METALİK BARYUM-ALÜMİNYUM BAŞLANGIÇ TOZLARININ DÜŞÜK SICAKLIKTA OKSİDASYONU İLE ALÜMİNYUM MATRİSLİ KOMPOZİT ÜRETİMİ

76408

Ramazan ÇITAK

DOKTORA TEZİ

(METAL EĞİTİMİ BÖLÜMÜ)

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 1998

ANKARA

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Ramazan ÇITAK tarafından hazırlanan METALİK BARYUM-ALÜMİNYUM BAŞLANGIÇ TOZLARININ DÜŞÜK SICAKLIKTA OKSİDASYONU İLE ALÜMİNYUM MATRİSLİ KOMPOZİT ÜRETİMİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

.....

Tez yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Metal Eğitimi Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Melike Kabasakaloğlu

Üye : Doç. Dr. Mehmet Tüker (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Süleyman SARITAŞ

Üye : Doç. Dr. Bilgehan Ögel

Üye : Doç. Dr. Burhanettin İNEM

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ v
SİMGELER VE KISALTMALAR x

1. GİRİŞ 1

2. KOMPOZİT MALZEMELER 4
2.1. Kompozitler 4
2.2. Kompozitlerin Sınıflandırılması 4
2.3. Metal Matrisli Kompozitler (MMK) 5
2.3.1. MMK'ler için matris malzemeleri 7
2.3.2. MMK'ler için takviye elemanları 7
2.4. MMK'lerin Üretim Teknikleri 8
2.4.1. Sıvı hal işlemleri 9
2.4.2. Katı hal işlemleri 11
2.4.3. İn-situ işlemleri 12
2.5. Alüminyum Matrisli Kompozitler 13

3. MEKANİK ALAŞIMLAMA 16
3.1. Mekanik Alaşımlamanın Tanımı ve Tarihçesi 16
3.2. Mekanik Alaşımlama Metodu 20
3.3. MA Tekniğinin Sağladığı Avantajlar 25

4. KIRILMA MEKANİĞİ 26
4.1. Kompozitlerde Kırılma Mekaniği
4.1.1. Gerinim enerjisi salınım oranı 27
4.1.2. Stres yoğunlaşma faktörü 28
4.1.3. Çatlak dibi açılma yer değiştirmesi 31
4.1.4. J-integrali 32
4.2. Parçacık Takviyeli MMK'lerin Kırılma Mukavemetleri Üzerinde Yapılan Deneysel Çalışmalar 33
4.3. Parçacık Takviyeli MMK'lerde Kırılma Mekanizmaları 35
4.4. Parçacık Takviyeli Alüminyum Matris Kompozitlerin Mekanik Özellikleri 35

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 40
5.1. Baryum ve Alüminyum Sistemleri 40
5.1.1 Baryumalüminat Oluşumu İle İlgili Yapılan Çalışmalar 43
5.2 Mekanik Alaşımlama 44
5.2.1. Presleme 46
5.3. Birinci Basamak Oksidasyon İşlemi 48
5.4. İkinci Basamak Oksidasyon İşlemi 49
5.5. XRD ve SEM Analizleri 49
5.6. Sıcaklık Eğrisi Analizleri 50
5.7. Mekanik Testler 50
5.7.1. Kırılma tokluğu testleri 50
5.7.2. Kırılma tokluğu örnek çözümü 52
5.7.3. Eğilme mukavemeti testi 53
5.7.4. Eğilme mukavemeti örnek çözümü 53
5.8. Mikrosertlik Ölçümleri 54

6. SONUÇLAR 55
6.1. Mekanik Alaşımlama ve Ham Yoğunluklar 55
6.2. Faz Dönüşümleri ve Mikroyapılar 58
6.3. 100 Saat Döner Değirmende Öğütülen Numuneler 58
6.3.1. Birinci basamak oksidasyon işlemi 58
6.3.2. İkinci basamak oksidasyon işlemi 60
6.4. Döner Değirmende 40 Saat ve Titreşimli Değirmende 1 Saat Öğütülen Numuneler 62
6.4.1. Birinci basamak oksidasyon işlemi 62
6.4.2. İkinci basamak oksidasyon işlemi 65
6.5. Döner Değirmende 40 ve Titreşimli Değirmende 5 Saat Öğütülen Numuneler 68
6.5.1. Birinci basamak oksidasyon işlemi 68
6.5.2. İkinci basamak oksidasyon işlemi 74
6.6. Döner değirmende 40 ve Titreşimli Değirmende 10 ve 15 Saat Öğütülen Numuneler 80
6.6.1. Birinci basamak oksidasyon işlemi 80
6.6.2. İkinci basamak oksidasyon işlemi 86
6.7. Kırılma Tokluğu ve Eğilme Mukavemetleri Sonuçları 89
6.8. Mikrosertlik Sonuçları 91

7. SONUÇ VE ÖNERİLER 92
7.1. Mekanik Alaşımlama 92
7.2. Ham Yoğunluk ve Kompozitin Yoğunluğu 93
7.3. Faz Dönüşümleri 94
7.4. Mekanik Özellikler 98

KAYNAKLAR 100

ÖZGEÇMİŞ 110

METALİK BARYUM-ALÜMİNYUM BAŞLANGIÇ TOZLARININ DÜŞÜK SICAKLIKTA OKSİDASYONU İLE ALÜMİNYUM MATRİSLİ KOMPOZİT ÜRETİMİ

(Doktora Tezi)

Ramazan ÇITAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 1998

ÖZET

Metal matrisli kompozit üretiminde en çok kullanılan toz metalurjisi ve ergitme metotlarında maliyet, takviye elemanı-matris uyumu, ıslatma ve yüksek sıcaklıkta oluşan problemler gibi üretimle ilgili sınırlamalar mevcuttur. Bu sınırlamaların bir kısmını elimine edebilmek için alüminyum ve baryum metalik başlangıç tozlarının döner ve titreşimli değirmenlerde farklı sürelerde mekanik olarak alaşımlandıktan sonra kullanılan tozların ergime sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda ve kontrollü atmosferlerde oksidasyonuyla alüminyum matris içerisinde baryumalüminat ($Ba_3Al_2O_6$ veya $BaAl_2O_6$) refrakter özellikli takviye elemanı oluşturulmuştur. Mekanik alaşımlama sürelerinin yoğunluk, reaksiyon oluşumu ve kompozitin mikroyapısı üzerindeki etkisi belirlenerek üretilen kompozit malzemenin dört nokta eğme deneyleri ile kırılma tokluğu ve eğilme mukavemeti tespit edilmiştir. Ham yoğunluk ve kompozitin son yoğunluğunun mekanik alaşımlama süresi ile önce arttığı uzun sürelerde ise düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca mekanik alaşımlama sürelerinin oluşan reaksiyonlar ve kompozit mikroyapısı üzerinde oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir. Kompozitin düşük sıcaklıkta katı-hal reaksiyonu ile üretilmesi mümkün olmakla birlikte kırılma tokluğu ve eğilme mukavemetinin nispeten düşük olduğu belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 626.19.01

Anahtar Kelimeler : Kompozit malzeme, Oksidasyon, Kırılma tokluğu

Sayfa adedi : 110

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Mehmet TÜRKER

PRODUCTION OF ALUMINUM MATRIX COMPOSİTES VIA OXIDATION OF BARIUM-ALUMINUM METALLIC POWDER PRECURSOR AT LOW TEMPERATURE

(Ph.D. Thesis)

Ramazan ÇITAK

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

October 1998

ABSTRACT

In powder metallurgy and cast method used for production of metal matrix composites, there are some limitations such as cost, compatibility of matrix and reinforcement, wetting and problems at high temperature. To eliminate some of these limits, after mechanically alloying metallic barium and aluminium precursor powders for different duration, bariumaluminate ($Ba_3Al_2O_6$ or $BaAl_2O_6$) refractor reinforcement was formed in Al matrix via oxidation of these powders at low temperature and controlled atmosphere. Effect of mechanical alloying time on density, reaction and composite microstructure has been determined. Fracture toughness and bend strength of this composite have been determined by using four-point bend test. It has been found that green and final density of the composite first increased then decreased with mechanical alloying time and also mechanical alloying time is rather effective on composite microstructure and reactions took place during oxidation. Production of aluminum matrix composite with bariumaluminate via solid state reaction is possible, however fracture toughness and bend strength of the composite are relatively low.

Science Code : 626.19.01

Key Words : Composite Materials, Oxidation, Fracture toughness

Page Number : 110

Adviser : Assoc. Prof. Mehmet TÜRKER

TEŞEKKÜR

Tezimin belirlenmesinden bitimine kadar, çalışmalarımda yardım ve yönlendirmelerini esirgemeyen hocam Doç. Dr. Mehmet TÜRKER'e, yurt dışındaki çalışmalarımda bana büyük yardımları olan danışmanım Doç. Dr. Ken H. SANDHAGE ve Dr. Kirk ROGERS'a, bu çalışmanın bitirilmesinde ekonomik katkılarından dolayı TUBİTAK ve Ohio State Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümüne, verdikleri moral destekten dolayı bölüm personeli ve arkadaşlarıma ve özellikle çalışmalarım boyunca gösterdikleri sabır ve verdikleri desteklerden dolayı sevgili eşim ve çocuklarıma teşekkürü bir borç bilirim.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. MMK'ler için bazı takviye elemanlarının genel özellikleri 8

Çizelge 5.1. Alüminyum ve baryum metallerinin bazı özellikleri 42

Çizelge 5.2. Oluşacak takviye elemanı miktarına göre seçilen Ba ve Al oranları 44

Çizelge 5.3. Öğütme süreleri, toz ve bilye miktarları 44

Çizelge 6.1. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunelerin boyut ve ham yoğunlukları 56

Çizelge 6.2. Döner değirmende 40 saat öğütüldükten sonra çeşitli sürelerde titreşimli değirmende öğütülen numunelerin 600 MPa presleme sonundaki ham yoğunlukları... 57

Çizelge 6.3. 1°C/d ısıtma hızıyla 300°C'de O_2 içinde 12 saat oksidasyon sonrası numunelerin kütle ve hacim değişimleri 51

Çizelge 6.4. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunelerin 550°C'de ikinci basamak oksidasyon işlemi neticesinde kütle ve hacim değişimleri.....61

Çizelge 6.5. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 1 saat Öğütülen numunelerin 300°C'de birinci basamak oksidasyonu neticesinde kütle ve hacim değişimleri 64

Çizelge 6.6 Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 1saat öğütülen numunelerin 550°C'de ikinci basamak oksidasyon neticesinde kütle ve hacim değişimleri 67

Çizelge 6.7. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunelerin 300°C'de O2 ve % 5 O2-Ar içinde birinci basamak oksidasyonu sonrası kütle ve hacim değişimleri 70

Çizelge 6.8. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunelerin ikinci basamak sonucu kütle ve hacim değişimleri ...75

Çizelge 6.9. 1°C/d ısıtma hızıyla 300oC'de % 5 O2-Ar içinde 12 saat oksidasyon sonrası numunelerin kütle ve hacim değişimleri.....83

Çizelge 6.10. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 10 ve 15 saat öğütülen numunelerin ikinci basamak sonu kütle ve hacim değişimleri 87

Çizelge 6.11. Numunelerin kırılma tokluğu ve eğilme mukavemetleri sonuçları.....90

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekiller **Sayfa**

Şekil 2.1. Takviye elemanı şekline göre kompozit çeşitleri 5

Şekil 3.1. Mekanik alaşımlama işleminin gelişim kronolojisi 17

Şekil 3.2. Yüksek enerjili bir attritörün şematik gösterimi 20

Şekil 3.3. Bir fabrikanın bilyeli değirmen bölümünün görünümü 21

Şekil 3.4. Mekanik alaşımlama işleminde ham malzemeden son basamağa işlenen malzemenin SEM görüntüleri 22

Şekil 3.5. Öğütme zamanına göre tane boyutundaki değişme 24

Şekil 4.1. Kırılma tipleri 27

Şekil 5.1. Al-Ba faz diyagramı 41

Şekil 5.2. Baryum-oksit sisteminin termokimyasal kararlılık diyagramı 41

Şekil 5.3. Bazı baryum-alüminyum-oksijen bileşiklerinin serbest enerji değişim grafiği 42

Şekil 5.4. Döner değirmenin çalışma şeklinin şematik gösterilişi..... 45

Şekil 5.5. Titreşimli değirmen hareket şeması 46

Şekil 5.6. Numune presleme kalıp dizaynı..... 47

Şekil 5.7. DTA analizleri için numune presleme kalıp dizaynı..... 41

Şekil 5.8. Çubuk numunelerin fırın içindeki dizaynı..... 42

Şekil 5.9. DTA numunesi yerleştirme şeması 43

Şekil 5.10. Kırılma tokluğu deney düzeneği şeması..... 44

Şekil 5.11. Kırılma tokluğu deney numunesi 45

Şekil 5.12. Kırılma tokluğu deney numunesi ve hesaplamada kullanılan parametreler 45

Şekil 5.13. Eğilme mukavemeti deney numunesi ve hesaplamada kullanılan parametreler 54

Şekil 6.1. Titreşimli değirmende bir saat öğütülen numunelerin toparlanmaları 55

Şekil 6.2. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunelerin uygulanan yüke bağlı olarak yoğunluklarındaki değişim 56

Şekil 6.3. 600 MPa yük altında öğütme sürelerinin yoğunluğa etkisi.... 57

Şekil 6.4. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunelerin XRD analiz sonuçları 59

Şekil 6.5. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunelerin 300°C'ye kadar 1°C/d ısıtma hızında sıcaklık eğrisi 60

Şekil 6.6. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunelerin 1°C/d hızla 550°C'ye kadar sıcaklık eğrisi 61

Şekil 6.7. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunenin 550°C'de ikinci basamak oksitlenme sonrası SEM görüntüsü 62

Şekil 6.8. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunelerin XRD analiz sonuçları.....64

Şekil 6.9. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunelerin 1oC/d ısıtma hızıyla 300oC'ye kadar sıcaklık eğrisi..... 65

Şekil 6.10. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunelerin 1oC/d ısıtma hızıyla 2. Basamak oksidasyon işlemi sıcaklık eğrisi 66

Şekil 6.11. Döner değirmende 40 saat öğütüldükten sonra titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunenin ikinci basamak ısıl işlem sonrası optik görüntüsü..... 66

Şekil 6.12. Döner değirmende 40 saat öğütüldükten sonra titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunelerin ikinci basamak ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü.....67

Şekil 6.13. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunelerin saf O_2 içinde birinci basamak oksidasyon işlemi sıcaklık eğrisi.....68

Şekil 6.14. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunelerin XRD analiz sonuçları.....69

Şekil 6.15. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunelerin 200°C'ye kadar Ar içinde ve daha sonra O_2 içinde oksidasyonun sıcaklık eğrisi.....71

Şekil 6.16. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen 200°C'ye kadar Ar içinde ve daha sonra O_2 içinde 300°C'ye kadar numunelerin XRD sonuçları 71

Şekil 6.17. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen ve % 5 O2-Ar içinde oksidasyon işlemi yapılan numunelerin XRD sonuçları.72

Şekil 6.18. Kırk saat döner ve beş saat titreşimli değirmende öğütülen numunelere ait element haritaları 73

Şekil 6.19. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunenin ikinci basamak ısıl işlem sıcaklık eğrisi 74

Şekil 6.20. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülerek saf O_2 içinde birinci basamak ısıl işlemi yapılan numunenin ikinci basamak sonrası optik görüntüsü..... 76

Şekil 6.21. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülerek saf O_2 içinde birinci basamak ısıl işleme tabii tutulan numunenin ikinci basamak sonrası SEM görüntüsü.....76

Şekil 6.22. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülerek % O_2-Ar içinde birinci basamak oksidasyon numunesinin ikinci basamak ısıl işlem sıcaklık eğrisi..... 77

Şekil 6.23. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülerek %5 O_2-Ar içinde birinci basamak ısıl işlemi yapılan numunenin ikinci basamak ısıl işlem sonrası optik görüntüsü.....77

Şekil 6.24. Döner değirmende 40 ve 5 saat titreşimli değirmende öğütülerek % 5 O_2-Ar içinde birinci basamak ısıl işlemi yapılan numunenin ikinci basamak sonrası SEM görüntüsü. 78

Şekil 6.25. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunelerin ikinci basamak oksidasyon sonrası element haritaları..... 79

Şekil 6.26 Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 10 saat öğütülen numunelerin sıcaklık eğrisi 80

Şekil 6.27. Yanan numunenin fotoğrafı 81

Şekil 6.28. Yanmayan numunenin fotoğrafı..... 81

Şekil 6.29. 200°C'ye kadar Ar içinde daha sonra O_2 dönüşümü yapılan numunenin sıcaklık eğrisi..... 83

Şekil 6.30. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 15 saat öğütülen numunelerin % 5 O_2-Ar içinde ki sıcaklık eğrisi ... .83

Şekil 6.31. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 10 saat öğütülen numunelerin 300°C'de 12 saat %5 O_2-Ar içinde oksidasyon sonrası XRD analiz sonuçları..... 84

Şekil 6.32. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 15 saat öğütülen numunelerin % 5 O_2-Ar içinde 300°C'ye ve O_2 içinde 550°C'ye kadar oksidasyonu sonucunda XRD analiz sonuçları ...85

Şekil 6.33. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 10 saat öğütülen numunenin ikinci basamak ısıl işlem sıcaklık eğrisi 86

Şekil 6.34. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 10 saat öğütülen numunenin ikinci basamak sonrası optik görünüşü.....87

Şekil 6.35. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 10 saat öğütülen numunenin ikinci basamak sonrası SEM görüntüsü 88

Şekil 6.36. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 15 saat öğütülen numunenin ikinci basamak sonrası optik görünüşü.....88

Şekil 6.37. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 15 saat öğütülen numunenin ikinci basamak sonrası SEM görünüşü 89

Şekil 6.38. $BaAl_2O_4$-Al kompozitin kırılma yüzeyi SEM görüntüsü..... 90

Şekil 6.39. Kırılma yüzeyi SEM görüntüsü 90

Şekil 76.40. Vickers mikrosertlik numunelerinin optik görüntüsü..... 91

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklama**
G	Gerinim enerjisi salınım oranı
K	Stres yoğunlaşma faktörü
D	Çatlak dibi ilerlemesi
J	J-integrali
u	Elastik gerinim enerjisi
w	iş
a	ön çatlak boyu
R	Çatlak direnci
G_c	Düzlem geriliminde G
G_{ic}	Düzlem geriniminde G
σ_{ij}	Akma mukavemeti
K_i	Stres yoğunlaşma faktörü
r	Çatlak dibi mesafesi
K_{ic}	Stres yoğunlaşma faktörü, Kırılma tokluğu
E	Elastik modülü
W	Numune kalınlığı
P	Yük
Γ	Çatlak çevresindeki integrasyon yolu
T	Dışa çekme faktörü
Yf	Kırılma sırasında absorbe edilen enerji
m	Matrisin kayma modülü

b	Burger vektörü
v	Poison oranı
L	Parçacıklar arası mesafe
S_{my}	Matrisin akma mukavemeti
S_{cy}	Kompozitin akma mukavemeti
S	Parçacık şekil faktörü
E	Parçacık ve matris arasındaki termal uyumsuzluk katsayısı

Kısaltmalar

MMK	Metal Matrisli Kompozit
PVD	Fiziksel Buhar Çökelmesi
CVD	Kimyasal Buhar Çökelmesi
MA	Mekanik Alaşımlama
LEKM	Lineer Elastik Kırılma Mekaniği
ÇDİ	Çatlak Dibi İlerlemesi

1. GİRİŞ

Son yıllarda kompozit malzemeler alanında önemli oranda ilerlemeler olmaktadır. Özellikle otomotiv, havacılık ve denizcilik endüstrilerinin sürekli hafif ve dayanıklı malzeme ihtiyaçları bu ilerlemelerde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda dayanıklı ve boyutsal olarak kararlı malzemelere olan gereksinim de kompozitlerin gelişmesinde etkili olan unsurların başında gelmektedir. Son yıllarda geliştirilen metal matrisli kompozitler (MMK) özellikle havacılık ve otomotiv endüstrisi başta olmak üzere artan oranda kullanılmaktadır[1]. Fakat kompozit malzemelerin hala yaygın olarak kullanılmasında bazı problemler devam etmektedir. Bunların başında üretim zorlukları ve maliyet gelmektedir.

Kompozit malzemelerin geçmişleri ilk uygarlıklara kadar uzanmaktadır. Türkiye, Çayönü'nde bulunan MÖ 7000 yıllarına ait bizler ilk kompozit örnekleridir(2). Fakat kompozit malzemelerin bilinçli olarak kullanılmaları ancak 1900'lü yılların ikinci yarısından sonra gerçekleşmiştir. Bilim adamlarını ilk cezbeden kompozitler Schmidt[3] tarafından gerçekleştirilen dağılım sertleştirilmiş metal sistemleridir. Bu çalışmalar 1950'lerden sonraki araştırmalara büyük yön vermiştir. Bu günkü anlamda kompozit üretiminde ilk denemeler sürekli elyaf takviyeli kompozitler üzerinde yoğunlaşmış[4] ve 1960'larda boron elyaf takviyeli kompozitler, 1970'lerde karbon takviyeli kompozitleri üretebilmek mümkün olmuştur[5]. Ancak bu kompozitlerin ticari olarak kullanılmaları elyaf ve kompozit üretimlerindeki zorluklar ve maliyet nedeniyle mümkün olmamıştır. Bu nedenlerden dolayı daha kolay ve ucuz olan süreksiz takviyeli metal matrisli kompozitlerin geliştirilmesine yönelinmiştir.

Kompozitlerin üretiminde hemen hemen bütün mühendislik malzemeleri matris malzemesi olarak kullanılırken her ay yeni bir takviye elemanı

denenmektedir. Alüminyum, mağnezyum ve silisyum gibi malzemeler hafif ve sünek olmalarından dolayı MMK'ler için en çok kullanılan matris malzemeleridir. Alüminyum alaşımları kompozit üretiminde en yaygın kullanılan metal olmakla beraber düşük ergime sıcaklıkları en büyük problemdir. Bu nedenle yüksek sıcaklık uygulamalarında silisyum ve alaşımları devreye girmiştir. Mağnezyum alaşımları da her geçen gün artan oranda MMK üretiminde matris malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Parçacık takviyeli MMK'lerin üzerinde en çok durulan klasik üretim teknikleri toz metalurjisi ve döküm teknikleridir. Parçacıkların sıvı içerisinde çökmesi veya yüzmesi, ıslatma, gözeneklilik ve döküm sırasında oluşan oksitler, döküm metodunda karşılaşılan başlıca problemlerdir[6-10]. Toz metalurjisi, parçacık takviyeli kompozit üretiminde en çok kullanılan metod olmasına rağmen sinterleme işleminin yüksek sıcaklık gerektirmesi, sinterleme zamanlarının uzun olması ve sinterleme sonrası ikincil işlemler gerektirmesi gibi hala çözülmesi gerekli problemleri de vardır. Yukarda sayılan problemlere rağmen bu teknikler ile Al_2O_3 ve SiC seramik parçacıklı kompozitler yaygın olarak üretilmektedir.

Toz metalurjisi tekniği ile kompozit üretimi, matris ve takviye malzemesi tozlarının birlikte karıştırılmaları ile mekanik alaşımlama, sinterleme ve bazen de son şekil verme basamaklarını kapsar. Fakat seramik malzemelerin sinterleme sıcaklıklarının yüksek olmaları matris malzemeler için problem oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında sıvı faz sinterleme işlemi devreye girmekte fakat bu defa da ıslatma problemleri ile yüz yüze kalınmaktadır. Bu işlem seramik-seramik kompozitlerde daha az problem oluştururken metal matrisli kompozitlerde önemli bir problemi teşkil etmektedir. Ayrıca sinterleme sırasında alüminyum, mağnezyum gibi malzemelerin yanmaları da mümkün problemlerden birisidir. Kompozit malzemelerin üretilmeleri sırasında oluşan yapısal hatalar ve metallere nazaran

daha gevrek olmalarından dolayı kırılma toklukları ve eğilme mukavemetleri üzerinde durulması gerekli önemli özelliklerindendir.

Toz metalurjisi tekniği ve reaksiyon bağlanma ile kompozit üretimi seramik matrisli kompozitler için birkaç çalışmaya konu olmakla birlikte MMK'ler için yeni bir uygulamadır. Bu çalışmada toz metalurjisi tekniği ile kompozit üretmede yukarda bahsedilen problemlerden bir kaçını elimine edebilmek amacıyla metalik başlangıç malzemelerinin düşük sıcaklıklarda, çeşitli reaksiyon ortamlarında oksidasyonu ile (katı hal reaksiyonu) alüminyum matrisli kompozit üretimi şartları incelenmiştir. Ayrıca üretilen kompozitlerin dört nokta eğme testleri ile kırılma mukavemetleri ve eğilme mukavemetleri de belirlenmeye çalışılmıştır

2. KOMPOZİT MALZEMELER

2. 1. Kompozitler

Kompozit malzemeler hakkındaki genel bilgiler metalurji, polimer teknolojisi, kırılma mekaniği ve uygulamalı mekanik olmak üzere çok geniş bir alanı kapsar. Literatürde kompozitler hakkında önemli miktarda bilgi bulmak mümkündür. Bu yüzden burada kompozitler hakkında kısa bir bilgi verilecektir.

Kompozitler hakkında uygun bir ortak tanım yoktur. Fakat herhangi bir tanım genellikle şu noktaları içermelidir.

1. Kompozit, iki yada daha fazla fiziksel olarak ayrı ve mekaniksel olarak ayrılabilir malzemelerden meydana gelir.

2. Kompozit, iki ayrı malzemenin birisinin (takviye malzemesi) diğeri (matris malzemesi) içerisinde dağılımıyla meydana gelir.

3. Kompozitlerin özellikleri kompoziti meydana getiren malzemelerin özelliklerinden çok farklıdır. Bazı durumlarda özellikleri çok üstündür.

2.2. Kompozitlerin Sınıflandırılması

Kompozitler pek çok farklı şekilde sınıflandırılabilir. Fakat genelde kullanılan matris malzemesi ve takviye elemanının şekline ve cinsine göre sınıflandırmadır:

1. Matris malzemesine göre kompozitler

    a. Polimer matrisli kompozitler.

    b. Seramik matrisli kompozitler.

    c. Metal matrisli kompozitler.

2. Takviye elemanının şekline göre kompozitler

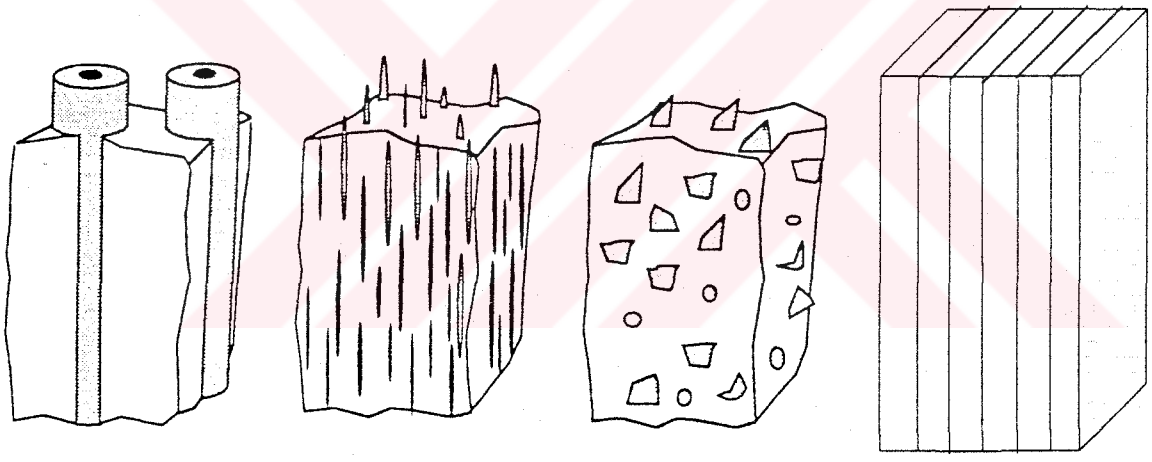
a. Tekfilament

b. Uzun veya kısa elyaf

c. Parçacık

d. Laminat (katmerli)

Şekil.2.1'de takviye elemanı şekline göre kompozit türleri verilmiştir. Ayrıca kompozitleri detaylı olarak belirtmek için kullanılan matris ve takviye elemanını belirterek anmak da yaygın bir uygulamadır (Al matris, Ti matris, SiC fiber, Al_2O_3 parçacıklı veya Al/SiC kompozitler gibi).



Tekflament Uzun elyaf Parçacık Laminat

Şekil 2.1. Takviye elemanı şekline göre kompozit çeşitleri [2].

2.3. Metal Matrisli Kompozitler (MMK)

Yukarıdaki tanımlardan da anlaşılacağı gibi metal bir matrisle çoğunlukla seramik, nadiren refrakter bir takviye elemanından meydana gelen kompozit türleridir[2]. Matris ve takviye elemanı olarak malzeme seçimi hemen hemen sınırsızdır denilebilir. Aşağı yukarı herhangi bir mühendislik malzemesi matris olarak kullanılırken hemen hemen her ay yeni bir takviye malzemesi

denenmektedir. Takviye elemanları monofilament, sürekli fiber veya kısa fiber (vişker) ve parçacık şeklinde olabilirler. Bu fazlar uygun bir işlemle birleştirilerek kompozit meydana getirilir.

MMK'ler, mekanik özellikleri göz önüne alınarak seramiklerle metaller arasında bir yerde sınıflandırılabilir. Ancak bu malzemeler öyle bazı özellikleri bünyelerinde toplarlar ki ne metaller ne de seramikler bu özelliklere ulaşabilirler. Son 35-40 yıldır MMK'ler üzerinde pek çok çalışma yapılmış ve bunlar literatürde iyi şekilde döküme edilmiştir[11-23]. MMK'ler aşağıdaki özelliklerden birkaçını bir kombinasyonda sağlamak için dizayn edilmişlerdir. Bunları şöyle sıralamak mümkündür:

1. Yüksek mukavemet.

2. Yüksek modül.

3. Yüksek tokluk ve darbe özellikleri.

4. Sıcaklıklardaki değişiklikler ve termal şoklara karşı düşük hassasiyet ve iyi sürünme direnci.

5. İyi yüzey dayanıklılığı ve yüzey çatlaklarına karşı düşük hassasiyet.

6. Yüksek elektrik ve termal iletkenlik.

7. Sürekli mükemmel özellik .

8. Tasarım, üretim, şekillendirme, birleştirme ve son işleme bakımından mükemmel teknolojik birikim[12-23].

MMK'ler anılırken genellikle matris malzemesi, takviye malzemesi türü ve şekli birlikte söylenir (Al/SiC fiber, Al/Al_2O_3 parçacık gibi).

2.3.1. MMK'ler için matris malzemeleri

Yukarda da belirtildiği gibi MMK'ler için matris malzemeleri hemen hemen sınırsızdır. Aşağı yukarı bütün mühendislik malzemeleri matris olarak kullanılabilmektedir. Bunların başlıcaları: Al, Ti, Mg, Cu, Fe, Co, Mo ve Ni gibi metallerle bunların alaşımlarıdır. Matris malzemeleri basitce takviye elemanlarını bir arada tutarken birkaç kritik fonksiyon da hizmet ederler. Matris malzemeleri takviye elemanlarına yük aktarımı yaparlarken takviye elemanlarını aşınmaya ve korozyona karşı koruma görevini de üstlenirler. Bunların her ikisi de kırılmayı başlatan unsurlardır. Bunların dışında matris malzemeleri MMK'lerin kayma, basma, akma, sürünme, dielektrik ve termomekanik özelliklerini de belirler[24]. Kompozitlerin gelişim amaçları göz önüne alındığında genel olarak bir matristen beklenen özellikler, başta hafiflik olmak üzere korozyon direnci, kırılma tokluğu ve takviye elemanı ile uyumluluğudur. Bu bakımdan, alüminyumun tabii hafifliği, işleme kolaylığı, korozyon direnci ve takviye elemanı ile mükemmel uyum göstermesi, en çok kullanılan matris malzemesi olmasında etkili olmuştur. Alüminyumun düşük ergime sıcaklığı, yüksek sıcaklıklarda bu malzemenin kullanılmasında problemlere yol açmaktadır. Böyle durumlarda titanyum ve alaşımları en çok kullanılan matris malzemeleridir. Mağnezyum da her geçen gün artan oranda matris malzemesi olarak kullanılmaktadır.

2.3.2. MMK'ler için takviye malzemeleri

MMK'ler için pek çok farklı malzeme ve bileşik takviye elemanı olarak kullanılmakta ve hemen hemen her ay yeni bir takviye elemanı denenmektedir. Bunların başlıcaları Al_2O_3, SiC, B_4C, TiB_2, TiC, WC, W ve C gibi malzemelerdir. Yine kompozitlerin gelişimleri göz önüne alınarak bir takviye elemanından beklenen özellikler; düşük yoğunluk, yüksek elâstikîyet modülü, yüksek çekme mukavemeti, ergime sıcaklığı, termal kararlılık, kolay

üretilebilirlik ve matris malzemesi ile uyumluluktur[25,26]. Çizelge 1.1'de bu malzemelerin başlıca özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. MMK'ler için bazı takviye elemanlarının genel özellikleri.

Takviye elemanı	Elastik modülü (GPa)	Poison Oranı	Çekme muk. (GPa)	Yoğunluk (g/cm^3)	Ergime noktası (°C)	Termal gen. kats. (μE/K)	Termal iletkenlik W/mK)
Al_2O_3	430	0.24		3.8	2040	7	~100
B_4C	480		2.1	2.5	2350		
SiC	450	0.17		3.2		4.0	~100
TiB_2	350-370	0.13-0.19		4.5		8.1	~100
TiC	230-430	0.19		4.9			
WC	530			15.7			
W	405	0.29	1.7-3.9	19.3	3387	4.5	168
C	380-690		2	2	3677	1.4	355

Bunların dışında paslanmaz çelik, çelik, berilyum, molibden, titanyum, niyobyum ve bakır gibi metaller de bazı durumlarda 250 mm çapa kadar fiberler veya flamentler şeklinde takviye elemanı olarak kullanılmışlardır[27]. Takviye elemanları kompozit içerisinde monofilament, kısa fiberler veya parçacıklar şeklinde bulunabilirler.

2.4. MMK'lerin Üretim Teknikleri

Kompozit malzemenin mekanik özellikleri matrisle takviye elemanının uyumlu ve iyi bir bağ oluşturmalarına bağlıdır. Bu bağların kalitesi, kullanılan malzemelerin özelliklerinin yanında seçilen üretim tekniği ile de yakından ilgilidir. Kompozit üretimi sırasında çıkılan çok yüksek sıcaklık ve takviye malzemesinin yüksek elastik modülünden dolayı kompozitin üretilmesinde iki fazın kimyasal ve mekaniksel birleşebilirliği çok dikkatli şekilde göz önüne alınmalıdır. Kimyasal birleşebilirlik MMK'lerde iki yolda çözülmüştür.

1. Düşük sıcaklık üretim teknikleri kullanılarak.

2. Birbiriyle dengede olan termodinamik olarak kararlı bileşen fazların seçimi ile.

Termomekanik birleşebilirlik problemi ya termal dönüşüm sırasında akabilecek ve küçülebilecek sünek bir metal matris kullanarak, yada birbirine yakın termal genleşme katsayısına sahip matris ve takviye elemanı seçimiyle çözülmüştür. Bu bakımdan kompozit üretme işlemi klasik malzemelere nazaran oldukça karmaşık ve masraflıdır. MMK'ler için uygun üretim tekniğinin seçimi çoğunlukla matris ve takviye elemanı malzemesi ile kompozitin kullanılacağı alana bağımlıdır[28]. MMK'leri üretmek için birkaç farklı yol izlenir. Bunları üç ana başlıkta toplamak mümkündür.

1. Sıvı hal işlemleri
2. Katı hal işlemleri
3. İn-situ işlemler

2.4.1. Sıvı hal işlemleri

Sıvı hal işlemleri, adından da anlaşılacağı gibi matris malzemelerinin ergitilerek takviye elemanları ile herhangi bir şekilde temasa geçirilerek aralarında bağ oluşturma işlemleridir[29]. Bu ana başlık altında toplanan sıvı hal işlemlerinin pek çok türü olmasına rağmen genelde bunları şöyle sıralamak mümkündür:

1. İnfilitrasyon
2. Sıkıştırmalı döküm
3. Basınçlı döküm
4. Yarıkatı döküm

5. Karıştırmalı döküm

6. Püskürtme çökelmesi

Bunlardan infilitrasyon işlemi, normal atmosferde veya vakumlanmış kalıplarda ön şekil verilmiş fiberler içerisine sıvı metalin basınçlı veya basınçsız olarak doldurulması işlemidir[28]. Katılaşma sırasında fiberlerin yüzeyleri çekirdekleşme bölgeleri olarak davranarak ince tanelerin oluşmasına yardımcı olur[30,31]. Bu işlemlerle özellikle mağnezum ve alüminyum alaşımları başarılı olarak üretilmektdir[32,33].

Sıkıştırmalı döküm işleminde takviye elemanı, ilave edilmiş sıvı metalin kalıp içerisine 70-100 MPa basınç altında dökülmeleri[34,35] ve basınç altında katılaştırılmaları söz konusudur[36-39]. Basınç altında döküm ve katılaştırmadan dolayı parçalarda gözenek, gaz boşlukları ve büzülme gibi döküm hataları hemen hemen yok denecek kadar azdır. Bu metodun en büyük dezavantajı fazla yük gerektirmesinden dolayı büyük parça üretilememesidir[34,41]. Bazı durumlarda % 50'nin üzerinde takviye elemanı oranı elde etmek mümkün olmaktadır[41-43].

Basınçlı dökümde sıkıştırmalı döküme benzer fakat kullanılan yükler daha düşüktür. Genellikle 10-15 MPa yük bu tür dökümler için yeterli görülmekte, dolayısıyla daha büyük boyutlu parçalar üretmek mümkün olmaktadır[44].

Yarı katı döküm işleminde parçacıklar veya kısa fiberlerin sıvıya ilave edilip karıştırılarak yarı katı hale getirilerek veya önceden yarı katı hale getirilmiş sıvı içerisine takviye elemanlarının katılarak dökülmesi işlemidir[45]. Bu işlemle öbür tekniklerde görülmesi mümkün parçacıkların yüzme ve çökme gibi problemlerinin de en aza indirilmeleri mümkündür.

Karıştırmalı döküm işlemlerinde kısa fiber ve parçacık gibi takviye elemanlarının sıvı metal içerisine çeşitli tekniklerle ilave edilip karıştırılarak

katılaştırılma işlemleridir. Bu işlemle yüzme ve çökme gibi problemler giderilerek homojen yapı elde edilirken oluşan gözenek ve boşluklar işlemin başlıca problemleridir.

Son yıllarda uygulanmakta olan püskürtme çökelmesinde, bir atomizerden akan sıvı içerisine takviye elemanı tozlarının katılarak atomize edilen yarı katı damlacıkların bir altlık üzerinde toplanması ile matris ve takviye elemanları karıştırılır. Toz metalurjisi tekniği ile kompozit üretimi sağlanır. Atomize olan tozların hızlı soğumasından dolayı ince tane yapıları elde edilir [46,47].

2.4.2. Katı hal işlemleri

Katı hal işlemelerinde matris malzemesinin ergime sıcaklığı altındaki bir sıcaklıkta farklı işlemler uygulayarak kompozit üretilir. Katı hal işlemlerinde de pek çok değişik işlem denenmektedir. Bunların başlıcaları:

1. Toz metalurjisi
2. Difüzyonla birleştirme
3. Sıcak haddeleme

Bunlardan toz metalurjisi tekniği en çok kullanılan MMK üretim tekniğidir. Yaygın olarak kullanılmasına rağmen uzun zaman gerektirmesi ve maliyeti bu metodun dezavantajlarıdır. Bu teknikte, toz halindeki matris ve takviye malzemeleri birlikte öğütülerek mekanik olarak alaşımlanır ve presleme işleminden sonra sinterleme işlemi uygulanır. Sinterleme sonrasında ise püskürtme veya haddeleme gibi ikincil işlemler son şekil verme için gerekli olabilir.

Difüzyonla birleştirme işlemlerinde folya şeklindeki matris malzemeleri ile folya veya uzun fiber şeklindeki takviye elemanları üst üste konarak birlikte düşük sıcaklıkta preslenerek difüzyon birleşmeleri sağlanır. Malzemelerin

birleşecek yüzeylerinin çok temiz ve düzgün olması difüzyonla birleşmenin başarısında önemli bir etkendir. Nispeten yavaş olan bu işlemle uzun fiberlerle takviyelenmiş titanyum matrisli kompozitler ticari olarak kullanılmaktadırlar[48].

Sıcak haddeleme işlemleri hemen hemen difüzyonla birleştirme işlemine benzer. Bu metot da folya halindeki matrisler ile bunların arasına konan fiberler yüksek sıcaklıkta çalışan bir haddeden geçirilerek üretim yapılır.

Bunların dışında fiberlerin fiziksel buhar çökelmesi (PVD) veya kimyasal buhar çökelmesi (CVD) gibi teknikler ile kaplanarak birlikte preslenmeleri ile veya parçaları düşük sıcaklıklarda patlama kaynağı gibi kaynaklar ile birleştirerek kompozit üretme teknikleri de yapılan çalışmalar arasındadır.

2.4.3. İn-situ işlemleri

Bu tür kompozit üretim tekniklerinde malzeme içerisinde farklı fazların oluşturulması ve bu fazlardan birinin veya bazılarının matris, diğerlerinin de takviye elemanı olarak davranması ile kompozit üretimi sağlanır. Bu işlemlerde de farklı birkaç metot kullanılır. Bunlar:

1. Ötektiklerin yönlü katılaştırılması,
2. Tercihli yönlendirilmiş metal oksidasyonu,
3. Ekzotermik reaksiyon işlemi.

Bunlardan ötektiklerin yönlü katılaştırılmasında, ötektik bileşimde olan bir ergiyik kontrollü olarak katılaştırılırsa yan yana dizilmiş iki farklı fazda katılaşırlar. Eğer fazlardan birisi yeterli miktarda ise enerji bakımından fiber oluşturmaya elverişlidirler. Yeterli hacim oranı, ara yüzey enerjisine ve katı difüzyon karakteristiğine bağlıdır. Fakat bu oran genelde %5 civarındadır[49].

Son yıllarda Lanxide Corporation[2] tarafından geliştirilen tercihli yönlendirilmiş metal oksidasyonu işlemine önemli ölçüde alaka vardır. Bu işlem hakkında detaylı bilgi olmamakla birlikte Mg ilave edilmiş Al ergiyiğinin yüksek sıcaklığa çıkarılmasıyla alümina kabuğun kararsız hale geçmesi ve kılcal hareketlerle seramik parçacıkların ergiyik içerisinde oluşması prensibine dayanmaktadır. Oluşan bu seramik malzemeler Al_2O_3 veya $MgAl_2O_4$ (spinel) gibi bileşiklerdir.

Ekzotermik reaksiyon işlemi seçimli metal oksidasyonuna benzer yaklaşımla Martin Marietta Corporation[2] tarafından geliştirilen bir işlemdir. Bu işlemde farklı karışımların kendi kendine yayılan bir reaksiyonun oluştuğu yüksek bir sıcaklığa ısıtılmasıyla intermetalik bileşikler içerisinde çok ince bir dağılımda seramik parçacıklar elde edilir. Bu işlemden sıcak izostatik presleme gibi ikincil bir işlemle iyi sonuç alınmaktadır.

Bu metodlara ilaveten döküm kaynağı[50] denilen bir metod da bilim adamları tarafından uygulanmaktadır. Ayrıca son zamanlarda soy metal kutulama tekniği olarak adlandırılan ve mekanik alaşımlanmış metal başlangıç tozlarının seçimli olarak oksidasyonu ile düşük sıcaklıklarda kompozit üretme teknikleri de denenmektedir.

2.5. Alüminyum Matrisli Kompozitler

Alüminyum matris kompozitler hakkındaki pek çok araştırma çoğunlukla, havacılık uygulamalarında kullanılan sürekli fiber takviyeli yüksek performans kompozitler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bununla birlikte son yıllarda trend fabrikasyonu ve işlenmesi daha kolay ve çok daha ucuz olan parçacık takviyeli kompozitler yönünde gelişmektedir. Bu kompozitler sürekli fiber takviyeli kompozitler kadar olmasa da klasik malzemelerle kıyaslandıklarında süper özelliklere sahiptirler. Alumina ve silisyum karbür, alüminyum matris kompozitlerde en çok kullanılan parçacık takviye elemanlarıdır. Alüminyumla

fiziksel ve kimyasal olarak birleşebilir olmasından dolayı alüminanın Al matris için en ideal takviye elemanı olduğu konusunda yaygın bir kanaat vardır[51]. Bununla birlikte bu iki bileşenin kombinasyonu sistemin ıslatma özelliklerinden dolayı karmaşıktır. Bu problem bakır, mağnezyum, demir ve çinko içeren Al alaşımları kullanılarak çözülmüştür. Alümina pek çok geçiş metal oksidiyle mineral spinel, $MgAl_2O_4$, ile benzer yapıda olan alüminatlar oluşturacak şekilde hemen reaksiyona girer[52]. Bir kaç araştırmacı spinellerin veya benzer oksitlerin metaller ve seramiklerle güçlü bağlar oluşturma potansiyellerinden dolayı ara yüzey bağlarının geliştirilmesinde kullanılabileceklerini belirtmişlerdir[52,53]. Quigley ve diğerleri[54] Magnezyum ve bakırın, Al matrisli bakıralüminat veya magnezyumalüminat fiber takviyelenmis kompozitlerde fiberler etrafında zenginleştiklerini belirtmişlerdir. Bu araştırmacılar etkileşme bölgesinin $MgAl_2O_4$ ve $CuAl_2O_4$'dan oluştuğunu varsaymışlardır. Çekme deneyinde numunelerin kırılma yüzeylerinin incelenmesi sünek matriste çukurlar ve dalgalanmaların oluştuğunu ve çok az fiberin dışarı çekildiğini göstermiştir. Kırılma, ara yüzeyde değilde metal vasıtasıyla olduğundan ara yüzey bağının çok kuvvetli ve matristen fibere yük aktarımının çok iyi olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte bu sistem fiberlerin dışarı çekildiği sistemlerden daha düşük kırılma mukavemetine sahiptir.

Bir kaç araştırmacı Al-SiC bağının oldukça iyi olduğunu belirtmişlerdir[55,56]. Flom ve Arsenault[57] 6061 Al alaşım ve SiC arasında normal arayüzey bağ mukavemetleri buldular. Parçacığın deforme edilen bir matristen ayrılma kriteri arayüzey kontrollu olduğu için bu önemli bir durumdur[58]. Bu kompozitler ayrıca sürekli mekanik teorileri ile tahmin edilenden daha yüksek nihai mukavemetlere sahiptir. Bunun nedeni belkide ara yüzeye yakın bölgelerde matristeki dislokasyon yoğunlaşmasına bağlıdır. Böyle kompozitlerde dislokasyon yoğunlaşmasının 10^{13} olduğu Vogalsang ve diğerleri[59] tarafından belirtilmiştir. Arsenault ve Fisher[60] gözlemlenen

dislokasyon yoğunluğunu izah etmek için bir mekanizma ileri sürdüler. Bu model Al ve SiC termal genleşme katsayısındaki büyük farka (10/1) dayanmaktadır[61]. Bu araştırmacılar böyle bir kompozitin tavlama veya işleme sırasındaki yüksek sıcaklıktan soğutulmaları sırasında, dislokasyon üretmeye müsait uyumsuzluk gerinimlerinin, Al-SiC arayüzeyindeki diferansiyel termal daralmalardan dolayı oluştuğunu ileri sürdüler. Arsenault ve Shi[62] Al-SiC arayüzeyinde diferansiyel termal daralmaların neden olduğu nispeten yüksek dislokasyon yoğunluğunu izah etmek için, dislokasyon halkalarının prizmatik birleşmesi temeline dayanan bir model ileri sürdüler.

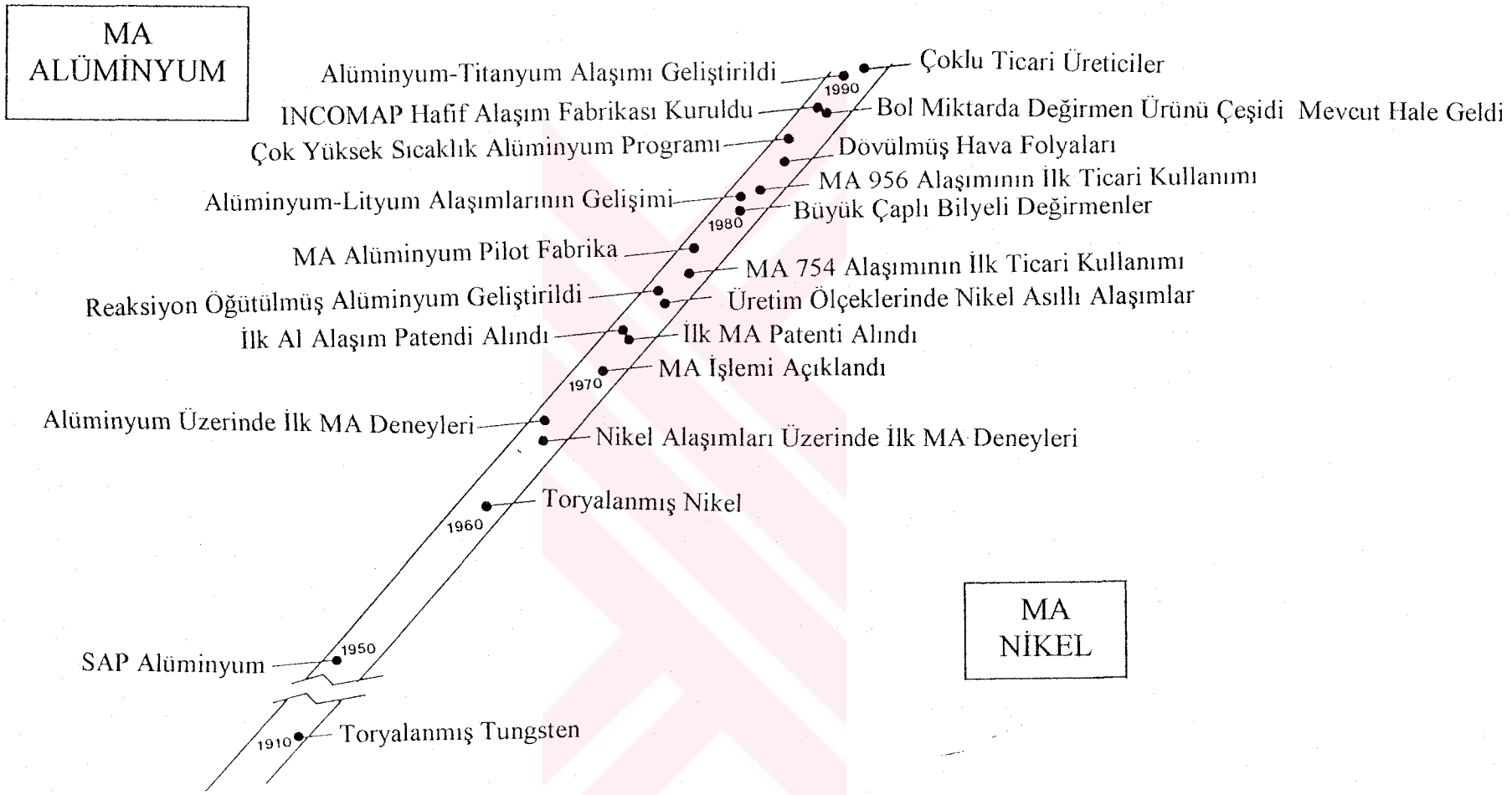
3. MEKANİK ALAŞIMLAMA

3. 1. Mekanik Alaşımlamanın Tanımı ve Tarihçesi

Son yıllarda geliştirilen metalurjik işlem tekniklerinin içinde mekanik alaşımlama (MA), karmaşık alaşımlarda erime ve katılaşmalardaki pek çok problemlerden kaçınmak ve katı haldeki alaşım tozlara uygulanabilirliği bakımından ilk sıralarda gelmektedir. Çok yüksek sıcaklık mukavemeti ve bazı durumlarda önemli oranda oksidasyon direnci gösteren bir seri MA oksit dağılım mukavemetlendirilmiş Fe-Cr, Ni-Cr alaşımları geliştirilmiştir. Bunların uçak motorları kanatları, vanaları ve sac parçalara uygulanabilirliği deneylerle belirlenmiştir. Son zamanlarda geliştirilen alaşımlar mevcut süperalaşımların yerini almayı amaçlamasına rağmen MA'nın gelecekteki ilerlemesi, üretilmesi diğer metodlarla mümkün olmayan veya çok zor olan alaşım ve alaşım sistemlerine doğru olacaktır.

Mekanik alaşımlama gelişiminin bir kronolojisi Şekil 3.1'de verilmiştir. Mekanik alaşımlamanın icadına yol açan araştırmalar John Benjamin tarafından 1966 yılında başlatılmıştır[63]. Benjamin'in amacı nikel asıllı alaşımlarda oksit parçacıklarının ince, kararlı dağılımıyla elde edilen yüksek sıcaklık (1000-1300°C) mukavemeti ile düşük ve orta sıcaklıklarda (600-1000°C) γ' yaşlandırma sertleşmesiyle sağlanan çok yüksek mukavemetli malzeme üretmekti. Pratik bir uygulama çalışma sırasında çok geniş bir sıcaklık aralığına maruz kalan bir gaz türbini pervanesiydi.

Nikel yaşlanma sertleşmesi ilk olarak 1929 da Chevenard tarafından açıklanmıştır. 1940'larda γ' yaşlandırılmış alaşımların hızlı gelişimi uçakların gaz tribünleri için uygulanabilir malzemeler teknolojisi olarak yer almıştır. 1966'ya kadar 10 veya daha fazla element içeren ve %50 den fazla uyumlu γ' mukavemetlendirilmiş faz içeren karmaşık alaşımlar yaygın olarak kullanımdaydı.



Şekil 3.1. Mekanik alaşımlama işleminin gelişim kronolojisi[64].

Mukavemet ve yapısal kararlılık için ince refrakter oksitin maksatlı olarak alaşımlara ilavesi, torya dağılımlı tungsten üzerine yapılmış Cooldge'nin çalışmasına kadar uzanır. Aynı prensip 1949'da Irmann[65] tarafından alüminyuma ve 1961'de Alexander[66] tarafından nikele uygulandı. Maalesef ODS metalleri üretmek için bu öncü metotlar, çevresel etkilere direnç için ihtiyaç duyulan reaktif veya refrakter elementleri bol miktarda içeren alaşımlara hemen uygulanamadı. Oksit dağılım sertleşmesi 1966'ya kadar Ni-%20 Cr alaşımlarında uygulandı fakat daha ileri uygulamalar henüz gelişmemişti.

Mekanik Alaşımlama (MA) tekniği Benjamin tarafından 1966 yılında geliştirilmiş ve 1970 den beri bilyeli öğütme teknikleri uygulanarak dağılımla mukavemetlendirilmiş süper alaşımların üretilmesinde kullanılmaktadır [67].

Benjamin ilk çalışmalarında klasik toz ve ergiyik enjeksiyon yaklaşımını denedi. Bu yaklaşımın başarılı olmaması üzerine yüksek enerjili mekanik öğütmeye yöneldi. İstenen oksit dağılımları karmaşık bir alaşımda sağlanarak mekanik öğütmenin başarısı ortaya çıktı. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık mukavemeti iyi olan bir alaşım üretmek uzun zaman almıştır. Bu probleme çözüm termomekanik işlemin kontrolü ve ikinci yeniden kristalleşme işemiyle elde edilen kaba tane yapısı ile bulundu. İşlemin ilk açıklanması 1970 yılında yapıldı ve üretilmiş ilk ODS nikel asıllı alaşım 1977 yılında bir motorda kullanıldı.

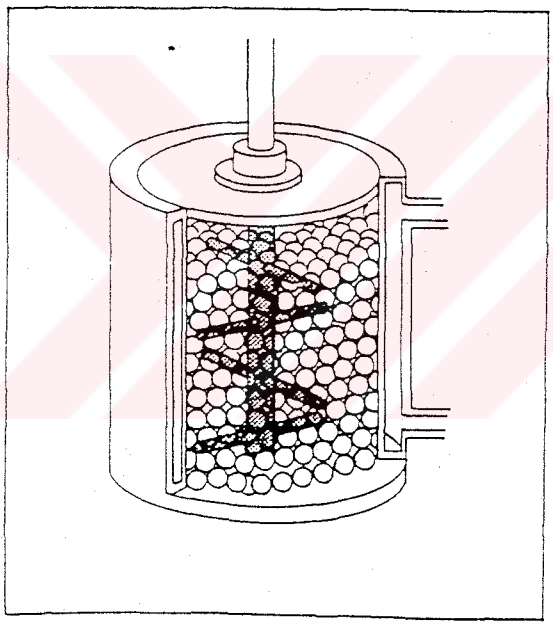
Metalurjik gelişmelerin yönü pek çok dış kuvvetler tarafından etkilenmiştir. Bunlaram en önde gelenlerinden birisi uçak motorları gaz türbini gelişimidir. Bu nedenle artan türbin çalışma sıcaklıklarıyla başa çıkmak için daha kuvvetli, daha rijid, daha hafif ve korozyona daha dirençli malzeme geliştirildi. Bu ayrıca pek çok alaşım sisteminin gelişmesine yol açtı. Bu çok yoğun alaşım geliştirme peryodu süper alaşımlar olarak bilinen alaşımlarla sonuçlandı.

Ciddi Mühendislik malzemeleri olan kompozit ve seramiklerin devreye girmesiyle metal ve alaşımların gelecekteki rolü işlem gelişiminin etkisine ve kalitesine bağımlı olacaktır. Alaşım gelişimi için mevcut çizgiler yeni bir kaliteli teknoloji olan MA normal olarak uyumsuz olan bileşenlerin yapılmasında önemli bir yeterlilik arzeder. İşlemin esnekliği klasik alaşımların yanında metastable fazlar, amorf malzemeler, intermetalikler ve hatta sermetler ve organik-seramik-metalik malzeme sistemlerine uzanmıştır. Oksit dağılımlı mukavemetlendirilmiş (ODS) alaşımlar bunun bir örneğidir. Bunların büyük avantajı nispeten mutlak ergime noktalarına yakın sıcaklıklarda önemli bir mukavemet kazanmalarıdır. Ni-ThO_2 asıllı basit ODS alaşımları bir süredir piyasada kullanılmaktadır. Bunların üretilmesinde kullanılan çeşitli kimyasal işlemler daha karmaşık alaşımlar için uygun değildir. Sinterlenmiş alüminyum tozları (SAP) gibi basit ODS sistemleri için öğütme metotları kullanıldı fakat süper alaşımlarda etkili bir mukavemet için ince bir dağılım elde edebilmek daha yüksek enerji ve daha karmaşık bir mekanik alaşımlama gerektirir. Mekanik alaşımlamanın sonuçları bu işlemi önemli bir yere koyar ve bütün bu işlem gelişmeleri peryodunun sonucunda ortaya çıkan MA malzeme gelişimi için potansiyel olarak en güçlü araçlardan birisidir. Bununla birlikte bu potansiyeli yeni ufuklara taşımak için ilk olarak MA işleminin bazı karmaşık detaylarını ve uçak motorları başta olmak üzere mevcut durumu göz önünde bulundurmak gereklidir[68].

MA metodu ile bilye içeren yüksek enerjili değirmenler kullanılarak kontrollü, hassas ve homojen dağılımlı kompozit tozlar üretmek mümkündür [69]. Katı ve döküm yoluyla elde edilmeye çalışılan malzemelerde ortaya çıkan problemler bu metotla büyük oranda elimine edilir. Yine bu metotla diğer metotlarla üretimi zor veya mümkün olmayan karmaşık oksitli parçaları üretmek mümkündür.

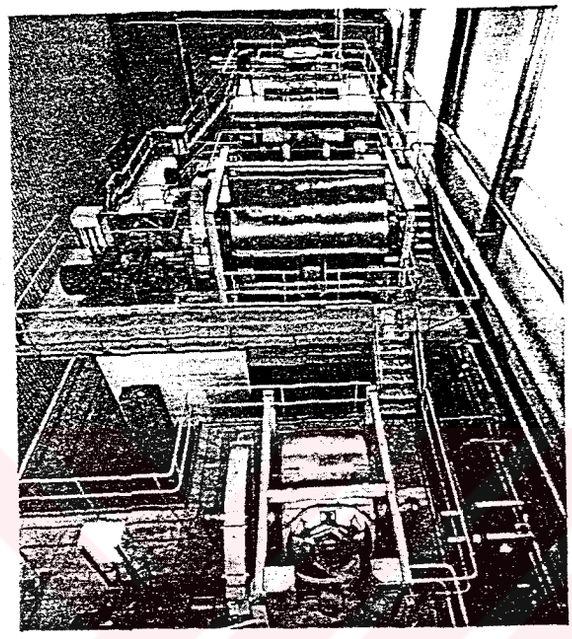
3.2. Mekanik Alaşımlama Metodu

Kontrollü mikroyapıda bir toz oluşturmak için mekanik alaşımlama işleminin temeli yüksek enerjili kuru bir bilye yükü içerisindeki toz karışımının tekrarlanan kaynaklaşma, kırılma ve yeniden kaynaklaşmasıdır. İlk geliştirilen çalışmalarda 1 kg kapasiteli küçük attritörler kullnılmaktaydı ve gerçekte bu gün de bazı amaçlar için bu attritörler kullanılmaktadır. Bir attritörde merkez mil, yüksek hızda döndüğü zaman bilyeler arasında yüksek enerjili çarpışmalar meydana getirerek mekanik alaşımlamanın oluşmasına yol açan kanatlara bağlıdır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Yüksek enerjili bir attritörün şematik gösterimi.

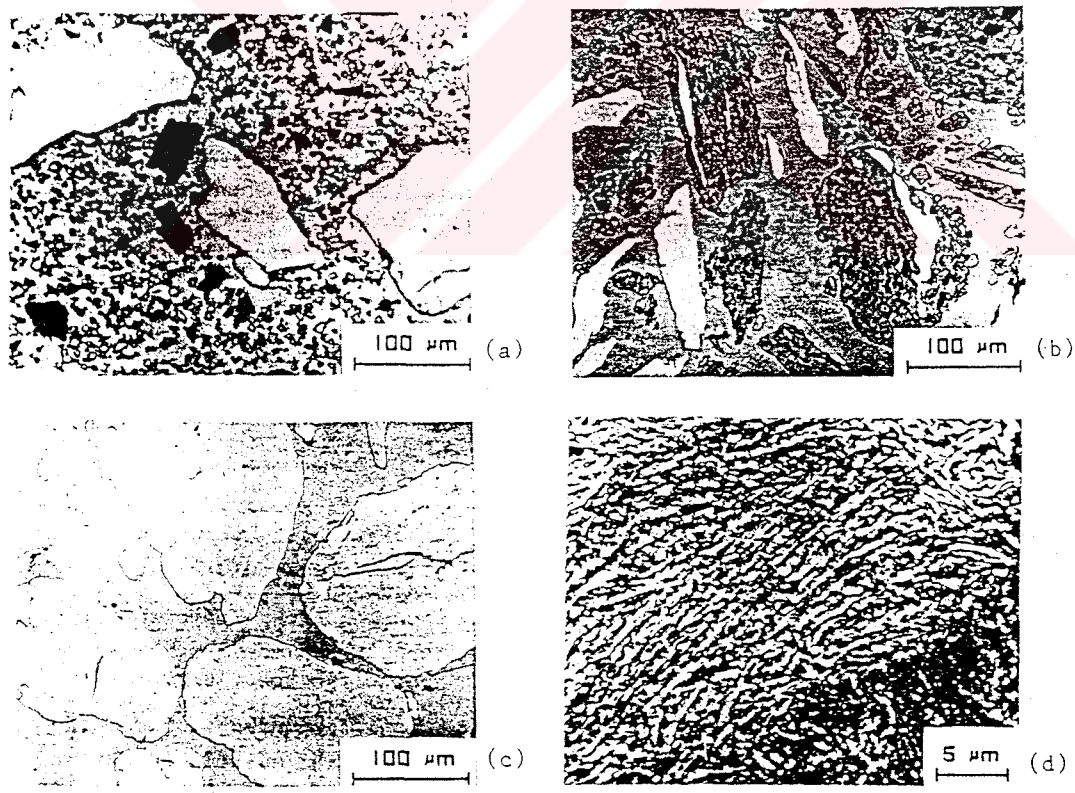
Bununla birlikte tank büyüklükleri arttıkça ısı transferi problemi artar ve pratik limit 40 kg civarındadır. Ticari büyüklükteki bir MA'da yatay pozisyonda dönen ve iyi seçilmiş değirmen çapı yardımıyla bilyelere yüksek enerji veren 1250 kg kapasiteye kadar değirmenler kullanılmaktadır. (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Bir fabrikanın bilyeli değirmen bölümünün görünümü.

İki veya daha fazla sayıda farklı özelliklerdeki toz malzemelerin belirli oranlarda karıştırılarak bilyeli değirmenlerde birlikte öğütülmeleri esasına dayanmaktadır. Bu işlem ya normal döner değirmenlerde veya yüksek enerjili titreşimli değirmenlerde yapılabilmektedir. Normal döner değirmenlerde fazla miktarda tozlar öğütülebilirken titreşimli değirmenlerde büyük miktarlardaki tozları öğütmek mümkün değildir. Ancak dönen değirmenlerle mekanik alaşımlama çok uzun zaman gerektirmektedir. Öğütme işlemleri genellikle günlerce sürmektedir. Buna mukabil, döner değirmenlerde günlerce süren işlemleri titreşimli değirmenlerde saatler veya dakikalar süresinde yapmak mümkündür. Ancak titreşimli değirmenleri laboratuar miktarlarındaki tozlarda kullanmak mümkündür.

Mekanik alaşımlama için ham malzemeler, MA'lanmış alaşıma pek çok özellikleri kazandıran oksitlerin ince bir dağılımını elde etmek için oksit tozları (çoğunlukla yitria) kadar elementel tozlar, kırılmış alaşımlar ve ön alaşımlanmış tozlari içermektedir. Ham malzemeler özel bir kompozisyona göre ayarlanmış bilyeli değirmenlerde ön karıştırılır ve işlenir. Tekrarlanan kaynaklaşma ve kırılma, değirmen hızına ve buna bağlı olarak bilye çarpışmalarının kinetik enerjisine, sıcaklığa ve atmosfere bağlı bir hızda meydana gelir. Orijinal bileşenler belirgin olmasına rağmen, kısa bir süre sonra, ham malzeme (Şekil 3.4a) kaynama ve kırılma belirtileri gösterir (Şekil 3.4b). Tam alaşımlama, lamelli bir yapı elektron mikroskoplarıyla görülebilir olmasına rağmen (Şekil 3.4d), katmanlı yapı optik olarak görünmediği zaman (Şekil 3.4c) gerçekleşir. Bu durumda yapıda herhangi bir kimyasal homejensizlik yoktur.



Şekil 3.4. Mekanik alaşımlama işleminde ham malzemeden son basamağa kadar işlenen malzemenin SEM görüntüleri.

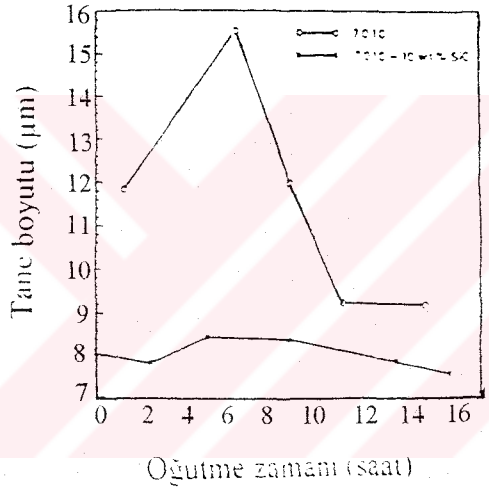
Bu katı alaşımlama tekniğini iyi olarak kullanmak için pek çok işlem faktörü dikkatli bir çalışma ve optimizasyon gerektirir. Ham malzemenin özellikleri MA işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu malzemeler çok sert veya çok yumuşak olmamalı her iki özelliğin dengeli bir karışımında olmalıdır. Bilyeler öyle bir şekilde ayarlanmalıdır ki değirmenin iç yüzü ve bilyeler işlenecek alaşım maddesiyle kaplanmalıdır. MA alaşımlama bu katlar üzerinde oluşurken tozlara herhangi bir gayrisafiyetin karışmasının önlenmesi kadar MA'nın yapısı kaynaklaşma ve kırılmanın durumuna bağlıdır. Değirmen atmosferi ve sıcaklığı belirli aralıklarla kontrol edilmelidir. Kontrol etme aralıkları yapılacak alaşıma bağlı olarak değişir. Optimum öğütme zamanı belirlenerek bu zaman süresince öğütme yapılmalıdır. Kısa süreli öğütmelerde yetersiz alaşımlama sonucunda istenen özellikleri geliştirmek mümkün olmazken uzun süreli öğütmelerde aşırı sertleşmelere ve dolayısıyla tozların çok ince parçalara ayrılmasına yol açabilir. Bu durum daha sonraki termomekanik işlemlerde istenmeyen sonuçlara yol açabilir. İşlenmiş veya ham madde tozları dikkatli olarak çok iyi korunan kaplarda muhafaza edilmelidir. Böylece toza gayrisafiyetlerin karışması önlenmiş olacaktır.

Mekanik alaşımlama işleminde en iyi sonuç farklı sertlikteki tozların öğütülmesinde alınır. Bunun nedeni yumuşak olan toz önce sert olan toza yapışarak daha sonra birlikte kırılmalarıyla alaşımlama işleminin yapılmasıdır. Değirmenler çelik ve benzeri metallerle yapılabildiği gibi iç kısımları çeşitli malzemelerle kaplanarak (seramik, sert krom gibi) kullanılabilirler. Bilye olarak çelik veya seramik (zirkonya, mağnezya gibi) malzemelerden yapılmış değişik şekil ve ölçülerdeki bilyeler kullanılır. Değirmen ve bilye malzemesi seçilirken öğütülecek malzemelerin cinsi göz önünde bulundurulmalıdır. Bunun nedeni öğütme sırasında tozlara karışabilecek gayrisafiyetlerdir.

Değirmene toz ve bilyeler belirli oranlarda doldurulmalıdır. Bu oran, bilyelerin en iyi hareket edebilecekleri şekilde seçilmelidir. Değirmene ayrıca

stearik asit gibi bağlayıcılar ilave edilebileceği gibi oksitlenmeyi önlemek maksadıyla koruyucu bir gaz (Ar, He, H veya N gibi) veya sıvı (hekzan gibi) atmosferide sağlanır. MA işlemi sırasında tozlar mekanik özelliklerine göre süreleri değişen belirli basamaklardan geçerler. Bunlar:

Toplanma veya soğuk kaynaklanma olarak adlandırılan ilk basamak; tozlar bilyelerin arasında kalarak birbirlerine soğuk olarak kaynaklanırlar ve bir miktar tane büyümesi oluşur. Şekil 3.5'de öğütme zamanına bağlı olarak tane boyutundaki değişme verilmiştir.



Şekil 3.5. Öğütme zamanına göre tane boyutundaki değişme [70].

İkinci basamak; soğuk deformasyondan dolayı meydana gelen pekleşme ve buna bağlı olarak sertliğin artmasıdır. Son basamak ise, sertleşme ve öğütmenin etkisiyle kaynaklanıp sertleşen tozların kırılması safhasıdır. Bu safhada tane boyutlarında küçülme olmaktadır. Bu basamaklar öğütme işlemi boyunca tekrarlanmaktadır.

Laboratuar şartlarında çok az miktarda toz üretmek nispeten daha basittir. Bununla birlikte, 1 tonun üzerinde tozların işlendiği ticari ölçeklerdeki değirmenlerde, çalışma sırasında herhangi bir gayrisafiyet karışmadan öğütme veya zamanı tam ayarlama o kadar kolay değildir. Değirmen ürününün

başarılı olarak dönüşümü için gerekli olan yüksek kalitedeki toz üretmek için karmaşık üretim kaliteli işlem teknikleri kullanmak gereklidir.

3.3. MA Tekniğinin Sağladığı Avantajlar

- Çok ince dağılımlı bir homojenlik elde edilebilir.

-Diğer metotların aksine, termodinamik olarak alaşımlamada kompozisyon sınırlaması yoktur. Böylece çok geniş ve alışılmış kombinizasyonların dışında malzemeler elde etmek mümkündür.

-Malzemenin yüksek sıcaklıkta dayanımını artırmak için gerekli olan iri ve çok yönlü yapı ikinci yeniden kristalleşme ile sağlanabilir.

-İstenen reaksiyonları oluşturmak veya hızlandırmak mümkündür [70,71].

-Termodinamik işlem sırasında mikroyapının kontrol edilmesinden dolayı değişik özellikler ortaya çıkabilir.

-Mükemmel bir homojen dağılım elde etmek mümkündür.

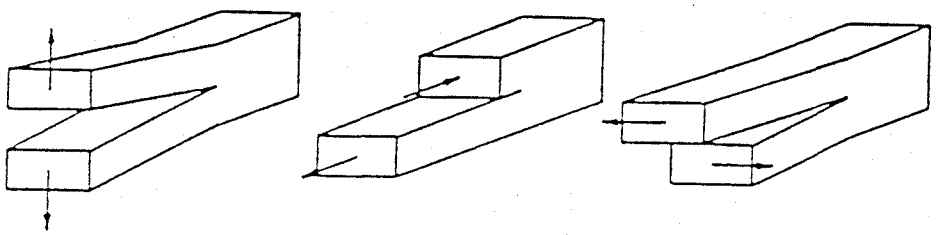
-Fabrikasyonu kolaydır ve bir seferde çok miktarda mekanik alaşımlanmış toz üretmek mümkündür [72].

4. KIRILMA MEKANİĞİ

4. 1. Kompozitlerde Kırılma Mekaniği

Malzemelerin yapılarında boşluklar ve çatlaklar olduğunda, çekme mukavemeti, akma mukavemeti ve eğilme mukavemeti gibi klasik dizayn kriterleri gerçek değerlerinde değildirler. Bir başka deyişle malzemelerin mukavemetlerini ölçmede uygun değildirler. Bu durum son yıllarda farklı bir kırılma mekaniği geliştirilmesine yol açmıştır. Bu yaklaşım, malzeme yapılarında fiziksel hataların olması durumunda klasik yöntemlerin yerini almıştır. Kırılma mekaniğinin ana konularından birisi çatlak başlamasına bağlı olan iyi tanımlanmış parametreler sağlamaktır. Gerinim enerjisi salınım oranı, G, gerilim yoğunlaşma faktörü, K, çatlak dibi ilerlemesi, D ve J integrali gibi parametreler özel durumlarda çatlak dibi şartlarının karekterizasyonunda kullanılmaktadır. Bu parametrelerin kritik değerlerinin elde edilmesi çatlak başlangıcı için uygun şartların belirlenmesini sağlar.

Katı bir gövde içerisindeki bir çatlak üç farklı şekilde bulunabilir (Şekil 4.1). Normal gerilimler 1. türe (açılma türü), düzlem kayması II. türe (kayma türü) neden olurken düzlem kayması dışındakiler III. türe (yırtılma türü) yol açarlar. Pek çok pratik uygulamada bir çatlak herhangi ikisinin veya üçünün bileşimi şeklinde olabilir.



I. tip II. Tip III. tip

Şekil 4.1 Kırılma tipleri

4.1. 1. Gerinim enerjisi salınım oranı

Bir çatlağın ilerlemesi için en önemli temel gereksinim çatlak dibindeki gerilimin malzemenin teorik bağlanma mukavemetinin üzerine çıkmasıdır. Çatlakların stres yoğunlaştırıcı olarak davrandıkları yaygın bir bilgidir. Bu çatlaklar akma mukavemetinin oldukça altında uygun bir stres seviyesinde çatlak dibinde malzemenin ayrılması için yeterli bölgesel stresler üretebilirler. Bununla birlikte çatlak dibindeki bölgesel stres yoğunlaşmasının tek başına kırılmayı izah etmesinin uygun olmadığı gözlemlenmiştir. Bu problemle ilgili ilk bilgiler camların gevrek kırılması ile ilgili çalışmada Griffith tarafından[73] sağlanmıştır. Griffith sabit bir durumda yüklenmiş lineer elastik bir gövdede çatlak başlangıcı için gerekli şartın

$$-\frac{\delta u}{\delta a} \geq \frac{\delta w}{\delta a} \qquad (4.1)$$

olduğunu ileri sürdü. Burada u, sistemin elastik gerinim enerjisi, w, çatlak oluşmasındaki yapılan işi vermektedir. Bu şart, çatlak ilerlemesi için salınan

elastik gerinim enerjisinin en azından atomik bağları kıracak ve yeni serbest yüzeyler oluşturacak oranda desteklemek için yeterli olması gerektiğini gösterir . Irwin[74] tarafından önerildiği gibi -δu/δa değeri "elastik enerji salınımı değeri" veya birim çatlama ilerlemesi için "çatlak itici gücü" olarak adlandırılır. δw/δa değeri R olarak gösterilir ve "çatlak direnci" olarak adlandırılır. Böylece Griffith' in kırılma için orijinal şartı şu şekilde yeniden yazılabilir. Kırılma ancak

$$G \geq R \tag{4.2}$$

olduğu zaman mümkündür. Cam gibi mükemmel bir gevrek malzeme için, R yaklaşık olarak yeni oluşan bir çatlağın yüzey enerjisine eşit olmalıdır. Bununla birlikte pek çok malzeme için çatlak dibindeki büyük gerilimler bir çatlak dibi plastik bölgesi oluşturacak şekilde çatlak dibinde bölgesel akmalar üretirler. Böyle bir durumda belirli iki yeni yüzey oluşturmak için yapılan elastik işe ilaveten bir miktar plastik iş de çatlak ilerlemesi için yapılır. Şimdi R bir malzeme sabiti olarak farz edilir ve bu nedenle düzlem geriliminde G_c ve düzlem geriniminde G_{ic} olarak anılan G'nin kritik değeri, malzeme direncini karekterize etmede kullanılır.

4.1.2. Gerilim yoğunlaşma faktörü

Kırılma mekaniğinin geliştirilmesinden sonraki adım lineer elastik kırılma mekaniğinin tanıtılmasıdır. Lineer elastik kırılma mekaniği (LEKM) Irwin[75] tarafından ileri sürülen elastik enerji salınımı oranının, G, direk olarak bir lineer elastik gövdedeki çatlak dibi şartlarına bağlanabilirliği temeline dayanmaktadır. Özellikle I. tür çatlak için çatlak dibine yakın stres alanı aşağıdaki şekilde formülle verilir.

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\vartheta) \tag{4.3}$$

Burada K_i, birinci türde stres yoğunlaşma faktörü, r, çatlak dibinden mesafedir. II. ve III. tür yükleme şartları için benzer ifadeler mevcuttur[76].

Stres yoğunlaşma faktörü aşağıdaki şartlara bağlıdır.

1. Uygulanan yükler veya gerilimler.

2. Çatlak boyu.

3. Maddenin geometrisi.

Pek çok çatlak geometrisi ve pek çok yükleme tipi için stres yoğunlaşma faktörü değerleri referanslarda[77] verilmiştir. Çatlamaya maruz kalan lineer elastik bir gövde için stres yoğunlaşma faktörü, K, aşağıda verilen eşitlikler yoluyla G ile ilişkilendirilmiştir.

$$G_{ic} = \frac{K_{ic}^{\ 2}(1-\nu^2)}{E} \qquad (4.4)$$

$$G_{ic} = \frac{K_{ic}}{E} \qquad (4.5)$$

Burada E elastik modülüdür. Bu nedenle çatlak ilerlemesi, K(malzeme parametreleri olan düzlem gerinimindeki K_{ic} ve düzlem gerilimindeki K_{ic}) kritik bir değere vardığı zaman oluşur. Eşitlik (4.3)'de görüldüğü gibi r 0'a giderken stres sonsuzluğa gitmektedir. Bununla birlikte gerçek malzemeler sonsuz stresleri taşımaya muktedir değildirler ve malzemelerin plastik olarak deforme olduğu, çatlak dibi etrafında bir bölge vardır. Önceden belirtildiği gibi çatlak dibi plastik bölgesi olarak bilinen bu bölgede lineer elastik çözümleri uygulanamaz. Fakat K, aşağıdaki kıyaslama tartışmaları temelinde gerçek malzemelerin kırılma davranışlarını karekterize etmede kullanılabilir. Eğer plastik bölge küçük ve stres alanının K ile yönlendirildiği bölgeye iyi gömülmüşse, o zaman plastik bölgenin büyüklüğü K ile belirlenir. Bu nedenle plastik bölge içerisindeki çatlama

başlangıcı da dahil herhangi bir oluşum K ile belirlenmelidir. "K" yönlendirici bir alan içerisine gömülmüş plastik bölge için uygun şart şudur. En küçük düzlemsel boyut plastik bölgenin yarı çapının yaklaşık olarak 50 katı olmalıdır. Şöyle ifade edilirse:

$$W - a \geq 50 r_y \tag{4.6}$$

Çatlak dibi gerilim alanı büyük oranda numunenin kalınlığına bağımlıdır. İnce bir numune için düzlem stres şartı ($\sigma_3 = 0$)'dır ve nispeten geniş plastik bölge büyüklüğüdür[76].

$$r_y = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{K}{\sigma_y}\right)^2 \tag{4.7}$$

Kalın bir numune için düzlem gerinim şartı geçerlidir ve küçük plastik bölge büyüklüğüdür.

$$r_y = \frac{1}{6\pi}\left(\frac{K}{\sigma_y}\right)^2 \tag{4.8}$$

Bu daha düşük bir değere, K_{ic}, ulaşır ki bu kalınlığa bağımlı değildir. K_{ic} düzlem gerinimi kırılması olarak bilinir ve bir malzeme özelliği olarak kullanılabilir. Metallerde K_{ic} belirlenmesi için standart bir işlem ASTM E-399 [78]da mevcuttur. Srawley[79] bu standardın bazı durumlarda uygun olmadığını iddia ederek üzerinde birtakım çalışmalar yapmıştır. Ayrıca son zamanlarda ASTM gevrek malzemeler için kullanılması düşüncesi ile bir standart teklifi hazırlamıştır[80] ve üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu standartda ön çatlaklı, çentikli ve çavuş rütbesi yarıklı numuneler için hazırlama ve kırılma tokluğu hesaplama yöntemleri verilmiştir.

Ayrıca Srinivasan ve Seshadri[81] ön çatlak yerine düzgün kesme ile açılan çentik kullanarak ve Vickers çentiği açarak kırılma tokluğu hesaplamışlar ve

yakın sonuçlar elde etmişlerdir. Bu araştırmacıların kesilerek açılan çentik ve 4 nokta eğme testleri için kullandıkları eşitlik:

$$K_{ic} = \frac{3P(L-l)}{2BW^2}\alpha^{\frac{1}{2}}\ Y_o \qquad (4.9)$$

Araştırmacılar[82-87] ön çatlak açarak veya farklı çentikler açmak suretiyle eğme testleri uygulayarak kırılma tokluğu hesaplamışlardır. Quin kırılma yüzeyi analizi ile ilgili geniş bir çalışma yapmıştır[88].

4.1.3. Çatlak dibi ilerlemesi

Düşük mukavemet, yüksek tokluklu malzemelerde çatlak dibi plastik bölgesi geniştir ve LEKM bu malzemeler için uygulanabilir. Wells [89-90] malzemeler için çatlak dibi açılma yer değiştirmesi kavramını geliştirdi. Çatlak dibindeki malzeme izin verilebilir maksimum gerinime ulaştığında çatlak ilerlemesi oluşur. Çatlak dibi gerinimi, ölçülebilir bir değer olan çatlak dibi ilerlemesi değiştirmesine bağlanabilir. Kırılma, ÇDİ kritik bir değere ulaştığında meydana gelir ve ÇDİ bir malzeme sabitidir. Bu kriter LEKM'nin uygulanabildiği durumlarda G_{ic} ve K_{ic} ye eşdeğerdedir. Böyle durumlarda ÇDİ aşağıdaki eşitlikle K_{ic} ile ilişkilidir.

$$ÇDİ = \frac{4K_{ic}^2}{E\sigma_{ys}}(1-\nu^2) \qquad (4.10)$$

ÇDİ testi ile ilgili geniş bir detay referans [89-90] de bulunabilir. Bu metodun limitlerinden birisi kırılma geriliminin kritik boşluk büyüklüğünün hesaplanmasının mümkün olmamasıdır. Bu nedenle bu metot ancak düşük stres, yüksek tokluklu malzemeler için karşılaştırma tokluk parametresi olarak kullanabilir. Yüksek ÇDİ durumunda, malzeme daha yüksek kırılma direncine sahip demektir.

4.1.4. J- İntegrali

Düşük mukavemet, yüksek tokluklu malzemeler için LEKM nin uygulanamadığı durumlarda sıkça kullanılan diğer bir parametre J integralidir. Kırılma mekaniği araştırmacıları tarafından yaygın olarak kabul gören bu teknik Eshellby [91] tarafından benzer gelişmeler önceden yapılmasına rağmen, Rice [92] tarafından geliştirilmiş ve tanıtılmıştır. Rice iki boyutlu defermasyon alanına maruz kalan homojen, lineer veya lineer olmayan elastik bir gövdede plastik defermasyonun mevcudiyetinde iki boyutlu çatlak problemlerinin çözümü için kullanılan, çatlak etrafındaki enerjiye bağlı çizgi integralini, J, şöyle tanımlanır.

$$J = \int_{\Gamma} W dy - \bar{T}\frac{\delta \bar{u}}{\delta x} ds \qquad (4.11)$$

Burada, $W = \int \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}$, yüklemenin neden olduğu gerinim enerji yoğunluğu, Γ, çatlağı çevreleyen integrasyon yolu, T çatlak etrafındaki çevreye etki eden dışarı çekme faktörü, u yer değiştirme vektörü, ds çevre yolundaki artış, x ve y kartezyan koordinatları.

J integrali aslında elastik bölgelerdeki dislokasyon ve nokta hataları üzerindeki yükleri karekterize etmekte kullanılan Eshellby enerji momenti tensörünün özel bir formudur. Rice ayrıca T yol içerisinde diğer bir hata olmadığı sürece J integrali yolu bağımsızdır ve en güvenilir yol integrasyon için seçilebilir. Bu nedenle düzgün sonlu bir yarık için integrasyon yolunun dibe çekilmesiyle, J integrali:

$$J = \int_{\Gamma_t} W dy \qquad (4.12)$$

şekline indirgenir. Bu göstermektedir ki en güvenilir integrasyon yolunun seçilmesi ile değerlendirilmesine rağmen J aslında yarık dibindeki gerinimin ortalama ölçümüdür. J integrali ayrıca aynı oranda yüklenmiş, ihmal edilebilir

oranda farklı çatlak boylarına sahip, lineer olmayan elastik iki numune arasındaki potansiyel enerji farkı olarak da hesaplanabilir[93]. Diğer bir deyimle J, çatlak yayılması tarafından neden olunan enerji salınımı oranı olarak ta tanımlanabilir. Yani:

$$J = -\frac{\delta U}{\delta a} \qquad (4.13)$$

Yukarıdaki tanımdan yola çıkarak J'nin lineer elastik bir durum için G'ye benzer olduğu görülebilir. Bununla birlikte J ayrıca, ölçülebilir çatlak dibi plastisetisi olması durumunda da geçerli olabilir. Lineer elastik bir durum için J aşağıdaki eşitlikle G ve K ile ilişkilidir.

$$J = G = \frac{K^2}{E'} \qquad (4.14)$$

Burada düzlem stres şartı için $E' = E$ ve düzlem gerinim şartı için $E' = \frac{E}{(1-\nu^2)}$.

Bu eşitlik Landes ve Bengley[94,95] ve Kobayashi[96] tarafından küçük elastik numunelerden J_{ic} ve büyük elastik numunelerden ki bunlar LEKM ye uygundur, G_{ic} veya K_{ic} ölçümleriyle gösterilmiştir. Bu nedenle J'nin kullanılabilirliliği, numune büyüklüğü ve kalınlığına G_{ic} ve K_{ic} testlerindeki gibi sıkıca bağımlı olmaması gerçeğinde yatar. Küçük numuneler için J_{ic} ölçülebilir ve buna bağlı olarak ta eşitlik (4.14) kullanılarak K_{ic} ve G_{ic} hesaplanabilir.

4.2. Parçacık Takviyeli MMK'lerin Kırılma Mukavemetleri Üzerinde Yapılan Deneysel Çalışmalar

MMK'lerin kırılma tokluklarının belirlenmesinde ve ölçülmelerinde herhangi bir standart çalışması yapılmamıştır. MMK'lerin kırılma tokluk incelemeleri çoğunlukla fiber takviyeli kompozitlerin stres yoğunlaşma faktörlerinin belirlenmesi ile sınırlıdır. Parçacık takviyeli MMK'ler için kırılma tokluğu

değerleri hakkında çok az deneysel bilgi vardır. Bunlarda genellikle I. tür yükleme ile ilgilidir. Divecha ve diğerleri[55] % 15 hacimli 2024, 2061 ve 5456 gibi farklı alüminyum alaşımları için K_{ic} belirlemişlerdir. Kırılma tokluğu belirlenmesi Terra Tek Fractometer II System yoluyla yapılmıştır. Yazarın ASTM 399 test standardı ile iyi uyum sağladığını belirtmesine rağmen bu metot standart olmama gibi bir dezavantaja sahiptir. Tsangrakis ve diğerleri[97], yanal oyuklu çarpma gerilme numuneleri kullanarak % 30 SiC'lü 6061 ve 7075 alüminyum alaşım matrisleri için şarta bağımlı kırılma toklukları (K_{iq}) belirlemişlerdir. Bunlar ayrıca K_{iq} nin aşağı yukarı yöne bağımlı olmadığını buldular.

Stephens ve diğerleri[98] son zamanlarda Al-Si kompozitlerin kırılma toklukları üzerinde parçacık tipinin ve büyüklüğünün etkisini belirlediler. Bunlar ayrıca kırılma tokluğu belirlemesinde "fractometer II system" ide kullandılar. Bu araştırmacılar dökülmüş ve ısıl işlem görmüş Al alaşım matris ile yüksek silisyum bileşimli matrisler için SiC'ün BC'e nazaran daha iyi kırılma mukavemeti ve çekme özellikleri sağladığı sonucuna vardılar. Bu araştırmacılar yine her iki tip takviye elemanı içinde, belirli bir hacim oranında, en büyük parçacıklı kompozitlerin en yüksek kırılma tokluğu göstermeye meyilli olduğunu ve parçacıklar arası mesafenin artmasıyla kırılma tokluğunun arttığını belirlediler.

Daimaru ve diğerleri[99] parçacık takviyeli alüminyum matrisli kompozitler için makroskobik kırılma yüzey enerjisini (Y_f) deneysel olarak değerlendirmişlerdir. Y_f tüm kırlıma işlemi sırasında absorbe edilen enerji olarak tanımlanır. Bu çalışmada kompozitlerdeki gibi, bir durma ve kırılmaya gitme için Y_f'nin çatlak başlangıcı parametresinden daha önemli olduğu ileri sürülmüştür. Ayrıca parçacık takviyeli kompozitlerde Y_f'nin belirlenmesi için bir teorik model de sunmuşlardır ve teorik model ile deneysel değerler arasında oldukça uyumluluklar bulmuşlardır.

4.3. Parçacık Takviyeli MMK'lerde Kırılma Mekanizmaları

Parçacık takviyeli MMK'lerde kırılma mekanizmalarının tanımlanması malzemeler için fabrikasyon, mikroyapı ve özelliklerin ilişkileri bakımından önemlidir. Bununla birlikte bu malzemelerin karmaşıklığı, oldukça zor olan böyle malzemeler için tek bir kırılma mekanizması tanımlanmasına yol açmıştır.

Bazı araştırmacılar[100,101] son yıllarda MMK'lerde oluşan detaylı kırılma mekanizmaları üzerine bir ışık tutmak için çabada bulunmuşlardır. Genel kanaat kompozitlerdeki kırılmanın, çatlak dibinde yoğunlaşan boşlukların sünek defermasyon mekanizması ile oluşur. Düzensiz olarak şekillenmiş parçacıklar MMK içerisinde yüksek stres konsantrasyonlarına ve bu nedenle plastik akmalara neden olurlar. Bunun sonucunda ara yüzey bağ kuvvetlerine bağlı olarak parçacıkların çatlamasına veya ayrılmalarına, dolayısıyla boşluk oluşmasına ve bunların birleşerek kırılmaya yol açacak şekilde çatlak dibine akmalarına neden olurlar.

4.4. Parçacık Takviyeli Alüminyum Matris Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Bir kaç araştırmacı, takviyelenmemiş matris malzemeleriyle kıyaslanınca, parçacık takviyeli Al alaşım matris kompozitlerin mekanik özelliklerinde önemli gelişmeler olduğunu tespit etmişlerdir. Hasking ve diğerleri[102] T-4 ısıl işlem şartında, düşük hacim oranlı, nispeten homojen dağılmış alümina içeren kompozitlerin matris alaşımlarıyla kıyaslandığında güvenilir çekme özellikleri ve bazı durumlarda yüksek akma mukavemetlerine sahip olduklarını bulmuşlardır. Ayrıca bu araştırmacılar bu tür kompozitlerin aşınma özelliklerinde önemli gelişmeler olduğunu da belirtmişlerdir. Aynı yolla hazırlanmış ve sıcak püskürtülmüş kompozitler için benzer sonuçlar Sato ve diğerleri[103] tarafından tespit edilmiştir. Bu kompozitler matris malzemeleriyle kıyaslandığında daha

düşük uzama ve alan daralması göstermişlerdir. Alan daralması parçacık hacim oranı ile düşmüştür.

Divecha ve diğerleri[55,104] süreksiz SiC vişkerli 2024 Al alaşım matris kompozitlerin az miktarda mukavemet artışı ve elastik modülünde ise takviyelenmemiş malzemeye göre iki kat artış olduğunu belirtmişlerdir. Maclean ve Misra[105] 2024 Al matris ve % 25 SiC parçacıklı kompozitlerde benzer sonuçlar bulmuşlardır. Harrigan ve diğerleri[106] üretildiği gibi ve T-6 ısıl işlem şartında 6061 Al alaşım ve SiC parçacık kompozitlerde takviye elemanı artışıyla mukavemetin arttığını göstermişlerdir. Bu araştırmacılar ayrıca sıcak haddelemeden sonra kırılma mukavemeti ve gerinimdeki gelişmenin % 80'lerin üzerinde olduğunu bulmuşlardır.

McDanels[107] süreksiz SiC takviye elemanlarını da içeren Al matrisli kompozitlerin gerilim, gerinim ve süneklilik davranışlarıyla ilgili yoğun bir analiz yayınlamıştır. Bu araştırmacı 6061 Al alaşım matris kompozitlerin takviye elemanı artışıyla elastik modüllerinde gelişme olduğunu bulmuştur. Kompozitlerin modülleri izo-gerilim tip karışım kuralından beklenenden daha düşüktür ve takviye artışıyla izo-gerilim tip hiperbolik bir fonksiyona yaklaşmaya meyillidir. Takviye elemanın oranı elastik modülünün gelişiminde yönlendiricidir ve bu durum takviye elemanının tipinden bağımsızdır. SiC-Al kompozitler Ti ve Al yapı elemanlarının hemen hemen iki katı kadar modül/yoğunluk oranına sahiptirler ve izotropik olma meylindedirler. Bu kompozitlerin akma ve çekme mukavemetleri takviyelenmemiş alaşımlar üzerine %60 bir artış göstermiştir ve bu matrisin tip ve özellikleriyle takviye elamanın oranı ile kontrol edilmektedir. McDanels ayrıca genelde yukarda bahsedilen özelliklerin takviye elemanının şekline bağlı olmadığını bulmuştur ki bu SiC parçacıkların SiC vişkerler kadar etkili olduğunu ifade etmektedir.

Bu çalışmada ayrıca, bu kompozitlerin, kırılma gerinimiyle belirlenen, sünekliliklerinin matris alaşımları ve takviye elemanı hacim oranına bağlı olduğunu bulunmuştur. Sünek matrisli ve düşük takviye hacimli kompozitler sünek kayma kırılması gösterirler ve bu takviye elemanı artışıyla gevrek kırılmaya doğru artan oranda değişir.

Parçacık takviyeli kompozitlerin mukavemet artışlarının fiziksel temelleri hala tam olarak anlaşılamamıştır. Klasik kayma gerilmesi teorisi[108] SiC/Al parçacık takviyeli kompozitlerde kayma mukavemetleri değerlerinin deneysel çalışmalara zıt olarak SiC hacim oranından bağımsız olarak matris malzemesine eşit olduğunu ileri sürer. Burada Al içerisindeki SiC ve Al_2O_3 gibi daha sert parçacık takviye elemanlarının mukavemetlendirme etkisinin iki mantıklı yolu vardır[94].

Birincisi dislokasyonlar tarafından parçacıkların atlanması ile oluşan Orowan mukavemetlendirmesidir. Kabul edilebilir bir parçacık oranında atlama gerilmesi, τ için modife edilmiş Orowan ilişkisi şöyle yazılabilir.

$$\tau = \frac{0{,}83\mu b(1+L/\lambda)}{2\mu(1-\nu)^{1/2}\lambda}\ln\frac{t}{r_0} \qquad (4.15)$$

Burada μ matrisin kayma modülü, b burger vektörü, ν poison oranı, L parçacık boyu, t parçacık kalınlığı, r_o dislokasyonun iç kesme yarıçapı ve λ parçacıklar arası mesafedir.

Gözlemlenmiş mukavemetlendirme etkisi için diğer izah, matris ve parçacık arasındaki termal genleşme katsayısı farkı tarafından neden olunan matris içerisindeki dislokasyon yoğunluğundaki artıştır[109]. Matris malzeme içerisinde ulaşılan dislokasyon yoğunluğunun akma mukavemetinin artmasına yol açtığı ileri sürülmektedir. Bununla birlikte bu teori kompozitin orantılı sınırının neden matrisinkine benzer kaldığını izah edemez.

Nardone ve Prewo[108] son zamanlarda, bir kayma gerilemesi teorisi ileri sürmüşlerdir ki matristen parçacıklara yük aktarımını göz önünde bulundurmuşlardır. Bu yazarlar kompozitin akma mukavemetinin şöyle olması gerektiğini ileri sürmüşlerdir.

$$\sigma_{cy} = \sigma_{my}\left[f\left(\frac{s+4}{4}\right)\right] + (1-f) \qquad (4.16)$$

Burada σ_{my} matrisin akma mukavemeti, f takviye elemanı hacimsel oranı ve s ise $2L/t$ ye eşit olan parçacık şekil faktörüdür.

Jones ve diğerleri[110] Nardone ve Prewo'nun sonuçlarını kullanarak parçacık aralığının akma mukavemeti üzerindeki etkisini değerlendirdiler. Bu araştırmacılar parçacık aralığı için Kelly'nin[111] eşitliğini kullandılar.

$$\lambda = \left(\frac{Lt}{f}\right)^{1/2} \qquad (4.17)$$

Burada L ve t parçacık boyu ve kalınlığıdır. Eşitlik L için çözülerek s eşitliğinde yerine konur.

$$s = \frac{2f\lambda^2}{t^2} \qquad (4.18)$$

Şimdi eşitlik (3.16) da sabit f'li bir değişenin λ oranının değişmesi durumunda parça büyüklüğünde de bir değişmenin olması gerektiği görülebilir. Jones ve diğerleri[110] değişiklikleri iki yolda değerlendirmişlerdir.

1. t sabit tutularak L arttırıldı,

2. t ve L arasındaki oran $2L/t$ =3'te sabit tutuldu.

Birinci yaklaşım aşağıdaki akma mukavemeti eşitliğine yol açtı.

$$\sigma_{cy} = \sigma_{my}\left[(f^2\lambda^2/2t^2)+1\right] \tag{4.19}$$

ikinci yaklaşım şu eşitliği verdi.

$$\sigma_{cy} = \sigma_{my}(0{,}75f+1) \tag{4.20}$$

Bu nedenle yazarlar Nardone ve Prowe'nin modife edilmiş kayma gerilmesi teorisinin kompozitin akma mukavemeti için eşitlik (3.19) de bir λ^2 bağımlılığı ve eşitlik (3.20) da λ bağımsızlığı sonucuna vardılar. Jones ve diğerleri ayrıca termal uyumsuzluğun yol açtığı mukavemetlendirme modeli için Arsenault ve Shi'nin[62] modelini de kullandılar ve parçacık aralığına bağlı akma mukavemetini de hesapladılar.

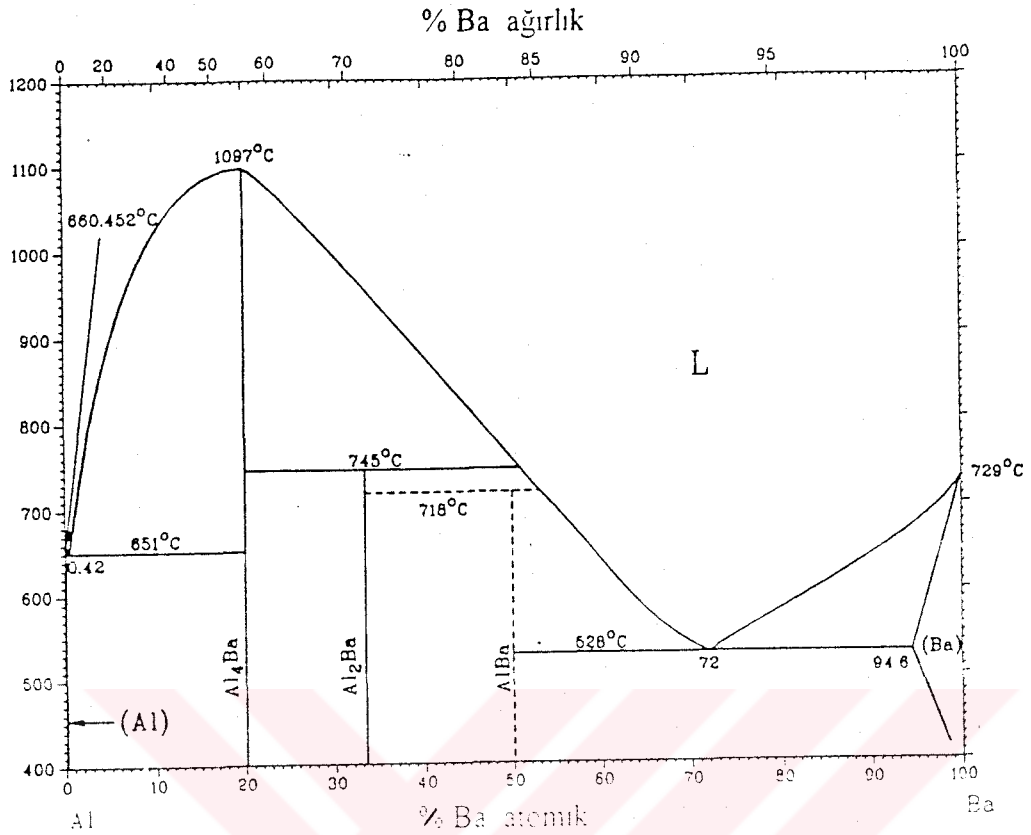
$$\sigma_{cy} = \sigma_{my} + \alpha\mu b\left[\left(\frac{f^{1/2}}{1-f}\right)\left(\frac{2B\varepsilon}{\lambda b}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{4.21}$$

Burada a bir sabit, μ kayma modülü, B 8'e eşit bir sabit, ε parçacık ve matris arasındaki termal uyumsuzluk gerinmesi ve b burger vektörü.

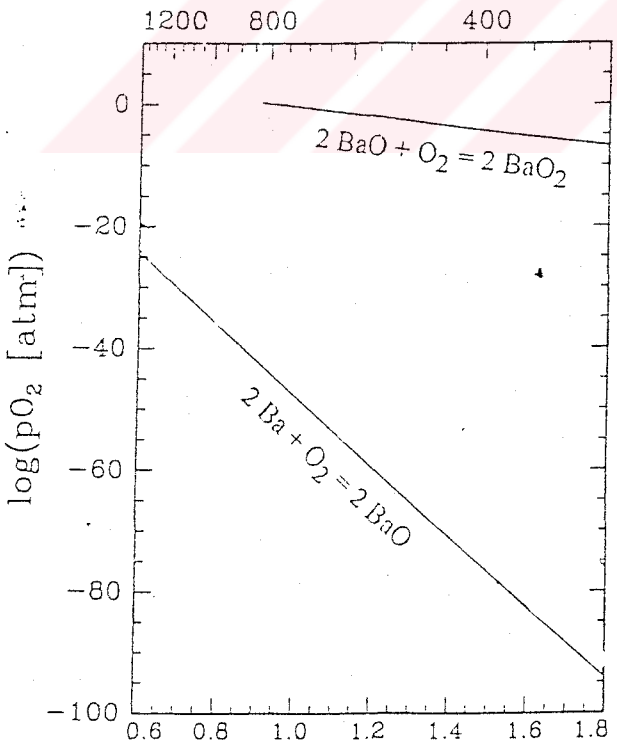
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Baryum-Alüminyum Sistemleri

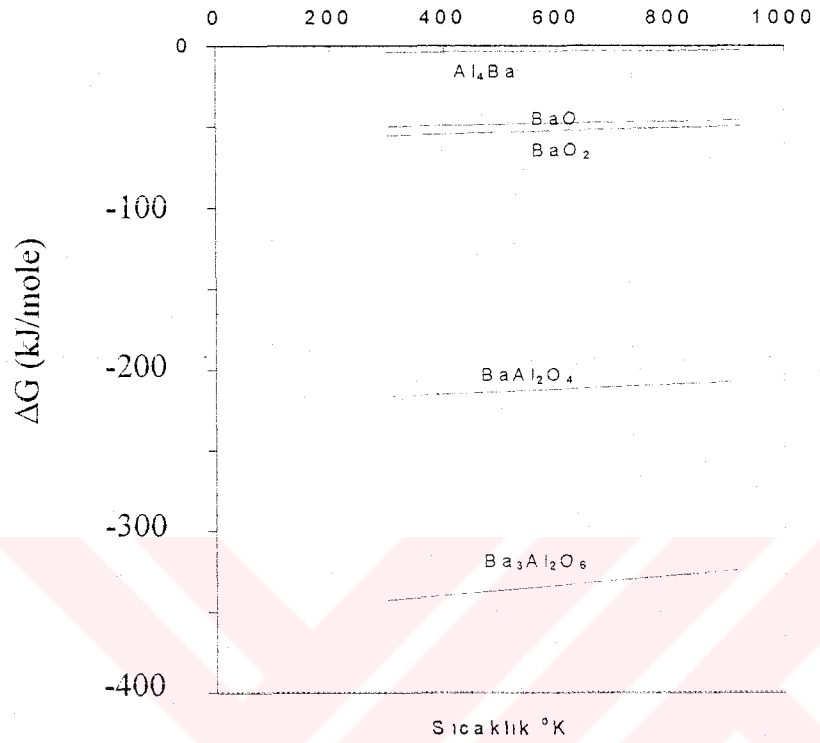
Düşük oksijen stokiometrelerinde Ba-Al sistemleri 4 farklı intermetalik faz gösterirler. Al_4Ba, $Al_{13}Ba_7$, Al_5Ba_3, Al_5Ba_4 ve bunlara ilaveten %71.5 Ba noktasında düşük ergime noktalı (538°C) bir ötektik alaşım yaparlar (İtkin ve Alcock)[112]. Yüksek oksijen bileşimlerinde Al_2O_3 ve BaO_2 kararlıdır. Daha yüksek oksijen bileşimlerinde üç değişik üçlü faz kararlı hale geçmektedir. Bunlar ergime noktası 1620°C olan $Ba_3Al_2O_6$, ergime derecesi 1830°C olan $BaAl_2O_4$ ve 1915°C ergime noktalı $BaAl_6O_9$ dur. Bütün bu fazların stokiometrik olması gereklidir, fakat Nayak ve Kutty[113], bir oksihidroksit yarıkatı kutudan kristarilize edilen Ba_1-XAl_2O_4-$_X$ stokiometri oranını $0<X<0.56$'ya uzatmışlardır. Ba-Al faz diyagramı Şekil 5.1'de verilmiştir. Baryum alüminyuma nazaran çok daha yumuşak, karbon ve oksijene çok aktif bir metaldir. Baryumoksidin kararlılık diyagramı Şekil 5.2'de verilmiştir. Alüminyum, baryum ve oksijenin oluşturduğu bileşiklerin serbest enerji değişimleri Şekil 5.3'de verilmiştir. Enerji değişimi hesaplamaları Knacke ve arkadaşları[114], Chase ve arkadaşları[115], Srikanth ve Jacob[116] ile Barin'in[117] notlarından faydalanarak yapılmıştır. Bu metallerin bazı özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5. 1. Al-Ba faz diyagramı[118].



Şekil 5.2. Baryum-oksit sisteminin termokimyasal kararlılık diyagramı [119].



Şekil 5.3. Bazı baryum-alüminyum-oksijen bileşiklerinin serbest enerji değişim grafiği.

Çizelge 5.1. Alüminyum ve baryum metallerinin bazı özellikleri.

Malzeme	Atom ağırlığı	Yoğunluk, g/cm^3	Ergime Sıc. °C	Elastik Mod. GPa	Poison oranı
Alüminyum	26,981	2,7	660	70	0,33
Baryum	137,327	3,51	729	12,8	0,28

5.1.1. Baryumalüminat oluşumu ile ilgili yapılan çalışmalar

Baryumalüminat üretimi çoğunlukla baryumkarbonatın ve alüminyumoksitin birlikte 900°C civarında yer değiştirme reaksiyonları ile üretilmektedir. Perrier ve Thomas[120] ile Beretka ve Brown[121] baryumkarbonat ve aluminanın stokiometrik karışımlarını kullanarak çeşitli gazların karışımından oluşan atmosferde baryumalüminat üretmişlerdir. Bu baryumaluminatın 850°C civarında oluştuğunu belirlerken 900°C'nin üzerinde $3BaOAl_2O_3$'ün oluştuğunu buldular. Machida ve arkadaşları[122] ayrıca aynı maddeleri kullanarak 1200°C civarında $BaO_6Al_2O_3$ ürettiler. Ayrıca Debsikdar[123] alüminyum diasetoasetik ester ve baryum asetet kullanarak 1200°C'nin altında $3BaOAl_2O_3$ oluşturmayı başardı. Groppi ve arkadaşları[124] katalitik yanma şartları için ürettikleri baryumalüminatın termal özelliklerinin bu şartlarda iyi olduğunu belirtmişlerdir. Ali ve arkadaşları[125] baryumkarbonattan ve alüminyumoksitten baryumalüminat oluşum kinetiğini hesapladılar. Görüldüğü gibi baryumaluminat çoğunlukla karbonla çok aktif olarak reaksiyona giren baryumun karbon bileşiği olan baryumkarbonat'dan üretilmektedir. Metalik baryum ve alüminyum kullanılarak baryumalüminat Antony ve Sandhage[126] tarafından mekanik alaşımlama ve seçimli oksidasyon teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2. Mekanik Alaşımlama

% 99.7 saflıktaki elementel baryum çubuklar (Johnson Matthey, Ward Hill, MA, USA) eğelenerek baryum tozları elde edildi. Bu tozlar % 99.9 saflıktaki alüminyum (Goodfellow, Malvern, Pa, USA) tozlarıyla Çizelge 5.2'de verilen oranlarda karıştırıldı. Karıştırılan tozlar, sabit dönen değirmenler (Labmill-8000, ACR, Tucson, AZ, USA) ve yüksek enerjili titreşim bilyeli değirmenlerde (Model 8000, Mixer/Mill, SPEX industry) öğütülerek mekanik alaşımlanmaları yapıldı.

Çizelge 5.2. Oluşacak takviye elemanı miktarına göre seçilen Ba ve Al oranları.

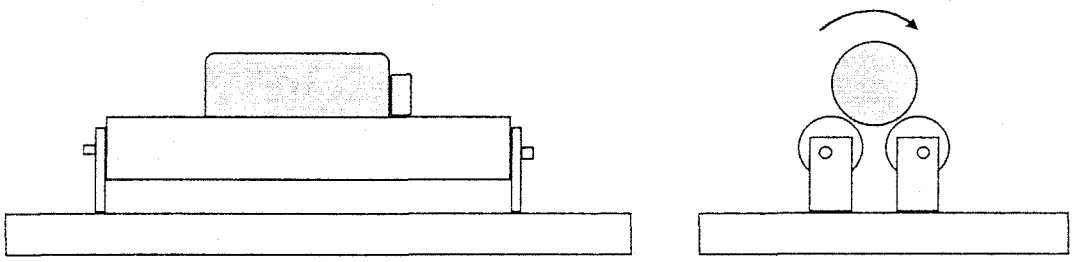
Numune	% 55 $BaAl_2O_4$-Al oluşumu için
Ba Miktarı, % ağırlık	56
Al miktarı, % ağırlık	44
Ortalama yoğunluk, g/cm^3	3,18
BaAl2O4'ün yoğunluğu, g/cm^3	3,49
Oluşacak kompozitin yoğunluğu, g/cm^3	3,13

Döner değirmenlerde taşıyıcı olarak plastik kaplar kullanıldı. Tozlar ve 5 mm çapında zirkonya bilyeler plastik kap içerisine argon atmosferinde konuldu. Herhangi bir reaksiyonu önlemek için ayrıca hekzan ilave edilerek plastik kapların ağızları sıkıca kapatılıp plastik bantlarla izolasyonu sağlandı. Bu şekilde hazırlanan tozlar döner değirmenlerde farklı sürelerde öğütüldü. Şekil 5.4'de döner değirmenin şematik gösterimi verilmiştir. Çizelge 5.3'de öğütme süreleri, toz ve bilye miktarları verilmiştir.

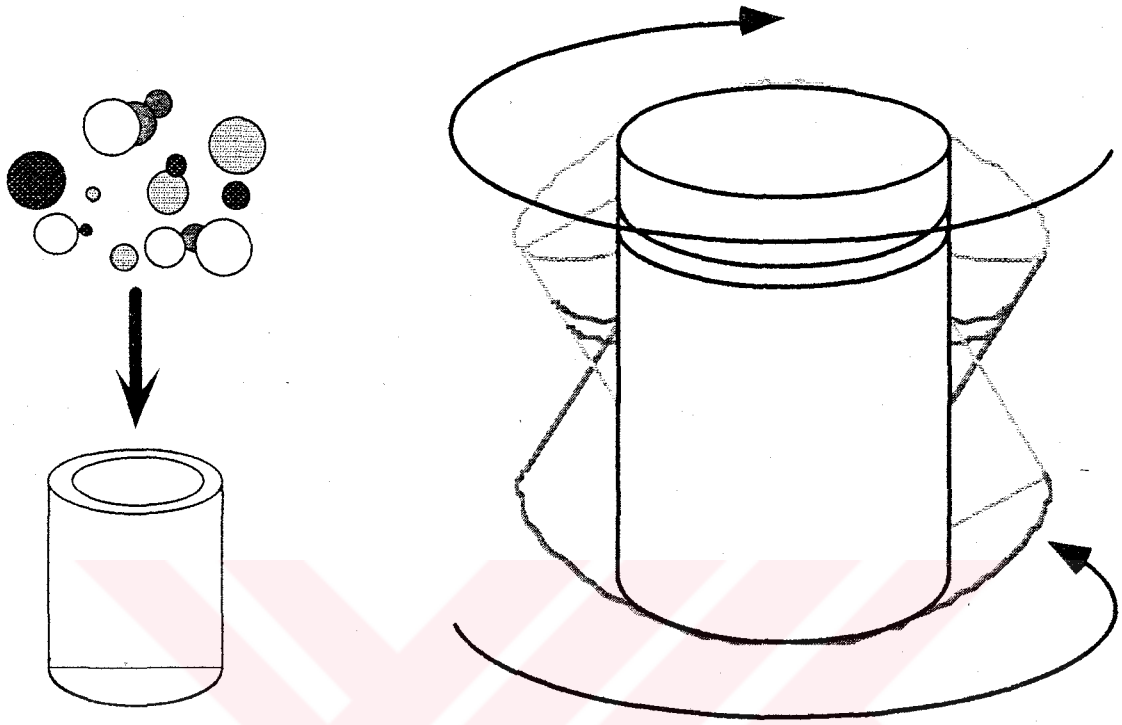
Çizelge 5.3. Öğütme süreleri, toz ve bilye miktarları.

Öğütme işlemi	100 saat	1 saat titreşimli	5 saat titreşimli	10 saat titreşimli	15 saat titreşimli
Konan toz miktarı, g	27.60	8.37	7.86	9.16	8.07
Konan bilye miktarı, g	65.37	1,37	1,34	1,41	1,38
Alınan toz miktarı, g	26.53	8.02	7.41	8.75	7.71

Yüksek enerjili titreşim bilyeli değirmenlerde taşıyıcı olarak zirkonya kaplar kullanıldı. Dört adet 5 mm çapında zirkonya bilye ile birlikte tozlar argon atmosferinde kap içerisine konularak bir miktar hekzan ilave edildi. Zirkonya kapların ağızları sıkıca kapatılarak farklı sürelerde yüksek enerjili titreşim bilyeli değirmenlerde (Şekil 5.5) farklı sürelerde öğütüldü. Çizelge 5.3'de öğütme süreleri ve toz miktarları verilmiştir. Her iki türde öğütme işleminden sonra kaplar argon atmosferinde açılarak kağıt filtreler yardımıyla tozlar hekzandan ayrılarak kurutulup tartıldı.



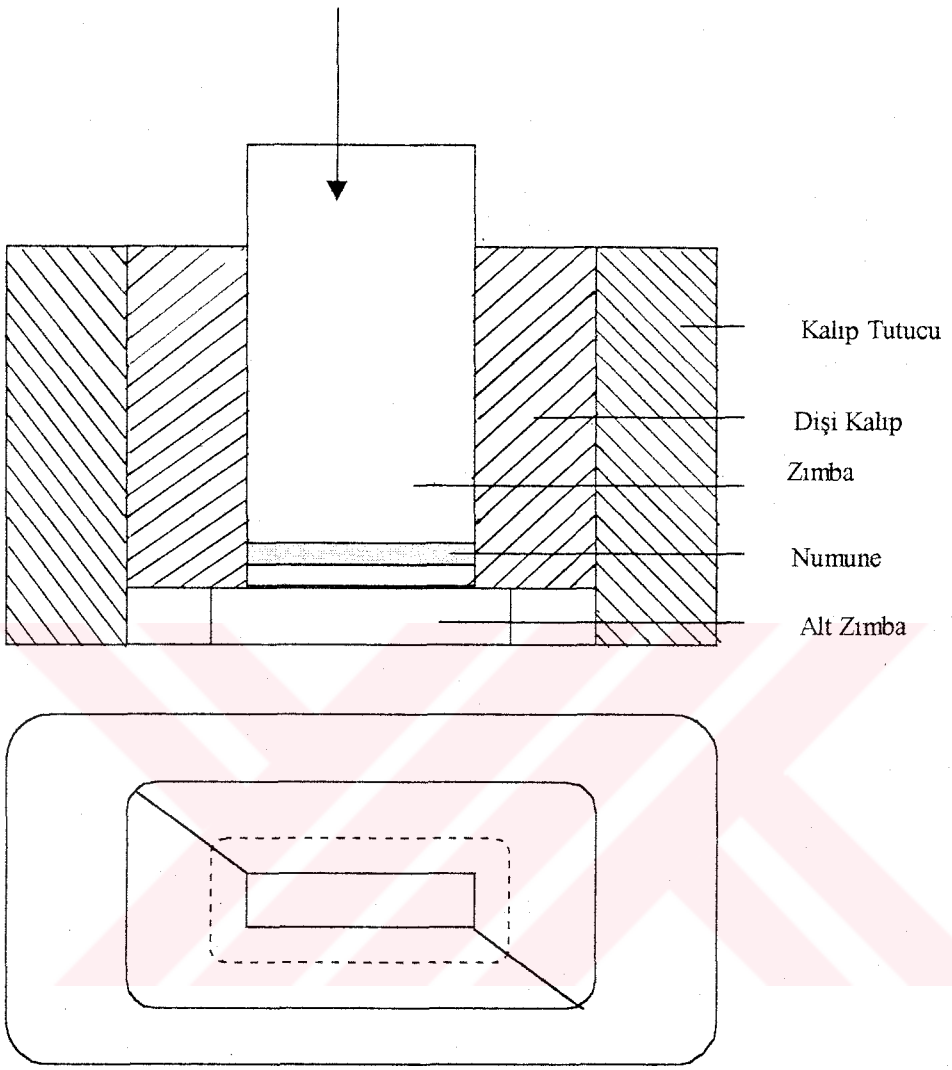
Şekil 5.4. Döner değirmenlerin çalışma şeklinin şematik gösterilişi.



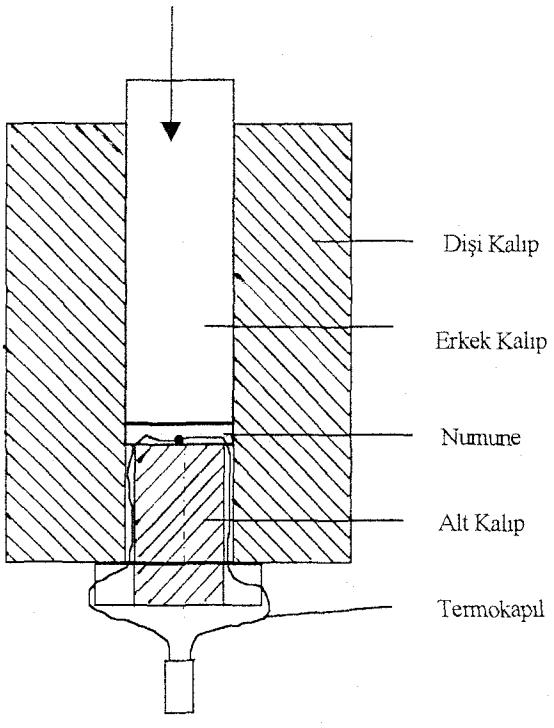
Şekil 5.5. Titreşimli değirmen hareket şeması.

5.2 Presleme

Tozlar, argon atmosferinde 30x7 mm ölçülerinde, farklı yüklerde preslenerek ham yoğunlukları tespit edildi. Şekil 5.6'de numune presleme kalıp şeması verilmiştir. Ayrıca termal analizlerini yapmak için Viers [127] tarafından geliştirilen kalıp dizaynı kullanılarak termokapıl üzerine 12 mm çapında silindirik numuneler yine argon atmosferinde preslendi. Bu kalıp tasarımı Şekil 5.7'de verilmiştir.



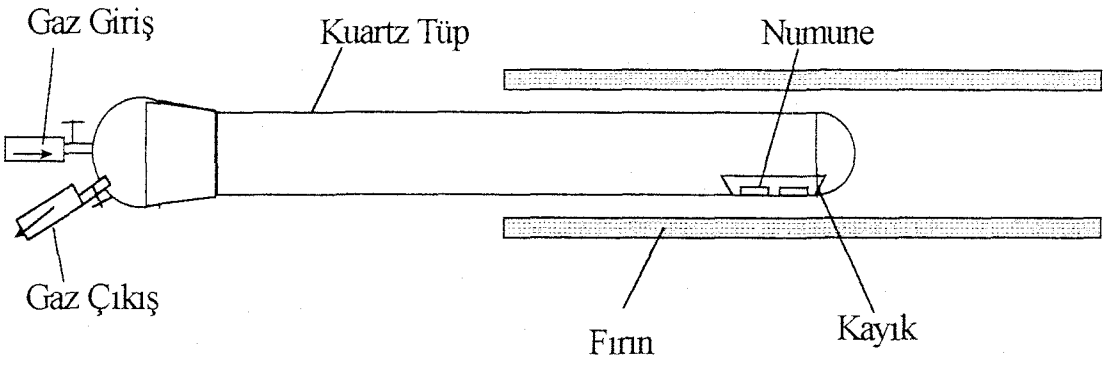
Şekil 5.6. Numune presleme kalıbı



Şekil 5.7. Sıcaklık eğrisi analizleri için numune presleme kalıbı.

5.3. Birinci Basamak Oksidasyon İşlemi

Argon atmosferinde preslenen çubuklar kuartz tüpler içine argon atmosferinde konarak sıkıca kapatıldı. Kapatılan tüpler dışarı çıkarılıp fırınlara yerleştirildi. Şekil 5.8'de çubuk numunelerin ısıl işlem düzenek şemaları verilmiştir. İlk olarak 1°C/d ısıtma hızıyla 300°C ye kadar akan oksijen ortamında ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 12 saat akan oksijen ortamında ısıl işleme tabii tutuldu. İkinci olarak 1°C/d ısıtma hızıyla 200°C ye kadar akan argon atmosferinde ısıtılarak daha sonra akan oksijen atmosferine dönüşüm yapılarak 1°C/d ısıtma hızıyla 300°C'ye kadar çıkılıp bu sıcaklıkta 12 saat ısıl işlem uygulandı. Ayrıca numunelere 1°C/d ısıtma hızıyla 300 °C ye kadar akan % 5 O_2-Ar ortamında 12 saat oksidasyon işlemi yapıldı. Bu işlemlerden sonra kuartz tüpler argon atmosferine alınarak numuneler bu atmosferde dışarı çıkarıldı, kütle ve hacim tespitleri yapıldı ve XRD analizleri için parçalar kesildi.



Şekil 5.8. Fırın içindeki numunelerin şematik gösterimi.

5.4. İkinci Basamak Oksidasyon işlemi

Numuneler kuartz tüplere konarak ağızları kapatıldı ve tüpler fırınlara yerleştirildi. Önce 1°C/d ısıtma hızıyla oluşan fazların durumuna göre 550 ve 640 °C sıcaklıklara kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıklarda 20 saat, akıcı oksijen ortamından ısıl isleme tabii tutuldu. Bu basamaklardan sonra kuartz tüpler argon atmosferinde açılarak numunelerde oluşan kütle ve hacim değişimleri belirlendi.

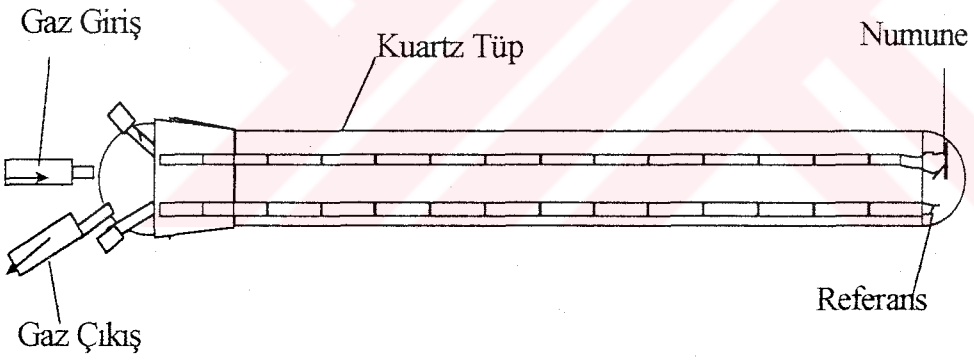
5.5. XRD ve SEM Analizleri

Birinci basamak oksidasyon işleminden sonra XRD analizleri için kesilen parçalar argon atmosferinde alümina dibekler içinde, analiz sırasında olabilecek herhangi bir reaksiyonu önlemek için şeffaf greslerle karıştırılarak, toz haline getirildi. XRD analizleri yapılarak oluşan faz dönüşümleri belirlendi. İkinci basamak oksidasyon işleminden sonra numunelerden argon atmosferinde XRD ve SEM analizleri için parçalar kesildi. XRD analizleri için çubuklar katı olarak ve alümina dibeklerde toz haline getirilerek kullanıldı. SEM analizleri için numuneler epoksiye gömülerek SiC zımpara kağıtlarıyla 1200 numaraya kadar kuru olarak ve 1-0.5 μm elmas parlatıcılarla gazyağı

kullanılarak parlatıldılar. Parlatılan numuneler altınla kaplanarak SEM analizleri yapıldı. XRD analizleri için Sintag PADI-V X-ışınları difraktometresi ve SEM için Philps XI-30 Tarama Elektron Mikroskobu kullanıldı.

5.6. Sıcaklık Eğrisi Analizleri

Bazı numunelerin ısıl işlem sırasında yanmaları nedeniyle, çeşitli ortamlarda numunelerin yanma reaksiyonu gösterdiği ve bu reaksiyon sırasında çıkılan sıcaklıkları tespit etmek için Viers tarafından geliştirilen tasarım kullanılarak sıcaklık eğrisi analizleri yapıldı. Şekil 6.6'de sıcaklık eğrisi analizleri için tasarım verilmiştir.



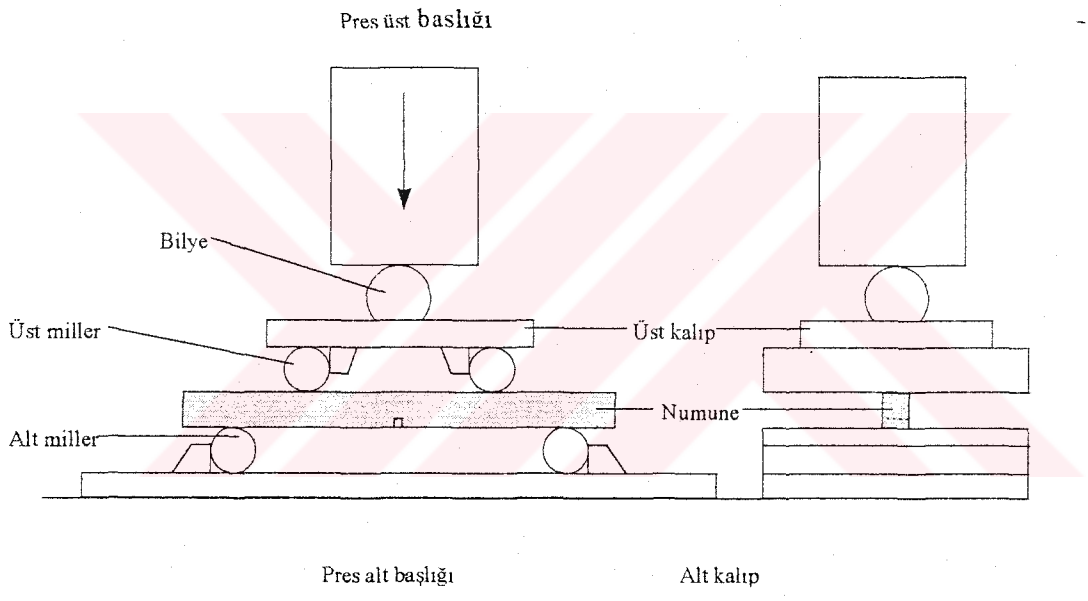
Şekil 5.9. Sıcaklık eğrisi numunesi yerleştirme şeması.

5.7. Mekanik Testler

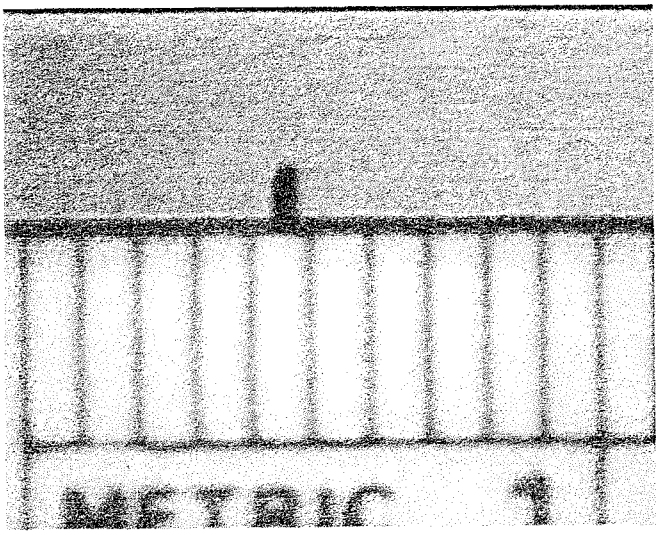
5.7.1. Kırılma Tokluğu Testleri

Çubuk numuneler elmas kesicilerle 4.5x3.5x25 mm ölçülerinde kesildi. SiC zımpara kağıtları ve 1 μm elmaslarla parlatılarak 4x3x25 mm ölçülerine düşürülerek kırılma tokluğu numuneleri hazırlandı. Bu konuda ASTM son zamanlarda bir standart taslağı . hazırlamaktadır[80]. Numunelere elmas

kesicilerle çentik açılarak çentiklerin ölçüleri belirlendi ve eğilme mukavemetini belirlemek için 4 nokta eğme test metodu laboratuvar şartlarında uygulandı. Kuvvet uygulama hızı 0.005 mm/d olarak seçildi. Deney düzeneği Şekil 5.10'da ve deney numunesinin fotoğrafı da Şekil 5.11'de verilmiştir. Kırılma tokluğu hesaplamaları için Srinivasan ve Seshadri'nin[81] formülü (4.9) kullanılarak hesaplandı. Her bir numune için 5 deney uygulandı.



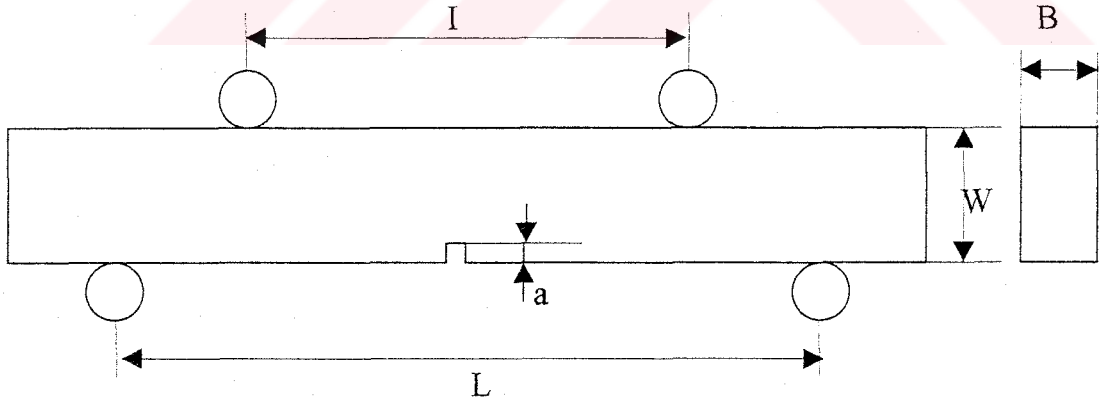
Şekil 5.10. Kırılma Tokluğu deney düzeneği şeması.



Şekil 5.11. Kırılma tokluğu deney numunesi.

5.7.2. Kırılma Tokluğu Örnek Çözümü

Şekil 5.12'de kırılma tokluğu hesaplamalarında kullanılan deney numunesi ve parametreleri verilmiştir.



Şekil 5.12. Kırılma tokluğu deney numunesi ve hesaplamada kullanılan parametreler.

B=3.07 mm

P=107 N

W=4.09 mm

a=1.015 mm

L=20 mm

l=10 mm

α=a/W

$$K_{ic} = \frac{3P(L-I)}{2BW^2}\alpha^{\frac{1}{2}}Y \qquad (4.9)$$

$$Y = \left(3.86 - 6.15\alpha + 21\alpha^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

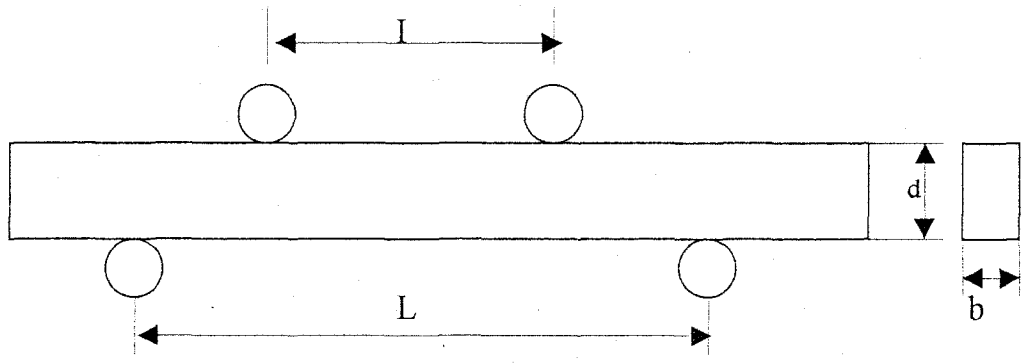
K_{ic}= 2.101x 10^6 kg $m^{-0.5}$

5.7.3. Eğilme Mukavemeti Testi

Eğilme mukavemetini belirlemek için numuneler 2,5x2x25 mm ölçülerinde elmas kesiciler ile kesildi. 1200 numaraya kadar SiC zımpara kağıtları ve 0.5μm elmas parlatıcılarla parlatılarak 2x1,5x25 mm ölçülerinde eğilme mukavemeti test numuneleri hazırlandı. Testler Instron-1323 çekme cihazında yapıldı. Kuvvet uygulama hızı 0.005 mm/d olarak seçildi. Eğilme mukavemetini belirlemek için ASTM 1161[128] uygulandı. Hem kırılma tokluğu hem de eğilme mukavemeti deneylerinde yükün eşit dağılımını sağlamak için üst kalıp üzerine bilye konarak kuvvet uygulandı. Her bir numune için 5 test uygulandı.

5.7.4. Eğilme Mukavemeti Örnek Çözümü

Şekil 5.13'da eğilme mukavemeti hesaplamalarında kullanılan deney numunesi ve parametreleri verilmiştir.



Şekil 5.13. Eğilme mukavemeti deney numunesi ve hesaplamalarda kullanılan parametreler.

$$S = \frac{3PL}{4bd^2}$$

L=20 mm

b=1.49 mm

d=2.02 mm

P=70 N

S= 172,7 MPa

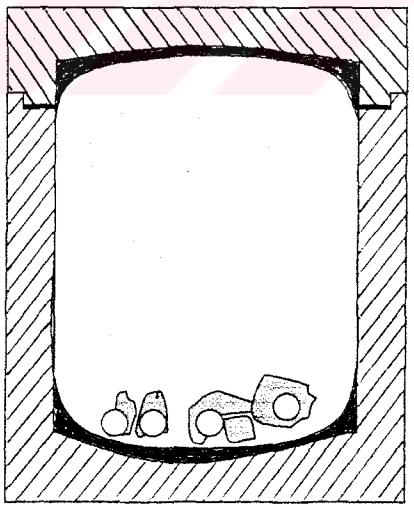
5.8. Mikrosertlik Ölçümleri

Kırılma tokluğu için hazırlanan numuneler daha sonra mikrosertlik ölçümleri için de kullanıldı. Mikrosertlik ölçümleri için Vickers sertlik ölçme cihazı (Micromet II, Buehler Inc.,Lake Bluff, IL, USA) kullanıldı. Test sırasında 200 g yük 15 saniye süreyle uygulandı. 10 adet ölçümün ortalaması alınarak mikrosertlik değerleri tespit edildi.

6. SONUÇLAR

6.1. Mekanik Alaşımlama ve Ham Yoğunluklar

Tozlar ilk olarak titreşimli değirmenlerde öğütülmeye çalışıldı. Fakat kullanılan her iki metalinde çok yumuşak olmalarından dolayı, tozlar yarım saat öğütmede kısmen, 45 dakikalık öğütmede oldukça fazla toparlanırken 1 saatlik öğütme sonucunda tozların tamamının ya zirkonya toz taşıyıcının duvarlarına yapıştığı veya birkaç büyük parça halinde Şekil 6.1'de görüldüğü gibi toparlandığı tespit edildi. Döner değirmenlerde 100 saate kadar öğütmelerde ise herhangi bir toparlanma görülmemiştir. Ayrıca 40 saat döner değirmenlerde öğütüldükten sonra 1, 5, 10 ve 15 saat titreşimli değirmende öğütme sonucunda herhangi bir toparlanma görülmemiştir. Bütün öğütmelerden sonra yapılan XRD analizleri sonucunda herhangi bir intermetaliğe rastlanmamıştır.



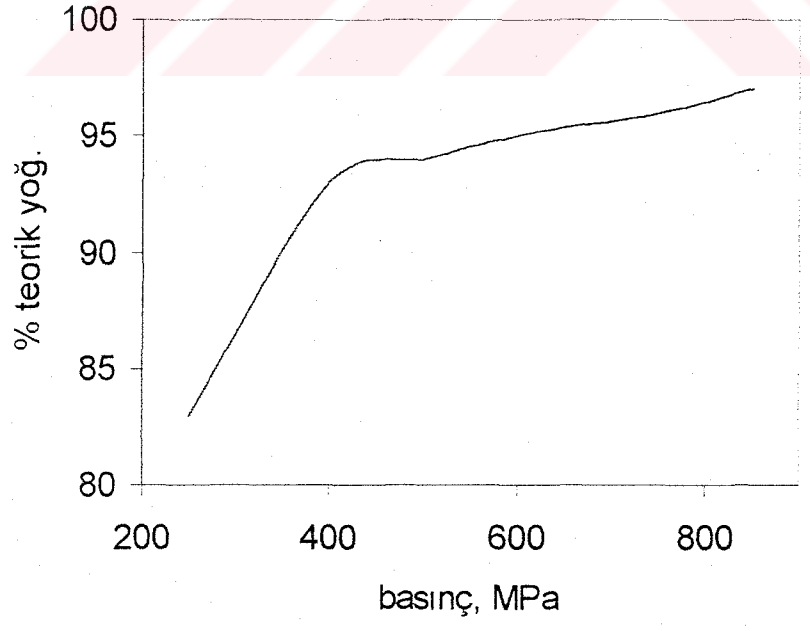
Şekil 6.1. Titreşimli değirmende bir saat öğütülen numunelerin toparlanmalarının şematik gösterimi.

100 saat döner değirmenlerde öğütülen tozların çeşitli yüklerde tek yönlü preslenmeleri sonucunda 250 MPa basınç altında teorik yoğunluğun % 83'üne

ulaşıldığı, 400 MPa basınç altında büyük bir artışın ve daha yüksek basınçlarda küçük artışların olduğu tespit edildi. Presleme basınçlarına bağlı olarak 100 saat döner değirmenlerde öğütülen numunelerin ham yoğunlukları Çizelge 6.1'de verilmiştir. Şekil 6.2'de döner değirmenlerde 100 saat öğütülen numunelerde uygulanan yüke göre teorik yoğunluklardaki değişim grafiksel olarak verilmiştir

Çizelge 6.1. Döner değirmenlerde 100 saat öğütülen numunelerin boyut ve ham yoğunlukları.

Konan toz miktarı, g	Uygulanan yük, MPa	Numune ağ., g	Boyutlar, mm	Ham yoğ., g/cm^3	% yoğ.
1,682	250	1,630	6,61x3,14x29.80	2,635	83,4
1,710	400	1,674	6,66x2,85x30.03	2,936	91,6
1,718	500	1,695	6,76x2,83x29.90	2,963	93
2,170	600	2,065	6,68x3,41x29.89	3,032	95
2,205	750	2,053	6,66x3,39x29.88	3,043	95,7
2,190	850	2,039	6,66x3,33x29.91	3,073	96,7

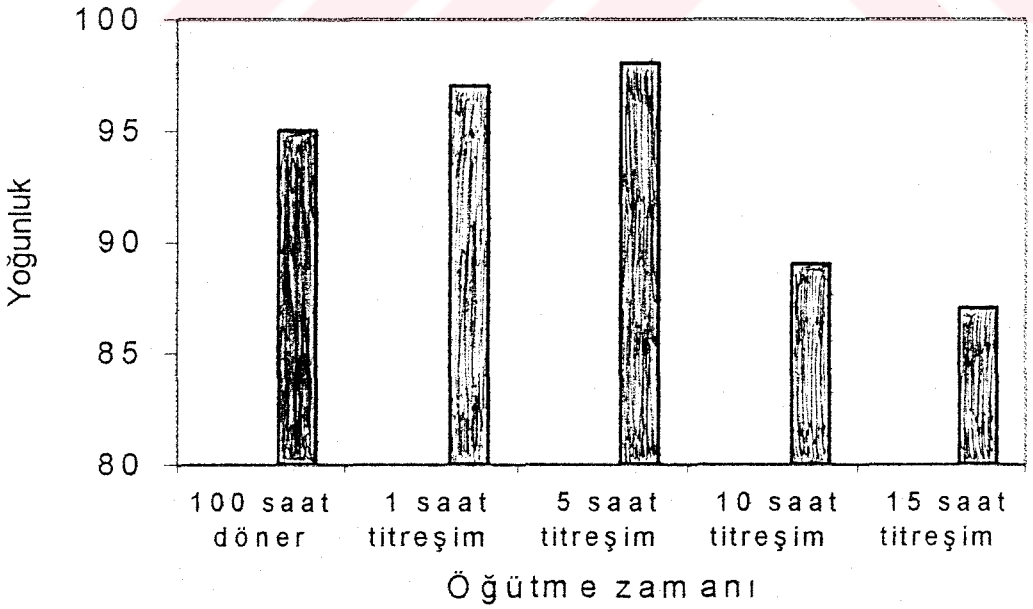


Şekil 6.2. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunelerin uygulanan basınca bağlı olarak yoğunluk değişimi.

40 saat döner değirmende öğütüldükten sonra 1 ve 5 saat titreşimli değirmende öğütülen tozların ham yoğunluklarında büyük bir değişiklik gözlenmemiş, hatta küçük artışlar görülürken, öğütme zamanı arttıkça yoğunluklarda düşme tespit edilmiştir. Buna göre 600 MPa basınç altında preslenen tozların yoğunlukları Çizelge 6.2'de verilmiştir. 600 MPa basınç altında farklı sürelerde titreşimli değirmende öğütülen tozların teorik yoğunluk yüzdeleri grafiksel olarak Şekil 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Döner değirmende 40 saat öğütüldükten sonra çeşitli sürelerde titreşimli değirmende öğütülen numunelerin 600 MPa presleme sonundaki ham yoğunlukları.

Öğütme zamanı	100 saat döner	40 saat döner 1 saat titreşim	40 saat döner 5 saat titreşim	40 saat döner 10 saat titreşim	40 saat döner 15 saat titreşim
Yoğunluk g/cm^3	3,032	3,072	3,14	2,855	2,756
% teorik	95	96,6	97,9	89,8	86,7



Şekil 6.3. 600 MPa basınç altında öğütme sürelerinin yoğunluğa etkisi.

6.2. Faz Dönüşümleri ve Mikroyapılar

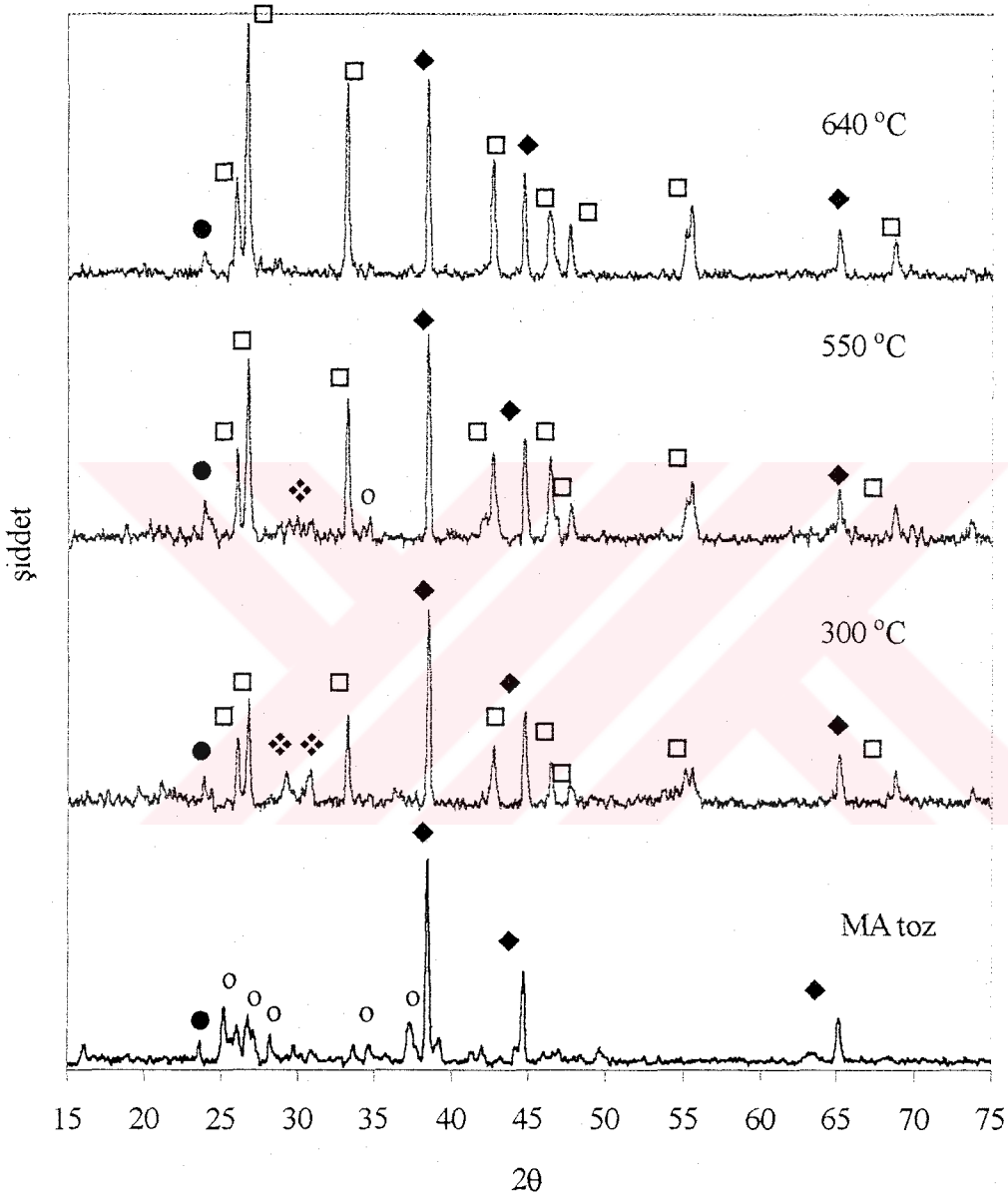
6.3. Yüz Saat Döner Değirmende Öğütülen Numuneler

6.3.1. Birinci basamak oksidasyon işlemi

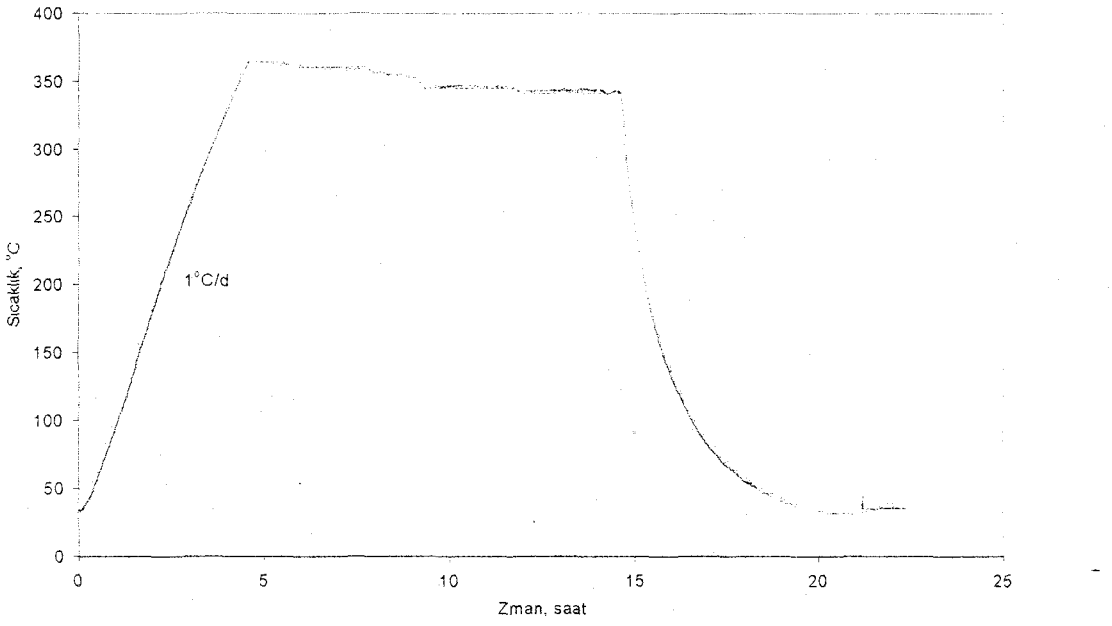
100 saat döner değirmende öğütülen numunelerin 1°C/d ısıtma hızıyla 300°C de 12 saat akan saf oksijen ortamında oksidasyon sonrasında yapılan XRD analizleri ve kütle ölçümleri sonucunda baryumun kısmen oksitlendiği görüldü. Baryumun büyük bölümü oksitlenmeden kalırken çok az miktarda $BaCO_3$ ve yine çok az miktarda $BaAl_4$ intermetalik bileşiği tespit edildi. Gözle muayene ve sıcaklık eğrisi analizi sonucunda herhangi bir yanmaya rastlanmadı. 100 saat döner değirmende öğütülerek 300 °C de oksidasyon işlemine tabii tutulan numunelerin kütle ve hacim değişimleri Çizelge 6.3, XRD analizleri Şekil 6.4 ve sıcaklık eğrisi Şekil 6.5'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. 1°C/d ısıtma hızıyla 300°C'de O_2 içinde 12 saat oksidasyon sonrası numunelerin kütle ve hacim değişimleri.

Numune	100 saat döner değirmen
Ham ağırlık, g	1,574
Oksidasyon sonu ağırlık, g	1,685
İlk boyutu, mm	6,67x2,63x29,88
Oksidasyon sonu boyut, mm	6,70x2,66x29,92
% Hacim değişimi	+1,7
İlk yoğunluk, g/cm^3	3,0029
Oksidasyon sonu yoğ., g/cm^3	3,1599
% Yoğunluk değişimi	+5,2



Şekil 6.4. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunelerin XRD analiz sonuçları o:$BaOH_2H_2O$, ❖: $BaAl_4$, ●:$BaCO_3$, □: BaO_2 ve ◆: Al

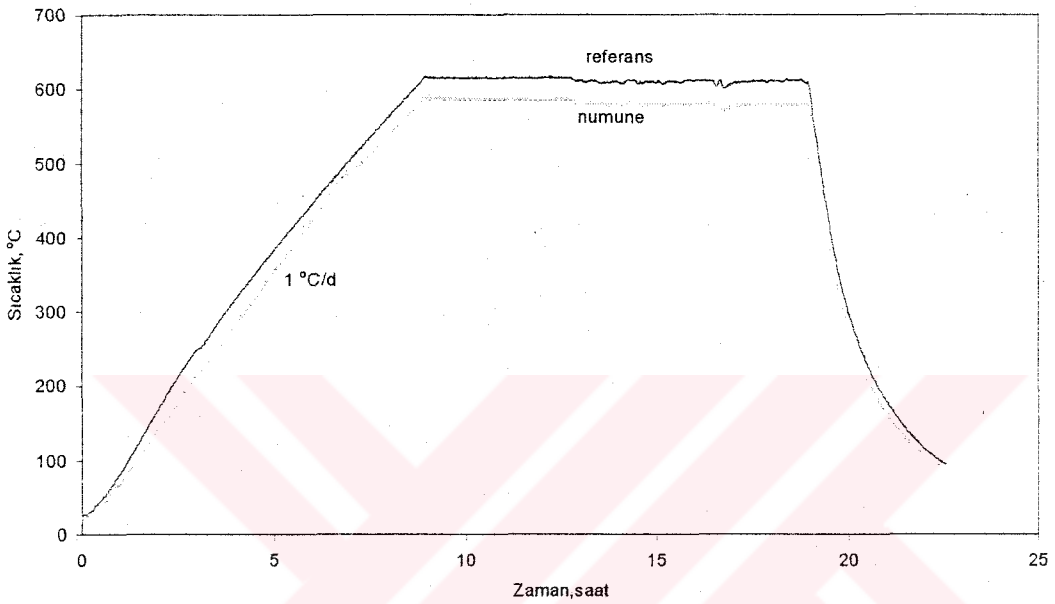


Şekil 6.5. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunelerin 300°C'ye kadar 1°C/d ısıtma hızında sıcaklık eğrisi.

6.3.2. İkinci basamak oksidasyon işlemi

100 saat döner değirmenlerde öğütülen numuneler, 1. basamak oksidasyon işleminden sonra 1°C/d ısıtma hızıyla 550°C'ye kadar akıcı saf oksijen ortamında 20 saat ısıl işleme tabii tutuldu. Bu işlem sırasında Şekil 6.6'da görüldüğü gibi herhangi bir yanma reaksiyonuna rastlanmadı. Numunelerin XRD analizleri sonucunda beklenenin aksine herhangi bir $BaAl_2O_4$ oluşumu görülmedi. Birinci basamak oksidasyon işlemi sonucunda oksitlenmeden kalan baryumun 550°C de 20 saat oksitlenmesi sonunda büyük oranda oksitlendiği ve $BaAl_4$ intermetaliğin bu sıcaklıkta azaldığı tespit edildi. 550°C'de istenen fazların oluşmaması üzerine 1. basamak oksidasyon işleminden sonra 640°C'ye kadar 1°C/d ısıtma hızıyla akıcı saf O_2 ortamında 20 saat ikinci basamak oksidasyon işlemi yapıldı. Bu işlemin sonucunda çok az bir kütle artışı görülürken 550°C'dekinden farklı bir faz dönüşümü görülmedi. Bu numunelere ait XRD analizleri Şekil 6.4 ve kütle değişimleri Çizelge 6.4'de verilmiştir. Bu numunelere ait SEM görüntüsü Şekil 6.7'de verilmiştir. SEM fotoğrafında da görüldüğü gibi numune BaO_2 (beyaz faz) ve Al'den (siyah faz)

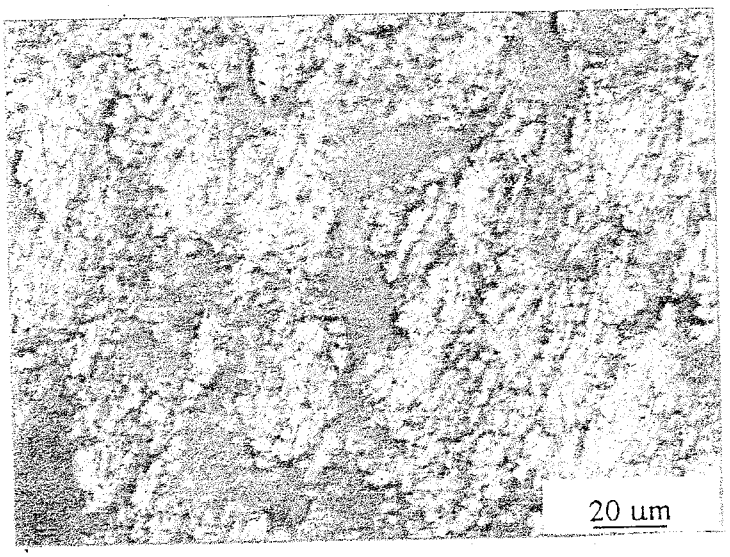
oluşmaktadır. BaO_2 taneleri belli bölgelerde iri ve presleme yönlerinde yönlenmiş tanelerden oluşmakta ve görüntüde anlaşıldığı gibi tozlar büyük oranda mekanik alaşımlanmamış durumdadır.



Şekil. 6.6. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunelerin 1°C/d hızla 550°C'ye kadar sıcaklık eğrisi.

Çizelge 6.4. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunelerin 550°C'de ikinci basamak oksidasyon işlemi neticesinde kütle ve hacim değişimleri.

Numune	100 saat döner değirmen
Birinci basamak sonu ağırlık, g	1,685
İkinci basamak sonu ağırlık, g	1,802
Birinci basamak sonu boyut, mm	6,70x2,66x29,92
İkinci basamak sonu boyut, mm	7,05x2,98x30,88
% Hacim değişimi	+21
Birinci basamak sonu yoğunluk, g/cm^3	3,1599
İkinci basamak sonu yoğunluk, g/cm^3	2,7776
% yoğunluk değişimi	-12

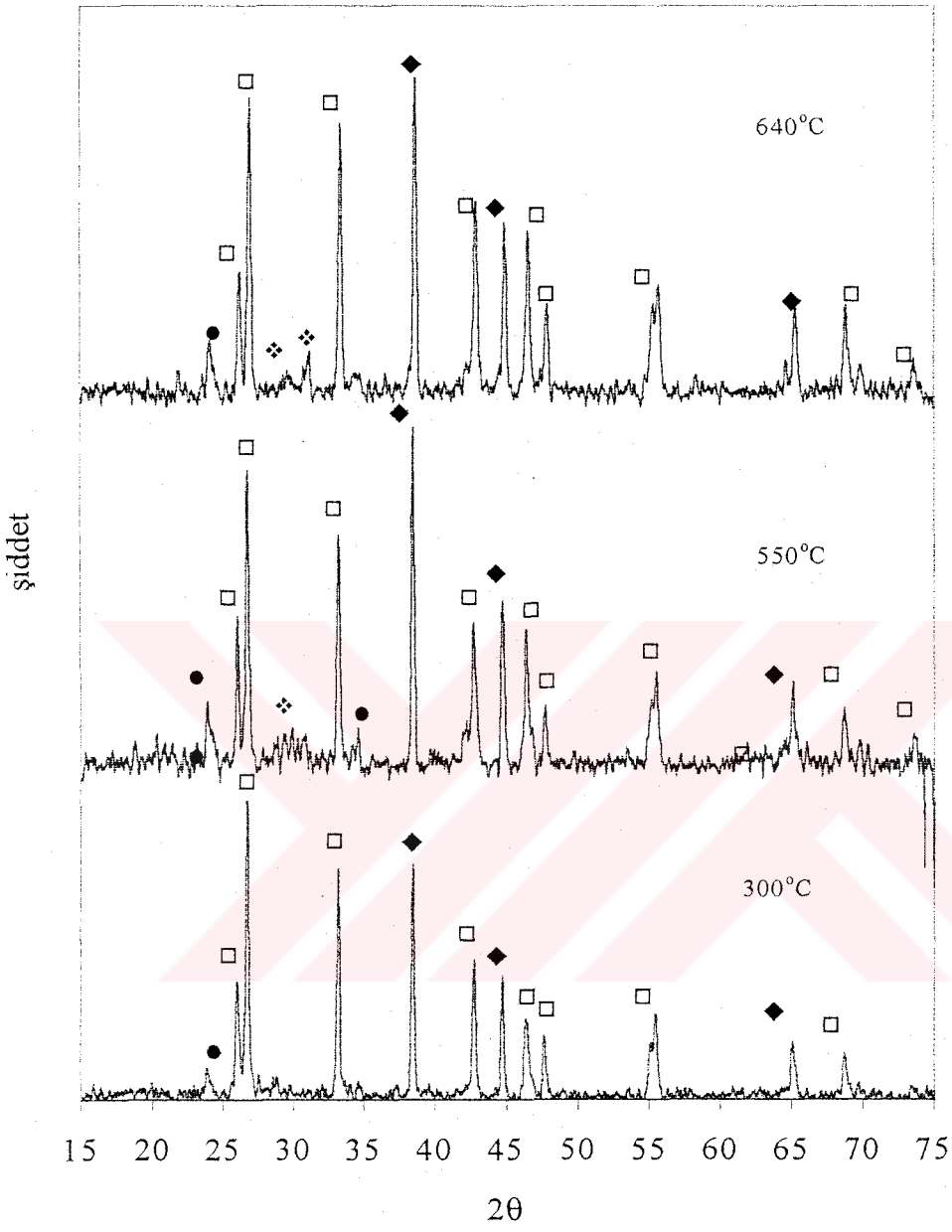


Şekil 6.7. Döner değirmende 100 saat öğütülen numunenin 550°C'de ikinci basamak oksitlenme sonrası SEM görüntüsü

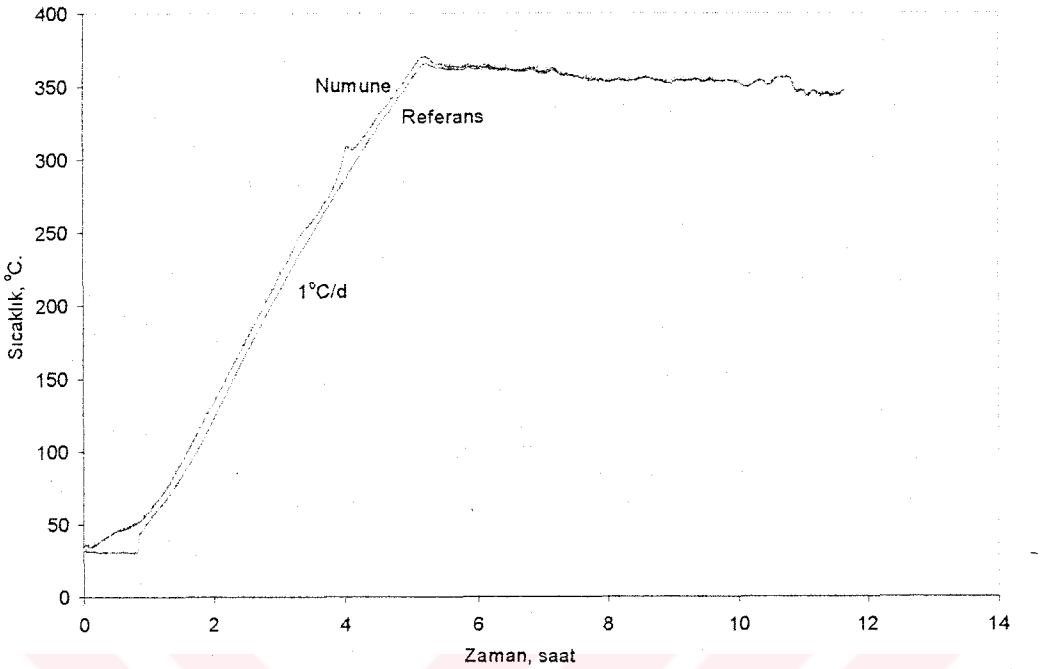
6.4. Döner Değirmende 40 Saat ve Titreşimli Değirmende 1 Saat Öğütülen Numuneler

6.4.1. Birinci basamak oksidasyon işlemi

40 saat döner değirmende öğütüldükten sonra 1 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerin 1°C/d ısıtma hızıyla 300°C'de 12 saat saf oksijen içinde oksidasyonundan sonra yapılan XRD analizleri sonucunda baryumun hemen hemen tamamının oksitlendiği tespit edildi. Çok az miktarda $BaCO_3$'a rastlanırken herhangi bir intermetaliğe rastlanmadı. Bu numunelerle ilgili XRD analizleri Şekil 6.8'de verilmiştir. Şekil 6.9'daki sıcaklık eğrisinde görüldüğü gibi bu sıcaklıklarda herhangi bir yanma reaksiyonu görülmedi. Bu numunelere ait birinci basamak sonucundaki kütle ve hacim değişimleri Çizelge 6.5'de verilmiştir.



Şekil 6.8. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunelerin XRD analiz sonuçları. □: BaO_2, ●: $BaCO_3$, ◆: Al, ❖$BaAl_4$.



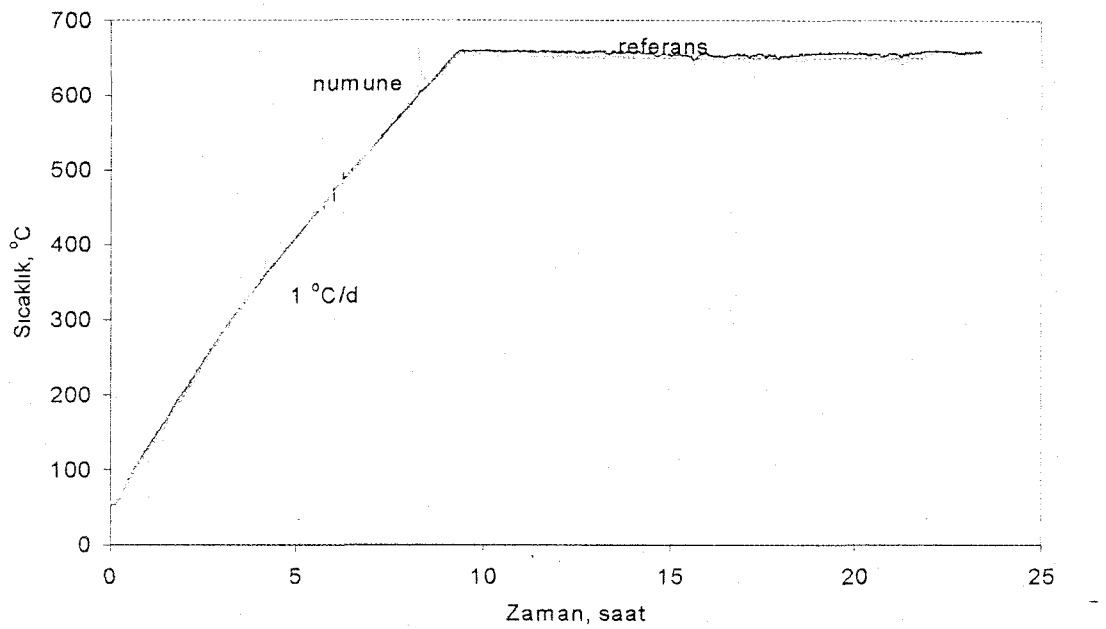
Şekil 6.9. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunelerin 1°C/d ısıtma hızıyla 300°C'a kadar sıcaklık eğrisi.

Çizelge 6.5. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunelerin 300°C'de birinci basamak oksidasyonu neticesinde kütle ve hacim değişimleri.

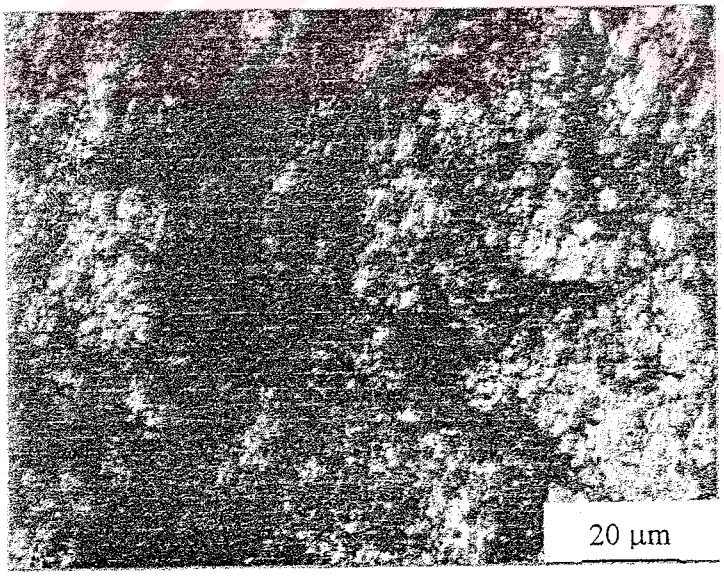
Numune	40 saat döner ve 1 saat titreşimli değirmen
Ham ağırlık, g	1,729
Oksidasyon sonu ağırlık, g	1,902
İlk boyutu, mm	6,67x2,88x29,89
Oksidasyon sonu boyut, mm	6,72x2,97x29,94
% Hacim değişimi	+4
İlk yoğunluğu, g/cm^3	3,012
Oksidasyon sonu yoğ., g/cm^3	3,1829
% Yoğunluk değişimi	+5,4

6.4.2. İkinci basamak oksidasyon işlemi

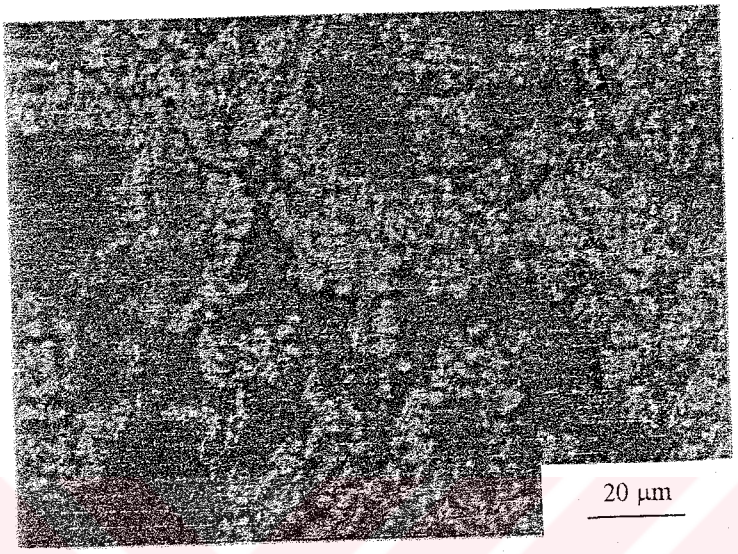
40 saat döner değirmenin ardından 1 saat titreşimli değirmenlerde öğütülen numunelerin 1. basamak oksidasyon işleminden sonra 1 °C/d ısıtma hızıyla 550 ve 640°C'ye kadar akıcı oksijen ortamında oksidasyon işlemi sonucunda herhangi bir baryumalüminat oluşumu tespit edilemedi. $BaCO_3$'ün bir miktar arttığı ve baryumun tamamen oksitlendiği ve bunun dışında herhangi bir başka faz dönüşümü olmadığı görüldü. Şekil 6.10'daki sıcaklık eğrisinde görüldüğü gibi bu işlem sırasında küçük oranda yanma reaksiyonlarının yer aldığı tespit edildi. Yanmalar 300 ve 550°C civarlarında görüldü. Numunelere ait XRD analizleri Şekil 6.8 ve numunelerin optik görüntüleri Şekil 6.11, SEM görüntüleri Şekil 6.12'de verilmiştir. Optik fotoğrafta da görüldüğü gibi BaO_2 fazının Al matris içinde homojen olarak dağılmadığı ve bazı bölgelerde iri tanelerden oluştuğu belirlendi. Numunenin SEM görüntüsünde (Şekil 6.12) düzensiz şekilli BaO_2 fazı ve bunların tane sınırlarında $BaAl_4$ intermetalik faz (şekilde beyaz BaO_2 fazının sınırlarında görülen koyu bölgeler) tespit edildi. Numunelere ait kütle ve hacim değişimleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.10. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunelerin 1°C/d ısıtma hızıyla 2. basamak oksidasyon işlemi sıcaklık eğrisi.



Şekil 6.11. Döner değirmende 40 saat öğütüldükten sonra titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunenin ikinci basamak ısıl işlem sonrası optik görüntüsü.



Şekil 6.12. Döner değirmende 40 saat öğütüldükten sonra titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunenin ikinci basamak ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü.

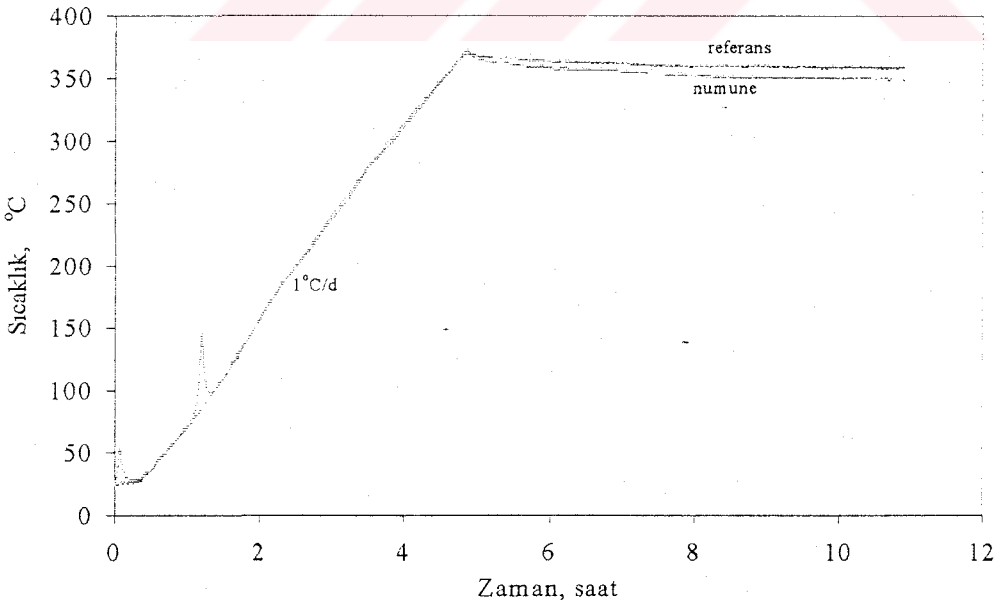
Çizelge 6.6. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunelerin 550°C'de ikinci basamak oksidasyonu sonu kütle ve hacim değişimleri.

Numune	40 saat döner ve 1 saat titreşimli değirmen
Birinci basamak sonu ağırlık, g	1,902
İkinci basamak sonu ağırlık, g	2,191
Birinci basamak sonu boyut, mm	6,72x2,97x29,94
İkinci basamak sonu boyut, mm	7,06x3,25x31,03
% Hacim değişimi	+19,1
Birinci basamak sonu yoğ., g/cm^3	3,1829
İkinci basamak sonu yoğ., g/cm^3	3,0773
% yoğunluk değişimi	-3,3

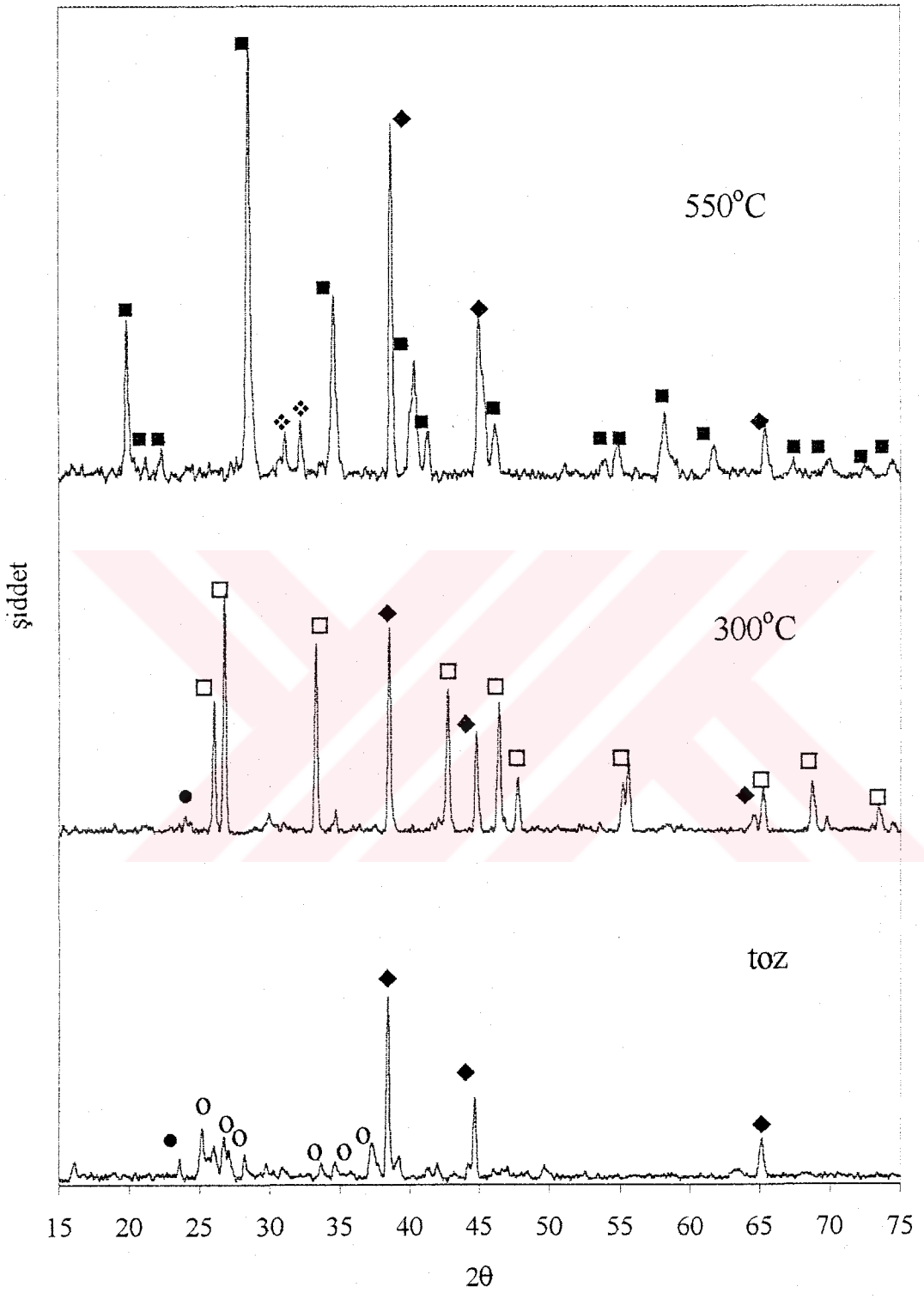
6.5. Döner Değirmende 40 ve Titreşimli Değirmende 5 Saat Öğütülen Numuneler

6.5.1. Birinci basamak oksidasyon işlemi

40 saat döner değirmende öğütüldükten sonra 5 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerin 1°C/d ısıtma hızıyla 300°C de 12 saat oksidasyonu sonucunda baryumun tamamen oksitlendiği XRD analizleri ve kütle değişimi ölçümlerinde tespit edilmiştir. Şekil 6.13'de görüldüğü gibi numunelerin bazılarında 75°C civarında küçük yanma reaksiyonları yer almıştır. Yanan numunelerin XRD analizleri sonucunda $BaAl_4$, BaO_2 ve Al metal tespit edilmiştir. Yanmayan numunelerde ise BaO_2, Al ve çok az miktarda $BaCO_3$ belirlenmiştir. Ayrıca ihmal edilebilir oranda belirlenemeyen fazlar görülmüştür. Bu numunelere ait XRD sonuçları Şekil 6.14'de, kütle ve hacim değişimleri Çizelge 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.13. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunelerin saf O_2 içinde birinci basamak oksidasyon işlemi sıcaklık eğrisi.

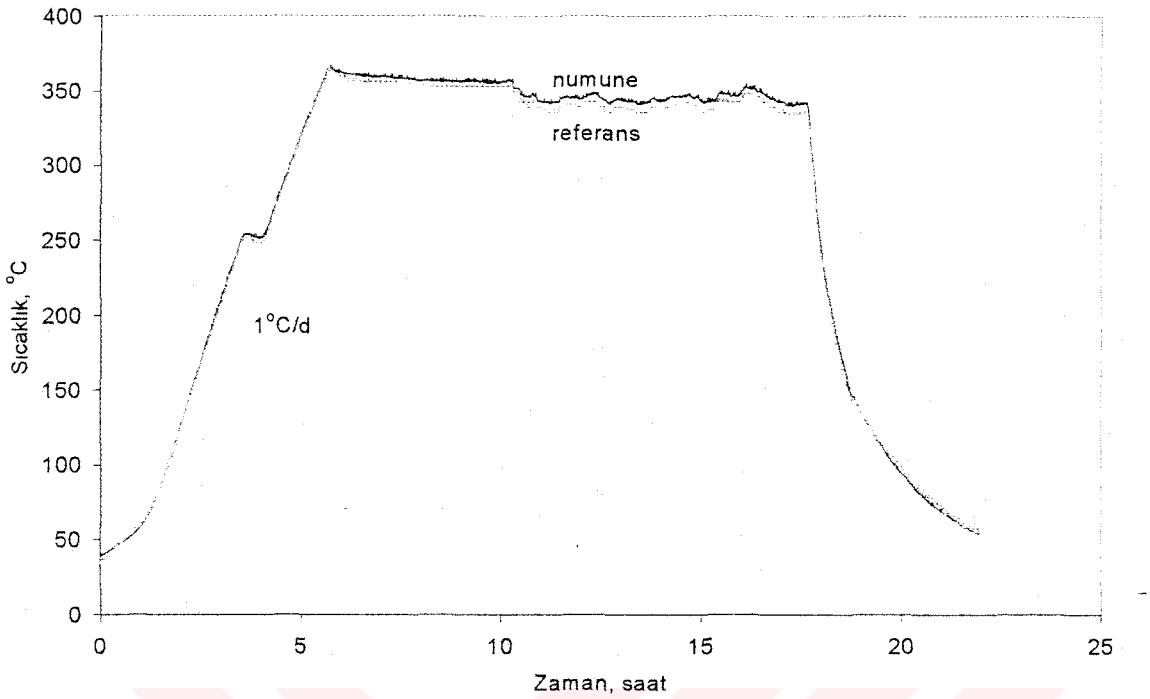


Şekiil 6.14. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunelerin XRD analiz sonuçları. ■: $BaAL_2O_4$, ◆: Al, □: BaO_2, ❖: $BaAl_4$, ●: $BaCO_3$, o: $BaOH_2H_2O$

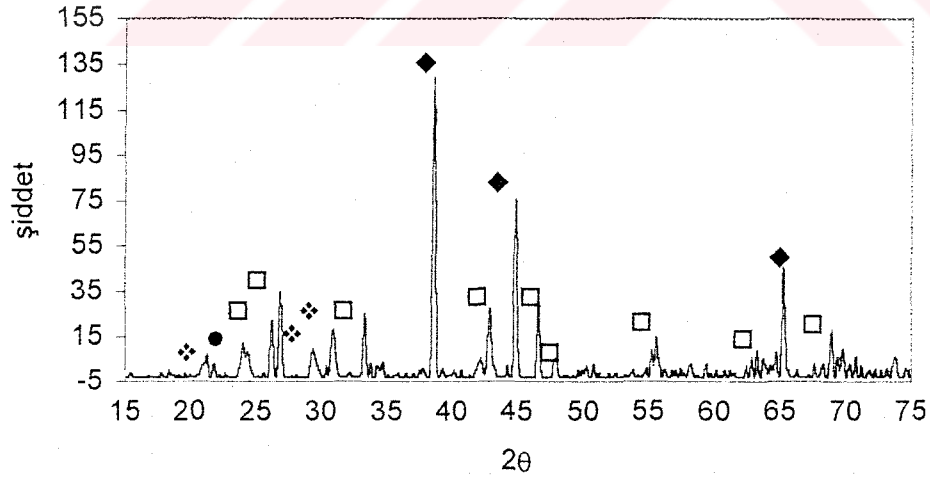
Çizelge 6.7. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunelerin 1°C/d ısıtma hızıyla 300°C'de O_2 ve % $5O_2$-Ar içinde 12 saat oksidasyon sonrası numunelerin kütle ve hacim değişimleri.

Numune	O_2 içinde	% 5 O_2-Ar içinde
Ham ağırlık, g	1,393	1,902
Oksidasyon sonu ağırlık, g	1,504	2,008
Numune ilk boyutu, mm	6,68x2,28x29,86	6,67x3,17x29,96
Oksidasyon sonu boyut, mm	6,75x2,35x29,98	6,72x3,22x30,15
% Hacim değişimi	+4,5	+2,9
Numune ilk yoğunluğu, g/cm^3	3.063	2.9977
Oksidasyon sonu yoğ., g/cm^3	3,1626	3.0778
% Yoğunluk değişimi	+3,2	+2,6

40 saat döner değirmenlerde öğütüldükten sonra 5 saat titreşimli değirmende öğütülen numuneler yanma işlemini önlemek için önce 200°C'ye kadar 1°C/d ısıtma hızıyla akan saf argon atmosferinde ısıtılarak daha sonra akan saf oksijen atmosferine dönüşüm yapıldı. Bu numunelerde Şekil 6.15'de görüldüğü gibi herhangi bir yanma reaksiyonu meydana gelmedi. Yapılan XRD analizleri sonucunda numunelerde BaO_2, $BaCO_3$, $BaAl_4$ ve Al fazları tespit edildi. XRD sonuçları Şekil 6.16'da verilmiştir.

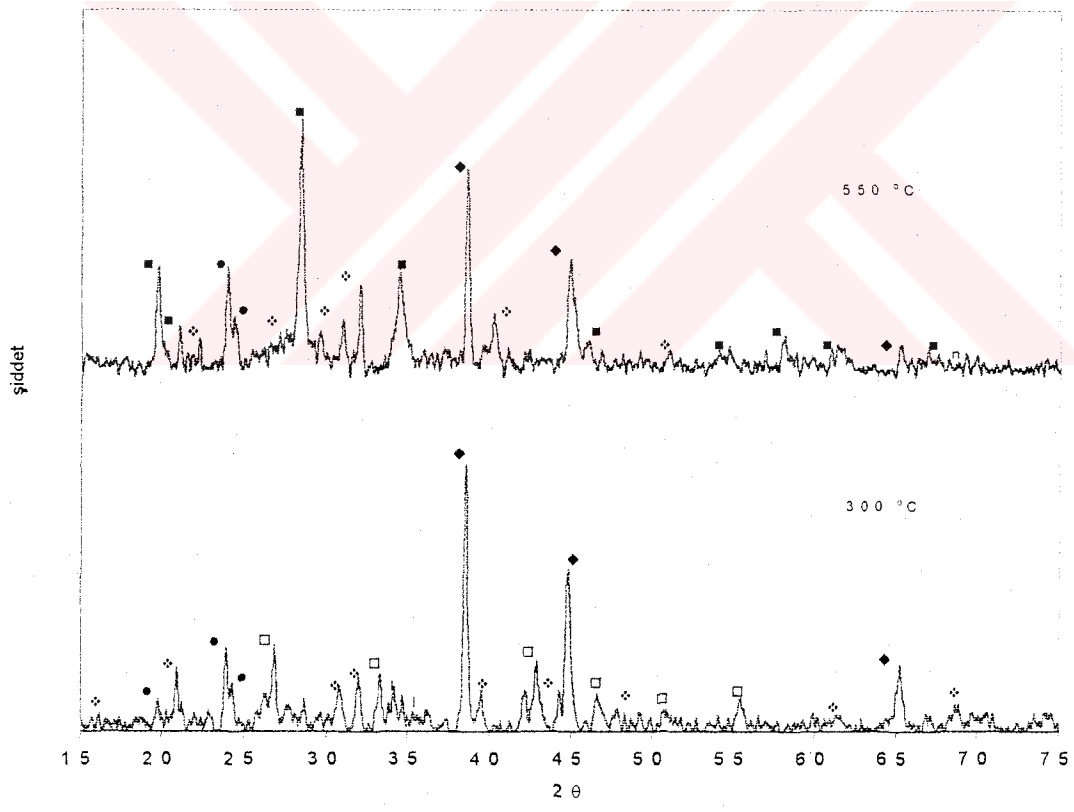


Şekil 6.15. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunelerin 200°C'ye kadar Ar içinde ve daha sonra O_2 içinde oksidasyonun sıcaklık eğrisi.

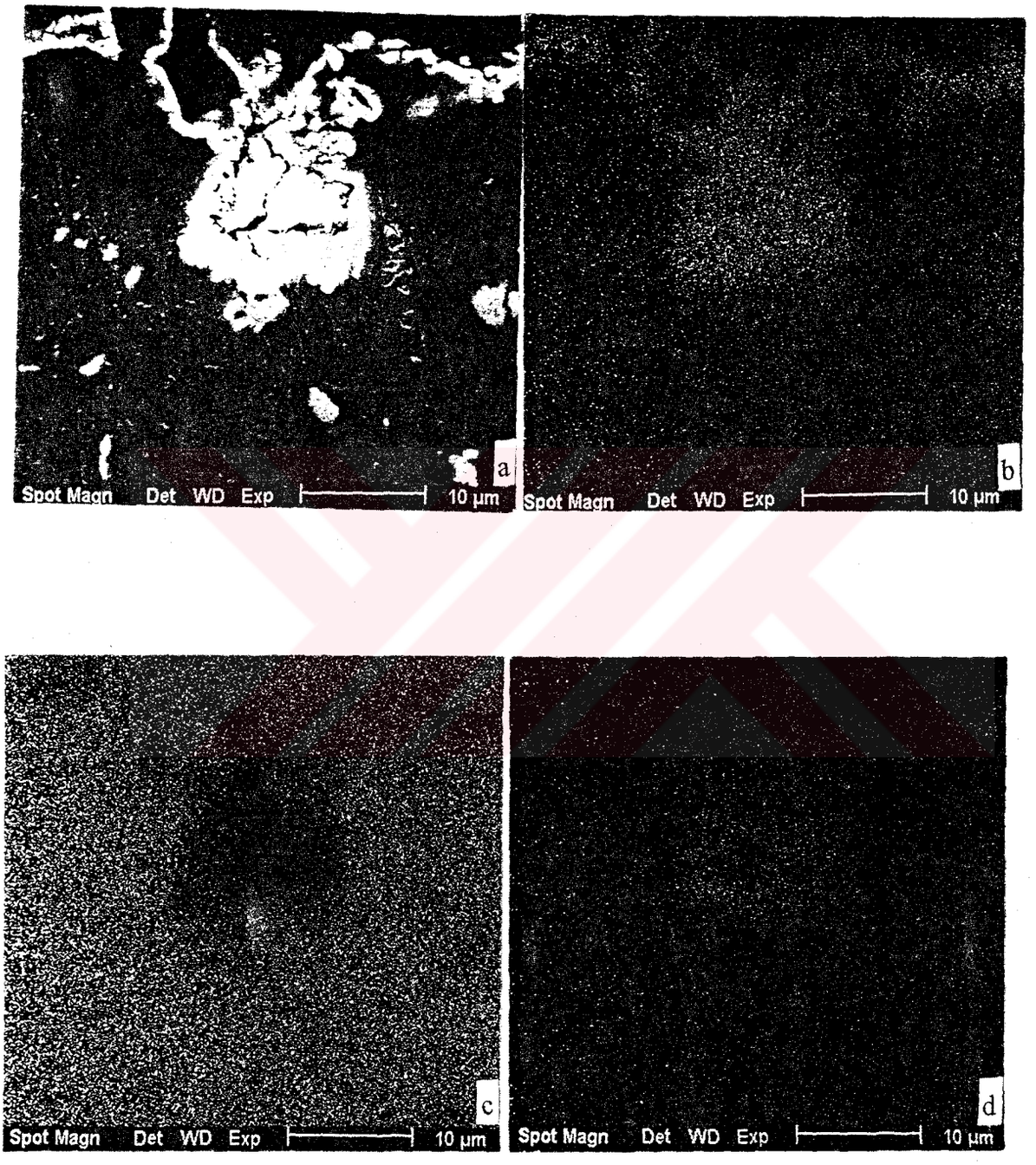


Şekil 6.16. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen 200°C'ye kadar Ar içinde ve daha sonra O_2 içinde 300°C'ye kadar numunelerin XRD sonuçları. ❖: BaAl4, ◆: Al, □: BaO2, ●: $BaCO_3$

Ayrıca bu numunelere 300°C'de 12 saat, %5 O_2 içeren Ar atmosferinde oksidasyon işlemi uygulandı ve herhangi bir yanma işlemine rastlanmadı. XRD analizleri sonucunda 5 saat öğütülen numunelerde BaO_2, $BaAl_4$, Al ve az miktarda $BaCO_3$ tespit edildi. Bu numunelerin hacim ve kütle değişimleri Çizelge 6.7'de, XRD sonuçları Şekil 6.17'de verilmiştir. Şekil 6.18'de bu numunelere ait mikroyapı ve tarama elektron mikroskobundan alınan element haritaları verilmiştir. Mikroyapı ve element haritaları fotoğraflarında da görüldüğü gibi resimde a: SEM görüntüsü, b: baryum, c: alüminyum ve d: oksijen nokta haritalarıdır. Nokta haritalarında da anlaşılacağı gibi ana faz (siyah) alüminyum ve beyaz faz ise baryumoksitden oluşmaktadır.



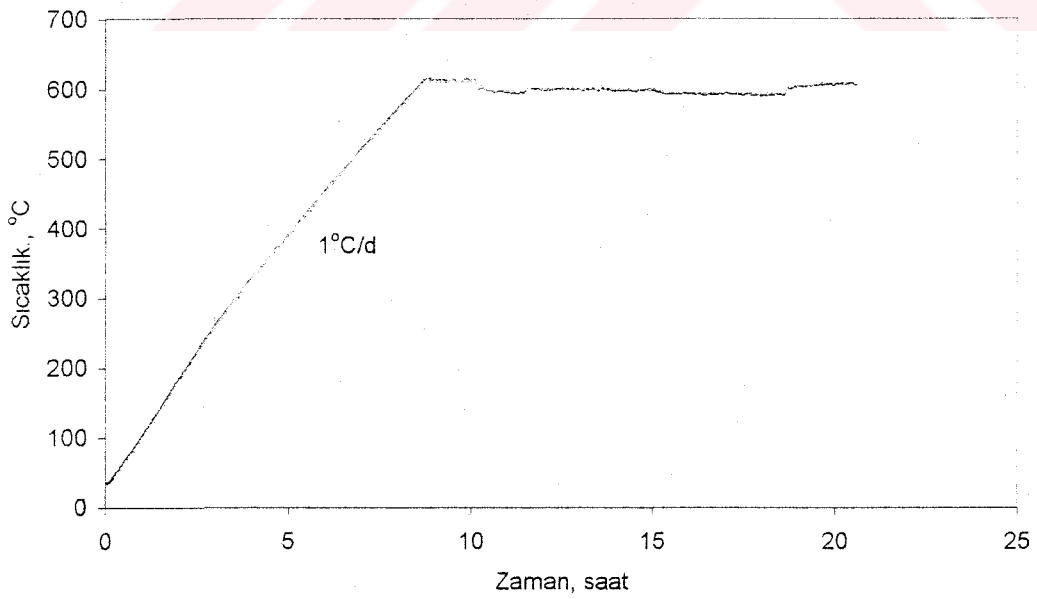
Şekil 6.17. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen ve %5 O2-Ar içinde oksidasyon işlemi yapılan numunelerin XRD sonuçları. ❖: BaAl4, ■: BaAl2O4, ◆: Al, □: BaO2, ●: $BaCO_3$



Şekil 6.18. Kırk saat döner ve beş saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerin birinci basamak sonrası element haritaları. (a) SEM görüntüsü, (b) Ba (c)Al ve (d) O_2 nokta haritaları.

6.5.2. İkinci basamak oksidasyon işlemi

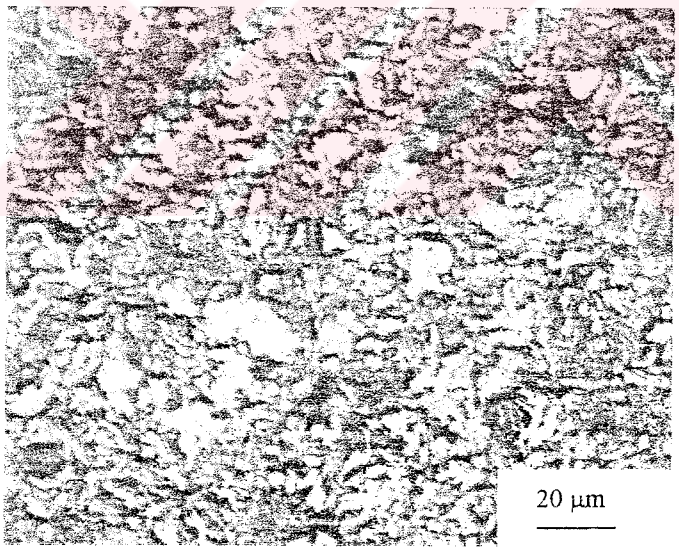
40 saat döner ve 5 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelere saf O_2 içinde birinci basamak oksidasyon işleminden sonra 1°C/d ısıtma hızıyla, akan O_2 içinde 550°C'de 20 saat ısıl işlem uygulandı. Şekil 6.19'daki sıcaklık eğrisinde de görüldüğü gibi bu işlem sırasında herhangi bir yanma reaksiyonu yer almadı. Bu numunelerin XRD analizleri sonucunda Al, $BaAl_2O_4$ ve az miktarda $BaAl_4$ fazları tespit edildi. Numunelere ait XRD sonuçları Şekil 6.13, kütle ve hacim değişimleri Çizelge 6.8'de verilmiştir. Numunelerin mikroyapıları Şekil 6.20 ve 6.21'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde beyaz kısımlardan oluşan baryumalüminat fazının etrafından çok az miktarda baryum-alüminyum intermetaliğin oluştuğu, tanelerin daha küçüldüğü ve tozların mekanik olarak alaşımlandığı söylenebilir. MA sırasında bilyeler arasında kalan tozların plaka şeklini alarak yönlendiği SEM görüntülerinden açıkça belirlenmektedir.



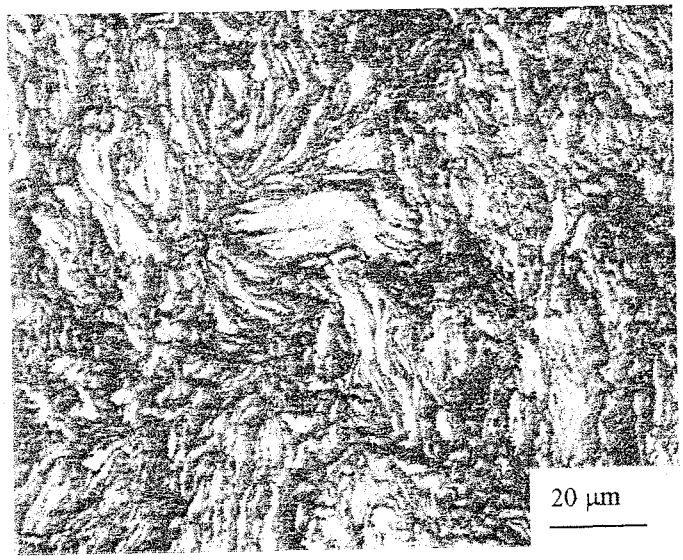
Şekil 6.19. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunenin ikinci basamak ısıl işlem sıcaklık eğrisi.

Çizelge 6.8. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunelerin ikinci basamak sonu kütle ve hacim değişimleri.

Numune	Saf O_2 içinde 1. basamak oksidasyon	% O_2-Ar içinde 1. basamak oksidasyon
Birinci bas. Sonu ağırlık, g	1,504	2,008
İkinci basamak sonu ağırlık, g	1,632	2,225
Birinci bas. sonu boyut, mm	6,75x2,35x29,98	6,72x3,22x30,15
İkinci basamak sonu boyut, mm	6,89x2,48x30,54	6,97x3,44x30,73
% Hacim değişimi	+9,7	+12,9
Birinci bas. sonu yoğ., g/cm^3	3,1626	3,0778
İkinci bas. sonu yoğ., g/cm^3	3,1273	3,0197
% yoğunluk değişimi	-1,1	-1,9
% kompozit yoğunluğu	99	95



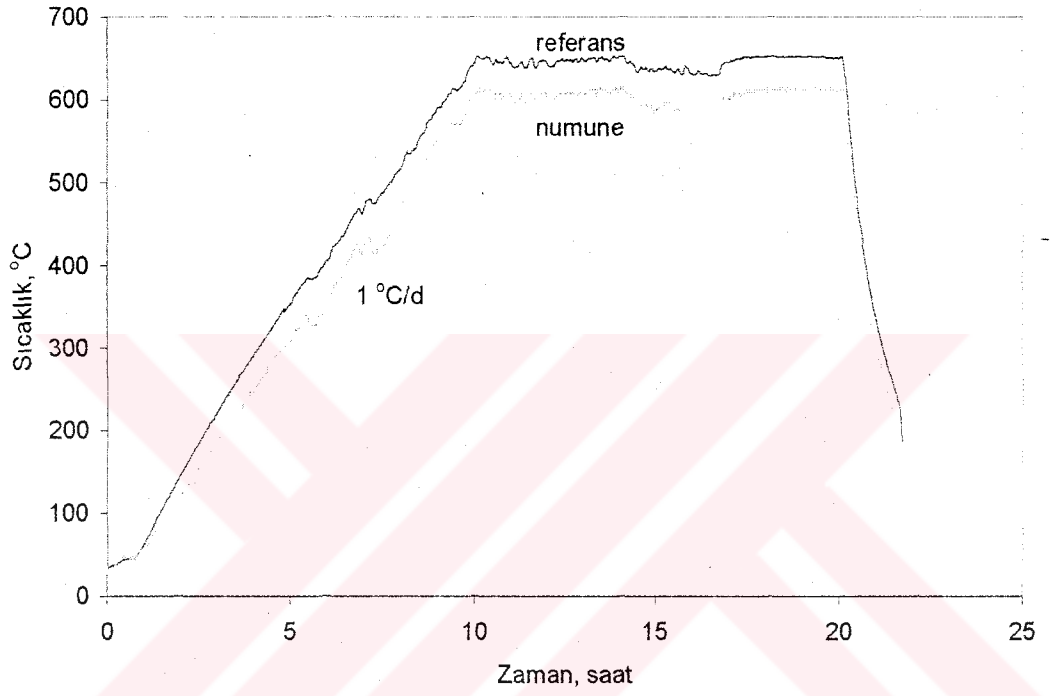
Şekil 6.20. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülerek saf O_2 içinde birinci basamak ısıl işlemi yapılan numunenin ikinci basamak sonrası optik mikroskop görüntüsü.



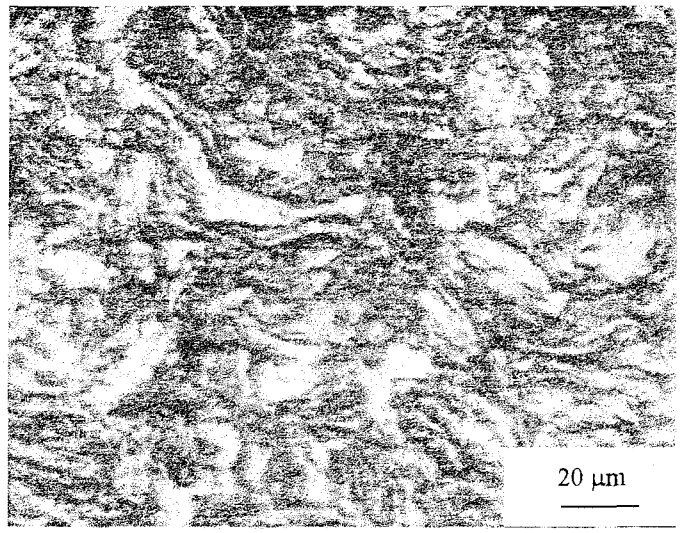
Şekil 6.21. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülerek saf O_2 içinde birinci basamak ısıl işleme tabii tutulan numunenin ikinci basamak sonrası SEM görüntüsü.

40 saat döner, 5 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelere % 5 O_2-Ar içinde birinci basamak oksidasyon işleminden sonra 1°C/d ısıtma hızıyla akıcı O_2 içinde 550°C'de 20 saat ısıl işlem uygulandığında büyük oranda saf O_2 içinde birinci basamak oksidasyon işlemi yapılan numuneler gibi davrandı. Bu numunelerden farklı olarak $BaAl_4$ ve $BaCO_3$'ün daha fazla olduğu görüldü. Diğer fazlar Al, $BaAl_2O_4$ olarak tespit edildi. Bu işlem sırasında da herhangi bir yanma reaksiyonu yer almadı. Bu numunelere ait XRD ve sıcaklık eğrisi sonuçları Şekil 6.17 ve 6.22'de, kütle ve hacim değişimleri Çizelge 6.8'de verilmiştir. Numunelerin yapılarında O_2 içinde oksidasyon işlemi yapılanlardan büyük bir fark görülmemiştir. Bu numunelerin mikroyapıları Şekil 6.23 ve 6.24'de, tarama elektron mikroskobundan alınan element haritaları Şekil 6.25'de verilmiştir. Şekilde a; mikroyapı, b; alüminyum haritası, c; baryum haritası, d; oksijen elementi haritalarıdır. Buna göre beyaz bölgelerin baryumalüminat ve siyah bölgelerin alüminyum fazından oluştuğu açıkça görülmektedir.

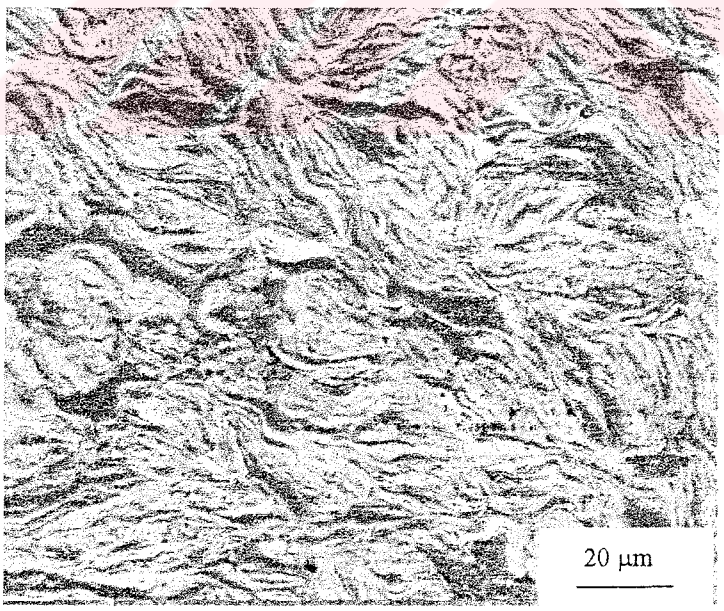
Optik mikroskop görüntülerinden net olarak anlaşılmamasına rağmen SEM görüntülerinden Al ve Ba'un çok iyi olarak mekanik olarak alaşımlandığı ve plakacıklar şeklinde yönlendiği açıkça görülmektedir.



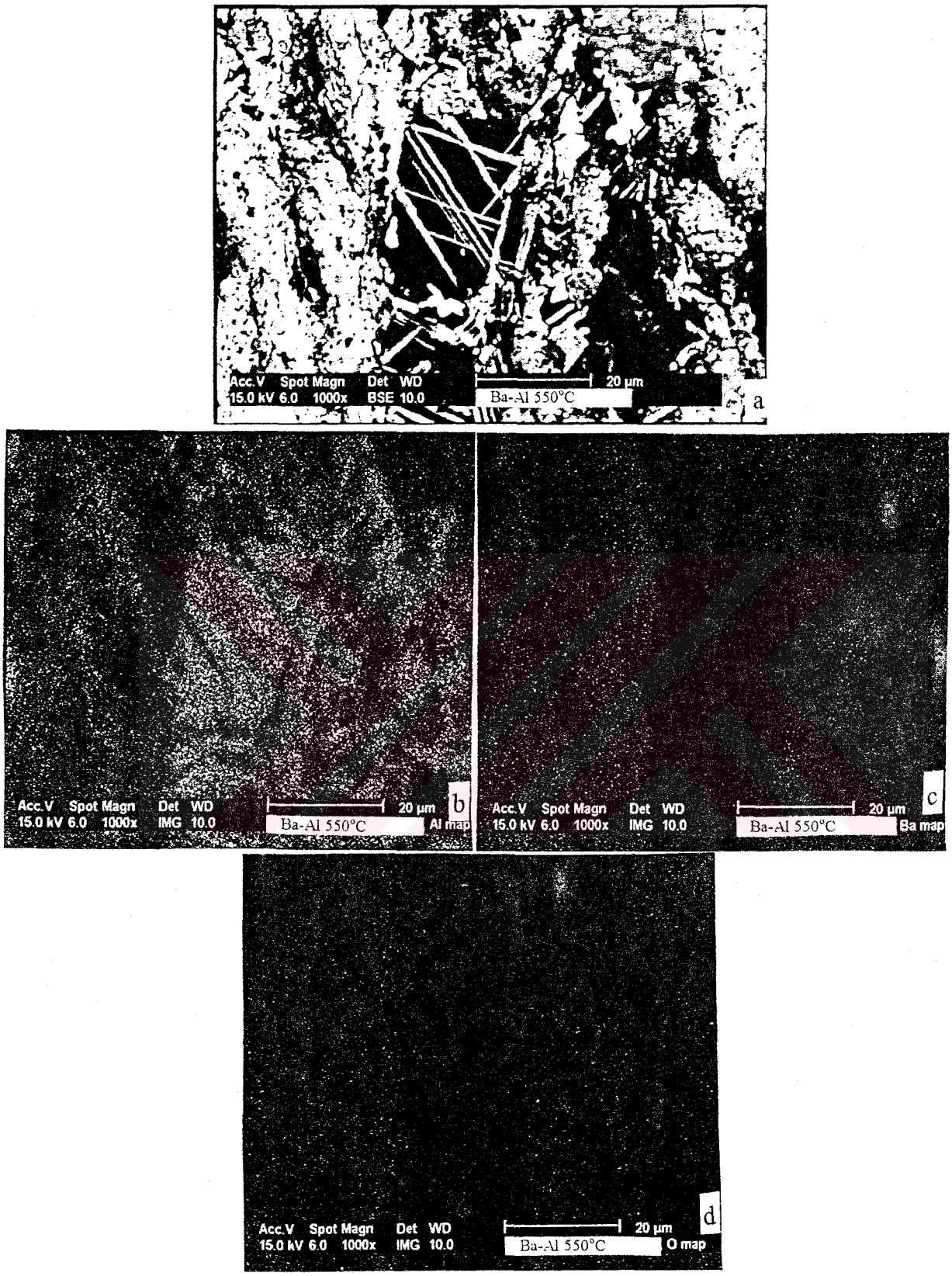
Şekil 6.22. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülerek % O_2-Ar içinde birinci basamak oksidasyon numunesinin ikinci basamak ısıl işlem sıcaklık eğrisi.



Şekil 6.23. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülerek %5 O_2-Ar içinde birinci basamak ısıl işlemi yapılan numunenin ikinci basamak ısıl işlem sonrası optik görüntüsü.



Şekil 6.24. Döner değirmende 40 ve 5 saat titreşimli değirmende öğütülerek % 5 O_2-Ar içinde birinci basamak ısıl işlemi yapılan numunenin ikinci basamak sonrası SEM görüntüsü.

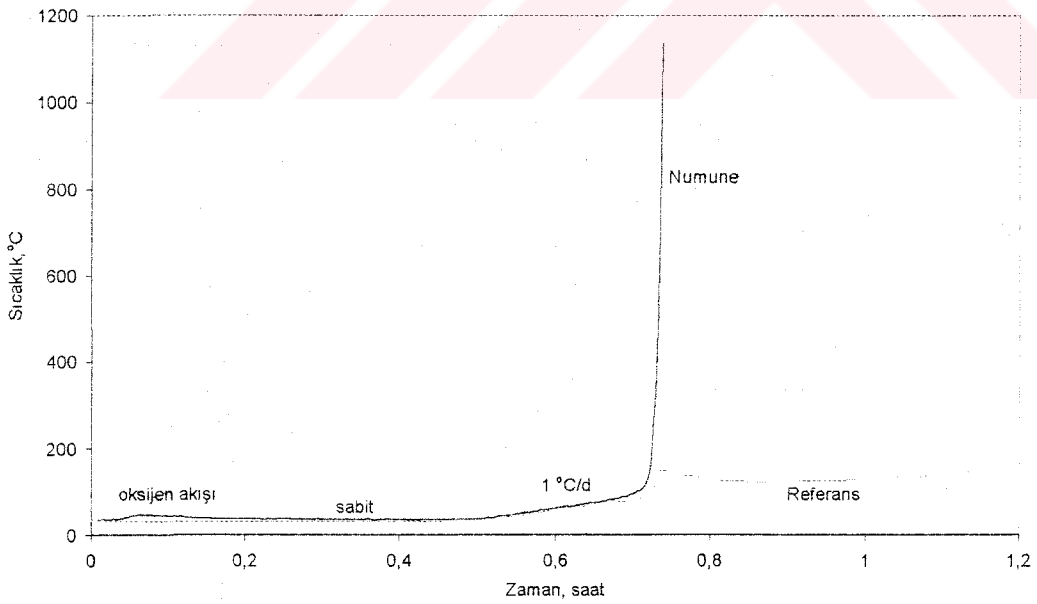


Şekil 6.25. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 5 saat öğütülen numunelerin ikinci basamak oksidasyon sonrası element haritaları. a: SEM görüntüsü, b: Al, c: Ba ve d: O_2 nokta haritaları.

6.6. Döner Değirmende 40 ve Titreşimli Değirmende 10 ve 15 Saat Öğütülen Numuneler

6.6.1. Birinci basamak oksidasyon işlemi

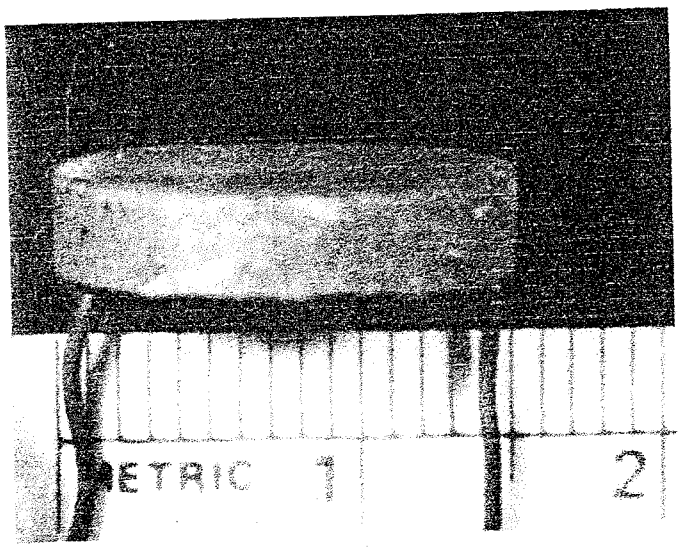
40 saat döner değirmenlerde öğütüldükten sonra 10 ve 15 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerin 1°C/d ısıtma hızıyla 300°C'de 12 saat saf oksijen içinde oksidasyonu sonucu bütün numuneler 150°C civarında yanma reaksiyonu gösterdiler. Şekil 6.26'de görüldüğü gibi yanma sırasında sıcaklık 1200°C civarına kadar çıkmaktadır. Yanan ve yanmayan numunelere ait fotoğraflar Şekil 6.27 ve 6.28'da verilmiştir. Numunelerin XRD analizleri sonucu yanma sırasında $BaAl_4$ intermetalik bileşiğin oluştuğu ve bir miktar Al metalinin kaldığı tespit edilmiştir. Numunelerde ağırlık ölçümü yapılmakla birlikte gerçek kütleleri ile ilgili sağlıklı bir bilgi alınamamıştır.



Şekil 6.26. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 10 saat öğütülen numunelerin sıcaklık eğrisi.

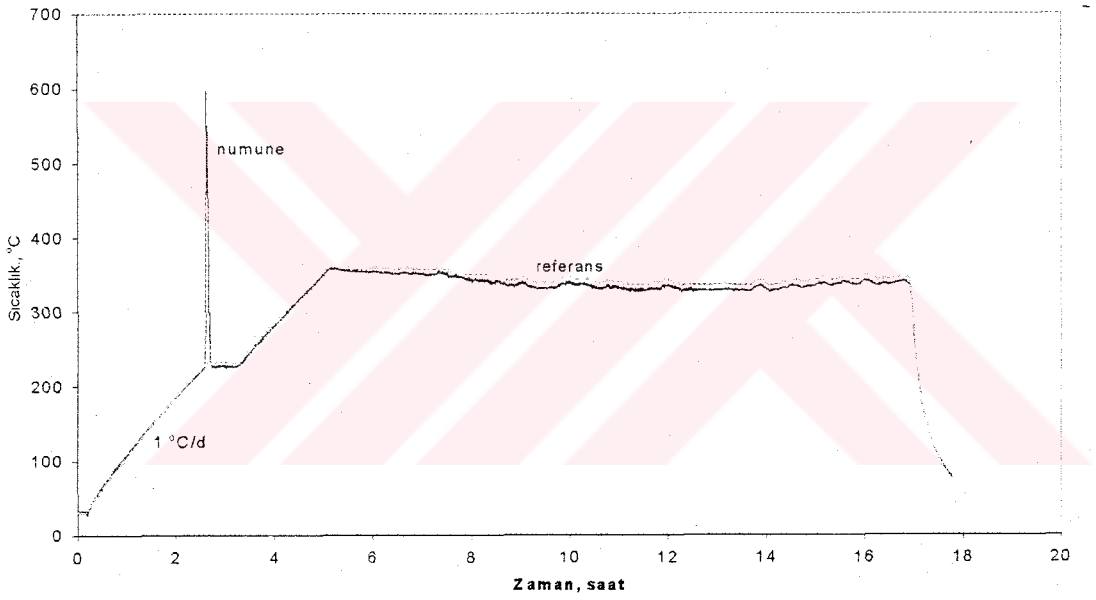


Şekil 6.27. Yanan numunenin fotoğrafı.



Şekil 6.28. Yanmayan numunenin fotoğrafı.

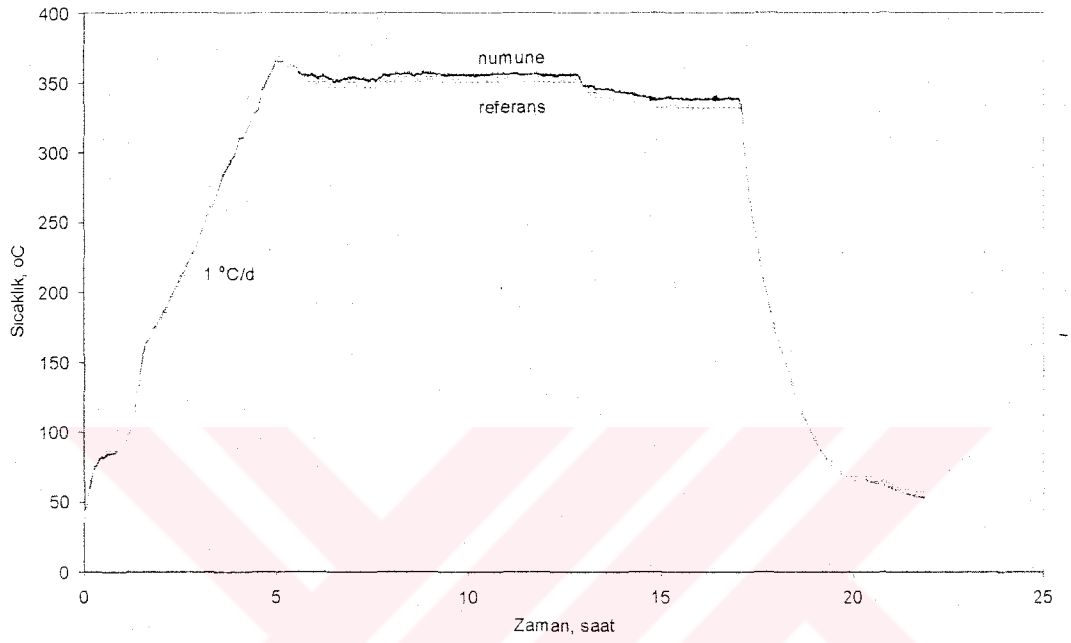
40 saat döner değirmenlerde öğütüldükten sonra 10 ve 15 saat titreşimli değirmenlerde öğütülen numuneler yanma işlemini önlemek için önce 200°C'ye kadar 1°C/d ısıtma hızıyla akan saf argon atmosferinde ısıtılıp daha sonra akan saf oksijen atmosferine dönüşüm yapıldı. Numuneler oksijene dönüşüm yapıldıktan birkaç dakika sonra Şekil 6.29'da görüldüğü gibi yanma reaksiyonu gösterdiler. Yanma sırasında sıcaklık 550°C'nin üzerine kadar çıkmıştır. Yapılan XRD analizleri sonucunda numunelerde BaO_2, $BaCO_3$, $BaAl_4$ ve Al fazları tespit edilmiştir.



Şekil 6.29. 200°C'ye kadar Ar içinde daha sonra O_2 dönüşümü yapılan numunenin sıcaklık eğrisi.

Ayrıca bu numunelere 300°C'de 12 saat, %5 O_2 içeren Ar atmosferinde oksidasyon işlemi uygulandı ve yapılan DTA analizinde (Şekil 6.30) herhangi bir yanma işlemine rastlanmadı. XRD analizleri sonucunda BaO_2, $BaAl_4$, Al ve az miktarda $BaCO_3$ tespit edildi. 15 saat öğütülen numunelerde $BaCO_3$ ve $BaAl_4$ oluşumunun 10 saat öğütülenden daha fazla yer aldığı belirlendi.

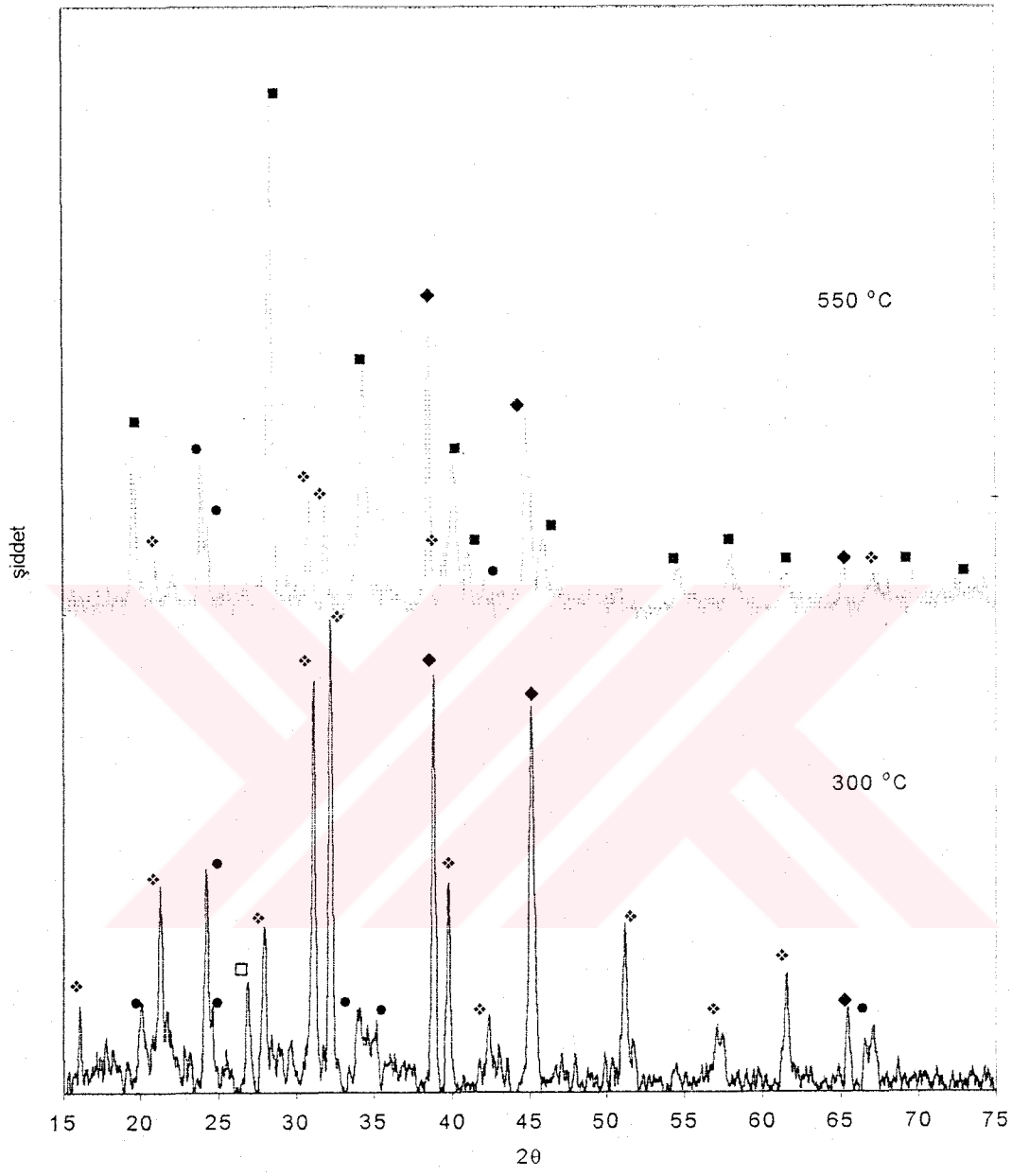
Numunelerin hacim ve kütle değişimleri Çizelge 6.9'da ve 10 saat öğütülen numunelere ait XRD sonuçları 6.31'de, 15 saat öğütülen numunelerin XRD sonuçları Şekil 6.32'de verilmiştir. Hacim ve kütle değişimleri



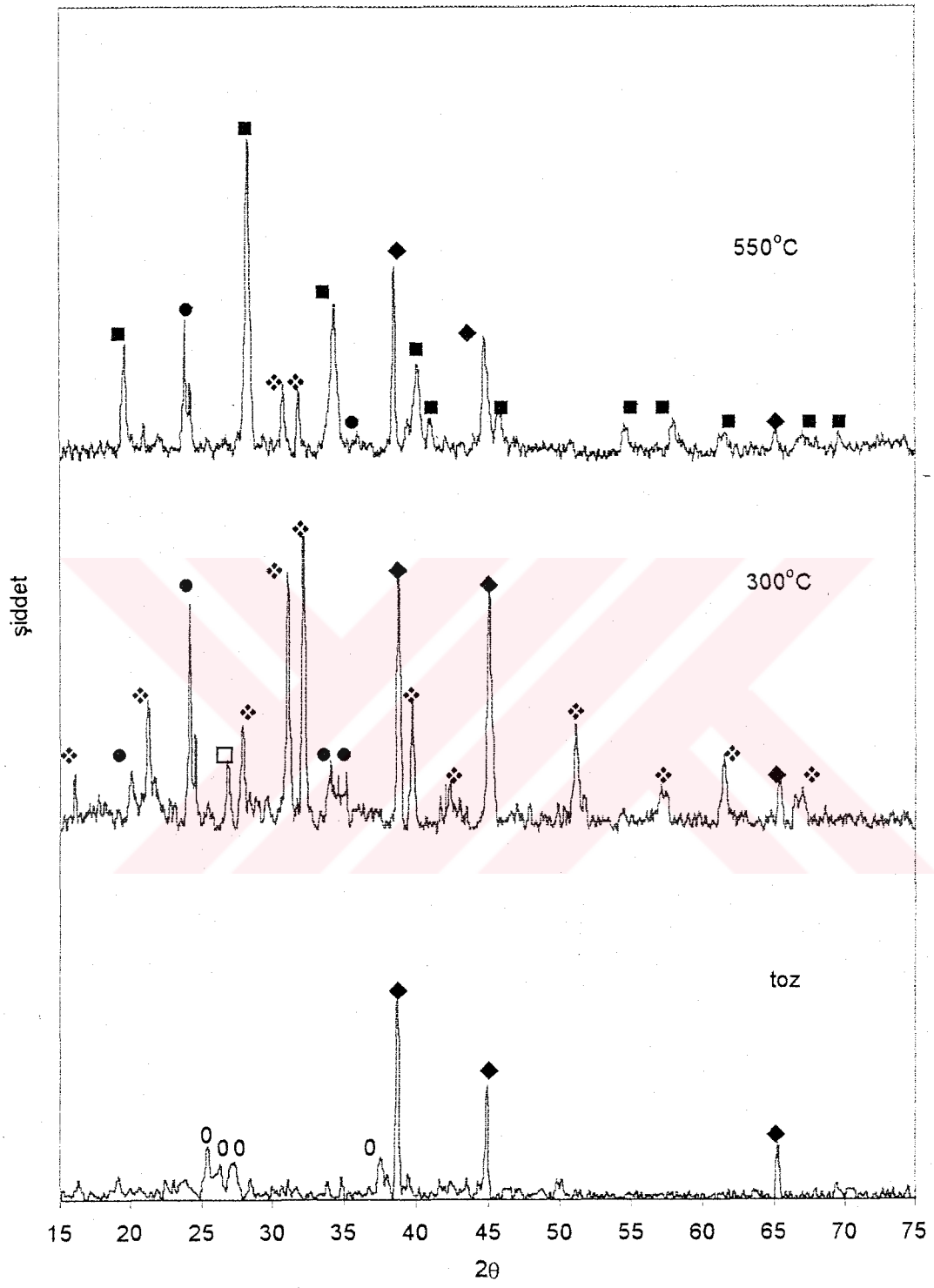
Şekil 6.30. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 15 saat öğütülen numunelerin % 5 O_2-Ar içinde ki sıcaklık eğrisi.

Çizelge 6.9. 1°C/d ısıtma hızıyla 300°C'de % 5 O_2-Ar içinde 12 saat oksidasyon sonrası numunelerin kütle ve hacim değişimleri.

Numune	40 saat döner ve 10 saat titreşimli değ.	40 saat döner ve 15 saat titreşimli değ.
Ham ağırlık, g	1,795	1,722
Oksidasyon sonu ağırlık, g	1,816	1,738
Numune ilk boyutu, mm	6,67x3,15x29,92	6.66x3,14x29,95
Oksidasyon sonu boyut, mm	6,74x3,18x30,04	6,71x3,18x30,03
% Hacim değişimi	+2,4	+2,3
Numune ilk yoğunluğu, g/cm^3	2,8553	2,7493
Oksidasyon sonu yoğ., g/cm^3	2,8205	2,7123
% yoğunluk değişimi	-1.2	-1,3



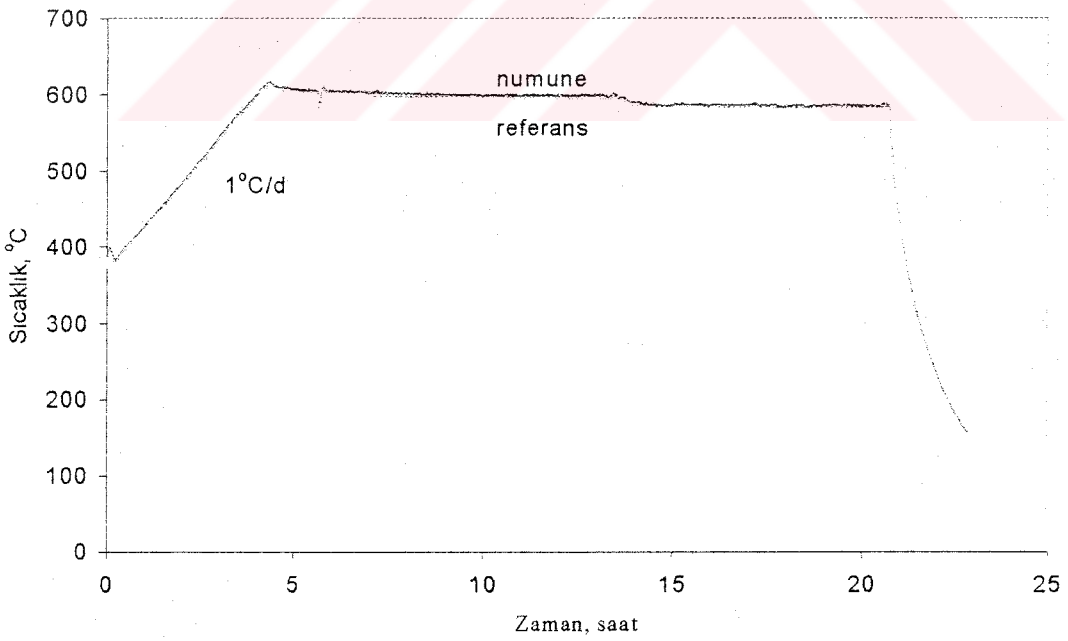
Şekil 6.31. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 10 saat öğütülen numunelerin 300°C'de 12 saat %5 O_2-Ar içinde oksidasyon sonrası XRD analiz sonuçları. ■: $BaAl_2O_4$, ◆: Al, ●: $BaCO_3$, ◆: $BaAl_4$, □: BaO_2



Şekil 6.32. Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 15 saat öğütülen numunelerin % 5 O_2-Ar içinde 300°C'ye ve O_2 içinde 550°C'ye kadar oksidasyonu sonucunda XRD analizleri. o:$BaOH_2 \cdot H_2O$, ◆: Al, ❖: $BaAl_4$, ●: $BaCO_3$, ■: $BaAl_2O_4$

6.6.2. İkinci basamak oksidasyon işlemi

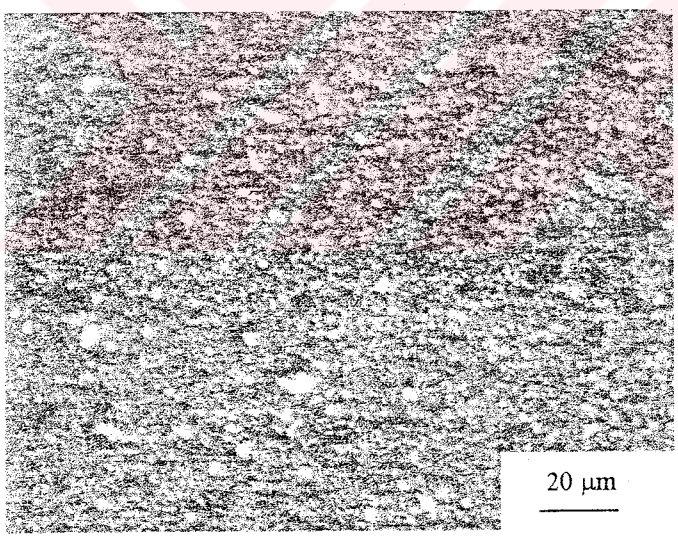
40 saat döner ve 10 saat titreşimli değirmenlerde öğütülen numunelerin % 5 O_2-Ar ortamında yapılan birinci basamak oksidasyon işleminden sonra 1°C/d ısıtma hızıyla 550°C'de 20 saat ikinci basamak oksidasyonu neticesinde $BaAl_4$'ün büyük bir kısmının Al ile reaksiyona girerek $BaAl_2O_4$ oluşturduğu ve bir kısmının dönüşmeden kaldığı tespit edilmiştir. Yapıda yine bir miktar $BaCO_3$'ün kendini muhafaza ettiği tespit edilmiştir. Şekil 6.33'de verilen sıcaklık eğrisinde görüldüğü gibi bu işlem sırasında herhangi bir yanma reaksiyonuna rastlanmadı. Bu numunelere ait XRD sonuçları Şekil 6.31'de, kütle ve hacim değişimleri Çizelge 6.10'da ve numunelerin mikroyapıları Şekil 6.34 ve 6.35'de verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinde çok parlak fazların baryumkarbonat, beyaz fazların baryumalüminat ve siyah fazların alüminyumdan oluştuğu tespit edilmiştir.



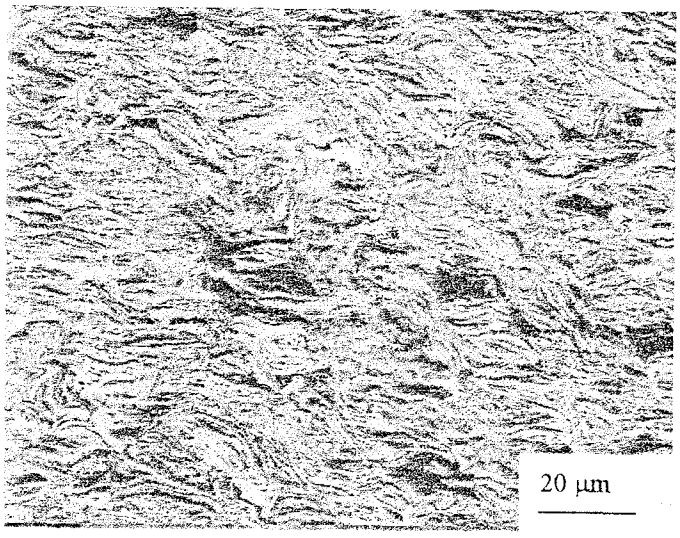
Şekil 6.33. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 10 saat öğütülen numunenin ikinci basamak ısıl işlem sıcaklık eğrisi.

Çizelge 6.10. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 10 ve 15 saat öğütülen numunelerin ikinci basamak oksidasyon işlemi sonucunda kütle ve hacim değişimleri.

Numune	40 saat döner 10 saat titreşimli değirmen	40 saat döner 15 saat titreşimli değirmen
Birinci bas. Sonu ağırlık, g	1,816	1,738
İkinci basamak sonu ağırlık, g	2,171	2,102
Birinci bas. sonu boyut, mm	6,74x3,18x30,04	6,71x3,18x30,03
İkinci basamak sonu boyut, mm	7,11x3,43x31,51	7,08x3,41x31,48
% Hacim değişimi	+19,3	+18,6
Birinci bas. sonu yoğ., g/cm^3	2,8205	2,7123
İkinci bas. sonu yoğ., g/cm^3	2,8565	2,7657
% yoğunluk değişimi	+1,2	+1.9
% kompozit yoğunluğu	90	88

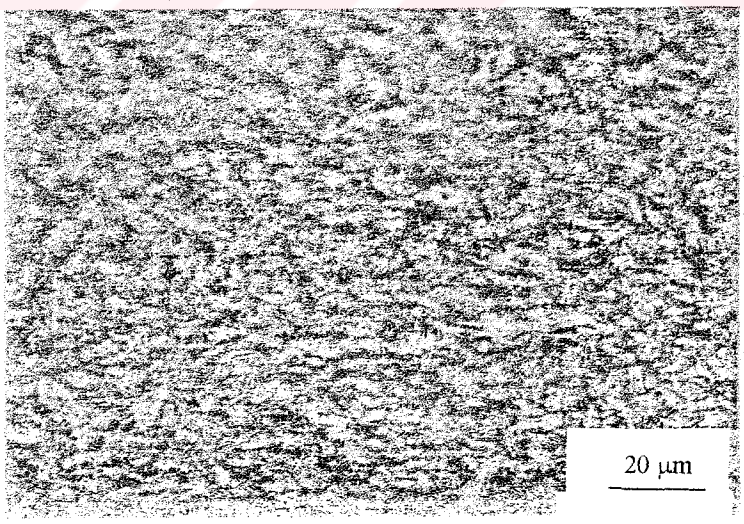


Şekil 6.34. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 10 saat öğütülen numunenin ikinci basamak sonrası optik görünüşü.

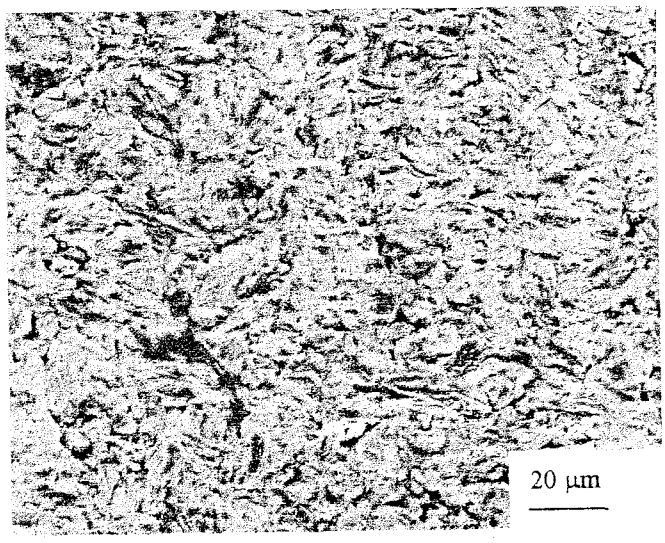


Şekil 6.35. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 10 saat öğütülen numunenin ikinci basamak sonrası SEM görüntüsü.

40 saat döner ve 15 saat titreşimli değirmende öğütülen numuneler de yapılan ikinci basamak oksidasyon işleminde 10 saat öğütülen numuneler gibi davrandı. Farklı olarak $BaCO_3$'ın biraz fazla olduğu görüldü. Numunelere ait XRD analizleri Şekil 6.32'de, kütle ve hacim değişimleri Çizelge 6.10'da verilmiştir. Bu numunelere ait mikroyapılar Şekil 6.36 ve 6.37'da verilmiştir.



Şekil 6.36. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 15 saat öğütülen numunenin ikinci basamak sonrası optik görünüşü.



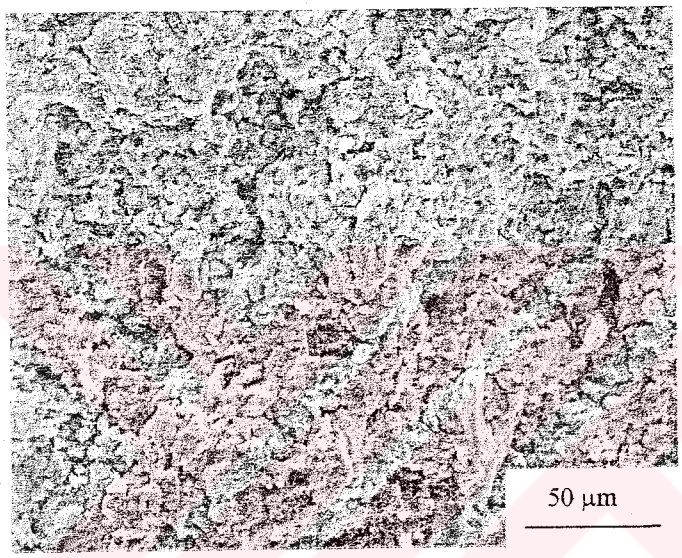
Şekil 6.37. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 15 saat öğütülen numunenin ikinci basamak oksidasyon işlemisonrası SEM görünüşü.

6.7. Kırılma Tokluğu ve Eğilme Mukavemeti Sonuçları

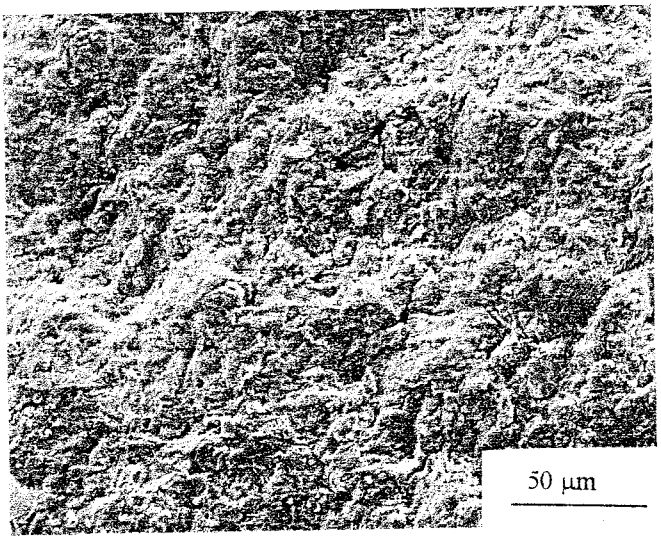
40 saat döner ve 5 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerin ortalama kırılma tokluğu 2.15 MPa $m^{-1/2}$ ve 10 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerin ortalama kırılma tokluğu 1.58 MPa olarak hesaplanmıştır. 5 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerin eğilme mukavemetleri ortalama 220 MPa bulunurken 10 saat öğütülen numunelerin eğilme mukavemetleri 186 MPa olarak bulunmuştur. Numunelerin kırılma toklukları ile eğilme mukavemetleri Çizelge 6.12'da verilmiştir. Kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 6.38 ve 6.39'de verilmiştir. Kırılma gevrek kırılma şeklinde ve genellikle taneler arasında olmaktadır. Kırık yüzey analizinden anlaşıldığı gibi toz ara yüzeylerinde zaman zaman gözenekli bölgelere rastlanmaktadır.

Çizelge 6.11. Numunelerin kırılma tokluğu ve eğilme mukavemeti sonuçları.

Numune	Kırılma tokluğu MPa $m^{-1/2}$				
	1. ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	4. ölçüm	5. ölçüm
5 saat titreşimli d.	1,87	2,4	2,61	1,80	2,10
10 saat titreşimli d.	1,62	1,29	2,07	1,34	1,57
Numune	Eğilme mukavemeti MPa				
5 saat titreşimli d.	172,7	215,40	298,63	198,61	217,30
10 saat titreşimli d.	167.33	203.81	188,34	134,27	237,28



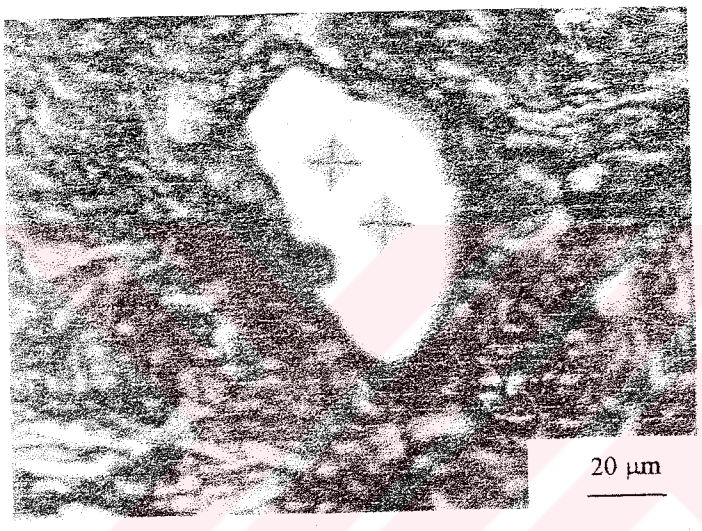
Şekil 6.38. % 55 $BaAl_2O_4$-Al kompozitin kırılma yüzeyi SEM görüntüsü.



Şekil 6.39. 10 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerin kırılma yüzeyi SEM görüntüsü

6.8. Mikrosertlik Sonuçları

Yapılan deneyler sonucunda $BaAl_2O_4$ (takviye) fazının 760 Vickers ve Al (matris) fazının 153 Vickers sertliğinde olduğu tespit edildi. Bu numunelerin optik görüntüleri Şekil 6.40'da verilmiştir.



Şekil 6.40. Vickers mikrosertlik numunelerinin optik görüntüleri.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1. Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlamanın tozların presleme sonrası ham yoğunluklarından reaksiyon kinetiklerine ve dolayısıyla oluşan faz dönüşümleri ve mikroyapılarına kadar pek çok parametre üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Titreşimli değirmenlerde tozların süreye bağımlı olarak topaklanmalarının, her iki metalin de çok yumuşak olmalarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Döner bilyeli değirmenlerde belirli bir süre öğütmeden sonra titreşimli değirmenlerde öğütme sırasında ise toparlanma olmamasının nedeni olarak, iş sertleşmesi gösterilebilir. Tozların tane boyutlarının ölçülememesine rağmen (baryumun çok aktif olmasından dolayı tozlar argon atmosferinden dışarı alınamadı) öğütme zamanına bağlı olarak tane boyutlarında önemli oranda düşmelerin olduğunu ve mekanik alaşımlanmanın geliştiğini oluşan faz dönüşümleri ve mikroyapı görüntülerinden söylemek mümkündür. Öğütme zamanına bağlı olarak tane boyutlarında küçülme, taneler arasında soğuk kaynaklaşma ve pullaşma mikroyapı görüntülerinden anlaşılmaktadır. 100 saat döner değirmende öğütme sonunda tozlar büyük oranda mekanik alaşımlanmadan kalmakta ve boyutları Şekil 6.7'de görüldüğü 30 μm civarında ve homojen olmayan bir şekilde bulunmaktadır. Keza 40 saat döner ve 1 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerde Şekil 6.12'de görüldüğü gibi benzer sonuçlar vermektedir. 40 saat döner değirmende öğütüldükten sonra 5 saat titreşimli değirmende öğütülen numunenin, Şekil 6.20, 6.21 ve 6.23'de görüldüğü gibi mekanik olarak iyi alaşımlandığı ve tane boyutlarının 20 μm nin altına düştüğü anlaşılmaktır. 40 saat döner değirmende öğütüldükten sonra 10 ve 15 saat titreşimli değirmende öğütülen numuneler Şekil 6.34, 6.35 ve 6.36'da görüldüğü gibi mükemmel mekanik alaşımlanmakta ve boyutları 10 μm nin altına düşmektedir. Benzer sonuçlar Kılınç ve diğerleri[129] tarafından Fe-Cr-

Al tozları ile yaptıkları MA işlemi sonucunda da elde edilmiştir. 100 saat döner değirmende öğütmeden onbeş saat titreşimli değirmende öğütmeye kadar herhangi bir reaktif öğütme yer almamıştır ve bu iyi bir sonuçtur.

7.2. Ham Yoğunluk ve Kompozitin Yoğunluğu

Şekil 6.1'de 100 saat döner değirmenlerde öğütülen numunelerde, uygulanan basınca göre teorik yoğunluk yüzdelerindeki değişim grafiksel olarak verilmiştir. Şekil 6.1 incelendiğinde basıncın 250 MPa'dan 400 MPa'a çıkmasıyla ham yoğunlukta büyük bir artış olurken bundan daha büyük basınçlarda artış küçük oranlarda olmaktadır. Buradaki hesaplamalarda ihmal edilebilir oranda küçük sapmaların olması muhtemeldir. Çünkü değirmene konan tozlarla alınan tozlar arasında küçük farklar bulunmaktadır. Bunun nedeni öğütme sırasında toz taşıyıcısı ve bilyelere yapışan tozların cinsi ve değirmene konan ve alınan toz miktarları farkıdır. Değirmene konan tozlardaki oranların kesin olarak bilinmesine rağmen değirmenden alınan toz oranları hakkında kesin bir yargıya varmak zordur. XRD analizlerinde baryumun şeffaf davranışından dolayı belirlenememesi de oran belirlemede problem oluşturmaktadır.

Ayrıca uygulanan yüklerin tek yönlü olması yoğunluk yüzdesinin daha yukarılara çıkmasına bir engel teşkil etmektedir. Çift yönlü pres uygulaması ile yoğunluğun %99'lara çıkması mümkün görünmektedir.

Bunların dışında titreşimli değirmenlerde öğütme süreleri de ham yoğunluklar üzerinde oldukça etkili olmaktadır. 600 MPa basınç altında farklı sürelerde titreşimli değirmende öğütülen tozların yoğunluk yüzdeleri grafiksel olarak Şekil 6.2'de verilmiştir. Şekli incelediğimizde yüz saat döner değirmenlerde öğütülen tozlarda ham yoğunluklar gerçek yoğunluğun % 95'ine ulaşırken, 40 saat döner değirmenden sonra 1 saat titreşimli değirmende öğütülen numunenin yoğunluğunun % 96.6'ya çıkması daha önceki yapılan

çalışmaların[70] gösterdiği gibi tozların tane boyutlarındaki düşmelere bağlanabilir. 5 saatlik öğütme sonucunda yoğunluğun hemen hemen % 98'e çıktığı görülürken 10 ve 15 saatlik öğütme sonucunda yoğunluğun büyük oranda düşmesi uzun öğütme sonucunda tozların parçalanmak yerine pullaşma oluşturmalarına bağlanabilir[130].

Üretilen kompozitin yoğunluğu da öğütme zamanına ve oluşan faz türlerine göre % 88 ile % 95 arasında değişmektedir. 5 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerin ham yoğunlukları teorik yoğunluğun % 97'si civarında iken bu tozlarla üretilen kompozitin yoğunluğu Çizelge 6.8'de görüldüğü gibi % 95 civarındadır. 10 saat öğütülen numunelerde bu oranlar % 89 ve % 90 ve 15 saat öğütülenlerde ise % 86 ve 88 civarında çıkmaktadır (Çizelge 6.10). Uzun süre öğütülen numunelerde ham yoğunluklar düşük çıkarken kompozitin yoğunluğunda ham yoğunluklara nazaran bir artma meydana gelmektedir. Dolayısıyla 5 saat öğütülen numunelerde genleşme görülürken daha uzun öğütmelerde büzülme meydana gelmektedir. Uzun süre öğütülen numunelerde presleme sonrası fazla gözeneklilik oranının ısıl işlem sırasında sinterleme ile azalarak genleşme etkisini azalttığı sanılmaktadır.

7.3. Faz Dönüşümleri

Şekil 5.2'de Ba-O sistemi için termokimyasal kararlık diyagramı verilmiştir. Verilen bu diyagrama göre birinci basamak oksidasyon işlemi sırasında oluşan reaksiyonlar muhtemelen şu şekildedir.

$$Al+Ba + ½\ O_2 = BaO+Al \qquad (1)$$

$$Al+BaO + ½\ O_2 = BaO_2+Al \qquad (2)$$

Şekil 5.3'te metalik baryum, alüminyum ve oksijenin reaksiyona girmeleri ile oluşabilecek muhtemel fazların serbest enerji değişim diyagramı verilmiştir.

100 saat döner değirmende öğütülen numunelerde 300°C'de ve saf oksijen içinde yapılan birinci basamak oksidasyon işleminde baryumun kısmen oksitlenmesinin (Şekil 6.4) tane boyutlarının çok büyük olmalarından kaynaklandığı sanılmaktadır. Tozların 100 saat döner değirmende öğütülmesinden sonra çubuklardan eğelenerek elde edilen baryum tozlarının büyük oranda alüminyum tozlarına karışmamış, 100-300 μm büyüklüklerde ayrı olarak kaldıkları gözlemlenmiştir. Baryumun çok aktif olmasına rağmen saf oksijen içinde tamamen oksitlenmemesi baryum tanelerinin oksitlenebilmeleri için yeteri kadar küçük boyutlu olmamaları ve zamanın kısalığından kaynaklandığı söylenebilir. Daha yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun sürelerde baryumun tamamen oksitlenmesi fakat herhangi bir baryumalüminat oluşmaması bu görüşü doğrulamaktadır. Ayrıca az miktarda baryumun da baryumkarbonat oluşturması kullanılan gaz içinde çok az miktarda CO_2'in bulunduğunu ve öğütme süresine bağlı olarak $BaCO_3$ oluşum kinetiğinin hızlandığını da göstermektedir. Sıcaklığın daha yukarı, 550°C'ye çıkmasıyla baryumun büyük oranda oksitlendiği ve $BaCO_3$'ün az da olsa artması kalan baryumun bir kısmının karbonat oluşturmaya devam ettiği XRD sonuçlarına dayanılarak söylenebilir. 640°C'de ise baryumun tamamen oksitlenmesine rağmen herhangi bir baryumalüminatın oluşmamasından dolayı 100 saat döner değirmende öğütülen tozların yeteri kadar mekanik alaşımlanmadığı söylenebilir. Ayrıca 100 saat döner değirmende öğütülen numunelerin ısıl işlemi sırasında Şekil 6.5'de görüldüğü gibi herhangi bir yanma reaksiyonunun olmaması, Şekil 6.7'deki mikroyapı görüntüsündeki iri yapılı taneler ve baryumalüminat fazının oluşmaması tozların yeterli öğütülmediğini göstermektedir.

Döner değirmende 40 saat öğütüldükten sonra 1 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerde birinci basamak oksidasyon işlemi sonucunda 100 saat döner değirmende öğütülen numunelerin aksine baryumun büyük bölümü oksitlenerek baryumperoksit oluşturmasına rağmen (Şekil 6.8) daha yüksek

sıcaklıklarda baryumalüminat oluşturmayışının nedeni yine bu sürede mekanik alaşımlamanın yeterli olmamasıdır. Baryumkarbonat oluşumu 100 saat öğütülene nazaran az da olsa artmaktadır. Mekanik alaşımlama süresi ile baryumkarbonat oluşum kinetiği artmaktadır.

Döner değirmende 40 saat öğütüldükten sonra 5 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerde birinci basamak oksidasyon sonrası, Şekil 6.14'deki XRD analizleri ve Şekil 6.18'deki element haritaları görüntüsünde anlaşıldığı gibi baryum tamamen oksitlenerek baryumperoksit oluşturmaktadır. Şekil 6.13'de görüldüğü gibi bu numunelerde büyük yanma reaksiyonu yer almamıştır. Fakat 100 saat döner ve 1 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelere nispeten küçük yanma reaksiyonlarının yer alması öğütme süresi ile tozların boyutlarında olan küçülmeye bağlanabilir.

200°C'ye kadar Ar sonra O_2 içinde ve % $5O_2$-Ar içinde birinci basamak oksidasyon işlemi yapılan numunelerde baryumkarbonat oluşumu biraz daha artmaktadır. Baryumkarbonat oluşumunun oksijen basıncının azalması ile artması Lai'nin[131] belirttiği gibi karbondioksit aktivitesinin düşük oksijen basınçlarında yükselmesine bağlanabilir. Ayrıca bu atmosferlere Şekil 6.15'de görüldüğü gibi herhangi bir yanma reaksiyonunun yer almaması yine oksijen basıncının düşük olmasına atfedilebilir.

İkinci basamak oksidasyon işlemi sonrası Şekil 6.14'deki XRD analizleri ve Şekil 6.25'deki element haritalarında görüldüğü gibi baryumperoksit oksijen ve alüminyumla reaksiyona girerek baryumalüminat oluşturmakta ve fazla Al matris olarak kalmaktadır. $BaAl_4$ bileşiğinin düşük oranda azalması bir miktar $BaAl_4$'ün oksijen ile reaksiyona girerek baryumalüminat oluşturduğunu göstermektedir. Tamamen oksit içerisinde oksidasyon işlemine tabii tutulan numunelerde baryumalüminat oluşum reaksiyonu muhtemelen şu şekildedir:

$$Ba+1/2O_2=BaO \qquad (3)$$

$$BaO+1/2O_2=BaO_2 \qquad (4)$$

$$BaO_2+2Al+O_2=BaAl_2O_4 \qquad (5)$$

40 saat döner değirmende ve 10 saat titreşimli değirmende öğütülen numuneler saf O_2 içerisinde birinci basamak oksidasyon işlemi sırasında Şekil 6.26'da görüldüğü gibi 150°C civarında aşırı yanma reaksiyonu göstermektedirler. 200°C'ye kadar argon atmosferinde ısıl işlemden sonra oksijen atmosferine dönüşümden sonra da yanma reaksiyonu göstermişlerdir (Şekil 6.29). % 5 O_2 -Ar içerisinde oksidasyon işleminde ise Şekil 6.30'da görüldüğü gibi yanma reaksiyonu yer almamaktadır. Fakat bu durumda Şekil 6.31'de görüldüğü gibi $BaAl_4$ ve $BaCO_3$ oluşumu artmaktadır. İkinci basamak oksidasyon işlemi sırasında $BaAl_4$'ün büyük kısmı oksijen ile reaksiyona girerek baryumalüminat oluştururken baryumkarbonat azda olsa artmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi düşük oksijen basıncında ve uzun öğütme sürelerinde CO_2 aktivitesi ve buna bağlı olarak da baryumkarbonat oluşumu artmaktadır. Ayrıca uzun öğütme sürelerinde ve düşük oksijen basıncında $BaAl_4$ intermetalik oluşumu da artmaktadır. 40 saat döner ve 15 saat titreşimli değirmende öğütülen numuneler de hemen hemen benzer sonuçlar vermektedir. Baryumkarbonat oluşumunun az da olsa artması öğütme süresinin artmasına bağlıdır. % 5 O_2-Ar atmosferinde birinci basamak sonunda oluşan BaO_2 ve $BaAl_4$'ün tamamen oksijen ortamındaki ikinci basamak oksidasyon işleminde oksijenle reaksiyona girerek $BaAl_2O_4$ oluşturma reaksiyonları muhtemelen aşağıdaki şekildedir.

$$Ba+1/2O_2=BaO_2 \qquad (6)$$

$$BaO+1/2O_2=BaO_2 \qquad (7)$$

$$Ba+4Al=BaAl_4 \qquad (8)$$

$$BaO_2+2Al+O_2=BaAL_2O_4 \qquad (9)$$

$$BaAl_4+BaO_2+3O_2=2BaAl_2O_4 \qquad (10)$$

Şekil 6.3'de ki baryum-alüminyum-oksijenin oluşturduğu bazı bileşiklerin serbest enerji değişimleri grafiği incelendiğinde $Ba_3Al_2O_6$ bileşiğinin serbest enerji değişiminin daha düşük olduğu görülmektedir. Fakat bazı işlemlerde çok az bir $Ba_3Al_2O_6$'ya rastlanırken bazılarında hiç görülmemiştir. Bunun nedeni $BaAl_2O_4$ oluşum kinetiğinin daha hızlı olması olarak açıklanabilir. Ayrıca yine bazı şartlarda $BaAl_4$ intermetalik bileşiğinin oluşması mekanik alaşımlamaya ve reaksiyon ortamına bağlanabilir. Keza % $5O_2$-Ar ortamında ve uzun süreli öğütmelerde $BaAl_4$ bileşiği daha çok görülmekte dolayısıyla düşük oksijen basınçlarında ve uzun süreli mekanik alaşımlamalarda $BaAl_4$ oluşum kinetiği oldukça artmaktadır.

7.4. Mekanik Özellikler

Üretilen kompozitin kırılma tokluğu ve eğilme mukavemeti Çizelge 6.11'de görüldüğü gibi nispeten düşük ve kırılma yüzeyinin SEM görüntüsünden de anlaşıldığı gibi, matrisin % 45 civarında Al'dan oluşmasına rağmen kırılma yüzeyinde herhangi bir sünme görülmemektedir. Dolayısıyla kırılma tamamen gevrek kırılma şeklinde oluşmaktadır. Yüzeylerin pürüzlü olması kırılmanın muhtemelen ara yüzeylerden oluştuğunu göstermektedir. Al'un gevrek kırılması, XRD analizlerinde tespit edilememesine rağmen alüminyum tanenlerinin yüzeylerinde Al_2O_3'ün oluştuğuna ve Al taneleri arasındaki difüzyona engel olduğuna bağlanabilir[132]. Ayrıca baryumkarbonat, kompozitin kırılma tokluğunu düşürmektedir. Uzun süreli MA sonucunda tanelerin daha ince ve daha da kaynaşmış olmasına rağmen mukavemetinin düşük olması kompozit içindeki gözenekler (Şekil 6. 37 ve 6.39) ve baryumkarbonatın varlığına atfedilebilir.

Alümina oluşum problemini çözmenin yolu mekanik preslenen numuneyi indirgeyici bir ortamda 400-450°C'ye kadar sinterledikten sonra oksidasyon

işlemi olabilir. Ancak bu durumda sinterlemede kullanılacak ortamın içinde oksijen aktivitesinin yok yada çok az olmasından dolayı CO_2 aktivitesinin artacağı dolayısıyla baryumkarbonat oluşum kinetiğinin daha da hızlanacağı ve buna bağlı olarak mukavemetin daha da düşük olacağı sanılmaktadır.

KAYNAKLAR

1. ASM, Engineered Materials Handbook, Composites, 1993,V 1, ASM.

2. Clyne, T.W. and Withers, P. J. 1993, An Introduction to Metal Matrix Composites, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press.

3. Schmidt, E., 1924, German Patents, Nos. 425451, 425452, and 427370.

4. Taya, M., Arsenault, R. J., 1989, Metal Matrix Composite, Thermomechanical Behavior, Pergamon Press.

5. Krader, G., Ed, 1974, Metal Matrix Composite, V 4, Academic Press.

6. Delannay, F., Froyen, L. and Deruyttere, A., 1987, Review, The Wetting of Solids by Molten Metals and its Relation to the Preparation of Metal Matrix Composites, J. of Materials Science, p 1, Chapman and Hall Ltd.

7. Oh, S. Y., Cornie, J. A. and Russel, K. C., 1989, Wetting of Ceramic Particulates with Liquid Aluminum Alloys, Met. Trans., V 20 A, p 533.

8. Stefanescu, D. M., et al., 1988, Behavior of Ceramic Particles at the Solid-Liquid Metal Interface in Metal Matrix Composites, Met. Trans., V 19 A, p 2847.

9. Roschen, S., 1992, Discussion of "Behavior of Ceramic Particles at the Solid-Liquid Metal Interface in Metal Matrix Composites", Met. Trans., V 23 A, p 2326.

10. Alpas, A. T. and Zhang, J., 1989, Wetting of Ceramic Particulates With Liquid Aluminum Alloys; Part 1, Experimental Techniques, Met. Trans., V 20 A, p 527.

11. Kreider, K. G., 1974, in Composite Materials, V 4, Ed by K. G. Kreider, p 1, Academic Press.

12. Pestes, R. H., Kamat, S. V. and Hirt, J. P., Effect of Microstructural Parameters on the Yield Strength of Al-4 % Mg/Al_2O_3p Composites 1994, Scripta Metallurgica, V 30, p 936, Elsevier Science Ltd.

13. Saigal, A., Tensile Properties of Silicon Carbide Reinforced Aluminum cast Composites: Finite Element Analysis, AFS Transactions, p 713.

14. Hadianfard, M. J., Healy, J. and Mai, Y. W., 1994, The Influence of Temperature on the Mechanical and Fracture Properties of a 20 V % Ceramic Particulate-Reinforced Aluminum Matrix Composites, J. of Mat.. Sci., p 3906, Chapman & Hall.

15. Song, S. G., et al., 1996, Reinforcement Shape Effects on the Fracture Behavior and Ductility of Particulate-Reinforced 6061-Al Matrix Composites, Met. Trans., V 27 A, p 3739.

16. Waku, Y., et al., 1996, Influence of Particle Size and Volume Percent of Flaky Mo Particles on the Mechanical Properties of Al_2O_3/Mo Composites, Met. And Mat. Trans., V 27 A, p 3307.

17. Gonzalez-Doncel, G. and Sherby, O. D., 1993, High Temperature Creep Behavior of Metal Matrix Aluminum-SiC Composites, Acta Metall Materials, V 41, p 2797, Pergamon Press Ltd.

18. Lilholt, H., 1978, Mechanical Behavior of Composites, Basic Approach: Creep Behavior of Composites, Advances in Composite Materials, p 209 .

19. Balch, D. K., et al., 1996, Thermal Expansion of Metals Reinforced Ceramic Particles and Microcellular Foams, Met. And Mat. Trans., V 27 A, p 3700.

20. Alpas, A. T. and Zhang, J., 1994, Effect of Microstructure (Particulate Size and Volume Fraction) and Counterface Material on the Sliding Wear Resistance of Particulate Reinforced Aluminum Matrix Composites, Met. Trans., V 25 A, p 969.

21. Singh, J., et al., Wear Behavior of Squeeze Cast Al-Al_2O_3-MgO Particulate MMCs Under Dry Sliding Conditions, AFS Transactions, p 815.

22. Diaz, C., et al., 1996, Ni_3Al İntermetalik Particles as Wear-Resistant Reinforcement for Al-Base Composites Processed by Powder Metallurgy, Met. And Mat. Trans., V 27 A, p 3259.

23. Goller, G., et al., 1996, Wear and Friction Behavior of Metal Impregnated Microporous Carbon Composites, Met. and Mat. Trans., V 27 A, p 3227.

24. Kamat, S. V., 1988, Fracture Toughness of Particulate-Reinforced Aluminum Matrix Composites, Ph.D. Thesis, The Ohio State University.

25. Rack, H. S., 1991, Powder Techniques Processing of MMC's, Metal Matrix Composites, Processing and Interface, Ed by R. K. Everett and R. J. Arsenault, p 85, Academic Press.

26. Ibrahim, A. I., et al., 1991, Particulate reinforced Metal Matrix Composites, a Review, J. Of Mat. Sci. 26, p 1137.

27. İnem, B., 1994, The Development of the Structures and Properties of Magnesium Matrix Silicon Carbide Reinforced Composites, Ph.D. Thesis, University of Leeds.

28. Chou, T. W., et al., 1987, Composite, V 16, p 187.

29. Mehrabian, R., Riek, R. G. and Flemings, M. C., 1974, Elevated-Temperature Strengthening of Iron Alloys by Titanium, Met. Trans, V 5, p 1899.

30. Masounaue, J. and Hamel, C. F., Ed., 1990, Proc. Conf., Fabrication of Particle Reinforced MMC's, ASM.

31. Bhagat, B. R., 1991, Casting Fiber Reinforced MMC's, Metal Matrix Composites-Processing and Interface, Ed. By R.K. Everett, R. J: Arsenault, p 43-78, Academic Press.

32. Klier, E. M., et al., 1991, Fabrication of Cast Particulate Reinforced Metals Via Pressure Infiltration, J. Of Mat. Sci., 26, p 2519.

33. Aghajanian, M. K., et al., 1991, The Fabrication of Metal Matrix Composites by Infiltration Techniques, J. Of Mat. Sci., 26, p 447, Chapman and Hall Ltd.

34. Cornie, J. A., et al., 1986, Solidification Processing of Metal Matrix Composites, Ceramic Bulletin, V 65, p 293, The American Ceramic Society.

35. Lai, S. W. and Chung, D. D. L., 1994, Fabrication of Particulate Aluminum-Matrix Composites by Liquid Metal Infiltration, J. of Mat. Sci., p 3128, Chapman & Hall.

36. Mehan, R. L. 1968, ASTM-STP, 438, p 29, ASM.

37. Mehan, R. L., 1970, Fabrication and Mechanical Properties of Sapphire Whisker-Aluminum Composites. J. of Composite Materials, V 4, p 90.

38. Moore, M. J., Feingold, E. and Sutton, W. A., 1969, ASTM-STP, 452, p 90,ASM.

39. Lai, S.W, Chung, D. D. L., 1991, J. of Mat. Sci. and Eng., A 144, p 159.

40. Mortensen, A., et al., 1988, Solidification Processing of Metal-Matrix Composites, J. of Metals, 2, p 12., The Metallurgical Society.

41. Fletcher, T. R., Cornie, J. A. and Russel, K. C., 1991, A Capacitance Technique for Studying Pressure Infiltration, Mat. Sci and Eng. A 144, p 159, Elsevier Sequoia.

42. Mortensen, A. and Cornie, J. A. 1987, On the Infiltration of Metal Matrix Composites, Met. Trans., V 18 A, p 1160.

43. Meyer, P., et al., MMC Developments at Montupet: An Overview, AFS Transactions, p 653.

44. Bhagat, R. B., 1991, High Pressure Infiltration Casting: Manufacturing Net Shape Composites with a Unique Interface, Mat. Sci. and Eng., A 144, p 243, Elsevier Sequoia.

45. Vives, C., et al, 1993, Fabrication of Metal Matrix Composites Using a Helical Induction Stirrer, Mat Sci. and Eng., A 173, p 239, Elsevier Sequoia.

46. Buhrmaster, C. L., Clark, D. E. and Smartt, U., 1988, Spray Casting Aluminum and Al/SiC Composites, J. of Metals, p 44.

47. Wills, T. L., 1988, Metal and Materials, p 485.

48. Berghezan, A., 1978, Basic Design Concepts and Specific Methods for the Fabrication of Metal-Matrix Composite Materials, Advances in Composite Materials, p 5.

49. Piatti, G., Matera, R. and G. Pellegrini, 1978, In-situ-Grown Composites: Growth and Morphology, Advances in Composite Materials, p 53.

50. Gedeon, S. A. and Tangerini, I., 1991, A New Method for Bonding Metal matrix Composite Inserts During Casting, Mat. Sci. and Eng., A 144, p 237, Elsevier Sequoia.

51. Lewitt, A. P., 1970, Whisker Technology, First Ed. Willey Interscience, Nayyak.

52. Katz, G., Adhesion of Copper Films to Aluminum Oxide Using a Soinel Structure Interface, 1976, Thin Solid Films, V 33, s 39, Elsevier Sequoia.

53. Levi, C. G., Abaschian, G. J. and Mehrabian, R, 1978, Interface Interactions During Fabrication of Aluminum Alloy-Alumina Fiber Composites, Met. Trans., V 9A, p 697.

54. Quigley, B. F. et al., 1982, A Method for Fabrication of Aluminum-Alumina Composites, Met. Trans. V 13A, p 93.

55. Divecha, A. P., Fishman, S. G. and Karmarkar, S. D., 1981, J. of Metals,V 33, p 12.

56. McDanels, D. L., 1986, NASA Tech. Memo., 83610.

57. Flom, Y. and Arsenault, R. J., 1986, Interfacial Bond Strength in an Aluminum Alloy 6061-SiC Composite, Mat. Sci. and Eng. V 77, p 191, Elsevier Sequoia.

58. Argon, A. J. and Im, J., 1975, Separation of Second Phase Particles in Spheroidized 1045 steel in Plastic Straining, Met. Trans., V 6 A, p 839.

59. Vogelsang, M., Arsenault, R. J. and Fisher, R. M., 1986, An In situ HVEM Study of Dislocation Generation at Al/SiC Interfaces in Metal Matrix Composites, Met. Trans., V 17 A, p 379.

60. Arsenault, R. J., Fisher, R. M., 1983, Microstructure of Fiber and Particulate SiC in 6061 Al Composites, Scr. Metall, V 17, p 67, Pergamon press.

61. Taylor, A. and Jones, R. M., 1960, in Silicon Carbide, Ed. By J. R. O'conner and S. Smiltens, p 147.

62. Arsenault, R. J. and Shi, N., 1986, Mat. Sci. and Eng., V 81, p 175.

63. Benjamin, J. S., 1970, Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying, Met. Trans., V 1, p 2943.

64. Froes, F. H., et al., 1990, Development Technology Transfer, and Application of Advanced Aerospace Structural Materials, Structural Application of Mechanical Alloying, Proc. Conf. Ed. Froes, F. H. And deBarbadillo, p 1, ASM, Ohio, USA.

65. Irmann, R., 1949, Techn. Rundschau, V 41, p 19.

66. Alexander, G. B., et al., 1961, U.S. Patent no 2.972.529.

67. Lee, K. N., et al., 1996, Kinetics of Cyclic Oxidation and Cracking and Finite Element Analysis of MA956 and Sapphire/MA956 Composite System, Met. And Mat. Trans., V 27 A, p 3279

68. Elliott, I. C., Hack, A. J., 1990, Keynote Address MA Alloys for Aerospace Applications, Structural Application of Mechanical Alloying, Proc. Conf. Ed. Froes, F. H. And deBarbadillo, p 15, ASM, Ohio, USA.

69. Türker, M., 1995, Endüstriyel Teknoloji, V 1, p 5, Ankara.

70. Bahaduri, A., et al., 1996, Microstructural Changes in a Mechanically Alloyed Al-6.2 Zn-2.5 Mg-1.7 Cu Alloy(7010) With and Without Particulate SiC Reinforcement, Met. And Mat. Trans., V 27 A, p 3718.

71. El-eskandarany, M. S., 1996, Thermally Assisted and Mechanically Driven Solid-State Reactions for Formation of Amorphous $Al_{33}Ta_{67}$ Alloy Powders, Met. And Mat. Trans., V 27 A, p 3267.

72. Hack, G. A., 1983, Dispersion Strengthened Alloys for Aerospace, Frontiers of High Temperature Materials, p 3, Inco Alloy International.

73. Griffith, A. A., 1921, Phil. Trans. of Royal Society of London, V A 221, p 163.

74. Irwin, G. R., 1958, in Encyclopedia of Physics, V6.

75. Irwin, G. R., 1957, J. of Appl. Mech., V 24, p 361.

76. Broek, D., 1982, Simplified Determination of J-Integral and Its Availability as a Strain Intensity Parameter at Notch Tip, Elementary Engineering Fracture Mechanics, p 72., Martinus Nijhoff, The Hage.

77. Parris, P. C. and Sih, G. C. M., 1965, ASTM-STP 381, p 30, ASM.

78. ASTM Standards, E-399, 1997, Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, ASTM.

79. Srawley, J. E., 1976, Wide Range Stress Intensity Factor Expressions For ASTM, E 399, Standard Fracture Toughness Specimens, Int. J. of Fract., V 12, p 475.

80. ASTM Standards, Ps 070-97, 1998, Standard Test Methods for the Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, ASTM.

81. Srinivasan, M. and Seshadri, S. G., 1980, Application of Single Edge Notched Beam and Indentation Techniques to Determine Fracture Toughness of Alpha Silicon Carbide, Fracture Mechanics for Ceramics, Rocks and Concrete, p 46, ASTM.

82. Nose, T. And Fujii, T., 1988, Evaluation of Fracture Toughness for Ceramic Materials by Single-Edge -Precracked-Beam Method, J. of Am. Cer. Soc., V 71, p 328, The American Ceramic Society Inc.

83. Bar-on I. Et al., 1990, Fracture Toughness of Ceramic Precracked Bend Bars, J. of Am. Ceram. Soc., V 73, p 2519, The American Ceramic Society Inc.

84. Petrovic, J. J. and Jacobson, L. A., 1973, The Strength of Silicon Nitride After Exposure to Different Environments, Ceramics for High Performance Applications, Proc. Sec. Army Mat. Tech. Conference, Eds. Burke, J. J., Gorum, A. E. And Katz, R. N., p 397, Watertown.

85. Evans, A. G. And Charles, E. A., Jul.-Aug. 1976, Fracture Toughness Determination By Indentation, J. of Am. Ceram. Soc., Discussions and Notes, p 371, The American Ceramic Society Inc.

86. Munz, D. G., 1980, Fracture Toughness Calculation From Maximum Load in Four Point Bend Tests of Chevron Notch Specimens, Int. J. of Fracture, V 16, p R137.

87. Almond, E. A. And Roebuck, B., 1980, Precracking of Fracture Toughness Specimens by Wedge Indentation, Fracture Mechanics for Ceramics, Rocks and Concrete, p 85, ASTM.

88. Quin, G. D., 1988, Fractographic Analysis and the Army Flexure Test Method, Advances in Ceramics, V 22, s 319, The American Ceramic Society Inc.

89. Wels, A. A., 1961, Unstable Crack Propagation in Metals, The Crack Propagation Symposium, p 210, Cranfield.

90. Wels, A. A., 1963, British Welding Res. Ass. Rept., M 13/63.

91. Eshelby, J. D., 1956, in Solid State Physics, V 3.

92. Rice, J. R., 1968, J. of Appl. Mech., V 35, p 379.

93. Rice, J. R., 1968, in Fracture: An Advanced Treatise, ed. H. Leibowitz, V 2, p 191, Academic Press..

94. Landes, J. D. and Begley, J. A. 1972 ASTM-STP 514, p 1, ASM.

95. Landes, J. D. and Begley, J. A., 1972 ASTM-STP 514, p 24, ASM.

96. Kobayashi, A. S., Chiu, S. T. and Beuwkes, R., 1973, Eng. Fracture Mechs., V 5, p 239.

97. Tsangarakis, N.,Andrews, B. O. and Carallaro, C., 1987, J. of Composite Materials, V 21, p 481.

98. Stephens, J. J., J. P. Lucas and F. M. Hosking, 1988, Scr. Metall., V 22, p 28.

99. Daimaru, A., Hata, T. and Taya, M. 1985, ASTM-STP 864, p 505, ASM.

100. Crowe, C. R. and Gray, R. A., 1984, Failure Mechanism in High Performance Materials, Proc. 19 the Meeting of High Performance Group, p 157, Gaithesburg.

101. Nutt, S. R. and Duva, J. M., 1986, A Failure Mechanism in Al/SiC Composites, Scr. Metall., V 20, p 1055.

102. Hosking, F. M., et al., 1982, J. of Mat. Sci., V 17, p 477.

103. Sato, A. and Mehrabian, R., 1976, Aluminum Matrix Composites, Fabrication and Properties, Met. Trans. V 7 B, p 443.

104. Divecha, A. P. and Fishman, S. G., April 1981, SAMPE Quaterly, p 40.

105. McLean, B. J. and Misra, M. S., 1982, Mechanical Behavior of Metal-Matrix Composites, eds. J. E. Hack and M. F. Ameteau, p 301, TMS-AİME Publication.

106. Harrigan, W. C. Jr., et al., 1982, Mechanical Behavior of Metal-Matrix Composites, Eds. J. E. Hack and M. F. Ameteau, , p 167, TMS-AİME Publication.

107. McDanels, D. L., 1985, Analysis of Stress-Strain, Fracture and Ductility Behavior of Aluminum Matrix Composites Containing Discontinuous Silicon Carbide Reinforcement, Met. Trans., V 16 A, p 1105.

108. Arsenault, R. J., Fisher, R. M., 1983, Microstructure of Fiber and Particulate SiC in 6061 Al Composites, CSR. Metal., V 17, p 67.

109. Sardine, V. C. and Prow, K. M., 1986, On the Strength of Discontinuous Silicon Carbide Reinforced Aluminum Composites, CSR. Metal., V 20, p 43.

110. Jones, R. H., Lavender, C. A. and Smith, M. T., 1987, Yield Strength-Fracture Toughness Relationships in Metal Matrix Composites, CSR. Metal., V 21, p 1565.

111. Kelly, P. M., 1973, Int. Met. Reviews, V 18, p 31.

112. Itkin, and Alcock, 1993, J. of Phase Equilibria, 14 (3), p 518.

113. Nayak, and Kutty, 1996, Materials Research Bulletin, 31 (2), p 227.

114. Knack, O., Kubaschewski, O. And Hesselmann, K., 1991, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Sec ed., Springier.

115. Chase, S., et al., 1985, J. of Phys. Chem. Ref. Data., V 14.

116. Srikanth, S., and Jacob, K. T., 1991, Thermodynamics of Aluminum-Barium Alloys, Met. Trans., V 22 B, p 607.

117. Barin, I., 1989, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlagsgesellschaff mbH. D-6940, Weinheim.

118. ASM, Binary Alloys Phase Diagrams, ASM.

119. Schmutzler, H. J. and Sandhage, K. H.,1995, A Novel Reaction Path to Ba TiO3 by the Oxidation of a Solid Metallic Precursor, Met. Trans., V 26 B, p 135.

120. Perier-Camby, L. And Thomas, G., 1993, Solid Way Synthesis of Barium Aluminate, Kinetic Study of the Formation of Intermediate Compounds. Solid State Ionics, 63-65, p 128, North Holland.

121. Beretka, J., and Brown, T., 1973, Studies of the Intermediate Phases in the Reaction Between Barium Carbonate and Aluminum Oxide, Aust. J. Chem., V 26, p 2527.

122. Machida, M., Eguchi, K., and Arai, H., 1988, Analytical Electron Microscope Analysis of the Formation of BaO $6Al_2O_3$ J. of Am. Ceram. Soc., V 71, p 1142, the American Ceramic Society Inc.

123. Debsikdar, J. C., 1989, Synthesis and Characterization of Gel Derived Barium Hexa-Aluminate, J. of Mat. Sci., V 24, p 3565, Chapman and Hall Ltd.

124. Groppi, G., Cristiani, C. And Forzatti, P., 1994, Phase Composition and Mechanism of Formation of Ba-β-alumina-Type Systems for Catalytic Combustion Prepared by Precipitation, J. of Mat. Sci., p 3441, Chapman & Hall.

125. Ali, M. M., et al., 1995, Kinetics and Diffusion Studies in BaAl2O4 Formation, Cement and Concrete Research, V 25, p 86, Elsevier Science Ltd.

126. Antony, M. M. and Sandhage, K. H.,1993, Barium Titanate/Noble Metal Laminates Prepared by Oxidation of Solid Metallic Precursors, J of Mat. Res., V 8, p 2968, Materials Research Society.

127. Viers, D. A., Processing and Phase Evolution of Sr-Ba Aluminosilicate Via Oxidation of Solid Metal bearing Precursors. 1998, Ms. Thesis, Ohio State University.

128. ASTM Standards, C 1161-94, 1994, Standard Test Methods for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, ASTM.

129. Kılınç, Y. Türker, M. ve Sarıtaş, S., 1998, Mekanik Alaşımlama Değirmeni Tasarımı ve İmalatı, 8. Uluslararası Makine Tasarım ve İmalatı Kongresi, s 505, ODTÜ.

130. Sarıtaş, S., Kişisel görüşme.

131. George, Y. L., 1990, High Temperature Corrosion of Engineering Alloys, ASM.

132. Arsenault, R. J., Kişisel Görüşme.

ÖZGEÇMİŞ

1959 yılında Mucur-Kırşehir'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Mucur ve Kırşehir'de tamamladı ve 1981 yılında Ankara Yüksek Teknik Öğretmen Okulundan mezun oldu. 1981 ve 1987 yılları arasında Aksaray Endüstri Meslek Lisesinde Teknik Öğretmen olarak çalıştı. 1988 yılında G. Ü. Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü Araştırma Görevlisi oldu. 1991 yılında G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansını tamamladı. 1994 yılında Dünya Bankası bursiyeri olarak 9 ay, 1998 yılında TÜBİTAK, Nato bursiyeri olarak 8 ay ABD, Ohio State Üniversitesi Metalurji Mühendisliği bölümünde araştırmalar yaptı. Halen G.Ü Teknik Eğitim Fakültesinde araştırma görevlisi olarak çalışan Ramazan Çıtak evli ve üç çocuk babasıdır.

YÖKSEK ÖĞRETİM KURULU