

## **TiB<sub>2</sub> Boridlerin Cu Esaslı metal matrisli Kompozitlerde Aşınma Direncine Etkisi**

FeTi, Cu ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozlarının reaktif preslenmeleri ve sinterlenmeleri neticesinde TiB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları elde edildi ve bu tozlar ile Cu esaslı kompozit malzemeler üretildi. Öncelikle 70 µm ebadında hazırlanan FeTi, FeCrC and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları karıştırıldı ve kompaktlandıktan sonra 1000 °C sıcaklıkta sinterlendi. Sinterlenen ve ortalama olarak 70 µm ebadında bulunan bu partiküller pulverize olarak bulunan Cu tozları ile vakum ortamında ve 580 °C sıcaklıkta sinterlendiler. Oluşturulan kompozit dokusunda ilave edilen kompozisyon değişimine bağlı olarak farklı oranlarda Cu<sub>3</sub>Ti, TiB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub> fazları tespit edildi. Kompozitlerde belirlenen bu fazların etkilerini belirlemek amacıyla mikroyapı, mikrosertlik ve abrasiv aşınma testleri gerçekleştirildi. Özellikle aşınma direnci üzerinde Cu<sub>3</sub>Ti fazının aşınma direncini düşürücü etkisi belirlenirken bu duruma bu fazın aşınma testi esnasında fazın kırılabilirliği sebebiyle mikro kırılmalar ile aşınma direncini düşürücü bir biçimde faaliyet gösterdiği belirlendi.

**Anahtar kelimeler:** Metal matrisli kompozitler, Seramik takviyeler, aşınma karakteri.

## The Effects of $\text{TiB}_2$ Borids on Wear resistance of Cu based Metal Matrix Composites

$\text{TiB}_2$ ,  $\text{CrB}_2$  and  $\text{CuO}$  particles reinforced Cu-based metal matrix composites were prepared through reactive pressing of  $\text{FeTi}$ ,  $\text{Cu}$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  powders.  $\text{FeTi}$ ,  $\text{FeCrC}$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  particulates having  $70\ \mu\text{m}$  size were mixed, compacted and sintered at  $1000\ ^\circ\text{C}$  temperature. The sintered particulates having approximately  $70\ \mu\text{m}$  were compacted with pulverized  $\text{Cu}$  and sintered at  $580\ ^\circ\text{C}$  temperature in a vacuum atmosphere.  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{CrB}_2$  phases were formed in the structures depending on concentrations. The microstructure, microhardness and wear behavior of the samples were investigated to compare the effect of the particulates. The intermetallic  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  phase reduced wear resistance of in situ composites as they promoted microscopic cracking during wear process.

**Key words:** Metal matrix composites, Ceramic reinforcement, Wear behavior

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
<b>ÖZET</b>	<b>1</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>2</b>
<b>GİRİŞ</b>	<b>4</b>
<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>5</b>
<b>SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	<b>7</b>
MİKROYAPI VE SERTLİK	
AŞINMA KARAKTERİ	
<b>GENEL SONUÇLAR</b>	<b>23</b>
<b>REFERANSLAR</b>	<b>24</b>

### 1. Giriş.

Aluminyum esaslı metal matrisli kompozitler seramik takviyeler le güçlendirildiklerinde düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve dijitliğe sahip olurlar. Bu sebeptendir ki bu tür kompozitler ağırlık ve rigiditeye dayalı parçaların endüstriyel uygulamaları için üretilirler [1].

Metal matrisli kompozitler farklı yöntemler ile üretilebilirler [2-3]. Bütün bu tekniklerde temel esas seramik takviyenin metal matrise toz halinde ilavesi prensibine dayanır. Konvansiyonel metal matrisli kompozitlerde takviye malzeme kompozit üretiminden farklı olarak dışarıda hazırlanır. Bu nedenle bu tür kompozitler Ex-situ Metal matrislikompozitler olarak adlandırılır.

Metal matrisli kompozitlerin özellikleri takviye malzemelerin ebatları, hacimsel oranları ve takviye elemanı ile matris arasındaki arayüzeyin kontrolü ile sağlanır. Mekanik özelliklerin optimum değeri matris içindeki takviye elemanlarının homojen dağılımı ile elde edilir. Takviye elemanlarının matris içinde kimyasal reaksiyonların sentezlenmesi ile elde edilmesi halinde oluşacak kompozitler In-situ tip kompozitler olarak adlandırılır. Bu reaksiyonlar elementler arasındagerçekleşebilirken, element ile bileşik arasında da geçkeleşebilir [4] Ex-situ ile In-situ MMCs kompozitler arasında bazı farklılıklar mevcuttur. In-situ kompozitler bazı avantajlara sahiplerdir. Öncelikle termodinamik olarak matrister daha kararlıdır. Ayrıca matris ile aralarında çok temiz bir arayüzey mevcuttur. Bir diğer avantajları ise bu tür kompozitlerde takviye elemanının ebadının çok küçük olması münasebetiyle mekanik özellikler Ex-situ metal matrisli kompozitlere göre çok daha iyidir. In-situ metal matrisli kompozitler için birçok değişik üretim tekniği mevcuttur [2]. Bu çalışmada sıvı faz sinterleme metodu kullanılmıştır. Bu yöntemle borür ve karbürlerin  $B_2O_3$ -FeTi-Cu ve  $B_2O_3$ -FeCrC-Cu katkılarının sentezlenmeleri ile elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda sert fazlara sahip toz halinde takviye elamanlarının elde edilmesi amaçlandı. Son yıllarda In-situ metal matrisli kompozitlerin üretimi için yeni ve enteresan teknikler geliştirilmiştir. Bu teknikler ekzotermik dağılımlı [5], reaktif sıcak presleme [6], sıcak döküm [7], doğrudan reaksiyon sentezli [8], sıvı-katı veya sıvı-sıvı reaksiyonlu [8] teknikler olarak sıralanabilir.

Bu prosesler arsından ekzotermik dispersiyon prosesi ilgi çekici olarak belirlenmiştir. Bu proses yardımıyla seramik fazlar ekzotermik reaksiyonlar yardımıyla kompaktalmış yapı içinde sinterlenme aşamasında teşekkül ederler. Yapı içinde arayüzeylerde In-Situ olarak teşekkül eden seramik tanecikler termodinamik olarak kararlıdır. Özellikle In-Situ şeklinde teşekkül eden

TiB<sub>2</sub>tanecikleri ile üretilen bakır esaslı kompozitler mühendislik uygulamaları için önem arz ederler ve çekme mukavemetleri ile aşınma dirençleri oldukça yüksektir [9-11].

Bu makale Cu esaslı ve yapısında TiB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ti sert fazlarının B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,FeTi, FeCr ve Cutozlarının kompaktalınıp sinterlenmesi ile elde edilen kompozitlerin mikroyapı ve aşınma karakterlerinin incelenmesini içermektedir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneyle vakum atmosferi altında çalışan bir fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneylede kullanılan malzemelerin özellikleri Tablo 1 de verilmiştir.

**Tablo 1.** Katkı tozlarının kimyasal özellikleri

Özellik	FeTi (ağ%)	Cu (ağ%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ%)	FeCrC (ağ%)	Ni (ağ%)	FeB (ağ%)
Konsantrasyon	73 ağ.%Ti Kalan Fe	99%	95%	% 64 ağ. Cr, %8ağ. C	%99 saflık	%15B Kalan Fe
Partikül ebadı	70 µm	70 µm	70 µm	70 µm	70 µm	70 µm

Takviye malzemeler Tablo 2 de verilen oranlarda sıvı-katı reaksiyon prosesi kullanılarak üretilmiştir.

**Tablo 2.** Numunelerde takviye elemanlarının oranları (%ağ.)

Numune	FeTi (ağ%)	Cu (ağ%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ%)	FeCrC (ağ%)	Ni (ağ%)	FeB (ağ%)
C1	47.5	5	47.5			
C2	45	10	45			
C3	40	20	40			
C4	35	30	35			
C5	40	10	40		10	
C6	35	30				35
C7		25	25	25	25	
C8		25		25	25	25

Tablo 2 de verilen oranlarda sentezlenmiş takviye tozları karışım sonrası 300 MPa altında kompaktlandılar. Bu numuneler ve 1273 °K sıcaklık ve vakum altında 3saat boyunca sinterlendiler. Üretilen numuneler kırılıp öğütüldükten sonra 70 µm ebadın altındaki tozlar sınıflandırıldılar. Bu tozlar Cu ile 5/1 oranında tekrar 300 MPa lık basınç altında kompaktlandılar Sıkıştırılan bu numuneler 853 °K sıcaklık altında ve vakum altında 30 dakika boyunca sinterlendiler.

Optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron dispersiyon taramalı analiz (EDS) ve X-ray difraksiyonu (XRD) ile oluşturulan kompozitlerin mikroyapıları belirlenmeye çalışıldı. Numunelerin sertlikleri (HV) belirlenerek numunelerin numunelerde oluşturulan partiküllerin plastik deformasyonlara karşı dirençleri belirlenmeye çalışıldı. Mikrosertlik testi yardımıyla yapıda oluşturulan taneciklerin sertlikleri belirlendi. Abrasif aşınma testi sonrası yapıda oluşturulan tanecikler ve taneciklerin oranlarının kompozitlerin aşınma dirençleri üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışıldı.

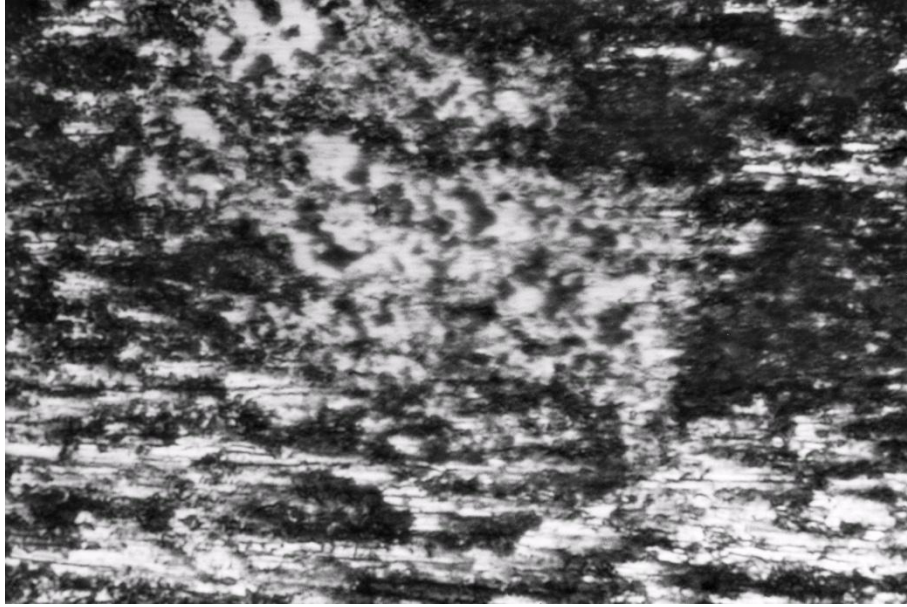
### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Mikroyapı ve sertlik

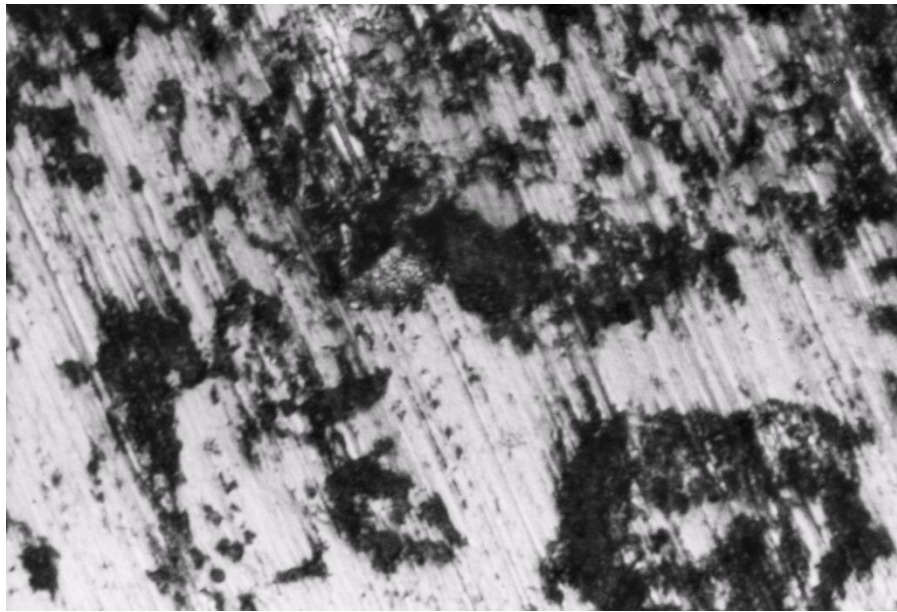
Son yıllarda ekzotermik dispersiyon prosesi teknolojisiyle yeni kompozitler in-situ işleme takviyelendirilmiş olarak üretilmektedirler [4]. Bu teknolojiye seramik takviyeler (X) ve metalik bir bileşen (Y) karıştırılır. Bu karışımın ısıtılmasıyla X ve Y bileşenleri arasında ekzotermik bir etkileşim başlar. Bu etkileşim (Y) bileşenin erime sıcaklığının altında fakat XY seramik fazının oluşum sıcaklığının altında cereyan eder. Sonuçta çözen fazın içinde mikroskobik ebatlarda sertleştirici tanecikler oluşmaya başlar. İkinci aşama esnasında ve ekzotermik üretimden sonra matriste sentezlenmiş olan taneciklerin oranı % 20-75 oranında elde edilebilmektedir. Bu teknik kullanılarak bu çalışma yürütülmüştür. Tüm numunelerde sentezlenmiş tanecikler içinde oluşturulan takviyeler ile güçlendirilmiş bir yapı oluşturulma amaçlanmıştır. Numunelerin optik görüntüleri şekil 1 de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

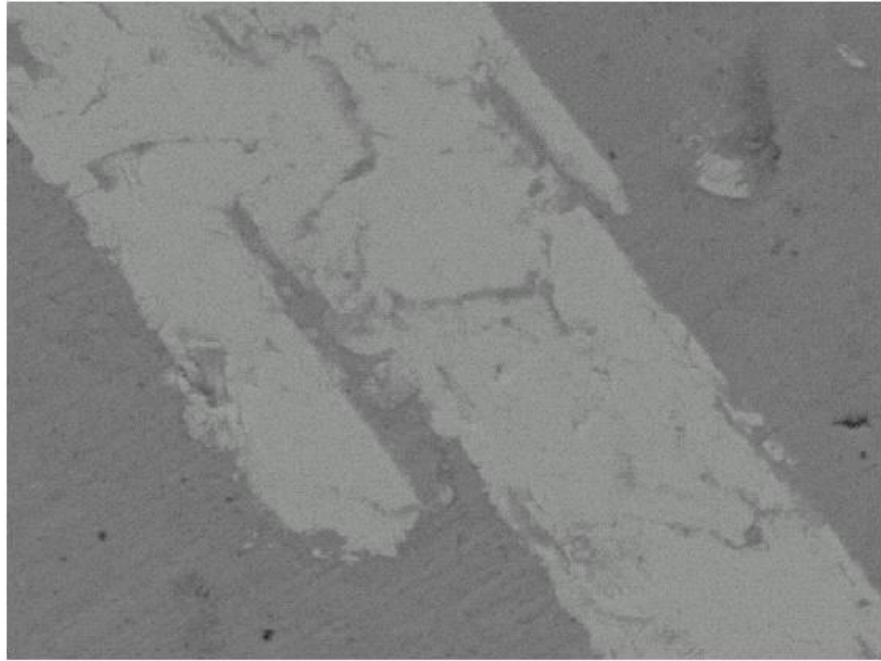




(d)

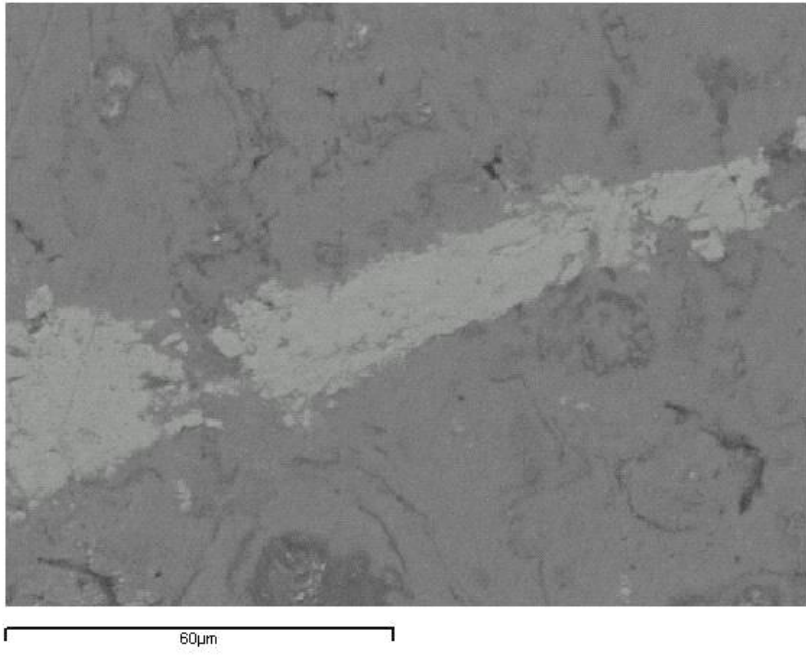
**Şekil 1.** Numunelerin optik görüntüleri, a)C1, b)C2, c)C3, d)C4 (15x50)

Numunelerin optik görüntülerinden, mikroyapılarında küçük takviye taneciklerinin dağılımı görülmektedir. Şekil 2 de numunelerin elektron mikroskobu ile alınmış görüntüleri görülmektedir.

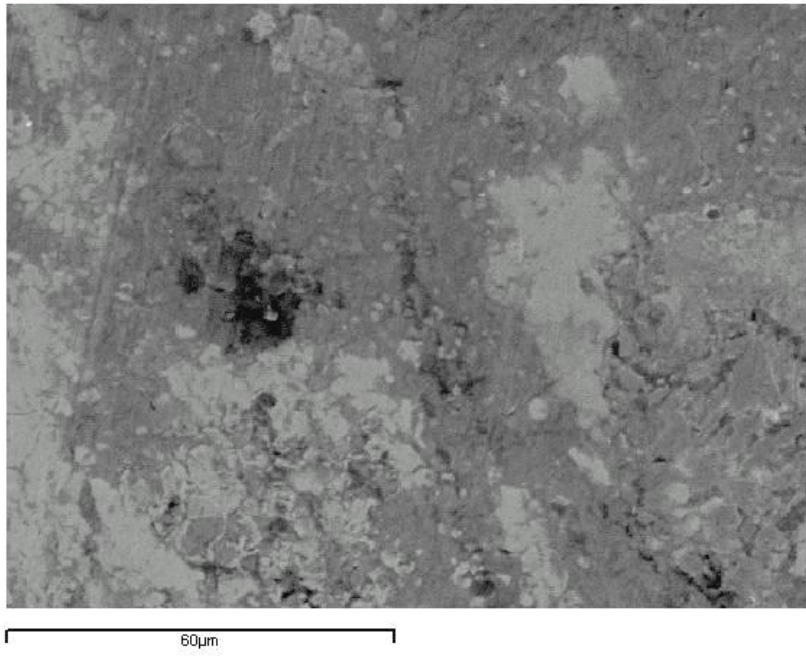


60µm

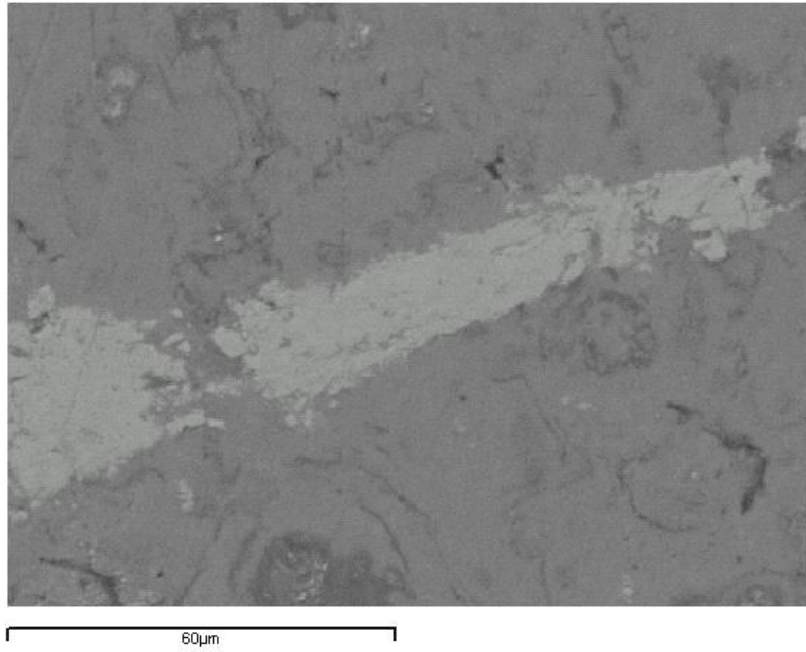
(a)



(b)



(c)



(d)

**Şekil 2.** Numunelerin Backscattering electron mikrografikleri a) C<sub>1</sub>, b)C<sub>2</sub>, c) C<sub>3</sub> d)C<sub>4</sub>

Çalışmada amaçlanan mikroyapıda homojen olarak dağılmış TiB<sub>2</sub> taneciklerini oluşturmaktı. Numunelerin mikroyapı görüntüleri göstermektedir ki yapıda küçük ebatlı istenen tanecikler dağılmış bir biçimde oluşmuşlardır. Tablo 3 te bu fazların mikro sertlikleri belirlenerek verilmiştir.

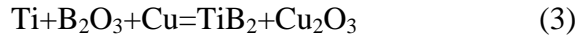
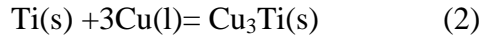
**Tablo 3.** Numunelerin sertlik ve mikrosetlik özellikleri

Numune	Sertlik	Mikrosertlik HV				
	HV	Matris	TiB <sub>2</sub> -CuO	Cu <sub>3</sub> Ti	CrB <sub>2</sub>	MC
C1	69	108	1200	930		
C2	67	98	1800	1500		
C3	62	90	2000	1700		
C4	57	75	1500	1200		
C5	63	45	1200	750		
C6	65	85		800		
C7	53	55			1000	1700
C8	63	130			3100	1600
C9	Al 2219					

Yapıda 4 farklı faz oluşmuştur. Mikrosertlik verilerinden görülmektedir ki en yüksek matris sertliği C<sub>3</sub> numunesinden elde edilirken en yüksek faz sertliği C<sub>4</sub> numunesinden elde edilmiştir.

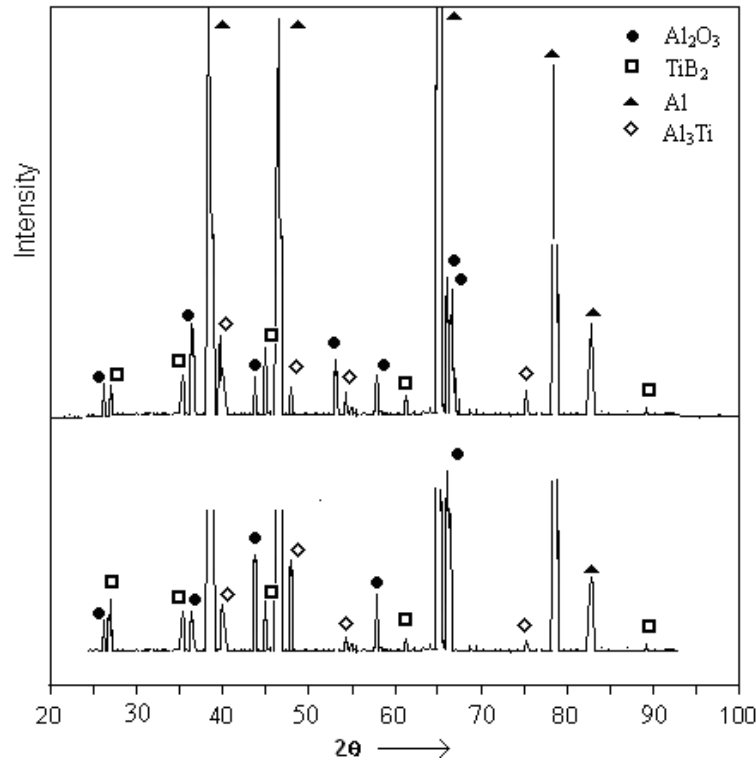
Literatür araştırmaları neticesinde şu bilgilere ulaşılmıştır; Ti,C ve Cu elementlerinin saf olarak birlikte kullanıldığı çalışmalarda,Cu matrisi içerisinde oluşan partiküllerin TiB ve TiC olarak dağıldıkları ve ebat olarak 1-10 µm ölçülerinde oluştukları belirlenmiştir [12]. Bazı çalışmalarda TiC ierikli Cu kompozitlerinde izotermal ısıl işlem neticesi ile reaksiyonel mukavemetlendirme prosesinin cereyan ettiği belirtilmektedir. İzotermal ısıl işlem ile 853 °K sıcaklıkta TiCc ile Cu arasında oluşan reaksiyon neticesinde Al<sub>3</sub>Ti, and Al<sub>4</sub>C fazları oluşur. Bu fazların in-situ prosesi ile tezahürü yapının mukavemeti ve elastisite modülünde artışa sebebiyet verir [13].Sonuç olarak, literature taraması neticesinde Ti-Cu-B elementlerinin birlikte bulunduğu sistemlerde in-situ prosesi ile takviyelendirmenin mümkün olduğu bilgisine ulaşılmıştır.





3. reaksiyon sinterleme esnasında sürekli cereyan eder. İlave edilen malzemelerin miktarına bağlı olarak diğer seramik fazlar  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ ,  $\text{TiB}$  yapıda oluşurlar.

DeneySEL çalışmalar neticesinde ve X-ray difraktometresi ile yapılan taramalarda (Şekil 3) numunelerin yapısında  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  fazına rastlanılmıştır. Bu faz düşük yoğunluklu, yüksek sertlik değerlikli, yüksek elastik modüllü, yüksek erime sıcaklıklı ve intermetalik bir faz olarak bilinir. Öte yandan bu faz tetragonal yapılıdır ve çok kırılığandır [14].



**Şekil 3.** Numunelerin XRD sonuçları a) C<sub>2</sub>, b) C<sub>4</sub>. (Sadece  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  fazları alınmıştır)

Yapının kırılığlığı sebebiyle bu faz yapısal malzemelerde istenmeyen bir yapıdır, ancak aşınma uygulamalarında Cu matrisi içinde dağılımı aşınma direncini artırıcı bir özellik olduğundan bu fazın yapıda varlığı istenir. Bu duruma ilave olarak şu hususu da belirtmek gerekir ki yapıda b miktarının

artışı  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  fazının oranını düşürür. Bu proses yukarıda belirtilen 2 reaksiyonun cereyanı ile ve  $\text{TiB}_2$  fazının teşekkülü neticesinde oluşur. Şekil 3 de ( $\text{TiB}_2+\text{Cu}_3\text{Ti}+\text{CuO}$ ) fazları ile takviye edilmiş ve Ti-Cu-B karışımı kullanılarak elde edilmiş Cu esaslı kompozitlerin XRD sonuçları görülmektedir. Cu matrisinde takviye oranının  $\text{B/Ti}=5/3$  olduğu numune için XRD sonuçları  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  fazlarının varlığını göstermektedir.  $\text{B/Ti}$  oranının ağırlıkça  $6/3$  değerine çıkarılması ile difraksiyon intensite eğrilerinin en üst değerleri  $\text{TiB}_2$  fazı için artarken  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  fazı için dikkate değer oranda azalma göstermektedir. Bu üç fazın ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  ve Al) göreceli hacimsel oranları XRD intensite eğrilerinin en yoğun eğri dikkate alınarak oranlanmasıyla tespit edilmeye çalışıldı [13]. Belirlenen hacimsel oranlar Tablo 4 te verildi.

**Tablo 4.** Numunelerde sinter sonrası oluşan takviye fazların oranları (% Hacim).

	$\text{TiB}_2$	$\text{CuO}$	$\text{Cu}_3\text{Ti}$	$\text{CrB}_2$	MC
$\text{C}_1$	8.7		9.6		
$\text{C}_2$	2.8	11.4	7.4		
$\text{C}_3$	15.7	6	11.3		
$\text{C}_4$	7	7	6		
$\text{C}_5$	2.14	5	10.9		
$\text{C}_6$	1.5		42		
$\text{C}_7$				6	15
$\text{C}_8$				17	11

Tablo 4 sonuçları değerlendirildiğinde,  $\text{C}_1$  numunesi için  $\text{TiB}_2$  fazının hacimsel oranının  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  fazının büyük oranda teşekkül etmesi sebebiyle düşük olduğu görüldü. B konsantrasyonunun artırılmasıyla  $\text{TiB}_2$  fazının oranının arttığı görüldü. Aynı zamanda  $\text{TiB}_2$  fazını oranındaki artışa paralel olarak bu fazın mikrosertliğinde de dereceli olarak bir artış tespit edildi. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde  $\text{TiB}_2$  ve  $\text{CuO}$  fazlarının çok küçük ebatlı olarak dağıldıkları ve  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  fazının ise blok tipli olarak oluştuğu belirlendi.  $\text{C}_3$  numunesinin mikroyapı SEM görüntüsü değerlendirildiğinde  $\text{TiB}_2$  fazının yüksek oranda teşekkül etmesini engellemiştir.

Cu-FeTi- $\text{B}_2\text{O}_3$  sistemini kullanarak Cu esaslı kompozitleri üç tip In-Situ prosesi ile takviyelendirerek güçlendirmek mümkündür. Başka bir deyişle sinterleme aşamasında yapıda  $\text{CuO}$ ,

$Al_3Ti$ ,  $TiB_2$  fazları oluşabilmektedir. B konsantrasyonunun azalmasıyla 1.ve 2 reaksiyonlar teşekkül ederler. Bu düşünceyle yapı içindeki  $CuO$ ,  $Cu_3Ti$ ,  $TiB_2$  faz oranlarının yapıya ilave edilecek  $B_2O_3$  miktarını control ederek belirlenebileceği düşünülmektedir.  $B_2O_3$  oranındaki artış, reaksiyon ile yapıdaki Ti yi tüketecek ve yapıda kalan Ti Cu ile reaksiyona girerek  $Cu_3Ti$  fazını oluşturacaktır. Diğer taraftan yapıda kalan fazla Ti elementi  $TiB_2$  ile reaksiyona girerek TiB fazını da oluşturabilir.

Literatür çalışmalarında  $TiB_2$  takviyeli kompozitlerin Fe elementinin bağlayıcı olarak kullanılmasıyla elde edilebildikleri görülmektedir [15-16] Fe-Ti-B üçlü faz diyagramı incelendiğinde  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığın altında  $TiB_2$  fazının FeB,  $FeB_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $Fe_2Ti$  ve FeTi fazları ile dengede olduğu ancak,  $1340\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta TiB fazının FeTi,  $\alpha\text{-Ti}$ ,  $TiB_2$  ve sıvı Fe fazları ile birlikte kararlı olduğu görülmektedir. BU durum sıvı faz sinterleme işleminin oluşumuna imkan sağlamaktadır.  $1100\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkları arasında istenmeyen kırılğan bir faz olan  $Fe_2B$  fazı dengeli bir faz olabilir. Bu durum karıştırılan malzemelerden gelen bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. Oksijen ve karbon elementlerini yapıya karışımı Titanyumca zengin oksitlerin çökmesi neticesinde sıvı fazın kompozisyonunu ciddi oaranda etkilemektedir. Katı halde B elementinin  $\delta\text{-Fe}$  içerisinde eriyebilirliği %0.5 at. mertebesindedir. Bu sebepledir ki Ti oranındaki çok az bir değişim sıvı fazın kompozisynunu değiştirecek ve yapı  $TiB_2\text{-Fe}$  ikili faz dengesinden  $TiB_2\text{-Fe-}Fe_2B$  üçlü faz bölgesinin denge durumuna ötelencektir.

Sinter sıcaklığının düşürülmesi için aynı zamanda toz karışımına Ni, Cr (FeCr olarak) gibi metalik tozlar ilave edilmiştir. Bu ilaveler yüksek konsantrasyonda kullanılarak  $TiB_2$  fazının oluşumunun sıvı faz sinterleme yöntemi ile oluşumunun sağlanmasına çalışıldı. Bu geçiş metalleri reaksiyona girerek erime sıcaklıkları düşük ( $900\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) ve uygun ıslatma karakterine sahip değişik metal boridleri oluşturular. Ti-Ni-B faz diyagramı congruent erime yapısına sahip bir üçlü faz yapısına sahiptir. Bu yapı  $\tau$  ile gösterilir ve  $Ni_{21}Ti_2B_6$  ile gösterilir. Kristal dokusu and  $Cr_{23}C_6$  ile benzerdir.  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta bu faz Ni,  $Ni_3B$ ,  $Ni_3Ti$  ve  $TiB_2$  fazları ile dengededir.  $980\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığın üstünde bu fazın çözünümüne başlamasından dolayı sıvı bir faz oluşur.  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığın üstünde  $Ni_3B$  fazı ayrıca tamamıyla  $TiB_2$  fazının varlığında çözünür. Bu durum sıvı fazın miktarını çoğalttığı gibi yoğunlaşmayı da ivmelendirir.

İki geçiş elementine sahip bor esaslı üçlü faz diyagramlarının literature çalışmaları neticesinde  $CuB_2$  yapısına sahip diborid fazlar içerdiği görülmüştür. Bu fazlar yüksek sertlik ve yüksek erime sıcaklıklarına sahiplerdir. Bu fazların kendilerine has kristal yapılarından dolayı diboridlerin ekseriyeti yüksek karşılıklı çözünürlüğe sahiptir. IV-VI gurup geçiş metallerinin diboridlerinin

ekseriyeti 2000-3000 °C sıcaklık aralığında tamamen çözünürler. Bu tür diborürde genel kurala dikkat edilmelidir. Çünkü atomic çaplar arasındaki fark %15 mertebesinde üzerine çıktığında düşük sıcaklıklardaki çözünürlük sınırı ile karşılaşmaktadır. ( $\text{CrB}_2$ ) ve diğer quazi ikili sistemler ötektik karakterlidirler [17-18].  $\text{TiB}_2$ - $\text{CrB}_2$  sistemi için de düşük sıcaklıklarda tam katı çözünürlük çözünürlük engelli olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda dar sıcaklık aralıklı ve yüksek homojen aralığı gözlenmektedir.  $\text{TiB}_2$ - $\text{CrB}_2$  sistemi üzerindeki çalışmaların sonuçlarının çok kapsamlı olmadığı görülmüştür. Bu ikili üzerindeki çalışmaların zor olduğu görülmektedir. Çünkü Cr buhar basıncının yüksek oluşu ve 2000 °C sıcaklığın altında toz karışımının düşük mertebede sıkıştırılabilir olması bu yapılar üzerindeki çalışmaların sınırlı olmasına sebebiyet vermiştir. 2000 °C sıcaklıkta ve 30-120 dak aralığında sıcak presleme sayesinde ( $\text{Ti,Cr}$ ) $\text{B}_2$  katı çözeltilisini elde etmek mümkündür [19]. 1500-2000 °C sıcaklık aralığındaki çalışmalarda ise %0-55 mol  $\text{CrB}_2$  mertebesinde elde etmek mümkün ve bu yapıda katı çözeltili karşılaşmak mümkün değildir. Ancak 1500 °C sıcaklıkta homojen ( $\text{Cr,Ti}$ ) $\text{B}_2$  partikülleri  $\text{CrB}_2$  fazı etrafında görülebilmektedir. 2200 °C sıcaklığa çıkışın akabinde bir erimenin olmadığı yani sıvı faz teşekkülünün olmadığı belirlenmiştir. Bu sonuç, quazi –ikili sistemlerde liküdis sıcaklığının ve bir ötektik karakterin olmadığını göstermektedir. Literatür bilgilerine göre oda sıcaklığında  $\text{TiB}_2$  fazının  $\text{CrB}_2$  fazı içinde çözünür olduğu bilgisine ulaşılmıştır. Bu fazların erime sıcaklıkları 2100 °C sıcaklığı üzerinde sürekli bir katı çözünürlüğün varlığını göstermektedir.

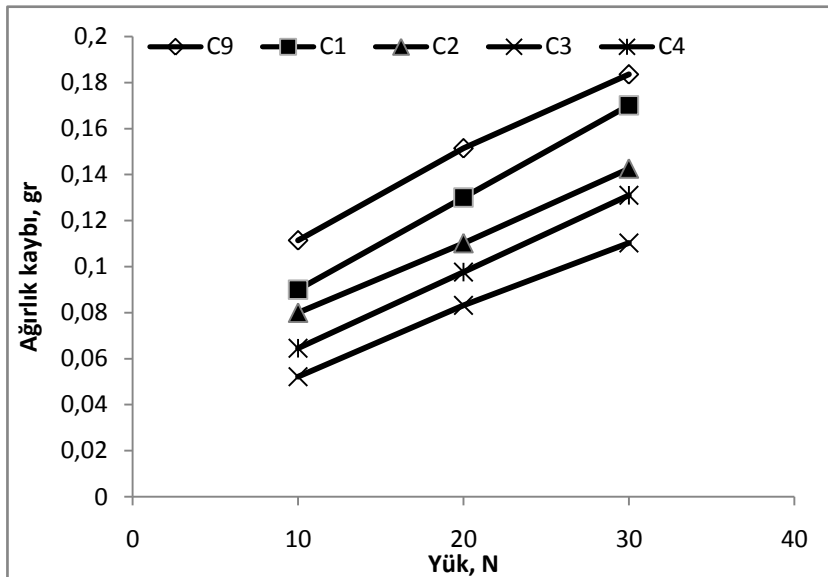
$\text{TiB}_2$  fazı çok yüksek elatisite modülüne sahiptir. Aynı zamanda yüksek sıcaklık mukavemeti ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Bu özellikler özellikle aşınma direncinde önem arz eden parametrelerdir. Bu fazın uygun metalik bağlayıcılar ile birlikte sıvı sinterlenmesiyle cemetlerin üretilmesi amaçlanır. Sermetler aşınma için istenen özellikler ile tokluğun birleştirilemsinden üretilirler. Bu faz sıvı Cu ile birlikte kararlı olmasına rağmen bu birliktelik hakkında yapılmış çalışmalara rastlanılmamıştır. Özellikle  $\text{TiB}_2$  fazı ile takviye edilmiş Cu esaslı sermet veya partiküllü sertleştirilmiş ciddi çalışmalar bulunmamaktadır. Cu- $\text{TiB}_2$  sisteminde hala ( $\text{Ti,Cu}$ ) $\text{B}_2$  fazının sürekli bir katı çözeltili olup olmadığı belirgin değildir [89,314], ayrıca  $\text{CuB}_2$  and  $\text{TiB}_2$  fazlarının bir arada ayrı fazlar halinde buldukları tam olarak belirgin değildir [20]. Fe fazı  $\text{TiB}_2$  fazı için bağlayıcı bir faz olarak kullanılabilir. Ancak bazı çalışmalarda  $\text{TiB}_2$ -Fe toz karışımının sıvı faz sinterlenmesi sonrası ortamda  $\text{Fe}_2\text{B}$  fazının oluştuğu belirtilmektedir. Bu nedendir ki  $\text{TiB}_2$ -Fe iklisinin sermet oluşumu için fabrikasyonu mümkün değildir. Diğer bazı çalışmalarda 1340 °C sıcaklığında yani ötektik noktada, Fe- $\text{TiB}_2$  pseudo-ikili dengesinin varlığından bahsedilmektedir



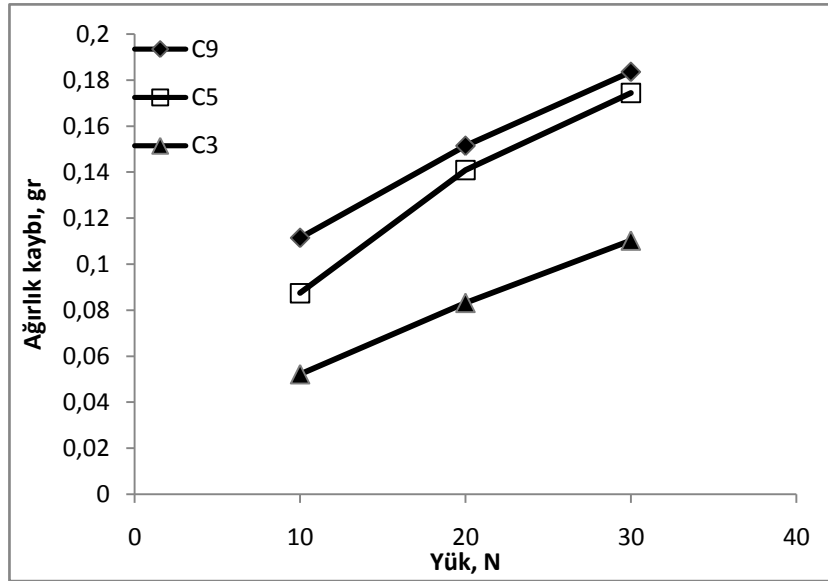
[21]. Termodinamik hesaplamalar neticesinde  $TiB_2$  fazının Ti içeren ferrit fazıyla  $900\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığın altında uyumlu olduğu görülmüştür.  $TiB_2$  –Fe ikili sistemi  $1167\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığın altında  $FeB_2$  fazını içerir ve  $1167$  and  $1268\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında ise sıvı yerine katı  $\gamma$  veya  $\alpha$  Fe fazlarına sahiptir.  $1268\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığının üstünde  $TiB_2$ -sıvı faz ikilisi mevcuttur. Sisteme oksijen ve karbon empuritelere dahil edilmesi ıslatma özelliğini olumsuz etkilemekte ve yapıyı kırılgan yaparken  $Fe_2B$  fazının teşekkül etmesine vesile olmaktadır. Bu durum sistemin sinterlemeyi kontrol ederken yapının özelliklerini de belirlemektedir.  $TiB_2$ -Fe kompozitlerinin bir diğer dezavantajı ise yapının sıkıştırılma esnasındaki hassas yoğunlaşma karakterisidir. Bu durum yapıdaki ticari  $TiB_2$  tozlarının barındırdığı oksijen empuritelere bağlanmaktadır. Solidus sıcaklığında oksit empuritelere buharlaşma ve yoğunlaşma reaksiyonlarını active ederek boroksidin oluşumunu teşvik ederler. Bu sonuç  $TiB_2$  fazının yoğunlaşmadan aşırı bir biçimde tane büyümesine vesile olur. Yüzey reaksiyonları sayesinde buhar fazı ile tane büyümesi yüzey enerjisini tüketir ve bu sayede sinterin aktivitesi düşer. Sonuç olarak şu söylenebilir ki yapıda bulunan oksijen konsantrasyonu mutlaka kontrol edilmeli, tozlar karıştırılmadan önce yapıdaki nem mutlaka alınmalı, Mutlaka oksijen içermeyen tozlar kullanılmalı.

### 3.2. Aşınma Sonuçları

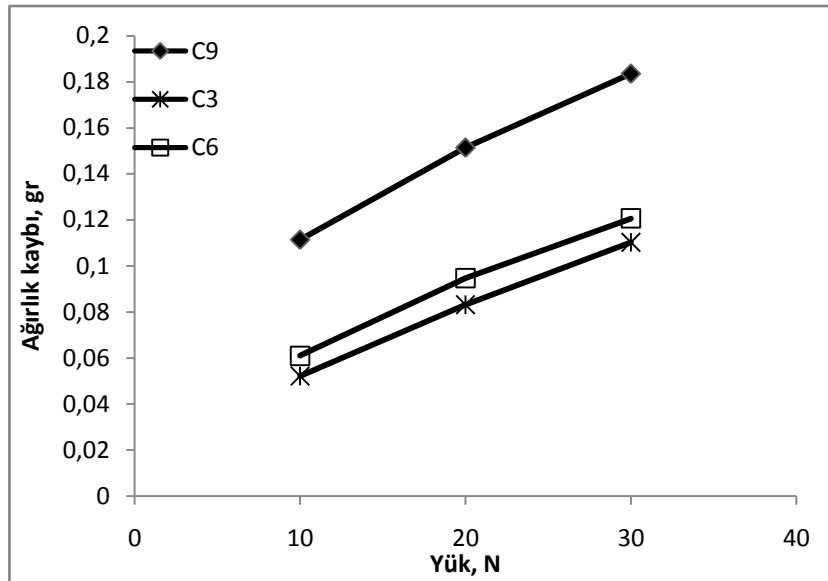
Abarsiv aşınma testleri 5 numune için gerçekleştirildi. Cu/Ti/ $B_2O_3$  katkılarının hacimsel olarak kompozit içindeki oranlarının aşınma oranı üzerindeki etkileri belirlenerek Şekil 4 te verildi.



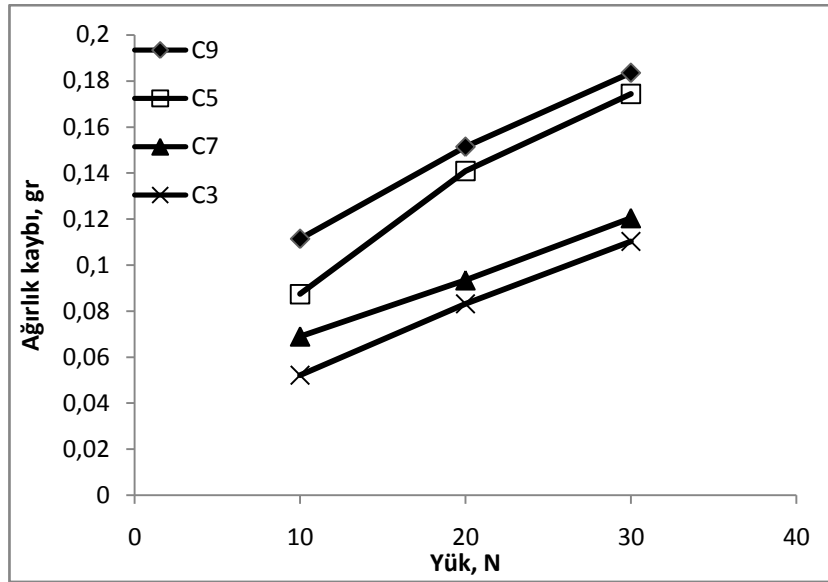
(a)



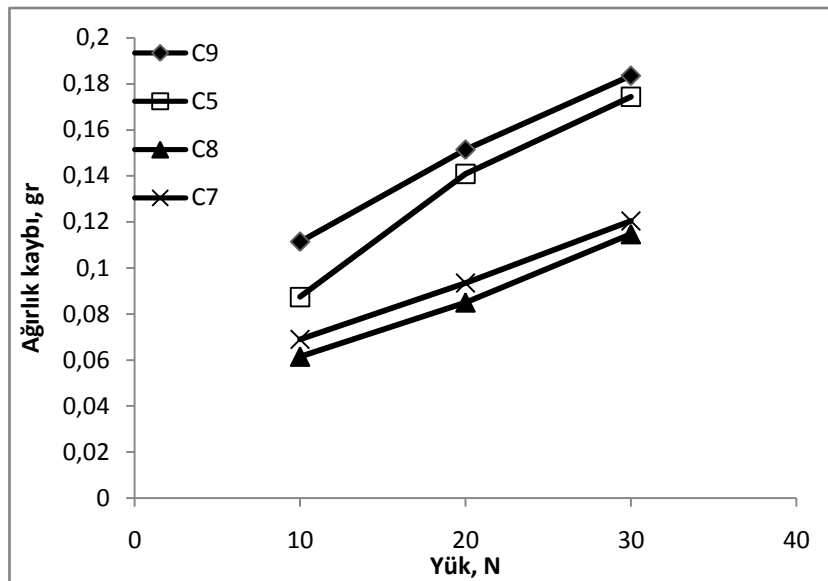
(b)



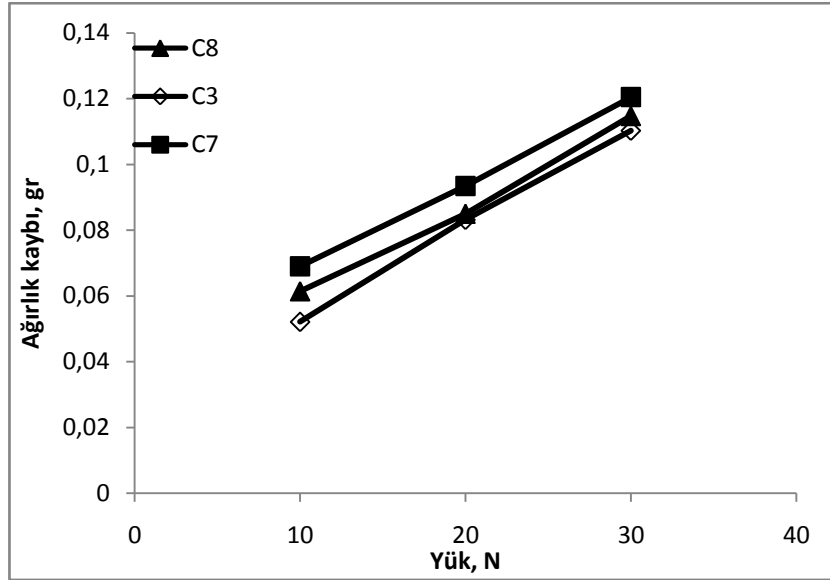
(c)



(d)



(e)



(f)

**Şekil 4.** Numune gruplarının aşınma-takviye oranı ilişkileri. a) 1. grup, b) 2. grup, c) 3. grup, d) 4. Grup e) 5. Grup f) Grupların en iyi sonuçlarının karşılaştırılması.

1. Grup numuneler için Cu miktarının artışının numunelerin aşınma direnci üzerindeki etkisi araştırıldığında Cu oranı artışının ağırlık kaybını azalttığı görülmüştür. Ancak C3 numunesinin sahip olduğu orandan daha fazla Al oranının artırılması Aşınma direncini olumsuz yönde etkilemektedir.

İkinci grup çalışma için Ni ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Ni ilavesi ile elde edilen numune ile birinci grup numune arasındaki ağırlık kaybı incelendiğinde Ni ilavesinin ağırlık kaybı üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir.

Üçüncü grup çalışmada Borik asit yerine FeB bor kaynağı olarak kullanıldı. FeB ilavesi ile elde edilen numunenin ağırlık kaybının borik asit ile elde edilen numuneye göre daha fazla oranda olduğu belirlendi.

Dördüncü grupta ise yapıya Cr ile birlikte Ni ilavesinin ağırlık kaybı üzerindeki etkilerine bakıldı. Elde edilen numuneler ile diğer grupların aşınmaya karşı dirençleri değerlendirildiğinde Cr ve Ni ilavesinin ağırlık kaybını dikkate değer oranda azalttığı, ancak C<sub>3</sub> numunesinden daha iyi bir sonuç vermediği belirlendi.

Beşinci grup çalışma neticesinde Cr-Ni ile birlikte FeB ilavesinin yapıda olumlu bir sonuç verdiği bor kaynağı olarak boric asidin yerine Ferro borun da Cr ile birlikte değerlendirilebileceği görüldü.

Numunelerin en iyi sonuçları değerlendirildiğinde ise C3 numunesinin aşınmaya karşı en az ağırlık kaybına uğradığı tespit edildi.

Genel olarak partikül olarak güçlendirilmiş metal matrisli mkompozitlerin aşınma dirençlerinin büyük oranda takviye ebadı, şekli ve miktarı ile birlikte matrisin mikroyapısı ve mukavemetine bağlı olduğu bilinir. Takviye lemanının ebadı arttığında takviye yapı içinde gerilim konsantratörü olarak çalışmaya başlar ve çatlak oluşumu için uygun bir mevki olarak yer işgal eder. Numunelerin aşınma yüzeyleri incelendiğinde TiB<sub>2</sub> ve CuO takviye elemanlarında çatlakların teşekkül ettiği belirlenmiştir (Şekil 1).

Takviye elemanlarının matristeki dağılımlarını etkileyen parametrelerden B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı incelendi ve bu oranın artmasıyla mikrosertlik oranının arttığı görüldü. Bu duruma sebep olarak TiB<sub>2</sub> ve CuO taneciklerinin varlığı düşünülmektedir. Bu tanecikler, malzeme çekme yükü altındayken etraflarında dislokasyon çizgisinin sarmalanmasını sağlayarak plastik deformasyonun oluşumunu engellerler. Orowan mukavemet artışı sisteminde de bilinir ki kompozitlerin mukavemetlerindeki artışta taneciklerin hacimsel artışları da etkilidir [1]. Bu sebeple C<sub>1</sub> numunesinde en yüksek mertebede sertlik artışı, yapıdaki küçük CuO ve TiB<sub>2</sub> taneciklerinin en yüksek oranda olmasına bağlı olabileceği düşünülmektedir.

Aşınma test sonuçları değerlendirildiğinde, en kötü sonucun C<sub>5</sub> numunesinde olduğu belirlenmiştir. Yapıdaki Cu<sub>3</sub>Ti fazının varlığının aşınma direncini düşürdüğü görülmüştür. Bu sonuca gerekçe olarak bu fazın büyük ebatlı olarak bulunması ve kırılğan karaktere sahip olan fazın aşınma esnasında kırılarak aşınma direncinde olumsuzca etkin bir rol aldığı düşünülmektedir.

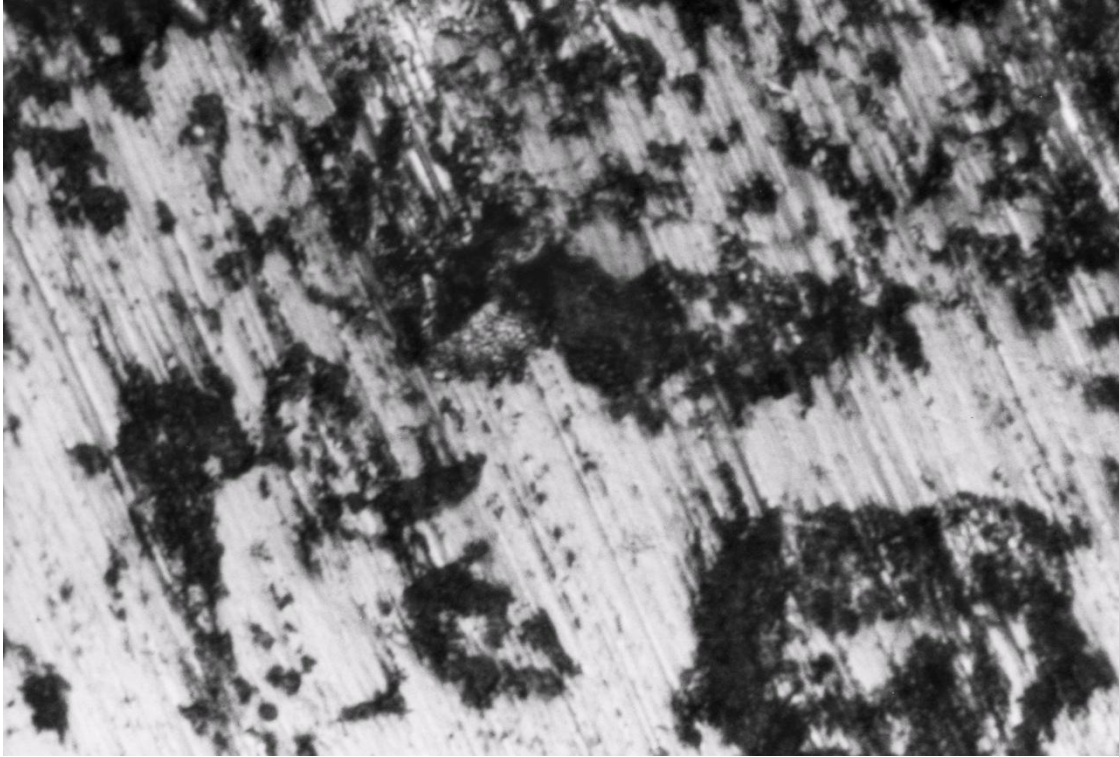
Matriste in-situ sistemi ile teşekkül etmiş bulunan TiB<sub>2</sub> ve CuO taneciklerinin ebatları oldukça küçük seviyededir. Bu durum tanecik ile matris arayüzeyinde kırılma ve taneciklerin matristen kırılarak ayrılmasına engel olmuştur [9-11]. Ayrıca, aşınma esnasında Cu<sub>3</sub>Ti fazının varlığı ve bu fazın oranı aşınma esnasında aşınma direncini olumsuz etkileyen bir parameter olarak görülmüştür. Aynı zamanda bu fazın bulunduğu noktalarda delaminasyon prosesinin oluşumu için uygun noktalar olduğu ve aşınma ile birlikte bu noktalarda çalışma ve delaminasyon prosesi ile birlikte malzeme

kaybı olduğu düşünölmektedir. Bu tür kompozitlerin aşınma dirençlerinin artırılmasında özellikle  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  fazının oranının azaltılması için tedbirler alınması gerektiği sonucuna varılmıştır.

$C_3$  ve  $C_1$  numunelerinin aşınma testi sonrası aşınma yüzeyi görüntüleri Şekil 5 te verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri  $C_3$  numunesinde aşınma izlerinin derin olduğunu göstermektedir. Bu görüntüdeki izlerin oluşumu esnasında mikro kesme ve mikro malzeme taşınımı mekanizmalarının faal olduğu düşünölmektedir



(a)



(b)

**Şekil 5.** Aşınma sonrası numunelerin yüzey görüntüleri a)C<sub>3</sub>, b)C<sub>1</sub>, (15x50)

#### 4. GENEL SONUÇ

1. Mikroyapı incelemeleri neticesinde TiB<sub>2</sub>, CuO ve Cu<sub>3</sub>Ti fazlarını içeren seramik taneciklerin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeTi and Cutozlarının karışımı ve sıvı faz sinterleme işlemi ile elde edilebileceği görülmüştür.
2. Saf bakırsıvı faz sinterleme işlemi ile TiB<sub>2</sub>, CuO ve Cu<sub>3</sub>Ti faz içerikli seramik takviyeli hale dönüştürüldüğünde 100 HV sertliğine sahip olabilmektedir.
3. Sıvı faz sinterleme işlemi ile tkviye edilmiş Cu esalı kompozitlerin abrasive aşınma ortamında Cu 5 kat daha fazla direnç gösterdikleri belirlenmiştir.
4. En iyi aşınma direnci B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeTi ve Cu karışımı ile elde edilen seramik takviyeli kompozitten elde edilmiştir.

## REFERANSLAR

1. S.C. Tjong, G.S. Wang, High cycle fatigue properties of Al based composites reinforced with in situ TiB<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulates, **Materials Science and Engineering A** 386 (2004) 48-53
2. S.C. Tjong, Z.Y. Ma., Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites., *Material Science and Engineering*, 29 (2000) 49-1133.
3. T. H. Courtney, (2000), **Mechanical Behavior of Materials**, McGraw-Hill Companies, Inc, Singapore.
4. H.J. Rack, in: P.Kumar, K.Vedula, A. Ritter (Eds.), Processing and properties of Powder metallurgy Composites, **The Metallurgical Society, Warrendale, PA**, 1988, p.155.
5. S.C. Tjong, G.S. Wang, Y.W. Mai, Low cycle Fatigue behavior of Al-based composites containing in situ TiB<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>3</sub>Ti reinforcements, **Materials Science and Engineering A** 358 (2003) 99-106.
6. Z.Y. Ma, J.Bi, Y.X.Lu, H.W. Shen, Y.X. Gao, **Composite Interface** 1(1993) 287
7. S.Raganath, M.Vijayakumar, J.Subrahmayam, **Mater.Sci. Eng. A** 149 (1992) 253
8. P.C. Maity, S.C. Panigrahi, P.N.Chakraborty, **Scripta Metall. Mater.** 28 (1993) 549
9. C. Calabrese, C. Laird, **Mater. Sci. Eng.** 13(1974) 141.
10. Z.Y. Ma, S.C. Tjong, **Metall. Mater. Trans. A** 28 (1997) 1931.
11. S.Q. Wu, H.G. Zhu, S.C. Tjong, **Metal. Mater. Trans. A** 30 (1999) 243
12. Tadeusz Burakowski, Tadeusz Wierzchon, **Surface Engineering of Metals**, CRC Pres LLC, 2000, Boca Raton, Florida-USA K.
13. E.Zhang, S. Zeng, B. Yang, Q. Li, M. Ma, **Metall. Mater. Trans.** 30A(1999)1153
14. K.Satyaprasad, Y.R. Mahajan, V.V. Bhanuprasad, **Scripta Metal. Mater.** 26 (1992) 711.
15. Yuriditsky B.Y. Refractory mater. **Hard Mater**, 3(1990)32.
16. Sig l, L.S. and Jüngling, T.J. **Hard Mater**, 3(1992)39.
17. Kuzma, Y.B. Telegus, V.S., and Kovalyk, D.A. **Poroshkavaya Metallurgiya** 1969, 5(77),79, Sov. Powder Metall, Met. Ceram. 1969,4,403.



18. Y.B. Telegus, V.S., and Kovalyk, D.A. **Poroshkavaya Metallurgiya** 4-66(1972)215
19. Telle, R., Fendler, E., and petzow, G.J. **Hard Mater**, 3(1992)211.
20. Nishiyama, K. and Umakawa, S. in Achievements in Composites in Japan and the United States. Kobayashi, A.(Ed.). Proc. Vth **Japan-US Conference on Composite Materials** Tokyo. (1990)371-378.
21. Federov, T.F, and Kuzma, Y.B. Izvest, Akad. **Nauk SSSR-Neorg, Mater**, 3(1964)1489.