

**MÜHENDİSLİK MALZEMESİ
OLARAK MOLİBDENYUMDİSİLİT
ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA**

YAĞIZ UZUNONAT

**Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Eylül
2005**

**A RESEARCH ABOUT
MOLYBDENUMDISILICIDE
AS ENGINEERING MATERIAL**

YAĞIZ UZUNONAT

**Master of Engineering Thesis
Mechanical Engineering Department**

**September
2005**

Mühendislik Malzemesi Olarak Molibdenyum Dilisilit Üzerine Bir Araştırma

Yağız UZUNONAT

T.C. Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

İmalat – Konstrüksiyon Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Melih Cemal KUŞHAN

ÖZET

Çalışmada MoSi_2 'nin yüksek servis sıcaklıklarındaki mekanik ve fiziksel özelliklerinin analizi gerçekleştirilmiş , ayrıca üretim yöntemleri ve havacılık sanayindeki bir uygulaması incelenmiştir. MoSi_2 esaslı kompozitler, yüksek sıcaklıklardaki oksijen zengini ortamlarda zorlayıcı koşullara karşı gösterdikleri mükemmel mekanik özellikleri ve sahip oldukları düşük yoğunluk sebebiyle özellikle havacılık uygulamalarında yapısal eleman olarak kullanılmaktadır.

Malzemenin başlıca üretim yöntemleri; mekanik alaşımlandırma, yanma sentezi, SİP (Sıcak İzostatik Presleme) yöntemi ve kil dökümüdür. Bu yöntemler malzemenin kullanılacağı alana uygun olarak (ısıtma elemanları, uzay sanayisi, dizel motorlar, vb..) seçilir ve uygulanırlar.

MoSi_2 esaslı kompozitlerin araştırılması ve geliştirilmesine olan ilgi giderek artmaktadır ve MoSi_2 'nin yakın zamanda diğer uygulamalara da gireceği düşünülmektedir. Fakat hala bu uygulamalardaki en ilgi çeken konular düşük sıcaklıklardaki kırılma tokluğu ve yüksek sıcaklık akma dayanımıdır.

Anahtar Kelimeler:

- MoSi_2
- Yüksek Servis Sıcaklığı
- Isıtma elemanları
- Yüksek Sıcaklık Akma Dayanımı
- Yüksek Sıcaklık Yapısal Elemanları

ABSTRACT

In this study, analysis of physical and mechanical properties of MoSi₂ is performed, its fabrication techniques and an application for aerospace industry are also reviewed. MoSi₂ based composites are used as structural elements in oxygen-rich atmospheres especially in aerospace applications for their excellent mechanical properties and low density against aggressive conditions at high temperatures.

Main fabrication techniques of the material are; mechanical alloying, combustion synthesis, HIP (Hot Isostatic Pressing) and slip casting. These techniques are selected and applied proper to material's field of use. Much interest and effort have been invested in the research and the development of MoSi₂-based materials, and they are expected to enter other applications soon. Improvements in low temperature fracture toughness and high temperature creep resistance are still the most challenging tasks.

Keywords:

- MoSi₂
- High Service Temperature
- Heating Elements
- High Temperature Creep Resistance
- High Temperature Structural Elements

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında bana yol gösteren, bilgi ve tecrübesiyle yardımlarımı esirgemeyen danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr. Melih Cemal KUŞHAN' a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Yağız UZUNONAT

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	
TABLolar DİZİNİ	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
2.FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLER	4
2.1. Oksidasyon Özellikleri	7
3. MEKANİK ÖZELLİKLER	12
3.1. Akma ve Yorulma Özellikleri	12
3.2. Kırılma Tokluğu	19
3.3. Mukavemet ve Süneklik	20
4. MoSi ₂ MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE SENTEZLENMESİ	22
4.1. Mekanik Alaşımlandırma	22
4.2. Yanma Sentezi	23
4.3. Kimyasal Buhar Çökmesi	25
4.4. SİP Yöntemi	26
4.5. Kil Dökümü Yöntemi	28
4.5.1. Deneysel prosedür	29
4.5.2. Deneyin yapılışı	29
5. UYGULAMA ve KULLANIM ALANLARI	33
5.1. Isıtma Elemanları	33
5.2. Uzay Sanayisi Gaz Türbini Motorları	34
5.3. Dizel Motorlar	34
5.4. Endüstriyel Gaz Brülörleri	35
5.5. Eriyik Metal Borular	35
5.6. Cam İşleme	35
5.7. Diğer Uygulamalar	36

6. MoSi ₂ MALZEMELERİN HAVACILIK SANAYİSİNDE KULLANILMASI	37
6.1. Giriş	37
6.2. Düzenek	38
6.2.1. Pale malzemesi	38
6.2.2. Türbin diskleri	38
6.2.3. Pale donanımı	39
6.2.4. Türbin kurulumu	39
6.3. Prosedür	39
6.4. Tartışma	41
6.5. Sonuçlar	42
7. SONUÇ	47
KAYNAKLAR DİZİNİ	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1.MoSi ₂ faz diyagramı	4
2.2.MoSi ₂ kristal yapısı	5
2.3.Molibden ve Silisyum atomlarının birbirleri etrafındaki dizilişleri	5
2.4.Farklı sıcaklıklardaki kuru oksijen atmosferde oksitlenmeye maruz kalmış numunelerin ESEM görüntüleri	9
2.5.Farklı sıcaklıklarda 72 saat boyunca oksitlenmeye maruz kalmış numunelerin ESEM görüntüleri	10
3.1.Tane boyutunun (1/T)' e göre değişimi	13
3.2.Tane boyutunun Newtonyen akma rejimindeki etkisi	14
3.3.p=4.2 için akma hızının tane boyutunun tersi ile değişimi	14
3.4.Power-law rejiminde yapılan ikinci tür testler için tane boyutu etkisi	15
3.5.Power-law akması aralığındaki tane boyutu üssü	15
3.6.Newtonyen rejimden başlayarak power-law rejimiyle biten test sonuçları	16
3.7.Büyük tane boyutlu numune için test sonuçları	17
3.8.Küçük tane boyutlu numune için geçmiş etkileri	17
3.9.Artan yüklerle yapılan testlerde power-law rejimini başlatan geçiş geçiş gerilmesinin tane boyutuna bağlılığı	18
3.10.(1/d)' nin fonksiyonu olarak çizilen kırılma tokluğu ile ilgili veriler	19
3.11.MoSi ₂ numunelerde üç farklı sıcaklık için gerilme/şekil değiştirme eğrileri	21
4.1.Kil dökümü yönteminde parçacık boyutu dağılımı	29
4.2.pH çözeltilerinin zamanın fonksiyonu olarak çökeltme yükseklikleri	31
4.3.MoSi ₂ tozunun sedimentasyon davranışı	32
4.4.Katı yüklemenin fonksiyonu olarak viskozite değerleri	32
4.5.Sinterlenmiş numune yoğunlukları	33
6.1.MoSi ₂ palelerin metalografik yapısı	44
6.2.Türbin rotoru kesiti	45
6.3.Pale 2' den elde edilen tipik ısıl şok çevrimleri; giriş gazı sıcaklığının zaman ile değişimi	46

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.MoSi ₂ ' nin önemli fiziksel özellikleri	7
2.Farklı servis sürelerinde havaya maruz bırakılan dikdörtgen kesitli MoSi ₂ numunelerin oksidasyon karakteristikleri	11
3.Sıcak pres uygulaması için malzemelerin mikro yapısal ayrıntıları	12
4.Kilin hazırlanması sırasındaki diğer önemli adımlar	30
5.MoSi ₂ kimyasal yapısı	38
6.Palelerin çalışma koşulları ve sonuçları	43

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklamalar

a	:	Kafes parametresi; birim hücredeki x-ekseni uzunluğu
c	:	Kafes parametresi; birim hücredeki z-ekseni uzunluğu
pH	:	Hidrojen iyonları konsantrasyonu
ΔG	:	Aktivasyon entalpisi (kJ/mol)
ϵ	:	Şekil değiştirme oranı
A	:	Yapı hassasiyet faktörü
p	:	Tane boyutu (μm)
n	:	Gerilme üssü
R	:	Gaz sabiti (kJ/kgK)
T	:	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{F}$, K)
ΔT	:	Sıcaklık değişimi ($^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{F}$, K)
σ	:	Gerilme (MPa, pound/inch ²)
K_0	:	Kırılma tokluğu (MPa \sqrt{m})

ALT İNDİSLER

s	:	sıvı hal
---	---	----------

1.GİRİŞ

Günümüzde yüksek işletme sıcaklıklarına süperalaşımından daha iyi dayanım gösteren malzemelere olan talep giderek artmaktadır. Bunların en uygun olanları ise metaller arası bileşikler ve seramiklerdir. Seramikler üzerindeki çalışmalar özellikle son on yıldır yoğun bir şekilde devam etmektedir. Gelişmiş işleme teknikleri sayesinde SiC, Si₃N₄, gibi seramiklerin özelliklerinde büyük iyileşmeler kaydedilmiştir. Bu malzemeler şu anda yer esaslı uygulamalarda nikel esaslı alaşımların yerini alacak aday malzemelerdir. Buna rağmen seramikler iki önemli dezavantajı da barındırmaktadır;

- a. Bariz şekilde kırılğan olmaları (darbe toleransları düşüktür)
- b. İşlenmelerinin zor olmasından dolayı istenilen şekle getirilmesinin oldukça pahalı olması. Ayrıca karbür malzemelerin korozyon ve oksidasyona dayanımı da düşüktür [Sadananda v.d., 1999].

Havacılık uygulamalarında ise özellikle gelişmiş gaz türbini parçaları pek çok mekanik, termal ve korozyon ortamına maruz kalmaktadır ve bu kısımlardaki süperalaşım parçalarının geliştirilmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır [Yao v.d.,1998]. Buna rağmen bu alaşımlar motorun çalışması sırasında soğutma gerektirmektedir ve metalik alaşımlar için uygulamalı sıcaklık limitleri 1100°C'nin altında kalmaktadır. Bu durum türbin girişi sıcaklığının artırılmasını oldukça pahalı ve zor kılmaktadır. Verilen kısıtlamalar yüzünden 1985'ten bu yana nikel esaslı alaşımlarda önemli gelişmeler meydana gelmemiştir [Soetching, 1995].

Yüksek itme-ağırlık oranlı (trust to weight ratio) tahrik sistemlerine geçilmesi, 1600°C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışabilen yüksek mukavemet ve düşük yoğunluklu malzemelerin geliştirilmesini gerektirmiştir. Böylece metaller arası malzemeler üzerinde çalışmaya başlanmıştır. Bu metaller arası bileşiklerin en önem taşıyanları ise silisitler ve alüminidlerdir. Silisitler metalik karakterleri sayesinde EDM (Electrical Discharge Machining) teknikleri kullanılarak işlenebilirler. Alümina'da (Al₂O₃) bulunan koruyucu oksit tabakaları, bu malzemenin yüksek sıcaklık uygulamalarında koruyucu malzeme olarak kullanılmasını sağlar. Ayrıca FeAl, TiAl, Ni₃Al, NiAl gibi alüminidler bazı özel uygulamalar için düşük ve orta dereceli sıcaklıklarda uygun bulunmaktadır. Ancak bu özellikleri sayesinde süperalaşımlara göre avantaj sağlamalarına rağmen, 1400-1600°C'lik ergime sıcaklıkları

sebebiyle 1200°C civarındaki uygulamalarda sınırlı kalmaktadır, çünkü düşük mukavemet ve akma dayanımları 1000°C'nin üzerindeki uygulamalara uygun değildir. Bu sebeple yüksek servis sıcaklıklarında özellikle silisit ve seramik malzemeler uygun görülmektedir [Vasudevan, Petrovic, 1992]

Bu silisitlerden en dikkat çeken Molibdenyum Disilisit (MoSi_2)'dir. Molibdenyum Disilisit 1907 yılında keşfedilmiştir [Hoenigsschmid,1907]. Malzeme birincil olarak yüksek sıcaklıklarda sünek malzemeler için korozyondan korunum amaçlı kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. İlk ticari malzemelerin patenti 1930'dan beri elektriksel ısıtma konusunda uzmanlaşmış olan İsveç şirketi Kanthal tarafından 1953'te alınmıştır [Kanthal, 1953].

MoSi_2 'nin düşük yoğunluk ve yüksek ergime sıcaklığı özellikleriyle beraber, yüksek sıcaklıklı ortamlarda havadaki oksijene karşı uzun süre gösterdiği mükemmel bir oksidasyon dayanımı vardır. MoSi_2 aynı zamanda kullanımla artan bir elektriksel direnci, ve de yüksek servis sıcaklıklarında yüksek elastisite modülü gibi özellikleri yapısında birleştirdiğinden son yıllarda yapısal seramik malzeme olarak kullanılabilme potansiyeli fark edilmiştir. Bu durum MoSi_2 'nin özellikle uçak gaz türbini motorlarındaki yapısal yüksek sıcaklık uygulamaları için aday malzeme olmasını sağlar. 2030°C'lik ergime sıcaklığı yanma süreçlerinde meydana gelen yüksek sıcaklıklara dayanım sağladığından MoSi_2 esaslı kompozitler oksitleyici ve yıpratıcı ortamlardaki yüksek sıcaklık yapı malzemeleri olarak kullanılırlar. Malzemenin kırılma tokluğu diğer silikon esaslı seramiklerle benzerlik gösterir, ve yine onlar gibi düşük toklukla sonuçlanan gevrek kırılmaya uğrarlar ([Petrovic, 1997], [Petrovic, Vasudevan, 1994], [Petrovic, 1993]).

Molibdenyumdisilisit ve ilgili kompozitleri genellikle basınç yardımcı sinterleme yöntemleri ile üretilirler. Bunlardan sıcak presleme ve sıcak ekstrüzyon en basit ve ekonomik yöntemler olduklarından sık kullanılmaktadırlar. Ayrıca sıcak izostatik pressleme (SİP) yöntemi de uniform yoğunluk ve tane yapılı karmaşık şekiller elde etme imkanı sunan bir üretim şeklidir. Tepkime sinterlemesi , mekanik alaşımlandırma, ve kendinden yayımlı yüksek sıcaklık sentezi (self propagating high temperature synthesis) gibi diğer pek çok teknik üzerinde çalışılmakta fakat henüz bu yöntemler ticari amaçlarla uygulanabilir görülmemektedir.

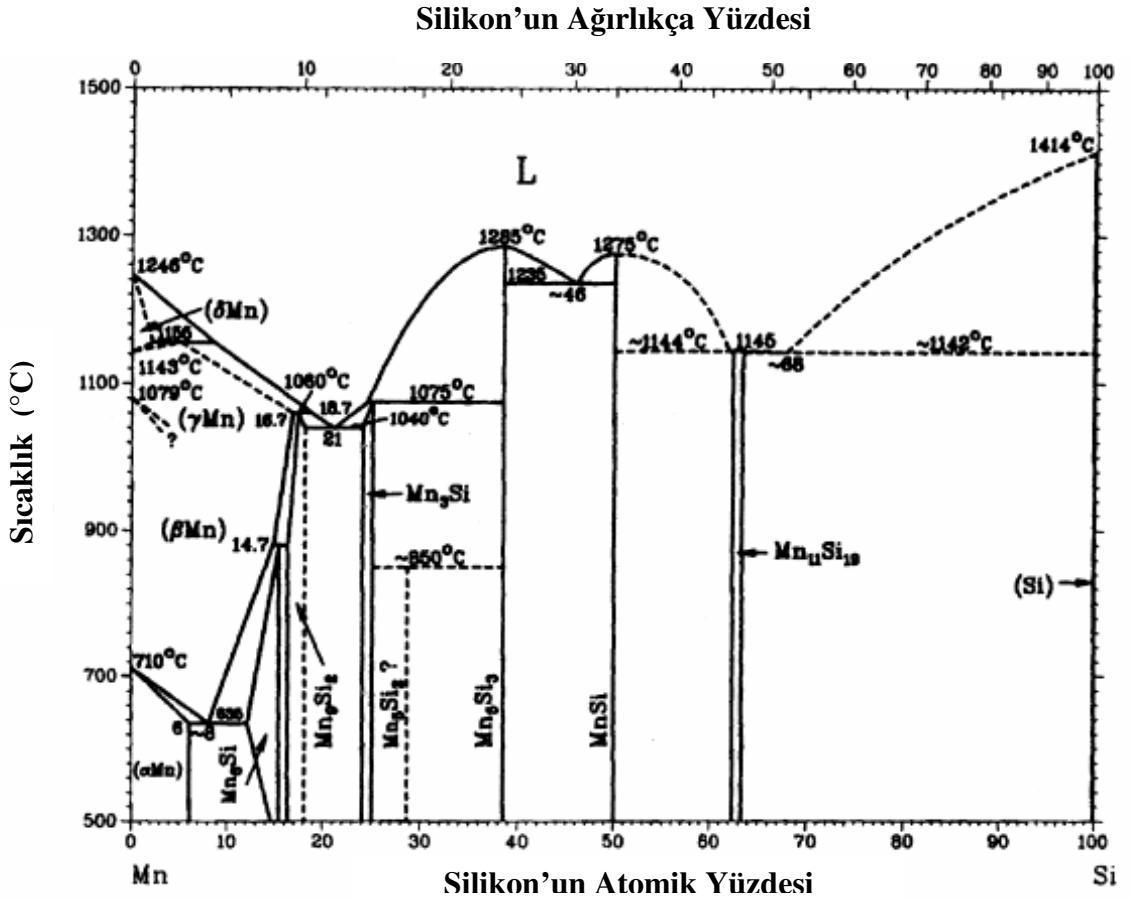
Ayrıca MoSi_2 kompozit malzemelerde kullanılmasının yanı sıra uygun elementlerle alaşımlandırılmasıyla, mukavemet, akma dayanımı ve yüksek sıcaklık oksidasyon dayanımı özelliklerinde önemli gelişmeler elde edilebilir. Elektriksel iletkenliği sayesinde de diğer seramiklerde olduğu gibi yüksek servis sıcaklıklarında yapılan özel uygulamalar için EDM tekniği ile işlenmeye uygundur.

MoSi_2 'nin bu özelliklerinin farkedilmesinin ardından işlenmesi, mikro yapısal kontrolü ve karakteristik özellikleri üzerinde yapılan çalışmalarda önemli gelişmeler kaydedilmiş ve malzeme hakkında pek çok araştırma ve yayın yapılmıştır ([Vaseduvan, Petrovic, 1992], [Sadananda, Feng, 1993], [Sadananda, Feng, 1994]).

Malzemenin şu anda havacılık sanayinde ki kullanım alanları; türbin kanatçıkları, oksitleyici ortamdaki yanma odası bileşenleri, füze lüleleri, eriyik metal borulardır. Endüstrideki yer esası uygulamalarda ise; yüksek sıcaklık fırınlarında, kimya endüstrisindeki bazı uygulamalarda, geleneksel seramik ve cam endüstrisindeki metalurjik amaçlı bilimsel araştırmalarda, gaz yakıcılarında, dizel motorlarının gömlek bujilerinde (glow plug) kullanılır. Ayrıca düşük elektriksel direnç, yüksek termal stabilite, yüksek elektron-göçümü (electron migration) dayanımı ve difüzyon-bariyer karakteristikleri sebebiyle mikroelektronik cihazlarda ince silisit tabakaların bağlantı malzemeleri olarak kullanılır [Kumar, Liu, 1993]

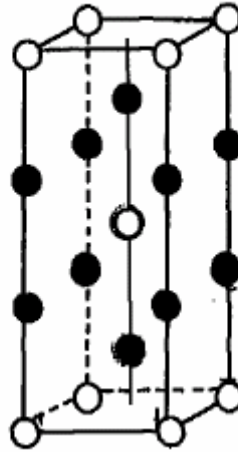
2. FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLER

MoSi₂'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri onu yüksek sıcaklık yapı malzemesi olarak ilginç kılmaktadır. Molibdenyumdisilisitin 2030°C'lik ergime sıcaklığı ve yapısındaki koruyucu silisyum tabakası nedeniyle oldukça yüksek bir oksidasyon dayanımı olduğunu söylemiştik. Çok kristalli MoSi₂ yapıları 1000°C'lik bir ortamda sıkıştırılması halinde kırılığandan sünek yapıya doğru geçiş gösterir. Bazı tek kristalli yapılarda ise makroskopik süreç daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıkar. Malzeme Si₃N₄, SiC, Al₂O₃, ZrO₂ gibi malzemelerinde dahil olduğu geniş bir yapısal seramik yelpazesiyile kullanıldığında termodinamik olarak stabil özellik göstermektedir. Bu sebeple kompozit yapılardaki gelişim için önemli potansiyel oluşturmaktadır. Aynı zamanda WSi₂ ve NbSi₂ gibi diğer yüksek ergime sıcaklıklı silisitlerle de alaşımlandırılabilir. Bu bağın metalik olma miktarına göre EDM teknikleriyle diğer pek çok yapısal seramiğe göre çok daha kolay işlenebilir. Sonuç olarak MoSi₂ kolay bulunabilen, kullanıldığı alandaki diğer malzemelere oranla düşük maliyetli ve çevreye zarar vermeyen bir malzemedir.

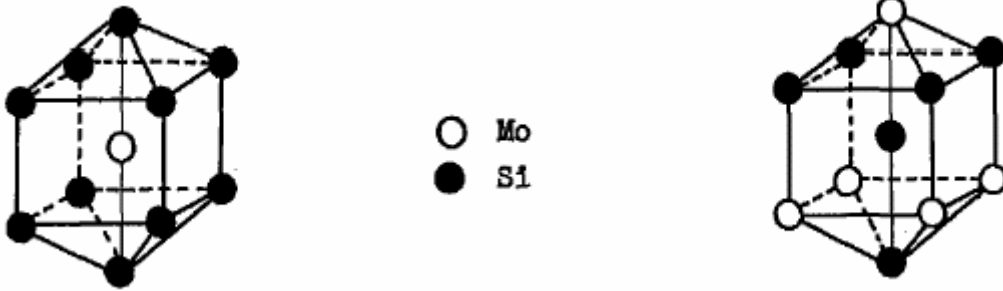


Şekil 2.1. MoSi₂ Faz Diyagramı

Şekil 2.1. iki boyutlu Mo-Si denge diyagramını göstermektedir [Brandes, Brook, 1992]. Molibden ve Silisyum arasında üç farklı stokiyometri vardır bunlar; Mo_3Si (kübik), Mo_5Si_3 (tetragonal), MoSi_2 (tetragonal). MoSi_2 'nin kafes yapı parametreleri ise; $a = 0.3205\text{nm}$ ve $c = 0.7845\text{nm}$ ($c/a = 2.45$) 'dir. Molibden atomları $(0,0,0)$ ile $(1/2,1/2,1/2)$ pozisyonlarında ve silisyum atomları ise $(0,0,1/3)$, $(0,0,2/3)$, $(1/2,1/2,1/6)$, $(1/2,1/2,5/6)$ pozisyonlarında bulunmaktadır. Birim hücrenin c yönünde sıkıştırılmış üç sahte hücreden oluştuğu düşünülebilir, her sahte hücrenin (pseudo-cell) merkezinde bir atom bulunmaktadır.



Şekil 2.2. MoSi_2 Kristal Yapısı



Şekil 2.3. Molibden ve Silisyum Atomlarının Birbirleri Etrafındaki Dizilişleri

Mühendislik özelliklerine göre, MoSi_2 'nin ısı iletkenliği Si_4N_3 ile SiC arasındadır. Yüksek ısı iletkenliği motor parçalarının soğutulmasında önemli bir faktördür. Elastisite modülünde SiC ' e yakındır. Yüksek sıcaklık oksidasyon dayanımı SiC ' e benzer olmasının yanı sıra maksimum oksitlenme miktarları MoSi_2 için 500°C civarında meydana gelmektedir. Ayrıca termal gerilmeleri minimize etmekte ve termal şok dayanımının artırılmasında faydalı olan

Al_2O_3 ' ününe yakın bir ısı genleşme katsayısı vardır. Bu ısı genleşme kompozit bir sistemi tasarlama sırasında da önemlidir. Matris ve destekleyici yapının ısı genleşme katsayılarının birbiri ile eşleşebilmesi, yüzeyler arası çatlakların diğer mekanik özellikler üzerindeki etkisini minimize etmek için gereklidir.

$MoSi_2$ 'nin kırılma tokluğu davranışı da diğer silikon esaslı seramiklerin kırılma tokluğu davranışına benzerdir. Her iki tür malzeme de düşük toklukla sonuçlanan gevrek şekilde kırılırlar. Tek kristalli $MoSi_2$ ile silikon esaslı diğer seramiklerin tokluk seviyeleri aynı aralıktadır. Bu yüzden, $MoSi_2$ kompozitleri toklaştırmak için klasik seramik kompozit yaklaşımları kullanmak mümkündür. Genel olarak seramikler diğer seramik fiberler, zayıf yüzeyler arası bağlarla çatlak ilerlemesine izin verecek parçacıklarla ya da asıl toklaştırma mekanizması olarak titreşim süreçleriyle desteklenir. Diğer teknikler ise, faz dönüşümü toklaştırması ya da büyütülmüş tane yapılarıdır. Her durumda elde edilen sonuçlar ortalama olmaktadır.

Yüksek sıcaklık akma mekanizmalarında, bu iki malzeme sınıfı birbirinden bariz şekilde ayrılır. Silikon esaslı seramikler tane sınırı kayması (boundary grain sliding) ve düşük ve yüksek gerilmelerde kavitasyon akması gösterirken, $MoSi_2$ ise yüksek gerilmelerde matris dislokasyonu ve düşük gerilmelerde tane sınırı kayması yoluyla deforme olur. Sürekli ve süreksiz fiberlerin her ikisinde seramik malzemelerde akma özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Burada önemli olan fiber-matris arayüzünün dayanımının geliştirilmesinde gerekli olan yük transferini sağlayacak kadar mukavim olmasıdır. Ayrıca uzatılmış tane yapıları üst üste bulunan tanelerin kayma miktarını azalttığından faydalı görülmektedir. Sonuç olarak, tane sınırı silikonları seramiklerde yüksek sıcaklık sürünme dayanımına katkıda bulunduğundan, tane sınırı silikon fazı Al_2O_3 ve Y_2O_3 gibi alaşımlandırmalarla iyileştirilmeye çalışılmaktadır.

Aşağıdaki Tabloda MoSi₂'nin metrik ve İngiliz birim sistemindeki bazı karakteristik özellikleri gösterilmektedir.

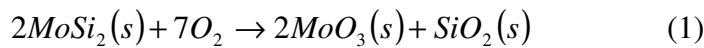
Tablo 1. MoSi₂'nin Önemli Fiziksel Özellikleri

	Metrik	İngiliz
Yoğunluk	6.23 g/cm ³	0.225 lb/in ³
Moleküler Ağırlık	152.11 g/mol	152.11 g/mol
Elektriksel Direnç (20°C)	3.5x10 ⁻⁷ ohm-cm	3.5x10 ⁻⁷ ohm-cm
Elektriksel Direnç (1700°C)	4.0x10 ⁻⁶ ohm-cm	4.0x10 ⁻⁶ ohm-cm
Isıl Kapasite	0.437 J/g-°C	0.104 BTU/lb-°F
Isıl İletkenlik	66.2 W/m-K	459 BTU-in/hr-ft ² -°F
Ergime Noktası	2020°C	4046°F
Havadaki Maksimum Servis Sıcaklığı	1600°C	2912°F
Kristal Yapı	Tetragonal	Tetragonal

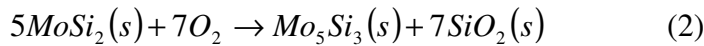
2.1. Oksidasyon Özellikleri

MoSi₂ uygulamalarındaki en büyük dezavantajlardan biri pest oksidasyonu olarak bilinen, düşük sıcaklık oksidasyonu sırasında meydana gelen yapısal ayrışmadır [Meschter, 1992]. MoSi₂ 400-600°C arasındaki oksitleyici ortama maruz kaldığında toz halini alır. Bu durum 1950' li yıllarda keşfedilmiştir. Bu olayın oksijenin kısa çevrimli difüzyonu ve ardından tane sınırlarında çözünmesiyle meydana gelen tane sınırı kırılması olduğu düşünülmektedir, buna rağmen sürecin tam doğası halen anlaşılammıştır ([Chou, Nieh, 1992], [Chou, Nieh, 1993], [Meschter, 1993]).

MoSi₂ için iki farklı oksitlenme reaksiyonu vardır;



$$\Delta G = -4000kJ / mol$$

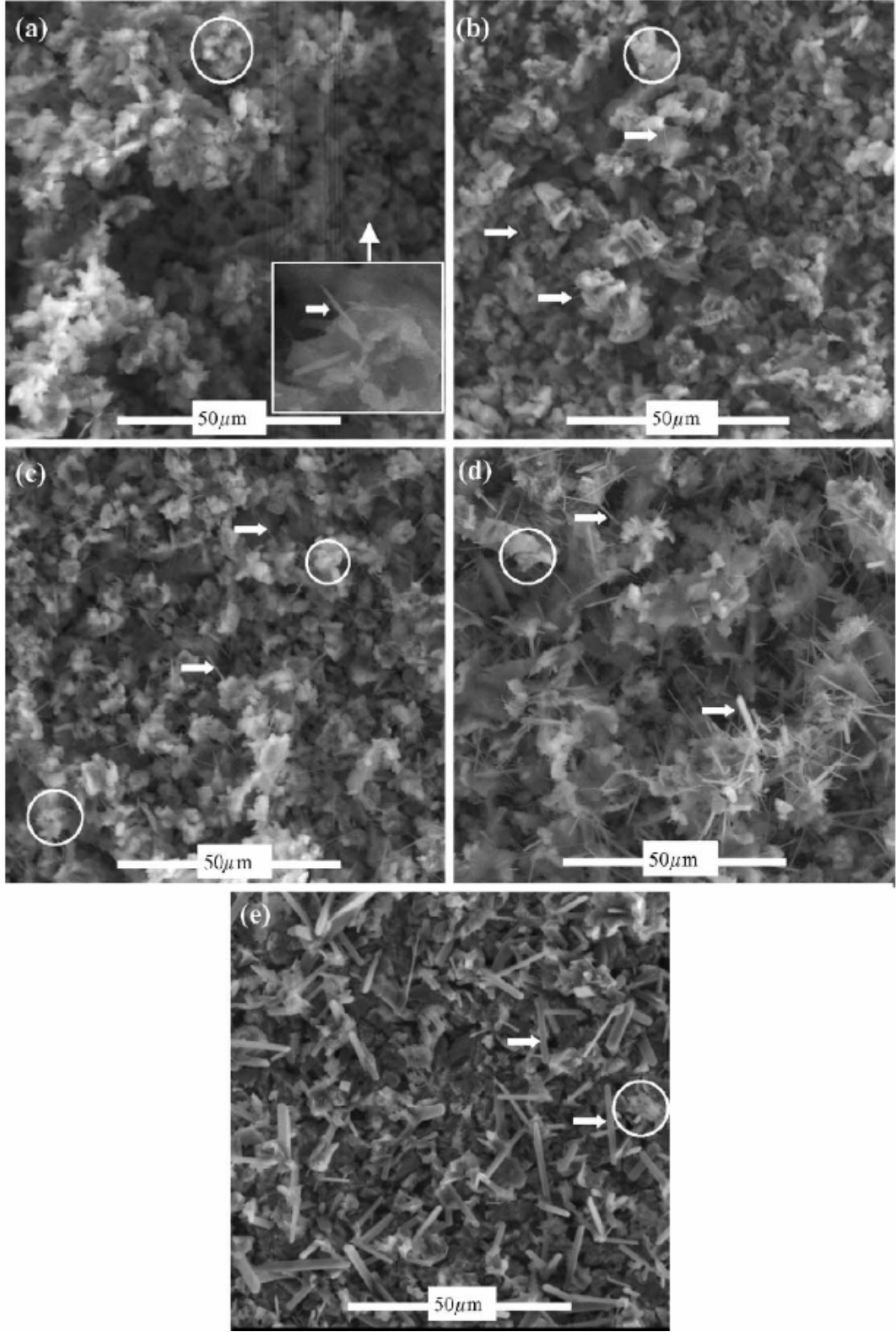


$$\Delta G = -5200kJ / mol$$

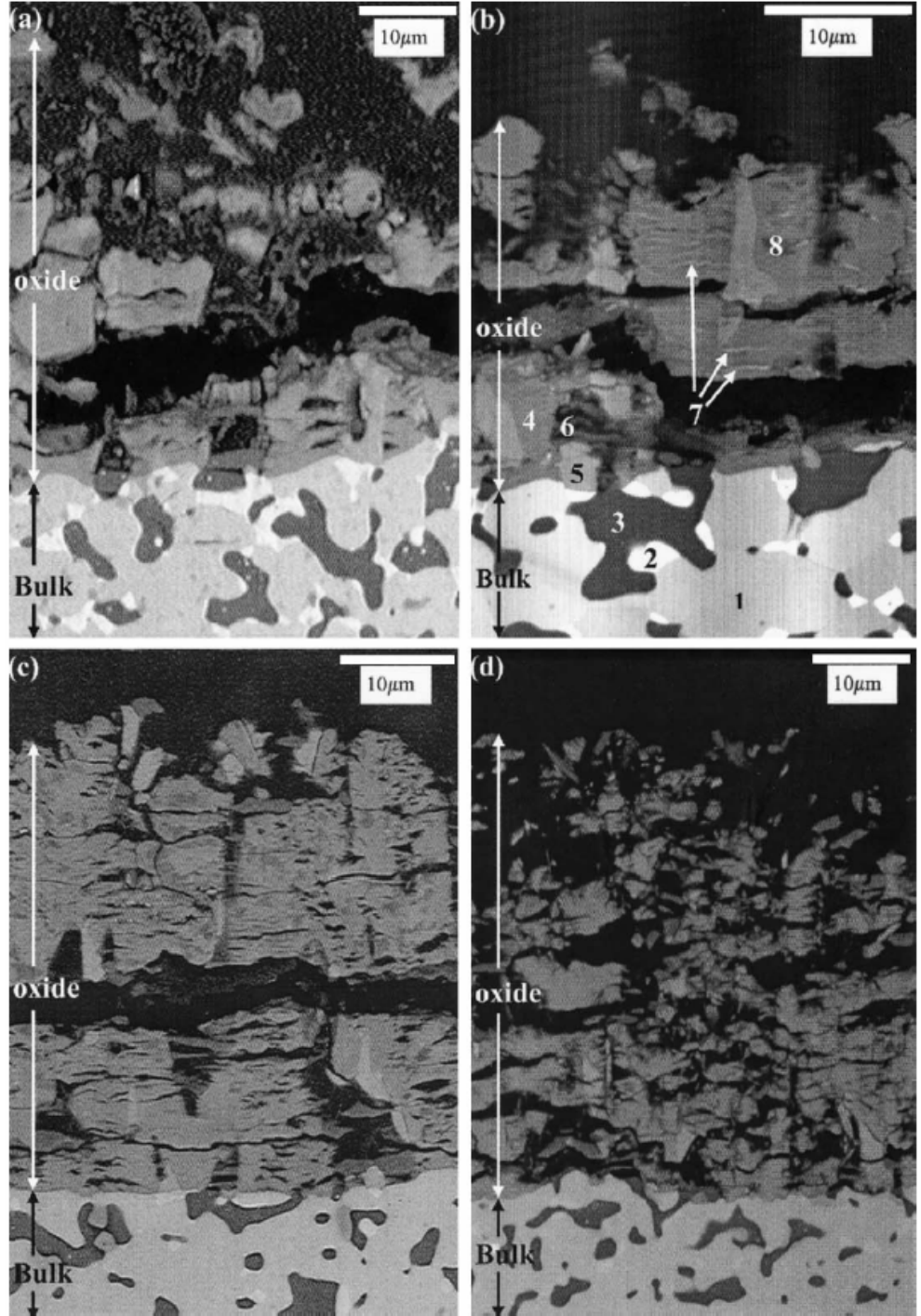
Her iki reaksiyonda termodinamik olarak uygulanabilir fakat ilki 400-600°C arasında pesting ile sonuçlandırıldığından önem kazanmaktadır. MoSi₂' nin bu reaksiyonu önemli bir miktar hacim genişmesi ve kristal haldeki MoO₃ tabakaları (tortuları), amorf yapılı SiO₂ yığılıları ve reaksiyondan arta kalan MoSi₂ kristallerinden oluşan ayrıışmış toz üründen kaynaklanmaktadır.

Tek kristalli MoSi₂ yapılarıdaki pesting reaksiyonu çok kristalli yapıya göre çok daha az miktarda meydana gelmektedir. Tek kristalli yapılar için yaklaşık 500°C' lik oksitleyici ortamda birkaç saat tutulduğunda malzeme yüzeyinde gözle görülür bir değışim meydana gelmemektedir [Chou, Nieh, 1992]. Yalnızca 50 saatin üzerindeki uzun periyotlu uygulamalarda, numune yüzeyler pesting etkisini göstermeye başlar. Etki kendisini farklı yüzeylerde farklı şekiller halinde meydana gelen kabarcık patlamaları halinde gösterir ve bileşimleri Si-Mo-O' e benzerdir. Tek kristallerin diğere oksidasyon reaksiyonları kabarcıkla sonuçlanmamaktadır fakat yine MoO₃ tortuları ve SiO₂ yığılıları meydana gelmektedir. Bu durum, Si-Mo-O yüzey oksiti yarı kararlı olduğundan, kabarcıkların daha sonra uzatılmış oksidasyon nedeniyle MoO₃ ve SiO₂ gibi termodinamik olarak kararlı yapılara dönüşen bir ön geçiş hali olduğunu göstermektedir. MoSi₂ tek kristallerinin ayrıışması sadece uzun süreli bir oksitlenme ile meydana gelir (>1000 saat). Oksijenin tek MoSi₂ kristallerindeki hacimsel difüzyonu en önemli süreçtir. Oksijenin hacimsel difüzyonu, Si-Mo-O yüzey oksitlerinin oluşumunu ve yüzeyde meydana gelen kabarcık miktarını arttırmakta, sonuç olarak MoO₃ ve SiO₂ arası bağın zayıf kalmasına sebep olmaktadır ki bu da büyük miktarda oksidasyona ve numune yüzeyinde oyuklara neden olur.

600°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda oksidasyon sırasında ise MoSi₂' de pesting etkisi görülmemektedir. MoSi₂ kompozitler, titanyum, niobyum, tantalum kompozitler, metaller arası bileşikler ve nikel esaslı süperalaşımlara göre çok yüksek bir izotermal oksidasyon dayanımına sahiptir. Düşük oksijen geçirgenlik oranları sayesinde MoSi₂' deki koruyucu silikon tabakaları oksidasyon saldırılarına karşı mükemmel bir bariyer görevi görür. MoSi₂ bu özelliğini 1600°C' ye kadar hatasız bir şekilde korur [Vasudevan, Petrovic, 1992].



Şekil 2.4.Kuru oksijen atmosferde (a) 410°C, (b) 450°C, (c) 490°C, (d) 520°C, ve (e) 550°C’deki oksitlenmeye maruz kalmış numunelerin yüzey oksitlerinin ESEM görüntüleri.



Şekil 2.5. 72 saat boyunca (a) 410°C, (b) 450°C, (c) 490°C, (d) 520°C, ve (e) 550°C'lik ortamlarda kuru oksijene maruz bırakılan numunelerin kesitlerinin SEM görüntüleri.

Tablo 2. Farklı servis sürelerinde havaya maruz bırakılan dikdörtgen kesitli MoSi2 numunelerin oksidasyon karakteristikleri

	Sıcaklık (°C)			
	1094		1315	
	Süre (saat)			
	75	150	50	100
Dış Boyutlar, (cm)				
Orijinal	1.6002 x 0.7782	1.4338 x 0.7043	1.1938 x 1.5808	1.1927 x 1.4724
Son	.6002 x .7782	.4338 x .7043	1.1869 x 1.5674	1.1816 x 1.4571
Azalma	.0000	.0000	0.0068 x 0.0134	0.0111 x 0.0152
Ağırlık, (gr)				
Orijinal	14.1996	11.3509	5.6505	5.2853
Son	14.1993	11.3502	5.6522	5.2877
Artış	-.0003	-.0007	.0017	.0024
Yaklaşık Yüzey Alanı (cm²)	12.62	11.2	6.90	6.38
Birim Ağırlık Artışı [(gr/cm²)/saat]	-.0000003	-.0000004	.000005	.000004

3. MEKANİK ÖZELLİKLER

3.1. Akma ve Yorulma Özellikleri

Yüksek sıcaklık malzemelerinin büyük kısmı toz katılaştırması (powder consolidation) yöntemiyle üretilirler. Bu malzemelerin tane boyutu;

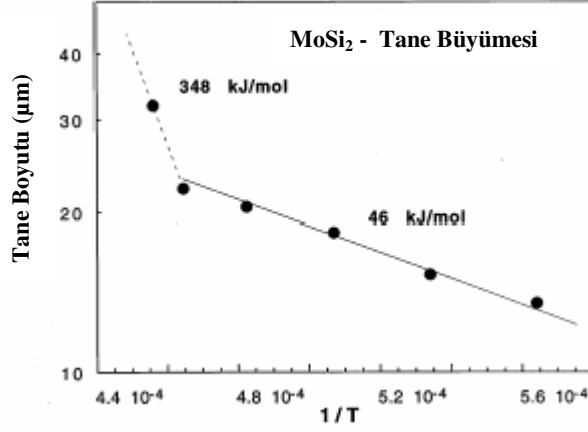
- a. Başlangıçtaki tane boyutuna
- b. Sıcak presin sıcaklığına
- c. Malzemenin sıcak pres içerisinde kalma süresine bağlıdır.

Tablo 3. sıcak pres uygulaması için malzemelerin mikro yapısal ayrıntılarını göstermektedir. (Los Alamos National Lab.)

Tablo 3. Mikroyapısal Ayrıntılar

Sıcak Pres Sıcaklığının Son Tane Boyutu İle Değişimi	
Sıcaklık (°K)	Tane Boyutu (µm)
1773.0	13.500
1873.0	15.300
1973.0	18.400
2073.0	20.500
2153.0	22.200
2193.0	31.900

Tüm numuneler aynı tozdan hazırlanmıştır. Tane yapıları sıcak pres sıcaklığına göre değişim göstermektedir. Şekil 3.1. tane boyutunun $(1/T)$ ' e göre değişimini göstermektedir. Burada T pres sıcaklığıdır. Grafikten görüldüğü üzere, düşük sıcaklıklarda tane büyümesi süreci yüksek sıcaklıklardakinden eğri üzerindeki bariz bir kırılma ile ayrılmaktadır. Düşük sıcaklıklardaki aktivasyon enerjisi oldukça düşüktür (46 kJ/mol) ve değer yüksek sıcaklıklarda (348 kJ/mol)'e kadar yükselmektedir.



Şekil 3.1. Tane boyutunun (1/T) ile değişimi

Tane sınırları akma deformasyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Gerilmenin fonksiyonu olarak akma oranları iki ayrı basamaktan oluşur [Feng, Sadananda, 1995]. Düşük gerilmelerde, birinci basamak akma oranları, Newtonyen viskoz akış davranışlarını gösteren bir şekilde gerilme ile lineer olarak değişirler, bu durumda gerilme üssü $n=1$ ' dir. Artan gerilme ile birlikte, ikinci basamak 'power-law' akması olarak adlandırılan $n \approx 3-4$ olduğu yerde meydana gelir. Yüksek gerilmelerde ise, power-law rejiminden olan sapsmalar 4' den büyük gerilme üsleriyle meydana gelir. Bu gerilmelerde, şekil değiştirme oranlarını gerilmenin fonksiyonu olarak hiperbolik formda vermek daha doğru olur.

Power-law kuralı şu şekilde verilebilir;

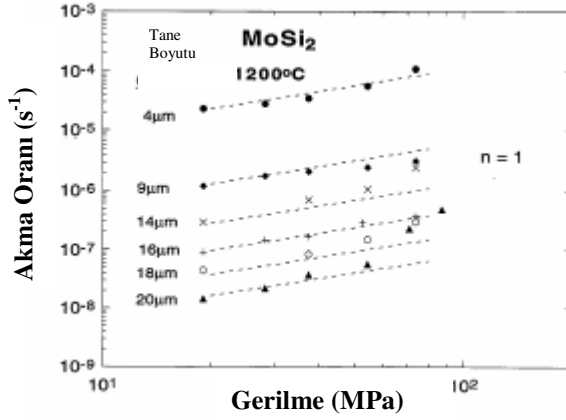
$$\dot{\epsilon} = A.(1/d)^p (\sigma)^n \exp(-\Delta Q/RT) \quad (3)$$

Burada A yapı hassasiyet faktörü, p ve n sırasıyla tane boyutu ve gerilme üssü, ΔQ aktivasyon entalpisi, R ve T ise genel kullanım anlamındadır.

MoSi₂' deki tane boyutu etkisini hesaplamak için üç farklı test bir arada yapılır.

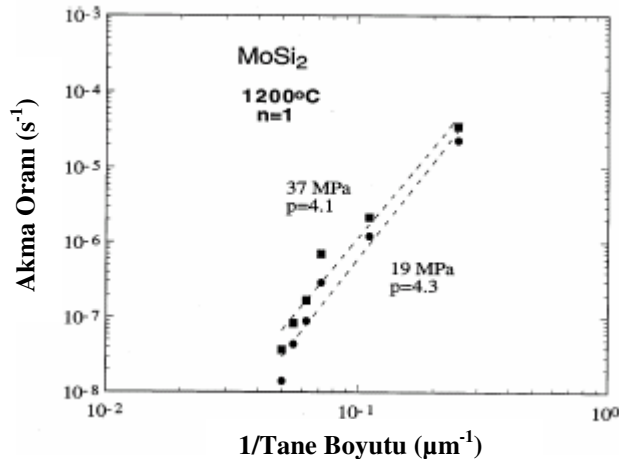
- Newtonyen rejimdeki düşük gerilmelerde artan yüklerle ($\sigma < 75MPa$)
- Orta şiddetli power-law akması aralığındaki artan yüklerle ($\sigma > 80MPa$)
- Newtonyen rejimden power-law akmasına kadar olan tüm aralıkta artan yüklerle

Her bir yükte test, şekil değiştirme oranları sabit hal değerlerine ulaşınca kadar devam ettirilmiş ve tüm testler 1200°C’ de yapılmıştır.



Şekil 3.2. Tane boyutu etkisi

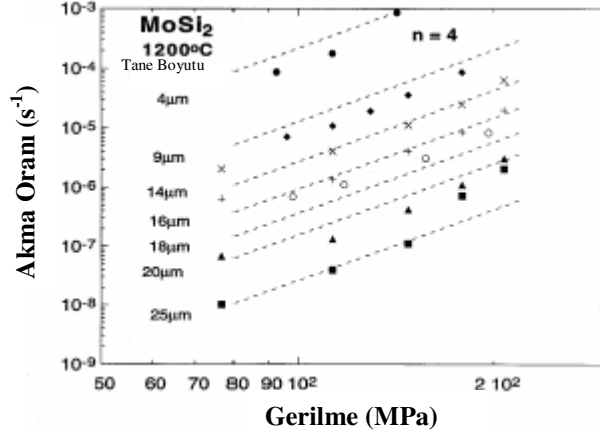
Şekil 3.2., tane boyutunun Newtonyen akma rejimindeki etkisini göstermektedir. Tane büyüklükleri $4 \approx 20\mu m$ arasındadır. Karşılık olarak da, bu dar aralıkta akma hızı üssü $3 \approx 4$ birim arasında değişmektedir. Yüksek tane büyüklüklerinde ($20\mu m$) power-law akma rejimi 60 MPa civarında başlar. Power-law rejimine geçiş, daha düzgün tane yapıları için daha yüksek gerilmelerde gerçekleşir. Şekil 3.3. $p = 4.2$ için akma hızının tane boyutunun tersi ile değişimini göstermektedir. Grafikten görüldüğü gibi Denklem (3)’ü oluşturan tüm çarpanlar tane boyutundan bağımsızdır.



Şekil 3.3. Akma hızının değişimi

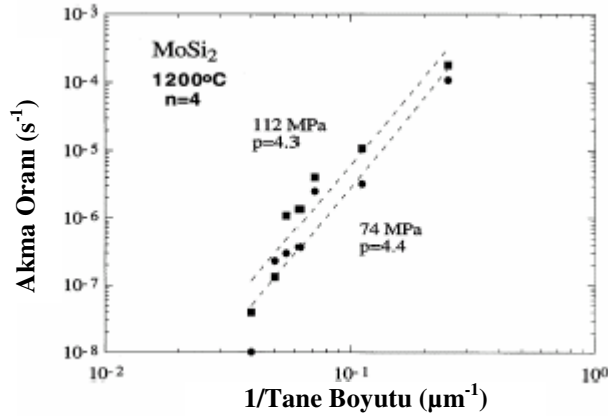
Şekil 3.4. power-law akma rejiminde yapılan ikinci tür testler için tane boyutu etkisini göstermektedir. Power-law rejiminde asıl etken tane boyutundan ziyade dislokasyonlar arası boşluklar olduğundan, tane boyutu etkileri nadiren gözlemlenir. Grafikte $20\mu m$ ’ den $4\mu m$ ’ e

kadar olan düşüş için, akma hızı şiddetinin üssünün 3-4 birim arasında değiştiği görülmektedir. Daha büyük tane yapı numunede, power-law rejiminin sona ermesi, 150MPa 'lık daha düşük bir gerilmeye meydana gelir.



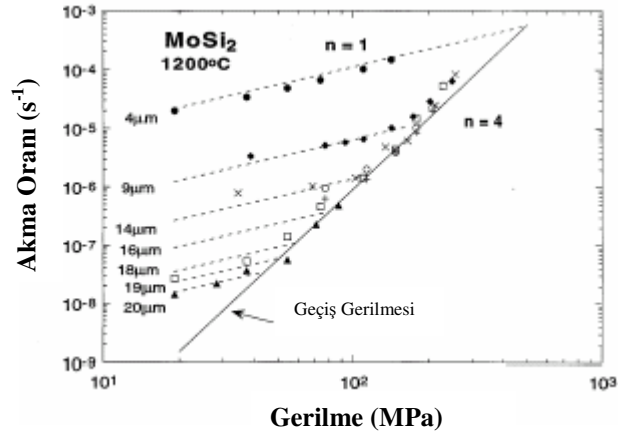
Şekil 3.4. İkinci tür testlerde tane boyutu etkisi

Şekil 3.5. power-law akması aralığındaki tane boyutu üssünü göstermektedir. Bu üs 4.3-4.4 civarındadır ve Newtonyen rejimdeki değere oldukça yakındır.



Şekil 3.5. Tane boyutu üssü

Şekil 3.6. Newtonyen rejimden başlayarak power-law akması rejimiyle biten test sonuçlarını göstermektedir. Bu sonuçlar Şekil 3.4.' de elde edilen değerlerden farklıdır. Numuneler, Newtonyen rejimde ön deformasyona uğrayarak power-law akma rejimine girdiklerinden, daha önce gözlemlenen tane boyutu bağımlılığı ortadan kalkmaktadır. Tüm tane boyutları için elde edilen değerler hemen hemen tek bir power-law çizgisini oluşturmaktadır. Daha düşük tane yapı malzemelerin power-law rejimine girmesi için daha yüksek gerilmeler gerekmektedir.



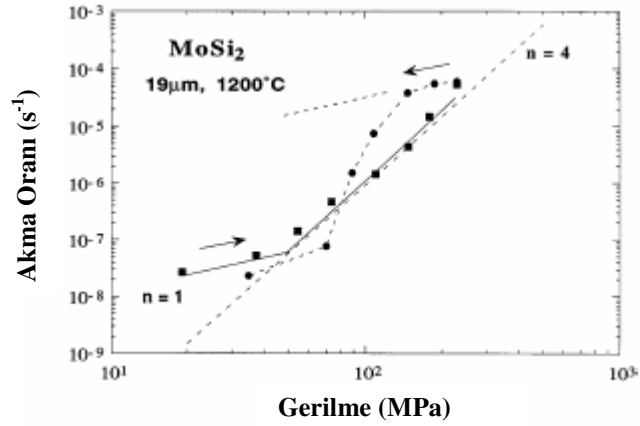
Şekil 3.6. Test sonuçları

Şekil 3.4. ve Şekil 3.6.' daki sonuçların irdelenmesi, Şekil 3.4.' te verilen tane boyutu bağımlılığının, numunenin ön akmaya uğraması halinde ortadan kaktığını gösterir. Power-law akmasındaki bu tane boyutu bağımlılığı şekil değiştirme geçmişine bağlı (strain-history dependent) bir süreçten kaynaklanmaktadır.

Seramik malzemeler için, tane sınırlarında viskoz camsı fazın bulunması, düşük gerilmelerdeki akma deformasyonunun büyük bir kısmını meydana getirir ([Hokey v.d., 1991], [Nieh v.d., 1992], [Nieh v.d., 1993]). MoSi₂' de ise bu faz SiO₂' dir ve Newtonyen rejimdeki akmaya etki eder. Fakat yüksek gerilmelerde malzeme, oksidasyonunda dahil olduğu power-law akması yoluyla deforme olur. Tane boyutu etkisinde gözlemlenen şekilde değiştirme geçmişi bağımlılığı bu dislokasyonlarla ilgilidir.

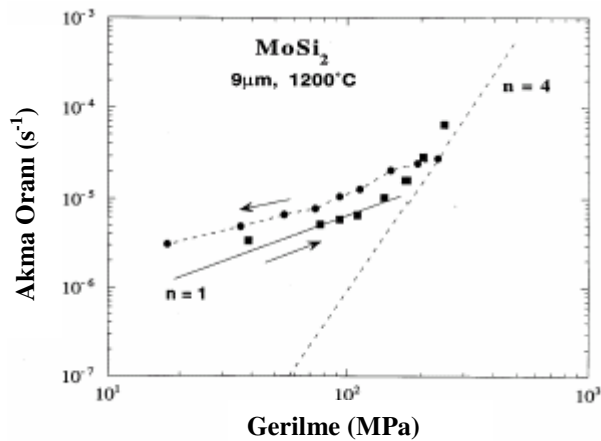
Yükleme geçmişinin akmaya etkisi iki farklı numune kullanılarak incelenebilir. İlk numunede, yüklemeler artan adımlarla, ikincisinde ise azalan adımlarla uygulanır, ve her yükleme için sürekli rejimdeki şekil değiştirme miktarları göz önüne alınır. Şekil 3.7. daha büyük boyutlu numune için sonuçları göstermektedir. Artan miktarlarla yükleme halinde, Newtonyen rejimden power-law' a geçiş 48MPa ($n=4$) civarında meydana gelir. Diğer taraftan, azalan miktarlarla yüklenen numunede 220 \approx 150MPa civarındaki gerilmelerde ($n=1$) Newtonyen akış sergilemektedir. 150 \approx 70MPa arasındaki yüklemelerde ise şekil değiştirme oranları ($n=4$)' deki daha dik bir eğimle, hızlı bir şekilde düşüş göstermektedir. Yüklemedeki azalmanın devamıyla power-law' dan Newtonyen rejime geçiş 60MPa' lık daha yüksek bir gerilmeye meydana gelmektedir. Azalan yüklerle yükleme halinde yüksek

gerilmelerdeki Newtonyen akma, tane sınırlarındaki silisyumdan kaynaklanmaktadır. Fakat silisyum akmanın sıkıştırıcı etkisiyle ortamdan uzaklaştıkça, deformasyon power-law' a doğru kayar.



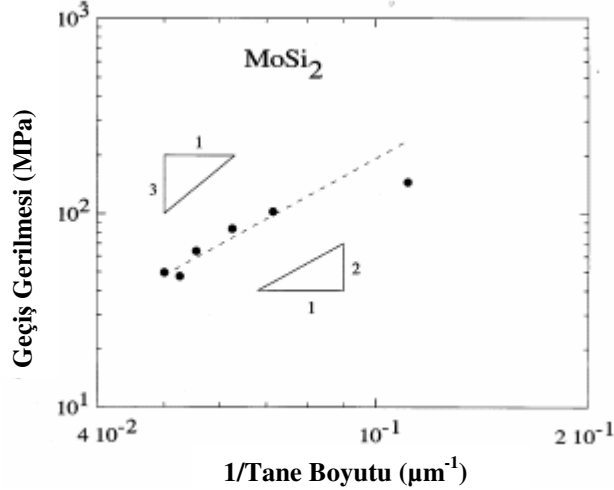
Şekil 3.7. Büyük boyutlu numune için sonuçlar

Azalan yükle yükleme durumunda, malzemenin power-law rejiminde daha büyük bir 'n' üssü vardır. Gerilme düştükçe, dislokasyonlar daha yavaş oranlı bir deformasyon süreci başlatır. Küçük tane boyutlu parça için geçmiş etkileri Şekil 3.8.' de gösterilmektedir. Buna karşılık azalan yükler altındaki numune çoğunlukla Newtonyen rejime uygun olarak deforme olur. Akma eğrisi, ortalama gerilme değerlerinde meydana gelen bir miktar ek power-law akmasını belirten küçük basamağı göstermektedir. Sürünme oranları büyük bir kısım için artan yüklerdeki değerlerden yüksek kalmaktadır.



Şekil 3.8. Küçük boyutlu numune için geçmiş etkileri

Bu yüzden, Newtonyen rejimden power-law akmasına geçiş tane boyutuna ve yükleme geçmişine bağlıdır. Şekil 3.9. artan yüklerle yapılan testlerde power-law rejimini başlatan geçiş gerilmesinin tane boyutuna olan bağıllığını göstermektedir.



Şekil 3.9. Geçiş gerilmesi - tane boyutu değişimi

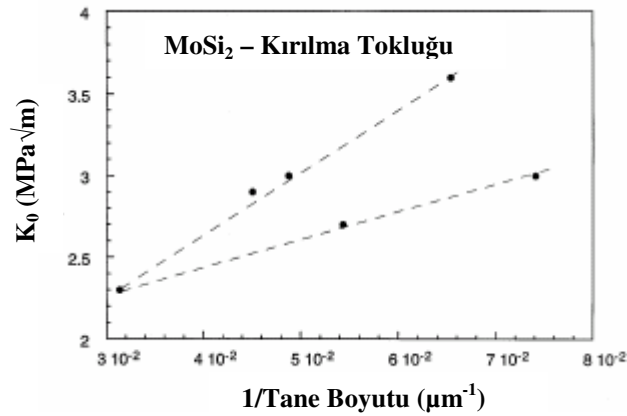
Grafikteki bilgiler Şekil 3.6.' dan derlenmiştir. Geçiş gerilmesi, tane boyutunun ikinci ile üçüncü kuvveti ile ters orantılı olarak değişmektedir.

Elde edilen grafiklerden tane boyutunun akmaya olan etkisi ile ilgili şu sonuçlar çıkarılabilir;

- Newtonyen ($n=1$) ve power-law akması ($n=4$) bölgelerinde büyük tane boyutu bağımlılığı vardır.
- Power-law bölgelerindeki tane boyutu bağımlılığı, parçaların Newtonyen rejimde ön-şekil değiştirmeye uğratılması halinde ortadan kalkmaktadır.
- Newtonyen akmada power-law akmasına geçiş farklı tane boyutları için farklı gerilme değerlerinde meydana gelir.
- Geçiş gerilmesi tane boyutunun karesiyle ters orantılı olarak değişir.
- Artan yüklerle yapılan testlerdeki akma oranları azalan yüklerle yapılan testlerde farklılık gösterir ve bu histerizis tane boyutu ile değişmektedir.

3.2. Kırılma Tokluğu

Kırılma tokluğu tane boyutunun bir fonksiyonu olarak incelenebilir [Maxwell, 1952]. MoSi_2 'nin kırılma tokluğu ile ilgili veriler Şekil 3.10.'da $1/d$ 'nin fonksiyonu olarak çizilmiştir, d tane boyutunu göstermektedir. Grafikteki farklı eğimlerdeki iki doğru, kırılmanın iki farklı modu olduğunu belirtir. Düşük mukavemetli çizgi, başlangıçta malzemedeki düşük saflığı ve bunun neden olduğu tane sınırlarındaki camsı fazı gösterir. Yüksek mukavemetli çizgi ise yüksek saflıklı tozların kullanıldığını göstermektedir.



Şekil 3.10. MoSi₂ kırılma tokluğu

Elde edilen sonuçlar, başlangıç tozlarının saflık kontrolünün yüksek mukavemetli ve tokluklu malzemeler üretmek için önemli olduğunu göstermektedir. Örneğin $4.8 \text{MPa}\sqrt{m}$ tokluğuna sahip ve $5 \mu\text{m}$ parça boyutuna sahip MoSi_2 farklı üretim yöntemleriyle elde edilebilir ([Mitra v.d., 1997], [Srinivasan v.d., 1992]).

MoSi_2 'ye ağırlıkça %2 oranında karbon eklenmesi $800 \approx 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda kırılma tokluğunu arttırmaktadır [Maloy v.d., 1991]. Aynı şartlar altında karbonsuz MoSi_2 içinse bu değerlerin azaldığı gözlemlenmiştir. Kırılma modu karbonla etkileşmesinden dolayı silisyum tane sınırı fazının ortadan kalkması nedeniyle intergranüler halden transgranüler hale geçmiştir. Karbonsuz saf MoSi_2 'de tane sınırı silisyum vizkozitesinin artan sıcaklıkla azalması, kavitasyon sebebiyle tane sınırı kaymasıyla sonuçlanır ve dolayısıyla tokluk azalır.

Genel olarak MoSi_2 'ye yapılan ikinci bir faz takviyesi (reinforcement) MoSi_2 'nin mekanik özelliklerini geliştirebilir. Bu takviyenin iki avantajı vardır; oda sıcaklığındaki kırılma

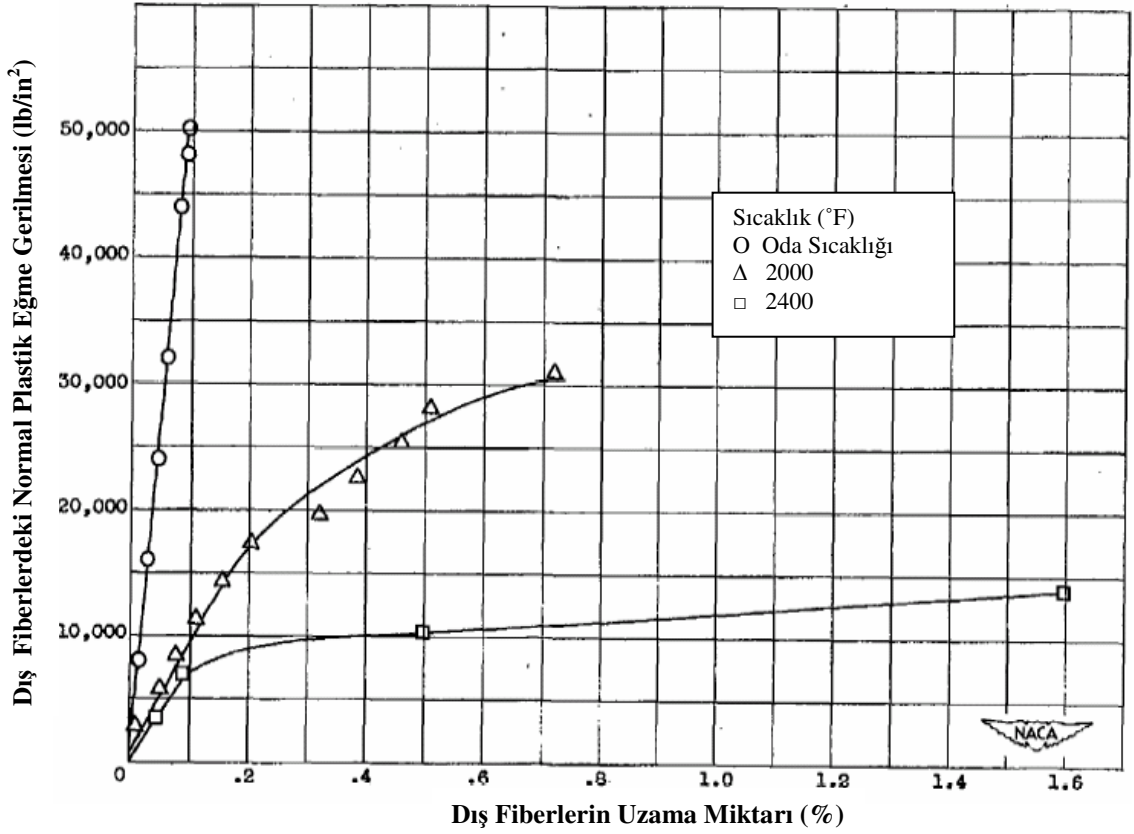
tokluğunun gelişmesi ve oksidasyon dayanımı düşmeksizin yüksek sıcaklık mukavemet ve akma özelliklerinin artması.

Bu olay çatlak sapması-çatlak dallanması süreci (crack deflection-crack branching) ya da parçacık-matris ara yüzeyindeki (particle-matrix interface) kalan gerilmeler olarak adlandırılır.

3.3. Mukavemet ve Süneklik

MoSi₂ uygulamalarına kısıt getiren en önemli problem MoSi₂' nin mekanik özellikleridir. Çünkü MoSi₂' nin gevrek halden sünek hale geçiş sıcaklığı [brittle to ductile transition temperature (BDTT)] 1000°C civarındadır. Düşük sıcaklık mukavemeti (1000°C' nin altı) gevrek kırılma ile sınırlı iken, yüksek sıcaklık mukavemeti (1000°C' nin üzeri) plastik akışla belirtilir. Bu bakımdan, bileşik kovalent-metalik bağ yapısı sebebiyle MoSi₂ metaller arası bileşikler için bir geçiş malzemesidir. Yüksek sıcaklık yapı malzemesi olarak kullanılması nedeniyle, bu sıcaklıklardaki mukavemetin geliştirilmesinin yanı sıra, düşük sıcaklıklar için de toklaştırılması gerekir.

MoSi₂ esaslı malzemelerin en yüksek boyun verme gerilmesi değerleri yüksek sıcaklıklarda plastik özellik gösterdiğinden dolayı çekme deneyi ile tayin edilebilir. MoSi₂ esaslı kompozitlerin boyun verme gerilmesi değerleri, aynı özellikler için yapısal seramiklerin 1200°C' deki değerlerinden yüksektir. 1500°C' de ise bu avantaj yapısal seramiklere geçmektedir. Buna rağmen, yapısal seramikler %100 olasılıkla şiddetli bir kırılmaya uğrayacaklarından bu sıcaklıklardaki en yüksek boyun verme değerlerinde kullanılamazlar. MoSi₂ esaslı kompozitler henüz geliştirilme aşamasında olduklarından, gelecekte malzeme özelliklerinin iyileşmesi sayesinde, 1500°C' de bugünkü boyun verme değerlerinin iki katından fazlasına ulaşılabilecektir.



Şekil 3.11. MoSi₂ Numunelerde Üç Farklı Sıcaklık İçin Gerilme - Şekil Değişirme Eğrileri

MoSi₂ esaslı kompozitler, BDTT sıcaklığının (900 ≈ 1000°C) üzerinde yüksek bir süneklik gösterirler. Bu kompozitlerin süneklik değerlerinin en düşüğü bile yüksek sıcaklıklardaki yapısal seramiklerden yüksektir. Bu süneklik, MoSi₂' nin yüksek servis sıcaklıklarında katastrofik kırılmaya karşı direncinin ve kırılma tokluğunun yapısal seramiklerden çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu sebeple, MoSi₂' den yapılan elemanlar yüksek sıcaklıklarda, yapısal seramiklerle yapılanlardan çok daha güvenilir olmaktadır.

MoSi₂ tek kristal ve aynı zamanda anizotropik yapılar üzerinde yapılan araştırmalar bu kristallerin mukavemetinin yüksek servis sıcaklıklarında iyi olduğunu göstermektedir ([Xiao v.d., 1991], [Deve v.d., 1992]). Özellikle [001] oryantasyonuna yakın bölgelerdeki mukavemet diğer yerlerden daha yüksektir. Çok kristalli MoSi₂ yapılarıdaki mukavemet artışı ise, sıcak şekil verme deformasyonu süreci ile yapılan kristalografik yapı kontrolü ile sağlanabilir. Yapıya ağırlıkça %2 oranında karbon eklenmesi MoSi₂ parçacıkları üzerindeki silisyum tane sınırı fazını kaldırdığından, esas malzemenin Vickers sertlik değerini artırır. Ayrıca, karbon MoSi₂ ile etkileşime girerek SiC' i oluşturur. Karbon içeren alaşım için oda

sıcaklığındaki ve 1000°C' nin üzerindeki mikro sertlik verileri, karbonsuz MoSi₂' nin üzerinde bir gelişme göstermiştir.

4. MoSi₂ MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE SENTEZİ

Konvansiyonel olarak MoSi₂ malzemeler ark eritmesi ya da Molibden tozlarının silisitlenmesi ile işlenirler. Bu süreçler enerji duyarlıdır ve istenilen ürünün elde edilmesi uzun homojenizasyon sürelerine ihtiyaç vardır. MoSi₂' nin yüksek sıcaklığı onun klasik yöntemlerle eritilmesini engeller ve ark eritmesi sırasında meydana gelen silikon kaybı istenmeyen ara fazların ortaya çıkmasına sebep olur. Ayrıca, bu yöntemle üretilen silisitler, yüksek sıcaklık yapı uygulamalarında istenmeyen safsızlıklar ve yüksek oksijen miktarı içerir. Bu sebeple, düşük oksijen içerikli MoSi₂ elde edilmesi için değişik yöntemler üzerinde çalışılmaktadır [Yen v.d., 1996]

4.1. Mekanik Alaşımlandırma

Mekanik alaşımlandırma hassas bir yüksek-enerji üretim yöntemidir ve elemental toz karışımlarından MoSi₂ sentezlenmesi için kullanılır [Schwarz v.d., 1992]. Süreç, metalik ve ametalik tozların yüksek enerjili küresel öğütücü içinde tekrarlanmış öğütülmesi ve kaynaklanmasından oluşur. Tozların taşlama aletinde kırılması, temiz yüzeyler meydana getirir ve bu yüzeyler bir araya getirilerek kaynaklanır. Tozların kırılması ve kaynaklanmasının tekrarlanmasıyla yapılan yoğurma işlemi alaşımlandırmanın atomik düzeyde gerçekleşmesini sağlar. Yüksek yoğunluklu molibden ve silisyum tozlarının kullanılması MoSi₂ tozlarının oksijen miktarını ağırlıkça 310 ppm' e kadar azaltır ([Zhang v.d.,1991], [Deevi, 1991], [Patankar v.d., 1993]).

Mo-Si toz karışımlarının mekanik alaşımlandırma sırasındaki MoSi₂ oluşumu ve ilgili reaksiyon oranı kritik olarak toz bileşimine bağlıdır ([Lee v.d., 1995], [Liu v.d., 1995]). MoSi₂' nin ani oluşumu ve stokiyometrik bileşimdeki yüksek reaksiyon oranı MoSi₂ oluşumunun temel olarak mekanik olarak indüklenmiş kendinden yayımlı reaksiyondan (mechanically induced self-propagating reaction_MSR) kaynaklandığını belirtir. MSR, Si zengini veya Si fakiri bileşimlerde meydana gelmez. MoSi₂' nin oluşumu, α fazının kademeli oluşumu ile karakterize edilir. Mekanik alaşımlandırma amorf veya kristalli silisitlerin işlenmesinde çok yönlü bir yöntemdir. Buna rağmen yöntemle ilgili ciddi bir problem ise

tozların konteynır ya da kullanılan cihazlar tarafından oksijen veya nitrojen gibi gazlarla karıştırılmasıdır. Bu karışım camsı fazlar meydana getirip tane sınırlarına ayrışarak düşük mekanik özelliklerin ortaya çıkmasına sebep olurlar. Çoğu sistemde mekanik alaşımlandırma dengeye ulaşmak ve sabit fazlar elde edebilmek için yaklaşık 10 saat gerektirir.

Geleneksel MoSi₂ tozunun (99.5 % saflık, -325 mesh, ağırlıkça 0.54 oksijen) sıvı nitrojen içinde 30 saat boyunca yüksek-enerji aşınması, yüksek oksijen içerikli (ağırlıkça 4-6 % oksijen) nano-MoSi₂ (22-33 µm) tozlarını meydana getirir [Haji-Mahmood, Chumbley, 1996]. Oksijen kirlenmesi genellikle atmosferdeki su buharının aşınma sırasında ya da sonrasında soğuk konteynıra ya da toz ürünler üzerinde yoğuşmasından kaynaklanır. Tozun yüksek enerji aşındırması sırasında sıvı nitrojen içerisinde öğütülmesi nedeniyle çok yüksek nitrojen içeriği gözlemlenir. (ağırlıkça 2-3 % nitrojen)

4.2.Yanma Sentezi

Daha öncede değinildiği gibi, MoSi₂ diğer seramik malzemelere göre yüksek ergime noktası ve yüksek sıcaklıklarda gösterdiği oksidasyon dayanımı sebebiyle ısıtma elemanları ve havacılık sanayisindeki uygulamalarda yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel olarak MoSi₂, Mo ve Si tozları karışımlarının 1200-1400°C' lik sıcaklıklarda 2 ila 4 saat süreyle tepkimeye girmesiyle üretilir. Böyle bir reaksiyonun ürünleri, bir sonraki işlem için öğütülmüş ve haddelenmiş MoSi₂ tozlarından oluşan sert sinterlenmiş kompaktlardır.

MoSi₂' nin oluşumu için gereken yüksek negatif entalpi, onun Mo-Si tozu karışımlarının ısı ateşlenmesi yöntemiyle sentezini sağlar. Bu metoda yanma sentezi ya da kendinden yayınımlı yüksek sıcaklık sentezi (SHS_ Self Propagating High Temperature Synthesis) denir. Yanma sentezi, faydalı metaller arası bileşikler sentezlemek için elementlerle bileşikler arasındaki tepkimenin egzotermik ısını kullanır. Yanma reaksiyonları hem kendinden yayınımlı hemde ısı tutuşma modunda meydana gelir ([Radhakrishnan v.d., 1997], [Battacharya, 1991], [Trambukis, Munir, 1990]).

Kendinden yayınımlı tepkime, tepkimenin sıkışmış tozun içinde başlaması ve dışa doğru dalga şeklinde yayılması biçiminde meydana gelir. Tutuşma modunda sıkıştırılmış toz, yanma tüm kompakt içinde aynı anda başlayana kadar fırında ısıtılır ([Bhaduri v.d., 1993], [Deevi, 1992], [Deevi, 1991]).

Yanma sentezinin avantajları;

- Basit bir reaktör ve tepkimenin başlaması için çok düşük enerji gerektirmesi,
- Ürünün aynı anda hem sentezlenebilip hem de yoğunlaştırılabilmesi,
- İyileştirilmiş mikro yapı ve mekanik özellikler,
- Daha yüksek saflıklı ürün elde edilebilmesi,
- Yarı kararlı fazların oluşabilmesidir.

Bu yöntemin tek dezavantajı ise reaksiyonun doğası nedeniyle gözenek ve çatlaklardır.

MoSi₂ malzemeler pek çok araştırma grubu tarafından yanma sentezi yöntemi izlenerek hazırlanmıştır [Zhang, Munir, 1991]. Stokiyometrik MoSi₂, kompakt stokiyometrik element karışımlarının yanmasıyla elde edilmiştir. Tepkenlerin tam olarak dönüşebilmesi ve tek fazlı MoSi₂ elde edilebilmesi için 20 mm ve daha büyük çapta kompakt gerekmektedir. MoSi₂'nin adyabatik sıcaklığı için yapılan teorik hesaplamalar, bu reaksiyonun kendinden yayımlı olması için sınır reaksiyon olduğunu göstermektedir. Tam tepkimenin sağlanması için, MoSi₂'nin sentezi ısıl yanma modunda olmalıdır. Tepkenlerin ön ısıtmaya tabi tutulması veya soygaz atmosfer kullanılması daha yüksek yanma sıcaklıkları ve hızları elde edilmesini sağlar.

Mekanik basınç uygulaması ile birlikte yapılan Field-activated Combustion Synthesis (FACS) süreci ise, Mo ve Si tozlarından yoğun MoSi₂ elde edilmesini sağlar [Shon v.d., 1996]. Yanma sentezi, elektrik alan ve mekanik basınç etkisi altında gerçekleştirilir. Süreç, tepkenlere vakum altında basınç uygulanması, darbeli elektrik akımının ardından maksimum sıcaklığa ulaşana kadar sürekli akımın uygulanması, ve de ürünün sabit bir soğuma oranıyla soğutulmasını kapsar. 1400°C' de Mo ve Si tozları arasında herhangi bir tepkime meydana gelmez ve 1700°C' de MoSi₂ oluşur ve yoğunlaşır. 99.2 %' e kadar olan yüksek yoğunluklu MoSi₂ elemental tozlardan bir adımda üretilebilir. Stokiyometrik tepkenlerden üretilen MoSi₂ numunelerinin iç kısımlarındaki tane sınırlarında küçük miktarlarda Mo₅Si₃ görülür. Molar olarak 2.5 % Si eklenmesi Mo₅Si₃ ten serbest ve yoğun MoSi₂ ürünler üretilmesini sağlar.

Yanma sentezi ya da kendinden yayımlı yüksek sıcaklık sentezi, seramik, metaller arası veya kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Tek fazlı ve yüksek saflıklı MoSi₂ tozu elde etmek için kullanılan bir başka yöntemse kimyasal fırın yöntemidir ve katkı maddesi olarak NH₄Cl kullanılır. Bu yöntemde Si ve Ti'nin karıştırılmış tozları, yanma

ürünlerinin saflaştırılması için (SHS) sürecinin genişletilmesi amacıyla kimyasal fırın niteliğinde kullanılır. NH_4Cl tepkimeye giren elementlere tane büyümesinin kontrolü ve ürünlerin homojenliğinin sağlanması amacıyla eklenir. Bu yanma sentezi yöntemi konvansiyonel SHS yöntemiyle üretilmeyen bazı tozların üretilmesi için potansiyel kullanışlı bir yöntemdir.

4.3. Kimyasal Buhar Çökmesi

Kimyasal buhar çökmesi (Chemical Vapour Deposition_CVD), buhar fazı tepkenlerinin yüzeyde bir kaplama meydana getirdiği bir süreçtir. Süreç çok yönlü ve substratta yırtılma dayanımı, korozyon dayanımı, mukavemet ve elektriksel iletkenlik gibi özelliklerin geliştirilmesi amacıyla kaplama uygulaması olarak kullanılabilir. CVD' nin en önemli özelliği çatlaklarda ve oyuklarda ince film tabakaları meydana getirebilmesidir. CVD' yi herhangi bir sisteme uygulamadan önce, haberci, çökme sıcaklığı, substrat sıcaklığı ve termodinamik kanunların yardımıyla substrat malzemesinin özellikleri gibi pek çok değişik parametrenin hesaplanması gerekir. Eğer CVD süreci gözenekli bir cismin süzülmesi için kullanılıyorsa buna kimyasal buhar süzülmesi (Chemical Vapour Infiltration_CVI) denir.

Kimyasal buhar çökmesi/süzülmesi, MoSi_2 'nin çökeltilmesi için kullanılır. Silikon kaynağı olarak SiH_4 , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 veya SiCl_4 ve molibden kaynağı olarak MoF_6 ya da MoCl_5 kullanılabilir [Pierson, 1992]. Çökelmiş silisit filmlerin karakteristikleri pek çok değişkenden etkilenebilir. Bunlar, substrat sıcaklığı, çökme sıcaklığı, basınç ve habercilerin oranıdır. Substrat temizliği daha sonraki süreçlerde zorluklar çıkması açısından oldukça önemlidir.

Tepkili buhar süzülmesi (Reactive Vapour Infiltration_RVI)' de aynı zamanda MoSi_2 üretimi için kullanılır [Hilling, Usta, 1997]. Gözenekli toz kompakt halindeki molibden silikon buharıyla MoSi_2 haline getirilir. RVI sürecinde, gevşek bir şekilde bir araya getirilen Mo tozu, Si' nin ergime sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda silikon buharına maruz bırakılır. Silikon buharı SiCl_4 ' ün hidrojen gazındaki gaz-fazı ayrışması yöntemiyle elde edilir. Numune kesitleri kalın bir MoSi_2 dış tabakası, ince bir Mo_5Si_3 ara tabakası ve tepkimeye girmemiş Mo çekirdekten oluşur. Bu gözlemler bize sürecin meydana gelmesi sırasında, molibden silikon ile reaksiyona girerek Mo_5Si_3 ' ü oluşturur ve silikon miktarının artması ile Mo_5Si_3 , MoSi_2 halini alır. Süreç ilerledikçe, silikon yüzey MoSi_2 tabakaya yayılır ve her Mo

parçacığını başarıyla önce Mo_5Si_3 'e ve daha sonra da MoSi_2 ' e çevirir. Böylece ayrı Mo_5Si_3 ve MoSi_2 kısımları kompakt yüzeyinin iç kısmından kademeli olarak ayrılırlar.

4.4. Sıcak İzostatik Presleme (SİP) Yöntemi

Sıcak presleme yöntemi MoSi_2 numuneleri sağlamlaştırmak için kullanılır. MoSi_2 tozu tane boyutlarının dağılımını sağlamak amacıyla, 1500°C ' den 1920°C ' e kadar 15 dakika boyunca sıcak preslenir. Yüksek yoğunluk (teorik olarak 97 %' den büyük) ve uniform mikro yapılar elde edilir. Tane sınırları ve ikincil fazlar malzeme aşındırılmaksızın net bir şekilde gösterilebilir. $1500\text{-}1800^\circ\text{C}$ ' lik sıcaklıklarda hazırlanan kompaktlar, tane boyutundan bağımsız olarak, tane sınırları boyunca küçük miktarda porozite (gözeneklilik) içermesine rağmen 1920°C ' de sağlamlaştırılmış numune tamamen yoğundur. Tane boyutundan bağımsız $2\mu\text{m}$ çaplı amorf yapılı küçük küresel SiO_2 parçacıkları MoSi_2 tanelerinin içinde ve tane sınırları boyunca tüm numunelerde gözlemlenir. Yaklaşık 1750°C ' nin üzerinde uçucu $\text{SiO}_{(g)}$ ve katı Mo_5Si_3 , MoSi_2 ve SiO_2 ' den meydana gelir. SiO buharlaşmasından kaynaklanan yükseltilmiş yüzey reaktifliği, MoSi_2 tane boyutunda gözlemlenen hızlı artış için beklenen bir mekanizmadır. 1900°C ' nin üzerinde, $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ ötektik sıvı oluşur. Arttırılmış tane boyutu ve 1920°C ' de pekleştirilmiş numunedeki gözeneksizlik (lack of porosity) sıvı-faz sinterlemesinin etkileriyle uyumluluk gösterir. Az miktardaki $\beta\text{-SiC}$, kompakt yüzeyindeki sıvı silikon ve karbonun sıvı-faz reaksiyonundan beklenen sonuçtur [Wade, Petrovic, 1992].

Sıcak izostatik presleme aynı zamanda MoSi_2 yoğunlaşmasını, sıcaklık, basınç ve zamanın fonksiyonu olarak bulmamızı sağlar ([Sastri v.d., 1995], [Suryanarayanan v.d., 1994]). MoSi_2 tozları, $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ ' lik sıcaklık aralığında 207 Mpa basınç altında 1 ve 4 saat pekleştirilir. Sıcaklık arttıkça ve süre uzadıkça yoğunlukta artmaktadır. MoSi_2 numunelerdeki tane boyutları süreç koşullarına bağlı olarak 23-34 μm arasında değişmektedir. Tane boyutundaki artış sıcaklık ile ($\Delta T = 200^\circ\text{C}$) 7 μm mertebesinde ve zaman ile ($\Delta t = 34$) 3 μm mertebesinde. Pekleştirilmiş numunelerde küçük tanelerin bulunmaması bize difüzyonun birincil yoğunlaşma mekanizması olmadığını gösterir. Çıkıntılı gözeneklerin varlığı, gözlemlenen tane boyutları ve bileşenlerin düşük difüzivitesi, yoğunlaşmanın en muhtemel olarak power-law akması tarafından yönlendirildiğini gösterir. Yavaş soğutma ($< 5^\circ\text{C}/\text{dk}$) ve tam basınç ya da yavaş uygulanan basınç (≈ 2 Mpa/dak) en iyi malzemenin üretimi için

idealdir. Hızlı soğutma ya da yüksek sıcaklıklarda basıncın ani uygulanması pekleştirilmiş malzemelerde mikro çatlaklara sebep olur [Suryanarayana v.d., 1993].

SİP yöntemi ayrıca yüksek enerji tüketimi (high energy attrition) ile üretilen nano-kristal yapıları MoSi₂ tozlarının pekleştirilmesinde de kullanılır. Nano-kristal MoSi₂ tozlarının, büyük taneli MoSi₂ tozlarına göre daha kolay şekle girebildiği tespit edilmiştir. SİP' ten önce, büyük taneli MoSi₂ tozlarında pekleştirmeden sonra kırılmadan kaçınılabilmesi için düşük basınçlarda soğuk-izostatik preslenmeleri gerekmektedir.

Eritme, karıştırma ve pekleştirmeyi tek bir işlemde yapabilen plazma spray süreci ümit vaadeden bir imalat teknolojisidir [Towari v.d., 1992]. Hızlı katılaştırma oranı (rapid solidification rate_RSR) süreci plazma spray sürecinin bir karakteristiğidir, ve küçük taneli ve kimyasal olarak homojen mikro yapıları elde edilmesini sağlar. Düşük basınçlı plazma spray (low pressure plasma spray_LPPS) ve vakum plazma spray (VPL), RSR ile işlenmiş çökeltilerin üretilmesi için önemli iki işleme yöntemidir. VPS yönteminin avantajı yoğun ve oksitsiz çökeltiler elde edilmesidir. VPS işlemi sırasında substrat-çökelti sistemi, ısı göçümü oranlarının düşürülmüş olmasından dolayı, 800≈900°C arasında yüksek sıcaklığa maruz bırakılırlar. Bu durum, VPS çökeltinin tavlansını sağlar, böylece herhangi belirgin tane büyümesi olmaksızın gerilme giderilmiş ve parçacıklar arası bağ ve yeniden kristallenme geliştirilmiş olur.

VPS yoğun MoSi₂'nin üretilmesi için kullanılır. MoSi₂ tozu (ortalama parçacık boyu ≈44µm (≈325 mesh) ve 2400ppm oksijen içeriği) yüksek sertlikli, iyi bir kırılma tokluğu ve esneme mukavemetine sahip çökeltiler üretilmesini sağlar. Tavlamanın gelişmiş taneler arası bağ yapısı nedeniyle kırılma tokluğu ve esneme mukavemetini arttırmaktadır. Ayrı ayrı MoSi₂ yapıları, akış halindeki argon içinde 24 saat boyunca 1100°de tavlansın ve fırında soğutulmuştur. Numuneler üzerinde yapılan yüksek sıcaklık testleri, MoSi₂'nin plazma spray ile işlenmiş malzemelerin şekillendirilmesinde avantaj olacak yüksek sünekliği olduğunu göstermiştir [Castro v.d., 1992].

4.5. Kil Dökümü Yöntemi ile Üretimi

Seramik malzemeler pek çok farklı yöntemle üretilebilir ve her birinin avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Hangi yöntem olursa olsun tek amaç, toz numuneyi istenilen şeklin elde edilebilmesi için pekleştirmek ve yüksek sıcaklıklarda sinterleme yöntemi ile yoğunlaştırmaktır [Moon v.d., 2000]. Kil dökümü en eski seramik işleme yöntemlerinden biridir ve karmaşık şekilli seramik malzemelerin üretiminde kullanılır ([Lewis, 2000], [Keller v.d., 1997]) . Yöntemin kolay uygulanabilir olması, düşük maliyeti ve üniform tane elde edilmesi ise diğer avantajlarıdır [Ruys, Sorrell, 1996].

Ham durum süreci (green state process), mikro yapısal kusurların azaltılmasında ve böylece son ürünün güvenilirliğinin artırılmasında önemli rol oynar. Numunenin sinterlenmiş yoğunluğu doğrudan ham mikro yapının yoğunluğuna ve uniformluğuna bağlıdır [Ferreira, Diz, 1993]. Ham malzemedeki parçacık bağlanma (particle packing) davranışı, parçacıkların koloidal süspansiyondaki itme, elektrolitler gibi kil incelticilerle azaltılabilir [Gutierrez, Moreno, 2000]. Buna rağmen, sinterleme sırasında bu organik maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması oldukça zordur. Bu sebeple kil inceltici madde kullanılmadan süspansiyon elde edilmesi tercih edilmelidir. Sıvı ortam içerisindeki toz tanelerinin inceltme kalitesi zeta potansiyeli ile karakterize edilir. Zeta potansiyelinin mutlak maksimum değeri, yüksek incelikli elektrostatik olarak stabil killeri üretmek için önemlidir ([Sandin v.d., 1997], [Şentürk, Timuçin, 1998]). $MoSi_2$ ' de ise, yüksek negatiflikli zeta potansiyeli sıvı alkali içinde bulunur böylece iyi inceltilmiş killeri oluşturmak için temel ortam sağlanmış olur.

Parçacıklar arası potansiyeller bir yana, toz kompaktların bağlanma davranışını etkileyen diğer faktörler;

- Parçacık boyutu dağılımı,
- Parçacık şekli,
- Katı yükleme miktarıdır.

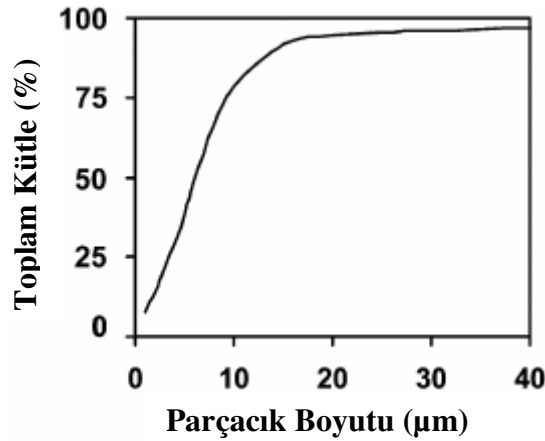
Genel olarak kil dökümünde, kilin spesifik ağırlığı, kil akışkanlığından fedakarlık edilmeksizin olabildiğince yüksek tutulmalıdır, ve bu durum ancak daha geniş bir parçacık boyutu dağılımı ile elde edilebilir. Genişletilmiş parçacık boyutu dağılımı çökeltiler arası

boşluğu azaltmaktadır, başlangıçtaki sıvı çatlaklar arası gözeneklere girer ve kil akışkanlığına katkıda bulunur ([Smith, Haber, 1989], [Taguchi v.d., 1985]).

MoSi₂ esaslı kompozitler yüksek sıcaklık uygulamalarında, yüksek sıcaklık mukavemeti, akma ve oksidasyon dayanımı özelliklerinden dolayı içten yanmalı motorlar ve uçakların türbin diskleri gibi elemanların bu malzeme ile tasarlanması düşünülmektedir [Ramasesha v.d.,2000].

4.5.1. Deneysel prosedür

Deneyde kullanılan seramik 99.5 % saf MoSi₂ tozudur (International Advanced Research Center for Powder Metallurgy and New Materials, Hyderabad, India). Ortalama tanecik boyutu sedimentasyon tekniği ile ölçülmüştür ve 6µm' dir. Şekil 4.1.' de parçacık boyutu dağılımı gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Parçacık boyutu dağılımı

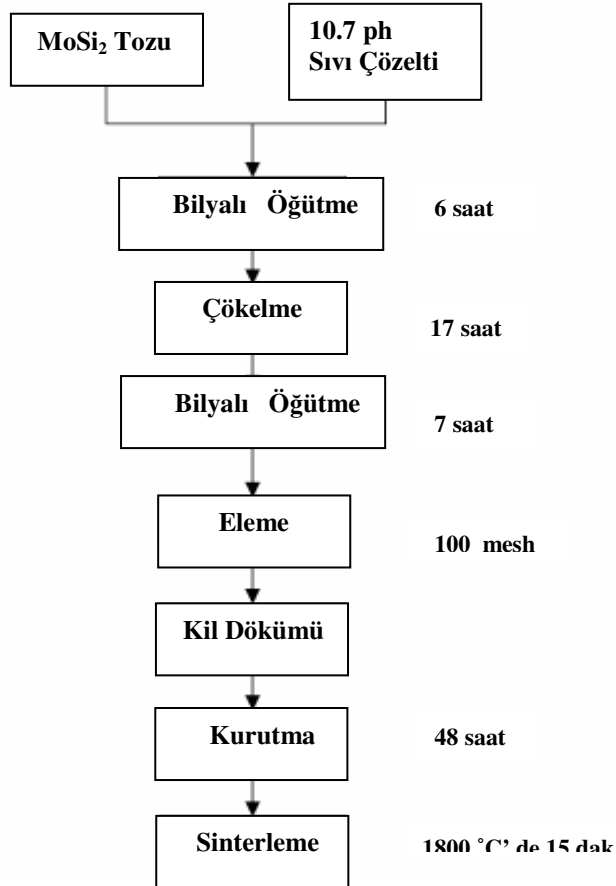
4.5.2. Deneyin yapılışı

Sedimentasyon testi, kilin maksimum kolloidal süspansiyon yapacağı pH değerini bulmak için uygulanır. Dört farklı pH değerine sahip sıvı çözelti (4 pH , 7 pH ,9 pH ,10.7 pH) test tüplerine konulur. Hidroklorik asit (HCl) ve amonyum hidroksit (NH₄OH) tüplere eklenerek pH değerleri ayarlanır. Ağırlıkça 1 % oranında MoSi₂ tozu her test tüpüne eklenir. Çözelti iyice karıştırıldıktan sonra dinlendirilir. Farklı süspansiyonların sedimentasyon yükseklikleri zamanın fonksiyonu olarak ölçülür.

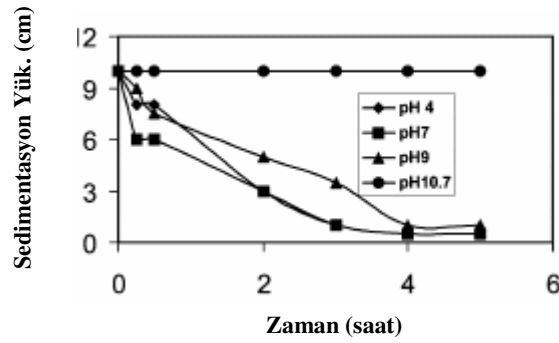
Viskozite ölçümleri rotasyonel viskometre kullanılarak yapılır. Dört sıvı süspansiyon, ağırlıkça 45 %' den başlayarak 75 %' e kadar MoSi₂ tozu ile yükleme yapılarak hazırlanır ve magnetik karışma ile iyice karıştırılır. Kilin tüm viskozite ölçümlerinde, sıvı çözeltinin pH değeri 10.7' de korunur.

10.7 pH değerine sahip sıvı çözeltilere ağırlıkça 45 %' den 75 %' e kadar MoSi₂ tozu eklenerek katı yükleme yapılan 5 farklı kil elde edilmiştir. Bu kilden elde edilen kompaktlar havada 24 saat boyunca ve ardından 50°C' lik fırında 24 saat boyunca kurutulur. Kurumuş kompaktlar 1800°C' lik argon atmosferde 15 dakika sinterlenir. Bu sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları Archimedes prensibi yöntemiyle ölçülür. Kil hazırlanması esnasındaki diğer önemli adımlar Tablo 4.' de gösterilmektedir.

Tablo 4. Kilin hazırlanması



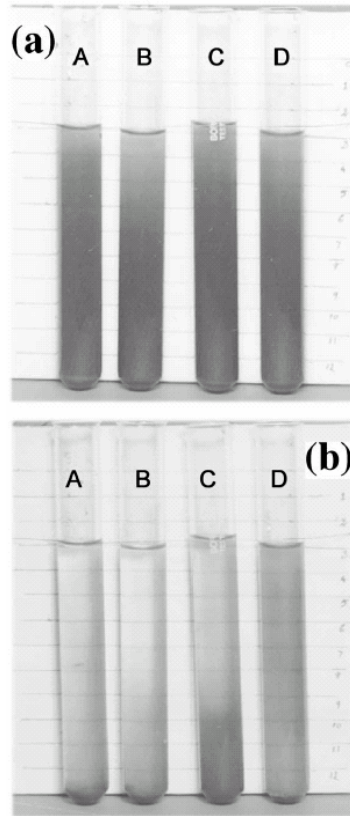
Ağırlıkça 50 % MoSi₂ tozu yine ağırlıkça 50 % oranında 10.7 pH değerine sahip deiyonize su ile birlikte bilyalı öğütücüye konular. Konan malzeme-bilya oranı 1/3 olarak tutulmalıdır. 6 saat öğütüldükten sonra, kil 17 saat çökelmeye bırakılır. Daha sonra kil 7 saat daha öğütülür. Kil 100 mesh tane boyutu elde edilene kadar elenir ve kalıba dökülür. Ham ürün fırında kurutulur ve 1800°C' de 15 dakika sinterlenir.



Şekil 4.2. Çözeltilerin çökelme yükseklikleri

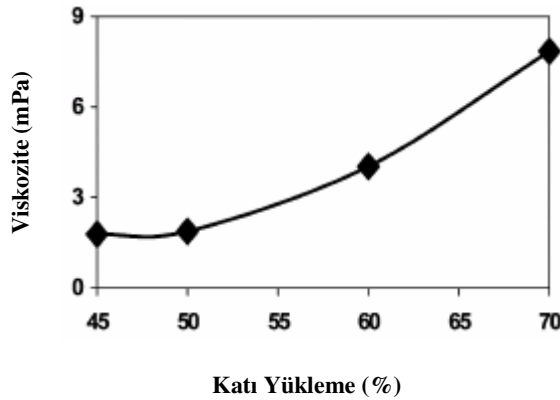
Tüm pH çözeltilerinin çökelme yükseklikleri Şekil 4.2.' de zamanın fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Başlangıçta tüm süspansiyonlar iyi bir dağılıma sahiptir. Fakat 5 saat sonra, 10.7 pH değerine sahip sistem dışındaki tüm sistemler çökelmeye uğramıştır, bu durum 10.7 pH değerine sahip sıvı çözeltinin MoSi₂ tozu dökümü için ideal olduğunu göstermektedir. 11.5 pH' a sahip sıvı çözeltide 10.7 pH' lık ile benzer özellikler göstermektedir. Fakat kalıbın sürekliliği için doğal pH' tan minimum miktarda farklı pH değeri seçilmelidir. Bu sebeple pH 10.7 optimum değer olarak alınmıştır.

Aşağıdaki şekil MoSi₂ tozunun sedimentasyon davranışını göstermektedir;



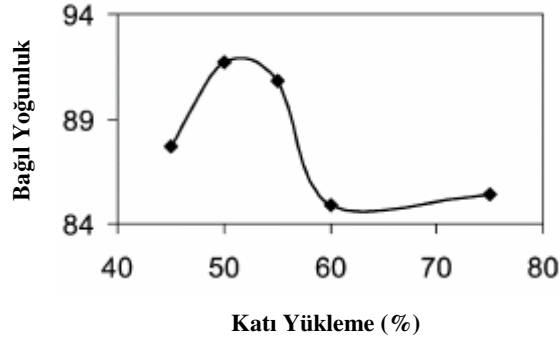
Şekil 4.3. Sedimentasyon yükseklikleri

Kilin hazırlanması da hem kompakt boyunca uniform yoğunluk elde edilmesi açısından önemlidir. Dökümü ve yoğunluğu etkileyen en önemli faktörlerden biride viskozitedir. Katı yüklemenin fonksiyonu olarak ölçülen viskozite değerleri Şekil 4.4.' te gösterilmiştir. Viskozite artan yükleme miktarı ile artmaktadır. Fakat bu artış katı yükleme ağırlıkça 50-45 % arasında iken asgari ve yükleme arttıkça artış miktarı da şiddet kazanır. Bu yüzden, ağırlıkça 50 % döküm için optimum katı yükleme değeri olmalıdır.



Şekil 4.4. Viskozite değerleri

Ağırlıkça 45 %' den 75 %' e kadar olan katı yükleme ile farklı killer hazırlanmıştır. Tüm numuneler aynı şartlar altında kurutulmuş ve sinterlenmiştir. Elde edilen yoğunluklar Şekil 4.5.' de gösterilmektedir. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluklarının artan katı içeriği ile arttığı, ağırlıkça 50 %' lik içerikte maksimuma ulaştığı ve daha sonra artan içerikle azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple 50 %' lik miktar daha sonraki döküm şekilleri içinde tercih edilmelidir.



Şekil 4.5. Sinterlenmiş numune yoğunlukları

Maksimum yoğunluğun ağırlıkça 50 %' de olmasının sebebi, katı içeriğin bu miktarın üzerine çıktığında kil viskozitesinin aniden artmasıdır. Viskozitedeki artış kompakt üzerindeki parçacıklarının sık dizimini (close packing) engelleyebilir bu da sinterlenmiş numunelerin yoğunluğuna etki eder.

5. UYGULAMA VE KULLANIM ALANLARI

MoSi₂ esaslı malzemeler pek çok farklı endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Bu uygulamalar, MoSi₂ malzemelerin yüksek sıcaklıktaki mekanik özellikleri ile beraber elektriksel iletkenlik ve oksidasyon/korozyon dayanımı gibi özelliklerin bir arada kullanılmasına dayanır.

5.1. Isıtma Elemanları

MoSi₂ malzemeler hava fırınlarındaki ısıtma elemanları olarak uzun süredir kullanılmaktadır. Örneğin Kanthal Super 1900 ısıtma elemanları 1900°C' lik havada ve oksitleyici ortamda çalışabilmektedir. Bu Super 1900 elemanlar MoSi₂ ve WSi₂' nin katı çözelti alaşımlarından oluşmaktadır. MoSi₂ esaslı malzemelerdeki en büyük problem üretimini zorlaştıran gevrek

kırılma, ve elemanın deforme olmasına sebep olan aynı zamanda yüksek sıcaklıktaki kullanımını sınırlayan yüksek sıcaklık akmasıdır. Bu iki durum fırın tasarımına etki ettiği gibi eleman ömrünü de sınırlar. Şu anda kullanılan elemanlar U şeklindedir ve tipik olarak mekanik özelliklerdeki sınırlamalar nedeniyle dikey konumda asılmaktadır. MoSi₂ esaslı malzemelerin kırılma tokluğu ve akma dayanımı kompozitleme ve alaşımlandırma ile geliştikçe, fırın tasarımı olanaklarının artmasının yanı sıra fırın elemanlarının çalışma ömrü de uzayacaktır.

5.2. Uzay Sanayisi Gaz Türbini Motorları

Pratt&Whitney gaz türbini motorlarındaki palelerin sıcak bölge elemanları için malzeme geliştirmektedir. Motorda, BOAS (blade outer air seal) dönen dönen türbin palesinin sıcak kısmının tam karşısına yerleştirilmiş sabit kısımdır. BOAS' ın amacı türbin palesi ile kendisi arasındaki küçük boşluğu korumaktır. Eğer bu boşluk türbinin çalışması sırasında artarsa doğrudan türbin verimine etki eder. Sabit olmasına rağmen BOAS türbindeki yüksek gaz sıcaklıklarına ve önemli miktarda ısı gerilmeye maruz kalır.

Pratt&Whitney tarafından yapılan gaz brülörü testi MoSi₂-SiC ve MoSi₂-Si₃N₄ kompozitlerinin simüle edilmiş jet yakıtlı yanma ortamlarında oldukça iyi bir ısı şok dayanımı gösterdiğini kanıtlamıştır. Bu malzemeler oda sıcaklığından 1500°C' e kadar olan sıcaklıklarda 250 çevrim yapabilmektedir. Son zamanlarda ise NASA-Lewis Research Center (Cleveland, Ohio)' da SiC ile desteklenmiş MoSi₂-Si₃N₄ kompozitler üzerinde çalışılmaktadır. Termomekanik darbe testlerinde bu kompozit malzemelerin hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda büyük miktarda darbe enerjisi absorbe ettiğini göstermiştir.

5.3. Dizel Motorlar

Japonya' da ki The Toyota Central R&D kuruluşu MoSi₂-Si₃N₄ kompozit dizel motor ateşleme bujisini geliştirmiştir. MoSi₂-Si₃N₄ ateşleme bujisi Si₃N₄ matris içinde 30-40 % MoSi₂' den oluşmaktadır. Bu ateşleme bujilerinin metal bujilerden ayrı olarak iki avantajı vardır. Birincisi, dizel yakıt yanma ortamına çok yüksek dayanımı vardır ve bu yüzden yaklaşık 15 yıl gibi ömürleri vardır. İkincisi ise, daha yüksek ısınma oranlarıyla ısıtılabilirler böylece dizel motor çok daha çabuk çalışabilir. İç tarafa yerleştirilmiş MoSi₂ fazı ile bağlantılı kompozit silindir önemli bir elektriksel iletkenlik sağlar. Dış taraftaki, aynı MoSi₂-Si₃N₄ faz bileşiminden oluşan kılıf, iç taraftaki iletken faz için koruma görevi görmektedir ve aynı ısı

genleşme ve ısıl iletkenliğe sahiptir. $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ kompozitin bu mikro yapısal uyarlaması dizel ateşleme bujisi için optimum performans sağlar.

5.4. Endüstriyel Gaz Brülörleri

Gaz brülörü endüstrisi çevresel NO_x emisyonunu azaltmak amacıyla hava doğal gaz karışımları yerine oksijen doğal gaz karışımları için brülör geliştirmektedir [Lin v.d., 1994]. Oksijen doğal gaz brülörlerinin hava doğal gaz brülörlerine göre daha yüksek sıcaklıklarda çalışmaları gerektiğinden, oksijen doğal gaz yanma ortamına dayanıklı yeni malzemeler geliştirilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmalar MoSi_2 'nin oksijen doğal gaz yanmasına karşı yüksek sıcaklıklarda oldukça iyi bir dayanımı olduğunu göstermiştir. Bir geçiş periyodundan sonra malzeme stabilitesi sabit bir Mo_5Si_3 tabakasının oluşumuyla sağlanır. Stabilite hem stokiyometrik hem de yakıt zengini yanma koşullarında meydana gelir. Prototip MoSi_2 gaz brülörleri plazma spray akma süreci ile üretilmektedir [Castro v.d., 1994].

5.5. Eriyik Metal Borular (Molten Metal Lances)

Bazı dökümhane operasyonları eriyik metallerin içerisine gaz enjekte edilmesini gerektirmektedir. Mikrolaminat $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ kompozit tüpleri plazma spray yöntemi ile üretilmektedir [Bartlett v.d., 1996]. Bu tüpler 725°C ' deki eriyik alüminyum alaşımlarda ve 1200°C ' deki eriyik bakırda soygaz borusu olarak (inert gas lance) test edilir. $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ kompozitler her iki eriyik metalde de çok iyi performans gösterir. $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ laminat tüp eriyik bakır içerisinde en az dört saat kalabilir (grafit tüp 15 dakika dayanabilmekte, SiC tüp ise eriyik metale girdiği anda ısıl şoka uğramaktadır). $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ kompozit tüpü Al_2O_3 fazından dolayı eriyik bakır tarafından yapılan kimyasal saldırıya dayanıklıdır. Aynı zamanda ısıl şok dayanımı ve MoSi_2 fazının plastik deformasyonundan dolayı yüksek mekanik özellikler gösterir.

5.6. Cam İşleme

Son yıllarda metaller ve seramik refrakter malzemeler eriyik cam ile temas gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Molibden eriyik metale daldırıldığında korozyon dayanımı gösterir. Buna rağmen düşük oksidasyon dayanımı sebebiyle eriyik cam yüzeyde yada üzerinde kullanılamaz. Eriyik cam ile temas halindeyken kullanılan bir metal ise platindir

fakat bu malzeme de oldukça pahalıdır. Alümina-zirconia-silica (AZS) çok fazlı refrakter seramiği eriyik camlarda kullanılabilir fakat bu malzemenin de mekanik özellikleri oldukça düşüktür.

MoSi₂ ise eriyik metallere kullanıldığında oldukça yüksek bir korozyon/oksidasyon dayanımı gösteren bir malzemedir. MoSi₂, oluşan Mo₅Si₃ nedeniyle cam sırrın altında mükemmel bir korozyon dayanımına, ve cam sırrın hemen üzerinde de mükemmel bir oksidasyon dayanımına sahiptir. Cam yüzeydeki korozyon oranları kaplama altındakinden bir miktar fazla olsa da anodik koruma yöntemiyle bu oranlar büyük ölçüde düşürülebilir. Yüksek sıcaklıklardaki mekanik özellikleri ile beraber eriyik cama olan MoSi₂'nin bu dayanımı endüstride eriyik cama gaz enjekte etmek için yeni bir MoSi₂ daldırma tüpü pazarlama imkanı sunmuştur ([Sundaram, Spreyer, 1996], [Sundaram v.d., 1995], [Sundaram v.d., 1994]).

5.7. Diğer Uygulamalar

MoSi₂, 1600°C' e kadar çok iyi bir oksidasyon dayanımı göstermesine rağmen, 1200°C' nin üzerine çıkıldığında akma oranları artmakta ve buda onu yüksek sıcaklıklardaki yükleme koşulları için uygunsuz kılmaktadır. Mo₅Si₃' in 2130°C' lik daha yüksek ergime noktası ve akma dayanımının daha iyi olmasını sağlayan kompleks bir hücre yapısı vardır. Mo₅Si₃ uygulamalarındaki en önemli kısıt oksidasyon dayanımının MoSi₂' e göre oldukça düşük olmasıdır. Saf Mo₅Si₃ 800°C' de pest oksidasyonu gösterir, ayrıca kütle kaybı da molibdenoksit buharlaşmasından dolayı 900-1200°C' de meydana gelir.

Son yıllarda Mo₅Si₃' e az miktarda bor eklenmesi, Mo₅Si₃' ün oksidasyon dayanımını önemli ölçüde geliştirmiştir. Bor eklenmesi koruyucu tabaka oluşumunu, ve 1050-1300°C arasında parabolik oksidasyon kinetiklerini sağlar. Ağırlıkça 2 %' den az bor eklenmesi 1200°C' deki oksidasyon oranlarını şiddet üssü olarak beş dereceden fazla düşürebilir. Ayrıca bor eklenmesi 800°C' deki pest oksidasyonunu da ortadan kaldırır. Bor katkılı Mo₅Si₃' ün geliştirilmiş oksidasyon dayanımı mekanizması, silikon tabakasının başlangıçtaki molibdenoksit buharlaşması nedeniyle meydana gelen geçici oksidasyon sırasında oluşan birbirine yakın gözeneklere sinterlenmesidir. Ayrıca bor eklenme miktarına bağlı olarak Mo₅Si₃B_x, Mo₅(SiB)₃, Mo₃Si, MoSi₂ ve MoB gibi çok fazlı kompozit malzemeler oluşturabilir.

6. MoSi₂ MALZEMELERİN HAVACILIK SANAYİSİNDE KULLANILMASI

Bir Uygulama Örneği:

Santrifüj Yük Altındaki MoSi₂ Palelerin Isıl Şok Dayanımı Özelliklerinin İncelenmesi

6.1. Giriş

Yüksek giriş gazı sıcaklıkları hem turbo jet hem de türbin pervanesi güç santrallerinin güç çıkışlarında önemli artışlara neden olur. Buna rağmen türbin girişi gaz sıcaklıkları yüksek sıcaklık malzemelerindeki gerilme kısıtları nedeniyle sınırlı kalmaktadır.

Önceki yıllardaki araştırmalar sillimanit gibi yüksek sıcaklıktaki mukavemet özellikleri iyi olan seramik malzemelerin dönen türbin palelerindeki verimliliği üzerine yapılmıştır ([Freche, Sheflin, 1948], [Freche, 1950]). Bu araştırmalar en önemli sorunların, kullanılan malzemenin kırılğan yapısı nedeniyle meydana gelen ısıl şok ve pale montaj problemleri olduğunu göstermiştir.

Daha yakın dönemlerdeki araştırmalar ([Maxwell, 1949], [Deutsch v.d., 1949]) ise metaller arası bileşiklerin ve seramiklerin 2000°F' nin üzerindeki sıcaklıklarda, türbinlerde şu anda kullanılan alaşımlardan çok daha iyi çekme mukavemeti gösterdiğini belirtmektedir. Bu bileşik ve seramiklerden en dikkat çekenini ise, 2000°F ve 2400°F arası sıcaklıklarda 42000 pounds/inch² çekme mukavemeti gösteren sıcak preslenmiş MoSi₂'dir [Long, 1950]. MoSi₂ kırılğan bir malzemedir ve bu nedenle pale montaj problemi yaratır. Bu problem incelenmiş [Hoffman v.d., 1949] ve benzer kırılğan malzemelerden üretilen palelerin desteklenmesi için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Pale diski donanımı yöntemi bunlardan biridir ve bu uygulamada kullanılan kırılğan malzeme için uygun yöntemdir.

Rotatif ısıl şok testleri küçük ölçekli türbin donanımı üzerinde yapılır. Deney sırasında sabit menziller üzerinde değişen giriş gazı sıcaklıkları ve değişen zaman artırımları kullanılır. Ayrıca her deneyde türbin rotoru 632 ft/s² (1200 rpm) ' e kadar pek çok maksimum hızda çalıştırılmalıdır. MoSi₂ palelere uygulanan maksimum santrifüj gerilme 5350 pounds/inch²' dir. Bu gerilme palenin aerodinamik kısmının tabanı için hesaplanır. Her bir sıcaklık aralığı 5, 4, 3 ve 2 dakikalık zaman artırımlarıyla ölçülür. Artırımlar paleler üzerine değişen ısıl gerilmeler uygulamak ve seramik palelerle yapılan benzer testlerle doğrudan bir karşılaştırma

yapabilmek için seçilir. Giriş gazı sıcaklığı 500°F' den 1200°F' e ve tekrar 500°F' e değişmektedir.

6.2. Düzenek

Pale malzemesi, türbin diskleri, pale montaj metodu ve türbin kurulumu şu şekildedir;

6.2.1. Pale malzemesi

Burada kullanılan malzemesi küçük taneli tozdan sıcak presleme yöntemi ile üretilmiş MoSi₂'dir. Tablo 5. deneyde kullanılan MoSi₂'nin kimyasal yapısını daha ayrıntılı olarak göstermektedir.

Tablo 5. MoSi₂ Kimyasal Yapısı

Malzeme	Ağırlık (%)
Molibden	63.44 ± 0.30
Silikon	36.45 ± 0.30
Karbon	0.20 ~ 0.36
Demir	0.50 ~ 1.00

Bu uygulamadaki malzeme küçük taneli ve uniform olmayan yapıdaki tozdan elde edilir. Palelerin tipik metalografik yapısı Şekil 6.1.' de gösterilmektedir. Malzemenin yüzey taşlaması gevşek bağlanmış çarklarla ve uygun bağlanmış elmas çarkla yapılır. Son taşlama ise malzeme şeklinin korunması amacıyla minimum taşlama sağlayan elmas çark ile yapılmalıdır.

6.2.2. Türbin diskleri

Disk tasarımının en önemli konularından biri paleleri uygun olarak şekillendirilmiş yüzeyler arasında germek suretiyle desteklemek ve disklerin yayılmasını önlemek amacıyla her diskin kenarından çıkıntı yapan metal kütesini sağlamaktır. Türbin rotoru (Şekil 6.2.) 9.82 inch çapa sahip iki diskten oluşur. Her biri ayrı ayrı türbin miline orantılı olarak işlenmiştir. İki disk arasındaki uygun radyal sıralama, bir diskin diğer diskle sağlanan omuz üzerine yerleştirilmesiyle elde edilir.

Disklerin ve palelerin montajında, birleştirme cıvataları kalibre edilmiş bir tork anahtarı ile ve daha önceden tayin edilmiş bir tork uygulanarak sıkılır. Burada pale üzerine asbest bir kılıf geçirilerek disklerin arasına gerilir böylece birbirine uygun diskler arasında metal metale bağlantı sağlanmış olur. Daha sonra cıvatalar disklere sıkılır.

6.2.3. Pale donanımı

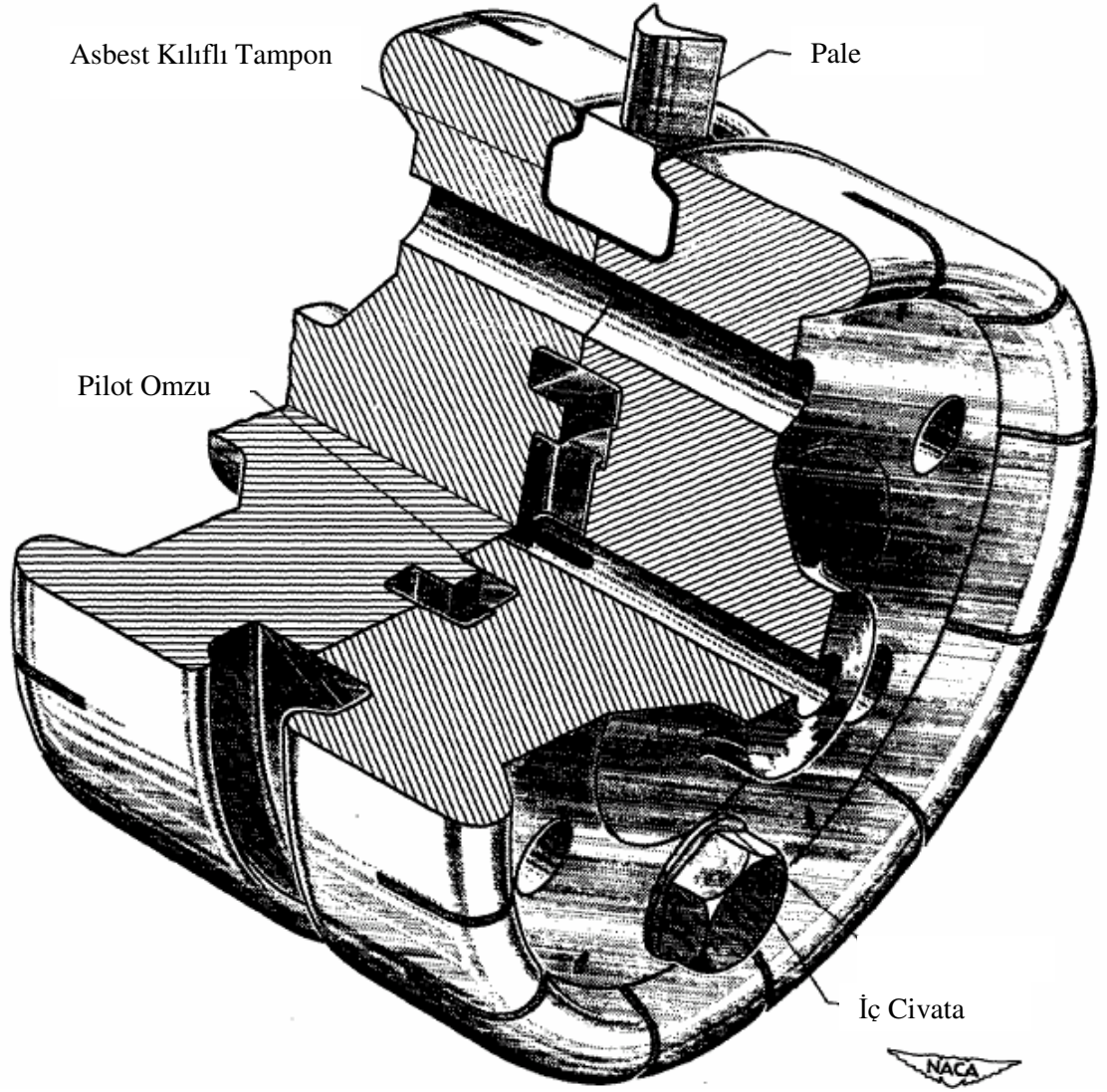
Her pale takımı bir pale, bir inconel pale rakoru ve iki adet alüminyum ara levhadan oluşur. Bu düzen paleleri korumak ve yandaki palenin hasar görmesinden kaynaklanan herhangi bir parçanın kopması ve bu paleye çarpması ihtimalini azaltmak için yapılır. Çizgi şeklindeki bir asbest kılıf metal levhalar nedeniyle hareket eden palelerden gelen hasarın azaltılması için pale tabanına bağlanmıştır. 0.032 inch asbest kılıf tampon pale takımının tabanına ve omuzlarına disk bağlantı yüzeyleriyle temas halinde olacak şekilde yerleştirilir. Her pale takımında MoSi₂ pale ile aynı boyutlara sahip inconel pale rakoru kullanılır. Inconel pale rakoru diskler arasına pale ile tam zıt konumda olacak şekilde bağlanır. İki alüminyum ara levha, MoSi₂ pale ile inconel pale rakorunu ayıran rotor bağlama yüzeylerinin intibakı için tefsiye edilir.

6.2.4. Türbin kurulumu

Türbin donanımı, yanma-gaz sistemi ve instrümantasyonu [Freche, Sheflin, 1948]' de anlatıldığı gibidir. Türbin rotoru elektrikli dinamometre ile hareket ettirilir. Ek bir giriş gazı sıcaklığı ölçümü kaplamalı bir termokaplın türbindeki gaz akışına ters yönde yaklaşık 8 inch sokulmasıyla elde edilebilir. Bu noktada ölçülen giriş gazı sıcaklıkları, ısıl şok çevrimleri sırasında yüksek hız kaydedicili bir potansiyometre tarafından kaydedilir.

6.3. Prosedür

Isıl gerilmelerin simüle edilmiş çalışma koşullarında MoSi₂ palelerde meydana gelen santrifüj gerilmelere etkisinin incelenmesi için pek çok çalıştırma (run) yapılır. Palelerde meydana gelen çatlak ve gözeneklerin belirlenmesi için X-ışını ve penetran sıvı yöntemleri her bir pale için uygulanır. Türbin, herhangi bir kısmı ısıl şok çevrimi sırasında sabit santrifüj pale yükü sağlanması için sabit hızda çalıştırılır. Giriş gazı sıcaklığı birim zaman aralığında minimum değerden maksimum değere çıkartılır ve daha sonra orijinal sıcaklığına düşürülür.



Şekil 6.1. Türbin Rotorunun Kesiti

Her zaman periyodu yada çevrimi mümkün olduğu kadar küçük eşit zaman aralıklarına bölünür. Örneğin; 3 dakikalık bir çevrimde, 1 dakikalık süre gaz sıcaklığını minimum değerden maksimum değere çıkarmak için kullanılır. Sıcaklık bu maksimum değerde bir dakika tutulur ve diğer 1 dakikada sıcaklığı minimum değere indirmek için kullanılır.

Gaz sıcaklığının zamanla değişimi Şekil 6.3.' de gösterilmektedir. Bu çevrimsel sıcaklık değişimleri rasgele seçilmiştir. Gaz sıcaklığı brülöre yapılan gaz beslemesini kontrol eden el ile ayarlanmasıyla değiştirilir. Her zaman sabit bir sıcaklık artış yada azalış oranı elde edilemez, bu durum eğrilerdeki paralelsizliği açıklamaktadır.

263 ft/s' den 842 ft/s' e kadar pek çok maksimum hız için 500°F-1200°F- 500°F değişimini yapan giriş gazı sıcaklıkları sırasında 5, 4, 3 ve 2'şer dakikalık ısıl şok çevrimi programlanır. Ayrıca aynı koşullarda 500°F-1800°F- 500°F değişimi içinde ısıl şok çevrimi programlanır.

Pale 1 263 ft/s, 394 ft/s, ve 526 ft/s'lik maksimum hızların her birinde 5, 4, 3, ve 2 dakikalık çevrimlerle çalıştırılır. Bu sırada giriş gazı sıcaklığı 500°F-1200°F- 500°F sıcaklık değişimini yapar. Palenin aerodinamik kısmının tabanındaki santrifüj gerilmeler ise sırasıyla 927 pounds/inch², 2080 pounds/inch², 3710 pounds/inch² dir. Benzer çevrimler 927 pounds/inch² ve 2080 pounds/inch² lik yükler altında ve 500°F-1800°F-500°F sıcaklık değişimi sırasında yapılır.

Pale 2, 623 ft/sn' lik maksimum hızda 5, 4, 3 ve 2' er dakikalık çevrimlerle çalıştırılır. Bu sırada giriş gazı sıcaklığı 500°F-1200°F- 500°F sıcaklık değişimini yapmaktadır. 5, 4, 3' er dakikalık her bir çevrim uygulanan 3710 pounds/inch² 'lik pale gerilmesi altında 500°F-1800°F- 500°F şeklinde değişen giriş gazı sıcaklıklarında yapılır. Ayrıca 5 dakikalık bir çevrimde aynı sıcaklık aralığında ve 5350 pounds/inch² lik pale gerilmesi altında yapılır.

Başlangıçta, türbin lülesinde küçük bir basınç düşümü (1.5 inch-Hg) yapılır ve yakıcı yaklaşık 300°F giriş gazı sıcaklığı verecek yakıt akısı kullanılarak ateşlenir. Ve daha sonra türbin rotoru daha önceden kısmi çevrimler yapılmış bir maksimum hıza çalıştırılır. Bir sonraki aşamada, gaz sıcaklığı 500°F' e çıkartılır. Türbin lülesi boyunca basınç düşüşü giriş ve çıkış basıncı değerlerine göre ayarlanır. Bu basınçlar, lüle veriminin farz edilen sabit bir değeri için (90 %) saldırının sıfır açısının korunması amacıyla hız ve çalıştırılacak maksimum çevrim

sıcaklığı kombinasyonu için hesaplanır. Yakıt akısı belirli bir aralıkta eşit artırımlarla değişmesi için ayarlanır.

6.4. Tartışma

Çalışma koşulları ve sonuçların özeti Tablo 6.' da verilmektedir. Pale 1 ve Pale 2 tek bir hesaplanan parçası olarak ele alınmış sonuç olarak çalışma koşulları her takım için tekrar edilmemiştir.

Pale 1 üç farklı santrifüj yük altında (927, 2080, 3710 pounds/inch²) ısıl şok çevrimine tabi tutulmuştur. Her üç gerilme seviyesinde uygulanan 500°F-1200°F- 500°F' lık çevrim için giriş gazı sıcaklığındaki birim zamanda minimum değişme artma ya da azalma oranı olarak yaklaşık 7 °F/s' dir. Bu sıcaklık çevrimi için maksimum değişme ise 17,5 °F/s' dir. 500°F-1800°F-500°F' lık çevrim için giriş gazı sıcaklığındaki minimum değişme artma ya da azalma oranı olarak yaklaşık 13 °F/s' dir. Aynı sıcaklık çevrimindeki maksimum değişim ise 32,5 °F/s' dir. Pale 3710 pounds/inch² santrifüj gerilmesi altındaki 5 dakikalık çevrim sırasında meydana gelen planlanmamış sıcaklık düşmesi ısıl şokuna kadar olan bütün ısıl şoklara başarıyla dayanmıştır. Bu hata yakıcıya yapılan yakıt desteği kaybının beklenenden daha büyük bir ısıl şok yaratması nedeniyle olmuştur. Giriş gazı sıcaklığı yaklaşık 3 saniye içinde 1400°F' den 300°F' e düşmüştür. Bu gibi bir sıcaklık düşüşü ısıl şok döngüsünün MoSi₂ palelere planlanan tamamlandıktan sonra uygulanması gerektiği düşünülmüştür. Palenin kırılma yüzeyinin incelenmesi, kırılmanın akmadan kaynaklanmadığını göstermektedir. Pale kırılmasının çekmeden ya da ısıl şoktan kaynaklandığı açıktır. Çekme yükleri malzemenin çekme mukavemeti değerlerinin içinde olduğundan, kırılma ısıl şoktan meydana gelir.

Pale 2 5350 pounds/inch², lik santrifüj yük altındaki tüm 500°F-1200°F- 500°F çevrimlerini başarıyla tamamlamıştır. Pale 2 aynı zamanda, 3710 pounds/inch², lik santrifüj gerilme altında birim zamandaki minimum ve maksimum gaz sıcaklığı değişimlerinin (artış ya da azalış) 21.7 °F/s ve 13 °F/s olduğu tüm 500°F-1800°F- 500°F' lık çevrimlerde başarılı olmuştur. Kırılma 5. ve 4. dakikalar arasında 5350 pounds/inch² santrifük gerilme altındaki 500°F-1800°F- 500°F çevriminde meydana gelmiştir. Kırılma palenin konveks yüzeyinden başlamıştır. Hatanın incelenmesi kırılmanın akma türü olduğunu gösterir. Bu durumda pale kırılması şu üç ihtimalden kaynaklanabilir;

1. Isıl şok devam ettirilmiş türbin çalışmasındaki akmadan kaynaklanan ve büyüyen küçük bir çatlak yaratır. Bu da pale kırılmasına neden olur.
2. Yabancı bir malzeme ile çarpışma gerilme yoğunluğu yaratır ve akma hatası oluşur.
3. Kırılma pale titreşimleri nedeniyle meydana gelen akmadan kaynaklanmaktadır. Bu titreşimleri pale yapısındaki mikro hatalar meydana getirir.

Bu ihtimallerden birincisi en mümkün olanıdır. Yabancı malzeme ile çarpışmadan kaynaklanması ihtimali, türbin filtre sisteminin iyi çalışmasından dolayı azdır. Ayrıca pale uzunluğunun az ve kesitinin fazla olması titreşim ihtimalini de minimize etmektedir.

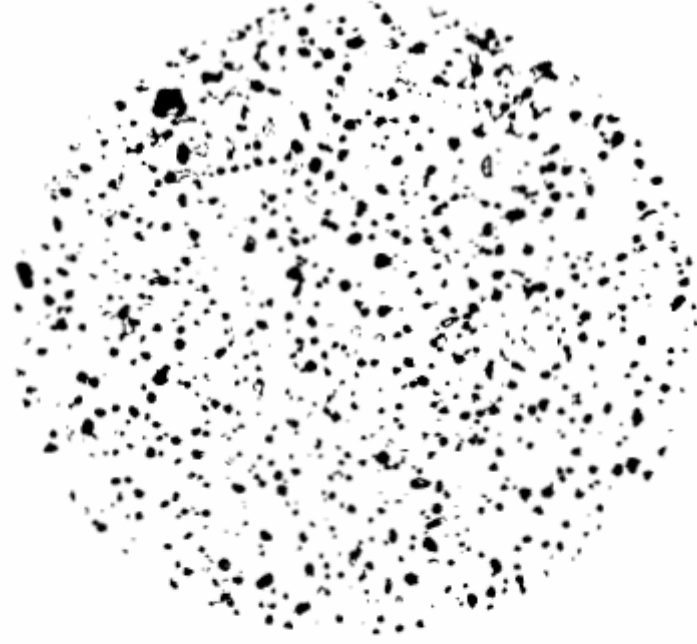
6.5. Sonuçlar

Pale 1, farklı zaman artırımlarındaki 500°F-1200°F-500°F' lık giriş gazı sıcaklığı değişimlerinde, 927 pounds/inch², 2080 pounds/inch², 3710 pounds/inch² santrifüj yükler altındaki ısıl şok çevrimlerine dayanmıştır. Sıcaklık artışı ya da azalışının minimum ve maksimum oranları sırasıyla 17.5 °F/s ve 7 °F/s' dir. Bu pale aynı zamanda farklı zaman artırımlarındaki 2080 pounds/inch² ve 927 pounds/inch²' lik santrifüj yükler altında, 500°F-800°F-500°F' lık giriş gazı sıcaklığı değişimi sırasındaki ısıl şoka da dayanım göstermiştir. Sıcaklık artışı ya da azalışının minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 13 °F/s ve 32 °F/s' dir. Pale 3710 pounds/inch² yük altında sıcaklığın 3 saniye içerisinde 1400°F' den 300°F' e düşmesi nedeniyle oluşan ısıl şok sırasında kırılmıştır.

Pale 2 benzer şekilde aynı zaman artırımlarında 500°F-1200°F-500°F ısıl şok çevriminde 5350 pounds/inch² santrifüj yüke dayanım göstermiştir. Bu pale aynı zamanda 500°F-1800°F-500°F' lık ısıl şok çevrimine de dayanım göstermiştir. Bu çevrim sırasında 3710 pounds/inch² yük altında giriş gazı sıcaklığının artış ya da azalışının minimum ve maksimum oranları sırasıyla 13 °F/s ve 21.7 °F/s' dir. Pale kırılması ise ısıl şok, darbe veya titreşim sebebiyle 500°F-1800°F-500°F çevriminde 5350 pounds/inch² yük altında meydana gelmiştir ([Freche, Sheflin, 1948], [Deustch v.d., 1949], [Freche, 1950]).

Tablo 6. Çalışma Koşulları ve Sonuçları

Pale	Giriş Gazı Sıcaklık Aralığı (°F)	Çevrim Süresi (dak.)	Gaz Sıcaklığı Artışı veya Azalışının Yaklaşık Oranı (°F/s)	Türbin Ucu Hızı (ft/s)	Türbin Hızı (rpm)	Santrifüj Pale Gerilmesi (psi)	Çalışma Sonuçları
1	500-1200-500	5	7	263;394;526	5000;7500;10,000	927;2080;3710	Tamamlandı
		4	8.75	263;394;526	5000;7500;10,000	927;2080;3710	Tamamlandı
		3	11.66	263;394;526	5000;7500;10,000	927;2080;3710	Tamamlandı
		2	17.5	263;394;526	5000;7500;10,000	927;2080;3710	Tamamlandı
	500-1800-500	5	13	263;394	5000;7500	927;2080	Tamamlandı
		4	16.25	263;394	5000;7500	927;2080	Tamamlandı
		3	21.7	263;394	5000;7500	927;2080	Tamamlandı
		2	32.5	263;394	5000;7500	927;2080	Tamamlandı
		5	13	526	10,000	3710	Yakıt desteği kesildiğinde pale çevrim tamamlanmadan kırıldı
2	500-1200-500	5	7	632	12,000	5350	Tamamlandı
		4	8.75	632	12,000	5350	Tamamlandı
		3	11.66	632	12,000	5350	Tamamlandı
		2	17.5	632	12,000	5350	Tamamlandı
	500-1800-500	5	13	526	10,000	3710	Tamamlandı
		4	16.25	526	10,000	3710	Tamamlandı
		3	21.7	526	10,000	3710	Tamamlandı
		5	13	632	12,000	5350	Tamamlandı
		4	16.25	632	12,000	5350	Pale bu çevrimin başlamasına yakın kırıldı

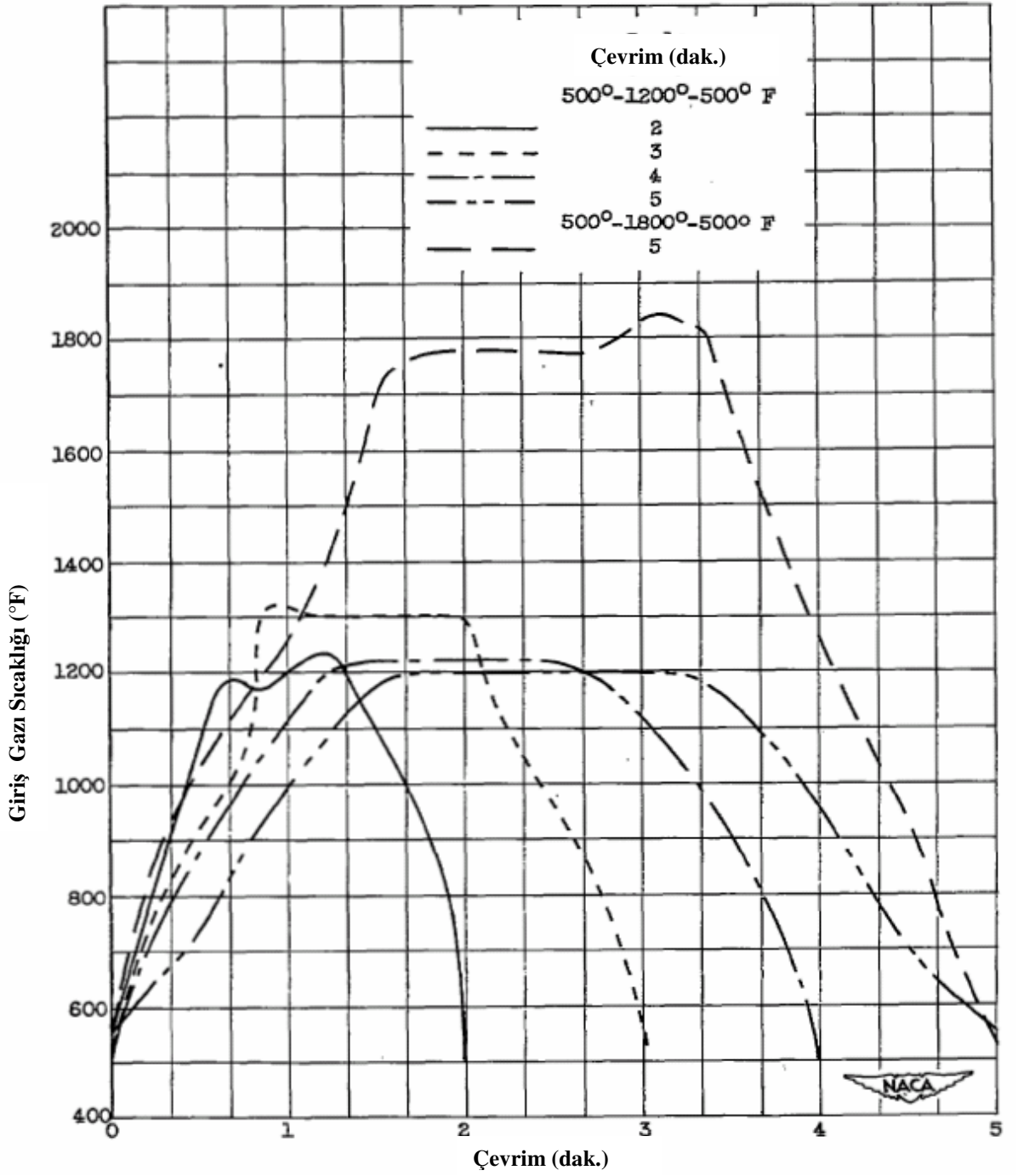


Aşındırılmamış x500



Aşındırılmış x500

Şekil 6.2. MoSi₂ Palelerin Metalografik Yapısı



Şekil 6.3. Pale 2' den elde edilen tipik ıslık çevrimleri giriş gazı sıcaklığının zaman ile değişimi

7. SONUÇ

Molibdenyum Disilisit (MoSi_2) ve kompozitleri yüksek sıcaklık uygulamaları için önemli bir yapısal malzeme sınıfı olmuştur. Seramik/metaller arası bileşikler arasında bir geçiş görevi gördüğünden, bu silisitlerin geliştirilmesinde hem metal hem de seramik işleme teknikleri çok önemlidir. MoSi_2 kompozitler özellikle yıpratıcı ve oksitleyici ortamlardaki yüksek sıcaklık uygulamalarında önemli malzemelerdir.

Aynı zamanda son on yıl içinde kompozit malzeme yaklaşımıyla hem kırılma tokluğu hem de akma dayanımı özelliklerinde de önemli gelişmeler sağlanmıştır. Bunlardan MoSi_2 - Si_3N_4 kompozit sistemi dikkat çekici olanlarından biridir. Yapılan çalışmalar, MoSi_2 'e yapılan Si_3N_4 takviyesinin oksidasyon mekanizmasındaki temel değişimler sayesinde MoSi_2 'deki pest oksidasyonu davranışını tamamen ortadan kaldırdığını göstermiştir. MoSi_2 - Si_3N_4 kompozitler şu anda oda sıcaklığında $15 \text{ MPa m}^{1/2}$ gibi bir tokluk değerine ulaşabilmektedirler. Bu değer diğer yapısal seramiklerle karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülebilir. MoSi_2 - Al_2O_3 kompozitlerde ise matris ve destekleyici yapının ısıl genleşme katsayıları birbirine çok yakın olduğundan bu malzemeler ısıl gerilmelerden kaynaklanan çatlak problemleri olmaksızın üretilebilirler. MoSi_2 - Al_2O_3 laminat kompozitleri MoSi_2 tabakalarının plastik deformasyonu sebebiyle yüksek sıcaklıklarda oldukça iyi bir kırılma tokluğu gösterirler.

Günümüzde diğer olası MoSi_2 esaslı malzeme uygulamaları aynı zamanda yanma odası parçaları, füze lüleleri, eriyik metal boruları, endüstriyel gaz brülörleri, dize motorların ateşleme bujileri, cam işleme malzemeleri ve özellikle yeni kullanım alanı olarak uçakların kompresör ve palelerinde yapısal malzeme olarak kullanılmasını kapsar. MoSi_2 esaslı kompozitlerin araştırılması ve geliştirilmesine olan ilgi giderek artmaktadır ve MoSi_2 'nin yakın zamanda diğer uygulamalara da gireceği düşünülmektedir. Fakat hala bu uygulamalardaki en önemli kısıtlar düşük sıcaklıklardaki kırılma tokluğu ve yüksek sıcaklık akma dayanımıdır.

KAYNAKLAR

- J.B. Berkowitz-Mattuck, P.E. Blackburn, E.J. Felten; 1965; The intermediate temperature oxidation behaviour of molybdenum disilicide, Trans. Metallurg. Soc. Aime, 233, 1093-1099
- A.H. Bartlett, R.G. Castro, D.P. Butt, H. Kung, J.J. Petrovic; 1996; Plasma sprayed MoSi₂/Al₂O₃ laminate composite tubes as lances in pyrometallurgical operations, Industrial Heating, January
- E.A. Brandes, G.B. Brook; 1992; Smithells Metals Reference Book, 7th Ed., p 11-376
- R.G. Castro, R.W. Smith, A.D. Rollet, P.W. Starek, 1992; Ductile phase toughening of molybdenum disilicide by low pressure plasma spraying, Materials Science and Engineering, A155, 101-108
- R.G. Castro, J.R. Hellman, A.E. Segall, D.L Shellman; 1994; Fabrication and testing of plasma spray formed MoSi₂ and MoSi₂ composite tubes, Mat. Res. Soc. Symposium Proc., 322, 81-86
- T.C. Chou, T.G. Nieh; 1992; new observation of MoSi₂ pest at 500°C, Script. Metallurg. Mater., 26, 1637-1642
- T.C. Chou, T.G. Nieh; December 1993; Pesting of the high temperature intermetallic MoSi₂, Journal of Materials, 15-22
- S.C. Deevi; 1991; Self-propagating high temperature synthesis of molybdenum disilicide, J. Mater. Sci., 26, 3343-3353
- G.C. Deutsch, A.J. Andrew, W.G. Lidman; 1949; Elevated-temperature properties of several titanium carbide based ceremals, NACA TN1915

- J.C. Freche, B.W. Sheflin; 1948; Investigation of a gas turbine with national bureau of standards body 4811C ceramic rotor blades, NACA RM E8620
- J.C. Freche; 1950; Further investigation of a gas turbine with national bureau of standards body 4811C ceramic rotor blades, NACA RM E9L07
- M.S. Haji-Mahmood, L.S. Chumbley; 1996; Processing and characterization of nanocrystalline molybdenum disilicide consolidated by hot isostatic pressing (HIP), Nanostructured Materials, 7, 95-112
- A. Hansson, M. Halvarsson, J.E. Tang, R. Pompe, M.Sundberg, J.-E. Svensson; 2004; Oxidation behaviour of a MoSi₂-based composite in different atmospheres in the low temperature range (400-550°C), Journal of the European Ceramic Society, 24, 3559-3573
- W.B. Hilling, M. Usta; 1997; Formation kinetics of MoSi₂ and Mo₅Si₃ by the reactive diffusive siliciding of molybdenum, Journal of American Ceramic Society, 80, 1723-1726
- C.A. Hoffman, G.M. Ault, J.J. Gangler; 1949; Initial investigation of carbide type ceramal of 80 % titanium carbide + 20 % cobalt for use as gas turbine blade material, NACA TN1836
- K.S. Kumar, C.T. Liu; June 1993; Ordered intermetallic alloys, part II : silicides, T trialuminides, and others, JOM, 28-34
- R.A. Lang; 1950; Fabrication and properties of hot pressed MoSi₂, NACA RM E50F22
- P.-Y. Lee, T.-R. Chen, J.-L. Yang, T.S. Chin; 1995; Synthesis of MoSi₂ powder by mechanical alloying, Materials Science and Engineering, A192/193, 556-562
- W.-Y. Lin, J.-Y. Hsu, R.F. Speyer; 1994; Stability of molybdenum disilicide in combustion gas environments, Journal of American Ceramic Society, 77, 1162-1168

- L. Liu, F. Padella, W. Guo, M. Magini; 1995; Solid state reactions induced by mechanical alloying in metal-silicon systems, *Acta Metal. Mater.*, 43, 3755-3761
- A Makris; 1994; Function of cermet element in heat treating furnaces, *Industrial Heating*, 46-50
- W.A. Maxwell; 1949; Properties of certain intermetallics as related to elevated-temperature applications, I-molybdenum disilicide, NACA RM E9601
- W.A. Maxwell; 1952; Some stress-rupture and creep properties of molybdenum disilicide in the range of 1600-2000°F, NACA RME52DO9
- P.J. Meschter; 1992; Low temperature oxidation of molybdenum disilicide, *Metallurg. Trans. A*, 23A, 1763-1772
- S.N. Patankar, S.-Q. Xiao, J.J. Lewandowski, A.H. Heuer; 1993; The mechanism of mechanical alloying of MoSi₂, *J. Mater. Res.*, 8, 1311-1316
- J.J. Petrovic; 1993; MoSi₂-based high temperature structural silicides, *MRS Bulletin*, XVIII, 35-40
- J.J. Petrovic, A.K. Vasudevan; 1994; overview of high temperature structural silicides, *Material Research Society Symposium Proceedings*, 322, 3-8
- J.J. Petrovic; 1997; High temperature structural silicides, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 18, 3-17
- H.O. Pierson; 1992; *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, Noyes Publication
- R. Radhakrishnan, S. Bhaduri, C.H. Henoger Jr.; 1997; Reactive processing of silicides, *JOM*, January 41-4

- K. Sadananda, C.R. Feng, R. Mitra, S.C. Devi; 1999; Creep and fatigue properties of high temperature silicides and their composites, *Materials Science and Engineering*, A261, 223-238
- S.M.L. Sastry, R. Suryanarayanan, K.L. Jerina; 1995; Consolidation and mechanical properties of MoSi₂-based materials, *Materials Science and Engineering*, A192/193, 881-890
- R.B. Schwarz, S.R. Srinivasan, J.J. Petrovic, C.J. Maggiore; 1992; Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering*, A155, 75-84
- I.J. Shan, Z.A. Munir, K. Yamazaki, K. Shoda; 1996; Simultaneous synthesis and densification of MoSi₂ by field activated combustion, *Journal of American Ceramic Society*, 79, 1875-1880
- F.O. Soetching; 1995; A design perspective on thermal barrier coatings, *Thermal Barrier Workshop – Proceedings of a Conference at NASA Lewis Research Center*
- S.R. Srinivasan, R.B.Schwarz; 1992; Novel Powder Proceedings: Avdan. *Powder Metal. Particulate Mater*, 7, 345
- R. Suryanarayanan, S.M.L. Sastry, K.L. Jerina; 1993; On the values of material data used in HIP models, *Scripta Metallurgica Et Materialia*, 28, 797-802
- R. Suryanarayanan, S.M.L. Sastry, K.L. Jerina; 1994; Strength and toughness of silicide matrix materials consolidated by hot isostatic pressing (HIP), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 322, 191-196
- R. Suryanarayanan, S.M.L. Sastry, K.L. Jerina; 1994; Consolidation of MoSi₂-based materials by hot isostatic pressing (HIP): Comparison with models, *Acta Metall. Mater.*, 42, 3741-3750
- R. Suryanarayanan, S.M.L. Sastry, K.L. Jerina; 1994; Mechanical properties of MoSi₂-based materials by hot isostatic pressing (HIP), *Acta Metall. Mater.*, 42, 3751-3755

- R. Towari, H. Herman, S. Sampath; 1992; Vacuum plasma spraying of MoSi₂ and its composites, *Materials Science and Engineering*, A155, 95-100
- A.K. Vaseduvan, J.J. Petrovic; 1992; A comparative overview of molybdenum disilicide composites, *Materials Science and Engineering*, A155, 1-17
- R.K. Wade, J.J. Petrovic; 1992; Fracture modes in MoSi₂, *Journal of American Ceramic Society*, 75, 1682-1684
- R.K. Wade, J.J. Petrovic; 1992; Processing temperature effects on molybdenum disilicide, *Journal of American Ceramic Society*, 75, 3160-3162
- Z. Yao, J.J. Stiglich, T.S. Sudarshan; 1998; Molybdenum disilicide materials and their properties, *Material Modification Inc.*
- B.K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara; 1996; Influence of powder composition and milling media on the formation of molybdenum disilicide by a mechanically induced self propagating reaction, *Journal of American Ceramic Society*, 79, 2221-2223
- S. Zhang, Z.A. Munir; 1991; Synthesis of molybdenum disilicides by the self propagating combustion method, *Journal of Materials Science*, 26, 3685-3688