

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**IN-SITU METAL MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Melih KOÇYİĞİT

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2023

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**IN-SITU METAL MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Melih KOÇYİĞİT

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

IN-SITU METAL MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

Melih KOÇYİĞİT
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

Bu tez
Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FDK-
2021-5762 nolu proje ile desteklenmiştir.

OCAK 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

IN-SITU METAL MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

Melih KOÇYİĞİT
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

Bu tez 03/01/2023 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hasan Erdem ÇAMURLU
Prof. Dr. Niyazi Uğur KOÇKAL
Prof. Dr. Gürkan ALTAN
Prof. Dr. Harun MİNDİVAN
Dr. Öğr. Üyesi Hatice VAROL ÖZKAVAK

ÖZET

IN-SITU METAL MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Melih KOÇYİĞİT

Doktora Tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan Erdem ÇAMURLU

Ocak 2023; 179 sayfa

In-situ metal matrisli kompozitler (MMK) sahip oldukları sünek matris ve sert seramik takviye fazları sebebiyle yüksek aşınma direnci, mukavemet ve sertlik özellikleri göstermektedirler. Bu özellikler MMK'ların havacılık, uzay ve imalat sanayisinde geniş kullanım alanları bulmasını sağlamaktadır. Bu tez çalışması kapsamında Fe-Ti-C, Fe-Ti-B ve Fe-Ti-B-C başlangıç toz karışımları kullanılarak, hacim yanma sentezi (HYS) ile sırasıyla Fe+TiC, Fe+TiB₂ ve Fe+TiC+TiB₂ in-situ metal matrisli kompozitlerin oluşumu incelenmiştir. Bu kompozitlerin oluşumu için karışımlar vakum indüksiyon fırını (VİF), tungsten inert gaz (TIG) torçu ve tel rezistanslı fırın (TRF) ile ısıtılmıştır. Tüm sistemlerde hacimce %15-90 takviye oranı aralığı incelenmiştir. Her sistemin reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için Fe-Ti, Fe-B, Fe-C, Ti-B, Ti-C ve Ti-B-C sistemleri de ayrıca incelenmiştir.

Sistemlerdeki reaksiyonların Gibbs serbest enerji değişimi ve adyabatik sıcaklık hesaplamaları yapılmıştır. Karakterizasyon için optik mikroskop, SEM incelemeleri, EDS, XRD analizleri, 3-nokta eğme ve mikrosertlik ölçümlerinden faydalanılmıştır. Böylelikle incelenen sistemlerin ateşleme, reaksiyon mekanizması ve farklı ısıtma yöntemlerine göre mikroyapı ve mikrosertlik özellikleri belirlenmiştir. VİF ve TIG numunelerinde HYS ile TiC veya TiB₂ takviye partikül oluşumu meydana gelirken, TRF numunelerinde HYS gerçekleşmemiş ve takviye partikül oluşumu sınırlı düzeyde kalmıştır. TRF numunelerinde reaksiyonların tamamlanabilmesi için uygulanan ısıtma sıcaklığı olan 1200°C'den daha yüksek sıcaklıklar gerektiği anlaşılmıştır.

Karakterizasyon sonuçlarına göre, Fe-Ti-C sisteminde ateşleme ve Ti-C arasındaki ekzotermik reaksiyonun FeTi+Ti ötektik sıvısı aracılığıyla gerçekleştiği düşünülmüştür. Fe-Ti-B ve Fe-Ti-B-C sistemlerinin ateşleme sıcaklığının Fe-B ve Ti-B sistemlerinininki ile benzer olduğu ve bu sistemlerde, Fe-B veya Ti-B arasındaki reaksiyonların ateşlemede etkili olduğu değerlendirilmiştir. Fe-Ti-C sistemindeki %50 ve üzerinde takviye fazı içeren numunelerde C kaybı sebebiyle, TiC oluşumundan artan Ti ile Fe arasında reaksiyon meydana geldiği anlaşılmıştır. Başlangıç C miktarı artırılarak bu numunelerin matrisinin tek faz Fe olması sağlanmıştır. Fe₂Ti ve Fe₃C'nin, Fe-TiC kompozitlerin oluşumunda gerekli ara ürünler olmadığı gösterilmiştir.

Artan takviye fazı ile, tüm sistemlerde kompozitlerin mikrosertliğinin ve oluşan partikül boyutunun arttığı görülmüştür. Mikrosertlik değerleri %30-90 takviye oranı içeren VİF numunelerinde Fe-TiC kompozitleri için ~305-1268 HV_{0,2}, Fe-TiB₂ kompozitleri için ~390-2166 HV_{0,2} ve Fe-TiC-2TiB₂ kompozitleri için ~274-2074 HV_{0,2}

aralığında ölçülmüştür. Partikül boyutları ise Fe-TiC ve Fe-TiB₂ kompozitlerinde sırasıyla ~0,68µm-3,18µm ve ~0,21-3,37µm aralığında değişmektedir. TIG torçu ile ısıtılarak üretilen numunelerde her iki seride de partikül boyutları VİF numunelerinden büyük olmuştur. Fe-Ti-C ve Fe-Ti-B sistemleri için görece ince taneli partiküllere sahip VİF numunelerinin mikrosertlik değerleri TIG ile üretilen iri taneli numunelerinkine kıyasla yüksektir.

Bu çalışmada, VİF ve TİG ile ısıtma uygulanarak, seçilen sistemlerde in-sitü MMK'ları oluşumunun sağlandığı gösterilmiştir. TIG sisteminin bu uygulama için çok daha pratik olduğu önerilmiştir.

ANAHTAR KELİMELE: Hacim yanma sentezi, İn-sitü metal matrisli kompozit, Fe-matrisli kompozit, TiC, TiB₂

JÜRİ: Prof. Dr. Hasan Erdem ÇAMURLU

Prof. Dr. Niyazi Uğur KOÇKAL

Prof. Dr. Gürkan ALTAN

Prof. Dr. Harun MİNDİVAN

Dr. Öğr. Üyesi Hatice VAROL ÖZKAVAK

ABSTRACT

FABRICATION AND CHARACTERISATION OF IN-SITU METAL MATRIX COMPOSITES

Melih KOÇYİĞİT

PhD Thesis in Mechanical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hasan Erdem ÇAMURLU

January 2023; 179 pages

Thanks to their ductile matrix and hard ceramic reinforcement phases, metal matrix composites exhibit properties such as high abrasion resistance, strength and hardness. These properties provide MMC's to be used in wide range in aviation, space and manufacturing industries. Within the scope of the thesis, formation of in-situ Fe-TiC, Fe-TiB₂ and Fe-TiC-2TiB₂ metal matrix composites via volume combustion synthesis (VCS) were investigated with using Fe-Ti-C, Fe-Ti-B and Fe-Ti-B-C starting powder mixtures respectively. The reactant mixtures were heated via different heating sources/procedures (Vacuum induction furnace (VIF), TIG torch (TIG), Tube type furnace (TTF)) for the formation of the composites. Vol. % 15-90 reinforcement phase were investigated for all systems. In order to understand reaction mechanisms of the all systems better, Fe-Ti, Fe-B, Fe-C, Ti-B, Ti-C and Ti-B-C systems were also investigated.

Gibbs free energy and adiabatic temperature calculations of the reactions in the systems were made. Optical microscope, SEM examinations, EDS and XRD analyses, microhardness and three-point bending measurements were used for characterisation. Thus, ignition, reaction mechanism of the investigated systems and microstructure and microhardness properties according to different heating methods were determined. While particle formation was occurred in the VIF and TIG samples via VCS, there was no VCS in TTF samples and particle formation was limited. It was understood that more than 1200°C which is applied heating temperature was required for the formation of the particles via VCS in TTF samples.

According to the characterisation results, it was considered that ignition and the exothermic reaction between T and C in the Fe-Ti-C system was occurred via FeTi+Fe eutectic liquid. I was considered that the ignition and reaction mechanisms of Fe-Ti-B and Fe-Ti-B-C systems were similar to Fe-B and Ti-B systems and reactions between Fe-B and T-B play role in the ignition of these systems. It was understood that due to the C loss, a reaction was occurred between Fe and Ti which was remained from TiC formation. Single Fe phase was provided in the samples via increasing starting amount of C. It was shown that Fe₂Ti and Fe₃C are not necessary side products in occurring of the Fe-TiC composites.

It was seen that microhardness and particle sizes of the composites were increased with a rise in the reinforcement amount. Microhardness values of the VIF samples were measured between ~305-1268 HV_{0,2} for Fe-TiC composites, ~390-2166 HV_{0,2} for Fe-TiB₂ composites and ~274-2074 HV_{0,2} for Fe-TiC-TiB₂ composites. Particle sizes on the other

hand, is between $\sim 0,68\mu\text{m}$ - $3,18\mu\text{m}$ and $\sim 0,21$ - $3,37\mu\text{m}$ for the Fe-TiC and Fe-TiB₂ composites respectively. The particle sizes of the samples that were heated via TIG torch were higher than the samples which were heated by VIF. The microhardness values of the VIF samples that have relatively thinner particles is higher than the TIG produced samples which have coarser particles for the Fe-Ti-C and Fe-Ti-B systems.

It was shown that providing the production of in-situ MMCs in the selected systems via applying VIF and TIG heating in this work. It was suggested that TIG heating is a much more practical method for this application.

KEYWORDS: Fe-matrix composite, in-situ metal matrix composite, TiB₂, TiC, volume combustion synthesis

COMMITTEE: Prof. Dr. Hasan Erdem ÇAMURLU

Prof. Dr. Niyazi Uğur KOÇKAL

Prof. Dr. Gürkan ALTAN

Prof. Dr. Harun MİNDİVAN

Asst. Prof. Dr. Hatice VAROL ÖZKAVAK

ÖNSÖZ

Sunulan bu tez kapsamında elde edilen bulguların sonraki çalışmalara yol göstermesi dileğiyle,

Başta bilgisini ve emeğini esirgemeyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. H. Erdem ÇAMURLU'ya,

Pek sevgili anne ve babama,

Tüm süreçlerde yanımda olan ve bir an olsun yokluğunu hissettirmeyen eşime,

En içten sevgi, saygı ve teşekkürlerimle...



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Metal Matrisli Kompozitler	3
2.2. Metal Matrisli Kompozitlerin In-situ Üretim Yöntemleri.....	4
2.2.1. Yanma Sentezi (YS)	6
2.2.2. Ekzotermik Dağılım (XD)	9
2.2.3. Sıcak Pres (SP) – Reaktif Sıcak Pres (RSP)	10
2.2.4. Yanma Destekli Döküm (YDD)	10
2.2.5. Direkt Reaksiyon Sentezi (DRS)	11
2.2.6. Flux Destekli Sentez	11
2.2.7. Reaktif Basıncsız Süzdürme (RBS).....	12
2.2.8. Doğrudan metal/eriyik oksidasyonu (DIMOX).....	12
2.2.9. Hızlı Katılaştırma (HK)	13
2.2.10. Reaktif Sıkıştırılmalı Döküm (RSD).....	13
2.2.11. Tungsten Inert Gas (TIG) Kaplama	13
2.2.12. Lazer Kaplama (LC)	16

2.2.13. Karıştırılmalı Döküm (SC).....	17
2.2.14. Sürtünme Karıştırma İşlemi (SFP)	18
2.2.15 Mekanik Alaşımlama (MA).....	18
2.2.16. Eklemeli İmalat (AM).....	19
2.2.17. Kıvılcım Plazma Sinterleme (SPS).....	21
2.3. Fe-Ti -C Sistemi ile In-situ Fe-TiC Metal Matrisli Kompozit Üretimi	22
2.4. Fe-Ti -B Sistemi ile In-situ Fe-TiB ₂ Metal Matrisli Kompozit Üretimi	30
2.5. Fe-Ti -B - C Sistemi ile In-situ Fe-TiB ₂ -TiC Metal Matrisli Kompozit Üretimi	38
3. MATERYAL VE METOT	42
3.1. Teorik Hesaplamalar	42
3.1.1. Gibbs serbest enerji değeri hesabı.....	43
3.1.2. Adyabatik sıcaklık hesabı	43
3.2. Üretilmesi hedeflenen kompozitler ve takviye oranları	45
3.2.1. Fe-Ti-C Sistemi.....	45
3.2.2. Fe-Ti-B sistemi	47
3.2.3. Fe-Ti-B-C sistemi	49
3.3. Başlangıç karışımlarındaki bileşenlerin miktarlarının hesabı	50
3.4. Numunelerin Hazırlanması.....	51
3.4.1. Kullanılan başlangıç tozları	51
3.4.2. Başlangıç toz karışımlarının şekillendirilmesi.....	51
3.5. Isıtma işlemleri ve prosedürleri	52
3.5.1. Vakum indüksiyon fırını (VİF).....	53
3.5.2. Tungsten İnert Gaz Torçu (TİG).....	54
3.5.3. Tel rezistanslı fırın (TRF).....	55
3.6. Karakterizasyon.....	56

3.6.1. Bakalite alma ve parlatma.....	56
3.6.2. Çözündürme ve Ayırma.....	57
3.6.3. Mikroyapı İncelemeleri.....	58
3.6.3.1. Optik mikroskop incelemeleri.....	58
3.6.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri	58
3.6.3.3. Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS) Analizleri	60
3.6.4. X ışını kırınımı (XRD) Analizleri.....	61
3.7. Yoğunluk Hesaplamaları	62
3.8. Mekanik Testler.....	63
3.8.1. Mikrosertlik testleri.....	63
3.8.2. 3 nokta eğme testleri	64
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	67
4.1. Fe-Ti-C Sistemi	67
4.1.1. Termodinamik hesaplamalar.....	67
4.1.1.1. Gibbs serbest enerji hesapları.....	68
4.1.1.2. Adyabatik sıcaklıklar	69
4.1.2. Ateşleme ve yanma sentezi sıcaklıkları	70
4.1.3. Mikroyapı incelemeleri.....	72
4.1.3.1. İndüksiyon fırınında ateşleme ile üretilen parçaların mikroyapısı.....	73
4.1.3.2. TIG ısı kaynağı ile üretilen FTC serisi numunelerin mikroyapısı	90
4.1.3.3. Reaktif sinterleme ile üretilen FTC serisi numunelerin mikroyapısı	92
4.1.4. Üç nokta eğme testleri (Reaktif sinterleme numuneleri için)	95
4.1.5. Fe-Ti-C sisteminde reaksiyon mekanizması.....	97
4.1.5.1. Fe ₃ C'nin rolü.....	100
4.1.5.2. Fe ₂ Ti'nin rolü	101

4.1.6. TiC partikül boyutları	101
4.1.7. Mikrosertlik ölçümleri	104
4.1.7.1. Artırılmış C'lu numunelerin mikrosertlik testleri	106
4.2. Fe-Ti-B Sistemi	108
4.2.1. Termodinamik hesaplamalar.....	108
4.2.1.1. Gibbs serbest enerji hesapları.....	108
4.2.1.2. Adyabatik sıcaklıklar	110
4.2.2. Ateşleme ve yanma sentezi sıcaklıkları	110
4.2.3. Mikroyapı incelemeleri.....	112
4.2.3.1. İndüksiyon fırınında ateşleme ile üretilen parçaların mikroyapısı.....	114
4.2.3.2. TIG ısı kaynağı ile üretilen numuneler	125
4.2.3.3. Reaktif sinterleme ile üretilen numuneler	128
4.2.4. Üç nokta eğme testleri (Reaktif sinterleme numuneleri için)	131
4.2.5. Fe-Ti-B sisteminde reaksiyon mekanizması.....	133
4.2.6. TiB ₂ partikül boyutları	134
4.2.7. Mikrosertlik ölçümleri	137
4.3. Fe-Ti-B-C Sistemi	139
4.3.1. Termodinamik hesaplamalar.....	139
4.3.1.1. Gibbs serbest enerji hesaplamaları.....	139
4.3.1.2. Adyabatik sıcaklıklar	141
4.3.2. Ateşleme ve yanma sentezi sıcaklıkları	142
4.3.3. Mikroyapı incelemeleri.....	143
4.3.3.1. İndüksiyon fırınında ateşleme ile üretilen parçaların mikroyapısı.....	145
4.3.3.2. TIG ısıtma kaynağı ile üretilen FTBC serisi numunelerin mikroyapı incelemeleri	153

4.3.3.3. Reaktif Sinterleme ile üretilen FTBC serisi numunelerin mikroyapısı.	156
4.3.4. Üç nokta eğme testleri (Reaktif sinterleme numuneleri için)	159
4.3.5. Fe-Ti-B-C sisteminde reaksiyon mekanizması.....	160
4.3.6. TiC ve TiB ₂ partikül boyutları	162
5. SONUÇLAR	167
6. KAYNAKLAR	171
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Doktora tezi olarak sunduğum “In-situ Metal Matrisli Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

03/01/2023

Melih Koçyiğit

İmza

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

m	: metre
cm	: santimetre
mm	: milimetre
g	: gram
kg	: kilogram
eV	: elektron volt
ekV	: elektron kilovolt
cm ³	: santimetreküp
mm ²	: milimetrekaire
mm ³	: milimetreküp
HV	: Sertlik Vickers
MPa	: Mega paskal
GPa	: Gigapaskal
°C	: santigrat derece
A	: amper
δ	: sehim
ϵ	: % birim şekil değiştirme/gerinim
σ	: Gerilim/eğilme dayanımı
μm	: mikrometre
C _p	: ısı kapasitesi
Q	: ısı
ρ	: yoğunluk
β	: beta
K	: kelvin

s : saniye
dk : dakika
N : newton
 T_{Ad} : adyabatik sıcaklık
 T_y : yanma sıcaklığı

Kısaltmalar

MMK : Metal matrisli kompozit
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramaları elektron mikroskobu)
XRD : X-ray Diffraction (X ışını kırınımı)
EDS : Energy dispersive spectroscopy (Enerji dağılımlı spektroskopi)
YS : Yanma sentezi
HYS : Hacim yanma sentezi
KİYSS: Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
TIG : Tungsten inert gaz
VİF : Vakum indüksiyon fırını
TRF : Tel rezistans fırın
OM : Optik mikroskop

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Metal matrisli kompozitlerde yer alan tipik takviye geometrilerinin şematik gösterimi (Srivatsan 1995).....	3
Şekil 2.2. Ex-situ ve In-Situ kompozit oluşum mekanizmalarının şematik gösterimi; a) Ex-Situ; b) In-Situ.....	4
Şekil 2.3. Kirkendall etkisinin şematik gösterimi (El Mel 2015)	5
Şekil 2.4. Ostwald olgunlaşmasının şematik gösterimi (Huo 2011).....	6
Şekil 2.5. YS modlarının şematik gösterimi; a) KİYSS; b) HYS (Mukasyan ve Dinka 2007).....	6
Şekil 2.6. İdeal katı yanmanın adyabatik yapısı (Merzhanov 1994).....	7
Şekil 2.7. XD yönteminin şematik gösterimi (Tjong ve Ma 2000)	9
Şekil 2.8. XD ile üretilen TiC partiküllerinin Fe matris içerisindeki dağılımı gösteren Fe-TiC kompozitine ait mikroyapı görüntüsü (Zhu 2013)	10
Şekil 2.9. YDD yönteminde Vakum indüksiyon eritme-döküm yönteminin şematik gösterimi (Li 2010).....	10
Şekil 2.10. In-Situ reaktif süzdürme işleminin şematik gösterimi (Chen ve Yao 2014)).....	12
Şekil 2.11. a) Toz püskürtme tekniğinin şematik gösterimi; b) Tel besleme tekniğinin şematik gösterimi; c) Önceden yerleştirilmiş toz yüzey işleme tekniğinin şematik gösterimi (Azwan 2019).....	14
Şekil 2.12. TIG kaplama ile üretilen TiC-TiB ₂ partikül takviyeli Ti-6Al-4V alaşımına ait SEM görüntüsü (Tijo vd. 2018a)	14
Şekil 2.13. Lazer kaplama metotları; a) Toz Besleme; b) Tel Besleme (Layens ve Bayer 2015)	16
Şekil 2.14. Karıştırmalı döküm mekanizması (Ramanathan 2019)	17
Şekil 2.15. Sürtünme karıştırma işleminin mekanizmasının şematik gösterimi (Sharma 2022).....	18
Şekil 2.16. Mekanik alaşımlama mekanizması ve kompozit oluşum evrelerinin şematik gösterimi (Chawla 2007)	19
Şekil 2.17. Elde edilen TiC partiküllerinin XRD verileri ve SEM görüntüleri (Popov, 2018).....	19

Şekil 2.18. Lazer Işını Eritme – Seçici Lazer Eritme Mekanizması (Fang 2022)	20
Şekil 2.20. Kıvılcım Plazma Sinterleme (SPS) Mekanizması (Tokita 2013).....	21
Şekil 2.21. Fe-Ti Faz Diyagramı (Zhou vd. 2010)	22
Şekil 2.23. a) KİYSS; b) Ani soğutmalı KİYSS (Fan 1999a)	24
Şekil 2.24. Fe-Ti-C karışımında ısıtma sırasında reaksiyona giren Ti partiküllerinin taramalı elektron mikroskopu görüntüleri; a) Yüzey katmanında başlayan reaksiyon; c) Reaksiyona girmiş son ürün (Fan 1999a).....	25
Şekil 2.25. Fe-TiC kompozitine ait XRD deseni (Fan 1999a).....	25
Şekil 2.26. In-situ TiC takviyeli AISI1020 çeliğine ait XRD deseni (Wang 2007)	26
Şekil 2.27. Fe-Ti ve Fe-Ti-C karışımlarından elde edilen ürünlere ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve XRD grafikleri; a) DSC b) XRD (Zhang 2011)	27
Şekil 2.28. Döküm yanma sentezi sistemi şematik gösterimi (Olejnik 2019)	29
Şekil 2.29. Döküm yanma sentezi ile üretilen Ağırlıkça % Fe içeren Fe-TiC kompozitine ait SEM görüntüsü (Olejnik 2019).....	29
Şekil 2.30. Fe-B denge diyagramı (Do 2015)	31
Şekil 2.31. KİYSS ile üretilen homojen olarak dağılmış TiB ₂ partikülleri (Lepakova 2000).	32
Şekil 2.32. Fe-TiB ₂ kompozitine ait mikroyapı görüntüsü (Wang vd. 2006).....	33
Şekil 2.33. KİYSS ile üretilen ağırlıkça farklı % Fe oranlarına sahip Fe-TiB ₂ numunesine ait SEM görüntüleri; a) %20 Fe-TiB ₂ ; b) %40 Fe-TiB ₂ ; c) %60 Fe-TiB ₂ ; d) %80 Fe-TiB ₂ (Fu 2003)	33
Şekil 2.34. Psüdo-sıcak izostatik pres deney düzeneği (Gai 2014)	34
Şekil 2.35. P-SİP ile Üretimi Fe-TiB ₂ kompozitlerine ait XRD desenleri (Gai 2014)	35
Şekil 2.36. Sıvı faz sinterleme ile üretilen Fe-TiB ₂ kompozitine ait SEM görüntüleri ve EDS analizi (Skalon 2019).....	36
Şekil 2.37. P-SİP/KİYSS ile üretilen in-situ Fe-TiB ₂ kompozitlerine ait XRD desenleri; a) TiB ₂ -25%Fe-xTi; b) 35%Fe-xTi-TiB ₂ (Zemniecka-Sylwester 2014)	37

Şekil 2.38. KİYSS ile üretilen Ağ. %70Fe/TiC-TiB ₂ kompozitine ait mikroyapı görüntüsü (Pugocheva 2021).....	40
Şekil 2.39. In-situ Q235/TiC-TiB ₂ kompozitine ait SEM görüntüsü Wang vd. (2008).....	40
Şekil 3.1. Adyabatik sıcaklıkların hesaplanışının diyagramlaştırılmış hali (Yi ve Moore 1990).....	45
Şekil 3.2. Deney numunelerinin başlangıç kompozisyonundan kullanılan tozların SEM görüntüleri; a) Fe, 5 kX; b) Ti 1 kX; c) B 100kX; d) C (grafit) 5 kX.....	51
Şekil 3.3. Ham pelet eldesinde kullanılan kalıplar; a) Vakum indüksiyon ve TIG torç numuneleri için kullanılan kalıp; b) Tel rezistans fırın numuneleri için kullanılan kalıp.....	52
Şekil 3.4. Sıkıştırılmış ham pelet örnekleri; a) VİF ve TIG; b) TRF.....	52
Şekil 3.5. VİF bileşenleri; a) Vakum indüksiyon fırını; b) Kullanılan pota	54
Şekil 3.6. TIG sistemi ve torçu	54
Şekil 3.7. VİF veya TIG ile elde edilen bir ürün	55
Şekil 3.8. Tel rezistans fırın	56
Şekil 3.9. TRF ile elde edilen bir ürün.....	56
Şekil 3.10. Bakalite alma ve parlatma için kullanılan cihazlar, a) Bakalit kalıba alma cihazı; b) Zımparalama/parlatma makinesi ve entegre numune döndürücü.....	57
Şekil 3.11. Partikülleri asit çözeltisinden ayırmada kullanılan santrifüj cihazı	57
Şekil 3.12. Optik Mikroskop.....	58
Şekil 3.13. SEM cihazının ana bileşenleri (Ul-hamid 2018)	59
Şekil 3.14. SEM cihazı	60
Şekil 3.15. Yüklenmiş elektron gönderilmesi sırasında saçılan X ışının şematik gösterimi (Ngo 1999)	60
Şekil 3.16 Bragg kanunu'nun görselleştirilmiş hali (Stanjek ve Hausler 2004).....	61
Şekil 3.17. FTC50 toz karışımına ait XRD deseni (1) Fe; (2) Ti; (3) C (grafit).....	62
Şekil 3.18. Vickers mikrosertlik testi şematik gösterimi; a) Elması uç açıları; b) Elmas ucun izi (Sugimoto ve Kawaguchi 1997).....	63

Şekil 3.19. Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı.....	64
Şekil 3.20. 3 nokta eğme testinin şematik gösterimi (Askeland 2003).....	64
Şekil 3.21. 3 nokta eğme cihazı	65
Şekil 4.2. FT(C) ve FTC serilerine ait adyabatik sıcaklık değerleri	70
Şekil 4.3. FT(C) ve FTC serilerinin ateşleme ve yanma sıcaklıkları.....	71
Şekil 4.4. Fe-Ti faz diyagramında ateşlenmeyen FT(C) ve FTC serisi numunelerin gösterimi (Zhou 2010)	72
Şekil 4.5. FT(C) serisinde ateşlenme gerçekleşmeyen numunelere ait SEM görüntüleri; a) FT(C)15 5kX; b) FT(C)20 5kX	75
Şekil 4.6. FT(C) 15'e ait XRD desenleri; (1) Fe	75
Şekil 4.7. FTC serisinde ateşlenme gerçekleşmeyen numunelere ait SEM ve OM görüntüleri; a) FTC5'e ait OM görüntüsü, 500X; b) FTC5'e ait SEM görüntüsü, 20kX; c) FTC15'e ait SEM görüntüsü, 2 kX; d) FTC15'e ait SEM görüntüsü, 20 kX; e) FTC25'e ait SEM görüntüsü, 2 kX; f) FTC25'e ait SEM görüntüsü, 20 kX.....	77
Şekil 4.8. FTC serisindeki bazı numunelere ait XRD desenleri; a) FTC5; b) FTC15; c) FTC25; (1) Fe; (2) TiC	77
Şekil 4.9. FT(C) serisinde ateşleme gerçekleşen numunelere ait mikroyapı görüntüleri; a) FT(C)25, SEM görüntüsü, 2kX; b) FT(C)25, SEM görüntüsü, 20 kX; c) FT(C)30, SEM görüntüsü 5kX; d) FT(C)30, SEM görüntüsü 10kX; e) FT(C)35, OM görüntüsü, 500 X	80
Şekil 4.10. FT(C)25'in XRD deseni; (1) Fe; (2); Fe ₂ Ti.....	80
Şekil 4.11. FTC30'a ait SEM görüntüleri; a) 5kX; b) 10kX	81
Şekil 4.12. FTC 35'e ait SEM görüntüleri (a) 2kX; (b) 20kX.....	82
Şekil 4.13. FTC35'e ait XRD deseni; (1) Fe; (2) TiC	82
Şekil 4.14. FTC50 ve FTC50-4'e ait SEM görüntüleri; a) FTC50, 5kX; b) FTC50, 10kX; c) FTC50-4, 5kX; d) FTC50-4, 10kX.....	85
Şekil 4.15. FTC serisindeki bazı numunelere ait XRD desenleri; a) Fe+Ti başlangıç toz karışımı (FTC50 bileşiminde); b) FTC50; c) FTC50-4; (1) Fe, (2) Ti; (3) TiC; (4) Fe ₂ Ti.....	85

Şekil 4.16. FTC70 ve FTC70-4'e ait SEM görüntüleri; a) FTC70, 5kX; b) FTC70, 10kX; c) FTC70-4, 5kX; d) FTC70-4, 10kX.....	87
Şekil 4.17. FTC70 ve FTC70-4'e ait XRD deseni; a) FTC70, b) FTC70-4; (1) Fe; (2) TiC; (3) Fe ₂ Ti	87
Şekil 4.18. FTC90 ve FTC90-4'e ait SEM görüntüleri; a) FTC90, 5kX; b) FTC90, 10kX; c) FTC90-4, 5kX; d) FTC90-4, 10kX.....	89
Şekil 4.19. FTC serisindeki C artırımını gerçekleştiren numunelerin XRD Desenleri a) Fe+Ti başlangıç toz karışımı (FTC50 bileşiminde); b) FTC90, (c) FTC90-4 ve (d)FFTC90-10; (1) Fe, (2) Ti, (3) FeTi, (4) Fe ₂ Ti, (5) TiC	89
Şekil.4.20. KFTC30-50-70-90 numunelerine ait SEM görüntüleri; a) KFTC30, 5kX; b) KFTC30, 10kX; c) KFTC50, 5kX; d) KFTC50, 10kX; e) KFTC70, 5kX; f) KFTC70, 10kX; g) KFTC90, 5kX; h) KFTC90, 10kX.....	92
Şekil 4.21. RFTC30-50-70 numunelerine ait SEM görüntüleri; (a) RFTC30, 5kX; (b) RFTC30, 10kX; (c) RFTC50, 5kX; (d) RFTC50, 10kX; (e) RFTC70, 5kX; (f) RFTC70, 10kX.....	94
Şekil 4.22. RFTC70'e ait XRD deseni (1) Fe, (2) TiC	95
Şekil 4.23. RF ve RFTC serisi numunelerin 3 nokta eğme dayanımı grafiği.....	96
Şekil 4.24. Optik mikroskop görüntüleri (dağlanmış); a) FC5, 1kX; b) FTC5, 1kX.....	100
Şekil 4.25. FTC serisi içerisinde çözdürülerek ekstrakt edilen bazı numunelere ait TiC partikül görüntüleri; a) FTC35, 40 kX; b) FTC50, 20 kX; c) FTC75, 20kX; d) FTC90, 20kX	102
Şekil. 4.26. KFTC ve FTC serilerinde TiC oranlarına göre TiC partikül boyut değişimi	104
Şekil 4.27. FTC ve KFTC serilerine ait mikrosertlik değerleri	105
Şekil 4.28. FTC, FTC-4 ve FTC-10 serilerine ait mikrosertlik değerleri	107
Şekil 4.29. Fe-Ti-B sistemindeki muhtemel ürünlerin oluşum serbest enerji verileri; (1) FeTi; (2) Fe ₂ Ti; (3) FeB; (4) Fe ₂ B; (5) TiB; (6) TiB ₂ + 2Fe (Fe ₂ B'den); (7) TiB ₂ + 2Fe (Fe ₂ Ti'den); (8) TiB ₂ + Fe (FeB'den); (9) TiB ₂ + Fe (FeTi'den); (10) TiB ₂	109
Şekil 4.30. FTB, FT(B) ve FB serilerine ait adyabatik sıcaklık değerleri	110
Şekil 4.31. FTB, FT(B) ve FB serilerine ait ateşleme ve yanma sıcaklıkları	112

Şekil 4.32. Fe-Ti faz diyagramında FT(B) ve FTB serisi numunelerin gösterimi (Zhou 2010).....	113
Şekil 4.33. Fe-B faz diyagramında FTB ve FB serisi numunelerin gösterimi (Do 2015)	113
Şekil 4.34. FB15 ve FB20'ye ait SEM görüntüleri; (a) FB15, 5kX, (b) FB15, 10kX, (c) FB20, 5 kx; (d) FB20, 10kX	116
Şekil 4.35. SEM görüntüleri; (a) FTB15, 5kX; (b) FTB15, 10kX; (c) FTB20, 5kX; (d) FTB20, 10kX.....	118
Şekil 4.36. FTB15'e ait XRD deseni; (1) Fe	119
Şekil 4.37. FB25'e ait SEM görüntüleri; a) 5 kX; b) 10kX.....	120
Şekil 4.38. FB25'e ait XRD deseni; (1) Fe, (2) Fe ₂ B	121
Şekil 4.39. FTB25 ve FTB30'a ait SEM görüntüleri; a) FTB25, 10kX; b) FTB25, 20 kX; c) FTB30, 10kX; d) FTB30, 100 kX	122
Şekil 4.40. FTB25'e ait XRD deseni; (1) Fe, (2) TiB ₂	122
Şekil 4.41. FTB serisi numunelerine ait SEM görüntüleri; a) FTB50, 5kX; b) FTB50, 10kX büyütme; c) FTB70, 5kX; d) FTB70, 10kX; e) FTB90, 5kX; f) FTB90, 10kX	124
Şekil 4.42. FTB70'e ait XRD deseni (1) TiB ₂ (2) Fe.....	125
Şekil 4.43. KFTB30'a SEM görüntüleri; a) 20kX; b) 50kX;	126
Şekil 4.44. a) FTB50, 5 kX; (b) KFTB50, 10 kX; (c) KFTB70, 5 kX; (d) KFTB70, 10 kX; (e) KFTB90, 5 kX; (f) KFTB90, 10 kX.....	127
Şekil 4.45. RFTB serisine ait SEM görüntüleri; a) RFTB30 5kX; b) RFTB30 10kX; c) RFTB50 5kX; d) RFTB50, 50 kX; e) RFTB70 5kX; f) RFTB70 50 kX.....	130
Şekil 4.46. Toz karışımı ve RFTB70'e ait XRD desenleri; a) FT(C)50 (başlangıç toz karışımı), b) RFTB70; (1) Fe, (2) Ti, (3) Fe ₂ B, (4) TiB ₂	131
Şekil 4.47. RF ve RFTB serisi numunelerin 3 nokta eğme gerilme-birim şekil değişimi grafiği	132
Şekil 4.48. FTB serisindeki bazı numunelerden çözdürülerek ekstrakt edilen TiB ₂ partiküllerinin SEM görüntüleri; a) FTB30, 20 kX; b) FTB50, 20 kX; c) FTB70, 20kX; d) FTB90, 20kX.....	135

Şekil 4.49. KFTB ve FTB serilerinde Hacimce % TiB ₂ oranlarına göre TiB ₂ partikül boyut değişimi	137
Şekil 4.50. FTB ve KFTB serilerine ait mikrosertlik değerleri	138
Şekil 4.51. Çizelge 4.37’de verilen reaksiyonların Gibbs serbest enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi	141
Şekil 4.52. FTBC serisine ait adyabatik sıcaklık değerleri.....	142
Şekil 4.53. FTBC serisine ait ateşleme ve yanma sıcaklıkları.....	143
Şekil 4.54. Fe-Ti faz diyagramında ateşlenmeyen FTBC serisi numunelerin gösterimi (Zhou 2010).....	144
Şekil 4.55. Fe-B faz diyagramında FTBC serisi numunelerin gösterimi (Do 2015)	144
Şekil 4.56. FTBC serisine ait SEM görüntüleri; (a) FTBC15 5kX; (b)FTBC15 10kX; (c) FTBC20 5kX; (d) FTBC20 10kX; (e) FTBC25 5kX; (f) FTBC25 10kX.....	147
Şekil 4.57. FTBC15’ye ait XRD deseni; (1) Fe.....	148
Şekil 4.58. FTBC serisine ait SEM görüntüleri; (a) FTBC30 5kX; (b)FTBC30 10kX; (c) FTBC50 5kX; (d)FTBC50 10kX; (e) FTBC70 5kX; (f) FTBC70 10kX; (g) FTBC90 5kX; (h) FTBC90 10kX	152
Şekil 4.59. (a) FT(C)50 (Toz Karışımı), (b) FTBC30; (c) FTBC70’e ait XRD desenleri; (1) Fe, (2) Ti, (3) TiB ₂ , (4) TiC	152
Şekil 4.60. KFTBC serisi SEM görüntüleri; (a) KFTBC30 5 kX; (b) KFTBC30 10 kX; (c) KFTBC50 5 kX; (d) KFTBC50 10 kX; (e)KFTBC70 5 kX; (f) KFTBC70 10 kX; (g) KFTBC90 5 kX; (h) KFTBC90 10 kX.....	155
Şekil 4.61. SEM görüntüleri; (a) RFTBC30 5 kX; (b) RFTBC30 10 kX; (c) RFTBC50 5 kX; (d) RFTBC50 10 kX; (e)RFTBC70 5 kX; (f) RFTBC70 5 kX	158
Şekil 4.62 (a) FTC50 (Toz Karışım) ve (b) RFTBC70’e ait XRD desenleri; (1) Fe, (2) Ti, (3) Fe ₂ B, (4) TiB ₂ , (5) TiC.....	158
Şekil 4.63. RFTBC serisi numunelerin 3 nokta eğme dayanımı grafiği.....	159
Şekil 4.64. FTBC serisi içerisinde çözdürülerek ekstrakt edilen bazı numunelere ait TiC ve TiB ₂ partikül görüntüleri; a) FTBC3, 40 kX; b) FTC50, 20 kX; c) FTC75, 20kX; d) FTC90, 20kX.....	163

Şekil. 4.65. KFTBC ve FTBC serilerinde Hacimce % TiC-2TiB ₂ oranlarına göre TiC ve TiB ₂ partikül boyut değişimi.....	164
Şekil 4.66. FTB ve KFTB serilerine ait mikrosertlik değerleri	165



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. In-situ MMK ile ilgili literatürdeki bazı çalışmalar (KİYSS: Kendiliğinden ilerleyen yanma sentezi, HYS: Hacim yanma sentezi).	8
Çizelge 2.2. Kaplama olarak oluşturulan in-situ MMK ile ilgili literatürdeki bazı çalışmalar	15
Çizelge 2.3. Fe-Ti-B sistemi ile in-situ üretim gerçekleştirilen çalışmalar	30
Çizelge 2.4. Monolitik ve TiC-TiB ₂ kompozitlerine ait oda sıcaklığı (25 °C) ve yüksek sıcaklıktaki (600 °C) Vickers sertlik değerleri (Vallauri 2008)	38
Çizelge 2.5. Fe-Ti-C-B sisteminde in-situ üretim yapılan çalışmalar	38
Çizelge 3.1. Tez çalışması kapsamında incelenen sistemler oluşması muhtemel reaksiyonlar	43
Çizelge 3.2. Fe-Ti-C sisteminde üretimi gerçekleştirilen numuneler ve kodları	46
Çizelge 3.3. Fe-Ti-B sisteminde üretimi gerçekleştirilen numuneler ve kodları	48
Çizelge 3.4. Fe-Ti-B-C sisteminde üretimi gerçekleştirilen numuneler ve kodları	49
Çizelge 3.5. Kullanılan ısı kaynaklarına ait ısıtma koşulları, süreleri ve hızları	53
Çizelge 4.1. FTC ve FT(C) serilerinde ateşleme olmayan numuneler (AS: Ateşleme sıcaklığı, YS: Yanma sıcaklığı)	73
Çizelge 4.2. Fe-Ti-C sistemindeki reaktanların ve ürünlerin erime noktası sıcaklıkları	74
Çizelge 4.3. Şekil 4.5’de verilen ateşlenme gerçeğlememiş numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe molar oranları.	75
Çizelge 4.4. FTC ve FT(C)serilerinde ateşleme olan numuneler (T _{Ad} : Adyabatik sıcaklı AS: Ateşleme sıcaklığı, YS: Yanma sıcaklığı).....	78
Çizelge 4.5. EDS analizi gerçekleştirilen noktaların Ti/Fe molar oranları.....	79
Çizelge 4.6. Şekil 4.11’de gösterilen noktaların EDS analiz verileri (Molce Ti/Fe oranları)	81
Çizelge 4.7. Şekil 4.12’de verilen noktalara ait molar Ti/Fe oranları.....	82
Çizelge 4.8. FTC50, 70, ve 90’da meydana gelen kütle kaybının başlangıç C ağırlığına oranlanması (BCA: Başlangıç C ağırlığı, PA: Pelet ağırlığı, ÜA: Ürün ağırlığı)	84

Çizelge 4.9. FTC50 ve FTC50-4'e ait EDS değerleri.....	85
Çizelge 4.10 FTC70 ve FTC70-4'deki N ve F noktalarına ait EDS değerleri.....	87
Çizelge 4.11. Şekil 4.18'de verilen K ve N noktalarına ait EDS analiz değerleri	89
Çizelge 4.12. KFTC serisine ait EDS analizleri	92
Çizelge 4.13. RFTC serisine ait bağıl yoğunluk (ρ) değerleri	93
Çizelge 4.14. Şekil 4.21'de T ile gösterilen bazı küresel partiküllerin ve A bölgelerinin EDS analiz değerleri	94
Çizelge 4.15. RF'ye ait 3 nokta eğme testi değerleri sonuçları	96
Çizelge 4.16. RFTC serisi numunelere ait 3 nokta eğme testi değerleri.....	96
Çizelge 4.17. Fe-Ti-C sistemindeki elementlerin katı hal difüzyon katsayıları (D).....	99
Çizelge 4.18. FTC ve KFTC serilerine ait partikül boyutları	103
Çizelge 4.19. FTC ve KFTC serilerine ait mikrosertlik değerleri	105
Çizelge 4.20. FTC, FTC-4 ve FTC-10 serilerine ait mikrosertlik değerleri	107
Çizelge 4.21. FTB, FT(B) ve FB serilerinin ateşleme, yanma ve adyabatik sıcaklıkları	111
Çizelge 4.22. FTB, FT(B) ve FB serilerinde ateşleme olmayan numuneler.....	114
Çizelge 4.23. Fe-Ti-B sistemindeki reaktan ve ürünlerin erime sıcaklıkları (Merzhanov 2017).....	114
Çizelge 4.24. Şekil 4.34'de verilen FB sisteminde ateşlenme gerçeklemediği numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen B/Fe molar oranları.	116
Çizelge 4.25. Şekil 4.35'de verilen FTB sisteminde ateşlenme gerçeklemediği numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe, Ti/B ve B/Fe molar oranları	118
Çizelge 4.26. FTB, FT(B) ve FB serilerinde ateşleme olan numuneler	119
Çizelge 4.27. Şekil 4.37'de verilen numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen B/Fe molar oranları.	120

Çizelge 4.28. Şekil 4.39’da verilen FTB sisteminde ateşlenme gerçekleşen numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe ve Ti/B molar oranları.	122
Çizelge 4.29. Şekil 4.41’de verilen FTB sisteminde ateşlenme gerçekleşen numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe ve Ti/B molar oranları.	124
Çizelge 4.30. Şekil 4.43’de verilen bazı noktaların (KFTB30) EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe ve Fe/B molar oranları.	126
Çizelge 4.31. Şekil 4.44’de verilen bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe molar oranları	128
Çizelge 4.32. RFTB sersine ait bağıl yoğunluk (ρ) değerleri	128
Çizelge 4.33. Şekil 4.45’de verilen ateşlenme gerçekleştirmemiş numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe molar oranları.	130
Çizelge 4.34. RFTB serisi numunelere ait 3 nokta eğme testi değerleri.....	132
Çizelge 4.35. Fe-Ti-B sistemindeki elementlerin katı hal difüzyon katsayıları (D).....	134
Çizelge 4.36. FTC ve KFTC serilerine ait partikül boyutları	136
Çizelge 4.37. FTB ve KFTB serilerine ait mikrosertlik değerleri	138
Çizelge 4.38. Fe-Ti-B-C sisteminde gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar	140
Çizelge 4.39. FTBC serisinin ateşleme, yanma ve adyabatik sıcaklıkları	142
Çizelge 4.40. FTBC, FT(BC) ve FB(FTBC) serilerinde ateşleme olmayan numuneler.....	145
Çizelge 4.41. Fe-Ti-B-C sistemindeki reaktan ve ürünlerin erime sıcaklıkları (Merzhanov 2017)	145
Çizelge 4.42. Şekil 4.56’da verilen ateşlenme gerçekleştirmemiş numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe ve Ti/B molar oranları.	147
Çizelge 4.43. FTBC serisinde ateşleme olan numuneler	149
Çizelge 4.44. FB, FTB ve FTBC serilerine ait ateşleme sıcaklıkları ve numunelerin içerdiği molce % B/(Fe+B) oranları	149
Çizelge 4.45. Şekil 4.58’de verilen numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe Ti/C ve Ti/B molar oranları.....	153

Çizelge 4.46. KFTBC serisi numunelerin başlangıç kompozisyonları, içerdikleri molce %Ti, B ve C miktarları	154
Çizelge 4.47. Şekil 4.60'da verilen bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe, Ti/B ve Ti/C molar oranları.....	156
Çizelge 4.48. RFTC sersine ait bağıl yoğunluk (ρ) değerleri	156
Çizelge 4.49. Şekil 4.61'de verilen bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe, Ti/B ve Ti/C molar oranları.....	158
Çizelge 4.50. RFTB serisi numunelere ait 3 nokta eğme testi değerleri.....	159
Çizelge 4.51. Fe-Ti-C sistemindeki elementlerin katı hal difüzyon katsayıları (D).....	161
Çizelge 4.52. FTBC ve KFTBC serilerine ait partikül boyutları	164
Çizelge 4.53. FTBC ve KFTBC serilerine ait mikrosertlik değerleri	166

1. GİRİŞ

Kompozit malzemeler, içerdikleri birden fazla farklı malzeme sınıfı veya faz sebebiyle bu bileşenlerin ayrı ayrı sahip olduğu fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerin bir sentezini taşıyabilmektedirler. Bu sebeple günümüzde geniş kullanım alanlarında kompozit malzemelerden faydalanılmaktadır.

Metal matrisli kompozitler çoğunlukla sahip oldukları sünek metal ve sert seramik takviye fazı sayesinde özellikle havacılık, uzay, savunma ve imalat sanayisinde karşılanması gerekli olan, yüksek sertlik, mukavemet, korozyon ve aşınma direnci gibi özellikleri barındırabilmektedir. Bu kompozitler geleneksel döküm ve toz metalurjisi yöntemleri ile üretilebildikleri gibi bileşenler arasındaki kimyasal reaksiyonlardan faydalanılan yöntemler de sıklıkla tercih edilmektedir. Geleneksel yöntemler temelde kompoziti oluşturacak bileşenlerin ayrı ayrı karıştırılmasına dayalı iken (Ex-situ), kimyasal reaksiyonlardan faydalanılan yöntemlerle yerinde (In-situ) kompozit üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Her iki yöntem de sürekli ve süreksiz takviye fazı oluşturulabilmektedir. Takviye türleri fiber, kısa elyaf veya partikül şeklinde olabilmektedir.

In-situ metal matrisli kompozit üretimi, ex-situ üretim yöntemlerine kıyasla bazı avantajlara sahiptir. Yerinde takviye oluşumu, matris-takviye ara yüzeylerinin temiz olmasını, takviye fazının matris içerisinde homojen dağılımını, dolayısı ile daha iyi mekanik dayanım ve termal kararlılık sağlayabilmektedir. In-situ partikül takviyesi, istenilen oranlarda karıştırılmış elemental sistemlerin belirli sıcaklıklardaki kimyasal reaksiyonları ile elde edilebilmektedir. Bu sebeple diğer takviye türlerinin eldesine kıyasla üretimi hızlı ve görece düşük maliyetli olabilmektedir. Ancak tane büyümesi ve istenmeyen fazların oluşumu bu yöntemde optimize edilmesi gereken parametrelerdir.

In-situ partikül takviyeli metal matrisli kompozit üretimi 2. Bölümde bahsedileceği üzere çok çeşitli yöntemler gerçekleştirilebilmektedir. Ekzotermik doğası sebebiyle yanma sentezi (YS) reaksiyonlarının in-situ partikül üretiminde kullanımı, görece düşük enerji gereksinimi ve hızlı sonuç alınması sebebiyle son yıllarda ve günümüzde yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (KİYSS) bu tip üretimin en başarılı ve popüler yöntemlerin birisidir. Bu yöntem, özellikle imalat sanayisinde ihtiyaç duyulan düşük enerji-hızlı üretim gereksinimlerini karşılamaktadır. Hacim yanma sentezi (HYS) yanma sentezinin bir alt modu olup, ısıtma sırasında genellikle bileşenlerin erime sıcaklığına kıyasla düşük sıcaklıklarda oluşabilen sıvı fazın in-situ oluşum reaksiyonunu başlatması sebebiyle enerji tasarrufu bakımından ön plana çıkabilmektedir. Ayrıca görece düşük sıcaklıklarda yürütülen ısıtma işlemi tane büyümesi ve istenmeyen fazların önlenmesinde de etkili olabilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında HYS kullanılarak Fe-Ti-C (FTC), Fe-Ti-B (FTB) ve Fe-Ti-B-C (FTBC) elemental sistemlerinden hacimce %15-90 aralığında takviye oranına sahip in-situ Fe-TiC, Fe-TiB₂ ve Fe-TiC-2TiB₂ Fe matrisli kompozitlerin oluşumunun incelenmesi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. TiC ve TiB₂ sahip oldukları düşük yoğunluk ve yüksek sertlikleri sebebiyle seçilmiştir. Fe matrisin kullanılmasında ise düşük maliyet ve kolay erişilebilirliğin yanı sıra, termodinamik olarak TiC ve TiB₂'nin yüksek sıcaklıkta Fe matriste kararlılığı dikkate alınmıştır.

Çalışmada, hacim yanma sentezi sırasında ateşlemenin meydana gelmesini sağlayan reaksiyonların mekanizmasının tanımlanması amaçlanmıştır. Bu reaksiyonlar sırasında oluşan yan ürünlerin rolü araştırılmıştır. Bu maksatla, FTC sistemi ile birlikte FT sistemindeki; FTB ve FTBC sistemleri ile birlikte FB sistemindeki HYS reaksiyonları ve oluşan ürünler incelenmiştir. Bu sistemlerin ateşleme ve reaksiyon mekanizmaları ile ilgili önerilerde bulunulmuştur. FTC sisteminde Fe-Ti arasındaki reaksiyonun, FTB ve FTBC sistemlerinde Fe-B arasındaki (veya Ti-B) arasındaki reaksiyonun ateşlemede rol oynadığı düşünülmüştür.

VİF (hızlı ısıtma) deneylerinde kullanılanlar ile aynı kompozisyona sahip numuneler TIG torçu ile (çok hızlı ısıtma) ısıtılarak ve ayrıca reaktif sinterleme (yavaş ısıtma) ile de üretilerek oluşan ürünlerin mikroyapı ve mikrosertlikleri incelenmiştir.

Literatürde HYS reaksiyon ve ateşleme mekanizması kısmen tanımlanmış olmasına karşın ateşleme öncesindeki etkileşimlere yönelik araştırmalar sınırlı düzeydedir. Öte yandan TIG ile ısıtmanın VİF ile ısıtmaya kıyasla in-situ metal matrisli kompozitlerin üretiminde partikül oluşumu, partikül boyutu ve mikrosertlik üzerindeki etkileri araştırılmamıştır.

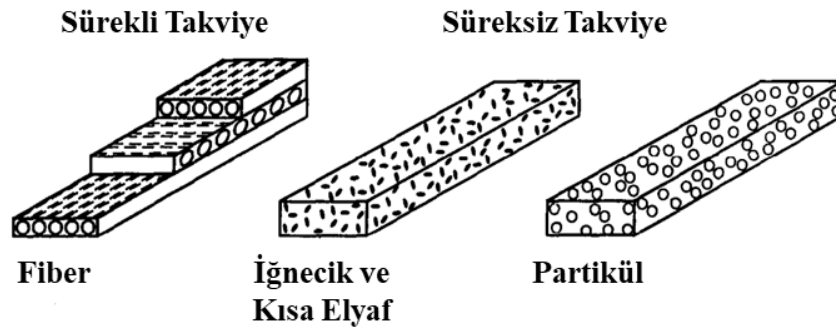
Bu çalışmada elde edilen bulgulara göre; literatürden farklı olarak, TIG ısıtma koşullarının VİF ile ısıtmaya kıyasla elde edilen partikül boyutlarının büyümesine sebep olduğu ve oluşan iri tanelerin mikrosertlik değerlerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Ancak TIG ısıtma ile HYS'den faydalanarak daha pratik bir şekilde üretim gerçekleştirilebildiği anlaşılmıştır. Ayrıca FTC sistemi içerisinde bulunan ve sistemdeki diğer elementlere kıyasla atom numarası küçük olan C'nun ısıtma sırasında eriyik yüzeyinden desorbsiyona uğrayarak istenmeyen ikincil fazların (Fe_2Ti , $FeTi$) meydana gelmesine yol açtığı ampirik olarak belirlenmiştir. Başlangıç C miktarının artırılması ile ikincil fazların oluşmasının önüne geçilebilmiştir. Ek olarak, incelenen sistemler için ateşlemeyi başlatan etkileşimler tanımlanmış ve reaksiyon yolu önerilmiştir.

Çeşitli sistemlerin ve ısıtma metotlarının uygulandığı bu çalışmada elde edilmiş olan bilgilerin, in-situ yöntemlerle metal matrisli kompozitlerin oluşumu konusunda sonraki çalışmalar için faydalı olacağı düşünülmektedir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Metal Matrisli Kompozitler

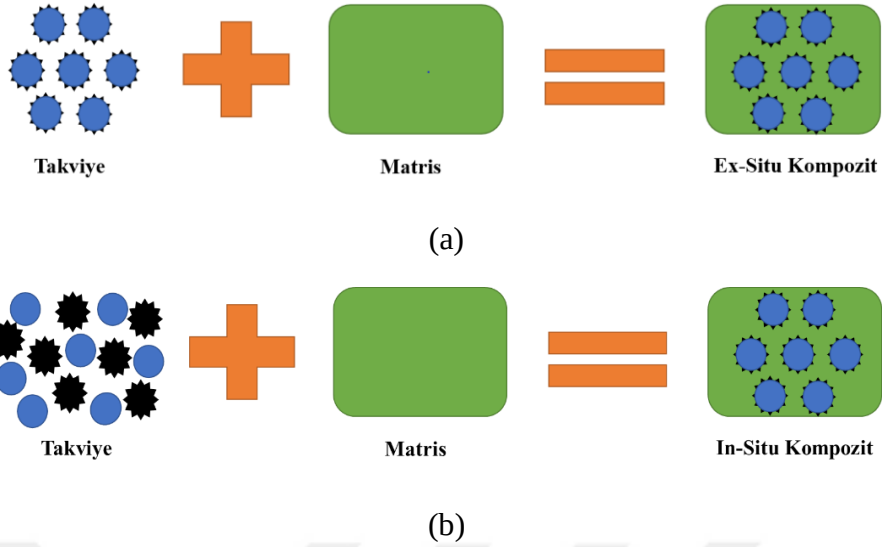
Metal matrisli kompozitler (MMK), matrisi sünek metal olan kompozitlerdir (Callister 2000). Genellikle, alüminyum, magnezyum, titanyum veya bakır alaşımı bir metal matris ve bunun içinde hacimce %10-60 oranlarında bulunan, partikül, elyaf veya iğnecik (visker) şeklindeki sürekli veya süreksiz (Şekil 2.1) karbon, silisyum karbür, bor karbür, alüminyum oksit gibi seramik bir takviye fazından oluşmaktadır (He 2013). Matris fazı gerilmeleri yapı içerisinde dağıtırken, takviye fazının görevi sahip olduğu görece yüksek dayanım sayesinde matrisin güçlendirilmesidir (Musatto 2021). Takviye fazının seçiminde elastisite modülü, yoğunluk, erime sıcaklığı ve ısıl kararlılık gibi özellikler dikkate alınır (He 2013). Böylelikle, MMK'lar sergiledikleri yüksek ısıl kararlılık, aşınma direnci, mukavemet, ısıl iletkenlik, sertlik, iyi sürünme özellikleri ve boyutsal kararlılık özelliklerinden dolayı otomotiv ve havacılık sektörleri başta olmak üzere mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır (Callister 2000).



Şekil 2.1. Metal matrisli kompozitlerde yer alan tipik takviye geometrilerinin şematik gösterimi (Srivatsan 1995)

Metal matrisli kompozitlerin özellikleri, takviye partikül boyutları ve hacimsel oranları değiştirilerek kontrol edilebilmektedir. En uygun özellikler ise ince ve ısıl kararlılığa sahip takviye partikülleri matris içerisinde homojen olarak dağıldığında elde edilmektedir.

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi takviye partikülleri matris alaşımına dışarıdan hazır olarak eklenerek kompozit yapısı elde edilebilmektedir (ex-situ kompozit). Kompozit oluşumu sırasında element veya bileşikler arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucunda takviyelerin sentezlenmesi ile ise yerinde (in-situ) metal matrisli kompozitlerin üretilmektedir.



Şekil 2.2. Ex-situ ve In-Situ kompozit oluşum mekanizmalarının şematik gösterimi; a) Ex-Situ; b) In-Situ

In-situ MMK'lar;

- a) In-situ olarak oluşturulmuş takviyelerin matris içerisinde termodinamik açıdan kararlı olması sebebiyle yüksek sıcaklıklarda daha az bozunma
- b) Takviye-matris ara yüzlerinin temiz, dolayısı ile güçlü bağlara sahip olma
- c) in-situ olarak üretilmiş takviye parçacıklarının ince ve matris içerisinde homojen dağılması sebebiyle daha iyi mekanik özellikler sergileme gibi avantajları bulunmaktadır (Tjong ve Ma 2000).

İn-situ MMK üretiminin yukarıda sayılan avantajlarının yanı sıra reaksiyon kinetiğinin kontrolü veya hedeflenen takviye fazının her sistemde kararlı olmaması gibi zorluklar sebebiyle üretilecek malzeme sistemleri sınırlıdır (Bauri 2017).

2.2. Metal Matrisli Kompozitlerin In-situ Üretim Yöntemleri

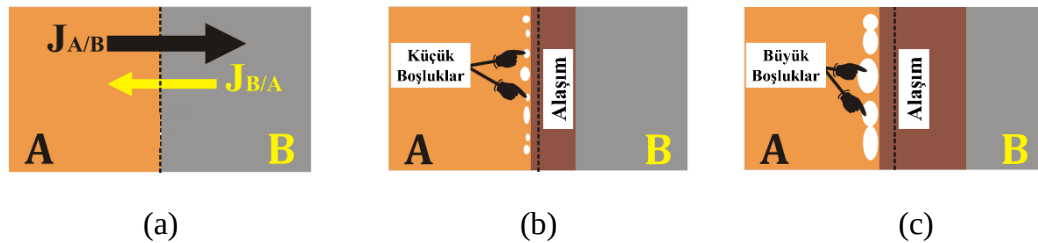
Literatürde karşılan in-situ metal matrisli kompozit üretim yöntemleri aşağıda verilmiştir.

- 1) Yanma Sentezi - Combustion Synthesis (CS)
- 2) Ekzotermik Dağılma - Exothermic Dispersion (XD)
- 3) Reaktif Sıcak Pres - Reactive Hot Pressing (RHP)
- 4) Yanma Destekli Döküm- Combustion Assisted Cast (CAC)

- 5) Doğrudan Reaksiyon Sentezi - Direct Reaction Synthesis (DRD)
- 6) Akı Destekli Sentez- Flux Assisted Synthesis (FAS)
- 7) Spontane Reaktif İnfiltrasyon- Reactive Spontaneous Infiltration (RSI)
- 8) Doğrudan Eriyik/Metal Oksidasyonu - Directed Melt/Metal Oxidation (DIMOX)
- 9) Hızlı Soğuma İşlemi- Rapid Solidification Processing (RSP)
- 10) Reaktif Sıkıştırılmalı Döküm- Reactive Squeeze Casting (RSC)
- 11) Tungsten İner Gas (TIG) Kaplama
- 12) Laser Kaplama (Laser Cladding)
- 13) Karıştırma Döküm (Stir Casting)
- 14) Sürtünme Karıştırma İşlemi (Friction Stir Processing)
- 15) Mekanik Alaşımlama – (Mechanical Alloying)
- 16) Eklemeli İmalat – (Additive Manufacturing)
- 17) Kıvılcım Plazma Sinterleme – (Spark Plasma Sintering)

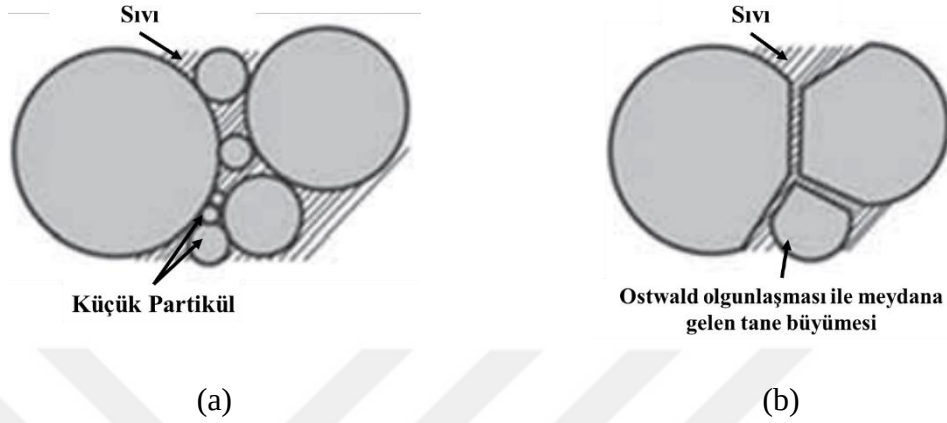
2.1. başlığı altında verilen avantajlarının yanı sıra in-situ üretimin mekanizmasından kaynaklanan zorlukları da bulunmaktadır. Bunların en bilinenleri Kirkendall etkisi ve Ostwald olgunlaşmasıdır.

Kirkendall etkisi kontrolsüz difüzyon sebebiyle mikroyapıda oluşan boşlukları tarif etmektedir. Difüzyon hızı birbirlerine görece yüksek (Ör: A) ve düşük (Ör: B) olan iki metalin birbirleri içindeki difüzyonu sırasında B atomlarına kıyasla daha çok A atomu yer değiştirmektedir ($J_{A/B} > J_{B/A}$) (Şekil 2.3a). Difüzyon hızlarından kaynaklanan bu değişim farkı sebebiyle A ve B metallerinin oluşturduğu alaşım, B metalinin bölgesinde daha geniş bir alan kaplamakta ve A ve B metal ara yüzeyinde küçük boşluklar oluşmaktadır (Şekil 2.3b). Proses devam ettikçe boşluklar büyüyebilmektedir (Şekil 2.3c). Kirkendall etkisi metalürjide önemli bir problem olarak kabul edilmektedir (El Mel 2015).



Şekil 2.3. Kirkendall etkisinin şematik gösterimi (El Mel 2015)

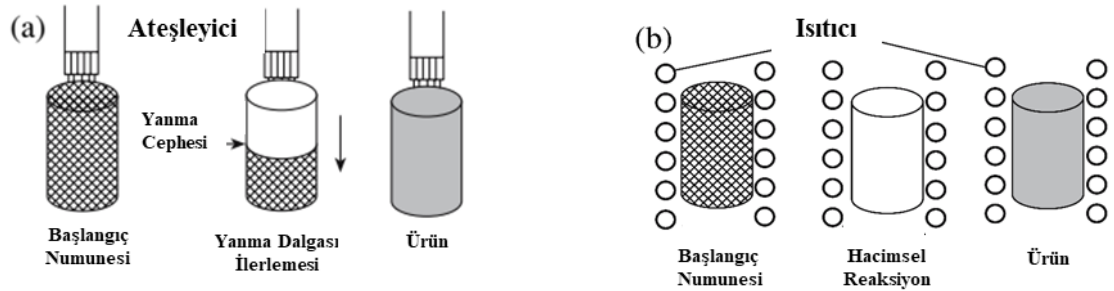
Ostwald olgunlaşması, katı veya sıvı çözeltiler içerisinde meydana gelen heterojen tane büyümesi ve mikroyapı oluşumunu tarif etmektedir (Yamashita 2017). Bu fenomen sinterleme işlemi veya partikül oluşumunun gerçekleştiği herhangi bir ısıtma işlemi sırasında görece küçük boyutlu partiküllerin (Şekil 2.4a) sıvı faz içerisinde tekrar çözünerek görece büyük partiküllere (Şekil 2.4b) katılması sonucunda oluşmaktadır (Huo 2011).



Şekil 2.4. Ostwald olgunlaşmasının şematik gösterimi (Huo 2011)

2.2.1. Yanma Sentezi (YS)

Yanma sentezi (YS) iki modla gerçekleştirilebilir: 1. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (KİYS), 2. Hacim yanma sentezi (HYS). Bu modların şematik diyagramı Şekil 2.5'de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. YS modlarının şematik gösterimi; a) KİYS; b) HYS (Mukasyan ve Dinka 2007)

KİYS (Kendiliğinden-ilerleyen yüksek-sıcaklık sentezi), başlangıç malzemeleri arasındaki reaksiyonların ekzotermikliğinden yararlanan bir yöntemdir. Çok kısa reaksiyon süreleri, düşük enerji gereksinimleri, deney düzeneğinin sadeliği ve ürünün yüksek saflığı bu yöntemin bazı avantajlarıdır (Tjong ve Ma 2000).

Reaksiyonun entalpisi, ürünleri belirli bir sıcaklığa kadar ısıtabilir. Bu sıcaklığa, Eşitlik (2.3)'te gösterildiği gibi adiabatik sıcaklık (T_{ad}) denir.

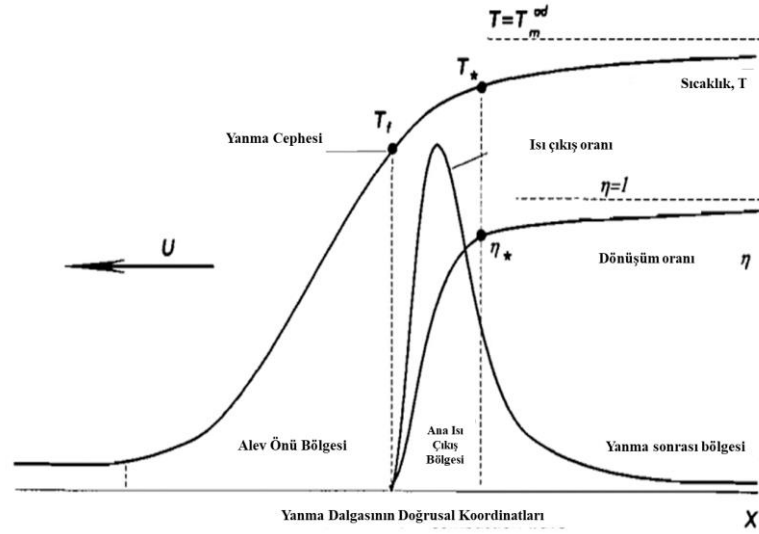
$$\Delta H = H_{ür} - H_{gir} \quad (2.1)$$

$$\Delta H \leq 0 \text{ (ekzotermik)} \quad (2.2)$$

$$\Delta H = - \int_T^{T_{ad}} C_p dT \quad (2.3)$$

Burada, C_p ürünlerin ısı kapasitesini, T_{ad} , adiabatik sıcaklık parametrelerini göstermektedir.

Şekil 2.5'de verilen pelet boyunca, KİYSS sırasında oluşan bölgelerin şematik gösterimi Şekil 2.6'da belirtilmiştir (reaksiyon dalgası soldan sağa ilerlemektedir). Ana ısı çıkış bölgesi ve yanma cephesi, ateşleme noktasından peletin diğer ucuna doğru artan sıcaklıkla birlikte ilerlemektedir. Bu bölgenin önünde alev önü bölgesi ve arkasında yanma sonrası bölgesi bulunmaktadır. Aynı grafik üzerinde ısı çıkış oranı ve dönüşüm oranı gösterilmektedir.



Şekil 2.6. İdeal katı yanmanın adiabatik yapısı (Merzhanov 1994)

KİYSS modunda, reaktantlar lokal olarak ısıtıldıktan sonra reaksiyon dalgası kendi kendine yayılmaktadır. Malzemenin belirli oranda gözenekli olması reaksiyonun ilerlemesini sağlar. Çok sıkı olması, alev önü bölgesine fazla ısı iletimi nedeniyle yanmanın sönmesine neden olur ve reaksiyonun ilerlemesini engeller. Peletin çok boşluklu olması ise, ısı iletimini engelleyerek reaksiyonun ilerlemesini engellemektedir. Reaksiyon dalgasının sıcaklığı 2000-4000K sıcaklıklarına ulaşabilir (Merzhanov 1994).

HYS modunda ise tüm hacimde aynı anda reaksiyon gerçekleşene kadar numunenin tamamı kontrollü bir şekilde homojen olarak ısıtılmaktadır. Ateşlemeden önce ön ısıtma gerektiren zayıf ekzotermik reaksiyonlar için termal patlama (TP) olarak da adlandırılan bu mod kullanılır. (Varma 1998).

Literatürde genellikle Al, Cu, Fe, Ti alaşımlı matrisler ve TiC ve TiB₂ partikül takviyesi çoğunlukta olsa da Ni matris veya VC partikül takviyesi gibi farklı çalışmalar da bulunmaktadır. (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. In-situ MMK ile ilgili literatürdeki bazı çalışmalar (KİYSS: Kendiliğinden ilerleyen yanma sentezi, HYS: Hacim yanma sentezi).

Oluşan Takviye ve Matris	Yöntem	Özellikler	Kaynak
TiB ₂ -NiAl, ZrB ₂ -NiAl	KİYSS, elemental tozlardan	Mikrosertlik'te %66 artış	(Çamurlu 2009b)
Cu-TiB ₂	Eritme-Döküm	Akma Dayanımında %70, Mikrosertlik (HV) Değerinde %58, Elektrik İletkenliğinde %34 artış.	(Tu 2002)
Cu-ZrB ₂	HYS	Mikrosertlikte (HV) %205 artış	(Fan 2019)
Al-TiC	Eritme-Döküm	Akma Dayanımında %12, Sertlikte (HB) %21, Elastiklik modülü değerinde %20 artış	(Shyu 2006)
Orta Karbonlu Çelik- TiB ₂ /TiC	Reaktif süzdürme	Sertlik (HRC) 20'den 47,2'ye çıkartılmıştır.	(Wang 2005a)
Yüksek Cr Alaşımlı Çelik- TiB ₂ /TiC	Eritme-Döküm	Sertlik (HRC) 50'den 57'ye çıkmıştır.	(Jiang 2006)
Cu-TiC	Eritme-Döküm	Cu-Ti eriyiği içerisinde in-situ TiC partiküllerinin oluşum mekanizması incelenmiştir.	(Wang 2017)
CoCrFeNi-TiC	Eritme-Döküm	Mikrosertlik (HV) 291HV'den 595HV'ye yükselmiştir. Kopma Dayanımı 425,6MPa'dan 498MPa'a yükselmiştir. Yüzde uzama %70,q'den %18,1e düşmüştür.	(Zhang 2020)
FeCrNiCuV _{0.1} -TiC	Eritme-Döküm	Mikrosertlik (HV) 569,1HV'den 618,5HV'ye yükselmiştir. Kopma Dayanımı 738,6 MPa'dan 1006,6MPa'a yükselmiştir.	(Wu 2019)

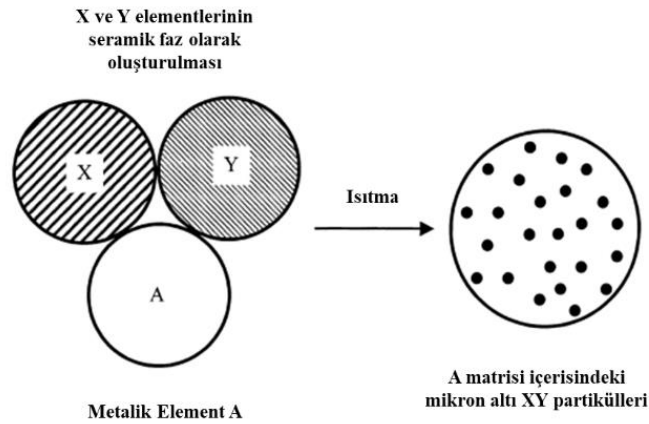
Çizelge 2.1'in devamı

Fe-TiB ₂	Vakum İndüksiyon Eritme	Akma dayanımı 310MPa'dan 690MPa'a yükselmiştir.	(Li 2010)
TA15-TiC	Eritme-Döküm	Akma Dayanımı 1023,1MPa'dan 1076,6 MPa'a yükselmiştir. Yüzde uzama %3,92'den %0,65'e düşmüştür.	(Qi 2012)
Ni-TiC-TiB ₂	Kaplama	Kompozitin mikrosertliği 2000 HV _{0,3} olarak bulunmuştur.	(Liu ve Liu 2010)

Fe-Ti-C, Fe-Ti-B ve Fe-Ti-B-C sistemlerindeki yanma sentezi ile ilgili literatür incelemeleri, sonraki bölümlerde ayrı ayrı sunulmaktadır.

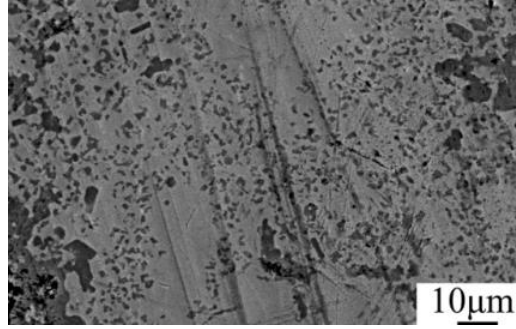
2.2.2. Ekzotermik Dağılım (XD)

Ekzotermik Dağılım (XD), 1980'lerde ABD'deki Martin Marietta laboratuvarları tarafından geliştirilmiştir. Bu teknolojiye X ve Y seramik fazları (Şekil 2.7), A metal fazının da bulunduğu bir ortamda ısıtılmaktadır. Önce X ve Y arasında ekzotermik reaksiyonun gerçekleşmesi sonrasında ise A matrisi içerisinde seramik takviye partiküllerin oluşturulması sağlanmıştır (Tjong ve Ma 2000).



Şekil 2.7. XD yönteminin şematik gösterimi (Tjong ve Ma 2000)

Zhu (2013), XD yöntemini kullanarak Fe-Ti-C toz karışımından in-situ olarak oluşturulmuş TiC partiküllerine sahip Fe matrisli kompozit üretmişlerdir. Reaksiyon mekanizmasının incelendiği bu çalışmada ısıtma hızının artırılması ile birlikte, reaksiyonun tepe sıcaklığının arttığı reaksiyon süresinin ise kısaldığı tespit edilmiştir. Mikroyapı analizlerinde ise birkaç mikrometre büyüklüğündeki partiküllerin uniform olarak matris içerisine dağıldığı belirtilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. XD ile üretilen TiC partiküllerinin Fe matris içerisindeki dağılımı gösteren Fe-TiC kompozitine ait mikroyapı görüntüsü (Zhu 2013)

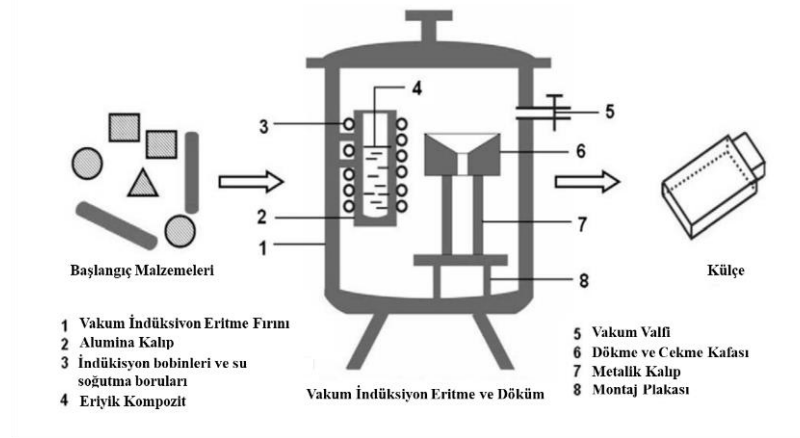
2.2.3. Sıcak Pres (SP) – Reaktif Sıcak Pres (RSP)

Sıcak presleme (SP), yüksek sıcaklık ve basınçta yoğun ve kompakt malzemelerin sentezlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Eş zamanlı olarak sıcaklık ve basıncın artırılması ile sinterleme işleminin gerçekleştirildiği bu yöntem ile borür, nitrür, oksit, gibi seramikler ve bu seramiklerin takviye olarak kullanıldığı metal/seramik kompozitlerinin üretimi mümkündür (Hu 2013)

Reaktif sıcak presleme (RHP) işleminde ise reaktanların ekzotermik dönüşümleri ve sıcak presleme aynı anda gerçekleştirilerek kompozit oluşumu sağlanır. Böylelikle metal matrisli kompozit in-situ olarak tek aşamada üretilir. (Tjong ve Ma 2000).

2.2.4. Yanma Destekli Döküm (YDD)

Yanma destekli döküm yöntemi (YDD) temelde yanma sentezi gerçekleşen eriyiğin bir kalıba dökülmesinden sonra soğuması ile kalıp halinde metal matrisli kompozitin elde edilmesine dayanmaktadır. Bu yöntemde geleneksel eritme döküm işlemi gerçekleştirilmekte, in-situ partikülleri oluşturacak reaksiyonlar eriyik içerisinde meydana gelmektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. YDD yönteminde Vakum indüksiyon eritme-döküm yönteminin şematik gösterimi (Li 2010)

Li (2010), Fe-Ti, Fe-B, Fe-W alaşımları ve saf endüstriyel Fe başlangıç karışımı kullanarak vakum indüksiyon fırınında ısıtma işlemini gerçekleştirmiş ve in-situ TiB₂ partiküllerinin Fe matris içerisinde in-situ oluşumunu sağlamıştır. Ardından metal kalıba döküm işlemi gerçekleştirilmiş ve numunelerin sertlik ve dayanım değerleri incelenmiştir. Buna göre matris içerisinde homojen olarak dağılan TiB₂ partikülleri ve tungstenin varlığının sertliği arttırdığı tespit edilmiştir. Optimum veriler ise ağırlıkça %3 tungsten içeren kompozitte, akma dayanımı 360 MPa, nihai çekme dayanımı 690 MPa ve uzama oranı %18,5 olarak elde edilmiştir.

2.2.5. Direkt Reaksiyon Sentezi (DRS)

Direkt reaksiyon sentezi (DRS) ekzotermik reaksiyona görecekle olan ilavelerin doğrudan eriyik metal içerisine atılması ile takviye partiküllerinin sentezlenmesini sağlayan yöntemdir. (Tjong ve Ma 2000). Maity (1993), DRS yöntemi ile Al matris içerisinde Al₂O₃ takviye partiküllerinin in-situ olarak eldesini incelemiştir. TiO₂ parçacıklarının 973 K'de eritilmiş olan Al içerisine yavaşça eklenmesi ile ekzotermik reaksiyon gerçekleştirilmiş, sonrasında eriyik kalıp içerisinde havada soğutulmuştur. Deney sonuçlarına göre yaklaşık 3 µm boyutlarında Al₂O₃ parçacıkları Al matris içerisinde tespit edilmiştir.

2.2.6. Flux Destekli Sentez

Tuz karışım reaksiyonu ya da reaktif döküm olarak da bilinen flaks-destekli sentez (FDS), Londra İskandinav Metalurji şirketi tarafından Al matrisli kompozit üretimi amacıyla geliştirilmiştir. Sentez sırasında potasyum hekzaflorotitanat (K₂TiF₆) ve potasyum bor tetraflorat (KBF₄)'ün karıştırılmakta olan Al eriyiği içerisine eklenmesi ile aşağıda verilen ekzotermik reaksiyonlar neticesinde Al matris içerisinde in-situ olarak TiB₂ partikülleri oluşturulabilmektedir (Lu 1997).

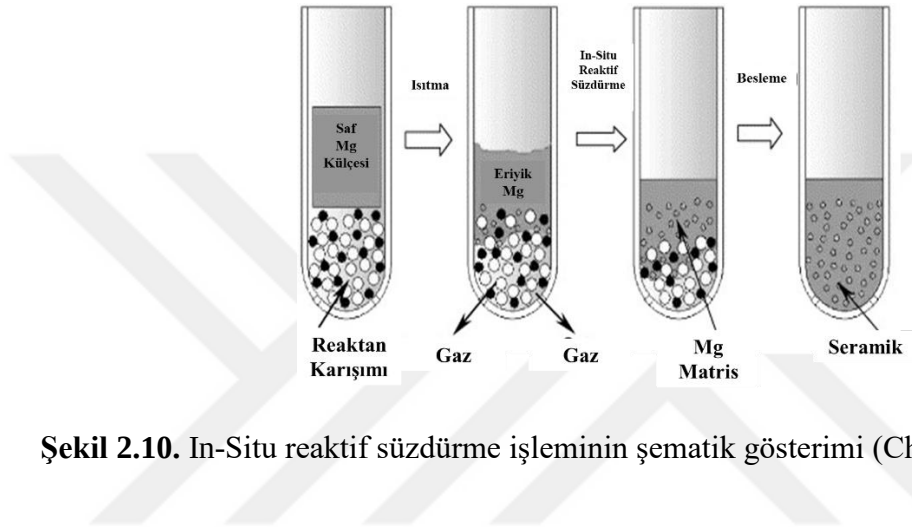


Cao (2007), tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise yukarıda verilen aynı reaksiyon yolu izlenerek in-situ Mg/TiB₂ kompozit elde edilmiştir. Tuz karışımı ve eriyik Al ayrı bir kapta Mg ise ayrı bir kapta eritilerek karışım esnasında birbirlerine ilave edilmiştir. Soğuma sonrasında gerçekleştirilen metalografik muayenelerde TiB₂ partiküllerinin homojen olarak Mg matris içerisinde dağıldığı tespit edilmiştir.

Flux destekli sentez gelişmiş bir teknoloji olmasına karşılık bu yöntemle üretilen kompozitlerin partikül matris ara yüzeylerinin temiz olmadığı raporlanmıştır (Koczak ve Premkumar 1993).

2.2.7. Reaktif Basıncsız Süzdürme (RBS)

Reaktif Basıncsız (Spontane) Süzdürme (RBS) gözenekli ve termodinamik olarak kararlı bir seramik fazının içerisine eriyik metalin süzdürülmesi ile gerçekleştirilmektedir (Şekil 10.) Eriyik metal gözenekli yapı içerisinde takviye fazı olarak kullanılacak materyal ile karşılaştığında in-situ olarak meydana gelecek partikülleri oluşturacak reaksiyonlar tetiklenir ve kompozit üretimi sağlanır (Chen ve Yao 2014).



Şekil 2.10. In-Situ reaktif süzdürme işleminin şematik gösterimi (Chen ve Yao 2014))

Dong (2004), RBS yöntemi kullanarak Mg matris içerisinde in-situ TiC partiküllerini elde etmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre TiC partikülleri küresel bir yapıda ve yaklaşık 1 µm boyutlarında tespit edilmiştir.

2.2.8. Doğrudan metal/eriyik oksidasyonu (DIMOX)

Doğrudan metal/eriyik oksidasyonu (DIMOX) yönteminde eriyik metalin belirli gazlar veya gaz karışımları ile reaksiyona girerek in-situ kompozitleri oluşturması sağlanır. Oluşturulan koşullara göre oksitlenme veya nitrürlenme gerçekleşebilir. Kompozitin özelliklerini değiştirmek için duruma göre dolgu malzemeleri de kullanılabilir. Bu metot ile SiC, Al₂O₃, AlN, Si₃N₄ gibi farklı partikül takviyeleri in-situ olarak oluşturulabilmektedir. Oluşturulan tüm kompozitler seramiklere kıyasla sertlik, korozyon ve aşınma direnci gibi mekanik ve termal ve elektriksel özellikler bakımından iyileştirilebilmektedir (Murthy ve Rao 1995)

2.2.9. Hızlı Katılaştırma (HK)

Hızlı Katılaştırma İşlemi (HK), temelde geniş bir yelpazedeki malzemelerin eriyik halde hızlı bir şekilde soğutulularak katılaştırılması olarak tanımlanabilir. İşlem sırasındaki soğutma oranının veya katılma hızının 1 mm s^{-1} 'den büyük olması gerekmektedir. Soğuma sırasında eriyik içerisinde takviye ve eriyik arasında meydana gelen reaksiyonlar ile in-situ kompozit elde edilmektedir (Tjong ve Ma 2000). Kategorilendirmek gerekirse 3 tipte hızlı katılma gerçekleştirilebilir.

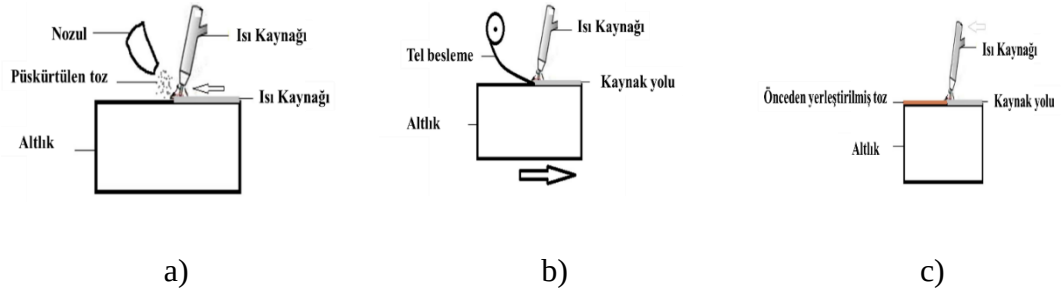
- 1) Sprey metodları: Eriyik akışkanın damlacıklar halinde bir kalıp içerisine biriktirilmesi
- 2) Eriyik akışkanın geleneksel olarak dökümü (Chill Casting)
- 3) Yüzey veya kaynak işlemleri sırasında soğuma (Srivatsan vd. 1995)

2.2.10. Reaktif Sıkıştırılabilir Döküm (RSD)

Sıkıştırılabilir Döküm (RSD) yüksek basınçlı döküm, geleneksel kalıba döküm ve sıcak şekil verme teknolojilerinin bir arada kullanıldığı bir imalat yöntemidir (Aynalem 2020). Eriyik metalin önceden ısıtılmış bir kalıba dökülmesinin ardından bir ejektör vasıtasıyla dişi kalıp ile bası yapılan bölge arasında metal eriyiğinin soğuması sağlanarak üretim gerçekleştirilir.

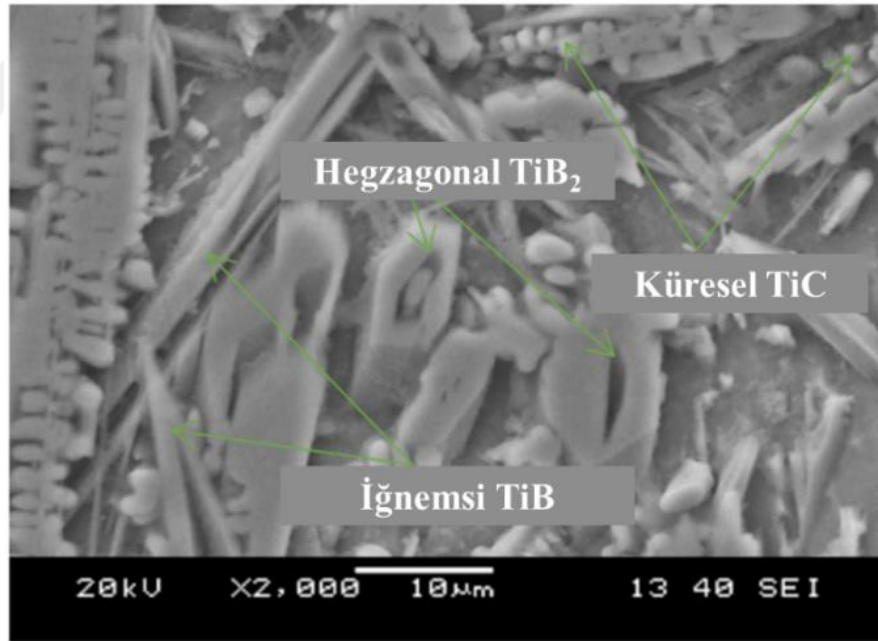
2.2.11. Tungsten Inert Gas (TIG) Kaplama

Tungsten inert gaz (TIG) yöntemi altlık malzeme üzerine koyulan elemental/bileşik tozları, altlık malzemenin yüksek sıcaklarda belirli bir derinlikte erimesiyle ortaya çıkan reaksiyonlar neticesinde kompozit yapıyı meydana getirmektedir. Yöntem 3 şekilde uygulanabilmektedir. Bunlar; toz püskürtme, önceden yerleştirilmiş toz eritme ve tel besleme teknikleridir. Toz püskürtme tekniğinde takviye tozları genellikle CO_2 veya O_2 gazı ile iletilir ve böylelikle eriyik içerisine uniform dağılım sağlanır (Şekil 2.11a). Tel besleme tekniğinde seramik partikülleri doğrudan altlık üzerine serilir ve ısı kaynağının ulaştığı yerlerde altlık ile takviye partikülleri eş zamanlı olarak eritilir. (Şekil 2.11b). Önceden hazırlanmış toz tekniğinde ise koruyucu gazdan etkilenmemesi için polivinil asetat gibi bir bağlayıcı kullanılarak partikül takviyesi toz halinde ısı işlemi öncesinde yüzeye uygulanır (Şekil 2.11c). Bu yöntem diğer yüzey işlemlerine göre daha kolay ve ucuz olan yöntemdir (Azwan 2019).



Şekil 2.11. a) Toz püskürtme tekniğinin şematik gösterimi; b) Tel besleme tekniğinin şematik gösterimi; c) Önceden yerleştirilmiş toz yüzey işleme tekniğinin şematik gösterimi (Azwan 2019)

Tijo (2018a), 50mm x 90mm x 5mm ölçülerindeki Ti-6Al-4V alaşımının altlığı üzerinde TIG kaplama yöntemi ile in-situ olarak TiC-TiB₂ partikül takviyesi gerçekleştirmiştir. Kaplama işlemi önceden yerleştirilmiş takviye toz tekniği ile yapılmıştır. Takviye toz olarak Ti ve B₄C toz karışımı kullanılmıştır. Analiz sonuçlarına göre kaplama sırasında TiC ve TiB₂ fazları ile TiB ve TiAl₃ ara fazları oluşmuştur. TiB₂ ve TiB partikülleri hekzagonal veya dikdörtgen şekilde gözlemlenirken TiC partikülleri daha küçük ve küresel şekle sahip olduğu belirtilmiştir. (Şekil 2.12)



Şekil 2.12. TIG kaplama ile üretilen TiC-TiB₂ partikül takviyeli Ti-6Al-4V alaşımına ait SEM görüntüsü (Tijo vd. 2018a)

Indentasyon tekniği kullanılarak yapılan hesaplamalarda TiC-TiB₂ takviyesinin tek başına TiC veya TiB₂ takviyesinden daha yüksek kırılma tokluğuna (5.65–6.97 MPa·m^{1/2}) sahip olduğu tespit edilmiştir. Farklı akım değerleri (50-60-70-80A) ve tarama

hızlarında (2.3, 3.5 ve 4.7 mm/s) elde edilen kompozitlerin kaplama bölgesindeki sertlik değerlerinin (800–1200 HV_{0.5}) arasında değiştiği ve mikro sertlik sonuçlarında Ti-6Al-4V alaşımına kıyasla 4 kata kadar daha yüksek değerlere ulaşıldığı belirtilmiştir. Ayrıca aşınma direncinde de 3 katlık bir artış olduğu test sonuçları ile tespit edilmiştir. (Tijo vd. 2018b)

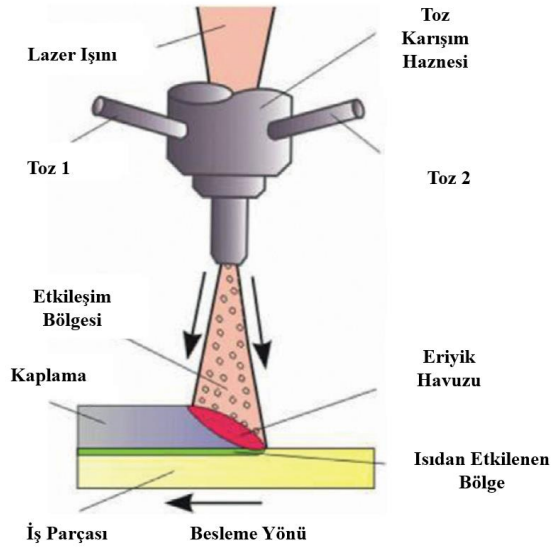
TIG Kaplama ile in-situ partikül takviyeli kompozit oluşumu ile ilgili literatürdeki başlıca makaleler incelendiğinde çoğunlukla çelik altlık malzemeleri (AISI 4340, AISI 1020, AISI 304 vb. üzerine karbür takviyeler (TiC, SiC, Fe₃C vb.) yapılmasına karşın, TiAl gibi alaşımların borürler (TiB₂ vb.) ile takviye edilmesine de rastlanmıştır. (Çizelge 2.2)

Çizelge 2.2. Kaplama olarak oluşturulan in-situ MMK ile ilgili literatürdeki bazı çalışmalar

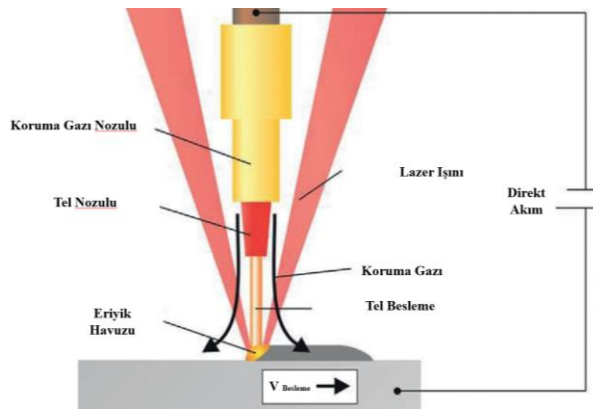
Matris ve Takviye	Yöntem	Özellikler	Kaynak
Q235-TiC/TiB ₂	Argon Arc Cladding (AAC)	Mikrosertlik 900 HV _{0.2} değeri ile altlıktan 4 kat daha yüksektir.	(Wang 2008)
AISI1020-TiC	TIG Kaplama	Kompozitin aşınma direnci altlık malzemesine göre 4-6 kat daha fazla olmuştur.	(Wang 2007)
Al-Al ₃ Ti	TIG Kaplama	Kaplama ile Sertlik 250HV'den 308HV'ye çıkartılmıştır.	(Tavoosi ve Arjmand 2017)
AISI 1045-TiC	TIG Kaplama	Kaplama ile mikro sertlik ve aşınma dayanımlarının artırıldığı belirtilmiştir.	(Wang 2006)
Ti-6Al-4V-TiC/TiB ₂	TIG Kaplama	Kompozitin altlığa göre 3 kat daha sert olduğu belirtilmiştir.	(Tijo 2018b)
AISI 304-SiC	TIG Kaplama	En yüksek sertlik 1210 HV olarak ölçümlenmiştir. Bu değer altlık malzemesinin sertlik değerinin yaklaşık 6 katıdır.	(Buytoz ve Ulutan, 2006)
Ti-6Al-4V-TiB	TIG Kaplama	Kaplama ile aşınma direnci artırılmıştır.	(Lin ve Lin 2011)
SKD61 Kalıp Çeliği-Fe ₃ C/Fe ₃ Si ₂ C	TIG Kaplama	Mikrosertlik kaplama ile 210 HV _{0.3} 'den 1100HV _{0.3} 'e çıkartılmıştır.	(Lin 2013)

2.2.12. Lazer Kaplama (LC)

Lazer kaplama, malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi ve yüzey hatalarının giderilmesi amacıyla altlık üzerinde katmanlar halinde kaplamanın oluşturulması amacıyla kullanılan bir yöntemdir. (Siddiqui 2021). Toz püskürtme veya tel besleme ile gerçekleştirilen bu işlemde Şekil 2.13’de görüldüğü gibi yüksek enerjili lazer ışınları ile altlık ve kaplama malzemesi bölgesinde eriyik oluşturarak soğuma esnasında bu iki malzeme arasında yüksek metalürjik bağ oluşturması sağlanır. Kaplama/püskürtme hızları bu yöntemin sınırlarını belirlemektedir. Düşük kaplama hızları malzeme kalitesinde ve enerji verimliliğinde düşüslere yol açabilmektedir (Layens ve Beyer 2015).



(a)



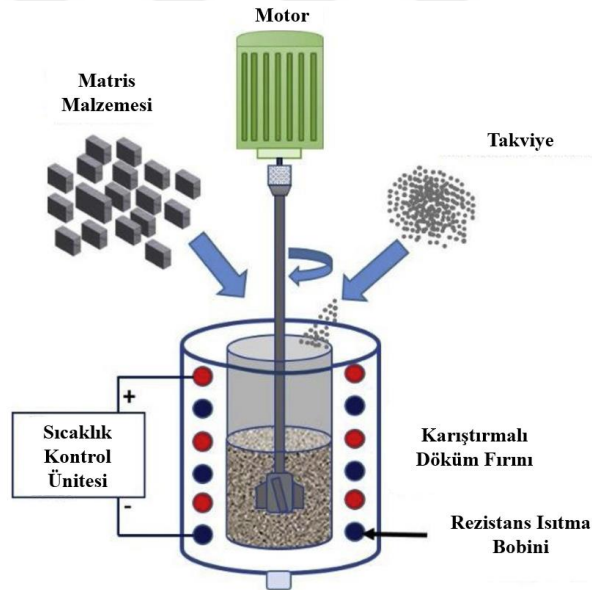
(b)

Şekil 2.13. Lazer kaplama metotları; a) Toz Besleme; b) Tel Besleme (Layens ve Bayer 2015)

Zhu (2020) Fe-Cr-V-B ağırlıkça %0, 10 ve 20 Ti_3SiC_2 tozu karışımı kullanarak hazırladıkları kaplama malzemesi ile Mn16 çeliği üzerinde lazer kaplama kullanarak Al_2O_3/TiC kompozit seramiğini elde etmişlerdir. Çalışmanın sonuçlarına göre ağırlıkça Ti_3SiC_2 miktarı arttıkça elde edilen kompozitlerin mikrosertlik ve aşınma dayanımlarında da artış tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen değerler in-situ olarak oluşturulan Al_2O_3/TiC , TiC ve $T(B,C)_2$ fazları ile ilişkilendirilmiştir.

2.2.13. Karıştırmalı Döküm (SC)

Karıştırmalı döküm, basit yapısı, düşük maliyetleri ve büyük ölçekli üretim imkânı sunması ile metal matrisli kompozit üretiminde metal matrisli kompozit üretiminde tercih edilen bir yöntem olmuştur. Eriyik matris malzemesi ve takviyenin mekanik olarak karıştırılması ile kompozit elde edilmesi sağlanan bu yöntemde (Şekil 2.14), partiküllerin eş dağılımı, matris ile takviye arasında iyi bağlanma, boşlukları minimize etme gibi bazı avantajlar sağlanabilmektedir. Ancak reaksiyon sırasında mikroyapıda oluşan boşluklar yöntemin dezavantajını oluşturmaktadır (Persson 2002). Karıştırmalı döküm sistemleri ısıtma türüne göre adlandırılmaktadır, Kömür, elektrik rezistanslı, ultrasonik karıştırmalı döküm mekanizma türleri bulunmaktadır (Ramanathan 2019).

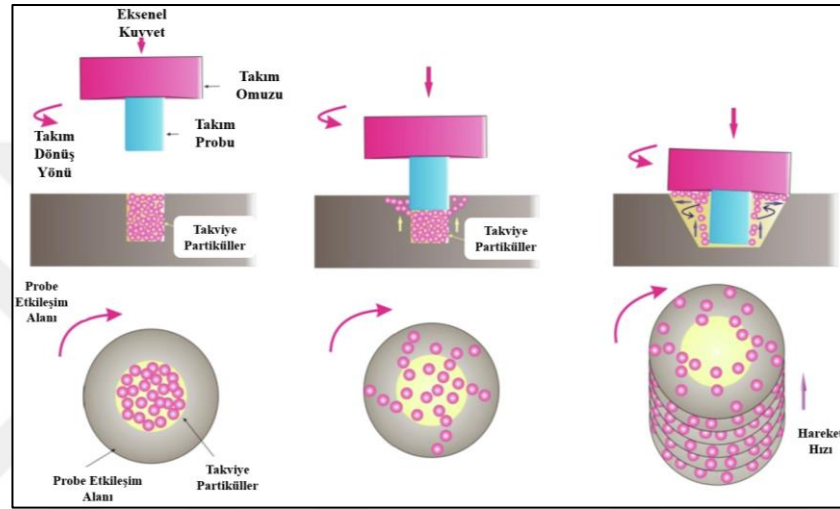


Şekil 2.14. Karıştırmalı döküm mekanizması (Ramanathan 2019)

Chen (2015) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada karıştırma hızı, süresi ve başlama zamanının tuz ($KBF_4-K_2TiF_6$)/Al matris içerisinde in-situ TiB_2 oluşumuna etkisi incelenmiştir. Buna göre karıştırma hızının ve süresinin şiddetli yığılma ve eriyik oksidasyonunun önüne geçtiği, karıştırma işleminin TiB_2 partikül dağılımını artırdığı ve hataları azalttığı, optimize edilmiş hız ve sürelerde elde edilen kompozitlerin geleneksel yöntemlerle üretilenle kıyasla daha iyi mekanik özellikler sergilediği tespit edilmiştir.

2.2.14. Sürtünme Karıştırma İşlemi (SFP)

Metal matrisli kompozitlerin sürtünme karıştırma işlemi ile elde edilmesi temelde sürtünme karıştırma kaynak yönteminin mekanizmasına dayanmaktadır (Şekil 2.15) Bu yöntemde prob ve omuz adı verilen iki parçadan oluşan harcanmayan bir iş takımı iş parçası üzerinde yüksek hızda dönüş yaparak ilerler sürtünmeye bağlı ısı yaratımı sağlar (Bauri ve Yadav 2018). Üretilen ısı sayesinde iş parçası şekil değiştirme bölgesine kadar ısıtılır ve kompozit oluşumu için gerekli metalürjik bağların oluşturulması sağlanır. Bu yöntemde takviye fazı oranı hacimce %30'la sınırlıdır. %30'un üzerinde takviye fazı içermesi durumunda kompozitteki matris malzemesinin plastikleşmesi azalır iş takımının aşınmasına sebep olmaktadır (Sharma 2022).

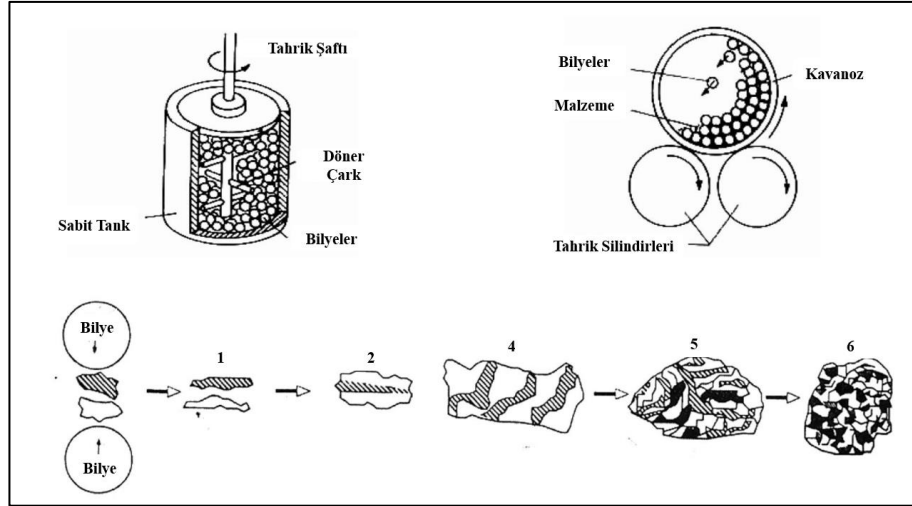


Şekil 2.15. Sürtünme karıştırma işleminin mekanizmasının şematik gösterimi (Sharma 2022)

Wang (2019), FSP yöntemin kullanarak Ti-6Al-4V matris içerisinde Ti ve B₄C arasındaki ekzotermik reaksiyonlardan faydalanarak in-situ TiC, TiB, TiB₂ partikül takviyesi gerçekleştirmişlerdir. Buna göre elde edilen kompozitin takviyesiz Ti-6Al-4V alaşımına kıyasla sırasıyla sertlik değerinde ~ 57%, elastisite modülünde %17 ve basma akma dayanımında %47 artış sağlandığı tespit edilmiştir.

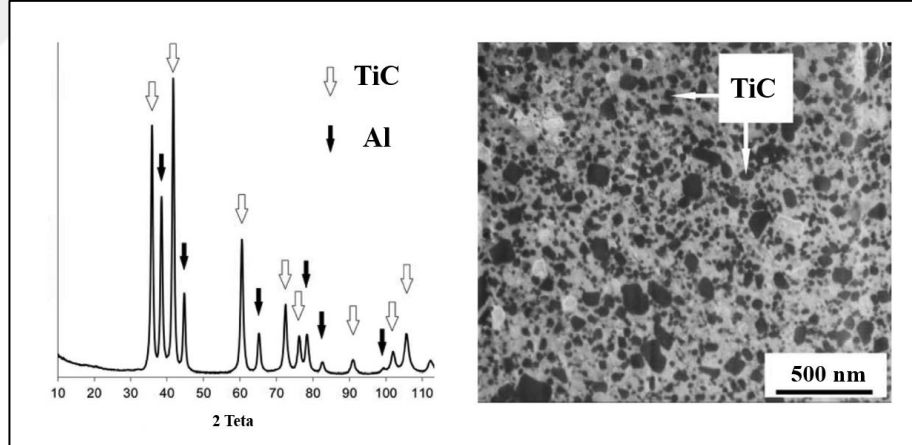
2.2.15 Mekanik Alaşımlama (MA)

Mekanik alaşımla yönteminde elemental tozlara yüksek enerjili karıştırıcı miller vasıtasıyla döner kuvvet uygulanır. Uygulanan kuvvet ile aşındırıcı bilyelerin bulunduğu hazne içerisinde yer alan tozların mekanokimyasal etkileşime girmesi sağlanır. Bu şekilde in-situ kompozit üretimi de gerçekleştirilebilmektedir (Chawla 2007). Bu yöntemin öne çıkan özelliği nano boyuttaki malzemelerin üretilebilmesine imkân sağlamasıdır (Chawla 2007). Ancak karıştırıcı miller için harcanan yüksek enerji sebebiyle büyük ölçekli üretimlerde maliyetli bir işlemdir.



Şekil 2.16. Mekanik alaşımlama mekanizması ve kompozit oluşum evrelerinin şematik gösterimi (Chawla 2007)

Popov (2018), mekanik alaşımla yöntemini kullanarak Al, Ti ve nano-elmas tozlarından Al matris içerisinde in-situ nano TiC partikül üretimi gerçekleştirmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen nano TiC boyutlarının 30 nm civarında olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.17).

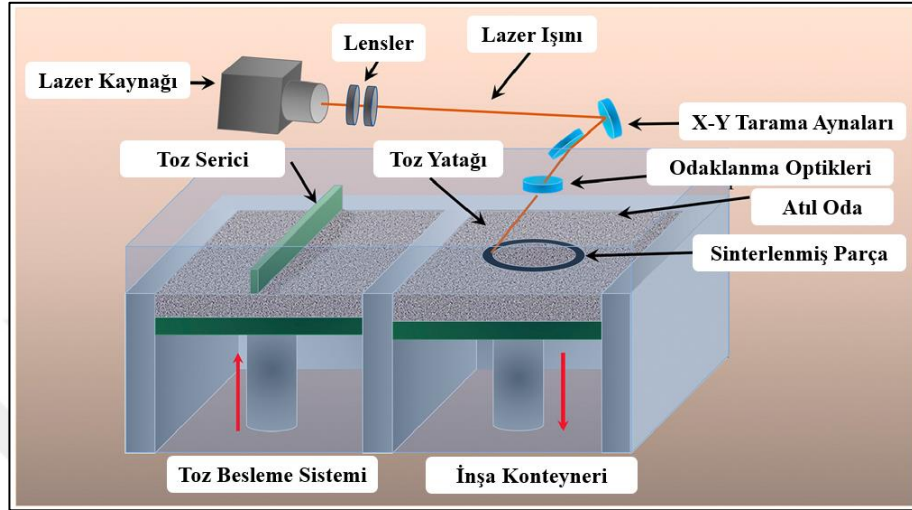


Şekil 2.17. Elde edilen TiC partiküllerinin XRD verileri ve SEM görüntüleri (Popov, 2018)

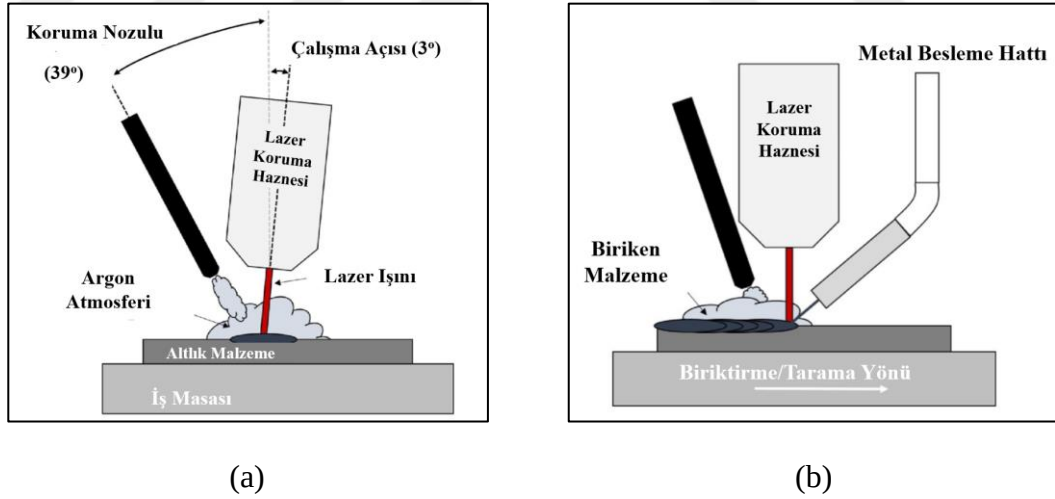
2.2.16. Eklemeli İmalat (AM)

Geleneksel imalat yöntemlerine kıyasla eklemeli imalat katman üzerine katman prensibine dayanan yenilikçi bir yaklaşım sunmaktadır (Herzog 2016). Bu yöntemde metal hammadde yüksek enerjili lazer, elektron ışını veya plazma ısı kaynağı tarafından eritilerek katmanlar halinde istenilen geometride üretilebilmektedir. Eklemeli imalat

kendi içerisinde enerji kaynağı veya katman bağlanma türüne göre farklı isimlendirilmekle birlikte temelde tüm türlerin çalışma şekli eklemeli imalat metoduna dayanmaktadır. (Moghaddam 2020). Lazer Işını Eritme, Elektron Işını eritme ve Lazer Metal Biriktirme metal eklemeli imalat konusunda en popüler yöntemlerdir (Şekil 2.18, Şekil 2.19). lazer ışını eritme, seçici lazer eritme, doğrudan metal lazer sinterleme gibi isimlerle de bilinmektedir (Herzog 2016).



Şekil 2.18. Lazer Işını Eritme – Seçici Lazer Eritme Mekanizması (Fang 2022)



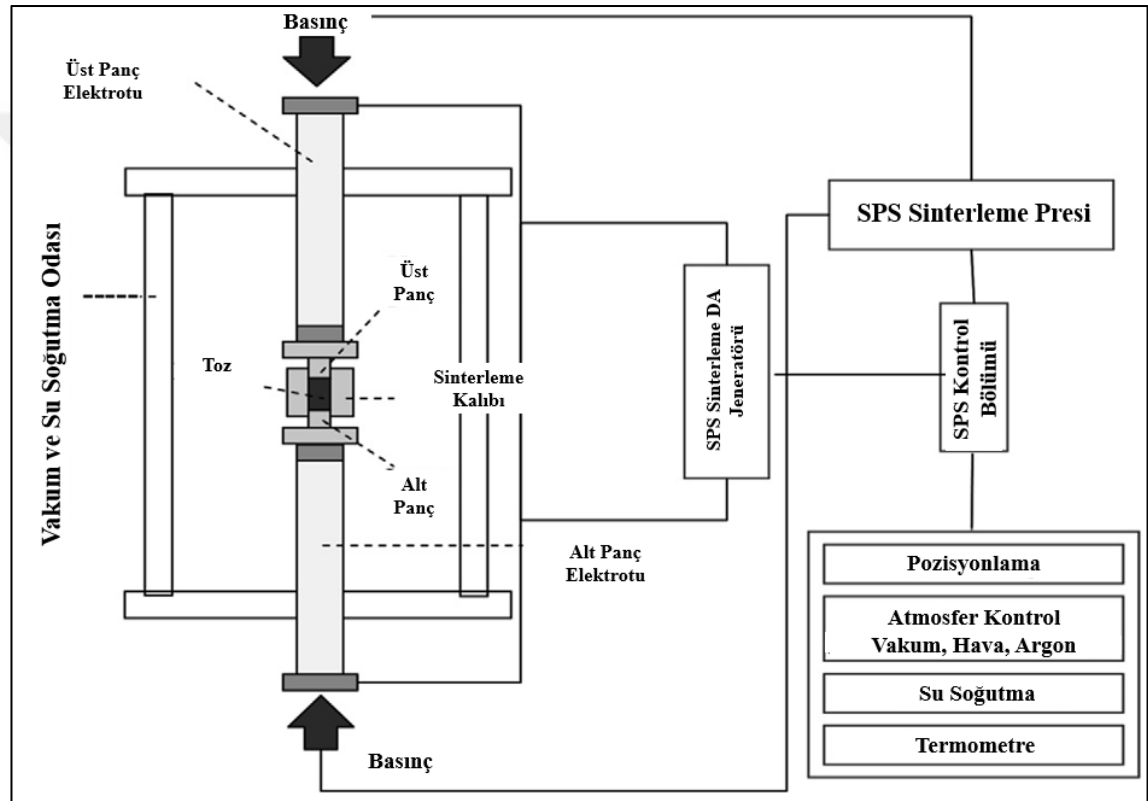
Şekil 2.19. Lazer Metal Biriktirme Mekanizması; a) Önden Görünürüm b) Yandan Görünüm (Arbo 2022)

Li (2017), seçici lazer eritme yöntemini kullanarak ilk defa TiAl alaşımı (Ti-45Al-2Cr-5Nb) matris içerisinde in-situ TiB_2 partiküllerini üretmişlerdir. Üretilen in-situ kompozitin üst düzey nanosertlik değerlerine ulaştığı belirtilmiş (10.57 ± 0.53 GPa),

kompozit içerisindeki TiB_2 miktarı arttıkça ise ortalama tane boyutlarının büyüdüğü tespit edilmiştir.

2.2.17. Kıvılcım Plazma Sinterleme (SPS)

SPS, düşük voltajla sürekli ON-OFF doğru akım uygulayarak anlık elektromanyetik alan yaratıp, toz partikülleri arasında kısa süreli elektrik enerjisi yüklemesine bağlı düşük sıcaklıklarda sinterlemeye olanak sağlayan bir yöntemdir (Şekil 2.20). Fe, Cu, Al, Ti, Au, Ag, W, Be ve benzeri pek çok metal ve oksit, karbür, borid gibi seramiklerin üretimi için kullanılmaktadır. SPS sıcak pres veya sıcak izostatik pres'e benzese de daha düşük enerji ile mikroyapı ve mekanik özellikler açısından daha iyi sonuçlar alınabilmektedir (Tokita 2013).



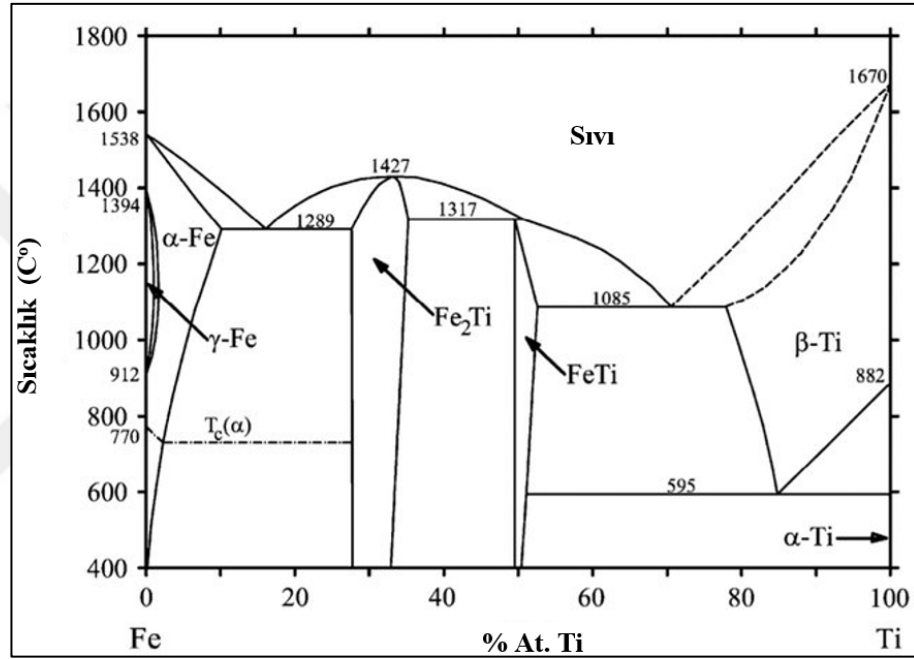
Şekil 2.20. Kıvılcım Plazma Sinterleme (SPS) Mekanizması (Tokita 2013)

Bu yöntemde düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sinterleme işlemi ile in-situ kompozit üretimi mümkündür. Bu sayede tane boyutu istenilen boyutlarda tutulabilmektedir. Ancak SPS sistemi pahalı ekipmanlar gerektirmektedir. Ek olarak ürünlerin teker teker üretilmesi üretim süreçlerini yavaşlatmakta işçilik maliyetlerini artırmaktadır (Munir 2006).

Yukarıda bahsedilen yöntemler arasında YS, ekzotermik doğası sebebiyle görece az enerji gerektirmesi, hızlı, kolay uygulanabilir ve düşük maliyetli olması sebebiyle in-situ metal matrisli kompozitlerin üretiminde ön plana çıkmaktadır.

2.3. Fe-Ti –C Sistemi ile In-situ Fe-TiC Metal Matrisli Kompozit Üretimi

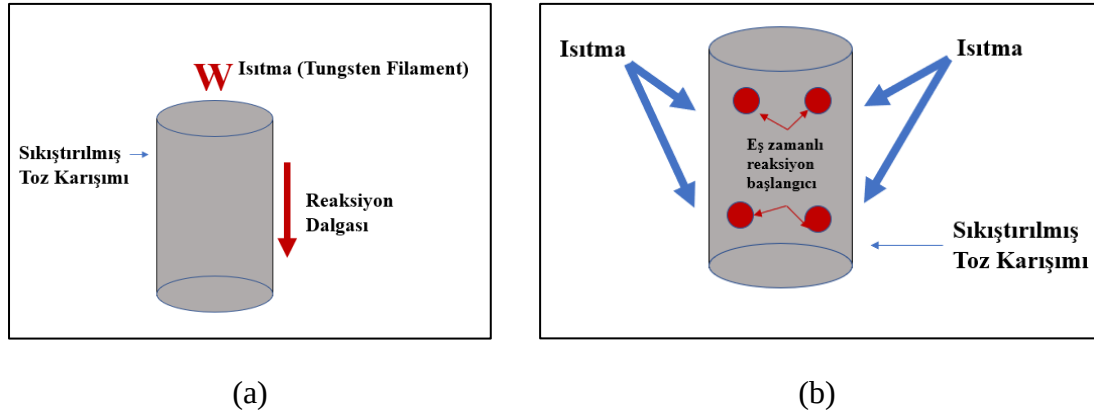
TiC yüksek elastise modülü (453 GPa), erime noktası (3067 °C), sertlik değeri (2850-3390 HV_{0,2}) ve oksidasyon ve aşınma direncine sahip bir malzemedir. (Shackelford ve Alexander 2000). TiC, genellikle aşınma direncini artırmak için MMK’larda takviye fazı olarak kullanılmaktadır (Mhadbi ve Driss 2021). Fe, düşük maliyetli oluşu, görece hızlı karbon difüzyonunu sağlaması, TiC ile yaptığı düşük ısılatma açısı ve dolayısı ile iyi arayüz bağları sağlaması sebepleriyle yüksek dayanımlı bir matris olarak tercih edilmektedir (Emamian 2011). Fe – Ti – C sistemindeki yanma sentezi, Şekil 2.21’de verilen faz diyagramında görüldüğü üzere Fe – Ti arasında oluşan ötektik reaksiyona bağlı olarak, bileşenlerin erime sıcaklıklarına kıyasla daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir (Fan 1999b).



Şekil 2.21. Fe-Ti Faz Diyagramı (Zhou vd. 2010)

Literatür incelemesi neticesinde 2.2. Metal Matrisli Kompozitlerin İn-situ Üretim Yöntemleri başlığı altında belirtilen yöntemler kullanılarak elemental Fe-Ti-C tozlarından in-situ Fe-TiC üretimi gerçekleştirilen çalışmalara ilişki detaylar aşağıda verilmiştir.

Saidi (1994), yanma sentezinin termal patlama özelliğini kullanarak ağırlıkça %15-97,7 (hacimce %21-98) aralığındaki TiC miktarına göre Fe-Ti-C sistemini incelemiştir. Termal patlama modunda numune reaksiyon eş zamanlı olarak birden fazla bölgede başlayana kadar her yönden hızlı bir şekilde ısıtılmıştır. Hacim yanma sentezi olarak da adlandırılmaktadır. Normal KİYYIS modunda ise numunenin üst kısmından sağlanan ateşleme ise reaksiyon dalgasının parçanın bir ucundan diğerine iletilmesi sağlanmaktadır. İki teknik ile ilişkili kıyaslama Şekil 2.22’de verilmiştir.

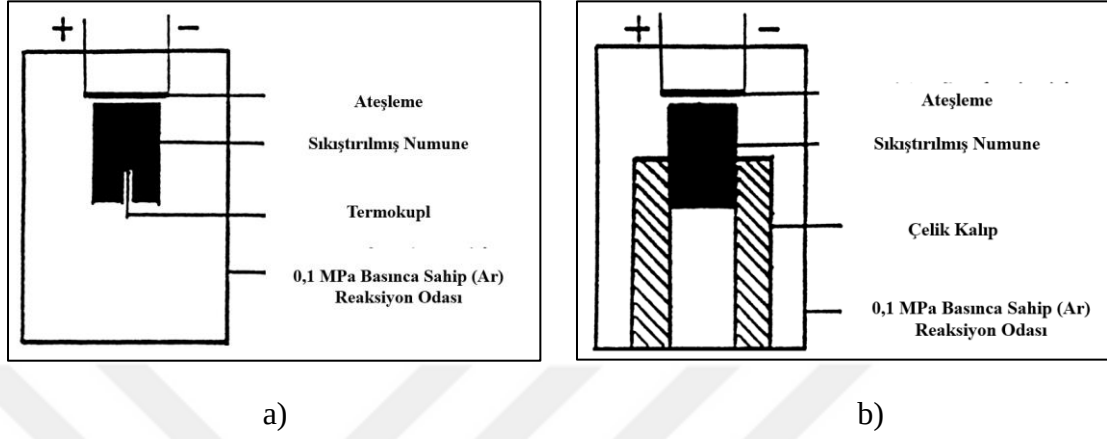


Şekil 2.22. Yanma Sentezi (YS) Türleri; a) KİYSS; b) Hacim Yanma Sentezi (HYS) (Termal Patlama)

Capaldi (1997), ise benzer bir çalışmada Fe-Ti-C elemental tozlarından HYS HYS yöntemi ile ağırlıkça %40-70 aralığında değişen takviye fazına sahip Fe-TiC metal matrisli kompozitini üretmişleridir. Fe-T-C sistemi ile yapılan deneyler sonucunda 1085 °C'deki FeTi-Ti ötektığının TiC oluşumuna öncülük ettiği belirtilmiştir. İndüksiyon fırını kullanılarak Ar atmosferi altından gerçekleştirilen deneylerde ısıtma hızları, elemental tozların partikül boyutları ve ısıtma öncesi sıkıştırma oranları incelenmiştir.

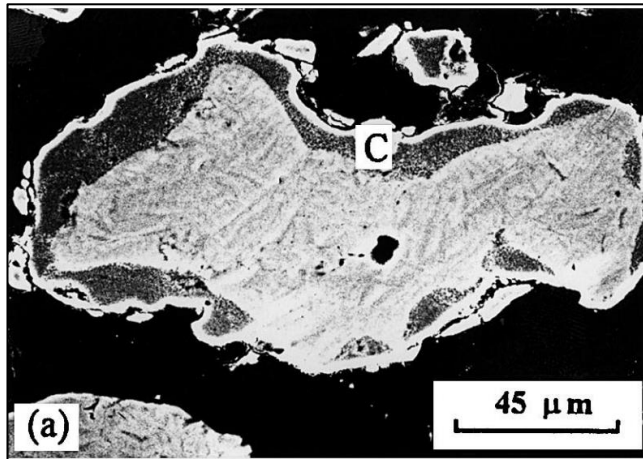
Ti ve C tozları kullanılarak ve Fe eklenmeden, sadece TiC oluşumunun incelendiği deneylerde ise, 100µm üstündeki Ti tozları ile 350 °C / dakika ısıtma hızıyla gerçekleştirilen denemelerde 1450 °C'ye kadar beklenmiş fakat reaksiyon tespit edilmemiştir. Aynı ısıtma hızında 45-100 µm boyutlarındaki Ti tozları ile yapılan deneylerde 1206 °C'de reaksiyon gerçekleştiği ve maksimum reaksiyon sıcaklığının 2500 °C'ye kadar ulaştığı gözlemlenmiştir. 45µm altındaki Ti tozları ile yapılan deneylerde ise reaksiyon başlangıcının 1166 °C'ye gerilediği belirtilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan en düşük Ti partikül boyutu 25 µm olmuştur. Bu boyuttaki tozlarla gerçekleştirilen deneylerde 250 °C /dakika ısıtma hızlarından itibaren reaksiyonun gerçekleşmemeye başladığı rapor edilmiştir. Sıkıştırma oranları üzerinden yapılan karşılaştırmalarda > 10 MPa üzerindeki basınçlarda sıkıştırılan ve hiç sıkıştırılmayan numunelerde reaksiyon gözlemlenmemiştir. Bu değerler aralığındaki numunelerde ise sıkıştırma oranı arttıkça reaksiyon başlangıç sıcaklıklarının da arttığı tespit edilmiştir. Ağırlıkça %30-80 Fe aralığında incelemelerin yapıldığı çalışma sonuçlarına göre %70 Fe (%30 TiC) oranından itibaren KİYSS reaksiyonlarının gözlemlenmediği ayrıca belirtilmiştir.

Fan (1999a), KİYSS yöntemini ani soğutma uygulayarak kullanıp elemental Fe – Ti – C tozlarından Fe-TiC metal matrisli kompoziti üretmişlerdir. Üretilen kompozit ağırlıkça %56 Ti, %14 C ve %30 Fe içermektedir. Bu yöntemde ısıtılacak parçanın sadece ateşleme bölgesi dışarıda bırakılarak yanma dalgası ilerlerken eş zamanlı olarak soğutma sağlanmıştır. Normal KİYSS ve ani soğutmalı KİYSS arasındaki fark Şekil 2.23'de gösterilmiştir.

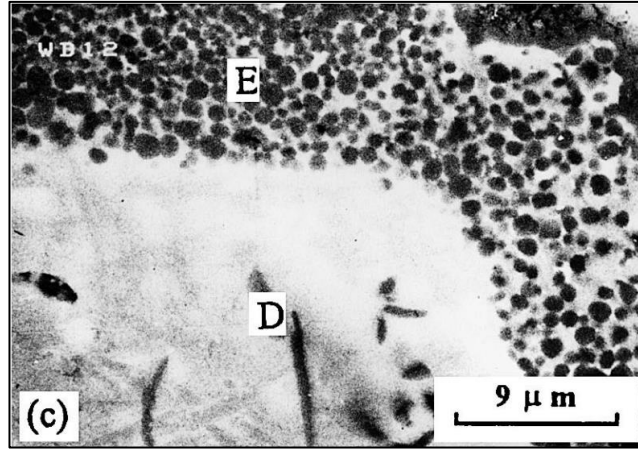


Şekil 2.23. a) KİYSS; b) Ani soğutmalı KİYSS (Fan 1999a)

Bu çalışmaya göre Fe ve C, Ti partikülleri içinde çözünmektedir. Reaksiyon öncelikle katı halde oluşmaya başlamaktadır. TiC partikülleri Ti partiküllerinin reaktif difüzyon gerçekleşen katmanlarında oluşmaya başlamaktadır. Şekil 2.24'de Ti partikülü üzerinde oluşan TiC bölgesi C, reaksiyona girmemiş Ti bölgeleri D, ve TiC partikül oluşumunun ilerleyiş bölgesi E ile gösterilmiştir. XRD sonuçlarına göre reaksiyona girmemiş iri Ti partiküllerinin ise Fe-Ti fazını oluşturduğu belirtilmiştir (Şekil 2.25). Çalışma kapsamında elde edilen EDS sonuçlarına göre C ve E bölgelerinde gösterilen partiküller 7/93 ve reaksiyona girmemiş D bölgesinin 6,2/93,8 Fe/Ti atom oranına sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.24).

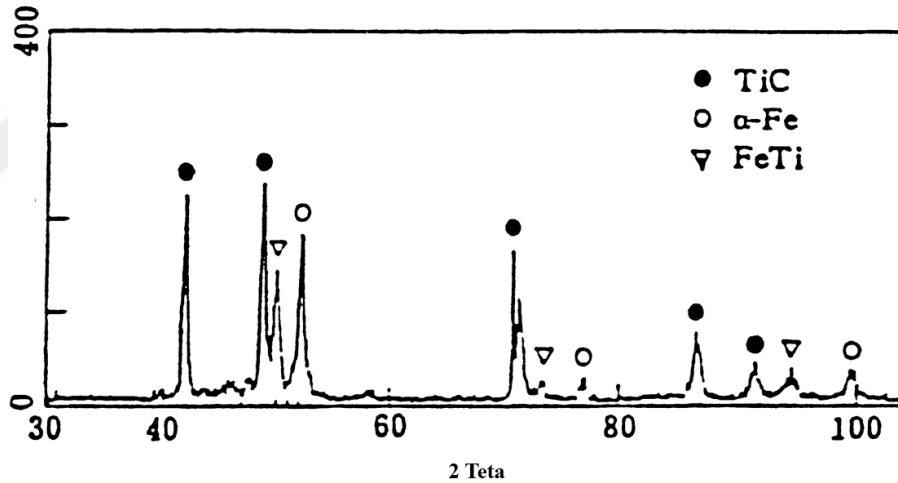


a)



b)

Şekil 2.24. Fe-Ti-C karışımında ısıtma sırasında reaksiyona giren Ti partiküllerinin taramalı elektron mikroskopi görüntüleri; a) Yüzey katmanında başlayan reaksiyon; c) Reaksiyona girmiş son ürün (Fan 1999a)



Şekil 2.25. Fe-TiC kompozitine ait XRD deseni (Fan 1999a)

Fan (1999b), bir diğer çalışmalarında Fe, Ti, C elemental tozları ile KİYYIS yöntemini kullanarak Fe-TiC kompozitini üretmişlerdir. Ağırlıkça %0-40 Fe matris içerisinde ve Ti/C:1.0 molar oranda Ti partikül gelişiminin incelendiği bu çalışmada, Ti partikülleri ile gerçekleşen yanma reaksiyonun sıcaklığının (1630 °C) Ti'nin erime sıcaklığından (1672 °C) düşük, Fe'nin erime sıcaklığından (1538 °C) ise yüksek olduğu bu sebeple Ti'nin dahil olduğu reaksiyonların C ve Fe atomlarının Ti partiküllerinin içine katı hal difüzyonu gerçekleştirmeleri sebebiyle katı halde gerçekleştiği belirtilmiştir. Böylelikle TiC partikülleri oluşmaktadır. Çalışma kapsamında ayrıca başlangıç kompozisyonundaki Fe miktarı arttıkça yanma sentezi sıcaklıklarının düştüğü ateşleme 1100 °C civarında gerçekleşen ateşleme sıcaklıklarının ise değişmediği belirtilmiştir.

Üretilen kompozit üzerinde gerçekleştirilen XRD analizlerinde α -Fe, TiC ve kalıntı FeTi fazları tespit edilmiştir. FeTi fazının düşük yanma sıcaklığı ve uzun difüzyon mesafesine sebep olan iri Ti başlangıç partikülleri sebebiyle olabileceği, ince başlangıç Ti partiküllerinin kullanılması durumunda ise FeTi fazının ürün mikroyapısında ortadan kaldırılabileceği belirtilmiştir.

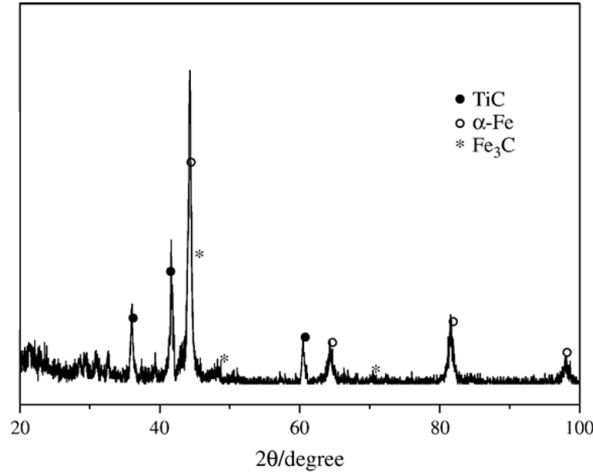
Jing ve Yisan, 2007, geleneksel toz metalurjisi yöntemini kullanarak 350MPa basınç altında sıkıştırılmış numuneleri 1380-1440 °C aralığında sinterleyerek (reaktif sinterleme) in-situ Fe-TiC üretimini gerçekleştirmişlerdir. Fe-Ti-C reaksiyon yolunu tartıştıkları çalışmalarında sırasıyla öncelikle 765,6 °C'de $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$ allotropik dönüşümünün gerçekleştiği, sonrasında 1078 °C'de Ti ve Fe arasındaki ötektik reaksiyondan kaynaklı Fe_2Ti bileşiğinin oluştuğu ve 1138,2 °C'de Fe_2Ti eriyiği ile C arasındaki reaksiyon ile TiC partiküllerinin şekillendiğini öne sürmüşlerdir.

Wang (2007), tungsten gazaltı kaynağı kullanarak AISI 1020 orta karbonlu çelik üzerinde FeTi alaşımı ve grafit tozları kullanarak in-situ TiC takviyeli kaplama elde etmişlerdir. Burada FeTi ve C arasındaki ekzotermik reaksiyonların Gibbs serbest enerji değerlerinin her zaman negatif olmasına dayandırılarak TiC partiküllerin elde edildiği öne sürülmüştür.



$$\Delta G^{\circ} = -186\,606 + 13,22T \text{ (Jmol}^{-1}\text{)} \quad (2.8)$$

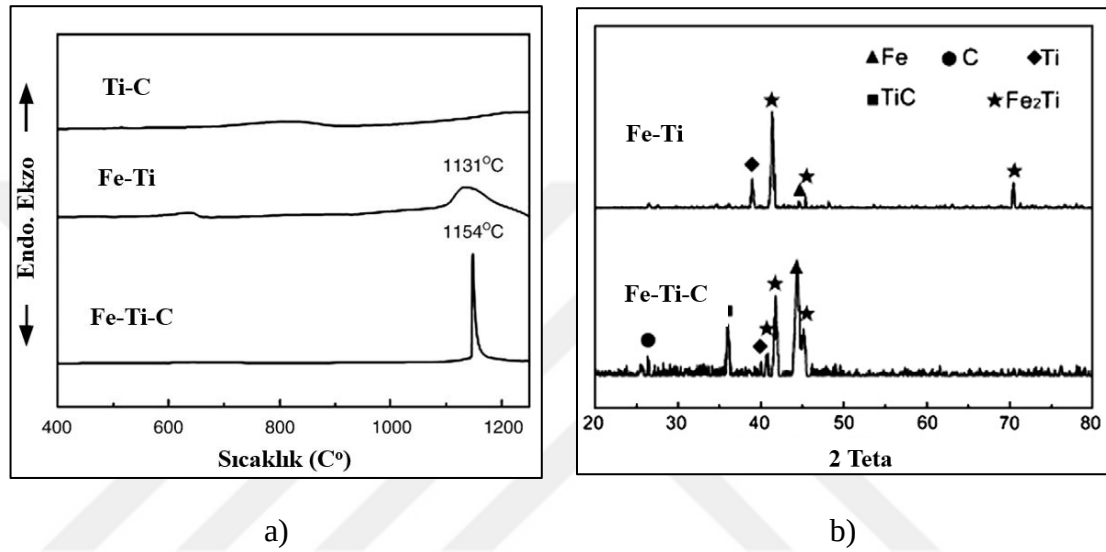
Diğer çalışmaların aksine bu çalışmada Fe_3C varlığı tespit edilmiştir (Şekil 2.26). Bunun da düşük Ti oranlarında Ti ile reaksiyona giremeyen karbonun Fe ile reaksiyona girmesi sebebiyle olabileceği öne sürülmüştür.



Şekil 2.26. In-situ TiC takviyeli AISI1020 çeliğine ait XRD deseni (Wang 2007)

Elde edilen kaplamanın altlık olarak kullanılan AISI 1020 orta karbonlu çeliğe kıyasla 4-6 kat daha fazla aşınma direnci değerlerine sahip olduğu belirtilmiştir.

Zhang (2011), ağırlıkça %60-90 (hacimce %70-93) TiC aralığında KIYYIS ile elemental tozlardan Fe-TiC üretimi gerçekleştirmiştir. Çalışma kapsamında 40 °C/dakika ısıtma hızı ile yürütülen diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) deneylerine göre ekzotermik reaksiyonun 1131 °C’de ötektik FeTi sıvı fazı ve β-Ti’nin oluşmasıyla ilerlediği öne sürülmüştür. Reaksiyonla birlikte oluşan TiC partiküllerinin C ve FeTi eriyiği içerisinde çözündüğü belirtilmiştir. Reaksiyon sonrasında ön ısıtma uygulanan ve yanma sentezinin meydana geldiği bölgelerde ise TiC, Fe, T, Fe₂Ti varlığı tespit edilmiştir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Fe-Ti ve Fe-Ti-C karışımlarından elde edilen ürünlere ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve XRD grafikleri; a) DSC b) XRD (Zhang 2011)

Zhang (2011), muhtemel reaksiyon sırasını aşağıdaki gibi önermiştir.

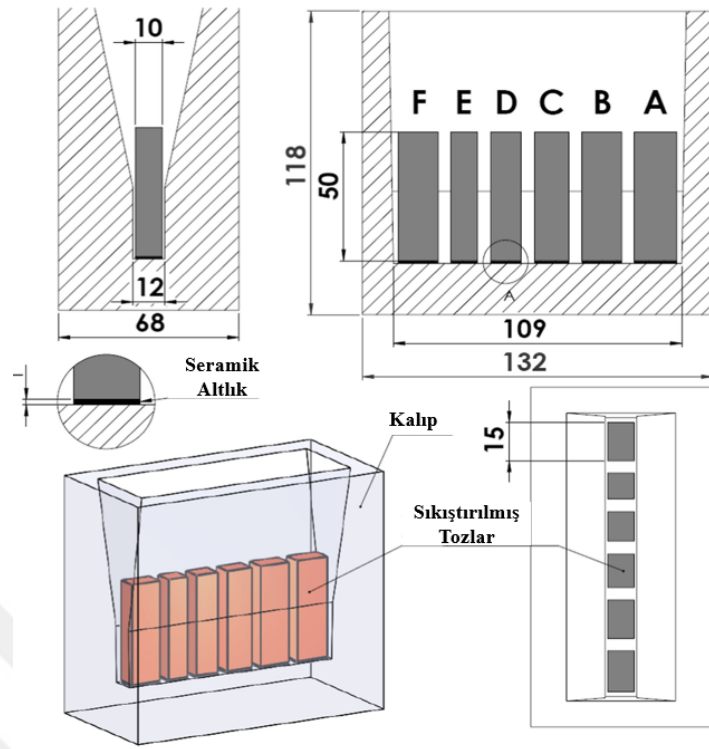


Elemental tozlardan ekzotermik dağılım (XD) yöntemi kullanılarak in-situ Fe-TiC üretimi yapılan bir diğer çalışmada Zhu (2013), hacimce %30 TiC oranına sahip Fe-TiC kompozitine ilişkin farklı ısıtma hızlarında (10-15-20-25-30 K/dakika) DCS deneyleri gerçekleştirmiştir. Çalışmanın neticelerine göre reaksiyonun yavaş başladığı sonrasında aniden hızlandığı ve yine yavaş bir şekilde sonuçlandığı belirtilmiştir. Tüm ısıtma hızlarında tek bir ekzotermik reaksiyonun gerçekleştiği, her bir ısıtma hızı için sırasıyla

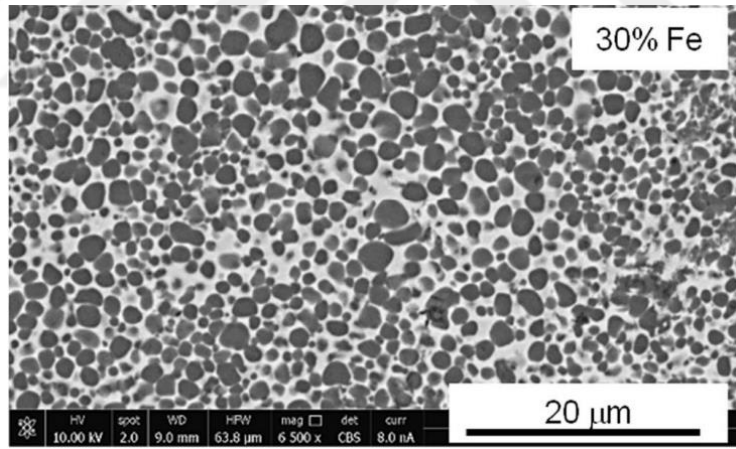
1155-1157-1158-1169-1162 °C aralığında gerçekleşen bu ekzotermik reaksiyonun ısıtma hızları arttıkça daha yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği belirtilmiştir. Isıtma süresince C'nin Fe matris içerisine yayıldığı ve Fe içerisindeki C miktarının %2,11'i geçtiğinde ötektik, ötektoid ve son ürün yapılarının ortaya çıktığını öne sürmüşlerdir.

Rahimi-Vahedi (2017), SS316 çeliği üzerinde soğuk preslenmiş Fe, Ti, C tozlarının 1200C'ye ısıtılmış tüp fırında oluşan yanma sentezi ile in-situ Fe-TiC üretimi gerçekleştirmiştir. Ağırlıkça %50-60-70-80-90 Fe oranları ile yapılan deneyler neticesinde Fe oranına bağlı olmaksızın tüm numunelerde ekzotermik reaksiyonun meydana gelerek TiC partiküllerini oluşturduğu belirtilmiştir. %50 Fe oranına sahip numunenin yüksek ekzotermik reaksiyon sebebiyle şekilsel olarak bozulduğu belirtilen çalışmada, Ti ve C arasındaki ekzotermik reaksiyonun ortaya çıkardığı ısının TiC partiküllerinin Fe matris içerisinde oluşumunu sağladığı bildirilmiştir. Çalışma kapsamında yapılan mikrosertlik deneylerinde Fe zengin matris bölgelerinde 350-450 HV, reaksiyonun gerçekleştiği bölgelerde ise 800-1970HV değerleri elde edilmiştir.

Fe, Ti, C sistemi kullanılarak in-situ metal matrisli kompozit kaplama gerçekleştirilen bir diğer çalışmada Olejnik (2019), daha önceden sıkıştırılan Fe, Ti, C tozları üzerine eriyik çelik dökülmesi ile tetiklenen lokal takviyeli (LT) döküm yanma sentezi reaksiyonu ile TiC takviyeli Fe matrisli in-situ kaplama elde etmişlerdir (Şekil 2.28). Ağırlıkça %0, 10, 30, 50 ve 70 Fe oranlarına sahip 5 deney numunesi üzerine 4 farklı sıcaklıkta döküm işlemi gerçekleştirilmiştir (1450-1500-1550-1600C). 1450 ve 1500 °C'deki dökümlerde Fe₂Ti fazı tespit edilirken diğer iki sıcaklıkta tespit edilememiştir. Bunun sebebi görece düşük sıcaklıklarda yapılan döküm işlemi sırasında (1450-1500) Fe'in eriyik kaldığı süre daha kısa olduğu için hızlı soğumakta bu sebeple de oluşan Fe₂Ti bileşiğinin eriyik altlık içerisinde yayılması için yeterli süre olmaması olarak açıklanmıştır. Aynı şekilde Fe₂Ti ve Ti'nin eriyik Fe içerisinde yeterince yayılmaması neticesinde C ve Ti daha fazla oranda reaksiyona girme şansı bulunduğu 1450 ve 1500 °C'de yapılan dökümlerin neticesinde yapıda daha fazla TiC partikülü tespit edilmiştir (Şekil 2.29).



Şekil 2.28. Döküm yanma sentezi sistemi şematik gösterimi (Olejnik 2019)



Şekil 2.29. Döküm yanma sentezi ile üretilen Ağırlıkça % Fe içeren Fe-TiC kompozitine ait SEM görüntüsü (Olejnik 2019)

Son yıllarda Fe-Ti-C sisteminin barındırdığı in-situ reaksiyon mekanizmasını içeren farklı üretim yöntemleri ile ilgili çalışmalar da yayınlanmaya devam etmektedir. Perminov (2021a), gaz atomizasyon yöntemi ile Fe, Ti, C tozlarından Fe-TiC in-situ metal matris kompoziti üretmişlerdir. Eriyik metalin yüksek basınç altında püskürtülmesine dayanan bu yöntemde daha çok eklemeli imalat ham maddesi tozlar üretilmektedir.

Perminov (2021b), takip eden çalışmada Elektron ışıını – toz yatağı birleşimi tekniği kullanarak gaz atomize edilmiş Fe-TiC tozlarından in-situ kompozit imalatı gerçekleştirmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre %99 yoğunluk elde edilirken, mikroyapıda iki türde TiC partikül morfolojisi elde edilmiştir; blok benzeri ve iğnemsî. Üretilen numuneler üzerinde gerçekleştirilen mekanik testlere göre akma dayanımı 537MPa ve sünekliğin %35 olduğu belirtilmiştir.

Fe-Ti-C sistemine ilişkin geniş bir aralıktaki takviye fazı oranları ile araştırmalar yürütülmüş olsa da reaksiyon HYS gerçekleşen ve gerçekleşmeyen oranların aynı deney koşulları ile incelendiği bir çalışmaya rast gelinmemiştir. Bu sebeple bu tez çalışması kapsamında HYS reaksiyonu gerçekleşen (Hacimce %5-25 TiC) ve gerçekleşmeyen (Hacimce %30-100 TiC) oranlar ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Ayrıca aynı başlangıç kompozisyonlarına sahip numuneler farklı ısıtma prosedürleri ile ısıtılarak, mikroyapı ve mikrosertlikleri incelenmiştir.

2.4. Fe-Ti –B Sistemi ile In-situ Fe-TiB₂ Metal Matrisli Kompozit Üretimi

Yüksek mikrosertlik (34.0 GPa), elastisite modülü (529 MPa), erime sıcaklığı (3225 °C) ve düşük yoğunluk (4.52 g/cm³) gibi dikkat çekici özellikleri sebebiyle TiB₂, yüksek sıcaklık ve aşınma gibi zorlayıcı koşullar altında çalışacak metal matrisli kompozitlerde gerekli olan sertlik, tokluk ve kimyasal kararlılık gibi özelliklerin sağlanmasında ön plana çıkan bir takviye fazıdır (Munro 2000; He 2003; Gai 2014). Fe-Ti-B sistemi kullanılarak in-situ TiB₂ takviyeli Fe matrisli kompozit üretim gerçekleştirilen çalışmalar Çizelge 2.3’de verilmiştir.

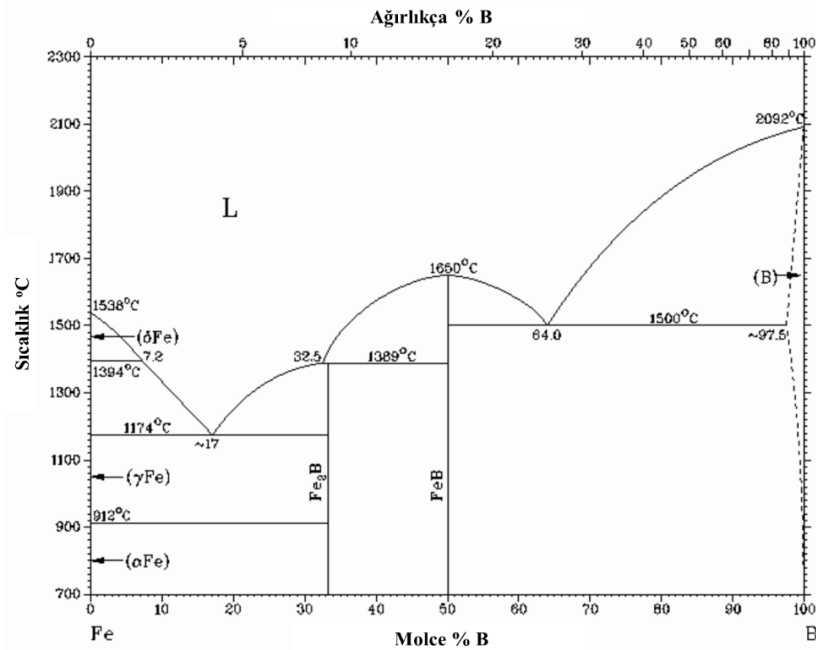
Çizelge 2.3. Fe-Ti-B sistemi ile in-situ üretim gerçekleştirilen çalışmalar

Başlangıç Tozları	Üretim Yöntemi	Çalışmanın Konusu	Kaynak
Fe-Ti-B	KİYYSS	Fe-Ti-B Reaksiyon Mekanizması	(Lepakova 2000)
Fe-Ti-B	KİYYSS	Fe-Ti-B Reaksiyon Mekanizması, Partikül boyutu	(Wang 2006b)
Fe-Ti-B	KİYYSS	TiB ₂ Tane büyümesi, aşınma direnci	(Fu 2003)
Fe-Ti-B	P-SİP/KİYYSS	Fe-Ti-B Reaksiyon mekanizması, Fe - TiB ₂ mikrosertlik	(Gai 2014)
Fe-Ti-B	Sıcak Pres /KİYYSS	Fe - TiB ₂ Kaynaklanma performansı	(He 2003)

Çizelge 2.3'ün devamı

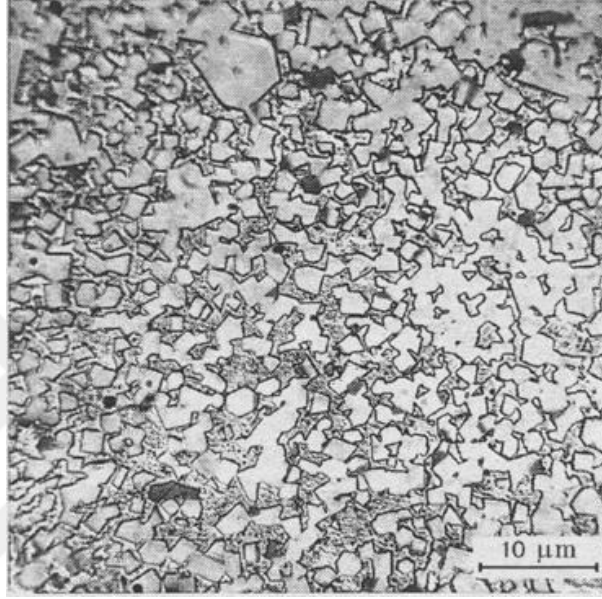
Fe-Ti-B	Sıvı Faz Sinterleme	Fe-Ti-B Optimum sinterleme parametreleri	(Lepakova 2004)
Fe-Ti-B	Sıvı Faz Sinterleme	Fe-Ti-B sisteminde Ti ilavesinin mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi	(Skalon 2019)
Fe-Ti-B	P-SİP/KİYYIS	Fe-Ti-B sisteminde Ti:B molar oranlarının mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi	(Zemniecka-Sylwester 2015)

Lepakova (2000) Fe, Ti, B tozları kullanarak KİYYIS yöntemi ile Fe-TiB₂ üretimi gerçekleştirmiştir. Çalışma kapsamında yanma reaksiyonu sonrasında meydana gelen son ürünün mikroyapısı analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre; borun sahip olduğu düşük yoğunluk sebebiyle deney numunesinde ki diğer elementlere kıyasla (Ti ve Fe) daha yüksek hacim kaplamakta (Toplam hacmin 2/3'ü), böylelikle Ti ve Fe partiküllerinin ayrılmasına sebep olarak Fe-Ti etkileşimini Fe-B etkileşimine kıyasla daha düşük bir olasılığa indirgediği belirtilmiştir. Bu sebeple ısıtma esnasında meydana gelen ilk eriyiğin Fe + Fe₂B olduğu ve böylelikle Fe, Fe₂B ve FeB fazlarının olduğu raporlanmıştır. Fe-B sistemindeki ötektik reaksiyonlar Şekil 2.30'da verilmiştir.



Şekil 2.30. Fe-B denge diyagramı (Do 2015)

Sıcaklığın yükselmesi ile birlikte FeB eriyiğinin titanyum partiküllerinin etrafını sararak titanyumun Fe içerisindeki difüzyonunu hızlandırıp, 1085 °C’de FeTi+Ti ve 1290 °C’de Fe₂Ti+Fe ötekiğinin ortaya çıkmasını sağladığı ifade edilmiştir (Lepakova vd. 2000)). Fe-Ti ötektik geçişleri Şekil 2.31’de verilmiştir. Sonuç olarak çalışmaya göre ferrobör ve ferrotitayum eriyikleri arasında TiB₂ partiküllerinin oluştuğu (Şekil 2.31) ve homojen dağılım gösterdiği, burada difüzyonun partikül oluşumda özellikle etkili olduğu belirtilmiştir.

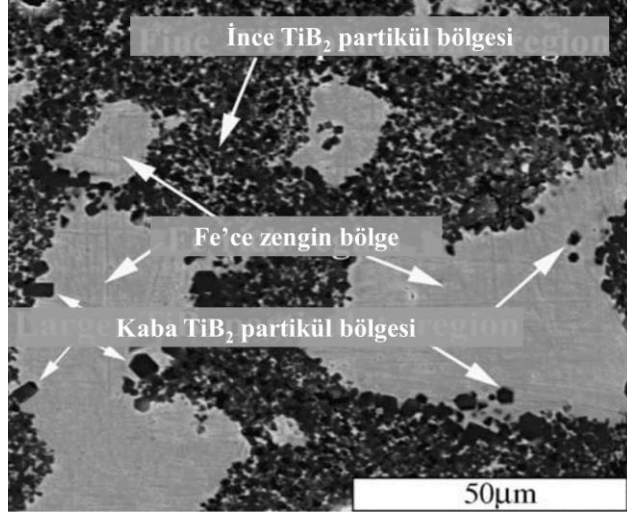


Şekil 2.31. KİYYSS ile üretilen homojen olarak dağılmış TiB₂ partikülleri (Lepakova 2000).

Wang (2006) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada Fe miktarının KİYYSS ile in situ üretilen Fe-TiB₂ kompozitlerinin mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Çalışma bulgularına göre mikroyapı demirce zengin, ince ve iri TiB₂ partikülleri olmak üzere iki fazdan oluşmuştur (Şekil 2.32). İri partiküllerin oluşma nedeni KİYYSS sırasında açığa çıkan yüksek ısının (($\Delta H_{\text{TiB}_2} = -324 \text{ K J mol}^{-1}$) bazı Ti ve B atomlarının Fe eriyiği içerisinde çözünerek reaksiyonla oluşan TiB₂ partiküllerinin yüzeyine difuze olması şeklinde açıklanmıştır. İnce TiB₂ partikülleri ortalama 1,5 μm TiB₂ partikülleri ise ortalama 3 μm olarak ölçümlenmiştir. Fe-Ti-B Reaksiyon mekanizması Wang (2006) tarafından aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır.

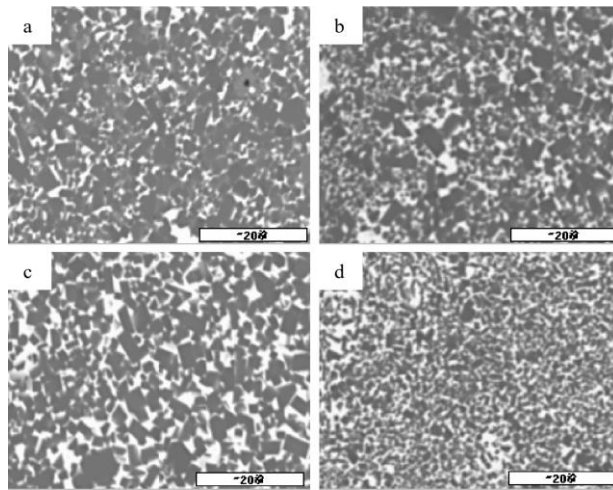


Çalışma kapsamında ayrıca Fe miktarı arttıkça mikro boşlukların azaldığı, iri TiB₂ partiküllerinin ve kompozit aşınma direncinin azaldığı belirtilmiştir.



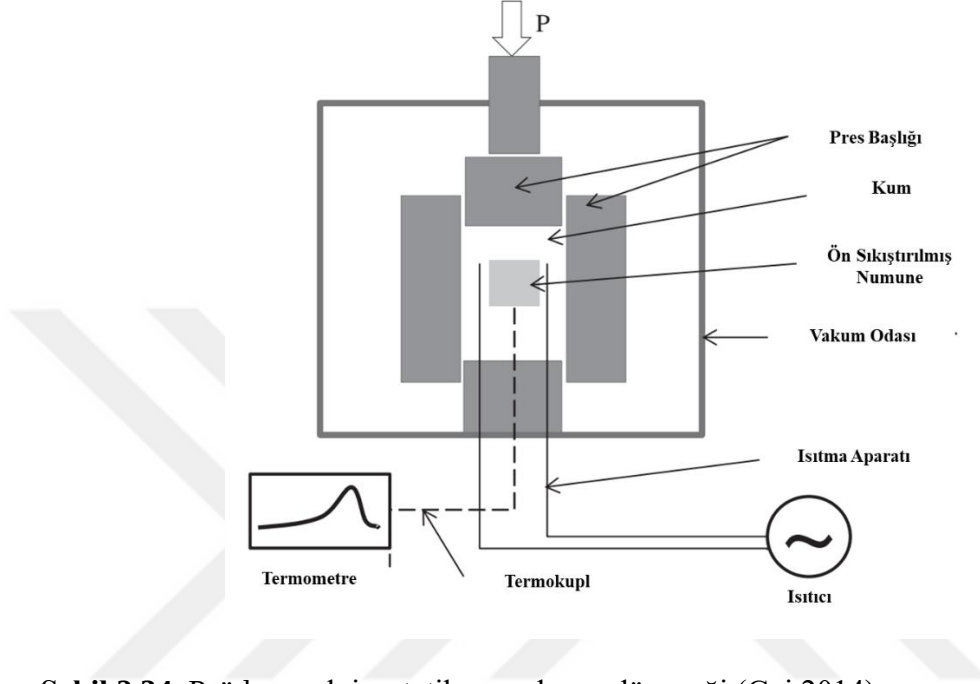
Şekil 2.32. Fe-TiB₂ kompozitine ait mikroyapı görüntüsü (Wang vd. 2006)

Fu (2003), Fe, Ti, B tozlarından KİYYIS ile in situ Fe-TiB₂ fonksiyonel dereceli malzeme elde etmişlerdir. Ağırlıkça %20, 40, 60, 80 oranlarında Fe içeren kompozit üzerinde yapılan deneysel incelemelere göre; yapıdaki Fe miktarı arttıkça adyabatik sıcaklığın azaldığı belirtilmiştir. Adyabatik sıcaklıkla yanma sıcaklığı arasında doğrusal bir ilişki bu çalışma kapsamında ölçümlenmiştir. Fe ve TiB₂ iki ana faz olarak belirlenmesine karşın düşük miktarda TiB fazının da yapıda bulunduğu tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında yanma sıcaklığı ile TiB₂ partikül büyüklüğü arasında pozitif bir ilişki olduğu, bu sebeple Fe miktarı arttıkça TiB₂ partikül boyutunun düştüğü tespit edilmiştir (Şekil 2.33). TiB₂ tane büyümesi; Fe miktarının artması ile birlikte eriyik Fe'nin seyreltici etkisinin artarak B atomlarının daha uzun difüzyon mesafesine sahip olmasına neden olması olarak açıklanmıştır. Ayrıca yapıdaki Fe miktarı ile sertlik arasında negatif bir ilişki tespit edilmiştir.



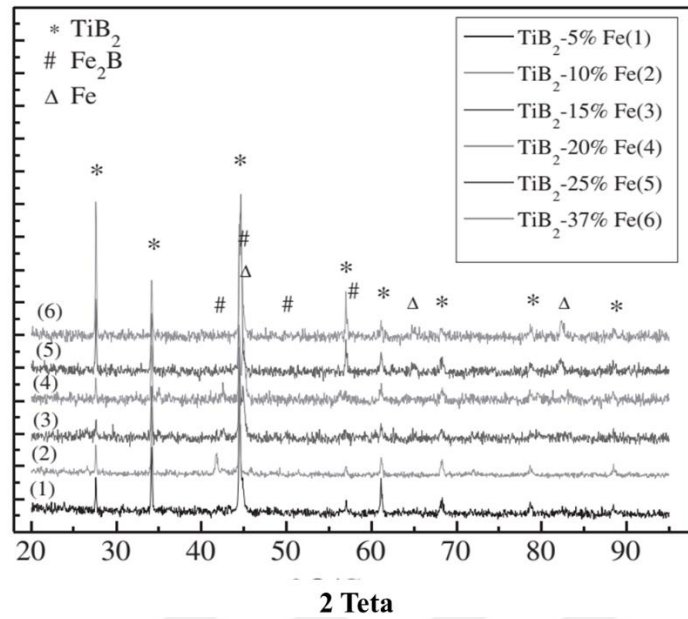
Şekil 2.33. KİYYIS ile üretilen ağırlıkça farklı % Fe oranlarına sahip Fe-TiB₂ numunesine ait SEM görüntüleri; a) %20 Fe-TiB₂; b) %40 Fe-TiB₂; c) %60 Fe-TiB₂; d) %80 Fe-TiB₂ (Fu 2003)

Gai (2014) pseudo-sıcak izostatik pres (P-SİP) ile in situ Fe-TiB₂ üretimi gerçekleştirmiştir. Bu yöntemde KIYYIS sonrasında eksenel pres içerisine yerleştirilen SiC kumlarının yardımıyla izostatik pres etkisi yaratılmış ve numuneler 100MPa basınç altında sinterlenmiştir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. Psüdo-sıcak izostatik pres deney düzeneği (Gai 2014)

Gai (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışma kapsamında hacimce %5-37 aralığında Fe içeren kompozitlerin mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Çalışma bulgularına göre %5-20 arasında Fe içeren kompozitlerde Fe₂B, %25 ve üzeri Fe içeren kompozitlerde ise Fe ana faz olarak belirlenmiştir. Tüm kompozitlerde TiB₂ ikincil faz olarak tespit edilmiştir (Şekil 2.35).



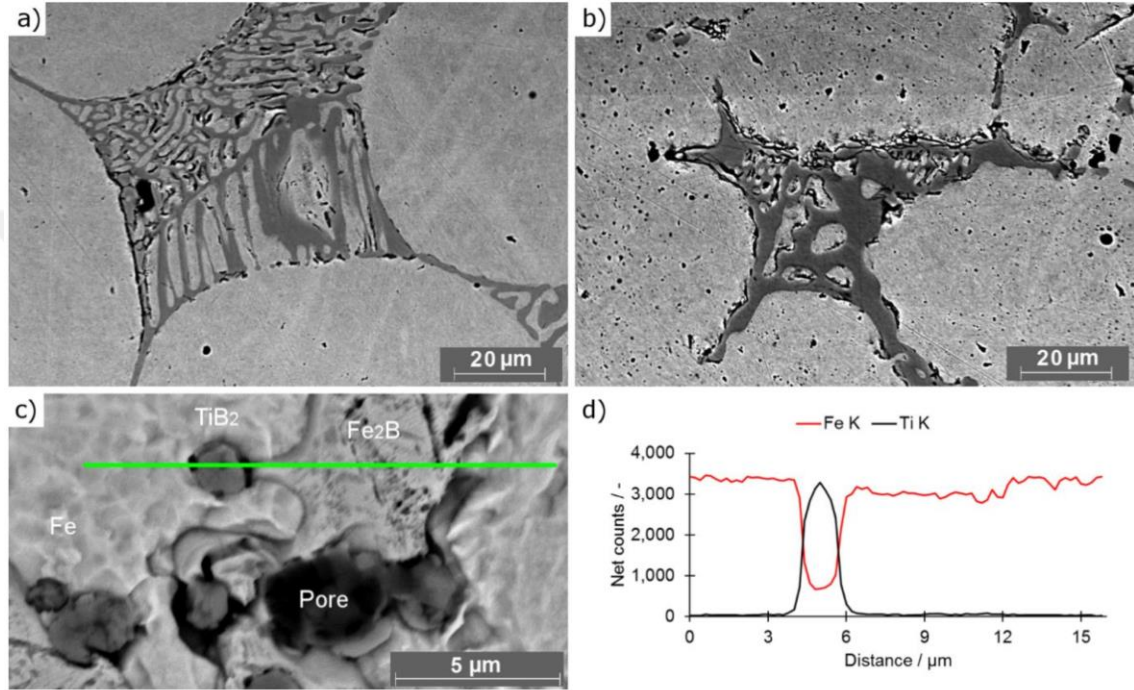
Şekil 2.35. P-SİP ile Üretimi Fe-TiB₂ kompozitlerine ait XRD desenleri (Gai 2014)

Fe₂B'nin yapı içerisindeki varlığı, saf TiB₂-Fe'nin kristalleşme aralığının dar olmasından dolayı reaksiyon sırasında tükenen Ti atomları sebebiyle B'nin tamamen TiB₂ sentezinde kullanılamaması ve KİYYIS sonrasında sıvı Fe içerisinde çözünmesi olarak açıklanmıştır. Bu çalışma kapsamında da Fe'nin seyreltici özelliğine değinilmiştir. Yukarıda açıklanan sebeplerle bağlantılı olarak yapıdaki Fe miktarı arttıkça TiB₂ tane boyutu küçülmektedir. Ayrıca Fe miktarı ile bağlı yoğunluk arasında da doğrusal bir ilişki olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir. Fe miktarı arttıkça bağlı yoğunluk da artmıştır. Fe miktarı ile ters orantılı olarak işleyen bir özellik ise mikrosertlik olarak belirtilmiştir. Mikrosertlik değerleri tartışmaya yer bırakmayacak şekilde yapıdaki TiB₂ miktarı arttıkça artmaktadır.

He (2003) Fe, Ti, B tozları sıcak pres ile üretilmiş TiB₂ ve Fe altlık kullanarak yanma sentezi ile Fe-TiB₂ kaynaklaması gerçekleştirmiştir. Kaynaklama işlemi elektrik ısıtma ile yapılmıştır. Mikroyapı analizlerine göre yapıda TiB₂ ve Fe haricinde yukarıda açıklandığı şekilde az miktarda TiB tespit edilmiştir. Araştırmacılar yanma sentezi kullanarak kaynaklama işleminin başarılı bir şekilde uygulandığını raporlamıştır.

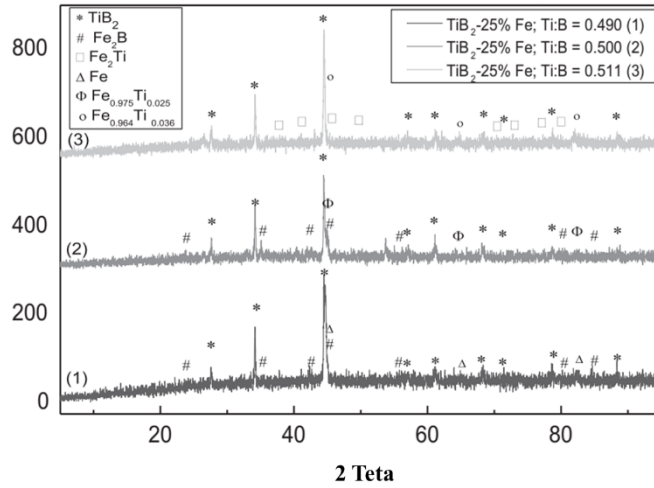
Lepakova (2004) Fe, Ti, B tozları kullanarak Fe-TiB₂ üretimi gerçekleştirdikleri bir diğer çalışmada sinterleme koşullarının optimizasyonu üzerinde incelemelerde bulunmuşlardır. Buna göre sinterlenmiş numunelerin üretiminin, üretilmek istenen kompozitin kompozisyonuna göre erime sıcaklığının 30-50 °C üzerindeki sinterleme sıcaklıklarında sinterleme işlemi gerçekleştirilmesi ile mümkün olduğunu belirtmişlerdir. Aynı çalışma kapsamında sinterleme öncesindeki mekanokimyasal aktivasyonun ve kütlece %5 civarındaki Ni ilavesinin optimum sinterleme sıcaklıklarını 30-70 °C arasında düşürdüğü belirtilmiştir.

Skalon (2019) sıvı faz sinterleme ile in situ Fe-TiB₂ üretimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışma kapsamında Ti ilavesinin mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Artan Ti miktarının ısıtma sırasında meydana gelen sıvı faz oluşumunu azalttığı dolayısı ile daha fazla boşluk meydana getirdiği tespit edilmiştir. Termodinamik hesaplamalara göre artan Ti miktarının yapıda meydana gelmesi muhtemel Fe₂B fazını önleyebildiği belirlenmiştir. Bu sebeple sinterleme sıcaklığı 1240 °C olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca ince taneli Ti ilavesinin iri taneliye kıyasla ötektik sıvı ile daha etkili bir biçimde reaksiyona girdiği (Şekil 2.36) ve artan Ti ilavesi ile birlikte kompozitin yoğunluğunun düştüğü tespit edilmiştir

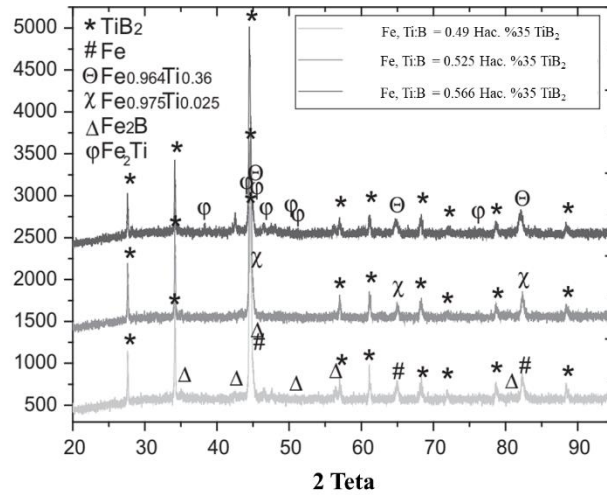


Şekil 2.36. Sıvı faz sinterleme ile üretilen Fe-TiB₂ kompozitine ait SEM görüntüleri ve EDS analizi (Skalon 2019)

Elemental Fe, Ti, B tozlarından pseudo-sıcak izostatik pres yöntemi ile Fe-TiB₂ üretimi gerçekleştirilen bir diğer çalışmada Zemniecka-Sylwester (2015), farklı Ti:B atomik oranların mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Çalışma bulgularına göre Ti:B=0.5 için yapıda TiB₂, Fe ve Fe₂B fazları tespit edilmiştir ancak artan Ti oranı Fe₂Ti fazının meydana gelmesine sebep olmuştur (Şekil 2.37). Atomik olarak artırılan Ti oranı ile birlikte Fe₂B fazının elemine edilebildiği tespit edilmiştir. hacimce %25 ve %35 Fe içeren kompozitler ile gerçekleştirilen mikrosertlik testlerinde %25 Fe içeren kompozitin en yüksek mikrosertlik değerini sergilediği ölçümlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.37. P-SİP/KİYYIS ile üretilen in-situ Fe-TiB₂ kompozitlerine ait XRD desenleri; a) TiB₂–25%Fe–xTi; b) 35%Fe–xTi–TiB₂ (Zemniecka-Sylwester 2014)

Literatürde Fe-TiB₂ kompozitlerinin in-situ üretimi hakkında çalışmalar bulunmasına rağmen bu kompozitlerin HYS ile üretiminde ateşleme ve reaksiyon mekanizmasının yeterince açıklanmadığı düşünülmektedir. Bu tez çalışmasında HYS ile üretilen in-situ Fe-TiB₂ kompozitlerinin ateşleme gerçekleşen ve gerçekleşmeyen takviye oranları belirlenerek parçalar üretilmiş ve incelenmiştir.

2.5. Fe-Ti-B-C Sistemi ile In-situ Fe-TiB₂-TiC Metal Matrisli Kompozit Üretimi

TiC ve TiB₂, monolitik olarak içinde bulundukları kompozitlerin sertlik, aşınma direnci gibi özelliklerini iyileştirirler de bu seramikler bir arada bulunduklarında daha yüksek kimyasal kararlılık, sertlik, kırılma tokluğu ve aşınma direnci sergilemektedirler ki bu özellikler TiC-TiB₂ kompozitlerine yüksek sıcaklık uygulamaları, kesme ve aşındırma işlemlerinde potansiyel bir kullanım imkânı yaratmaktadır (Vallauri 2009). Monolitik TiB₂, TiC ve TiC-TiB₂'ye ait oda sıcaklığı ve 600 °C'deki mikrosertlik değerleri Çizelge 2.4'te verilmiştir. Fe/TiC-TiB₂ kompozitleri ise ağır yük altında gösterdikleri yüksek kuru kayma aşınma direnci ile diğer kompozitlerden ayrılmaktadır (Binghong vd. 2010). Yanma sentezi ise bu kompozitlerin üretiminde alternatif bir teknik olarak dikkat çekmektedir (Zavareh 2014).

Çizelge 2.4. Monolitik ve TiC-TiB₂ kompozitlerine ait oda sıcaklığı (25 °C) ve yüksek sıcaklıktaki (600 °C) Vickers sertlik değerleri (Vallauri 2008)

Malzeme	Vickers Sertlik Değeri (GPa)	
	25 °C	600 °C
TiC	27,5	6,8
TiB ₂	28,5	7,8
TiC-TiB ₂	23,0	8,3

Literatürde Fe/TiC-TiB₂ kompozitleri yanma sentezi kullanılarak Fe-Ti-B₄C, FeB-Ti-C, FeTi-B₄C, Fe-Ti-B-C başlangıç tozlarıyla üretilmiştir. Kaplama uygulamalarında Fe kaynağı olarak çelik kullanılan çalışmalar çoğunluktadır. Ni, Cr gibi farklı ilave elementlerinin reaksiyon mekanizması, mikrosertlik ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. (Çizelge 2.5).

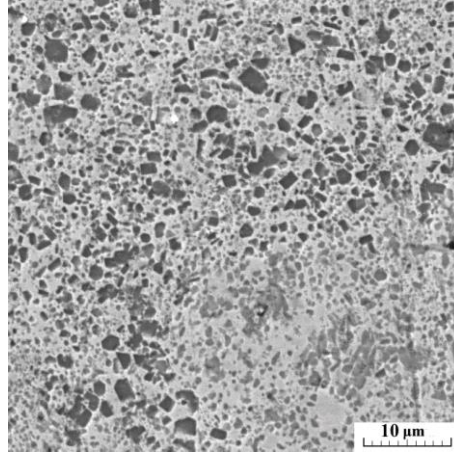
Çizelge 2.5. Fe-Ti-C-B sisteminde in-situ üretim yapılan çalışmalar

Başlangıç Tozları	Üretim Yöntemi	Kaynak
Fe-Ti- B ₄ C	KPS	(Sizonenko 2016)
FeB-Ti-C	465 paslanmaz çelik üzerine kaplama	(Akhtar 2007a; Akhtar 2007b)
FeB-Ti-C	Reaktif sinterleme	(Akhtar 2008a; Akhtar 2008b)
FeTi-B ₄ C	Döküm	(Terry 1994)

Çizelge 2.5'in devamı

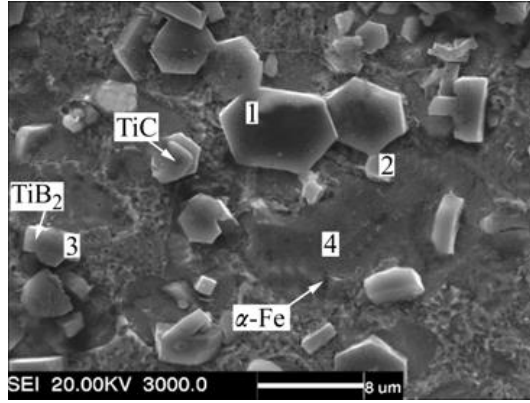
FeTi-B ₄ C	KPS	(Binghong 2010; Li 2011)
Ti- B ₄ C	FeCrSiB ₂ alaşımı üzerine Lazer kaplama	(Du 2007)
Ti- B ₄ C	AISI 1010 çeliği üzerine Lazer kaplama	(Du 2008)
Ti- B ₄ C	40Cr çeliği üzerine elektro kıvılcım biriktirme ile kaplama	(Tang 2016)
B ₄ C-TiO ₂ -Al	AISI 1045 çeliği üzerine lazer kaplama	(Wang 2013)
Ti- B ₄ C	Q 235 çeliği üzerine TIG ile kaplama	(Wang 2008)
FeTi - B ₄ C	Q235 çeliği üzerine lazer kaplama	(Yang 2020)
Fe-Ti- B ₄ C	Yanma sentezi destekli döküm	(Zhang 2007)
Fe- FeTi - B ₄ C	5CrNiMo çeliği üzerine lazer kaplama	(Zhang 2017)
Fe-FeTi-FeMo-FeCr-B ₄ C	5CrNiMo çeliği üzerine lazer kaplama	(Zhang 2018)
TiO ₂ – Fe ₅₅ – Al – B ₄ C – C	Q235A çeliği üzerine lazer kaplama	(Zhou 2013)
Ti-Ni-Fe-C-B ₄ C	Kendiliğinden ilerleyen yanma sentezi	(Pugacheva 2018; Pugacheva 2019; Pugacheva 2022)
Fe-Ti-B-C	Kendiliğinden ilerleyen yanma sentezi	(Pugacheva 2021)

Pugacheva vd. (2021) elemental Fe-Ti-B-C tozlarından KİYSS ile Fe matrisli TiC-TiB₂ takviyeli kompozitleri in situ olarak üretmiştir. Çalışma bulgularına göre yapıda TiC ve TiB₂ partikülleri tespit edilmiştir (Şekil 2.38). Üretilen kompozitin sertlik değeri 63-6 HRC olarak ölçümlenmiştir.



Şekil 2.38. KİYSS ile üretilen Ağ. %70Fe/TiC-TiB₂ kompozitine ait mikroyapı görüntüsü (Pugocheva 2021).

Wang (2008) TIG kaynağı kullanarak Q235 çeliği üzerinde in situ TiC-TiB₂ üretimi gerçekleştirdikleri çalışmada TiC-TiB₂'nin altlık olarak kullanılan Q235 çeliğinin sertliğini 4 kata kadar arttırdığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada TiB₂ partiküllerinin 5-10 μm uzunluğunda çubuksu ve hegzagonal, TiC partiküllerinin ise 1-3 μm çapında küresel şekilde matris içerisine dağıldığı tespit edilmiştir (Şekil 2.39). Çalışma bulgularına göre TiB₂ partikülleri daha çok çubuksu yapıda oluşmuştur.



Şekil 2.39. In-situ Q235/TiC-TiB₂ kompozitine ait SEM görüntüsü Wang vd. (2008)

Bu tez çalışması kapsamında yapılan literatür incelemesine göre elemental Fe-Ti-B-C sistemine yönelik literatürde reaksiyon mekanizması, partikül oluşumu, tane büyümesi ve mekanik özelliklere ilişkin derinlemesine bir analizin bulunmadığı tespit edilmiştir.

Literatür incelendiğinde TiC-TiB₂ takviyeli in-situ kompozitlerin çoğunlukla B₄C kullanılarak elde edildiği tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında elemental Fe-Ti-B-C sisteminden HYS ile in-situ Fe-TiC-2TiB₂ kompozitlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Ateşleme gerçekleşen ve gerçekleşmeyen takviye oranları belirlenerek ateşleme ve reaksiyon mekanizması anlaşılmaya çalışılmıştır.



3. MATERYAL VE METOT

Tez çalışması kapsamında Fe-Ti-C, Fe-Ti-B ve Fe-Ti-B-C başlangıç toz karışımları kullanılarak, sırasıyla Fe+TiC, Fe+TiB₂ ve Fe+TiC+TiB₂ in-situ metal matrisli kompozitlerin oluşumu incelenmiştir. Bu kompozitlerin oluşumu için karışımlar vakum indüksiyon fırını (VİF), tungsten inert gaz (TIG) torçu ve tel rezistanslı fırın (TRF) ile ısıtılmıştır. Tüm sistemlerde hacimce %15-90 takviye oranı aralığı incelenmiştir.

Bölüm 3. altında öncelikle numune üretimi öncesinde gerçekleştirilen teorik hesaplamalar sunulmuştur (Bölüm 3.1.). Sonrasında işlem adımları takip edilerek üretilcek numunelerin takviye oranları ve başlangıç karışımının hesaplanması (Bölüm 3.2. ve 3.3.), numunelerin hazırlanışı (Bölüm 3.4.), karakterizasyon (Bölüm 3.6.), yoğunluk hesaplamaları (Bölüm 3.7.) ve mekanik testlerin prosedürleri (Bölüm 3.8) hakkındaki detaylar verilmiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen teorik hesaplamalar Gibbs serbest enerji değeri (Bölüm 3.1.1.) ve adyabatik sıcaklık hesaplamalarını (Bölüm 3.1.2.) kapsamaktadır. Üretilmesi planlanan numunelerin içerdikleri takviye oranına göre kodlamaları ve oluşturulan üretim serileri Fe-Ti-C (Bölüm 3.2.1.), Fe-Ti-B (Bölüm 3.2.2.) ve Fe-Ti-B-C (Bölüm 3.2.3.) sistemleri için ayrı başlıklar altında verilmiştir. Belirlenen oranlar ve serilere göre başlangıç miktar hesabı gerçekleştirilmiştir (Bölüm 3.3.).

Numunelerin hazırlanışı, başlangıç tozlarının (Bölüm 3.4.1.) şekillendirilmesi (Bölüm 3.4.2.) ve ısıtılmasından oluşmaktadır (Bölüm 3.5.). Isıtma işlemi için kullanılan ekipmana ilişkin bilgi Bölüm 3.5.1. (VİF), 3.5.2. (TIG) ve 3.5.3. (TRF) altında sunulmuştur.

Karakterizasyon için optik mikroskop, SEM incelemelerinden, EDS, XRD analizlerinden ve 3-nokta eğme ve mikrosertlik ölçümlerinden faydalanılmıştır. Bölüm 3.6'da verilen karakterizasyon işlemleri kapsamında ürünlerin metalografik hazırlanması (Bölüm 3.6.1), çözündürme ve ayırma (Bölüm 3.6.2.), OM ve SEM-EDS analizlerinin dahil olduğu mikroyapı incelemeleri (Bölüm 3.6.3.) ve XRD analizlerine ilişkin (Bölüm 3.6.4.) teorik altyapı ve uygulama bilgileri sunulmuştur. Mikrosertlik ve üç nokta eğme testlerine ilişkin teorik altyapı ve uygulamaya ilişkin detaylar sırasıyla Bölüm 3.8.1. ve 3.8.2.'de verilmiştir.

3.1. Teorik Hesaplamalar

Üretilcek parçaların başlangıç ağırlıklarının belirlenmesi, takviye fazına göre değişen adyabatik sıcaklık hesaplamaları ve incelenen sistemlerde oluşması muhtemel fazların sıcaklığa göre Gibbs serbest enerji değerlerinin hesaplanması bu kısmın konularını oluşturmaktadır. Adyabatik sıcaklık ve serbest enerji (ΔG) hesaplamalarında HSC Chemistry 9 yazılımının veri tabanı kullanılmıştır

3.1.1. Gibbs serbest enerji değeri hesabı

Standart hal entalpi değişimi (ΔH_{298}^0) ile standart sıcaklığa bağlı hal entropi değişiminin ($-T\Delta S_{298}^0$) toplamı serbest enerji değişimini (ΔG_T^0) verir ki, bu değerin sıfırdan düşük olması, ($\Delta G_T^0 < 0$) reaksiyon belirli sıcaklıkta kendiliğinden meydana geleceğini ifade etmektedir (Saidi 1994).

$$(\Delta G_T^0) = (\Delta H_{298}^0) - (T\Delta S_{298}^0) \quad (3.1)$$

Tez çalışması kapsamında incelenen sistemler içerisinde oluşması muhtemel reaksiyonlar Çizelge 3.1’de verilmiştir. Bu reaksiyonların Gibbs serbest enerji değerleri HSC Chemistry 9 yazılımının veri tabanı kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1. Tez çalışması kapsamında incelenen sistemler meydana gelmesi muhtemel reaksiyonlar

Reaksiyon	Sistem
$3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$	Fe-Ti-C, Fe-Ti-B-C
$\text{Fe} + \text{Ti} = \text{FeTi}$	Fe-Ti-C, Fe-Ti-B, Fe-Ti-B-C
$2\text{Fe} + \text{Ti} = \text{Fe}_2\text{Ti}$	Fe-Ti-C, Fe-Ti-B, Fe-Ti-B-C
$\text{Fe} + \text{B} = \text{FeB}$	Fe-Ti-B, Fe-Ti-B-C
$2\text{Fe} + \text{B} = \text{Fe}_2\text{B}$	Fe-Ti-B, Fe-Ti-B-C
$\text{Fe}_2\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC} + 2\text{Fe}$	Fe-Ti-C, Fe-Ti-B-C
$\text{FeTi} + \text{C} = \text{TiC} + \text{Fe}$	Fe-Ti-C, Fe-Ti-B-C
$\text{Ti} + \text{B} = \text{TiB}$	Fe-Ti-B, Fe-Ti-B-C
$\text{Fe}_2\text{B} + \text{Ti} + \text{B} = 2\text{Fe} + \text{TiB}_2$	Fe-Ti-B, Fe-Ti-B-C
$\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$	Fe-Ti-C, Fe-Ti-B-C
$\text{Fe}_2\text{Ti} + 2\text{B} = \text{TiB}_2 + 2\text{Fe}$	Fe-Ti-B, Fe-Ti-B-C
$\text{Fe}_3\text{C} + \text{Ti} = \text{TiC} + 3\text{Fe}$	Fe-Ti-C, Fe-Ti-B-C
$\text{FeB} + \text{Ti} + \text{B} = \text{Fe} + \text{TiB}_2$	Fe-Ti-B, Fe-Ti-B-C

3.1.2. Adyabatik sıcaklık hesabı

Bir reaksiyon ürününün, ısı kayıpları ihmal edildiğinde ekzotermik reaksiyon sonucunda sahip olabileceği en yüksek sıcaklığa adyabatik sıcaklık (T_{Ad}) denir.

Adyabatik sıcaklıklar pratikte erişilebilir değildir. Isı kayıplarının dahil edildiği durumlarda meydana gelen ekzotermik reaksiyonlar sonucunda ürünlerin ulaştığı sıcaklıklar, yanma sıcaklığı (T_y) olarak adlandırılır (Choi 1992).

Aşağıda eşitlik (3.2) ile gösterilen reaksiyonun adyabatik sıcaklığı, (M) ve (X) elementleri için eşitlik (3.3) ile hesaplanır (Munir ve Anselmi-Tamburi 1989).

$$M_{(K)} + X_{(K)} = MX_{(K)}, \quad \Delta H < 0 \quad (3.2)$$

$$\Delta H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T_{Ad}} C_p(MX_K) dT \quad (3.3)$$

Burada $\Delta H_{T_0}^0$, $MX_{(K)}$ 'in T_0 'daki (298 K) oluşum entalpisini, $C_p(MX)$ ise katı ürünün molar ısı kapasitesini göstermektedir.

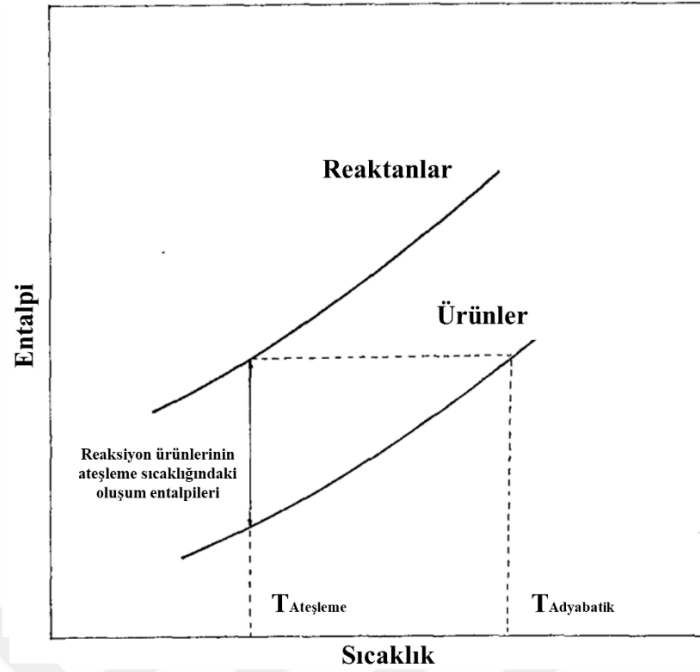
Adyabatik sıcaklık (T_{Ad}) ürünlerin erime sıcaklıklarından (T_e) düşük olduğu durumda ($T_{Ad} < T_e$) geçerlidir. $T_{Ad} = T_e$ olduğu durumlarda adyabatik sıcaklığı hesaplamada (3.4) eşitliği kullanılabilir (Yi ve Moore 1990).

$$\Delta H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T_{Ad}} C_p(MX_K) dT + v(\Delta H_m) \quad (3.4)$$

Burada ΔH_m ürünün erime ısısını, v ise sıvı fazdaki ürünün oranını ifade etmektedir. Son olarak $T_{Ad} > T_e$ olduğunda ise (3.5) eşitliği ile adyabatik sıcaklık hesaplanabilir (Yi ve Moore 1990).

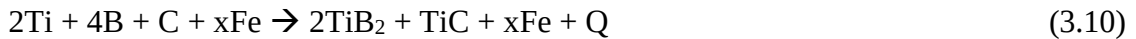
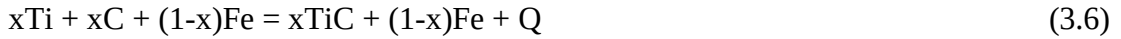
$$\Delta H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T_{Ad}} C_p(MX_K) dT + v(\Delta H_m) + \int_{T_0}^{T_{Ad}} C_p(MX_S) dT \quad (3.5)$$

Ateşleme sıcaklığında gerçekleşen bir reaksiyon için, reaksiyon entalpisine bağlı olarak adyabatik sıcaklık hesaplamasının diyagramlaştırılmış hali Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Adyabatik sıcaklıkların hesaplanışının diyagramlaştırılmış hali (Yi ve Moore 1990)

Bu çalışmada üretilmesi hedeflenen numunelerin bileşimlerine göre adyabatik sıcaklıklar (T_{ad}) Eşitlik/Reaksiyon (3.6)-(3.12) kullanılarak HSC Chemistry 9 yazılımı ile hesaplanmıştır. Üretilmesi hedeflenen numunelerin bileşimleri, sonraki bölümde sunulmaktadır.



3.2. Üretilmesi hedeflenen kompozitler ve takviye oranları

3.2.1. Fe-Ti-C Sistemi

Bu sistemde Reaksiyon (3.6)'ya göre ürünlerin oluşması hedeflenmiştir. Bununla birlikte, bu reaksiyon sırasında meydana gelebilecek olan Reaksiyon (3.7-3.12)'ye göre ürünlerin oluşumu da incelenmiştir. Fe-Ti-C sisteminde üretilmiş olan numuneler aşağıdaki çizelgede sunulmaktadır.

FTC, Fe+Ti+C, FT ise Fe+Ti başlangıç kompozisyonlarının ifade etmektedir. FTC serisi Reaksiyon (3.6)'ya göre belirlenen Fe+Ti+C miktarları kullanılarak üretilmiştir.

FTC harflerinden sonra gelen rakamlar HYS sonrasında kompozitte oluşması beklenen hacimce % TiC oranını belirtmektedir. FT(C) serisi C içermemektedir ve aynı rakam koduna sahip FTC serisi numune ile aynı miktarda Fe ve Ti kullanılarak Reaksiyon (7)'ye göre üretilmiştir. (Örn: Çizelge 3.2'de gösterildiği şekilde FTC20 ve FT(C)20 aynı miktarda Fe ve Ti içermektedir). FT(C) olarak adlandırılmasının nedeni, FTC sistemindeki bileşimlere denk olan FT numunelerinin üretilmiş olmasıdır. TC numunesi Reaksiyon (1)'e göre T+C karışımında elde edilmiştir. Öte yandan bu sistemde Fe₃C oluşumunun incelenmesi için, Ti içermeye ve Fe+C başlangıç karışımından oluşan numuneler de üretilmiştir. Bu numuneler FC kodu ile tanımlanmıştır.

Çalışma kapsamında FTC sisteminde üretilip analizi gerçekleştirilen numunelerin içermesi hedeflenen hacimce % takviye orana göre kodlaması Çizelge 3.2'de verilmiştir. Her bir ısıtma türü için farklı kod belirlenmiştir (Çizelge 3.2)

Çizelge 3.2. Fe-Ti-C sisteminde üretimi gerçekleştirilen numuneler ve kodları

KOD	Takviye Oranı (Hac. %)	Fe (gr)	Ti (gr)	C (gr)	Matris	Takviye	Isıtma Türü
FC5	5	1,0573	-	0,0070	Fe	-	VİF
FTC5	5	1,0570	0,0278	0.0070	Fe	TiC	VİF
FC10	10	1,0013	-	0.0140	Fe	-	VİF
FTC10	10	1,0013	0,0557	0.0140	Fe	TiC	VİF
FTC15	15	0,9457	0,0835	0.0210	Fe	TiC	VİF
FTC20	20	0,8901	0,1114	0.0279	Fe	TiC	VİF
FTC25	25	0,8344	0,1392	0.0349	Fe	TiC	VİF
FTC30	30	0,7788	0,167	0,0419	Fe	TiC	VİF
FTC40	40	0,6676	0,2227	0,0559	Fe	TiC	VİF
FTC50	50	0,5563	0,2784	0,0698	Fe	TiC	VİF
FTC50-4	50	0,5563	0,2784	0,0978	Fe	TiC	VİF
FTC60	60	0,4450	0,3341	0,0838	Fe	TiC	VİF
FTC70	70	0,3338	0,3898	0,0978	Fe	TiC	VİF
FTC70-4	70	0,3338	0,3898	0,1369	Fe	TiC	VİF

Çizelge 3.2'nin devamı

FTC80	80	0,2225	0,4454	0,1118	Fe	TiC	VİF
FTC90	90	0,1113	0,5011	0,1257	Fe	TiC	VİF
FTC90-4	90	0,1113	0,5011	0,1760	Fe	TiC	VİF
FTC90-10	90	0,1113	0,5011	0,2515	Fe	TiC	VİF
FTC99	99	0,0111	0,5512	0,1383	Fe	TiC	VİF
TC	100	-	0,5568	0,1397	Fe	TiC	VİF
FT(C)15	15	0,9457	0,0835	-	Fe	-	VİF
FT(C)20	20	0,8901	0,1114	-	Fe	-	VİF
FT(C)25	25	0,8344	0,1392	-	Fe	-	VİF
FT(C)30	30	0,7788	0,167	-	Fe	-	VİF
FT(C)35	35	0,7232	0,1949	0,0489	Fe	-	VİF
KFTC30	30	0,7788	0,167	0,0419	Fe	TiC	TIG
KFTC50	50	0,5563	0,2784	0,0698	Fe	TiC	TIG
KFTC70	70	0,3338	0,3898	0,0978	Fe	TiC	TIG
KFTC90	90	0,1113	0,5011	0,1257	Fe	TiC	TIG
RFTC30	30	1,2167	0,2610	0,0655	Fe	TiC	TRF
RFTC50	50	0,8691	0,4349	0,1091	Fe	TiC	TRF
RFTC70	70	0,5215	0,6089	0,1528	Fe	TiC	TRF

3.2.2. Fe-Ti-B sistemi

Bu sistemde Reaksiyon (3.8)'e göre ürünlerin oluşması hedeflenmiştir. Bununla birlikte, bu reaksiyon sırasında meydana gelebilecek olan Reaksiyonlar (3.7 ve 3.9)'a göre ürünlerin oluşumu da incelenmiştir. FTB sisteminde üretilmiş olan numuneler Çizelge 3.3'de sunulmaktadır.

FTB, Fe+Ti+B, FT, Fe+Ti FB ise Fe+B başlangıç kompozisyonlarını ifade etmektedir. FTB serisi Reaksiyon (3.8)'e göre belirlenen Fe+Ti+B miktarları kullanılarak üretilmiştir. FTB harflerinden sonra gelen rakamlar HYS sonrasında kompozitte oluşması beklenen hacimce % TiB_2 oranını belirtmektedir. FT serisi B, FB serisi ise C içermemektedir. FB serisi FTB serisindeki aynı rakam koduna sahip numune ile aynı miktarda Fe ve B, FT serisi ise aynı rakam koduna sahip FTB serisindeki numune ile aynı

miktarda Fe ve Ti içermektedir. FB Reaksiyon (3.9), FT ise Reaksiyon (3.7)'ye göre üretilmiştir. TB numunesi Reaksiyon (3.12)'ye göre Ti+B karışımından elde edilmiştir.

Fe-Ti-B sisteminde üretilip analizi gerçekleştirilen numunelerin içermesi hedeflenen hacimce % takviye orana göre kodlaması Çizelge 3.3'de verilmiştir. Her bir ısıtma türü için farklı kod belirlenmiştir (Çizelge 3.3)

Çizelge 3.3. Fe-Ti-B sisteminde üretimi gerçekleştirilen numuneler ve kodları

KOD	Takviye Oranı (Hac. %)	Fe (gr)	Ti (gr)	B (gr)	Matris	Takviye	Isıtma Türü
FTB15	15	0,9461	0,0657	0,0302	Fe	TiB ₂	VİF
FTB20	20	0,8901	0,0880	0,0394	Fe	TiB ₂	VİF
FTB25	25	0,8344	0,1100	0,0497	Fe	TiB ₂	VİF
FTB30	30	0,7788	0,1320	0,0596	Fe	TiB ₂	VİF
FTB40	40	0,6676	0,1760	0,0795	Fe	TiB ₂	VİF
FTB50	50	0,5563	0,2200	0,0994	Fe	TiB ₂	VİF
FTB60	60	0,4450	0,2640	0,1192	Fe	TiB ₂	VİF
FTB70	70	0,3338	0,3080	0,1391	Fe	TiB ₂	VİF
FTB80	80	0,2225	0,3520	0,1590	Fe	TiB ₂	VİF
FTB90	90	0,1113	0,3960	0,1788	Fe	TiB ₂	VİF
FTB99	99	0,0111	0,4356	0,1967	Fe	TiB ₂	VİF
TB	100	-	0,4400	0,1987	Fe	TiB ₂	VİF
FT(B)15	15	0,9457	0,0660	-	Fe	-	VİF
FT(B)20	20	0,8901	0,0880	-	Fe	-	VİF
FT(B)25	25	0,8344	0,1100	-	Fe	-	VİF
FT(B)30	30	0,7788	0,1320	-	Fe	-	VİF
FT(B)35	35	0,7232	0,1540	-	Fe	-	VİF
FT(B)40	40	0,6676	0,1760	-	Fe	-	VİF

Çizelge 3.3'ün devamı

FB15	15	0,9461	-	0,0302	Fe	-	VİF
FB20	20	0,8901	-	0,0394	Fe	-	VİF
FB25	25	0,8344	-	0,0497	Fe	-	VİF
FB30	35	0,7788	-	0,0596	Fe	-	VİF
KFTB30	30	0,7788	0,1320	0,0596	Fe	TiB ₂	TIG
KFTB50	50	0,5563	0,2200	0,0994	Fe	TiB ₂	TIG
KFTB70	70	0,3338	0,3080	0,1391	Fe	TiB ₂	TIG
KFTB90	90	0,1113	0,3960	0,1788	Fe	TiB ₂	TIG
RFTB30	30	1,2167	0,2062	0,0931	Fe	TiB ₂	TRF
RFTB50	50	0,8691	0,3437	0,1552	Fe	TiB ₂	TRF
RFTB70	70	0,5215	0,4811	0,2173	Fe	TiB ₂	TRF

3.2.3. Fe-Ti-B-C sistemi

FTBC, Fe+Ti+B+C başlangıç kompozisyonunu ifade etmektedir. FTBC harflerinden sora gelen rakamlar HYS sonrasında kompozitte bulunması beklenen hacimce %TiC-2TiB₂ oranını belirtmektedir. Bu sistemde Reaksiyon (3.10)'a göre ürünlerin oluşması hedeflenmiştir. Bununla birlikte, bu reaksiyon sırasında meydana gelebilecek olan Reaksiyonlar (3.7-3.9)'a göre ürünlerin oluşumu da incelenmiştir. FTBC sisteminde üretilmiş olan numuneler aşağıdaki Çizelgede sunulmaktadır. Her bir ısıtma yöntemi için farklı kodlama yapılmıştır (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. Fe-Ti-B-C sisteminde üretimi gerçekleştirilen numuneler ve kodları

KOD	Takviye Oranı (Hac. %)	Fe (g)	Ti (g)	B (g)	C (g)	Matris	Takviye	Isıtma Türü
FTBC15	15	0,9457	0,0710	0,0214	0,0059	Fe	TiC-2TiB ₂	VİF
FTBC20	20	0,8901	0,0946	0,0285	0,0079	Fe	TiC-2TiB ₂	VİF
FTBC25	25	0,8344	0,1183	0,0356	0,0099	Fe	TiC-2TiB ₂	VİF
FTBC30	30	0,7788	0,1419	0,0427	0,0119	Fe	TiC-2TiB ₂	VİF

Çizelge 3.4'ün devamı

FTBC50	50	0,5563	0,2365	0,0712	0,0198	Fe	TiC-2TiB ₂	VİF
FTBC70	70	0,3338	0,3311	0,0997	0,0277	Fe	TiC-2TiB ₂	VİF
FTBC90	90	0,1113	0,4257	0,1282	0,0356	Fe	TiC-2TiB ₂	VİF
TBC	100	-	0,4731	0,1424	0,0395	Fe	TiC-2TiB ₂	VİF
KFTBC30	30	0,7788	0,1419	0,0427	0,0119	Fe	TiC-2TiB ₂	TIG
KFTBC50	50	0,5563	0,2365	0,0712	0,0198	Fe	TiC-2TiB ₂	TIG
KFTBC70	70	0,3338	0,3311	0,0997	0,0277	Fe	TiC-2TiB ₂	TIG
KFTBC90	90	0,1113	0,4257	0,1282	0,0356	Fe	TiC-2TiB ₂	TIG
RFTBC30	30	1,2167	0,2217	0,0668	0,0185	Fe	TiC-2TiB ₂	TRF
RFTBC50	50	0,8691	0,3695	0,1120	0,0309	Fe	TiC-2TiB ₂	TRF
RFTBC70	70	0,5215	0,5173	0,1557	0,0432	Fe	TiC-2TiB ₂	TRF

Bu numunelerin sahip oldukları Ti/(Fe+Ti) ve B/(Fe+B) oranları ve karşılaştırmaları 4.1. Bulgular ve tartışma kısmında detaylı olarak aktarılmıştır.

3.3. Başlangıç karışımlarındaki bileşenlerin miktarlarının hesabı

Üretimi gerçekleştirilen numunelerin başlangıç karışımlarındaki bileşenlerin miktarları Reaksiyon (3.6)-(3.10)'a göre sırasıyla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{i) } V \text{ (cm}^3\text{)} = AL \text{ (mm}^2\text{)} \times H \text{ (mm)} \quad (3.13)$$

$$\text{ii) } MA \text{ (gr)} = [V \text{ (mm}^3\text{)} \times (\% MV)] \times M_p \quad (3.14)$$

$$\text{iii) } TA \text{ (gr)} = [V \times (\%TV)] \times T_p \quad (3.15)$$

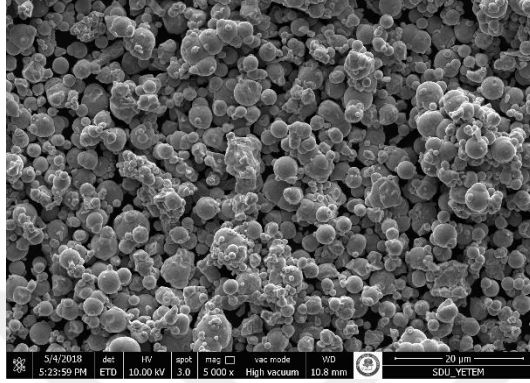
Burada AL, presleme sonrasında oluşacak peletin taban alanını, H yüksekliğini, V hacmini, MA, kullanılan matrisin ağırlığını, MV matris hacmini, M_p yoğunluğunu, TA, ürün olarak beklenen takviye fazının ağırlığını, T_p yoğunluğunu, TV, ise ürün olarak beklenen takviye fazının hedeflenen hacimce yüzdesini ifade etmektedir. Takviye bazını oluşturan bileşiğin içindeki elementlerin ağırlıkları Reaksiyon (3.6)-(3.10)'e göre sitokiyometrik olarak hesaplanmıştır.

Bu şekilde istenilen hacimce % takviye oranına göre başlangıç karışımlarındaki bileşenlerin ağırlıkları belirlenmiştir.

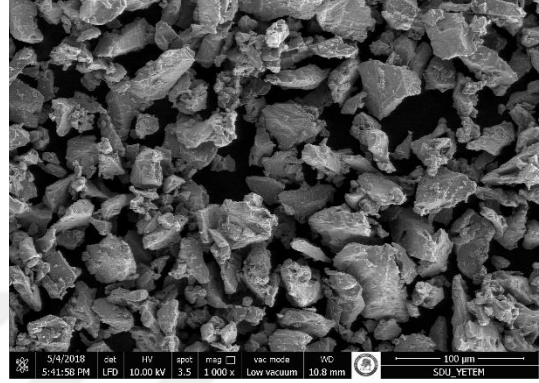
3.4. Numunelerin Hazırlanması

3.4.1. Kullanılan başlangıç tozları

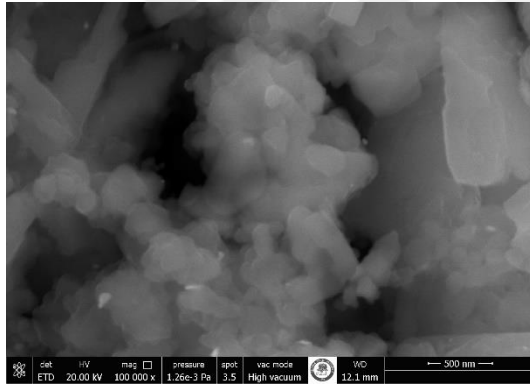
Numunelerin hazırlanmasında Fe (Merck, %99 saflık, 10 μ m), Ti (Alfa Aesar, %99,5 saflık, <44 μ m), B (Alfa Aesar), C (saf grafit, <50 μ m) tozları kullanılmıştır. Kullanılan tozların SEM görüntüleri Şekil 3.2’de verilmiştir.



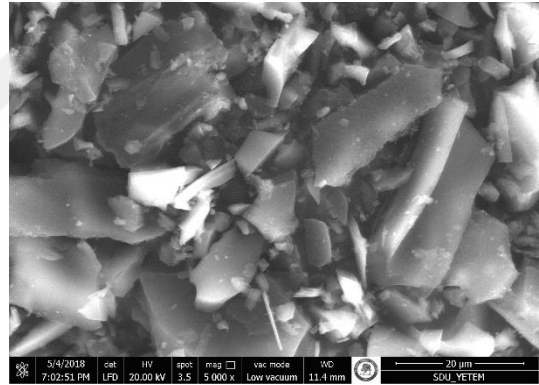
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.2. Deney numunelerinin başlangıç kompozisyonundan kullanılan tozların SEM görüntüleri; a) Fe, 5 kX; b) Ti 1 kX; c) B 100kX; d) C (grafit) 5 kX

3.4.2. Başlangıç toz karışımlarının şekillendirilmesi

Reaksiyon (1)-(5)’e göre eşitlik (13), (14), (15) kullanılarak başlangıç ağırlıkları belirlenen tozlar karıştırıldıktan sonra VİF ve TIG numuneleri 11 mm çapındaki (Şekil 3.3a), TRF numuneleri ise uçları 3mm yarıçaplı, 6mm (Genişlik) x 10mm (Uzunluk) ölçülerindeki deliğe sahip çelik kalıplarda (Şekil 3.4b) sıkıştırılmıştır. VİF ve TIG torç numuneleri yaklaşık %60 teorik yoğunlukta, tel rezistans fırın numuneleri ise 500MPa basınç altında sıkıştırılmıştır. Sıkıştırma işlemi sonrasında elde edilen ham pelet örnekleri Şekil 3.4’de gösterilmiştir.

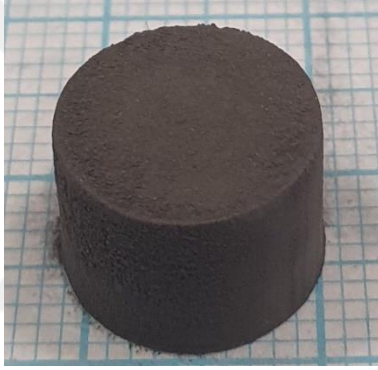


(a)



(b)

Şekil 3.3. Ham pelet eldesinde kullanılan kalıplar; a) Vakum indüksiyon ve TIG torç numuneleri için kullanılan kalıp; b) Tel rezistans fırın numuneleri için kullanılan kalıp.



(a)



(b)

Şekil 3.4. Sıkıştırılmış ham pelet örnekleri; a) VİF ve TIG; b) TRF

3.5. Isıtma işlemleri ve prosedürleri

Çizelge 3.2, Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4’de verilen takviye oranlarına sahip Fe-Ti-C, Fe-Ti-B ve Fe-Ti-B-C sistemlerine ait numuneler 3 farklı ısı kaynağı ile ısıtılarak kompozit parçalar üretilmiştir. Uygulanan ısıtma yöntemleri 1) vakum indüksiyon fırını (VİF), 2) TIG torçu (TIG) ve 3) tel rezistanslı fırındır (TRF). Kullanılan ısıtma türlerinde uygulanan ısıtma koşulları, süreleri ve hızları ve süreleri değişiklik göstermektedir (Çizelge 3.5)

Çizelge 3.5. Kullanılan ısı kaynaklarına ait ısıtma koşulları, süreleri ve hızları

Isıtma Türü	Atmosfer	Isıtma Hızı	Isıtma Hızı	Max Sıcaklık	Max. Sıcaklıkta Geçirilen Süre
VİF	Ar	Hızlı	(~1000 °C/d)	Yanma sıcaklığı (T _y)	0-1 s
TIG	Ar	Yüksek Hızlı	(~1000 °C/s)	Yanma sıcaklığı (T _y)	10s
TRF	Ar	Yavaş	(4 °C/d)	1200 °C	2 saat

VİF ve TIG numunelerinde, hızlı ısıtma sayesinde HYS meydana gelirken, TRF numunelerinde yavaş ısıtma nedeniyle partiküllerin katı hal reaksiyonu ile oluşması beklenmiştir. Bu sebeple TRF numuneleri reaktif sinterleme (RS) numuneleri olarak da tanımlanmaktadır.

Tüm yöntemlerde, ısıtma işlemi öncesinde kullanılan altlıklar/potalar/krozeler hekzagonal bor nitrür (hBN) sprey (Ekamold) ile kaplanmıştır (Şekil 3.4b).

3.5.1. Vakum indüksiyon fırını (VİF)

VİF işlemi için Indutherm marka (MC20V - Maks. güç 3,5 kW) fırın kullanılmıştır (Şekil 3.5a). Kullanılan fırında güç ayarı yapılabilmektedir. Bu sayede ısıtma hızları kontrol edilebilmiştir. Fırın %45 güçte çalıştırılmıştır. Isıtma hızı tüm seriler için yaklaşık 1000 °C/dakika olarak uygulanmıştır. Hazırlanan peletler indüksiyon ile ısıtmayı sağlayan grafit altlığın üzerinde grafit astarlı seramik potaya (Şekil 3.5b) konularak fırının içine yerleştirilmiştir ve bu şekilde ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemi öncesinde vakum-argon uygulanmıştır.

VİF ile gerçekleştirilen deneylerde fırının sahip olduğu dahili pirometre aracılığı ile ısıtma sırasındaki sıcaklık değişimleri takip edilmiştir. Bu sebeple ekzotermik reaksiyonun meydana geldiği an tespit edilip reaksiyon sıcaklığı en yüksek seviyeye ulaştığında (yanma sıcaklığı) ısıtma kapatılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.5. VİF bileşenleri; a) Vakum indüksiyon fırını; b) Kullanılan pota

3.5.2. Tungsten İnert Gaz Torçu (TİG)

TIG için Magmaweld marka (Monotig 220ip, 3-220 A akım ayar aralığı) TIG torçu kullanılmıştır. Deneyler 40A akım ile gerçekleştirilmiştir. Deney süresince ve sonrasında Ar gaz akışı devam ettirilmiştir. Böylece numuneler korucu Ar gazı altında ısıtılmış ve soğutulmuştur.

TIG ile ısıtma sırasında gözle takip yapılmıştır. Reaksiyonun gerçekleştiğinden emin olmak için numunenin tamamının ısınması beklenilmiştir. Bu süre yaklaşık 10 saniye civarındadır. Çalışma kapsamında kullanılan 3 ısıtma türü arasında en hızlı ısıtma TIG ile gerçekleştirilmiştir. Genellikle ilk 3 saniyede HYS'nin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 3.6. TIG sistemi ve torçu

VİF ve TİG ile ısıtma işlemleri neticesinde elde edilen ürünlerden örnek bir parçanın görüntüsü Şekil 3.7’de verilmiştir.



(a)

Şekil 3.7. VİF veya TIG ile elde edilen bir ürün

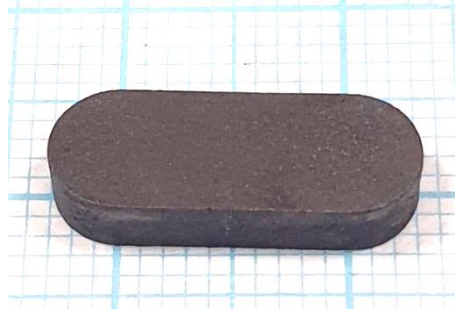
3.5.3. Tel rezistanslı fırın (TRF)

Tel rezistanslı fırında (TRF) ısıtma işlemi için mullit malzemeden üretilmiş olan seramik bir boruya (Haldenwanger) sahip olan boru tipi bir fırın (Kanthal APM tel rezistans, PID kontrolör ile, akım oransal röle vasıtasıyla otomatik ısıtma hızı kontrollü, maks. 3,0 kW güç) kullanılmıştır (Şekil 3.8). Bu fırın, daha önce SiC rezistanslara sahip olarak laboratuvarımızda imal edilmiştir. Bu fırının SiC rezistanslarının bozulması nedeniyle, SiC rezistansların yerine, seramik çubuklara sarılmış olan Kanthal APM tel rezistanslar (6 adet) yerleştirilmiştir. Bu tez çalışmasındaki deneyler için kullanılır hale getirilmiştir. Fırının en yüksek sürekli çalışma sıcaklığı 1200 °C’dir. Deneyler sırasında, mullit borunun 2 ucu, gaz giriş ve çıkış bağlantılarına sahip kauçuk tıpalarla kapatılmaktadır. Bir uçtan argon gaz girişi ve diğer uçtan çıkışı sağlanmıştır. Bu tez kapsamındaki deneyler, numuneler 1200 °C’ye 4°C/ dakika hızında ısıtılarak ve 1200 °C’de 200 ml/d oranında akan argon atmosferinde 2 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Tel rezistans fırın

TRF ile ısıtma işlemi neticesinde elde edilen ürünlerden örnek bir parçanın görüntüsü Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9. TRF ile elde edilen bir ürün

3.6. Karakterizasyon

3.6.1. Bakalite alma ve parlatma

Isıtma işlemi sonrasında elde edilen ürünler kırılarak 300 kg/cm^3 piston basıncına sahip Metkon marka (MEAPRESS-A) bakalit makinesinde (Şekil 3.10a) 140°C 'de kalıplanmıştır. Kalıplama işleminin ardından numuneler Metkon marka (FORCIPOL) zımparalayıcı/parlatıcıda, dakikada 50-150 dönüş hızı kapasitesine sahip Metkon marka (FORCIMAT) entegre numune döndürücü (Şekil 3.10b) ile sırasıyla 180, 320, 600, 1200, 3000 numara zımpara kâğıdında zımparalanmıştır. Zımparalanan numuneler aynı

makinede 1-mikron elmas pasta ile parlatılmıştır. Fe₃C gibi fazların belirlenmesi için bazı numuneler nital çözeltisi (Etanol içerisinde %2 HNO₃) karışımında dağlanmışır.



(a)



(b)

Şekil 3.10. Bakalite alma ve parlatma için kullanılan cihazlar, a) Bakalit kalıba alma cihazı; b) Zımparalama/parlatma makinesi ve entegre numune döndürücü

3.6.2. Çözündürme ve Ayırma

HYS gerçekleşmiş numunelerden bazıları, in-sitü oluşturulan TiC veya TiB₂ partiküllerinin Fe matrinden çıkartılması ve SEM görüntülerinin elde edilebilmesi için 6M HCl-su çözeltisinde 48 saat çözündürülmüştür. Ardından Eppendorf (Centrifuge 5810) marka santrifüj cihazında (Şekil 3.11) dakikada 5000 dönüş hızında partikül tozları asitli çözeltiden ayrılmıştır ve durulanmıştır.



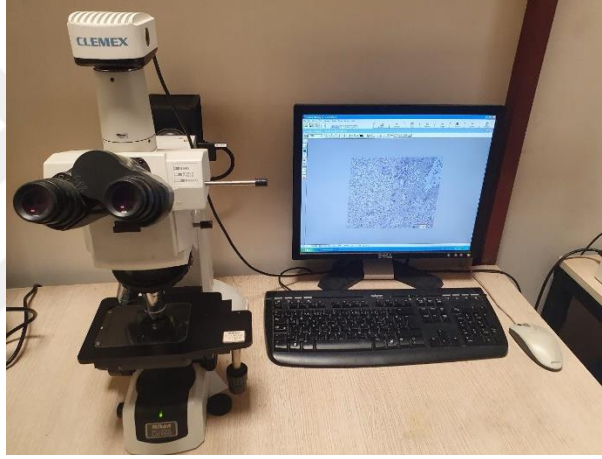
Şekil 3.11. Partikülleri asit çözeltisinden ayırmada kullanılan santrifüj cihazı

3.6.3. Mikroyapı İncelemeleri

Mikroyapı incelemeleri 3 aşamadan oluşmaktadır. 1) Optik mikroskop 2) SEM 3) EDS analizleri. Üretilen numuneler parlatıldıktan sonra öncelikle optik mikroskop ile partikül oluşumu, gözenek varlığı incelenmiştir. Sonrasında SEM analizleri ile yüksek büyütmede ürünlerin mikroyapısı, oluşan fazlar, partikül şekilleri, boyutları, dağılımı, incelenmiştir. SEM ve optik mikroskop görüntülerinden faydalanarak partikül boyutu ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve ortalama parçacık boyutu değerleri hesaplanmıştır. EDS analizleri ile SEM görüntülerinde belirlenen noktalar üzerindeki elementlerin molce yüzdeleri tespit edilerek mikroyapıda oluşan fazlar ile ilgili yorumlamalar geliştirilmiştir.

3.6.3.1. Optik mikroskop incelemeleri

Optik mikroskop incelemeleri 1000kX büyütme yapabilen Nikon Eclipse LV 150 marka optik mikroskop ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.12). Partikül boyutu ölçümleri optik mikroskopun yazılımı olan Clemex Vision ile yapılmıştır.

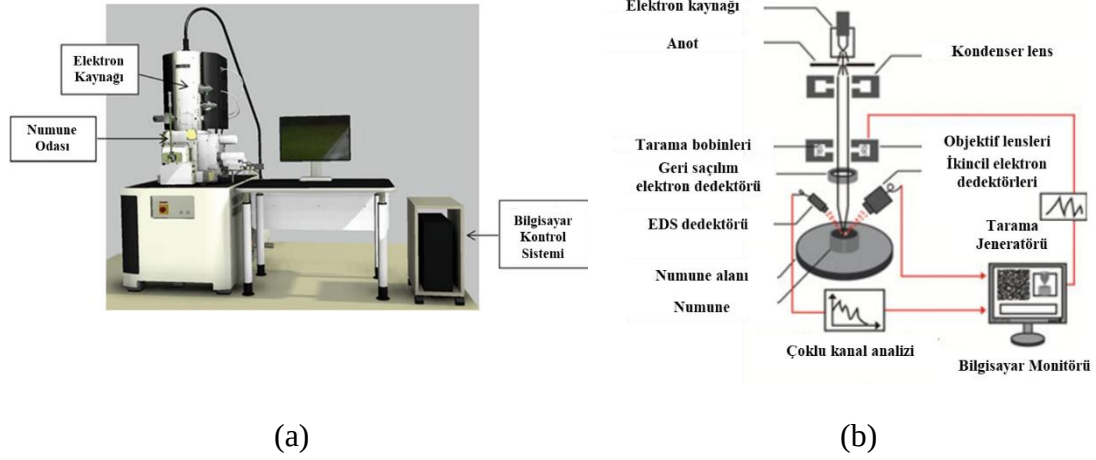


Şekil 3.12. Optik Mikroskop

3.6.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikroyapı morfolojisi ve kimyasal kompozisyonlarının incelenmesi ve analiz edilmesinde kullanılan çok yönlü araçlardan bir tanesidir (Zhou 2006). Optik mikroskopta en fazla 1000X büyütme yapılabilirken, SEM ile 1000000X büyütme kadar görüntü elde edilebilen cihazlar bulunmaktadır.

Bu yöntemde elektronlar genellikle 3 farklı tip elektron tabancası ile 2-50 keV aralığında elektrik alanda hızlandırılır ve numuneye yönlendirilir. Bunlar; 1) Tungsten Filament 2) LaB₆ filamet 3) Alan emisyon (FE) saçıcısıdır (Vernon-Parry 2000). SEM cihazının ana bileşenleri Şekil 3.13'de gösterilmiştir. Hızlandırılmış elektronların malzeme ile etkileşiminden elde edilen veriler SEM'in görüntü modlarını oluşturur. Bu modların arasında ana mod, ikincil elektron (İE) ve yaygın kullanılan diğer mod ise geri saçılımlı elektron (GSE)'dir (Egerton 2005).



Şekil 3.13. SEM cihazının ana bileşenleri (Ul-hamid 2018)

İE modunda yüklenmiş elektronlar malzeme yüzeyindeki atomların iyonize olmasını sağlayarak bazı bağlı elektronların yüzeyden yayılmasına sebep olurlar. Bu yayılan elektronlar ikincil elektron olarak adlandırılmaktadır ve dedektörler aracılığı ile yayılım enerjileri üzerinden tespit edilirler. Düşük enerjili ikincil elektronlar (3-5 eV) malzeme yüzeyinden sadece birkaç nanometre derinlikten yayılabilir. Böylelikle iyi çözünürlükte topografik veriler elde edilebilir (Zhou 2006).

GSE modunda SE moduna göre daha yüksek enerjili elektronlar (40-50 ekV) ile malzeme atom çekirdeğinin çarpışmasından elde edilen veriler kullanılır. Bu çarpışma bazı gönderilen elektronların geri sıçramasına sebep olur. Geri sıçrayan elektronların başlangıç enerjilerinde kayıplar meydana gelir. Atom numarası yüksek olan (elektron sayısı fazla olan) elementlerin atom çekirdeğinde daha fazla pozitif yük bulunur bu sebeple geri saçılım elektronlar bu elementlerde daha fazla olur. Sonuç olarak geri saçılan elektronların oranı ve sahip oldukları enerjilerin tespit edilmesi ile malzemenin kompozisyonuna bağlı kontrast elde edilebilir. (Zhou 2006). Bu tez çalışması kapsamında SEM görüntülerinin elde edilmesinde GSE modu kullanılmıştır.

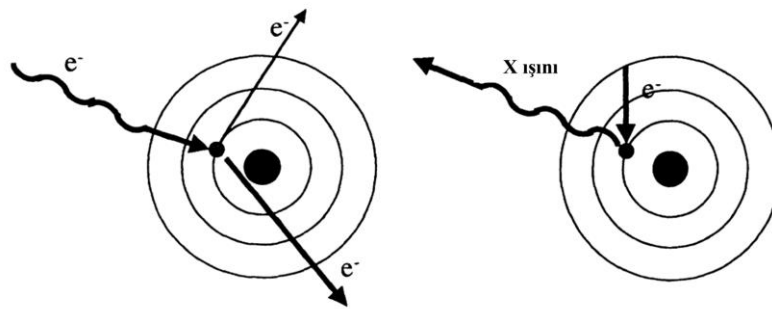
Taramalı elektron mikroskop incelemeleri için Isparta SDÜ Enerji Araştırmaları Uygulama ve Araştırma Merkezi'nden hizmet alımı gerçekleştirilmiştir. Analizler için alan emisyonlu FEI Quanta FEG 250 marka SEM cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.14). Mikroyapı içerisindeki noktaların elemental molce % oranlarının belirlenmesi için enerji dağılımlı spektroskopi analizi (EDS)



Şekil 3.14. SEM cihazı

3.6.3.3. Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS) Analizleri

EDS popüler bir kimyasal analiz aracıdır. EDS’de numunelere elektron ışını gönderilmektedir. Işın ile numune etkileşime girdiğinde numune analiz için gerekli olan ikincil ve geri saçılan elektronları üretir. X ışınları bunlardan biridir. İç kabuktan çıkan elektronların yarattığı boşluğa bir üst kabuktaki elektronlar geçer ve bu sırada enerji yayılır (Şekil 3.15) (Ngo 1999). Bu enerji X-ışınıdır. Bu enerji her element için tanımlayıcıdır. Bu yöntem ile kısa sürede analiz gerçekleştirilebilmekte ve bu analizler kolay bir şekilde yorumlanabilmektedir. Ancak %0,1’in altındaki konsantrasyonlar belirlenememektedir ve gerekli numune kalınlığı yarı-geçirgen ince filmler gibi malzemeler için fazladır (Ngo 1999).



Şekil 3.15. Yüklü elektron gönderilmesi sırasında saçılan X ışının şematik gösterimi (Ngo 1999)

EDS yarı kantitatif bir analiz yöntemidir. Atom numarası düşük olan B ve C gibi elementlerin tanımlayıcı X ışınlarının analizlerinde %100 kesinlik aranmamalıdır (Nasrazadani ve Hassani 2016).

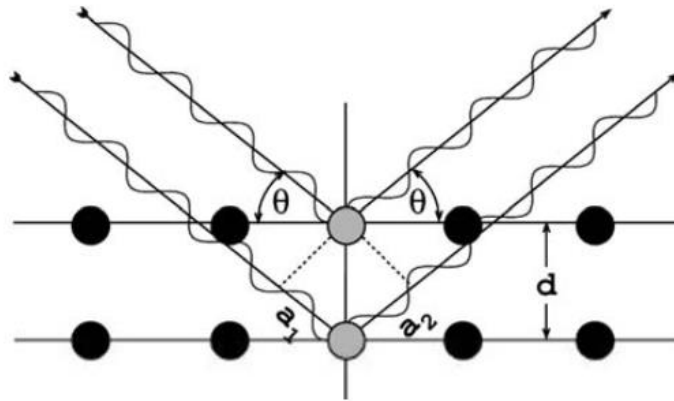
3.6.4. X ışını kırınımı (XRD) Analizleri

X ışının elde edilmesi 3.6.3.3. Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS) Analizleri başlığı altında açıklanmıştır. X ışını kırınımı (XRD) malzemelerin kristal yapısını analiz etmede kullanılan yaygın bir tekniktir. Bu analiz ile atomların kristal yönelimleri, fazlar ve diğer yapısal parametreler hakkında bilgi sahibi olunabilir. X ışını kırınımı; Katot ışın tüpü tarafından malzeme yüzeyine belirli açılarda (θ) X-ışını gönderilmesi sırasında numunedeki atom dizilimlerinden yayılan X ışınlarının etkileşimleri ile tanımlanmaktadır (Şekil 3.16) (Bunaciu 2015).

Kırınıma uğrayan X-ışınlarının, aynı fazda olması durumunda, yapıcı girişim gerçekleşir. Yapıcı girişimin analiz edilmesi ile XRD deseninde belirli 2 teta değerlerinde sinyal elde edilir. Yapıcı girişimin oluşabilmesi için Eşitlik (3.16) ile gösterilen Bragg kanunu karşılanmalıdır (Stanjek ve Hausler 2004). Bu şartı sağlamayan ışınlar, sönümlenmektedir ve sinyal oluşturmamaktadır. Böylece, atom düzlemlerinden kaynaklanan yapıcı girişimler sonucunda, belirli 2 teta değerlerinde, X-ışını kırınımı deseninde, o düzleme ait pik oluşur.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.16)$$

Burada n yani, $a_1 + a_2$ bir tam sayıyı, θ , saçınım açısını, d , düzlemler arası mesafeyi ve λ ise dalga boyunu ifade etmektedir. Bragg kanunun görselleştirilmiş hali Şekil 3.16'da verilmiştir.

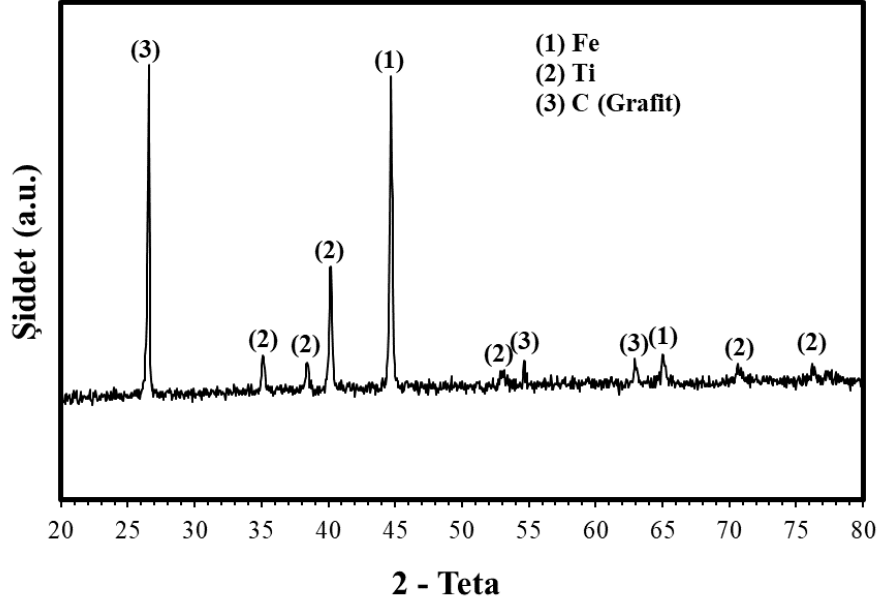


Şekil 3.16 Bragg kanunu'nun görselleştirilmiş hali (Stanjek ve Hausler 2004).

XRD analizleri için Mustafa Kemal Üniversitesi Teknoloji ve Ar-Ge Uygulama ve Araştırma Merkezi (MARGEM)'den hizmet alımı yapılmıştır. Analizler Rigaku Smartlab marka Cu - $K\alpha$ katot tüpüne sahip XRD cihazı ile 0.02° step aralıklarıyla, $2^\circ/d$ tarama hızında, $20-80^\circ$ ($2 - \text{Teta}$) aralığında yapılmıştır.

Bu çalışmada bu analiz cihazı ile gerçekleştirilen ve hacimce %50 TiC içeren Fe matrisli kompozit (FTC50) elde edilecek şekilde hesaplanan ve hazırlanan Fe-Ti-C başlangıç toz karışımına ait XRD deseni Şekil 3.17'de verilmiştir. Fe ve Ti bu tez çalışması kapsamında

incelenen tüm sistemlerde kullanılan ortak elementlerdir. Çalışmada kullanılmış olan amorf bor tozu, XRD analizinde sinyal oluşturmamaktadır.



Şekil 3.17. FTC50 toz karışımına ait XRD deseni (1) Fe; (2) Ti; (3) C (grafit)

3.7. Yoğunluk Hesaplamaları

Tez çalışması kapsamında üretilen VİF ve TIG numunelerinde HYS meydana geldiği ısıtma sırasında şişme şekil ve yoğunluk değişimleri değerlendirmeye alınmamıştır. Ancak TRF ile üretilen numunelerde HYS meydana gelmemiştir. Bu sebeple bağıl yoğunluk değerleri hesaplanarak reaktif sinterleme sırasında oluşan yoğunluk değişimleri incelenmiştir.

Yoğunluk değerlerinin hesaplanmasında öncelikle ham peletin bağıl yoğunluğu belirlenmiştir (Eşitlik 3.17).

$$HPBY (\rho) (\%) = (PY (\text{gr/cm}^3) / KTY (\text{gr/cm}^3)) * 100 \quad (3.17)$$

Burada HPBY, ham peletin bağıl yoğunluğunu, PY, pelet yoğunluğunu (Pelet yoğunluğu peletin ağırlığının, hacmine bölünmesi ile elde edilmiştir), KYT başlangıç karışımının teorik yoğunluğunu ifade etmektedir.

Ham peletin bağıl yoğunluğu belirlendikten Arşimet prensibine göre Eşitlik (3.18) kullanılarak ürünün bağıl yoğunluğu hesaplanmıştır.

$$NBY (\rho) = (NA_H / (NA_H - NA_S)) / NTY \quad (3.18)$$

Burada NBY, sinterlenmiş numunenin bağıl yoğunluğunu, NA_H sinterleme sonrası havada tartılan numune ağırlığını, NA_S sinterleme sonrası suda tartılan numune ağırlığını ve KTY, karışımın (ürün) teorik yoğunluğunu ifade etmektedir.

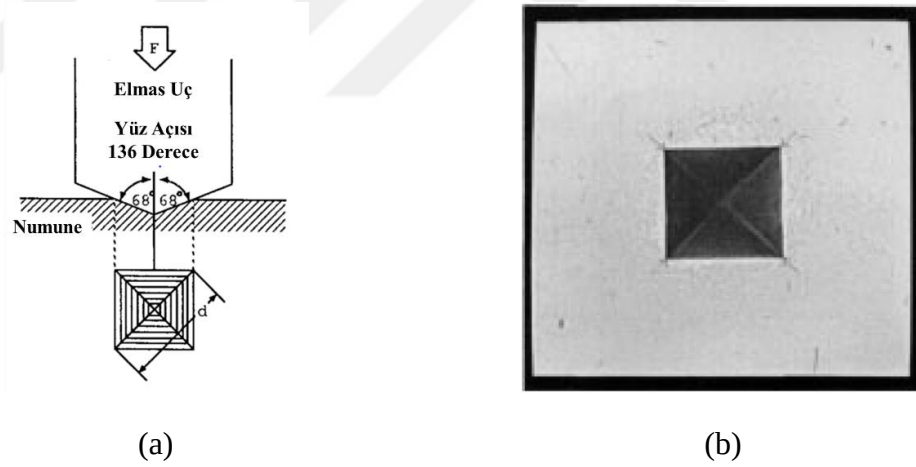
Ham pelet ve ürün bağıl yoğunlukları belirlendikten sonra karşılaştırması yapılarak sinterleme sonrası ürünlerin gözeneklilik durumu kontrol edilmiştir.

3.8. Mekanik Testler

3.8.1. Mikrosertlik testleri

Mikrosertlik testi malzemelerin yüzeyinin mikroskopik seviyede sertliklerinin belirlenmesi için kullanılır (Wang ve Wang 2018). Tahribatsız bir test yöntemi olarak kabul edilmektedir. Vickers test cihazı ile her tip malzemenin testi yapılabildiği gibi numune yüzeyinde mikroskopik seviye bir iz bıraktığı için çoğunlukla yüksek sertliğe sahip ve kırılğan seramik malzemelerin, kompozitlerin ve ince filmlerin testlerinde kullanılmaktadır (Giannakapulos 1994).

Bu yöntemde kare şekilli 136° 'lik yüz açısına sahip (θ) elmas uç sabit bir yük (F) numuneye batırılmaktadır (Şekil 3.18a).



Şekil 3.18. Vickers mikrosertlik testi şematik gösterimi; a) Elması uç açıları; b) Elmas ucun izi (Sugimoto ve Kawaguchi 1997)

Vickers sertlik değeri (H_v) elmas ucun numene üzerinde bıraktığı izin (Şekil 3.18b) diagonal uzunluğu üzerinden (d , mm) Eşitlik 3.19 ile hesaplanmaktadır (Smith ve Sandland 1922).

$$H_v = 2F \frac{\sin(136^\circ/2)}{d^2} = 1.5844 \frac{F}{d^2} \quad (3.19)$$

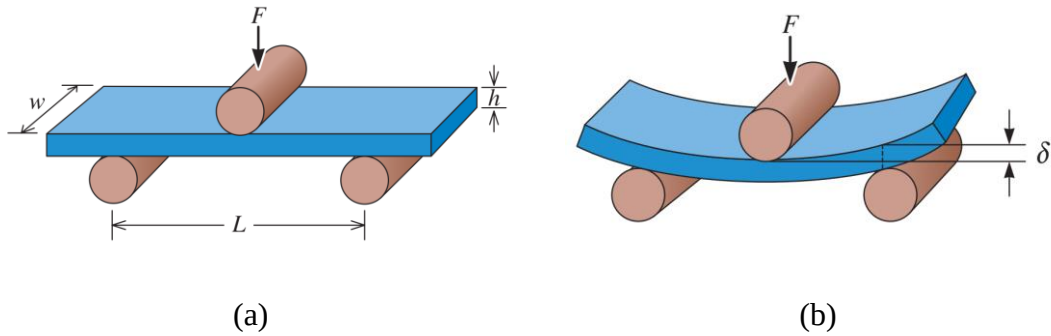
Bu çalışmada, bakalite alınmış ve yüzeyi parlatılmış numunelerin mikrosertlik testleri 200g yük altında Vickers mikrosertlik cihazı (THV-1DTe – Jiashan Lab Instruments Co., Ltd.) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19. Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı

3.8.2. 3 nokta eğme testleri

3 nokta eğme deneyi malzemelerin eğilme yükü altındaki plastik deformasyonlarını belirlemek için kullanılır (ISO 7438:2020en). Bu yöntemde, w genişliğindeki ve h yüksekliğindeki bir numune L açıklığındaki 2 destek noktasının üzerine yerleştirilerek orta noktasından F kuvveti uygulanmaktadır. Kuvvet zamanla artırılırken numunenin sehim miktarı (δ) belirlenir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20. 3 nokta eğme testinin şematik gösterimi (Askeland 2003)

Bu çalışmada, VİF, TİG ve TRF numuneleri arasında reaksiyon sonrasında başlangıç geometrisini en iyi koruyan parçalar TRF numuneleridir. TRF numunelerinde

ani bir sıcaklık artışı olmaması, reaksiyon sonrasında da öncesindeki ile benzer geometride kalmalarını sağlamaktadır. Bu sebeple 3 nokta eğme testleri TRF numuneleri ile gerçekleştirilebilmiştir.

Testler 50kN kapasiteli Shimadzu marka (AG-IC) test cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.21). Testler sırasında 1mm/dakika test hızı kullanılmıştır.



Şekil 3.21. 3 nokta eğme cihazı

Test neticesinde anlık kuvvet (N) ve sehim (mm) birimleri elde edilmiştir. Bu değerleri eşitlik (3.20) ve (3.21) kullanılarak (Askeland 2003) σ (gerilme) ve (Mujika 2010) ϵ (gerinim) değerlerine dönüştürülmüştür. Bu yolla σ/ϵ grafikleri oluşturulmuştur.

$$\sigma = 3PL/2bd^2 \quad (3.20)$$

σ = Orta noktada kiriş yüzeyindeki gerilme (N/mm²) P = Yük sehim eğrisinin herhangi bir noktasındaki kuvvet (N) L = İki destek arası mesafe (mm) b = Kiriş genişliği (mm) d = Kirişin yüksekliği (mm)

$$\epsilon = 6Dd/L^2 \quad (3.21)$$

ε = Kirişin dış yüzeyindeki şekil değiştirme (mm/mm) D = Kirişin maksimum sehim (mm) d = Kiriş kesitinin yüksekliği (mm) L = Destekler arası mesafe (mm)



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular aşağıda belirtilen 3 ana bölüm halinde sunulmuştur.

4.1. Fe-Ti-C sistemi

4.2. Fe-Ti-B sistemi

4.3. Fe-Ti-B-C sistemi

Bu sistemlerde TiC ve TiB₂ partiküllerinin in-situ olarak Fe matris içinde oluşumu incelenmiştir. Yukarıdaki sistemlerde sırasıyla TiC+Fe, TiB₂+Fe ve TiC+TiB₂+Fe kompozitlerinin oluşumu hedeflenmiştir. Tüm sistemlere ilişkin termodinamik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon mekanizmasının açıklanmasında literatürdeki sonuçlar ve tez çalışması kapsamında yapılan termodinamik hesaplamalardan faydalanılmıştır. Reaksiyonların gerçekleşmesi için sistemlere, aşağıda belirtilen 3 farklı cihaz/yöntem ile ısıtma uygulanmıştır.

- i) İndüksiyon ile ısıtma (Ar atmosferinde, hızlı ısıtma, ~1000°C/d) (HYS)
- ii) TIG ile ısıtma (Ar akışı altında, Yüksek hızlı ısıtma, ~1000°C/s) (HYS)
- ii) Tez rezistans fırın (Ar atmosferinde yavaş ısıtma, ~4°C/d) (Reaktif sinterleme (RS))

İndüksiyon ve TIG ile ısıtmada, yüksek ısıtma hızı sayesinde HYS ile in-situ TiC ve TiB₂ partiküllerinin oluşumu sağlanırken, reaktif sinterlemede, düşük ısıtma hızı nedeniyle HYS meydana gelmeden partikül oluşumu incelenmiştir. HYS gerçekleşmediği ve tel rezistanslı fırında ulaşılabilen maksimum sıcaklık 1200 °C olduğu için, reaktif sinterleme numunelerindeki partikül oluşumu diğer yöntemlere kıyasla daha bölgesel ve sınırlı kalmıştır.

4.1. Fe-Ti-C Sistemi

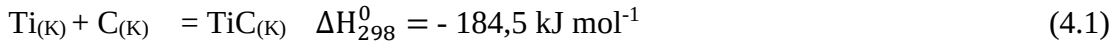
Literatürde Fe-TiC kompozitlerine ilişkin çalışmalar bulunmasına rağmen, bu kompozitlerin hacim yanma sentezi ile üretimi, reaksiyon mekanizması, reaksiyon sırasında ve meydana gelen Fe₃C, Fe₂Ti gibi yan ürünlerin gerekliliği veya rolü, ayrıca TiC partikül boyutu ve mikrosertlik değerlerinin takviye fazı ile ilişkisinin açıklanmasına yönelik incelemeler sınırlı düzeydedir. Bu tez çalışması kapsamında yukarıda bahsi geçen konuların aydınlatılması amacıyla Fe-Ti-C sisteminde geniş bir aralıkta takviye fazı içeren (Hac. %15-100 TiC içeren Fe matrisli) kompozitler elde edilecek şekilde başlangıç karışımları üretilip Fe-TiC kompozit oluşumu incelenmiştir.

4.1.1. Termodinamik hesaplamalar

Deneyler öncesinde, termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Termodinamik hesaplar, Gibbs serbest enerji hesaplarını ve reaksiyonların adiyabatik sıcaklık hesaplamalarını kapsamaktadır.

4.1.1.1. Gibbs serbest enerji hesapları

Öncelikle, sistemde Fe bulunmadığında Ti ve C tozları kullanılarak TiC oluşumu termodinamik olarak incelenmiştir. Ti ve C, 950 °C'in üzerindeki inert koşullarda ısıtıldığında karbonun Ti/TiC arayüzeylerine katı hal difüzyonu ile aşağıdaki reaksiyonun meydana geldiği bilinmektedir (Saidi 1994). Bununla birlikte, 45 µm nin altında partikül büyüklüğüne sahip Ti tozları ile gerçekleştirilen deneylerde bu reaksiyonun yanma sentezi sırasında 1166 °C'de ateşlenerek ani bir sıcaklık artışı ile meydana geldiği ifade edilmiştir (Saidi vd. 1994). Bu tez çalışmasında bu reaksiyonun ateşleme sıcaklığı 1309 °C olarak bulunmuştur.



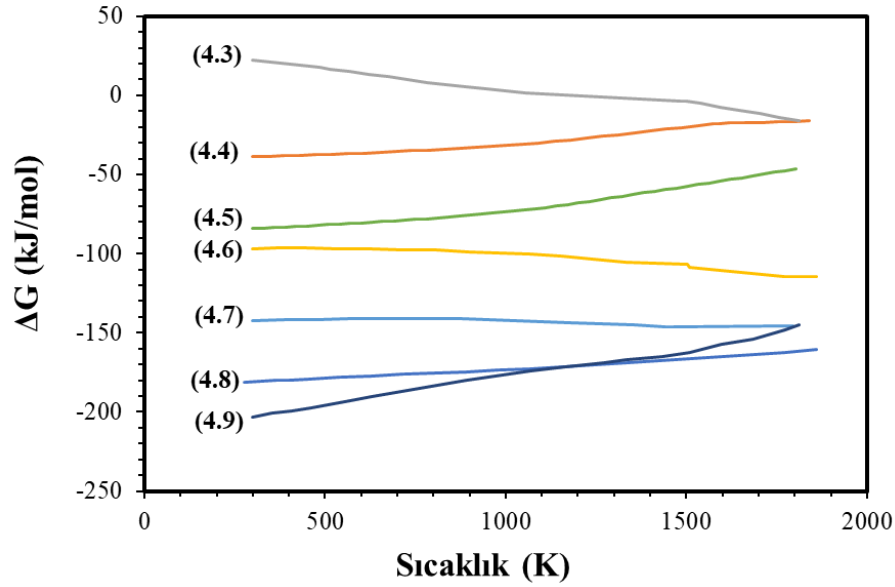
TiC'ün elementlerinden oluşumu için sıcaklığa göre Gibbs serbest enerji değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir ve Şekil 4.1'de gösterilmiştir (Zhu 2013).

$$(\Delta G_{TiC}^0) = -184500 + 12.17T \quad (4.2)$$

Sisteme Fe de eklendiği durumda, Fe-Ti-C sistemindeki muhtemel reaksiyonlar (Eşitlikler) aşağıda verilmiştir.



Reaksiyon (4.8) diğer muhtemel reaksiyonlarla kıyaslandığında 1200 K (927 °C) üzerinde en düşük serbest enerji değerine sahiptir (Şekil 4.1). Bu sebeple de Fe-Ti-C karışımlarının reaksiyonu sonrasında TiC'ün kararlı olması ve reaksiyon ürünlerinde bulunması beklenmiştir. Bununla birlikte, FeTi ve Fe₂Ti ürünlerinin de serbest enerji değerlerinin negatif olması nedeniyle, bu bileşiklerin de oluşması mümkündür. Ancak TiC oluşumunun tamamlandığı durumda ürünlerde bu bileşiklerin bulunması beklenmemektedir.



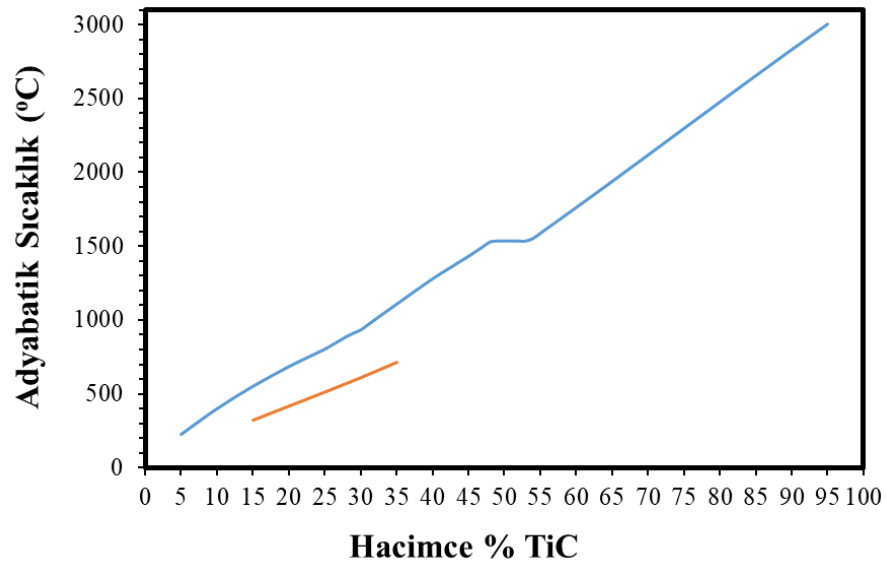
Şekil 4.1. Fe-Ti-C sisteminde muhtemel ürünlerin oluşum Gibbs serbest enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi

4.1.1.2. Adyabatik sıcaklıklar

Fe-Ti-C sisteminde, yöntem bölümünde verilen numune listesine göre, Fe içinde artan oranlarında TiC içeren parçalar aşağıdaki reaksiyonlara göre üretilmiştir. Aşağıdaki reaksiyonlara göre hesaplanmış olan adyabatik sıcaklık değerleri Şekil 4.2’de sunulmaktadır. Karbon içermeyen FT(C) sistemi için hesaplama Fe_2Ti oluşumuna göre yapılmıştır (Reaksiyon (4.5)). FT(C) numunelerinin FTC numuneleri ile molce % Ti/(Fe+Ti) oranları eşittir. FT(C) serisi için hacimce %35 TiC’e karşılık gelen orandan itibaren FeTi oluşumu da meydana geldiği için T_{Ad} hesaplaması Fe_2Ti oluşumu için bu değere kadar yapılmıştır.



FTC serisi için artan Ti+C başlangıç miktarı (Hacimce % TiC) ve FT(C) serisi için artan başlangıç Ti miktarı ile adyabatik sıcaklığın arttığı görülmektedir. Fe’nin erime sıcaklığı $\sim 1538^\circ\text{C}$ olduğu için hacimce %50-53 TiC aralığında elde edilen adyabatik sıcaklık değerleri (1535°C) reaksiyon ısısının Fe’nin faz dönüşümü (erime) için harcanması sebebiyle sabit kalmaktadır (Şekil 4.2). FT(C) sisteminde adyabatik sıcaklıklar daha düşüktür.

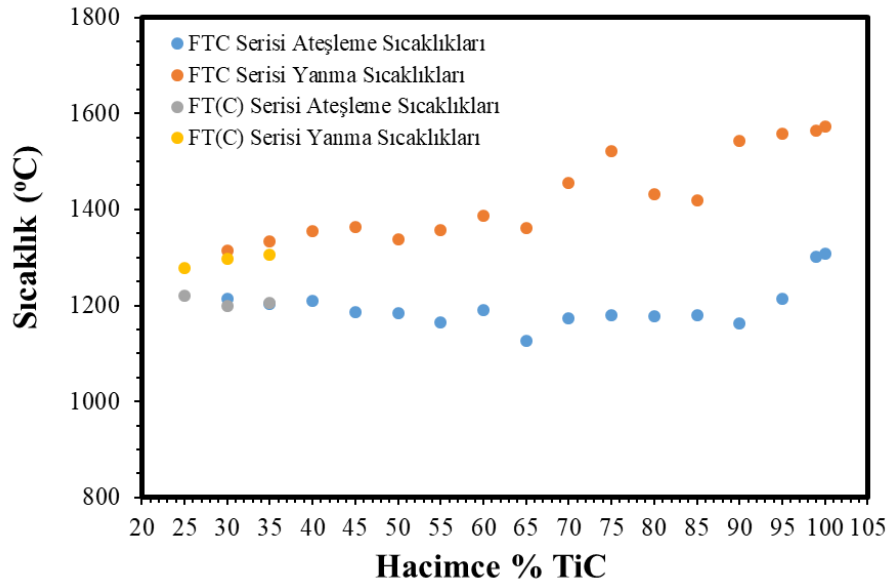


Şekil 4.2. FT(C) ve FTC serilerine ait adyabatik sıcaklık değerleri

4.1.2. Ateşleme ve yanma sentezi sıcaklıkları

İndüksiyon fırını ile gerçekleştirilen deneylerde FT(C) serisi için hacimce %5-20, FTC serisi için ise %5-25 TiC takviye oranına göre hazırlanan numunelerde ateşleme meydana gelemezken, FT(C)serisi için hacimce %25 TiC oranına eşdeğer Ti oranında, FTC serisi için ise %30 ve üzeri TiC oranına göre hazırlanan numunelerde ateşleme olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.3'de FTC ve FT(C)serilerine ait ateşleme ve yanma sıcaklıkları sunulmaktadır. FTC serisi için Ti ve C, FT(C)serisi için ise Ti miktarı arttıkça ateşleme sıcaklıklarında belirgin bir değişiklik gözlemlenmezken yanma sıcaklıklarının yükseldiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre iki sistem için de yakın sıcaklıklarda (1200-1220 °C) ateşleme meydana gelmiştir (Şekil 4.3). Bu durum Fe+Ti reaksiyonunun ateşlemenin başlamasında tetikleyici olduğu konusunda bir fikir vermektedir.



Şekil 4.3. FT(C) ve FTC serilerinin ateşleme ve yanma sıcaklıkları

FTC ve FT(C) serilerinde ölçümlenen ateşleme sıcaklıkları literatürdeki bazı çalışmalarda elde edilen ateşleme sıcaklıklarının biraz üzerindedir. Örnek olarak Saidi (1994)'ün çalışmasında hacimce %30 TiC içeren kompozitin ateşleme sıcaklığı 1130 °C, yanma sıcaklığı ise 1442 °C'dir. Aynı oran (Hac. %30 TiC içeren kompozit) için bu tez çalışmasında ölçülen ateşleme sıcaklığı 1215 °C'dir. Literatürdeki çalışmalar ile bu tez çalışmasında elde edilen ateşleme sıcaklıkları arasındaki farkların numunelerin ısıtma hızı ve sıkıştırılma oranlarından (sıkıştırma yoğunlukları) kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Isıtma hızındaki artışların ateşleme sıcaklığını arttırdığı daha önce raporlanmıştır (Zhu 2013). Saidi (1994) çalışmasında ısıtma hızı 350 °C/dakika iken bu tez çalışmasında 1000 °C/dakikadır. Bu farklılık ateşleme sıcaklıklarında artışa yol açabilir. Numunelerin sıkıştırma yoğunluklarının ise ateşleme sıcaklıkları üzerinde daha karmaşık bir etkisi bulunmaktadır (Saidi 1994).

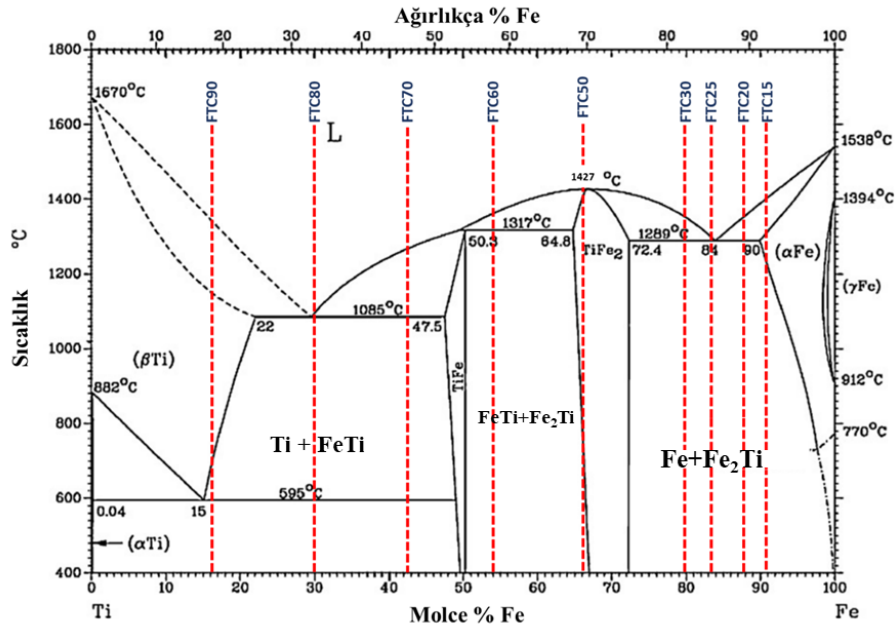
Hacimce % 5-35 TiC aralığında yanma sıcaklıkları ateşleme sıcaklıklarının yaklaşık 70-100 °C üzerindedir. Bu fark, TiC oranı arttıkça artmaktadır. Bu durum, artan TiC oranı ile adiyabatik sıcaklığın artmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.2). Şekil 4.3'de verilen yanma sıcaklıkları gerçek değerlerden düşük olabileceği düşünülmüştür. Yanma sıcaklıkları optik pirometre ile numunelerin dış yüzeyinden ölçülmüştür. Sıcaklık ani olarak artmış ve sonrasında hızlı bir şekilde düşmüştür. Bu sebeple numune içerisindeki gerçek sıcaklık ölçülenden yüksek olabilir.

Fe içermeyen, sadece Ti ve C içeren numunenin ateşleme sıcaklığı 1309 °C olarak belirlenmiştir (3.3). Bu değer Fe içeren numunelere kıyasla daha yüksektir. Bu durum HYS sırasında Fe'in ateşleme sıcaklığını azaltan bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Fe'nin ateşleme sıcaklığı üzerindeki etkisi ileriki kısımlarda tartışılacaktır.

Merzhanov'un, KİYSS reaksiyonlarında $T_{Ad} > 1800K$ (~ 1527 °C) olduğunda kendiliğinden ilerlediğine ilişkin kriteri (Merzhanov kriteri) daha önce deneysel sonuçlarla doğrulanmıştır (Merzhanov 1996; Varma 1988; Yi ve Moore 1990; Zhihe 2011). Bu kriter, KİYSS için önerilmiş olsa da bu çalışmada ön ısıtma dikkate alınarak HYS için uygulanmıştır. FT(C) serisinde en düşük FT(C)25'de ateşleme meydana geldiği gözlemlenmiştir. FT(C)25'in adyabatik sıcaklığı 510 °C, ateşleme sıcaklığı ise 1220 °C'dir. Ön ısıtma etkisi de değerlendirmeye alınarak yapılan hesaplamada ulaşılabilir adyabatik sıcaklık 1730 °C olarak kabul edilebilir. Bu sıcaklık Merzhanov kriterinin biraz üzerindedir. Bu numune ve sonrasında ateşlemenin gerçekleşmiş olması, Merzhanov kriteri ile uyumaktadır. FTC serisinde ise en düşük FTC30'da ateşleme meydana geldiği tespit edilmiştir. FTC30'un adyabatik sıcaklığı 932 °C, ateşleme sıcaklığı ise 1215 °C'dir. Bu iki değerin toplamı da yine Merzhanov kriterine uygundur. Dolayısı ile FTC30'dan sonraki numunelerde ateşlemenin gerçekleşmiş olması teori ve literatür verisi ile örtüşmektedir.

4.1.3. Mikroyapı incelemeleri

Şekil 4.4'de Fe-Ti faz diyagramı sunulmaktadır. Bu diyagram üzerinde, Fe-Ti-C sistemi için hazırlanan numunelerin içerdikleri molce Ti/(Fe+Ti) oranları kesikli çizgiler ile gösterilmiştir. FTC ve FT(C) serisi numunelerin molce Ti/(Fe+Ti) oranları aynıdır. Bu sebeple şekil üzerinde sadece FTC kodlaması ile gösterim yapılmıştır. FTC serisi için TiC partikül oluşumunun gerçekleşmediği durumda ve FT(C) serisinin tamamı için faz diyagramında belirtilen bileşim oranlarına göre Fe_2Ti ve/veya $FeTi$ mikroyapıda bulunması beklenmiştir.



Şekil 4.4. Fe-Ti faz diyagramında ateşlenmeyen FT(C) ve FTC serisi numunelerin gösterimi (Zhou 2010)

4.1.3.1. İndüksiyon fırınında ateşleme ile üretilen parçaların mikroyapısı

Çizelge 4.1’de verilen FT(C) (Fe+Ti) ve FTC (Fe+Ti+C) serilerinde Reaksiyon (10) ve (4.11)’in meydana gelmesi öngörülmüştür.

Ancak iki seride de yüksek miktarda Fe içeren numunelerde (FT(C) serisi için FT20 ve altı, FTC serisi için FTC25 ve altı) ateşleme gerçekleşmemiştir. Reaksiyon meydana gelmeyen numuneler ile ilgili sonuçlar “i. Fe-Ti ve Fe-Ti-C sistemlerinde HYS gerçekleşmeyen numunelerin mikroyapı incelemeleri”, reaksiyon gerçekleşenlerle ilgili olanlar ise “ii. Fe-Ti ve Fe-Ti-C sistemlerinde HYS gerçekleşen numunelerin mikroyapı incelemeleri” başlığı altında verilmiştir. Karşılaştırma yapmak için Fe içermeyen, sitokiyometrik Ti+C (hacimce %100 TiC) içeren numune üretilmiştir.

i. Fe-Ti ve Fe-Ti-C sistemlerinde ateşleme gerçekleşmeyen numunelerin mikroyapı incelemeleri

FT(C) serisinde FT(C)15 ve FT(C)20’de, FTC serisinde ise FTC15, 20 ve 25’de ısıtma sırasında ateşleme meydana gelmemiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. FTC ve FT(C) serilerinde ateşleme olmayan numuneler (AS: Ateşleme sıcaklığı, YS: Yanma sıcaklığı)

Numune	Hac. % TiC	Ateşleme	Ağ. % TiC	Ti/(Fe+Ti) Mol. %	C/(Fe+C) Ağ. %	T _{Ad}
FTC5	5	Yok	3	3,0	0,66	225
FC5	-	Yok	-	-	0,66	-
FTC10	10	Yok	7	6,1	1,38	400
FTC15	15	Yok	10	9,3	2,17	551
FT(C)15	-	Yok	-	9,3	-	319
FTC20	20	Yok	14	12,7	3,04	685
FT(C)20	-	Yok	-	12,7	-	416
FTC25	25	Yok	17	16,3	4,01	803

HYS gerçekleşmeyen numunelere indüksiyon fırınında ısıtma işlemi 1450 °C’ye kadar uygulanmıştır. Fe-Ti-C sisteminde kullanılan reaktanların erime noktaları (Çizelge 4.2) bu sıcaklığın üzerindedir. Bu sebeple ateşlenmeyen numunelerde oluşan yapıların katı hal difüzyonu ve reaksiyonu ile oluştuğu düşünülmektedir. Ek olarak Çizelge 4.2’de gösterilen bazı ötektik reaksiyonlar sebebiyle sıvı fazın oluşmuş olma ihtimali bulunmaktadır. Hacim yanma sentezi öncesi reaksiyonları anlamak için ateşleme gerçekleşmeyen numunelerin mikroyapıları incelenmiştir.

Çizelge 4.2. Fe-Ti-C sistemindeki reaktanların ve ürünlerin erime noktası sıcaklıkları

Fazlar	Erime Sıcaklığı (°C)
Fe	1538
Fe-C	1153 (Ağ. % 4.3 C'da Ötetik)
Ti	1668
Fe -Fe ₂ Ti	1290 (Molce %16 Ti'de Ötektik)
Ti-FeTi	1085 (Molce %71 Ti'de Ötektik)
TiC	3100

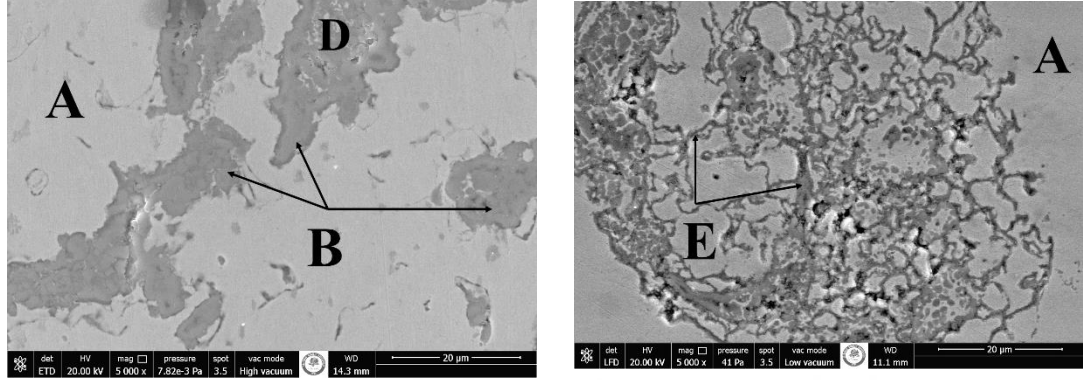
FT(C) Serisi

FT(C)serilerinde ateşleneme gerçekleşmeyen numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Görüntüler SEM cihazının geri saçılan elektron (GSE) modu ile elde edilmiştir. Bu sebeple görüntülerdeki açık ve koyu renkli alanlar (kontrast) içerdiği fazlarda yer alan elementlerin atom numaralarına göre değişiklik göstermektedir. Görece yüksek atom numarasına sahip elementlerin olduğu bölgeler görüntülerde daha açık renkte gözükmektedir. Böylece Ti'ce zengin bölgeler daha koyu Fe'ce zengin bölgeleri ise daha açık renktedir.

Görüntülerde işaretlenen noktalara ait EDS analizleri ile belirlenen Ti/Fe molar oranları Çizelge 4.3.'de verilmiştir. A ile işaretlenen noktaların düşük Ti/Fe oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple açık gri bölgelerin, içerisinde az miktarda Ti bulunan Fe katı çözelti matrisi olduğu sonucuna varılmıştır. FT(C)15'e ait XRD desenleri Şekil 4.6'da verilmiştir. XRD sonuçları ile yapıda sadece Fe katı çözelti fazının olduğunu belirlemiştir. B ve E ile işaretlenen koyu bölgeler A'ya kıyasla daha yüksek Ti/Fe molar oranına sahiptir. Bu sebeple koyu bölgeler Ti'ce zengin katı çözelti bölgeleri olarak tanımlanabilir. Koyu renkteki partiküllerin içindeki bölgelerde ise D ile işaretlenmiş gri alanlar bulunmaktadır. Bu bölgelerde tespit edilmiş olan eşmolar Ti/Fe oranı, yapıda FeTi fazının bulunduğu dair fikir vermektedir.

Şekil 4.5a'da E ile işaretlenmiş Ti'ce zengin koyu bölgelerin bütünlüğünü koruduğu tespit edilmiştir. EDS analizlerine göre bu bölgelerde tespit edilen Ti miktarı Fe'den fazladır. Başlangıç karışımlarındaki Ti miktarının artması ile birlikte Ti partikülleri ayrışmaya başlamıştır ve Şekil 4.5b'de E ile gösterildiği şekilde, çizgiler halinde daha yaygın bir dağılım göstermiştir. Difüzyon oranı tane içine kıyasla tane sınırlarında daha yüksektir. Bu sebeple Ti'nin Fe tane sınırlarından difuze olduğu düşünülmüştür. Şekil 4.5a ve Şekil 4.5b incelendiğinde, başlangıç karışımlarındaki Ti miktarı arttıkça Ti'nin Fe içindeki ve Fe'nin Ti içerisindeki difüzyonunun arttığı düşünülmüştür. Bu durum Ti'ce zengin koyu renkli yapının daha yaygın bir dağılım göstermesini sağlamaktadır. Genel bir ekzotermik reaksiyon (ateşleme) olmamasına

karşın, Fe-Ti ara yüzeylerinde yerel Ti+Fe ekzotermik reaksiyonu meydana gelmiş olabilir. Artan Ti oranı ile, bu reaksiyon daha fazla meydana gelmiş olabilir ve bunun sonucunda daha yüksek yerel ısı açığa çıkmış olabilir. Böylece Ti’ce zengin fazın difüzyonu ve dağılımı da hızlanmış olabilir.



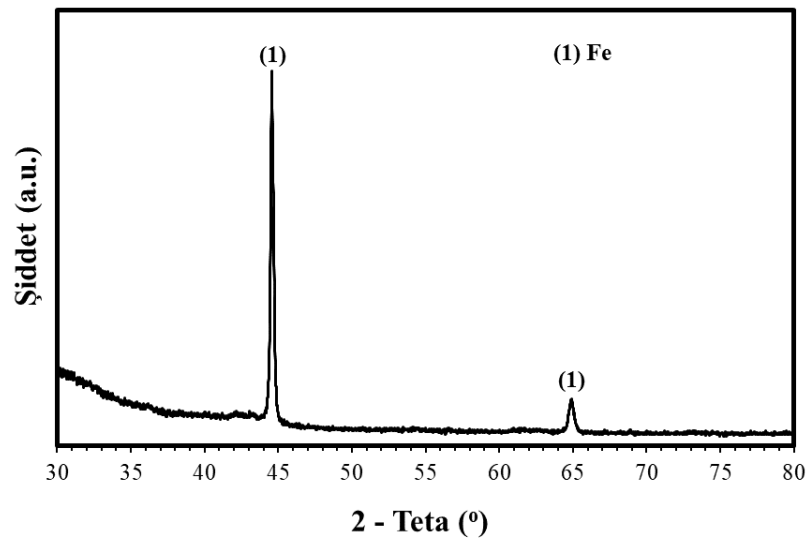
(a)

(b)

Şekil 4.5. FT(C) serisinde ateşlenme gerçekleşmeyen numunelere ait SEM görüntüleri; a) FT(C)15 5kX; b) FT(C)20 5kX

Çizelge 4.3. Şekil 4.5’de verilen ateşlenme gerçeklemediği numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe molar oranları.

Nokta	A	B	D	E
nTi / nFe	2/98	92/8	51/49	60/40

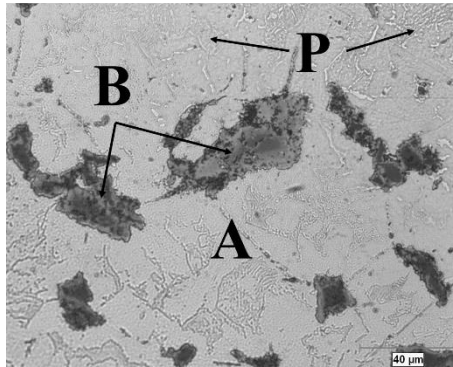


Şekil 4.6. FT(C) 15’e ait XRD desenleri; (1) Fe

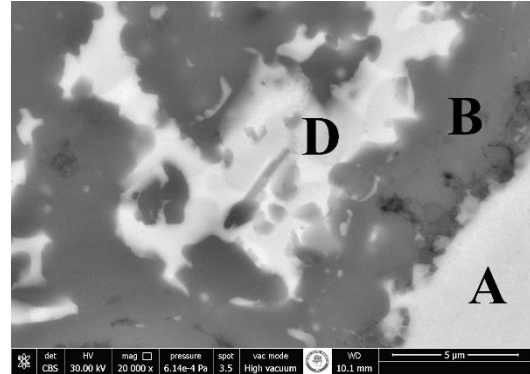
FTC Serisi

HYS (ateşleme) gerçekleşmemiş olan FTC numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 4.7’de sunulmaktadır. FT(C) serisinde olduğu gibi Ti’ce zengin fazların dağılımı ile ilgili benzer bir durum FTC serisinde de tespit edilmiştir. Ti ve C miktarı arttıkça Ti’ce zengin bölgelerin dağılımının da arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.7a, Şekil 4.7c ve Şekil 4.7e). Bu durum Fe-Ti ve/veya Ti-C arasındaki yerel ekzotermik reaksiyonlar ile ilişkilendirilebilir. Saidi (1997), Ti-C’nin katı hal difüzyonu ile yerel sıcaklıkların artabileceğini daha önce belirtmiştir. Böylece difüzyon ve TiC oluşumu da artmaktadır. Oluşan TiC partikülleri Şekil 4.7e’de T ile işaretlenmiştir ve Şekil 4.7f’de daha yüksek büyütme ile görülebilmektedir. Bu partiküllerin TiC olduğu EDS analizleri ile teyit edilmiştir. ve TiC partiküllerinin çoğunlukla mikron altı boyutlarda oluştuğu tespit edilmiştir. FTC 5 ve FTC 15’e ait XRD desenlerinde sadece Fe bulunduğu görülmüştür (Şekil 4.8b). FTC25’e ait XRD sonuçları yapıdaki TiC ve Fe varlığını doğrulamıştır (Şekil 4.8c).

Ateşlenmeyen numunelerdeki TiC partiküllerinin varlığı, HYS öncesi katı hal reaksiyonu meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca ateşleme öncesi yerel olarak meydana gelen ötektik sıvısı içerisindeki muhtemel kütle transferleri de göz ardı edilmemektedir. HYS sırasında ateşlenmeyen bölgedeki TiC partiküllerinin Ti ve C arasındaki katı hal reaksiyonu ile meydana geldiği daha önce Fan (1999a) tarafından tespit edilmiştir. Şekil 4.7a’da P ile gösterilen yapının ise perlit (Fe+Fe₃C) olduğu belirlenmiştir. Fe-Ti-C sisteminin reaksiyonlarının difüzyon katsayıları ve serbest enerji değerleri dikkate alınarak incelemesi 4.1.3. Reaksiyon mekanizması başlığı altında incelenmiştir.



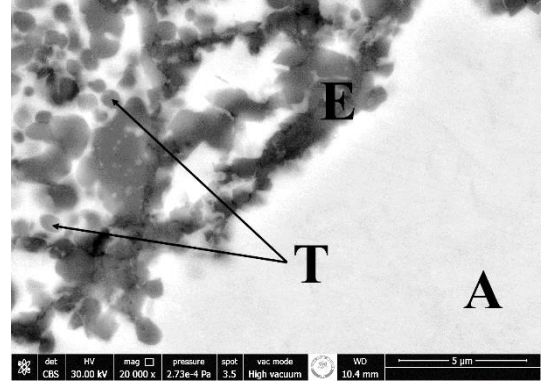
(a)



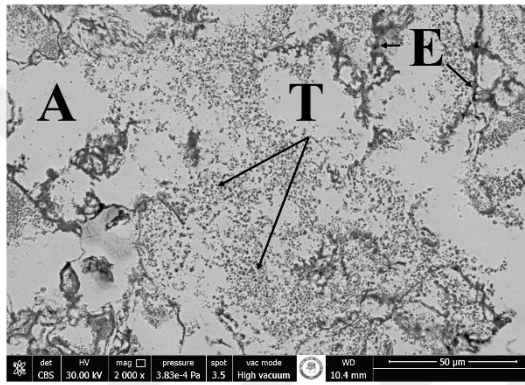
(b)



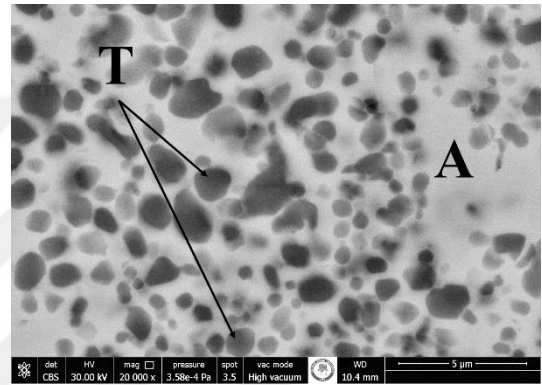
(c)



(d)

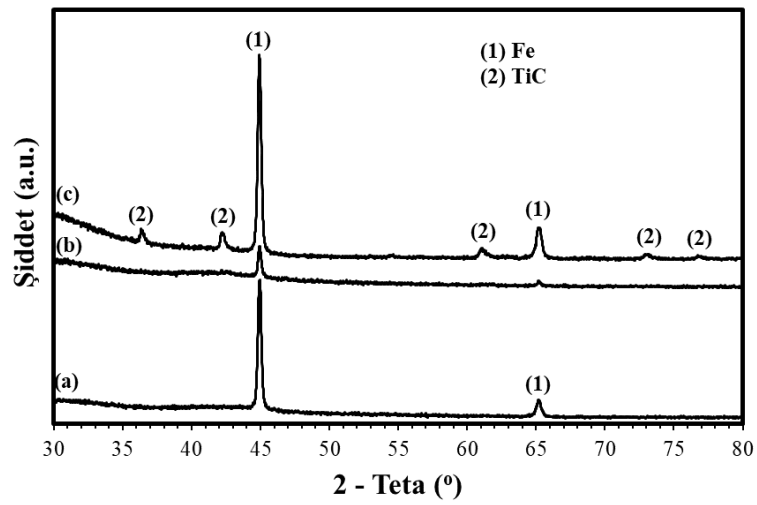


(e)



(f)

Şekil 4.7. FTC serisinde ateşlenme gerçekleşmeyen numunelere ait SEM ve OM görüntüleri; a) FTC5'e ait OM görüntüsü, 500X; b) FTC5'e ait SEM görüntüsü, 20kX; c) FTC15'e ait SEM görüntüsü, 2 kX; d); FTC15'e ait SEM görüntüsü, 20 kX; e) FTC25'e ait SEM görüntüsü, 2 kX; f) FTC25'e ait SEM görüntüsü, 20 kX



Şekil 4.8. FTC serisindeki bazı numunelere ait XRD desenleri; a) FTC5; b) FTC15; c) FTC25; (1) Fe; (2) TiC

ii. Fe-Ti ve Fe-Ti-C sistemlerinde ateşleme gerçekleşen numunelerin mikroyapı incelemeleri

FTC serisinde FTC30 ve üzerinde FT(C)serisinde ise FT(C)25 ve üzerinde ateşleme meydana gelmiştir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. FTC ve FT(C)serilerinde ateşleme olan numuneler (T_{Ad} : Adyabatik sıcaklık AS: Ateşleme sıcaklığı, YS: Yanma sıcaklığı)

Numune	Hac. % TiC	Yanma	Ağ. % TiC	Ti/(Fe+Ti) Mol. %	C/(Fe+C) Ağ. %	T_{Ad}	AS	YS
FT(C)25	-	Var	-	16,3	-	512	1214	1272
FTC30	30	Var	21	20	5,11	933	1215	1314
FT(C)30	-	Var	-	20	-	611	1200	1298
FTC35	35	Var	25	23,9	6,33	1108	1204	1334
FT(C)35	-	Var	-	23,9	-	716	1206	1306
FTC50	50	Var	39	36,9	11,16	1535	1184	1338
FTC60	60	Var	48	46,7	15,85	1762	1190	1387
FTC70	70	Var	59	57,7	22,66	2118	1174	1456
FTC80	80	Var	71	70	33,43	2478	1177	1432
FTC90	90	Var	85	84	53,05	2832	1162	1542
TC	100	Var	100	100	100	3017	1309	1572

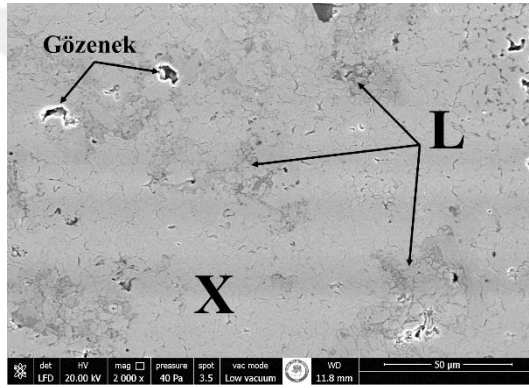
FT(C) Serisi

Şekil 4.4’de verilen faz diyagramına göre FT(C)25, 30 ve 35’in oda sıcaklığındaki denge fazları Fe_2Ti+Fe ’dir. Yüksek Ti içeren numunelerde fazlardan ötektik öncesi Fe_2Ti yapısı beklenmektedir. Yanma sentezi gerçekleşen FT(C)serisi numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekil 4.9’da, EDS analizlerine göre az miktarda Ti içeren matris fazı X ile gösterilmiştir. L ile işaretlenen koyu gri bölgeler ise yüksek miktarda Ti içermektedir. L ile işaretlenen bölgeler ateşleme gerçekleşmeyen numunelerin mikroyapısına kıyasla matris içerisinde daha fazla dağılmıştır (Şekil 4.9a ve Şekil 4.9c). Şekil 4.9b’deki koyu gri bölgelerin daha yüksek büyümedeki görüntüleri verilmiştir. EDS analizlerine göre M ile işaretlenen bölgeler sahip olduğu eş molar Fe ve Ti içeriği sebebiyle $FeTi$ fazı olarak tanımlanabilir. N bölgelerinin sitokiyometrisi Fe_2Ti ’ye yakındır. Homojen olmayan yapının yetersiz difüzyon sebebiyle oluştuğu önerilebilir. Düşük yanma sıcaklıkları sebebiyle Ti’nin Fe içerisindeki difüzyonu yetersiz kalmış olabilir. Tanımlanan bölgelere ilişkin EDS verileri Çizelge 4.5’de verilmiştir. Fe ve Fe_2Ti varlığı XRD analizleri ile de doğrulanmıştır. Şekil 4.10’da FT(C)25’e ait XRD

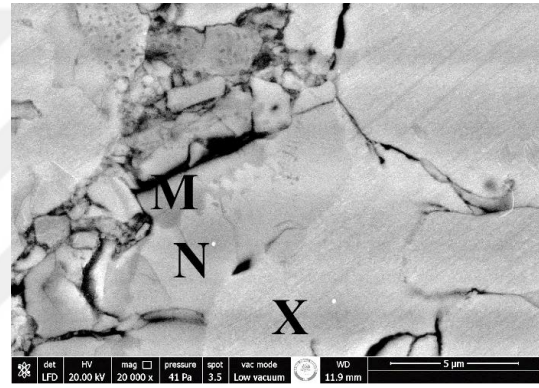
desenindeki major Fe pikleri ve minör Fe_2Ti pikleri gösterilmektedir. FT(C) serisi içerisinde görece yüksek miktarda başlangıç Ti miktarına sahip olan numunelerin mikroyapısında küresele benzer veya katmanlı yapıda Fe_2Ti bulunmaktadır. Şekil 4.9 e'de N ile işaretlenmiş Fe_2Ti fazı çoğunlukla matris içerisinde küresel ve katmanlı (lamelli) yapıdadır. Şekil 4.4'de verilen denge diyagramına göre N ile işaretlenmiş küresel parçaların ötektik öncesi Fe_2Ti olduğu, R ile gösterilen katmanlı yapıların ise soğuma sırasında oluşan ötektik $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{Ti}$ olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.5. EDS analizi gerçekleştirilen noktaların Ti/Fe molar oranları

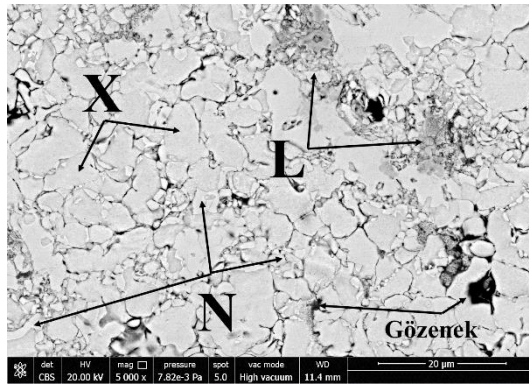
Molar Oran	L	X	M	N
nTi/nFe	40/60	7/93	49/51	35/65



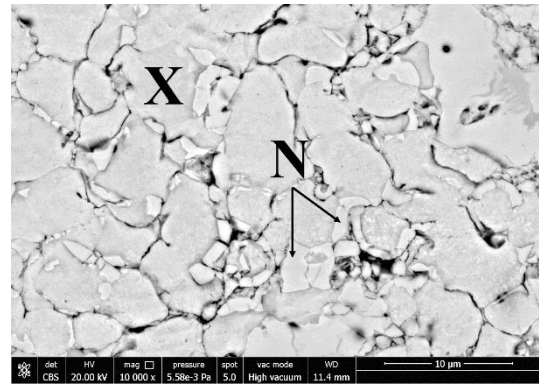
(a)



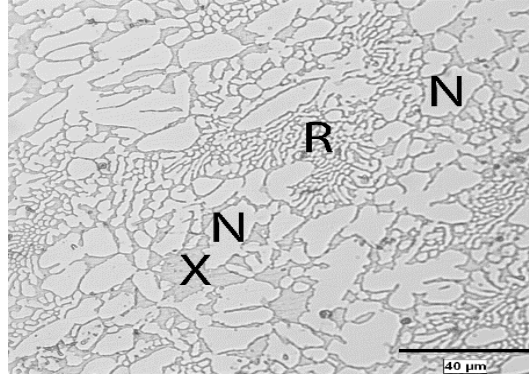
(b)



(c)

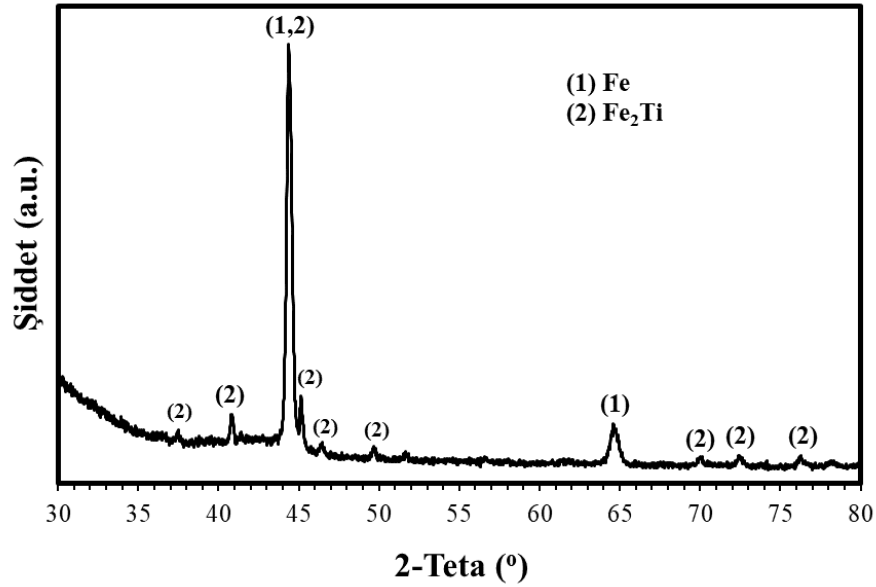


(d)



(e)

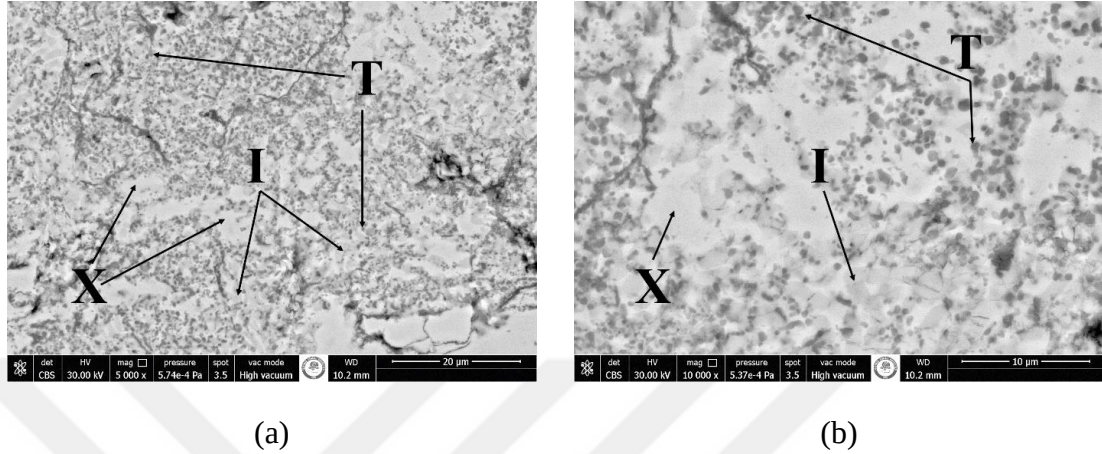
Şekil 4.9. FT(C) serisinde ateşleme gerçekleşen numunelere ait mikroyapı görüntüleri; a) FT(C)25, SEM görüntüsü, 2kX; b) FT(C)25, SEM görüntüsü, 20 kX; c) FT(C)30, SEM görüntüsü 5kX; d) FT(C)30, SEM görüntüsü 10kX; e) FT(C)35, OM görüntüsü, 500 X



Şekil 4.10. FT(C)25'in XRD deseni; (1) Fe; (2); Fe₂Ti

FTC30'un ateşleme sıcaklığı 1215 °C, yanma sentezi sıcaklığı ise 1314 °C'dir. Şekil 4.10'da T ile gösterilen partiküllerin Ti/C molar oranı 51/49'dur (Çizelge 4.6). Bu partiküllerin TiC olduğu anlaşılmaktadır. FTC30'un ateşleme ve hesaplanan adyabatik sıcaklık toplamı Merzhanov kriterini karşılamaktadır. Bu sebeple HYS ile oluşan ve Şekil 4.11'de T ile gösterilen TiC partiküllerinin HYS meydana gelmemiş olan ve katı hal reaksiyonu ile TiC partikül oluşumunun gerçekleştiği düşünülen FTC20 ve FTC25'e kıyasla matris içerisinde daha homojen yayılım sergilediği tespit edilmiştir. X ile gösterilen açık renkli bölgeler ise Fe'ce zengin matris fazını temsil etmektedir. X ile gösterilen bölgelerin EDS analizlerine göre molce Ti/Fe oranı 1,5-3,5/98,5-96,5'dur. I ile gösterilen gri bölgelerde ise X bölgelerine kıyasla daha yüksek molce Ti/Fe molar

oranı tespit edilmiştir (Çizelge 4.6). Fe-Ti faz diyagramına göre Ti'nin Fe içerisindeki çözünürlüğü molce %1'in altındadır. Bu sebeple I ile gösterilen bölgelerin için de Ti bulunan Fe'ce zengin bölgeler (Fe_2Ti) olduğu düşünülmektedir. FTC30 mikroyapı görüntüleri üzerinde gösterimi yapılan X ve I noktalarına ait EDS analiz değerleri (molce Ti/Fe oranları) Çizelge 4.6'da verilmiştir.

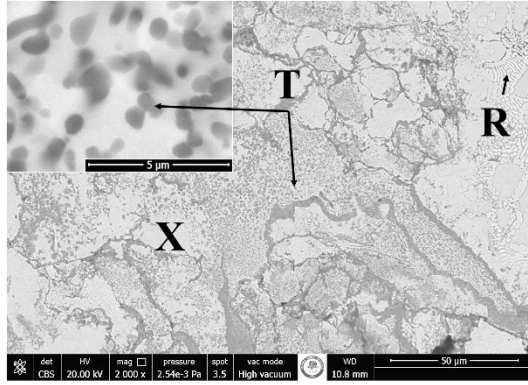


Şekil 4.11. FTC30'a ait SEM görüntüleri; a) 5kX; b) 10kX

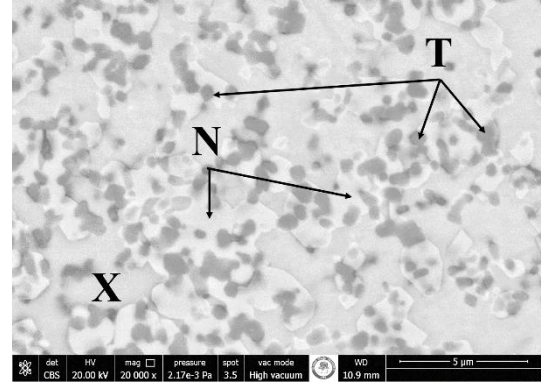
Çizelge 4.6. Şekil 4.11'de gösterilen noktaların EDS analiz verileri (Molce Ti/Fe oranları)

Molar Oran	X	I
nTi/nFe	1,5-3,5 / 98,5-96,5	15-17 / 85-83

FTC35'in ateşleme sıcaklığı 1204 °C, yanma sıcaklığı 1334°C'dir. Hacimce %35 TiC içeren kompozit FTC35'e ait SEM görüntüleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12'de T ile gösterilen partiküllerin TiC olduğu EDS (Çizelge 4.7) ve XRD analizleri (Şekil 4.13) ile doğrulanmıştır. Ateşleme gerçekleşmeyen numunelere kıyasla beklenildiği şekilde bu partiküllerin matris içerisinde kapladığı alan daha geniştir. Ek olarak, FTC35 ile aynı molar Ti/(Fe+Ti) oranına sahip FT(C)35 numunesinde tespit edilen küresel Fe_2Ti (N) ve katmanlı ötektik $\text{Fe}_2\text{Ti} + \text{Fe}$ (R) fazlarının yapıda bulunduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.11). In-situ oluşan TiC partikülleri ile Fe ara yüzeyleri temiz gözükmemektedir. Partikül boyutları incelemeler 4.1.6. TiC partikül boyutları başlığı altında verilmiştir. Şekil 4.12a'nın içine yerleştirilmiş daha yüksek büyütmedeki şekilden (20 kX), TiC partiküllerinin Fe matrise iyi bağlandığı düşünülmektedir. Bu gözlemler in-situ MMK'lar ile ilgili verilen avantajlar ile uyumludur (Tjong ve Ma 2000; Onal ve Gavgali 2017; Das 2002). FT35'de tespit edilen Fe_2Ti sitokiyometrisine sahip N ve ötektik R bölgeleri FTC35'de de tespit edilmiştir (Şekil 4.12). Bu bölgelerin varlığı, başlangıç karışımındaki titanyumun tamamının TiC oluşumunda tüketilmediğini göstermektedir.



(a)

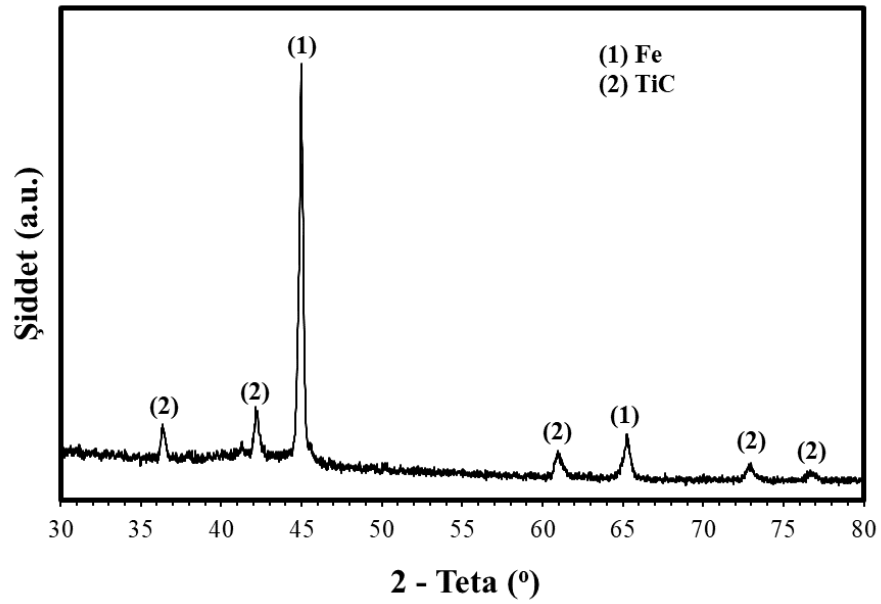


(b)

Şekil 4.12. FTC 35'e ait SEM görüntüleri (a) 2kX; (b) 20kX

Çizelge 4.7. Şekil 4.12'de verilen noktalara ait molar Ti/Fe oranları.

Molar Oran	T	X	N
nC/nTi	54/45	-	-
nTi/nFe	-	1-2/99-98	27-31 / 73-69



Şekil 4.13. FTC35'e ait XRD deseni; (1) Fe; (2) TiC

FTC50 numunesine ait SEM görüntüleri Şekil 4.14'de sunulmuştur. Bu numunede EDS ile TiC olduğu belirlenmiş olan partiküllerin matris içerisinde, daha düşük TiC oranına sahip parçalara kıyasla daha düzenli ve daha büyük partiküller halinde dağıldığı görülmektedir. Bu durum, bu numunedeki adiyabatik sıcaklığın öncekilerden daha yüksek olması nedeniyle meydana gelmiş olabilir.

Şekil 4.14b'de yer alan SEM görüntüsünde X ile gösterilen kısımlar Fe'ce zengin, fazı temsil etmektedir. X noktasındaki Ti/Fe molar oranı EDS analizine göre 7/93'tür (Çizelge 4.9). N ile gösterilen kısımlarda ise molce 26/74 Ti/Fe oranı tespit edilmiştir. Bu değer, Fe-Ti faz diyagramına göre oda sıcaklığında Fe+Fe₂Ti faz bölgesinde bulunmaktadır. Mikroyapıdaki bu bölgelerin Fe+Fe₂Ti'den oluştuğu düşünülmektedir. FTC50'ye ait XRD deseninde Fe piki major pik olarak tespit edilmiştir ve beraberinde az miktarda Fe₂Ti varlığı tespit edilmiştir (Şekil 4.15a). XRD sonuçlarının, EDS analizleri ile uyduğu görülmektedir.

4.1.3. Fe-Ti-C sisteminde reaksiyon mekanizması bölümünde tartışılacağı gibi, Fe₂Ti fazının oluşum nedeninin sistemden karbon eksilmesi olabileceği düşünülmektedir. TiC oluşum reaksiyonunun tamamlanması durumunda, matrisin sadece Fe fazından oluşması beklenmektedir. Bu nedenle Fe₂Ti fazının oluşumunun, karbon kaybı durumunda TiC oluşumunda tüketilemeyen Ti nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. Yapılan deneylerde HYS öncesi ve sonrası yapılan tartımlarda belirlenen ağırlık kayıplarından, karbon kaybı olabileceği düşünülmüştür. Ek olarak bu numunenin OM görüntüsü üzerinden, optik mikroskobun yazılımı aracılığıyla (Clemex Vision) matris ve TiC partiküllerinin kapladığı alan ölçülüp oranlanarak faz alan oranı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen faz alan oranı ölçümünde partiküllerin kapladığı alan %47 (±3,45) olarak bulunmuştur. Bu sebeple C kaybı sebebiyle FTC50'de hedeflenen oranda (Hac. %50) TiC oluşmadığı düşünülmüştür. HYS sırasında meydana gelen C kaybı literatürde önceki çalışmalarda da öne sürülmüştür (Shabalin 2007). Shabalin (2007) Ti-(0,7-2,0C) mol oranı aralığında KİYYIS ile elemental Ti ve C tozlarından in-situ TiC oluşumu gerçekleştikleri çalışmada C kaybı sebebiyle meydana geldiği düşünülen fazlar (FeTi, Fe₂Ti) tespit edilmiştir. Ti ve Fe gibi metallere kıyasla sahip olduğu düşük yoğunluk ve boyutları sebebiyle C'un, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen eriyik yüzeyinden desorbsiyona uğrayarak başlangıç ağırlığına göre azaldığını ifade edilmiştir. Bununla birlikte, C azalmasının yanma odasındaki kalıntı O₂ ile C arasındaki reaksiyondan kaynaklanabileceği ve/veya başlangıç peletinin mekanik dayanım özellikleri ile de ilişkili olabileceği belirtilmiştir (Shabalin 2007).

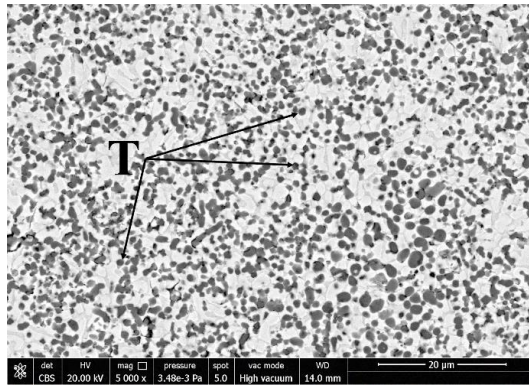
Bu tez çalışmasında, meydana gelmiş olabilecek karbon kaybı nedeniyle FTC50-70-90 numuneleri tekrar üretilip ham pelet ve reaksiyon ürününün ağırlık farkı başlangıç C miktarına oranlanmıştır. Elde edilen bulgular tutarlı bir eğilim izlememekle birlikte, karbon kaybı olabileceğine işaret etmektedir. En yüksek ~%20 karbon kaybı tespit edilmiştir (Çizelge 4.8). Bu sebeple numuneler başlangıç C miktarı %20 artırılarak tekrar üretilmiştir. Ancak OM incelemelerinde yapıda Fe₂Ti olduğu düşünülen fazların bulunduğu anlaşılmıştır. Bu sebeple fazla karbon oranı %40 olarak uygulanarak tekrar deney gerçekleştirilmiştir. Eklenen fazla karbon oranı başlangıçta tüm numuneler için %40 olarak uygulanmıştır. Aşağıdaki bulgularda sunulacağı gibi bu değer, FTC50 ve FTC70 için yeterli olduğu görülmüştür. Ancak kompozitlerde TiC oranı arttıkça başlangıç karışımındaki C/Fe ağırlık oranı da artmaktadır. Bu durumda karbon kaybı

oranının da değişmesi beklenebilir. Elde edilen sonuçlara göre, FTC90 için fazla karbon oranı %100 olarak da uygulanmıştır.

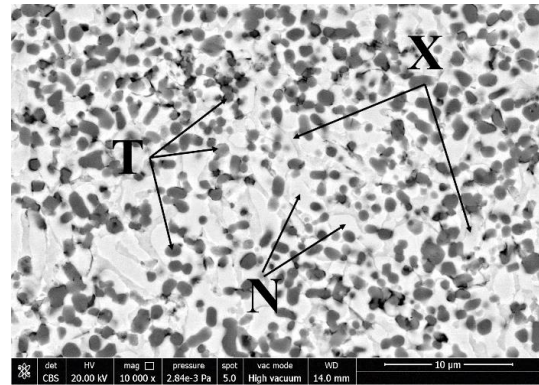
Çizelge 4.8. FTC50, 70, ve 90’da meydana gelen kütle kaybının başlangıç C ağırlığına oranlanması (BCA: Başlangıç C ağırlığı, PA: Pelet ağırlığı, ÜA: Ürün ağırlığı)

Numune	BCA (g)	PA – ÜA (g)	(PA-ÜA)/BCA (%)
FTC50	0,0698	0,0032	4,51
FTC70	0,0978	0,0005	0,46
FTC90	0,1257	0,0280	22,23

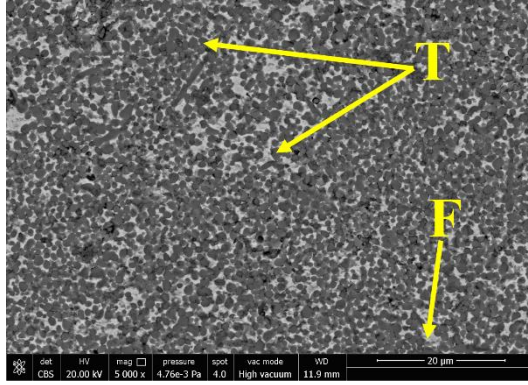
Hacimce %50 TiC içeren artırılmış karbonlu numunede (FTC50-4) gerçekleştirilmiş olan XRD analizi sonuçlarına göre, yapıda sadece Fe ve TiC bulunduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte, FTC50-4’e ait SEM mikrograflarında F ile gösterilen bölgede (Şekil 4.14c ve Şekil 4.14d yapılan EDS analizleri ile Ti/Fe oranının 3/97 olduğu belirlenmiştir. XRD analizleri ile uyumlu olarak, matrisin Fe’den oluştuğu söylenebilir (Şekil 4.15c). Ek olarak optik mikroskopla gerçekleştirilen faz alan oran ölçümünde, TiC partiküllerinin kapladığı alan %51,91 ($\pm 4,30$) olarak belirlenmiştir. Bulgular, başlangıç karışımındaki Ti’nin HYS sırasında TiC oluşumunda tükendiğini göstermektedir. Böylece, karbon eksikliği nedeniyle oluştuğu düşünülen eser miktardaki Fe_2Ti fazının oluşumunun engellendiği anlaşılmıştır. Böylelikle, Fe_2Ti fazının varlığının, C eksilmesinden kaynaklandığı doğrulanmış ve Fe matrisli %50 TiC içeren kompozitlerin oluşumu sağlanmıştır.



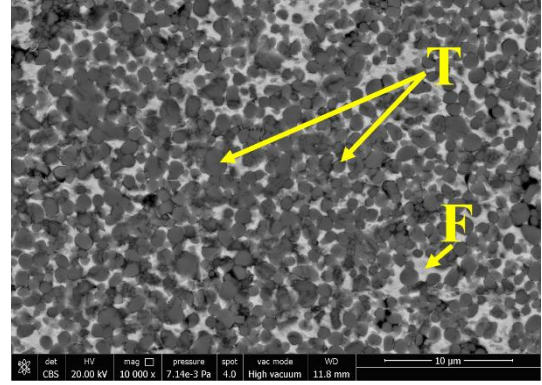
(a)



(b)



(c)

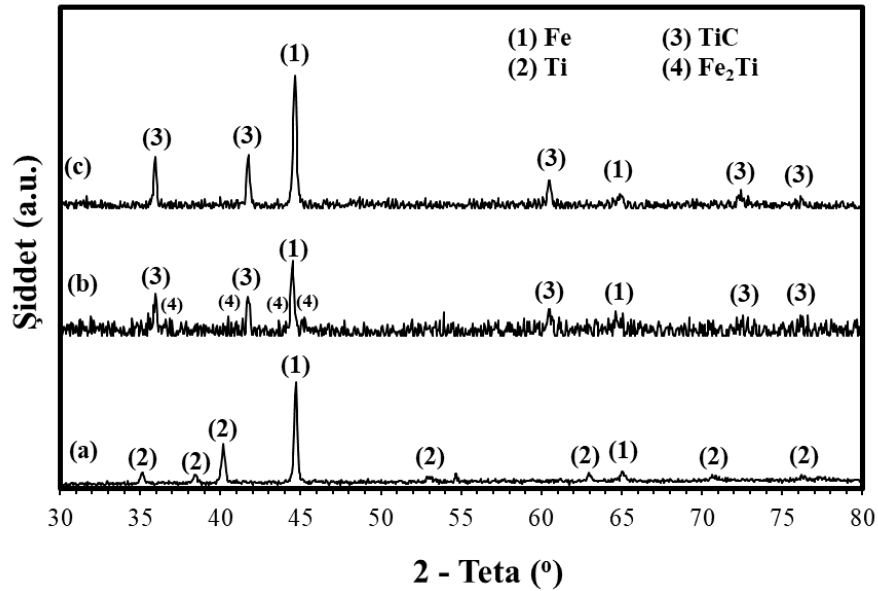


(d)

Şekil 4.14. FTC50 ve FTC50-4'e ait SEM görüntüleri; a) FTC50, 5kX; b) FTC50, 10kX; c) FTC50-4, 5kX; d) FTC50-4, 10kX

Çizelge 4.9. FTC50 ve FTC50-4'e ait EDS değerleri

Numune	X (nTi / nFe)	N (nTi / nFe)	F (nTi / nFe)
FTC50	7/93	27-31 / 73-69	-
FTC50-4	-	-	3/97

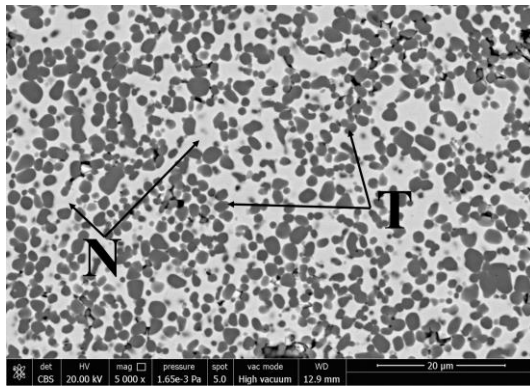


Şekil 4.15. FTC serisindeki bazı numunelere ait XRD desenleri; a) Fe+Ti başlangıç toz karışımı (FTC50 bileşiminde); b) FTC50; c) FTC50-4; (1) Fe, (2) Ti; (3) TiC; (4) Fe₂Ti

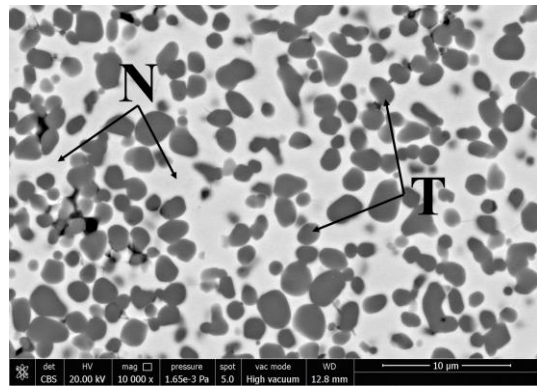
FTC70'e ait SEM görüntüleri Şekil 4.16.'de sunulmuştur. EDS analizleri ile tespit edilen TiC partiküllerin matris içerisinde düzenli dağıldığı görülmektedir. Partikül boyutlarının FTC50 numunesine kıyasla büyüdüğü tespit edilmiştir. Bu durumun adyabatik sıcaklıkların artması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Partikül boyutları ile ilgili değerlendirmeler 4.1.6. TiC partikül boyutları başlığı altında verilmiştir.

EDS analizlerinde Şekil 4.16a ve Şekil 4.16b'de N ile gösterilen FTC70'in matris fazı 27-31/73-69 Ti/Fe molar oranı içermektedir (Çizelge 4.10) Öte yandan FTC70'in XRD analizlerde Fe_2Ti ve TiC pikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.17a). SEM ve EDS sonuçlarına dayanarak, Şekil 4.16a ve Şekil 4.16b'de N ile gösterilen açık renkteki bölgelerin $\text{Fe} + (\text{Fe}_2\text{Ti})$ olduğu düşünülmektedir. HYS sırasında meydana gelen karbon kaybı nedeniyle, Ti-C sitokiyometrik oranının üzerinde kalan Ti'nin Fe_2Ti fazının oluşmasına neden olmuş olabileceği düşünülmektedir. Optik mikroskopla gerçekleştirilen faz alan oranı ölçümlerinde FTC70'in yapısındaki TiC oranı %56,83 ($\pm 4,74$) olarak tespit edilmiştir. Faz alan oranı ölçümünden analizinden elde edilen bulgular C kaybı olduğu düşüncesini desteklemektedir.

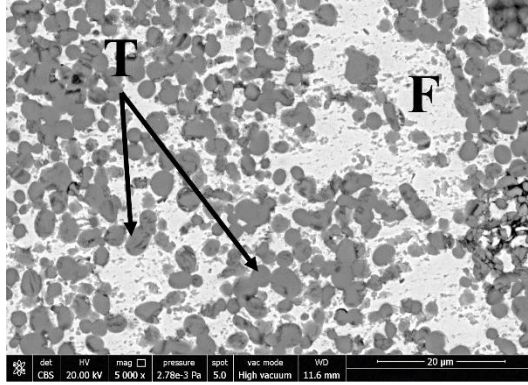
Artırılmış karbonlu numunede (FTC70-4) gerçekleştirilmiş olan XRD analizi sonuçlarına göre, yapıda sadece Fe ve TiC bulunduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.17b). %40 artırılmış C içeren FTC70-4'ün Şekil 4.15c ve Şekil 4.15d'de sunulan SEM mikrograflarında partiküllerin FTC70'e kıyasla büyüdüğü görülmektedir. Ek olarak Şekil 4.16c ve Şekil 4.16d'de F ile gösterilen açık renkli bölgeler, EDS analizlerine göre 7/93 Ti/Fe molar oranına sahiptir. XRD ve EDS analizleri dikkate alınarak matrisin Fe'den oluştuğu söylenebilir. Ayrıca optik mikroskop ile gerçekleştirilen faz alan oranı ölçümünde FTC70-4'ün yapısındaki TiC oranı $\%70,56 \pm 3,66$) olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, başlangıç karışımındaki titanyumun tamamının yanma sentezi ile TiC oluşum reaksiyonunda kullanıldığına işaret etmektedir. Karbon eksikliği nedeniyle oluştuğu düşünülen Fe_2Ti fazının %40 oranında fazla karbon kullanıldığında oluşmadığı anlaşılmıştır. Bu deneylerde elde edilen sonuçlar, Fe_2Ti fazının varlığının, C eksilmesinden kaynaklandığı ispatlamış ve sonuçta Fe matrisli %70 TiC içeren kompozitlerin oluşumu sağlamıştır.



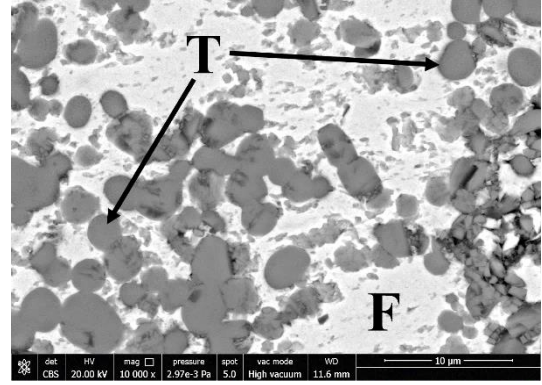
(a)



(b)



(c)

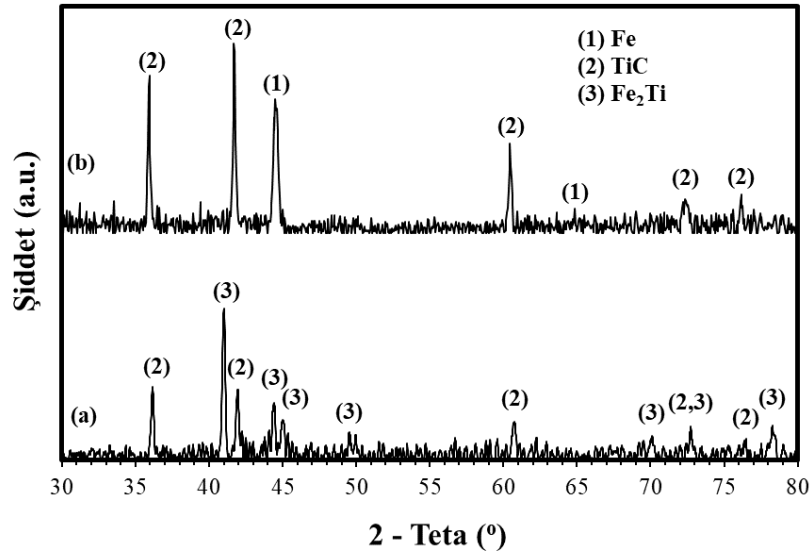


(d)

Şekil 4.16. FTC70 ve FTC70-4'e ait SEM görüntüleri; a) FTC70, 5kX; b) FTC70, 10kX; c) FTC70-4, 5kX; d) FTC70-4, 10kX

Çizelge 4.10 FTC70 ve FTC70-4'deki N ve F noktalarına ait EDS değerleri

Numune	F (nTi / nFe)	N (nTi / nFe)
FTC70	-	27-31 / 73-69
FTC70-4	6/94	-

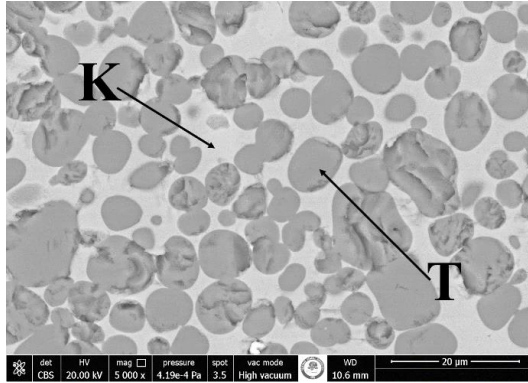


Şekil 4.17. FTC70 ve FTC70-4'e ait XRD deseni; a) FTC70, b) FTC70-4; (1) Fe; (2) TiC; (3) Fe₂Ti

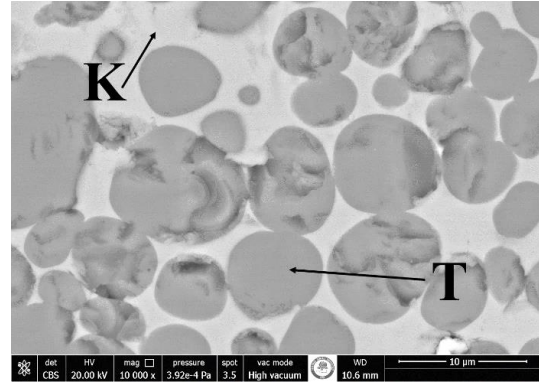
FTC90'a ait SEM görüntüleri Şekil 4.18'de sunulmuştur. EDS analizleri TiC olduğu belirlenen partiküllerin FTC70 numunesine kıyasla büyüdüğü belirlenmiştir. Adyabatik sıcaklıkların artması ile birlikte TiC partiküllerinin de büyüdüğü düşünülmektedir. Öte yandan Şekil 4.18a ve Şekil 4.18b'de K ile gösterilen açık renkteki bölgelerin eşmolar Ti/Fe oranına yakın olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.11). FTC90'a ait XRD analizinde TiC ve FeTi pikleri belirlenmiştir (Şekil 4.19a). Ek olarak optik mikroskopla gerçekleştirilen faz alan oranı ölçümünde FTC90'ın yapısında $68,17 \pm 2,56$ TiC tespit edilmiştir. Bu sebeple FTC90'da da karbon kaybı nedeniyle sistemde fazladan kalan titanyumun, FeTi fazının oluşmasına neden olduğu düşünülmüştür.

Şekil 4.18c'de gösterilen FTC90-4'e ait mikroyapı görüntüsünde N ile gösterilen matris fazının EDS analizinde 32/68 Ti/Fe molar oranı tespit edilmiştir. Optik mikroskop ile gerçekleştirilen faz alan oranı ölçümünde analizinde TiC partiküllerinin kapladığı alan $80,09 \pm 4,73$ 'lük bir orana karşılık gelmektedir. Aynı numunenin XRD analizinde TiC ve Fe₂Ti pikleri bulunmuştur. Başlangıç C miktarının %40 artırılması ile FeTi fazının oluşması önlenmiş ancak matrisin bu sefer Fe₂Ti fazından oluştuğu tespit edilmiştir. Bu sebeple FTC90'ın başlangıç C miktarı %100 artırılarak tekrar üretilmiştir (FTC90-10).

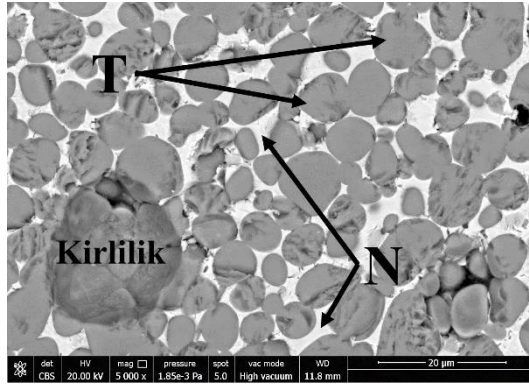
Başlangıç C miktarı %100 artırılmış numunenin (FTC90-10) XRD analizlerinde ise sadece Fe ve TiC pikleri belirlenmiştir (Şekil 4.19d). Bu durum FTC90 için tespit edilen C kaybı oranı ile örtüşmektedir. Böylece %100 C artırımı gerçekleştirilerek, hacimce %90 TiC içeren numunenin matrisinin FeTi veya Fe₂Ti fazından oluşması önlenmiş ve matrisin Fe fazından oluşması sağlanmıştır. Optik mikroskop ile gerçekleştirilen faz alan oranı ölçümünde elde edilen TiC oranı da $(92,19 \pm 1,76)$ XRD sonuçları ile uyumludur.



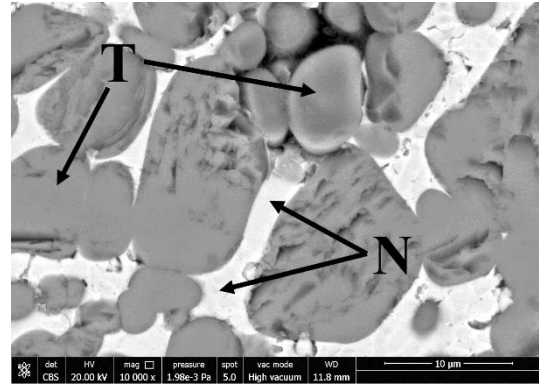
(a)



(b)



(c)

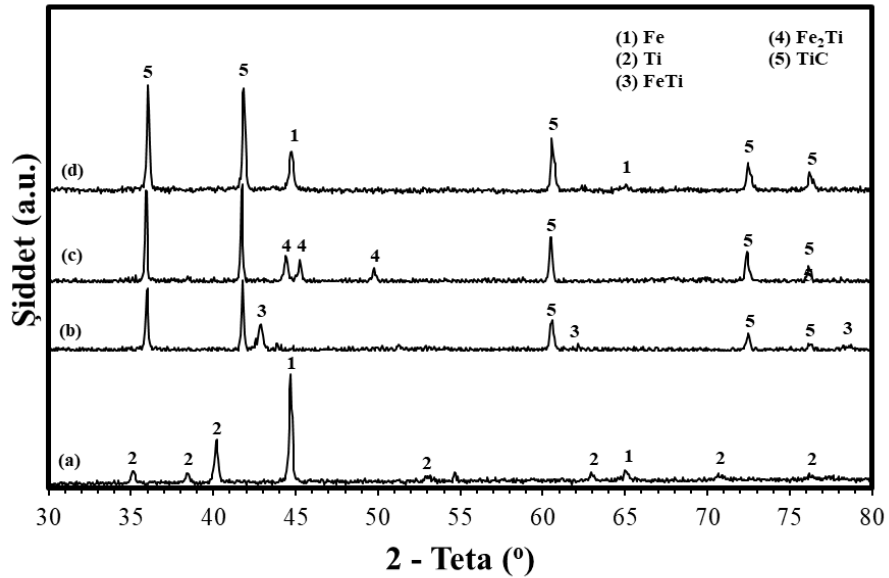


(d)

Şekil 4.18. FTC90 ve FTC90-4'e ait SEM görüntüleri; a) FTC90, 5kX; b) FTC90, 10kX; c) FTC90-4, 5kX; d) FTC90-4, 10kX

Çizelge 4.11. Şekil 4.18'de verilen K ve N noktalarına ait EDS analiz değerleri

Numune	K (nTi / nFe)	N (FTC90-4)
FTC90	54/46	-
FTC90-4	-	32/68



Şekil 4.19. FTC serisindeki C artırımı gerçekleştirilen numunelerin XRD Desenleri a) Fe+Ti başlangıç toz karışımı (FTC50 bileşiminde); b) FTC90, (c) FTC90-4 ve (d)FFTC90-10; (1) Fe, (2) Ti, (3) FeTi, (4) Fe₂Ti, (5) TiC

4.1.3.2. TIG ısı kaynağı ile üretilen FTC serisi numunelerin mikroyapısı

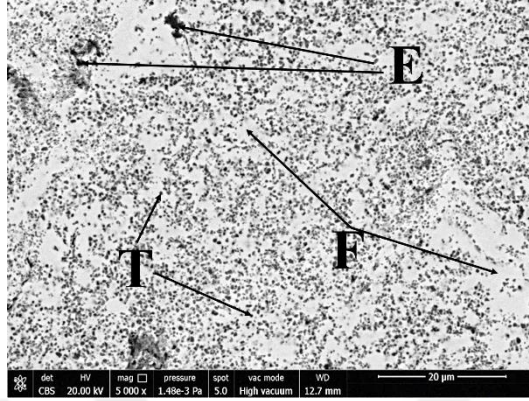
KFTC30'a ait SEM görüntüsü Şekil 4.20a ve 4.20b'de sunulmuştur. İndüksiyonla ısıtılan FTC30 numunesine kıyasla KFTC30 numunesinin mikroyapısında çok daha az reaksiyona girmemiş Ti içeren bölge görülmüştür. Bölgeler Şekil 4.20a ve Şekil 4.20b'de E ile gösterilmiştir. Aynı zamanda TiC miktarı da daha fazladır. Bu gözlemlerden, KFTC30 numunesinde TiC oluşum reaksiyonunun FTC30'a kıyasla daha fazla gerçekleştiği anlaşılmaktadır. KFTC30'a ait EDS analizlerinde (Çizelge 4.12) F ile gösterilen açık renkli matris bölgelerinin 10/90 molar orana sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple KFTC30'da matrisin içinde Ti bulunan Fe'den oluştuğu söylenebilir.

KFTC50'nin mikroyapısına ait SEM görüntüleri Şekil 4.20c ve Şekil 4.20d'de sunulmuştur. FTC50 ile kıyaslandığında partikül boyutlarının daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun KFTC serisi numunelerin daha uzun süre maksimum sıcaklıkta bekletilmesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Partikül boyutları ile ilgili detaylı değerlendirmeler 4.5. TiC partikül boyutu başlığı altında yapılmıştır. KFTC50'in EDS analizinde (Çizelge 4.12) Şekil 4.20c ve 4.20d'de F ile gösterilen bölgelerin 12/88 Ti /Fe molar oranına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple KFTC50'nin de matrisinin KFTC30 gibi içinde Ti bulunan Fe'den oluştuğu düşünülmektedir.

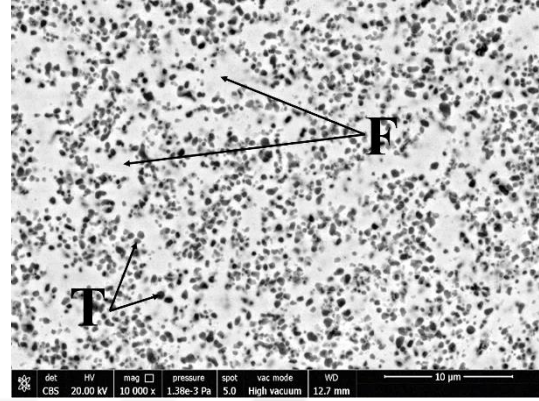
KFTC70'in SEM görüntüleri Şekil 4.20e ve 4.20f'de verilmiştir. Bu numunenin partikül boyutlarının KFTC50'den ve aynı başlangıç kompozisyonuna sahip FTC70'den büyük olduğu tespit edilmiştir. KFTC serisi içerisindeki numunelerin arasında meydana gelen partikül boyutu farklılıkların adyabatik sıcaklıklardan FTC serisi ile KFTC serisi arasındaki partikül boyutu farklılıklarının ise Bölüm 4.5'de açıklanacağı üzere maksimum sıcaklıkta geçirilen süre ile ilgili olduğu düşünülmektedir. EDS analizlerinde KFTC70'in matris bölgesinde 2 faz tespit edilmiştir. Bu fazlar K ve N ile gösterilmiştir (Şekil 4.120e ve 4.20f). N ile gösterilen açık renkteki bölgelerin Ti/Fe molar oranı 40/60 iken K ile gösterilen gri bölgelerin Ti/Fe molar oranı 54/46'dır. Bu da FTC serisinde olduğu gibi KFTC70'de C kaybı olabileceği fikrini vermektedir. Bu nedenle matriste Fe ile birlikte Fe_2Ti 'nin de bulunduğu düşünülmüştür. FTC serisine benzer şekilde, başlangıç karbon oranının artırılması ile matris fazının sadece Fe'den oluşmasının sağlanabileceği düşünülmektedir.

KFTC90'a ait SEM görüntüleri Şekil 4.20g ve Şekil 4.20h'da sunulmuştur. Bu numunedeki adyabatik sıcaklığın serinin diğer numunelerine kıyasla daha fazla olması sebebiyle partiküllerin daha büyük oluşmuş olduğu düşünülmektedir. Ek olarak partikül boyut dağılımı diğer numunelere kıyasla geniştir. Yüksek yanma sıcaklığı nedeniyle meydana gelen Ostwald olgunlaşmasından dolayı partikül boyutlarındaki farklılıkların oluşması muhtemeldir. KFTC90'ın EDS analizlerinde Şekil 4.20g ve Şekil 4.20h'da N ile gösterilen açık renkli bölgelerin Ti/Fe molar oranı 38/62 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.12). Bu numunede de yine C olabileceği değerlendirilmektedir. Ancak matris bölgesinin sahip olduğu Ti/Fe molar oranı sebebiyle aynı başlangıç kompozisyonuna sahip FTC90'dan farklı olarak bu numunenin matrisinin FeTi değil, Fe_2Ti 'den oluştuğu düşünülmektedir. C kaybının birçok farklı parametreye bağlı olabileceği daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir (Shabalin 2007). KFTC90 ile FTC90 arasındaki C miktarının farklı olması ısıtma türünün C kaybını etkileyen parametrelerden biri olabileceği fikrini

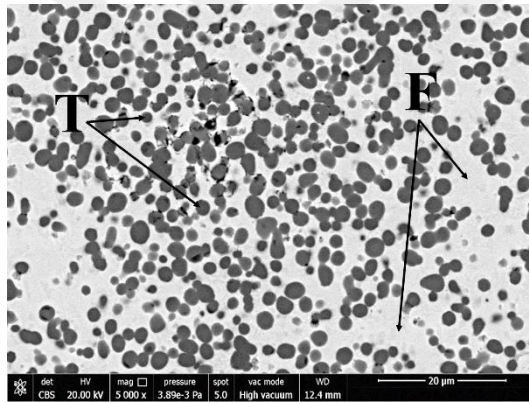
desteklemektedir. FTC serisine benzer şekilde, başlangıç karbon oranının artırılması ile matris fazının sadece Fe'den oluşmasının sağlanabileceği düşünülmektedir.



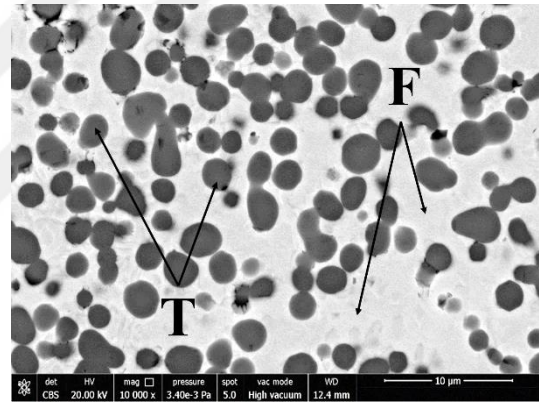
(a)



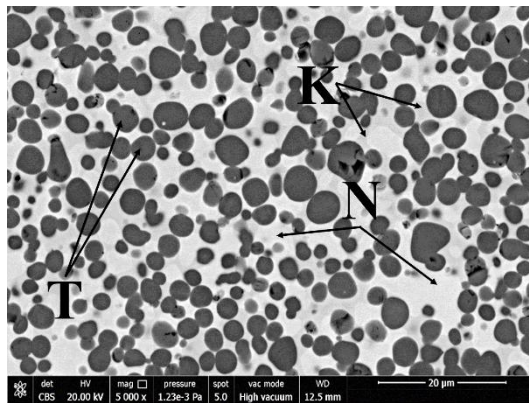
(b)



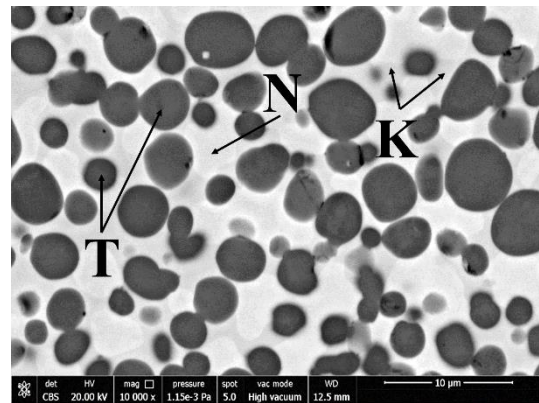
(c)



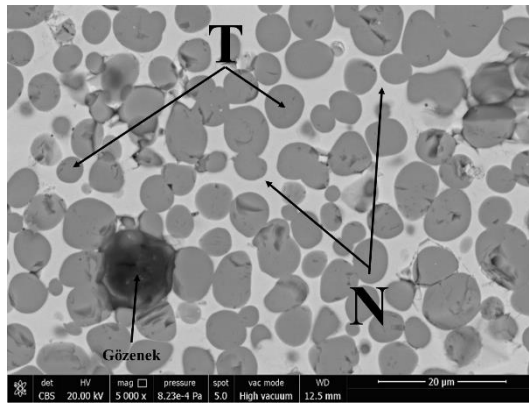
(d)



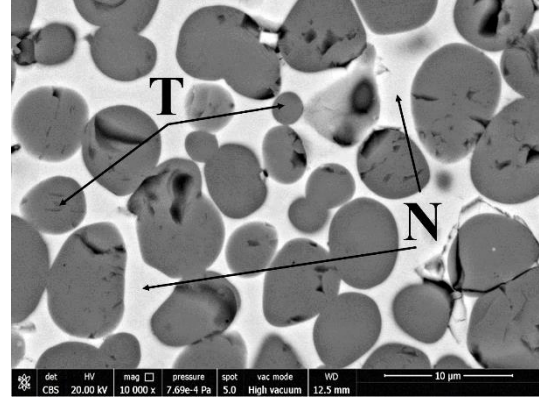
(e)



(f)



(g)



(h)

Şekil.4.20. KFTC30-50-70-90 numunelerine ait SEM görüntüleri; a) KFTC30, 5kX; b) KFTC30, 10kX; c) KFTC50, 5kX; d) KFTC50, 10kX; e) KFTC70, 5kX; f) KFTC70, 10kX; g) KFTC90, 5kX; h) KFTC90, 10kX

Çizelge 4.12. KFTC serisine ait EDS analizleri

Numune	Molar Oran	N	F	K
KFTC30	nTi/nFe	-	10/90	-
KFTC50	nTi/nFe	-	12/88	-
KFTC70	nTi/nFe	40/60	-	54/46
KFTC90	nTi/nFe	38/62	-	-

4.1.3.3. Reaktif sinterleme ile üretilen FTC serisi numunelerin mikroyapısı

Çizelge 4.13. RFTC serisinin ham pelet ve ürün bağıl yoğunlukları sunulmuştur. Reaktif sinterleme gerçekleştirilen numunelerde başlangıç Ti ve C miktarı arttıkça bağıl yoğunluk değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Sinterleme sırasında gerçekleşen yerel reaksiyonlar sebebiyle çoğunlukla Ti içerisine difuze olan Fe'nin yarattığı gözenekler sebebiyle bağıl yoğunlukta azalma olduğu düşünülmektedir. Hacimce %30, 50 ve 70 TiC içeren numuneler üzerinde gerçekleştirilen mikroyapı analizlerinde başlangıç Ti ve C miktarı arttıkça Şekil 4.21'de E ile gösterilen Ti'ce zengin bölgelerin çözünerek dağılmaya başladığı tespit edilmiştir. RFTC30 ve RFTC50 numunelerinin mikroyapıları, ateşleme gerçekleşmemiş olan FTC 25'e kadar olan numunelerin mikroyapıları ile benzeşmektedir. RFTC30 ve RFTC50 numunelerinde dağılmakta olan E bölgeleri içerisinde de Şekil 4.21'de T ile gösterilen küresel ve ayrı partiküller tespit edilmiştir. T noktalarında gerçekleştirilen EDS analizlerinde eşmolar Ti/C oranı ölçümlenmiştir (Çizelge 4.14). Bu partiküllerin miktarı çok azdır ve bunların katı hal difüzyonu ile oluşan

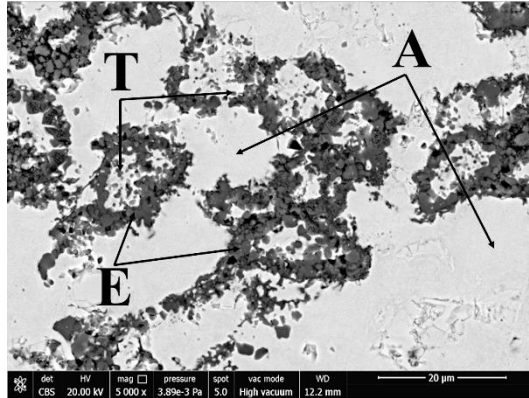
TiC partikülleri olduğu düşünülmektedir. RFTC50 numunesinin matrisinde bulunan Ti oranından, matris yapısının muhtemelen Fe+Fe₂Ti olduğu düşünülmektedir.

RFTC70’de ise partiküller neredeyse tamamen ayrışarak Şekil 21e’de A ile gösterilen Fe’ce zengin matris içerisine (muhtemelen Fe+Fe₂Ti) dağılmıştır. Bu numunenin XRD analizinde Fe ve TiC fazları tespit edilmiştir (Şekil 4.22). Bu sebeple mikroyapıda bulunan partiküller TiC olarak tanımlanabilir.

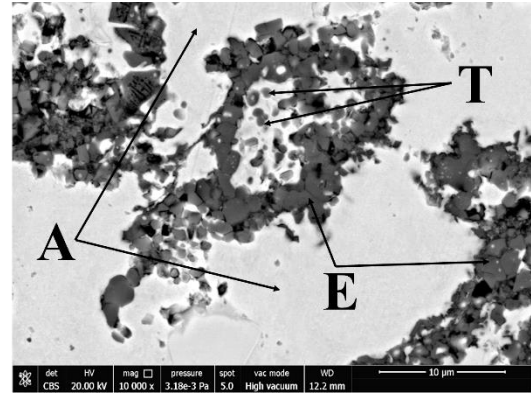
Fe-Ti-C sisteminde reaktif sinterleme sırasında 1200 °C’de Fe matris içinde TiC partiküllerinin oluştuğu ve bu katı hal reaksiyonunun %70 gibi yüksek TiC oranında daha yüksek oranda gerçekleştiği anlaşılmıştır. Başlangıç karışımındaki Ti miktarı arttıkça, A bölgelerinde gerçekleştirilen EDS analizlerinde belirlenen molce Ti/Fe oranın da arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.13. RFTC sersine ait bağıl yoğunluk (ρ) değerleri

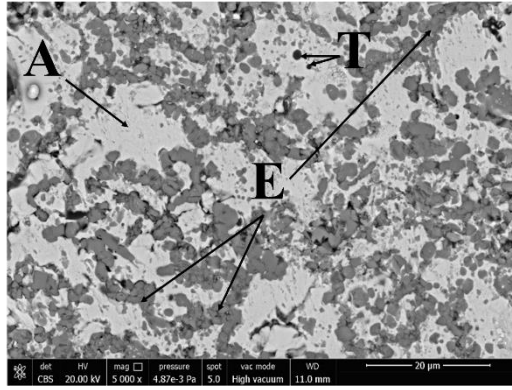
Numune	Ham Pelet Ölçüleri			Ham Pelet Bağıl Yoğunluğu (ρ) (%)	Ürün Ölçüleri			Ürün Bağıl Yoğunluğu (ρ) (%)
	H (mm)	W (mm)	L (mm)		H (mm)	W (mm)	L (mm)	
RFTC30	3,033	6,074	16,051	89,04	3,078	6,109	16,164	0,84
RFTC50	3,220	6,071	16,045	88,57	3,289	6,222	16,050	0,79
RFTC70	3,220	6,071	16,045	73,24	3,824	6,301	16,031	0,70



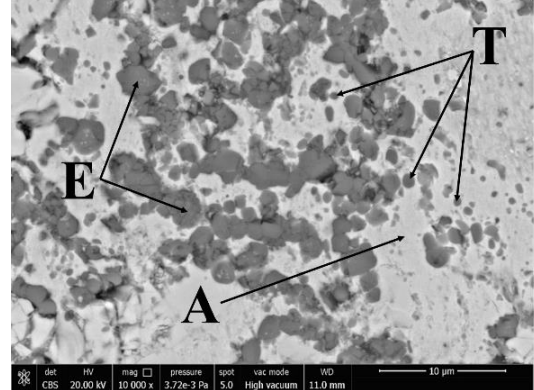
(a)



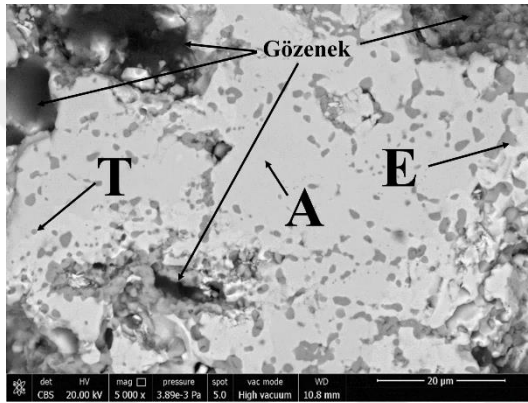
(b)



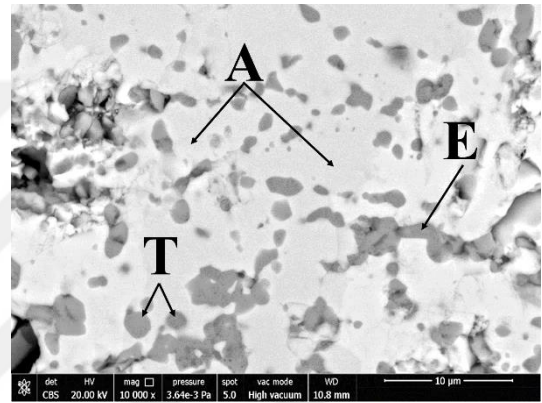
(c)



(d)



(e)

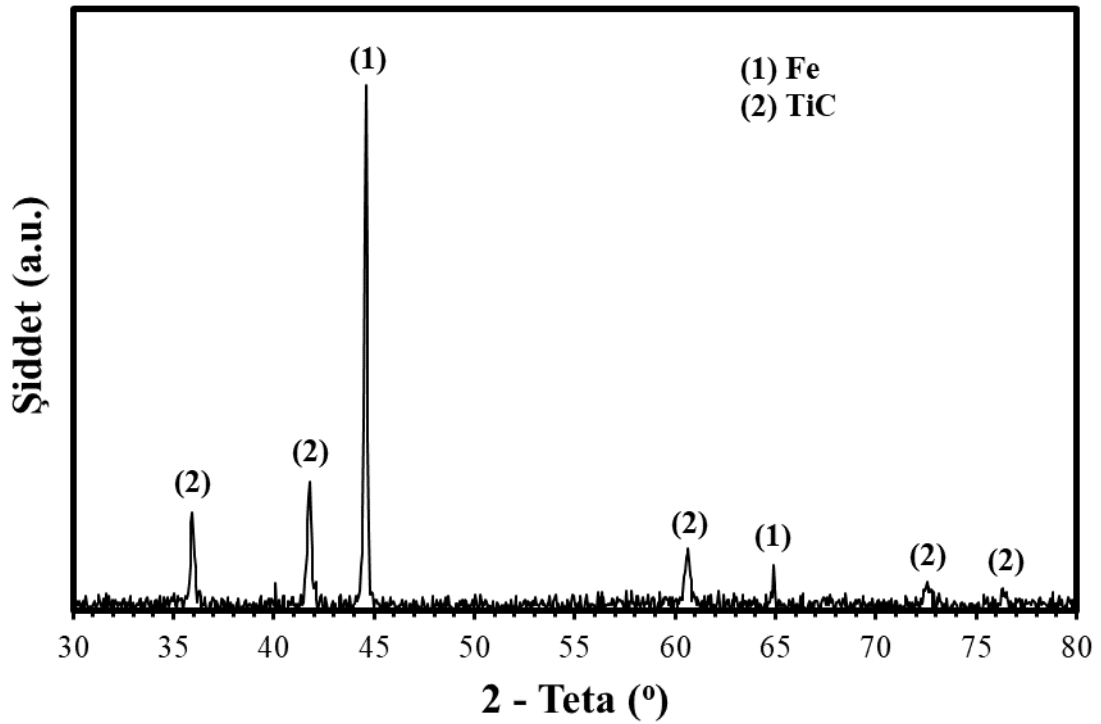


(f)

Şekil 4.21. RFTC30-50-70 numunelerine ait SEM görüntüleri; (a) RFTC30, 5kX; (b) RFTC30, 10kX; (c) RFTC50, 5kX; (d) RFTC50, 10kX; (e) RFTC70, 5kX; (f) RFTC70, 10kX

Çizelge 4.14. Şekil 4.21’de T ile gösterilen bazı küresel partiküllerin ve A bölgelerinin EDS analiz değerleri

Numune	nTi/nC (T Noktaları)	nTi/nFe (A Bölgeleri)
RFTC30	44,6/55,4	5/95
RFTC50	53,7/46,3	24/76
RFTC70	51,7/48,3	38/62



Şekil 4.22. RFTC70'e ait XRD deseni (1) Fe, (2) TiC

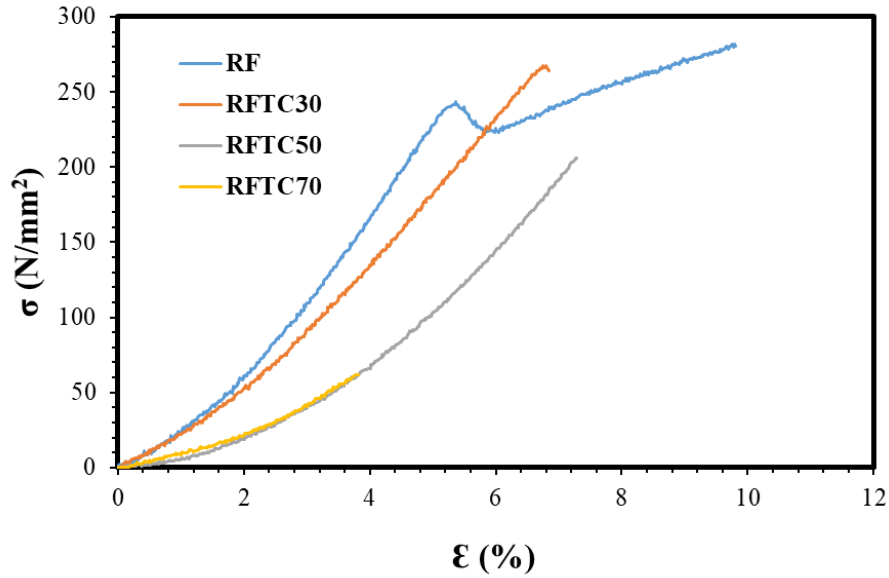
Jing ve Yisan (2007), elemental Fe, Ti, C tozlarını kullanarak reaktif sinterleme ile ağırlıkça %65 Fe içeren in-sitü Fe-TiC kompozitini üretmişlerdir. Bu çalışmada ham pelet 350 MPa basınçla sıkıştırılmış ve 10 °C/dk hızında ısıtılarak 1380-1440 °C arasında 1 saat sinterlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre TiC partiküllerinin in-sitü olarak oluştuğu ve matris içerisinde homojen dağıldığı raporlanmıştır (Jing ve Yisan 2007). Bu tez çalışmasından farklı olarak TiC partiküllerinin matris içerisindeki homojen dağılımında ısıtma hızının ve sinterleme sıcaklıklarının rol oynadığı düşünülmektedir. Bu tez çalışmasında RFTC sisteminde reaksiyonların tamamlanmamış olmasının, kullanılmış olan fırının en yüksek sıcaklığı olan 1200 °C sıcaklıkta ısıtma işleminin uygulanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.1.4. Üç nokta eğme testleri (Reaktif sinterleme numuneleri için)

Tel rezistans fırın ile 3. Materyal Metod bölümünde detayları verildiği şekilde sinterlenerek üretilen numunelerin 3 nokta eğme testleri gerçekleştirilmiştir. Karılaştırma yapılabilmesi adına Fe-Ti-C sisteminde matris olarak kullanılan Fe, takviye fazı olmaksızın aynı ısıtma prosedüründe sinterlenip deneyleri yapılmıştır. Bu numune RF olarak adlandırılmıştır. Takviye fazına sahip olan numuneler ise hacimce %30, 50 ve 70 TiC içermektedir. RF'nin maksimum eğme dayanımı (σ_{maks}) 800MPa, uzaması ise (ϵ_{maks}) %50 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.15). 3 nokta eğme grafiğinin sınırları takviye fazına sahip numunelere göre belirlenmiştir. Bu sebeple grafikte RF numunesinin 300 MPa gerilme değeri altındaki bölgesi gösterilmiştir (Şekil 4.23).

Çizelge 4.15. RF'ye ait 3 nokta eğme testi değerleri sonuçları

Numune	σ_{Akma} (MPa)	ϵ_{Akma} (%)	σ_{maks} (MPa)	ϵ_{maks} (%)
RF	243,26	4,39	800	50

**Şekil 4.23.** RF ve RFTC serisi numunelerin 3 nokta eğme dayanımı grafiği

RFTC serisinde, hacimce % takviye fazı arttıkça kopma dayanımının düştüğü tespit edilmiştir (Çizelge 4.16). RFTC serisi numunelerin 3 nokta eğme grafiğine göre takviye fazına sahip numunelerin elastisite modülünün Fe'ninkinden düşük olduğu söylenebilir. Hacimce %30 ve 50 takviye fazına sahip numunelerin (RFTC30 ve RFTC50) % kopma uzama değerleri birbirine yakındır fakat RFTC70'in % kopma uzama değeri serinin incelenen diğer numunelerinin (RFTC30, RFTC50) yaklaşık yarısı kadardır (Çizelge 4.16). RFTC70'in eğme dayanımı da diğer numunelere kıyasla dikkate değer derecede düşük ölçülmüştür. Burada, Kirkendall etkisi sebebiyle ürün peletlerinin yoğunluklarının azaldığı, dolayısı ile sünekliği olumsuz etkilediği düşünülmektedir.

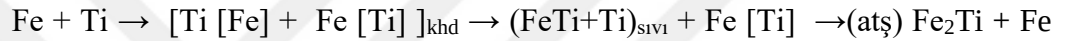
Çizelge 4.16. RFTC serisi numunelere ait 3 nokta eğme testi değerleri

Numune	σ_{maks} (MPa)	ϵ_{Kopma} (%)
RFTC30	267,24	6,80
RFTC50	206,09	7,28
RFTC70	61,79	3,82

4.1.5. Fe-Ti-C sisteminde reaksiyon mekanizması

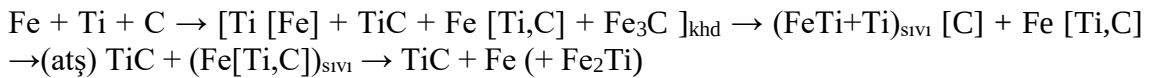
Fe-Ti-C sisteminin oda sıcaklığından 1450 °C'ye ısıtılması sırasında oluşması beklenen muhtemel reaksiyonlar 4.1.1.1. Gibbs serbest enerji hesapları başlığı altında verilmiştir.

Zhang (2011) tarafından Fe-TiC kompozitinin oluşumu, 40 C/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilen DSC analizlerinde incelenmiştir. Çalışma kapsamında Fe-Ti karışımının ısıtılması sırasında 1131 °C'de ekzotermik reaksiyonun meydana geldiği belirtilmiştir. Fe₂Ti ve Ti varlığı XRD analizlerinde belirlenmiştir. Fe-Ti-C karışımının ısıtılması sırasında ise 1154 °C'de tek ekzotermik reaksiyonun meydana geldiği raporlanmıştır. Fe, Fe₂Ti ve TiC reaksiyon ürünleri olarak bulunmuştur. Bu tez çalışmasında ateşlenen ve ateşlenmeyen numuneler ile ilgili mikroyapı analiz sonuçları ve Zhang (2011)'in verileri değerlendirildiğinde, Fe-Ti sistemi için aşağıdaki reaksiyon yolu önerilebilir:



Başlangıçta katı Fe ve Ti partikülleri bulunmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe Fe ve Ti arasında karşılıklı katı hal difüzyonu (khd) meydana gelmektedir. Çizelge 4.17'de verilen değerlere göre 1000 °C'de Fe, Ti içerisinde Ti'nin Fe içerisinde olduğundan 200 kat daha fazla difüzyon hızına sahiptir. Böylelikle içerisinde Fe çözülmüş olan Ti çözültisi (Ti[Fe]) miktarı, katı hal difüzyonu ile sıcaklık arttıkça artmaktadır. Şekil 4.4'de gösterilen (Fe-Ti denge diyagramı) Ti'nin toplam başlangıç oranı FeTi-Ti ötektik kompozisyonunkinden (Molce %71 Ti - %29 Fe) çok daha azdır. Buna rağmen Fe'nin Ti katı çözültisi içerisindeki bölgesel oranı molce %22'yi geçtiğinde FeTi-Ti ötektik reaksiyonu gerçekleşebilmektedir (Şekil 4.4). Bu durumda Fe-Ti denge diyagramına göre FeTi-Ti ötektik reaksiyonu ile 1085 °C'de ilk sıvı faz oluşmaktadır. FeTi-Ti ötektiği Zhang 2011 tarafından da önerilmiştir. Oluşan eriyik, kütle transferini hızlandırarak Fe-Ti ekzotermik reaksiyonun oluşumunu sağlar. Reaksiyon sıcaklığı daha önce DSC ile 1131 C olarak belirlenmiştir (Zhang 2011). Sıcaklık artışı ile sıvı faz miktarı artmaktadır ve sıvı faz miktarı yeterli olduğunda meydana gelen reaksiyon (ateşlenme) ile ani sıcaklık artışı meydana geleceği öne sürülebilir.

Fe+Ti+C sistemi için ise reaksiyon yolu aşağıda önerilebilir. Fe+Ti sistemi ile kıyaslandığında Fe+Ti+C sistemi arasında karbon varlığı nedeniyle 2 ana farklılık bulunmaktadır. Birincisi Fe₃C'nin yan ürün olarak oluşmuş olabileceği ve daha sonra TiC+Fe'ye dönüşmüş olabileceğidir. İkincisi ise ekzotermik reaksiyon tipinin farklı olmasıdır. Karbonun olmadığı durumda, Fe+Ti ekzotermik reaksiyonu gerçekleşirken, karbon varlığında sıcaklık artışı Ti+C arasındaki ekzotermik reaksiyon ile olmaktadır.



Hacimsel yanma sentezi başlangıcında Fe, Ti ve C partikülleri katı halde bulunmaktadır. Isıtma sırasında Ti'nin Fe içerisindeki çözünmesinden önce C'nin Fe

içerisinde çözüldüğü düşünülmektedir. Ateşlenmeyen FTC5-25 numunelerin matrislerinde grafitte rastlanmaması ve perlit yapısının ($\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$) bulunması, bu durumu doğrulamaktadır. (Şekil 4.7a). FTC örneklerinin mikroyapısında Ti'ce zengin bölgelerin varlığı da bu gözlemi desteklemektedir.

Ateşleme meydana gelmeyen FTC numunelerinde katı halde çözünmeyen Ti partiküllerinin (titanyumca zengin) yakınında oluşan TiC partikülleri tespit edilmiştir (Şekil 4.7c). TiC'in oluşması için C ve Ti atomlarının Fe matris içerisine difüzyonu gereklidir. C'nin Fe içerisindeki difüzyonu arayer mekanizması ile gerçekleşmektedir. Bu difüzyon yeralan difüzyonundan çok daha hızlıdır. Çizelge 4.17'de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de C'nin Fe içerisindeki difüzyonunun Ti'nin Fe içerisindeki difüzyonundan 2200 kat daha hızlı olduğu görülmektedir. Ek olarak aynı sıcaklıkta Fe'nin Ti içerisine difüzyonu Ti'nin Fe içerisine difüzyonundan 200 kat daha hızlıdır. Başka sıcaklıklar için difüzyon katsayıları arasındaki geniş farklılıklar Çizelge 4.17'den hesaplanabilir. Bu sebeple ısıtma sırasında C atomları Fe matris içerisine difuze olarak Ti partikülleri Fe matris içerisinde tamamen yayılmadan bu partiküllere ulaştığı düşünülmektedir. Bir kısım TiC partiküllerinin bu sırada Ti ve C'nin katı hal reaksiyonu ile meydana gelmiş olabileceği öne sürülebilir. Ateşleme olmadan TiC partiküllerinin katı hal reaksiyonu ile oluşumu Fan (1999a; 1999-b) tarafından da önerilmiştir.

Katı hal difüzyonu ile meydana gelen ürünler yukarıda $[\text{Ti} [\text{Fe}] + \text{TiC} + \text{Fe} [\text{Ti}, \text{C}] + \text{Fe}_3\text{C}]_{\text{khd}}$ olarak ifade edilmiştir. Fe_3C oluşumu Zhu (2013), tarafından ekzotermik dağılım (XD) yöntemi kullanılarak Fe-Ti-C elemental tozlarından Fe-TiC üretimi gerçekleştirilen çalışmada da incelenmiştir. Fe_3C 'nin Fe matris içerisinde oluşmasının sebebi olarak Ti'nin Fe içerisindeki difüzyonunun C'nin Fe içerisindeki difüzyonundan çok daha yavaş olması gösterilebilir. TiC oluşumu için Gibbs serbest enerji değeri Fe_3C 'ninkinden çok daha düşüktür (Şekil 4.1). Bu sebeple Fe-Ti-C sistemi için TiC'in oluşumu Fe_3C 'nin oluşumundan daha olasıdır. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde C'nin Fe matris içerisinde tamamen çözünmesi beklenmektedir. Diğer taraftan, düşük difüzyon katsayısı nedeniyle Fe matris içerisinde Ti eksikliği olan bölgeler olabilir. Gerçekten de EDS sonuçları Fe matris içerisinde %1-2 Ti çözüldüğünü göstermiştir. 1200K ($927\text{ }^\circ\text{C}$) üzerinde Fe_3C oluşumunun serbest enerjisi negatif olmaktadır ve Fe_3C oluşumu muhtemeldir (Şekil 4.1).

Sıcaklık yükseldikçe katı halde Fe ve Ti interdifüzyonu meydana gelmektedir. Ek olarak Fe ve Ti fazlarında C difüzyonu da olmaktadır. $\text{Ti}[\text{Fe}, \text{C}]$ içerisindeki FeTi miktarının artan zaman ve sıcaklıkla birlikte yükseldiği düşünülmektedir. Fe-Ti sistemine benzer şekilde Ti'nin demir içerisindeki miktarı molce %22'yi aştığında $1085\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki $\text{FeTi}+\text{Ti}$ ötektik reaksiyonu ile sıvı fazın meydana geldiğini söylemek mümkündür. Meydana gelen sıvı kütle transferini hızlandırmakta ve Ti-C ekzotermik reaksiyonu meydana gelmektedir. Bu reaksiyonun sıcaklığı Zhang (2011) tarafından gerçekleştirilen DSC deneylerinde $1154\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Ti'ce zengin bölgelerde meydana gelen Ti+C reaksiyonu neticesinde TiC oluşumunu sağlamaktadır. Sıcaklık artışı ve dolayısı ile sıvı faz miktarındaki artış ile birlikte Ti ve C, Fe içerisinde çözünerek reaksiyona girmekte ve ilave TiC partikülleri oluşmaktadır. FTC25 ve altındaki numunelerdeki düşük C ve Ti miktarları sebebiyle az miktarda oluşan sıvı fazın ekzotermik reaksiyonu başlatmak için yetersiz kaldığı söylenebilir.

Fe içermeyen Ti-C numunesinin ateşleme sıcaklığı 1305 °C'dir. Sistemde Fe olduğunda ateşleme sıcaklığı 1210 gibi çok daha düşük sıcaklıklarda olabilmektedir. Fe'nin ateşleme sıcaklığını düşürmekteki etkisinin FeTi-Ti ötektikini meydana getirmesi olduğu düşünülmektedir. Bu sistemdeki ilk sıvı 1085 °C'nin üzerinde oluşmaktadır (Murray 1986). Öte yandan Fe'nin olmadığı durumda Ti-C sisteminin ateşlemesi yerel olarak sıcaklık artışına sebep olan katı hal difüzyonu ve takip eden reaskiyon ile gerçekleşmektedir (Saidi 1994). Fe-C sisteminde Fe-C faz diyagramına göre 1125 °C'de bir başka ötektik reaskiyon meydana gelmektedir. FTC15-35 numuneleri için ortalama ağırlıkça % C/(Fe+C) oranları 2,17-6,33 arasında değişmektedir (Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.4). Bu sebeple bu reaskiyon ile bir sıvı faz oluşması mümkündür. Fakat FT(C) ve FTC sistemlerindeki ateşleme sıcaklıklarının birbirine yakın olması sebebiyle (Şekil 4.3) FTC sistemindeki ateşlemenin FeTi-Ti ötektik reaksiyonu ile meydana geldiği düşünülmektedir.

Şekil 4.7, Şekil 4.19, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de TiC partiküllerinin grup ve bölgeler şeklinde matris içerisinde dağıldığı görülmektedir. Bu tip mikroyapı hacimce % 25-35 TiC içeren numunelerde meydana gelmektedir. Bu davranış Ti'nin Fe içerisinde C'den daha düşük difüzyon katsayısına sahip olmasından kaynaklanabilir. C'nun Fe'ye difüze olup matris içerisinde dağıldığı düşünülürken, Ti'nin titanyumca zengin bölgeler olarak kaldığı tespit edilmiştir. Daha yüksek TiC miktarına sahip olan numunelerde elde edilen daha yüksek sıcaklıktaki yanma sıcaklıkları sebebiyle daha homojen partikül dağılımı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.17. Fe-Ti-C sistemindeki elementlerin katı hal difüzyon katsayıları (D)

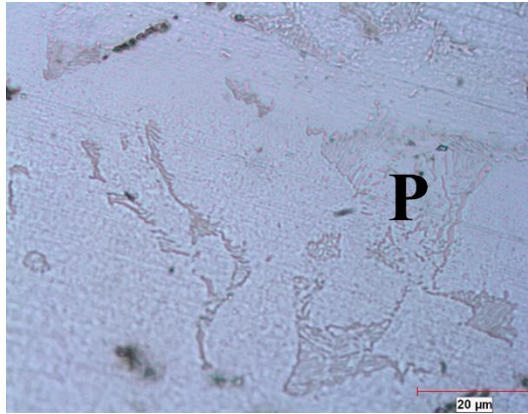
Difuze Olan Element	Difuze Olunan Element	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (K)	D (m ² /s)	Kaynak
Ti	α-Fe	827	1100	2.45 x 10 ⁻¹⁵	(Klugkist ve Herzig 1995)
Ti	α-Fe	901	1174	1.96 x 10 ⁻¹⁴	(Klugkist ve Herzig 1995)
Ti	γ-Fe	1000	1273	1 x 10 ⁻¹⁵	(Gomez ve Medina, 2011)
Ti	γ-Fe	1100	1373	6 x 10 ⁻¹⁴	(Gomez ve Medina 2011)
Ti	γ-Fe	1200	1473	8 x 10 ⁻¹³	(Gomez ve Medina 2011)
Fe	Ti	903	1176	7.28 x 10 ⁻¹³	(Nakajima 1996)
Fe	Ti	1000	1270	5.38 x 10 ⁻¹²	(Nakajima 1996)
Fe	Ti	1071	1344	4.83 x 10 ⁻¹²	(Nakajima 1996)
Fe	α-Fe	900	1173	1.8 x 10 ⁻¹⁵	(Brandes ve Brook 1999)
Fe	γ-Fe	900	1173	1.1 x 10 ⁻¹⁷	(Brandes ve Brook 1999)
Fe	γ-Fe	1100	1373	7.8 x 10 ⁻¹⁶	(Brandes ve Brook 1999)
C	α-Fe	500	773	2.4 x 10 ⁻¹²	(Brandes ve Brook 1999)

Çizelge 4.17'nin devamı

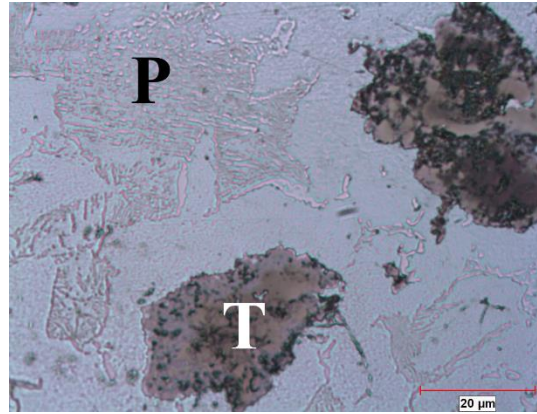
C	α -Fe	900	1173	1.7×10^{-10}	(Brandes ve Brook 1999)
C	γ -Fe	900	1173	5.9×10^{-12}	(Brandes ve Brook 1999)
C	γ -Fe	1000	1273	2.21×10^{-11}	(Babu ve Bhadeshia 1994; Timmerscheidt 2014)
C	γ -Fe	1100	1373	5.3×10^{-11}	(Brandes ve Brook 1999)
C	γ -Fe	1200	1473	1.48×10^{-10}	(Babu ve Bhadeshia 1994; Timmerscheidt 2014)
C	Ti	727	1000	1×10^{-12}	(Scotti ve Mottura 2016)

4.1.5.1. Fe₃C'nin rolü

Ateşleme gerçekleşmeyen FTC numunelerinin mikroyapısında perlit (lamelli α -ferrit ve Fe₃C) yapısı tespit edilmiştir. Fe₃C oluşumunun incelenmesi amacıyla FTC5 ile aynı oranda C içeren, fakat Ti içermeyen numune hazırlanmıştır (FC5) ve diğer numuneler ile aynı koşullarda ısıtılmıştır. Bu numune de FTC5'te görülen perlit yapısı tespit edilmiştir. Şekil 4.24'de perlit yapıları P ile gösterilmiştir. Şekil 4.24b'de çözünmemiş Ti (veya içinde Fe difüzyonu meydana gelmekte olan) Ti'ce zengin bölgeler T ile gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.24. Optik mikroskop görüntüleri (dağlanmış); a) FC5, 1kX; b) FTC5, 1kX

Perlit yapısının varlığı FTC20'ye kadar olan numunelerde görülmüştür. Fe₃C oluşumu Zhu (2013) tarafından ekzotermik dağılım yöntemi ile TiC-Fe kompoziti üretimi yapılan çalışma kapsamında da raporlanmıştır. Ti'nin C'ye kıyasla Fe içerisindeki çok daha yavaş gerçekleşen difüzyonu, Fe₃C'ün Fe matris içerisinde oluşmasının nedeni olabilir. TiC'in oluşum serbest enerjisi (Reaksiyon (4.8)), Fe₃C'ye (Reaksiyon (4.1)) göre

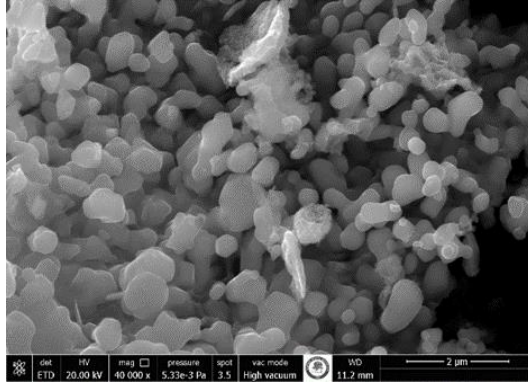
çok daha düşüktür. Bu sebeple Fe, Ti ve C varlığında TiC'in oluşması Fe_3C 'ye kıyasla çok daha mümkündür. C'nin 1000 °C'nin üzerinde Fe matris içerisinde çözünmesi ve homojen bir şekilde dağılması beklenir. Diğer taraftan Fe matris içerisinde az Ti bulunan bölgeler olabilir. Gerçekten de EDS sonuçları %2 Ti'ye sahip Fe matris bölgeleri olduğunu ortaya çıkartmıştır. Negatif serbest enerji değeri sebebiyle, Fe_3C 'nin oluşum reaksiyonu (Reaksiyon (4.1)) 927 °C'nin üzerinde mümkündür. Böylece, Ti'nin C'ye kıyasla çok düşük difüzyon hızına sahip olmasının bir neticesi olarak ortaya çıkan düşük Ti beslemesi sebebiyle Fe_3C oluşmuş olabilir. Ek olarak Ti'nin Fe içerisindeki difüzyonu, Fe'nin Ti içerisindeki difüzyonunda çok daha yavaştır (Çizelge 4.16). Diğer taraftan TiC'in serbest enerji değeri Fe_3C 'ye kıyasla çok daha negatif olduğundan Fe_3C , Ti varlığında kararlı bir ürün değildir. Bu nedenle Ti'nin eksik kaldığı durumlarda, Fe_3C 'nin matris içerisinde oluştuğu düşünülmektedir. Ateşleme gerçekleşen numunelerde Fe_3C varlığına rastlanmamıştır ki bu da termodinamik analizler uyusmaktadır.

4.1.5.2. Fe_2Ti 'nin rolü

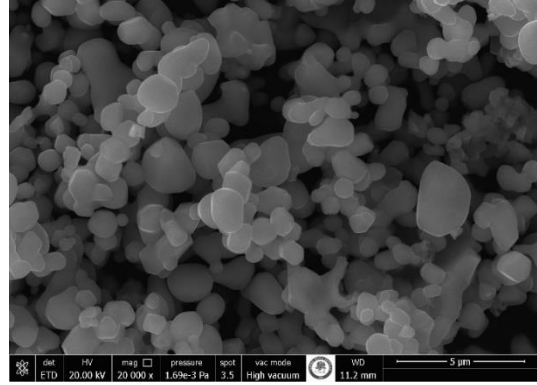
Fe_2Ti 'nin düşük serbest enerji değerleri sebebiyle C yokluğunda meydana gelmesi beklenebilir. Fakat yine de $\text{Fe}_2\text{Ti}+\text{C}$ reaksiyonun Fe_2Ti oluşum reaksiyonundan daha düşük serbest enerjiye sahip olması sebebiyle Fe_2Ti 'nin kararlı olması mümkün değildir (Şekil 4.1). Bu sebeple sistemde C olduğunda Fe_2Ti kararsız bir yapı olarak görülmektedir. Zhang (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ani soğutmalı KİYYIS ürünlerinin reaksiyon ve ön ısıtma bölgelerinde Fe_2Ti tespit edilmiştir ve kararsız faz olarak nitelenmiştir. Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen deneylerde ise yanma sıcaklığı yeterince yüksek olmadığında ve Ti ve C difüzyonunun düşük olduğu durumda reaksiyona girmeyen Ti atomlarının Fe_2Ti oluşumunda yer almış olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple Fe_2Ti oluşmuş olan numunelerin matrislerinin $\text{Fe}+\text{Fe}_2\text{Ti}$ 'den oluştuğunu söylemek mümkündür. FTC30-35 ve üstünde tespit edilen Fe_2Ti varlığı bu şekilde açıklanabilir. Bununla birlikte, yanma sıcaklığının yeterli olduğu numunelerde, HYS sırasında meydana gelen karbon kaybı nedeniyle, Ti-C stokiyometrik oranının üzerinde kalan Ti'nin Fe_2Ti fazının oluşmasına neden olmuş olabileceği düşünülmektedir. Bu nedenlerle matriste Fe ile birlikte Fe_2Ti fazı da bulunmuş olabilir. Literatürde karbon kaybı bildirilen çalışmalar bulunmaktadır (Shabalin 2007).

4.1.6. TiC partikül boyutları

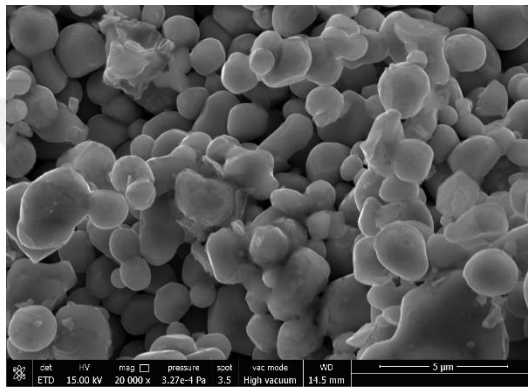
Partikül boyutu gelişimini incelemek için ilk ateşlemenin gerçekleştiği hacimce %30 TiC oranına sahip FTC30'dan itibaren hac. %5 aralıklarla artırım yapılarak hac. %99 TiC'e (FTC99) kadar üretim gerçekleştirilip partikül boyutu ölçümü yapılmıştır. Başlangıç Ti ve C miktarları arttıkça partikül boyutlarının büyüdüğü tespit edilmiştir. FTC35-50-75-90 numunelerine ait 6M HCl + su çözeltisinde çözdürülerek elde edilen TiC partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 4.25'te verilmiştir. En büyük partikül boyutu ortalaması FTC99'da ölçülürken en küçük partikül boyutu ortalaması FTC30'da tespit edilmiştir (Çizelge 4.17). Ti ve C miktarlarının artışı ile yanma sıcaklıkları (Şekil 4.3) da artmaktadır.



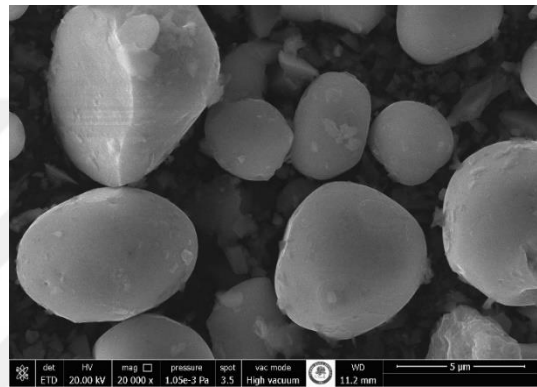
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.25. FTC serisi içerisinde çözündürülerek ekstrakt edilen bazı numunelere ait TiC partikül görüntüleri; a) FTC35, 40 kX; b) FTC50, 20 kX; c) FTC75, 20kX; d) FTC90, 20kX

Yüksek Fe içeren kompozitlerde, adiyabatik sıcaklığın düşük olmasının yanında, hacimce daha yüksek oranlarda bulunan matris fazı sebebiyle Ti ve C için gereken difüzyon mesafesinin arttığı düşünülmektedir. Bu sebeple de TiC partikül boyutlarının, yüksek Fe içeren kompozitlerde küçük olduğu düşünülmektedir.

TiC partiküllerinin ortalama büyüklükleri hacimce %40 TiC oranına kadar 0,5-0,7µm arasında değişmektedir. Ortalama partikül boyutları kompozitin TiC miktarı arttıkça artmaktadır. %45-55 TiC oranı aralığında TiC boyutu 0,7-1,0 µm aralığındadır. TiC oranının %60 tan %90'a artması ile TiC boyutu 1 µm'den 3 µm'ye çıkmıştır. TiC miktarının artması ile artan TiC partikül boyutları Şekil 4.2'de verilen adiyabatik sıcaklıkların artması ile ilişkilendirilebilir. İdeal tane büyümesinin formülü ve K orantı sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir (Najafhani 2021).

$$D^2 - D_0^2 = Kt$$

$$K = K_0 e^{\frac{-Q}{RT}}$$

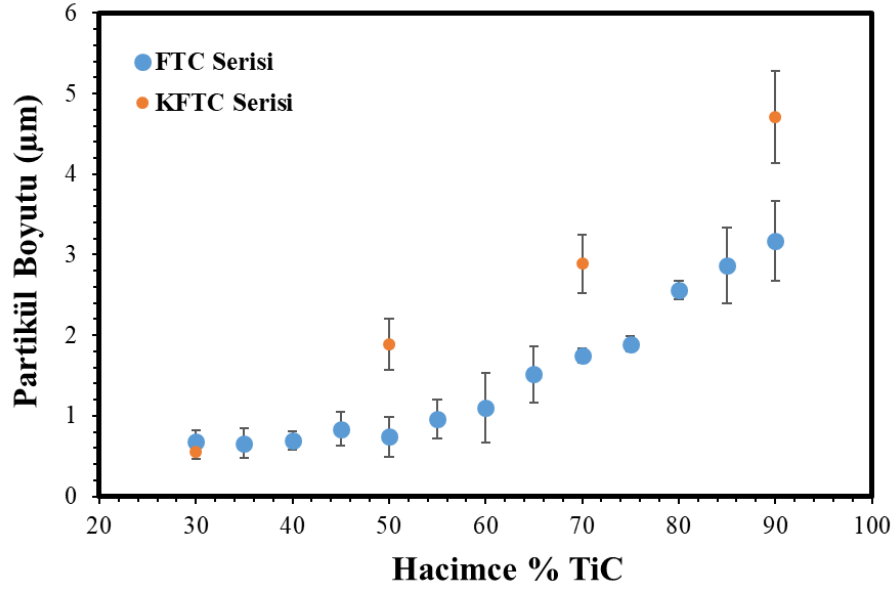
Burada D son tane boyutunu, D_0 başlangıç tane boyutunu, K sıcaklığa bağlı orantı sabitini t ise ısıtma süresini K_0 , deneysel olarak belirlenen ön orantı sabitini, Q tane büyümesi için gerekli olan aktivasyon enerjisini, T ısıtma sıcaklığını ve R gas sabitini göstermektedir (Najafhani 2021).

Çizelge 4.18. FTC ve KFTC serilerine ait partikül boyutları

TiC Oranı (hac. %)	Partikül Boyutu (μm) İndüksiyon Isıtma	Std. Sapma	Partikül Boyutu (μm) TİG Isıtma	Std. Sapma
30	0,68	0,14	0,55	0,08
35	0,66	0,19		
40	0,69	0,12		
45	0,84	0,21		
50	0,74	0,25	1,89	0,31
55	0,96	0,24		
60	1,10	0,44		
65	1,51	0,36		
70	1,75	0,09	2,89	0,36
75	1,89	0,09		
80	2,56	0,11		
85	2,86	0,47		
90	3,18	0,55	4,71	0,57
95	4,74	0,56		
99	6,46	0,63		

KFTC serisi partikül boyutu ölçümleri Şekil 4.26’da verilmiştir. FTC serisine benzer bir şekilde başlangıç kompozisyonundaki Fe miktarı arttıkça TiC partikül boyutlarının küçüldüğü tespit edilmiştir. Hacimce %50, 70 ve 90 TiC oranlarında KFTC serisinin partikül boyutlarının FTC serisine kıyasla daha büyük olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.18). FTC serisinde ısıtma işlemi ateşleme gerçekleşir gerçekleşmez sonlandırılmış ve numune soğumaya bırakılmıştır. Öte yandan KFTC serisinde ateşlemenin meydana geldiği anı tespit etmek bazen mümkün olmamıştır. Bu sebeple

numuneler 10 saniye boyunca ısıtılmıştır. KFTC serisinde FTC serisine kıyasla daha yüksek sıcaklıkların uygulandığı, dolayısı ile uygulanan görece yüksek sıcaklığın daha fazla TiC tane büyümesine sebep olduğu düşünülmektedir.



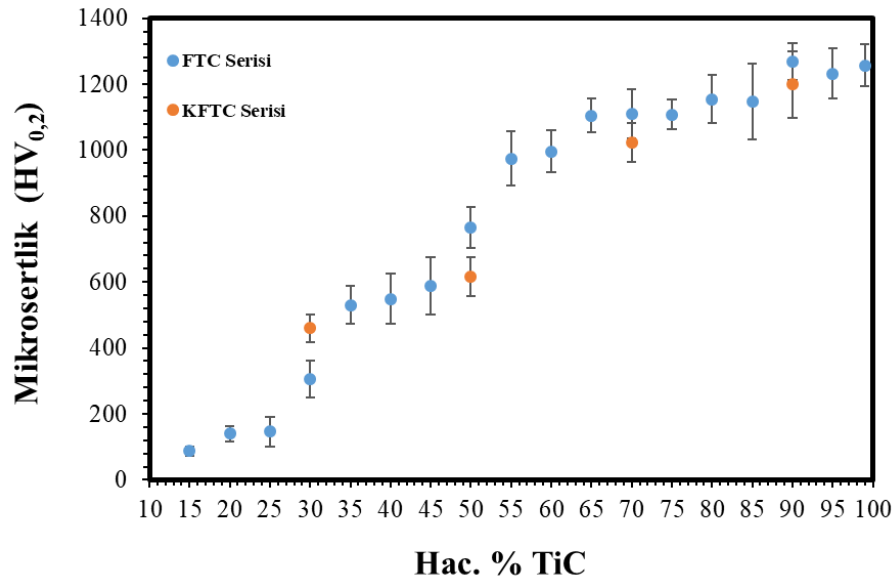
Şekil. 4.26. KFTC ve FTC serilerinde TiC oranlarına göre TiC partikül boyut değişimi

Olejnik (2019), elemental Fe, Ti ve C (grafit) tozları kullanarak YS ile ağırlıkça %90, 70, 50 ve 30 TiC içeren Fe-TiC kompozitlerini üretmişlerdir. Bu değerler tez çalışması kapsamında üretilen kompozitlerde hacimce %45-95 TiC oranlarına karşılık gelmektedir. Çalışmanın bulgularında bu tez çalışması ile paralel bir şekilde takviye oranı arttıkça partikül boyutlarının büyüdüğü tespit edilmiştir. Partikül boyutları ~0,7-4µm arasında ölçülmüştür. Bu sebeple VİF numuneleri için (FTC serisi) tez çalışması kapsamında elde edilen partikül boyutu ortalamalarının literatürle uyumlu olduğu söylenebilir. Bu durum FTC ve KFTC serilerinin kıyaslamasının tutarlılığını desteklemektedir.

4.1.7. Mikrosertlik ölçümleri

Çalışma kapsamında üretilen numuneler arasında FTC ve KFTC serilerinde yer alan ve HYS gerçekleşen numunelerin mikrosertlik değerleri ölçülmüştür. Buna göre FTC, KFTC serilerinde hacimce % TiC miktarı arttıkça mikrosertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.27). İndüksiyon (FTC) ve kaynak numuneleri (KFTC) arasında hacimce %30, 50, 70 ve 90 TiC değerleri için yapılan kıyaslamalarda her iki seride de birbirine yakın veya standart sapma aralığı içerisinde değerler elde edilmiştir. Hacimce %30 ve 90 TiC içeren KFTC serisi numunelerin (KFTC30 ve KFTC90) mikrosertlik değerleri FTC serisinin aynı takviye oranına sahip (FTC30 ve FTC90) numunelerinden yüksek olduğu tespit edilmiştir. İki seri arasında diğer kıyaslanan numunelerde ise (Hacimce %50, 70 ve 90 TiC içeren) FTC serisi numunelerin mikrosertlik değerlerinin KFTC serisini numunelerine kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.19).

4.1.2. başlığı altındaki mikroyapı incelemelerinde HYS ile oluşan TiC partiküllerinin KFTC30'da FTC30'a kıyasla matris içerisinde daha fazla olduğu ve geniş bir yayılım içerisinde olduğu tespit edilmişti. Ek olarak bu iki numuneye ait partikül boyutu ortalamaları birbirine yakındır (Şekil 4.27). Bu sebeple yakın boyutlara sahip TiC partiküllerinin matris içerisinde daha homojen bir dağılım sergiliyor olmasının KFTC30'un mikrosertlik değerinin FTC30'a kıyasla daha yüksek elde edilmesini sağladığı düşünülmektedir. FTC50, 70 ve 90, KFTC50, 70 ve 90'a kıyasla daha ince tanelidir. Bu numunelere ait mikrosertlik değerlerinin daha yüksek çıkmasının matris içerisindeki partiküllerin daha ince taneli olması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Ancak hacimce TiC oranı arttıkça artan adyabatik sıcaklıklar sebebiyle Ostwald olgunlaşmasından kaynaklanan düzensiz tane büyümleri hesaba katılmalıdır.



Şekil 4.27. FTC ve KFTC serilerine ait mikrosertlik değerleri

Çizelge 4.19. FTC ve KFTC serilerine ait mikrosertlik değerleri

Numune	Mikrosertlik HV _{0,2}	Std. Sapma
FTC15	87,4	13,8
FTC20	140,1	24,1
FTC25	145,8	46,1
FTC30	305,7	56,0
KFTC30	459,9	40,9
FTC35	530,2	57,5

Çizelge 4.19'un devamı

FTC40	549,1	75,8
FTC45	588,7	88,0
FTC50	764,2	62,3
KFTC50	616,6	58,5
FTC55	974,6	81,2
FTC60	996,5	64,9
FTC65	1105,0	50,6
FTC70	1109,2	73,8
KFTC70	1023,1	59,1
FTC75	1108,5	44,7
FTC80	1154,9	74,2
FTC85	1147,9	115,1
FTC90	1268,7	54,9
KFTC90	1198,9	102,
FTC95	1232,4	76,8
FTC99	1256,7	63,2

4.1.7.1. Artırılmış C'lu numunelerin mikrosertlik testleri

FTC50, 70, ve 90'da meydana geldiği düşünülen C kaybı ve artırılmış C'lu deneyler hakkında 4.1.2. mikroyapı incelemeleri altında bahsedilmiştir. Bu sebeple başlangıç karışımındaki C miktarı artırılarak elde edilen Fe matrise sahip numunelerin mikrosertlik değerleri aynı hacimce % TiC oranına sahip FTC serisi numuneler ile kıyaslanarak matrisin mikrosertliğe olan etkisi incelenmiştir.

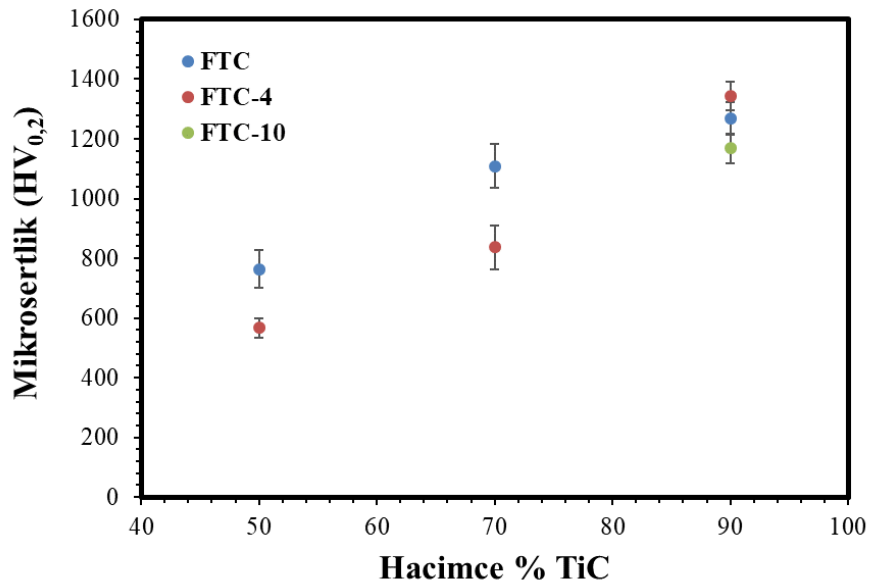
Buna göre Fe₂Ti matris veya Fe₂Ti bulunduran Fe matrise sahip olan FTC50 ve FTC70'in, Fe matrise sahip olan FTC50-4 ve FTC70-4'den daha yüksek mikrosertlik değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.20). Öte yandan FTC90'ın matrisi FeTi'den oluşmaktadır. %40 artırılmış C'lu FTC90-4'ün matrisi Fe₂Ti, %100 artırılmış C'lu FTC90-10'un matrisi ise Fe'den oluşmaktadır. Bu 3 numune arasında yapılan

kıyaslamada ise en yüksek mikrosertlik değeri Fe₂Ti matrise sahip olan numunede (FTC90-4) ölçümlenmiştir (Şekil 4.28). Sonrasında FeTi matris (FTC90) ve Fe (FTC90-10) matrise sahip numuneler gelmektedir. Ancak hacimce %90 TiC içeren numunelerdeki düşük orandaki matris fazının mikrosertliğe olan etkisinin azaldığını da hesaba katmak gereklidir.

Literatürde Fe₂Ti, FeTi ve Fe matrise sahip kompozitlerin mikrosertlik kıyaslamalarında en yüksek değeri Fe₂Ti'nin sonrasında ise sırasıyla FeTi ve Fe matrise sahip kompozitlerin sergilediği belirtilmiştir. (Xia 2020; Chu 2017). Bu tez çalışması kapsamında yapılan ölçümler de literatürle uyum içerisindedir.

Çizelge 4.20. FTC, FTC-4 ve FTC-10 serilerine ait mikrosertlik değerleri

Numune	Mikrosertlik (HV _{0,2})	Standart Sapma
FTC50	764,00	62,30
FTC70	1109,20	73,80
FTC90	1268,73	54,94
FT50-4	566,9	32,9
FTC70-4	837,3	73,0
FTC90-4	1287,4	48,2
FTC90-10	1142,8	48,9



Şekil 4.28. FTC, FTC-4 ve FTC-10 serilerine ait mikrosertlik değerleri

Rahimi-Vahedi (2017), elemental Fe, Ti ve C tozları kullanarak YS ile ağırlıkça %20 Ti+C içeren in-situ Fe-TiC kompozitini üretmiş ve mikrosertliklerini ölçmüşlerdir. Bu oran tez çalışması kapsamında hacimce %35 TiC içeren kompozitlere karşılık gelmektedir. Rahimi-Vahedi (2017), boşluk ve ikincil fazların varlığı sebebiyle mikrosertlik ölçümlerinin tam değerleri (800-1970HV) yansıtmadığını raporlamıştır. Bu tez çalışması kapsamında geniş bir aralıkta takviye fazına sahip numunelerin mikrosertlik değerleri belirlenerek literatüre kıyasla daha isabetli ve tutarlı sonuçlar elde edilmiştir. Öte yandan yanma sentezi sırasında meydana gelen istenmeyen fazların giderilmesi sağlanarak elemental Fe-Ti-C sistemi özelinde Fe, FeTi ve Fe₂Ti matrisin mikrosertliğe etkisi de belirlenmiştir.

4.2. Fe-Ti-B Sistemi

Literatürdeki çalışmalarda Fe-TiB₂ metal matrisli kompozitlerin reaksiyon mekanizması, mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenmiş olmasına karşın, 2. Kaynak Taraması bölümünde belirtildiği gibi HYS ile elemental Fe-Ti-B tozlarından üretim gerçekleştirilen çalışmalar çok sınırlıdır. Çalışmanın bu bölümünde, Fe-Ti-B başlangıç karışımlarından Fe matrisli TiB₂ takviyeli kompozitlerin HYS ile oluşumu incelenmiştir. Bu amaçla, Fe içinde hacimce geniş bir aralıkta (%15-100) TiB₂ oluşması hedeflenen karışımlar hazırlanmıştır. Bu çalışma kapsamında incelenen diğer sistemler (Fe-Ti-C, Fe-Ti-B-C) ile karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla benzer bileşimler seçilmiştir. Fe-B ve Fe-Ti-B sisteminde termodinamik hesaplamalara ve oluşan ürünlerin mikroyapı ve mekanik özelliklerine ilişkin bulgular bu bölümde sunulmaktadır. FT(B) sistemindeki Ti/(Fe+Ti) oranları FT(C) sistemindeki değerlere çok yakındır. Fe-Ti sisteminin mikroyapı incelemeleri ile ilgili bulgular FT(C) bölümünde sunulmuştur. Bu bölümde de FTC sistemindekine benzer şekilde, indüksiyon fırınında (hızlı), TIG torçu ile (çok hızlı) ve tel rezistanslı fırında (yavaş) ısıtma işlemleri uygulanmıştır ve ürünlerin mikroyapı ve mikrosertliğine etkileri incelenmiştir.

4.2.1. Termodinamik hesaplamalar

Deneyler öncesinde termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Fe-Ti-B sistemi içerisindeki muhtemel fazların oluşum Gibbs serbest enerji değerleri ve adyabatik sıcaklıklar bu bölümde incelenmiştir.

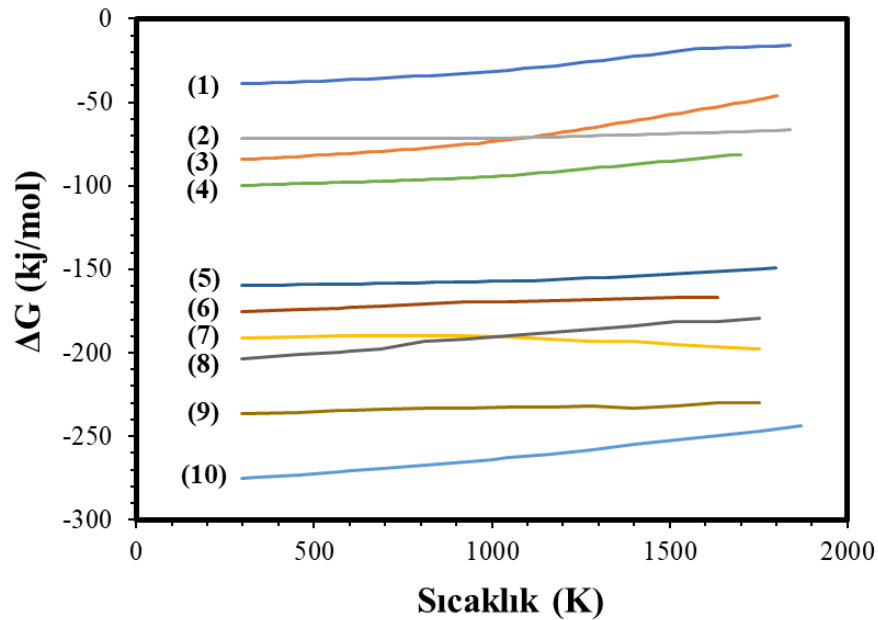
4.2.1.1. Gibbs serbest enerji hesapları

Gibbs serbest enerji hesaplamalarına ilişkin detaylar 4.1.1.1. başlığı altında verilmiştir. TiB₂'ün oluşumu sırasında ortaya çıkan ısı değeri Reaksiyon/Eşitlik (4.13)'de verilmiştir (Ye 1996).



Fe-Ti-B sisteminde oluşması muhtemel fazlar aşağıda verilmiştir. Bu muhtemel fazlar için gerçekleştirilen oluşum Gibbs serbest enerjisi hesaplamalarında en düşük değer, Şekil 4.29'da görüldüğü gibi TiB₂'de elde edilmiştir. Bu sebeple reaksiyon ürünü olarak Fe matris içinde TiB₂'nin oluşması beklenmiştir (Şekil 4.29). Diğer bileşiklerin de

Gibbs serbest enerji değerleri negatif olduğu için oluşması muhtemeldir. Ancak TiB_2 oluşumunun tamamlandığı durumda ürünlerde diğer bileşiklerin bulunması beklenmemektedir. Bu durum 4.2.3. Mikroyapı incelemeleri ve 4.3.3. Fe-Ti-B sisteminde reaksiyon mekanizması başlıkları altında incelenmiştir.



Şekil 4.29. Fe-Ti-B sistemindeki muhtemel ürünlerin oluşum serbest enerji verileri; (1) FeTi; (2) Fe_2Ti ; (3) FeB; (4) Fe_2B ; (5) TiB; (6) $TiB_2 + 2Fe$ (Fe_2B 'den); (7) $TiB_2 + 2Fe$ (Fe_2Ti 'den); (8) $TiB_2 + Fe$ (FeB 'den); (9) $TiB_2 + Fe$ ($FeTi$ 'den); (10) TiB_2

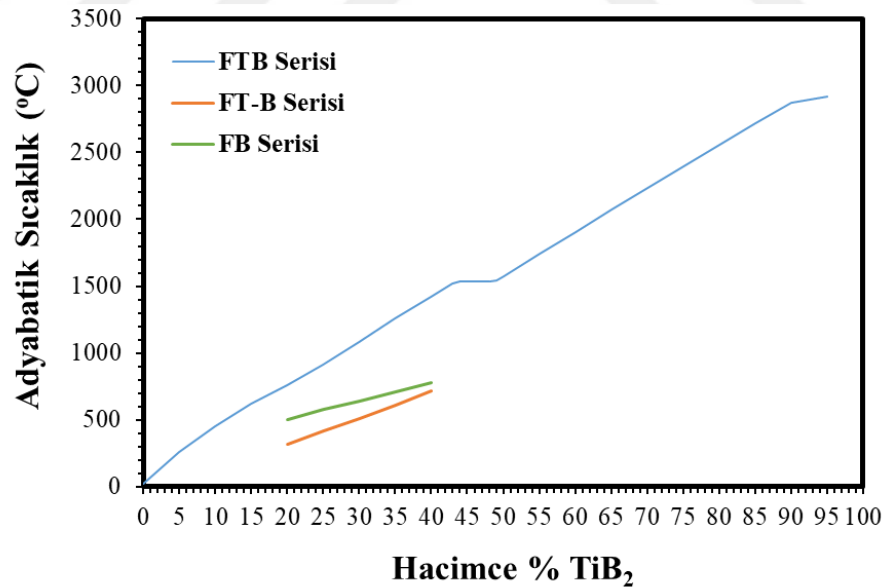
4.2.1.2. Adyabatik sıcaklıklar

Fe-Ti-B sistemi için adyabatik sıcaklıklar (4.24), (4.25), (4.26) numaralı reaksiyonlara göre hesaplanmıştır. FT(B) serisi numuneler FTB serisindeki numuneler ile aynı miktarda molce Ti/(Ti+Fe) oranına sahiptir ancak B içermemektedir. FB serisi numuneler ise FTB serisindeki aynı numaralı numuneler ile molce aynı oranda B/(B+Fe) içermekte ancak Ti içermemektedir.



Hacimce % TiB₂ oranına göre adyabatik sıcaklık değişim grafiği Şekil 4.28’de verilmiştir. FT(B) ve FB serisi için, ateşleme gerçekleşmeyen bileşimler ve gerçekleşen birkaç bileşim hesaplamalara dahil edilmiştir.

Ön ısıtma etkisi (ateşleme sıcaklığı) ve ısı kayıpları göz önüne alındığında, hesaplanan adyabatik sıcaklıklara göre, Merzhanov (1995) tarafından belirlenen reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi için gereken adyabatik sıcaklığın ($T_{Ad} > 1800\text{K}$ (1526,85 °C)), hacimce %20-30 TiB₂ aralık değerinden itibaren elde edildiği düşünülmektedir. Fe’in erime sıcaklığı ~1535 °C olduğu için reaksiyon ısısının demirin erimesi (faz dönüşümü) için harcanması sebebiyle hacimce %45-48 TiB₂ aralığında adyabatik sıcaklık değeri sabit kalmaktadır (Şekil 4.30)



Şekil 4.30. FTB, FT(B) ve FB serilerine ait adyabatik sıcaklık değerleri

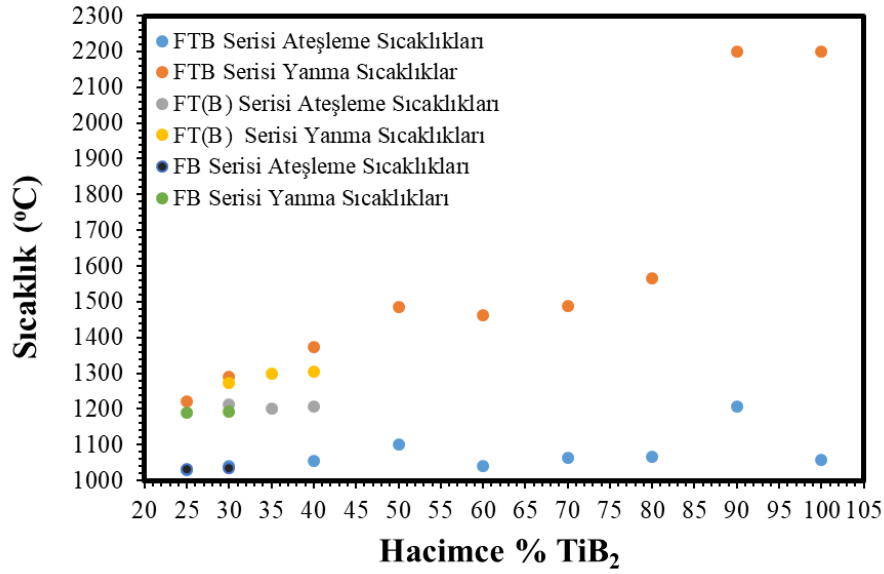
4.2.2. Ateşleme ve yanma sentezi sıcaklıkları

FTB, FB serilerinde hacimce %25, FT(B) serisinde ise hacimce %30 TiB₂ başlangıç kompozisyonuna göre hazırlanan numunelerde ve sonrasında ateşleme

meydana gelmiştir. FB serisinin ateşleme sıcaklıkları ile FTB serisinin ateşleme sıcaklıkları birbiri ile aynı bulunmuştur ve 1030-1040 °C civarındadır. FT(B) sisteminin ateşlenme sıcaklıkları ise, bu sıcaklıktan yaklaşık 170 °C daha yüksektir (Çizelge 4.21, Şekil 4.31). Bu sebeple FTB serisindeki ateşlemelerin Fe + B reaksiyonları ile başladığı düşünülmektedir. FTB serisi için başlangıç Ti ve B miktarı arttıkça ateşleme sıcaklıklarında belirgin bir değişiklik tespit edilmemiştir, ancak yanma sıcaklıklarının artış gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.21). Başlangıç Ti ve B miktarı arttıkça adyabatik sıcaklıkların yükselmesinden dolayı yanma sıcaklıklarının arttığı düşünülmektedir. FB, FT(B) ve FTB serilerinde ateşleme gerçekleşen tüm numunelerin ateşleme sıcaklıkları ve adyabatik sıcaklıklarının toplamının Merzhanov kriterini karşıladığı görülmüştür (Çizelge 4.21).

Çizelge 4.21. FTB, FT(B) ve FB serilerinin ateşleme, yanma ve adyabatik sıcaklıkları

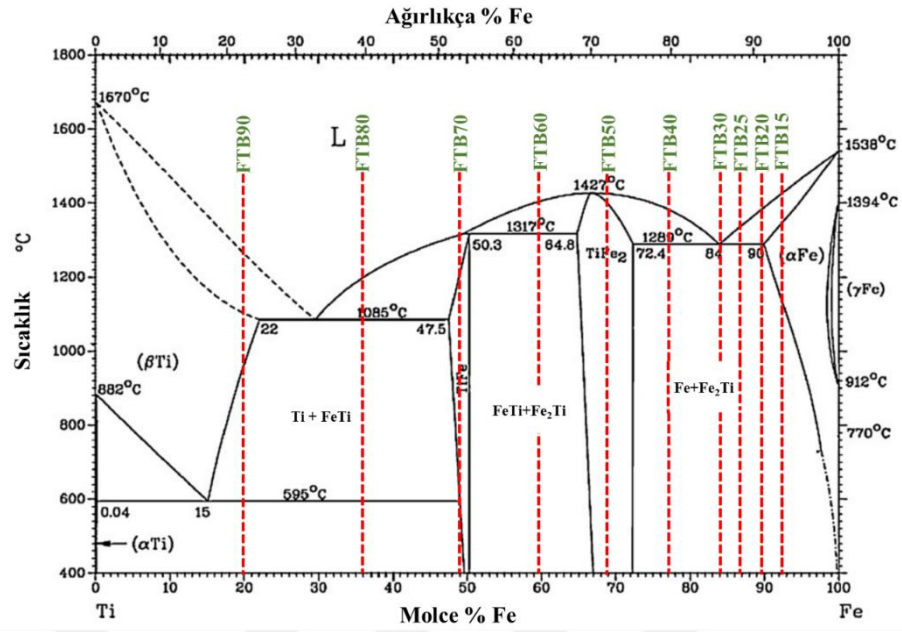
Numune	Ateşleme Sıcaklığı (°C)	Yanma Sıcaklığı (°C)	Adyabatik Sıcaklık (°C)
FB25	1031	1191	578,4
FB30	1034	1193	641,9
FTB25	1029	1222	910,2
FTB30	1040	1290	1080,7
FT(B)30	1214	1272	512,1
FT(B)35	1200	1298	611,3
FT(B)40	1206	1306	715,7
FTB40	1055	1373	1416,6
FTB50	1060	1328	1572
FTB60	1041	1462	1905
FTB70	1032	1487	2233,7
FTB80	1067	1566	2556,5
FTB90	1066	>2199	2871,5
TB	1059	>2199	2919,8



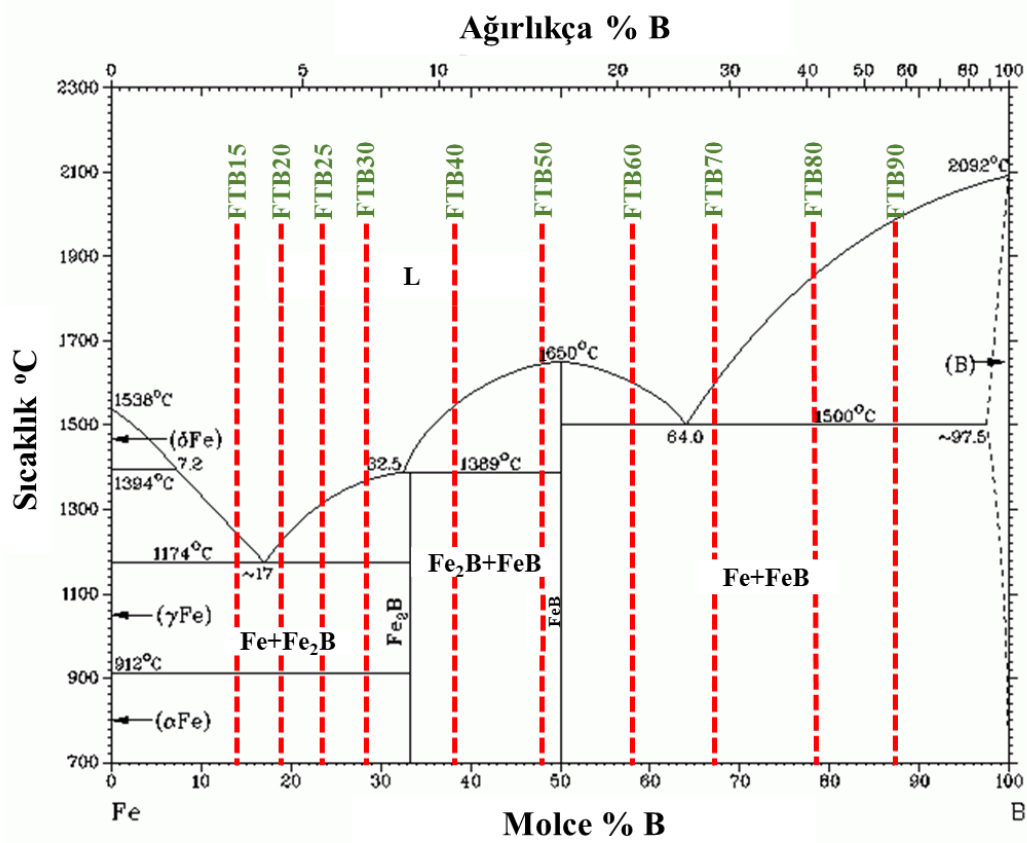
Şekil 4.31. FTB, FT(B) ve FB serilerine ait ateşleme ve yanma sıcaklıkları

4.2.3. Mikroyapı incelemeleri

Fe-Ti ve Fe-B faz diyagramları Şekil 4.32 ve 4.33’de sunulmaktadır. Bu çalışmada hazırlanmış olan Fe-Ti-B karışımlarının başlangıç bileşimlerindeki molce % Ti/(Ti+Fe) ve % B/(B+Fe) oranları, bu faz diyagramlarında kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Üretilen FT(B) karışımları ile FTB karışımlarındaki Ti/(Fe+Ti) oranları aynı tutulmuştur. Örneğin FTB30 numunesindeki Ti/(Fe+Ti) oranı ile FT(B)30 numunesindeki Ti/(Fe+Ti) oranı aynıdır. Öte yandan FB30 ile de FTB30’un molce % B/(B+Fe) oranları aynıdır. Bu sebeple Fe-Ti-B sistemi serilerini temsilen faz diyagramı üzerinde sadece FTB serisine göre gösterim yapılmıştır. FTB serisinde TiB₂ oluşumunun gerçekleşmediği durumda ve FT(B) ve FB serisi ürünlerde, Fe₂Ti, FeTi, Fe₂B ve FeB fazlarının oluşması beklenmiştir.



Şekil 4.32. Fe-Ti faz diyagramında FT(B) ve FTB serisi numunelerin gösterimi (Zhou 2010)



Şekil 4.33. Fe-B faz diyagramında FTB ve FB serisi numunelerin gösterimi (Do 2015)

4.2.3.1. İndüksiyon fırınında ateşleme ile üretilen parçaların mikroyapısı

FT(B) (Fe+Ti), FB (Fe+B) ve FTB (Fe+Ti+B) serilerinde meydana gelmesi beklenen reaksiyonlar (Reaksiyon (4.11), (4.12) ve (4.13)) 4.2.1.2. başlığı altında verilmiştir. FTB ve FB serilerinde hacimce %25, FT(B) serisinde ise hacimce %30 TiB₂ ve üzerindeki takviye oranına göre belirlenen başlangıç kompozisyonlarına sahip numunelerde ateşleme meydana gelmiştir. Bu sebeple ateşleme gerçekleşen ve gerçekleşmeyen numunelere ait sonuçlar iki ayrı başlık altında verilmiştir. Karşılaştırma yapmak için sitokiyometrik Ti+B (hacimce %100 TiB₂) içeren, Fe içermeyen bir numune de üretilmiştir.

i. Fe-Ti, Fe-B ve Fe-Ti-B sistemlerinde ateşleme gerçekleşmeyen numunelerin mikroyapı incelemeleri

Elektron geri saçılım modunda gerçekleştirilen SEM (GSE) analizlerinde atom numarası küçük olan elementlerin yoğun bulunduğu bölgeler daha koyu görünmektedir. Bu sebeple en koyu bölgelerde B, en açık renkteki bölgelerde ise Fe içeriğinin görece fazla olması beklenmiştir.

FB, FT(B) ve FTB sisteminde ateşleme gerçekleşmeyen numuneler Çizelge 4.22’de sunulmuştur. Bu numuneler ateşleme gerçekleşmemesi durumunda meydana gelen reaksiyonları anlamak için incelenmiştir. Ateşleme gerçekleşmeyen numunelerde indüksiyon fırınında ısıtma işlemi 1450 °C’ye kadar devam ettirilmiştir. Bu sıcaklık Fe-Ti-B sisteminde meydana gelmesi muhtemel Fe₂Ti-Fe, Fe₂B-Fe ve FeTi-Ti ötektik dönüşüm sıcaklıklarından yüksektir (Çizelge 4.23). Bu sebeple ısıtma sırasında sıvı fazın oluşmuş olma ihtimali bulunmaktadır.

Çizelge 4.22. FTB, FT(B) ve FB serilerinde ateşleme olmayan numuneler

Numune	Hac. % TiB ₂	Ateşleme	Ağ. % TiB ₂	Ti/(Fe+Ti) Mol. %	B/(Fe+B) Mol. %	T _{Ad}
FTB15	15	Yok	9	7,53	14	622,5
FTB20	20	Yok	13	10,34	18,73	761,1
FB15	15	Yok	-	-	14	419,3
FB20	20	Yok	-	-	18,73	504,9
FT(B)15	15	Yok	-	7,55	-	223
FT(B)20	20	Yok	-	10,37	-	319,1
FT(B)25	25	Yok	-	13,36	-	415,8

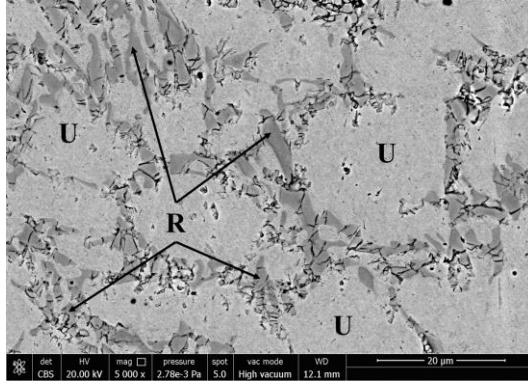
Çizelge 4.23. Fe-Ti-B sistemindeki reaktan ve ürünlerin erime sıcaklıkları (Merzhanov 2017)

Fazlar	Erime Sıcaklığı (°C)
Fe	1538
Fe-Fe ₂ B	1177 (Molce % 17 B'da Ötetik)
Fe-FeB	1497 (Molce % 64 B'da Ötektik)
Ti	1668
B	2076
Fe-Fe ₂ Ti	1290 (Molce %16 Ti'de Ötektik)
Ti-FeTi	1087 (Molce %71 Ti'de Ötektik)
TiB ₂	3230
Fe-TiB ₂	1650

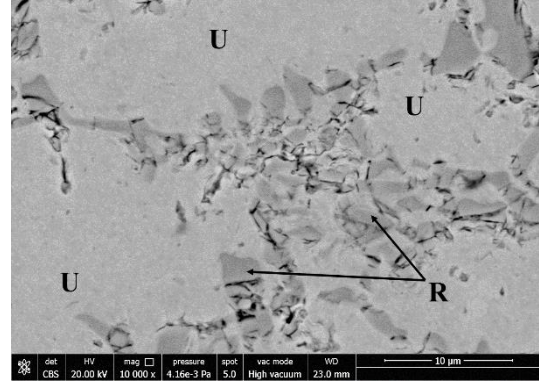
FB serisi

FB serisinde hacimce %15 ve 20 TiB₂ oranına göre hazırlanan numunelerde (FB15, FB20) ateşleme meydana gelmemiştir. Bu numunelerin molce içerdikleri B yüzdeleri sırasıyla yaklaşık %14 ve 18,73'tür. Ateşlenmeyen FB serisi numunelerin içerdikleri molce % B oranlarına göre Fe-B faz diyagramındaki konumu Şekil 4.33'de gösterilmiştir. Faz diyagramına göre, bu iki numunede reaksiyon tamamlandığı durumda Fe+Fe₂B fazlarının bulunması beklenmektedir.

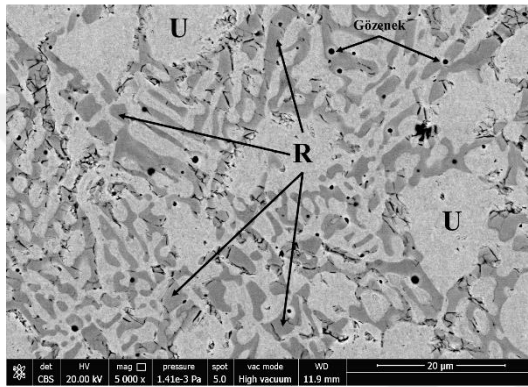
Şekil 4.34'te FB15 ve FB20'nin in SEM-GSE mikrografları sunulmaktadır. Bu numunelerin EDS analizlerinde tutarlı sonuçlar elde edilememiştir. Bu durum, düşük atom numaralı elementlerin miktarlarının yarı kantitatif EDS sisteminde doğru olarak belirlenememesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.34a ve Şekil 4.34b'de verilen GSE mikrografındaki fazların kontrastına ve bileşimlerin faz diyagramındaki konumlarına göre R ile gösterilen bölgelerin Fe₂B, U ile gösterilen bölgelerin Fe olduğu düşünülmektedir.



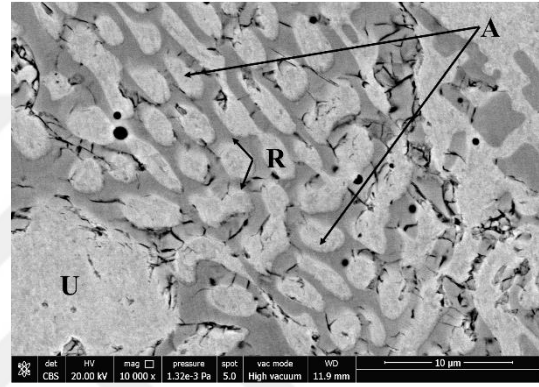
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.34. FB15 ve FB20'ye ait SEM görüntüleri; (a) FB15, 5kX, (b) FB15, 10kX, (c) FB20, 5 kx; (d) FB20, 10kX

Çizelge 4.24. Şekil 4.34'de verilen FB sisteminde ateşlenme gerçekleşmemiş numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen B/Fe molar oranları.

Molar Oran	A	R
nB / nFe	48/52	56/43

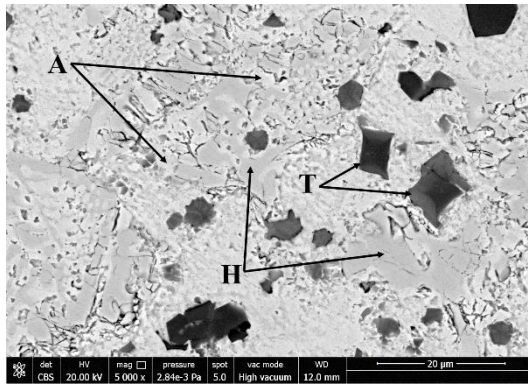
FTB Serisi

FTB serisi içerisinde hacimce %15 ve 20 oranında TiB_2 'ye göre hazırlanmış başlangıç kompozisyonuna sahip FTB15 ve FTB20'de ateşlenme meydana gelmemiştir. FTB serisinde ateşlenmeyen numunelerde (FTB15, 20) Ti/Fe+Ti oranları sırasıyla molce ~7,5 ve 10,34 B/Fe+B oranları sırasıyla ~14 ve 18,5'tir (Çizelge 4.22). Numunelerin içerdiği molce Ti oranlarına göre Fe-Ti faz diyagramındaki konumu Şekil 4.32'de, içerdiği B oranlarına göre konumu ise Şekil 4.33'de verilmiştir. Oluşmuş olan

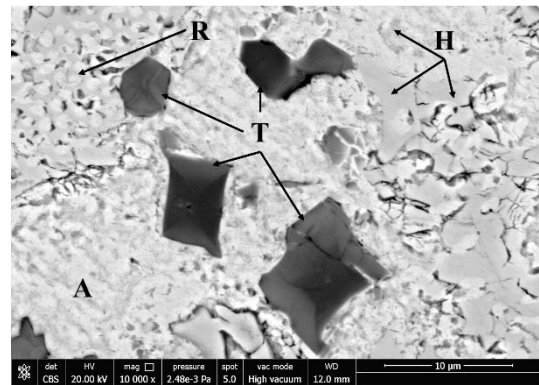
reaksiyonların katı faz reaksiyonu sonucu meydana geldiği düşünülmektedir. Bununla birlikte, oluşmuş olabilecek ötektik sıvı fazların da rolü olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.35’de yer alan A, R, H, T noktalarına ait EDS analizleri Çizelge 4.25’te verilmiştir. EDS analizlerine göre Şekil 4.35a ve Şekil 4.35b’de T ile gösterilen koyu bölgeler $\sim 33:66$ Ti:B molar oranına sahiptir. T noktaları sahip olduğu molar Ti/B oranı sebebiyle TiB_2 partikülleri olarak değerlendirilebilir. Literatürde benzer geometrideki partiküller birincil TiB_2 partikülleri olarak tanımlanmıştır (Zhang vd. 2021, Szczepaniak vd. 2017, Zhang vd. 2019, Chen vd. 2019). H ile gösterilen gri bölgeler, içerisinde molce 1-5/99-95 Ti/Fe bulunan Fe’ce zengin fazı, A ile gösterilen bölgeler ise içerisinde çok az miktarda (molce $<1\%$ Ti) Ti bulunan Fe’ce zengin fazı göstermektedir. FTB15’in mikroyapısında FB15’de tespit edilen B’ce zengin bölgeler de tespit edilmiştir. Bu bölgeler Şekil 4.35b’de R ile gösterilmiştir. Molar B/Fe oranı 57/42’dir. B’ce zengin bölgelerin TiB_2 oluşumunda tamamen harcanmayan B’den kaynaklandığı düşünülmektedir. FTB15 numunesine ait XRD analizinde TiB_2 tespit edilmemiştir ve sadece Fe pikleri bulunmaktadır (Şekil 3.36). Bu da TiB_2 partiküllerinin ve mikroyapıda görülen yan fazların yerel olarak sınırlı düzeyde oluştuğunu düşündürmektedir.

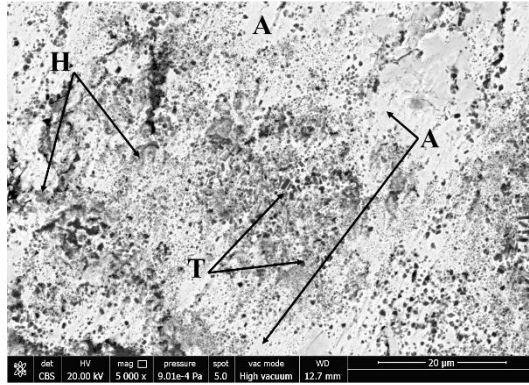
FTB20’nin mikroyapısı, FTB15’ten farklı görünmektedir. FTB20’de H ve T bölgeleri, A bölgeleri içinde çok daha dağınık olarak bulunmaktadır. İri TiB_2 partikülleri bulunmamaktadır. Oluşmuş olan TiB_2 partikülleri küçüktür ve Fe’ce zengin A bölgesi içinde yayılmıştır. Ateşleme gerçekleşmemiş olan bu iki numune karşılaştırıldığında, artan Ti ve B oranı ile, TiB_2 oluşumunun daha fazla gerçekleştiği izlenimi edinilmiştir. Ateşleme meydana gelmemiş olsa da artan Ti ve B oranı ile, Ti ve B ara yüzeylerinde daha fazla katı hal reaksiyonunun gerçekleşmiş olabileceğini ve bu nedenle bölgesel sıcaklık artışı ile daha fazla TiB_2 oluşmuş olabileceğini düşünülmektedir. Benzer durum FTC sisteminde (Zhang 2016) tarafından önerilmiştir



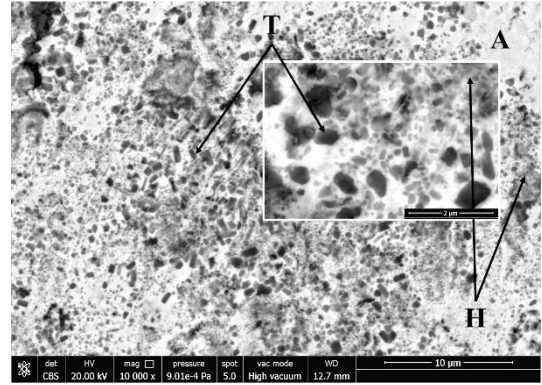
(a)



(b)



(c)

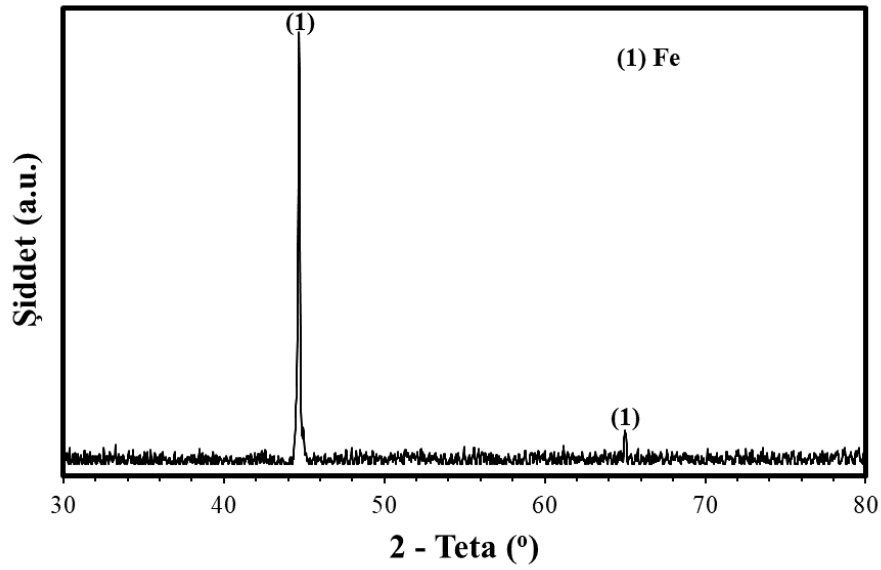


(d)

Şekil 4.35. SEM görüntüleri; (a) FTB15, 5kX; (b) FTB15, 10kX; (c) FTB20, 5kX; (d) FTB20, 10kX

Çizelge 4.25. Şekil 4.35’de verilen FTB sisteminde ateşlenme gerçekleşmemiş numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe, Ti/B ve B/Fe molar oranları

Molar Oran	A	H	R	T
nTi / nFe	>1/<99	1-5/99-95	-	-
nTi / nB	-	-	-	33/66
nB / nFe	-	-	57/42	-



Şekil 4.36. FTB15'e ait XRD deseni; (1) Fe

ii. Fe-Ti, Fe-B ve Fe-Ti-B sistemlerinde ateşleme gerçekleşen numunelerin mikroyapı incelemeleri

FT(B) serisinde FT(B)30, FB serisinde FB25 ve FTB serisinde FTB25 ve üzerinde ateşleme meydana gelmiştir (Çizelge 4.26).

Çizelge 4.26. FTB, FT(B) ve FB serilerinde ateşleme olan numuneler

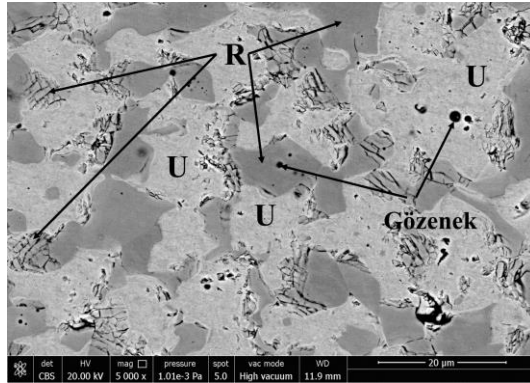
Numune	Hac. % TiB ₂	Ateşleme	Ağ. % TiB ₂	Ti/(Fe+Ti) Mol. %	B/(Fe+B) Mol. %	T _{Ad}
FTB25	25	Var	16	13,33	23,53	910,2
FTB30	30	Var	20	16,51	28,33	1080,7
FTB40	40	Var	28	23,52	38,09	1416,6
FTB50	50	Var	36	31,57	48	1572
FTB60	60	Var	46	40,90	58,05	1905
FTB70	70	Var	57	51,84	68,28	2233,7
FTB80	80	Var	70	64,86	78,68	2556,5
FTB90	90	Var	84	80,59	89,25	2871,5
TB100	100	Var	100	-	-	2919,8

Çizelge 4.26'nın devamı

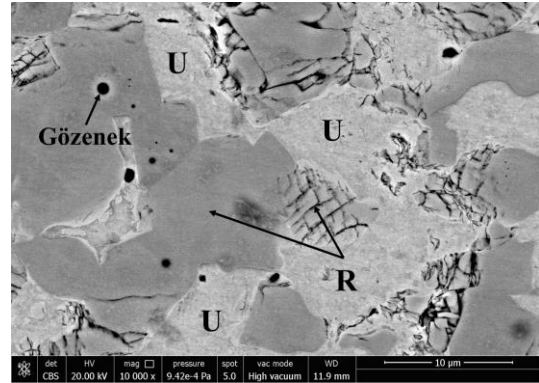
FT(B)30	-	Var	-	16,55	-	512,1
FT(B)35	-	Var	-	19,94	-	611,3
FT(B)40	-	Var	-	23,57	-	715,7
FB25	-	Var	-	-	23,53	578,4
FB30	-	Var	-	-	28,33	641,9

FB Serisi

Şekil 4.37'de FB25 in GSE mikrografı sunulmaktadır. FB25'in yanma sıcaklığı (Çizelge 4.26) Fe_2B -Fe ötektik dönüşüm sıcaklığının üzerindedir (Çizelge 4.23). Bu numunenin bileşimi (Çizelge 4.26), Fe-B faz diyagramına göre soğuduktan sonra Fe_2B + Fe faz bölgesinde yer almaktadır (Şekil 4.33). FB25'in EDS analizlerinde tutarlı sonuçlar elde edilememiştir. Bu durum, düşük atom numaralı elementlerin yarı kantitatif EDS sisteminde miktarsal olarak doğru sonuçlar vermemesinden kaynaklanmaktadır. XRD analizinde ise Fe ve az miktarda Fe_2B belirlenmiştir. Şekil 4.37a ve 4.37b'de verilen GSE mikrografının kontrastına, XRD analizi sonuçlarına (Şekil 4.38) ve bileşimin faz diyagramındaki konumuna göre R ile gösterilen bölgelerin Fe_2B , U ile gösterilen bölgelerin Fe olduğu düşünülmektedir.



(a)

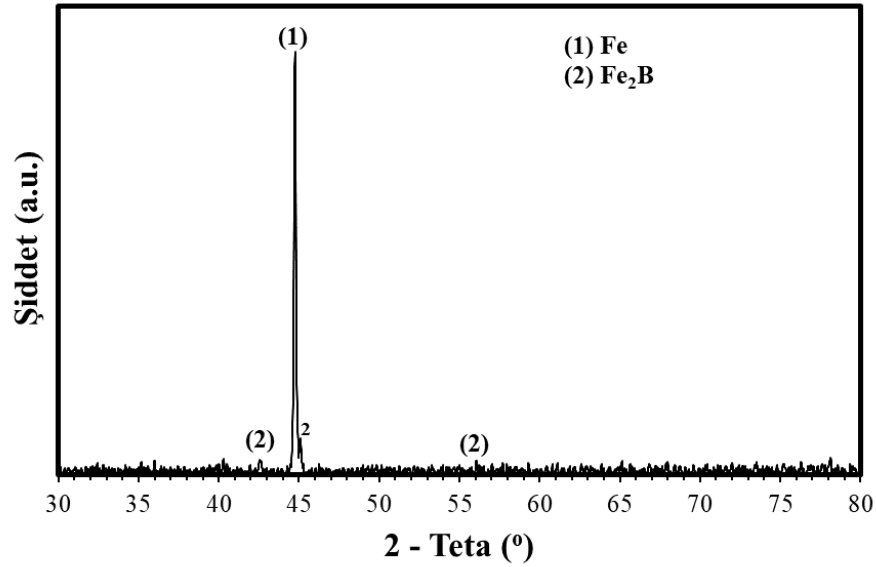


(b)

Şekil 4.37. FB25'e ait SEM görüntüleri; a) 5 kX; b) 10kX

Çizelge 4.27. Şekil 4.37'de verilen numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen B/Fe molar oranları.

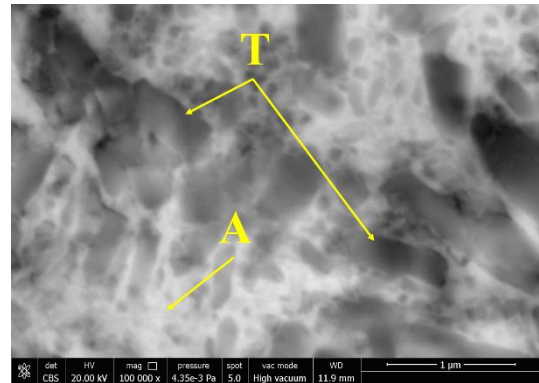
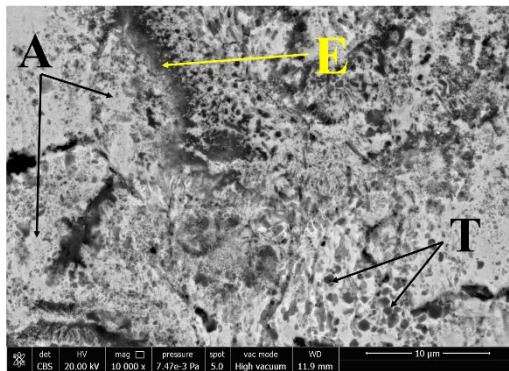
Molar Oran	U	R
nB / nFe	49/51	57/43

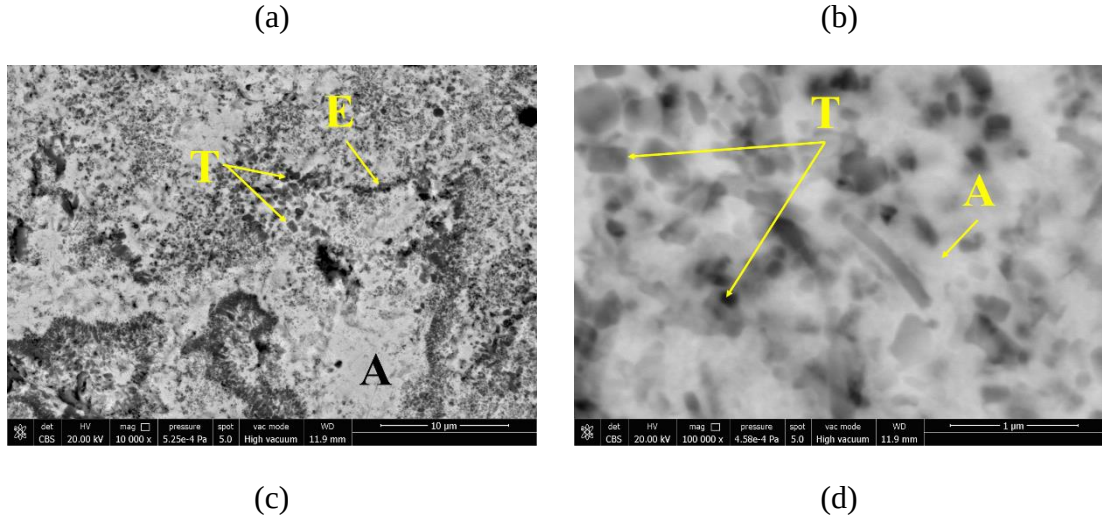


Şekil 4.38. FB25'e ait XRD deseni; (1) Fe, (2) Fe₂B

FTB serisi

Şekil 4.39'da SEM görüntüleri sunulan, ateşleme gerçekleşmiş olan FTB25 ve FTB30'un mikroyapısında A ile gösterilen açık gri bölgeler molce 0,35-23,92/99,65-77,08 Ti/Fe oranına sahip Fe'ce zengin (içinde muhtemelen Fe₂Ti bulunan) matris bölgelerini temsil etmektedir. Şekil 4.39'de E ile Ti'ce zengin bölgeler gösterilmektedir. T ile gösterilen koyu tonlu köşeli partiküller heterojen bir dağılıma sahiptir. Bu partiküller üzerinde gerçekleştirilen EDS analizlerinde ~33/66 Ti/B molar oranı tespit edilmiştir. Bu orandan, T ile belirtilen partiküllerin TiB₂ olduğu anlaşılmaktadır. Ek olarak FTB25' in XRD analizinde minör TiB₂ pikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.40). FTB30 da Ti'ce zengin bölgelerin azaldığı, TiB₂ partiküllerinin arttığı görülmektedir (Şekil 4.39c ve 4.39d).

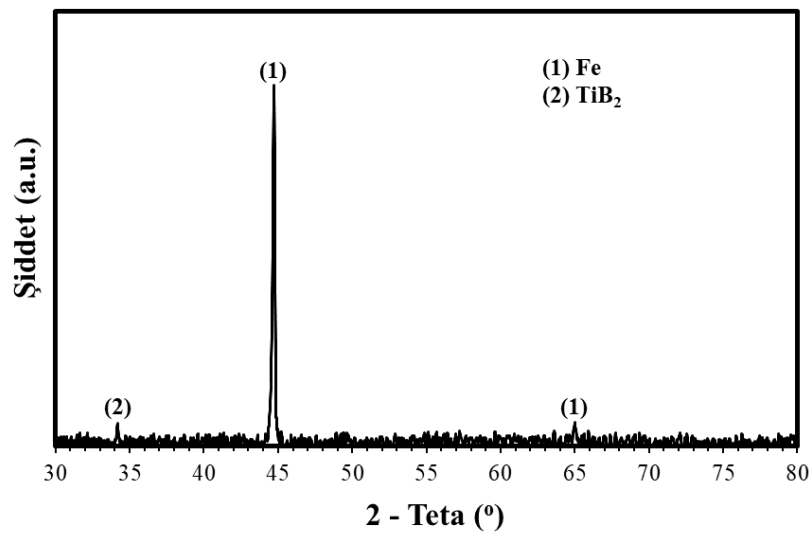




Şekil 4.39. FTB25 ve FTB30'a ait SEM görüntüleri; a) FTB25, 10kX; b) FTB25, 20 kX; c) FTB30, 10kX; d) FTB30, 100 kX

Çizelge 4.28. Şekil 4.39'da verilen FTB sisteminde ateşlenme gerçekleşen numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe ve Ti/B molar oranları.

Molar Oran	A	T	E
nTi / nFe	0,35-23,92/99,65-77,08	-	45/55
nTi / nB	-	33/66	-

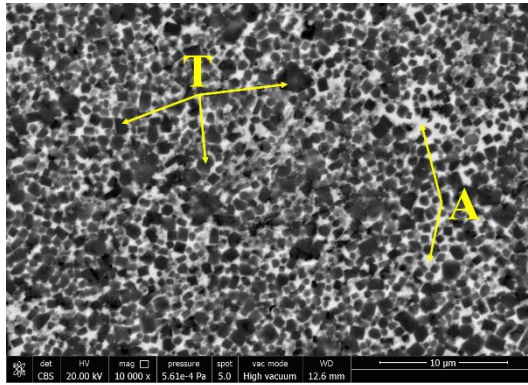


Şekil 4.40. FTB25'e ait XRD deseni; (1) Fe, (2) TiB₂

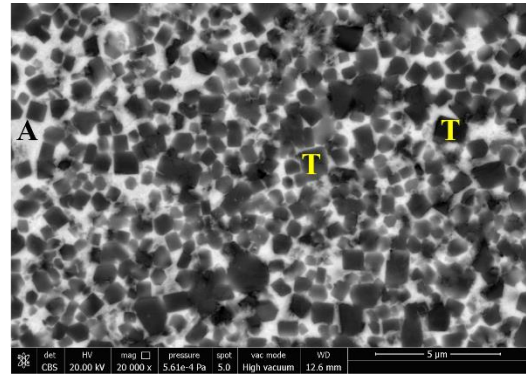
FTB50'ye ait SEM görüntüleri Şekil (Şekil 4.41a ve Şekil 4.41b'de sunulmaktadır. Bu mikrograflarda T ile gösterilen koyu renkli, köşeli partiküllerin ~27/73 Ti/B molar oranına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu partiküllerin TiB_2 olduğu anlaşılmıştır. Açık renkli kısımlar ise 17-19/83-81 Ti/Fe molar oranına sahip Fe'ce zengin matris fazını temsil etmektedir. Daha düşük oranda TiB_2 içeren numunelerin mikroyapılarına kıyasla, reaksiyona girmemiş Ti bölgelerinin bulunmadığı ve TiB_2 partiküllerinin daha homojen dağılmış olarak ve büyük partiküller halinde olduğu görülmektedir. Bu durumun, bu bileşimin adyabatik sıcaklığının daha düşük oranda TiB_2 içeren numunelerinkinden yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

FTB70'in SEM görüntüleri Şekil 4.41c ve Şekil 4.41d'de sunulmuştur. Görüntülerde partikül boyutlarının büyüdüğü matris içerisinde homojen dağıldığı tespit edilmiştir. Bu durumun adyabatik sıcaklıkların artışı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Partikül boyutları 4.2.6. TiB_2 partikül boyutları başlığı altında detaylıca tartışılmıştır. FTB70 numunesinin Şekil 4.42'de sunulan XRD analizinde, sadece beklenen fazlar olan Fe ve TiB_2 'ün olduğu anlaşılmıştır. FTB sisteminde titanyum içeren yan fazların oluşmaması, FTB sisteminde bor kaybı meydana gelmediğini göstermektedir.

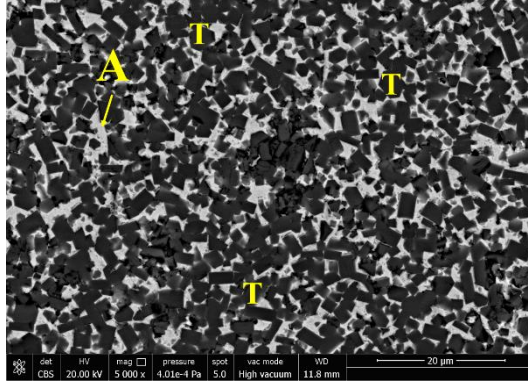
FTB90'nın SEM görüntülerinde de yine Fe'ce zengin matris fazı ve TiB_2 partikülleri net bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.41e ve Şekil 4.41f). Başlangıç Ti ve B miktarı arttıkça TiB_2 partikül boyutunun arttığı ve partikül boyut dağılımının genişlediği görülmektedir. Burada, artan adyabatik sıcaklık sebebiyle meydana gelen yüksek yanma sıcaklıkları sonucunda (Şekil 4.30 ve Şekil 4.31) Ostwald olgunlaşmasından kaynaklı olarak bazı partiküllerin daha büyük bazılarının ise daha küçük olduğu düşünülmektedir.



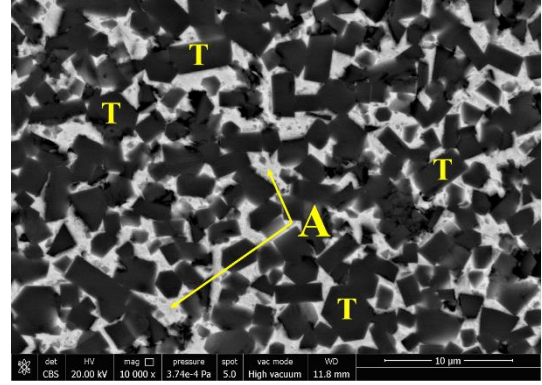
(a)



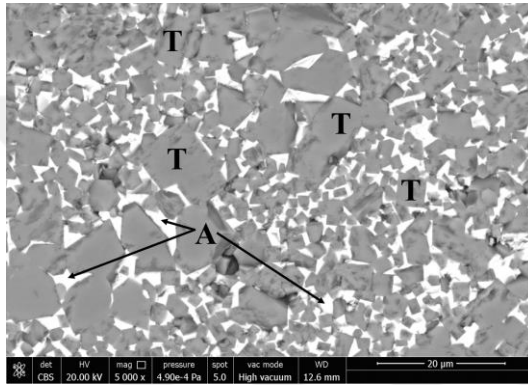
(b)



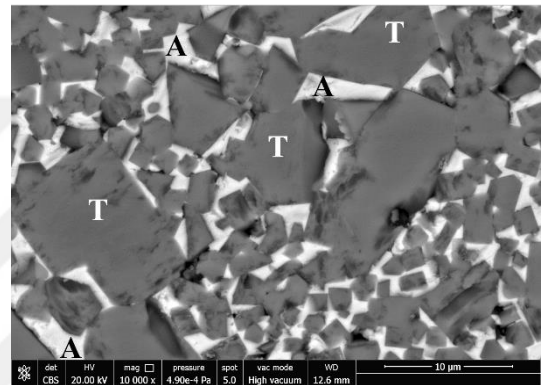
(c)



(d)



(e)

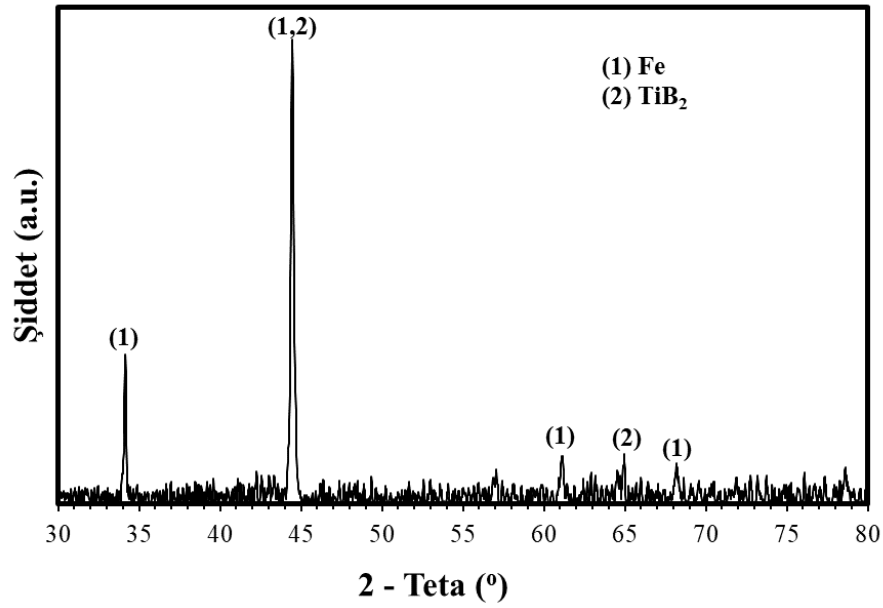


(f)

Şekil 4.41. FTB serisi numunelerine ait SEM görüntüleri; a) FTB50, 5kX; b) FTB50, 10kX büyütme; c) FTB70, 5kX; d) FTB70, 10kX; e) FTB90, 5kX; f) FTB90, 10kX

Çizelge 4.29. Şekil 4.41’de verilen FTB sisteminde ateşlenme gerçekleşen numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe ve Ti/B molar oranları.

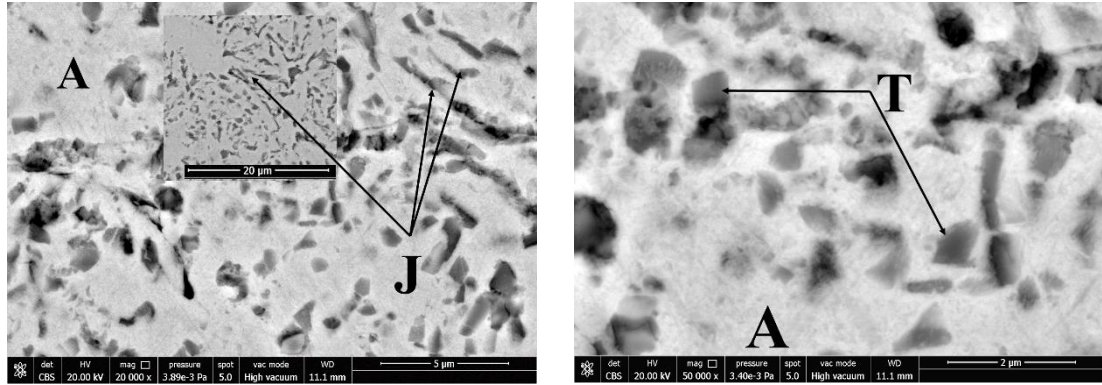
Molar Oran	A	T
nTi / nFe	17-19/83-81	-
nTi / nB	-	27/73



Şekil 4.42. FTB70'e ait XRD deseni (1) TiB_2 (2) Fe

4.2.3.2. TIG ısı kaynağı ile üretilen numuneler

KFTB30'un mikroyapısı Şekil. 4.43'te gösterilmektedir. Bu mikrograflarda A ile gösterilen açık renkteki bölgelerin EDS analizinde 3/97 Ti/Fe molar oranı tespit edilmiştir ve B tespit edilmemiştir. Fe- TiB_2 faz diyagramında ~molce %6 TiB_2 oranında ~1400 °C sıcaklıkta ötektik dönüşüm bulunmaktadır (Springer 2015). J ile gösterilen katmanlı bölgelerde 11/89 Ti/Fe molar oranı tespit edilmiştir. Zhang (2021) benzer bölgelerin ötektik Fe- TiB_2 (α -Fe ve TiB_2 ötektik karışımı) olduğunu önermişlerdir. Zhang (2021) bu bölgelerin hızlı soğutma sırasında oluşabileceği belirtilmiştir. KFTB serisi numuneler hızlı soğudukları için bu yapıların oluşması muhtemel olarak değerlendirilmiştir. FTB numunelerinde J bölgelerine (ötektik Fe- TiB_2) gözlenmemiştir. Bunun sebebi vakum indüksiyon fırında soğumanın TIG ile ateşleme sonrasındaki soğumaya kıyasla daha yavaş olması olabilir. KFTB30'a ait daha yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri incelendiğinde Şekil 4.43b'de T ile gösterilen partiküller tespit edilmiştir. Bu partiküllerin EDS analizinde 12/82 Ti/B molar oranı tespit edilmiştir ve TiB_2 olduğu düşünülmüştür (Çizelge 4.30).



(a)

(b)

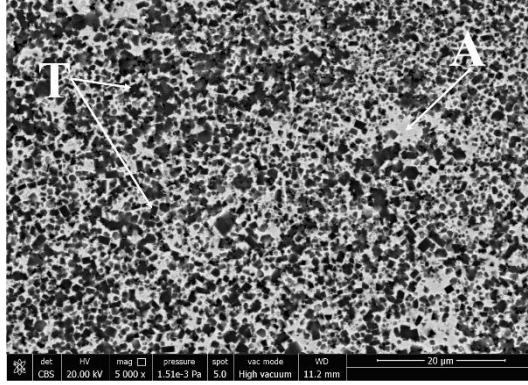
Şekil 4.43. KFTB30'a SEM görüntüleri; a) 20kX; b) 50kX;

Çizelge 4.30. Şekil 4.43'de verilen bazı noktaların (KFTB30) EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe ve Fe/B molar oranları.

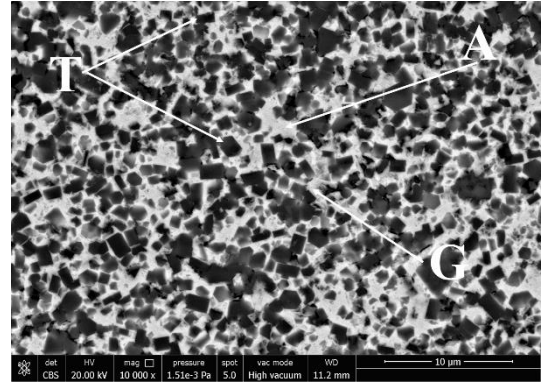
Molar Oran	A	J	T
nTi / nFe	3/97	11/89	-
nTi / nB	-	-	12/82

Şekil 4.44'te KFTB50, 70 ve 90'a ait SEM görüntülerinde T ile gösterilen TiB_2 partiküllerinin yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. KFTB50, 70 ve 90'a ait mikroyapı görüntüleri aynı başlangıç kompozisyonuna sahip FTB serisi numuneleri ile benzerdir (Şekil 4.41). A ile gösterilen açık renkteki bölgeler Fe'ce zengin matris fazını temsil etmektedir. Şekil 4.44b, Şekil 4.44d ve Şekil 4.44e'de matris içerisindeki yer alan ve G ile gösterilen daha koyu gri bölgeler yer almaktadır. A bölgeleri üzerinde gerçekleştirilen EDS analizlerinde molce $\sim 10/90$ Ti/Fe oranı tespit edilmiştir. Bu oran G bölgelerinde ise $20/80$ 'dir (Çizelge 4.31). Matriste bulunan Ti, bir miktar B kaybı olabileceğini düşündürmektedir.

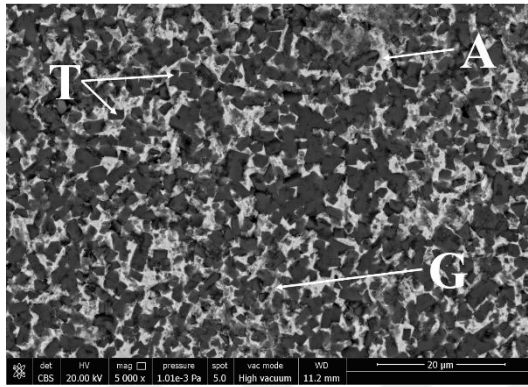
İndüksiyon fırınında ateşlenmiş olan, aynı oranda TiB_2 içeren numunelerle kıyaslandığında, TIG torçu ile ateşlenen numunelerde oluşan TiB_2 partiküllerinin daha büyük olduğu görülmüştür. KFTB serisi numunelerde HYS'nin gerçekleştiği ve tamamlandığı an gözle takip edilmesinden dolayı reaksiyonun gerçekleştiğinden emin olmak için 10 saniye boyunca ısıtma işlemi sürdürülmüştür. FTB serisi numuneler ise optik pirometre vasıtasıyla reaksiyon takip edilebildiğinden ateşleme gerçekleştiği anda ısıtma kesilmiştir. Bu sebeple KFTB serisi numunelerin daha uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kalmasının, partikül boyutlarında göre büyümeye yol açtığı düşünülmektedir.



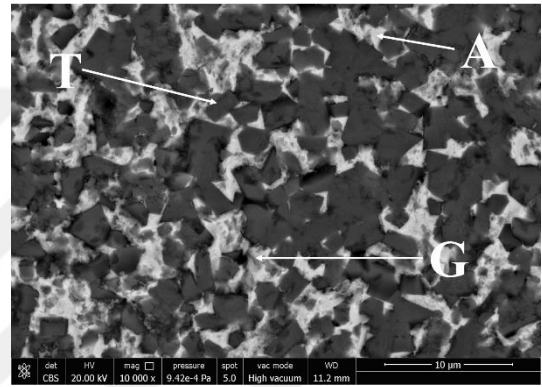
(a)



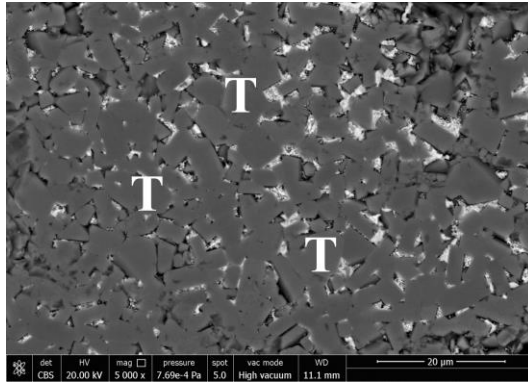
(b)



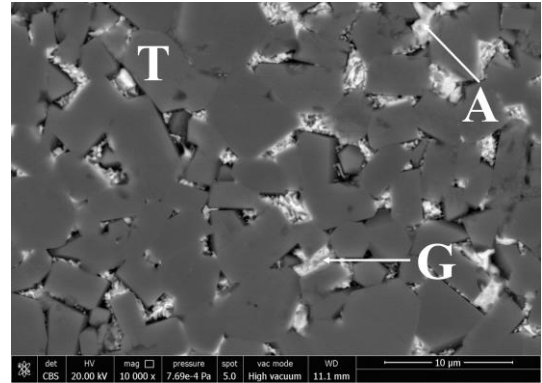
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.44. a) FTB50, 5 kX; (b) KFTB50, 10 kX; (c) KFTB70, 5 kX; (d) KFTB70, 10 kX; (e) KFTB90, 5 kX; (f) KFTB90, 10 kX

Çizelge 4.31. Şekil 4.44’de verilen bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe molar oranları

Molar Oran	A	G
nTi / nFe	10/90	20/80

4.2.3.3. Reaktif sinterleme ile üretilen numuneler

Reaktif sinterleme ile üretilen numunelerde (RFTB serisi) yavaş ısıtma uygulandığı için HYS meydana gelmesi beklenmemiştir. Reaktif sinterleme işlemi sonunda numunelere ait bağıl yoğunluk değerleri Çizelge 4.32’de verilmiştir. Kirkendall etkisi nedeniyle, ürün peletlerin yoğunluk değerinin düşük olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.32. RFTB sersine ait bağıl yoğunluk (ρ) değerleri

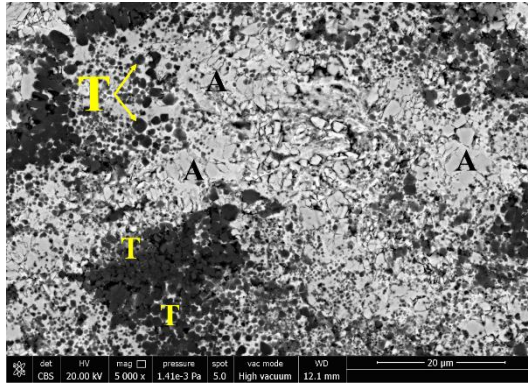
Numune	Ham Pelet Ölçüleri			Ham Pelet Bağıl Yoğunluğu (ρ) (%)	Ürün Ölçüleri			Ürün Bağıl Yoğunluğu (ρ) (%)
	H (mm)	W (mm)	L (mm)		H (mm)	W (mm)	L (mm)	
RFTB30	4,486	6,132	16,121	76,18	3,512	6,176	16,156	0,74
RFTB50	3,7190	6,127	16,121	75,37	3,824	6,301	16,135	0,68
RFTB70	4,039	6,103	16,122	73,47	4,340	6,570	16,128	0,70

RFTB30’a ait SEM görüntüsü incelendiğinde, FTB30’a benzer bir mikroyapı görüntüsü tespit edilmiştir (Şekil 4.45a ve Şekil 4.45b). Bunun sebebi her iki numune de partikül oluşumunda katı hal difüzyonunun etkili olması olarak açıklanabilir. A ile gösterilen açık renkli alanlar molce 1-3/99-97 Ti/Fe oranına sahip Fe’ce zengin matris fazını temsil etmektedir. T ile gösterilen en koyu bölgelerde yapılan EDS analizlerinde 20/80 Ti/B oranı tespit edilmiştir. Bu sebeple T ile gösterilen partiküllerin katı hal difüzyonu ile oluşan TiB_2 partikülleri olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.45).

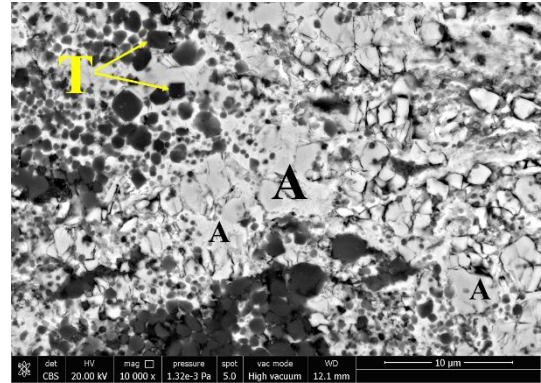
RFTB50’ye ait SEM görüntülerinde T ile gösterilen partiküllerin dağılımının FTB30’a kıyasla çok daha homojen ve daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.45c ve Şekil 4.45d). Bu partiküllerin EDS analizine göre molce Ti/B oranı 15/85’dir. A ile gösterilen açık renkteki bölgeler ise molce 10/90 Ti/Fe oranına sahiptir (Çizelge 4.33). RFTB50 özelinde Şekil 4.45d’de V ile gösterilen gri alanlarda 38/62 Fe/B molar oranı tespit edilmiştir (Çizelge 4.33). Bu durum, RFTB50’de TiB_2 oluşum reaksiyonunun tamamlanmadığını göstermektedir.

RFTB70'e ait XRD deseninde TiB_2 , Fe_2B fazları tespit edilmiştir (Şekil 4.46). Şekil 4.45f'de T ile gösterilen koyu renkteki partiküllerin TiB_2 olduğu düşünülmektedir. Ek olarak bu noktalar üzerinde yapılan EDS analizlerinde RFTB50'deki partiküllere benzer molce Ti/B oranları (18/82) tespit edilmiştir (Çizelge 4.33). V ile gösterilen açık renkli bölgelerde ise 38-44/62-56 Fe/B molar oranı tespit edilmiştir (Çizelge 4.33). RFTB50'de yer yer bulunan V alanlarının RFTB70'de partiküllerin etrafını tamamen sarmış olması, RFTB70'in başlangıç kompozisyonunda yer alan Fe miktarının azalması ve B miktarının artmış olması ile açıklanabilir. Bu bölgelerin Fe_2B içerdiği düşünülmektedir. Fe içerisinde çözünen, TiB_2 oluşum reaksiyonuna girmemiş B miktarının arttığı düşünülmektedir. RFTB70'e ait XRD deseni (Şekil 4.45e ve Şekil 4.45f) Fe+Ti başlangıç karışımı XRD deseni (Şekil 4.46a) ile birlikte verilmiştir. Şekil 4.45a'da yer alan Ti pikleri Şekil 4.46 b'de tespit edilmemiştir. Bu sebeple başlangıç karışımında yer alan Ti'nin Ti + B ekzotermik reaksiyonu ile tamamen harcanmasa da Fe ile yaptığı bileşikler sebebiyle tüketildiği düşünülmektedir. Şekil 4.46b'de verilen RTB70'e ait XRD deseninde tespit edilen Fe_2B ve TiB_2 pikleri bu durumu desteklemektedir. XRD analiz sonuçlarına göre RFTB70'de TiB_2 partikül oluşumunun meydana geldiği ve matrisin Fe_2B 'den oluştuğu söylenebilir.

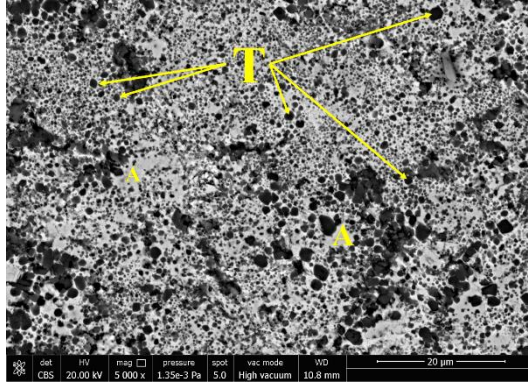
Sonuç olarak, RFTB serisi kendi içerisinde incelendiğinde, TiB_2 oluşumunda harcanmayan B'nin Fe_2B bileşimini meydana getirdiği düşünülmektedir. TiB_2 oluşumunun tamamlanmamış olmasının nedeni, sıcaklığın gerekenden düşük kalmış olması olabilir. Bununla birlikte, ısıtma hızının yavaş olması nedeniyle HYS meydana gelmediği için, ani sıcaklık artışı da olmamıştır. Oluşan TiB_2 partiküllerinin ise Ti ve B arasındaki katı hal reaksiyonu ile veya oluşmuş olabilecek ötektik sıvı fazlar içinde meydana gelmiş olabileceği değerlendirilmiştir.



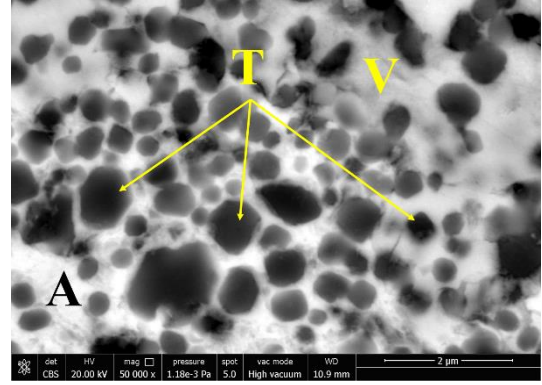
(a)



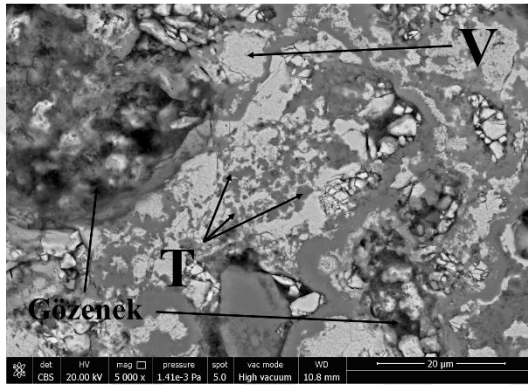
(b)



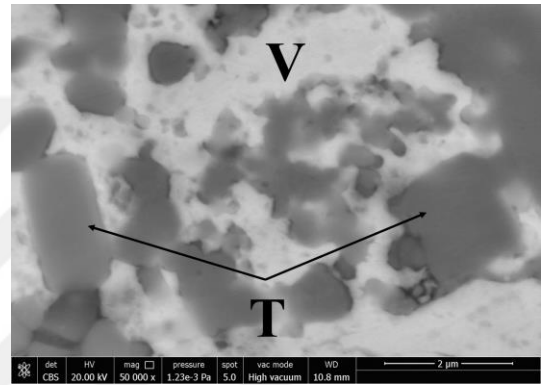
(c)



(d)



(e)

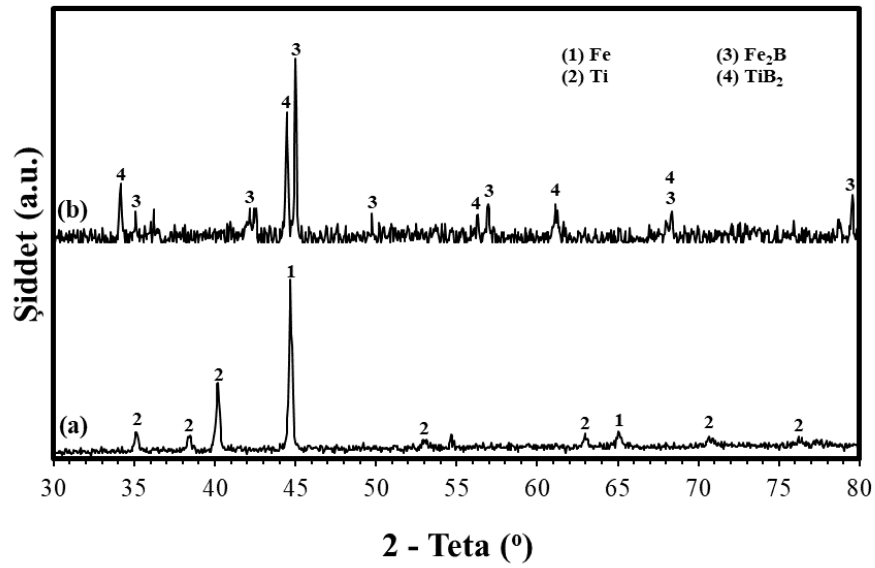


(f)

Şekil 4.45. RFTB serisine ait SEM görüntüleri; a) RFTB30 5kX; b) RFTB30 10kX; c) RFTB50 5kX; d) RFTB50, 50 kX; e) RFTB70 5kX; f) RFTB70 50 kX

Çizelge 4.33. Şekil 4.45’de verilen ateşlenme gerçekleştirilmemiş numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe molar oranları.

Nokta	A	T	V
nTi / nFe	1-10/99-90	-	-
nTi / nB	-	15-20/85-82	-
nFe/nB	-	-	38-44/62-56



Şekil 4.46. Toz karışımı ve RFTB70'e ait XRD desenleri; a) FT(C)50 (başlangıç toz karışımı), b) RFTB70; (1) Fe, (2) Ti, (3) Fe₂B, (4) TiB₂

Skalon (2019), elemental Fe, Ti, B tozlarını kullanarak reaktif sinterleme ile ağırlıkça %0,5-1,5 aralığında Ti içeren in-sitü Fe-TiB₂ kompozitini üretmiştir. 20 °C/dk hızda ısıtılan numuneler 1240 °C'de 30 dakika sinterlenmiştir. Dilatometrik analizlere göre 1172 °C'de Fe ile B arasında ötektik reaksiyon gerçekleştiği önerilmiştir. Ti miktarı arttıkça yapıda oluşan Fe₂B fazının azaldığı raporlanmıştır. XRD analizlerine göre Fe₂B ve TiB₂ varlığı belirlenmiştir. Çalışmada sinterleme ile Fe matris içerisinde TiB₂ partikül oluşumunun, Ti ile Fe₂B ötektik sıvı arasındaki reaksiyonlar sebebiyle yoğunluğu düşürdüğü belirtilmiştir (Skalon 2019). Yoğunluğun düşmesi ile birlikte eğme dayanımının da azaldığı tespit edilmiştir. Isıtma hızındaki farklılıklardan dolayı bu tez çalışmasında RFTB numunelerinde tespit edilen TiB₂ partiküllerinin katı hal difüzyonu ile oluştuğu düşünülmektedir. Ancak Skalon (2019)'un yoğunluk ve 3 nokta eğme dayanımı için sunduğu sonuçlar ile bu tez çalışması kapsamında elde edilen bulguların uyumlu olduğu görülmüştür.

4.2.4. Üç nokta eğme testleri (Reaktif sinterleme numuneleri için)

RFTB serisine ait 3 nokta eğme deney sonuçları Şekil 4.47'de verilmiştir. Kıyaslama yapılması adına bu tez çalışması kapsamında incelenen sistemlerde matris olarak kullanılan Fe (RF), takviye fazı olmaksızın diğer numunelerle aynı prosedürde sinterlenmiştir. Kıyaslama yapılabilmesi adına RFTB serisi 3 nokta eğme grafiğinde RF numunesinin verileri de gösterilmiştir (Şekil 4.47). RF'nin 3 nokta eğme sonuçlarına ilişkin veriler 4.1.6. başlığı altında sunulmuştur. RF'nin maksimum eğme dayanımı (σ_{maks}) 800MPa, uzaması ise (ϵ_{maks}) %50 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.34). 3 nokta eğme grafiğinin sınırları takviye fazına sahip numunelere göre belirlenmiştir. Bu sebeple grafikte RF numunesinin 300 MPa altındaki bölgesi gösterilmiştir.

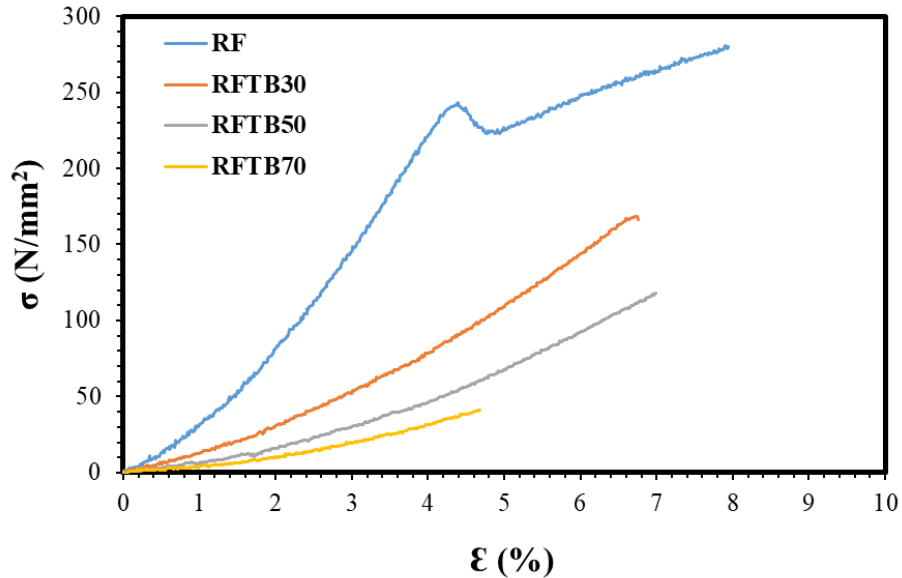
RFTB serisinde de RFTC serisinde olduğu gibi hacimce %30, 50, ve 70 takviye oranında numuneler hazırlanarak hacimce % takviye fazı arttıkça 3 nokta eğme dayanımının

düştüğü tespit edilmiştir. RFTB30 ve 50’de birbirine yakın % birim şekil değişikliği değerleri elde edilirken RFTB70’in % birim şekil değişikliği ve maksimum eğme dayanımı değerinin diğer numunelere kıyasla dramatik bir şekilde düşüş gösterdiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.34). Takviye fazı içeren tüm numuneler gevrek olarak kırılmıştır. 3 nokta eğme grafiğine göre (Şekil 4.47) takviye fazına sahip kompozitlerin RF numunesine kıyasla elastisite modüllerinin daha düşük olduğu söylenebilir. Bu durum, yapıdaki gözeneklilikten kaynaklanmış olabilir.

Çizelge 4.34. RFTB serisi numunelere ait 3 nokta eğme testi değerleri

Numune	σ_{Kopma} (MPa)	ϵ_{Kopma} (%)
RFTB30	166,04	6,80
RFTB50	118,04	7,01
RFTB70	41,09	4,72

Reaktif sinterleme sırasında meydana gelen Kirkendall etkisi sebebiyle takviye fazına sahip numunelerde gözeneklerin oluştuğu görülmüştür. 4.2.2.3 başlığı altında verilen RFTB30,50 ve 70’e ait bağıl yoğunluk değerleri bu değerlendirme ile uyushmaktadır. Mikroyapıda meydana gelen gözeneklerin ve intermetalik fazların 3 nokta eğme dayanımını ve sünekliği düşürdüğü düşünülmektedir.



Şekil 4.47. RF ve RFTB serisi numunelerin 3 nokta eğme gerilme-birim şekil değişimi grafiği

4.2.5. Fe-Ti-B sisteminde reaksiyon mekanizması

Fe-Ti-B sisteminin oda sıcaklığından 1450 °C'ye ısıtılması sırasında oluşması beklenen muhtemel reaksiyonlar 4.2.1.1. Gibbs serbest enerji hesapları başlığı altında verilmiştir.

Fe-Ti-B sistemi içerisinde en düşük erime sıcaklığı FeTi+Ti ötektikğine aittir (1085 °C). Sonra Fe₂B+Fe ötektikği gelmektedir (1177 °C). FTB serisi numunelerin ateşleme sıcaklıklarının (1030-1060 °C) FB serisi numunelerin ateşlenme sıcaklıklarına (1030 °C) çok yakın olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.31). Bu sıcaklıklar yukarıda bahsedilen ötektik sıcaklıklarının altındadır. Bu sebeple ekzotermik reaksiyonların Fe-B arasındaki katı hal reaksiyonu ile başladığı düşünülmüştür. Bununla birlikte, Ti-B arasındaki reaksiyonda ateşlemenin 1059 °C'de meydana geldiği görülmüştür. Bu sıcaklık da FTB sistemindeki ateşleme sıcaklıklarına yakındır. Bu nedenle, diğer bir ihtimal de FTB sisteminde ateşlemelerin Ti-B arasındaki katı hal reaksiyonu ile başladığıdır. Fe-Ti sisteminde ateşleme 1200 °C civarında meydana geldiği için, FTB sistemindeki ateşlemede rol oynamadığı anlaşılmıştır.

B'un 1000 °C'de γ -Fe içerisindeki difüzyon hızı Ti'nin Fe içinde difüzyonuna kıyasla yaklaşık 10⁵ kat daha fazladır (Çizelge 4.35). Bu sebeple öncelikle B, Fe içerisine yayınmış ve Fe ile B reaksiyonu sonucunda ateşleme meydana gelmiş olabilir.

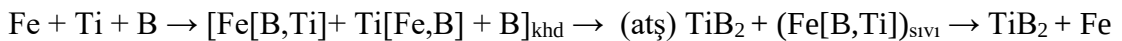
Fe-B sisteminde reaksiyon yolu aşağıdaki şekilde önerilmektedir.



Bu reaksiyon yoluna göre ateşleme 1030-1040 °C civarında meydana geldiği için, 1177 °C'de meydana gelen ötektik dönüşüm (Fe₂B+Fe)_(sıvı) ile sıvı oluşumu, reaksiyon yoluna dahil edilmemiştir.

FTB sisteminde, yukarıda bahsedildiği gibi Fe ile B arasındaki reaksiyon sonucu ateşleme meydana gelmiş olabilir. Bununla birlikte, B'nin Fe içindeki difüzyonu sonrasında B ve Ti arasındaki reaksiyon da ateşlemeyi sağlamış olabilir. Fe-B arasındaki veya Ti-B arasındaki reaksiyon sonucunda sıcaklıktaki ani artışın, katı haldeki Fe'nin de erimesini sağladığı ve bu eriyikteki Ti+B reaksiyonu ile TiB₂ oluşumunun tamamlandığı düşünülmektedir. Bu reaksiyon yolu, Fe-TiC oluşumunda Fan (1999a) tarafından önerilen mekanizmaya benzerdir.

Fe-Ti-B sistemi için önerilen reaksiyon yolu aşağıda verilmiştir.



Literatürde, Fe-Ti-B sistemi için farklı reaksiyon yolu önerilmiştir. Lepakova'nın çalışmasında (2000) Fe + Fe₂B eriyiğinin katı Ti ve Fe partiküllerinin etrafını sararak FeTi+Ti ötektikğinin meydana gelmesi için kütle transferini hızlandırdığı önerilmiştir (Lepakova 2000). Bu eriyiklerin içerisinde çözünmüş Ti ve B miktarları doygunluğa ulaştığında TiB₂'ün oluşması termodinamik açıdan mümkün hale gelmektedir (Li 2009). Bahsedilen ötektik sıvıların oluşum sıcaklıkları, bu çalışmada belirlenen ateşleme sıcaklıklarının üzerindedir. Bu nedenle bu ötektik sıvıların, FTB sisteminde ateşlemeyi

başlattığı düşünülmemektedir. Bununa birlikte, bu eriyikler, önerilen Fe-B veya Ti-B reaksiyonu sonucunda meydana gelen ateşleme sonrası oluşmuş oluşabilir. Böylelikle Ti ve B arasında ekzotermik reaksiyon meydana gelebilemektedir.

Literatürde, FTB sisteminde oluşan ürünlerde Fe ve TiB₂'nin yanısıra, Fe₂Ti ve Fe₂B yan fazlarının bulunduğu farklı araştırmacılar tarafından raporlanmış olmasına karşın (Anal 2006; Li 2009; Zhang vd. 2007; Degnan 2002) bu çalışma kapsamında HYS ile üretilen ve numunelerde matris fazı Fe olarak belirlenmiştir. Yan fazların meydana gelmesinin literatürde TiB₂ oluşumunda harcanmayan Ti ve B atomlarından kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Gai 2014). Bu çalışmada reaktif sinterleme ile üretilmiş olan parçalarda bu durumla karşılaşılmıştır.

Çizelge 4.35. Fe-Ti-B sistemindeki elementlerin katı hal difüzyon katsayıları (D)

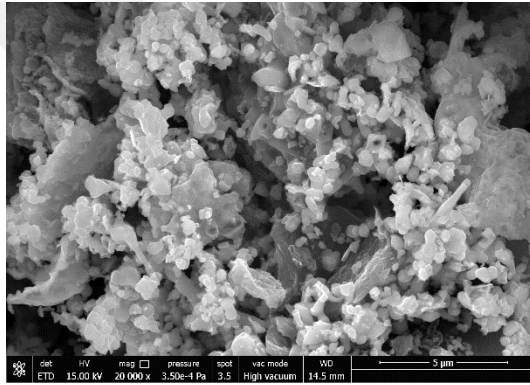
Difuze Olan Element	Difuze Olunan Element	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (K)	D (m ² /s)	Kaynak
Ti	α-Fe	827	1100	2.45 x 10 ⁻¹⁵	(Klugkist ve Herzig 1995)
Ti	α-Fe	901	1174	1.96 x 10 ⁻¹⁴	(Klugkist ve Herzig 1995)
Ti	γ-Fe	1000	1273	1 x 10 ⁻¹⁵	(Gomez ve Medina 2011)
Ti	γ-Fe	1100	1373	6 x 10 ⁻¹⁴	(Gomez ve Medina 2011)
Ti	γ-Fe	1200	1473	8 x 10 ⁻¹³	(Gomez ve Medina 2011)
Fe	Ti	903	1176	7.28 x 10 ⁻¹³	(Nakajima 1996)
Fe	Ti	1000	1270	5.38 x10 ⁻¹²	(Nakajima 1996)
Fe	Ti	1071	1344	4.83 x 10 ⁻¹²	(Nakajima 1996)
Fe	α-Fe	900	1173	1.8 x 10 ⁻¹⁵	(Brandes ve Brook 1999)
Fe	γ-Fe	900	1173	1.1 x 10 ⁻¹⁷	(Brandes ve Brook 1999)
Fe	γ-Fe	1100	1373	7.8 x 10 ⁻¹⁶	(Brandes ve Brook 1999)
B	γ -Fe	950	1223	2.4 x 10 ⁻¹²	(Brandes ve Brook 1999)
B	γ -Fe	1000	1273	1.7 x 10 ⁻¹⁰	(Brandes ve Brook 1999)

4.2.6. TiB₂ partikül boyutları

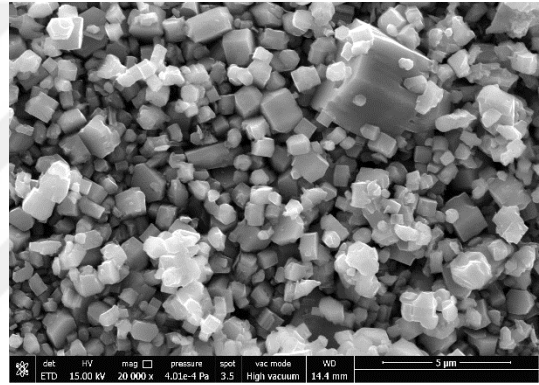
Fe-Ti-B sistemi kapsamında elde edilen ürünlerin partikül boyutlarını incelemek üzere HYS gerçekleştirilen, hacimce %30, 50, 70 ve 90 TiB₂ içeren FTB ve KFTB serisi numunelerin partikül boyutu ölçümü gerçekleştirilmiştir. RFTB serisi numunelerde HYS gerçekleştirmediği için bu başlık altında değinilmemiştir. Ölçümler SEM görüntüleri üzerinden SEM cihazına entegre ölçüm aracı ile gerçekleştirilmiştir.

6M HCl + su çözeltisinde çözdürülen numunelere (FTB30-50-70-90) ait SEM görüntüleri Şekil 4.48'de verilmiştir. Artan % TiB₂ oranı ile birlikte partikül boyutlarının büyüdüğü görülmüştür. TiB₂ partikülleri köşeli dikdörtgen/altıgen benzeri şekillerde oluşmuştur. Bu sebeple en uzun köşegen üzerinden partikül boyutları tayin edilmiştir.

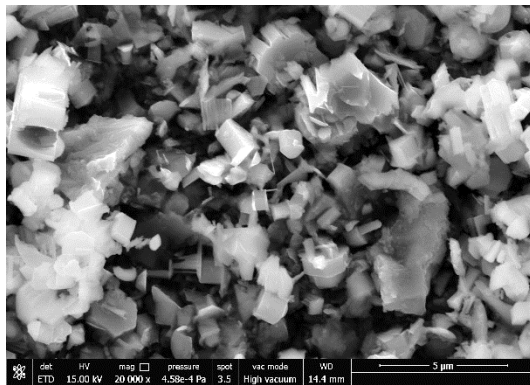
Partikül boyutu ölçümü gerçekleştirilen HYS gerçekleştirilmiş olan numuneler arasında en küçük partikül boyutu ortalaması hacimce %30 TiB₂ içeren numunelere aittir. Bu durum ölçüm yapılan iki seri için de (FTB ve KFTB) geçerlidir. Başlangıç Ti ve B miktarı arttıkça iki seride de TiB₂ partikül boyutlarının ortalaması artmaktadır (Çizelge 3.36). Bu durum, artan Ti ve B miktarı ile bileşimlerin adyabatik sıcaklığın artmasından kaynaklanmaktadır. Ek olarak yüksek oranda Fe içeren kompozitlerde bulunan görece yüksek orandaki matris fazı sebebiyle Ti ve B için gereken difüzyon mesafesinin arttığı, bu sebeple de partikül boyutu ortalamasının düşük olduğu düşünülmektedir.



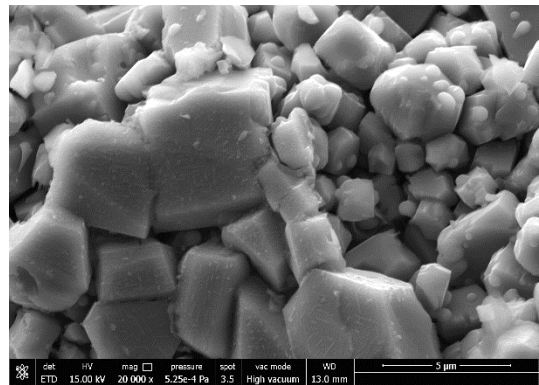
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.48. FTB serisindeki bazı numunelerden çözdürülerek ekstrakt edilen TiB₂ partiküllerinin SEM görüntüleri; a) FTB30, 20 kX; b) FTB50, 20 kX; c) FTB70, 20kX; d) FTB90, 20kX

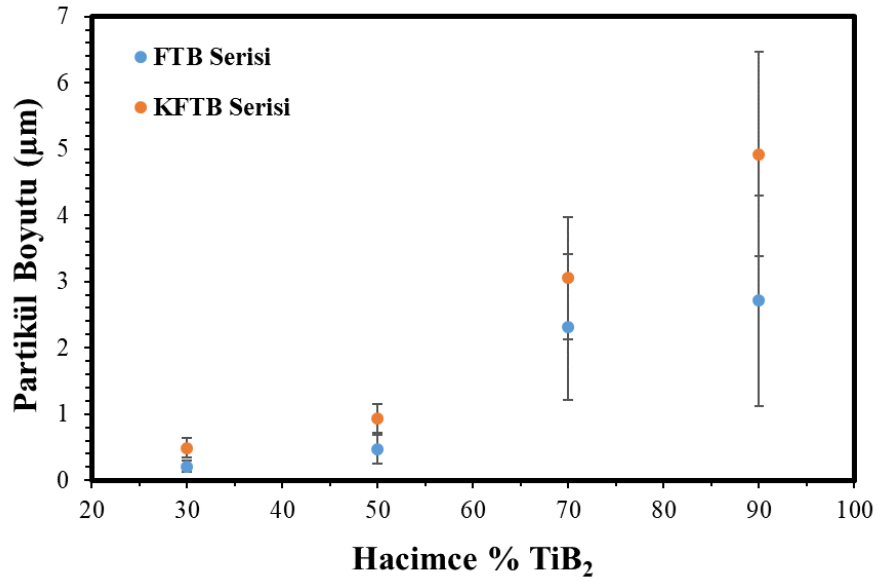
Çizelge 4.36. FTB ve KFTB serilerine ait partikül boyutları

TiB ₂ Oranı (hac. %)	Partikül Boyutu (µm)	Std. Sapma	Partikül Boyutu (µm)	Std. Sapma
	VİF Isıtma		TIG Isıtma	
30	0,21	0,09	0,49	0,15
50	0,47	0,22	0,94	0,22
70	2,32	1,1	3,05	0,92
90	3,37	2,4	4,34	1,84

Tane büyümesi hakkındaki açıklamalara 4.1.6. TiC partikül boyutları başlığı altında yer verilmiştir. Hacimce %70 ve 90 TiB₂ içeren kompozitlerde tane boyutları görece geniş bir aralıkta tespit edilmiştir. Bu kompozitlerde Ostwald olgunlaşmasının meydana geldiği düşünülmektedir.

FTB ve KFTB serilerinin partikül boyutu ortalamalarının kıyaslaması Şekil 4.49'da verilmiştir. İncelenen tüm hacimce takviye oranlarında KFTB serisi kompozitlerin partikül boyutu ortalamaları FTB serisi numunelerinkinden fazladır (Şekil 4.49). TIG ile ısıtma sırasında reaksiyon gözle takip edilmiştir. Bu sebeple reaksiyonun olduğundan emin olmak için ısıtma numune 10 saniye boyunca sürdürülmüştür. VİF ile ısıtma da ise dahili pirometre üzerinden sıcaklık takibi yapılabildiği için reaksiyon olur olmaz tespit edilmiş ve ısıtma kapatılmıştır. Bu sebeple uygulanan en yüksek sıcaklığın ve sürenin KFTB numunelerinde daha yüksek olmasından dolayı TiB₂ tane büyümesini meydana geldiği düşünülmektedir.

İki seri de de en yüksek artışın %50 TiB₂ oranından %70 TiB₂ takviye oranına geçişte meydana geldiği tespit edilmiştir. Fe-Ti-B sistemindeki adyabatik sıcaklıklar ve FTB serisine ait yanma sıcaklıkları incelendiğinde. Görece en yüksek adyabatik sıcaklık ve yanma sıcaklığı artışının bu iki oran (Hacimce %50 TiB₂ %70 TiB₂) arasında olduğu görülmektedir (Şekil 3.30 ve Şekil 4.31). Partikül boyutu artışı ile adyabatik sıcaklıklar ve yanma sıcaklıkları ilişkilendirilebilir.



Şekil. 4.49. KFTB ve FTB serilerinde Hacimce % TiB₂ oranlarına göre TiB₂ partikül boyut değişimi

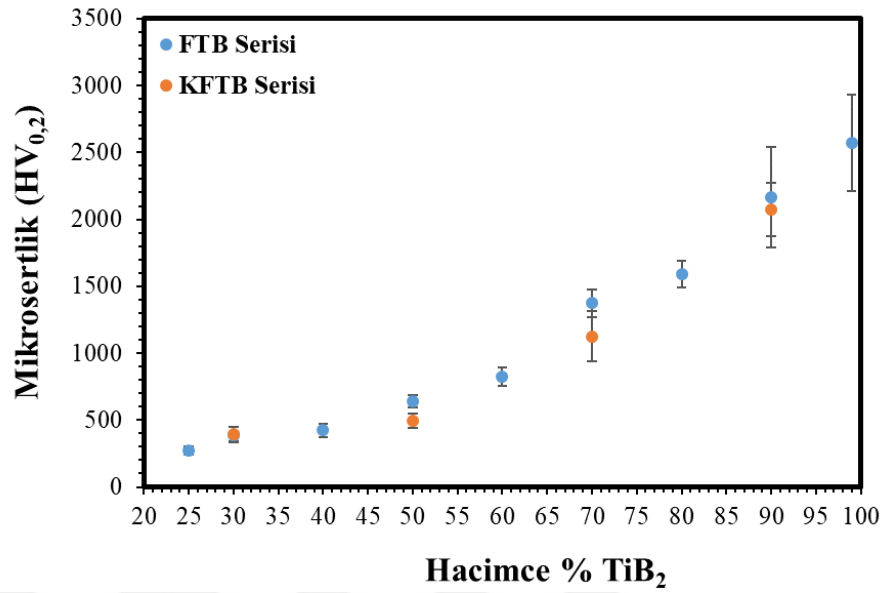
Wang (2006b), elemental Fe, Ti, B tozlarından KİYYIS destekli döküm ile ağırlıkça %90, 70, 50 ve 30 TiB₂ içeren Fe-TiB₂ kompozitleri üretmiştir. Bu oranlar FTB serisinde hacimce %60-90 TiB₂ içeren numunelere karşılık gelmektedir. Hazırlanan ham peletler eriyik Fe-10,5Cr alaşımı ile karıştırılmış ve dökülmüştür. Çalışmanın bulgularına göre TiB₂ partikülleri matris içerisinde homojen dağılmıştır. Partiküllerin dikdörtgen ve altıgen şekilli olduğu raporlanmıştır. % TiB₂ oranı arttıkça partikül boyutlarının büyüdüğü tespit edilmiştir. Ölçülen partikül boyutu ortalamaları 1,5-3µm arasında değişmektedir (Wang 2006b). Wang (2006b) tarafından sunulan sonuçlarla bu tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular uyumludur. Tez çalışması kapsamında daha geniş bir aralıktaki (Hacimce %30-90) takviye fazına göre partikül boyutu ölçümleri yapılmıştır.

4.2.7. Mikrosertlik ölçümleri

Tez çalışması kapsamında FTB ve KFTB serilerinde HYS gerçekleşen numunelerin mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Mikrosertlik değerleri Şekil 4.50’de sunulmaktadır. Her iki seride de TiB₂ oranı arttıkça sertlik artmaktadır. Artan TiB₂ oranı ile, mikrosertlik değerlerinin artması beklenen bir sonuçtur. Çünkü Fe matrise kıyasla çok daha yüksek sertliğe sahip olan TiB₂ partiküllerinin miktarındaki artış, kompozitin de sertliğinin artmasını sağlamaktadır.

Hacimce %30 TiB₂ oranına sahip FTB ve KFTB numunelerinin mikrosertlik değerlerinin birbirine yakın olduğu, seriler kıyaslandığında ise (FTB/KFTB50, FTB/KFTB70, FTB/KFTB90) FTB serisinin daha yüksek mikrosertlik değerleri sergilediği görülmüştür. FTB ve KFTB serisi numunelere ait partikül boyutu ortalamaları 4.2.4. TiB₂ partikül boyutu başlığı altında verilmiştir. %50, 70 ve 90 TiB₂ içeren numuneler arasında FTB serisi numunelerin daha ince partiküllere sahip olduğu tespit

edilmiştir. Bu sebeple FTB serisinin mikrosertlik değerlerinin daha yüksek elde edildiği düşünülmektedir.



Şekil 4.50. FTB ve KFTB serilerine ait mikrosertlik değerleri

Çizelge 4.37. FTB ve KFTB serilerine ait mikrosertlik değerleri

Numune	Mikrosertlik HV _{0,2}	Std. Sapma
FTB25	270,07	29,82
FTB30	390,27	57,33
FTB40	424,37	48,70
FTB50	640,04	49,53
FTB60	825,21	66,53414
FTB70	1373,14	101,1925
FTB80	1590,00	98,71508
FTB90	2166,14	375,1921
FTB99	2570,46	361,4092
KFTB30	394,9	50,75618
KFTB50	493,9	54,30709

Çizelge 4.37'nin devamı

KFTB70	1123,571	187,7834
KFTB90	2072,329	196,6631

4.3. Fe-Ti-B-C Sistemi

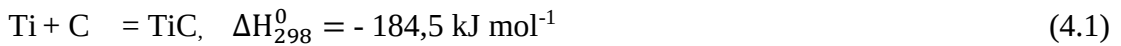
Literatürde elemental Fe, Ti, B, C, tozları kullanılarak HYS ile Fe matrisli in-situ TiC-2TiB₂ takviyeli kompozitlerin üretimine ilişkin sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında Fe-Ti-B-C (FTBC) sisteminin HYS sırasında ateşleme ve yanma sıcaklıkları, başlangıç kompozisyonu ile partikül oluşumu arasındaki ilişki ve farklı ısıtma hızlarının/yöntemlerinin ekzotermik reaksiyonlar, mikroyapı ve mikrosertlik üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yavaş ısıtma prosedürü tel rezistans fırın (reaktif sinterleme), hızlı ısıtma prosedürü ise indüksiyon fırın ve TIG kaynağı ile gerçekleştirilmiştir. Reaktif sinterleme gerçekleştirilen numunelerin 3 nokta eğme dayanımları ayrıca ölçülmüş, kendi içerisinde kıyaslanmıştır. Deney numuneleri hacimce %15-100 aralığında TiC-2TiB₂ içeren kompozitler arasından seçilmiştir. Deney sonuçlarının yorumlanmasında, deneyler öncesinde hesaplanan adyabatik sıcaklıklar ve Gibbs serbest enerji değerleri kullanılmıştır. FTBC serisinin mikroyapı incelemesinde FTB ve FTC serileri için üretilmiş olan Fe-Ti ve Fe-B başlangıç karışımına sahip numunelerden faydalanılmıştır.

4.3.1. Termodinamik hesaplamalar

Termodinamik hesaplamalar kapsamında Gibbs serbest enerji değerleri ve adyabatik sıcaklıklar hesaplanmıştır.

4.3.1.1. Gibbs serbest enerji hesaplamaları

Fe-Ti-B-C sisteminin numunelerinde in-situ takviye partiküllerinin TiC ve TiB₂ olması beklenmiştir. TiC ve TiB₂'nin oluşum entalpileri ve reaksiyonları Reaksiyon/eşitlik (4.1) ve (4.13)'de verilmiştir.



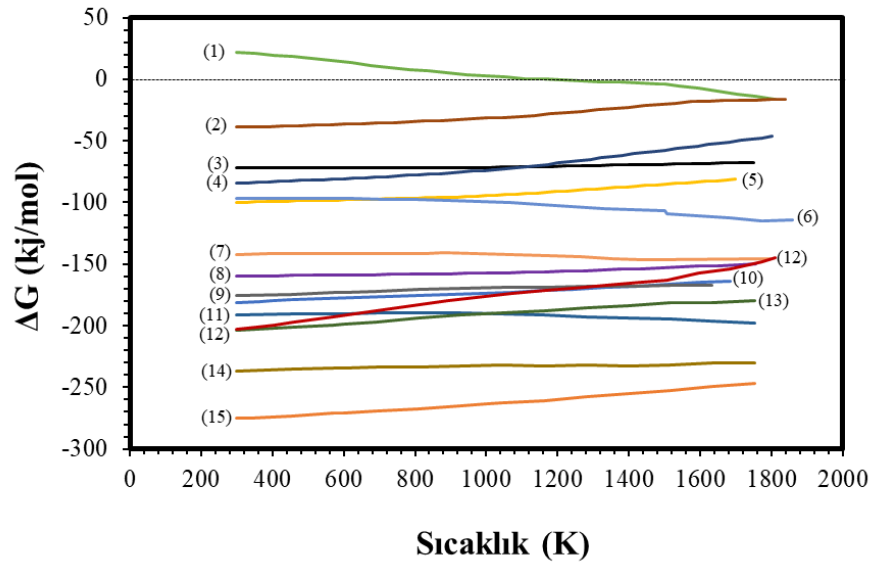
Fe-Ti-B-C sisteminde oluşması muhtemel reaksiyonlar Çizelge 4.38'de verilmiştir. Verilen tüm reaksiyonlara ait Gibbs serbest enerji değeri 1200 °C üzerinde negatiftir (Şekil 4.51). Ancak TiC ve TiB₂ oluşumunun tamamlanmadığı durumlarda ürünlerde bu bileşiklerin bulunması beklenmektedir. TiC ve TiB₂'nin nihai ürün olarak yer adlıği reaksiyonlar en düşük Gibbs serbest enerji değerlerine sahip olanlardır. Bu sebeple bu iki bileşiğin reaksiyon ürünü olarak elde edilmesi beklenmiştir.

Çizelge 4.38. Fe-Ti-B-C sisteminde gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar

Reaksiyon	Reaksiyon Kodu
$3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$	(1)
$\text{Fe} + \text{Ti} = \text{FeTi}$	(2)

Çizelge 4.38'in devamı

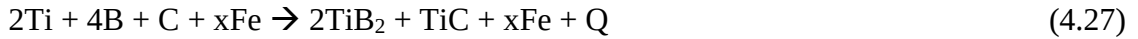
$2\text{Fe} + \text{Ti} = \text{Fe}_2\text{Ti}$	(3)
$\text{Fe} + \text{B} = \text{FeB}$	(4)
$2\text{Fe} + \text{B} = \text{Fe}_2\text{B}$	(5)
$\text{Fe}_2\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC} + 2\text{Fe}$	(6)
$\text{FeTi} + \text{C} = \text{TiC} + \text{Fe}$	(7)
$\text{Ti} + \text{B} = \text{TiB}$	(8)
$\text{Fe}_2\text{B} + \text{Ti} + \text{B} = 2\text{Fe} + \text{TiB}_2$	(9)
$\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$	(10)
$\text{Fe}_2\text{Ti} + 2\text{B} = \text{TiB}_2 + 2\text{Fe}$	(11)
$\text{Fe}_3\text{C} + \text{Ti} = \text{TiC} + 3\text{Fe}$	(12)
$\text{FeB} + \text{Ti} + \text{B} = \text{Fe} + \text{TiB}_2$	(13)
$\text{FeTi} + 2\text{B} = \text{TiB}_2 + \text{Fe}$	(14)
$\text{Ti} + 2\text{B} = \text{TiB}_2$	(15)



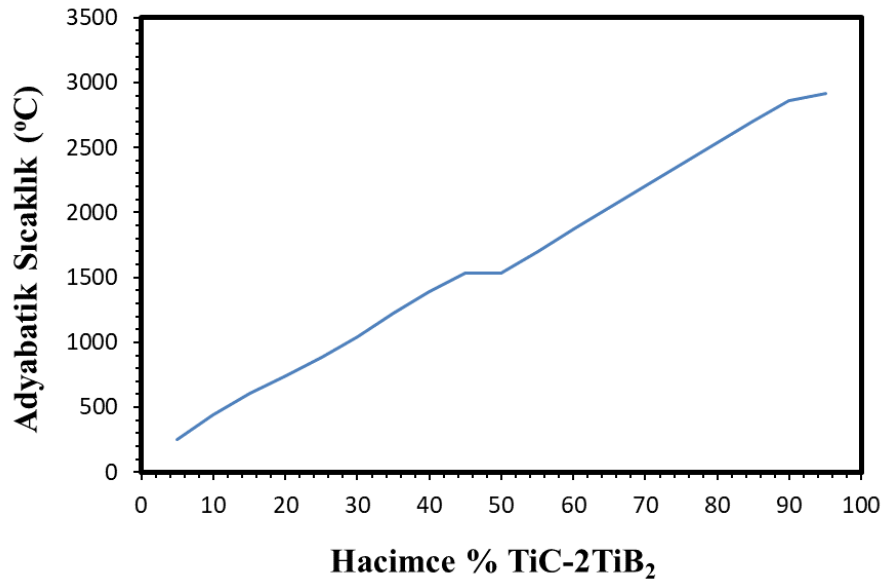
Şekil 4.51. Çizelge 4.37’de verilen reaksiyonların Gibbs serbest enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi

4.3.1.2. Adyabatik sıcaklıklar

Fe-Ti-B-C sisteminde TiB_2 , TiC ve Fe oluşması muhtemel fazlardır. Adyabatik sıcaklıklar Reaksiyon/Eşitlik (4.27)’ye göre hesaplanmıştır. Reaksiyon (4.27)’in tercih edilme sebebi Fe + B_4C reaksiyonu ile aynı sitokiyometride olmasıdır. Literatürde elemental Fe + Ti + B + C tozlarından HYS ile üretim yapılan çalışmaların sayısının az olması sebebiyle teorik bilgi temini ve kıyaslama amacıyla bu başlangıç kompozisyonu seçilmiştir. Fe + B_4C ve Fe + Ti + B + C sistemlerinin kıyaslamaları sonraki çalışmaların konusunu oluşturmaktadır.



Fe’nin erime sıcaklığı ~ 1538 °C olduğu için hacimce %45-50 TiC- TiB_2 aralığında elde edilen adyabatik sıcaklık değerleri (1535 °C) reaksiyon ısısının Fe’nin faz dönüşümü (erime) için harcanması sebebiyle sabit kalmaktadır (Şekil 4.52).



Şekil 4.52. FTBC serisine ait adyabatik sıcaklık değerleri

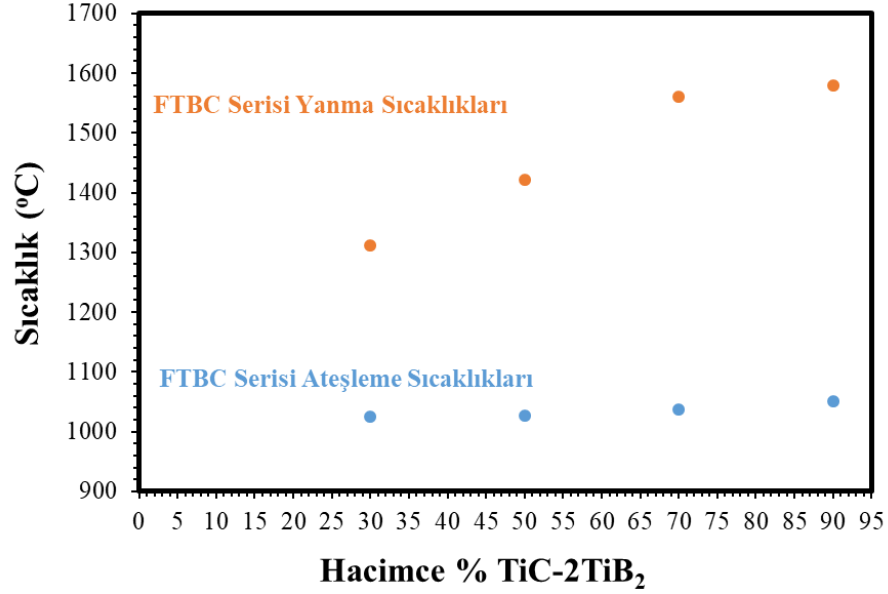
4.3.2. Ateşleme ve yanma sentezi sıcaklıkları

FTBC serisi içerisinde ateşlemeler hacimce %30 TiC-2TiB₂ oranından itibaren ölçümlenmiştir. Bu seri için hesaplanan adyabatik sıcaklık değerleri ve ölçümlenen ateşlenme sıcaklıkları toplamının hacimce %30 TiC-TiB₂ oranından itibaren meydana gelecek ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi için gereken Merzhanov kriterinin karşılandığı tespit edilmiştir. ($T_{Ad} > 1800K$ (1526,85 °C)).

Çizelge 4.39. FTBC serisinin ateşleme, yanma ve adyabatik sıcaklıkları

Numune	Ateşleme Sıcaklığı (°C)	Yanma Sıcaklığı (°C)	Adyabatik Sıcaklık (°C)
FTBC25	Ateşleme Yok	-	881,50
FTBC30	1025	1311	1041,40
FTBC50	1026	1421	1535,80
FTBC70	1037	1561	2206,40
FTBC90	1050	1579	2862,30
TBC	1085	1771	2919,8

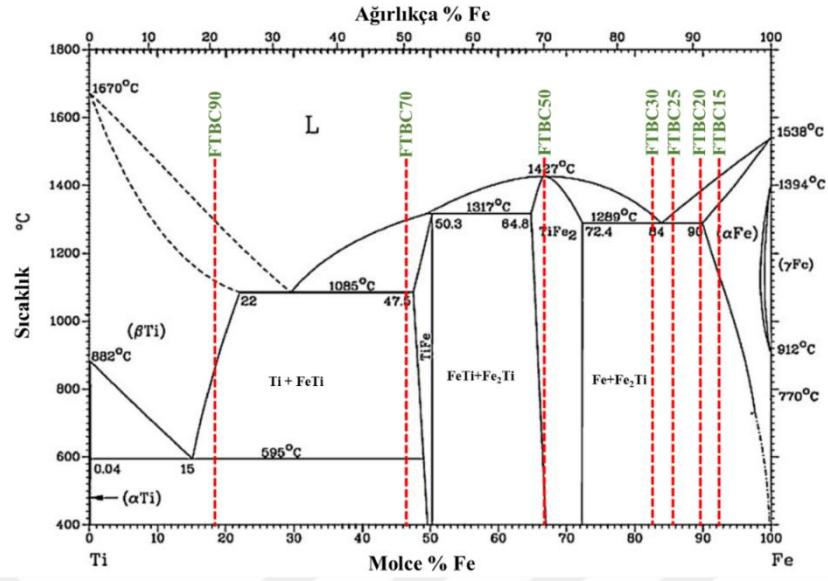
Hacimce % TiC-2TiB₂ miktarı arttıkça ateşleme sıcaklıkları değişmezken yanma sıcaklıklarının yükseldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.53). Bu durumun, başlangıç Ti, B ve C miktarları arttıkça adyabatik sıcaklıkların yükselmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



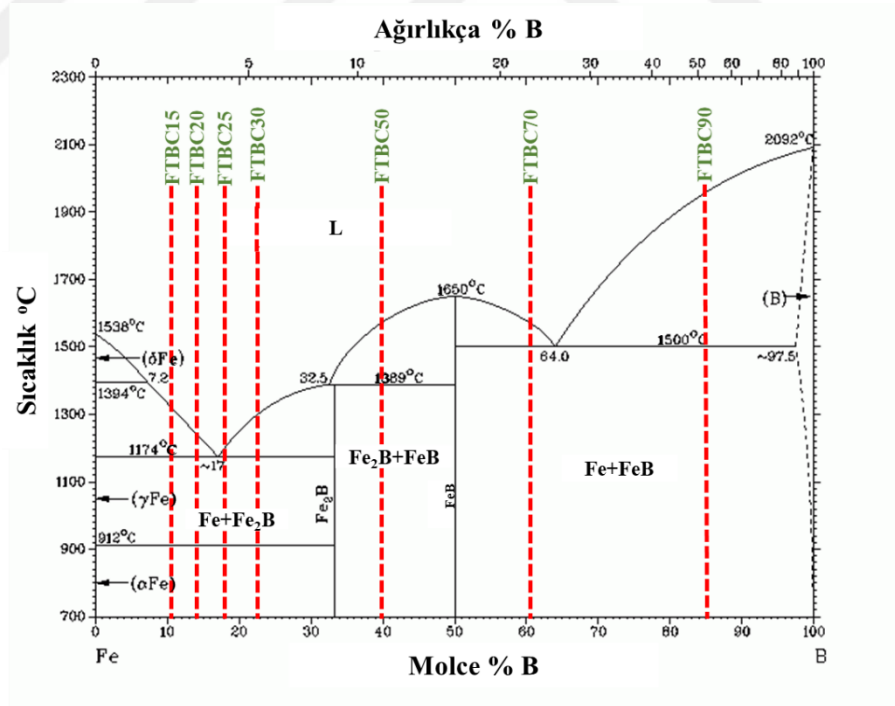
Şekil 4.53. FTBC serisine ait ateşleme ve yanma sıcaklıkları

4.3.3. Mikroyapı incelemeleri

Fe-Ti ve Fe-B faz diyagramları sırasıyla Şekil 4.54 ve 4.55'te verilmiştir. FTBC serisi numunelerin içerdikleri molce % Ti/(Fe+Ti) ve B/(Fe+B) oranlarına göre bu diyagramlar üzerinde kesikli çizgiler ile gösterimi yapılmıştır. TiC ve TiB₂ partiküllerinin oluşmadığı durumlarda harcanmayan Ti, B C sebebiyle mikroyapıda Fe₂B, Fe₂Ti, FeB ve FeTi fazlarının bulunması beklenmiştir.



Şekil 4.54. Fe-Ti faz diyagramında ateşlenmeyen FTBC serisi numunelerin gösterimi (Zhou 2010)



Şekil 4.55. Fe-B faz diyagramında FTBC serisi numunelerin gösterimi (Do 2015)

4.3.3.1. İndüksiyon fırınında ateşleme ile üretilen parçaların mikroyapısı

Fe-Ti-B-C sisteminde meydana gelmesi beklenen reaksiyon 4.3.1.2. başlığı altında verilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen FTBC serisi numuneler içerisinde hacimce %30 TiC-2TiB₂ ve üzerinde takviye oranı içerenlerde ateşleme meydana gelmiştir. Ateşleme gerçekleşmeyen numunelere ait mikroyapı incelemeleri ise ayrı başlık altında verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla hacimce %100 TiC-2TiB₂ içeren bir numune de üretilmiştir.

i. Fe-Ti-B-C sisteminde ateşleme gerçekleşmeyen numunelerin mikroyapı incelemeleri

Fe-Ti-B-C sisteminde meydana gelmesi muhtemel reaksiyonlar 4.3.1.2. başlığı altında verilmiştir. Hacimce %15, 20 , 25 TiB₂-TiC içeren numunelerde ateşleme meydana gelmemiştir (Çizelge 4.40). Bu numuneler ateşleme gerçekleşmediği durumda meydana gelen reaksiyonları anlamak için incelenmiştir.

Çizelge 4.40. FTBC, FT(BC) ve FB(FTBC) serilerinde ateşleme olmayan numuneler

Numune	Hac. % TiB ₂ -TiC	Ateşleme	Ağ. % TiB ₂ -TiC	Mol. % Ti	Mol. % B	Mol. % C	T _{Ad}
FTBC15	15	Yok	9,41	8,05	10,45	2,83	604,10
FTBC20	20	Yok	12,83	11,03	14,19	3,97	740,60
FTBC25	25	Yok	16,41	14,19	18,06	5,22	881,50

Numunelerde ateşleme gerçekleşmediği için 1450 °C'ye kadar ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu sıcaklık Fe-Ti-B-C sistemindeki reaktanların erime sıcaklıklarının altındadır ancak, FeTi+Ti, Fe₂Ti+Fe, Fe₂B+Fe, Fe+Fe₃C ötektik sıvılarının oluşması muhtemeldir (Çizelge 4.41).

Çizelge 4.41. Fe-Ti-B-C sistemindeki reaktan ve ürünlerin erime sıcaklıkları (Merzhanov 2017)

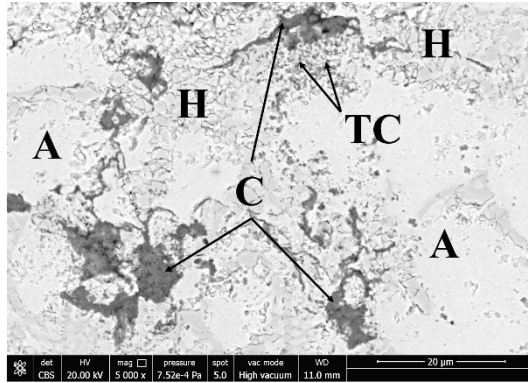
Fazlar	Erime Sıcaklığı (°C)
Fe	1538
Fe-Fe ₂ B	1177 (Molce % 17 B'da Ötetik)
Fe-FeB	1497 (Molce % 64 B'da Ötetik)
Fe-C	1153 (Ağ. % 4.3 C'da Ötetik)
Ti	1668

Çizelge 4.41'in devamı

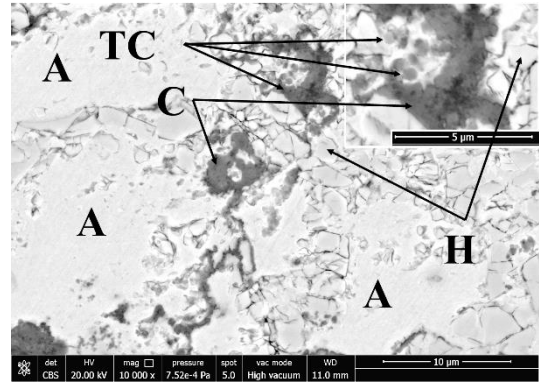
B	2076
Fe-Fe ₂ Ti	1290 (Molce %16 Ti'de Ötektik)
Ti-FeTi	1087 (Molce %71 Ti'de Ötektik)
TiB ₂	3230
TiC	3100
Fe-TiB ₂	1650

Isıtma sırasında meydana gelmesi mümkün bu ötektik sıvılarının kütle transferini hızlandırarak reaksiyon ürünü partiküllerin oluşumu sağlayabileceği düşünülmüştür

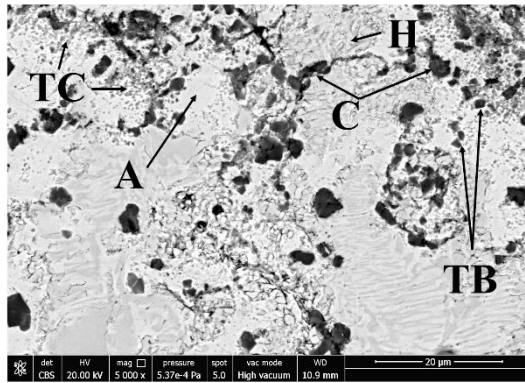
FTBC serisine ait Şekil 4.56'da verilen SEM görüntülerinde TC ve TB ile gösterilen partiküllerin bu yolla oluşmuş olması muhtemel olarak değerlendirilmektedir. SEM-GSE modunda TB ile gösterilen daha koyu renkteki köşeli partiküllerin TiB₂, daha açık renkteki küresel formdaki partiküllerin ise TiC olduğu düşünülmektedir. TB noktaları üzerinde yapılan EDS analizlerinde molce 21/78 T/B oranı ölçülmüştür (Çizelge 4.42). Bu değer, partiküllerin TiB₂ olduğuna yönelik değerlendirmeyi desteklemektedir.



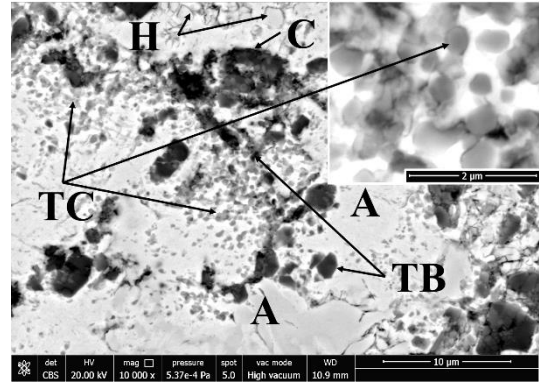
(a)



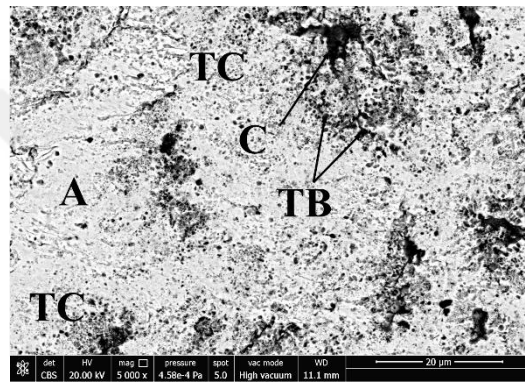
(b)



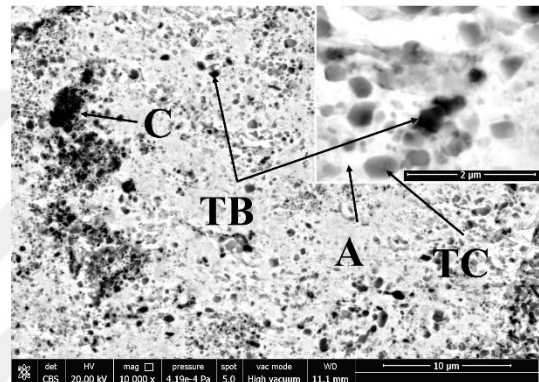
(c)



(d)



(e)



(f)

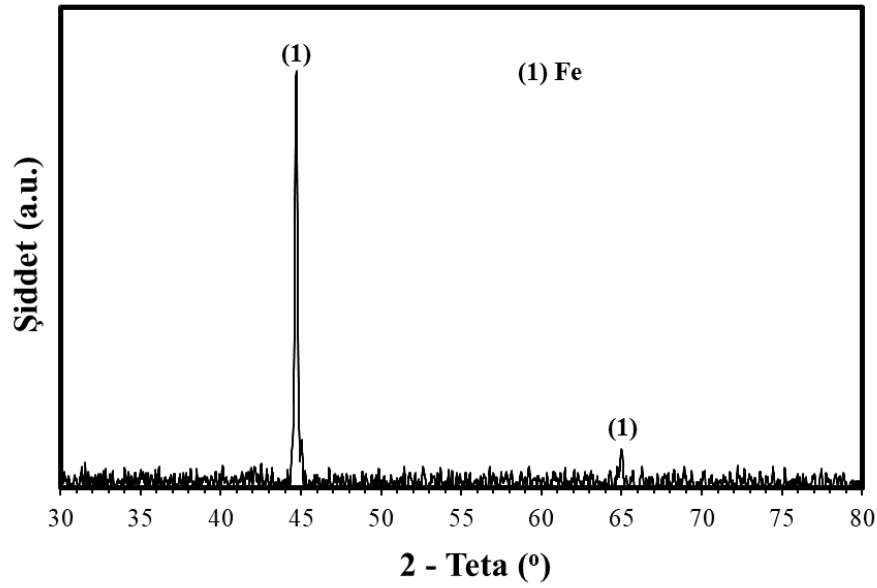
Şekil 4.56. FTBC serisine ait SEM görüntüleri; (a) FTBC15 5kX; (b) FTBC15 10kX; (c) FTBC20 5kX; (d) FTBC20 10kX; (e) FTBC25 5kX; (f) FTBC25 10kX

Çizelge 4.42. Şekil 4.56’da verilen ateşlenme gerçekleşmemiş numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe ve Ti/B molar oranları.

Molar Oran	A	C	H	TB
nTi / nFe	0-5/100-95	-	36/64	-
nTi/nB	-	53/47	-	21/78

FTBC15-20-25’de ateşleme meydana gelmediği için bir kısım Ti, B ve C partiküllerinin TiB_2 ve TiC oluşumunda harcanmadan yapı içerisinde kalmış/çözünmüş olabileceği değerlendirilmektedir. Şekil 4.56’da C ile gösterilen koyu renkteki dağılmamış bölgelerin EDS analizinde molce 53/47 Ti/B oranına sahiptir. Bu oran TiB sitokiyometrisine yakındır ancak FTBC15’e ait XRD deseninde sadece Fe piki tespit edilmiştir (Şekil 4.57). EDS’nin yarı kantitatif bir analiz yöntemi olduğu da göz önünde

bulundurularak C ile gösterilen noktaların Ti'ce zengin partiküller olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.57. FTBC15'ye ait XRD deseni; (1) Fe

TiB₂ ve TiC oluşumunda tamamen harcanmayan Ti'nin Fe ile bileşik yaptığı da düşünülmektedir. Şekil 4.56a ve 4.56b'de H ile gösterilen bölgelerin EDS analizlerinde molce 36/64 Ti/Fe oranı tespit edilmiştir. Bu da bölgesel olarak reaksiyonla harcanmayan bir kısım Ti'nin Fe₂Ti oluşumunda yer aldığı düşüncesini ön plana çıkarmaktadır. Şekil 4.56'da A ile gösterilen kısımların EDS analizinde de molce %0-5 aralığında Ti tespit edilmiştir. Bu sebeple A ile gösterilen alanlar için de az miktarda Ti bulunan Fe matrisi oluşturduğu söylenebilir. Şekil 4.56 c ve 4.56d'de A bölgelerinin katmanlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu bölgeler üzerinde yapılan EDS analizlerinde molce 1-3/99-97 Ti/Fe oranları tespit edilmiştir. Koyu renkteki katmanlar daha fazla Ti içeren kısımları göstermektedir.

FTBC15-20-25'in içerdikleri molce %Ti ve B oranlarına göre Fe-Ti ve Fe-B faz diyagramlarındaki konumları Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'de verilmiştir. Burada Fe₂B fazının, Ti ile B arasındaki ekzotermik reaksiyonda harcanmayan B sebebiyle oluşması beklenmesine karşın Fe₂B piklerinin FTBC15 numunesinin XRD deseninde bulunmaması, bu fazın az miktarda oluşmuş olmasından kaynaklanmış olabilir.

Ateşlenmeyen FTBC serisi numunelerin mikroyapı incelemesine ilişkin sonuç olarak; Şekil 4.56'da C ile gösterilen Ti'ce zengin partiküllerin başlangıç karışımındaki Ti, B ve C miktarı arttıkça dağılmaya başladığı, katı hal reaksiyonu ile oluştuğu düşünülen TiC ve TiB₂ partiküllerinin ise büyüdüğü ve daha homojen bir dağılım sergilediği tespit edilmiştir.

ii. Fe-Ti-B-C sisteminde ateşleme gerçekleşen numunelerin mikroyapı incelemeleri

Fe-Ti-B-C sistemi içerisinde indüksiyon fırın ile üretilen numuneler arasında hacimce %30 TiC-TiB₂'den itibaren ateşleme meydana gelmiştir (Çizelge 4.43).

Çizelge 4.43. FTBC serisinde ateşleme olan numuneler

Numune	Hac. % TiB ₂ -TiC	Ateşleme	Ağ. % TiB ₂ -TiC	Mol. %Ti	Mol. %B	Mol. % C	T _{Ad}
FTBC30	30	Var	20,15	17,53	22,08	6,62	1041,40
FTBC50	50	Var	37,06	33,16	39,81	14,19	1535,80
FTBC70	70	Var	57,87	53,65	60,68	27,84	2206,40
FTBC90	90	Var	84,12	81,70	85,61	59,81	2862,30

Ateşleme gerçekleşen numunelerin Fe-Ti ve Fe-B faz diyagramındaki konumları Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'de verilmiştir. Öte yandan Çizelge 4.43 incelendiğinde en düşük yanma sıcaklığına sahip FTBC30 da dahil olmak üzere FTBC serisinin tüm numunelerinde ölçülen yanma sıcaklıkları Fe₂B+Fe, Fe₂Ti+Fe ve FeTi+Ti ötektik sıvılarının oluşması için yeterlidir. Ek olarak FTBC70 ve 90'ın yanma sıcaklıkları Fe ve FeB'nin erime sıcaklığının üstüne çıkmıştır (Çizelge 4.41) . Bu sebeple FTBC serisi ateşlenen numunelerde ısıtma sırasında meydana gelen sıvı fazların yukarı da bahsedilen ötektik sıvıları ve/veya Fe eriyiğinin kütle transferini hızlandırarak Ti-B ve Ti-C arasındaki ekzotermik reaksiyonları başlattığı düşünülmektedir.

Ateşleme sıcaklıkları incelendiğinde FTBC serisi numunelerin 4.2. başlığı altında verilen FTB ve FB serileri ateşlenen numuneleri ile yakın ateşleme sıcaklıklara sahip olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.44). FB ve FTB serileri Fe-Ti-B sistemine göre hesaplanmış olup, içerdiği molce %B miktarlarına göre Fe-Ti-B-C sistemi ile kıyaslandığında molce yakın %B içeriğine sahip ($\pm 0,5$) numuneden itibaren ateşlemenin olduğu anlaşılmıştır (Çizelge 4.42). Bu sebeple, FTBC serisindeki ateşlenmelerin, FTB sisteminde olduğu gibi, Fe-B ve/veya Ti-B etkileşimleri ile başladığı düşünülmektedir.

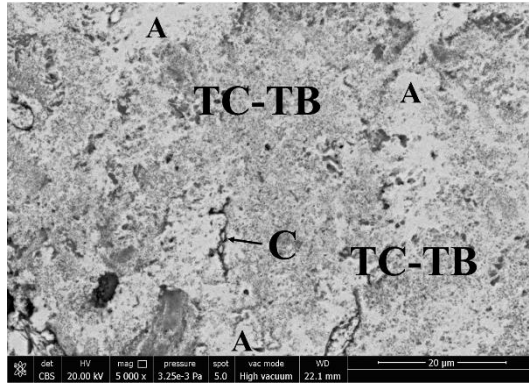
Çizelge 4.44. FB, FTB ve FTBC serilerine ait ateşleme sıcaklıkları ve numunelerin içerdiği molce % B/(Fe+B) oranları

Numune	Ateşleme	Ateşleme Sıcaklığı (°C)	Molce %B/(Fe+B)
FB15	Yok	-	14
FTB15	Yok	-	14
FTBC15	Yok	-	10,45

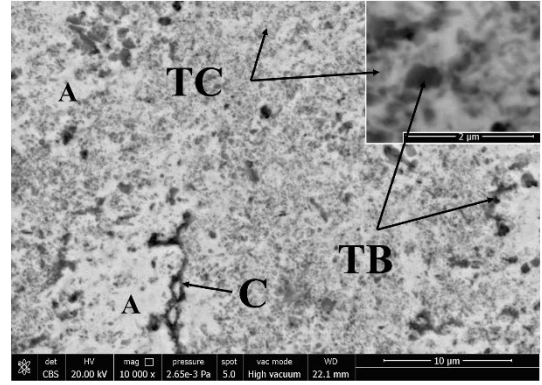
Çizelge 4.44'ün devamı

FB20	Yok	-	18,73
FTB20	Yok	-	18,73
FTBC20	Yok	-	14,19
FB25	Var	1031	23,53
FTB25	Var	1029	23,53
FTBC25	Yok	-	18,06
FB30	Var	1034	28,33
FTB30	Var	1214	28,33
FTBC30	Var	1025	22,08
FTBC50	Var	1026	39,81
FTBC70	Var	1037	60,68
FTBC90	Var	1050	85,61

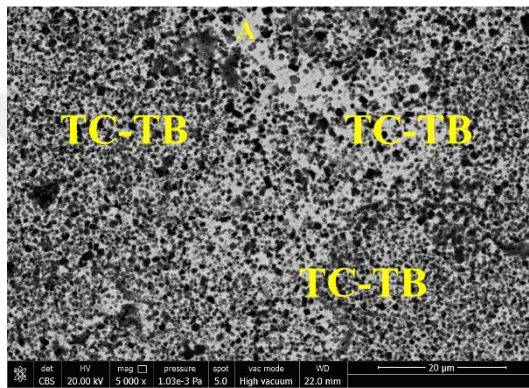
FTBC serisindeki ateşleme gerçekleşen numunelerin (FTBC 30, 50, 70, 90) SEM görüntüleri Şekil 4.58'de sunulmuştur. Bu numunelerin başlangıç karışımındaki Ti, B, ve C miktarları arttıkça TC ve TB ile gösterilen partiküllerin matris içerisindeki dağılımının homojenleşerek büyüyüp daha belirgin hale geldikleri görülmektedir. FTBC30 ve FTBC70'in XRD analizinde Fe ile birlikte TiB₂ ve TiC pikleri belirlenmiştir (Şekil 4.59). Ek olarak Şekil 4.58a'da verilen Fe+Ti (FT(C)50) başlangıç toz karışımının XRD analizinde tespit edilen Ti piklerinin FTBC30 ve 70'de kaybolduğu veya eser miktarda kaldığı tespit edilmiştir. Bu da Ti'nin HYS sırasında harcandığını göstermektedir. EDS analizlerinde XRD sonuçları ile tutarlı bir şekilde TC partiküllerinin eşmoları yakın Ti/C, TB partiküllerinin ise yüksek miktarda B içeren Ti/B molar oranlarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple, SEM-GSE modunda gerçekleştirilen görüntü analizlerinde Şekil 4.58'de TB ile gösterilen görece koyu renkli köşeli/dikdörtgen/altıgen partiküllerin TiB₂, TC ile gösterilen küresel ve daha açık renkli olan partiküllerin ise TiC olduğu düşünülmektedir. Bu partiküllerin FTBC30'da daha küçük olduğu, FTBC50-70-90'da ise giderek daha da büyüdüğü ve belirginleştiği Şekil 4.58'de görülebilmektedir. Bunun sebebi, başlangıç karışımındaki artan Ti, B, C'den kaynaklanan Ti-B ve Ti-C arasındaki ekzotermik reaksiyonlarda elde edilen adyabatik sıcaklıkların yükselmesi olarak açıklanabilir. Öte yandan aynı numune içerisindeki partiküllerin boyutları da değişkenlik göstermektedir. Partikül boyutlarındaki bu değişkenliğin Ostwald olgunlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



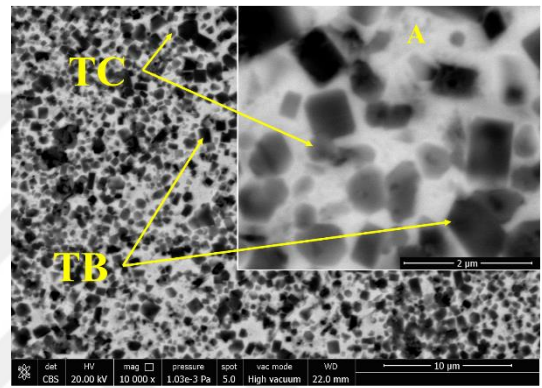
(a)



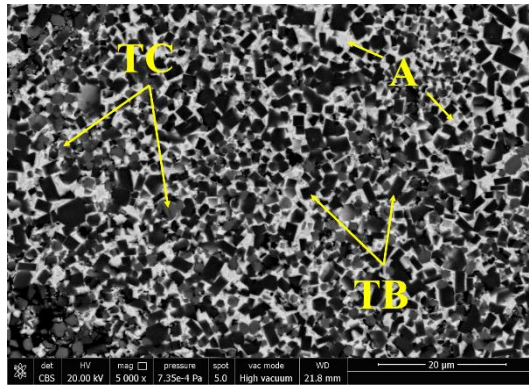
(b)



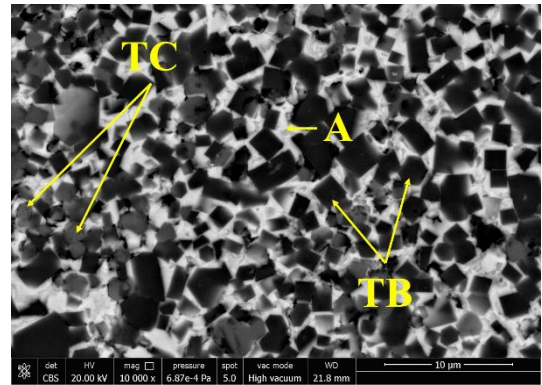
(c)



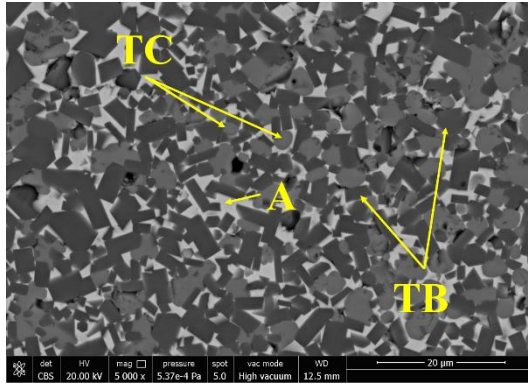
(d)



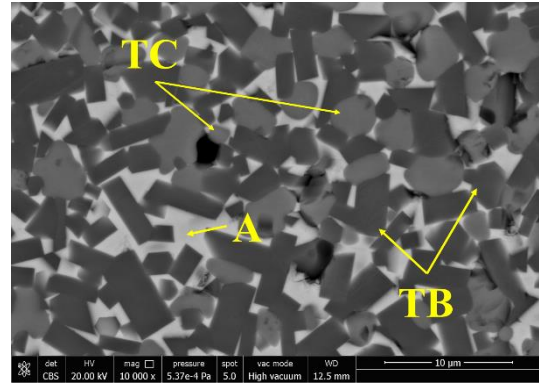
(e)



(f)

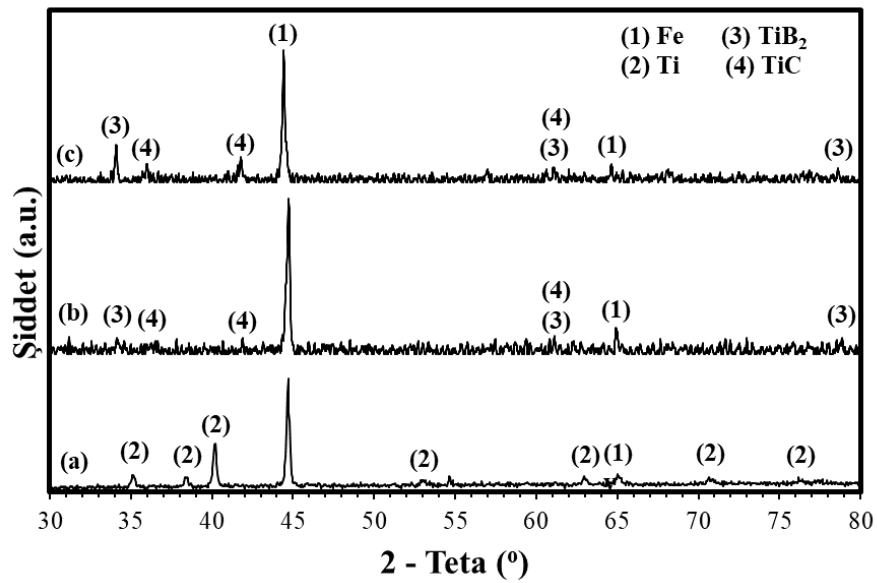


(g)



(h)

Şekil 4.58. FTBC serisine ait SEM görüntüleri; (a) FTBC30 5kX; (b) FTBC30 10kX; (c) FTBC50 5kX; (d) FTBC50 10kX; (e) FTBC70 5kX; (f) FTBC70 10kX; (g) FTBC90 5kX; (h) FTBC90 10kX



Şekil 4.59. (a) FT(C)50 (Toz Karışımı), (b) FTBC30; (c) FTBC70'e ait XRD desenleri; (1) Fe, (2) Ti, (3) TiB₂, (4) TiC

Ateşleme gerçekleşmeyen FTBC serisi numunelerde tespit edilen ve C ile gösterilen Ti'ce zengin partiküllerin FTBC30'da da bulunduğu fakat ateşlenmeyen numunelere kıyasla daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu partiküller FTBC50 ve üzerinde kaybolmuştur. Artan yanma sıcaklıklarının Ti partiküllerinin dağılmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

FTBC serisi numunelerin Fe-Ti faz diyagramındaki konumları değerlendirildiğinde soğutma işlemi sonrasında molce çok az miktarda (<%1) Ti'nin Fe içerisinde çözünebileceği düşünülmektedir. Ancak EDS analizlerinde A ile işaretlenen bölgelerde molce 12-20 Ti/Fe molar oranı tespit edilmiştir (Çizelge 4.45). XRD analiz sonuçları da değerlendirmeye katıldığında A ile işaretlenen bölgelerin içinde Ti bulunan Fe'ce zengin matris fazı olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.45. Şekil 4.58'de verilen numunelerdeki bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe Ti/C ve Ti/B molar oranları.

Molar Oran	A	TC	TB
nTi / nFe	12-20/88-80	-	-
nTi / nB	-	-	~27/73
nTi / nC	-	~44/56	-

4.3.3.2. TIG ısıtma kaynağı ile üretilen FTBC serisi numunelerin mikroyapı incelemeleri

İndüksiyon ile üretilen FTBC serisi numunelerin arasında ateşleme meydana gelen numuneler (FTBC3-50-70-90) aynı başlangıç kompozisyonları hazırlanarak TIG ile de ısıtılarak üretim gerçekleştirilmiştir. TIG ile ısıtma işlemi sırasında ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi gözle takip edilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşmesini takiben ısıtma işlemi sonlandırılmıştır. Toplam ısıtma süresi yaklaşık 10 saniyedir. Daha sonra numuneler atmosfer koşullarında soğutulmuştur.

TIG ile ısıtma sırasında uygulanan sabit sıcaklık sebebiyle reaksiyon yanma sıcaklığından bağımsız olarak numunelerin ısıtma sırasında ulaştığı en düşük sıcaklık değerleri sabittir. Bu sebeple başlangıç Fe, Ti, C ve B miktarları aynı olmasına karşın indüksiyon fırını numuneleri ile TIG ısıtma numuneleri arasında bazı mikroyapı farklılıkları meydana gelmiştir.

Şekil 4.60a ve Şekil 4.60b'de KFTBC30'a ait SEM görüntüleri verilmiştir. Dairesel ve köşeli partiküllerin matris içerisine homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. FTBC30'a kıyasla partiküller daha büyük ve belirgindir. Bunun sebebinin yukarıda bahsedilen en düşük ortalama sıcaklık olduğu düşünülmektedir. Artan sıcaklıklar tane büyümesine sebep olmaktadır.

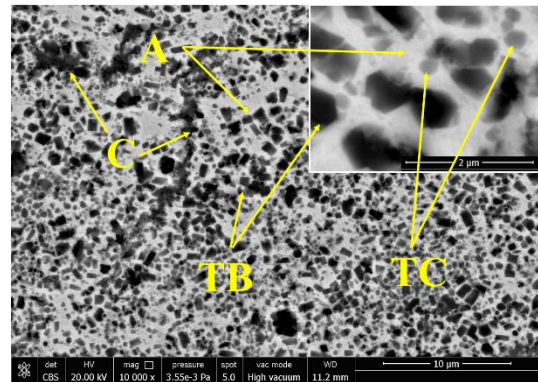
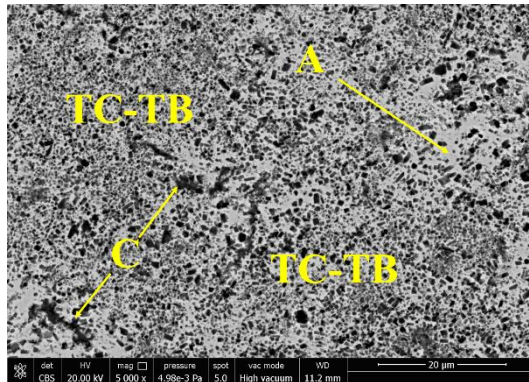
SEM-GSE modunda elde edilen görüntülerde Şekil 4.60'da TC ile gösterilen gri partiküllerin TiC, koyu renkteki köşeli partiküllerin ise TiB₂ olduğu düşünülmektedir. Bu noktalar üzerinde gerçekleştirilen EDS analizlerinde TC için 39-49/61-51 molar Ti/C, TB için ise 11-28/89-72 molar Ti/B oranları tespit edilmiştir (Çizelge 4.46). Yarı kantitatif olan EDS analizlerinden elde edilen bu oranlar yukarıda yapılan Partikül tanımlamasını destekleyici niteliktedir.

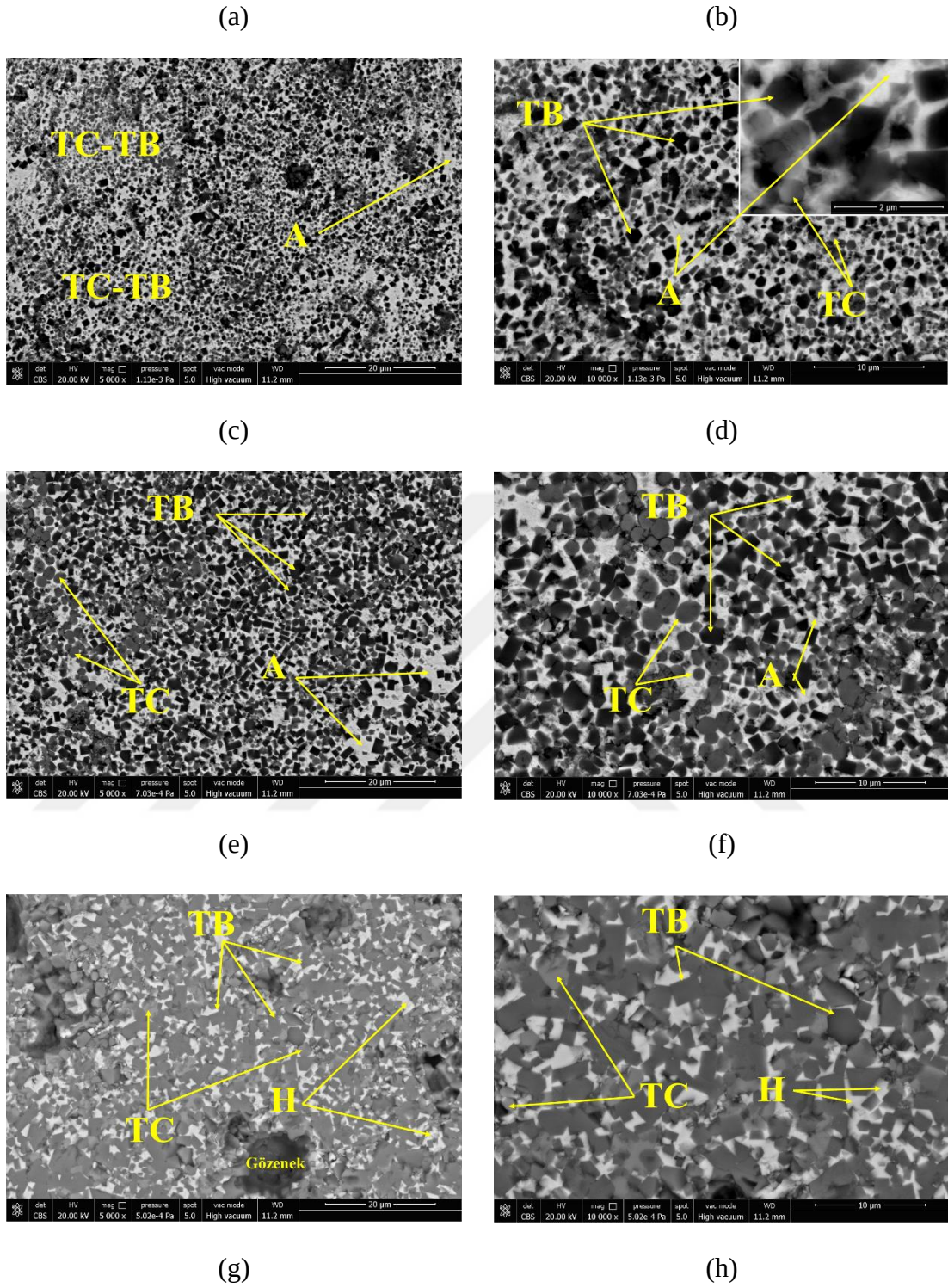
Şekil 4.60a-f’de A ile gösterilen açık renkteki bölgelerde gerçekleştirilen EDS analizlerinde ise 11-18/89-82 molar Ti/Fe oranı tespit edilmiştir. TIG ile ısıtılan numunelerin başlangıç kompozisyonları ve içerdikleri molce %Ti, B ve C miktarları Çizelge 4.45’de verilmiştir. Bu numuneler Çizelge 4.42’de verilen FTBC serisi numuneler ile eş miktarda Fe, Ti, B ve C içermektedir. Bu sebeple Şekil 4.54 ve Şekil 4.55’de verilen Fe-Ti ve Fe-B faz diyagramlarındaki konumları aynıdır. KFTBC serisi numunelerin faz diyagramlarındaki konumları incelendiğinde oda sıcaklığında Ti’nin Fe içerisindeki çözünürlüğü %1’in altındadır. Bu sebeple Şekil 4.60a-f’de A ile gösterilen bölgelerin içerisinde Ti bulunan demir matrisi temsil ettiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.46. KFTBC serisi numunelerin başlangıç kompozisyonları, içerdikleri molce %Ti, B ve C miktarları

Numune	Hac. % TiB ₂ -TiC	Ateşleme	Ağ. % TiB ₂ -TiC	Mol. %Ti	Mol. %B	Mol. % C	T _{Ad}
KFTBC30	30	Var	20,15	17,53	22,08	6,62	1041,40
KFTBC50	50	Var	37,06	33,16	39,81	14,19	1535,80
KFTBC70	70	Var	57,87	53,65	60,68	27,84	2206,40
KFTBC90	90	Var	84,12	81,70	85,61	59,81	2862,30

KFTC90 numunesinin Şekil 4.60g ve Şekil 4.60h’da H ile gösterilen açık renkteki bölgelerinde gerçekleştirilen EDS analizlerinde ise 38/61 molar Ti/Fe oranı tespit edilmiştir (Çizelge 4.47). Bu oran Fe₂Ti sitokiyometrisine yakındır. 4.1.3.1 başlığı altında detaylıca tartışıldığı üzere başlangıç karışımında artan B ve C oranları ile birlikte ısıtma sırasında yaşanan kütle kayıplarının yaşanabileceği düşünülmektedir. B ve C kütle kayıpları hesaplanan TiC ve TiB₂ sitokiyometrik oranlarının sağlanmasını engelleyerek reaksiyona girmemiş Ti partiküllerinin yapı içerisinde kalmasına sebep olmaktadır. Sonuç olarak, reaksiyona girmeyen Ti atomlarının Fe ile bileşik yaparak Şekil 4.60g ve 4.60h’da H ile gösterilen matrisi meydana getirdiği düşünülmektedir.





Şekil 4.60. KFTBC serisi SEM görüntüleri; (a) KFTBC30 5 kX; (b) KFTBC30 10 kX; (c) KFTBC50 5 kX; (d) KFTBC50 10 kX; (e) KFTBC70 5 kX; (f) KFTBC70 10 kX; (g) KFTBC90 5 kX; (h) KFTBC90 10 kX

Çizelge 4.47. Şekil 4.60’da verilen bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe, Ti/B ve Ti/C molar oranları.

Molar Oran	A	TC	TB	H
nTi / nFe	11-18/89-82	-	-	38/62
nTi / nB	-	-	11-28/89-72	-
nTi / nC	-	39-49/61-51	-	-

4.3.3.3. Reaktif Sinterleme ile üretilen FTBC serisi numunelerin mikroyapısı

RFTBC serisi numunelerin indüksiyon ile gerçekleştirilen üretimlerinde ateşleme gerçekleşmemesine karşın partikül oluşumu meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.61). Burada FeTi-Ti ve Fe₂B ötektik sıvılarının kütle transferini hızlandırarak Ti-B ve T-C arasındaki katı hal reaksiyonunu sağladığı düşünülmektedir. Bu sebeple ateşleme gerçekleşen numuneler (FTBC30-50-70) ile aynı başlangıç kompozisyonuna sahip numuneler, 4.2. yöntem kısmında aktarıldığı yavaş ısıtma uygulanarak üretilmiştir. Yavaş ısıtma sırasında ateşleme meydana gelmemiştir. Böylece katı hal reaksiyonu ile oluşan mikroyapılar incelenebilmiştir.

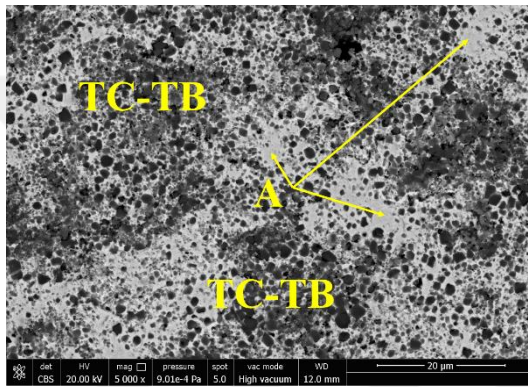
RFTBC serisine ait bağıl yoğunluk değerleri Çizelge 4.48’de verilmiştir. Başlangıç Ti, B, C miktarı arttıkça bağıl yoğunlukların düştüğü tespit edilmiştir. Fe’nin Ti içerisindeki difüzyonu sırasında meydana gelen Kirkendall etkisi sebebiyle boşlukların oluştuğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.48. RFTBC serisine ait bağıl yoğunluk (ρ) değerleri

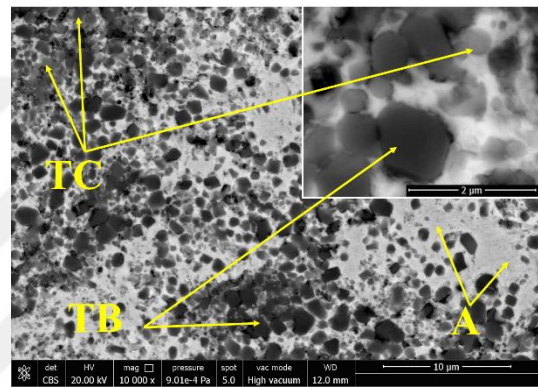
Numune	Ham Pelet Ölçüleri			Ham Pelet Bağıl Yoğunluğu (ρ) (%)	Ürün Ölçüleri			Ürün Bağıl Yoğunluğu (ρ) (%)
	H (mm)	W (mm)	L (mm)		H (mm)	W (mm)	L (mm)	
RFTBC30	3,348	6,120	16,105	79,61	3,313	6,102	16,027	0,75
RFTBC50	3,586	6,115	16,100	78,63	3,599	6,2340	16,070	0,71
RFTBC70	3,779	6,105	16,109	78,47	3,981	6,3910	16,024	0,70

Şekil 4.61’de aynı sıcaklıkta reaktif sinterleme yapılan farklı başlangıç kompozisyonuna sahip RFTBC serisi numunelerin (RFTBC30-50-70) SEM görüntüleri verilmiştir. TC ile gösterilen noktalar üzerinde gerçekleştirilen EDS analizlerinde 45-52/-55-48 Ti/C molar oranı, TB noktalarında 15-27/85-73 Ti/B molar oranı, A bölgelerinde ise 7-14/93-86 Ti/Fe molar oranı tespit edilmiştir (Çizelge 4.49). GSE modunda elde edilen görüntülerde koyu renkteki köşeli partiküllerin TiB₂, gri renkteki dairesel

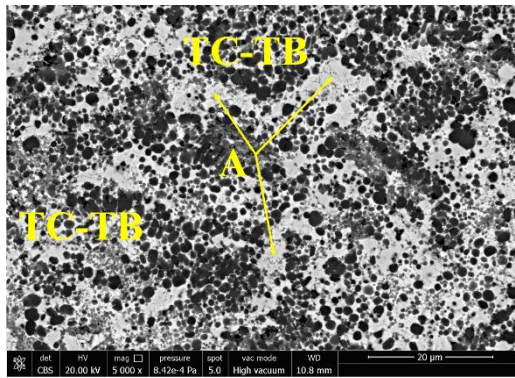
partiküllerin ise TiC olduğu düşünülmektedir. Açık renkteki A ile gösterilen alanlar ise Fe matrisi temsil etmektedir. Ancak baskın bir diğer faz olarak Fe_2B 'de analizde bulunmuştur. Bu sebeple FB ile gösterilen koyu gri alanların Fe_2B fazı olduğu düşünülmektedir. RFTBC70'e ait XRD deseninde Fe, TiC ve TiB_2 pikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.62). FT(C)50'ye ait toz karışımının XRD sonuçları (Şekil 4.62a) ile kıyaslandığında ise FT(C)'de yer alan Ti piklerinin RFTBC70'de kaybolduğu veya eser miktarda yapıda kaldığı görülmüştür. Bu sebeple sinterleme sırasında Ti'nin harcandığı düşünülmektedir. Başlangıç Fe miktarı azalıp, Ti, B, ve C miktarı arttıkça Fe matris içerisindeki TiC ve TiB_2 partikül yoğunluğu artmış ancak partikül boyutlarında ise belirgin bir farklılık oluşmamıştır. Bunun RFTBC serisi numunelerin aynı sıcaklıkta ve sürede sinterlenmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



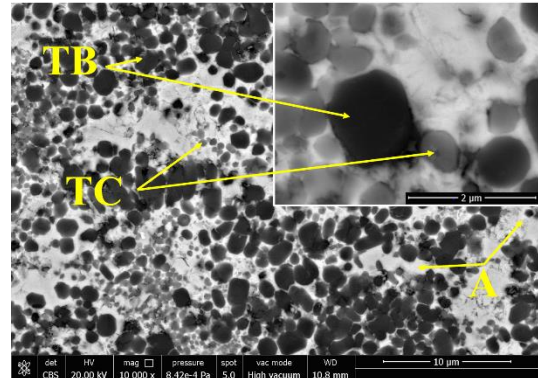
(a)



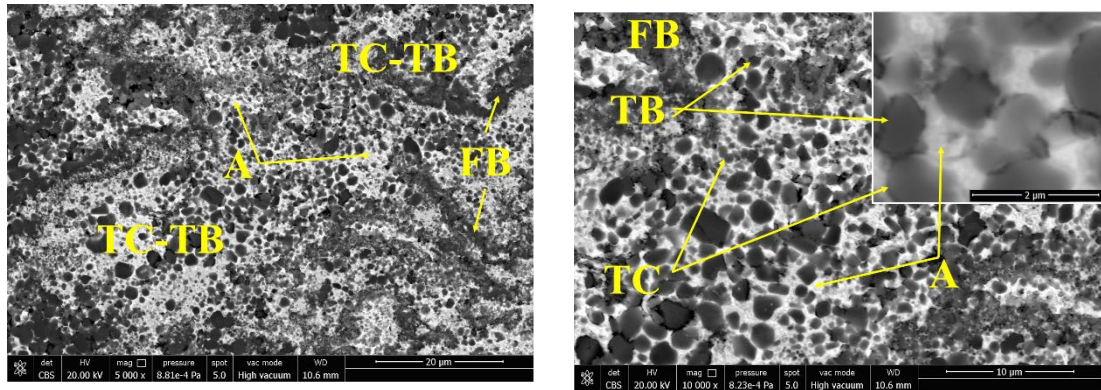
(b)



(c)



(d)



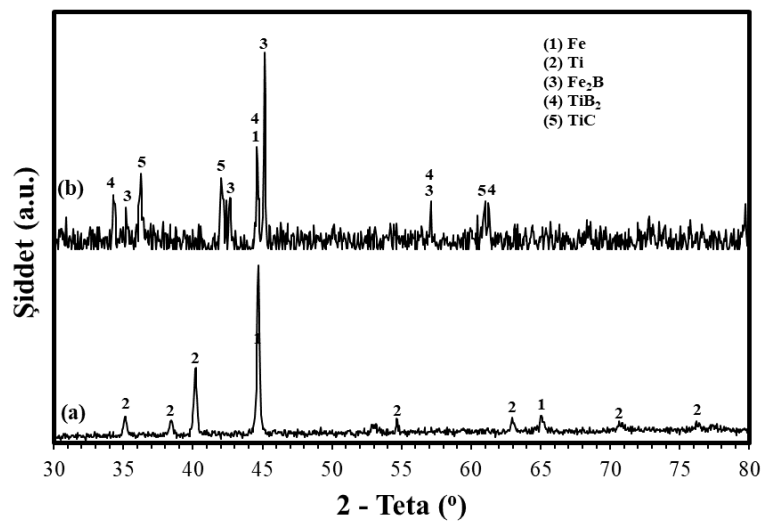
(e)

(f)

Şekil 4.61. SEM görüntüleri; (a) RFTBC30 5 kX; (b) RFTBC30 10 kX; (c) RFTBC50 5 kX; (d) RFTBC50 10 kX; (e) RFTBC70 5 kX; (f) RFTBC70 5 kX

Çizelge 4.49. Şekil 4.61’de verilen bazı noktaların EDS analizleri ile elde edilen Ti/Fe, Ti/B ve Ti/C molar oranları.

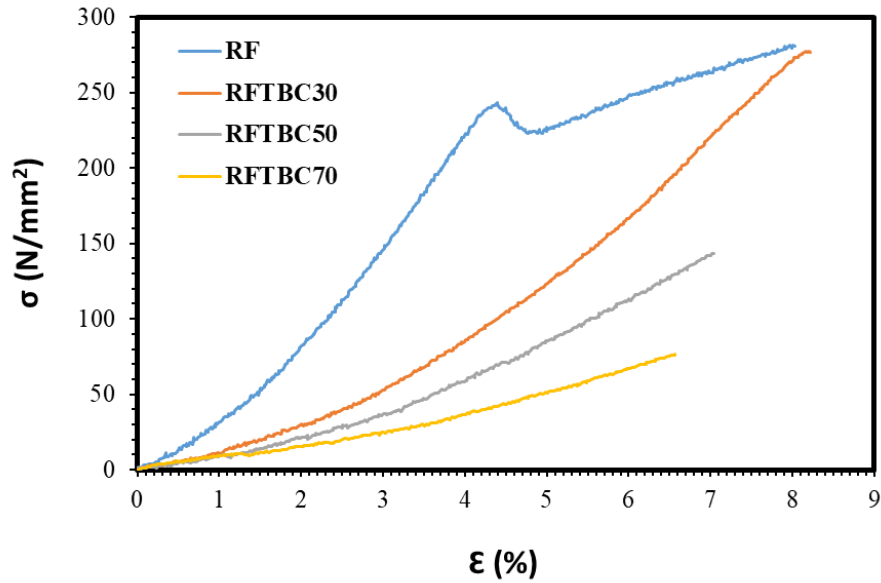
Molar Oran	A	TC	TB
nTi / nFe	7-14/93-86	-	-
nTi / nB	-	-	15-27/85-73
nTi / nC	-	45-52/-55-48	-



Şekil 4.62. (a) FTC50 (Toz Karışım) ve (b) RFTBC70’e ait XRD desenleri; (1) Fe, (2) Ti, (3) Fe₂B, (4) TiB₂, (5) TiC

4.3.4. Üç nokta eğme testleri (Reaktif sinterleme numuneleri için)

RF, RFTBC30, RFTB50 ve RFTB70'e ait 3 nokta eğme dayanımı grafiği Şekil 4.63'de verilmiştir. RF numunesi 3 nokta eğme dayanımı ile bilgiler 4.1.6 başlığı altında verilmiştir. RFTBC serisi ile kıyaslama yapılabilmesi adına 3 nokta eğme grafiğinde RF numunesi de gösterilmiştir (Şekil 4.63). RF'nin 3 nokta eğme sonuçlarına ilişkin veriler 4.1.6. başlığı altında sunulmuştur. RF'nin maksimum eğme dayanımı (σ_{maks}) 800MPa, uzaması ise (ϵ_{maks}) %50 olarak belirlenmiştir. 3 nokta eğme grafiğinin sınırları takviye fazına sahip numunelere göre belirlenmiştir. Bu sebeple grafikte RF numunesinin 300 MPa altındaki bölgesi gösterilmiştir. Maksimum eğilme dayanımı ve kopma % birim şekil değişikliği değerleri hacimce % takviye oranı arttıkça düşmektedir (Şekil 4.63). Takviye fazına sahip numuneler gevrek kırılmıştır. Fe'in Ti içerisindeki difüzyonu sırasında meydana gelen Kirkendall etkisi sebebiyle oluşan boşlukların 3 nokta eğme dayanımı değerlerini olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Ek olarak RFTBC serisine ait 3 nokta eğme dayanımı grafiğine göre takviye fazına sahip olan kompozitlerin elastisite modüllerinin RF numunesinden düşük olduğu söylenebilir. Bu durumun da yapıdaki gözeneklilikten kaynaklandığı söylenebilir. Bölüm 4.3.3.3. altında verilen bağıl yoğunluk değerlerindeki düşüşler gözeneklilik ile ilgili öneriyi desteklemektedir.



Şekil 4.63. RFTBC serisi numunelerin 3 nokta eğme dayanımı grafiği

Çizelge 4.50. RFTB serisi numunelere ait 3 nokta eğme testi değerleri

Numune	σ_{Kopma} (MPa)	σ_{Kopma} (%)
RFTB30	277,05	8,64

Çizelge 4.50'nin devamı

RFTB50	143,40	7,19
RFTB70	76,41	6,59

4.3.5. Fe-Ti-B-C sisteminde reaksiyon mekanizması

Fe-Ti-B-C sisteminde de Fe-Ti-C ve Fe-Ti-B sistemlerinde olduğu gibi elemental tozlar kullanılarak üretim gerçekleştirildiği için reaksiyon mekanizması yorumlamasında FTBC serileri ile birlikte FTC, FTB, FB ve FT serilerinin verilerinden faydalanılmıştır.

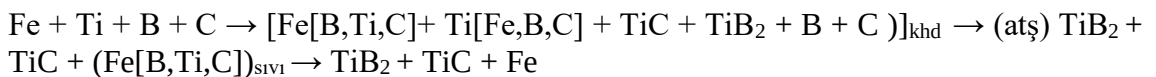
Fe-Ti-B-C sistemindeki en düşük erime sıcaklığı FeTi+Ti ötektikğine aittir (1085 °C). Sonra Fe+Fe₂B (1177 °C) gelmektedir. Tez çalışması kapsamında üretilen FTBC serisinin ateşleme sıcaklıklarının (1025-1050 °C) FTB serinin ateşleme sıcaklıklarına (1030-1060 °C) yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklar yukarıda verilen ötektik sıcaklıkların altındadır. Bu sebeple ekzotermik reaksiyonların FTB serisinde olduğu gibi FTBC serisinde de Fe-B arasındaki kat hal reaksiyonu ile başladığı düşünülmektedir. Öte yandan TBC numunesinin ateşleme sıcaklığı 1085 °C'dir. Bu sıcaklık FTBC serisindeki ateşleme sıcaklıklarına yakındır. FTBC sistemindeki ateşlemelerin T-B arasındaki katı hal reaksiyonu ile de başlayabileceği değerlendirilmiştir. Ek olarak B'un 1000 °C'de γ -Fe içerisindeki difüzyon hızı Ti'nin Fe içinde difüzyonuna kıyasla yaklaşık 10⁵ kat daha fazladır (Çizelge 4.51). Bu sebeple öncelikle B, Fe içerisine yayılmış ve Fe ile B reaksiyonu sonucunda ateşleme meydana gelmiş olabileceği düşünülmüştür.

Fe-Ti-B sisteminin reaksiyon yolu Bölüm 4.2.5.'de önerilmişti. Bu reaksiyon yoluna göre, ateşleme 1030-1060 °C civarında meydana geldiği için, 1177 °C'de meydana gelen ötektik dönüşüm (Fe₂B+Fe)_(sıvı) ile sıvı oluşumu, FTB sisteminde olduğu gibi FTBC sisteminde de reaksiyon yoluna dahil edilmemiştir.

FTBC serisinde meydana gelen ateşlemeler FeTi+Ti ötektikğinin de erime sıcaklığının (1080 °C) altındadır. Bölüm 4.1.5.'de sunulduğu üzere Fe-Ti-C sisteminde FeTi+Ti ötektikğinin başlattığı düşünülen ateşlemeler (1200-1220 °C) aralığında meydana gelmiştir. Bu sebeple FeTi+Ti ötektikğinin'de FTBC serisindeki ateşlemelerde etkisi olmadığı düşünülmüştür. Ancak Fe-Ti-C sisteminde 1080 °C'de FeTi+Ti ötektik reaksiyonu ile meydana gelen sıvı fazın kütle transferini hızlandırarak Ti-C ekzotermik reaksiyonunu başlattığı tespit edilmiştir. Ek olarak Ti-C arasındaki reaksiyonlar öncesinde Fe içerisinde çözünen C ve Ti'nin katı hal difüzyonu ile TiC partiküllerini ve Fe₃C fazını meydana getirdiği Bölüm 4.1.5.'de açıklanmıştır.

Öte yandan Fe-Ti-B sisteminde TiB₂ oluşumunun, Fe-B veya Ti-B arasındaki reaksiyonlar sonucunda meydana gelen ani sıcaklık artışının Fe'in erimesini sağlaması sonucu Ti+B reaksiyonu ile meydana geldiği Bölüm 4.2.5.'de tartışılmıştır.

Fe-Ti-B-C sistemi için reaksiyon yolu aşağıda önerilmiştir.



Ateşleme gerçekleşmeyen FTBC serisi numunelerde (FTBC15,20,25) Şekil 4.56'da C ile gösterilen ve Ti partikülleri olduğu düşünülen dağılmamış bölgeler tespit edilmiştir. Bu durumun ekzotermik reaksiyonların meydana gelmemesi neticesinde Ti'nin harcanmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Ti partiküllerinin yapı içerisinde dağılmadan kalması, Ti'nin Fe içerisindeki difüzyon hızının B ve C'ya kıyasla daha düşük olması (Çizelge 4.51) ve oda sıcaklığında Fe içerisindeki çözünürlüğünün molce %1'in altında olması ile ilişkilendirilebilir. Bu durumu destekler şekilde, ateşleme gerçekleşen numunelerin mikroyapısında yanma sıcaklığı arttıkça dağılmamış Ti partiküllerinin kaybolduğu görülmüştür (Şekil 4.60).

Çizelge 4.51. Fe-Ti-C sistemindeki elementlerin katı hal difüzyon katsayıları (D)

Difuze Olan Element	Difuze Olunan Element	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (K)	D (m ² /s)	Kaynak
Ti	α-Fe	827	1100	2.45 x 10 ⁻¹⁵	Klugkist and Herzig, 1995.
Ti	α-Fe	901	1174	1.96 x 10 ⁻¹⁴	Klugkist and Herzig, 1995.
Ti	γ-Fe	1000	1273	1 x 10 ⁻¹⁵	(Gomez ve Medina 2011)
Ti	γ-Fe	1100	1373	6 x 10 ⁻¹⁴	(Gomez ve Medina 2011)
Ti	γ-Fe	1200	1473	8 x 10 ⁻¹³	(Gomez ve Medina 2011)
Fe	Ti	903	1176	7.28 x 10 ⁻¹³	(Nakajima 1996)
Fe	Ti	1000	1270	5.38 x10 ⁻¹²	(Nakajima 1996)
Fe	Ti	1071	1344	4.83 x 10 ⁻¹²	(Nakajima 1996)
Fe	α-Fe	900	1173	1.8 x 10 ⁻¹⁵	(Brandes ve Brook 1999)
Fe	γ-Fe	900	1173	1.1 x 10 ⁻¹⁷	(Brandes ve Brook 1999)
Fe	γ-Fe	1100	1373	7.8 x 10 ⁻¹⁶	(Brandes ve Brook 1999)
B	γ -Fe	950	1223	2.4 x 10 ⁻¹²	(Brandes ve Brook 1999)
B	γ -Fe	1000	1273	1.7 x 10 ⁻¹⁰	(Brandes ve Brook 1999)
C	γ-Fe	1000	1273	2.21 x 10 ⁻¹¹	(Babu ve Bhadeshia 1994; Timmerscheidt 2014)
C	γ-Fe	1100	1373	5.3 x 10 ⁻¹¹	(Brandes ve Brook 1999)

Çizelge 4.51'in devamı

C	γ -Fe	1200	1473	1.48×10^{-10}	(Babu ve Bhadeshia 1994; Timmerscheidt 2014)
C	Ti	727	1000	1×10^{-12}	(Scotti ve Mottura 2016)

FTBC serisinin ilk ateşlenen numunesi (FTBC30) ile FTB serisinin ilk ateşlenen numunesi (FTB25) yakın miktarda molce % B + (Fe+B) oranına sahiptir (%23 $\pm$ 1). Bor, yukarıda açıklandığı şekilde ateşlemeyi sağlayan Fe₂B + Fe ötektik sıvısının oluşmasında rol oynamaktadır. Bu sebeple Molce %23 $\pm$ 1 % B/(Fe+B) oranının bu çalışma kapsamında üretilen FTB ve FTBC serisi numunelerdeki ekzotermik reaksiyonların başlanması için gerekli olan minimum oran olarak tanımlanabilir.

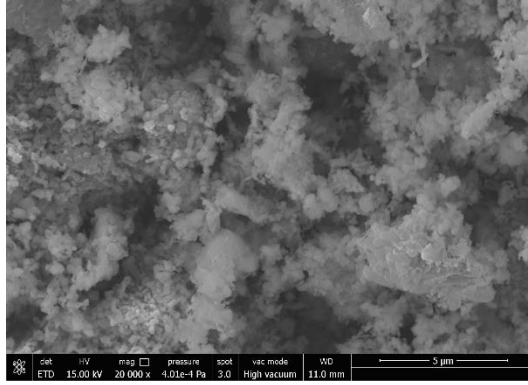
Fe-Ti faz diyagramına göre Ti oda sıcaklığında Fe içerisinde çok düşük miktarlarda çözünmektedir (Şekil 4.54). Ancak FTBC ve KFTBC serisi numunelerin EDS analizlerinde başlangıç Ti miktarı arttıkça Şekil 4.58, Şekil 4.60 ve Şekil 4.61'de A ile gösterilen Fe matrislerin Ti/Fe molar oranları da artmaktadır (Çizelge 4.44, Çizelge 4.46 ve Çizelge 4.48). Bu da reaksiyon sırasında Ti'un tamamen harcanmadığını göstermektedir. Harcanmayan Ti'un B ve/veya C kaybından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

RFTBC70'in XRD analizinde Fe, TiC ve TiB₂ ile birlikte Fe₂B fazı tespit edilmiştir (Şekil 4.62b). Reaktif sinterleme ile üretilen numunelerde yanma reaksiyonu gerçekleşmemiş ancak katı hal reaksiyonu ile partiküllerin oluştuğu düşünülmektedir. Ekzotermik reaksiyonlar ile tamamen harcanmayan B, C veya Ti sebebiyle yapıda oluşması muhtemel fazlar arasında (FeTi, Fe₂Ti, Fe₂B) Fe₂B en düşük Gibbs serbest enerji değerine sahip olan fazdır. Gibbs serbest enerji değerleri ile yapıda oluşması beklenen fazlarla ilgili sunulan önerilerin RFTBC70'in XRD analizi ile doğrulandığı söylenebilir.

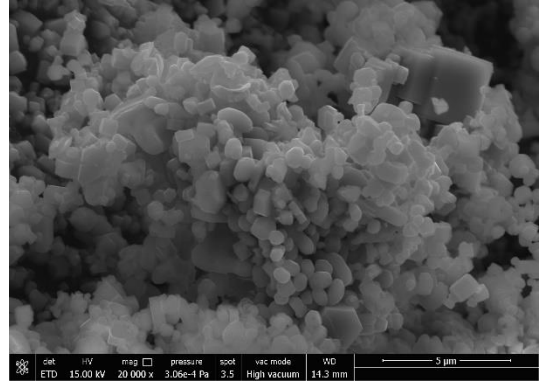
4.3.6. TiC ve TiB₂ partikül boyutları

HYS gerçekleşen FTBC ve KFTBC serisi numunelerin başlangıç karışımları takviye fazı 1/2 TiC/TiB₂ molar orana sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu sebeple ürünlerin mikroyapısında TiB₂ partiküllerinin matris içerisinde daha çok oluşması ve geniş dağılım sergilemesi beklenmiştir.

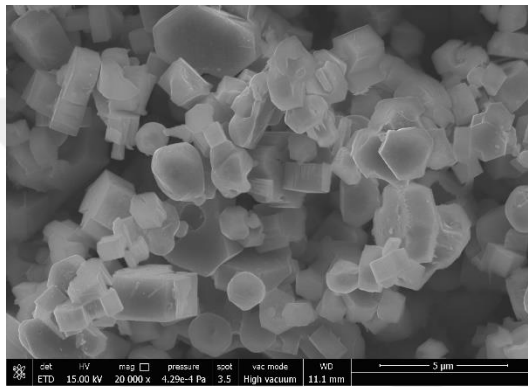
Başlangıç kompozisyonuna göre partikül oluşumunun değişiminin incelenmesi için FTBC30, 50, 70 ve 90 6M HCl + su çözeltisinde çözdürülmüştür. Elde edilen tozların SEM görüntüleri Şekil 4.64'de verilmiştir. Hacimce % TiC-TiB₂ oranı arttıkça partikül boyutlarının büyüdüğü, küresel TiC ve köşeli TiB₂ partiküllerinin belirginleştiği görülmüştür (Şekil 4.64). FTBC90'da TiC partiküllerinin çoğunlukla TiB₂ partikülleri arasında oluştuğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin 1/2 TiC/TiB₂ molar oranı olduğu düşünülmektedir. Miktarca/molce fazla olan TiB₂ partikülleri partikül boyutu büyümesi TiC partiküllerine göre daha fazla olmuştur. TiB₂, TiC'e kıyasla daha geniş dağılım sergilemektedir (Şekil 4.64d).



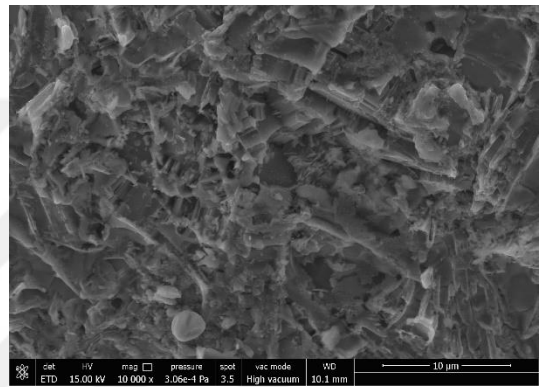
(a)



(b)



(c)



(d)

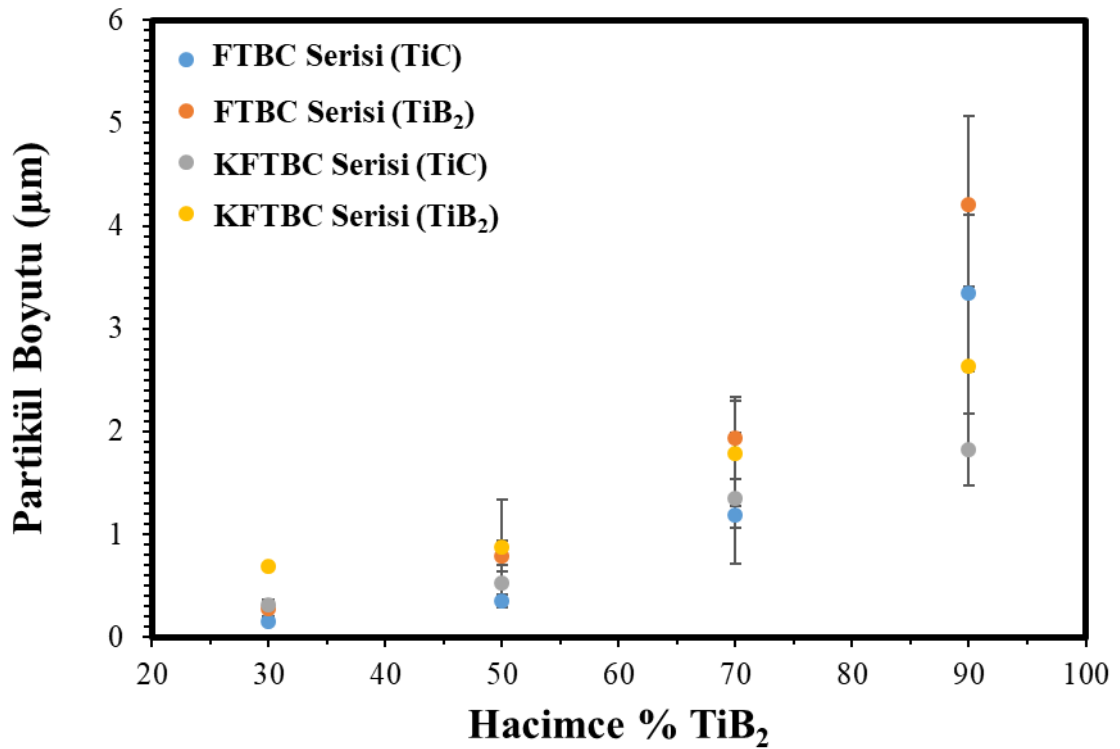
Şekil 4.64. FTBC serisi içerisinde çözdürülerek ekstrakt edilen bazı numunelere ait TiC ve TiB₂ partikül görüntüleri; a) FTBC3, 40 kX; b) FTC50, 20 kX; c) FTC75, 20kX; d) FTC90, 20kX

FTBC ve KFTC serisi numunelerin partikül boyutu ortalaması kıyaslamasında köşeli dikdörtgen/altıgen şekilli TiB₂ partiküllerinin uzun köşegen uzunluğu ile küresel TiC partiküllerinin çap uzunluğu kıyaslaması yapılmıştır. Bulgular Şekil 4.65’de verilmiştir. Buna göre TiB₂ partiküllerinin boyut ortalamalarının her iki seri için de hacimce %50, 70 ve 90 takviye oranlarında TiC partiküllerine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.52). Bu durum başlangıç karışımındaki B miktarının C miktarından fazla olması ile ilişkilendirilebilir. Hacimce %30 takviye fazına sahip numunelerin partikül boyutu ortalaması kıyaslamasında ise FTBC30’daki TiC ve TiB₂ partiküllerinin KFTC30’un TiC partikülleri ile çok yakın boyutlara sahip olduğu, KFTC30 numunesinin TiB₂ partikül boyut ortalamasının ise daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Öte yandan KFTBC serisi numunelerin TiB₂ partikül boyutlarının hacimce %50 takviye fazında FTBC serisine kıyasla daha fazla olduğu, ancak hacimce %70 ve 90 takviye oranına sahip numunelerde bu durumun tersine döndüğü anlaşılmıştır. Hacimce %50 takviye fazına sahip numunelerin arasında yapılan kıyaslamada KFTBC serisinin TiC partikül boyutlarının FTBC serisi numunesinden fazla olduğu ancak hacimce %90 takviye fazı içeren numunelerin FTBC90’ın TiC partikül boyutlarının TiB₂ boyutlarında olduğu gibi KFTBC90’ın TiB₂ partikül boyutlarından fazla olduğu anlaşılmıştır. Standart sapmalar göz önünde bulundurulduğunda her iki seride de meydana gelen yüksek yanma

sıcaklıkları sebebiyle Ostwald olgunlaşmasından kaynaklı olarak partikül boyutu ortalamalarının görece yüksek sapmalar gösterdiği düşünülmektedir. Partikül boyutlarının homojenleştirilmesi sonraki çalışmaların konusunu oluşturacaktır.

Çizelge 4.52. FTBC ve KFTBC serilerine ait partikül boyutları

TiB ₂ Oranı (hac. %)	TiC Partikül Boyutu (µm) VİF Isıtma	Std. Sapma	TiB ₂ Partikül Boyutu (µm) VİF Isıtma	Std. Sapma	TiC Partikül Boyutu (µm) TIG Isıtma	Std. Sapma	TiB ₂ Partikül Boyutu (µm) TIG Isıtma	Std. Sapma
30	0,16	0,03	0,28	0,07	0,32	0,04	0,69	0,01
50	0,35	0,06	0,79	0,15	0,53	0,17	0,88	0,46
70	1,19	0,12	1,94	0,4	1,35	0,64	1,79	0,51
90	3,34	0,76	4,2	0,87	1,82	0,35	2,63	0,78

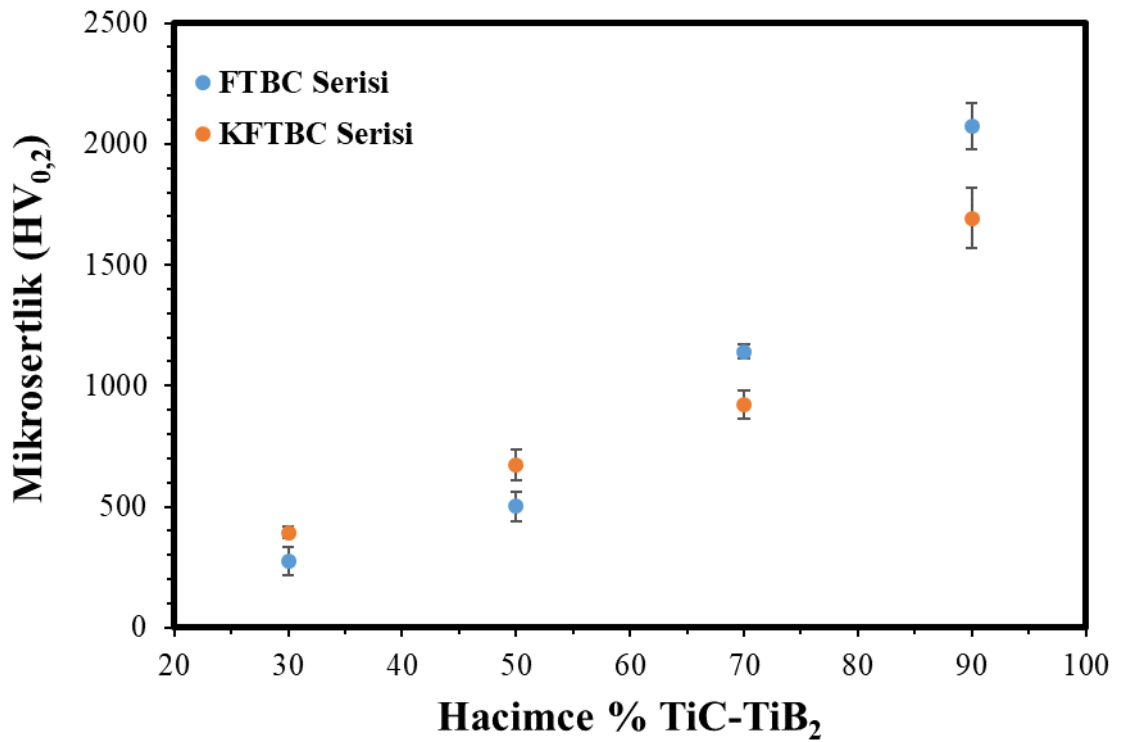


Şekil. 4.65. KFTBC ve FTBC serilerinde Hacimce % TiC-2TiB₂ oranlarına göre TiC ve TiB₂ partikül boyut değişimi

4.3.7. Mikrosertlik ölçümleri

Çalışma kapsamında HYS gerçekleşen ve hacimce %30, 50, 70 ve 90 TiC-TiB₂ içeren FTBC ve KFTBC serisi numunelerin mikrosertlik testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.66'da verilmiştir. FTBC30 ve FTBC50'in mikrosertlik değerleri hacimce aynı oranda takviye fazı içeren TIG serisi numunelere (KFTBC30 ve KFTBC50) kıyasla daha düşüktür. Öte yandan bu durum hacimce %70 ve 90 takviye içeren numunelerde tersine dönmektedir. 4.3.2. başlığı altında verilen FTBC/KFTBC70 ve 90'a ait SEM görüntüleri incelendiğinde FTBC serisinde matris-partikül ara yüzeylerinin KFTBC serisine kıyasla daha temiz olduğu görülmektedir. Bu sebeple mikrosertlik değerleri arasındaki farklılıkların oluştuğu düşünülmektedir.

Ateşleme gerçekleşen kompozitler arasında hacimce düşük % takviye oranlarına sahip TIG numunelerindeki partikül oluşumunun VİF numunelerine kıyasla daha fazla olduğu ve matris içerisinde daha homojen dağılım gösterdiği daha önce açıklanmıştı. Hacimce %30 ve 50 takviye fazı içeren KFTBC serisi numunelerin mikrosertlik değerlerinin hacimce aynı takviye oranına sahip FTBC numunesinden fazla olmasının nedeni KFTBC30 ve 50'de oluşan partikül miktarının FTBC30 ve 50'ye kıyasla daha fazla olması ile açıklanabilir.



Şekil 4.66. FTB ve KFTB serilerine ait mikrosertlik değerleri

Çizelge 4.53. FTBC ve KFTBC serilerine ait mikrosertlik değerleri

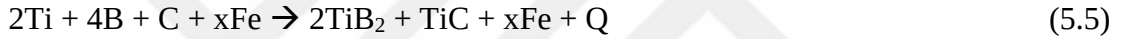
Numune	Mikrosertlik HV _{0,2}	Std. Sapma
FTBC30	274,39	58,61
FTBC50	500,54	59,07
FTBC70	1141,44	29,07
FTBC90	2074,40	96,52
KFTBC30	393,57	24,15
KFTBC50	673,37	63,31
KFTBC70	921,97	57,14
KFTBC90	1692,86	124,22

Pugacheva (2021), elemental Fe, Ti, B, C tozlarından KIYYIS ile ağırlıkça %30 2TiC-2TiB₂ içeren in-situ Fe-2TiC-2TiB₂ kompozitini üretmiştir. Pugacheva (2021)'nin ürettiği kompozitin takviye oranı bu tez çalışması kapsamında üretilen kompozitlere kıyaslandığında hacimce %30-50 TiC-2TiB₂ oranına karşılık gelmektedir. Çalışma kapsamında ateşleme sıcaklığı 1030 °C olarak bulunmuştur (Pugacheva 2021). Pugacheva (2021) tarafından önerilen ateşleme sıcaklığı bu tez çalışması kapsamında elde edilen bulgularla uyumludur. Ateşleme sonrasında numune, boşlukların giderilmesi için sıcakken ~240MPa basınç altında preslenmiştir. Üretilen kompozitin sertlik değeri 63,7 HRC olarak ölçülmüştür. Bu sertlik değeri ~820 HV değerine denk gelmektedir. Pugacheva (2021) tarafından ağırlıkça %30 2TiC-2TiB₂ içeren kompozit için ölçülen sertlik değeri, bu tez çalışması kapsamında üretilen hacimce %50 TiC-2TiB₂ takviye oranına sahip numunenin sertlik değerinden fazladır. Oluşan farklılığın Pugacheva (2021) tarafından reaksiyon sonrasında uygulanan pres ve bu yolla boşlukların azaltılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında Fe-Ti-C, Fe-Ti-B ve Fe-Ti-B-C başlangıç toz karışımları kullanılarak, hacim yanma sentezi (HYS) ile sırasıyla Fe+TiC, Fe+TiB₂ ve Fe+TiC+TiB₂ in-situ metal matrisli kompozitlerin oluşumu incelenmiştir. Bu kompozitlerin oluşumu için karışımlar vakum indüksiyon fırını (VİF), tungsten inert gaz (TIG) torçu ve tel rezistanslı fırın (TRF) ile ısıtılmıştır. Tüm sistemlerde hacimce %15-90 takviye oranı aralığı incelenmiştir.

Her sistemin reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için Fe-Ti, Fe-B, Fe-C, Ti-B, Ti-C ve Ti-B-C sistemleri de ayrıca incelenmiştir. Söz konusu sistemler için aşağıda verilen reaksiyonlara göre ürünlerin oluşması beklenmiştir.



Tüm sistemler öncelikle dahili pirometresi olan vakum indüksiyon fırını (VİF) ile ısıtılmıştır. Reaksiyonlar sırasında ateşleme sıcaklıkları ve yanma sıcaklıkları belirlenmiştir. Termodinamik hesaplamalar ile sistemlerin adyabatik sıcaklık ve oluşum Gibbs serbest enerji değerleri belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre tüm sistemlerde başlangıç takviye fazı bileşenlerinin oranı arttıkça adyabatik sıcaklıklar artmaktadır.

Fe-Ti-C sisteminde hacimce %30, Fe-Ti-B sisteminde %25 ve Fe-Ti-B-C sisteminde %30 takviye oranından itibaren ateşleme meydana gelmiştir. Bu bulguların, Merzhanov'un belirlediği kritere ($T_{Ad} > 1800 \text{ K}$) uygun olduğu görülmüştür. Ateşlemelerin Fe-Ti-C sisteminde Fe-Ti, Fe-Ti-B ve Fe-Ti-B-C sistemlerinin ise Fe-B arasındaki etkileşimlerle başladığı önerilmiştir.

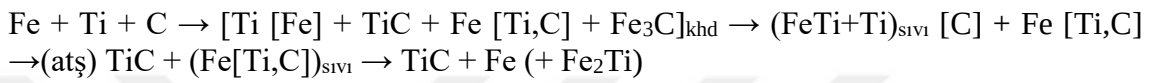
Tüm sistemlerde ateşleme gerçekleşmese dahi partikül oluşumunun meydana geldiği tespit edilmiştir. Partiküllerin sistemde bulunan elementlerin katı hal difüzyonu/reaksiyonu ve muhtemel ötektik sıvılar vasıtasıyla oluşmuş olabileceği düşünülmektedir. Ateşleme gerçekleşmeyen numunelerin mikroyapısında ikincil fazların da bulunduğu anlaşılmıştır. Buna göre Fe-Ti-C sisteminde Fe₂Ti, Fe-Ti-B ve Fe-Ti-B-C sistemlerinde Fe₂B fazı, EDS ve XRD analizleri ile tespit edilmiştir. Ateşleme gerçekleşmeyen %5-20 takviye oranına sahip Fe-Ti-C sistemi numunelerde Fe₃C varlığı tespit edilmiştir. Fe₃C oluşumunun TiC oluşumu için yeterli difüzyonun meydana gelmemesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. TiC'in serbest enerji değeri Fe₃C'ye kıyasla çok daha negatif olduğundan Fe₃C, Ti varlığında termodinamik olarak kararlı bir ürün değildir. Ateşleme gerçekleşmeyen numunelerde ikincil fazların oluşumunun ekzotermik reaksiyonlarda harcanmayan reaktanlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. İncelen sistemlerde reaksiyon yolları aşağıdaki şekilde önerilmiştir.

Fe+Ti reaksiyon yolu



Başlangıçta katı Fe ve Ti partikülleri bulunmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe Fe ve Ti arasında karşılıklı katı hal difüzyonu (khd) meydana gelmektedir. Burada Ti[Fe], Ti içinde çözünen Fe'yi temsil etmektedir. Fe'nin Ti içindeki difüzyonunun çok daha hızlı olması nedeniyle, mikroyapı incelemelerinde Ti parçacıkları içinde Fe-Ti içeren bölgeler gözlenmiştir. Fe-Ti denge diyagramına göre FeTi-Ti ötektik reaksiyonu ile 1085 °C'de ilk sıvı faz oluşmaktadır. Oluşan eriyik, kütle transferini hızlandırarak Fe-Ti ekzotermik reaksiyonun oluşumunu sağlamaktadır. Sıcaklık artışı ile sıvı faz miktarı artmaktadır ve sıvı faz miktarı yeterli olduğunda meydana gelen reaksiyon (ateşlenme) ile ani sıcaklık artışı meydana geleceği öne sürülebilir.

Fe+Ti+C reaksiyon yolu



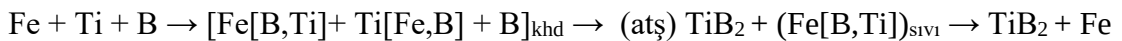
Hacimsel yanma sentezi başlangıcında Fe, Ti ve C partikülleri katı halde bulunmaktadır. Isıtma sırasında Ti'nin Fe içerisindeki çözünmesinden önce C'nin Fe içerisinde çözüldüğü düşünülmektedir. TiC'in oluşması için C ve Ti atomlarının Fe matris içerisine difüzyonu gereklidir. Isıtma sırasında C atomları Fe matris içerisine difuze olarak Ti partikülleri Fe matris içerisinde tamamen yayılmadan bu partiküllere ulaştığı düşünülmektedir. Bir kısım TiC partiküllerinin bu sırada Ti ve C'nin katı hal reaksiyonu ile meydana gelmiş olabileceği öne sürülebilir. Fe-Ti sistemine benzer şekilde 1085 °C'deki FeTi+Ti ötektik reaksiyonu ile sıvı fazın meydana geldiğini söylemek mümkündür. Meydana gelen sıvı kütle transferini hızlandırmakta ve Ti-C ekzotermik reaksiyonu meydana gelmektedir.

Fe+B reaksiyon yolu



Fe-B sisteminde en düşük erime sıcaklığı Fe₂B-Fe ötektiğine aittir (1177°C). Bu sistemde ateşlemenin 1030-1040 °C civarında meydana geldiği belirlendiği için, 1177 °C'de meydana gelen ötektik dönüşüm (Fe₂B+Fe)_(sıvı) ile sıvı oluşumu, reaksiyon yoluna dahil edilmemiştir. B'un 1000 °C'de γ -Fe içerisindeki difüzyon hızı Ti'nin Fe içinde difüzyonuna kıyasla yaklaşık 10⁵ kat daha fazladır. Bu sebeple öncelikle B, Fe içerisine yayılmış ve Fe ile B reaksiyonu sonucunda ateşleme meydana gelmiş olabileceği düşünülmüştür.

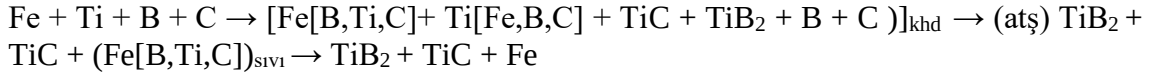
Fe+Ti+B reaksiyon yolu



Fe₂Ti (1080°C) ve Fe₂B (1177°C) sıvıların oluşum sıcaklıkları Fe-Ti-B sistemi için belirlenen ateşleme sıcaklıklarının üzerindedir. Bu nedenle bu ötektik sıvıların, FTB sisteminde ateşlemeyi başlattığı düşünülmemektedir. Fe-Ti-B sisteminde, yukarıda bahsedildiği gibi Fe ile B arasındaki reaksiyon sonucu ateşleme meydana gelmiş olabilir. Bununla birlikte, B'nin Fe içindeki difüzyonu sonrasında B ve Ti arasındaki reaksiyon da

ateşlemeyi sağlamış olabilir. Fe-B arasındaki veya Ti-B arasındaki reaksiyon sonucunda sıcaklıktaki ani artışın, katı haldeki Fe'nin de erimesini sağladığı ve bu eriyikteki Ti+B reaksiyonu ile TiB₂ oluşumunun tamamlandığı düşünülmektedir.

Fe+Ti+B+C reaksiyon yolu



Fe-Ti-B-C sistemindeki ateşleme sıcaklıkları (1025-1050 °C) Fe-Ti-B sisteminde olduğu gibi FeTi+Ti (1080 °C) ve Fe₂B+Fe (1177°C) ötektiklerinin erime sıcaklığının altındadır. Fe-Ti-B-C ve Fe-Ti-B sistemlerinin ateşleme sıcaklıkları yakındır. Bu sebeple ekzotermik reaksiyonların Fe-Ti-B sisteminde olduğu gibi Fe-Ti-B-C sisteminde de Fe-B veya Ti-B arasındaki kat hal reaksiyonu ile başladığı düşünülmektedir. Öte yandan demir içermeyen TBC numunesinin ateşleme sıcaklığı 1085 °C'dir. Bu sıcaklık Fe-Ti-B-C serisindeki ateşleme sıcaklıklarına yakındır. Bu sebeple Fe-Ti-B-C sistemindeki ateşlemelerin T-B arasındaki katı hal reaksiyonu ile de başlayabileceği önerilmiştir.

FTC sisteminde, reaksiyon gerçekleşen numunelerin (FTC50-70-90) XRD ve SEM-EDS analizleri sonucunda, yapıda ikincil fazların (Fe-Ti bileşikleri) bulunduğu anlaşılmıştır. TiC oluşum reaksiyonunun tamamlanması durumunda, termodinamik olarak matrisin sadece Fe fazından oluşması beklenmektedir. Bu fazların oluşum nedeninin sistemden karbon eksilmesi olabileceği düşünülmüştür. Ürünlerin mikroyapılarının optik mikroskop görüntüleri üzerinde gerçekleştirilen faz alan oranları ölçümünde de numuneler için hedeflenen TiC oranlarından düşük değerler belirlenmiştir. Bu sebeple numuneler başlangıç C miktarı artırılarak tekrar üretilmiştir. Eklenen fazla karbon oranı başlangıçta tüm numuneler için %40 olarak uygulanmıştır. Bu değer, FTC50 ve FTC70 için yeterli olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, FTC90 için fazla karbon oranı %100 olarak da uygulanmıştır. Arttırılmış karbon ile elde edilen ürünlerde gerçekleştirilen XRD ve EDS analizlerinden, ürünlerin sadece Fe ve TiC içerdiği belirlenmiştir. Arttırılmış C'lu numunelerin mikroyapılarının optik mikroskop görüntüleri üzerinde gerçekleştirilen faz alan oranları ölçümünde, hedeflenen başlangıç kompozisyonları ile uyumlu TiC oranları tespit edilmiştir. Böylelikle Karbon eksikliği nedeniyle oluştuğu düşünülen Fe-Ti fazlarının oluşumunun engellendiği anlaşılmış ve Fe matrisli TiC içeren kompozitlerin oluşumu sağlanmıştır.

Fe₂Ti'nin düşük serbest enerji değerleri sebebiyle C yokluğunda meydana gelmesi beklenebilir. Fakat yine de Fe₂Ti+C reaksiyonun Fe₂Ti oluşum reaksiyonundan daha düşük serbest enerjiye sahip olması sebebiyle Fe₂Ti'nin kararlı olmadığı anlaşılmıştır. Fe₂Ti'nin FTC kompozitlerinin oluşumunda gerekli bir ara ürün olmadığı ve karbon eksikliğinde ürünlerde bulunduğu termodinamik hesaplamalarla gösterilmiştir.

Tüm sistemlerde ateşleme gerçekleşen numunelerle aynı başlangıç kompozisyonlarına sahip numuneler TIG torçu (TIG) ve tel rezistans fırın (TRF) ile de üretilip farklı ısıtma prosedürlerinin mikroyapı ve mikrosertlik üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre TIG numunelerinde de HYS'nin gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Fe-Ti-C ve Fe-Ti-B sistemlerinde TIG numunelerinin partikül boyut ortalamalarının VİF numunelerinden büyük, mikrosertlik değerlerinin ise düşük olduğu tespit edilmiştir. Mikrosertlik değerlerindeki farklılıkların tane boyutu ile ilişkisi olduğu düşünülmektedir. İnce taneli VİF numunelerinin mikrosertlik değerleri nispeten daha iri taneli TIG numunelerine kıyasla yüksek ölçülmüştür. Tane boyutlarındaki farklılığın ise ısıtma sürelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. VİF numunelerinden farklı olarak TIG numunelerinde ateşleme gözle takip edilmiştir. VİF numunelerinde dahili pirometre sayesinde ateşlemeyi takiben maksimum sıcaklığa ulaşıldığı anda ısıtma kapatılmıştır. Ancak TIG numunelerinde HYS'nin gerçekleştiğinden emin olmak için numuneler 10sn boyunca ısıtılmıştır. Bu süreç zarfında tane büyümesinin gerçekleştiği düşünülmektedir.

Takviye oranı arttıkça tüm serilerde partikül boyutları artmıştır. Bu durumun başlangıç kompozisyonundaki takviye fazı bileşenlerinin miktarının artması ile artan adyabatik sıcaklıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Partikül boyutları büyüdükçe standart sapma miktarı da yükselmiştir. Artan adyabatik sıcaklıkların Ostwald olgunlaşmasını meydana getirdiği düşünülmektedir. Bu sebeple standart sapma miktarlarının yükseldiği önerilmiştir.

TRF numuneleri katı hal difüzyonu etkileşimlerinin belirlenmesi için ateşleme gerçekleşmeyecek şekilde 4 °C/d ısıtma hızında ısıtılmıştır. HYS gerçekleşmemesine rağmen partikül oluşumu kısmen meydana gelmiştir. Katı hal difüzyonu ile partiküllerin oluştuğu düşünülmektedir. Ancak TIG ve VİF numunelerine kıyasla bölgesel ve sınırlı düzeydedir. Bu sebeple TRF numuneleri partikül boyutu ve mikrosertlik ölçümlerine dahil edilmemiştir. Ancak bu numunelerin bağıl yoğunluk ölçümleri yapılarak 3 nokta eğme dayanım testleri gerçekleştirilmiştir. Fe'nin Ti içerisindeki difüzyonu sırasında meydana geldiği düşünülen Kirkendall etkisi sebebiyle ürünlerin bağıl yoğunlukları düşmüş olabilir. 3 nokta eğme testlerinde takviye oranı arttıkça numunelerin gerilme ve gerinim değerlerinin düştüğü belirlenmiştir. Bu durumun gözenek varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu çalışmada, VİF ve TİG ile ısıtma uygulanarak, seçilen sistemlerde in-sitü MMK'ları oluşumunun sağlandığı gösterilmiştir. Bir numunenin VİF ile üretimi vakum uygulama, ısıtma ve soğutma döngüsü ile toplam 10 dakika civarında sürerken, aynı numunenin TİG ile üretimi 1 dakika sürmektedir. Bu kapsamda TIG sisteminin bu uygulama için çok daha pratik olduğu önerilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında VİF ve TİG ısıtma ile üretilen in-sitü kompozitlerle ilgili elde edilmiş olan bulguların, metal matrisli kompozitler ile ilgili literatürde yapılacak olan ilerideki farklı çalışmalar için faydalı olacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Akhtar, F. (2007a). Processing, microstructure, properties and wear behavior of in situ synthesized TiB₂ and TiC thick films on steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 201(24), 9603-9609.
- Akhtar, F. (2008b). Microstructure evolution and wear properties of in situ synthesized TiB₂ and TiC reinforced steel matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 459(1-2), 491-497.
- Akhtar, F., & Hasan, F. (2008). Reactive sintering and properties of TiB₂ and TiC porous cermets. *Materials Letters*, 62(8-9), 1242-1245.
- Akhtar, F., Guo, S., Cui, F. E., Feng, P., & Lin, T. (2007b). TiB₂ and TiC stainless steel matrix composites. *Materials Letters*, 61(1), 189-191.
- Askeland, D. R., Phulé, P. P., Wright, W. J., & Bhattacharya, D. K. (2003). The science and engineering of materials.
- Aynalem, G. F. (2020). Processing methods and mechanical properties of aluminium matrix composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020.
- Azwan, M., Maleque, M. A., & Rahman, M. M. (2019). TIG torch surfacing of metallic materials—a critical review. *Transactions of the IMF*, 97(1), 12-21.
- Babu, S. S., & Bhadeshia, H. K. D. H. (1995). Diffusion of carbon in substitutionally alloyed austenite. *Journal of Materials Science Letters*, 14(5), 314-316.
- Bauri, R., & Yadav, D. (2017). Introduction to friction stir processing (FSP). *Metal Matrix Composites by Friction Stir Processing*, 17-29.
- Binghong L., Liu, Y., Li, J., Cao, H., & He, L. (2010). Effect of sintering process on the microstructures and properties of in situ TiB₂-TiC reinforced steel matrix composites produced by spark plasma sintering. *Journal of Materials Processing Technology*, 210(1), 91-95.
- Brandes, E. A., & Brook, G. B. (Eds.). (2013). *Smithells metals reference book*. Elsevier.
- Bunaciu, A. A., UdrişTioiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4), 289-299.
- Buytoz, S., & Ulutan, M. (2006). In situ synthesis of SiC reinforced MMC surface on AISI 304 stainless steel by TIG surface alloying. *Surface and Coatings Technology*, 200(12-13), 3698-3704.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2000). *Fundamentals of materials science and engineering* (Vol. 471660817). London: Wiley.
- Camurlu, H. E., & Maglia, F. (2009b). Self-propagating high-temperature synthesis of ZrB₂ or TiB₂ reinforced Ni-Al composite powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2), 721-725.
- Cao, W., Zhang, C. F., Fan, T. X., & Zhang, D. (2007). In situ synthesis of TiB₂/Mg composites by flux-assisted synthesis reaction of the Al-Ti-B system in molten magnesium. In *Key Engineering Materials* (Vol. 351, pp. 166-170). Trans Tech Publications Ltd.

- Capaldi, M.J., Saidi, A., & JV, W. (1997). Reaction synthesis of TiC and Fe-TiC composites. *ISIJ international*, 37(2), 188-193.
- Chawla, V., Prakash, S., & Sidhu, B. S. (2007). State of the art: Applications of mechanically alloyed nanomaterials—A review. *Materials and Manufacturing processes*, 22(4), 469-473.
- Chen, F., Chen, Z., Mao, F., Wang, T., & Cao, Z. (2015). TiB₂ reinforced aluminum based in situ composites fabricated by stir casting. *Materials Science and Engineering: A*, 625, 357-368.
- Chen, L., & Yao, Y. (2014). Processing, microstructures, and mechanical properties of magnesium matrix composites: a review. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 27(5), 762-774.
- Choi, Y., Mullins, M. E., Wijayatilke, K., & Lee, J. K. (1992). Fabrication of metal matrix composites of. *Metallurgical Transactions A*, 23(9), 2387-2392.
- Du, B., Paital, S. R., & Dahotre, N. B. (2008). Phase constituents and microstructure of laser synthesized TiB₂-TiC reinforced composite coating on steel. *Scripta Materialia*, 59(10), 1147-1150.
- Du, B., Zou, Z., Wang, X., & Li, Q. (2007). In situ synthesis of TiC-TiB₂ reinforced FeCrSiB composite coating by laser cladding. *Surface Review and Letters*, 14(02), 315-319.
- Egerton, R. F. (2005). The scanning electron microscope. In *Physical principles of electron microscopy* (pp. 125-153). Springer, Boston, MA.
- El Mel, A. A., Nakamura, R., & Bittencourt, C. (2015). The Kirkendall effect and nanoscience: hollow nanospheres and nanotubes. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6(1), 1348-1361.
- Emamian, A., Corbin, S. F., & Khajepour, A. (2011). In-situ formation of TiC using laser cladding. *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, 33-58.
- Fan, Q., Chai, H., & Jin, Z. (1999). Microstructural evolution of the titanium particles in the in-situ composition of TiC-Fe by the combustion synthesis. *Journal of Materials Processing Technology*, 96(1-3), 102-107.
- Fan, Q., Chai, H., & Jin, Z. (1999a). Mechanism of combustion synthesis of TiC-Fe cermet. *Journal of materials science*, 34(1), 115-122.
- Fan, X., Huang, X., Liu, Q., Ding, H., Wang, H., & Hao, C. (2019). The microstructures and properties of in-situ ZrB₂ reinforced Cu matrix composites. *Results in Physics*, 14, 102494.
- Fang, Y., Kim, M. K., Zhang, Y., Duan, Z., Yuan, Q., & Suhr, J. (2022). Particulate-reinforced iron-based metal matrix composites fabricated by selective laser melting: A systematic review. *Journal of Manufacturing Processes*, 74, 592-639.
- Fu, Z. Y., Liu, J. P., Zhang, J. Y., & Zhang, Q. J. (2003). Fabrication of (TiB₂-Fe)/Fe functional gradient material by SHS/QP. In *Key Engineering Materials* (Vol. 249, pp. 105-108). Trans Tech Publications Ltd.
- Gai, L., & Ziemnicka-Sylwester, M. (2014). The TiB₂-based Fe-matrix composites fabricated using elemental powders in one step process by means of SHS

- combined with pseudo-HIP. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 45, 141-146.
- Giannakopoulos, A. E., Larsson, P. L., & Vestergaard, R. (1994). Analysis of Vickers indentation. *International journal of solids and structures*, 31(19), 2679-2708.
- Gómez, M., & Medina, S. F. (2011). Role of microalloying elements in the microstructure of hot rolled steels. *International journal of materials research*, 102(10), 1197-1207.
- He, D. H., Fu, Z. Y., Zhang, J. Y., & Zhang, Q. J. (2003). Welding TiB₂ and Fe with Combustion Synthesis. In *Key Engineering Materials* (Vol. 249, pp. 115-118). Trans Tech Publications Ltd.
- Herzog, D., Seyda, V., Wycisk, E., & Emmelmann, C. (2016). Additive manufacturing of metals. *Acta Materialia*, 117, 371-392.
- Hu, L., Chen, S., Xue, P., Jiang, Z., & Meng, Q. (2013). Wear behavior of (TiB₂-TiC)-Ni/TiAl/Ti gradient materials prepared by the FAPAS process. *Tribology Letters*, 49(2), 313-322.
- Huo, S. H., Qian, M., Schaffer, G. B., & Crossin, E. (2011). Aluminium powder metallurgy. In *Fundamentals of Aluminium Metallurgy* (pp. 655-701). Woodhead Publishing.
- Jiang, Q. C., Ma, B. X., Wang, H. Y., Wang, Y., & Dong, Y. P. (2006). Fabrication of steel matrix composites locally reinforced with in situ TiB₂-TiC particulates using self-propagating high-temperature synthesis reaction of Al-Ti-B₄C system during casting. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(1), 133-138.
- Jing, W., & Yisan, W. (2007). In-situ production of Fe-TiC composite. *Materials letters*, 61(22), 4393-4395.
- Klugkist, P., & Herzig, C. (1995). Tracer diffusion of titanium in α -iron. *Physica status solidi (a)*, 148(2), 413-421.
- Lepakova, O. K., Raskolenko, L. G., & Maksimov, Y. M. (2000). The mechanism of phase and structure formation of the Ti-B-Fe system in a combustion wave. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 36(5), 575-581.
- Lepakova, O. K., Raskolenko, L. G., & Maksimov, Y. M. (2004). Self-propagating high-temperature synthesis of composite material TiB₂-Fe. *Journal of materials science*, 39(11), 3723-3732.
- Leyens, C., & Beyer, E. (2015). Innovations in laser cladding and direct laser metal deposition. In *Laser Surface Engineering* (pp. 181-192). Woodhead Publishing.
- Li, B. H., Liu, Y., Li, J., Cao, H., & He, L. (2011). Fabrication of in situ TiB₂-TiC reinforced steel matrix composites by spark plasma sintering. *Powder metallurgy*, 54(3), 222-224.
- Li, B., Liu, Y., Li, J., Gao, S., Cao, H., & He, L. (2010). Effect of tungsten addition on the microstructure and tensile properties of in situ TiB₂/Fe composite produced by vacuum induction melting. *Materials & Design*, 31(2), 877-883.

- Li, W., Yang, Y., Liu, J., Zhou, Y., Li, M., Wen, S., ... & Shi, Y. (2017). Enhanced nanohardness and new insights into texture evolution and phase transformation of TiAl/TiB₂ in-situ metal matrix composites prepared via selective laser melting. *Acta Materialia*, 136, 90-104.
- Lin, Y. C., & Lin, Y. C. (2011). Elucidation of microstructure and wear behaviors of Ti–6Al–4V cladding using tungsten boride powder by the GTAW method. *Journal of coatings technology and research*, 8(2), 247-253.
- Lin, Y. C., Chen, H. M., & Chen, Y. C. (2013). Analysis of microstructure and wear performance of SiC clad layer on SKD61 die steel after gas tungsten arc welding. *Materials & Design*, 47, 828-835.
- Liu, J. J. (2010). An experimental study on synthesizing TiC–TiB₂–Ni composite coating using electro-thermal explosion ultra-high speed spraying method. *Materials Letters*, 64(6), 684-687.
- Lu, L., Lai, M. O., & Chen, F. L. (1997). Al-4 wt% Cu Composite reinforced with in-situ TiB₂ particles. *Acta Materialia*, 45(10), 4297-4309.
- Maity, P. C., Panigrahi, S. C., & Chakraborty, P. N. (1993). Preparation of aluminium-alumina in-situ particle composite by addition of titania to aluminium melt. *Scripta metallurgica et materialia*, 28(5), 549-552.
- Merzhanov, A. G. (1994). Solid flames: discoveries, concepts, and horizons of cognition. *Combustion Science and Technology*, 98(4-6), 307-336.
- Merzhanov, A. G. (1996). Combustion processes that synthesize materials. *Journal of materials processing technology*, 56(1-4), 222-241.
- Mhadhbi, M., & Driss, M. (2021). Titanium carbide: synthesis, properties and applications. *J. Brill. Eng*, 2, 1-11.
- Moghaddam, A. O., Shaburova, N. A., Samodurova, M. N., Abdollahzadeh, A., & Trofimov, E. A. (2021). Additive manufacturing of high entropy alloys: A practical review. *Journal of Materials Science & Technology*, 77, 131-162.
- Mujika, Faustino. (2020). Three-Point Bending Test Procedure: Rectangular Cross Section. 10.13140/RG.2.2.30407.52645.
- Mukasyan, A. S., & Dinka, P. (2007). Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 16(1), 23-35.
- Munir, Z. A., & Anselmi-Tamburini, U. (1989). Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion. *Materials Science Reports*, 3(7-8), 277-365.
- Munro, R. G. (2000). Material properties of titanium diboride. *Journal of Research of the National institute of standards and Technology*, 105(5), 709.
- Murthy, V. S. R., & Rao, B. S. (1995). Microstructural development in the directed melt-oxidized (DIMOX) Al-Mg-Si alloys. *Journal of materials science*, 30(12), 3091-3097.

- Najafkhani, F., Kheiri, S., Pourbahari, B., & Mirzadeh, H. (2021). Recent advances in the kinetics of normal/abnormal grain growth: a review. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 21(1), 1-20.
- Nakajima, H., & Koiwa, M. (1991). Diffusion in titanium. *ISIJ International*, 31(8), 757-766.
- Nasrazadani, S., & Hassani, S. (2016). Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*, 39-54.
- Ngo, P. D. (1999). Energy dispersive spectroscopy. In *Failure Analysis of Integrated Circuits* (pp. 205-215). Springer, Boston, MA.
- Olejnik, E., Tokarski, T., Sikora, G., Sobula, S., Maziarz, W., Szymański, Ł., & Grabowska, B. (2019). The effect of Fe addition on fragmentation phenomena, macrostructure, microstructure, and hardness of TiC-Fe local reinforcements fabricated in situ in steel casting. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50(2), 975-986.
- Perminov, A., Bartzsch, G., Franke, A., Biermann, H., & Volkova, O. (2021a). Manufacturing Fe–TiC Composite powder via inert gas atomization by forming reinforcement phase in situ. *Advanced Engineering Materials*, 23(3), 2000717.
- Perminov, A., Jurisch, M., Bartzsch, G., Biermann, H., Weißgärber, T., & Volkova, O. (2021b). Manufacturing Fe–TiC metal matrix composite by electron beam powder bed fusion from pre-alloyed gas atomized powder. *Materials Science and Engineering: A*, 813, 141130.
- Popov, V. A., Burghammer, M., Rosenthal, M., & Kotov, A. (2018). In situ synthesis of TiC nano-reinforcements in aluminum matrix composites during mechanical alloying. *Composites Part B: Engineering*, 145, 57-61.
- Pugacheva, N. B., & Bykova, T. M. (2022). Micromechanical properties and character of fracture after cross-bending of the SHS composite by the Fe-Ni-Ti-CB system. *Procedia Structural Integrity*, 40, 372-377.
- Pugacheva, N. B., Nikolin, Y. V., Malygina, I. Y., & Trushina, E. B. (2018, December). Formation of the structure of Fe-Ni-Ti-CB composites under self-propagating high-temperature synthesis. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2053, No. 1, p. 020013). AIP Publishing LLC.
- Pugacheva, N. B., Nikolin, Y. V., Senaeva, E. I., & Malygina, I. Y. (2019). Structure of Fe–Ni–Ti–C–B SHS Composites. *Physics of Metals and Metallography*, 120(11), 1078-1084.
- Pugacheva, N., Nikolin, Y.V., Bykova, T., & Senaeva, E. (2021). Influence of the chemical composition of the matrix on the structure and properties of monolithic SHS composites. *Metal Working and Material Science*.
- Qi, J. Q., Wang, H. W., Zou, C. M., & Wei, Z. J. (2012). Influence of matrix characteristics on tensile properties of in situ synthesized TiC/TA15 composite. *Materials Science and Engineering: A*, 553, 59-66.

- Rahimi-Vahedi, A., Adeli, M., & Saghafian, H. (2018). Formation of Fe-TiC composite clad layers on steel using the combustion synthesis process. *Surface and Coatings Technology*, 347, 217-224.
- Ramanathan, A., Krishnan, P. K., & Muraliraja, R. (2019). A review on the production of metal matrix composites through stir casting—Furnace design, properties, challenges, and research opportunities. *Journal of Manufacturing processes*, 42, 213-245.
- Saidi, A., Chrysanthou, A., Wood, J. V., & Kellie, J. L. F. (1994). Characteristics of the combustion synthesis of TiC and Fe-TiC composites. *Journal of materials science*, 29(19), 4993-4998.
- Saidi, A., Chrysanthou, A., Wood, J. V., & Kellie, J. L. F. (1997). Preparation of Fe-TiC composites by the thermal-explosion mode of combustion synthesis. *Ceramics international*, 23(2), 185-189.
- Scotti, L., & Mottura, A. (2016). Interstitial diffusion of O, N, and C in α -Ti from first-principles: Analytical model and kinetic Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 144(8), 084701.
- Shabalín, I. L., Luchka, M. V., & Shabalín, L. I. (2007). Vacuum SHS in systems with group IV transition metals for production of ceramic compositions. *Phys Chem Solid State*, 8(1), 159-175.
- Shackelford, J. F., & Alexander, W. (2000). *CRC materials science and engineering handbook*. CRC press.
- Sharma, V., & Tripathi, P. (2022). Approaches to measure volume fraction of surface composites fabricated by friction stir processing: A review. *Measurement*, 110941.
- Shyu, R. F., & Ho, C. T. (2006). In situ reacted titanium carbide-reinforced aluminum alloys composite. *Journal of materials processing technology*, 171(3), 411-416.
- Siddiqui, A. A., & Dubey, A. K. (2021). Recent trends in laser cladding and surface alloying. *Optics & Laser Technology*, 134, 106619.
- Sizonenko, O. N., Zaichenko, A. D., Pristash, N. S., & Torpakov, A. S. (2016). The influence of the heating rate in the process of spark-plasma sintering on the kinetics of compaction, structure formation and properties of the materials of Fe-Ti-C-B system. *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations.*, 2(4), 3-5.
- Skałoń, M., Hebda, M., Schrode, B., Resel, R., Kazior, J., & Sommitsch, C. (2019). In situ formation of TiB₂ in Fe-B system with Titanium addition and its influence on phase composition, sintering process and mechanical properties. *Materials*, 12(24), 4188.
- Smith, R. L., & Sandly, G. E. (1922). An accurate method of determining the hardness of metals, with particular reference to those of a high degree of hardness. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 102(1), 623-641.

- Srivatsan, T. S., Sudarshan, T. S., & Lavernia, E. J. (1995). Processing of discontinuously-reinforced metal matrix composites by rapid solidification. *Progress in Materials Science*, 39(4-5), 317-409.
- Stanjek, H., & Häusler, W. J. H. I. (2004). Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine interactions*, 154(1), 107-119.
- Sugimoto, T., & Kawaguchi, T. (1997). Development of an automatic Vickers hardness testing system using image processing technology. *IEEE Transactions on industrial electronics*, 44(5), 696-702.
- Tang, J. (2016). Mechanical and tribological properties of the TiC–TiB₂ composite coating deposited on 40Cr-steel by electro spark deposition. *Applied Surface Science*, 365, 202-208.
- Tavoosi, M., & Arjmand, S. (2017). In situ formation of Al/Al₃Ti composite coating on pure Ti surface by TIG surfacing process. *Surfaces and Interfaces*, 8, 1-7.
- Terry, B. S., & Chinyamakobvu, O. S. (1994). Assessment of B₄C reaction with liquid iron alloys. *Journal of materials science*, 29(2), 464-467.
- Tijo, D., & Masanta, M. (2018b). In-situ TiC-TiB₂ coating on Ti-6Al-4V alloy by tungsten inert gas (TIG) cladding method: Part-II. Mechanical performance. *Surface and Coatings Technology*, 344, 579-589.
- Tijo, D., Masanta, M., & Das, A. K. (2018a). In-situ TiC-TiB₂ coating on Ti-6Al-4V alloy by tungsten inert gas (TIG) cladding method: Part-I. Microstructure evolution. *Surface and Coatings Technology*, 344, 541-552.
- Timmerscheidt, T. A., von Appen, J., & Dronskowski, R. (2014). A molecular-dynamics study on carbon diffusion in face-centered cubic iron. *Computational materials science*, 91, 235-239.
- Tjong, S. C., & Ma, Z. Y. (2000). Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 29(3-4), 49-113.
- Tokita, M. (2013). Spark plasma sintering (SPS) method, systems, and applications. *Handbook of advanced ceramics*, 11, 1149-1177.
- Tu, J. P., Wang, N. Y., Yang, Y. Z., Qi, W. X., Liu, F., Zhang, X. B., ... & Liu, M. S. (2002). Preparation and properties of TiB₂ nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing. *Materials Letters*, 52(6), 448-452.
- Ul-Hamid, A. (2018). *A beginners' guide to scanning electron microscopy* (Vol. 1, p. 402). Cham, Switzerland: Springer International Publishing.
- Vallauri, D., & Deorsola, F. A. (2009). Synthesis of TiC–TiB₂–Ni cermets by thermal explosion under pressure. *Materials Research Bulletin*, 44(7), 1528-1533.
- Varma, A., Rogachev, A. S., Mukasyan, A. S., & Hwang, S. (1998). Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications. *Advances in chemical engineering*, 24, 79-226.
- Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40-44.

- Wang, H. Y., Jiang, Q. C., Ma, B. X., Wang, Y., & Zhao, F. (2005a). Reactive infiltration synthesis of TiB₂-TiC particulates reinforced steel matrix composites. *Journal of alloys and compounds*, 391(1-2), 55-59.
- Wang, X. H., Pan, X. N., Du, B. S., & Shuai, L. I. (2013). Production of in situ TiB₂+TiC/Fe composite coating from precursor containing B₄C-TiO₂-Al powders by laser cladding. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(6), 1689-1693.
- Wang, X. H., Song, S. L., Qu, S. Y., & Zou, Z. D. (2007). Characterization of in situ synthesized TiC particle reinforced Fe-based composite coatings produced by multi-pass overlapping GTAW melting process. *Surface and Coatings Technology*, 201(12), 5899-5905.
- Wang, X. H., Zhang, M., Zou, Z. D., Song, S. L., Han, F., & Qu, S. Y. (2006). In situ production of Fe-TiC surface composite coatings by tungsten-inert gas heat source. *Surface and Coatings Technology*, 200(20-21), 6117-6122.
- Wang, X., Ding, H., Qi, F., Liu, Q., Fan, X., & Shi, Y. (2017). Mechanism of in situ synthesis of TiC in Cu melts and its microstructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 3410-3418.
- Wang, Y., Zhang, Z. Q., Wang, H. Y., Ma, B. X., & Jiang, Q. C. (2006). Effect of Fe content in Fe-Ti-B system on fabricating TiB₂ particulate locally reinforced steel matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 422(1-2), 339-345.
- Wang, Z. T., Zhou, X. H., & Zhao, G. G. (2008). Microstructure and formation mechanism of in-situ TiC-TiB₂/Fe composite coating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(4), 831-835.
- Wu, H., Huang, S., Zhu, C., Zhu, H., & Xie, Z. (2019). Excellent mechanical properties of in-situ TiC/FeCrNiCuV0.1 high entropy alloy matrix composites. *Materials Letters*, 257, 126729.
- Yamashita, Y. & Miyahara, Reiji & Sakamoto, Kazutami. (2017). Emulsion and Emulsification Technology. 10.1016/B978-0-12-802005-0.00028-8.
- Yang, H. Y., Wang, Z., Yue, X., Ji, P. J., & Shu, S. L. (2020). Simultaneously improved strength and toughness of in situ bi-phased TiB₂-Ti (C, N)-Ni cermets by Mo addition. *Journal of Alloys and Compounds*, 820, 153068.
- Yi, H. C., & Moore, J. J. (1990). Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials. *Journal of materials Science*, 25(2), 1159-1168.
- Zavareh, M. A., Sarhan, A. A. D. M., Malihah Amiri Roudan, P., & Zavareh, A. (2014). TiC-TiB₂ composites: A review of processing, properties and applications. *TiC*, 27, 6-8.
- Zhang, C., Du, Y., Zhou, S., Peng, Y., & Wang, J. (2016). Grain growth and hardness of TiC-based cermets: Experimental investigation and thermodynamic calculations. *Ceramics International*, 42(16), 19289-19295.
- Zhang, J., Jia, T., Qiu, H., Zhu, H., & Xie, Z. (2020). Effect of cooling rate upon the microstructure and mechanical properties of in-situ TiC reinforced high entropy alloy CoCrFeNi. *Journal of Materials Science & Technology*, 42, 122-129.

- Zhang, M. X., Hu, Q. D., Huang, B., Li, J. Z., & Li, J. G. (2011). Study of formation behavior of TiC in the Fe–Ti–C system during combustion synthesis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(3), 356-360.
- Zhang, M., Liu, S. S., Luo, S. X., & Qu, K. L. (2018). Effect of molybdenum on the high-temperature properties of TiC-TiB₂ reinforced Fe-based composite laser cladding coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 383-390.
- Zhang, M., Qu, K. L., Luo, S. X., & Liu, S. S. (2017). Effect of Cr on the microstructure and properties of TiC-TiB₂ particles reinforced Fe-based composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 316, 131-137.
- Zhang, Z., Shen, P., Wang, Y., Dong, Y., & Jiang, Q. (2007). Fabrication of TiC and TiB₂ locally reinforced steel matrix composites using a Fe–Ti–B₄C–C system by an SHS-casting route. *Journal of materials science*, 42(19), 8350-8356.
- Zhihe, D. O. U., Yan, L. I. U., Yongnan, G. U. O., & Jicheng, H. E. (2011). Preparation of CeB₆ nano-powders by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). *Journal of Rare Earths*, 29(10), 986-990.
- Zhou, F., Yang, H. Y., & He, L. H. (2013). In situ synthesis of TiC-TiB₂ reinforced Fe-based composite coating by laser cladding. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 341, pp. 162-165). Trans Tech Publications Ltd.
- Zhou, G., Zeng, D., & Liu, Z. (2010). Phase equilibria in the Fe–Ti–Zr system at 1023 K. *Journal of alloys and compounds*, 490(1-2), 463-467.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In *Scanning microscopy for nanotechnology* (pp. 1-40). Springer, New York, NY.
- Zhu, H., Dong, K., Wang, H., Huang, J., Li, J., & Xie, Z. (2013). Reaction mechanisms of the TiC/Fe composite fabricated by exothermic dispersion from Fe–Ti–C element system. *Powder technology*, 246, 456-461.
- Zhu, H., Dong, K., Wang, H., Huang, J., Li, J., & Xie, Z. (2013). Reaction mechanisms of the TiC/Fe composite fabricated by exothermic dispersion from Fe–Ti–C element system. *Powder technology*, 246, 456-461.
- Zhu, Z., Li, J., Peng, Y., & Shen, G. (2020). In-situ synthesized novel eyeball-like Al₂O₃/TiC composite ceramics reinforced Fe-based alloy coating produced by laser cladding. *Surface and Coatings Technology*, 391, 125671.
- Ziemnicka-Sylwester, M., Gai, L., & Miura, S. (2015). Effect of (Ti: B) atomic ratio on mechanical properties of TiB₂–Fe composites “in situ” fabricated via Self-propagating High-temperature Synthesis. *Materials & Design*, 69, 1-11.

ÖZGEÇMİŞ

MELİH KOÇYİĞİT

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora	Akdeniz Üniversitesi
2017-2023	Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği A.B.D., Antalya
Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2014-2017	Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği A.B.D., Antalya
Lisans	Mustafa Kemal Üniversitesi
2008-2012	Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Antakya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Uzman	Akdeniz Üniversitesi
2014-2020	Teknoloji Transfer Ofisi

ESERLER

SCI, SCI-E indekslerine giren dergilerde yayımlanan makaleler

1- Kocyigit, Melih, and H. Erdem Camurlu. "Volume Combustion Synthesis in Fe–Ti–C and Fe–Ti Systems." Metallurgical and Materials Transactions A 54.1 (2023): 320-332.

Diğer uluslararası indekslere giren dergilerde yayımlanan makaleler

1- Koçyiğit, M., & Çamurlu, H. E. Microhardness and Microstructure of In-Situ Formed Fe-50% TiC Composites by Different Heating Methods. Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation, 9(4), 421-428.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

- 1- Kocyigit, M., Camurlu, H. E., (2022). Comparison of microstructure and microhardness of boride and carbide reinforced iron matrix composites (pp. 796-802). In A. Unsal (Ed.), Proceedings of 2. International Cappadocia Scientific Research Congress
- 2- Kocyigit, M., Camurlu, H. E., (2022). Effect of reinforcement amount in Fe-TiB₂ metal matrix composites (pp. 553-559). In G. Gunduz (Ed.), Papers presented at the Proceedings Book of The Mediterranean International Conference on Research in Applied Sciences. IKSAD Publications.
- 3- Kocyigit, M., Camurlu, H. E., (2022). Effect of ZrB₂ reinforcement amount on microstructure and microhardness of Fe matrix composites (pp. 45-50). In L. Bahar, E. Dirican (Eds.), Papers presented at The Congress Book of 2. International Dicle Scientific Studies and Innovation Congress, IKSAD Publications.
- 4- Kocyigit, M., Camurlu, H. E., (2022). Microstructure and microhardness of 50 %TiB₂ or ZrB₂ reinforced iron matrix composites (pp. 1145-1152). In İ. Çelik (Ed.), Papers presented at The Proceedings Book of Ankara International Congress on Scientific research-VII, IKSAD Publications.
- 5- Camurlu, H. E., Kocyigit, M., (2018) Effect of Mn Alloying in Zamak-5 (pp. 597-601). Papers presented in The Proceeding Book of International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology.