

Applications of Molybdenum Disilicide as Industrial High Temperature Material

Yagiz Uzunonat (Corresponding author)
School of Transportation, Anadolu University, Eskisehir, Turkey
E-mail: yuzunonat@anadolu.edu.tr

Abstract

In this study, analysis of physical and mechanical properties of $MoSi_2$ were performed, its fabrication techniques and common industrial applications were also reviewed. $MoSi_2$ based materials are used as structural elements in oxygen-rich atmospheres especially in applications under thermo-mechanical loads for their strength properties and relative low density against aggressive conditions at high temperatures. Improvements in low temperature fracture toughness and high temperature creep resistance are still the most challenging tasks. Main fabrication techniques of the material are; mechanical alloying, combustion synthesis, HIP (Hot Isostatic Pressing) and slip casting. These techniques are selected and applied proper to material's field of use.

Keywords: High Temperature, Manufacturing Processes, Molybdenum Disilicide, Structural Element

Endüstriyel Yüksek Sıcaklık Uygulamalarında Molibden Disilisit Esaslı Malzemelerin Kullanımı

Özet

Çalışmada $MoSi_2$ 'nin yüksek servis sıcaklıklarındaki mekanik ve fiziksel özelliklerinin analizi gerçekleştirilmiş, ayrıca üretim yöntemleri ve endüstride yaygın olarak başvuru alanları anlatılmıştır. $MoSi_2$ esaslı malzemeler, yüksek sıcaklıklardaki oksijen zengini ortamlarda zorlayıcı koşullara karşı gösterdikleri dayanım özellikleri ve sahip oldukları düşük görece yoğunluk sebebiyle termo-mekanik yüklerin bulunduğu uygulamalarda yapısal eleman olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, $MoSi_2$ uygulamadaki göz önüne alınması gereken en önemli unsurlar düşük sıcaklıklardaki kırılma tokluğu ve yüksek sıcaklık akma dayanımıdır. Malzemenin başlıca üretim yöntemleri; mekanik alaşımlandırma, yanma sentezi, SİP (Sıcak İzostatik Presleme) yöntemi ve kil dökümüdür. Bu yöntemler malzemenin kullanılacağı alana uygun olarak (ısıtma elemanları, uzay sanayisi, dizel motorlar, vb.) seçilir ve uygulanırlar.

Anahtar kelimeler: Yüksek Sıcaklık, İmalat Yöntemleri, Molibden Disilisit, Yapısal Eleman

1. Giriş

Termo-mekanik yüklerin mekanizmaya dâhil olduğu endüstriyel yüksek sıcaklık uygulamaları, yüksek dayanım ve düşük yoğunluklu malzemelerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Bu malzemeler arasında son yıllarda en öne çıkanları ise silisitler ve alüminidler gibi ara metal bileşiklerdir. Ancak, demir, titanyum ve niyobyum gibi elementlerin alüminidleri görece orta dereceli sıcaklıklar için uygun bulunmalarına karşın, akma dayanımı özellikleri $1000^{\circ}C$ 'nin üzerindeki uygulamalar için yeterli olmadığından nikel esaslı alaşımlara göre yeterli avantajı sağlamamaktadır. Nitrür ve karbür esaslı seramiklerin özelliklerinde büyük gelişmeler kaydedilmesine rağmen, darbe toleranslarının düşük olması ve işleme maliyetlerinin yüksekliği hala önemli kısıtlardır. Bununla birlikte, silisit esaslı malzemeler, yüksek ergime sıcaklıkları ve çeşitli metalürjik yaklaşımlarla gelişmeye açık mekanik

özellikleri sayesinde, son yıllarda nikel ve kobalt esaslı alaşımlar karşısında aday malzemeler olarak endüstrideki yerlerini almaya başlamıştır (Vasudevan, 1992:11-17), (Sadananda vd., 1999:223-238), (Soetching, 1995:26).

Bu silisitlerin öne çıkanlarından biri olan molibden disilisit, 1900'lü yılların başında keşfedilmiştir ve 50'li yılların başından beri endüstriyel ısıtmada sıklıkla kullanılmaktadır. MoSi₂ esaslı malzemeler, yüksek sıcaklık oksidasyon direnci ve yüksek ergime sıcaklığı sayesinde, oksijen zengini ve korozif ortamlarda yapısal eleman olarak kullanılırlar. Ayrıca, kullanım ile birlikte artan elektriksel direnci ve yüksek elastik şekil değiştirme özelliği, sünek malzemeler için kaplama malzemesi olarak kullanılmasını da sağlar. Söz konusu süreçlerde, volfram ve niyobyum esaslı silisitlerle alaşımlandırılması, oluşan bağın metalik özelliğine bağlı olarak elektrik boşaltımlı işleme yöntemleri ile imalatını diğer yapısal malzemelere göre oldukça kolay kılmaktadır (Petrovic, 1997:3-17), (Petrovic, Vasudevan, 1994:3-8), (Petrovic, 1993:35-40).

MoSi₂ esaslı malzemelerin gösterdiği gevrek kırılma ve sahip olduğu düşük kırılma tokluğu, çok kristalli yapıların 1000°C'nin üzerinde konsolidasyonu yöntemi ile ortadan kaldırılabilir. Yüksek dayanımı getirecek olan sünek yapıya geçişi sağlayan temel metot ise kompozit yaklaşımıdır. Si₃N₄, SiC ve Al₂O₃ gibi malzemelerle ısıl genleşme ve iletkenlik bakımından uyumluluk gösterdiğinden, bu yöntem ile imal edilen MoSi₂ esaslı kompozitler yüksek kırılma tokluğuna sahiptir ve termo-mekanik yüklerin söz konusu olduğu mekanizmalarda metalik malzemelerin muadili olarak kullanılabilirler. MoSi₂'nin ısıl iletkenliğinin Si₃N₄ ile SiC arasında olmasının yanı sıra elastisite modülü ve oksidasyon dayanımı SiC'e daha yakındır. Isıl genleşme katsayısının Al₂O₃'e yakın olması ise ısıl gerilmelerin istenmediği veya yüksek ısıl şok dayanımı gerektiren durumlarda, matris ve destek yapı arasındaki artık gerilmelerin oluşmaması açısından önemlidir (Nathesan, Deevi, 2000: 1147-1158), (Brandes & Brook, 1992: 376).

Çalışmada, malzemenin temel fiziksel ve mekanik özelliklerinin açıklanmasının ardından korozif ve oksitleyici ortamlardaki davranışı hakkında bilgi verilmiştir. Buradaki önemli kısım, MoSi₂'nin görece ortalama ve düşük sıcaklıklardaki (400-600°C) oksidasyon özellikleridir. Söz konusu sıcaklık aralığında malzemenin sergilemiş olduğu korozif özelliklerin hangi uygulamalarla ve nasıl yükseltileceği daha sonraki imalat yöntemleri bölümünde açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlara bağlı olarak, MoSi₂'nin endüstrinin farklı alanlarındaki kullanımları ayrı ayrı anlatılmıştır. Çalışmanın temel amacı, malzeme hakkında ayrıntılı bir literatür incelemesini araştırmacıya aktarmak ve ileride gerçekleştirilebilecek farklı potansiyel uygulamalar için imalat yönteminin seçilmesine yardımcı olmaktadır.

2. Mekanik Özellikler

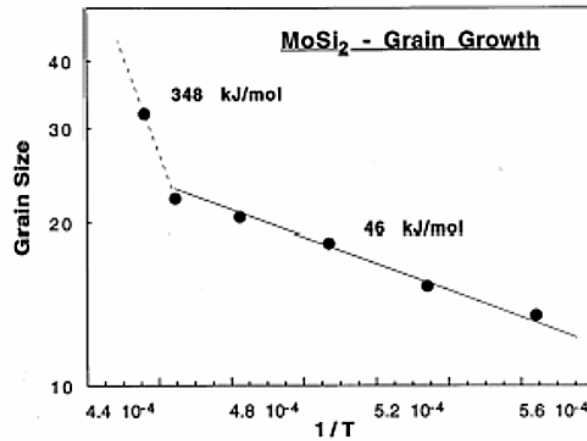
2.1 Akma ve Yorulma Özellikleri

Yüksek sıcaklık malzemelerinin büyük kısmı toz katılaştırması (powder consolidation) yöntemiyle üretilirler. Bu malzemelerin tane boyutu, başlangıçtaki tane boyutuna, presin sıcaklığına ve malzemenin sıcak pres içerisinde kalma süresine bağlıdır. Tablo 1. sıcak pres uygulaması için malzemelerin mikro yapısal ayrıntılarını göstermektedir.

Tablo 1. MoSi₂ sıcaklık ile tane boyutu ilişkisi (Chou & Nieh, 1992)

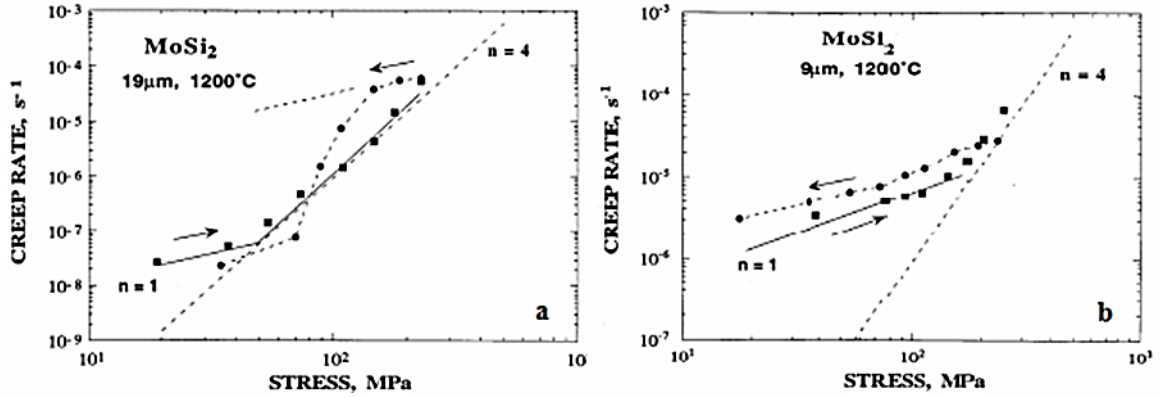
Sıcak Pres Sıcaklığının Son Tane Boyutu İle Değişimi	
Sıcaklık (K)	Tane Boyutu (µm)
1773.0	13500
1873.0	15300
1973.0	18400
2073.0	20500
2153.0	22200
2193.0	31900

Tablo 1.'deki tüm numuneler aynı tozdan hazırlanmıştır. Tane yapıları sıcak pres sıcaklığına göre değişim göstermektedir. Şekil 1. tane boyutunun ($1/T$)'e göre değişimini göstermektedir. Burada T pres sıcaklığıdır. Şekilden görüldüğü üzere, düşük sıcaklıklarda tane büyümesi süreci yüksek sıcaklıklardakinden eğri üzerindeki bariz bir kırılma ile ayrılmaktadır. Düşük sıcaklıklardaki aktivasyon enerjisi oldukça düşüktür (46 kJ/mol) ve değer yüksek sıcaklıklarda (348 kJ/mol)'e kadar yükselmektedir. Düşük gerilmelerde, birinci basamak akma oranları, Newtonyen viskoz akış davranışlarını gösteren bir şekilde gerilme ile lineer olarak değişirler, bu durumda gerilme üssü $n=1$ 'dir. Artan gerilme ile birlikte, ikinci basamak power-law akması olarak adlandırılan $n=3-4$ olduğu yerde meydana gelir. Yüksek gerilmelerde ise, power-law rejiminden olan sapmalar $4'$ den büyük gerilme üsleriyle meydana gelir. Seramik malzemeler için, tane sınırlarında viskoz camsı fazın bulunması, düşük gerilmelerdeki akma deformasyonunun büyük bir kısmını meydana getirir $MoSi_2$ 'de ise bu faz SiO_2 'dir ve Newtonyen rejimdeki akmaya etki eder. Fakat yüksek gerilmelerde malzeme, oksidasyonun da dâhil olduğu power-law akması yoluyla deforme olur. Tane boyutu etkisinde gözlemlenen şekilde değiştirme geçmişi bağımlılığı bu dislokasyonlarla ilgilidir (Chou & Nieh, 1992:1638), (Chou & Nieh, 1993:19).



Şekil 1. Tane boyutunun ($1/T$) ile değişimi (Chou & Nieh, 1992)

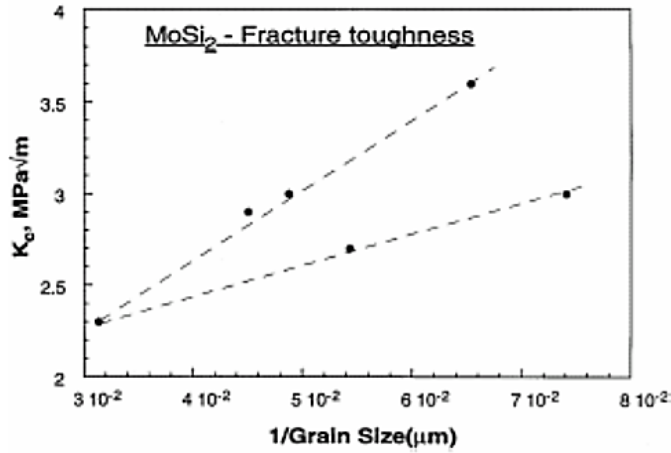
Şekil 2a. büyük boyutlu numune için sonuçları göstermektedir. Artan miktarlarla yükleme halinde, Newtonyen rejimden power-law'a geçiş 48 MPa ($n=4$) civarında meydana gelir. Diğer taraftan, azalan miktarlarla yüklenen numunede 220~150MPa civarındaki gerilmelerde ($n=1$) Newtonyen akış sergilemektedir. 150~70 MPa arasındaki yüklemelerde ise şekil değiştirme oranları ($n=4$) 'deki daha dik bir eğimle, hızlı bir şekilde düşüş göstermektedir. Yüklemedeki azalmanın devamıyla power-law' dan Newtonyen rejime geçiş 60 MPa'lık daha yüksek bir gerilmelerde meydana gelmektedir. Azalan yüklerle yükleme halinde yüksek gerilmelerdeki Newtonyen akma, tane sınırlarındaki silisyumdan kaynaklanmaktadır. Fakat silisyum akmanın sıkıştırıcı etkisiyle ortamdan uzaklaştıkça, deformasyon power-law' a doğru kayar (Uzunonut, 2005). Azalan yüklerle yükleme durumunda, malzemenin power-law rejiminde daha büyük bir 'n' üssü vardır. Gerilme düştükçe, dislokasyonlar daha yavaş oranlı bir deformasyon süreci başlatır. Küçük tane boyutlu parça için geçmiş etkileri Şekil 2b.'de gösterilmektedir. Azalan yükler altındaki numune çoğunlukla Newtonyen rejime uygun olarak deforme olur. Akma eğrisi, ortalama gerilme değerlerinde meydana gelen bir miktar ek power-law akmasını belirten küçük basamağı göstermektedir. Sürünme oranları büyük bir kısım için artan yüklerdeki değerlerden yüksek kalmaktadır. Bu yüzden, Newtonyen rejimden power-law akmasına geçiş tane boyutuna ve yükleme geçmişine bağlıdır.



Şekil 2.a. Büyük tane boyutlu, b. Küçük tane boyutlu numunelerin akma oranları

2.2 Kırılma tokluğu

Kırılma tokluğu tane boyutunun bir fonksiyonu olarak incelenebilir (Maxwell, 1952:52). MoSi₂ kırılma tokluğu ile ilgili veriler Şekil 3.'de 1/d'nin fonksiyonu olarak çizilmiştir, d tane boyutunu göstermektedir.



Şekil 3. MoSi₂ kırılma tokluğu

Grafikteki farklı eğimlerdeki iki doğru, kırılmanın iki farklı modu olduğunu belirtir. Düşük mukavemetli çizgi, başlangıçta malzemede düşük saflığı ve bunun neden olduğu tane sınırlarındaki camı fazı gösterir. Yüksek mukavemetli çizgi ise yüksek saflıklı tozların kullanıldığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, başlangıç tozlarının saflık kontrolünün yüksek mukavemetli ve tokluklu malzemeler üretmek için önemli olduğunu göstermektedir. Örneğin 4.8MPa√m tokluğuna sahip ve 5 μm parça boyutuna sahip MoSi₂ farklı üretim yöntemleriyle elde edilebilir. MoSi₂'ye ağırlıkça %2 oranında karbon eklenmesi 800~1400°C arasındaki sıcaklıklarda kırılma tokluğunu arttırmaktadır. Aynı şartlar altında karbonsuz MoSi₂ içinse bu değerlerin azaldığı gözlemlenmiştir. Kırılma modu karbonla etkileşmesinden dolayı silisyum tane sınırı fazının ortadan kalkması nedeniyle tane içi halden taneler arası hale geçmiştir. Karbonsuz saf MoSi₂ de tane sınırı silisyum viskozitesinin artan sıcaklıkla azalması, kavitasyon sebebiyle tane sınırı kaymasıyla sonuçlanır ve dolayısıyla tokluk azalır (Srinivasan & Schwarz, 1992:345), (Maloy vd., 1991:16-17).

Genel olarak MoSi₂'ye yapılan ikinci bir faz takviyesi (reinforcement) MoSi₂'nin mekanik özelliklerini geliştirebilir. Bu takviyenin iki avantajı vardır; oda sıcaklığındaki kırılma tokluğunun gelişmesi ve oksidasyon dayanımı düşmeksizin yüksek sıcaklık mukavemet ve akma özelliklerinin artması. Bu olay çatlak sapması-çatlak dallanması süreci (crack deflection-crack branching) ya da parçacık-matris ara

yüzeyindeki (particle-matrix interface) kalan gerilmeler olarak adlandırılır.

2.3 Mukavemet ve süneklik

MoSi₂'nin gevrek halden sünek hale geçiş sıcaklığı (brittle to ductile transition temperature) 1000°C civarındadır. Düşük sıcaklık mukavemeti (1000°C'nin altı) gevrek kırılma ile sınırlı iken, yüksek sıcaklık mukavemeti (1000°C'nin üzeri) plastik akışla belirtilir. Bu bakımdan, bileşik kovalent-metalik bağ yapısı sebebiyle MoSi₂ ara metal bileşikler için bir geçiş malzemesidir. Yüksek sıcaklık yapı malzemesi olarak kullanılması nedeniyle, bu sıcaklıklardaki mukavemetin geliştirilmesinin yanı sıra, düşük sıcaklıklar için de toklaştırılması gerekir. MoSi₂ esaslı malzemelerin en yüksek boyun verme gerilmesi değerleri yüksek sıcaklıklarda plastik özellik gösterdiğinden dolayı çekme deneyi ile tayin edilebilir. MoSi₂ esaslı kompozitlerin boyun verme gerilmesi değerleri, aynı özellikler için yapısal seramiklerin 1200°C'deki değerlerinden yüksektir. 1500°C'de ise bu avantaj yapısal seramiklere geçmektedir. Buna rağmen, yapısal seramikler %100 olasılıkla şiddetli bir kırılmaya uğrayacaklarından bu sıcaklıklardaki en yüksek boyun verme değerlerinde kullanılamazlar. MoSi₂ esaslı kompozitler henüz geliştirilme aşamasında olduklarından, gelecekte malzeme özelliklerinin iyileşmesi sayesinde, 1500°C'de bugünkü boyun verme değerlerinin iki katından fazlasına ulaşılabilecektir. (Uzunat, 2005:31).

MoSi₂ esaslı kompozitler, BDTT sıcaklığının (900~1000°C) üzerinde yüksek bir süneklik gösterirler. Bu kompozitlerin süneklik değerlerinin en düşüğü bile yüksek sıcaklıklardaki yapısal seramiklerden yüksektir. Süneklik, MoSi₂'nin yüksek servis sıcaklıklarında katastrofik kırılmaya karşı direncinin ve kırılma tokluğunun yapısal seramiklerden çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, MoSi₂'den yapılan elemanlar yüksek sıcaklıklarda, yapısal seramiklerle yapılanlardan çok daha güvenilir olmaktadır. MoSi₂ tek kristal ve aynı zamanda anizotropik yapılar üzerinde yapılan araştırmalar bu kristallerin mukavemetinin yüksek servis sıcaklıklarında iyi olduğunu göstermektedir. Özellikle [001] oryantasyonuna yakın bölgelerdeki mukavemet diğer yerlerden daha yüksektir. Çok kristalli MoSi₂ yapılarıdaki mukavemet artışı ise, sıcak şekil verme deformasyonu süreci ile yapılan kristalografik yapı kontrolü ile sağlanabilir. Yapıya ağırlıkça %2 oranında karbon eklenmesi MoSi₂ parçacıkları üzerindeki silisyum tane sınırı fazını kaldırdığından, esas malzemenin Vickers sertlik değerini artırır. Ayrıca, karbon MoSi₂ ile etkileşime girerek SiC'i oluşturur. Karbon içeren alaşım için oda sıcaklığındaki ve 1000°C'nin üzerindeki mikro sertlik verileri, karbonsuz MoSi₂'nin üzerinde bir gelişme göstermiştir (Xiao vd., 1991:1311-1312).

3. Korozyon Özellikleri

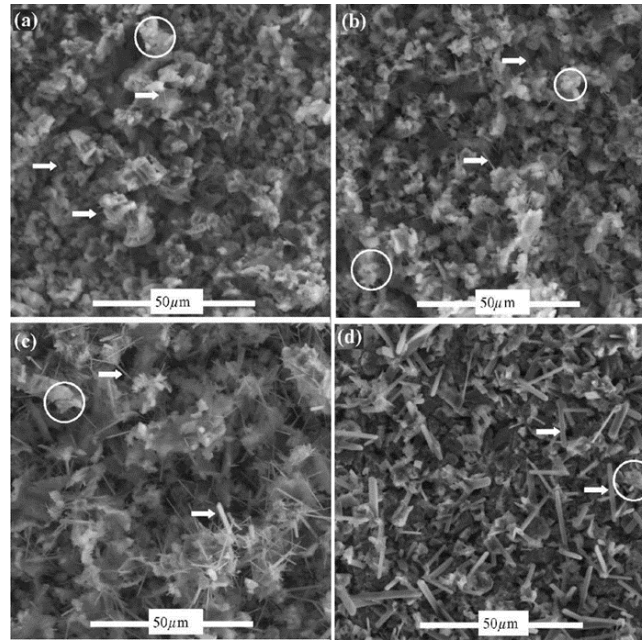
Malzemenin yüksek sıcaklık uygulamalarında ortaya çıkan en önemli kısıtlardan biri ortalama 500°C civarında meydana gelen oksidasyondur. Düşük çevrimli yorulmanın mekanizmaya dâhil olduğu durumlarda, havadaki oksijenin tane sınırlarında çözünmesi sebebiyle meydana gelen yapısal ayrışma sonrasında malzeme mekanik özelliklerini büyük oranda kaybeder.



Şekil 4. Orta dereceli sıcaklıkta oksidasyona maruz kalan yapısal bir MoSi₂ parçanın yüzey görüntüsü

Oksijen difüzyonunun artması da yüzey oksitlerinin arasındaki bağları zayıflatarak yapısal ayrışmayı hızlandırır. Şekil 4.'te görüldüğü üzere, meydana gelen reaksiyon, malzeme yüzeyinde oyuk ve kabarcıkların oluşmasıyla sonuçlanır. (Chou & Nieh, 1992:1637-1642), (Chou & Nieh, 1993:19-20), (Meschter, 1993-1765-1766).

Şekil 5.'de 72 saat boyunca farklı sıcaklıklarda kuru oksijene maruz bırakılmış MoSi_2 numuneler gösterilmektedir. Oksidasyon sonrası meydana gelen ve ok ile belirtilen MoO_3 kristallerinin tüm sıcaklıklarda oluştuğu ve sıcaklığın yükselmesi ile birlikte, yuvarlak içinde belirtilen amorf haldeki SiO_2 yığınlarının dağınık bir görünümünden çıkarak daha belirgin ve yoğun hale geldiği gözlemlenmektedir.



Şekil 5. Sırasıyla 450°C, 490°C, 520°C ve 550°C'de 72 saat oksijene maruz bırakılmış MoSi_2 numuneler

MoO_3 kristallerinin iğne benzeri morfolojisi mikro yapıda çentik etkisi yaratarak mekanik özellikleri düşürdüğü göz önünde bulundurulmalıdır. Tek kristalli MoSi_2 yapılar görece ortalama sıcaklıklarda meydana gelen oksidasyondan çok daha düşük miktarda etkilenirler. MoSi_2 kristallerinin ayrışması ancak 1000 saatin üzerinde oksijene maruz kalınan ortamlardaki oksitlenme sonucunda meydana gelir, bu süre çok kristalli MoSi_2 'e (+50 saat) ve diğer yapısal silisitlere oranla oldukça fazladır. Diğer taraftan, kompozit yaklaşımıyla yapılan çalışmalarla birlikte, Re, Nb ve Al gibi elementlerle yapılan alaşımlandırma süreçleri sayesinde, MoSi_2 'nin görece orta dereceli sıcaklıklardaki (400-600oC) oksidasyon dayanımı büyük ölçüde iyileştirilmiş ve malzeme endüstriyel uygulamalar için aday hale gelmiştir. Yüksek sıcaklıklarda (+1000oC) oksitlenme nedeniyle herhangi bir yapısal ayrışma meydana gelmemektedir. Günümüzde kompozit yaklaşımıyla üretilmekte olan MoSi_2 esaslı malzemeler, ara metal bileşikler, Ni esaslı alaşımlar ve Ti/Nb esaslı kompozitlerden çok daha yüksek bir izotermal oksidasyon dayanımına sahiptir (Bartlett & Castro, 1996:918).

4. MoSi_2 Esaslı Malzemelerin Üretimi

Konvansiyonel olarak MoSi_2 malzemeler ark eritmesi ya da Molibden tozlarının silisitlenmesi ile islenirler. Bu süreçler enerji duyarlıdır ve istenilen ürünün elde edilmesi uzun homojenizasyon sürelerine ihtiyaç vardır. MoSi_2 'nin yüksek sıcaklığı onun klasik yöntemlerle eritilmesini engeller ve ark eritmesi sırasında meydana gelen silikon kaybı istenmeyen ara fazların ortaya çıkmasına sebep olur. Ayrıca, bu yöntemle üretilen silisitler, yüksek sıcaklık yapı uygulamalarında istenmeyen safsızlıklar ve yüksek oksijen miktarı içerir. Bu sebeple, düşük oksijen içerikli MoSi_2 elde edilmesi için değişik yöntemler üzerinde çalışılmaktadır.

4.1. Mekanik alaşımlandırma

Mekanik alaşımlandırma hassas bir yüksek-enerji üretim yöntemidir ve elemental toz karışımlarından MoSi₂ sentezlenmesi için kullanılır. Süreç, metalik ve ametalik tozların yüksek enerjili küresel öğütücü içinde tekrarlanmış ve kaynaklanmasından oluşur. Tozların taslama aletinde kırılması, temiz yüzeyler meydana getirir ve bu yüzeyler bir araya getirilerek kaynaklanır. Tozların kırılması ve kaynaklanmasının tekrarlanmasıyla yapılan yoğurma işlemi alaşımlandırmanın atomik düzeyde gerçekleşmesini sağlar. Yüksek yoğunluklu molibden ve silisyum tozlarının kullanılması MoSi₂ tozlarının oksijen miktarını ağırlıkça 310 ppm'e kadar azaltır (Zhang vd.,1991:3685), (Deevi, 1991:3343), (Patankar vd., 1993:1311). Mo-Si toz karışımlarının mekanik alaşımlandırma sırasındaki MoSi₂ oluşumu ve ilgili reaksiyon oranı kritik olarak toz bileşimine bağlıdır (Lee vd., 1995:556), (Liu vd., 1995:3755).

MoSi₂'nin ani oluşumu ve stokiometrik bileşimdeki yüksek reaksiyon oranı MoSi₂ oluşumunun temel olarak mekanik olarak indüklenmiş kendinden yayınlı reaksiyondan (mechanically induced self-propagating reaction_MSR) kaynaklandığını belirtir. MSR, Si zengini veya Si fakiri bileşimlerde meydana gelmez. MoSi₂'nin oluşumu, a fazının kademeli oluşumu ile karakterize edilir. Mekanik alaşımlandırma amorf veya kristalli silisitlerin islenmesinde çok yönlü bir yöntemdir. Buna rağmen yöntemle ilgili ciddi bir problem ise tozların konteynır ya da kullanılan cihazlar tarafından oksijen veya nitrojen gibi gazlarla karıştırılmasıdır. Bu karışım camsı fazlar meydana getirip tane sınırlarına ayrılarak düşük mekanik özelliklerin ortaya çıkmasına sebep olurlar. Çoğu sistemde mekanik alaşımlandırma dengeye ulaşmak ve sabit fazlar elde edebilmek için yaklaşık 10 saat gerektirir. Geleneksel MoSi₂ tozunun (99.5 % saflık, -325 mesh, ağırlıkça 0.54 oksijen) sıvı nitrojen içinde 30 saat boyunca yüksek-enerji aşınması, yüksek oksijen içerikli (ağırlıkça 4-6 % oksijen) nano- MoSi₂ (22-33 µm) tozlarını meydana getirir (Haji-Mahmood & Chumbley, 1996:95). Oksijen kirlenmesi genellikle atmosferdeki su buharının aşınma sırasında ya da sonrasında soğuk konteynıra ya da toz ürünler üzerinde yoğuşmasından kaynaklanır. Tozun yüksek enerji aşındırması sırasında sıvı nitrojen içerisinde öğütülmesi nedeniyle çok yüksek nitrojen içeriği gözlemlenir.

4.2. Yanma sentezi

Endüstriyel olarak MoSi₂, Mo ve Si tozları karışımlarının 1200-1400°C' lik sıcaklıklarda 2 ila 4 saat süreyle tepkimeye girmesiyle üretilir. Böyle bir reaksiyonun ürünleri, bir sonraki işlem için öğütülmüş ve haddelenmiş MoSi₂ tozlarından oluşan sert sinterlenmiş kompaktlardır. MoSi₂'nin oluşumu için gereken yüksek negatif entalpi, onun Mo-Si tozu karışımlarının ısı ateşlenmesi yöntemiyle sentezini sağlar. Bu metoda yanma sentezi ya da kendinden yayınlı yüksek sıcaklık sentezi (SHS-Self Propagating High Temperature Synthesis) denir. Yanma sentezi, faydalı metaller arası bileşikler sentezlemek için elementlerle bileşikler arasındaki tepkimenin ekzotermik ısısını kullanır. Yanma reaksiyonları hem kendinden yayınlı hem de ısı tutuşma modunda meydana gelir (Radhakrishnan vd., 1997:41-44). Kendinden yayınlı tepkime, tepkimenin sıkışmış tozun içinde başlaması ve dışı doğru dalga şeklinde yayılması biçiminde meydana gelir. Tutuşma modunda sıkıştırılmış toz, yanma tüm kompakt içinde aynı anda başlayana kadar fırında ısıtılır (Deevi, 1991:3343).

Yanma sentezinin avantajları; basit bir reaktör ve tepkimenin başlaması için çok düşük enerji gerektirmesi, ürünün aynı anda hem sentezlenebilir hem de yoğunlaştırılabilirliği, iyileştirilmiş mikro yapı ve mekanik özellikler, daha yüksek saflıklı ürün elde edilebilmesi, yarı kararlı fazların oluşabilmesidir.

Bu yöntemin tek dezavantajı ise reaksiyonun doğası nedeniyle gözenek ve çatlaklardır. MoSi₂ malzemeler pek çok araştırma grubu tarafından yanma sentezi yöntemi izlenerek hazırlanmıştır (Zhang & Munir, 1991:3685). Stokiometrik MoSi₂, kompakt stokiometrik element karışımlarının yanmasıyla elde edilmiştir. Tepkenlerin tam olarak dönüşebilmesi ve tek fazlı MoSi₂ elde edilebilmesi için 20 mm ve daha büyük çapta kompakt gerekmektedir. MoSi₂'nin adyabatik sıcaklığı için yapılan teorik hesaplamalar, bu reaksiyonun kendinden yayınlı olması için sınır reaksiyon olduğunu göstermektedir. Tam tepkimenin sağlanması için, MoSi₂'nin sentezi ısı yanma modunda olmalıdır. Tepkenlerin ön ısıtmaya tabi tutulması veya soygaz atmosfer kullanılması daha yüksek yanma sıcaklıkları ve hızları elde edilmesini sağlar. Mekanik basınç uygulaması ile birlikte yapılan Field-activated Combustion Synthesis (FACS) süreci ise, Mo ve Si tozlarından yoğun MoSi₂ elde edilmesini sağlar Yanma sentezi, elektrik alan ve mekanik basınç etkisi altında gerçekleştirilir. Süreç, tepkenlere

vakum altında basınç uygulanması, darbeli elektrik akımının ardından maksimum sıcaklığa ulaşana kadar sürekli akımın uygulanması ve de ürünün sabit bir soğuma oranıyla soğutulmasını kapsar. 1400°C'de Mo ve Si tozları arasında herhangi bir tepkime meydana gelmez ve 1700°C'de MoSi₂ oluşur ve yoğunlaşır. 99.2 %'e kadar olan yüksek yoğunluklu MoSi₂ elemental tozlardan bir adımda üretilebilir. Stokiyometrik tepkenlerden üretilen MoSi₂ numunelerinin iç kısımlarındaki tane sınırlarında küçük miktarlarda Mo₅Si₃ görülür. Molar olarak 2,5 % Si eklenmesi Mo₅Si₃'ten serbest ve yoğun MoSi₂ ürünler üretilmesini sağlar.

Yanma sentezi, seramik, metaller arası veya kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Tek fazlı ve yüksek saflıklı MoSi₂ tozu elde etmek için kullanılan bir başka yöntemse kimyasal fırın yöntemidir ve katkı maddesi olarak NH₄Cl kullanılır. Bu yöntemde Si ve Ti'nin karıştırılmış tozları, yanma ürünlerinin saflaştırılması için (SHS) sürecinin genişletilmesi amacıyla kimyasal fırın niteliğinde kullanılır. NH₄Cl tepkimeye giren elementlere tane büyümesinin kontrolü ve ürünlerin homojenliğinin sağlanması amacıyla eklenir. Bu yanma sentezi yöntemi konvansiyonel SHS yöntemiyle üretilmeyen bazı tozların üretilmesi için potansiyel kullanışlı bir yöntemdir.

4.3. Kimyasal buhar çökmesi

Kimyasal buhar çökmesi (Chemical Vapour Deposition-CVD), buhar fazı tepkenlerinin yüzeyde bir kaplama meydana getirdiği bir süreçtir. Süreç çok yönlü ve substratta yırtılma dayanımı, korozyon dayanımı, mukavemet ve elektriksel iletkenlik gibi özelliklerin geliştirilmesi amacıyla kaplama uygulaması olarak kullanılabilir. CVD'nin en önemli özelliği çatlaklarda ve oyuklarda ince film tabakaları meydana getirebilmesidir. CVD'yi herhangi bir sisteme uygulamadan önce, haberci, çökme sıcaklığı, substrat sıcaklığı ve termodinamik kanunların yardımıyla substrat malzemesinin özellikleri gibi pek çok değişik parametrenin hesaplanması gerekir. Eğer CVD süreci gözenekli bir cismin süzülmesi için kullanılıyorsa buna kimyasal buhar süzülmesi (Chemical Vapour Infiltration_CVI) denir. Kimyasal buhar çökmesi/süzülmesi, MoSi₂'nin çökeltmesi için kullanılır. Silikon kaynağı olarak SiH₄, SiH₂Cl₂, SiHCl₃ veya SiCl₄ ve molibden kaynağı olarak MoF₆ ya da MoCl₅ kullanılabilir (Pierson, 1992:48). Çökelmiş silisit filmlerin karakteristikleri pek çok değişkenden etkilenebilir. Bunlar, substrat sıcaklığı, çökme sıcaklığı, basınç ve habercilerin oranıdır. Substrat temizliği daha sonraki süreçlerde zorluklar çıkarmaması açısından oldukça önemlidir. Tepkili buhar süzülmesi (Reactive Vapour Infiltration_RVI)' de aynı zamanda MoSi₂ üretimi için kullanılır. Gözenekli toz kompakt halindeki molibden silikon buharıyla MoSi₂ haline getirilir. RVI sürecinde, gevsek bir şekilde bir araya getirilen Mo tozu, Si'nin ergime sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda silikon buharına maruz bırakılır. Silikon buharı SiCl₄'ün hidrojen gazındaki gaz-fazı ayrışması yöntemiyle elde edilir. Numune kesitleri kalın bir MoSi₂ dış tabakası, ince bir Mo₅Si₃ ara tabakası ve tepkimeye girmemiş Mo çekirdekten oluşur (Hilling, Usta, 1997:1723-1725).

4.4. Sıcak izostatik presleme yöntemi

Sıcak presleme yöntemi MoSi₂ numuneleri sağlamlaştırmak için kullanılır. MoSi₂ tozu tane boyutlarının dağılımını sağlamak amacıyla, 1500°C'den 1920°C'e kadar 15 dakika boyunca sıcak preslenir. Yüksek yoğunluk (teorik olarak 97 %' den büyük) ve uniform mikro yapılar elde edilir. Tane sınırları ve ikincil fazlar malzeme aşındırılmaksızın net bir şekilde gösterilebilir. 1500-1800°C' lik sıcaklıklarda hazırlanan kompaktlar, tane boyutundan bağımsız olarak, tane sınırları boyunca küçük miktarda porozite (gözeneklilik) içermesine rağmen 1920°C'de sağlamlaştırılmış numune tamamen yoğundur. Tane boyutundan bağımsız 2µm çaplı amorf yapıları küçük küresel SiO₂ parçacıkları MoSi₂ tanelerinin içinde ve tane sınırları boyunca tüm numunelerde gözlemlenir. Yaklaşık 1750°C nin üzerinde uçucu SiO(g) ve katı Mo₅Si₃, MoSi₂ ve SiO₂'den meydana gelir. SiO buharlaşmasından kaynaklanan yükseltilmiş yüzey reaktifliği, MoSi₂ tane boyutunda gözlemlenen hızlı artış için beklenen bir mekanizmadır. 1900°C'nin üzerinde, MoSi₂ – Mo₅Si₃ ötektik sıvı oluşur. Arttırılmış tane boyutu ve 1920°C' de pekleştirilmiş numunedeki gözeneksizlik (lack of porosity) sıvı-faz sinterlemesinin etkileriyle uyumluluk gösterir. Az miktardaki b-SiC, kompakt yüzeyindeki sıvı silikon ve karbonun sıvı-faz reaksiyonundan beklenen sonuçtur (Wade & Petrovic, 1992: 1360-1362). Sıcak izostatik presleme aynı zamanda MoSi₂ yoğunlaşmasını, sıcaklık, basınç ve zamanın fonksiyonu olarak bulmamızı sağlar (Sastri vd., 1995:881). MoSi₂ tozları, 1200-1400°C'lik sıcaklık aralığında 207 Mpa basınç altında 1 ve 4 saat pekleştirilir. Sıcaklık arttıkça ve süre uzadıkça yoğunlukta artmaktadır. MoSi₂ numunelerdeki tane boyutları süreç koşullarına bağlı olarak 23-34µm arasında değişmektedir. Tane

boyutundaki artış sıcaklık ile ($DT = 200^{\circ}C$) $7\mu m$ mertebesinde ve zaman ile ($dt = 34$) $3\mu m$ mertebesinde. Pekleştirilmiş numunelerde küçük tanelerin bulunmaması bize difüzyonun birincil yoğunlaşma mekanizması olmadığını gösterir. Çıkıntılı gözeneklerin varlığı, gözlemlenen tane boyutları ve bileşenlerin düşük difüzivitesi, yoğunlaşmanın en muhtemel olarak power-law akması tarafından yönlendirildiğini gösterir. Yavaş soğutma ($< 5^{\circ}C/dk$) ve tam basınç ya da yavaş uygulanan basınç (2 Mpa/dak) en iyi malzemenin üretimi için idealdir. Hızlı soğutma ya da yüksek sıcaklıklarda basıncın ani uygulanması pekleştirilmiş malzemelerde mikro çatlaklara sebep olur (Suryanarayana vd., 1993:797). SİP yöntemi ayrıca yüksek enerji tüketimi (high energy attrition) ile üretilen nano-kristal yapıları $MoSi_2$ tozlarının pekleştirilmesinde de kullanılır. Nano-kristal $MoSi_2$ tozlarının, büyük taneli $MoSi_2$ tozlarına göre daha kolay sekile girebildiği tespit edilmiştir. SİP'ten önce, büyük taneli $MoSi_2$ tozlarında pekleştirmeden sonra kırılmadan kaçınılabilmesi için düşük basınçlarda soğuk-izostatik preslenmeleri gerekmektedir (Suryanarayana vd., 1994:3751).

Eritme, karıştırma ve pekleştirmeyi tek bir işlemde yapabilmeyi plazma sprey süreci ümit vaat eden bir imalat teknolojisidir. Hızlı katılaştırma oranı (rapid solidification rate-RSR) süreci plazma sprey sürecinin bir karakteristiğidir ve küçük taneli ve kimyasal olarak homojen mikro yapılar elde edilmesini sağlar. Düşük basınçlı plazma sprey (low pressure plasma spray-LPPS) ve vakum plazma sprey (VPL), RSR ile işlenmiş çökeltilerin üretilmesi için önemli iki işleme yöntemidir. VPS yönteminin avantajı yoğun ve oksitsiz çökeltiler elde edilmesidir. VPS işlemi sırasında substrat-çökelti sistemi, ısı göçümü oranlarının düşürülmüş olmasından dolayı, $800-900^{\circ}C$ arasında yüksek sıcaklığa maruz bırakılırlar. Bu durum, VPS çökeltinin tavlansızlığı sağlar, böylece herhangi belirgin tane büyümesi olmaksızın gerilme giderilmiş ve parçacıklar arası bağ ve yeniden kristallenme geliştirilmiş olur (Towari vd., 1992:95).

VPS yoğun $MoSi_2$ 'nin üretilmesi için kullanılır. $MoSi_2$ tozu yüksek sertlikli, iyi bir kırılma tokluğu ve esneme mukavemetine sahip çökeltiler üretilmesini sağlar. Tavlamanın gelişmiş taneler arası bağ yapısı nedeniyle kırılma tokluğu ve esneme mukavemetini arttırmaktadır. Aynı ayrı $MoSi_2$ yapıları, akış halindeki argon içinde 24 saat boyunca $1100^{\circ}C$ 'de tavlansız ve fırında soğutulmuştur. Numuneler üzerinde yapılan yüksek sıcaklık testleri, $MoSi_2$ 'nin plazma sprey ile işlenmiş malzemelerin şekillendirilmesinde avantaj olacak yüksek sünekliği olduğunu göstermiştir (Castro v.d., 1992:101).

5. Uygulama ve Kullanım Alanları

$MoSi_2$ esaslı malzemeler pek çok farklı endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Bu uygulamalar, $MoSi_2$ malzemelerin yüksek sıcaklıktaki mekanik özellikleri ile beraber elektriksel iletkenlik ve oksidasyon/korozyon dayanımı gibi özelliklerin bir arada kullanılmasına dayanır.

5.1. Isıtma elemanları

$MoSi_2$ malzemeler hava fırınlarındaki ısıtma elemanları olarak uzun süredir kullanılmaktadır. Örneğin, Kanthal Super 1900 ısıtma elemanları $1900^{\circ}C$ 'lik havada ve oksitleyici ortamda çalışabilmektedir. Bu Super 1900 elemanlar $MoSi_2$ ve WSi_2 'nin katı çözelti alaşımlarından oluşmaktadır. $MoSi_2$ esaslı malzemelerdeki en büyük problem üretimini zorlaştıran gevrek kırılma ve elemanın deforme olmasına sebep olan aynı zamanda yüksek sıcaklıktaki kullanımını sınırlayan yüksek sıcaklık akmasıdır. Bu iki durum fırın tasarımına etki ettiği gibi eleman ömrünü de sınırlar. Su anda kullanılan elemanlar U şeklindedir ve tipik olarak mekanik özelliklerdeki sınırlamalar nedeniyle dikey konumda asılmaktadır. $MoSi_2$ esaslı malzemelerin kırılma tokluğu ve akma dayanımı kompozitleme ve alaşımlandırma ile geliştikçe, fırın tasarımı olanaklarının artmasının yanı sıra fırın elemanlarının çalışma ömrü de uzayacaktır.

5.2. Uzay sanayisi ve gaz türbinleri

Pratt&Whitney gaz türbini motorlarındaki palelerin sıcak bölge elemanları için malzeme geliştirmektedir. Motorda, BOAS (blade outer air seal) dönen dönen türbin palesinin sıcak kısmının tam karşısına yerleştirilmiş sabit kısımdır. BOAS'ın amacı türbin palesi ile kendisi arasındaki küçük boşluğu korumaktır. Eğer bu boşluk türbinin çalışması sırasında artarsa doğrudan türbin verimine etki eder. Sabit olmasına rağmen BOAS türbindeki yüksek gaz sıcaklıklarına ve önemli miktarda ısıl gerilmeye maruz kalır. Pratt&Whitney tarafından yapılan gaz brülörü testi $MoSi_2-SiC$ ve $MoSi_2-Si_3N_4$ kompozitlerinin simüle edilmiş jet yakıtlı yanma ortamlarında oldukça iyi bir ısıl sok dayanımı gösterdiğini kanıtlamıştır. Bu malzemeler oda sıcaklığından $1500^{\circ}C$ 'e kadar olan sıcaklıklarda 250

çevrim yapabilmektedir. Son zamanlarda ise NASA-Lewis Research Center (Cleveland, Ohio)' da SiC ile desteklenmiş MoSi₂ - Si₃N₄ kompozitler üzerinde çalışılmaktadır. Termomekanik darbe testlerinde bu kompozit malzemelerin hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda büyük miktarda darbe enerjisi absorbe ettiğini göstermiştir (Yen vd., 1996:2221-2223).

5.3. Dizel motorlar

Japonya' da ki The Toyota Central R&D kuruluşu MoSi₂ - Si₃N₄ kompozit dizel motor ateşleme bujisi geliştirmiştir. MoSi₂ - Si₃N₄ ateşleme bujisi Si₃N₄ matris içinde 30-40 % MoSi₂'den oluşmaktadır. Bu ateşleme bujilerinin metal bujilerden ayrı olarak iki avantajı vardır. Birincisi, dizel yakıt yanma ortamına çok yüksek dayanımı vardır ve bu yüzden yaklaşık 15 yıl gibi ömürleri vardır. İkincisi ise, daha yüksek ısınma oranlarıyla ısıtılabilirler böylece dizel motor çok daha çabuk çalışabilir. İç tarafa yerleştirilmiş MoSi₂ fazı ile bağlantılı kompozit silindir önemli bir elektriksel iletkenlik sağlar. Dış taraftaki, aynı MoSi₂ - Si₃N₄ faz bileşiminden oluşan kılıf, iç taraftaki iletken faz için koruma görevi görmektedir ve aynı ısıl genleşme ve ısıl iletkenliğe sahiptir. MoSi₂ - Si₃N₄ kompozitin bu mikro yapısal uyarlaması dizel ateşleme bujisi için optimum performans sağlar.

5.4. Endüstriyel gaz brülörleri

Gaz brülörü endüstrisi çevresel NOx emisyonunu azaltmak amacıyla hava doğal gaz karışımları yerine oksijen doğal gaz karışımları için brülör geliştirmektedir [Lin v.d., 1994]. Oksijen doğal gaz brülörlerinin hava doğal gaz brülörlerine göre daha yüksek sıcaklıklarda çalışmaları gerektiğinden, oksijen doğal yanma ortamına dayanıklı yeni malzemeler geliştirilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmalar MoSi₂'nin oksijen doğal gaz yanmasına karşı yüksek sıcaklıklarda oldukça iyi bir dayanımı olduğunu göstermiştir. Bir geçiş periyodundan sonra malzeme stabilitesi sabit bir Mo₅Si₃ tabakasının oluşumuyla sağlanır. Stabilite hem stokiometrik hem de yakıt zengini yanma koşullarında meydana gelir. Prototip MoSi₂ gaz brülörleri plazma sprey akma süreci ile üretilmektedir (Castro v.d., 1994:81-86).

5.5. Eriyik metal borular (molten metal lances)

Bazı dökümhane operasyonları eriyik metallerin içerisine gaz enjekte edilmesini gerektirmektedir. Mikrolaminat MoSi₂ - Al₂O₃ kompozit tüpleri plazma sprey yöntemi ile üretilmektedir (Bartlett vd., 1996:918). Bu tüpler 725°C'deki eriyik alüminyum alaşımlarda ve 1200°C'deki eriyik bakırda soy gaz borusu olarak (inert gas lance) test edilir. MoSi₂ - Al₂O₃ kompozitler her iki eriyik metalde de çok iyi performans gösterir. MoSi₂ - Al₂O₃ laminat tüp eriyik bakır içerisinde en az dört saat kalabilir (grafit tüp 15 dakika dayanabilmekte, SiC tüp ise eriyik metale girdiği anda ısıl soka uğramaktadır). MoSi₂ - Al₂O₃ kompozit tüpü Al₂O₃ fazından dolayı eriyik bakır tarafından yapılan kimyasal saldırıya dayanıklıdır. Aynı zamanda ısıl sok dayanımı ve MoSi₂'nin sünekliğinden dolayı yüksek mekanik özellikler gösterir (Bartlett & Castro, 1996:918).

5.6. Cam işleme

Son yıllarda metaller ve seramik refrakter malzemeler eriyik cam ile temas gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Molibden eriyik metale daldırıldığında korozyon dayanımı gösterir. Buna rağmen düşük oksidasyon dayanımı sebebiyle eriyik cam yüzeyde ya da üzerinde kullanılamaz. Eriyik cam ile temas halinde kullanılan bir metal ise platindir fakat bu malzeme de oldukça pahalıdır. Alümina-zirconia-silica (AZS) çok fazlı refrakter seramiği eriyik camlarda kullanılabilir fakat bu malzemenin de mekanik özellikleri oldukça düşüktür. MoSi₂ ise eriyik metallere kullanıldığında oldukça yüksek bir korozyon/oksidasyon dayanımı gösteren bir malzemedir. MoSi₂, oluşan Mo₅Si₃ nedeniyle cam sırrın altında mükemmel bir korozyon dayanımına ve cam sırrın hemen üzerinde de mükemmel bir oksidasyon dayanımına sahiptir. Cam yüzeydeki korozyon oranları kaplama altındakinden bir miktar fazla olsa da anodik koruma yöntemiyle bu oranlar büyük ölçüde düşürülebilir. Yüksek sıcaklıklardaki mekanik özellikleri ile beraber eriyik cama olan MoSi₂'nin bu dayanımı endüstride eriyik cama gaz enjekte etmek için yeni bir MoSi₂ daldırma tüpü pazarlama imkânı sunmuştur (L.A.N., 1996), (Uzunonat, 2005:47).

6. Sonuç

MoSi₂ esaslı malzemeler sıcak presleme ve ekstrüzyon gibi basınç yardımlı imalat yöntemleri ile üretilirler. Kompleks geometriye sahip parçaların oksidasyon dayanımının devamlılığı içinse, uniform

yoğunluk ve tane boyutu dağılımının elde edilebilmesi açısından sıcak isostatik presleme yöntemi tercih edilmektedir. Elektriksel özellikleri sayesinde EDM yöntemleri kullanılarak kolaylıkla işlenebilirler. Malzemenin endüstriyel alandaki kullanım potansiyelinin keşfedilmesinin ardından üretimi, mikro yapısal ve mekanik özelliklerinin kontrolü ve iyileştirilmesi üzerinde yapılan çalışmalar giderek hızlanmıştır.

Termo-mekanik yükler altında çalışan yapısal malzemelerden beklenen temel ölçütler olan yüksek sıcaklık oksidasyon dayanımı, mukavemet ve akma dayanımı gibi özelliklerin bir araya getirilebilmesi için kompozit ve alaşımlandırma yaklaşımı şeklinde iki farklı imalat yöntemi geliştirilmiştir. Ayrıca, kendinden yayımlı yüksek sıcaklık sentezi, tepkime sinterlemesi gibi yöntemlerin de endüstriyel imalatla kullanılabilir hale gelmesi için çalışmalar devam etmektedir. MoSi_2 'nin özelliklerinde sağlanan gelişmeler, malzemenin havacılık ve uzay sanayisinde yapısal eleman olarak kullanılabilme potansiyelini ortaya çıkarmış ve MoSi_2 esaslı kompozitler füze lüleleri, yanma odası bileşenleri, türbin kanatçıkları gibi pek çok yapısal parçanın imalatında kullanılmaya başlanmıştır. Yüksek sıcaklık fırınları, geleneksel cam ve seramik imalatı, brülörler, hibrit ve dizel motorlar malzemenin konvansiyonel kullanım alanlarıdır. Bununla birlikte ısıl stabilite, yüksek elektron göçümü ve elektriksel direnç özellikleri sebebiyle mikro elektronik cihazlarda alternatif olarak kullanılırlar.

Kaynakça

- Bartlett, A.H., Castro, R.G., Butt, D.P., Kung, H. & Petrovic, J.J. (1996). Plasma sprayed $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ laminate composite tubes as lances in pyrometallurgical operations. *Industrial Heating*, 918.
- Brandes, E.A., Brook, G.B. (1992). *Smithells Metals Reference Book* (7th Ed). 11-376.
- Castro, R.G., Smith, R.W., Rollet, A.D. & Starek, P.W. (1992). Ductile phase toughening of molybdenum disilicide by low pressure plasma spraying. *Materials Science and Engineering*, A155, 101-108.
- Castro, R.G., Hellman, J.R., Segall, A.E. & Shellman, D.L. (1994). Fabrication and testing of plasma spray formed MoSi_2 and MoSi_2 composite tubes. *Mat. Res. Soc. Symposium Proc.*, 322, 81-86.
- Chou, T.C., Nieh, T.G. (1992). New observation of MoSi_2 pest at 500°C. *Script. Metallurg. Mater.*, 26, 1637-1642.
- Chou, T.C., Nieh, T.G. (1993). Pesting of the high temperature intermetallic MoSi_2 . *Journal of Materials*, 11, 15-22.
- Deevi, S.C. (1991); Self-propagating high temperature synthesis of molybdenum disilicide. *J.Mater. Sci.*, 26, 3343-3353.
- Haji-Mahmood, M.S., Chumbley, L.S. (1996). Processing and characterization of nanocrystalline molybdenum disilicide consolidated by hot isostatic pressing (HIP). *Nanostructured Materials*, 7, 95-112.
- Hansson, K., Halvarsson, M., Tangb, J.E., Pompec, R., Sundberg, M. & Svensson, J.E. (2004). Oxidation behaviour of a MoSi_2 -based composite in different atmospheres in the low temperature range. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3559-3573.
- Hilling, W.B., Usta, M. (1997). Formation kinetics of MoSi_2 and Mo_5Si_3 by the reactive diffusive siliciding of molybdenum. *Journal of American Ceramic Society*, 80, 1723-1726.
- Lee, P.Y., Chen, T.R., Yang, J.L. & Chin, T.S. (1995). Synthesis of MoSi_2 powder by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering*, A192/193, 556-562.
- Liu, L., Padella, F., Guo, W. & Magini, M. (1995). Solid state reactions induced by mechanical alloying in metal-silicon systems. *Acta Metal. Mater.*, 43, 3755-3761.

- Maxwell, W.A. (1952). Some stress-rupture and creep properties of molybdenum disilicide in the range of 1600-2000°F. *NACA RME52DO9*.
- Meschter, P.J. (1992). Low temperature oxidation of molybdenum disilicide, *Metallurg. Trans. A*, 23A, 1763-1772.
- Natesan, K., Deevi, S.C. (2000). Oxidation behaviour of molybdenum disilicides and their composites. *Intermetallics*, Vol. 8, 1147-1158.
- Patankar, S.N., Xiao, S.Q., Lewandowski, J.J. & Heuer, A.H. (1993). The mechanism of mechanical alloying of MoSi₂, *J. Mater. Res.*, 8, 1311-1316.
- Petrovic, J.J. (1993). MoSi₂-based high temperature structural silicides. *MRS Bulletin*, XVIII, 35-40.
- Petrovic, J.J., Vasudevan, A.K. (1994). Overview of high temperature structural silicides. *Material Research Society Symposium Proceedings*, 322, 3-8.
- Petrovic, J.J. (1997). High temperature structural silicides. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 18, 3-17.
- Pierson, H.O. (1992). Handbook of Chemical Vapor Deposition. USA, New Jersey: Noyes Publication.
- Radhakrishnan, R., Bhaduri, S. & Henoger Jr., J.R. (1997). Reactive processing of silicides, *JOM*, January 41-44.
- 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*, A261, 223-238.
- Sastry, S.M.L., Suryanarayanan, R. & Jerina, K.L. (1995). Consolidation and mechanical properties of MoSi₂-based materials. *Materials Science and Engineering*, A192/193, 881-890.
- Soetching, F.O. (1995). A design perspective on thermal barrier coatings, Thermal Barrier Workshop. *Proceedings of a Conference at NASA Lewis Research Center*.
- Srinivasan, S.R., Schwarz, R.B. (1992). Novel Powder Proceedings: Avdan. *Powder Metal. Particulate Mater*, 7, 345.
- Suryanarayanan, R., Sastry, S.M.L. & Jerina, K.L. (1993). On the values of material data used in HIP models. *Scripta Metallurgica Et Materialia*, 28, 797-802.
- Suryanarayanan, R., Sastry, S.M.L. & Jerina, K.L. (1994). Mechanical properties of MoSi₂-based materials by hot isostatic pressing (HIP). *Acta Metall. Mater.*, 42, 3751-3755.
- Towari, R., Herman, H. & Sampath, S. (1992). Vacuum plasma spraying of MoSi₂ and its composites. *Materials Science and Engineering*, A155, 95-100.
- Uzunonat, Y. (2005). Mühendislik malzemesi olarak MoSi₂ üzerine bir araştırma, *Yüksek Lisans Tezi. ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Vasudevan, A.K., Petrovic, J.J. (1992). A comparative overview of molybdenum disilicide composites. *Materials Science and Engineering*, A155, 1-17.
- Wade, R.K & Petrovic, J.J. (1992) Processing temperature effects on molybdenum disilicide. *Journal of American Ceramic Society*, 75, 3160-3162.

- Yang, T., Xu, J., Qian, Y. & Li, M. (2016). Preparation and ultra-high temperature oxidation resistance of micro-laminated ZrC/MoSi₂ coating on siliconized graphite. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 36, 5, 476-482.
- Yen, B.K., Aizawa, T. & Kihara, J. (1996). Influence of powder composition and milling media on the formation of molybdenum disilicide by a mechanically induced self propagating reaction. *Journal of American Ceramic Society*, 79, 2221-2223.
- Zhang, S., Munir, Z.A. (1991). Synthesis of molybdenum disilicides by the self propagating combustion method. *Journal of Materials Science*, 26, 3685-3688.
- CI&WA No. LA95C10271-A00. (1996). between the Los Alamos National Laboratory and Schuller International Inc., 19 March.