

UÇAK MOTORU UYGULAMALARINDA ALTERNATİF ÇÖZÜMLER: MoSi₂ ESASLI MALZEMELERİN YAPISAL ELEMAN OLARAK KULLANIMI

Yağız Uzunonat

Yrd. Doç. Dr.,
Anadolu Üniversitesi,
Ulaştırma M.Y.O., Eskişehir
yuzunonat@anadolu.edu.tr

ÖZ

MoSi₂ esaslı malzemeler, yüksek sıcaklıklardaki oksijen zengini ortamlarda zorlayıcı koşullara karşı gösterdikleri mükemmel dayanımları ve süperalaşımlara oranla sahip oldukları düşük yoğunluk sebebiyle, özellikle havacılık uygulamalarındaki uçak motoru parçaları için yapısal eleman olarak kullanılmaya aday özelliktedir. Çalışmada, öncelikle geleneksel uçak motoru yapısal malzemeleri uygulamalarındaki başlıca kısıtların verilmesinin ardından, MoSi₂'nin temel mekanik ve fiziksel özelliklerinin analizi gerçekleştirilmiş ve yapısal yüksek sıcaklık uygulamalarındaki en önemli unsurlar olarak kabul edilen oksidasyon ve ısı şok özellikleri incelenmiştir. Malzemenin Si₃N₄ ile oluşturduğu çeşitli kompozit yapıların, kırılma tokluğu değerlerini ve servis koşullarındaki ortalama sıcaklıklarda (~500°C) oksidasyon dayanımını büyük oranda iyileştirdiği ortaya konmuştur. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, MoSi₂ esaslı malzemelerin mekanik kabiliyetlerinin gelişen teknolojiye bağlı olarak uçaklardan istenen hız/performans/maliyet kriterlerini karşılayabileceği görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Molibden disilisit, oksidasyon dayanımı, süperalaşımlar, kırılma tokluğu, uçak motoru

ALTERNATIVE SOLUTIONS IN AIRCRAFT ENGINE APPLICATIONS: USAGE OF MoSi₂ BASED MATERIALS AS STRUCTURAL ELEMENTS

ABSTRACT

MoSi₂ based composites are candidate materials which can be used as structural elements in oxygen-rich atmospheres especially in aircraft applications for their excellent mechanical properties and low density against aggressive conditions at high temperatures. In this study, after giving some limits of traditional structural aircraft engine materials, essential mechanical and physical properties of MoSi₂ were analysed. Oxidation and thermal shock behaviors (which are considered to be the most important factors in structural high temperature applications) were also determined. It was showed that low fracture toughness and pest oxidation at average temperatures (~500°C) can be easily eliminated by additions of Si₃N₄ in different portions to the material. The obtained data proves that mechanical abilities of MoSi₂ based materials can respond to speed/performance/cost requirements of aircraft technologies.

Keywords: Molybdenum disilicide, oxidation resistance, superalloys, fracture toughness, aircraft engine

* İletişim Yazarı

Geliş tarihi : 27.06.2016
Kabul tarihi : 05.09.2016

Uzunonat, Y. 2016. "Uçak Motoru Uygulamalarında Alternatif Çözümler: MoSi₂ Esaslı Malzemelerin Yapısal Eleman Olarak Kullanımı," Mühendis ve Makina, cilt 57, sayı 679, s. 44-52.

1. GİRİŞ

Günümüzde yüksek servis sıcaklıklarına süperalaşımlardan daha iyi dayanım gösteren malzemelere olan talep giderek artmaktadır. İstenen şartlara en uygun olan malzemeler ise ara metal (intermetallic) bileşikler ve seramiklerdir. Seramikler üzerindeki çalışmalar son on yıldır yoğun bir şekilde devam etmektedir. Gelişmiş işleme teknikleri sayesinde SiC, Si₃N₄ gibi seramiklerin özelliklerinde büyük iyileşmeler kaydedilmiştir. Bu malzemeler şu anda yer esaslı uygulamalarda nikel esaslı alaşımların yerini alacak aday malzemelerdir. Buna rağmen seramikler iki önemli dezavantajı da barındırmaktadır: Bariz şekilde kırılma olmaları (Darbe toleransları düşüktür.) ve işlenmelerinin zor olmasından dolayı istenilen şekle getirilmesinin oldukça pahalı olması. Ayrıca karbür malzemelerin korozyon ve oksidasyona dayanımı da düşüktür [1].

Havacılık uygulamalarında ise gelişmiş gaz türbini parçaları pek çok mekanik, termal ve koroziv ortama maruz kalmaktadır. Bu kısımlardaki süperalaşım parçaların geliştirilmesi için Şekil 1'de gösterildiği üzere, farklı yöntemlerle çalışmalar yapılmaktadır [2]. Buna rağmen bu alaşımlar motorun çalışması sırasında soğutma gerektirmekte ve metalik alaşımlar için uygulamalı sıcaklık limitleri 1100°C'nin altında kalmaktadır. Bu durum, türbin girişi sıcaklığının artırılmasını oldukça pahalı ve zor kılmaktadır. Verilen kısıtlamalar yüzünden 1985'ten bu yana nikel esaslı alaşımlarda önemli gelişmeler meydana gelmemiştir [3].

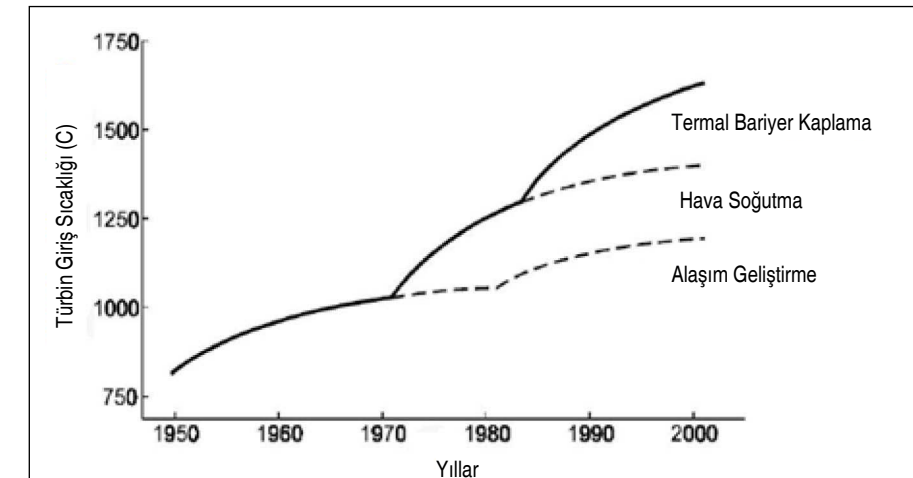
Yüksek itme-ağırlık oranlı (trust to weight ratio) tahrik sistemlerine geçilmesi, 1600°C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışabilen yüksek mukavemet ve düşük yoğunluklu malzemelerin geliştirilmesini gerektirmiştir. Böylece ara metal malzemeler üzerinde çalışmaya başlanmıştır. Bu ara metal bileşiklerin en önem taşıyanları ise silisitler ve alüminidlerdir. Ayrıca, EDM (Electrical Discharge Machining) süreci sadece elektriksel

olarak iletken malzemelere uygulanabildiğinden, silisitler de metalik karakterleri sayesinde nitrür, borür ve karbür esaslı malzemeler gibi EDM teknikleri kullanılarak işlenebilirler. Alüminyum ise (Al₂O₃) bu malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamalarında termal bariyer kaplama şeklinde kullanılarak koruyucu oksit tabakası görevi görür. Ayrıca FeAl, TiAl, Ni₃Al, NiAl gibi alüminidlerin bazı özel uygulamalar için düşük ve orta dereceli sıcaklıklarda çalışması uygun bulunmaktadır. Ancak bu özellikleri sayesinde süperalaşımlara göre avantaj sağlamalarına rağmen, 1400-1600°C'lik ergime sıcaklıkları sebebiyle 1200°C civarındaki uygulamalarda sınırlı kalmaktadır; çünkü düşük mukavemet ve akma dayanımları 1000°C'nin üzerindeki uygulamalara uygun değildir. Bu sebeple, yüksek servis sıcaklıklarında silisit ve seramik malzemeler uygun görülmektedir [5].

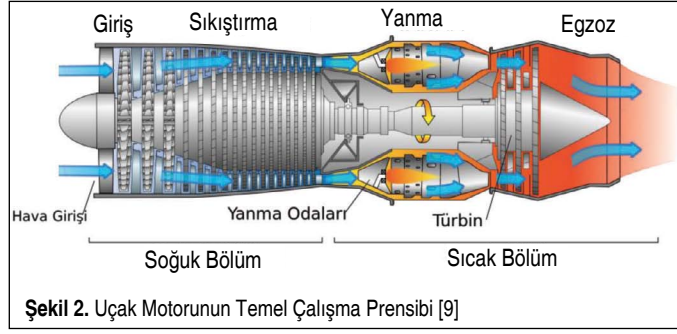
Bu silisitlerden en dikkat çeken Molibden disilisit'tir (MoSi₂). MoSi₂, 1907 yılında keşfedilmiştir. Malzeme öncelikle, yüksek sıcaklıklarda sünek malzemeler için korozyondan korunum amaçlı kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. İlk ticari malzemelerin patenti 1930'dan beri elektriksel ısıtma konusunda uzmanlaşmış olan İsveç şirketi Kanthal tarafından 1953'te alınmıştır.

MoSi₂'nin düşük yoğunluk ve yüksek ergime sıcaklığı özellikleriyle beraber, yüksek sıcaklıklı ortamlarda havadaki oksijene karşı uzun süre gösterdiği mükemmel bir oksidasyon dayanımı vardır. MoSi₂ aynı zamanda, kullanımla artan bir elektriksel direnci ve de yüksek servis sıcaklıklarında yüksek elastisite modülü gibi özellikleri yapısında birleştirdiğinden son yıllarda yapısal seramik malzeme olarak kullanılabilme potansiyeli fark edilmiştir. Bu durum, MoSi₂'nin özellikle uçak gaz türbini motorlarındaki yapısal yüksek sıcaklık uygulamaları için aday malzeme olmasını sağlar. Şekil 2'de yapısı şematik olarak verilen bir gaz türbin motorunun giriş kısmındaki sıcaklığın yükseltilebilmesi oldukça önemli ve zahmetli bir süreçtir. Bu bağlamda, yüksek ergime sıcaklığı ve düşük yoğunluğa sahip olmak, yapısal bir malzeme için temel kriter olmaktadır. 2030°C'lik ergime sıcaklığı yanma süreçlerinde meydana gelen yüksek sıcaklıklara dayanım sağladığından MoSi₂ esaslı kompozitler, oksitleyici ve yıpratıcı ortamlardaki yüksek sıcaklık yapı malzemeleri olarak kullanılırlar. Malzemenin kırılma tokluğu, diğer silikon esaslı seramiklerle benzerlik gösterir ve yine onlar gibi düşük toklukla sonuçlanan gevrek kırılmaya uğrarlar [6, 7, 8].

Molibden disilisit ve ilgili kompozitleri genellikle basınç yardımıyla sinterleme yöntemleri ile üretilirler. Bunlardan sıcak presleme ve sıcak ekstrüzyon en



Şekil 1. Uçak Motorlarında Türbin Girişi Sıcaklığının Uygulamaya Bağlı Değişimi [4]



Şekil 2. Uçak Motorunun Temel Çalışma Prensipleri [9]

basit ve ekonomik yöntemler olduklarından sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca Sıcak İzostatik Presleme (SİP) yöntemi de uniform yoğunluk ve tane yapılı karmaşık şekiller elde etme imkânı sunan bir üretim şeklidir. Tepkime sinterlemesi, mekanik alaşımlama ve kendinden yayınlı yüksek sıcaklık sentezi (self propagating high temperature synthesis) gibi diğer pek çok teknik üzerinde çalışılmakta; fakat henüz bu yöntemler ticari amaçlarla uygulanabilir görülmemektedir. Ayrıca MoSi₂, kompozit malzemelerde kullanılmasının yanı sıra, uygun elementlerle alaşımlanmasıyla, mukavemet, akma dayanımı ve yüksek sıcaklık oksidasyon dayanımı özelliklerinde önemli gelişmeler elde edilebilir. Elektriksel iletkenliği sayesinde de diğer seramiklerde olduğu gibi, yüksek servis sıcaklıklarında yapılan özel uygulamalar için EDM tekniği ile işlenmeye uygundur.

MoSi₂'nin bu özelliklerinin fark edilmesinin ardından işlenmesi, mikro yapısal kontrolü ve karakteristik özellikleri üzerinde yapılan çalışmalarda önemli gelişmeler kaydedilmiş ve malzeme hakkında pek çok araştırma ve yayın yapılmıştır. Malzemenin şu anda havacılık sanayindeki kullanım alanları; türbin kanatçıkları, oksitleyici ortamdaki yanma odası bileşenleri, füze lüleleri, eriyik metal borulardır. Endüstrideki yer esaslı uygulamalarda ise yüksek sıcaklık fırınlarında, kimya endüstrisindeki bazı uygulamalarda, geleneksel seramik ve cam endüstrisindeki metalürjik amaçlı bilimsel araştırmalarda, gaz yakıcılarında, dizel motorlarının gömlek bujilerinde (glow plug) kullanılır. Ayrıca düşük elektriksel direnç, yüksek termal stabilite, yüksek elektron-göçümü (electron migration) dayanımı ve difüzyon-bariyer karakteristikleri sebebiyle, mikroelektronik cihazlarda ince silisit tabakaların bağlantı malzemeleri olarak kullanılır [10-12].

Bu çalışmada, Molibden disilisit esaslı malzemelerin yapısal uçak motoru malzemesi olarak diğer geleneksel malzemelerin yerine aday olabileceği anlatılmış ve uçak motoru teknolojisindeki gelişimin hızlandırılabilmesi için metalik malzemelerden ara metal malzemelere geçişin bir gereklilik olduğunun vurgulanması amaçlanmıştır. Çalışmanın kapsamında, saf MoSi₂'nin temel karakteristiklerinin anlatılması ve malzeme-yi uçak motoru uygulamaları için aday yapan en önemli unsur olan oksidasyon özelliklerinin açıklanmasının ardından,

malzeme özelliklerinin geliştirilebilmesi için yapılan uygulamalar verilmiştir. Bu uygulamalar, kompozit yaklaşım ve alaşımlama yaklaşımı olarak iki farklı şekilde ele alınmıştır. Malzemenin özellikle Si₃N₄ ile oluşturduğu kompozit sistemler, MoSi₂'nin uçak motor uygulamalarında yapısal eleman olarak kullanılabilmesini açıklıkla göstermektedir.

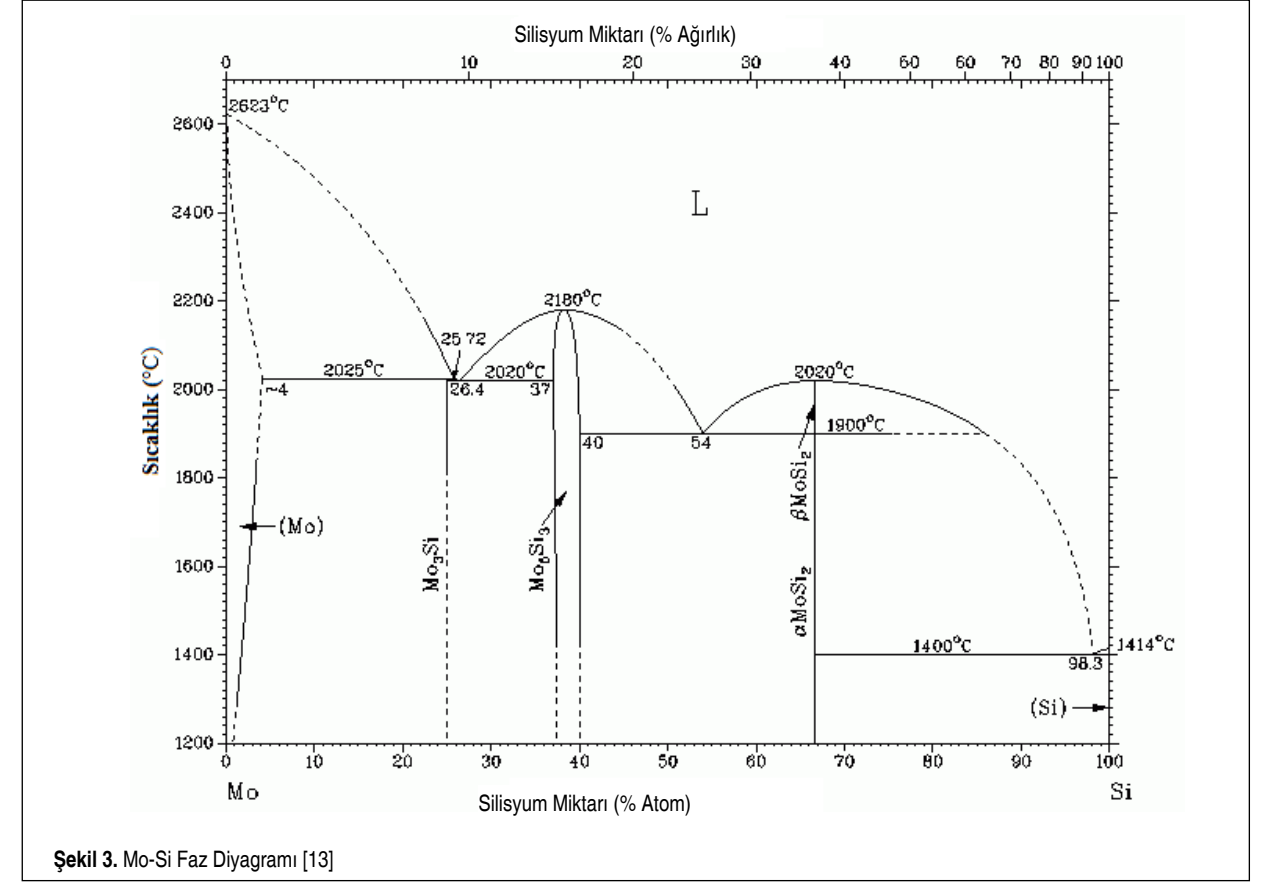
2. FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLER

MoSi₂'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri onu yüksek sıcaklık yapı malzemesi olarak ilginç kılmaktadır. MoSi₂'nin, 2030°C'lik ergime sıcaklığı ve yapısındaki koruyucu silisyum tabakası nedeniyle oldukça yüksek bir oksidasyon dayanımı olduğu önceki bölümde belirtilmişti. Çok kristalli MoSi₂ yapıları 1000°C'lik bir ortamda sıkıştırılması halinde kırıldığında sünek yapıya doğru geçiş gösterir. Bazı tek kristalli yapılarda ise makroskopik süreç daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıkar. Malzeme Si₃N₄, SiC, Al₂O₃, ZrO₂ gibi malzemelerinde dahil olduğu geniş bir yapısal seramik yelpazesinde kullanıldığında termodinamik olarak stabil özellik göstermektedir [6].

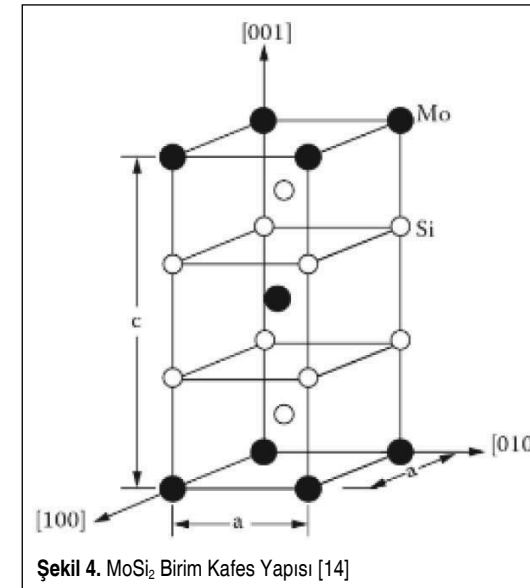
Bu sebeple MoSi₂, kompozit yapılardaki gelişim için önemli potansiyel oluşturmaktadır. Aynı zamanda WSi₂ ve NbSi₂ gibi diğer yüksek ergime sıcaklıklı silisitlerle de alaşımlandırılabilir. Bu bağın metalik olma miktarına göre EDM teknikleriyle diğer pek çok yapısal seramiğe göre çok daha kolay işlenebilir. Sonuç olarak MoSi₂, kolay bulunabilen, kullanıldığı alandaki diğer malzemelere oranla düşük maliyetli ve çevreye zarar vermeyen bir malzemedir.

Mühendislik özelliklerine göre MoSi₂'nin ısı iletkenliği Si₃N₄ ile SiC arasındadır. Yüksek ısı iletkenlik motor parçalarının soğutulmasında önemli bir faktördür. Elastisite modülü de SiC'e yakındır. Yüksek sıcaklık oksidasyon dayanımı SiC'e benzer olmasının yanı sıra, maksimum oksitlenme miktarları MoSi₂ için 500°C civarında meydana gelmektedir. Ayrıca termal gerilmeleri minimize etmekte ve termal şok dayanımının artırılmasında faydalı olan Al₂O₃'üne yakın bir ısı genleşme katsayısı vardır. Bu ısı genleşme, kompozit bir sistemi tasarlama sırasında da önemlidir. Matris ve destekleyici yapının ısı genleşme katsayılarının birbiri ile eşleşebilmesi, yüzeyler arası çatlakların diğer mekanik özellikler üzerindeki etkisini minimize etmek için gereklidir [7].

Şekil 3'teki Mo-Si faz diyagramından görüldüğü üzere, Molibden ve Silisyum arasında üç farklı stokiyometri vardır. Bunlar; Mo₃Si (kübik), Mo₅Si₃ (tetragonal) ve MoSi₂'dir (tetragonal). MoSi₂'nin kafes yapı parametreleri ise a=0.3205nm ve c=0.7845nm c/a=2.45'dir. Şekil 4'te kafes yapısı gösterilmekte olan MoSi₂'nin Molibden atomları (0, 0, 0) ile (1/2, 1/2, 1/2) pozisyonlarında ve silisyum atomları ise (0, 0, 1/3), (0, 0, 2/3), (1/2, 1/2, 1/6), (1/2, 1/2, 5/6) pozisyonlarında bulunmaktadır. Birim hücrenin, c yönünde sıkıştırılmış üç sahte



Şekil 3. Mo-Si Faz Diyagramı [13]

Şekil 4. MoSi₂ Birim Kafes Yapısı [14]

hücreden oluştuğu düşünülebilir; her sahte hücrenin (pseudo-cell) merkezinde bir atom bulunmaktadır [6, 7, 8, 10].

MoSi₂'nin kırılma tokluğu davranışı da diğer silikon esaslı seramiklerin kırılma tokluğu davranışına benzerdir. Her iki tür malzeme de düşük toklukla sonuçlanan gevrek şekilde kırılırlar. Tek kristalli MoSi₂ ile silikon esaslı diğer seramik-

lerin tokluk seviyeleri aynı aralıktadır. Bu yüzden, MoSi₂ esaslı kompozitleri toklaştırmak için klasik seramik kompozit yaklaşımları kullanmak mümkündür. Genel olarak seramikler, diğer seramik fiberler, zayıf yüzeyler arası bağlarla çatlak ilerlemesine izin verecek parçacıklarla ya da asıl toklaştırma mekanizması olarak titreşim süreçleriyle desteklenir. Diğer teknikler ise faz dönüşümü toklaştırması ya da büyütülmüş tane yapılarıdır. Her durumda elde edilen sonuçlar ortalama olmaktadır [8].

Yüksek sıcaklık akma mekanizmalarında bu iki malzeme sınıfı birbirinden bariz şekilde ayrılır. Silikon esaslı seramikler tane sınırı kayması (boundary grain sliding) ve düşük ve yüksek gerilmelerde kaviteasyon akması gösterirken, MoSi₂ ise yüksek gerilmelerde matris dislokasyonu ve düşük gerilmelerde tane sınırı kayması yoluyla deforme olur. Sürekli ve süreksiz fiberlerin her ikisi de seramik malzemelerde akma özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Burada önemli olan, fiber-matris ara yüzünün dayanımının geliştirilmesinde gerekli olan yük transferini sağlayacak kadar mukavim olmasıdır. Ayrıca uzatılmış tane yapıları üst üste bulunan tanelerin kayma miktarını azalttığından faydalı görülmektedir. Sonuç olarak, tane sınırı silikonları seramiklerde yüksek sıcaklık sürenme dayanımına katkıda bulunduğundan, tane sınırı silikon fazı Al₂O₃ ve Y₂O₃ gibi alaşımlandırmalarla iyileştirilmeye

Tablo 1. MoSi₂'nin Fiziksel Özellikleri [15]

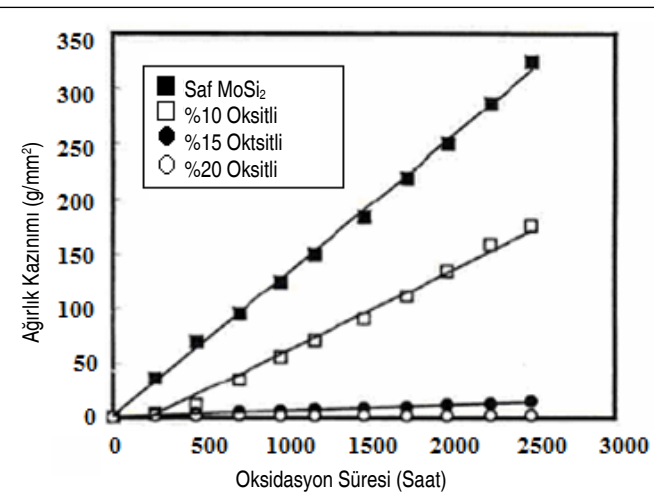
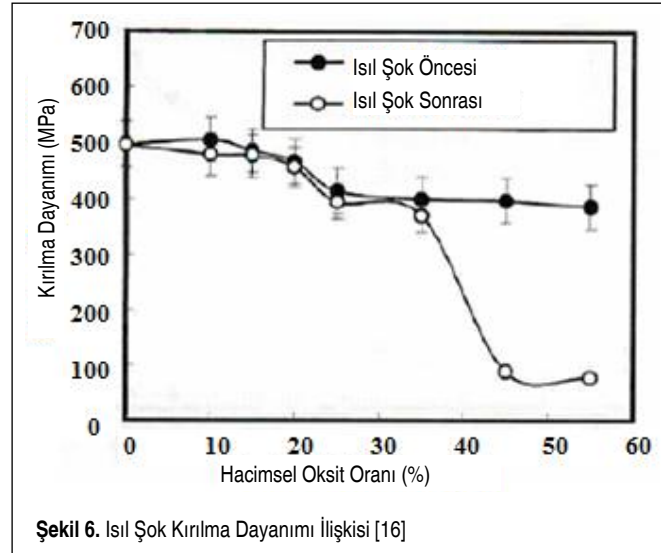
	Metrik	İngiliz
Yoğunluk	6.23 g/cm ³	0.225 lb/in ³
Moleküler Ağırlık	152.11 g/mol	152.11 g/mol
Elektriksel Direnç (20°C)	3.5x10 ⁻⁷ ohm-cm	3.5x10 ⁻⁷ ohm-cm
Elektriksel Direnç (1700°C)	4.0x10 ⁻⁶ ohm-cm	4.0x10 ⁻⁶ ohm-cm
Isıl Kapasite	0.437 J/g-°C	0.104 BTU/lb-°F
Isıl İletkenlik	66.2 W/m-K	459 BTU-in/hr-ft ² -°F
Ergime Noktası	2020°C	4046°F
Havadaki Maksimum Servis Sıcaklığı	1600°C	2912°F
Kristal Yapı	Tetragonal	Tetragonal

çalışılmaktadır [2]. Tablo 1'de MoSi₂'nin metrik ve İngiliz birim sistemindeki bazı özellikleri gösterilmektedir.

3. ISIL ŞOK DİRENCİ

MoSi₂ örneklerinin ağırlık kazanımının, oksitlenmenin zamanla fonksiyonu olarak değişimi Şekil 5'teki gibidir. MoSi₂ ve hacimce %10 oksit kompozitlerinin ağırlıkları oksitlenme süresi ile orantılı biçimde lineer olarak artar. Hacimce %15 örnekler ağırlıkta yavaş bir değişim gösterir. Hacimce %20 veya daha yukarısı için 2500 saat boyunca ağırlıkta herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür.

Monolitik MoSi₂ ve hacimce %10 oksitli MoSi₂ kompozitlerinin yüzeylerinde ufalanma olayı çok belirgindir. Hacimce %15 oksitli MoSi₂'de oksitlenme belirsizdir. Oksit miktarı hacimsel %20 veya daha üstüne çıktığı zaman malzeme yüzeyinde herhangi bir oksitlenme görülmez. İlave oksitler fazın içinde dağılmışsa, oksitlenme kolayca gerçekleşir. Oksitler devamlı faz haline gelince kompozitlerin oksitlenmesi

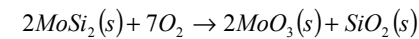
**Şekil 5.** MoSi₂'nin 773K Sıcaklıktaki Oksidasyon Özellikleri [16]**Şekil 6.** Isıl Şok Kırılma Dayanımı İlişkisi [16]

zorlaşır. Bu durum ilave oksidin düşük sıcaklık oksitlenme direncine etkisinin, oksidin yapı içindeki dağılım karakteristiği ile ilgili olduğunu gösterir. Malzemenin termal şoktan önceki ve sonraki kırılma dayanımı Şekil 6'da görülmektedir. Oksitlerin oranı hacimce %35 civarındayken, kuvvet değerleri termal şoktan sonra da 400 MPa civarlarında kalırken hacimce %45 oksit malzemesinin kuvvet değerleri 100 MPa seviyelerine düşer. Oksitlerin miktarı hacimce %45 seviyelerine çıkınca, oksitler tane yüzeylerinde birikmiş ve MoSi₂'nin yapısı ağ durumunda süresiz yapıya dönüşmüştür. Bu da malzemenin termal iletkenliğini düşürür [16].

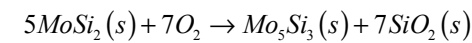
4. OKSİDASYON ÖZELLİKLERİ

MoSi₂ uygulamalarındaki en büyük dezavantajlardan biri, pest oksidasyonu olarak bilinen, düşük sıcaklık oksidasyonu sırasında meydana gelen yapısal ayrışmadır [17]. MoSi₂, 400-600°C arasındaki oksitleyici ortama maruz kaldığında toz haline alır. Bu durum 1950'li yıllarda keşfedilmiştir. Bu olayın, oksijenin kısa çevrimli difüzyonu ve ardından tane sınırlarında çözünmesiyle meydana gelen tane sınırı kırılması olduğu düşünülmektedir; buna rağmen sürecin tam doğası halen anlaşılabilir.

MoSi₂ için iki farklı oksitlenme reaksiyonu vardır:



$$\Delta G = -4000 \text{ kJ / mol}$$



$$\Delta G = -5200 \text{ kJ / mol}$$

Her iki reaksiyonda termodinamik olarak uygulanabilir; fakat ilki 400-600°C arasında pesting ile sonuçlandığından önem kazanmaktadır. MoSi₂'nin bu reaksiyonu, önemli bir miktar hacim genişmesi ve kristal haldeki MoO₃ tabakaları (tortu-

**Şekil 7.** Sıcak Korozyona Maruz Kalmış Türbin Kanadı [20]

ları), amorf yapılı SiO₂ yığınları ve reaksiyondan arta kalan MoSi₂ kristallerinden oluşan ayrılmış toz üründen kaynaklanmaktadır [17, 18, 19].

Tek kristalli MoSi₂ yapılarıdaki pesting reaksiyonu çok kristalli yapıya göre çok daha az miktarda meydana gelmektedir. Tek kristalli yapılar için yaklaşık 500°C'lik oksitleyici ortamda birkaç saat tutulduğunda malzeme yüzeyinde gözle görülür bir değişim meydana gelmemektedir [18]. Yalnızca 50 saatin üzerindeki uzun periyotlu uygulamalarda, numune yüzeyler pesting etkisini göstermeye başlar. Etki, kendisini farklı yüzeylerde farklı şekiller halinde meydana gelen kabarcık patlamaları halinde gösterir ve bileşimleri de Si-Mo-O'ye benzerdir. Tek kristallilerin diğer oksidasyon reaksiyonları kabarcıkla sonuçlanmamaktadır; fakat yine MoO₃ tortuları ve SiO₂ yığınları meydana gelmektedir. Bu durum, Si-Mo-O yüzey oksidi yarı kararlı olduğundan, kabarcıkların daha sonra uzatılmış oksidasyon nedeniyle, MoO₃ ve SiO₂ gibi termodinamik olarak kararlı yapılara dönüşen bir ön geçiş hali olduğunu göstermektedir. MoSi₂, tek kristallerinin ayrışması sadece uzun süreli bir oksitlenme ile meydana gelir (>1000 saat). Oksijenin tek MoSi₂ kristallerindeki hacimsel difüzyonu en önemli süreçtir. Şekil 7'de sıcak korozyona maruz kalan bir türbin kanadı gösterilmektedir. Oksijenin hacimsel difüzyonu, Si-Mo-O yüzey oksitlerinin oluşumunu ve yüzeyde meydana gelen kabarcık miktarını arttırmakta; sonuç olarak, MoO₃ ve SiO₂ arası bağın zayıf kalmasına sebep olmaktadır ki bu da büyük miktarda oksidasyona ve numune yüzeyinde oyuklara neden olur [18,19].

600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında ise MoSi₂'de pesting etkisi görülmemektedir. MoSi₂ kompozitler, titanyum, niobyum, tantalum kompozitler, ara metal (intermetallic) bileşikler ve nikel esaslı süperaleşimlere göre çok yüksek bir izotermal oksidasyon dayanımına sahiptir. Düşük oksijen geçirgenlik oranları sayesinde MoSi₂'deki koruyucu silikon tabakaları oksidasyon saldırılarına karşı mükemmel bir bariyer görevi görür. MoSi₂ bu özelliğini 1600°C'ye kadar hatasız bir şekilde korur [5].

5. MALZEME ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ İÇİN YAPILAN UYGULAMALAR

Gevrek yapısal yüksek sıcaklık seramiklerinin dayanımını arttırmak için pek çok kompozit yaklaşımı geliştirilmiştir. Evans'ın çalışmasında açıklandığı üzere, bunların birçoğu yüksek sıcaklık yapısal silisitlerine uygulanmıştır. Uygulamaların gaz türbin motorlarında kullanılan Nikel esaslı yapısal malzemelerin yerine geçebileceği öngörülmektedir [21].

Sürekli seramik fiberler ile takviye edilmiş seramik matrisler 30 MPa m^{1/2}'yi geçen değerler ile malzemenin kendi sınıfındaki en yüksek tokluk oranlarını göstermektedir. SiC fiber-SiC matris kompozitleri bunun iyi örneklerinden biri olarak gösterilebilir. Bu değer, 1700°C'ye varan uçak motoru uygulamalarındaki oksitleyici ortamlara maruz kalan malzemeler için oldukça tatmin edici bir değerdir [22]. Zirkonyum ilavesi ile yapılan toklaştırma işlemi de önemli ve sık yapılan bir uygulamadır. MoSi₂ matris'e yapılan ZrO₂ parçacık ilavesi kırılma tokluğunu 8 MPa m^{1/2}'ye kadar yükseltmektedir [23, 24, 25].

Kompozit uygulamalarındaki bir başka problem ise sistemi oluşturan malzemelerin ısıl genişleme katsayılarındaki farklılık nedeniyle meydana gelen artık gerilmelerdir. Al₂O₃'ün ısıl genişleme katsayısının MoSi₂'ninkine çok yakın olması bu durumu ortadan kaldırır [26]. Plazma spreyi ile şekillendirme yöntemiyle imal edilmiş tabakalı MoSi₂-Al₂O₃ kompozitleri bu duruma örnek verilebilecek bir uygulamadır. Bu malzemeler yüksek sıcaklıklarda iyi plastik deformasyon özellikleri gösterir [27]. Literatüre bakıldığında, uçak motoru yapısal uygulamalarında en fazla kullanılan malzemelerden bazıları olan Inconel 718, A-286 ve Udimet 700'in mukavemet değerlerinin 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ani olarak düştüğü görülmektedir [28]. MoSi₂-Al₂O₃ kompozitlerinin uçak motoru çalışma sıcaklıklarındaki plastik deformasyon özelliği malzemeyi bu durum karşısında iyi bir alternatif yapılmaktadır.

MoSi₂'nin özelliklerinin iyileştirilerek uçak motoru çalışma ortamları için uygun hale getirilmesinde pek çok kompozit yaklaşımı söz konusu olmasıyla birlikte, bazı alaşımlama çalışmalarını da gerçekleştirilmiştir. Alaşımlamanın temel amacı, yapısal silisitlerin geleneksel uçak motoru yapısal elemanlarına göre bariz şekilde kırılma oranını düşürülmesi ve darbe toleranslarının yüksek maliyetinin düşürülmesi ve darbe toleranslarının yüksek maliyetinin düşürülmesi için Molibden ve Silisyum atomları arasındaki bağların Silisyum atomlarının kendi aralarındaki bağlardan daha zayıf hale getirilmesini amaçlar. Böylece, malzemedeki yırtılma meydana gelmesinin plastik deformasyon oranı artırılabilir [32, 33].

5.1 MoSi₂-Si₃N₄ Kompozitleri

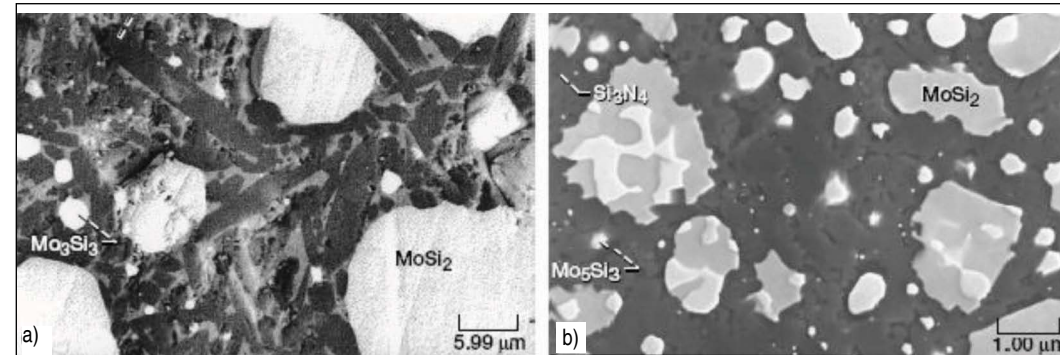
MoSi₂-Si₃N₄ kompozit sistemi oldukça ilginç ve önemli bir uygulamadır. Si₃N₄ yüksek ilavesi dayanımı, iyi ısıl şok özellikleri ve bir yapısal silisit için görece yüksek kırılma tokluğu karakteristikleri sebebiyle en önemli yapısal seramiklerden biri olarak kabul edilmektedir. MoSi₂ ve Si₃N₄ termodinamik

Tablo 2. MoSi₂ ve Si₃N₄'ün Önemli Özelliklerinin Karşılaştırılması [35]

Özellik	MoSi ₂	Si ₃ N ₄
Yoğunluk (g/cm ³)	6.2	3.2
Elektriksel İletkenlik (ohm-cm)	7x10 ⁻⁵	10 ¹⁶
Isıl Genleşme Katsayısı (10 ⁻⁶ /°C)	7.2	3.8
Isıl İletkenlik (W/mK)	65	37
Ergime Noktası (°C)	2030	2100
Sürünme Dayanımı (°C)	1200	1400
Tokluk	Yüksek	Yüksek
Yüksek Sıcaklık Uygulamalarında		
Oksidasyon Dayanımı	İyi	Mükemmel
Yapısal Stabilite	İyi	İyi
İşlenebilirlik	Kolay	Zor
Maliyet	Düşük	Yüksek

Tablo 3. MoSi₂-Si₃N₄ Kompozitleri İçin Çeşitli İmalat Koşulları ve Mikroyapılar [40]

Kısaltma	Kompozisyon (wt %)	İmalat Koşulu	Mikroyapı
MS - 60	MoSi ₂ -35Si ₃ N ₄ -4Al ₂ O ₃ -1Y ₂ O ₃	Sıcak Pres:1400 °C /120 Mpa 2 saat	Yoğun β-Si ₃ N ₄ , uzun tel biçimli yapılı
MS - 70	MoSi ₂ -35Si ₃ N ₄ -4Al ₂ O ₃ -1Y ₂ O ₃	Sıcak Pres:1800 °C /70 Mpa 3 saat	Yoğun β-Si ₃ N ₄ , uzun tel biçimli yapılı
MS - 80	MoSi ₂ -35Si ₃ N ₄ -4Al ₂ O ₃ -1Y ₂ O ₃	Sıcak Pres:1600 °C /56 Mpa 2 saat	Yoğun olmayan α-Si ₃ N ₄ , blok yapılı
MS - 50	MoSi ₂ -35Si ₃ N ₄	Sıcak Pres:1400 °C /120 Mpa 2 saat	Yoğun α-Si ₃ N ₄ , blok yapılı
MS - 40	MoSi ₂ -35Si ₃ N ₄	Sıcak Pres:1200 °C /120 Mpa 2 saat	Yoğun olmayan α-Si ₃ N ₄ , blok yapılı

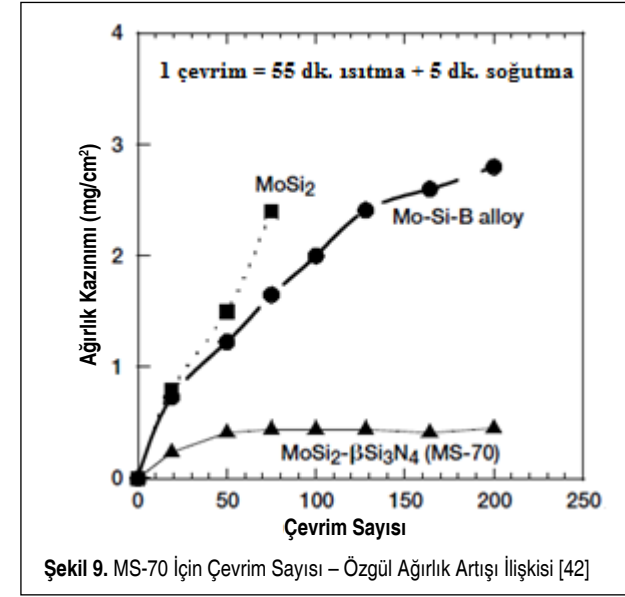


Şekil 8. a) (MS-70) Rastgele Yönelimli Uzun β-Si₃N₄ ve Büyük MoSi₂ Taneleri, b) (MS-80) Blok Yapılı Si₃N₄ Taneleri [40]

olarak yüksek sıcaklıklarda stabil malzemelerdir [34]. Tablo 2'de, her iki malzemenin uçak motoru çalışma sıcaklıklarındaki karakteristikleri ve temel özellikleri gösterilmektedir.

MoSi₂'ye yapılan Si₃N₄ katkılarının oksidasyon mekanizmasında yaptığı basit değişimler sayesinde pest oksidasyonunu tamamen ortadan kaldırdığı gözlemlenmiştir [36]. %30-50 Si₃N₄ ilavesi, eski MoO₃ tabakası yerine koruyucu silikon oksinitrit (Si₂ON₂) tabakası oluşturarak ufalanma etkisini ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca Si₃N₄ eklenmesi oda sıcaklığındaki kırılma mukavemetini iki kat arttırmakta, 1200°C'de sürtünme katsayısını beşte bir oranında aşağı çekmekte ve MoSi₂'nin termal genişleme katsayısını (CTE) düşürmektedir [37]. Malzeme, uzatılmış Si₃N₄ taneleri kullanılarak sentezlendiğinde kırılma tokluğu 15 MPa m^{1/2} değerine ulaşabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda kullanılan diğer yapısal seramikler için yapılan çalışmalar literatürden incelendiğinde, kompozit yaklaşımının malzemenin kırılma tokluğu özelliğini büyük oranda arttırdığı görülmektedir. Çok kristalli MoSi₂'nin ve yoğunlaştırılmış çok kristalli Si₃N₄'ün oda sıcaklığı kırılma tokluğu 3 MPa m^{1/2}'dir [38, 39]. Mikroyapılar ve bazı imalat koşulları Tablo 3'te verilmektedir.

Şekil 8a'da yoğun MoSi₂-Si₃N₄ kompozitlerinin (MS-70 ve MS-80) taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmektedir. İmalat sırasında orijinal α-Si₃N₄ tozları rastgele yönelimli β-Si₃N₄ tanelerine dönüşmektedir. Bu uzun tele benzer taneler



Şekil 9. MS-70 İçin Çevrim Sayısı – Özgül Ağırlık Artışı İlişkisi [42]

malzeme içinde iyi dağılmış ve 1900°C'de bile MoSi₂ taneleriyle tepkimeye girmeyecek kadar sabit yapıdadır. Şekil 8b'de ise izole edilmiş bazı bölgelerde Mo₅Si₃ fazı gözlemlenebilmektedir [40].

Şekil 9'da, 500°C'de MoSi₂-βSi₃N₄ (MS-70) ve saf MoSi₂'nin düşük çevrimli oksidasyon özellikleri gösterilmektedir. Mo-SiB alaşımı, oksidasyon davranışı karşılaştırma yapılabilmesi için tabloya eklenmiştir. Önceden değinildiği üzere, 500°C, pest oksidasyonunun en yoğun biçimde görüldüğü sıcaklıktır. Şekildeki değerler malzemeyi yapısal havacılık uygulamaları için oldukça ilgi çekici kılacaktır [41, 42].

Şekil 9'dan görüldüğü üzere, MS-70 kompoziti saf MoSi₂ MoSiB alaşımı ile karşılaştırıldığında oldukça az ağırlık artışına maruz kalmıştır. Bu durum, miktarı artan bir oksidasyonun meydana gelmediğini göstermektedir. Aksine, saf MoSi₂ ve MoSiB alaşımına bakıldığında ise ağırlığın hızlı bir biçimde arttığı ve ardından pest oksidasyonu meydana geldiği gözlemlenmektedir.

6. SONUÇ

Molibden disilisit (MoSi₂) ve kompozitleri yüksek sıcaklık uygulamaları için önemli bir yapısal malzeme sınıfı olmuştur. Seramik/ara metal bileşikler arasında bir geçiş görevi gördüğünden, bu silisitlerin geliştirilmesinde hem metal hem de seramik işleme teknikleri çok önemlidir. MoSi₂ kompozitler yıpratıcı ve oksitleyici ortamlardaki yüksek sıcaklık uygulamalarında önemli malzemelerdir. Aynı zamanda son on yıl içinde kompozit malzeme yaklaşımıyla, hem kırılma tokluğu hem de akma dayanımı özelliklerinde de önemli gelişmeler sağlanmıştır. Bunlardan MoSi₂-Si₃N₄ kompozit sistemi dikkat çekici olanlarından biridir. Yapılan çalışmalar, MoSi₂'ye yapılan Si₃N₄ takviyesinin oksidasyon mekanizmasındaki temel değişimler sayesinde MoSi₂'deki pest oksidasyonu dav-

ranışını tamamen ortadan kaldırdığını göstermiştir. Ayrıca, MoSi₂-Si₃N₄ kompozitleri şu anda diğer yapısal seramiklerle karşılaştırıldığında oldukça yüksek kırılma tokluğu değerlerine ulaşabilmektedirler. İlerleyen yıllar içerisinde uçak motorlarında yapısal eleman olarak kullanılan geleneksel süperalaşımın mekanik kabiliyetleri, gelişen teknolojiye bağlı olarak uçaklardan istenen hız/performans/maliyet kriterlerini karşılayamamaya başlamıştır. Yapılması öngörülen çalışma ise metal dışı ileri teknoloji malzemelerine yönelerek maliyeti ve üretim zorluğunu azaltmanın yanı sıra, kullanım ömrünü uzatarak uçak motorlarının performans katsayılarını arttırmaya çalışmaktır. Bu doğrultuda düşünüldüğünde, MoSi₂ esaslı elemanlar mekanik özellikleri ve üretim maliyetleri göz önüne alındığında, uçak motorlarındaki yapısal uygulamalar için süperalaşımın yerini alabilecek aday malzemelerdir. Günümüzde diğer olası MoSi₂ esaslı malzeme uygulamaları aynı zamanda yanma odası parçaları, füze lüleleri, eriyik metal boruları, endüstriyel gaz brülörleri, dizel motorların ateşleme bujileri, cam işleme malzemeleri ve özellikle yeni kullanım alanı olarak uçakların kompresör ve türbin kanatlarında yapısal malzeme olarak kullanılmasını kapsar. MoSi₂ esaslı kompozitlerin araştırılması ve geliştirilmesine olan ilgi giderek artmakta ve MoSi₂'nin yakın zamanda diğer uygulamalara da gireceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

1. **Sadananda, K., Feng, C. R., Mitra, R., Devi, S. C.** 1999. "Creep and Fatigue Properties of High Temperature Silicides and Their Composites," *Materials Science and Engineering*, vol. A 261, p. 223-238.
2. **Yao, Z., Stiglich, J. J., Sudarshan, T. S.** 1998. "Molybdenum Disilicide Materials and Their Properties," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 8 (3), p. 291-304.
3. **Soetching, F. O.** 1999. "A Design Perspective on Thermal Barrier Coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 8 (4), p. 505-511.
4. **Kooloos, M. F. J.** 2001. "Behaviour of Low Porosity Microcracked Thermal Barrier Coatings Under Thermal Loading," *Doctoral Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven*.
5. **Vasudevan, A. K., Petrovic, J. J.** 1992. "A Comparative Overview of Molybdenum Disilicide Composites," *Materials Science and Engineering*, vol. A155, p. 1-17.
6. **Petrovic, J. J.** 1997. "High Temperature Structural Silicides," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 18, p. 3-17.
7. **Petrovic, J. J., Vasudevan, A. K.** 1994. "Overview of High Temperature Structural Silicides," *Material Research Society Symposium Proceedings*, vol. 322, p. 3-8.
8. **Petrovic, J. J.** 1993. "MoSi₂ Based High Temperature Structural Silicides," *MRS Bulletin*, vol. 8, p. 35-40.
9. tr.wikipedia.org/wiki/Gaz_türbinli_motorlar, son erişim tarihi: 24.08. 2016.

10. **Sadananda, K., Feng, C. R.** 1993. "Creep of High Temperature Composites," In Processing and Fabrication of Advanced Materials for High Temperature Applications II, Ed. Ravi, V. A., Srivatsan, T. S., TMS, USA.
11. **Kumar, K. S., Liu, C. T.** 1993. "Ordered Intermetallic Alloys, Part II : Silicides, Trialuminides and Others," The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, vol. 45 (6), p. 28-34.
12. **Sadananda, K., Feng, C. R.** 1994. "A Review of Creep and Silicides and Composites," Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 322, p. 157-173.
13. **Vahlas, C., Chevalier, P. Y., Blanquet, E.** 1989. "A Thermodynamic Evaluation of Four Si-M (M=Mo,Ta,Ti,W) Binary Systems," CALPHAD, vol. 13 (273).
14. **Khanra, G. P., et.al.** 2012. "Development of MoSi₂-SiC Component for Satellite Launch Vehicle," ISRN Metallurgy, vol. 2012, p. 2.
15. **Shah, D. M.** 1992. "MoSi₂ and Other Silicides as High Temperature Structural Materials," 7th International Symposium on Superalloys, 24-28 September 1992, Champion, PA, U.S.A.
16. **Wang, G., Jiang, W., Bai, G., Wu, L.** 2003. "Effect of Addition of Oxides on Low Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide," Journal of American Ceramic Society, vol. 86 (4), p. 731-734.
17. **Meschter, P. J.** 1992. "Low Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide," Metallurg. Trans. A, vol. 23A, p. 1763-1772.
18. **Chou, T. C., Nieh, T. G.** 1992. "New Observation of MoSi₂ Pest at 500°C," Scrip. Metallurg. Mater., vol. 26, p. 1637-1642.
19. **Chou, T. C., Nieh, T. G.** 1993. "Pesting of the High Temperature Intermetallic MoSi₂," Journal of Materials, November, p.15-22.
20. <http://reliableturbineservices.com/case-studies/blade-carrier-restoration>, son erişim tarihi: 02.09.2016.
21. **Evans, A. G.** 1990. "Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 73, p. 187.
22. **Petrovic, J. J.** 2000. "Toughening Strategies for MoSi₂ – Based High Temperature Structural Silicides," Intermetallics, vol. 8, p. 1175-1182.
23. **Green, D. J., Hannink R. H. J., Swain, M. V.** 1989. Transformation Toughening of Ceramics, CRC Press Inc., Boca Raton, p. 57-93.
24. **Petrovic, J. J., Honnell, R. E., Mitchell, T. E., Wade, R. K., McClellan, K. J.** 1991. "ZrO₂-Reinforced MoSi₂ Matrix Composites," Ceram. Eng. Sci. Proc., vol. 12, p. 1633.
25. **Suzuki, Y., Sekino, T., Niihara, K.** 1995. "Effects of ZrO₂ Addition on Microstructure and Mechanical Properties of MoSi₂," Scripta. Metall. Mater., vol. 33, p. 69.
26. **Blendell, J. E., Coble, R. L.** 1982. "Measurement of Stress Due to Thermal Expansion Anisotropy in Al₂O₃," Journal of the American Ceramic Society, vol. 65 (3), p. 174-178.
27. **Bartlett, A. H., Castro, R. G., Butt, D. P., Kung, H., Petrovic J. J., Zurecki, Z.** 1996. "Plasma Sprayed MoSi₂/Al₂O₃ Laminate Composite Tubes as Lances in Pyrometallurgical Operations," Industrial Heating, January.
28. **Schafrik, R., Sprague, R.** 2008. "Superalloy Technology – A Perspective on Critical Innovations for Turbine Engines," Trans. Tech. Publications, vol. 380, p. 113-134.
29. **Uzunonut, Y.** 2005, "Mühendislik Malzemesi Olarak MoSi₂ Üzerine Bir Araştırma," Yüksek Lisans Tezi, ESOGÜ, Eskişehir, s.1.
30. **Uzunonut, Y., Üzgür, S., Kuşhan, M. C.** 2011. "New Strategies for the Improvement of Structural Gas Turbine Engine Parts," 2nd International Conference on Mechanical Engineering, Robotics and Aerospace, Romanya.
31. **Kuşhan, M. C., Dilemiz, S. F., Uzunonut, Y.** 2007. "The Applications of MoSi₂ as High Temperature Materials in Gas Turbine Engines," The 5th China International Conference of High-Performance Ceramics, 10-13 May 2007, Changsa, China.
32. **Waghmare, U. V., Bulatov, V., Kaxiras, E., Duesbery, M. S.** 1996. "Effects of Alloying on the Ductility of MoSi₂ Single Crystals from First Principles Calculations," Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, vol. 6 (4).
33. **Waghmare, U. V., Bulatov, V., Kaxiras, E., Duesbery, M. S.** 1999. "Micro-Alloying for Ductility in Molybdenum Disilicide," Mater. Sci. Eng, vol. A261, p. 147.
34. **Singhal, S. C.** 1976. "Thermodynamic Analysis of the High-Temperature Stability of Silicon Nitride and Silicon Carbide," Ceramurgia International, vol. 2 (3), p. 123-130.
35. **Natesan, K., Deevi, S. C.** 2000. "Oxidation Behaviour of Molybdenum Disilicides and Their Composites," Intermetallics, vol. 8, p. 1147-1158.
36. **Choi, S. R.** 1998. "Elevated Temperature Slow Crack Growth and Room Temperature Properties of MoSi₂ – 50 Vol. % Si₃N₄ Composites," Ceramis Engineering and Science Proceedings, vol. 19 (3), p. 361-369.
37. **Nathal, M. V., Hebsur, M. G.** 1997. "Strong, Tough and Pest-Resistant MoSi₂-Base Hybrid Composite for Structural Applications," The 2nd International Symposium on Structural Intermetallics, 21-25 September 1997, Champion, PA, USA.
38. **Wade, R.K., Petrovic, J. J.** 1992. "Fracture Modes in MoSi₂," J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, p. 1682.
39. **Tanaka, I., Pezzotti, G., Okamoto, T., Miyamoto, Y.** 1989. "Hot Isostatic Press Sintered and Properties of Silicon Nitride without Additives," J. Am. Ceram. Soc., vol. 72, p. 1656.
40. **Hebsur, M. G., Choi, S. R., Whittenberger, J. D., Salem, J. A., Noebe, R. D.** 2001. "Development of Tough, Strong and Pest-Resistant MoSi₂-βSi₃N₄ Composites for High Temperature Structural Applications," International Symposium on Structural Intermetallics, USA.
41. **Bose, S.** 1992. "Makalenin adı," In High Temperature Silicides, Ed. Vasudevan, A. K., Petrovic, J. J., North-Holland, New York, USA.
42. **Berczik, D. M.** 1997. "Oxidation Resistant Molybdenum Alloy," U.S. Patent, no. 5, 696, 150.