T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR ESASLI Ti_3AlC_2 TAKVİYELİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet GELİR

Enstitü Anabilim Dalı : **METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Mehmet UYSAL**

Şubat 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR ESASLI Ti_3AlC_2 TAKVİYELİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet GELİR

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez …/…/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Mehmet GELİR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet UYSAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim ve Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, her türlü çalışma ortamını sağlayan ve tez çalışmamda tecrübe ve bilgileriyle beni aydınlatan hocalarım, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mahmut TOKUR'a, Sayın Arş. Gör. Dr. Hasan ALGÜL'e, Sayın Arş. Gör. Dr. Abdulkadir KIZILASLAN'a, Sayın Arş. Gör. Mustafa DURMAZ'a, Sayın Arş. Gör. Erhan DURU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca yanımda olan ve her konuda bana yardımcı olan saygıdeğer arkadaşlarım Sayın Sezer TAN'a, Sayın MERT AYDIN'a, Sayın Şerif Ozan GENÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Teknikerleri Sayın Erkut TAŞ, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Fuat KAYIŞ ve Murat KAZANCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman ve her durumda sevgi, şefkat, hoşgörü ve desteğini esirgemeyen değerli annem Münevver GELİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen aileme, arkadaşlarıma ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ v
ŞEKİLLER LİSTESİ vii
TABLOLAR LİSTESİ ix
ÖZET x
SUMMARY xi

BÖLÜM 1.
GİRİŞ 1

BÖLÜM 2.
KAYNAK ARAŞTIRMASI 3
2.1. Toz Metalurjisi 3
2.1.1. Toz üretimi 5
2.1.2. Toz özellikleri ve karakterizasyonu 6
2.1.3. Tozların preslenmesi 10
2.2. Sinterleme 16
2.2.1. Elektrik akımı destekli sinterleme 19
2.2.1.1. Elektrik deşarj sinterlemesi 23
2.2.1.2. Dirençle sinterleme (RS) 23
2.3. Mekanik alaşımlama / öğütme 23
2.4. Max Fazları 28
2.4.1. Yapı ve bağlar 29
2.4.2. Mikroyapı 30
2.4.3. MAX fazlarının mekanik özellikleri 33

2.4.3.1. MAX fazlarının oda sıcaklığında strese tepkisi 33
2.4.3.1.1. Yarı-tek kristallerin ve çok kristalli sıkıştırma davranışları 33
2.4.3.1.2. Sertlik ve hasar toleransı 35
2.4.3.1.3. Termal şok dayanımı 36
2.4.4. Elastik özellikler 37
2.4.5. Termal özellikler 38
2.4.5.1. Termal iletkenlik 38
2.4.5.2. Termal genleşme 40
2.4.5.3. Termal kararlılık 40
2.4.5.3.1. Ti_3SiC_2'nin termal kararlılığı 40
2.5. MAX Fazları Üretim Yöntemleri 41
2.5.1. Fiziksel buhar biriktirme 41
2.5.1.1. Püskürtme 41
2.5.1.2. Katodik ark biriktirme 42
2.5.1.3. Darbeli lazerle biriktirme 43
2.5.2. Kimyasal buhar biriktirme 43
2.5.3. Basınçsız sinterleme 44
2.5.4. Reaktif sinterleme 45
2.5.5. Sıcak presleme 46
2.5.5.1. Reaktif sıcak pres 47
2.5.6. Spark plazma sinterleme 47
2.5.7. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi 49
2.5.8. Basınç destekli kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi .. 50
2.6. Metal Matriksli Kompozitler 51
2.6.1. Bakır matriksli kompozitler 52

BÖLÜM 3.
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 53
3.1. Malzemelerin Hazırlanması 53
3.2. Kalıp Hazırlama 54
3.3. Sinterleme İşlemi 54

3.4. Yüzey İşlemleri 54
3.5. XRD Analizi 55
3.6. Aşınma Deneyi 55
3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 55
3.8. Sertlik Ölçümleri 55

BÖLÜM 4.
DENEYSEL SONUÇLARVE TARTIŞMA 56

BÖLÜM 5.
SONUÇLAR 62
5.1. Sonuçlar 62
5.2. Öneriler 63

KAYNAKLAR 64
ÖZGEÇMİŞ 74

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

^{0}C	: Santigrat derece
AC	: Alternatif akım
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DC	: Doğru akım
ECAS	: Elektrik akım destekli sinterleme
EDS	: Elektrik deşarj sinterlemesi
FGM	: Progresif fonksiyonel malzemeler
GPa	: Gigapascal
gr	: Gram
HRTEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
kg	: Kilogram
kV	: Kilovolt
m2	: Metrekare
MAX	: Titanyum alüminyum karbür
mbar	: milibar
mF	: Kilofarad
MMC	: Metal matris kompozitler
MPa	: Megapascal
MPa	: Megapascal
PAS	: Plazma sinterleme aktivasyonu
PECS	: Darbeli elektrik akımı sinterleme
PM	: Toz metalurjisi
Pulsed DC	: Darbeli doğru akım
RS	: Dirençle sinterleme
S	: Saniye
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

SPS	: Sintilant akım sinterleme
T	: Sıcaklık
Te	: Ergime sıcaklığı
XRD	: X- ışını difraktometresi
µm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Toz metalurjisi parçalara örnek 4
Şekil 2.2. Geleneksel toz metalurjisi işlemi aşamaları..... 4
Şekil 2.3. Toz üretim yöntemleri a) Su atomizasyonu yöntemi, b) Gaz atomizasyonu yöntemi, c) Elektroliz yöntemi 6
Şekil 2.4. Toz morfolojileri..... 7
Şekil 2.5. Toz metalurjisi kapsamı içerisinde toz bileşenleri..... 8
Şekil 2.6. Elek düzeneği..... 8
Şekil 2.7. (a) Logaritmik esaslı histogram, (b) Kümülatif parçacık boyut dağılımı 9
Şekil 2.8. Görünür yoğunluk ölçüm cihazı, Hall akış ölçer 10
Şekil 2.9. Toz preslemede basamakları..... 11
Şekil 2.10. Sıcak presleme işlemi 12
Şekil 2.11. Extrüzyon işlemi 13
Şekil 2.12. Toz enjeksiyon kalıplama iş akış şeması 14
Şekil 2.13. Soğuk izostatik presleme 15
Şekil 2.14. Sıcak izostatik presleme..... 15
Şekil 2.15. Mikroskobik ölçekte sinterleme (1) noktasal temas; (2) boyun büyümesi başlangıcı; (3) boyun büyümesi sonu;(4) birleşme. 17
Şekil 2.16. Farklı sinterleme sıcaklıklarının gözenek miktarına etkisi; (a) 1150 °C, (b) 1200 °C, (c) 1250 °C, (d) 1300 °C, (e) 1350 °C..... 18
Şekil 2.17. Katı faz sinterleme 19
Şekil 2.18. Sıvı faz sinterleme..... 19
Şekil 2.19. ECAS tekniğinin diğer yöntemlerle enerji tasarrufu açısından karşılaştırılması..... 20
Şekil 2.20. ECAS prosesinin şematik görünümü 21
Şekil 2.21. Mekanik alaşımlama esnasında bilye-toz etkileşimi..... 25
Şekil 2.22. Gezegen tip bilyeli öğütücülerde bilye-toz etkileşimi 26

Şekil 2.23. SPEX tipi bilyeli değirmen 27
Şekil 2.24. Atritör için şematik resim 27
Şekil 2.25. Periyodik tabloda max fazlı elementler 29
Şekil 2.26. MAX fazların üç sınıfının kristal yapısı. M grubu atomları kırmızı; A Grubu atomlar mavi ve X grubu atomları siyahtır..... 30
Şekil 2.27. MAX fazlarında görülen mikro kink bantlarının gösterimi 31
Şekil 2.28. MAX fazlarında (a) dislokasyon duvarları (dikey) ve yığılmaların (yatay) şematik görünümü, (b) elastik bükülme ve karşılık gelen kayma şeması, (c) başlangıç çiftlerinin maksimum kesme alanlarında dislokasyonu, (d) KB ve kink sınırlarında soba borusu..... 32
Şekil 2.29. Ti_3SiC_2 yüksek derecede yönlerdirümiş numunelerin 2 mm Ti_3AlC_2düzlem yönelimleri şemasını göstermektedir 34
Şekil 2.30. CVD tekli Ti_3SiC_2 kristalinin iz bırakma yüküne karşı vickers sertliği (üst eğri): dört nokta eğilme mukavemeti karşı yükleme izleri için iyi ve kaba taneli Ti_3SiC_2 ve Ti_3AlC_2, a =25 mikron tane boyutlu 35
Şekil 2.31. İki farklı tane boyutu olan Ti_3SiC_2 numunelerinin termal darbe tepkisi 37
Şekil 4.1. Farklı takviye oranlarında ilave edilmiş Bakır – Ti_3AlC_2 kompozit malzemelere ait yüzey SEM görüntüleri a) %5 b) %10 c) %15 d) %20 57
Şekil 4.2. Elektrik Akımı Destekli Sinterleme Yöntemi İle Üretilen Bakır- Ti_3AlC_2 Kompozit Malzemelerin XRD analizi..... 58
Şekil 4.3. Elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile üretilen Bakır- Ti_3AlC_2 kompozit malzemelerin mikrosertlik değerleri 59
Şekil 4.4. Elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile üretilen Bakır- Ti_3AlC_2 kompozit malzemelerin aşınma sonrası elde edilen yüzey görüntüleri 61

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile üretilen Bakır- Ti_3AlC_2 kompozit malzemelerin sürtün katsayısı ve aşınma oranı değerleri 60

ÖZET

Anahtar kelimeler: Bakır Kompozit Malzemeler, MAX Fazı, ECAS Yöntemiyle Sinterleme, Bakır Kompozitlerin Aşınması

Bu çalışmada bakır esaslı kompozit malzemelerinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile MAX fazı ve saf bakır karıştırılıp sinterlenerek elde edilen kompozit malzemenin saf bakıra oranla mekanik özelliklerindeki değişimler gözlemlenmiştir. Ticari olarak kullanılan MAX fazının yapısında bulunan empüritelerin uzaklaştırılması için asit banyosuna konulan toz kısa bir bekleme süresi sonrası yıkanıp, kurutulup karıştırılma işlemine hazır hale getirildi. Saf bakır ile belirli oranlarda gezegensel değirmen yardımı ile karıştırılan MAX fazı daha sonra kalıplara alınarak ECAS yöntemi ile sinterlendi ve deneysel numuneler hazırlandı. Numunelerden öncelikle yüzey görüntüsü alındı daha sonra XRD analizini yapıldı ve bileşenleri incelendi. Bu işlemlerden sonra numunelere lineer aşınma testleri uygulandı ve grafikler elde edildi. Aşınma testlerine tabi tutulan numunelerin aşınma yüzeylerinden analiz amacı ile SEM görüntüleri alındı. Bu aşama sonrası numunelerin mikro sertlik testine tabii tutuldu ve sertlik değerleri analiz edildi. Daha sonra numuneler kesilerek kesit görüntüsü almak amacı ile kesilen parçalar bakalite alındı. Bakalite alınan parçaların yüzeyleri zımparalanıp parlatıldı ve SEM görüntüleri alındı. Numunelere uygulanan bu testlerden elde edilen veriler, görüntüler analiz edildi.

INVESTIGATION OF WEAR PROPERTIES AND PRODUCTION OF COPPER-BASED Ti_3AlC_2 REINFORCED COMPOSITES

SUMMARY

Keywords: Copper Composite Materials, MAX Phase, Sintering Processing with ECAS, Wear of Copper Composite

In this study, in order to improve the mechanical properties of copper-based electrical contact materials, the changes in the mechanical properties of the composite material obtained by mixing MAX phase and pure copper and sintering were observed compared to pure copper. The powder, which was put into the acid bath to remove the impurities in the structure of the commercially used MAX phase, was washed, dried and made ready for mixing after a short waiting period. The MAX phase, which was mixed with pure copper in certain proportions with the help of a planetary ball mill, was then taken into molds and sintered by ECAS method and experimental samples were prepared. First of all, surface images were taken from the samples, then XRD analysis was performed and its components were examined. After these processes, linear wear tests were applied to the samples and graphs were obtained. SEM images were taken from the wear surfaces of the samples, which were subjected to wear tests, for analysis. After this step, the samples were subjected to microhardness test and their hardness values were analyzed. Afterwards, the samples were cut and the cut pieces were mounted in order to get a cross-sectional image. The surfaces of the mounted parts were sanded and polished and SEM images were taken. The data and images obtained from these tests applied to the samples were analyzed.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yeni nesil malzemeler üzerine yapılan çalışmaların hız kazandığı son dönemlerde ileri malzemeler araştırmaları sonucunda metalik malzemelerin özelliklerine sahip aynı zamanda seramik malzemelerin özelliklerini taşıyan MAX fazı adıyla yeni malzemeler keşfedilmiştir. Michel W. Barsoum 2000 yılında Mn+1AXn faz terimini ilk olarak kullanmıştır. Sonraları adı MAX olarak kısaltılan fazlarda Mn+1AXn şeklindeki formül üzerindeki terimler n=1-3 arası değerlik, M: geçiş metalleri, A: genellikle 3A ve 4A gurubu elementleri ve X ise karbon veya azotu temsil etmektedir. Formül üzerinde işaret edilen geçiş metalleri Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf ve Ta iken, A grubu elementleri Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn, Tl ve Pb şeklindedir. n sayısının değerine bağlı olarak, M2AX, M3AX2 ve M4AX3 şeklindeki MAX fazları, sırasıyla 211, 312 ve 413 olarak temsil edilirler [1]. Ayrıca literatür araştırmaları sonucu M5AX4, M6AX5 ve M7AX6 şeklindeki MAX fazları da rapor edilmiş olup, bu fazlar sırasıyla 514, 615 ve 716 olarak temsil edilirler [2, 3]. Stiokiyometrik yapılar şeklinde dizilen bu rakamların ifade ettiği konu molekülsel birleşimdir. Örnek vermek gerekirse, 312 yapısında (M3AX2) A katmanı 3 adet oktahedral M katmanı ile ayrılmaktadır [4]. Başta elektrik kontak ve yatakları olmak üzere ısıtma elemanları, ısı eşanjörleri, kalıp endüstrisinden takımlar ve nozullar mükemmel özellikli bu malzemelerin başlıca uygulama alanlarıdır ve uygulama alanlarının birçoğunda test aşamasındadır. Deneysel ve teorik çalışmaları sürmekte olan yaklaşık olarak 240 MAX fazının fiziksel özellikleri tamamen anlaşılamamıştır. Birçok üretim yöntemi ile üretimi denenen MAX fazları genellikle; kimyasal buhar çöktürme, mekanik alaşımlama, soğuk presleme ve sinterleme, sıcak izostatik presleme, sıcak presleme, termal sprey, yanma reaksiyon yöntemi, manyetik alanda saçtırma ve kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sinterlemesi yöntemleri ile üretilmektedir. Kullanılan yöntemler sonucunda toz ince film kaplama ve toz kütle halinde MAX fazları elde edilmiştir.

Elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi; geleneksel toz metalurjisi yöntemine alternatif bir teknik olup, arzu edilen yoğunlukta spesifik ürünlerin sentezlenmesi için, soğuk şekillendirilmiş veya ön şekillendirilme yapılmamış toz karışımının kalıp içine yerleştirilerek, mekanik basınç ile beraber elektrik akımının uygulanması ve sonuç olarak elektrik akımının meydana getirdiği ısı ile birlikte tozların sinterlenmesi prensibine dayanmaktadır. Geleneksel sinterleme yöntemlerine kıyasla bu yöntem, daha hızlı ısıtma hızı, daha düşük sinterleme sıcaklığı, daha kısa işlem süresi, yardımcı sinterleme ekipmanının olmaması, kontrollü bir atmosfer ve soğuk presleme gerektirmemesi gibi avantajlar sağlar. Özellikle düşük sıcaklık ve daha kısa işlem süresi nedeniyle teorik yoğunluğa yakın küçük tane boyutlarına sahip malzemelerin üretilmesi ve nano boyuttaki yarı kararlı tozların sinterlenmesi mümkündür. Nispeten kısa faz dönüşüm süresi, başlangıç malzemelerinde istenmeyen reaksiyonların ve istenmeyen faz dönüşümlerinin oluşmasını engeller ve malzemelerin tamamen homojen bir şekilde sinterlenmesini sağlar. Ayrıca ilk yatırım maliyetinin düşük olması ve yardımcı ekipman gereksinimlerinin olmaması nedeniyle malzeme kaybının azalması nedeniyle ekonomik bir yöntemdir [5-6].

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

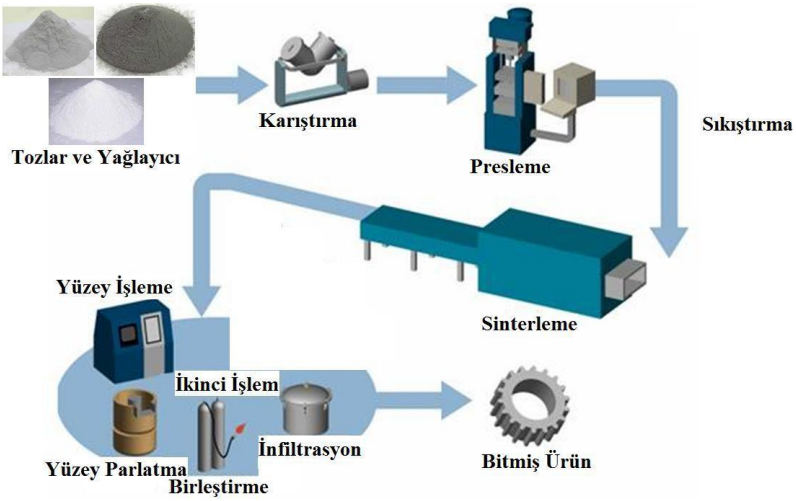
2.1. Toz Metalurjisi

En eski teknolojilerden biri olan toz metalurjisi (PM), toleransların yakından kontrolüne, düşük hurda kayıplarına, karmaşık şekil tasarımlarına ve iyi tekrarlanabilirliğe izin veren artan bir uygulama olarak bulunmuştur. Toz metalürjisinde homojen olan bir bileşim eldesi için ilk olarak metal tozu, yağlayıcı ve alaşım elementi ile karıştırılır. Yağlayıcı kullanmanın amacı ise, tozların kendi aralarında uygun şekilde yerleştirilmesini sağlamak, tozların kalıpla olan sürtünmesini azaltmak ve üretilen parçayı kalıbından kolay çıkarmaktır. Metal tozların şekillendirilmesi için tek taraflı veya çift taraflı pres, soğuk veya sıcak izostatik pres, sıcak pres, toz enjeksiyon kalıplama ekstrüzyon yöntemleri kullanılır. Preslenmiş metal tozları, erime noktasının yaklaşık yarısına kadar ısıtıldığında aralarında sıkı bir bağ oluşturur. Bu olay sinterleme olarak tanımlanır. Ancak, sıcak presleme veya sıcak ekstrüzyon gibi şekillendirme yöntemleri için ikincil bir sinterleme işlemi gerekli olmayabilir. Gözenek miktarının azaltılması, sinterleme boyun oluşumu, boyun gelişimi, gözeneklerin etrafına sarılması, toz partikülleri arasında yoğuşma veya aşırı sinterleme yapılırsa gözenek yapısında bozulma gözenek daralması oluşur. Sinterleme katı ve sıvı hal sinterlemesi olarak iki başlıkta incelenir. Toz metalurjisi tekniği ile üretim yapılan malzemelere örnek vermek gerekirse; araç motor bileşenleri ve yatak malzemeleri verilebilir (Şekil 2.1.). Toz metalurjisinin avantajları; kaybın çok daha az hurda olması, seri üretime uygunluk, talaşlı imalata ihtiyaç duyulmaması, kimyasal bileşim kontrolü, üretilecek gözenekli parçalar ve bu yöntemle üretilen metal matrisli kompozitlerin döküm yöntemi ile üretilememesi şeklinde sıralanabilir. Yöntemin dezavantajları ise; yatırım maliyetlerinin yüksek olması, kalıp maliyetlerinin yüksek olması, mekanik

özelliklerinin düşük olması ve üretimi yapılacak malzemelerin boyutsal ve şekilsel olarak sınırlı olmasıdır [6].

Şekil 2.1. Toz metalurjisi parçalara örnek [123].

Toz metalurjisi üretim aşamaları; imal edilecek parçanın karmaşıklığı, dayanıklılık özellikleri ve içermesini istediğimi alaşım elementlerine bağlı olarak değişir. Karmaşık ve mukavemet özellikleri açısından en iyi özellikleri elde etmek için uygulanması gereken esas toz metalurjisi parçaları üretim aşamaları; tozların karıştırılması veya öğütülmesi, karışık tozların kalıplara konması, soğuk presleme ve sinterleme şeklinde sıralanabilir (Şekil 2.2.) [7].



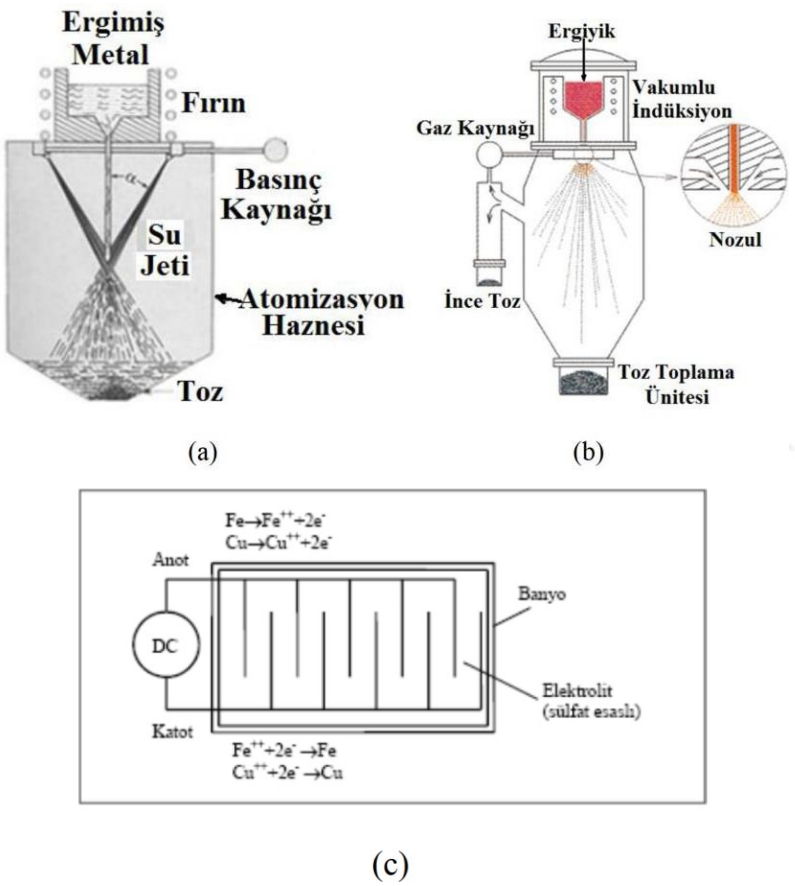
Şekil 2.2. Geleneksel toz metalurjisi işlemi aşamaları [20].

2.1.1. Toz üretimi

Toz metalürjisinde ilk basamak metal tozlarının üretilmesi ve tozların özelliklerinin belirlenmesidir. Toz metalurjisinin ana unsurları parçacıklardır. Bir toz için, maksimum boyutu 1 mm'nin altında olan çok ince ve parçalanmış bir katı madde olarak tanımlanmaktadır. Tanecik boyu için uygun olan, 10-6 µm olan mikrometrelerdir (µm), ancak bugün nanopartiküllerin (10-9 µm) kullanımı öne çıkmaktadır. Toz metalurjisi işleminde kullanılan partikül boyutları incelendiğinde seramik partiküllerinin çok küçük boyutlarda, polimer partiküllerinin büyük boyutlarda ve metal toz partiküllerinin her ikisi arasında bir noktada olduğu görülmektedir. Belirtilen boyut aralığı 1-500 µm olarak tanımlanır. Karıştırma tozları, birçok mühendislik uygulamasında istenen özellikleri elde etmek için farklı malzemelerin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir. Elde edilen bu tozlara başlangıç tozları adı verilir. Örneğin, metal matris kompozitleri, metal matris tozunun seramik takviye tozları ile karıştırılmasıyla üretilir. Öte yandan, alaşımlı malzemeler, alaşımın bileşimindeki elementlerin ağırlıklarına göre karıştırılmasıyla üretilir. Metal tozlarının üretiminde 4 temel yöntem kullanılmaktadır. Bunlar mekanik öğütme veya alaşımlama, kimyasal indirgeme, elektrolitik çökeltme ve sıvı metal atomizasyonudur. Bu yöntemler arasında yüksek oranda (%70-80) denilebilecek oranlarda tercih edilen yöntem atomizasyon tekniğidir.

Metal tozlarının şekilleri, üretim yöntemine bağlı olarak küreselden komplekse kadar değişebilir. Taneciklerin toz yüzeyi, tozun akışkanlık özelliğini, yüzey alanını ve uygulanan presin ardından yoğunluğu yüksek miktarda etkileyen bir özelliktir. Atomizasyon, bir sıvı demetinin farklı yöntemler ve farklı boyutlar ile çoklu damlacıklara ayrılması olarak tanımlanır. Sıvı atomizasyon yönteminde, erimiş metal akarken, küçük parçacıklar bir sıvı veya su püskürtülerek anında soğutma ile elde edilir (Şekil 2.3. (a)). Su atomizasyonu metali çok hızlı bir şekilde soğutur, bu nedenle şekil olarak düzensiz parçalar meydana gelir. Daha uygun bir yöntem, erimiş metale inert bir gazın püskürtülmesidir (Şekil 2.3. (b)). Gaz atomizasyonu tekniği ile malzemede daha yavaş soğuma olur bunun sonucunda daha düzenli yuvarlak şekilde tozlar oluşur. Diğer bir teknik, erimiş metali dönen bir diske dökmektir. Bu şekilde,

malzeme dönen diskten atılır ve içinde bulunduğu kabın çeperine çarpar ve toz meydan gelir. Diğerlerinden farklı olarak kullanılan kimyasal indirgeme tekniğide metal tozu üretimi için kullanılan bir tekniktir. Farklı kimyasal reaksiyonları içeren bu yöntem, metalin element tozuna indirgenmesidir. Elektroliz yöntemi ise diğer bir toz üretimi yöntemidir. (Şekil 2.3. (c)). Bu yöntem, metali elektrik kullanarak çok ince bir toz elde etme işlemidir. Bu teknik ile yüksek saflıkta tozlar elde edilir. Elektroliz ile malzeme anottan katota transfer edilir ve kolaylıkla yıkanmış filme yapışır. Bu filmler istenen tozu elde etmek için temizlenir ve kurutulur [8].

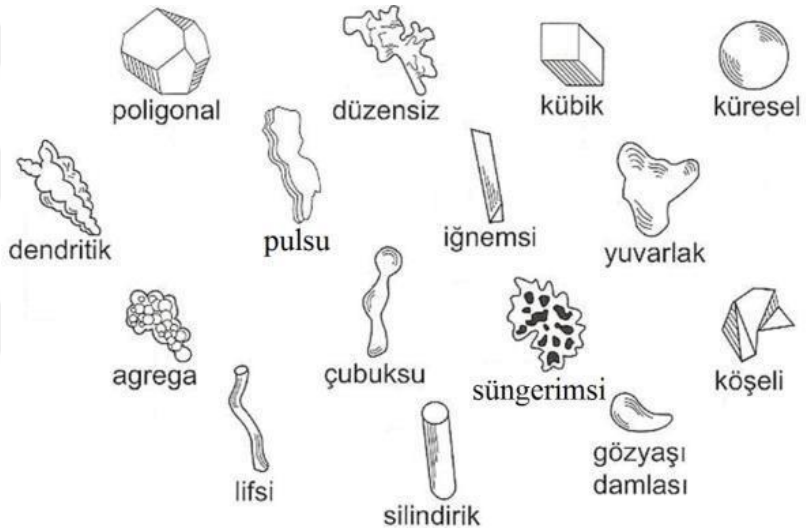


Şekil 2.3. Toz üretim yöntemleri a) Su atomizasyonu yöntemi, b) Gaz atomizasyonu yöntemi, c) Elektroliz yöntemi [8].

2.1.2. Toz özellikleri ve karakterizasyonu

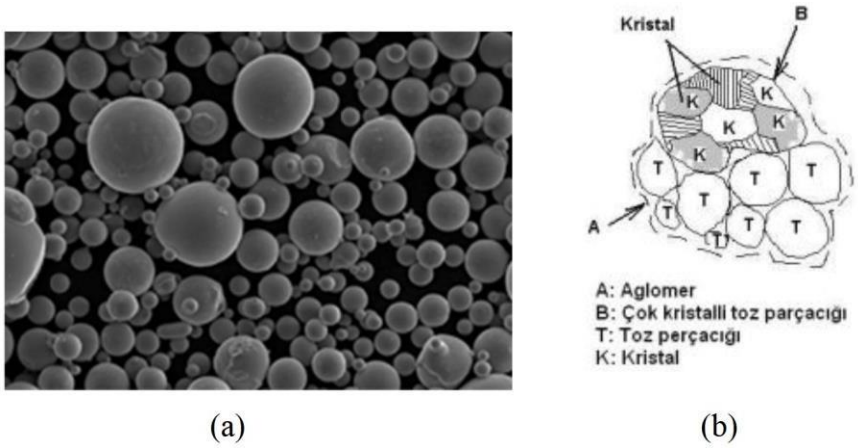
Üretim yöntemine bağlı olarak toz morfolojisi (parçacık şekli) değişebilir. Genel olarak, küresel morfoloji gaz atomizasyonu tekniğinden elde edilirken, düzensiz veya çubuğa benzer morfolojiler sıvı atomizasyon tekniği ile elde edilir. Buradaki kritik

parametre katılaşma oranıdır. Soğutmanın su ile yapıldığı sistemde hızlı katılaşma olması sebebiyle eriyik küresel bir şekle dönüşmeden önce katılaşma meydana gelir ve morfoloji çubuk benzeri halde kalır. Gaz atomizasyon yönteminde, küresel morfoloji elde edilebilir, çünkü damlacıklara ayrılan eriyik küresel bir forma dönüşmek için yeterli zaman alabilir. Bu durumda dikkat edilmesi gereken önemli nokta eriyik haldeki metalin akışkanlığıdır. Zayıf akış özelliklerine sahip metallerden toz üretimi sırasında katılaşma düzensiz olur ve toz üretimi tamamı ile olmaz, bu nedenle tozdan ziyade şerit tipi oluşumlar görülebilir. (Şekil 2.4.) çeşitli toz morfolojilerini göstermektedir [8].



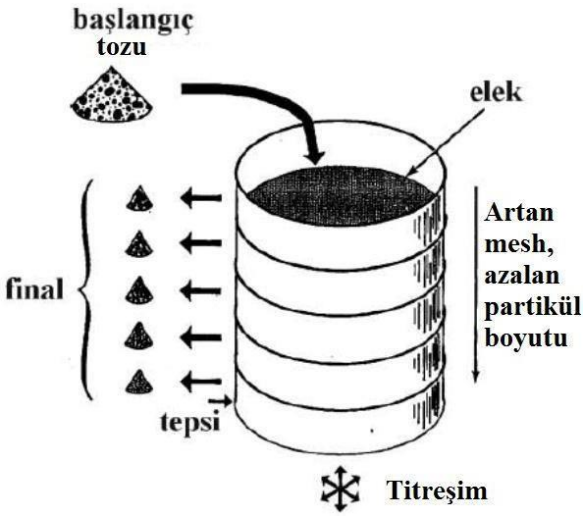
Şekil 2.4. Toz morfolojileri [8].

Toz parçaları tek taneden meydana gelir.(Şekil 2.5.). Taneler düzenli kristal veya amorf formda olabilir. Ek olarak, taneler tek kristalli yapıya sahip olabilir veya polikrista tane yapısına sahip olabilirler. Bazı durumlarda toz taneleri ikincil taneler meydana getirebilirler. Bu oluşuma aglomerasyon adı verilir ve kontrolsüz toz üretim süreçlerinde istemeden oluşur. Aglomerasyon, katı formda tek bir yapıda birden fazla parçacığın bir arada bulunmasıdır [1].



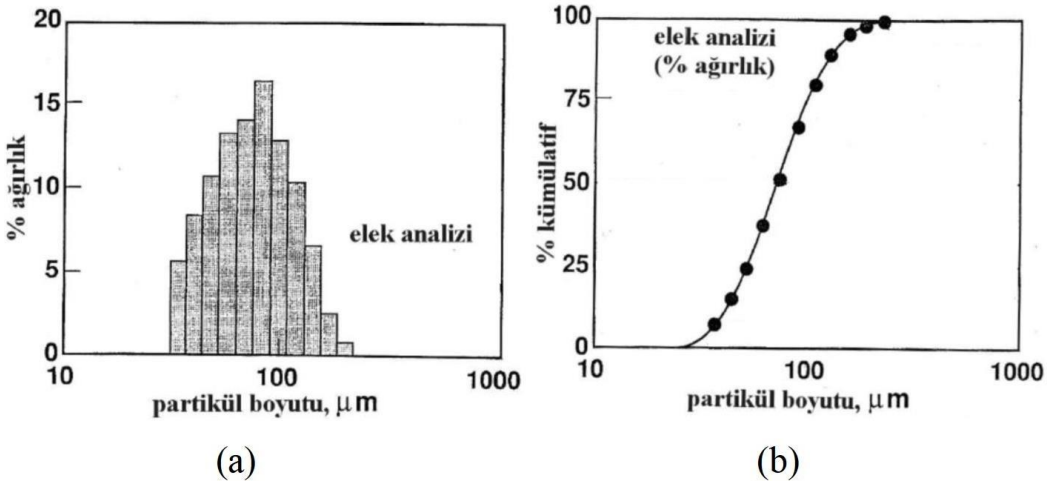
Şekil 2.5. Toz metalurjisi kapsamı içerisinde toz bileşenleri [123].

Tozların karakterizasyonundaki bir başka özellik de toz boyutudur. Ek olarak, partikül büyüklüğünün incelenmesi toz metalürjisine önemli katkılar sağlar Farklı toz boyutu analiz yöntemleri vardır. Bunlara elek analizi, sedimantasyon, mikroskobik inceleme, ışık saçılması ve kırınımı, ışık engelleme, elektrik alan algılama ve X-ışını teknikleri denir. Bu yöntemler arasında, elek analizi tane boyunu belirlemede kullanılan en temel ve en eski yöntemdir. Gelişen teknoloji ile birlikte yaygın olarak ışık saçılması ve kırınım teknikleri günümüzde kullanılmaktadır. Bu teknikte dikkat edilmesi gereken en önemli husus ölçüm yapılan parametrelerdeki farklılıklardan dolayı farklı parçacık boyutu analiz teknikleriyle elde edilen sonuçlarda farklılıklar olabileceğidir. (Şekil 2.6.) Bir elek sistemi gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Elek düzeneği [1].

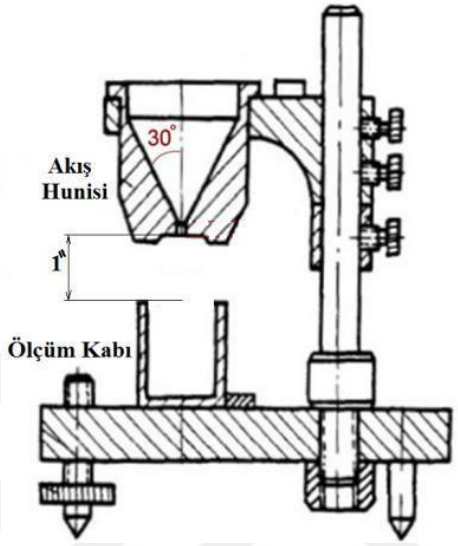
Elek analizi ile bir birinden farklı boyutlardaki taneciklerden meydana gelen tozların tane boyutlarındaki dağılım belirlenir. Boyut dağılımı, bir numunedeki tanelerin boyutları ve miktarları arasındaki ilişkiyi ifade eder. Bir toz kütlesinin boyut dağılımı, örnekte kaç tane parçacık olduğunu gösterir. Elek analizi, elek açıklıklarının azalarak istiflenmesi ile başlar. En küçük diyaframı boyutu alt elek içindedir. Toz en üstte bulunan elek içine doldurulur ve eleme işlemi 10 ila 20 dakika süresince çalıştırılır. Eleme işlemi tamamlandıktan sonra, her bir elek aralığına düşen toz miktarı tartılır ve toplam toz miktarının yüzde üzerinden kaçının bu eleğe düştüğü belirlenir. Bir elekten geçen toz - işareti ile gösterilirken, üzerinde kalan toz + işareti ile gösterilir. Çok kısa bir eleme işlemi, küçük parçacıkların eleklerden geçmesi için yetersiz kalırken, çok uzun bir elek işlemi, parçacıkların aşınması veya kırılması etkisine sahip olacağından küçük boyutlarda parçacıklar elde edilebilir. Parçacık boyutu dağılımı, Şekil 2.7'de örnek gibi, boyutsal artıştaki tanecik miktarını gösteren bir histogram olarak ifade edilebilir [1].



Şekil 2.7. (a) Logaritmik esaslı histogram, (b) Kümülatif parçacık boyut dağılımı [1].

Toz parçacıklarının bir başka özelliği de görünür yoğunluktur. Gevşek toz kütlesinin yoğunluğuna görünür yoğunluk denir. Görünür yoğunluk sayesinde toz akışı, paketlenmesi ve yoğunlaşma özellikleri hakkında önemli ön bilgiler alınır. Görünür yoğunluğu yüksek tozların paketlenmesi ile ham yoğunluğu ve sinter yoğunluğu yüksek malzemeler elde edilir. Şekil 2.8. görünür yoğunluğu ölçmek için kullanılan Hall debimetresinin teknik çizimini göstermektedir. Burada, akış haznesine

doldurulmuş toz parçacıkları, aşağıda bulunan ve 25 cm^3 hacme sahip olan yoğunluk ölçüm kabına serbestçe akar. Daha sonra ölçüm kabındaki toz taneleri bir plaka yardımı ile sıyrılır ve kapta bulunan toz tartılır ve miktarı belirlenir. Bir sonraki adımda, görünür yoğunluk, bu ağırlığın hacme bölünmesiyle belirlenir. Tane boyutu, tane şekli ve içindeki katkı maddelerinin türü ve miktarı tozun akışkanlığını etkiler.

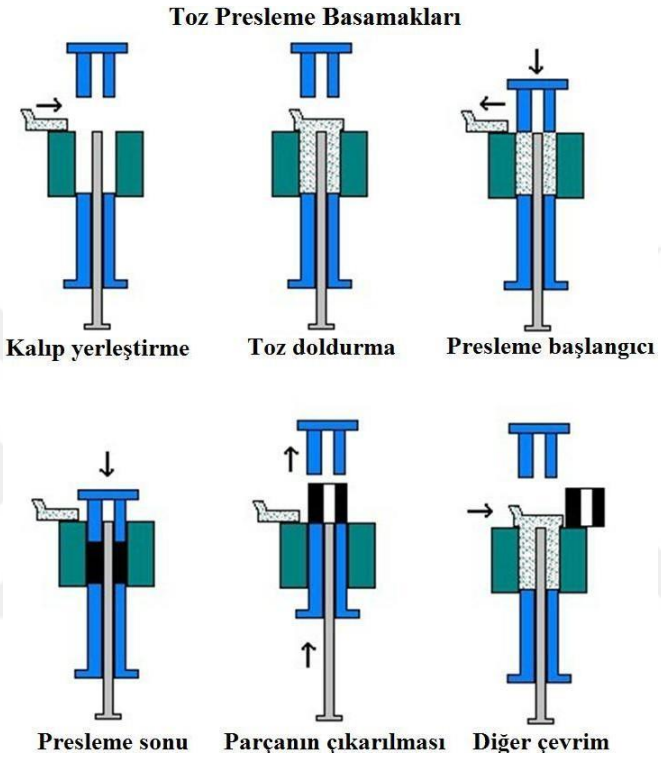


Şekil 2.8. Görünür yoğunluk ölçüm cihazı, Hall akış ölçer [123].

2.1.3. Tozların preslenmesi

Presleme aşamasında, üretilecek malzemenin şekline göre hazırlanan kalıba tozlar dökülür ve eğer Pres tek etkili ise, sadece üst zımba uygulanır ve eğer Pres çift etkili ise, hem üst hem de alt zımba ile uygulanır. Uygulanan basıncın bir sonucu olarak, taneler arasında soğuk kaynaklı temas alanları oluşur ve toz parçacıkları birbirine kenetlenir. Sıkıştırma basıncı, malzemenin fiziksel özelliklerini ve sinterleme işlemi anında meydana gelecek büzüşme veya genleşmeyi kontrol eder. Artan presleme basıncı ile preslenmiş parçanın mukavemeti de artar (Şekil 2.9.). Sıkıştırma işleminde kullanılacak farklı tip ve kapasitelerde presler vardır. Tozun özelliklerine bağlı olarak, sıkıştırılmış malzemeden beklenen özellikler, malzeme geometrisi, kapasite, hız, zımba boyu, hareket sayısı değişebilen presler kullanılır. Mekanik ve hidrolik presler en yoğun tercih edilen preslerdir. Tek yönlü preslemede, alt zımba sabittir kalıba üst zımba ile baskı uygulanır. İstenilen yoğunluk dağılımı tek yönlü

sıkıştırma ile sağlanmadığından, parçanın üst ve alt kısımlarının çift etkili bir zımba ile eşit şekilde sıkıştırılmasını sağlamak mümkündür. Çift taraflı preste ise kalıba hem alt hem üst zımbadan aynı anda basınç uygulanır. Çift taraflı presin avantajı kalıba her yönde ve ister eşit ister farklı güçlerde sıkıştırma yapılabilir. Bu yöntemle, kalıptaki toz kütlesi boyunca dengeli bir sıkıştırma uygulanabilir [9].



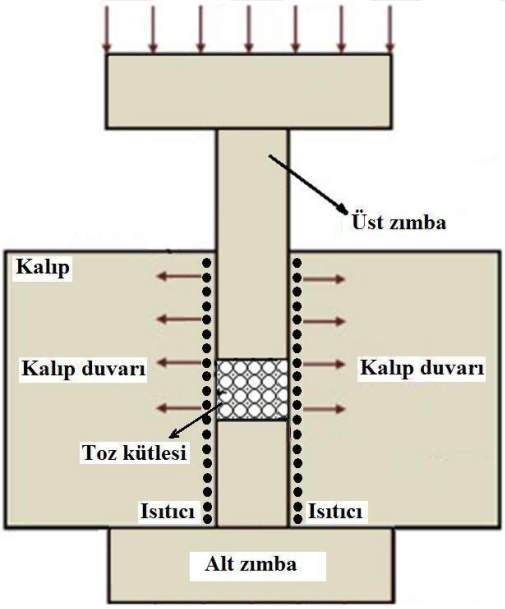
Şekil 2.9. Toz preslemede basamakları [123].

Sıkıştırma yöntemi üç adımda incelenir:

- Taneciklerin yer değiştirmesi ve yeni yerlerini belirlemeleri ilk sıkıştırma baskısı ile gerçekleşir. Bu adımda plastik şekil değişimi gerçekleşmez. Tanecik boyutu, toz boyut dağılımı, tanecik şekli ve yüzey özellikleri ile tanecikler arası sürtünme önemlidir.
- İkinci adımda plastik ve elastik deformasyon mekanizmaları ön plandadır. Soğuk şekillendirme ile ilişkili taneler arası bağlar görülebilir. Taneler arası etkileşim ve mekanik bağlanma bu adımda önemli oluşumlardır.

- Son adımda sıkıştırma basıncının artması ile parçacıklar kırılır ve oluşan plastik deformasyon sonucu boşluklar kapanır. Taneler arası soğuk kaynak görülebilir [1].

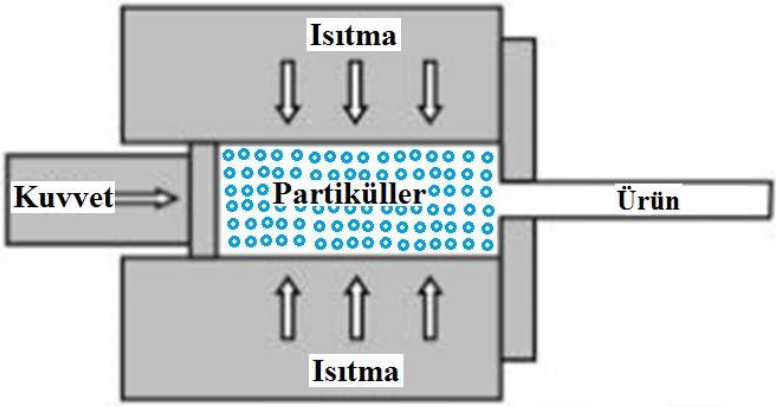
Diğer bir toz yoğunlaştırma yöntemi sıcak preslemedir. Bu yöntemle, uygun bir kalıp ve fırın kullanıldığında, yüksek yoğunluklu parçalar üretmek ve işlem süresinden ve maliyetinden tasarruf etmek için sinterleme işlemi ve presleme işlemi aynı anda gerçekleştirilebilir. (Şekil 2.10.) Sıcak preslemede dikkat edilmesi gereken nokta, kalıp olarak kullanılan malzemenin yüksek sıcaklığa dayanabilme kabiliyetinin yüksek olmasıdır [10].



Şekil 2.10. Sıcak presleme işlemi [123].

Diğer bir toz konsantrasyon tekniği ekstrüzyon işlemidir. Bu yöntemde, toz parçacıkları ince duvarlı bir tüpe (Al veya bakır) yerleştirilir ve ekstrüzyon odasına yerleştirilir. (Şekil 2.11.). Bir sonraki adımda, yoğunlaştırma kabiliyetini arttırmak için ısıtma yapılır. Ayrıca malzemede istenen özellikleri elde etmek için ekstrüzyon işlemi soğuk olarak da yapılabilir. Son işlem basamağında basınç ile yoğunlaştırma ve şekillendirme işlemleri uygulanır. Ekstrüzyon işlemi sırasında, kalıpta konsantre edilen tozlar ikinci bir kesit değişikliğine tabi tutulur ve ikincil bir plastik deformasyona tabi tutulur. İkincil deformasyon, yoğunluğu yüksek parçaların üretimi

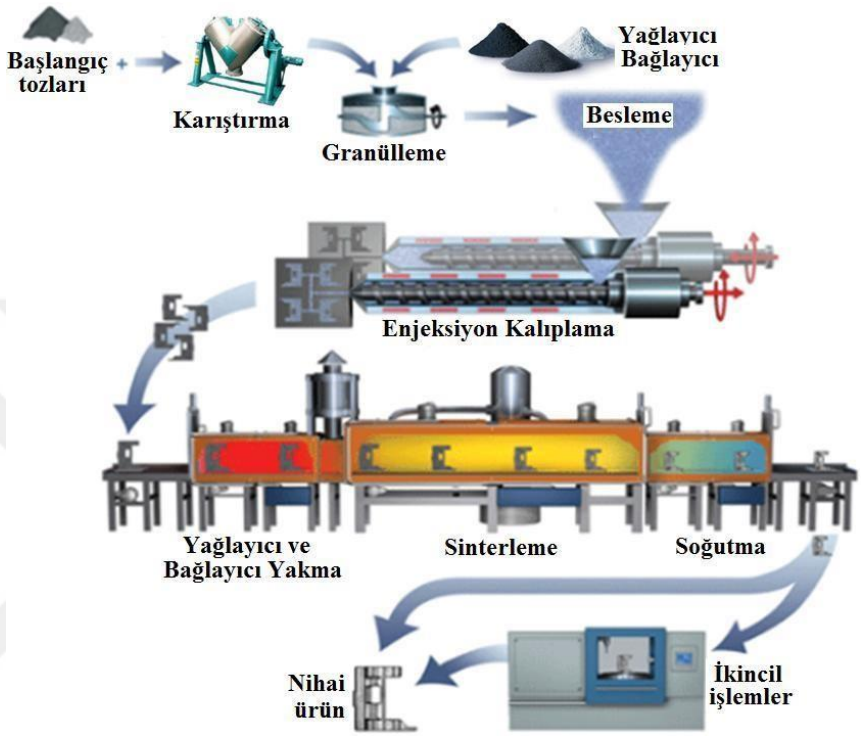
için önem arzetmektedir. Ek olarak, ikinci deformasyon, parçacıkların matris içindeki kompozit tozlardaki dağılımı açısından olumlu bir etkiye sahip olabilir [11].



Şekil 2.11. Extrüzyon işlemi [11].

Toz enjeksiyon kalıplama tekniği bir diğer toz konsantrasyon yöntemidir. Bu yöntem seramiklerin ve metallerin farklı boyut seçeneklerinde üretimi yapılabilen bir yöntemdir. Tercih edilme nedenleri arasında sayıca yüksek ürün eldesi ve düşük maliyetli olması vardır. Karmaşık şekillere sahip parçaların üretiminde net boyutlarda ürün eldesi mümkündür. Bu teknik yüksek performansa sahip metalik ve seramik parçaların seri üretim prosesine uygundur. Küçük, karmaşık şekiller, yüksek yüzey kalitesi, hassas toleranslar ve daha çok işlem yapılmasına ihtiyaç duyulan ürünlerin üretimi için toz enjeksiyon kalıplama tekniği uygundur. Toz enjeksiyon kalıplama yönteminin en önemli özelliği toz metalurjisi teknikleriyle üretilemeyen karmaşık şekilli parçalar üretme kabiliyetidir. İlk olarak, 1920'lerde, önemli roket ateşleme malzemelerinin üretimi seramik bazlı malzemeler toz enjeksiyon kalıplama tekniği ile üretilerek gerçekleştirilmiştir. Nikel bazlı tozlar kullanarak bazı uranyum zenginleştirme ekipmanları II. Dünya Savaşı döneminde toz enjeksiyon kalıplama tekniği ile üretilmiştir. Sonraki yıllarda seramik bazlı tozlara çeşitli mum kalıplar kullanılarak şekil verilmiştir. Karbür ve seramik tozlarından yapılmış parçaların üretiminde balmumu, epoksi ve selülozik bazlı bağlayıcılar kullanılır. Bununla birlikte, üretilen parça sayısı çok azdır. 1979'da toz enjeksiyon kalıplama ile üretilen iki parça en iyi tasarım ödülünü aldı. Bu toz enjeksiyon kalıplama için kilometre taşı oldu. Üretilen parçalardan biri niyobyum bazlı bir roket motoru, diğeri ise bir jet motoru parçasıdır. Şekil 2.12.'te görüldüğü gibi, toz enjeksiyon kalıplama işlemi

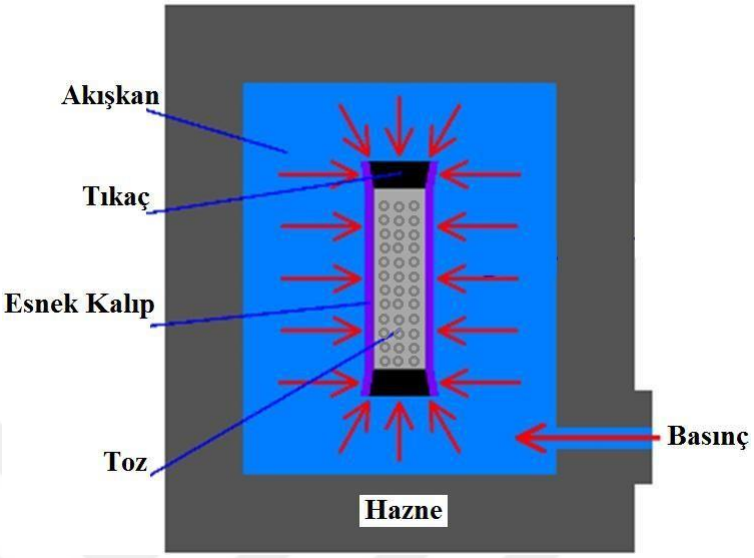
farklı aşamaları içerir. Bunlar toz ve bağlayıcı seçimi, toz ve bağlayıcı karıştırma (karıştırma), toz ve bağlayıcı karışımlarının granülasyonu (granülasyon), karışımın kalıplanması (kalıplama), kalıplanmış parçaların bağlayıcı çıkarılması (bağlayıcı Yakma), sinterleme ve ikincil işlemlerdir [12].



Şekil 2.12. Toz enjeksiyon kalıplama iş akış şeması [12].

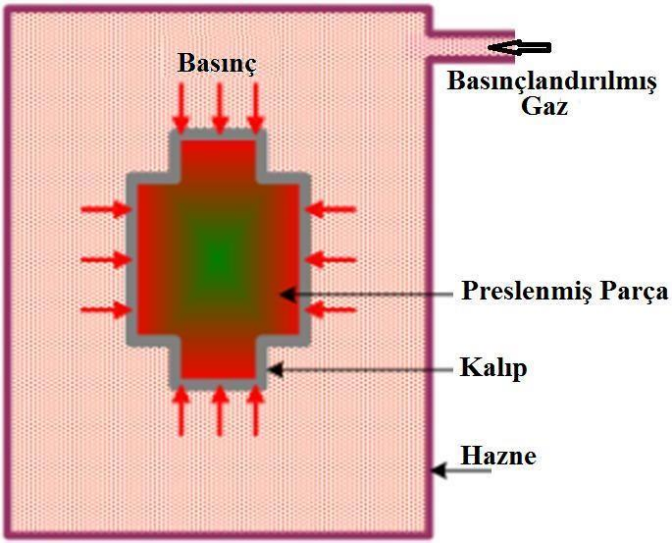
İzostatik presleme yöntemi, toz konsantrasyonunda kullanılan yöntemlerden biridir. Tozlar iki farklı uygulama yöntemi ile konsantre edilmektedir. Bunlar soğuk ve sıcak izostatik presleme yöntemleridir. Bu yöntemde, toz kütlesi her taraftan eşit basınçta sıkıştırıldığı için homojen bir konsantrasyon elde edilir. Bu yöntem, geometrinin karmaşık olduğu durumlarda avantajlıdır. Bununla birlikte, pahalı ve yavaş bir üretim yöntemidir. Ham mukavemeti yüksek parçalar elde edilmek istendiğinde yağlayıcı eklenmemektedir. Soğuk izostatik presleme yönteminde yağ pompası yardımı ile basınç uygulanan yağ, kafes içerisinde bulunan kalıplardaki (kauçuk veya polimer) tozu sıkıştırıp yoğunlaşmasını sağlar. Bu çalışmada dikkat edilmesi gereken noktalardan biri kullanılan kalıp malzemesinin içerisinde bulunan tozu şekillendirecek kadar esnek olması, diğer yandan uygulanan basınca dayanacak

kadar güçlü olmasıdır. Aksi takdirde, kalıp deforme olur ve yoğunlaştırma yapılamaz [13].



Şekil 2.13. Soğuk izostatik presleme [13].

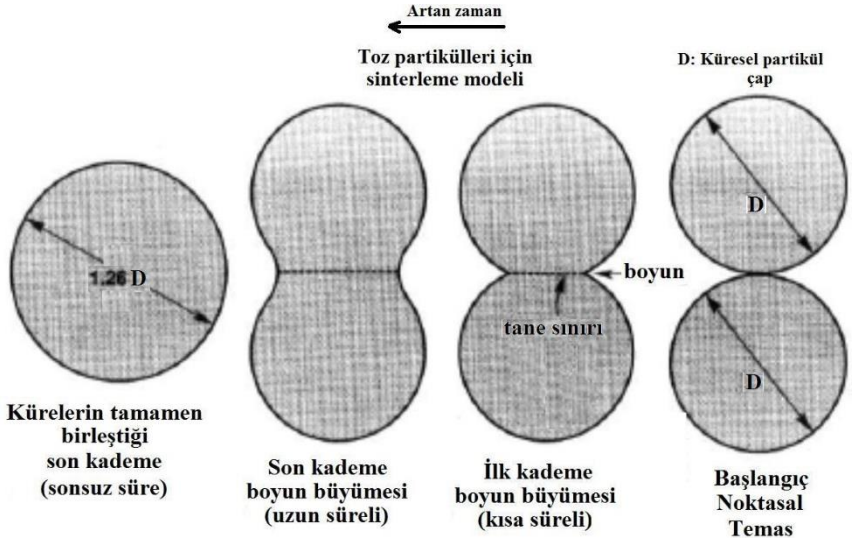
İzostatik presleme yöntemlerinden biride sıcak izostatik preslemedir. Yöntemin geliştirilmesi 1950'li yıllara dayanmaktadır. Battle Institute (USA) 'de geliştirilmiştir. Bu metot aşağıdaki uygulama adımlarını içerir; malzemenin deforme olabilen bir kaba yerleştirilmesi, vakuma alınması, yerleştirilen kabın kapatılması, belirlenen sıcaklık ve basıncın uygulanması.(Şekil 2.14.) [14].



Şekil 2.14. Sıcak izostatik presleme [123].

2.2. Sinterleme

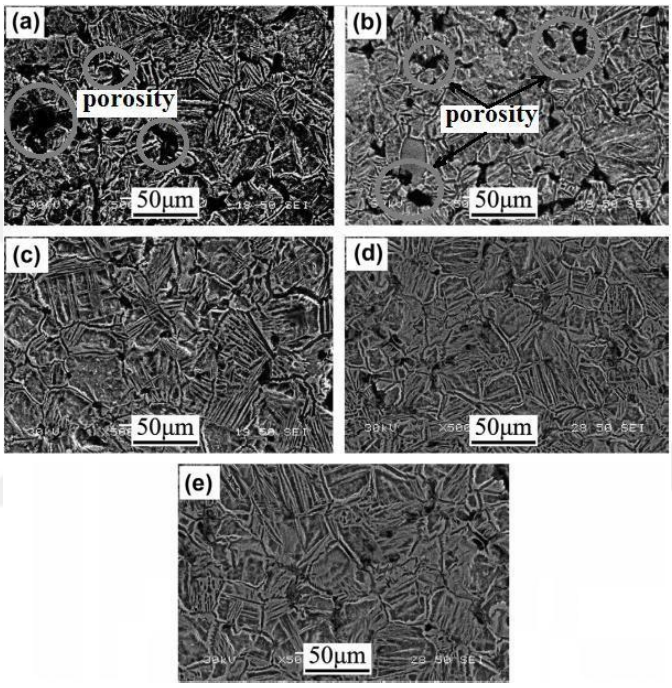
Sinter prosesi yükaltında sıkıştırılmış malzemelere uygulanan bir termal işlem ve presleme sırasında şekillendirilmiş parçaya uygulanan bir aşama olarak tanımlanabilir. Sinterlemenin amacı; difüzyon, basınç ve ısı etkisi ile malzemedeki boşluğun ortadan kaldırılmasıdır. Sinterlenmiş malzemenin üstün özelliklere sahip olması için, içindeki alan mümkün olduğunca sıfıra yaklaşmalıdır. Sinter prosesi tamamı ile sıcaklık ve ağırlık konveksiyonuna dayanır. Yapının istenilen değerlere ulaşmasını kolaylaştırmak için mümkün olduğunca yüksek sıcaklıklarda çalışılmalıdır. Sinterleme oluşumuna neden olan itiş gücü; yüksek ısılarda yüzey sağlayan itici güç; yüksek sıcaklıklarda yüzey enerjisindeki azalmadır. Yüzey enerjisi azaldıkça, difüzyon tam tersi yönde işler ve birbiri ile temas eden karşılıklı tozlar arasında bir bölge meydana gelir ve tozlar birbiri ile etkileşime girer. (Şekil 2.15.) [1]. Sinterleme işleminin verimliliğini ve sinterlemeden sonra toz malzemenin mikro yapısını belirleyen birçok faktör vardır. Sinterleme sırasında difüzyon katsayısı, yüzey gerilimi, partikül büyüklüğü, başlangıç gözeneklilik hacmine benzer birden fazla kriter içerir. Bu kriterler iç yapı ve dış yapı kriterleri olarak iki başlıkta incelemek mümkündür. Yüzey gerilimi, difüzyon katsayısı, buhar basıncı, Viskozite ve benzeri gibi iç yapının özellikleri gösterilebilir. Bu özellikler, kimyasal bileşim, proses atmosferi veya sıcaklık değiştiğinde değişenler olarak bilinir. Sinter prosesi toz metalurjisi alanının en kompleks konusudur ve yarı mamül bir malzemeyi yüksek verimli bir malzemeye dönüştürdüğü için toz prosesinde yüksek öneme sahip bir kilit aşamadır. Sinterleme esnasında yakma, moleküller arası bağlanma, ebatlarında meydana gelen değişim ve önemli mikroyapı büyümesi gibi birçok önemli olay meydana gelir. Sinterlenmiş parçaların istenen özelliklere sahip olması ve aynı zamanda parçanın istenen boyutlara sahip olması çok önemlidir [15].



Şekil 2.15. Mikroskobik ölçekte sinterleme (1) noktasal temas; (2) boyun büyümesi başlangıcı; (3) boyun büyümesi sonu;(4) birleşme [15].

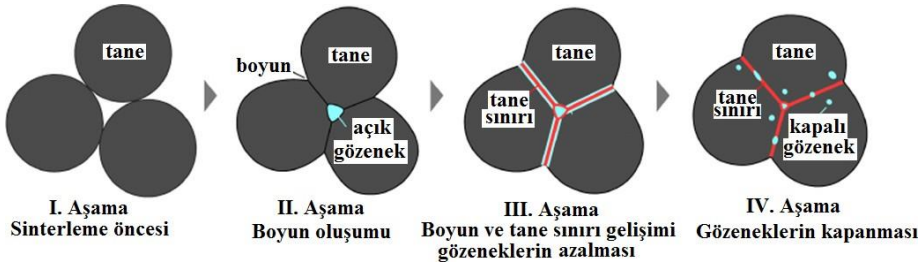
Sinterleme işlemi genellikle hammaddeye mutlak erime noktasının (T>0.5Te) yarısından daha fazla sıcaklıklarda tatbik edilen bir ısıl prosestir. Tatbik edilen ısılarda plazma kontrollü toplu taşıma gerçekleşmelidir. Toz üretim prosesi sırasında malzemede meydana gelen yüksek enerji, sinterleme anında atomların yüksek sıcaklıkta salınması ve minimal boyuttaki parçacıkların azalan yüzey enerjileri ile giderilir. Sinterleme mekanizmaları genellikle yüzeyde, tane sınırında veya kristal kafeste meydana gelen yayın süreçleridir. Sinterleme sırasında meydana gelen geometrik değişiklikler, atomların hareketini sağlayan ısıtmadan kaynaklanmaktadır. Sinterlemedeki itici güç, katı-buhar arayüz alanını (çevreleyen buharla temas eden tüm alanlar) en alt seviyeye düşürmek temas noktalarında keskin alanları ortadan kaldırmaktır. Sinterlemenin ilk aşamalarında, atomik ayrışma ile temas eden partiküller arasında kütle aktarımı ile küçük boyun oluşumları ve büyüme görülür. Küçük partiküller itici gücü arttırır çünkü birim alana düşen yüksek yüzey alanı toplam katı-buhar arayüz enerjisini arttırır. Sinterleme sıcaklığı erime noktasına yaklaştıkça hareketli atom miktarında meydana gelen artış ile doğru oranda sinter hızıda ilerler. Birden fazla ham parçada sinter esnasında boyut, yoğunluk, mukavemet, sertlik, elektriksel veya termal iletkenlik, elastik modül gibi özelliklerde değişimler gözlemlenir. Sinterleme sırasında malzemede oluşturulmak istenen özelliklerin yanı sıra istenmeyen bazı özellikler de oluşabilmektedir. Elektriksel ve termal iletkenlik, kırılma tokluğu, mukavemet, elastik modül, sıvı ve gaz

geçirgenliği, sertlik, yaklaşık tohum sayısı, boyut ve şekil, tane sınırları ve dağılım biçimleri, ortalama gözenek boyutu ve şekil dağılımı, kimyasal bileşim gibi en büyük değişiklikler ve kristal yapı oluşur. Sinterleme kinetiği, ham yoğunluk, malzeme tipi, parçacık boyutu, sinter sıcaklığı ve atmosferi benzeri değişkenler ile tespit edilir.Şekil 2.16. 'da sinterleme sıcaklığının iç yapıdaki gözenek miktarı üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir [16]. Artan sinterleme sıcaklığı ile camların ebatları ve dağılım yoğunluğunda önemli ölçüde düşüş gözlemlenmiştir.

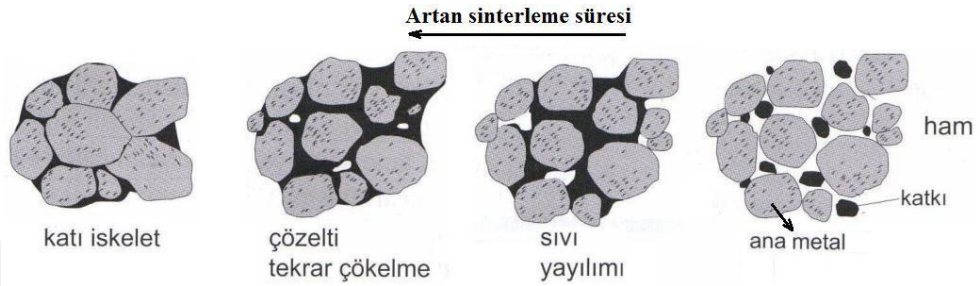


Şekil 2.16. Farklı sinterleme sıcaklıklarının gözenek miktarına etkisi; (a) 1150 °C, (b) 1200 °C, (c) 1250 °C, (d) 1300 °C, (e) 1350 °C [16].

Sıvı ve katı faz olarak iki başlık altında sinterlemeyi inceleyebiliriz. Metal veya alaşımın erime noktasının altındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilen sinterleme işlemi katı hal sinterlemesidir (Şekil 2.17.). Sıvı hal sinterlemesi esnasında sıvı faz meydana gelmesi sinterleme hızını büyük oranda yükseltir. Sıvı faz sinterleme için ön koşul ıslatmadır. İlk ısıtma aşamasında, taneler katı hal sinterleme ile birbirine bağlanır ve daha sonra tanelerin sıvı oluşumu ile yeniden düzenlenmesiyle yoğunlukta hızlı bir artış elde edilir. Bu aşamada, katının ıslatılmasıyla oluşan sıvı, katı bağları çözer ve yeniden düzenleme sağlar (Şekil 2.18.).



Şekil 2.17. Katı faz sinterleme [17].



Şekil 2.18. Sıvı faz sinterleme [18].

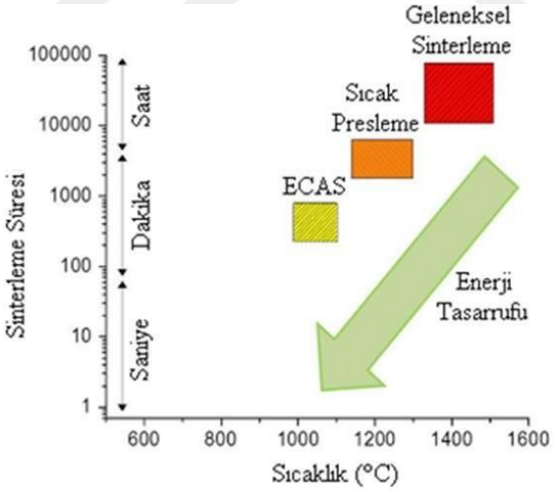
2.2.1. Elektrik akımı destekli sinterleme

Bu yöntem üretimi kolay olmayan geleneksel yöntemler ile uzun süren yüksek sıcaklık işlemleri gereken malzemelerin hızlı üretimine olanak sağlayan bir toz metalurjisi yöntemidir. Bu yeni sentez yaklaşımı, kalıpta önceden şekillendirilmiş veya aralık şeklinde şekillendirilmiş toz formundaki malzemelerden belirli basınç uygulanan ve belirli zaman aralığında elektrik akımı geçirerek ürün elde etmenizi sağlayan yeni bir üretim yöntemidir. Bu işlemde üretilecek malzemelerin iletken veya yalıtkan olduğu göz önüne alındığında, toz veya kalıplardan elektrik akımı geçirilerek oluşturulan etki sayesinde ısı sağlanır. Üretimi yapılacak malzemelerin içerdiği elementlerin cinsi, elementler arasındaki sıcaklık ve ekzotermik proses ve darbeli elektrik akımı sinterleme proses parametreleri (PECS), sintilant akım sinterleme (SPS) plazma sinterleme aktivasyonu (PAS) esas alınarak sınıflandırılır.Sinter sıcaklığının düşük, ısıtma hızının yüksek ve uygulanan işlemlerin süresinin kısa olması ile yarı kararlı nano ölçekli tozlar, metaller arası bileşikler, progresif fonksiyonel malzemeler (FGM), metal matris kompozitler (MMC'ler) ve fiber takviyeli geleneksel yöntemler sayesinde kolayca elde edilemez. Seramikler (FRC) sinterlemede yaygın olarak kullanılmaktadır. Toz metalurjisi

tekniği bilinen ECAS yöntemlerine kıyasla yüksek ısıtma hızı, sinterleme sıcaklığının daha düşük olması, ön şekillendirme ve koruyucu atmosfer gerektirmemesi, yardımcı ekipman eksikliği nedeniyle minimuma indirilmesi, düşük maliyetli ve kısa işlem süresi ile öne çıkan ekonomik bir prosestir [19].

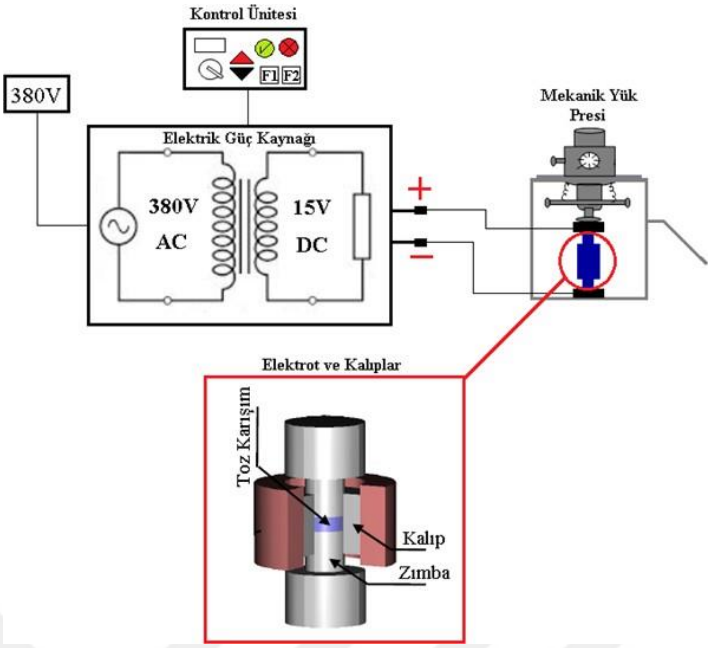
ECAS yöntemi sayesinde sinterleme sıcaklığı düşük ve işlem süresi kısa nano boyutlardaki yarı kararlı tozlar ve küçük tane boyutlarında malzemeler teorik yoğunluğuna yakın bir şekilde elde edilebilinir. İşlem süresinin kısa olması, istenmeyen reaksiyonların meydana gelmesini engellemekte, arzu edilmeyen faz dönüşümlerinin engellenmesi ve homojen bir yapı elde edilmesine olanak sağlamaktadır. [20].

Yüksek yatırım maliyeti gerektirmeyen bu teknik olanaklar dahilinde yardımcı ekipmanada ihtiyaç duymamaktadır ve üretim sırasında malzeme kaybı oluşturmaması nedeniyle ekonomik bir tekniktir. Bu yöntemin enerji tasarrufu yönünden diğer teknikler ile karşılaştırılması Şekil 2.19.'da verilmiştir.



Şekil 2.19. ECAS tekniğinin diğer yöntemlerle enerji tasarrufu açısından karşılaştırılması [20].

ECAS prosesinde belirli ürünlerin istenilen yoğunlukta sinterlenmesi mekanik basınç ile birlikte elektrik akımı uygulanarak sağlanır. Uygulanan akım ve uygulanan basınç, otomatik sistem üniteleri ile kontrol edilebilir. ECAS sürecinin şematik görünümü Şekil 2.20.'de verilmiştir.



Şekil 2.20. ECAS prosesinin şematik görünümü [19].

Üretilecek malzemenin elektriksel özelliklerine göre kalıp malzemesi iletken veya yalıtkan olabilir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılacak tozlar yalıtkan özelliğe sahipse iletken kalıp kullanılması akım geçişi sağlamak için şarttır.

Kullanılan toz iletken özelliğe sahip ise kullanılan kalıp iletken veya yalıtkan durumda olması elde edilecek ürün kalitesine katkısı olmaz.

Üretilecek malzeme iletken ise toz partikülleri Joule etkisiyle ve kalıp ile problar arasındaki sıcaklıkla ısınır, yalıtkan toz kullanılıyorsa ısı transferi ile yavaşlama sağlanır. ECAS yönteminde basıncın düşük olduğu durumlarda kalıp olarak grafit esaslı kalıplar kullanılmaktadır. Yöntemin diğer bir elemanı olan problar, güç kaynağından çıkış yapan akımın kalıp yüzeyine iletilmesini sağlar. Üretim sırasında bölgedeki en yüksek sıcaklık olan problar, ergime noktası yüksek olması ve iletilen akım kaybının minimum olmasını sağlamak için elektrik direnci düşük malzemelerden yapılır. Bu malzemelerin üretiminde genellikle bakır ve alaşımları kullanılsa da, ısı derecesinin ve basıncın yüksek olması gereken durumlarda 100 MPa basınca kadar paslanmaz çelik ve grafit esaslı malzemeler kullanılmaktadır. Bu yöntemde, güç kaynağı olarak seçilen akım tipine (doğrudan, alternatif veya kombinasyonlar), akım yoğunluğuna ve akımın uygulama şekline göre belirlenir.

Yöntemin uygulanması sırasında basıncın ve akımın aynı anda uygulanabilmesi için probları sabit tutan ve basınç uygulayan konvansiyonel presler veya teorik deneyler için izostatik presler kullanılmaktadır [20].

ECAS yöntemi öteki toz metalurji yöntemleri ile mukayese edildiğinde, geleneksel teknikte numuneler çoğu zaman gaz koruyuculu bir ortamda dışarıdan ısıtıcılar yardımı ile fırın içinde ısıtılmakta bu teknik ile numuneler dış çepherden iç yüzeye doğru ısı iletimi sağlanmaktadır. Bu sebeple düşük ısınma hızı ve yüksek işlem süresi vardır. Ayrıca numune sinterlenme sıcaklığına çıkarmak için fırın içi ön ısıtmaya tabii tutulur. Bu sırada numune dolaylı yoldan ısındığından büyük ısı kaybına neden olmaktadır. Bu yöntemde enerji kaybının minimum derecede olduğu söylenebilir. ECAS benzeri diğer bir yöntem olan sıcak preslemede basınç ve ısı aynı anda uygulanmaktadır. Fakat bu yöntemde enerji harcaması yüksek ve işlem süresi uzundur [19].

ECAS yönteminde, uygulanan akım çeşidine bağlı olarak Dirençle Sinterleme (RS) ve Elektrik Deşarj Sinterlemesi (EDS) yöntemleri olarak 2 grup olarak sınıflandırılır. Dirençle Sinterleme tekniğinde yüksek amper, düşük voltaj ile üretimi yapılacak numunelerde tercih edilir ve DC, AC, pulsed DC veya bu akımların kombinasyonları kullanılır. ECAS prosesi, uygulanan akım karakteristiğine bağlı olarak Dirençle Sinterleme (RS) ve Elektrik Deşarj Sinterlemesi (EDS) olarak 2 ana başlık altında sınıflandırılmaktadır. RS yüksek amper, düşük voltaj değerinde üretilecek numunelerin sentezlenmesinde tercih edilmekte ve akım tipi olarak DC, AC, pulsed DC veya bunların kombinasyonları kullanılmaktadır. EDS yönteminde kapasitörde depolanan enerji saniyeler içerisinde numune üzerine nüfuz etmesi şeklinde üretim gerçekleşir. Bu yöntemde elektrik enerjisi olarak daha yüksek amper ve voltaja sahip pulsed akım kullanılır. İki yöntem arasındaki bir diğer önemli fark işlem süresidir. EDS'de işlem süresi 10,5 – 10,2 s aralığında iken, RS'de bu süre 100-103 s değerlerindedir [19].

2.2.1.1. Elektrik deşarj sinterlemesi

Elektrik Deşarj Sinterleme (EDS), kondansatörde biriken elektrik enerjisinin izolasyon tüplerinde bulunan tozlar içine anında deşarj edilerek üretilmesi prensibine bağlıdır. Sürekliliği olmadan uygulanan yüksek değerlikli bir elektrik akımı, partikül şeklindeki malzemenin ısınmasına ve kendiliğinden sinterlenmesine sebep olur. Aynı anda uygulanan bu akım, onunla birlikte kuvvetli manyetik bir ortam oluşturur. Bu da şekillendirilen numunenin kalıp içinde rahat hareket etmesini ve işlem sonrasında numunelerin kalıptan kolayca çıkmasını sağlar. EDS işleminde, toplam kapasitör alanı genelde 25 mF ve şarj voltajı 30 kV'dir. ve birkaç kapasitörden oluşur. Kondansatör, bir transformatör, doğrultma ve yumuşatma ünitesi kullanılarak şarj edilir. Uygulanan akım yoğunluğu ve yoğunluğu sırasıyla 2800 MA/m2 ve 90 KA'E mertebesine kadar olabilir. Çubuk ve şerit haldeki birden çok metalik malzemeler bu yöntemle sentezlense de, ferro malzemelerin üretiminde bazı sınırlamalar vardır. Parçacık boyutu ve akım yönü, istenilen mekanik özelliklerin elde edilmesinde ana faktörlerdir. Tüketilen enerji miktarı, elektriksel değişkenler ve hammadde özellikleri ile kalıp tasarımı ve geometrisinden etkilenir. Yoğunluğu etkileyen en önemli parametre basınçtır ve uygulanmazsa bağıl yoğunluk önemli ölçüde azalır [19].

2.2.1.2. Dirençle sinterleme (RS)

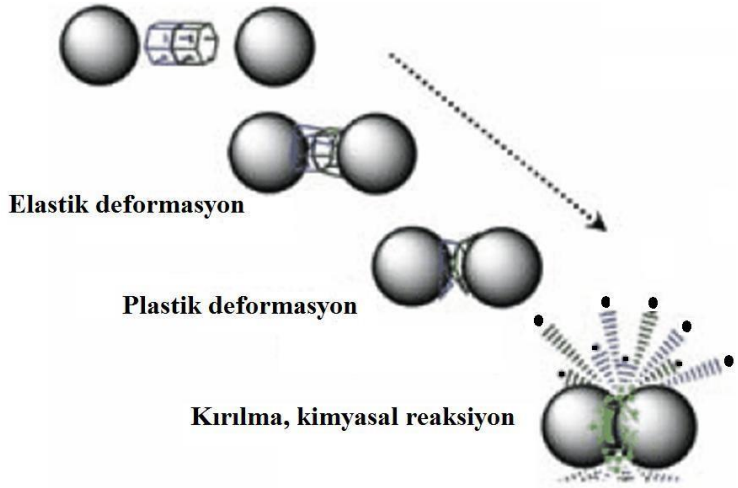
RS yöntemi bir asra yakın bir süredir bilimsel araştırma konusu olarak kabul edilmekte ve birçok ticari uygulamada kullanılmaktadır. EDS yöntemine kıyasla RS işleminde EDS'den Nispeten daha uzun bir işlem süresine sahip olmasına rağmen, süreci kontrol etmesi daha kolay bir üretim yöntemidir. RS işlemi, akımın türüne ve kullanılan ekipmana bağlı olarak farklı isimlerle anılır.

2.3. Mekanik alaşımlama / öğütme

Mekanik alaşım veya öğütme prosesin geçmişine bakıldığında, ihtiyaçlar doğrultusunda geliştiği söylenebilir. John Benjamin ve ark. 1966 yılında tarafından geliştirilen bir yöntemdir. Yüksek sıcaklığa dayanıklı oksit parçacıkları ile

güçlendirilmiş Ni bazlı süper alaşımlar mekanik alaşım yöntemi kullanılarak üretilmiştir. İstenilen özelliklerin sağlanması amacıyla gaz türbinleri ve elde edilen malzemelere uygulanmıştır. Aynı ekip, 1970'lerde yapılan farklı denemeler sonucunda bilyalı öğütme tekniğini kullanarak en iyi sonuçları elde etmiştir. Çünkü bu yöntem sayesinde, yüksek deformasyon ve soğuk kaynak işlemi yardımı ile parçacıkların art arda kırılması sonucu ince parçacıklar oluşturmuş ve işlemi gerçekleştirmiştir. 1977 yılında bir motorda bu teknikle üretilen nikel esaslı alaşım kullanılmıştır. Kullanım alanları her geçen gün yaygınlaşmıştır. Bu gelişmelerden en çok havacılık sanayi ve otomobil sanayi etkilenmiştir. Mekanik alaşımlama işlemi normalde kuru ve yüksek enerjili bir bilyalı öğütme tekniğidir [21].

İnce ve mükemmel dağılıma sahip mikroyapılar üretmek toz malzemelerin soy bir ortamda yoğun bir şekilde öğütülmesi ile sürekli kırılma, soğuk kaynak ve yeniden kırılma ve yeniden soğuk kaynağa tabi tutulan düşük sıcaklıkta alaşım sentezi veya öğütme yöntemidir. Başka bir deyişle, mekanik alaşımlama, toz öğütücü tungsten karbür veya sertleştirilmiş çelik bilyeler ve paslanmaz çelik bilyeler ve tungstenin katı hal alaşımlama işlemi ile karıştırılmasıyla yapılan kaplarda gerekli öğütme süresi (şekil 2.21.). Bu yöntem, bilimsel ve ticari olarak kullanılabilecek malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Burada belirtmek gerekir ki, farklı iki metalden faydalanılarak gerçek bir alaşımlama işlemi yapılıyorsa bu işlem mekanik bir alaşımlama işlemine sahip değildir, metal matrisli kompozit üretmek için kompozit toz üretim işlemi yapılıyorsa buna mekanik taşlama da denilmektedir. Klasik alaşımlama işlemlerinde karşılaşılan ergime sorunları, heterojenlik, üretim sırasında meydana gelmesi istenmeyen reaksiyonlar mekanik alaşımlama ile ortadan kaldırılabilmektedir. Aynı zamanda ekonomik ve pratik alanın çok olması bu yöntemin yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Bunlardan ilki birbiriyle karıştırılamayan elementlerin geleneksel döküm yöntemleri kullanılarak karıştırılabilmesidir. Bunu diğer tekniklerle yapmak mümkün değildir [21].



Şekil 2.21. Mekanik alaşımlama esnasında bilye-toz etkileşimi [22].

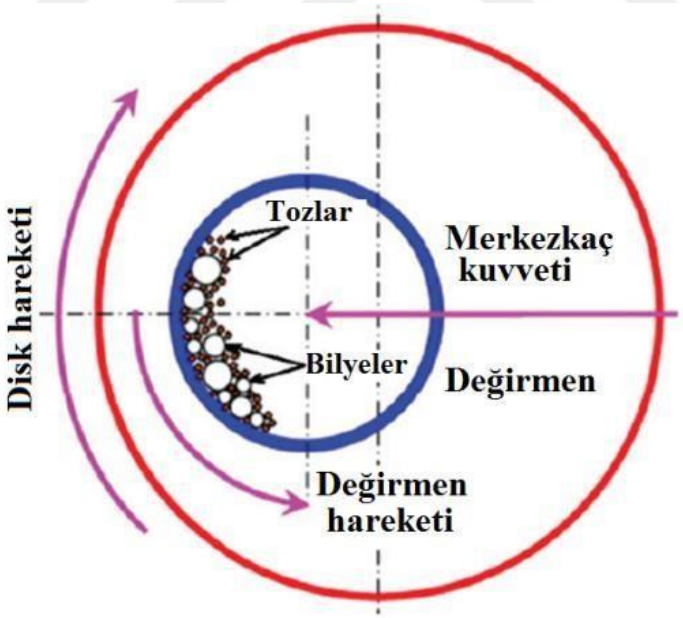
Mekanik olarak alaşımlama prosesi, çoklu sistemlerde rahatça kullanılabilmektedir. Bu sebeple MA yöntemi ticari ve üretim olmak üzere birçok avantaj sağlar [22]. Bunlardan bazıları şu şekildedir;

- Mekanik alaşımlama prosesi, ergitme teknikleri kullanılarak üretilmesi zor veya mümkün olmayan kompozit malzemeleri üretilir kılması,
- Karıştırıldığında sıvı veya katı fazda çözünmenin gerçekleşmediği elementlerin alaşımlanmasında,
- Ergime sıcaklıkları birbirinden farklı metaller arasında intermetaliklerin oluşturulmasında,
- Katı-sıvı-gaz halinde yapılan alaşımlama esnasında karbür, nitrür ve oksitlerin takviye olarak kullanılabilmesinde,
- Toz yapısının düzenli olarak dağılmasının sağlanabilmesinde,
- Aşınma ve korozyona karşı direnci yüksek malzemelerin üretilebilmesinde,
- Toz miktarlarının ihtiyaca göre üretiminin sağlanabilmesinde,
- Nano kristalin yapıların elde edilmesinde,
- Yüksek yoğunlukta malzemeler üretilebilmesinde,

Mekanik alaşım işleminde, kullanılan bileşime ve üretilmek istenen bileşime bağlı olarak üç tip öğütme sistemi vardır. Bunlar, her iki veya daha fazla başlangıç malzemesinin hepsinin sünek malzeme olduğu Sünek-Sünek sistem, bileşimdeki en

az bir malzemenin kırılgan seramik parçacıklarından oluştuğu Sünek-Gevrek sistem ve tüm başlangıç malzemelerinin kırılgan malzemelerden yapıldığı Gevrek-Gevrek sistemdir.

Mekanik alaşımlamanın önemli bir bölümünü oluşturan öğütme işlemi, tane boyutu küçültme, harmanlama ve alaşımlama gibi aşamaları içerir. Bu aşamalarda çok çeşitli amaca yönelik öğütücüler kullanılmaktadır. Öğütücüler ve/veya öğütücüler kapasiteleri, öğütme verimleri, ekim ayına göre soğutma ve ısıtma gibi ek üniteler bakımından farklılık gösterir. Mekanik alaşımlama için kullanılan öğütücü türlerinden biri de planet (planet) tip bilyalı öğütücülerdir. Bu öğütücülerin kapları da gezegenler gibi hareket ettikleri için adını buradan almıştır. Bu kaplar, dönen bir taşıyıcı disk üzerinde bulunur ve özel bir mekanizma ile döndürülen bu disk üzerinde ve merkezinde döner (Şekil 2.22.). Hem taşıyıcı diskin hem de merkezindeki dönen öğütücü haznesinin oluşturduğu merkezkaç kuvveti nedeniyle ana malzeme ve öğütme haznesindeki öğütme bilyeleri hareket etmektedir [22].

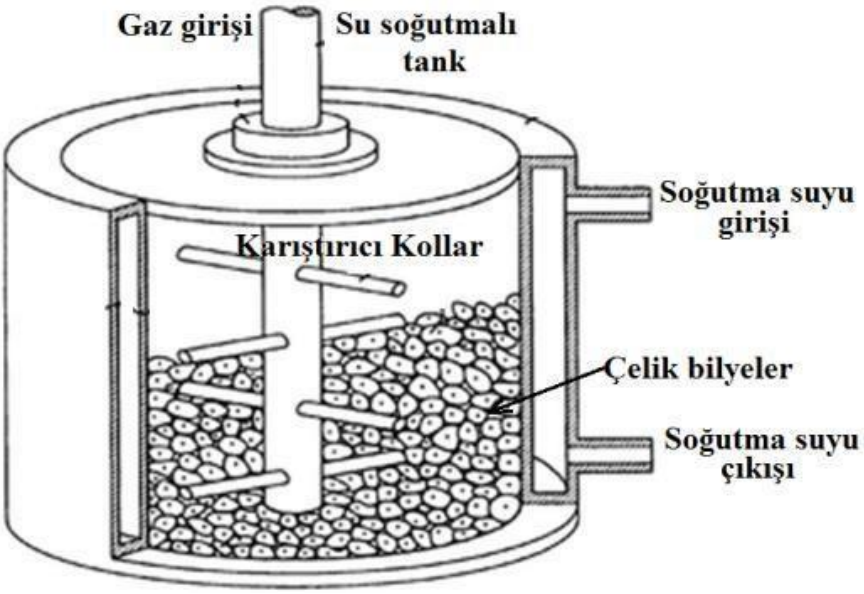


Şekil 2.22. Gezegen tip bilyeli öğütücülerde bilye-toz etkileşimi [22].

SPEX tipi öğütücüler tek seferde 10-20 gr arasında toz öğütebilir ve laboratuvar çalışmalarında büyük kolaylıklar sağlar. Şekil 2.23.'de SPEX tipi bir öğütücü görülmektedir.

Şekil 2.23. SPEX tipi bilyeli değirmen [22].

Atritörler diğer öğütücü tiplerinden farklı olarak 0.5 kg'dan 40 kg'a kadar çıkan toz hazneleri ile mekanik alaşımlama da kullanılan alternatif bir öğütücü türüdür. Tipik bir atritör odası yarıya kadar küçük toplarla doldurulur, kollar kendi etrafında dönen bir yapıya sahiptir ve haznesinde atmosferik kontrol sağlanabilir (Şekil 2.24.). Karıştırıcı kollarının mevcut olarak bulunduğu konum mil hareket ettikçe bilyeler metal tozlarına ve alaşımlama odasının iç duvarına çarpar [22].



Şekil 2.24. Atritör için şematik resim [22].

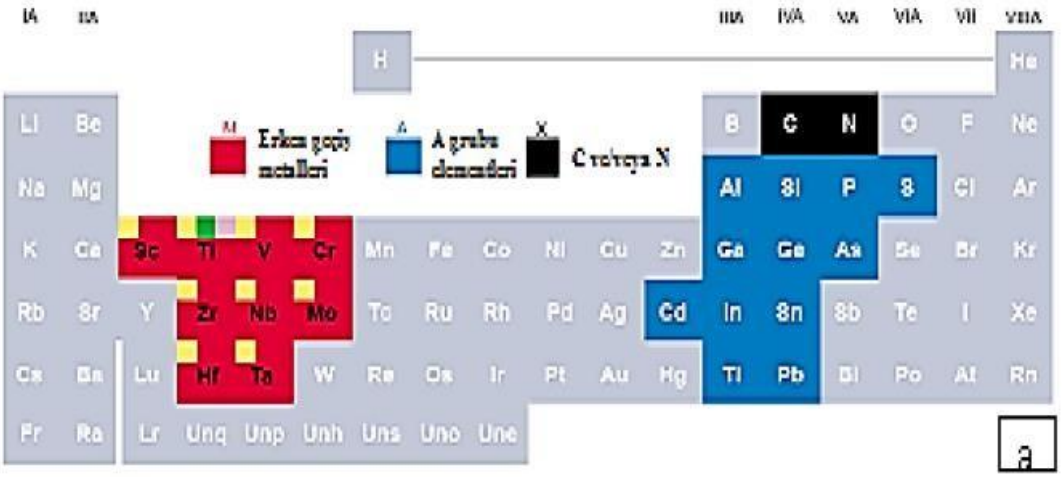
2.4. Max Fazları

Jeitschko ve ark [23] ilk olarak 1967'de Ti_3SiC_2 sentezlediğinde tam olarak saf olmayan örneklerde yapısını belirledi. Ti_3SiC_2 için ilk öneri 1972 yılında geldi, Nickl ve ark [24], CVD yöntemi ile Ti_3SiC_2 sentezi üzerine yaptığı çalışmalarda tipik bir karbür olmadığını ve anormal derecede yumuşak olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte tek fazlı bulk numunelerin üretimi zor olması nedeni ile; 1989 yılında Pampuch [25] hacimsel olarak yaklaşık yüzde 85'i saf olan numuneler üretmiştir. Bu numuneleri kullanarak, Pampuch Ti_3SiC_2'ün titanyum metalinden (aynı yoğunlukta) neredeyse 3 kat daha sert olduğunu göstermiştir [26, 27].

Barsoum ve ark [26] çok sert, hafif, işlenebilir, nispeten pahalı olmayan ham maddelerden yapılmış, oksidasyona ve termal şoka dayanıklı ve havada 1300 ^{0}C'yi aşan sıcaklıklara kadar dayanıklı kalabilen Ti_3SiC_2'yi sentezlediklerini bildirdi [26]. Buna ek olarak aynı zamanda 50'ye yakın ilişkili bileşikleri tespit etti [26]. Şekil 2.24. 'de gösterildiği üzere Mn +1AXn ya da ''MAX" fazları olarak adlandırmışlardır [37]. MAX fazları eşsiz karbür ve nitrür üçlü seramiklerinin genel formülü Mn+1AXn ile şunlardır:

- M-geçiş metallerini temsil etmekte (Şekil 2.25.'deki periyodik tablodaki kırmızı bölge)
- A-A grubu elementlerini temsil etmekte, genellikle 3A ve 4A (Şekil 2.25. 'deki periyodik tablodaki koyu mavi renkli bölge)
- X-C yada N'u temsil etmekte (Şekil 2.25.'deki periyodik tabloda siyah bölge).

Bu malzemeler geçtiğimiz yıllarda farklı araştırmacılar tarafından sentezlenen doğal olarak M, A ve X elementlerinin atom oranlarına göre 2:1:1, 3:1:2 ve 4:1:3 olarak üç grupta sınıflandırılır [28].

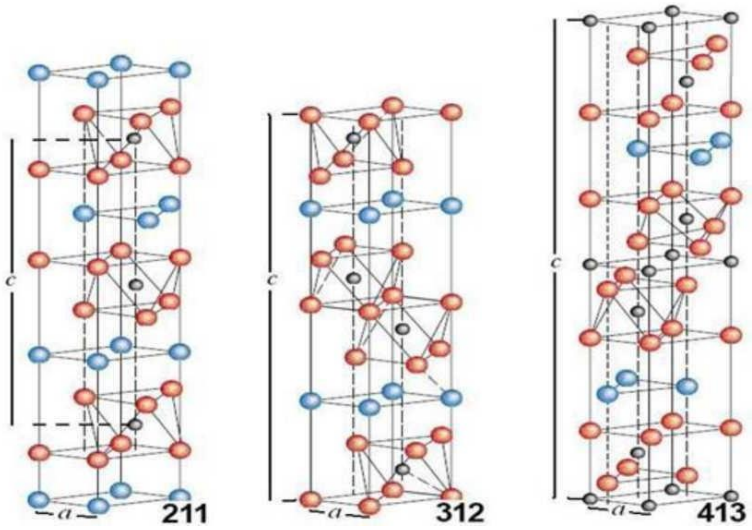


Şekil 2.25. Periyodik tabloda max fazlı elementler [37].

Barsoum ve ark [26] bu malzemelerin genel sertliğini, hafifliğini, işlenebilirliğini, oksidasyon direnci ve termal şok direncini çalışmışlardır. Örneğin Ti_3SiC_2 deforme olabilen bir metaldir ve işlenebilir, termal, elektriksel olarak iletken, yüksek sıcaklıklarda termal şoka ve plastikliğe dayanıklıdır. Seramikler gibi (ayrışma sıcaklığı 2000 C'den fazla) oksidasyona dirençlidir (santimetre küp başına 4.5 gram) oldukça sert ve nispeten hafif refrakterdir. Termal genleşmeleri geleneksel seramikler gibi nispeten düşüktür [26].

2.4.1. Yapı ve bağlar

MAX fazlarının kristal yapısı hegzagonaldir. Sıkı paket M tabakaları A grubu elementi tabakaları arasına sokulmuştur. X atomları M ve A tabakaları arasındaki oktahedral boşluklara yerleşmiştir. A grubu elementleri biraz daha büyük olan trigonal prizmaların merkezlerinde yer almakta ve böylece oktahedral arayerler daha büyük A atomlarını barındırabilmektedir. A grubu atomları 211 bileşiklerin her üçüncü katmanında, 312 bileşiklerde her dördüncü katmanında ve 413 bileşiklerde her beşinci katmanında bulunur (Şekil 2.26.) [26].



Şekil 2.26. MAX fazların üç sınıfının kristal yapısı. M grubu atomları kırmızı; A Grubu atomlar mavi ve X grubu atomları siyahtır [26].

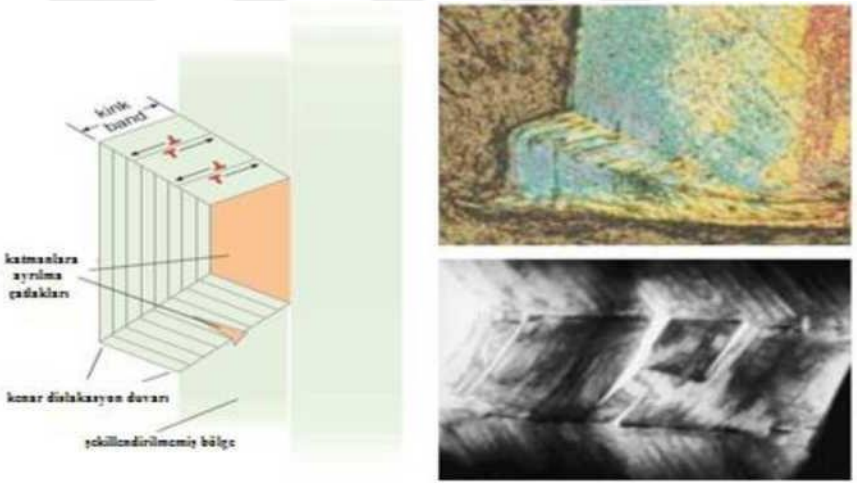
MAX ve MX fazlarının yakın kimyasal ve yapısal benzerlikleri göz önüne alındığında Ti2AlN ve TiN yapısını açıklayan benzer bir yaklaşım yaygın olarak kullanılır. MAX fazlarında MX fazları gibi M atomları arasındaki arayer boşluklarını A ve X atomları doldurur arayer atomlu bileşiklerinden üçlü MAX fazlarını dikkate almak faydalıdır [26]. Böyle bir şemada birim hücre başına dört M-katmanı içeren 2:1:1 fazın c-parametresi (Şekil 2.26.), gözlemlendiği gibi, ~4'lük bir c / a oranı için a- parametresinin 4 katına kadar olmalıdır. Birim hücre başına altı M-katmanı ile 3:1:2 fazı benzer parametler için, c/a oranının ~6 ve 4:1:3 fazının c/a oranının ~8 olacağı öngörülür. Gerçek c/a interstisyel bileşiklerin kavramını destekleyen oranları sırasıyla ~ 5,8, 6 ve 7.8 dir.

2.4.2. Mikroyapı

Max fazlarının mikro yapısı kink sınırlarında karşı yönlü stres altında kaldığında dislokasyon formu ile birbirleri üzerinden kayarak katmanlı yapı ortaya çıkarırlar. Kink bantları, katmanlı malzemelerin katmanlarına paralel yüklerin yüklendiğinde oluşur. Katmanları ayırmaya başlayan tüm çatlaklar kink sınırları tarafından durdurulur. Çatlaklar Şekil 2.27.'de gösterildiği gibi sadece kink sınırları tarafından tanımlanan alanın ötesine geçemez [26]. Barsoum yaptığı bir benzetme ile kink bantlarının oluşumunu şu şekilde açıklar [26]. Kink bandını oluşturmak için bir deste

kağıdı ucundan tutun ve dikkatlice üzerine ağırlık ekleyin. Küçük yükler için kart elastik bükülecektir (yük kaldırılırsa kart orijinal şekline geri dönecektir). Ancak maksimum yükte kartlar geri dönüşümsüz bükülecektir. Bir veya daha fazla kink bantları oluşturulduğunda tabakalar keskin bükülür ve bükülmeler kalır. Bir kink bandı oluşması için, oluşmakta olan kristalin bir kısmı kink bandı göreceli olarak kaymayan parçaya kayabilir olmalıdır dahası tabakalar birbirinden ayrılmalıdır [26].

Metallerin aksine MAX fazları plastik deformasyon ile deforme olmazlar daha ziyade yüzeyden mikroskobik pulların koparılması ile oluşur. Hatta hasar başladıktan sonra MAX fazları hala önemli yükleri taşıyabilir çünkü atomik düzeyde yapıya yerleşik olan hasarı tolerans edebilir. Seramik malzemelerin içinde hasar başladığında hasar noktası zayıflıyor daha fazla hasar ve daha fazla zayıflık sonucunda kopma ortaya çıkıyor [26].



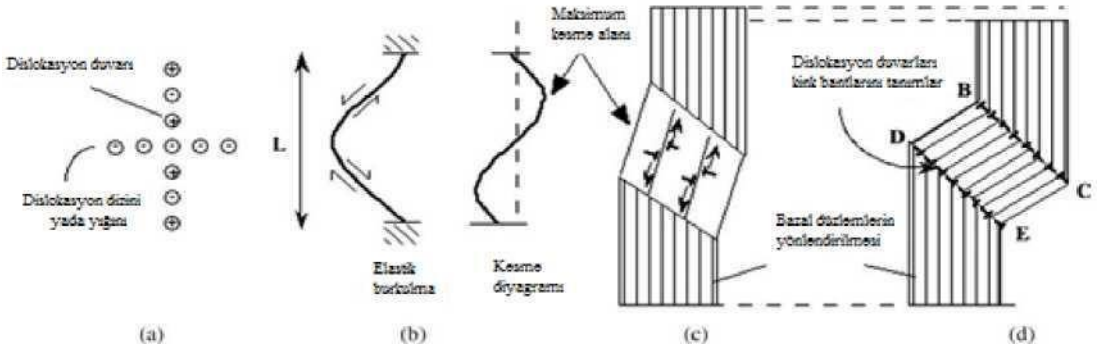
Şekil 2.27. MAX fazlarında görülen mikro kink bantlarının gösterimi [28].

Ti_3SiC_2 çalışmaları geçirimli elektron mikroskobu (TEM) [29, 30] ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) [29, 31] ile burgers vektörü b uzunluğu =1/3<1120> ya da 1.54 Â bazal düzlemlerde yatan sadece mükemmel dislokasyon varlığını ortaya çıkarmıştır.

Her dislokasyon bir kenar ve vida bileşeni ile karışık bir yapıya sahiptir [32, 33, 34]. Barsoum ve ark [35], MAX fazlarının mekanik özelliklerini anlamak için sadece

bazal düzlemsel dislokasyonların var olduğu da anlaşılmalıdır. -196°C gibi düşük sıcaklıklarda bile bu dislokasyonlar hareketli ve çoğalıcıdır. Çünkü bazal düzlemlerle sınırlandırılmıştır. Dislokasyonlar aynı bazal düzlemler üzerinde her iki diziler (yığılmalar) içinde (Şekil 2.28. (a)), ya da bazal düzlemlerin normal duvarlarında (düşük ve yüksek açılı tane sınırları) kendilerini düzenlerler. Duvarların eğilme ve bükülme bileşenleri vardır [31 ,35, 36].

Şekil 2.28. (a)'da hem dislokasyon duvarı ve yığılmalar bazal düzlemle sınırlıdır. + ve - işaretler duvarda vida dislokasyonlarının yönlerini ifade etmektedir. Dislokasyon etkileşimlerinin ortogonal haricinde oluşma olasılığı vardır fakat bugüne kadar bildirilmemiştir. Bu gerçek klasik anlamda iş sertleşmeden büyük bir deformasyon meydana gelebileceği için çok geniş kapsamlı etkilere sahiptir. Bazal olmayan dislaksyonların burger vektörleri > c (yani 11-23 Â) olacağı göz önüne alındığında varlığı son derece düşüktür. Dahası yüksek c/a oranlarında bir sonuç olarak eleştiri yapmak olası değildir [35].



Şekil 2.28. MAX fazlarında (a) dislokasyon duvarları (dikey) ve yığılmaların (yatay) şematik görünümü, (b) elastik bükülme ve karşılık gelen kayma şeması, (c) başlangıç çiftlerinin maksimum kesme alanlarında dislokasyonu, (d) KB ve kink sınırlarında soba borusu

Farber ve ark [29] ve Barsoum ve ark [35] MAX fazlı seramiklerin dislokasyon ek yığılma hatalarını gözlemledi. Yığılma hataları tipik olarak bir Si düzleminin eksik olduğu büyüme kusurlarıdır ve yığın ikiz simetri kırılarak, Mn+ıXn kimyasına sahip ince katmanlar, kaya tuzu yapısında [111] ile aynı istifleme ile kalırlar [35, 36, 37]. Tüm yığılma hataları ve bunları sınırlayıcı dislokasyonların yer değiştirme vektörleri [0001]'e paralel olarak bazal düzlemlerde bulunur [29, 35, 37]. Tane sınırları

polikristal örneklerinde bulunan başka düzlemsel kusurdur ancak yapıları büyük ölçüde hala açık bir sorundur [35].

2.4.3. MAX fazlarının mekanik özellikleri

Mekanik olarak MAX fazı nispeten yumuşaktır (1-5 GPa'lık sertlik) kolayca işlenebilir, termal darbelere dayanıklı ve hasar toleranslıdır. Ayrıca bazı MAX fazları yorulma, sürünme ve oksidasyona karşı dayanıklıdır. Bazı yüksek sıcaklıklarda MAX fazları sünek-kırılgan geçişi geçirirler. Oda sıcaklığında 1 GPa gibi yüksek gerilmelerle sıkıştırılabilir ve mekanik enerjinin %25'ini dağıtırken tüm yük kaldırıldığında eski haline geri gelirler [24, 36].

Katmanlı katılardaki aşınmalar kritik durumlarda felaket derecesinde başarısızlığa neden olabilir. Bu nedenle kink sınırları (KB) MAX fazlarında aşınmaları bastırmak için oynadıkları rol önemlidir. Bunun nedeni kink sınırları olan katmanlı yapılarda aşınmalar yalnızca duvar veya bükülme sınırının hareket etmesi halinde ilerleyebilir. Bu enerjik olarak çok masraflıdır ve aşınma açısı daha dik olursa daha çok masraflı olur [30, 35, 38, 39].

Tartışılan MAX fazlarının hasar toleransı atom seviyesindeki deformasyon mekanizmalarından kaynaklanmaktadır. Bir sonraki bölümde, çoğunlukla ince taneli (3-5 pm) ve iri taneli (plaka benzeri taneler, 50-200 pm çapında ve 5-20 pm kalınlıktaki iki farklı mikro yapıya atıfta bulunulacaktır [35].

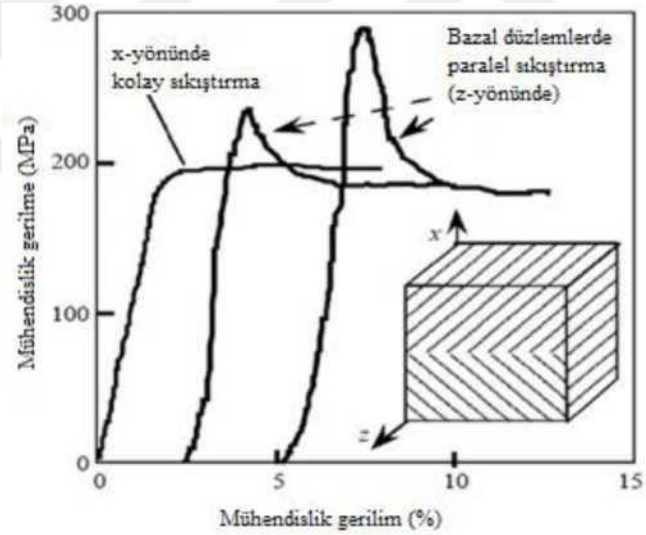
2.4.3.1. MAX fazlarının oda sıcaklığında strese tepkisi

2.4.3.1.1. Yarı-tek kristallerin ve çok kristalli sıkıştırma davranışları

Yüksek ölçüde yönlendirilmiş olduğunda, Ti_3SiC_2 (-2 mm çapında) yarı-tek kristalli makro taneli numunelerin sıkıştırma testi sonucunda anizotropik olduğu bildirilmiştir [38]. Bazal düzlemler kayma (Şekil 2.29.'daki ekteki x yönü) sağlayan bir şekilde

yönlendirildiğinde numuneler -200 MPa'da akmaya başlar ve deformasyon kayma bantlarının oluşturulmasıyla ortaya çıkar [35].

Buna karşın, kayma düzlemleri uygulanan yüke paralel olduğunda ve deformasyon tarafından normal kayma dislokasyonu imkansız olduğunda, yumuşama sonunda geri kazanım gücü tarafından gerilme- uzama eğrileri 230 MPa ve 290 MPa arasında gerilimlere net maximayı göstermektedir [35]. Bu durumda deformasyon test edilmiş küplerin köşelerindeki KB oluşumunun bireysel taneler içerisindeki aşınmaların birleşimi ve sonuç olarak Şekil 2.29.'da gösterildiği gibi kayma bandı oluşumu ile oluşur. Küp Şekil 2.29.'un sol alt köşesinde görünen KB'nin başlatıldığı en dıştaki büyümenin toplam aşınmasıyla sonuçlanmadığına dikkat edilmelidir. Bu gözlem MAX fazlarındaki KB'lerin aşınmasının güçlü bastırıcıları olduğunun ilk mikro yapısal kanıtı olarak alındı [35, 38].



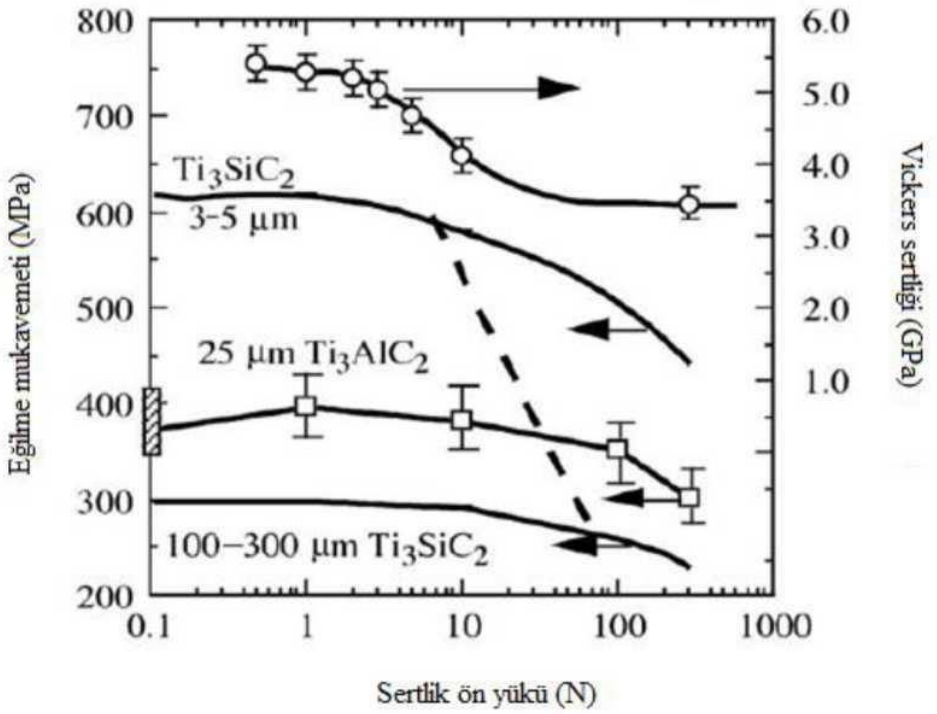
Şekil 2.29. Ti_3SiC_2 yüksek derecede yönlerdirümiş numunelerin 2 mm küplerin mühendislik gerilme-uzama eğrileri. Küp ve bazal düzlem yönelimleri şemasını göstermektedir [35].

Ti_3SiC_2'nin polikristalin numuneleri yükleme eksenine yaklaşık 45°'lik kesme ile basınçlı yük ve yaklaşık 900°C'ye kadar sıcaklıklara maruz bırakıldığında yarı-kırılgan bir şekilde başarısız olur [35]. Tüm MAX fazları aniden başarısız değil; çoğu stres gerilme eğrilerinin maksimum gerilmede keskin bir düşüş yerine tersine sığ bir V sergilemesi bakımından kademeli hata karakteristikleri sergilemektedir [35, 40, 41]. Arıza modu bir düzlemin kesme arızası olarak kalır; Barsoum, yeterli

dayanıklılığın yük taşıma kapasitesinde daha az ani bir kayıp ile sonuçlanacak şekilde düzlem boyunca ilerlediğini öne sürüyor. Bu eğilim tane boyutunun artmasıyla ve yüklenme oranlarının düşmesiyle birlikte artar [35].

2.4.3.1.2. Sertlik ve hasar toleransı

Polikristalin MAX fazlarının sertlik değerleri 1-5 GPa'lık nispeten dar aralıkta kalmaktadır. Çoğu yapısal seramiğe göre daha yumuşak ancak çoğu metalden daha serttirler [35, 42]. En azından Ti_3SiC_2'de -196°C kadar düşük sıcaklıklarda bile düşük sertlik devam etmektedir [35, 43]. CVD tek kristalleriyle çalışan Nickl ve ark [24] Ti_3SiC_2'nin sertliğinin anizotropik olduğunu ve c-yönünde yüklendiğinde daha yüksek olduğunu belirtti. Bu durum daha sonra sertliğin çentik yükünün bir fonksiyonu olduğunu ilk gösteren Goto ve ark [44] tarafından teyit edildi. Her iki gözlem MAX fazlarının karakteristik özelliğidir [35, 42]. Azalan yük ile sertlik artar (Şekil 2.30.'da üst eğri) ve belli bir yükün altında ölçülebilir değildir çünkü girintilerin hiçbir izi bulunmamaktadır [35].



Şekil 2.30. CVD tekli Ti_3SiC_2 kristalinin iz bırakma yüküne karşı vickers sertliği (üst eğri): dört nokta eğilme mukavemeti karşı yükleme izleri için iyi ve kaba taneli Ti_3SiC_2 ve Ti_3AlC_2, a =25 mikron tane boyutlu [40].

Plastik anizotropi göz önüne alındığında MAX fazlarının nano girintilere karşı cevabı anizotropiktir. Bazal düzlem yüzeyle paralel olduğunda plastik deformasyon derecesi bazal düzlemlerin kenarından yüklenmesine göre daha fazladır [35]. Birinci durumda KB'leri oluşturmak daha kolaydır çünkü üst yüzey sınırlandırılmaz [35, 36, 45]. Ti_3SiC_2 [46, 47] ve Ti_3AlC_2 [40] 'in hasar tolerans değerleri, Şekil 2.30.'da (alt 3 eğri) gösterilmektedir. Burada son çentik bükme mukavemetleri Vickers çentik yüklerine karşı çizilmiştir. Bu üçlü parçaların çentik sonrası eğilme dayanımları çentikli yüklere tipik kırılgan seramiklerden oldukça daha az bağımlıdır (Şekil 2.30.'daki kesikli çizgi). Bununla birlikte seramiklere benzer şekilde kaba taneli mikro yapıların hasar toleransı daha ince taneli örneklere göre daha üstündür [35].

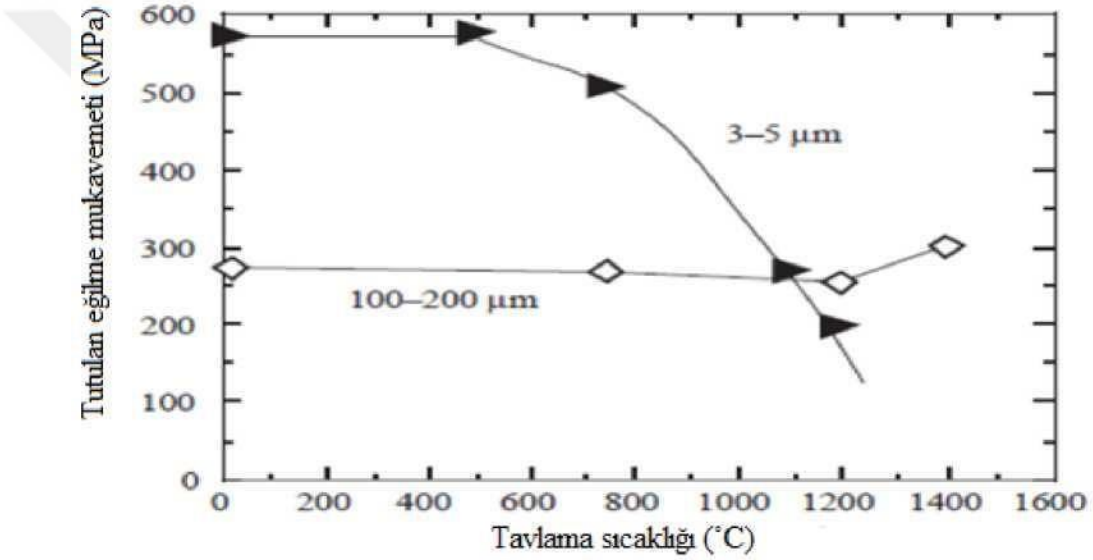
Tipik olarak, kırılgan katılardaki Vickers çentikleri çentiklerilerin köşelerinden uzanan keskin çatlaklara neden olur ve bu da kuvvette keskin bir azalmaya neden olur. İlk önce Pampuch ve ark [25] Ti_3SiC_2'deki Vickers çentiklerinin köşelerinden çatlaklara neden olmanın zor olduğunu bildirdi. Çatlakların oluşması yerine deliklerin etrafındaki bölgede delaminasyonlar, bireysel tane kinklenmesi ve tane çıkıntıları görülmektedir [40, 46, 48]. Kısacası, hasar toleransının başlıca nedeni MAX fazlarının çentik etrafındaki küçük bir alana hasarın kapsamını sınırlama kabiliyetidir. Yüksek hasar toleransı MAX fazlarının genel olarak kırılgan katıların mekanik özelliklerine zararlı olan işleme ve servis kusurlarına toleranslı olduğu anlamına gelir. Bu sebeple, tam yoğunluk sağlandığında, imalat verimi büyük ölçüde artması bekleniyor [35].

2.4.3.1.3. Termal şok dayanımı

Barsoum ve ark [49] MAX fazlarının karakteristik bir özelliğinin mükemmel termal şok direnci olduğunu bildirmiştir. Ti_3SiC_2'nin termal şoka cevabı tane boyutuna bağlıdır [47]. Kaba taneli numunelerin tavlama sonrası eğilme mukavemetleri, tavlama sıcaklığına bağlı değildir ve 1400°C'den (Şekil 2.31.) tavlandığında aslında biraz daha kuvvetlidir. İnce taneli Ti_3SiC_2 örneklerin tepkisi, kaba tanelilere kıyasla tavlama sonrası mukavemetler için 500°C aralığında aşamalı olarak düşmektedir

(Şekil 2.31.), kritik bir soğutma sıcaklığı göstermek yerine, dayanımın seramik için tipik olarak büyük ölçüde azaldığını gösterir [35].

Ti_3(SixGe1.x)C_2'nin katı solüsyonları benzer şekilde termal darbeye duyarlı değildir [35, 50]. Kaba taneli bir Ti_3(Si0.5Ge0.5)C_2 numunesinin tavlama sonrası eğilme mukavemetlerinin, sinterlenmiş örneklere kıyasla %20 daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Bu tavlama sertleştirmesinin nedenleri tamamen net değildir; Barsoum ve ark. muhtemelen termal kalıntı gerilmeler sonucunda daha küçük tanelerin oluşumu ile ilişkili olduklarını söylüyorlar [35].



Şekil 2.31. İki farklı tane boyutu olan Ti_3SiC_2 numunelerinin termal darbe tepkisi [35].

2.4.4. Elastik özellikler

MAX fazları, elastik olarak oldukça serttir. Bu özellikle 3:1:2 ve 4:1:3 grup fazları için geçerlidir. Bu katıların bazılarının yoğunluğunun nispeten düşük olduğu göz önüne alındığında, yaklaşık olarak 4.5 g/cm özgül rijitlik değerleri önemlidir. Örneğin, Ti_3SiC_2'nin spesifik sertliği Si_3N_4 ile karşılaştırılabilir ve Ti'nin kabaca üç katına eşittir, bu özellik için aranan bir metaldir. Tüm bileşikler için Poisson oranları, Ti (0.3) 'ten daha düşük olan 0.2 civarındadır ve stoikiyometrik TiC'ye (~ 0.19) göre daha fazladır [35, 51].

2:1:1 (Ti_2AlC gibi) grup fazlarına kıyasla, 3:1:2 (Ti_3AlC_2 gibi) ve 4:1:3 (Ti_4AlC_3 gibi) grup fazlarındaki M-X bağlarının daha büyük bir fraksiyonu göz önüne alındığında, bu grupların daha az katı oldukları şaşırtıcı değildir. Örneğin, 161 GPa olan Ti_2AlN'nin bulk modülü 216 GPa olan Ti_4AlN_3'ten önemli ölçüde daha düşüktür. A-grubu elementlerinin atom numarasını arttırmak kafes yapısının yumuşamasına neden olur. Örneğin, 178 GPa, 216 GPa ve 237 GPa'da sırasıyla Zr_2SnC, Nb_2SnC ve Hf_2SnC'nin young modülleri Al içeren üçlü bileşiklerden herhangi birinden daha düşüktür [35, 51].

Grafit, bor, nitrür ve mika gibi katmanlı katiların aksine ve büyük plastik anizotropilerine rağmen, MAX fazlarının elastik özelliklerinde anizotropi oldukça azdır. Örneğin, c33 ve c11, Ti_3SiC_2 ve bazı M_2AlC fazları için neredeyse eşittir [40,51]. Benzer şekilde, a ve c yönleri boyunca sıkışmalar bugüne kadar ölçülen çoğu MAX fazı için karşılaştırılabilir durumdadır. Al içeren MAX fazları ve Ti_3SiC_2'nin bir başka kullanışlı özelliği vardır: sertlikleri sıcaklığa bağlı olarak güçlü bir fonksiyon değildir. Örneğin, 1000°C'de Ti_3AlC_2'nin kesme modülü, oda sıcaklığı değerinin yaklaşık % 88'idir. Bu bağlamda, MX ikilileriyle olan benzerlikleri dikkat çekicidir [35, 51].

2.4.5. Termal özellikler

2.4.5.1. Termal iletkenlik

Termal iltekenlik Kth şu şekilde verilir:

$$Kth = Ke + Kph \tag{2.1}$$

Ke ve Kph sırasıyla elektronik ve fononun katkılarıyla Kth oluşur. Bir metalik iletken için Ke Wiedemann-Franz yasasından tahmin edilebilir:

$$Ke= LoT/p \tag{2.2}$$

Lo değeri olan Lorenz sayısı, burada 2.45*10" WK^{-} . Elektrik direnç değerleri ve sıcaklık değerleri deneyler ile tespit edilmiş hazır tablolardan yararlanılarak denklem 2.2. kullanılarak Ke ve denklem 2.1 kullanılarak Kth hesaplanabilir [35, 51].

Yüksek darbe sıcaklıklarına sahip katı, hafif katılar tipik olarak iyi bir fonon iletkenidir. Bazı MAX fazlarının örneğin Ti_3SiC_2'nin yüksek sertliği göz önüne alındığında fonon iletkenliği bastırılmış olması biraz şaşırtıcıdır. Barsoum [42] tarafından daha ayrıntılı olarak ele alındığı gibi bu sonuç bu yapılarda bir rattlere rolünü oynar eğilimi A grubu atomlu saçılma verimliliği affedilebilir. Rattlers diğer atomlardan daha fazla denge konumunda titreşen atomlardır [52, 53]. Yüksek sıcaklıklara (1200°C'ye kadar) nötron kırınım spektrumlarının analizi Si'nin gerçekten Ti_3SiC_2'de ratler etkisi yaptığını göstermiştir [40, 42, 54].

Al için durum daha belirsizdir. Ti_4AlN_3 için aynı sıcaklık aralığındaki sonuçlar Al atomlarının titreşim genişliği Ti veya N'den [35, 55] daha büyükken farklar Si'de oluğu kadar geniş değildir. Dolayısıyla Al'nin daha iyi bağlandığı görülür ve kısmen bu bileşiklerde Kph'in önemsiz olmadığını açıklar böylece üçlü bileşiklerde M(n+i)AICn'de daha az bir rattler etkisi vardır. Muhtemelen bu hipotez için en inandırıcı kanıtlar ızostural bileşikler için Kph karşılaştırmaktır Ti_3SiC_2 ve Ti_3AIC_2.

Ti_3SiC_2 için Ti_3SiC_2'den daha yüksek RRR değerlerine dayanarak, Barsoum ve ark [35], test edilen Ti_3SiC_2 numunesinin Ti_3SiC_2'ye göre daha az kusur olduğu sonucuna varmıştır. Oda sıcaklığında, birincisi, ikincisine göre olduğundan yaklaşık 5 kat daha küçüktür. Barsoum ve ark [35], elastik özelliklerinin ve neredeyse aynı molekül ağırlığının ve debye sıcaklıklarının benzerliklerini göz önüne alındığında, Si'nin Al'dan çok daha güçlü bir fonon dağılımcısı olduğunu düşünüyorlar. Genel olarak Al'nın ötesinde, A-grubu elementlerinin atom numarasını arttırmak önemli fonon saçılmasıyla sonuçlanır [35].

2.4.5.2. Termal genleşme

MAX fazlarının termal genleşme katsayıları 8-10 x10"^{6} K"^{1} aralığındadır. Üçlülerin TCE'leri ile karşılık gelen MX çiftleri arasında bir korelasyon kaydedilmiştir [35, 42, 56]. Örneğin Hf içeren MAX fazlarının TCE'leri Ti içeren Cr_2AlC'den daha düşük olanlardan daha düşüktür. Karşılaştırma için, HfC, TiC ve Cr3C2 6.6 x10^{-6} K^{-1}, 7.4 x10^{-6} K^{-1}, ve 10.5 x10^{-6} K^{-1} sırasıyla TCE'leri verilmiştir [35, 50]. Plastik anizotropi göz önüne alındığında, termal genişlemelerindeki anisotropiker [45,52] ve sıkıştırılabilirlik [35, 51, 57, 58] nispeten hafiftir.

2.4.5.3. Termal kararlılık

MAX üçlü bileşikleri eriyemez fakat aşağıdaki reaksiyona göre peritektif olarak ayrışırlar: Ayrışma sıcaklıkları geniş bir aralıkta değişir Cr_2GaN için [35, 59] ~850°C ve Ti_3SiC_2 için 2300°C üzerindedir [35, 60]. Sn kaplama üçlü bileşiklerinde ayrışma sıcaklığı 1200-1400°C arasında değişmektedir [35,56]. Ayrışma sıcaklığı birçok değişkenin bir sonucudur en önemlisi oksijen kontaminasyonu ve/veya diğer safsızlıklardır Oo ve ark [61] ayrışma sıcaklığını Ti_3SiC_2 için 1100°C olduğunu bildirmişlerdir.

2.4.5.3.1. Ti_3SiC_2'nin termal kararlılığı

Jeitschko ve ark [30], 2000°C'de TiH_2, Si ve grafit arasındaki kimyasal reaksiyonla Ti_3SiC_2'yi toz formunda sentezleyen ilk kişilerdir. Yalnız bu bilgiden, Ti_3SiC_2'nin en azından bu sıcaklığa kadar dengeli olması gerektiği sonucuna varmak gerekir. Bununla birlikte, Barsoum ve ark [55] ve El-Raghy ve ark [38] tarafından hazırlanan bir dizi makaleden önce, Ti_3SiC_2 ağırlıklı olarak tek fazlı, yığın halinde polikristalin numuneleri üretmek için yapılan tüm girişimler başarısızdı. Örneğin, bazı yazarlar, Ti_3SiC_2'nin, 1400°C'ye kadar Si ve TiCx'e ayrıldığını bildirmiştir [62, 63, 64, 65]. Geçmişe bakıldığında, bu erken teşebbüslerin bu kadar düşük çözünme sıcaklıklarını göstermesinin başlıca nedeni, tozların yoğunlaşmaya hazır olduğu zamana kadar, kirliliklerle kontamine oldukları, bu yüzden bozunma sıcaklığının düştüğü açıktı.

Yukarıda belirtildiği gibi doğru koşullar altında saf Ti_3SiC_2'nin en az 1700°C'ye kadar stabil olduğu konusunda şüphe yoktur. Yüksek saflıkta Ti, SiC ve grafit tozları ile hazırlanan ve 1600°C'de 4 saat tavlanmış Ti_3SiC_2 örneklerinin tipik XRD modelleri TiCx göstermemektedir. Bununla birlikte, az miktarda yabancı madde varlığı, Ti_3SiC_2'nin kararlılığını büyük ölçüde etkileyebilir. Örneğin, Ti_3SiC_2'ye %1 kadar az Fe veya V ilavesi, kararlılığında belirgin bir düşüşe neden olmuştur [40]. Fe'nin varlığı, 1450°C'ye kadar düşük sıcaklıklarda bir sıvı oluşumuyla sonuçlanır. V muhtemelen (Ti, V)5Si3Cx oluşturmakta ve Ti_3SiC_2 pahasına stabilize ederek çözeltiye girmektedir. Ti_3SiC_2'yi dengesiz hale getirmek için gereken Fe veya V eşiği yüksek değildir. Örnekler, Ti_3SiC_2'nin sabit olduğu bir sıcaklık olan T>1600°C'ye kadar ısıtıldığında, istikrarı bozan gözenekli ağ oluşumunda belirgindir.

Kararlılığın kinetik doğası için belki de en ikna edici kanıt, vakumla ısıtıldığında ince epitaksiyel Ti_3SiC_2 filmlerinin, 1000-1200°C'ye kadar düşük sıcaklıklarda ayrışmasıdır [66]. Burada, Si kaybına yönelik engellerin düşük olması nedeniyle bozunma sıcaklığı önemli ölçüde azaltıldı.

2.5. MAX Fazları Üretim Yöntemleri

2.5.1. Fiziksel buhar biriktirme

2.5.1.1. Püskürtme

Püskürtme yöntemlerinde [67] katı kaynak materyali (hedef olarak bilinir) vakum ile yüksek enerjili iyonlarla (çoğunlukla Ar+) bombardıman edilir. Kaynak atomlar daha sonra hedeften çıkarılır ve ince filmler oluşturmak üzere yoğunlaştırıcı kaplanacak nesneye (alt tabakaya) taşınır.

Bu temel püskürtme düzeneğine diyot püskürtme adı verilir. Araştırma sistemleri genellikle çok yüksek vakumludur (UHV,~10^{-9}mbar) endüstriyel üretimlerde ise yüksek vakum (HV,~10^{-6} mbar) yaygındır. Hedef bir negatif dc voltaj kaynağına (veya bir yüksek voltaj kaynağına) bağlanır. Alt tabaka tutucusu hedefin önündedir.

Tutucu ısıtılmış veya soğutulmuş olabileceği gibi elektrik gücüyle etkilenmiş, topraklanmış veya sabit olmayan olabilir. Bir püskürtme gazı olarak genellikle Argon fakat bazen başka bir asal gaz kullanılır . Bu gaz bir ışıma-boşaltma plazmasını başlatabilir ve muhafaza edebilir. Plazma basitçe kısmen iyonize olmuş bir gazdır. Bir plazma mevcut olduğunda pozitif (Ar+) iyonları hedefi bombardıman eder ve esas olarak nötr hedef atomları momentum aktarımı ile uzaklaştırılır. Bu atomlar substratan ulaştığında ince film üzerinde yoğunlaşırlar.

Püskürtme sentezi ile MAX fazları 800-1000°C aralığındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Ti-Si-C ve Ti-Ge-C sistemlerine ek olarak Ti-Al-C sistemi Emmerlich ve ark [68-69] tarafından püskürtme gerçekleştirildi. Wilhelmsson ve ark [70] Ti_2AlC ve Ti_3SiC_2 elementel hedef kullanarak sentezledi ve Aachen'de Walter ve ark [71] Ti hedefi ve Ti2AlC hedefi kullanarak Ti_2AlC sentezledi. Aachen'deki grup elementel hedef kullanarak C_2AlC ve V_2AlC sentezledi [72, 73]. Gulbinski ve ark [74] reaktif püskürtme ile 750°C Ti-Si-C sentezledi ve Ti5Si3Cx oluşumunu gözlemledi fakat Ti_3SiC_2'yi sentezlemek için bir sıcaklık artışının gerekli olduğu sonucuna vardılar.

2.5.1.2. Katodik ark biriktirme

Püskürtmenin bir özelliği hedefin yüksek voltajlı, düşük akımlı bir rejimde çalışmasıdır. Düşük voltaj, yüksek akım ark deşarjına neden olur. Bu çalışma bir katodik ark biriktirmenin çalışma metodudur [67, 75]. Bir ark başlatıldığında küçük bir katot noktası oluşur ve deşarjı taşır. Katot noktasındaki akım yoğunluğu son derece yüksektir buda eritme ve buharlaştırma ile erimiş ve katı parçacıkların çıkartılmasıyla erozyona neden olur. Genel olarak çok yüksek güç yoğunluğu oldukça iyonize bir plazma oluşturur. Daha sonra ark homojen erozyon elde etmek için katot yüzeyi üzerinden yönlendirilir. Ark boşaltımlarının fiziğinin sonucu olarak katodik ark birikimin bazı önemli nitelikleri vardır. Plazmaların püskürtmesinin aksine ark plazmasındaki birikim akısı oldukça iyondur. İyonlaşma derecesi %100'e yakındır. Bu birikim akıma rehberlik etmek ve iyon enerjisi dağılımlarını kontrol etmek için elektrik ve manyetik alanlar uygulamalı bir proses kontrolü sağlanır.

Katodik ark depolanması ile ilgili bir dezavantaj katoda akıtılan makro partiküllerin varlığıdır. Bununla birlikte, bu tür makro parçacıkları filtrelemek için yaklaşımlar vardır.

Rosen ve ark [76] 900°C'lik bir alt katman sıcaklığında Ti, Al ve C katodlarından darbeli katodik ark sistemi kullanarak Ti_2AlC sentezlediğini bildirdi.

2.5.1.3. Darbeli lazerle biriktirme

Lazer eritmesi olarakta bilinen PLD'nin arkasındaki kavram püskürtme yöntemlerine benzemektedir [77, 78]. Katı bir hedefin buharlaştığı vakumda gerçekleşir. Tıpkı püskürtmede olduğu gibi kaynak atomları daha sonra hedeften çıkarılır ve substrara yoğunlaştırılır. Farkı buharlaştırma yöntemidir. PLD hedef malzemeyi buharlaştırmak için iyon bombardımanı yerine yüksek enerjili bir lazer kullanır. Püskürtme ile karşılaştırıldığında PLD, püskürtme yapmaktan çok daha yüksek enerjiye sahip olan türler üretir ve çok karmaşık hedef stokiyometrilerini bile muhafaza etme kabiliyetine sahiptir. Ardından, substrat üzerinde yoğunlaşan türler yüksek enerjili parçacıklar tarafından bombardımana tutulur ve büyüyen filme büyük miktarda enerji sağlar.

Phani ve ark [79] TiC ve amorf fazlardan oluşan 25-600°C sıcaklık aralığında Ti-Si-C filmleri sentezlemişlerdir. Hu ve ark [80] PLD ve Ti_3SiC_2 hedef kullanarak 100-300°C aralıklarında Ti-Si-C film sentezlemişlerdir.

2.5.2. Kimyasal buhar biriktirme

CVD [46], PVD'den farklıdır. Çünkü çökeltilecek malzeme buharlaştırılmış katı bir kaynak materyali yerine birbiriyle reaksiyona giren gazlar tarafından sağlanmaktadır. CVD'ın tipik özellikleri, normalde nispeten yüksek sıcaklıkta ve termodinamik dengede (dengeden uzakta çalışan püskürtme yerine) çalışır. Avantajları, püskürtme ve PLD'nin aksine, görüş hattı birikimi ile sınırlı değildir ve sonuç olarak, karmaşık geometrilerin kolayca kaplanabileceğini içerir.

Nick ve ark [24], ve Goto ve ark [44] tarafından Ti_3SiC_2'nin CVD ile sentezi üzerine çalışmışlardır. Tüm bu çalışmalar Barsoum'un çalışmalarından önce gerçekleştirilmiştir. Son zamanlarda Pickering ve ark [81] ve Jacques ve ark [82] Ti_3SiC_2'yi CVD ile sentezlerdi ve Fakih ve ark [83] Ti_3SiC_2/SiC katmanlarının büyümesini bildirdiler. Son sözü edilen çalışma dışında bu araştırmalardaki amaç tek fazlı Ti3SiC2'yi sentezlemektir. Sentez sıcaklığı tipik olarak 1000-1300°C'dir. Bu çalışmalardan, CVD ile saf Ti_3SiC_2'nin elde edilmesi zor olduğu sonucuna varılabilir. Tipik olarak, TiC, SiC, $TiSi_2$ ve/veya Ti_5Si_3Cx ile birlikte bulunur; Pickering ve ark [81] kabul edilebilir derecede saf materyal sentezledi. Goto ve ark.

[44] aynı zamanda önemli miktarda polikristalin Ti_3SiC_2, 40x12 mm 'lik bir plaka üzerinde sentezledi ve 200 m/saat'lik yüksek birikim oranı elde etti. Bununla birlikte, Ti_3SiC_2 sentezine göre CVD'in önemli kısıtlamaları, Ti ve Si, $TiCl_4$ ve $SiCl_4$ kaynakları, gaz fazı tükenmesine yol açan ve TiCl'nin silisidasyonuna neden olan tepkime farkı ve aynı zamanda HCl varlığının neden olduğu aşındırma arasındaki farktır.

2.5.3. Basınçsız sinterleme

Basınçsız sinterleme, yoğun seramik şekilleri üretmek için basit ve ekonomik bir tekniktir. Bu işlem iki aşamada gerçekleştirilir: ilk aşamada, yeterli taşıma gücüne sahip kompaktlar, tek eksenli kalıp sıkıştırması veya soğuk izostatik presleme ile hazırlanır. İkinci adımda, bu kompaktlar kontrollü bir atmosferde istenilen sıcaklıklarda pişirilir. Ateşleme, bir indüksiyon ocağı veya direnç ısıtma fırınında yapılabilir. Basınçsız sinterleme bitmiş parçaların imalatı için tercih edilir. Bu da işleme için müteakip ihtiyaçları büyük ölçüde azaltacaktır [84].

Ti, Si, TiC karışımına uygulanan ısıl işlem ile başarılı bir şekilde Ti_3SiC_2 sentezlendiği rapor edilmiştir. Başlangıç tozlarının kompozisyonu ve tatbik edilen ısıl işlemin şartları değiştirilerek, %99 verimle üretim gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Ti_5Si_3 ara fazından ve TiC'den sentez esnasında Ti_3SiC_2 oluştuğu da belirtilmiştir. Ti/1.10Si/2TiC ya da Ti/1.15Si/2TiC başlangıç kompozisyonlarının, 1250°C ve üzeri

sıcaklıklarda, 2 saat süren ısıl işlem neticesinde %99 verimle en iyi dönüşümü verdiği de kaydedilmiştir [85].

%97 civarında bir verimle, kolaylıkla 4.9m'a öğütülebilen Ti_3AlC_2 tozu, 2TiC/Ti/Al molar oranına sahip karışımdan 1300-1400 °C aralığında ve argon atmosferinde elde edilmiştir. Basit ve yenilikçi bir yöntem olarak göze çarpan bu çalışmada rapor edilmiş diğer bir önemli husus da üretimin 5-1000 g aralığında gerçekleştirilebilir oluşudur [86].

Bazı çalışmalarda ise, parametrelere olan etkilerin incelenmesine yönelik olarak muhtelif katkılarla beraber sentez denemelerinin yapıldığını görüyoruz. Mesela katkı olarak Sn kullanılan bir çalışmada, Ti-Al-C-Sn karışımına ait farklı molar oranları ihtiva eden muhtelif reçetelerle 1300-1500°C aralığında sentez denemeleri yapılmış ve safa yakın Ti_3AlC_2 eldesi sağlanmıştır. Sn katkısının, sentez sıcaklığını düşürdüğü ve ayrıca, bilhassa artan üretim hacmiyle beraber gözlemlenen termal patlamaları engellediği rapor edilmiştir [87].

Al katkısının Ti_3SiC_2 sentezine olan etkilerini araştıran bir başka çalışmada ise, Ti/Si/2TiC/xAl (x= 0,005, 0.1, 0.15 ve 0.2) oranlarına bağlı kalınarak hazırlanan başlangıç toz karışımları denenmiş ve çalışma neticesinde, Al yapıda x=0.2 oranında yer aldığı takdirde, tek fazlı Ti_3SiC_2 üretimi için gereken sıcaklığın 1500°C'den, 1150°C'ye düştüğü rapor edilmiştir. Bununla beraber, Al katkısı ayrıca reaksiyonu da hızlandırmıştır [88].

2.5.4. Reaktif sinterleme

Basınçsız reaktif sinterleme işlem süresini ve sıcaklığı düşürme ihtimali sunan yeni bir yöntemdir ve bu nedenle geleneksel basınçsız sinterlenmesine cazip bir alternatiftir. Reaktif sinterleme daha düşük işlem sıcaklıkları ve zaman, tane sınırlarının temizliğinde iyileştirme gibi avantajlara sahiptir. Kontrol edilebilir parametreler arasında kompaktın başlangıç yoğunluğu son derece önemlidir.

Mümkün olduğunca düşük gözenekliliğe sahip bir gövde, en yüksek nihai yoğunluğu verir [84].

2.5.5. Sıcak presleme

Sıcak presleme sırasında, toz kompaktına aynı anda sıcaklık ve basınç uygulanır. Isıtma, genellikle grafit dirençler kullanılarak harici olarak gerçekleştirilir ve basınç hidrolik olarak uygulanır. Basınç uygulanmasıyla parçacıklar arasındaki temas noktaları çok yüksek stresdedir ve bu temas noktalarında difüzyon artar. Parçacık boyutu, sıcak preslenen kompaktların yoğunluğunu ve mikro yapısını etkiler. Sıcak preslemeden önce, numunelerin

<2pm boyutunda toz elde etmek için bilyalı değirmende öğütülür. Öğütülmüş toz grafit kalıp içine doldurulur ve daha sonra vakumda veya argon atmosferinde gerekli sıcaklığa ısıtılır. Kalıp sıcaklığına istenilen sıcaklığa ulaşıldığında yaklaşık 30-40 MPa'lık tek eksenli basınç uygulanır [84].

Sıcak presleme sıcaklığı, basınç, ısıtma hızı, atmosfer ve tutma süresi, yoğunlaştırılmış parçaların özelliklerini ve mikro yapısını etkiler. Ne yazık ki, sıcak pres yöntemi basit şekillerle sınırlıdır ve kompleks geometri bu tekniği kullanarak imal edilemez [84].

Bir çalışmada, Luo ve ark [89] elemental başlangıç tozlarından Ti_3SiC_2 sentezlenmiştir; tozlar ilk önce 100 MPa basınçla soğuk preslenmiş, daha sonra ise ham kompaktlar 25 MPa basınç altında ve 1500- 1700°C sıcaklık aralığında ve Argon atmosferinde sinterlenmiştir. İstenilen fazın yapıda % 99’dan daha fazla oranda bulunduğu rapor edilmiştir.

Si içeriğinin incelendiği bir başka çalışmada ise [90], hacimce % 98 oranında tek faz içeren Ti_3SiC_2, stokiyometrik orana göre aşırı Si kullanılarak elde edilmiştir. Başlangıç malzemeleri önce 500°C sıcaklık altında 2 saat süre ile Ar atmosferinde

sıkıştırılmış; sonra ise, 5 saat süreyle 1350°C'de tavlanmış ve en son da, 40 MPa basınç altında aynı sıcaklıkta 1 saat süreyle sıcak preslenmiştir.

Hacimsel Ti_3SiC_2 HP yöntemine dayalı olarak elde edilen ilk MAX fazıdır ve bir çalışmada [91] ilk defa, Ti-Si-C sistemi içerisinde Ti_3SiC_2 oluşumunda sıvı faz oluşumunun faydalı olduğu tespit edilmiştir. Mesela düşük ergime sıcaklığına sahip NaF katkısı, son ürün içerisindeki Ti_3SiC_2 oluşumunu ciddi miktarda arttırmıştır.

Yapılan bir çalışmada [92], başlangıç malzemeleri elemental Ti, Si ve grafit tozu olarak seçilmiştir; proses parametrelerinin optimizasyonuyla reaksiyon karakteristiği katı-katıdan katı-sıvıya kayrıdılmış ve ergimiş Si ile Ti-Si ara fazının etkileşimiyle başarılı bir şekilde Ti_3SiC_2 fazı elde edilmiştir. Ayrıca reaksiyon sistemimdeki bu değişiklik ayrıca, reaksiyon hızını arttırarak sentez süresini kısaltmıştır. Optimize edilmiş şartlar; 1550°C sıcaklık, 38 MPa basınç ve 1 saat süre olarak tespit edilirken, diğer yandan sıvı faz oluşumunun yoğunlaşmaya da olumlu etki ettiği rapor edilmiştir. Sonraki çalışmalarda daha başka fazların da elde edildiğini görüyoruz; Ti_3AlC_2 [93], Ti_2AlC [94], Ti_2SnC [95], TiAlC [96], Ta_2AlC [97].

2.5.5.1. Reaktif sıcak pres

Reaktif sıcak presleme (RHP) termodinamik reaksiyonları kullanan yeni bir yöntemdir. SHS'den farklı olarak, Reaktif sıcak presleme, reaksiyonun katı hal difüzyonuyla nispeten yavaş ilerlediği kontrol edilen (yani kendi kendine yayılmayan) bir işlemdir. Yavaş ve kontrollü proses sayesinde reaktanların ürünlere tam dönüşümü sağlanır. Reaksiyon esnasında basıncın eşzamanlı olarak uygulanması, yoğun bir malzeme ile sonuçlanır ve bu nedenle, reaksiyon tamamlandıktan sonra başka işlem gerekmez [84].

2.5.6. Spark plazma sinterleme

Spark plazma sinterleme (SPS), geleneksel tekniklerle karşılaştırıldığında daha düşük bir sıcaklıkta ve daha kısa sürede yoğun şekiller veren yeni bir tekniktir. SPS

tekniğinde, darbeli bir doğru akım grafit pistonları arasından geçer ve aynı anda bir tek eksenli hidrolik ile basınç uygulanır. SPS sürecinde, hızlı ısıtma ile tane büyümesi bastırılır ve yüksek sıcaklıkta yoğunlaşma hızlanır. Spark plazma sinterlemesiyle yoğunlaştırılan malzemeler genellikle daha yüksek yoğunluklara rafine edilmiş mikro yapılara, temiz taneli sınırlara ve malzeme performansında genel bir iyileşmeye sahiptir. SPS'de kalıp yüzeyinde ölçülen sıcaklık gerçek numuneden daha düşüktür. Sıcaklık farkı kalıbın ebadına, vakum seviyesine ve izolasyona bağlıdır [84].

Yapılmış bir çalışmada [98], Ti/Si/2TiC başlangıç tozları ile, SPS yöntemine dayanarak 1200 °C'de Ti_3SiC_2 hızlı bir şekilde sentezlenmiş aynı zamanda, eş zamanlı olarak konsolidasyon da gerçekleşmiştir. Çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar, proses parametreleri üzerinden nihai kompozisyonun iyileştirilebileceğini göstermiştir.

Bir başka çalışmada [99] SPS metoduna dayalı ve Ti, Al, Si ve C elemental tozlarıyla gerçekleştirilen Ti_3SiC_2 sentezine Al'un etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, alüminyumun uygun miktarlarda katılmasıyla hem dönüşümü, hem de Ti_3SiC_2'ün kristal büyümesini hızlandırdığını ortaya koymuştur. Çok kristalli Ti_3SiC_2 malzeme, elemental tozlardan, Ti_3Si_1-xAlxC_2 formülasyonuna göre ve x=0.05-0.2 için, yüksek saflıkla elde edilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise, [100] yoğun, polikristal Ti_2AlC malzemenin 2Ti/1.2Al/C toz karışımından, 1100°C'de 1 saat süreyle 30 MPa basınç altında üretilebildiği rapor edilmiştir. Bununla beraber TiC/Ti/Al başlangıç tozlarıyla yapılan bir sentez çalışmasındaysa [101], hacimli Ti_3AlC_2 malzeme elde edilebilirliği araştırılmış ayrıca, çalışma kapsamında Ti ve Si ilavesinin Ti_3AlC_2 malzeme sentezine etkisi incelenmiştir.

Daha birçok MAX fazlı malzeme, SPS yöntemi kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Bu çalışmalara örnek olarak Cr_2AlC [102], ve Ti_2AlN [103] fazlarını

sayabiliriz. Sonuç olarak, SPS bazı yönleriyle avantajlı olsa da, daha çok laboratuvar ölçeğinde üretime imkan tanıyan ve pahalı bir metoddur diyebiliriz.

SPS, nanokompozitlerin hazırlanması için uygun bir tekniktir, çünkü bu süreçte herhangi bir tane büyümesi gerçekleşmez. Nanokompozit seramikler üstün mekanik özelliklere ve iyi uygulama olasılıklarına sahiptir [84].

2.5.7. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi

Bu metot, diğer metotlara nazaran düşük maliyetli daha verimli olması ve enerji ihtiyacını asgari seviyede tutması dolayısıyla diğer yöntemlerden daha fazla ilgi görmekte ve daha pratik bulunmaktadır. Birçok malzeme için, sentez söz konusu olduğu takdirde yüksek sıcaklıklara çıkmak mecburiyeti kaçınılmazdır. Bu sıcaklığa ulaşmak genellikle bir fırın içerisinde özel ve pahalı ekipmanlar yardımıyla fosil yakıtlardan yahut da elektrik enerjisinden faydalanılarak elde edilen ısının kullanımıyla mümkün olabilmektedir. Yalnız, sentezin bir ekzotermik reaksiyona dayandığı durumlarda reaksiyon boyunca ortaya çıkacak olan ısı sentezin gerektirdiği yüksek sıcaklığın eldesinde doğrudan kullanılabilmektedir. SHS metodu da malzeme sentezinde bu şekilde ekzotermik reaksiyonların ısısını kullanmaya dayalı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Uygulamada genellikle sentez için hazırlanmış başlangıç toz karışımının bir ateşleyici yardımıyla belli bir bölgesinden reaksiyona tetiklendiğini ve bu ateşleme neticesinde de başlayan ekzotermik reaksiyonun bir dalga halinde bütün karışım boyunca yayıldığını görüyoruz. Bu şekilde öncelikle herhangi bir yakıt maliyeti olmayan ucuz ve bilhassa hızlı bir sentez imkanı elde edilmiş olmaktadır. SHS yöntemine dayalı çalışmalara göz attığımız zaman, sentezin genellikle elementel tozlarla başlanarak gerçekleştirildiğini ayrıca bununla beraber bazı metal- karbürlerin de sentezde kullanıldığını görüyoruz [104].

Yapılan bir çalışmada, lazer etkisiyle başlatılan SHS prosesinin, 2Ti/Al/C başlangıç toz karışımlarından Ti_2AlC sentezine yönelik verimi incelenmiştir. Ayrıca sentezin verimini arttırmak maksadıyla TiC, Sn ve aşırı Al gibi katkılar da denenmiştir. Bulunan sonuçlarda, Ti_2AlC elde edilebildiği numunedeki birincil fazların Ti_2AlC ve

TiC olduğu bulunmuştur. Ti_2AlC içeriğinin yaklaşık %83 olduğu belirtilmiştir. Diğer yandan TiC ve Al katkısının Ti_2AlC sentezini iyileştirmek hususunda bir katkısının olmadığı ve Sn ilavesinin ise olumlu yönde etki ettiği rapor edilmiştir. 2Ti/Al/C/0,3Sn başlangıç karışım oranıyla, en yüksek verim olarak hesaplanan %95 değerine ulaşılmıştır [105].

Daha erken döneme ait bir çalışmada, Ti_3AlC_2, Ti_3AlC, Ti_2AlC üçlü karbür fazlarının başarıyla sentezlendiğini görüyoruz. Çalışma neticesinde, elemental tozlarla başlatılan sentezin aşırı ekzotermik karakterine vurgu yapılarak, ayrıca nihai reaksiyon ürünleri arasında kısmî ergimiş ikili karbürlerin bulunduğu ifade edilmiştir. Elemental Ti ve Al yerine, TiAl kullanımının yanma sıcaklığını düşürdüğü ve bunun da üçlü karbür sistemlerinin eldesinine yaradığı belirtilmiştir. Sentez esnasında maksimum yanma sıcaklığı 1396°C olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, C içeriğinin TiC oluşumuna yol açacak kadar çok olmaması ve bir eksiklik de doğurmayacak kadar az olmaması noktasının da dikkate değer olduğu ve dinamik sentez koşullarında bu ayarlamanın oldukça zor olduğu rapor edilmiştir [106].

Bununla beraber, başka bir çalışmada ise yanma sıcaklığının nispeten düşük kalmasının sentez açısından daha faydalı olduğu aynen tespit edilmiştir, ek olarak ise, Ti2AlC fazının stokiyometrik oranlar dikkate alındığında elemental tozlardan, son üründe yapının genelinde olacak şekilde sentezlenebildiği ve Ti:Al:C=3:1.5:1=2:1:0.7 oranlarında karbon eksik reçetelerin ise ürün olarak tek fazlı Ti2AlC1-x verdiği rapor edilmiştir [107].

2.5.8. Basınç destekli kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi

PSHS, SHS yöntemine çok benzer olmakla beraber burada yanma dalgası gelişirken yoğunlaşma da gerçekleşir. Hacimli malzemelerin üretilmesine müsait bir metot olarak nitelendirilebilir. Yanma esnasında toz yığını basınç altında belli bir formda sıkıştırılmaktadır [104].

Yapılan bir çalışmada, [108] Ti_3SiC_2 PSHS metoduna dayanılarak elde edilmiştir ve kompozisyonu Ti/C molar oranı ve Si içeriğinin büyük ölçüde etkilediği bulunmuştur. 3Ti/2C mol oranı ile gerçekleştirilen sentezde son fazın büyük miktarda TiC kalıntı fazı içerdiği, bununla beraber 2Ti/C oranı kullanıldığında ise, Ti_3SiC_2 'ün temel faz olarak, çok az TiC empüritesi ile yapıya hakim olduğu rapor edilmiştir. Bir başka çalışmada Ti/Al/C elemental tozlarının başlangıç toz kompozisyonu çalışılarak %96.7 oranında hacimli, çok kristalli Ti_3AlC_2 sentezlenmiştir [109].

2.6. Metal Matriksli Kompozitler

En yaygın biçimleriyle, metal matrisli kompozitler, bir metalin bir seramik ile kombinasyonlarıdır. Yine de başka kombinasyonlar vardır. Metalik takviyeler, mevcut tanım gereği metal matrisli kompozitler olan çeşitli malzemelerde kullanılmaktadır; tungsten takviyeli bakır, tungsten ağır alaşımlar ve bakır-niyobyum süper iletkenler örneklerdir. Metal köpükler de bu tanıma göre metal matrisli kompozitler olarak görülebilir (ikinci faz bir gazdır).

Bu örneklerin gösterdiği gibi, bu konuyla ilgili geniş bir serbestlik vardır.

Nispeten dar ve çağdaş bir çalışma kapsamını seçildi ve bu nedenle birkaç metal matris kompozit kategorisini değerlendirme dışı bırakıldı. Bunlar:

- Metal-metal kompozitler. Bunlar, tungsten ağır alaşımları (WCu-Ni, W-Ni-Fe, W- Cu), Cu-Mo malzemeleri, Cu-infiltre sinterlenmiş çelik tozu kompaktları ve kompozit süper iletken tel malzemeler;
- WC-Co ve diğer dahil olmak üzere "karbür" veya "elmas" alet malzemeleri kesici takım endüstrisinde kullanılan sermetlerin yanı sıra emprenye edilmiş elmas alet malzemeleri ve diğer elmas alet malzemeleri ("PCD" polikristal elmas, elektroliz elmas taşlama taşları);
- Elektrik kontakları ve elektro-işleme operasyonlarında takımlama için bakır ve gümüş matrisli kompozitler;

- Oksit dispersiyonla güçlendirilmiş (ODS) malzemeler gibi dispersiyonla sertleştirilmiş metaller, çünkü bu tür malzemelerde takviye, malzemenin hacimce sadece küçük bir kısmını temsil eder ve bu nedenle uygulanan stresin önemli bir kısmını taşımaz onun rolü esas olarak matristeki dislokasyon hareketini engellemektir;
- Parçacık takviyeli bir uygulama dışında, metal köpükler bu malzeme köpüğü üretmek için kullanıldığında alüminyum (bu durumda köpük, burada incelenen bir kompozitin basit bir uygulamasıdır).

2.6.1. Bakır matriksli kompozitler

Elektriksel ve termal iletkenliği yüksek, sıcaklık dayanımı yüksek malzemeler son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Saf bakır, yüksek elektriksel ve termal iletkenlikler sergiler ancak düşük sertlik, düşük çekme ve sürünme mukavemetleri gibi bazı belirgin eksiklikleri vardır. Yüksek çekme mukavemeti ve sertliğe sahip Cu bazlı alaşımların geliştirilmesi birincil öneme sahiptir. Bakırın mekanik mukavemeti, ya yaşlandırma yoluyla ya da matrisine dispersoid parçacıkların katılmasıyla önemli ölçüde arttırılabilir. Yaşla sertleştirilebilen bakır alaşımları, yüksek sıcaklıklarda irileşmeyi çökeltmeye meyillidir, bu nedenle mukavemetlerini büyük ölçüde azaltır. Bu bakımdan, dispersiyonla güçlendirilmiş bakır, özelliklerinin çoğunu yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında koruma yeteneğine sahiptir. Oksitler, karbürler, boritler gibi dispersoid partiküller bakır matriste çözünmezler ve yüksek sıcaklıklarda termal olarak kararlıdırlar. Dağılımla güçlendirilmiş bakır alaşımları genel olarak bakır esaslı matris kompozitler olarak sınıflandırılabilir [110], [111], [1], [2], [3], [4], [112], [113], [114]. Cu-matris kompozitler, yüksek termal elektrik/termal iletkenlik ve iyi aşınma direnci özelliklerinin gerekli olduğu homopolar makine ve demiryolu üstten akım toplama sistemi [115] gibi elektriksel kayan kontaklardaki uygulamalar için umut verici adaylardır.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Malzemelerin Hazırlanması

Bu çalışmada MAX (Ti_3Al_2), $SnCl_2$, $PdCl_2$, Cu, NiCl, $C_6H_5Na_3O_7$, NH_4Cl, NaH_2PO_2, NaOH hammaddeleri kullanıldı. İlk olarak MAX alaşımında bulunan empürite gidermek amacıyla temizleme işlemi yapıldı. Temizleme işlemi için PRECİSA XB 620M marka hassas tartı ile tartılan 10 gr MAX alaşımı 100 ml HNO_3 100 ml saf su ile bir beherde birleştirilip HEİDOLPH marka manyetik karıştırıcı cihazı kullanılarak 15 dakika boyunca 300 rpm hızda karıştırılıp 15 dakika sonunda elde edilen karışım bir cam huni, balon joje ve süzgeç kağıt yardımıyla süzüldü. Süzme işleminin ardından elde edilen toz ph değeri 5 veya 6 derece aralığında bir değere gelinceye kadar saf su ile durulama işlemine tabii tutuldu. İstenilen ph derecesi elde edildikten sonra süzülen toz NÜVE DRY HEAT FN 032 marka etüv fırınında 50 ^{0}C sıcaklıkta 24 saat boyunca bekletildi. 24 saat sonunda etüv fırından alınan toz bir behere eklenip üzerine 100 ml C_2H_5OH ilave edilerek 15 dk boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla 300 rpm hızda karıştırıldı daha sonra karışım süzülüp saf su ile yıkandı ve 50 ^{0}C – 24 saat etüv fırında bekletildi.

Etüv fırından çıkarılan toz alaşım M BRAUN MB10 COMPACT marka glowbox içerisinde hassas tartı ile ayrı ayrı 8'er gr saf Cu tartılarak toz alaşım her bir 8 gr Cu'ya karşılık ağırlıkça (Saf Cu) - %5 - %10 - % 15 - % 20 oranlarda toz alaşımdan tartım yapılarak FRITSCH marka gezengensel değirmende aktive edildi. Bu işlemde 5'er adet 10 mm çapında alüminyum bilyalar eklenerek her 30 dakikada bir 10 dakika dinlenme periyoduyla toplamda 2 saat süreyle 300 rpm dönme hızında karıştırma işlemi tamamlandı. İşlem sonunda numuneler inert ortamda saklandı.

3.2. Kalıp Hazırlama

Elektrik Akımı Destekli Sinterleme Yöntemi (ECAS) kullanılarak sinterlenecek olan tozlar için kalıp tasarım çalışması yapıldı. R:32 mm ve r: 20 mm sahip L:500 mm çelik çekme boru KMT CRAFT 220 x 250 şerit testere ile h:20 mm kesildi daha sonra R: 20 mm olan 500 mm paslanmaz silindirik çelik h:15 mm ve h:10 mm yükseklikte kesildi. Kalıp için kesilen çelik çekme borular FOREMAN TS50150B Üniversal Torna tezgahı kullanılarak r:0,5 mm genişletildi. Genişletilen kalıplara R:20 mm h: 15 mm kesilen silindirik çelik pimler sabitlendi. Yapılan bu işlemlerden sonra SİC zımpara (60-1200) ile parlatma işlemi uygulandı.

3.3. Sinterleme İşlemi

İlk başta hazırlanan kalıplara yağlayıcı olarak grafit tozu eklendi. İlk olarak saf Cu tozu kalıp içerisine eklenerek kalıp üst pimi kapatıldı, ağırlıkça % 5 alaşım-Cu tozu ve kalan diğer ağırlıkça %10 - %15 - % 20 oranında alaşım – Cu tozu karışımlarıda aynı kalıplama işlemlerinden geçirilip malzemeler sinterlemeye hazır hale getirildi. Numune iki adet saf Cu bara arasına yerleştirildi ve bakır baralar uygulanan 150 MPa yük sonrası saf Cu baralara akım verildi sabit lazer termometre yardımıyla kalıbın sıcaklığı sürekli olarak takip edildi. Malzeme sıcaklığı 600 ^{0}C ‘ye ulaştıktan sonra akım kesilerek 300 ^{0}C’ye kadar soğumaya bırakıldı. 300 ^{0}C ‘ye soğuyan malzeme düzenekten alınıp bir miktar daha soğuduktan sonra kalıp içerisinden çıkarıldı. Diğer tüm numuneler aynı işlem basamaklarına tabii tutuldu. Saf Cu - %5 - %10 - %15 - % 20 oranlarında malzeme numuneleri sinterlendi.

3.4. Yüzey İşlemleri

Numunelerin yüzey pürüzlülüğünün giderilmesi için METASERV 2000 marka zımpara ve parlatma cihazında sırasıyla 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 2500’lük SİC zımparalarla zımparalandı. Ardından kadife çuha ve 1 mikron alümina süspansiyon yardımıyla tüm numuneler parlatma işlemine tabii tutuldu. Parlatma işlemi tamamlandıktan sonra numuneler yıkanıp kurutuldu.

3.5. XRD Analizi

Üretilen malzemelerin bileşiminin tespiti için RİGAKU D/MAX 2000 marka X Işını Difraksiyonu (XRD) analiz cihazı kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapıldı. X- ışınları kaynağı olarak bakır tüp (λ=1,5418 A) kullanılarak X-ışınları taraması 100-900 arasında 20/dk'lık hızla gerçekleştirildi.

3.6. Aşınma Deneyi

Aşınma deneyi CSM Instruments TRIBOMETER marka aşınma cihazında 200 m mesafe 20cm/sn hız 1 Newton yük deney şartları altında lineer aşınma numunelere ayrı ayrı uygulandı.

3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

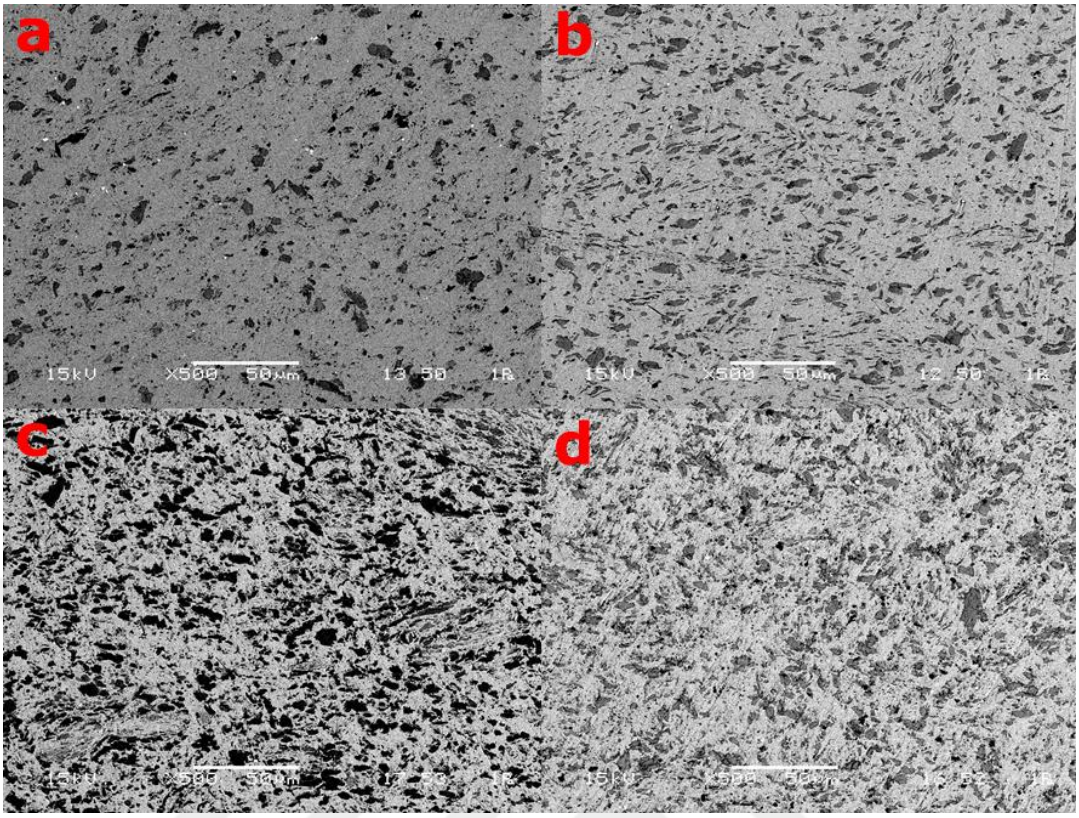
JEOL marka JSM-6060LV model SEM cihazında Saf ve MAX fazı takviye edilmiş numuneler analiz edildi. Tüm numuneler farklı boyutlardaki büyütmelerde incelenip aşınma bölgelerinden ayrı ayrı görüntüleri alındı. Ayrıca tüm numunelere EDS analizi yapıldı.

3.8. Sertlik Ölçümleri

LEICA marka mikro sertlik ölçüm cihazı kullanıldı. Numuneler 25 gr yük altında 10 sn süre şartlarında sertlik ölçümlerine tabii tutuldu. Numunelerden en az 5 farklı bölgeden sertlik ölçümleri alındı.

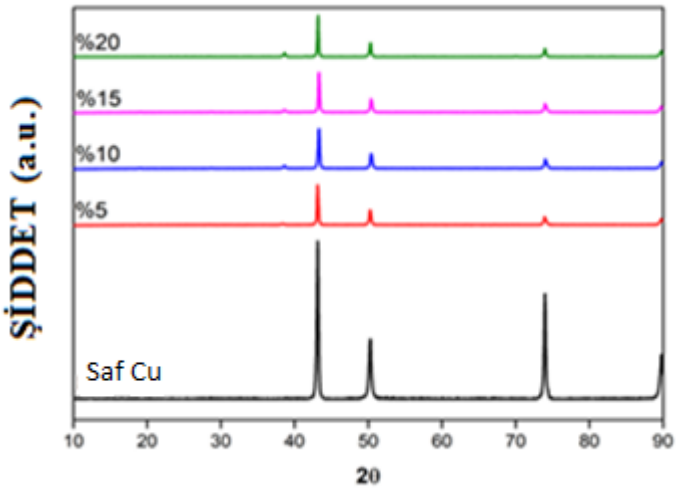
BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLARVE TARTIŞMA

Elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile farklı oranlarda Ti_3AlC_2 ilavesi ile üretilen bakır kompozit malzemelerin yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.1.'de verilmiştir. Artan MAX fazı ilavesi ile daha fazla MAX takviyesinin bileşime girdiği net bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.1.'de, bakır matris gri, takviye bileşeni ise siyah renkte görülmektedir. Şeki1a-b-c görüldüğü gibi, Ti_3AlC_2 takviyesinin bakır matris fazı içerisinde nispeten homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Şekil 4.1.d'de ise bölgesel topaklanmalar söz konusudur. Görüntüler genel olarak incelendiğinde yapıda çok az porozitenin bulunduğu ve başarılı bir şekilde Ti_3AlC_2 takviyeli bakır kompozit malzemelerin üretildiği görülmektedir. Hacimce %5 kompozit için, Ti_3AlC_2 partikülleri düzensiz bir şekle sahiptir ve bakır matris içinde muntazam bir şekilde dağılmıştır. Ti_3AlC_2 takviye katkı maddesinin hacim oranı arttıkça, bakır matris içindeki Ti_3AlC_2 parçacıklarının dağılımı giderek daha yoğun olduğu gözlemlenmiştir.



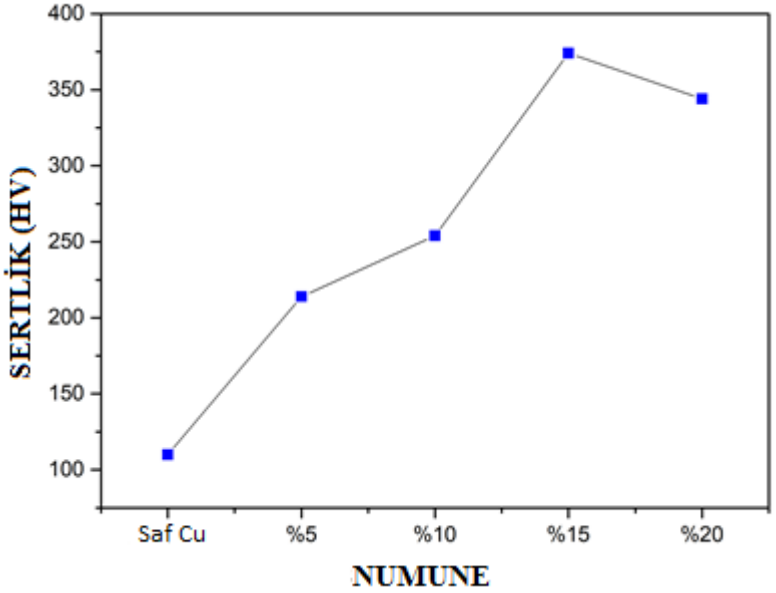
Şekil 4.1. Farklı takviye oranlarında ilave edilmiş Bakır – Ti_3AlC_2 kompozit malzemelere ait yüzey SEM görüntüleri a) %5 b) %10c) %15 d) %20

Üretilen kompozit malzemelerin mevcut fazları tespit etmek amacıyla gerçekleştirilen XRD çalışmalarına ait sonuçlar Şekil 4,2'de verilmiştir. Şekil 4.2.'de XRD desenlerinden 2θ=39,8°'nin Ti_3AlC_2 'ye karşılık geldiği görülmektedir [118,119]. Şekil 4.2. den de görüldüğü gibi tüm numuneler farklı büyüme düzlemlerine ait Cu bakır piklerinden oluştuğu görülmektedir. 2θ= 39,8 'de Ti_3AlC_2 MAX fazına ait pik görülmektedir. Bakır matris içerisine ilave edilen MAX fazı partiküllerin miktarı arttıkça piklerin şiddeti artmaktadır. Sinterleme sonrası yapılan ısıl işlemden dolayı XRD analizinde herhangi bir bakır oksit piki tespit edilmemiştir. Bakır matris içerisine ilave edilen takviye fazı miktarı arttıkça bakırın pik şiddetinin düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.2. Elektrik Akımı Destekli Sinterleme Yöntemi İle Üretilen Bakır- Ti_3AlC_2 Kompozit Malzemelerin XRD analizi

Üretilen kompozit malzemelerin mikrosertlik ölçümleri yapılmış olup sonuçlar Şekil 4.3.'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kompozit malzemelerin mikrosertli saf bakıra göre yüksek çıkmıştır. Kompozit malzemelerde ise takviye miktarı arttıkça (hacimce %15 e kadar) bakır kompozit malzemesinin sertliği artmış, hacimce %20 Ti_3AlC_2 takviye edilmiş bakır kompozit malzemesinin sertliği ise düşmüştür. En düşük sertlik değeri 120 Hv ile saf bakır metalinde elde edilirken en yüksek sertlik değeri 370 HV ile % 15 takviyeli bakır kompozitlerde elde edilmiştir. %20 oranında ilave edilen bakır kompozit malzemesinin sertliğindeki düşüş, partiküllerin topaklanması sonucu matris ile seramik partikül arasındaki arayüzey mukavemetin azalması nedeniyle gerçekleşmiş olabilir Ti_3AlC_2 partiküllerinin bakır matrise ilavesi ile saf bakırın sertliği ve mukavemeti MAX fazının dislokasyon hareketlerini dislokasyon halkalanması yardımıyla engellemesi sonucu arttığı görülmüştür. Bakır kompozit malzemelerin sertliğindeki artışın diğer bir nedeni ise, seramik partiküller ile matal matris arasındaki termal genleşme farklılıkları sonucu oluşan dislokasyon yoğunluğunun artmasıdır.



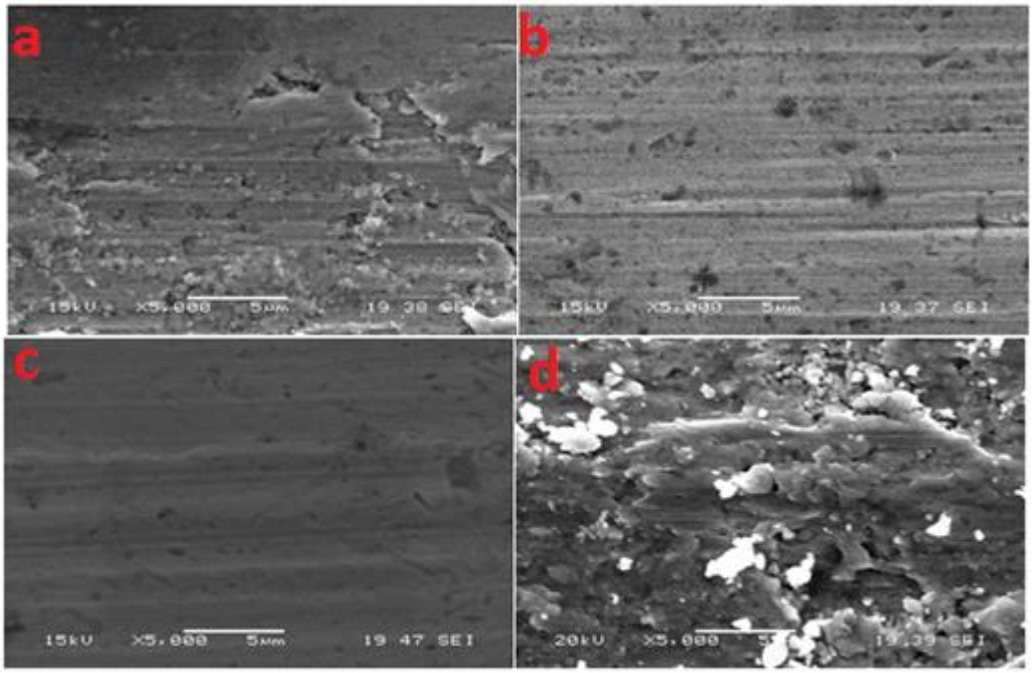
Şekil 4.3. Elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile üretilen Bakır- Ti_3AlC_2 kompozit malzemelerin mikrosertlik değerleri

Tablo 4.1.'de Elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile üretilen Bakır- Ti_3AlC_2 kompozit malzemelerin 1N yük altında ve 20 cm/sn kayma hızlarında yapılan aşınma testleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı ve aşınma oranları değerleri verilmiştir. Ti_3AlC_2 ilavesi ile sürtünme katsayısının düştüğü (hacimce %15 oranına kadar) bakır matrisin içerisine ilave edilen seramik partikül miktarının %15 den %20 oranına çıktığında ise sürtünme katsayısının arttığı görülmektedir. Bu artış partiküllerin topaklanması ve zayıf arayüzeyden dolayı Ti_3AlC_2 tozlarının yerlerinden çıkması sonucu olduğu düşünülmektedir. Ayrıca sürtünme katsayısındaki değişimin benzeri aşınma oranında da görülmüştür. Bakır matrisin içerisine ilave edilen Ti_3AlC_2 partiküllerin oranı %5'den %15'e çıkardığımızda aşınma oranı düşmüştür. %20 oranında Ti_3AlC_2 ilavesi ile üretilen kompozit malzemesinin aşınma oranı ise artmıştır. Sonuç olarak bakır matrise ilave edilen seramik partikülleri bakırın aşınma özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiği gözlemlenmiştir. En iyi aşınma oranı 1.980 $x10^{-5}mm^3xN/m$ ile %15 oranında üretilen Bakır- Ti_3AlC_2 kompozit malzemesinde elde edilmişidir.

Tablo 4.1. Elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile üretilen Bakır- Ti_3AlC_2 kompozit malzemelerin sürtün katsayısı ve aşınma oranı değerleri

NUMUNE	Sürtünme Katsayısı	Aşınma oranı ($x10^{-5}mm^3xN/m$)
Bakır	0.8	6.81
Bakır- %5Ti_3AlC_2	0.74	6.321
Bakır- %10Ti_3AlC_2	0.65	5.941
Bakır- %15 Ti_3AlC_2	0.59	1.980
Bakır- %20Ti_3AlC_2	0.69	2.020

1 N yük altında 20 cm/sn kayma hızlarında kuru kayma ve oda sıcaklığında gerçekleşen, Bakır- Ti_3AlC_2 kompozit malzemelerin aşınma deneyleri sonucunda elde edilen aşınma yüzey görüntüleri Şekil 4.4.'de verilmiştir. Bakır- Ti_3AlC_2 (hacimce %5) kompozit malzemesinin aşınma yüzeyine bakıldığında ciddi oranda plastik deformasyonun meydana geldi görülmektedir. Buradaki adheziv aşınma mekanizması söz konusudur. Takviye oranını %10 çıkardığımızda ise kompozit malzemelerin aşınma yüzeyinde plastik deformasyonunun azaldığı, aşınma mekanizmasının ise adheziv+abrazif aşınma mekanizmasına geçiş yaptığı değerlendirilmiştir. Bakır-Ti_3AlC_2 (hacimce % 15) kompozit malzemesinin aşınma yüzeyinde ise çok fazla plastik deformasyonun olmadığı Ti_3AlC_2 seramik partiküllerin gelen yükü başarıyla taşıdığı ve düz bir yüzeyin oluştuğu görülmektedir. Son olarak % 20 oranında Ti_3AlC_2 ilave edilen bakır kompozit yüzeyinde çok ciddi oranda plastik deformasyonun meydana geldiği, partiküllerin aşınma yüzeyinden çıkarak aşınma arayüzeyine girerek üç gövdeli bir aşınmaya sebep olduğu söylenebilir.



Şekil 4.4. Elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile üretilen Bakır- Ti_3AlC_2 kompozit malzemelerin aşınma sonrası elde edilen yüzey görüntüleri

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

5.1. Sonuçlar

Elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile üretilen Bakır-Ti_3AlC_2 kompozit malzemeler Farklı oranlarda (hacimce %5-%10-%15-%20) Ti_3AlC_2 takviye edilmiş bakır kompozit malzemeler elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir.

XRD sonuçlarına baktığımız takviye oranı arttıkça Ti_3AlC_2 tozlara ait pik şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Üretilen bütün numunelerin XRD analizinde sadece bakıra ait pikin oluştuğu, herhangi bir oksitli yapının oluşmadığı görülmüştür.

En yüksek sertlik ve en iyi aşınma oranı sırasıyla 370 Hv ve 1.980 x10-5mm3xN/m değerleriyle % 15 Ti_3AlC_2 takviye edilmiş bakır kompozit malzemede elde edilmiştir.

Düşük takviye oranlarında elde edilen kompozit malzemenin aşınma yüzeyinden çok fazla plastik deformasyon görüldüğü ve adhesiv aşınma mekanizmasının hakim olduğu belirlenmiştir. Takviye oranı arttıkça aşınma sırasında Ti_3AlC_2 tozların gelen yükü taşıyarak plastik deformasyonu engellediği aşınma mekanizmasının ise adhesiv aşınmadan abrazif aşınmaya döndüğü görülmüştür.

Daha yüksek oranlarda ilave edilen kompozit malzemelerde ise matris içindeki tozların topaklaşmasından dolayı aşınma sırasında oluşan çatlakların oluştuğu aşınmaya halim olan mekanizmanın ise delaminasyon olduğu tespit edilmiştir.

5.2. Öneriler

Bu çalışmada yapılan işlemler dışında, bakır kompozit malzemelerin geliştirilmesi ve sertlik mikroyapı aşınma özelliklerinin optimum çalışmalarına şunların da etkisi incelenebilir:

- Matris ile takviye elamanı arasındaki arayüzeyi geliştirimek için takviye elemanının yüzeyi bakır ile kaplanabilir.
- Sinterleme sıcaklığı değiştirilebilir
- Bakır kompozit malzemelerin korozyon özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

[1] Bostan, B., 2003. Alüminyum-Karbon Tozlarından Mekanik Alaşımlama ve Sonrası İşlemlerle Al_4C_3 Sentezlenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

[2] Bloor, D., Brook, R.J., Flemings, M.C., and Mahajan, S., 1999. The Encyclopedia of Materials, Permagon Pres, Oxford.

[3] Gurevich, V., 2006, Electric Relays Principles and Applications, Taylor Francis Group, 49-89.

[4] Aslanoglu Z., 1998, Toz Hazırlama Yöntemlerinin W65 Ag35 Elektrik Kontaklarının Üretim Süreçlerine Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

[5] Rajan, T.P.D., Pillai, R.M. ve Pai, P.C., Characterization of centrifugal cast functionally graded aluminum-silicon carbide metal matrix composites, Materials Characterization, 61 (2010) 923-928.

[6] Günay, M., Toz metalurjisi yöntemiyle üretilmis Al-Si/SiCp kompozitlerin mekanik ve işlenebilirlik özelliklerinin araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.

[7] Randal, M.G., Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşleme, Çeviri Süleyman Sarıtaş, Mehmet Türker ve Nuri Durlu, Toz Metalurjisi Derneği Yayınları, Ankara, 2007.

[8] Altay, M.C., Karbon Katkılı Bakır İçeren Demir Tozu Peletlerinin Sinterleme Sonrası Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.

[9] Branovic, M., Konchits, V, V., Myshkin, K, N., 2006, Electrical Contacts Fundamentals, applications and Technology, Taylor Francis Group.

[10] Sarı, D., Elektroliz Yöntemi İle Toz Üretiminde Anot Yüzey Alanı ve Bakır Sülfat Oranının Toz Boyutu ve Şekline Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 2010.

[11] Jiang, X., Galano, M. ve Audebert, F., Extrusion textures in Al, 6061 alloy and 6061/SiCp nanocomposites, Materials Characterization, 88 (2014) 111-118.

[12] Çakar, Y., Toz Enjeksiyon Kalıplama ile Üretilmiş Ti-6Al-4V Parçalarda İşlem, Yapı ve Özellik ilişkileri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.

[13] Ekşi, A. ve Sarıtaş, S., Comparison and investigatıon of mechanical properties of bronze and copper powders compressed by computer-controlled uniaxial die and cold isostatic pressing methods, 3th. International Powder Metallurgy Conference, Gazi Universitesi, Ankara 2002, Bildiriler Kitabı, 794-803.

[14] Çelik, Y., Bor Karbür'ün Spark Plazma Yöntemiyle Sinterlenmesi, Çeşitli Sinterleme Katkılarının Sinterleme Ve Malzeme Özelliklerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.

[15] Erdemir, F., Hızlı Katılaştırma Yöntemi ile Üretilmiş Nikel-Bakır (Monel 400) Alaşımı Tozların Presleme ve Sinterleme Parametrelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2011.

[16] Gülüzade, R., Alüminyum ve Çelik Testere Talaşlarindan Sinterleme ile Üretilen Metal Matriks Kompozitlerin Mekanik Özellikleri ve Kırılma Davranışları, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2011.

[17] Tanaka, H., Yamamoto, A., Shimoyama, Jun-ichi, Ogino, H. ve Kishio K., Strongly connected ex situ MgB2 polycrystalline bulks fabricated by solid-state self-sintering, Superconductor Science And Technology, 25 (2012) 1-7.

[18] Apak, B., Spark Plazma Sinterleme Yöntemi İle Işık Geçirgenliğine Sahip Alümina Seramiklerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.

[19] Kermani, M., Razavi, M., Rahimipour, M.R. ve Zakeri, M., The effect of mechanical alloying on microstructure and mechanical properties of MoSi2 prepared by spark plasma sintering, Journal of Alloys and Compounds, 593 (2014) 242-249.

[20] Bhaumik, S. K., Upadhyaya, G. S. and Vaidya, M. L., Properties and microstructure of WC-TiC-Co and WC-TiC-Mo2C-Co(Ni) Cemented Carbides, Materials Science and Technology, 7, 723-728. 1991.

[21] Tazegül, Elektrik Kontak Malzemelerinin Yüzey Özelliklerinin Soğuk Gaz Dinamik Püskürtme Tekniği ile Geliştirilmesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012

[22] Söyler, A.U., Mekanik Alaşımlama Yöntemleri İle Üretilmiş Al-Fe Tabanlı Sic Ve Y2O3 Pekiştiricili Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.

[23] ORRU. R., LİCHERİ. R., LOCCİ A.M., CİNCOTTİ. A., CAO. G., Consolidation/Synthesis of Materials By Electric Current Activated/Assisted Sintering. Materials Science and Engineering R63., pp. 127-287., 2009.

[24] Jeitschko, W., and Nowotny, H., Monatschrift für Chemie/chemical monthly, 98, 329-337, 1967.

[25] Nickl, J. J., Schweitzer, K. K., and Luxenberg, P., J. Less Common Metals, 26, 335-353, 1972.

[26] Pampuch, R., Lis, J., Stobierski L., and Tymkiewicz, M., J. Eur. Ceram. Soc., 5, 283- 287 ,1989.

[27] Barsoum, M. W., and El-Raghy, T., Am. Sci., 89, 334-343, 2001.

[28] Kero, I., Licentiate thesis, Luleä University of Technology, 2007.

[29] Güler Ö., 2006, Oksit takviyeli Bakır kompozitin mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.

[30] Farber, L., Barsoum, M. W., Zavaliangos, A., El-Raghy, T., and Levin, I., J. Amer. Cer. Soc., 81, 1677-1681, 1998.

[31] Barsoum, M. W., Farber, L., and El-Raghy, T., Met. Mater. Trans., 30A, 1727-1738 1999.

[32] Farber, L., Phil. Mag. Lett.,79, 163-170, 1999.

[33] Çetinkaya, S., 2005, Karbon Katkılı Alasımlı Demir Tozu Paletlerinin Sinterleme Sonrası Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Đstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Đstanbul.

[34] Bıyık, S., 2006, Toz Metalurjisi Yöntemiyle Gümüs – Bor oksit Esaslı Kontak Malzemesi Üretimi ve Özelliklerinin Arastırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.

[35] Eker, A.A., Metal Matrisli Kompozit Malzemeler ve Üretim Yöntemleri, Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü Ders Notları, İstanbul, 2008.

[36] Barsoum, M. W., and Radovic, M., in Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Oxford, p. 1-16, 2004.

[37] Kooi, B. J., Poppen, R. J., Carvalho, N. J. M., De Hosson, J. T. M., and Barsoum, M. W., Acta Mater.,51, 2859-2872, 2003.

[38] Yu, R., Zhang, Q., He, L. L, Zhou, Y. C., and Ye, H. Q., Phil. Mag. Lett., 83, 325-331 2003.

[39] Barsoum, M. W., and EI-Raghy, T., Met. Mater. Trans., 30A, 363-369 1999.

[40] Radovic, M., Barsoum, M. W., El-Raghy, T., and Wiederhorn, S. M., J. Alloy. Compnds., 361, 299-312, 2003.

[41] Tzenov, N. V., and Barsoum, M. W., J. Amer. Cer. Soc., 83, 825-832, 2000.

[42] Barsoum, M. W, El-Raghy T., and Ali, M., Met. Mater. Trans., 31A, 1857¬1865, 2000.

[43] Barsoum, M. W, Prog. Solid State Chem., 28, 201-281, 2000.

[44] Kuroda, Y., Low, I. M., Barsoum, M. W., El-Raghy, T., Aust. Ceram. Soc., 37, 95- 102, 2001.

[45] Goto, T., and Hirai, T., Mater. Res. Bull., 22, 1195-1201, 1987.

[46] Murugaiah, A., Barsoum, M. W., Kalidindi, S. R., and Zhen, T., J. Mater. Res.,19, 1139-11498, 2004.

[47] El-Raghy, T., Zavaliangos, A., Barsoum M. W., and Kalidindi, S. R., J. Amer. Cer. Soc., 80, 513-516, 1997.

[48] El-Raghy, T., Barsoum, M. W., Zavaliangos, A., and Kalidindi, S. R., J. Amer. Cer. Soc.,82, 2855-2860, 1999.

[49] Procopio, A. T., Barsoum M. W., and El-Raghy, T., Met. Mater. Trans., A31, 333- 337, 2000.

[50] Barsoum, M. W., and EI-Raghy, T., J. Am. Ceram Soc.,79, 1953-1956, 1996.

[51] Pierson, H.O., Handbook of Refractoy Carbides and Nitrides, Noyes Publications., Westwood, NJ, 1996.

[52] Onodera, A., Hirano, H., Yuasa, T., Gao, N. F., and Miyamoto, Y., Appl. Phys. Lett., 74, 3782-4, 1999.

[53] Keppens, V., Mandrus, D., Sales, B. C., Chakoumakos, B. C., Dai, P., Coldea, R., Maple, M. B., Gajewski, D. A., Freeman, E. J., and Bennington, S., Nature, 395, 876-878, 1998.

[54] Sales, B. C., Chakoumakos, B. C., Mandrus, D., and Sharp, J. W., J. Solid Stale Chem., 146, 528-532, 1999.

[55] Barsoum, M. W., El-Raghy, T., Rawn, C. J., Porter, W. D., Wang, H., Payzant, E. A. And Hubbard, C. R., J. Phy. Chem. Solids, 60, 429-439, 1999.

[56] Barsoum, M. W., Rawn, C. J., EI-Raghy, T., Procopio, A. T., Porter, W. D., Wang, H., and Hubbard, C. R., J. Appl. Phys., 87, 8407-8414, 2000.

[57] EI-Raghy, T., Chakraborty, S., and Barsoum, M. W., J. Eur. Ceram. Soc., 20, 2619- 2625, 2000.

[58] Manoun, B., Liermann, H. P., Gulve, R. P., Saxena, S. K., Ganguly, A., Barsoum, M. W., and Zha, C. S., Appl. Phys. Left. 84, 2799-2801, 2004.

[59] Manoun, B., Saxena, S. K., Gulve, R., Liermann, H. P., Hoffman, E. L., Barsoum, M. W., Zha, S., and Hug, G., Appl. Phys. Lett., 85, 1514-1516, 2004.

[60] Farber, L., and Barsoum, M. W., J. Mater. Res., 14, 2560-2566, 1999.

[61] Du, Y., Schuster, J., Seifert, H., and Aldinger, F., J. Am. Ceram. Soc., 83, 197-203, 2000.

[62] Oo, Z., Low, I. M., and O‘Connor, B. H., Physica, B385-386, 499-501, 2006.

[63] Lis, J., Pampuch, R., Piekarczyk, J., and Stobierski, L., New ceramics based on TisSiC2, Ceram. Int., 19, 91-96, 1993.

[64] Okano, T., Yano, T., and Iseki, T., Synthesis and mechanical properties of TisSiC2, Trans. Met. Soc. Jpn., 14A, 597, 1993.

[65] Pampuch, R., and Lis, J., Ti3SiC2 - A Plastic Ceramic Material, in Advances in Science and Technology, Vol. 3B, 1995.

[66] Racault, C., Langlais, F., and Naslain, R., Chemically vapor deposition of Ti3SiC2 from TiCl4-SiCl4-CH4-H2 gas mixtures: part II an experimental approach, J. Mater. Sci., 29, 5023, 1994.

[67] Emmerlich, J., Hogberg, H., Wilhelmsson, O., Jansson, U., Music, D., Schneider, J.M., and Hultman, L., Thermal stability of MAX-phase Ti3SiC2 thin films, Acta Mater., 55, 1479-1488, 2007.

[68] Vossen, W., Kern, J. L., Thin Film Processes II. San Diego, CA, 1991.

[69] Hogberg, H., Eklund, P., Emmerlich, J., Birch, J., and Hultman, L, Epitaxial Ti2GeC, Ti3GeC2, and Ti4GeC3 MAX-phase thin films grown by magnetron sputtering, J. Mater. Res., vol. 20, no. 4, pp. 779-782, 2005.

[70] Emmerlich J., Growth of Ti3SiC2 thin films by elemental target magnetron sputtering, J. Appl. Phys., vol. 96, no. 9, pp. 4817-4826, 2004.

[71] Wilhelmsson, O., Palmquist, J. P., Nyberg, T., and Jansson, U., Deposition of Ti2AlC and Ti3AlC2 epitaxial films by magnetron sputtering, Appl. Phys. Lett., vol. 85, no. 6, pp. 1066-1068, 2004.

[72] Walter, C., Martinez, C., El-Raghy, T., and Schneider, J. M., Towards large area MAX phase coatings on steel, Steel Res. Int., vol. 76, no. 2-3, pp. 225¬228, 2005.

[73] Mertens, R., Sun, Z., Music, D., and Schneider, J., Effect of the composition on the structure of Cr-Al-C investigated by combinatorial thin film synthesis and ab initio calculations, Adv. Eng. Mater., vol. 6, no. 11, pp. 903-907, 2004.

[74] Schneider, J. M., Mertens, R., and Music, D., Structure of V2AlC studied by theory and experiment, J. Appl. Phys., vol. 99, no. 2011.

[75] Gulbinski, W., Gilewicz, A., Suszko, T.,Warcholinski, B., and Kuklinski, Z., Ti-Si-C sputter deposited thin film coatings, Surf. Coatings Technol., vol. 180¬181, pp. 341-346, 2004.

[76] Anders, A., Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review, Surf. Coatings Technol., vol. 93, no. 2-3, pp. 158-167, 1997.

[77] Rosén, J., Ryves, L., Persson, P. O. A., and Bi lek, M., Depositi on of epitaxial Ti2AlC thin films by pulsed cathodic arc, J. Appl. Phys., vol. 101, no. 5, p. 56101, 2007.

[78] Hubler, G. K., Chrisey, D. B., Pulsed Laser Deposition of Thin Films. 1994.

[79] Gilgenbach, R. M., Kovaleski, S. D., Lash, J. S., Ang, L. K., and Lau, Y. Y., Science and applications of energy beam ablation, IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 27, no. 1, pp. 150-158, 1999.

[80] Phani, A. R., Krzanowski, J. E., and Nainaparampil, J. J., Structural and mechanical properties of TiC and Ti-Si-C films deposited by pulsed laser deposition, J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Film., vol. 19, no. 5, pp. 2252¬2258, 2001.

[81] Hu, J. J., Bultman, J. E., Patton, S., and Zabinski J. S., Pulsed laser deposition and properties of Mn+1AXn phase formulated Ti3SiC2 thin films, Tribology Letters, 16, 113, 2004.

[82] Pickering, E., Lackey, W. J., and Crain, S., CVD of Ti3SiC2, Chem. Vap. Depos., vol. 6, no. 6, pp. 289-295, 2000.

[83] Jacques, S., Di-Murro, H., Berthet, M. P., and Vincent, H., Pulsed reactive chemical vapor deposition in the C-Ti-Si system from H2/TiCl4/SiCl4, Thin Solid Films, vol. 478, no. 1-2, pp. 13-20, 2005.

[84] Fakih, H., Jacques, S., Berthet, M. P., Bosselet, F., Dezellus, O., and Viala, J. C., The growth of Ti3SiC2 coatings onto SiC by reactive chemical vapor deposition using H2 and TiCl4, Surf. Coatings Technol., vol. 201, no. 6, pp. 3748-3755, 2006.

[85] MAX Phases and ultra High Temperature Ceramics for Extreme Environments. In Processing Methods for Ultra-High Temperature Ceramics Engineering Science Reference,180-202, 2013.

[86] Sun, Z., Yang, S., and Hashimoto, H., Ti3SiC2 powder synthesis, Ceramics International, vol. 30, no. 7, pp. 1873-1877, 2004.

[87] Peng, C., Wang, C. A., Song, Y., and Huang, Y., A novel simple method to stably synthesize Ti3AlC2 powder with high purity, Mater. Sci. Eng. A, vol. 428, no. 1-2, pp. 54-58, 2006.

[88] Mingxing A. ,Synthesis of Ti3AlC2 Powders Using Sn as an Additive, J. Am. Ceram. Soc., vol. 89, no. 3, pp. 1114-1117, 2006.

[89] Zou, Y., Sun, Z., Tada, S., and Hashimoto, H., Effect of Al addition on low-temperature synthesis of Ti3SiC2 powder, J. Alloys Compd., vol. 461, no. 1-2, pp. 579-584, 2008.

[90] Luo, Y.M., Pan, W., Li, S.I., Chen, J., Wang, R.G., and Li, J.Q., Mater. Lett., 52, 245, 2002.

[91] Radhakrishnan, R., Williams, J. J., and Akin, M., Synthesis and high temperature stability of Ti3SiC2, J. Alloys Compd., vol. 285, no. 1-2 Complete, pp. 85-88, 1999.

[92] Zhimei, S., Yi, Z., and Yanchun, Z., Synthesis of Ti3SiC2 powders by a solid¬liquid reaction process, Scr. Mater., vol. 41, no. 1, pp. 61-66, 1999.

[93] Zhou, Y., Sun, Z., Chen, S., and Yi, Z., In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of dense titanium silicon carbide bulk ceramics, Mater. Res. Innov., vol. 2, no. 3, pp. 142-146, 1998

[94] Wang, X. H., and Zhou, Y. C., Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable Ti3AlC2 ceramic, J. Mater. Chem., vol. 12, no. 3, pp. 455- 460, 2002.

[95] Wang, X., and Zhou, Y., Solid-liquid reaction synthesis and simultaneous densification of polycrystalline Ti2AlC, Z. Met., vol. 93, no. 1, pp. 66-71, 2002.

[96] Zhou, Y. C., Dong, H.Y., Wang, X.H., Preparation of Ti 2 SnC by solid-liquid reaction synthesis and simultaneous densifi cation method, Mater Res Innov., vol. 6, no. 5-6, pp. 219-225, 2002.

[97] Lin, Z., Zhou, Y., Li, M., and Wang, J., In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of bulk Cr 2 AlC, Zeitschrift für Met., vol. 96, no. 3, pp. 291-296, 2005.

[98] Hu, C., Zhang, J., Bao, Y., Wang, J., Li, M., and Zhou, Y.,In-situ reaction synthesis and decomposition of Ta2AlC, Int. J. Mater. Res., vol. 99, no. 1, pp. 8-13, 2008.

[99] Gao, N. F., Li, J. T., Zhang, D., and Miyamoto, Y., Rapid synthesis of dense Ti3SiC2 by spark plasma sintering, J. Eur. Ceram. Soc., vol. 22, no. 13, pp. 2365-2370, 2002.

[100] Jiaoqun, Z., and Bingchu, M., Effect of aluminum on synthesis of Ti3SiC2 by spark plasma sintering (SPS) from elemental powders, J. Mater. Synth. Process., vol. 10, no. 6, pp. 353-358, 2002.

[101] Zhou, W. B., Mei, B. C., Zhu, J. Q., and Hong, X. L., Rapid synthesis of Ti2AlC by spark plasma sintering technique, Mater. Lett., vol. 59, no. 1, pp. 131-134, 2005.

[102] Hong, X. L., Zhou,W.B., Mei, B.C., and Zhu, J.Q., Synthesis of high-purity Ti3SiC2 and Ti3AlC2 by spark plasma sintering (SPS) technique, J Mater Sci, vol. 40, no. 8, pp. 2099-2100, 2005.

[103] Tian, W.,Synthesis and characterization of Cr2AlC ceramics prepared by spark plasma sintering, Mater. Lett., vol. 61, no. 22, pp. 4442-4445, 2007.

[104] Yan, M., Mei, B., Zhu, J., Tian, C., and Wang, P.,Synthesis of high-purity bulk Ti2AlN by spark plasma sintering (SPS), Ceram. Int., vol. 34, no. 6, pp. 1439-1442, 2008.

[105] Low, I. M., Advances in Science and Technology of Mn+1axn Phases. 2012.

[106] Liang, B., Synthesis of Ti2AlC by laser-induced self-propagating high-temperature sintering, J. Alloys Compd., vol. 501, no. 1, 2010.

[107] Lopacinski, M., Puszynski, J., and Lis, J., Synthesis of Ternary Titanium Aluminum Carbides Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis Technique., J. Am. Ceram. Soc., vol. 84, no. 12, pp. 3051-3053, 2001.

[108] Kexin, C., Junming, G. Renli, F., and Ferreira, J. M. F., Combustion Synthesis Ternary Carbide Ti2AlC1-x, Powders Mater. Sci., vol. 455-456, pp. 191-195, 2005.

[109] Bai, Y. L., He, X.D., Zhu, C. C., and Qian, X. K., Preparation of ternary layered Ti3SiC2 ceramic by SHS/PHIP, Key Eng Mater, vol. 368-372, no. part 2, pp. 1851-1854, 2008.

[110] Zhu, C. C., Qian, X. K., He, X. D., and Xian, H. Z., Combustion synthesis and thermal stability of Ti3AlC2, Rare Met. Mater Eng., vol. 38, pp. 86-89,2009.

[111] Güler Ö., 2006, Oksit takviyeli Bakır kompozitin mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ

[112] Planse, 1995, Materials For Eleccontacts, Fatih Tola, Çeviri.

[113] Soni, P.R., 2001, Mechanical Alloying Fundementals and Applications, Cambridge International Science Publishing, Cambridge.

[114] Çetinkaya, S., 2005, Karbon Katkılı Alasımlı Demir Tozu Paletlerinin Sinterleme Sonrası Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Đstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Đstanbul.

[115] Bıyık, S., 2006, Toz Metalurjisi Yöntemiyle Gümüs – Bor oksit Esaslı Kontak Malzemesi Üretimi ve Özelliklerinin Arastırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.

[116] Kieback, B., Neubrand, A. ve Riedel, H., Processing techniques for functionally graded materials, Materials Science and Engineering A, 362 (2003) 81-105.

[117] Liangming Peng Fabrication and properties of Ti3AlC2 particulates reinforced copper composites, 56 (2007) 729–732

[118] Manmen Liu , Jialin Chen , Hao Cui , Xudong Sun , Shaohong Liu , Ming Xie , Ag/Ti3AlC2 composites with high hardness, high strength and high conductivity, 213 (2018) 269–273.

[119] Mo F, Feng Y, ChenY, et al. Effect of La2O3 on electrical friction and wear properties of Cu-graphite composites. J Rare Earths. 2015;33:327–333.

[120] Xiaochen Huang, Yi Feng, Gang Qian, Hao Zhao, Jingcheng Zhang, Xuebin Zhang, Physical, mechanical, and ablation properties of Cu–Ti3AlC2 composites with various Ti3AlC2 contents, Materials Science and Technology, 34:6, 757-762.

[121] Z. Zhang, D.L. Chen, Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites, Mater. Sci. Eng. A. 483–484 (2008) 148–152.

[122] M.T. Khorshid, S.A.J. Jahromi, M.M. Moshksar, Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al2O3 particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion, Mater. Des. 31 (2010) 3880–3884.

[123] T. Varol., 2016, Nano Partikül Takviyeli Bakır Esaslı Fonksiyonel Derecelendirilmiş Elektrik Kontak Malzemelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı **:** Mehmet GELİR

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Eğitim Birimi**	**Mezuniyet Yılı**
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2017
Lise	Fatih Lisesi	2012

İŞ DENEYİMİ

Yıl	**Yer**	**Görev**
2015	Böhler Uddeholm Çelik Isıl İşlem	Stajyer
2016	ASAŞ Alüminyum	Stajyer
2017	Ader Otomotiv	Kalite Kontrol Mühendisi
2018	Fatih Saltık İnşaat A.Ş.	Satınalmamühendisi
2021	ARS Treyler	Üretim Müdürü

YABANCI DİL

İngilizce