

İndirgen Yanma Sentezi Yöntemi ile Ti-Al-B Esaslı Kompozit Üretimi

Nuri ERGİN, Yiğit GARİP, Özkan ÖZDEMİR

Sakarya Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü, Sakarya.

E mail: nergin@sakarya.edu.tr, oozdemir@sakarya.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Bu çalışmada, indirgen yanma sentezi yöntemi ile Ti-Al-B kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Proses girdi maddesi olarak TiO_2 , B_2O_3 ve Al tozu kullanılmış olup alümina-termik indirgen yöntemi ile açık atmosferli fırında 150 MPa basınç altında, 1200°C' de 4 saat süreyle tutulmak suretiyle kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin mikroyapı ve faz analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve x-ışınları difraksiyon (XRD) analizi yardımıyla yapılmıştır. Belirlenen şartlar altında üretilen numunelerin XRD paternlerinden dönüşümün tamamlandığı ve Al_2O_3 - TiB_2 fazlarının elde edildiği görülmüştür. Archimed prensibine göre 0,0001 gr hassasiyetle yapılan yoğunluk ölçümlerinde, üretilen malzemenin nispi yoğunluğunun %94.2, mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak belirlenen sertlik değerinin $1832.25 \pm 496 HV_{0.05}$ olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler

İn-situ Kompozit; TiB_2 - Al_2O_3 ; İndirgen Yanma Sentezi

Production of Ti-Al-B Based Composites by Reduction Combustion Synthesis Technique

Abstract

In this study, Ti-Al-B composites were carried out in an electrical resistance furnace in open air under the uniaxial pressure of 150 MPa at 1200°C for 4 hours, using by the reduction combustion synthesis technique. Initial powder mixture used in this study is $Al+TiO_2+B_2O_3$. The X-ray diffraction analysis shown that the produced samples consist of TiB_2 and Al_2O_3 phases. Densities of the samples were measured by using the Archimedes' technique with a 0.0001gr sensitive balance. The relative density and micro-hardness were determined as 94.2% and $1832 \pm 496 HV_{0.1}$ for the composites, respectively.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Teknolojinin gereksinimlerini karşılamakta geleneksel malzemeler yetersiz kaldığından iki veya daha fazla malzemenin en iyi özelliklerini bir araya toplamak ve ortaya yeni bir özellik çıkartmak için mikro veya makro seviyede heterojen karışım oluşturmak suretiyle kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Al_2O_3 - TiB_2 kompoziti; yüksek sertlik, yüksek elastik modül, yüksek aşınma direnci ve üstün elektriksel özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Yüksek sıcaklık yapı malzemeleri, kesici takımlar, askeri zırh uygulamaları, aşınma ve korozyona dayanım istenilen yerler bu malzemelerin potansiyel kullanım alanlarıdır (Garip, 2010).

Al_2O_3 , yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, ısı kararlılık ve korozyon direncine sahip bir seramik malzemedir. Alumina aşınmaya dayanıklı malzemeler ve kesici takımlar gibi çok geniş

kullanım alanına sahiptir. Ancak bu malzemeler nispeten daha düşük ısıl şok direncine, zayıf sinterlenebilme ve kırılma özelliğine sahip olmalarından dolayı yapısal uygulama alanları sınırlıdır. Bu malzemelerden kompozit üretilerek bu problemler azaltılmaktadır. Son yıllarda, Al_2O_3 matris içersine TiC, TiN, TiB_2 , ZrO_2 , SiC gibi takviye faz ilave edilerek Al_2O_3 esaslı seramik takım malzemeleri üretim konusuna yoğunlaşmıştır. TiB_2 mükemmel yapıya ve Al_2O_3 ile termodinamik olarak uyuma sahip olduğundan dolayı ikinci faz olarak seçilebilecek mükemmel bir malzemedir. Ayrıca TiB_2 partikülleri çok yüksek sertlik ve kırılmazlık sergilemektedir. Al_2O_3 - TiB_2 kompoziti, kompozitin bileşenlerini oluşturan saf Al_2O_3 ve TiB_2 'nin gelişmiş özelliklerini taşımaktadır (Yeh and Li, 2009). Genel olarak malzemelerin üretiminde kullanılacak çok sayıda üretim yöntemi olmasına rağmen son yıllarda seramikler, seramik

kompozitler gibi ileri teknoloji malzemelerinin sentezlenmesinde yanma sentezi gibi alternatif üretim yöntemleri tercih edilmektedir. Yanma sentezi yöntemi, preslenmiş toz karışımının açık ya da inert atmosfer altında ateşlenerek yeterli ısı meydana geldiğinde kimyasal reaksiyonun (ekzotermik reaksiyon) başlaması ve kendi kendine ilerlemesi esasına dayanır. İn-situ sentezleme tekniklerinde kendi kendini destekleyen yanma ile metal veya seramik matrisli kompozit malzemeler üretilebilmektedir. Kompozit içinde meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucu katkılar direk olarak kendiliğinden elde edilmektedir. İndirgen yanma sentezi tekniğinde geleneksel yanma sentezi ile termit esaslı reaksiyonun birleştirilmesi ile üretim gerçekleşmekte ve maliyet düşmektedir (Varma and Mukasyan, 1998).

Bu çalışmada, indirgen yanma sentezi yöntemi ile Ti-Al-B kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Proses girdi maddesi olarak TiO_2 , B_2O_3 ve Al tozu kullanılmış olup alüminatermik redüksiyon yöntemi ile açık atmosferli fırında 150 MPa basınç altında, $1200^\circ C$ 'de 4 saat süreyle tutulmak suretiyle Ti-Al-B kompoziti elde edilmiştir. Numunelerin mikroyapı ve faz analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve x-ışınları difraksiyon (XRD) analizi yardımıyla yapılmıştır. Üretilen malzemelerin Archimed prensibi ile yoğunlukları ve mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak sertlik değerleri ölçülmüştür.

2. Deneysel Çalışmalar

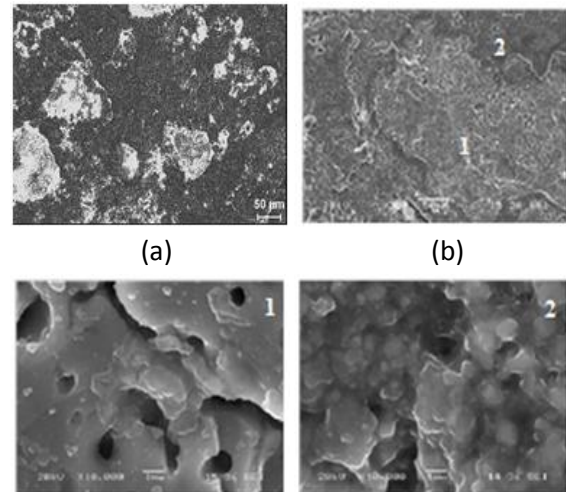
Ti-Al-B esaslı kompozit malzeme üretiminin gerçekleştirilmesinde başlangıç malzemesi olarak TiO_2 tozu (% 98.8 saflıkta, $< 1 \mu m$), Al tozu (% 99 saflıkta, $15 \mu m$), B_2O_3 tozu (% 99.9 saflıkta, $< 38 \mu m$) kullanılmıştır. Ti-B yanma sisteminden faydalanılarak, Al- TiO_2 - B_2O_3 termit karışımını oluşturacak şekilde uygun bileşimler hazırlanarak homojen karışımlar elde edilmiştir. Hazırlanan karışımlar yüzey pürüzlülüğü en aza indirgenmiş kalıplar içerisine yerleştirilerek, numunelerin şekillendirilmesi ve yanma sentezi işlemi sırasında basınç uygulamak amacıyla tek eksenli hidrolik preste 150 MPa basınç altında preslenmiştir. Basınç

altındaki numuneler açık atmosferli fırında, $1200^\circ C$ sıcaklığa kadar ısıtılıp 4 saat bekleme süresi sonunda fırından çıkarılmış ve havada soğutulmuştur. Bu işlem sonucunda 15 mm çapında ve 5 mm yüksekliğinde numuneler elde edilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen numuneler, metalografik incelemeler için, standart numune hazırlama yöntemlerine uygun olarak, 2000 gridlik zımpara kademesine kadar zımparalanmış, alümina solüsyonla parlatılmış ve $4HF+1HNO_3+3H_2O$ bileşimi şeklinde hazırlanan çözelti kullanılarak dağlanmıştır. Üretilen numunelerin mikroyapı ve faz analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve x-ışınları difraksiyon (XRD) analizi yardımıyla yapılmıştır. Mikrosertlik ölçümleri, Vickers sertlik ucu kullanılarak 100 gr yük altında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yoğunlukları, suyun kaldırma kuvvet prensibini kullanan Archimed prensibi ile hesaplanmış ve nispi yoğunlukları tespit edilmiştir.

3. Deneysel Sonuçlar

3.1. Metalografik İncelemeler

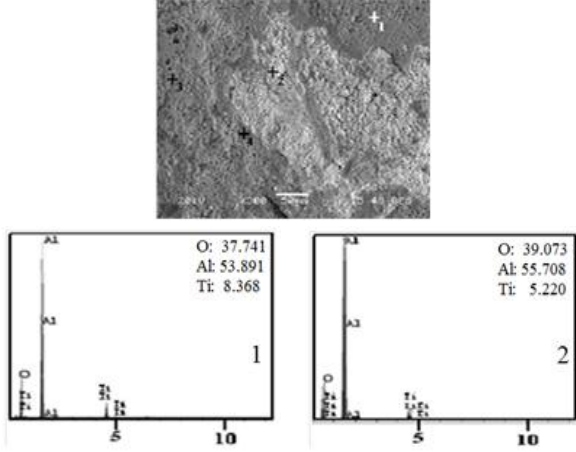
İndirgen yanma sentezi yöntemi ile $1200^\circ C$ sıcaklıklara kadar ısıtılarak, 4 saat bekleme süresi sonunda üretimi gerçekleştirilen TiB_2 - Al_2O_3 kompozit malzemesinin optik ve SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Ti-Al-B esaslı numunenin (a) optik (b) SEM mikroyapısı ve farklı faz bölgelerinden alınan SEM görüntüsü

Numunenin mikroyapı görüntülerinden temel olarak 2 farklı renkte fazın varlığı ve homojen bir

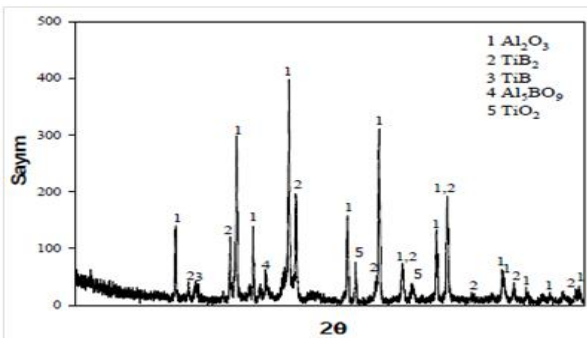
mikroyapı elde edildiği görülmektedir. Fazları daha iyi ayırt edebilmek ve tanımlayabilmek için BES (geri saçılan elektron demeti) kullanılarak elde edilen mikroyapı görüntüsünde iki faz gözlenmiş ve bu fazların farklı noktalardan noktasal SEM-EDS analizi yapılmıştır. Açık renkteki faz Ti-esaslı (2 nolu nokta), koyu renk olarak gözlenen matris fazın ise Al-esaslı bir faz olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2. 1200°C'de 4 saat süreyle tutularak üretilen numunenin noktasal EDS analizleri

3.2 X-ışınları Analizi

Ti-Al-B esaslı kompozit malzemelerin üretimi için uygun stokiometride hazırlanan homojen toz karışımın 150 MPa basınç altında 1200°C sıcaklıkta 4 saat süreyle bekletilerek yapılan üretim işleminde elde edilen numunelerin XRD sonuçları Şekil 3'de verilmiştir. XRD paternlerinden Al₂O₃-TiB₂ fazlarının yanı sıra TiB, Al₅BO₉ ve TiO₂ fazları da tespit edilmiştir.



Şekil 3. 1200°C'de 4 saat bekleme süresi sonunda üretilen Ti-Al-B esaslı numunenin x-ışını difraksiyon paternleri

3.3 Sertlik ve Yoğunluk Ölçümleri

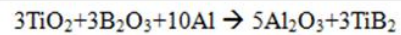
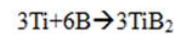
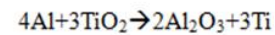
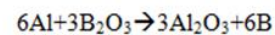
Üretilen numunelerin sertlik ölçümleri, mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak yapılmış

olup, metalografik olarak hazırlanmış numunelerden 100 gr yük altında 6 farklı ölçümün aritmetik ortalaması alınarak tespit edilmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde Ti-A-B esaslı kompozit malzemenin sertliği 1832.25±496Hv_{0.1} olarak belirlenmiştir.

Üretilen numunenin yoğunluğu Archimed prensibine göre 0,0001 hassasiyetle hesaplanarak nispi yoğunluğunun %94.2 olduğu tespit edilmiştir.

4. Sonuçlar

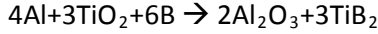
TiB₂-Al₂O₃ kompozitinin ana bileşenini oluşturan alümina; yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, ısı kararlılık ve korozyon direncine sahip seramik bir malzemedir. Alümina aşınmaya dayanıklı malzemeler gibi çok geniş kullanım alanına sahiptir. Ancak bu malzemeler nispeten daha düşük ısı şok direncine, zayıf sinterlenebilme ve kırılğan özelliğine sahip olmalarından dolayı yapısal uygulama alanları sınırlıdır. Bu malzemelerden kompozit üretilerek bu problemler azaltılmaktadır. Son yıllarda, Al₂O₃ matris içeresine TiC, TiN, TiB₂, ZrO₂, SiC gibi takviye faz ilave edilerek kompozitler malzemeler oluşturulmaktadır. Kompozit malzemenin takviye elemanını oluşturan TiB₂ ise mükemmel yapıya ve Al₂O₃ ile termodinamik olarak uyuma sahip olduğundan dolayı ikinci faz olarak seçilebilecek mükemmel bir malzemedir. Ayrıca TiB₂ partikülleri çok yüksek sertlik ve kırılmazlık sergilemektedir. Al₂O₃-TiB₂ kompoziti, kompozitin bileşenlerini oluşturan saf Al₂O₃ ve TiB₂'nin gelişmiş özelliklerini sergilemektedir (Sharifi *et al.* 2007). Al₂O₃-TiB₂ kompozitini üretmek için Ti-B yanma sisteminden faydalanılan Al-TiO₂-B₂O₃ termik karışımı kullanılmıştır. Alüminyum, bor oksit ve titanyanın ikili ve üçlü karışım şeklinde basamaklar halinde TiB₂ fazının oluşumu



şekindedir.

Yukarıdaki alüminatermik reaksiyona göre üretilen

kompozit içinde meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucu katkılar direkt olarak kendiliğinden elde edilmektedir. Böylece temiz katkı-matris arayüzeyi, ince ve termodinamik açıdan kararlı katkılar, iyi uyumluluk, katkı-matris arayüzeyinde yüksek bağ mukavemeti ve düşük üretim maliyeti edilmektedir (Zhu *et al.* 2007). Alüminatermik reaksiyon



şeklinde de olabilir. Ancak reaksiyondaki B elementi yerine B_2O_3 'ün kullanılması ekonomik açıdan maliyetin oranda düşürülmesine imkan tanımaktadır. TiO_2 ve B_2O_3 gibi metalik oksitler elementel Ti ve B'dan oldukça ucuzdur. B_2O_3 maliyeti elementel borun maliyetinin çok altında ($<1/100$) ve TiO_2 'de Ti'dan oldukça düşük ($<1/10$) maliyetlidir. $Al_2O_3:3TiB_2 = 5/3$ oranında in-situ seramik matrisli kompozit alüminatermik reaksiyonla iki adımlı işleme (Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) + öğütme + presleme) üretilebilmektedir, aksi takdirde oldukça poroziteli numuneler elde edilmektedir (Deqing,2009).

Bu çalışmada tek adımlı işlem uygulanarak yoğunluğu yüksek numuneler üretmek için ön şekillendirme yapılmadan başlangıç toz karışım reaksiyon sıcaklığına kadar ve bekleme süresince 150 MPa basınç altında tutulmuş ve oldukça yoğun (%94) numuneler elde edilmiştir. $1200^\circ C$ 'de 4 saat süreyle tutulması sonucu üretilen numunenin SEM görüntüsünden homojen bir mikroyapı elde edildiği ve XRD paternlerinden $Al_2O_3-TiB_2$ fazlarının oluştuğu görülmektedir. Sundaram ve ark. (1997) koruyucu atmosfer kullanmaksızın yaptıkları çalışmalarında kullandıkları toz karışımının DTA analizinde $1072^\circ C$ 'de Al_2O_3 , $Al_{18}B_4O_{33}$, TiO_2 ve TiB_2 fazlarını, sıcaklık $1400^\circ C$ 'ye ulaştığında ise TiO_2 oranının düşerek eser oranda olduğunu ve TiB_2 , $Al_{18}B_4O_{33}$ fazlarının ise arttığını XRD analizleri ile tespit etmişlerdir.

Üretilen numunelerin sertlik ölçümleri, malzemenin mukavemet ve aşınma özellikleri hakkında bilgi vermesi açısından oldukça önemlidir. Literatürde

Al_2O_3 'ün sertliği $20.7 \text{ GPa} \pm 3.1$, TiB_2 'nin sertliği ise $30.6 \text{ GPa} \pm 3.6$ dır [35]. $Al_2O_3-TiB_2$ kompozitinin sertlik değeri 15-30 GPa arasında değişmektedir (Hunt,2009). Metalografik olarak hazırlanmış numunelerden 100 gr yük altında 6 farklı ölçümün aritmetik ortalaması alınarak yapılan ölçümler neticesinde Ti-A-B esaslı kompozit malzemenin sertliği $1832.25 \pm 496 \text{ Hv}_{0.1}$ olarak belirlenmiştir.

Kaynaklar

- Deqing W., 2009. Effects of additives on combustion synthesis of $Al_2O_3-TiB_2$ ceramic composite. Journal of the European Ceramic Society. 1485-1492.
- Garip Y., 2010. İndirgen Yanma Sentezi Yöntemi ile Ti-Al-B Esaslı Kompozit Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 148.
- Hunt M., 2009. Pressureless Densification of SHS Produced Alumina-Titanium Diboride Ceramic Matrix Composites. Master of Science, Virginia State University
- Sharifi M., Karımzadeh E., Enayati F., 2010. Synthesis of titanium diboride reinforced alumina matrix nanocomposite by mechanochemical reaction of Al-TiO₂-B₂O₃. Journal of Alloys and Compounds.
- Sundaram V., Logan K. V., Speyer R. F., 1997. Aluminothermic reaction path in the synthesis of a $TiB_2-Al_2O_3$ composite. Journal of Materials Research, 1681-1684.
- Varma A., Mukasyan A. S., 1998. Combustion Synthesis of Advanced Materials. Powder Metal Technologies and Application, Vol. 7, ASM Handbook. 523-540.
- Yeh C. L., Li R. F., 2009. Formation of $TiB_2-Al_2O_3$ and $NbB_2-Al_2O_3$ composite by combustion synthesis involving thermite reactions. Chemical Engineering Journal. 405-411.
- Zhu H., Wang H., Ge L., Chen S., Wu S., 2007. Formation of composites fabricated by exothermic dispersion reaction in Al-TiO₂-B₂O₃ system. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 590-594.