T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ECAS YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ Ti-Al ESASLI İNTERMETALİK KOMPOZİT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Tuba YENER

Enstitü Anabilim Dalı	**:**	**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı	**:**	**Prof. Dr. Sakin ZEYTİN**

Ekim 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ECAS YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ Ti-Al ESASLI İNTERMETALİK KOMPOZİT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Tuba YENER

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 16/10/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.
Sakin ZEYTİN
Jüri Başkanı

Prof. Dr.
Sefer Cem OKUMUŞ
Üye

Doç. Dr.
Özkan ÖZDEMİR
Üye

Prof. Dr.
Şennur CANDAN
Üye

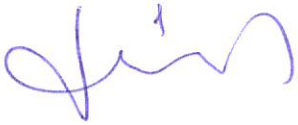
Doç. Dr.
Mehmet TARAKÇI
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Tuba YENER

16.10.2015



TEŞEKKÜR

Çok kıymetli danışmanım sayın, Prof. Dr. Sakin ZEYTİN'e tezimin her adımındaki destek, emek ve teşvikleri için gönülden teşekkür ederim.

Aydınlatıcı ve yol gösterici yardımlarından ötürü Prof. Dr. Cuma BİNDAL, Prof. Dr. Hatem AKBULUT, Prof. Dr. S. Cem OKUMUŞ, Doç. Dr. Mediha İPEK, Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR ve Yrd. Doç. Dr. Gözde Fatma ÇELEBİ EFE'ye çok teşekkür ederim. Nano İndentasyon ölçümlerine olanak sağlayan Dortmund Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Ing. Frank WALTHER'a ve araştırma görevlisi Shafaqat SIDDIQUE'ya teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarımda büyük emekleri olan tekniker Erkut TAŞ'a ve Ersan DEMİR'e, teknik Öğretmen Muhammed AYBEY'e teşekkür ederim.

Her zaman maddi manevi destekleriyle yanımda olan babam Prof. Dr. Osman ÇEREZCİ'ye, anneme ve kardeşlerime teşekkürü bir borç bilirim. Güven ve teşvikleriyle arkamda olan kayınpederim ve kayınvalideme sonsuz şükranlarımı sunarım. Bu yorucu ve bir o kadar da öğretici tez yolculuğumda her adımda yanımda olan canım eşim Yrd. Doç. Dr. Şuayb Çağrı YENER'e, anlayışlı, güzel kızım Gül Nihal'e gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya maddi kaynak sağlayan SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı'na (Proje No:2013-01-08-034) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ v
ŞEKİLLER LİSTESİ vi
TABLOLAR LİSTESİ xi
ÖZET xii
SUMMARY xiii

BÖLÜM 1. GİRİŞ 1

BÖLÜM 2. İNTERMETALİK MALZEMELER 4
2.1. Giriş 4
2.2. Alüminyum Esaslı İntermetalikler 9
2.2.1. Ti-Al intermetalikleri 10
2.2.2. Fe-Al intermetalikleri 15
2.2.3. Ni-Al intermetalikleri 18
2.3. İntermetaliklerin Üretim Yöntemleri 20
2.3.1. Vakum ergitme yöntemi 21
2.3.2. Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) 21
2.3.3. HERS yöntemi 25

BÖLÜM 3. ELEKTRİK AKIM DESTEKLİ SİNTERLEME 27
3.1. Elektrik Akım Destekli Sinterleme Tarihçesi 27
3.2. Elektrik Akım Destekli Sinterleme Proses Tanımı 30
3.2.1. ECAS proses parametreleri 32
3.2.2. Joule ısıtma etkisi 33

3.2.3. Doğru akım 34
3.2.4. Elektrik deşarj sinterleme 37
3.2.4.1. Yüksek-enerji yüksek-hız methodu (HEHR) 42
3.2.5. Direnç temelli sinterleme 43
3.3. Elektrik Akım Destekli Sinterlemenin Avantajları 45
3.4. Titanyum Aluminidlerin Oksidasyonu ve Korunması 45
3.4.1. Metallerin oksidasyonunun temel esasları 46
3.4.2. Oksidasyon termodinamiği 47
3.4.3. Oksidasyon kinetiği 48
3.4.4. Ti-Al alaşımlarının oksidasyon özellikleri üzerine alaşım elementi ilavesinin etkisi 54

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA 56
4.1. Giriş 56
4.2. Deneysel Çalışmalar 57
4.2.1. Kullanılan tozlar 57
4.2.2. Deneysel çalışmada izlenen yol 58
4.2.3. Titanyum aluminid kompozitlerin üretimi 62
4.2.4. Tozların ve sinterlenen numunelerinin karakterizasyonu 64
4.2.4.1. DSC analizleri 64
4.2.4.2. X- Işınları difraksiyon analizi (X-Ray) XRD 65
4.2.4.3. Yoğunluk 65
4.2.4.4. Sertlik ve kırılma tokluğu 66
4.2.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementel analiz incelemesi (EDS) 66
4.2.4.6. Nano indentasyon 67
4.2.4.7. Oksidasyon deneyleri 67

BÖLÜM 5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER 69
5.1. Toz Karakterizasyonu 69
5.2. DSC Analizi 73
5.3. Metalografik İncelemeler 78

5.3.1. Optik mikroskop 80
5.4. X-Işınları Analizi 84
5.5. SEM-EDS Analiz Sonuçları 92
5.6. Yoğunluk 113
5.7. Sertlik 116
5.8. Kırılma Tokluğu 120
5.9. Nano İndentasyon (Elastik Modül) 125
5.10. Oksidasyon Özellikleri 131

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR 142

KAYNAKLAR 148
ÖZGEÇMİŞ 159

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Alan
d_s	: Suyun yoğunluğu
E	: Elastisite Modülü
E_{it}	: İndentasyon Elastik Modülü
HV	: Vickers Sertlik
ΔG	: Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH	: Entalpi
I	: Akım
J	: Akım yoğunluğu
K_p	: Parabolik Oksidasyon Hızı
V	: Gerilim
P	: Güç
R	: Elektriksel direnç
Δm	: Ağırlık Artışı
ρ	: Yoğunluk
Q	: Aktivasyon Enerjisi
υ_i	: İndenterin poisson oranı
υ_{it}	: İndentasyon zonunun poisson oranı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Sabit oranlı, iki ötektik bölgeli A-B sisteminin denge diagramları 4
Şekil 2.2. Sabit oranlı, ara faz içeren iki ötektik bölgeli A-B sisteminin denge diagramları 5
Şekil 2.3. Ti-Al faz diyagramı 12
Şekil 2.4. Ti-Al sistemindeki bazı bileşiklerin kristal yapıları 14
Şekil 2.5. Ti-Al esaslı intermetaliklerin titanyum ve nikel esaslı alaşımlar ile karşılaştırılması 15
Şekil 2.6. Fe-Al faz diyagramı 16
Şekil 2.7. Fe-Al kafes yapısı 16
Şekil 2.8. Fe_3Al sistemine ait kristal yapı 17
Şekil 2.9. Ni-Al faz diyagramı 19
Şekil 2.10. Ni_3Al ve NiAl bileşiklerine ait kristal yapılar 19
Şekil 2.11.Vakum ergitme yönteminin çalışma prensibi 21
Şekil 2.12. SHS Yönteminin çalışma prensibi 23
Şekil 3.1. Weintraub ve Rush tarafından 1913 yılında patenti alınmış sinterleme aparatının orijinal şeması 28
Şekil 3.2. SPS tünnel tipi otomatik makineler 30
Şekil 3.3. Elektrik akım destekli sinterleme ünitesinin şematik gösterimi 32
Şekil 3.4. Temel ECAS parametreleri 33
Şekil 3.5. Joule etkisi ile ısınan bir devrede ısı dağılımını gösteren model 34
Şekil 3.6. Elektrik deşarj sinterleme devre şeması 38
Şekil 3.7. EDS Prosesi tipik dalga akışı 39
Şekil 3.8. Tipik katı titanyum çekirdeği EDS numunesi merkez görüntüsü 40
Şekil 3.9. EDS prosesi bar malzemesi üretim rotası 41
Şekil 3.10. HEHR prosesine ait tipik yoğunlaştırma pulse uygulama şekli 42
Şekil 3.11. Direnç temelli sinterleme kullanım oranları 43

Şekil 3.12. Direnç temelli sinterleme (RS) tekniğinde kullanılan dalga şekilleri 44
Şekil 3.13. Seçili oksitler için ayrışma basıncı değerleri 48
Şekil 3.14. Metalik yüzeyde oluşan oksit tabakası modeli 49
Şekil 3.15. Oksit tabakası boyunca (anyon, katyon ve elektronlar) ile kütle transferinin şematik gösterimi 50
Şekil 3.16. Oksit tabakası yoluyla taşınım mekanizması 51
Şekil 3.17. Oksit tabakası oluşum hızı modelleri şematik gösterimi 52
Şekil 3.18. A-B ikili alaşımının oksidasyonu boyunca difüzyon prosesi 53
Şekil 3.19.Titanyum esaslı alamşımlarda oksijen difüzyonu ve oksit tabakasının şematik gösterimi 53
Şekil 3.20. Ti-Al alaşımlarının Arhenius eğrisi 54
Şekil 4.1. Toz kompaktlama adımında kullanılan kalıpların şematik gösterimi 61
Şekil 4.2. Sinterleme adımında kullanılan kalıpların şematik gösterimi 62
Şekil 4.3. Elektrik akım destekli sinterleme deney düzeneği..... 63
Şekil 4.4. İntermetalik esaslı kompozit numune üretim akış şeması 64
Şekil 4.5. Kırılma tokluğu hesabında kullanılan çatlak izi 66
Şekil 5.1. Ticari Titanyum tozuna ait SEM görüntüsü 69
Şekil 5.2. Ticari Alüminyum tozuna ait SEM görüntüsü..... 70
Şekil 5.3. Bilyalı değirmende 30 dakika karıştırılmış, Ti ve Al tozunun dağılımına ait SEM görüntüsü..... 70
Şekil 5.4. Ticari niyobyum tozuna ait SEM görüntüleri a) kaba niyobyum, b) ince niyobyum..... 71
Şekil 5.5. B esaslı tozlara ait SEM görüntüsü 71
Şekil 5.6. Ticari titanyum alüminid tozuna ait SEM görünütüsü..... 72
Şekil 5.7. C bileşimine uygun hazırlanan tozlara ait XRD paterni 72
Şekil 5.8. C-5Nb bileşimine uygun hazırlanan tozlara ait XRD paterni..... 72
Şekil 5.9. C-5B bileşimine uygun hazırlanan tozlara ait XRD paterni 73
Şekil 5.10. C-5TB bileşimine uygun hazırlanan tozlara ait XRD paterni..... 73
Şekil 5.11. C bileşimine ait açık atmosferde yapılan DSC analizi..... 74
Şekil 5.12. C-5Nb bileşimine ait açık atmosferde yapılan DSC analizi 75
Şekil 5.13. C-5B bileşimine ait açık atmosferde yapılan DSC analizi 75
Şekil 5.14. C-5TB bileşimine ait açık atmosferde yapılan DSC analizi 75

Şekil 5.15. C bileşimine ait argon atmosferinde yapılan DSC analizi 77
Şekil 5.16. C-5Nb bileşimine ait argon atmosferinde yapılan DSC analizi 77
Şekil 5.17. C-5B bileşimine ait argon atmosferinde yapılan DSC analizi 77
Şekil 5.18. C-5TB bileşimine ait argon atmosferinde yapılan DSC analizi..... 78
Şekil 5.19. 1000 A uygulanarak üretilen C numunesi optik mikroskop görüntüsü ... 79
Şekil 5.20. 1500 A uygulanarak üretilen C numunesi optik mikroskop görüntüsü ... 80
Şekil 5.21. 2000 A uygulanarak üretilen C numunesi optik mikroskop görüntüsü ... 80
Şekil 5.22. Referans numuneye (R) ait optik mikroskop görüntüsü 81
Şekil 5.23. Katkısız ve Niobyum katkılı numunelerin optik mikroskop görüntüleri. 82
Şekil 5.24. Bor katkılı numunelerin optik mikroskop görüntüleri 82
Şekil 5.25. Nb ve B katkılı numunelerin optik mikroskop görüntüleri 83
Şekil 5.26. TiB_2 katkılı numunelerin optik mikroksop görüntüleri 84
Şekil 5.27. Referans numuneye ait ($TiAl_3$) XRD paterni..... 85
Şekil 5.28. C kompozitine ait numunenin XRD paterni 86
Şekil 5.29. C-5Nb, C-10Nb kompozitine ait numunenin XRD paterni 86
Şekil 5.30. C-2,5B, C-5B kompozitine ait numunenin XRD paterni..... 87
Şekil 5.31. C-5Nb2,5B, C-5Nb5B kompozitine ait numunenin XRD paterni..... 88
Şekil 5.32. C-10Nb2,5B, C-10Nb5B kompozitine ait numunenin XRD paterni..... 89
Şekil 5.33. C-5TB, C-10TB kompozitine ait numunenin XRD paterni..... 89
Şekil 5.34. C-5Nb5TB, C-5Nb10TB kompozitine ait numunenin XRD paterni..... 90
Şekil 5.35. C-10Nb5TB, C-10Nb10TB kompozitine ait numunenin XRD paterni ... 90
Şekil 5.36. T-TA kompozitine ait numunenin XRD paterni 91
Şekil 5.37. T-TA-10Nb kompozitine ait numunenin XRD paterni..... 92
Şekil 5.38. T-TA-10Nb5TB kompozitine ait numunenin XRD paterni..... 92
Şekil 5.39. 1000 A akım uygulanarak üretilen C numunesine ait SEM görüntüleri.. 93
Şekil 5.40. 1500 A akım uygulanarak üretilen C numunesine ait SEM görüntüleri.. 93
Şekil 5.41. 2000 A akım uygulanarak üretilen C numunesine ait SEM görüntüleri.. 94
Şekil 5.42. Referans numunesi ($TiAl_3$) numunesine ait SEM mikrograf..... 94
Şekil 5.43. Referans numunesi ($TiAl_3$) numunesine ait SEM-EDS analizi 95
Şekil 5.44. Nb katkılı numunelerin SEM mikrografları 96
Şekil 5.45. B katkılı numunelerin SEM mikrografları 97
Şekil 5.46. B ve Nb katkılı numunelerin SEM mikrografları 98

Şekil 5.47. İnce taneli Nb kullanılarak üretilen Ti-$TiAl_3$-Nb kompozitine ait mikroyapı 99
Şekil 5.48. C-5Nb numunesine ait SEM-MAP analizi 100
Şekil 5.49. C-10B numunesine ait SEM-MAP analizi 101
Şekil 5.50. C-5Nb5B numunesne ait SEM-MAP analizi 102
Şekil 5.51. C2,5 B Numunesine ait mikrograf 103
Şekil 5.52. Üretilen numunelerin SEM-EDS analizleri 104
Şekil 5.53. Üretilen numunelerin SEM-EDS analizleri 105
Şekil 5.54. TiB_2 takviyeli numunelerin SEM analizleri 105
Şekil 5.55. Nb, TiB_2 takviyeli numunelerin SEM analizleri 106
Şekil 5.56. C-10TB kodlu numuneye ait SEM mikrografı 107
Şekil 5.57. C-10TB numunesine ait SEM-MAP analizi 108
Şekil 5.58. Numunelerin SEM-EDS analizleri 109
Şekil 5.59. Açık atmosferli fırında 1050°C'de 2 saat süreyle, hazır ticari $TiAl_3$ tozu kullanılarak üretilen kompozitlerin SEM mikrografları 110
Şekil 5.60. Açık atmosferli fırında 1050°C'de 2 saat süreyle, hazır ticari $TiAl_3$ tozu kullanılarak üretilen kompozitlerin SEM mikrografları 111
Şekil 5.61. Hazır $TiAl_3$ tozundan üretilen (açık atmosfer) numunelerin EDS analizleri 111
Şekil 5.62. Hazır ticari $TiAl_3$ tozu kullanılarak üretilen (açık atmosfer) kompozitlerin SEM mikrografları 112
Şekil 5.63. Hazır $TiAl_3$ tozundan üretilen (açık atmosfer) numunelerin EDS analizleri 113
Şekil 5.64. Katkısız ve B, Nb katkılı numunelerin relatif yoğunluk grafiği 115
Şekil 5.65. TiB_2 katkılı numunelerin relatif yoğunluk grafiği 115
Şekil 5.66. Nb ve B takviyeli numunelere ilişkin relatif yoğunluk değişimi yüzey grafiği 116
Şekil 5.67. Nb, TiB_2 takviyeli numunelere ilişkin relatif yoğunluk değişimi yüzey grafiği 116
Şekil 5.68. Katkısız ve B, Nb katkılı numunelerin sertlik grafiği 118
Şekil 5.69. TiB_2 katkılı numunelerin sertlik grafiği 118
Şekil 5.70. Nb ve B takviyeli numunelere ilişkin sertlik değişimi yüzey grafiği 119

Şekil 5.71. Nb, TiB_2 takviyeli numunelere ilişkin sertlik değişimi yüzey grafiği ... 120
Şekil 5.72. Katkısız ve B, Nb katkılı numunelerin kırılma tokluğu grafiği 121
Şekil 5.73. TiB_2 ve Nb katkılı numunelerin kırılma tokluğu grafiği 122
Şekil 5.74. Nb ve B takviyeli numunelere ilişkin kırılma tokluğu değişimi yüzey grafiği 123
Şekil 5.75. Nb ve TiB_2 takviyeli numunelere ilişkin kırılma tokluğu değişimi yüzey grafiği 123
Şekil 5.76. Çatlak izleri 124
Şekil 5.77. C-10Nb kompozitine ait farklı büyütmelerde alınan çatlak izi görüntüsü 124
Şekil 5.78. Nano indentasyon paremetreleri 125
Şekil 5.79. Bilgisayar kontrollü nano indentasyon cihazı 126
Şekil 5.80. Tipik bir nano-indentasyon eğrisi 127
Şekil 5.81. C bileşimine ait nano indentasyon grafiği 128
Şekil 5.82. C-5Nb bileşimine ait nano indentasyon grafiği 128
Şekil 5.83. C-5B bileşimine ait nano indentasyon grafiği 129
Şekil 5.84. C-5TB bileşimine ait nano indentasyon grafiği 129
Şekil 5.85. C numunesi nano indentasyon izleri 130
Şekil 5.86. B takviyeli numunelere ait nano indentasyon izleri 130
Şekil 5.87. C numunesine ait süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi grafiği 133
Şekil 5.88. C-5Nb numunesine ait süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi grafiği. 134
Şekil 5.89. C-2,5B numunesine ait süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi grafiği 134
Şekil 5.90 C-5TB numunesine ait süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi grafiği.. 135
Şekil 5.91. Numunelerin aktivasyon enerjisi grafiği 136
Şekil 5.92. Numunelerin aktivasyon enerjisi grafiği 136
Şekil 5.93. C numunesi oksidasyon sonrası XRD paterni 138
Şekil 5.94. C-5Nb numunesi oksidasyon sonrası XRD paterni 139
Şekil 5.95. C-5TB numunesi oksidasyon sonrası XRD paterni 140
Şekil 5.96. C numunesi oksidasyon sonrası XRD paterni 141
Şekil 5.97. C-5Nb numunesi oksidasyon sonrası XRD paterni 141

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Nikel, demir ve titanyum aluminidlerin özellikleri 7
Tablo 2.2. İntermetaliklerin tokluk ve süneklik değerlerinin geliştirimesi 8
Tablo 2.3. Ti-Al intermetaliklerine ait bazı özellikler 11
Tablo 2.4. Ni ve Fe esaslı intermetaliklerin ağırlık yüzdeleri, oluşum ısıları ve ergime noktaları 18
Tablo 2.5. Ni_3Al'in uygulama alanları 20
Tablo 3.1. Alaşım elementlerinin Ti esaslı alaşımlar üzerine etkisi↑: iyileşme; ↓: kötüleşme; +: oksidasyon mekanizmasına etkisi; a: oksidasyon direnci; b: oksit tabaka uyumu; c: Al_2O_3 koruyucu tabaka oluşumu, d: oksidasyon mekanizmasının etkisi 55
Tablo 4.1. Kullanılan tozların genel özellikleri 58
Tablo 4.2. Deneyde kullanılan tozlar 58
Tablo 4.3. Ti, Al, Nb ve B katkılı karışımlarının ağırlıkça yüzdeleri 60
Tablo 4.4. Ti, Al, Nb ve TiB_2 katkılı karışımlarının ağırlıkça yüzdeleri 60
Tablo 4.5. Ti, $TiAl_3$, Nb ve TiB_2 katkılı karışımlarının ağırlıkça yüzdeleri 60
Tablo 5.1. Bor ve Nb katkılı numunelerin relatif yoğunluk değerleri 113
Tablo 5.2. TiB_2 ve Nb katkılı numunelerin relatif yoğunluk değerleri 114
Tablo 5.3. Bor ve Nb katkılı numunelerin sertlik değerleri 117
Tablo 5.4. TiB_2 ve Nb katkılı numunelerin sertlik değerleri 117
Tablo 5.5. Bor ve Nb katkılı numunelerin kırılma tokluğu değerleri 120
Tablo 5.6. TiB_2 ve Nb katkılı numunelerin kırılma tokluğu değerleri 121
Tablo 5.7. Üretilen numunelere ait elastik modül değerleri 127
Tablo 5.8. Al, Ti ve Nb oksitlerin yapı ve ısıl özellikleri 132
Tablo 5.9. 800, 1000 ve 1200°C için numunelerin Kp değerleri 135
Tablo 5.10. Arhenius eğrisine bağlı aktivasyon enerjisi tablosu 137

ÖZET

Anahtar kelimeler: İntermetalik, titanyum aluminid, elektrik akım destekli sinterleme, kırılma tokluğu, nano indentansyon, sertlik, oksidasyon

Bu tez çalışmasında, intermetalik (Ti-Al sistemi) fazın yüksek mukavemet ve katılığı, metalik fazın yüksek tokluğu, seramik malzemelerin sertliği gibi iyi ve faydalı özelliklerini kombine edecek şekilde, metalik-intermetalik, metalik-intermetalik-seramik kompozit üretimi hedeflenmiştir. Bu malzeme kombinasyonunu biraraya getirirken Ti-Al faz diyagramına göre hesaplanan sitokiometrik oran değiştirilerek intermetalik (gevrek) $TiAl_3$ fazının yanı sıra, yapıda metalik (sünek) Ti fazının da kalması sağlanmıştır.

Geleneksel yöntemlerin aksine bu çalışmada "Elektrik Akım Destekli Sinterleme (ECAS)" tekniği kullanılmıştır. Kısa sürede, zamandan ve enerjiden tasarruf sağlayarak intermetalik üretimine imkan sağlayan bu yöntemde sırasıyla 1000, 1500 ve 2000 A akım uygulaması denenmiştir. En az porozite ile üretim hedeflerinin elde edildiği 2000 A optimum üretim paremetresi olarak belirlenmiştir. Direnç temelli sinterleme uygulamasında; 1,5-2 volt aralığında gerilim uygulanmış, sinterleme işlemi 90 saniye gibi kısa bir sürede tamamlanmıştır. Çalışmada, Ti-Al intermetalik ailesi içinde, düşük yoğunluğu (3,3 g/cm^3), yüksek elastik modülü (216 GPa) ve yüksek oksidasyon direnci gibi (1000ºC) özellikleri ile dikkat çeken $TiAl_3$ fazı üretimi hedeflenmiştir. Bu fazın denge diagramına göre sitokiometrik oranını bir miktar sünek faz yapıda kalacak şekilde değiştirerek Ti-$TiAl_3$ in-situ kompoziti elde edilmiştir. Bu malzeme grubuna %5-10 Nb, %2,5-5 B, %5-10 TiB_2 hazır ticari tozu takviye edilmiştir. Daha sonra bu takviyeler biraraya getirerek farklı kombinasyonlar ile potansiyel intermetalik mazlemeler üretilmiştir. Ti-Al başlangıç tozlarından hareketle üretilen kompozitlere alternatif olarak hazır ticari $TiAl_3$ tozu ile numune üretimi denenmiş ancak fırın atmosferinde kuvvetli oksitlenme problemi ile numunelerin sağlıklı üretilemediği sonucuna varılmıştır.

Metalografik incelemelerde, oldukça yoğun, homojen dağılmış mikro-yapılar gözlenmiş, SEM-EDS analizi ile fazların ağırlıkça yüzdeleri tespit edilmiştir. Bu yöntemde düşük atom numarasına sahip metallerin analizinde kısıtlama olmasına rağmen, X-ray analizleri özellikle B takviyesi ile elde edilen TiB fazının detekte edilmesinde önem taşımıştır. Numunelerin kısa sürede sinterlenmesi sayesinde oksit oluşumu engellenmiş olup, üretilen numunelerin yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, elastik modül (nano indentasyon), oksidasyon özellikleri bu tez çalışmasında incelenmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları artan takviye elementi yüzdesi ile kısmen azalmıştır. Kırılma tokluğunda 1,6 $MPa.m^{1/2}$ değerinden ağ.%10 Nb takviyesi ile 5,23 $MPa.m^{1/2}$ değerine artış sağlanmıştır. Sertlik değerleri için ise en yüksek artış ağ.%5 B takviyesi ile elde edilmiş olup 965 HV'dir. Bunun yanı sıra fazların elastik modül değerleri literatür ile uyumlu olarak sırasıyla Ti, Nb, $TiAl_3$, TiB, TiB_2 için: 100, 107, 190, 350, 216 GPa olarak tespit edilmiştir. Nb, B ve TiB_2 takviyesi intermetalik esaslı kompozit malzemede oksidasyon direncinde artış sağlamış, ağ.%5 TiB_2 takviyesi, katkısız intermetalik esaslı malzemeye kıyasla aktivasyon enerjisini 70,76 kj/mol'den 129,98 kj/mol değerine yükseltmiştir.

DEVELOPMENT OF POTANTIAL INTERMETALLIC MATERIALS

SUMMARY

Keywords: Intermetallic, titanium aluminides, electric current activated sintering (ECAS), in situ toughening, nano indentation, hardness, oxidation

In this thesis, it is aimed to produce metallic-intermetallic, metallic-intermetallic-ceramic composites to achieve the synergic effects of combining the high strength and stiffness of intermetallic (Ti-Al) materials, high toughness of metallic material and hardness properties of the ceramics.

Contrary to conventional techniques, recently developed electric current activated/assisted sintering (ECAS) technique has been used in this study. This technique enables the cold-formed compact obtained from uni-axial compression to be inserted into a container which is heated by passing electric current for a short time. Direct current resistive sintering technique has been applied to the Ti-Al powder mixture. Using the calculated stoichiometric ratio according to Ti-Al phase diagram, not only intermetallic (brittle) $TiAl_3$ phase, but also metallic (ductile) phase was obtained in the final composite sample. The formation of intermetallics was investigated 2000 A and a voltage range of 1,5-2 V was applied for 90 s holding time. $TiAl_3$ was selected among the Ti-Al system owing to its excellent properties i.e, low density (3,3 g/cm^3), high elastic modulus (216 GPa) and superior oxidation resistance at elevated temperatures (value of oxidation at 1000 ºC). Firstly, using Ti and Al starting elementel powders, Ti-$TiAl_3$ in situ composite was obtained then some of the elements in various weight percentages such as; %5-10 Nb, %2,5-5 B, %5-10 TiB_2 were added for improving the properties of potential intermetallic materials. Alternatively commercial $TiAl_3$ powders were used to compare the results but they were not of sufficient quality because of oxidation problem in the open air furnace conditions.

In metallographic observations, quite dense, homogenously distributed microstructures have been observed, and weight percentages of the phases were detected via SEM-EDS analyses. This type of analyses has a limitation for detecting B elements because of its low atomic number. From this aspect, XRD analysis is important to identify the constituent phases like (TiB). Density, hardness, fracture toughness, elastic modulus (Nano indentation) and oxidation properties of the potential intermetallic composites have been investigated. It is clear from the results that; the density of sintered samples were slightly decreased with the raising percentage of element. For the fracture toughness values it has been gained from 1,6 to ile 5,23 $MPa.^{1/2}$ increment with wt.%10 Nb reinforcement. The maximum hardness value has been obtained with wt.%5B as 965 HV. The elastic modulus of samples have been measured via nano indentation test such as; 100, 107, 190, 350, 216 GPa for Ti, Nb, $TiAl_3$, TiB, TiB_2 phases, respectively. Nb, B and TiB_2 additions have been provided improvement for oxidation resistance, besides this activation energy value have been increased to 129,98 from 70,76 kj/mol. with wt.%5 TiB_2 reinforcement.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ti-Al intermetalik ailesi geçmişten günümüze kadar en fazla ilgiyi toplamış olan intermetalik ailesidir: 1980-1990 döneminde havacılık uygulamaları için bir potansiyel malzeme olarak TiAl üzerinde durulmuş ve tanımlaması yapılmıştır [1]. Ti_3Al ve TiAl iki fazlı yapısının en iyi yapısal malzeme olduğu değerlendirilmiştir. 1990-1995 döneminde Ti-Al sistemi Nb ve Cr katılarak modifiye edilmiş ve mekanik özellikler ve oksidasyon direnci arasında bir denge kurulmuştur. Bazı çalışmalarda bu karışıma B ilavesi de yapılmıştır. 1995-2000 döneminde Ti-Al-M1-M2 ve SM esaslı daha kompleks alaşımlar geliştirilmeye başlanmıştır. Bu alaşımlarda aluminyum içeriğinde hafifçe bir azalma yapılarak kuvvetli alfa 2 fazının yapıda daha çok bulunması yoluna gidilmiştir. M1 ile gösterilen geçiş metal katkıları Cr, Mn ve V olabilir ve sünekliği kontrol etmek amacı ile katılmışlardır. M2 ise HMK yapılı Nb, Ta, Mo ve W gibi metaller olup sürünme ve oksidasyon direncini geliştirmek için ilave edilmektedir. SM ise yarı metal olup Si, B ve C olabilir ve sürünme direncini artırmaktadır. 2000-2005 döneminde daha yüksek sıcaklık alaşımlarının geliştirilmesi yoluna gidilmiştir. Bu maksatla TNB olarak adlandırılan yüksek niobyumlu alaşım grubu Ti (%44-47)-Al (%40-45)-Nb (%5-10)-M1 (%1-3)-SM (%0,5-1) geliştirilmiştir (M1: Cr, Ta, Mo, W ve SM: B, Si, C). Bu alaşım grubu otomotiv uygulamaları için pilot ölçekte dökülmüş veya toz metalurjisi teknikleri ile şekillendirilmiştir [2].

Günümüzde Ti-Al esaslı intermetaliklerin geliştirilmesi ve tanımlanmasında önemli yol alındığına ve artık daha fazla uygulama alanında yer bulması gerektiğine inanılmaktadır. Nb, Ta ve V gibi beta fazını kararlı kılan elementlerin ilavesinin düşük sıcaklıklarda bile süneklik artışına katkı yaptığı, buna karşılık Cr ve V'un Ti-Al intermetaliğinin yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirmekle birlikte hem yüksek hem de oda sıcaklığındaki sünekliğe katkılarının sınırlı olduğu rapor edilmiştir [3].

Titanyum aluminid (TiAl) hafif, ısı ve oksidasyona dirençli fakat düşük sünekliği olan bir intermetalik bileşiktir. Gama TiAl'in yoğunluğu yaklaşık 4.0 gr/cm^3 mertebesindedir. Otomotiv ve uçak sanayinde bazı uygulama alanları mevcuttur [4, 5]. TiAl bazlı alaşımın gelişimi 1970'lerde başlamış olmakla birlikte bu alanlarda uygulama şansı bulması 2000'lerde olmuştur. Titanyum aluminyum sisteminde gama TiAl, alfa 2-TiAl (Ti_3Al) ve $TiAl_3$ gibi farklı intermetalik bileşikler bulunmakla beraber TiAl en fazla ilgiyi çeken ve uygulama alanı bulan aluminiddir. Gama TiAl mükemmel mekanik özellik ve yüksek sıcaklıklarda (600ºC üzerinde) oksidasyon ve korozyon direncine sahiptir. Bu özelliği nedeniyle, Ni esaslı süperalaşımlar yerine uçak türbin motorlarında kullanılma potansiyeli vardır ve kısmen kullanılmaya başlanmıştır [3, 6-8].

Ti-Al sisteminde farklı aluminidlerin mümkün olmasından dolayı, $TiAl_3$ intermetaliğinin oluşumu, aluminyum doğrudan titanyum ile reaksiyona girdiği zaman termodinamik ve kinetik açıdan diğer aluminidlere üstün gelir. $TiAl_3$ intermetaliğinin bu tercihli oluşumu büyük bir şanstır, zira elastik modülü (216 GPa) ve oksidasyon direnci diğer titanyum aluminidlere (Ti_3Al ve TiAl) göre daha yüksek ve yoğunluğu daha düşüktür (3,4 g/cm^3) [1, 9]. $TiAl_3$ intermetaliğinin (ve genelde, intermetaliklerin) yüksek basma mukavemeti ve katılığı onların yüksek bağ mukavemetinden ileri gelir. Ne var ki, dislokasyonların sınırlı hareketi (ve antifaz sınırlı çiftli süperdislokasyonlar) nedeniyle intermetalikler düşük sıcaklıklarda gevrektirler, yetersiz sayıda kayma ve ikizlenme sistemleri vardır ve/veya çok düşük yüzey enerjisi çatlak uçlarındaki çok az plastik deformasyona neden olur [8-11]. Örneğin, $TiAl_3$ oda sıcaklığında aşırı gevrektir ve yaklaşık 2 MPa.m$^{1/2}$'lik çok düşük bir kırılma tokluğuna sahiptir. Çeşitli araştırıcılar onları partiküllerle, çubuklarla ve sünek metal tabakaları ile takviye ederek intermetaliklerin tokluğunu artırmayı denemişlerdir [1, 3, 10, 12].

Sunulan bu çalışmada, Ti, Al, Nb, B, TiB_2 tozlarından hareketle, Ti-$TiAl_3$, Ti-$TiAl_3$-Nb, Ti-$TiAl_3$-Nb-TiB_2, metalik-intermetalik, metalik-intermetalik-seramik kompozitleri üretilmiş, ağırlıkça farklı yüzdelerde yapılan takviyelerle tek adımda intermetalik faz oluşturulup uygun sitokiometrik oranlar sağlanarak yapıda bir miktar sünek fazında kalması sağlanmıştır. Gevrek intermetalik fazın, sünek faz ile takviyesi

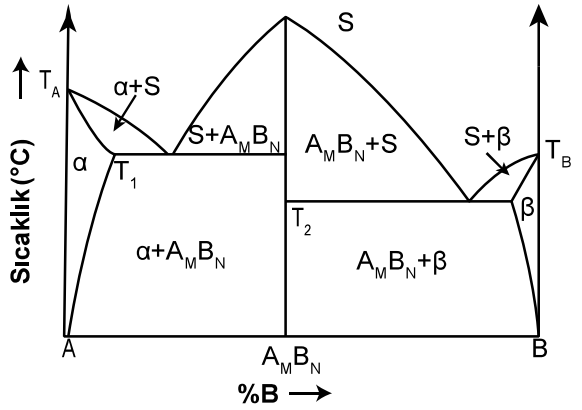
yapılıp bunun yanı sıra sertlik kaybına uğramaması için farklı bileşimler hazırlanarak TiB_2 fazı oluşturulup, mukavemetteki muhtemel azalmalar engellenmiştir. Bu işlem adımları 90 saniye gibi kısa bir sürede "Elektrik Akım Destekli Sinterleme (ECAS)" tekniği kullanılarak tek bir adım da gerçekleştirilmiştir. Elde edilen test numunelerinin özellikleri, mikroyapı (optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM)) ve faz analizleri (x-ışınları paternleri, kantitatif noktasal EDS), yoğunluk (Archimed prensibi), mikrosertlik, kırılma tokluğu, nano indentasyon ile elastik modül tespiti ve oksidasyon testleri yardımıyla belirlenmiştir.

Elektrik akım destekli sinterleme tekniği geniş bir aile olup bu grup içerisinden, ekonomik deney düzeneği tasarımı ve düşük maliyet ile test numunesi üretimine imkân sağlayan, direnç temelli sinterleme tekniği ile literatürde çok az sayıda yayın çalışması bulunmaktadır [13-17]. Bu tez çalışması alanında ilklerde yer alması yönüyle önem taşımaktadır.

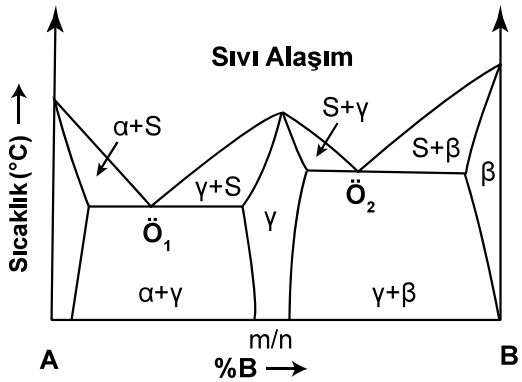
BÖLÜM 2. İNTERMETALİK MALZEMELER

2.1. Giriş

İki ayrı atom (A ve B gibi) veya iki ayrı molekül cinsinden ibaret iki komponent, bir alaşım içinde katılaşırken, katılım oranına bağlı kalarak, her biri ayrı ayrı (katı eriyik halinde de olsa) kendi kristallerini oluşturabildikleri gibi, belirli oranlara ulaştıkları takdirde, yapı içerisinde yeni bir faz halinde de kristalleşebilirler [18]. Bu yeni faz (Bileşik fazı) kendisine özgü ve çoğu kere de çok karmaşık bir kristal yapısına sahiptir. Bileşik fazlarını (ara fazlar) tıpkı kimyasal bileşikler gibi A_mB_n yazılımıyla göstersek de, burada m/n oranının söz konusu atomların valans değerleriyle ilgili olmadığını, bilakis ortak kristal içerisindeki sabit yerleşim oranlarını gösterdiğini vurgulamak gerekir. Alaşımı oluşturan atomların (A-B atomlarının) birbirine göre, belirli sınırlar içinde de olsa, değişebilen kimyasal ve geometrik münasebetlerinden kaynaklanan bir dizi "metaller arası bileşik" cinsleri ortaya çıkabilir (Şekil 2.1, Şekil 2.2).



Şekil 2.1. Sabit oranlı, iki ötektik bölgeli A-B sisteminin denge diagramları [18].



Şekil 2.2. Sabit oranlı, ara faz içeren iki ötektik bölgeli A-B sisteminin denge diagramları [18]

İntermetalik bileşikler, katı çözeltilerle güçlendirilmiş metalik bileşikler ya da ikinci bir fazla takviye edilmiş katı çözeltilerle seramikler arasında önemli bir yere sahiptirler. Bu bileşikler genellikle dar kompozisyon aralıklarında, basit oranlar çerçevesinde iki metalin bileşik oluşturacak şekilde kimyasal olarak birleşmesi ile oluşurlar. Metaller arası bileşikler kritik düzenlenme sıcaklığında (Tc<700°C) uzun mesafede düzenli kristal yapılardan oluşan metalik bağlı bir mazeme sınıfıdır. Örneğin ışığı yansıtırlar ve iletkendirler [19].

İntermetalik bileşiklerin düzenli latisleri ile mekanik davranışları ve olağanüstü dislokasyon yapıları arasındaki ilişki 1960'lardan beri detaylı olarak araştırılmaktadır. Bu bileşiklerin deformasyonu ikili dislokasyon veya süperlatis kayması ile kontrol edilir. Yüksek sıcaklıklarda süperlatis dislokasyonlarının hareketi nispeten düşük olup akma davranışında yükselmeye neden olmakta ve artan test sıcaklığına paralel olarak akma mukavemetinde artış gözlenmektedir. Anormal akma davranışı pek çok metallerarası bileşikte (Ni_3Al, Cu_3Au) gözlenmiştir [19, 20]. İntermetalik bileşikler normal valans bileşikleri ve elektron bileşikleri formunda olabilir;

a. Normal valans bileşikleri: Kimyasal valans kurallarına uygun olarak oluşurlar (Örneğin; Mg_3Sb_2, Mg_3Bi_2). Bu valans bileşikleri genellikle kuvvetli metalik kimyasal özelliklere sahip bir metal (Mg) ile zayıf kimyasal özellik gösteren metal (Sb, Bi, Sn,..) arasında oluşurlar. Çoğunlukla bu bileşikler ana metallerden daha yüksek ergime sıcaklığına sahiptir (Örneğin; Mg_2Sn → Terg: 780°C; Mg→ Terg: 650°C; Sn→ Terg: 232°C).

b. Elektron bileşikleri: Bu bileşikler normal valans kurallarına uymazlar. Söz konusu intermetalik bileşiklerin bir molekülünde atomların toplam sayısı ve bütün atomların valans bağlarının toplam sayısı (toplam valans sayısı/toplam atom sayısı) arasında sabit bir Hume-Rothery oranı vardır. Genel olarak Hume-Rothery oranları 3'e ayrılır:

- 3/2 oranı (21/14) → β yapıları (HMK) (CuZn, Cu_3Al, Cu_5Sn, NiAl, FeAl …)
- 21/13 oranı → γ yapıları (Karmaşık kübik) (Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4, $Cu_{31}Sn_8$, Ag_5Zn_8 …)
- 7/4 oranı → ε yapıları (HSD) ($CuZn_3$, Cu_3Sn, $AgCd_3$, Ag_5Al_3 …)

Bununla birlikte, pek çok intermetalik bileşik ne valans bileşiklerine ne de Hume Rothery oranlarına benzerler ve sıkı paket bileşikler oluştururlar [19]. Genel olarak yüksek sıcaklık intermetalik bileşiklerinin kristal yapıları Tablo 2.1'de verilmiştir.

İntermetalik malzemeler [21-24]; farklı bir malzeme sınıfı olarak, yüksek basma mukavemeti ve katılığı, yüksek oksidasyon ve korozyon direnci, yüksek ergime sıcaklıkları, genellikle iyi sürünme dirençleri, iyi yüksek sıcaklık mukavemetine ve nispeten düşük yoğunluğa sahiptirler [13, 21, 22]. Fakat düşük çekme sünekliğine sahiptirler ve düşük sıcaklıklarda gevrek kırılma gösterirler. Zira çatlak ucunda sınırlı dislokasyon hareketliliği vardır, kayma ve ikizlenme sistemleri yeterli değildir veya hiç plastik deformasyon olmadığı veya çok az plastik deformasyon olduğu için düşük yüzey enerjileri vardır (kırılma toklukları yaklaşık 2 $M.Pam^{1/2}$) [21-23, 25]. İlave olarak, bazıları düşük sıcaklıklarda ortamdaki neme de hassasiyet gösterirler [21].

Otomotiv, uzay, magnetik, enerji depolama, piller, hidrojen depolama, ısıtıcı elemanlar, takımlar ve kalıplar fırın donanımı, korozif ortamlar, kimya endüstrisi için borular, kaplamalar, elektronik devreler, intermetalikler malzemelerin uygulama alanlarından bazılarıdır [26].

Tablo 2.1. Nikel, demir ve titanyum aluminidlerin özellikleri [19]

Stokiometri	Kristal Yapı	Grup ismi	Örnek	Ergime Noktası (°C)	Yoğunluk (gr/cm^3)
A_3B	LI_2	(Geometrik sıkı paket)	Ni_3Al	1397	7,41
			Pt_3Al	1556	17,47
	DO19		Ti_3Sn	1670	5,29
			Al_3Nb	1607	4,52
			Al_3Ta	1550	6,9
	Al5		Nb_3Al	1960	7,29
			Mo_3Si	2025	8,97
			V_3Si	1925	6,47
			Cr_3Si	1770	6,46
A_2B	Al2	α-Mn Silisidler	$CoSi_2$	1326	4,98
	Cl		$MoSi_2$	2030	6,31
	Cll_b		$MoSi_2$	2030	6,31
	Cl4	Laves fazları (Topolojik sıkı paket)	Cr_2Hf	1870	10,24
			Cr_2Nb	1720	7,68
	Cl5		W_2Hf	2512	-
			Co_2Nb	1520	9,0
			Co_2Zr	1560	8,23
			Fe_2Zr	1645	7,69
A_5B_3	C36	Sigma faz	Mo_2Hf	2170	11,4
	$D8_b$		Nb_2Al	1871	6,87
	$D8_m$		Mo_5Si_3	2180	8,2
	$D8_8$		Ti_5Si_3	2130	4,38
A_7B_6	$D8_5$	Mü fazları	Nb_6Fe_7	1620	-
			W_6Co_7	1689	-
AB	B2		NiAl	1640	5,88
			CoHf	1640	12,5

Yapısal olarak kullanılabilir intermetaliklerin geliştirilmesi için önemli çabalar vardır. Bir çok araştırmacı intermetaliklerin deformasyon mekanizması ve gevrek kırılma problemi üzerine yoğunlaşırken bazıları takviye fazları katmak ve proses değişkenlerini optimize etmek suretiyle mikroyapı kontrolü ile mekanik ve kırılma özelliklerini iyileştirme üzerine konsantre olmuşlardır. Bu stratejilerden biri, intermetaliklerin kullanımı için onların tokluğunu sünek takviyelerle artırma stratejisidir. Bu maksatla son on yılda farklı şekilli sünek faz takviyesi içeren kompozitler geliştirilmiş ve mekanik özellikler üzerine sünek takviyenin etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda, yoğun çabaların sonucunda, nikel, demir ve titanyum bazlı ve partikül, fiber veya tabaka takviyesi ile özellikleri iyileştirilmiş yeni intermetalikler geliştirilmiştir. Bunların çoğu yapısal ve havacılık uygulamaları için cazip mekanik ve kırılma özellikleri sağlamaktadır. Bileşen özelliklerinin

optimizasyonu ile her türlü sünek takviyeli intermetalik kompozitler düşük sıcaklıklarda intermetaliklerin gerek duyduğu süneklik ve tokluğu verir [1].

Tablo 2.2'de intermetalik malzemelerin mikroyapısal kontrol ile tokluk ve süneklik değerlerini geliştirme yöntemlerinden örnekler verilmiştir.

Tablo 2.2. İntermetaliklerin tokluk ve süneklik değerlerinin geliştirimesi

Mikro alaşımlama	Ni_3Al, Ni_3Si, Pdln'a B
	Ni_3Al'a Be
	NiAl'a Fe, Mo, Ga
	Ni_3Al,'a Ag
	Co_3V'a Fe
	TiAl'a Mn, V, Cr
Makro alaşımlama	Ti_3Al'a Nb
	Al_3Ti'a Mn, Cr
	Ni_3Al'a Pd
Tane boyutu kontrolü	NiAl
Hidrostatik basınç	Ni_3Al
Martenzit dönüşümü	Ni_3Al'a Fe
	NiAl/304SS
Kompozit (fiber takviyesi)	Al_3Ta/Al_2O_3
	$MoSi_2$/Nb-Zr
	TiAl'a Nb
Kompozit (sünek partikül takviyesi)	Ni_3Al'a Fe, Mn
	$MoSi_2$'a Nb

İntermetalik fazların (belirtilen) dikkate değer özellikleri, kristal yapılarının karmaşıklığı (sonuç olarak kayma düzlemleri sayısının azlığı), özellikle arayer atomlarının yüksek oranda varlığı ve yer alan atomların çap farklılığı gibi etkenler yanında, kristal sistemi içerisinde metalik olmayan kuvvetli bağ yapılarına da sahip olmaları bu fazları çok sert ve çok da kırılgan yapar; (kesme yönüne denk gelen kayma düzlemleri azalmış olur; ek olarak arayer atomları zenginliğiyle kristal düzlemlerindeki (hkl) kayma hareketleri engellenme mertebesinde zorlaşır) [18]. Bu durum özelikle bor (B), karbon (C) ve azot (N) gibi küçük çaplı atomların büyük miktarda (çoğu zaman da stokiometrik oranda) Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo ve W gibi periodik sistemin 4A, 5A ve 6A gruplarına ait metallerin karbürleri, borürleri ve nitrürleri için söz konusudur: Bu fazlar belirtilen bağ yapıları ve kafes yapı sistemleriyle ilgili olarak metalik karaktere sahiptirler, yüksek ergime sıcaklıkları, çok yüksek sertlikleri, kimyasal dayanımları ve fakat gevreklik gibi genel özellikleriyle

öne çıkarlar [18]. İntermetalik fazların belirtilen bu özelliklerinden teknik uygulamalarda, özellikle abrazif aşınmaya ve korozyona maruz makina parçaların ve bilhassa üretim araçlarının imalinde doğrudan doğruya veya çoğu kez de kaplama malzemesi olarak kullanılması ile yararlanılırlar [18].

Özetleyecek olursak yapılan çalışmalar düzenli metallerarası bileşiklerin gevrek kırılma ve düşük süneklik göstermesinin muhtemel nedenlerini şu değişkenlere bağlamışlardır;

- Çok kristalli yapılarda kayma sisteminin yetersiz sayıda olması,
- Çapraz kaymanın sınırlı olması,
- Etkili dislokasyon kaynaklarının yetersizliği,
- Dekohezyon nedeniyle tane sınırları zayıflığının taneler arası kırılmaya neden olması veya tane sınırlarında düzensiz yerleşim taneler arası kırılmaya neden olması,
- Tane sınırlarında ve dislokasyonlarda kalıntı segregasyonlar ve kusurların bulunması,
- Düşük klivaj mukavemeti,
- Düşük yüzey enerjisi,
- Deformasyon sertleşmesi,
- Yüksek gerilim oranlarına hassasiyet,
- Çevresel etkiler [18-20].

2.2. Alüminyum Esaslı İntermetalikler

Yüksek mukavemet-yoğunluk oranı; havacılık sanayi uygulamalarında (uçak kanadı), endüstriyel gaz türbinleri gibi komponent dizaynında büyük önem taşır. Düşük ağırlık ve yüksek mukavemet özelliğine sahip alüminyum esaslı intermetalik bileşiklerin, mekanik ve oksidasyon özellikleri geliştirilerek, bu alandaki önemi her geçen yıl artmaktadır [27, 28]. Yeterli oranda alüminyum içeriğine sahip bazı malzemeler koruyucu alümina tabakası oluşturarak çok yüksek sıcaklıklara kadar oksidasyon direnci sağlayabilir. İntermetalik bileşikler arasında özellikle γ-titanyum aluminidler,

mukavemet ve oksidasyon direnci özellikleriyle havacılık sanayinde ve yüksek sıcaklık uygulamalarında aday malzemelerdendir. γ–TiAl esaslı alaşımların oksidasyon direnci büyük oranda Al içeriğine bağlıdır. Bunun yanı sıra Nb, Cr ilavesi de Al esaslı intermetalik malzemelerde oksidasyon direnci oluşturma noktasında etkilidir. Fakat bu malzemeleri sınırlayan en önemli dezavantajları zayıf sürünme direnci ve oda sıcaklığı kırılganlığıdır [27, 29-31]. Alüminyum esaslı intermetaliklerin göze çarpan bir diğer önemli özelliği ise servis sıcaklıklarının ergime sıcaklıklarına yakın değerlerde olmasıdır [25].

2.2.1. Ti-Al intermetalikleri

Ti-Al intermetalik bileşikleri özellikle $TiAl_3$, TiAl(γ) ve Ti_3Al(α2), yüksek sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sıcaklıkta iyi oksidasyon göstermesi gibi mükemmel özellikleriyle dikkat çekmektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklık yapısal malzemeleri için Ti-Al esaslı intermetalikler büyük önem taşımaktadır [9, 32]. Bununla birlikte düşük sıcaklıklarda zayıf kırılma tokluğu, düşük süneklik ve gevreklik özelliklerine sahiptir. Alaşım elementi ilavesiyle (örneğin; bor, mangan, krom, niobyum, vanadyum gibi) fiziksel ve kimyasal özellikleri iyileştirilebilmektedir. Titanyum alüminidler yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında titanyumdan daha reaktif olan alüminyumun oksijenle reaksiyona girmesi sonucunda TiO_2 yerine koruyucu Al_2O_3 oksit tabakası oluşur. Bu oluşum titanyum alüminitlerin maksimum kullanım sıcaklıklarında oksitlenme direncini arttırır. Ti-Al esaslı intermetaliklere ait bazı özellikler Tablo 2.3'te görülmektedir.

Titanyum alüminidler düzenli intermetalik alaşımlardır. Titanyum alaşımlarından farklı olarak daha yüksek operasyonel sıcaklıklara sahiptirler. Bununla birlikte daha maliyetlidir ve genellikle daha düşük süneklik ve şekillendirilebilirliğe sahiptirler [10]. Yüksek sıcaklık yapısal malzemeleri olarak kullanılan titanyum aluminidler yüksek sertlik, yüksek elastik modul ve iyi oksidasyon direnci özellikleriyle dikkat çekmektedirler [10, 33]. 800ºC'lere kadar oksidasyon ve korozyon direnci gösteren bu malzemelerin pratik anlamda kullanımı sınırlandıran en temel faktör oda sıcaklığı sünekliği ve tokluğudur. Buna rağmen, uzay sanayinde, otomobil ve türbin güç üretim

endüsrisinde, yüksek sıcaklık yapısal uygulamalarında kimyasal kararlılığını koruyan hafif yapıda malzemeler olarak tanınırlar. γ –TiAl intermetlikleri özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları için aday gösterilmektedirler [3, 34-36].

Tablo 2.3. Ti-Al intermetaliklerine ait bazı özellikler [37]

Özellik	Ti esaslı alaşımlar	Ti_3Al esaslı α_2 alaşımları	TiAl esaslı γ alaşımları	Süper alaşım
Yoğunluk (g cm^{-3})	4,5	4,1-4,7	3,7-3,9	8,3
Elastik modülü (GPa)	96-115	120-145	160-176	206
Akma dayanımı (MPa)	380-1115	700-990	400-630	250-1310
Çekme dayanımı	480-1200	800-1140	450-700	620-1620
Yüksek sıcaklıkta sürünme dayanımı (°C)	600	750	1000	1090
Oksidasyon sıcaklığı (°C)	600	650	900-1000	1090
Oda sıcaklığı (%) sünekliği	10-20	2-7	1-3	3-5
Yüksek sıcaklıkta % uzama	High	10-20	10-90	10-20
Yapı	hcp/bcc	DO19	$L1_0$	fcc/$L1_2$

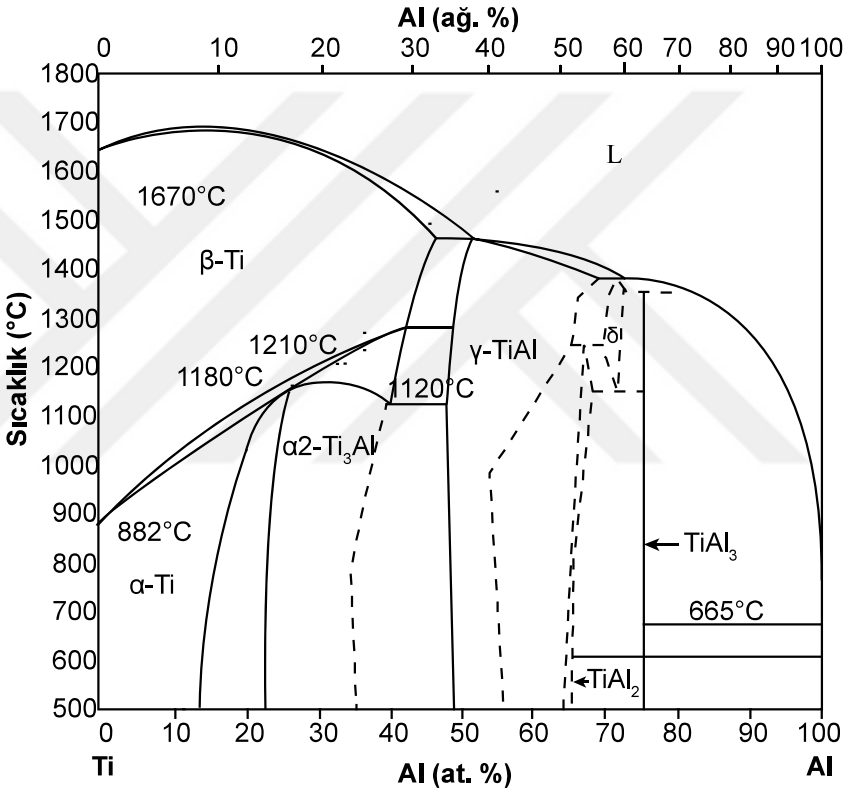
Titanyum alüminidlerin sünekliğini artırmak ve diğer mekanik özelliklerini iyileştirmek için çok çeşitli elementlerle (B, Cr, Mn, Mo, Nb, Si, V, Ta ve W) mikro-alaşımlama yoluna gidilmektedir [6, 10, 38].

Şekil 2.3'te gösterilen Ti-Al ikili denge diyagramı oldukça karışıktır ve farklı kaynaklardaki diyagramlarda önemli farklar bulunur. Alüminyum 665 ºC ve titanyum 1670ºC'de ergimektedir. Katı halde alüminyum herhangi bir faz dönüşümü göstermez. Titanyum ise faz dönüşümü gösterir: Sıkı paket hekzagonal yapılı α-Ti oda sıcaklığından 882 ºC'ye kadar kararlıdır; bu sıcaklıkta ergime sıcaklığına kadar kararlı olan β-Ti'a dönüşür. Birçok titanyum alaşımının özellikleri bu fazların oranları ayarlanmak sureti ile kontrol edilebilmektedir [1].

Ti-Al ikili denge diyagramda 4 intermetalik bileşik vardır [1, 12, 39, 40]:

α2-Ti_3Al: Yaklaşık olarak ağırlıkça %13-23 Al içerikleri arasında kararlı olan bu faz yaklaşık 1210ºC'de peritekteoid reaksiyonla (α-Ti+β-Ti → Ti_3Al) oluşur.

γ-TiAl: Yaklaşık ağ. %36-42 Al içerikleri arasında yaşayan bu bileşik bileşime bağlı olarak 1350ºC üzerindeki sıcaklıklarda ergir. Yaklaşık 1430ºC'de ve ağ.%40 Al bileşiminde α-Ti ve sıvıdan peritektik reaksiyonla oluşur (α-Ti + Sıvı → γ-TiAl).



Şekil 2.3. Ti-Al faz diyagramı [41]

$TiAl_2$: Yaklaşık olarak ağ. %51-52 Al bileşim aralığında bulunan bu bileşik 1250ºC'de γ TiAl ve δ fazlarından peritektoid reaksiyon ile oluşur. δ fazı yaklaşık 1150ºC üzerinde dar bir aralıkta kararlıdır.

$TiAl_3$ (Al_3Ti): Ağırlıkça yaklaşık %63 Al bileşiminde bulunan bir intermetaliktir. Yaklaşık 1330ºC'de ağ. %63 Al bileşiminde δ ve sıvı fazlarından peritektik reaksiyon ile oluşur. Daha düşük aluminyum bileşimlerinde $TiAl_2$ ve daha yüksek Al bileşimlerinde sıvı (yüksek sıcaklıklar) veya Al (düşük sıcaklıklar) ile beraber bulunur.

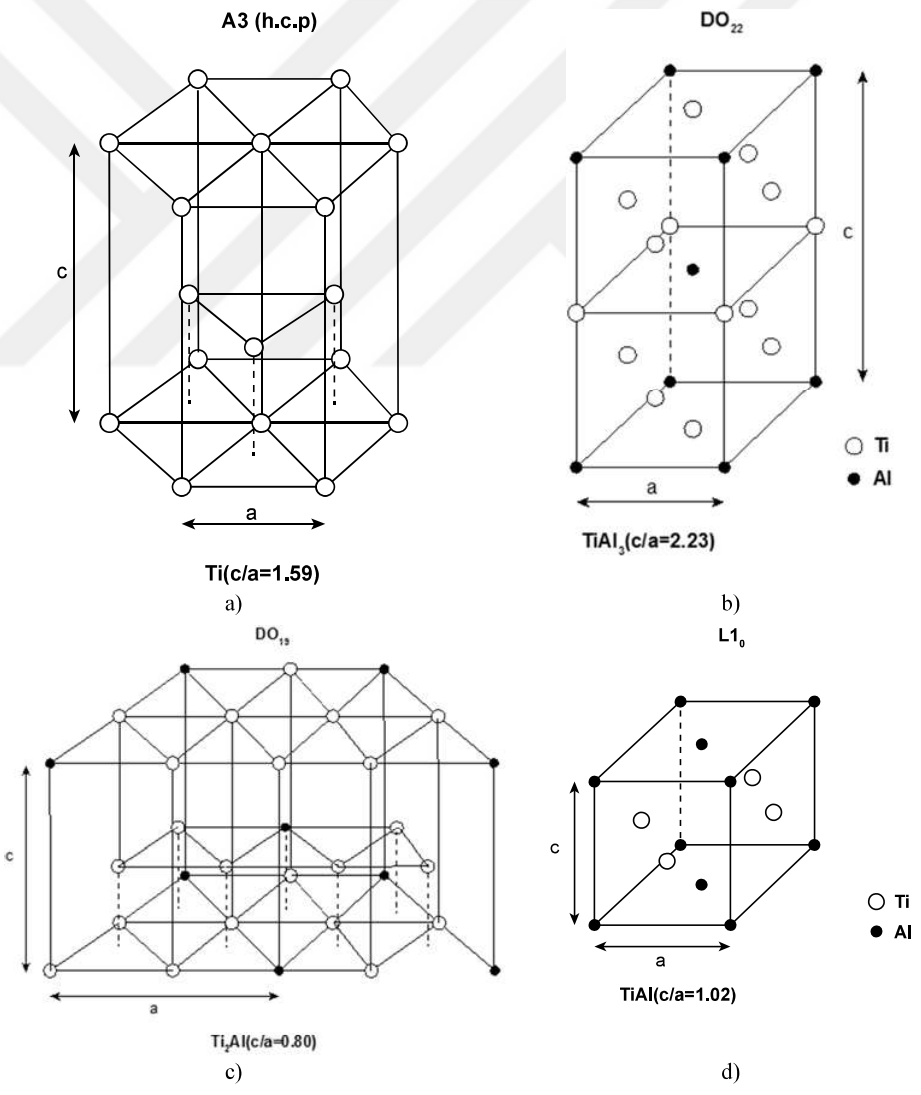
Bu bileşik yüksek elastik modül, yüksek katılık ve yüksek basma mukavemeti gibi özellikleri ile dikkat çekmektedir. 1000ºC ye kadar en iyi oksidasyon direnci gösterir. Sertliği 465-670 kg/mm mikro sertliğine sahiptir [1, 9, 37, 40].

Ti-Al sistemindeki çeşitli mümkün aluminidlerden, Ti ile aluminyum direkt reaksiyona girdiği zaman, $TiAl_3$ intermetaliğinin oluşumu termodinamik ve kinetik açıdan diğer aluminidlerin oluşumuna tercih edilmektedir. $TiAl_3$'in bu tercihli oluşumu bir şanstır, zira $TiAl_3$ve TiAl gibi diğer aluminidlere nazaran Young Modülü (216 GPa) ve oksidasyon direnci yüksek ve yoğunluğu (3,3 gr/cm^3) [42] düşüktür. Al_3Ti'nin (genelde intermetaliklerin) yüksek basma mukavemeti ve yüksek basma katılığı onların yüksek bağ mukavemetlerinden ileri gelir. Bununla beraber, sınırlı dislokasyon hareketliliği, yetersiz sayıda kayma veya ikizlenme sistemleri ve/veya çatlak ucunda çok az plastik deformasyon (veya hiç plastik deformasyon) nedeniyle çok düşük yüzey enerjisi gibi nedenlerden dolayı intermetalikler düşük sıcaklıklarda gevrektirler. Mesela, $TiAl_3$ oda sıcaklığında aşırı gevrektir ve yaklaşık 2 $MPam^{1/2}$'lik çok düşük bir kırılma tokluğuna sahiptir [43]. Ti-Al denge diyagramındaki titanyumca zengin bileşikler, Ti_3Al ve TiAl, bir bileşim aralığında bulunurlar. Bu iki bileşiğin aksine, $TiAl_3$ bir çizgi bileşiğidir ve tetragonal DO_{22} birim hücresinde kristalleşir. Ti_3Al, TiAl ve $TiAl_3$ katı Ti ve sıvı Al içeren reaksiyonlardan oluşurken diğer bileşikler ($TiAl_2$, Ti_2Al_5) ise bir seri katı-sıvı ve/veya katı hal reaksiyonlarından meydana gelirler. Bunlar için başlangıç fazlarından biri olarak TiAl oluşumu gereklidir.

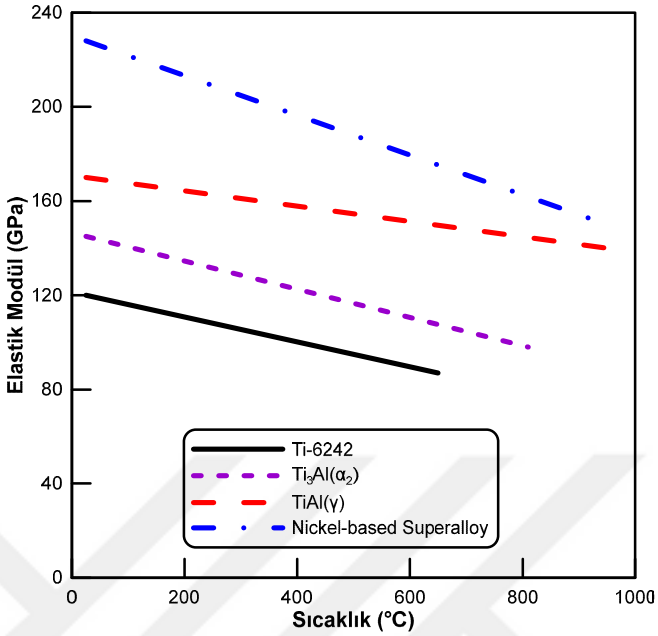
Toz metalurjisi yolu ile titanyum aluminid sentezi üzerinde yapılan çalışmalar Ti-Al sistemindeki diğer tüm aluminidlerden önce $TiAl_3$'in oluştuğunu göstermiştir [43]. Ti-Al sisteminde yapılan termodinamik çalışmalarda çeşitli intermetalik bileşikler için serbest enerjiler hesaplanmıştır. 273-1473°K sıcaklık aralığında, $TiAl_3$'in TiAl ve Ti_3Al bileşiklerinden daha düşük oluşum serbest enerjisine sahip olduğu bulunmuştur. Sonuçta, katı titanyum ve sıvı aluminyum reaksiyona girdiği zaman $TiAl_3$ oluşumu termodinamik ve kinetik açıdan diğer aluminidlere üstünlük sağlar [21, 39, 40, 43-46].

Şekil 2.4'te bazı bileşiklerin kristal yapıları görülmektedir. Şekil 2.5'te Ti-Al esaslı intermetaliklerin Nikel esaslı süper alaşım ve Ti-6242 alaşımlarıyla olan

karşılaştırması verilmiştir. Yüksek sıcaklık özellikleriyle dikkat çeken nikel esaslı süper alaşımların oda sıcaklığı yüksek elastik modül değerlerine rağmen sıcaklık artışıyla bu özelliklerinde keskin bir düşüş gözlenmiştir. Bunun yanı sıra sırasıyla 184 GPa [47] elastik modüle sahip γ-TiAl alaşımının ve 144 GPa [47] değerlerine sahip α2-Ti_3Al intermetaliği, nikel esaslı süper alaşımla oranla düşük elastik modülü değerini sıcaklık artışıyla daha az oranda kaybetmiş ve γ-TiAl yapısının 800 ºC'lere kadar büyük oranda mukavemetini koruduğu tespit edilmiştir. Ti alaşımlarının ise alüminidlere düşük elastik modül değerleri Şekil 2.5'te görülmektedir.



Şekil 2.4. Ti-Al sistemindeki bazı bileşiklerin kristal yapıları



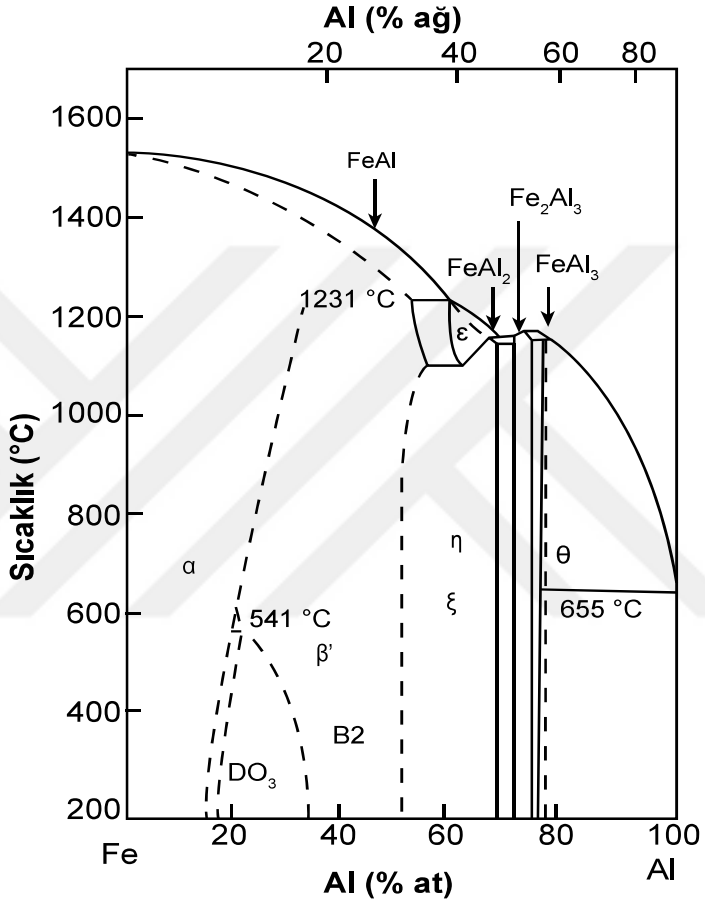
Şekil 2.5. Ti-Al esaslı intermetaliklerin titanyum ve nikel esaslı alaşımlar ile karşılaştırılması [37]

2.2.2. Fe-Al intermetalikleri

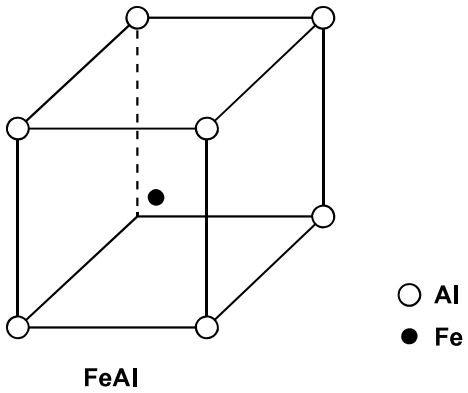
Fe_3Al ve FeAl esaslı düzenli intermetalik alaşımlar olan demir alüminidler, 1930'lu yıllardan bu yana yüksek oksidasyon ve korozyon direncine sahip olması ve nispeten diğer alaşımlara göre düşük maliyette ve düşük yoğunlukta olması yönüyle ilgi çekmektedir [20, 37, 48-52]. Fe-Al ikili faz diyagramında (Şekil 2.6) Fe_3Al, FeAl, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 ve $FeAl_3$ intermetalik bileşikleri mevcuttur. Bu intermetalik bileşiklerden, Fe-Al faz diyagramının demirce zengin kısmında bulunan, B2 yapılı FeAl ile D03 yapılı Fe_3Al, sisteminin en kararlı fazları olup; fiziksel, ısıl, elektrik ve mekanik yönden çekici özelliklere sahiptir [37, 48-55]. Demir alüminidler 5.4-6.7 g/cm^3 düşük yoğunluk değerleriyle, paslanmaz çelik ve süper alaşım gibi ticari yüksek sıcaklık yapısal malzemelerine kıyasla %30 daha hafiftirler [37].

FeAl; hacim merkezli kübik (HMK) yapının bir türevi olan B2 yapısına sahiptir. B2 yapısı en basit yapı olup, yapı bileşenlerinin formülü AB şeklindedir (Şekil 2.7). A atomları birim kafes yapının hacim merkezine, B atomları ise birim kafesin köşelerine yerleşmektedir. FeAl, yaklaşık Fe-36Al'den, 400ºC civarındaki sıcaklıklardaki stokiometrik bileşimlere kadar, geniş bileşim aralığında kararlıdır. Kömür enerji

sistemlerindeki elemanlar, ısıtma elemanları, karbürize ortamında çalışan sanayi sistemleri için yapısal elemanlar, gıda sanayiinde, otomotiv parçaları, korozyon direncini arttırmada kaplama malzemeleri olan tercih edilen intermetalik grubudur.

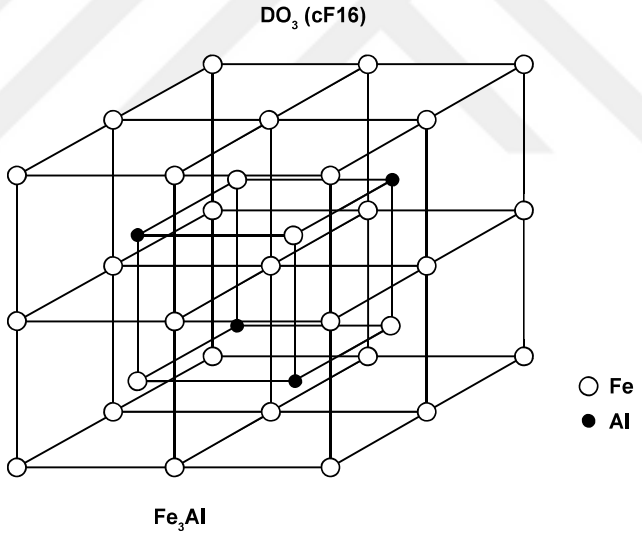


Şekil 2.6. Fe-Al faz diyagramı [52]



Şekil 2.7. Fe-Al kafes yapısı [52]

FeAl alaşımları için tanelerarası kırılma baskındır. Oda sıcaklığındaki düşük gerilme süneklikleri tane büyüklüklerine bağlı olmakta ve küçük taneli malzemeler daha iyi süneklik özelliklerine sahip bulunmaktadır. Lokal kırılma, havadaki nem ile Al atomlarının reaksiyonunu ve hidrojenin açığa çıkmasını kapsayan bir kimyasal reaksiyon ile izah edilmektedir. Hidrojen atomunun çatlak uçlarına girmesi FeAl alaşımlarında hidrojenin neden olduğu gevrekliğe yol açmaktadır. Bununla birlikte, lokal gevreklik FeAl alaşımlarındaki zayıf gevreklik ve düşük sünekliğin tek sebebi değildir. Artan Al konsantrasyonu tane sınırı zayıflığına neden olmaktadır. İlave olarak, FeAl alaşımlarındaki ısıl boşluklar, kayma düzlemleri boyunca klivaj kırılmasını arttırmaktadır. Ancak bu tip malzemelerin mekanik özellikleri, alaşımlama ve mikroyapı kontrolü ile geliştirilebilmektedir [20, 53, 55, 56]. Fe-Al sistemindeki fazlardan Fe_3Al'ye ait ait kristal yapı Şekil 2.8'de görülmektedir.



Şekil 2.8. Fe_3Al sistemine ait kristal yapı [52]

Fe_3Al intermetaliklerin uygulanabilir yapı malzemesi olmasını güçleştiren en önemli etken oda sıcaklığında sünekliği ve yüksek sıcaklık mukavemetinin düşük olmasıdır. Fe_3Al intermetalik bileşiğinin, bileşimi ve mikroyapısının kontrol edilmesiyle oda sıcaklığı sünekliğini ve yüksek sıcaklık mukavemetini iyileştirilmiştir [48-52, 57]. Demir alüminitler (Fe_3Al ve FeAl) en fazla çalışılan intermetalikler arasında yer almaktadır. Düşük maliyet, düşük yoğunluk, iyi aşınma direnci, üretim kolaylığı ve ayrıca oksidasyon ve korozyona karşı sahip oldukları özellikler bu malzemeleri cazip

yapmaktadır. Demir alüminitlerin bu avantajları potansiyel kullanım alanlarını genişletmektedir. Örneğin ısıtma elamanları, fırın tutucular, ısı dönüşüm boruları, gaz filtreleri, otomobil ve diğer endüstriyel valf parçaları, ergimiş toz uygulamaları için parçalar ve katalitik dönüştürücü malzemelerini kulanım alanları olarak saymak mümkündür [20, 53].

2.2.3. Ni-Al intermetalikleri

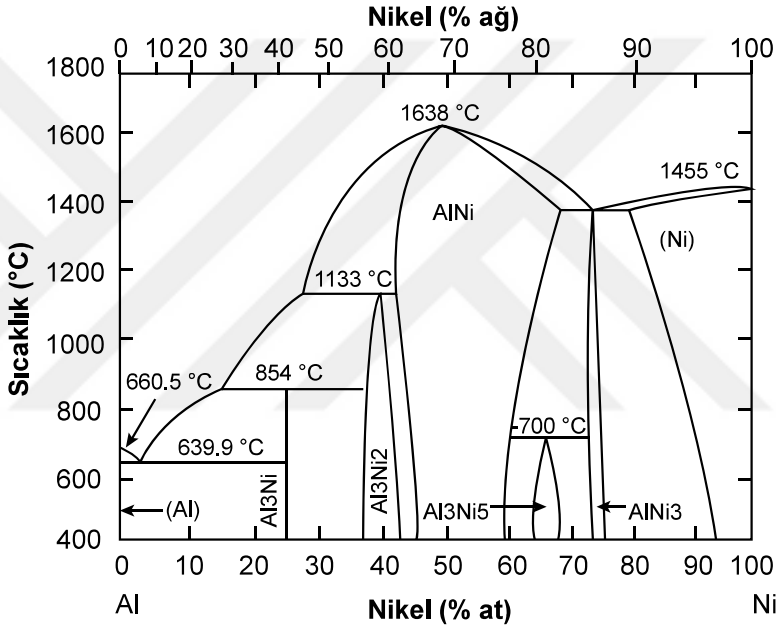
Ni-Al intermetalikleri uzay endüstrisinde potansiyel yapı malzemesi olarak son yıllarda üzerinde oldukça çalışılan bir intermetalik grubudur. Oldukça yüksek ergime sıcaklığı, düşük yoğunluk, çevresel şartlara dayanım, kayda değer elastik modülü, yüksek termal iletkenliği, metal benzeri özellikleriyle, ortalama sünek gevrek geçiş sıcaklığı göstermeleri yönleriyle dikkat çekmektedir. Fakat diğer intermetaliklerde olduğu gibi Ni-Al intermetaliklerinde de oda sıcaklığı tokluğu ve hasar toleransı düşüktür [58-63]. Buna karşın düşük yoğunluklarıyla türbin kanatları ve türbin diskleri gibi uçak rotorlarında ağırlıkta %30 kazanım sağlanabilir. Aynı şekilde yüksek termal iletkenliği avantajıyla soğutma verimliliği ve termal gradyantlarda ve kanat profili sıcaklıklarında önemli bir azalma sağlanabilir [37, 64]. Ni ve Fe esaslı intermetaliklerin ağırlık yüzdeleri, oluşum ısıları ve ergime noktaları Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4. Ni ve Fe esaslı intermetaliklerin ağırlık yüzdeleri, oluşum ısıları ve ergime noktaları

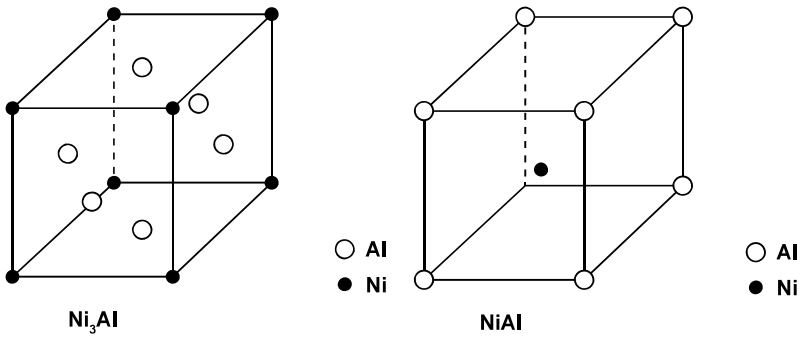
İntermetalik	Yüzde Alüminyum (ağ. %)	Oluşum Isısı ΔH_{298} (kcal/mol)	Ergime Noktası (°C)
Ni_3Al	13,28	-66,6±1.2	1395
NiAl	31,49	-28,3±1.2	1639
Ni_2Al_3	40,81	-67,5±4.0	1133
$NiAl_3$	57,96	-36,0±2.0	854
Fe_3Al	13,87	-16,0	1502
FeAl	32,57	-12,0	1215
$FeAl_2$	49,1	-18,9	1164
Fe_2Al_5	54,70	-34,3	1171

Şekil 2.9'de görülen Ni-Al faz diyagramında $NiAl_3$, Ni_2Al_3, Ni_5Al_3, NiAl, Ni_3Al intermetalikleri mevcuttur. Bu intermetalik fazlar arasından NiAl intermetalikleri 1640ºC olan ergime sıcaklığı ve 5,89 g/cm^3 olan düşük yoğunluğu, mükemmel

korozyon ve oksidasyon direnci ile dikkat çekmektedir [61, 65, 66]. Nikelce zengin Ni-Al sisteminde; Ni_3Al ve NiAl en kararlı yapılar olup en yüksek ergime sıcaklığına, oldukça düşük yoğunluğa, iyi mukavemet özelliklerine ve yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksidasyon direncine sahiptirler. Ni_3Al bileşiği yüzey merkezli kübik (YMK) yapının bir türevi olan $L1_2$ kristal yapıya, NiAl ise hacim merkezli kübik (HMK) yapının bir türevi olan B_2 yapısına sahiptir. Ni_3Al ve NiAl yapısına ait kristal yapılar Şekil 2.10'da görülmektedir.



Şekil 2.9. Ni-Al faz diyagramı [64]



Şekil 2.10. Ni_3Al ve NiAl bileşiklerine ait kristal yapılar [37]

Düşük oda sıcaklığı mukavemeti bu alaşımların yapısal uygulamalarında önemli bir engel oluşturmaktadır. Bu malzemelerin sünekliğini artırmada en çok kullanılan yol

sünek faz takviyesidir. Nikel alüminidler, yüksek ergime derecesine, yüksek sıcaklıklarda oksijen içeren ortamlarda yüzeyde oluşan alümina (Al_2O_3), nikel oksit (NiO) ve nikel alüminat ($NiAl_2O_4$) olarak şekillenen koruyucu oksit tabakalarına ve iyi mukavemet özelliklerine sahiptir. Nikel alüminidler, mevcut özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarına ve kaplama işlemlerine aday malzemeler olarak gösterilmektedir [53]. NiAl intermetalikleri, yüksek sıcaklık kalıpları ve fırın içi aygıtları, çelik slab ısıtma fırını merdanelerinde, hidrotürbinler, kesici takımlar, piston ve valflerde, gaz tirbünlerindeki çeşitli komponenetlerde kullanım alanına sahiptir [59, 61, 62, 65]. Ni_3Al'in bazı uygulama alanları Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5. Ni_3Al'in uygulama alanları [26]

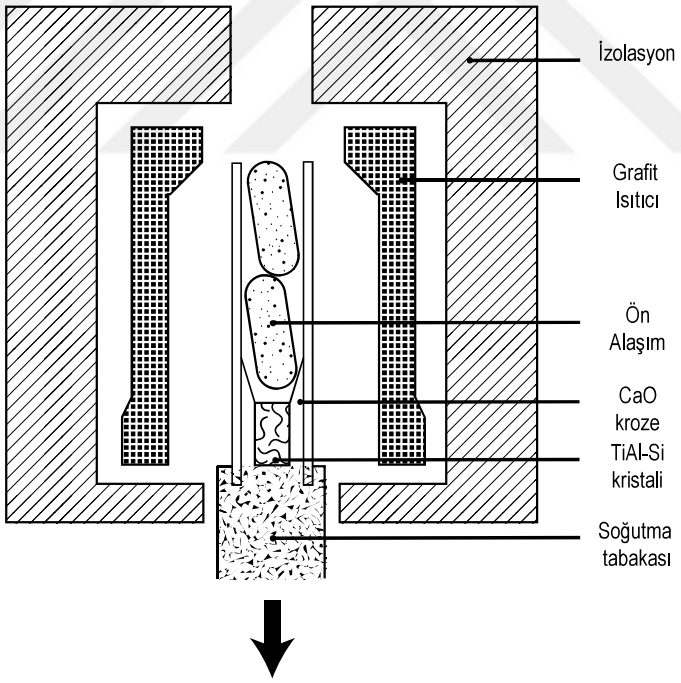
Çelik sanayi;
Fırın rulosu olarak
Döküm merdaneleri
Radyan yakma tüplerinde
Isıl işlem sanayinde;
Karbürleme fırınları için bağlantı elemanları
Isıl işlem fırınları için bağlantı elemanları
Fırın gözü
Kimyasal;
Yüksek sıcaklık için reaksiyon hücreleri
Tüp askıları
Fosfat kalsiyonu için paletler
Pompa pervaneleri
Dövme;
Dövme kalıpları
Kalıpların kaynaklı tamirinde
Kimyasal;
Etilen kırıcı olarak
Yüksek sülfür yakıt için hava detektörü

2.3. İntermetaliklerin Üretim Yöntemleri

İntermetalik malzemeler aşağıda detayları verilen biçimde başlıca dört metotla üretilebilmektedir.

2.3.1. Vakum ergitme yöntemi

Titanyum ve alüminyum reaktif metal olduklarından dolayı ergitme işlemi vakum ortamında yapılamaktadır. Genellikle vakum ark ocakları, indiksüyon fırınları ve buna benzer yöntemlerle geliştirilmiş olan fırınlar kullanılmaktadır. Son sisteme örnek olarak TiAl üretimininde kullanılan, vakum ortamında elektronla ergitme yöntemini verilebilir. Bu ergitme yönteminde, döküme hazırlanan numuneler kroze adı verilen seramik bir kap içerisinde fırına yerleştirilir. Fırın içerisindeki anot ve katot elektrotları arasında oluşan elektriksel akım, iyonize olmuş gaz veya gaz plazmadaki elektronlar aracılığı ile bu iki elektrot arasında malzemeye iletilir. Oluşan bu akım ile fırın içerisinde ergitme sağlanmaktadır. Bu ergitme yönteminde kullanılan cihazın kesiti Şekil 2.11'de görüldüğü gibidir.



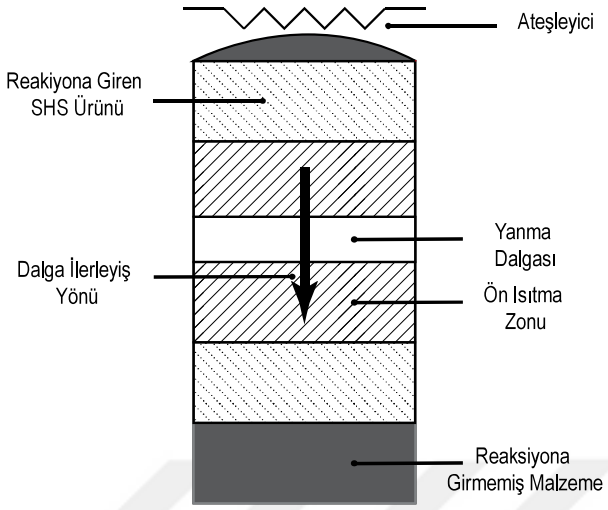
Şekil 2.11.Vakum ergitme yönteminin çalışma prensibi [67]

2.3.2. Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS)

Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ve hacimsel yanma sentezinde (VCS) başlangıç reaktanları ve sonuçta oluşan ürün, katı halde bulunur. Her iki

yöntemde de reaktanlar silindirik şekilde preslenir. Daha sonra numuneler bir ekzotermik reaksiyon başlatabilmek için bir tungsten bobin, lazer gibi dış vasıtasıyla bölgesel (SHS) veya homojen olarak (VCS) ısıtılmaktadır. SHS yönteminin karakteristiği, reaksiyonun yerel olarak başladıktan sonra heterojen reaktan karışım boyunca dalga reaksiyonunun kendi kendine besleyerek ilerlemesidir. İlk reaksiyon, fırın gibi bir dış ısı kaynağı kullanılarak başlatılır. Ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı miktarı oldukça fazla ve ısı oluşum hızı ısı dağılımdan daha yüksektir. Ateşleme sıcaklığına ısıtılan bölgedeki reaksiyon, meydana gelen ekzotermik reaksiyon ısısı sayesinde dış ısı kaynağına gerek kalmaksızın kendi kendine devam ederek dalga şeklinde ilerlemekte ve oluşan dalga, numunenin ateşlenen kısmından diğer kısmına doğru ilerleyerek bir kaç saniye ile birkaç dakika içinde tamamlanmaktadır. Dalganın önündeki sıcaklık oldukça yüksek değerlere (~2000–4000°C) ulaşmaktadır. SHS yönteminin bir özelliği, numune bir tarafından ateşlendiği takdirde reaksiyonun oda sıcaklığında bile kendi kendine ilerleyebilmesidir. Dış ısı kaynağının ilk reaksiyonu başlatmasının dışında başka bir fonksiyonu yoktur. Reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı, komşu tabakayı ateşleme sıcaklığına yükselterek reaksiyonu tetiklemekte ve böylece bu ateşleme dalgası, numunenin içinde ilerleyerek reaksiyona girenleri tüketip ürüne dönüştürmektedir. SHS yönteminde toz kompakt içinde dalga ilerleyişi şematik olarak Şekil 2.12'de görülmektedir. SHS yönteminin temel prensipleri aşağıdaki gibi sıralanabilir [19, 67]:

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



Şekil 2.12. SHS Yönteminin çalışma prensibi [67]

Yanma sentezi ile üretilen ürünler genel olarak porozitelidir. Porozite pek çok faktörden kaynaklanabilir; Kirkendall ve Frenkel etkisi, gaz oluşumu, molar hacim değişimleri veya başlangıç porozitesi. Reaktif sinterlemenin en önemli faydası elementel tozlardan direkt olarak yoğun metallerarası ve seramik bileşikler, alaşımlar veya kompozit malzemeler elde edilmesidir. Yanma sentezi ile elde edilen ürünlerdeki porozite oluşumu reaktif sıcak presleme (RHP, Reactive Hot Pressing) veya reaktif sıcak izostatik preslemede (RHIP, Reactive Hot Isostatic Pressing) reaktif sinterleme esnasında dış basınç uygulanması ve/veya reaksiyon üzerinde dikkatli bir kontrol ile giderilebilir. Proseste tutuşma, iki alt modele ayrılmaktadır: Birincisi kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) olarak tanımlanır. Burada kompakt haldeki reaktanlar ısıtılmış bobin kullanılarak ateşlenir, reaksiyon sonucu reaktanların yanması ile reaksiyon dalgalar şeklinde ilerler ve numuneler üretilir. İlk reaksiyon, harici ısı kaynağı kullanılarak başlatılır (ör: dirençle ısıtılan bobin). Tutuşma sıcaklığına ısıtılan bitişik tabakadaki reaksiyon ısısından faydalanılarak reaksiyon kendi kendine sürdürülür ve dış ısı kaynağına ihtiyaç duyulmaksızın reaksiyon devam eder. Tutuşmanın ikinci modeli, termal patlama veya simultane yanma olarak tanımlanır. Kompaktın tüm hacmi patlama sıcaklığına ısıtılır (fırında), reaktan tozların tamamı kendiliğinden son ürüne dönüşür. Tutuşmanın her iki modeli geçmişte nikel aluminide başarı ile uygulanmıştır. Reaktanların stokiometrik oranı, ilave edilen katkı maddesinin miktarı, işlem atmosferi, reaktanların partikül boyutu, ham kompaktların çapı ve yoğunluğu oluşan reaksiyonları etkilemektedir [58].

Yanma sentezinin bazı avantaj ve dezavantajları aşağıdaki gibidir;

Kısa işlem süresi, yüksek ısıtma hızı ve yüksek sıcaklıklarda karakterize edilen yanma sentezi yöntemi, geleneksel seramik yöntemlerine kıyasla daha düşük üretim maliyeti sayesinde teknolojik anlamda malzeme üretimi oldukça caziptir.

Yanma sentezinin diğer avantajları:

- Yanma reaksiyonunu başlatmak için az miktarda enerji ihtiyacının olması numune üretiminde basit ekipman kullanımına imkan tanımaktadır. Böylece ham malzemelerden istenen ürün düşük enerji maliyetiyle elde edilmektedir. Fakat bu yöntemle refrakter bileşiklerin üretiminde yüksek işlem sıcaklığı ve harici ısıtma enerjisi gerekmektedir.
- Ekzotermik reaksiyon sonucu oluşan yüksek sıcaklıklar (~2000-4000°C) sayesinde rutubet veya düşük kaynama noktalı emprüteler buharlaşarak, geleneksel yollarla üretilen malzemelerden daha yüksek saflıkta ürün elde edilmektedir.
- Yarı kararlı fazlar yüksek reaksiyon sıcaklıkları ile kararlı hale geçmektedir.
- Reaktanlara ikincil faz ilavesi veya reaksiyon sırasında kendi kendine ikincil faz oluşumu kompozit malzeme üretimini kolaylaştırmaktadır.
- Son şekle yakın boyutlarda ürün elde edilmektedir.
- Yüksek reaksiyon hızı ve kısa işlem sürelerinden dolayı kısa üretim çevrimi elde edilmektedir [19].

Bununla birlikte, reaksiyon hızı ve kısa işlem sürelerinden dolayı çatlaklı ve poroziteli yapı oluşturması yanma sentezinin en karakteristik dezavantajıdır.

Yanma sentezinin bazı uygulama alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- kompozit malzeme üretimi ($MoSi_2$/Al, TiB_2/Co, ZrB_2/Al)
- seramik ve intermetalik tozların üretimi (abrazif ürünlerden TiC, süper ilteken oksitlere $YBa_2Cu_3O_7$)

- yoğun malzemelerin üretimi,
- refrakter malzeme üretimi,
- kaplama ve birleştirme uygulamaları

2.3.3. HERS yöntemi

Sıcak ekstrüzyon reaksiyon sentezi (Hot extrusion reaction synthesis (HERS)) yöntemi daha önce bahsi geçen üretim yöntemlerine kıyasla daha yeni bir prosestir. Bu yeni proses; elementel toz karışımlarından hareketle intermetalik malzemeyi oluşturmak için gerekli reaksiyonu ve eş zamanlı olarak pelet oluşumunu sağlayan ısıyı ekstrüzyon prosesi esnasında oluşan sürtünme ve deformasyon esnasında açığa çıkan ısıdan sağlar. Ni-Al ve Ti-Al sistemindeki pek çok intermetalik bu yöntemle üretilebilir. Bununla birlikte karşımıza bu yöntemde de nihai numunelerdeki porozite problemi ortaya çıkmaktadır. Bu porozite sorunu; extrüzyon kalıp çıkışında, kullanılan çalışma sıcaklığına vardıktan sonra reaksiyonun başladığına atfedilmektedir [64].

Bu proses gelişimin henüz ilk devrelerindedir. HERS modelinin gelişim sürecinde; ekstrüzyonun hemen başında reaksiyon sıcaklığına hızlı bir şekilde çıkan pelet sıcaklığı eldesi ve böylelikle sürtünmeden kaynaklı ısınma ve deformasyonun her ikisini de devre dışı bırakan ve reaksiyon sıcaklığı olan 640°C'nin fırın sıcaklığına sabitlendiği bir tasarım hedeflenmektedir. Buna alternatif olarak oda sıcaklığı ateşlemesinin elde edilmesi hedeflenmektedir. Efektif olarak, plastik yüksek sıcaklık üretim penceresi görülür. Eşzamanlı deformasyonun mikroyapı ve homojenizasyon üzerindeki etkisi araştırma konusu olmaktadır [64, 68].

Özetle, yüksek sıcaklık reaksiyon sentezi (HERS), çok çeşitli alüminidlerin iyi mekanik özellikler ve düşük üretim maliyetiyle üretilmesine olanak tanımaktadır. Eşzamanlı bir ateşleme sistemi içeren bu sistem elementel tozlar ve malzemenin ekstrüzyonu arasındaki çok yüksek oranda gerçekleşen ekzotermik reaksiyon esnasında çıkan sıcaklık ve genleme kombinasyonuyla birlikte hareket eder. Bu rota reaksiyon için çok daha düşük sıcaklıklarda ateşleme sağlanması gibi çok ekonomik yararlar sağlamaktadır. Daha düşük ateşleme sıcaklıkları ve ısıdaki bu azalma eldesi

nihai üretim şeklinde kolay kontrol edilebilirlik ve oldukça yüksek bir yoğunluk sağlamaktadır. Bunun yanı sıra aluminidlerin üretimi tek bir adımda gerçekleştirilebilmektedir [64, 67-71].

BÖLÜM 3. ELEKTRİK AKIM DESTEKLİ SİNTERLEME

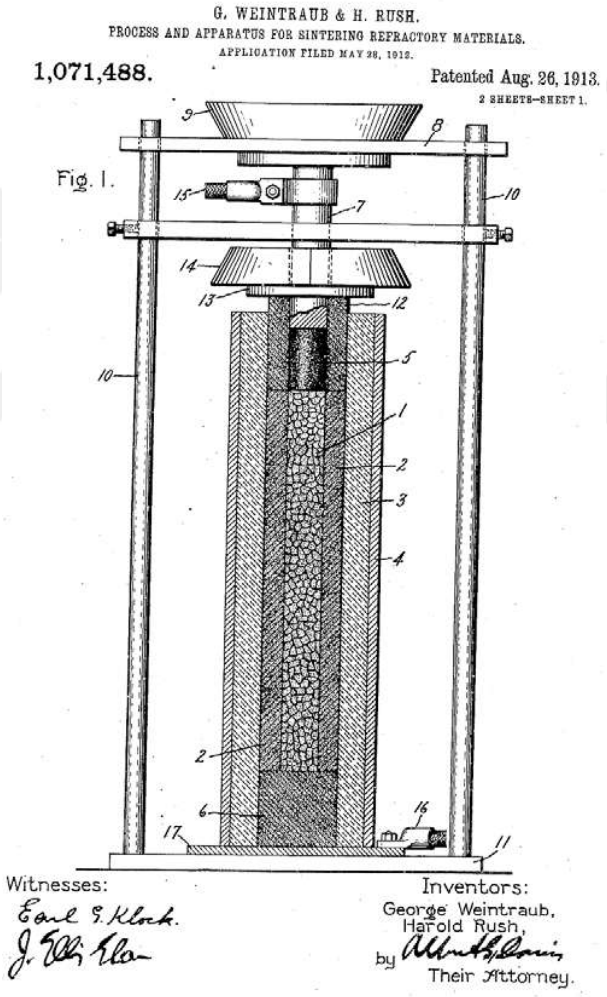
3.1. Elektrik Akım Destekli Sinterleme Tarihçesi

Elektrik akım destekli sinterleme yöntemi (Electric current activated/asissted Sintering, ECAS), partiküller arası bağlanmayı güçlendirmek ve yoğunlaştırmayı sağlamak için mekanik yük ve elektrik akımını kullanarak farklı malzeme türlerinin üretimine imkân sağlayan bir yöntemdir [72-76].

1913 yılında, Weintraub ve Rush elektrik akımı ve basıncı birlikte kullanarak yeni bir sinterleme tekniği üretip ilk defa patentini almışlardır [77]. Weintraub ve Rush adlı bilim insanlarının, iletken karbür-nitrür tozları gibi refrakter malzemeleri sinterlemek için geliştirdiği bu yöntem modern ECAS sisteminin başlangıcı olarak düşünülebilir. Şekil 3.1'de bu sisteme ait orjinal patentten alınmış, bilim insanlarının imzalarını taşıyan şematik çizim yer almaktadır. Şekil 3.1'e bakıldığında 1 ile gösterilen kısım başlangıç elementel tozları, 2 ve 3 ile gösterilen kısım, tozların yerleştirildiği elektriksel olarak yalıtkan olan ancak iç kısmı metal iletken içeren hazneyi, 5 ve 6 grafit zımba veya elektrodu, 9 numaralı bölge ise güç üretecine bağlama mekanizmasını ve mekanik basıncı alan plakayı işaret etmektedir. Bu sistemde yüksek doğru akım gerilim kullanılarak 2000ºC sıcaklığa kadar çıkıldığı rapor edilmiştir [77].

1927 yılında, Davis, refrakter tozları sinterlemek için direnç temelli sinterlemeyi (Resistance Sintering (RS)) geliştirdi [75]. Sinterleme süresini birkaç dakikaya indiren bu yöntem epey dikkat çekti. Bu hızlı üretim tekniği ile yüksek vakum ünitelerinin devreden çıkarılması yoluyla teknolojide çok önemli bir yalınlaştırma sağlandı. Bu yöntemde kalıp olarak silika kullanıldı. Basıncı ileten elektrot olarak ise iki kere su verilmiş çelik elektrot kullanıldı [75].

1930'ların başında, kendi kendine yağlama özelliği sağlayan rulman ve bilezikler piyasaya sürüldü. 1931 ve 1933 yılında, Sherwood [75], RS methodu kullanarak poroz yağ emdirilmiş metal gövde üretiminin patentini almıştır. İnert atmosferde yapılan deneylerde 30 ila 300 MPa basınç uygulanarak 30 ila 120 saniye üretim sürelerinde üretim yapılmıştır. Nihai ürün yüksek mukavemet, mükemmel aşınma direnci ve kolay işlenebilirlik gibi özelliklerin kombinasyonunu sağlamıştır [75].


G. WEINTRAUB & H. RUSH.
PROCESS AND APPARATUS FOR SINTERING REFRACTORY MATERIALS.
APPLICATION FILED MAY 28, 1912.
1,071,488. Patented Aug. 26, 1913.
2 SHEETS—SHEET 1.
Fig. 1.
Witnesses:
Earl S. Klock.
J. Ellis Glen
Inventors:
George Weintraub,
Harold Rush,
by Albert G. Davis,
Their Attorney.

Şekil 3.1. Weintraub ve Rush tarafından 1913 yılında patenti alınmış sinterleme aparatının orijinal şeması [75]

Hoyt [78] ve Gilson [79], isimli iki iş arkadaşı WC-Co tozlarını birkaç dakikada elektrik deşarj yoluyla ısıtma ve basınç uygularak sinterlemeyi sağlayan iki direnç temelli sinterleme yöntemi geliştirmiş ve patentini almışlardır. Temas basıncı yaklaşık olarak 7 MPa ve sıcaklık aralığı 1300-1450ºC aralığında ve süre 5 dakika civarındadır.

Bu icatlar sayesinde WC-Co ürünlerinin üretimi basitleştirilmiş daha ucuzlaştırmıştır. Gilson'un keşfinin Hoyt'un keşfinden farkı eş zamanlı akım ile reaktif sinterleme yaparak WC'ü W ve C elementel tozlarından hareketle sinterlemesidir. Bu temel konsept WC-Co ürünlerini sinterlemede ardışık üretime imkan tanımıştır.

1939 yılında, Gillet ve Dayton [80], yeni bir direnç temelli sinterleme yöntemi geliştirdi. Yöntemde uygulanan akımın 1770 A, sinterleme süresinin 8 ila 10 saniye olduğu kaydedilmiştir. Kesici takımlar ve aşınmaya dirençli parçaların üretimi için yeni sinterleme tekniklerinin geliştirilmesi ihtiyacı devam etmiştir.

1945 yılında Ross, ilk otomatik ECAS sinterleme methodunu icat etmiştir [81].

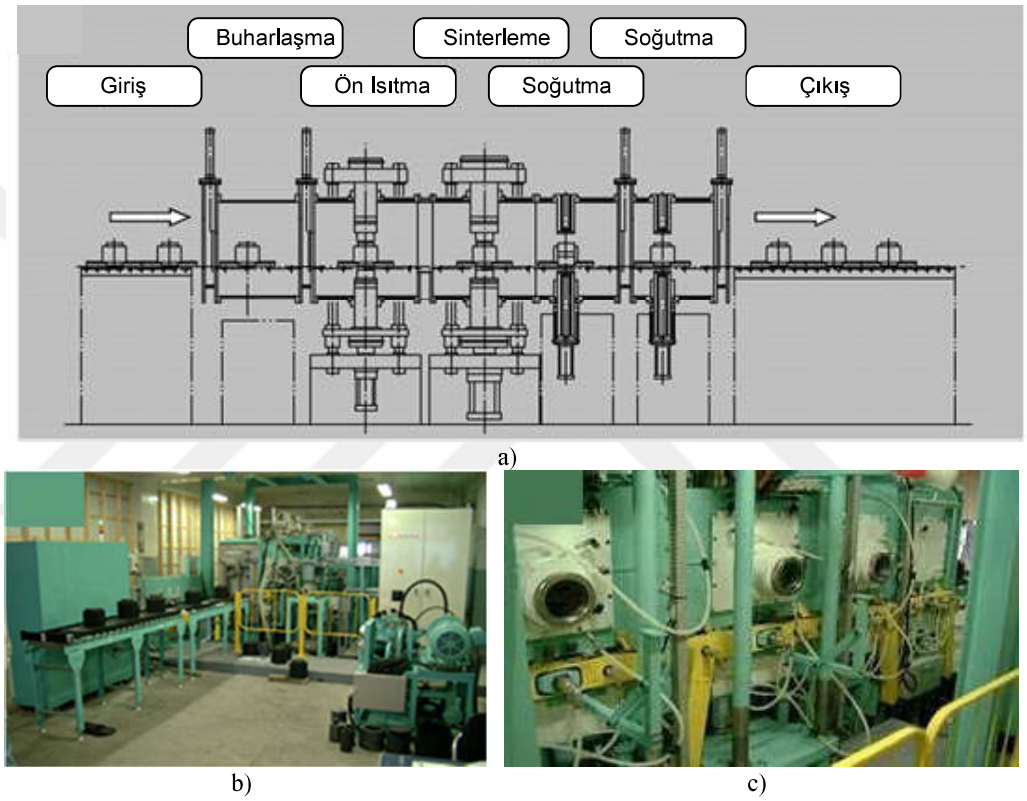
1966 yılında, elektrik destekli sinterleme adımı ilerleme kaydetmiş ve Inoue isimli bilim adamının sayesinde "elektrik deşarj sinterleme veya daha genel bilinen ismiyle spark sinterleme (SS) yöntemi geliştirilmiştir [82, 83] . 1967'de Inoue pulse elektrik akımı temelli sinterleme yönteminde öncülüğü yapmıştır [84]. Inoue'nin bu keşfi çok ilgi görmesine rağmen firmalarca gereken desteği uzun süre görememiş, belki pahalı sistem ekipmanları, ya da tekrarlı üretimdeki etkin olmayan uygulaması sebebiyle yeteri kadar talep görmemiştir. Ancak 1980'lerin sonuna yaklaşıldığında Inoue'nin keşfettiği tekniğin birçok şirket tarafından izinli üretimine geçildi. Ve pulse akım destekli sinterleme tekniği ile çok sayıda malzeme üretimine o yıllarda başlanıldı. Bu yeni tekniğin firmalarca talep görmesi, sistemin daha da geliştirilmesine olanak sağladı ve dâhiyane fikirlerin hayat bulması gecikmedi.

1980'lerin sonu 1990'ların başında Japon Sodick Ltd. Şirketi "plazma destekli sinterlemeyi (PAS)" geliştirdi.

Tokita isimli bilim insanı tarafından tam otomatik tünel tipi SPS sistemlerinin geliştirilmesi 2002 yılını bulmuştur [85]. Bu yöntem ile WC-Co ve WC-Co/Ni fonksiyonel malzemelerinin üretimi başarıyla sağlanmıştır. Şekil 3.2, otomatik olarak tozları besleme ünitesine sahip bir yazılım içeren sistemi göstermektedir. 2004 yılında, otomatik shuttle tipi SPS makineleri geliştirilmiş ve yüksek hız ve sürekli üretime

imkân sağlayan, düşük ergime sıcaklığına sahip metal kompaktların hiçbir koruyucu atmosfere ihtiyaç duyulmaksızın üretimini mümkün kılmıştır [75].

2007 yılında, Tokita tarafından nano boyutlu tozların inert atmosferde oksidasyondan korunarak üretimine imkân sağlayan modeli dizayn edilmiştir.



a)

b) c)

Şekil 3.2. SPS tünnel tipi otomatik makineler: a) tasarım, b) girdi c) ön ısıtma/sinterleme/soğutma sistemleri [85]

3.2. Elektrik Akım Destekli Sinterleme Proses Tanımı

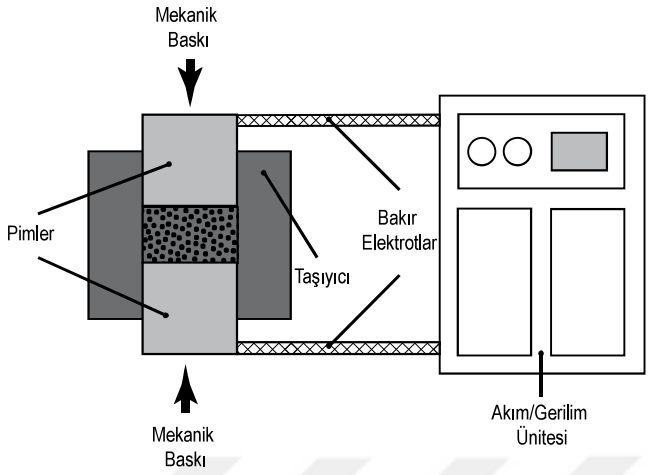
Elektrik akımı ve mekanik basıncın mükemmel kombinasyonunu oluşturan genel ismiyle elektrik akım destekli sinterleme tekniğinde, başlangıç malzemesi toz olabileceği gibi kompaktlanmış ham yoğunluğa sahip malzemeler de olabilir. Bu sistemde kullanılan elektrik akımının başlıca amacı sinterlemedeki direnç temelli ısıtma için gerekli enerjiyi sağlamaktır. Bunun yanı sıra, elektrik akımı elektromigrasyon ve elektroplastisiteyi de aktive edici rol oynayarak tozların sinterlenmesini güçlendirici bir etki de yapabilmektedir. Sistemdeki dirençsel ısıtma

mekanizması lokal ve genel olmak üzere iki bileşenden oluşur. Lokalize yani bölgesel dirençsel ısıtma mekanizması, partikül ara yüzeylerinde ve partiküllerin birbirine bağlanmasında rol oynar. İkinci olarak bahsedilen genel dirençsel ısıtma ise; sinterleme süresince plastik deformasyonu hızlandırmada görev alır [75].

Elektrik akım destekli sinterleme (ECAS) sistemi Şekil 3.3'te görülmektedir. Kalıbın üst ve alt kısmında yer alan pimler üzerlerinden geçen elektrik akımı, joule ısıtma prensibi kapsamında oluşan ısı enerjisi doğrudan kalıbın içindeki tozlara veya ham yoğunluğa sahip kompağa iletilir. Kullanılan redresörün kapasitesine bağlı olarak akım yoğunluğu oldukça yüksek olabilir ve ısıtma hızı 10^6 Ks^{-1}'e kadar çıkabilir.

Elektrik akım destekli sinterleme yöntemi (Electric current activated/asissted Sintering, ECAS), konvensiyonel yöntemlere kıyasla çok daha fazla dikkat çekici özelliğe sahip, son yıllarda hızla gelişen, düşük sıcaklıklarda, çok kısa üretim sürelerinde, kompozitten, seramiğe, metalden intermetaliğe çok farklı alanlarda malzeme üretimine imkan sağlayan bir üretim tekniğidir [72, 86].

Literatürde akım destekli sinterleme methodu çok farklı isimlerle yer almaktadır. Methodlar arasında farklılıklar bulunmakla birlikte, bunlardan bazıları; spark plasma sintering (SPS), alan destekli sinterleme (field assisting sintering (FAST)), pulse elektrik akım destekli sinterleme (PECS)'dir. Yine bu tekniklerde kullanılan akım dağıtım mekanizmaları da, doğru akım DC, değişken frekanslı pulsed DC gibi farklılık arz etmektedir [72, 73, 75, 86-89]. Yüksek elektrik akımlarının kullanılması, yüksek ısıtma hızları ve potansiyel olarak difüzyon ve/veya reaksiyon proseslerini artırıcı rol oynar. Şekil 3.3'te görülen harici yük ünitesi (mekanik pres), bu sistemlerdeki yoğunlaştırma proseslerinde etkin rol oynamaktadır [86].



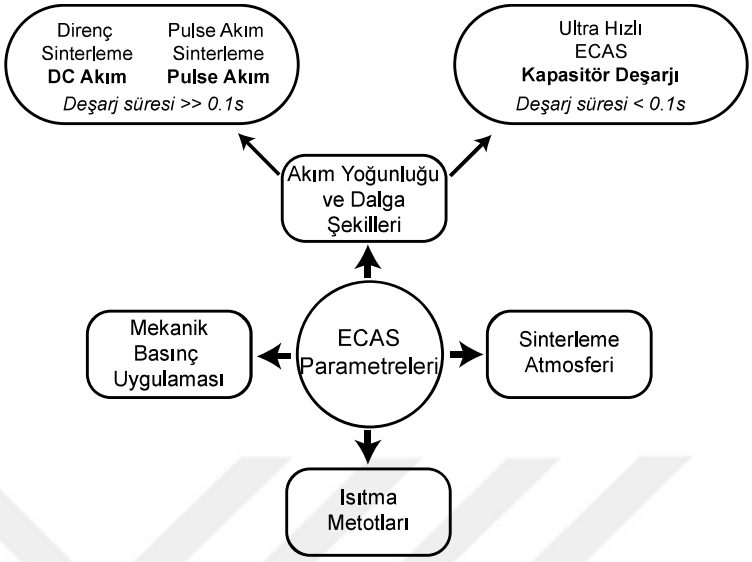
Şekil 3.3. Elektrik akım destekli sinterleme ünitesinin şematik gösterimi

Elektrik akımı ile eş zamanlı uygulanan mekanik basınç parçacıkları birleştirmek veya sentezlemek ve aynı anda malzemeyi istenilen konfigurasyonla yoğunlaştırmada kullanılır. Uygulanan elektrik akımı ve mekanik yük katılaşma döngüsü boyunca sabit olabilir veya seçilen yoğunlaştırma aşamalarında değişkenlik gösterebilir. Özellikle akım otomatik kontrolör tarafından ayarlanabilir, böylece olması gereken çevrim sağlanır.

3.2.1. ECAS proses parametreleri

Elektrik akım destekli sinterleme yönteminin potansiyelini etkileyen Şekil 3.4'te görülen temel ECAS parametrelerinin en önemlilerinden biri ısıtma hızıdır. Bunun yanı sıra, çevre atmosfer haznesi ilavesi ile, ısıtma hızı ve mekanik yükleme paremetreleri işlem süresince mikroyapıyı kontrol etme amaçlı ayarlanabilir [75].

Elektrik kaynağı, kalıba iletim yapan pimleri, kalıbı ve dolayısıyla içindeki tozları sinterlemeyi sağlayan birincil kaynaktır. Şekil 3.4' te görülen akım yoğunluğu ve dalga şekli akımın kaynağını belirlemede etkin rol oynar. Elektriksel direnç, termal iletkenlik, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerden kaynaklı olarak akım ile ısı akışı arasında kuvvetli bir doğrusal olmayan ilişki söz konusu olur.



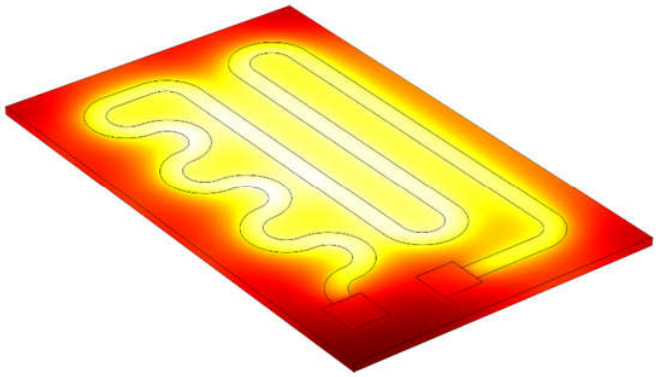
Şekil 3.4. Temel ECAS parametreleri [75]

Isıtmayı etkileyen bir diğer önemli faktör ise sistem geometrisidir. Nihai mikro yapının homojenitesi üzerine ısı dağılımının etkisi oldukça yüksektir. Büyük boyutlu parça üretiminde uygun bir yardımcı ısıtma kontrol ünitesi kullanılması tavsiye edilir.

Mekanik yük de sistemi etkileyen bir diğer önemli parametredir. Burada bahsi geçen mekanik yük statik bir yük olabileceği gibi, periyodik veya impulsif de olabilir. Yükleme moduna bağlı olarak, kayma, tek eksenli, tekyönlü gibi çok farklı gerilim türleri meydana gelebilir.

3.2.2. Joule ısıtma etkisi

Joule ısıtması (direnç veya ohmic ısıtma) elektrik enerjisinin bir direnç vasıtasıyla ısı enerjisine dönüştüğü sistemi tanımlar. Özellikle, elektrik akımı bir katı veya sıvıdan sonlu bir iletkenlik ile aktığında malzemenin direncinde oluşan düşüş ile elektrik enerjisi ısıya dönüşür (Şekil 3.5). İletim elektronları, iletkenin atomlarına çarpışmalar yoluyla enerjiyi transfer ettiğinde mikro skala düzeyinde ısı üretilir [90-92].



Şekil 3.5. Joule etkisi ile ısınan bir devrede ısı dağılımını gösteren model

Isı miktarı akımın karesiyle orantılıdır ve Denklem (3.1)'deki gibi tanımlanır [91, 93];

$$Q \alpha I^2 \cdot \mathrm{R} \cdot \mathrm{t} \tag{3.1}$$

Bu bağıntı, Joule'ün birinci kanunu veya Joule-Lenz kuralı olarak bilinir. Joule ısıtması akımın yönünden bağımsızdır.

3.2.3. Doğru akım

En genel tanımlanan Joule ısıtma formülü Denklem (3.2)'deki gibidir:

$$P = V \cdot I \tag{3.2}$$

Burada; P; elektrik enerjisini termal enerjiye çeviren güçtür (birim zaman başına enerji), I; resistör veya diğer element aracılığıyla taşınan akım, V; element üzerinde düşüm gösteren gerilimdir (voltaj). Yukarıdaki formülden yola çıkarak Denklem (3.3) 'teki bağıntı elde edilir.

$$P = I \cdot V = I^2 \cdot R = V^2 / R \tag{3.3}$$

Burada; R dirençtir. Diferansiyel formda gösterirsek; Diferansiyel formda Denklem (3.4)'teki joule ısıtması denklemi birim hücre başına düşen gücü verir.

$$\frac{dP}{dV} = J.E \tag{3.4}$$

Burada; J: akım yoğunluğu, E:elektrik alanıdır.

Öz iletkenlik göz önüne alınırsa bağıntı (3.5)'teki gibi düzenlenir

$$J = \sigma .E \tag{3.5}$$

Böylelikle;

$$dP / dV = J.E = J \cdot J / \sigma = J^2 \cdot \rho \tag{3.6}$$

Elde edilir. Burada; $\rho = 1/\sigma$ yani özdirençtir.

Elektriksel olarak iletken veya yalıtkan olan kompaktlar, sinterleme işleminin gerçekleştirileceği konteyner (kalıp, tüp vs.) içine yerleştirilir ve uygulanan elektrik akımı ile ısıtılır. Tozların iletken olması halinde, konteyner iletken veya yalıtkan olabilir. Alternatif bir yöntem olarak, yalıtkan bir konteyner yerine, iletken bir konteynerin iç yüzeyi yalıtkan bir malzemele ile izole edilerek kullanılabilir. Tozların yalıtkan olduğu durumda ise, elektrik devresinin tamamlanabilmesi için, konteyner mutlak surette iletken olmalıdır. Aynı gerekçe ile, akım taşıyan elektrotlar ve devrede gerektiğinde eklenen tüm bloklar iletken bir malzemeden (bakır, grafit, paslanmaz çelik vs.) yapılmalıdır. İletken tozlar "Joule effect" etkisi ve konteyner ve elektrotlardan ısı transferi yoluyla ısıtılırken, yalıtkan tozlarda sadece ikinci durum söz konusudur. Yalıtkan tozlarda "Joule effect"den söz edilemez. İletken konteyner malzemesi olarak; grafit, seramik veya çelik tercih edilebilir. Grafit kalıbın kullanılması, ECAS prosesinde sıklıkça tercih edilen bir durumdur. Ancak grafit konteynerin kullanılabilirliğini sınırlayan en önemli etken genellikle 100 MPa ve daha düşük mekanik basınçlara dayanabilirliği, daha yüksek basınçlarda dayanımını koruyamamasıdır. Bahsi geçen mekanik yük sinterleme esnasında sabit tutulabildiği gibi farklı yoğunlaştırma aşamalarında arttırılıp azaltılabilmektedir [72, 76].

Elektrik akım destekli sinterleme (ECAS) prosesi, belirli bir güç kaynağından gelen elektrik akımı yoluyla çok etkin ve hızlı bir ısıtma sağlaması yönüyle tanımlanabilir. ECAS prosesi süresince sağlanan ısıtma hızı konteynerin/numunenin geometrisine, termal ve elektriksel özelliklerine ve elektrik güç kaynağının kapasitesine bağlıdır. Bu sistem kullanılarak 1000°C/dak ısıtma hızlarına çıkılmıştır. Sonuç olarak, üretim süresinin malzeme, parça boyutu, konfigürasyon ve cihaz kapasitesine bağlı olarak saniyelerden dakikalara kadar değişiklik gösterdiği söylenebilir. Bu durumun aksine konvansiyonel Sıcak Presleme (Hot Pressing (HP)), tozların bulunduğu konteyner, genellikle, fırını çevreleyen harici ısıtıcı kaynaklar ve eğer uygulanabilirse inert gaz konveksiyonu sayesinde elde edilen radyasyon ile ısıtılır. Bu nedenle, konteynerin dış yüzeyinden tozlara olan ısı iletiminin bir sonucu olarak numune ısıtılır. Ve böylelikle ısıtma hızı oldukça düşük olmakla beraber işlem süresi saatlerce sürebilir. Buna ilaveten büyük miktarda ısı, dolaylı ısıtmada harcanan enerjiden ötürü çöpe gider. Başka bir deyişle, ECAS Prosesi verimli ısı kullanımı, ekstrem kısa sürelerde malzeme üretimi ile karakterize edilebilmektedir. ECAS prosesinin en büyük sınırlaması ise homojen sıcaklık dağılımının sağalanamıyor olmasıdır. Bu nedenle, bugüne kadar üretilen numunelerin pek çoğu, silindirik veya dikdörtgensel şekilli, küçük boyutlu ve basit şekilli olarak üretilmiştir. Bu şekilde en etkin ısıtma ve sinterleme sağlanmıştır [72, 94] .

ECAS prosesinde, elektrik akımı farklı yoğunluklarda ve dalga tipinde olduğu kabul edilir ki buda güç kaynağının karakteristiğine göre değişir. Bu ECAS sürecinde uygulanan akımın dalga tipi ne olursa olsun Joule sıcaklığını etkiler ki bu süreçte sıcaklığın istenilen değere ulaşmasını sağlar ve ani akım yoğunluğunun karesinin ortalama karekökü ile ilişkili olduğu vurgulanmaktadır. Bunu Denklem (3.7) gibi göstermek mümkündür [72]:

$$I_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{\tau}\int_{t}^{t+\tau} i^2(t)dt} \tag{3.7}$$

Burada I; anlık akım, ve; τ örnekleme zamanını gösterir.

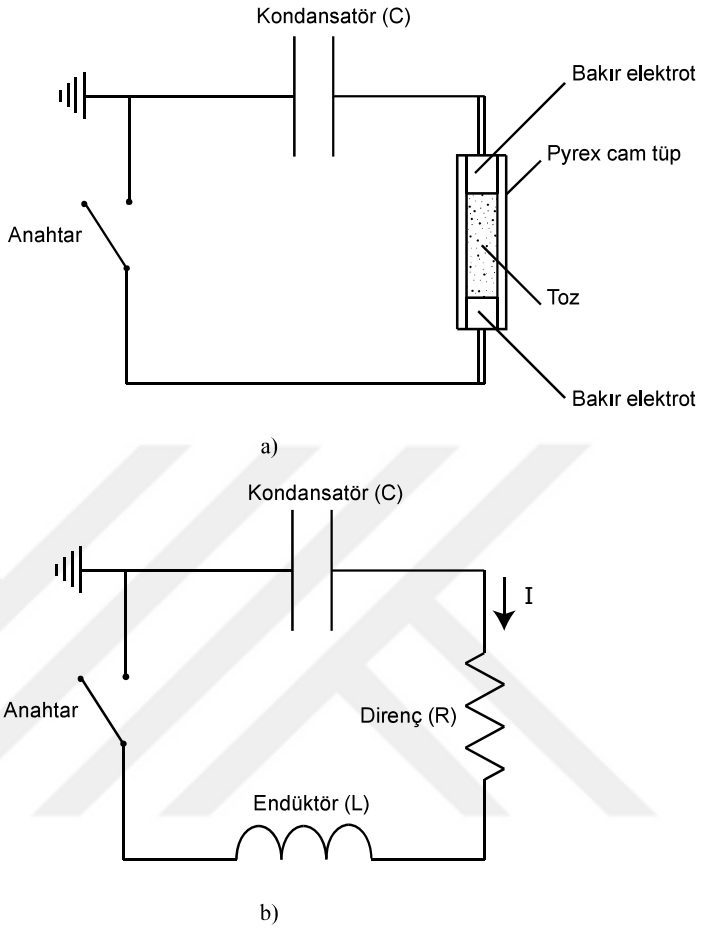
ECAS prosesinde mekanik yük çoğunlukla eş eksenli olarak uygulanır. Bunun yanı sıra spesifik deneysel set-uplarda isostatik, yarı isostatik [95] yük uygulayacak şekilde dizayn edilmiş olanları da vardır. Ultra-yüksek isostatic basıç 8GPa değeri de kaydedilmiştir [89]. Uygulanan akımın karakteristiğine bağlı olarak ECAS prosesi için birçok sınıflandırma yapılabilmektedir [86, 96, 97].

Elektrik akım destekli sinterleme yöntemi iki alt ana başlık altında incelenebilir:

- Direnç Temelli Sinterleme (Resistance Sintering (RS))
- Elektrik Deşarj Sinterleme (Electric Discharge Sintering (EDS))

3.2.4. Elektrik deşarj sinterleme

Bu prosesin literatürde, elektrik deşarj kompaktlama (electric discharge compaction (EDC)) [98] veya çevresel elektro-desarj sinterleme (Enviromental Electro-Discharge Sintering (EEDS)) [99, 100] olarak da isimlendirildiğini görmek mümkündür. Bu yöntemde, elektriksel olarak yalıtkan özellik gösteren bir tüp içindeki tozların bulunduğu basamak sayesinde bir kapasitör üzerinden aniden deşarj olur. Kolonlardan geçen yüksek, kısa süreli akım ısınmaya sebep olur ve böylelikle tozların sinterlemesi sağlanır. Eşzamanlı olarak, uygulanan bu akım azimutal yönde yoğun bir manyetik alan oluşturur ve bu durum toz kompatları derinlemesine radyal yönde büzülmesine sebep olur. Bundan dolayı deşarjdan sonra, kompaktlanmış model konteyner içinde kolaylıkla hareket eder ve ardışık işlem için kolayca konteynerden alınabilir. Kapasitör ünitesi toplam kapasitesi 25 mF ‘ye kadar ulaşan birkaç kapasitörün toplamını içerir. Şarj voltajı burada 30 kV’ya kadar ulaşabilir. Kapasitör ünitesi değişken transformer ve alternatif akımı doğru akıma çeviren rektifikasyon ünitesi tarafında şarj edilerek kullanılır. Desarj ünitesini gösteren devre Şekil 3.6.’de verilmiştir ve eşdeğer elektrik devresini de göstermektedir. Burada; metal tozun bulunduğu kolon kapasitör ünitesinin karşısında kısa devre direnç elemanı olarak çalışır. Uygulanan deşarj akım yoğunluğu ve şiddet sırasıyla 2800 MA/m^2’ye ve 90 kA’ya kadar ulaşabilir [76, 101].

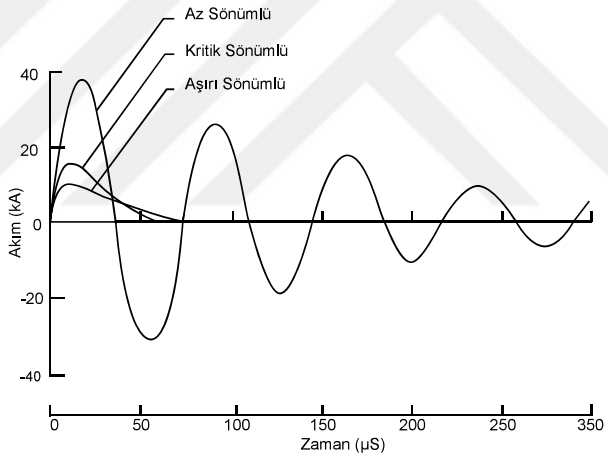


Şekil 3.6. Elektrik deşarj sinterleme devre şeması; a) EDS proses şeması, b) eşdeğer elektrik devre şeması [72]

Monoton bir akım düşüşü de numunenin uzunluğunun artmasıyla kısmi olarak tespit edilmiş, bunun yanı sıra numunenin çapının artırılmasıyla akımın arttığı görülmüştür. Akımın tozların bulunduğu kolon boyunca akışını gösteren tipik bir dalga şekli Şekil 3.7.'de görüldüğü gibidir [101]. Burada kritik, üst ve alt düşüş durumları görülmektedir.

Bazı araştırmacılar, bunun yanı sıra, [94], bu prosesin iki adımdan oluştuğunu kaydetmişlerdir. İlk adımda, yüksek gerilim pulse uygulamasıyla tozlar aktif hale getirilir, ikinci faz da 10^2'den 10^3 A/cm^2 gibi bir akım yoğunluğunda sinterleme operasyonu gerçekleştirilir. Bu şekilde iki adımda sinterleme işlemi yapmanın gereksinimi, elektrik deşarj sinterleme yönteminde numunelerdeki elektriksel direncin 6 katı oranında azalma göstermesinden kaynaklanmaktadır. Önceki durumda, statik ve dinamik başınç uygulaması söz konusu iken bahsi geçen bu proses, genellikle basınç

uygulanmaksızın kullanılmaktadır. Statik mekanik basınç 710 MPa değerinde uygulanmaktadır. Sürekli uygulanan dinamik yükün ve elektriksel deşarjın daha yoğun bir kompakt üzerine etkisi deşarjın başlangıcındaki maksimum eksenel kuvvetin değiştirilip tekrarlı denemeleri ile test edilmiştir. Başka bir çalışmada daha güvenilir ve %95'in üzerinde bir yoğunluk eldesi için, kompaktlama sonrası elde edilen ham yoğunluğun %80'den fazla olması ile elde edilebileceği sonucuna varılmıştır [102]. Buna ilave olarak, deşarjın efektif olabilmesi için minumum miktarda bir temas basıncı yeterli görüldüğü araştırmacılarca belirlenmiştir [101]. Esasında, deşarj, tozları bir araya getirmek için geçtiğinde sadece yoğunlaştırma sağlamakla kalmaz aynı zamanda partiküllerin konteynerden ayrılmasını sağlayan oldukça yoğun bir kıvılcım meydana getirir [101].

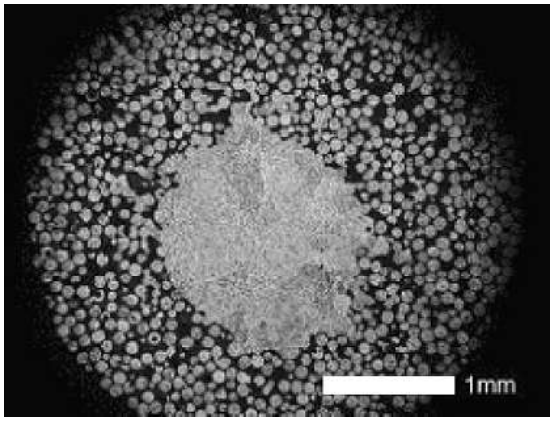


Şekil 3.7. EDS Prosesi tipik dalga akışı

Birçok metalik tozun yoğunlaştırılması EDS yöntemi yardımıyla sağlanabilir, ancak verimliliğinden her toz malzeme için söz etmek mümkün değildir [103, 104]. Prosesin en çok başarı gösterdiği alan demir esaslı tozlardır [98]. Bar ve çubuk şeklindeki parçaların üretilmesinde elverişli olan bu EDS yöntemi, yüksek en boy oranı ile karakterize edilen parçaların üretiminde de kullanılabilmektedir. Nihai ürünün iyi mekanik özellikte üretilmesinde ve homojen yoğunluk kazanmasında, girdi malzemesinin tane boyutu, sisteme koyulma pozisyonu, akım dağılımının homojen olması büyük önem taşır [98]. Elektriksel devre parametreleri, tozun özellikleri, bunun yanı sıra kolonun geometerisi ve ölçüleri de kompaktlamada iyi başarı sağlamak için gerekli enerji girişini etkiler [72]. Bunun yanı sıra düşük mekanik yük

uygulamalarında düşük yoğunluk değerleriyle karşılaşılır. Bu problemi ortadan kaldırmak için işlem sonrası dövme ve sinterleme gibi ek adımlar uygulanarak yoğunlaştırmanın iyileştirilmesi sağlanır. Bu yöntemde elde edilen ürünlerde metal-metal arası bağların oldukça güçlü olması, metal tozları boyunca geçen deşarj sayesinde partiküller arası bağlanmanın güçlemesine atfedilebilir.

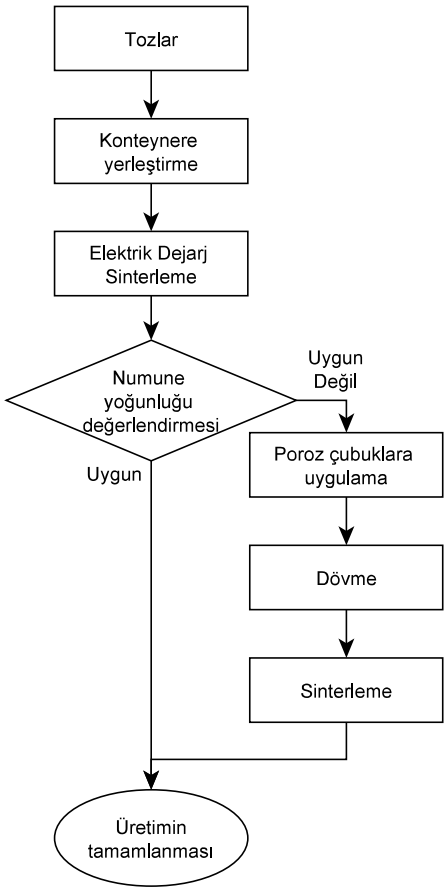
Kullanımının pratikliği, basitliği, hızı ve sistemin ucuzluğu dolayısıyla bu yöntem ön kalıp hazırlama adımı olarak değerlendirilebilir. Önemli bir diğer husus da, genelde 150 mm civarında partikül boyut dağılımı olan toz kompaktlarının, EDS de gerçekleşen çok kısa süreli sinterleme sırasında gerçekleşen difüzyon ile son derece yoğun bir yapı ve homojen dağılmış bir reaksiyon ürünü elde etmek ergime sıcaklığının hemen altına kadar çıkılsa dahi çok da mümkün değildir. Bu sebeple, kayda değer oranda bir ön alaşımlama yaparak veya metal tozlarını çok iyi bir şekilde karıştırarak sistemde sinterleme öncesi işlem yapılması tavsiye edilir. Küçük ölçekli malzemelerde çoğunlukla akım akışının daha homojen sağlandığı kaydedilmiştir. Tozun merkez bölgesine ulaşan sıcaklığın direk bir sonucu olarak çekirdek bölgede daha yoğunlaşmış bir zon bulunur. Bunun yanı sıra numunenin orta bölgeleri de herhangi diğer bir bölgeye nazaran daha yoğundur [72]. Tipik bir poroz titanyum implant kompaktının deşarj sonrası görünümü Şekil 3.8'de verilmiştir. Kompakt merkez bölgesi ve poroz kenar tabakasını göstermektedir.



Şekil 3.8. Tipik katı titanyum çekirdeği EDS numunesi merkez görüntüsü

Yoğunlaştırma işlemine tabi tutulacak olan tozlar konteynere konulduktan sonra, iki bakır elektrot arasına sıkıştırılır. Böylelikle tozların bulunduğu sütünda gerekli elektrik

geçişinin sağlanması için temas elde edilir. Desarj süresince, tozlar elektriksel olarak iletken bir konteynerin içinde bulunurlar. Pyrex cam tüpler tekrarlı kullanıma imkan sağlaması ve kalıp iç yüzeyinde herhangi bir çatlak deformasyon meydana gelmemesi yönüyle bu işlem için en uygun malzemedir. Perspex ve PVC tüpleri de kalıp olarak kullanılır. EDS sistemi, elektrik enerjisini kapasitörlere sarj eden ve daha sonra yüksek gerilim switchi sayesinde bu yükü tozların bulunduğu sütüna desarj eden bir işlem adımı içerir. Yoğunluk hedeflenenden daha düşük çıkarsa işleme dövme ve sinterleme adımlarıyla devam edilir [72]. Şematik bir EDS işlem rotası Şekil 3.9'da görüldüğü gibidir.



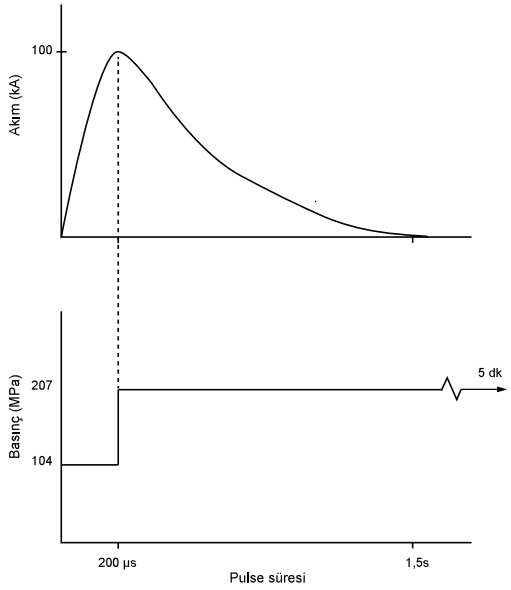
Şekil 3.9. EDS prosesi bar malzemesi üretim rotası [72]

Akım seviyesi, dağılımı ve periyodu devrenin kapasitansı, redüktansı ve indüktansı ile yönetilir [98]. İşlem sırasında endüktansda meydana gelen küçük bir değişim, parçacıkların ısınmasına ve devrenin elektrik direncinde kaydadeğer oranda

değişikliğe sebep olur. Bunun yanı sıra devreden geçen çok yüksek akım akışı, daha geniş magnetik alan gücü oluşturarak ham yoğunluğun ve mukavemetin artışında etkili olur. Buradan da anlaşılıyor ki, anlık akım yoğunluğu numunenin nihai özelliklerinde önemli bir etki oluşturmaktadır. Çok yüksek oranda bir deşarj ise çekirdek bölgesinde ergimeye ve kalıbın yanmasına dahi sebep olabilir [72, 97, 98, 101].

3.2.4.1. Yüksek-enerji yüksek-hız methodu (HEHR)

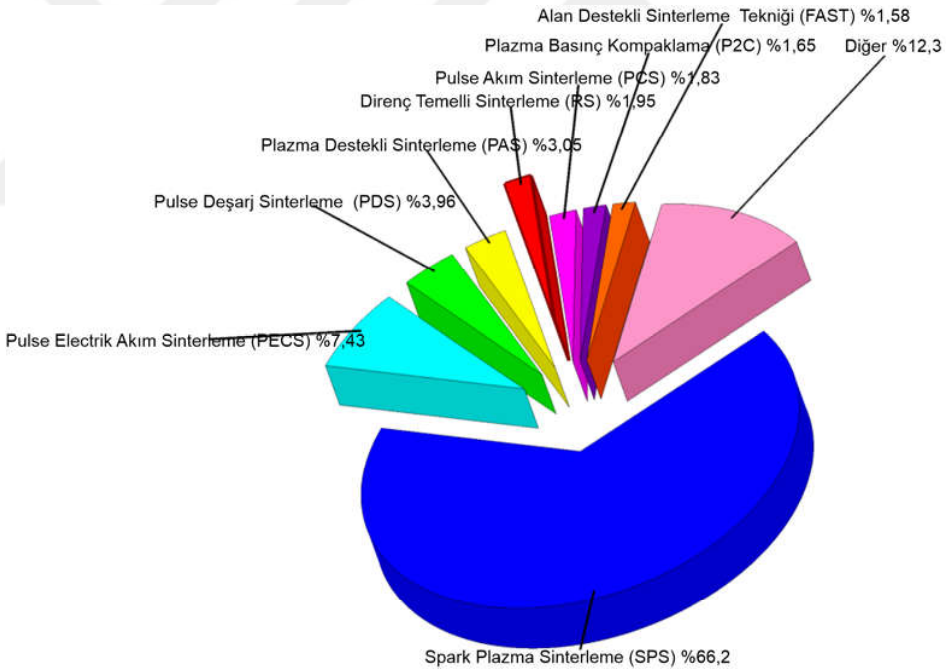
Bir diğer EDS metodu da, Yüksek-Enerji Yüksek-Hız (High-Energy High-Rate (HEHR)) ismini almıştır. 10 MJ jeneratör (Homo-Polar Generator (HPG)) depolanmış rotasyonel kinetk enerjiyi Faraday etkisini kullanarak elektrik enerjisne çevirmektedir [72]. HPG düşük gerilim (5–25 V) yüksek akım cihazıdır. Bu sistemde konsolidasyon işlemi partiküllerin arayüzeylerinde üretilen pulse direnç ısıtması ile sağlanır. Uygulanan pulse akımı maksimum 250 kA değerlerine ulaşır. Akım yoğunluğu ise 100–500 MA/m^2 mertebesindedir. İşlem 3 saniyeden daha kısa bir sürede tamamlanır ve enerjinin büyük çoğunluğunun dağılımı ilk 0,5 saniyede gerçekleşir. Pulse'ın en başında yeterli bir basınç uygulanır ve 3-5 dakika süresince sabit tutulur. Spesifik enerji değişkenleri 400–14250 J/g değerlerindedir. Bu tekniğin şematik üretim dataları Şekil 3.10'da görülmektedir [72].



Şekil 3.10. HEHR prosesine ait tipik yoğunlaştırma pulse uygulama şekli

3.2.5. Direnç temelli sinterleme

Direnç temelli sinterleme (Resistive Sintering (RS)) 80 yılı aşkın bir süredir araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır [72, 75]. Şimdiye kadar RS prosesinin dizaynında farklı elektrik akım dalga boylarının uygulandığı birçok tanımlama yapılmıştır. Şekil 3.11 şimdiye kadar farklı dizayn edilmiş, farklı tasarlanmış olan RS modellerini göstermektedir. Dikkat çekmesi gereken bir husus ise Şekil 3.11'da görülen RS prosesindeki "Plasma" kelimesinin farklılık arz etmesidir. Burada numune gerçek plazma sinterleme veya mikrodalga sinterleme yöntemlerine benzemeksizin, harici çevresel bir plasma içerisinde bulunmaz [97]. "Elektrik akımı" uygulaması RS sisteminin başlıca özelliğidir.

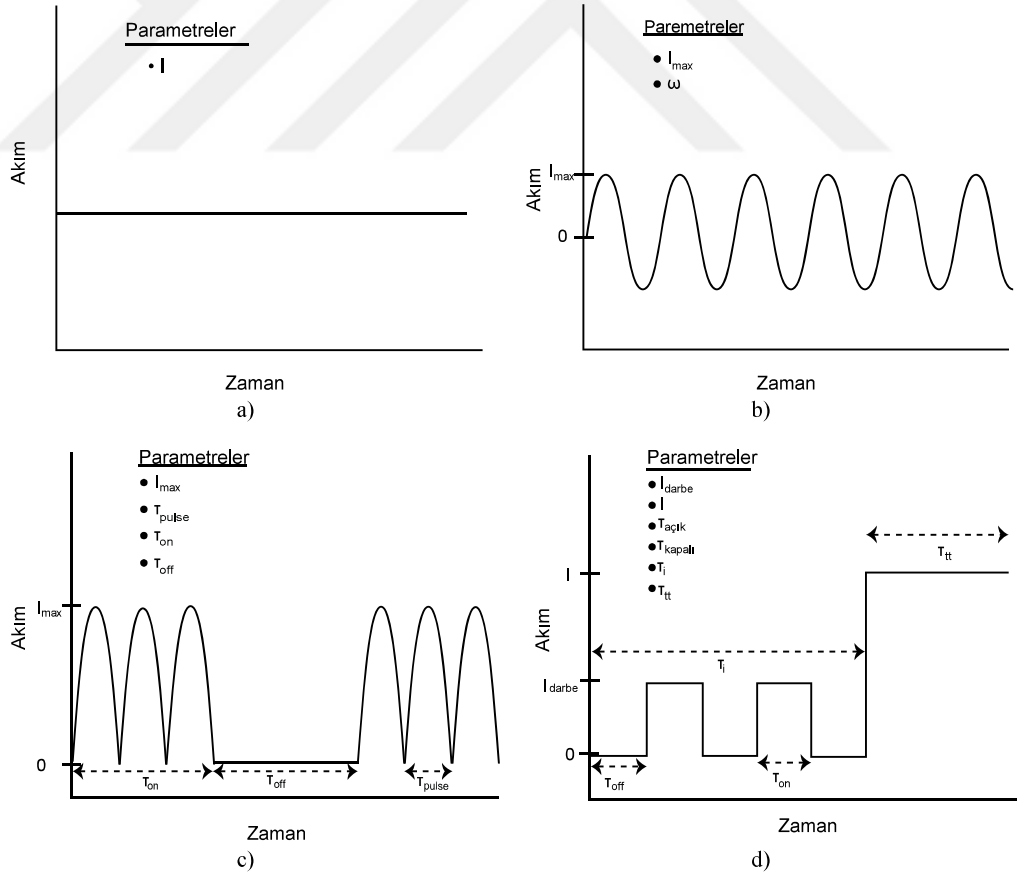


Şekil 3.11. Direnç temelli sinterleme kullanım oranları [72]

Literatürde çok farklı formda dalga tipi olmakla birlikte (kare, sinusoidal, ve testere biçiminde dalga) bilimsel komitelerce kabul gören dalga tipleri Şekil 3.12'de verilmiştir. Şekil 3.12a'da Doğru akım (DC) dalga tipi görülmektedir. Burada I akım yoğunluğunu karakterize eder. Şekil 3.12b'de alternatif akım (AC) grafiğine bakıldığında, burada maksimum akım yoğunluğu I_{max} ile, ω frekansı ile belirlendiği görülür. Şekil 3.12c'de üçüncü dalga şekli pulse DC tanımlanmıştır. Maksimum akım

yoğunluğu I_{max}, pulse süresi; τ_{pulse} ve pulse başlama ve bitiş süresi τ_{On} ve τ_{Off} ile belirlenir. Şekil 3.12d 'de; elektrik akımının iki adımda uygulandığı özgün bir RS prosesi görülmektedir. İlk adımda, pulse elektrik akımı uygulanırken ikinci adımda sabit bir doğru akım (DC) uygulanmaktadır. İlk adımda tanımlanan paremetreler; maksiumum akım I_{max}, başlama zamanı τ_{On} ve bitiş zamanı τ_{Off}'dur. İkinci adımda ise akım şiddetinin I ile gösterilmesi yeterlidir. Her adımda karakterize edilen paremetrelere ilave olarak, relatif bekleme süreleri τ_I ve τ_{II} verilebilir [72, 75].

Doğru akım (DC) veya Alternatif Akım (AC) uygulamalarını içeren RS processleri çoğunlukla sipariş üzerine üretilen sistemlerdir. Ticari olarak kullanılan RS proseslerinde uygulanan akım modeli çoğunlukla Şekil 3.12c ve d'de görülen dalga formunda olanlarıdır.



Şekil 3.12. Direnç temelli sinterleme (RS) tekniğinde kullanılan dalga şekilleri; a) sabit doğru akım (DC), b) alternatif akım (AC), c) pulse doğru akım (DC) ve d) pulse doğru akım (DC)+doğru akım (DC)

3.3. Elektrik Akım Destekli Sinterlemenin Avantajları

Bu yöntem kullanılarak üretilmiş malzemeler konvansiyel yolla üretilmiş olan malzemelere kıyasla çok daha yüksek mekanik ve fiziksel özellik sergilerler. Süperplastik özellik gösteren ultra ince taneli seramikler, geçirgenliği arttırılmış ferroelektrik malzemeler, özelliği iyileştirilmiş magnetik malzemeler, termoelektrik özelliği iyileştirilmiş malzemeler, mekanik özelliği iyileştirilmiş, tane sınırlarında segregasyon eğilimi gösterme özelliği azaltılmış malzemeler ECAS yönteminin avantajlı üretim prosesleri arasında yer almaktadır [87, 105-107].

Elektrik akım destekli sinterlemenin bazı avantajları şu şekilde sıralanabilir [75];

- Düşük güç tüketimi (Sıcak Presleme (hot pressing) tekniğine kıyasla ellide bir mertebesinde)
- Yardımcı, ilave sinterleme proseslerine gereksinim olmaması,
- Termal gradyantın kontrol edilebilirliği [108]
- Tek adımda sinterleme
- Partikül yüzey temizliği
- Yüksek ısıtma hızı
- Nihai şekle yakın malzeme üretme kapasitesi
- Kısa sinterleme süresi

3.4. Titanyum Aluminidlerin Oksidasyonu ve Korunması

Mükemmel mekanik özellik ve düşük yoğunluklarıyla titanyum alüminidler, uzay ve havacılık sanayinde 800ºC'ye kadar olan maksimum kullanım sıcaklıklarıyla dikkat çekmektedirler. Korozyon reaksiyon ürünü olan çoğunlukla oksitli yapı, taşıyıcı ünitede kayba neden olur. Dahası, oksijen ve azot altyüzey zonun içine doğru ilerler ve kırılganlık oluşturarak yapının mekanik özelliklerinin bozulmasına neden olabilir [109].

3.4.1. Metallerin oksidasyonunun temel esasları

Modern oksidasyon ve korozyon bilimi 1950'li yıllarda Carl Wagner [110] tarafından tanımlanmış ve günümüze kadar çok farklı teoremler ile oksidasyon bilimi genişletilmiştir. Çok basit bir kimyasal reaksiyon ile anlatılmak istenirse, M ile tanımlanan bir metal saf oksijen O_2 ile karşılaştığında M_xO_y korozyon ürünü oluşur ve aşağıdaki gibi bir denklem yazılabilir:

$$x \cdot M + \frac{y}{2} O_2 \Leftrightarrow M_x O_y \tag{3.8}$$

Ancak gerçek dünyada oksidasyon davranışı hiçde bu formülde görüldüğü kadar basit açıklanamaz. Gerçekte malzemeye ve çevreye bağlı birçok paremetre devreye girer ve malzeme davranışı üzerinde bazen tamamen farklı şekilde tesir eder. Oksidasyon reaksiyonu çoğunlukla malzemede tükenmeye sebebiyet verdiği için istenmez. Ancak, yeterli seviyede koroyucu tabaka oluşumu bazen tercih edilir ve zorlu endsütriyel şartlar altında malzemenin kullanımına olanak sağlar. Hususiyetle, uzun servis ömrü olan malzemeleri yüksek sıcaklıkta kullanımı (örneğin;1000ºC sıcaklıkta 20 000 saatten fazla kullanıma maruz kalan güç üretim gaz türbin malzemeleri) denklem (3.8) 'deki oksidasyon reaksiyon mekanizması olmaksızın mümkün olmazdı. Metal yüzeyinde oluşan oksit tabakası metal yüzeyini çevreden ayırır ve böylelikle daha ileri oksidasyon reaksiyonu oluşup malzeme tükenmesini engeller. Bundan dolayı, yüzeylerinde koruyucu bir oksit tabakası oluşumu ile bütün metalik yüksek sıcaklık malzemeleri için, servis koşullarında uzun ömürlü koruma sağlanmış olur. Oksidasyon ve yüksek sıcaklık koroyzon ürünü çoğunlukla malzeme yüzeyinde meydana geldiği için, metal ve oksidi arasındaki ara yüzey ve bunun yanısıra kendi içlerindeki oksit tufali büyük ilgi odağıdır.

Operasyon koşullarına bağlı olarak, oksit tufali aşağıdaki bazı gereksinimlerine sahip olmalıdır:

- Yüksek termodinamik kararlılık

- Oksidin düşük buhar basıncı
- Çatlak oluşumu azlığı
- Metal ile iyi adhezyon
- Metal ile termomekanik yönden uyum

Cr_2O_3, SiO_2 ve Al_2O_3 bilinen en kararlı oksitlerdir. Bunun yanısıra bütün kimyasal reaksiyonlar gibi oksidasyon reaksiyonununda termodinamik ve kinetik yönlere dayanır. Reaksiyonun dengede olması ve reaksiyon ürününün karralılığı termodinamik ile tanımlanırken, reaksiyonun zamana bağımlı olması kinetikle açıklanabilir.

3.4.2. Oksidasyon termodinamiği

Termodinamik açıdan, Denklem (3.8)'de serbest enerji değişimi ΔG ile tanımlanabilir. Örneğin, reaksiyon ürünü M_xO_y ve reaktanlar M ve O_2 arasındaki serbest enerji değişimi farlılığı buna örnek gösterilebilir. ΔG<O olduğu durumda reaksiyon metalden okside doğru ilerler ve ΔG>O olduğu durumda reaksiyon ters yönlü yani oksitten metale doğru ilerleme eğilimindedir. ΔG=O olduğu takdirde ise denge durumu sağlanmış demektir. Endüstriyel uygulamalar ile ilişkili hemen hemen her metalde standart entalpi oluşumu negatiftir. Bu nedenle, oksitler genellikle kararlıdır bunun aksine metal kararsız davranış sergiler. Entalpi oluşumu standart entalpi reaksiyonu ile ilişkilidir, ΔH^o, entropi oluşumu, ΔS^o ve reaksiyon sıcaklığı T olduğu halde Denklem (3.9)'da görüldüğü gibidir:

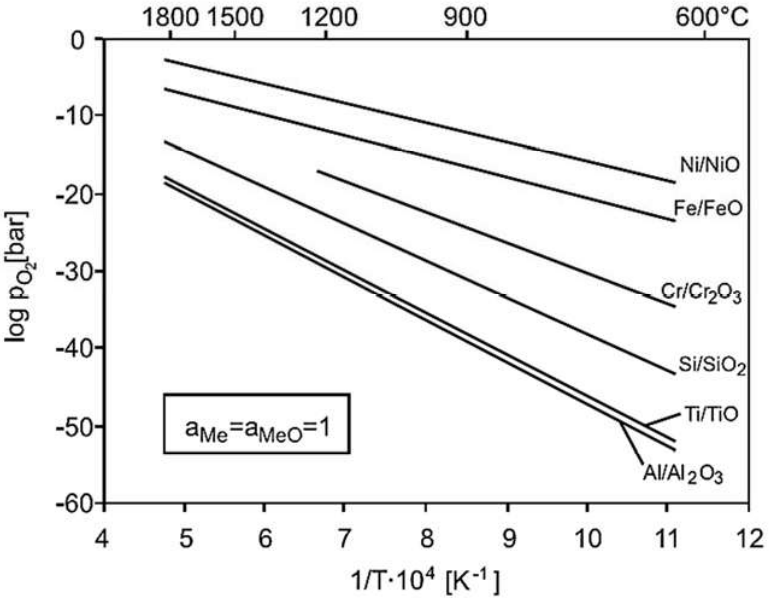
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \tag{3.9}$$

Standart entalpi oluşumu sıcaklığa bağlıdır ve oksijen kısmi basıncı P_{O_2} ile ilşkilendirilebilir:

$$\Delta G^\circ = R \cdot T \cdot \ln P_{O_2} \tag{3.10}$$

Burada; R genel gaz sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır.

Ayrışma basıncı belirli bir sıcaklık için oksitin hala kararlı olduğu O_2 kısmi basıncını tanımlar. Bu basıncın altında, oksit metal ve oksijene dekompoze olur. Şekil 3.13 birçok oksite ait ayrışma basıncını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Denklem (3.10)'a ilişkin olarak göstermektedir. Şekil 3.13'e bakıldığında tanımlanabilen bir diğer husus da farklı oksitlerin birbirine kıyasla kararlılık durumlarıdır. Alaşımlar için en düşük ayrışma basıncına sahip olan metal oksidi termodinamik olarak en kararlı olanıdır.



Şekil 3.13. Seçili oksitler için ayrışma basıncı değerleri [109]

3.4.3. Oksidasyon kinetiği

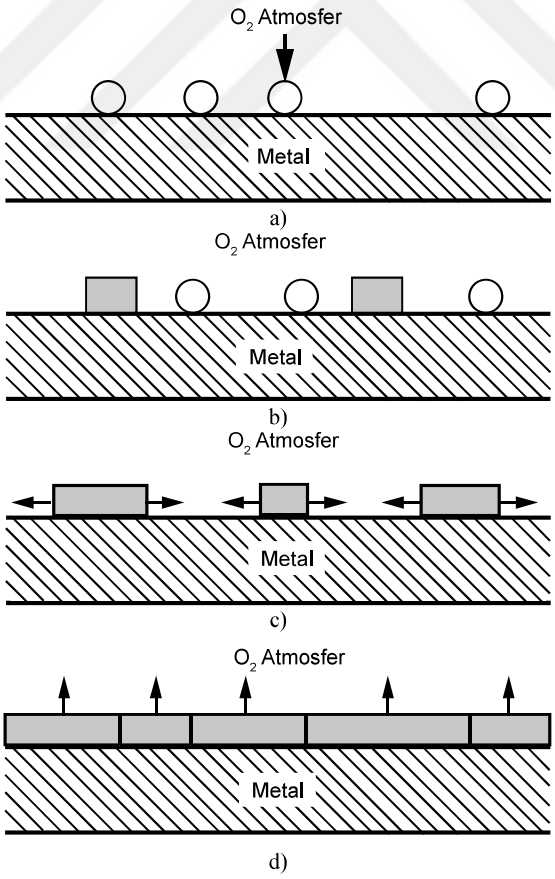
Saf bir metal yüzeyinde oksit tabakasının oluşması aşağıdaki dört adıma bağlı açıklanabilir [109]:

- Yüzeyde oksijen adsorbsiyonu
- Oksit çekirdeklenmesi
- Çekirdeğin yanal büyümesi
- Kompakt, sıkı oksit tabakasının oluşumu

Çekirdeğin yanal büyümesi tamamlandığında, metal yüzeyi tamamen ince bir oksit filmi ile kaplanır ve böylelikle çevre etkisinden ayrılmış olur. Yüksek sıcaklıklarda ve yeterli oksijen kısmi basıncında, Şekil 3.14.'te görülen adımlar hızlıca gerçekleşir. Öncelikle ince bir kompakt film metal yüzeyinde oluşur, sonrasında oksit tabakasının büyümesi ile devam eder.

Oksit tabakasının morfolojisi ve tipine bağlı olarak çeşitli mekanizmalar kütle transferine katkıda bulunabilir:

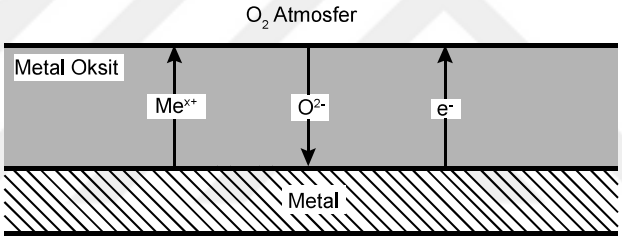
- Mikro/makto çatlak ve boşuklar ile gaz transferi
- Tane sınırı difüzyonu
- Hacimsel difüzyon



Şekil 3.14. Metalik yüzeyde oluşan oksit tabakası modeli; a) yüzeyde oksijen adsorbsiyonu, b) çekirdek oluşumu, c) çekirdeğin yanal büyümesi, d) oksit tabakasının büyümesi

Oksit tabakasının büyüme hızına tek bir transfer mekanizması etki edebilir. Düşük sıcaklıklarda, kütle transferi daha düşük aktivasyon enerjisi yardımıyla büyük oranda tane sınırı difüzyonu ile gerçekleşir ve çatlaklar ve boşluklar metal yüzeyine direk oksijen geçişişine olanak sağlayabilir. Yüksek sıcaklıklarda ise, kütle taşınımı büyük oranda hacimsel difüzyon ile gerçekleşir. Sıcaklıkla birlikte, oksijen kısmi basıncı ve metalin ön işlemi, oksidasyon kinetiğini önemli oranda etkiler.

Oksitler çoğunlukla iyonik bağlı bileşikler olarak karakterize edilirler. Metal iyonları ve oksijen iyonları katyon ve anyon kısmi latisleri oluşturarak, elektriksel olarak nötr latis oluştururlar. Sürekli devam eden oksit büyümesi sadece oksit tabakası boyunca kütle transferi sayesinde gerçekleşen difüzyon prosesi ile mümkündür (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. Oksit tabakası boyunca (anyon, katyon ve elektronlar) ile kütle transferinin şematik gösterimi [109]

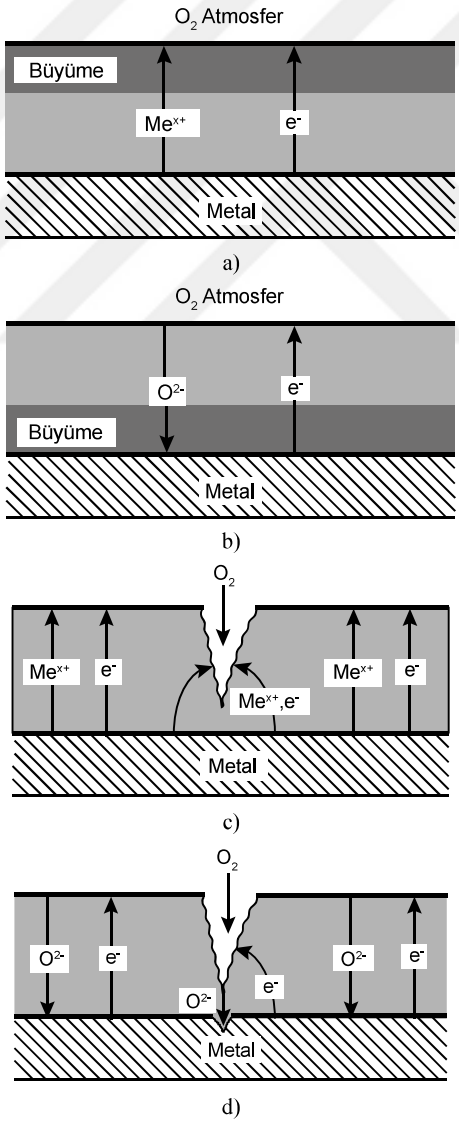
Oksit tabakasının büyüklüğünün belirlenmesi, reaktanların difüzyon hızı, ve yer değiştirme mekanizması, reaksiyon ürünlerinin düzensizliği ile yakından ilişkilidir. Boşluk hatası gibi nokta hataları veya arayer latis hataları kütle transferinde önemlidir. Düzensiz oksit yapısı, sadece oksit tabakasının bölgesinin belirlenmesinde değil bunun yanısıra oksit tabakasında çatlak iyileşme yeteneğini de etkiler Şekil 3.16. Oksit tabakası ağırlıklı olarak, katyon iletkenliği ile oksit-atmosfer arayüzeyinde büyür (Şekil 3.16a), bunun yanısıra anyon iletkenliği çoğunlukla metal-oksit arayüzeyinde büyümeye yol açar (Şekil 3.16b). Net olarak görülürki, sadece katyon iletkenliği ile oksit tabakası çatlağı kapatmayı sağlayabilir (Şekil 3.16c). Anyon iletkenliği ile oksit tabakası, ana malzemede ilerlemiş bölgesel ataklar oluşturabilir, bu çatlaklar kolay kolay kapanmaz (Şekil 3.16d) [109].

Oksit tabakasının zamana bağlı büyümesi Denklem (3.11) veya ile (3.12) tanımlanabilir. Difüzyon kontrollü parabolik tabaka büyümesi ile gösterilir:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'_P}{x} \tag{3.11}$$

$$x^2 = k_p \cdot t + C \tag{3.12}$$

Burada x; oksit tabakasının kalınlığı, k_p parabolik hız sabiti, ve c ise entegrasyon sabitidir. Pratik uygulamalarda çok sayıda farklı oksit tabakası büyüme kanunu olmakla birlikte Şekil 3.17 bazılarına ait eğrileri göstermektedir.

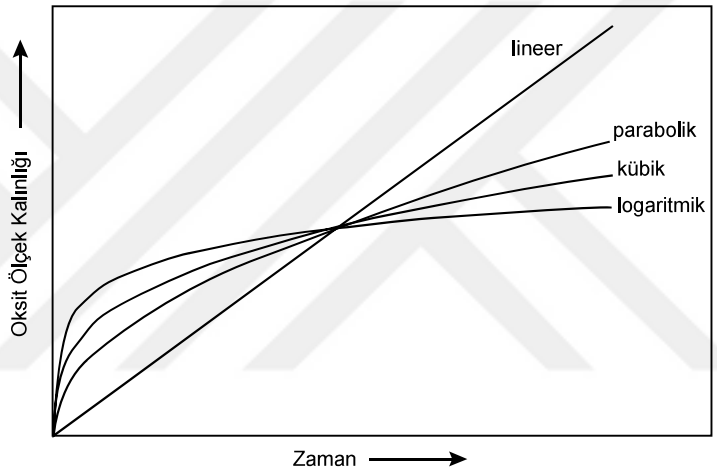


Şekil 3.16. Oksit tabakası yoluyla taşınım mekanizması a), b) çatlaksız, c), d) çatlaklı

Sıcaklığa bağlı hız sabiti, k, durumunda Denklem (3.13)'deki Arrhenius denklemi halini alır:

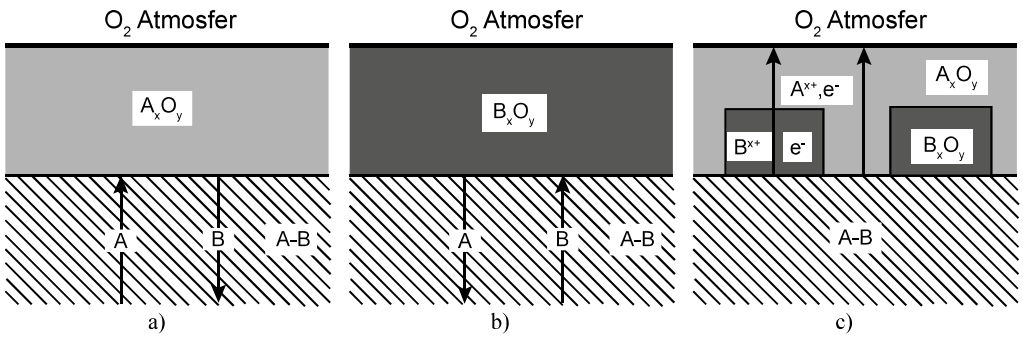
$$k = k_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q}{R \cdot T}\right)} \tag{3.13}$$

Burada, k_0 sıcaklıktan bağımsız sabit, Q aktivasyon enerjisi, R genel gaz sabiti, T mutlak sıcaklıktır.



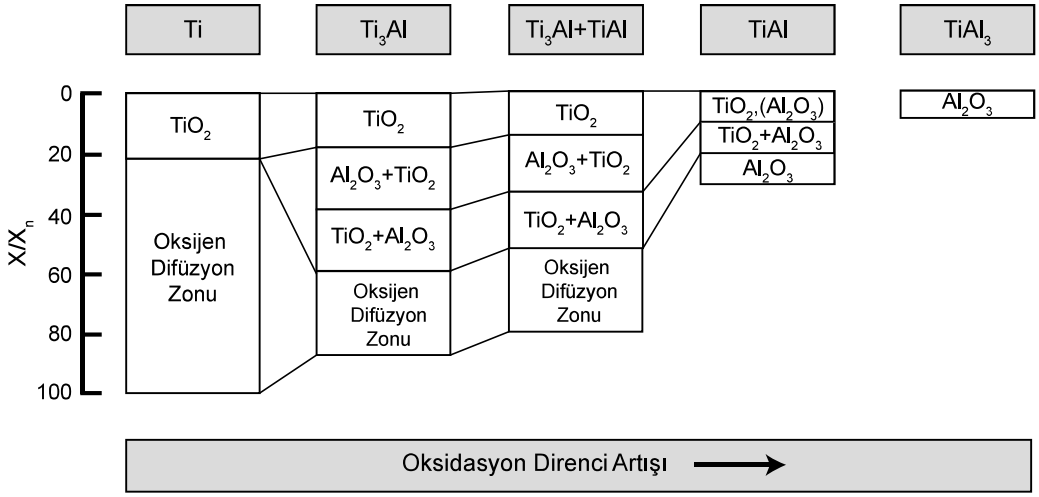
Şekil 3.17. Oksit tabakası oluşum hızı modelleri şematik gösterimi [109]

İlave olarak, belirli bir alaşım sisteminde, belirli oksidasyon şartında, aktif bileşenin kritik içeriği sağlandığında seçimli oksidasyondan bahsedilebilir. Karışık oksit içermeyen bir A-B alaşım sistemini düşündüğümüzde B elementinin daha az soy davrandığı durumda üç sınır durumundan söz edilebilir (Şekil 3.18). Düşük B konsantrasyonu içeriğinde yüzeyde sadece A oksidi oluşur (Şekil 3.18a), B konsantrasyonu alaşımda zenginleştikçe sadece B oksidi oluşur (Şekil 3.18b), A ve B'nin ortalama konsantrasyon değerlerinde ise hem A hemde B oksidi oluşur (Şekil 3.18c) [109].



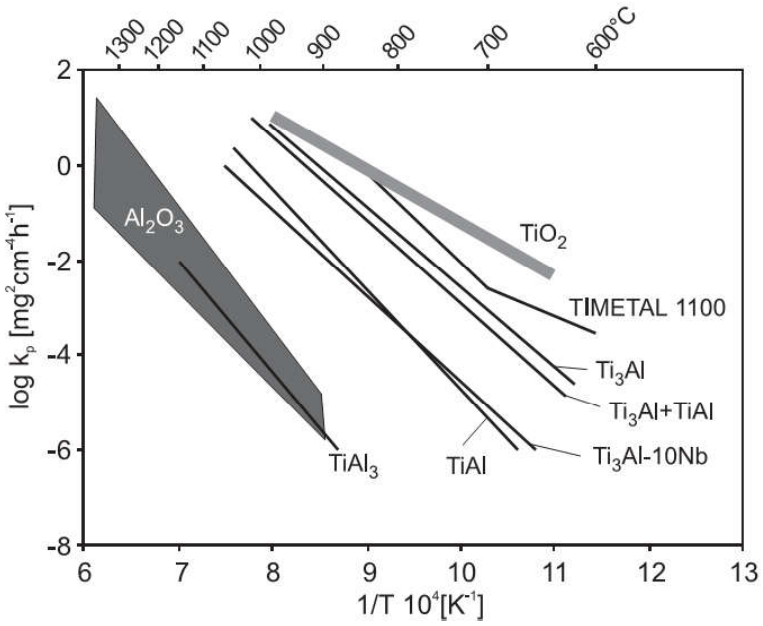
Şekil 3.18. A-B ikili alaşımının oksidasyonu boyunca difüzyon prosesi

Titanyum alaşımlarının direk olarak termal etkiye maruz kalması halinde yapıda beklenildiği gibi TiO ve Al_2O_3 fazları oluşum bulur. Şekil 3.19, farklı alüminyum içeriğine sahip titanyum esaslı alaşımların sıcaklığa maruz bırakıldığında oksijen difüzyon zonu ve oluşan oksit tabakasının şematik bir çizimi görülmektedir. Saf titanyuma alüminyum ilavesi ile oksijen etkisindeki zon azalış gösterirken, relatif olarak, harici oksit tabakası artar. Oksit tabakası tipik olarak, çok tabakalı TiO_2 ve Al_2O_3'ün heterojen karışımını içerir bu karışım oranı değişkendir ve en üst bölgede TiO_2 oksidi yer almaktadır. Aluminyum oranının daha artttırılmasıyla oksit tabakası kalınlığındaki azalma devam eder ve oksidasyon direnci genellikle artış yönünde ilerler. Bunun yanısıra alümina tabakasının oluşumu sadece $TiAl_3$ için gözlenir. Ve bu bölgede çok ince bir oksijen etkili alt yüzey zonu da mevcuttur.



Şekil 3.19.Titanyum esaslı alamşımlarda oksijen difüzyonu ve oksit tabakasının şematik gösterimi

Denklem (3.13)'te verilen Arrhenius denklemi göz önünde bulundurularak Şekil 3.20'deki Arrhenius eğrisine bakıldığında sıcaklığın alaşım kimyası üzerine etkisi görülebilmektedir. Hız sabiti sıcaklıkla artış gösterir (Denklem (3.12). Dolayısıyla oksidasyon süresince oluşan oksit tabakası artış gösterir. Al içeriğinin artışıyla, oksidasyon kinetiği heterojen oksit tabakası oluşumu ve Al_2O_3 oluşumuna yaklaşım gösterir ve koruma oksit tabakasının artışıyla sağlanmış olur. İlave alaşım elementi ilavesi de oksidasyon direnci üzerinde etkilidir. Örneğin, Nb elementi ilavesi ile Ti_3Al esaslı alaşımın oksidasyon direnci özellikleri önemli oranda değişir.



Şekil 3.20. Ti-Al alaşımlarının Arhenius eğrisi [109]

3.4.4. Ti-Al alaşımlarının oksidasyon özellikleri üzerine alaşım elementi ilavesinin etkisi

Titanyum alaşımlarının oksidasyon direnci alaşım elementi ilavesi ile büyük oranda değişim gösterir. Alüminyum şüphesiz bu elementler arasında en etkin olanıdır (Şekil 3.19). Bunun yanısıra, mekanik özellikleri büyük ölçüde değiştiren çok sayıda elementten bahsedilebilir. Si, Nb, W ve Cr ilavesi titanyum alaşımlarında oksit tabaka oluşumunu önemli oranda azaltıcı etki yaptığı ve oksit tabakasının bağını güçlendirici

yönde katkı sağladığı bilinmektedir. V'nin ise konvansiyonel titanyum alaşımlarında oksidasyon direncini azalttığı bilinir (Tablo 3.1) [109, 111].

Titanyum alüminidlerde α2 Ti_3Al ve γ TiAl üzerine alaşım elementi etkisi de Tablo 3.1'de detaylı olarak verilmiştir. Tablo 3.1'de, oksidasyon direnci, oksit tabakasının uyumluluğu, alümina oluşumu, değişik elementler için oksidasyon mekanizmasının etkisi görülmektedir. Burada ilave element olarak gösterilen alaşım elementlerinin yüzde konsantrasyonu 0.1 ila %10 arasında değişmektedir.

Tablo 3.1. Alaşım elementlerinin Ti esaslı alaşımlar üzerine etkisi↑: iyileşme; ↓: kötüleşme; +: oksidasyon mekanizmasına etkisi; a: oksidasyon direnci; b: oksit tabaka uyumu; c: Al_2O_3 koruyucu tabaka oluşumu, d: oksidasyon mekanizmasının etkisi

Alaşım		Alaşım Elementi										
		Si	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Y**	**Nb**	**Mo**	**Ta**	**W**	**Re**
Ti Alaşımı	a	↑		↓	↑↓			↑			↑	
	b	↑↓			↑↓							
	c											
	d	+		?	+			?				
Ti_3Al	a			↑↓	↑			↑	↑↓			↑↓
	b											
	c			↑↓	↑			↑	↑		↑	
	d			+	+			+	+			
TiAl	a	↑	↑↓	↑↓	↑	↓	↑	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
	b											
	c	↑	↑↓	↑	↑			↑↓	↑	↑		
	d	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
$TiAl_3$	a	↑		↓	↑	↓	↑	↑				
	b	↑					↑					
	c			↓	↑	↓		↑				
	d			+		+						

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Giriş

Titanyum alüminidler yüksek mukavemet-ağırlık oranı ve yüksek sıcaklık özellikleri ile dikkat çekmektedirler. Bununla birlikte zayıf kırılma tokluğu, düşük süneklik ve gevreklik gibi özelliklere sahiptirler [2, 3, 9, 28, 59]. Alaşım elementi ilavesi ile bileşiklerin süneklik değerlerinin iyileştirilmesi sağlanmaktadır. Bunun yanı sıra kendinden (in situ) toklaştırma sağlaması amacıyla, intermetalik faz ile birlikte yapıda bir miktar metalik fazın harcanmadan kalması sağlanarak süneklik artışı yoluna gidilmesi günümüzde çalışılan yeni konular arasındadır [16]. İntermetalik ve seramikler genelde çok az dislokasyon hareketi gösterirler veya hiç göstermezler, bu nedenle doğal veya dahili çatlak ilerleme dirençleri çok küçüktür. Bu tür yüksek derecede gevrek malzemelerde, kararsız kırılma ve ardından hasar, uygulanan gerilme şiddet faktörü malzemenin kırılma direncine (K_{Ic}) ulaşınca meydana gelir ve çatlak ilerlemesi sırasında hemen hemen sabit kalır. Gevrek malzemelerde, harici bir toklaştırma çatlak zonunun arkasında bir proses zonu meydana getirmek suretiyle tokluk artışı için etkili bir şekilde kullanılabilir. Tokluk artışı sağlayan bu tür davranış R-eğrisi davranışı olarak bilinir ve çatlak ilerlemesine direnci artırır. Bazı tür seramiklerde, dönüşüm toklaşması gibi başka türlü harici toklaştırma mekanizmaları da vardır [1].

Alüminidlerin üretimi için en çok tercih edilen döküm, mekanik alaşımlama, geleneksel toz metalurjisi gibi pek çok yönteme kıyasla, elektrik akım destekli sinterleme yöntemi (Electric current activated/asissted Sintering, ECAS), konvensiyonel yöntemlere göre çok daha fazla dikkat çekici özelliğe sahiptir. Son yıllarda hızla gelişen ECAS, düşük sıcaklıklarda, çok kısa üretim sürelerinde,

kompozitten, seramiğe, metalden intermetaliğe çok farklı alanlarda malzeme üretimine imkan sağlayan bir üretim tekniğidir [72].

Bu tez çalışmasında Ti, Al, Nb, B, TiB_2 tozlarından hareketle, Ti-$TiAl_3$, Ti-$TiAl_3$-Nb, Ti-$TiAl_3$-Nb-TiB_2, metalik-intermetalik, metalik-intermetalik-seramik kompozitleri üretilmiş, ağırlıkça farklı yüzdelerde yapılan takviyelerle tek adımda intermetalik faz oluşturulup uygun sitokiometrik oranlarda yapıda bir miktar sünek fazın da kalması sağlanmıştır. Gevrek intermetalik fazın, sünek faz ile takviyesi yapılıp bunun yanı sıra sertlik kaybına uğramaması için farklı bileşimler hazırlanarak TiB_2 fazı oluşturulup, mukavemetteki muhtemel azalmalar engellenmiştir. Bu işlem adımları 90 saniye gibi kısa bir sürede "Elektrik Akım Destekli Sinterleme" tekniği kullanılarak tek adımda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen test numunelerinin özellikleri; mikroyapı (optik mikroskop, SEM-EDS), X-ışınları analizleri, mekanik özellikler (sertlik, kırılma tokluğu, elastik modül) ve oksidasyon özellikleri yönüyle incelenmiştir.

4.2. Deneysel Çalışmalar

4.2.1. Kullanılan tozlar

Sunulan bu tez çalışmasında; Ti, Al, Nb, B, TiB_2 başlangıç tozları kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tozların atomik, fiziksel, elektriksel ve termal özellikleri Tablo 4.1'de, tane boyutu ve saflık gibi üretim kaynaklı özellikleri ise Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kullanılan tozların genel özellikleri [112]

		Titanyum (Ti)	Alüminyum (Al)	Niyobyum (Nb)	Bor (B)	Titanyum Borür (TiB_2)
Atomik Özellikler	Atom Numarası	22	13	41	5	
	Atom Çapı (nm)	0.147	0.143	0.147	0.097	
	Atom Ağırlığı (amu)	47.88	26.98	92.90	10.81	
	Kristal Yapı	HSP	YMK	HMK	Tetragonal	
	Valans Elektron Sayısı	2, 3, 4	3	2, 3, 4, 5	3	
Fiziksel Özellikler	Yoğunluk (g/cm^3)	4.5 @ 20 °C	2.70 @ 20 °C	8.57 @ 20 °C	2.34 @ 20 °C	4.5
	Erime Noktası (°C)	1660	660.4	2468	2180	3000
	Kaynama Noktası (°C)	3287	2467	4742	3700	
Elektriksel Özellikler	Öz Direnç (Ω·cm)	54 @ 20 °C	2.67 @ 20 °C	16 @ 20 °C	$1.8 \cdot 10^{12}$@ 27 °C	15 @ 25 °C
	Termal Katsayı ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	0.0038 @ 0 - 100 °C	0.0045 @ 25 °C	0.0026 @ 25 °C	-	
Termal Özellikler	Termal Genleşme Katsayısı ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	8.9 @ 0-100 °C	23.5 @ 0-100 °C	7.2 @ 0-100 °C	8.3 @ 0-100 °C	6-7 @ 20-1000 °C
	Termal İletkenlik (W/m·K)	21.9 @ 0-100 °C	237 @ 0-100 °C	53.7 @ 0-100 °C	-	50-70 @ 20 °C
	Buharlaşma Gizli Isısı (J/g)	8893	10800	7360	35000	
	Füzyon Gizli Isısı (J/g)	365	388	290	2090	
	Spesifik Isı (J/K·kg)	523 @ 25 °C	900 @ 25 °C	268 @ 25 °C	1030 @ 25 °C	

Tablo 4.2. Deneyde kullanılan tozlar

Tozlar	Tane boyutu (µm)	Saflık (%)	Şirket (GmbH&Co KG)
Ti	35-44	99,5	Alfa Aesar
Al	35-44	99,5	Alfa Aesar
Nb (kaba)	35-44	99,8	ABCR
Nb (ince)	1-5	99,8	Alfa Aesar
B	35-44	98	Alfa Aesar
TiB_2	35-44	99,5	Alfa Aesar
$TiAl_3$	35-44	99,5	Alfa Aesar

4.2.2. Deneysel çalışmada izlenen yol

Çalışmada izlenen yol, genel bir çerçevede, aşağıdaki gibidir:

Elektrik akım destekli sinterleme tekniği ile 2000 A akım ve 1,5-1,7 Volt değerinde gerilim uygulanarak 90 saniyede üretilen test numunelerinin kodlaması Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'teki gibidir. Referans numunesi olarak üretilen ve tamamen intermetalik $TiAl_3$ fazı oluşması istenen numune R harfi ile gösterilmiş ve sadece bu numune 2000 A, 120 saniye süre uygulanarak üretilmiştir. Titanyum ve alüminyum başlangıç tozundan hareketle Ti-Al ikili denge diyagramı göz önüne alınarak (Şekil 2.3) ağırlıkça %68 alüminyum ve %32 titanyum metalik tozu kullanılarak elde edilen referans numunesinde tamamen intermetalik faz eldesi amaçlanmıştır. Diğer tüm numunelerde ise, Ti-Al faz diyagramının titanyumca zengin bölgesine yaklaşılarak, ağırlıkça %50 Ti-50 Al başlangıç tozu kullanılmış ve yapıda sünek titanyum fazının da kalması sağlanarak metalik-intermetalik (Ti-$TiAl_3$) in situ kompozit üretimi hedeflenmiştir.

Bu çalışmada, intermetaliğin ana kütlesine (karışımına) ilave metalik bileşen takviyesi yoluna gidilerek sertlikten taviz vermeden süneklik artışının sağlanması amaçlanmış olup, metalik bileşen olarak niyobyum seçilmiştir. Takviye niyobyum miktarı ağırlıkça %5-10 mertebesinde olup, C-5Nb ve C-10Nb olarak kodlanmıştır. Niyobyumun süneklikle birlikte oksidasyon direncini de iyileştirdiği ifade edilmektedir [2].

İntermetalik malzemelerin mekanik mukavemetini, özellikle sertliğini, artırmak için ana kütle içerisinde seramik fazların oluşturulması yoluna da gidilmektedir. Bunun için, örneğin Ti-Al sistemine bor ilave edilmesi durumunda titanyum hem aluminyum ile reaksiyona girip aluminid oluşturmakta, hem de bor ile reaksiyona girip TiB_2 meydana getirmektedir. TiB_2 intermetalik matriste ince partiküller halinde dağılmaktadır [56, 113]. Bu nedenle, bu çalışmada Ti-Al ana kütleye B katkısı da yapılmıştır. Bor katkı seviyesi %2,5-5'dir ve C-2,5B, C-5B kodlaması ile nitelendirilmiştir.

Ti ve Al başlangıç tozlarından hareketle üretilen numunelerin özelliklerini kıyaslamak amacıyla, $TiAl_3$ ticari hazır tozundan hareketle açık atmosferli fırında 1050ºC'de 2 saat süresince sinterleme yapılarak kompozit üretimi ve üretilen diğer numunelerle karşılaştırılması hedeflenmiştir. Bu numunelerin kodlaması Tablo 4.5'teki gibidir.

Tablo 4.3. Ti, Al, Nb ve B katkılı karışımlarının ağırlıkça yüzdeleri

Numune	Bileşenler % Ağ.			
	Ti	Al	Nb	B
R	32	68	-	-
C	50	50	-	-
C-2,5B	48,75	48,75	-	2,5
C-5B	47,5	47,5	-	5
C-5Nb	47,5	47,5	5	-
C-10Nb	45	45	10	-
C-5Nb2,5B	46,25	46,25	5	2,5
C-5Nb5B	45	45	5	5
C-10Nb2,5B	43,75	43,75	10	2,5
C-10Nb5B	42,5	42,5	10	5

R: Referans numune, C: Ti-Al (1:1) bileşimi, B: Bor, Nb: Niyobyum

Tablo 4.4. Ti, Al, Nb ve TiB_2 katkılı karışımlarının ağırlıkça yüzdeleri

Numune	Bileşenler % Ağ.			
	Ti	Al	Nb	TiB_2
C-5TB	47,5	47,5	-	5
C-10TB	45	45	-	10
C-5Nb5TB	45	45	5	5
C-5Nb10TB	42,5	42,5	5	10
C-10Nb5TB	42,5	42,5	10	5
C-10Nb10TB	40	40	10	10

C: Ti-Al (1:1) bileşimi, TB: Titanyum Borür, Nb: Niyobyum

Elektrik akım destekli sinterleme tekniği, reaksiyonu tamamlanmış fazların sinterlenmesine izin vermediğinden, $TiAl_3$ tozu kullanılarak üretilen serinin deneyleri, açık atmosferli fırında yapılmış ve süre 2 saat olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5. Ti, $TiAl_3$, Nb ve TiB_2 katkılı karışımlarının ağırlıkça yüzdeleri

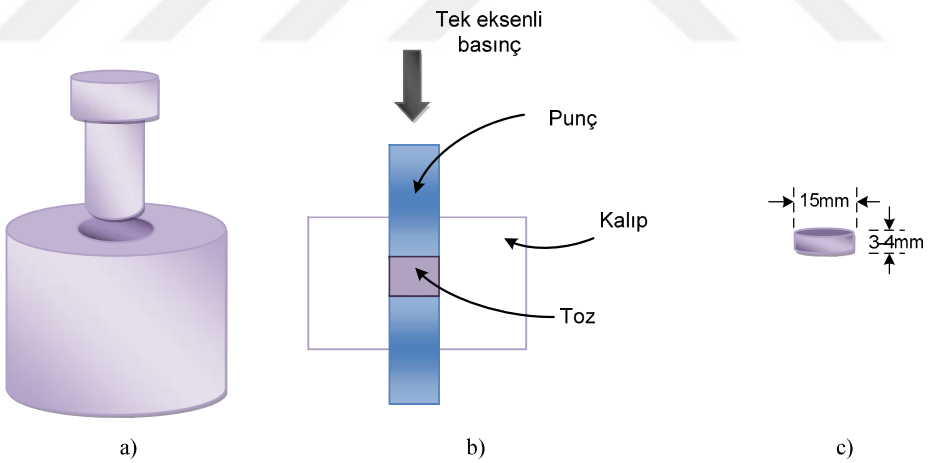
Numune	Bileşenler % Ağ.			
	Ti	$TiAl_3$	Nb	TiB_2
TA	-	100	-	-
T-TA	25	75	-	-
T-TA-5Nb	23,33	71,67	5	-
T-TA-10Nb	21,67	68,33	10	-
T-TA-5TB	23,33	71,67	-	5
T-TA-10TB	21,67	68,33	-	10
T-TA-5Nb-5TB	21,67	68,33	5	5
T-TA-5Nb-10TB	20	65	5	10
T-TA-10Nb-5TB	20	65	10	5
T-TA-10Nb-10TB	18,33	61,67	10	10

TA: $TiAl_3$, T: Titanyum, TB: Titanyum Borür, Nb:Niyobyum

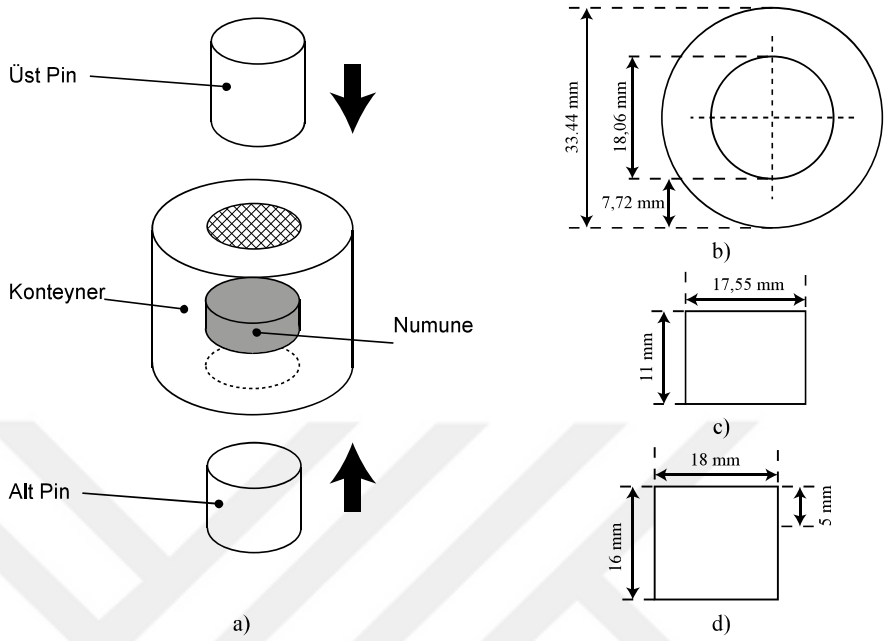
Deney numunelerinin üretimi öncesinde, Tablo 4.3 - Tablo 4.5'te bileşimleri verilen tozların homojen karıştırılması amacıyla MSE marka labaratuar tipi bilyalı değirmen

kullanılmıştır. Üç farklı çapta (6, 10, 15 mm) zirkonya bilya kullanılarak 250 ml plastik konteyner içinde, 0,2 ml etonol ilavesi ve 250 dev/dak karıştırma hızıyla, 20 dakika süresince karıştırılan tozlarda karıştırma esnasında herhangi bir topaklanma veya sıvanma tespit edilmemiştir. Katkısız ve %5Nb, %5B, %5 TB katkılı toz karışımlarından numuneler alınarak DSC-TG analizi yapılmış, tozların ekzotermik ve endotermik reaksiyon aralıkları belirlenmiştir.

Bilyalı değirmende karıştırma adımından sonra, belirtilen bileşimlerde hazırlanan toz karışımlarından 2'şer gramlık numuneler alınarak, 200 MPa basınç altında sıkıştırılarak kompakt numuneler elde edilmiştir (Şekil 4.1). Şekillendirilen numuneler, 2000 A akım ve 1,5-1,7 V gerilim uygulayarak Şekil 4.2'de görülen sıcak iş takım çeliğinden imal edilmiş kalıplarda 90 saniye süresince açık atmosferde Şekil 4.3'te şematik çizimi verilen elektrik akım destekli sinterleme tekniği kullanılarak sinterlenmişlerdir.



Şekil 4.1. Toz kompaktlama adımında kullanılan kalıpların şematik gösterimi [114]



Şekil 4.2. Sinterleme adımında kullanılan kalıpların şematik gösterimi

Sinterlenmiş ürünlerde aşağıdaki karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir;

Mikroyapı

- Optik Mikroskop
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM, SEM-EDS)

X ışınları analizi (XRD)

Yoğunluk

Mekanik Özellikler

- Sertlik
- Nano indentasyon (Elastik Modül)

Kırılma Tokluğu

Oksidasyon

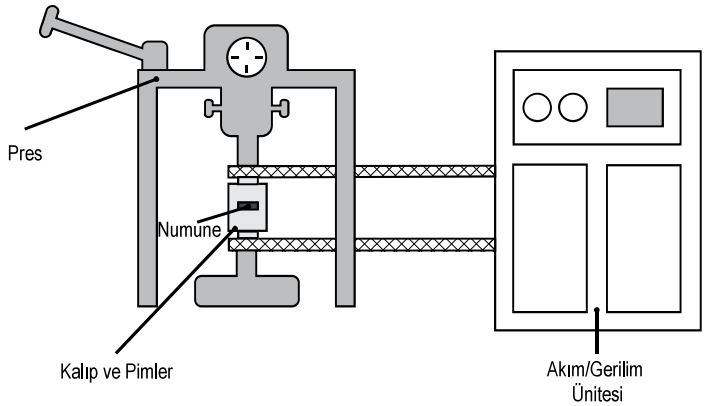
4.2.3. Titanyum aluminid kompozitlerin üretimi

Tablo 4.5'te verilen bileşimlere uygun hazırlanan tozlar toz ağırlık bilya oranı 1:3 olacak şekilde 0,2 ml etanol içeren 250 ml'lik plastik konteyner hazneli MSE marka

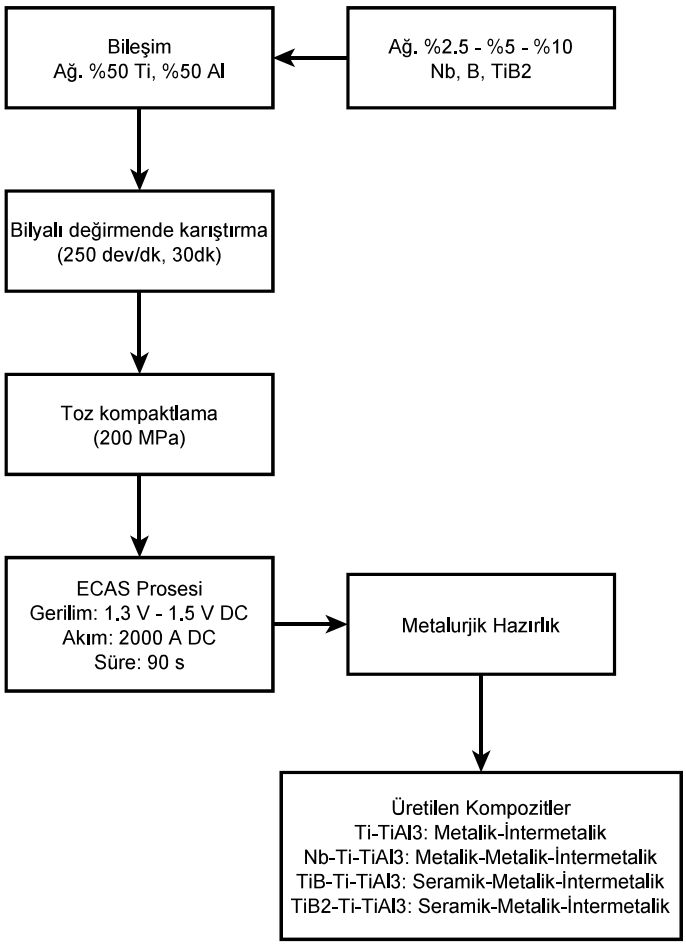
labaratuar tipi bilyalı değirmende 250 devir/dak hızla 20 dakika süresince karıştırılmıştır.

Homojen karıştırma işlemi yapıldıktan sonra ABCR GmbH&Co. firmasından temin edilmiş çinko stearat tozunun (Zinc stearate, ZnO) etanol içinde seyreltilmesiyle hazırlanan kalıp yağlayıcısı kullanılarak kayganlaştırılan Şekil 4.1'de şematik çizimi verilmiş kalıp ile 200 MPa yük uygulanarak tek yönlü presleme işlemi uygulaması sonrasında kompaktlar elde edilmiştir. Preslenen numuneler optimum üretim şartlarını belirlemek amacıyla DSC (Diferantial Scanning Calorimetry) termal analiz uygulamasına tabi tutularak 1200ºC'ye kadar ısıtılmış ve faz dönüşüm sıcaklıkları belirlenmiştir. Belirlenen sıcaklık kayıt altına alınarak elektrik akım destekli sinterleme tekniği (Şekil 4.3) süresince kullanılan termal lazer pointer uygulamasıyla üretim sırasında elde edilen sıcaklık değeri ile karşılaştırılmıştır.

Elde edilen numunelerin 600 ve 1200 grid elmas zımpara kullanılarak her iki yüzeyi de zımparalanmış, 3 ve 1µm elmas kullanılarak parlatılmıştır. Metalografik olarak hazırlanmış numuneler optik mikroskop ile mikroyapısal olarak ve x ışınları difraktometrik analizi ile incelenmişlerdir. Faz analizi yapıldıktan sonra akım ve gerilim değerleri optimum şartları 2000 A akım, 1,3-1,5 V gerilim ve 90 saniye süre olarak belirlenmiştir. Özetlenecek olursa, numune üretim işlem adımları Şekil 4.4'teki gibidir.



Şekil 4.3. Elektrik akım destekli sinterleme deney düzeneği



Şekil 4.4. İntermetalik esaslı kompozit numune üretim akış şeması

4.2.4. Tozların ve sinterlenen numunelerinin karakterizasyonu

4.2.4.1. DSC analizleri

Tablo 4.3'te verilen bileşimlerde hazırlanmış karışımların DSC analizleri, ekzotermik ve endotermik reaksiyon sıcaklıklarının tespiti için hem açık atmosferde hem de koruyucu argon atmosferinde 1200ºC sıcaklığa kadar 10ºC/dak ısıtma hızında Netzch marka 2014 model DSC-TG cihazı ile yapılmıştır. Bu analiz, numunelerin üretiminde kullanılan elektrik akım destekli sinterleme üretim yönteminde sinterleme sıcaklığının belirlenmesi ve oksidasyon deneylerinde kullanılacak sıcaklık tayinlerinde kullanılmıştır.

4.2.4.2. X- Işınları difraksiyon analizi (X-Ray) XRD

Farklı bileşimlerde hazırlanan toz karışımlarının istenilen fazları oluşturacak şekilde sinterlemesinin sağlanıp sağlamadığını kontrol amacıyla Rigaku marka x-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı ile $10 \leq 2\Theta \leq 90$ açılarında, 2°C/dak tarama hızı ile Cu Kα (λ=1,5418°A) radyasyonu kullanılarak faz analizi yapılmıştır.

4.2.4.3. Yoğunluk

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Archimed Prensibi ile ölçülmüştür. Bunun için numunelerin önce havada kuru ağırlıkları, sonra saf su içerisinde ağırlıkları Metler marka hassas terazi ile ölçülerek, Denklem (4.1) yardımı ile yoğunlukları, Denklem (4.2) ile nispi yoğunlukları belirlenmiştir.

$$d_b = \frac{m_k}{m_k - m_s / d_{su}} \tag{4.1}$$

d_b= bulk yoğunluk (sinterlenmiş numunenin yoğunluğu), gr/cm^3

m_k= numunenin kuru ağırlığı, gr

m_s= numunenin saf su içindeki ağırlığı, gr

d_{su}= suyun yoğunluğu, gr/cm^3

$$\%N.Y. = (d_b / d_t) \cdot 100 \tag{4.2}$$

N.Y.= nispi yoğunluk

d_t= teorik yoğunluk

İntermetalik matrisli kompozitlerin teorik yoğunluğu karışımlar kuralı ile belirlenmiştir.

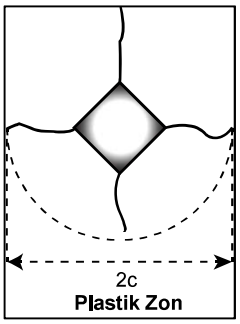
4.2.4.4. Sertlik ve kırılma tokluğu

Numunelerin sertlik ve kırılma toklukları parlatılmış yüzey üzerinde Leica WMHT-Mod sertlik cihazında Vickers elmas piramit uç kullanılarak 15 saniye süre ile oluşturulan iz yardımı ile belirlenmiştir. Sertlik ölçümü için, 100 gr, kırılma tokluğu için 10 kg yük uygulanmıştır. Çatlak boyları Nikon Eclips marka optik mikroskop ile ölçülmüştür. Sertlik ve kırılma tokluğu değerleri 5 ayrı ölçümün ortalamasıdır.

Kırılma tokluğu hesabı için Evans-Charles eşitliği [115-117] Denklem (4.3) kullanılmıştır.

$$K_{ic} = 0,0824 \cdot \frac{P}{c^{3/2}} \tag{4.3}$$

Burada;
0.0824: residual indentasyon katsayısı
P: yük,
c: indenterin oluşturduğu izin yarısıdır (Şekil 4.5)



Şekil 4.5. Kırılma tokluğu hesabında kullanılan çatlak izi

4.2.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementel analiz incelemesi (EDS)

Tozların tane boyutu, dağılımı, sinterlenmiş numunelerinin mikroyapılarının incelenmesinde Jeol JSM LV 6060 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM)

kullanılmıştır. Aynı cihaz kullanılarak numunede farklı bölgelerden elementel analiz yapılmıştır, elementel değişimler tespit edilmiştir.

4.2.4.6. Nano indentasyon

Tablo 4.3'de bileşimleri verilmiş kompozitlerin bulk üretimi sonrası elde edilen farklı fazlara ait elastik modüllerinin belirlenmesi amacıyla DUH-211S Shimadzu marka nano indentasyon cihazı kullanılarak 98 mN yük altında 10 saniye süresince yük uygulanarak fazların elastik modül değerleri belirlenmiştir. İndentasyon uygulaması yapılan numunenin, Young's modül değeri Denklem (4.4) yardımı ile hesaplanmıştır [118-120].

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_{it}^{\,2}}{E_{it}} + \frac{1-\nu_i^{\,2}}{E_i} \tag{4.4}$$

Bu formülde;

E_i: indenterin Elastik modülü (elmas,1141 GPa),

υ_i: indenterin Poisson Oranı (0,07),

υ_{it}: indentasyon zonunun Poisson oranıdır (Bütün numunlerde poisson sabiti 0,37 olarak kullanılmıştır) [118-121] .

4.2.4.7. Oksidasyon deneyleri

Metalografik olarak hazırlanan numunelerin oksidasyon deneyleri 10ºC/dak ısıtma hızında 800, 1000, 1200ºC sıcaklıklarda 12 ve 24 saat süreyle açık atmosferli fırında gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon deneyleri sonrasında numunelerin oksidasyon dirençlerinin hesaplanmasında, birim alandaki ağırlık değişim yöntemi kullanılmıştır. İşlem öncesi ve sonrası numunelerin ağırlık ölçümleri 0,0001 mg hassasiyet içeren Metler Toledo marka hassas terazi ile yapılmıştır. Denklem (4.5)'te verilen formül kullanılarak her bir numunenin parabolik hız sabiti (kp) belirlenmiş ve Arhenius eşitliğinden Denklem (3.13) yoluyla aktivasyon enerjileri (Q) hesaplanmıştır.

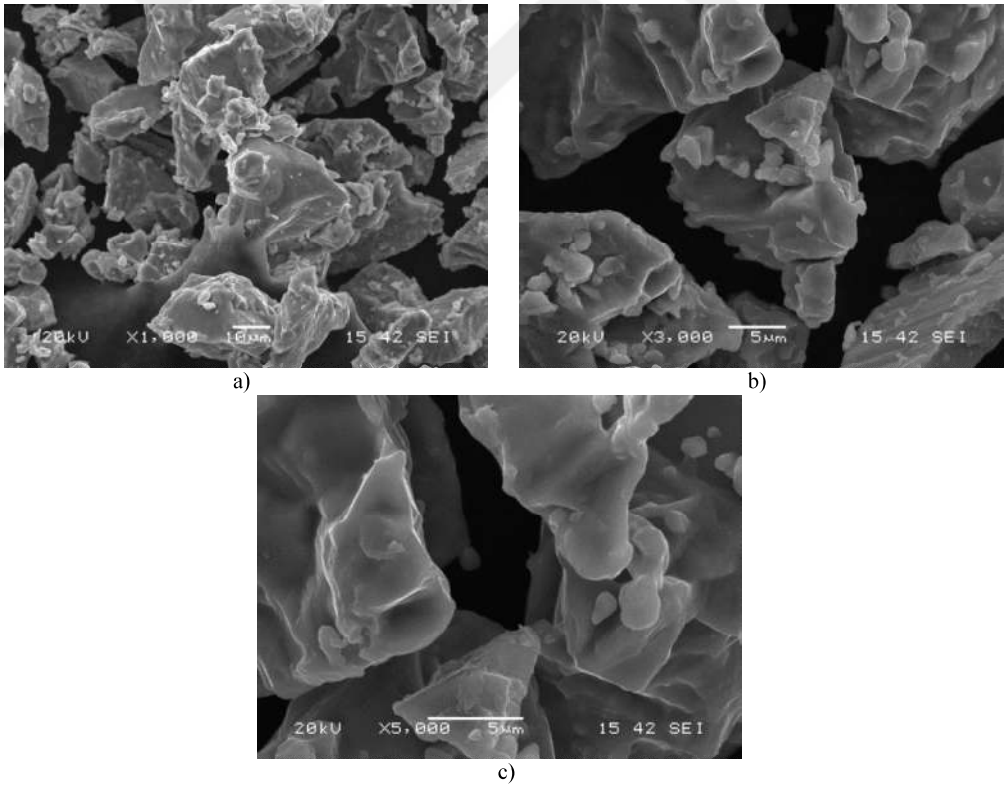
$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \tag{4.5}$$

Burada, Δm , ağırlık farkını, A , numune yüzey alanını, t ise oksidasyon süresini ifade etmektedir. Ayrıca oksit oluşumunu ayrıntılı incelemek amacıyla, 800 ve 1200ºC'de 12-24 saat süreyle oksitlenen numunelerin X ışınları difraksiyon analizleri yapılmıştır.

BÖLÜM 5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

5.1. Toz Karakterizasyonu

Sunulan bu çalışmada kullanılan Ti, Al, kaba taneli ve ince taneli Nb, B, TiB_2, $TiAl_3$ tozlara ait SEM mikrografları Şekil 5.1 - Şekil 5.6'da görülmektedir. Şekil 5.1'de üç farklı büyütmede görülen 35-44 μm tane boyutuna sahip olan titanyum tozu keskin köşeli yapıdadır.



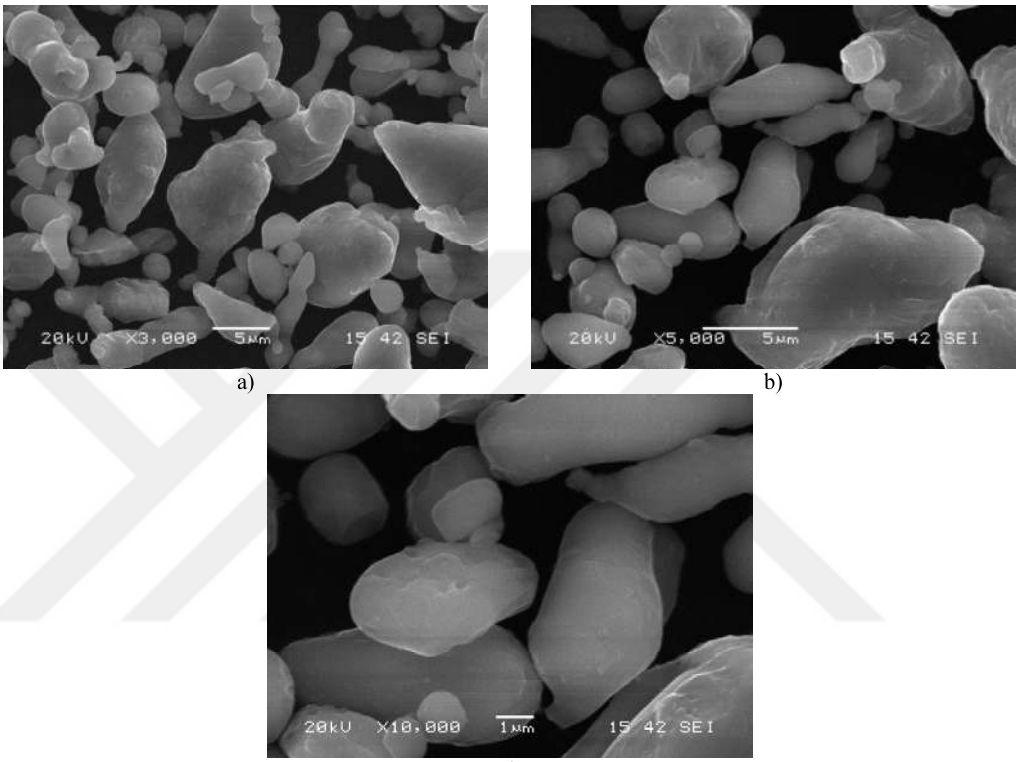
a) b)

c)

Şekil 5.1. Ticari Titanyum tozuna ait SEM görüntüsü

Şekil 5.2'de alüminyum tozuna ait SEM mikrografı yer almaktadır. Al tozunun Ti tozuna kıyasla çok daha küresel yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 5.3 bilyalı

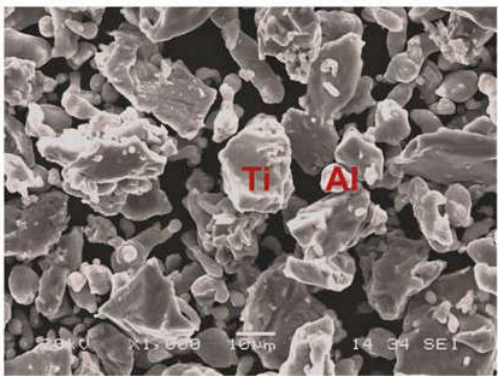
değirmende yarım saat süresince karıştırılmış Ti ve Al tozuna ait SEM mikrografına aittir. Alüminyumun küresel tane yapısı ve Titanyumun keskin köşeli yapısı dikkat çekici olup, tozlarının homojen dağılmış olduğu Şekil 5.3'te fark edilmektedir.



a) b)

c)

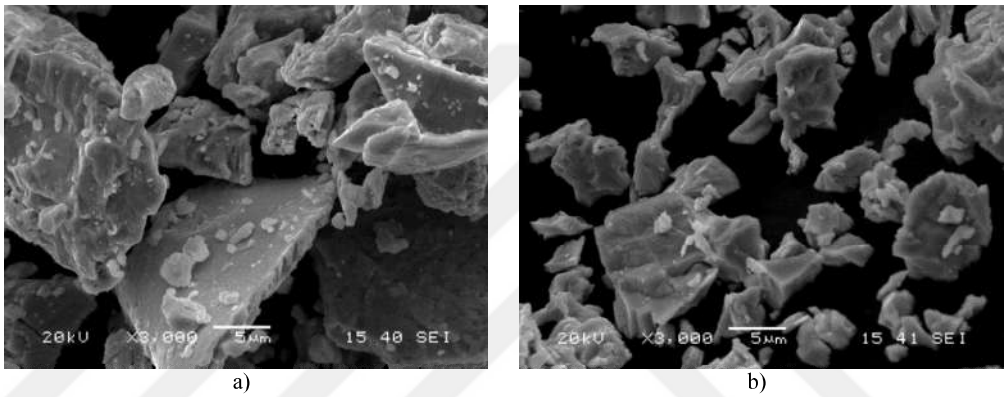
Şekil 5.2. Ticari Alüminyum tozuna ait SEM görüntüsü



Şekil 5.3. Bilyalı değirmende 30 dakika karıştırılmış, Ti ve Al tozunun dağılımına ait SEM görüntüsü

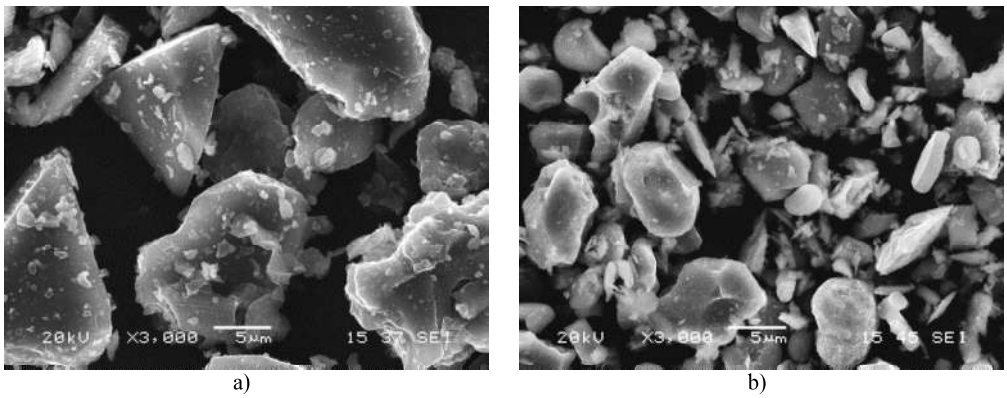
Şekil 5.4a'da verilen SEM görüntüsü 35-44 µm tane boyutuna sahip kısmen kaba taneli niyobyum tozuna aittir. Tozlarda bir miktar aglomerasyon görülmektedir. Şekil 5.4b'de ise daha ince taneli niyobyum tozunun SEM görüntüsü görülmektedir. Ticari

olarak temin edilen bu tozun 1-5 µm tane boyutunda olduğu bilinmekle birlikte, SEM görüntüsünde tane boyutunun 5 ila 15µm arasında değiştiğini söylemek mümkündür. Şekil 5.5a'da ticari bor tozuna ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Keskin köşeli bor tozunun aksine Şekil 5.5b'de yer alan ticari titanyum borür tozunun oldukça ince taneli yapıda (≤10µm) olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.6 ise titanyum alüminid ($TiAl_3$) tozuna ait SEM mikrografına aittir. Küreselleşmiş ve keskin köşeli tozların bir karışımı niteliğinde görülen bu yapıda toz boyutunun ortalama 35-44 µm aralığında olduğu açıktır.



a) b)

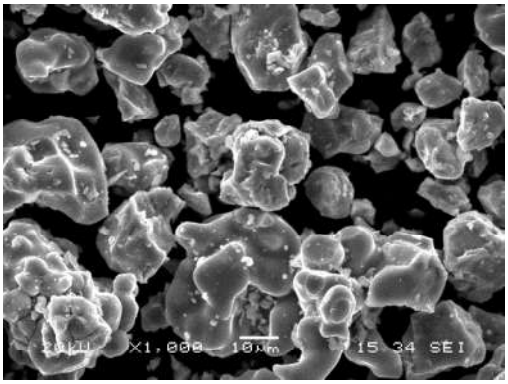
Şekil 5.4. Ticari niyobyum tozuna ait SEM görüntüleri a) kaba niyobyum, b) ince niyobyum



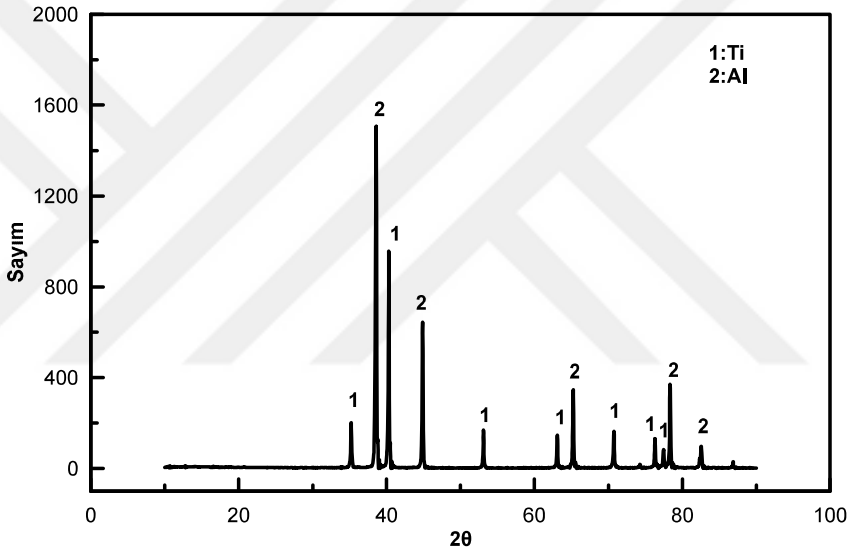
a) b)

Şekil 5.5. B esaslı tozlara ait SEM görüntüsü a) ticari bor, b) ticari titanyum borür tozu

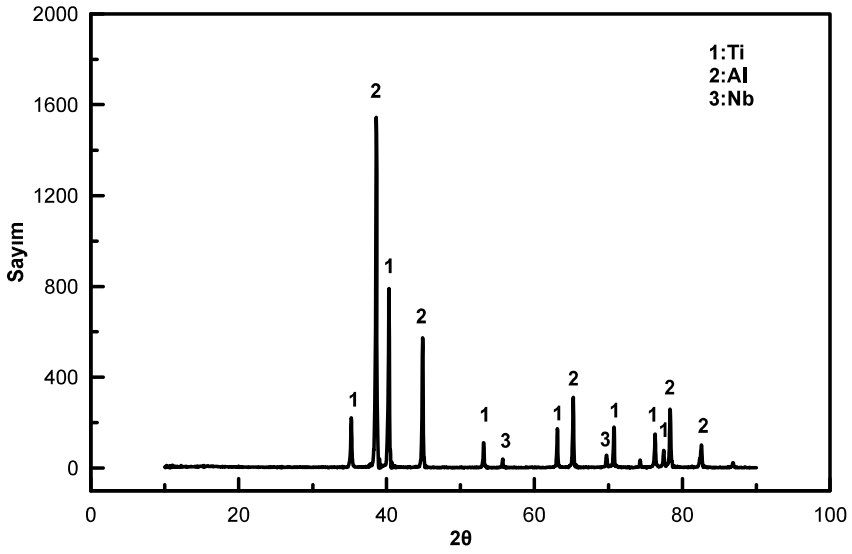
C, C-5Nb, C-5B, C-5TB bileşimine uygun hazırlanan tozlara ait XRD paterni çizimleri Şekil 5.7 - Şekil 5.10'da verilmiştir. Tozların bilyalı değirmende 250 dev/dak hızla, 20 dakika karıştırılmasından sonra alınan XRD analizlerine bakıldığında tozlarda herhangi bir oksitlenme olmadığı belirlenmiştir.



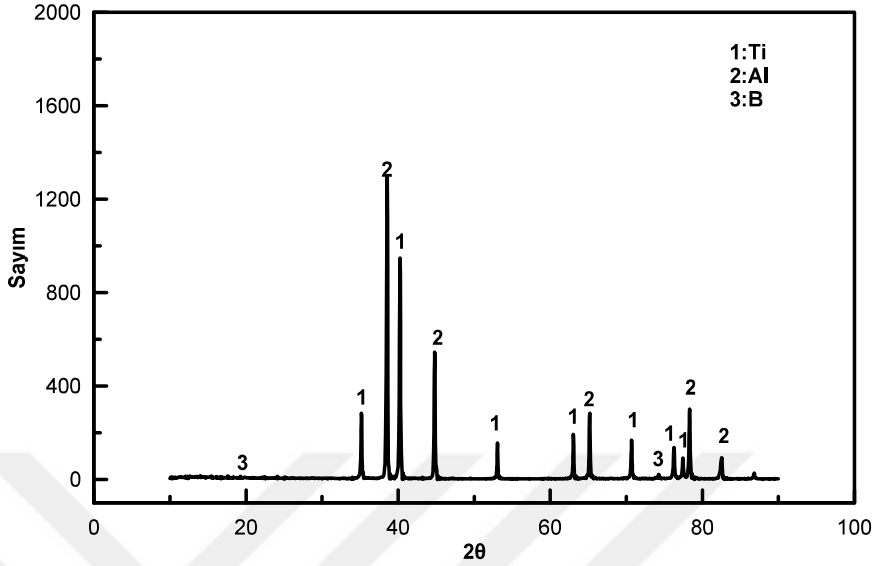
Şekil 5.6. Ticari titanyum alüminid tozuna ait SEM görünütüsü



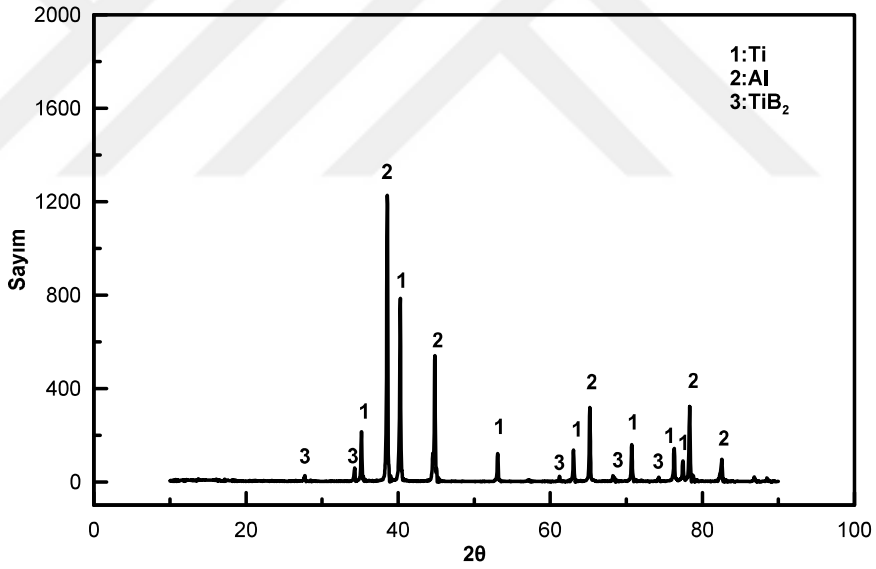
Şekil 5.7. C bileşimine uygun hazırlanan tozlara ait XRD paterni



Şekil 5.8. C-5Nb bileşimine uygun hazırlanan tozlara ait XRD paterni



Şekil 5.9. C-5B bileşimine uygun hazırlanan tozlara ait XRD paterni

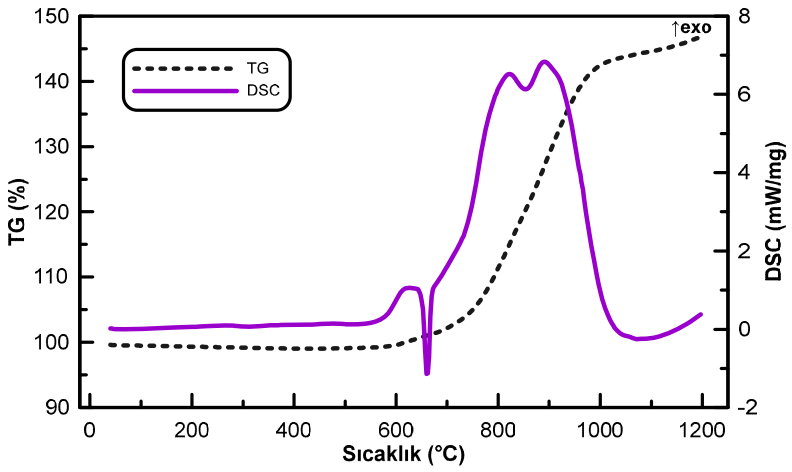


Şekil 5.10. C-5TB bileşimine uygun hazırlanan tozlara ait XRD paterni

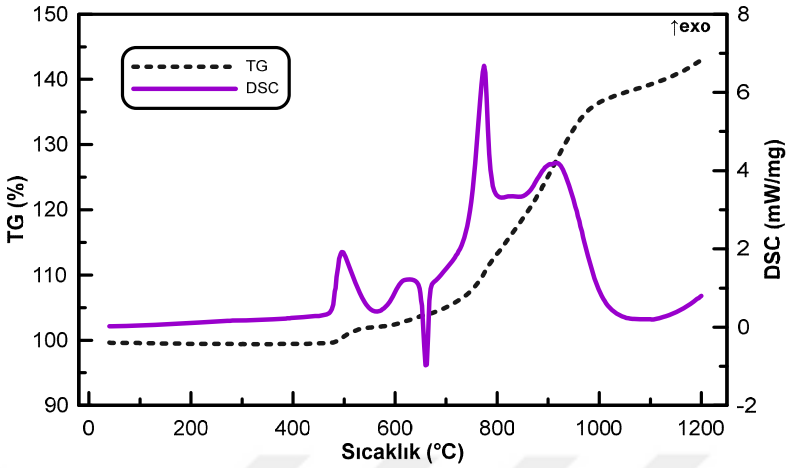
5.2. DSC Analizi

Tablo 4.3'te verilen bileşime göre hazırlanan C, C-5Nb, C-5B, C-5TB tozlarına ait ekzotermik ve endotermik sıcaklığın belirlenmesi için DSC-TG analiz tekniği kullanılmıştır. DSC analizleri, 10ºC/dak ısıtma hızında, 1200ºC'ye kadar hem açık atmosferde hemde koruyucu argon atmosferinde yapılmıştır. Tozların açık atmosfer DSC diyagramları Şekil 5.11 - Şekil 5.14'te görülmektedir.

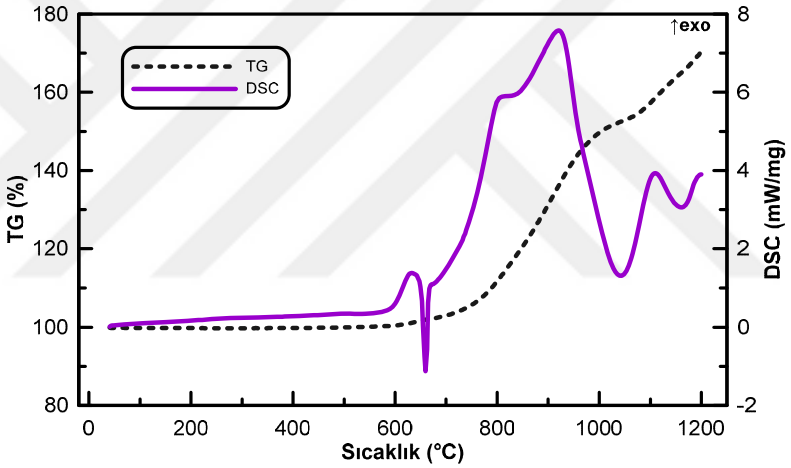
Şekil 5.11'de DSC-TG grafiğinde de 665ºC'ye denk gelen sıcaklık değerinde alüminyumun ergime noktasına denk gelen bir endotermik pik görülmektedir [122]. Daha yüksek sıcaklığa ısıtma devam ettikçe güçlü sayılabilecek bir ekzotermik pik oluşumu ile karşılaşılmıştır. Yaklaşık 800°C sıcaklıkda görülen bu pikin Ti ve Al'nin reaksiyonu sonucu oluşan $TiAl_3$'ün oluşum sıcaklığa denk gelen bir pik olduğu belirlenmiştir. Wang ve arkadaşları [123], 10, 20, 30, ve 40 K/dak süreyle, Ti–75 at.% Al toz karışımına DSC uygulamış ve benzer bir grafik elde etmişlerdir. Şekil 5.11' deki grafiğe benzer şekilde, Şekil 5.12 - Şekil 5.14 grafiklerinde de 655-665ºC sıcaklık değerinde benzer alüminyumun ergime sıcaklığında endotermik pik ve 800ºC değerinde $TiAl_3$ oluşum piki kaydedilmiştir [122]. Şekil 5.12'de 500°C'de oluşan oldukça yüksek ekzotermik pikin Nb'un oksitine (NbO), 900°C'deki pikin ise NbO'nun polimorfik dönüşümü sonrası olun niobyum pentaoksit (Nb_2O_5)'e ait olduğu düşünülmektedir [124]. Şekil 5.11, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'te 900°C'de titanyumun oksidine ait bir ekzotermik pik mevcuttur [125]. Her dört bileşim içinde 1050°C'lerde gözlenen endotermik pikin hegzagonal sıkı paket titanyumun, hacim merkezli kübik yapıya geçiş sıcaklığı (αTi→ßTi) olduğu belirlenmiştir [126]. αTi'un ßTi'ya dönüşümü, ısıtma esnasında endotermik, soğutma esnasında ise ekzotermik pik olarak oluşum bulur [126]. Yalnızca Şekil 5.13'te karşımıza çıkan 1100°C'deki pikin, metalik borun titanyum ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan TiB fazına denk geldiği belirlenmiştir.



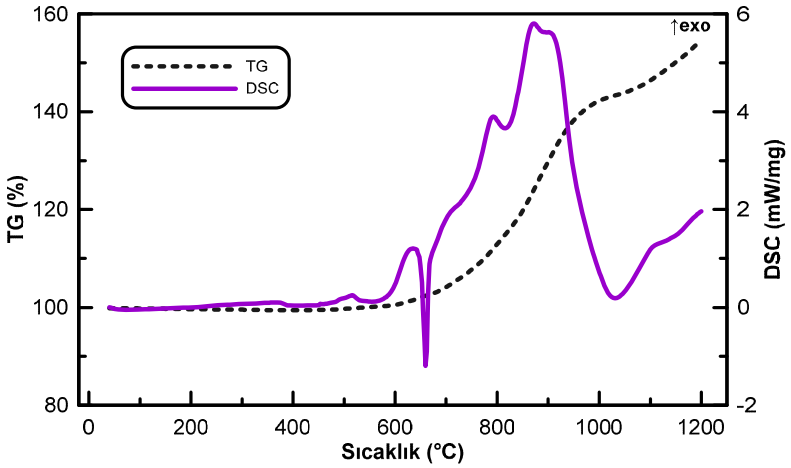
Şekil 5.11. C bileşimine ait açık atmosferde yapılan DSC analizi



Şekil 5.12. C-5Nb bileşimine ait açık atmosferde yapılan DSC analizi

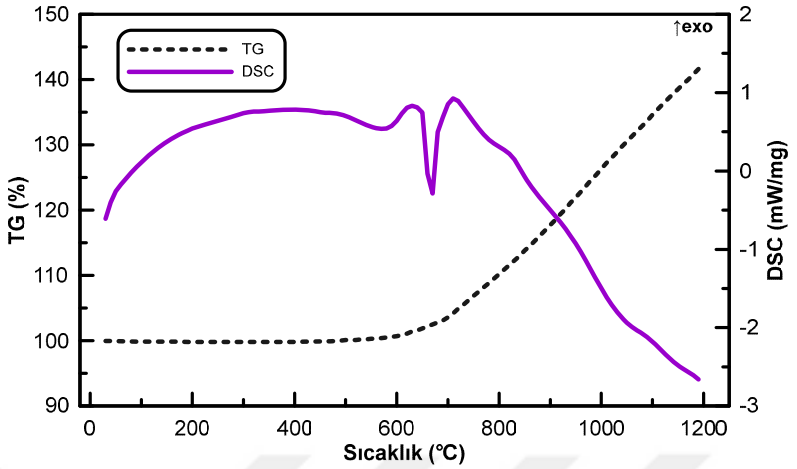


Şekil 5.13. C-5B bileşimine ait açık atmosferde yapılan DSC analizi

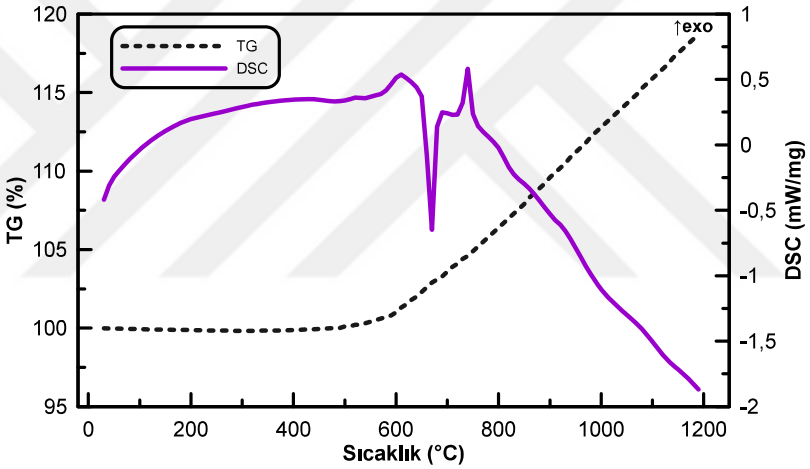


Şekil 5.14. C-5TB bileşimine ait açık atmosferde yapılan DSC analizi

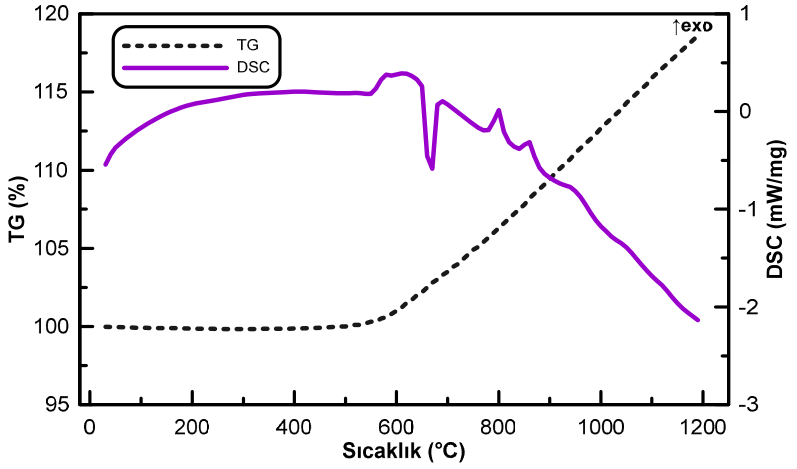
Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen deneyler açık atmosferde yapılmış ancak çok kısa sinterleme süresi (90 saniye) sayesinde nihai numuneler oksitlenmeye uğramamıştır. Bu nedenle DSC-TG analizleri, koruyucu atmosfer altında tekrarlanmıştır. Argon atmosferinde yapılan analiz sonuçları Şekil 5.15-Şekil 5.18'de verilmiştir. Benzer şekilde dört farklı bileşim için 655-665°C civarında alüminyumun ergime sıcaklığına denk gelen pik mevcuttur ve hemen ergime öncesinde alüminyumun az miktar oksitlendiği tespit edilmiştir. Bunun dışında $TiAl_3$'ün oluşum piki Şekil 5.15'te 700 °C'de iken bu pik Şekil 5.16'da Nb takviyesinin etkisiyle 750°C'de daha keskin olarak görülmektedir. Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de B ve TiB_2 takviyeleri ile $TiAl_3$ oluşumu daha da gecikerek 800°C'lere yaklaşmıştır. Diğer grafiklerde karşılaşılmayan 850°C'deki ekzotermik pikin TiB fazı oluşumuna ait olduğu düşünülmektedir. Bu oluşum açık atmosferde 1050°C'de gerçekleşmiş ve oksidasyonun TiB oluşumunu ve reaksiyonları geciktirdiği kanaatine varılmıştır. Miklaszewski ve arkadaşları [127], 900°C'de ağırlıkça %2-10 metalik B takviyesi ile Ti-TiB metal matrisli sert TiB takviyeli kompozit üretmişler ve bu sıcaklık değerinde TiB oluşumunu tespit etmişlerdir. Her dört bileşim için 1000°C'de hegzagonal sıkı paket titanyumun, hacim merkezli kübik yapıya geçiş sıcaklığı ($\alpha Ti \rightarrow ßTi$) belirlenmiştir [126]. Sonuç olarak, oksijene ilgisi oldukça yüksek olan alüminyum ve titanyum tozları içeren bileşimlerin açık atmosfer DSC-TG analizlerinde yoğun oranda oksit pikine rastlanmış olup, argon atmosferinde yapılan deney sonuçları ile karşılaştırıldığında oksidasyonun $TiAl_3$, TiB fazı gibi oluşumları geciktirdiği tespit edilmiştir. Koruyucu atmosfer şartlarında tespit edilen bir diğer analiz sonucu olan yüzde ağırlık artışı incelendiğinde katkısız C numunesinde sıcaklığa bağlı toplam ağırlık artışının %40 olduğudur (Şekil 5.15). Bu değer C-5Nb bileşiminde niyobyum takviyesinin oksitlenmeyi geciktirici etkisiyle %16-17'lere gerilemiştir (Şekil 5.16). Yine bor takviyesiyle oksidasyonda direnç sağlanmış olup ağırlık artışı %17'lerde kalırken (Şekil 5.17), TiB_2 katkısının etkisi Nb ve B'a kıyasla daha düşük olmuş ve %29 değerinde kalmıştır (Şekil 5.18). Sonuç olarak, aynı deney şartlarında gerçekleştirilen DSC-TG analizlerinde, %TG eğrisi dikkate alındığında, her üç katkı elemanınında oksidasyon direncinde etki sağladığı belirlenmiştir.



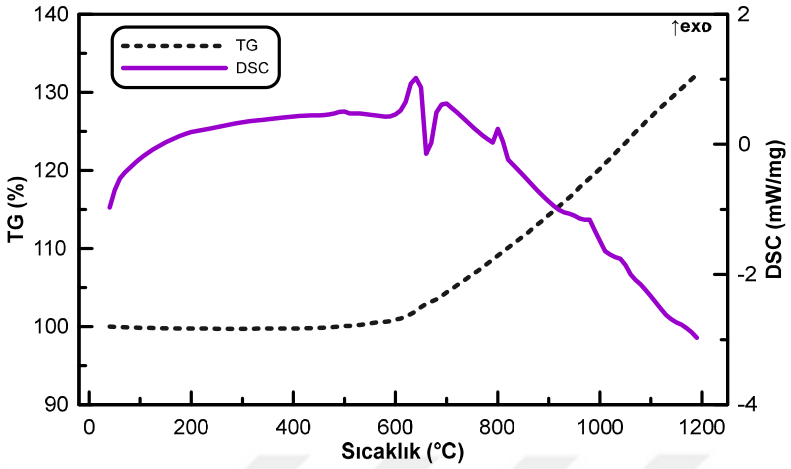
Şekil 5.15. C bileşimine ait argon atmosferinde yapılan DSC analizi



Şekil 5.16. C-5Nb bileşimine ait argon atmosferinde yapılan DSC analizi



Şekil 5.17. C-5B bileşimine ait argon atmosferinde yapılan DSC analizi



Şekil 5.18. C-5TB bileşimine ait argon atmosferinde yapılan DSC analizi

5.3. Metalografik İncelemeler

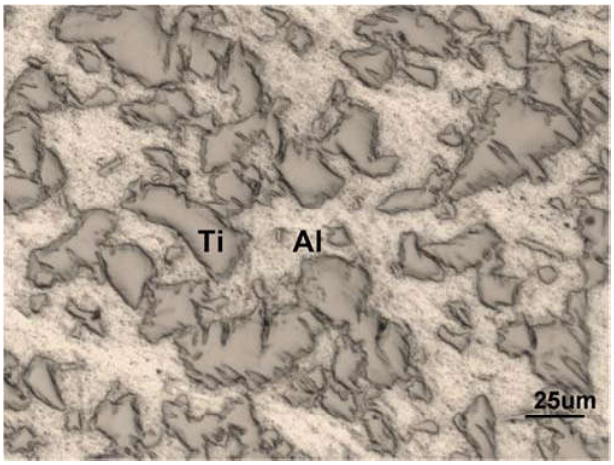
Optimum numume üretim şartlarını belirlemek amacıyla elektrik akım destekli sinterleme yönteminde farklı akım ve gerilim uygulamaları yapılmıştır. Deney esnasında lazer pointer uygulaması ile üretim süresi boyunca kalıp sıcaklığı ölçülmüştür. Üretimin hangi sıcaklık aralığında gerçekleştirileceğini tespit etmek için yapılmış DSC analizlerinde elde edilen verilere göre üretim rotası şekillendirilmiştir. Kullanılan kalıp ve yöntem esas alınarak alüminyumun ergime sıcaklığına [128] denk gelen 1000 A akım değerlerinde yapılan deneylerde elde edilen sonuç Şekil 5.19'da görüldüğü gibidir. Reaksiyona girmemiş titanyum ve alüminyum bölgelerinden oluşan iki ayrı bölge görülmektedir. Akım 1500 ampere çıkarıldığında (Şekil 5.20) reaksiyon başlamış ama henüz reaksiyona girmemiş alüminyum ve oksijenden oluşan nispeten poroziteli bir yapı oluşmuştur. Bu mikroyapı, Wang ve Li [9] tarafından hedeflenen, Al-$TiAl_3$ üretimi için hedeflen kompozit yapısıyla benzer olup, bu çalışmada beklenen Ti-$TiAl_3$ yapısından oldukça uzaktır. Deneylere 2000 A akım denenerek devam edilmiş olup, 2000 A optimum akım olarak seçilmiş ve istenen metalik fazın yapıda kaldığı intermetalik fazın da yapıyı çevrelediği metalik intermetalik kompozit yapısı bu akım değerinde elde edilmiştir (Şekil 5.17).

Ti ve Al elementlerinden $TiAl_3$ fazı gibi intermetalik faz oluşumuna giderken üretime eşlik eden bir diğer unsur boşluk oluşumudur. "Kirkendall etkisi" denen bu etki, birçok intermetalik oluşumunda rol oynar. Alüminyumun ergimesi ve artan sıcaklık ile

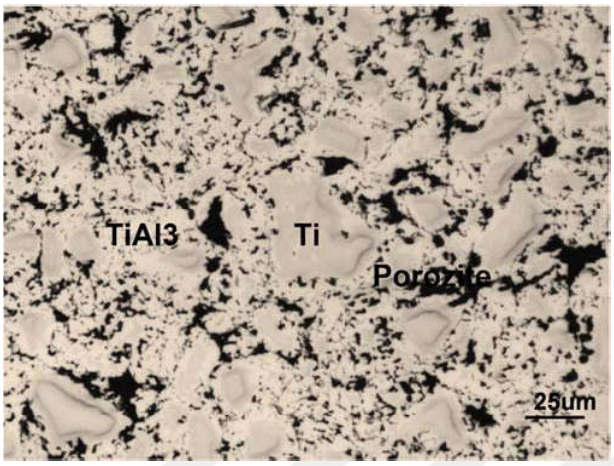
titanyuma difüze olması nedeniyle sinterlenmiş yapıda oluşan boşluklar; reaktanlar ve ürün arasındaki molar hacim farkından ve kirkendall etkisinden kaynaklanmaktadır. Porozite miktarı, artan basınç ile elimine edilebilir [122] . Sunulan bu çalışmada elektrik akım destekli sinterlemede öngörülen temas basıncı 25 MPa değerinden 45 MPa'a artırılmış ve akımın artışının (1000 amperden-2000 ampere) yol açtığı sıcaklık artışı ile porozitenin azaldığı görülmüştür (Şekil 5.21).

Akım ve basınç artışına rağmen halen giderilemeyen eser miktardaki porozitenin muhtemel bir diğer nedeni ise; elementel tozlar ve nihai ürün arasındaki yoğunluk farkıdır. $TiAl_3$ fazının yoğunluğu kendisini oluşturan Ti ve Al tozlarının karışım yoğunluğundan %4 oranında daha yüksektir. Bu durum TiAl intermetaliği için %5,4'e kadar yükselmektedir [122].

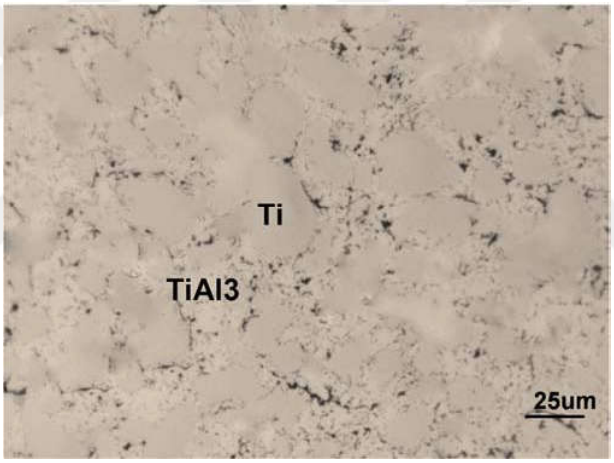
Fu ve arkadaşları [33], beş farklı bileşimde hazırladıkları titanyum ve alüminyum tozlarını sinerlemek için öncelikle, 250 MPa soğuk presleme sonrası 1000 MPa basınçta sıcak ekstrüzyon denemiş TiAl, Ti_3Al, $TiAl_3$ fazlarını elde etmişlerdir. Karşılaştırma amaçlı numunelerin hızlı üretimi için Sıcak ekstrüzyon reaksiyon sentezleme (HERS) yönteminde kullanıldığı bu çalışmada, hızlı ısıtma sonrası porozite miktarının sıcak presleme yöntemine kıyasla daha fazla olduğu kaydedilmiştir. Bunun nedeninin katı hal reaksiyonu sonucu reaksiyonu hızlandıran bol miktarda sıvı alüminyumun tetiklediği kirkendal porozitesi olduğu vurgulanmıştır.



Şekil 5.19. 1000 A uygulanarak üretilen C numunesi optik mikroskop görüntüsü



Şekil 5.20. 1500 A uygulanarak üretilen C numunesi optik mikroskop görüntüsü

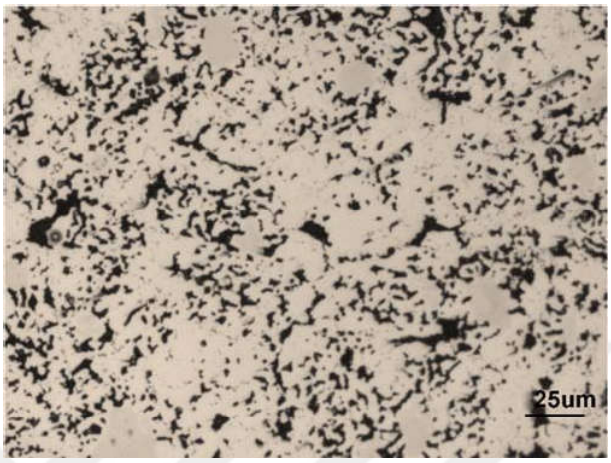


Şekil 5.21. 2000 A uygulanarak üretilen C numunesi optik mikroskop görüntüsü

5.3.1. Optik mikroskop

Referans numuneye ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 5.22'de görüldüğü gibidir. Referans numunesi üretilirken yapıda serbest titanyumun kalması istenmemiş, bu numunede tamamen titanyum alüminid üretimi hedeflenmiştir. Numune üretimi için 2000 A ve 90 saniye süresi titanyumların kaybolması için yeterli gelmemiştir. Ti ve Al'un Denklem (5.1)'de verilen reaksiyon sonucu tamamen $TiAl_3$'e dönüşmesini sağlamak amacıyla referans numune üretiminde süre 120 saniyeye uzatılmıştır. Şekil 5.22'de beyaz bölgeler titanyum aluminid fazını göstermektedir. Siyahlıklar ise oksitlenmiş alüminyum içeren poroziteye işaret etmektedir.

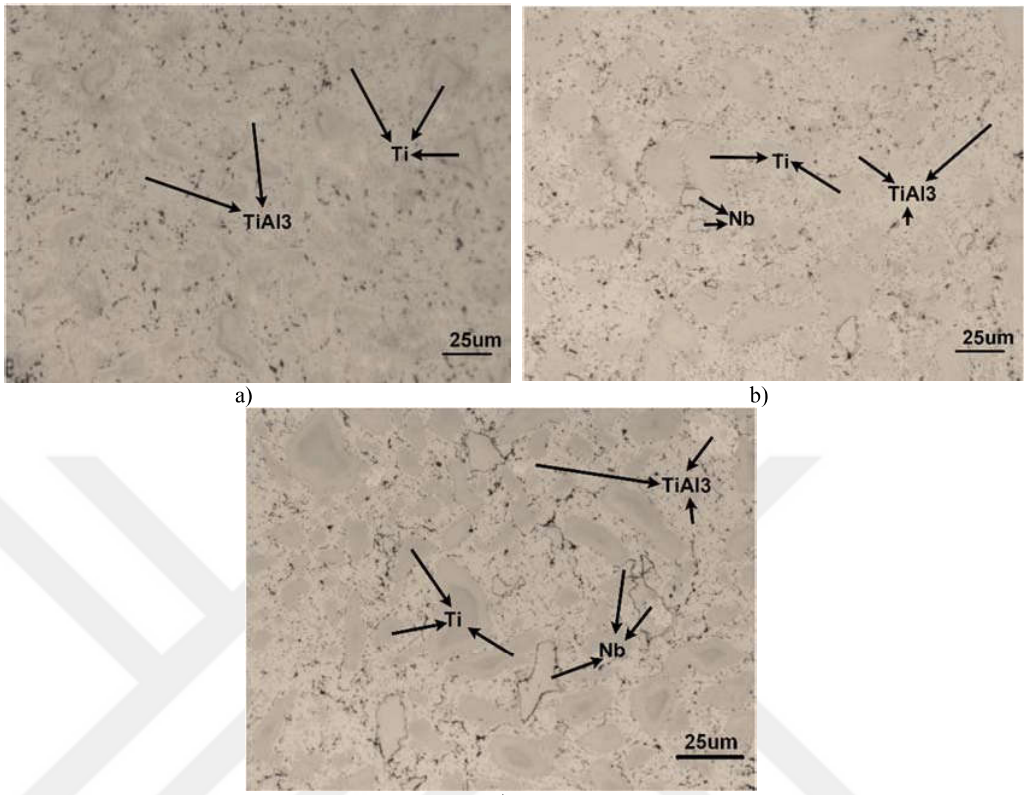
$$Ti + 3Al = TiAl_3 \quad (5.1)$$



Şekil 5.22. Referans numuneye (R) ait optik mikroskop görüntüsü

Referans alaşım, tamamen $TiAl_3$ olması istendiği için 32Ti-68Al bileşiminde alınmıştır. Bu noktadan sonra yapıda serbest/reaksiyona girmemiş Ti kalması istendiği için, referans bileşime nazaran daha fazla Ti kullanımı yoluna gidilmiştir. Takip eden çalışmalar, 50Ti-50Al esaslı bir alaşım üzerinden yürütülmüştür. Katkısız, ağırlıkça %5 ve %10 Nb içeren numunelerin mikrografları Şekil 5.23'te, %2,5 ve %5 B katkılı, intermetalik matrisli kompozitlerin optik mikrokop görüntüleri Şekil 5.24'te verilmiştir. Şekil 5.25a-d ise hem Nb hemde B takviyesinin birlikte yapıldığı numelere aittir.

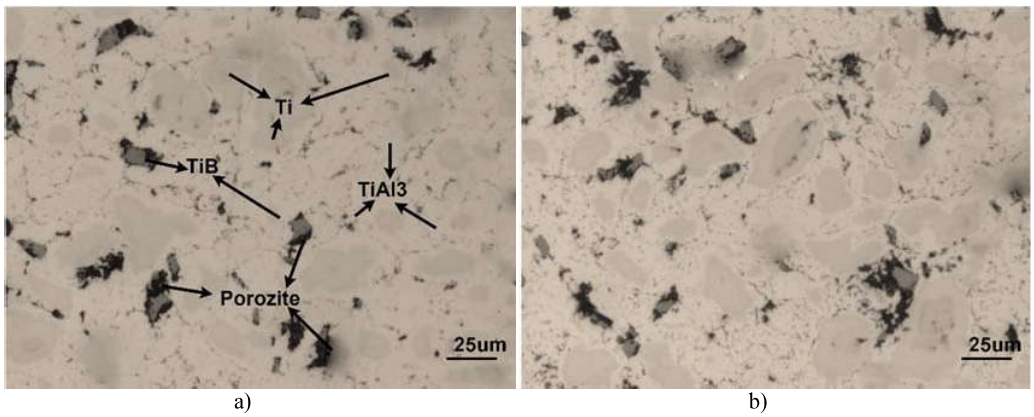
En uygun üretim şartı olarak belirlenen 2000 A akım, 1,5-1,7 V ve 90 saniye süre uygulanarak üretilen bu numulerde, ağırlıkça takviye oranı arttıkça porozitenin yanı sıra reaksiyona girmemiş alüminyum miktarının arttığı görülmektedir. Şekil 5.23a ağırlıkça %50 Ti-%50 Al bileşiminde hazırlanmış ve bir miktar sünek fazın yapıda kalması sağlanarak intermetalik matrisli kompozit oluşumunun sağlandığı numuneye aittir.



a) b)

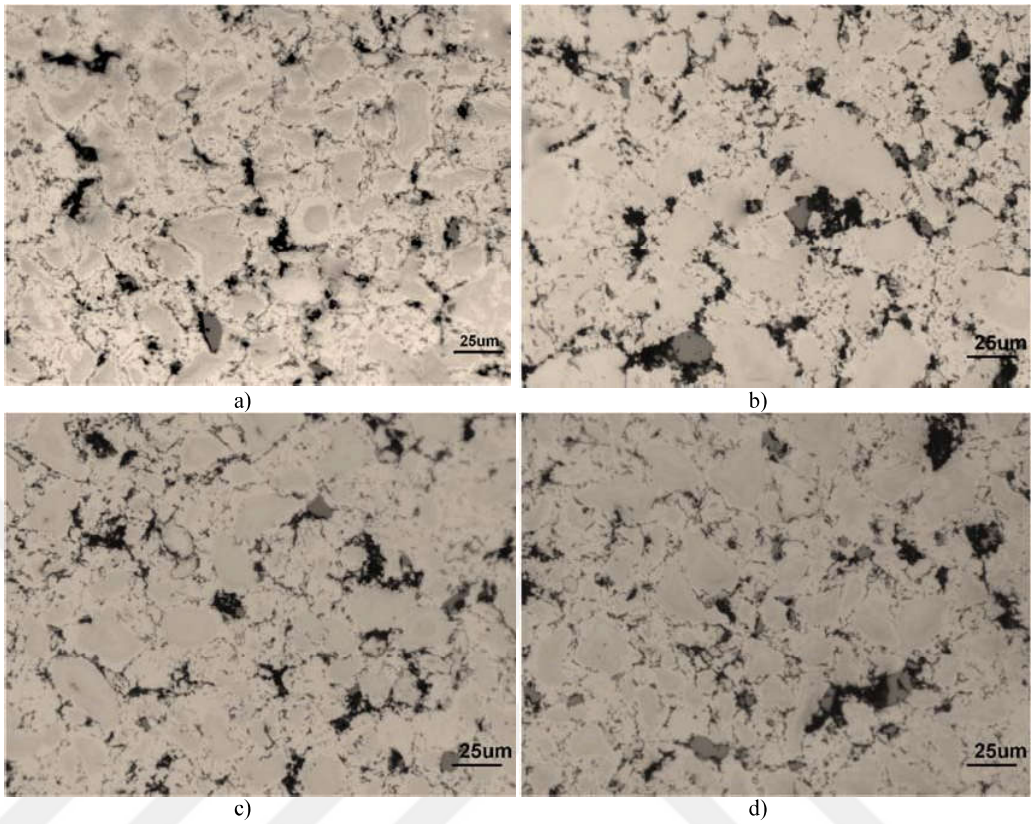
c)

Şekil 5.23. Katkısız ve Niobyum katkılı numunelerin optik mikroskop görüntüleri: a) C, b) C-5Nb, c) C-10Nb



a) b)

Şekil 5.24. Bor katkılı numunelerin optik mikroskop görüntüleri: a) C-2,5B, b) C-5B

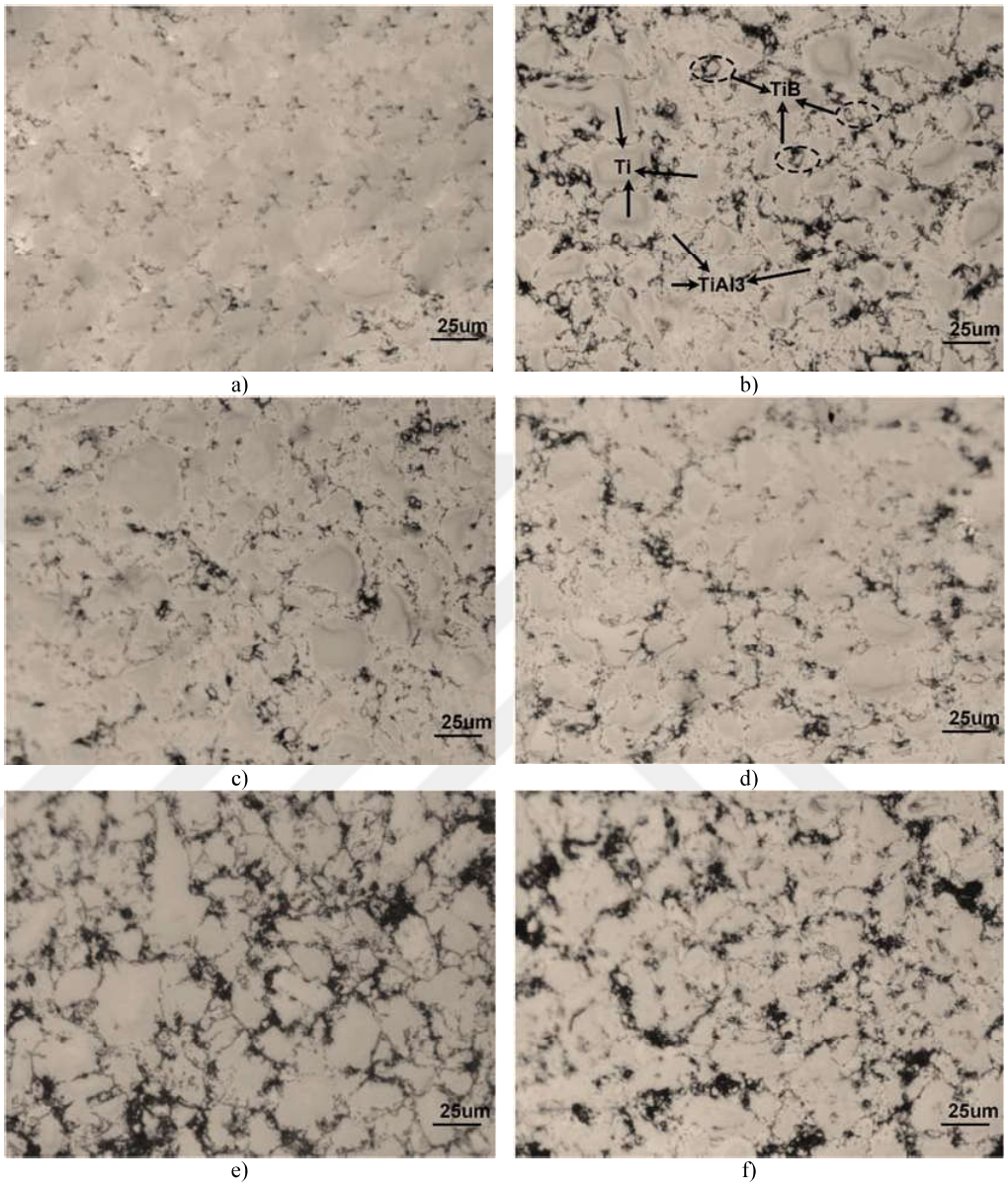


a) b)

c) d)

Şekil 5.25. Nb ve B katkılı numunelerin optik mikroskop görüntüleri: a) C-5Nb2,5B, b) C-5Nb5B, c) C-10Nb2,5B, d) C-10Nb5B

Şekil 5.26a ve b, ağırlıkça yüzde 50Ti-50Al içeren C bileşimine %5, 10 oranında TiB_2 takviye edilerek üretilen, Şekil 5.26c-f ise bu takviyelere ilaveten farklı yüzdelerde Nb takviyesi ile üretilen kompozitlere ait mikroyapıları göstermektedir. Küresel ve ince taneli yapıda olduğu görülen TiB_2 yapıda homojen bir şekilde dağılmıştır. Bunun yanı sıra takviye bileşenlerinin artmasıyla yapıda porozitenin de arttığı açıktır.

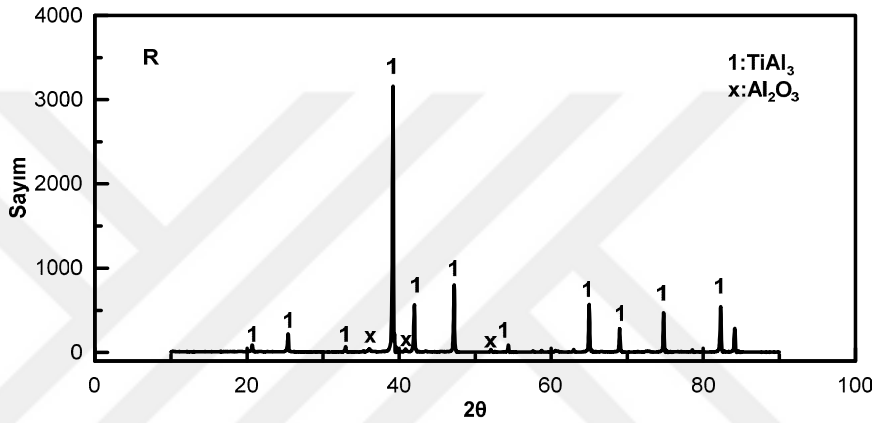


Şekil 5.26. TiB_2 katkılı numunelerin optik mikroksop görüntüleri: a) C-5TB, b) C-10TB, c) C-5Nb5TB, d) C-5Nb10TB, e) C-10Nb5TB, f) C-10Nb10TB

5.4. X-Işınları Analizi

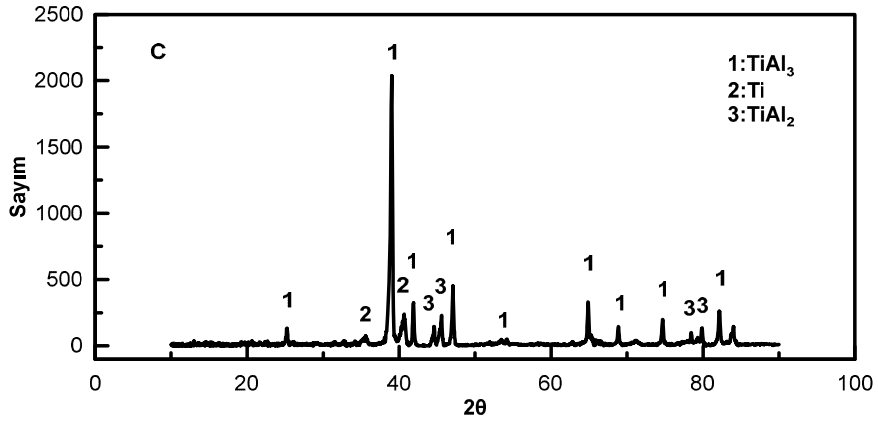
Üretilen numunelerin X-ışınları grafikleri Şekil 5.27 - Şekil 5.38'de verilmiştir. Şekil 5.27'deki X-ışınları analizi referans malzeme olarak üretilen 32Ti-68Al bileşimindeki numuneye aittir. Analiz incelendiğinde 120 saniye gibi kısa bir sürede tek fazlı $D0_{22}$ yapısı elde edildiği ve az miktarda oksitlenmenin görüldüğü bu numune, çalışmanın devamında üretilen numunelere referans özelliği taşımaktadır.

Fu ve arkadaşları [33], titanyum ve alüminyum tozundan hareketle, titayum alüminidlerin reaksiyon sinterlemesini çalışmışlar ve Ti-Al ikili denge diagramındaki fazlardan (TiAl, Ti_3Al, $TiAl_2$, $TiAl_3$) $TiAl_3$'ün oluşumunun öncelikli olduğunu kaydetmişlerdir. Bu durum $TiAl_3$ intermetalik fazının oluşum serbest enerjisinin diğerlerine nazaran daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte ikili denge diagramında en düşük sıcaklıkda oluşumu gerçekleşen faz $TiAl_3$ olacaktır.

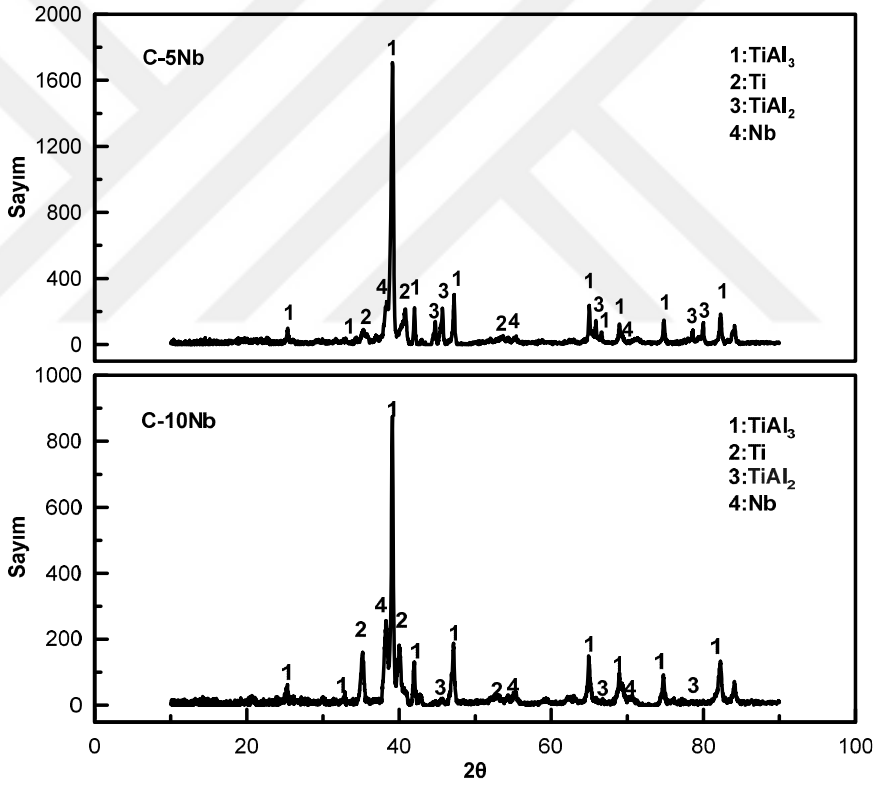


Şekil 5.27. Referans numuneye ait ($TiAl_3$) XRD paterni

$TiAl_3$ intermetalik fazının yanı sıra kompozitin bünyesinde bir miktar sünek titanyum fazın kalması planlanarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen C numunesine (50Ti-50Al) ait XRD analiz sonucu Şekil 5.28'deki gibidir. Dışarıdan sünek faz takviye etmek yerine in-situ tek adım üretim ile bünyede titanyum fazı kalması sağlanmıştır. Yapıya $TiAl_3$ intermetalik fazı hâkim olmakla birlikte yapıda az miktar $TiAl_2$ fazı ile de karşılaşılmıştır. Ağırlıkça %5-10 Nb ilavesi yapılan Ti-$TiAl_3$ kompozitinde beklenildiği gibi Nb metalik faz olarak kalmış alüminyum ile reaksiyona girmeyerek sünek faz takviyesi işlevi almıştır (Şekil 5.29). Ağırlıkça Nb yüzdenin artmasıyla pikin şiddetindeki artış Şekil 5.29'da görülmektedir.



Şekil 5.28. C kompozitine ait numunenin XRD paterni



Şekil 5.29. C-5Nb, C-10Nb kompozitine ait numunenin XRD paterni

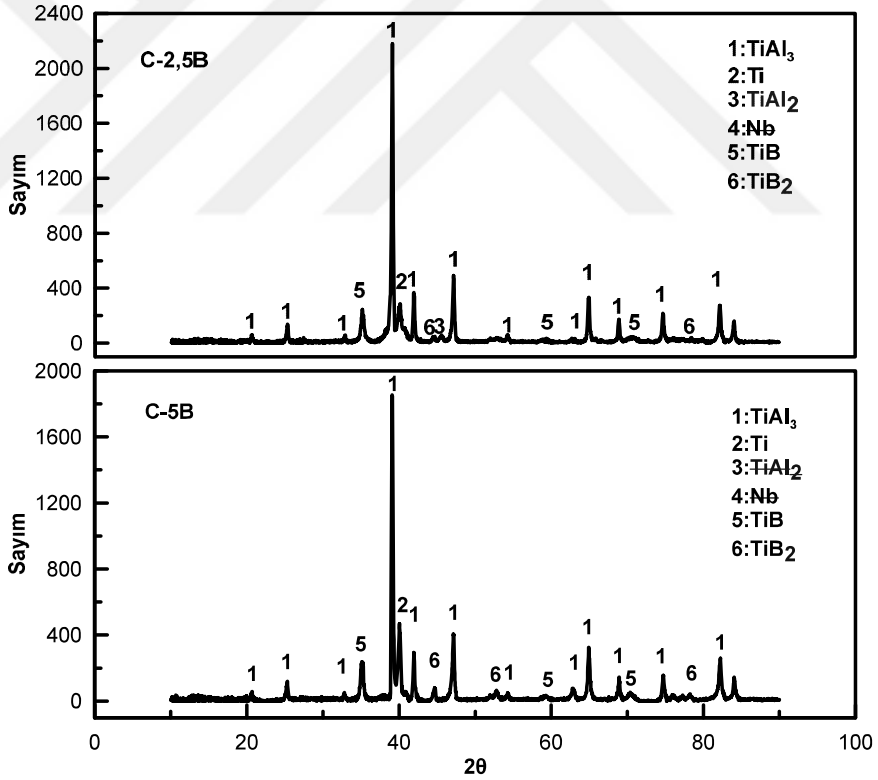
Sertlikteki kaybı engellemek için sünek takviyenin yanı sıra Ti-$TiAl_3$ kompozite B takviyesi yapılmış (%2,5-5), bu takviye neticesinde belirli termodinamik reaksiyon sonucu TiB, TiB_2 sert seramik fazın oluşması arzu edilmiştir Denklem (5.2)-(5.4).

$$Ti + B = TiB,\ \Delta G_{1000K} = -157\ kJ/mol \tag{5.2}$$

$$Ti + TiB_2 = 2TiB,\ \Delta G_{1000K} = -6.3\ kJ / mol \quad (5.3)$$

$$Ti + 2B = TiB_2,\ \Delta G_{1000K} = -308\ kJ / mol \quad (5.4)$$

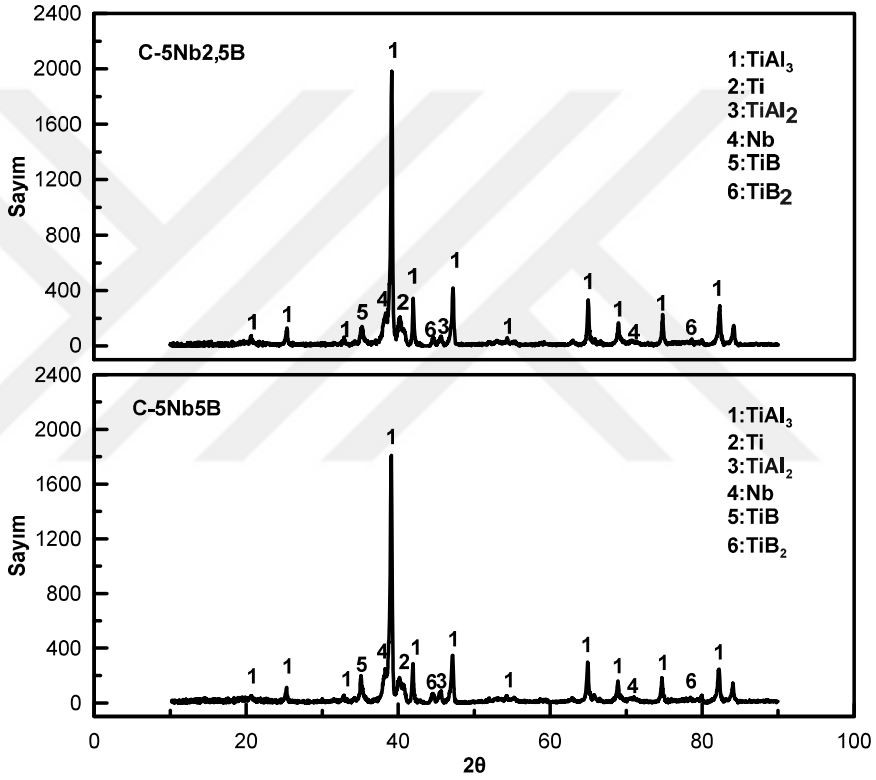
Zhang ve arkadaşları [129], ΔG: -308 kj/mol reaksiyonu ile en negatif serbest enerji değerini taşımasından ötürü, B elementinin ağırlıkça konsantrasyonunun %18 den küçük olduğu durumlarda TiB_2 yerine TiB fazının teşekkül edeceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada, XRD çizimleri yapılırken fazlar rakamlar ile tanımlanmış, mevcut fazın o kompozitte yer almaması halinde ise üstü çizili halde rakam analiz üstünde gösterilmiştir.



Şekil 5.30. C-2,5B, C-5B kompozitine ait numunenin XRD paterni

Nb ve B katkılarının birlikte takviye edildiği numunelere ait x-ışınları analizi sonuçları Şekil 5.31 ve Şekil 5.32'de verilmiştir. Şekil 5.31'de Nb ve Ti fazlarının metalik halde kaldığı bunun yanı sıra intermetalik $TiAl_3$ ve $TiAl_2$ fazlarının yapıda birlikte

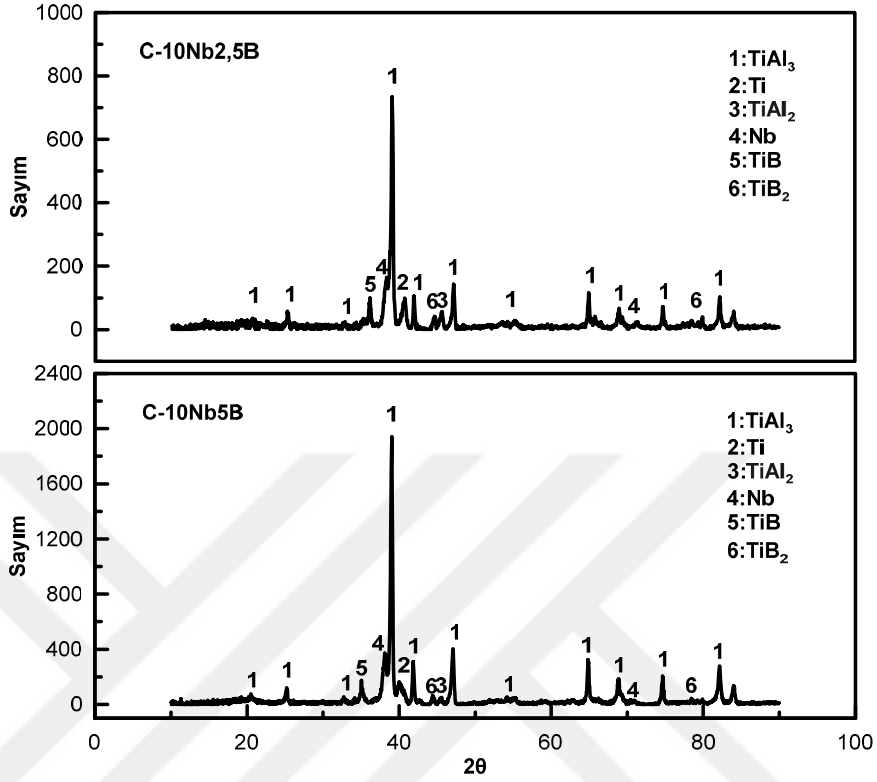
bulunduğu ancak hakim intermetalik fazın $TiAl_3$ olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.31'den artan ağırlıkça bor yüzdesi ile TiB fazının yüzdesinin arttığı çıkarımı yapılabilmektedir. Şekil 5.32'de yer alan XRD paterninde artan ağırlıkça yüzde Nb metaline aittir ve başlangıç yüzde artışına bağlı olarak nihai üründeki metalik Nb şiddetinin de arttığı açıktır. Bunun yanı sıra kompozitte mevcut diğer fazların intermetalik $TiAl_3$ fazı, TiB, TiB_2 ve metalik titanyum ve olduğu belirlenmiştir.



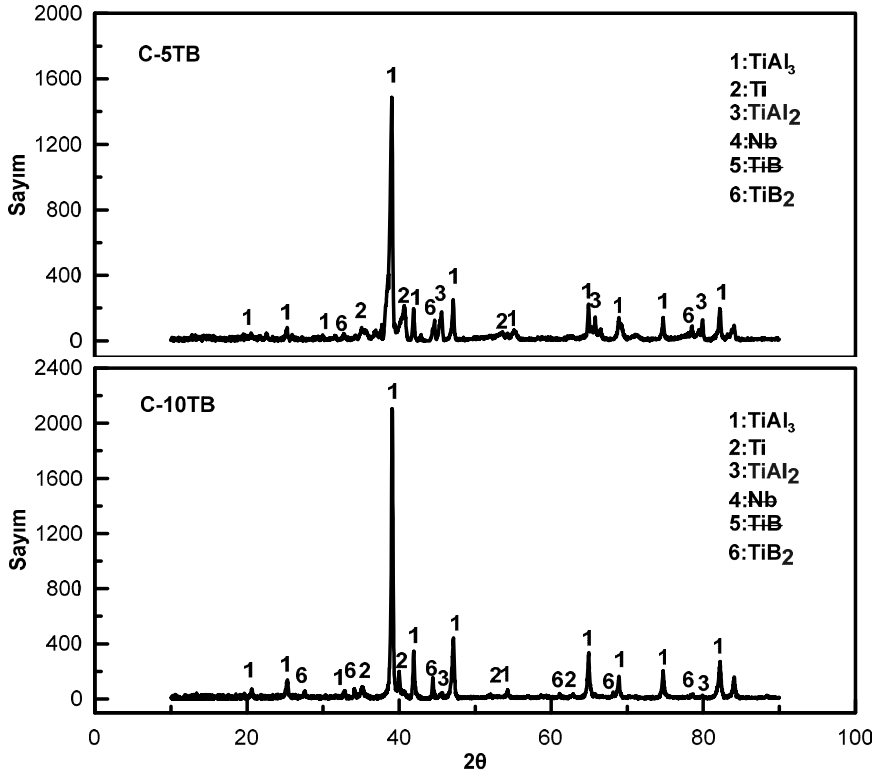
Şekil 5.31. C-5Nb2,5B, C-5Nb5B kompozitine ait numunenin XRD paterni

Hazır ticari TiB_2 tozu kullanılarak oluşturulan yeni seride aynı bileşim üzerinden çalışıldığında B ile biraraya gelerek TiB fazı oluşturmak için harcananan titanyumun aksine burada daha fazla titanyumun kompozit bünyesinde kaldığı açıkça görülmektedir (Şekil 5.33).

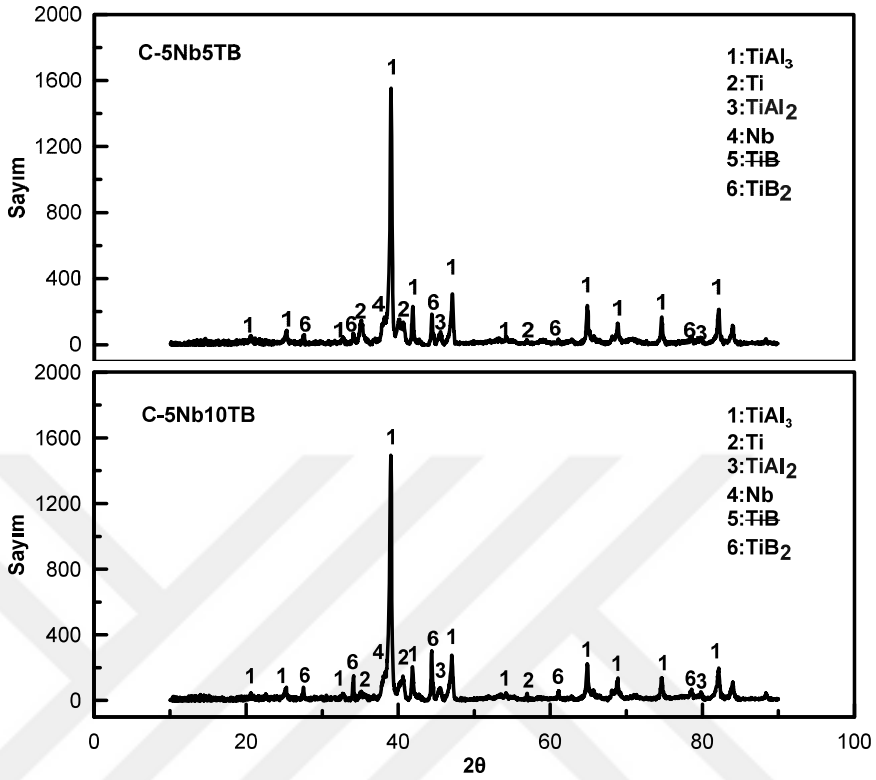
Şekil 5.34 ve Şekil 5.35'te, ağırlıkça farklı yüzdelerde niyobyum ve titanyum borür takviyesi yapılarak elde edilen numunelere ait XRD paternleri verilmiştir. Bor takviyesi ile yapılan numunelerdekine benzer olarak TiB_2 takviyeli numunelerde de intermetalik $TiAl_3$ fazının yanı sıra metalik Nb ve Ti fazları detekte edilmiştir.



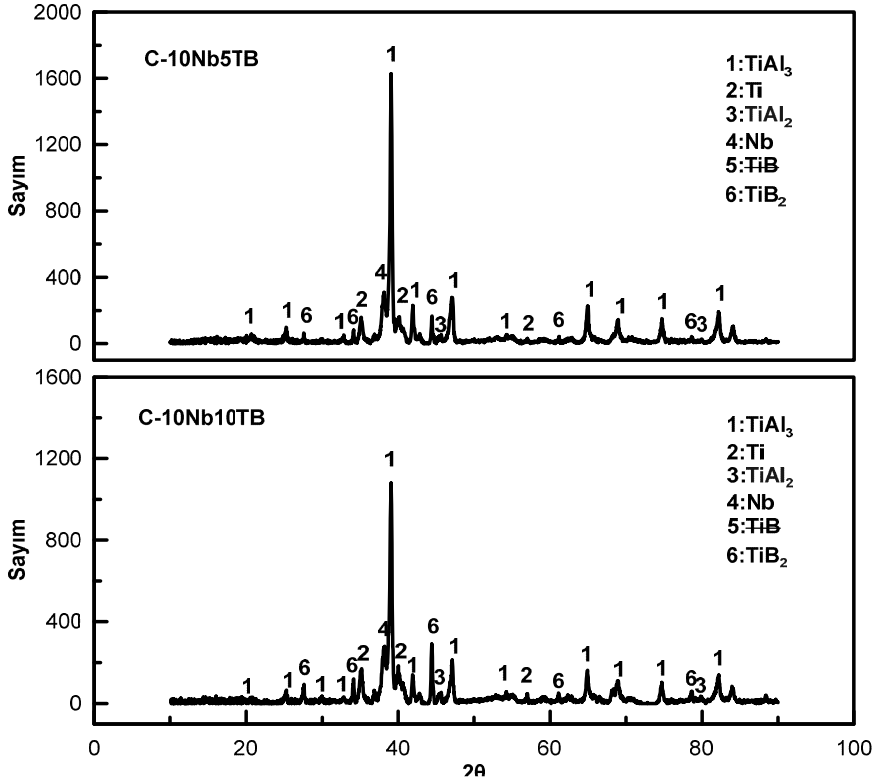
Şekil 5.32. C-10Nb2,5B, C-10Nb5B kompozitine ait numunenin XRD paterni



Şekil 5.33. C-5TB, C-10TB kompozitine ait numunenin XRD paterni

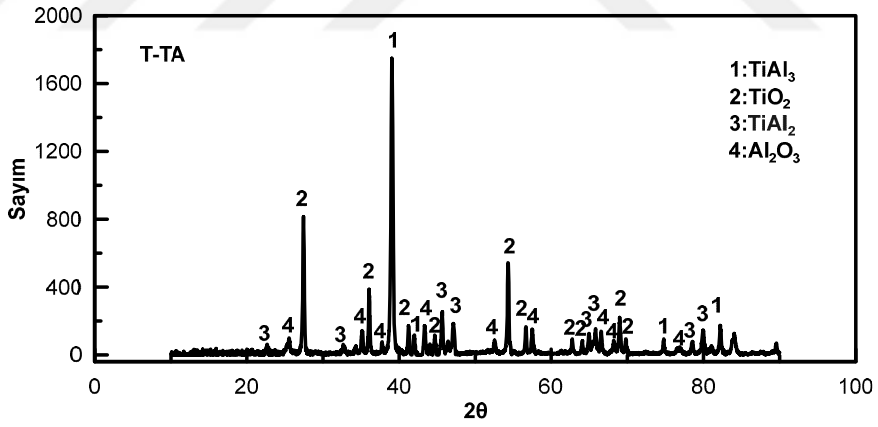


Şekil 5.34. C-5Nb5TB, C-5Nb10TB kompozitine ait numunenin XRD paterni

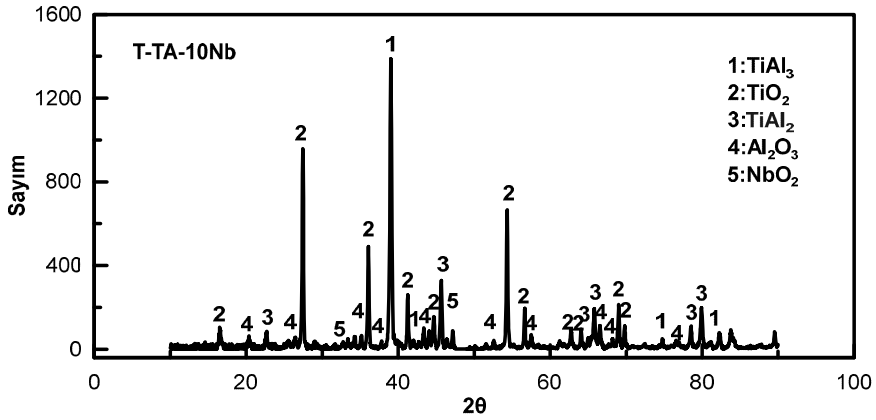


Şekil 5.35. C-10Nb5TB, C-10Nb10TB kompozitine ait numunenin XRD paterni

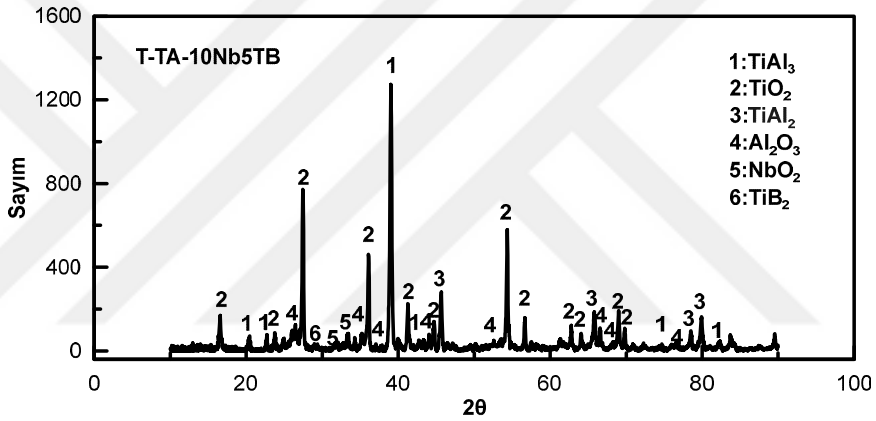
Ti ve Al başlangıç tozlarından elektrik akım destekli sinterleme yönteminde üretilen numuneleri karşılaştırmak amacıyla hazır ticari $TiAl_3$ tozu kullanılarak seri yeniden oluşturulmaya çalışılmış ancak yoğun oranda oksitlenmeye uğradıkları için mekanik olarak özellikleri incelenemiştir. Titanyum, niobyum ve titanyum borürün birarada takviye edildiği hazır $TiAl_3$ tozu ile 1050°C'de 2 saat açık atmosferli fırında sinterlenmek suretiyle hazırlanan kompozitlere ait XRD paternleri, Şekil 5.36 - Şekil 5.38'de verilmiştir. Şekil 5.36'da elektrik akım destekli sinterleme uygulamasında ortaya çıkmayan yoğun oranda oksit pikleri belirlenmiştir. Titanyumun metalik halde kalmadığı gözlenen bu paternlerde ortaya çıkan bir diğer oksit piki ise Al_2O_3'e aittir. Nb takviyeli hazır $TiAl_3$ tozuyla açık atmosferde sinterlenen numunede (Şekil 5.37) TiO_2, Al_2O_3 oksitlerinin yanı sıra niobyumun oksidine de rastlanmıştır. Bu analiz sonuçları elektrik akım destekli sinterleme tekniğinde uygulanan "joule effect" etkisiyle hızlı numune eldesi sonucu, oksitsiz üretim sağlanması ve yöntemin üstünlüğünün vurgulanması yönüyle önem taşımaktadır.



Şekil 5.36. T-TA kompozitine ait numunenin XRD paterni



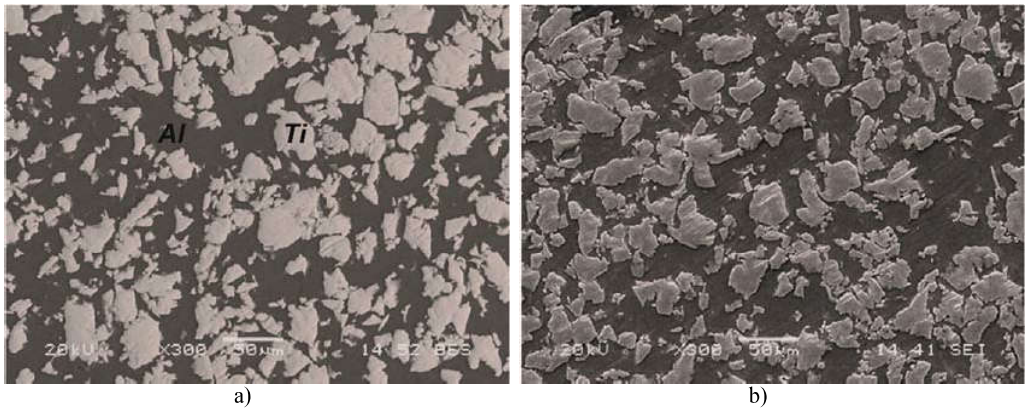
Şekil 5.37. T-TA-10Nb kompozitine ait numunenin XRD paterni



Şekil 5.38. T-TA-10Nb5TB kompozitine ait numunenin XRD paterni

5.5. SEM-EDS Analiz Sonuçları

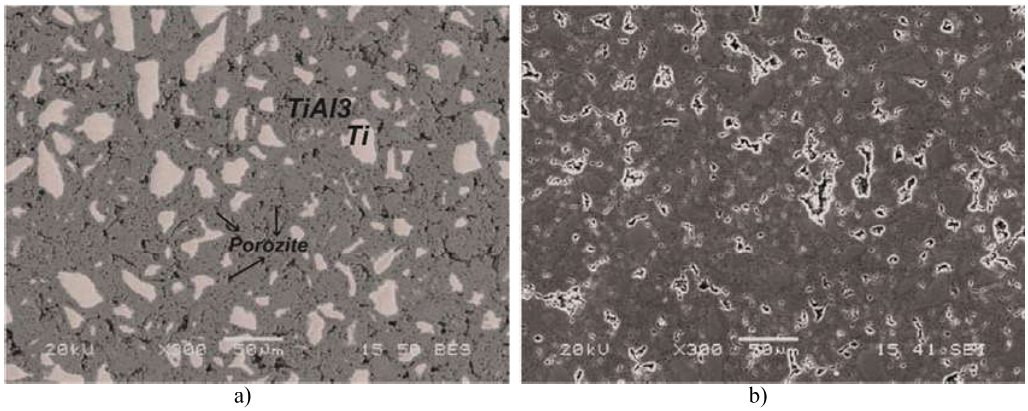
Numunelerin mikroyapılarının daha ayrıntılı incelenebilmesi için SEM analizleri yapılmıştır. Elektrik akım destekli sinterleme tekniğinde, optimum üretim paremetresinin belirlenmesinde etken faktör olan akım paremetresi değiştirilerek en az poroziteye sahip, Ti ve $TiAl_3$ fazlarının birarada insitu üretimi hedeflenmiştir. 1000 A akım verilerek üretilen numuneye ait SEM görüntüsü Şekil 5.39'da verilmiştir. Şekil 5.39a, BES modu uygulanarak alınan mikrografa aitken, Şekil 5.39b, SEI modu ile alınmıştır. Her iki fotoğrafta da keskin köşeli titanyum fazı ve matrise eriyerek hâkim olan alüminyum fazı ayırt edilmektedir. Al ve Ti halen elementel olarak yapıda bulunmaktadır.



a) b)

Şekil 5.39. 1000 A akım uygulanarak üretilen C numunesine ait SEM görüntüleri a) BES, b) SEI görüntüsü

Şekil 5.40'deki görüntüler, 1500 A değerinde akım uygulanarak üretilen numuneye aittir. Hem BES, hemde SEI modunda alınan mikrografa bakıldığında, adacıklar şeklinde tükenmemiş titanyum, titanyum adalarının etrafını çevreleyen $TiAl_3$ intermetalik fazı ayırt edilmektedir. Ancak numunelerin mikroyapısı incelendiğinde halen porozite miktarının yüksek olduğu ve elde edilen relatif yoğunluk değerlerinin %90 seviyesinde olduğu tespit edilmiştir.



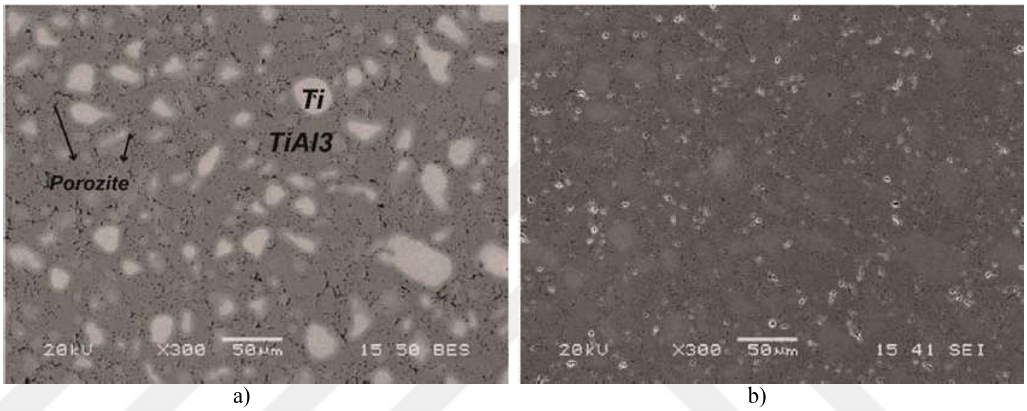
a) b)

Şekil 5.40. 1500 A akım uygulanarak üretilen C numunesine ait SEM görüntüleri a) BES, b) SEI görüntüsü

Çalışmalara 2000 A akım ile devam edilmiş ve Şekil 5.41'deki sonuç elde edilmiştir. Şekil 5.41a ve b'deki BES ve SEI mikrograflarında porozitenin kabul edilir değerlerde olduğu sonucuna varılmıştır.

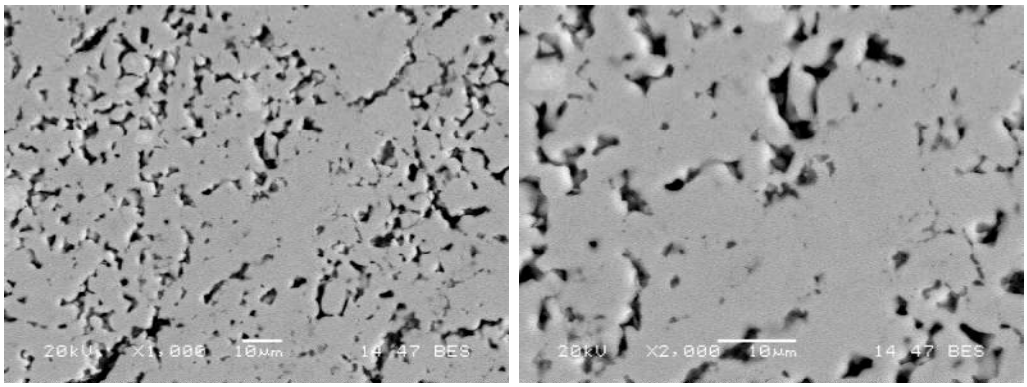
Üretimi gerçekleştirilen intermetalik matrisli potansiyel malzemelerin karşılaştırılması amacıyla $TiAl_3$ bileşiminde referans numunesi üretilmiştir. Referans numunesi üretiminde diğer numunelerden farklı olarak Ti-Al faz diyagramında (Şekil 2.3) $TiAl_3$

faz bölgesine denk gelen ağırlıkça %31Ti-69Al bileşimi esas alınmıştır. Bu numuneye ait SEM mikrografı Şekil 5.42'de görüldüğü gibidir. Yapı kompakt görünümde olup, titanyumun alüminyum ile reaksiyona girerek tamamen harcandığı görülmektedir. Bu yapıda tükenmemiş titanyum bölgelerine rastlanmamaktadır. Referans numunesinin istenen $TiAl_3$ fazından ibaret olduğu Şekil 5.43'te görülen EDS analizi sonucunda da teyit edilmiştir. Bununla birlikte az miktar alüminyumun oksitlenmeye uğradığı x-ışınları analizinde belirlenmiştir (Şekil 5.27).



a) b)

Şekil 5.41. 2000 A akım uygulanarak üretilen C numunesine ait SEM görüntüleri a) BES, b) SEI görüntüsü



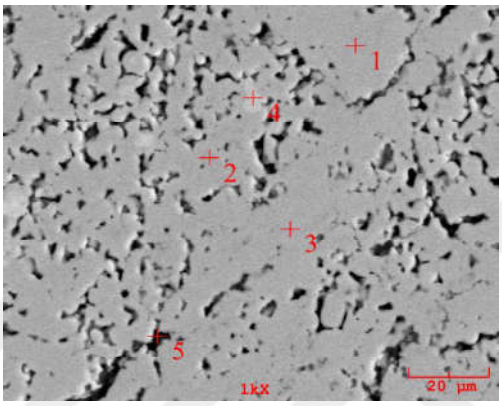
a) b)

Şekil 5.42. Referans numunesi ($TiAl_3$) numunesine ait SEM mikrograf

Wang ve arkadaşları [130], $TiAl_3$ oluşumundaki muhtemel reaksiyonları değerlendirirken at %.25Ti-75Al bileşimindeki numuneden yola çıkmış, alüminyumun ergime sıcaklığının üstüne çıkıldığında, alüminyumun ergiyip titanyuma doğru ilerlediğini kaydetmişlerdir. Sentezlemenin ilk aşamasında Denklem (5.5)'te verilen, Ti ve Al arasındaki doğrudan kimyasal reaksiyon sonucu ince bir tabaka halinde $TiAl_3$

bileşiğinin oluştuğunu ve bu bileşiğin, difüzyonun ilerlemesi ile intermetalik bölgenin artarken sırasıyla alüminyumun ve tiyanyumun tükendiğini belirtmişlerdir.

$$Ti_k + 3\,Al_s = TiAl_3 \tag{5.5}$$



No	ağ.%		
	Ti	Al	O
1	32,260	67,740	-
2	31,697	68,303	-
3	30,822	69,178	-
4	46,155	53,845	-
5	18,568	55,641	25,791

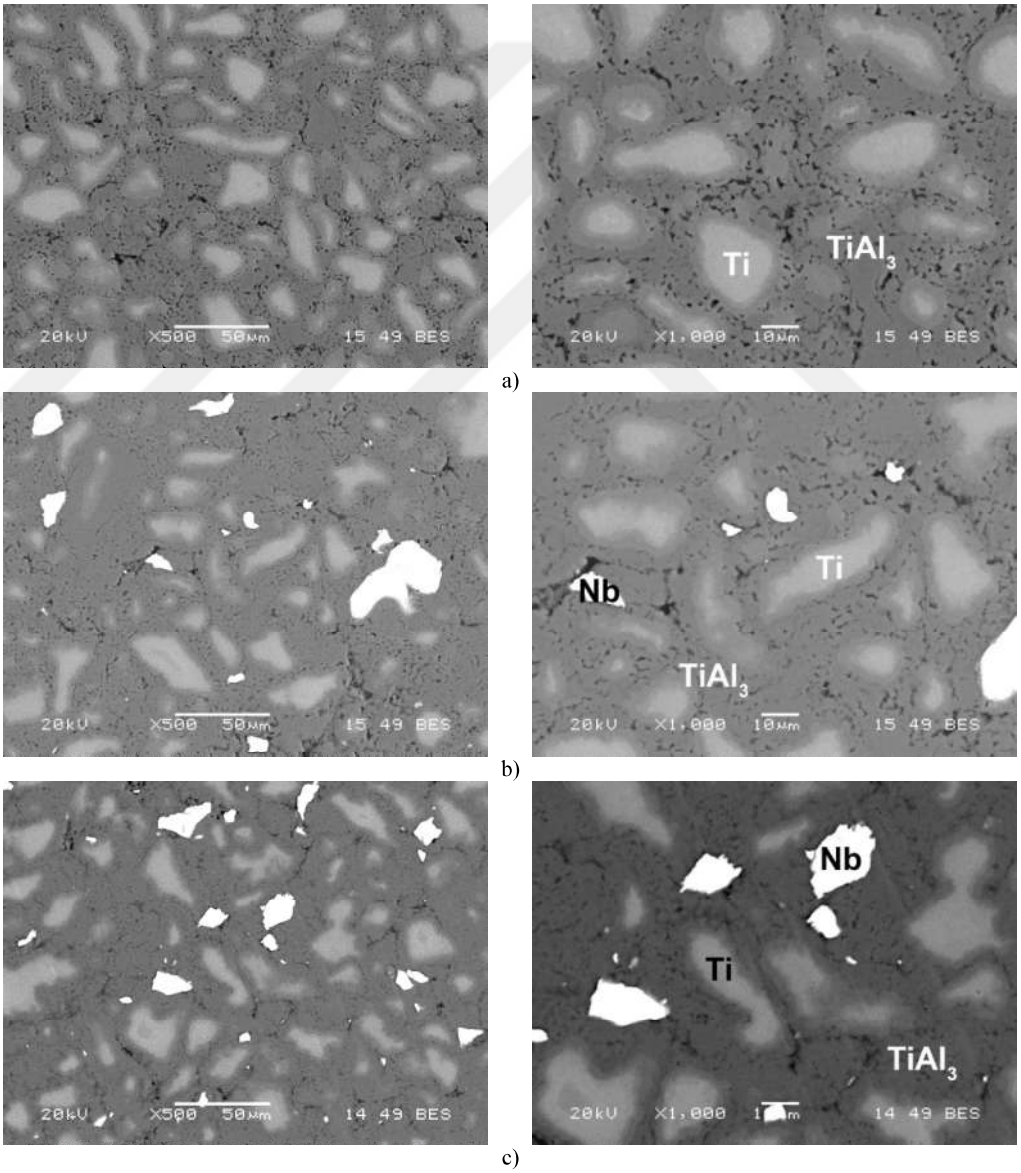
(a)

Şekil 5.43. Referans numunesi ($TiAl_3$) numunesine ait SEM-EDS analizi

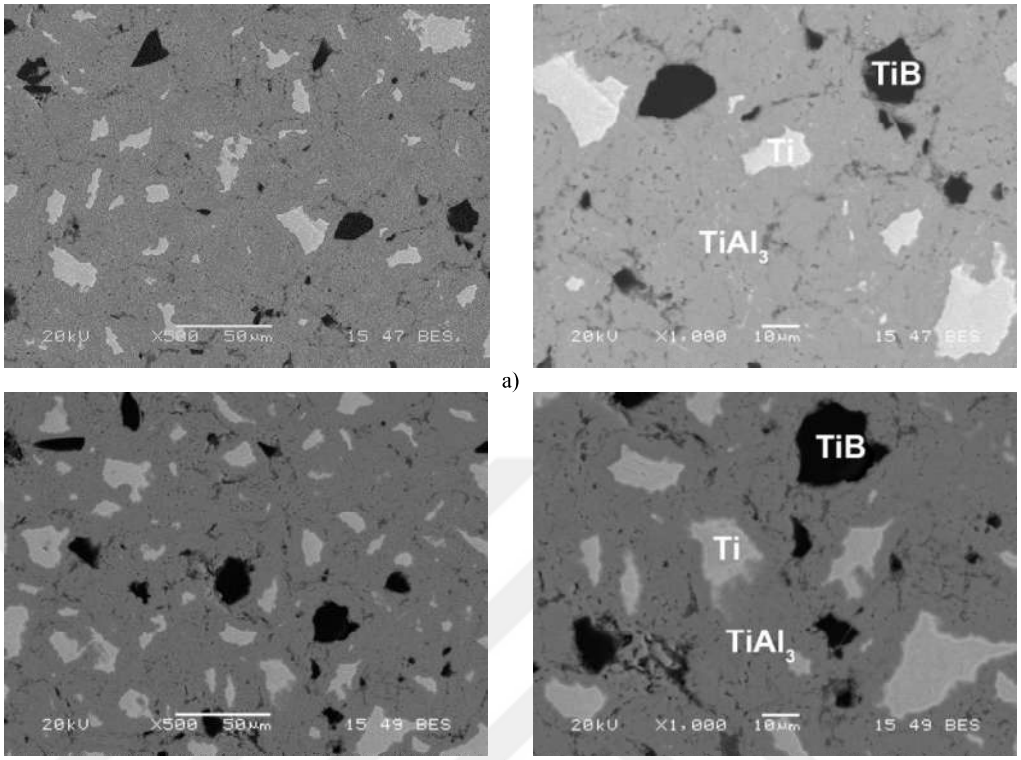
Üretilen kompozit numunelerin SEM analizleri Şekil 5.44 - Şekil 5.46'da görülmektedir. Şekil 5.44a'da ağırlıkça %50Ti-50Al bileşiminde üretilen ve intermetalik fazın yanısıra, sünek titanyum fazının da yapıda mevcut olduğu numunenin mikrografı görülmektedir. Ti-Al ikili sistemine ilişkin çalışmalarda, $TiAl_3$ intermetalik fazının oluşumunun, serbest enerjisinin sistemde yer alan diğer fazlara kıyasla ($TiAl_2$, Ti_3Al, TiAl) düşük olması nedeniyle öncelikli olduğu bildirilmiştir [122]. Benzer şekilde sunulan bu çalışmada yapıda titanyum fazının yanında yer alan intermetalik faz $TiAl_3$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.28).

Şekil 5.44b ve c ağırlıkça %5, 10 Nb takviyeli, Şekil 5.45a ağırlıkça %2,5 ve 5 B takviyeli numunelerin, Şekil 5.46a-d ise bu her iki element ile farklı ağırlıkça kombinasyonlarda üretilmiş intermetalik malzemeye ait kompozitlerin SEM mikrografları yer almaktadır. Merkez noktada adacıklar halinde yer alan sünek

titanyum adacıklarının etrafı intermetalik $TiAl_3$ fazıyla çevrelenmiştir. Takviye edilen niyobyumun atom numarası, diğer elementlere kıyasla yüksek olduğundan oldukça parlak olarak yapıda ayırt edilmektedir. Tane boyutu 35-44 µm ve altı olan Nb metalik tozu kimi bölgede ince taneli olarak yer almakla birlikte katkı miktarı arttıkça topaklanma eğilimine gitmektedir. Bileşime katılan B elementinin ise yapıdaki bir miktar serbest titanyum ile reaksiyona girerek TiB fazı oluşturduğu düşünülmektedir. Bunu destekleyen XRD analiz sonucu Şekil 5.30'da yer almaktadır.



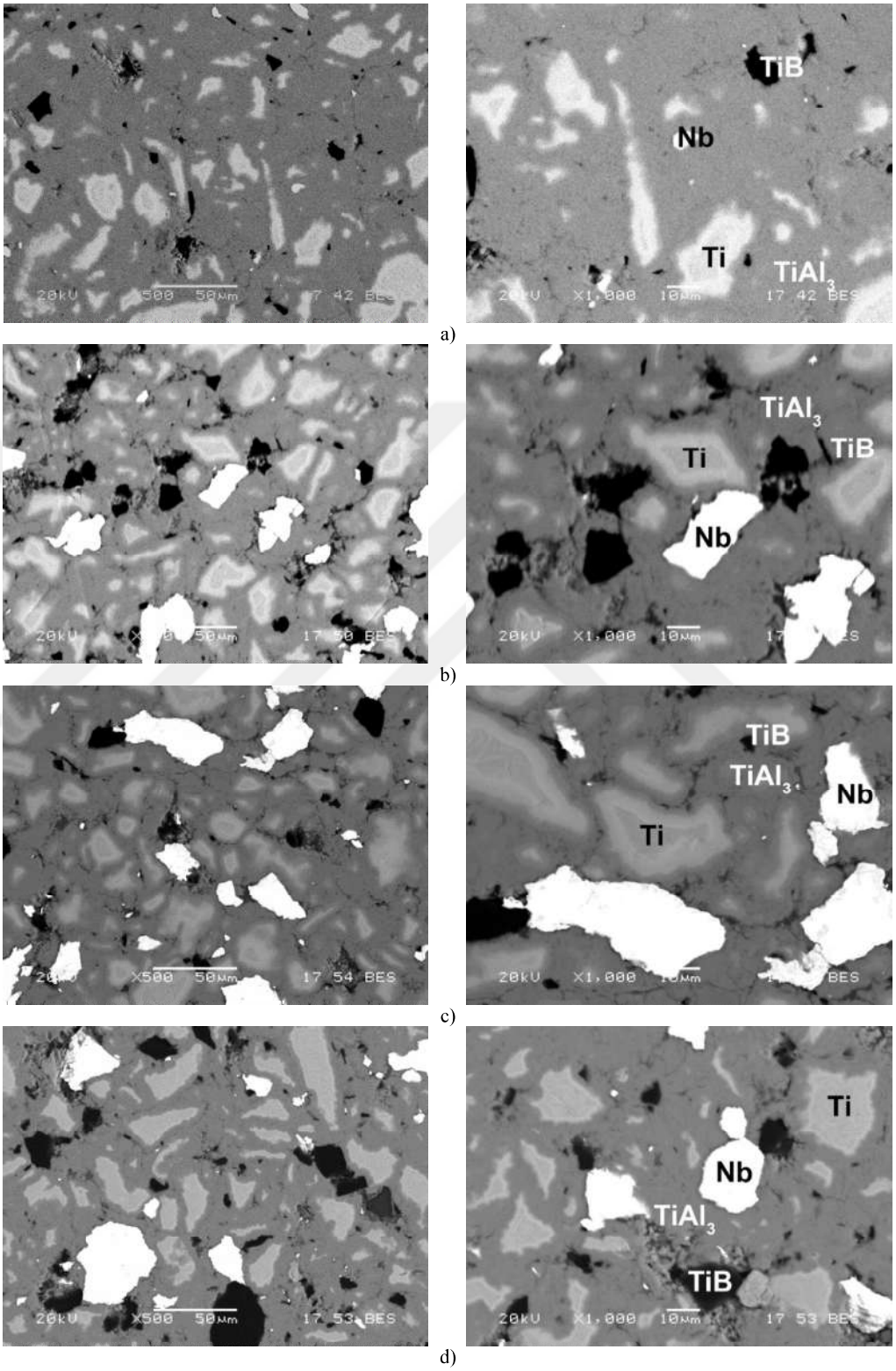
Şekil 5.44. Nb katkılı numunelerin SEM mikrografları a) C, b) C-5Nb, c) C-10Nb



Şekil 5.45. B katkılı numunelerin SEM mikrografları a) C2,5B, b) C5B

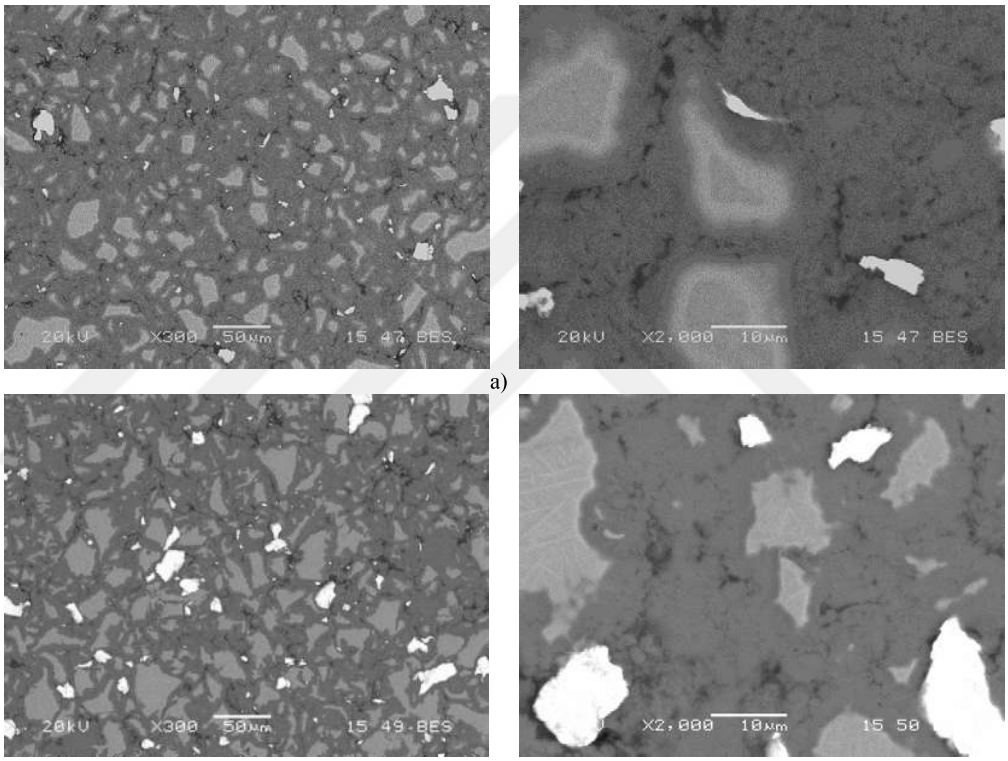
B katkılı numunelerde B'un TiB ve TiB_2 fazlarına dönüştüğü XRD analizlerinden tespit edilmiştir. Ancak oldukça düşük atom numarasına (5) sahip olan B'un SEM-EDS analizleri ile varlığı desteklenememiştir (Şekil 5.53). Bununla birlikte kompozitten alınan sertlik değerleri ve elastik modül sonuçları değerlendirildiğinde yüksek elastik modül ve sertlik değerleri ile sert seramik bir faz (TiB, TiB_2) eldesi teyit edilmiştir. C-2,5 B numunesine ait SEI ve BES modu karşılaştırmalı SEM analizi sonuçları Şekil 5.51'daki gibidir.

Şekil 5.46'da niyobyum takviyeli numunelerde tane boyutu 35-44 µm aralığında Nb tozu kullanılmış, parlak renkte görülen Nb partiküllerinin kaba boyutlarda kalması sonucu ince (1-5µm) Nb metalik tozu ile deney tekrarı yapılmıştır. Takviye miktarı arttıkça yapıda porozitenin arttığı bunun yanı sıra bütünlüğün bozulduğu Şekil 5.46a-d'de görülmektedir.



Şekil 5.46. B ve Nb katkılı numunelerin SEM mikrografları a) C-5Nb2,5B, b) C-5Nb5B, c) C-10Nb2,5B, d) C-10Nb5B

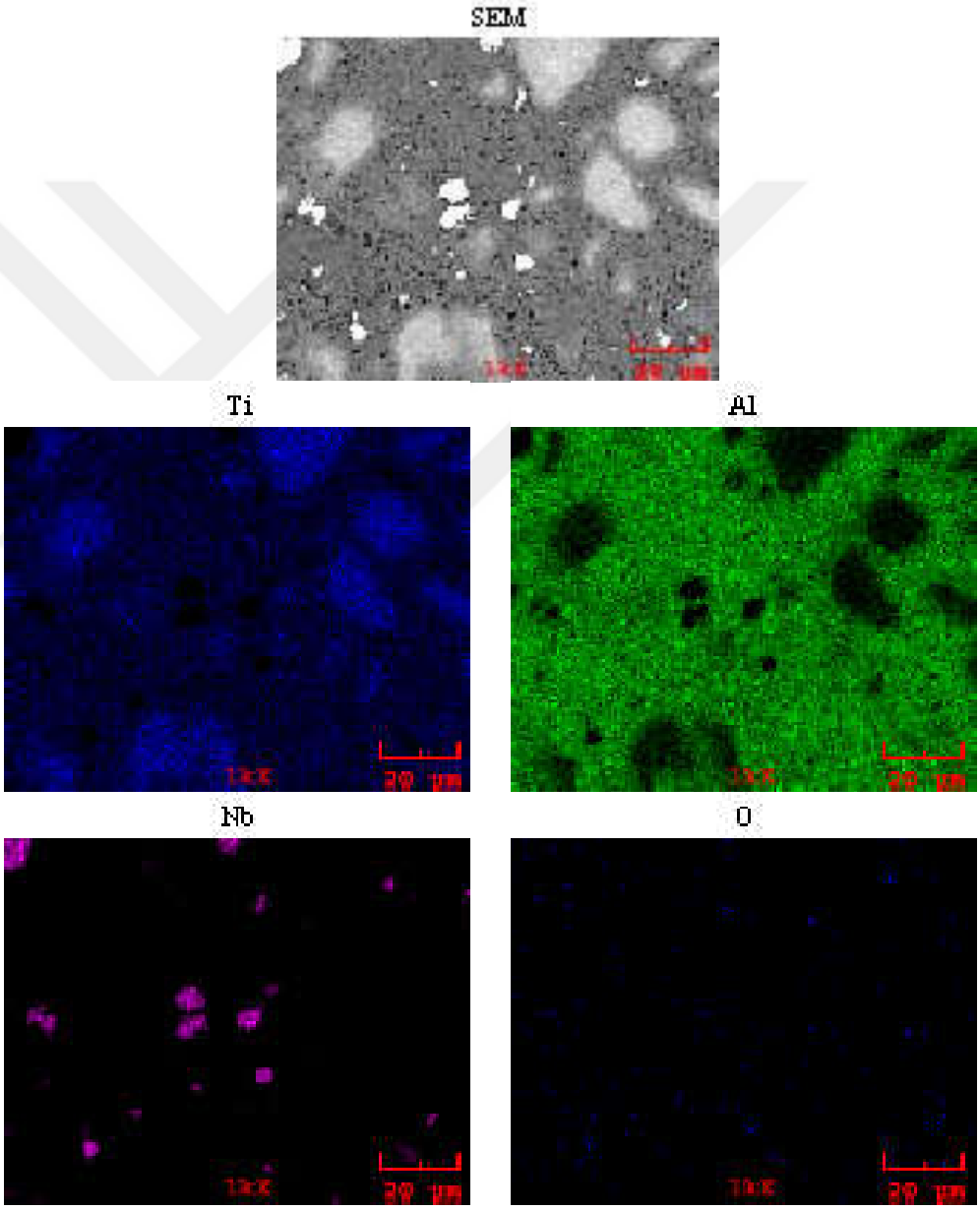
Şekil 5.47a'da görülen yapıda ağırlıkça %5 Nb, Şekil 5.47b'de ise ağırlıkça %10 Nb takviye yapılmış numuneye ait mikroyapı mevcuttur. Benzer mikroyapıdan anlaşılacağı üzere, Nb taneleri yine birleşme eğilimi göstermiş, bu durum mekanik özelliklerde herhangi bir iyileşmeye katkı sağlamamıştır. Çalışmanın ilerleyen adımlarında daha yüksek maliyet oluşturan 1-5 µm Nb tozu yerinde daha kaba taneli olan 35-44 µm tane boyutuna sahip metalik Nb tozu kullanılmıştır.



Şekil 5.47. İnce taneli Nb kullanılarak üretilen Ti-$TiAl_3$-Nb kompozitine ait mikroyapı a) ağırlıkça %5 Nb, b) %10 Nb

Niyobyum ve bor takviyeli kompozitlere ait elementel dağılım haritaları alınarak elementlerin bölgesel olarak dağılımları renkli alan analizleri ile tespit edilmiştir (Şekil 5.48- Şekil 5.49). Burada yer alan SEM mikrografına bakıldığında homojen dağılmış açık gri adacıkların serbest titanyumdan ibaret olduğı, parlak açık beyaz renkte görülen bölgelerin serbest reaksiyona girmemiş Nb olduğu, bunun yanı sıra matrisin alüminyumca zengin titanyumla karışık intermetalik faza işaret ettiği ve az miktar oksijen içerdiği tespit edilmiştir. Şekil 5.52b'de görülen EDS analizi de bu sonucu destekler niteliktedir. Şekil 5.49'de B takviyeli kompozite ait alan analizi verilmiştir

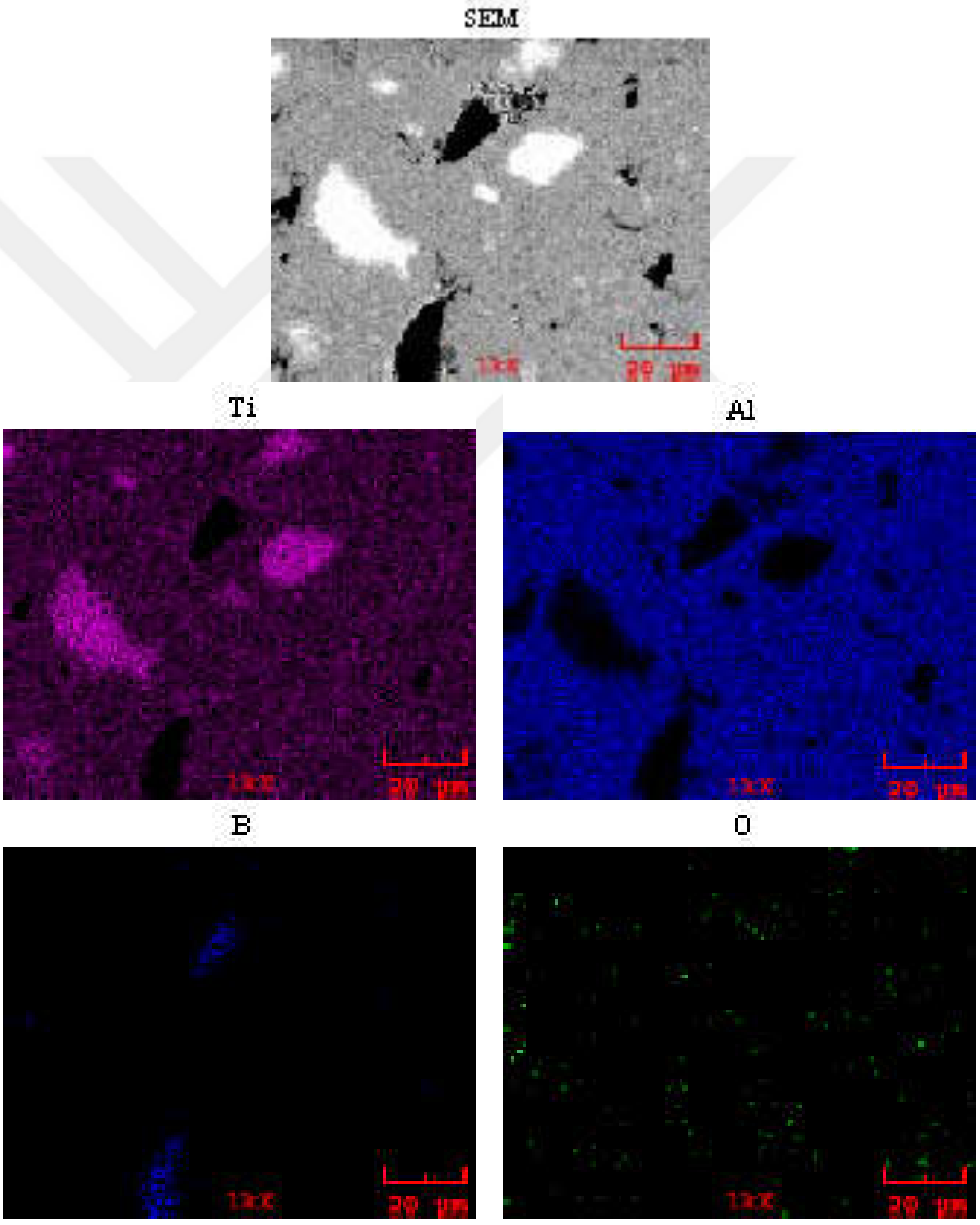
ancak Bor elementinin bu yöntemle tespitinin çok sağlıklı olduğu söylenememekle birlikte, oluştuğu tespit edilen TiB fazının varlığı XRD çözümlemesi (Şekil 5.30) ile desteklenmiştir. Numunelerden alınan EDS nokta analizleri de elde edilen alan analizi sonuçlarını destekler niteliktedir (Şekil 5.53).



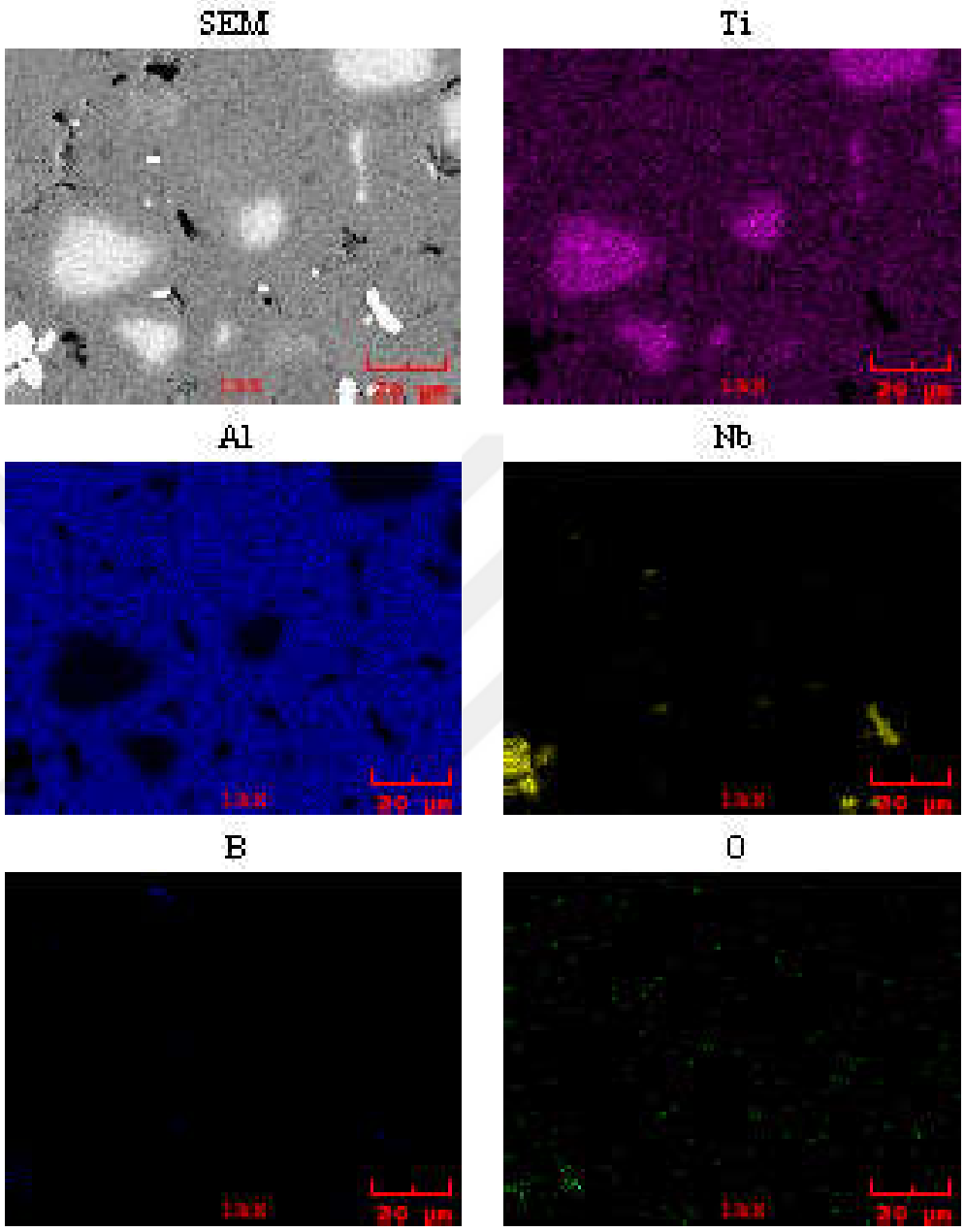
Şekil 5.48. C-5Nb numunesine ait SEM-MAP analizi

Nb ve B fazlarının belirli sitokiometrik oranlar dâhilinde aynı anda takviye olarak kullanıldığı bir diğer kompozit olan C-5Nb5B bileşiğine ait elementel dağılım

haritaları Şekil 5.50'de verilmiştir. Şekil 5.50'e göre, her iki takviye elementi de matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Diğer mikrograflardaki ile benzer olarak, açık gri adacıklar serbest titanyuma, parlak köşeli reaksiyona girmemiş bölgeler metalik niyobyuma, matris ise titanyum ve alüminyumun belirli oranlar dâhilinde bir araya gelerek oluşturduğu intermetalik faza işaret etmektedir.

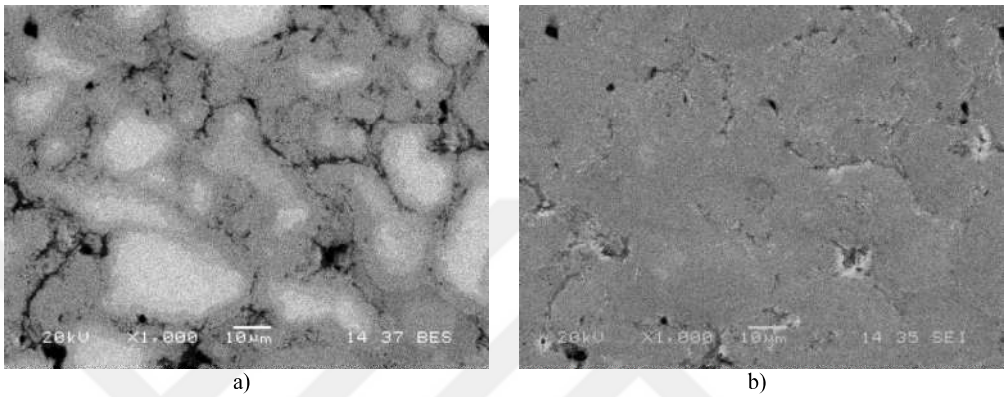


Şekil 5.49. C-10B numunesine ait SEM-MAP analizi



Şekil 5.50. C-5Nb5B numunesne ait SEM-MAP analizi

Ağırlıkça %2,5 B takviye edilerek üretilen intermetalik matrisli kompozitten alınan SEM mikrograflarında, BES (Şekil 5.51a) modu ile fazların birbirininden oldukça farklı olarak ayrışması sağlanırken, SEI modunda görüntü alındığında yapının bütünlüğü farkedilir hale gelmektedir (Şekil 5.51b).

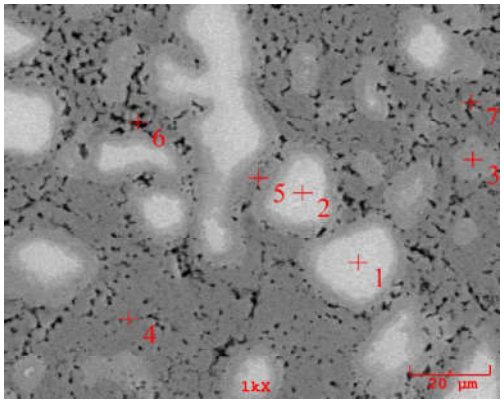


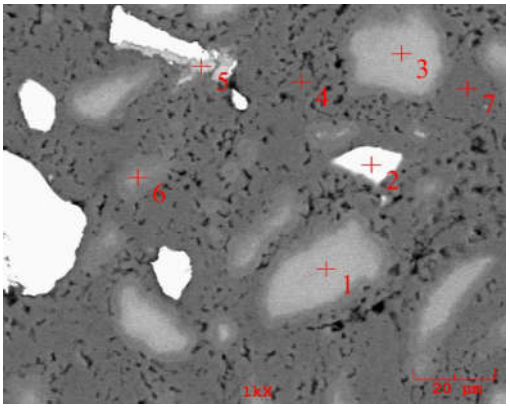
a) b)

Şekil 5.51. C2,5 B Numunesine ait mikrograf a) BES modu, b) SEI modu

SEM-EDS analizleri ile optik mikroskop ve SEM incelemelerinde elde edilen mikrografların yorumlanması ve noktasal ve bölgesel olarak yapıda hangi fazların bulunduğu analiz edilmiştir.

Şekil 5.52a'da görülen mikrograf, C bileşimine aittir ve katkısız numuneyi işaret etmektedir. Titanyum bölgesi açık gri tonda görülüyor olup etrafındaki koyu gri zon intermetalik $TiAl_3$ bileşime aittir. SEM-EDS analiz sonuçlarındaki intermetalik faz yüzdeleri, Ti-Al ikili denge diyagramında $TiAl_3$ fazına denk gelen ağırlıkça %32Ti-68Al bileşimiyle uyum göstermektedir. Şekil 5.52b ise C-5Nb bileşimine ait olup niyobyum takviyesi içeren EDS analiz sonucudur. Burada, Nb metalik halde kalıp herhangi bir yeni bileşik oluşturmadan, beklenilen sünek faz etkisini sağlayabilecek formda dönüşmeden yapıda kalmıştır.





No	ağ.%		
	Ti	Al	O
1	98,231	1,761	-
2	97,130	2,870	-
3	43,114	56,886	-
4	31,712	68,288	-
5	36,352	63,648	-
6	33,894	66,106	-
7	31,590	68,410	-

a)

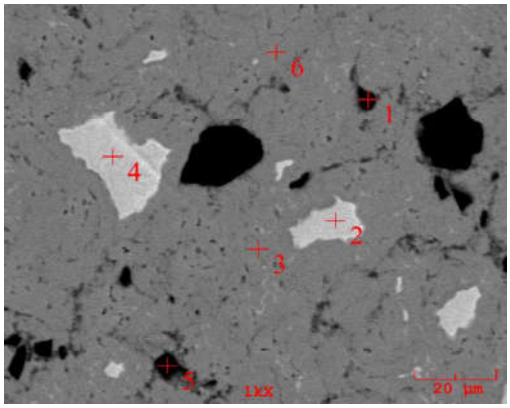
No	ağ.%			
	Ti	Al	Nb	O
1	99,245	0,755	-	-
2	-	-	100	-
3	96,148	3,852	-	-
4	32,654	67,346	-	-
5	8,052	52,313	39,635	-
6	61,151	38,849	-	-
7	31,653	68,347	-	-

b)

Şekil 5.52. Üretilen numunelerin SEM-EDS analizleri a) C, b) C-Nb katkılı

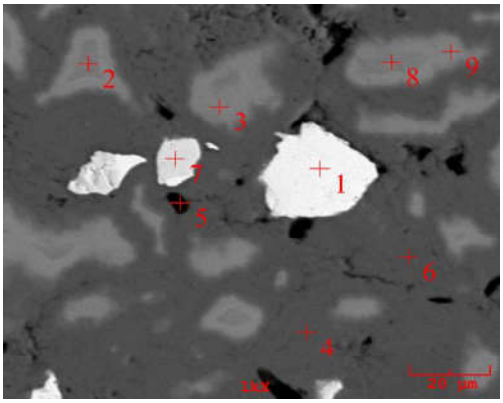
Şekil 5.53a,b'de, B takviyesi ve B ile birlikte Nb elementininde aynı anda takviye edildiği numunelere ait SEM-EDS analizi yer almaktadır. Benzer şekilde titanyum adaları açık gri tonda tükenmeden yapıda kalmış ve etrafını çeviren intermetalik faz istenilen yüzdeyi sağlamıştır. EDS analizleri düşük atom numarasına sahip bor veya bor içeren TiB fazının tespitinde kullanılamamaktadır. Siyah köşeli yapıların, XRD analizlerinden alınan sonuca göre TiB fazına ait olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.53b Nb takviyesinin de borun yanı sıra kullanıldığı numunenin analiz sonucudur ve burada da niyobyum metalik halde yapıda mevcuttur.

TiB_2 takviyeli numunelere ait detaylı SEM analiz sonuçları Şekil 5.54, Şekil 5.55'te verilmiştir. SEM analizlerinde, sertlikteki kaybı azaltmak ve malzemeyi mukavemetli hale getirmek için takviye edilen 35-44 µm tane boyutuna sahip hazır ticari TiB_2 fazının ince taneli olduğu ve tane sınırlarında biriktiği gözlenmiştir. Şekil 5.5b'de verilen TiB_2 tozuna ait SEM mikrografında da tozun ticari firmanın kodladığı değerden çok daha ince boyutlarda üretildiği belirtilmiştir.



No	ağ.%			
	Ti	Al	B	O
1	33,75	66,25	-	-
2	100	-	-	-
3	31,97	68,03	-	-
4	100	-	-	-
5	34,12	65,88	-	-
6	31,07	68,93	-	-

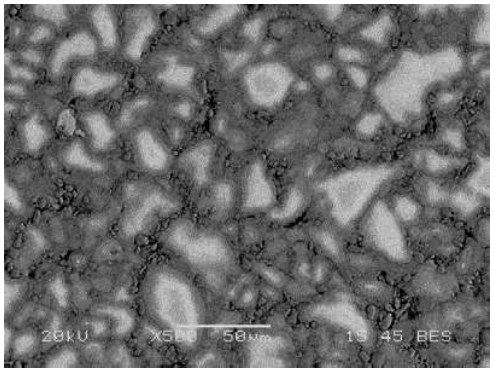
a)

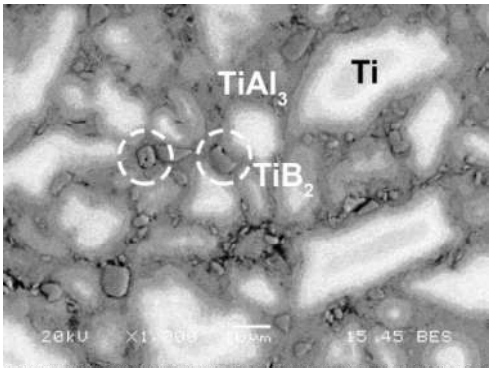


No	ağ.%				
	Ti	Al	Nb	B	O
1	-	-	100	-	-
2	100	-	-	-	-
3	94,88	5,12	-	-	-
4	31,02	68,98	-	-	-
5	34,76	65,24	-	-	-
6	30,38	69,62	-	-	-
7	-	-	100	-	-
8	100	-	-	-	-
9	91,58	8,42	-	-	-

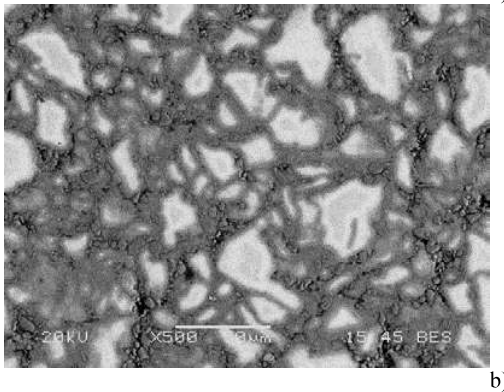
b)

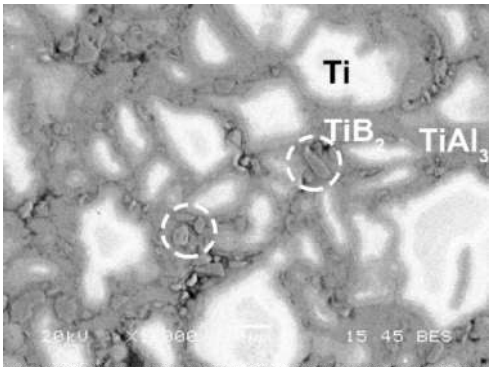
Şekil 5.53. Üretilen numunelerin SEM-EDS analizleri a) C-2,5B ve b) C-2,5B5N





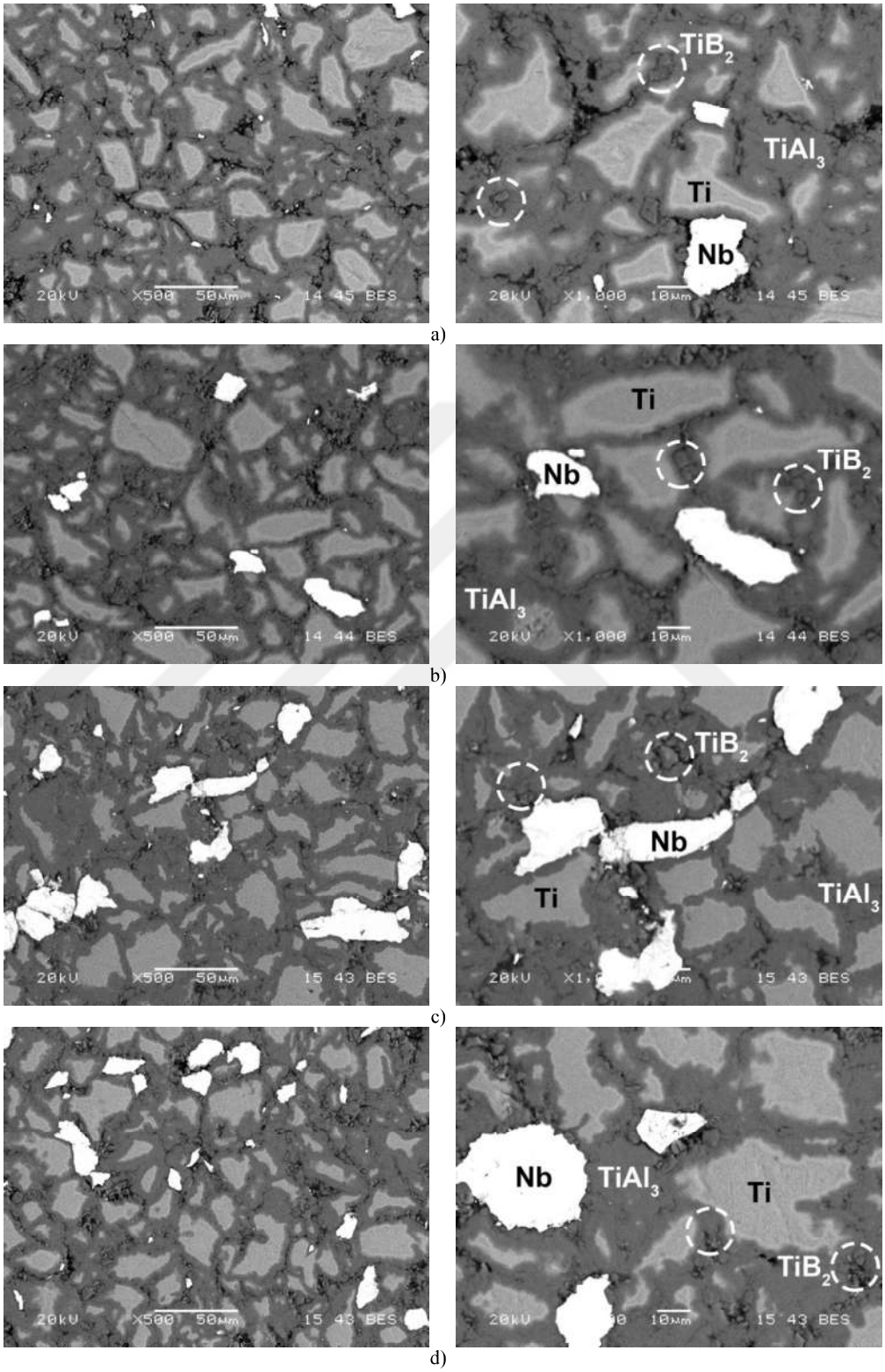
a)





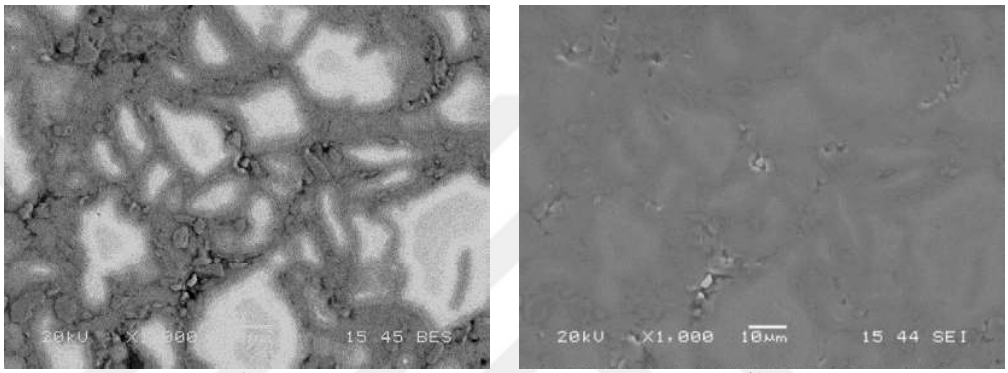
b)

Şekil 5.54. TiB_2 takviyeli numunelerin SEM analizleri a) C-5TB, b) C-10TB



Şekil 5.55. Nb, TiB_2 takviyeli numunelerin SEM analizleri, a) C-5Nb5TB, b) C-5Nb10TB, c) C10-Nb10TB, d) C-10Nb10TB

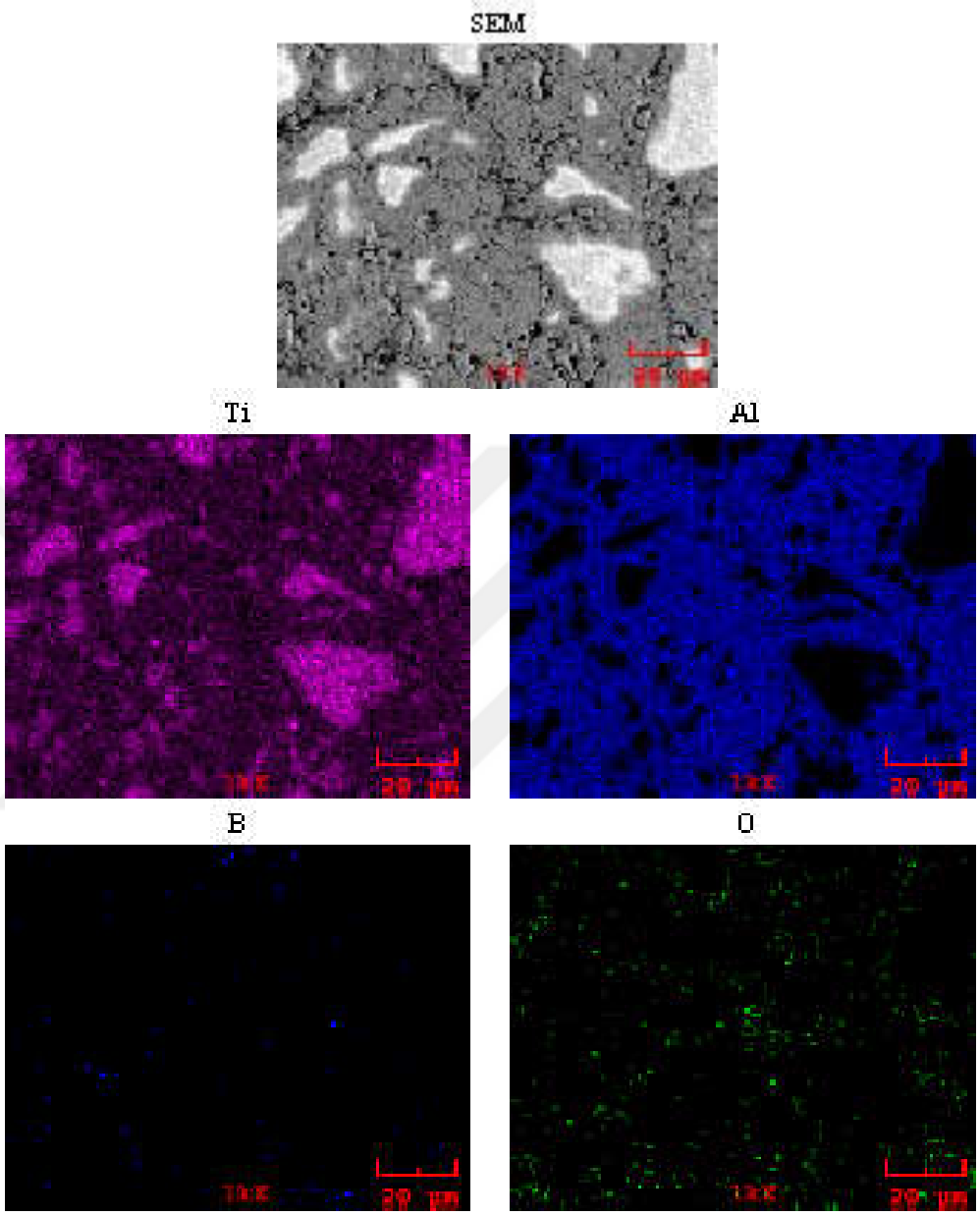
Şekil 5.56, C-10TB kodlu ağırlıkça %50Ti-50Al bileşimine %10 TiB_2 takviye edilerek elde edilen numuneye ait mikroyapıyı göstermektedir. Yapıdaki fazların belirlenmesi ve daha net görüntü alımına imkân tanıyan arka alan taraması (BES) modu porozite analizi için yeterli imkânı sağlamamaktadır (Şekil 5.56a). Aynı görüntü ikincil elektron saçılımı modu (SEI) ile alındığında tozdan hareketle üretimi sağlanan bir yapı için oldukça kompakt bir mikrografa işaret etmektedir (Şekil 5.56b).



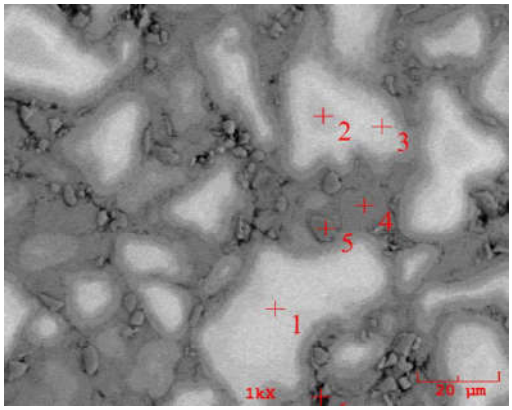
a) b)

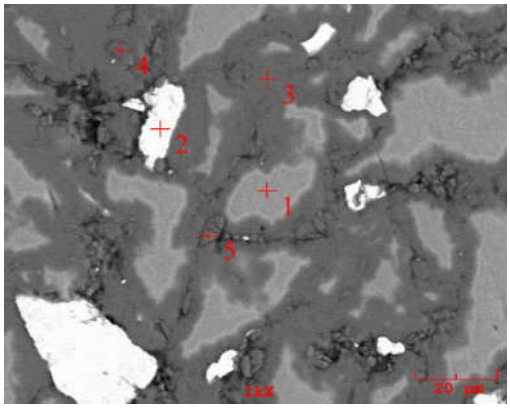
Şekil 5.56. C-10TB kodlu numuneye ait SEM mikrografı a) BES, b) SEI Modu görüntüsü

Ağırlıkça %10 TiB_2 takviyeli kompozite ait elementel dağılım haritasına göre Şekil 5.57'de ki homojen dağılmış açık gri adacıkların yine serbest titanyumdan ibaret olduğu söylenebilir ve az miktar oksijen içeriği tespit edilmiştir. Şekil 5.58'de görülen EDS analizi de bu sonucu destekler niteliktedir. Ancak düşük atom ağırlığına sahip borun tespiti bu analiz yönteminde de kısmen mümkün olmaktadır. Tane sınırlarına yerşelen TiB_2 fazlarının tespiti için Şekil 5.33'teki XRD analizi kullanılmıştır.



Şekil 5.57. C-10TB numunesine ait SEM-MAP analizi





No	ağ.%			
	Ti	Al	O	B
1	98,2	1,8	-	-
2	100	-	-	-
3	87,76	12,24	-	-
4	32,26	67,74	-	-
5	100	-	-	-
6	16,03	58,66	25,31	-

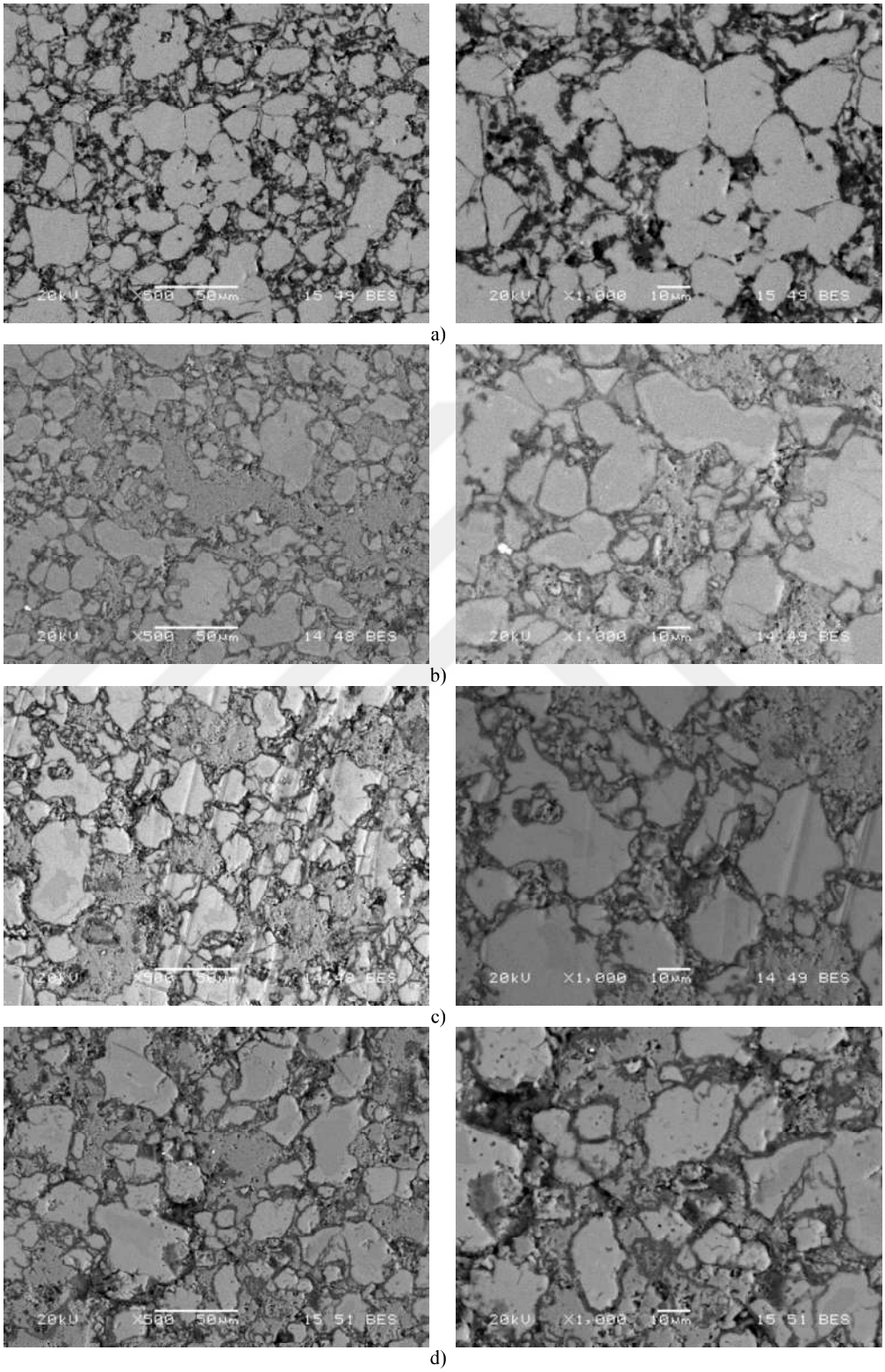
a)

No	ağ.%				
	Ti	Al	Nb	O	B
1	100	-	-	-	-
2	-	-	100	-	-
3	32,15	67,85	-	-	-
4	94,1	5,9	-	-	-
5	98,6	1,4	-	-	-

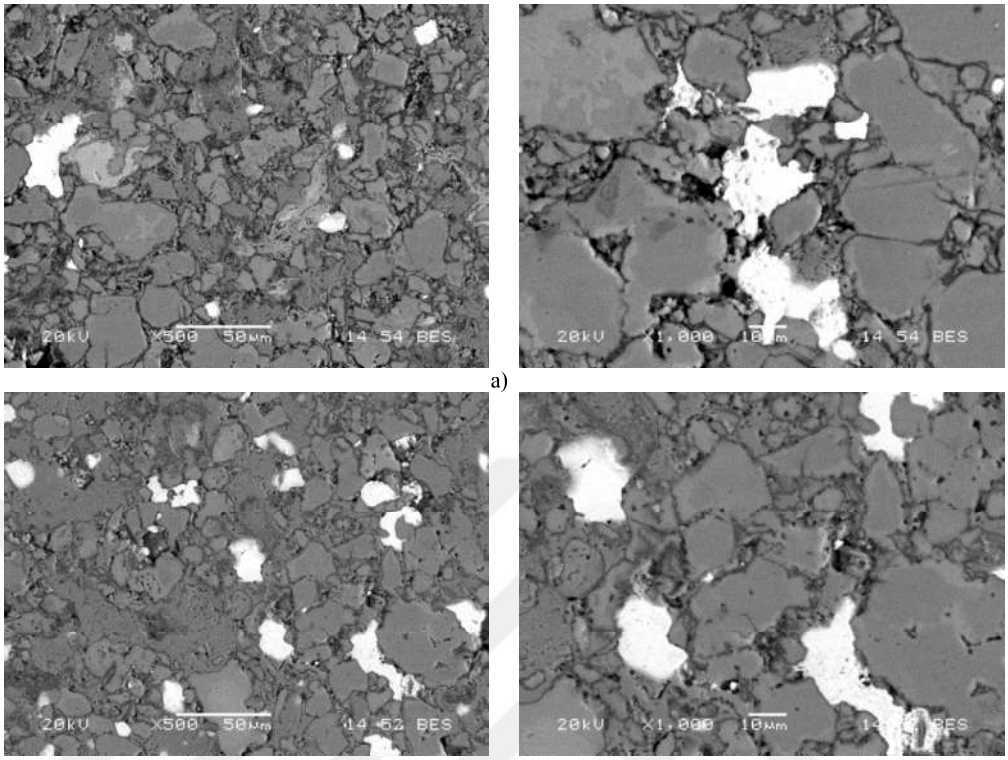
b)

Şekil 5.58. Numunelerin SEM-EDS analizleri a) C-10TB ve b) C-10Nb10TB

Elektrik akım destekli sinterleme yöntemiyle üretilen numunelerin karşılaştırılması amacıyla açık atmosferli fırında 1050ºC'de 2 saat süresince hazır $TiAl_3$ tozundan hareketle test numuneleri üretilmiştir. Ancak açık atmosferde titanyumun oksitlendiği ve oldukça poroziteli ve oksitli yapılar elde edildiği görülmüştür. Titanyumun oksidinin kararlı yapıda olmadığı ve geçirgen görünümde olduğu bilinmektedir [38, 109]. Grafit kalıba gömülerek oksitlenmesi engellenmeye çalışılan numunelerde sağlıklı üretim sağlanamamıştır (Şekil 5.59 - Şekil 5.63). Elektrik akım destekli, dirençsel temelli sinterleme tekniğinde 90 saniyede üretilen numunelere eşdeğer numuneler, açık atmosferde 1050ºC gibi yüksek bir sıcaklığa çıkılmasına ve sinterleme için 2 saat süre verilmesine rağmen üretilememiş, oksitlenmesi engellenememiştir. Kısa sürede, ısıdan, zamandan tasarruf sağlanarak potansiyel intermetalik esaslı malzeme üretimine imkan sağlayan ECAS yönteminin konvansiyonel yönteme kıyasla çok daha başarılı bir üretim sağladığı açıktır.



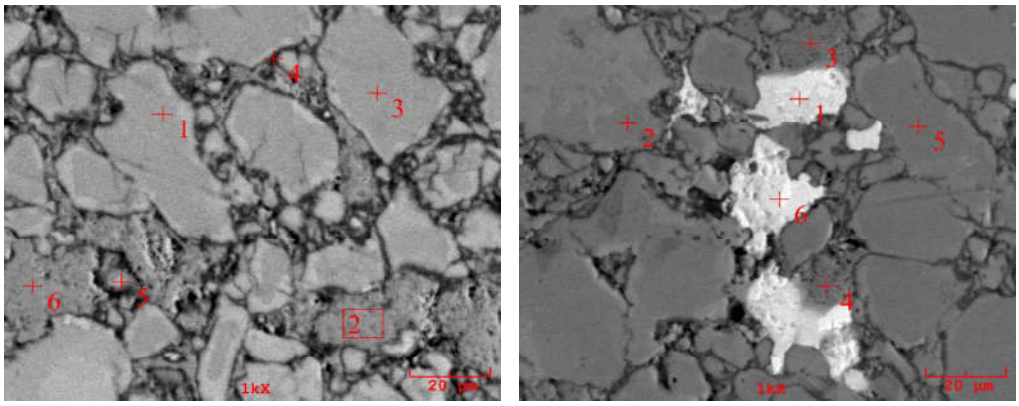
Şekil 5.59. Açık atmosferli fırında 1050°C'de 2 saat süreyle, hazır ticari $TiAl_3$ tozu kullanılarak üretilen kompozitlerin SEM mikrografları a) TA, b) T-TA, c) T-TA5TB, d) T-TA10TB



a)

b)

Şekil 5.60. Açık atmosferli fırında 1050°C'de 2 saat süreyle, hazır ticari $TiAl_3$ tozu kullanılarak üretilen kompozitlerin SEM mikrografları a) T-TA5Nb, b) T-TA10Nb



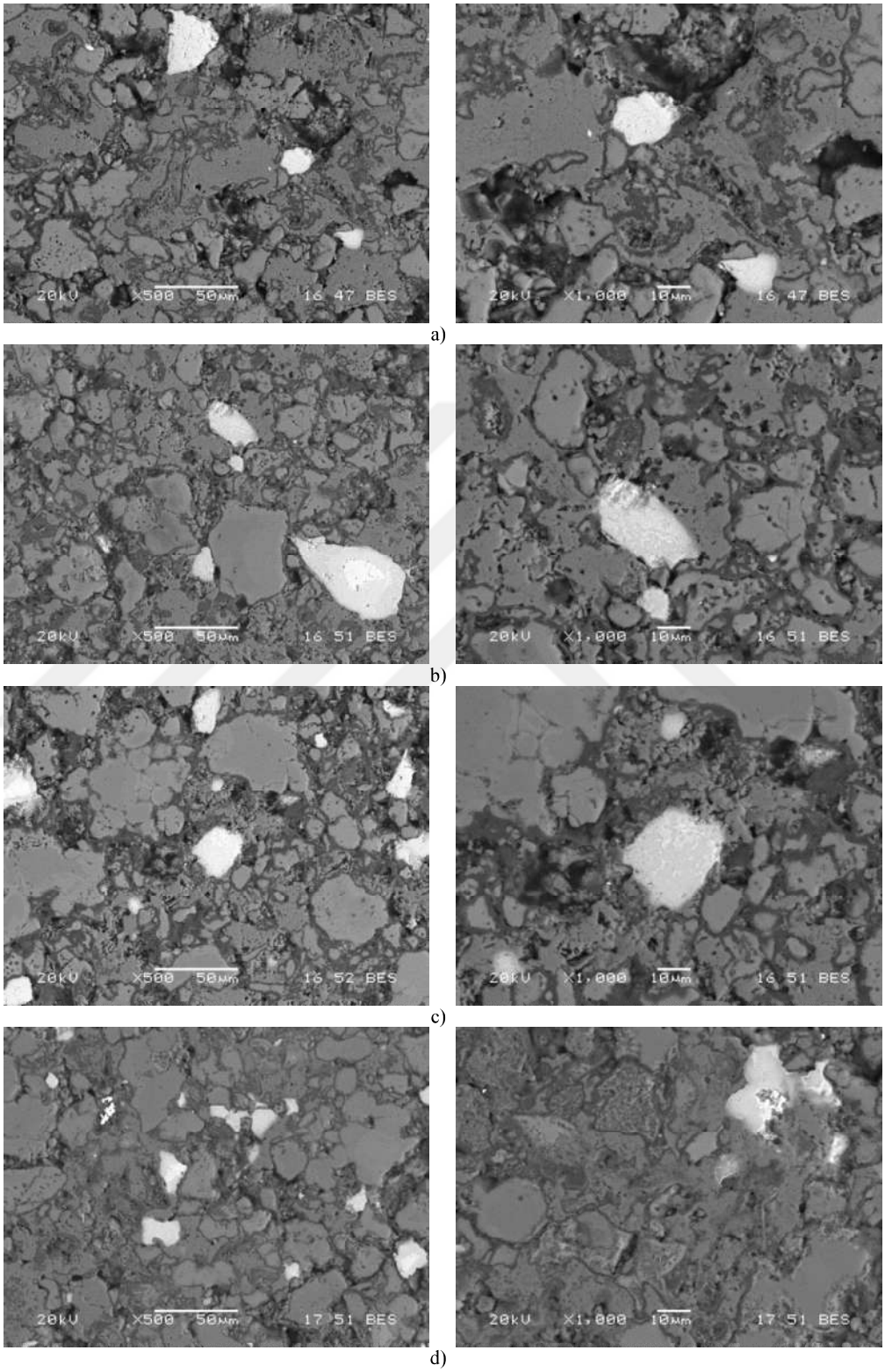
No	ağ.%		
	Ti	Al	O
1	32,85	67,15	-
2	62,12	0,97	36,91
3	31,11	68,89	-
4	34,31	65,69	-
5	22,76	51,29	25,95
6	60,86	0,262	38,878

a)

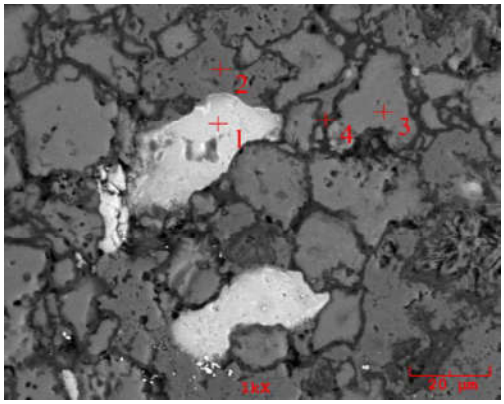
No	ağ.%			
	Ti	Al	Nb	O
1	-	-	79,52	20,48
2	34,06	65,94	-	-
3	67,25	0,54	-	32,21
4	54,43	1,78	5,0	38,79
5	32,74	67,26	-	-
6	-	-	89,64	10,36

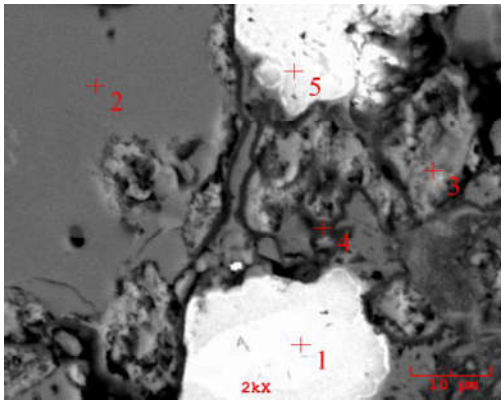
b)

Şekil 5.61. Hazır $TiAl_3$ tozundan üretilen (açık atmosfer) numunelerin EDS analizleri a) T-TA, b) T-TA5Nb



Şekil 5.62. Hazır ticari $TiAl_3$ tozu kullanılarak üretilen (açık atmosfer) kompozitlerin SEM mikrografları a) T-TA5Nb5TB, b) T-TA5Nb10TB, c) T-TA10Nb5TB, d) T-TA10Nb10TB





No	ağ.%			
	Ti	Al	Nb	O
1	-	-	78,495	21,505
2	60,967	39,033	-	-
3	43,376	56,624	-	-
4	20,170	41,495	-	38,335

a)

No	ağ.%				
	Ti	Al	Nb	O	B
1	-	-	88,40	11,60	-
2	21,796	77,235	-	0,969	-
3	61,379	33,516	-	5,105	-
4	23,917	39,429	-	36,655	-
5	-	-	79,039	20,961	-

b)

Şekil 5.63. Hazır $TiAl_3$ tozundan üretilen (açık atmosfer) numunelerin EDS analizleri a) T-TA-5Nb5TB, b) T-TA-10Nb10TB

5.6. Yoğunluk

Archimed prensibine göre ölçülen numunelerin yoğunlukları Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Bor ve Nb katkılı numunelerin relatif yoğunluk değerleri

Numune	Relatif Yoğunluk (%)
R	99,4
C	98,7
C-2,5B	85,9
C-5B	80,5
C-5Nb	92,1
C-10Nb	87,0
C-5Nb2,5B	75,13
C-5Nb5B	75,24
C-10Nb2,5B	74,88
C-10Nb5B	73,89

R: Referans numune ($TiAl_3$), C: Ti-Al (1:1) bileşimi, B: Bor, Nb: Niyobyum

Elektrik akım destekli sinterleme tekniğinin en önemli dezavantajlarından biri olan porozite problemi mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir. Porozite

oluşumunu önlemek için üretim esnasında öngörülen 25-30 MPa olan temas basıncını [72] artırarak 45 MPa değerinde basınç uygulaması tatbik edimiştir. Grafiksel olarak yoğunluk değişimindeki gösterim Şekil 5.64 ve Şekil 5.65'de verilmiştir.

Tablo 5.2. TiB_2 ve Nb katkılı numunelerin relatif yoğunluk değerleri

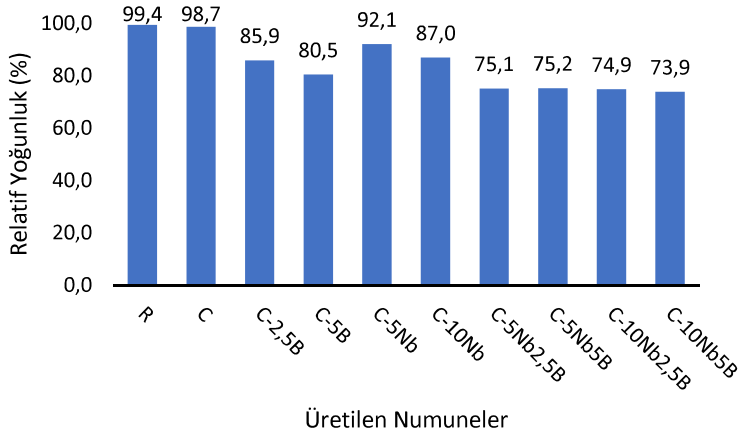
Numune	Relatif Yoğunluk (%)
C-5TB	95,5
C-10TB	90,4
C-5Nb5TB	80,2
C-5Nb10TB	78,4
C-10Nb5TB	78,8
C-10Nb10TB	74,5

C: Ti-Al (1:1) bileşimi, TB: TiB_2, Nb: Niyobyum

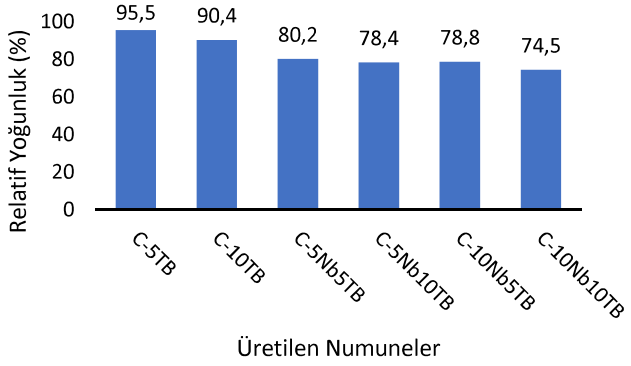
Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de görülen relatif yoğunluk değerleri takviye miktarı arttıkça yoğunluğun düştüğünü göstermektedir. Titanyum ve alüminyum tozundan hareketle üretilen ve az miktar oksijen ihtiva eden $TiAl_3$ referans numunesi %99,4 gibi oldukça yüksek bir nisbi yoğunluğa sahipken bir miktar titanyumun kalması sağlanarak üretilen Ti-$TiAl_3$ kompozitinde bu değer %98,7'e düşmektedir. Huy ve arkadaşları [32], 900°C sıcaklık'da koruyucu atmosfer altında Al ve TiO başlangıç tozundan sinterledikleri $TiAl_3$-Al_2O_3 numunesinde %87,5 relatif yoğunluk elde etmişler, yoğunluktaki bu düşüşün toz metalürjisi yöntemi ile yapılan üretime atfetmişlerdir. Ergin ve arkadaşları [14], 1200 A akım altında Ti, Al, Be başlangıç bileşenlerinden hareketle $TiAl_3$-TiAl esaslı Be takviyeli kompozit üretmişlerdir. Elektrik akım destekli sinterleme tekniği kullanarak 2 dakika gibi kısa bir sürede elde ettikleri numunenin relatif yoğunluk değerini %94 olarak rapor etmişlerdir. Ağırlıkça yüzde 5 oranında yapılan bu takviye ile elde edilen relatif yoğunluk değeri bu çalışmadaki değerleri ile uyum göstermektedir. Elektrik akım destekli sinterleme (direnç temelli sinterleme) uygulaması ile yapılan az sayıda çalışma olması nedeniyle benzer takviye miktarı ve sürenin bu çalışmada kullanılması önem arz etmektedir.

Süneklik takviyesi oluşturmak ve sertlikten taviz vermemek için kullanılan Nb ve B metalik takviyeleri ise yapıdaki porozite miktarını arttırarak yoğunlukta bir miktar düşüşe sebebiyet vermektedir. Nb takviyesi ile yapının bütünlüğü korunurken B takviyesinde bu durum daha farklıdır ve yoğunluktaki düşüş Nb'a oranla B'da daha

fazladır. Bu durumun muhtemel nedeni, Nb elementinin yapıda metalik halde kalırken borun titanyum ile reaksiyona girip yeni faz (TiB) oluşumu ile başlangıç reaktanları ve ürün arasındaki molar hacim farkı neticesinde yapının bütünlüğünün bozulmasıdır.



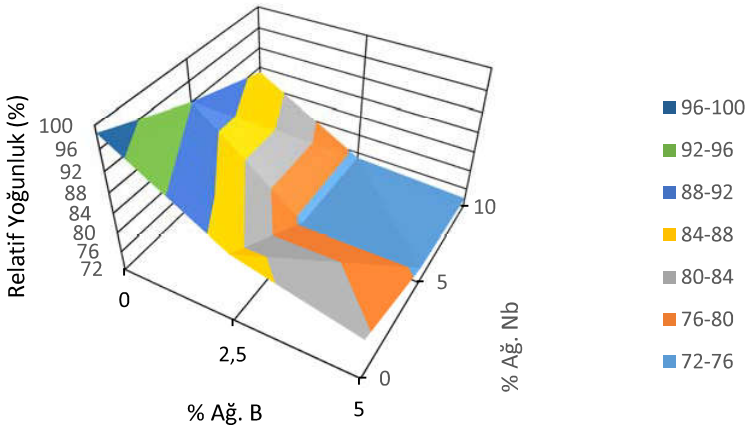
Şekil 5.64. Katkısız ve B, Nb katkılı numunelerin relatif yoğunluk grafiği



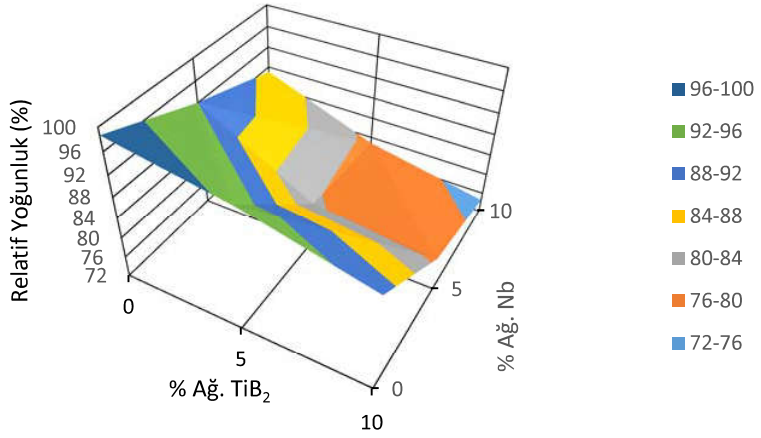
Şekil 5.65. TiB_2 katkılı numunelerin relatif yoğunluk grafiği

Sütün grafiğinin yanı sıra çizilen yüzey grafiği ile üç boyutlu olarak Nb ve B takviyelerinin relatif yoğunluk üzerine etkisi Şekil 5.66'da verilmiştir. Relatif yoğunluk değişimi için %72-100 aralığında %4'lük birimler halinde yüzey isimlendirme skalası oluşturularak değişim bölgeleri renklendirilmiştir. Relatif yoğunluğun en yüksek olduğu bölge lacivert rengi ile tanımlanmış olup, grafikten görüldüğü gibi takviyesiz olarak üretilen referans numuneye karşılık gelmektedir. Hem B, hem Nb artışı ile relatif yoğunluğun azaldığı oluşturulan yüzey grafiği ile de açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra farklı takviye miktarlarına karşılık değer

kombinasyonları için yoğunluk değerleri okunabilmektedir. Benzer şekilde Nb ve TiB_2 takviyesi ile üretilen numuneler için yüzey grafiği çizimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.67).



Şekil 5.66. Nb ve B takviyeli numunelere ilişkin relatif yoğunluk değişimi yüzey grafiği



Şekil 5.67. Nb, TiB_2 takviyeli numunelere ilişkin relatif yoğunluk değişimi yüzey grafiği

5.7. Sertlik

Numunelerin sertlik ölçümleri, malzemenin mukavemeti ve elastik modülü gibi özellikleri açısından bilgi vermesi yönüyle önem taşır. Sertlik ölçümleri mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak yapılmıştır. Sertlik değerleri metalografik

olarak hazırlanmış numunelerden 100 gr yük altında 6 farklı ölçümün aritmetik ortalaması alınarak tespit edilmiştir (Tablo 5.3 ve Tablo 5.4). Bulunan bu sertlik değerleri sütün grafiği ile de verilmiştir (Şekil 5.68 ve Şekil 5.69). Referans numunede elde edilen sertlik değerine benzer olarak, Yoruk ve arkadaşları [17] elektrik akım destekli sinterleme tekniği kullanarak 1010 çeliği üzerinde Ti-Al esaslı intermetalik kaplama yapmışlar ve 450±30 HV sertlik değeri elde etmişlerdir. $TiAl_3$ intermetalik esaslı malzemenin literatür sertliği ise 450 HV [32]'dir ve çalışmada tespit edilen değer ile uyum içindedir.

Tablo 5.3. Bor ve Nb katkılı numunelerin sertlik değerleri

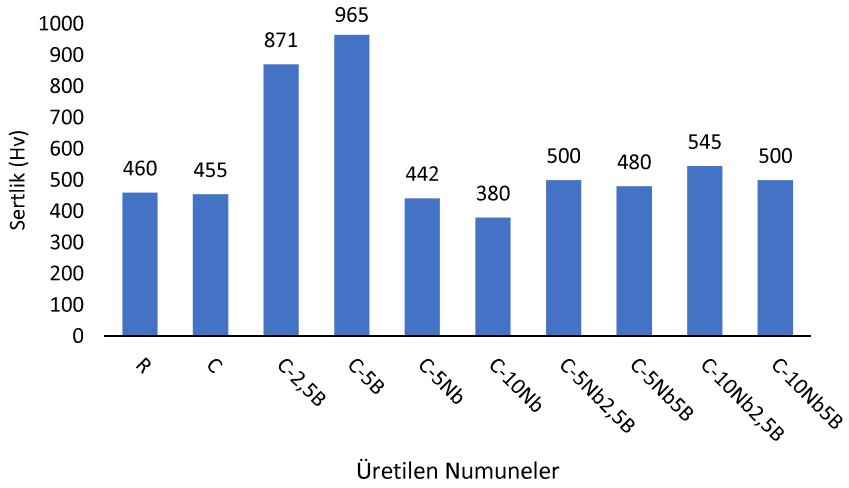
Numune	Sertlik (HV)
R	460±25
C	455±20
C-2,5B	871±175
C-5B	965±150
C-5Nb	442±20
C-10Nb	380±45
C-5Nb2,5B	500±70
C-5Nb5B	480±20
C-10Nb2,5B	545±120
C-10Nb5B	500±85

R: Referans numune ($TiAl_3$), C: Ti-Al (1:1) bileşimi, B: Bor, Nb: Niyobyum

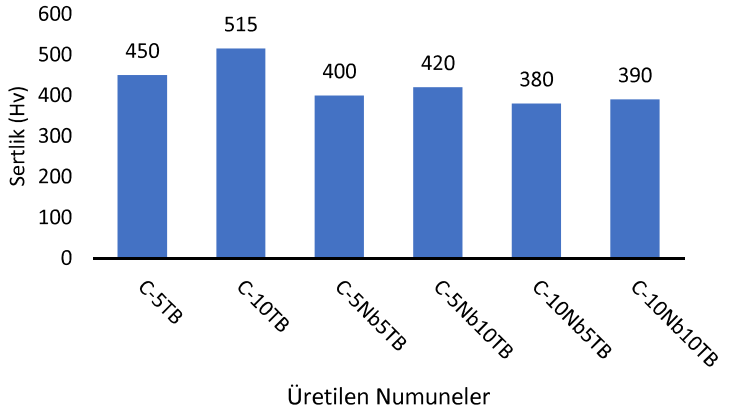
Tablo 5.4. TiB_2 ve Nb katkılı numunelerin sertlik değerleri

Numune	Sertlik (HV)
C-5TB	450±23
C-10TB	515±40
C-5Nb5TB	400±20
C-5Nb10TB	420±15
C-10Nb5TB	380±20
C-10Nb10TB	390±30

C: Ti-Al (1:1) bileşimi, TB: TiB_2, Nb: Niyobyum



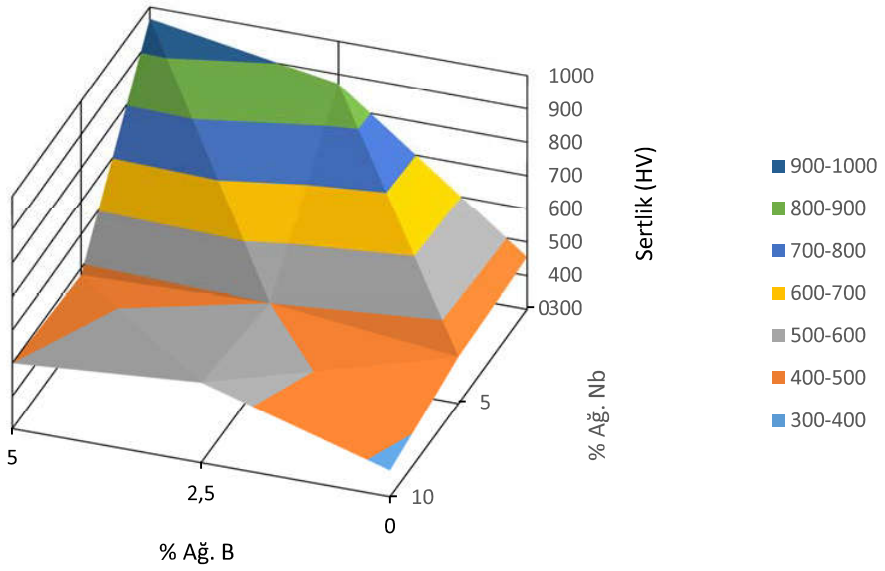
Şekil 5.68. Katkısız ve B, Nb katkılı numunelerin sertlik grafiği



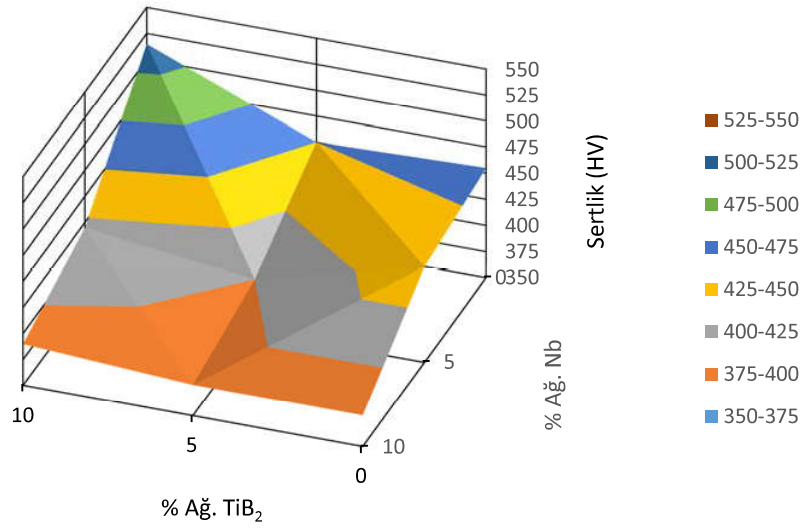
Şekil 5.69. TiB_2 katkılı numunelerin sertlik grafiği

Yapıda sert seramik faz oluşturarak sertlik artışı kazandırmak amacıyla takviye edilen metalik borun, titanyum ile reaksiyona girerek sert seramik TiB fazı oluşturduğu ve bor ağırlıkça yüzde miktarının % 2,5 değerinden, % 5'e artırıldığında sertliği 871-965 HVdeğerlerine yükselttiği açıktır. Bunun yanı sıra hazır TiB_2 tozu kullanılarak elde edilen Ti-$TiAl_3$-TiB_2 kompozitinde de durum benzerdir ve beklenen sertlik değerleri sağlanmıştır. Matsuura ve arkadaşları [56], Fe, Al, Ti, ve B elementlerinden hareketle, sıcak izostatik presleme tekniği ile FeAl-TiB_2 kompoziti elde etmişler ve TiB_2 hacim yüzdesinin 0-0,8 artışıyla sertlikde 500 ila 1500 HV değerinde bir artış kaydetmişlerdir.

Sütun grafiğinin yanı sıra çizilen yüzey grafiği ile üç boyutlu olarak Nb ve B takviyelerinin sertlik üzerine etkisi Şekil 5.70'de verilmiştir. Sertlik değişimi için 400-1000 HV aralığında yüzey isimlendirme skalası oluşturularak değişim bölgeleri renklendirilmiştir. Sertliğin en yüksek olduğu bölge lacivert renk, en düşük sertlik ise açık mavi ile tanımlanmış olup, grafikten görüldüğü gibi ağırlıkça % 5 B takviyesi ile üretilen ve nihai olarak yapıda TiB seramik fazı bulunduran numuneye karşılık gelmektedir. Hem B ve Nb takviyesinin birlikte üretildiği numunelerde sertliğin nispeten azaldığı oluşturulan yüzey grafiği ile de açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra farklı takviye miktarlarına karşılık değer kombinasyonları için sertlik değerleri bu grafik yardımı ile okunabilmektedir. Benzer şekilde Nb ve TiB_2 takviyesi ile üretilen numuneler için yüzey grafiği çizimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.71).



Şekil 5.70. Nb ve B takviyeli numunelere ilişkin sertlik değişimi yüzey grafiği



Şekil 5.71. Nb, TiB_2 takviyeli numunelere ilişkin sertlik değişimi yüzey grafiği

5.8. Kırılma Tokluğu

Numunelerin kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesinde Evans-Charles eşitliği kullanılmıştır [115-117]. Her numunede 10 kg yük altında çatlak izi oluşturulmuş ve oluşturulan bu çatlak izlerinin boyları ölçülerek Denklem (4.3)'teki eşitlikte yerine konularak kırılma tokluğu değerleri saptanmıştır. Bu işlem adımında ölçülen her üç çatlak izinin aritmetik ortalaması alınmıştır. Tespit edilen değerler Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'da verilmiştir. Kırılma tokluğu değerlerinin ilave edilen farklı element yüzdesine bağlı grafiksel gösterimi Şekil 5.72 ve Şekil 5.73'teki gibidir.

Tablo 5.5. Bor ve Nb katkılı numunelerin kırılma tokluğu değerleri

Numune	Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)
R	1,69±0,05
C	4,6±0,15
C-2,5B	4,4±0,23
C-5B	4,7±0,18
C-5Nb	4,84±0,12
C-10Nb	5,23±0,3
C-5Nb2,5B	4,8±0,05
C-5Nb5B	4,26±0,04
C-10Nb2,5B	4,08±0,25
C-10Nb5B	4,12±0,5

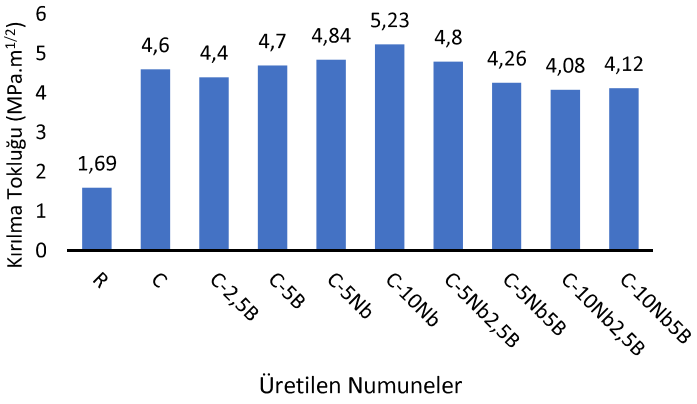
R: Referans numune ($TiAl_3$), C: Ti-Al (1:1) bileşimi, B: Bor, Nb: Niyobyum

Tablo 5.6. TiB_2 ve Nb katkılı numunelerin kırılma tokluğu değerleri

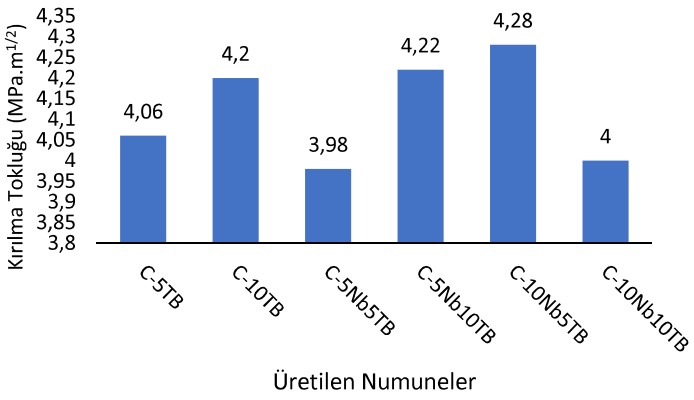
Numune	Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)
C-5TB	4,06±0,03
C-10TB	4,2±0,27
C-5Nb5TB	3,98±0,17
C-5Nb10TB	4,22±0,06
C-10Nb5TB	4,28±0,14
C-10Nb10TB	4±0,05

C: Ti-Al (1:1) bileşimi, TB: TiB_2, Nb: Niyobyum

Huy ve arkadaşları [32], 900°C sıcaklık ve koruyucu atmosfer altında Al ve TiO başlangıç tozundan yanma sentezi yöntemi ile sinterledikleri $TiAl_3$-Al_2O_3 numunesinde 4,2 $MPa.m^{1/2}$ değerinde kırılma tokluğu elde etmişlerdir. Bu çalışmadakine benzer şekilde tek fazlı $TiAl_3$ yapısının kırılma tokluğunu iki kat artırmışlardır.

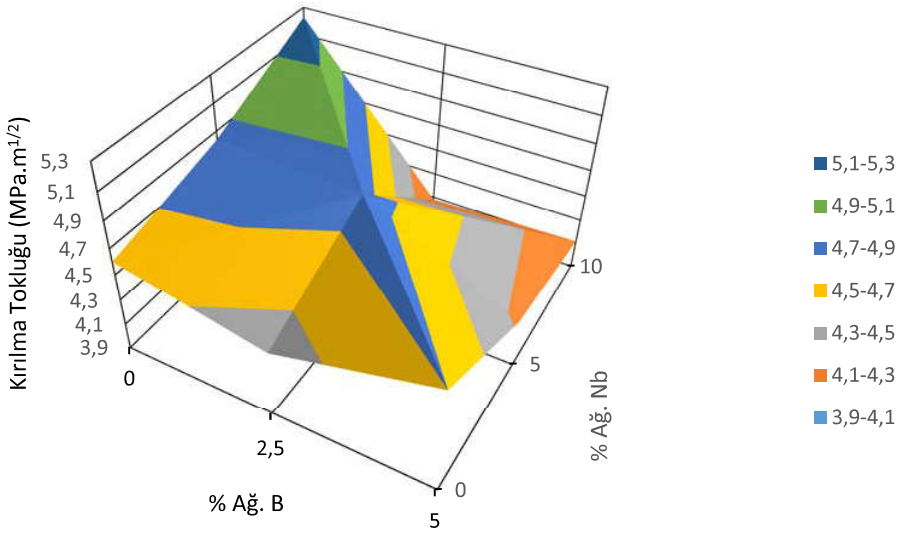


Şekil 5.72. Katkısız ve B, Nb katkılı numunelerin kırılma tokluğu grafiği

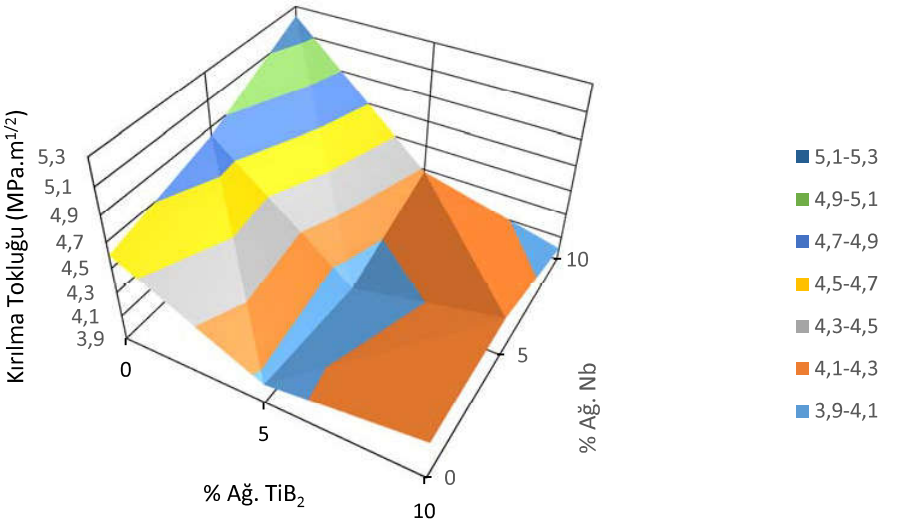


Şekil 5.73. TiB_2 ve Nb katkılı numunelerin kırılma tokluğu grafiği

Şekil 5.74'de görülen yüzey grafiği ile üç boyutlu olarak Nb ve B takviyelerinin kırılma tokluğu üzerine etkisi verilmiştir. Kırılma tokluğu değişimi için 4 $MPa.m^{1/2}$ - 5,5 $MPa.m^{1/2}$ aralığında yüzey isimlendirme skalası oluşturularak değişim bölgeleri renklendirilmiştir. Kırılma tokluğu değerinin en yüksek olduğu bölge lacivert renk ile tanımlanmış olup, grafikten görüldüğü gibi ağırlıkça %10 Nb takviyesi ile üretilen numuneye aittir. Ağırlıkça farklı yüzdelerde B ve Nb takviyesinin birlikte kullanılarak üretildiği numunelerde kırılma tokluğu değeri nispeten azalmıştır. Bu azalmanın nedeni yapıda takviye elemanı artışı ile oluşan üretimden kaynaklı porozite oluşumudur. Bunun yanı sıra farklı takviye miktarlarına karşılık değer kombinasyonları için kırılma tokluğu değerleri bu grafik yardımı ile okunabilmektedir. Benzer şekilde Nb ve TiB_2 takviyesi ile üretilen numuneler için yüzey grafiği çizimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.75).



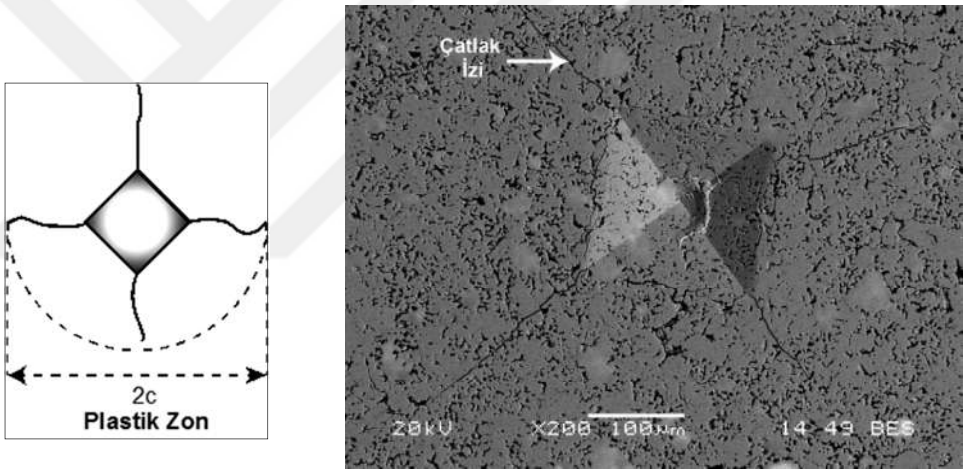
Şekil 5.74. Nb ve B takviyeli numunelere ilişkin kırılma tokluğu değişimi yüzey grafiği



Şekil 5.75. Nb ve TiB_2 takviyeli numunelere ilişkin kırılma tokluğu değişimi yüzey grafiği

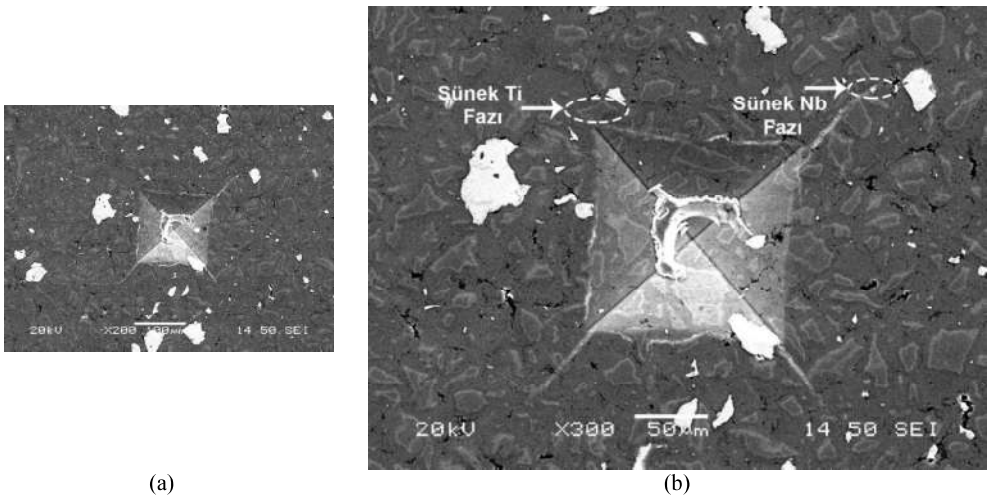
Şekil 5.76a'da düşük büyütmede genel çatlak görüntüsünün yer aldığı referans numune mikrografı, Şekil 5.76b'de, titanyum alüminit bileşiminde üretilmiş referans numunenin çatlak oluşturulmuş haldeki SEM mikrografı görülmektedir. Titanyum esaslı intermetalik malzemeler oda sıcaklığı düşük kırılma tokluğu ile bilinmektedirler ($TiAl_3$: 2 $MPa.m^{1/2}$) [1, 10, 12, 32, 131]. Bu nedenle ikincil fazlarla sünekliklerinin

arttırılması yoluna gidilmektedir [3, 32]. Şekil 5.76b, herhangi bir ikincil fazın bulunmadığı titanyum alüminit, $TiAl_3$ numunesine aittir ve uygulanan yük sonucu oluşan çatlağın indentasyon izinin her bir köşesinden başlayıp 500-550 µm'lik bir çizgi boyunca devam ettiği görülmektedir. Oluşan bu çatlak izinden elde edilen sonuç Evans-Charles eşitliğinde yerine konulduğunda 1,65-1,90 $MPa.m^{1/2}$ gibi oldukça düşük bir kırılma tokluğu elde edilmiştir. Bunun yanı sıra Nb takviyesi ile elde edilmiş Şekil 5.77'deki SEM mikrografına bakıldığında, çatlağın sünek titanyum ve niobyum partikülleri ile sönümlendiği ve daha fazla ilerlemediği açıkça görülmektedir. Bu haliyle en yüksek kırılma tokluğu değeri C-10Nb bileşimine ait ağırlıkça % 10 Nb takviye edilmiş kompozite aittir ve 5,23 $MPa.m^{1/2}$ değerindedir.



(a) (b)

Şekil 5.76. Çatlak izleri; a) şematize kırılma çatlağı, b) referans numuneye ait çatlak izi



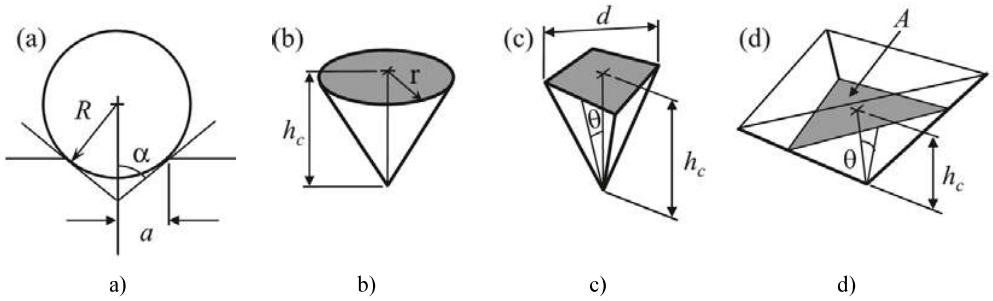
(a) (b)

Şekil 5.77. C-10Nb kompozitine ait farklı büyütmelerde alınan çatlak izi görüntüsü; a) 200X, b) 300X

Titanyumun yaklaşık 130 HV ve $TiAl_3$ intermetaliğinin ise 350-600 HV arasında sertlik değerlerine sahip olduğu, hegzagonal sıkı paket yapılı titanyumda kayma sistemlerinin (3 adet) bulunmasına karşılık tetragonal yapılı $TiAl_3$'ünde oda sıcaklığında yeterli kayma sisteminin bulunmadığı ve bunun yanı sıra titanyumun elastik modülünün 103 GPa ve $TiAl_3$'ün ise 216 GPa olduğu göz önüne alınırsa, intermetalik fazda kolayca çatlak oluşumuna sebep olan yük uygulamalarının niçin metalik titanyuma gelince durduğu ve buna bağlı olarak, Ti-$TiAl_3$ metalik-intermetalik kompozitinin tasarlanma gerekçesi kolayca anlaşılabilir.

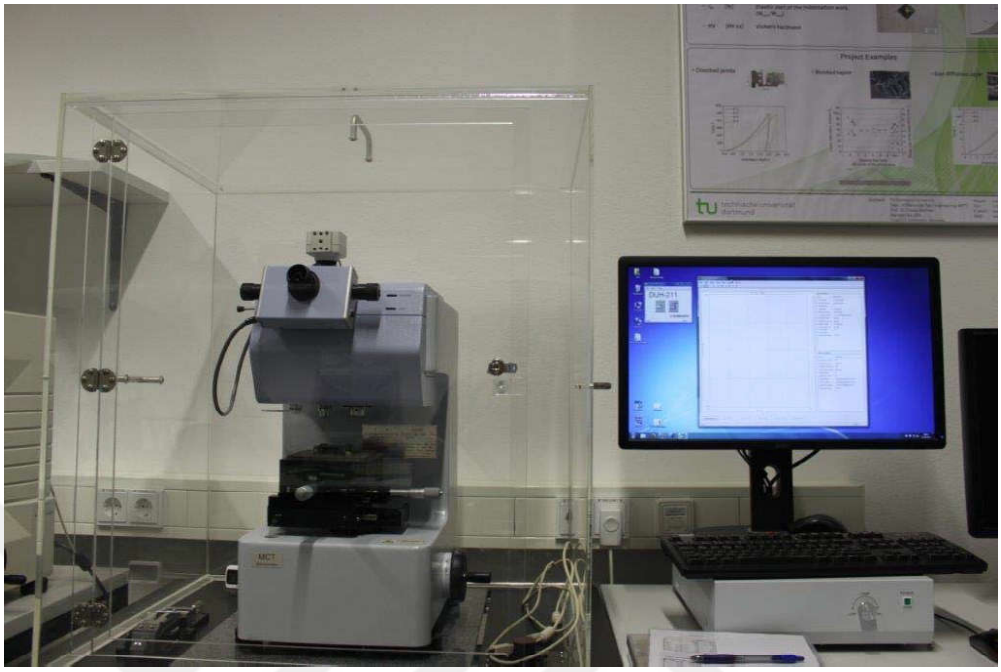
5.9. Nano İndentasyon (Elastik Modül)

Nano indentasyon testinin en önemli amacı yük-yerdeğiştirme eğrisi ölçümlerinden elastik modül ve sertlik değerlerinin çıkarımını sağlamaktır. Bu yöntemde, yük, sadece birkaç mikronluk bir alana etki eder ve bu optik yöntemler kullanılarak doğrudan elde edilmesi oldukça güç bir tekniktir [119]. Nano indentasyon testinde, indenterin uyguladığı yük sonucu oluşan penetrasyon derinliğinin altında kalan alan ölçülür. Yük uygulamasında kullanılan uçlar farklılık içermekle birlikte, bu tez çalışmasında Şekil 5.78c'de görülen vickers tipi indenter kullanılmıştır.



Şekil 5.78. Nano indentasyon paremetreleri a) küresel, b) konikal, c) vickers, d) Berkovich

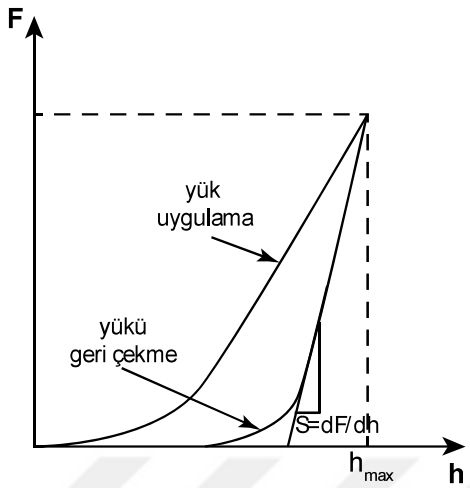
Bu tez çalışmasında farklı bileşimlerde hazırlanan dört farklı numune üzerinde nano indentasyon tekniği ile elastik modül tespiti yapılmıştır. Cihazdan elde edilen değerler Denklem (4.4) yardımı ile hesaplanmıştır. Cam bir kabin içinde bulunan nano indentasyon cihazında yük uygulaması bilgisayar kontrollü olarak yapılır ve uygulaması esnasında kabin mutlak sürede dış ortamdan izole biçimde kapalı tutulur (Şekil 5.79).



Şekil 5.79. Bilgisayar kontrollü nano indentasyon cihazı

Tipik bir nano-indentasyon eğrisi Şekil 5.80'deki gibidir [121, 132]. Eğride görüldüğü üzere, uygulanan yük F, penetrasyon derinliği h ile gösterilmiştir. Burada yük sıfırdan maksimuma kadar uygulanır ve sonrasında maksimum kuvvetten sıfıra iner. Eğer plastik deformasyon meydana gelirse, malzeme yüzeyinde kalıcı bir iz oluşur. Oluşan bu iz konvensiyonel tekniklerdeki ize kıyasla oldukça küçüktür [119]. Çok küçük yükler ve alan dahilinde çalışarak elastik modül ve sertlik değerlerini elde etmekte kullanılan bu yöntem, çok fazlı mikroyapısal malzemeler ve ince filmlerin yanı sıra labaratuar ölçekli boyutlarda üretilen nispeten küçük malzemelerin mekanik özelliklerinin ölçümünde önem taşır [118, 133].

Üretilen numunelere ait elastik modül değerleri Tablo 5.7'de sıralanmıştır. Değerler üç ölçüm sonucunun ortalaması alınarak verilmiştir. Belirlenen young modül değerlerine ilişkin nano indentasyon eğrileri Şekil 5.81 - Şekil 5.84'de görülmektedir.

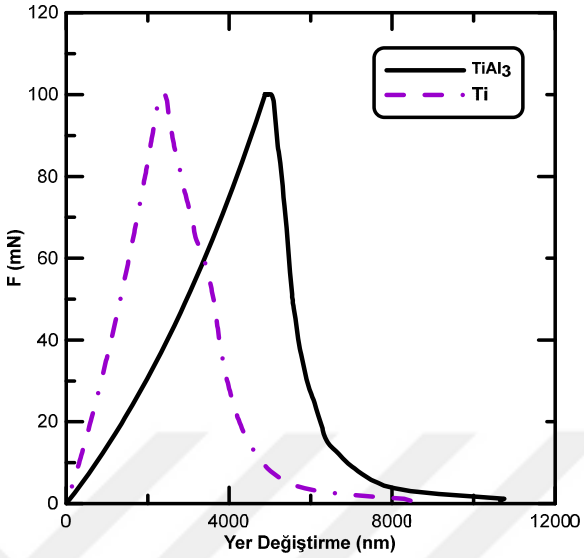


Şekil 5.80. Tipik bir nano-indentasyon eğrisi [121]

Tablo 5.7'de 4 farklı bileşimde hazırlanmış numunelere ait elastik modül değerleri verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında, farklı fazlara isabet eden nano indentasyon uygulaması ile fazların young modül değerlerinin tespit edilebildiği görülmektedir. Ti-$TiAl_3$ fazlarından oluşan C kompozitinde Ti fazının elastik modülü 100 GPa değerlerinde iken aynı numunede $TiAl_3$ fazının değeri 190 GPa olarak ölçülmüştür. $TiAl_3$ intermetalik malzemenin young modülü için literatürde 166 GPa [134] söz edilmekle birlikte, 216 GPa değerine de rastlanmaktadır [1]. Bu farklılık malzemenin elastik modül belirlenirken kullanılan yöntemin yanı sıra, malzemenin formuna da bağlıdır. Deng ve arkadaşları [120], kendilerini oluşturan her iki metalik bağlı malzemeye kıyasla (Ti:110-113 [134, 135], Al:70 GPa [134],) intermetaliklerin bu yüksek elastik modül değerlerinin sahip oldukları iyonik/kovalent bağ karışımına sahip olmalarına atfetmişlerdir.

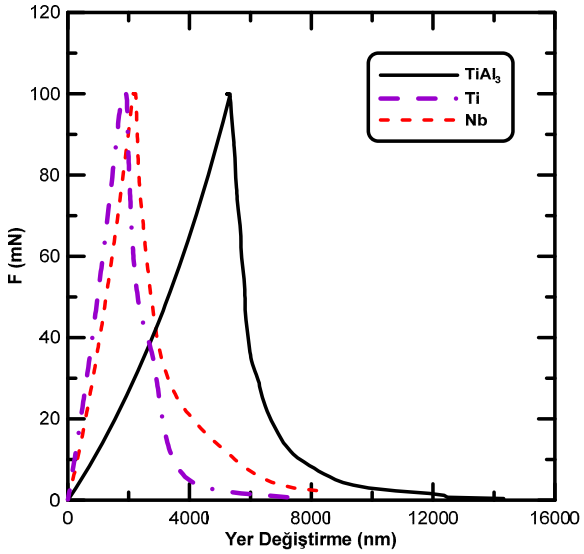
Tablo 5.7. Üretilen numunelere ait elastik modül değerleri

Fazlar	Elastik Modül (GPa)			
	C	C-5B	C-5Nb	C-5TB
Ti	100±5	99±10	98±6	90±9
$TiAl_3$	190±8	191±17	192±15	190±24
Nb	-	-	107±12	-
TiB	-	350±10	-	-
TiB_2	-	-	-	216±23

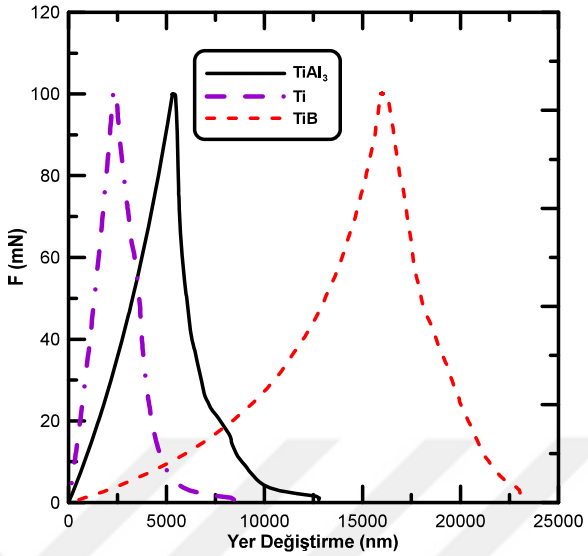


Şekil 5.81. C bileşimine ait nano indentasyon grafiği

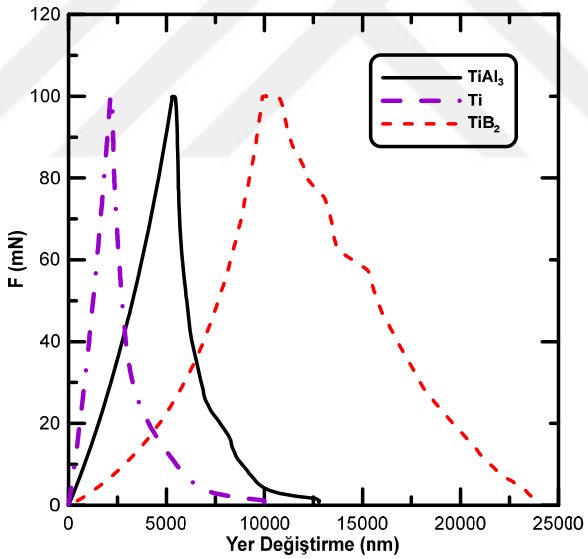
Benzer şekilde bu çalışmada, Nb fazı için 107 GPa değeri elde edilmiştir. Nano indentasyon tekniği ile elde edilen bu değer literatür ile birebir uyum içerisindedir [136, 137].



Şekil 5.82. C-5Nb bileşimine ait nano indentasyon grafiği



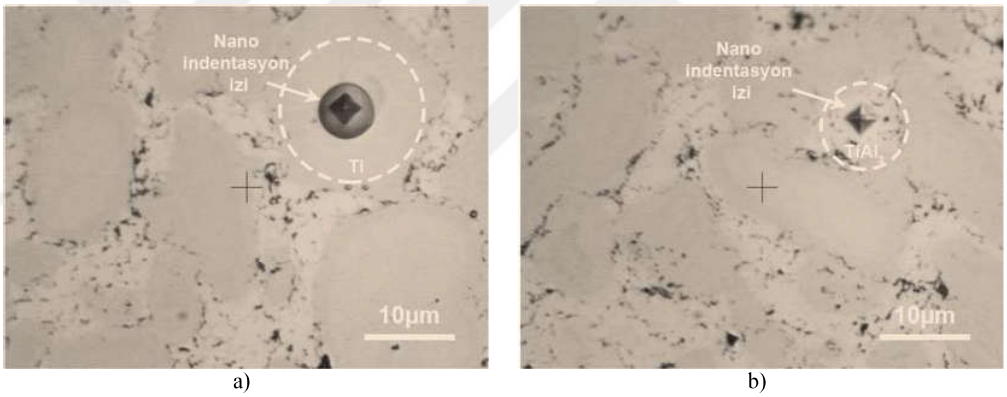
Şekil 5.83. C-5B bileşimine ait nano indentasyon grafiği



Şekil 5.84. C-5TB bileşimine ait nano indentasyon grafiği

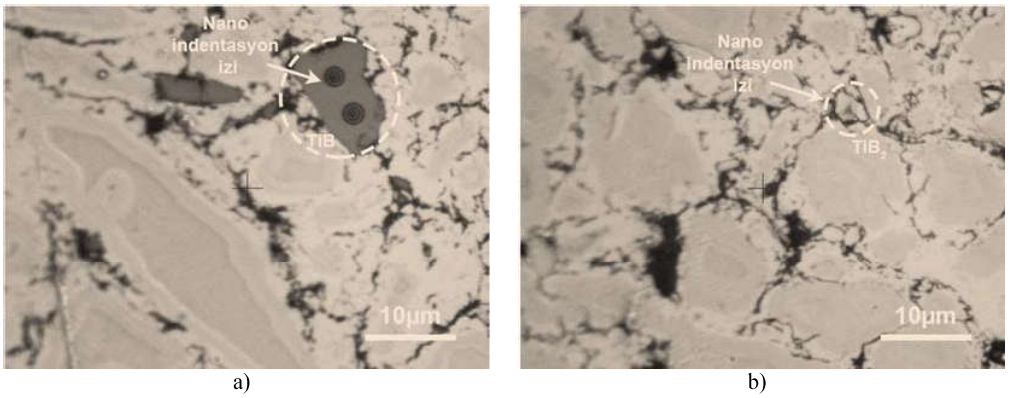
Ti-TiAl3 bileşimine ait C kompozitine ait nano indentasyon izi optik mikrogafları Şekil 5.85'te görülmektedir. Şekil 5.85a metalik bölgeye ait izi göstermekte iken Şekil 5.85b'de intermetalik bölgeye ait izin görüntüsü yer almaktadır. 98 mN yük uygulanarak 10 saniye indentasyon uygulaması ile elde edilen değerlerde metalik bölgedeki izin etrafının halkalar halinde çevrildiği fark edilmektedir. Bu halkalar izin diğerlerine kıyasla aynı derinliğe inmediğinin bir göstergesidir [138]. Farklı sertliğe sahip fazların, farklı yük uygulamaları yapılarak nano indentasyon değerlerinin

ölçülmesi değerlerin tutarlılığı açısından önem taşır. Benzer şekilde Şekil 5.86a'da TiB fazında iğne başı büyüklüğünde bir iz oluştuğu ancak bu izinde etrafınının halka şeklinde farklı bir iz verdiği görülmektedir. Ti ve B başlangıç tozlarından hareketle üretilen TiB fazının yaklaşık 350 GPa değerindeki yüksek elastik modül değerinin yanı sıra, hazır ticari TiB_2 fazında 216 GPa elastik modül değeri okunmuştur. Bulunan bu değerlerden TiB benzerlik gösterirken, TiB_2 fazının young modül değeri literatür değerlerinin oldukça altındadır (TiB_2:565 GPa [139], TiB:371GPa [135, 139, 140]). Bu durumun muhtemel nedeni, TiB_2 fazının değeri okunurken, indenterin ucunun bir kısmının sert seramik fazın hemen yanındaki yumuşak alüminyum fazı da kapsamış olmasından kaynaklanabilir. İndenter ucunun alt kısmının tane sınırına temas ettiği Şekil 5.86b'de yer alan optik mikrografda tespit edilmiştir.



a) b)

Şekil 5.85. C numunesi nano indentasyon izleri; a) metalik bölge, b) intermetalik bölge



a) b)

Şekil 5.86. B takviyeli numunelere ait nano indentasyon izleri; a) C-5B, b) C-5TB

5.10. Oksidasyon Özellikleri

Ti-Al intermetalik esaslı malzemelerin 800 dereceye kadar okidasyona dayanıklı oldukları bilinmektedir [109]. Takviye bileşenlerin oksidasyon özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi için, katkısız ve %5Nb, %5B, %5TB katkılı numunelerin oksidasyon deneyleri 800, 1000, 1200ºC'de 12 ve 24 saat süreyle 10ºC'dak ısıtma hızında açık atmosferli fırında gerçekleştirilmiştir. Deney öncesi numuneler metalografik olarak hazırlanmıştır. Numunelerin oksidasyon dirençlerinin hesaplanmasında, birim alandaki ağırlık değişim yöntemi kullanılmıştır. Denklem (4.5) verilen formül kullanılarak her bir numunenin oksidasyon parabolik hız sabiti (k_p) değerleri bulunarak Arrhenius eşitliği [111] Denklem (5.6) oksidasyon için aktivasyon enerjisi hesaplamasında temel alınmıştır.

$$k_p = k_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q}{R \cdot T}\right)} \tag{5.6}$$

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

Denklem (5.6)'deki eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alınarak Denklem (5.7) elde edilir. Denklem (5.7) incelendiğinde, bunun Denklem (5.8) gibi ifade edilebilen bir doğru denklemi formunda olduğu görülmektedir. Burada, apsis (x) değişimi 1/T, ordinat (y) değişimi $\ln_{kp}$ olacaktır. Oluşan eğrinin eğimi –Q/R'yi verir. R ideal gaz sabiti değeri olduğundan elde edilen değerden ativasyon enerjisi (Q) değeri hesaplanır.

$$\ln k_p = -\left(\frac{Q}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln k_0 \tag{5.7}$$

$$y = mx + n \tag{5.8}$$

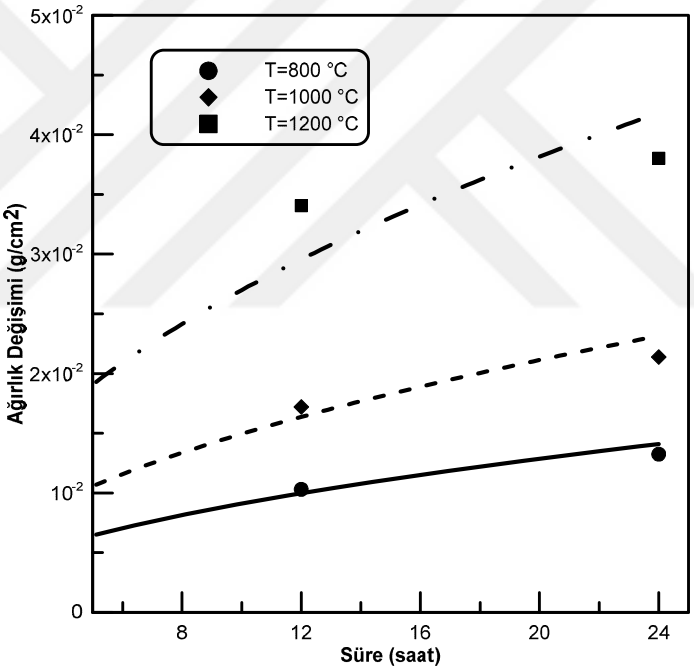
Bir metalin oksijenle reaksiyona girme eğilimi, kendi oksidinin oluşumu ile meydana gelen serbest enerjideki azalma oranı ile belirlenmektedir. Dolayısıyla serbest enerjisi daha negatif olan malzeme daha önce oksitlenecektir [141]. Alüminyumun, 800ºC'deki oksit oluşumu için standart serbest enerji değeri (ΔG) -890 kj/mol'dür [142]. Titanyum için bu değer -720 kj/mol [143], Nb için -620 kj/mol'dür [144]. Serbest enerji değeri daha negatif olanın oksitlenme eğilimi daha yüksektir. Dolayısıyla alüminyumun oksitinin daha hızlı oluşacağı açıktır. Ayrıca malzeme yüzeyinde oluşan oksitin kararlı olup olmadığını karakterize eden Pilling-Bedworth oranı (Tablo 5.8) metal ve oksit hacim oranı alüminyum için 1,28, titanyum için 1,22'dir [141, 142]. Buradan, titanyumun, TiO oksidinin ve alüminyumun oksidinin 1 değerine yakın olması Ti-Al intermetalik malzeme yüzeylerinde koruyucu tabaka oluşturduğuna işaret etmektedir. Alüminyumun oksidinin kararlı olduğu bilinmektedir, bunun yanı sıra titanyumun oksidi gözenekli ve geçirgen özelliktedir [109].

Tablo 5.8. Al, Ti ve Nb oksitlerin yapı ve ısıl özellikleri [145]

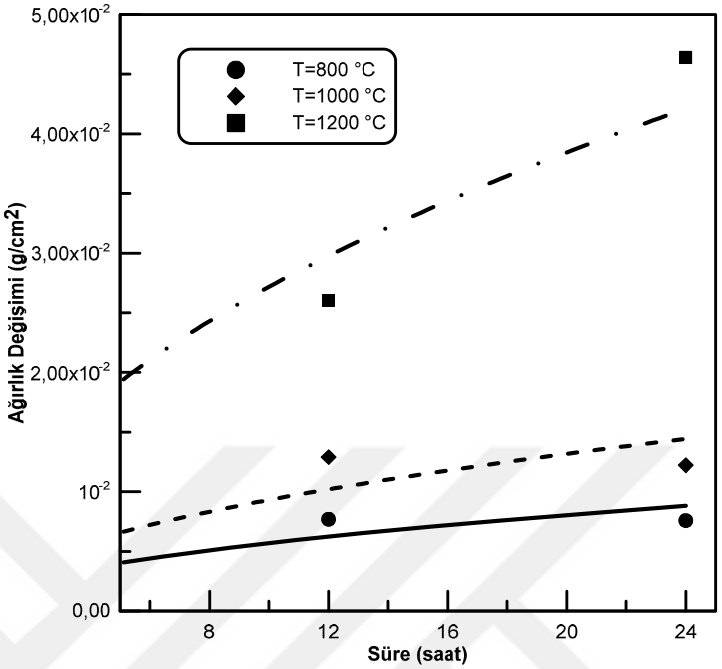
Oksit	**Yapı**	**Ergime Noktası (ºC)**	**Molar Hacim (cm^3)**	**Hacim Oranı, (P-B oranı)**
α- Al_2O_3	$D5_1$ (korundum)	2015	25,7	1,28
γ- Al_2O_3	(spinel)	α→γ	26,1	1,31
TiO	B1 (NaCl)	1750	13,0	1,22
TiO_2	C4 (rutile)	1830	18,8	1,76
Ti_2O_3	D51(αAl_2O_3)	---	31,3	1,47
Nb_2O_5	Monoclinic	1460	59.5	2.74

Bu çalışmada kullanılan metallerden alüminyum iyonunun (+3) iyon yarıçapı 0,57 Aº, titanyumun (+4) iyon yarıçapı 0,64 Aº ve Nb'nin (+5) 0,69 Aº'dur. Buradan alüminyum iyonunun oksijene oranla daha hızlı dışarı doğru yayınacağı söylenebilir. Genel olarak metal iyonlarının yarıçapının oksijen iyon yarıçapından daha küçük olmasından dolayı metal iyonlarının dışarı doğru yayınması oksijenin içeri doğru yayınmasından daha hızlıdır [141, 142, 145]. Bu çalışmada özellikle yüksek sıcaklıklarda (1200°C) numunelerde oluşan oksit tabakalarında dökülme problemi ile karşılaşılmaktadır. Bu oksitler, daha çok difüzyon kontrollü olduğu için parabolik olarak büyümektedirler.

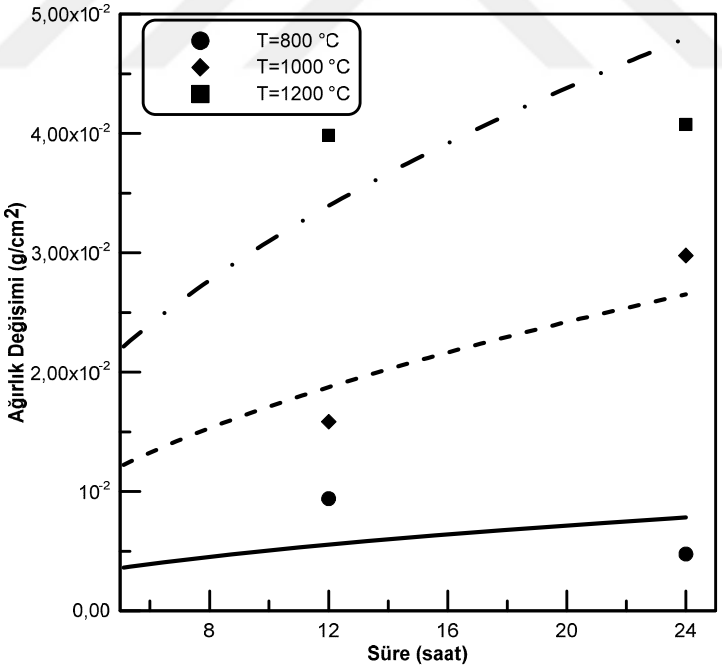
Katkısız, %5Nb, %2,5B, %5TiB_2 katkılı, titanyum intermetalik esaslı malzemelerin oksidasyona maruz kalma süresi ve sıcaklığa bağlı olarak birim alana bağlı ağırlık değişimini gösteren grafikler Şekil 5.87 - Şekil 5.90'da verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile birlikte birim alandaki ağırlık değişimi artmakta, yani metal ve hava ortamı arasındaki yayınma reaksiyonu daha da hızlanmaktadır. Elde edilen Kp değerleri de bunu destekler niteliktedir. Malzeme yüzeyine sıkıca yapışan gözeneksiz oksit tabakası oluşarak, oksijen iyonunun malzeme yüzeyinde ilerleyişine engel teşkil ettiği için oksidasyon süresinin artışı ile birlikte hız bir miktar düşmektedir [141].



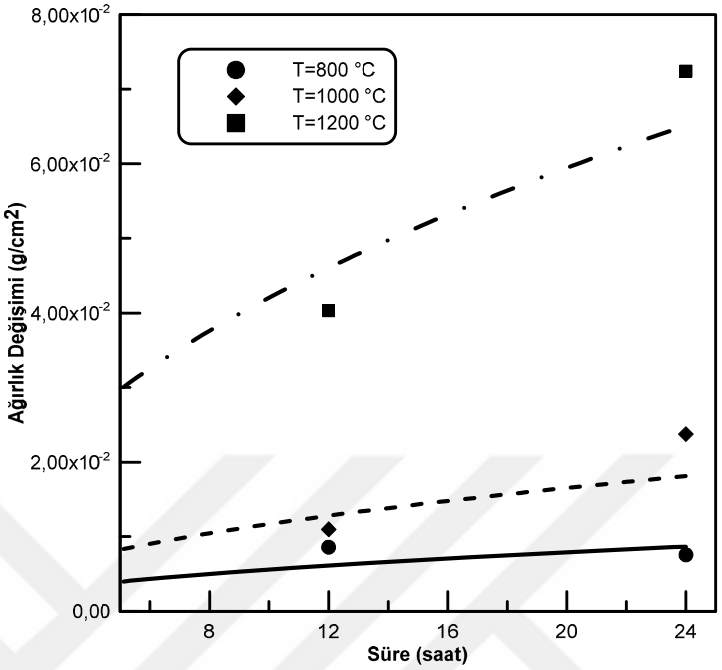
Şekil 5.87. C numunesine ait süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi grafiği



Şekil 5.88. C-5Nb numunesine ait süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi grafiği



Şekil 5.89. C-2,5B numunesine ait süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi grafiği



Şekil 5.90 C-5TB numunesine ait süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi grafiği

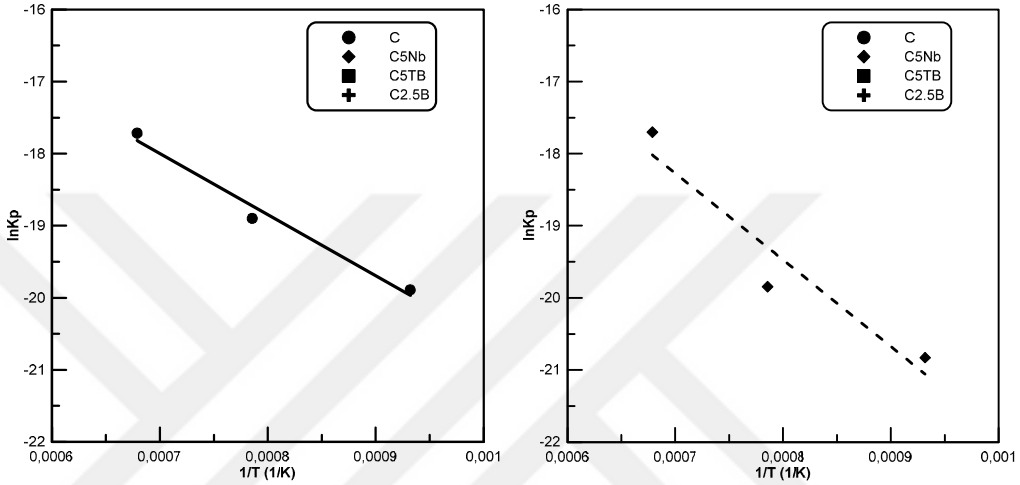
Denklem (4.5) incelendiğinde oksidasyon süresinin, birim alandaki ağırlık değişiminin karesiyle doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Aradaki orantı sabiti, Kp olup, bu değer parabolik eğriden yola çıkılarak elde edilebilir. Her dört numune için, 12 ve 24 saat gerçekleştirilen deneysel birim alandaki ağırlık değişimi değerleri kullanılarak ikinci dereceden denklem temel alınarak eğri uydurma yöntemi ile matematiksel tanımlı değişim ve buradan da Kp değerleri elde edilmiştir. Lee ve arkadaşları [8] niobyum elementinin %11 atomik ağırlığa kadar ilave etmişler ve oksidasyon direncinde artış elde etmişlerdir. Benzer şekilde bu çalışmada da Nb ilavesinin oksidasyon direncinde bir miktar artışa yol açtığı Tablo 5.9'da görülmektedir.

Tablo 5.9. 800, 1000 ve 1200°C için numunelerin Kp değerleri

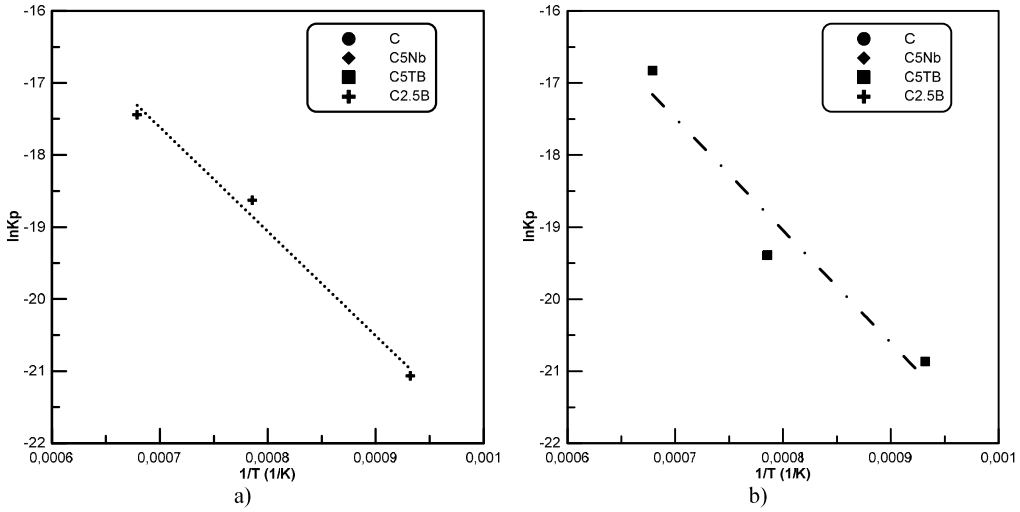
T (°C)	Kp			
	C	C-5Nb	C-5TB	C-2,5B
800	2,30E-09	9,00E-10	8,70E-10	7,10E-10
1000	6,20E-09	2,41E-09	3,80E-09	8,13E-09
1200	2,02E-08	2,05E-08	4,91E-08	2,67E-08

Elde edilen Kp değerlerinin doğal logartiması alınarak, sıcaklık değişiminin çarpmaya göre tersine bağlı olarak (yatay eksen 1/T alınarak) değişimi çizdirildiğinde, oluşan

eğrinin eğiminden yola çıkılarak aktivasyon enerjisi tespit edilebilir. Buna karşılık C, C-5Nb, C-2,5B, C-5TB lnKp-1/T değişimleri, deneysel verilerin elde edildiği 800, 1000 ve 1200ºC noktalarındaki değerler ile toplam üç nokta için oluşturularak Şekil 5.91, Şekil 5.92'de verilmiştir.



Şekil 5.91. Numunelerin aktivasyon enerjisi grafiği; a) C numunesi, b) C-5Nb



Şekil 5.92. Numunelerin aktivasyon enerjisi grafiği; a) C-2,5B numunesi, b) C-5TB

Dört numunenin her biri için eğri uydurma yöntemi ile deneysel lnKp-1/T noktalarından geçen başarımı en yüksek doğru denklemi elde edilerek aynı grafik ekseni üzerine çizdirilmiştir. Son eğrinin eğimi –Q/R'ye karşılık gelmekte olup, buradan ideal gaz sabiti değeri R kullanılarak aktivasyon enerjisi değeri her numune için hesaplanarak Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.10. Arhenius eğrisine bağlı aktivasyon enerjisi tablosu

Numune	Q (kJ/mol)
C	70,76
C-5Nb	100,22
C-5TB	129,98
C-2,5B	120,65

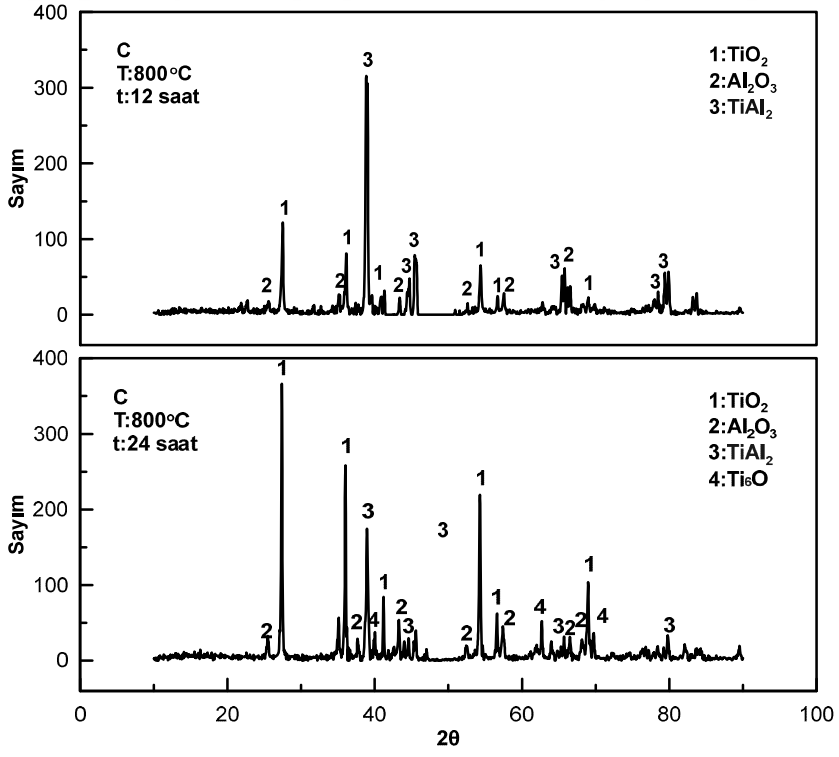
Metal atomunun bulunduğu konumdan ayrılarak ilerleyebilmesi için aşması gereken enerjiyi tanımlayan aktivasyon enerjisi en yüksek malzeme, Arhenius eşitliği esas alınarak yapılan hesaplamalarda 129,98 kj/mol değerine sahip olan ağırlıkça %5 TiB_2 takviyeli bileşiktir. Ti-Al sistemindeki en kararlı faz (serbest enerjisi en düşük olan faz) $TiAl_3$ bileşiği daha sonrada $TiAl_2$ bileşiğidir [128]. Dolayısıyla en geç oksitlenme eğilimini gösterecektir. Cui ve arkadaşları [146] 600ºC, 630ºC ve 650ºC'de 5 saat ile 50 saat tutma sürelerinde yaptığı deneylerde $TiAl_3$ tabakanın aktivasyon enerjisini 254,9 kj/mol olarak hesaplamışlarken, Ramos ve arkadaşları, [147] $D0_{22}$ fazındaki $TiAl_3$ fazının aktivasyon enerjisini 171 kJ/ mol tespit etmişlerdir. Bu tez çalışmasında, yüksek oksijen afinitesine sahip titanyum ile birarada bulunan $TiAl_3$ fazının, gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde aktivasyon enerjisi 70,76 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Yapılan takviyeler ile oksidasyon direncinde artış tespit edilmiştir.

Wu ve arkadaşları [31], alüminyumca zengin γ-TiAl alaşımları üzerine yitrium elementinin etkisini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada yitrium ilavesiz ağırlıkça %50Ti-50Al bileşimindeki TiAl alaşımı için 800ºC, 165 saat oksidasyona maruz bırakılmış ve 0,75 $g^2m^{-4}h$-1 Kp değeri elde edilmiştir. Yang ve arkadaşları [148], 700ºC, 800ºC ve 900ºC'de infiltrasyon in-situ reaksiyon yöntemiyle ürettikleri $Ti/TiAl_3$ kompozitini oksidasyona maruz bırakmış, 700 ºC, 24 saat için 2.0 mg/cm^2, olan ağırlık artışı miktarının sıcaklık 900ºC'ye ulaştığında 20 mg/cm^2'ye ulaştığını ve sıcaklık artışına bağlı olarak oksidasyon direncinin düştüğünü çalışmada rapor edilmiştir.

800°C'de 12 ve 24 saat, oksidasyona maruz bırakılmış numunelere ait XRD paterni Şekil 5.93-Şekil 5.95'te verilmiştir. Numunelerin oksidasyon sonrası XRD analizlerine bakıldığında, yüzeylerinin yoğun oranda oksitlendiğini, oluşan oksit fazlarının C

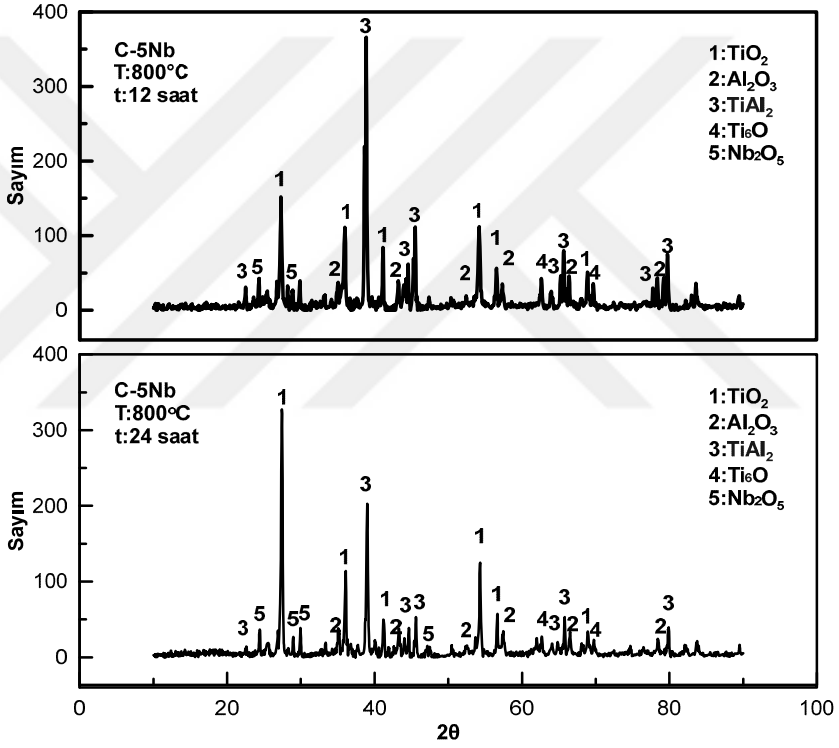
bileşimi için TiO_2, Al_2O_3 fazları iken, C-5Nb bileşiminde, ilave olarak Nb_2O_3 oksidi de görülmüştür. Bunun yanı sıra artan oksidasyon süresine bağlı olarak (12-24 saat) oksit fazının artarken intermetalik fazın azaldığı belirlenmiştir. $TiAl_3$ intermetalik fazının oksidasyon sonrası $TiAl_2$ ve Al_2O_3 fazına dönüştüğü açıktır. 800°C'de 12 ve 24 saat süresiyle oksidasyona maruz bırakılan C, C-5Nb, C-5TB numunelerinin hepsinde sürenin artışına bağlı olarak intermetalik fazın azaldığı TiO_2 oksidinin arttığı açıktır.

Geng ve arkadaşları [4], Ti-Al esaslı intermetaliklerin oksidasyon davranışını incelemişler, kararlı ve koruyucu bir oksit tabakası olan Al_2O_3'ün oluşumunun yüksek alüminyum konsantrasyonuna bağlı olduğunu, bununla birlikte hava ortamında 1000°C ve yukarı sıcaklıklarda kinetik olarak TiO oksidinin oluşacağını 1000°C'den daha düşük oksidasyon ortamında ise Al_2O_3 koruyucu oksit tabakasının oluşacağını rapor etmişlerdir. Ancak yapılan bu çalışmada serbest titanyum bulunduğu için TiO'in oluşumu Al_2O_3'in oluşumuna baskın olmuştur.



Şekil 5.93. C numunesi oksidasyon sonrası XRD paterni; a) 800°C-12saat, b) 800°C-24saat

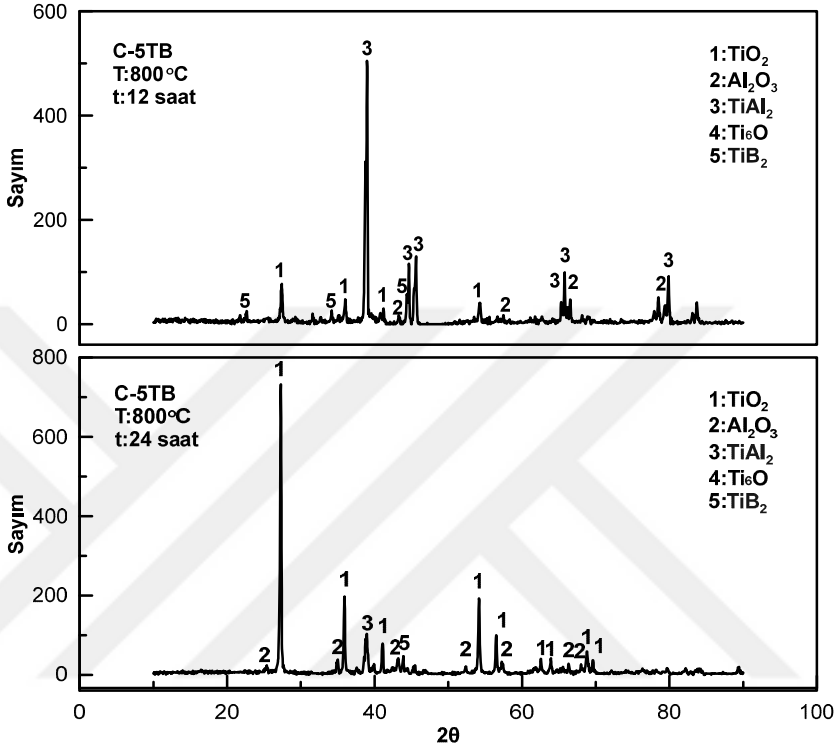
Ti-Al esaslı intermetaliklerde, yüksek sıcaklık oksidasyon hızının, malzeme yüzeyinde oluşan oksit tufalinin koruyucu özelliğinden kaynaklandığı bilinmektedir. Saf Ti-Al alaşımında genellikle yüzeyde TiO_2 ve Al_2O_3 oksidi oluşur ve ileri oksidasyon için zayıf bir koruma direnci gösterirler. Bunun nedeni titanyumun oksidinin, oksijenin metale geçişi için iyi bir yol hazırlıyor olmasıdır. Bu durumun aksine alümina tabakasından oksijenin geçişi oldukça zordur ve Al_2O_3 tabakasının kalın oluşu oksidasyon koruyucu etkisinin artması için önem taşır [7].



Şekil 5.94. C-5Nb numunesi oksidasyon sonrası XRD paterni; a) 800°C-12saat, b) 800°C-24saat

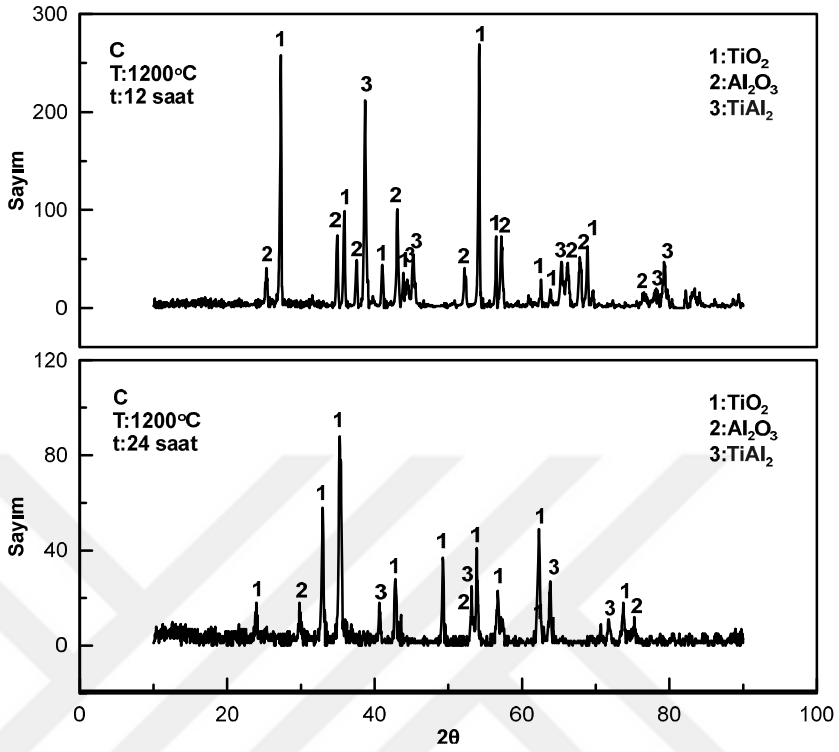
Yang ve arkadaşları [148], 700°C 'de benzer Ti-$TiAl_3$ bileşimi ile çalışmış ve bu oksidasyon sıcaklığında $TiAl_3$ fazının yanı sıra TiO_2, Al_2O_3 fazının oluşumunu tespit etmiş, ancak oksidasyon sıcaklığını 900°C sıcaklığa çıkardığında $TiAl_3$ fazının $TiAl_2$ fazına dönüştüğünü belirlenmişlerdir. Denklem (5.9)'da belirtildiği üzere 10 saatlik oksidasyon sürelerinden sonra $TiAl_3$'ün Al_2O_3 ve $TiAl_2$ formuna dönüştüğü ve 10 saat sonrası $TiAl_2$ nin şiddetinin azalırken oksit piklerinin şiddetinin arttığını kaydetmişlerdir.

$$2TiAl_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 2TiAl_2 + Al_2O_3 \quad (5.9)$$

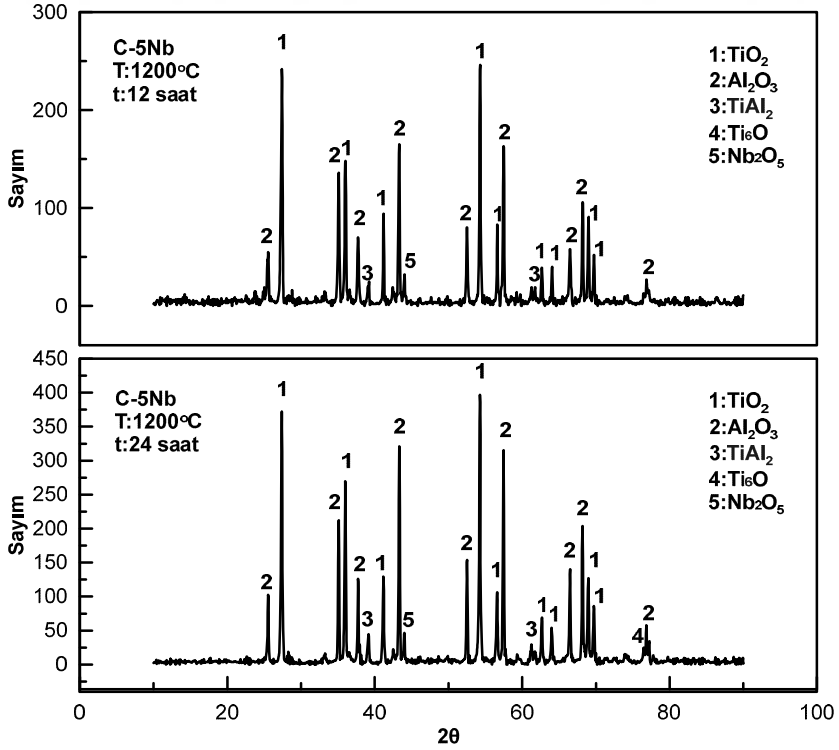


Şekil 5.95. C-5TB numunesi oksidasyon sonrası XRD paterni; a) 800°C-12saat, b) 800°C-24saat

1200°C'de 12 ve 24 saat oksidasyon testi yapılan C ve C-5Nb numunesine ait XRD analiz sonuçları, Şekil 5.96 ve Şekil 5.97'de verilmiştir. 800°C'de olan grafiğe benzer şekilde oksidasyon süresi arttıkça oksit pikleri artış gösterirken, intermetalik piki azalmıştır. En yüksek oksit piklerinin 24 saat oksidasyon süresinde oluştuğu açıktır. Bu durumun muhtemel nedeni kompozit bünyesinde bulunan titanyum ve niyobyum gibi metalik bileşenlerdir.



Şekil 5.96. C numunesi oksidasyon sonrası XRD paterni; a) 1200°C-12saat, b) 1200°C-24saat



Şekil 5.97. C-5Nb numunesi oksidasyon sonrası XRD paterni; a) 1200°C-12saat, b) 1200°C-24saat

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında Ti, Al, Nb, B, TiB_2 başlangıç tozlarından hareketle, Ti-$TiAl_3$, Ti-$TiAl_3$-Nb, Ti-$TiAl_3$-Nb-TiB_2, metalik-intermetalik, metalik-intermetalik-seramik kompozitleri üretilmiş, ağırlıkça farklı yüzdelerde yapılan takviyelerle tek adımda intermetalik faz oluşturulup uygun sitokiometrik oranlar sağlanarak yapıda bir miktar sünek fazın da kalması sağlanmıştır. Çalışmada ana matris malzemesi intermetalik $TiAl_3$ fazı olacak şekilde Ti-Al ikili faz diyagramından [41] uygun aralık belirlenmiştir. Yapıda intermetalik gevrek fazının yanı sıra metalik titanyum fazının kalması istendiğinden denge diyagramında bir çizgi bileşiği halinde görülen $TiAl_3$ ($D0_{22}$) (Ağ.%32Ti-68Al) ağırlıkça yüzdesinin yerine denge diyagramında daha sola gidilerek titanyum bölgesini de içine alan ağ.%50Ti-50Al yüzdesi seçilmiş ve yapılan tüm katkılar bu bileşim üzerinden çalışılmıştır.

Metal-intermetalik kompozitler bileşenlerin iyi ve faydalı özelliklerini kombine edecek şekilde, (intermetalik fazın yüksek mukavemet ve katılığı ve metalik fazın yüksek tokluğunu) yapısal uygulamalar için tasarlanmıştır [1]. İntermetalikler tokluk artırmak üzere sünek partikül, çubuk veya tabakalar ile takviye edilmektedir. Gevrek malzemelerin sünek fazlarla takviyesi çatlak açılımını sınırlandırmaya yarayan bir köprü bağı oluşturmak üzere kullanılır. Sünek fazın plastik deformasyon enerjisi kompozitin kırılma direncini artırıcı bir etki yapar [1].

Çalışmaların başlangıcında, üretim yöntemi belirlenmeden önce, sinterleme sıcaklığının ve belli başlı reaksiyonların belirlenmesi amacıyla 50Ti-50Al bileşime göre hazırlanan ana bileşime ağırlıkça %5Nb, %5B, %5TiB_2 farklı yüzdelerde hazırlanan tozların ekzotermik ve endotermik sıcaklığın belirlenmesi için DSC-TG analiz tekniği kullanılmıştır. DSC analizleri, 10ºC/dak ısıtma hızında, 1200ºC'ye kadar yapılmıştır. Ortaya çıkan egzotermik ve endotermik reaksiyonlar belirlenmiştir.

DSC-TG analizleri hem koruyucu argon atmosferinde, hem de açık atmosferde ayrı ayrı yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Gerçek deney koşulları açık atmosferde yapılmasına rağmen nihai ürünlerde eser miktarda okside rastlanırken, açık atmosfer DSC analizlerinde yoğun oranda oksitlenme tespit edilmiştir. Bu durumun muhtemel nedeni, ECAS (Elektrik Akım Destekli Sinterleme) sistemi ile yapılan üretimlerin 90 saniye gibi kısa bir sürede tamamlanması bu yolla da oksitlenmeye fırsat verilmemesidir. Bir diğer analiz ortamı olan argon atmosferinde yapılan deneyler neticesinde oluşması muhtemel bileşikler belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan metalik tozların oldukça kolay oksitlenebilme dezavantajından ötürü, bu tez çalışmasında, konvansiyonel yöntemlerle intermetalik malzeme üretimi yerine, belirli bir akım ve gerilim uygulayarak "joule effect" prensibi ile malzeme üretimine imkân sağlayan "Elektrik Akım Destekli Sinterleme" (ECAS), tekniği kullanılmıştır.

Kısa sürede, enerji tasarrufu sağlayarak intermetalik malzeme üretimi sağlayan bu yöntemde sırasıyla, 1000, 1500 ve 2000 A akım uygulaması denenmiş (V:1,5-2 volt) ancak 1000 A değerinde akım uygulamasında Ti ve Al partikülleri ayrı ayrı adacıklar halinde birleşme göstermeden kalırken, akım 1500 ampere çıkarıldığında, ince bir tabaka halinde intermetalik oluşmakla birlikte yoğun porozite tespit edilmiş ve akımın yeterli gelmediği kanaatine varılmıştır. 2000 A akım intermetalik matrisli, metalik takviyeli kompozit üretimi için yeterli görülmüştür. Bu yolla elektrik akım destekli sinterleme tekniği ile 2000 A akım, 1,5-2 V gerilim uygulaması ve 90 saniye gibi kısa bir sürede kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Referans bileşime sahip malzeme (tamamen $TiAl_3$) üretimi için 90 saniye süre yeterli gelmemiş, titanyumun tamamen tükenip intermetalik fazın yapıya hakim olması için bu bileşimde hazırlanan numune 120 saniye süre uygulaması ile benzer prensip uygulanarak sinterlenmiştir.

Mikroskobik incelemeler sonucunda, ana bileşime sahip numunede oldukça yoğun, %98 oranında relatif yoğunluk değeri elde edilirken takviye elementlerin ağırlıkça konsantrasyonu arttıkça bu değer niyobyum için %92, bor takviyesi için ise %85 nisbi yoğunluk değerine gerilemiştir. Yoğunluktaki bu düşüş her iki katkı elemanınında

ağırlıkça %10 mertebesinde takviye edildiği numunede tespit edilmiş olup %75 değerine kadar düşüş göstermiştir. Yoğunluk değerlerinde elde edilen bu sonuçlar literatür ile uyum göstermekle birlikte elektrik akım destekli sinterlemenin bir kısıtlaması olan homojen yoğunluk dağılımının sağlanamamasından kaynaklanan porozite oluşumu ile açıklanabilir. Bunun yanı sıra farklı termal genleşme katsayılarına sahip üç temel malzeme grubunun bir araya gelmesi ile yeni bir malzeme üretimi hedeflenmiş olup (metal-seramik-intermetalik) bu durumunda yoğunlukta bir miktar kayba neden olabileceği açıktır.

XRD analizleri, referans malzeme olarak üretilen 32 Ti, 68 Al ağırlıkça yüzdesine sahip malzemenin sinterleme sonrası tamamen $TiAl_3$ fazına dönüştüğünü bunun yanı sıra eser miktarda oksit içerdiğini göstermiştir. Yapıda bir miktar sünek Ti fazı kalması hesaplanarak üretilen ağırlıkça %50Ti-Al karışımından hareketle, Ti-$TiAl_3$, metalik-intermetalik in-situ kompozitinin, $TiAl_3$ intermetalik fazının yanı sıra, $TiAl_2$ fazı da içerdiği tespit edilmiştir. Nb takviyesi ile kompozit malzemenin sünekliğinin arttırılması hedeflenmiş ve alınan XRD neticesinde niyobyum elementinin reaksiyona girmeden kaldığı, ağırlıkça Nb yüzdesi %5'den, %10'a arttıkça Nb metalik fazına ait pikin şiddetinin de arttığı tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında hedeflenen bir diğer kompozit olan; metalik-intermetalik-seramik kompozit üretimi için, metalik B elementi takviyesi (ağ.%2,5-5B) yapılmıştır. Eşdeğer üretim şartları olan 2000 A akım, 90 saniye üretim süresi sonunda Ti-$TiAl_3$-TiB kompoziti elde edilmiştir. XRD analizinden alınan bu netice, B elementininin düşük atom numarası sebebiyle SEM-EDS analizlerinden belirlenememesi yönüyle önem taşımıştır. TiB fazının oluşumunun desteklenmesi için XRD analizi dışında bir yöntem kullanılmamış olup, mekanik testler sonucu elde edilen değerlerden fazın sert seramik TiB fazına dönüştüğü yorumlanmıştır. Bir diğer takviye bileşeni olan TiB_2 hazır tozu ile üretilen numunelerin XRD analiz sonuçları da benzer şekilde oksitlenme olmadığını, yapının istenen fazlardan ibaret olduğunu teyit eder niteliktedir.

Sünek Nb fazı ve B fazının birarada takviye bileşeni olarak kullanıldığı numunelerin XRD analizlerinde metalik niyobyum fazı, metalik titanyum fazı, gevrek intermetalik $TiAl_3$ fazının yanı sıra sert TiB_2 seramik fazı birlikte görülmüştür. Üretilen bu

numunelerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla hazır $TiAl_3$ tozu kullanılarak tüm seri yeniden hazırlanmış, ancak elektrik akım destekli sinterleme tekniğinin, reaksiyonu (dönüşümü) tamamlanmış ($TiAl_3$) fazların üretimine imkan vermemesi nedeniyle, bu serinin deneyleri, kapalı konteyner içinde, grafite gömülü halde, 1050°C'de 2 saat süresince açık atmosferli fırında gerçekleştirilmiştir. Ancak XRD ve SEM-EDS analizlerinden alınan sonuca göre yüksek oranda oksitlenmeye maruz kaldıkları belirlenmiştir. Bu durumunun uzun sinterleme süresi boyunca oksijene afiniteleri yüksek olan metalik alüminyum ve titanyumdan kaynaklandığı açıktır.

Vickers sertlik testi sonuçlarına göre referans $TiAl_3$ numunenin sertliği 460±25 HV olarak belirlenmiştir. Yapıda kendinden sünek faz (Ti) bırakarak üretilen C kompozitinde sertlik değeri 455±20 HV değerine gerilerken, aynı kompozite katılan %2,5 ve 5B takviyeleri ile sırasıyla 871±175, 965±150 HV değeri tespit edilmiştir. Bu sertlik artışının TiB sert seramik fazının oluşumuyla gerçekleştiği açıktır. Nb takviyesi de %5-10 ağırlıkça yüzdesi ile katkılanarak sertlik de önemli bir düşüşe yol açmamamıştır (442-380±45 HV). Nb ve B'un birlikte takviyesi sertlikte optimum 500±75 HV değerlerinin eldesi ile sonuçlanmıştır. Hazır ticari TiB_2 takviyesi durumunda ise en yüksek 515±50 HV değeri okunurken, en düşük sertlik 380±20 HV değerinde kalmıştır.

Bir diğer önemli mekanik özellik olan kırılma tokluğu değerleri ümit verici niteliktedir. $TiAl_3$ intermetalik malzeme yüksek oksidasyon, korozyon direnci özellikleri ile ön plana çıkarken düşük oda sıcaklığı sünekliği yönüyle kullanım alanını sınırlandırmaktadır. Literatüre benzer şekilde bu tez çalışmasında da referans malzeme olarak üretilen $TiAl_3$ intermetalik malzemesinin kırılma tokluğu değeri 1,69±0,05 $MPa.m^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda 10 kg yük uygulması ile çatlak oluşturulmuş ve oluşan çatlak boyunun (c) Evans-Charles eşitliğinde yerine konulması ile tüm numunelerde kırılma tokluğu değeri hesaplanmıştır. İntermetalik faza eşlik eden sünek titanyum fazı (Ti-$TiAl_3$) bu değeri 2,5 katından fazla artırarak 4,6±0,15 $MPa.m^{1/2}$ çıkarmıştır. Kırılma tokluğundaki bu artış sünek fazın ilerleme yönünde devam eden çatlağı sönümleme etkisinden kaynaklanmaktadır. Yapılan her

takviye farklı yüzdelerde olmakla birlikte kırılma tokluğunu artırırken takviye miktarının ağırlıkça yüzde değeri arttıkça kırılma tokluğu değerlerinde de iyileşme tespit edilmiştir. B'un ağırlıkça %5 takviyesinde 4,7±0,18 $MPa.m^{1/2}$ değeri hesaplanırlen, %10 Nb takviyesinde 5,23±0,3 $MPa.m^{1/2}$ yani bu tez çalışması için en yüksek kırılma tokluğu değeri elde edilmiştir. Hazır TiB_2 takviyesi ise kırılma tokluğu değerlerinde 3,98±0,17 $MPa.m^{1/2}$ ile 4,28±0,14 $MPa.m^{1/2}$ arasında bir iyileşme sağlamıştır.

Çalışmanın dikkat çeken bir diğer yönü nano indentasyon uygulaması ile elastik modül hesaplanmasıdır. Bu ölçümler için, C, C-5Nb, C-5B, C5TB numuneleri seçilmiş olup uygulama 98 mN yük uygulaması ile yapılmıştır. Malzemenin mekanik özelliği hakkında önemli fikir veren nano indentasyon tekniği, labaratuar ölçekli (küçük, ince) test numunelerinde, geniş bir alan zayiata uğramadan, numunedeki fazların elastik modülünün tespitine olanak sağlayan bir yöntemdir. Testler sonucu, C numunesinde bulunan Ti fazının young modülü 100 GPa okunurken, $TiAl_3$ fazında bu değer 190 GPa olarak tespit edilmiştir. C-5Nb numunesi için farklı olarak Nb fazı mevcuttur ve bu faza denk gelen young modül değeri 98 GPa bulunmuştur. Her numunedeki sünek titanyum fazı ve gevrek intermetalik titanyum alüminid fazı yaklaşık aynı young modül değerlerindedir. En yüksek değer beklenildiği gibi sert TiB fazına ait olup C-5B numunesindedir ve bu değer 350 GPa'dır. Bir diğer sert faz TiB_2 için elastik modül 216 GPa olarak tespit edilmiştir.

$TiAl_3$ esaslı intermetalik malzemeler yüksek sıcaklığa dayanıklılığı ve oksidasyon direnci ile dikkat çekerler. Bu çalışmada, C, C-5Nb, C-5B, C5TB bileşimlerinde hazırlanan numunelere 800-1000-1200°C'de 12 ve 24 saat açık atmosferli fırında oksidasyon uygulanmıştır. Birim alandaki ağırlık değişimi formülü kullanılarak Kp, Arhenius denklemi kullanılarak Q (aktivasyon enerjisi) değeri tespit edilmiştir. Üretilen numunelerde metalik faz bulunması sebebiyle literatürün çok altında Kp ve Q değerleri bulunmuştur. Bununla birlikte 800 ve 1200°C'de 12 ve 24 saat sinterlenen numunelerde alınan XRD analiz sonuçları incelendiğinde, aynı sıcaklıkta, bağıl olarak daha uzun sürede yapılan oksidasyon testi sonucu numunenin yüzeyinde daha fazla oksit oluştuğu ve yapıdaki intermetalik fazın süre arttıkça azaldığı görülmüştür. Bu

oranlar artan sıcaklık ve süre ile artış göstermekle birlikte, TiB ve TiB_2 takviyeli numunelerin oksidasyon direncinin, takviyesiz numuneye oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi malzemedeki oksit oluşumunu geciktiren bir değer olmakla beraber en düşük değer takviyesiz C bileşimdedir ve 70,76 kj/mol olarak hesaplanmıştır. En yüksek aktivasyon değeri ise C-5TB numunesinde olup 129,98 kj/mol değerindedir.

Bundan sonra bu konuda yapılabilecek ve daha ileriye götürülebilecek çalışma önerileri şunlardır:

1. Bu tez çalışmasında üretilen numunelere 800-1000-1200°C'de 12 ve 24 saat süresiyle oksidasyon uygulanmıştır. Daha düşük sıcaklık ve sürelerden başlayarak geniş bir yelpazede detaylı olarak oksidasyon çalışması önerilmektedir. Bunun yanı sıra bu çalışmada bir numune üzerinden oksidasyon testi yapılmış olup, sonuçlar standart sapmasız olarak değerlendirilmiştir. Çok sayıda numune kullanılarak 1 saat oksidasyon süresinden başlayarak numunelere detaylı oksidasyon testi uygulanabilir.

2. Numunelerin üretim sonrası ısıl işleme tabi tutulması, böylece farklı sıcaklık ve süre uygulaması ile ısıl işlem sonrası malzemedeki mevcut fazların ve dönüşümü tamamlanmamış fazların gelişim aşamaları incelenebilir.

3. Bu çalışmada tek adımda üretimi gerçekleştirilen numunelerin, direnç destekli sinterleme uygulaması esnasında uygulanan akım kesilerek, iki adımda üretimi denenip, tek adım ile üretilen malzemelere kıyasla optik ve mekanik özellikleri karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Zeytin, S., Üstel F., İpek M., Kazdal Zeytin, H., Ti-Al3Ti Metalik İntermetalik Laminat (MİL) Kompozitlerin Üretimi, TUBİTAK Projesi 104M184, 2008.

[2] Morris, D., Munoz-Morris, M., Intermetálicos: pasado, presente y futuro, Revista de metalurgia, 41 (Extra): 498-501, 2005.

[3] Ishiyama, S., Buchkremer, H.P., Stöver, D., The Characterization of Reinforced TiAl Intermetallic with Dispersed Cr Particles Consolidated by HIP, Materials Transactions, 43 (9): 2331-2336, 2002.

[4] Geng, J., Gantner, G., Oelhafen, P., Datta, P., Initial oxidation of Ti–Al intermetallics: an in situ MXPS study, Applied Surface Science, 158 (1): 64-74, 2000.

[5] Vaucher, S., Stir, M., Ishizaki, K., Catala-Civera, J.M., Nicula, R., Reactive synthesis of Ti–Al intermetallics during microwave heating in an E-field maximum, Thermochimica Acta, 522 (1-2): 151-154, 2011.

[6] Qiu, C., Liu, Y., Zhang, W., Liu, B., Liang, X., Development of a Nb-free TiAl-based intermetallics with a low-temperature superplasticity, Intermetallics, 27 46-51, 2012.

[7] Vojtěch, D., Popela, T., Kubásek, J., Maixner, J., Novák, P., Comparison of Nb- and Ta-effectiveness for improvement of the cyclic oxidation resistance of TiAl-based intermetallics, Intermetallics, 19 (4): 493-501, 2011.

[8] Lee, J., Gao, W., Li, Z., He, Y., Corrosion behaviour of Ti3Al and Ti3Al–11 at.% Nb intermetallics, Materials Letters, 57 (9-10): 1528-1538, 2003.

[9] Wang, P.-y., Li, H.-j., Qi, L.-h., Zeng, X.-h., Zuo, H.-s., Synthesis of Al-TiAl3 compound by reactive deposition of molten Al droplets and Ti powders, Progress in Natural Science: Materials International, 21 (2): 153-158, 2011.

[10] Dutkiewicz, J., Maziarz, W., Heinrich, H., Kostorz, G., Structure of Ti–Al–Nb intermetallics produced by mechanical alloying and hot-pressing techniques, Materials Chemistry and Physics, 81 (2-3): 414-416, 2003.

[11] Sauthoff, G., Multiphase intermetallic alloys for structural applications, Intermetallics, 8 (9): 1101-1109, 2000.

[12] Reddy, R., Yahya, A., Brewer, L., Thermodynamic properties of Ti–Al intermetallics, Journal of alloys and compounds, 321 (2): 223-227, 2001.

[13] Ergin, N., Yoruk, G., Ozdemir, O., Characterization of Ni3Al and Ti3Al Coatings Produced by Electric Current Activated Sintering Method, Acta Physica Polonica A, 123 (2): 245-247, 2013.

[14] Ergin, N., Ozdemir, O., Characterization of TiAl-Be Alloys Produced by Electric Current Activated Sintering, Acta Physica Polonica A, 127 (4): 1103-1105, 2015.

[15] Yener, T., Okumus, S., Zeytin, S., In Situ Formation of Ti-TiAl 3 Metallic-Intermetallic Composite by Electric Current Activated Sintering Method, Acta Physica Polonica A, 127 917-920, 2015.

[16] Yener, T., Zeytin, S., Synthesis And Characterization Of Metallic-Intermetallic Ti-TiAl3, Nb-Ti-TiAl3 Composites Produced With Electric-Current-Activated Sintering (ECAS), Materiali in tehnologije, 48 (6): 847-850, 2014.

[17] Yoruk, G., Ozdemir, O., The evaluation of NiAl- and TiAl-based intermetallic coatings produced on the AISI 1010 steel by an electric current-activated sintering method, Intermetallics, 25 60-65, 2012.

[18] Demirci, H., Malzeme Bilgisi ve Malzeme Muayenesi: Alfa Yayınevi, 2007.

[19] Özkan, Ö.,Basınç Destekli Yanma Sentezi İle Üretilen Ni-Al İntermetalik Malzemelere Kobalt İlavesinin Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, 2004.

[20] Çakmakkaya, M.,Demir Esaslı İntermetalik Malzemelerin Mikrodalga Sinterleme Üretimi ve Difüzyon Kaynağı İle Birleştirilmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Ensitüsü, Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2010.

[21] Li, T., Jiang, F., Olevsky, E.A., Vecchio, K.S., Meyers, M.A., Damage evolution in Ti6Al4V–Al3Ti metal-intermetallic laminate composites, Materials Science and Engineering: A, 443 (1-2): 1-15, 2007.

[22] Adharapurapu, R.R., Vecchio, K.S., Jiang, F., Rohatgi, A., Fracture of Ti-Al3Ti metal-intermetallic laminate composites: Effects of lamination on resistance-curve behavior, Metallurgical and Materials Transactions A, 36 (11): 3217-3236, 2005.

[23] Rajan, T.P.D., Pillai, R.M., Pai, B.C., Functionally graded Al–Al3Ni in situ intermetallic composites: Fabrication and microstructural characterization, Journal of Alloys and Compounds, 453 (1-2): L4-L7, 2008.

[24] Erdoğan, M.H., İpek, M., Efe, G.F.Ç., Zeytin, S., Bindal, C., "Toz Metalurjisi Yöntemi ile Niyobyum Aluminid Üretimi ve Karakterizasyonu," in *14.th International Materials Symposium, IMSF 2012*, Pamukkale University, Denizli, Turkey.

[25] Cinca, N., Lima, C.R.C., Guilemany, J.M., An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings, Journal of Materials Research and Technology, 2 (1): 75-86, 2013.

[26] Stoloff, N., Liu, C., Deevi, S., Emerging applications of intermetallics, Intermetallics, 8 (9): 1313-1320, 2000.

[27] Niewolak, L., Shemet, V., Thomas, C., Lersch, P., Singheiser, L., Quadakkers, W.J., Oxidation behaviour of Ag-containing TiAl-based intermetallics, Intermetallics, 12 (12): 1387-1396, 2004.

[28] Xu, L., Cui, Y.Y., Hao, Y.L., Yang, R., Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples, Materials Science and Engineering: A, 435-436 638-647, 2006.

[29] Tang, Z., Shemet, V., Niewolak, L., Singheiser, L., Quadakkers, W., Effect of Cr addition on oxidation behavior of Ti–48Al–2Ag alloys, Intermetallics, 11 (1): 1-8, 2003.

[30] Haanappel, V., Clemens, H., Stroosnijder, M., The high temperature oxidation behaviour of high and low alloyed TiAl-based intermetallics, Intermetallics, 10 (3): 293-305, 2002.

[31] Wu, Y., Hagihara, K., Umakoshi, Y., Influence of Y-addition on the oxidation behavior of Al-rich γ-TiAl alloys, Intermetallics, 12 (5): 519-532, 2004.

[32] Huy, T.D., Fujiwara, H., Yoshida, R., Binh, D.T., Miyamoto, H., Microstructure and Mechanical Properties of TiAl3/Al2O3 in situ Composite by Combustion Process, Materials Transactions, 55 (7): 1091-1093, 2014.

[33] Fu, E., Rawlings, R., McShane, H., Reaction synthesis of titanium aluminides, Journal of materials science, 36 (23): 5537-5542, 2001.

[34] Mirjalili, M., Soltanieh, M., Matsuura, K., Ohno, M., On the kinetics of TiAl3 intermetallic layer formation in the titanium and aluminum diffusion couple, Intermetallics, 32 297-302, 2013.

[35] Feng, G.-J., Li, Z.-R., Liu, R.-H., Feng, S.-C., Effects of Joining Conditions on Microstructure and Mechanical Properties of Cf/Al Composites and TiAl Alloy Combustion Synthesis Joints, Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 28 (4): 405-413, 2015.

[36] Kartavykh, A.V., Asnis, E.A., Piskun, N.V., Statkevich, I.I., Gorshenkov, M.V., Tcherdyntsev, V.V., Lanthanum hexaboride as advanced structural refiner/getter in TiAl-based refractory intermetallics, Journal of Alloys and Compounds, 588 122-126, 2014.

[37] Westbrook, J.H., Fleicher, R.L., Intermetallic Compounds: Structural Applications of Intermetallic Compounds, 2000.

[38] Sha, W., Malinov, S., Titanium alloys: Modelling of microstructure, properties and applications: Elsevier, 2009.

[39] Perez-Prado, M.T., Kassner, M.E., Creep of Intermetallics, 189-232, 2015.

[40] Djanarthany, S., Viala, J.-C., Bouix, J., An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti 3 Al and TiAl, Materials Chemistry and Physics, 72 (3): 301-319, 2001.

[41] Volume 3, A.H., Alloy phase diagrams, ASM international, 1992.

[42] Duan, Y.H., Sun, Y., Lu, L., Thermodynamic properties and thermal conductivities of TiAl3-type intermetallics in Al–Pt–Ti system, Computational Materials Science, 68 229-233, 2013.

[43] Rohatgi, A., Harach, D.J., Vecchio, K.S., Harvey, K.P., Resistance-curve and fracture behavior of Ti–Al 3 Ti metallic–intermetallic laminate (MIL) composites, Acta Materialia, 51 (10): 2933-2957, 2003.

[44] Price, R.D., Jiang, F., Kulin, R.M., Vecchio, K.S., Effects of ductile phase volume fraction on the mechanical properties of Ti–Al3Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites, Materials Science and Engineering: A, 528 (7-8): 3134-3146, 2011.

[45] Peng, L.M., Li, H., Wang, J.H., Processing and mechanical behavior of laminated titanium–titanium tri-aluminide (Ti–Al3Ti) composites, Materials Science and Engineering: A, 406 (1-2): 309-318, 2005.

[46] Bataev, I.A., Bataev, A.A., Mali, V.I., Pavliukova, D.V., Structural and mechanical properties of metallic–intermetallic laminate composites produced by explosive welding and annealing, Materials & Design, 35 225-234, 2012.

[47] Westbrook, J.H., Fleicher, R.L., Intermetallic Compounds: Basic Mechanical Properties and Lattice Defects of Intermetallic Compounds, 2000.

[48] Güleç, S., Çakmakkaya, M., Demir Esaslı İntermetalik Malzemelere Paslanmaz Çelik, Çelik ve Alüminyum Saplamaların Kondansatör Deşarjlı Saplama Kaynağı ile Birleştirilmesi, 2013.

[49] Kuc, D., Niewielski, G., Jabłońska, M., Bednarczyk, I., Deformability and recrystallisation of Fe-Al intermetallic phase-base alloy, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 20 (s 143): 146, 2006.

[50] Enayati, M., Salehi, M., Formation mechanism of Fe3Al and FeAl intermetallic compounds during mechanical alloying, Journal of materials science, 40 (15): 3933-3938, 2005.

[51] Krasnowski, M., Kulik, T., Nanocrystalline FeAl intermetallic produced by mechanical alloying followed by hot-pressing consolidation, Intermetallics, 15 (2): 201-205, 2007.

[52] Martinez, M., Viguier, B., Maugis, P., Lacaze, J., Relation between composition, microstructure and oxidation in iron aluminides, Intermetallics, 14 (10-11): 1214-1220, 2006.

[53] Ergin, N.,Fe-Al İntermetalik Malzemenin Basınç destekli Hacim Yanma Sistemi İle Özelliklerinin Geliştirilmesi Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2007.

[54] McKamey, C., DeVan, J., Tortorelli, P., Sikka, V., A review of recent developments in Fe3Al-based alloys, Journal of Materials Research, 6 (08): 1779-1805, 1991.

[55] Prakash, U., Buckley, R.A., Jones, H., Sellars, C.M., Structure and properties of ordered intermetallics based on the Fe-Al system, ISIJ International, 31 (10): 1113-1126, 1991.

[56] Matsuura, K., Obara, Y., Kojima, K., Combustion synthesis of boride particle dispersed hard metal from elemental powders, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 27 (2): 376-381, 2009.

[57] Sundar, R.S., Deevi, S.C., High-temperature strength and creep resistance of FeAl, Materials Science and Engineering: A, 357 (1-2): 124-133, 2003.

[58] Özdemir, Ö., Ni-Al İntermetalik Malzemeler Ders Notu, 2006.

[59] Ozdemir, O., Zeytin, S., Bindal, C., Characterization of two-phase nickel aluminides produced by pressure-assisted combustion synthesis, Vacuum, 82 (3): 311-315, 2007.

[60] Ozdemir, O., Zeytin, S., Bindal, C., A study on NiAl produced by pressure-assisted combustion synthesis, Vacuum, 84 (4): 430-437, 2009.

[61] Ozdemir, O., Zeytin, S., Bindal, C., Characterization of NiAl with cobalt produced by combustion synthesis, Journal of Alloys and Compounds, 508 (1): 216-221, 2010.

[62] Ozdemir, O., Zeytin, S., Bindal, C., Tribological properties of Ni3Al produced by pressure-assisted volume combustion synthesis, Tribology International, 53 22-27, 2012.

[63] Xu, G.H., Zhang, K.F., Huang, Z.Q., The synthesis and characterization of ultrafine grain NiAl intermetallic, Advanced Powder Technology, 23 (3): 366-371, 2012.

[64] Morsi, K., Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials, Materials Science and Engineering: A, 299 (1): 1-15, 2001.

[65] Moshksar, M.M., Mirzaee, M., Formation of NiAl intermetallic by gradual and explosive exothermic reaction mechanism during ball milling, Intermetallics, 12 (12): 1361-1366, 2004.

[66] Matsuura, K., Kitamutra, T., Kudoh, M., Microstructure and mechanical properties of NiAl intermetallic compound synthesized by reactive sintering under pressure, Journal of materials processing technology, 63 (1): 298-302, 1997.

[67] Işık, *F.M.*,Titanyum Alüminat İntermetalik Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 2007.

[68] Minay, E.J., Rawlings, R.D., McShane, H.B., Hot extrusion reaction synthesis of nickel, titanium and iron aluminides, Journal of Materials Processing Technology, 153-154 630-636, 2004.

[69] Cheng, T., McLean, M., Hot extrusion reaction synthesis: Simultaneous synthesis and forming from elemental powders, Materials Letters, 29 (1): 91-99, 1996.

[70] Morsi, K., McShane, H., McLean, M., Processing defects in hot extrusion reaction synthesis, Materials Science and Engineering: A, 290 (1): 39-45, 2000.

[71] Rizaneh, S., Borhani, G.H., Tavoosi, M., Synthesis and characterization of Al (Al2O3–TiB2/Fe) nanocomposite by means of mechanical alloying and hot extrusion processes, Advanced Powder Technology, 25 (6): 1693-1698, 2014.

[72] Orrù, R., Licheri, R., Locci, A.M., Cincotti, A., Cao, G., Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, Materials Science and Engineering: R: Reports, 63 (4-6): 127-287, 2009.

[73] Morsi, K., Patel, V.V., Moon, K.S., Garay, J.E., Current-activated pressure-assisted sintering (CAPAS) and nanoindentation mapping of dual matrix composites, Journal of Materials Science, 43 (12): 4050-4056, 2008.

[74] Zhou, M., Rodrigo, D., Cheng, Y.-B., Effects of the electric current on conductive Si3N4/TiN composites in spark plasma sintering, Journal of Alloys and Compounds, 547 51-58, 2013.

[75] Grasso, S., Sakka, Y., Maizza, G., Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008, Science and Technology of Advanced Materials, 10 (5): 053001, 2009.

[76] Grigoryev, E., High voltage electric discharge consolidation of tungsten carbide-cobalt powder: INTECH Open Access Publisher, 2011.

[77] Weintraub, G., Rush, H., Process and apparatus for sintering refractory materials, 1913.

[78] Hoyt, S.L., Hard metal composition and method of making the same, 1932.

[79] Gilson, E.G., Hard-metal composition and method of making the same, 1930.

[80] Gillett, H.W., Dayton, R.W., Method for producing metallic material, 1939.

[81] Ross Walther, F., Method and apparatus for making solid objects from metal powder, 1945.

[82] Inoue, K., Apparatus for electrically sintering discrete bodies, 1966.

[83] Inoue, K., Electric-discharge sintering, 1966.

[84] Inoue, K., Method of electrically sintering discrete bodies, 1967.

[85] Tokita, M., Method and system for automatic electrical sintering, 2002.

[86] Wang, X., Casolco, S.R., Xu, G., Garay, J.E., Finite element modeling of electric current-activated sintering: The effect of coupled electrical potential, temperature and stress, Acta Materialia, 55 (10): 3611-3622, 2007.

[87] Garay, J., Current-activated, pressure-assisted densification of materials, Annual review of materials research, 40 445-468, 2010.

[88] McWilliams, B., Zavaliangos, A., Cho, K.C., Dowding, R.J., The modeling of electric-current-assisted sintering to produce bulk nanocrystalline tungsten, Jom, 58 (4): 67-71, 2006.

[89] Zhou, Z.J., Kwon, Y.S., Fabrication of W–Cu composite by resistance sintering under ultra-high pressure, Journal of Materials Processing Technology, 168 (1): 107-111, 2005.

[90] Chien, A.-T., Cho, S., Joshi, Y., Kumar, S., Electrical conductivity and Joule heating of polyacrylonitrile/carbon nanotube composite fibers, Polymer, 55 (26): 6896-6905, 2014.

[91] Liu, T.J.-C., Joule heating behaviors around through crack emanating from circular hole under electric load, Engineering Fracture Mechanics, 123 2-20, 2014.

[92] Dey, M., Joo, S.W., Joule heating induced interfacial instabilities in free-surface electro-osmotic flows, International Journal of Heat and Mass Transfer, 87 295-302, 2015.

[93] Ge, Z., Wang, W., Yang, C., Rapid concentration of deoxyribonucleic acid via Joule heating induced temperature gradient focusing in poly-dimethylsiloxane microfluidic channel, Anal Chim Acta, 858 91-7, Feb 9 2015.

[94] Olevsky, E., Aleksandrova, E., Ilyina, A., Dudina, D., Novoselov, A., Pelve, K., *et al.*, Outside Mainstream Electronic Databases: Review of Studies Conducted in the USSR and Post-Soviet Countries on Electric Current-Assisted Consolidation of Powder Materials, Materials, 6 (10): 4375-4440, 2013.

[95] Song, Z., Kishimoto, S., Shinya, N., A Novel Pulse-Current-Assisted Sintering Method for Fabrication of Metallic Cellular Structures, Advanced Engineering Materials, 6 (4): 211-214, 2004.

[96] Locci, A.M., Cincotti, A., Todde, S., Orrù, R., Cao, G., A methodology to investigate the intrinsic effect of the pulsed electric current during the spark plasma sintering of electrically conductive powders, Science and Technology of Advanced Materials, 11 (4): 045005, 2010.

[97] Groza, J.R., Zavaliangos, A., Sintering activation by external electrical field, Materials Science and Engineering: A, 287 (2): 171-177, 2000.

[98] Alp, T., Al-Hassani, S., Johnson, W., The electrical discharge compaction of powder: mechanics and material structure, Journal of Engineering Materials and Technology, 107 (3): 186-194, 1985.

[99] An, Y.B., Oh, N.H., Chun, Y.W., Kim, Y.H., Kim, D.K., Park, J.S., *et al.*, Mechanical properties of environmental-electro-discharge-sintered porous Ti implants, Materials Letters, 59 (17): 2178-2182, 2005.

[100] Kim, Y.H., Cho, Y.J., Lee, C.M., Kim, S.J., Lee, N.S., Kim, K.B., *et al.*, Self-assembled microporous Ti–6Al–4V implant compacts induced by electro-discharge-sintering, Scripta Materialia, 56 (6): 449-451, 2007.

[101] Wu, X.Y., Zhang, W., Li, D.X., Guo, J.D., Microstructure of WC in WC–Co cemented carbides consolidated by electric discharge, Materials Science and Technology, 23 (5): 627-629, 2007.

[102] Okazaki, K., Electro-discharge consolidation applied to nanocrystalline and RSP/MA powders, Materials Science and Engineering: A, 287 (2): 189-197, 2000.

[103] Rajagopalan, P., Desai, S., Kalghatgi, R., Krishnan, T., Bose, D., Studies on the electric discharge compaction of metal powders, Materials Science and Engineering: A, 280 (2): 289-293, 2000.

[104] Clyens, S., Al-Hassani, S., Johnson, W., The compaction of powder metallurgy bars using high voltage electrical discharges, International journal of mechanical sciences, 18 (1): 37-40, 1976.

[105] Xie, G., Ohashi, O., Yamaguchi, N., Wang, A., Effect of surface oxide films on the properties of pulse electric-current sintered metal powders, Metallurgical and Materials Transactions A, 34 (11): 2655-2661, 2003.

[106] Anderson, K., Groza, J., Fendorf, M., Echer, C., Surface oxide debonding in field assisted powder sintering, Materials Science and Engineering: A, 270 (2): 278-282, 1999.

[107] Fujita, K., Makino, A., Inoue, A., Hard magnetic alloy having supercooled liquid region, sintered or cast product thereof or stepping motor and speaker using the alloy, 2001.

[108] Groza, J.R., Kodash, V., Methods for production of FGM net shaped body for various applications, 2008.

[109] Layens, C., Peters, M., Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications: Wiley-VCH, 2003.

[110] Wagner, C., Formation of composite scales consisting of oxides of different metals, Journal of the Electrochemical Society, 103 (11): 627-633, 1956.

[111] Gao, W.a.L., Zhengwei Developments in High Temperature Corrosion. England: Woodhead Publishing, 2008.

[112] http://www.goodfellow.com, Erişim Tarihi: 25.08.2015.

[113] Jeffers, E.A., Reaction Synthesis of Titanium Aluminide/Titanium Diboride in-Situ Composites, 2006.

[114] İpek, M.,İki Farklı Yolla Üretilmiş Alumina-Zirkonya Kompozitlerin Sinterleme ve Kırılma Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, 2005.

[115] Ercenk, E., Sen, U., Yilmaz, S., The effect of bond coat composition on oxidation behavior of basalt base glass and glass–ceramics, Surface and Coatings Technology, 232 703-709, 2013.

[116] Ercenk, E., Sen, U., Yilmaz, S., The erosive wear behavior of basalt based glass and glass–ceramic coatings, Tribology International, 52 94-100, 2012.

[117] Demirkiran, A.S., Yilmaz, S., Sen, U., Fracture toughness of glass-ceramics produced from power plant fly ash, Journal of Ceramic Processing Research, 14 (1): 51-55, 2013.

[118] Deng, X., Chawla, N., Chawla, K.K., Koopman, M., Deformation behavior of (Cu, Ag)–Sn intermetallics by nanoindentation, Acta Materialia, 52 (14): 4291-4303, 2004.

[119] Fischer-Cripps, A.C., Nanoindentation Testing, 21-37, 2011.

[120] Deng, X., Koopman, M., Chawla, N., Chawla, K.K., Young's modulus of (Cu, Ag)–Sn intermetallics measured by nanoindentation, Materials Science and Engineering: A, 364 (1-2): 240-243, 2004.

[121] Auvray, C., Arnold, G., Armand, G., Experimental study of elastic properties of different constituents of partially saturated argillite using nano-indentation tests, Engineering Geology, 2015.

[122] Sienkiewicz, J., Kuroda, S., Molak, R.M., Murakami, H., Araki, H., Takamori, S., *et al.*, Fabrication of TiAl intermetallic phases by heat treatment of warm sprayed metal precursors, Intermetallics, 49 57-64, 2014.

[123] Wang, T., Liu, R., Zhu, M., Zhang, J., Activation energy of self-heating process Studied by DSC, Journal of thermal analysis and calorimetry, 70 (2): 507-519, 2002.

[124] Hebda, J., Chang, W., "Niobium alloys and high temperature applications," in *Proceedings of the International Symposium Niobium*, 2001.

[125] Gemelli, E., Camargo, N., Oxidation kinetics of commercially pure titanium, Matéria (Rio de Janeiro), 12 (3): 525-531, 2007.

[126] TA Instruments, Thermal Analysis Application Brief Detection of Beta Transus in Titanium Alloys by Differential Thermal Analysis (DTA), Number TA-131.

[127] Miklaszewski, A., Effect of starting material character and its sintering temperature on microstructure and mechanical properties of super hard Ti/TiB metal matrix composites, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 53 56-60, 2015.

[128] Wu, H., Fan, G.H., Cui, X.P., Geng, L., Qin, S.H., Huang, M., A novel approach to accelerate the reaction between Ti and Al, Micron, 56 49-53, Jan 2014.

[129] Zhang, Z.-h., Shen, X.-b., Wang, F.-c., Wei, S., Li, S.-k., Cai, H.-n., Microstructure characteristics and mechanical properties of TiB/Ti-1.5Fe-2.25Mo composites synthesized in situ using SPS process, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23 (9): 2598-2604, 2013.

[130] Wang, T., Zhang, J., Thermoanalytical and metallographical investigations on the synthesis of TiAl3 from elementary powders, Materials Chemistry and Physics, 99 (1): 20-25, 2006.

[131] Chen, W., Xiao, H., Fu, Z., Fang, S., Zhu, D., Reactive hot pressing and mechanical properties of TiAl3/Ti3AlC2/Al2O3 in situ composite, Materials & Design, 49 929-934, 2013.

[132] Poon, B.,A Critical Appraisal Of Nanoindentation With Application to Elastic-Plastic Solids and Soft Materials Doctorate Thesis, Institute Of Natural Sciences, California Institute of Technology

[133] Frutos, E., Morris, D.G., Muñoz-Morris, M.A., Evaluation of elastic modulus and hardness of Fe–Al base intermetallics by nano-indentation techniques, Intermetallics, 38 1-3, 2013.

[134] Totten, D., Mackenzie, S., Handbook of Aluminum vol. 2, Alloy Production and Materials Manufacturing: Markel, Decker, 2003.

[135] Gorsse, S., Le Petitcorps, Y., Matar, S., Rebillat, F., Investigation of the Young's modulus of TiB needles in situ produced in titanium matrix composite, Materials Science and Engineering: A, 340 (1): 80-87, 2003.

[136] http://www.webelements.com/niobium/physics.html, Erişim Tarihi: 15.09.2015.

[137] https://en.wikipedia.org/wiki/Niobium, Erişim Tarihi: 15.09.2015.

[138] Xu, F., Ding, Y.H., Deng, X.H., Zhang, P., Long, Z.L., Indentation size effects in the nano- and micro-hardness of a Fe-based bulk metallic glass, Physica B: Condensed Matter, 450 84-89, 2014.

[139] Chen, D., Chen, Z., Wu, Y., Wang, M., Ma, N., Wang, H., First-principles study of mechanical and electronic properties of TiB compound under pressure, Intermetallics, 52 64-71, 2014.

[140] Miklaszewski, A., Jurczyk, M.U., Jurczyk, K., Jurczyk, M., Plasma surface modification of titanium by TiB precipitation for biomedical applications, Surface and Coatings Technology, 206 (2-3): 330-337, 2011.

[141] Özdemir, Ö.,Basınç Destekli Yanma Sentezi İle Üretilen Ni-Al İntermetalik Malzemelere Kobalt İlavesinin Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, 2004.

[142] ASM Handbook Corrosion, Volume 13 1992.

[143] http://www.metaltermo.itu.edu.tr, Erişim Tarihi: 25.08.2015.

[144] Chyrkin, A.,Oxidation-Induced Phase Transformations and Lifetime Limits of Chromia-Forming Nickel-Base Alloy 625, Master Thesis, Rwth Aachen University, 2011.

[145] Van Vlack, L.H., Malzeme Bilimine Giriş: Birsen Yayınevi, 1990.

[146] Cui, X., Fan, G., Geng, L., Wang, Y., Huang, L., Peng, H.-X., Growth kinetics of TiAl3 layer in multi-laminated Ti–(TiB2/Al) composite sheets during annealing treatment, Materials Science and Engineering: A, 539 337-343, 2012.

[147] Ramos, A.S., Vieira, M.T., Kinetics of the thin films transformation Ti/Al multilayer→γ-TiAl, Surface and Coatings Technology, 200 (1-4): 326-329, 2005.

[148] Yang, W.S., Xiu, Z.Y., Wang, X., Liu, Y.M., Chen, G.Q., Wu, G.H., Microstructure evolution and oxidation behaviour of Tif/TiAl3 composites, Materials & Design, 32 (1): 207-216, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Tuba YENER, 1984 yılında Balıkesir'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2006 senesinde Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinden mezun olup, aynı bölümde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansını tamamladı. 2008 yılında başladığı doktora eğitimine 2011-2012 seneleri arasında kayıt dondurarak ara verdi. 2014 yaz döneminde Dortmund Teknik Üniversitesi'nde üç ay süresince misafir araştırmacı olarak görev yaptı. Halen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme mühendisliğinde araştırma görevlisi olarak görev yapan Tuba YENER evli ve bir çocuk annesidir.