

## Gözenekli ZrB<sub>2</sub> Peletlerin Farklı Sıcaklıklardaki Oksidasyon Davranışları

Esra DOKUMACI<sup>\*1</sup>, İlker ÖZKAN<sup>2</sup>, A.Bülent ÖNAY<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 35390, İzmir (ORCID: 0000-0003-3886-3963)

<sup>2</sup>Dokuz Eylül Üniversitesi, Torbalı Meslek Yüksekokulu, Endüstriyel Cam ve Seramik Programı, 35860, İzmir (ORCID: 0000-0002-7506-5795)

<sup>3</sup>Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 35390, İzmir (ORCID: 0000-0002-2830-1898)

(Alınış / Received: 27.10.2016, Kabul / Accepted: 08.11.2017,  
Online Yayınlanma / Published Online: 20.01.2018)

**Anahtar Kelimeler**  
Döngüsel oksidasyon, zirkonyum diborür (ZrB<sub>2</sub>), oksidasyon davranışı.

**Özet:** Bu çalışmada soğuk preslenmiş gözenekli ZrB<sub>2</sub> peletlerinin farklı sıcaklıklardaki döngüsel oksidasyon davranışları incelenmiştir. Oksidasyon deneyleri 800°C, 1000°C ve 1200°C sıcaklıklarda 1, 2, 5, 10, 15 ve 20 saat süreler ile yapılmıştır. Deneylerin sonucunda korozyon ürünü olarak ZrO<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, B<sub>7</sub>O ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda peletlerin oksidasyon davranışlarının sıcaklığa ve zamana bağlı olduğu gözlenmiştir. Analiz sonuçları ve mikroyapılar değerlendirildiğinde, oluşan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının farklı sıcaklıklardaki davranışının numunelerin oksidasyon davranışında önemli bir etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

## Oxidation Behavior of Porous ZrB<sub>2</sub> Pellets at Different Temperatures

**Keywords**  
Cyclic oxidation, zirconium diboride (ZrB<sub>2</sub>), oxidation behaviour

**Abstract:** In this study, cyclic oxidation of cold pressed porous ZrB<sub>2</sub> pellets at different temperatures was investigated. Oxidation tests were performed at 800°C, 1000°C, and 1200°C for 1, 2, 5, 10, 15 and 20 hours. As a result of experiments, ZrO<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, B<sub>7</sub>O and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have been found to occur as corrosion product. At the same time it was observed that oxidation behaviour of pellets depend on temperature and time. When analysis results and microstructures were evaluated, it is concluded that behavior of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases at different temperatures has a significant effect on the oxidation of the samples.

\*Sorumlu yazar: esra.dokumaci@deu.edu.tr

## 1. Giriş

Zirkonyum diborür (ZrB<sub>2</sub>), hafnium diborür ile birlikte “çok yüksek sıcaklık seramikleri” (Ultra High Temperature Ceramics) olarak tanımlanmıştır. Bu tür malzemelerin önemi, hipersonik hızlarda atmosferde uçabilecek ve uzay yolculuklarında birçok kez kullanılacak araçların geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar nedeniyle artmıştır. Bu araçların güvenli çalışmaları için atmosfer katmanlarıyla olan sürtünmelerde ortaya çıkan 1500°C ve üzerindeki sıcaklıklarda atmosfer ortamında oksijenden etkilenmeyecek malzemeler gerekmektedir [1-7].

Zirkonyum diborür, düşük yoğunluk (6.085 g/cm<sup>3</sup>), yüksek ergime sıcaklığı (3245°C), yüksek elektriksel ve termal iletkenliği (60-130 W/mK), ergimiş metallere ve bazik olmayan cüruflara karşı olan inert kimyasal davranışları ve üstün termal şok direnci olan bir malzemedir [2]. Bu özellikleriyle ZrB<sub>2</sub>, yüksek sıcaklık ve korozyon direncinin gerektiği uygulamalarda kullanılabilir. Fakat yüksek yoğunluklu ZrB<sub>2</sub> üretmek oldukça zordur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, SiC, MoSi<sub>2</sub> veya TaSiO<sub>2</sub> gibi Si-İçerikli bileşikler ilave edilerek ZrB<sub>2</sub>'nin yoğunluğunu artırmak üzerine yoğunlaşmaktadır [2, 8-11].

Yüksek sıcaklıklardaki üstün özelliklerinden dolayı ZrB<sub>2</sub>'ün yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon davranışları büyük öneme sahiptir. Katkısız ZrB<sub>2</sub> malzemenin oksidasyon davranışları üzerine çalışmalar bulunsa da çalışmaların büyük bir çoğunluğu yukarıda bahsedilen katkı malzemeleri ile yoğunluğu artırılmış ZrB<sub>2</sub> esaslı seramik malzemeler kullanılarak yapılmaktadır. Ayrıca literatürde geçiş metallere ilave edildiği ZrB<sub>2</sub> seramiklerinin oksidasyon dirençleri hakkında da çalışmalar mevcuttur [12-14].

Literatür araştırmalarının sonucunda soğuk preslenmiş gözenekli ZrB<sub>2</sub> seramiklerin oksidasyon davranışları hakkında yapılan bir çalışma bulunmadığı görülmüştür. Bu çalışmanın amacı soğuk preslenmiş ZrB<sub>2</sub> seramiklerin oksidasyon davranışlarını incelemektir.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan ZrB<sub>2</sub> tozları Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Üretici firmadan alınan bilgilere göre ZrB<sub>2</sub> toz taneleri yaklaşık -325 mesh (<44µm) boyutundadır. Pelet hazırlığı sırasında tozların plastikliğini geliştirmek ve mekanik dayanımını artırmak amacıyla, ağırlıkça %4 karboksimetil selüloz (CMC) katkılı su çözeltisi kullanılmıştır. Tozlar çapı 20 mm olan kalıba yerleştirilerek soğuk presleme metodu ile pelet haline getirilmiş ve 110°C sıcaklıkta kurutulmuştur.

Oksidasyon deneyleri sonrası ağırlık değişimlerini daha doğru ölçmek amacıyla, peletler geniş yüzeylerine açılan deliklerden geçirilen tel yardımıyla kuvars potalara asılarak deneye tabi tutulmuşlardır. Oksidasyon deneyleri durgun hava ortamında 800°C, 1000°C ve 1200°C sıcaklıklarda 1, 2, 5, 10, 15 ve 20 saat süreyle yapılmıştır. Deney öncesi ve sonrası peletlerin ağırlıkları ve boyutları ölçülerek ağırlık değişimi-zaman grafikleri hazırlanmıştır. Ayrıca ZrB<sub>2</sub> toz hammaddesinin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen termal ve gravimetrik değişimleri belirlemek amacıyla Shimadzu DTG-60H model DTA-TG cihazı kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan toz hammaddelerin ve oksidasyon deneyleri sonrası peletlerin mikroyapı incelemeleri JEOL JSM-6060 model

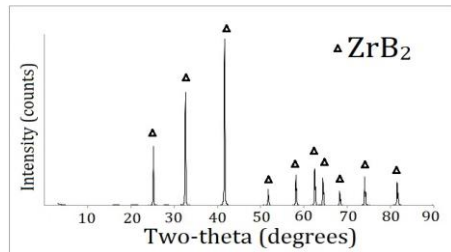
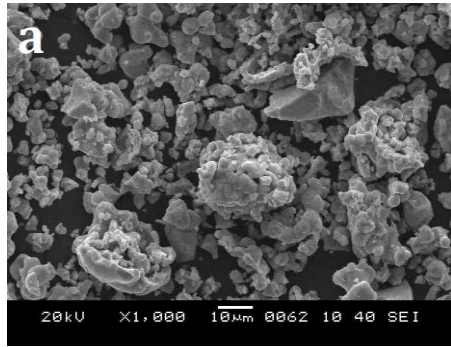
Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) ikincil elektron görüntüleri (SEI) kullanılarak yapılmıştır. Oksidasyon deneyleri sonrası yüzeyde oluşan tabakaların element analizleri Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) ile yapılmıştır. Oluşan korozyon ürünlerinin kristal yapıdaki fazlarını belirlemek amacıyla Rigaku D/Max-2200/PC model X-ışınları difraktometresi (XRD) kullanılmıştır.

### 3. Bulgular

#### 3.1. ZrB<sub>2</sub> Tozunun Karakterizasyonu

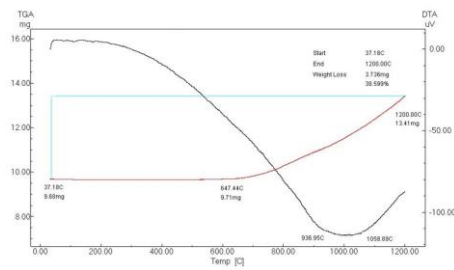
İşlem görmemiş ZrB<sub>2</sub> toz hammaddesinin SEM görüntüsü Şekil 1a'da verilmektedir. Bu görüntüye göre ZrB<sub>2</sub> tozu köşeli ve bazı kısımlarda toplanmış halde bulunmaktadır.

ZrB<sub>2</sub> tozu üzerinde yapılan XRD analizi sonucu Şekil 1b'de gösterilmektedir. XRD analizinde toz malzeme içerisinde yalnızca Zirkonyum diborür fazı (034-0423 katalog numaralı) saptanmıştır.



Şekil 1. İşlem görmemiş ZrB<sub>2</sub> toz hammaddesinin (a) SEM görüntüsü ve (b) XRD analizi

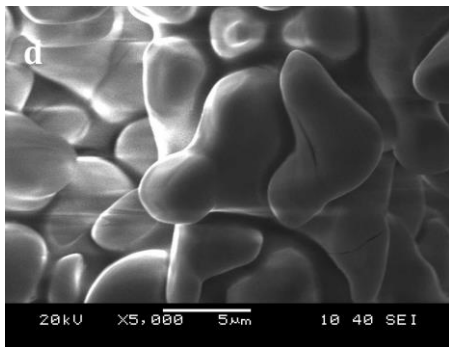
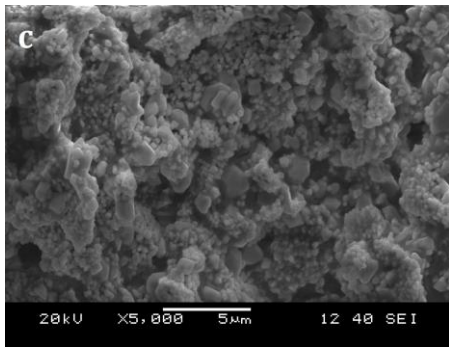
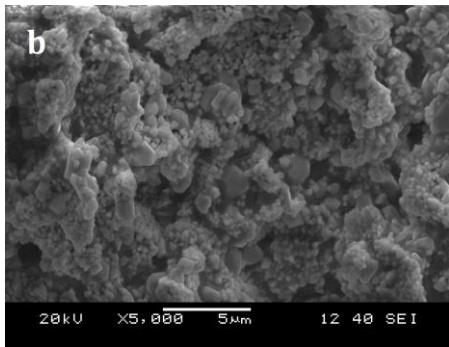
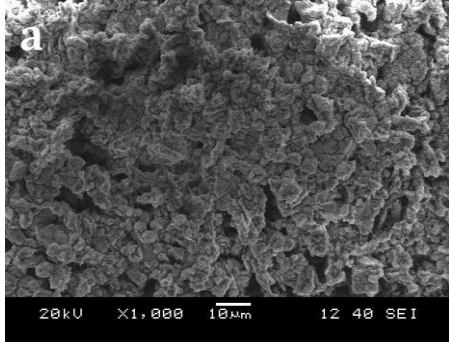
ZrB<sub>2</sub> tozunun DTA analizinde 400°C civarında başlayan küçük ekzotermik pikler görülmüştür. Fakat gözlenebilir ağırlık artışı 650°C dolaylarında başlamıştır. Ağırlığın artmaya devam ettiği sıcaklıklarda DTA verilerinde de küçük de olsa pikler görülmeye devam etmiştir. DTA verileri, 950°C civarında malzeme yapısında değişiklikler olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 2. Toz ZrB<sub>2</sub> hammaddesinin DTA-TG analiz sonucu

#### 3.2. Oksidasyon Çalışmaları

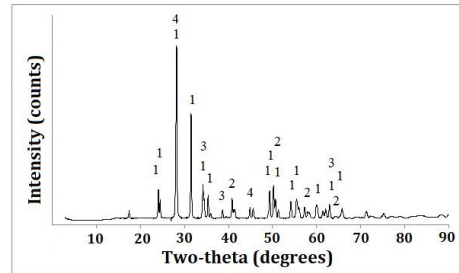
Şekil 3'te numunelerin 1000 ve 1200°C oksidasyon deneyi sonrası kesit mikroyapıları görülmektedir. 1000°C'de 2 saat oksidasyon sonrası ZrB<sub>2</sub> peletindeki taneler bir araya gelerek kümeler oluşturmuştur. Kümeler arasında da büyük gözenekler bulunmaktadır. 1200°C'de 15 saat oksidasyon sonrası incelenen SEM görüntülerinde ise yüzeydeki oksitlenmiş ZrB<sub>2</sub> tanelerinin birbirleriyle birleştikleri gözlenmiştir (Şekil 3c-3d). Deney şartlarının pelet numunenin sinterlenmesi için yeterli olmadığı düşünülürse, tanelerin birbirlerine tutunmasını sağlayan yapının, deney sıcaklığında ergimiş halde bulunacak amorf bor oksit fazı olduğu öne sürülebilir.



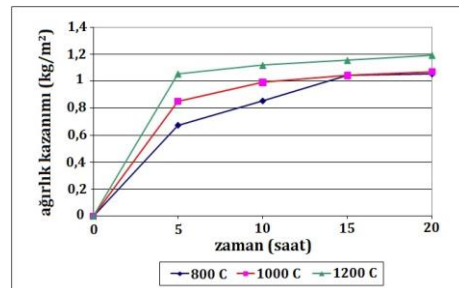
Şekil 3. (a-b) 1000°C'de 2 saat ve (c-d) 1200°C'de 15 saat oksitlenen ZrB<sub>2</sub> pelet kesitlerinin SEM görüntüleri

Şekil 4, 1000°C'de oksitlenen pelet numunenin XRD analiz sonucunu göstermektedir. Buna göre numunede ZrO<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, B<sub>7</sub>O<sub>3</sub> fazlarının oluştuğu saptanmıştır. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazına karşılık gelen birkaç pik bulunmuşsa da, bu fazın kristal halinde mi yoksa amorf olarak mı bulunduğu tespit edilememiştir.

ZrB<sub>2</sub> peletler kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan oksidasyon deneylerinin sonuçları Şekil 5'te bir arada verilmektedir. Tüm sıcaklıklar için, 5 saat süre ile yapılan deneylerde hızlı bir ağırlık kazanımı olurken 10, 15, 20 saat süreli deneylerde daha yavaş artan ağırlık kazanımı gözlemlenmiştir. Deney sıcaklığının artmasıyla numunelerin oksitlenme miktarının arttığı açıkça görülmesine rağmen, 800 ile 1000°C'de yapılan 15 ve 20 saatlik deneylerde benzer ağırlık artışları olması dikkat çekicidir.



Şekil 4. 1000°C'de 2 saat oksitlenen ZrB<sub>2</sub> peletin XRD grafiği (1-ZrO<sub>2</sub>, 2-ZrB<sub>2</sub>, 3-B<sub>7</sub>O<sub>3</sub>, 4-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



Şekil 5. ZrB<sub>2</sub> peletlere uygulanan oksidasyon deneyleri sonucunda elde edilen ağırlık kazanım grafiği

İncelenen ZrB<sub>2</sub> bileşiğinin ve bu bileşiğin oksijen içeren ortamlarla yaptıkları kimyasal tepkimeler sonucunda ortaya çıkan ürünlerin termodinamik kararlılıkları oksitlenme tepkimelerinin Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimlerinin ( $\Delta G^\circ$ ) sayısal değerleri göz önüne alınarak belirlenebilir. Tablo 1'de, bu bileşiğin değişik sıcaklıklardaki durumları da düşünülerek, yazılabilecek oksitlenme tepkimesi ile bu tepkimenin literatürdeki kaynaklardan derlenen veriler kullanılarak hesaplanan ( $\Delta G^\circ$ ) değerleri gösterilmiştir.

Tablo 1'de verilen  $\Delta G^\circ$  değerlerinden oksitlenme tepkimelerinin yazıldığı şekilde gerçekleşebileceği ve belirtilen deney sıcaklıklarında B ve Zr elementlerinin oksitlerinin korozyon ürünleri olarak ortaya çıkmalarının termodinamik açıdan mümkün olduğu görülmektedir.

ZrB<sub>2</sub> numuneleri için verilen XRD sonucu, hava ortamında oksitlenen bu bileşiğin, beklenildiği gibi, katı ZrO<sub>2</sub> fazını oluşturduklarını göstermiştir. Bor içeren bileşiklerin ortak korozyon ürünü olan Bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fazının, ergime sıcaklığının 450°C civarında olması nedeniyle bu faz, 450°C'den daha yüksek sıcaklıklarda sıvı olarak bulunacaktır. Literatürde, bu fazın kaynama noktasının 1600°C civarında olduğu, 1000°C'den yüksek sıcaklıklarda sıvı bor oksidin buhar basıncının önemli ölçüde arttığı belirtilmiştir [4, 16]. Fakat başka çalışmalarda da bor oksit buhar basıncının korozyona etkisinin 750°C'den itibaren görüldüğü belirtilmiştir [17].

Bu çalışmada da 1000°C'de ve hava

ortamında oksitlenen ZrB<sub>2</sub> numunesinin XRD analizinde, deney sıcaklığında sıvı halde bulunan fakat numunenin soğuması sırasında amorf yapıda katılaştıran B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiği görülmüştür.

Bor bileşiklerinin oksitlenme davranışlarının kinetik açıdan değerlendirilmesi de korozyon ürünlerinin yukarıda belirtilen fiziksel özelliklerinin yanı sıra pelet numuneler için ölçülen ağırlık değişimlerinin incelenmesiyle yapılabilir. Çünkü ölçülen ağırlık değişimlerinin deney süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değişmesinde korozyon ürünlerinin özelliklerinin önemli etkileri vardır. Örneğin, oksitlenme sonucunda yalnızca katı haldeki ürünlerin bulunduğu ve bu ürünlerin deney sırasında veya sonrasında numune yüzeyinden ayrılmadan (dökülmeden) kaldığı durumlarda, oksitlenen numunenin ağırlığında net artış olması beklenir. Fakat, yalnızca gaz halindeki korozyon ürünlerinin olduğu numunelerde ise net ağırlık kayıpları olacaktır. Oksitlenme sırasında yalnızca sıvı fazların oluşması ise, bu fazların buhar basınçları, deney süresi ve sıcaklığıyla orantılı olarak numunelerde ağırlık artışları veya kayıplarına neden olabilir.

Bu çalışmada da gözlemlendiği gibi incelenen ZrB<sub>2</sub> bileşiğinin oksitlenmeleri sonucunda farklı hallerdeki korozyon ürünleri aynı anda ortaya çıkmaktadır. Bu durumda, numunelerin birim yüzey alanına düşen (özgül) ağırlık değişimlerinin [( $\Delta m/A$ )], korozyon ürünlerinin özellikleri ile deney şartlarına (deney süresi (t) ve sıcaklığı (T)) bağlı olarak değişimleri beklenir.

Çalışılan tüm sıcaklıklarda, ZrB<sub>2</sub>

**Tablo 1.** Oksitlenme tepkimesi ve Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimleri ( $\Delta G^\circ$ ) [15].

Oksitlenme Tepkimesi	$\Delta G^\circ$ (kJ)		
	800°C	1000°C	1200°C
$ZrB_2(k) + \frac{5}{2} O_2(g) \Rightarrow ZrO_2(k) + B_2O_3(s)$	-1596,5	-1522,4	-1448,3

numunelerinin ağırlıklarında net artışlar olduğu görülmektedir. Katı ZrO<sub>2</sub> tabakalarının yanı sıra sıvı haldeki bor oksidin de olduğu düşünülen bu numunelerde net ağırlık artışlarının gözlenmesi, oksit tabakalarının miktarının 1200°C'de bile buharlaşan bor oksit miktarından daha yüksek olduğuna işaret etmektedir. Grafiklerde ayrıca, 1000°C'den itibaren ZrB<sub>2</sub> numunelerinin ağırlık artış hızlarının zamanla azaldığı da görülmektedir.

Şekil 5'teki grafiklerde bileşiklerin ağırlık değişimlerinin ortam sıcaklığının artmasıyla arttığı görülmektedir. Buradan, oksitlenme tepkimelerinin Arrhenius tipinde olduğu yani oksitlenme hızının ısı enerjisiyle artan mekanizmalar tarafından kontrol edildiği söylenebilir. Korozyon ürünlerinin bileşiklerdeki elementler ile ortamdaki oksijenin bir araya gelmesiyle olduğu düşünülürse, atomik, iyonik veya moleküler yapıdaki kimyasal parçacıkların yayılmalarının (difüzyon), bileşiklerin oksitlenme davranışını kontrol eden önemli bir mekanizma olduğu ortaya çıkmaktadır.

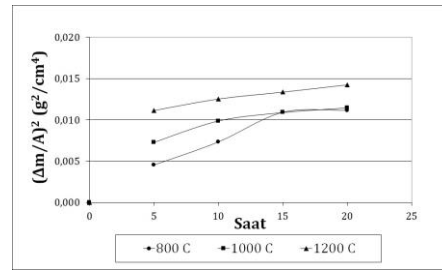
Birçok metal ve bileşiklerin yüksek sıcaklıktaki oksitlenme tepkimeleri kinetik açıdan aşağıdaki matematiksel bağıntıyla (1) açıklanabilir:

$$X_n = k.t \quad (1)$$

Burada "X", oksitlenen numunenin birim yüzey alanına düşen ağırlık değişimini ( $\Delta m/A$ ), "t", deney süresini gösterirken "k" da (X) ile (t) arasındaki kinetik ilişkiyi, başka bir deyişle, "tepkime hızını" belirtir. Eşitlikteki "n" ise tepkimenin "mekanizması" ile ilgili bir katsayıdır. Bu katsayı tepkimenin kinetik "derecesi" olarak da düşünülebilir. Katsayının 1,2,3,... gibi değerler alması, ( $\Delta m/A$ ) ile (t) arasındaki ilişkinin sırasıyla, doğrusal,

parabolik ve kübik denklemlerle ifade edilebileceğini gösterir [18].

Buhar basınçları düşük ve kalınlığı zamanla artan katı oksit tabakalarının korozyon ürünleri olarak malzeme yüzeyinde olduğu tepkimelerdeki ağırlık artışlarının "parabolik" nitelikte olduğu birçok yüksek sıcaklık oksitlenme çalışmalarında görülmüştür [18]. Bu tür tepkimelerin hızlarının, korozyon ürünlerindeki elementlerin yayınma hızlarına bağlı olduğu da belirlenmiştir. Bu çalışmada oksitlenme sırasında zamanla kalınlığı artan katı ZrO<sub>2</sub> tabakalarının olduğu bileşiğin kinetik davranışlarını inceleyebilmek amacıyla yukarıda Şekil 5'te kullanılan veriler Şekil 6'da (n=2) olacak şekilde, tekrar düzenlenmiştir.



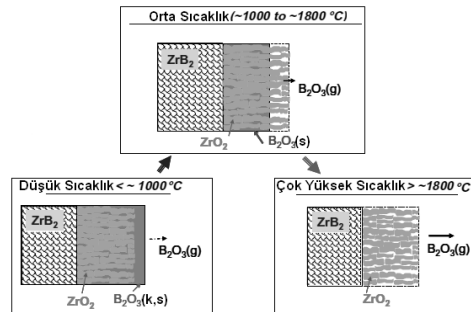
Şekil 6. ZrB<sub>2</sub> numunelerinin özgül ağırlık değişimlerinin kareleri  $[(\Delta m/A)^2]$  ile deney süresi (t) arasındaki ilişki

Şekil 6'deki grafiklerde numunelerin özgül ağırlık değişimlerinin karelerinin  $[(\Delta m/A)^2]$  deney süresiyle (t) değişimi gösterildiği için "parabolik" nitelikteki ağırlık artışlarının bu grafiklerde doğrusal olarak görülmesi beklenir. ZrB<sub>2</sub> peletler için benzer bir davranışın yaklaşık 15 saat sürdüğü, daha uzun sürelerde ise parabolik davranıştan sapma olduğu görülmektedir.

1000 ve 1200°C' de alınan deneysel veriler ise, sıcaklık artışıyla korozyon ürünlerinin miktarlarında da artışlar meydana geldiğini göstermektedir. Grafiklerdeki eğrilerden, bileşiklerin bu yüksek sıcaklıklardaki kinetik

davranışlarının parabolik nitelikte olduğunu söylemek zordur. Çünkü numunelerin ağırlık artış hızları bu sıcaklıklarda zamanla azalmıştır. Gözlenen bu tür davranışlara, sıcaklıkla artan buhar basıncı nedeniyle bor oksitlen numunelerden uzaklaşmasının neden olduğu söylenebilir. Benzer kinetik ve mekanistik davranışlar ZrB<sub>2</sub> için başka çalışmalarda da gözlenmiştir [17].

Yakın zamanda literatüre eklenen bazı çalışmalarda “yüksek sıcaklık seramikleri” olarak adlandırılan TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> ve HfB<sub>2</sub> bileşiklerinin oksitlenme davranışları için mekanistik ve kinetik modeller yapılmıştır. Bunlardan Parthasarathy ve grubunun yaptığı çalışmada, literatürdeki deneysel verilere dayanılarak, bu bileşiklerin oksitlenmeleri sonucunda oluşacak korozyon ürünleri ile içyapılarının, deney sıcaklığına bağlı olarak, Şekil 7’de gösterildiği gibi olacağı ileri sürülmüştür [4].



**Şekil 7.** ZrB<sub>2</sub> bileşiğinin 1000 - 1800°C sıcaklıklarda hava ortamında oksitlenmesi için önerilen mekanistik modelin şematik gösterimi (k,s,g kısaltmaları, sırasıyla katı, sıvı ve gaz fazlarını ifade etmektedir) [4].

Bu modele göre, ZrB<sub>2</sub> numunesinin oksitlenmesiyle Tablo 1’de de belirtilen katı ZrO<sub>2</sub> ile sıvı bor oksit fazları oluşmaktadır. Ayrıca, oksit tabakaları “kolon” şeklinde büyüyen tanelere sahiptir ve taneler arasında kalan gözeneklerin alt kısımlarında da sıvı bor oksit bulunmaktadır. Dolayısıyla,

1000°C altındaki sıcaklıklarda gözeneklerin tamamen sıvı bor oksit ile dolu olacağı, 1800°C’den yüksek sıcaklıklarda ise bor oksidin buharlaşarak numuneden ayrılması nedeniyle, bu gözeneklerin boşalacağı öngörülmüştür. Detaylı olarak yalnız orta sıcaklık bölgesi için incelenen bu modelde, borür bileşiklerinin oksitlenme hızının, havadaki oksijenin içyapıdaki gözenekler ile sıvı bor oksit içindeki yayınma hızına bağlı olduğu öne sürülmüştür. Şekil 7’de belirtilen çizimler gözeneksiz numune için çizilmiştir. Bu çalışmada parçalar gözenekli olduğu için, verilen şekil gerçekte peletin içindeki ve yüzeye yakın olan her bir partikülün yüzeyindeki durumu göstermektedir. Bununla beraber çalışmada yapılan oksidasyon deneylerinden elde edilen veriler bu modeli destekler niteliktedir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, soğuk presleme metodu ile şekillendirilmiş gözenekli ZrB<sub>2</sub> peletlerinin farklı sıcaklıklarda ve farklı zamanlardaki döngüsel oksidasyon çalışmaları incelenmiştir. ZrO<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> başlıca korozyon ürünleri olduğu görülmüştür. Döngüsel oksidasyon davranışının sıcaklığa ve zamana bağlı olduğu gözlemlenmiştir. 800°C’de numuneler parabolik oksidasyon davranışı gösterirken, 1000°C ve 1200°C sıcaklıklarda, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının buharlaşmasının oksidasyon davranışları üzerinde önemli etkileri olmuştur.

#### Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen 105M362 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar desteklerinden dolayı TÜBİTAK’a teşekkür ederler.

### Kaynakça

- [1] Rezaie A, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. 2007. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500°C, *Journal of the European Ceramic Society*, Cilt. 27, s.2495-2501. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.10.012
- [2] Seong YH, Kim DK. 2014. Oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub>-xSiC composites at 1500°C under different oxygen partial pressures, *Ceramics International*, Cilt. 40, s.15303-15311. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.036
- [3] Opeka MM, Talmy IG, Zaykoski J.A. 2004. Oxidation-based materials selection for 2000°C+ hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience, *Journal of Material Science*, Cilt. 39, s.5887-5904. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77
- [4] Parthasarathy TA, Rapp RA, Opeka M, Kerans, R.J. 2007. A Model for the Oxidation of ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub>, *Acta Materialia*, Cilt. 5, s.5799-6010. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.07.027
- [5] Han J, Hu P, Zhang X, Meng S, Han W. 2008. Oxidation-resistant ZrB<sub>2</sub>-SiC composites at 2200°C, *Composites Science and Technology*, Cilt. 68, s.799-806. DOI: 10.1016/j.compscitech.2007.08.017
- [6] Fahrenholtz WG. The ZrB<sub>2</sub> Volatility Diagram, *Journal of American Ceramic Society*, Cilt. 88, No. 12, 2005, s.3509-3512. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00599.x
- [7] F. Monteverde, A. Bellosi, S. Guicciardi. 2002. Processing and properties of zirconium diboride-based composites”, *Journal of the European Ceramic Society* Cilt. 22, s.279-288. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00284-9
- [8] Wang Z, Niu Y, Hu C, Li H, Zen Y, Zheng X, Ren, Sun J. 2015. High temperature oxidation resistance of metal silicide incorporated ZrB<sub>2</sub> composite coatings prepared by vacuum plasma spray, *Ceramics International*, Cilt. 41, s.14868-14875. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.08.015.
- [9] Guo WM, Zhang GJ. 2010. Oxidation resistance and strength retention of ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, Cilt. 30, s.2387-2395. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.028
- [10] Sarin P, Driemeyer PE, Haggerty RP, Kim DK, Bell JL, Apostolov ZD, Kriven WM. 2010. In situ studies of oxidation of ZrB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>-SiC composites at high temperatures, *Journal of the European Ceramic Society*, Cilt. 30, s.2375-2386. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.009
- [11] Talmy IG, Zaykoski JA, Opeka MM. 2008. High-Temperature Chemistry and Oxidation of ZrB<sub>2</sub> Ceramics Containing SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, and TaSi<sub>2</sub>, *Journal of American Ceramic Society*, Cilt. 91, No. 7, s.2250-2257. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02420.x
- [12] Dehdashti MK, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. 2014. Effects of temperature and the incorporation of W on the oxidation of ZrB<sub>2</sub> ceramics, *Corrosion Science*, Cilt. 80, s.221-228. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.11.030
- [13] Dehdashti MK, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. 2015. Effects of transition metals on the oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub> ceramics, *Corrosion Science*, Cilt. 91, s.224-



231. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.11.019
- [14] Dong ZH, Peng X, Wang FH. 2015. Oxidation of a ZrB<sub>2</sub> coating fabricated on Ta-W alloy by electrophoretic deposition and laser melting, *Materials Letters*, Cilt. 148, s.76-78. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.02.075
- [15] Türkdöğän E.T. 1980. *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, 462s.
- [16] Lee DB, Lee YC, Kim DJ. 2001. *The Oxidation of TiB<sub>2</sub> Ceramics Containing Cr and Fe*, Oxidation of Metals, Cilt. 56, No. 1, s.177-189. DOI: 10.1023/A:1010369526960
- [17] Irving RJ, Worsley IG. 1968. The Oxidation of Titanium Diboride and Zirconium Diboride at High Temperatures, *Journal of Less Common Metals*, Cilt. 16, s.103-112. DOI: 10.1016/0022-5088(68)90067-2
- [18] Kofstad P. 1988. *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science Publishers, England, 558s.