine takım çeliklerinde kullanılmıştır. 1894 yılında Fransa’da molibden ilk defa çelik içerisinde alaşım elementi olarak kullanılarak zırh plakası üretimi gerçekleştirilmiştir. Çok kısa bir süre sonra da Fransız kimyacı Henri Mossian molibden oksidin karbotermik redüksiyonu ile %99,98 saflıkta metal üretmeyi başarmıştır. Yüksek saflıkta üretimin yanı sıra Henri Mossian tarafından molibdenin atom ağırlığı ve birçok fiziksel ve kimyasal özelliğinin belirlendiği çalışmalar yapılmıştır. Molibden üzerine yapılan çalışmalar kronolojik olarak Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Molibdenin tarihsel gelişimi [28].

1778	Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedilmiştir
1781	Peter Hjelm molibden tozu üretmiştir
18. yy sonu	Norveç Knaben madeninden ilk molibdenitin çıkartılması
19. yy sonu	Avusturalya ve Amerika’da ilk üretim
1898	Molibdenin ilk defa çelik içerisinde alaşım elementi olarak kullanımı
1906	W.D. Coolidge, molibdeni sünek hale getirme konusunda patent başvurusu yapmıştır
1913	Frank E. Elmore molibdenitin cevherden kazanımı için vakumlu flotasyon hücresi geliştirmiştir (Norveç)
Birinci Dünya Savaşı	Tungsten stoğundaki yetersizlik molibdene yönelimi artırmıştır
1918	Molibdene talebindeki düşüş - Molibden madenlerinin kapatılmasına yol açmıştır
1912-1920	Avusturalya haricinde hemen hemen tüm ülkeler molibden için savunma sanayii dışında uygulamalar için çalışmalar yürütmüştür
1920	Studebaker molibden içeren çelikleri otomobillerde kullanmaya başlamıştır
1923-1924	Molibden alaşımlı çeliklerin otomobil endüstrisinde kullanılmasıyla Amerika’da birçok molibden madeni tekrar aktif olmuştur
1924-1930	Brainerd Phillipson molibdenin savunma sanayii dışındaki kullanım alanlarını destekleyen çalışmalar için teşvik ve yatırımlarda bulunmuştur
İkinci Dünya Savaşı	1938-1945 yılları arasında askeri uygulamalar kapsamında yaklaşık 170 bin ton molibden kullanılmıştır

Molibdenin ilk maden çalışması 18. yüzyılın sonlarına doğru Norveç’in güney bölgesinde bulunan Knaben madeninde yapılmıştır. O dönemde ticari olarak kullanımı çok az olduğu için 1880’li yıllara kadar maden çalışmaları da düşük seviyede kalmıştır. 19. yüzyılın sonlarında Avusturalya ve Amerika’da da molibden cevheri çıkartılmaya başlamıştır. Birinci dünya savaşıyla birlikte yüksek hızlı çeliklerde tungstene alternatif olarak seçilmesi ve savunma sanayiinde bazı çeliklerde alaşımlama elementi olarak kullanılmasıyla molibdene olan talep oldukça çok artmıştır. 1918 yılında birinci dünya savaşının sona ermesi molibden pazarını olumsuz yönde etkilemiştir. Savaş esnasında kullanılan ağır silahların, tankların, savaş gemilerinin ve benzer askeri ekipmanların üretimi hızlı bir şekilde azalmıştı. O dönemde askeri uygulamaların haricinde kullanım

alanları oldukça kısıtlı olması nedeniyle önemli miktarda molibden stoğu geride kalmıştır. Bu sebeple 1912 ile 1920 yılları arası molibden üretimi konusunda oldukça verimsiz geçmiştir ve neredeyse molibden maden çalışmaları son bulmuştur. Ancak bu dönem iki farklı açıdan önemli olmuştur. Molibdenin geri kazanımı için flotasyon prosesi geliştirilmiş ve savunma sanayii dışında kullanım alanları için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında öncelikle çelik ve dökme demirde alaşım elementi olarak ilave edilmenin yanında birçok kullanım alanına yönelik gelişme meydana gelmiştir. Bunun sonucu olarak molibdene özellikle savaş yılları sonrasında azalan talep tekrar artmıştır. Amerika’da molibden maden çalışmaları kaldığı yerden devam etmiş ve 1924 yılından itibaren giderek artış göstermiştir. Bu arada molibden metalurji sektörü için önemli bir malzeme haline gelmiştir. İkinci dünya savaşı molibden metale farklı bir talep artışı getirmiştir. Savaş sonrası dönemde de molibden ve alaşımları için birçok yeni teknoloji uygulama alanı geliştirilmiştir. Savunma sanayii dışındaki kullanım alanlarında olağanüstü artış görülmüştür. Molibden şuan sadece savunma sanayi değil birçok endüstriyel uygulamada da kullanıldığı için dünya ekonomisinde büyük öneme sahiptir. Kaynak dağılımı ve dünyadaki molibden üretimi oldukça dengesizdir. 1778 yılında keşfinden 200 yıl sonra etkili teknolojik kullanımla molibden çok çeşitli alaşımlar için önemli bir katkı metali olmuştur. Gelecek yıllarda da bu metalin kullanım alanlarında artış olacağına kesin gözüyle bakılmaktadır [28].

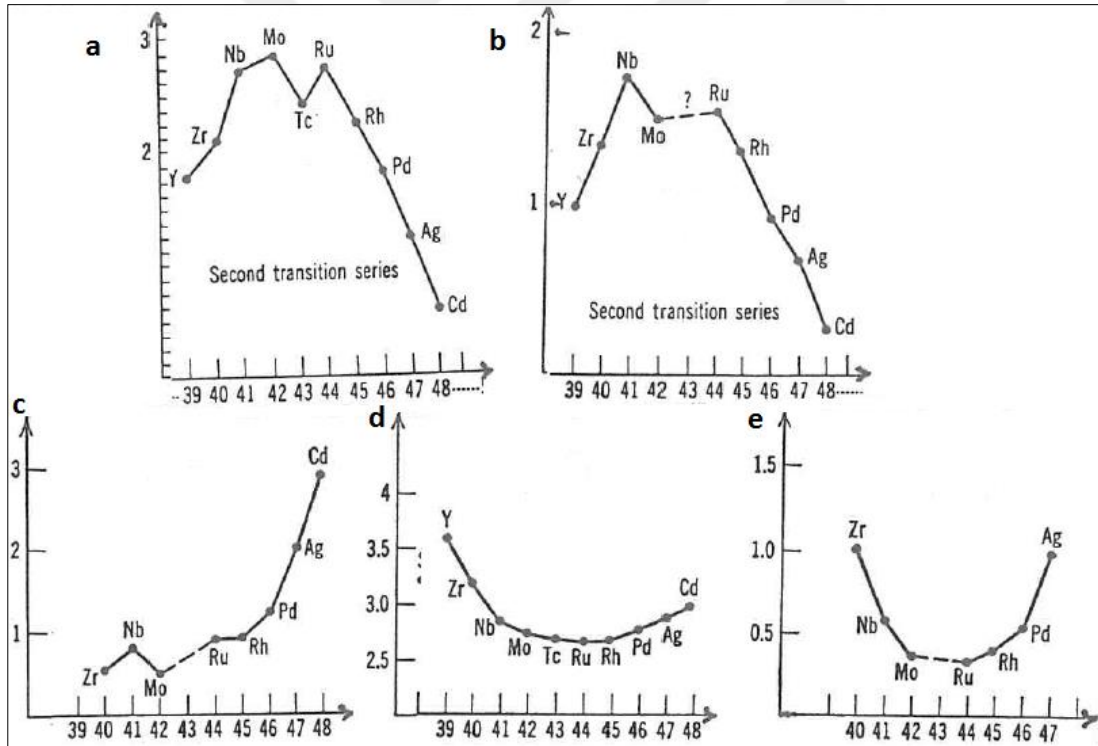
2.1.1 Molibdenin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Molibden periyodik tabloda 6. grupta dikey olarak Cr ve In’nin yatay olarak da 5. periyotta Nb ve Tc’nin arasında yer almaktadır. Refrakter özellikleri, etkin 4d orbitallerinin üst üste gelmesi ve atomlararası yüksek bağ mukavemeti sayesinde sağlamaktadır. Böyle bir yapıda, d elektronları enerji bandında yer alır ve metalin kohezyonu doluluk derecesine göre belirlenir. Molibdende d-bandı yüksek ve düşük enerji bantlarına ayrılır ve HMK yapısına sahip yüksek yoğunluklu ve düşük Fermi enerjisi enerjisine sahip yapı görülür.

Molibdenin ergime noktası (2610 °C) sadece yüksek sıcaklık metali olarak kullanılan W ve Ta tarafından aşılabilmektedir, bu durum molibdeni yüksek sıcaklık mukavemetine sahip malzeme yapmaktadır. Relatif olarak iyi termal iletkenliğe (0,346 cal.sec⁻¹cm⁻¹) ve diğer metallerle karşılaştırıldığında ısıtım sırasında düşük termal

gerilme sağlayacak spesifik ısı kapasitesine sahiptir. Yüksek termal iletkenliği sayesinde birçok elektriksel uygulamada tercih edilmektedir. Molibden, reaktiflerin çoğuna karşı kimyasal direnç gösterebilmektedir ancak oksitleyici asitlere ve ergimiş alkalilere karşı direnci düşüktür. Açık atmosferde 350 °C’de yavaşça oksitlenme gösterirken sıcaklık 650 °C’nin üzerine çıktığında oksitlenme hızlanmaktadır. Bu durum su buharı ve/veya oksijen içeren ortamlarda molibdenin yüksek sıcaklık uygulamalarını kısıtlamaktadır. Relatif olarak düşük nötron kesitine sahip olması molibdeni nükleer uygulamalar için de uygun hale getirmektedir. Periyodik tabloda molibdene yakın birçok metal polimorfik dönüşüm gösterirken molinden HMK yapıda kararlı kalmaktadır [29].

Linus Pauling’in teorilerine göre geçiş metallerinin bağ enerjileri ile fiziksel özelliklerin birçoğunun ilişkili olduğunu gösteren nitelikteki grafikler Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 : (a) Ergime noktası (°C)-atom numarası (Z), (b) Bağ enerjisi (J.mole⁻¹)-atom numarası (Z), (c) termal genişleme katsayısı-atom numarası (Z), (d) atom çapı-atom numarası (Z), (e) Sinterlenebilirlik-atom numarası (Z) [11].

2.1.2 Molibdenin oksidasyon direnci

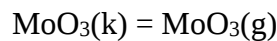
Molibden ve molibden esaslı alaşımlar sahip oldukları yüksek ergime sıcaklığı, üstün termal ve mekanik özellikler sayesinde yüksek sıcaklıklarda ve zorlu koşullarda performans göstermeye aday malzemelerdir. Ancak molibden esaslı malzemenin açık atmosferde düşük oksidasyon dirençleri nedeniyle kullanım alanları kısıtlanmaktadır. Bu malzemelerin yüksek sıcaklarda oksitleyici atmosferde oksidasyon direncini artıracak katkı malzemeleri ilave edilmeden veya kaplama olmadan kullanılmaları mümkün değildir [20]. Bu konu hakkında yapılan çalışmalar sonucunda belirlenen sınır koşulları ve oluşan fazlar şu şekildedir:

1. 250-450 °C sıcaklık aralığında oksitlenme hızı paraboliktir ve çok düşüktür;
2. 450 °C'nin üzerinde lineer bir davranış sergilenir;
3. 450-650 °C arasında MoO_2 ve MoO_z ($2 < Z < 3$) oksitleri oluşur;
4. 650 °C'nin üzerinde yüksek uçuculuğa sahip MoO_3 fazının oluşumu ile birlikte yüksek oksitlenme hızı ve aşırı ağırlık kaybı meydana gelir [1], [12], [14], [15], [30].

Molibden dioksit (MoO_2), yoğunluğu 6,34 ile 6,47 g/cm³ arasında değişkenlik gösteren ve kahverengimsi siyah bir toz olarak tanımlanmaktadır. Birim hücrede iki adet molekül içeren rutil tipi kristal yapıya sahiptir. Hidrojen ile reaksiyonu sonucu ara oksitler oluşmadan metalik hale indirgenebilmektedir. Sıcak ya da soğuk sulu ortamda herhangi bir çözünme göstermeyip sıcak sülfürik asit konsantrasyonunda az miktarda çözünme göstermektedir [31].

Molibden trioksit (MoO_3), molibdenin oksitlenmesinde oluşabilecek son üründür. Beyaz renkteki oksit ürünü içerisindeki mikroskobik ölçekte bulunan metal iyonları nedeniyle açık mavi veya yeşil olarak görülebilir. Yüksek sıcaklıklarda sarı renge dönen MoO_3 tekrar soğutulduğunda orijinal rengine dönüşür.

Molibden trioksit, 700 °C'nin üzerinde dumanı görülebilir şekilde çok yüksek oranda uçuculuğa sahiptir. MoO_3 'ün buhar basıncı Kelly tarafından aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır.



$$\log P \text{ (atm)} = \frac{-15110}{T} + 1,46 \log T - 1,32 \times 10^{-3} T + 9,071 \quad (2.1)$$

$\text{MoO}_3(\text{s}) = \text{MoO}_3(\text{g})$ reaksiyonu için

$$\log P \text{ (atm)} = \frac{-11280}{T} - 7,04 \log T + 30,494 \quad (2.2)$$

MoO_3 'ün ergime sıcaklığı 795°C 'dir ve oda sıcaklığında $4,692 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahiptir. Süblümleşme sonrası eşkenar plakalar ve iğnemsî formda katılaşan MoO_3 birim hücrede dört molekül içerir. Buhar fazındaki stokiyometrik formül Mo_xO_{3x} ($x = 3-5$) şeklindedir [31].

Molibdenin oksidasyonu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda oksidasyon hızının sıcaklıkla ve basınçla arttığı yönde sonuçlar elde edilmiştir. Peterson ve Fassell yapmış oldukları çalışmada molibdenin oksidasyon direncini $500-700^\circ\text{C}$ aralığında yüksek basınç ($1-47,6 \text{ atm}$) altında incelemişlerdir. Oksidasyon ürünü olarak sadece MoO_3 oluşmuştur. 525°C 'nin üzerinde oksidasyon hızı basınca duyarlı hale gelmiştir ve artan basınçla birlikte artış göstermiştir. Oksidasyon hızı tüm sıcaklık ve basınçlarda lineer bir davranış sergilemiştir. $650-700^\circ\text{C}$ aralığında ise düşük basınç değerlerinde parabolik, yüksek basınç değerlerinde yavaş yavaş lineer hıza dönüşmektedir [32].

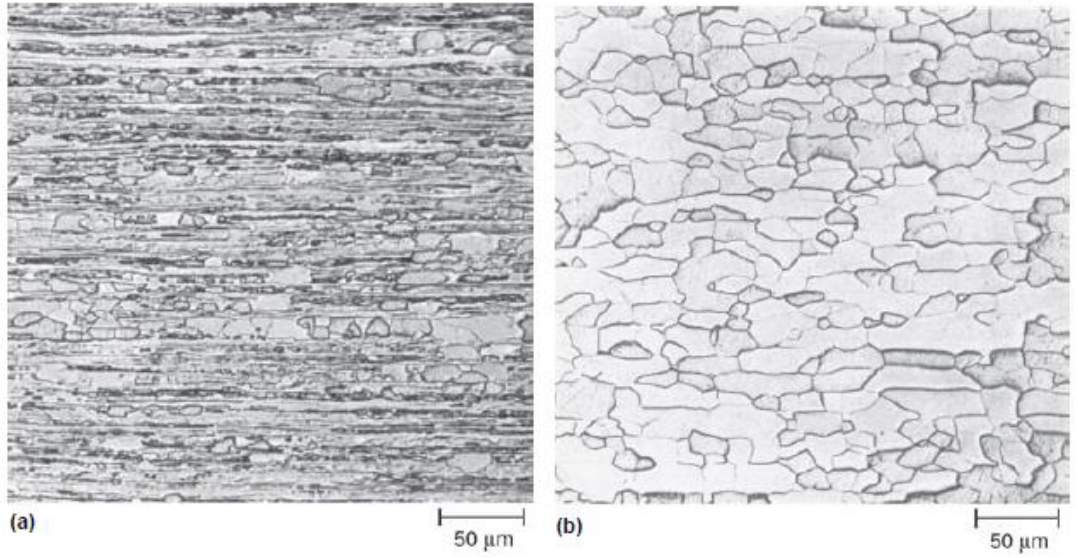
Lustman yapmış olduğu çalışmada oksidasyon hızına etkiyen faktör olarak sıcaklığın yanında sürenin de önemli bir etken olduğunu belirlemiştir. Bu durum 700°C 'de gerçekleşen ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan enerjinin neden olduğu kendi kendine ısınma (self-heating) olayı ile açıklanabilir. Lustman ayrıca MoO_3 'ün ergime sıcaklığının (795°C) üstünde oksidasyon hızının sabit olduğunu açıklamıştır [33].

Simnad ve Spilners yapmış oldukları çalışmada molibdenin oksidasyonu için gerekli aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır. Oksitleyici atmosferde (1 atm basınç altında) MoO_3 'ün buharlaşması için gerekli aktivasyon enerjisi 650°C 'nin altında 53000 cal/mol iken 650°C 'nin üstünde 89600 cal/mol 'dür. Simnad ve Spilners ayrıca alt oksit olarak oluşan MoO_2 'nin kalınlığının kritik bir değeri aşmadığını, 725°C 'nin üzerinde ise ciddi oksidasyon ile karşılaştıldığını açıklamışlardır [34].

2.2 Molibden Alaşımları ve TZM

Molibdenin yıllık tüketimi diğer refrakter metallerle karşılaştırıldığında daha fazladır. Bulunabilirliği ve fiyat açısından en uygun refrakter metal olan molibden kullanım alanını kısıtlayacak şekilde oda sıcaklığında kırılındır. Yüksek ergime sıcaklığı

(2610 °C), yüksek elastisite modülü, yüksek termal iletkenlik ve düşük termal genleşme katsayısı gibi üstün özelliklere sahip olan saf molibdenin mekanik özellikleri yeniden kristalleşme sıcaklığının altında yapılan işleme bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Molibden metali yüksek sıcaklıklarda olağanüstü mukavemet ve sertliğe sahiptir ancak bu sıcaklıklarda mukavemet gerektiği durumlarda genellikle saf molibden yerine molibden alaşımları tercih edilir [35]. Kısmen ve tamamen yeniden kristallenmiş saf molibden mikroyapılarına örnek Şekil 2.2’de verilmiştir. Bu gibi durumlarda örneğin titanyum ve zirkonyum ilavesi saf molibdene göre yüksek sıcaklık mukavemeti ve yeniden kristallenme sıcaklığında artış sağlamaktadır.



Şekil 2.2 : Ticari saf molibden metali: (a) 900 °C’de 1 saat haddelenmiş-kısmen yeniden kristallenmiş, (b) 1350 °C’de 15 dakika boyunca tavlanmış-tamamen yeniden kristallenmiş [35].

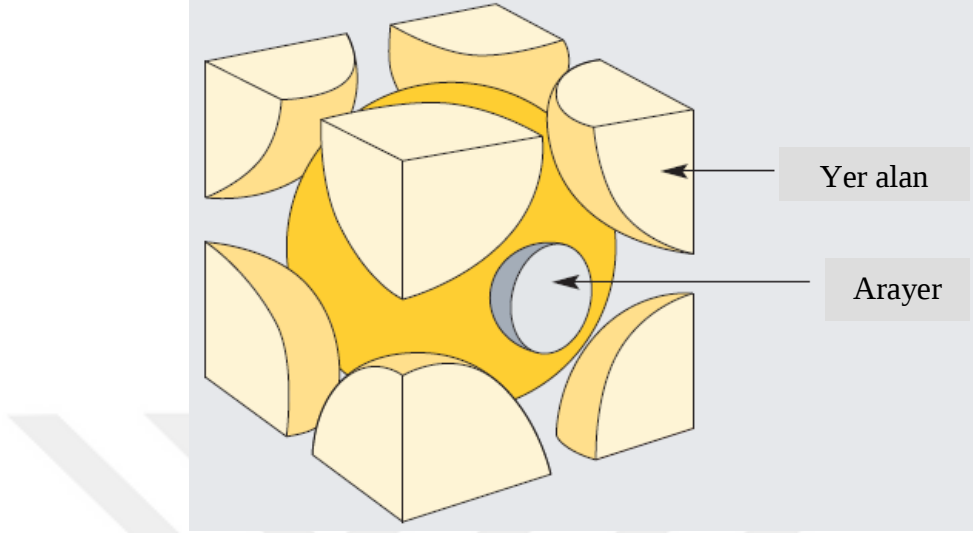
Çizelge 2.2’de ticari olarak kullanımları bulunan molibden alaşımlarının kimyasal kompozisyon aralıkları verilmiştir. Tablo hem molibden alaşımlarını hem de molibdenin farklı malzemelerle elde edilen kompozitlerini içermektedir. Alaşımlar saf molibdene göre daha yüksek mukavemete sahiplerdir ve bu mukavemet değerini saf molibdenin tolere edemeyeceği yüksek sıcaklıklarda da sağlamaktadır. Çizelgede alaşım bölümü yeralan, karbür-stabilize edilmiş ve dispersiyonla sertleştirilmiş olmak üzere üç bölüme ayrılabilir.

Çizelge 2.2 : Ticari molibden alaşımlarının kimyasal kompozisyon aralıkları [3].

Malzeme	Kompozisyon (%ağ)	Uygulama Örneği
Saf Molibden		
Mo	Min. 99,95-99,97 Mo	Fırın ve cam ergitme elemanları, yarı iletken ısı soğurucu, sıçratma tekniği ile ince film üretiminde katot malzemesi
Alaşımlar		
Yeralan Alaşımlar		
Mo-W	10-50 W	Ergimiş Zn taşıyıcısı, cam karıştırma ekipmanı
Mo-Re	3 Re, 5 Re, 41-47,5 Re	Termokuple (düşük Re ilavesi), düşük sıcaklıkta süneklik gerektiren uygulamalar (yüksek Re ilavesi)
Mo-Ta	10,7 Ta	Dokunmatik ekranlarda ince film
Mo-Nb	3,0-9,7 Nb	Dokunmatik ekranlarda ince film
Karbür-Stabilize Edilmiş Alaşımlar		
TZM	0,5 Ti-0,08 Zr-0,03 C	Dövme kalıpları, enjeksiyon kalıplama ekipmanları, metal şekillendirme ekipmanları, X-ışını katot malzemesi
MHC	1,2 Hf-0,08 C	Ekstrüzyon kalıpları, metal şekillendirme ekipmanları
Dispersiyonla Mukavemetlenmiş Alaşımlar		
Mo-La ₂ O ₃	0,43-1,20 La, 0,075-0,21 O	Fırın ısıtma elemanları, Sinterleme kalıp ekipmanı, ampül bileşeni
Mo-ZrO ₂	1,24 Zr, 0,43 O	Cam ergitme fırın elemanı
Mo-Y ₂ O ₃ -Ce ₂ O ₃	0,37-0,73 Y, 0-0,06 Ce, 0,11-0,12 O	Halojen ampül bileşeni
K/Si doplama	0,01-0,07 Si, 0,005-0,03 K, 0,01-0,07 O	Ampül bileşeni, ısıtma elemanı

Yeralan alaşımı en basit alaşım çeşitidir. Bu türde alaşım elementleri hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapısına sahip molibden atomlarının bulunduğu konumlara

yerleşir (Şekil 2.3). Alaşım elementlerinin yeralan konumuna yerleşmesi durumunda latiste gerilme olur ve katı eriyik mukavemetlenmesi prensibiyle malzemenin mukavemeti artmış olur.



Şekil 2.3 : HMK kristal yapısına sahip molibden birim hücresi ve alaşım elementlerinin yerleşebileceği yeralan ve arayer konumları [3].

Alaşım elementleri sayesinde malzemenin mukavemeti artmış olsa da molibdenin mukavemetini artırmak için uygulanan en temel yol mekanik deformasyondur. Bu işlem haddeleme ve dövme prosesleri ile gerçekleştirilebilir. Deformasyon sonucu malzemedeki mukavemet artışı uygulanan deformasyon miktarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Örneğin tel üretiminde olduğu gibi yüksek oranda deformasyon yüksek oranda mukavemet artışını beraberinde getirir. Tavlama ile de soğuk işlemin etkileri giderilebilir. Yeralan mukavemetlenmesi sonucunda maksimum çalışma sıcaklığı saf molibdene göre az miktarda artırılabilir. Bu nedenle metalurji sektöründe yüksek sıcaklık mukavemetinde önemli bir iyileşme sağlamak için diğer alaşımlama proseslerine başvurulmuştur [3].

Karbür-stabilize edilmiş alaşımlarda molibden matriks ince reaktif metal karbürler içerir. Bu alaşımlama türünde bazen karbür olarak bulunmayan reaktif metallerin yeralan alaşımı etkisinden ve karbür parçacıklarında bulunmayan karbon ve oksijen atomlarının arayerlere yerleşmesinden faydalanılır. Bu kombinasyon molibdenin çalışma sıcaklığını hem saf metale hem de yeralan alaşımlama türüne göre çok daha yükseklerle çıkartır. Matrikste karbür olarak çökelen partiküller yeniden kristallenme öncesi toparlanma prosesinin daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesine neden olur. Proses, bu alaşımların başarısında anahtar role sahiptir. Proses esnasında reaktif metal

ve karbon öncelikle molibden matrikte çözünmeli sonrasında da denge durumunda istenen incelikte dağılım göstererek çökelmelidir [3].

Dispersiyonla mukavetlenmiş alaşımlarda ikinci faz olarak oksit ya da Al/K/Si doplama durumunda matrikte çözünme olmadan dağılım gösteren elementel fazlar kullanılır. Bu durumda çok küçük ve kararlı ikinci faz partikülleri deformasyon prosesinin başlangıcında açığa çıkmalıdır. Proses de olağanüstü yüksek sıcaklık mukavemeti ve kararlılık sağlanması için bu fazların özel olarak dizilimini sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır [3].

Bu çalışma kapsamında ana yapı malzemesi olarak kullanılan TZM en yaygın molibden alaşımıdır [35]. Karbür-stabilize edilmiş bu alaşımda ilave elementlerin kompozisyon aralıkları ASTM standardında ağırlıkça %0,40-0,55 Ti , 0,06-0,12 Zr ve 0,010-0,040 C olarak tanımlanmıştır [3]. Yapı içerisinde bulunan alaşım elementleri üretim esnasında TiC ve ZrC esaslı karbürler olarak tane içlerinde ve sınırlarında çökeliyorlar. Çökelen bu partiküller dispersiyon ve çökeltme sertleşmesi mekanizmaları sayesinde deforme olmuş tane yapısının yeniden kristallenmesi engeller. Homojen dağılım gösteren karbürler dislokasyon dizilimini kararlı hale getirerek toparlanma ve yeniden kristallenmeye neden olan termal enerjinin yükselmesini sağlar. Saf molibden için tamamen yeniden kristallenme sıcaklığı 1100 °C (1 saat için) iken TZM alaşımında bu sıcaklık 1400 °C'ye yükselir [2], [12], [36]-[39]. Yeniden kristallenme sıcaklığının yanında yüksek sıcaklık sürünme ve çekme mukavemeti de yükselmiş olur.

TZM alaşımları yüksek sıcaklıkta mekanik performans açısından saf molibdene göre daha üstün özelliklere sahiptir. Örneğin 1100 °C'de TZM alaşımının mukavemeti saf molibdenin mukavemetinin yaklaşık iki katıdır ve 980 °C'nin üzerinde yapısal uygulamalar için kullanılmaya uygundur. Öncelikli kullanım alanları yüksek sıcaklık uygulamaları ve cam üretim ekipmanları olan TZM alaşımları potansiyel olarak havacılık, enerji üretimi ve savunma sanayi gibi kritik alanlarda kullanım alanı bulabilmektedir. Örneğin nükleer endüstride füzyon reaktör yönlendiricisi ve türbinlerde, uzay araçlarında radyatör panelinde ve ısı soğurma ünitelerinde kullanılabilmektedir [20], [35], [40]. TZM alaşımları malzeme açısından saf molibdene göre %25, şekillendirmeye yönelik prosesler açısından da %5-10 daha maliyetlidir.

Diğer molibden esaslı alaşımlarda olduğu gibi TZM alaşımı için de en büyük dezavantaj yüksek sıcaklıklarda ($>650\text{ }^{\circ}\text{C}$) oksitleyici atmosferde göstermiş olduğu düşük oksidasyon direncidir. Bu çalışmanın asıl amacı giriş bölümünde de belirtildiği üzere farklı metotlar ve katkılar kullanarak TZM alaşımının oksidasyon direncini artırmaktır.





3. SİNERLEME

Tozlar farklı gerilme aralıklarında şekillendirilme olanağı sağlarlar ve akışkan özelliğe sahiptirler. Bu sayede de karmaşık otomotiv parçalarından toprak çömleğe kadar birçok parçanın üretimi tozdan hareketle gerçekleşebilir. Kalıpta sıkıştırma, kalıba döküm, şerit döküm, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, izostatik presleme ve haddeleme gibi birçok şekillendirme yöntemi toz malzemelere uygulanabilir. Ancak her durumda şekillendirilmiş tozların mukavemet kazanması için sinterleme olarak bilinen pişirme işleminin uygulanması lazımdır. Isıtma koşuluna bağlı olarak partiküller birbirine bağlanarak mukavemet kazanır. Partikül malzemeler şekillendirilebildikleri için her zaman ilgi çekici olmuşlardır, fakat istenen fiziksel özelliklerin elde edilebilmesi için sinterleme işlemi gereklidir. Bu nedenle sinterleme hem uygulanabildiği malzemeler açısından hem de uygulama alanı açısından her zaman yaygın olarak kullanılmıştır [41].

Partikül malzemelerin yüksek sıcaklıklarda birbirleri arasında bağ oluşturması tipik bir davranıştır. Sinterleme işlemi mutlak ergime sıcaklığının yaklaşık olarak yarısının üzerinde gerçekleşir. Malzemelerin geniş bir sıcaklık aralığında ergime gösterebildikleri gibi sinterleme işlemi de geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşebilir. Dondurucudaki buz küpleri sinterlemenin düşük sıcaklıklardaki örneği olarak verilebilir. Birkaç gün sonra bağ oluşarak rijit bir yapı oluşur. Buzun ergime noktasına göre dondurucunun sıcaklığı daha yüksektir. Benzer şekilde kil çömler yüksek sıcaklıklarda pişirildiklerinde sert hale gelirler. Yine de sinterleme sıcaklığı malzemelerin ergime sıcaklığı göz önünde bulundurularak belirlenmelidir. Bu örnekler sinterleme prosesinin temel özelliklerini sergilemektedir. Partikül malzemeden bulk bir yapıya geçiş için partiküller arasında bağ oluşumu gerçekleşmelidir. Partikül malzemeler genellikle 1 mm'den küçük küresel, kübik, tel, pul, disk veya kartanesi gibi morfolojilere sahip akışkan özellik gösteren ve kalıplanabilen tozlar olarak tanımlanabilir. Partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı/hacim oranı artar ve yüzey kuvveti relatif olarak daha yüksek olur.

Sinterleme işlemi esnasında partiküller arasında bağ oluşumuyla yüzey alanı azalarak yüzey enerjisi düşmüş olur. Partiküller arasında oluşan bu bağ atomistik seviyede gerçekleşen mekanizmalar sonucunda daha da kuvvetlenir. Birçok metal ve seramik esaslı malzeme için bağlanma katı hal difüzyonuyla gerçekleşir. Alternatif olarak sıvı faz sinterlemesi esnasında ergiyen partiküller termal çevrim esnasında katı-sıvı faz oluşumuna neden olurlar. Sıvı faz, bağ oluşumu ve kapiler etki sağlamaktadır ve katı hal prosesine göre daha fazla malzeme taşınımını artırır. Diğer sinterleme tekniklerinde basınç uygulanarak partiküllerin deforme olması ve bunun sonucunda kendiliğinden bağlanmanın gerçekleşmesi sağlanır. Basınç yardımlı sinterleme teknikleri arasında oldukça popüler olan sıcak preste deformasyon ve difüzyon aynı anda gerçekleşir. Yeni tip sinterleme tekniklerinde ekzotermik reaksiyon koşullarında başlangıç tozlarının reaksiyonu sonucu yeni tozların sentezlenmesi gerçekleşmektedir. Karbürler, borürler, oksitler ve nitrürler gibi birçok intermetalik bileşik bu tip tekniklerle üretilmektedir.

Sinterleme esnasında partiküller arası bağ oluşumu por yapısının değişimi için önemlidir. İlave olarak mukavemet, süneklik, iletkenlik, manyetik kararlılık ve korozyon direnci gibi birçok özellik sinterleme esnasında gelişme gösterir. Endüstriyel sinterleme proseslerinde özelliklerdeki bu değişimler temel konuyu oluşturur. Aşırı sinterleme sonucu negatif sonuç olarak tane kabalaşması görülür ve buna bağlı olarak özellikler önce yüksek değere ulaşır sonrasında yüksek sıcaklıklarda bekledikçe azalır.

Sinterleme esnasında boyutsal çekilme sonucu genellikle parça yoğunluğunda artış olur. Partiküllerin birbiriyle etkileşimi ve baskısı sonucu porlar azalır. Bu durum seramikler için genel bir durumdur. Diğer taraftan birçok malzeme için sıfır boyutsal değişim istenir. Çekilmenin minimumda tutulması için basınçla yoğunluk kontrolü ve düşük sinterleme sıcaklığı tercih edilir. Gereklilikler basıtmış gibi görünse de sinterleme esnasında karmaşık birçok olay gerçekleşir. Birçok özellik yapının değişimi ile farklılık göstereceği için mikroyapının kontrolü büyük önem arz etmektedir [41].

3.1 Sinterlemenin Tarihçesi

Sinterleme binlerce yıldır bilinen bir prosesdir. İlk sinter ürünlerinden tuğlalar açık pişirme ocaklarında ısıtılmış ve mukavemet kazandırılmıştır. Bugün bile beyaz seramik ürünler, refrakterler, tuğlalar, aşındırıcılar, porselenler ve yapı malzemeleri gibi birçok ürün için birincil üretim yöntemi sinterlemedir. Dünya çapında bilinen

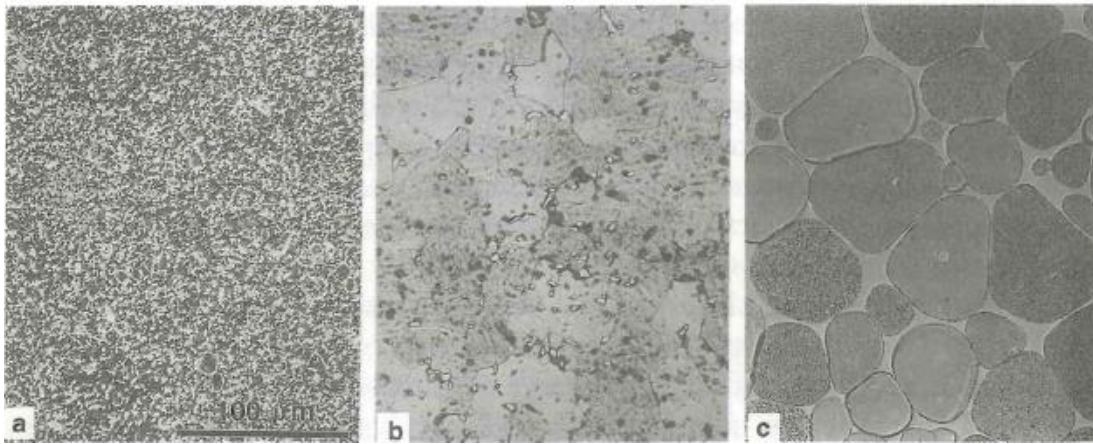
porselen ve cam esaslı yapıları da içeren birçok ürün sinterleme yöntemi ile üretilmiştir. İnkalar tarafından sinterlenerek üretilen altın-platin takılar ve M.Ö. 3000 yılında Mısırlılar tarafından kullanılan birçok metal ve seramik ürünler diğer örnekler olarak verilebilir. Tarihteki diğer örnekler M.S. 300 yıllarındaki döneme ait Delhi sütunları verilebilir. Bu sütunlar manyetit tozundan indirgenmiş 6,5 ton demirin dövülmesiyle üretilmiştir. 19. yy'da platin üretim laboratuvarında ihtiyaç duyulan ve kimyasal olarak çöktürülmüş platin tozları sıcak pres kullanılarak sinterlenmiştir. Sinterlemenin kullanıldığı bir diğer örnek de bakır, gümüş ve kurşun tozlarından üretilen madeni paralar olmuştur.

Sinterlemenin modern çağ uygulamalarına örnek Coolidge'nin Edison için geliştirmiş olduğu tungsten toz kullanarak ampüllerde kullanmaya uygun ürettiği filaman verilebilir. 1930'lu yıllarda bujiler, sement karpürler, poroz bronz rulmanlar, elektrik yalıtkanları ve bakır-grafit elektrik kontakları geliştirilmiştir. Sinterleme 1940'lı yıllarda tungsten alaşımlarının, uranyum dioksit nükleer yakıt elementlerinde, elektrik kontaklarında, yapısal demir alaşımlarında ve birçok refrakter malzeme üretiminde kullanılmıştır. 20. yy'ın sonlarına doğru özellikle teknik seramiklerin uygulamalarında olmak üzere sinterleme tekniklerinde büyük gelişmeler olmuştur. Yüksek sıcaklık dayanımına, yüksek kırılma tokluğuna, yüksek aşınma direncine ve orijinal elektronik özelliklere sahip malzemeler ilgi çekmektedir. Günümüzde sinterleme dental implantlar, roket nozülleri, uçak kanat ağırlıkları, ultrasonik transformatörler, turbo şarjrlar, yarı iletken altlıklar ve golf sopası gibi çeşitli alanlarda kullanılabilir. Birçok modern uygulamada üretim maliyeti, gelişmiş özellikler ve yeni kompozisyon gibi etkenler dikkate alınmaktadır.

Sinterlemenin uygulamaları ve teorisi karmaşık olmakla birlikte temelinde farklılık göstermektedir. Sinterleme teorisi hakkında bilinenler çok daha geride kalmıştır. İlk sinterleme modelleri 1930 ve 1940'larda yapılan temel çalışmalarla açığa çıkmıştır. İlk nicel model Frankel ve Kuczynski'nin 1940'lı yılların sonunda yapmış olduğu çalışmayla çıkmıştır ve sonrasında Lenel, Coble, Kingery, Berg ve diğerleri teorik sistemler üzerine başarılı sonuçlar elde etmiştir. Günümüzde, sinterleme esnasında gerçekleşen kompleks çevrimler, ve partiküllerin bağlanması esnasında gerçekleşen birçok olay bilinmektedir. İlave olarak modelleme çalışmaları birçok sinterleme davranışı hakkında doğru tahminlerde bulunmayı sağlamaktadır [41].

3.2 Sinterleme Prosesi

Şekil 3.1’de verilen mikroyapı görüntüleri sinterleme prosesinde gerçekleşen bazı çeşitlilikleri göstermektedir. Bu üç mikroyapı da yaklaşık aynı şartlarda (1500 °C, 1 saat, hidrojen atmosferi) sinterlenmiş tungsten tozlarına aittir. Ancak, kompozisyon farklılığı sinterlenmiş yapılarda temel farklılıklara neden olmuştur. Saf tungstene ait mikroyapı görüntüsünde (a) küçük taneli yapılar ve düşük oranda sinterlenmenin gerçekleştiğinin göstergesi poroziteler (siyah noktalar) görünmektedir. Ağ.% 0,3 nikel ilavesiyle (b) sinterlenme oranı yüksek daha kaba taneli ancak hala porozite içeren bir yapı elde edilmiştir. Ağ.% 5 nikel ve demir içeren kompozit yapıda tamamen sinterlenme ve iri tane oluşumu gözlemlenmiştir. Mikroyapıdaki bu farklılık özellikleri de önemli oranda etkilemektedir. Bu durumda mukavemet ve süneklik (a)’dan (c)’ye doğru artar.



Şekil 3.1 : Farklı kompozisyona sahip tungsten tozlarının 1500 °C’de sinterleme sonrası mikroyapı görüntüsü: (a) saf tungsten, (b) %0,3 nikel ilave edilmiş, (c) sıvı faz sinterlemesi %100 yoğun tungsten alaşımı (W-3Ni-2Fe) [41].

Sinter bağının oluşumu mikroskobik ölçekte partiküllerin temas noktasında kohezif boyun büyümesinin kanıtıdır. Şekil 3.2’de sinterlenen küreler arasında katı hal boyun oluşumuna ait taramalı elektron mikroskop görüntüsü verilmiştir. Partiküller atomistik mertebede olaylar sonucu sinterlenerek yüzey enerjilerini azaltır. Sinterleme oranına ait bu ilk model yüzey enerjisi ve atomistik hareketliliği içermektedir.

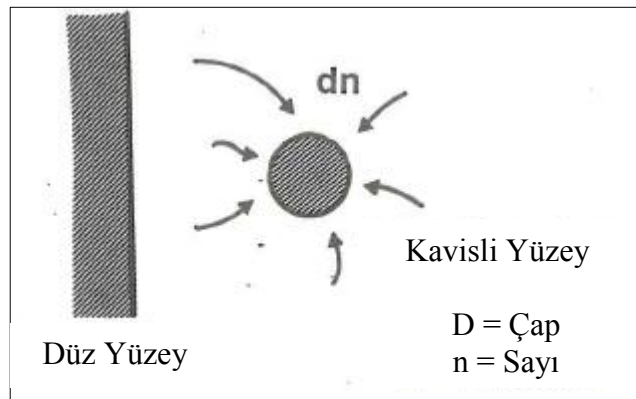


Şekil 3.2 : İki küresel partikülün temas noktasında oluşan sinter bağının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü [41].

Yüzey enerjisi yüzey alanına bağlı olarak değerlendirilir. Küçük partiküller sinterlemeyi hızlandıran daha yüksek yüzey alanına ve enerji/hacim oranına sahiptirler. Şekil 3.3'te aynı malzemedan yapılmış bir malzemenin geometrisi görsel olarak hem küresel hem de düz olarak verilmiştir. Dairenin çapı D , hacmi V ve yüzey alanı A olarak alındığında,

$$V = \frac{\pi}{6} D^3 \quad (3.1)$$

$$A = \pi D^2 \quad (3.2)$$



Şekil 3.3 : Kavisli bir yüzeyin enerji farklılığı incelemek için bir küre ve plaka [41].

Kürenin toplam hacmi içerisinde bulunan ve Ω hacmine sahip n tane atomdan oluşmaktadır ($V = n\Omega$). Eğer küre içerisindeki atom sayısında (dn) bir değişiklik

meydana gelirse buna bağı olarak çap (dD) ve hacimde (dV) de değışik meydana gelir:

$$dV = \Omega dn = \frac{\pi D^2 dD}{2} \quad (3.3)$$

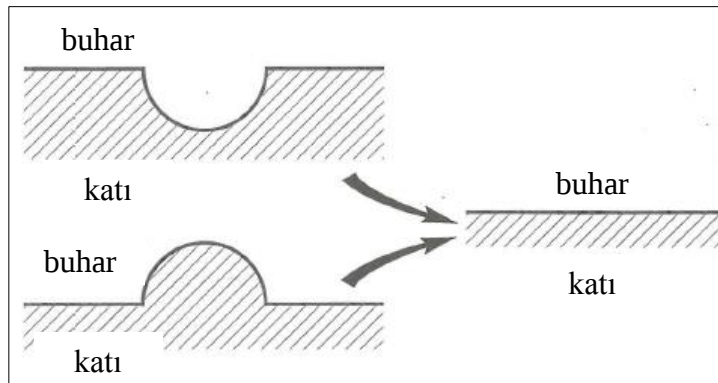
Küresel yüzey daha yüksek yüzey alanına sahip olduğı için düz yüzey ile küresel yüzey arasında kimyasal potansiyel (ΔU) fark oluşur. Bu kimyasal farklılık küreye yeni atomların eklenmesiyle yüzey enerjisinde oluşacak değışikliklerle ilgilidir:

$$\Delta U = \gamma \frac{dA}{dn} = \gamma \cdot 2\pi D \frac{dD}{dn} \quad (3.4)$$

3.3 nolu denklem dikkate alındığında küresel yüzey ile düz yüzey arasındaki kimyasal potansiyel fark şu şekilde verilebilir:

$$\Delta U = \frac{4\gamma\Omega}{D} \quad (3.5)$$

Denklem 3.5'e göre kürede atom başına düşen enerji ters orantılı olarak partikül boyutuna bağıdır. Küçük partiküllerin enerjisi daha yüksektir. Konkav ve konveks gibi karışık yüzeylerin bulunduğu sistemlerde kütle taşınımı için daha fazla enerji gradyantı vardır. Şekil 3.4'te görüldüğü üzere konkav yüzeyler dolmaya konveks yüzeyler düzleşme meğılindedir. Por ve partiküllerin bulunduğu karışık toz sistemlerinde sinterlemenin etkisi yüzey eğriliğini ortadan kaldırır. Şekil 3.2 bu sinterleme eğiliminin kanıtıdır. Küresel parçacıklar konveks yüzeye sahip oldukları için kütle kaynaklarıdır. Diğer taraftan, partiküller arası porlar bu kütleyi kullanmasıyla boşlukların dolması sağlanır.



Şekil 3.4 : Etkili konveks ve konkav yüzeylerin düz bir yüzeye dönüşümü [41].

Şekil 3.1'deki gösterilen durumda küreye atom ilavesi hacmin büyümesine karşı olan gerilmeyle σ aynı olan enerji artışına neden olur,

$$\sigma dV = \Delta U dn \quad (3.6)$$

veya denklem 3.3 ve 3.5'te yerine konulduğunda gerilmenin yüzey eğimiyle ilgili olduğunu gösteren denklem şu şekilde verilir,

$$\sigma = \frac{4\gamma}{D} \quad (3.7)$$

Düz yüzeyde $D = \infty$ olduğu için gerilme $\sigma = 0$ 'dır. Yüksek sıcaklıkta sinterleme esnasında bu gerilme parçacık bağ oluşumunu sağlamak için kütle akışını ve yüzey kavislerinin kaldırılmasını sağlar. Böylelikle yüzey alanı azalırken mikroyapı oluşumu artar. Yüzey gerilimi sabun köpüğünün üzerinde bulunan sabun filminin bozulması için gerekli gerilmeye benzetilebilir. Doğal olan durum kavis oluşmadan ($D = \infty$) düz yüzey oluşumuna meğillidir, ancak küresel köpük yapısının iç kısmında dış kısma göre daha yüksek gerilme ya da basınç vardır. Küçük köpük daha yüksek gerilmeye sahiptir.

Tüm yüzeyler sinterleme için uygun değildir. Kristal yapıdaki katılar için her parçacık teması belirli bir enerjiye sahip olan tane sınırına dönüşür. Tane sınırları yüksek atom hareketliliğine sahip hatalı bölgelerdir ve atom hareketi için önemlidir. Sinterleme mekanizması kütle taşınım yolunu tanımlamaktadır. Birçok inorganik toz için serbest yüzeyler üzerinden, tane sınırları boyunca veya kristal latıs boyunca taşınımın olduğu difüzyon, baskın mekanizmadır. Diğer mekanizmalar buhar taşınımı, plastik taşınım, vistroz taşınım ve dislokasyon tırmanmasını içerir. Viskoz taşınım cam ve polimerlerin sinterlenmesinde önemlidir. Birçok malzeme için sinterleme işlemi biri baskın olmasına rağmen çoğu prosesin kendiliğinden gerçekleşmesiyle oluşur

Parçacıklar ile kütle taşınımı arasında kendiliğinden var olan bir itici güç vardır. Parçacık boyutu küçüldükçe itici güç daha da artar. Sinterleme gerilmesi küçük parçacıklar için daha yüksektir fakat sinterleme bu doğal gerilmeye karşılık için kütle taşınımı gerektirir. Sıcaklık yükseldiği zaman atomlar daha hızlı hareket eder ve gerilme akışı yönlendirir. Örnek vermek gerekirse bu gerilme piller içerisinde var olan voltaj değerine benzetilebilir. Ancak pilin kutupları birbirine temas etmezse akım akışı görülmez. Bakır bir tel kullanarak kutuplar birbirine bağlanırsa akım akışı olur ve pil boşalmaya başlar. Benzer şekilde sinterleme için de iki faktör çok önemlidir: gerilme

ve hareketlilik. Sinterleme gerilmesi küçük partiküllerde ve yüksek yüzey alanlarında daha büyük olurken; hareketlilik de sıcaklıkla artar.

Isı, sinterleme gerilmesine karşılık sinterlemenin gerçekleşmesini sağlayan atom hareketini sağlar. Ayrıca plastik ve viskoz olarak akışa da olanak sağlar. Birçok sinterleme prosesinde kütle taşınımı için gerekli olan enerji termal olarak aktive edilir. Örneğin, difüzyon ile sinterlemede bir atomun hareketi esnasında bulunduğu yerde serbest kalıp yeni bir yere gitmesi için gerekli enerjiye denk ya da daha fazlasına sahip olması gerekir. Atom boşluklarının oranı ve bu bölgelere yerleşebilecek atom sayıları Arrhenius sıcaklık ilişkisi ile değişiklik gösterir,

$$\frac{N}{N_0} = \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (3.8)$$

N/N_0 oranı olası boşluk veya aktive olmuş atom sayısının toplam atom sayısına oranını, Q aktivasyon enerjisini, R gaz sabitini ve T mutlak sıcaklığı temsil etmektedir. Yüksek sıcaklıklarda aktive olmuş atom veya boşluk sayısı artacağından sinterleme daha hızlı gerçekleşir. Bu nedenle sıcaklık sinterleme prosesi için baskın parametredir. Diğer parametreler; basınç, sıvı faz oluşumu, sinterleme süresi, ısıtma hızı ve proses atmosferi olarak verilebilir.

3.3 Sinterleme ile İlgili Tanım ve İfadeler

Sinterleme için en iyi tanım şu şekilde verilebilir: sinterleme, atomik ölçekte kütle taşınımı ile partiküllerin birbiri ile bağ yaparak katı bir yapıya dönüştüğü termal bir işlemdir. Bağlanma mukavemetinde artış, sistemin enerjisinde de düşüş sağlar. Sinterleme esnasında kullanılan diğer terimleri bilmekte de fayda vardır. Yoğunluk ρ , kütlenin birim hacime oranıdır. Toz malzemelerde herhangi bir işlem olmadığında boşluklar tamamen dolmaz. Örneğin tek boyutlu küresel parçacıklar bir kabı yaklaşık %60 yoğunlukla doldurabilir, titreşim uygulandığında da bu değer maksimum %64'e çıkabilir. Diğer partikül morfolojileri ve basınç daha yüksek yoğunlukların elde edilmesini sağlayabilir ancak partiküller arasında her zaman boşluklar kalır. Bu nedenle tüm toz malzemeler başlangıçta poroz yapıdadır. Başlangıç yapısı yaş (green) olarak isimlendirilir, tozun henüz fırınlanmadığını ifade eder. Şekillendirilmiş ancak henüz fırınlanmamış yapı da preslendiğini ifade etmek için kompakt olarak isimlendirilir. Çoğu kompakt yapı hem şekil verilmesi hem de yoğunluğun artırılması için basınç yardımıyla hazırlanır. Yaş kompakt yapının mukavemeti düşüktür, vitamin

hapları ve aspirin bu yapıların en güzel örnekleridir. Bu preslenmiş yapılar sinterlenerek mukavemet kazanır ve diğer özellikleri gelişir.

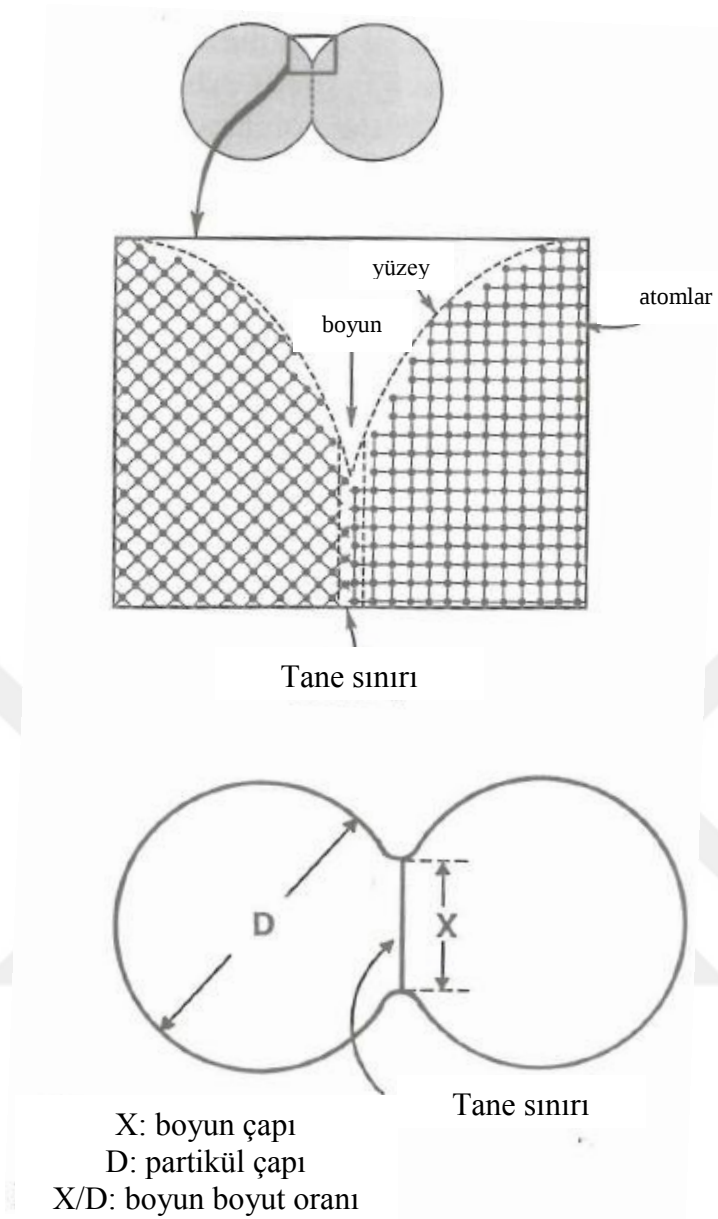
Toz malzemeler ile çalışırken ham malzeme yoğunluğu genelde teorik katı yoğunluğun fraksiyonu ya da yüzdesi olarak verilir. Katı parçacığın hacimsel oran V_s , $V_s = \rho/\rho_T$ şeklinde hesaplanır. Yapı içerisindeki porozite de $V_p (1-\rho)/\rho_T$ formülüyle hesaplanabilir. Relatif yoğunluk ve relatif porozite toplamı,

$$V_p + V_s = 1 \quad (3.9)$$

Yaş yoğunluk sinterleme öncesi hesaplanan yoğunluktur. Aynı şekilde yaş mukavemet (green strength) de sinterleme öncesi mukavemettir. Teorik yoğunluk, porozitesiz katı yapının yoğunluğu anlamına gelir. Yoğunluk sinterleme çalışmalarında en önemli parametredir. Sinterlemenin kinetiği ile alakalıdır ve sinterlenmiş yapının tüm özelliklerini etkiler. Relatif yoğunluk karışıklığa neden olmadan toz yapıların davranışını karşılaştırmayı sağlar.

Sinterleme esnasında yüzey alanı S başlangıçta sahip olunan değere S_0 göre azalır. Sinterleme derecesinin bir göstergesi olan yüzey alanındaki kayıp $\Delta S/S_0$ şeklinde hesaplanabilir. Yüzey alanı mikroskonik teknikler veya gaz absorpsiyonu ile hesaplanabilir.

Diğer bir sinterleme ölçütü oluşan boyunun partikül boyutuna oranını veren relatif boyun ölçüsüdür X/D (Şekil 3.5). Herbir partikül genellikle kristalin bir dizilime sahip atomlardan oluşur. Boyun bölgeleri de bozulmuş atom bağlarının bulunduğu tane sınırlarıdır. Sinterleme, atomların boyun bölgesine hareketi ve bu bölgenin büyümesine bağlıdır. Bu nedenle boyunun büyümesiyle birlikte sinterlenen parçada çekilme, yoğunlaşma ve mukavemet artışı görülebilir. Ancak yoğunlaşma sinterlemenin gerekli bir yönü değildir. Yani boyun büyümesi ve yüzey alanında azalma olurken yoğunluk değişimi olmayabilir.



Şekil 3.5 : X/D boyun boyut oranının iki parçacık sinterleme geometrisi açısından tanımı [41].

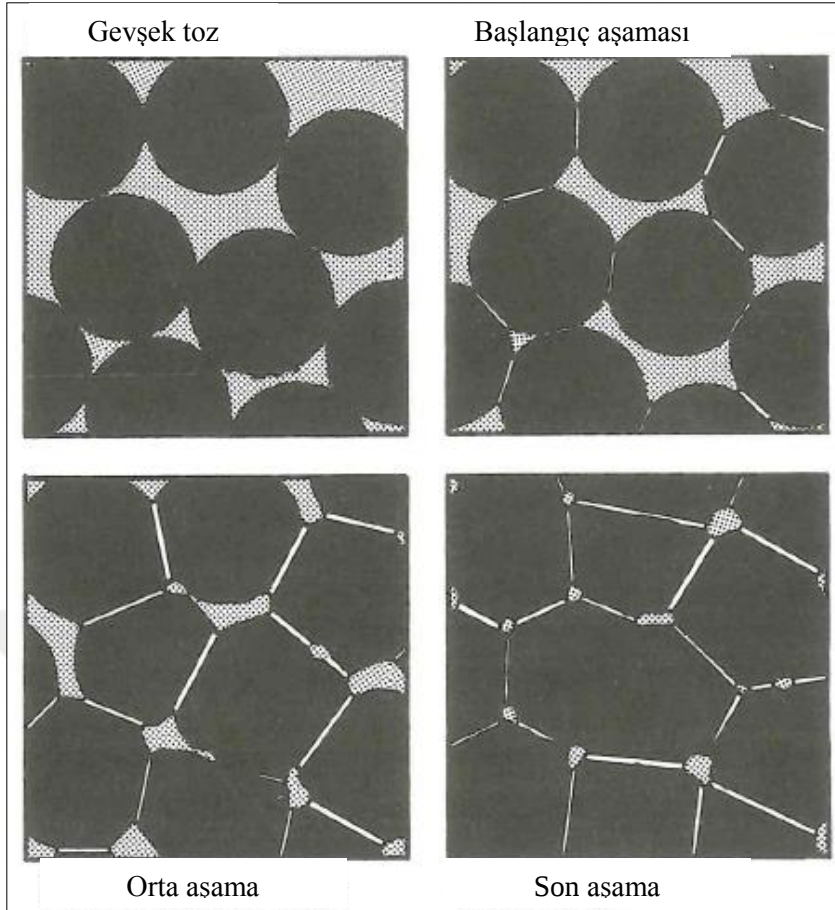
Çekilme de lineer boyuttaki azalmayı ifade eder. Sinterleme oranının ölçümü için kullanılan en sık yöntem lineer boyutsal değişimdir, $\Delta L/L_0$. Boyutsal değişimin başlangıçtaki boyuta bölünmesiyle hesaplanır. Yoğunluk ve çekilme değerlerin hesaplanması sinterleme esnasında gerçekleşen mikroskobik ölçekteki değişiklikler hakkında önemli bilgiler verir. Kompakt haldeki tozun yoğunluğunda değişme olağan bir durumdur. Rijit kalıpların sağladığı sıkıştırma eksenel ve radyal yönde yaş yapının (green body) yoğunluğunun artmasını sağlar. Bu nedenle çekilme üzerinden bir ölçüm yapılacaksa hangi yönden ölçüleceği önem arz eder.

Çizelge 3.1’de kütle akışını analiz edebilmek için sinterlemenin aşamalarını ifade eden geometrik kategoriler verilmiştir. Partiküllerin temas noktası birçok durum için başlangıç noktasını oluşturur. Kompakt yapıda üretim şekline göre ilk bağlar nokta temasından yüksek derecede deforme olmuş arayüzeye değişkenlik gösterir.

Çizelge 3.1 : Sinterlemenin klasik aşamaları [41].

Aşama	Proses	Yüzey Alanında Azalma	Yoğunlaşma	Kabalaşma
Adhezyon	Kontak oluşumu	Çok yüksek basınç uygulanmadığı sürece minimum	Yok	Yok
Başlangıç	Boyun büyümesi	Önemli, %50’ye kadar	Başlangıçta az	Minimum
Orta	Porların yuvarlaklaşması ve uzaması	Açık por kapanmasına yakın	Önemli derecede	Tane boyutu ve por boyutunda artış
Son	Por kapanması ve yoğunlaşma	İhmal edilebilir seviyede	Yavaş ve relatif olarak az	Yaygın bir şekilde tane ve por büyümesi

Sinterleme ile birlikte ilk temas noktaları büyür ve başlangıç arayüzeyinde yüksek oranda kayıp olur. Şekil 3.6’da görüldüğü üzere por yapısı yuvarlak hale gelerek partiküller daha az görünür ve sinterlemenin orta seviye aşaması gerçekleşmiş olur. Bu yapı boru şeklinde bir karakteristiğe sahiptir ve kompakt bir yüzey oluşturmaya açıktır. Açık por yapısına gaz nüfuz edebilir. Sonuç olarak sinterlenmiş birçok yapı por yapısını koruyabilmek için sadece bu aşamaya kadar sinterlenir.



Şekil 3.6 : Başlangıç tozları ve sinterlemenin üç aşaması [41].

Kristalin katı yapılarda tane sınırı açık por yapısına bağlıdır. Porlar küçüldüğünde sinterlemenin son aşaması da tamamlanmış olur. Yoğunluğun artmasıyla porlar yumrulaşır. Bu durum kapalı por olarak ifade edilir ve por içerisinde herhangi bir gaz hapsoldüğünde çıkması çok zorlaşır. Bu nedenle açık por yapısı tane büyümesinin geciktirilmesi konusunda daha etkilidir, sinterlemenin son aşamasına geçilmesiyle hızlı tane büyümesine neden olan tane sınırı teması daha az gözlemlenir. Tamamen yoğunlaşmış yapı için de kompakt yapıda tane büyümesi devam eder. Bu temel proses için birçok değişken vardır ancak üç aşama morfolojinin değişimini açıklamak için uygundur. Porlu yapılar için orta seviyede durulurken bazı yapısal malzemeler için tüm aşamalar tamamlanır.

3.4 Sinterleme Teknikleri ve Spark Plazma Sinterleme (SPS)

Katı hal difüzyonu tek fazlı tozların sinterlenmesinde en doğru yöntem olarak görülebilir ancak sinterleme uygulamalarında bu teknik çok küçük bir kısmı temsil etmektedir. Birçok sinterleme sistemi çoklu faz içerir bu durumda sıvı faz oluşumu

gerçekleşebilir ve yoğunlaşmayı artırmak için harici basınç kullanılabilir. Şekil 3.7’de verilen diyagramda sinterleme teknikleri sınıflandırılmıştır [42].



Şekil 3.7 : Sinterleme teknikleri ve proses parametrelerini içeren alt grupları [42].

Bu çizelge çeşitli prosesler için kavramsal bir harita niteliğindedir. Genel kategoride basınç ilk değerlendirme parametresidir. Basınç yardımcı teknikler daha yenidir ve yüksek yoğunluk hedefli sıcak izostatik pres ve basınçsız sinterleme arasında hibrit bir tekniktir. Bu teknikte düşük seviyede pora sahip yapılar üretilir. Basınç yardımcı teknikler kompozit ve yüksek sıcaklık intermetalikleri gibi geleneksel sinterlemeyle üretilmeyecek malzemeler için çok uygundur. Yoğunlaşmanın difüzyonlu sürünme ile kontrol edildiği durumda basınç düşük olabilir. Alternatif olarak uygulanan basıncın malzemenin akma mukavemetini aşması durumunda yoğunlaşma hızla gerçekleşebilir. Basınç genelde hidrostatik (sıcak izostatik presleme) ve tek eksenli (sıcak pres) olabilir. Yaygın olarak kullanılan basınç yardımcı sinterleme teknikleri sıcak pres (HP), sıcak izostatik pres (HIP) ve spark plazma sinterleme (SPS)’dir.

SPS daha öncelerde yüksek yoğunluklarda elde edilmesi mümkün olmayan ve düşük oranda deforme olabilen yüksek sıcaklık malzemelerinin üretiminde avantaj sağlayan bir toz birleştirme yöntemidir. Düşük voltajda darbeli akım uygulayan basınç yardımcı teknik olarak bilinir. Geniş çeşitlilikte tozlardan (saf metal, alaşım, seramik vb.) başlayarak bulk malzeme üretiminde kullanılabilen bir tekniktir. Sinterleme esnasında harici basınç ve elektrik alan aynı anda uygulanarak tozların yoğunluğu artırılır. SPS ve HP’nin birbirine benzerliğini belirtmekte fayda var ancak ana fark ısıtmanın üretilmesi ve bu ısıtmanın sinterlenen malzemeye iletilmesidir. Harici bir ısıtma kaynağı kullanılan HP’nin

tersine SPS sisteminde darbeli akım iletken kalıp ve numuneden geçirilir. Böylelikle darbeli doğru akım sinterleme esnasında elektrik alan oluşturur. Bu sayede de tozlar hem içerden hem de dışardan ısıtılmış olur.

SPS metodunda yüksek yoğunluklara çok kısa sürelerde ulaşılabilceği için tane kabalaşması veya büyümesi gözlemlenmez. Ayrıca geleneksel sinterleme metodlarıyla mümkün olmayan nano boyutta tozların tane büyümeden sinterlenmesi gerçekleştirilebilir.

SPS sistemini fiziksel olarak modellemek için çeşitli teoriler önerilmiştir; bunlar arasında mikro-kıvılcım/plazma teorisi en popüler olanıdır. Bu teoride partiküller arasındaki boşlukta kıvılcım deşarjı olduğunda yerel olarak o bölgelerde yüksek sıcaklık oluşur. Böylece proses esnasında buharlaşma oluşur ve partikül malzemelerin yüzeyinde ergime meydana gelir. Temas halindeki partiküllerin etrafında yavaşça boyun oluşumu gerçekleşir. Sinterleme esnasındaki plastik dönüşüm süresi %99'un üzerinde yoğunluğa sahip malzeme üretimine olanak sağlar. Hızlı bir şekilde sadece partiküllerin yüzeyleri ısındığı için başlangıç malzemelerinin partikül boyut büyümesi kontrol altında tutulur.

Spark plazma sinterleme tekniği ilk olarak 1930'da keşfedilmiştir ancak o dönemki teknoloji nedeniyle ticari hale gelememiştir. 1980'de daha geliştirilerek özellikle Japonya olmak üzere bazı araştırma laboratuvarlarında kullanılmaya başlamıştır. Elektrik akımı altında sinterlemeden bahsedilen ilk patent Amerika'da 1913'te çıkartılmıştır. Patent, elektrik akımı ve basınç altında sinterlemenin vakum altında olması korumaktadır. Bundan sonraki 50 yıl içerisinde 20'den fazla patent çıkartılmıştır. Kiyoshi, darbeli akım prensibine dayanan "spark sinterleme"yi keşfetmiştir ancak ticari olarak bir başarı yakalayamamıştır. 1970'lerin sonunda, Lockheed Missile ve Space Co.'nun Inoue'nin çalışmalarının bir kısmını satın almadan önce bile, aynı teknik, net şekle yakın ürünler, çok büyük parçalar, fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemeler (FGM) ve denge dışı kompozitler üretmek için kullanılmıştır. Ancak, sürecin endüstride başarılı bir şekilde uygulandığına dair çok az belge vardı. Inoue'nun patentleri 1990'ların başında sona erdikten sonra, Japon şirketleri (özellikle Sumitomo Coal Mining Co., Ltd.) SPS makineleri üretmeye başlamıştır. Daha sonra, Almanya'daki FCT Systeme GmbH ve ABD'deki Thermal Technology LLC, Inc., darbeli doğru akıma dayalı benzer ekipmanlar üretmiştir. Günümüzde, Çin, Kore ve Japonya'daki bazı şirketler FAST/SPS kurulumları

sunmaktadır ve küresel olarak kurulan FAST/SPS cihazlarının sayısı 1750 olarak tahmin edilmektedir [42].

3.4.1 SPS sisteminin bileşenleri

Spark Plazma Sinterleme cihazı, iletken, iletken olmayan ve/veya kompozit toz malzemeleri, tam yoğunlukta veya istenen yoğunluk seviyesine hızla sinterlemek için kullanılmaktadır. Hızlı sinterleme/yoğunlaşma, parçacıklar arasında kıvılcım oluşması sayesinde gerçekleşen plazma oluşumu ile meydana gelmektedir. SPS bileşenlerinin detayları aşağıda verilmiştir.

Fırın pres çemberi

Tüm sinterleme işlemi fırının çemberi içerisinde gerçekleşir. Çember partikül malzemelerin vakum, azot veya herhangi bir inert atomosferde sinterlenebilmesine imkan sağlamalıdır. 1×10^{-4} mbar vakum şartlarına (en azından oda sıcaklığında) ve 2200 °C'ye dayanmalıdır. Çemberin büyüklüğü en büyük kalıp setinin yerleştirilmesine engel olmayacak şekilde büyük olmalıdır.

Fırın güç kaynağı

Fırında kullanılacak güç kaynağı vakum/azot/argon atmosferinde 2200 °C'ye değişken olabilecek şekilde 800 °C/dak ısıtma hızlarında çıkabilecek yeterlilikte olmalıdır. Giriş güç kaynağı 415 VAC $\pm$ %10, 50 Hz kapasitesini sağlayabilmelidir. Çıkış DC darbe akımı: Minimum 8000 A'ya kadar değişken (10000 A'ya kadar daha yüksek amper isteniyorsa), DC dalga formu (AÇMA ve KAPATMA süresi) bir PC ile manuel olarak ayarlanmalı ve programlanmalıdır. Akım darbe süresi: 5 ile 255 ms arasında programlanabilir olabilir. Daha yüksek bir aralık da kabul edilebilir. Ayrıca, ON darbeleri 1 ile 99 arasında programlanabilirken ardışık OFF darbeleri maksimum 9 ile sınırlandırılmıştır. Birçok SPS makine kataloğunda üretici, 12:2'lik bir darbe dizisi ve OFF darbelerinin ON darbelerini geçmemesini önerir. Darbelerin yüksekliğinin değişkenlik gösterdiğine dikkat etmek önemlidir ve bazen darbe sayısı programlanan diziden farklı olabilir. 1000 °C/dk'ya kadar ısıtma hızı değişebilir. Daha yüksek bir oran da istenebilir. Bununla birlikte, hem maksimum sıcaklık hem de ısıtma hızı kalıbın boyutu ile sınırlıdır. Daha büyük bir kalıbı daha küçük bir kalıbın sağladığı aynı sıcaklık seviyesine ısıtmak için daha yüksek bir akıma ihtiyaç duyulur. Ek olarak, daha yüksek ısıtma oranları, sıcaklığın kalıp ve numuneye heterojen bir şekilde dağılmasına neden olur.

Vakum pompa sistemi

Çemberi tahliye edebilmek için bir vakum sistemi gereklidir ve aşağıdaki değerlerde çalışılabilmektedir:

Nihai vakum seviyesi; minimum 5×10^{-2} mbar, yüksek vakum da 10^{-4} mbar olarak tercih edilir.

Pres sistemi

Toz malzemelerin istenen basınçta sıkıştırılabilmesi hidrolik pres (tercihen) ile sağlanır. Basınç çok hızlı bir şekilde uygulanabilir ve serbest bırakılabilir ve geleneksel HP ile karşılaştırıldığında çok yüksek basınçlar kullanılabilir. Genel cihazlarda kullanılan: 25 tonluk kuvvet veya eşdeğeri (~ 250 kN).

Su soğutma sistemi

Sistemin çift cidarlı vakum haznesi, üst koç (upper ram) ve alt koç (lower ram), güç besleyici, elektronik, vb. ekipmanın güvenli çalışması için yeterli su ve hava soğutmasına sahip olmalıdır.

Gaz giriş sistemi

Çemberdeki inert/azot veya diğer gazları boşaltmak için bir gaz giriş sistemi sağlanmalı ve gaz girişi bir solenoid valf kullanılarak kontrol edilmeli ve bir akış ölçer kullanılarak ölçülmelidir.

Sistem kontrol ünitesi

Giriş gücü (voltaj ve akım), vakum seviyesi, hidrolik pres, kapalı çevrim su sirkülasyon sistemi ve tüm güvenlik kilitleri kontrol konsolu üzerinden kontrol edilmelidir. Tüm işlem manuel ya da otomatik olarak yapılabilmesi ve uygun yazılım kullanılarak bir PC üzerinden kontrol edilebilmelidir.

Sıcaklık ölçüm aleti

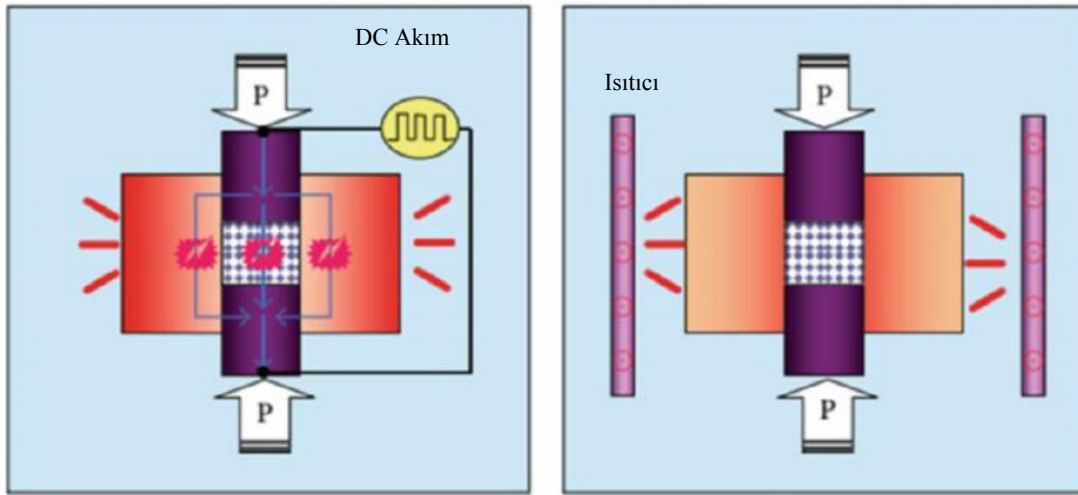
Hem termokupl hem de IR pirometre kullanılarak, kalıbın farklı yerlerinde sıcaklık izlenmelidir. Her iki durumda da, gözlemlenen sıcaklık kaydetmek için bir PC ile arayüzlenmelidir. Sıcaklık ölçümlerinden en az birinin numunenin merkez eksenine çok yakın (5 mm) olması gerekir. Uygun termokupllar (K tipi) ve farklı sıcaklık aralıkları için bir IR pirometre sağlanmalıdır. Her iki durumda da ölçümün doğruluğu

Çizelge 3.2 : SPS sistem konfigürasyonları [42].

Maksimum elde edilebilir sıcaklık aralığı 1800-2200 °C
10-400 ton arasında kuvvet uygulayabilen hidrolik pres
5-1000 °C/dk ısıtma hızı
Bekleme süresi 2-30 dk
1-20V'de 3000-40000 A aralığında akım sağlayab darbeli DC güç kaynağı
Maksimum 37-1200 kW güç kapasitesi
Oda sıcaklığında 5×10^{-2} mbar vakum
Proses gazları- Ar, N ₂ (maks. 5 bar)
Darbe süresi 1,255 ms ve bekleme süresi 0,255 ms

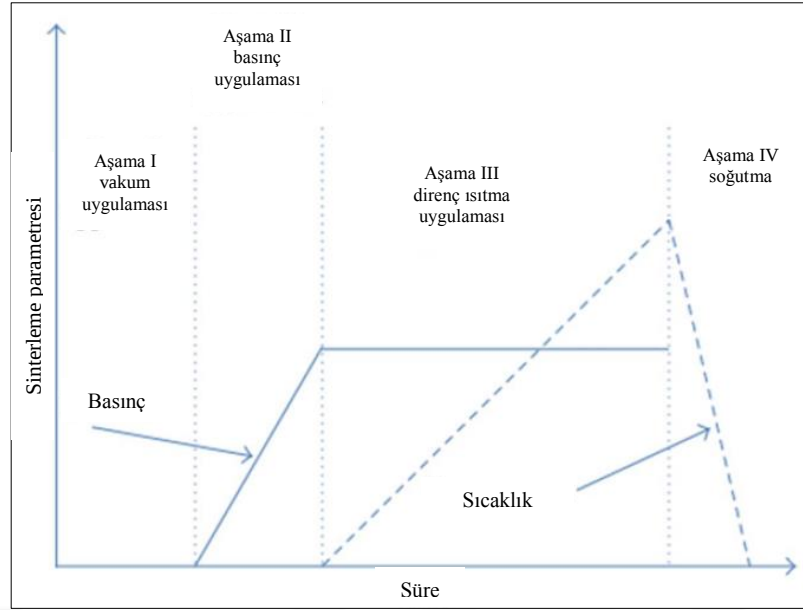
3.4.2 SPS sisteminin çalışma presibi ve mekanizması

SPS ile geleneksel sinterleme metodları arasındaki fark Şekil 3.9'da verilmiştir. SPS ve HP tozların kalıba yerleştirilmesi, harici basınç uygulanması ve proses boyunca tutulması gibi benzerliklere sahiptir. Ancak ısının nasıl üretildiği ile ilgili çok önemli bir farka sahiptirler. SPS'te harici bir ısıtma sisteminin kullanıldığı HP'den farklı olarak darbeli doğru akım grafit kalıp ve numuneden geçirilir. Böylelikle hem içten hem de dıştan ısınma sağlanır. Sinterleme sıcaklığı, HP gibi geleneksel bir sinterleme işleminde tipik olarak kullanılandan birkaç yüz derece daha düşüktür.



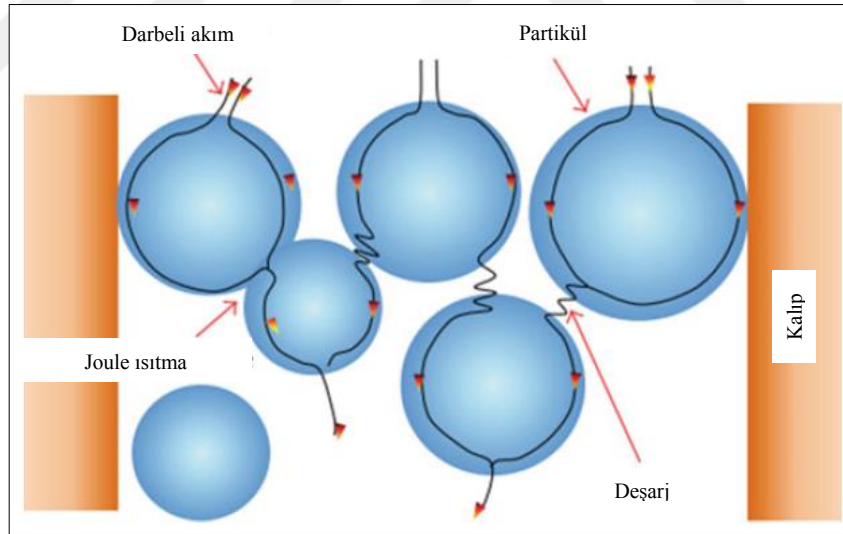
Şekil 3.9 : SPS ve geleneksel sinterleme tekniklerinin karşılaştırılması [42].

Genellikle spark plazma sinterleme Şekil 3.10'da gösterildiği gibi 4 aşamada gerçekleşir. Gazın tahliye edilmesi ve çemberin vakuma alınması birinci aşamadır. İkinci aşamada basıncın uygulanması üçüncü aşamada rezistans ısıtma ile devam eder. Son olarak da dördüncü aşamada soğutma uygulanır.



Şekil 3.10 : SPS aşamaları [42].

SPS, toz parçacıkları arasında oluşan darbeli DC'nin elektriksel deşarjını ve kıvılcımı temel alan basınç yardımlı bir sinterleme tekniğidir. Darbeli akımın ilerlemesi, Şekil 3.11'de gösterildiği gibi parçacık yüzeylerinde meydana gelir.



Şekil 3.11 : Darbeli akımın partiküller üzerinde ilerleyişi [42].

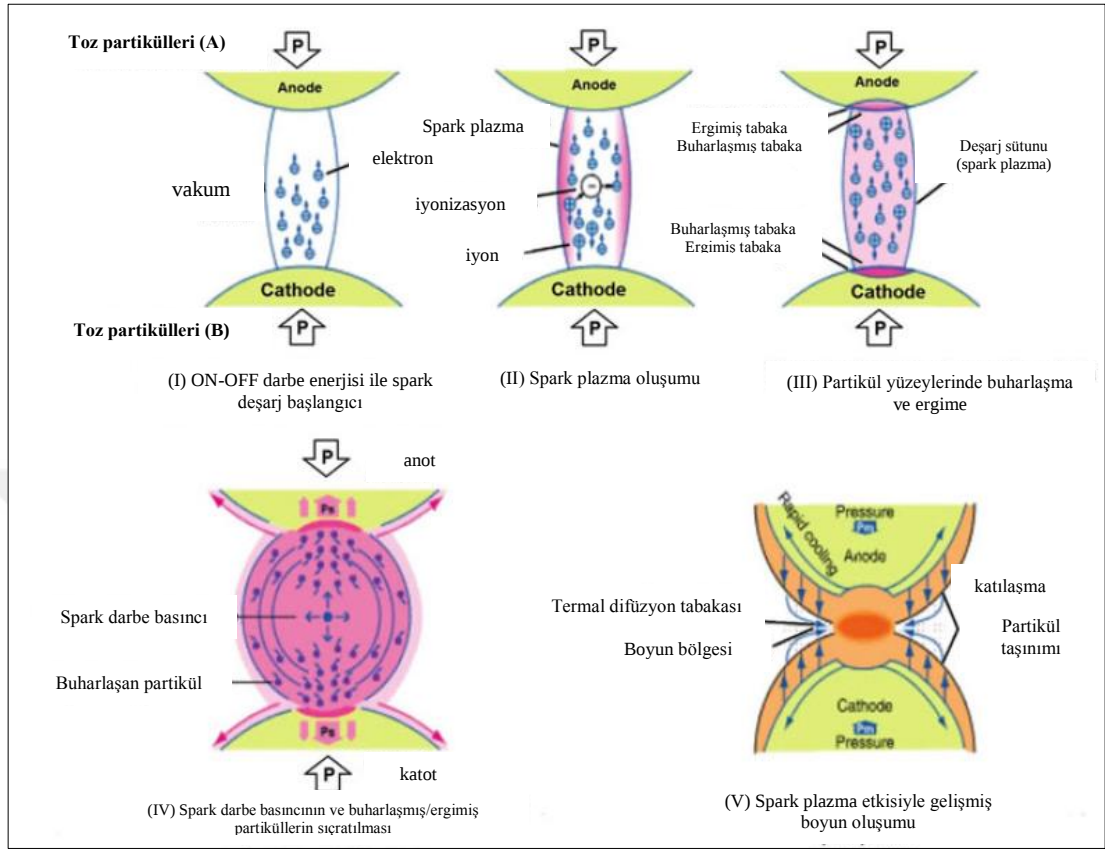
Toz partiküllerinin aralarındaki boşlukta ya da temas noktalarında kıvılcım oluşması lokal ısınmalara ve sıcaklığın geçici olarak 1000 °C'den fazla yükselmesine neden olur. Bu yüksek sıcaklık empürilerin buharlaşmasına, toz partiküllerinin yüzeylerinde de hem buharlaşmaya hem de ergimeye neden olur. Bu ergimiş bölgeler elektrik akımı (ON time) ve vakum oluşumu (OFF time) esnasında birbirlerine absorbe olurlar sonuç olarak da partiküller arasında boyun oluşumu gerçekleşir.

Metal partiküllerin yüzeyinde oksit tabakasının oluştuğu bilinen bir durumdur. Oksit tabakasının kalınlığı, uygulanan basınç ve partikül boyutu toz hacminin elektriksel iletkenliğini bu durum da sinterlemenin başlangıç aşamasını etkiler. SPS'de uygulanan basınç gerilimi toz parçacıkları arasında daha iyi temas sağlar, bu temasların miktarını değiştirir ve mevcut yoğunlaştırma mekanizmalarını artırır veya plastik deformasyon ve tane sınırı kayması gibi yeni mekanizmaları harekete geçirir. Partikül-partikül temaslarındaki temas alanının azaltılması, yerel basıncı 100'er artırır, bu da 1000-10,000 MPa'lık teorik lokal basınçlarla sonuçlanır. Ancak, SPS toz topraklarındaki basıncı arttırmak onları kırabilir, düşük sıcaklıklarda partikül düzenlemesini kolaylaştırır ve sonuç olarak paketlenmeyi artırır. Porların, özellikle de büyüklerin uzaklaştırılması, homojen tanecikler ve dolayısıyla daha fazla yoğunlaşma ve sınırlı tanecik büyümesi sağlar. Buna karşılık, yüksek sıcaklıklarda, plastik deformasyon veya sürünme gibi ilave yoğunlaştırma mekanizmaları aktif olabilse de, yine de tane büyümesi artar. Sonuç olarak, düşük sıcaklıklarda sinterleme, tanecik büyümesinin önemli ölçüde kısıtlanmasından dolayı yüksek sıcaklıklardakinden daha etkilidir.

SPS prosesi esnasında, uygulanan elektrik potansiyeli iletken malzemelerin üzerinden elektron akışına neden olur. İletken olmayan seramikler ve iletken alüminyum örneğinde, seramik fazlarla ayrılan alüminyum parçacıkları arasında potansiyel bir fark gelişebilir. Yüksek basınç ve elektrik potansiyeli, oksit tabakalarını kolayca kırabilir ve doğrudan metal-metal teması oluşturabilir. Bu olay kontak noktalarında atom difüzyonunu kolaylaştırabilir. Boyunlara kütle taşıma mekanizmaları veya boyun formasyonunda sinterlemeye dahil olan mekanizmalar; buharlaşma, yüzey difüzyonu, tane sınırı ve hacim difüzyonudur. Başlangıç aşamasında sıkıştırma ve boyun oluşumu toplam yoğunlaşmanın %2-3'ünü oluşturmaktadır. Orta aşamada porozitelerin çoğu hala açık durumdadır ve çekilme toplam yoğunlaşmanın %92'sini oluşturur. Bu aşamadaki aktif mekanizma hacim yoğunlaşması, tane sınırı difüzyonu ve dislokasyon tırmanmasıdır. Porların birbirinden izolasyonu ise son aşamada gerçekleşir. Bir çok durumda izole olmuş partiküller üç ya da daha fazla partikül arasında yer alır. Şekil 3.12'de boyun oluşumunun temel mekanizması gösterilmiştir.

Oluşturulan gözenekler küresel şekildedir ve nihai yoğunlaşma izole porların difüzyon yoluyla uzaklaştırılmasıyla gerçekleşir. Son yoğunlaşma aşama süresi difüzyon kontrollü olduğu için genellikle yavaştır. Bununla birlikte, basınç uygulanmasıyla plastik deformasyon, dislokasyon ve difüzyon sürünmesi gibi mekanizmalar porların

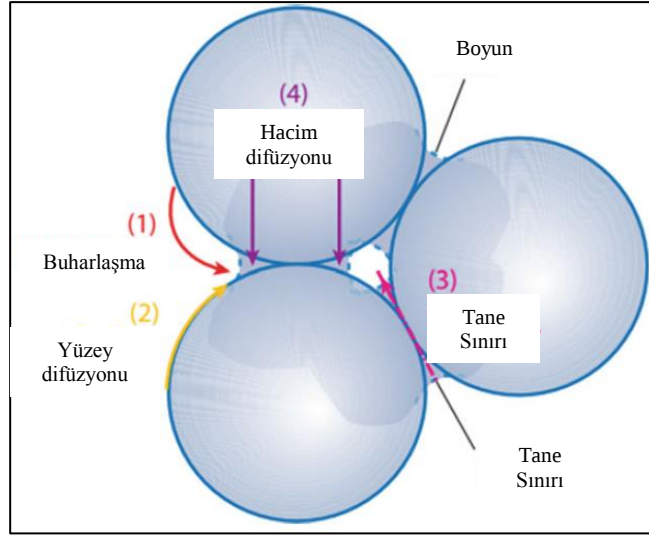
elimine olmasını sağlayarak yoğunlaşmayı hızlandırırlar. Şekil 3.13'te SPS proses aşamasında görülen farklı mekanizmalar verilmiştir.



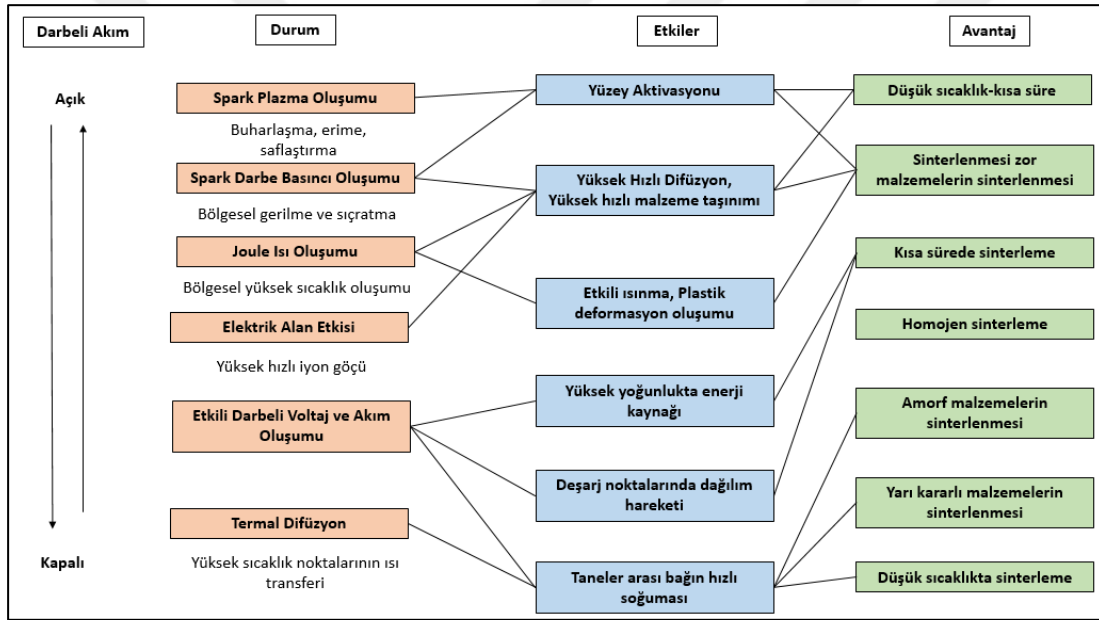
Şekil 3.12 : Kıvılcım plazması ile boyun oluşumunun ana mekanizması [42].

Kıvılcım deşarjı bir boşlukta veya bir malzemenin parçacıkları arasındaki temas noktasında görüldüğünde, anlık olarak birkaç ile on binlerce santigratlık lokal yüksek sıcaklık (deşarj kolonu) üretilir. Bu durum SPS prosesinde toz parçacıklarının yüzeyinde buharlaşmaya ve erimeye neden olur ve parçacıklar arasındaki temas alanının çevresinde "boyun" oluşur.

Şekil 3.13'te buharlaşma, katılma, hacim difüzyonu, yüzey difüzyonu ve boyun bölgesinde tane sınırı difüzyonu gibi tipik malzeme taşınım mekanizmaları verilmiştir. ON-OFF DC darbe akımının kıvılcım plazma oluşumu, kıvılcım darbe basıncı, joule ısıtma ve elektrik alan difüzyon etkisi gibi bazı olayları kolaylaştırdığı bulunmuştur. Şekil 3.14'te daha fazla detay verilmiştir.



Şekil 3.13 : Kütle taşınım mekanizmaları [42].



Şekil 3.14 : ON-OFF darbe akımının etkisi [42].

Ayrıca, SPS işlemi sırasında toz yüzeyinin temizlenmesinin etkisi ile ilgili olarak, partikül yüzeyleri geleneksel elektrikli sinterleme işlemlerinden daha etkindir ve bu nedenle difüzyon, diğerlerine kıyasla çok daha etkilidir. Sinterleme sırasında yüksek ısıtma oranları elde etme olasılığı SPS'nin bir başka avantajıdır ve toz karışımının sinterlenmesi kısa bir işlem süresi içerisinde gerçekleşebilir. SPS sırasındaki ısıtma oranları tipik olarak 100 ° C/dak ve 600 ° C/dak arasındadır.

3.4.3 SPS sinteminin avantaj ve dezavantajları

Avantajları

- Diğer sistemlerde çalışılan sıcaklıklara göre relatif olarak daha düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için düşük sıcaklık sinterleme tekniği olarak sınıflandırılır. SPS proses adımları basınç, sıcaklığın artırılması ve bekleme olarak uygulanır ve bu işlemler 5-25 dk arasında gerçekleştiği için mikroyapı kontrolü sağlar.
- 300 tona kadar yüksek lokal basınçların yanı sıra yüksek akımın varlığı, toz partikülleri arasında bağlantıların (ve dolayısıyla boyunların) oluşumuna yol açar. Basıncın artırılmasıyla partiküllerin plastik deformasyonu yüksek yoğunluk sağlar. Ancak düşük basınçta, sıcaklıkta ve bekleme süresinde porozitesi yüksek malzemeler elde edilir.
- SPS sistemiyle, birbirine benzemeyen malzemeler ergime olmadan sinterlenebilir. Bu teknik yoğunluk düşük olmasına rağmen homojen mikroyapılı kompozitlerin üretiminde kullanışlıdır. Ayrıca çok katmanlı veya FGM'ler bu teknikle üretilir.
- SPS tekniğinde kendi kendine ısınma sayesinde ısıtma hızı yüksektir ve dolayısıyla SPS işlemini tamamlama süresi birkaç dakikadır, HP gibi geleneksel sinterleme teknikleri için bu süre yaklaşık birkaç saat ile birkaç gün arasındadır. Ek olarak, SPS için bekleme süresi tipik olarak yaklaşık 5-15 dakikadır, geleneksel sinterleme tekniklerinde ise bu süre birkaç saat civarındadır.
- Ekonomik olarak, SPS'nin maliyeti, geleneksel sinterleme tekniklerinden % 50-80 civarında daha düşüktür. Maliyetteki bu düşüş yüksek üretim hızı, yüksek ısıtma hızı ve düşük sinterleme süresiyle ilgilidir.
- SPS'te sıcaklık ve basıncın eşzamanlı kullanımı yüksek yoğunlaşmaya neden olur ve bunun sonucunda geleneksel sinterleme tekniklerinden yaklaşık 200-250 °C daha düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluklu bir malzeme elde edilebilir. SPS'te tane büyümesi ve kabalaşma, yüksek ısıtma hızı nedeniyle geciktirilir ve yüksek relatif yoğunluklara ulaşılır. Bu nedenle, nanoyapılı seramik ve nanokompozitler SPS kullanılarak düşük gözeneklilikte ve yüksek

yoğunluklarda üretilebilir. Bu nanokompozitler, mukavemet ve sertlik gibi mükemmel ve benzersiz mekanik özellikler gösterir.

- SPS'teki yüksek ısıtma hızı nedeniyle istenmeyen reaksiyonlar kısıtlanır ve böylece istenmeyen fazların ve ürünlerin oluşumu elimine edilir.
- SPS sırasında yoğunlaşmayı arttırmaya yardımcı olan dört ana faktör şunlardır: yüksek ısıtma ve soğutma hızı; kalıptan ısı transferi; gözeneklerin giderilmesine neden olan ve difüzyonda artış sağlayan mekanik basınç. DC akım darbelerinin kullanılması ayrıca difüzyon hızının artmasına neden olur.
- SPS çok çeşitli iletken ve iletken olmayan malzemelerin sinterlenmesi için kullanılabilir.

Dezavantajları

- Sadece basit simetrik şekiller hazırlanabilir.
- Pahalı darbeli DC jeneratör gereklidir.
- 100 nm'den küçük partiküllerin sinterlenmesinde oluşan sıcaklık gradyanı homojen olmayan yoğunlaşmaya yol açabilir [42].

4. BORLAMA

Borlama, son birkaç on yıl boyunca yaygın olarak uygulanan ve geliştirilen bir termokimyasal prosestir. 19. yüzyılın sonunda, Moissan (1895), borun çeliğe difüzyonu ile sert ve aşınmaya dayanıklı yüzey tabakaları üretmenin mümkün olduğu sonucuna varmıştır. Arayer atomlarının metalik malzeme içerisine difüz olmasını sağlayan borlama; karbürleme ve nitrürleme ile birlikte en çok çalışılan ve uygulanan proses olmuştur [43].

“Borlama” terimi aslen termokimyasal işlemlerle malzeme yüzeyinin bor ile zenginleştirilmesi olarak tanımlanmıştır. Termal enerji ve kimyasal reaksiyonlar kullanılarak, bor atomları yüzeyde adsorbe edilir ve baz malzemenin kafesine girer ve daha sonra ana malzemenin atomları ile borürler oluşturmak için merkeze doğru yayılır. Ancak borlama tekniğindeki gelişmeler bu terimin genişlemesine neden olarak kullanılan fiziksel metotlarda bor atomunun difüzyonu daha az önemli bir hale getirmiştir. Borlama tekniklerinde hem kimyasal hem de fiziksel teknikler mevcuttur.

Demir alaşımları, özellikle çelik, borlama işleminin uygulandığı ilk malzemelerdir. 850-1000 °C sıcaklık aralığında uygulanan borlama işlemi sonucunda FeB ve Fe₂B içerikli iğnemsî (testere dişi) mikroyapıya sahip güçlü bölgeler oluşur. Borlama şartlarına (sıcaklık, zaman, bor kaynağı) ve altlık malzemesinin kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak tekli (Fe₂B) ya da çiftli (FeB ve Fe₂B) fazlar elde edilebilir. Borürlenmiş bir çeliğin sertliği (>2000 HV) ve aşınma direnci artar. Borürlenmiş çeliğin abrasif aşınma direnci karbürleme veya nitrürleme gibi diğer termokimyasal yöntemlerle elde edilen değerlere göre daha yüksektir. Çeliklerde borürlemenin sağladığı diğer avantajlar şu şekilde sıralanabilir: kalıntı gerilmenin giderilmesi, yüksek ısı direnci, alkali ve asit solüsyonlarında yüksek korozyon direnci, sıvı metallerin etkilerine karşı direnç.

Difüzyonla borlama katı, sıvı ve gaz ortamlarında gerçekleştirilebilir. Her yöntemin avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Katı ortamda gerçekleşen toz-paket borlamada (pack boriding) bor kaynağı olarak ticari tozlar kullanılmaktadır. Ancak borür tabakasının büyüme kinetiği dikkate alındığında gaz ortamında borürleme ve

elektrokimyasal borürleme dikkat çeken prosesler olmuştur. Paket-borlama prosesinde üretim esnasında kompozisyon sabit olarak kalmaz. Bu nedenle bor atomlarının difüzyon akısı zamanla değişebilir. Difüzyon prosesini özellikle büyüme kinetiğini ne kadar etkilediğini tahmin etmek çok zordur. Gaz ortamında yapılan borlamada ise kompozisyon kontrol edilebilir. Bu durum difüzyon akısının kararlı olmasını sağlar.

Kullanılan bor kaynağından bağımsız olarak tipik termokimyasal borlama bazı çelik ve birçok metalik malzeme için uygulanamaz. Bu nedenle kızdırma deşarj koşullarında borlama veya borla alaşımlama yapan lazer yüzeyi gibi fiziksel borlama metotları geliştirilmiştir. Lazer borlama metodu termokimyasal yöntemle alternatif olarak geliştirilmiştir ve yüksek alaşımlı çelikler ve titanyum gibi kolay pasivize olan metallerin borlanması için kullanılmaktadır.

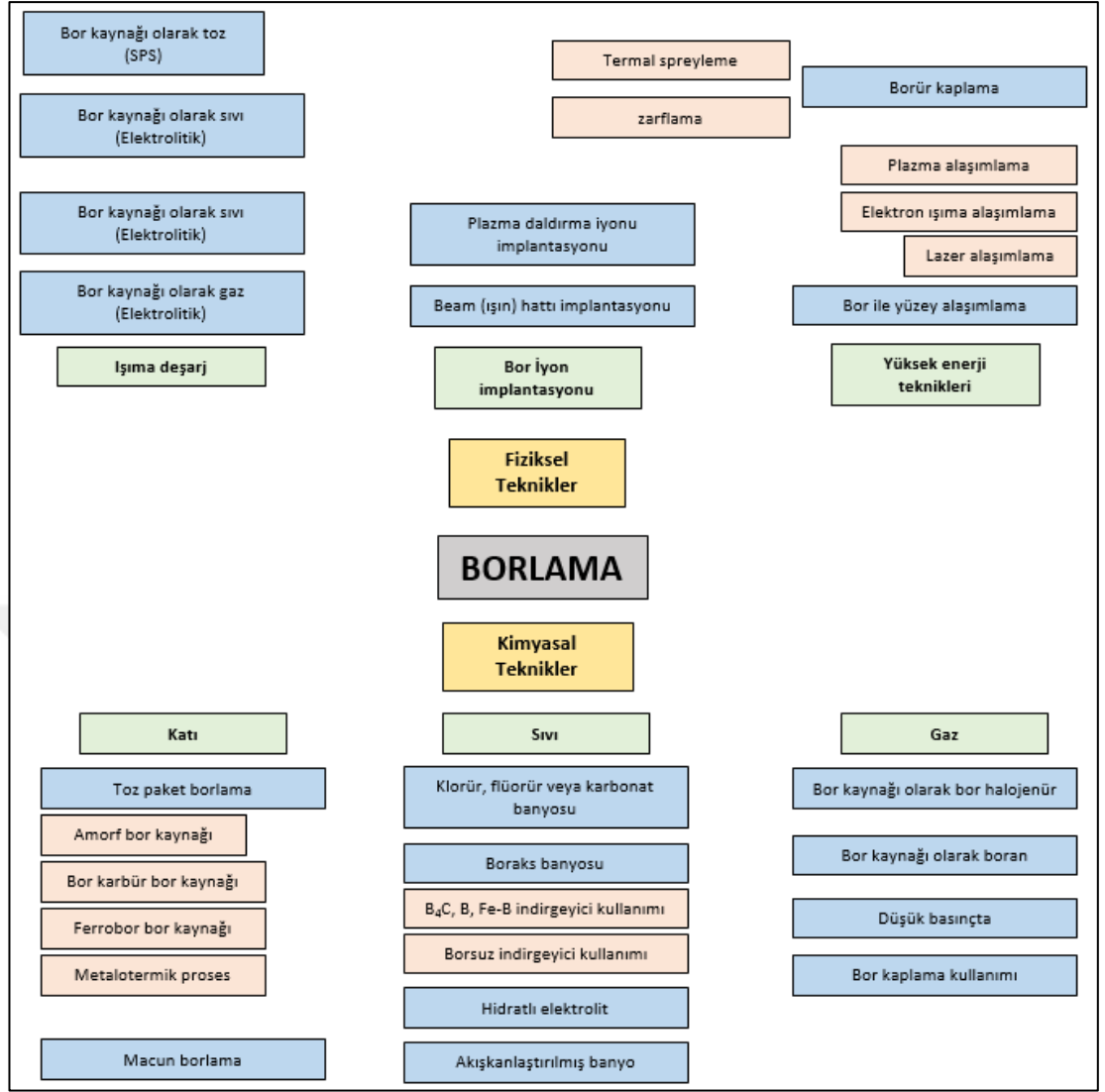
“Borür kaplama” özel bir borlama tekniği olarak geliştirilmiştir. Borür kaplama altlık malzeme yüzeyinde artarak biriktirilen yüzey işlemidir. Termal sprej püskürtme ve borla zarflama en önemli kaplama teknikleri olarak gösterilmektedir.

Teknolojik açıdan borlama teknikleri kimyasal teknikler ve fiziksel teknikler olmak üzere iki grup halinde sınıflandırılır. Bu yöntemlerin sınıflandırılmasındaki temel kriter yüzeye adsorbe olan ve sonrasında ana metal içerisine difüz eden bor iyonu ya da atomlarının nasıl aktif hale getirildiğidir.

Borlama tekniklerinin sınıflandırılması son zamanlarda Krukovich tarafından yapılmıştır [44]. Yapılmış olan bu sınıflandırma 1965 yılında Minkevich tarafından yapılan sınıflandırma ile benzerdir. Sınıflandırma aşamasında da dikkate alınan borürleme prosesinin kompleks yapısı dört açıdan ele alınır:

- Bor atomlarının doyma mekanizması
- Teknolojik özellikler
- Faz kompozisyonu, yapı ve özellikler
- Proses sıcaklığı ve uygulama şekli

Borlama teknikleri üzerine yapılan detaylı sınıflandırma Şekil 4.1’de verilmiştir.

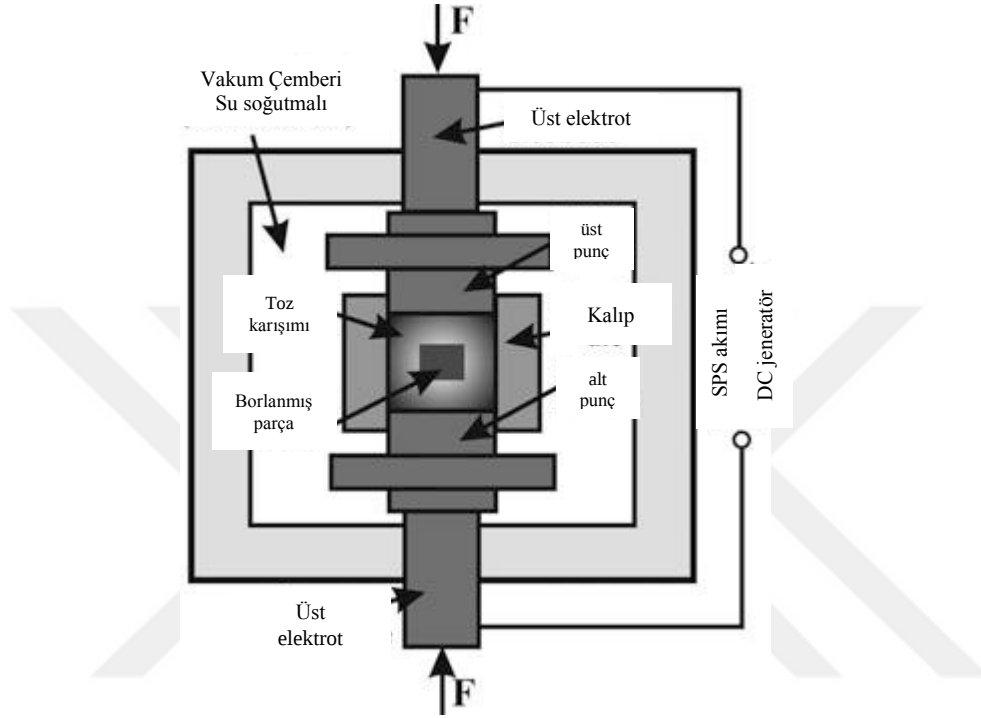


Şekil 4.1 : Borlama tekniklerinin sınıflandırılması [43].

Borlama uygulamalarında kullanılan teknikler temel olarak fiziksel ve kimyasal teknikler olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Fiziksel teknikler; ısıma-deşarj (glow-discharge) koşullarında borlama, bor iyonu implantasyonu ve yüksek enerji metotları olmak üzere üç alt gruba ayrılır. Bor kaynağının türüne (gaz, macun, sıvı ve toz) göre de ısıma-deşarj borlama dört gruba ayrılır. Kimyasal teknikler; katı, sıvı ve gaz şartlarda olmak üzere üç alt gruba ayrılır.

Uygulamada en çok kullanılan teknik kimyasal teknikler altında yer alan katı halde toz paketleme (powder-pack boriding) yöntemidir. Tez çalışması kapsamında toz esaslı bor kaynağı kullanılarak spark plazma sinterleme metoduyla üretimler gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle kullanılan teknik fiziksel teknikler altında değerlendirilebilir. Fiziksel teknikler plazma borlama veya iyon borlama olarak da isimlendirilmektedir. Literatürde SPS sistemi kullanılarak gerçekleştirilen borlama

alışmalarında borlama uygulanacak parça toz halindeki bor kaynağının içerisine gömülür ve sinterleme propesi uygulanır. Elektrik alan ve yüksek orandaki elektrik akımı bor difüzyonunu hızlandırarak borlanacak parçaya doğru difüzyonu artırır. Joule ısıtma da borlama süresince homojen ısı dağılımını sağlar. SPS sistemi ile borlama işleminin prensibi şematik olarak şekil 4.2’de gösterilmiştir.



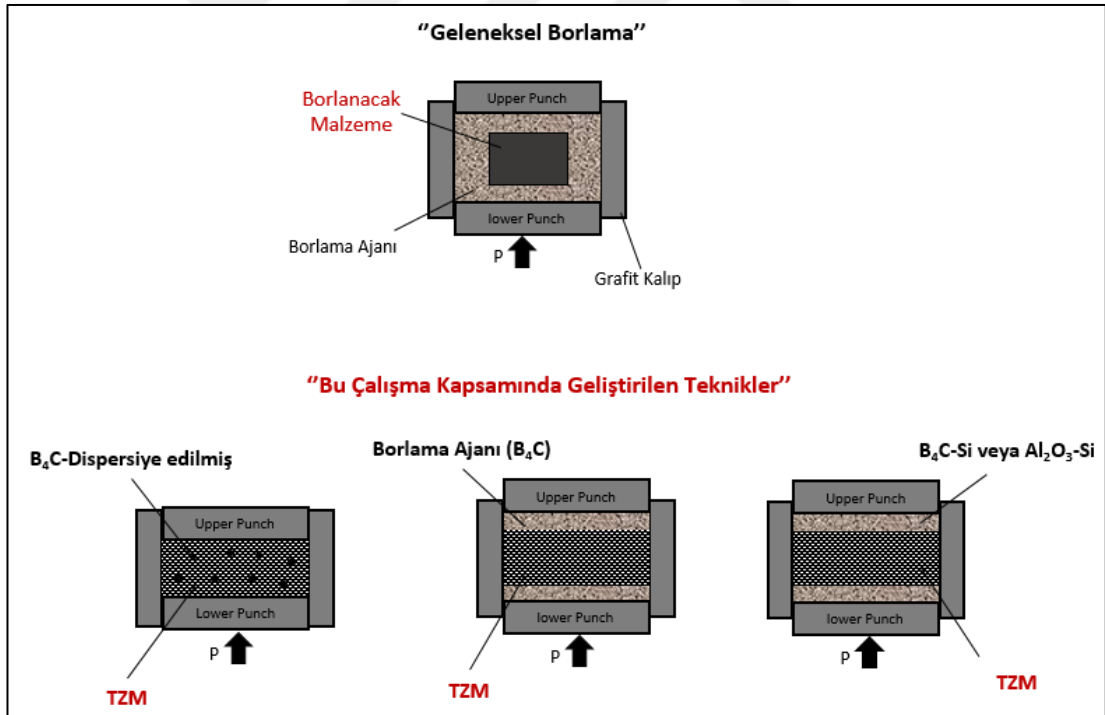
şekil 4.2 : Borlama tekniklerinin sınıflandırılması [43].

Literatürde borlama ile ilgili yapılan çalışmalarda genelde B₄C ve SiC toz karışımı kullanılmıştır. B₄C, bor kaynağı olarak; SiC ise seyreltici olarak görev yapmaktadır. Çizelge 4.1’de spark plazma sinterleme yöntemi kullanılarak borlama ile ilgili yapılan çalışmalara örnekler verilmiştir. Bu çalışmalarda genel olarak SPS sıcaklığı ve borlama süresinin oluşan borür tabakasının morfoloji ve kalınlığına olan etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.1 : SPS sistemi kullanılarak gerçekleştirilen borlama çalışmaları.

Malzeme Cinsi	Toz karışımı	Sıcaklık (°C)/Süre (s)
Düşük karbonlu çelik	B_4C+SiC	700-1000/0,5 [45]
	B_4C+SiC	850/0,083-4 [46]
	B_4C+SiC	850/0,5-4 [47]
Tungsten	B_4C+SiC	1000-1400/0,5 [48]
Molibden	B_4C+SiC	1000-1400/0,5 [49]

“Giriş” bölümünde belirtildiği üzere çalışma kapsamında kullanılan tekniğin özgün yanı hem borlanacak parçanın hem de bor kaynağının başlangıçta toz formunda olmasıdır. Yapılan literatür çalışmaları göre hem SPS hem de diğer borlama tekniklerinde her iki malzemenin de toz formunda olduğu bir çalışma bulunmamaktadır. Şekil 4.2’de geleneksel borlama yönteminin ve çalışma kapsamında kullanılan borlama tekniğinin karşılaştırılması şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.3 : Borlama tekniklerinin sınıflandırılması.

Geleneksel borlama tekniğinde önceden şekillendirilmesi gerçekleştirilmiş parça toz formundaki bor kaynağının içerisine gömülerek sıcaklık ve basınç uygulanır. Ancak çalışma kapsamında uygulanan tekniklerde hem TBM alaşımı hem de borlama ajanları toz formundadır. Bu nedenle şekillendirme ve borlama işlemleri tek adımda

gerçekleştirilmektedir. Yapı içerisinde ya da yüzeyinde oluşacak Mo-B esaslı bileşikler TZM alaşımının performansını artırma yönünde potansiyele sahiptir.



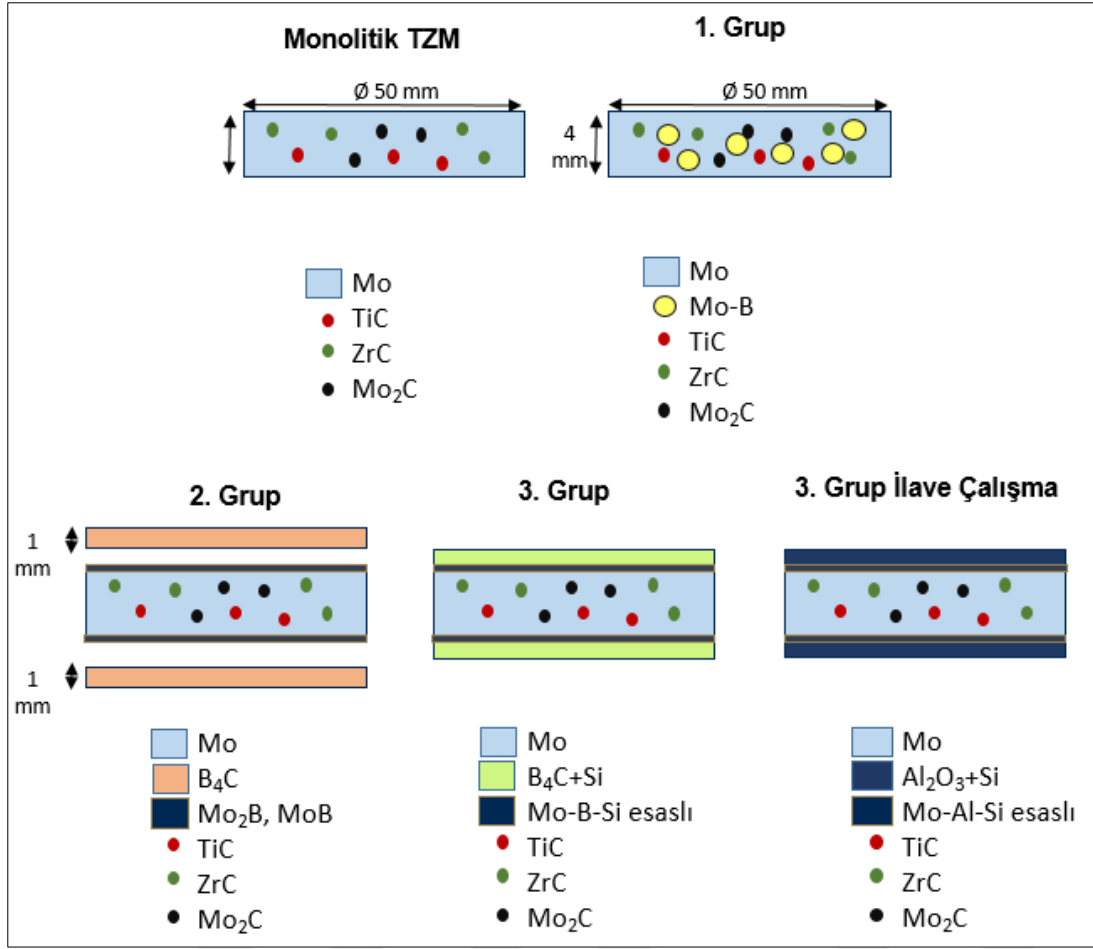
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar esnasında gerçekleştirilen üretimler tezin amaç ve hedeflerine uygun olacak şekilde üç ana başlık altında planlanmıştır. Tez çalışması kapsamında farklı teknikler kullanılarak B_4C ilavesi ile TZM alaşımının oksidasyon direncinin, mekanik özelliklerinin ve kullanım koşullarına yönelik performansının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Şekil 5.1’de tez çalışması kapsamında üç ana grup altında üretilen numune çeşitleri özetlenmiştir.



Şekil 5.1 : Deneysel çalışmalar kapsamında üretilen numune grupları.

Birinci grup kapsamında bor karbür tozu TZM matriks içerisinde homojen bir şekilde dağıtıldıktan sonra sinterleme işlemi uygulanmıştır. İkinci grup numunelerde TZM tozu B_4C tozlarının arasında sandviç şeklinde kalıplandıktan sonra sinterlenmiştir. Üçüncü grup numunelerde de ikinci gruba benzer şekilde TZM tozu B_4C ve Si karışımında hazırlanan tozların arasında kalıplanmış ve sinterlenmiştir. Si ilavesi yapılan numunelerde sinterleme esnasında ara yüzeyde (B_4C -Si tozları ile TZM matriks arasında) bir bağ katmanı oluşmuş ve nihai durumda sandviç tipi bir yapı elde edilmiştir. Üçüncü adımda yapılan çalışmalara ilave olarak B_4C yerine Al_2O_3 tozu da kullanılmış ve benzer şekilde sandviç tipi bir sistem elde edilmiştir. Numunelerin karşılaştırılmasının yapılabilmesi için benzer parametrelerde monolitik TZM numunesi de üretilmiştir. Her grup için ana yapı içerisinde ya da yüzeyinde oluşan fazların şematik görünümü Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2 : Farklı gruplar altında üretilen numunelerin şematik görünüşleri.

Numunelerin üretimi spark plazma sinterleme cihazı (20000 amper kapasiteli, 7.40 MK VII, SPS Syntex Inc.) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.3). Üretimlerden önce ticari olarak temin edilen tozlar karakterize edilmiştir. Toz karakterizasyon çalışmalarından sonra her grup için toz ve kalıp hazırlama işlemleri farklı şekillerde gerçekleştirilmiştir.

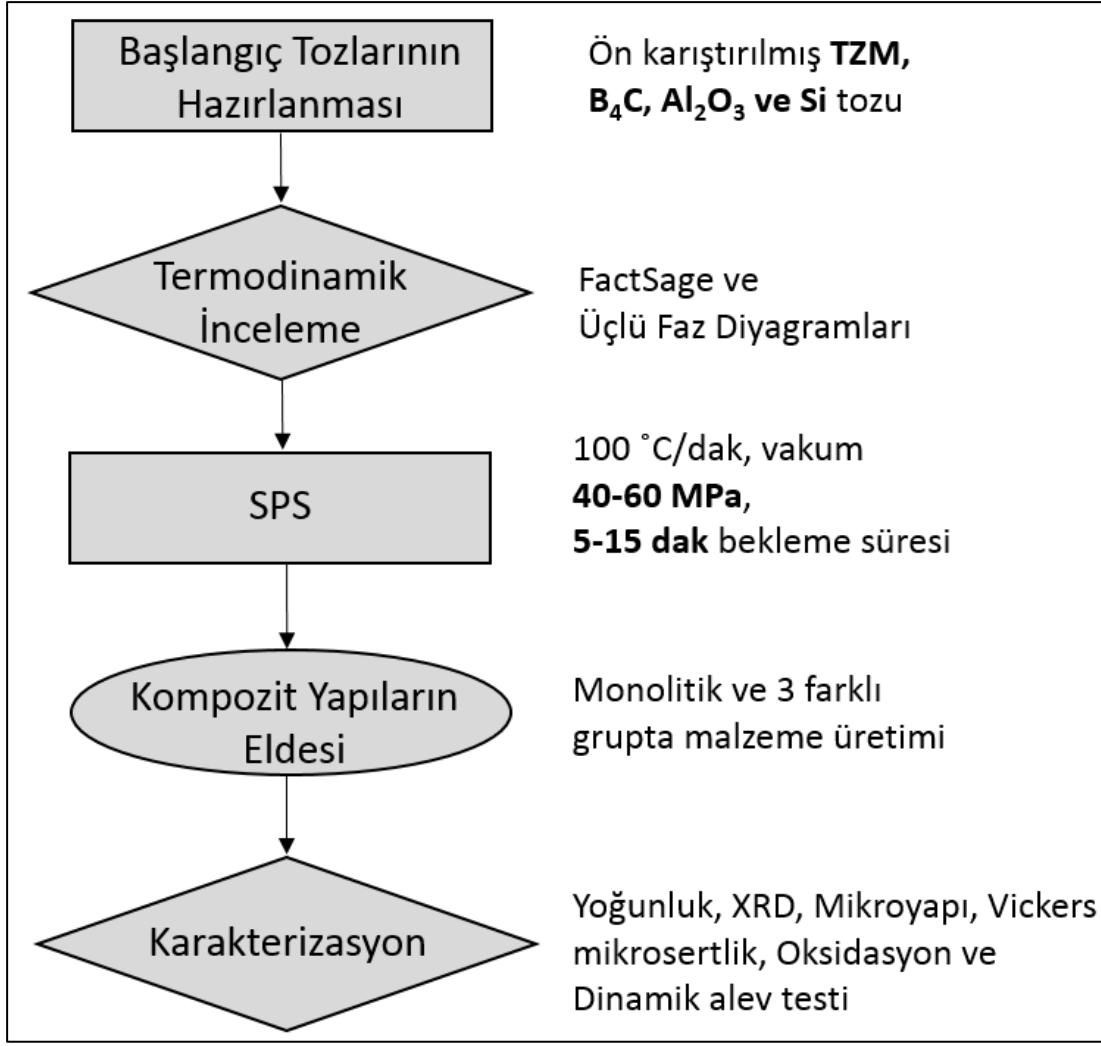


Şekil 5.3 : Numunelerin üretildiği Spark Plazma Sinterleme cihazı.

Deneysel çalışmalara başlamadan önce kullanılan tozlar ve sinterleme koşulları dikkate alınarak termodinamiksel hesaplamalar yapılmıştır. Bu kapsamda FactSage programından ve üçlü faz diyagramlarından faydalanılmıştır.

Üretilen numunelerin yoğunlaşma davranışları incelenmiş, faz analizleri, mikroyapı karakterizasyonları ve sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tezin asıl amacına yönelik olarak gerçekleştirilen ve sonuçları büyük öneme sahip oksidasyon testleri farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilerek ağırlık değişimleri ölçülmüş ve test sonrası mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Numunelerin kullanım alanlarına yönelik olarak yüksek sıcaklıkta ve dinamik koşullar altındaki davranışını belirlemek için de oksipropan alev testleri gerçekleştirilmiştir.

Farklı gruplar altında üretilen ve karakterizasyonları yapılan numuneler için bazı üretim ve test şartlarında farklılıklar olsa da deneysel çalışmalar için uygulanan genel akım şeması Şekil 5.4’te verilmiştir.



Şekil 5.4 : Deneysel çalışmalara ait genel akım şeması.

5.1 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

Sinterleme prosesinde başlangıç tozunun özellikleri literatür kısmında detaylı bir şekilde anlatıldığı üzere nihai ürünün özelliklerini ve proses parametrelerini doğrudan etkilemektedir. Tozların morfolojileri, elementel analizleri, faz analizleri ve partikül boyut dağılımları incelenmiştir.

TZM alaşımının bileşimi ASTM standartlarına göre ağırlıkça %0,40-0,55 Ti, 0,06-0,12 Zr ve 0,010-0,040 C olarak belirlenmiştir. Elementel olarak Ti ve Zr miktarı ICP-MS (Thermo Fisher Scientific, Xseries 2), C miktarı ise karbon-kükürt cihazıyla (ELTRA CS 800) belirlenmiştir.

Tozların partikül boyut dağılımları, lazer partikül boyut dağılım cihazı (Malvern Mastersizer 2000) ile ölçülmüştür.

5.2 Numunelerin Üretimi

Numune üretimleri üç farklı grup altında gerçekleştirilmiştir. Bileşim ve kalıplama açısından farklılık gösteren numunelerin tasarımları farklı başlıklar altında verilmiştir.

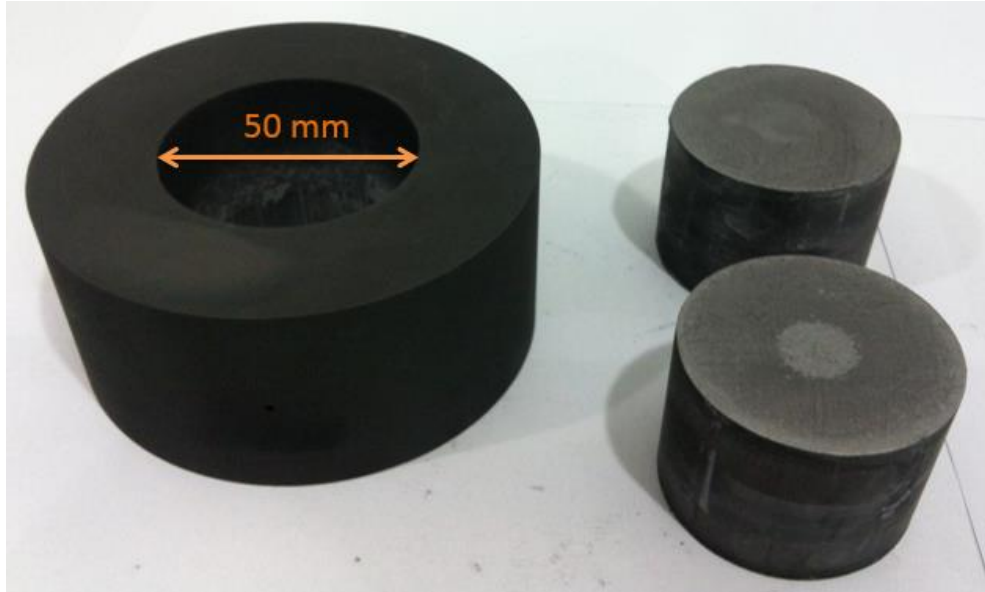
5.2.1 B₄C dispersiye edilmiş numunelerin üretimi (1. Grup)

Bor karbür dispersiye edilmiş TZM numuneleri için uygulanan üretim parametreleri ve bileşimler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : B₄C dispersiye edilmiş numunelere ait üretim parametreleri ve bileşimler.

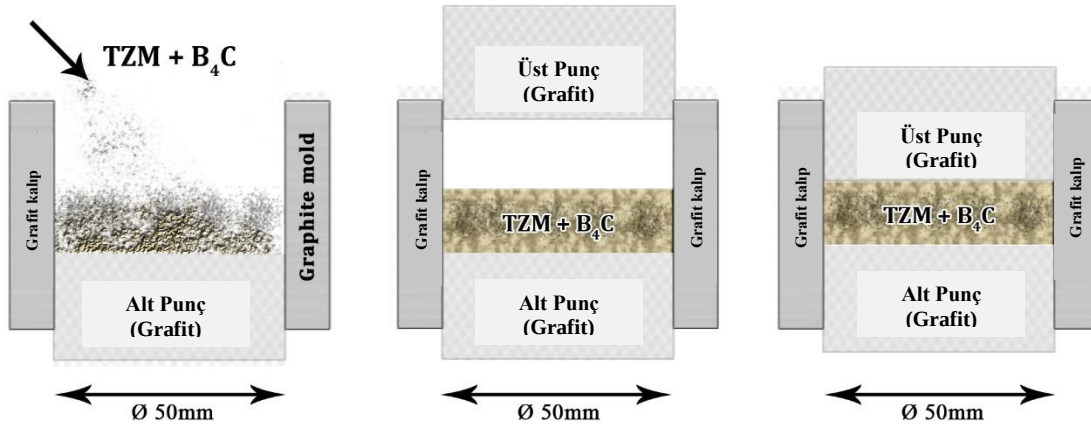
Numune Kodu	B ₄ C (%ağ)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dk)	Basınç (MPa)
TZM-0B ₄ C	0	1420	5	40
TZM-0,5B ₄ C	0,5			
TZM-1B ₄ C	1			
TZM-2B ₄ C	2			
TZM-5B ₄ C	5			

Tasarlanan numune boyutları ve bileşimlere uygun B₄C ve TZM tozları tartıldıktan sonra hazırlanan harmanlar 8 saat süre ile turbulada karıştırılmıştır. Homojen bir yapı elde edildikten sonra Şekil 5.5’te verilen 50 mm iç çapa sahip dairesel kalıplar kullanılarak üretim için hazırlıklar yapılmıştır.



Şekil 5.5 : Üretimlerde kullanılan grafit kalıp ve punçlar.

Kalıp hazırlama işlemi de şematik olarak Şekil 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.6 : B₄C dispersiye edilmiş TZM numunelerinin üretimi için kalıp hazırlama aşamaları.

Grafit kalıp yan çeperi ve punçların hazırlanan toza temas eden yüzeylerine üretim esnasında herhangi bir yapışma meydana gelmemesi için grafit kağıtlar konulmuştur. Hazırlanan toz harmanı, Şekil 5.6'da görüldüğü gibi alt punç yerleştirilmiş kalıp içerisine boşaltıldıktan sonra üst punç yerleştirilmiştir. Kalıp hazırlama esnasında kalıp ve punç arasında boşluk kalmamasına dikkat edilmesi nihai halde elde edilecek numunenin geometrisi ve kalıptan kolay çıkartılması hususunda büyük önem arz eder. Punçlar eşit mesafeye sahip olacak şekilde yerleştirildikten sonra el presi ile 10 MPa basınç uygulanarak tozların ön sıkıştırılması sağlanmıştır.

Hazırlanan kalıp, cihazın çember olarak isimlendirilen haznesine yerleştirilmiştir. Kalıplarda ısı kaybını en aza indirebilmek ve cihazın iç haznesini korumak için kalıp sistemi grafit battaniye ile sarılmıştır. Çember kapatıldıktan sonra deney atmosferi için cihaz vakuma alınmıştır.

Üretim için belirlenen basınç, SPS çalışma sıralamasına göre başlangıçta uygulandıktan sonra darbeli doğru akım sistemden geçirilmeye başlanmıştır. Deney aşamasında akım, voltaj, çekilme miktarı, çekilme hızı, sıcaklık, basınç, vakum değeri gibi parametreler bir program yardımıyla takip edilebilmiştir. Üretimlerin gerçekleştiği sistemde sıcaklık çember üzerinde bulunan pencereden pyrometre kullanılarak ölçülmüştür. Ölçülen sıcaklık, kalıbın yüzeyinde açılan ve orta kısımlarına kadar derinliği bulunan bölgenin sıcaklık değerini vermektedir. Yani numune sıcaklığı tam olarak bilinmemektedir. Bu nedenle kullanılan kalıbın boyutu ve grafitin cinsine göre sıcaklık değerlerinde değişiklik olacağı göz önünde bulundurulmalıdır.

Deney tamamlandıktan sonra numune oda sıcaklığına çemberin içerisinde ve vakum altında soğutulmuştur. Kalıptan çıkartılan numunenin yüzeyinde bulunan grafit kağıdın temizlenmesi amacıyla kumlama işlemi uygulanmıştır.

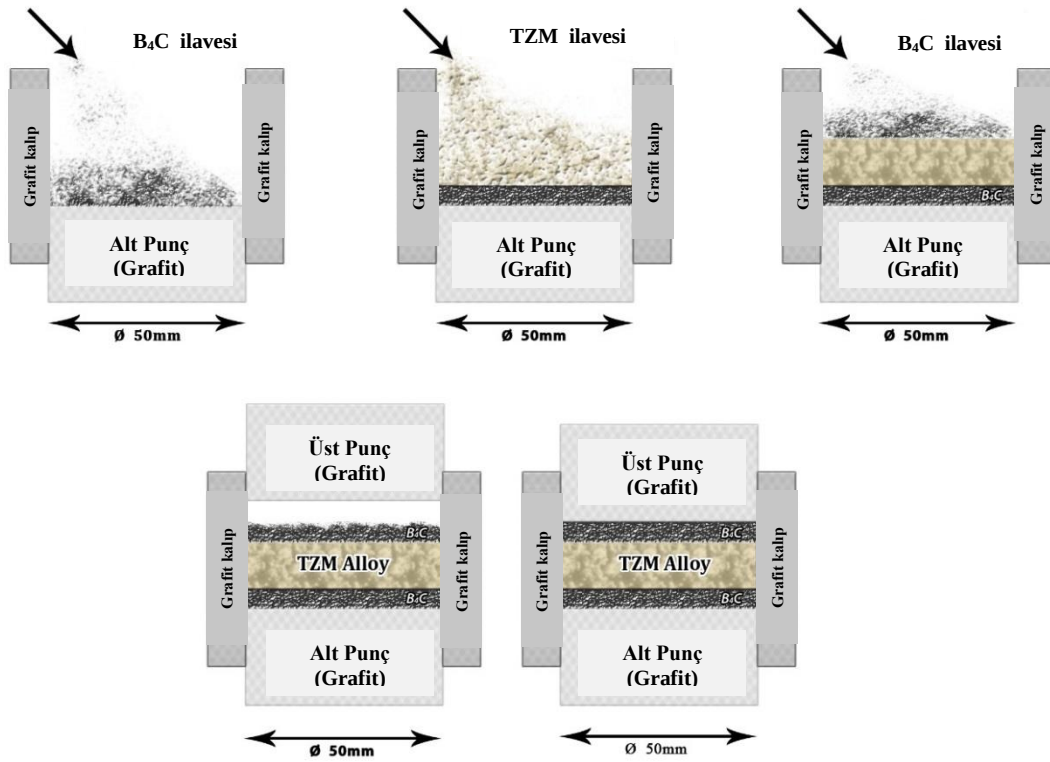
5.2.2 B₄C ilavesi ile yüzeyi borürlenmiş numunelerin üretimi (2. Grup)

2. grup numunelerin üretimi TZM tozunun B₄C tozları arasında sandviç şeklinde kalıplanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu grup altında üretilen numuneler için uygulanan deneysel parametreler Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : B₄C ilavesi ile yüzeyleri borürlenmiş numunelere ait üretim parametreleri ve bileşimler.

Numune Kodu	Basınç (MPa)	Sinterleme Süresi (dk)
TZM-M-5-40	40	5
TZM-B-5-40	40	5
TZM-B-10-40	40	10
TZM-B-15-40	40	15
TZM-B-10-60	60	10

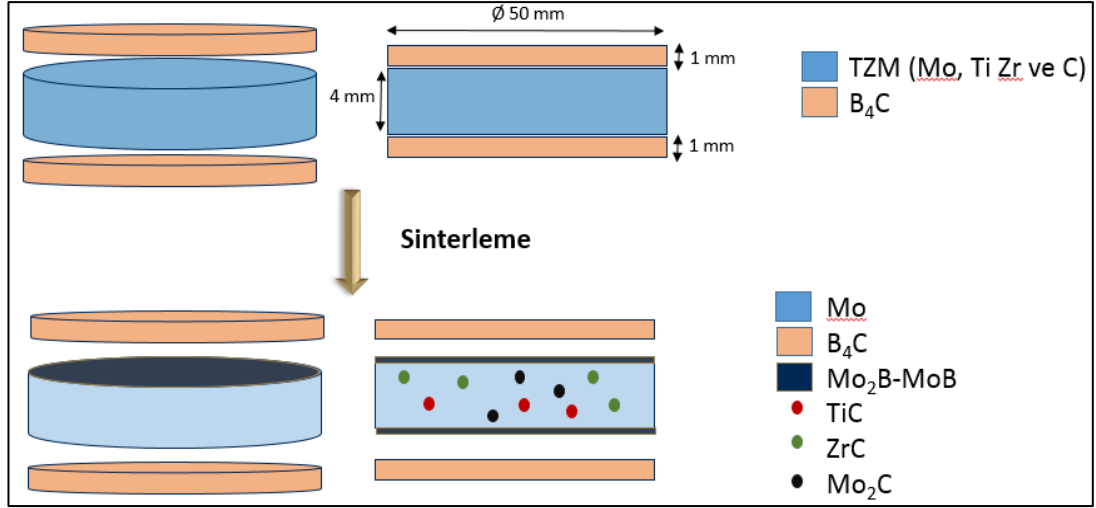
Referans olarak belirlenen 50 mm çapında 4 mm kalınlığındaki TZM alaşımının yüzeyinde borür tabakasının oluşturulması için “B₄C” bor kaynağı olarak kullanılmıştır. Sinterlenmiş durumda 50 mm çapında ve 1 mm kalınlığında olabilecek miktardaki B₄C tozu TZM alaşımının alt ve üst kısmına yerleştirilmiştir. 2. grup numuneler için kalıp hazırlama tekniği görsel olarak Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7 : 2. grup numuneler için kalıp hazırlama aşamaları.

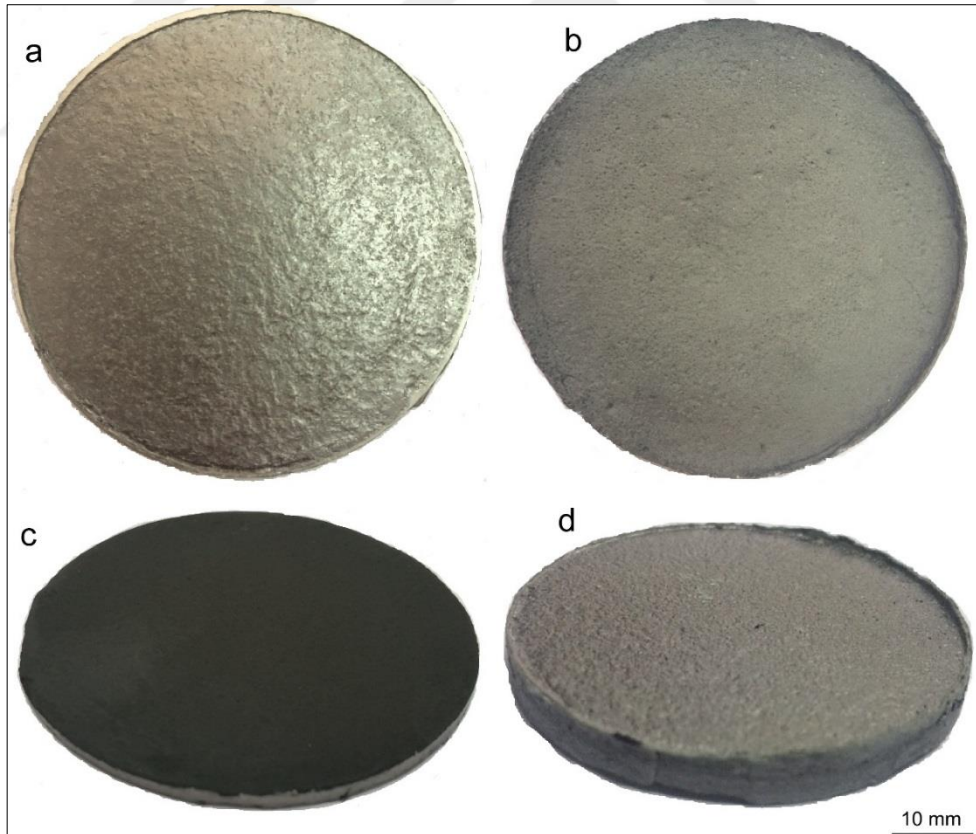
İlk olarak uygun miktarlarda tartılan B_4C tozu kalıba dökülmüş ve yüzeyi düzleştirilmiştir. Sonrasında TZM tozu dökülmüş ve tekrar düzleştirme işlemi uygulanmıştır. En son tekrar B_4C tozu dökülerek sandviç tipinde sistem hazırlanmıştır. Hazırlanan kalıp cihaza yerleştirilip sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işleminden sonra kalıptan çıkartılan numunenin alt ve üst yüzeyinden sinterlenmiş B_4C plakalar kolayca ayrılmış ve nihai halde yüzeyi borürlenmiş TZM alaşımı elde edilmiştir. TZM alaşımının sinterlenmesi ve yüzeyinin borürlenmesi tek adımda gerçekleştirilmiştir. Sinter öncesi ve sonrası numunenin şematik görünümü Şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.8 : 2. grup numunelerin üretim öncesi ve sonrası şematik görünümü.

Üretim sonrası nihai durumda her iki yüzeyi borürlenmiş bir yapı elde edilmiştir. Monolitik TZM numuneler parlak bir görüntüye sahipken yüzeyi borürlenmiş numuneler daha mat renge sahiptirler. Şekil 5.9’da monolitik ve yüzeyi borürlenmiş numunelere ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 5.9 : Numunelerin sinterleme sonrası görüntüleri; (a) monolitik TZM, (b) yüzeyi borürlenmiş TZM, (c) sinterlenmiş B₄C plaka ve (d) borürlenmiş TZM’nin açısıl görünümü.

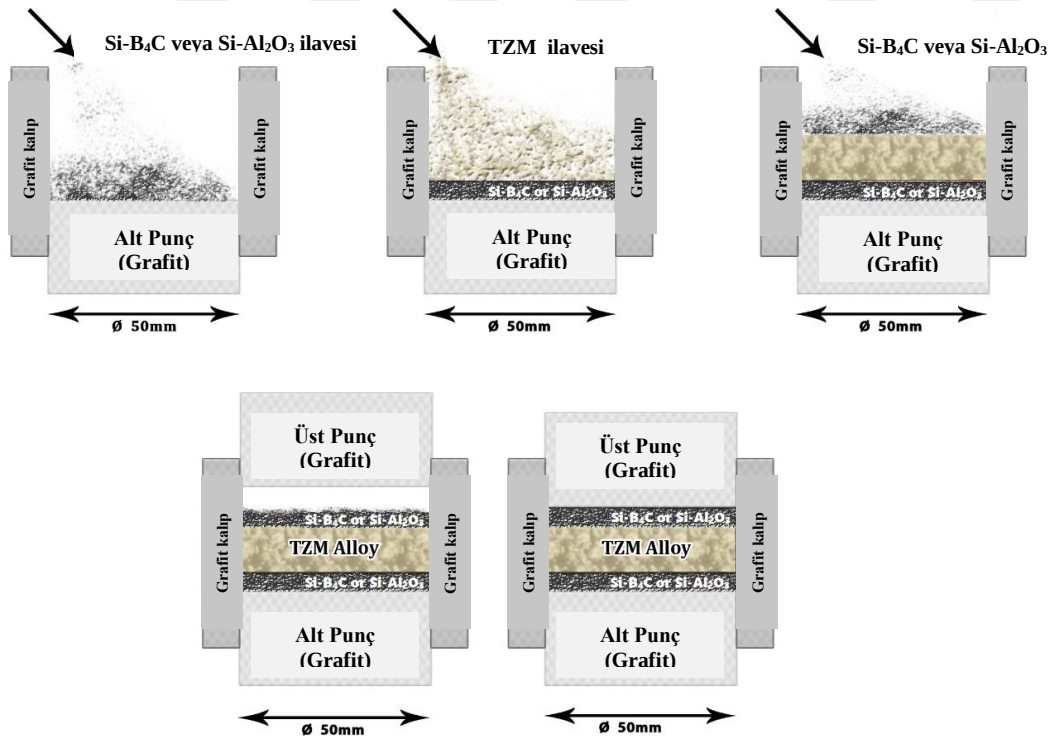
5.2.3 B₄C ve Si ilaveli sandviç tipi numunelerin üretimi (3. grup)

3. grup numunelerin üretimi, 2. gruba benzer olarak sandviç şeklinde kalıp hazırlama sistemi ile gerçekleştirilmiştir. 3. grup numunelerde B₄C-Si ilavesine alternatif çalışma olarak Al₂O₃-Si karışımları hazırlanmıştır. Deneysel parametre ve bileşimler Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3 : B₄C-Si ve Al₂O₃-Si ilavesi ile üretilen sandviç tipi numunelere ait üretim parametreleri ve bileşimler.

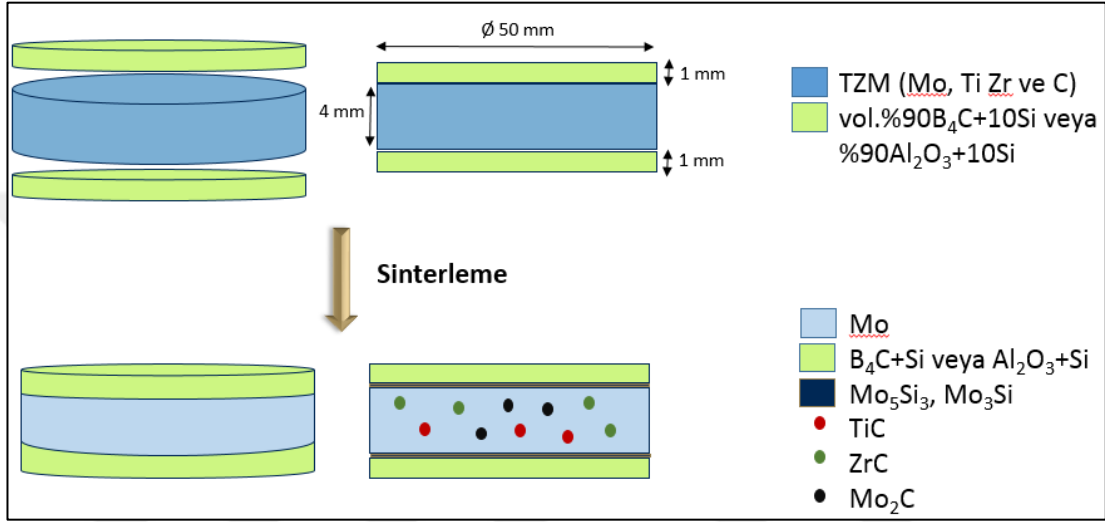
Numune Kodu	Paket Bileşimi (hac.%)			Sinterleme Süresi (dk)	Basınç (MPa)
	B ₄ C	Al ₂ O ₃	Si		
TZM-B ₄ C-Si-5	90	-	10	5	40
TZM-B ₄ C-Si-10	90	-	10	10	
TZM-Al ₂ O ₃ -Si-5	-	90	10	5	
TZM-Al ₂ O ₃ -Si-10	-	90	10	10	

Uygun bileşimlere sahip paketleme (alt ve üst kısma yerleştirilen tozlar) tozları tartıldıktan sonra homojen karışım için turbulada 8 saat süre ile karıştırılmıştır. Sonrasında kalıp hazırlama işlemi 2. gruba benzer olarak Şekil 5.10'da gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.10 : 3. grup numuneler için kalıp hazırlama aşamaları.

Sinterleme sonrasında nihai halde elde edilen numuneler 2. gruptan farklı olarak sandviç tipinde elde edilmiştir. 2. grup numunelerde alt ve üst kısımlara yerleştirilen B₄C tozu sinterleme sonrasında plaka halinde yüzeyden ayrılmış ve nihai durumda yüzeyi borürlenmiş TZM alaşımları elde edilmiştir. 3. grup numunelerde ise sinterlenmiş B₄C-Si ve Al₂O₃-Si plakaları yüzeyden ayrılmamış ve TZM matrisi ile ara yüzeyde bir bağ katmanı oluşmuştur. Numunelerin şematik görünümü Şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.11 : 3. grup numunelerin üretim öncesi ve sonrası şematik görünümü.

5.3 Sinterleme Sonrası Numunelerin Karakterizasyonu

Üç farklı grup altında üretimleri gerçekleştirilen numunelerin yoğunlaşma davranışları, faz analizleri, mikroyapıları, sertlik değerleri, oksidasyon dirençleri ve dinamik alev şartlarındaki davranışları incelenmiştir.

5.3.1 Yoğunluk değerinin ve sinterleme davranışının belirlenmesi

Sinter sonrası numunelerin yoğunluk değerleri Archimedes Prensibinden yararlanılarak ölçülmüştür.

$$\rho = \rho_{su} * W_s / (W_s - W_{sa}) \quad (5.1)$$

ρ = yoğunluk (g/cm³)

ρ_{su} = suyun yoğunluk değeri (g/cm³)

W_s : Sinterleme sonrası numune ağırlığı (g)

W_{sa} : Sinterleme sonrası numunenin suda asılı ağırlığı (g)

Monolitik numune hariç diğer numuneler için relatif yoğunluk değeri hesaplanamamıştır. Reaktif sinterleme sonucu oluşan fazların miktarı ve stokiyometrilere tam olarak hesaplanmasında hata olabileceği için elde edilen kompozit yapıların relatif yoğunluk değerini de kesin olarak hesaplamak mümkün değildir [38].

5.3.2 Kompozitlerin faz analizleri

Sinterleme sonrası numunelerin faz analizleri X-ışını difraktometresi (Rigaku Miniflex) ile 20:10-90° arasında 2°/dk tarama hızında Cu-K α radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tasarıma göre bazı numuneler kesitten bazı numuneler de yüzeyden analiz edilmiştir.

5.3.3 Kompozitlerin Vickers sertlik ölçümleri

Numunelerin sertlik ölçümleri Leica VH-MOT marka Vickers mikrosertlik ölçüm cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 12 sn etki süresi ve 9,8 N yük uygulanarak mikrosertlik değerleri belirlenmiştir. Numunelerde sertlik ölçümü alınacak bölgenin yüzeyi 1 μ m elmas pasta ile parlatma işlemine tabii tutulmuştur. Her bir numune için 15 ölçüm alınmış ve ortalama değerleri ile standart sapmaları hesaplanmıştır.

Numuneler farklı tasarımlara sahip olduğu için ölçüm alınan bölgeler farklılık göstermektedir. 1. grup numunelerde her bölgenin sertliğinin eşit olduğu kabul edildiği için kesitten rastgele bölgelerden ölçüm alınmıştır. 2. ve 3. grup numunelerde ise yüzeyde bir katman olduğu için yüzeyden başlayıp ana metale doğru ölçümler alınarak bir sertlik profili çıkartılmıştır.

5.3.4 Kompozitlerin mikroyapı karakterizasyonu

Numunelerin mikroyapı karakterizasyonları JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elektron mikroskobuna bağlı enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile elementel analizler yapılmıştır.

Diğer karakterizasyon aşamalarında olduğu gibi mikroyapı karakterizasyonunda da numunenin tasarımına göre incelemeler yapılmıştır. Sinterlenmiş numuneler için mikroyapı çalışmaları parlatılmış yüzey üzerinden gerçekleştirilmiştir.

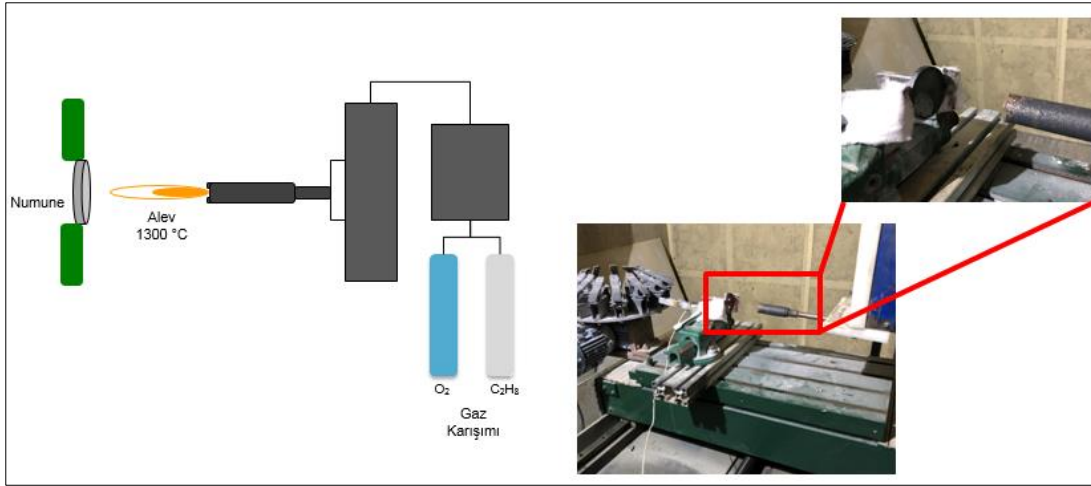
Oksidasyon ve dinamik alev testi sonrasında da numunelerin mikroyapı incelemeleri hem yüzeyden hem de kırık yüzeyden yapılmıştır. Test sonrası numunelerin morfolojilerindeki değişim, yeni oluşan fazlar, oksijen difüzyonu ve yapısal bozulmalar tespit edilmiştir.

5.3.5 Kompozitlerin oksidasyon davranışlarının belirlenmesi

Sinterlenmiş numunelerin oksidasyon testleri 600-1000 °C aralığında 1 saat süre ile muffle tipi fırınlarda alümina potalara yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Numuneler belirlenen sıcaklıkta 1 saat süre ile fırın içerisinde tutulduktan sonra dışarı alınarak soğuma sağlanmıştır. Test öncesi ve sonrası numunelerin ağırlık ve yüzey alanları hesaplanarak spesifik ağırlık değişim miktarları (mg/cm^2) belirlenmiştir. 1. grup numuneler için üretilen bütün haldeki numuneden parça kesilerek testler yapılırken 2. ve 3. grup numunelerde bu testler için ayrıca tam bir numune üretimi gerçekleştirilmiştir. Tam numune kullanmanın sebebi kesme esnasında yüzeyde oluşturulan koruyucu katmanların zarar görme ihtimalini ortadan kaldırmaktır.

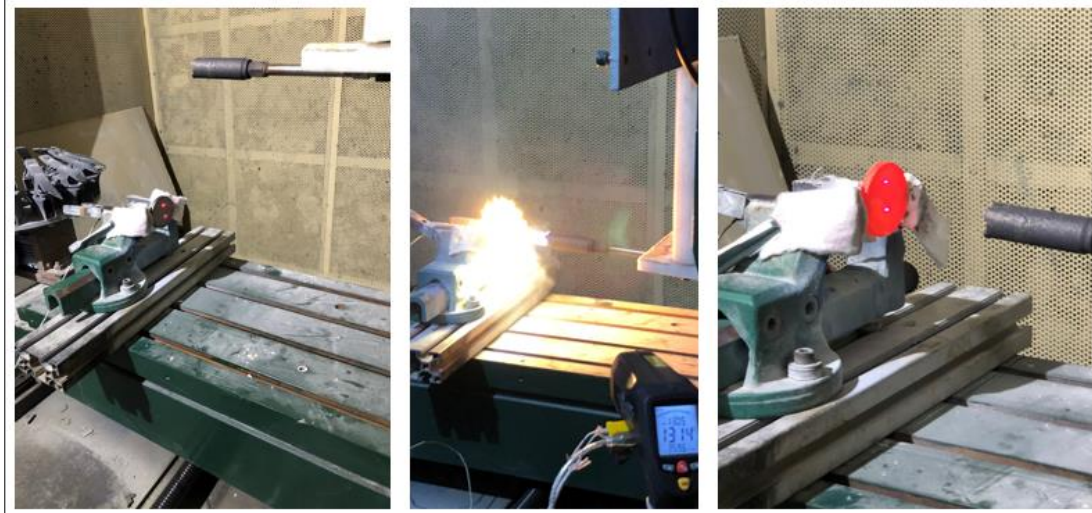
5.3.6 Kompozitlerin dinamik alev testleri

Numunelerin çalışma koşullarına benzer şartlardaki performanslarının değerlendirilmesi için dinamik alev testleri gerçekleştirilmiştir. Test düzeneğinin şematik ve gerçek görüntüsü Şekil 5.12’de verilmiştir. Dinamik alev testi için oksipropan gaz karışımı kullanılmıştır. Numune ve plazma tabancası arasındaki mesafe 80 mm’dir. Numunenin aleve maruz kalan yüzeyinin sıcaklığı kullanılan gaz karışımına bağlı olarak 1350 °C’ye çıkmıştır ve alev yüzeye 150 sn boyunca uygulanmıştır. Numunenin oksidasyon testine benzer şekilde spesifik ağırlık değişimi ve test sonrası mikroyapı incelemesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.12 : Dinamik alev test düzeneği.

Test esnasından görüntüler (öncesi-test aşaması-sonrası) Şekil 5.13’te verilmiştir.



Şekil 5.13 : Dinamik alev testinden görüntüler.

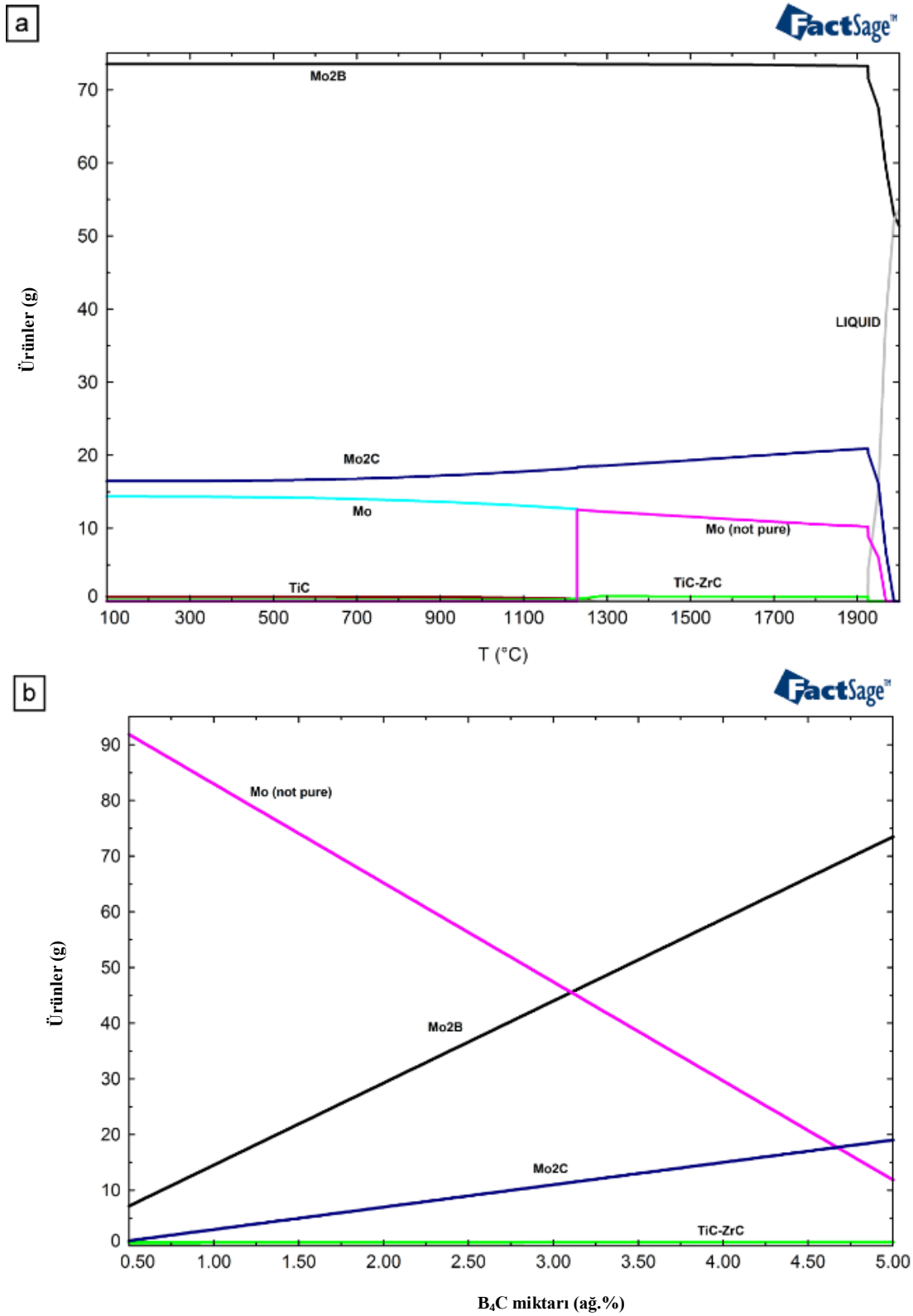
6. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Üç farklı grup altında üretilen numunelere ait deneysel çalışma sonuçları ve yorumları bu bölümde detaylı olarak verilmiştir.

6.1 Termodinamiksel Hesaplama Sonuçları

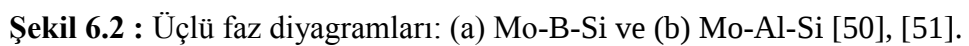
Deneysel çalışmalara başlamadan önce kullanılan malzemeler arasındaki olası reaksiyonlar ve reaksiyon çıktıları termodinamiksel açıdan incelenmiştir. Bu kapsamda FactSage termodinamiksel hesaplama programı ve üçlü faz diyagramlarından faydalanılmıştır. FactSage isimli programda bir sistemin serbest enerjisini hesaplamak ve geniş bir veritabanında kimyasal reaksiyonun çıktılarını hesaplamak mümkündür. FactSage ile yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 6.1’de verilmiştir. Şekil 6.1 (a)’da TZM ile ağırlıkça %5 B₄C arasındaki reaksiyon çıktılarının sıcaklığa bağlı (100-2000 °C) değişimi verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen grafiğe göre tüm sıcaklıklarda Mo₂B fazının oluşumu görülmektedir. 1225 °C’ye kadar saf molibdenin miktarı artan sıcaklıkla azalmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra saf molibden miktarı aniden azalarak molibden (saf olmayan) ve TiC-ZrC oluşmaktadır. Saf olmayan molibden gibi bir fazın oluşumu alaşım içerisinde yer alan Ti, Zr ve C gibi elementlerin artan sıcaklıkla birlikte molibdenin kristal yapısına girmelerinden kaynaklanabilir. Mo₂B fazına ilave olarak Mo₂C fazının miktarı da artan sıcaklıkla birlikte artış göstermiştir. Bu fazların yanı sıra 1250°C’nin üzerinde TiC ve ZrC’nin az miktarda ve kompleks şekilde bir faz oluşturacakları yönünde sonuçlar alınmıştır.

Şekil 6.1 (b)’ de ise üretimlerin gerçekleştiği ve optimizasyonlar sonucu tespit edilen sinterleme sıcaklığında (1420 °C) değişen B₄C miktarının (ağ. %0-5) reaksiyon ürünlerine etkisi gösterilmiştir. B ve C kaynağı olan B₄C miktarı artırıldıkça Mo₂B ve Mo₂C fazlarının miktarında artış, Mo (saf olmayan) miktarında ise azalma meydana gelmiştir. Bu arada TiC ve ZrC arasında oluşan kompleks bileşiğin miktarında önemli bir değişiklik olmamıştır.



Şekil 6.1 : FactSage hesaplama sonuçları: (a) ağırlıkça %5 ilavesinde sıcaklığın etkisi, (b) 1420 °C’de B₄C miktarının etkisi.

Şekil 6.2’de verilen Mo-B-Si ve Mo-Al-Si üçlü faz diyagramları kullanılarak çalışma kapsamında 3. grup olarak üretilen numunelere yönelik termodinamiksel incelemeler



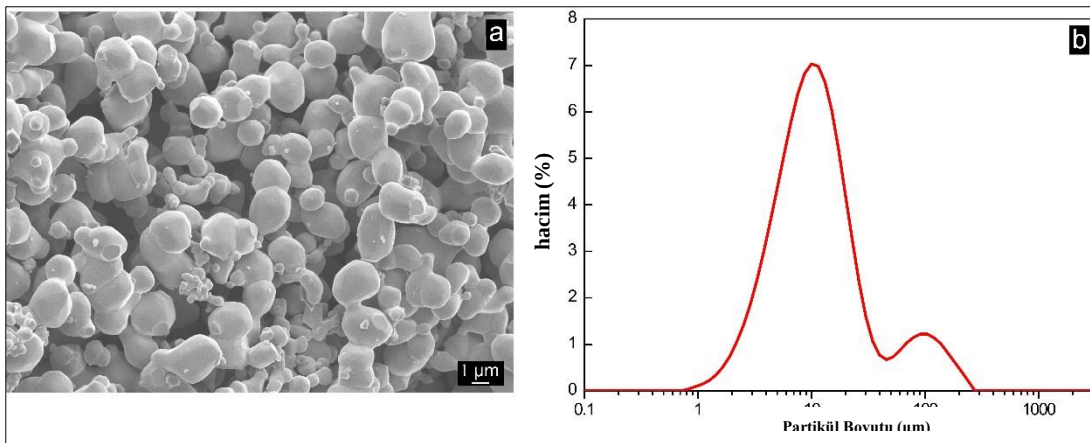
Termodinamiksel hesaplamalardan elde edilen sonuçlar diğer karakterizasyon sonuçları değerlendirilirken de göz önünde bulundurulmuştur.

6.2 Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

Başlangıç tozlarının safiyeti, morfolojisi ve partikül boyutunun hem sinterleme prosesi hem de nihai ürünün özelliklerine olan etkileri büyük önem arz etmektedir. Bu etkiler üzerine detaylar literatür bölümünde “Sinterleme” başlığı altında verilmiştir.

Ana yapı malzemesini oluşturan TZM tozu (>%99,95 safiyette) ticari olarak H.C. Starck firmasından temin edilmiştir. Firma tarafından alınan bilgiye göre tozların ön karışım prosesi gerçekleştirilmiştir ancak alaşımlama işlemi yapılmamıştır. Yani alaşım için gerekli bileşim hazırlanıp homojen karışıma tabi tutulmuştur. Tozun kimyasal kompozisyonu aletli analiz yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Ti ve Zr miktarlarını belirlemek için hazırlanan solüsyonlar ICP-MS cihazında analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tozun içerisindeki Ti ve Zr miktarları sırasıyla ağırlık % 0,48 ve 0,11’dir. Karbon-kükürt cihazında yapılan analiz sonucunda da C miktarı ağırlık % 0,02 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar neticesinde deneysel çalışmalarda kullanılan TZM tozunun kimyasal bileşimi ASTM B-387-10 standardına göre belirlenen değerlere uygundur.

TZM tozunun morfolojisi ve partikül boyut dağılım grafiği Şekil 6.3’te verilmiştir.

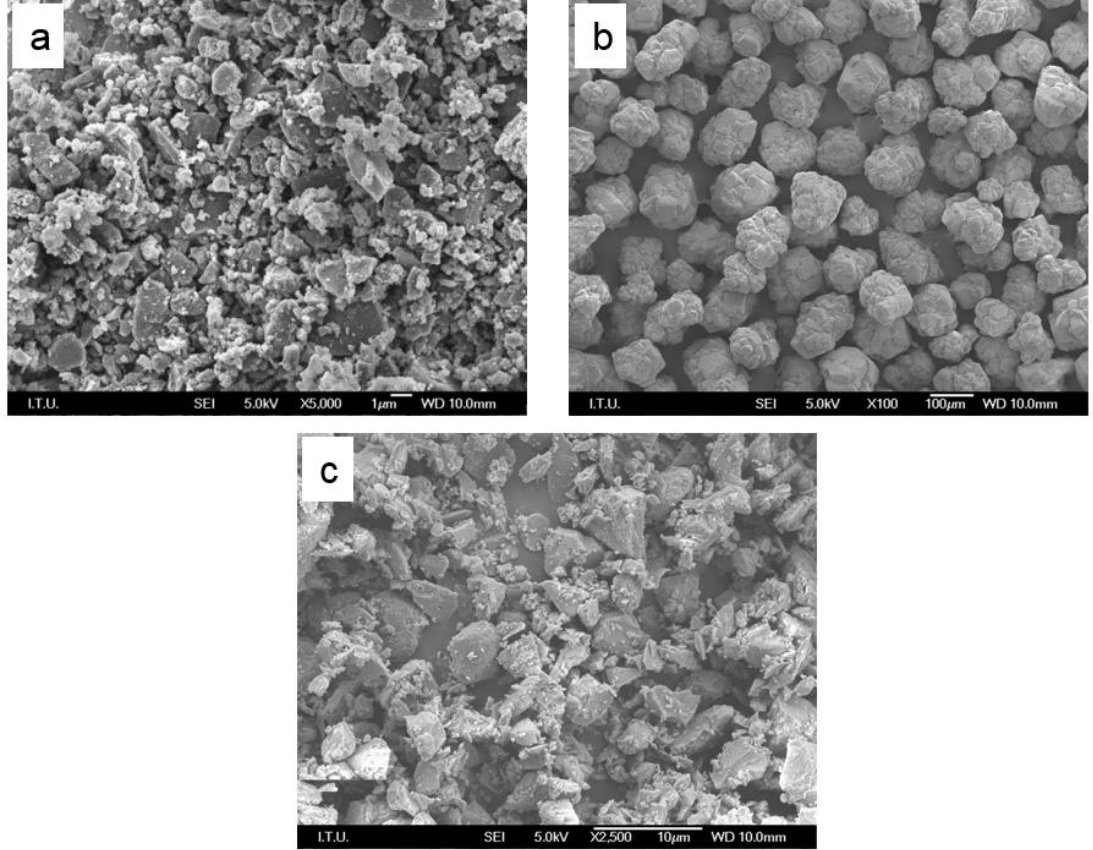


Şekil 6.3 : TZM tozunun: (a) morfolojisi, (b) partikül boyut dağılım grafiği.

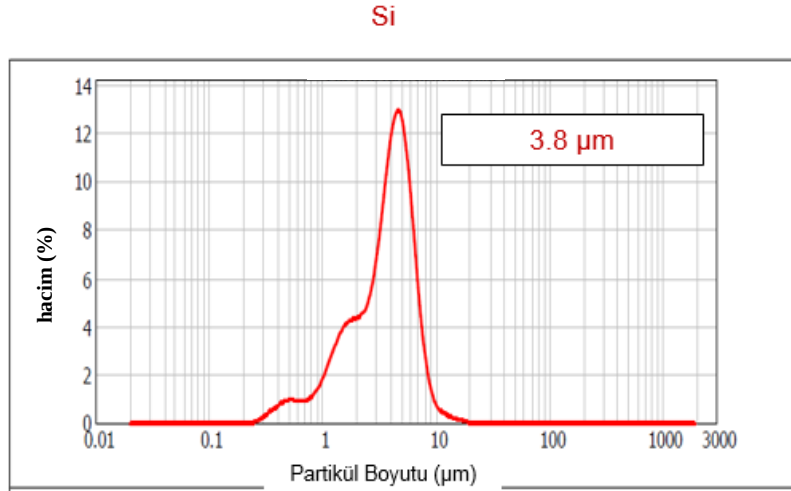
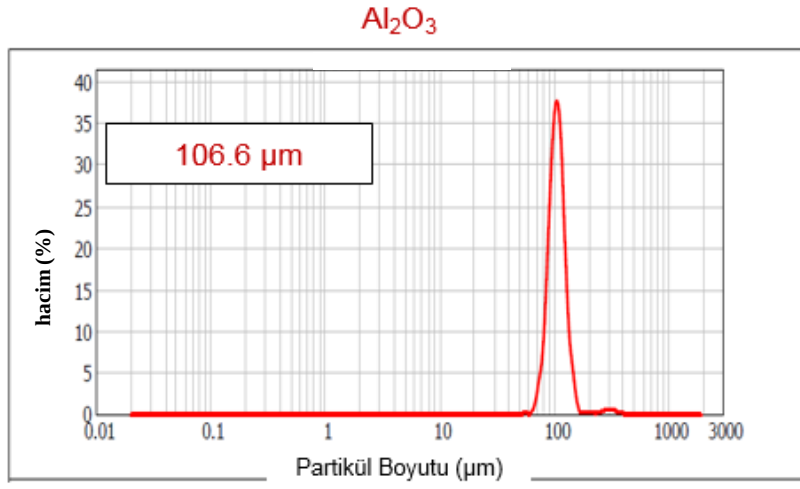
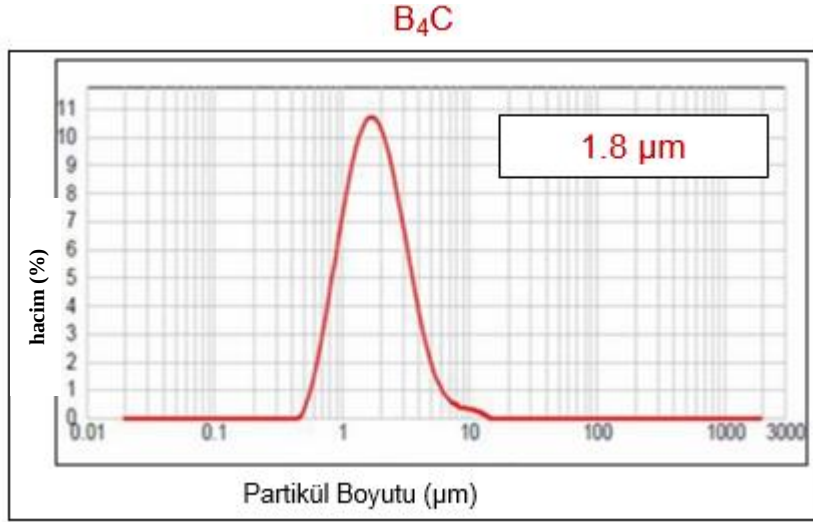
Şekil 6.3 (a)’da verilen mikroyapı görüntüsünde partiküllerin küresel ve aglomere formda olduğu görülmektedir. Tozların ortalama partikül boyutu 20,3 µm olarak ölçülmüştür. Aglomerasyonların olası sebebinin üretim aşamasında MoO₂’nin Mo’ya

redüksiyonun ikinci aşamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu aşama 1100 °C’de H₂ atmosferinde gerçekleşir ve toz partiküllerinin birbirleri ile kaynaklanması meydana gelebilmektedir.

İlave olarak kullanılan B₄C (H.C. Starck), Al₂O₃ (Merck) ve Si (Alfa Aesar) tozlarının SEM ile görüntülenen morfolojileri ve partikül boyut dağılım grafikleri Şekil 6.4 ve Şekil 6.5’te verilmiştir.



Şekil 6.4 : İlave tozların SEM görüntüleri: (a) B₄C, (b) Al₂O₃ ve (c) Si.

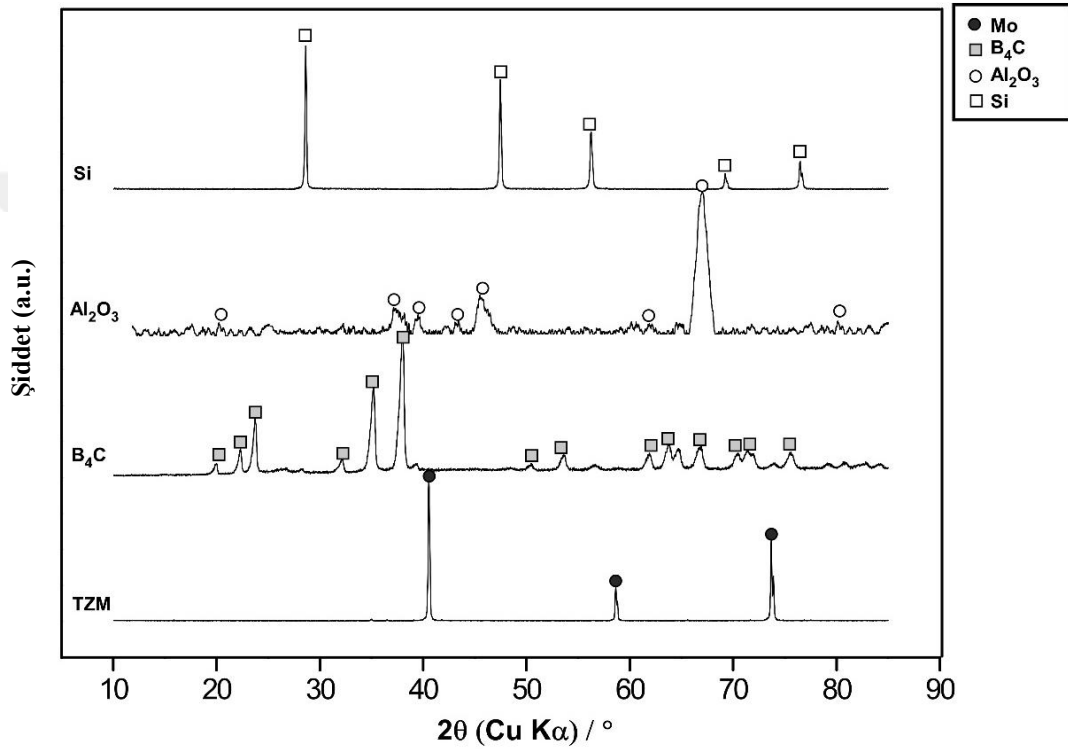


Şekil 6.5 : B_4C , Al_2O_3 ve Si tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri.

B_4C , Al_2O_3 ve Si başlangıç tozları için ortalama partikül boyut değerleri sırasıyla 1,8 μm , 106,6 μm ve 3,8 μm 'dir. Tozların morfolojisi genel olarak köşeli forma sahiptir. Ortalama partikül boyutu diğer tozlara göre büyük çıkan Al_2O_3 tozu mikroyapı

görüntüsünden de anlaşılacağı üzere daha küçük ($\sim 20\mu\text{m}$) ve köşeli tozların aglomerasyonundan oluşmaktadır.

Başlangıç tozlarına ait XRD diyagramları Şekil 6.6'da verilmiştir. Tüm paternler analiz edilen bileşime uygun olarak eşleşme göstermiş ve eşleşme gösteren kart numaraları; TZM (JCPDS: 42-1120), B_4C (JCPDS: 06-0555), Al_2O_3 (JCPDS: 01-1303) ve Si (JCPDS: 01-0787) şeklindedir. Beklenenin haricinde bir faz tespit edilmemiştir.



Şekil 6.6 : TZM, B_4C , Al_2O_3 ve Si tozlarının XRD diyagramları.

6.3 Kompozitlerin Sinterleme Sonrası Yoğunluk Değerleri ve Sinterleme Davranışı

Sinterleme sonrası numunelerin yoğunluk değerleri hesaplanmış ve sinterleme esnasında sergiledikleri yoğunlaşma davranışları incelenmiştir.

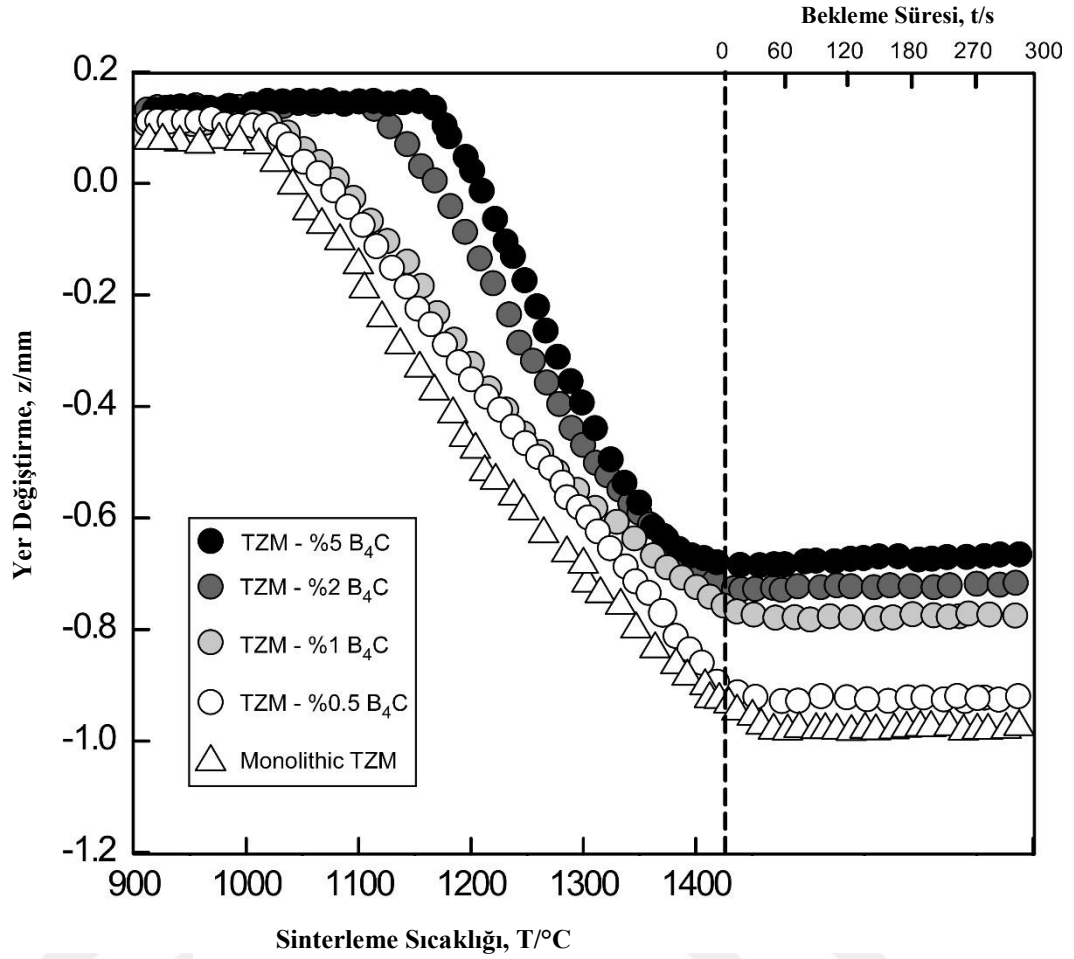
Çizelge 1'de 1. grup olarak üretilen numunelerin (TZM içerisinde B_4C dispersiye edilmiş) sinterleme sonrası yoğunluk değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.1 : 1. gruba ait numunelerin yoğunluk değerleri.

Numune Kodu	B ₄ C (%ağ)	Yoğunluk (g/cm ³)
TZM-0B ₄ C	0	9,93 ±0,02
TZM-0,5B ₄ C	0,5	9,82 ±0,01
TZM-1B ₄ C	1	9,72 ±0,04
TZM-2B ₄ C	2	9,58 ±0,03
TZM-5B ₄ C	5	9,41 ±0,02

1. grup olarak üretilen numunelerin yoğunluk değerleri kompozisyona bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. “Deneyisel Çalışmalar” başlığı altında açıklandığı üzere reaktif sinterleme sonrası oluşacak fazların stokiyometri ve miktarlarının net olarak hesaplanmasında hata olabileceği için relatif yoğunluk değeri sadece monolitik numune için hesaplanmıştır. Monolitik numunenin yoğunluk değeri olarak ölçülen 9,93 g/cm³ (porsuz TZM’nin teorik yoğunluğu 10,16 g/cm³’dür [52]) %97,7 relatif yoğunluğa denk gelmektedir. Yoğunluk değerleri ilave edilen B₄C miktarının artmasıyla birlikte azalma göstermiştir. Ağ. %5 B₄C ilavesinde yoğunluk değeri 9,93’den 9,41 g/cm³’e azalmıştır. B₄C ilavesi ile yoğunluk değerinde meydana gelen azalmanın sebebi yapı içerisinde oluşan Mo-B esaslı fazların oluşumu olabilir. Örneğin sinterleme sonrası yapı içerisinde oluşma potansiyeli en yüksek faz olan Mo₂B’nin teorik yoğunluğu 9,26 g/cm³’dür.

Sinterleme esnasında tozların yoğunlaşma (çekilme) davranışı Şekil 6.7’de verilen çekilme eğrileri üzerinden değerlendirilmiştir. Çekilme eğrileri punçların hareketinin mikron mertebesinde hassasiyetle ölçülmesi sonucu elde edilmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak hazırlanan yer değiştirme-sıcaklık grafikleri üzerinden çekimenin başlama, tamamlanma ve miktarı gibi değerler tespit edilmiştir. Çekilmenin tamamlanma sıcaklığı aynı zamanda sinterleme sıcaklığını ifade etmektedir.



Şekil 6.7 : 1. grup altında üretilen numunelere ait çekilme eğrileri.

Şekil 6.7’de 1. grup numunelerin 900-1420 °C sıcaklıkları arasında ve sabit 1420 °C’de 300 saniye boyunca çekilme davranışları verilmiştir. Monolitik TBM numunesi için çekilme 1020 °C’de başlayıp, 1420 °C’de tamamlanmıştır. Ağ.%5 B₄C ilavesi ile çekilmeye başlama sıcaklığı 1020 °C’den 1160 °C’ye yükselmiştir. Ancak B₄C ilavesi çekilmenin tamamlanma sıcaklığına önemli bir etkide bulunmamıştır. Çekilmenin daha yüksek sıcaklıklarda başlamasının sebebi yapı içerisinde oluşan Mo₂B fazı olabilir. Geçiş metal borürlerinin (M_xB_y) sinterlenme davranışı ile ilgili daha önce yapılan çalışmalara bakıldığında araştırmacılar basınç, sinterleme katkısı ve uzatılmış sinterleme sürelerine ihtiyaç duyduklarını ifade etmişlerdir. Metal borürler kendiliğinden difüzyon katsayılarının düşük olması ve kuvvetli kovalent bağlarının olmasından dolayı sinterlenebilmeleri zordur [53]-[56]. İlave olarak Mo₂B fazı Al₂Cu (uzay grubu I4/mcm) tipinde tetragonel kristal yapısı ile kristallenir ve yüksek elastik modülünden dolayı zor sıkıştırılabilir davranış sergilemektedir [57]-[59].

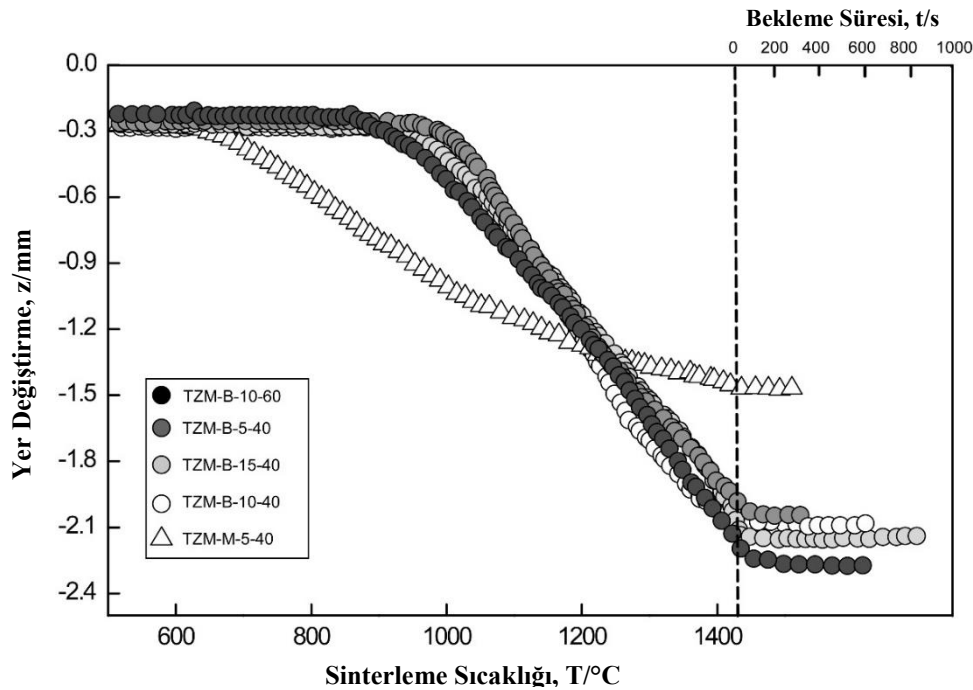
2. grup numunelere ait yoğunluk değerleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 : 2. grup numunelere ait yoğunluk değerleri.

Numune Kodu	Basınç (MPa)	Sinterleme Süresi (dk)	Yoğunluk (g/cm ³)
TZM-M-5-40	40	5	9,93 ±0,02
TZM-B-5-40	40	5	9,84 ±0,04
TZM-B-10-40	40	10	9,82 ±0,01
TZM-B-15-40	40	15	9,81 ±0,01
TZM-B-10-60	60	10	9,79 ±0,03

2. grup numuneler için ölçülen yoğunluk değerleri bor karbür ilavesi, sinterleme basıncı ve süresine bağlı olarak farklılık göstermiştir. Numunelerin yüzeyinde oluşan Mo-B esaslı koruyucu katmanlardan dolayı ölçülen yoğunluk değeri 60 MPa basınç ve 10 dk sinterleme süresinde üretilen numune için 9,93 g/cm³'ten 9,79 g/cm³'e düşmüştür. Yüzeyi borürlenmiş numuneler arasında karşılaştırma yapıldığında ufak değişiklikler görülmektedir. Bu minör değişiklikler basınç ve bekleme sürelerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Örneğin basınç ve bekleme süresinin artırılmasıyla yoğunluk değeri 9,84 g/cm³'ten 9,79 g/cm³'e düşmüştür. Bu minimal değişikliğe doğrudan basınç ve bekleme süresiyle değişkenlik gösteren koruyucu katmanın kalınlığı neden olmaktadır.

Numunelerin yoğunlaşma davranışının incelendiği çekilme eğrisi Şekil 6.8'de verilmiştir.

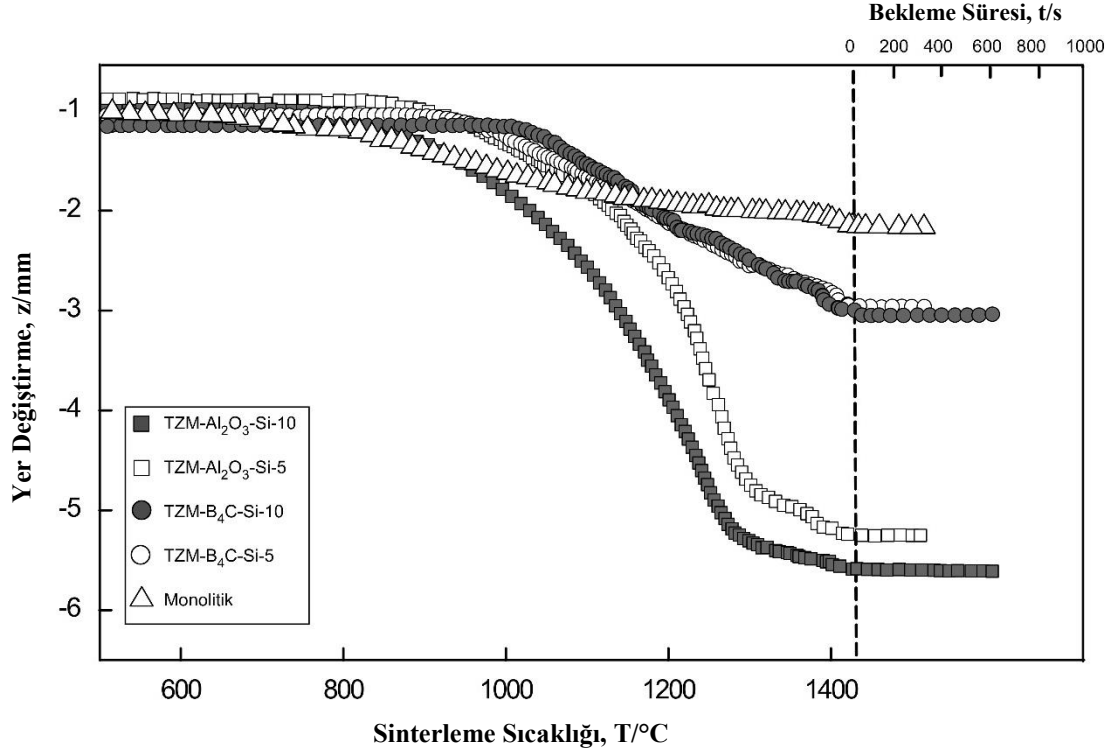


Şekil 6.8 : 2. grup altında üretilen numunelere ait çekilme eğrileri.

Elde edilen veriler referans olarak üretilen monolitik numune ile karşılaştırılmış ve ortaya çıkan fark üzerine B_4C 'nin sandviç formunda ilavesinin etkileri incelenmiştir. Monolitik olarak üretilen numune için çekilme $690\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de başlamış ve $1420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tamamlanmıştır. B_4C ilavesi ile yüzeye borürlenme işlemi uygulanan numuneler için çekilme $950\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında başlayıp monolitik numuneye benzer şekilde $1420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tamamlanmıştır. TZM tozlarının B_4C tozları arasında sandviç formunda kalıplanarak sinterlenmesi çekilmeye başlama sıcaklığını $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ötelemiştir. Çekilme sıcaklığının artışı muhtemelen bor karbürün düşük sinterlenebilirliği ve düşük elektriksel iletkenliğinden kaynaklanmaktadır. Literatürde yapılan birçok çalışmadan ve teorik bilgilerden bilindiği üzere bor ve karbon atomlarının arasındaki yüksek enerjili kovalent bağ, düşük yüzey difüzyonu ve tane sınırı kaymasına karşı dirençten dolayı tamamen yoğunlaşmış B_4C yapısı elde etmek çok zordur [30]. İlave olarak SPS sisteminde darbeli akım elektriksel olarak iletken kalıp ve toz numune üzerinden geçirilerek ısıtma sağlanır. TZM alaşımının alt ve üst kısmına yerleştirilen bor karbür tozları sinterleme esnasında bariyer gibi davranarak çekilmenin başlamasını geciktirme etkisi yaratmış olabilir [61].

Yoğunlaşma eğrileri (Şekil 6.9) kullanılarak tozların çekilme miktarı da hesaplanmıştır. Borürlenmiş numuneler için toplam çekilme miktarı $1,7$ ile $2,0\text{ mm}$ arasında iken monolitik TZM için çekilme miktarı 1 mm olmuştur. Çekilme miktarındaki bu farklılığın başlangıç toz miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. 50 mm çapında 4 mm kalınlığında tamamen sinterlenmiş monolitik TZM üretimi için $78,79\text{ g}$ toz gereklidir. Ancak $B_4C/TZM/B_4C$ sandviç sistemi hazırlayarak yüzeylerin borürlenmesi için TZM tozlarının alt ve üst kısmına $4,95\text{ g}$ B_4C tozu yerleştirilmiştir. İlave olarak borürlenmiş numuneler arasındaki küçük çekilme farklılığı basınçtan kaynaklanmaktadır. 40 MPa basınç altında sinterlenen numuneler ortalama $1,8\text{ mm}$ çekilme gösterirken, basınç 60 MPa 'a çıkartıldığında çekilme daha da artmıştır. Bu sırada, çekilme yüksek basınçlar için daha düşük sıcaklarda başlamıştır. Bu durum basıncın artmasıyla birlikte partiküller arasındaki kontak noktalarında da basıncın artmasından kaynaklanmaktadır [62].

3. grup numunelerin yoğunlaşma davranışının incelendiği çekilme eğrileri Şekil 6.9'da verilmiştir.



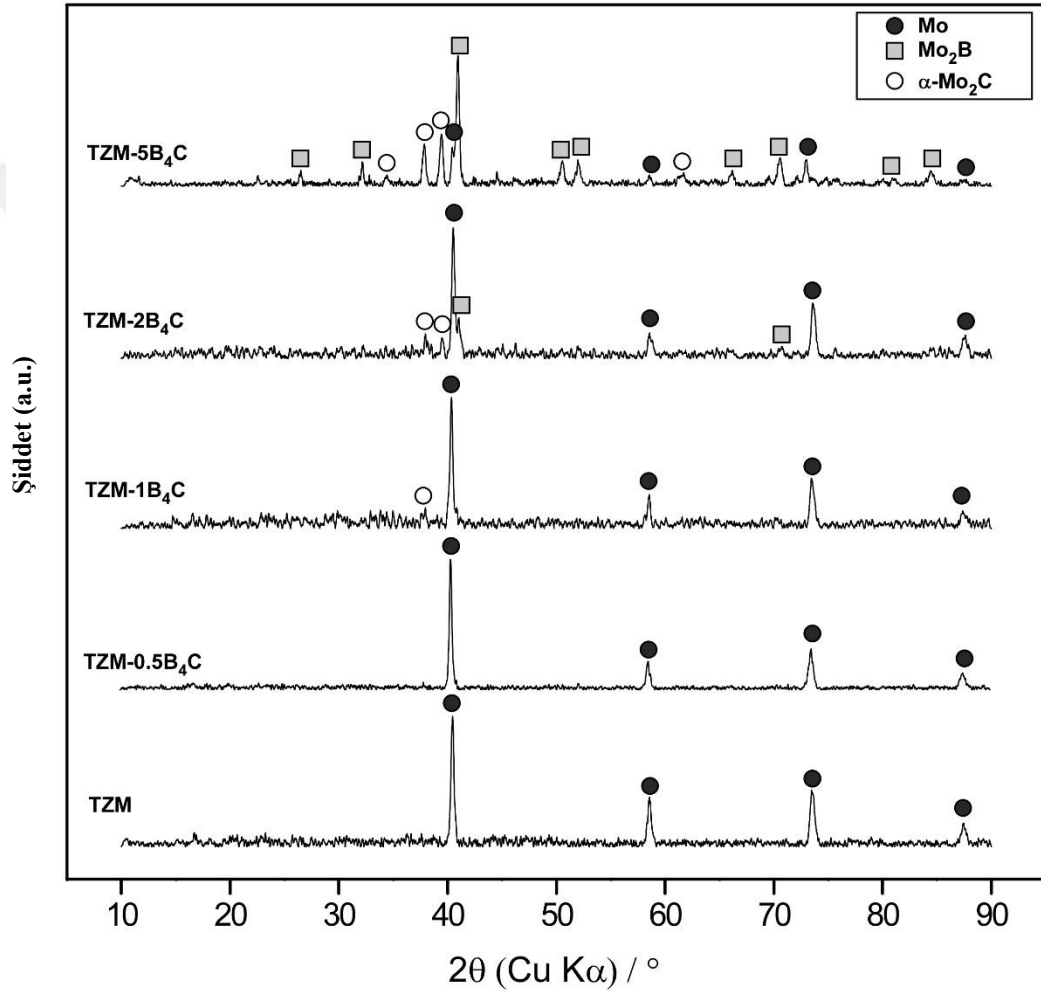
Şekil 6.9 : 3. grup altında üretilen numunelere ait çekilme eğrileri.

2. grup numunelerin çekilme davranışına benzer şekilde monolitik numune ve katkı yapılan numunelerin çekilmeye başlama sıcaklıkları ve çekilme miktarları arasında fark oluşmuştur. Monolitik numune için çekilme yaklaşık 700 °C'de başlarken B₄C-Si ilaveli numunelerde 1000 °C, Al₂O₃-Si ilaveli numunelerde de 900 °C'de başlamıştır. Tüm numuneler için çekilme tamamlanma sıcaklığı 1420 °C olmuştur. Çekilmenin başlaması için gerekli sıcaklıktaki artış 2. grup numunelerde açıklandığı gibi TZM alaşımının alt ve üst kısmına yerleştirilen elektriksel iletkenliği ve sinterlenebilirliği daha düşük olan seramik esaslı tozlardan kaynaklanmaktadır. Çekilme miktarları karşılaştırıldığında ise monolitik numunede yaklaşık 1 mm çekilme meydana gelirken B₄C-Si ilaveli numunelerde 2,1 mm, Al₂O₃-Si ilaveli numunelerde de 4,5 mm çekilme meydana gelmiştir. İlaveli numunelerdeki çekilme miktarının monolitik numuneye göre daha fazla olması başlangıç toz miktarları ile açıklanmaktadır. Ancak B₄C-Si ilaveli numune ile Al₂O₃-Si ilaveli numune arasındaki fark başlangıç tozlarının partikül boyut farkı ile açıklanabilir. B₄C tozunun ortalama partikül boyutu 1,8 µm iken Al₂O₃ tozunun ortalama partikül boyutu 106,6 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 6.5'te verilen tozların mikroyapı görüntüleri incelendiğinde Al₂O₃ tozları yaklaşık 20 µm boyutunda ve köşeli morfolojiye sahip tozların aglomerasyonundan oluşmaktadır. Al₂O₃ partikülleri arasındaki boşluklar B₄C

partikülleri arasındaki boşluktan daha fazladır. Dolayısı ile proses esnasında uygulanan darbeli akım ve sıcaklık ile $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$ ilaveli numunelerin toz partikülleri arasındaki boşluklar azalarak daha fazla çekilme meydana gelmiş olabilir.

6.4 Kompozitlerin Faz Analizleri

TZM tozlarının içerisine B_4C dispersiye edilerek üretilen numunelere (1. grup) ait X-ışını difraksiyon (XRD) diyagramları Şekil 6.10'da verilmiştir.



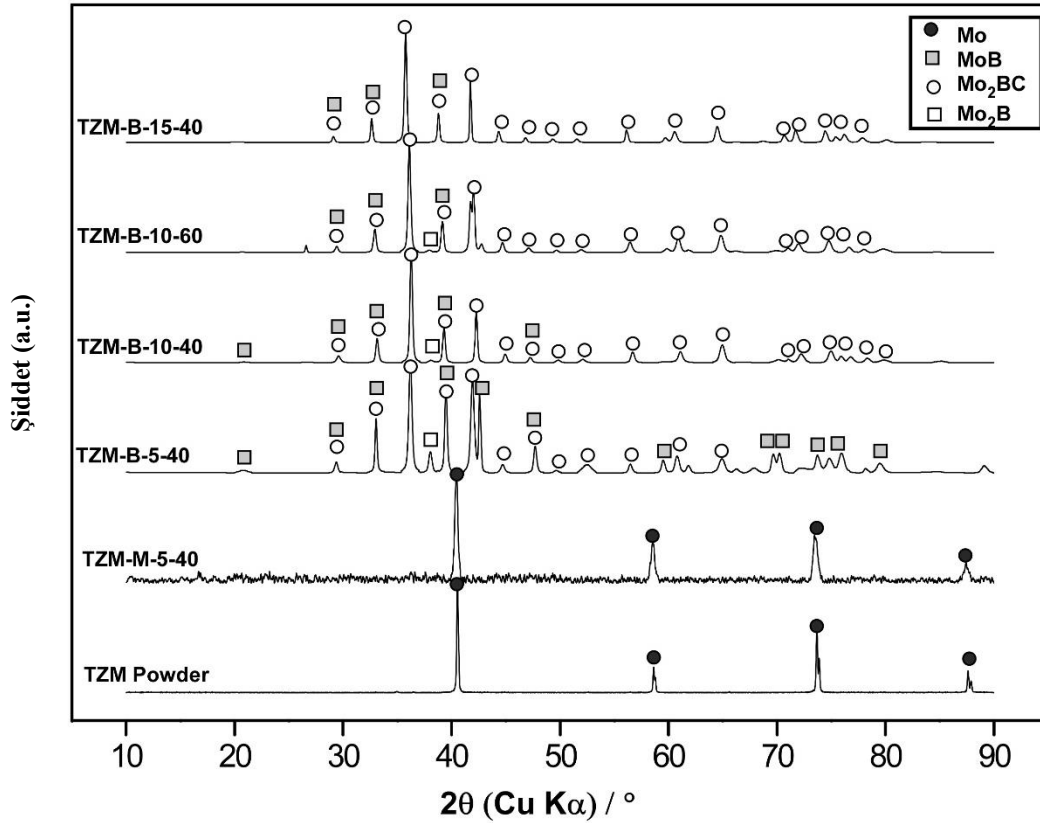
Şekil 6.10 : 1. grup altında üretilen numunelere ait XRD diyagramları.

Molibdene ait tüm karakteristik pikler (JCPDS: 42-1120) her numunede tespit edilebilmiştir. %1 B_4C ilavesi ile birlikte $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ (JCPDS: 31-0871) fazına ait pikler görülmeye başlamıştır. Mo_2B fazına ait pikler (JCPDS: 25-0561) ise %2 B_4C ilavesinden sonra belirgin hale gelmiştir. Mo_2B ve Mo_2C fazlarına ait tüm karakteristik pikler ağırlıklı olarak %5 B_4C ilavesi yapılan numunede (TZM-5B₄C) tespit edilebilmiştir. İlave olarak piklerin şiddetleri göz önünde bulundurulduğunda B_4C ilavesi arttıkça Mo_2B

fazının miktarı artmış, Mo fazının miktarı ise azalmıştır. XRD sonuçları deneysel çalışmalar öncesinde yapılan termodinamiksel hesaplamaları doğrulamıştır.

Sinterleme sonrası alaşım elementlerinden (Ti, Zr ve C) kaynaklı oluşması beklenen karbürlerin XRD analizinde tespit edilememesinin sebebi miktarlarının çok düşük seviyelerde olmasıdır [63]. Sinterleme öncesi toz esaslı numuneye uygulanan XRD analizinde de tespit edilememişlerdir.

2. grup olarak üretilen numunelere ait XRD diyagramları Şekil 6.11’de verilmiştir.



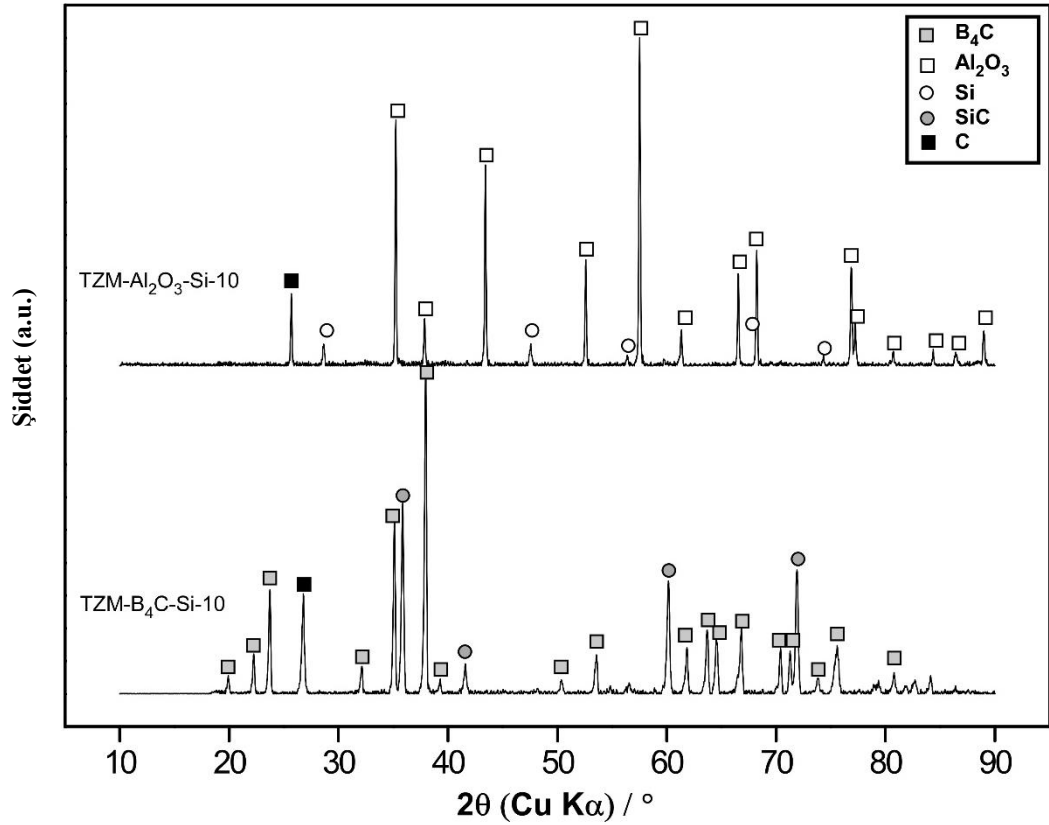
Şekil 6.11 : 2. grup altında üretilen numunelere ait XRD diyagramları.

Şekil 6.11’de karşılaştırma yapılabilmesi için aynı zamanda TZM tozu ve sinterlenmiş monolitik TZM’ye ait XRD paternleri de verilmiştir. Borürleşmiş numunelerin faz analizleri pürüzlülükleri giderildikten sonra yüzeyden yapılmıştır.

Deneysel çalışmalardan önce FactSage programı ile elde edilen sonuçlara göre termodinamiksel açıdan TZM ve B_4C tozlarının reaksiyonu sonucu oluşması beklenen Mo_2B fazı oda sıcaklığından itibaren her sıcaklıkta görülebilir. Bu sonuçlara göre Mo_2B ve Mo_2C fazları oluştuğu da Mo fazının miktarında azalma beklenmektedir. İlave olarak da 1250 °C’nin üzerinde TiC ve ZrC kompleks karbür olarak bir arada bulunabilmektedir. Ancak pratikte borürleme ve sinterlemenin aynı adımda

gerçekleştiği proses esnasında farklı fazlar oluşmuştur. Borürlenmiş TZM alaşımlarının yüzeylerinde MoB (JCPDS: 73-1768), Mo₂B (JCPDS: 73-1766) ve Mo₂BC (JCPDS: 29-0913) fazları tespit edilmiştir. Sinterleme parametrelerinin etkileri oluşan fazların miktarı üzerinde doğrudan etkide bulunmuştur. Bekleme süresi ve basınç arttıkça MoB piklerinin şiddetleri azalmış, Mo₂BC fazı ise daha baskın hale gelmiştir. Mo₂BC, Mo-B-C sisteminde oluşabilecek tek üçlü fazdır. Bu faz B₄C'nin dekompozisyonu ve bor-karbon atomlarının Mo esaslı alaşımın kristal yapısına difüzyonu sonucu oluşur [52]. Mo₂BC fazı aynı zamanda borlama esnasında oluşan ara bir fazdır ve karbon atomunun grafit kalıp yerine borürleme ajanından (B₄C) difüzyonu sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Basınç ve bekleme süresinin artmasıyla difüzyon hızı artmakta ve bu sayede Mo₂BC fazının oluşumu hızlanmaktadır.

3. grup kapsamında üretilen TZM-B₄C-Si-10 ve TZM-Al₂O₃-Si-10 kodlu numunelere ait XRD diyagramları Şekil 6.12'de verilmiştir.



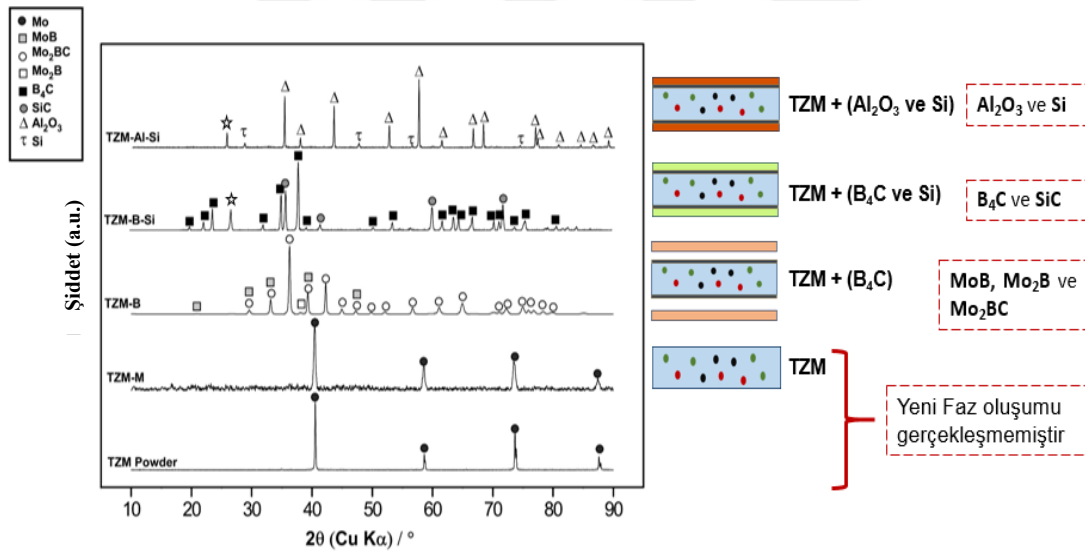
Şekil 6.12 : 3. grup altında üretilen numunelere ait XRD diyagramları.

Si ilavesinin yapıldığı numunelerde sinterleme sonrası B₄C ve Al₂O₃ esaslı tabaka yüzeyden ayrılmayıp sandviç tipinde bir numunenin elde edildiği üretim aşamalarının anlatıldığı bölümde detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Numunelerin faz analizleri en dış

yüzeyleri düzleştirildikten sonra gerçekleştirilmiştir. 5 dk ve 10 dk sinterlenen numuneler arasında piklerin şiddeti veya türünde bir değişiklik olmamıştır. Bu nedenle Şekil 6.12’de grafikte sadeleştirme amaçlı sadece 10 dk boyunca sinterlenen numunelere ait XRD paternleri verilmiştir.

TZM-B₄C-Si-10 kodlu numunede sandviçin dış kısmını oluşturan koruyucu tabakada B₄C (JCPDS: 06-0555) ve SiC (JCPDS: 75-0254) fazları tespit edilmiştir. TZM-Al₂O₃-Si-10 kodlu numunede ise Al₂O₃ (JCPDS: 01-1243) ve Si (JCPDS: 77-2109) fazları bulunmuştur. B₄C ilavesinde Si atomlarının C atomları ile reaksiyonu sonucu SiC fazı oluşmuştur, Al₂O₃ ilavesinde ise Si monolitik formda kalmıştır.

Şekil 6.13’te yüzeyde katman (2. grup) ve sandviç formunda tabaka (3. grup) oluşturulan numunelerin faz analizlerini özetleyerek karşılaştırmak amacıyla toz, monolitik ve her iki gruptan en karakterisitik sonucu veren numunelere ait XRD paternleri şematik görseller ile birlikte verilmiştir.



Şekil 6.13 : 2. ve 3. gruba ait numunelerin faz analiz sonuçlarının genel gösterimi.

Şekil 6.13’de verilen numunelere ait faz analiz sonuçlarını özetlemek gerekirse ön alaşımlandırılmış TZM tozunun monolitik olarak sinterlenmesi sonucu herhangi yeni bir faz oluşumu gerçekleşmemiştir ve sadece molibden pikleri tespit edilmiştir. TZM tozlarının B₄C tozları arasında sinterlenmesi sonucunda sinterlenen B₄C tabaka ayrılmış ve yüzeyde borür esaslı bir katman oluşmuştur. Bu katmandan alınan analiz sonuçlarında MoB, Mo₂B ve Mo₂BC fazları tespit edilmiştir. B₄C-Si veya Al₂O₃-Si tozları arasında sinterlenen TZM alaşımlarının yüzeylerindeki tabaka ayrılmayarak

sandviç formunda bir numune elde edilmiştir. En dıştaki bu tabakalarda da B_4C -SiC ve Al_2O_3 -Si fazları gözlemlenmiştir.

6.5 Kompozitlerin Vickers Sertlik Ölçüm Sonuçları

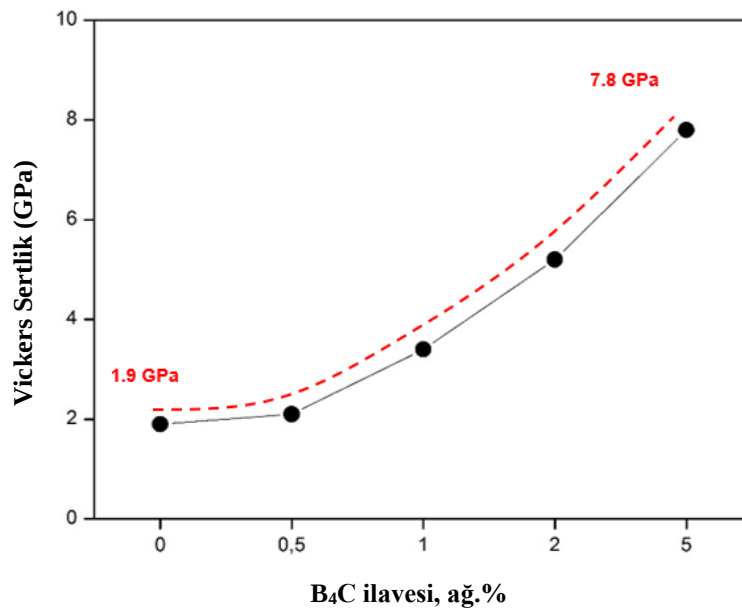
1. grup altında üretilen numunelere ait sertlik değerleri Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3 : 1. gruba ait numunelerin Vickers sertlik değerleri.

Numune Kodu	B_4C (%ağ)	Sertlik (GPa)
TZM-0 B_4C	0	1,9 ±0,03
TZM-0,5 B_4C	0,5	2,1 ±0,02
TZM-1 B_4C	1	3,4 ±0,04
TZM-2 B_4C	2	5,2 ±0,02
TZM-5 B_4C	5	7,8 ±0,01

TZM alaşımlarının literatürde bulunan teorik sertlik değeri 2 GPa'dır [64]. Bu çalışma kapsamında sinterleme sonrası monolitik TZM alaşımlarının sertlik değeri 1,9 GPa olarak ölçülmüştür. Sertlik değerleri yapı içerisine B_4C ilavesi ile artış göstermiştir. Ağ. %5 B_4C ilavesi ile sertlik değeri 1,9 GPa'dan 7,8 GPa'ya yükselmiştir. Sertlik değerindeki artış sinterleme esnasında yapı içerisinde oluşan Mo_2B (teorik sertlik değeri: 23 GPa) fazından kaynaklanmış olabilir.

Sinterlenme öncesi yapı içerisine dispersiye edilen B_4C tozunun sertlik değerleri üzerindeki etkisi grafiksel olarak da Şekil 6.14'te verilmiştir.



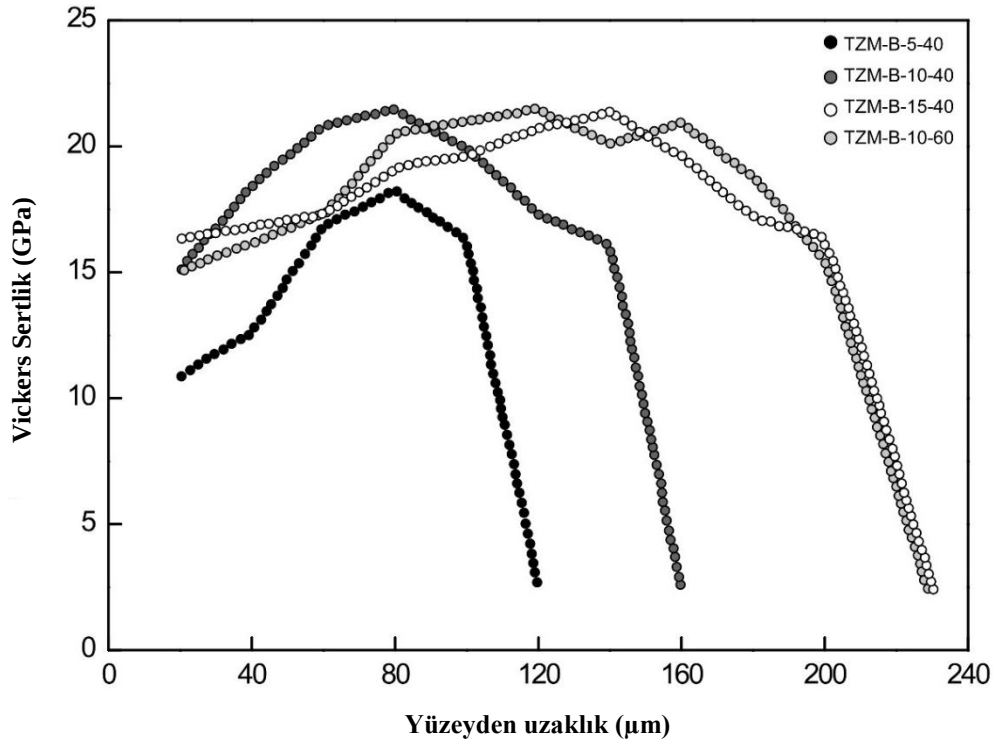
Şekil 6.14 : 1. gruba ait numunelerin Vickers sertlik değerleri.

2. grup numunelerin sertlik ölçümleri numunenin kesitinde yüzeye yakın bir bölgeden başlayarak matrikse doğru 10 μm 'lık aralıklarla ölçülmüştür. Ölçülen sertlik değerleri Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4 : 2. grup numunelere ait Vickers sertlik değerleri.

Yüzeyden Mesafe (μm)	Sertlik Değerleri (GPa)			
	TZM-B-5-40	TZM-B-10-40	TZM-B-15-40	TZM-B-10-60
20	10,8	15,0	16,3	15,1
40	12,6	18,4	16,8	16,1
60	16,8	20,8	17,3	17,3
80	18,2	21,4	19,1	20,5
100	16,3	19,9	19,6	21,0
120	2,5	17,3	20,7	21,4
140		16,1	21,3	20,1
160		2,5	19,6	20,9
180			17,2	18,8
200			16,3	15,5
230			2,3	2,2

Yüzeye yakın bölgelerden matrikse doğru alınan ölçümler kullanılarak sertlik profilleri oluşturulmuştur (Şekil 6.15).

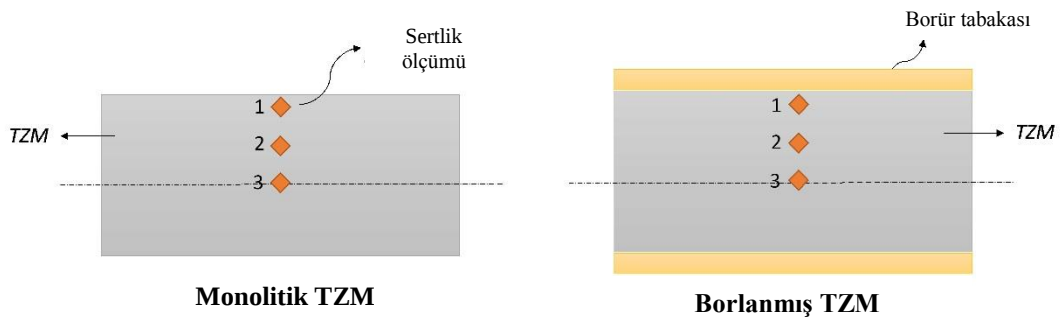


Şekil 6.15 : 2. gruba ait numunelerin kesitten alınan sertlik profilleri.

Genel olarak elde edilen sertlik profilleri yüzeyleri borürlenmiş 2. grup numuneler için benzer görünümde çıkmıştır. Yüzeye yakın yerden başlanarak ölçülen sertlik değerlerinde ilk başta artış olmuş sonrasında maksimum değere ulaşılmış ve azalışa geçmiştir. En yüksek sertlik değeri 21,4 GPa ile TZM-B-10-60 (10 dk-60MPa) kodlu numuneye ait olmuştur. Sertlik profillerinde yüzeye yakın bölgelerde sertlik değerinin düşük olmasının sebebi bu bölgelerin poroz yapısı ile açıklanabilir (mikroyapıların incelendiği bölümde detaylandırılmıştır). Benzer sertlik profilleri literatürde var olan yüzeyleri borürlenmiş tungsten ve molibden çalışmalarında da görülmüştür [48], [49].

TZM matriks yüzeyinde oluşturulan Mo-B esaslı koruyucu katmanda maksimum sertlik değerine ulaştıktan sonra ölçülen değerler ana metale doğru ilerledikçe azalmaya başlamıştır. Sertlik ölçümleri borür tabakasından başlanarak ana metalin (TZM) orta noktalarının sertlik değerine eşit olan 2,3 GPa'a ulaşılan kadar devam etmiştir. Yüzeyden ana metale doğru yapılan sertlik ölçümlerinde ana metalin sertliğine yakın değer ölçüldüğü mesafe aynı zamanda borür tabakasının kalınlığı hakkında da bilgi vermiş olur. Bu doğrultuda "Mikroyapı Karakterizasyonunun" anlatıldığı bölümde detaylı bir şekilde açıklanan tabaka kalınlıkları ile sertlik ölçümlerinden yapılan yaklaşım birbiri ile uyumlu olmuştur.

Yüzeyin borürlenmesi ana metalin sertliğinde de değişikliğe sebep olmuştur. Bu nedenle monolitik ve yüzeyi borürlenmiş numunelerin merkezlerinin sertlikleri karşılaştırılmıştır. Sertlik ölçümleri şematik olarak Şekil 6.16'da gösterilen görsellerde görüldüğü gibi üç farklı noktadan alınmıştır.



Şekil 6.16 : Monolitik ve 2. gruba ait numunelerin kesitlerinin şematik görünümü.

Hem monolitik hem de yüzeyi borürlenmiş numuneler için 1-3 noktaları arasından alınan ölçümlerde bir fark gözlemlenmemiştir. Monolitik TZM için bu noktalardan alınan ortalama sertlik değeri $1,87 \pm 0,03$ GPa iken yüzeyi borürlenmiş numune için artış göstererek $2,30 \pm 0,05$ GPa olmuştur. Ana metalin sertliğindeki bu artışın

borürleme esnasında karbon ve/veya bor atomlarının ana metale difüz etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Borürleme ajanlarının ana metale difüzyonu ana metalin bulk halde olmasına karşın her ikisinin de toz formunda olduğu durumda daha kolay gerçekleşir.

2. gruptaki tüm numunelerde ana metal olan TZM'nin sertlik değeri yaklaşık olarak 2,3 GPa olarak ölçülmüştür. Proses parametreleri ise ana metalin sertliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamıştır.

3. grup olarak üretilen numuneleri sertlik ölçümleri 2. gruba benzer şekilde kesitten alınmıştır. Ancak 3. grup numunelerde 2. gruptan farklı olarak sandviç tipi çok katmanlı bir yapı elde edilmiştir ve sertlik değerinin ana bölgelerde mesafeyle değişmediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle bu gruptaki numuneler için ana bölgelerde rastgele yerlerden ölçümler alınarak ortalama değerler hesaplanmıştır.

3. grup numunelere ait sertlik değerleri Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Çizelge 6.5 : 3. grup numunelere ait Vickers sertlik değerleri.

Numune Kodu	Sertlik Değerleri (GPa)		
	Dış katman	Difüzyon tabakası	TZM matriks
TZM-B ₄ C-Si-5	27,1 ±2,4	15,4 ±2,7	2,2 ±0,2
TZM-B ₄ C-Si-10	32,7 ±2,3	24,6 ±1,9	2,3 ±0,2
TZM-Al ₂ O ₃ -Si-5	13,8 ±1,1	-	2,3 ±0,1
TZM-Al ₂ O ₃ -Si-10	13,6 ±2,8	-	2,3 ±0,4

3. grup numunelerden B₄C ve Si ilavesinin yapıldığı numunelerde sandviç sisteminde dış katman ve ana metal TZM arasında fark edilebilir bir difüzyon bölgesi oluşmuştur. Bu nedenle TZM-B₄C-Si esaslı numunelerde üç ana bölgeden ölçüm alınırken, TZM-Al₂O₃-Si esaslı numunelerde iki ana bölgeden ölçüm alınmıştır.

Sertlik ölçümleri değerlendirildiğinde TZM-B₄C-Si esaslı numunenin dış katmanında 5 ve 10 dk sinterlenen numuneler için sırasıyla ortalama 27,1 GPa ve 32,7 GPa sertlik değerleri elde edilmiştir. Bu numunelerde oluşan difüzyon tabakalarının sertliği yine sırasıyla 15,4 GPa ve 24,6 GPa olarak ölçülmüştür. Yüzeye uygulanan faz analizlerinde dış katmanın B₄C (teorik sertlik 30-34 GPa) ve SiC (teorik sertlik: 24-28 GPa) esaslı olduğu tespit edilmişti. Bu bölgenin sertlik değerleri teorik değerlerle uyumluluk göstermektedir. Difüzyon bölgesinde de Si oranı yüksek fazlar oluşmuş ve sertlik değerleri yine teorik değerlere uygundur. 5dk sinterlenen numunelerle 10 dk

sinterlenen numuneler arasında oluşan sertlik farkının ise sinterleme süresine bağlı olarak yoğunlaşma-poroz yapı ilişkisinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

TZM- Al_2O_3 -Si esaslı numunelerin ara yüzeyinde belirgin bir difüzyon tabakası oluşmamıştır. Bu nedenle sadece dış katman ve TZM ana metal sertlik değerleri verilmiştir. Numunelerin dış katman sertlik değerleri sırasıyla 13,8 ve 13,6 olarak ölçülmüştür. 5 dk ve 10 dk sinterlenen numunelerin yüzey sertliklerinde önemli bir fark olmamıştır. Bu numunelerin dış katmanlarının XRD ile yapılan faz analizinde Al_2O_3 ve Si esaslı olduğu tespit edilmiştir ve ölçülen sertlik değerleri Al_2O_3 (teorik sertlik: 15 GPa) ve Si'nin (teorik sertlik: 9,5) teorik sertlik değerleri ile uyumludur.

Her iki parametrede üretilen numunelerin ana metal sertlik değerleri benzer şekilde 2,3 GPa olarak ölçülmüştür. 2. grupta üretilen numunelerin üst katmandan difüzyon sebebiyle ana metal sertlik değerlerindeki artış 3. grup numunelerde de gözlemlenmiştir.

6.6 Kompozitlerin Mikroyapı Karakterizasyonu

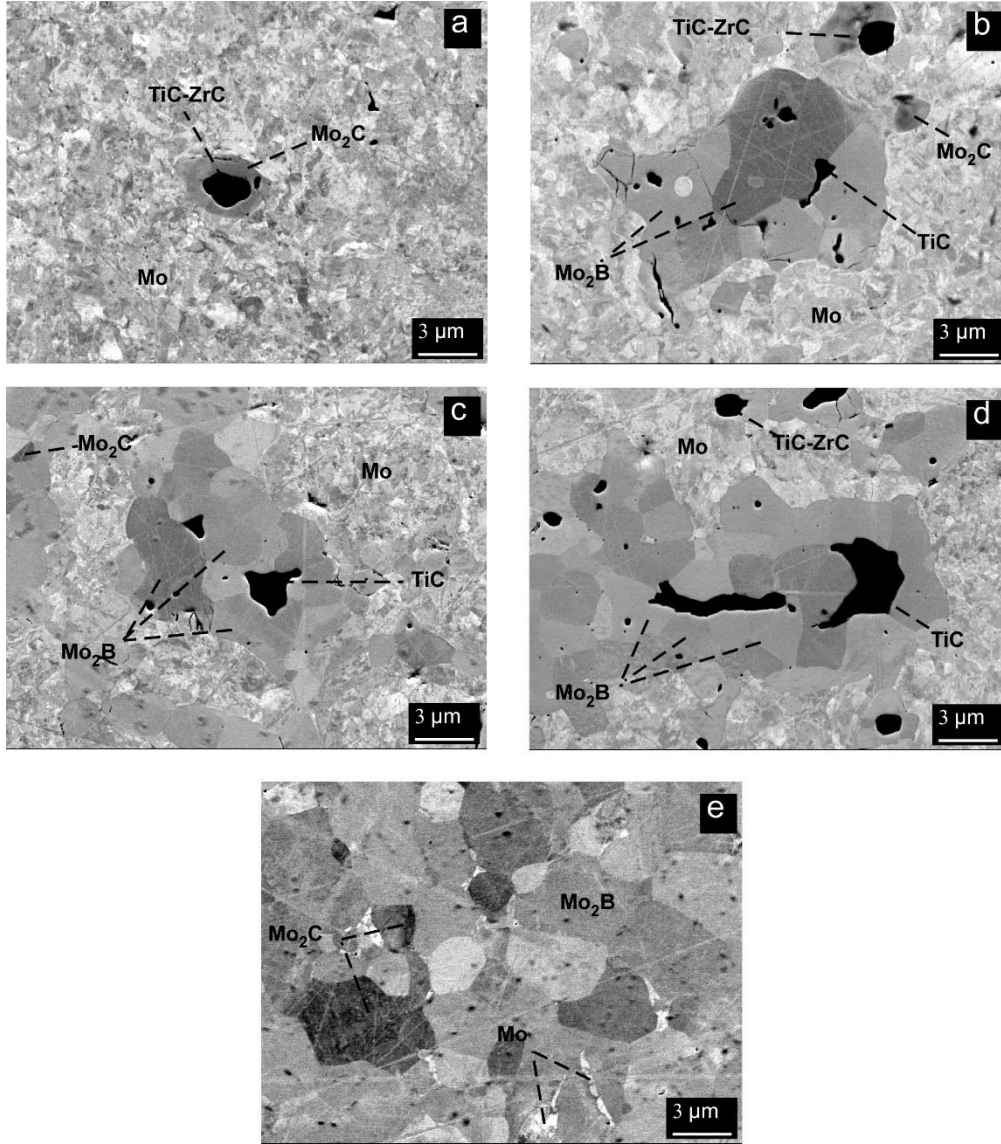
Başlangıç TZM tozuna B_4C dispersiye edilerek sinterlenen numunelerin (1. grup) parlatılmış mikroyapı görüntüleri Şekil 6.17'de verilmiştir.

Yapı içerisinde oluşan farklı fazların tespiti için görüntüler geri saçılımlı elektron (BSE) dedektörü kullanılarak alınmıştır ve elementel kompozisyonların belirlenmesi için enerji dağılım spektrometresi (EDS) kullanılmıştır. Monolitik TZM numunesinde (Şekil 6.17) Mo matriks içerisinde çökelmiş TiC , ZrC ve Mo_2C esaslı karbürler tespit edilmiştir. BSE görüntülerinde molibden matriks tek bir kontrasta sahip değildir. Bu durumun sebebi sinterleme esnasında alaşımlama elementlerinin Mo kafes yapısı içerisine farklı oranlarda girerek farklı fazların oluşması olabilir. Belirli bir sıcaklıktan sonra molibdenin saf halde kalamayacağı deneysel çalışmalardan önce FactSage programı kullanılarak yapılan termodinamiksel hesaplamalarda tespit edilmişti.

Literatürde benzer çalışma olarak Majumdar ve çalışma ekibinin yapmış olduğu araştırmada $\text{Mo}_{0,6}\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,02}\text{C}$ alaşımı mekanik alaşımlama ile hazırlanmış ve sıcak izostatik pres ile şekillendirilmiştir. Sinterleme sonrasında yapı içerisinde hekzagonal ($\text{Mo}_{0,54}\text{Ti}_{0,45}\text{C}$) ve ortorombik ($\text{Mo}_{0,72}\text{Ti}_{0,28}\text{C}$) gibi termodinamiksel olarak mümkün kompleks molibden-titanyum esaslı bileşikler tespit edilmiştir [18].

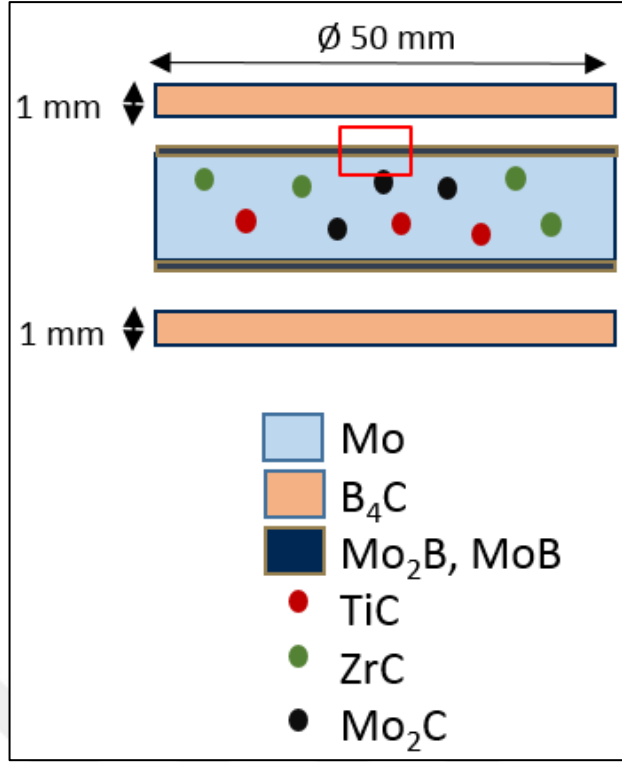
B₄C ilavesi yapıldıkça yapı içerisinde Mo₂B esaslı fazların oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 6.17(b-e)). Oluşan Mo₂B fazının miktarı B₄C ilavesinin artmasıyla artış göstermiştir. Bu durum hem termodinamiksel hesaplamalarda hem de XRD analizlerinde tespit edilmiştir.

Alaşım elementlerinin reaksiyonu sonucu oluşan TiC ve ZrC de genel olarak kompleks halde bir arada tespit edilmiştir.



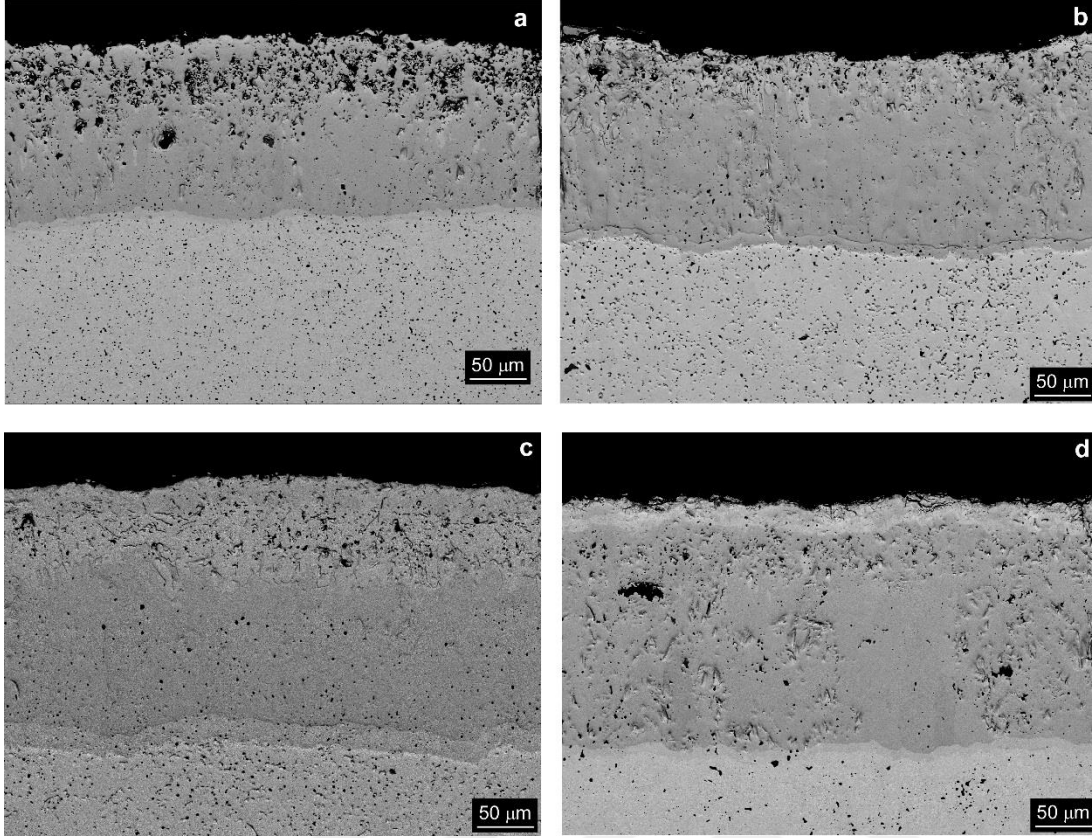
Şekil 6.17 : 1. grup numunelere ait mikroyapı görüntüleri: (a) monolitik TZM, (b) %0,5 B₄C, (c) %1 B₄C, (d) %2 B₄C ve (e) %5 B₄C ilavesi.

2. grup numunelerin mikroyapı incelemeleri yüzeyde oluşan koruyucu borür tabakasını ve ara yüzeyi detaylı değerlendirebilmek için kesitten yapılmıştır. Numunelerin inceleme yapılan bölgesi Şekil 6.18’de verilen şematik görünümde kırmızı çerçeve ile gösterilmiştir.



Şekil 6.18 : 2. grup numunelerin mikroyapı incelemesi yapılan bölge.

Farklı basınç (40-60 MPa) ve bekleme sürelerinde (5-15 dk) üretilen numunelerin bu bölgelerden alınan mikroyapı görüntüleri Şekil 6.19’da verilmiştir. Mo-B esaslı koruyucu katman ve ana metal açıkça fark edilebilmektedir. TZM ana matriks açık renkli, Mo-B esaslı koruyucu katman ise koyu renklidir. Koruyucu katmanın kalınlığı ve porozite miktarı sinterleme parametresine göre farklılık göstermektedir. Şekil 6.19 (a)’da 5 dk-40 MPa, (b)’de 10 dk-40 MPa, (c)’de 15 dk-40 MPa ve (d)’de 10 dk-60 MPa sinterleme koşullarında üretilen numunelere ait görüntüler verilmiştir. Borür esaslı katmanın ortalama kalınlığı TZM-B-5-40, TZM-B-10-40, TZM-B-15-40, TZM-B-10-60 kodlu numuneler için sırasıyla ortalama $137\pm12\ \mu\text{m}$, $153\pm8\ \mu\text{m}$, $211\pm14\ \mu\text{m}$ ve $214\pm11\ \mu\text{m}$ ’dir. Katman kalınlığı bekleme süresi ve basınçla birlikte artış göstermiştir. En fazla kalınlık ortalama $214\ \mu\text{m}$ ile 60 MPa basınç altında 10 dakika boyunca sinterlenen numune ile elde edilmiştir.



Şekil 6.19 : 2. grup numunelere ait kesitten alınan mikroyapı görüntüleri: (a) TZM-B-5-40, (b) TZM-B-10-40, (c) TZM-B-15-40, (d) TZM-B-10-60.

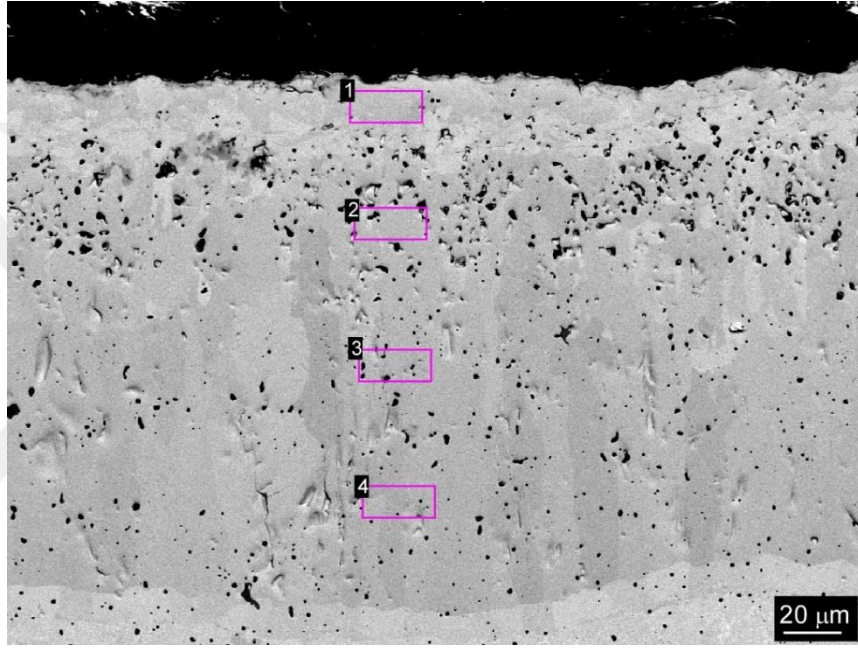
Spark plazma sinterleme, borürleme için gerekli aktivasyon enerjisini azaltan ve prosesi iyileştirebilen bir sistemdir [45]. Bor atomları darbeli akım ile aktive olup ana metale doğru difüz olabilir. Hem difüzyon hem de faz dönüşümü sinterleme esnasında borür tabakasında gerçekleşir. Yüksek bor konsantrasyonu bor atomlarının difüzyonunu ve borca zengin molibden fazının oluşumunu tetikler [48]. Borür tabakasının kalınlığı ve mikroyapısal özellikleri bor atomlarının borürleme ajanından ana metale doğru difüzyonuna bağlıdır. Basınç ve bekleme süresi artırıldığında difüzyonun da buna bağlı olarak artma potansiyeli vardır. Yüzeyde oluşan tabakanın kalınlığı bekleme süresi ile birlikte lineer olarak artar [65]. Borür tabakasının kalınlığı şu şekilde tanımlanabilir [45], [49]:

$$d^2 = Dt \quad (6.1)$$

Denklem 6.1’de d borür tabakasının kalınlığı (cm), t süre (s), D büyüme hız sabitidir. Sabit sıcaklıkta artan süre ile tabakanın kalınlığı artırılabilir. Aynı basınç altında bekleme süresi 5 dk’dan 15 dk’ya çıkartıldığında yüzeyde oluşan borür tabakasının kalınlığı 137 µm’den 211 µm’ye yükselmiştir.

İlave olarak, TZM alaşımı ve borürleme ajanı başlangıçta toz formundadır. Basıncın artırılması partiküller arasındaki temas noktalarındaki basıncı da artırır ve bu durum difüzyon için imkan sağlar. İlave basınç kullanımı difüzyon için itici güç olarak davranır. Çalışma kapsamında basıncın 40 MPa'dan 60 MPa'ya yükselmesiyle borür tabakasının kalınlığı 153 μm 'den 214 μm 'ye yükselmiştir.

Borür tabakasında bor, karbon ve molibden atomlarının değişimini incelemek için TZM-B-10-60 kodlu numunenin kesitinde elementel analiz çalışması yapılmıştır. Analiz alınan dört farklı bölge Şekil 6.20'de verilmiştir.



Şekil 6.20 : TZM-B-10-60 numunesinin kesitinde analiz alınan bölgeler.

Borür tabakasının dört farklı bölgesinden ve numunenin yüzeyinden alınan elementel analiz sonuçları da Çizelge 6.6'da verilmiştir.

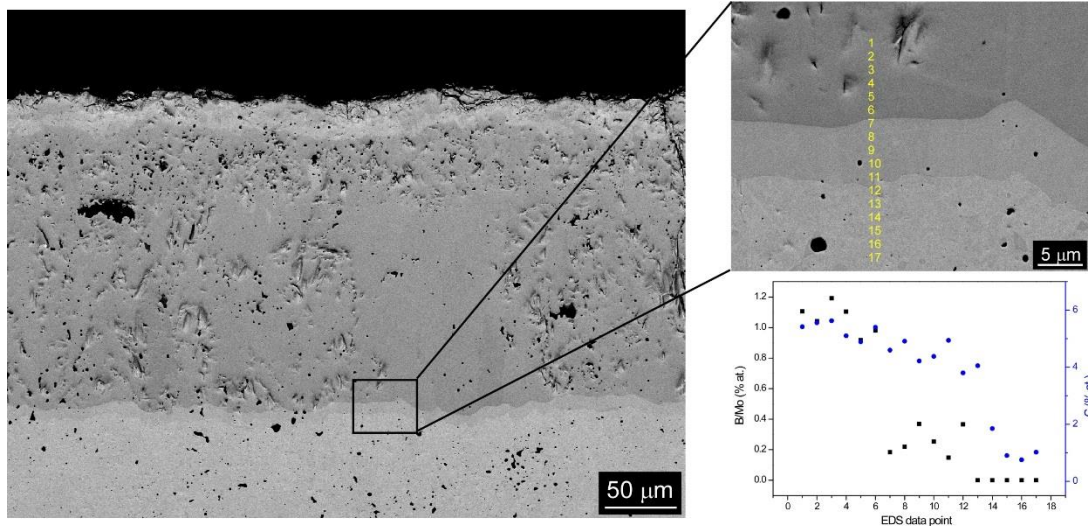
Çizelge 6.6 : TZM-B-10-60 numunesine ait elementel analiz sonuçları.

Bölge	C (at.%)	B(at.%)	Mo (at.%)
Yüzey	72,43	1,11	26,46
1	68,11	2,25	29,60
2	34,57	35,81	29,61
3	18,78	42,97	38,24
4	8,41	47,23	44,36

Numunenin yüzeyi ve 1. bölge (yüzeyin hemen altı) hemen hemen aynı oranda karbon içermektedir. Yüksek oranda karbon içeriği XRD analiz sonuçlarında tespit edilen

karbon esaslı Mo_2BC fazının bu bölgede oluştuğunu da teyit etmektedir. Ancak karbon oranı yüzeyden ana metale indikçe azalmaktadır, Mo ve B'nin atomik yüzde oranları birbirine yaklaşmaktadır. Bu durum 2. bölgeden sonra MoB fazının oluştuğunu göstermektedir.

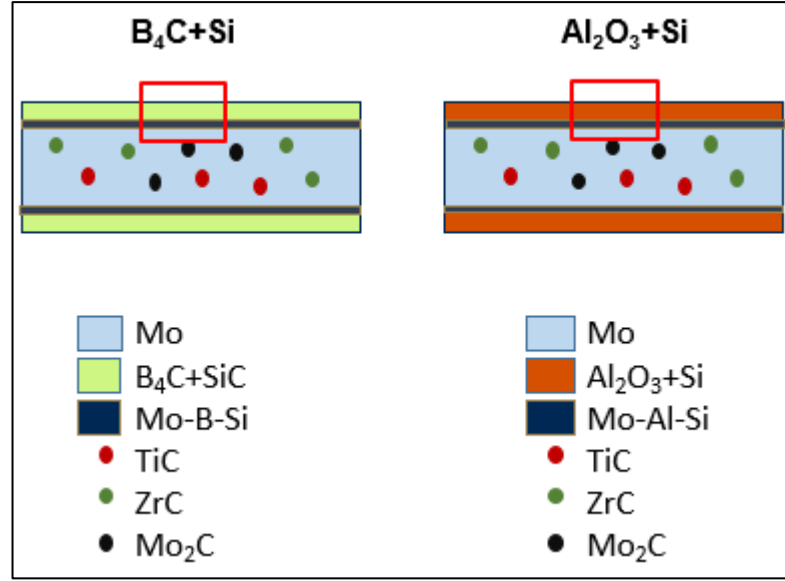
Yapılan detaylı incelemeler neticesinde borür tabakası (üst katman) ile TZM ana metali arasında yaklaşık 12 μm kalınlığında ince bir tabakanın daha oluştuğu tespit edilmiştir. Bu tabakaya ait yüksek büyütmede alınan mikroyapı görüntüsü Şekil 6.21'de verilmiştir. Benzer tabaka oluşumu literatürde tungstenin borürlendiği çalışmada da görülmüştür. Yazarlar bu tabakayı taban ile borür esaslı üst katman arasında oluşan ve tam olarak tanımlanamayan bir tabaka olarak ifade etmiştir [48].



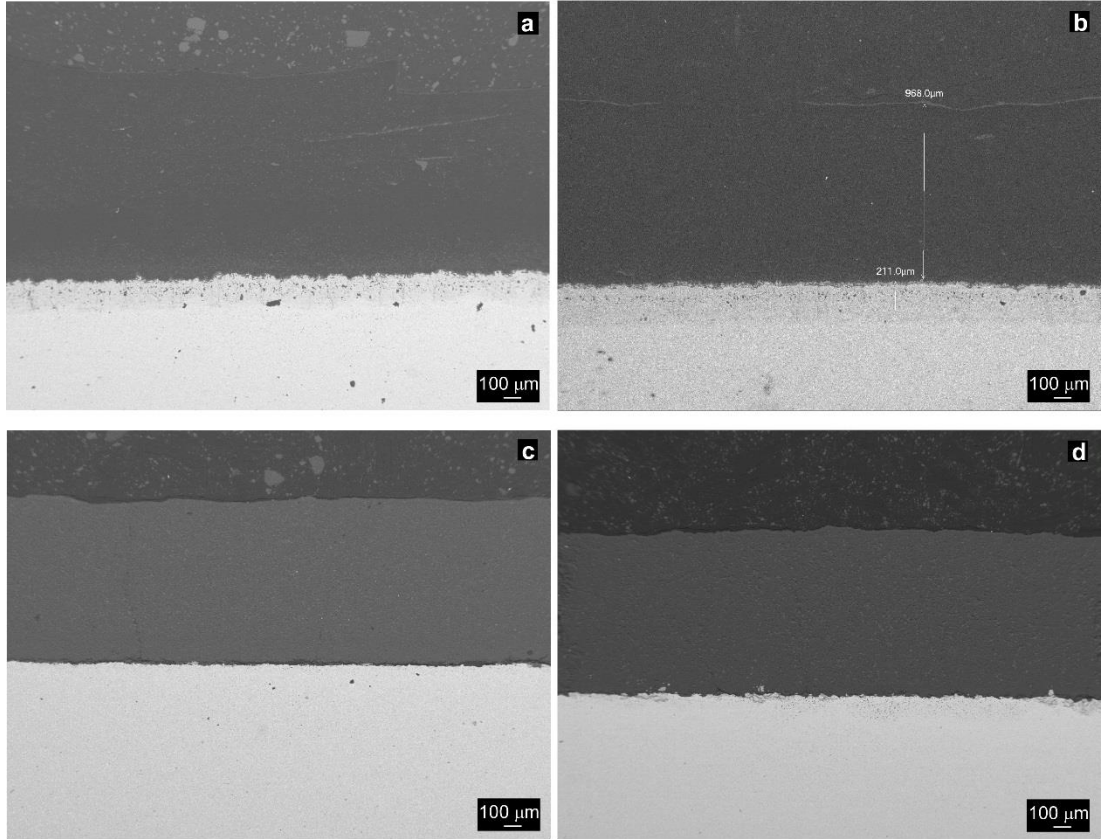
Şekil 6.21 : Ara katmanın detaylı görüntüsü ve atomik olarak B/Mo oranının değişimi.

Bu bölge için uygulanan detaylı elementel analiz sonuçlarına göre B/Mo atomik oranı yaklaşık olarak 1:2'dir. Bu ince tabakada oluşan fazın Mo_2B esaslı olduğu ve üst katman ile ana metal arasında bağ katmanı olarak görev yaptığı düşünülmektedir. İlave olarak karbon oranı da üst katmandan ana metal doğru kademeli olarak azalma göstermiştir (Şekil 6.21). Şekil 6.20'de verilen bölgelerde de 1. bölgeden 4. bölgeye doğru azalma gösteren karbon oranı sistemdeki karbon kaynağının borürleme ajanı olduğunu ve sinterleme esnasında difüzyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

3. grup altında B_4C -Si ve Al_2O_3 -Si ilaveli sandviç sistemiyle üretilen numunelere ait mikroyapı görüntüleri Şekil 6.22'de numunelerin şematik görünümü üzerinde kırmızı çerçeve ile gösterilen alandan alınmıştır. Mikroyapı görüntüleri de Şekil 6.23'te verilmiştir.



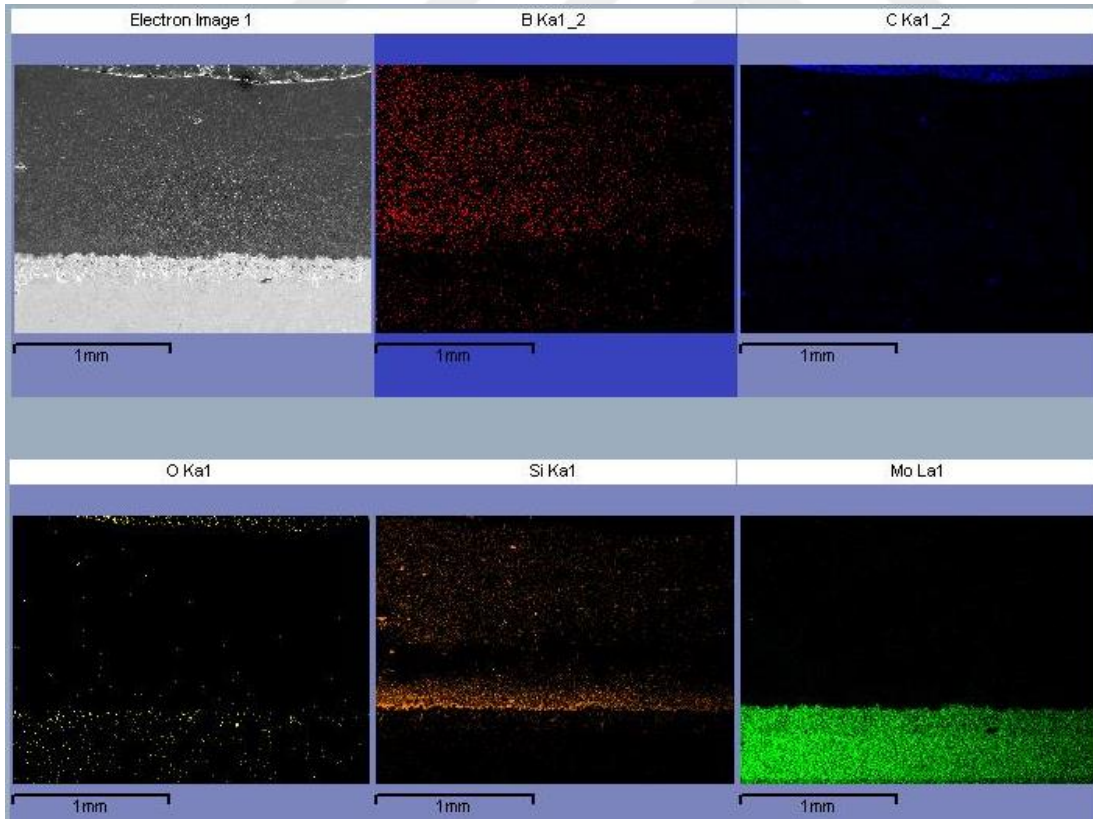
Şekil 6.22 : 3. Grup numunelerin mikroyapı incelemesi yapılan bölgesi.



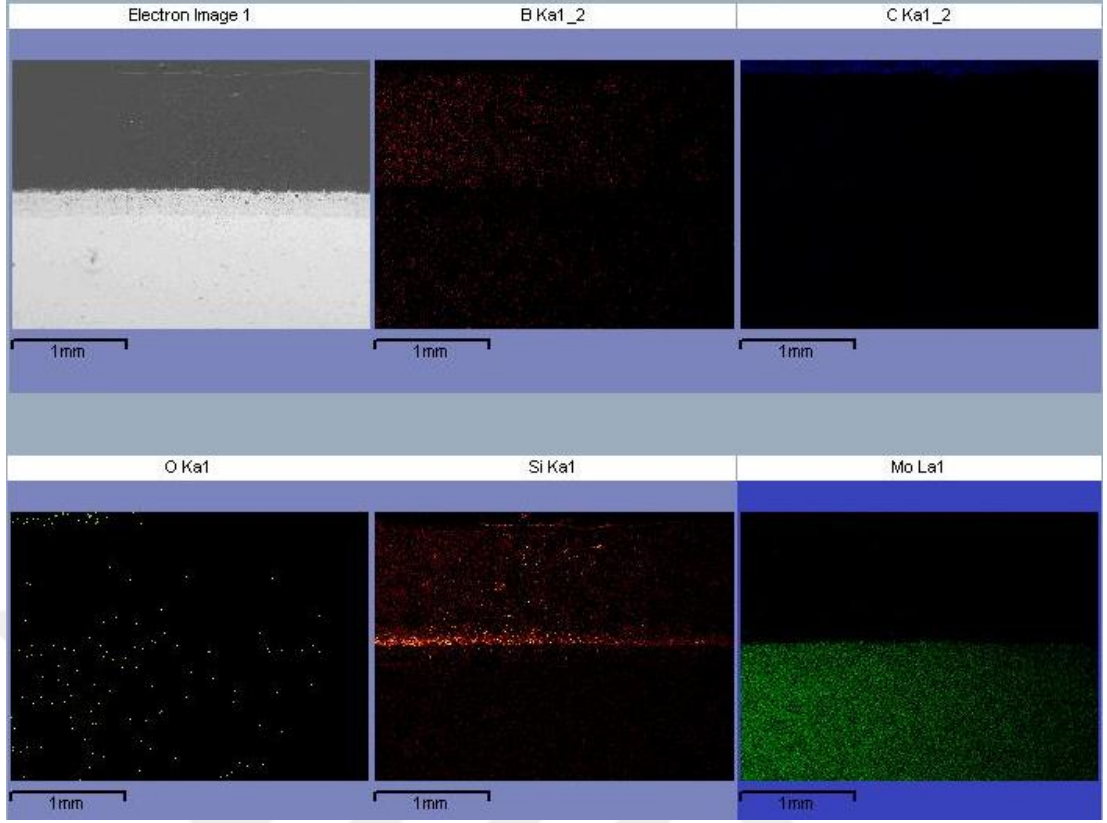
Şekil 6.23 : 3. Grup numunelere ait kesitten alınan mikroyapı görüntüleri: (a) TzM-B₄C-Si-5, (b) TzM-B₄C-Si-10, (c) TzM-Al₂O₃-Si-5, (d) TzM-Al₂O₃-Si-10.

“Deneysel Çalışmalar” başlığı altında anlatıldığı üzere 3. grup numunelerde 2. grup numunelerden farklı olarak sinterlenen üst katman (B₄C-Si veya Al₂O₃-Si) ana metalden (TzM) ayrılmamış ve şematik olarak Şekil 6.22’de de gösterildiği gibi sandviç tipinde numuneler üretilmiştir.

B₄C ve Si karışımları ile paketlenen numunelerde üst katmanın kalınlığı TZM-B₄C-Si-5 ve TZM-B₄C-Si-10 kodlu numuneler için sırasıyla 1073 ±16 µm ve 968 ±11 µm olarak ölçülmüştür. Bu dış katmanın x-ışınları difraksiyonu yöntemi ile yapılan analizlerden alınan sonuçlara göre B₄C ve SiC esaslı olduğu “6.4 Kompozitlerin Faz Analizleri” isimli bölümde detaylı bir şekilde anlatılmıştır. B₄C ve Si katkılı numunelerde dış katman ve ana metal arasında belirgin bir difüzyon tabakası oluşmuştur. Bu difüzyon tabakasının kalınlığı da ortalama 145 µm (TZM-B₄C-Si-5) ve 211 µm (TZM-B₄C-Si-10) olarak ölçülmüştür. 10 dakika sinterlenen numune için dış katmanın 5 dakika sinterlenen numuneye göre daha az olmasının sebebi artan süre ile birlikte difüzyon katmanının kalınlaşmasıdır. Sinterleme esnasında dış katmanı oluşturan bileşimden bu tabakaya doğru kütle transferi gerçekleşmiştir. Ara yüzeyde oluşan difüzyon tabakasının içeriği ise Mo-B-Si esaslı kompleks fazlardan oluşmaktadır. Genel olarak elementel dağılımı görmek için enerji dağılım spektrometresi ile haritalama yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.24 ve 6.25’te verilmiştir.



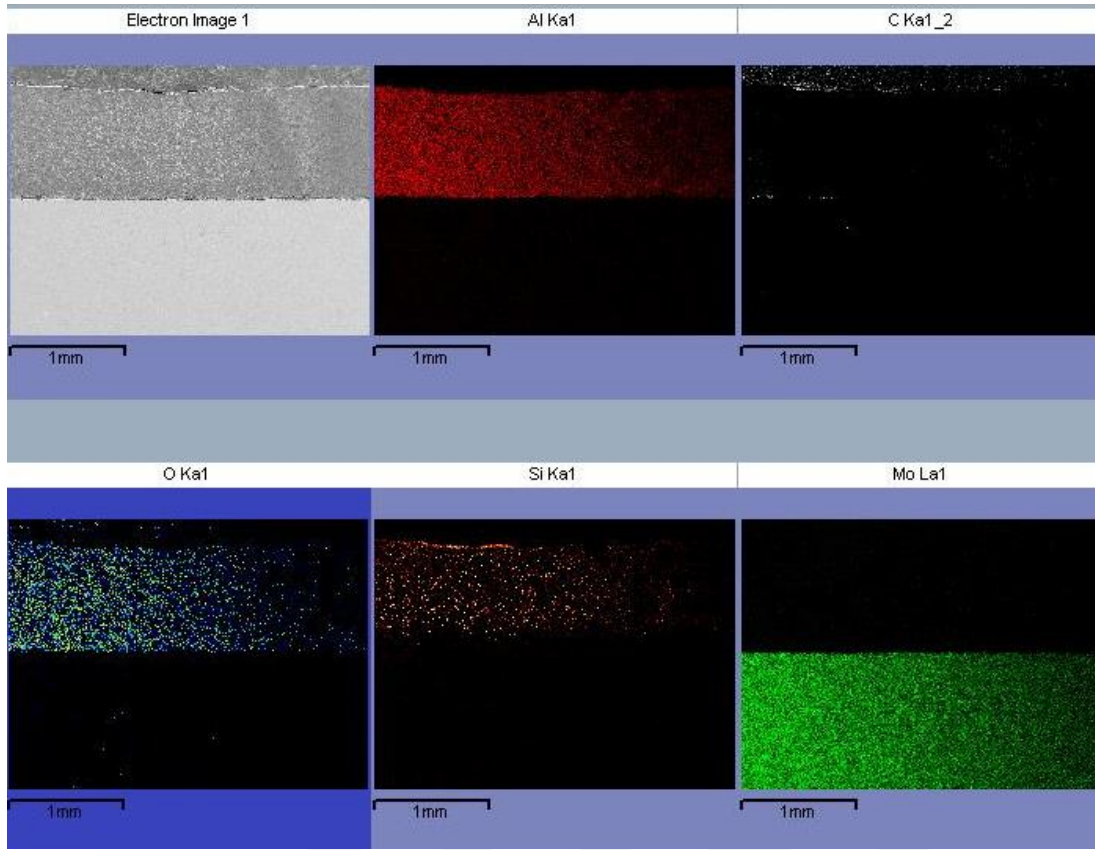
Şekil 6.24 : TZM-B₄C-Si-5 kodlu numunenin EDS haritalama sonuçları.



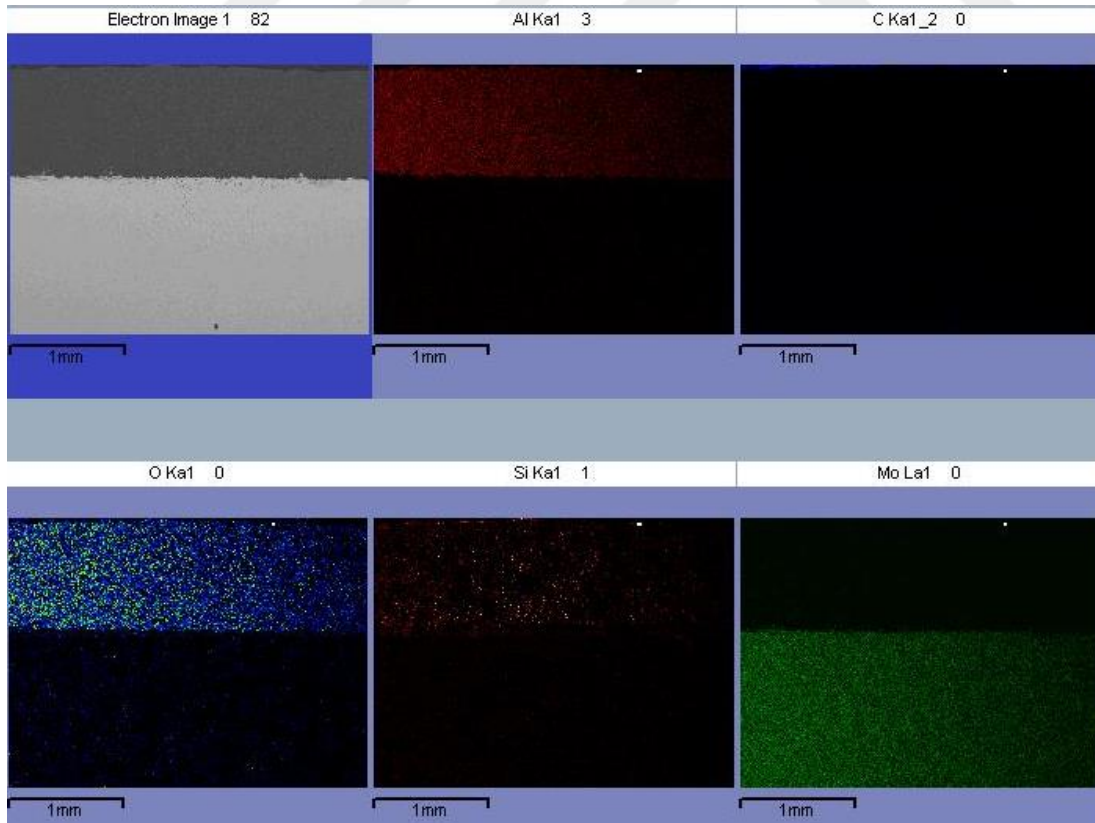
Şekil 6.25 : TzM-B₄C-Si-10 kodlu numunenin EDS haritalama sonuçları.

Elementel dağılım sonuçları incelendiğinde B ve C atomlarının koruyucu üst katmanda homojen bir şekilde dağıldığı Si atomlarının ise genel olarak difüzyon bölgesi olarak isimlendirilen bölgede toplandığı görülmektedir. Chakraborty ve ekibinin yapmış olduğu çalışmada belirttiği gibi Mo-Si esaslı bileşiklerin difüzyon tabakası olarak ara yüzeyde oluşması bu bölgede kuvvetli bir bağ katmanı oluşturmaktadır.

Al₂O₃ ve Si karışımları ile paketlenen numunelerde ise üst katmanın kalınlığı TzM-Al₂O₃-Si-5 ve TzM-Al₂O₃-Si-10 kodlu numuneler için sırasıyla 916 ±12 µm ve 902 ±13 µm olarak ölçülmüştür. Al₂O₃ ve Si ilavesi yapılan numunelerde B₄C ve Si ilavesinde olduğu gibi belirgin bir difüzyon tabakası oluşmamıştır. Bu numunelerin elementel haritalama sonuçları Şekil 6.26 ve Şekil 6.27’de verilmiştir.



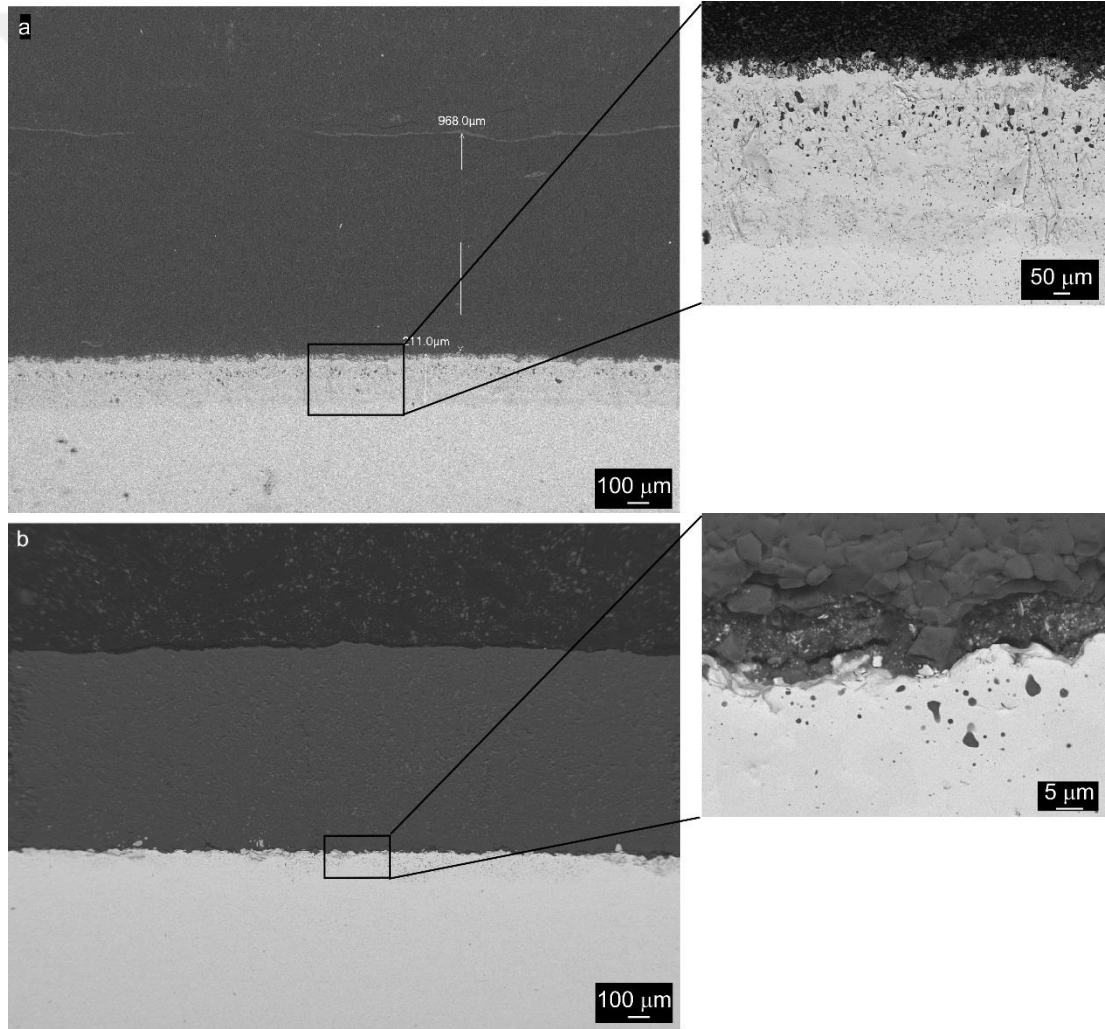
Şekil 6.26 : TZM-Al₂O₃-Si-5 kodlu numunenin EDS haritalama sonuçları.



Şekil 6.27 : TZM-Al₂O₃-Si-10 kodlu numunenin EDS haritalama sonuçları.

Al, O ve Si atomları dış katmanda homojen bir şekilde dağılmıştır. B₄C-Si ilavesi yapılan numunelerden farklı olarak Si atomları ara yüzeye doğru ilerleyip o bölgede yoğunlaşma göstermemiştir. Al₂O₃-Si ilavesinin yapıldığı numunelerde yaklaşık 10 µm kalınlığında bir difüzyon bölgesi oluşmuştur. Bu durumun sebebi Si atomlarının B₄C içerisindeki difüzyon hızının Al₂O₃ içerisindeki difüzyon hızından daha düşük olması olabilir.

3. grup olarak üretilen sandviç tipi sistemlerde B₄C-Si ve Al₂O₃-Si bileşimleri için dış tabaka ve ara yüzeyde farklılık olsa da ana metal ile üst katman arasında bir ayrılma gözlemlenmemiştir. Her iki sistem için de ara yüzeylerin detaylı mikroyapı görüntüsü Şekil 6.28’de verilmiştir.



Şekil 6.28 : TZM-dış katman arayüzeyi: (a) TZM-B₄C-Si-10, (b) TZM-Al₂O₃-Si-10.

TZM-B₄C-Si içerikli numune (Şekil 6.28 (a)) için ara yüzey, kalınlığı yaklaşık 211 µm olan difüzyon tabakasından oluşmuştur. Bu bölgeye Si atomlarının difüzyonu gerçekleşerek Mo-Si-B esaslı bileşikler oluşmuştur. TZM-Al₂O₃-Si numunesi için ise

dış katman ve ana metal arasındaki geçiş bölgesi yaklaşık 10 µm kalınlığındaki bir tabakadan oluşmaktadır. Bu bölgede Şekil 6.27’de verilen elementel haritalama sonuçlarından anlaşılabacağı üzere belirli bir bileşenin yoğunlaşmasından ziyade Mo-Al-Si atomlarının homojen olarak dağılımı sonucu ikili ve üçlü bileşikler oluşmuştur.

6.7 Kompozitlerin Oksidasyon Davranışları

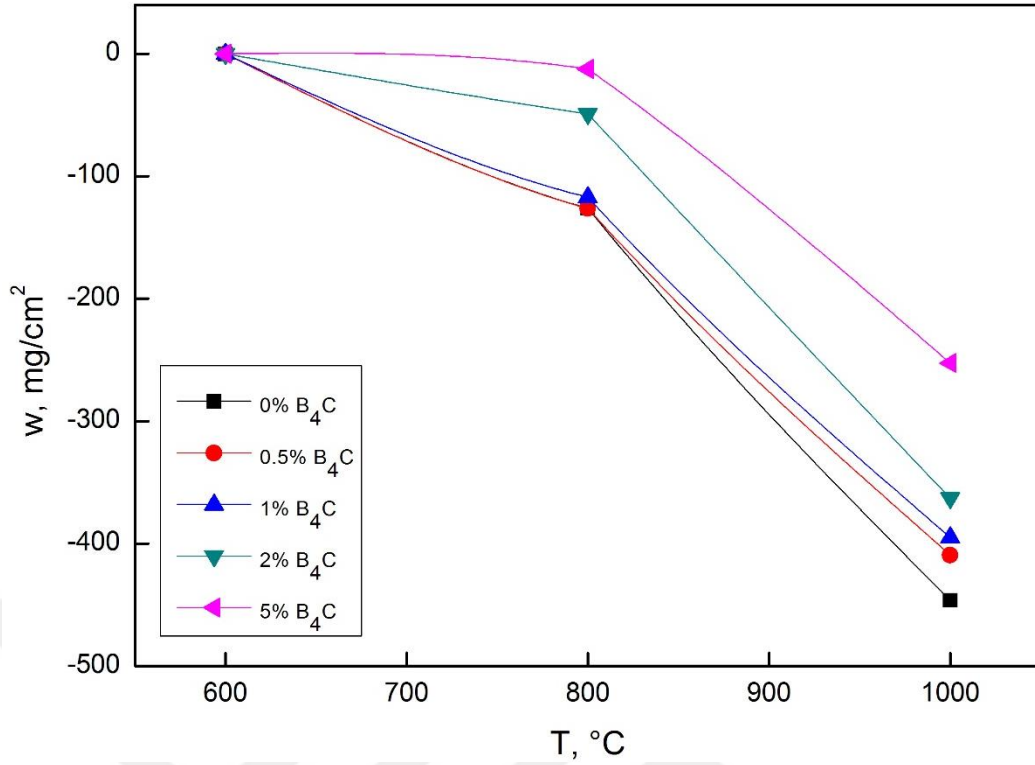
Üretimleri gerçekleştirilen numunelerin oksidasyon testleri 600-1000 °C sıcaklık aralığında 60 dakika süre ile normal atmosfer altında çalışan fırınlarda gerçekleştirilmiştir. Molibden ve molibden esaslı alaşımlar yüksek sıcaklıkta koruma olmadığı durumda oksidasyon sonucu ağırlık kaybına uğradığı için numunelerin ağırlık değişimi büyük önem arz etmektedir. Bu kapsamda numunelerin test öncesi ve sonrası ağırlıkları ölçülerek spesifik ağırlık değişimleri hesaplanmıştır ve mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

1. grup numuneler için 600, 800 ve 1000 °C’de yapılan oksidasyon testi sonrası numunelerin spesifik ağırlık değişimleri Çizelge 6.7’de verilmiştir.

Çizelge 6.7 : 1. grup numunelerin oksidasyon testi sonrası spesifik ağırlık değişimleri.

Test Sıcaklığı (°C)	Spesifik Ağırlık Değişimi (mg/cm ²)				
	TZM-0B ₄ C	TZM-0,5B ₄ C	TZM-1B ₄ C	TZM-2B ₄ C	TZM-5B ₄ C
600	+0,03	+0,03	+0,02	+0,02	+0,01
800	-126,13	-126,23	-117,13	-48,89	-12,39
1000	-446,32	-409,25	-394,98	-362,96	-252,63

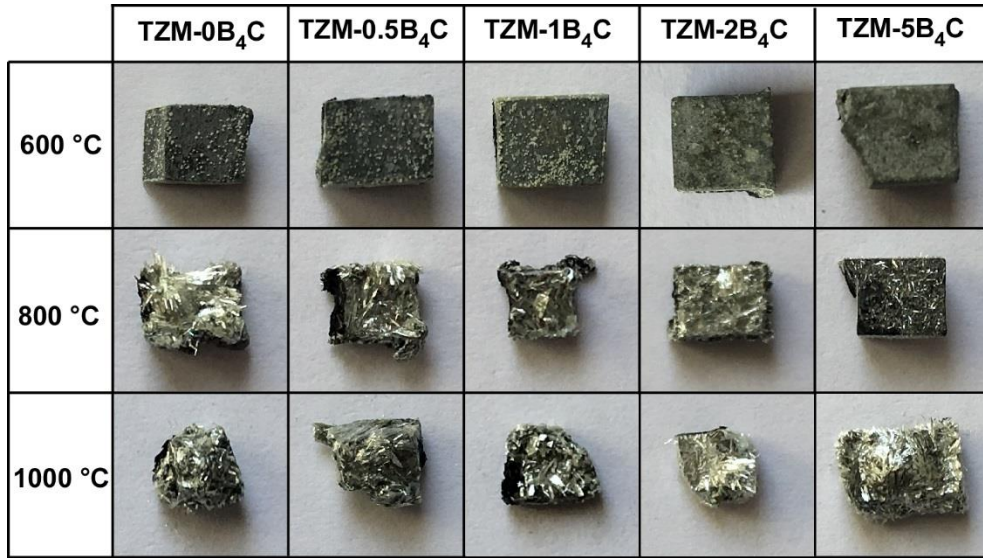
Spesifik ağırlık değişimlerinin grafiksel gösterimi de Şekil 6.29’da verilmiştir. Tüm numunelerin ağırlığı 600 °C’de yapılan test sonrası çok az miktarda artış göstermiştir. 600 °C’de gerçekleşen ağırlık artışı numune yüzeyinde MoO₂ ve diğer oksitlerin (MoO_z, 2<z<3) oluşumundan kaynaklanmış olabilir. Smolik ve ekibi, TZM’nin açık atmosferde oksidasyonu ile ilgili yapmış olduğu çalışmada 650 °C’nin altında MoO₂ ve diğer stokiometrik olmayan oksitler sebebiyle ağırlık artışı olabileceğini raporlamışlardır [14]. 600 °C’nin üstünde B₄C ilaveli numunelerde daha az olmasına rağmen tüm numuneler için ağırlık kaybı başlamıştır.



Şekil 6.29 : 1. grup numunelerin 600-1000 °C aralığındaki spesifik ağırlık değişimi.

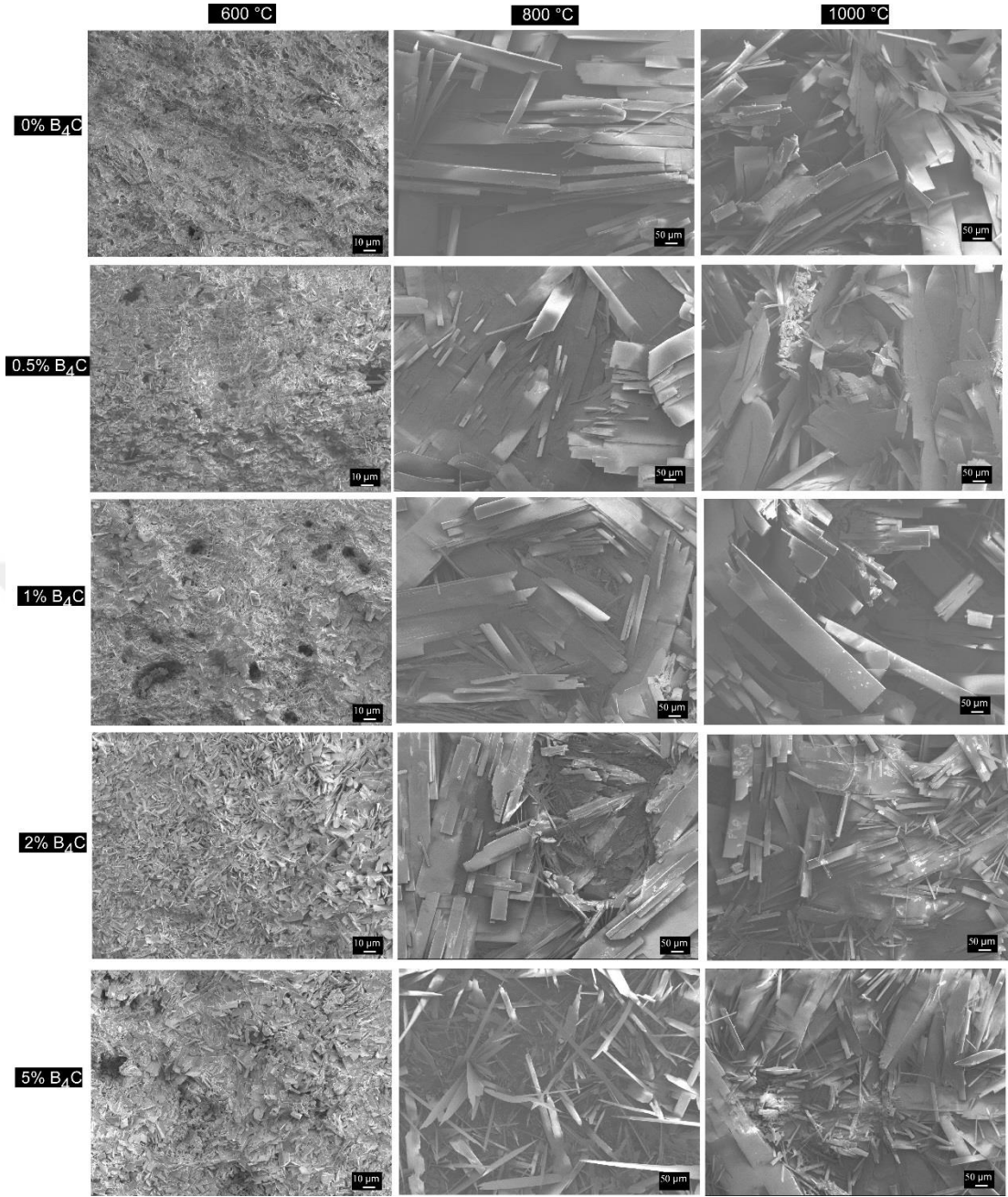
Çizelge 6.8’de verilen değerlere göre 1000 °C’de ağırlıkça %5 B₄C ilave edilen numunede ağırlık kaybı monolitik numuneye göre %43,4 azalmıştır. Yang ve çalışma arkadaşları TZM alaşımının oksidasyon davranışına La ilavesinin etkilerini incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre La ilavesi yapıldıkça ağırlık kaybı azalmış ve oksidasyon direnci artış göstermiştir [30]. Spesifik ağırlık değişimi sonuçlarına göre B₄C ilavesi yapılarak TZM ana yapısı içerisinde oluşturulan Mo₂B fazı oksidasyon direncini artırmıştır.

Test sonrası numunelerin görünümü Şekil 6.30’da verilmiştir. 600 °C’de oksitlenen numunelerinin yüzeyinde az miktarda oksit ürünü oluşmuştur ancak ana yapıda önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. 800 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda numunelerin yüzeyinde MoO₃ (ergime noktası: 795 °C) ve MoO₃-MoO₂ ötektik (778 °C) yapısının ergimesinden dolayı camsı bir faz oluşmuştur. Artan sıcaklıkla birlikte bu uçucu oksitlerin buharlaşması ağırlık kaybına ve yapının deforme olmasına neden olmuştur. Yapıyı olumsuz yönde etkileyen bu durum B₄C ilavesi arttıkça azalmıştır. TZM-5B₄C kodlu numune 800 ve 1000 °C’de uygulanan oksidasyon testleri sonucunda büyük bir oranda bozulmadan korunmuştur.



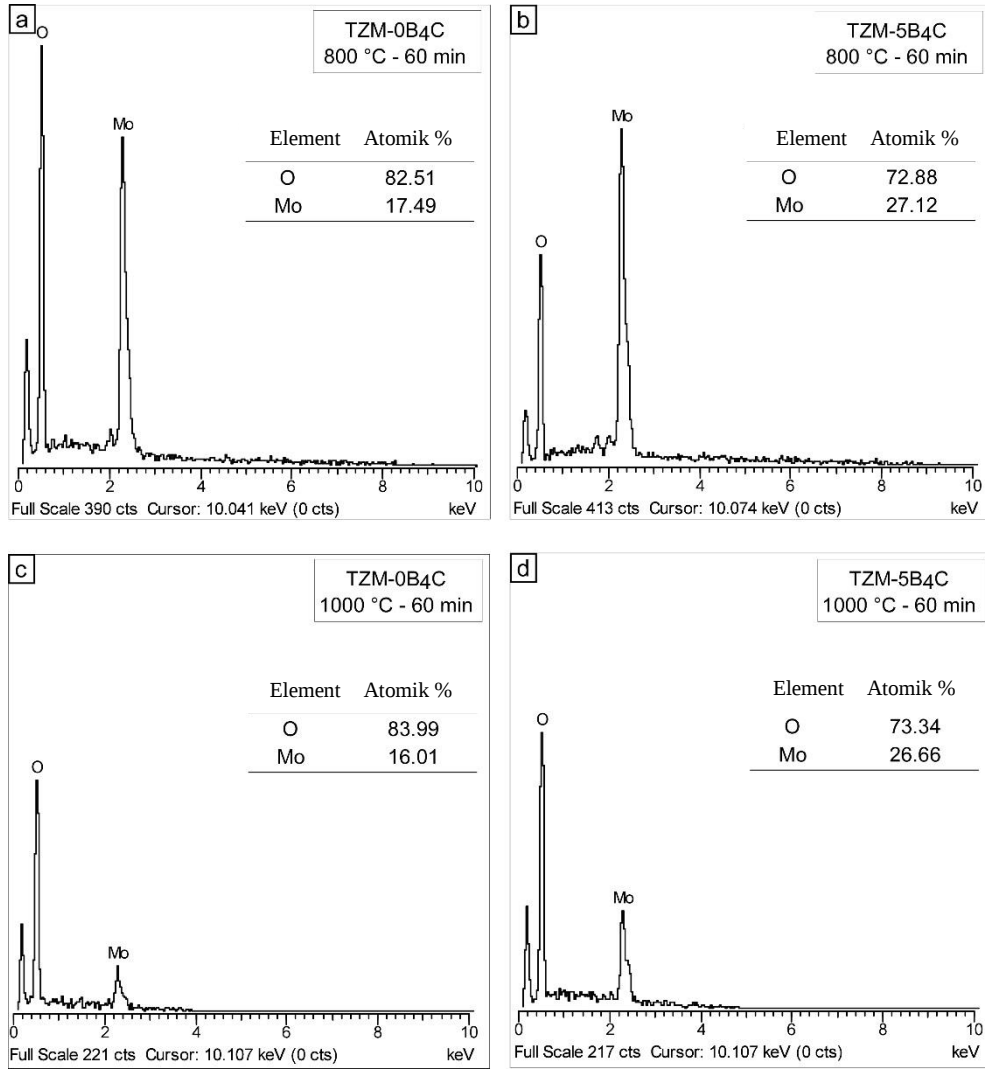
Şekil 6.30 : 1. grup numunelerin oksidasyon testi sonrası görünüşleri.

Test sonrası numune yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 6.31’de verilmiştir. Mikroyapılar incelendiğinde numunelerin yüzeylerinde oksit ürünleri gözlemlenmiştir. Ancak 600 °C’de oksitlenen numunelerin yüzeyleri ile 800 ve 1000 °C’de oksitlenen numunelerin yüzeyleri farklılık göstermiştir. Bu farklılık molibdenin farklı stokiometrilere oksitlerinin oluşumundan kaynaklanmış olabilir. Ağırlık artışına neden olan oksit tipi MoO_z (2<z<3) 600 °C’de oluşmuştur. Ancak, bu sıcaklığın üzerinde ağırlık kaybına neden olan MoO₃ oluşmu gözlemlenmiştir. 800 ve 1000 °C’de oksitlenen numunelerin yüzeyinde karakteristik lamelli MoO₃ yapısı oluşmuştur. Yang ve ekibinin TZM ve TZM-La alaşımları üzerine yapmış olduğu çalışmada da oksidasyon testi sonrası benzer morfolojiye sahip lamelli yapılar tespit edilmiştir [30]. Uçucu MoO₃ fazına ait lamelli yapının konsantrasyonu TZM-5B₄C kodlu numune yüzeyinde monolitik TZM numunesine göre daha azdır. MoO₃ fazının miktarındaki azalma da oksidasyon direncinin arttığının göstergesidir.



Şekil 6.31 : 1. grup numunelerin oksidasyon testi sonrası yüzeylerine ait SEM görüntüleri.

Monolitik TZM ve en az ağırlık kaybının olduğu TZM-5B₄C kodlu numunelerin yüzeylerine uygulanan EDS analizlerinde %atomik olarak O ve Mo oranları tespit edilmiştir. 800 ve 1000 °C’de uygulanan oksidasyon testi sonrası monolitik ve TZM-5B₄C numunelerine ait EDS analiz sonuçları Şekil 6.32’de verilmiştir.



Şekil 6.32 : Oksidasyon testi sonrası yüzeylerin EDS analiz sonuçları: (a) monolitik TZM 800 °C, (b) TZM-5B₄C 800 °C, (c) monolitik TZM 1000 °C, (d) TZM-5B₄C 1000 °C.

800 °C’de uygulanan test sonrası O/Mo oranı monolitik ve TZM-5B₄C numuneleri için sırasıyla 4,71 ve 2,69’dur. 1000 °C’de uygulanan test için ise sırasıyla 5,25 ve 2,75’tir. Sonuçlar oksijen konsantrasyonunun B₄C ilavesi ile birlikte azaldığını göstermektedir ve bu durum da oksidasyon direncini artırma yönünde katkı sağlamaktadır.

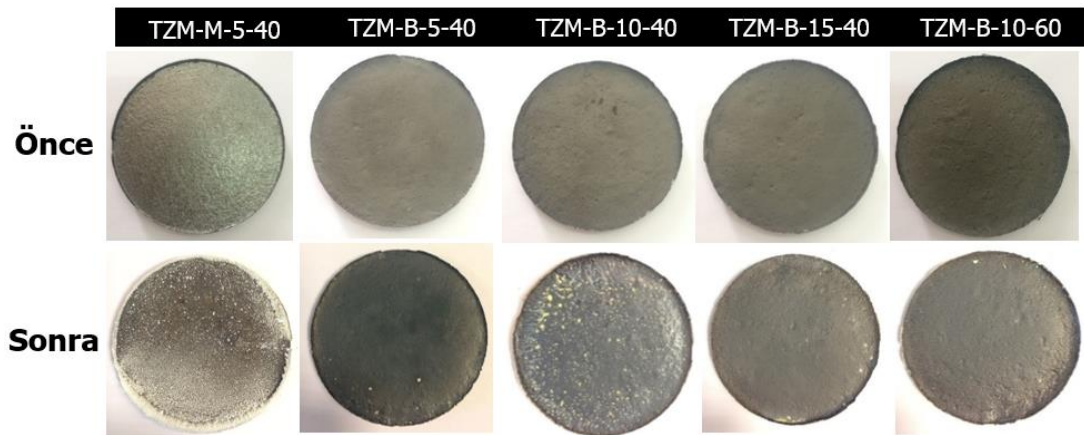
2. grup numunelerin oksidasyon testi sonrası spesifik ağırlık değişimleri Çizelge 6.9’da verilmiştir.

Çizelge 6.8 : 2. grup numunelerin oksidasyon testi sonrası spesifik ağırlık değişimleri.

Test Sıcaklığı (°C)	Spesifik Ağırlık Değişimi (mg/cm ²)				
	TZM-M-5-40	TZM-B-5-40	TZM-B-10-40	TZM-B-15-40	TZM-B-10-60
600	+0,03	+0,02	+0,03	+0,02	+0,02
800	-126,13	-66,42	-64,06	-61,38	-37,22
1000	-446,32	-133,59	-132,87	-132,03	-118,84

Spesifik ağırlık değişimleri 1. grup numunelere benzer şekilde 600 °C için az miktarda artış, 800 ve 1000 °C’de uygulanan testler için ise önemli miktarda kayıp şeklinde olmuştur. Test sıcaklığındaki artış molibdenin oksidasyon hızının sıcaklıkla olan ilişkisini de doğrulamıştır. Ağırlık kaybı sıcaklığın artmasıyla artış göstermiştir. Ancak yüzeyi borürlenmiş numunelerde monolitik TZM numunesine göre daha az ağırlık kaybı olmuştur. Monolitik TZM numunesi için 1000 °C’deki ağırlık değişimi -446,32 mg/cm² iken TZM-B-10-60 numunesi için bu değer 118,84 mg/cm² olmuştur. Yüzeyin borürlenmesi ile ağırlık kaybı yaklaşık %73,4 azalmıştır. Borürlenmiş numuneler arasında ise borür tabakasının kalınlığı ve porozite miktarı sebebiyle az miktarda farklılıklar oluşmuştur. Elde edilen sonuçlara göre borür tabakasının kalınlığı ve mikroyapısı oksidasyon direnci üzerinde önemli bir etkiye sahip değilken borür tabakasının oluşumu açıkça bir katkı sağlamıştır.

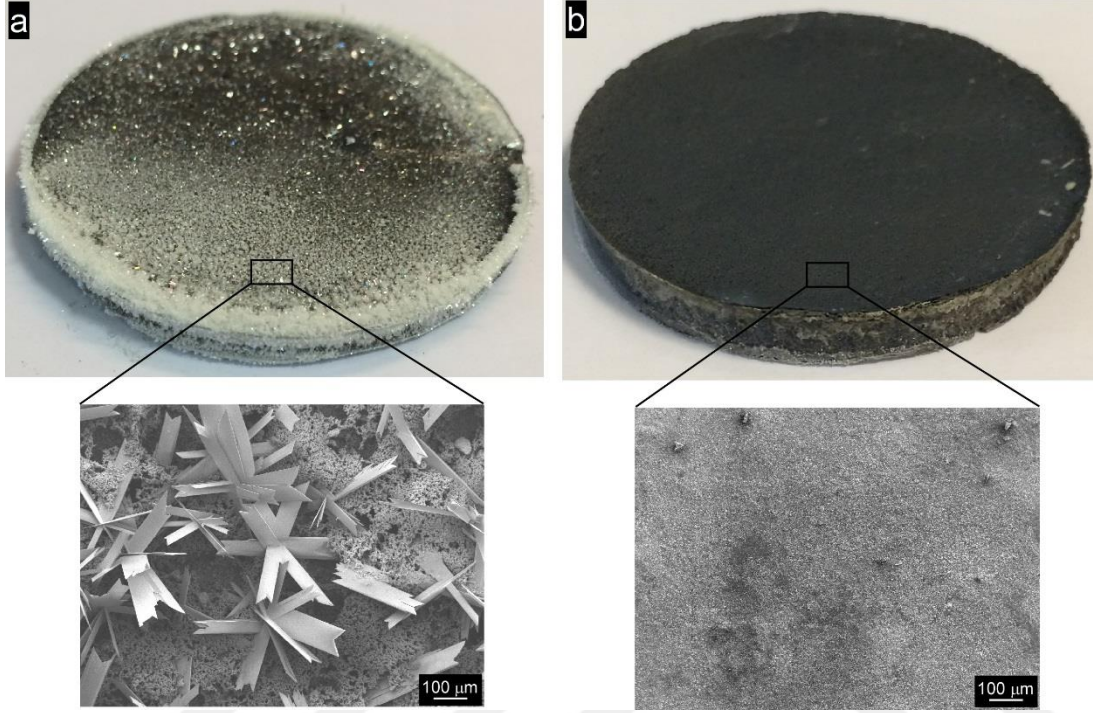
1000 °C’de gerçekleştirilen oksidasyon testi öncesinde ve sonrasında numunelerin görünümleri Şekil 6.33’te verilmiştir.



Şekil 6.33 : 2. grup numunelerin oksidasyon testi öncesi ve sonrası görünümleri.

Test sonrası monolitik numune yüzeyinde camsı bir faz oluşurken yüzeyi borürlenmiş numunelerde benzer bir yapı gözlemlenmemiştir. Ayrıca test sonrası borürlü yapılarda

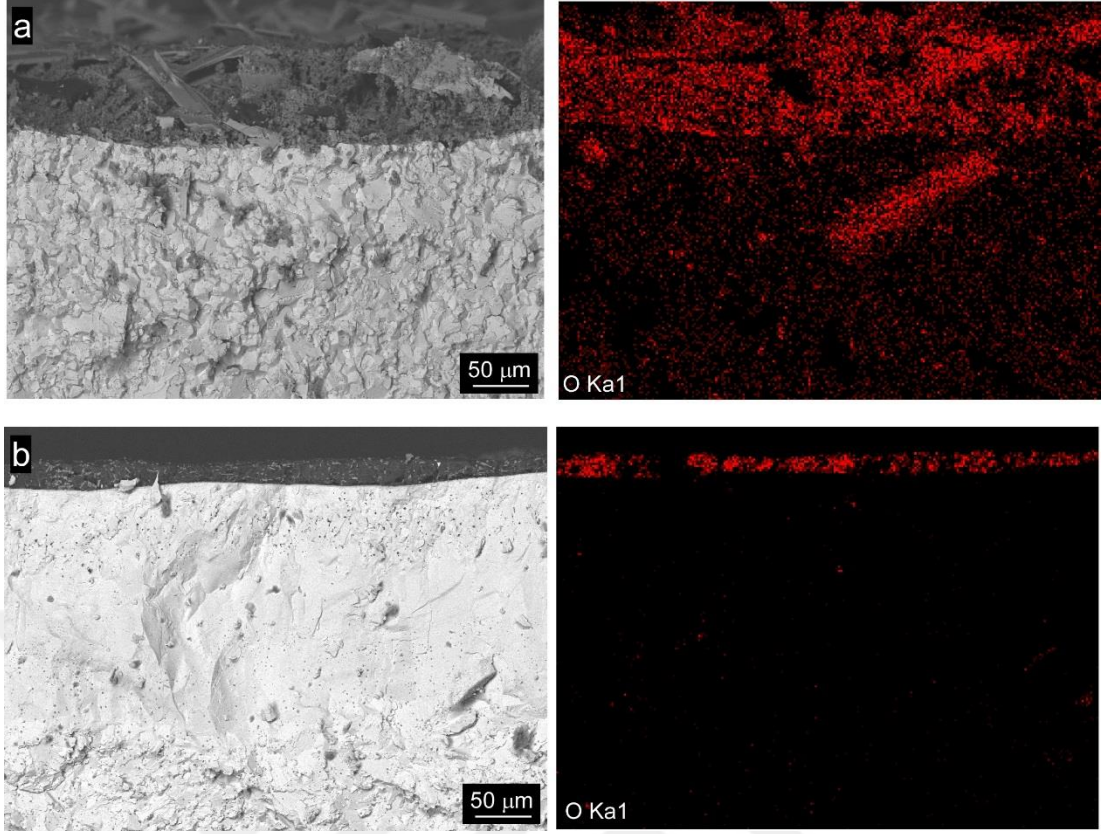
çatlama ya da koruyucu katmanın yüzeyden ayrılması gibi bir durum gerçekleşmemiştir. 1000 °C’deki oksidasyon testi sonrası monolitik numune yüzeyi ile en yüksek oksidasyon direncine sahip numunenin yüzeyleri Şekil 6.34’te detaylı bir şekilde karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.34 : Oksidasyon sonrası yüzeyin mikroyapısı: (a) TZM-M-5-40, (b) TZM-B-10-60.

Ağırlık kaybı sonucu monolitik numunenin kalınlığındaki azalma açık bir şekilde görülebilmektedir. Monolitik numunenin kalınlığında önemli bir azalma meydana gelirken, yüzeyi borürlenmiş numune kısmen korunmuştur. İlave olarak yüzeylerinde oluşan mikroyapı da morfolojik açıdan farklılık göstermektedir. Monolitik numunenin yüzeyinde 1. grup malzemelerin oksidasyon sonuçları verilirken detaylı bir şekilde açıklanan camsı faz (lamelli) oluşurken yüzeyi borürlenmiş malzemedaki bu tarz bir yapıya rastlanmamıştır.

Aynı numunelerin kesit görüntüleri ve görüntü alınan bölgeye uygulanan elementel haritalama (oksijen atomu için) sonuçları 6.35’te verilmiştir.



Şekil 6.35 : Oksidasyon sonrası kesit mikroyapısı ve elementel haritalama: (a) TZM-M-5-40, (b) TZM-B-10-60.

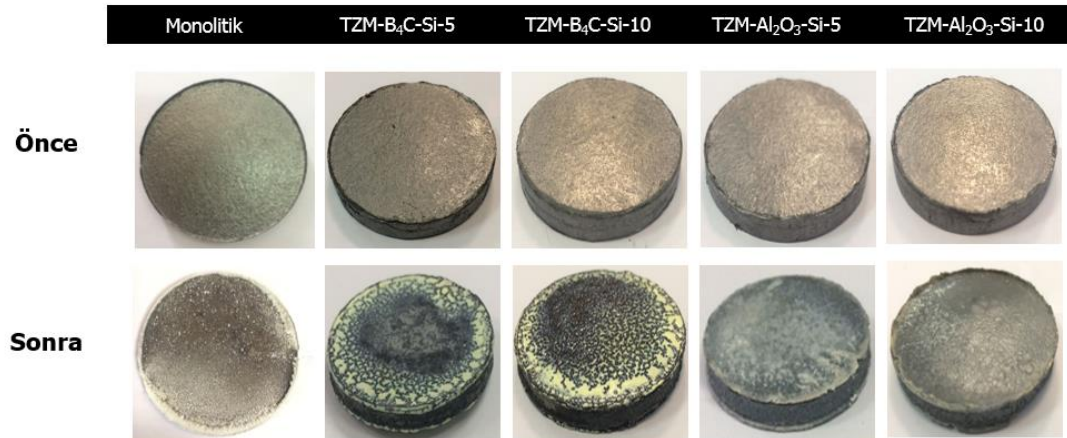
Monolitik TZM numunesi yüzeyinde yaklaşık 80 µm kalınlığında lamelli oksit yapısı oluşurken borürlenmiş malzemenin yüzeyinde çok daha ince 20 µm kalınlığında bir oksit tabakası oluşmuştur. Oksidasyon sonrası borür tabakasının kalınlığında ya da yapısında önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. İlave olarak ana metal ile üst tabaka arasında herhangi bir çatlama ya da ayrılma olmamıştır. Yapısı bozulmadan korunan borür tabakası ve lamelli oksit ürünlerinin oluştuğu yüzey karşılaştırıldığında oksidasyon direncinin arttığı açık bir şekilde görülebilmektedir. Elementel haritalama analiz sonuçlarında oksijen atomlarının dağılımı elde edilen sonuçları ayrıca desteklemektedir. Yüzeyi borürlenmiş numunede ana yapıya oksijen difüzyonu gerçekleşmezken monolitik numunede ana yapının hem yüzeyinde hem de matriks içerisinde oksijen tespit edilmiştir.

Oksidasyon testlerinde belirgin bir şekilde karşılaştırmaların yapılabildiği test sıcaklığı 1000 °C olarak tespit edilmiştir. Bu nedenle 3. grup numuneler için oksidasyon testleri sadece 1000 °C’de 60 dakika süre ile normal atmosferde gerçekleştirilmiştir. Bu şartlarda gerçekleştirilen test sonrası spesifik ağırlık değişimleri Çizelge 6.9’da verilmiştir.

Çizelge 6.9 : 3. grup numunelerin oksidasyon testi sonrası spesifik ağırlık değişimleri.

Numune Kodu	Spesifik Ağırlık Değişimi (mg/cm ²)
Monolitik	-446,32
TZM-B ₄ C-Si-5	-141,17
TZM-B ₄ C-Si-10	-138,09
TZM-Al ₂ O ₃ -Si-5	-147,12
TZM-Al ₂ O ₃ -Si-10	-137,06

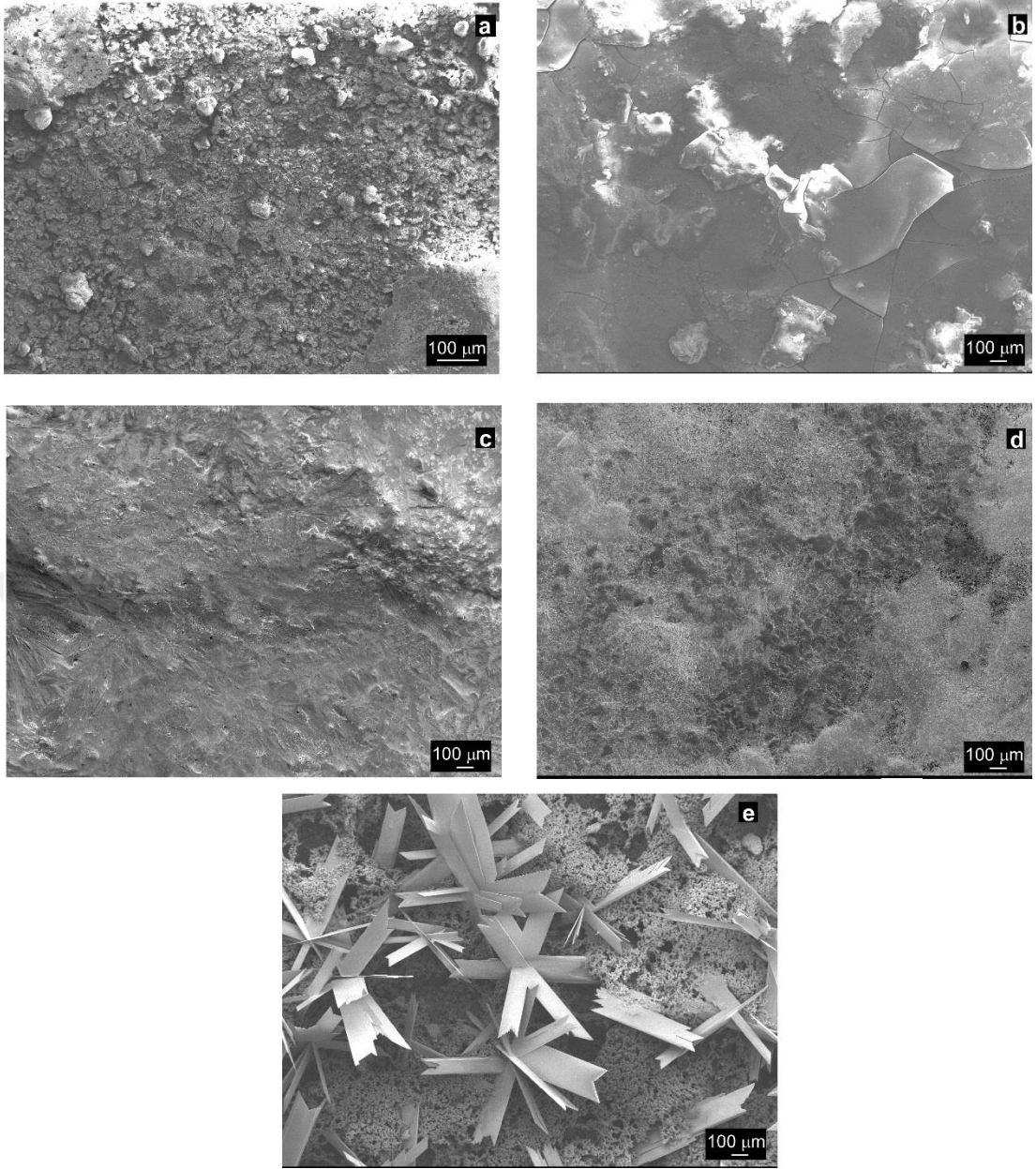
Spesifik ağırlık değişim sonuçları incelendiğinde B₄C-Si veya Al₂O₃-Si başlangıç paket sistemleri ile hazırlanan sandviç tipinde numunelerde monolitik TZM'ye göre daha az ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. TZM-B₄C-Si-10 kodlu numunede %69,06; TZM-Al₂O₃-Si-10 kodlu numunede de %69,29 daha az ağırlık kaybı olmuştur. Sonuç olarak yüzeyde oluşturulan yapı oksidasyon direncini artıran yönde etki yapmıştır. Numunelerin test öncesi ve sonrası görünüşleri Şekil 6.36'da verilmiştir.



Şekil 6.36 : 3. grup numunelerin oksidasyon testi öncesi ve sonrası görünüşleri.

Monolitik numune yüzeyinde oluşan camsı yapı diğer numunelerin yüzeyinde oluşmamıştır. Bu durum uçucu MoO₃ fazının oluşmasını engelleyerek oksidasyon direncinin artırıldığını desteklemektedir. Sandviç tipi sistemlerde oksidasyon testi sonrası alt-üst katmanda ayrılma, çatlama veya dökülme gibi bir deformasyon gerçekleşmemiştir.

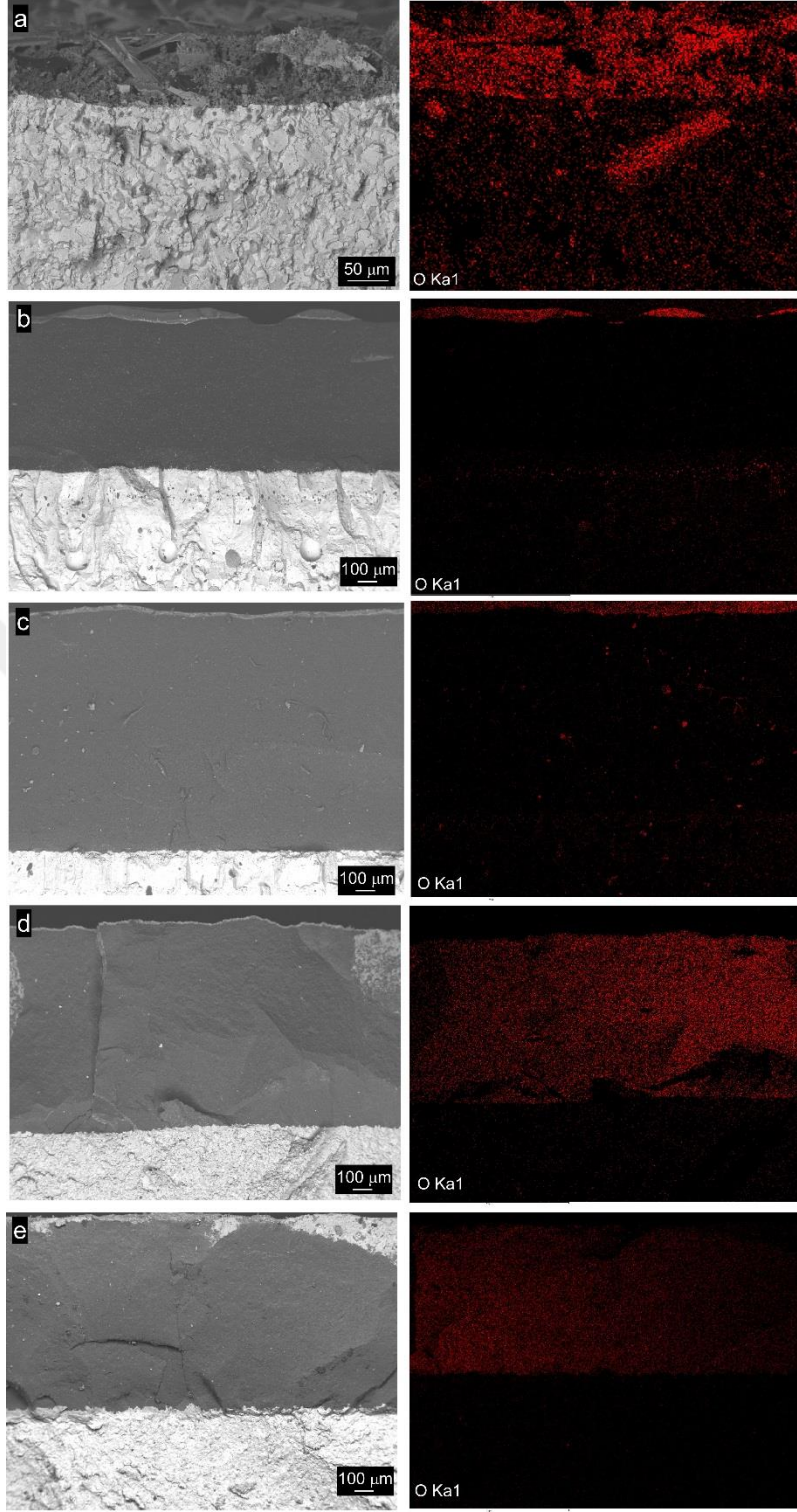
Karakteristik görünüme sahip MoO₃ fazının oluşup oluşmadığını daha detaylı incelemek için yüzeyden alınan SEM görüntüleri Şekil 6.37'de verilmiştir.



Şekil 6.37 : Oksidasyon sonrası yüzeyin mikroyapısı: (a) TBM-B₄C-Si-5, (b) TBM-B₄C-Si-10, (c) TBM-Al₂O₃-Si-5, (d) TBM-Al₂O₃-Si-10, (e) Monolitik.

MoO₃'e ait karakteristik lamelli yapı (Şekil 6.37 (e)) sandviç tipi üretilen numunelerde gözlemlenmemiştir. B₄C-Si katkılı numunenin yüzeyinde B₂O₃, SiO₂ ve MoO₃ (az miktarda) esaslı, Al₂O₃-Si katkılı numunede de Al₂O₃, SiO₂ ve MoO₃ (az miktarda) esaslı oksitler oluşmuştur.

Numunelere ait kesit görüntüsü ve EDS elementel haritalama analiz sonuçları (oksijen atomu için) Şekil 6.38'de verilmiştir.



Şekil 6.38 : Oksidasyon sonrası kesit görüntüleri ve EDS haritalama sonuçları: (a) Monolitik, (b) TZM-B₄C-Si-5, (c) TZM-B₄C-Si-10, (d) TZM-Al₂O₃-Si-5, (e) TZM-Al₂O₃-Si-10.

Oksidasyon sonrası kesit görüntüleri incelendiğinde monolitik TZM numunesinden farklı olarak yüzeyde ince bir oksit tabakasının oluştuğu görülmektedir. Oluşan bu oksit tabakasının mikroyapısı ve içeriği de monolitik TZM numunesinden farklıdır.

Oksijen atomlarının yapı içerisinde dağılımı incelendiğinde monolitik numunede (Şekil 6.38 (a)) hem yaklaşık 80 µm kalınlığında bir oksit tabakası oluşmuş hem de ana yapı içerisine oksijen difüzyonu gerçekleşmiştir. B₄C-Si ilaveli numunelerde (Şekil 6.38 (b,c)) oksijen sadece yüzeyde oluşan ince oksit film tabakasında tespit edilmiştir. Al₂O₃-Si ilaveli numunelerde (Şekil 6.38 (d,e)) ise Al₂O₃ içeriğinde oksijen bulunduğu için yüzeyde oluşan ince oksit film tabakası ayırt edilememektedir ancak oluşan ince oksit film tabakasının varlığı kesitten alınan geri saçılımlı elektron görüntülerinde görülebilmektedir. Her ikisi sistem için de TZM ana yapı içerisine oksijen difüzyonunun gerçekleşmediği açık bir şekilde görülmektedir.

6.8 Kompozitlerin Dinamik Alev Test Sonuçları

Numunelerin, potansiyel çalışma koşullarına uygun şartlarda performansının değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilen dinamik alev testleri oksipropan gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dinamik alev koşullarında numunenin yüzeyi 150 saniye boyunca 1350 °C sıcaklığa maruz kalmıştır. Bu süreçte numelerde meydana gelen ağırlık değişimleri Çizelge 6.10'da verilmiştir.

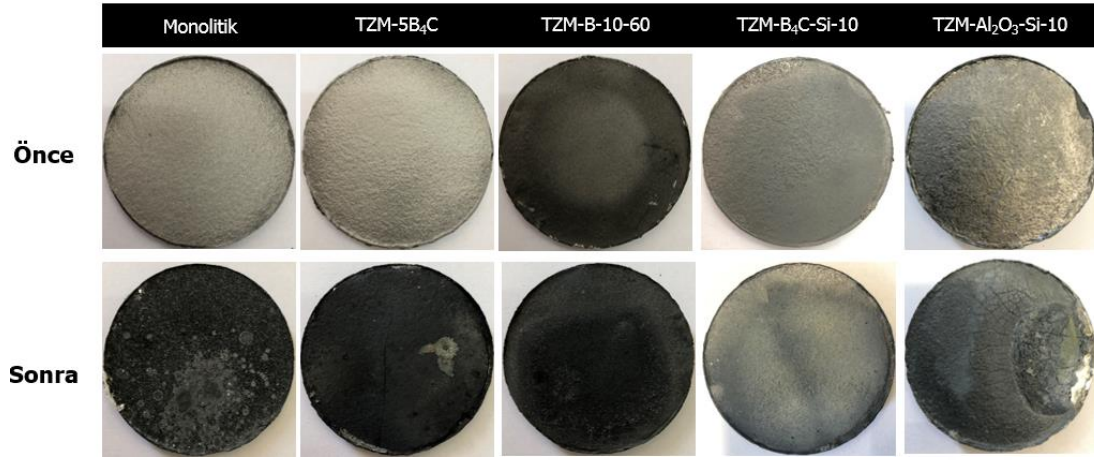
Çizelge 6.10 : Dinamik alev testi sonrası spesifik ağırlık değişimleri.

Numune Kodu	Spesifik Ağırlık Değişimi (mg/cm ²)
Monolitik	-51,69
TZM-5B ₄ C	-35,74
TZM-B-10-60	-25,32
TZM-B ₄ C-Si-10	-16,50
TZM-Al ₂ O ₃ -Si-10	-17,38

150 saniye içerisinde monolitik TZM numunesinde -51,69 mg/cm²'lik ağırlık değişimi meydana gelmiştir. Çalışma kapsamında performans geliştirme amaçlı tasarlanan numunelerdeki ağırlık kaybı monolitik numuneye göre daha az olmuştur. Ağ.%5 B₄C disperisye edilen numunede %30,86, yüzeyi borürülenmiş numunede %51,02, B₄C-Si ilaveli numunede %68,08, Al₂O₃-Si ilaveli numunede de %66,38 daha az ağırlık kaybı olmuştur.

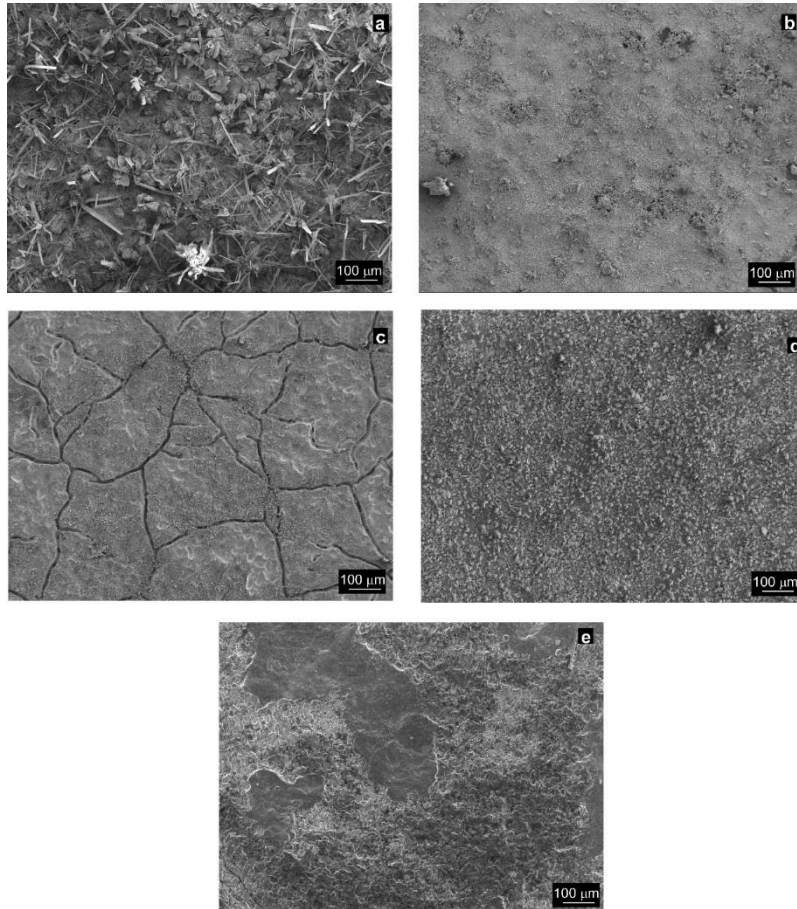
Numunelerin test öncesi ve sonrası görünüşleri Şekil 6.39'da verilmiştir. Test sonrası monolitik numunedeki deformasyon ve yüzeyde oluşan oksit ürünleri daha belirgin

iken diğer sistemler için benzer bir deformasyon veya oksit oluşumu gerçekleşmemiştir.



Şekil 6.39 : Dinamik alev testi öncesi ve sonrası numunelerin görüntüleri.

Numunelerin yüzeylerini daha detaylı olarak incelemek amacıyla alınan SEM görüntüleri Şekil 6.40'ta verilmiştir.



Şekil 6.40 : Dinamik alev testi sonrası yüzeylerin mikroyapı görüntüleri: (a) Monolitik, (b) TZM-5B₄C, (c) TZM-B-10-60, (d) TZM-B₄C-Si-10, (e) TZM-Al₂O₃-Si-10.

Uçucu özellikte olan ve ağırlık kaybına yol açan MoO_3 'e ait karakteristik mikroyapı görüntüsü (lamelli) monolitik numune (Şekil 6.40 (a)) yüzeyinde dinamik alev testi sonrasında da oluşmuştur. Diğer numune tasarımlarında buna benzer bir oksit yapısı tespit edilmemiştir.

Test sonrası numune yüzeylerinden alınan elementel analiz sonuçları Çizelge 6.11'de verilmiştir.

Çizelge 6.11 : Dinamik alev testi sonrası yüzeylerin elementel analiz sonuçları (%at.).

Numune Kodu	Mo	B	C	Al	Si	O	Ti	Zr
Monolitik	20,91	-	-	-	-	77,28	1,81	-
TZM-5B ₄ C	9,17	-	-	-	-	77,65	12,23	0,95
TZM-B-10-60	5,06	27,46	-	-	-	58,50	8,48	0,50
TZM-B ₄ C-Si-10	-	33,30	10,59	-	6,98	49,12	-	-
TZM-Al ₂ O ₃ -Si-10	1,57	-	-	23,67	8,70	66,06	-	-

Monolitik TZM numunesin yüzeyinden alınan elementel analiz sonuçları MoO_3 fazının atomik yüzdesine uygundur. TZM-5B₄C kodlu numunenin yüzeyinde Mo-O ve Ti-O esaslı oksitler oluşmuştur ancak yüzeyin mikroyapı görüntülerinde (Şekil 6.40 (b)) MoO_3 karakteristik morfolojisine rastlanmamıştır. TZM-B-10-60 kodlu numunenin elementel analiz sonuçlarına göre oluşması beklenen olası oksit fazı B₂O₃'tür, ilave olarak Mo,Ti,Zr-O esaslı oksitler de oluşmuştur. TZM-B₄C-Si-10 kodlu numunede B₂O₃ ve SiO₂ esaslı, TZM-Al₂O₃-Si-10 kodlu numunede de Al₂O₃ ve SiO₂ esaslı fazlara uygun elementel oranlar tespit edilmiştir.



7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Deneysel çalışmalar kapsamında tezin konusu, amaç ve hedefleri, literatür araştırması ve yapılan ön çalışmalar göz önünde bulundurularak bir yol haritası oluşturulmuştur. Tezin amaç ve hedefleri genel anlamda TZM alaşımının üretilmesi ve aynı zamanda özelliklerinin geliştirilmesine yöneliktir. Bu kapsamda üretimler spark plazma sinterleme metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda ön karıştırılması yapılmış ticari TZM tozlarına üç farklı kalıplama tekniği ile B₄C, Si ve Al₂O₃ ilaveleri yapılarak farklı sinterleme parametrelerinde üretimler gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan üç farklı deney grubu ve detayları şu şekilde özetlenebilir:

- I. TZM matriks içerisinde değişen oranlarda B₄C'nin homojen dağılımı ve sinterleme.
B₄C: ağırlık %0-5, Sinterleme sıcaklığı: 1420 °C, Basınç: 40 MPa, Sinterleme süresi: 5 dk
- II. TZM alaşımlarının yüzeyinde B₄C ilavesi ile borür oluşturulması.
Alt ve üst yüzeyde sabit miktarda %100 B₄C, Sinterleme sıcaklığı: 1420 °C, Basınç: 40-60 MPa, Sinterleme süresi: 5-15 dk
- III. Alt ve üst yüzeye B₄C-Si veya Al₂O₃-Si ilaveleri ile TZM matriksli sandviç tipi kompozitlerin üretimi.
Hac. %90 B₄C- %10 Si veya hac. %90 Al₂O₃- %10 Si, Sinterleme sıcaklığı: 1420 °C, Basınç: 40 MPa, Sinterleme süresi: 5-10 dk

Farklı gruplar altında üretilen numunelerin sinterleme davranışları belirlenmiş, Vickers mikrosertlik değerleri ölçülmüş, faz analizleri ve mikroyapı karakterizasyonları yapılmış, oksidasyon direnci değerlendirilmiş ve dinamik alev testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar da bu bölümde özetlenmiştir.

- 1) Deneysel çalışmalardan önce olası reaksiyonlar ve çıktılar termodinamiksel açıdan değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre TZM tozuna ağırlıkça %5 B₄C ilavesi yapıldığında tüm sıcaklıklarda Mo₂B fazının oluşumu görülmektedir. Sabit sıcaklıkta B₄C miktarı artırıldığında ise artan sıcaklıkla

birlikte Mo₂B ve Mo₂C fazlarının miktarı artış göstermiştir. Her iki durumda da TiC ve ZrC birlikte kompleks faz şeklinde bulunmaktadır.

Termodinamiksel açıdan Mo-B-Si üçlü sisteminde oluşması beklenen fazlar Mo₃Si, Mo₅Si₃, MoSi₂, MoB₂, Mo₂B₅, MoB, Mo₂B ve SiB₆ iken Mo-Al-Si üçlü sistemi için Mo₃Al, Mo₃Al₈, Mo₃Si, Mo₅Si₃ ve MoSi'dir.

- 2) TZM alaşımının başlangıç toz karakterizasyonu büyük önem arz etmektedir. Alaşım elementlerinin miktarı: Ti ağı.% 0,48, Zr ağı.% 0,11 ve C ağı. %0,02 olarak bulunmuştur. Ölçülen değerler TZM alaşımının standart değerlerine uygundur. Toz partikülleri küresel morfolojiye sahiptir ve ortalama partikül boyutu 20,3 µm olarak hesaplanmıştır.
- 3) Karşılaştırılmaların yapılabilmesi için 1420°C-40MPa-5dk deneysel parametrelerinde üretilen monolitik TZM numunesinde %97,7 relatif yoğunluk elde edilmiştir. Kompozitler için relatif yoğunluk değerleri verilememektedir.
- 4) 1. grup numunelerde ağı.%5 B₄C ilavesiyle yoğunluk değeri 9,93 g/cm³'ten 9,41 g/cm³'e düşmüştür. 2. grup numunelerde yüzeyin borlanması sonucu yoğunluk değeri 60 MPa ve 10 dk sinterleme süresinde üretilen numune için 9,93 g/cm³'ten 9,79 g/cm³'e düşmüştür.
Yoğunluk değerlerinde azalmanın sebebi genel olarak reaksiyon sonucu daha düşük yoğunluğa sahip fazların oluşumu olarak açıklanabilir.
- 5) XRD analiz sonuçlarına göre monolitik numune sinterlendikten sonra yeni faz oluşumu gözlemlenmemiştir.
1. grup numunelerin matriksinde artan B₄C miktarı ile yeni fazların oluşumu gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %5 B₄C ilavesi yapılan numunede Mo₂B ve Mo₂C fazlarına ait tüm karakteristik pikler tespit edilmiştir. Artan B₄C ilavesi ile Mo₂B fazına ait piklerin şiddeti artarken Mo fazına ait piklerin şiddeti azalmıştır.
2. gruba ait numunelerin yüzeyinden yapılan analizlerde MoB, Mo₂B ve Mo₂BC fazları tespit edilmiştir. Bekleme süresi ve basıncın artmasıyla MoB piklerinin şiddetleri azalmış, Mo₂BC fazı ise daha baskın hale gelmiştir.
3. grup altında üretilen numunelerden B₄C-Si ilaveli numunenin yüzeyinde B₄C ve SiC fazları, Al₂O₃-Si ilaveli numunelerin yüzeyinde de Al₂O₃ ve Si fazları tespit edilmiştir.
- 6) TZM alaşımının sertlik değeri tasarıma göre farklı oranlarda artış göstermiştir.

Sinterleme sonrası monolitik TZM numunesinin sertlik değeri 1,9 GPa olarak ölçülmüştür.

1. grup numunelerde TZM matriksinin sertlik değeri artan B₄C miktarı ile artış göstermiştir. Monolitik TZM'nin sertlik değeri 1,9 GPa'dan %5 B₄C ilavesi ile 7,8 GPa'ya yükselmiştir.

2. grup numunelerde sertlik ölçümleri yüzeyden matrikse doğru profil çıkartılacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sertlik profilleri benzer karaktere sahiptir ancak değerler basınç ve bekleme süresiyle değişkenlik göstermiştir. En yüksek sertlik değeri 21,4 GPa ile TZM-B-10-60 (10 dk-60 MPa) kodlu numunede elde edilmiştir.

3. grup numunelerde TZM matriks alt ve üst yüzeyinde bulunan seramik katmanda sertlik değerleri en yüksek TZM-B₄C-Si esaslı numunelerde 32,7 GPa, TZM-Al₂O₃-Si esaslı numunede de 13,6 GPa olarak elde edilmiştir.

7) Sinterleme sonrası kompozitlerin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde;

1. grup numunelerde XRD sonuçlarına uygun olarak B₄C ilavesi yapıldıkça yapı içerisinde Mo₂B esaslı fazların oluşumu gözlemlenmiştir. Oluşan Mo₂B fazının miktarı da artan B₄C ilavesiyle artış göstermiştir.

2. grup numunelerde TZM ana metalinin yüzeyinde Mo-B esaslı koruyucu katman oluşmuştur. Bu katmanın morfolojisi ve kalınlığı sinterleme basıncı ve bekleme süresine göre değişkenlik göstermiştir. En fazla kalınlık TZM-B-60-10 kodlu numunede 214 µm olarak elde edilmiştir. Numunelerin hiçbirinde ana metal ile üst katman arasında ayrılma ya da çatlak gözlemlenmemiştir.

3. grup numunelerde sinterleme sonrası B₄C-Si ve Al₂O₃-Si toz karışımları yüzeyden ayrılmayarak seramik-metal-seramik yapısında numuneler elde edilmiştir. TZM-B₄C-Si kodlu numunelerde B₄C ve SiC esaslı üst katman (TZM-B₄C-Si-10 numunesinde 968 µm) ve Si yoğunluklu ara katman (TZM-B₄C-Si-10 numunesinde 211 µm) oluşmuştur. TZM-Al₂O₃-Si kodlu numunelerde de Al₂O₃-Si esaslı üst katman (TZM-Al₂O₃-Si-10 numunesinde 902 µm) ve çok belirgin olmayan yaklaşık 10 µm kalınlığında difüzyon tabakası oluşmuştur.

8) Kompozitlerin oksidasyon davranışları spesifik ağırlık değişimi ve mikroyapı üzerinden değerlendirilmiştir. 1000 °C'de 1 saat süreyle uygulanan oksidasyon testinde ağırlık kaybı %43,4; alt ve üst yüzeyi B₄C ile reaksiyona giren TZM-B-10-60 kodlu numunede %73,4;

B₄C-Si ilaveli numunede %69,1; Al₂O₃-Si ilaveli numunede de %69,3 azalmıştır.

Tüm tasarımlarda ağırlık kaybı azaltılarak oksidasyon direnci iyileştirilmiştir.

- 9) Kompozitlerin olası kullanım alanlarındaki şartlar dinamik alev testi ile simüle edilmiştir. Yüzey sıcaklığının 1350 °C sıcaklığa yükseldiği testlerde 150 saniye içerisinde monolitik numunenin yüzeyinde uçucu MoO₃ fazı oluşurken kompozit numunelerde bu tarz bir oksitlenme olmamıştır. Ayrıca yüzeylerinde koruyucu katman oluşturulan veya sandviç tipindeki numunelerde çatlak, ayrılma veya dökülme gibi hasarlar meydana gelmemiştir.

Tez çalışması kapsamında belirlenmiş olan hedeflerden en kritik öneme sahip olanı TZM alaşımının yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncinin geliştirilmesidir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar neticesinde farklı tasarımlarla başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları oksidasyon direncinin yanında mekanik özelliklerin de geliştiğini göstermiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda öneri olarak aşınma gibi mekanik özellikler detaylı olarak araştırılabilir. Buna ilave olarak ayrı ayrı olarak geliştirilen tasarımlar birleştirilerek daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Chakraborty, S.P., Banerjee, S., Singh, K., Sharma, I.G., Grover A.K. ve Suri A.K.** (2008). Studies on the development of protective coating on TZM alloy and its subsequent characterization, *J. Mater. Process. Technol.*, 207, 240–247.
- [2] **Fan, J., Lu, M., Cheng, M., Tian, J., ve Huang, B.** (2009). Effect of alloying elements Ti, Zr on the property and microstructure of molybdenum, *Int J Refract Met H*, 27, 78–82.
- [3] **Shields, J.A.** (2013). Applications of Molybdenum Metal and its Alloys, *International Molybdenum Association*.
- [4] **Wadsworth, J. ve Wittenauer, J.P.** (1993). The history and development of molybdenum alloys for structural applications, *Evolution of Refractory Metals and Alloys*, 85–108.
- [5] **Walser, H. ve Shields, J.A.** (2007). Traditional and Emerging Applications of Molybdenum Metal and its Alloys, *International Molybdenum Association*, 108.
- [6] **Hu, P., Yang, F., Deng, J., Chang, T., Hu, B., Tan, J., Wang, K., Cao, W., Feng, P. ve Yu, H.** (2017). High temperature mechanical properties of TZM alloys under different lanthanum doping treatments, *J. Alloys Compd.* 711, 64-70.
- [7] **Wang, K., Tan, J., Hu, P., Yu, Z., Yang, F., Hu, B., Song, R., He, H., Volinsky, A.A.** (2015). La₂O₃ effects on TZM alloy recovery, recrystallization and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A*, 636, 415–420.
- [8] **ASTM Standard** (2010). *Specification for Molybdenum and Molybdenum Alloy Bar, Rod, and Wire*, (ASTM B-387-10), West Conshohocken, PA.
- [9] **Leichtfried, G.** (2000). Powder metallurgy data, Refractory Metals, *Landolt-Börnstein*, 2A, 12–23.
- [10] **Hu, P., Yang, F., Wang, K., Yu, Z., Tan, J., Song, R., Hu, B., Wang, H., He, H. ve Volinsky, A.A.** (2015). Preparation and ductile-to-brittle transition temperature of the La-TZM alloy plates, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 52, 131–136,
- [11] **Park, J.S., Kim, J.M. ve Son, Y.I.** (2013). Oxidation response of Al coated TZM alloys under dynamic plasma flame, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 41, 110–114.
- [12] **Majumdar, S., Sharma, I.G., Raveendra, S., Samajdar, I. ve Bhargava, P.** (2008). In situ chemical vapour co-deposition of Al and Si to form diffusion coatings on TZM, *Mater. Sci. Eng. A*, 492, 211–217.

- [13] **Yang, F., Wang, K., Hu, P., He, H., Kang, X., Wang, H., Liu, R. ve Volinsky, A.A.** (2014). La doping effect on TZM alloy oxidation behavior, *J. Alloys Compd.*, 593, 196–201.
- [14] **Smolik, G.R., Petti, D.A.ve Schuetz S.T.** (2000). Oxidation and volatilization of TZM alloy in air, *J. Nucl. Mater.*, 283–287, 1458–1462.
- [15] **Park, J.S., Kim, J. M., Cho, S. H., Son, Y. I. I. ve Kim, D.** (2013). Oxidation of MoSi₂-Coated and Uncoated TZM (Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C) Alloys under High Temperature Plasma Flame, *Mater. Trans.*, 54, 1517–1523.
- [16] **Sharma, I. G., Chakraborty, S. P. ve Suri, A. K.** (2005). Preparation of TZM alloy by aluminothermic smelting and its characterization, *J. Alloys Compd.*, 393, 122–128.
- [17] **Ahmadi, E., Malekzadeh, M. ve Sadrnezhaad, S. K.** (2011). Preparation of nanostructured high-temperature TZM alloy by mechanical alloying and sintering, *Int J Refract Met H*, 29, 141–145.
- [18] **Majumdar, S., Sharma, I. G., Raveendra, S., Samajdar, I., Bhargava, P. ve Tewari R.** (2009). A study on preparation of Mo-0.6Ti-0.2Zr-0.02C alloy by mechanical alloying and hot isostatic pressing, and its characterization, *Mater. Chem. Phys.*, 113, 562–566.
- [19] **Chakraborty, S. P., Banerjee, S., Singh, K., Sharma, I. G., Grover, A. K. ve Suri A. K.** (2008). Studies on the development of protective coating on TZM alloy and its subsequent characterization, *J. Mater. Process. Technol.*, 240–247.
- [20] **Hu, P., Yang, F., Song, R., Wang, K. ve Hu, B.** (2016). Pt-plating effect on La-TZM alloy high temperature oxidation behavior, *J. Alloys Compd.*, 686, 1037–1043.
- [21] **Chakraborty, S. P., Banerjee, S., Sharma, I. G., ve Suri, A. K.** (2010). Development of silicide coating over molybdenum based refractory alloy and its characterization, *J. Nucl. Mater.*, 403, 152–159.
- [22] **Mitra, R.** (2018). Molybdenum silicide-based composites, *Intermetallic Matrix Composites*, 95–146.
- [23] **Majumdar, S.** (2012). Formation of MoSi₂ and Al doped MoSi₂ coatings on molybdenum base TZM (Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C) alloy, *Surf. Coatings Technol.*, 206, 3393–3398.
- [24] **Zhang, P., Guo, X., Zhang, C., Tao, Q., ve Shen, C.** (2017). Deposition and oxidation behavior of Mo(Si,Al)₂/MoB layered coatings on TZM alloy, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 67, 32–39.
- [25] **Perepezko, J.H.** (2018). High temperature environmental resistant Mo-Si-B based coatings, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 71, 246–254.
- [26] **Perepezko, J.H.ve Sakidja, R.** (2010). Oxidation-resistant coatings for ultra-high-temperature refractory Mo-based alloys, *JOM*, 62, 13–19.
- [27] **Zhang, P., Guo, X., Ren, X., Chen, Z. ve Shen, C.** (2018). Development of Mo(Si,Al)₂-MoB composite coatings to protect TZM alloy against oxidation at 1400 °C, *Intermetallics*, 93, 134–140.

- [28] **Gupta, C.K.** (1992). *Extractive Metallurgy of Molybdenum*, Florida: CRC Press Inc.
- [29] **Braithwaite, E.R. ve Haber, J.** (1994). *Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses*, Amsterdam: Elsevier Science B.V.
- [30] **Yang, F., Wang, K., Hu, P., He, H., Kang, X., Wang, H., Liu, R. ve Volinsky, A.A.** (2014). La doping effect on TZM alloy oxidation behavior, *J. Alloys Compd.* 593, 196–201.
- [31] **Jones, E. S., Mosher, J. F., Speiser, R. ve Spetnak, J. W.** (1958). The Oxidation of Molybdenum, *Corros. Assoc. Corros. Eng.*, 14, 20–26.
- [32] **Peterson R. C. ve Fassel Jr. W. M.** (1954). High Pressure Oxidation Metals: Molybdenum in Oxygen, *Tech. Rep. VI, Army Ordnance Contact*, DA-04-495.
- [33] **Lustman, B.** (1950). Oxidation of molybdenum in air at 1100 to 1600 °F, *Met. Prog.*, 57, 629.
- [34] **Simnad, M. ve Spilners A.** (1955). Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Molybdenum, *JOM*, 7, 1011–1016.
- [35] **ASM International** (2008). *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*, Materials Park, Ohio, USA.
- [36] **Leichtfried G.**, (2000). Refractory metals, *Landolt-Börnstein New Series*, VIII/2A2, 12–23.
- [37] **Calderon, H. A., Kostorz, G. ve Ullrich, G.** (1993). Microstructure and plasticity of two molybdenum-base alloys (TZM), *Mater. Sci. Eng.*, 160, 189–199.
- [38] **Ohser-wiedemann, R., Weck, C., Martin, U., Müller, A. ve Seifert, H. J.** (2012). Spark plasma sintering of TiC particle-reinforced molybdenum composites, *Int J Refract Met H*, 32, 1–6.
- [39] **Nagae, M., Yoshio, T., Takada, J., ve Hiraoka Y.** (2005). Improvement in Recrystallization Temperature and Mechanical Properties of a Commercial TZM Alloy through Microstructure Control by Multi-Step Internal Nitriding, *Mater. Trans.*, 46, 2129–2134.
- [40] **Shi, H. J., Niu, L. S., Korn, C. ve Pluvinage, G.** (2000). High temperature fatigue behaviour of TZM molybdenum alloy under mechanical and thermomechanical cyclic loads, *J. Nucl. Mater.*, 278, 328–333.
- [41] **German, R. M.** (1996). *Sintering Theory and Practice*, New York: A Wiley-Interscience Publication.
- [42] **Cavaliere, P.** (2019). *Spark Plasma Sintering of Materials; Advances in Processing and Applications*, Springer Nature Switzerland AG.
- [43] **Kulka, M.** (2019). *Current Trends in Boriding*, Springer Nature Switzerland AG.
- [44] **Krukovich, M. G., Prusakov, B. A. ve Sizov I. G.** (2016). *Plasticity of Boronized Layers*, Springer International Publishing Switzerland.
- [45] **Yu, L. G., Khor, K. A. ve Sundararajan, G.** (2002). Boriding of mild steel using the spark plasma sintering (SPS) technique, *Surf. Coatings Technol.*, 157, 226–230.

- [46] **Yu, L. G., Chen, X. J., Khor, K. A. ve Sundararajan G.** (2005). FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics. *Acta Mater.*, 53, 2361–2368.
- [47] **Chen, X. J., Yu, L.G., Khor K. A., ve Sundararajan, G.** (2008). The effect of boron-pack refreshment on the boriding of mild steel by the spark plasma sintering (SPS) process, *Surf. Coatings Technol.*, 202, 2830–2836.
- [48] **Khor, K. A., Yu, L. G. ve Sundararajan, G.** (2005). Formation of hard tungsten boride layer by spark plasma sintering boriding, *Thin Solid Films*, 478, 232–237.
- [49] **Yu L. G., Khor, K. A. ve Sundararajan, G.** (2006). Boride layer growth kinetics during boriding of molybdenum by the Spark Plasma Sintering (SPS) technology, *Surf. Coatings Technol.*, 201, 2849–2853.
- [50] **URL-1** < http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?xlabel=&ylabel=&maxx=1&minx=0&maxy=1&miny=0&calc=1&file=B-Mo-Si_1873K.jpg&y=&cat=mc&dir=SpMCBN&lang=&type=t&coords=?304,201>, erişim tarihi 28.11.2019.
- [51] **Hou, H., Ning, X., Wang, Q., Liu, Y. ve Liu, Y.** (2015). Anti-ablation behavior of air plasma-sprayed Mo(Si,Al)₂ coating, *Surf. Coatings Technol.*, 274, pp. 60–67.
- [52] **Peter, R., Kostyantyn, K. ve Tamara, V.** (2009). Refractory Metal Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic, *Landolt-Bornstein New Series IV/11E1*, 1–30.
- [53] **Monteverde F. ve Scatteia, L.** (2007). Resistance to Thermal Shock and to Oxidation of Metal Diborides–SiC Ceramics for Aerospace Application, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 1130–1138.
- [54] **Pastor H.,** (1977). Metallic Borides : Preparation of Solid Bodies - Sintering Methods and Properties of Solid Bodies, *Boron Refract. Borides*, 457-493.
- [55] **Venkateswaran, T., Basu, B., Raju, G. B. ve Kim, D. Y.** (2006). Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering, *J Eur Ceram Soc*, 26, 2431–2440.
- [56] **Lee, W.E., Zhou, Y., Fahrenholtz, W.G., Wuchina, E.J.** (2014). Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.
- [57] **Zhou, D., Wang, J., Cui, Q. ve Li, Q.** (2014). Crystal structure and physical properties of Mo₂B: First-principle calculations, *J. Appl. Phys.*, 115, 113504-4.
- [58] **Kayhan, M.** (2013). *Transition Metal Borides : Synthesis, Characterization and Superconducting Properties*, TU Darmstadt.
- [59] **Sekar, M., Chandra Shekar, N.V., Appalakondaiah, S., Shwetha, G., Vaitheeswaran, G. ve Kanchana, V.** (2016). Structural stability of ultra-incompressible Mo₂B: A combined experimental and theoretical study, *J. Alloys Compd.*, 654, 554–560.

- [60] **Xu, C., Cai, Y., Flodström, K., Li, Z., Esmaeilzadeh, S. ve Zhang, G. J.** (2012). Spark plasma sintering of B₄C ceramics: The effects of milling medium and TiB₂ addition, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 30, 139–144.
- [61] **Salamon, D., Eriksson, M., Nygren, M. ve Shen, Z.** (2012). Can the use of pulsed direct current induce oscillation in the applied pressure during spark plasma sintering?, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 13.
- [62] **Shen, Z., ve Nygren, M.** (2005). Microstructural prototyping of ceramics by kinetic engineering: Applications of spark plasma sintering,” *Chem. Rec.*, 5, 173–184.
- [63] **Chakraborty, S. P.** (2011). Studies on the development of TZM alloy by aluminothermic coreduction process and formation of protective coating over the alloy by plasma spray technique, *Int J Refract Met H*, 29, 623–633.
- [64] **Johnson W.A.** (1990). *Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials*, ASM International, Materials Park, OH.
- [65] **Brakman, C. M., Gommers, A.W.J. ve Mittermeijer, E. J.** (1989). Boriding of Fe and Fe–C, Fe–Cr, and Fe–Ni alloys; Boride-layer growth kinetics, *J. Mater. Res.*, 4, 1354–1370.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Barış YAVAŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 08.05.1988 / Kangal
E-posta : yavasb@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2011, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl.
- **Yükseklisans** : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Müh., Malzeme Müh.

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Akademik Görevler:

- 2013-2020 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalıştı.

Ödüller:

1. Honory Award (for its outstanding contributions in the field of Materials Science and Engineering as a young scientist), 7th International Conference on Materials Science and Technologies, Romanya, 2018
2. En iyi Sözlü Sunum Ödülü, 6th International Conference on Materials Science and Technologies, Romanya, 2016
3. Lisans Mezuniyet Fakülte Birinciliği, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi, 2011

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

1. **Yavas, B.**, Goller, G. (2016). Investigation the effect of B₄C addition on properties of TZM alloy prepared by spark plasma sintering, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 58, 182-188.
2. **Yavas, B.**, Goller, G. (2019). A novel approach to boriding of TZM by spark plasma sintering method, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 78, 273-281.

DIĞER YAYINLAR VE SUNUMLAR:

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler (SCI)

1. Tuzemen, C., **Yavas, B.**, Akin, I., Yucel, O., Sahin, F., Goller, G. (2019). Production and characterization of TZM based TiC or ZrC reinforced composites prepared by spark plasma sintering (SPS), *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 433-439.
2. Ocak, B.C., **Yavas, B.**, Akin, I., Sahin, F., Goller, G. (2018). Spark plasma sintered ZrC-TiC-GNP composites: Solid solution formation and mechanical properties, *Ceramic International*, 44 [2], 2336-2344.
3. Danisman, C.B., **Yavas, B.**, Yucel, O., Sahin, F., Goller, G. (2016). Processing and characterization of spark plasma sintered TZM alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 860-868.
4. **Yavas, B.**, Sahin, F., Yucel, O., Goller, G. (2015). Effect of particle size, heating rate and CNT addition on densification, microstructure and mechanical properties of B₄C ceramics”, *Ceramics International*, 41 [7], 8936–8944.
5. Cengiz, M., **Yavas, B.**, Celik, Y., Goller, G., Yucel, O., Sahin, F.C. (2014). Spark Plasma Sintering of Boron Carbide Ceramics Using Different Sample Geometries and Dimensions, *Acta Physica Polonica A*, 125 [2] 260-262.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler:

1. **Yavas B**, Goller G, “Improving High Temperature Properties of TZM by Novel Boriding Techniques” International Materials Technologies and Metallurgy Conference (MTM 2019), Turkey, 2019
2. **Yavas B**, Goller G, “A Novel Approach to Boriding of TZM by Spark Plasma Sintering Method”, Materials Science & Technology, 2019 Conference & Exhibition (MS&T'19), USA, (2019).
3. **Yavas B**, Goller G, “Investigation the Oxidation Resistance of TZM Alloy Prepared with Different B₄C Reinforcement Techniques”, 7th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMAT 2018, Romania, (2018).

4. Ocak BC, **Yavas B**, Akin I, Sahin F, Goler G, “Investigation the Effect of TiC and GNP Reinforcements on Mechanical and Microstructural Properties of ZrC Composites”, 7th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMAT 2018, Romania, (2018).
5. **Yavas B**, Goler G, “Investigation the Effects of Mo-Si-B and Mo-Si-Al Coatings on Oxidation Behavior of TZM Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering”, Materials Science & Technology, 2018 Conference & Exhibition (MS&T'18), USA, (2018).
6. Ocak BC, **Yavas B**, Akin I, Yucel O, Sahin F, Goler G, “Production and Characterization of Spark Plasma Sintered Hybrid GNT Reinforced ZrC-TiC composites”, Materials Science & Technology, 2018 Conference & Exhibition (MS&T'18), USA, (2018).
7. Tuzemen C, **Yavas B**, Akin I, Gurmen S, Yucel O, Sahin F, Goler G, “Production and Characterization of TZM Based TiC or ZrC Reinforced Composites Prepared by Spark Plasma Sintering”, Materials Science & Technology, 2018 Conference & Exhibition (MS&T'18), USA, (2018).
8. Bal E, **Yavas B**, Goller G, Sen D “Effects of Different Sintering Times and Temperatures on Strength and Adhesion of Zirconia Ceramic”, 2nd Biennial International Conference on Biomaterials and Novel Technologies for Healthcare, Biomah, Italy, (2018).
9. Kose A, Gultekin P, **Yavas B**, Goller G, Sen D “The effects of different framework designs and different materials on fracture load of implant-supported single crowns after aging”, 2nd Biennial International Conference on Biomaterials and Novel Technologies for Healthcare, Biomah, Italy, (2018).
10. **Yavas B**, Akin I, Yucel O, Sahin F, Goler G, “Investigation the Oxidation Resistance of TZM Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering Method”, IMMC 2018 19th International Metallurgy & Materials Congress, Turkey, (2018).
11. Ocak BC, **Yavas B**, Akin I, Yucel O, Sahin F, Goler G, “Effect of GNP-CNT (GNT) Addition on Properties of ZrC-TiC Composites Prepared by Spark Plasma Sintering”, IMMC 2018 19th International Metallurgy & Materials Congress, Turkey, (2018).
12. Ozmen MK, **Yavas B**, Akin I, Yucel O, Sahin F, Goler G, “Investigation of Li Addition on Physical and Electrical Properties of KNN Ceramics via Spark Plasma Sintering”, IMMC 2018 19th International Metallurgy & Materials Congress, Turkey, (2018).
13. Kacar M, Semercioz SM, Atay M, Guler AH, Aydogmus D, **Yavas B**, Akin I, Goller G, Yucel O, Sahin F “Investigation of Li Addition on Physical and Electrical Properties of KNN Ceramics via Spark Plasma Sintering”, IMMC 2018 19th International Metallurgy & Materials Congress, Turkey, (2018).
14. **Yavas B**, Yucel O, Sahin F, Goller G “Effect of boriding on mechanical, thermal and oxidation properties of TZM alloy prepared by spark plasma sintering”, International Conference on Sintering 2017, USA, 2017

15. **Yavas B**, Yucel O, Sahin F, Goller G, “Formation of molybdenum boride layers on TZM alloy by spark plasma sintering process” The 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society (ECerS2017), Hungary, 2017
16. Sahin F, Apak B, Cengiz M, **Yavas B**, Ocer SC, Goller G, Turan S, Balzasi K “B₄C based ceramic composites prepared by spark plasma sintering” The 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society (ECerS2017), Hungary, 2017.
17. Gok MG, **Yavas B**, Goller G “self-healing ability of Al₂O₃ based ceramics reinforced by graphene”, International Materials Technologies and Metallurgy Conference, Turkey, 2017
18. **Yavas B**, Goller G, “Oxidation Behavior of TZM Alloy in Case of Boride Formation on Surface” International Materials Technologies and Metallurgy Conference, Turkey, 2017
19. **Yavas B**, Goller G, “Effect of B₄C Addition on Oxidation Behavior of TZM Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering Method”, 6th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMAT 2016, Romania, (2016).
20. **Yavas B**, Sahin FC, Yucel O, Goller G, “Investigation the effect of B₄C addition on microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of TZM alloy prepared by spark plasma sintering”, Materials Science & Technology, 2016 Conference & Exhibition (MS&T'16), (2016).
21. **Yavas B**, Sahin FC, Yucel O, Goller G, “Preparation of Pre-alloyed TZM Alloy with Addition of B₄C by Using Spark Plasma Sintering”, IMMC 2016 18th International Metallurgy & Materials Congress, Turkey, (2016).
22. **Yavas B**, Yucel O, Sahin FC, Goller G, “Effect of B₄C Addition on Densification, Microstructure and Mechanical Properties of TZM Alloys”, 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit (MRS2015), USA, (2015).
23. Rachieru B, **Yavas B**, Antoniac L, Goller G, Semenescu A, “Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings on some magnesium alloys for biodegradable implant applications”, International Seminar on Biomaterials & Regenerative Medicine (BIOREMED), Romania, (2015)
24. **Yavas B**, Yucel O, Cinar F, Goller G, “Effect of Particle Size and Heating Rate on Densification, Microstructure and Mechanical Properties of B₄C Ceramics”, Materials Science & Technology, 2014 Conference & Exhibition (MS&T'14), USA, (2014).
25. **Yavas B**, Akin I, Yucel O, Cinar F, Goller G, “Densification Behavior and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered B₄C Ceramics”, International Middle East Plasma Science (IMEPS), Turkey, (2014).