T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ NESİL SERAMİKLERDEN 312 TiSiC'NİN ÜRETİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdullah KOŞAR

Enstitü Anabilim Dalı : İMALAT MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet ATASOY

Aralık 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ NESİL SERAMİKLERDEN 312 TiSiC'NİN ÜRETİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdullah KOŞAR

Enstitü Anabilim Dalı : İMALAT MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 05.12.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı	Üye	Üye
Prof. Dr. Kerem Yıldız	Doç. Dr. Erhan Ayas	Doç. Dr. Ahmet Akesen

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.

Abdullah KOŞAR

05.12.2017

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, eleştirilerini esirgemeyen araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Ahmet ATASOY'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda katkılarından dolayı Kaleseramik Çanakkale Seramik Kalebodur A.Ş'nin AR-GE Merkez Bölümün'de emeği geçen herkese ve Sayın Kağan KAYACI'ya teşekkür ederim.

Değerli dostlarım Emre SAKA ve Mehmet KURT'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam sürecinde motivasyonumu kaybettiğim anlarda desteğini esirgemeyen Hatice KANUR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince bana her daim yol gösteren, eğitim öğretim hayatım boyunca benden hiçbir şekilde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam, annem ve kardeşim başta olmak üzere tüm sevdiklerime teşekkür eder, şükranlarımı sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2017-50-01-051) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ v
ŞEKİLLER LİSTESİ ix
TABLOLAR LİSTESİ xii
ÖZET xiii
SUMMARY xiv

BÖLÜM 1.
GİRİŞ 1
1.1. Bu Çalışmanın Kapsamı 2

BÖLÜM 2.
MAX FAZLARI 3
2.1. Yapı ve Bağlar 5
2.2. Mikroyapı 7
2.3. MAX Fazlarının Mekanik Özellikleri 10
2.3.1. MAX fazlarının oda sıcaklığında strese tepkisi 10
2.3.1.1.Yarı-tek kristallerin ve çok kristalli sıkıştırma davranışları 10
2.3.1.2. Sertlik ve hasar toleransı 12
2.3.1.3. Termal şok dayanımı 14
2.4. Elastik Özellikler 15
2.5. Termal Özellikler 16
2.5.1. Termal iletkenlik 16
2.5.2. Termal genleşme 21

2.5.3. Termal kararlılık 21
2.5.3.1. Ti_3SiC_2'nin termal kararlılığı 22
2.6. MAX Fazları Üretim Yöntemleri 23
2.6.1. Fiziksel buhar biriktirme 23
2.6.1.1. Püskürtme 23
2.6.1.2. Katodik ark biriktirme 24
2.6.1.3. Darbeli lazerle biriktirme 25
2.6.2. Kimyasal buhar biriktirme 25
2.6.3. Basınçsız sinterleme 26
2.6.3.1. Reaktif sinterleme 28
2.6.4. Sıcak presleme 28
2.6.4.1. Reaktif sıcak pres 30
2.6.5. Spark plazma sinterleme 30
2.6.6. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi 32
2.6.7. Basınç destekli kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi 34
2.7. Ti_3SiC_2 34
2.7.1. Ti_3SiC_2'nin özellikleri 34
2.7.2. Ti_3SiC_2'nin uygulamaları 36
2.7.3. Ti_3SiC_2'nin ayrışması 38
2.7.4. Ti_3SiC_2'ün önceki çalışmaları 38
2.7.5. Ti/Si/C başlangıç tozları 39

BÖLÜM 3.
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 41
3.1. Kullanılan Malzemeler 41
3.1.1. Titanyum 41
3.1.2. Silisyum 42
3.1.3. Karbon 42
3.2. Deney Programı 43
3.2.1. Başlangıç karışımının hazırlanması 43
3.2.2. Öğütme ve karıştırma 44

3.2.3. Şekillendirme 45
3.2.4. Sinterleme..... 46
3.3. Hammadde ve Nihai Ürünlerin Karakterizasyonu 46
3.3.1. Pişirme küçülmesi 46
3.3.2. Gözenek miktarı, bulk ve relatif yoğunluk..... 47
3.3.3. Termogravimetri diferansiyel termal analizi..... 47
3.3.4. X-Işınları difraksiyon analizi 49
3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu 51
3.3.5.1. Enerji dağılımı X-ışını analizi 52

BÖLÜM 4.
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... 54
4.1. Başlangıç Karışımlarında Kullanılan Tozlarının Karakterizasyonu .. 54
4.2. Basınçsız Sinterleme İşlemi 55
4.3. Reaksiyon Mekanizması 55
4.4. Nihai Ürünlerin Karakterizasyonu 56
4.4.1. Pişirme küçülmesi 56
4.4.2. Diferansiyel termal analizi 56
4.4.3. X-Işınları difraksiyon analizi 57
4.4.4. Taramalı elektron mikroskobu sonuçları..... 59

BÖLÜM 5.
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 64

KAYNAKLAR 66
EKLER..... 77
ÖZGEÇMİŞ 81

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
µ	: Mikron
µm	: Mikro metre
Al	: Alüminyum
Ar	: Argon
C	: Carbon
cm	: Santimetre
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
Cr_2AlC	: Krom alüminyum karbür
Cr_2GaC	: Krom galyum karbür
Cr_2GaN	: Krom galyum nitrür
DTA	: Diferansiyel termal analiz
Fe	: Demir
g	: Gram
GPa	: Gigapaskal
HAp	: Hidroksi hepatit
HCI	: Hidro klorük asit
HV	: Yüksek vakum
HP	: Sıcak pres
HIP	: Sıcak izostatik pres
HRTEM	: Yüksek geçirimli elektron mikroskobu
HfC	: Hafniyum karbür
Hf_2SnC	: Hafniyum kalay kabür
Hf_2SnN	: Hafniyum kalay nitür
Hf_2PbC	: Hafniyum kurşun karbür
Hf_2InC	: Hafniyum indiyum karbür

Hf_2InN : Hafniyum indiyum nitrür

Hf_2TlC : Hafniyum talyum karbür

Lo : Lorenz sayısı

KB : Kink bantları

Kth : Termal iletkenlik

Ke : Elektron iletkenliği

Kph : Fonon iletkenliği

MA : Mekanin alaşımlama

MPa : Megapaskal

mm : Minimetre

Mo_2GaC : Mobilten galyum karbür

N : Azot

NbC : Niobyum karbür

Nb_2AlC : Niobyum alüminyum karbür

Nb_2SnC : Niobyum kalay karbür

Nb_2PC : Niobyum fosfor karbür

Nb_2SC : Niobyum kükür karbür

Nb_2GaC : Niobyum galyum karbür

Nb_2AsC : Niobyum arsenik karbür

Nb_2InC : Niobyum indiyum karbür

P : Fosfor

PVD : Fiziksel buhar biriktirme

PLD : Darbeli lazerle biriktirme

PDS : Darbe deşarj sinterleme

PSHS : Basınç destekli kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi

RHP : Reaktif sıcak presleme

RRR : Rezidüel özdirenç oranı

S : Kükürt

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

SHS : Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi

SPS : Spark plazma sinterleme

Sn : Kalay

Si	: Silisyum
Si_3N_4	: Silisyum nintür
SiC	: Silisyum karbür
$SiCI_4$	: Silisyum klorür
Ta_2AlC	: Tantalyum alüminyum karbür
Ta_2GaC	: Tantalyum galyum karbür
TCE	: Termal genleşme katsayısı
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
Ti	: Titanyum
TiC	: Titanyum karbür
Ti_2AlC	: Titanyum alüminyum karbür
Ti_3AlC_2	: Titanyum alüminyum karbür
TiH_2	: Titanyum hidrür
TG	: Termogravimetri
Ti_2GeC	: Titanyum germanyum karbür
Ti_2SnC	: Titanyum kalay karbür
Ti_2AlN	: Titanyum alüminyum nitrür
Ti_2PbC	: Titanyum kurşun karbür
Ti_2SC	: Titanyum kükürt karbür
Ti_2GaC	: Titanyum galyum karbür
Ti_2GaN	: Titanyum galyum nitrür
Ti_2CdC	: Titanyum kadmiyum karbür
Ti_2InC	: Titanyum indiyum karbür
Ti_2InN	: Titanyum indiyum nitrür
Ti_2TlC	: Titanyum talyum karbür
Ti_3GeC_2	: Titanyum germanyun karbür
Ti_3SiC_2	: Titanyum silisyum karbür
Ti_4AlN_3	: Titanyum alüminyum nitrür
UHV	: Çok yüksek vakum
V_2AlC	: Vanadyum alüminyum karbür
V_2PC	: Vanadyum fosfor karbür
V_2GaC	: Vanadyum galyum karbür

V_2GaN	: Vanadyum galyum nitrür
V_2GeC	: Vanadyum germanyun karbür
V_2AsC	: Vanadyum arsenik karbür
Zr_2PbC	: Zirkonyum kurşun karbür
Zr_2SC	: Zirkonyum kükürt karbür
Zr_2InC	: Zirkonyum indiyum karbür
Zr_2SnC	: Zirkonyum kalay karbür
Zr_2TlN	: Zirkonyum talyum nitrür
XRD	: X-Işınları difraksiyon analizi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Periyodik tabloda MAX fazlı malzemeler 4

Şekil 2.2. MAX fazların üç sınıfının kristal yapısı. M grubu atomları kırmızı; A Grubu atomlar mavi ve X grubu atomları siyah 6

Şekil 2.3. MAX fazlarında görülen mikro kink bantlarının gösterimi 8

Şekil 2.4. 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 şeklinde sebebiyet veren tek işareti kenar dislokasyon oluşur 9

Şekil 2.5. Ti_3SiC_2 yüksek derecede yönlerdirilmiş numunelerin 2 mm küplerin mühendislik gerilme-uzama eğrileri. Küp ve bazal düzlem yönelimleri şemasını göstermektedir 11

Şekil 2.6. Bazal düzlemlerin paralel deformasyon sonrası cilalı ve asitlenmiş optik mikro yapısı 12

Şekil 2.7. 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, $\alpha \approx 25$ mikron tane boyutlu 13

Şekil 2.8. İki farklı tane boyutu olan Ti_3SiC_2 numunelerinin termal darbe tepkisi 15

Şekil 2.9. Seçilen MAX fazlarının termal iletkenlikleri sıcaklığa bağlı olarak (a) toplam termal iletkenlik, (b) toplam termal iletkenliğe fononun katkısı 18

Şekil 2.10. (a) seçilen MAX fazları için ρ - ρ0 sıcaklık bağımlılıkları, (b) rezidüel özdirenç oranı (RRR) üzerindeki elektron yük hareketliliğinin 4 K'da fonksiyonel bağımlılığı Fermi seviyesinde durum yoğunluğu N(EF) 19
Şekil 2.11. (a) basitleştirilmiş bir püskürtme sistemi, (b) püskürtme düzeneğinin şematik çizimleri 23
Şekil 2.12. İndüksiyon fırını 27
Şekil 2.13. Ti_3SiC_2 sentezlenmesi için kullanılan Ti/(1+x)Si/2TiC toz karışımlarının oran dağılımı 27
Şekil 2.14. Sıcak presleme şematik gösterimi 29
Şekil 2.15. Spark plazma sinterleme sürecinin şeması 31
Şekil 3. 1. Titanyum tozunun XRD analizi sonucu..... 42
Şekil 3. 2. Silisyum tozunun XRD analizi sonucu..... 42
Şekil 3. 3. Grafit tozunun XRD analizi sonucu..... 43
Şekil 3.4. Deney akış programı..... 43
Şekil 3.5. Karıştırmada kullanılan HDPE plastik şişe 44
Şekil 3.6. Homojen karıştırmanın yapıldığı merdaneli değirmen..... 45
Şekil 3.7. Kullanılan tek eksenli hidrolik pres..... 45
Şekil 3.8. Basınçsız Sinterleme işleminde kullanılan dikey tüp fırın 46
Şekil 3.9. İdealize edilmiş bir DTA eğrisi 48
Şekil 3.10. Termal analizlerin yapıldığı TD-DTA cihazı 49
Şekil 3.11. (a) X ışını kırınımı deney düzeneği, (b) tipik bir x-ışını kırınımı.... 50
Şekil 3.12. XRD analizlerinin yapıldığı X-ışını difraksiyonu cihazı..... 50
Şekil 3.13. Saçılma işlemleri, elektron ışını numunedeki madde ile etkileşime girerken bir tarama elektron..... 52
Şekil 3.14. Mikro yapı görüntülerinin çekildiği taramalı elektron mikroskobu 53
Şekil 4. 1. Başlangıç karışımının XRD analizi 54
Şekil 4.2. Başlangıç karışımının SEM görüntü analizi 55
Şekil 4.3. Başlangıç karışımının DTA analiz grafiği 57
Şekil 4.4. 1300-1500°C'de argon atmosferinde sinterleme sonucu XRD analizi..... 58

Şekil 4.5. 1300˚C'de argon atmosferinde 2 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü 60
Şekil 4.6. 1300˚C'de argon atmosferinde 4 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü 60
Şekil 4.7. 1350˚C'de argon atmosferinde 4 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü 61
Şekil 4.8. 1400˚C'de argon atmosferinde 2 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü 61
Şekil 4.9. 1400˚C'de argon atmosferinde 4 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü 62
Şekil 4.10. 1450˚C'de argon atmosferinde 4 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü 62
Şekil 4.11. 1500˚C'de argon atmosferinde 2 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü 63
Şekil 4.12. 1500˚C'de argon atmosferinde 4 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü 63

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. MAX fazlı malzemelerin sınıflandırılması 5

Tablo 2.2. MAX fazlarının teorik yoğunlukları ve kafes parametreleri parantez içinde verilmiştir 7

Tablo 2.3. Teorik yoğunluk, G, young's modülü, ve poison oranı seçilen MAX fazları için listelenmiştir. 16

Tablo 2.4. Oda sıcaklığında özdirenci, elektron taşıyıcılarının hareketliliği ve yoğunlukları verilmiştir 17

Tablo 2.5. Oda sıcaklığında bir takıkm üçlü karbürlerin ve stokiyometrik TiCX'in ve NbCx'in termal iletkenliği (WmK^{-1}) 17

Tablo 2.6. Seçilen MAX fazlarının debye sıcaklıkları 20

Tablo 2.7. Burada seçilen MAX fazlarından dilatometrik termal genleşme katsayısı (x 10^{-6} K) değerleri TCE olarak gösterilmiştir..... 21

Tablo 2.8. Ti_3SiC_2 özellikleri 34

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan tozların mol oranları..... 44

Tablo 4.1. Sinterleme sonrası numunelerdeki % ağırlık, % genleşme ve % uzama değişimleri 56

Tablo 4.2. Başlangıç tozunun farklı sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinde elde edilen faz yapısı sonuçları 59

ÖZET

Anahtar Kelimeler: MAX fazı, işlenebilir seramik, Ti_3SiC_2, basınçsız sinterleme

Bu çalışmada, Ti / Si / C tozları basınçsız sinterleme yöntemi ile argon atmosferinde sinterlenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda ve sürelerde sinterleme işlemi yapılmıştır. Böylece farklı sıcaklıklarda ve sürelerde Ti_3SiC_2 oluşumun etkisi incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, sinterlenmiş numuneler kütle kaybı/artışı ölçülmüş, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

Çalışmalar sonucunda, Ti_3SiC_2 oluşumu görülmüştür.Sıcaklık, sinterleme süresinin ve başlangıç karışımına stokiometrik orandan fazla karbonun katılması Ti_3SiC_2 oluşuma etkisi gözlenmiştir. Fazla karbonun, sıcaklığın ve sürenin etkisi ile oluşan Ti_3SiC_2'nin ayrışmasıyla TiC ve SiC bileşiklerinin oluştuğu görülmüştür. Yapılan XRD incelemelerinin sonucunda, sıcaklık, süre, yapıdaki fazla karbon ve kullanılan grafit pota Ti_3SiC_2 oluşumunun azalmasına neden olmuştur.

Yapılan basınçsız sinterleme sonucunda elde edilen numunelerde 1300˚C'de 2-4 saatlik numunede ve 1350˚C'de 4 saat sinterlenmiş numunede Ti_3SiC_2 oluşumu gözlenmişir. 1400-1500˚C sıcaklıklarında C, TiC ve SiC olduğu görülmüştür.

AN INVESTIGATION ON MANUFACTURABILITY OF 312 TiSiC FROM NEW GENERATION CERAMICS

SUMMARY

Keywods: MAX phase, machinable ceramic, Ti_3SiC_2, pressureless sintering

In this work, Ti/Si/C powders were sintered under argon atmosphere by pressureless sintering method. Sintering was also carried out at different temperatures and durations. Thus, the effect of Ti_3SiC_2 formation at different temperatures and durations was investigated. For this purpose, mass loss / increase of sintered samples were measured, XRD and SEM analyzes were performed.

As a result of the work, formation of Ti_3SiC_2 was observed. Ti_3SiC_2 formation effect was observed in the temperature, the time of sintering and the incorporation of stoichiometric excess carbon in the starting mixture. TiC and SiC compounds were formed by decomposition of Ti_3SiC_2 formed by excess carbon, temperature and time effect. As a result of the XRD investigations made, temperature, time, excess carbon in the structure and used graphite crucible cause effect the formation of Ti_3SiC_2.

Ti_3SiC_2 formation was observed in the samples obtained as a result of the pressureless sintering in the 2-4 hour sample at 1300˚C and in the sample sintered at 1350˚C for 4 hours. C, TiC and SiC have been found at temperatures of 1400-1500 °C.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Herhangi bir yakıt yakma motorunun verimliliği işletim sıcaklığı ve ağırlığı ile doğrudan orantılıdır, özellikle havacılık ve uzay endüstrisi için her zaman birincil husustur. Bir jet motoru daha hafif bir malzemeden yapıldığı takdirde, bu yakıttan muazzam miktarda tasarruf sağlar ve böylece maliyetleri ve çevresel etkiyi kısıtlar, aynı zamanda da günümüz motorları daha yüksek bir sıcaklıkta çalışması mümkündür. Aslında otomotiv endüstrisi cephesinde de durum aynıdır, Otomobil motoru daha fazla sıcaklığa dayanıklı malzemeden yapılırsa, motorun tüm soğutma suyu sistemi kaldırılabilir [1].

1995 yılında Amerikalı bilim adamı Michel W. Barsoum ve onun Doktora öğrencisi Tamer El-Raghy sert üretim projesinde, refrakterler karbürler oksitlenmeyi önlemek istediğinden onlar Ti-Si-C sistemine ilgiyle döndüler. Bu MAX fazlarının modern araştırmalarının başlangıcı oldu. Yanlışlıkla nispeten ucuz hammaddelerden yapılan işlenebilir, hafif, sert, oksidasyon ve termal şok direnci ve herşeyden önce hava ortamında 1300ºC derece üzerindeki sıcaklıklarda güçlü kalan malzeme buldular [1].

Ancak Barsoum ve ark. bu bileşiği ilk keşfedenler değildi [1]. Zaten 1967 yılında Viyana Üniversitesi'nde Wolfgang Jeitschko ve ark. [2] bu fazı sentezlemişler ve yapısını belirlemişlerdir. 1972 yılında bir grup Alman, Nickl ve ark. [3] kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile bir Ti_3SiC_2 film olarak çökertmiş ve onun anormal yumuşak bir karbür olduğunu göstermişlerdir.

Her tarihsel dönemin insanları kendilerine sunulan materyallerle sınırlı kalmış. Toplumun evrimi malzeme biliminin gelişmesi ile kopmaz ilişkileri olduğunu son on yıl içerisinde kabul etmiştir. MAX fazları ve Ti_3SiC_2 ön çizgisi ile, tüm dünyada bilim adamları bu konu ile ilgilenmeye başlamışladır. Saf bir biçimde

sentezlendiğinde, fosil yakıtları azaltmak, küresel iletişimi arttırmak, az gelişmiş ülkelerde hızlı bir ilerleme ve çevre ve iklim üzerindeki etkilerini arttırmak gibi özelliklerinin eşsiz kombinasyonu sayesinde zamanımızın büyük zorluklarına teknik çözüm umudu sağlar.

1.1. Bu Çalışmanın Kapsamı

Bu çalışma, nano katmanlı seramiklerin üretim yöntemleri açısından incelenmesini amaçlamaktadır. Başlıca basınçsız sinterleme yöntemi ile üretilebilirliği saf titanyum, saf silisyum ve grafit tozu kullanımı ile toz metalurjisi sayesinde bulk polikristal Ti_3SiC_2 sentezini araştırmak amacıyla başlatılmıştır. Amaç oluşum mekanizmalarını anlamak ve MAX fazının saflık açısından sentez prosesini optimize etmektir.

BÖLÜM 2. MAX FAZLARI

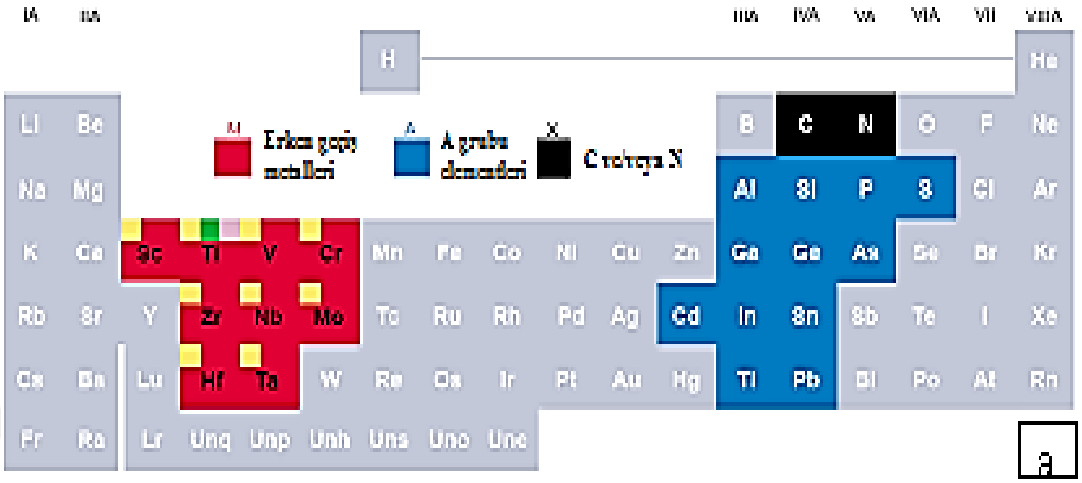
Jeitschko ve ark. [2] ilk olarak 1967'de Ti_3SiC_2 sentezlediğinde tam olarak saf olmayan örneklerde yapısını belirledi. Ti_3SiC_2 için ilk öneri 1972 yılında geldi, Nickl ve ark. [3], CVD yöntemi ile Ti_3SiC_2 sentezi üzerine yaptığı çalışmalarda tipik bir karbür olmadığını ve anormal derecede yumuşak olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte tek fazlı bulk numunelerin üretimi zor olması nedeni ile; 1989 yılında Pampuch [4] 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 [1, 5].

Barsoum ve ark. [1] çok sert, hafif, işlenebilir, nispeten pahalı olmayan ham maddelerden yapılmış, oksidasyona ve termal şoka dayanıklı ve havada 1300°C'yi aşan sıcaklıklara kadar dayanıklı kalabilen Ti_3SiC_2'yi sentezlediklerini bildirdi [1]. Buna ek olarak aynı zamanda 50'ye yakın ilişkili bileşikleri tespit etti [1]. Şekil 2.1. 'de gösterildiği üzere $M_{n+1}AX_n$ ya da ''MAX" fazları olarak adlandırmışlardır [1].
MAX fazları eşsiz karbür ve nitrür üçlü seramiklerinin genel formülü $M_{n+1}AX_n$ ile şunlardır:

- M – geçiş metallerini temsil etmekte (Şekil 2.1.'deki periyodik tablodaki kırmızı bölge)
- A – A grubu elementlerini temsil etmekte, genellikle 3A ve 4A (Şekil 2.1.'deki periyodik tablodaki koyu mavi renkli bölge)
- X – C yada N'u temsil etmekte (Şekil 2.1.'deki periyodik tabloda siyah bölge)

n'in Tablo 2.1.'de [1] gösterildiği gibi 1, 2 veya 3 olduğu durumlardır.

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 [1].



Şekil 2.1. Periyodik tabloda MAX fazlı malzemeler [1]

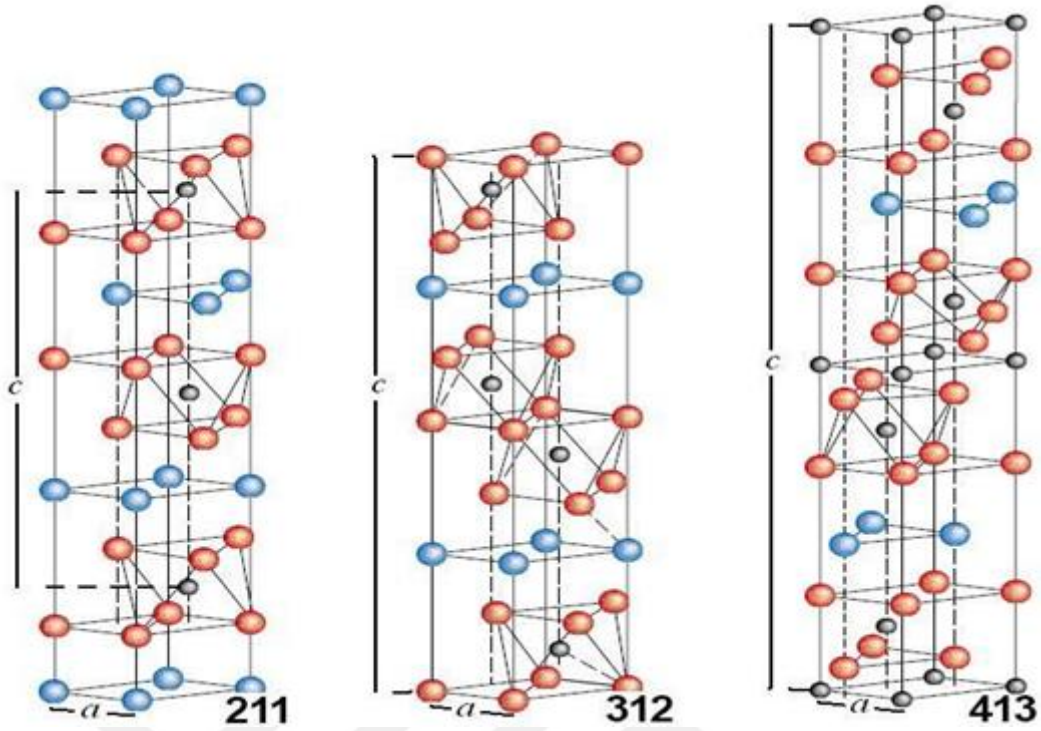
Barsoum ve ark. [1] bu malzemelerin genel sertliğini, hafifliğini, işlenebilirliğini, oksidasyon direnci ve termal şok direncini çalışmışlardır. Örneğin Ti_3SiC_2 deforme olabilen bir metaldir ve işlenebilir, termal, elektriksel olarak iletken, yüksek sıcaklıklarda termal şoka ve plastikliğe dayanıklıdır. 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 [1].

Tablo 2.1. MAX fazlı malzemelerin sınıflandırılması

Malzeme sistmelerine göre	Stokiometrik yapılarına göre		
	211 Sistemi	312 Sistemi	413 sistemi
Cr-Al-C	Cr_2AlC		
Nb-Al-C	Nb_2AlC		
Ta-Al-C	Ta_2AlC		
Ta-Al-Sn-C			
Ti-Al-C	Ti_2AlC	Ti_3AlC_2	Ti_4AlN_3
Ti-Ga-C	Ti_2GaC		
Ti-Ge-C	Ti_2GeC		
Ti-Sn-C	Ti_2SnC		
Ti-Si-C		Ti_3SiC_2	
Ti-Nb-Al-C	$(Ti,Nb)_2AlC$		
V-Al-C	V_2AlC		

2.1. 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 2.2.)[1].



Şekil 2.2. MAX fazların üç sınıfının kristal yapısı. M grubu atomları kırmızı; A Grubu atomlar mavi ve X grubu atomları siyahtır [1]

MAX ve MX fazlarının yakın kimyasal ve yapısal benzerlikleri göz önüne alındığında Ti_2AlN 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 [1]. Böyle bir şemada birim hücre başına dört M-katmanı içeren 2:1:1 fazın c-parametresi (Şekil 2.2.), 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. Kafes parametreleri ve seçilen MAX fazlarının teorik yoğunluk Tablo 2.2.'de gösterilmiştir [1].

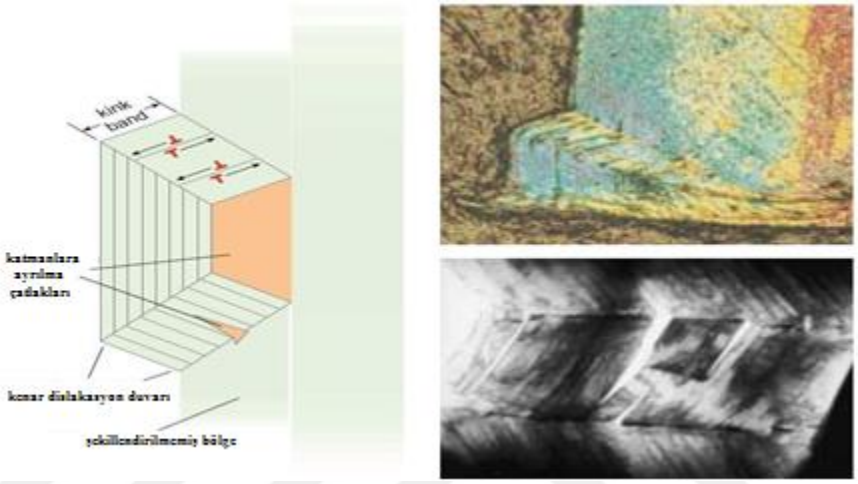
Tablo 2.2. MAX fazlarının teorik yoğunlukları ve kafes parametreleri parantez içinde verilmiştir [1]

IIIA	IVA	VA	VIA
Al	Si	P	S
Ti_2AlC, 4.11			Ti_2SC, 4.62
(3.04, 13.60)			(3.216, 11.22)
V_2AlC, 4.82		V_2PC, 5.38	Zr_2SC, 6.20
(2.914, 13.19)		(3.077, 10.91)	(3.40, 12.13)
Cr_2AlC, 5.24	Ti_3SiC_2, 4.52	Nb_2PC, 7.09	$Nb_2SC_{0.4}$
(2.86, 12.8)	(3.0665, 17.671)	(3.28, 11.5)	(3.27, 11.4)
Nb_2AlC, 6.50			Hf_2SC
(3.10, 13.8)			(3.36, 11.99)
Ta_2AlC, 11.82			
(3.07, 13.8)			
Ti_2AlN, 4.31			
(2.989, 13.614)			
Ti_3AlC_2, 4.5			
(3.075, 28.578)			
Ti_4AlN_3, 4.76			
(2.988, 23.372)			

2.2. 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 2.3.'te gösterildiği gibi sadece kink sınırları tarafından tanımlanan alanın ötesine geçemez [1]. Barsoum yaptığı bir benzetme ile kink bantlarının oluşumunu şu şekilde açıklar [1]; 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 [1].

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 [1].

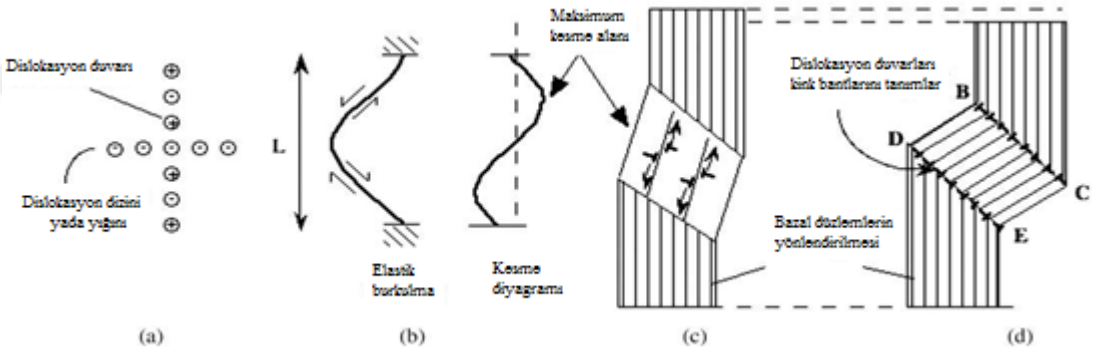


Şekil 2.3. MAX fazlarında görülen mikro kink bantlarının gösterimi [1]

Ti_3SiC_2 çalışmaları geçirimli elektron mikroskobu (TEM) [6, 7] ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) [6, 8] ile burgers vektörü b uzunluğu =1/3<11$\bar{2}$0> ya da 1.54 Å bazal düzlemlerde yatan sadece mükemmel dislokasyon varlığını ortaya çıkarmıştır.

Her dislokasyon bir kenar ve vida bileşeni ile karışık bir yapıya sahiptir [8, 9, 10]. Barsoum ve ark. [9], 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 2.4. (a)), ya da bazal düzlemlerin normal duvarlarında (düşük ve yüksek açılı tane sınırları) kendilerini düzenlerler. Duvarların eğilme ve bükülme bileşenleri vardır [8, 9, 10].

Şekil 2.4. (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 Å) olacağı göz önüne alındığında varlığı son derece düşüktür. Dahası yüksek c/a oranlarında bir sonuç olarak eleştiri yapmak olası değildir [9].



Şekil 2.4. 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 şeklinde sebebiyet veren tek işareti kenar dislokasyon oluşur [4]

Farber ve ark. [6] ve Barsoum ve ark. [9] MAX fazlı seramiklerin dislokasyon ek yığılma hatalarını gözlemledi. Yığılma hataları tipik olarak bir Si düzleminin eksik olduğu büyüme kusurlarıdır ve yığın ikiz simetri kırılarak, $M_{n+1}X_n$ kimyasına sahip ince katmanlar, kaya tuzu yapısında [111] ile aynı istifleme ile kalırlar [9, 10, 11]. Tüm yığılma hataları ve bunları sınırlayıcı dislokasyonların yer değiştirme vektörleri [0001]'e paralel olarak bazal düzlemlerde bulunur [6, 9, 11]. Tane sınırları polikristal örneklerinde bulunan başka düzlemsel kusurdur ancak yapıları büyük ölçüde hala açık bir sorundur [9].

2.3. 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 [3, 10].

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 [7, 9, 12, 13].

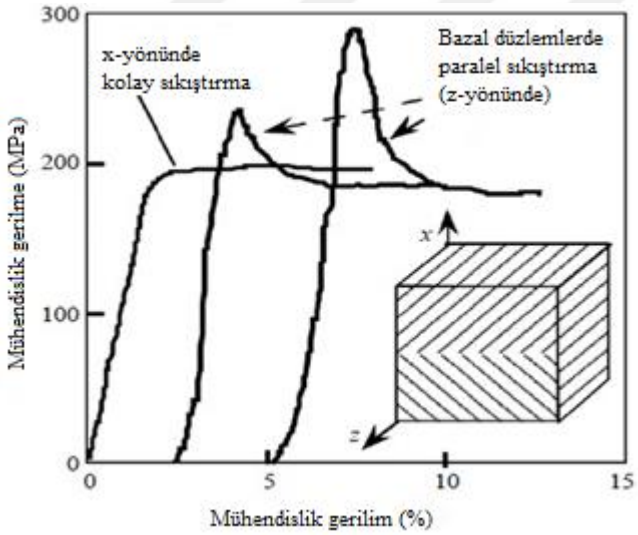
Tartışılan MAX fazlarının hasar toleransı atom seviyesindeki deformasyon mekanizmalarından kaynaklanmaktadır. Bir sonraki bölümde, çoğunlukla ince taneli (3-5 µm) ve iri taneli (plaka benzeri taneler, 50-200 µm çapında ve 5-20 µm kalınlıktaki) iki farklı mikro yapıya atıfta bulunulacaktır [9].

2.3.1. MAX fazlarının oda sıcaklığında strese tepkisi

2.3.1.1.Yarı-tek kristallerin ve çok kristalli sıkıştırma davranışları

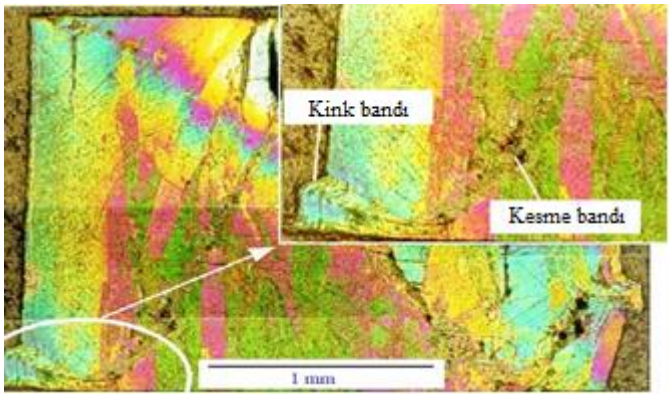
Yüksek ölçüde yönlendirilmiş olduğunda, Ti_3SiC_2 (≈2 mm çapında) yarı-tek kristalli makro taneli numunelerin sıkıştırma testi sonucunda anizotropik olduğu bildirilmiştir [12]. Bazal düzlemler kayma (Şekil 2.5.'deki ekteki x yönü) sağlayan bir şekilde yönlendirildiğinde numuneler ≈200 MPa'da akmaya başlar ve deformasyon kayma bantlarının oluşturulmasıyla ortaya çıkar (gösterilmemiştir) [9].

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 [9]. Bu durumda deformasyon test edilmiş küplerin köşelerindeki KB oluşumunun bireysel taneler içerisindeki aşınmaların birleşimi ve sonuç olarak Şekil 2.5.'de gösterildiği gibi kayma bandı oluşumu ile oluşur. Küp Şekil 2.5.'in 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 [9, 12].



Şekil 2.5. Ti_3SiC_2 yüksek derecede yönlerdirilmiş numunelerin 2 mm küplerin mühendislik gerilme-uzama eğrileri. Küp ve bazal düzlem yönelimleri şemasını göstermektedir [9]

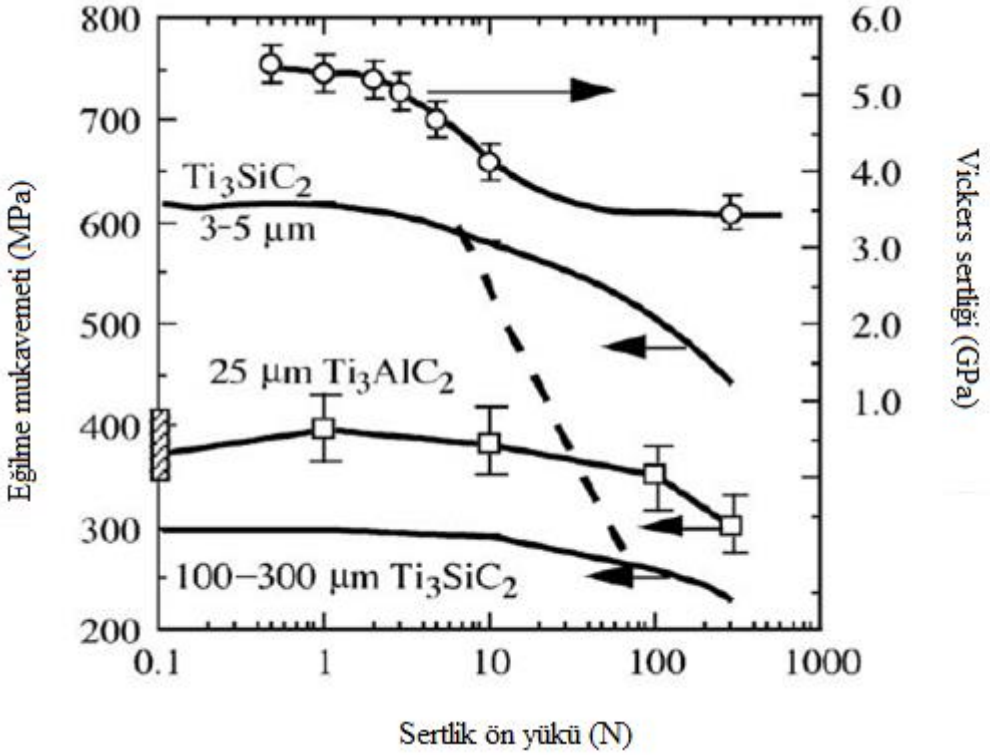
Ti_3SiC_2'nin polikristalin numuneleri yükleme eksenine yaklaşık 45°'lik kesme ile basınçlı yük ve yaklaşık 900°C'ye kadar sıcaklıklara maruz bırakıldığında yarı-kırılgan bir şekilde başarısız olur [9]. Tüm MAX fazları aniden başarısız değil; çoğu stres gerilme eğrilerinin maksimum gerilmede keskin bir düşüş yerine tersine sığ bir V sergilemesi bakımından kademeli hata karakteristikleri sergilemektedir [9, 14, 15]. 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 [9].



Şekil 2.6. Bazal düzlemlerin paralel deformasyon sonrası cilalı ve asitlenmiş optik mikro yapısı [9]

2.3.1.2. 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 [9, 16]. En azından Ti_3SiC_2'de -196 °C kadar düşük sıcaklıklarda bile düşük sertlik devam etmektedir [9, 17]. CVD tek kristalleriyle çalışan Nickl ve ark. [3] 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. [18] tarafından teyit edildi. Her iki gözlem MAX fazlarının karakteristik özelliğidir [9, 16]. Azalan yük ile sertlik artar (Şekil 2.7.'de üst eğri) ve belli bir yükün altında ölçülebilir değildir çünkü girintilerin hiçbir izi bulunmamaktadır [9].



Şekil 2.7. 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, α ≈25 mikron tane boyutlu [14]

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 [9]. Birinci durumda KB'leri oluşturmak daha kolaydır çünkü üst yüzey sınırlandırılmaz [9, 10, 19]. Ti_3SiC_2 [20, 21] ve Ti_3AlC_2 [14] 'in hasar tolerans değerleri, Şekil 2.7.'de (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 2.7.'deki kesikli çizgi). Bununla birlikte seramiklere benzer şekilde kaba taneli mikro yapıların hasar toleransı daha ince taneli örneklere göre daha üstündür [9].

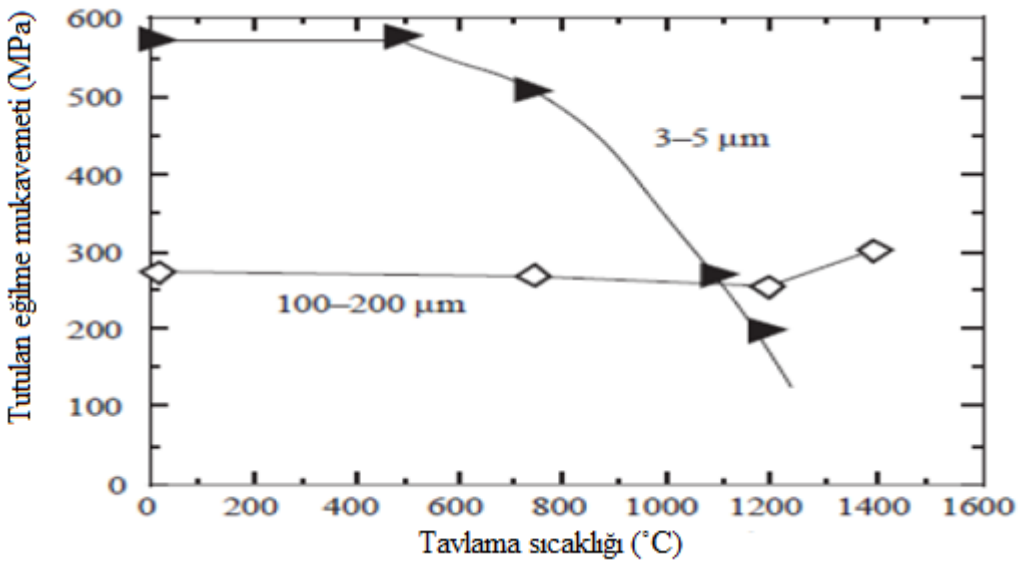
Tipik olarak, kırılgan katılardaki Vickers çentikleri çentiklerilerin köşelerinden uzanan keskin çatlaklara neden olur ve bu da kuvvette keskin bir azalmaya neden olur. İlk önce Pampuch ve ark. [4] Ti_3SiC_2'deki Vickers çentiklerinin köşelerinden çatlaklara neden olmanın zor olduğunu bildirdi. Çatlakların oluşması yerine

deliklerin etrafındaki bölgede delaminasyonlar, bireysel tane kinklenmesi ve tane çıkıntıları görülmektedir [14, 20, 22]. 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 [9].

2.3.1.3. Termal şok dayanımı

Barsoum ve ark. [23] MAX fazlarının karakteristik bir özelliğinin mükemmel termal şok direnci olduğunu bildirmiştir. Ti_3SiC_2'nin termal şoka cevabı tane boyutuna bağlıdır [21]. Kaba taneli numunelerin tavlama sonrası eğilme mukavemetleri, tavlama sıcaklığına bağlı değildir ve 1400°C'den (Şekil 2.8.) 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 2.8.), kritik bir soğutma sıcaklığı göstermek yerine, dayanımın seramik için tipik olarak büyük ölçüde azaldığını gösterir [9].

$Ti_3(Si_xGe_{1-x})C_2$'nin katı solüsyonları benzer şekilde termal darbeye duyarlı değildir [9, 24]. Kaba taneli bir $Ti_3(Si_{0.5}Ge_{0.5})C_2$ 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 [9].



Şekil 2.8. İki farklı tane boyutu olan Ti_3SiC_2 numunelerinin termal darbe tepkisi [9]

2.4. Elastik Özellikler

MAX fazları, Tablo 2.3.'de gösterildiği gibi 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^3 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 [9, 25].

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 (Tablo 2.2.) [9, 25].

Tablo 2.3. Teorik yoğunluk, G, young's modülü, ve poison oranı seçilen MAX fazları için listelenmiştir [9]

	Teorik yoğunluk (g/cm3)	G (GPa)	E (GPa)	V
Ti_2AlC	4.1	118	277	0.19
V_2AlC	4.81	116	235	0.2
Cr_2AlC	5.24	102	245	0.2
Nb_2AlC	6.34	117	286	0.21
Ti_3SiC_2	4.52	139	339	0.2
Ti_3GeC_2	5.02	142	340	0.19
Ti_3AlC_2	4.2	124	297	0.2
Ti_4AlN_3	4.7	127	310	0.22
$TiC_{0.96}$	4.93	205	≈500	019

Grafit, bor, nitrür ve mika gibi katmanlı katıların 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 [14,25]. 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 [9, 25].

2.5. Termal Özellikler

2.5.1. Termal iletkenlik

Termal iltekenlik K_{th} şu şekilde verilir:

$$\kappa th = \kappa e + \kappa ph \qquad (2.1)\ [9]$$

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

$K_e = LoT/\rho$ (2.2) [9]

L_o değeri olan Lorenz sayısı, burada $2.45\times10^{-8} WK^{-2}$. Elektrik direnç değerleri (Tablo 2.4'ten) ve sıcaklık değerleri (Şekil 2.9. (a)'dan) yararlanılarak denklem 2.2. kullanılarak Ke ve denklem 2.1 kullanılarak Kth hesaplanabilir. K için oda sıcaklığı sonuçları karşılaştırma için yakın stokiometrik TiC_x, TiN_x ve NbC_x için ilgili parametreler ile birlikte Tablo 2.5.'de listelenmiştir [9, 25].

Tablo 2.4. Oda sıcaklığında özdirenci, elektron taşıyıcılarının hareketliliği ve yoğunlukları verilmiştir [9]

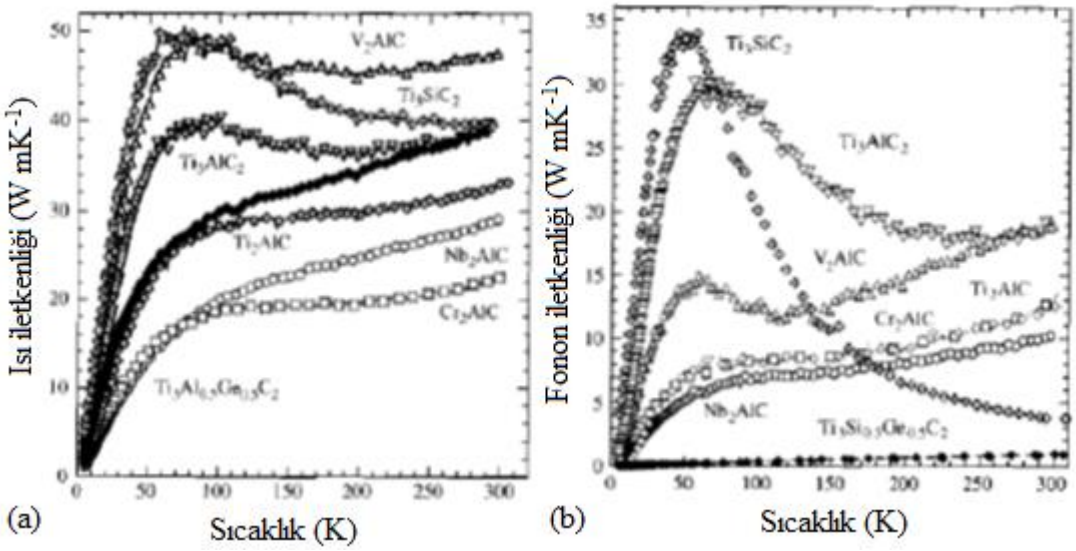
Bileşik	P(μΩm)	300K mobilite ($m^2 V^{-1}S^{-1}$)		Elektron yoğunluğu ($10^{27}m^{-3}$)	
		μe	μp	n	P
Ti_3SiC_2	0.22	0.005	0.006	2.5	2.5
$Ti_3Si_{0.3}Ge_{0.3}C_2$	0.27	0.005	0.005	2	2
Ti_3GeC_2	0.26	0.009	0.008	1.5	1.5
Ti_3AlC_2	0.39	0.0046-0.0042	0.0054-0.003	1.5-1.6	1.5-2
$TiAlN_3$	2.61		0.00034		7
Ti_2AlC	0.36	0.0090	0.0082	1.0	1.0
V_2AlC	0.26	0.0046	0.0039	2.7	2.7
Cr_2AlC	0.74	0.0034	0.0036	1.2	1.2
Nb_2AlC	0.39	0.0038	0.0031	2.7	2.7
$TiC_{0.95}$	1-1.6	0.0012-0.0017		0.24-0.4	

Tablo 2.5. Oda sıcaklığında bir takıkm üçlü karbürlerin ve stokiyometrik TiCX'in ve NbCx'in termal iletkenliği (WmK^{-1}) [9]

	K_{1h}	K_e	K_{ph}
Ti_3SiC_2	34	33 (%97)	1 (%3)
	40		
Ti_3GeC_2	38	38 (%100)	
Ti_3AlC_2	40	21 (%52)	19 (%42)
$Ti_4AlN_{2.9}$	12	2.8 (%23)	9.2 (%77)
Ti_2AlC	33	20.5 (%62)	12.5 (%38)
	46	20 (%43)	26 (%57)
V_2AlC	48	29 (%61)	19 (%39)
Cr_2AlC	23	9 (%39)	14 (%61)

Tablo 2.5. Oda sıcaklığında bir takıkm üçlü karbürlerin ve stokiyometrik TiCX'in ve NbCx'in termal iletkenliği (WmK^{-1}) [9] (Devamı)

	K_{1h}	K_e	K_{ph}
Nb_2AlC	29	19 (%66)	10 (%34)
	23	23 (%100)	7.2 (%43)
TiNbAlC	16.6	9.4 (%56)	
Nb_2SnC	17.5	17.5 (%100)	
Ti_2InC	26.5	26.5 (%100)	
TiHfInC	20	20 (%100)	
Hf_2InC	26.5	26.5 (%100)	21.5 (%64)
TiC_x	33.5	12 (%36)	7.05 (%50)
$TiC_{0.95}$	14.4	7.35 (%50)	
NbC_x	14	21a	

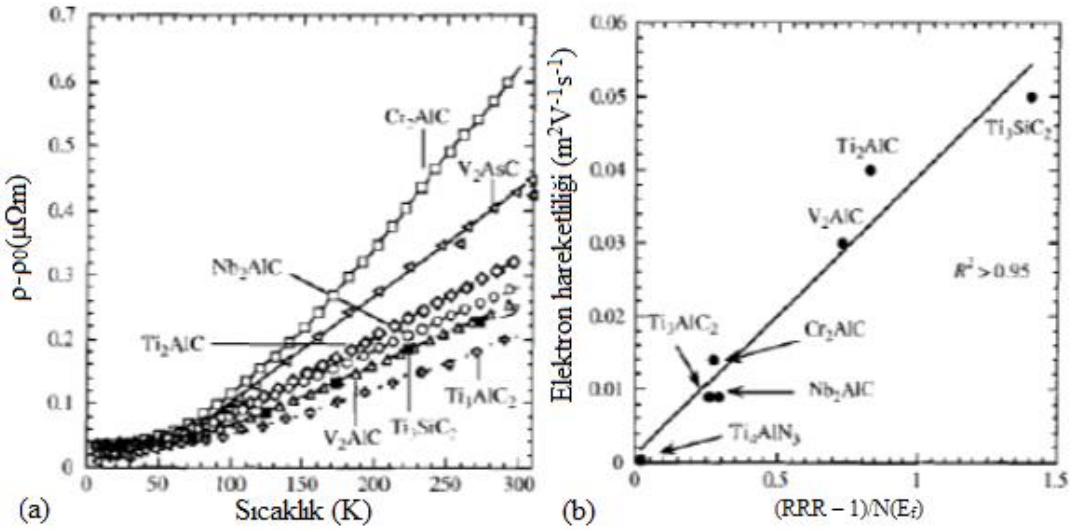


Şekil 2.9. Seçilen MAX fazlarının termal iletkenlikleri sıcaklığa bağlı olarak (a) toplam termal iletkenlik, (b) toplam termal iletkenliğe fononun katkısı [9]

Bu sonuçlardan sonra Barsoum ve ark. [9] şu sonuçlara varmıştır:

- Tüm MAX fazları iyi elektrik iletkenlikliği oldukları için aslında iyi bir termal iletkendir (Şekil 2.9. (a)).
- Al içermeyen MAX fazları için (Tablo 2.5.)
- Al içeren MAX fazları kabul edilebilir fonon iletkenidir (Şekil 2.9. (b)). Oda sıcaklığında en iyi fonon iletkenleri Ti_3AlC_2 ve V_2AlC en kötüsü Nb_2AlC'dür.

- MAX fazı katı çözeltileri tamamen Kph'e baskı yapar. Bu A boşluklarındaki yer değiştirmeler için de geçerlidir (Şekil 2.9. (b)). Aynı çizgide tüm sıcaklıklarda ve benzer M-X bileşenleri daha fazla Kph bastırdığında numuneler daha kusurlu olur. Örneğin M_2AlC fazlarında kristalin kalitesi RRR ve Kph arasında ölçülen bir korelasyon vardır.
- MAX fazları oda sıcaklığındaki özdirencinin çoğu dirençli metallerden daha yarı metallerle paralel olarak biraz benzersiz olan Ti_4AlN_3 hariç 0.2-0.7μΩm (Tablo 2.4.) nispeten dar aralıkta kalmaktadır. Bu durumun nedeni şu anda açık değildir, ancak muhtemelen, test edilen numunenin stoikometrik olmadığı, ancak $Ti_4AlN_{2.9}$'a yakın olduğu gerçeğiyle ilişkilidir.
- Çoğunlukla, n≈p ve μn≈μp (Tablo 2.4.). Elektronik taşıyıcıların yoğunluğu 1 ila 3 x 10^{27} m^{-3} arasındaki nispeten dar aralıkta n ve p, N (EF) ile ilgili değildir [9].
- 4 K'de (Şekil 2.10. (b)), RRR ile ölçülen daha az hatalı numunelerin daha yüksek hareketlilikleri vardır. 4 K harekeri de N (EF) ile ters orantılıdır.



Şekil 2.10. (a) seçilen MAX fazları için ρ - ρ0 sıcaklık bağımlılıkları. (b) rezidüel özdirenç oranı(RRR) üzerindeki elektron yük hareketliliğinin 4 K'da fonksiyonel bağımlılığı Fermi seviyesinde durum yoğunluğu. N (EF) [9]

Tablo 2.6. Seçilen MAX fazlarının debye sıcaklıkları [9]

	ΘD	Θ_D^T	N(EF) (1/eV)
Ti_2AlC	732	672d	4.9f
V_2AlC	696	625d	7.5d
Cr_2AlC	644	589d	14.5d
Nb_2AlC	577	NA	5.1e
Ti_3SiC_2	715-780	715h	5
Ti_3GeC_2	725	670	5.4f
Ti_3AlC_2	758	764e	3.8f
Ti_4AlN_3	762	779h	6.9[8]
$TiC_{0.96}$	940[8]	845h	0.1-0.5[8]

Yüksek debye 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 [16] tarafından daha ayrıntılı olarak ele alındığı gibi bu sonuç bu yapılarda bir rattleré rolünü oynar eğilimi A grubu atomlu saçılma verimliliği affedilebilir. Rattlers diğer atomlardan daha fazla denge konumunda titreşen atomlardır [26, 27]. Yüksek sıcaklıklara (1200°C'ye kadar) nötron kırınım spektrumlarının analizi Si'nin gerçekten Ti_3SiC_2'de ratler etkisi yaptığını göstermiştir [14, 16, 28].

Al için durum daha belirsizdir. Ti_4AlN_3 için aynı sıcaklık aralığındaki sonuçlar Al atomlarının titreşim genişliği Ti veya N'den [9, 29] 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 $M_{(n+1)}AIC_n$'de daha az bir rattler etkisi vardır. Muhtemelen bu hipotez için en inandırıcı kanıtlar ızostural bileşikler için κph karşılaştırmaktır Ti_3SiC_2 ve Ti_3AIC_2.

Ti_3SiC_2 için Ti_3AIC'den daha yüksek RRR değerlerine (Şekil 2.10. (b)) dayanarak, Barsoum ve ark. [9], test edilen Ti_3SiC_2 numunesinin Ti_3AIC_2'ye göre daha az kusur olduğu sonucuna varmıştır. Oda sıcaklığında, birincisi, ikincisine göre olduğundan yaklaşık 5 kat daha küçüktür. Barsoum ve ark. [9], elastik özelliklerinin ve neredeyse aynı molekül ağırlığının ve debye sıcaklıklarının benzerliklerini göz önüne alındığında (Tablo 2.6.), Si'nin AI'dan çok daha güçlü bir fonon dağılımcısı olduğunu

düşünüyorlar. Genel olarak AI'nın ötesinde, A-grubu elementlerinin atom numarasını arttırmak önemli fonon saçılmasıyla sonuçlanır [9].

2.5.2. Termal genleşme

MAX fazlarının termal genleşme katsayıları (Tablo 2.7.'da TCE olarak gösterilmiştir) 8-10 x10^{-6} K^{-1} aralığındadır. Üçlülerin TCE'leri ile karşılık gelen MX çiftleri arasında bir korelasyon kaydedilmiştir [9, 16, 30]. Örneğin Hf içeren MAX fazlarının TCE'leri Ti içeren Cr_2AlC'den daha düşük olanlardan daha düşüktür. Karşılaştırma için, HfC, TiC ve Cr_3C_2 6.6 x10^{-6} K^{-1}, 7.4 x10^{-6} K^{-1}, ve 10.5 x10^{-6} K^{-1} sırasıyla TCE'leri verilmiştir [9, 24]. Plastik anizotropi göz önüne alındığında, termal genişlemelerindeki anisotropikler [9,16] ve sıkıştırılabilirlik [9, 25, 31, 32] nispeten hafiftir.

Tablo 2.7. Burada seçilen MAX fazlarından dilatometrik termal genleşme katsayısı (x 10^{-6} K) değerleri TCE olarak gösterilmiştir [9]

Bileşik	TCE	Bileşik	TCE	Bileşik	TCE
Ti_2AlC	8.8	Ti_2AlN	8.2	$Ti_2Al(N_{0.5}C_{0.5})$	8
Ti_3SiC_2	9.1	Ti_3AlC_2	9.0	$Ti_4AlN_{2.9}$	9.7
$Ti_3Al(CN)_2$	7.0	$Ti_3(Si_{0.5}Ge_{0.5})C_2$	9.3	Cr_2AlC	12.0
Ti_2SnC	10	Zr_2SnC	8.3	Nb_2SnC	7.8
HfSnC	8.1	Zr_2PbC	8.2	Hf_2PbC	8.3
Nb_2AlC	7.5	$(Ni_{0.5}Ti_{0.5})AlC$	8.5		
TiInC	9.5	$(Ti_{0.5}Hf_{0.5})InC$	8.6	Hf_2InC	7.6
		Çoğu belirsizlik için değer ±0.2			

2.5.3. Termal kararlılık

MAX üçlü bileşikleri eriyemez fakat aşağıdaki reaksiyona göre peritektif olarak ayrışırlar:

$$M_{n+1}AX_n \rightarrow M_n{+}1X_n + A \qquad (2.3)\ [9]$$

Ayrışma sıcaklıkları geniş bir aralıkta değişir Cr_2GaN için [9, 33] ≈850°C ve Ti_3SiC_2 için 2300°C üzerindedir [9, 34]. Sn kaplama üçlü bileşiklerinde ayrışma sıcaklığı 1200-1400°C arasında değişmektedir [9,30]. Ayrışma sıcaklığı birçok değişkenin bir sonucudur en önemlisi oksijen kontaminasyonu ve/veya diğer safsızlıklardır Oo ve ark. [35] ayrışma sıcaklığını Ti_3SiC_2 için 1100°C olduğunu bildirmişlerdir.

2.5.3.1. Ti_3SiC_2'nin termal kararlılığı

Jeitschko ve ark. [7], 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. [29] ve El-Raghy ve ark. [12] 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 TiC_x'e ayrıldığını bildirmiştir [36, 37, 38, 39]. 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 TiC_x 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 [14]. Fe'nin varlığı, 1450°C'ye kadar düşük sıcaklıklarda bir sıvı oluşumuyla sonuçlanır. V muhtemelen $(Ti, V)_5Si_3C_x$ 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, saf Ti_3SiC_2'nin sabit olduğu bir sıcaklık olan T>1600°C'ye kadar ısıtıldığında, istikrarı bozan gözenekli ağ oluşumunda belirgindir.

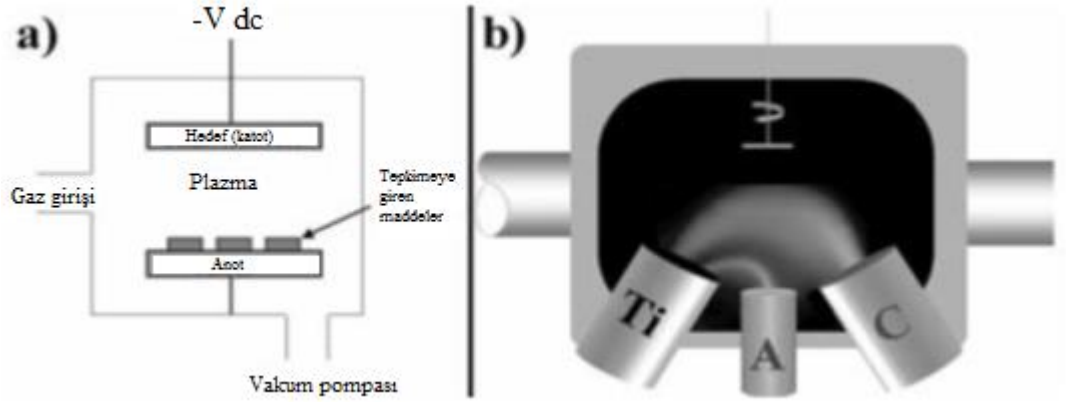
Kararlılığın kinetik doğası için belki de en ikna edici kanıt, vakumla ısıtıldığında ince epitaksiyel Ti_3SiC_2 filmlerinin, 1000-1200°C'ye kadar düşük sıcaklıklarda ayrışmasıdır [40]. Burada, Si kaybına yönelik engellerin düşük olması nedeniyle bozunma sıcaklığı önemli ölçüde azaltıldı.

2.6. MAX Fazları Üretim Yöntemleri

2.6.1. Fiziksel buhar biriktirme

2.6.1.1. Püskürtme

Püskürtme yöntemlerinde [41] 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.



Şekil 2.11. (a) basitleştirilmiş bir püskürtme sistemi, (b) püskürtme düzeneğinin şematik çizimleri [41]

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 Ar

fakat bazen başka bir asal gaz kullanılır ve 10^{-3}mbar ile 10^{-1}mbar basınç aralığında verilir. 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 800-1000ºC aralığındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Ti-Si-C ve Ti-Ge-C sistemlerine ek olarak Ti-Al-C sistemi Emmerlich ve ark. [42-44] tarafından püskürtme gerçekleştirildi. Wilhelmsson ve ark. [45] Ti_2AlC ve Ti_3SiC_2 elementel hedef kullanarak sentezledi ve Aachen'de Walter ve ark. [46] Ti hedefi ve Ti_2AlC hedefi kullanarak Ti_2AlC sentezledi. Aachen'deki grup elementel hedef kullanarak C_2AlC ve V_2AlC sentezledi [47, 48]. Gulbinski ve ark. [49] reaktif püskürtme ile 750ºC Ti-Si-C sentezledi ve $Ti_5Si_3C_x$ oluşumunu gözlemledi fakat Ti_3SiC_2'yi sentezlemek için bir sıcaklık artışının gerekli olduğu sonucuna vardılar.

2.6.1.2. 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 [41, 50]. 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.

Rosén ve ark. [51] 900°C'lik bir alt katman sıcaklığında Ti, Al ve C katodlarından darbeli katodik ark sistemi kullanarak Ti_2AlC sentezlediğini bildirdi.

2.6.1.3. Darbeli lazerle biriktirme

Lazer eritmesi olarakta bilinen PLD'nin arkasındaki kavram püskürtme yöntemlerine benzemektedir [52, 53]. 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. [54] TiC ve amorf fazlardan oluşan 25-600ºC sıcaklık aralığında Ti-Si-C filmleri sentezlemişlerdir. Hu ve ark. [55] PLD ve Ti_3SiC_2 hedef kullanarak 100-300ºC aralıklarında Ti-Si-C film sentezlemişlerdir.

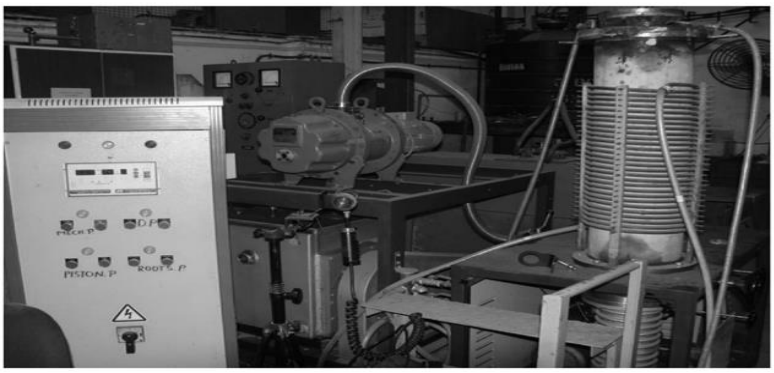
2.6.2. Kimyasal buhar biriktirme

CVD [56], 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. [3], ve Goto ve ark. [18] tarafından Ti_3SiC_2'nin CVD ile sentezi üzerine çalışmışlardır. Tüm bu çalışmalar Barsoum'un çalışmalarından önce gerçekleştirilmiştir. Son zamanlarda Pickering ve ark. [57] ve Jacques ve ark. [58] Ti_3SiC_2'yi CVD ile sentezlerdi ve Fakih ve ark. [59] Ti_3SiC_2/SiC katmanlarının büyümesini bildirdiler. Son sözü edilen çalışma dışında bu araştırmalardaki amaç tek fazlı Ti_3SiC_2'yi sentezlemektir. Sentez sıcaklığı tipik olarak 1000-1300ºC'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. [57] kabul edilebilir derecede saf materyal sentezledi. Goto ve ark. [18] aynı zamanda önemli miktarda polikristalin Ti_3SiC_2, 40x12 mm^2'lik bir plaka üzerinde sentezledi ve 200 µm/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.

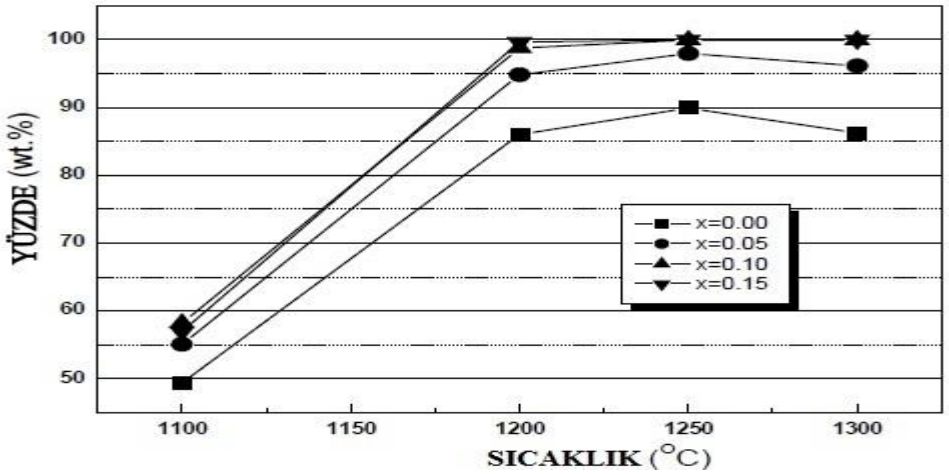
2.6.3. Basınçsız sinterleme

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. Şekil 2.12.’de tipik bir indüksiyon fırını gösterilmektedir. Basınçsız sinterleme bitmiş parçaların imalatı için tercih edilir. Bu da işleme için müteakip ihtiyaçları büyük ölçüde azaltacaktır [60].



Şekil 2.12. İndüksiyon fırını [46]

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 [61].



Şekil 2.13. Ti_3SiC_2 sentezlenmesi için kullanılan Ti/(1+x)Si/2TiC toz karışımlarının oran dağılımı [61]

%97 civarında bir verimle, kolaylıkla 4.9µm'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 [62].

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 [63].

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 [64].

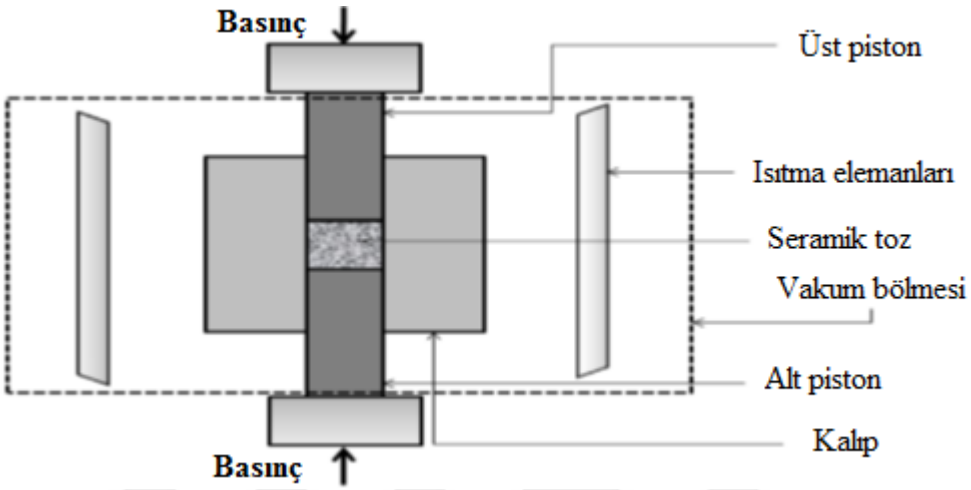
2.6.3.1. Reaktif sinterleme

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 [60].

2.6.4. Sıcak presleme

Sıcak presleme sırasında, toz kompaktına aynı anda sıcaklık ve basınç uygulanır. Şekil 2.14.'te sıcak presleme şemasını göstermektedir. 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 <2µm 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 [60].



Şekil 2.14. Sıcak presleme şematik gösterimi [60]

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 [60].

Bir çalışmada, Luo ve ark. [65] 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 [66], 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 [67] 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 [68], 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 [69], Ti_2AlC [70], Ti_2SnC [71], Cr_2AlC [72], Ta_2AlC [73].

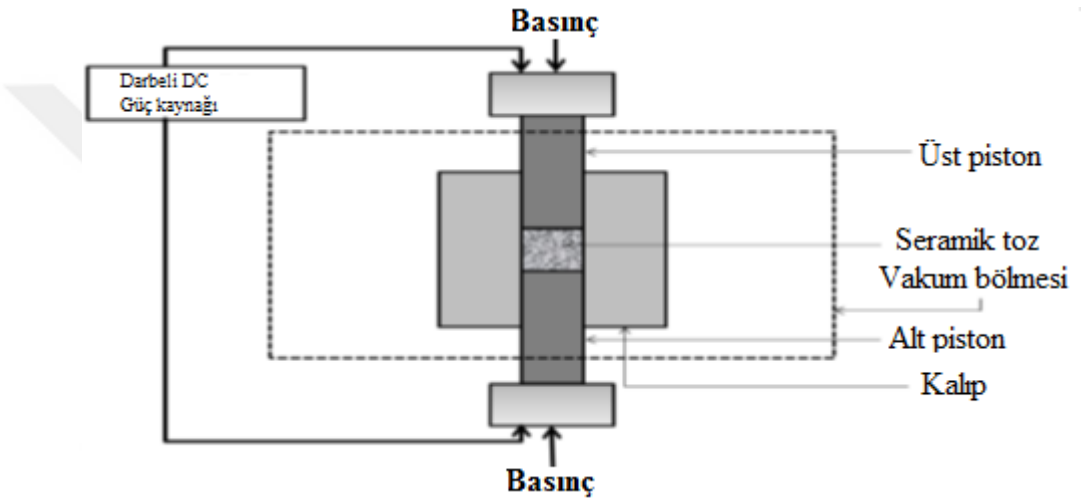
2.6.4.1. Reaktif sıcak pres

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 [60].

2.6.5. 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. Şekil 2.15.'te spark plazma sinterleme şemasını göstermektedir. 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 [60].



Şekil 2.15. Spark plazma sinterleme sürecinin şeması [46]

Yapılmış bir çalışmada [74], 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 [75] 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, $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ formülasyonuna göre ve x=0.05-0.2 için, yüksek saflıkla elde edilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise, [76] 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 [77], 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 [78], ve Ti_2AlN [79] 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 [60].

2.6.6. 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 [80].

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 [81].

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 [82].

Bununla beraber, başka bir çalışmada ise yanma sıcaklığının nispeten düşük kalmasının sentez açısından daha faydalı olduğu aynen tespit edilmiştir, ek olarak ise, Ti_2AlC 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 Ti_2AlC_{1-x} verdiği rapor edilmiştir [83].

2.6.7. 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 [80].

Yapılan bir çalışmada, [84] 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 [85].

2.7. Ti_3SiC_2

2.7.1. Ti_3SiC_2'nin özellikleri

Ti_3SiC_2 en çok çalışılan MAX fazıdır. Ti_3SiC_2'nin bazı karakteristik özellikleri Tablo 2.8.'de verilmektedir.

Tablo 2.8. Ti_3SiC_2 özellikleri

Bağıl molekül ağırlığı	195.817 u [86]
Kristal yapısı	Katmanlı hegzoganal [16]
25°C'deki yoğunluğu	4.5 g/cm3 [87]
Kırılma tokluğu K_1C	8 MPa m1/2 [87]
300K'de termal iletkenliği	33 W/mK [16]
Sertlik	4.2 GPa [87]
Eğilme mukavemeti	350 MPa [87]

MAX fazının en önemli özelliği, genel olarak metallerle ilişkili özelliklerle tipik seramik özelliklerinin birleştirilmesidir. Metaller gibi, genellikle işlenebilir, termal

ve elektriksel olarak iletken ve termal şoka dayanıklıdır. Seramikler gibi, refrakter, oksidasyona dayanıklı ve serttirler, nispeten düşük yoğunluklara sahiptirler. MAX fazları ile seramik özelliklerinin çoğunu paylaşır, örneğin sertlik ve iletkenlik ikili nitrit veya karbür bileşenleriyle. Çoğu seramiğin aksine, kırılma tokluğuna ve hasar toleransına sahiptirler [1, 16, 87, 28, 20].

MAX fazının karakteristlik kırılma davranışı katmanlı yapısına dayandırılır. Karbür veya nitrit tabakaları içindeki bağlar çok güçlü iken katmanlar arasındaki bağlar zayıftırlar, dislakasyon hareketi ve bazal kaymayı sağlar. Ti_3SiC_2'nin polikristalin örnekleri oda sıcaklığında kırılgandır ancak tek kristalleri yarı sünektir. Bunun nedeni Ti_3SiC_2'nin kink bantlarının oluşmasıyla deforme olmasıdır [1, 16, 28, 20].

Kink bantları bir krsitalde kenar dislakasyonları üretildiğinde oluşur ve daha sonra iki zıt yönde hareket etmeye ayarlıdırlar. Bu dislakasyonlar sonunda kink sınırlarını tanımlayan duvarlara kendilerini yerleştirecekler. Kink bantları katmanlara paralel yüklü katmanlı malzemeler oluşturma eğilimindedir. Başlatılan bir çatlak kink sınırlarının ötesine geçemez ve daha fazla hasar başka bir bölgeye taşınır [1, 20].

MAX fazının işlenebilirliği en azından teknolojik olarak en önemli özelliği olabilir. MAX fazı diğer yüksek sıcak yapısal malzemeleri üzerinde inkar edilemez bir avantaj sağlar. Şuanda, süper alaşımlar çoğu yük taşıyan uygulamalarda, jet motorları gibi çok yüksek sıcaklıklarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Süper alaşımlar nispeten zor ve işlemek pahalıdır, diğer refrakter seramikler ise sert ve kırılgan olduklarından işlemek daha zordur. MAX fazlarının işlenmesi kolaydır; Ti_3SiC_2 döndürülebilir, frezelenibilir ve delinebilir, yağlamadan ve soğutmadan düzenli yüksek hızlı aletlerde kullanabilir [1, 87].

Bu işlenebilirlik herşeyden önce nispeten ucuz prototiplerin imalatına imkan verir, bu da malzemenin her türlü uygulama için tamamen test edilebileceği anlamına gelir. İkincisi, sıkı tolerans talepleri imalat sonrası işleme adımları eklenebilirken karşılanabilir. Gerekli boyutsal toleranslar imal edilebilir olandan daha sıkı olduğunda bu genellikle gereklidir. Üçüncüsü, seramiklerin diğer malzemelerle

birleşmesi, örn. kaynak ya da lehimleme yoluyla sıklıkla sorunludur. İşlene bilirlik, alternatif çözümlere izin verir, örneğin iki boru uçtan uca diş açılabilir ve vidalanabilir [1].

2.7.2. Ti_3SiC_2'nin uygulamaları

Bugün, MAX fazlarını ticari olarak ince filmler ve yüzey kaplamaları olarak mevcuttur; ana uygulama elektrik bağlantılarıdır. Elektrik bağlantıları ve soketler genellikle bir elektronik sistemde zayıf bir bağlantıdır; iyi iletkenliğe sahip olmaları gereklidir, ayrıca zamanla aşınma, sıcaklık ve oksidasyona karşı dirençli olmalıdır. Temas yüzeyleri genellikle altın kaplamalı, ancak altın pahalıdır ve bu tür yüzeylerde aşınmaya hassas olma eğilimindedir. Ti_3SiC_2 kaplamaları uygun bir çözüm olabilir ve Ti_3SiC_2 kaplamaları için hammadde nispeten ucuzdur. Bu kaplamaların pazarı biyoteknoloji, korozyona karşı koruma ve dekorasyon alanları kapsayarak genişletileceği bekleniyor [88,89].

MAX fazlı malzemeler için çekici bir potansiyel uygulama taşıma sektörü içindir. Modern toplumun birçok büyük zorluğu, fosil yakıtların azalması ve atmosferdeki artan sera gazı seviyeleri ile bağlantılı olduğu için, gelecekte olacak olan motorların daha katı olan verimlilik taleplerini karşılaması gerekecektir. Bu amaçla yeni malzemeler geliştirilmelidir ve MAX fazlı seramikler ile Ti_3SiC_2 önde gelen potansiyel adaylardır. Böyle bir modern motor maddesinin ilk ölçütü refrakterliktir, çünkü bir motorun verimliliği çalışma sıcaklığı ile orantılıdır. İkinci önemli kriter yoğunluktur, çünkü kiloda küçük bir azalma bile büyük miktarda yakıt tasarrufu yapabilir [1]. Barsoum ve arkadaşlarına göre, kaplanmamış Ti_3SiC_2 1000ºC'ye kadar kullanılabiliyor ve günümüz jet motorlarında kullanılan alaşımların kabaca yarısı kadar yoğunluğuna sahip. Ayrıca, Ti_3SiC_2 yüzeyi üzerinde sıcaklığa karşı direnci daha fazla arttıran ince bir koruyucu silisyum oksit tabakası işlenebilir [16, 87, 90].

Ti_3SiC_2 için olası diğer bir uygulama uzay araçlarıdır. Uzay aracı materyalleri çok ciddi talepleri karşılamalı, aşırı zor ortam koşullarına ve sıkı ağırlık sınırlamaları. Aday malzemeler uzaydaki agresif ortamın termal, radyasyon ve erozyon

zorluklarına dayanmak zorundadır. Seramik malzemelerin kimyasal ve termal kararlılıkları onları bu uygulamalar için ideal aday yapmaktadır fakat bunların kullanımı çoğu zaman kırılganlıklar ve termal şoka yatkınlıkları nedeniyle sınırlıdır. MAX fazlarının hasar toleransı ve termal şoka karşı dirençleri uzay endüstrisinin dikkatini çekmiştir [1, 16, 91].

Uluslararası Uzay istasyonun mürettebat dönüş aracının (uzay mekiği olarakta bilinir) ısı kalkanları için uzay teknolojisi alanında ilginç bir olası uygulamadır. Bu kalkanlar C/C kompozit preformların sıvı silisyum infiltrasyonu (LSI) ile üretilen karbon elyaf takviyeli C-SiC kompozitlerinden yapılır [92]. Erimiş silisyum reaktif infitrasyonu için kullanılır ve SiC formları daha sonra preformun karbonuyla reaksiyona sokularak oluşturulur. Bileşikte kalıntı silisyumun varlığı, yüksek sıcaklık mukavemetine zararlıdır ve bu nedenle serbest silisyumun refrakter bir fazla değiştirilebileceği alternatif prosesler geliştirmek önemlidir. Şu anda üzerinde çalışılan çeşitli yaklaşımlar var, bunlardan biri C/C preformu bir TiC sıvı harcıyla önceden emdirme etmektir. Daha sonra sıvı silisyum infiritasyonu ile karbon fiber takviyeli C-SiC-Ti_3SiC_2 kompoziti olacaktır. Bu kompozitlerin iyi mekanik özellikleri vardır ve geleceğin ısı kalkanları için umut vadeden adaylardır [93].

Ti_3SiC_2 kompozitlerinin bir diğer ilginç potansiyel uygulaması vücut implantları içindir [93]. Kalsiyum fosfat hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) (HAp), mükemmel biyo uyumluluk ve insan kemiğiyle ya da dişlerle kimyasal olarak bağlanma konusunda kayda değer bir yeteneğe sahip, iyi bilinen bir biyo malzemedir. Bunun dezavantajı, doğal kemikten çok daha zayıf olması ve bu nedenle herhangi bir yük taşıyan implantlarda bağımsız olarak kullanılamamasıdır [95]. Araştırmacılar, HAp'ın daha güçlü bir malzeme ile birleştirilebileceği kompozitler geliştirmeye yönelik bir araştırmalar yaptı [94-69]. Güçlendirme malzemesi iyi biyo uyumluluk, vücut sıvılarında iyi korozyon direncine sahip olmalı ve kemik dokusunun özellikleriyle karşılaştırılabilecek mükemmel mekanik özelliklere sahip olmalıdır. Dahası, kompozit malzeme kolaylıkla işlenebilir olmalı çünkü implant her hastanın cerrahi sırasında bireysel ihtiyaçlarını karşılamalıdır. Ti_3SiC_2'nin 37°C'de biyolojik olarak uyumlu olduğu ve salin solüsyonlarında yüksek korozyon direncine sahip

olduğu gösterilmiştir [97]. Eğilme mukavemeti, kırılma tokluğu ve işlenebilirlik gibi daha önce belirtilen mekanik özelliklerle kombinasyon halinde biyo uyumluluk, Ti_3SiC_2'lu biyo seramik kompozitler için umut verici bir aday yapar. Ti_3SiC_2/HAp kompozitler şu anda kemik tamiri ve kemik replasmanı uygulamaları için araştırılmaktadır [96, 98].

2.7.3. Ti_3SiC_2'nin ayrışması

Racault ve ark. [99] Ti_3SiC_2'nin TiCx ve gaz halindeki Si'a parçalanmasını ilk önce rapor ettiler ve bu reaksiyonun karbonun varlığı ile ilerlediğini söylediler. Ayrışmanın 1450˚C'de bir alümina potada gerçekleştiğini ancak grafitte 1300˚C'de gerçekleşeceğini gözlemlediler. Bu, Radhakrishnan ve ark. [66] tarafından tungsten ısıtma elementli bir fırında 1800˚C'ye dek çok az bozunma belirtisi izlerken, aynı işlem bir grafit fırınında önemli bir bozunmaya neden olacağı teyit edildi. Wu ve ark. [105] da bu sonuçları doğruladılar ve numunedeki titanyum karbürün varlığının da termo kimyasal kararlılığı açısından zararlı olduğunu ekledi. Gao ve ark. [109] Ti_3SiC_2'nin 1350˚C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çoğu fırın atmosferinde Si ve TiC'ye dönüştüğünü bildirmişlerdir. Fırın atmosferinde Si'un kısmi basıncı, Ti_3SiC_2'nin stabilitesini korumak için çok önemlidir. Aynı yazarlar [74] Ti/Si/TiC tozlarının kıvılcım plazma sinterleme (SPS) esnasında Ti_3SiC_2'nin yüksek sıcaklıklarda $TiSi_2$'ye ayrılma eğiliminde olduğunu gözlemlemişlerdir. Li ve ark. [118] SiC'nin üretileceği karbürasyon ile Ti_3SiC_2'nin parçalanması için bir başka reaksiyon formülü önerdi.

2.7.4. Ti_3SiC_2'ün önceki çalışmaları

Ti_3SiC_2 yaygın olarak saf titanyum tozu dahil olmak üzere başlangıç tozları hazırlanmıştır, örneğin Ti/Si/C [66, 97-103], Ti/C/SiC [23, 104-107] ve Ti/Si/TiC [109-110] farklı metalurjik toz sentezleme metodları kullanıldı, örneğin tepkimeli vakum sinterleme [61, 106-108], reaktif sıcak presleme (HP) [23, 68, 111], reaktif sıcak izostatik presleme (HIP) [104, 109], kendiliğinden yayılım gösteren yüksek sıcaklık sentezi (SHS) [4, 61], mekanik alaşımlama (MA) [112-114], darbe deşarj sinterleme (PDS) [74] ve ark eritme [115]. Saf titanyum tozu oldukça oksitleyici

olduğundan sıkı güvenlik önlemleri alınarak özenle ele alınması gerekir [116], çünkü bunlar ölçeklendirilmiş endüstriyel üretim açısından bir dezavantajdır.

Çoğu yazar nihai üründe titanyum karbürler, silisyum karbürler ve/veya titanyum silisidler gibi ikincil fazları gözlemişken, monolitik Ti_3SiC_2'u sadece bir avuç yazar tarafından bildirilmiştir [23, 104, 108, 110].

Hem MAX fazının oluşturulması hem de ayrışması için farklı ara fazlar ve reaksiyon yolları önerilmiştir.

2.7.5. Ti/Si/C başlangıç tozları

1997'de Pampuch ve ark.[4] kendiliğinden yayılmış yüksek sıcaklık sentezi yoluyla elementel tozların yağunlaştırılmasının Ti_3SiC_2'nin kristalleştiği geçici bir sıvı fazın oluşmasına yol açtığını belirtmiştir. Ancak az miktarda TiC'den kaçınılamadı. Orthner ve ark. [112] SHS tarzında yüksek enerji öğütmesi sırasında küçük miktar Ti_3SiC_2'nin oluştuğunu bildirmiştir. Öğütülmüş tozda Ti_3SiC_2 miktarı düşük olmasına rağmen, reaksiyon sinterleme yoluyla Ti_3SiC_2 üretimi için iyi bir başlangıç tozu oluşturmuştur. Öğütülmüş tozda dört fazın daima bulunduğunu buldular: TiC, Ti_3SiC_2, $TiSi_2$ ve $Ti_5Si_3C_x$. Sinterlemeden sonra sadece ikincil faz olarak TiC mevcuttu. Bu sonuçlar Li ve ark. [114] tarafından da doğrulanmıştır ayrıca öğütülen tozların faz kompozisyonu ve sinterlenmiş numunelerin saflığı için öğütmenin boyutunun önemli vurgulanmıştır. Li ve ark. [117] 1350ºC sıcaklıkta bir ötektik sıvı fazdan oluşan Ti_3SiC_2-whiskers gözlemini ekleyerek bu sonuçları doğruladı.

Zhou ve ark.[100]. Ti_3SiC_2'nin sinterleme ve yoğunlaştırma katkısı olarak görev yapan bir silikon eriyik içerisinde doğrudan bir reaksiyon vasıtasıyla elementel tozlardan oluştuğunu ileri sürmüştür. Zhang ve ark. [101] darbeli deşarj sinterlemesi esnasında silisyumca zengin eriyikten büyüyen Ti_3SiC_2 kristallerinin gözlemlenmesiyle bu sonuçları doğrulamıştır. Onların örnekleri ayrıca TiC, SiC ve $TiSi_2$ içeriyordu. Ancak Li ve ark. [102] amorf bir fazın gözlemlenmediğini bildirmiştir. Örneklerinde TiC, Ti_5Si_3 ve $TiSi_2$ gözlemlediler ve özellikler silisyumm

içeriği açısından başlangıç tozlarının bileşiminin nihai ürünün faz bileşimini belirlediğinin sonucuna vardılar.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

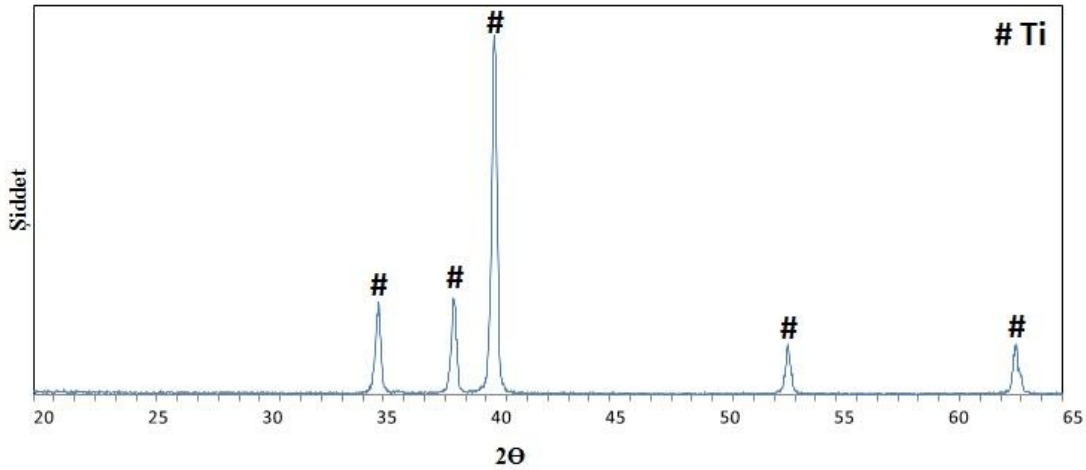
Bu çalışmada elementel başlangıç tozları kullanılarak basınçsız sinterleme yöntemiyle bulk TiSiC 312 MAX fazı üretimi amaçlanmıştır. Nano katmanlı malzemeler grubunda yer alan ve Ti-Si-C üçlü faz diyagramında sınırlı bölgede oluşan saf Ti_3SiC_2 fazı laboratuvar şartlarında üretilebilirliği amaçlanmıştır. Çalışmada, yüksek saflıkta Ti, Si, ve grafit tozları kullanılmıştır. Temin edilen bu tozlardan hazırlanan karışımlar çift eksenli hidrolik pres ile preslenerek bulk numuneler elde edilmiştir. Elde edilen numuneler basınçsız sinterleme yöntemiyle argon gazı ortamında 1300-1500˚C aralığında farklı sürelerde sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Proses sonunda, bulk malzemeler, bileşim yüzdesi, sinterleme sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak sinterlenen bulk numunelerde Ti_3SiC_2 oluşumu incelenmiştir.

3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada, seramik toz karışımı olarak TiSiC 312 MAX fazı üretimi için Şekil 3.1'deki deney akış şemasına göre belirli aşamalardan geçilecektir. Deneyde kullanılacak malzemeler aşağıda detaylarıyla verilmiştir.

3.1.1. Titanyum

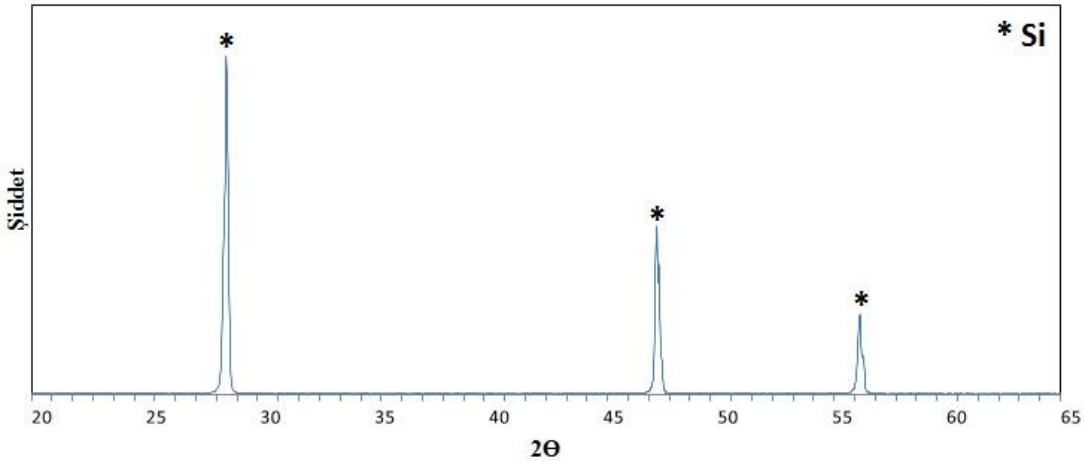
ALFA AESAR firmasından temin edilen Titanyum tozunun tane boyutu 2-5 µm arası ve kimyasal safiyeti %99.5'tir [119].



Şekil 3.1 Titanyum tozunun XRD analizi sonucu

3.1.2. Silisyum

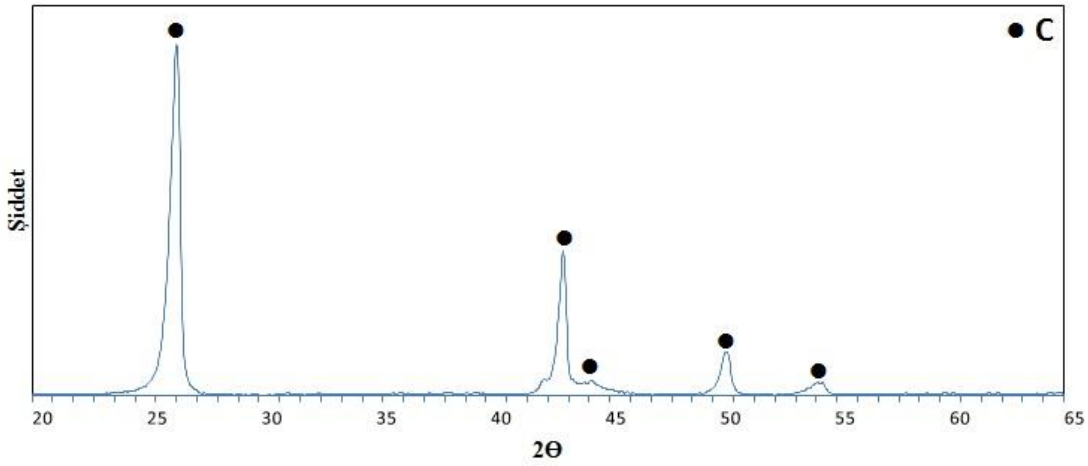
ALFA AESAR firmasından temin edilen Silisyum tozunun tane boyutu 5-7 µm arası ve kimyasal safiyeti %99.99'dur [119].



Şekil 3.2. Silisyum tozunun XRD analizi sonucu

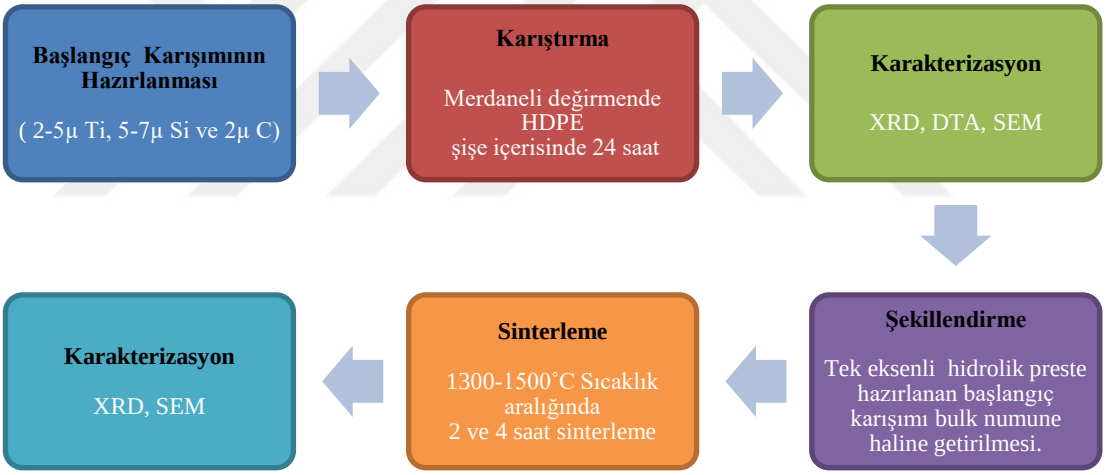
3.1.3. Karbon

Karbon kaynağı olarak deneysel çalışmalarda Grafit kullanılmıştır. SKC KARBON firmasından temin edilen grafit tozunun tane boyutu ortalama 2 µm ve kimyasal safiyeti %93'tür [120].



Şekil 3.3. Grafit tozunun XRD analizi sonucu

3.2. Deney Programı



Şekil 3.4. Deney akış programı

3.2.1. Başlangıç karışımının hazırlanması

Bu karışımda nihai ürünün Ti_3SiC_2 olacak şekilde, Ti, Si ve karbon tozları ile karışım hazırlanmıştır.

$$3Ti_{(k)} + Si_{(k)} + 2C_{(k)} \rightarrow Ti_3SiC_{2(k)} \quad (3.1)$$

Deneysel parametrelerin en önemli faktörlerinden birisi de kullanılan başlangıç tozlarının stokiometrik oranlarıdır. Bu konuda yapılan literatür çalışmalarında 3-1-2 stokiometrik mol oranının en uygunu olduğu görülmüştür. Bu amaçla hazırlanan 100 gramlık başlangıç karışımlarında kullanılan tozların mol oranı Tablo 3.1.'de verilmektedir. Ti_3SiC_2 yapısına dönüşümü esnasında ortamda yeterli oranda karbon bulunması için grafit stokiometrik oranın 4 katı olacak şekilde katılmıştır.

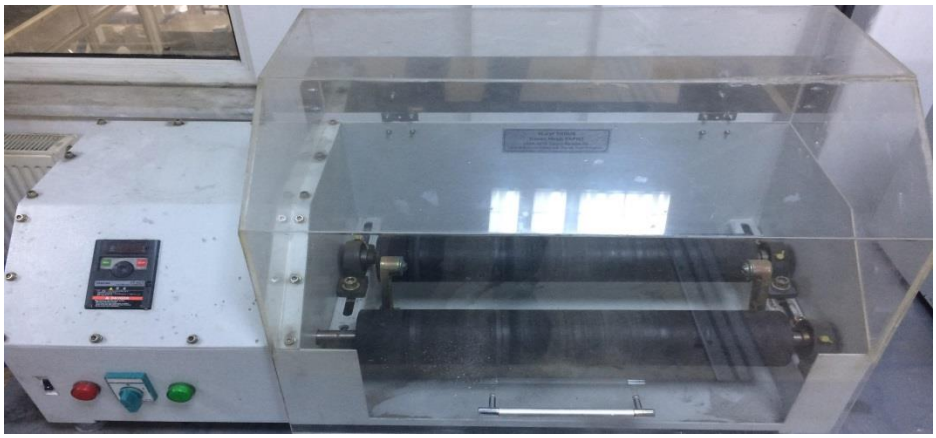
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan tozların mol oranları

Ti	**Si**	**C**
3	1	2

3.2.2. Öğütme ve karıştırma

Hazırlanan toz kompozisyonu toplamda 50 gram olacak şekilde tartılır. Tozlar Şekil 3.5.'te gösterilen HDPE plastik şişenin içerisine çapı 8 mm olan zirkon bilye ile Şekil 3.6'da gösterilen merdaneli değirmende 24 saat karıştırılmıştır.

Şekil 3.5. Karıştırmada kullanılan HDPE plastik şişe [121]



Şekil 3.6. Homojen karıştırmanın yapıldığı merdaneli değirmen

3.2.3. Şekillendirme

Hazırlanan toz kompozisyonu öğütme ve karıştırma basamağından sonra 4140 çeliğinden yapılmış kalıp kullanılarak tek eksenli hidrolik preste 250 MPa basınçta sıkıştırılarak bulk numuneler elde edilmiştir.

Şekil 3.7. Kullanılan tek eksenli hidrolik pres

3.2.4. Sinterleme

Tablo 3.1.'de verilen karışım 1300-1500ºC sıcaklık aralığında ve 2-4 saat reaksiyon sürelerinde argon atmosferinde sinterlenmiştir. Bu amaçla kullanılan atmosfer kontrollü fırın Şekil 3.8.'te verilmiştir.

Şekil 3.8. Basınçsız Sinterleme işleminde kullanılan dikey tüp fırın

3.3. Hammadde ve Nihai Ürünlerin Karakterizasyonu

3.3.1. Pişirme küçülmesi

Sinterleme sonrası numunelerde gerçekleşen küçülme miktarının belirlenmesi için ham ve sinterlenmiş numunelerde dijital kumpas ile ölçüm yapılarak aşağıdaki formül yardımıyla pişme küçülmeleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Pişme küçülmesi} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \qquad (3.2)$$

L_1: Ham numunenin uzunluğu (cm)

L_2: Pişmiş (sinterlenmiş) numune uzunluğu (cm)

3.3.2. Gözenek miktarı, bulk ve relatif yoğunluk

Numuneler tartılıp (W_a) uygun bir kaba konulduktan sonra, numunenin yarısına kadar su doldurulur ve 5 dk beklenmiştir. Kap bir ocak üzerine konarak ısıtılmış ve su kaynama noktasına yaklaşınca, numunenin tümü su içinde kalacak şekilde kaba su ilave edilmiştir. Üç saat kaynadıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan numune teraziye asılarak su içinde tartılmıştır (W_b). Numuneler sudan çıkarılarak yüzeydeki ıslaklık alınmış ve havada yeniden tartılmıştır (W_c). Bu tartımlardan aşağıdaki formüllere göre bulk yoğunluk hesaplanmıştır [122].

$$\% \text{ Gözenek} = \frac{W_c - W_a}{W_c - W_b} \times 100 \qquad (3.3)$$

$$\text{Bulk yoğunluk} = \frac{W_a}{W_c - W_b} d_s \qquad (3.4)$$

d_s = Kullanılan sıvının yoğunluğu, deneyde su için 1 g/cm^3 alınmıştır.

Ölçülen bulk yoğunluk ve teorik yoğunluk değerleri kullanılarak sinterleme sonrası tüm numunelerin relatif yoğunlukları aşağıdaki formüle göre hesaplanarak teorik yoğunluklara hangi oranda yaklaşıldığı belirlenmiştir.

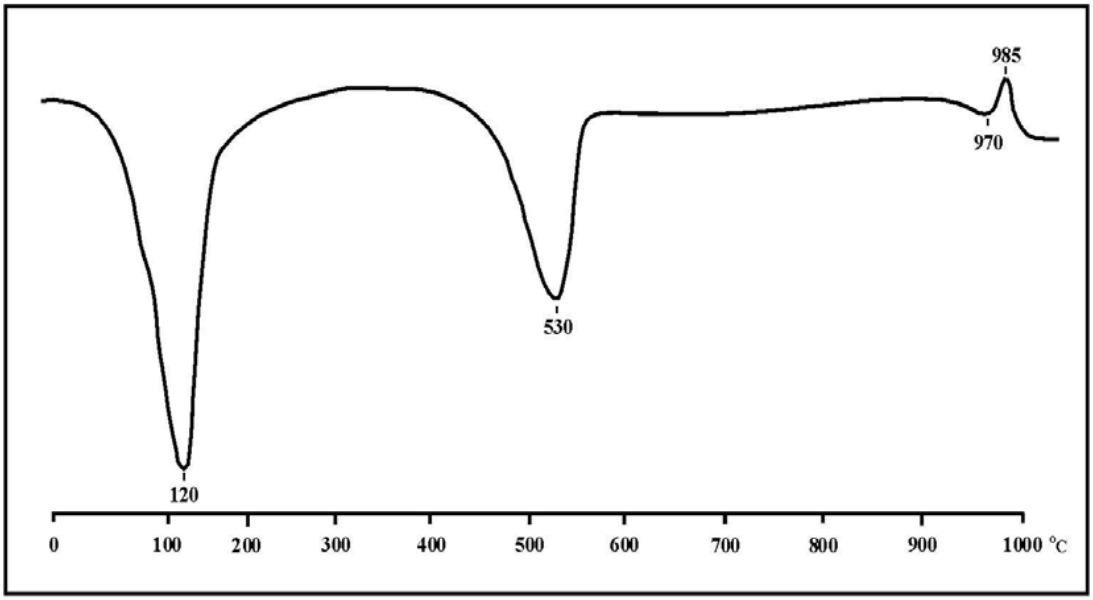
Relatif yoğunluk = (ölçülen yoğunluk/teorik yoğunluk) x 100. (3.5)

3.3.3. Termogravimetri diferansiyel termal analizi

TG; kontrollü ısıtma işlemine tutulan numunenin ağırlığının sıcaklık değişimine göre kütle değişiminin ölçüldüğü bir tekniktir. TG, ağırlık değişiminin olduğu olaylarda ağırlık değişmesi hakkında nicel bilgiler temin eder. Reaksiyonun stokiometrisinin doğrudan takibine imkan sağlar. Boşluklara ağırlık azalışı ve ağırlık artışı ifadeleri

sırası ile yazılır. Gaz açığa çıktığında ilk reaksiyonda reaktant (veya numune) ağırlık kaybına uğrar. İkinci reaksiyonda numunenin ağırlığı reaksiyon sonucu artar.

Derivativ termogravimetri (DTG); TG sonuçlarının zamana ve sıcaklığa göre birinci türevlerinin alınması ile elde edilen eğrilere DTG eğrileri denir. DTG eğrileri ordinatta, dw/dt, yani ağırlık kayıp hızı apsiste T bulunur [123].



Şekil 3.9. İdealize edilmiş bir DTA eğrisi [123]

DTA, numune sıcaklığı ile inert referans madde sıcaklığı arasında sıcaklık farkının (ΔT) sıcaklıkla veya zamanla değişiminin ölçüldüğü bir tekniktir. Yine kontrollü termal program gereklidir. Bu analiz Bartın Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan HİTACHİ marka STA 7300 Model cihazla helyum gazı atmosferinde 10ºC/dk sıcaklık artışı ile 1500ºC'ye kadar DTA analizi yapılmıştır.

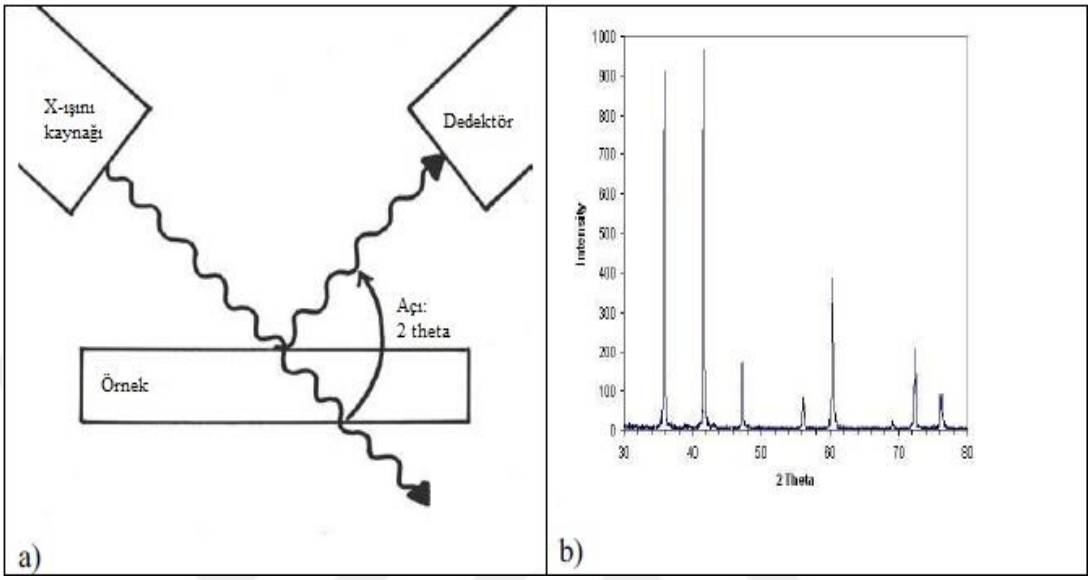
Şekil 3.10. Termal analizlerin yapıldığı TD-DTA cihazı

3.3.4. X-Işınları difraksiyon analizi

X-ışını toz kırınımı malzeme biliminde, malzemelerin ve faz kompozisyonunu tanımlamak için kullanılır. Numune hazırlama nispeten kolaydır ve testin kendisi yıkıcı değildir ve genellikle hızlıdır. Monokromatik X-ışınları örnek malzemedeki atomik düzlemler arasındaki mesafeyi belirlemek için kullanılır. Yapıcı girişim için Bragg koşulları sağlandığında sözde yansıma üretilir ve ortaya çıkan difraktogramda tepe noktası olarak kaydedilir, Şekil 3.11. (b)'ye bakınız. Zirvenin konumu yapılar, fazlar, tercih edilen kristal yönelmeleri (desen) ve malzemedeki diğer yapısal parametreler, örneğin kristallik, gerilme ve kristal kusurları hakkında bilgi verir. Göreceli zirve yüksekliği genel olarak o yönlendirme ile tanelerin sayısıyla orantılıdır. Difraktogram tepelerinin tanımlanması, veri tabanlarındaki kalıplarla karşılaştırma yoluyla yapılır [5].

X-ışınları enerjik elektromanyetik ışınımdır ve dalgalar veya parçacıklar olarak görülebilir bunlara fotonlar denir. Modern X-ışını tüpü elektronları yaymak için ısıtılmış bir katot filaman içerir. Elektronlar hedef olarak da bilinen bir anota hızlandırılır. Elektronlar hedefin yüzeyine çarptığında yavaşlarlar ve enerjiyi X-ışını şeklinde verirler ve ışının dalga boyu hedefteki elemente bağlıdır. Bir monokromatör ışını bilinen dalga boyundaki karakteristik fotonlara süzer [124, 125].

Şekil 3.11. (a)'da bir X-ışını kırınım ölçeri için deney düzeneğini göstermektedir. X-ışını kaynağı ve dedektörü numuneye göre bir açıyla bulunur. Gelen X-ışınları malzemenin atomik kafesi tarafından yansıtılır ve kırılır.



Şekil 3.11. (a) X ışını kırınımı deney düzeneği, (b) tipik bir x-ışını kırınımı [124, 125]

Bu çalışmada XRD analizleri Sakarya üniversitesi laboratuvarlarında bulunan RİGAKU marka X-ışını difraksiyonu cihazı ve MDI JADE 7 programında çözümlenmiştir.

Şekil 3.12. XRD analizlerinin yapıldığı X-ışını difraksiyonu cihazı

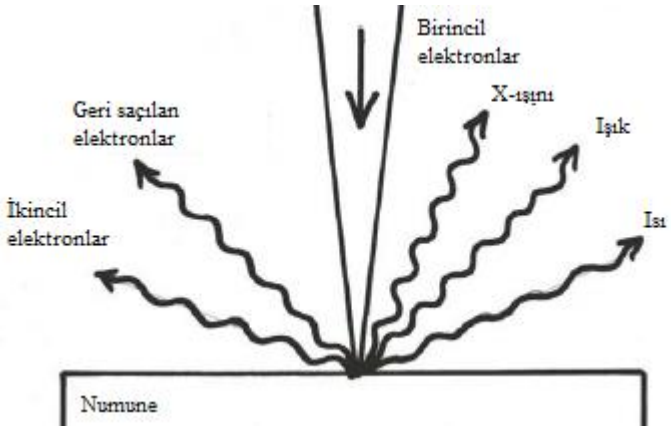
3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu

Mikroskop, nesneyi genellikle küçük büyütme görüntülerine dönüştüren bir optik sistemdir. Elektron mikroskopları, çok küçük nesnelerin görüntülerinin çok büyük büyütülmesi için teknikler sağlar [126].

Elektronlar madde ile etkileşime girdiğinde gözlem süreci sonuçtaki görüntü üzerinde mutlaka sonuçlar doğuracaktır. Elektron ışını, mikroskobun diğer kısımları (lensler, kamera vb.) ve verilen numuneyi doğru şekilde yorumlamak için olası tüm etkileşimlerin doğasını anlamak önemlidir Şekil 3.13.'a bakınız [126].

Bir tungsten tel, elektronları yaymak için ısıtılır; kontrol edilen enerjinin elektron huzmesi ve elektronlar potansiyel bir farkla hızlandırılarak bilinen dalga boyu üretilir [126]. Bu elektron hüzmesi manyetik veya elektrostatik bir alanla eğilebilir ve böylece odaklanır. Elektromanyetik lensler bir manyetik alan ile elektronları 1-5 nm boyutlarında odak noktasına sahip bir ışın içine odaklar. Elektromanyetik lensler aynı zamanda numunenin alanını taramak için tüm ışını saptırmak için kullanılır [126].

Olay ışının elektronlarına birincil elektron denir ve numunenin yüzeyini bombardıman eder. Çok miktarda enerji taşıdıklarından, dağılma prosesleri denilen çeşitli şekillerde numunenin atomları ile etkileşime girerler, Şekil 3.13.’a bakınız. Bu işlemler ayrı ayrı veya kombinasyon halinde gerçekleşebilir ve birincil elektronlar madde içerisinde yavaşlarlar. Elastik saçılma, birincil elektronun yönünü değiştirebilen ancak enerjisini belirgin bir şekilde değiştiremeyen bir işlemdir. Elastik olmayan saçılma, birincil elektronun enerjisini kaybettiği herhangi bir işlemi tanımlamak için genel bir terimdir. Birincil elektronun kinetik enerjisinin çoğu, numunede ısı olarak kalır ancak enerjisinin bir kısmı X-ışınları, ışık veya ikincil elektronlar biçiminde kaçar. Bunların hepsi görüntü oluşumu ve analizi için algılanabilir ve kullanılabilir [126, 127].



Şekil 3.13. Saçılma işlemleri, elektron ışını numunedeki madde ile etkileşime girerken bir tarama elektron mikroskopunda meydana gelir [127]

En yaygın görüntüleme modu düşük enerjili ikinicil elektronları (SE) ile görüntülenir. İkincil elektronlar inelastik çarpışmalar yoluyla üretilir ve düşük enerjilerinden dolayı bu elektronlar yüzeyden birkaç nanometreye kadar çıkarlar. Dik yüzeyler ve kenarlar düz yüzeylerden daha parlak olma eğilimindedir ve bunun sonucu üç boyutlu görüntülerin elde edilmesi ile sonuçlanır [127]. İkincil elektronlara ek olarak geri saçılan elektronlar (BSE) ile de tespit edilebilir. Geri saçılan elektronlar, çoklu enerji kayıplarına ve saçılmalara uğramış elektronların yavaşlamasından kaynaklanır ve farklı kimyasal bileşimlerle alanlar arasındaki kontrastı tespit etmek için kullanılabilir [127].

3.3.5.1. Enerji dağılımı X-ışını analizi

Enerji dağılımı X-ışını analizi analitik bir moddur, diğer bir deyişle numunenin temel bileşimini tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. Ayrıca EDS veya EDAX analizi olarakta bilinir. EDX analiz sistemi taramalı elektron mikroskobuna (SEM) entegre olarak çalışır ve kendi başına çalışamaz [127].

EDX analizi sırasında numune ışın elektronları tarafından bombardımana tutulur. Gelen elektronlar numunedeki madde ile etkileşime girer ve bazen elektronları numuneden dışarı atar. Boş pozisyonu doldurmak için başka bir elektron X-ışını yayan bir miktar enerji bırakır. X-ışını tespit edilir ve enerjisi ölçülür; Enerji X-ışını yayan atom için karakteristiktir [127]

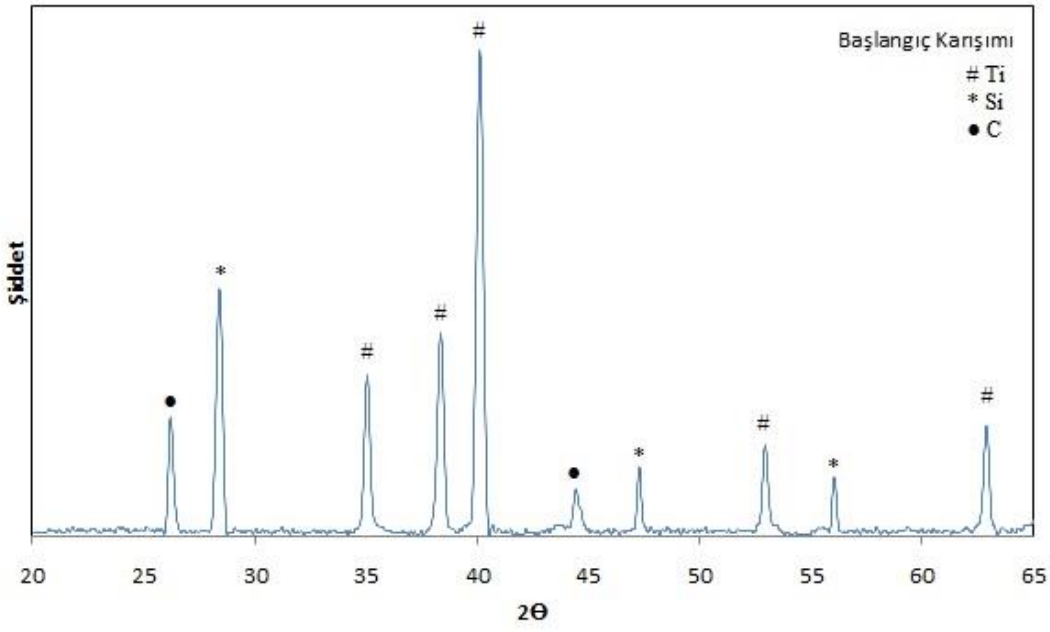
Şekil 3.14. Mikro yapı görüntülerinin çekildiği taramalı elektron mikroskobu

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

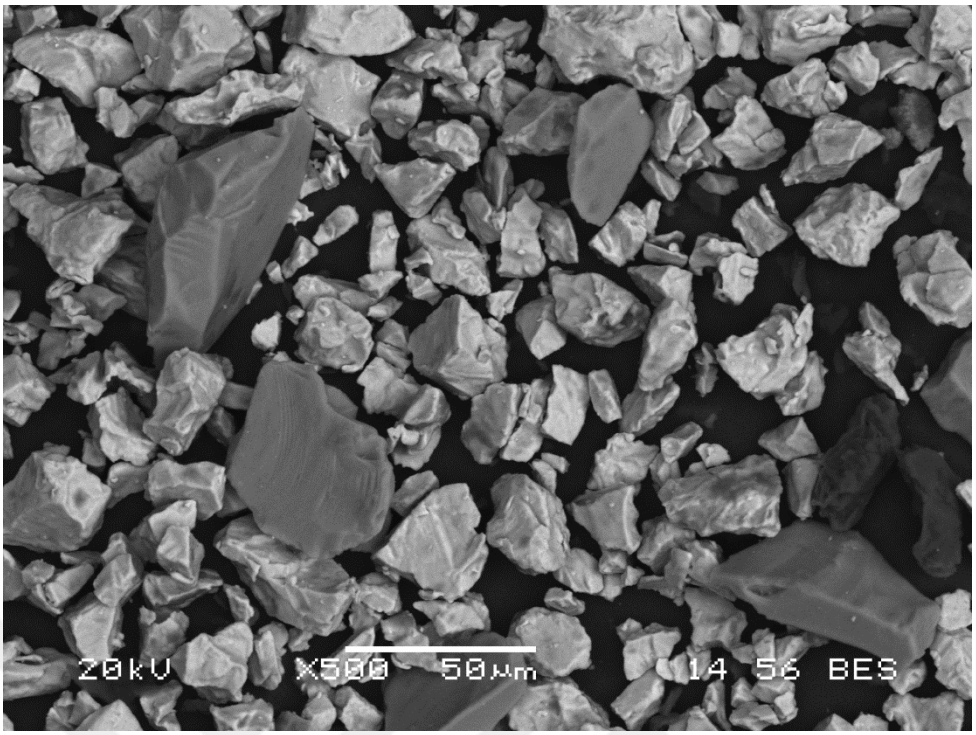
4.1. Başlangıç Karışımlarında Kullanılan Tozlarının Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan tozların kimyasal özellikleri bir önceki bölümde verilmiştir. Başlangıç karışımı XRD analizi sonucu aşağıda verilmektedir.

Yapılan XRD analizleri incelendiğinde oluşan piklerden de anlaşılacağı gibi başlangıç karışımlarında kullanılan tozların saf olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 1. Başlangıç karışımının XRD analizi



Şekil 4.2. Başlangıç karışımının SEM görüntü analizi

4.2. Basınçsız Sinterleme İşlemi

Basınçsız sinterleme yöntemiyle özellikle TiSiC 312 MAX fazı üretimi zordur. Ti-Si-C kaynağı olarak kullanılan tozların oranı, sinterleme sıcaklığı ve süresi yapının oluşumuna etki etmektedir. Saf metalik başlangıç tozları kullanılarak Ti_3SiC_2 yapısının oluşumunda gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir [128, 129].

$$3Ti_{(k)} + Si_{(k)} + 2C_{(k)} \longrightarrow Ti_3SiC_{2(k)} \quad (4.1)$$

4.3. Reaksiyon Mekanizması

Basınçsız sinterleme işlemi için elde edilen numuneler, bir grafit pota aracılığıyla sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem tüp fırın kullanılarak argon gazı atmosferinde sinterleme işlemi yapılarak istenilen nihai ürünlerin üretimi gerçekleşmiştir.

Kullanılan saf metalik tozlar ile oluşabilecek reaksiyon mekanizması üç aşamada meydana gelmiştir [130, 131]. İlk aşamada karbürler meydana gelir, ikinci aşamada Ti ve Si atomları arasında katı hal reaksiyonu ile Ti-Si ara fazı oluşumu ve üçüncü aşamada oluşan karbür yapısı Ti-Si ara fazı ile birleşerek 312 TiSiC'yi oluşturur.

$$Ti_{(k)} + C_{(grafit)} \longrightarrow TiC_{(k)} \quad (4.2)$$

$$Ti_{(k)} + Si_{(k)} \longrightarrow Ti\text{-}Si_{(k)} \quad (4.3)$$

$$TiC_{(k)} + Ti\text{-}Si_{(k)} \longrightarrow Ti_3SiC_{2(k)} \quad (4.4)$$

4.4. Nihai Ürünlerin Karakterizasyonu

Sinterleme işlemi sonrası numunelere uygulanan farklı analiz yöntemleriyle, seçilen parametrelerin yapıların oluşumlarını nasıl etkilediği aşağıdaki başlıklarda ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır.

4.4.1. Pişirme küçülmesi

Tek eksenli hidrolik preste hazırlanan numunelerin sinterleme sonrasında % ağırlık, % genleşme ve % uzama değişimleri aşağıda verilmiştir.

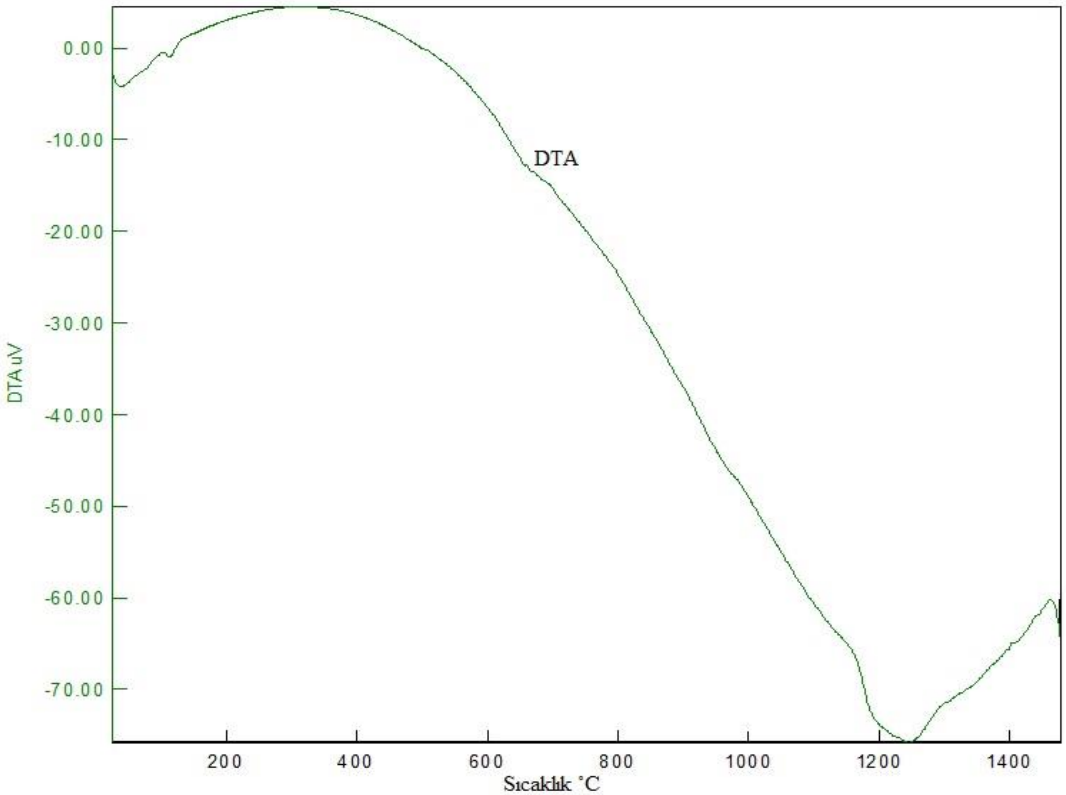
Tablo 4.1. Sinterleme sonrası numunelerdeki % ağırlık, % genleşme ve % uzama değişimleri

Sıcaklık(˚C)/Süre(h)	% Ağırlık (g)	% Genleşme (mm)	% Uzama (mm)
1300/2	6,56	4,77	26,47
1300/4	3,14	12,17	12,12
1350/4	3,94	8,36	18,75
1400/2	23,00	4,37	33,33
1400/4	----	------	-----
1450/4	10,25	4,99	11,42
1500/2	14,64	4,6	8,33
1500/4	----	------	-------

4.4.2. Diferansiyel termal analizi

Karışımın DTA eğrisinden, bir endotermik pikin 300˚C'nin altında olduğu görülmektedir. Bunun ana nedeni karışımın kuruması için ısıyı emmesi ile ilişkilendirilebilir. Yaklaşık 700˚C'de Si faz dönüşümü geçirdiğini egzotermik pik

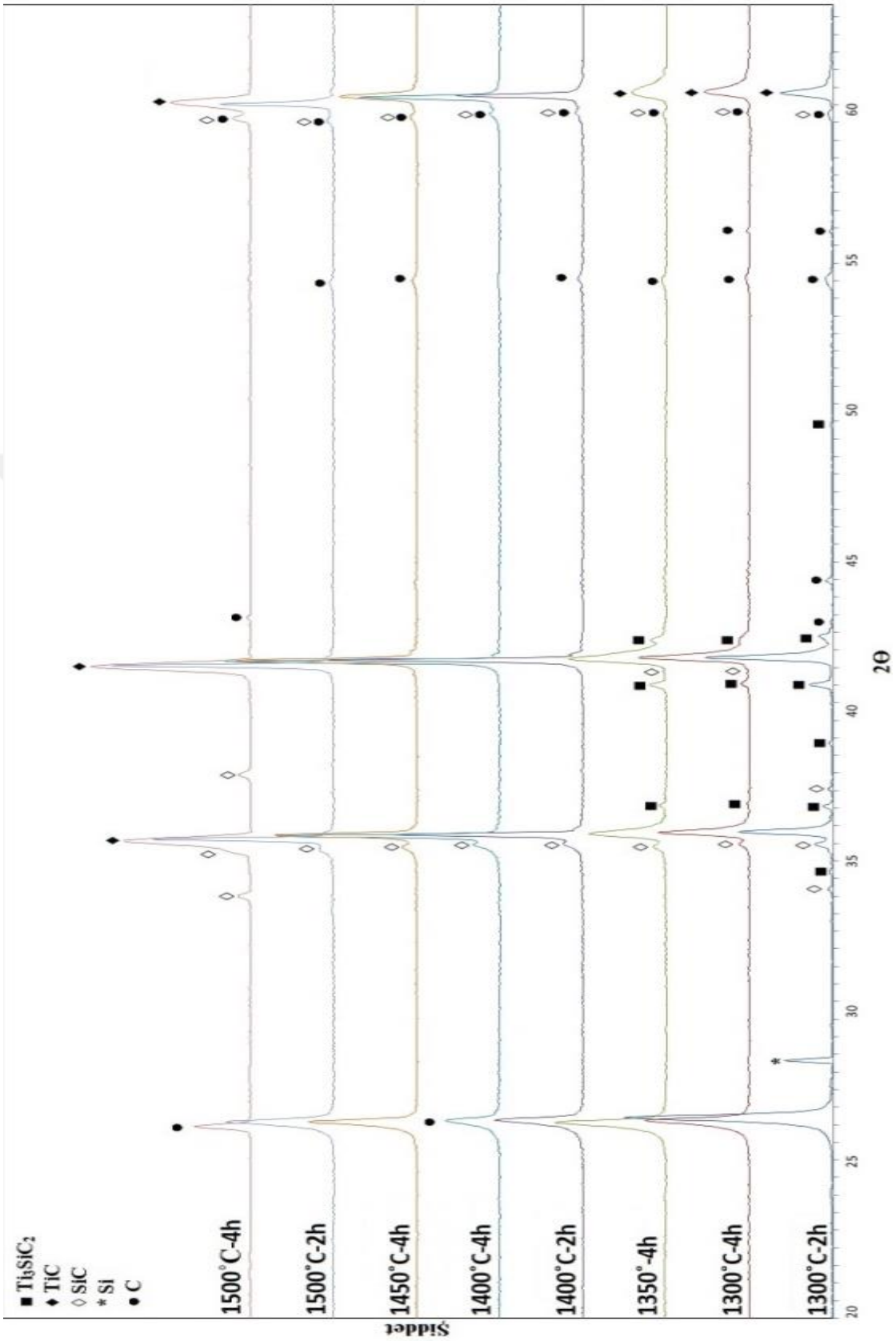
sayesinde görülmektedir. 900˚C'de bulunan egzotermik pik ile Ti faz dönüşümü gerçekleştirdiği düşünülmektedir. Yaklaşık 1340˚C'de ortaya çıkan egzotermik pik, Si ve Ti arasındaki reaksiyonun o sıcaklıkta başladığını göstermektedir.



Şekil 4.3. Başlangıç karışımının DTA analiz grafiği

4.4.3. X-Işınları difraksiyon analizi

Şekil 4.1.'de verilen başlangıç tozları farklı sıcaklık ve sürelerde argon atmosfer kontrolü ile basınçsız sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Basınçsız sinterleme sonucunda saf titanyum, saf silisyum ve karbon tozları sıcaklık-süre ilişkisinin etkisi ile bu çalışmada elde edilmek istenen Ti_3SiC_2 yapısına dönüşmüştür.



Şekil 4.4. 1300-1500°C'de argon atmosferinde sinterleme sonucu XRD analizi

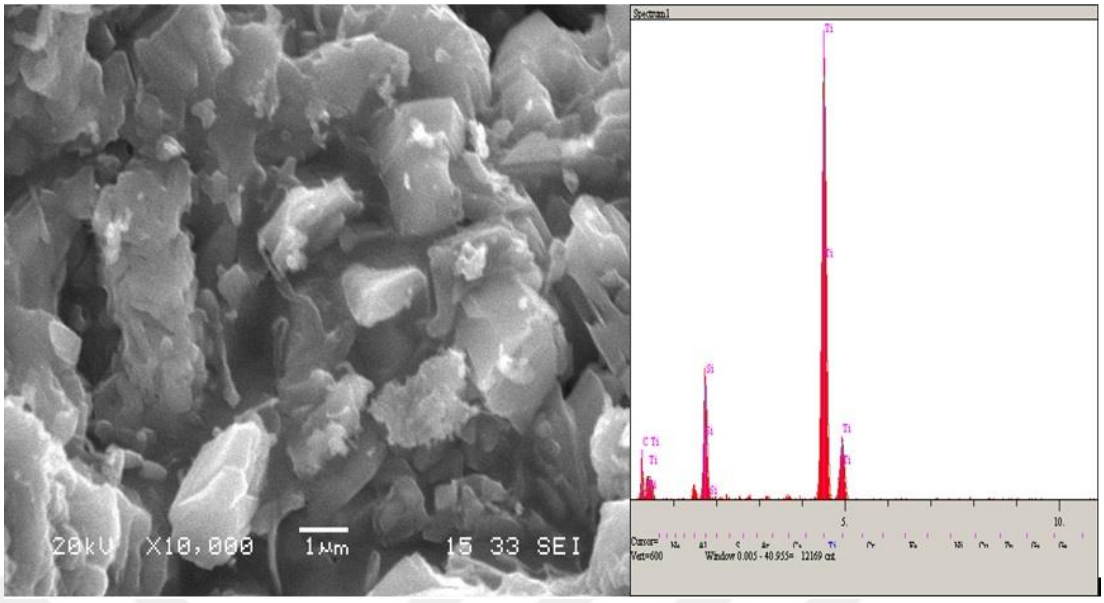
Tablo 4.2. Başlangıç tozunun farklı sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinde elde edilen faz yapısı sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Oluşan fazlar
1300	2	TiC, C, Si, Ti_3SiC_2, SiC
1300	4	TiC, C, Ti_3SiC_2, SiC
1350	4	TiC, C, Ti_3SiC_2, SiC
1400	2	TiC, C, SiC
1400	4	TiC, C, SiC
1450	4	TiC, C, SiC
1500	2	TiC, C, SiC,
1500	4	TiC, C, SiC,

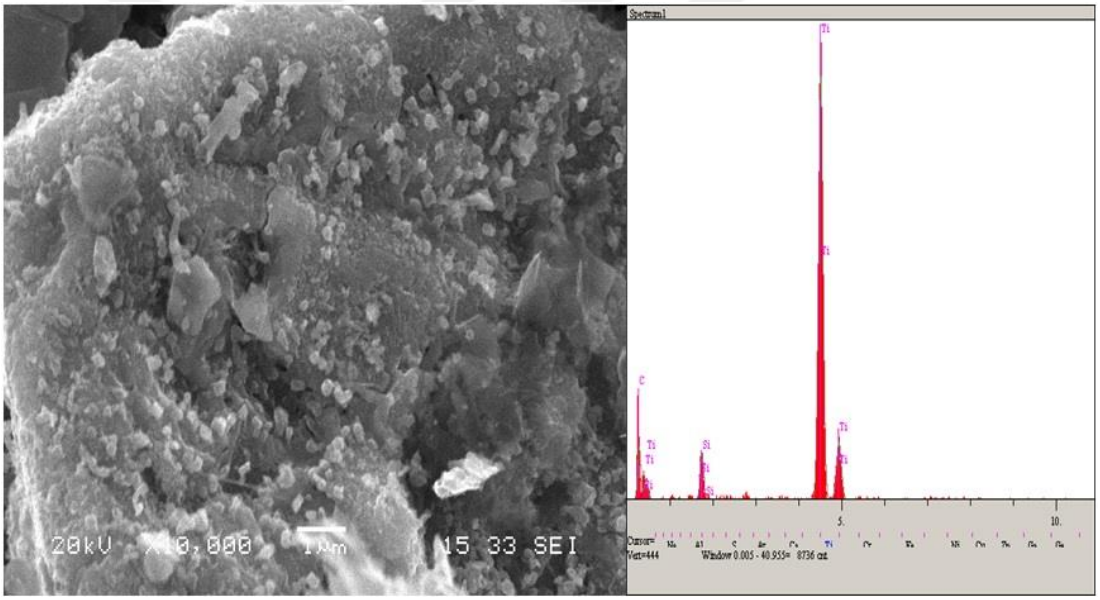
Basınçsız sinterleme sonucunda Şekil 4.1.'de bulunan başlangıç tozları karışımının XRD analizi ile sinterleme sonucu elde edilen bulk numunelerin XRD analizi karşılaştırıldığında; kullanılan saf titanyum, saf silisyum ve grafit tozları TiC, SiC, ve Ti_3SiC_2 fazlarına dönüşmüştür. Ancak 1400˚C'den sonraki numunelerde yapıda bulunan yüksek karbon oranı ile sıcaklığın etkisinden kaynaklanan Ti_3SiC_2'nin ayrışması sonucu yapıda sadece TiC, SiC ve C bulunmaktadır. Bunun nedeni ise; Sıcaklık, süre, grafit pota ve başlangıç karışımında bulunan fazla karbon miktarından dolayı ayrışmanın olmasıdır [66, 105, 108, 109].

4.4.4. Taramalı elektron mikroskobu sonuçları

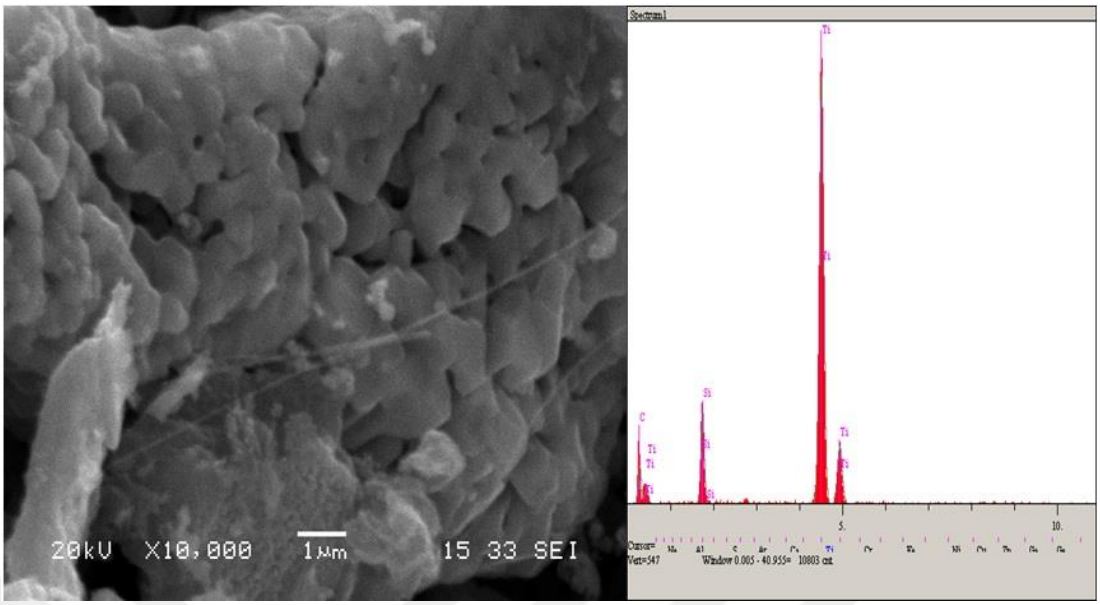
1300-1500°C'lerde farklı sürelerde sinterlenen Ti-Si-C tozlarından oluşan kompaktlarının SEM analizleri incelendiğinde numunelerin tamamında bir dönüşümün gerçekleştiği görülmektedir. Tüm numunelerde katı hal metalizasyonu oluşumu ve buna bağlı olarak tane büyümesi tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. 1300˚C'de argon atmosferinde 2 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü

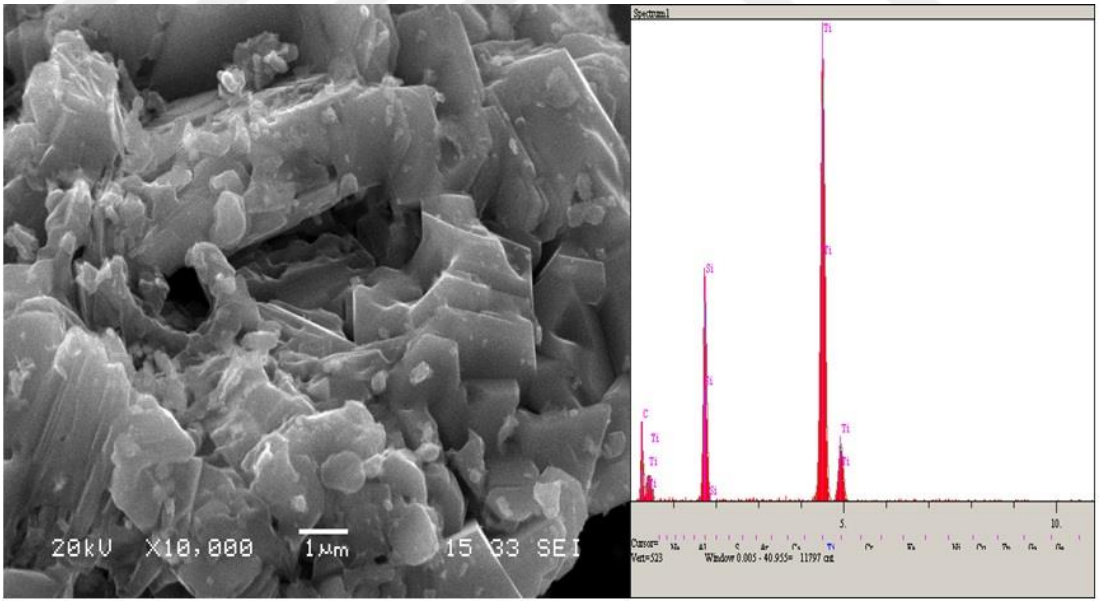


Şekil 4.6. 1300˚C'de argon atmosferinde 4 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü

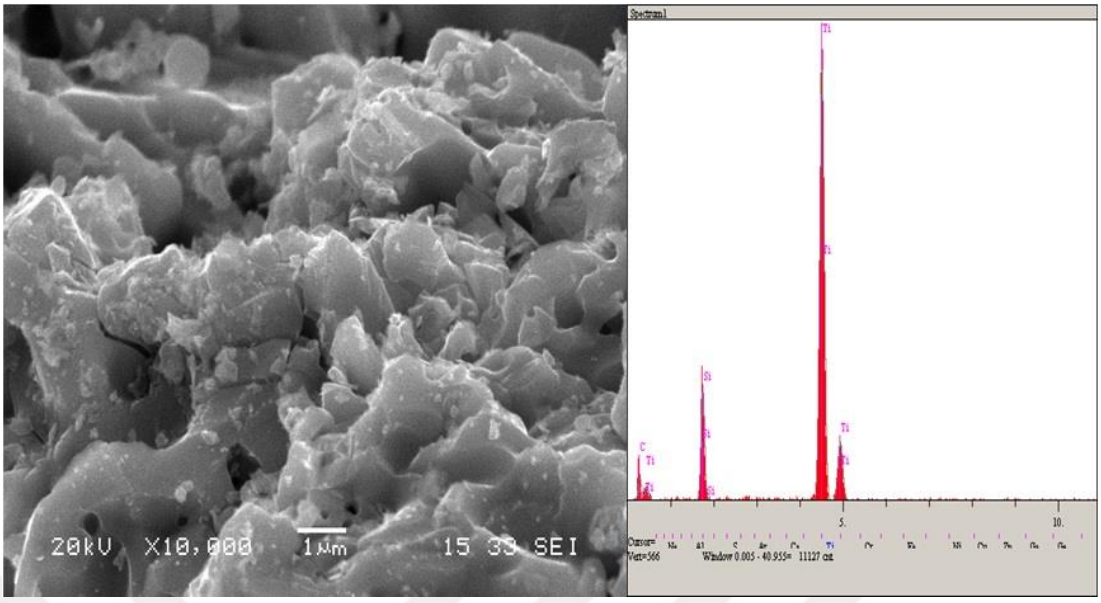


Şekil 4.7. 1350˚C'de argon atmosferinde 4 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü

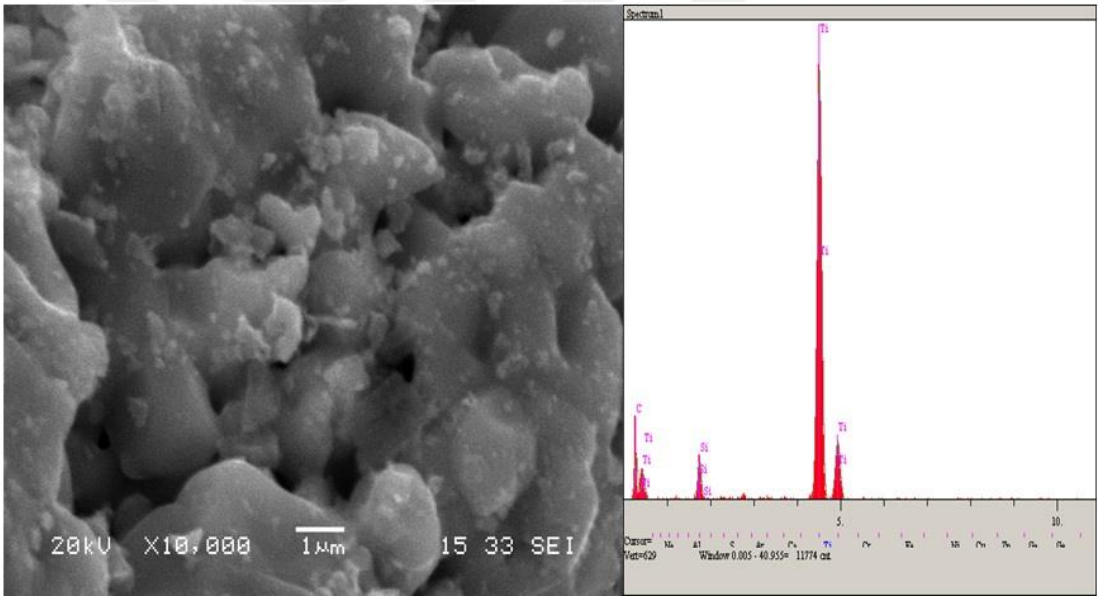
1300˚C 2-4 saat ve 1350˚C 4 saat sinterleme işlemi sonucunda elde edilmiş SEM görüntülerinde görüldüğü gibi 312 TiSiC MAX fazı katmanlı yapıya sahip uzunlamasına tanelerdir.



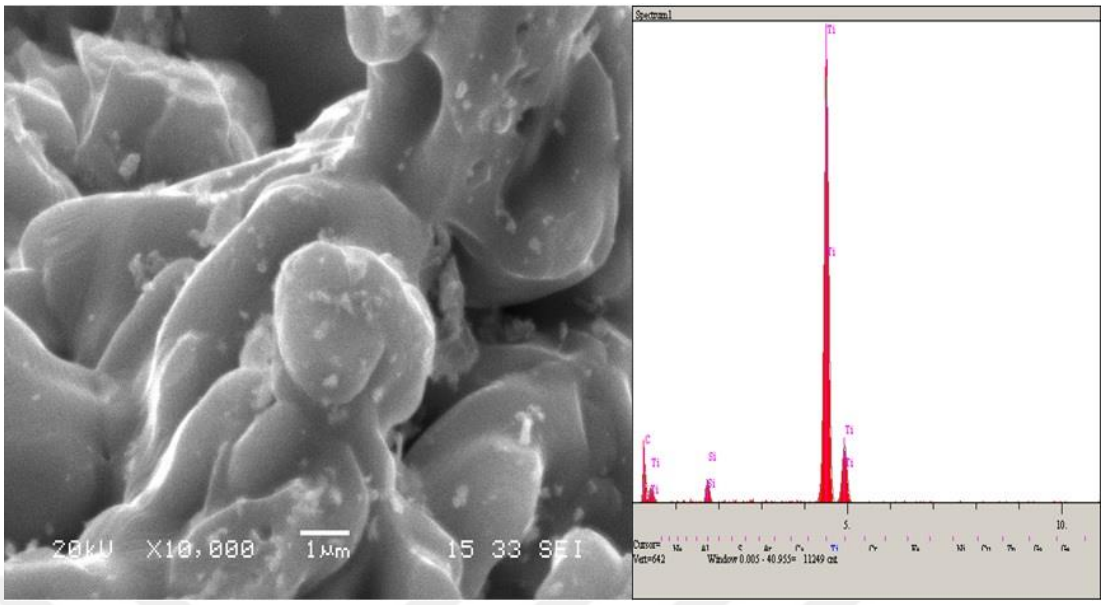
Şekil 4.8. 1400˚C'de argon atmosferinde 2 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü



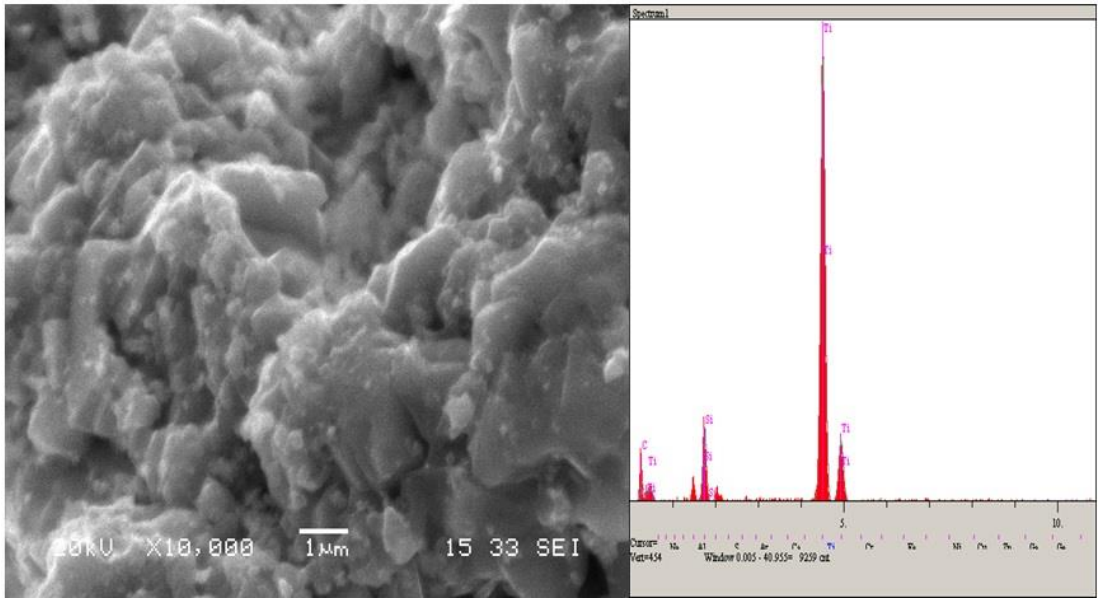
Şekil 4.9. 1400˚C'de argon atmosferinde 4 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü



Şekil 4.10. 1450˚C'de argon atmosferinde 4 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü



Şekil 4.11. 1500˚C'de argon atmosferinde 2 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü



Şekil 4.12. 1500˚C'de argon atmosferinde 4 saat sinterlenmesi sonucu SEM görüntüsü

1400˚C 2-4 saat, 1450˚C 4 saat ve 1500˚C 2-4 saat sinterleme sonucu elde edilen SEM görüntülerinde TiC ve SiC taneleri görülmektedir. 1500˚C 2-4 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntülerinde kısmi sıvı faz sinterlemesi görülmektedir. Deneysel şartlar altında ve 1450 C den yüksek sıcaklıklarda kısmı ergime olabileceği ve bunun sonucu olarak gerçekşetiği düşünülmektedir.

BÖLÜM 5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

MAX faz seramik, Ti_3SiC_2'den biri, yüksek saflıkta Ti, Si ve grafit tozlarının 1300-1500˚C zaman sıcaklık çizelgesinde 2 ve 4 saat süreyle başınçsız sinterleme yöntemiyle sentezlenmiştir. Deneysel çalışmalar koruyucu argon gazı akışı altında gerekleştirilmiştir. İkili Ti ve Si diyagramına göre silisyum ve titanyum birden çok ikili faz oluşturmaktadır. Bu fazlar, TiSi,$TiSi_2$ ve Ti_5Si_3. Kararlı ikili Ti ve Si fazları olmasına rağmen, sinterlenmiş numunelerin X-ışınları kırınım desenlerinin analizlerinde tespit edilmemiştir. Bunun ortamda karbon bulunmasının neden olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan XRD sonuçlarına göre, en düşük sıcaklık olan 1300˚C ve 2 saat sinterleme işlemi sonucuna göre TiC ve SiC fazlarının yanı sıra Ti_3SiC_2 MAX fazının da oluştuğu tespit edilmiştir. Reaksiyon süresinin 4 saate çıkarılması ile de tespit edilen fazlardan başka bir faz oluşmamıştır. Sıcaklığının 1350˚C çıkarılması ve 4 saat sinterleme süresinde oluşan piklerin şiddetlerinde değişiklik gerçekleşmiştir.

Bu çalışmada elde edilen en ilginç sonuç, reaksiyon sıcaklığının 1400˚C ve daha yüksek sıcaklıklarda Ti_3SiC_2 MAX fazı tespit edilememiştir. Bu sonucun deneysel çalışmalarda kullanılan pota ve karışımda bulunan fazla C ile ilişkili oluğu düşünülmektedir. Çalışmalarda grafit pota kullanılmıştır. Bu durumun ortamda gereğinden fazla karbon bulunmasına ve özellikle 1400˚C ve üzerindeki sıcaklıklarda ortamdaki silisyum miktarının sıvı duruma geçerek karbon temas yüzeyini artırdığı bu durumumun düşük sıcaklıklarda oluşmuş olan MAX fazının dekompoze olmasına neden olduğu yönündedir.

Düşük sıcaklıklarda oluşan nano katmanlı MAX fazı yapısı SEM görüntüsü deneysel sonuçlarda verilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda elde edilen SEM görüntülerinde tane boyutunun çok küçük ve yapının katmanlı olduğu görülmektedir.

SEM görüntülerinin literatürde elde edilen görüntüler ile uyumluluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Bu deney kapsamında yapılan deneysel çalışmalar ve literatür çalışmaları sonucunda 312 TiSiC MAX fazı oluşumu başlangıç karışımına katılan tozların miktarına, sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve kullanılan potaya göre değişimler göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda;

- Kullanılacak olan başlangıç karışımında Ti, Si ve C'nin stokiometrik oranda olması daha yüksek oranlarda 312 TiSiC MAX fazı elde edilebilir.

- Kullanılan grafit pota yerine alümina pota veya tungsten pota kullanılması ile daha yüksek oranlarda 312 TiSiC MAX fazı elde edilebilir.

- Basınçsız sinterleme yönteminde argon atmosfer yerine vakum atmosferi kullanılırsa daha verimli sonuçlar elde edilebilir.

- Yüksek oradan saf 312 TiSiC MAX fazı elde edildiğinde mekanik özelliklerini incelenebilir.

- Polikristal 312 TiSiC MAX fazı için HP, SPS ve SHS gibi farklı üretim yöntemleri kullanılarak deneyler yapılabilir.

KAYNAKLAR

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

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

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

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

[5] Kero, I., Licentiate thesis, Luleå University of Technology, 2007.

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

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

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

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

[10] 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[26] 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.

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

[28] 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.

[29] 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.

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

[31] 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.

[32] 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.

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

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

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

[36] Lis, J., Pampuch, R., Piekarczyk, J., and Stobierski, L., New ceramics based on Ti_3SiC_2, Ceram. Int., 19, 91–96, 1993.

[37] Okano, T., Yano, T., and Iseki, T., Synthesis and mechanical properties of Ti_3SiC_2, Trans. Met. Soc. Jpn., 14A, 597, 1993.

[38] Pampuch, R., and Lis, J., Ti_3SiC_2 – A Plastic Ceramic Material, in Advances in Science and Technology, Vol. 3B, 1995.

[39] Racault, C., Langlais, F., and Naslain, R., Chemically vapor deposition of Ti_3SiC_2 from TiCl4-SiCl4-CH4-H2 gas mixtures: part II an experimental approach, J. Mater. Sci., 29, 5023, 1994.

[40] Emmerlich, J., Högberg, H., Wilhelmsson, O., Jansson, U., Music, D., Schneider, J.M., and Hultman, L., Thermal stability of MAX-phase Ti_3SiC_2 thin films, Acta Mater., 55, 1479–1488, 2007.

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

[42] Högberg, H., Eklund, P., Emmerlich, J., Birch, J., and Hultman, L, Epitaxial Ti_2GeC, Ti_3GeC_2, and Ti_4GeC_3 MAX-phase thin films grown by magnetron sputtering, J. Mater. Res., vol. 20, no. 4, pp. 779–782, 2005.

[43] Palmquist, J. P., Mn+1AXn phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., vol. 70, no. 16, pp. 1–13, 2004.

[44] Emmerlich J., Growth of Ti_3SiC_2 thin films by elemental target magnetron sputtering, J. Appl. Phys., vol. 96, no. 9, pp. 4817–4826, 2004.

[45] 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.

[46] 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.

[47] 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.

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

[49] Gulbiński, W., Gilewicz, A., Suszko, T.,Warcholiński, B., and Kukliński, Z., Ti-Si-C sputter deposited thin film coatings, Surf. Coatings Technol., vol. 180-181, pp. 341-346, 2004.

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

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

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

[53] 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.

[54] 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.

[55] Hu, J. J., Bultman, J. E., Patton, S., and Zabinski J. S., Pulsed laser deposition and properties of Mn+1AXn phase formulated Ti_3SiC_2 thin films, Tribology Letters, 16, 113, 2004.

[56] Ohring, M., Materials Science of Thin Films, 2001.

[57] Pickering, E., Lackey, W. J., and Crain, S., CVD of Ti_3SiC_2, Chem. Vap. Depos., vol. 6, no. 6, pp. 289–295, 2000.

[58] 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.

[59] Fakih, H., Jacques, S., Berthet, M. P., Bosselet, F., Dezellus, O., and Viala, J. C., The growth of Ti_3SiC_2 coatings onto SiC by reactive chemical vapor deposition using H2 and TiCl4, Surf. Coatings Technol., vol. 201, no. 6, pp. 3748–3755, 2006.

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

[61] Sun, Z., Yang, S., and Hashimoto, H., Ti_3SiC_2 powder synthesis, Ceramics International, vol. 30, no. 7, pp. 1873–1877, 2004.

[62] 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.

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

[64] Zou, Y., Sun, Z., Tada, S., and Hashimoto, H., Effect of Al addition on low-temperature synthesis of Ti_3SiC_2 powder, J. Alloys Compd., vol. 461, no. 1–2, pp. 579–584, 2008.

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

[66] Radhakrishnan, R., Williams, J. J., and Akin, M., Synthesis and high temperature stability of Ti_3SiC_2, J. Alloys Compd., vol. 285, no. 1–2 Complete, pp. 85–88, 1999.

[67] Zhimei, S., Yi, Z., and Yanchun, Z., Synthesis of Ti_3SiC_2 powders by a solid-liquid reaction process, Scr. Mater., vol. 41, no. 1, pp. 61–66, 1999.

[68] 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.

[69] 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.

[70] 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.

[71] 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.

[72] 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.

[73] 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.

[74] Gao, N. F., Li, J. T., Zhang, D., and Miyamoto, Y., Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering, J. Eur. Ceram. Soc., vol. 22, no. 13, pp. 2365–2370, 2002.

[75] Jiaoqun, Z., and Bingchu, M., Effect of aluminum on synthesis of Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering (SPS) from elemental powders, J. Mater. Synth. Process., vol. 10, no. 6, pp. 353–358, 2002.

[76] 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.

[77] Hong, X. L., Zhou,W.B., Mei, B.C., and Zhu, J.Q., Synthesis of high-purity Ti_3SiC_2 and Ti3AlC2 by spark plasma sintering (SPS) technique, J Mater Sci, vol. 40, no. 8, pp. 2099–2100, 2005.

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

[79] 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.

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

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

[82] 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.

[83] 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.

[84] Bai, Y. L., He, X.D., Zhu, C. C., and Qian, X. K., Preparation of ternary layered Ti_3SiC_2 ceramic by SHS/PHIP, Key Eng Mater, vol. 368–372, no. part 2, pp. 1851–1854, 2008.

[85] 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.

[86] Lide, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, Florida, 1999.

[87] Kanthal_AB, Discover Maxthal (R) Sandvik Kanthal AB, 2007.

[88] Impact Coatings AB, PVD MaxPhase, www.impactcoatings.se., Erişim Tarihi: 29.05.2017.

[89] Isberg, P., Liljenberg, T., Hultman, L., and Jansson, U., A new compound reduces contact wear, ABB review, 1, 64-76, 2004.

[90] Bowman, R., Superalloys: A Primer and History, Champion, Pennsylvania, 2000.

[91] Cruise, A. M., Principles of space instrument design, Cambridge aerospace series, Cambridge University Press, 1998.

[92] Krenkel, W., Berndt, F., C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems, Materials Science and Engineering, A412, 177-187, 2005.

[93] Yin, X., He, S., Zhang, L., Fan, S., Cheng, L.F., Tian, G., Li, T., Fabrication and characterization of a carbon fibre reinforced carbon-silicon carbide-titanium silicon carbide hybrid matrix composite, Materials Science and Engineering, A527,835-841, 2010.

[94] Gao, N. F., Miyamoto, Y., Joining of Ti_3SiC_2 with Ti-6Al-4V alloy, Journal of Materials Research, 1, 17, 52-59, 2002.

[95] Suchanek, W., Yoshimura, M., Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, Journal of Materials Research, 1, 13, 94-117, 1998.

[96] Shi, S. L., Pan, W., Fang, M. H., Fang, Z. Y., Reinforcement of Hydroxyapatite bioceramic by addition of Ti_3SiC_2, Journal of the American Ceramic Society, 2, 89, 743-745, 2006.

[97] Gao, N. F., Miyamoto, Y., Oonishi, H., Zhang, D., Investigation on the application of Ti_3SiC_2 ceramics for biomaterials, Journal of Materials Science Letters, 21, 783-785, 2002.

[98] Shi, S. L., Pan, W., Machinable Ti_3SiC_2/Hydroxyapatite bioceramic composites by spark plasma sintering, Journal of the American Ceramic Society, 10, 90, 3331-3333, 2007.

[99] Racault, C., Langlais, F., and Naslain, R., Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti_3SiC_2, Journal of Materials Science 29, 3384-92, 1994.

[100] Zhou, Y.,and Sun, Z., Temperature fluctuation/hot pressing synthesis of Ti_3SiC_2, Journal of Materials Science 35, 4343-46, 2000.

[101] Zhang, Z. F., Sun, Z. M., Hashimoto, H., and Abe, T., Effects of sintering temperature and Si content on the purity of Ti_3SiC_2 synthesized from Ti/Si/TiC powders, Journal of Alloys and Compounds 352, 283-289, 2003.

[102] Li, S.B., Xie, J.X., Zhang, L.T., and Cheng, L.F., Synthesis and some properties of Ti_3SiC_2 by hot pressing of titanium, silicon and carbon powders, Part 1 - Effect ofstarting composition on formation of Ti_3SiC_2 and observation of Ti_3SiC_2 crystal morphology, Materials Science and Technology 19, 1442, 2003.

[103] Li, H., Preparation and characterization of Ti_3SiC_2 powder, Ceramics International 30, 2289-94, 2004.

[104] El-Raghy, T., and Barsoum, M.W., Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2: I, Reaction Path and Microstructure Evolution, J. Am. Ceram. Soc., 82, 2849-54, 1999.

[105] Wu, E., Kisi, E. H., Kennedy, S. J., and Studer, A. J., In Situ Neutron Powder Diffraction Study of Ti_3SiC_2 Synthesis, J.Am.Ceram.Soc, 84, 2281-88, 2001.

[106] Wu, E., Kisi, E. H., Riley, D. P., and Smith, R. I., Intermediate Phases in Ti_3SiC_2 Synthesis from Ti/SiC/C Mixtures Studied by Time-Resolved Neutron Diffraction, J.Am.Ceram.Soc., 85, 3084-86, 2002.

[107] Istomin, P. V., Nadutkin, A. V., Ryabkov, I., and Goldin, B. A., Preparation of Ti_3SiC_2, Inorganic Materials, 42, 250-255, 2006.

[108] Li, J.T., and Miyamoto, Y., Fabrication of Monolithic Ti_3SiC_2 Ceramic Through Reactive Sintering of Ti/Si/2TiC, Journal of Materials Synthesis and Processing, 7, 1999.

[109] Gao, N. F., Miyamoto, Y., and Zhang, D., On physical and thermochemical properties of high-purity Ti_3SiC_2, Materials Letters, 55, 61-66, 2002.

[110] Yang, S., Sun, Z. M., and Hashimoto, H., Synthesis of Ti_3SiC_2 powder from 1Ti/(1- x)Si/2TiC powder mixtures, Journal of Alloys and Compounds 368, 318-325, 2004.

[111] Yong M.L., Wei, P., Li, S., and Jian, C., Synthesis and mechanical properties of insitu hot-pressed Ti_3SiC_2 polycrystals, Ceramics International 28, 227-230, 2002.

[112] Orthner, H. R., Tomasi, R., and Botta F., Reaction sintering of titanium carbide and titanium silicide prepared by high-energy milling, Materials Science and Engineering A336, 202-208, 2002.

[113] Ramachandran, V. S., Paroli, R. M., Beaudoin, J. J., and Delgado, A. H., Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials, Noyes Publications: William Andrew Pub., Norwich, N.Y. , 2002.

[114] Li, J. F., Matsuki, T., and Watanabe, R., Mechanical-Alloying-Assisted Synthesis of Ti_3SiC_2 Powder, J.Am.Ceram.Soc. 85, 1004-6, 2002.

[115] Arunajatesan, S., and Carim, A.H., Synthesis of Titanium Silicon Carbide, J.Am.Ceram.Soc, 78, 667-72, 1995.

[116] Poulsen, E., Safety-Related Problems in the Titanium Industry in the Last 50 Years, JOM: The Member Journal of TMS, 50, 13-17, 2000.

[117] Li, S.B., Zhai, H.X., Zhou, Y., and Zhang, Z.L., Synthesis of Ti_3SiC_2 powders by mechanically activated sintering of elemental powders of Ti, Si and C, Materials Science and Engineering, A407, 315-21, 2005.

[118] Li, S.B., Xie, J.X., Zhang, L.T., and Cheng, L.F., In situ synthesis of Ti_3SiC_2/SiC composite by displacement reaction of Si and TiC, Materials Science and Engineering A381, 51-56, 2004.

[119] www.alfa.com/en., Erişim Tarihi: 30.05.2017.

[120] www.skckarbon.com.tr., Erişim Tarihi: 30.05.2017.

[121] www.alevkimya.com., Erişim Tarihi: 30.05.2017.

[122] Kimya Teknolojisi, Yoğunluk ve Viskozite, T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara, 2011.

[123] Kuştutar, S. Yanma sentezi ile zirkondan nitrür ve karbür tozu üretiminin araştırılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi, Yüksek Lisans Tezi, 2008.

[124] Suryanarayana, C., and Norton, G. M., X-ray diffraction –a practical approach, Plenum, cop., 1998, New York, 1998.

[125] Lifshin, E., X-ray characterization of materials, Wiley-VCH, cop., 1999, Weinheim, 1999.

[126] Goodhew, P. J., Humphreys, J., and Beanland, R., Electron microscopy and analysis Taylor & Francis, 2001, London, 2001.

[127] Reimer, L., Scanning electron microscopy: physics of image formation and Microanalysis, Springer, cop. 1998, Berlin, 1998.

[128] Atasoy, A., Koşar, A., Ti-Si-C MAX phase system, 5th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science, Baku, 2017.

[129] Atasoy, A., Saka, E., Koşar, A., An Investigation on Processing of Ti_3SiC_2 Max Phase Materials From Bottom To Up Under the Laboratory Conditions: From TiC-Si-C powders, 8. International Advanced Technologies Symposium, Elazığ, 41, 2017.

[130] Atasoy, A., Saka, E., Koşar, A., Yeni nesil seramikler Ti_3SiC_2 fazı, II. International Conference on Advanced Engineering Technologies, Bayburt, 764-772, 2017.

[131] Atasoy, A., SAKA, E., KOŞAR, A., Effect of alumınum and magnesıum addıtıon on the formatıon of 312 TiSiC MAX phases, 2nd International Defense Industry Symposium, Kırıkkale, 1036-1041, 2017.

EKLER

EK A : Atasoy, A., Koşar, A., Ti-Si-C MAX phase system, 5th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science, Baku, 2017.

©2017 Published in 5th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science 29-30 September 2017 (ISITES2017 Baku - Azerbaijan)

ACADEMIC PLATFORM

Ti-Si-C MAX phase system

Ahmet Atasoy*, Abdullah Koşar

Faculty of Technology, Department of Metallurgy and Materials Engineering, University of Sakarya, Sakarya-Turkey

Abstract

In this study, the processing of Ti_3SiC_2 MAX phase was carried out using pure Ti, Si and C powders. The prepared mixture was heat treated at temperature between 1300-1500 °C, for various holding times. There were numbers of peaks on the TG/DTA curves which indicate thermal behavior of the starting composition and the formation of the aimed phase. At temperature 1300 °C and above, titanio-silico-carbide phase was detected as a major phase in the heated samples. It was observed that, the silicon content of the starting mixture was decreased ant the formation of 312 phase of the Ti-Si-C system. At lower temperature SiC was formed but the silicon content of the starting composition was crucial point on the formation of MAX phase. TiSi, SiC, TiC and Ti_3SiC_2 phases were detected in the sintered samples.

Key words: Titanium, silicon, carbon, ceramic,

1. Introduction

MAX phase was discovered by Nowontny and co-workers[1,2], but these new discovered phases did not receive much attention until Ti_3SiC_2 phase purely produced by Barsoum and El Ragby[3]. MAX phase, M is early group of 2 elements, A is transition elements and X is C or N in the system. MAX phases can be classified into two groups are MAX phase system and stoichiometric structure. According to the material system, there are more than ten discovered MAX systems, the second classification is based on the stoichiometric structure of MAX phases which are 211, 312, 431, 523 and 735[1-5].

MAX phase materials combine metal and ceramic material properties[5,6]. The materials are very stable and desired at high temperature applications[6-8]. They have unique mechanical, thermal and chemical properties which are used wide range of applications from cutting tools[9, 10] to as a radiation shielding material in nuclear reactants[11].These materials are new generation materials which replaced with the advanced ceramics in the near future. The decomposition temperatures of the materials change between 850-2300°C, depending upon the type and number of impurities present[12-14]. Among the MAX phase ceramics, Ti_3SiC_2 is one of the most attraction material which is half of the published on the MAX phase material papers were about it[6, 15] because it combines metals and ceramic properties, such as excellent thermal conductivity and thermal shock resistance and high temperature oxidation resistance. Many methods, such as solid state reaction[16], hot izostatik pressing[17], self-propagating high-temperature process[18], acr-melting[19], hot pressing[20] have been used to produce pure Ti_3SiC_2.It is usually processed from pure Ti, Si, SiC and TiC powders or metallic salt forms of C (CCl_4), Ti ($TiCl_4$) and Si ($SiCl_4$) in presence of H_2 are used to obtain Ti_3SiC_2. The aim of the work presented here is to investigate the processing and formation of 312 TiSiC MAX phase from the elemental form of Ti, Si and graphite and to determine the optimum condition for synthesis a MAX phase.

*Corresponding author: Ahmet ATASOY Address: Faculty of Technology, Department of Metallurgy and Materials Engineering, University of Sakarya,

EK B : Atasoy, A., Saka, E., Koşar, A., An Investigation on Processing of Ti_3SiC_2 Max Phase Materials From Bottom To Up Under the Laboratory Conditions: From TiC-Si-C powders 8. International Advanced Technologies Symposium, Elazığ, 41, 2017.

IATS'17 8th International Advanced Technologies Symposium

An Investigation on Processing of Ti_3SiC_2 Max Phase Materials from Bottom to Up Under the Laboratory Conditions: From TiC-Si-C powders

A. Atasoy[1,], E. Saka[1], A. Koşar[1]*

[1]*Department of Metallurgy and Materials Engineering, University of Sakarya, Sakarya, Turkey*

In Max phase materials, the Ti-Si-C system and especially 312 Ti_3SiC_2 phase is the most attracted and investigated structure. To understand it, a series of experimental works were carried out using various mixtures such as:

1-$3TiO_2+SiO_2+Al+2C$,
2- 3Ti+Si+2C,
3- Ti+2TiC+Si,
4-2Ti +TiC + SiC,
5- 3Ti+SiC+C and
6-TiC+Si+C

As expected, each mixture differs processing methods, experimental conditions and parameters depending on the starting composition.

In the present paper, the processing and the formation of Ti_3SiC_2 was investigated. using the reaction 6. The necessary amount of metallic titanium was added to the reaction 6, according to the desired phase. Pressureless sintering method was chosen and the starting composition were sintered in presence of argon flow at temperatures between 1300-1500 °C for 2-5h. The initial and the formed phases were analysed using XRD, TG/DTA, SEM, FTIR methods.

Keywords: MAX phase materials, Ti_3SiC_2, Nano layer materials, machinable ceramics.

* *Corresponding author. Tel.: +90-264-295 6491; fax: +90-264-295 6421.*
E-mail address: aatasoy@sakarya.edu.tr (A. Atasoy).

EK C : Atasoy, A., Saka, E., Koşar, A., Yeni nesil seramikler Ti_3SiC_2 fazı. II. International Conference on Advanced Engineering Technologies, Bayburt, 764-772, 2017.

II. International Conference on Advanced Engineering Technologies
21-23 September 2017 Bayburt / TURKEY
ICADET

Yeni Nesil Seramikler: Ti_3SiC_2 Fazı

A. Atasoy, E. Saka, A. Koşar

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, aatasoy@sakarya.edu.tr

ÖZET

MAX seramik ailesinde en dikkat çeken ve üzerinde en fazla araştırma yapılan sistem Ti-Si-C sistemi ve 312 yapısı dır. Ti_3SiC_2 fazı; 1-TiO_2+SiO_2+Al+C, 2- Ti+Si+2C, 3- Ti+TiC+Si, 4-Ti+TiC+Si+C, 5- Ti+SiC+2C ve 6-Ti +TiC + SiC gibi başlangıç malzemeleri kullanılarak üretilmektedir. Kullanılan malzemelere bağlı olarak, üretim parametreleri ve yöntemleri farklılık göstermektedir.

Bu çalışmada, 2 nolu reaksiyona göre hazırlanan stiokiometrik karışımdan yüksek safiyette Ti_3SiC_2 fazının sentezi çalışılmıştır. Kullanılan başlangıç karışımları ve elde edilen reaksiyon ürünleri SEM, XRD, XRF, TG/DTA gibi analiz yöntemleri ile analiz edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre, başlangıç karışımında bulunan silisyum miktarı önemlidir. Ortamda bulunan karbon kilit role sahiptir ve fazla karbonun bulunması halinde oluşan MAX fazı ikili karbür yapısına dönüşmektedir. X-ışınları analizi göstermiştir ki 1350 °C de ve iki saat sinterleme süresinden sonra yapıda 312 MAX fazı oluşmaktadır.

Anahtar kelimeler: *MAX fazı, seramik sistemler, işlenebilir seramikler*

New generation ceramics: Ti_3SiC_2 phase

ABSTRACT

In MAX phase material family, Ti-Si-C system and especially 312 Ti_3SiC_2 phase is the most attracted and investigated structure. To understand it, a series of experimental works were carried out using various mixtures such as : 1-TiO_2+SiO_2+Al+C, 2- Ti+Si+2C, 3- Ti+TiC+Si, 4-Ti+TiC+Si+C, 5- Ti+SiC+2C and 6-Ti +TiC + SiC. As expected, , each mixture differs processing methods, experimental conditions and parameters depending on the starting composition.

In this article, the processing of high purity Ti_3SiC_2 phase was studied according to the reaction 2. They were mixed in stoichiometric ratio to obtain pure Ti_3SiC_2 phase. Both of the initial and the obtained product samples were characterised using SEM, XRD, XRF, TG/DTA methods. The results showed that, the silicon content was important and carbon plays critical role. If excess carbon is present in the system, the formed MAX phase was converted into binary carbide phases. X-ray diffraction analysis showed that the 312 TiSiC phase was formed after the sintering at temperature of 1350 °C for 2 h.

Keywords: *MAX phase, ceramic systems, machinable ceramics.*

I. GİRİŞ (INTRODUCTION)

MAX fazlı malzemeler çok geniş olup, nitrürlü ve karbürlü sistemleri kapsamaktadır. Bu ifade, yeni nesil işlenebilir, katmanlı seramik malzemeler için kullanılan bir tanımdır. Yapıda, M'yi erken geçiş, A'yı A-grubu, X ise karbon/azot elementlerini temsil etmektedir. Tarihsel gelişme süreci iki aşamada incelenebilir; **i-1996 öncesi (Barsoum öncesi):** Nowontny ve arkadaşları 1960 yıllarda 100 den fazla MAX formunda yeni fazlar keşfetmiştir[1]. Bu fazları tanımlamak için D, E G ve H fazlar gibi alfabetik sıraya göre ifadeler kullanılmıştır. **ii-1996 sonrası (Barsoum sonrası):** Barsoum ve El-Ragby, Ti_3SiC_2 fazını saf olarak üretmeyi başarmış ve bu tarihten sonra MAX fazlı seramikler tekrar ilgi odağı olmuştur[2,5]. Bu ekip tarafından yapılan çalışmalarda, MAX fazlı malzemeler, yeni nesil katılar, termodinamik

EK D : Atasoy, A., SAKA, E., KOŞAR, A., Effect of alumınum and magnesıum addıtıon on the formatıon of 312 TiSiC MAX phases. 2nd International Defense Industry Symposium, Kırıkkale, 1036-1041, 2017.

IDEFIS 2017

ULUSLARARASI Savunma Sanayi Sempozyumu

Alüminyum Ve Magnezyum Katkısının 312 TiSiC Max Fazı Oluşumuna Etkisi

Emre SAKA, Abdullah KOŞAR, Ahmet ATASOY[1]

[1] Sakarya Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Esentepe Kampüsü, 54137 SAKARYA - TÜRKİYE

Özet

MAX fazlı malzemeler üçlü veya dörtlü karbür veya nitrür sistemleri şeklinde de tanımlanabilmektedir. MAX fazları diğer seramiklerle kıyaslanamaz derecede üstün özeliklere sahiptir. Bunlardan bazıları, yüksek rijitliği sürdürerek mekanik titreşimlerin abzorve edilmesi, düşük yoğunluk, işlenebilir olmaları ve yüksek termal dirençtir. Bu nedenle, MAX fazları roket motorları, ısıtıcı elemanlar ve yüksek performansa sahip fren ve diskleri de içinde bulunan geniş kullanım alanı bulmuştur.

Bu çalışmada, Alüminyum ve Magnezyum katkısının 312 TiSiC MAX fazı oluşumuna etkisi incelenmiştir. Başlangıç tozu olarak metalik Titanyum, Silisyum ve Karbon kullanılmıştır. 1500ºC'de sinterleme işlemi sonrası elde edilen numunelere XRD, SEM, EDS karakterizasyon analizi yapılmış ve başlangıç karışımlarına TG-DTA termal analiz yapılarak oluşan yapılar irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: MAX Fazı, Ti3SiC2, Katmanlı Malzemeler, İşlenebilir Seramikler.

Effect of Aluminum and Magnesium Addition on The Formation of 312 Tisic Max Phases

Abstract

MAX-phase materials can also be defined as triple or quadruple carbide or nitrile systems. MAX Phases has superior properties no other ceramics can be compared with. Some of these are absorbing mechanical vibrations with high stiffness, low density, machinable and high thermal resistance. With these attributes, MAX phases, Therefore, found wide usage areas, including rocket engines, heating elements, high performance brake and discs.

In this study, The effect of aluminum and magnesium addition on the formation of 312 TiSiC MAX phase was investigated. Metallic Titanium, Silicon and Carbon are used as the starting powder. After sintering at 1500ºC XRD, SEM, EDS characterization analyzes of the samples has been obtained and TG-DTA thermal analysis of the starting mixtures were investigated.

Keywords: MAX phase, Ti3SiC2, Layered Materials, Machinable Ceramics

ÖZGEÇMİŞ

Abdullah KOŞAR. 11.08.1992'de Çanakkale'de doğdu. İlk ve ortaokul eğitimini Çanakkale'nin Çan ilçesinin Terzialan beldesinde tamamladı. Lise eğitimini Balıkesir'in Edremit ilçesinde tamamladı. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Teknoloji Fakültesi'nde başladığı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü 2014 yılında tamamladı. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İmalat Mühendisliği bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başladı.