

MoSi₂ ve MoSi₂ ESASLI KOMPOZİT MALZEMELERİN
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ , MoSi₂Si₃N₄'un
YÜKSEK SICAKLIKLARDA KULLANIMINDAKİ
ETKİLERİN ARAŞTIRILMASI

TOLGA ÜNALIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı

HAZİRAN 2006

THE PROPERTIES OF MoSi₂ BASED COMPOSITES ,
THE RESERCH OF HIGH STRUCTURAL
APPLICATIÖN OF MoSi₂Si₃N₄

TOLGA ÜNALIR

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of MECHANICAL ENGINEERING

JULY 2006

MoSi₂ ve MoSi₂ Esaslı Kompozit Malzemelerin Özelliklerinin İncelenmesi ,
MoSi₂ Si₃N₄ 'un Yüksek Sıcaklıklarda Kullanımındaki Etkilerin Araştırılması

Tolga Ünalır

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman : Y.Doç.Dr. Melih Cemal KUŞHAN

Haziran 2006

Tolga ÜNALIR'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “MoSi₂ ve MoSi₂ Esaslı Kompozit Malzemelerin Özelliklerinin İncelenmesi , MoSi₂ Si₃N₄'un Yüksek Sıcaklıklarda Kullanımındaki Etkilerin Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Y.Doç. Dr. Melih Cemal KUŞHAN

Üye : Prof. Dr. Soner ALANYALI

Üye : Y.Doç.Dr. Macit NURBAŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Molibdenyum disilisid (MoSi_2) yüksek erime sıcaklığı ve mükemmel oksidasyon direnci nedeni ile yüksek sıcaklık uygulamaları için aday bir malzemedir. Temel sıkıntı bu malzemenin oda sıcaklığındaki zayıf kırılma tokluğudur. Bu çalışmada MoSi_2 , MoSi_2 kompozitlerinin ve MoSi_2 alaşımlarının mikroyapısal mekanik özelliklerinin, oda sıcaklığındaki kırılma tokluğu ile oksitlenme ve sürünme özellikleri, incelenmiştir.

Hacimce %30 – 50 ilavesi, yüzeyde koruyucu Si_2ON_2 tabakası oluşturularak hızlandırılmış oksidasyon olayını dolayısıyla ufalanma hatasını engeller. Si_3N_4 ilavesi ayrıca yüksek sıcaklık dayanım değerini beş kat, oda sıcaklığındaki tokluk değerini iki kat artırır. Termal genleşme katsayısını düşürmesi termal çevrimlerde çalışan kompozitlerdeki matriks kırılmalarını engeller. Fiber destekli kompozit malzemeler oda sıcaklığındaki kırılma tokluğunu 7 kat, ani darbe dayanımı 5 kat arttırmaktadır. Bu kompozitler 1400 C sıcaklıkta bile iyi dayanım ve tokluk özellikleri gösterir.

SUMMARY

Molibdenyum disilisid (MoSi_2) is a candidate material for high temperature structural applications due to its high melting point and excellent oxidation resistance. A major impediment to this material is its poor room temperature fracture toughness. This study incorporates the microstructure-mechanical property relationship for MoSi_2 , MoSi_2 composites and MoSi_2 alloys in an effort to determine the feasibility for improving room temperature fracture toughness without undetermining the beneficial oxidation and creep properties.

Addition of about 30 to 50 vol % of Si_3N_4 particulate to MoSi_2 improved resistance to low temperature accelerated oxidation by forming a Si_2ON_2 protective scale and thereby eliminating catastrophic 'pest failure'. The Si_3N_4 addition also improved the high temperature creep strength by nearly five orders of magnitude, doubled the room temperature toughness and significantly lowered the CTE of the MoSi_2 and eliminated matrix cracking in fiber reinforcement composites even after thermal cycling. The fiber reinforcement improved the room temperature fracture toughness by seven times and impact resistance by five times. The composite exhibited excellent strength and toughness improvement up to 1400 °C.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasında desteklerini esirgemeyen değerli danışmanım
Yrd.Doç.Dr. Melih KUŞHAN ' a ,

İş yerinde gösterdiği anlayıştan dolayı Sn. Gürcan KARAMANLI'ya ,

Şimdiye kadar hep yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen aileme canı
gönülden teşekkürlerimi sunarım

Tolga ÜNALIR

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 MoSi ₂ Tozlarının Elektro Mikroskop Görüntüleri	3
2.2 MoSi ₂ Faz Diyagramı	4
2.3 Mo-Si Faz diyagramı	5
2.4 Tetragonal MoSi ₂ Kafes yapısı	6
2.5 MoSi ₂ Kayma Sistemleri	7
2.6 MoSi ₂ oksidasyon eğrileri a) Oda sıcaklığı b) 1000 °C üstü sıcaklıklar.....	9
2.7 773 K değeri için değişen oksitlenme süresinin yüzeye etkisi.....	10
2.8 Değişik sıcaklıkların oksitlenme yüzeyine etkisi-zaman sabit.....	10
2.9 MoSi ₂ /oksit bileşiğinin mikroyapısal görünümü	12
2.10 Betti sayısı ve MoSi ₂ kompozitinin yapısındaki oksit arasındaki ilişki	13
2.11 Oksitlerin MoSi ₂ /oksit kompozitindeki dağılım modeli	13
2.12 Hacimce %15 oksit MoSi ₂ kompozitinin dağlanmış yüzey görüntüsü	14
2.13 MoSi ₂ kompozitlerinin 773K sıcaklıktaki oksidasyon özellikleri	15
2.14 Termal şok kırılma dayanımı ilişkisi	16
2.15 Sürünme özellikleri kıyaslanması a)1100°C b)1200°C	17
2.16 MoSi ₂ deki dislokasyon ağları	18
2.17 Gerilme kuvveti ve tane büyüklüğünün sürünmeye etkisi	19
3.1. MoSi ₂ -Al ₂ O ₃ tabaka halindeki kompozitinin 1400°C deki eğilmesi sonucu oluşan yapı.....	21
3.2 MoSi ₂ -SiC kompozitleri için oda sıcaklığı kırılma tokluğunun çentik boyu ile ilişkisi Petrovic, 2000)	22
3.3 Hacimce %50 Mosi ₂ -Si ₃ N ₄ kompozitinin iki ayrı faz için oda sıcaklığındaki kırılma tokluğu	23

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.4 Hacimce %50 $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ süreksiz kompoziti ile %50 $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ fiber hibrit kompozitinin oda sıcaklığındaki yük-zaman eğrileri	24
4.1 MoSi_2 monolitik yapısı için oda sıcaklığındaki Vickers çentiği görüntüsü	26
4.2 MoSi alaşımları için sertlik sıcaklık ilişkisi	27
4.3 Vickers sertliğinin kompozisyona göre değişimi	28
4.4 Alaşımlandırmanın MoSi_2 için oda ve yüksek sıcaklıklarda dayanıma etkisi.....	29
5.1 $\text{MoSi}_2\text{-}\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ mikro yapısı a) uzun tel yapılı $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ ve büyük MoSi_2 durum b) Si_3N_4 ün tel yapıda bulunmadığı durum.....	32
5.2 $\text{MoSi}_2\text{-}\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ (MS 70) kompozit malzemesi için termal genleşme sabitinin sıcaklıkla değişimi	33
5.3 MS-70 ve MS-80 $\text{MoSi}_2\text{-}\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ malzemesi için dinamik young modulunun sıcaklıkla değişimi	33
5.4 $\text{MoSi}_2\text{-}\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ (MS 70) için oda sıcaklığındaki elektrik iletkenliği	35
5.5 MS-50 ve MS-80 için basma mukavemet değerlerinin sıcaklıkla değişimi .	35
5.6 MS40, MS50 ve MS70 malzemelerinin parlatılmış yüzeylerinde çentik görüntüleri	37
5.7 a) Tel görünümü Si_3N_4 ile doğal olarak güçlendirilmiş MoSi_2 'nin (MS 70) SEM görüntüsü b) MS80 SEM görüntüsü	38
5.8 MoSi_2 , $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC ve Si_3N_4 materyallerinin kırılma davranışlarının sıcaklıkla ilişkisi	39
5.9 $\text{MoSi}_2\text{-50Si}_3\text{N}_4$ yapısında tel tipinde $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ oluşturulmasının kırılma tokluğuna etkisi	40

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
5.10	500 °C de MoSi ₂ -50βSi ₃ N ₄ (MS70) , MoSi ₂ , MoSiB alaşımı için çevrim sayısı ile ağırlık kazanım ilişkisi	41
5.11	1200°C sıcaklığında MoSi ₂ -50 Si ₃ N ₄ sürünme değerleri	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 MoSi ₂ Fiziksel Özellikleri	2
5.1 MoSi ₂ ve Si ₃ N ₄ kompozitleri için çeşitli proses ve mikroyapılar.....	31
5.2 MoSi ₂ ve Si ₃ N ₄ için fiziksel özellikler.....	34

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. MOSi₂ TANIMI VE ÖZELLİKLERİ.....	2
2.1 MoSi ₂ Geçmişi	2
2.2 MoSi ₂ Fiziksel Özellikleri	2
2.3 MoSi ₂ Faz Diyagramı	3
2.4 MoSi ₂ Kayma Sistemleri	5
2.5. MoSi ₂ nin Üretim Metotları ve SiO ₂ yapısı	7
2.6 MoSi ₂ Oksitlenme özelliği	8
2.6.1 Mikro yapı	11
2.6.2 Termal şok direnci	14
2.7 Sürünme Özellikleri	16
3. MOSi₂ KOMPOZİTLERİ	19
3.1 Kompozit Yaklaşımı	19
3.2 MoSi ₂ -ZrO ₂ Kompozitleri	20

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3. MoSi ₂ -Al ₂ O ₃	20
3.4. MoSi ₂ – SiC Kompozitleri	21
3.5. MoSi ₂ – Si ₃ N ₄ Kompozitleri	22
3.6. MoSi ₂ – Si ₃ N ₄ –SiC Kompozitleri	23
4. MOSİ₂ ALAŞIMLARI	25
4.1 Teorik Alaşımlandırma Yaklaşımları	26
4.2 MoSi ₂ Alaşımaları	26
4.3 Alaşımlandırmanın Sertliğe Etkisi	27
4.4 Alaşımlandırmanın Dayanıma Etkisi	28
5. MOSİ₂-βSi₃N₄ KOMPOZİTİNİN GELİŞİMİ VE YÜKSEK SICAKLIKTAKİ YAPISAL UYGULAMALARI	30
5.1 Mikro Yapı	31
5.2 Fiziksel Özellikler	32
5.3 Mekanik Özellikler	35
5.4 Kırılganlık Davranışı	38
5.5 MoSi ₂ -Si ₃ N ₄ Kompozitlerinde Oksitlenme	40
5.6 Sürünme Davranışı	41
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	43
7. KAYNAKLAR DİZİNİ	46

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Yeni nesil türbin motorları daha yüksek sıcaklıklarda daha verimli ve performanslı çalışmak zorundadır.Yeni malzemelerin kullanımı mevcut nikel esaslı süper alaşımların limitlerinin aşılmasına yardımcı olacaktır.1200 °C civarı sıcaklıklarda oksidasyon , sürünme, yorulma ve kırılma özelliklerini sağlayabilecek 2 genel çeşit malzeme vardır.Bunlar Si_3N_4 ve SiC gibi yapısal seramikler ve $MoSi_2$ gibi yapısal silisidlerdir.

$MoSi_2$ esaslı malzemelerin 1800 °C gibi yüksek sıcaklıklardaki uygulamalarda bile eşsiz özellikleri vardır.Nikel esaslı süper alaşımlarla kıyaslandığında $MoSi_2$ 6,3 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. $MoSi_2$ nin güçlü iyonik-kovalent bağları ve yüzeyde oluşturduğu SiO_2 tabakası ile ısı değiştiricileri , yanma odaları gibi ortamlarda dış etkenlere karşı mükemmel bir bariyer görevi sağlamaktadır. Göreceli yüksek elektrik iletimi $MoSi_2$ yi entegre devre bağlantılarında kullanımında , ilave olarak da malzemenin elektro – discharge makinesi uygulamalarında önemli bir malzeme yapar. Yukarıda bahsedilen özelliklere ilaven $MoSi_2$ zehirli olmayan bir malzemedir. (Vandersall, 1999)

$MoSi_2$ kullanımını kısıtlayan birinci etken oda sıcaklıklarındaki gevrek davranış özelliğidir.Malzemenin bu kırılma özelliği yersel gerilmelere karşı kötü direnç göstermesine neden olur. Bu dezavantajlara sürünme dayanımı ve yüksek genleşme katsayısı (CTE) da dahil edilebilir. (Vandersall, 1999)

$MoSi_2$ kullanımını kısıtlayan ikinci engel ise oda sıcaklıklarında malzemenin gösterdiği kötü oksitlenme direncidir.

Bu çalışmada $MoSi_2$ malzemesinin istenmeyen özelliklerinin çeşitli yöntemlerle giderilmesinin incelenmesine çalışılmıştır. Kompozit ve alaşımlandırma yöntemleri incelenmiştir.Son olarak da $MoSi_2$ - β Si_3N_4 kompozitinin yüksek sıcaklıktaki yapısal uygulamalarına bakılmıştır.

2. MOSİ₂ TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

2.1 MoSi₂ Geçmişi

MoSi₂ ilk defa Wats (Usa) tarafından 1906 yılında ve 1908 yılında Homigschmit tarafından sentezlenmiştir. X ışınları kırılması metodu kullanılarak 1927 de Zacharriasen tarafından tetragonal kafes parametreleri $a = 0,3200 \pm 0,0005$ nm , $C = 0,7861 \pm 0,0005$ nm ölçülmüştür. Günümüzde ölçülen son değerler ise $a = 0,32064$ ve $c = 0,78478$ dir.

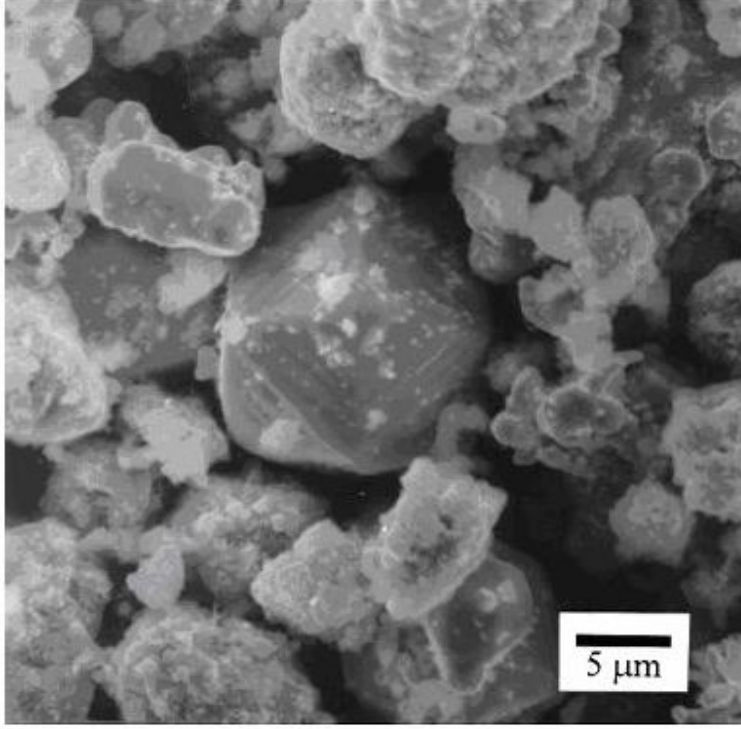
MoSi₂ nin yüksek sıcaklık ısıtma elemanı olarak kullanılması önerisi 1947 yılında olmuştur. MoSi₂ nin ısıtma elemanı olarak kullanımının ilk patenti 1963 yılında İsveçli Kanthal tarafından alınmıştır. (Woolman, 2003)

2.2 Fiziksel Özellikler

MoSi₂ nin ergime sıcaklığı 2030 C° dir. Özgül ağırlığı 6,34 g/cm³ dür. Bu iki önemli değer MoSi₂ yi gelecekteki çalışmalar için öne çıkarmaktadır. MoSi₂ polimorfik faz dönüşümü ile tetragonal (C11b veya α) yapıdan hexagonal (C40 veya β) yapıya dönüşür. MoSi₂ ye ait diğer önemli özellikler çizelge 2.1 de görülmektedir.

Çizelge 2.1 MoSi₂ 'nin Fiziksel Özellikleri (Bold, 1998)

Özellik		Reference									
Direnç ($\mu\Omega.cm$)	<table border="1"> <tr> <td></td> <td>(010)</td> <td>(001)</td> </tr> <tr> <td>$\rho(273K)$</td> <td>16.9</td> <td>12.6</td> </tr> <tr> <td>$\rho(4K)$</td> <td>9.6</td> <td>9.2</td> </tr> </table>		(010)	(001)	$\rho(273K)$	16.9	12.6	$\rho(4K)$	9.6	9.2	Thomas, Senateur, Madar and Rasincher (1985)
	(010)	(001)									
$\rho(273K)$	16.9	12.6									
$\rho(4K)$	9.6	9.2									
Termal Genleşme Katsayısı	<table border="1"> <tr> <td>a-axis</td> <td>$8.2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$</td> </tr> <tr> <td>c-axis</td> <td>$9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}C$</td> </tr> </table>	a-axis	$8.2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$	c-axis	$9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}C$	Thomas et.al. (1985)					
a-axis	$8.2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$										
c-axis	$9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}C$										
Isı İletkenliği (W/m)	41-49	Shaffer (1964)									
Isı Kapasitesi (cal/g°C)	0.092	Shaffer (1964)									

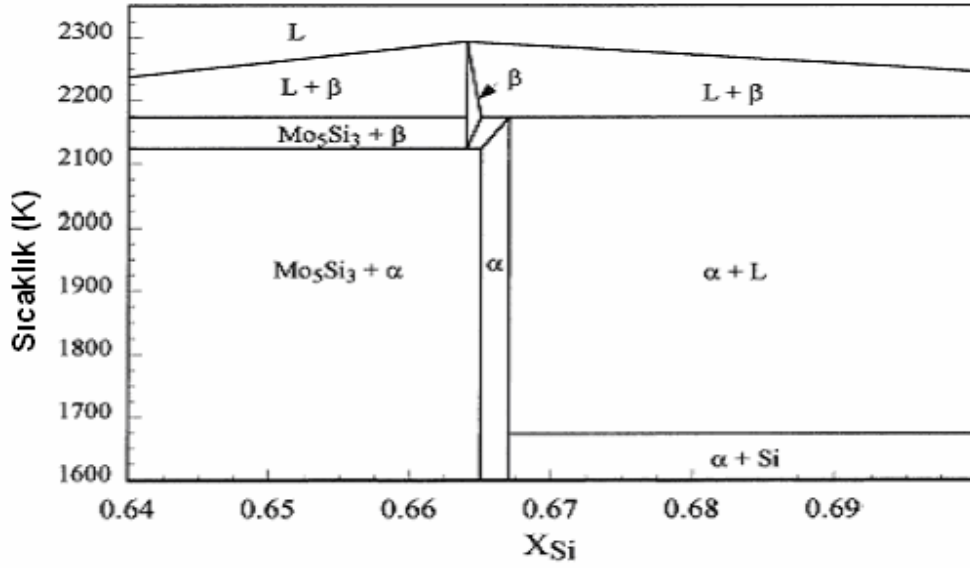


Şekil 2.1 MoSi₂ Tozlarının Elektro Mikroskop Görüntüleri (Vandersall And Thadhani, 2003)

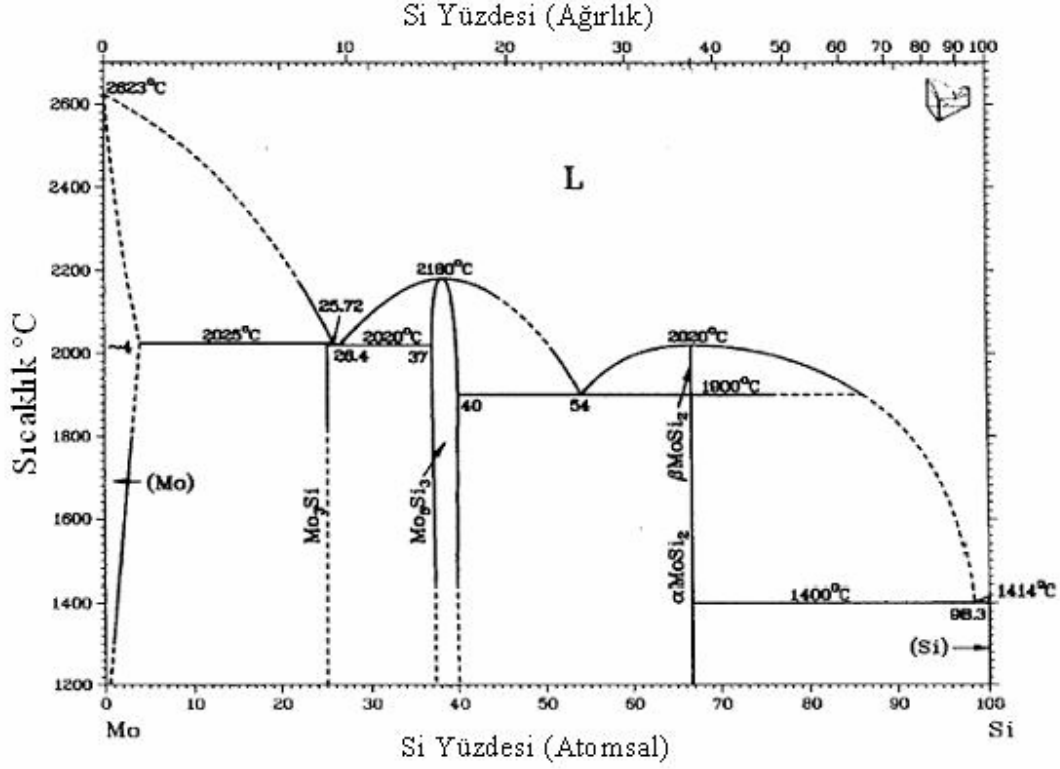
2.3 MoSi₂ Faz diyagramı

MoSi₂ esaslı kompozit malzemeler mekanik tokluk , yüksek sıcaklık sünme ve oksitlenme direnci konularında olumlu özellikler göstermektedir. MoSi₂ nin endüstriyel önemine rağmen MoSi₂ nin faz-denge diyagramında yüksek sıcaklıklarda neden polimorphes özelliği gösterdiği anlaşılamamıştır. Svechnikov faz diyagramı şekil 2.2 de görülmektedir. MoSi₂ bir başka faz diyagramı ise şekil 2.3 da görülebilir. MoSi₂ nin hekzagonal disilisid kristal yapısı C40 (β - MoSi₂) , tetragonal disilisid kristal yapısı C11b (α - MoSi₂) olarak belirtilmiştir. Mo-Si faz daiyagramında yüksek sıcaklık β - MoSi₂ fazını β - MoSi₂ dan α - MoSi₂ fazına geçiş sıcaklığının $T^{\alpha-\beta} = 2173$ K ; ötektoid sıcaklığın (β -

$\text{MoSi}_2 = \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \alpha - \text{MoSi}_2$) 2123 K olduğu görülmektedir. (Frankwicz, And Perepezko, 1998)



Şekil 2.2 MoSi₂ Faz Diyagramı (Frankwicz, And Perepezko, 1998)



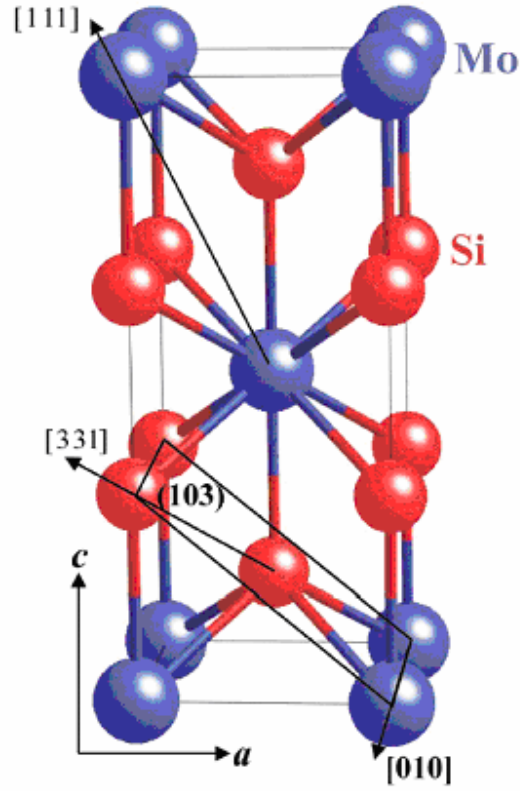
Şekil 2.3 Mo-Si Faz diyagramı (Ignat et al., 2001)

2.4 MoSi₂ Kayma Sistemleri

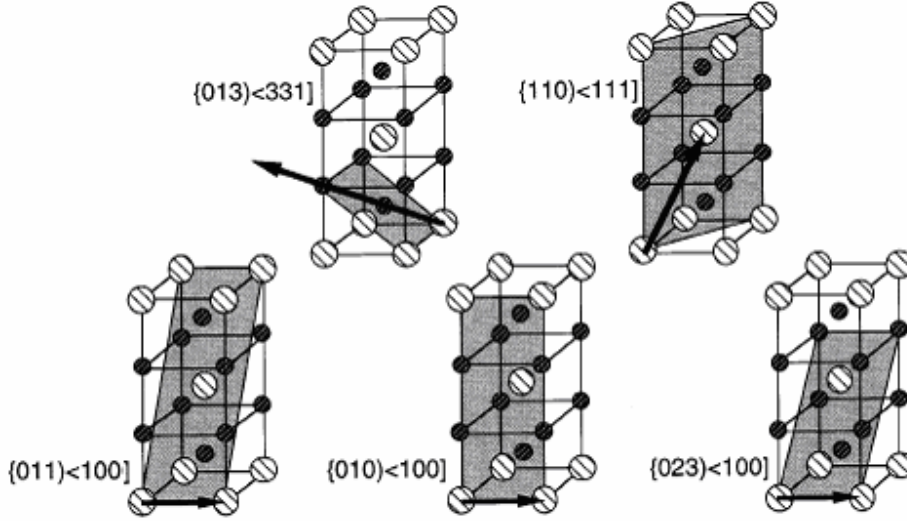
MoSi₂ 1000 °C civarlarında kristal yönlenmesinden bağımsız olarak plastik deformasyona uğrayabilir. Deformasyon kuvveti kristal yönlenmesine bağlıdır. Oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda kabul görmüş kayma sistemleri şöyledir. [001] yönlenmesi için {013} <331> (< 1300°C) ve {011} <111> (>1300°C) diğer yönlenmeler içinse {110}<111> ve {011}<10> dir. (Ito et al, 1999)

[001] yönlenmesindeki plastik şekil değişimi 900 °C üstündeki sıcaklıklarda gerçekleşebilmesine rağmen oda plastik şekil değiştirme mümkündür. 5 tane kayma sistemi tanımlanmıştır. Bunlar ; {110}<111> , {011}<100> , {010}<100> , {023}<100> ve {013}<331> dir. Bu kayma sistemleri şekil 1.3.a ve 1.3.b den görülebilir. {110}<111>

kayması 300 °C civarlarında görülür. $\{011\}\langle 100 \rangle$ kayması 600 – 900 °C aralığında gerçekleşebilir ve $\{023\}\langle 100 \rangle$ kayması 800 °C üstünde gerçekleşir. (Ito et al, 1999)



Şekil 2.4 Tetragonal MoSi₂ Kafes yapısı 41 (Mitchel et al, 2001)



Şekil 2.5 MoSi₂ Kayma Sistemleri (Ito et al, 1999)

2.5. MoSi₂'nin Üretim Metotları ve SiO₂ yapısı

MoSi₂ nin üretiminde yüksek erime noktasına sahiptir olmasından dolayı toz fazı kullanılır. Üretimde birçok proses kullanılır. Örnek olarak ; sıcak presleme , sıcak izostatik presleme , yüksek sıcaklık sentezi , plazma sprey formlama gösterilebilir. Yapıdaki ikinci bileşim , SiO₂ , MoSi₂ yüzeyini aktifleme görevini gerçekleştiremez çünkü çevredeki O₂ ler ile reaksiyona girer. (Newman, 1998)

Literatürde SiO₂ nin MoSi₂ polikristalindeki dağılımı ve morfolojisi hakkında değişik gözlemler vardır. SiO₂ nin taneler arası partiküller veya tane sınırlarında ince film tabakalar halinde bulunması mekanik özellikleri etkilemektedir. Düşük açılı tane sınırları oksijen difuzyonunu engelleyebilir. (Newman, 1998)

SiO₂ yi MoSi₂ den ayırmanın bir yolu oluşturucuların kimyasal özellikleri ile oynamaktır. Mesela B₂O₃ ilavesi tane sınırlarında sinterlemeye yardımcı bor camları oluşturur. Daha ötesinde MoSi₂ -SiC kompozitine B₂O₃ ilavesi ile daha iyi tane büyüklüklerine ve daha küçük SiC parçacıklı bir yapıya ulaşılır. (Newman, 1998)

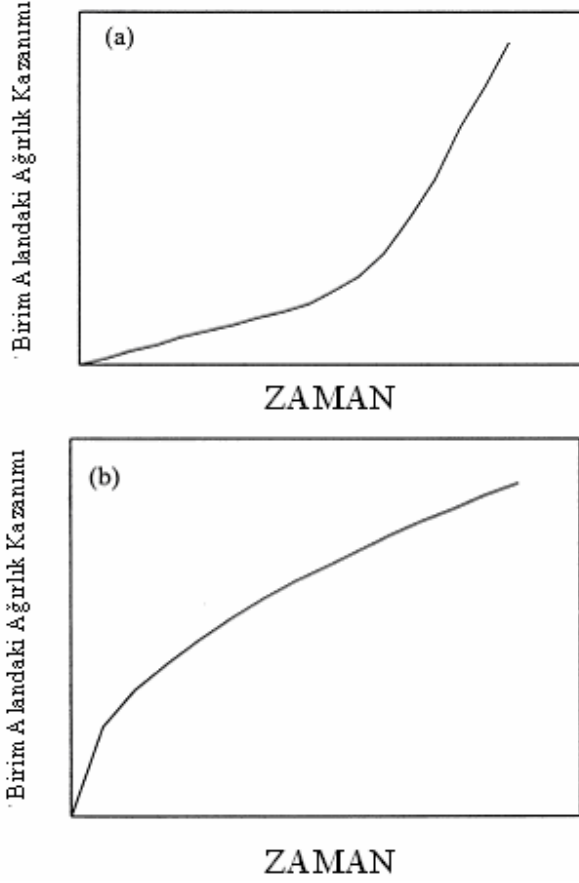
Oda sıcaklığında bulunan MoSi_2 gevrek özellik göstermesine rağmen yüksek sıcaklıklarda plastik özellik gösterir. Yüksek sıcaklıktaki plastik deformasyon özelliği dislokasyon aktivitesi ve tane sınırları kayma mekanizmaları sayesinde gerçekleşir. MoSi_2 nin plastik davranış özelliği düşük sıcaklıkta çalışan parçalar için yararlıdır. Fakat bu özellik daha yüksek sıcaklıkta çalışan parçalardaki sünme dayanımı söz konusu olduğunda işe yaramamaktadır. (Newman, 1998) Süneklikten gevrekliğe geçiş sıcaklığı 1200 C civarlarındadır. Bu sıcaklıkta malzemenin kırılma tokluğu $2-3 \text{ MPa m}^{1/2}$ seviyelerine düşer ki türbin uygulamalarında minimum 20 $\text{MPa m}^{1/2}$ değerlerinden bahsedilmektedir. (Wahmare et al., 1999)

MoSi_2 için düşük sıcaklık tokluğu ve yüksek sıcaklık sünme özelliklerinin iyileştirilmesinde için birinci yaklaşım kompozitlendirmedir. Kompozitleme stratejileri tel şeklinde veya SiC , ZrO_2 , Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ gibi sert malzeme parçalarının ilavesi ile olur. Kompozitlendirme çalışmalarının sonuçları belirgin bir şekilde olumludur. Yönlendirilmiş Si_3N_4 matrixi ve MoSi_2 parçacıklarından oluşan $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MoSi}_2$ kompoziti oda sıcaklığında $15 \text{ MPa}^{1/2}$ değerlerine ulaşabilir. 2. yaklaşım olarak alaşımlandırma vardır. Bu iki yaklaşım bir sonraki bölümde detaylı olarak incelenecektir. (Newman, 1998)

2.6 MoSi_2 Oksitlenme özelliği

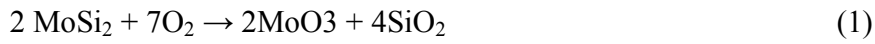
1000 °C den büyük sıcaklıklarda MoSi_2 nin oksitlenme direnci mükemmeldir. Fakat 500 °C civarlarında yapıdaki MoO_3 ve SiO_2 yüzünden oksitlenme hızlanır. Düşük ve yüksek sıcaklıktaki oksitlenme özelliği şekil 2.6 da görülebilir. Gözenekli veya yüzey hataları olan bir malzemedeki çatlaklar veya tane sınırları boyunca oksitlenme görülebilir. Sonuç kötü bir oksitlenme özelliğidir. 500 °C sıcaklıkları civarında bu kötü oksitlenme özelliği granül şeklinde oksitlerin oluşmasına yol açar. (Newman, 1998)

Bu durum ilk defa 1955 yılında Fitzer tarafından bulunmuş ve ufalanma oksitlenmesi – pest oxidation - olarak adlandırılmıştır. (Liu et al., 2001)



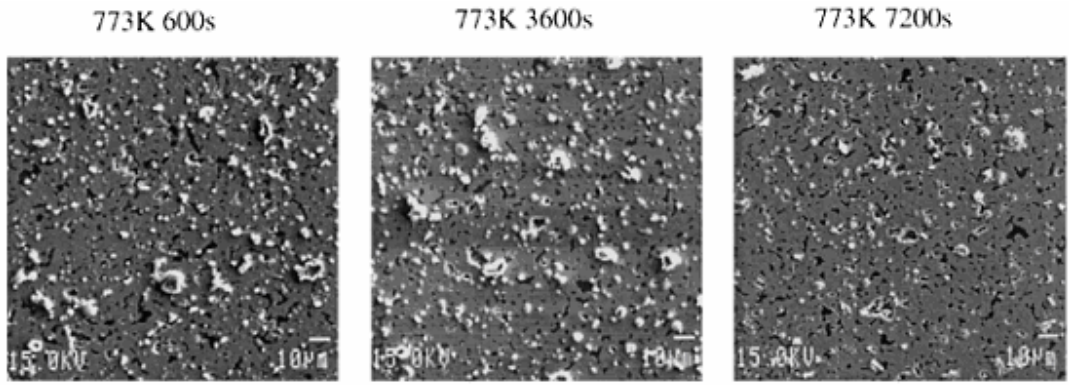
Şekil 2.6 MoSi₂ oksidasyon eğrileri a) Oda sıcaklığı b) 1000 °C üstü sıcaklıklar (Liu et al., 2001)

Mosi₂ için oluşabilecek 2 tür reaksiyon vardır. Bunlar ;

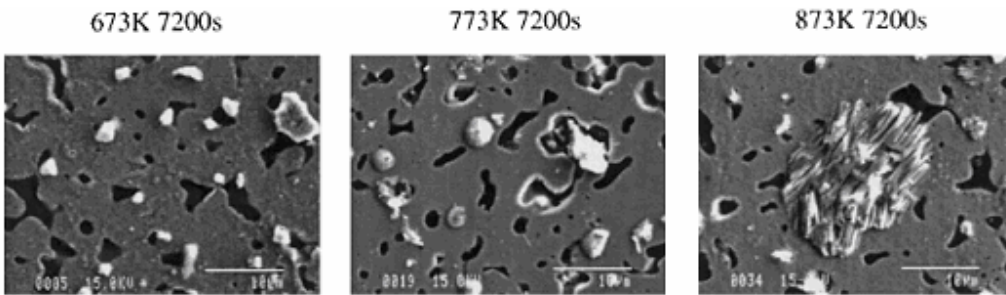


Birinci reaksiyon sadece 400-600 °C sıcaklık aralığında meydana gelir. (Hansson et al., 2005)

Aynı örnekler için sabit sıcaklıkta değişken zaman ve değişken sıcaklıklarda aynı zaman oksitlenmeye maruz kalmış yüzeyler Şekil 2.7 ve şekil 2.8 de görülmektedir. Yüzeydeki siyah noktalar yüzey kusurlarıdır. Beyaz kısımlar ise Mo ve Si ' dir. Gri alanlar ise silika tabakasını göstermektedir.



Şekil 2.7 773 K değeri için değişen oksitlenme süresinin yüzeye etkisi (Chen et al., 1999)



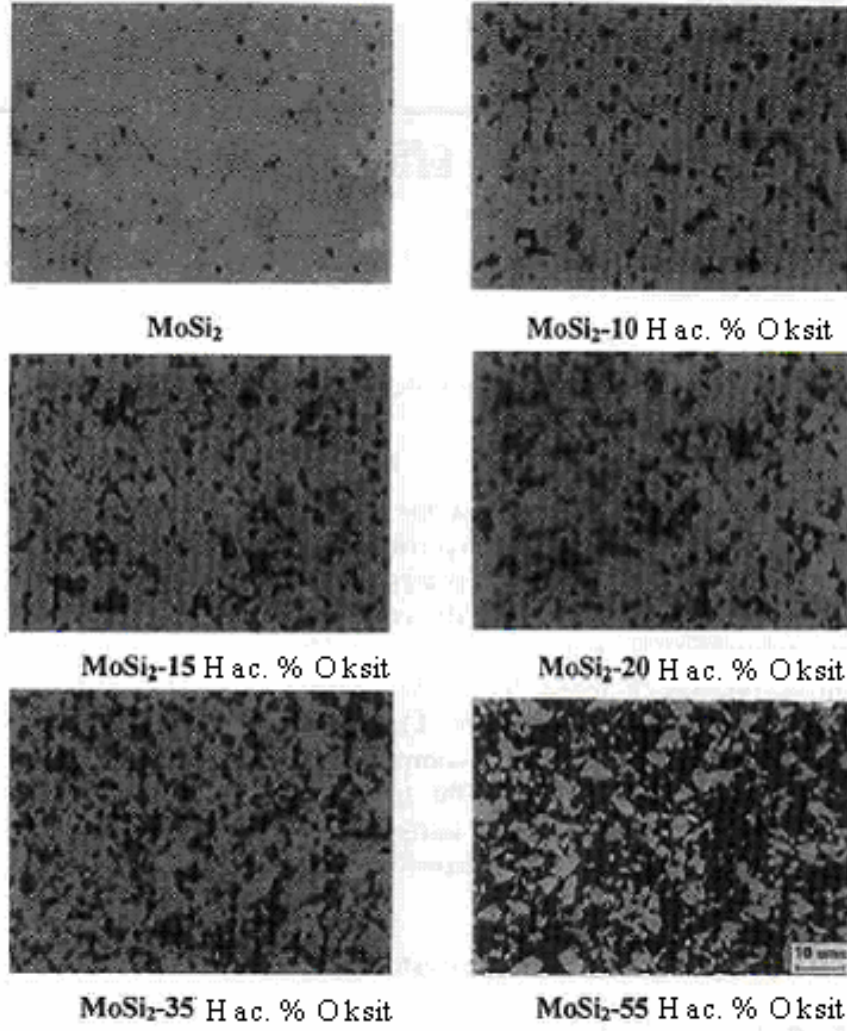
Şekil 2.8 Değişik sıcaklıkların oksitlenme yüzeyine etkisi-zaman sabit (Chen et al., 1999)

Ufalanmayı önleyici bazı metodlar bulunmuştur. Bunlar ; MoSi₂ yüzeyinde koruyucu SiO₂ tabakası oluşturmak , MoSi₂ nin yapıdaki saflığını ve göreceli yoğunluğunu arttırmak.Bu çözüm yolları aşağıda incelenecektir. (Wang et al., 2003)

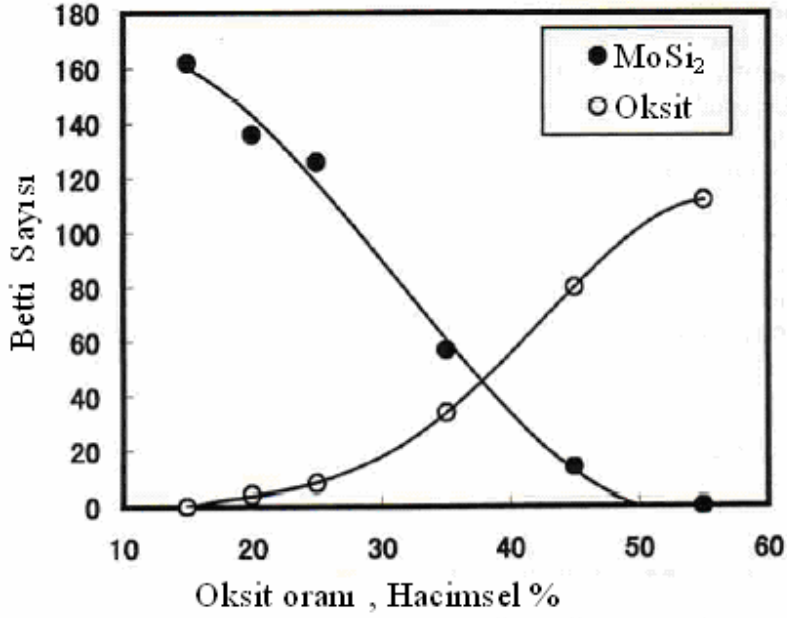
2.6.1. Mikro Yapı

Şekil 2.9 da monolitik MoSi₂ ve MoSi₂/oksit kompozitlerinin mikro yapısal görünüşleri vardır. Gri faz MoSi₂ siyah faz ise MoSi₂/oksit kompoziti içindeki oksitleri göstermektedir. hacimce %15lik veya altındaki oksit kompozisyonlarında oksitler dağınık bir şekilde MoSi₂ matriksinde dağılmıştır. Oksit miktarı hacimce %20 ye ulaştığı zaman fazlar birbirleri ile daha fazla iç içedir ve mikro yapı ağ şeklini almıştır. hacimce %45 ve üstü oranlarda ise MoSi₂ sürekli fazdan izole edilmiş hale geçmiş bir dağılım gösterir. Sonuçlar şekil 2.10 daki Betti sayıları tarafından da desteklenmektedir. Oksit miktarının yapı içindeki hacimsel artışı ile Betti sayısı artar. (Wang et al., 2003)

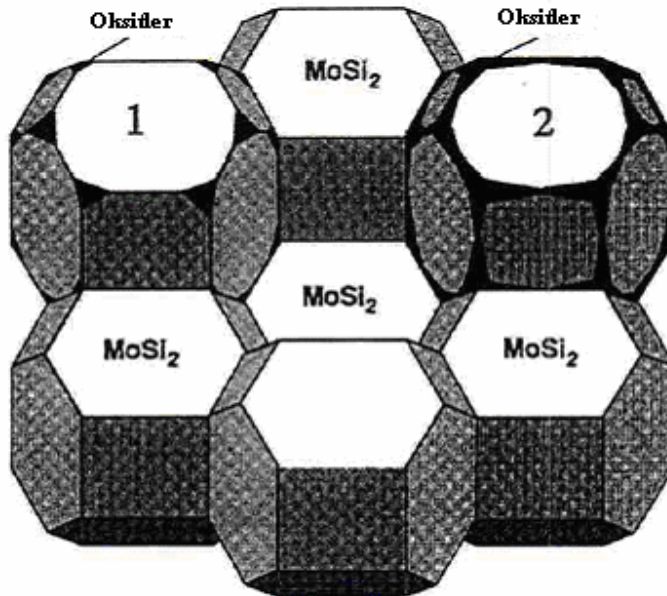
Yapıdaki oksitlerin dağılımının 14 yüzlü tanecik modeli üstündeki görünümü şekil 2.11 de görülebilir. MoSi₂ matriksini 14 yüzlü tanecik farz edersek , MoSi₂ polikristalinde 3 çeşit tane sınırı oluştuğu görülür.Bunlar ; 4 kristal tanesinin kesişim noktası , 3 kristal tanesinin kesiştiği köşe ve 2 kristal tanesinin arasındaki kesişen yüzeydir. Bu üç çeşit tane sınırları kısaca ‘nokta’ , ‘köşe’ , ‘yüzey ‘ olarak adlandırılacaktır. Genelde ikincil faz , minimum enerji kuralını sağlayacak şekilde nokta , köşe , yüzey sınırlarına dağılır. Bu yüzden oksitlerin matriks yapıdaki dağılımının da buna uygun olması beklenir. Hacimce %15 oksit miktarına kadar oksitler köşelerde toplanırlar. Bu durum şekil 2.11 de 1 numara ile gösterilmiştir. Oksit miktarının artması ile oksit grupları tanecik köşelerinde birikmeye başlar. 2.12 de %15 oksitli MoSi₂ nin asitle dağlanmış hali görünmektedir. Oksitlerin köşeler boyunca biriktiği görülebilir. Hacimce %15 den fazla bir dağılımda ise oksitler devamlı bir yapı haline gelir. Bu 2.11de 2 numara ile gösterilen durumdur. Oksitin yapıdaki oranı daha da arttırıldığında ise , oksitler tane köşelerinden taneler arası yüzeylerde birikmeye başlarlar. Hacimce %45 den fazla bir yapıda MoSi₂ oksit matriks tarafından tamamen izole edilmiş bir fazdadır. (Wang et al., 2003)



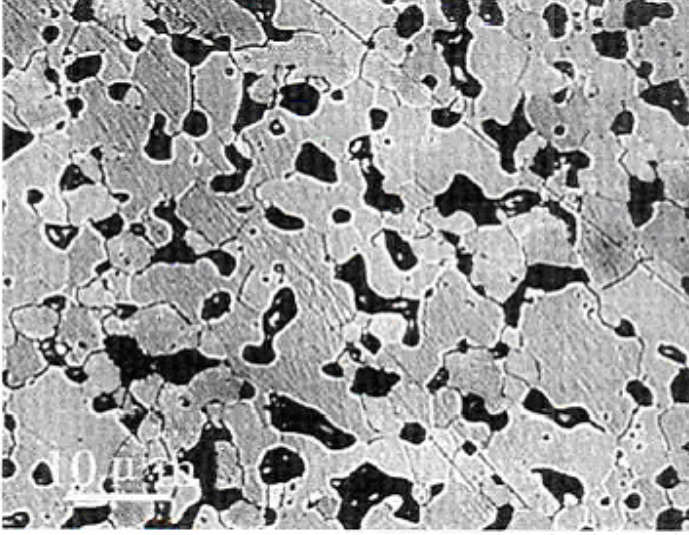
Şekil 2.9 MoSi₂/oksit bileşiğinin mikroyapısal görünümü (Wang et al., 2003)



Şekil 2.10 Betti sayısı ve MoSi₂ kompozitinin yapısındaki oksit arasındaki ilişki (Wang et al., 2003)



Şekil 2.11 Oksitlerin MoSi₂/oksit kompozitindeki dağılım modeli (Wang et al., 2003)



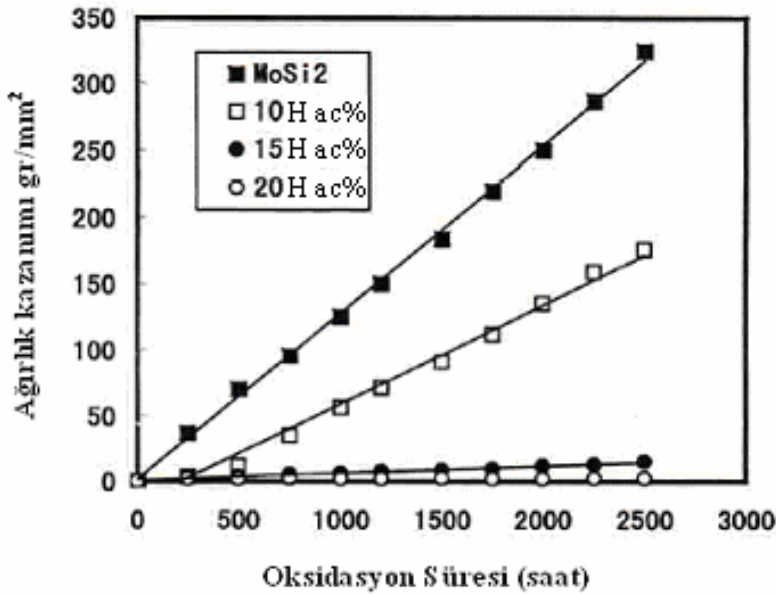
Şekil 2.12 Hacimce %15 oksit MoSi_2 kompozitinin dağlanmış yüzey görüntüsü (Wang et al., 2003)

2.6.2. Termal Şok Direnci

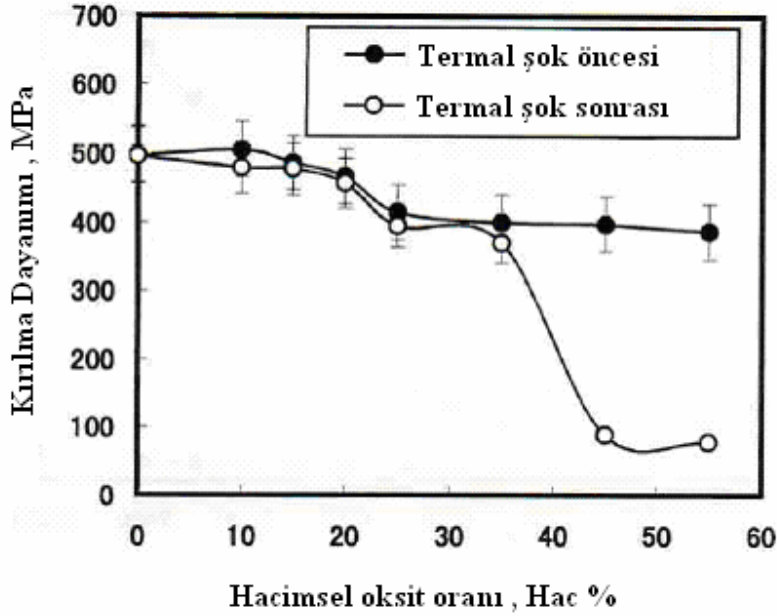
MoSi_2 örneklerinin ağırlık kazanımının , oksitlenmenin zamanla fonksiyonu olarak değişimi şekil 2.13 deki gibidir. MoSi_2 ve hacimce %10 oksit kompozitlerinin ağırlıkları oksitlenme süresi ile orantılı biçimde lineer olarak artar. Hacimce %15 örnekler ağırlıkta yavaş bir değişim gösterirler. Hacimce % 20 veya daha yukarısı için 2500 saat boyunca ağırlıkta herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür. Monolitik MoSi_2 ve hacimce %10 oksitli MoSi_2 kompozitlerinin yüzeylerinde ufalanma olayı çok belirgindir. Hacimce %15 oksitli MoSi_2 de oksitlenme belirsizdir. Oksit miktarı hacimsel %20 veya daha üstüne çıktığı zaman kompozitlerin yüzeyinde herhangi bir oksitlenme görülmez. İlave oksitler fazın içinde dağılmışsa oksitlenme kolayca gerçekleşir. Oksitler devamlı faz haline gelince kompozitlerin oksitlenmesi zorlaşır. Bu durum ilave oksitin düşük sıcaklık oksitlenme direncine etkisinin , oksitin yapı içindeki dağılım karakteristiği ile ilgili olduğunu gösterir. (Wang et al., 2003)

Düşük sıcaklık oksitlenmesini etkileyen faktörler gözenek çatlaklar gibi hatalar , tane sınırları , oksitlenme sıcaklığı ve atmosferdir. İlave oksit ile 2 fonksiyon gerçekleştirilir. Birincisi ; oksitler , kompozitlerin sinterlenme prosesini kolaylaştırır. Bu da daha yüksek yoğunluk ve daha az gözenek , çatlak gibi içsel hatalar demektir. İkinci olarak , bu hataların azalması ile oksijen difüzyon yolu kapanmış olur. Oksijen difüzyonu bahsedilen yüzey sınırlarından köşe ve nokta sınırlarından en kolay gerçekleşir. Monolitik MoSi_2 ve hacimsel %10 kompozit için de bu geçerlidir. Hacimsel %15 oksitli kompozitler için , oksitlerin mikro ağ yapıları MoSi_2 matrisi boyunca oluşmuştur. Bu da ufalanmanın nedeni olan oksijenin difüzyon yollarını kapatarak , düşük sıcaklık oksitlenme direncini artırır. (Wang et al., 2003)

Kompozitin termal şoktan önceki ve sonraki kırılma dayanımı şekil 2.14 de görülmektedir. Oksitlerin oranı hacimce %35 civarındayken kuvvet değerleri termal şoktan sonra da 400 MPa civarlarında kalırken hacimce %45 oksit malzemesinin kuvvet değerleri 100 MPa seviyelerine düşer. Oksitlerin miktarı hacimce %45 seviyelerine çıkınca , oksitler tane yüzeylerinde birikmiş ve MoSi_2 nin yapısı ağ durumunda süreksiz yapıya dönüşmüştür. Bu da kompozitin termal iletkenliğini düşürmüştür. (Wang et al., 2003)



Şekil 2.13 MoSi_2 kompozitlerinin 773K sıcaklıktaki oksidasyon özellikleri (Wang et al., 2003)



Şekil 2.14 Termal şok kırılma dayanımı ilişkisi(Wang et al., 2003)

2.7 Sürünme Özellikleri

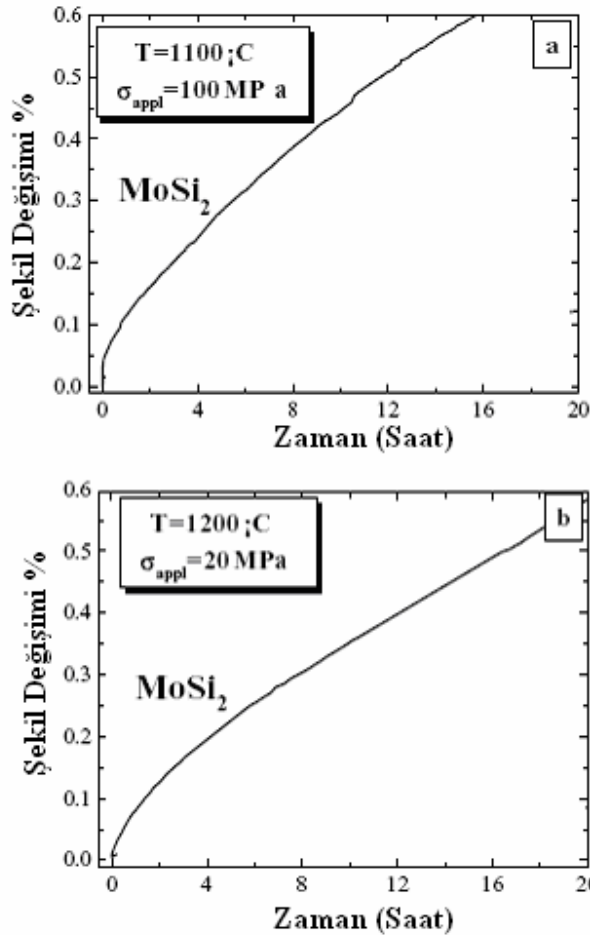
Malzemelerin yüksek sıcaklıktaki özellikleri incelendiğinde sıcaklık seviyesinin yanında tutma süresinin de göz önünde bulundurulması gerekir. Diğer bir deyişle yüksek bir sıcaklıktaki dayanım, malzemenin uğradığı birim şekil değişim hızı o sıcaklıkta tutma süresi ile yakından alakalıdır. Malzemelerin büyük çoğunluğu bu şartlar altında viskoelastik malzeme özelliği gösterirler. Bu özellik ise bir çekme gerilmesi altında sürünme mekanizmasıyla şekil değiştirmesine neden olur. (Demirkol, 1991)

Şekil 2.15 de monolitik MoSi_2 için sünme davranışı görülmektedir. $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında 2 saat süresince uygulanan 100 MPA lık kuvvet ile % 0,15 şekil değiştirmeye

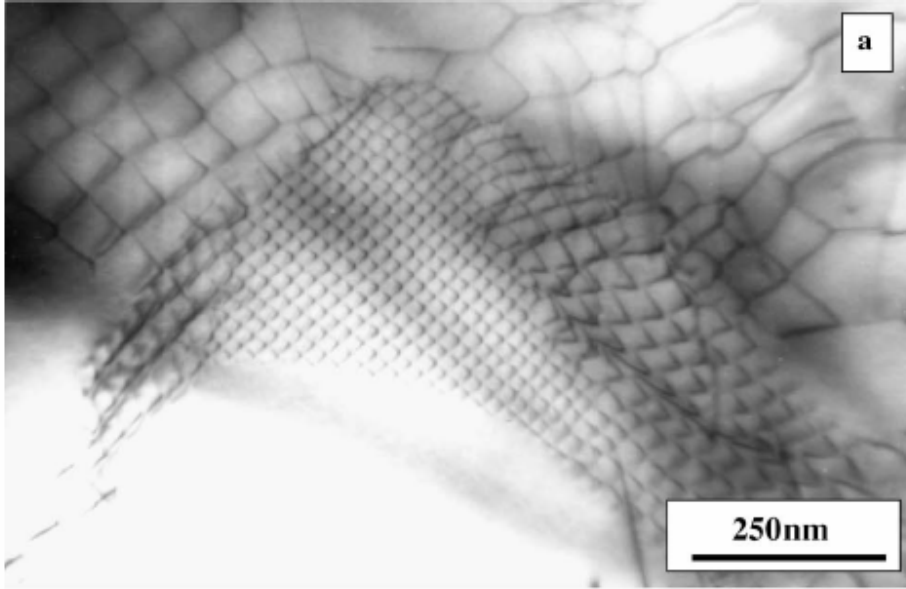
uğramıştır. Test koşullarının değiştirilmesi ile ; 1200 °C sıcaklık , 20MPa basınç , 20 saat uygulama süresi için % 0,6 değerine ulaşılır. (Hvızdos et al., 2004)

Sadananda et al. MoSi₂ polikristalinin sürünme davranışının tane büyüklüğü ile ilgili olduğunu söylemiştir. Dislokasyonların kayma veya tırmanma mekanizmaları , tane sınırlarının kayması hep tane büyüklükleri ile ilgilidir. Sürünme testi sonrası MoSi₂ tanecikleri ve dislokasyonlar şekil 2.16 da görülmektedir. (Hvızdos et al., 2004)

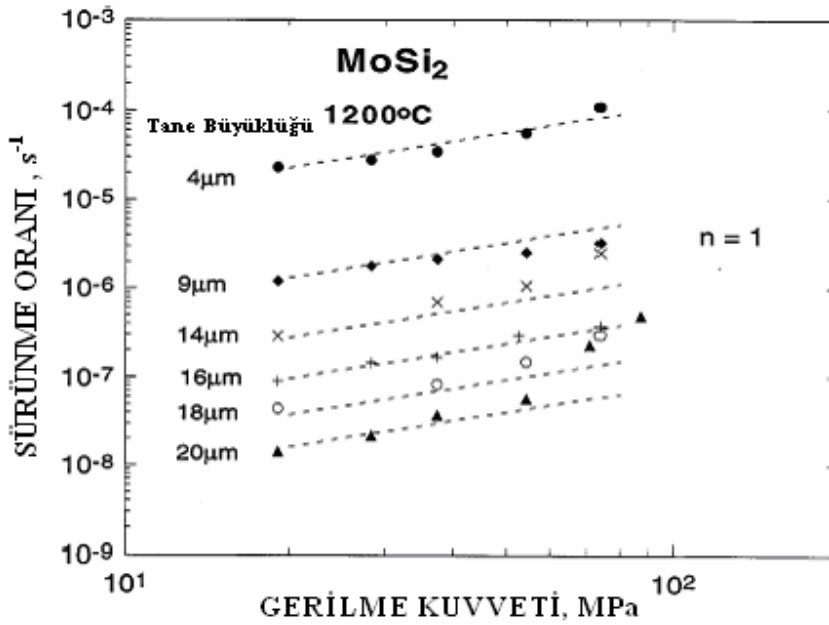
Tane büyüklüğünün uygulanan gerilim ile değişimi şekil 2.17 de görülmektedir. Tane büyüklükleri 4 – 20 nm arasında değişmektedir. Tane boyutları arttıkça sürünme oranı düşmektedir. (Hvızdos et al., 2004)



Şekil 2.15 Sürünme özellikleri kıyaslanması a)1100°C b)1200°C (Hvızdos et al., 2004)



Şekil 2.16 MoSi₂ deki dislokasyon ağları 29-6 (Hvızdos et al., 2004)



Şekil 2.17 Gerilme kuvveti ve Tane büyüklüğünün sürünmeye etkisi (Sadananda et al., 1999)

3. MOSİ₂ KOMPOZİTLERİ

3.1 Kompozit Yaklaşımı

Yüksek sıcaklık seramiklerini toklaştırmak için birçok kompozit yaklaşımı geliştirilmiştir. Bu yaklaşımların çoğu yüksek sıcaklık silisitlerine de uygulanmıştır.

Sürekli seramik fiberleri ile güçlendirilmiş seramik matrisleri 30 MPA m^{1/2} lere çıkan değerlerden bahsedilebilir. SiC fiber-SiC matris kompozitleri bu tip malzemelere iyi bir örnektir. Bu SiC/SiC kompozitleri nispeten zayıf fiber –matris iç bağlarına sahiptir. Bu da fiberlerde oluşan çekme kuvvetlerinin bağları kopmasına ve enerji soğrulmasına yol açar. Bu şekilde gerçekleşen kırılmalar katastropik kırılmalardan daha iyi kırılmalar olarak kabul edilebilir. Bu şekildeki toklaşma mekanizmaları yükselen sıcaklıklarda ara yüzeylerde oluşan etkiler yüzünden azalabilir. Seramik matrisin toklaştırılmasında, sünek metal malzemesi sünek fazı oluşturur. Sıvı metal sızdırma işlemi ile üretilen alüminyum-alümina (Al-Al₂O₃) sermetleri iyi bir örnek olarak gösterilebilir. Toklaştırılmış sünek metal kompozitlerin tokluğu 25Mpa m^{1/2} gibi yüksek tokluk değerlerine çıkabilir. Fakat metal katkılı kompozit malzemelerin kullanım sıcaklıkları, oksitlenme direnci ve metal fazın ergime sıcaklığı gibi kriterler yüzünden sınırlıdır. Toklaşmaya geçiş, zirkonyum seramiklerine özgü önemli bir toklaştırma yöntemidir. Burada tetragonalden monoklinike doğru faz aktarımı olur. Bu faz aktarımı çatlak uygulanan gerilimden etkilenmemesini ve malzemenin toklaşmasını sağlar. Kısmi olarak stabilize edilmiş zirkonya düşük sıcaklıktaki toklaşmaya örnek olarak gösterilebilir. Bu malzemenin tokluk değerleri 15 Mpa m^{1/2} civarındadır. Faz dönüşümlerinin termodinamiğinden dolayı yükselen sıcaklıklarla dönüşüm toklaştırmasını yöntemi ile kazanılan tokluk değerleri düşer. Süreksiz kuvvetlendirilmiş seramik kompozitler destekleyici faz olarak seramik tel veya seramik parçalarını alır. SiC tellerinin Si₃N₄ ile bir araya gelmesi buna örnek olarak gösterilebilir. Toklaşma mekanizması burada çatlak sapmaları ve çatlak köprülemedir. Süreksiz seramik kompozitleri 10 Mpa m^{1/2} tokluk değerlerine ulaşabilir. Bu yaklaşıma değişik bir örnek olarak da Si₃N₄ parçacıklarının belirli bir yönde uzaması ile meydana gelen tokluktur.

Yapı seramikleri mukayesesinde polikristal MoSi₂ kırılma tokluğu 3 Mpa m^{1/2} dir. Aynı şekilde polikristal halindeki Si₃N₄ ünde kırılma tokluğu 3Mpa m^{1/2} değerindedir.

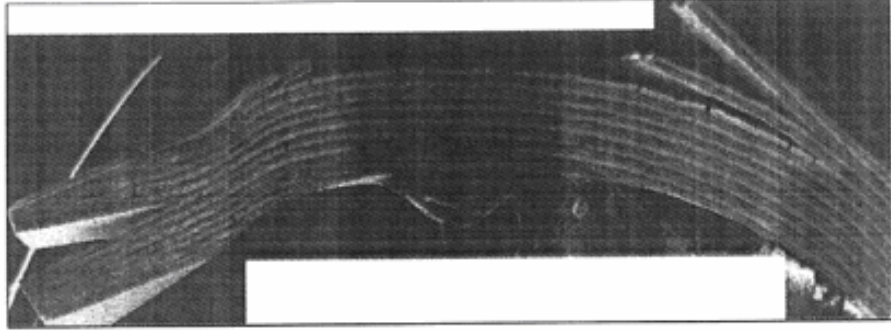
3.2 MoSi₂-ZrO₂ Kompozitleri

Dönüşüm toklaştırması zirconya için önemli bir toklaştırma mekanizmasıdır. ZrO₂ dönüşüm toklaştırması MoSi₂ matrix- ZrO₂ parçacıklarından oluşan kompozitlerin toklaştırılması için kullanılabilir. Bu tip kompozitlerde maksimum toklaştırma etkilerini üretmek için , ZrO₂ parçacıkların toklaştırma etkisi incelenmiş ve toklaştırma değerinin 8 Mpa değerlerine çıkabildiği görülmüştür. ZrO₂ nin tetragonaldan monolitik martenzitik faza dönüşümü normal bir soğuma esnasında 1100 °C civarında meydana gelir. Bu dönüşüm MoSi₂ nin gevreklikten sünekliğe geçtiği sıcaklığın üstünde gerçekleşir. Yani bu sıcaklıkta MoSi₂ hala sünek haldedir. ZrO₂ nin tetragonal-monoclinic faz dönüşümü esnasında %4 hacimsel genişleme olur ki bu da bir gerilme demektir. Bu dönüşüm esnasında oluşan bu dislokasyonlar sünek-gevrek geçiş sıcaklığının üstünde bulunan MoSi₂ matrixe geçer.Bu yüzden MoSi₂- ZrO₂ kompozitleri kırılma tokluğu gereken yerlerde kullanılabilir. (Petrovic, 2000)

3.3 MoSi₂-Al₂O₃

Al₂O₃ ün termal genişleme katsayısı MoSi₂ 'ninki ile çok yakın olduğu için Al₂O₃ dikkat çekici bir seramik destekleyicisidir. Bu laminer şeklindeki MoSi₂- Al₂O₃ kompozit malzemelerinin , termal genişleme katsayıları arasındaki uyumsuzluktan kaynaklanan artık gerilmeler olmaksızın üretilmesine imkan verir. Laminer şekilli MoSi₂- Al₂O₃ kompozitleri plasma sprej yöntemi ile üretilir. Bu laminer yapıdaki kompozitler yükselen sıcaklıklarda plastik şekil değiştirme özelliği gösterir. Soğan zarı şeklindeki bir hata Şekil 3.1 de görülmektedir. Açık katmanlar MoSi₂ , koyu katmanlar ise Al₂O₃ 'i

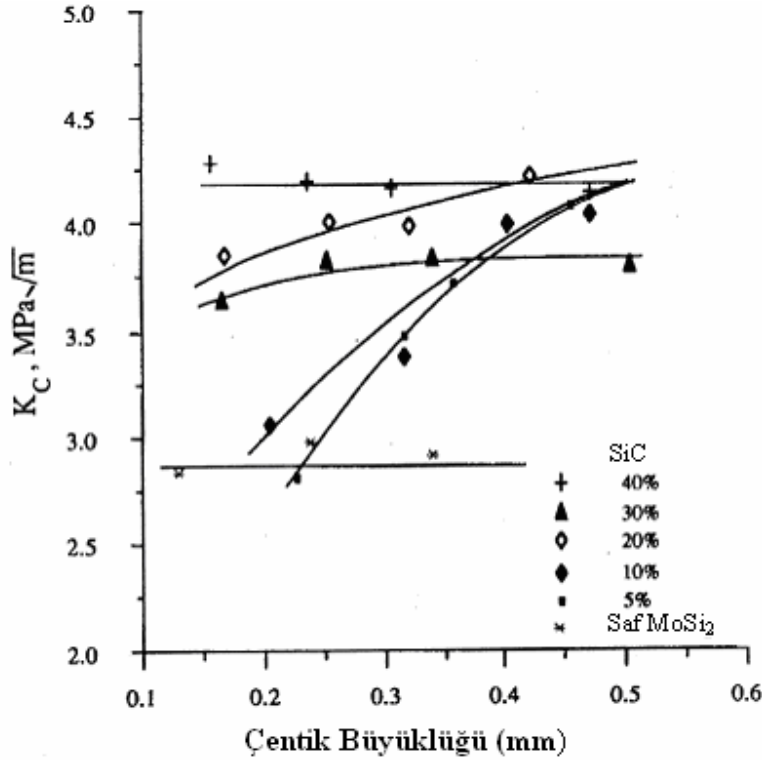
göstermektedir. Bu MoSi_2 katmanlarının plastik özellik göstermesi ve $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ arayüzlerindeki bağ kopması kombinasyonlarından dolayı gerçekleşmektedir. (Petrovic, 2000)



Şekil 3.1. $\text{MoSi}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ tabaka halindeki kompozitinin 1400 °C deki eğilmesi sonucu oluşan yapı (Petrovic, 2000)

3.4 $\text{MoSi}_2 - \text{SiC}$ Kompozitleri

SiC destekleyici olarak MoSi_2 matrix kompozitlerinde tel ve tanecikli olarak kullanılabilir. Mukavemet ve sürünme dayanımı SiC takviyesi ile belirgin olarak artmasına rağmen düşük sıcaklıklarda kırılma tokluğu az miktarda artar. Şekil 3.2'den de görülebileceği gibi oda sıcaklığında kırılma tokluğu $4.2 \text{ Mpa m}^{1/2}$ a kadar yükselebilir. MoSi_2 nin dayanımının $3 \text{ Mpa m}^{1/2}$ olduğu bu şekilden görülebilir. (Petrovic, 2000)



Şekil 3.2 MoSi₂ – SiC kompozitleri için oda sıcaklığı kırılma tokluğunun çentik boyu ile ilişkisi Petrovic, 2000)

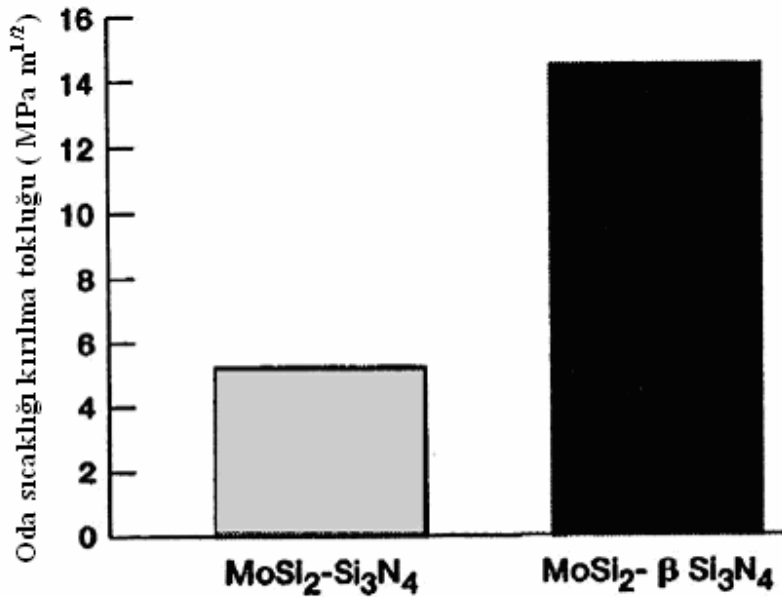
3.5 MoSi₂ – Si₃N₄ Kompozitleri

MoSi₂ – Si₃N₄ kompozitleri önemli ve ilgi çekici bir kompozittir. Çünkü Si₃N₄ ; yüksek mukavemet , iyi bir termal şok direnci , ve bir seramik için göreceli yüksek oda sıcaklığı kırılma tokluğu özelliklerine sahiptir. Bu özellikler yapı seramikleri için önem teşkil etmektedir. Si₃N₄ ve MoSi₂ yüksek sıcaklıklarda sabit özellikler gösterirler. (Petrovic, 2000)

MoSi₂ nin kötü oksitlenme özelliği Si₃N₄ ilavesi ile tamamen ortadan kalkar. Bunun nedeni oksitlenme mekanizmalarındaki basit değişikliklerden kaynaklanmaktadır. MoSi₂ – Si₃N₄ kompozitlerinin kırılma tokluğunu Şekil 3.3 de görülebilir. Hacimce %50 Si₃N₄ faz içeren MoSi₂ matris- Si₃N₄ destekleyici kompozit malzemelerinin oda sıcaklığındaki kırılma tokluğu 5,2 Mpa m^{1/2} dir. (Petrovic, 2000)

Kompozitler yönlendirilmiş sürekli Si_3N_4 tanecikleri ile birleştirilirse kırılma tokluğu $15 \text{ Mpa m}^{1/2}$ değerlerine ulaşır. Yapıdaki β fazı tel halindedir. Potansiyel endüstriyel uygulamaları için oda sıcaklığında ulaşılan bu değer yeterlidir. (Petrovic, 2000)

Bu kompozit malzeme 5. bölümde detaylı olarak incelenecektir.



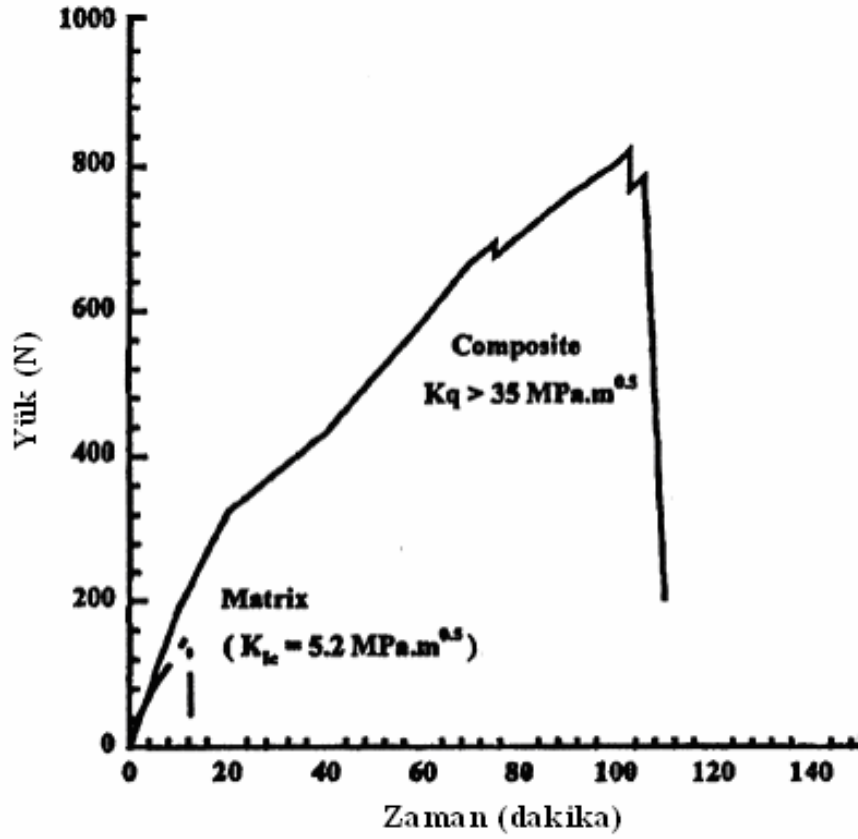
Şekil 3.3 Hacimce %50 MoSi₂-Si₃N₄ kompozitinin iki ayrı faz için oda sıcaklığındaki kırılma tokluğu (Petrovic, 2000)

3.6 MoSi₂ – Si₃N₄ –SiC Kompozitleri

MoSi₂ – Si₃N₄ – SiC , süreksiz hibrit parçacık – sürekli fiber kompozitleri , mükemmel oda sıcaklığı kırılma tokluğu , termal şok direnci , termo-mekanik etki davranışları için geliştirilmiştir. Bu hibrit kompozitler SiC sürekli fiberleri ve MoSi₂-Si₃N₄ parçacık kompozitlerinden oluşan matristen meydana gelir. Hibrit kompozitin MoSi₂ – Si₃N₄ kısmının 2 fonsiyonu vardır. Birincisi ; MoSi₂ 'e hacimce %30-50 Si₃N₄ ilave katılarak 500 °C civarlarında oluşabilecek kötü oksitlenme davranışları giderilir. İkincisi ; Si₃N₄ ilavesi ile matrixin termal genleşme katsayısı SiC fiberlerinkini

yakalamasıdır. Bu termal genişleme katsayısı uyumsuzluğuna bağlı hibrit kompozit matrixteki çatlamları önler. (Petrovic, 2000)

Şekil 3.4 den de görüleceği gibi kırılma tokluğu $35 \text{ MPA m}^{1/2}$ gibi yüksek değerlere ulaşabilir. Bu kompozitler oda sıcaklığında hata özelliği göstermezler. (Petrovic, 2000)

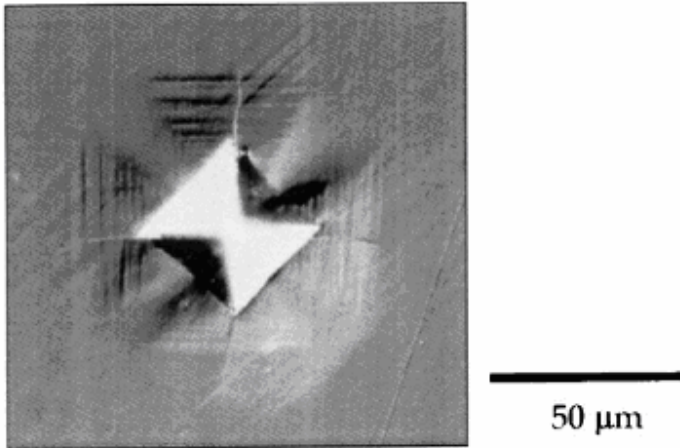


Şekil 3.4 Hacimce %50 $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ süreksiz kompoziti ile %50 $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ fiber hibrit kompozitinin oda sıcaklığındaki yük-zaman eğrileri (Petrovic, 2000)

4. MOSİ₂ ALAŞIMLARI

Metallerde oda sıcaklığındaki kırılma tokluğunu arttırmak için öncelikle alaşımlandırma yapılır. Fakat şimdiye kadar yapısal seramikler için böyle bir yaklaşım çalışması yoktur. Sadece SIALON adındaki yapısal seramiğin geliştirilebileceği görülmüştür. SIALON katı çözelti halindeki Si₃N₄-Al₂O₃ dir. Yapısal seramiklerdeki alaşımlandırma çalışmalarının bu kadar az olmasının sebebi yapısal seramiklerdeki iyon – kovalent bağlardır. Bu bağlardan yapısından dolayı seramiklerin alaşımlandırılmasının oda sıcaklığındaki kırılma tokluğuna etkisi kısıtlı olmaktadır. SIALON ‘ un kırılma tokluğu daha sonra detaylı olarak inceleyeceğimiz Si₃N₄ e benzemektedir. (Petrovic, 2000)

Yapısal silisidlerin dayanımını artırmak için yapılan alaşımlandırma yaklaşımları bu yapılarıdaki metal – kovalent bağlardan dolayı seramiklere göre daha olumlu sonuçlar vermektedir. Şekil 4.1 de oda sıcaklığında bulunan tek kristal halindeki MoSi₂ için Vickers mikrosertlik çentiği görülmektedir. Çentiğin etrafında etrafındaki dislokasyon kayma çizgileri , oda sıcaklığında dislokasyon olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Bu gözlemler MoSi₂ nin alaşımlandırılmasının düşük sıcaklıklardaki dislokasyon mekanizmalarını arttıracak ve sünek – geçiş dönüşüm sıcaklığını düşüreceğini , oda sıcaklığı kırılma tokluğunu arttıracak yönündedir. (Petrovic, 2000)



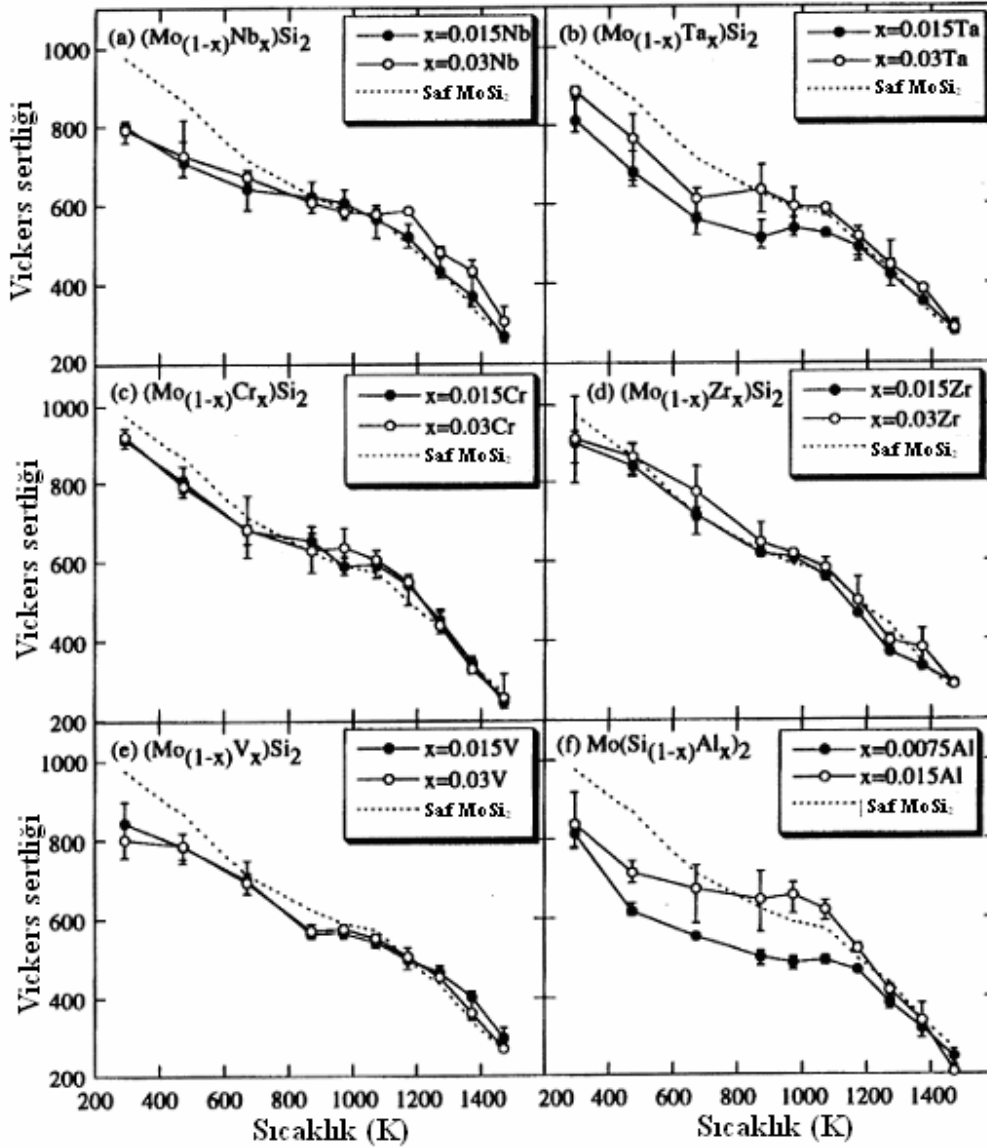
Şekil 4.1. MoSi₂ monolitik yapısı için oda sıcaklığındaki Vickers çentiği görüntüsü (Petrovic, 2000)

4.1 Teorik Alaşımlandırma Yaklaşımları

MoSi₂ nin gevreklikten süneklığe geçiş sıcaklığının düşürülmesi için alaşımlandırılmasında kullanılacak elementin özelliklerinin iyi biliniyor olması gerekir. Gevreklikten-süneklığe geçiş sıcaklığının düşürülmesinde hedeflenen alaşımlandırmanın Si-Si bağlarından çok Mo-Si bağlarını zayıflatmasıdır. Böylece plastik şekil değıştirme gerçekleşebilir. Çalışmalar Mg , V , Nb , Tc , ve Al ilavesinin süneklığı arttıacağını , Ge , P ve Re nin ters etki yapacağını göstermiştir. (Petrovic, 2000)

4.2 MoSi₂ Alaşımları

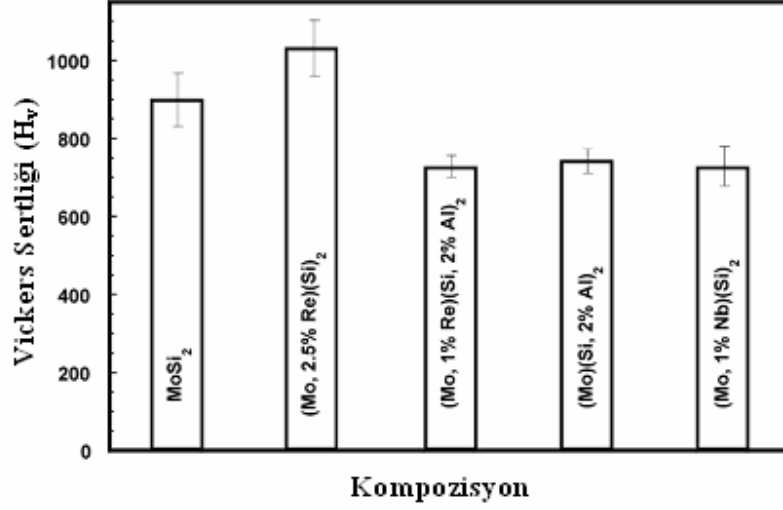
MoSi₂ alaşımlandırılmasında kullanılacak elementlerinin gevrek – sünek geçiş sıcaklığını düşürmesi ve düşük sıcaklıklardaki kırılma tokluğunu arttırması gerekmektedir. Kullanılan genel niobium , vanadium , tantalum , chromium , zirkonyum , rhenium , ve aliminyum dur. Şekil 4.2 de MoSi₂ alaşımlarının sertlik değerlerinin sıcaklıkla değışimi görülebilir. (Petrovic, 2000)



Şekil 4.2 MoSi alaşımları için sertlik sıcaklık ilişkisi (Petrovic, 2000)

4.3 Alaşımlandırmanın Sertliğe Etkisi

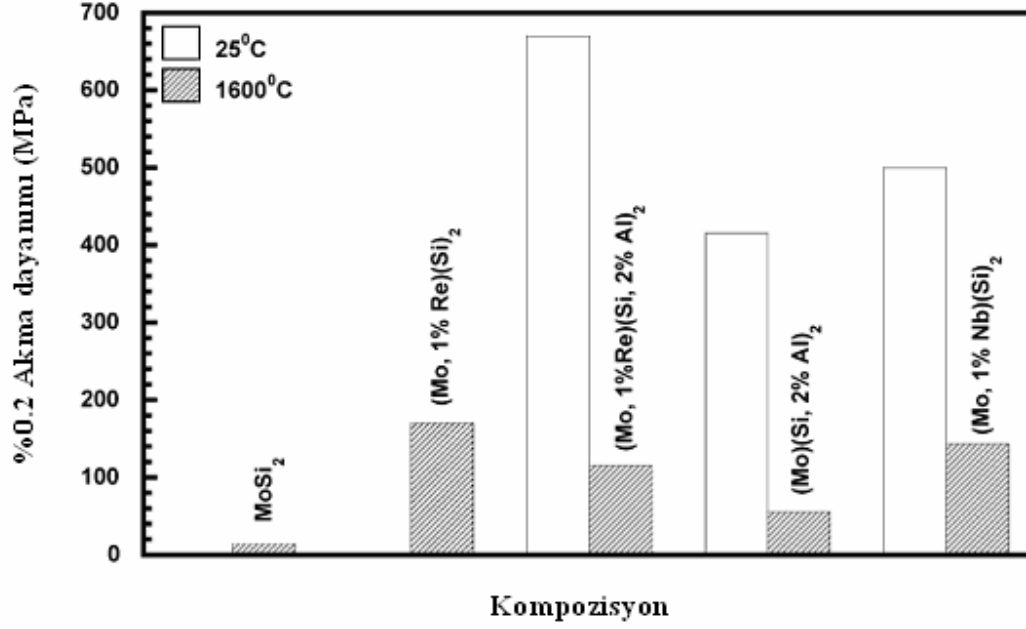
Şekil 4.3 den alaşımsız MoSi₂ nin Vickers sertlik değerinin 89968 Hv olduğu görülmektedir. % 2 Al ilavesi ile vickers sertlik değeri 72928 , %1 Nb takviyesi ile 72950 Hv değerlerine ulaşılmaktadır. %2.5 oranındaki Re ilavesi ile en yüksek sertlik değeri olan 103971 Hv. değerine ulaşılmaktadır. (Sharif et al., 2001)



Şekil 4.3. Vickers sertliğinin kompozisyona göre değişimi (Sharif et al., 2001)

4.4 Alaşımlandırmanın Dayanıma Etkisi

Şekil 4.4 de alaşımlandırılmış ve saf MoSi₂ için % 0.2 ye karşılık gelen akma dayanımları görülmektedir. Alaşısız MoSi₂ ve %2.5 Re alaşımı 900 ve 1200 °C civarlarında plastik olarak şekil değiştiremedikleri , bu sıcaklıkların altında ise kırılğan olarak kırıldığı için 25 °C değerleri yoktur. %2.5 Re ilavesi , Mosi2 nin 300 °C civarındaki gevreklikten süneklige geçiş sıcaklığını düşürmekle beraber akma dayanımı değerini 1600 °C için 14 MPa dan 170 MPa değerine çıkartmaktadır. %2 Al ilavesi ile yüksek sıcaklık dayanımı 55MPa değerine çıkar , gevreklikten süneklige geçiş sıcaklığı ise 25 °C altına düşer. (Sharif et al., 2001)



Şekil 4.4 Alaşımlandırmanın MoSi₂ için oda ve yüksek sıcaklıklarda dayanıma etkisi (Sharif et al., 2001)

5. MoSi_2 - $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ KOMPOZİTİNİN GELİŞİMİ VE YÜKSEK SICAKLIKTAKİ YAPISAL UYGULAMALARI

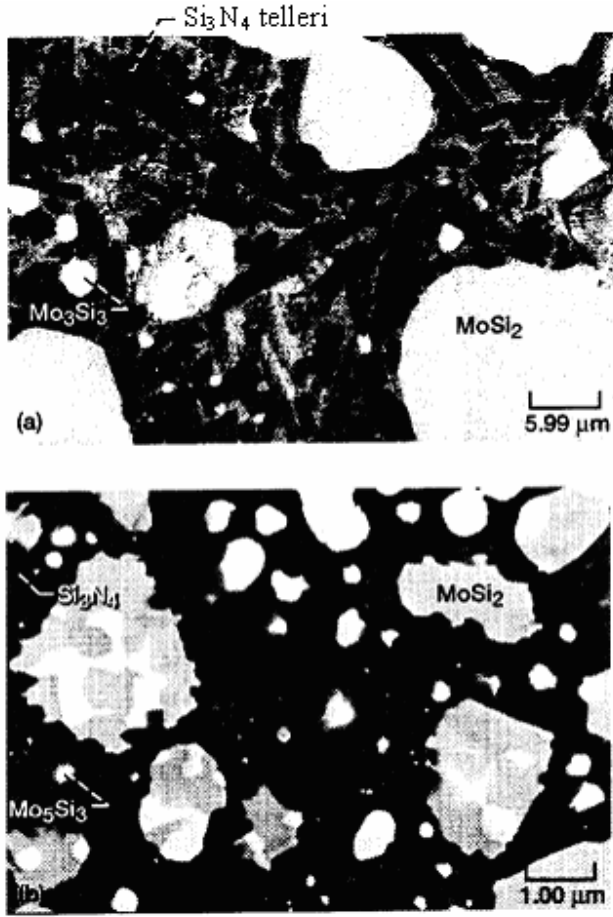
Yüksek sıcaklıklarda güçlü oksitlenme mukavemeti, düşük yoğunluk, ve yüksek termal iletkenlik özellikleri ile MoSi_2 metaller arası yapısal uygulamalar için uygun birkaç materyalden biridir. Ancak diğer ara metaller gibi düşük sıcaklıklarda kırılğan, yüksek sıcaklıklarda zayıf ve ortalama sıcaklıklarda ufalanmaya karşı dayanıksızdır. Ancak hacimce %30-50 Si_3N_4 ilavesi eski MoO_3 tabakası yerine koruyucu silikon oksinitrit (Si_2ON_2) tabakası oluşturarak ufalanma etkisini ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca Si_3N_4 eklenmesi oda sıcaklığındaki kırılğanlık mukavemetini iki kat arttırmakta, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sürtünme katsayısını beşte bir oranına düşürmekte ve MoSi_2 'nin termal genişleme katsayısını (CTE) düşürmektedir. MoSi_2 - Si_3N_4 matrisinin hacimce %30 oranda SiC düzenli fiberle güçlendirilmesi sonucu sertlik ve yüksek sıcaklıktaki mukavemetinde önemli gelişmeler kaydedilmiştir . SiC fiberi ile güçlendirme sonucu MoSi_2 - Si_3N_4 ile karşılaştırıldığında oda sıcaklığı kırılğanlık katsayısı yedi kat daha, charpy impact enerjisi beş kat daha iyi bir hale gelmiştir. Bu hibrit bileşke mükemmel mukavemet ve sertlik özelliklerini $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ya kadar korumaktadır. MoSi_2 - Si_3N_4 'nin uygun çapta Hi-Nikel fiberlerle güçlendirilmesi sonucu da iyi mukavemet ve sertlik değerlerine ulaşılabilir.

5.1 Mikro Yapı

Şekil 5.1.a 'da geri yansıtılmış MoSi_2 - β Si_3N_4 bileşkesinin (MS-70) geri yansıtılmış SEM görüntüleri görülmektedir. Üretim aşamasında orijinal α Si_3N_4 parçacıkları tel şekilli β Si_3N_4 parçacıklarına dönüştürülmüştür. Bu uzun teller malzemenin içerisinde oldukça durağan bir yapıdadırlar ve 1900 $^{\circ}\text{C}$ 'de dahi çok az ya da hiç MoSi_2 reaksiyonu gerçekleşmemektedir. Bazı izole olmuş alanlarda Mo_3Si_5 fazı tespit edilmiştir. Şekil 5.1.b'de ise MoSi_2 - β Si_3N_4 (MS-80) ile blok şekilli topluluk morfolojisi gösteren β Si_3N_4 'ün geri yansıtılmış SEM fotoğrafları görülmektedir. (Hebsur et al., 2001)

Tablo 5.1 MoSi_2 ve Si_3N_4 kompozitleri için çeşitli proses ve mikroyapılar

Kısaltma	Kompozisyon	Üretim şartı	Mikroyapı
MS-60	MoSi_2 -35 Si_3N_4 -4 Al_2O_3 -1 Y_2O_3	Sıcak pres :1400 $^{\circ}\text{C}$ /120 Mpa/2 saat	Yoğun β Si_3N_4 , uzun tel biçimli yapılı
MS-70	MoSi_2 -35 Si_3N_4 -4 Al_2O_3 -1 Y_2O_3	Sıcak pres :1800 $^{\circ}\text{C}$ /70 Mpa/3 saat	Yoğun β Si_3N_4 , uzun tel biçimli yapılı
MS-80	MoSi_2 -35 Si_3N_4 -4 Al_2O_3 -1 Y_2O_3	Sıcak pres :1600 $^{\circ}\text{C}$ /56 Mpa/2 saat	Yoğun olmayan β Si_3N_4 , blok yapılı
MS-50	MoSi_2 -35 Si_3N_4	Sıcak pres :1400 $^{\circ}\text{C}$ /120 Mpa/2 saat	Yoğun α Si_3N_4 , blok yapılı
MS-40	MoSi_2 -35 Si_3N_4	Sıcak pres :1200 $^{\circ}\text{C}$ /200 Mpa/2 saat	Yoğun olmayan α Si_3N_4 blok yapılı



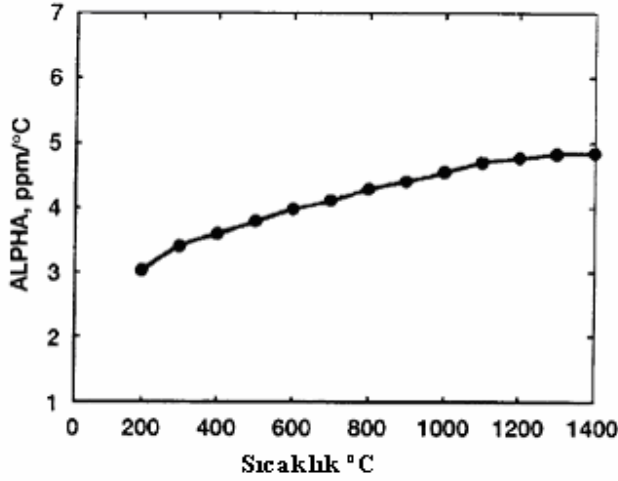
Şekil 5.1. MoSi₂-βSi₃N₄ mikro yapısı a) uzun tel yapılı βSi₃N₄ ve büyük MoSi₂ durum b) Si₃N₄ ün tel yapıda bulunmadığı durum (Hebsur et al., 2001)

5.2 Fiziksel Özellikler

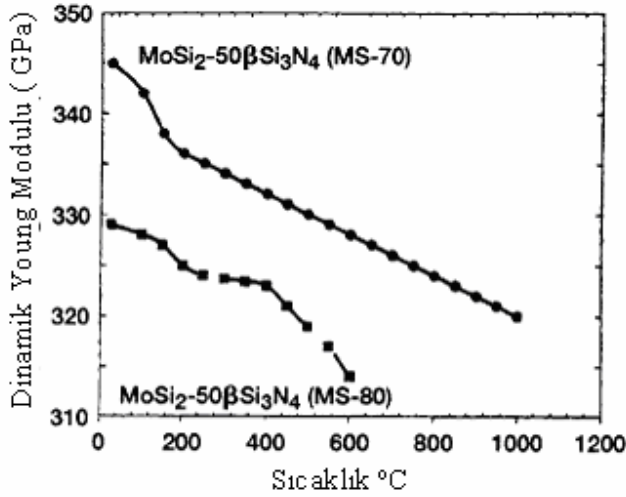
MoSi₂-β Si₃N₄ (MS 70) malzemesinin yoğunluğu $4.57 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ ve vickers mikro sertliği $10.7 \pm 0.6 \text{ GPa}$ dır. Şekil 5.2'de MS-70 için termal genişleme sabitinin sıcaklığa göre fonksiyonu görülmektedir. Bu veriye göre ortalama genişleme sabiti $4.0 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmektedir. (Hebsur et al., 2001)

Şekil5.3 de MoSi₂-β Si₃N₄' nin yapıdaki tel hali ve blok hali için dinamik young modülü değerlerinin sıcaklığa göre fonksiyonu görülmektedir. $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ lik aralıkta MS-70

için Young modülü %10'luk bir oranda azalmıştır. Tablo 5.2 de MoSi_2 ve Si_3N_4 için fiziksel özellikler görülmektedir. (Hebsur et al., 2001)



Şekil 5.2 MoSi_2 - $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ (MS 70) kompozit malzemesi için termal genleşme sabitinin sıcaklıkla değişimi (Hebsur et al., 2001)

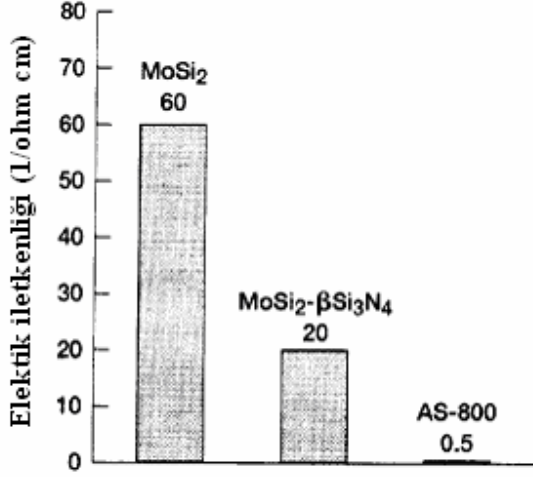


Şekil 5.3 MS-70 ve MS-80 MoSi_2 - $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ malzemesi için dinamik young modulunun sıcaklıkla değişimi (Hebsur et al., 2001)

Tablo 5.2 MoSi₂ ve Si₃N₄ için fiziksel özellikler (Natesan, 2000)

Özellik	MoSi ₂	Si ₃ N ₄
Yoğunluk (g/cm ³)	6,2	3,2
Elektik iletkenliği (Ohm cm)	7x10 ⁻⁵	10 ¹⁶
Termal genleşme katsayısı (10 ⁻⁶ /°C)	7,2	3,8
Termal iletkenlik (w/mK)	65	37
Erime sıcaklığı (°C)	2030	2100
Sürünme direnci	1200°C	1400°C
Tokluk	Düşük	Düşük
	Yüksek sıcaklıklar için	
Oksitlenme direnci	iyi	Mükemmel
Yapısal kararlılık	İyi	İyi
İşlenebilirlik	iyi	Zor
Maliyet	Düşük	Yüksek

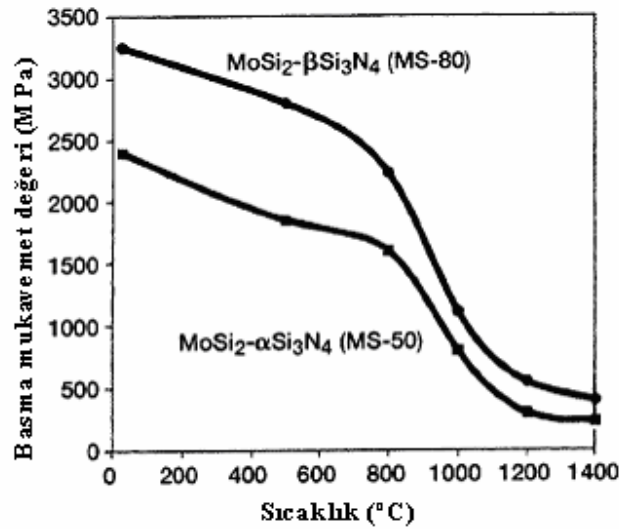
Elektriksel iletkenlik malzemenin elektro discharge makinesine bağlanıp bağlanamayacağını gösterdiğinden bir malzemenin kullanımı açısından çok önemlidir. Bu makine genel kabul görmüş, ucuz maliyetli bir tekniktir. Şekil 5.4 de MoSi₂-β Si₃N₄ (MS 70) kompozit malzemesinin yapısal bir Si₃N₄ seramiği olan AS-800'e göre bir kat daha başarılı olacağı görülmektedir. MoSi₂ ve MoSi₂-β Si₃N₄'nin bir çok testin yapıldığı EDM e bağlanabilmesine rağmen AS 800'ün bağlanamadığı görülmektedir. (Hebsur et al., 2001)



Şekil 5.4 MoSi₂-β Si₃N₄ (MS 70) için oda sıcaklığındaki elektrik iletkenliği (Hebsur et al., 2001)

5.3 MoSi₂-β Si₃N₄ Materyallerinin Mekanik Özellikleri

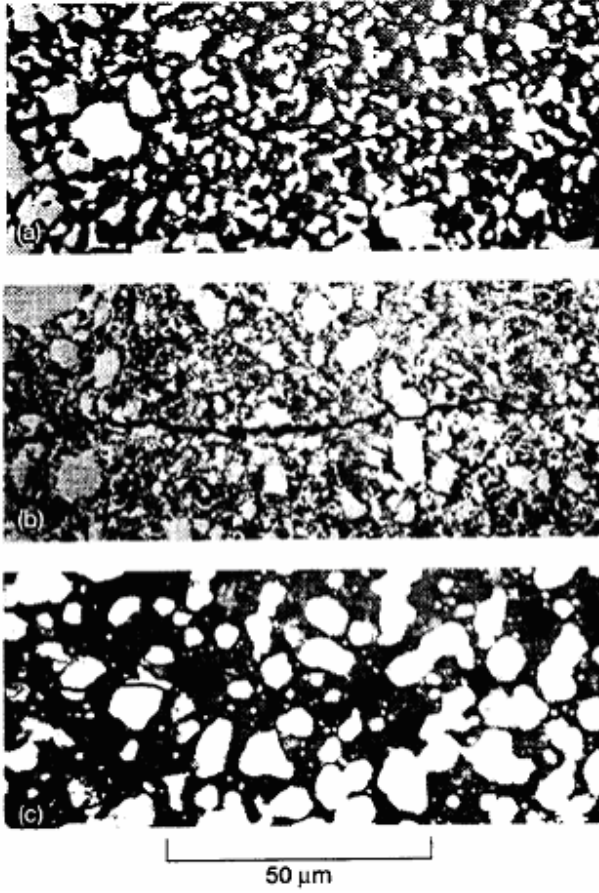
Figür 5'te Ms 80'in oda sıcaklığı ve 1400 °C aralığında ölçülmüş basınç mukavemet değerleri görülmektedir. (Hebsur et al., 2001)



Şekil 5.5 MS-50 ve MS-80 için basma mukavemet değeri sıcaklıkla değişimi (Hebsur et al., 2001)

MoSi₂-β Si₃N₄ (MS 70) ile MoSi₂-α Si₃N₄ (MS 40 ve MS 50) karşılaştırılmasına bakılırsa. α Si₃N₄ ile güçlendirilmiş malzemenin K_{IC} değerleri MS 40 ve MS 50 için sırasıyla 3.5 ± 0.4 MPa √m ve 4.9 ± 0.3 MPa √m iken MS 70 için bu değer 8.9 ± 0.5 MPa √m şeklindedir. Bunlara ilaveten MS 70 malzemesinin kırılma mukavemeti doğal olarak Si₃N₄ ile güçlendirilmiş AS 800'e göre de (7.2 ± 0.2 MPa √m) daha yüksektir.

Şekil 5.6 da MS 40, MS 50 ve MS 70 malzemelerinin parlatılmış yüzeylerinde çentik çatlak yansımalarının görüntüleri görülmektedir. Çentikler bir Vickers çentikleme cihazı ile 98 N yükte açılmıştır. MS 40 ve MS 50'ye göre kırılma mukavemeti daha yüksek olan MS 70 malzemesindeki çentikten kaynaklanan çatlakların uzunluğu daha düşük olmaktadır. Ayrıca not edilmesi gereken bir başka nokta ise MS 70 malzemesindeki çatlakların daha dolambaçlı olduğu yönündedir. Oda sıcaklığı kırılma mukavemeti ölçümleri blok halineki MoSi₂-β Si₃N₄ malzemesi için ortalama K_{IC} değeri ancak 5.5 MPa √m 'dir. Bu değer benzer bir Si₃N₄ morfolojisine sahip MoSi₂-α Si₃N₄'nin aldığı değere 4.9 MPa √m oldukça yakındır . Bu sonuçlar tel yapıdaki uzun β parçacıklarının kırılma mukavemeti konusunda önemli bir gelişme sağladığını göstermektedir. Diğer bir şekilde söylendiğinde MoSi₂ de kullanılan Si₃N₄ morfolojisi (uzun tel şekil) α şekle göre kırılma mukavemetini yaklaşık bir kat daha iyileştirmektedir. (Hebsur et al., 2001)

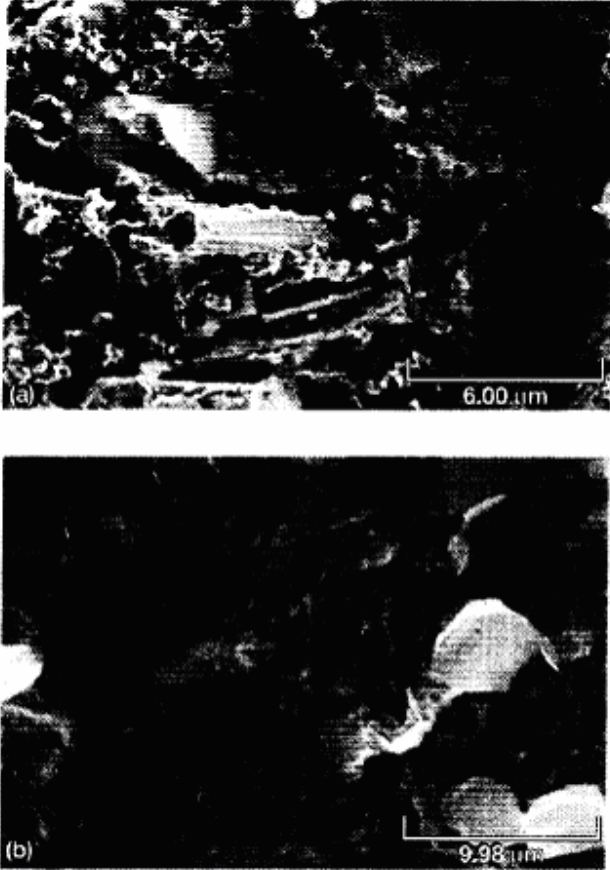


Şekil 5.6 MS40, MS50 ve MS70 malzemelerinin parlatılmış yüzeylerinde çentik görüntüleri (Hebsur et al., 2001)

Şekil 5.7.a da tel görünümlü Si_3N_4 ile doğal olarak güçlendirilmiş MoSi_2 'nin (MS 70) SEM fotoğrafı görülmektedir. Tel görünümlü Si_3N_4 'ün döngülü görüntüsü ve büyük MoSi_2 parçacıkları daikkat çekmektedir. MoSi_2 nin çatlak ya da kırıklarla çevrelenmesinden dolayı toplam çatlak uzunluğunun büyüdüğü görülmektedir. Şekil 5.7.b de şekil 5.7.a'ya tezat olarak tel şekilli olmayan MoSi_2 - β Si_3N_4 malzemesinin daha düzgün bir yüzeye sahip olduğudur. Doğal olarak güçlendirilmiş MoSi_2 - β Si_3N_4 (MS 70) nın MoSi_2 - Si_3N_4 'ye göre ya da AS 800 Si_3N_4 e göre dahi daha iyi kırılmalık mukavemet değerlerine ulaşılmasının sebepleri ;

- İyi uzatılmış Si_3N_4 parçacıklarının etkin çatlak birleştirmesi
- MoSi_2 ile zayıf bağ yapan Si_3N_4 parçacıklarının dışarı çıkmaları

- MoSi_2 nin büyük parçacık yapısı ile birleşen zayıf bağların MoSi_2 fazı çevresinde oluşturdukları çatlakların büyümesi. (Hebsur et al., 2001)



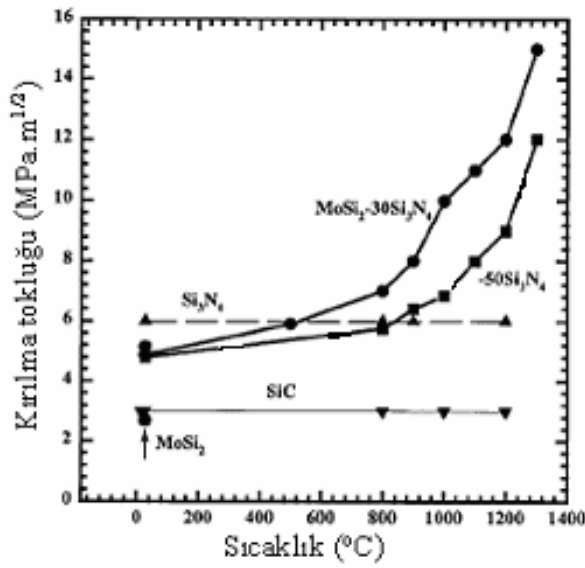
Şekil 5.7 a) Tel görümlü Si_3N_4 ile doğal olarak güçlendirilmiş MoSi_2 'nin (MS 70) SEM görüntüsü b) MS80 SEM görüntüsü (Hebsur et al., 2001)

5.4 Kırılma davranışı

MoSi_2 ve $\text{MoSi}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$ materyallerinin kırılma davranışları Şekil 5.8(a) de sıcaklığa göre fonksiyonunun görülmektedir. İlave olarak karşılaştırma amacı ile iki monolitik seramiğin de SiC ve Si_3N_4 verileri görülmektedir. Hem MoSi_2 -30 Si_3N_4 hem de 50 Si_3N_4 matrixlerinin oda sıcaklığındaki kırılma değerleri monolitik MoSi_2 nin aldığı

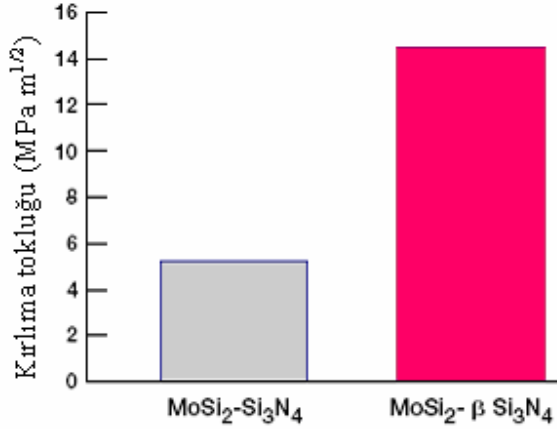
değerin neredeyse iki katı olan $\sim 5.2 \text{ MPa m}^{1/2}$ 'dir. Oda sıcaklığındaki kırılmalık değerinin daha da artırılması için

- MoSi_2 nin Nb, Al, Mg gibi elementlerle mikro alaşım yapılması
- Rassal görünümlü uzun whisker $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tipi granüllerinin büyütülmesi yapılabilecek uygulamalardır. (Hebsur, 1998)



Şekil 5.8 MoSi_2 , $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC ve Si_3N_4 materyallerinin kırılmalık davranışlarının sıcaklıkla ilişkisi (Hebsur, 1998)

Bu iki yaklaşımla yapılan $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ bazlı materyallerin kırılmalık testlerinin ilk sonuçları dikkat çekicidir. Şekil 5.9 daki oda sıcaklığı kırılmalık test değerleri geleneksel $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ materyaline göre $\text{MoSi}_2\text{-}50\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ materyalinin kırılmalık değerlerinin özellikle BDTT değeri olan 1000°C nin üzerindeki sıcaklıklarda neredeyse üç kat daha geliştirildiği görülmektedir. MoSi_2 nin üretiminde karşılaştırma yapabilmek amacı ile MoSi_2 'nin üretiminde kullanılan sıcak presleme tekniği kullanılmıştır. Güçlendirilmiş Si_3N_4 $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ değerine yaklaşan daha yüksek kırılmalık değerine ulaşmaktadır. Ancak sıcaklık arttırıldıkça tüm seramikler aynı kırılmalık değerine ulaşmaktadırlar. (Hebsur, 1998)

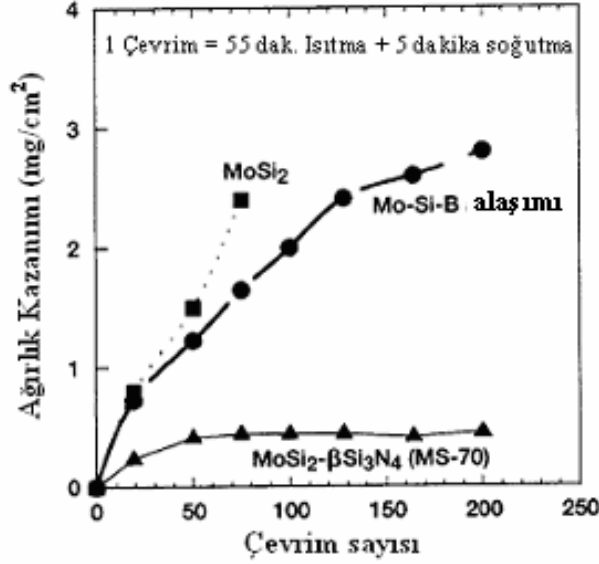


Şekil 5.9 MoSi₂-50Si₃N₄ yapısında tel tipinde β Si₃N₄ oluşturulmasının kırılma tokluğuna etkisi(Hebsur, 1998)

5.5 MoSi₂-Si₃N₄ Kompozitlerinde Oksitlenme

MoSi₂ bazlı malzemeler için 500 °C hızlandırılmış oksitlenmenin en yüksek seviyede olduğu sıcaklıktır. (Hebsur et al., 2001)

Şekil 5.10 da MoSi₂-β Si₃N₄ (MS 70) ve monolitik MoSi₂ için 500 °C’de döngü sayısına göre net kütle kazanımı grafiği verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla MoSiB alaşımının (% 84Mo-6.5Si-8B) oksitlenme davranışı da verilmiştir. Ancak hızlandırılmış oksitlenmenin olmadığını gösterircesine MoSi₂-β Si₃N₄ (MS 70)’in MoSiB ve monolitik MoSi₂ ye göre çok daha az net ağırlık kazanımı olduğu görülmektedir. Ayrıca MoSiB ve monolitik MoSi₂ , oksitlenmenin ardından ufalanmaktadır. MoSi₂-β Si₃N₄ parçacıklarının X ışını yansıma analizi sonucunda MoO₃ ün olmadığı ve Si₂ON₂ nin yoğun olduğu yapı görülmektedir. Oksitlenmiş MoSi₂ numuneleri üzerinde yapılan TEM çalışmaları sonucunda MoO₃ ve SiO₂ den oluşan iki fazlı lamel yapı oluşturduğunu göstermektedir. Bu tip bir lamel yapı oksijenin difüzyonu için yol oluşturmakta ve ufalanma ortamını arttırmaktadır. (Hebsur et al., 2001)



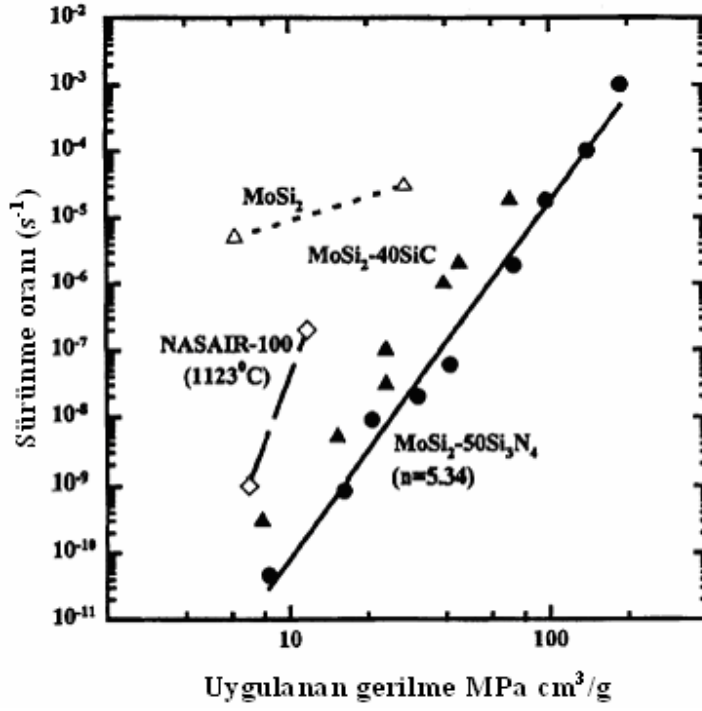
Şekil 5.10 500 °C de MoSi₂-50βSi₃N₄ (MS70) , MoSi₂ , MoSiB alaşımı için çevrim sayısı ile ağırlık kazanım ilişkisi (Hebsur et al., 2001)

MoSi₂-β Si₃N₄ (MS 70)'in 500 °C'deki oksitlenme ve ufalanma davranışlarının etkilerinin incelenmesi sonucunda herhangi bir ufalanma ya da oksitlenme etkisi göstermemektedir. Benzer testler altında MoSi₂ nin oksitlenmiş toza dönüşeceği görülecektir. (Hebsur et al., 2001)

5.6 Sürünme Davranışı:

Şekil 5.11 MoSi₂-50 Si₃N₄ sabit yük basınç kırılma testlerinin 1200 °C de ikinci kırılma oranına (ε) net basınç miktarlarının çizimi görülmektedir. Karşılaştırma amacı ile MoSi₂, MoSi₂-40SiC [8] ve tek kristalli Ni bazlı süper alaşımı gibi başka materyallerin de değerleri verilmiştir. MoSi₂-50 Si₃N₄ ikili MoSi₂ ve MoSi₂-40SiC ile karşılaştırıldığında değerinin neredeyse 5 kat daha güçlü olduğu görülmektedir. Bu durum yine bir önceki gözlem gibi parçacıklarla güçlendirmenin faydalı etkilerinden bir tanesidir. N=5.3 şeklinde hesaplanan stres değeri ve sabit stresin kırılma oranının ısı bağımlılığından hesaplanan

520kJ/mol aktivasyon enerjisi, oran kontrol mekanizmasındaki gibi kontrollü dislokasyon mekanizmasını ifade etmektedir. (Hebsur, 1999)



Şekil 5.11 1200°C sıcaklığında $MoSi_2-50 Si_3N_4$ sürünme değerleri(Hebsur, 1999)

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

MoSi₂-β Si₃N₄ nin üretilmesi: çeşitli MoSi₂-Si₃N₄ malzemeleri üzerinde yapılan mekanik testler sonucuna göre sertlik, mukavemet, mekanik güvenilirlik gibi özelliklerin mikro yapıyla ilişkili oldukları görülmektedir. MoSi₂-Si₃N₄ alaşımı tam olarak yoğun olduğunda ve β Si₃N₄ parçacıkları tel şekilde kullanıldığında (MS 70- MS 80) kırılmalık mukavemeti ve kuvvette inanılmaz bir artış ile karşılaşmaktadır. Si₃N₄ morfolojisi tel görünümünden farklı olduğunda bu özelliklerde aşırı bir düşüş olmaktadır (MS 80). Ek olarak bu malzemenin etkin olması için doğal ortamda tel şekilde üretilmiş β Si₃N₄ güçlendirmesinin de uygun şekilde yapılması şarttır.

Öncelikle karışımın kimyasal kontrolü çok önemlidir. Sinterleme malzemelerinin etkileri α Si₃N₄ partiküllerinin tel görünümlü Si₃N₄ yapısına dönüşmesinde etkin malzemelerdir. A dan b'ye transformasyonun likid faz formasyonunun ilk aşamalarında sinterleme malzemelerinin erimesi aşamasında gerçekleştiği daha önce yapılan çalışmalarda görülmektedir. Bu transformasyon bağımsız olmaktan çok iğne görünümlü β Si₃N₄ granüllerinin α Si₃N₄ parçacıklarından oluşumuna yardımcı etmektedir. Hem dönüşüme uğramış β Si₃N₄ parçacıkları hem de ilk toz malzeme çözülme ve çökelmeler sonucunda birleşerek büyümüşlerdir.

Sıcak presleme sırasında malzemenin tam yoğunluğa ulaşması istenilen durumdur ancak ulaşılamadığında malzemeyi bir kapta HIP lemek gerekebilmektedir. Si₃N₄'ün yukarıda anlatıldığı gibi tel yapıda β Si₃N₄'na dönebilmesi için yüksek sıcaklıklarda sıcak presleme yapmak gerekebilmektedir. Bu malzemenin tam yoğunluğa ulaşabilmesi için 1700 °C ve 56 MPa basınç yetmeyebilmektedir. 1800 °C'de 70 MPa basınç MoSi₂-Si₃N₄ gerekmektedir ancak bu şartlar tüm grafit malzemeler de dâhil olmak kaydıyla sıcak presleme malzemelerinin tamamının kapasitesini aşmaktadır. Bir kap kullanmadan yapılan sıcak preslemenin de belirli sakıncaları vardır. HIP sırasında kullanılan malzemenin oksitlenmemesi için çok kaliteli argon gazı kullanılmalıdır.

Ek olarak iki aşamalı sıcak presleme tekniği çok pahalıdır ve bundan dolayı MoSi_2 nin $\beta \text{Si}_3\text{N}_4$ ile güçlendirilmesi ticari yönden çok uygun olmamaktadır. Eğer sıcak presleme tam yoğunluğun sağlanması ve $\beta \text{Si}_3\text{N}_4$ oluşumunun sağlanabileceği tek aşamalı şekilde yüksek sıcaklık ve basınçta yapılabilmesi durumunda ticari yönden çok daha kullanışlı olacaktır. Tek aşamalı HIP yapılabilmesi için başka bir alternatif ise Nb ya da Ta gibi karşı koyucu metallerin ya da kap için cam kullanılması olabilir. Üretim aşaması açısından tam yoğunluğu sağlayacak ve istenilen granüllerin oluşumunu sağlayacak tek aşamalı bir yöntem geliştirilebilir.

Ayrıca sıcak presleme ve HIP net şekilli parça üretimi için uygun yöntemler değildir. MoSi_2 - $\beta \text{Si}_3\text{N}_4$ 'den üretilecek uçak parçalarının maliyetini düşürmek ve istenilen şekle ulaşabilmek için gelişmiş metalurji tekniklerinden lazer ışığı ile destekli düzenli prototyping gibi yöntemler kullanılabilir. Bu üretim yolları için de çalışmalar devam etmektedir.

Tel görünümlü MoSi_2 - $\beta \text{Si}_3\text{N}_4$ gelişmiş sertliğininin sağlayan mekanizma ; çatlakların eğilmesi, çatlakların birleşmesi ve tanecik çıkışıdır. Faber ve Evans'a göre silindirik şekilde olan parçacıkları da kapsayan dağınıklığın uzun axiste çatlağı boyuna boyunca oluşturması problemine dikkat çekmişlerdir. Bu tip malzemelerde çatlağın ön yüzü axis boyunca içeri ve dışarı doğru kıvrılmaktadır ve bu kıvrımlar çatlağın özelliklerini azaltarak kırılma mukavemetini arttırmaktadır.

Diğer taraftan çatlakların birleşmesi çatlaktan ortaya çıkan iki yüzün arasında yük dayatan element ile birleşmesini sağlamaktadır. Bu doku stres yoğunluğunu azaltmakta ve bir kısmını da taşımaktadırlar. $\beta \text{Si}_3\text{N}_4$ ün uzun parçacıkları çatlaktan oluşan yüzeylerin ikisine de bağlı kalmakta ve yükü taşıyan bir doku haline gelmektedirler. Birleşme olduktan sonra parçacıklar çatlak bağlantısından kurtulmakta ve bir kısım dışarı taşmalar gerçekleşmektedir. Bu çıkmaları gerçekleştirecek büyüklükte bir stres çatlak üzerinde gerçekleşen yükün de azalmasına sebep olacaktır.

Bu güçlendirici mekanizma doğal ortamında güçlendirilmiş tel görünümlü MoSi_2 - $\beta \text{Si}_3\text{N}_4$ malzemesinin benzer malzemelere göre üstün olmasını sağlamaktadır. MS 40, MS 50 ve MS 80 malzemelerinin tamamında $\beta \text{Si}_3\text{N}_4$ tel görünümlü değildi bundan dolayı bu malzemeler çatlakların dağılmasına maruz kalmışlardır ki bu da daha düşük bir kırılma mukavemeti anlamına gelir.

mukavemeti olduğunu göstermektedir. Ek olarak diğer güçlendirici mekanizmalar ilave edildiğinde doğal ortamında geliştirilmiş tel görünümlü $\text{MoSi}_2 - \beta \text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün daha güvenilir bir malzeme olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak büyük MoSi_2 parçacıklarının uzun tel yapılı Si_3N_4 granülleri ile dikkatli alaşım kimyası ve konsolidasyon teknikleri aracılığıyla elde edilmesi sonucu yeni bir malzeme ortaya çıkarılmıştır. Doğal ortamında güçlendirilen $\text{MoSi}_2 \beta \text{Si}_3\text{N}_4$ malzemesi diğer MoSi_2 malzemelerine ve Si_3N_4 seramiklerine göre daha iyi kırılma mukavemeti almaktadır. Bu yüksek kırılma mukavemeti, yapısal güvenilirlik çatlakların bağlanmasından ve Si_3N_4 granüllerinin dışarı çıkmasından kaynaklanmaktadır. Diğer Mo ve MoSi_2 bazlı tüm malzemelerde sorun oluşturan orta sıcaklıklarda ufalanma etkisi bu malzemede görülmemektedir. Bu özellikleri ile bu çalışmada ortaya konulan doğal ortamında üretilmiş tel görünümlü $\text{MoSi}_2 \beta \text{Si}_3\text{N}_4$ malzemesi yüksek sıcaklıklarda kullanılmak üzere etkin bir alaşımdır. Ancak bu malzemenin yaygın kullanımı için etkin ve daha az maliyet oluşturan bir üretim tekniği geliştirmek gereklidir.

5. KAYNAKLAR DİZİNİ

Bold, H., 1998, Room temperature indentation of Molybdenum Disilicide, McMAster University, 229 p.

Chen, J., Li, C., Fu, Z., Tu, X., Sundberg, M. And Pompe, R., 1999 , Low temperature oxidation behaviour of MoSi₂-based material, Materials Science and Engineering , A26, 239 – 244p.

Demirkol, M., 1991, Mekanik metaruluji ders notları, İ.T.U. Makine Fakültesi, 181 s.

Frankwicz, P. And Perepezko. H., 1998 , Phase stability of MoSi₂ an the C11 and C40 structures at high temperatures, Materials Science and Engineering , A246 , 199-206p

Hansson, K., Tang, J.E., Halvarsson, M., Pompe, R., Sundberg, M. And Svensson, H-E., The beneficial effect of water vapour on the oxidation at 600 and 700 C of MoSi₂-ased compozite, 2005, Journal Of The European Ceramic Society , 25 , 1-11 p.

Hebsur, M.G., Choi, S.R., Whittenberger, J.D., Salem, J.A. and Noebe, R.D., 2001, Development of though , strong , and pest-resistant MoSi₂-βSi₃N₄ composites for high-temperature structural applications, International Symposium On Structural Intermetallics NASA , 12p.

Hebsur M.G., 1998 , development and characterization of SiC/ MoSi₂-βSi₃N₄ hybrid composites, NASA 208519, 28p.

Hebsur M.G., 1999 , developmentand characterization of SiC_(f)/ MoSi₂.Si₃N_{4(p)} hybrid composites, Materials Science and Engineering , A261, 24-37 p.

Hvizdos, P., Dusza J., Steinkellner, W. And Kromp, K., Creep behavior of MoSi₂ and MoSi₂ + SiC compozite, 2004, Journal Of Materials Science, 39, 4073 – 4077 p.

Ignat, S., Sallamand, P., Nichici, A., Vannes, A.B., Grevey, D. And Cicala, E., 2001, MoSi₂ laser cladding-a comparasion between two experimental procedures : Mo-Si combination and direct use of MoSi₂, Optics & Laser technology , 33, 461-469

Ito K., Matsuda K., Shira Y., Inui H. And Yamaguchi M., 1999 , Brittle-ductile behavior of single crystal of MoSi₂ , Materials Science and Engineering , A261 , 99-105p

Liu, Q., Shao, G. And Tsakiroopoulos, P., 2001 , On the oxidation behaviour of MoSi₂, Intermetallics, 9, 125-136p

Natesan, K. And Deevi, S.C., 2000, Oxidation behavior of Molybdenum silicides and their composites, Intermetallics , 8, 1147 – 1158p.

Newman, A.E., 1998, Microstructure and properties of Molybdenum Disilicide and its compozites, PhD thesis, State University of New York , 140p

Mitchel, T., Baskes, M., Hoagland, R. And Misra, A., 2001 , Dislocation core structures and yield stres anomalies in Molybdenum Disilicide, Intermetallics 9 , 849-856 p.

Petrovic, J.J., 2000, Toughening strategies for MoSi₂- based high temprature structural silicides, Intermetallics, 8, 1175-1182p.

Sadananda, K., Feng, C.R., Mitra, R. And Deewei, S.C., creep and fatigue properties of high temperature silicides and their composites, 1999, Materials Science And Engineering, A261, 223-238p.

Sharif, A.A., Misra, A., Petrovic, J.J. and Mitchell, T.E., 2001, Alloying of MoSi₂ for improved mechanical properties, *Intermetallics*, 9, 869 – 873 p.

Wang, G., Jiang, W., Bai, G. And Wu, L., 2003, Effect of addition of oxides on low-temperature oxidation of Molybdenum Disilicide, *Journal Of American Ceramic Society*, 86 [4], 731-734p.

Wagmare, U.V., Bulatov, V., Kxiras, E., and Duesbery, M.S., 1999, Microalloying for ductility in Molybdenum Disilicide, *Materials Science And Engineering*, A261, 147-157 p.

Woolman, J., 2003, Dense nanometric microalloyed MoSi₂ synthesized through mechanical and field activation, PhD thesis, California State Polytechnic University, 223 p.

Vandersall, K. And Thadhani, N., 2003 , Time-resolved measurements of the shock-compression response of Mo + 2Si elemental powder mixtures , *Journal Of Applied Physics*, Vol.94., Number 3, 1575 – 1583 p.

Vandersall, K., 1999, Investigation of shock-induced and shock-assisted chemical reactions in Mo-Si powder mixtures, PhD thesis, Georgia Institute Of Technology, 285 p.