

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI BAŞLANGIÇ TOZLARININ TiSiC 312 FAZ
OLUŞUMUNA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre SAKA

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

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ahmet ATASOY**

Aralık 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI BAŞLANGIÇ TOZLARININ TiSiC 312 FAZ
OLUŞUMUNA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

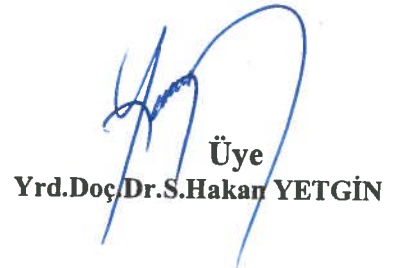
Emre SAKA

Enstitü Anabilim Dalı : METALÜRJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 25.12.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Jüri Başkanı
Doç.Dr.Ahmet ATASOY


Üye
Prof.Dr.Uğur ŞEN


Üye
Yrd.Doç.Dr.S.Hakan YETGİN

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.

Emre SAKA

25.12.2017

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren en zor zamanlarımda yanımda olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Ahmet ATASOY'a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarına katkılarından dolayı Arş. Gör. Nuri ERGİN'e, Arş. Gör. Fatih ÖZEN'e ve Uzm. Fuat KAYIŞ'a,

Değerli dostlarım Abdullah KOŞAR, Aykut ÖZKAN, Fikri Gökçe, Hakan YILMAZ, Mehmet KURT, Mustafa GEZER, Sinan YILMAZ, Suat BALCI ile ismini burada sayamadığım arkadaşlarıma,

Bu günlere gelmemde emeği geçen maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen her zaman yanımda olan Annem, Babam ve Kardeşlerime,
Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2016-50-01-005) teşekkür ederim.

Bu çalışmaya sağlamış olduğu burs desteğinden dolayı TÜBİTAK'a (2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yüksek lisans burs programı, Başvuru No: 1649B021508867) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xviii
SUMMARY	xix
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
MAX FAZLARI	3
2.1. Tanımı ve Kristal Yapıları.....	3
2.1.1. Kristal yapıları ve atomik bağları.....	5
2.2. Elastik ve Mekanik Özellikler.....	6
2.2.1. Elastik özellikler.....	7
2.2.2. Mekanik davranışları ve deformasyon mekanizmaları	11
2.2.2.1. Plastik anizotropiler, iç gerilmeler ve deformasyon mekanizmaları	11
2.2.2.2. Yarı-Tek kristalin ve polikristalin malzemelerde oda sıcaklığı davranışı.....	12
2.2.2.3. Yüksek sıcaklık mekaniksel davranışı	15
2.2.2.4. Sürünme.....	18
2.2.2.5. Termal şok dayanımı	19
2.2.3. Kırılma ve hasar toleransı	20
2.2.3.1. Çentik testi ve hasar toleransı.....	20

2.2.3.2. Yorulma.....	23
2.2.4. İşlenebilirlik özellikleri	25
2.3. Termal Özellikler	26
2.3.1. Termal iletkenlik	26
2.3.2. Termal genleşme	28
2.3.3. Termal kararlılık.....	28
2.4. Oksidasyon Direnci	29
2.5. MAX Fazlarının Sınıflandırılması	30
2.5.1. Malzeme sistemlerine göre sınıflandırması.....	30
2.5.1.1. Ti-Si-C sistemi	31
2.5.1.2. Ti-Al-C sistemi.....	33
2.5.1.3. Ti-Ge-C sistemi	35
2.5.1.4. Ti-Sn-C sistemi.....	35
2.5.1.5. Ti-Ga-C sistemi	37
2.5.1.6. V-Al-C sistemi	38
2.5.1.7. V-Cr-Al-C sistemi	40
2.5.1.8. Ta-Al-Sn-C sistemi.....	41
2.5.1.9. Ta-Al-C sistemi	42
2.5.1.10. Nb-Al-C sistemi	45
2.5.1.11. Ti-Nb-Al-C sistemi.....	47
2.5.2. Stokiyometrik yapılarına göre sınıflandırılma	49
2.6. Üretim Yöntemleri	49
2.6.1. Toz formda sentez yöntemleri.....	49
2.6.1.1. Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi prosesi (SHS).....	50
2.6.1.1.1. Ti ₃ SiC ₂ fazının SHS ile üretimi.....	50
2.6.1.2 Mekanik alaşımlama yöntemi (MA)	51
2.6.1.3. Vakum atmosferinde sinterleme yöntemi.....	52
2.6.1.4. Ti ₃ SiC ₂ fazının vakum atmosferinde üretimi	52
2.6.1.5. Argon atmosferinde sinterleme yöntemi	53
2.6.1.5.1. Ti ₃ SiC ₂ tozların argon atmosferinde üretimi.....	54
2.6.2. Bulk formda sentez yöntemleri	54

2.6.2.1. Sıcak presleme yöntemi (HP).....	55
2.6.2.1.1. Ti_3SiC_2 fazının HP prosesi	55
2.6.2.2. Sıcak izostatik presleme yöntemi (HİP).....	55
2.6.2.2.1. Ti_3SiC_2 fazının HİP prosesi.....	56
2.6.2.3. Spark plazma sinterleme yöntemi (SPS).....	57
2.6.2.3.1. Ti_3SiC_2 fazının SPS prosesi.....	57
2.6.2.4. Basınçsız sinterleme yöntemi (PLS)	58
2.6.2.5. Yüksek basınç yüksek sıcaklık sentezi (HTHP).....	59
2.6.3. İnce film sentezi yöntemleri.....	60
2.6.3.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)	60
2.6.3.2. Magnetron püskürtme yöntemi (MS).....	60
2.6.4. Reaksiyon sentezi mekanizmaları	61
2.7. Kullanım Alanları.....	62

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	66
3.1. Başlangıç Tozlarının Temini ve Hazırlanması.....	66
3.1.1. Titanyum	66
3.1.2. Silisyum.....	67
3.1.3. Grafit	67
3.1.4. Titanyum karbür	68
3.1.5. Silisyum karbür	68
3.1.6. Titanyum dioksit	69
3.1.7. Silisyum dioksit.....	69
3.1.8. Alüminyum.....	70
3.2. Deney Programı.....	70
3.2.1. Oksitli başlangıç tozları.....	71
3.2.2. Metalik başlangıç tozları	71
3.2.3. Karbürlü başlangıç tozları	71
3.2.4. Ekstra karbon ilaveli başlangıç tozları	71
3.2.5. Silisyum karbürlü başlangıç tozları.....	72
3.2.6. Ekstra silisyum dioksit ilaveli başlangıç tozları	72

3.3. Karakterizasyon Çalışmaları	72
3.3.1. Diferansiyel termal analiz (DTA)	72
3.3.2. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD).....	73
3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	74
3.4. Basıncısız Sinterleme Prosesi.....	75
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	77
4.1. Oksitli Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu	77
4.1.1. Karışımın kimyasal analizi.....	77
4.1.2. Karışımın faz analizi	78
4.1.3. Karışımın mikroyapı görüntüsü	78
4.1.4. Karışımın DTA analizi	79
4.1.5. Reaksiyon ürünlerinin analizi.....	80
4.2. Metalik Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu.....	82
4.2.1. Karışımın kimyasal analizi.....	82
4.2.2. Karışımın faz analizi	83
4.2.3. Karışımın mikroyapı görüntüsü	83
4.2.4. Karışımın DTA analizi.....	84
4.2.5. Reaksiyon ürünlerinin analizi.....	85
4.3. Karbürlü Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu.....	88
4.3.1. Karışımın kimyasal analizi.....	88
4.3.2. Karışımın faz analizi	89
4.3.3. Karışımın mikroyapı görüntüsü	90
4.3.4. Karışımın DTA analizi.....	90
4.3.5. Reaksiyon ürünlerinin analizi.....	91
4.4. Ekstra Karbon İlaveli Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu.....	94
4.4.1. Karışımın kimyasal analizi.....	94
4.4.2. Karışımın faz analizi	95
4.4.3. Karışımın mikroyapı görüntüsü	95
4.4.4. Karışımın DTA analizi.....	96
4.4.5. Reaksiyon ürünlerinin analizi.....	97

4.5. Silisyum Karbürlü Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu.....	100
4.5.1. Karışımın kimyasal analizi.....	100
4.5.2. Karışımın faz analizi	101
4.5.3. Karışımın mikroyapı görüntüsü	102
4.5.4. Karışımın DTA analizi.....	102
4.5.5. Reaksiyon ürünlerinin analizi.....	103
4.6. Ekstra Silisyum Dioksit İlaveli Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu.....	106
4.6.1. Karışımın kimyasal analizi.....	106
4.6.2. Karışımın faz analizi	107
4.6.3. Karışımın mikroyapı görüntüsü	107
4.6.4. Karışımın DTA analizi.....	108
4.6.5. Reaksiyon ürünlerinin analizi.....	109
BÖLÜM 5.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	112
KAYNAKLAR	114
EKLER.....	132
ÖZGEÇMİŞ	138

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Δ_a	: Çatlak uzatmasına
Δ_K	: Gerilme şiddeti aralığı
ν	: Poisson oranı
Å	: Angström
μ	: Mikron
μm	: Mikrometre
μ_s	: Sürtünme katsayısı
Al	: Alüminyum
Ar	: Argon
B	: Bulk modülü
BPT	: Kırılgan plastik transferi
C	: Karbon
CG	: Kaba tane
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
E	: Young modülü
Fe	: Demir
FG	: İnce tane
g	: Gram
G	: Kayma modülü
GPa	: Gigapaskal
HCl	: Hidroklorik asit

HV	: Yüksek vakum
HP	: Sıcak presleme
HIP	: Sıcak izostatik presleme
HRTEM	: Yüksek geçirimli elektron mikroskobu
HfC	: Hafniyum karbür
Hf ₂ SnC	: Hafniyum kalay karbür
Hf ₂ SnN	: Hafniyum kalay nitrür
Hf ₂ PbC	: Hafniyum kurşun karbür
Hf ₂ InC	: Hafniyum indiyum karbür
Hf ₂ InN	: Hafniyum indiyum nitrür
Hf ₂ TlC	: Hafniyum talyum karbür
IKB	: Kink bantları oluşumu
K	: Kelvin
KB	: Kink bantları
K _R	: Karşı çatlak büyümesi direnci
MA	: Mekanik alaşımlama
MPa	: Mega paskal
MAX	: Üç bileşikler
MDW	: Hareketli dislokasyon duvarları
mm	: Minimetre
Mo ₂ GaC	: Molibden galyum karbür
N	: Azot
NbC	: Niyobyum karbür
Nb ₂ AlC	: Niyobyum alüminyum karbür
Nb ₂ SnC	: Niyobyum kalay karbür
Nb ₂ PC	: Niyobyum fosfor karbür
Nb ₂ SC	: Niyobyum kükürt karbür
Nb ₂ GaC	: Niyobyum galyum karbür
Nb ₂ AsC	: Niyobyum arsenik karbür
Nb ₂ InC	: Niyobyum indiyum karbür
P	: Fosfor
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme

PLD	: Darbeli lazerle biriktirme
PLS	: Basınçsız sinterleme
PDS	: Darbe deşarj sinterleme
PSHS	: Basınç destekli kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
RHP	: Reaktif sıcak presleme
RRR	: Rezidüel özdirenç oranı
RUS	: Rezonans ultrasonografi spektroskopisi
S	: Kükürt
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SHS	: Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
SPS	: Spark plazma sinterleme
Sn	: Kalay
Si	: Silisyum
Si ₃ N ₄	: Silisyum nitrür
SiC	: Silisyum karbür
SiO ₂	: Silisyum dioksit
SiCl ₄	: Silisyum klorür
Ta ₂ AlC	: Tantal alüminyum karbür
Ta ₂ GaC	: Tantal galyum karbür
TCE	: Termal genleşme katsayısı
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
Ti	: Titanyum
TiC	: Titanyum karbür
TiO ₂	: Titanyum dioksit
Ti ₂ AlC	: Titanyum alüminyum karbür
Ti ₃ AlC ₂	: Titanyum alüminyum karbür
TiH ₂	: Titanyum hidrür
TG	: Termo gravimetri
Ti ₂ GeC	: Titanyum germanyum karbür
Ti ₂ SnC	: Titanyum kalay karbür
Ti ₂ AlN	: Titanyum alüminyum nitrür
Ti ₂ PbC	: 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_2TaC	: Titanyum talyum karbür
Ti_3GeC_2	: Titanyum germanyum 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 germanyum 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_2TiN	: Zirkonyum talyum nitrür
XRD	: X-Işınları difraksiyon analizi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	MAX fazlarının periyodik tablo üzerinde yerlerinin gösterilişi	3
Şekil 2.2.	Ti-Si-C üçlü faz diyagramı	4
Şekil 2.3.	$M_{n+1}AX_n$ yapısının birim hücresi. (a) $n = 1$; M_2AX , (b) $n = 2$; M_3AX_2 ve (c) $n = 3$; M_4AX_3 fazları	5
Şekil 2.4.	MAX fazlı malzemelerin örnekleri	7
Şekil 2.5.	MAX fazlarının deneysel ve teorik bulk modülü ve young modülü karşılaştırılması	9
Şekil 2.6.	Farklı uzunluklardaki MAX fazlarının nano katmanlı niteliğinin tipik örnekleri	11
Şekil 2.7.	a) Ti_3SiC_2 'nin yüksek oranda yönlendirilmiş örneklerin 2 mm küplerinin mühendislik gerilme-şekil değiştirme eğrileri. b) Deformasyon sonrası numunenin optik mikroskop görüntüsü.....	13
Şekil 2.8.	a) 1200-1300°C'de sıkıştırma işleminde 20 döngü için yapılan kaba taneli Ti_3SiC_2 . b) 1300 °C'de % 2 deformasyon öncesi ve sonrası test edilen kaba taneli Ti_3SiC_2 numunesinin oda sıcaklığında gerilme-gerinim eğrilerinin karşılaştırılması. YS; yüksek sıcaklık, OS; oda sıcaklığı.....	16
Şekil 2.9.	Kaba taneli Ti_3SiC_2 için 1200°C'de açık atmosferde gerinim hızının bir fonksiyonu olarak test edilen tipik çekme gerilmesi- gerinim eğrileri	17
Şekil 2.10.	Kaba taneli (CG) ve ince taneli (FG); Ti_3SiC_2 , $Ti_3(Si,Ge)C_2$, Ti_4AlN_3 , Ti_3AlC_2 , Nb_2AlC , V_2AlC örnekleri.....	19
Şekil 2.11.	İnce tanecikli ve kaba taneli Ti_3SiC_2 ve Ti_3AlC_2 için ≈ 25 um tane boyutu olan girinti yüküne karşı dört nokta eğilme mukavemetleri	21

Şekil 2.12.	Taban düzlemi; a) dikey ve b) yüzeye paralel olan bir Ti_3SiC_2 tanesinde girinti yükü yer değiştirme eğrisi	22
Şekil 2.13.	Bir Ti_2AlC bloğunun yüzeyinin bir çelik çekiçe defalarca çarptıktan sonraki görüntüsü	23
Şekil 2.14.	a) Ortamdaki ve yüksek sıcaklıktaki hem ince taneli hem de kaba taneli Ti_3SiC_2 mikroyapıları için çatlak uzatmasına (Δa) karşı çatlak büyümesi direnci (K_R).....	24
Şekil 2.15.	MAX fazlarının sıcaklığa bağlı termal iletkenlikleri	27
Şekil 2.16.	300-1500 K sıcaklık aralığında termal iletkenlik değerleri	27
Şekil 2.17.	Oksidasyon ortamında Ti_3SiC_2 alaşımının performansı	30
Şekil 2.18.	Ti-Si-C üçlü faz diyagramı	31
Şekil 2.19.	Hem tek hem de çok tabakalı filmlerden $Ti_{n+1}SiC_n$ ince filmlerin X-ışını kırınımı	32
Şekil 2.20.	$Ti_{n+1}SiC_n$ çok katmalı filminin TEM ve SEM görüntüleri.....	32
Şekil 2.21.	Kullanılan numunenin XRD paterni	34
Şekil 2.22.	$Ti_5Al_2C_3$ 'ün HRTEM görüntüsü, her bir Al tabakası arasında iki ve üç Ti-C katmanının birbirini takip ederek istiflenmesini göstermektedir	34
Şekil 2.23.	Ti_3SnC_2 'de AFM'de gözlemlenen 300 mN girinti	36
Şekil 2.24.	a) Ti_2SnC ve Ti_7SnC_6 arasındaki büyüme yapısının kafes görüntüsü; b) birim hücresi içindeki atom konfigürasyonlarına sahip Ti_7SnC_6 'nın kristal yapısı	36
Şekil 2.25.	Ti_4GaC_3 tekli kristal'in SEM resmi	37
Şekil 2.26.	1300°C'de sentezlenen Ti / Ga / C XRD sonucu	37
Şekil 2.27.	Hazırlanan V-Al-C örneğinin XRD paterni	39
Şekil 2.28.	V_4AlC_3 kırık yüzeyinin SEM görüntüsü.....	39
Şekil 2.29.	V: Cr: Al: C = 1.5: 1.5: 1.1: 2'nin bir bileşimi kullanılarak 1550°C'de hazırlanan $(V_{0,5}Cr_{0,5})_3AlC_2$ 'nin XRD spektrumu	40
Şekil 2.30.	(1210) yönünde görülen $(V_{0,5}Cr_{0,5})_3AlC_2$ fazının yüksek çözünürlüklü görüntüsü	41
Şekil 2.31.	İki ve üç geçiş metalli karbür tabakasının alternatif istiflenmesi ..	41
Şekil 2.32.	$Ta_3Al_{0,6}Sn_{0,4}C_2$ levhasının SEM görüntüsü	42

Şekil 2.33.	TaAl ₃ 'ün safsızlığı ile Ta ₃ AlC ₂ 'nin hesaplanan (üstteki) ve gözlenen XRD paternleri	42
Şekil 2.34.	Birkaç TaAl ₃ ile Ta ₄ AlC ₃ 'ün hesaplanan (üstteki) ve gözlenen (alttaki) XRD paternleri.....	43
Şekil 2.35.	Katmanlı yapısını gösteren Ta ₄ AlC ₃ kristalinin SEM görüntüsü ..	43
Şekil 2.36.	β-Ta ₄ AlC ₃ 'ün yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü.....	44
Şekil 2.37.	β-Ta ₄ AlC ₃ 'ün XRD paterni	44
Şekil 2.38.	Birlikte büyümüş β-Ta ₄ AlC ₃ ve Ta ₆ AlC ₅ yapısının TEM görüntüsü	45
Şekil 2.39.	a) Nb ₂ AlC ve b) Nb ₄ AlC ₃ seramiğinin XRD spektrumu.....	46
Şekil 2.40.	a) α-Nb ₄ AlC ₃ 'ün kristal yapısı. b) α-Nb ₄ AlC ₃ 'ün atomik düzenlenmesi	46
Şekil 2.41.	Ti:Nb:Al:C=2:2:1,1:2,7 karışım tozları kullanılarak sinterlenmiş numunenin XRD paterni.....	48
Şekil 2.42.	a) (1210) yönüne paralel olan elektron ışını ile yeni 514 fazının SAED modeli desenleri. b) HRTEM resmi. c) STEM z kontrast görüntüsü. d) (1210) yönünde izlenen 514 faz görüntüsü.....	48
Şekil 2.43.	HIP ile üretilen, Ti ₃ SiC ₂ yüzeyinin optik mikroskop görüntüsü ...	57
Şekil 2.44.	MAX fazlı malzemelerin uygulama örnekleri	64
Şekil 2.45.	Reaktif PDS prosesi ile imal edilen ve farklı geometrilere işlenmiş Ti ₃ SiC ₂ örnekleri	65
Şekil 3.1.	Titanyum Tozunun XRD analizi sonucu	66
Şekil 3.2.	Silisyum Tozunun XRD analizi sonucu.....	67
Şekil 3.3.	Grafit Tozunun XRD analizi sonucu	67
Şekil 3.4.	Titanyum Karbür Tozunun XRD analizi sonucu	68
Şekil 3.5.	Silisyum Karbür Tozunun XRD analizi sonucu	68
Şekil 3.6.	Titanyum Dioksit Tozunun XRD analizi sonucu.....	69
Şekil 3.7.	Silisyum Dioksit Tozunun XRD analizi sonucu.....	69
Şekil 3.8.	Alüminyum Tozunun XRD analizi sonucu.....	70
Şekil 3.9.	Deney akış şeması.....	70
Şekil 3.10.	DTA analizlerinin yapıldığı termal analiz cihazı.....	73
Şekil 3.11.	XRD analizlerinin yapıldığı X-ışını difraksiyonu cihazı.....	74

Şekil 3.12.	Mikro yapı görüntülerinin çekildiği taramalı elektron mikroskobu	74
Şekil 3.13.	Deneysel düzenek	75
Şekil 3.14.	Çalışmalarda kullanılan Protherm marka atmosfer kontrollü yatay tüp fırını	75
Şekil 4.1.	Oksitli başlangıç karışımının EDS analizi sonucu	77
Şekil 4.2.	Oksitli başlangıç karışımının XRD analizi sonucu	78
Şekil 4.3.	Oksitli başlangıç karışımının SEM görüntüsü	79
Şekil 4.4.	Oksitli başlangıç karışımı DTA termal analizi sonucu	80
Şekil 4.5.	Oksitli başlangıç karışımının reaksiyon ürünlerinin XRD analizi sonucu	81
Şekil 4.6.	Proses sonrası oluşan ürünlerin mikroyapı görüntüleri	81
Şekil 4.7.	Metalik başlangıç karışımının EDS analizi sonucu	82
Şekil 4.8.	Metalik başlangıç karışımına ait XRD analizi sonucu	83
Şekil 4.9.	Metalik başlangıç karışımına ait mikroyapı görüntüsü	83
Şekil 4.10.	Metalik başlangıç karışımının DTA analizi sonucu	84
Şekil 4.11.	Reaksiyon ürünlerinin XRD analizi sonucu	86
Şekil 4.12.	1300°C’de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü b) EDS noktasal analizi sonucu	87
Şekil 4.13.	1400°C’de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü b) EDS noktasal analizi sonucu	87
Şekil 4.14.	1500°C’de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü b) EDS noktasal analizi sonucu	88
Şekil 4.15.	Karbürlü başlangıç karışımının EDS analizi sonucu	89
Şekil 4.16.	Karbürlü başlangıç karışımına ait XRD analizi sonucu	89
Şekil 4.17.	Karbürlü başlangıç karışımının SEM görüntüsü	90
Şekil 4.18.	Karbürlü başlangıç karışımının DTA analizi sonucu	91
Şekil 4.19.	Reaksiyon ürünlerinin XRD analizi sonucu	92
Şekil 4.20.	1300°C’de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü b) EDS noktasal analizi sonucu	93
Şekil 4.21.	1400°C’de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü b) EDS noktasal analizi sonucu	93

Şekil 4.22.	1500°C’de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü b) EDS noktasal analizi sonucu	93
Şekil 4.23.	Ekstra karbon ilaveli karışımın EDS analizi sonucu.....	94
Şekil 4.24.	Ekstra karbon ilaveli karışımın XRD analizi sonucu.....	95
Şekil 4.25.	Ekstra karbon ilaveli karışımın SEM görüntüsü.....	95
Şekil 4.26.	Ekstra karbon ilaveli karışımın DTA analizi sonucu.....	97
Şekil 4.27.	Reaksiyon ürünlerinin XRD analizi sonucu	98
Şekil 4.28.	1300°C’de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü b) EDS noktasal analizi sonucu	99
Şekil 4.29.	1400°C’de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü b) EDS noktasal analizi sonucu	99
Şekil 4.30.	1500°C’de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü b) EDS noktasal analizi sonucu	100
Şekil 4.31.	Silisyum Karbürlü başlangıç karışımının EDS analizi sonucu.....	101
Şekil 4.32.	Silisyum Karbürlü başlangıç karışımının XRD analizi sonucu	101
Şekil 4.33.	Silisyum Karbürlü başlangıç karışımının SEM görüntüsü	102
Şekil 4.34.	Silisyum Karbürlü başlangıç karışımının DTA analizi sonucu	103
Şekil 4.35.	Reaksiyon ürünlerinin XRD analizi sonucu	104
Şekil 4.36.	1300°C’de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü b) EDS noktasal analizi sonucu	105
Şekil 4.37.	1400°C’de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü b) EDS noktasal analizi sonucu	105
Şekil 4.38.	1500°C’de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü b) EDS noktasal analizi sonucu	105
Şekil 4.39.	Ekstra silisyum dioksit ilaveli başlangıç karışımının kimyasal bileşimi	106
Şekil 4.40.	Ekstra silisyum dioksit ilaveli başlangıç karışımının XRD analizi sonucu.....	107
Şekil 4.41.	Ekstra silisyum dioksit ilaveli başlangıç karışımının SEM görüntüsü	107
Şekil 4.42.	Ekstra silisyum dioksit ilaveli başlangıç karışımının DTA analizi sonucu.....	108

Şekil 4.43.	Reaksiyon ürünlerinin XRD analizi sonucu	110
Şekil 4.44.	a) 1300°C, b) 1400°C’de 12 saat sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntüleri.....	110

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı MAX fazlarının yoğunluğu, kayma modülü (G), young modülü (E), poisson oranı (ν) ve bulk modülü (B) değerleri	8
Tablo 2.2.	MAX fazlarının oda sıcaklığı mukavemeti (K_{1c}) ve kırılma tokluğu (σ)	14
Tablo 2.3.	Ti ₃ SiC ₂ için sürünme parametrelerinin özeti	18
Tablo 2.4.	Termal genişleme katsayıları ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	28
Tablo 2.5.	MAX fazlarının malzeme sistemlerine ve stokiyometrik yapılarına göre sınıflandırılması.....	49
Tablo 4.1.	3TiO ₂ -SiO ₂ -2C-5.33Al karışımının kimyasal bileşimi.....	77
Tablo 4.2.	3Ti-Si-2C karışımının kimyasal bileşimi.....	82
Tablo 4.3.	Ti-Si-2TiC karışımının kimyasal bileşimi	89
Tablo 4.4.	Ti-Si-2TiC-C karışımının kimyasal bileşimi	94
Tablo 4.5.	3Ti-SiC-C karışımının kimyasal bileşimi	100
Tablo 4.6.	3TiO ₂ -1.2SiO ₂ -2C-5.6Al karışımının kimyasal bileşimi.....	106

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ti_3SiC_2 , MAX fazı, işlenebilir seramik, basınçsız sinterleme, titanyum silisyum karbür, katmanlı malzemeler.

Bu çalışmada, Ti/Si/C, TiC/Si/Ti, TiC/Si/Ti/C, Ti/SiC/C, $TiO_2/SiO_2/Al/C$ ve $TiO_2/x(SiO_2)/Al/C$ başlangıç karışımları kullanarak basınçsız sinterleme prosesi ile argon gazı atmosferi altında farklı süre ve sıcaklıklarda laboratuvar şartlarında MAX fazı Ti_3SiC_2 eldesi amaçlanmıştır.

Oksitli ve metalik başlangıç tozlarının Ti_3SiC_2 oluşumundaki etkisinin gözlemlenmesi için numuneler, 1300, 1400 ve 1500°C sıcaklıklarda 2, 3 ve 4 saat bekletilmiştir. Böylece başlangıç karışımına katılan; tozlar, bekletilme süre ve sıcaklığının Ti_3SiC_2 oluşumuna etkisi incelenmiştir. Proses sonrası elde edilen numunelere XRD ve SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Ayrıca proses esnasında meydana gelen reaksiyonların sonucu oluşan yapıların anlaşılabilmesi için başlangıç karışımlarına DTA analizi yapılmıştır.

Çalışmalar neticesinde, elde edilen Ti_3SiC_2 yapısının oranı karışımın bileşimi ve miktarı, sıcaklık ve süreye bağlı olarak farklılık göstermiştir. Ayrıca yapıda Ti_3SiC_2 ile birlikte TiC, SiC Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ gibi fazlarında olduğu tespit edilmiştir. Karışımın bileşimindeki tozların Ti_3SiC_2 oluşumunu sağladığı, fakat tozların mol oranlarına göre yapının dağılmasında etkili olduğu anlaşılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu Ti_3SiC_2 üretimi için gerekli optimum şartlar belirlenmiştir.

AN INVESTIGATION EFFECT OF INITIAL POWDERS ON FORMATION OF TISIC 312 PHASES

SUMMARY

Keywords: Ti_3SiC_2 , MAX phase, machinable ceramic, pressureless sintering, titaniumsilicocarbide, layered materials.

In this work, Ti_3SiC_2 O(max phases) have been obtained with pressureless sintering which has argon atmosphere, with Ti/Si/C, TiC/Si/Ti, TiC/Si/Ti/C, Ti/SiC/C, $TiO_2/SiO_2/Al/C$ and $TiO_{2/x}(SiO_2)/Al/C$ initial powders under different time and temperature combinations.

To observe effect of oxidized and metallical initial powders on Ti_3SiC_2 formation, different temperatures (1300, 1400 and 1500) and different processing times (2, 3 and 4 hours) have been assigned. Then, effect of initial sintering powders, time and temperature on formation of Ti_3SiC_2 have been investigated. X ray diffraction (XRD) and SEM-EDS analyses have been executed for obtained specimens. Also, to understand structures which formed as a results of reactions happened during experiments, DTA analyses have been made for initial powders.

In consequence, ratio, composition and amount of the obtained Ti_3SiC_2 have been changed with time and temperature. As well as Ti_3SiC_2 , have TiC, SiC Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ phases have been formed. It is find out that the composition of initial powders have significant effect on formation of Ti_3SiC_2 , but also give rise to decomposition to TiC and SiC. To manufacture Ti_3SiC_2 , the optimum conditions have been determined.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Malzemeler günümüzde kimyasal bağlarına, termal özelliklerine, kullanım yerlerine bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Bu gruplar içerisinde öne çıkan en önemli malzeme grubu ileri teknoloji seramikler olarak tanımlanmakta ve yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanımı ön plana çıkmaktadır. Örneğin nitrürler, karbürler ve borürler gibi. Seramik malzemelerde özelliklerine kullanımla alanına ve yapılarına göre kendi içerisinde alt gruplara sınıflandırılabilmektedir [1].

Günümüzde malzeme bilimi gelişen teknolojik gereksinimlere uygun olarak yeni nesil seramik malzemeler geliştirme çabasıdır. 1960'lı yıllarda Nowotny ve ark. [2, 3], yaklaşık 100 farklı fazı keşfetmişlerdir ve D,H,G fazı gibi alfabetik harflerle tanımlamışlardır. Fakat 1996 yılına kadar keşfedilen bu fazlar araştırmacıların dikkatini çekmemiştir. 1996 yılda Barsoum ve El-Raghy [4], laboratuvar şartlarında 312 MAX TiSiC fazını saf halde üretmeyi başarmıştır ve MAX fazlı malzemeler olarak tanımlamışlardır. Bu tarihten sonra MAX fazlı malzemeler araştırmacıların yeniden dikkatini çekmiş ve üzerindeki yoğun çalışmalar artarak devam etmektedir. Yapılan çalışmalara göre geleneksel olarak kullanılan karbürü ve nitrürü seramiklerin yerini MAX fazlı malzemelerin alacağı belirtilmektedir [5, 6]. Yeni nesil işlenebilir seramikler M, A, X şeklinde tanımlanmakta olup çok geniş bir seramik malzeme grubunu kapsamaktadır. Bu malzemeler stokiyometrik ve malzeme sistemi olarak iki grupta incelenebilir. Malzeme sistemleri açısından bakıldığında üçlü ve dörtlü olmak üzere 10'dan fazla MAX fazlı malzeme sistemleri tanımlanmıştır. Stokiyometrik yapı olarak incelendiğinde ise daha karmaşık olup 5 farklı alt grupta sınıflandırılmış en fazla 211 yapısı incelenmiş ve tespit edilmiştir [7].

Günümüzde özellikle 312, 211 stokiyometrik yapılı TiSiC sistemi MAX fazlı seramik malzeme grubunun ticari anlamda üretimi bulunmaktadır. Bu ticarileşme DREXLER üniversitesi patentiyle Kanthal firması tarafından yapılmaktadır.

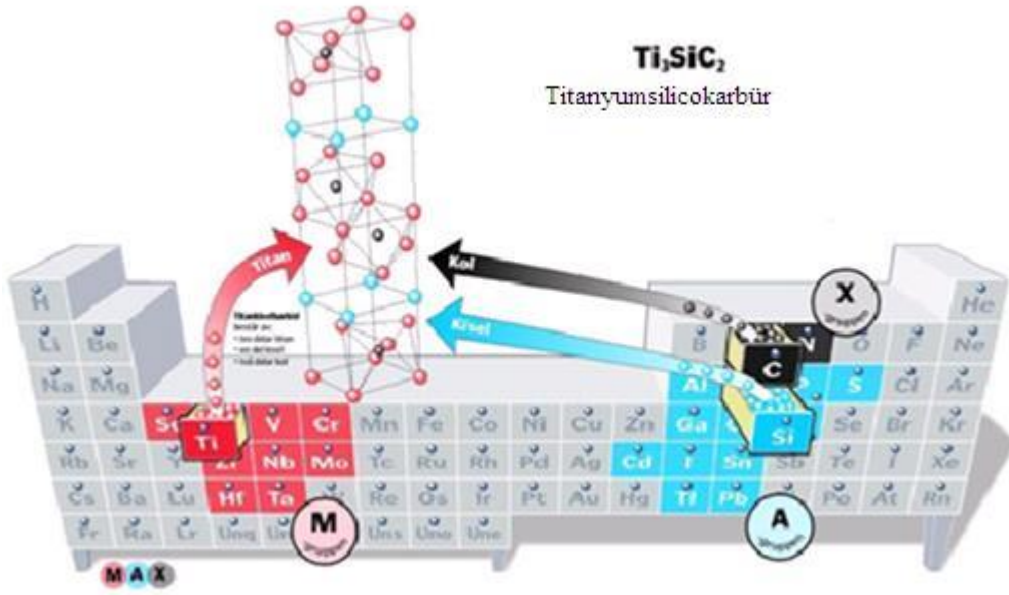
Ülkemiz açısından durum değerlendirmesi yapıldığında birkaç üniversitede araştırmalar yapılmakta olduğu bilinmektedir fakat yoktez.gov.tr incelendiğinde herhangi bir yüksek lisans ve doktora çalışmasına rastlanmamıştır [8]. Ülkemizin seramik sektörü incelendiğinde 30'a yakın seramik üreticisi ile çok yüksek bir üretim kapasitesine ve yerli oranına sahip olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda yaklaşık 30000 kişiye istihdam olanağı sağlamaktadır. Fakat seramik sektöründeki bu özellik geleneksel seramikler olarak üretimi ve ihracatı gerçekleştirilmektedir. Katma değeri yüksek teknik seramikleri üretimi ve ihracatı konusunda çok az olarak ifade edilebilecek küçük ölçekli üretim denemeleri bulunmaktadır. Bu çalışma ile katma değeri yüksek teknik seramiklerin araştırılması özelliklerinin, üretim proseslerinin, kullanımlarının araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla yeni nesil seramik gruplarından üzerine en fazla çalışılan TiSiC malzeme sistemi seçilmiş ve 312 fazının laboratuvar şartlarında üretilebilirliği araştırılmıştır. Başlangıç malzemesi olarak aşağıdan yukarıya doğru olacak şekilde tozlar seçilmiştir. Bunlar sırasıyla oksitli yapı (SiO_2 , TiO_2), elementel yapı (Ti, Si), karbürü yapı (TiC, SiC) ve karbürleyici kullanılarak başlangıç tozlarının MAX fazı yapısına, oluşum mekanizması deneysel koşullar altında araştırılmıştır.

Bu tez 5 bölüm olarak oluşturulmuştur. Birinci bölümde çalışmanın amacı ve hedefi verilmiştir. 2.bölümde MAX fazlı malzemeler ile ilgili ayrıntılı literatür çalışması. 3.bölümde çalışmada kullanılan materyaller, deneysel düzenek ve karakterizasyon teknikleri düzenlenmiştir. Tez çalışmasının 4.bölümünde ise her bir karışımın prosesi sonucu elde edilen veriler ayrı ayrı irdelenmiştir. Son bölümde ise elde edilen verilere bağlı olarak ileride yapılabilecek çalışmalara ışık tutacak şekilde öneriler yapılmıştır.

BÖLÜM 2. MAX FAZLARI

2.1. Tanımı ve Kristal Yapıları

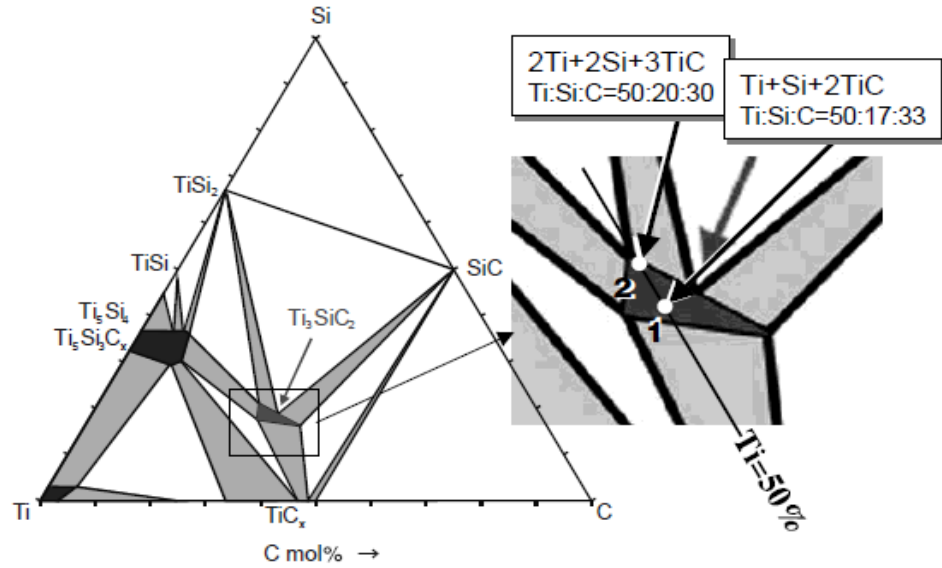
$M_{n+1}AX_n$ genel formülüne sahip üçlü karbürler ve nitürler (burada $n = 1-3$, M; geçiş metalleri, A; IIIA veya IVA grubu elementleri ve X ise; C ve N'dir) diğer adıyla MAX fazları yeni bir sınıfını temsil etmektedir [4, 5].



Şekil 2.1. MAX fazlarının periyodik tablo üzerinde yerlerinin gösterilişi [9].

Farklı kimyasal bileşimleriyle 60'dan fazla bilinen MAX fazının ortak bir yapısı ($n = 1-3$ olan yapılar için Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi saf A-grubu elementleri katmanları ile araya giren $M_{n+1}X_n$ katmanları) vardır. Nowotny [2, 3] tarafından keşfedilen MAX fazları, 1996 yılına kadar pek ilgi görmemiştir. Bunun en temel sebebi Şekil 2.2.'de verilen Ti-Si-C üçlü faz diyagramının sınırlı bir bölgesinde olması nedeniyle tek fazlı sentezinin zorluğundan dolayıdır.

Ancak, Barsoum ve El-Raghy [6], yüksek saflıkta Ti_3SiC_2 'yi sentezlemesi ile mükemmel düşük sertliği, yüksek young modülü ve yüksek işlenebilirliğini göstermek için fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmesi üzerine yaptıkları yoğun çalışmaları ile MAX fazlarının çağı başlamıştır.



Şekil 2.2. Ti-Si-C üçlü faz diyagramı [10].

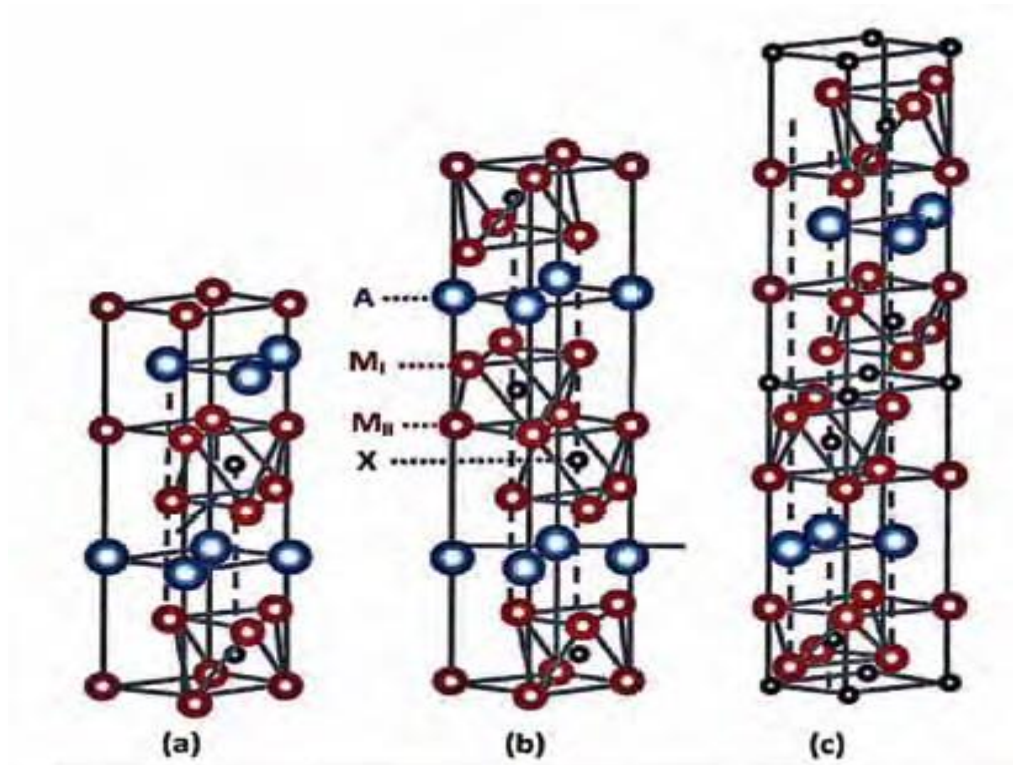
MAX fazları üzerine artan ilginin asıl nedeni, atomik bağlarına ve yapısal özelliklerine kadar gözlemlenen olağandışı ve eşsiz özellikler kümeleridir [4, 5]. Katmanlı yapılarının bir sonucu olarak, bu malzemeler deformasyon sırasında bükülerek delaminasyona uğraması ile alışılmadık ve eşsiz bir özellikler kombinasyonu sergilemektedir. Eşsiz olarak hem metaller hem de seramiklerin özelliklerini ortak bir şekilde sergilenmektedir. Metaller gibi ısı ve elektriği iletirken, seramik gibi de elastik, sert, gevrek ve ısıya dayanıklılığı vardır. Karşılık gelen ikili karbürler ve nitrürler gibi, MAX fazları da elastik olarak serttir, iyi termal ve elektrik iletkenleri vardır ayrıca kimyasal kararlılıkları ve nispeten düşük termal genleşme katsayılarına sahiptir. Ayrıca, mekanik olarak aynı özellikleri göstererek; nispeten yumuşak ve kolay işlenebilirler, termal şoka dirençli ve hasara dayanıklıdır [5, 11].

Üstelik bazı MAX fazları yorulma, sürünme ve oksidasyon direncine sahiptir. Oda sıcaklığında, 1 GPa'a kadar yüksek gerilimler ile sıkıştırılabilir ve mekanik enerjinin

%25'ini dağıtarak yük kaldırıldığında sünek karakter görülmektedir. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda, kırılgen-plastik transferi (BPT) geçirirler ve mekanik davranışları deformasyon oranının güçlü bir fonksiyonudur [12].

2.1.1. Kristal yapıları ve atomik bağları

MAX fazları, n sayısı 1 ila 3 olan yapılar için, Şekil 2.3.'de gösterildiği gibi, birim hücre başına iki formülü olan katmanlı altıgen kristal yapılardır. Birim hücreleri, MX ikili fazlarının kaya tuzu yapısında bulunan X atomlarının M atomları arasındaki oktahedral alanları dolduran M_6X -oktahedra'sından oluşmaktadır. Oktahedralar, biraz daha büyük olan trigonal prizmaların merkezlerinde bulunan ve bu nedenle daha büyük A-atomlarına daha fazla uyum sağlayan saf A-elementleri tabakaları ile dönüşümlü olarak bulunmaktadır [4].



Şekil 2.3. $M_{n+1}AX_n$ yapısının birim hücresi. (a) $n = 1$; M_2AX , (b) $n = 2$; M_3AX_2 ve (c) $n = 3$; M_4AX_3 fazları [4].

- a) $n = 1$ olduğunda, A katmanları iki M katmanıyla ayrılmaktadır (Şekil 2.3a.).
- b) $n = 2$ olduğunda, üç katmanla ayrılmaktadır (Şekil 2.3b.).

c) $n=3$ olduğunda, dört katmanla ayrılmaktadır (Şekil 2.3c.).

M_5AX_4 , M_6AX_5 ve M_7AX_6 gibi daha karmaşık stokiyometrik yapılara sahip MAX fazlarının varlığı bilinmektedir [12, 13]. Şekil 2.1.'de gösterilen M, A ve X elementlerinden her birini içeren saf MAX fazlarına ilaveten, muhtemel katı çözeltilerinde varlığının oldukça fazla olduğu bilinmektedir [4, 14].

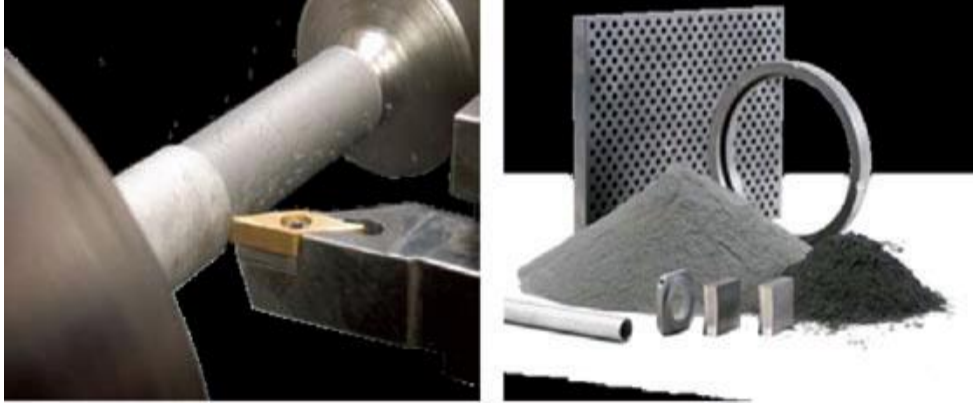
- a) M-bölgelerine örnek; $(Nb,Zr)_2AlC$, $(Ti,V)_2AlC$, $(Ti,Nb)_2AlC$, $(Ti,Cr)_2AlC$, $(Ti,Hf)_2InC$, $(Ti,V)_2SC$.
- b) A-bölgelerine örnek; $Ti_3(Si,Ge)C_2$, $Ti_3(Sn,Al)C_2$.
- c) X- bölgelerine örnek; $Ti_2Al(C,N)$, $Ti_3Al(C,N)_2$.

MAX fazlarının ve katı çözeltilerinin sayısı genişlemeye devam etmektedir. Yeni fazların keşfi deneysel ve teorik yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımlarının kombinasyonu ile önemli derecede ilerlemiştir [4, 15-21].

2.2. Elastik ve Mekanik Özellikler

MAX fazlarının benzersiz fiziksel özelliklerinden bazıları; termal genleşme, elastik özellikleri ve ısı iletkenlikleri aynı aileden MX fazları ile ortaktır. Bununla birlikte, MAX fazlarının elektronik yapısı ve nakil özellikleri, geçiş metalininkinden daha fazladır [4]. MAX fazlarının sahip olduğu özelliklerin eşsiz kombinasyonu yani; işlenebilirlik kolaylığı, düşük sürtünme, termal kararlılık, yapısal kararlılık, iyi termal ve elektriksel iletkenlikler onları dönel elektrik kontakları ve yatakları, ısıtma elemanları ve püskürtme memeleri gibi birçok uygulama için çekici hale getirmektedir, SiC ve alümina gibi diğer yapısal seramiklerle karşılaştırıldığında tozların ve sinterlenmiş bileşenlerin nispeten yüksek maliyeti de dâhil olmak üzere, ticarileştirme için çeşitli engeller bulunmaktadır. Yakın zamana kadar basınçsız sinterlenebilir tozların olmaması da bu malzemelerin kullanımının gelişmesini yavaşlatmıştır. Yüksek sıcaklık uygulamaları için kabul edilen en iyi ve muhtemelen ilk MAX fazı iki nedenden ötürü Ti_2AlC olmaktadır. Birincisi, bir alüminadır ve bu nedenle mükemmel oksidasyon direncine sahiptir [22]. İkincisi, Ti_2AlC muhtemelen

MAX fazları içinde en ucuzudur. Günümüzde, -325 mesh Ti_2AlC ve Ti_3SiC_2 tozları, piyasada sadece Kanthal firması tarafından (Şekil 2.4.) ticari olarak üretilmekte ve temin edilebilmektedir. Bu tozlar tam yoğunlukta basınçsız sinterleme veya termal püskürtme ile üretilmektedir [23-25].



Şekil 2.4. MAX fazlı malzemelerin örnekleri [26].

Şekil 2.4.'te görüldüğü gibi MAX fazlarının mükemmel termal şok, hasar, oksidasyon ve sürünme direncine ek olarak, olağanüstü işlenebilirliği ve tozların ticari bulunabilirliği, yüksek sıcaklık uygulamaları için MAX fazlarını çok önemli bir konuma getirmektedir [27].

2.2.1. Elastik özellikler

Tablo 2.1 ve Şekil 2.5'te gösterildiği gibi, çoğunlukla MAX fazları elastik olarak oldukça serttir. Bazı MAX fazlarının yoğunluklarının nispeten düşük, yaklaşık $4-5 \text{ g cm}^{-3}$ olduğu gerçeği ile birleştirildiğinde, spesifik rijitlik değerleri yüksek olabilmektedir. Örneğin, Ti_3SiC_2 'nin spesifik sertliği, Si_3N_4 'ünkiyle karşılaştırılabilir ve Ti'nin kabaca üç katıdır [28]. Tüm MAX fazları için Poisson oranı, yaklaşık 0,2'dir ve bu değer, Ti'nin 0,3'ünden daha düşük ve stoikiyometrik TiC'nin 0,19'una daha yakındır [28]. MAX fazlarının keşfedilmesine kadar, yüksek spesifik rijitlik değerleri işlenebilirlik yetersizliği veya zorluğundan dolayı elde edilememiştir. Bununla birlikte, bu kısıtlama artık geçerli olmamakta, çünkü MAX fazlarının en karakteristik özelliklerinden biri işlenebilme kolaylığıdır [28].

Genel olarak, In, Pb ve Sn içeren MAX fazları, daha hafif A elementlerinden daha az sert olmaktadır. Örneğin, sırasıyla Zr_2SnC , Nb_2SnC ve Hf_2SnC 'nin young modül (E), Al içeren üçlü bileşiklerin herhangi birinden veya Ti_3SiC_2 'den daha düşüktür [29]. 127 GPa ile Zr_2InC 'nin bulk modülü (B) en düşük değer olmaktadır [30]. Ta_2AlC_3 ise 260 GPa ile deneysel olarak bugüne kadar bildirilen en yüksek B olmaktadır [31].

Tablo 2.1. Bazı MAX fazlarının yoğunluğu, kayma modülü (G), young modülü (E), poisson oranı (ν) ve bulk modülü (B) değerleri [28].

Malzeme	Yoğunluk ($g\ cm^{-3}$)	G (GPa)	E (GPa)	ν	B (GPa)
Ti_2AlC	4,1	118	277	0,19	144
$Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$	4,2	123	290	0,18	---
V_2AlC	4,81	116	235	0,20	152
Ti_3AlC_2	42	124	297	0,20	165
Cr_2AlC	5,24	102	245	0,20	138
Nb_2AlC	6,34	117	286	0,21	165
Ta_2AlC	11,46	121	292	---	---
Ti_3SiC_2	4,52	139	343 – 339	0,20	190
Ti_3GeC_2	5,02	142	340–347	0,19	169
$Ti_3(Si,Ge)C_2$	4,35	136.8	322	0,18	166
Ti_3AlC_2	4,2	124	297	0,20	165
Ti_3AlCN	4,5	137	330	0,21	---
Cr_2GeC	6,88	80	245	0,29	165
Ti_2SC	---	125	290	0,16	145
Nb_2SnC	---	---	216	---	---
Zr_2SnC	---	---	178	---	---
Hf_2SnC	---	---	237	---	---
Nb_2AsC	8,05	---	---	---	---
Nb_4AlC_3	6,98	127	306	---	---
Ti_4AlN_3	4,7	127	310	0,22	185
$TiC_{0.96}$	4,93	205	≈ 500	0,19	272
Zr_2SC	6,20	---	---	---	186

Çoğunlukla, E ve B'nin ölçülen ve hesaplanmış değerleri arasındaki uyuma kabul edilmektedir (Şekil 2.5.). Bununla birlikte istisnalar da vardır. Teorik hesaplamalar Cr_2AlC 'nin elastik özelliklerini abartmaktadır [32-34]. Bu gibi aşırı tahminler, muhtemelen ölçüm yapılan numunelerdeki boşluklardan dolayı olabilmektedir. Hesaplamalar, açık olmayan nedenlerle Ta_2AlC 'nin B'sini hafife alıyor gibi görünmektedir. Buna ek olarak, birçok teorik çalışma, ikili MX bileşiklerinden B ile üçlü MAX bileşiklerinin B'leri arasında bire bir uyumlar göstermiştir; bunun nedeni, önceki MX'nin blokları içerdiği göz önüne alındığında çok şaşırtıcı bir sonuç

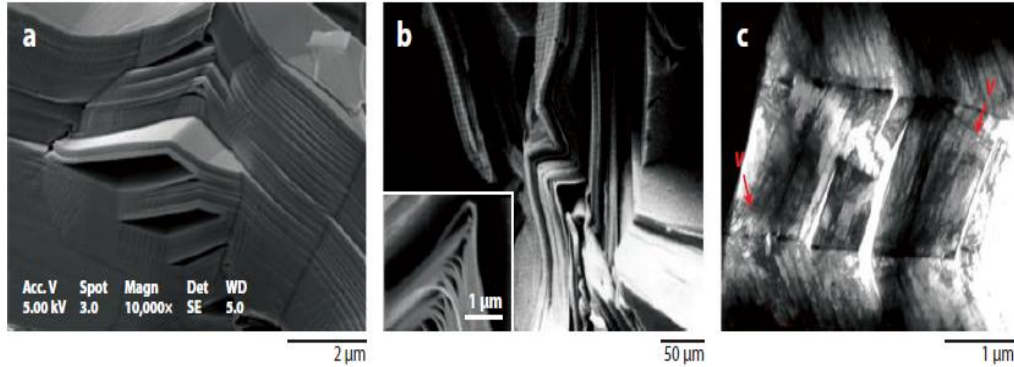
Grafit ve mika gibi elastik olarak anizotropik olan diğer katmanlı katıların aksine, MAX fazları hafiftir. Örneğin, Holm ve ark. [40, 41], Ti_3SiC_2 için c_{33} ve c_{11} 'in hemen hemen eşit olduğunu belirtmiş ve daha sonra deneysel olarak bu teyit edilmiştir. Aynı şey, M_2AlC fazlarından bazıları için de geçerlidir [42, 43]. 308 GPa'lık bir c_{11} ve 270 GPa'lık bir c_{33} ile Ti_2AlC biraz daha anizotropiktir [44]. Bugüne kadar bilinen en katı 211 fazlarından biri olan Ti_2SC için c_{11} ve c_{33} sırasıyla ≈ 338 GPa ve ≈ 348 GPa olarak tahmin edilmektedir [45, 46]. Bouhemadou ve Khenata [47]'nin tahminleri bu değerlerden %10 daha yüksektir. Tablo 2.2.'de listelenen elastik sabitler akustik teknikler kullanılarak veya B durumunda elmas altlık hücreleri kullanılarak yapılmıştır. Gerilme-gerinim eğrilerindeki eğimden E'yi belirlemek için en yaygın yöntem genellikle, nispeten düşük yüklerde bile doğrusal olmayan elastik davranışlarından dolayı MAX fazlarının gerçek E değerlerinden daha düşük sonuçlara neden olmaktadır. Bu davranış, oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda MAX fazlarının E değerini doğru olarak ölçmede temel engel oluşturmaktadır [47].

Radovic ve ark. [48], 300-1573K sıcaklık aralığında birkaç MAX fazının E ve kayma modülünü bildirmişlerdir; Rezonans ultrasonografi spektroskopisi (RUS) kullanılarak çok düşük gerilme modülü değerleri tespit etmişlerdir. Bu araştırmacılar, MAX fazları ve Ti_3SiC_2 içeren birkaç Al'ın bir başka kullanışlı özelliğe sahip olduğunu gösterdiler ki bu da: elastik özelliklerinin, sıcaklığın güçlü bir fonksiyonu olmadığıdır. Örneğin, 1273K'de Ti_3AlC_2 kayma modülü ve young modülü, oda sıcaklığı değerlerinin %88'i kadardır [48, 49]. Bu bağlamda, bu değerler MX ikililerinin değerlerine benzemektedir. Bununla birlikte, karşılık gelen MX fazlarından farklı olarak, MAX fazları için, RUS ile ölçülen iç sürtünme, gözlenen BPT sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda keskin bir şekilde artmakta ve MAX fazlarının bileşimine bağlı olmaktadır. Bu sonuçlar yapılan çalışmalar ile daha yüksek sıcaklıklarda (1773K'ye kadar) İmpulse Excitation tekniği kullanılarak doğrulanmıştır [50]. İç sürtünmede keskin artışın doğası açıktır, ancak kısa menzilli hareket (titreşimler) ya da yüksek sıcaklıktaki atomların anormanik hareketindeki artıştan kaynaklanabilmektedir [51].

2.2.2. Mekanik davranışları ve deformasyon mekanizmaları

2.2.2.1. Plastik anizotropiler, iç gerilmeler ve deformasyon mekanizmaları

Tipik olarak, MAX fazları, mika, buz ve grafit gibi katmanlı katılar, nerdeyse tanımıyla plastik olarak anizotropiktir, süneklik için gerekli beş bağımsız kayma sisteminden yoksundur. Bu nedenle, polikristalin numuneler yüklendiğinde, bu tür katılar hızlıca büyük iç gerilmeler ve düzensiz gerilim durumları geliştirmektedir [52]. Tercihen yönlendirilmiş veya yumuşak taneler, yükü sert tanelere, diğer bir deyişle tatbik edilen strese iyi yönlendirmeyen bazal düzlemsel dislokasyonların kaymasıyla deforme olmaktadır. Plastik anizotropinin bir diğer önemli sonucu kink bandı yani KB oluşumudur. KB'lerin tipik mikroyapıları Şekil 2.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Farklı uzunluklardaki MAX fazlarının nano katmanlı niteliğinin tipik örnekleri [28].

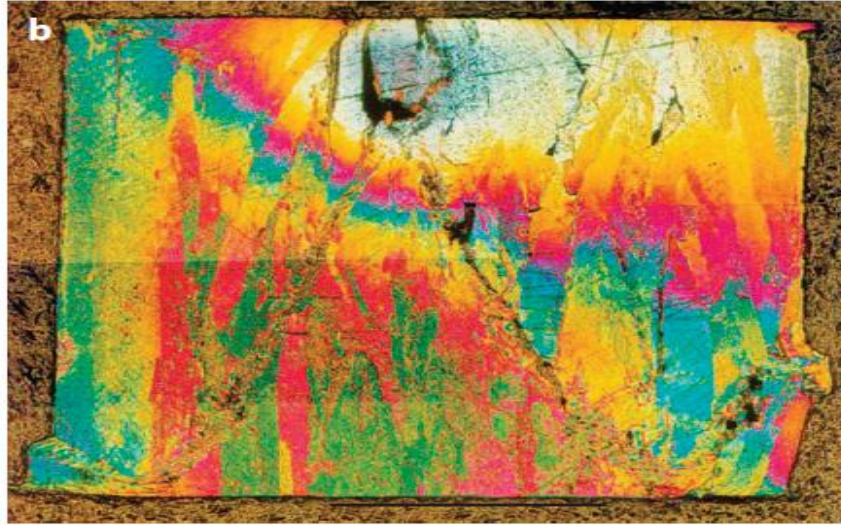
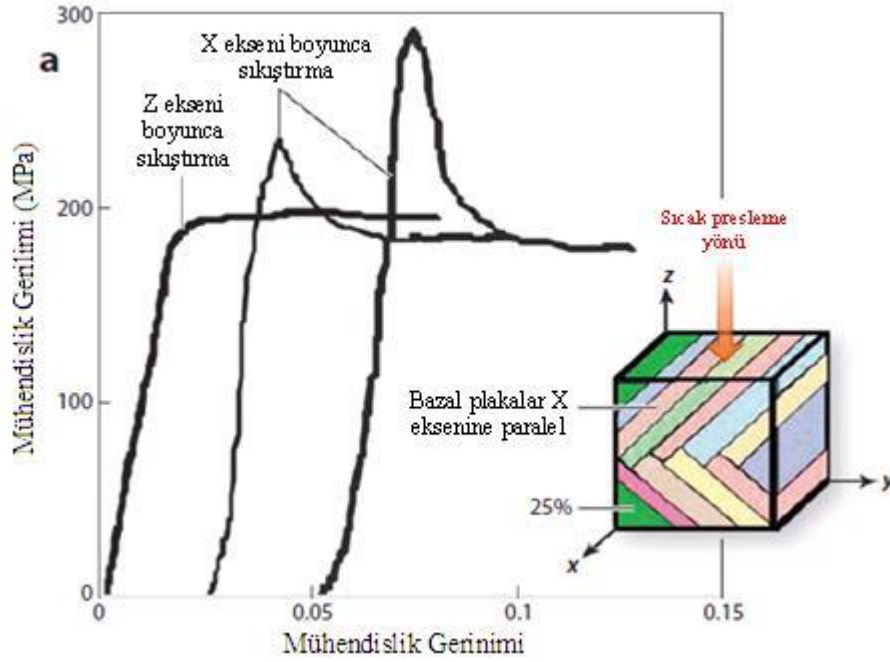
Burada; (a) Sıkıştırılmada başarısız gözenekli Ti₃SiC₂ numunesinin SEM görüntüsü. Delaminasyon ve büzülme bantları ve sınırları açıkça görülür. (b) Ti₃SiC₂'nin kırık yüzeylerinde gözlemlenen tipik kıvrımlanma ve delaminasyon. (c) Delaminasyon çatlaklarını içeren yüksek orantısız açıyla kink bandının parlak alan TEM görüntüsü. Genel olarak temel düzlemlerde normal olan fakat büküm sınırlarına eğimli olan ayrı çıkık duvarları V ile gösterilmiştir [53-55].

Bugüne kadar test edilen tüm MAX fazları, kırılğan plastik transferine (BPT) tabi tutulmuştur. Geçiş sıcaklığının üstünde neyin meydana geldiğine dair en önemli ipucu, diğer tüm kristalin katıların aksine, kırılma tokluğunun yani K_{1c} 'nin azalmasıdır [56]. Bu noktada, MAX fazlarının strese verdiği tepkiyi anlamak için gereken tüm unsurlar yerindedir. Kısacası, dislokasyon dizileri veya yığılmalara ek olarak, KB'ler MAX fazlarının mekanik deformasyonunda merkezi bir rol oynamaktadır. Orowan [57] ilk önce KB'leri bazal uçlarına paralel olarak yüklü Cd tek kristal katı halde gözlemlemiştir. Daha sonra, Hess ve Barrett [58], KB oluşumunu düzenli dislokasyon kaymasıyla açıklayan bir model önermiştir. Hess ve Barrett [58], modelinde, kritik bir kayma gerilmesi değerinin üstünde, zıt işaretlerin dislokasyon duvarları çekirdeği oluşturur ve sonuç olarak KB'ye dönüşen hacim içinde zıt yönde hareket eder. Sonuçta, kafes eğriliğinin iki bölgesi birbirinden ve iyi tanımlanmış bükülme sınırları ile bükülmemiş kristalden ayrılmaktadır. Frank ve Stroh ise KB oluşumunun enerjisini nicelleştirmek için Griffith benzeri bir yaklaşım kullanmışlardır ve bir kink bantları oluşumun yani IKB'nin hareketli dislokasyon duvarlarına (MDW) dönüşmesi ile tanenin kalıcı olarak (plastik olarak) deforme olduğunu belirtmişlerdir [58-60].

2.2.2.2. Yarı-Tek kristalin ve polikristalin malzemelerde oda sıcaklığı davranışı

Yüksek derecede yönlendirilmiş makro taneli (≈ 2 mm çaplı) Ti_3SiC_2 numuneleri sıkıştırılarak test edildiğinde, tepki tamamen anizotropiktir [61]. Bazal düzlemler kaymaya izin verecek şekilde yönlendirildiğinde (Şekil 2.7a.'da x yönü), örnekler ≈ 200 MPa'da (Şekil 2.7a.) ortaya çıkmış ve deformasyon klasik kesme bantlarının oluşmasıyla meydana gelmiştir. Bunun aksine, kayma düzlemleri uygulanan yüke paralel (Şekil 2.7a.'da z yönü) ve sıradan dislokasyon kayması ile deformasyon olasılığı düşük olduğunda, gerilme-gerinim eğrileri, 230 ila 290 MPa arasındaki gerilmelerde maksimumdur, bunu takiben bir yumuşama bölgesi ve son olarak da iyileşme (Şekil 2.7.) izler. Son durumda, deformasyon, test edilmiş küplerin köşelerindeki KB oluşumunun kombinasyonu, tekli taneler içerisindeki delaminasyonlar ve sonuçta kesme bandı oluşumu ile meydana gelmektedir (Şekil

2.7b.). Şekil 2.7b.'de görülen KB, başlatıldığı en dıştaki tanenin toplam delaminasyonu (tabaka ayrılması) sonuçlanmamıştır [61].



Şekil 2.7. a) Ti_3SiC_2 'nin yüksek oranda yönlendirilmiş örneklerin 2 mm küplerinin mühendislik gerilme-şekil değiştirme eğrileri. b) Deformasyon sonrası numunenin optik mikroskop görüntüsü [61].

Bu gözlem, KB'lerin delaminasyonlarının güçlü bastırıcıları olduğuna dair zorlayıcı mikroyapısal kanıtları temsil etmek için ele alınmıştır ve bu özellik, MAX fazlarının oldukları gibi hasara karşı toleranslı olmasının önemli bir nedenidir [61]. Tüm MAX fazları aniden kesilmez; Bazıları, özellikle de kaba taneli 211 fazları, maksimum gerilmelerde keskin bir düşüş göstermek yerine gerilme-gerinim eğrilerinin tersi sığ V

şeklini takip etmesi bakımından zaruretsiz başarısızlık karakteristikleri sergilemektedir [62, 63]. Tablo 2.2.'de görülebileceği gibi basınç dayanımları tane boyutunun bir fonksiyonudur; Büyük taneli katılar daha zayıftır. Sıkıştırma mukavemetleri ≈ 300 MPa'dan 2 GPa'a kadar değişebilmektedir [64-68]. Herhangi bir mikro yapı için eğilme mukavemetleri tipik olarak basınç dayanımlarına göre yaklaşık %50 daha düşüktür. Diğer yapısal seramiklere benzeyen nihai çekme mukavemetleri en düşük seviyededir ve 100 MPa'dan 300MPa 'a kadar değişebilmektedir [69, 70]. Her durumda, daha büyük taneli malzemeler zayıf katılara neden olmaktadır.

Tablo 2.2. MAX fazlarının oda sıcaklığı mukavemeti (K_{Ic}) ve kırılma tokluğu (σ) [28].

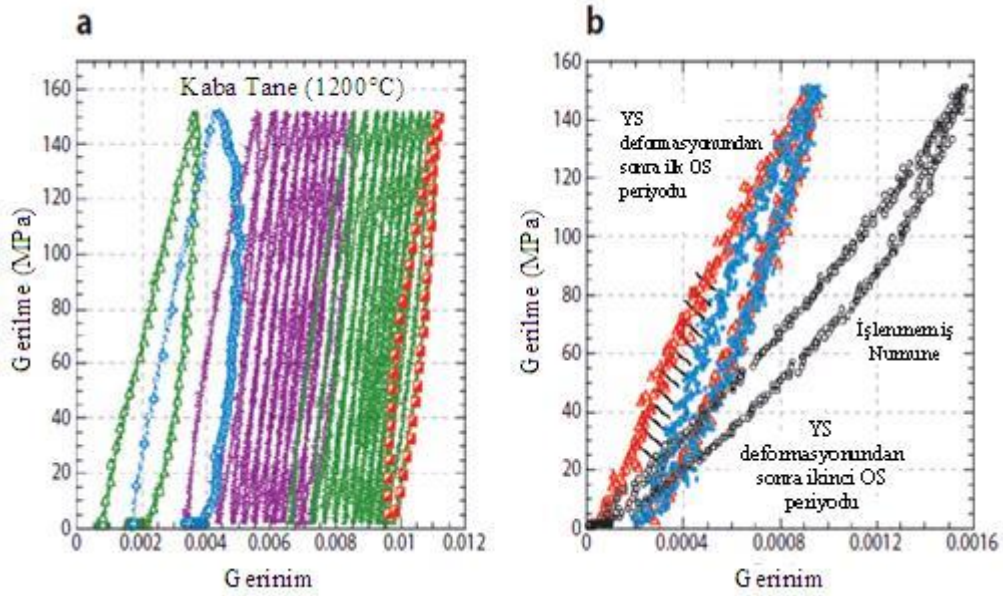
Malzeme	Mikroyapı	K_{Ic} (MPam ^{1/2})	σ (MPa)	
Ti ₃ SiC ₂	-	7	720	Eğilme
	İnce taneli	8-9,5	298	Çekme
			1050	Basma
	Kaba taneli	8,5-16	600	Eğilme
			180	Çekme
	Ti ₃ AlC ₂	-	6,9	340
İnce taneli		7,8	320	Eğilme
			169	Eğilme
Kaba taneli		9,5	764	Basma
			275	Eğilme
Ti ₂ AlC		-	6,5	540
Ti ₂ AlN	-	-	381	Basma
Ti ₄ AlN	-	-	350	Eğilme
Ti ₃ Si _{0,95} Al _{0,05} C ₂	İnce taneli	6,5	475	Basma
	Kaba taneli	6,7	458	Eğilme
Cr ₂ AlC	-	-	306	Eğilme
	-	-	378	Eğilme
Cr ₂ GeC	-	-	1160	Basma
	-	-	770	Basma
Ta ₂ AlC	-	7,7	360	Eğilme
	-	-	804	Basma
Nb ₄ AlC ₃	-	7,1	346	Eğilme
	-	-	515	Basma

2.2.2.3. Yüksek sıcaklık mekaniksel davranışı

Bugüne kadar test edilen tüm MAX fazları bir BPT geçirmektedir [62, 66, 70-72]. Geçiş sıcaklığı fazlardan faza değişmektedir ancak birçok Al içeren fazlar ve Ti_3SiC_2 için 1000-1100°C arasındadır. K_{1c} 'nin BPT sıcaklığının üzerine çıkması, ek kayma sistemlerinin etkinleşmesini kategorik olarak reddetmektedir [56]. Dolayısıyla, geçişin daha yaygın olarak sünekten kırılmalı geçiş yerine bir BPT geçişi olması daha doğru olmaktadır. MAX fazlarının yüksek sıcaklık tepkisini anlamak için bir varsayım gereklidir ve BPT, sıcaklığa bağlı bir tane sınırlarının ayrılması stres ve / veya tabaka ayrılması stresidir.

Wan ve ark. [71], K_{1c} 'deki düşüşü, yüksek sıcaklıklarda elastik modülünde ani bir düşüşe bağlamışlardır. Bununla birlikte, çalışmalarda, BPT ile elastik modülün düşmesi arasında herhangi bir ilişki olmadığı gözlemlenmiştir. Çünkü basit bir nedenden ötürü, elastik modülün geçiş sıcaklığının altında olduğu gibi aynı eğimle hızlı fakat doğrusal olarak düşmemesidir [28]. Yukarıda belirtildiği gibi, modülün ölçülmesinde, numunenin yüklenmemesine dikkat edilmelidir, çünkü böyle yükleme, görünüşte daha düşük elastik modül değerleriyle sonuçlanan IKB'lerin oluşumunu tetikleyebilir. Sıkıştırılmış döngüsel yüklemelere Ti_3SiC_2 'nin yüksek sıcaklık tepkisinde, yukarıda tartışılan KB temelli modelin daha güçlü kanıtları bulunabilmektedir [28].

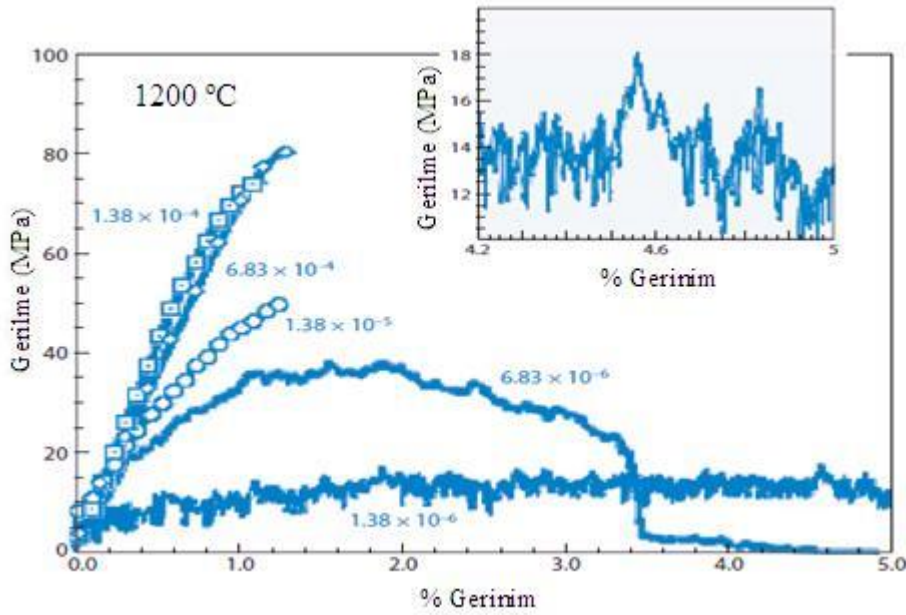
$\approx 900^\circ C$ 'ye kadar ve IKB'lerin oluşturulması için bir termal modele uygun olarak sıkıştırmada döngüsel stres-gerinim halkalarının şekilleri veya alanlarında çok az değişiklik var olmaktadır [73].



Şekil 2.8. a) 1200-1300°C'de sıkıştırma işleminde 20 döngü için yapılan kaba taneli Ti_3SiC_2 . b) 1300 °C'de %2 deformasyon öncesi ve sonrası test edilen kaba taneli Ti_3SiC_2 numunesinin oda sıcaklığında gerilme-gerinim eğrilerinin karşılaştırılması [73,74]. YS; yüksek sıcaklık, OS; oda sıcaklığı.

Bununla birlikte, 1000°C'de, gerilme-gerinim halkaları açıktır (Şekil 2.8a.) ve şiddetli gerinim oranına bağlı olmaktadır [73, 74]. Hem ince taneli numuneler (Şekil 2.8a.) hem de iri taneli numuneler için 1200°C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda döngüsel olarak sertleşmiş ve sonucu üzerindeki etki daha ani olduğu gözlenmiştir [73]. Sertleştirme iki şekilde kendini göstermektedir. Önce, halkalarla çevrili alanlar daha küçük olur (Şekil 2.8a.). İkincisi, gerilme-gerinim eğrilerinin başlangıç eğimleri, döngü sayısı arttıkça doğrusal elastik sınır değerine yaklaşır (Şekil 2.8a.). Sonucu olarak, döngüleri başlangıçtaki tanelerden daha sıklaşan mikro alanları sonuçlandığını ima etmektedir. Aynı hatlar boyunca ve aynı nedenlerle, yüksek sıcaklıkta döngü sürdükten sonra kaba taneli numuneler, ince taneli numunelerin tepkisi ile karşılaştırılabilir hale gelir. Bu, Şekil 2.8b.'de en iyi şekilde örneklendirilir; bu yöntem, kaba taneli bir Ti_3SiC_2 örneğinin 1300°C'de %2 deformasyon öncesi ve sonrasında oda sıcaklığı gerilme-deformasyon eğrilerini karşılaştırmaktadır. Deformasyondan sonrası, gerilme-deformasyon halkaları belirgin bir şekilde daha diktir [74]. Bu sonuçlar, yüksek sıcaklıktaki deformasyonun, MDW'lerin ve / veya KB'lerin oluşmasıyla etkin olarak tane boyutunu düşürdüğünü göstermektedir [73-75].

Bu gözlemin en basit yorumu, ilk çevrimde (Şekil 2.8a.), yüksek sıcaklıkta üretilen MDW'lerin KB'lere süpürülmesi ve bunun da MDW'lerin daha da hareketsiz kalmasıdır. Takip eden yüklemde (Şekil 2.8b.) yalnızca IKB etkinleştirilir ve bu nedenle döngüler tamamen geri döndürülebilir ve yeniden üretilebilir. Çekme gerilmelerine Ti_3SiC_2 'nin tepkisi sıcaklığın ve gerinim oranının kuvvetli bir fonksiyonudur. BPT'nin altında gevrektirler ve BPT'nin üstünde, bazı durumlarda, özellikle düşük gerilme hızlarında, başarısızlıkları %25'e kadar çıkaran oldukça plastik olabilir (Şekil 2.9.) [6, 69, 70,]. Deformasyon, boyun atma olmadan gerçekleşir ve bu başarısız gerilmenin büyük kısmı, boşluklar, gözenekler, mikro çatlaklar, katmalara ayrılma şeklinde oluşan hasar birikiminden kaynaklanmaktadır [69, 70, 75-77].



Şekil 2.9. Kaba taneli Ti_3SiC_2 için $1200^\circ C$ 'de açık atmosferde gerinim hızının bir fonksiyonu olarak test edilen tipik çekme gerilmesi-gerinim eğrileri [6].

≈ 0.5 değerinde, kaba taneli ve ince taneli Ti_3SiC_2 mikroyapıları için gerinim hızı duyarlılığı, tipik metaller veya seramiklerden çok yüksek ve süper-plastik katıların karakteristikleridir. Bu özellik MAX fazlarının deformasyon mekanizmalarının süper-plastik katımlarla karşılaştırılabileceği anlamına gelmez. Çünkü karşılaştırılabilir gerinim hızı hassasiyetlerine sahiptir, ancak yalnızca iri taneli Ti_3SiC_2 örneklerinden daha küçük iki büyüklükteki tane boyutlarında bulunmaktadır [69, 70].

2.2.2.4. Sürünme

1000-1300°C sıcaklık aralığında, gerilim veya sıkıştırma yüklü Ti_3SiC_2 , birincil, ikincil ve üçüncül sürünme gösterir [70, 75-77]. Deformasyon hızının hızla azaldığı kısa birincil sürünme aşamasından sonra, sürünme oranının sabit bir seviyeye ulaşmamasına rağmen önemli bir süre boyunca belirgin bir şekilde değişmeyen ikincil sürünme rejimi izlemektedir. Bu aşama, ince taneli ve kaba taneli numuneler için hem gerilme hem de basma sırasında tanımlanabilen minimum bir sürünme hızı olan ϵ_{min} ile karakterize edilir [75-77].

$$\epsilon_{min} = \epsilon_0 A \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^n \exp(-Q/RT) \quad (2.1)$$

Burada; A, n ve Q sırasıyla gerilmeden bağımsız bir sabit, gerilme üstü ve sürünme için aktivasyon enerjisidir. R ve T sırasıyla evrensel gaz sabiti ve mutlak sıcaklıktır, $\epsilon_0 = 1 \text{ s}^{-1}$ ve $\sigma_0 = 1 \text{ MPa}$ 'dır. Ti_3SiC_2 için çeşitli sürünme parametreleri Tablo 2.3.'de özetlenmiştir.

Tablo 2.3. Ti_3SiC_2 için sürünme parametrelerinin özeti [28].

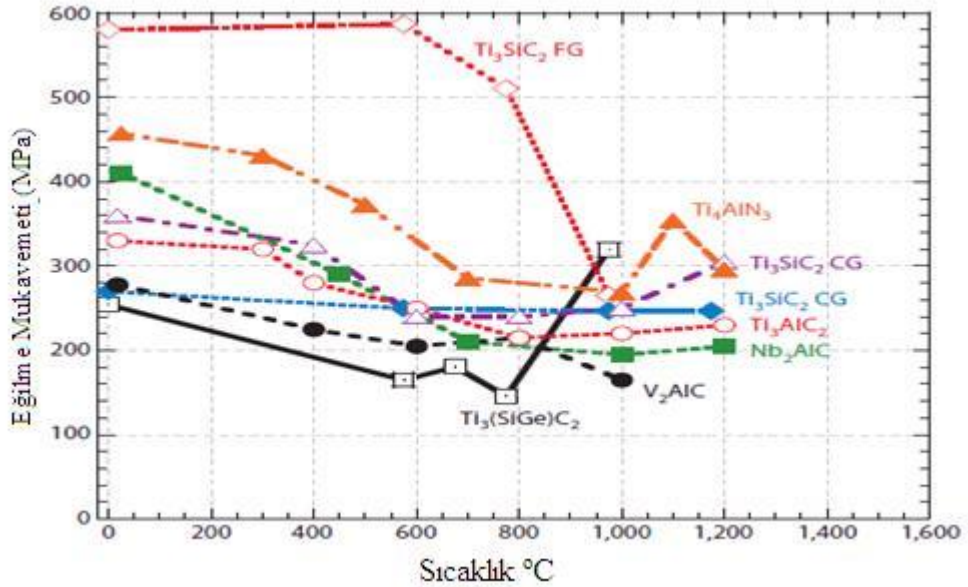
	$\ln A$	n	Q (kJ mol ⁻¹)	ϵ_{min}
<i>Basma</i>				
Kaba Taneli	22	2	585 ± 20	2,3 × 10 ⁻⁷
İnce Tanenli	14	1,5	768 ± 20	2,2 × 10 ⁻⁷
<i>Çekme</i>				
Kaba Taneli	17	2	458 ± 12	3,5 × 10 ⁻⁶
İnce Tanenli	19	1,5	445 ± 10	1,0 × 10 ⁻⁵

Basmada da aynı şey geçerlidir, ancak düşük streslerde baskın sürünme mekanizmasının muhtemelen dislokasyon sürünme ihtimaline sahip olduğu anlamına gelir; buna rağmen n, tipik olarak dislokasyon sürünmesiyle ilişkili üç ila yedi üstünden küçüktür [75, 76]. Basmada, özellikle nispeten yüksek gerilmelerde ve / veya sıcaklıklarda, tanecikli mikro yapılar kaba taneli mikro yapılara kıyasla daha düşük olabilir [77]. Bu rejimde, stres üstleri de büyük olur. Bu olağandışı olgunun

sebepleri şu anda tam olarak anlaşılamamıştır, ancak bu rejimdeki örneklerin mikroyapısal incelemelerini test etmek, dislokasyon sürünmesinden çığır açıcı çatlak büyümesine kadar olan mekanizmada bir değişiklik olduğunu kuvvetle önermektedir. Bu rejimin gerinimle belgelenmesi daha zordur, çünkü stres durumu hızla kırılmaya neden olur. Daha düşük gerilmelerde çekme sürünmesi sırasında ölçülen hata süresi, kaba taneli mikro yapılar için ince taneli mikro yapılara kıyasla oldukça uzundur. Buna, maddenin hasar toleransının yüksek olması, diğer bir deyişle kaba taneli mikro yapının ince taneli mikro yapıya kıyasla daha yüksek ikizlenme gerilimi sürdürme kabiliyeti olduğu düşünülmektedir [75, 76].

2.2.2.5. Termal şok dayanımı

MAX fazlarının bir diğer özelliği, termal şok direncidir [6]. Ti_3SiC_2 'nin termal şoka cevabı, tane boyuna bağlıdır; kaba taneli numunelerin ısıtma sonrası eğilme dayanımları, soğutma sıcaklığının bir fonksiyonu değildir ve $1400^{\circ}C$ 'den soğutulduğunda biraz daha kuvvetlidir (Şekil 2.10.) [66]. İnce taneli Ti_3SiC_2 örneklerinin tepkisi farklıdır; soğutma sonrası kuvvetleri $500^{\circ}C$ 'nin üzerinde yavaş yavaş azalır (Şekil 2.10.). Şaşırtıcı olmayan bir şekilde, $Ti_3(Si_xGe_{1-x})C_2$ katı çözeltileri aynı zamanda termal şoka dayanıklılık göstermemektedir [66].



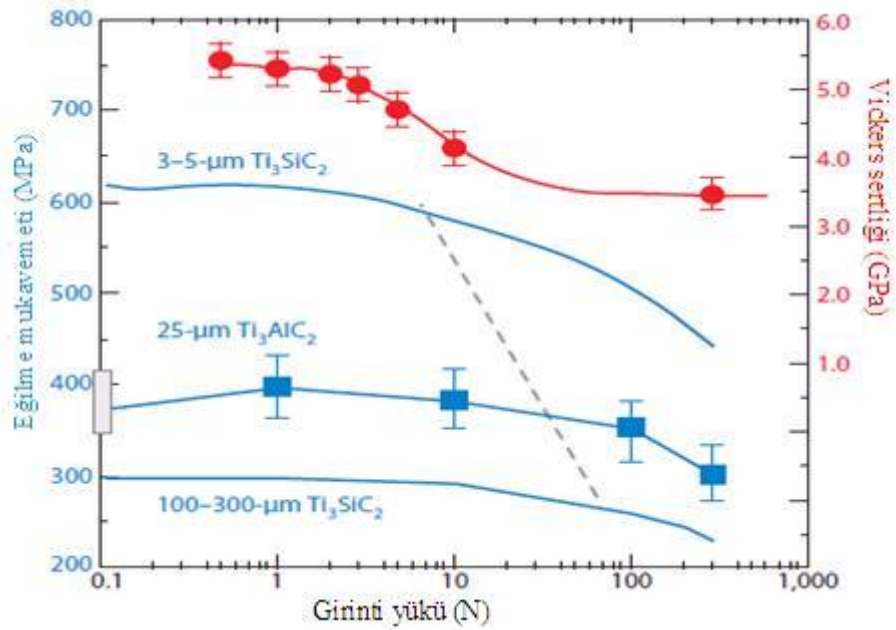
Şekil 2.10. Kaba taneli (CG) ve ince taneli (FG); Ti_3SiC_2 , $Ti_3(Si,Ge)C_2$ (38), Ti_4AlN_3 , Ti_3AlC_2 , Nb_2AlC , V_2AlC örnekleri [66].

Bazı araştırmacılar bu mükemmel termal Şok direncini üretmişlerdir ve Şekil 2.10.'da bu sonuçların bazılarını görölmektedir [79-81]. Bu soğuma sertleşmesinin nedenleri şu anda tamamen açık değildir, ancak büyük olasılıkla termal artık gerilimler ve / veya çatlak iyileşmesinin sonucu olarak daha küçük alanların oluşumu ile ilgili olabilmektedir [81]. Zhang ve ark. [82], yüksek termal Şok direncini yüksek sıcaklıklardan aşağı inerken soğutma oranını düşüren oksit tabakalarının varlığına atfetmiştir.

2.2.3. Kırılma ve hasar toleransı

2.2.3.1. Çentik testi ve hasar toleransı

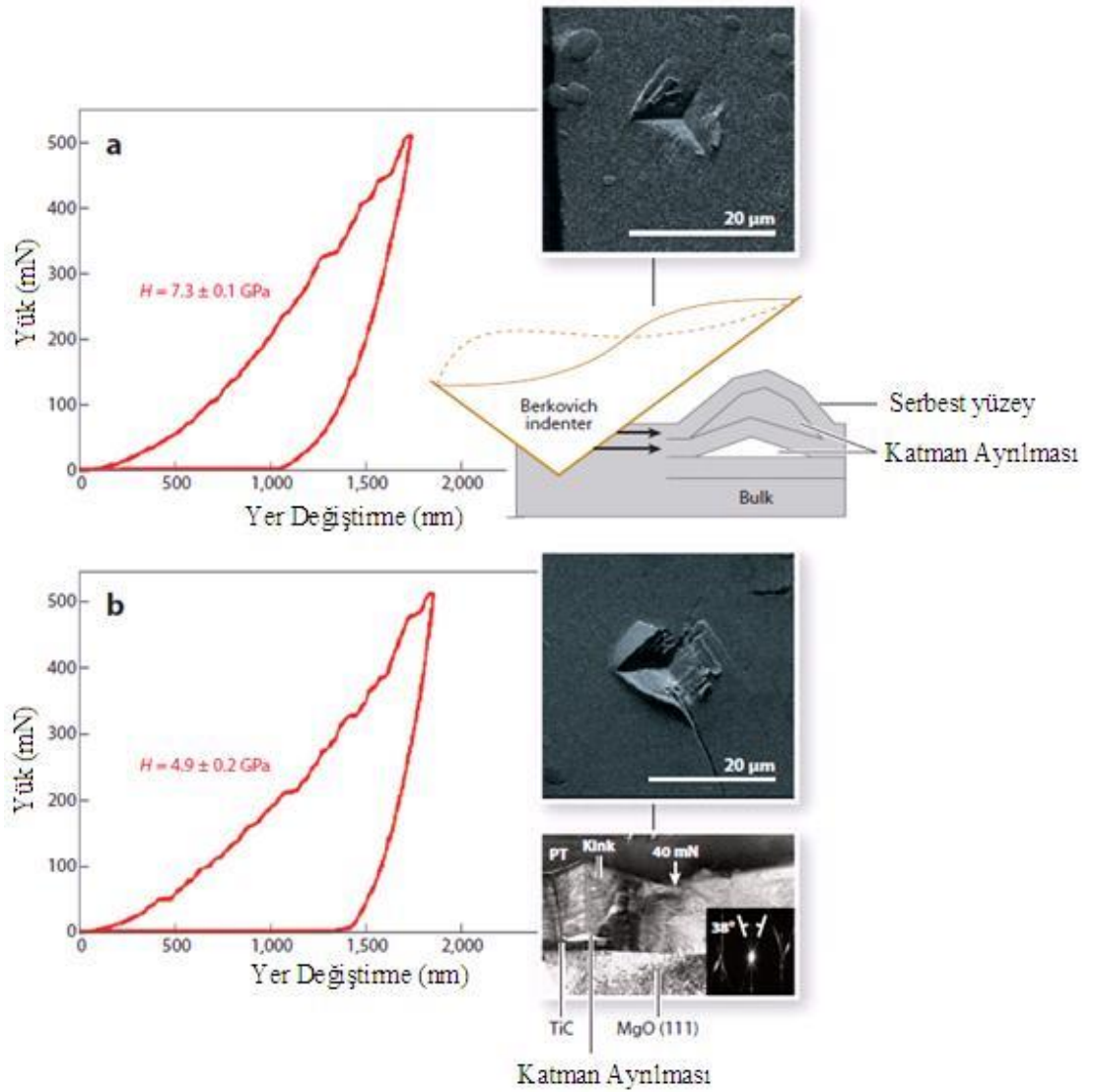
MAX fazları, MX fazlarının aksine nispeten yumuşaktır ve hasara karşı oldukça toleranslıdır. Polikristalin MAX fazlarının Vickers sertlik değerleri 2-8 GPa aralığındadır. MAX fazları, çoğu yapısal seramiğe göre daha yumuşak olmakla birlikte çoğu metalden daha serttir. Düşük sertlik, en azından Ti_3SiC_2 'de, 77 K'e kadar düşük sıcaklıklarda bile devam etmektedir [83]. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile hazırlanan tek kristalin malzemelerle çalışan, Nickl ve ark. Ti_3SiC_2 'nin sertliğinin düşük, anizotropik ve c yönünde yüklendiğinde daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir [84]. Bu bulgu, daha sonra, bu sertliğin, çentik yükünün bir fonksiyonu olduğunu ilk gösteren Goto ve Hirai [85], tarafından doğrulanmıştır. Her iki gözlemde MAX fazlarının karakteristik özelliklerini oluşturmaktadır [4, 86]. Azalan bir yük ile sertlik artar (Şekil 2.11.) ve belirli bir yükün altında sertlik ölçülebilir değildir, çünkü çentiklerin hiçbir izi bulunmamaktadır [86].



Şekil 2.11. İnce tanelikli ve kaba taneli Ti_3SiC_2 ve Ti_3AlC_2 için ≈ 25 μm tane boyutu olan girinti yüküne karşı dört nokta eğilme mukavemetleri [63].

Bu gözlemler, nano çentik çalışması IKB'lerin tersinir niteliğini aydınlatılincaya kadar anlaşılammıştır [86]. MAX fazlarının esnek anizotropisi nedeniyle, nano çentiklere tepkileri anizotropiktir. Bazal düzlemsel kenara girdiğinde (Şekil 2.12a.), delaminasyona uğrar ve bazal düzlemlere paralel çatlaklar oluşturur ve hiçbir yığılma gözlemlenmemektedir. Tersine, bazal düzlemler yüzeye paralel olduğunda, KB oluşumu artık daha kolay olduğu için plastik deformasyon derecesi daha yüksek ve sertlik daha düşüktür (Şekil 2.12b.) [41, 87]. Şekil 2.12a.'da gösterilen çentik çevresinde yığılmanın nasıl gelişebileceğinin bir şemasını göstermektedir. Yığılmaları oluşturmak için, hem delaminasyonlar hem de kinkleme gereklidir. Bir epitaksiyel Ti_3SiC_2 filminin (Şekil 2.12b.) kesitsel TEM mikro yapısı olguyu daha doğrudan ve ikna edici şekilde göstermektedir [88]. MAX fazları aşırı hasar toleranslıdır. Ti_3SiC_2 ve Ti_3AlC_2 'nin hasar toleransı, Şekil 2.11.'de en iyi şekilde örneklendirilmiştir, buradaki çekme sonrası eğilme dayanımlarının fonksiyonel bağımlılıkları, Vickers iz yüklerinin logaritmasına göre çizilmektedir [63, 66, 86]. Çekme sonrası bükülme mukavemetleri, çentikli yüklere tipik kırılğan seramiklerden çok daha az bağımlıdır (Şekil 2.11.). Bununla birlikte, seramiklere benzer şekilde, kaba taneli mikroyapıların hasar toleransı, daha ince taneli numunelerin hasar toleransından daha üstündür. Bu hasar toleransı MAX fazlarının önemli bir özelliği

olarak gösterilmiştir [62-68, 79, 89, 90]. Tipik olarak, kırılğan katılardaki Vickers izleri köşelerinden uzanan çatlaklara neden olur; Bu çatlaklar sırayla keskin mukavemet azalmalarıyla sonuçlanır. Pampuch ve ark.[91, 92], bildirdiği gibi, çoğu MAX fazında iz köşelerinden çatlaklar oluşturmak zordur. Çatlak oluşumu yerine, çentiklerin çevresindeki alanlarda delaminasyon, bireysel tanelerin bağ yapması ve tane itme-çekilmeleri gözlemlenir [63, 67, 86].



Şekil 2.12. Taban düzlemi; a) dikey ve b) yüzeye paralel olan bir Ti_3SiC_2 tanesinde girinti yükü yer değiştirme eğrisi [87].



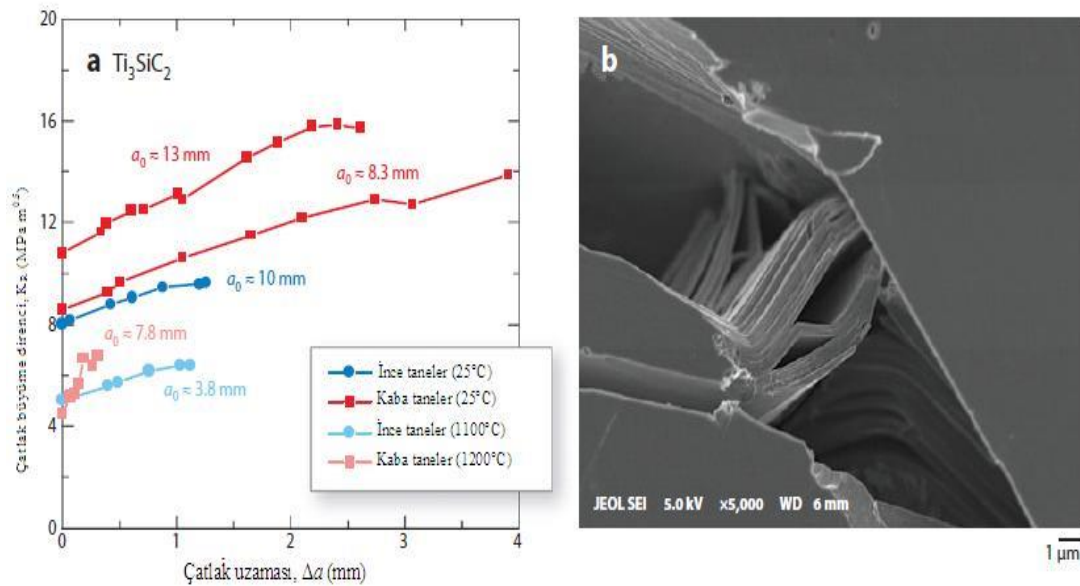
Şekil 2.13. Bir Ti_2AlC bloğunun yüzeyinin bir çelik çekiçe defalarca çarptıktan sonraki görüntüsü [26].

Kısacası, bu hasar toleransının başlıca nedeni, MAX fazlarının plastik deformasyon ile çentiklerin etrafındaki küçük bir alana hasarın kapsamını sınırlaması kabiliyetidir. MAX fazlarının yüksek hasar toleransının bir diğer görünümü, yüksek bir Weibull modülüdür. Bao ve ark. [93], Ti_3SiC_2 için Weibull modülünün 29 olduğu görüşündedir; bu, tekdüze boyutta taneler bulunan monolitik bir polikristal seramik için yüksektir. Şekil 2.13.'de büyük bir çelik çekiçe art arda vurulan basınçsız sinterlenmiş Ti_2AlC bloğunun bir resmi [26]. Böyle bir vurmanın tek etkisi, bir metal blokta gözlemlenecek oyukların aksine yüzey çöküntülerinin oluşmasıydı. Bu yüksek hasar toleransı, MAX fazlarının, kırılma katıların mekanik özelliklerinde tipik olarak zararlı olan işleme ve servis kusurlarına daha toleranslı olduğuna işaret etmektedir [28].

2.2.3.2. Yorulma

Gilbert ve ark. [94], Ti_3SiC_2 'nin kırık ve döngüsel yorulma çatlak büyüme davranışını bildirmiştir. Oda sıcaklığında hem ince taneli hem de kaba taneli Ti_3SiC_2 mikroyapıları, bir çatlak uzaması için gereken gerilimin çatlak uzunluğu ile arttığı önemli direnç eğrisi (*R-eğrisi*) davranışı sergilemiştir (Şekil 2.14.). İnce taneli numunelerde $K_{Ic} \approx 8MPa \sqrt{m}$ 'de başlamış, 1.5 mm çatlak genişlemesinden sonra $\approx 9.5 MPa \sqrt{m}$ 'ye yükseldiği gözlemlenmiştir. Kaba taneli numuneler, çatlak

büyümesinin 8.5 ila 11 MPa \sqrt{m} arasında başlatılması ve 2.7-4 mm'lik çatlak genişlemesinin ardından 14-16 MPa \sqrt{m} 'de zirve yaptığı, esasen daha güçlü R-eğrisi davranışı gösterdiği bildirilmiştir. (Şekil 2.14.). Son değer, monolitik, tek fazlı, dönüşümsüz seramikler için bildirilen en yüksek K_{Ic} değerlerinden biri olduğuna inanılmaktadır [94].



Şekil 2.14. a) Ortamdaki ve yüksek sıcaklıktaki hem ince taneli hem de kaba taneli Ti_3SiC_2 mikroyapıları için çatlak uzatmasına (Δa) karşı çatlak büyümesi direnci (K_R). b) Kaba taneli bir Ti_3SiC_2 mikro yapısında, soldan sağa doğru büyüyen köprülü bir çatlakın SEM görüntüsü [94].

Kaba taneli ve ince taneli Ti_3SiC_2 numunelerinin döngüsel yorulma çalışması, döngüsel yorulma çatlak büyüme oranlarının (da/dN) seramiklerin tipik olan uygulanan gerilme şiddeti aralığına (ΔK) yüksek bir bağıllığı olduğunu doğrulamıştır [28]. Bununla birlikte, yorulma çatlama büyüme eşikleri (K_{th}) tipik seramikler ve aynı koşullar altında test edilen bazı metallere (örneğin 300-M alaşımlı çelikler) daha yüksektir. Kaba taneli numunelerin yorulma eşiği ($9 \text{ MPa } \sqrt{m}$), monolitik, dönüştürülemeyen seramiklerdeki en yüksek yorulma eşik değerlerinden biridir. İnce taneli yapı için yorulma eşiği $\approx 6.5 \text{ MPa } \sqrt{m}$ 'ye düşmektedir. Test sıcaklıklarının artmasıyla birlikte, her iki mikroyapıda yorulma eşikleri hafifçe 1100°C'ye kadar düşmektedir. da/dN 'e karşı ΔK eğrileri, BPT'nin üstündeki 1200°C'de ince taneli örnekler için daha belirgin olan üç ayırt edici bölge göstermektedir. Böyle bir azalma, sadece diğer kayma sistemlerinin aktivasyonunu da kısıtlamaz, aynı zamanda çatlak ucundaki dislokasyon dizilerinden ve MDW'lerden gelen geri

basıncın azaltıldığını da göstermektedir. En muhtemel mekanizma delaminasyon (katman ayrılması) ve / veya tane sınırı ayrılmasıdır [28].

Diğer yapısal seramiklerinde gözlemlenenlere benzer elastik bağların birleşmesi ve sürtünme benzerleri çekilme kanıtları, kırılma tokluğunun ve döngüsel yorulma testinin ardından tüm numunelerde bulunmuştur. Bununla birlikte, mükemmel K_{Ic} ve K değerleri, çoğunlukla ahşabı andıran çok kuvvetli bir çatlak köprüsü olarak görev yapan benzersiz KB kaynaklı lamellere atfedilebilir [27]. Zhang ve ark. [95], Ti_3SiC_2 polikristalin örneklerinin kısa çatlak yorulma davranışını incelediler ve nispeten kısa çatlak uzunlukları için, çatlak büyüme oranlarının genellikle döngü sayısıyla azaldığını ve bu uygulanan çatlak, itici güçten daha büyük bir hızla tane geçişi yoluyla çatlak büyüme direncinde bir artış olduğunu göstermişlerdir.

Zhang ve ark. [95] yüksek yorulma direncinin, Ti_3SiC_2 'nin lamelli (katmanlı) doğasından kaynaklandığını ve bunun sonucunda, mikro hataların, çatlak yön değiştirmelerinin, dallanmış ve bozulmamış tane birleşmeleri yoluyla geniş enerji dağılımına neden olduğunu belirttiler. İKB'ler bu yorulma direncinde önemli rol oynamaktadır. Aynı yazarlar aynı zamanda uzun çatlak davranışının Gilbert ve ark. [94], tarafından bildirilenle benzer olduğunu doğrulamıştır (da/dN'nin ΔK üzerindeki dikine bağıllığı) [94, 95].

2.2.4. İşlenebilirlik özellikleri

Araştırmacılar 1996 başlarında işlenebilen Ti_3SiC_2 'nin grafit gibi olduğunu belirttiler [6]. Myra ve ark. [96], bu bulguyu atomik kuvvet mikroskopisi ile Ti_3SiC_2 'nin taban düzlemlerinin sürtünme katsayısını (μ_s) ölçerek doğrulamışlardır (μ_s ; $2-5 \times 10^{-3}$). Sadece bu değerler son derece düşük değil, aynı zamanda 6 aya kadar atmosfere maruz kalma süresince azdır [28]. Düşük μ_s , polikristalin numunelerde az sürtünmeye dönüşmez [97]. Çelik ve Si_3N_4 'e karşı μ_s ile yüzeylerin, özellikle düşük streslerde, 0.15'e kadar elde edilmesinin mümkün olabileceğini düşündürmektedir [98]. Bu önemli özellik kavramını daha iyi anlamak ve nihai olarak yararlanmak için daha fazla çalışma yapılması gereklidir. Son olarak, işlenebilirlik kolaylığı,

tartışmasız en karakteristik özelliğdir. Bu MAX fazlarını diğer yapısal seramiklerden veya yüksek sıcaklık alaşımlarından ayırmaktadır [6, 54, 99, 100].

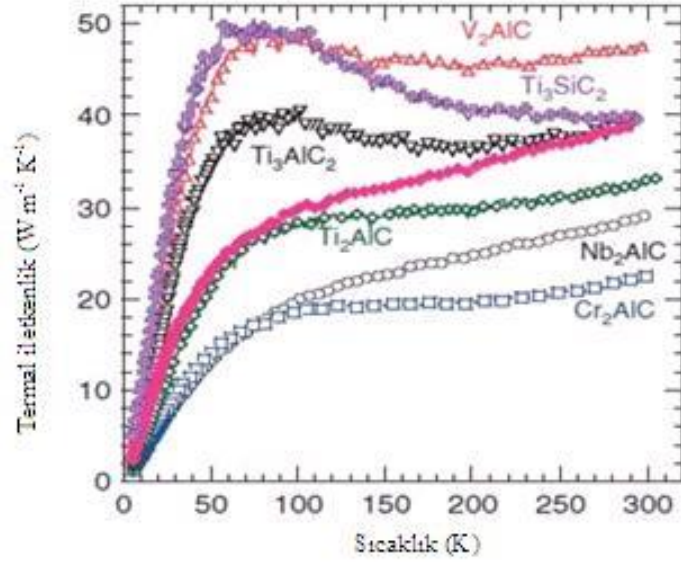
MAX fazları, yüksek hız takım çelikleri veya kesme tezgâhıyla kolaylıkla işlenebilir (Şekil 2.4.) [6]. Metal işleme durumunda olduğu gibi, plastik deformasyon ile parça işleme gerçekleşmez, daha ziyade küçük mikroskobik pulların kopması yoluyla gerçekleşir. Buz benzetmesi de anlamayı kolaylaştırıyor; MAX fazları (metallerin yaptığı gibi) bir kepçe dondurma olarak çalışmaz, daha ziyade buz tıraşlama yapar. MAX fazları, Be ve alaşımları haricinde kolayca işlenebilir katıların en yüksek spesifik sertlik değerlerine sahiptir [101].

2.3. Termal Özellikler

2.3.1. Termal iletkenlik

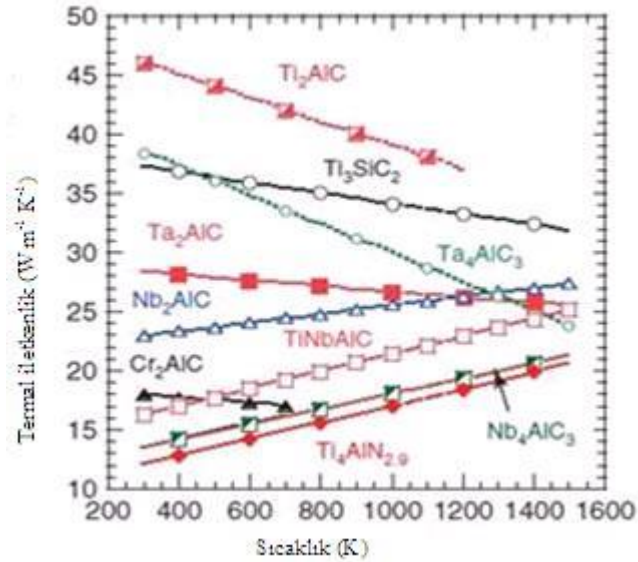
MAX fazlı malzemelerin termal iletkenlik özelliklerini iki sıcaklık rejimi halinde ele almak daha iyi olacaktır, düşük sıcaklıklar (4-300K) ve yüksek sıcaklıklar (300-1200K). MAX fazları iyi termal iletkenlerdir. Birçok durumda, tüm sıcaklıklarda ilgili geçiş metalleri daha iyi ısı iletkenleridir.

Şekil 2.15.'da Al içeren MAX fazları ve Ti_3SiC_2 için 4-300K aralığında sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değerlerini göstermektedir. Ti_2SC MAX fazları içinde oda sıcaklığında en yüksek termal iletkenliği sergilemektedir [4, 102, 103].



Şekil 2.15. MAX fazlarının sıcaklığa bağlı termal iletkenlikleri [4].

Şekil 2.16.'da MAX fazlarının 300-1500K aralığındaki termal iletkenlik değerleri gösterilmektedir. $Ti_4AlN_{2.9}$, Nb_2AlC , $TiNbAlC$, Ta_4AlC_3 fazları için termal iletkenlik, sıcaklığın yükselmesiyle artmaktadır. Diğer MAX fazları için bunun tersi durum söz konusudur [4, 102, 103].



Şekil 2.16. 300-1500K sıcaklık aralığında termal iletkenlik değerleri [4].

2.3.2. Termal genleşme

MAX fazlarının termal genleşme katsayısı (TCE) değerleri Tablo 2.4.'de gösterilmektedir. Fazların genleşme katsayıları $7.5-11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ arasında değişmektedir. Ayrıca termal gerilme dayanımı açısından da avantaj sağlamaktadır [104].

Tablo 2.4. Termal genleşme katsayıları ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) [104].

Bileşim	TCE	Bileşim	TCE	Bileşim	TCE
Ti_3SiC_2	9,1	Nb_2SnC	7,8	Zr_2SnC	8,3
Ti_2AlC	8,8	$\text{Ti}_4\text{AlN}_{2,9}$	9,7	Ti_3AlC_2	9,0
Ti_2SnC	10	Ti_2AlN	8,2	$\text{Ti}_2\text{AlN}_{0,5}\text{C}_{0,5}$	10,5
Hf_2SnC	8,1	Zr_2SnC	8,3	Nb_2SnC	7,8
Nb_2AlC	7,5	$(\text{NbTi})\text{AlC}$	8,5	Hf_2InC	7,6

2.3.3. Termal kararlılık

Yüksek sıcaklık koşullarında MAX fazları uyumlu olarak eriyemez, ancak aşağıdaki reaksiyona göre ayrışır:



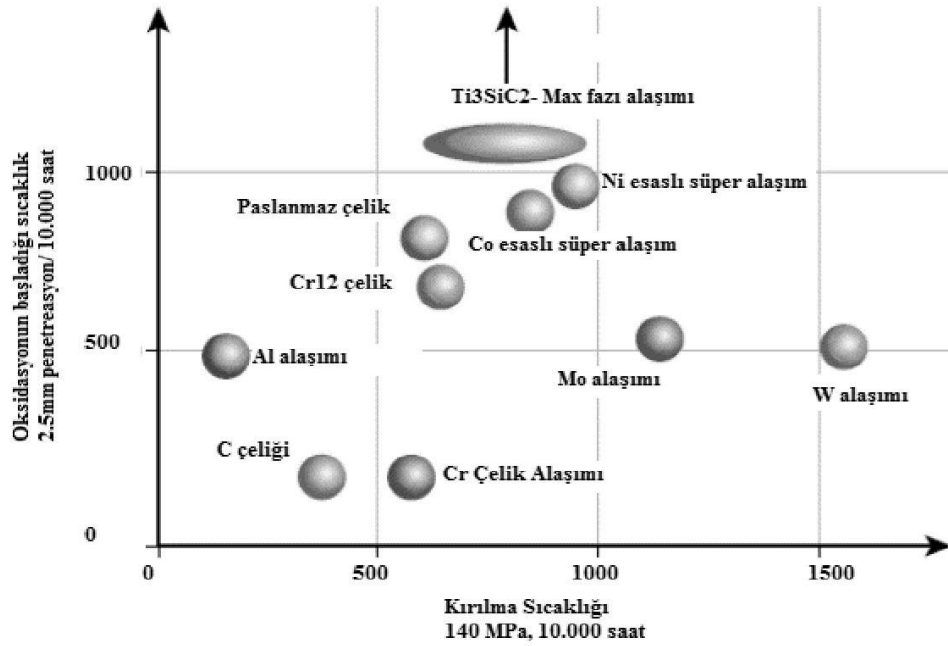
$M_{n+1}X_n$ bloklarının kimyasal stabilitesi ve A tabakalarının nispeten gevşek tutulması gerçeği göz önüne alındığında, bu sonuç çok şaşırtıcı değildir [27]. Ayrışma sıcaklıkları geniş bir aralıkta değişir: Cr_2GaN için $\approx 850^\circ\text{C}$ Ti_3SiC_2 için 2300°C 'nin üstündedir [104, 105]. Sn içeren üçlülerin ayrışma sıcaklıkları 1200 ile 1400°C arasında değişmektedir [106]. Çoğu durumda gaz atmosferinde ve özellikle vakumda MAX fazlarının kararlılığının kökeninin kesinlikle kinetik olduğuna işaret etmek önemlidir, çünkü A grubu elementinin aktivasyonu önemsizdir. MAX fazlarının daha düşük sıcaklıklarda ayrışmama sebebinin başlıca nedeni, kinetik olarak kararlı olması, yani A-grubu elementinin dışarı difüzyonunun yavaş olması ve / veya yüzey üzerinde bir koruyucu (oksit gibi) tabaka oluşturmasıdır, bu da A-grubu elementinin kaçmasını engeller [4]. Nowotny [107], 2000°C 'de TiH_2 , Si ve grafit arasındaki

kimyasal reaksiyonla Ti_3SiC_2 'yi toz formunda sentezleyen ilk kişidir. Yalnız bu bilgiden, Ti_3SiC_2 'nin en azından bu sıcaklığa kadar dengeli olması gerektiği sonucuna varmak gerekir. Barsoum ve El-Raghy [4-6], tarafından hazırlanan bir dizi makaleden önce, Ti_3SiC_2 ağırlıklı olarak tek fazlı, bulk polikristalin numuneleri üretmek için yapılan tüm girişimler başarısız olmuştur [2, 3]. Örneğin, bazı yazarlar, Ti_3SiC_2 'nin, Si ve TiC_x 'e ayrıştırılarak $1400^\circ C$ 'ye kadar sıcaklıkta ayrıldığını bildirmiştir [94, 108-111]. 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 açıktır. Yukarıda belirtildiği gibi doğru koşullar altında saf Ti_3SiC_2 'nin en az $1700^\circ C$ 'ye kadar kararlı olduğu konusunda şüphe yoktur [4]. Yüksek saflıkta Ti, SiC ve grafit tozları ile hazırlanan ve $1600^\circ C$ 'de 4 saat ısıtılan Ti_3SiC_2 örneklerinin tipik XRD modelleri TiC_x göstermemektedir. Bununla birlikte, az miktarda yabancı madde varlığı, Ti_3SiC_2 'nin kararlılığını büyük ölçüde etkileyebilmektedir. Örneğin, Ti_3SiC_2 'ye %1 kadar az Fe veya V ilavesi, kararlılığında belirgin bir düşüşe neden olmuştur [112]. Fe'nin varlığı, $1450^\circ C$ kadar düşük sıcaklıklarda bir sıvı oluşumuyla sonuçlanmaktadır. V muhtemelen $(Ti,V)_5Si_3C_x$ oluşturmakta ve Ti_3SiC_2 yapısını stabilize ederek çözeltiye girmektedir. Ti_3SiC_2 'yi dengesiz hale getirmek için gereken Fe veya V eşiği yüksek değildir (at. <1 at.). Numuneler, saf Ti_3SiC_2 'nin sabit olduğu bir sıcaklık olan $T > 1600^\circ C$ 'ye kadar ısıtıldığında, istikrarı bozan gözenekli ağ oluşumu belirgindir [112]. Kararlılığın kinetik doğası için belki de en ikna edici kanıt, vakum altında ısıtıldığında ince epitaksiyel Ti_3SiC_2 filmlerinin, $1000-1200^\circ C$ 'ye kadar düşük sıcaklıklarda ayrışmasıdır [113].

2.4. Oksidasyon Direnci

MAX fazları alaşımlarının kimyasal kararlılığı, sistemden sisteme değişmektedir. A grubu elementi katmanları zayıf bağlı katmanlar olduğu için en reaktif katmanlardır. Örneğin, Ti-Si-C sisteminde 312 fazında karbonca zengin bir ortamda, yapıdan silisyum kaybı olduğu ve TiC oluşumu gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu durum Al ortamında da Si kaybı ve TiC oluşumu görülmüştür. Bazı durumlarda Ti_2InC fazında

belirli bir sıcaklıkta vakum ortamında A grubu elementinin kaybedildiği ve TiC_x oluşumu gerçekleştiği rapor edilmiştir. Şekil 2.17.'de görüleceği üzere Ti_3SiC_2 nikel ve kobalt esaslı süper alaşım malzemelerden daha yüksek bir oksidasyon direnci sergilemektedir [104].



Şekil 2.17. Oksidasyon ortamında Ti_3SiC_2 alaşımının performansı [104].

2.5. MAX Fazlarının Sınıflandırılması

MAX fazları genel olarak; malzeme sistemlerine ve stokiyometrik yapılarına göre sınıflandırılmaktadır [7].

2.5.1. Malzeme sistemlerine göre sınıflandırması

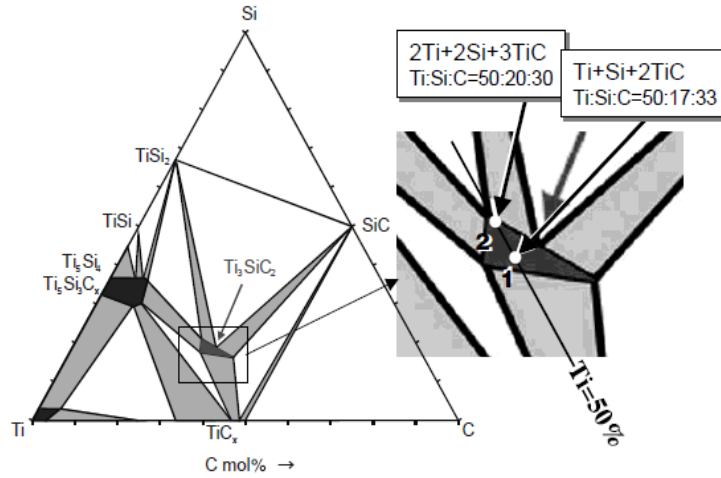
MAX fazları malzeme sistemlerine yani bileşiminde bulunan elementlere göre başlıca 11 sistem altında sınıflandırılmaktadır [7]. Bunlar;

- a) Ti-Si-C Sistemi
- b) Ti-Al-C Sistemi
- c) Ti-Ge-C Sistemi

- d) Ti-Sn-C Sistemi
- e) Ti-Ga-C Sistemi
- f) V-Al-C Sistemi
- g) V-Cr-Al-C Sistemi
- h) Ta-Al-Sn-C Sistemi
- i) Ta-Al-C Sistemi
- j) Nb-Al-C Sistemi
- k) Ti-Nb-Al-C Sistemi

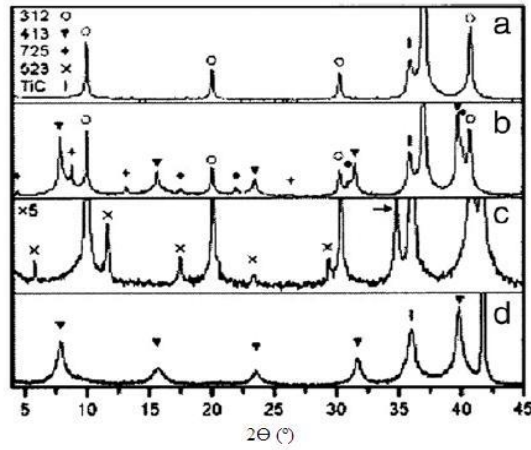
2.5.1.1. Ti-Si-C sistemi

Ti-Si-C sisteminde, Ti_3SiC_2 ilk olarak 1967'de keşfedilmiştir [107]. 1996 yılına kadar üzerine pek çalışma yapılmamıştır çünkü Ti-Si-C üçlü faz diyagramında sınırlı bölgede olması nedeniyle tek fazlı sentezinin zorluğu yüzünden pek ilgi görmemiştir.



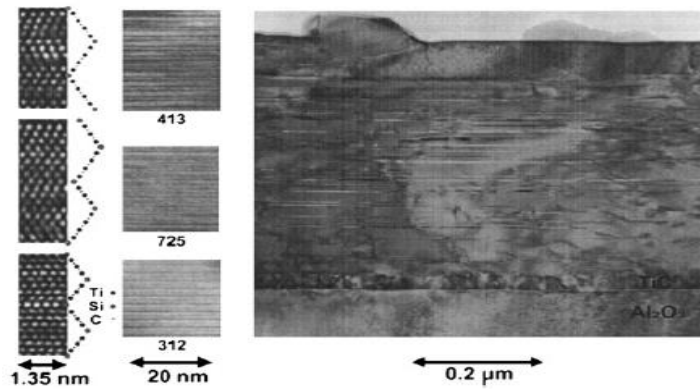
Şekil 2.18. Ti-Si-C üçlü faz diyagramı [10].

Barsoum ve El-Raghy [6], yüksek saflıkta Ti_3SiC_2 seramiklerini sentezleyerek mükemmel düşük sertliği, yüksek young modülü ve yüksek işlenebilirliği teyit etmek için fiziksel ve mekanik özelliklerini değerlendirmiştir. Ti_4SiC_3 , $Ti_5Si_2C_3$ ve $Ti_7Si_2C_5$, MgO ve Al_2O_3 alt tabakaları üzerine Ti-Si-C sisteminin çökeltilmesi ile keşfedilmiştir [20].



Şekil 2.19. Hem tek hem de çok tabakalı filmlerden $Ti_{n+1}SiC_n$ ince filmlerin X-ışını kırınımı [20].

Şekil 2.19.'da a) TiC tane tabakası üzerine MgO alt tabakası üzerine çökertilen Ti_3SiC_2 filmi. b) MgO üzerindeki TiC tane tabakasında biriken $Ti_{n+1}SiC_n$ çok tabakalı filmi. c) Al_2O_3 üzerinde TiC tane tabakası üzerine $Ti_{n+1}SiC_n$ çok katmanlı filmi. (d) Al_2O_3 üzerinde TiC tane tabakasında biriken Ti_4SiC_3 filmini göstermektedir [20]. Genellikle, $Ti_5Si_2C_3$ ve $Ti_7Si_2C_5$, her bir A tabakası arasında 2 ve 3, 3 ve 4 M katmanlarının birleşmesi olarak düşünülebilmektedir. Şekil 2.19.'de $Ti_{n+1}SiC_n$ çok tabakalı filminin XRD modellerini göstermektedir. Ti_4SiC_3 , $Ti_5Si_2C_3$ ve $Ti_7Si_2C_5$ 'in kırınım pikleri belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 2.20.'deki TEM ve SEM araştırmasıyla, kesitsel tabakanın görüntüsünde 312, 725 ve 413 yapılarının 10 silikon tabakasını göstermektedir [20].



Şekil 2.20. $Ti_{n+1}SiC_n$ çok katmanlı filminin TEM ve SEM görüntüleri [20].

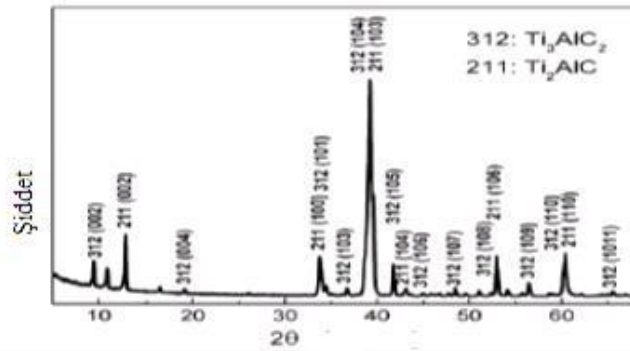
Şekil 2.20.'deki TEM görüntüsünde, eşleşen atom pozisyonları ve istif sekansları, silikon tabakaların ayna düzlemlerini oluşturduğuna işaret etmektedir. Epitaksiyel

büyümenin, düzlem içi bir ilişki ile Ti_4SiC_3 (1010)/TiC (110) olan Ti_4SiC_3 (0001)/TiC (111) olduğu bulunmuştur [20]. Şekil 2.20.'de, Si katmanları arasında dört Ti tabakası ile tipik istiflenme gösterilmiştir. $Ti_5Si_2C_3$ ve $Ti_7Si_2C_5$ için henüz tek fazlı filmler halinde çökmemiştir ve kalıntı fazları olarak Ti_3SiC_2 ile birlikte gözlemlenmiştir. XRD sonucu, iyi düzenlenmiş kristalleşmeyi doğrulamaktadır. Büyüme sırasındaki 523 istif sırası, her Si tabakası arasında iki ve üç Ti katmanının değişmesidir. Benzer şekilde, 725 faz, 312 ve 413 fazların yarım hücreleri olan ve her Si katmanı arasında üç ve dört Ti katmanını değiştiren bir yapıya sahiptir. Bir c eksenine olan altıgen ızgara 523 için 4,563 nm ve 725 için 6,062 nm'dir. Hem 523 hem de 725 fazlarının düzlem-içi yönlendirmesi sırasıyla $Ti_5Si_2C_3$ (Ti) SiC_2 (Ti) ve $Ti_7Si_2C_5$ (Ti) SiC_2 TiC şeklindedir. Ti_4SiC_3 'ün yük yoğunluğu görüntüsü, Si düzlemlerinin girişinin yalnızca yük yoğunluğunda yerel değişiklikler meydana getirdiğini göstermektedir. Ti_3SiC_2 ile karşılaştırıldığında, Ti_4SiC_3 'ün elektronik yapısı çok farklıdır. Ti-Si-C sisteminde, nüfuziyet TiC matrisine girilen Si katmanlarının sayısı ile doğrudan ilişkilidir; bu güçlendirilmiş Ti-C bağına kıyasla Ti ve Si arasındaki çok daha zayıf kovalent bağ ile bağlantılıdır ki bu da; sertleşme kristal yapısıdır. Ti_2SiC ve Ti_4SiC_3 düşük bir kohezyon enerjisine sahiptir. Bununla birlikte, Ti_2SiC sentezlenememesi, bu da sıcaklıktan kaynaklanıyor olabilir. Bunun sebebi de yüksek sıcaklıklardaki entalpi değerlerinin entropi etkilerine bağımlılıklarıdır. Buna ek olarak, $Ti_5Si_2C_3$ ve $Ti_7Si_2C_5$ fazları, yüksek kohezyon enerjisi gösterir ve termodinamik olarak dengesiz duruma işaret etmektedir. Oysa bu iki faz aslında mevcuttur; bu da, reaksiyon sisteminde, fazlar arasındaki tamamlanma ilişkilerinin çok karmaşık ve kontrol edilmesi zorluğunu gösterir [114].

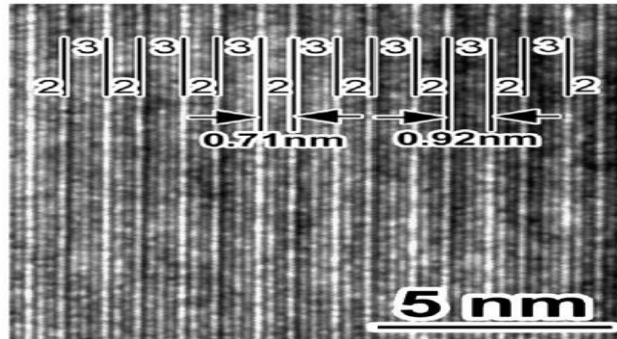
2.5.1.2. Ti-Al-C sistemi

$Ti_5Al_2C_3$, 5:2,15:2,78 Ti, Al ve grafit tozlarının karışımı ile 1580°C'de reaktif sıcak presleme ile yeni bir faza dönüştürülmüştür [115]. Ayrıca, Ti_3AlC_2 ve Ti_2AlC sentezi sırasında bu yeni faz keşfi ile sonuçlanmıştır. Şekil 2.21.'de fazın elde edildiği numunede kullanılan tozun XRD modelini göstermektedir. Ti_3AlC_2 ve Ti_2AlC 'nin yansımaları arasındaki difraksiyon pikinin hesaplanmış aralığı 0,807 nm dir. İlginç bir şekilde, sayısının, Ti_3AlC_2 ve Ti_2AlC 'nin (002) yansımalarına dayanan boşluğun

yarısının toplamı olduğu doğrulanmıştır. $Ti_5Al_2C_3$ olduğu tahmin edilmiştir. $Ti_5Al_2C_3$ 'ün kristal yapısını doğrudan belirlemek için yeni fazın kafes sabitleri $a = 0,3019$ nm ve $c = 3,1652$ nm olarak SAED paterninden hesaplanmıştır. Ek olarak, istif sırası Şekil 2.22.'de gösterilmiştir. 211 ve 312 fazlarındaki iki periyodik olay açıkça görülmüştür. $Ti_5Al_2C_3$ fazının kafes parametreleri $a = 0.3038$ nm ve $c = 3.2261$ nm'dir. Atom pozisyonları 4f'de $(1/3, 2/3, 0.0208)$ Ti1, 4f'de $(1/3, 2/3, 0.1778)$ Ti2, 2d'de $(2/3, 1/3, 0.25)$ Ti3, Al 4e'de $(0, 0, 0.1035)$, C1'de 2a $(0,0,0)$ ve C2'de 4e'de $(0, 0, 0.2102)$ bulunmaktadır. Buna ek olarak, $Ti_5Al_2C_3$ teorik kristal yapısı, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında ilk prensip sahte potansiyel düzlem dalga metodu kullanılarak hesaplanmıştır. İletim özellikleri, Ti 3d elektronun Fermi düzeyinde durum yoğunluğuna göreceli olarak katkıda bulunduğunu içermektedir. Malzemenin yansıtma özelliği, kızılötesi görünür UV bölgesindeki 9,7 eV'ye kadar yeterince yüksektir ve bu da güneş radyasyonunu yansıtma yeteneğini göstermektedir [116].



Şekil 2.21. Kullanılan numunenin XRD paterni [115].



Şekil 2.22. $Ti_5Al_2C_3$ 'ün HRTEM görüntüsü, her bir Al tabakası arasında iki ve üç Ti-C katmanının birbirini takip ederek istiflenmesini göstermektedir [115].

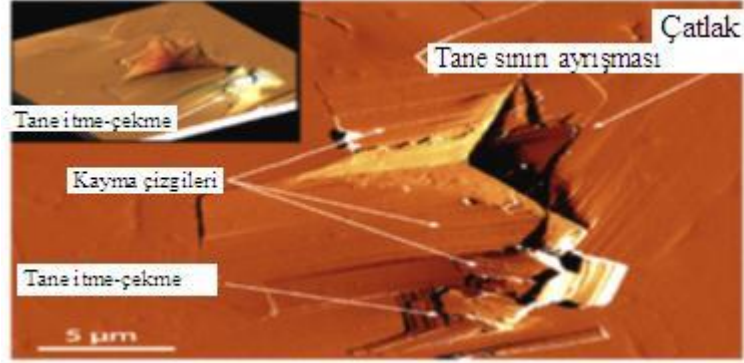
2.5.1.3. Ti-Ge-C sistemi

Ti_4GeC_3 , Ti_2GeC ve Ti_3GeC_2 'nin tekli kristal ince filmi büyüme sırasında keşfedilmiştir [117]. Ayrıca, $Ti_5Ge_2C_3$ ve $Ti_7Ge_2C_5$ tespit edilmiştir. Direkt akım magnetron püskürtme yöntemini kullanarak, epitaksiyel filmler Al_2O_3 (0001) alt tabakalar üzerinde $1000^\circ C$ 'de elde edilmiştir [111]. Ti_4GeC_3 , $Ti_5Ge_2C_3$ ve $Ti_7Ge_2C_5$ oluşumu, epitaksiyel stabilizasyon ile püskürtme sırasındaki dengesizlik koşullarından kaynaklanıyor olabilmektedir. Ti_4GeC_3 'ün kristal yapısı Ti_4AlN_3 tipidir. Tahmini kafes parametreleri $a = 0,3088$ nm ve $c = 2,2852$ nm'dir ve atomik pozisyonları 4e'de (0, 0, 0.15786) Ti1, 4f'de (1/3, 2/3, 0.05259) Ti2, 2c'de (1/3, 2/3, 1/4) Ge, 4f'de (2/3, 1/3, 0.1107) ve 2a (0, 0, 0) C2. Hesaplanan elastik modül (E), bulk modülü (B) ve kayma modülü (G) sırasıyla 341, 187 ve 143 GPa'dır. Teorik hesap sonuçları, yapısal olarak istikrarlı kalabileceğini göstermektedir. 70 GPa'ya kadar olan basınçta ve yapısal faz dönüşümüne uğramamaktadır [118].

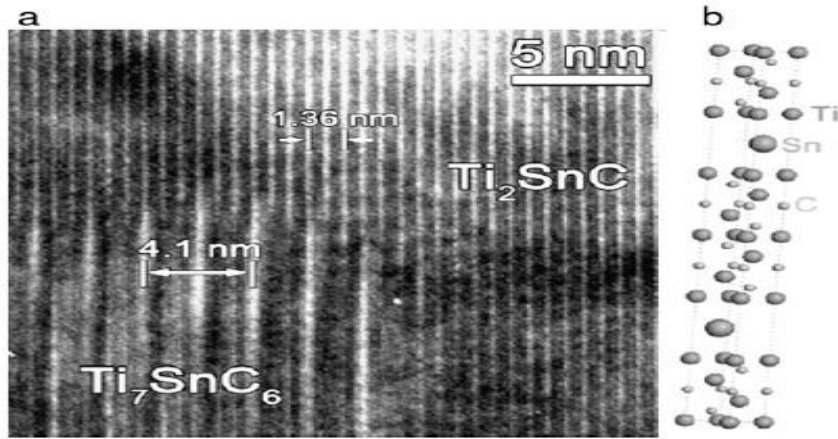
2.5.1.4. Ti-Sn-C sistemi

Ti_3SnC_2 , uygun stokiyometriyi $1315^\circ C$ 'de 50:25:25 (at.%) sinterleme sırasında sıcak izostatik presleme kullanılarak sentezlenmiştir [119]. Ti_3SnC_2 tayininde Rietveld verilerinden yararlanılmıştır. Ti_3SnC_2 'nin çok iyi kristalleştiğini ve kafes parametrelerinin $a = 0.31366$ (2) nm ve $c = 1.8650$ (2) nm olduğu teyit edilmiştir. Ek olarak, Ti_3SnC_2 'nin mekanik özelliğini değerlendirmek ve sertliği ölçmek için nano-indentasyon uygulanmıştır [120]. Diğer nanolaminar karbürler ve nitrürlerin çoğundan daha yüksek olan 9,3 GPa'lık bir yığın sertliği türetilmiştir. Girinti esnasında, Şekil 2.24.'da gösterildiği gibi tane sınırları makroskopik deformasyonda önemli bir rol oynamıştır. İtme-çekme ve tane sınır dekohezyonu girinti çevresinde gözlemlenebilir. Bazal uçlar zayıf olduğu için, hasar gören tanelerde çıkıkların oluşması ve yayılımı sonucu oluşan kayma çizgileri ortaya çıkmıştır. Ek olarak, birinci ilke hesaplamasına dayanılarak, Ti_3SnC_2 'nin hacim modülü 170 GPa olarak doğrulanmıştır. Bulk kesme mukavemeti ve Young modülü sırasıyla 169.4 GPa ve 124 GPa olarak belirlenmiştir. Poisson oranı; 0.21'dir. Ayrıca düşük G / B oranı,

Ti_3SnC_2 'nin yüksek kırılma tokluğuna ve hasar toleransına sahip tipik yüksek performans seramiği olduğunu göstermiştir [121].



Şekil 2.23. Ti_3SnC_2 'de AFM'de gözlemlenen 300 mN girinti [120].

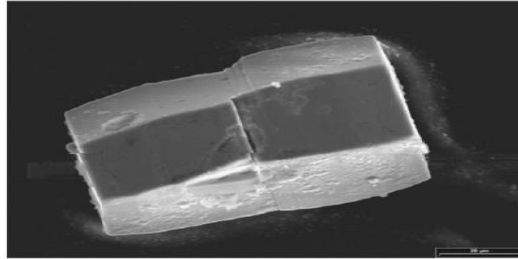


Şekil 2.24. a) Ti_2SnC ve Ti_7SnC_6 arasındaki büyüme yapısının kafes görüntüsü; b) birim hücresi içindeki atom konfigürasyonlarına sahip Ti_7SnC_6 'nın kristal yapısı [122].

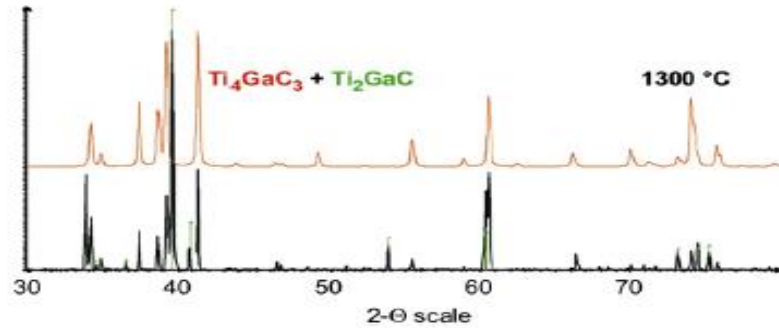
Cu- Ti_2SnC sisteminde, kalayın bakırda çözünmesi, yeni bir faz Ti_7SnC_6 oluşumunu indüklemiştir [122]. Şekil 2.24.'de Ti_7SnC_6 'nın atomik istiflenmesi ve kristal yapısını göstermektedir. Şekil 2.24a.'da, Ti_7SnC_6 'nın karşılık gelen periyodik mesafesi, Ti_2SnC 'nin üç katı ile, 4.1 nm olduğu tespit edilmiştir. Oluşturulan Ti_7SnC_6 kristal yapısı Şekil 2.24b. 'de gösterilmiştir. Ti_7SnC_6 ile Ti_2SnC 'ın arasındaki yakın kristalografik ilişkiyi paylaşmıştır. SAED verilerine dayanarak hesaplanan Ti_7SnC_6 kafes sabitleri $a = 0.32$ nm ve $c = 4.1$ nm'dir [123].

2.5.1.5. Ti-Ga-C sistemi

Ti_4GaC_3 , ilk olarak 2008'de bulunmuştur ve aşırı galyum elementleri kullanılarak metal akı tekniği ile imal edilmiştir [123]. Tek kristal halinde Ti_4GaC_3 , karışık toz paletten $1300^\circ C$ 'ye kadar sinterlenmiş 5:2:10 (Ti:C:Ga) oranında elde edilmiştir. Şekil 2.25.'de tek kristal Ti_4GaC_3 'ün SEM görüntüsünü göstermektedir. XRD paterni Şekil 2.26.'da gösterilmektedir. Rietveld yöntemine dayanarak, kırınım deseninin arıtılması $a = 0,30582$ (8) nm ve $c = 2,3370$ (4) nm olarak birim hücre parametreleri hesaplanmıştır. WDX analizine göre, Ti, Ga ve C'nin atomik oranı 47:11:42 idi. Ti_4GaC_3 'de, Ga 'nin bir bozukluğunun sistematik olarak oluştuğu teyit edilmiştir. Ti_4GaC_3 'ün atomik pozisyonları 4e'de (0,0, 0,15637 (10)) Ti_1 , 4f'de Ti_2 (1 / 3, 2 / 3, 0,05582 (11)), Ga 'de 2c'de (1/3, 2 / (2/3, 1/3, 0.1065 (6) 'da C_1) ve 2a (0, 1, 0, 0). Erimiş metallere kullanımını, yeni MAX fazlarının sentezini ve hızlı ısıtma ve soğutma hızlarından dolayı tek kristallerin büyümesini keşfetmek için etkili bir yöntemdir [124, 125].



Şekil 2.25. Ti_4GaC_3 tekli kristal'in SEM resmi [123].

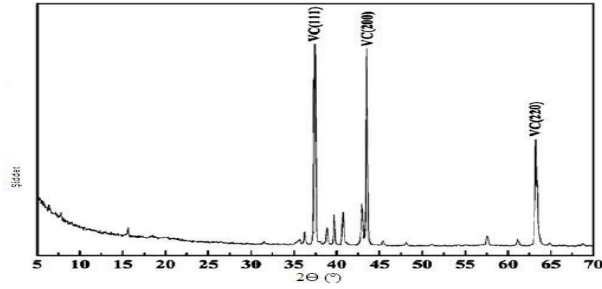


Şekil 2.26. $1300^\circ C$ 'de sentezlenen Ti / Ga / C XRD sonucu [123].

Young modülü, Poisson oranı ve kesme modülünün hacim modülüne oranı sırasıyla 176 GPa, 140 GPa, 332 GPa, 0.185 ve 0.799 olarak hesaplanmıştır. Bant yapısı, metalik elektrik iletkenliğini ve anizotropik mekanik özelliklerini sergiledi. Teoriye dayanarak, üç polimorfu, ABABACBCBC (α), ACACACACAC (β) ve ABCBACBABC (γ) mevcuttur. Her durumda Ga atom pozisyonları altı çizilmiştir; A, B ve C sırasıyla kafes alanlarına (2/3, 1/3, z), (0, 0, z) ve (1/3, 2/3, z) karşılık gelmektedir. Ti_4GaC_3 'ün deneysel sonucu γ -tipi olarak belirtilmiştir. A-tipi ve β -tipi 'nin sentez edilip edilemeyeceğini bilinmemektedir. En azından, mekanik olarak dengelidirler [124, 125].

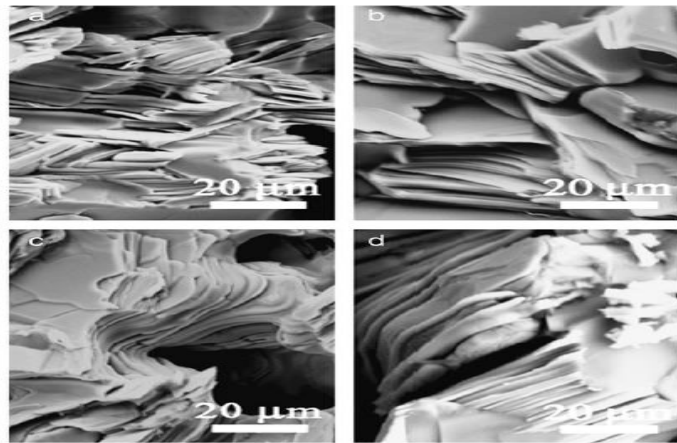
2.5.1.6. V-Al-C sistemi

İnce film hazırlama işlemi sırasında magnetron püskürtme yöntemi ile V_3AlC_2 bulunmuştur [12]. V_4AlC_3 ilk önce Etzkorn ve ark. [119], Hu ve ark. [120], tarafından aynı anda sentezlendi. Bununla birlikte, bu bileşiği imal etmek için reaksiyon yolları farklıydı. Al / Co eriyiklerinden sırasıyla $V_4AlC_{2.69}$ tek kristali elde edilmiştir. $V_4AlC_{2.69}$, Co ihtiva eden eriyik içinde hazırlanmıştır [120]. 1.4: 1: 6.6: 2 oranında karıştırılan V, C, Al ve Co elemanları 1500°C'ye kadar ısıtılmış ve 50 saat tutulduktan sonra 5 K / saat soğutma hızı ile 1000°C'ye soğutulup sonra 30 saat bekletilmiş. $V_4AlC_{2.69}$ 'un kalınlığı 0.01 mm ve çapı 0.2 mm olan metalik bir parlaklık ile ince siyah altıgen plakalar halinde oluşturulduğu bulunmuştur. İndekslenmiş XRD yansımalarının geliştirilmesi $a = 0.29276$ (14) nm ve $c = 2.269$ (2) nm birim hücre parametrelerini etkilemiştir. WDX analiziyle sadece N, O yokluğunda V, Al ve C tespit edilmiştir. $V_4AlC_{2.69}$ 'un yapısı Ti_4AlN_3 'e benzerdir. Metal atomları, altıgen bir kristal yapıda her beşinci tabakada Al atomlarıyla bir dizi ABABACBCBC oluşturmaktadır. Oktahedral boşluklarda bulunan C atomları ve C pozisyonu kısmen yaklaşık %69'unu oluşturmaktadır. Rafine yer değiştirme parametreleri, 4e'de (0,0, 0,15504 (2)) V1, 4f'de (1 / 3, 2 / 3, 0.05450 (2)) V2, 2c'de (1/3, 2/3, 1 / 4), C1, 4f'de (2/3, 1/3, 0.10634 (14)) ve C2'de 2a (0, 0, 0) bulunmaktadır [126, 127].



Şekil 2.27. Hazırlanan V-Al-C örneğinin XRD paterni [126].

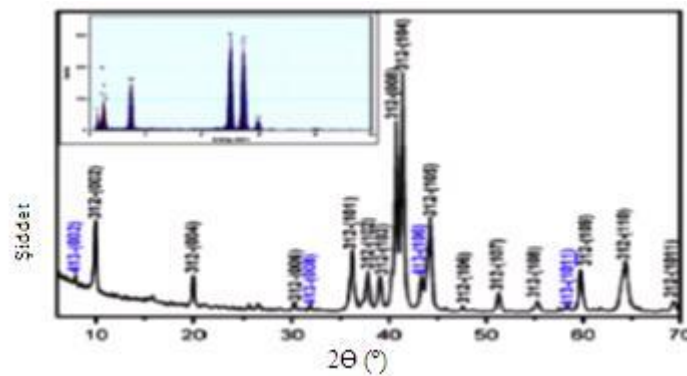
Buna ek olarak, Hu ve ark. [126], in situ katı / sıvı reaksiyon yöntemini kullanarak V_4AlC_3 'ü imal etmiştir. V_4AlC_3 'ün, V_2AlC ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıkta sentezlenemeyen yüksek sıcaklık MAX fazı olduğu doğrulanmıştır. V, Al ve C (4:1:3) tozlarının karışımı sıcak basınçlı fırında $1700^\circ C$ 'de 5 MPa'lık bir basınç ile 60 dakika süreyle sinterlenmiştir. XRD modelinde yalnızca VC ve V_4AlC_3 'ün kırınım zirveleri bulunmuştur (Şekil 2.28.). Reaksiyon yolundan ötürü V_4AlC_3 oluşumunun VC ve V_2AlC arasındaki reaksiyona dayandığı varsayılmıştır. İlk prensip hesaplamasına göre, ACACABCBCB ve ABABABABAB atom yığın dizileri ile α -ve β -tipi iki farklı kristal yapısı oluşturulmuştur. Rietveld yöntemi vasıtasıyla hazırlanan V_4AlC_3 , α -tipi (Ti_4AlN_3 tipi) olarak teyit edilmiştir. Rafine edilen atom pozisyonları Etkorn tarafından bildirilen atom pozisyonlarına benzerdir [127]. SEM görüntüleri MAX fazlarının tipik tabakalı mikro yapısını göstermektedir (Şekil 2.28.).



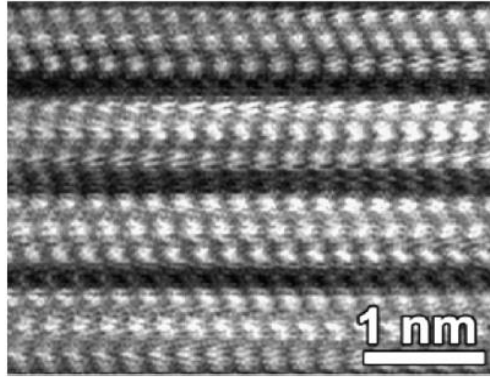
Şekil 2.28. V_4AlC_3 kırık yüzeyinin SEM görüntüsü [126].

2.5.1.7. V-Cr-Al-C sistemi

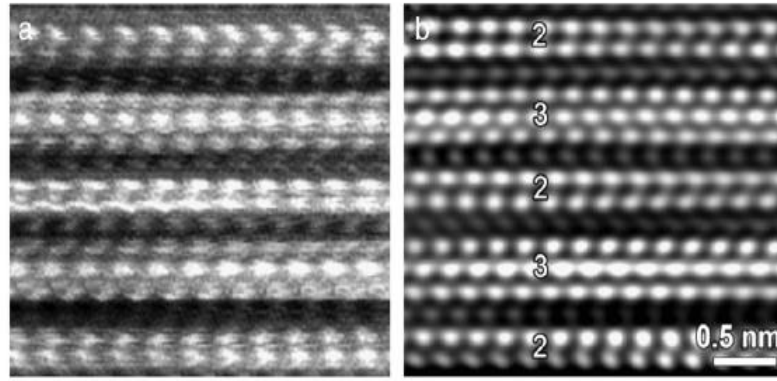
İlginçtir ki, katı çözelti yeni bileşikler oluşturmak için MAX fazlarının kristal yapısını dengelemek etkili bir yöntem olabilir [6]. Başarılı örnek V-Cr-Al-C fazlarının keşfedilmesidir. Cr-Al-C sisteminde 312 faz bulunmadığı bilinmektedir. XRD sonuçlarına göre, 30 MPa'lık uygulanan bir basınç ile 1550°C'de 60 dakika boyunca V, Cr, Al ve C karışım tozlarının (1.5: 1.5: 1.1: 2) ısıl işlemi yapıldığında, kırınım dorukları $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3AlC_2$, ab initio hesaplamasına dayanılarak sınırlandırılmıştır [128]. Şekil 2.30.'de $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3AlC_2$ 'nin XRD spektrumunu göstermektedir. $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3AlC_2$ 'nin az miktarda $(V_{0.5}Cr_{0.5})_4AlC_3$ ile baskın faz olduğu açıktır. Ayrıca, EDS analizi, örnekte sadece V, Cr ve Al'in tespit edildiğini ve atom oranının $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3Al$ stoikiyometrik oranına yakın olduğunu belirtmektedir. Ek olarak, atomik istiflenme yapısını daha da karakterize etmek için, V, Cr ve Al atomlarının Z-kontrastlı STEM görüntüsü Şekil 2.31.'de gösterilmektedir. V, Cr 'un her üç parlak katmanı bir koyu Al tabakasıyla ayrılmış ve (0001) yönündeki atom düzenlemesi ABCBCBABABC olarak tanımlanmış ve Ti_3AlC_2 tipi atomik düzenleme aynıdır. $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3AlC_2$ 'nin kristal parametreleri $a = 0.2892$ nm ve $c = 1.773$ nm'dir. Ek olarak, $(V_{0.5}Cr_{0.5})_5Al_2C_3$ 'ün yeni bir fazı tanımlanmıştır [128]. Şekil 2.32.'te 523 fazın filtrelenmemiş ve filtrelenmiş yüksek çözünürlüklü z kontrastlı görüntülerini göstermektedir. İstif sırasının, her bir Al tabakası arasında iki ve üç (V, Cr) -C tabakasının alternatif istiflendiği bulunmuştur. Aslında, bu yapı 211 ve 312 fazlarının yarı birim hücrelerinin birleşimi olarak tanımlanabilir. Örgü sabiti c 3.067 nm, 211 (1.294 nm) ve 312 (1.773 nm) fazların değerinin toplamına eşittir.



Şekil 2.29. V: Cr: Al: C = 1.5: 1.5: 1.1: 2'nin bir bileşimi kullanılarak 1550°C'de hazırlanan $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3AlC_2$ 'nin XRD spektrumu [128].



Şekil 2.30. (1210) yönünde görülen $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3AlC_2$ fazının yüksek çözünürlüklü görüntüsü [128].

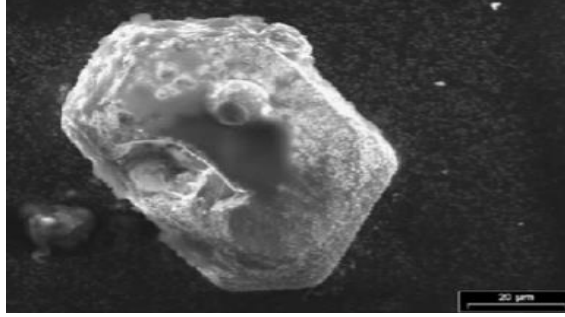


Şekil 2.31. İki ve üç geçiş metalli karbür tabakasının alternatif istiflenmesi [128].

2.5.1.8. Ta-Al-Sn-C sistemi

Ta-Al-Sn-C sisteminde, araştırmacılar $Ta_3Al_{0.6}Sn_{0.4}C_2$ fazında alüminyum ve kalay yardımcı metaller olarak kullandılar [129]. $Ta_3Al_{0.6}Sn_{0.4}C_2$ fazında Ta, Al ve C elementlerini fazla miktarda alüminyum ve kalaydan (Al: Sn = 10: 1) reaksiyona sokarak sentezlenmiştir. Karışmış tozların tanecikleri bir korundum pota içine kondu ve $1400^\circ C$ 'ye kadar ısıtıldı, 50 saat tutuldu ve daha sonra 5 K / saat ile $1000^\circ C$ 'ye soğutuldu ve 30 K / saat ile oda sıcaklığına soğutuldu. Sinterlenmiş numunedeki fazlalık, düzenleyiciyi saf sulu HCl'ye eriterek uzaklaştırılmıştır. Şekil 2.32.'de gösterildiği gibi küçük bir altıgen plaka gözlenmiştir. Dört dairesel bir kırınım ölçümü, $a = 0.30899$ (2) nm ve $c = 1.9135$ (3) nm olan altıgen bir birim hücrenin göstergesidir. XRD paterni Şekil 2.34.'de gösterilmiştir. $Ta_3Al_{0.6}Sn_{0.4}C_2$ 'nin yapısı, alternatif olarak üç kat Ta ve bir Al katmanı ile metal atomlarının en yakın küre

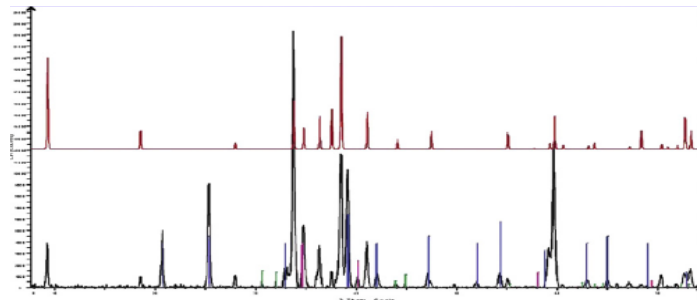
paketleme tanımlayan Ti_3SiC_2 'ye aynı tip oldu. Yığın sırası, kübik dizide Ta_2 ve orta altıgen dizide Al ve C atomları tarafından işgal edilen Ta atomları arasındaki tüm oktahedral boşluklarla ABABACAC'dir. Burada kalay katkı maddesinin kristalleşme kalitesine katkıda bulunduğu ancak gerekli olmadığı belirtilmelidir. Yani, tek fazlı Ta_3AlC_2 , örnek Ta-Al-C sisteminde relatif sinterleme prosedürü ile imal edilmiştir [129].



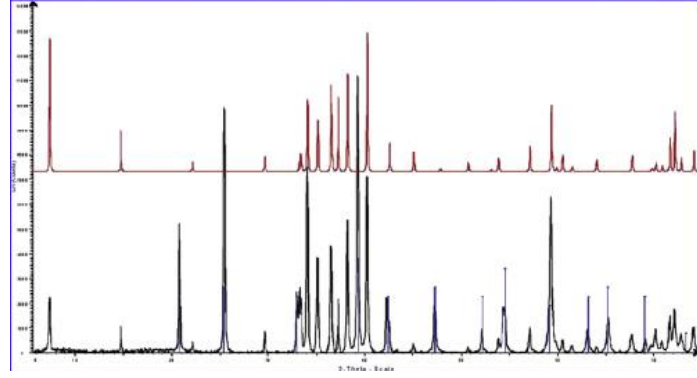
Şekil 2.32. $Ta_3Al_{0,6}Sn_{0,4}C_2$ levhasının SEM görüntüsü [129].

2.5.1.9. Ta-Al-C sistemi

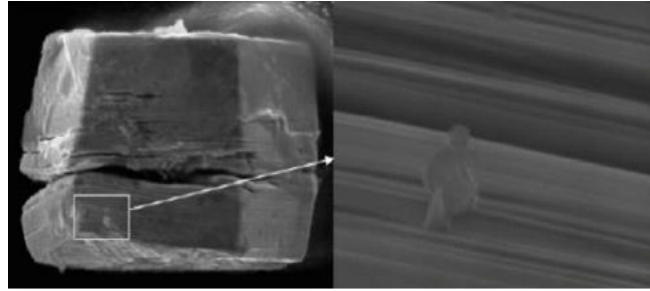
Ta_4AlC_3 'ün yeni evresi $Ta_3-Al_{0,6}Sn_{0,4}C_2$ ile benzer şekilde sentezlenmiştir [129]. 1: 5: 0,8 ila 1: 10: 0,8 oranları arasında alüminyum fazla olan karışık elementler, argon atmosferinde $1500^\circ C$ 'ye ısıtılıp 50 saat bekletildikten sonra 5 K / Saat ile $1000^\circ C$ 'ye soğutulmuştur ve 30 K / saat ile oda sıcaklığına getirilmiştir. Fazlalık metalleri çıkardıktan sonra, sinterlenmiş numune XRD ile incelenmiştir. XRD paterninin, $a = 0,31131 (3) \text{ nm}$ ve $c = 2,4122 (3) \text{ nm}$ olarak endekslenmiştir (Şekil 2.35.). Birim hücre boyutları ve yansıma koşulları Ti_4AlN_3 'le aynı tiptir. ABABACBCBC dizisiyle metal atomlarının en yakın paketlenmesi doğrulanmıştır. Tüm oktahedral boşluklar sadece Ta atomları tarafından oluşturulur ve tüm boşlukların yaklaşık %60'dır [129].



Şekil 2.33. $TaAl_3$ 'ün safsızlığı ile Ta_3AlC_2 'nin hesaplanan (üstteki) ve gözlenen XRD paternleri [129].



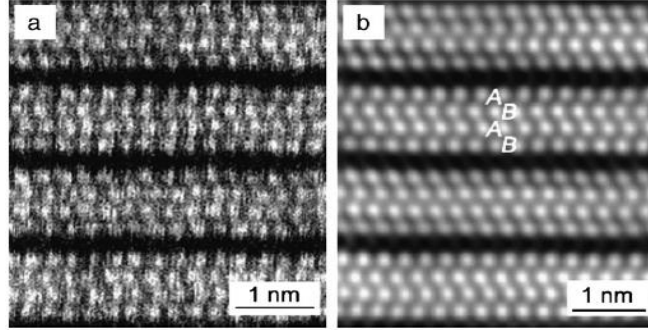
Şekil 2.34. Birkaç TaAl₃ ile Ta₄AlC₃'ün hesaplanan (üstteki) ve gözlenen (alttaki) XRD paternleri [129].



Şekil 2.35. Katmanlı yapısını gösteren Ta₄AlC₃ kristalinin SEM görüntüsü [129].

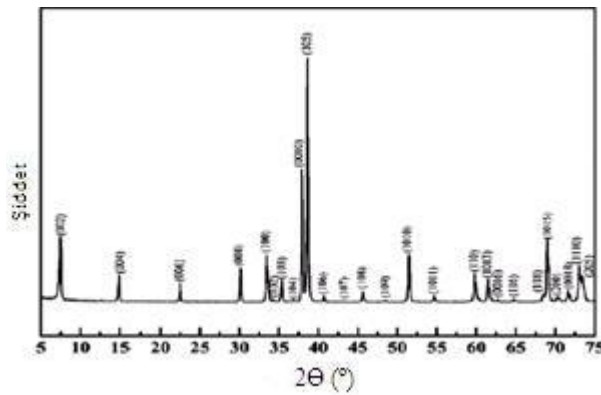
Hesaplanan atomik pozisyonlar 4e'de (0,0, 0,15801 (3)) Ta1, 4f'de Ta2 (1/3, 2/3, 0.05820 (3)), Al 2c'de (1/3, 2/3, 1 / 4), C1, 4f'de (2/3, 1/3, 0.1079 (8)) ve C2'de 2a (0, 0, 0) bulunur. Tek kristal Ta₄AlC₃'ün yön gözlemi, Şekil 2.36.'de gösterilmektedir ve nano katmanlar ve anizotropik özellikler tasvir edilmektedir. Bir başka tip Ta₄AlC₃ keşfedildi ve in situ katı / sıvı reaksiyon sıcak presleme yöntemi ile sentezlenmiştir [130]. Bu yeni Ta₄AlC₃'ün Etzkorn [129], tarafından bulunan kristal yapıdan farklı olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, β-tipi Ta₄AlC₃ olarak isimlendirilmiştir. β-Ta₄AlC₃, başlangıç malzemeleri olarak Ta, Al ve C tozlarını kullanarak yapılmıştır. Karışık tozlar 30 MPa'lık bir basınç altında 1500°C'de 60 dakika sinterlenmiştir. Mevcut sinterleme prosedürünün neden α-Ta₄AlC₃ değil de β-Ta₄AlC₃ oluşumuna katkıda bulunduğu bilinmiyordur. Araştırmacılar α-Ta₄AlC₃'den β-Ta₄AlC₃'e faz dönüşümünün olasılığını keşfetmek için yüksek basınç ve yüksek sıcaklık kullanılmıştır [131, 132]. Bununla birlikte, soruşturma sonuçları başarısızlığı kanıtlamıştır. Wang ve ark. [133] teorik hesaplamasına göre, Ta₄AlC₃'de polimorfik faz dönüşümü mevcuttur ve polimorfların deneysel sentezini desteklemiştir. Ta₄AlC₃ polimorfları arasındaki serbest enerji farkı yaklaşık 1600°C'de pozitiften negatif bir değere değişmiştir. Muhtemelen, yüksek sıcaklıkta α-Ta₄AlC₃'ün faz

denge göz önüne alınmasının yanı sıra, numunedeki kalıntı Al-Ta metalleri veya Ta-C bileşikleri, faz dönüşümü önlemiştir. Ek olarak, β -Ta₄AlC₃'ün yüksek sıcaklık kararlılığı araştırılmış ve β -Ta₄AlC₃'ün 1700°C'de sadece TaC_{0,75}'e, ancak α -Ta₄AlC₃'e ayrılmadığı bulunmuştur [134].



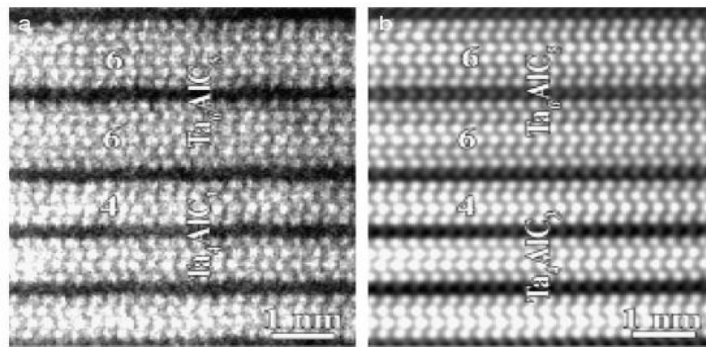
Şekil 2.36. β -Ta₄AlC₃'ün yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü [135].

B-Ta₄AlC₃'ün kristal yapısı, Şekil 2.36.'da gösterildiği gibi, (0001) yönünde ABABABABAB dizisi ile katmanlı istiflemenin yüksek çözünürlüklü z kontrastlı görüntü ile teyit edildiğini görülmektedir. B-Ta₄AlC₃'ün rafine edilmiş kafes parametreleri $a = 0,3091 (8) \text{ nm}$ ve $c = 2,3708 (2) \text{ nm}$ 'dir. Hesaplanan atomik pozisyonlar 4f'de (1/3, 2/3, 0,05524) Ta₁, 4f'de (2/3, 1/3, 0,16016) Ta₂, 2c'de (1/3, 2/3, 1/4), C₁, 4e'de (0,0, 0,11125) ve C₂'de 2a (0, 0, 0). Tek fazlı β -Ta₄AlC₃'ün XRD spektrumu Şekil 2.37.'de gösterilmiştir. β -Ta₄AlC₃'ün fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi sırasıyla 372 MPa ve $7,7 \text{ MPa m}^{1/2}$ 'lık yüksek bükülme mukavemeti ve kırılma tokluğunu göstermiştir [130, 135].



Şekil 2.37. β -Ta₄AlC₃'ün XRD paterni [136].

Termal şok direnci 1200°C'ye kadar muhafaza edilebilir ve 200 N Vickers girintisinden sonra artan bükülme dayanımı neredeyse hiç bozulmaz ve mükemmel hasar toleransını gösterir [136]. Ayrıca, β -Ta₄AlC₃'ün mikro yapısının HRTEM ile gözlemlenmesi sırasında Şekil 2.38.'de gösterildiği gibi bir Ta-C levhadaki tipik altı Ta katmanları tespit edilmiştir. Böyle bir mikroyapı özelliği, yeni bir 615 fazın Ta₆AlC₅ varlığını önermektedir [137]. Açıkçası, Ta₆AlC₅'in β -Ta₄AlC₃ ile aynı atomik istifleme dizisine sahip olduğu görülmüştür. Muhtemelen, β -Ta₆AlC₅ olarak adlandırılabilir, çünkü α -Ta₄AlC₃'ün atom dizilimi gibi α -Ta₆AlC₅'in kristal yapısı mevcut olabilir. Hesaplana latis parametreleri $a=0,3078$ nm ve $c=3,4681$ nm'dir. Kuşkusuz, Ta-C bağları Ta-Al bağlarından daha güçlüdür ve Al katmanı başına Ta katmanlarının artmasıyla birlikte Ta-Al-C bileşiklerinin bulk modülünün geliştirildiği kolaylıkla anlaşılabilir. Bu nedenle, β -Ta₆AlC₅'in (285 GPa) bulk modülü, β -Ta₄AlC₃'ten (259 GPa) daha yüksektir [137].

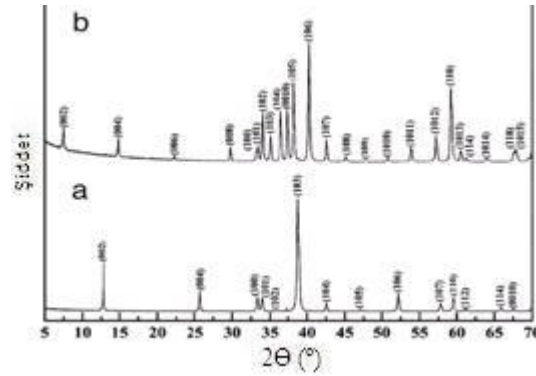


Şekil 2.38. Birlikte büyümüş β -Ta₄AlC₃ ve Ta₆AlC₅ yapısının TEM görüntüsü [137].

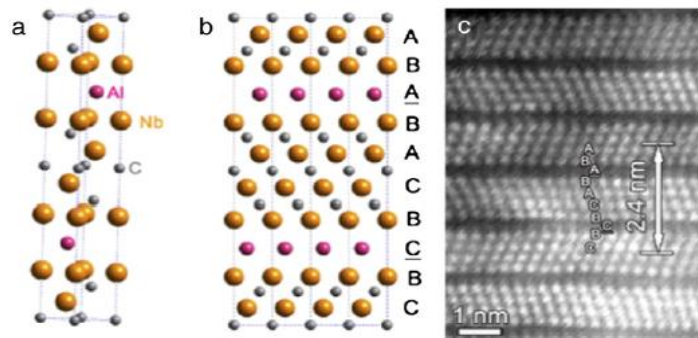
2.5.1.10. Nb-Al-C sistemi

Nb₄AlC₃'ün keşfi, 1650°C'de ısıtılma tabi tutulduğunda Ta₂AlC seramiklerinin ayrışmasıyla esinlenmiştir [134, 138]. Ta₂AlC kristalinden Al buharlaşması ve atomların yeniden düzenlenmesi β -Ta₄AlC₃ oluşumudur. Bu nedenle, hiçbir Nb₄AlC₃ fazı olmasa da, hegzagonal Nb₄C₃ varlığı dikkate alınarak sentezlenebilirdi. Al tabakaları Nb₄C₃'ün ikiz kristaline eklenebilirse, Nb₄AlC₃ fazı yapılabilir. Bu nedenle, Nb₄AlC₃'ün Nb₂AlC seramiklerinin ısıtılma ile imal edilebileceği sonucuna varılmıştır. 10 mm x 10 mm x 1 mm ölçüsündeki Nb₂AlC numuneleri, argon atmosferinde bir grafit potada 1700°C'de ısıtılması ve yüzey kirliliğini

giderilmesi sonrasında, XRD sonucu yeni MAX fazının varlığını göstermiştir. Şekil 2.39.'de Nb_2AlC 'nin ve oluşan Nb_4AlC_3 'ün XRD modellerini göstermektedir. Açıkçası, kırınım tepelerinin yeni seti, $\alpha-Nb_4AlC_3$ 'ün (Ti_4AlN_3 tipi) çakışan sonucunu göstermiştir. Saflaştırma esnasında $\beta-Nb_4AlC_3$ ($\beta-Ta_4AlC_3$ tipi) yapıya giriş modeli olarak kullanarak deney verileri rafine edilememiştir. Şekil 2.40.'de $\alpha-Nb_4AlC_3$ kristal yapısını, (1210) düzleminde atomların projeksiyonunu ve $\alpha-Nb_4AlC_3$ 'ün z-kontrast görüntüsüdür. (0001) yönündeki Nb ve Al atomlarının katman istif sırası açıkça görülmektedir. Nb-C levha içinde dört Nb tabakası ve (0001) yönünde dönüşümlü olarak istiflenmiş bir Al atom katmanı vardır. Yığın sırası, V_4AlC_3 ve Ti_4AlN_3 'ünkiyle aynı ABABACBCBC olarak teyit edilmiştir. Atom pozisyonları 4f'de (1/3, 2/3, 0.0553) Nb₁, 4e'de (0, 0, 0.1574) Nb₂, 2c'de (1/3, 2/3, 1/4) Al, C₁ 2a (0, 0, 0) ve C₂ de 4f'de (2/3, 1/3, 0.1086)'dır. $\alpha-Nb_4AlC_3$ 'ün kafes parametreleri $a = 0.31296$ nm ve $c = 2.41208$ nm'dir. $\beta-Nb_4AlC_3$ varlığının sebebi bilinmemektedir [138].



Şekil 2.39. a) Nb_2AlC ve b) Nb_4AlC_3 seramiğinin XRD spektrumu [138].



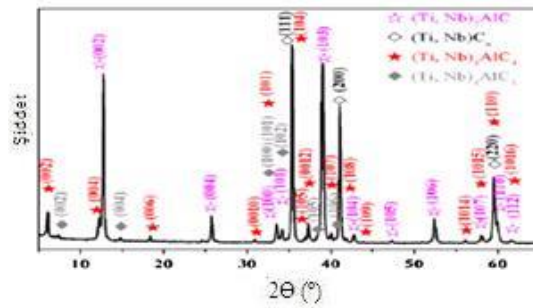
Şekil 2.40. a) $\alpha-Nb_4AlC_3$ 'ün kristal yapısı. b) $\alpha-Nb_4AlC_3$ 'ün atomik düzenlenmesi [138].

Oda sıcaklığından 2000K'ye kadar sıcaklık aralığında α -Nb₄AlC₃'ün kararlı yapı olduğu teyit edilmiştir. Hesaplanan kayma modülü, bulk modülü ve Young modülü değerleri sırasıyla 144, 214, 344 GPa'dır [139]. Tek fazlı polikristalin α -Nb₄AlC₃ seramiği, Nb: Al: C = 4: 1,3: 2,7 karışım tozlarını uygulayarak sıcak presle 30 MPa'lık bir basınç altında 1700°C'de üretilebilmiştir [140]. Şüphesiz, diğer MAX fazlarından 200K daha yüksek olan 1700°C yüksek sentez sıcaklığına dayanarak mevcut seramiğin yüksek sıcaklık fazı olması beklenebilir. Fiziksel özellikleri aşağıdaki şekilde belirlenmiştir: Isıl iletkenlik; oda sıcaklığı ve 1227°C arasında 13.5 W (mK)⁻¹'den 21.2 W (mK)⁻¹'e yükselmiş ve elektrik iletkenliği $3.35 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ile $1.13 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ arasında değişmektedir. α -Nb₄AlC₃, 2,6 GPa düşük bir sertliğe, 346 MPa yüksek bükülme mukavemetine ve 7,1 MPa m^{1/2} yüksek kırılma tokluğuna sahiptir. İlginç olarak α -Nb₄AlC₃'ün bükülme direnci, oda sıcaklığından 1400°C'ye kadar herhangi bir bozunma olmadan kalmış ve α -Nb₄AlC₃'ün Young modülü 1580°C'ye kadar çıkabilmiştir [141]. Buna ek olarak, spark plazma sinterleme ile takip eden güçlü manyetik alan hizalama (SMFA) yöntemini kullanarak, uyarlanmış α -Nb₄AlC₃ seramiği başarıyla hazırlanabilir [142]. Elde edilen seramik, uygulanan manyetik alan yönü boyunca tercih edilen c-ekseni doğrultusu ile nano-ölçekten milimetreye kadar katmanlı yapı göstermektedir. Üst yüzey ve yan yüzey yapısı üzerindeki Lotgering yönlendirme faktörleri sırasıyla $f_{(001)} = 0,59$ ve $f_{(hk0)} = 0,64$ olarak belirlenmiştir. Lotgering faktörü c eksenine paralel veya dik olan düzlemlerin yönlendirme seviyesini göstermektedir. Mikro yapısı, kristal yapısından dolayı anizotropi fiziksel ve mekanik özelliklere de katkıda bulunmaktadır. Özellikle, c-ekseni yönüne dik olan 1219,2 MPa'lık yüksek bükülme mukavemeti ve c-ekseni yönüne paralel 17,9 MPa m^{1/2}'lik yüksek kırılma tokluğu sergilemiştir [143].

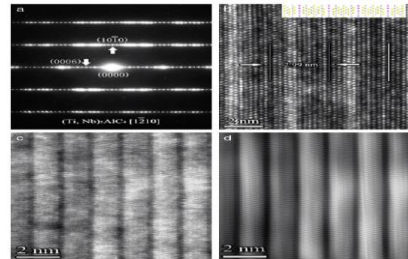
2.5.1.11. Ti-Nb-Al-C sistemi

Ti-Nb-Al-C sisteminde, (Ti, Nb)₅AlC₄ kazara 413 katı eriyik hazırlanırken keşfedilmiştir [144]. Ti: Nb: Al: C = 2: 2: 1.1: 2.7 karışık tozları 1800°C'ye kadar sinterlenmiş ve argon atmosferinde 30 MPa'lık basınç altında 60 dakika tutulmuştur. Şekil 2.41.'de gösterilen XRD paterni, (Ti, Nb)₅AlC₄'ün varlığını belirtmektedir. 514 fazın kırınım tepeleri periyodik olarak ortaya çıkmış olup, (001) indekslidir. Şekil

2.42a-b. (1210) bölge eksenine paralel elektron ışını ve karşılık gelen HRTEM görüntüsü ile SAED desenini göstermektedir. SAED modelinden kafes sabitlerinin $a = 0,32$ nm ve $c = 2,98$ nm olduğu hesaplanmıştır. HRTEM görüntüsünde (0001) yönünde 2,99 nm atomik istif sırasının periyodikliği gözlenmiştir. Ayrıca, (1210) yönünde izlenen z kontrastlı STEM görüntüsü ve filtrelenmiş görüntü Şekil 2.42b-d.'de gösterilmektedir. Her beş parlak sütun Nb (Ti), bir koyu renkli sütun Al ile ayrılmış ve 514 yapısının onaylanmıştır. (0001) yönündeki atomik istifleme dizisi ABCACBACBABCA olarak tanımlanmıştır. Buna ek olarak, XRD sonucunu Rietveld yöntemiyle rafine ettikten sonra, $(\text{Ti, Nb})_5\text{AlC}_4$ 'ün doğru kafes parametreleri $a = 0,31$ nm ve $c = 2,889$ nm olarak teyit edilmiş ve atom konumları $(0, (0, 0, 0.25))$ 'de Al $(1/3, 2/3, 0.0877)$ Ti (Nb)₂, $(2/3, 1/3, 0.1723)$ Ti (Nb) , C₁ $(2/3, 1/3, 0.0463)$ ve C₂ $(0, 0, 0.1566)$. Ayrıca, araştırmacılar 514 fazını tek bir Nb veya Ti atomuyla aynı şekilde sentezlemeye çalışmış ancak başarısız olmuşlardır. Katı çözeltilerin oluşumunun $(\text{Ti, Nb})_5\text{AlC}_4$ fazının stabilitesinden yararlandığı varsayılmıştır. Bu sonuç, katı çözeltilerle ilgili daha fazla MAX fazı keşfetme imkânını doğurmuştur [144].



Şekil 2.41. Ti:Nb:Al:C=2:2:1,1:2,7 karışım tozları kullanılarak sinterlenmiş numunenin XRD paterni [144].



Şekil 2.42. a) (1210) yönüne paralel olan elektron ışını ile yeni 514 fazının SAED modeli desenleri. b) HRTEM resmi. c) STEM z kontrast görüntüsü. d) (1210) yönünde izlenen 514 faz görüntüsü [144].

2.5.2. Stokiyometrik yapılarına göre sınıflandırılma

MAX fazları oluşan faz yapısına bağlı olarak beş grupta incelenmektedir; 211, 312, 413, 523, 725. Literatürde, 50 den fazla 211 yapılı MAX fazı bulunmasına rağmen, sadece 3 farklı 312 yapılı MAX fazlı malzeme bulunmaktadır [7]. Tablo 2.5.'de MAX fazlarının stokiyometrik sistemlerine göre sınıflandırılması gösterilmektedir.

Tablo 2.5. MAX fazlarının malzeme sistemlerine ve stokiyometrik yapılarına göre sınıflandırılması [7].

A-Malzeme sistemleri	B-Stokiyometrik yapıları				
	I-211	II-312	III-413	IV-523	V-725
1.Ti-Si-C	V_2AlC	Ti_3SnC_2	$V_4AlC_{2.69}$	$Ti_5Al_2C_3$	$Ti_7Si_2C_5$
2.Ti-Al-C	Ti_2AlC	Ta_3AlC_2	Nb_4AlC_3	$Ti_5Si_2C_3$	
3.Ti-Sn-C		$Ta_3Al_{0.6}Sn_{0.4}C_2$		$(V_{0.5}Cr_{0.5})_5Al_2C_3$	
4.V-Al-C		V_3AlC_2			
5.V-Cr-Al-C		Ti_3SiC_2 Ti_3AlC_2			
6.Ta-Al-Sn-C					
....					

2.6. Üretim Yöntemleri

MAX fazlı malzemelerin üretimi toz, bulk ve ince film formunda sentezi yöntemleri olmak üzere üç ana başlık altında ele almak daha doğru olmaktadır.

2.6.1. Toz formda sentez yöntemleri

Normal olarak, MAX fazları bulk formda katılar halinde üretilir. Katıların, sentez reaksiyonu ve yoğunlaştırma işlemini birleştiren sinterleme, in situ sentezleme veya reaksiyon sinterlemesi olarak doğrudan başlangıç malzemelerinden yapılabilir. Katılar ayrıca önceden hazırlanmış MAX fazlı tozlardan yoğunlaştırma işlemi ile de yapılabilir. Ticari adı "MAXTHAL" olan ticari MAX fazlı tozlar Kanthal firması tarafından üretilmektedir. Bu tozlar doğrudan toz halinde veya bulk formda üretildikten sonra öğütülerek elde edilebilmektedir [145].

2.6.1.1. Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi prosesi (SHS)

MAX fazları da dâhil olmak üzere çoğu malzemenin sentezi, yüksek sıcaklık gerektirmektedir. Genel olarak, elektrik veya fosil yakıtlar, yüksek sıcaklık üretip ısı salmak için fırınlarda veya kireç ocaklarında kullanılmaktadır. Bununla birlikte, eğer sentez ekzotermik bir reaksiyon ise, reaksiyonun kendisi tarafından açığa çıkan ısı, yüksek sıcaklığın üretilmesi için kullanılabilir. Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi (SHS), bu şekilde materyalleri üretmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yanma benzeri proses, hazırlanan numunenin biraz üst kısmının ya da bu numunenin üstünde bazı ateşleyicilerin nokta ısıtması ile ateşlenir. Isı, çevredeki malzemenin ilk yanması için yeterlidir ve numunenin sonraki kısmını yakacak daha fazla ısı üretir. Bu şekilde, malzemenin geri kalanından geçen bir ekzotermik reaksiyon dalgası üretilir. Bu yöntemle, elektrik veya yakıtlarla sağlanan ekstra enerji olmaksızın çeşitli ürünler elde etmek mümkündür. Bununla birlikte, birçok durumda SHS'nin nihai ürünleri porozdur. SHS, yoğun katılar yapmak için iyi bir yol olmasa da, MAX fazı tozlarını yapmak için iyi bir yöntemdir [145].

2.6.1.1.1. Ti_3SiC_2 fazının SHS ile üretimi

Pampuch ve ark. [95], Ti, Si ve karbon tozundan SHS ile Ti_3SiC_2 tozlarını sentezlemişlerdir. Esas olarak Ti_3SiC_2 'den ve az miktarda TiC'den oluşan bir materyal elde edilmiştir. O yıllarda bu yöntemi "katı yanma" olarak adlandırmışlardır. 1050°C'de ateşlenme ile sentez reaksiyonu 2-5 saniye içinde tamamlanmıştır. 1995 yılında SHS ile üretilen tozlardan sıcak-izostatik preslemeyle (HIP) yoğun katı madde elde edilmiştir [146]. Yanma ürününde TiC ve Ti-Si ikili fazlar her zaman mevcuttu ve Si fazlalığı varsa SiC bulunmuştur. Gauthier ve ark. [147], zaman çözömlü X-ışını kırınımı ve kızılötesi termografi ile, Ti, Si ve C elementleri tozlarından SHS reaksiyonunu incelediler. Ti_3SiC_2 'nin Ti-Si sıvı fazından ve katı TiC_x 'den oluşabileceği bir reaksiyon mekanizması önermişlerdir. Riley ve ark. [148], Si tozlarını SHS ile Ti_3SiC_2 yapmak için SiC tozlarıyla değiştirmişlerdir. Ayrıca in situ nötron kırınımı ile reaksiyonu incelemişlerdir [149, 150]. Yapıda herhangi bir amorf faz bulunamamıştır. Bu, Ti-Si sıvı fazının Ti_3SiC_2 oluşturmak için

öncü olduğu gibi, başlangıç malzemeleri olarak Ti, Si ve C ile SHS reaksiyonundan farklıdır [145]. Eğer Si, SiC ile değiştirilirse sıvı fazın bu SHS reaksiyonunda önemli bir rol oynaması muhtemel değildir [148-150]. Ara fazın, Ti'nin 3Ti: 1Si: 2C stoikiometrisi ile katı bir Si çözeltisi olması beklenir. Ateşleme sıcaklığının $923\pm 10^\circ\text{C}$ olduğu ve yanma sıcaklığının $2320\pm 50^\circ\text{C}$ olduğu tahmin edilmiştir. Önceki iki tür başlangıç maddesinin haricinde Ti_3SiC_2 , TiC veya SiC içeren elemental tozların tepkime karışımı kullanılarak sentezlenebilir.

Huang ve Chen [151], Ti, Si, C ve TiC'nin bulk numunelerden %50'den az Ti_3SiC_2 'nin sentezlendiğini bildirmişlerdir. %90 oranında Ti_3SiC_2 150 saniyelik bir yanma sonrası oluşan ısıtma ile elde edilebilir. TiC ilavesinin SHS sürecinin dinamikleri ve reaksiyon mekanizmalarının değişimi üzerindeki etkisi Yeh ve Shen [152], tarafından araştırılmıştır. Ayrıca SiC ilavesinin etkisini incelemişlerdir. SiC ilavesi reaksiyon sıcaklığını düşürmüş ve böylece alev ön yayılım hızını azaltmıştır. Reaksiyon süresinin artmasının bir sonucu olarak faz dönüşüm derecesi SiC ilavesiyle arttırılmıştır [153].

2.6.1.2 Mekanik alaşımlama yöntemi (MA)

Mekanik alaşımlama (MA), yüksek enerjili bir bilyalı değirmende toz parçacıklarının tekrarlanan soğuk kaynaklama ve kırılmalarını içeren katı halde bir toz işleme tekniğidir. MA'nın harmanlanmış elemental veya önceden alaşımlanmış tozlardan başlanarak çeşitli alaşım fazları veya seramik tozları sentezleyebildiği gösterilmiştir. Mekanik Alaşımlama (MA), karışık tozu süper ince yapıya (1. adım) mekanik alaşımlama ve daha sonra sinterleme (2. adım) kombinasyonu ile karakterize edilir. Li ve ark. [154], MAX fazlarını MA ile sentezleme konusunda çok çalışmışlardır. 2002'de Ti_3SiC_2 tozları, elemental Ti, Si ve C tozlarından MA ile sentezlenmiştir. MA oluşum koşulları bilye boyutundan kuvvetle etkilenmiştir. Büyük bilyalar (çap olarak 20.6 mm) Ti_3SiC_2 oluşumunu MA tarafından tetiklemiştir, ancak muhtemel bir MA tetiklemeli yanma reaksiyonu, Ti_3SiC_2 fazının yalnızca küçük toplar (12.7 mm inç) kullanarak MA prosesi ile sentezlenememiştir. Hacimce %95,8 Ti_3SiC_2 içeren ince tozlar mekanik olarak alaşımlanmış tozun nispeten düşük sıcaklıklarda

tavlanmasıyla elde edilebilir [154]. Büyük topraklar muhtemelen bir MA tetiklemeli yanma reaksiyonu nedeniyle MA tarafından Ti_3SiC_2 oluşumunu arttırdı, ancak Ti_3SiC_2 fazı sadece küçük toprakları kullanarak MA prosesi ile sentezlenmemiştir. Al'ın Ti_3SiC_2 'nin MA sentezi üzerindeki etkisi üzerine daha ileri araştırmalarda, Ti_3Si_2 , $TiSi_2$ ve Ti_3SiC_2 'nin 10 saatlik üretilen toz ürünleri için 3Ti/Si/2C toz karışımının bilyalı öğütülmesi [155]. Başlangıç karışımına az miktarda Al ilavesi, mekanik olarak alaşımlanmış ürünlerdeki Ti_3SiC_2 oranını belirgin biçimde artırdığı görülmüştür. Mekanik alaşımlama ile Ti_3SiC_2 'yi üretmek için bir başka çalışma Zhai ve ark. [156], tarafından yapılmıştır. Çok ince topraklar, stokiometrik bir bileşimle toz karışımlarının öğütülmesinden sonra veya ekstra Si ile sadece 1,5 saat sonra elde etmişlerdir. Öğütülmüş topraklar TiC, Ti_3SiC_2 ve silisidleri ($TiSi_2$, $TiSi$ vb.) içermektedir [145].

2.6.1.3. Vakum atmosferinde sinterleme yöntemi

Fırın içerisinde sinterleme, malzemeleri sentezlemek için yaygın bir yöntemdir. MAX fazlarını sentezlemek için hem başlangıç materyalleri hem de nihai ürünler yüksek sıcaklıkta oksitlenebilir olduğundan, sinterleme vakum koşullarında olmalı veya inert atmosfer (argon veya helyum atmosferi) ile korunmalıdır. Vakumda sinterleme, malzemeleri vakuma alarak sentezlemektir. Sentezi tamamlamak için bir cihaz olan vakum fırınıdır. Vakum pompası, vakum koşulunu korumak için tüm sentez döngüsü boyunca çalışmalıdır. SHS ile karşılaştırıldığında, bu yöntem daha uzun sürer ve işlem daha kontrol edilebilir. MAX fazı topraklarını sentezlemek en çok araştırılan yöntemdir [145].

2.6.1.4. Ti_3SiC_2 fazının vakum atmosferinde üretimi

Sun ve ark. [157-159], vakumla sinterlenerek Ti_3SiC_2 toprakları üretmek için geniş çapta çalışmalar yapmıştır. Çoğu durumda, uygun molar oranlara sahip olan Ti, Si ve TiC'nin yüksek saflıktaki toprakları, başlangıç toprakları olarak kullanıldı ve argon atmosferinde 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra toz karışımları bir alümina pota içine konuldu. Sentez işlemi, vakuma alınarak fırında çeşitli koşullar için 1100-

1400°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Ti_3SiC_2 'nin sentezi için optimum sıcaklık aralığı 1210-1300°C; 1300°C'nin üzerinde Ti_3SiC_2 içeriği belirgin bir şekilde azalmıştır [157]. Hemen hemen tek fazlı Ti_3SiC_2 tozu (%99.3), 2Ti/2Si/3TiC tozlarının vakumda 1210°C'de yaklaşık 3 saat ısıtılmasıyla sentezlenebilir. Oluşan Ti_3SiC_2 'nin tipik görünüşü, 2-4 µm parçacık boyutuyla eşit eksenli bulunur [158]. Ti_3SiC_2 'nin sentetik toz içindeki içeriği artan Si içeriği ile artmıştır. Ağırlıkça %99.9 Ti_3SiC_2 içeren tozlar, 2 saat süreyle vakumda 1250-1300°C'de ısıtıldıktan sonra 1Ti/1.10Si/2TiC veya 1Ti/1.15Si/2TiC karışımından başarıyla sentezlenmiştir [153]. Ti_5Si_3 , sentez sürecinde tek ara faz olarak bulunmaktadır ve Ti_5Si_3 , TiC ve Si arasındaki reaksiyon Ti_3SiC_2 'nin oluşmasına neden olduğu görülmüştür (bazı araştırmacılar Ti_5Si_3 'ün gerçekten $Ti_5Si_3C_x$ olduğunu düşünmektedir) [145].

Ti, Si ve TiC tozlarının yanı sıra, Ti_3SiC_2 üretmek için başka başlangıç materyalleri olan Ti, Si ve C tozlarının stoikiyometrik oranlarda ya da fazla miktarda Si ile karışımıdır [161, 162]. Karıştırma işleminden sonra, tozlar, vakuma alarak fırında, 1340-1750°C sıcaklıkta 20-180 dakika süreyle ısıtma ile işlemden geçirilmiştir. Molar oranı 3Ti/1.75Si/2C karışımı 1450°C'de 240 dakika süreyle sinterlenen numune hacimce %93 Ti_3SiC_2 ihtiva etmiştir. Gazın buharlaşması ve C'nin kontaminasyonu yoluyla Si kaybı, bu yolla yüksek saflıkta Ti_3SiC_2 'nin elde edilmesine karşı ana engel olduğuna inanılmaktadır. Sırasıyla $TiSi_2$ ve Ti_5Si_3 oluştuğunda, TiC en yaygın olan yabancı maddedir [162].

2.6.1.5. Argon atmosferinde sinterleme yöntemi

Vakumla sinterlemeyle karşılaştırıldığında Argon gazı ile sinterlemenin avantajı tüm döngüde bir vakum pompası çalışması gerekmemektedir, ancak oksijeni uzak tutmak için Argon gazı akışı gerekmektedir. Bu prosesin cihazı bir tüp fırınıdır. Atmosfer basıncı olduğu için normal sinterleme olarak adlandırılmaktadır. Ancak birçok kişi vakum sinterlemesinden ayırt etmek için hâlâ "*basıncısız sinterleme*" demektedir [145].

2.6.1.5.1. Ti_3SiC_2 tozların argon atmosferinde üretimi

Zhou ve ark. [163], Ti_3SiC_2 tozlarını, Ti, Si ve grafit karışımından gelen Argon gazı altında bir tüp fırını kullanarak sistemi kurdular. Fırın sıcaklığı 1200-1300°C arasında dalgalandığından metodu dalgalanma sentezi olarak adlandırdılar. Bu yöntem Si'yi, toz karışımlarının 1300°C'ye ısıtılarak ve Ti_3SiC_2 oluşumu için ekzotermik reaksiyondan çıkan ısının kullanılmasıyla oluşturulmuş in situ sıvı oluşturma fazında kullanmıştır [163, 164]. Panigrahi ve ark. [165], TiC_x ve Si tozları sadece iki toz karışımından normal sinterleme ile Ti_3SiC_2 tozu üretmiştir. TiC_x ve Si tozları 3:1 molar oranında karıştırılıp ve silindirik çelik bir kalıp kullanılarak preslenmiştir. Kompakt, yüksek saflıkta argon atmosferi altında 2 saat boyunca 1150°C'ye kadar ısıtılmıştır. Soğutulan numune bir agate havan yardımı ile öğütülmüştür. Sentezlenen tozlar ağırlıkça %96 Ti_3SiC_2 içermektedir. Park ve ark. [167], benzer bir çalışma ile ancak oldukça düşük bir sıcaklıkta yüksek saflıkta Ti_3SiC_2 , $TiC_x(x = 0.67)/Si$ toz karışımlarından 900°C'de sentezlenebilmiştir.

Luo ve ark. [168] argon gazı akışı altında bir tüp fırını kullanarak, fakat farklı (Ti ve polikarbosilan) başlangıç malzemelerinden Ti_3SiC_2 tozunu üretmişlerdir [169]. Polikarbosilan, ilk önce serbest karbon ve silisyum karbür oluşturmak için pirolize edilip; daha sonra Ti, karbon veya silisyum karbür ile tepkimeye sokularak TiC veya $TiSi_3C_x$ oluşturur; son olarak, Ti_3SiC_2 , $Ti_5Si_3C_x$ ve karbon arasındaki reaksiyon ya da TiC, C ve Si arasındaki reaksiyon vasıtasıyla oluşturulmuştur. Bu in situ reaksiyonla hazırlanan tozlar, 1-4 µm'lik bir kalınlığa ve 4-15 µm'lik bir uzunluğa sahip tabakalı yapıdadır [170, 171].

2.6.2. Bulk formda sentez yöntemleri

MAX fazları genellikle bulk formda uygulanır. MAX fazlarının benzersiz özellikleri, Ti_3SiC_2 bulk malzemelerin sentezlendiği 1996'dan beri bilinmektedir [6].

2.6.2.1. Sıcak presleme yöntemi (HP)

Sıcak presleme (HP), bulk seramikleri yapmak için yaygın bir yöntemdir. Sıcak presleme işleminin normal prosedürü, toz halindeki malzemelerden başlar. Tozlar bir grafit kalıba konur. Ardından, başlangıç materyalleri içeren kalıp, argon koruyucu bir atmosfere sahip vakum fırınında veya fırında ısıl işleme tabi tutulur [145].

2.6.2.1.1. Ti_3SiC_2 fazının HP prosesi

MAX fazı araştırmaları üzerine çok önemli bir yazı Barsoum ve El-Raghy [6] tarafından 1996'da sıcak presleme ile Ti_3SiC_2 bulk katı sentezi üzerine yayınlanmıştır. Ultra yüksek sertliğe sahip bir seramik malzeme üretmeye çalıştılar, fakat ne yazık ki veya neyse ki, son derece düşük sertlikte Ti_3SiC_2 ürettiler. Ti, SiC ve C tozları 3:1:1 oranında karıştırıldı. Tozlar 180 MPa'da soğuk preslenip daha sonra 40 MPa altında ve 1600°C'de 4 saat süreyle sıcak preslendi. Bu yöntemle %2 hacimde SiC ve TiC içeren yoğun bir Ti_3SiC_2 numunesi elde edilmiştir. Bundan sonra birçok kişi, farklı başlangıç materyalleri ve benzer sinterleme koşullarından sıcak presleme kullanarak Ti_3SiC_2 'yi sentezlemiştir. Ortak başlangıç malzemeleri Ti, Si ve C karışımıydı [6, 172, 173]. Bulk Ti_3SiC_2 ayrıca Ti, C, TiC ve Ti, SiC, C karışımından yapılabilmektedir [174, 175]. Sinterleme sıcaklığı 1200-1600°C arasında değişmektedir ve 1-2 saatlik sinterleme süresi Ti_3SiC_2 oluşumu için yeterlidir [145].

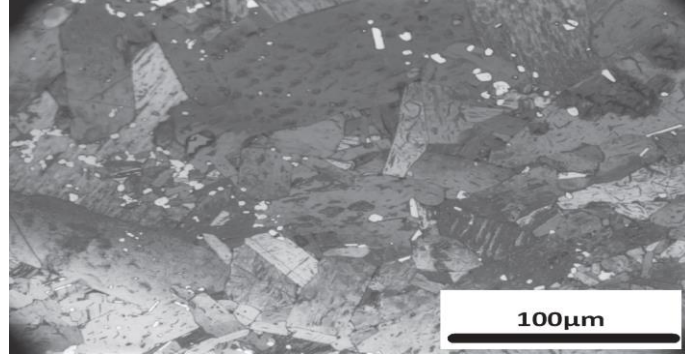
2.6.2.2. Sıcak izostatik presleme yöntemi (HIP)

Sıcak presleme bulk MAX fazları üretmek için iyi ve yaygın bir yöntem olmasına rağmen, bu yöntemde küçük bir problem vardır. A grubu elementlerinin (Si, Al, vb.) buharlaşması ve vakumda veya Argon atmosferinde yüksek sıcaklıklarda yapıdan uzaklaşması kolaydır. Bu kayıp nedeniyle, birçok durumda başlangıç malzemelerinde yüksek oranda Si veya Al kullanılır. Sorunu önlemek için, sıcak presleme yerine sentezde sıcak izostatik presleme (HIP) kullanılabilir. Başlangıç malzemeleri soğuk presle bir kompakt haline getirilir ve vakum koşullarında bir cam

tüp içine kapsülendir, daha sonra kırık camla dolu bir grafit kap içine konur. Bundan sonra kap vakumda bir HIP ekipmanında $\approx 700^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılır. Bu sıcaklıkta, kırık cam sıvı faza dönüşür ve kompakt cam sıvı ile çevrilir. Argon gazı daha sonra HIP ekipmanına pompalanır. Sinterlenmiş numuneye 200MPa civarındaki yüksek basınç, Ar gazı ve cam sıvısı vasıtasıyla uygulanır. Daha sonra sıcaklık sürekli olarak artar ve numune istenen sıcaklıkta sinterlenir. Sıcak presleme ile karşılaştırıldığında HIP, numuneler üzerinde daha yüksek ve eşit bir basınç sağlayabilir. Daha önemlisi, numuneler kapalı bir ortamda sentezlenir ve bazı kompozisyonların kaybolmasını önler. HIP'in dezavantajı, gözenekli numunelerin, numuneler cam ile kapsülendenmeden önce başlangıç materyalindeki hava tamamen çıkarılmaması halinde elde edilememesidir [145].

2.6.2.2.1. Ti_3SiC_2 fazının HIP prosesi

Barsoum [6] 1996 tarihli bildirisinde sıcak presleme ile üretilen Ti_3SiC_2 , ayrıca Ti, SiC ve grafit karışımından 1600°C 'de sıcak izostatik presleme yoluyla da sentezlenmiştir. HIP örnekleri, %1'den az SiC ve TiC ile HP örneklerinden belirgin derecede daha saftır ve sıcaklığın ($1200\text{-}1600^\circ\text{C}$) ve zamanın (0-24 saat) bir fonksiyonu olarak kesintili sıcak izostatik presleme koşullarıyla HIP sırasındaki reaksiyonları tam olarak araştırmışlardır [6, 171]. Bu yöntemle 1600°C 'de ve 1450°C 'de 4 saat süreyle yapılan sinterleme sonrası farklı tane boyutlarına sahip iki tür bulk Ti_3SiC_2 elde edilmiştir [176]. Ti_3SiC_2 'nin tane boyutu ve katmanlı yapısı, Şekil 2.43.'de gösterildiği gibi bu numunelerin yüzeylerini parlatarak ve aşındırarak açığa çıkarılabilir. Ve birçok araştırmacı Ti_3SiC_2 üretmek için benzer HIP çalışmaları yapmışlardır [177-180]. Li ve ark. [178], Ti_3SiC_2 'yi, Ti, Si ve C'den 2 saat boyunca 200 MPa altında 1500°C 'de HIP ile üretmişlerdir. Gao ve ark. [179], Ti, Si ve TiC karışımıyla HIP prosesini gerçekleştirmiştir [180].



Şekil 2.43. HIP ile üretilen, Ti_3SiC_2 yüzeyinin optik mikroskop görüntüsü [179].

2.6.2.3. Spark plazma sinterleme yöntemi (SPS)

Sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme, ısı elemanları boyunca geçen elektrik akımı tarafından üretilen ısıya ihtiyaç duyar. Isı elemanlarına ihtiyaç duymayan yeni sinterleme teknolojileri vardır. Darbeli deşarj sinterleme (PDS) olarak da bilinen, toz kompaktının yanı sıra doğrudan grafit kalıp içinden geçen darbeli doğru akım (DC) ile ısı üreten bu spark plazma sinterleme (SPS)'dir. Bu, çok yüksek bir ısıtma veya soğutma oranını ve çok hızlı sinterleme işlemini (birkaç dakika içinde) kolaylaştırır. Sinterlemeyi hızlandırmak için bu işlem sırasında plazmanın üretildiği de bildirilmiştir. Bulk formda MAX fazları çok kısa sürede SPS ile üretilebilir [145].

2.6.2.3.1. Ti_3SiC_2 fazının SPS prosesi

2001 yılının başlarında, Sun ve ark. [181], $4Ti/2SiC/TiC$ karışımı tozundan SPS ile farklı tanecik boyutuna sahip Ti_3SiC_2 'yi üretmiştir. Gao ve ark. [182], Sun ve ark. [183], $Ti/Si/2TiC$ başlangıç karışımından SPS ile Ti_3SiC_2 'yi hazırlamışlardır. Mei ve ark. [184], Sun ve ark. [185], $Ti/Si/C$ elemental tozundan SPS ile Ti_3SiC_2 üretmişlerdir. Al'ın SPS prosesi üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Mükemmel sinterleme kabiliyeti nedeniyle, SPS, TiH_2 gibi olağandışı başlangıç malzemelerinden Ti_3SiC_2 yapabilmektedir. TiH_2 tozu, metalik Ti tozu üretiminde ara bir üründür, bu nedenle metalik Ti tozundan daha ucuzdur. Bununla birlikte TiH_2 , Ti_3SiC_2 üretmek için kullanılıyorsa, TiH_2 'den hidrojenin uzaklaştırılması için uzun bir tavlama süresi gereklidir [186, 187]. Sun ve ark. [188], hidrojen gidermen olmaksızın $1TiH_2/1Si/1.8TiC$ toz karışımından SPS ile Ti_3SiC_2 'yi sentezlemişlerdir.

Hemen hemen tek fazlı bulk Ti_3SiC_2 , $1400^{\circ}C$ 'de 20 dakikada sentezlenmiştir. S. Konoplyuk ve ark. hidrojen giderme olmaksızın başlangıçtaki $TiH_2/SiC/TiC$ toz karışımlarını kullanarak SPS ile Ti_3SiC_2/TiC kompozitlerini sentezlemişlerdir [189].

2.6.2.4. Basıncsız sinterleme yöntemi (PLS)

Önceki sinterleme yöntemleri (HP, HIP, SPS) basınç yardımı ile numuneler üretilmesi için kullanılan yöntemlerdir. Basınç desteği, nihai ürünlerin yoğunlaştırılmasında yardımcı olur. Bununla birlikte, maliyeti arttırmakta ve nihai MAX fazı katılarının şeklini sınırlamaktadır. Vakum ya da Argon atmosferinde basınçsız sinterleme (PLS), karmaşık şekilli düşük maliyetli seramikleri üretmek için uygun bir yöntemdir. MAX fazlarının ticarileştirilmesi için bazı araştırmacılar basınçsız sinterleme ile MAX fazlı katıları üretmek için üzerinde çalışmışlardır [119]. Basınç yardımı olmaksızın, MAX fazlı katıların doğrudan başlangıç malzemelerinden sentezlenmesi kolay değildir. Bunun nedeni, özellikle elemental tozlardan gelen sentez reaksiyonlarının ekzotermik olması ve serbest bırakılan ısının, başlangıç materyalinin hava veya gaz fazını genişletmesi sonucunda nihai ürünler içerisinde gözenek oluşturmasıdır. Bu nedenle, önceden hazırlanmış MAX fazı tozları daima basınçsız sinterlemede yoğunluğu iyi numuneler üretmek için kullanılır. Dolayısıyla bu aslında bir sentezleme işlemi yerine sıkılaştırıcı bir süreçtir [145]. Li ve ark. [154], mekanik alaşımlama ile Ti_3SiC_2 tozları ürettiler ve ayrıca mekanik olarak alaşımlı elemental Ti, Si ve C toz karışımından basınçsız sinterleme ile bulk numuneler üretmişlerdir [190]. Ar atmosferinde $1500^{\circ}C$ 'de Ti_3SiC_2 seramikleri (%99 yoğunluk ve %80 saf) elde edilmiştir. Barsoum ve ark. [191], çalışmasında ince Ti_3SiC_2 tozları, tamamen yoğun, yönlendirilmiş mikro yapılar üretmek için Argon veya Si bakımından zengin ortamlarda bant dökümü ile basınçsız sinterlenmiştir. Bant dökümü, alt tabakalı ve çok katmanlı yapıların eldesi için iyi bilinen bir süreçtir. Örneğin, Kanthal firması tarafından 3-ONE-2 kodlu ticari ürünün; -325 gözenekli Ti_3SiC_2 tozları, ağırlıkça %35 katı yüklemeye sulu bir bulamaç haline getirilir. Bantlar bulamaçtan dökülmüş ve gece boyunca kurumaya bırakılır. İstifleme ve sıcak presleme işleminden sonra numuneler, Si veya C atmosferi ile bir vakum fırınında $1600^{\circ}C$ 'de 4 saat sinterlenmiştir. Nihai ürünlerin

analizinden, Ti_3SiC_2 'nin geniş ve karmaşık şekillere dönüştürülebileceği ve sinterleme yardımcıları olmaksızın tam yoğunlukta basınçsız olarak sinterlendiği sonucuna varılmıştır [191]. C atmosferinde sinterleme TiC_x oluşumuyla sonuçlanır, bu da tane büyümesini engeller. Benzer şekilde, Si atmosferinde sinterleme titanyum silisidlerin oluşumuyla sonuçlanır. Ek olarak üç boyutlu katmanlı baskı, soğuk izostatik presleme (CIP) ve basınçsız sinterleme işlemi kompleks geometri ve yüksek yoğunluklu üç boyutlu Ti_3SiC_2 yapıları oluşturmaktadır [192]. Panigrahi ark. [167], yaptığı çalışma ile yaklaşık olarak saf %98.5 Ti_3SiC_2 üretmiş, sinterleme yardımcısı olarak ağırlıkça %1 nikel kullanırken Ti_3SiC_2 tozunun sinterlenmesi için argon gazında $1500^\circ C$ 'de yapılmıştır. Ti_3SiC_2 tozunun sinterlenmesinin aktivasyon enerjisi, nikel (ağırlıkça %1) ilave edildiğinde düşmüştür. Saf Ti_3SiC_2 tozlarının sinterlenmesi karışık şekil mekanizmaları ile kontrol edilmiştir. Sinterleme mekanizması, nikeli sinterlenmiş numunede Ni bazlı bileşiklerin erimesinden dolayı sıvı faz sinterlemesi ile değiştirmiştir. Ti_3SiC_2 'nin yanı sıra, Barsoum ve ark. [194], basınçsız sinterleme ile yoğun Ti_2AlC 'yi üretmiştir. Ti_2AlC tozları soğuk izostatik preslenmiş (CIP) ve tüp fırında $1500^\circ C$ 'de 1 saat boyunca argon atmosferi altında sinterlenmiştir. Kaba Ti_2AlC tozlarından aynı işlemden geçirilerek hacim olarak %10 gözenekli Ti_2AlC elde edilmiştir. Zhou ve ark. [194], katkı maddesi olmaksızın Al_4C_3 toz kaynağıyla basınçsız sinterleme ile yüksek yoğunluklu Ti_3AlC_2 elde etmişlerdir.

2.6.2.5. Yüksek basınç yüksek sıcaklık sentezi (HTHP)

Önceki yöntemlerde, sinterleme esnasındaki yüksek basınç, bulk MAX fazı katılarını sentezlemeye yardımcı oluyordu. Sözü edilen yöntemlerin en yüksek basıncı HIP'de ≈ 200 MPa'dır. 4 GPa'ya kadar daha yüksek basınç, bulk katıları üretmekte çok daha kısa yoğunlaştırma zamanı gibi avantaj sağlayabilir. Jaworska ve ark [195]. SHS ile önceden hazırlanmış Ti_3SiC_2 tozundan 1, 2 ve 3 dakika boyunca 4.0 ± 0.2 GPa ve $1400^\circ C$ 'de bu yöntemle bulk Ti_3SiC_2 katı maddeleri elde etmişlerdir. Zhou ve ark. [138] Ti, Si ve C ve Ti, SiC ve C tozlarının karışımından 4,0 GPa ve $1400^\circ C$ 'de 5, 30 ve 60 dakika süreyle yüksek basınç ve yüksek sıcaklık sentezinde yoğun Ti_3SiC_2 'yi üretmişlerdir [145].

2.6.3. İnce film sentezi yöntemleri

MAX fazlı malzemelerin ince film formunda üretimi bulk katılardan önce elde edilmiştir. Günümüzde birçok bilim adamı önemli özelliklerinden ve bazı özel uygulamalardan dolayı MAX fazının ince film sentezini araştırmaktadır [145].

2.6.3.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), ince film üretmek için kimyasal bir süreçtir. Bu, Ti_3SiC_2 filmlerini üretmek için ilk ve ortak yoldur. Tipik bir CVD prosesinde altlık, istenen tortuyu elde etmek için alt tabaka yüzeyinde reaksiyona giren ve / veya ayrışan birkaç uçucu öncüllere maruz bırakılır. 1972 yılı başlarında, Nickl ve ark. [85] Ti_3SiC_2 filmlerinin sentezini CVD ile incelemiştir. TiC_{14} - SiC_{14} - C_{14} - H_2 sistemini sistematik olarak araştırdılar ve $1200^\circ C$ ve $100000 Pa$ 'da birikimin üçlü diyagramı sunmuşlardır. Daha sonra, 1987'de Goto ve Hirai [86] benzer çalışmalar yapmışlardır. $1300^\circ C$ ve $40000 Pa$ 'da CVD ile monolitik Ti_3SiC_2 polikristalin plakaları sentezlenmiştir. Pickering ve ark. [199], TiC_{14} - SiC_{14} - CC_{14} - H_2 reaktif sistemindeki birikim diyagramlarını hesaplamak için SOLGASMIX-PV bilgisayar programını kullanmışlardır. Başka bir reaktif sistemi, TiC_{14} - SiC_{14} - CH_4 - H_2 , Racault ve ark. [111], tarafından Ti_3SiC_2 filmleri hazırlamak için kullanılmıştır. Jacques ve ark. [200], nispeten basit bir reaktif sistemi kullanmıştır. Alçak basınç püskürtmeli kimyasal buhar birikimi (CVD) ve gaz halindeki SiC_{14} , TiC_{14} ve H_2 karışımından reaktif CVD ile karbonlu altlıklar üzerine Ti_3SiC_2 esaslı ince kaplamalar üretmişlerdir. Ti_3SiC_2 , C, SiC, TiC_x ve $TiSi_2$ 'den oluşan birkaç mikroyapı elde edilmiştir. Daha önce çökelen SiC katmanlarına $H_2/TiCl_4$ gaz karışımının reaktif kimyasal buhar biriktirme (RCVD) ile Ti_3SiC_2 tabakalarını da büyütüştür [201, 202].

2.6.3.2. Magnetron püskürtme yöntemi (MS)

Püskürtme biriktirme, bir hedef'ten püskürtülen materyalin ince bir tabakayı çökertmek ve daha sonra alt tabaka üzerine çökeltmek için bir fiziksel buhar

çökeltme (PVD) yöntemidir. Magnetron püskürtme, hedefi bombalamak için argon atomlarına enerji vermek için hedef etrafında bir manyetik alan uygular. Manyetik bir alan kullanmak, plazmayı güçlendiren hedef etrafında yaratılan manyetik alana elektronları yakalamaya yol açar. Bu, argon atomlarının daha yüksek iyonizasyona uğramasına ve bombardıman hızının sonunda çökeltme oranını arttırmasına neden olur [145].

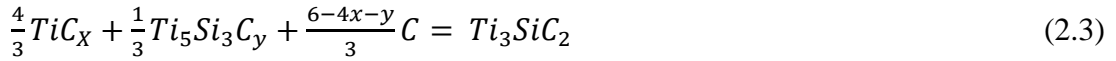
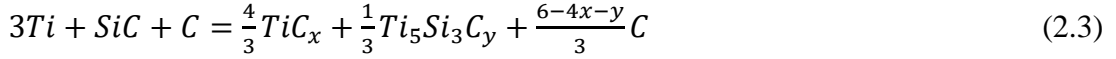
Bu yöntemle, Ti_3SiC_2 filminin yanı sıra birçok diğer MAX fazı filmini elde etmek mümkündür. Özellikle İsveç'teki Uppsala ve Linköping Üniversitelerindeki araştırma gruplarının yaptıkları çalışmalarda, elde edilen MgO (111) ve Al_2O_3 (0001) yüzeyler üzerinde Ti_3SiC_2 , Ti_4SiC_3 , $Ti_5Si_2C_3$ ve $Ti_7Si_2C_5$ 'in tek faz ve epitaksiyel birikimi ile filmler yapmışlardır. $900^\circ C$ 'de, Ti, Si ve C'nin temel hedeflerinden doğru akım magnetron püskürtme yöntemi kullanılır. Son iki yapı, her bir A tabakası arasında 2 ve 3 veya 3 ve 4 M katmanlarının birleşmesi olarak düşünülebilir. Ti_3SiC_2 filmi, Ti_3SiC_2 bileşik hedefini püskürterek veya DC mikron püskürtme yoluyla polikristalin Ti_3SiC_2 bulk alt tabakalarına çöktürülebilmiştir [203-206].

Bu çalışmanın ardından, Högberg ve ark. [117], $1000^\circ C$ 'de Ti_2GeC ve Ti_3GeC_2 ve yeni bir faz Ti_4GeC_3 'ün tek kat kristal ince filmleri ile Al_2O_3 (0001) yüzeyler üzerinde $Ti_5Ge_2C_3$ ve $Ti_7Ge_2C_5$ 'in birleşmiş yeni MAX yapılarını büyütüştür. Ti_2AlC ve Ti_3AlC_2 epitaksiyel filmler $900^\circ C$ 'de üretilmişlerdir. Karışık Ar/ N_2 deşarjında bir bileşik $2Ti:Al$ hedefinden $830^\circ C$ 'de tutulan MgO alt tabakalarına tek kristalli Ti_2AlN ince filmleri yetiştirilmiştir. Cr_2AlC ince filmleri, Cr_2AlC bileşik hedefinden ve elemental hedeflerden V_2AlC filmlerden elde edilmiştir [205-208].

2.6.4. Reaksiyon sentezi mekanizmaları

MAX fazları, farklı başlangıç malzemelerinden çeşitli işlemler kullanılarak sentezlenebilir. Bu sentezlerin reaksiyon mekanizmalarını anlamak için kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Çoğu çalışma, Ti_3SiC_2 ve Ti_3AlC_2 sentezine odaklanmıştır. El-Raghy ve Barsoum [6], $Ti_5Si_3C_x$ ve TiC_x 'in Ti / SiC / C tozlarından Ti_3SiC_2

oluşumunda ara safhalar olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu öngörü, Wu ve ark. [209], tarafından doğrulanmıştır. Reaksiyon yolları,



Yang ve ark. [159], Ti / Si / TiC tozlarından Ti_3SiC_2 sentezinde proses sırasında Ti_5Si_3 'ün sadece ara faz olduğunu belirtmişlerdir. Reaksiyon yolları,



2.7. Kullanım Alanları

Barsoum [6], MAX fazlarının özelliklerini gözden geçirerek, işlenebilir seramik, fırın ekipmanları, aşınma ve korozyon dayanımı, ısı eşanjörleri, dönel parçaların kullanıldığı uygulamalar, bazal düzlem yağlanmaya dayalı düşük sürtünmeli uygulamalar da dahil olmak üzere potansiyel uygulamalarını listelemiştir. El-Raghy ve Barsoum, 2001'de Kanthal firması ile yapılan patent anlaşması üzerine 312 fazlarının üretimini yapan, 3-ONE-2, LLC şirketini kurmuşlardır [26]. Bu gelişmeden sonra ticari adı MAXTHAL 312 (Ti_3SiC_2) ve MAXTHAL 211 (Ti_2AlC) olan tozlar ticari hale getirilmiştir. MAXTHAL tozlarının ticarileştirilmesinin yanı sıra, MAXTHAL 211'den yapılmış ısıtma elemanları geliştirilip (Şekil 2.44a.) yeni nesil yüksek sıcaklık reaktörlerine kullanılacağı öne sürülmüştür (Şekil 2.44b.) [210]. MAXTHAL 211'in, gaz brülörü memeleri olarak kullanıldığında, kükürt içeren doğal gaz korozif yanma ortamlarında çelikten daha üstün olduğu gösterilmiştir. Şekil 2.44c.'de 1473 K'de fırın içerisinde bir yıl bekletilen MAXTHAL 211 ve 353MA çelikten yapılmış nozullar karşılaştırılmaktadır. Ti_2AlC üzerinde oluşan Al_2O_3 tabakası, malzemeyi korur ve işlem sıcaklığının 1673K'e kadar yükselmesini sağlamaktadır. Amerikan donanma araştırmaları ofisi tarafından finanse edilen bir

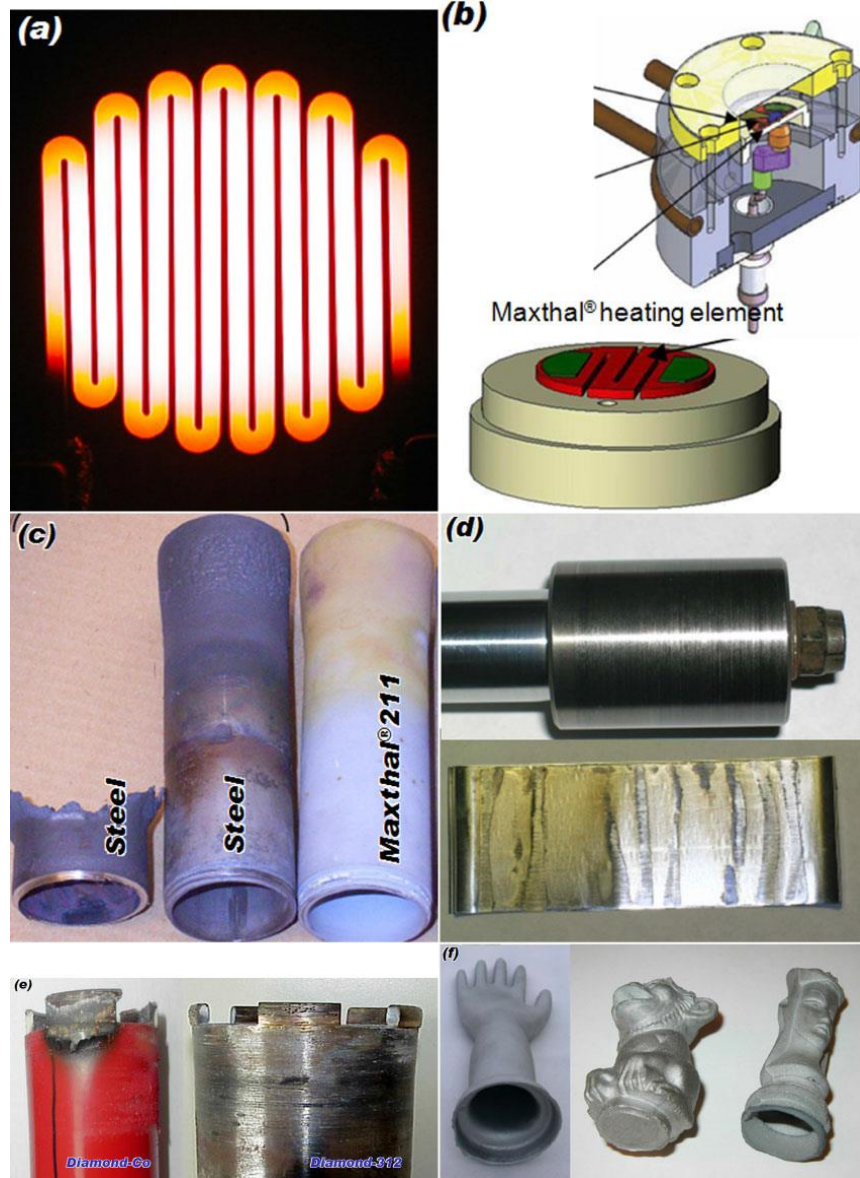
proje ile oda sıcaklığından 823K'e düşük sürtünme ve aşınma özelliklerine sahip folyo rulmanlar için MAX fazlı materyallerin başarılı bir şekilde geliştirilmesine yol açmıştır. Şekil 2.44d.'de teçhizatıta 10000 döngü için testten sonra Ta₂AlC/Ag mil ve süper alaşım folyosunu göstermektedir. Mil minimum 50000 dev/dk 'da döndürülmüştür [119, 210]. LLC ve HILTI firmaları beton delmekte kullanılan kuru matkaplar için MAX 312 fazlarından üretilen elmaslardan oluşan uçlar üretip çeliğe lehimlenen takımlar geliştirmiştir. MAX fazlı uçların kesim performansının mevcut elmas/Co kesimlerinin performansından çok daha üstün olduğu rapor edilmiştir (Şekil 2.44e.). MAX fazlarının slip döküm başarısı, bu malzemelerin potansiyel uygulamasını genişletmiştir. Örneğin, tamamen yoğun ve oyuk nesnelerin nihai boyutuna üç boyutlu şekillendirme ve sinterleme gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.44f.). Kabul edilebilir mekanik özelliklere ilaveten, iyi elektrik iletkenliği ve tribolojik özellikleri nedeniyle, Ti₃SiC₂ ve Ti₃AlC₂ gibi MAX fazların, elektrikli trenler için karbon temelli pantograflardan daha iyi performans gösterdiği bildirilmiştir [211].

Yukarıda bahsedilen potansiyel uygulamalara ek olarak; elektrotlar, otomobiller için egzoz gazı filtreleri, serbest kesme elemanları, mikro elektronik, biyomalzemeler, sönümlenme malzemeleri (yüksek sertlik ve yüksek sıcaklığa kadar), korozyona dayanıklı malzemeler, yüzey kaplamaları, zırh, nükleer uygulamalar gibi savunma uygulamaları, düşük boyutlu malzemeler ve CVD elmas için alt tabakalar. Basıncısız sinterleme, PVD ve MAX fazlı kompozitler ile yüzey kaplaması gibi MAX fazlarının temel teknolojilerinin geliştirilmesinin yakın gelecekte MAX fazlarının uygulanmasında daha fazla atılım yapmasına neden olacağı düşünülmektedir [6].

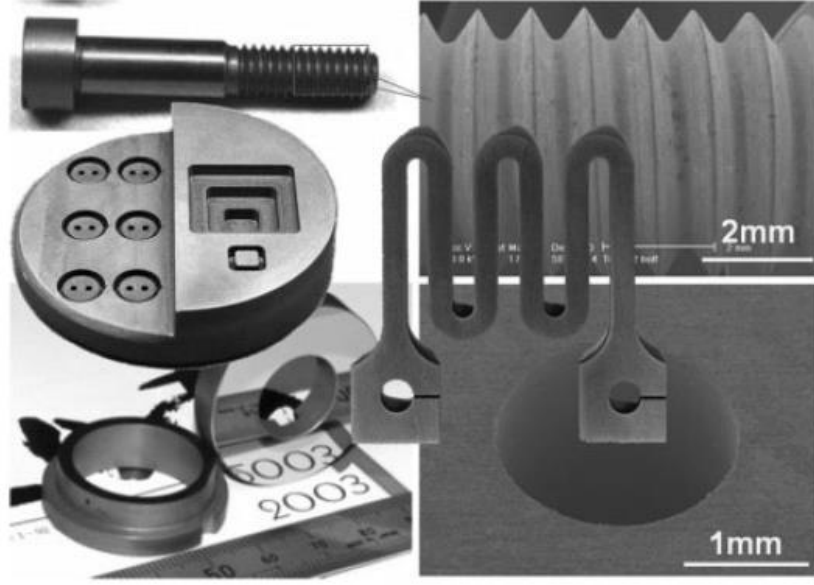
Şekil 2.44.'de MAX fazlarının kullanım alanları örnekleri gösterilmektedir. Burada;

- a) 1723K'de parlayan MAXTHAL 211 ısıtıcı elemanı.
- b) MAXTHAL 211 ısıtma elemanları kullanan üç yollu katalizör için reaktör hücresi.
- c) 1773K'de fırında bir yıl sonra MAXTHAL 211 ve 353MA çeliklerinden imal edilen gaz brülörü nozulları.
- d) Folyo yatağı.

- e) Elmas-Co ve diamond-312'den imal edilen beton kuru matkapların karşılaştırılması ve bir teçhizatta 10000 devirden sonra test yapıldıktan sonra Ta₂AlC / Ag mil ve süper alaşım folyosu.
- f) MAX fazlarının slip döküm ve sinterlenmesi üretilen üç boyutlu şekillerin bazı örnekleri bulunmaktadır [212].



Şekil 2.44. MAX fazlı malzemelerin uygulama örnekleri [212].



Şekil 2.45. Reaktif PDS prosesi ile imal edilen ve farklı geometrielerde işlenmiş Ti_3SiC_2 örnekleri [213].

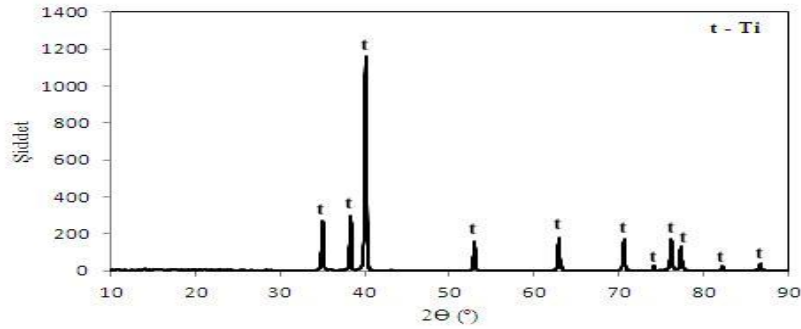
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada farklı başlangıç karışımları kullanılarak basınçsız sinterleme yöntemiyle Ti_3SiC_2 MAX fazı üretimi amaçlanmıştır. Nano katmanlı malzemeler grubunda yer alan ve Ti-Si-C üçlü faz diyagramında sınırlı bölgede oluşan saf Ti_3SiC_2 malzemesi aşağıda verilen altı seri karışım ile üretilmesi amaçlanmaktadır. Çalışmalarda, yüksek safiyette Ti, Si, C, TiC, SiC, TiO_2 , SiO_2 ve Al tozları kullanılmıştır. Temin edilen bu tozlardan hazırlanan karışımlar basınçsız sinterleme yöntemiyle yatay tüp fırında saf argon gazı ortamında sinterleme işlemine tabi tutulacaktır. Proses sonunda, tozların bileşimi, sinterleme sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak Ti_3SiC_2 oluşumu gözlemlenecektir.

3.1. Başlangıç Tozlarının Temini ve Hazırlanması

3.1.1. Titanyum

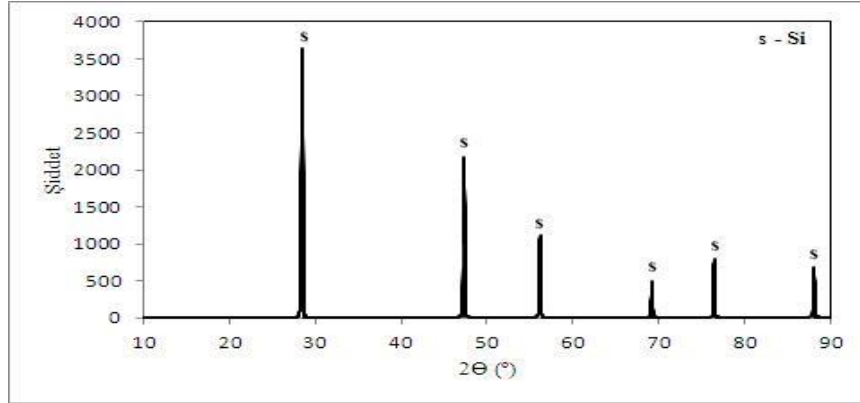
ALFA AESAR firmasından temin edilen Titanyum tozunun tane boyutu 2-5 μm arası ve kimyasal safiyeti %99.9'dur. Kullanılan Titanyum tozunun XRD analizi sonucu Şekil 3.1.'de gösterilmektedir [214].



Şekil 3.1. Titanyum Tozunun XRD analizi sonucu.

3.1.2. Silisyum

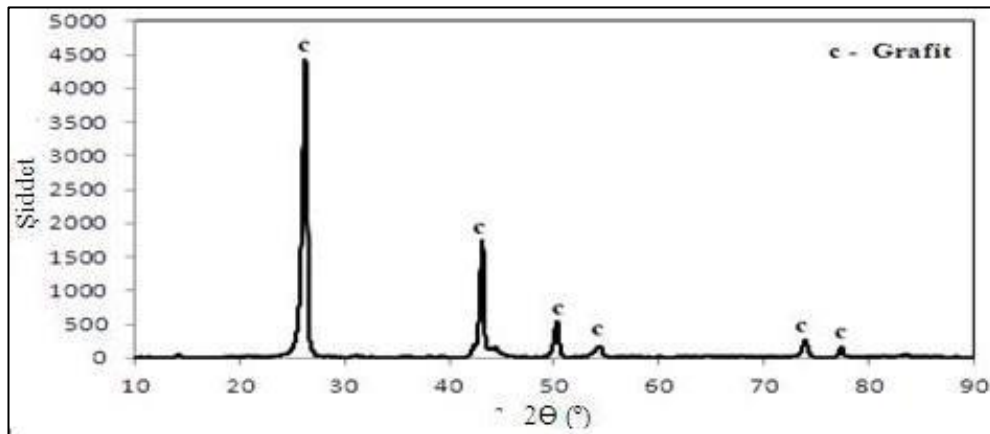
ALFA AESAR firmasından temin edilen Silisyum tozunun tane boyutu 5-7 μm arası ve kimyasal safiyeti %99.99'dur. Kullanılan Silisyum tozunun XRD analizi Şekil 3.2.'de gösterilmektedir [214].



Şekil 3.2. Silisyum Tozunun XRD analizi sonucu.

3.1.3. Grafit

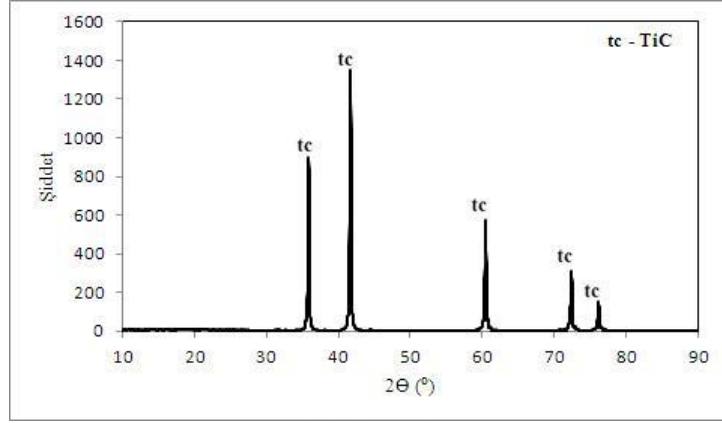
Karbon kaynağı olarak deneysel çalışmalarda Grafit kullanılacaktır. SKC KARBON firmasından temin edilen grafit tozunun tane boyutu ortalama 7-15 μm ve kimyasal safiyeti %96'tür. Kullanılan Karbon tozunun XRD analizi Şekil 3.3.'de gösterilmektedir [215].



Şekil 3.3. Grafit Tozunun XRD analizi sonucu.

3.1.4. Titanyum karbür

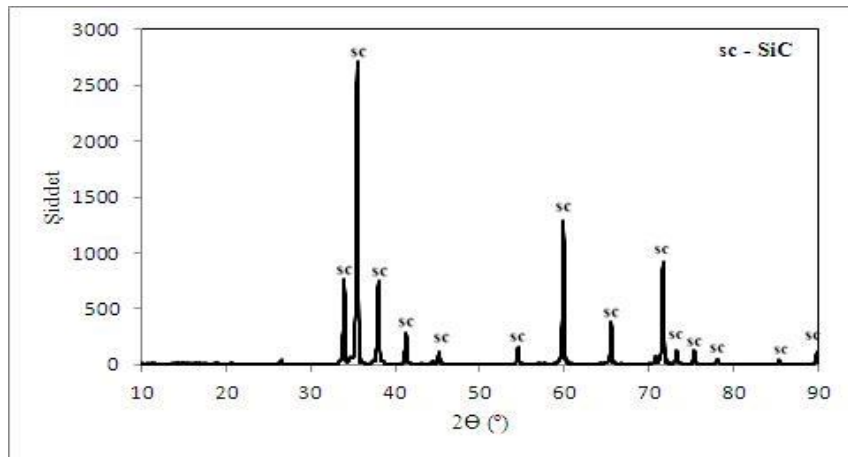
ALFA AESAR firmasından temin edilen Titanyum tozunun tane boyutu 2 μm ve kimyasal safiyeti %99.5'dir. Kullanılan Titanyum karbür tozunun XRD sonucu Şekil 3.4.'de gösterilmektedir [214].



Şekil 3.4. Titanyum Karbür Tozunun XRD analizi sonucu.

3.1.5. Silisyum karbür

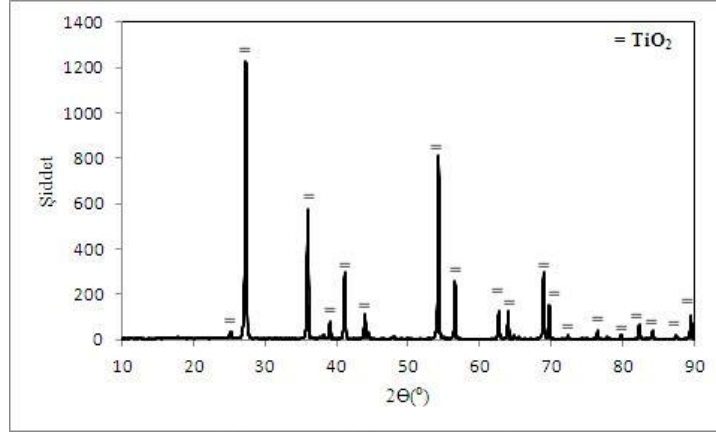
FETAŞ metalürji firmasından temin edilen Silisyum karbürün toz boyutu ortalama 7-12 μm ve kimyasal safiyeti %99,5'dur. Kullanılan Silisyum karbür tozunun XRD analizi Şekil 3.5.'de gösterilmektedir [216].



Şekil 3.5. Silisyum Karbür Tozunun XRD analizi sonucu.

3.1.6. Titanyum dioksit

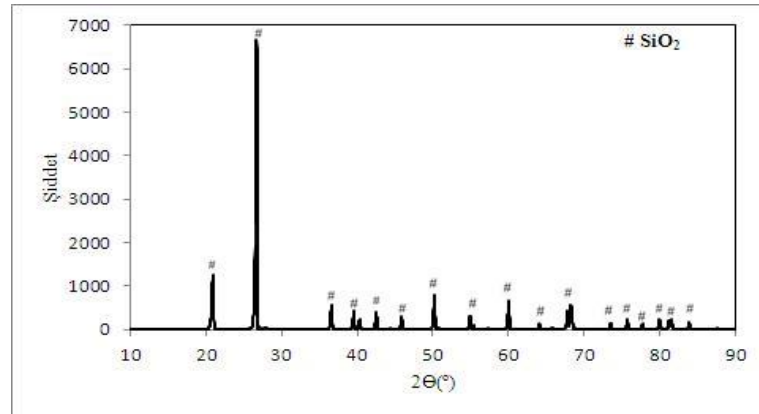
ECZACIBAŞI ESAN firmasında temin edilen Titanyum dioksit tozunun tane boyutu ortalama 5 mikron ve kimyasal safiyeti %99'dur. Kullanılan Titanyum dioksit tozunun XRD analizi Şekil 3.6.'da gösterilmektedir [217].



Şekil 3.6. Titanyum Dioksit Tozunun XRD analizi sonucu.

3.1.7. Silisyum dioksit

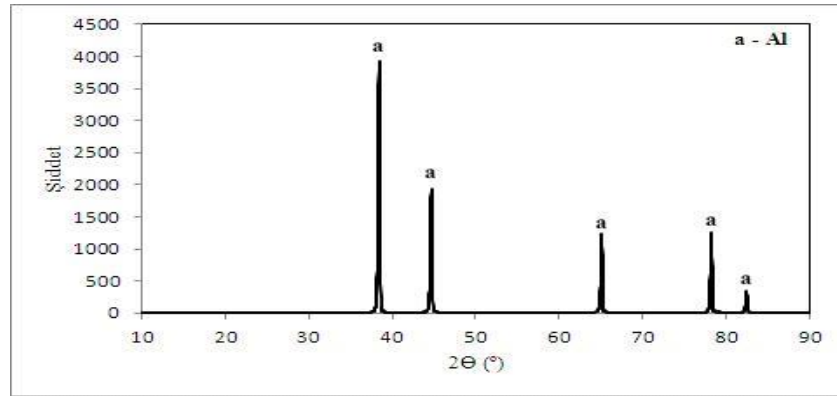
ALFA AESAR firmasından temin edilen Silisyum dioksit'in tane boyutu 2-5 mikron arası olup %99 saflıktadır. Kullanılan Silisyum dioksit tozunun XRD analizi Şekil 3.7.'de gösterilmektedir [214].



Şekil 3.7. Silisyum Dioksit Tozunun XRD analizi sonucu.

3.1.8. Alüminyum

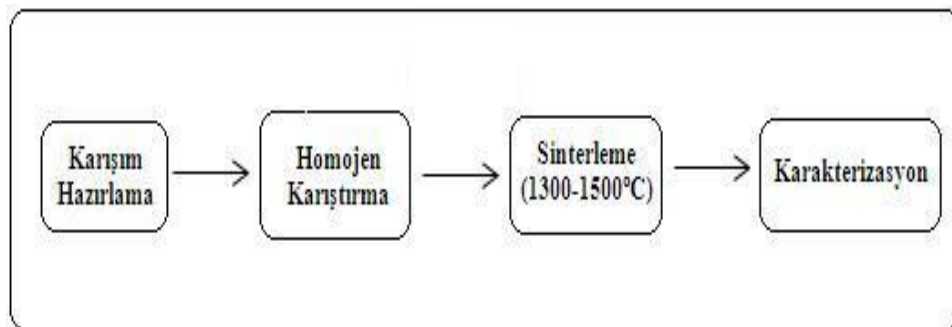
ALFA AESAR firmasından temin edilen Alüminyum tozunun tane boyutu 7-15 μm ve kimyasal safiyeti %99.5'dir. Kullanılan Alüminyum tozunun XRD analizi Şekil 3.8.'de gösterilmektedir [214].



Şekil 3.8. Alüminyum Tozunun XRD analizi sonucu.

3.2. Deney Programı

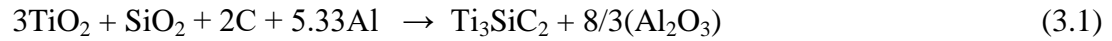
Bu çalışmada, oksitli ve metalik seramik toz karışımları kullanılarak Ti_3SiC_2 MAX fazı üretimi için Şekil 3.9.'daki deney akış şemasına göre belirli aşamalardan geçilecektir. Deneyde kullanılan karışımlar aşağıda detaylarıyla verilmiştir.



Şekil 3.9. Deney akış şeması.

3.2.1. Oksitli başlangıç tozları

Bu kompozisyonda diğer karışımlardan farklı olarak TiO_2 ve SiO_2 tozları gerekli miktardaki grafit tozu ilavesiyle Ti_3SiC_2 yapısının oluşumu amaçlanmaktadır. Proses esnasında temel alınan reaksiyon;



3.2.2. Metalik başlangıç tozları

Bu karışımda nihai ürünün Ti_3SiC_2 olacak şekilde, Ti ve Si tozlarını grafit ile harmanlama yapılmıştır. Proses esnasında temel alınan reaksiyon;



3.2.3. Karbürlü başlangıç tozları

Bu karışımın kompozisyonunda grafit bulunmamaktadır ve C kaynağı olarak kompozisyona TiC ilave edilmiştir. Ti_3SiC_2 oluşumu bu karışıma göre gözlemlenmiştir. Temel alınan reaksiyon;



3.2.4. Ekstra karbon ilaveli başlangıç tozları

Karışıma ilave olarak ekstra karbon katılarak Ti_3SiC_2 oluşumunda karbon'un etkisi irdelenmiştir. Ti_3SiC_2 oluşumunda temel alınan reaksiyon;



3.2.5. Silisyum karbürlü başlangıç tozları

Hazırlanan bu karışımda Ti tozu, SiC tozu ile harmanlanarak ve gerekli karbon ilavesi yapılacaktır. Temel alınan reaksiyon;



3.2.6. Ekstra silisyum dioksit ilaveli başlangıç tozları

Karışıma katılan SiO₂ miktarının %20 ekstra fazlası katılarak Ti₃SiC₂ oluşumunda SiO₂'nin etkisi irdelenmiştir. Ti₃SiC₂ oluşumunda temel alınan reaksiyon;



3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Deneysel çalışmalarda kullanılan karışımların ve proses sonrası oluşan reaksiyon ürünlerinin karakterizasyon metotları bu bölümde anlatılacaktır.

3.3.1. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Malzemelerin özelliklerini sıcaklık karşısındaki davranışını inceleyen en önemli yöntem genel olarak termal analiz yöntemleri olarak ifade edilmektedir. Örneğin; malzemelerin sıcaklık karşısındaki kütle artışı veya azalması termogravimetrik yöntem (TG). Herhangi bir karışımın veya analitin bir sıcaklık karşısındaki meydana gelen değişimleri absorblama veya açığa çıkan enerji, fiziksel veya kimyasal hal değişimleri diferansiyel termal analiz yöntemleri ile belirlenebilmektedir,

DTA yöntemi ısıtma veya soğutma sürecinde numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı ölçümüne dayanmaktadır. Her iki malzemedeki aynı koşullar altında termal işleme tabi tutulur. Numune ve referans madde arasındaki oluşan sıcaklık farkı DTA eğrisinde endo termik ve ekzo termik olarak görülmektedir. Herhangi bir

DTA eğrisinde endo termik eksi (aşağı doğru) ekzo termik pik ise artı (yukarı doğru) olarak verilmektedir. Herhangi bir malzemenin fiziksel özelliklerindeki değişim genellikle endo termik pik olarak görülmektedir. Örneğin; ergime, buharlaşma, süblimasyon, disorbsiyon, redüksiyon endo termik pik olarak görülmektedir. Ekzo termik pik ise kimyasal özelliklere bağlı olarak oluşmaktadır. Örneğin; oksidasyon, absorpsiyon, katı hal reaksiyonları ekzo termik pik olarak görülmektedir.

Bu çalışmada referans maddesi olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılmıştır. Termal analiz deneyleri 25-1500°C sıcaklık aralığında ve 10°C/dk ısıtma hızı ile argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Deneyler, Bartın Üniversitesi metalürji ve malzeme mühendisliği termal analiz laboratuvarlarında bulunan HİTACHI-STA/7300 Model termal analiz cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.10. DTA analizlerinin yapıldığı termal analiz cihazı.

3.3.2. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD)

Bu yöntemle minerallerin kristal yapısının mineralojik yapısı saptanır. Cu, C, Co vb. bir elementten üretilen karakteristik X-ışını demetleri analiz edilecek numunenin üzerine gönderilmesi suretiyle analiz yapılır. Oluşan piklerin JADE 7 programında çözümlenmesi ile analiz yapılan numunelerin kristal özellikleri ve yapısı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada karakteristik X-ışını üretimi için Cu elementi kullanılmıştır. X-ışınları difraksiyon analizleri Sakarya Üniversitesi metalürji ve malzeme mühendisliği

laboratuvarlarında bulunan RİGAKU-D/MAX/2200/PC model X-ışını difraksiyon analizi cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.11. XRD analizlerinin yapıldığı X-ışını difraksiyonu cihazı.

3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

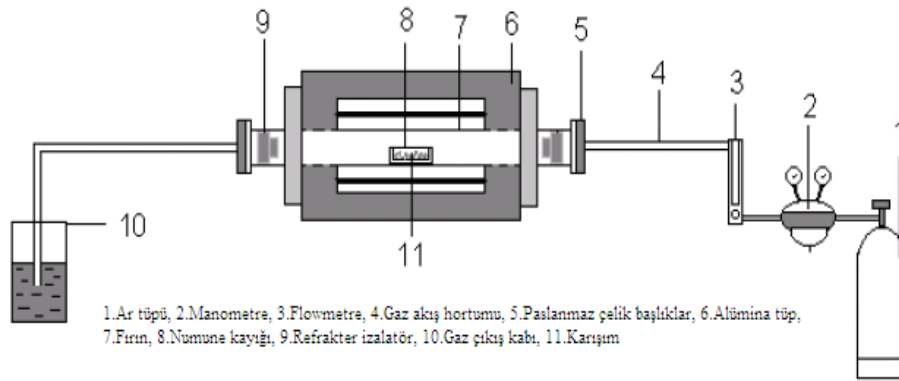
Başlangıç numunelerinin ve elde edilen reaksiyon ürünlerinin mikro ve morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan numuneler Sakarya Üniversitesi metalürji ve malzeme mühendisliği laboratuvarlarında bulunan JEOL-JSM/6060/LV model taramalı elektron mikroskobunda yapılmıştır. Numunelerin kimyasal analizleri taramalı elektron mikroskobuna entegre edilmiş elektron difraksiyon spektroskopisi (EDS) cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.12. Mikro yapı görüntülerinin çekildiği taramalı elektron mikroskobu.

3.4. Basıncsız Sinterleme Prosesi

Bu çalışmada hazırlanan karışımlar basıncsız sinterleme prosesine tabi tutulmuştur. Deneysel Şekil 3.13.'de şematik gösterimi verilen deneysel düzende gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13. Deneysel düzende.



Şekil 3.14. Çalışmalarda kullanılan Protherm marka atmosfer kontrollü yatay tüp fırını.

Yüksek sıcaklık fırını olarak Şekil 3.14.'de verilen, 25-1500°C'de atmosfer kontrollü programlanabilir protherm marka fırın kullanılmıştır. Şekil 3.13.'deki deneysel düzende görüldüğü gibi hazırlanan karışımlar grafit pota içerisinde alümina tüp 'de yüksek sıcaklık fırını kalibre edilen sıcaklık merkez bölgesine yerleştirilmiştir. Tüm deneyler belirli bir argon akışı içerisinde (200ml/dk) gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda, karışımlarda sıcaklık ve süreye bağlı olarak oluşan değişimler gözlemlenmiştir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

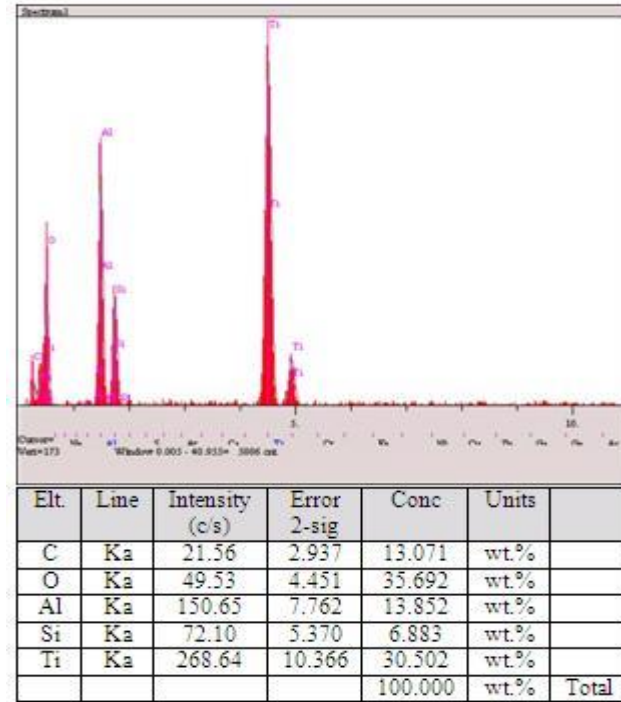
4.1. Oksitli Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

4.1.1. Karışımın kimyasal analizi

Deneysel çalışmalarda 8-10 gramlık numuneler kullanılmıştır. Bu amaçla oksitli başlangıç tozlarından 100 gr'lık karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımın kimyasal bileşimi Tablo 4.1.'de ve EDS analizi sonucu Şekil 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. 3TiO₂-SiO₂-2C-5.33Al karışımının kimyasal bileşimi.

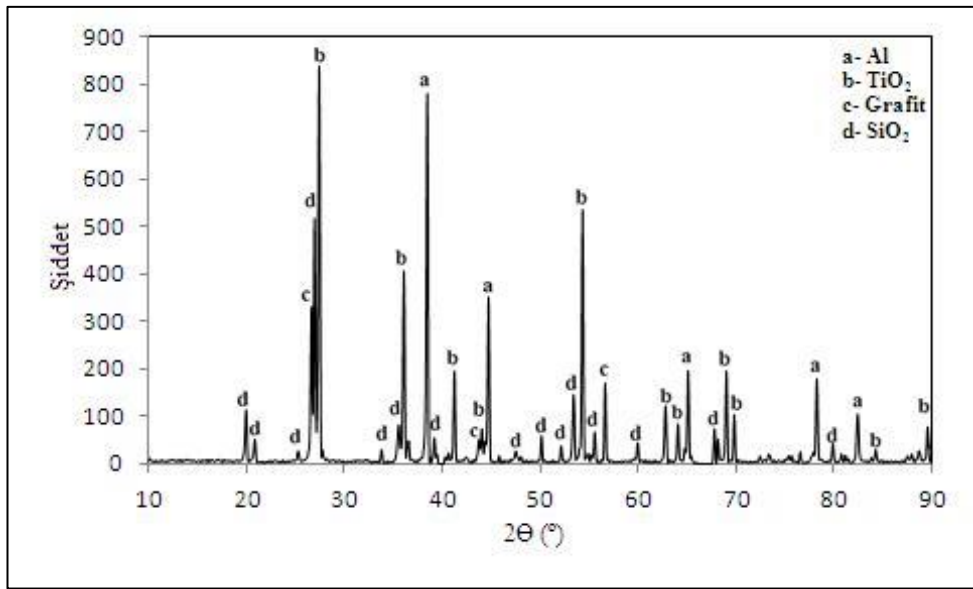
Element	3TiO ₂	SiO ₂	5.33Al	2Grafite	Toplam
Miktar	51,26 gr	12,84 gr	30,77 gr	5,13 gr	100 gr



Şekil 4.1. 3TiO₂-SiO₂-2C-5.33Al karışımının elektron difraksiyon spektroskopisi (EDS) analizi sonucu.

4.1.2. Karışımın faz analizi

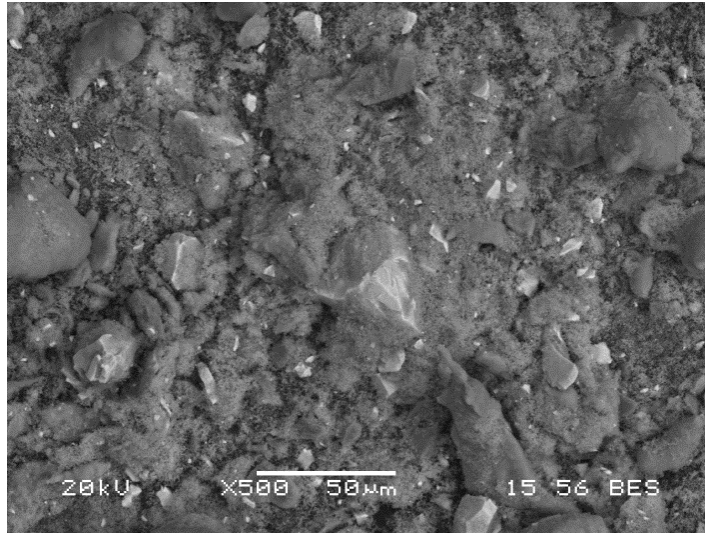
Elde edilen oksitli karışımların X-ışınları difraksiyon analizi Şekil 4.2.'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi hazırlanan karışımda herhangi bir amorflaşma gözlemlenmemiş ve saf oksit formlarından daha karmaşık birçok pik elde edilmiştir. Elde edilen pikler JADE 7 X-ışını analiz programı ile çözümlenmiş her bir pik tanımlanmıştır. Görüldüğü gibi X-ışını difraksiyon deseni saf TiO_2 , SiO_2 , grafit ve Alüminyum piklerinden oluşmaktadır.



Şekil 4.2. $3TiO_2-SiO_2-2C-5.33Al$ karışımının X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) sonucu.

4.1.3. Karışımın mikroyapı görüntüsü

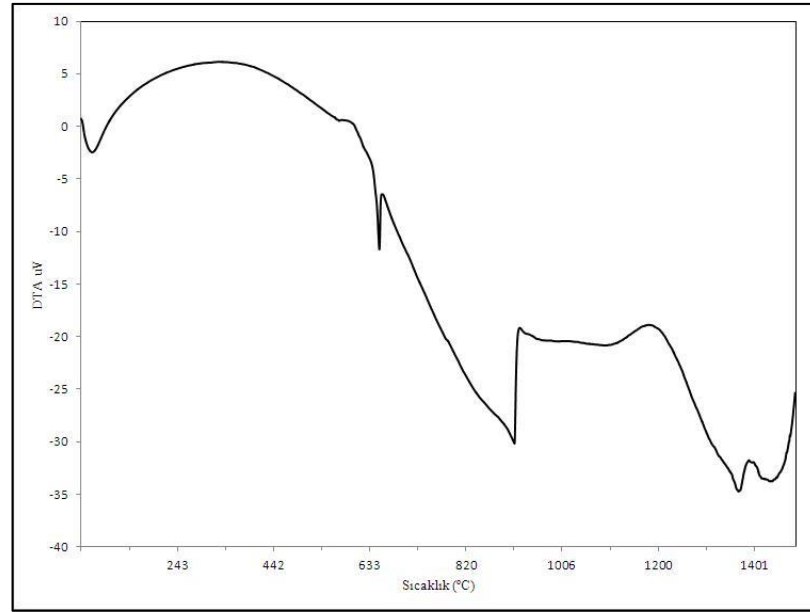
Karışımın taramalı elektrom mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 4.3.'de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüsünün kontrastına göre birden fazla farklı tanelerden oluştuğu ifade edilebilir. Şekil incelendiğinde karışımın içerisindeki tozların homojen dağılımı, boyutları ve morfolojisi görülmektedir.



Şekil 4.3. 3TiO₂-SiO₂-2C-5.33Al karışımının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

4.1.4. Karışımın DTA analizi

Hazırlanan karışımın termal analiz özellikleri diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi ile incelenmiştir. Elde edilen DTA eğrisi Şekil 4.4.'de görülmektedir. DTA eğrisinde görüldüğü gibi üç adet endo termik pik ve üç adet ekzo termik pik olarak tanımlanabilir. Hazırlanan karışımda metalik alüminyum, grafit, saf SiO₂ ve TiO₂'den oluşmaktadır. Karışımın içerisinde bulunan metalik alüminyum miktarı endo termik pik vermekte ve sıcaklığın yaklaşık olarak 630°C'ye tekabül ettiği görülmektedir. Alüminyumun ergime derecesinin 660 olduğu düşünüldüğünde oluşan pikteki sıcaklık gerilemesinin ortamda bulunan karbon ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. İkinci endo termik pik yaklaşık olarak 950°C'de gerçekleştiği görülmektedir. Üçüncü endo termik pik'in 1350°C'de, dördüncüsünün ise 1450°C'de oluştuğu gözlemlenmiştir. Ortamda bulunan alüminyum oksitlerle reaksiyona girerek endo termik pik oluşturduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla ikinci ve üçüncü endo termik pikler sırası ile SiO₂ ve TiO₂'nin alüminyum tarafından indirgeme reaksiyonu olarak tanımlanmıştır. DTA eğrisi üzerinde görülen ve yaklaşık olarak 550°C'ye denk gelen küçük ekzo termik reaksiyonun ortamda bulunan karbon ve alüminyumun oksidasyonuna bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Diğer taraftan yaklaşık olarak 980°C, 1220°C ve 1400°C de görülen ekzo termik piklerin sırası ile metalik silisyum ve titanyum intermetalik yapı (TiSi, Ti₅Si₃) SiC, TiC ve MAX fazı oluşumunu ifade ettiği düşünülmektedir.



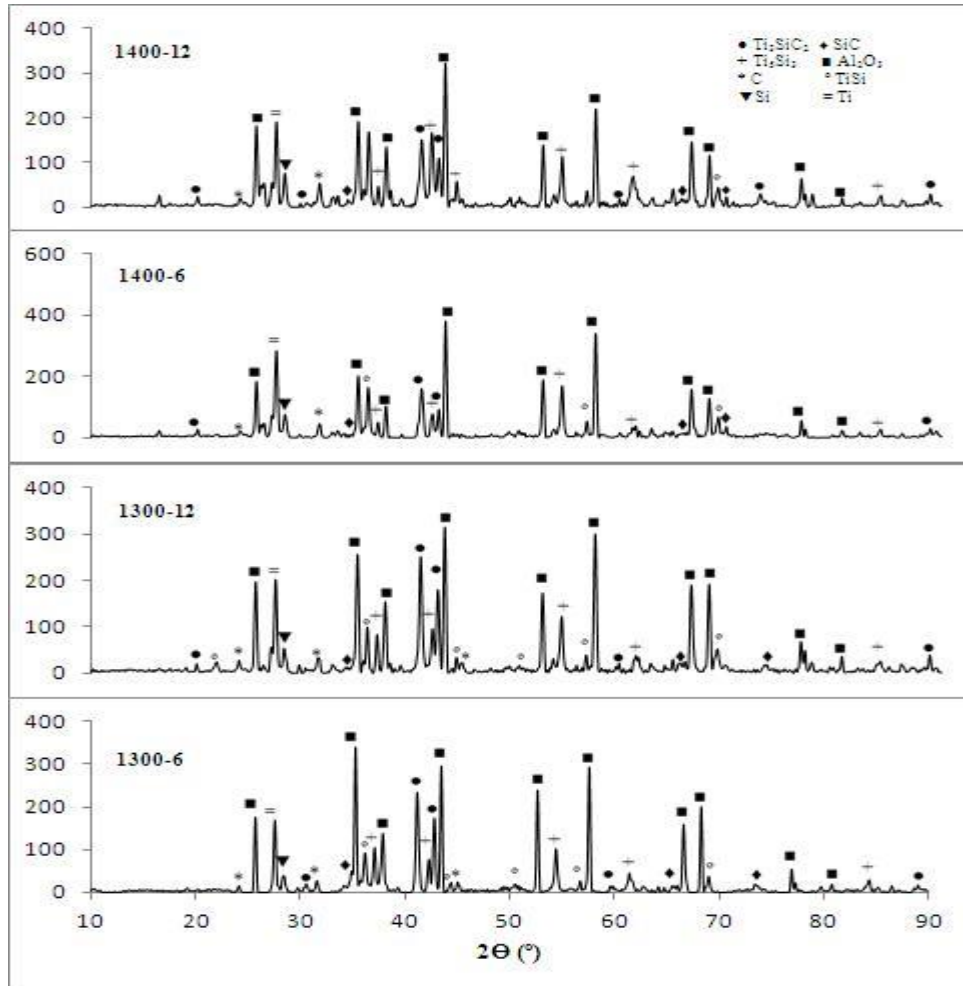
Şekil 4.4. 3TiO₂-SiO₂-2C-5.33Al karışımının diferansiyel termal analiz (DTA) sonucu

4.1.5. Reaksiyon ürünlerinin analizi

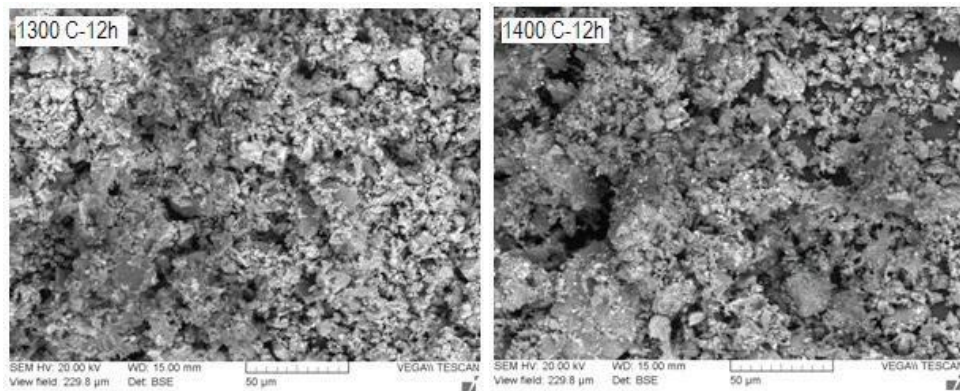
Hazırlanan karışımlar farklı sıcaklık ve sürelerde redüklenme ve karbürlenme prosesine tabi tutulmuş, elde edilen numunelerin X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi Şekil 4.5.'de verilmiştir. Şekilde tanımlanan piklerin sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişmekte olduğu gözlemlenmiştir. Proses sonucu başlangıç tozlarında tespit edilen (karbon hariç) hiçbir faz tanımlanamamış oluşan fazların hepsi yeni fazlar olarak tespit edilmiştir. X-ışınları difraksiyonunda alümina fazının tespiti başlangıçtaki silika ve TiO₂'nin tamamen indirgendiğini ifade etmektedir. Ortamda tespit edilen ve başlangıç tozundan geldiği düşünülen karbonun olmasının sebebi ise; başlangıç karışımlarına gerekli stokiometrik karbondan fazla ilave edilmesi ve/veya oluşan intermetalik fazların TiSi, Ti₅Si₃ gibi fazların Ti₃SiC₂ fazına dönüşmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışmalarda üretilmesi hedeflenen Ti₃SiC₂ yapısının sentezinin gerçekleştirildiği görülmektedir. Ayrıca bunun yanında SiC, Ti₅Si₃ ve TiSi fazları da tespit edilmiştir. Oksitli karışımlarda optimum seviyedeki Ti₃SiC₂ fazı 1350-1400°C elde edilmiştir. Fakat 1400°C'den yüksek sıcaklıklarda ve sürelerde oluşan Ti₃SiC₂ fazının dekompoze olduğu tespit edilmiştir. Oluşan MAX fazının karburlu fazlara

ayrışmasının nedeni olarak kullanılan grafit pota diğer bir ifade ile ortamda bulunan aşırı karbonla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.5. 3TiO₂-SiO₂-2C-5.33Al karışımının farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş numunelerine ait X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) sonucu.



Şekil 4.6. 3TiO₂-SiO₂-2C-5.33Al karışımının prosesi sonrası oluşan ürünlerin mikroyapı görüntüleri.

Şekil 4.6.'da farklı sıcaklarda elde edilen numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü verilmiştir. X-ışını difraksiyonunda tespit edilen fazlar dikkate alındığında Şekil 4.6.'da verilen tozların seramik kompozit bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir. Renk kontrastlarının yapıda oluşan farklı fazlara ait olduğu düşünülmektedir [218].

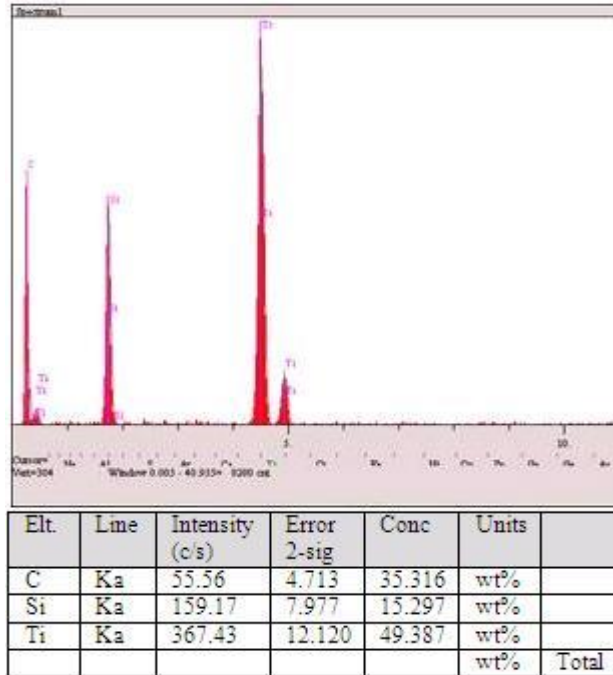
4.2. Metalik Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

4.2.1. Karışımın kimyasal analizi

Bu seride karışımların hazırlanmasında metalik titanyum ve silisyum tozları kullanılmıştır. Metalik tozlara gerekli olan stokiyometrik karbon Reaksiyon 3.2.'ye göre ilave edilmiş ve 100 gramlık karışım hazırlanmıştır. Bu serinin kimyasal bileşimi Tablo 4.2.'de ve EDS analizi Şekil 4.7.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. 3Ti-Si-2C karışımının kimyasal bileşimi.

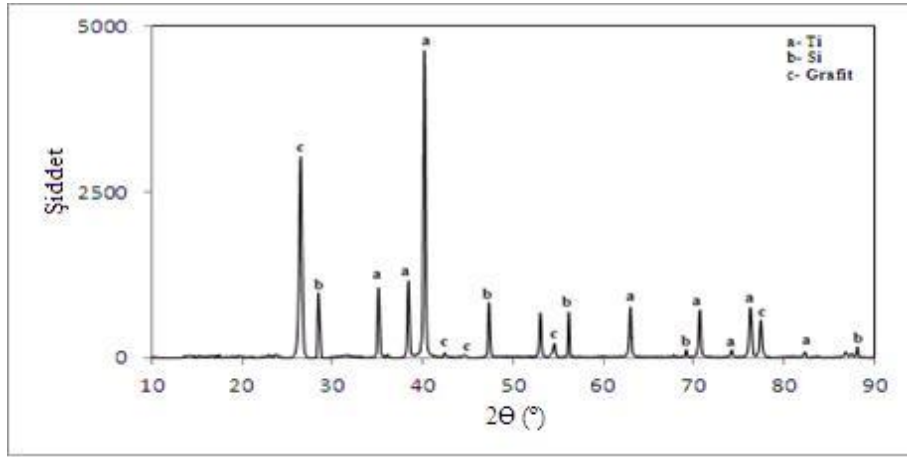
Element	3Ti	Si	2Grafıt	Toplam
Miktar	73,46 gr	14,28 gr	12,26 gr	100 gr



Şekil 4.7. 3Ti-Si-2C karışımının elektron difraksiyon spektroskopisi (EDS) analizi sonucu

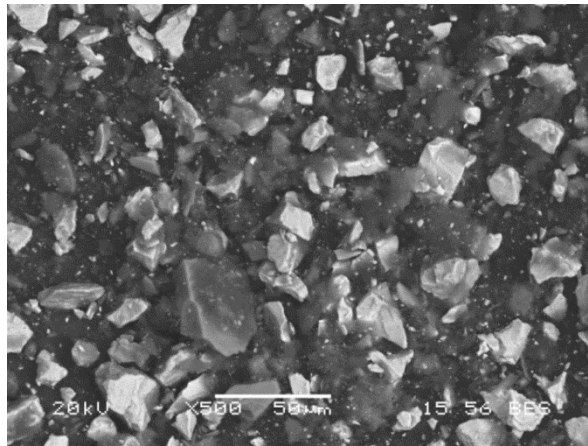
4.2.2. Karışımın faz analizi

Metalik tozların herhangi bir işlem öncesi faz analizi yapılmış ve elde edilen X-ışını difraksiyon analizi (XRD) Şekil 4.8.'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi elde edilen piklerin hepsi tanımlanmış ve çözümlenen fazların dışında herhangi bir faz belirlenmemiştir.



Şekil 4.8. 3Ti-Si-2C karışımının X-ışınları difraksiyonu analizi (XRD) sonucu.

4.2.3. Karışımın mikroyapı görüntüsü



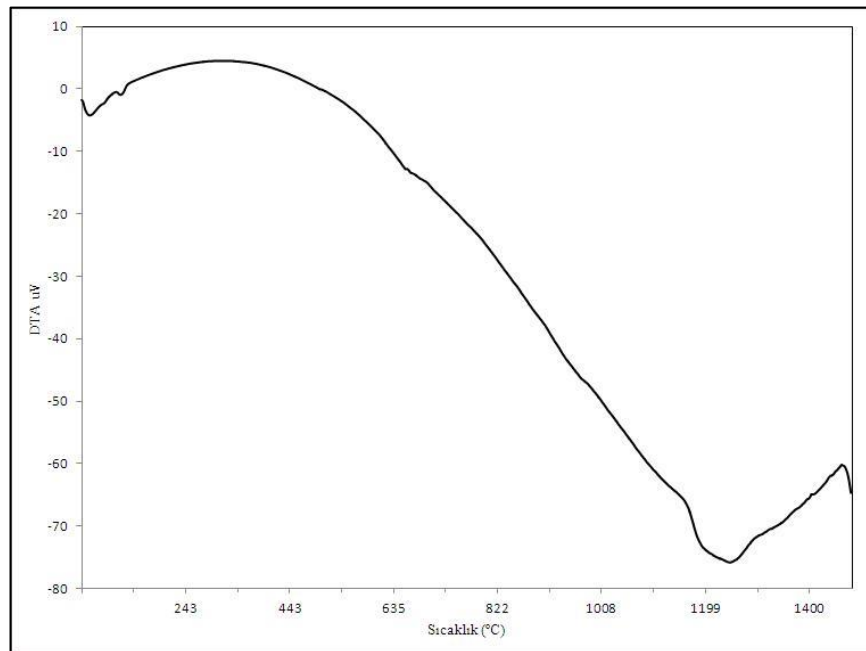
Şekil 4.9. 3Ti-Si-2C karışımının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.

Metalik tozlarla hazırlanan karışımın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 4.9.'da verilmiştir. Şekilde görülen toz taneciklerinin farklı kontrast sergilediği (siyah, koyu gri ve açık gri) görülmektedir. Metalik tozların keskin kenarlı ve

düzensiz köşeli özellik sergilediği düşülmektedir. Resimde görülen çok küçük parçacıklar öğütme işlemine bağlı olarak oluşmuştur.

4.2.4. Karışımın DTA analizi

Metalik tozlara ait diferansiyel termal analiz (DTA) eğrisi Şekil 4.10.'da verilmiştir. Başlangıç tozları içerisindeki silisyumun titanyuma göre eğrime derecesi düşüktür (Si; 1414°C, Ti; 1668°C). Deneysel şartlar altında grafitin herhangi bir yanmaya maruz kalmadığı düşünüldüğünde ancak ortamda bulunan metalik tozlarla ikili veya üçlü bileşikler oluşturabilir. Bu tespitler altında metalik tozlar-karbon karışımının DTA eğrisi incelendiğinde 1200-1250°C aralığında büyük bir endo termik pik 1450°C yukarısında ise ekzo termik pik vermektedir. Şekil 4.10.'da görülen endo termik pik'in geniş bir sıcaklık aralığını kapsadığı düşünülmekte olup öncelikli olarak metalik tozlar arasında TiSi, Ti₃Si₅, fazlarının oluştuğu, SiC, TiC fazlarının endo termik reaksiyonu ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ti₃SiC₂ yapısının daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebildiği ön görülmektedir.

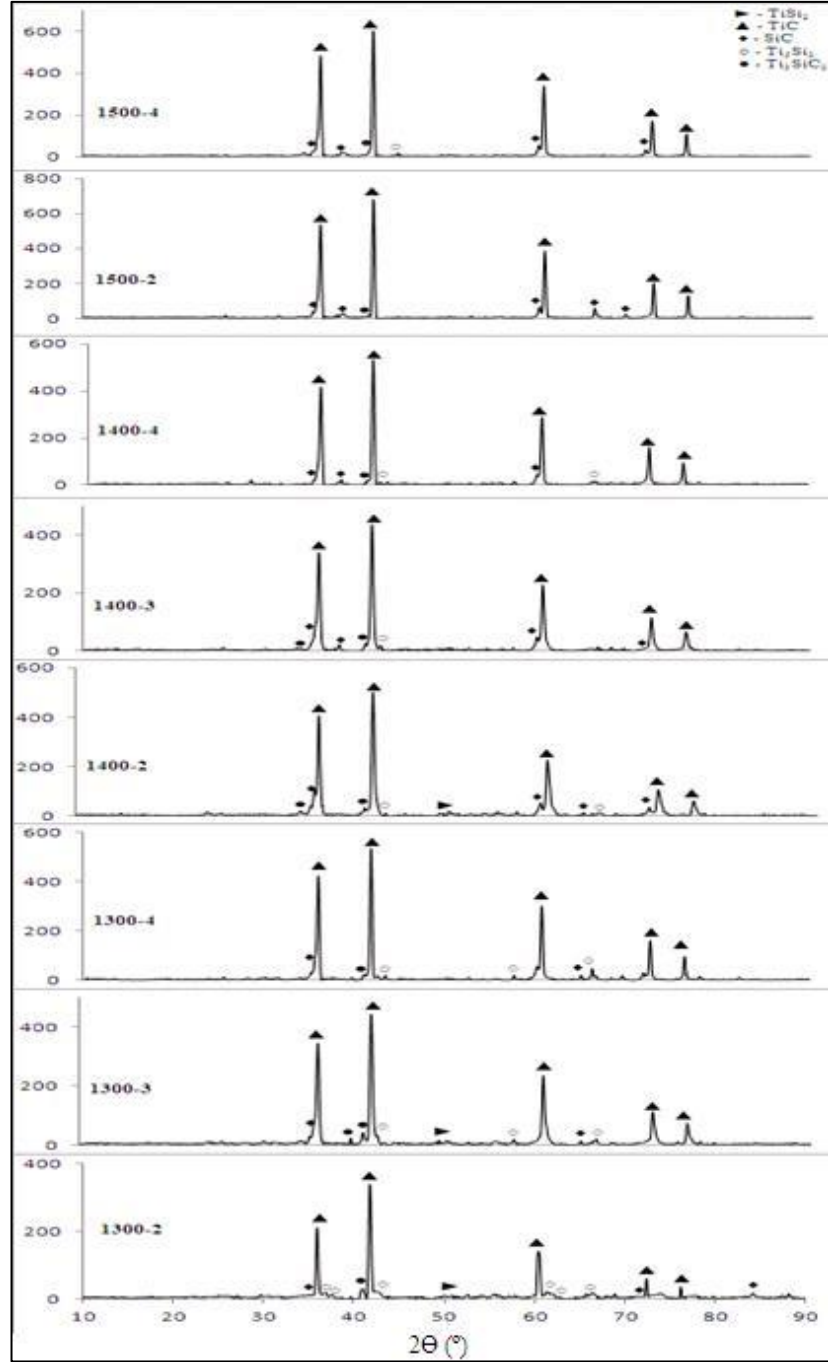


Şekil 4.10. 3Ti-Si-2C karışımının diferansiyel termal analiz (DTA) sonucu.

4.2.5. Reaksiyon ürünlerinin analizi

Metalik toz esaslı karışımların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş numunelerin X-ışınları difraksiyonu analizi (XRD) sonucu Şekil 4.11.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde sinterleme süresine ve sıcaklığına bağlı olarak oluşan fazlar değişiklik göstermektedir. 1300°C'de 2 saat sinterlenmiş numunelerde SiC, TiSi, TiC fazları tespit edilmiştir. Hedeflenen Ti_3SiC_2 fazı bu sıcaklıkta tespit edilmiştir. Reaksiyon süresinin artmasına bağlı olarak ikili TiSi fazlarının SiC ve TiC'e dönüştüğü düşünülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla daha düşük sıcaklıkta oluşan Ti_3SiC_2 ve diğer TiSi ara fazları yerini SiC ve TiC fazına bırakmaktadır.

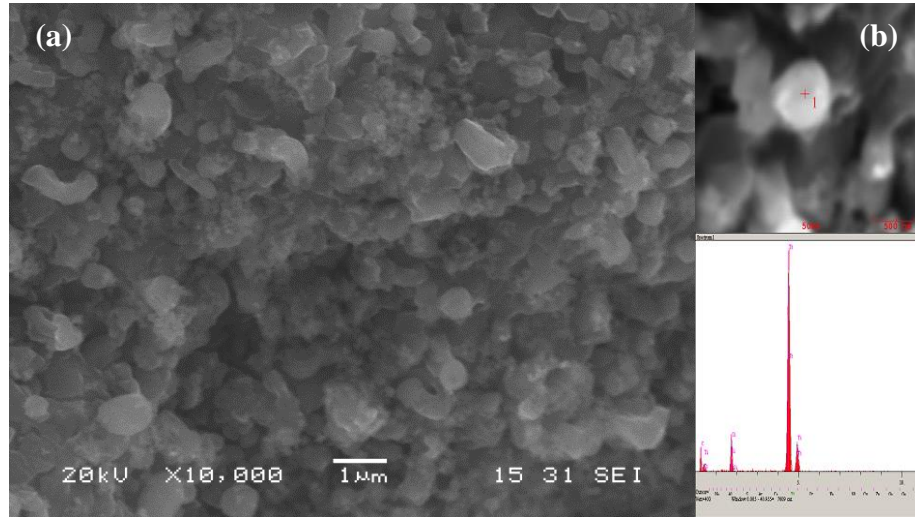
Seride kullanılan başlangıç tozlarının ergime noktaları (Silisyum ve Titanyum) sırasıyla 1414°C ve 1668°C'dir. Sistemde bulunan karbonun reaksiyon atmosferine bağlı olarak kararlılığı değişmektedir. Reaksiyon ortamının inert olduğu diğer bir ifade ile deneyin başlamasından tamamlanmasına kadar ortama argon verildiği dikkate alındığında karbon ancak metalik tozlarla reaksiyon girme ihtimali bulunmaktadır. X-ışınları difraksiyonu analizine bağlı olarak tespit edilen fazlar dikkate alındığında termodinamik olarak ikili intermetalik (TiSi, $TiSi_2$, Ti_5Si_3) fazların oluşması en muhtemeldir. Fakat ortamda karbonun olması öncelikli oluşan bu yapıların daha kararlı olan ikili karbürü fazlara dönüştüğü düşünülmektedir. Bu noktada karbür fazlarından önce SiC daha sonra TiC oluşumunun gerçekleştiği ön görülmektedir. Deneysel şartlar altında ortamdaki karbona bağlı olarak 1400°C ve üzerinde metalik silisyumun ergime özelliği gösterdiği düşünülmektedir. Bu sıcaklıkta oluşan sıvı fazın karbür veya Ti_3SiC_2 oluşumunu kısmı sıvı faz sinterlemesine bağlı olarak etkilediği öngörülmektedir. Fakat 1400°C'nin altındaki sıcaklıklarda oluşan reaksiyon mekanizmalarının katı hal sinterlemesine bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Metalik tozlar kullanıldığında ortamda oluşan ilk eriyik fazın diğer katı fazı ıslatabilirliği önemli olduğu düşünülmüştür. Çünkü çekirdekleşmenin ıslatabilirlikle beraber arttığı ve reaksiyon hızını kontrol ettiği gözlemlenmiştir. Herhangi bir metalürjik proseslerde başlangıçta kullanılan reaktantların, deneysel şartların ve ortamın ısıtma hızının tane boyutunun veya ön hazırlama işlemlerinin elde edilecek ürün üzerinde etkisinin olduğu bilinmektedir.



Şekil 4.11. 3Ti-Si-2C karışımının farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi ile elde edilen numunelerin X-ışını difraksiyonu analizi (XRD) sonucu.

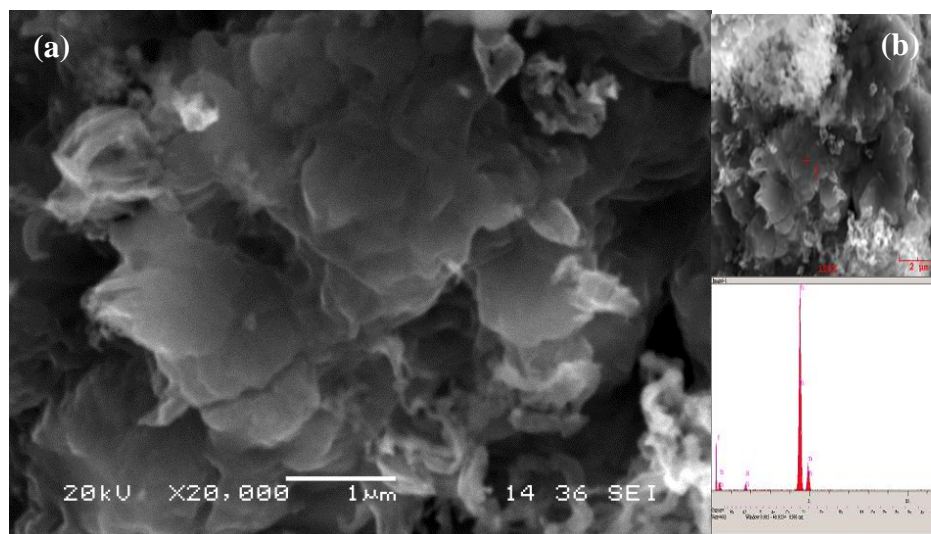
Bu noktadan hareketle deneysel çalışmalarda grafit potanın kullanılması başlangıç tozuna ilave edilen karbona ek olarak ikincil bir karbon kaynağı oluşturduğu tespit edilmiştir. Ortamda bulunan aşırı karbondan dolayı 1350°C’de oluşan Ti_3SiC_2 fazının daha yüksek sıcaklıklarda (1400°C ve yukarısı) SiC ve TiC dönüşmesinin veya ayrılmasının nedeni olarak düşünülmüştür.

Bu seride farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenerek elde edilmiş toz ürünlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 12-14.'de verilmiştir.



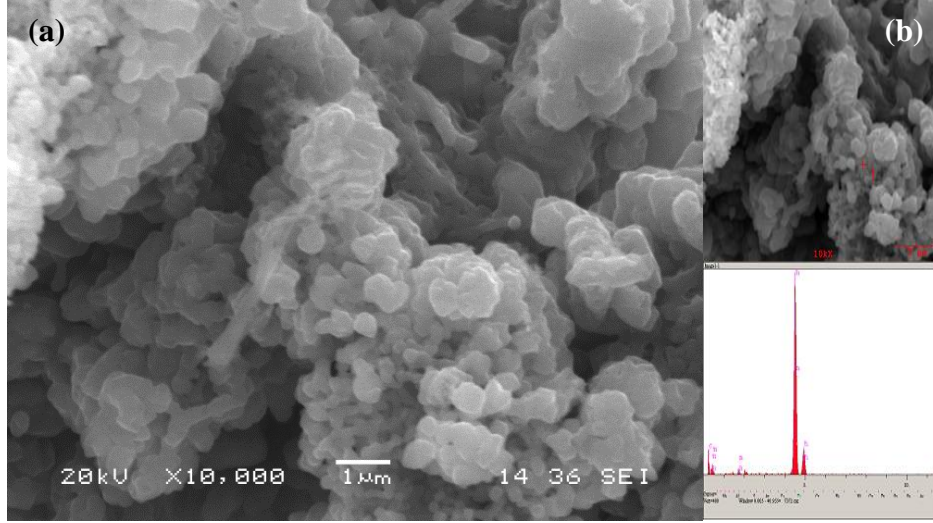
Şekil 4.12. 3Ti-Si-2C karışımında 1300°C'de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü, b) EDS noktasal analizi sonucu.

Metalik toz serisinin 1300°C'de 4 saat sinterlenmesiyle elde edilen tozların SEM'i incelendiğinde tane boyutunun ve morfolojisinin başlangıç tozlarından çok farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık ve sürede elde edilen tozların boyutu 1-2 mikron olup katmanlı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. 3Ti-Si-2C karışımından 1400°C'de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü, b) EDS noktasal analizi sonucu.

Aynı sürede fakat sıcaklığın 1400°C'ye çıkması sonucu elde edilen tozların görüntüsü Şekil 4.13.'de verilmiştir. Oluşan tanelerin boyutunun büyüdüğü ve katmanlı yapının daha belirginleştiği görülmektedir.



Şekil 4.14. 3Ti-Si-2C karışımından 1500°C'de 4 saat sinterlenen numunenin; a) SEM görüntüsü, b) EDS noktasal analizi sonucu.

Sıcaklığın 1500°C'ye çıkması sonucu tane büyümesinin tekrar yerini ikili sisteme bıraktığı ve bazı tanelerin boyutsal olarak uzadığı bazılarının ise yassı köşeli tanelerden oluştuğu görülmektedir. Fakat katmanlı yapı tüm resimlerde korunmaktadır [7].

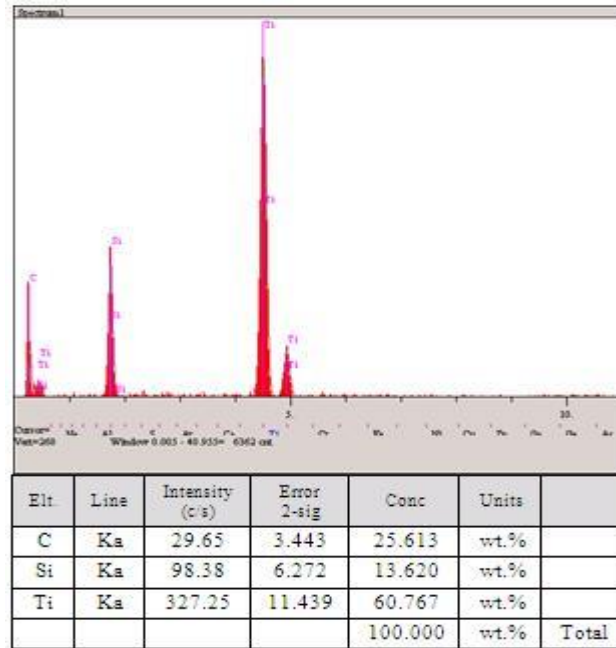
4.3. Karbürlü Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

4.3.1. Karışımın kimyasal analizi

Çalışmanın bir önceki aşamalarında oksitli ve metalik toz karışımları hazırlanarak Ti_3SiC_2 toz oluşumu irdelenmiştir, araştırmanın bu aşmasından ise metalik silisyum ve titanyum tozlarına karbon kaynağı olarak TiC ilavesi yapılmış ve 100 gramlık karışım Reaksiyon 3.3.'e göre hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımın kimyasal bileşimi Tablo 4.3.'de ve EDS analizi Şekil 4.15.'de görülmektedir.

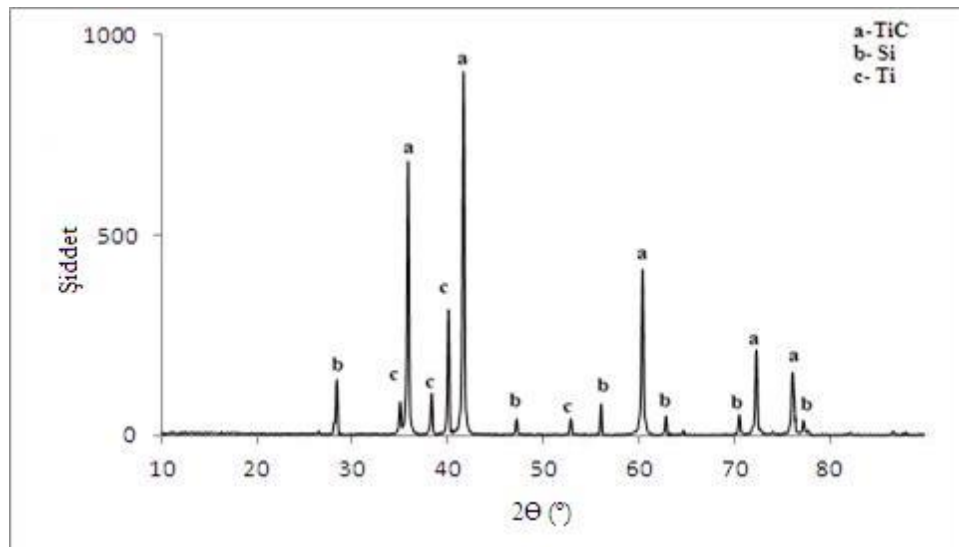
Tablo 4.3. Ti-Si-2TiC karışımının kimyasal bileşimi.

Element	Ti	Si	2TiC	Toplam
Miktar	24,48 gr	14,28 gr	61,24 gr	100 gr



Şekil 4.15. Ti-Si-2TiC karışımının elektron difraksiyon spektroskopisi (EDS) analizi sonucu.

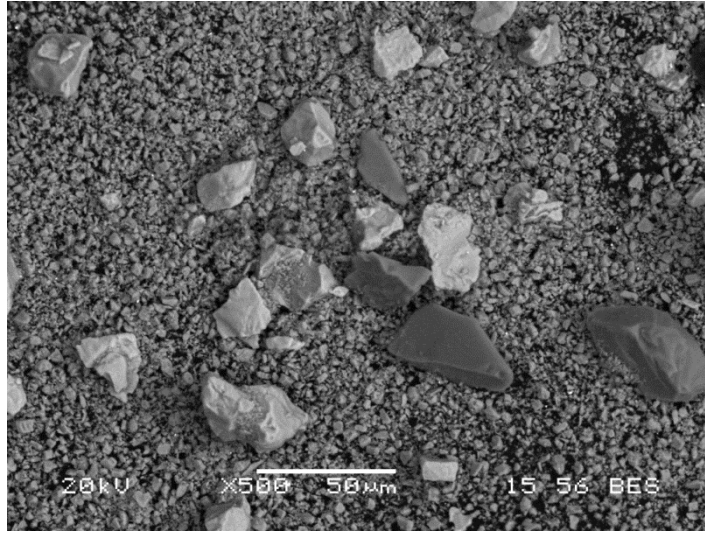
4.3.2. Karışımın faz analizi



Şekil 4.16. Ti-Si-2TiC karışımına ait X-ışını difraksiyonu analizi (XRD) sonucu.

Reaksiyon 3.3.'e göre hazırlanan karışım herhangi bir sinterleme prosesi yapılmadan X-ışınları difraksiyonu analizine (XRD) tabi tutulmuş ve elde edilen sonuç Şekil 4.16.'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tanımlanmamış herhangi bir pik olmaksızın, pikler başlangıç tozları olan titanyum, silisyum ve TiC aittir.

4.3.3. Karışımın mikroyapı görüntüsü

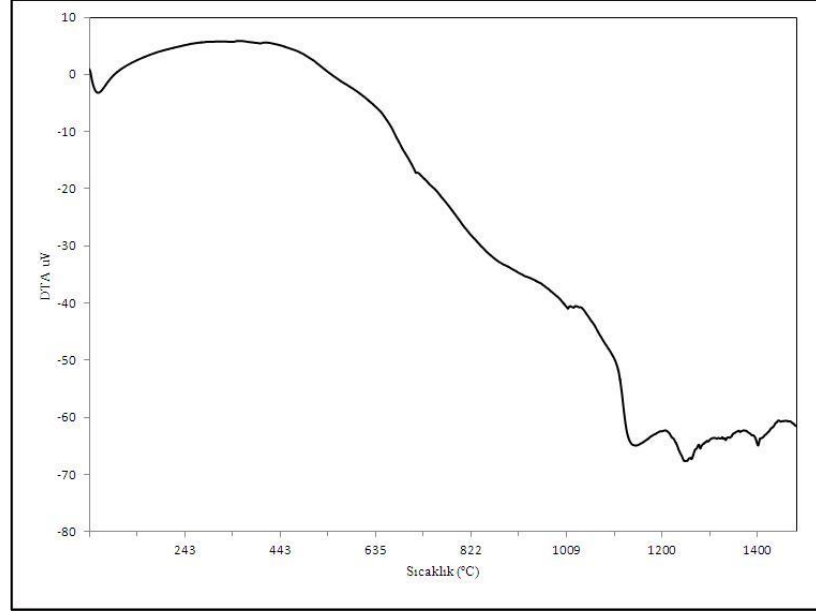


Şekil 4.17. Ti-Si-2TiC karışımının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.

Başlangıç tozlarına ait SEM görüntüsü Şekil 4.17.'de görülmektedir. Üç farklı başlangıç tozu kullanıldığı için SEM görüntüsünde üç farklı kontrast ayırt edilecek şekilde gözlemlenmiştir. Başlangıç tozlarının homojen şekilde dağılımı sağlamak amacıyla karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

4.3.4. Karışımın DTA analizi

Bu seriye ait karışımın sıcaklık karşısındaki davranışı Şekil 4.18.'de verilmiştir. Eğriden de görüldüğü gibi 1000°C, 1150°C, 1250°C, 1340°C ve 1410°C'lerde büyük küçük endo termik pikler görülmektedir. Başlangıç tozları silisyum, titanyum ve TiC olduğuna göre deneysel şartlar altında sadece silisyumun ergiye bileceği ve yaklaşık 1410°C civarında görülen endo termik pikin buna ait olduğu düşünülmektedir.

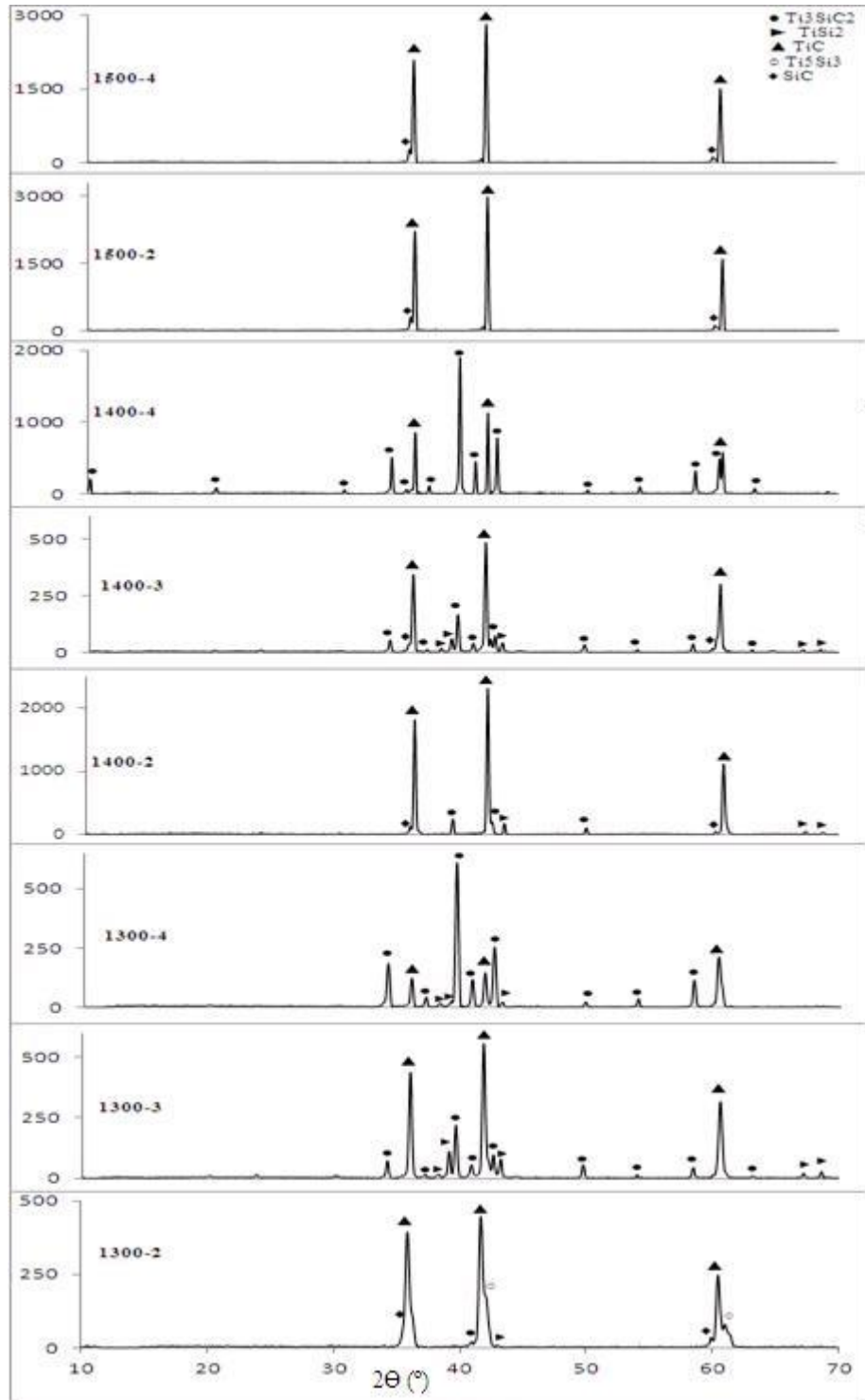


Şekil 4.18. Ti-Si-2TiC karışımının diferansiyel termal analizi (DTA) sonucu.

Ekzo termik reaksiyon açısından incelendiğinde; 1200°C, 1300°C, 1380°C ve 1450°C'lerde ekzo termik pik olduğu düşünülmektedir. Endo termik piklerin TiSi ara bileşikleri oluşturduğu, SiC ve Ti₃SiC₂ gibi yapıların ise ekzo termik piklere bağlı olarak gerçekleştiği ön görülmektedir.

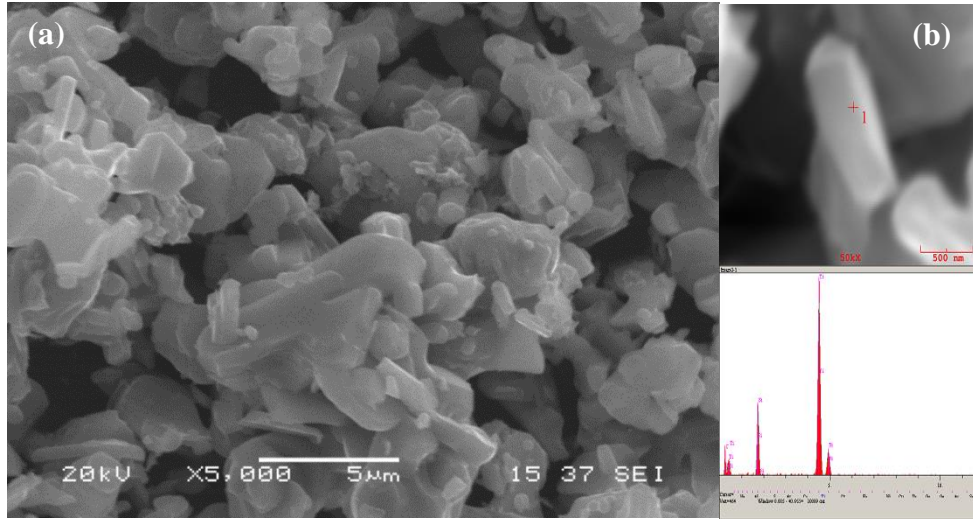
4.3.5. Reaksiyon ürünlerinin analizi

Ti-Si-TiC başlangıç tozlarından oluşan karışımın farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlemesi sonucu elde edilen X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri Şekil 4.19.'da verilmiştir. Xrd desenlerinden de görüleceği gibi farklı sıcaklık ve sürelerde oluşan faz ve pik şiddetleri farklılıklar göstermektedir. Başlangıç karışımında var olan TiC fazına ilaveten sinterlenmiş numunelerde TiSi₂, Ti₅Si₃, SiC ve Ti₃SiC₂ fazları tanımlanmış ve tespit edilmiştir. Bu seride en yüksek oranda hedeflenen Ti₃SiC₂ MAX fazı 1400°C'de ve 4 saate elde edilmiştir. Kullanılan potadan kaynaklanan ortamda fazla karbonun olması sıcaklığın 1500°C'ye ve uzun sürelerde çıkması durumunda ikili karbür sistemli yapı oluşmaktadır.

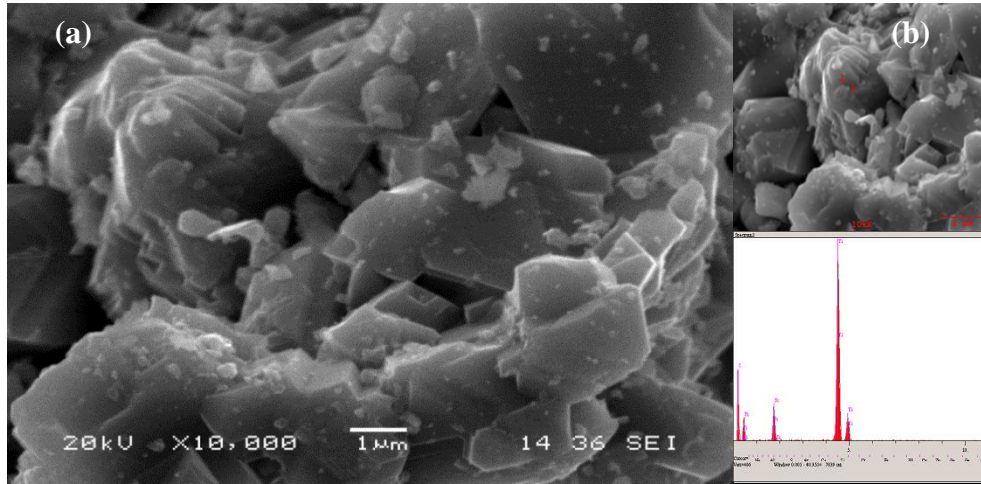


Şekil 4.19. Ti-Si-2TiC başlangıç karışımının farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş numunelerine ait X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi sonucu.

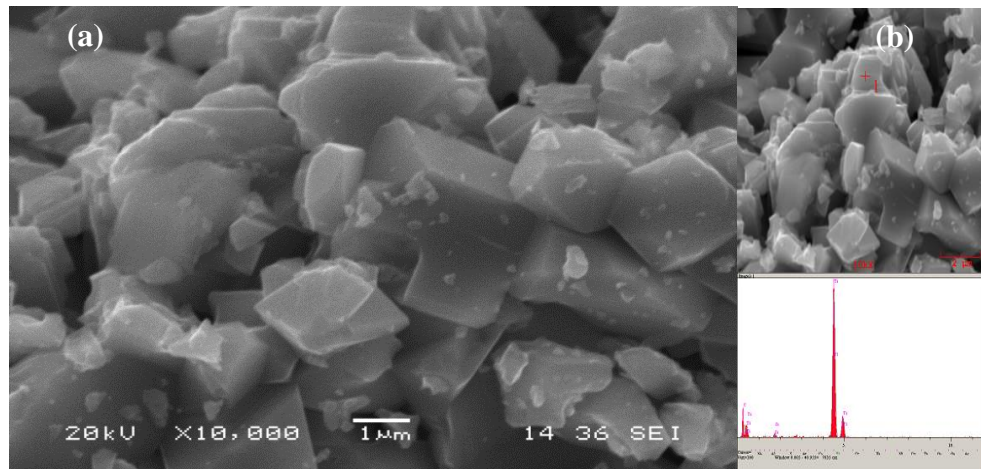
Sinterlenmiş tozların SEM yapılmış ve elde edilen görüntüler EDS analizleri ile beraber Şekil 4.20-22.'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Ti-Si-2TiC karışımının 1300°C'de 4 saat sinterlenmiş numunenin; a) SEM görüntüsü, b) EDS noktasal analizi sonucu.



Şekil 4.21. Ti-Si-2TiC karışımının 1400°C'de 4 saat sinterlenmiş numunenin; a) SEM görüntüsü, b) EDS noktasal analizi sonucu.



Şekil 4.22. Ti-Si-2TiC karışımının 1500°C'de 4 saat sinterlenmiş numunenin; a) SEM görüntüsü, b) EDS noktasal analizi sonucu.

SEM görüntüleri incelendiğinde bir önceki çalışmalardan farklı olarak 1300°C’de oluşan tanelerin görüntüsü olup sinterlenmiş numene katmanlı yapı Ti_3SiC_2 , TiC ve SiC’den oluştuğu düşünülmektedir [219].

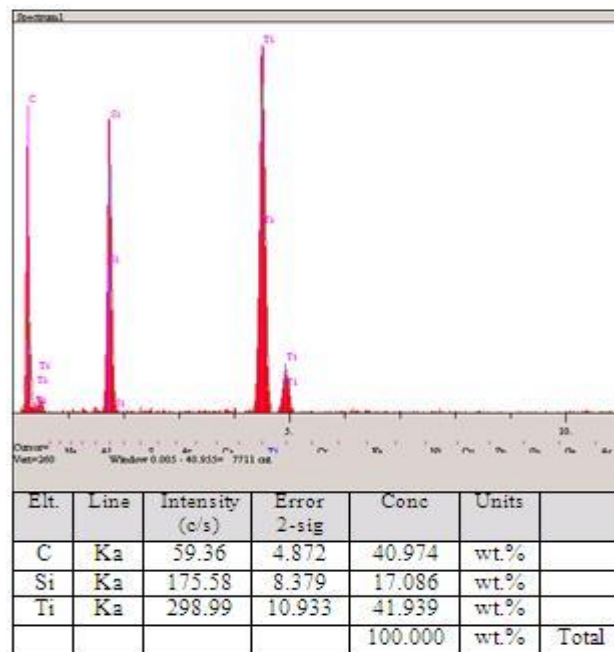
4.4. Ekstra Karbon İlaveli Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

4.4.1. Karışımın kimyasal analizi

Bu seride, bir önceki başlangıç karışımına, karbonunu etkisini görmek amacıyla %50 daha fazla karbon ilavesi yapılmış ve bu şartlarda 100gram karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımın kimyasal bileşimi Tablo 4.4.’de ve EDS analizi Şekil 4.23.’de verilmiştir.

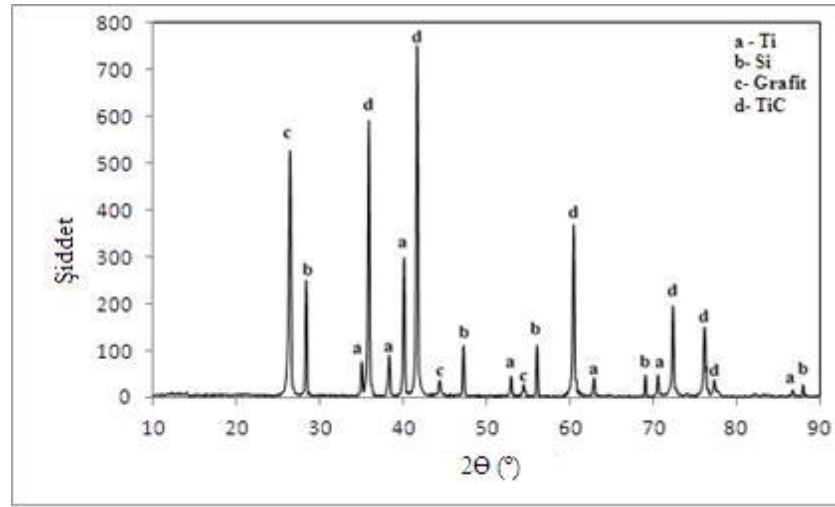
Tablo 4.4. Ti-Si-2TiC-C karışımının kimyasal bileşimi.

Element	Ti	Si	2TiC	C	Toplam
Miktar	23,07 gr	13,46 gr	57,69 gr	5,78	100 gr



Şekil 4.23. Ti-Si-2TiC-C karışımının elektron difraksiyonu spektroskopisi (EDS) analizi sonucu.

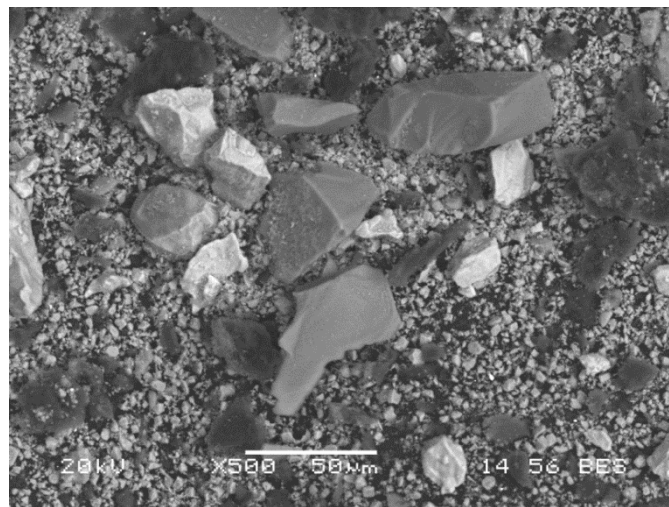
4.4.2. Karışımın faz analizi



Şekil 4.24. Ti-Si-2TiC-C karışımının X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi sonucu.

Ekstra karbon ilaveli başlangıç karışımının, herhangi bir sinterleme işlemi yapılmadan öncesi, elde edilen X-ışınları difraksiyonu analizi (XRD) Şekil 4.24.'de verilmiştir. bu karışıma ait XRD deseni diğer karışımlarla karşılaştırıldığında pik şiddetleri ve adetti bakımından farklılık göstermektedir. Titanyum, Silisyum, TiC ve Grafite ait pikler tanımlanmış ve şekilde verilmiştir.

4.4.3. Karışımın mikroyapı görüntüsü



Şekil 4.25. Ti-Si-2TiC-C karışımının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.

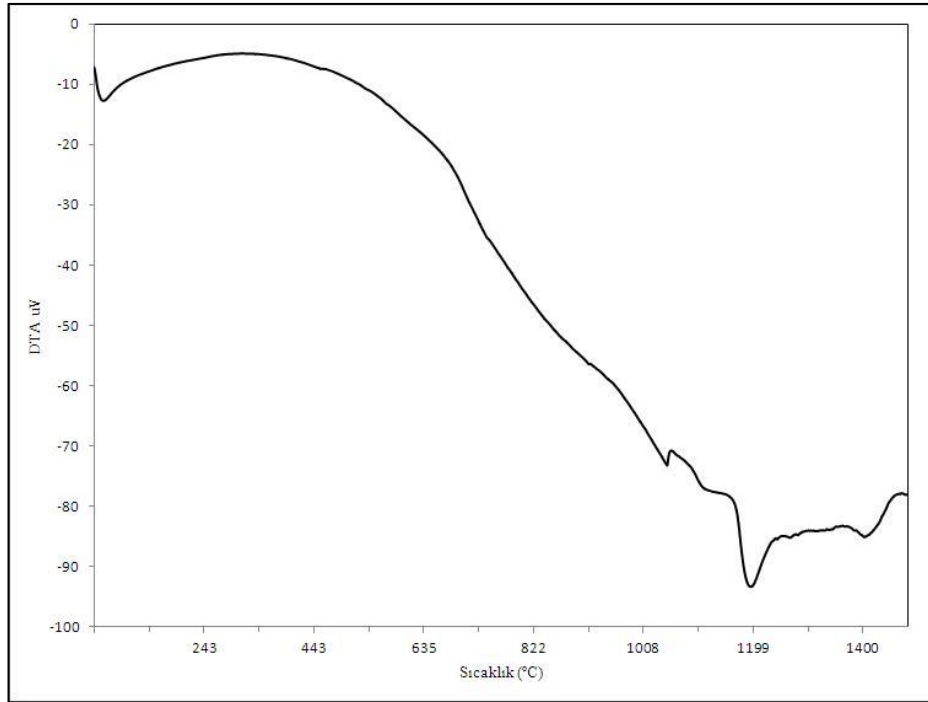
Şekil 4.25.'de başlangıç tozlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmektedir. Kullanılan dört farklı başlangıç tozu SEM görüntüsünde ayırt edilebilmektedir. Şekil incelendiğinde karışımın içerisindeki tozların homojen dağılımı, boyutları ve morfolojisi birbirinden farklılık göstermektedir.

4.4.4. Karışımın DTA analizi

Ekstra karbon ilaveli karışımın diferansiyel termal analiz (DTA) sonucu Şekil 4.26.'da verilmiştir. Elde edilen DTA eğrisi incelendiğinde 1040°C, 1100°C, 1200°C, 1260°C, 1340°C'lerde endo termik pikler görülmektedir.

Şekil incelendiğinde 1040°C, 1100°C, 1200°C, 1260°C, 1340°C ve 1400°C'lerde büyük küçük endo termik pikler görülmektedir. Başlangıç tozları silisyum, titanyum, grafit ve TiC olduğuna göre deneysel şartlar altında sadece silisyumun eriyebileceği ve ortamın inert olduğu bilinmekte olup yaklaşık 1400°C civarında görülen endo termik pik'in buna ait olduğu düşünülmektedir. Ti-Si-2TiC başlangıç tozuna karbonun ilavesi sonucu elde edilen meydana gelen endo termik piklerin oluş sıcaklığı sağa doğru ilerlemiştir. Diğer bir ifade ile endo termik reaksiyon sıcaklıkları yükselmiştir.

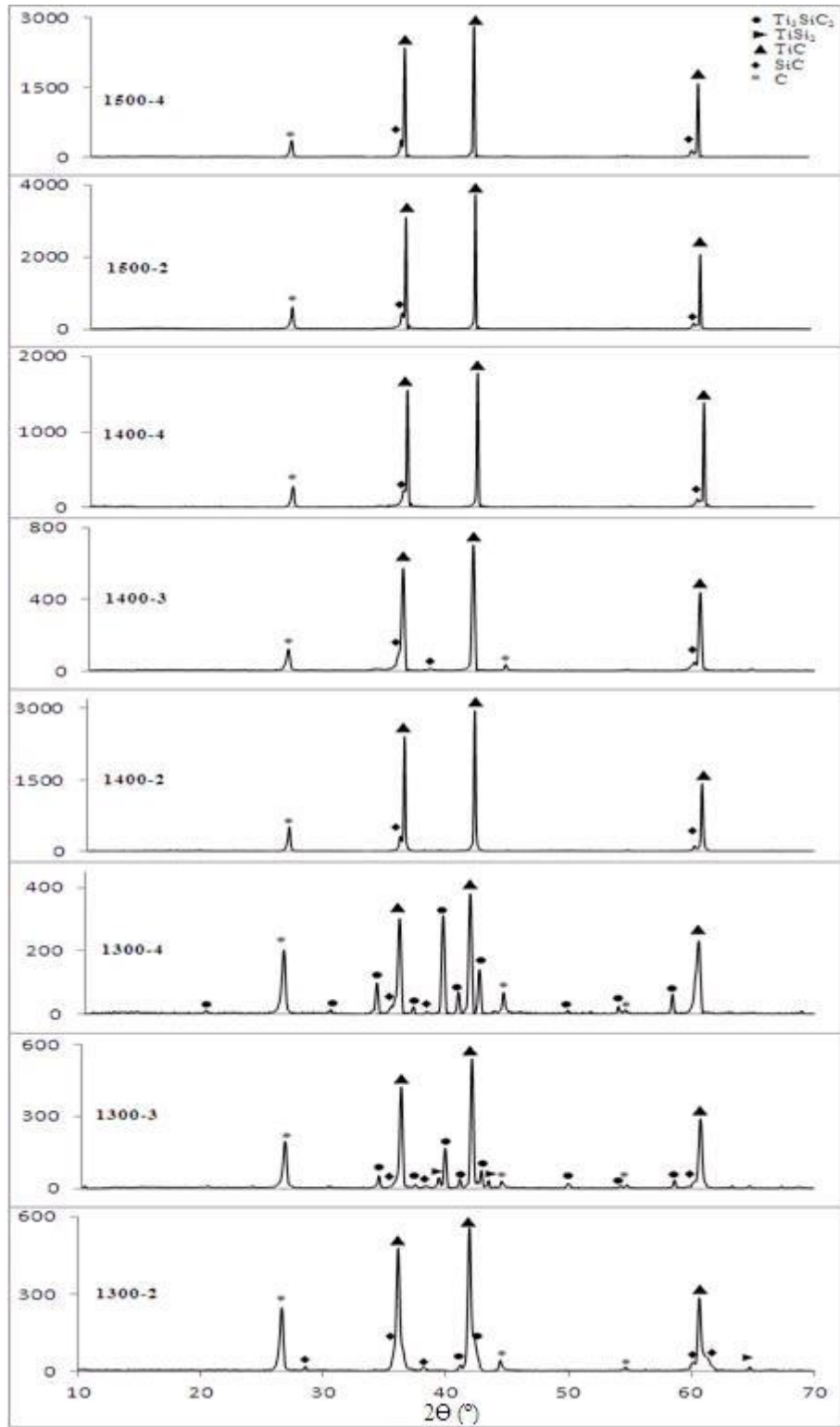
Ekzo termik pikler incelendiğinde ise, 1200°C'nin yukarısında 4 farklı sıcaklıkta oluştuğu görülmektedir. Diğer bir ifade ile bu karışımda ekzo termik pikler 1200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Tespit edilen ilk üç ekzo termik pikler çok küçük olup 1250°C, 1300°C ve 1370°C'lerde oluştuğu görülmektedir, fakat en önemli ekzo termik pikin 1450°C civarında gerçekleştiği görülmektedir. Karışıma karbon ilavesi sonucu ekzo termik piklerinde sağa doğru kaydığı ve boyut-şekillerinin değiştiği görülmektedir.



Şekil 4.26. Ti-Si-2TiC-C karışımının diferansiyel termal (DTA) analizi sonucu.

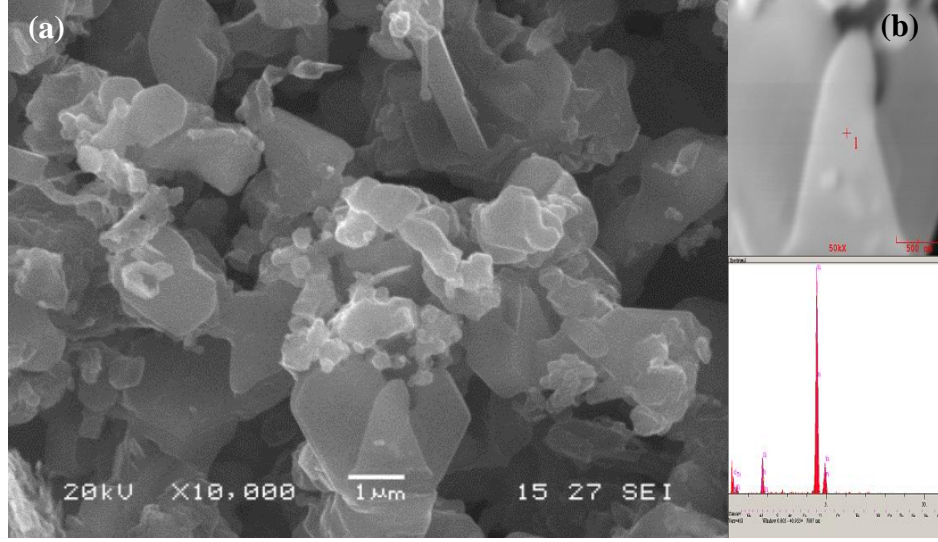
4.4.5. Reaksiyon ürünlerinin analizi

Şekil 4.27.'de ekstra karbon ilaveli başlangıç tozlarından oluşan karışımın farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlemesi sonucu elde edilen numunelerin X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri görülmektedir. XRD desenlerinden de görüleceği gibi farklı sıcaklık ve sürelerde oluşan faz ve pik şiddetleri değişiklikler göstermektedir. Başlangıç karışımında var olan TiC fazına ilaveten sinterlenmiş numunelerde $TiSi_2$, SiC ve Ti_3SiC_2 fazları ve reaksiyona girmemiş karbon tanımlanmış ve tespit edilmiştir. Xrd deseninden de görüleceği üzere kullanılan potadan ve ekstra katılan karbondan kaynaklanan ortamda fazla karbonun bulunması sıcaklığın da $1400^{\circ}C$ 'ye ve yukarısına çıkması durumunda ikili karbür yapısı oluşmakta ve ana faz oluşturmaktadır.



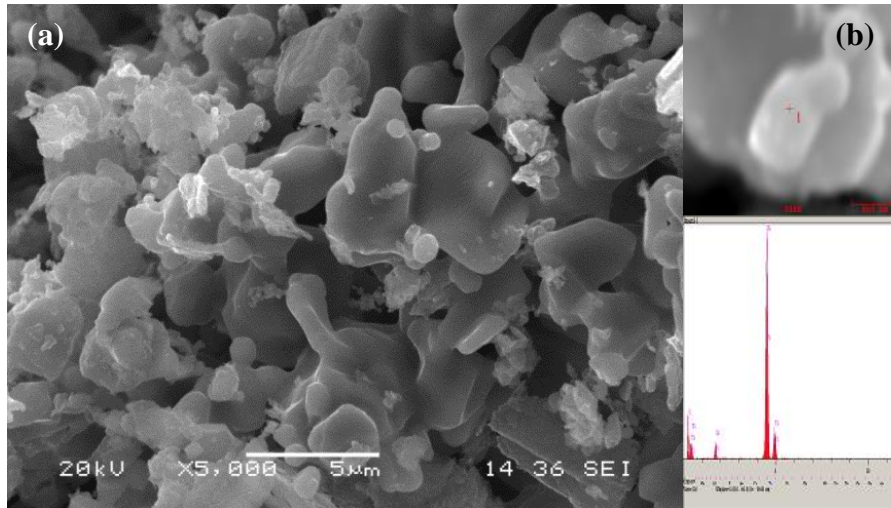
Şekil 4.27. Ti-Si-2TiC-C karışımının farklı süre ve sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi sonucu.

Sinterlenen numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve elde edilen EDS analizleri sonuçları ile beraber Şekil 4.28-30.'da verilmiştir.

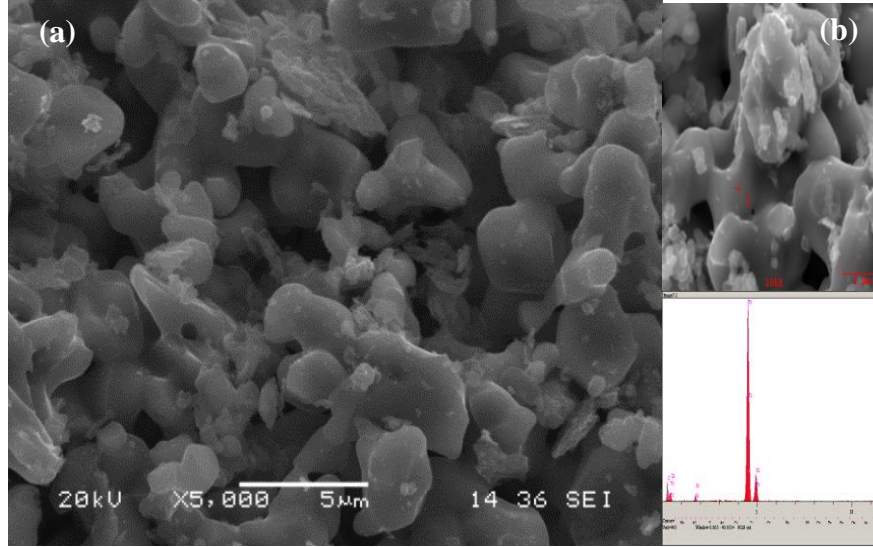


Şekil 4.28. Ekstra karbon ilaveli karışımın 1300°C'de 4 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin; a) SEM görüntüsü, b) EDS noktasal analizi sonucu.

Ti-Si-2TiC-C başlangıç karışımından, 1300°C'de 4 saat sinterlenen numunenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelendiğinde oluşan tanelerin yassı, düz, keskin köşeli formda ve katmanlı yapıda olduğu görülmektedir. Üretilen tozlar yaklaşık olarak 1-2 mikron boyutunda olmaktadır.



Şekil 4.29. Ekstra karbon ilaveli karışımın 1400°C'de 4 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin; a) SEM görüntüsü, b) EDS noktasal analizi sonucu.



Şekil 4.30. Ekstra karbon ilaveli karışımın 1500°C'de 4 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin; a) SEM görüntüsü, b) EDS noktasal analizi sonucu.

Aynı sürede fakat sıcaklığın 1400°C ve üzerine çıkması sonucu elde edilen tozlarda sıvı faz oluştuğu bunun da tane büyümesini tetiklemesi sonucu yassı düz keskin köşeli formdan düzensiz şekilli forma dönüştüğü görülmektedir. Fakat katmanlı yapı devam etmektedir. İkili karbür sistemine dönüş ve yapıdaki artışıyla beraber tanelerinde şekli de değişmiştir [220].

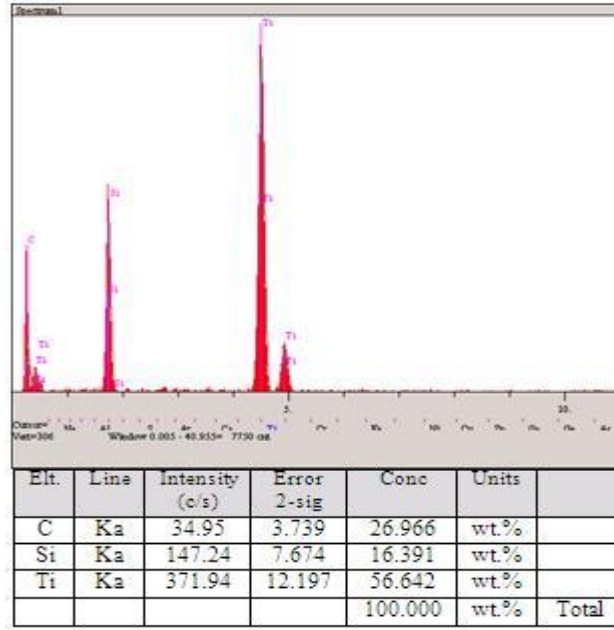
4.5. Silisyum Karbürlü Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

4.5.1. Karışımın kimyasal analizi

Hazırlanan diğer metalik toz karışımlarından farklı olarak bu seride Silisyum karbür bulunmaktadır. Reaksiyon 3.5.'ye göre hazırlanan 100 gramlık karışımın kimyasal bileşimi Tablo 4.5.'de ve EDS analizi Şekil 4.31.'de verilmiştir.

Tablo 4.5. 3Ti-SiC-C karışımının kimyasal bileşimi.

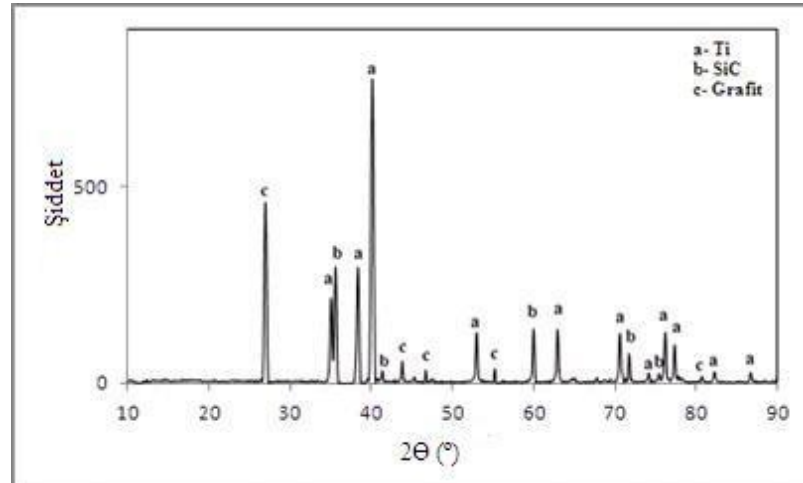
Element	3Ti	SiC	C	Toplam
Miktar	73,48 gr	20,40 gr	6,12 gr	100 gr



Şekil 4.31. 3Ti-SiC-C karışımının elektron difraksiyonu spektroskopisi (EDS) analizi sonucu.

4.5.2. Karışımın faz analizi

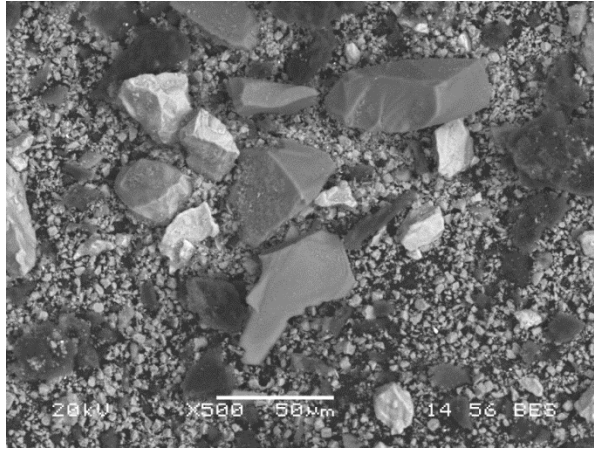
Silisyum karbürlü başlangıç tozlarından hazırlanan karışımın herhangi bir işlem öncesi faz analizi yapılmış ve Şekil 4.32.'de X-ışını difraksiyon analizi (XRD) sonucu verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi elde edilen piklerin hepsi tanımlanmış ve çözümlenen fazların dışında herhangi bir faz belirlenmemiştir.



Şekil 4.32. 3Ti-SiC-C karışımının X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi sonucu.

4.5.3. Karışımın mikroyapı görüntüsü

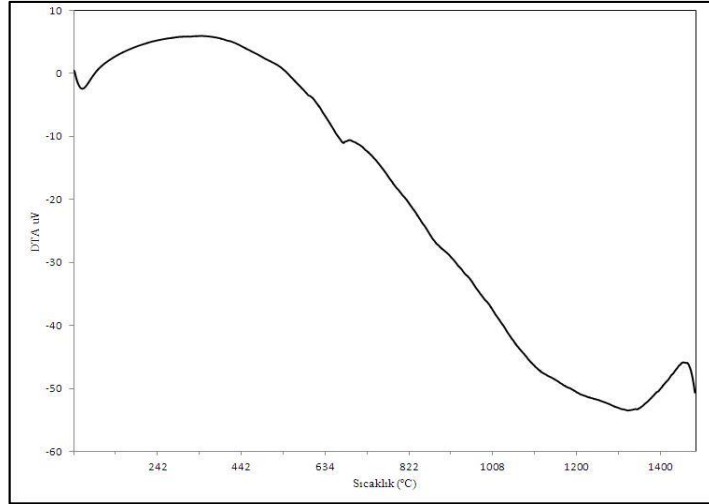
Şekil 4.33.'de hazırlanan Silisyum Karbürlü başlangıç karışımının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmiştir. Şekil incelendiğinde karışımın içerisindeki tozların dağılımı, boyutları ve morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. Karışımın içerisindeki tozlar renk kontrastına göre belirlenebilmektedir.



Şekil 4.33. 3Ti-SiC-C karışımının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.

4.5.4. Karışımın DTA analizi

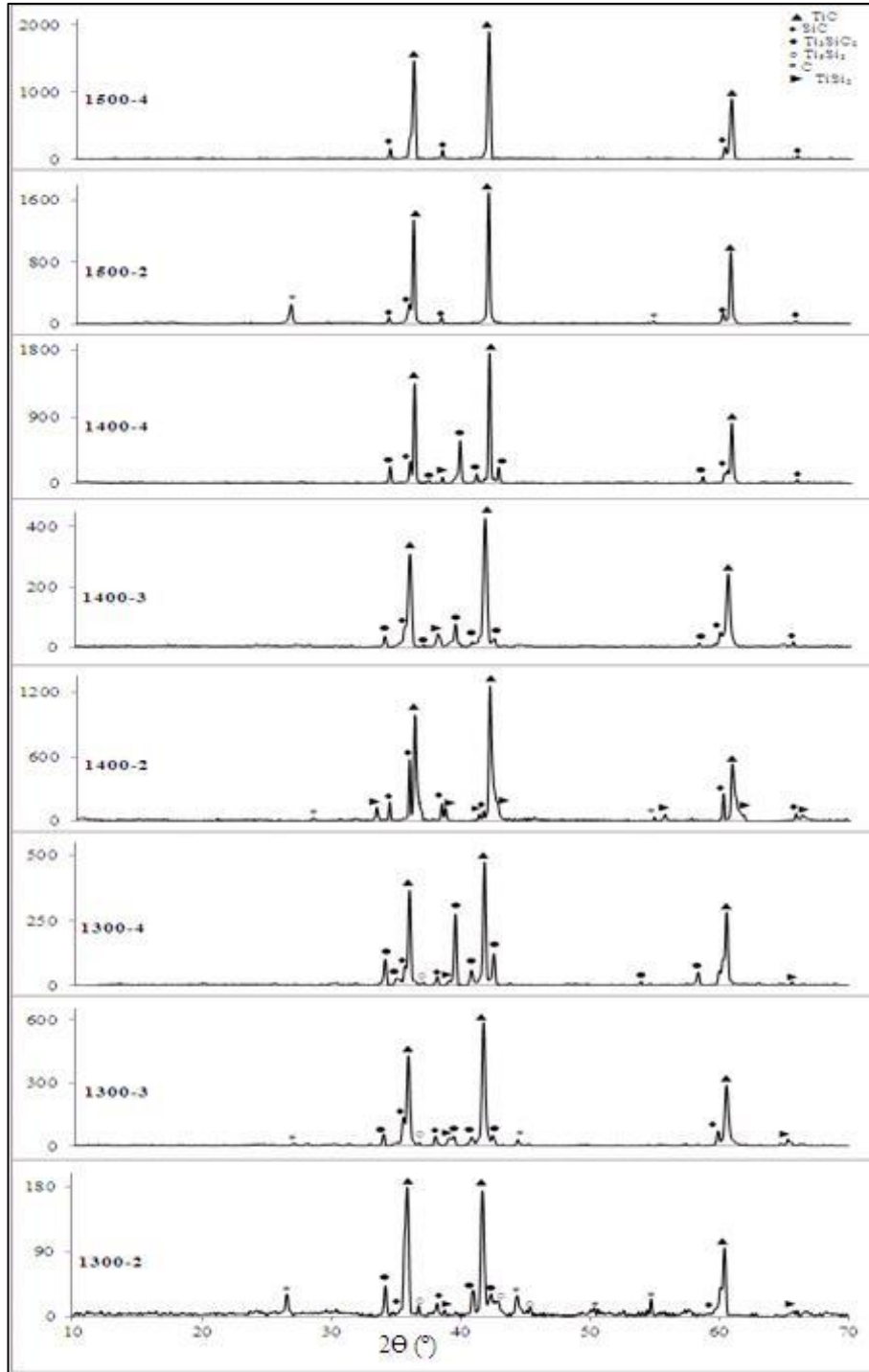
3Ti-SiC-C karışımına ait diferansiyel termal analiz (DTA) eğrisi Şekil 4.34.'de verilmiştir. Deneysel şartlar altında grafitin herhangi bir yanmaya maruz kalmadığı düşünüldüğünde ancak ortamda bulunan Titanyum ve Silisyum karbür ile ikili veya üçlü bileşikler oluşturabilir. Bu tespitler altında 3Ti-SiC-C karışımının DTA eğrisi incelendiğinde 1250-1400°C aralığında büyük bir endo termik pik 1450°C'de ise ekzo termik pik vermektedir. Şekil 4.34.'de görülen endo termik pik'in geniş bir sıcaklık aralığını kapsadığı düşünülmekte olup öncelikli olarak TiC fazının oluştuğu ve intermetalik fazların ile birlikte Ti_3SiC_2 oluşumu ile ilişkilendirilebilir. Ekzo termik pik ise ikili karbürlere dönüşüm ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.



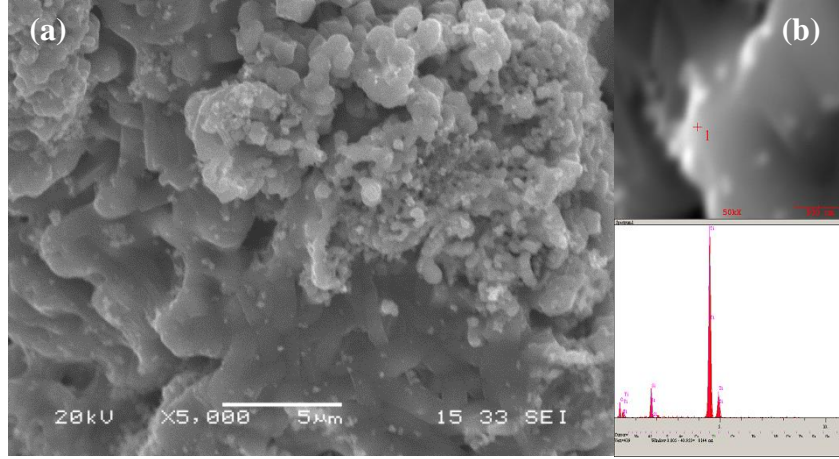
Şekil 4.34. 3Ti-SiC-C karışımının diferansiyel termal (DTA) analiz sonucu.

4.5.5. Reaksiyon ürünlerinin analizi

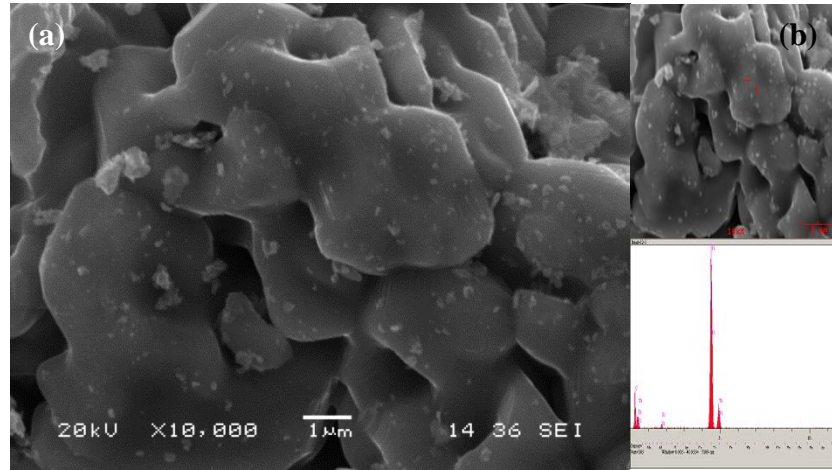
Silisyum karbürlü başlangıç karışımının farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş numunelerinin X-ışınları difraksiyonu analizi (XRD) sonucu Şekil 4.35.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde sinterleme süresine ve sıcaklığına bağlı olarak oluşan faz ve pik şiddetleri farklılıklar göstermektedir. Başlangıç karışımında var olan SiC ve karbona ilaveten sinterlenmiş numunelerde $TiSi_2$, Ti_5Si_3 , ve Ti_3SiC_2 fazları tanımlanmış ve tespit edilmiştir. Ti_3SiC_2 MAX fazı $1300^{\circ}C$ 'de ve 2 saate elde edilmiş sıcaklık artışı ve bekleme süresine göre oranı değişmektedir. Kullanılan potadan kaynaklanan ortamda fazla karbonun olması sıcaklığın $1500^{\circ}C$ 'ye çıkmasıyla ikili karbür sistemli yapıya dönüşüm veya dağılım oluşmaktadır.



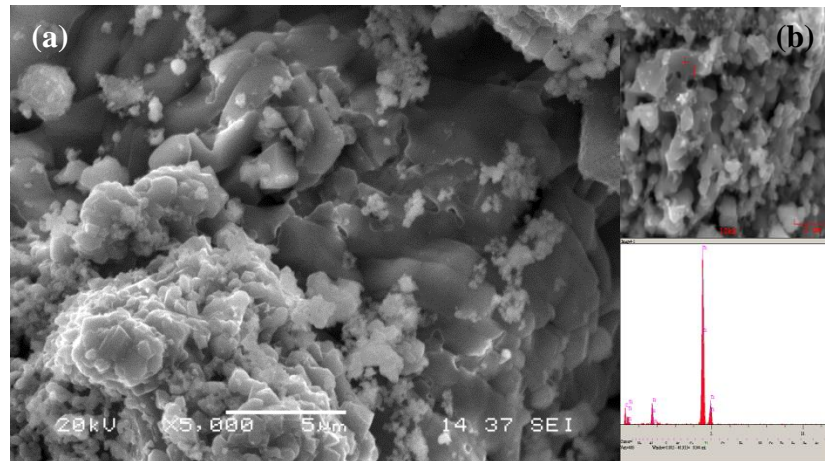
Şekil 4.35. 3Ti-SiC-C karışımının farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş numunelerinin X-ışını difraksiyon (XRD) analizi sonucu.



Şekil 4.36. 3Ti-SiC-C karışımında 1300°C'de 4 saat sinterlenmiş numunenin; a) SEM görüntüsü, b) EDS noktasal analizi sonucu.



Şekil 4.37. 3Ti-SiC-C karışımında 1400°C'de 4 saat sinterlenmiş numunenin; a) SEM görüntüsü, b) EDS noktasal analizi sonucu.



Şekil 4.38. 3Ti-SiC-C karışımında 1500°C'de 4 saat sinterlenmiş numunenin; a) SEM görüntüsü, b) EDS noktasal analizi sonucu.

Sinterleme sonrası elde edilen tozların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (SEM) Şekil 4.36-38.'de verilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde sıcaklık artışıyla beraber tanelerin büyüdüğü şeklinin değiştiği fakat katmanlı yapıda olduğu görülmektedir.

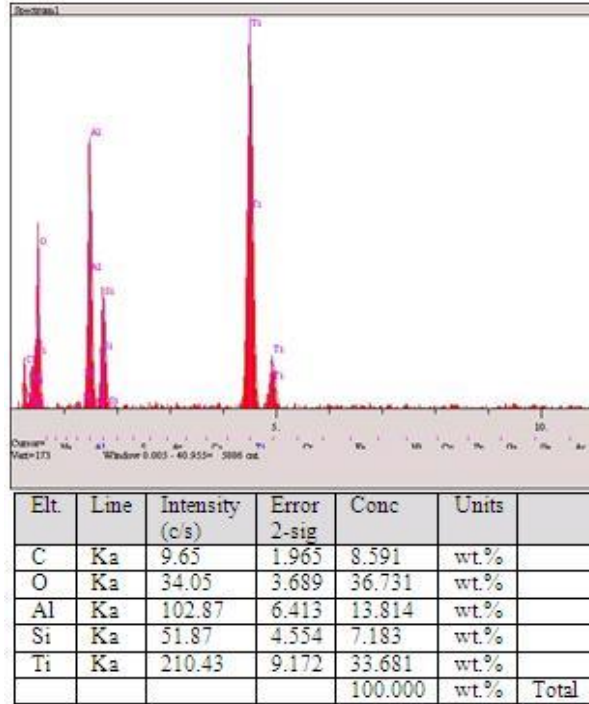
4.6. Ekstra Silisyum Dioksit İlaveli Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

4.6.1. Karışımın kimyasal analizi

Bu seride diğer oksitli karışıma ilaveten %20 daha fazla SiO₂ katılmıştır. Reaksiyon 4.6.'ya göre hazırlanan 100 gr'lık karışımın kimyasal bileşimi Tablo 4.6.'de ve EDS analizi Şekil 4.39.'da verilmiştir.

Tablo 4.6. 3TiO₂-1.2SiO₂-2C-5.6Al karışımının kimyasal bileşimi.

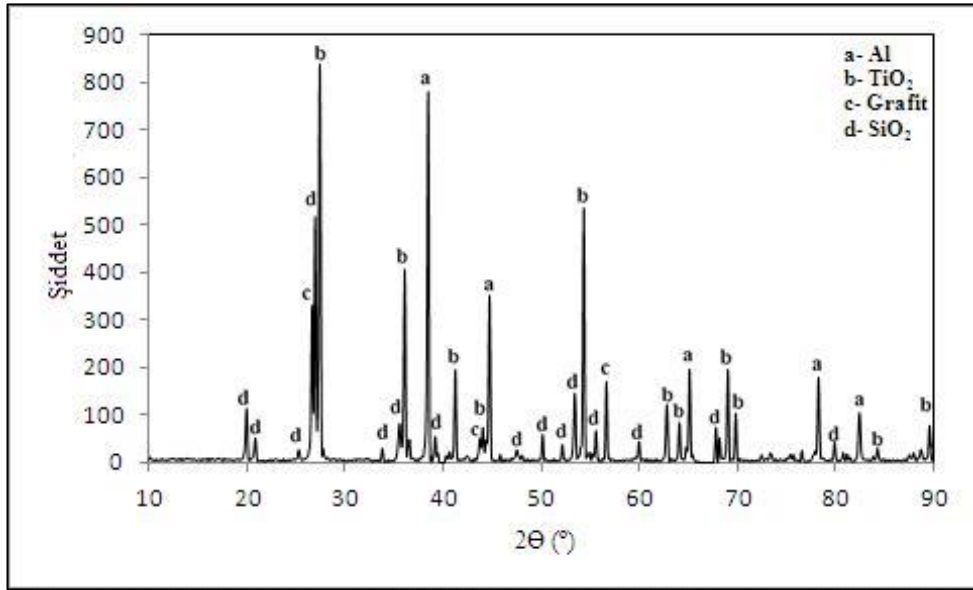
Element	TiO ₂	SiO ₂	Al	Grafit	Toplam
Miktar	49,26 gr	14,77 gr	31,03 gr	4,94 gr	100 gr



Şekil 4.39. 3TiO₂-1.2SiO₂-2C-5.6Al karışımının elektron difraksiyonu spektroskopisi (EDS) analizi sonucu.

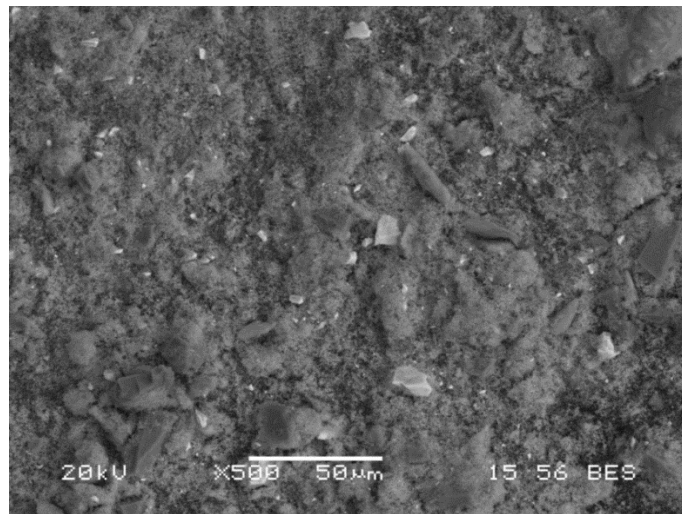
4.6.2. Karışımın faz analizi

Reaksiyon 3.6.'ya göre hazırlanan karışım herhangi bir sinterleme prosesi yapılmadan X-ışınları difraksiyonu analizine (XRD) tabi tutulmuş ve elde edilen sonuç Şekil 4.40.'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tanımlanmamış herhangi bir pik olmaksızın, pikler başlangıç tozlarına aittir.



Şekil 4.40. $3\text{TiO}_2\text{-}1.2\text{SiO}_2\text{-}2\text{C-}5.6\text{Al}$ karışımının X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi sonucu.

4.6.3. Karışımın mikroyapı görüntüsü

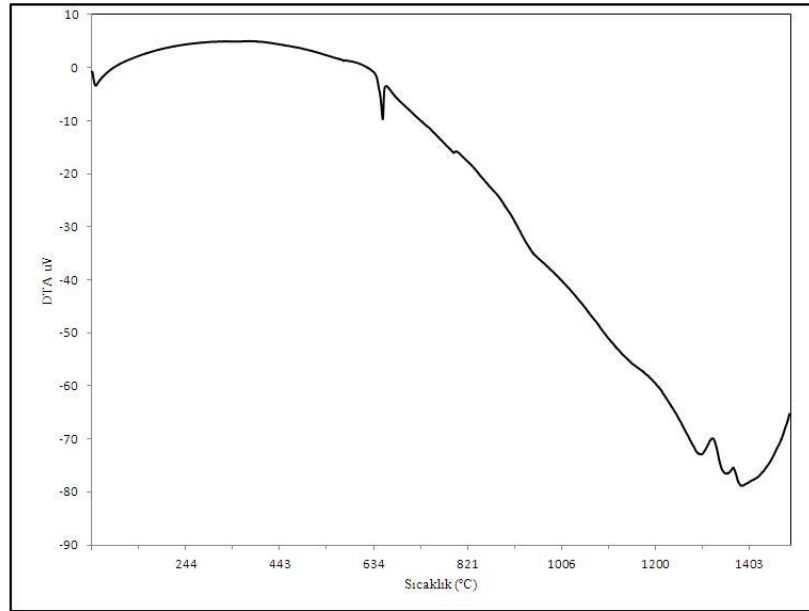


Şekil 4.41. $3\text{TiO}_2\text{-}1.2\text{SiO}_2\text{-}2\text{C-}5.6\text{Al}$ karışımının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.

Şekil 4.41.'de hazırlanan ekstra silisyum dioksit ilaveli başlangıç karışımının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmiştir. Şekil incelendiğinde karışımın içerisindeki tozların homojen dağılımı, boyutları ve morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. Karışımın içerisindeki fazlar renk kontrastına göre belirlenebilmektedir.

4.6.4. Karışımın DTA analizi

Şekil 4.42.'de ekstra karbon ilaveli başlangıç karışımının diferansiyel termal analiz sonucu (DTA) analizi sonucu verilmiştir.



Şekil 4.42. $3\text{TiO}_2-1.2\text{SiO}_2-2\text{C}-5.6\text{Al}$ karışımının diferansiyel termal (DTA) analiz sonucu.

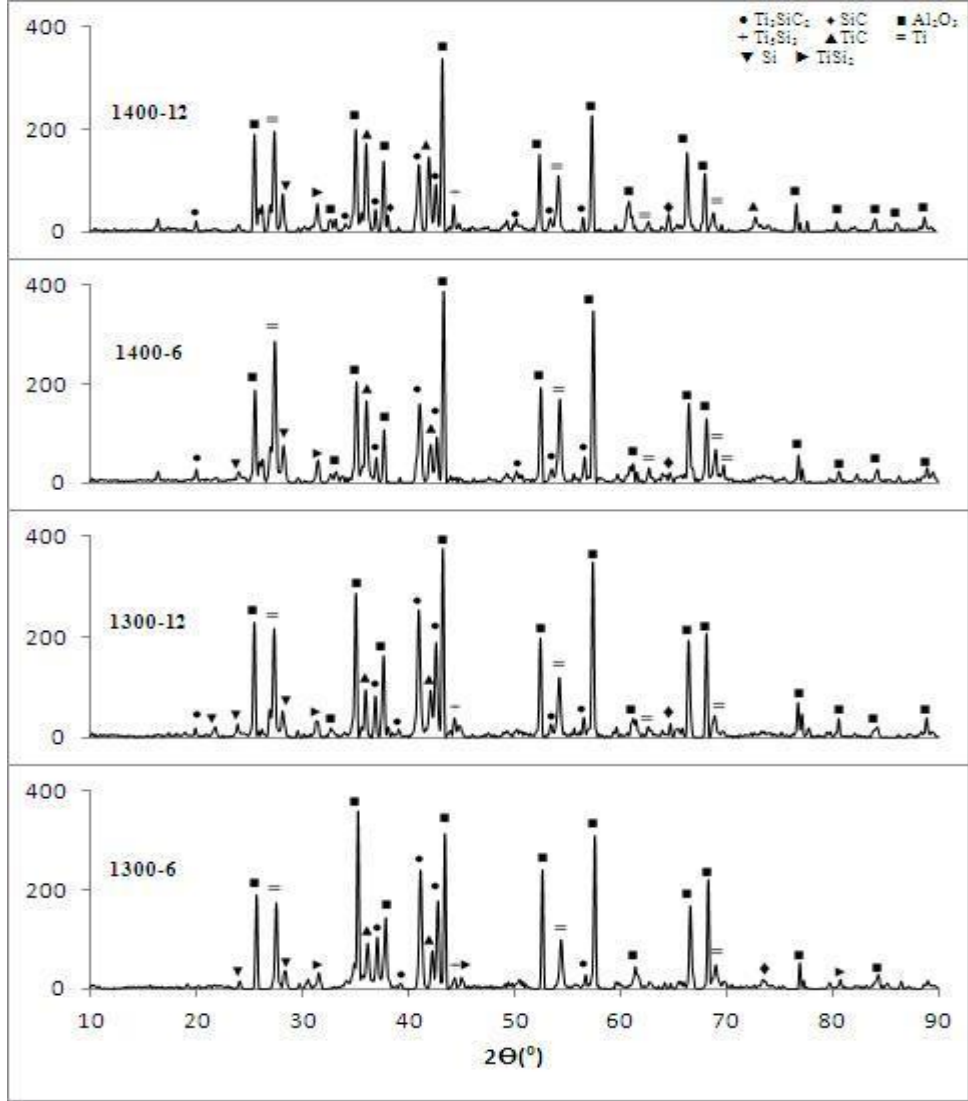
DTA eğrisinde görüldüğü gibi üç adet endo termik pik ve üç adet ekzo termik pik olarak tanımlanabilir. Hazırlanan karışımda metalik alüminyum, grafit, saf SiO_2 ve TiO_2 'den oluşmaktadır. Karışımın içerisinde bulunan metalik alüminyum miktarı endo termik pik vermekte ve sıcaklığın yaklaşık olarak 630°C 'ye tekabül ettiği görülmektedir. Alüminyumun ergime derecesinin 660 olduğu düşünüldüğünde oluşan pikteki sıcaklık gerilemesinin ortamda bulunan karbon ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. 820°C , 940°C , 1100°C , 1270°C , 1330°C , 1380°C sıcaklıklarda endo termik pik oluştuğu gözlemlenmiştir. Ortamda bulunan alüminyumun oksitlerle

reaksiyona girerek endo termik pik oluşturduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla 820°C ve 940°C sıcaklıklardaki endo termik pikler sırası ile SiO₂ ve TiO₂'nin alüminyum tarafından indirgeme reaksiyonu olarak tanımlanmıştır. DTA eğrisi üzerinde görülen ve yaklaşık olarak 550°C'ye denk gelen küçük ekzo termik reaksiyonun ortamda bulunan karbon ve alüminyumun oksidasyonuna bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Diğer taraftan yaklaşık olarak 980°C, 1220°C ve 1400°C de görülen ekzo termik piklerin sırası ile metalik silisyum ve titanyumun intermetalik yapı (TiSi₂, Ti₅Si₃) SiC, TiC ve Ti₃SiC₂ fazı oluşumunu ifade ettiği düşünülmektedir.

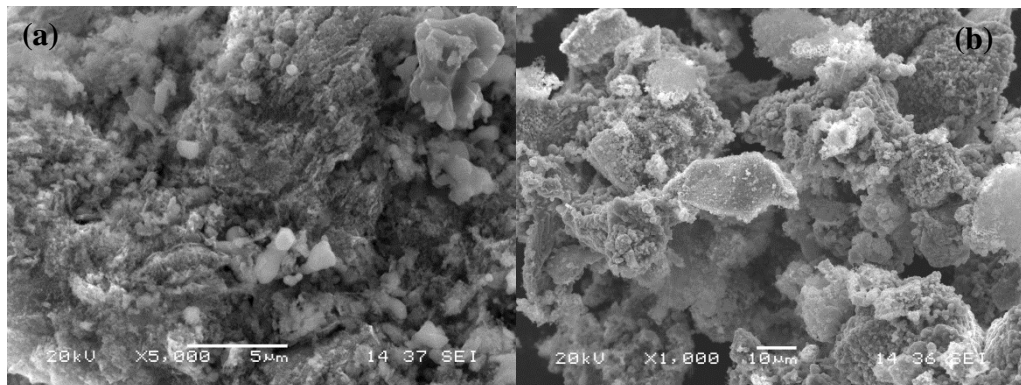
4.6.5. Reaksiyon ürünlerinin analizi

Hazırlanan karışımlar farklı sıcaklık ve sürelerde redüklenme ve karbürlenme prosesine tabi tutulmuş, elde edilen numunelerin X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi Şekil 4.43.'de verilmiştir. Şekilde tanımlanan piklerin sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişmekte olduğu gözlemlenmiştir. Proses sonucu başlangıç tozlarında tespit edilen (karbon hariç) hiçbir faz tanımlanmamış oluşan fazların hepsi yeni fazlar olarak tespit edilmiştir. X-ışınları difraksiyonunda alümina fazının tespiti başlangıçtaki SiO₂ ve TiO₂'nin tamamen indirgendiğini ifade etmektedir. Ortamda tespit edilen ve başlangıç tozundan geldiği düşünülen karbonun olmasının sebebi ise; başlangıç karışımlarına gerekli stokiometrik karbondan fazla ilave edilmesi ve/veya oluşan intermetalik TiSi₂, Ti₅Si₃ gibi fazların Ti₃SiC₂ fazına dönüşmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışmalarda üretilmesi hedeflenen Ti₃SiC₂ yapısının sentezinin gerçekleştirildiği görülmektedir. Ayrıca bunun yanında SiC, Ti₅Si₃ ve TiSi₂ fazları da tespit edilmiştir. Oksitli karışımlarda optimum seviyedeki Ti₃SiC₂ fazı 1350-1400°C elde edilmiştir. Fakat 1400°C'den yüksek sıcaklıklarda ve sürelerde oluşan Ti₃SiC₂ fazının dekompoze olduğu tespit edilmiştir. Oluşan MAX fazının karbürü fazlara ayrışmasının nedeni olarak kullanılan grafit pota diğer bir ifade ile ortamda bulunan aşırı karbonla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.43. $3TiO_2-1.2SiO_2-2C-5.6Al$ karışımının farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş numunelerin X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi sonucu.



Şekil 4.44. $3TiO_2-1.2SiO_2-2C-5.6Al$ karışımında a) 1300°C, b) 1400°C'de 12 saat sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri.

Şekil 4.44.'de farklı sıcaklarda elde edilen numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmiştir. X-ışını difraksiyonunda tespit edilen fazlar dikkate alındığında Şekil 4.44.'de verilen tozların seramik kompozit bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir. Renk kontrastlarının yapıda oluşan farklı fazlara ait olduğu düşünülmektedir.

BÖLÜM 5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada laboratuvar şartlarında basınçsız sinterleme yöntemiyle Ti_3SiC_2 MAX fazı üretimi çalışılmıştır. Literatür araştırması sonucu altı farklı karışımda karar kılınmıştır. Hazırlanan bu karışımlar sinterleme sıcaklığı-süresi ve başlangıç bileşimi göz önünde bulundurularak incelenmiştir. Genel olarak şu sonuçlar çıkmaktadır;

- a) 312 MAX $TiSiC$ fazının, Titanyum ve Silisyum kaynağı olarak oksitli karışım kullanılırsa ortama ilave edilmiş olan metalik alüminyum tozu prosesi termodinamik olarak gerçekleşebilir kılınmıştır. Bu karışım serisinde hedeflenen Ti_3SiC_2 fazında başka reaksiyon ürünlerinde TiC , SiC ve alümina oluştuğu tespit edilmiştir.
- b) Hedeflenen 312 Ti_3SiC_2 MAX fazının metalik Titanyum, Silisyum, Karbon kullanılarak sentezi sonucu sıcaklığa ve süreye bağlı olarak Ti_3SiC_2 elde edilmiştir. Fakat bu karışımda stokiometrik oranda Silisyum yerine daha fazla silisyum kullanılması hedeflenen fazın oluşumunda olumlu etkisi olduğu görülmüştür.
- c) Başlangıç karışımında elementel Silisyum ve Titanyuma ilave olarak TiC kullanılması hedeflenen MAX fazının daha düşük sürelerde oluşumunu sağlamıştır. Karbon kaynağı olarak da görev yapan başlangıç karışımındaki TiC MAX fazı oluşumu için çekirdekleyici ve epitaksiyel büyüme mekanizması oluşturmuştur. Elde edilen sinterlenmiş numunelerde sıcaklık ve süreye bağlı olarak $TiSi$ ara bileşikleri ve SiC de tespit edilmiştir.
- d) TiC karbürlü karışıma ekstra karbon ilave edildiğinde reaksiyonların oluşum sıcaklığının yükseltildiği ve yüksek sıcaklıklarda ikili karbür fazlarının

oluştugu gözlemlenmiştir. Ortamda bulunan fazla karbon oluşmuş Ti_3SiC_2 yapısının TiC , SiC şeklinde yapıya dönüşmesine neden olduğu görülmüştür.

- e) Başlangıç karışımında TiC yerine SiC 'in olması durumunda düşük sıcaklık ve sürelerde hedeflene Ti_3SiC_2 yapısının oluştuğu görülmüştür. Fakat $1400^\circ C$ ve daha yüksek sıcaklıklarda yapıda TiC ve SiC fazları dominant olarak tespit edilmiştir.

Farklı başlangıç tozları kullanılması sonucunda her bir karışımın kendine özgü termodinamik şartları ve reaksiyon mekanizmaları değişmektedir. Elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki tespitler gerçekleştirilebilir ve önerilebilir.

- a) Oksitli başlangıç tozları kullanıldığında elde Ti_3SiC_2 fazı alümina içermektedir. Bu hali ile sinterlenerek mekanik özellikleri incelenebilir veya proses sonucu oluşan alümina ortamdan uzaklaştırılarak (asit veya kostik soda liçi) Ti_3SiC_2 fazının safsızlığı artırılabilir ve sinterleme sonucu elde edilen silindirik parçanın mekanik özellikleri araştırılabilir.
- b) Metalik başlangıç tozu kullanıldığında elde edilen Ti_3SiC_2 basınçsız sinterleme yöntemi yerine vakum altında veya basınç kullanılarak elde edilmesine çalışılması farklı sonuçlar verebilir.
- c) Elde edilen nihai proses tozları bir silindirik blok halinde getirilmek suretiyle spark plazma sinterleme yöntemiyle oluşan seramiğin mekanik, termal, korozyon ve işlenebilir özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlman, D.R., Introduction to Ceramics, John Wiley&Sons, 1975.
- [2] Nowotny, H., Struktuchemie einiger Verbindungen der Ubergangsmetalle mit den Elementen C, Si, Ge, Sn. Prog. Solid State Chem. 2:27-62, 1970.
- [3] Nowotny, H., Schuster, J.C., Rogl, P., Structural chemistry of complex carbides and related compounds. J. Solid State Chem. 44:126-33, 1982.
- [4] Barsoum, M.W., El-Raghy, T., The MAX phases unique new carbide and nitride materials, Am. Sci. 89:336-45, 2000.
- [5] Barsoum, M.W., The $M_{n+1}AX_n$ phases a new class of solids thermodynamically stable nano laminates. Prog. Solid State Chem. 28:201-81, 2000.
- [6] Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 . J. Am. Ceram. Soc. 79:1953-56, 1996.
- [7] Atasoy, A., Saka, E., Koşar, A., Yeni nesil seramikler Ti_3SiC_2 fazı. II. International Conference on Advanced Engineering Technologies, Bayburt, 764-772, 2017.
- [8] <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>, Erişim tarihi:25.11.2017.
- [9] Atasoy, A., MAX fazlı (katmanlı) seramikler, II. Ulusal Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu, İzmir, 2013.
- [10] Arunajatesan, S., Carim, A.H., Synthesis of Titanium Silicon Carbide. J. Am. Ceram. Soc. 78:667-672, 1995.
- [11] Sun, Z.M., Progress in research and development on MAX phases a family of metallic ceramics. Int. Mater. Rev. In press, 2011.
- [12] Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Hogberg, H., and Hultman, L., The $M_{(n+1)}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing, Thin Solid Films, 518:1851-78, 2010.

- [13] Lane, N.J., Naguib, M., Lu, J., Hultman, L., Barsoum, M.W., Structure of a new bulk $Ti_5Al_2C_3$ MAX phase produced by the topotactic transformation of Ti_2AlC , *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32:3485-91, 2012.
- [14] Cabioch, T., Eklund, P., Mauchamp, V., Jaouen, M., Structural investigation of substoichiometry and solid solution effects in $Ti_2Al(C_x, N_{1-x})_y$ compounds, *J Eur Ceram Soc.*, 32:1803-11, 2012.
- [15] Medvedeva, N.I, Novikov, D.L., Ivanovsky, A.L., Kuznetsov, M.V., Freeman, A.J., Electronic properties of Ti_3SiC_2 -based solid solutions, *Phys. Rev. B*, 58:16042-50, 1998.
- [16] Hug, G., Fries, E., Full-potential electronic structure of Ti_2AlC and Ti_2AlN , *Phys. Rev. B*, 65:113104, 2002.
- [17] Hug, G., Jaouen, M., Barsoum, M.W., XAS, EELS, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structures of Ti_2AlC , Ti_2AlN , Nb_2AlC , and $(Ti_{0.5}, Nb_{0.5})_2AlC$, *Phys. Rev. B*, 71, 24105, 2005.
- [18] Sun, Z.M., Zhou, Y.C., Ab initio calculation of Ti_3SiC_2 , *Phys. Rev. B*, 60, 1441, 1999.
- [19] Sun, Z., Ahuja, R., Li, S., and Schneider, J.M., Structure and bulk modulus of M_2AlC ($M=Ti, V, \text{ and } Cr$) *Appl Phys Lett*, 83:899, 2003.
- [20] Palmquist, J.P., Li, S., Persson, P.O.A., Emmerlich, J., Wilhelmsson, O., Hogberg, H., Katsnelson, M.I., Johansson, B., Ahuja, R., Eriksson, O., $M_{(n+1)}AX_{(n)}$ phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations, *Phys. Rev. B*, 70, 2004.
- [21] Sun, Z.M., Li, S., Ahuja, R. And Schneider, J.M., Calculated elastic properties of M_2AlC ($M = Ti, V, Cr, Nb, \text{ and } Ta$), *Solid State Commun.*, 129:589-92, 2004.
- [22] Sundberg, M., Malmqvist, G., Magnusson, A, El-Raghy, T., Alumina forming high temperature silicides and carbides. *Ceram. Int.* 30:1899-904, 2004.
- [23] Zhou, A.G, Barsoum, M.W., Basu, S., Kalidindi, S.R., El-Raghy, T., Incipient and regular kink bands in dense and 10 vol.% porous Ti_2AlC . *Acta Mater.* 54:1631-39, 2006.
- [24] Murugaiah, A., Souchet, A., El-Raghy, T., Radovic, M., Barsoum, M.W., Tape casting, pressureless sintering and grain growth in Ti_3SiC_2 compacts. *J. Am. Ceram. Soc.* 87:550-56, 2004.
- [25] Frodelius, J., Sonestedt, M., Bjorklund, S., Palmquist, J.P., Stiller, K., Ti_2AlC coatings deposited by high velocity oxy-fuel spraying. *Surf. Coat. Technol.* 202:5976-81, 2008.

- [26] www.kanthal.com. Erişim Tarihi: 24.11.2017.
- [27] Radovic, M., Barsoum, M., W., MAX phases bridging the gap between metals and ceramics American Ceramic Society Bulletin, 92:3, 2013.
- [28] Barsoum, M.W., Radovic, M., Mechanical properties of the MAX phases, Annu. Rev. Mater. Res., 41:195-227, 2011.
- [29] El-Raghy, T., Chakraborty, S., Barsoum, M.W., Synthesis and characterization of Hf_2PbC , Zr_2PbC and M_2SnC ($\text{M} = \text{Ti, Hf, Nb}$ or Zr). J. Eur. Ceram. Soc. 20:2619-25, 2000.
- [30] Manoun, B., Saxena, S.K., Gulve, R., Liermann, H.P., Hoffman, E.L., Compression of Zr_2InC to 52 GPa. Appl. Phys. Lett. 85:1514-16, 2004
- [31] Manoun, B., Saxena, S.K., El-Raghy, T., Barsoum, M.W., High-pressure X-ray study of Ta_4AlC_3 . Appl. Phys. Lett. 88:201902, 2006.
- [32] Hug, G., Electronic structures of and composition gaps among the ternary carbides Ti_2MC . Phys. Rev. B 74:184113, 2006.
- [33] Fang CM, Ahuja R, Eriksson O, Li S, Jansson U, et al. 2006. General trend of the mechanical properties of the ternary carbides M_3SiC_2 ($\text{M} =$ transition metal). Phys. Rev. B 74:054106.
- [34] Du, Y.L., Sun, Z.M., Hashimoto, H., Tian, W.B., Bonding properties and bulk modulus of M_4AlC_3 ($\text{M} = \text{V, Nb,}$ and Ta) studied by first-principles calculations. Phys. Status Solid. 246:1039-43, 2009.
- [35] Manoun, B., Saxena, S.K., Hug, G., Ganguly, A., Hoffman, E.N., Barsoum, M.W., Synthesis and compressibility of $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1.0}\text{Sn}_{0.2})\text{C}_2$ and $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_2$. J. Appl. Phys. 101:113523, 2007.
- [36] Radovic, M., Ganguly, A., Barsoum, M.W., Elastic properties and phonon conductivities of $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_2$ and $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ solid solutions. J. Mater. Res. 23:1517-21, 2008.
- [37] Scabarozzi, T., Ganguly, A., Hettinger, J.D., Lofland, S.E., Amini, S., Electronic and thermal properties of $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_2$, $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ and Ti_2AlN . J. Appl. Phys. 104:073713, 2008.
- [38] Hug, G., Jaouen, M., Barsoum, M.W., XAS, EELS and full-potential augmented plane wave study of the electronic structures of Ti_2AlC , Ti_2AlN , Nb_2AlC and $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{AlC}$. Phys. Rev. B 71:24105, 2005.

- [39] Manoun, B., Zhang, F., Saxena, S.K., Gupta, S., Barsoum, M.W., On the compression behavior of $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_2\text{AlC}$ and $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{AlC}$ to quasi-hydrostatic pressures above 50 GPa. *J. Phys. Condens Matter* 19:246215, 2007.
- [40] Holm, B., Ahuja, R., Johansson, B., Ab initio calculations of the mechanical properties of Ti_3SiC_2 . *Appl. Phys. Lett.* 79:1450-52, 2001.
- [41] Murugaiah, A., Barsoum, M.W., Kalidindi, S.R., Zhen, T., Spherical nanoindentations in Ti_3SiC_2 . *J. Mater. Res.* 19:1139-48, 2004.
- [42] Wang, J., Zhou, Y., Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nanolaminate M_2AlC ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$ and Cr) ceramics. *Phys. Rev. B* 69:214111, 2004.
- [43] Sun, Z.M., Li, S., Ahuja, R., Schneider, J.M., Calculated elastic properties of M_2AlC ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}$ and Ta). *Solid State Commun.* 129:589-92, 2004.
- [44] Zhou, Y.C., Sun, Z.M., Electronic structure and bonding properties of layered machinable Ti_2AlC and Ti_2AlN ceramics. *Phys. Rev. B* 61:12570-73, 2000.
- [45] Scabarozzi, T.H., Amini, S., Leaffer, O., Ganguly, A., Gupta, S., Thermal expansion of select MAX phases measured by high temperature X-ray diffraction and dilatometry. *J. Appl. Phys.* 105:013543, 2009.
- [46] Du, Y.L., Sun, Z.M., Hashimoto, H., Tiana, W.B., First-principles study on electronic structure and elastic properties of Ti_2SC . *Phys. Lett. A* 372:5220-23, 2008.
- [47] Bouhemadou, A., Khenata, R., Structural, electronic and elastic properties of M_2SC ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) compounds. *Phys. Lett. A* 372:6448-52, 2008.
- [48] Radovic, M., Ganguly, A., Barsoum, M.W., Zhen, T., Finkel, P., On the elastic properties and mechanical damping of Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{C}_2$ and Ti_2AlC in the 300-1573 K temperature range. *Acta Mater.* 54:2757-67, 2006.
- [49] Finkel, P., Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Low temperature dependencies of the elastic properties of Ti_4AlN_3 and $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$ and Ti_3SiC_2 . *J. Appl. Phys.* 87:1701-3, 2000.
- [50] Wang, J.Y., Zhou, Y.C., Recent progress in theoretical prediction, preparation, and characterization of layered ternary transition-metal carbides. *Annu. Rev. Mater. Res.* 39:415-43, 2009.
- [51] Lane, N.J., Vogel, S.C., Barsoum, M.W., High temperature neutron diffraction and the temperature dependent crystal structures of the MAX phases Ti_3SiC_2 and Ti_3GeC_2 . *Phys. Rev. B* 84:174109, 2010.

- [52] Duval, P., Ashby, M.F., Andermant, I., Rate-controlling processes in the creep of polycrystalline ice. *J. Phys. Chem.* 87:4066-74, 1983.
- [53] Sun, Z.M., Murugaiah, A., Zhen, T., Zhou, A., Barsoum, M.W., Microstructure and mechanical properties of porous Ti_3SiC_2 . *Acta Mater.* 53:4359-66, 2005.
- [54] Barsoum, M.W., Brodtkin, D., El-Raghy, T., Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scr. Metall. Mater.* 36:535-41, 1997.
- [55] Barsoum, M.W., Farber, L., El-Raghy, T., Levin, I., Dislocations, kink bands and room temperature plasticity of Ti_3SiC_2 . *Metall. Mater. Trans. A* 30:1727-38, 1999.
- [56] Chen, D., Shirato, K., Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Ritchie, R.O., Cyclic fatigue-crack growth and fracture properties in Ti_3SiC_2 ceramics at elevated temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.* 84:2914-20, 2001.
- [57] Orowan, E., A type of plastic deformation new in metals. *Nature* 149:463-64, 1942.
- [58] Hess, J.B., Barrett, C.S., Structure and nature of kink bands in zinc. *Trans. AIME* 185:599-606, 1949.
- [59] Frank, F.C., Stroh, A.N., On the theory of kinking. *Proc. Phys. Soc.* 65:811-21, 1952.
- [60] Barcelo, F., Doriot, S., Cozzika, T., Flem, M.L., B'échade, J.L, Electron-backscattered diffraction and transmission electron microscopy microstructural study of post-creep Ti_3SiC_2 . *J. Alloy. Compd.* 488:181-89, 2010.
- [61] Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Room temperature ductile carbides. *Metall. Mater. Trans. A* 30:363-69, 1999.
- [62] Barsoum, M.W., Ali, M., El-Raghy, T., Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlCN and $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$. *Metall. Mater. Trans. A* 31:1857-65, 2000.
- [63] Tzenov, N., Barsoum, M.W., Synthesis and characterization of $\text{Ti}_3\text{AlC}_{1.8}$. *J. Am. Ceram. Soc.* 83:825-32, 2000.
- [64] Hu, C., Lin, Z., He, L., Bao, Y., Wang, J., Physical and mechanical properties of bulk Ta_4AlC_3 ceramic prepared by an in situ reaction synthesis/hot-pressing method. *J. Am. Ceram. Soc.* 90:2542-48, 2007.

- [65] Hu, C., He, L., Zhang, J., Bao, Y., Wang, J., Microstructure and properties of bulk Ta_2AlC ceramic synthesized by an in situ reaction/hot pressing method. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28:1679-85, 2008.
- [66] El-Raghy, T., Barsoum, M.W., Zavaliangos, A., Kalidindi, S.R., Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 . II. Effect of grain size and deformation temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* 82:2855-60, 1999.
- [67] Procopio, A., Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Characterization of Ti_4AlN_3 . *Metall. Mater. Trans. A* 31:333-37, 2000.
- [68] Wang, X.H., Zhou, Y.C., Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process. *Acta Mater.* 50:3141-49, 2002.
- [69] Radovic, M, Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Wiederhorn, S.M., Luecke, W.E., Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti_3SiC_2 in tension. *Acta Mater.* 50:1297-306, 2002.
- [70] Radovic, M., Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Seidensticker, J., Wiederhorn, S.M., Tensile properties of Ti_3SiC_2 in the 25-1300°C temperature range. *Acta Mater.* 48:453-59, 2000.
- [71] Wan, D.T., Meng, F.L., Zhou, Y.C., Bao, Y.W., Chen, J.X., Effect of grain size, notch width, and testing temperature on the fracture toughness of $Ti_3Si(Al)C_2$ and Ti_3AlC_2 using the chevron-notched beam (CNB) method. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28:663-69, 2008.
- [72] Tian, W., Sun, Z.M., Hashimoto, H., Du, Y., Compressive deformation behavior of ternary compound Cr_2AlC . *J. Mater. Sci.* 44:102-7, 2009.
- [73] Barsoum, M.W., Zhen, T., Kalidindi, S.R., Radovic, M., Murugahiah, A., Fully reversible, dislocation based compressive deformation of Ti_3SiC_2 to 1 GPa. *Nat. Mater.* 2:107-11, 2003.
- [74] Zhen T, Barsoum MW, Kalidindi SR. Effects of temperature, strain rate and grain size on the compressive properties of Ti_3SiC_2 . *Acta Mater.* 53:4163–71, 2005.
- [75] Radovic, M., Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Wiederhorn, S.M., Tensile creep of coarse-grained (100-300 μ m) Ti_3SiC_2 in the 1000-1200°C temperature range. *J. Alloy. Compd.* 361:299-312, 2003.
- [76] Radovic, M., Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Wiederhorn, S.M., Tensile creep of fine-grained (3-5 μ m) Ti_3SiC_2 in the 1000-1200°C temperature range. *Acta Mater.* 49:4103-12, 2001.

- [77] Zhen, T., Barsoum, M.W., Kalidindi, S.R., Radovic, M., Sun, Z.M., El-Raghy, T., Compressive creep of fine and coarse-grained Ti_3SiC_2 in air in the 1100 to 1300°C temperature range. *Acta Mater.* 53:4963-73, 2005.
- [78] Ganguly, A., Zhen, T., Barsoum, M.W., Synthesis and mechanical properties of Ti_3GeC_2 and $\text{Ti}_3(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})\text{C}_2$ ($x=0.5,0.75$) solid solutions, *J. Alloy. Compd.* 376:287-95, 2004.
- [79] Salama, I., El-Raghy, T., Barsoum, M.W., Synthesis and mechanical properties of Nb_2AlC and $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{AlC}$. *J. Alloy. Compd.* 347:271-78, 2002.
- [80] Bao, Y.W., Wang, X.H., Zhang, H.B., Zhou, Y.C., Thermal shock behavior of Ti_3AlC_2 from between 200°C and 1300°C. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25:3367-74, 2005.
- [81] Song, G.M., Pei, Y.T., Sloof, W.G., Li, S.B., De-Hosson, J.T.M., van der Zwaag, S., Oxidation-induced crack healing in Ti_3AlC_2 ceramics. *Scr. Mater.* 58:13-16, 2008.
- [82] Zhang, H.B., Zhou, Y.C., Bao, Y.W., Li, M.S., Abnormal thermal shock behavior of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 . *J. Mater. Res.* 21:2401-7, 2006.
- [83] Kuroda, Y., Low, I.M., Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Indentation responses and damage characteristics of hot isostatically pressed Ti_3SiC_2 . *J. Aust. Ceram. Soc.* 37:95-102, 2001.
- [84] Nickl, J.J., Schweitzer, K.K., Luxenberg, P., Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si. *J. Less Common Metals* 26:335-53, 1972.
- [85] Goto, T., Hirai, T., Chemically vapor deposited Ti_3SiC_2 . *Mater. Res. Bull.* 22:1195-201, 1987.
- [86] El-Raghy, T., Zavaliangos, A., Barsoum, M.W., Kalidindi, S.R., Damage mechanisms around hardness indentations in Ti_3SiC_2 . *J. Am. Ceram. Soc.* 80:513-16, 1997.
- [87] Kooi, B.J., Poppen, R.J., Carvalho, N.J.M., Hosson, J.M.T., Barsoum, M.W., Ti_3SiC_2 : a damage tolerant ceramic studied with nanoindentations and transmission electron microscopy. *Acta Mater.* 51:2859-72, 2003.
- [88] Molina-Aldareguia, J.M., Emmerlich, J., Palmquist, J., Jansson, U., Hultman, L., Kink formation around indents in laminated Ti_3SiC_2 thin-films studied in the nano scale. *Scr. Mater.* 49:155-60, 2003.
- [89] Amini, S., Zhou, A., Gupta, S., De-Villier, A., Finkel, P., Barsoum, M.W., Synthesis and elastic and mechanical properties of Cr_2GeC . *J. Mater. Res.*, 23:2157-65, 2008.

- [90] Amini, S., Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Synthesis and mechanical properties of fully dense Ti_2SC , *J. Am. Ceram. Soc.* 90:3953-58, 2007.
- [91] Lis, J., Pampuch, R., Piekarczyk, J., Stobierski, L., New ceramics based on Ti_3SiC_2 . *Ceram. Int.* 19:91-96, 1993.
- [92] Pampuch, P., Lis, J., Stobierski, L., Tymkiewicz, M., Solid combustion synthesis of Ti_3SiC_2 , *J. Eur. Ceram. Soc.*, 5:283-87, 1989.
- [93] Bao, Y.W., Zhou, Y.C., Zhang, H.B., Investigation on reliability of nano layer grained Ti_3SiC_2 via Weibull statistics, *J. Mater. Sci.* 42:4470-75, 2007.
- [94] Gilbert, C.J., Bloyer, D.R., Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Tomsia, A.P., Ritchie, R.O., Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine grained Ti_3SiC_2 . *Scr. Mater.* 238:761-67, 2000.
- [95] Zhang, H., Wang, Z.G., Zang, Q.S., Zhang, Z.F., Sun, Z.M., Cyclic fatigue crack propagation behavior of Ti_3SiC_2 synthesized by pulse discharge sintering technique. *Scr. Mater.* 49:87-92, 2003.
- [96] Myhra, S., Summers, J.W.B., Kisi, E.H., Ti_3SiC_2 : a layered ceramic exhibiting ultra-low friction. *Mater. Lett.* 39:6-11, 1999.
- [97] El-Raghy, T., Blau, P., Barsoum, M.W., Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti_3SiC_2 , *Wear* 238:125-30, 2000.
- [98] Souchet, A., Fontaine, J., Belin, M., Le-Mogne, T., Loubet, J.L., Barsoum, M.W., Ti_3SiC_2 : tribological duality. *Tribol. Lett.* 18:341-52, 2005.
- [99] Barsoum, M.W., El-Raghy, T., Radovic, M., Ti_3SiC_2 : a layered machinable ductile ceramic. *Interceram.*, 49:226-33, 2000.
- [100] Barsoum, M.W., El-Raghy, T., A progress report on Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 and the H-phases, M2BX. *J. Mater. Synth. Process.* 5:197-216, 1997.
- [101] Barsoum, M.W., Radovic, M., Finkel, P., El-Raghy, T., Ti_3SiC_2 and ice. *Appl. Phys. Lett.* 79:479-81, 2001.
- [102] Hettinger, J.D., Lofland, S.E., Finkel, P., Palma, J., Harrell, K., Gupta, S., Ganguly, A., El-Raghy, T., Barsoum, M.W., Electrical transport, thermal transport and elastic properties of M_2AlC ($M = Ti, Cr, Nb$ and V) phases. *Phys. Rev. B*, 72:115-120, 2005.
- [103] Scabarozzi, T., Ganguly, A., Hettinger, J.D., Lofland, S.E., Amini, S., Finkel, P., El-Raghy, T., Barsoum, M.W., Electronic and thermal properties of $Ti_3Al(C_{0.5}N_{0.5})_2$, $Ti_2Al(C_{0.5}N_{0.5})$ and Ti_2AlN . *J. Appl. Phys.*, 104, 073713, 2008.

- [104] Altuncu, E., Türkan, S., Saka, E., Atasoy, A., MAX phase alloys and thermo-physical properties., *J. Aeronautics and Space Tech.*, 8(1):75-86, 2015.
- [105] Farber, L., Barsoum, M.W., Isothermal sections in the Cr-Ga-N system in the 650-1000°C temperature range. *J. Mater. Res.*, 14, 2560-2566, 1999.
- [106] Du, Y., Schuster, J., Seifert, H., Aldinger, F., Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 197-203, 2000.
- [107] Jeitschko, W., Nowotny, H., Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 Ein neuer komplxcarbide Typ. *Monatsh. Chem.*, 98, 329-337, 1967.
- [108] El-Raghy, T., Barsoum, M.W., Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : part I: reaction path and microstructure evolution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2849-2854, 1999.
- [109] Pampuch, R., Lis, J., Ti_3SiC_2 a plastic ceramic material, In *Advances in Science and Technology*, 3:725-732, 1995.
- [110] Okano, T., Yano, T., Iseki, T., Synthesis and mechanical properties of Ti_3SiC_2 . *Trans. Met. Soc. Jpn.*, 14A, 597, 1993.
- [111] Racault, C., Langlais, F., Naslain, R., Chemically vapor deposition of Ti_3SiC_2 from $TiCl_4$ - $SiCl_4$ - CH_4 - H_2 gas mixtures: part II an experimental approach. *J. Mater. Sci.*, 29, 5023-40, 1994.
- [112] Tzenov, N., Barsoum, M.W., and El-Raghy, T., Influence of small amounts of Fe and V on the synthesis and stability of Ti_3SiC_2 , *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 801, 2000.
- [113] Emmerlich, J., Högberg, H., Wilhelmsson, O., Jansson, U., Music, D., Schneider, J.M., Hultman, L., Thermal stability of MAX-phase Ti_3SiC_2 thin films. *Acta Mater.*, 55:1479-1488, 2007.
- [114] Magnuson, M., Mattesini, M., Wilhelmsson, O., Emmerlich, J., Palmquist, J.P., Li, S., Electronic structure and chemical bonding in Ti_4SiC_3 investigated by soft X-ray emission spectroscopy and first principles theory. *Phys Rev B* 74, 2006.
- [115] Wang, X.H., Zhang, H., Zheng, L.Y., Ma, Y.H., Lu, X.P., Sun, Y.J., $Ti_5Al_2C_3$: a new ternary carbide belonging to MAX phases in the Ti-Al-C system, *J. Am. Ceram. Soc.* 95:1508-10, 2012.
- [116] Ali, M.S., Islam, A., Hossain, M.A., Newly synthesized $Ti_5Al_2C_3$: electronic and optical properties by first-principles method, 1206.3631.

- [117] Högberg, H., Eklund, P., Emmerlich, J., Birch, J., Hultman, L., Epitaxial Ti_2GeC , Ti_3GeC_2 , and Ti_4GeC_3 MAX-phase thin films grown by magnetron sputtering. *J. Mater. Res.*, 20:779-82, 2005.
- [118] Li, C.L., Wang, Z.Q., First-principles study of structural, electronic, and mechanical properties of the nanolaminate compound Ti_4GeC_3 under pressure., *J. Appl. Phys.*, 107, 2010.
- [119] Dubois, S., Cabioc'h, T., Chartier, P., Gauthier, V., Jaouen, M., A new ternary nanolaminate carbide: Ti_3SnC_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 90:2642-4, 2007.
- [120] Tromas, C., Ouabadi, N., Gauthier-Brunet V., Jaouen, M., Dubois, S., Mechanical properties of nanolaminate Ti_3SnC_2 carbide determined by nanohardness cartography, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93:330-3, 2010.
- [121] He, X.D., Bai, Y.L., Chen, Y., Zhu, C.C., Li, M.W., Barsoum, M.W., Phase stability, electronic structure, compressibility, elastic and optical properties of a newly discovered Ti_3SnC_2 : a first-principle study, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94:3907-14, 2011.
- [122] Zhang, J., Liu, B., Wang, J.Y., Zhou, Y.C., Low temperature instability of Ti_2SnC : a combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and X-ray diffraction investigations, *J. Mater. Res.* 24:39-49, 2009.
- [123] Etzkorn, J., Ade, M., Kotzot, D., Kleczek, M., Hillebrecht, H., Ti_2GaC , Ti_4GaC_3 and Cr_2GaC synthesis, crystal growth and structure analysis of Ga-containing MAX-phases $\text{M}_{n+1}\text{GaC}_n$ with $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}$ and $n=1, 3$. *J Solid State Chem.*, 182:995-1002, 2009.
- [124] Bai, Y.L., He, X.D., Li, Y.B., Zhu, C.C., Li, M.W., An ab initio study of the electronic structure and elastic properties of the newly discovered ternary carbide Ti_4GaC_3 . *Solid State Commun.*, 149:2156-9, 2009.
- [125] He, X.D., Bai, Y.L., Zhu, C.C., Barsoum, M.W., Polymorphism of newly discovered Ti_4GaC_3 : a first-principles study. *Acta. Mater.* 59:5523-33, 2011.
- [126] Hu, C.F., Zhang, J., Wang, J.M., Li, F.Z., Wang, J.Y., Zhou, Y.C., Crystal structure of V_4AlC_3 : a new layered ternary carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91:636-9, 2008.
- [127] Etzkorn, J., Ade, M., Hillebrecht, H., V_2AlC , $\text{V}_4\text{AlC}_{3-x}$ ($x \approx 0.31$), and $\text{V}_{12}\text{Al}_3\text{C}_8$: synthesis, crystal growth, structure, and superstructure. *Inorg. Chem.*, 46:7646-53, 2007.
- [128] Zhou, Y.C., Meng, F.L., Zhang, J., New MAX-phase compounds in the V–Cr–Al–C system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91:1357-60, 2008.

- [129] Etzkorn, J., Ade, M., Hillebrecht, H., Ta₃AlC₂ and Ta₄AlC₃-single-crystal investigations of two new ternary carbides of tantalum synthesized by the molten metal technique, *Inorg. Chem.*, 46:1410-8, 2007.
- [130] Lin, Z.J., Zhuo, M.J., Zhou, Y.C., Li, M.S., Wang, J.Y., Structural characterization of a new layered-ternary Ta₄AlC₃ ceramic. *J. Mater. Res.*, 21:2587-92, 2006.
- [131] Music, D., Emmerlich, J., Schneider, J.M., Phase stability and elastic properties of Ta_{n+1}AlC_n (n=1–3) at high pressure and elevated temperature, *J. Phys Condens, Matter*, 19:2007.
- [132] Lane, N.J., Eklund, P., Lu, J., Spencer, C.B., Hultman, L., Barsoum, M.W., High-temperature stability of α-Ta₄AlC₃. *Mater Res Bull*, 46:1088-91, 2011.
- [133] Wang, J.Y., Wang, J.M., Zhou, Y.C., Lin, Z.J., Hu, C.F., Ab initio study of polymorphism in layered ternary carbide M₄AlC₃ (M= V, Nb and Ta). *Scripta Mater*, 58:1043-6, 2008.
- [134] Hu, C.F., Zhang, J., Bao, Y.W, Wang, J.Y., Li, M.S., Zhou, Y.C., In-situ reaction synthesis and decomposition of Ta₂AlC, *Int. J. Mater. Res.* 99:8-13, 2008.
- [135] Lin, Z.J., Li, M.S., Zhou, Y.C., TEM investigations on layered ternary ceramics. *J. Mater. Sci. Technol.*, 23:145-64, 2007.
- [136] Hu, C.F., Lin, Z.J., He, L.F., Bao, Y.W., Wang, J.Y., Li, M.S., Physical and mechanical properties of bulk Ta₄AlC₃ ceramic prepared by an in situ reaction synthesis/hot-pressing method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90:2542-8, 2007.
- [137] Lin, Z.J., Zhuo, M.J., Zhou, Y.C., Li, M.S., Wang, J.Y., Microstructure and theoretical bulk modulus of layered ternary tantalum aluminum carbides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89:3765-9, 2006.
- [138] Hu, C.F., Li, F.Z, Zhang, J., Wang, J.M., Wang, J.Y., Zhou, Y.C., Nb₄AlC₃: a new compound belonging to the MAX phases. *Scripta Mater*, 57:893-6, 2007.
- [139] Wang, J.M., Wang, J.Y., Zhou, Y.C., Hu, C.F., Phase stability, electronic structure and mechanical properties of ternary layered carbide Nb₄AlC₃: an ab initio study. *Acta Mater* 56:1511-8, 2008.
- [140] Hu, C.F., Synthesis and characteristics of several new machinable ternary carbides. Ph.D. thesis, 2008.
- [141] Hu, C.F., Li, F.Z., He, L.F., Liu, M.Y., Zhang, J., Wang, J.M., In situ reaction synthesis, electrical and thermal, and mechanical properties of Nb₄AlC₃. *J Am. Ceram. Soc.*, 91:2258-63, 2008.

- [142] Hu, C.F., Sakka, Y., Tanaka, H., Nishimura, T., Grasso, S., Fabrication of textured Nb₄AlC₃ ceramic by slip casting in a strong magnetic field and spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94:410-5, 2011.
- [143] Hu, C.F., Sakka, Y., Grasso, S., Nishimura, T., Guo, S.Q., Tanaka, H., Shell like nano layered Nb₄AlC₃ ceramic with high strength and toughness. *Scripta Mater.*, 64:765-8, 2011.
- [144] Zheng, L.Y., Wang, J.M., Lu, X.P., Li, F.Z., Wang, J.Y., Zhou, Y.C., (Ti_{0.5}Nb_{0.5})₅AlC₄: a new layered compound belonging to MAX phases. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93: 3068-71, 2010.
- [145] Low, I.M., *Advances in science and technology of Mn+1AX_n phases*, Woodhead Publishing Limited, 21-39, 2012.
- [146] Lis, J., Miyamoto, Y., Pampuch, R., Tanihata, K., Ti₃SiC₂ based materials prepared by HIP-SHS techniques. *Materials Letters*, 22:163-8, 1995.
- [147] Gauthier, V., Cochepein, B., Dubois, S., Vrel, D., Self-Propagating High Temperature Synthesis of Ti₃SiC₂: Study of the Reaction Mechanisms by Time Resolved X-Ray Diffraction and Infrared Thermography. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89:2899-907, 2006.
- [148] Riley, D.P., Kisi, E.H., Wu, E., McCallum, A., Self-propagating high temperature synthesis of Ti₃SiC₂ from 3Ti+SiC+C reactants. *Journal of Materials Science Letters*, 22:1101-4, 2003.
- [149] Riley, D.P., Kisi, E.H., Hansen, T.C., Hewat, A.W., Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ti₃SiC₂: I, Ultra-High-Speed Neutron Diffraction Study of the Reaction Mechanism. *Journal of the American Ceramic Society*, 85:2417-24, 2002.
- [150] Riley, D.P., Kisi, E.H., Hansen, T.C., Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ti₃SiC₂: II. Kinetics of Ultra-High-Speed Reactions from In Situ Neutron Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, 91:3207 – 10, 2008.
- [151] Huang, T., Chen, C., Ternary ceramics Ti₃SiC₂: combustion synthesis and the reaction mechanism. *Trans Tech Publ.*, 2005.
- [152] Yeh, C.L., Shen, Y.G., Effects of TiC addition on formation of Ti₃SiC₂ by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Alloys and Comp.*, 458:286-91, 2008a.
- [153] Yeh, C.L., Shen, Y.G., Effects of SiC addition on formation of Ti₃SiC₂ by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Alloys and Compounds*, 461, 654-60, 2008b.

- [154] Li, J.F., Matsuki, T., Watanabe, R., Mechanical-Alloying-Assisted Synthesis of Ti_3SiC_2 Powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85:1004-6, 2002.
- [155] Jin, S., Liang, B., Li, J.F., Ren, L., Effect of Al addition on phase purity of $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ synthesized by mechanical alloying *J. Mater. Process. Technol.*, 182:445-9, 2007.
- [156] Li, S.B., Zhai, H.X., Zhou, Y., Zhang, Z.L., Synthesis of Ti_3SiC_2 powders by mechanically activated sintering of elemental powders of Ti, Si and C. *Mater. Sci. Eng.*, 407:315-21, 2005.
- [157] Yang, S., Sun, Z.M., Hashimoto, H., Abe, T., Ti_3SiC_2 powder synthesis from Ti/Si/TiC powder mixtures. *J. Alloys and Compounds*, 358:168-72, 2003a.
- [158] Yang, S., Sun, Z.M., Hashimoto, H., Abe, T., Synthesis of single-phase Ti_3SiC_2 powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 23:3147-52, 2003b.
- [159] Yang, S., Sun, Z.M., Hashimoto, H., Reaction in Ti_3SiC_2 powder synthesis from a Ti-Si-TiC powder mixtures. *Journal of Alloys and Compounds*, 368:312-17, 2004a.
- [160] Zhang, Z.F., Sun, Z.M., Hashimoto, H., Abe, T., Application of pulse discharge sintering (PDS) technique to rapid synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/Si/C powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 22:2957-61, 2002.
- [161] Yang, S., Sun, Z.M., Hashimoto, H., Synthesis of Ti_3SiC_2 powder from $1\text{Ti}/(1+x)\text{Si}/2\text{TiC}$ powder mixtures. *Journal of Alloys and Compounds* 368:318-25, 2004b.
- [162] Li, H., Chen, D., Zhou, J., Zhao, J.H., He, L.H., Synthesis of Ti_3SiC_2 by pressureless sintering of the elemental powders in vacuum. *Materials Letters*, 58:1741-4, 2004a.
- [163] Li, H., Peng, L.M., Gong, M., Zhao, J.H., He, L.H. Guo, C.Y., Preparation and characterization of Ti_3SiC_2 powder. *Ceramics International*, 30:2289-94, 2004b.
- [164] Sun, Z., Zhou, Y., Fluctuation synthesis and characterization of Ti_3SiC_2 powders. *Materials Research Innovations*, 2:227-31, 1999.
- [165] Panigrahi, B., Chu, M., Balakrishnan, A., Synthesis and Pressureless Sintering of Ti_3SiC_2 Powder. *Journal of Materials Research*, 24:487-92, 2009.
- [166] Zhang, Y., Zhou, Y.C., Li, Y.Y., Solid-liquid synthesis of Ti_3SiC_2 particulate by fluctuation procedure. *Scripta Materialia*, 49:249-53, 2003.

- [167] Panigrahi, B.B., Reddy, N.S., Balakrishnan, A., Chu, M.C., Cho, S.J., Gracio, J.J., Nickel assisted sintering of Ti_3SiC_2 powder under pressureless conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 505:337-42, 2010.
- [168] Luo, Y., Zheng, Z., Mei, X., Xu, C., Growth mechanism of Ti_3SiC_2 single crystals by in situ reaction of polycarbosilane and metal titanium with CaF_2 additive. *Journal of Crystal Growth*, 310:3372-5, 2008a.
- [169] Hwang, S.S., Park, S.W., Kim, T.W., Synthesis of the Ti_3SiC_2 by solid state reaction below melting temperature of Si. *Journal of Alloys and Compounds*, 392, 285-90, 2005.
- [170] Luo, Y., Zheng, Z., Xu, C., Mei, X., Polycarbosilane derived Ti_3SiC_2 . *Materials Letters*, 62:3570-2, 2008b.
- [171] Yang, J., Dong, S., Ding, Y., Wang, Z., Zhou, H., Lu, B., Fabrication of High-Purity Ti_3SiC_2 Powders by an In Situ Reaction of Polycarbosilane and Metal Titanium. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010.
- [172] Radhakrishnan, R., Williams, J.J., Akinc, M., Synthesis and high-temperature stability of Ti_3SiC_2 . *Journal of Alloys and Compounds*, 285:85-8, 1999.
- [173] Luo, Y., Pan, W., Li, S., Chen, J., Wang, R., Synthesis of highly pure Ti_3SiC_2 polycrystals by the in situ hot-pressing and its characterization. *Journal of Materials Science Letters*, 20:1691-3, 2001.
- [174] Zhou, Y., Sun, Z., Temperature fluctuation/hot pressing synthesis of Ti_3SiC_2 . *Journal of Materials Science*, 35:4343-6, 2000.
- [175] Zhu, J.O., Mei, B.C., Xu, X.W., Liu, J., Effect of aluminum on the reaction synthesis of ternary carbide Ti_3SiC_2 . *Scripta Materialia*, 49:693-7, 2003.
- [176] Tang, K., Wang, C.A., Huang, Y., Zan, Q., Xu, X., A study on the reaction mechanism and growth of Ti_3SiC_2 synthesized by hot-pressing. *Materials Science and Engineering*. 328:206-12, 2002.
- [177] El-Raghy, T., Barsoum, M.W., Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 :partI: reaction path and microstructure evolution. *Journal of the American Ceramic Society*, 82:2849-54, 1999.
- [178] Li, J.F., Sato, F., Watanabe, R., Synthesis of Ti_3SiC_2 polycrystals by hot-isostatic pressing of the elemental powders. *Journal of Materials Science Letters*, 18:1595-7, 1999.
- [179] Gao, N.F., Miyamoto, Y., Zhang, D., On physical and thermochemical properties of high-purity Ti_3SiC_2 . *Materials Letters*, 55:61-6, 2002a.

- [180] Li, J.F., Pan, W., Sato, F., Watanabe, R., Mechanical properties of polycrystalline Ti_3SiC_2 at ambient and elevated temperatures. *Acta Materialia*, 49:937-45, 2001.
- [181] Zhang, Z.F., Sun, Z.M., Hashimoto, H., Abe, T., A new synthesis reaction of Ti_3SiC_2 through pulse discharge sintering Ti/SiC/TiC powder. *Scripta Materialia*, 45:1461-7, 2001.
- [182] Gao, N.F., Li, J.T., Zhang, D., Miyamoto, Y., Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 22:2365-70, 2002b.
- [183] Yang, S., Sun, Z.M., Hashimoto, H., Formation of Ti_3SiC_2 from Ti-Si-TiC powders by pulse discharge sintering technique. *Materials Research Innovations*, 225-30, 2003a.
- [184] Zhu, J., Mei, B., Effect of Aluminum on Synthesis of Ti_3SiC_2 by Spark Plasma Sintering from Elemental Powers. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 10:353-8, 2002.
- [185] Zhang, Z.F., Sun, Z.M., Hashimoto, H., Abe, T., Application of pulse discharge sintering technique to rapid synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/Si/C powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 22:2957-61, 2002.
- [186] Zhu, J., Mei, B., Fabrication of high-purity Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering of elemental powers. *Journal of Materials Science Letters*, 22:889-90, 2003.
- [187] Zhang, J., Wang, L., Jiang, W., Chen, L., Fabrication of high purity Ti_3SiC_2 from Ti/Si/C with the aids of Al by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 437:203-7, 2007.
- [188] Zou, Y., Sun, Z.M., Tada, S., Hashimoto, H., Synthesis reactions for Ti_3SiC_2 through pulse discharge sintering TiH₂/Si/TiC powder mixture. *Materials Research Bulletin*, 43:968-75, 2008.
- [189] Konoplyuk, S., Abe, T., Uchimoto, T., Takagi, T., Synthesis of Ti_3SiC_2 /TiC composites from TiH₂/SiC/TiC powders. *Materials Letters*, 59:2342-6, 2005.
- [190] Li, J.F., Matsuki, T., Watanabe, R., Fabrication of highly dense Ti_3SiC_2 ceramics by pressureless sintering of mechanically alloyed elemental powders. *Journal of Materials Science*, 38:2661-6, 2003.
- [191] Murugaiah, A., Souchet, A., El-Raghy, T., Radovic, M., Barsoum, M.W., Tape Casting, Pressureless Sintering and Grain Growth in Ti_3SiC_2 Compacts. *J. Amer. Cer. Soc.*, 87:550, 2004.

- [192] Sun, W., Dcosta, D.J., Lin, F., El-Raghy, T., Freeform fabrication of Ti_3SiC_2 powder-based structures: Part I-Integrated fabrication process. *Journal of Materials Processing Technology*, 127:343-51, 2002.
- [193] Zhou, A.G., Barsoum, M.W., Basu, S., Kalidindi, S.R., El-Raghy, T., Incipient and Regular Kink Bands in Dense and 10 vol.% Porous Ti_2AlC . *Acta Materialia*, 54:1631-9, 2006.
- [194] Lu, X., Zhou, Y., Pressureless Sintering and Properties of Ti_3AlC_2 . *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2009.
- [195] Jaworska, L., Stobierski, L., Twardowska, A., Kralicka, D., Preparation of materials based on Ti-Si-C system using high temperature-high pressure method. *Journal of Materials Processing Technology*, 162(3):184-9, 2005.
- [196] Pickering, E., Lackey, W.J., Crain, S., CVD of Ti_3SiC_2 . *Chemical Vapor Deposition*, 6:289-95, 2000.
- [197] Jacques, S., Di-Murro, H., Berthet, M.P., Vincent, H., Pulsed reactive chemical vapor deposition in the C-Ti-Si system from $H_2/TiC_{14}/SiC_{14}$. *Thin Solid Films*, 478:13-20, 2005.
- [198] Fakih, H., Jacques, S., Berthet, M.P., Bosselet, F., Dezellus, O., Viala, J.C., The growth of Ti_3SiC_2 coatings onto SiC by reactive chemical vapor deposition using H_2 and TiC_{14} . *Surface and Coatings Technology*, 201:3748-55, 2006.
- [199] Jacques, S., Fakih, H., Viala, J.C., Reactive chemical vapor deposition of Ti_3SiC_2 with and without pressure pulses: Effect on the ternary carbide texture. *Thin Solid Films*, 518:5071-7, 2010.
- [200] Emmerlich, J., Högberg, H., Sasvari, S., Persson, P.O.A., Hultman, L., Palmquist, J.P., Jansson, U., Molina-Aldareguia, J.M., Czigany, Z., Growth of Ti_3SiC_2 thin films by elemental target magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 96:4817-26, 2004.
- [201] Palmquist, J.P., Li, S., Persson, P.O.A., Emmerlich, J., Wilhelmsson, O., Högberg, H., Katsnelson, M.I., Johansson, B., Ahuja, R., Eriksson, O., Hultman, L., Jansson, U., $M_{n+1}AX_n$ phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations. *Physical Review B*, 70:1654-01, 2004.
- [202] Palmquist, J.P., Jansson, U., Seppanen, T., Persson, P.O.A., Birch, J., Hultman, L., Isberg, P., Magnetron sputtered epitaxial single-phase Ti_3SiC_2 thin films. *Applied Physics Letters*, 81:835-7, 2002.

- [203] Eklund, P., Murugaiah, A., Emmerlich, J., Czigny, Z., Frodelius, J., Barsoum, M.W., Högberg, H., Hultman, L., Homoepitaxial growth of Ti-Si-C MAX phase thin films on bulk Ti_3SiC_2 substrates. *Journal of Crystal Growth*, 304:264-9, 2007.
- [204] Wilhelmsson, O., Palmquist, J.P., Nyberg, T., Jansson, U., Deposition of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 epitaxial films by magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 85:1066-8, 2004.
- [205] Wilhelmsson, O., Palmquist, J.P., Lewin, E., Emmerlich, J., Eklund, P., Persson, P.O., Högberg, H., Li, S., Ahuja, R., Eriksson, O., Hultman, L., Jansson, U., Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti-Al-C system by DC magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 291:290-300, 2006.
- [206] Joelsson, T., Flink, A., Birch, J. Hultman, L., Deposition of single crystal Ti_2AlN thin films by reactive magnetron sputtering from a 2Ti:Al compound target. *Journal of Applied Physics*, 102:074918-8, 2007.
- [207] Walter, C., Sigumonrong, D.P., El-Raghy, T., Schneider, J.M., Towards large area deposition of Cr_2AlC on steel. *Thin Solid Films*, 515:389-93, 2006.
- [208] Darwin, P.S., Zhang, J., Zhou, Y., Music, D., Schneider, J.M. Synthesis and elastic properties of V_2AlC thin films by magnetron sputtering from elemental targets. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42:1854-08, 2009.
- [209] Wu, E., Kisi, E.H., Kennedy, S.J., Studer, A.J., In Situ Neutron Powder Diffraction Study of Ti_3SiC_2 Synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 84:2281-8, 2001.
- [210] Guilera, G., Gorges, B., Pascarelli, S., Vitoux, H., Newton, M.A., Prestipino, C., Nagai, Y., Hara, N., *J. Synchrotron Radiat.* 16:628-634, 2009.
- [211] Gupta, S., Filimonov, D., Palanisamy, T., El-Raghy, T., Barsoum, M.W., Ta_2AlC and Cr_2AlC Ag-based composites—New solid lubricant materials for use over a wide temperature range against Ni-based super alloys and alumina. *Wear*, 262:1479-1489, 2007.
- [212] Sun, Z.M., Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews*, 56:143-166, 2011.
- [213] Sun, Z.M., Hashimoto, H., Tian, W.B., Zou, Y., Synthesis of the MAX phases by pulse discharge sintering. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 7:704-718, 2010.
- [214] www.alfa.com/en/, Erişim Tarihi: 24.11.2017.

- [215] www.skckarbon.com.tr., Erişim Tarihi: 24.11.2017.
- [216] www.fetasmetalurji.com., Erişim Tarihi: 24.11.2017.
- [217] www.esan.com.tr., Erişim Tarihi: 24.11.2017.
- [218] Atasoy, A., Saka, E., Processing of the MAX Phase of Ti_3SiC_2 Ceramic from Oxides. 18th International Metallurgy and Materials Congress, İstanbul, 71-74, 2016.
- [219] Atasoy, A., Saka, E., Ti_3SiC_2 MAX phase from TiC-Si-Ti mixture. 5th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science, Baku, 2017.
- [220] 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. 8th International Advanced Technologies Symposium, Elazig, 41, 2017.

EKLER

EK A : 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



Yeni Nesil Seramikler: Ti_3SiC_2 Fazı

A. Atasoy, E. Saka, A. Koşar

Metallerji 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 yapısıdır. 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 stokiometrik 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 Ti_3SiC_2 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 karbürü 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

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



EK B : Altuncu, E., Türkan, S., Saka, E., Atasoy, A., MAX fazı alaşımları ve termo fiziksel özellikleri, Havacılık ve uzay teknolojileri dergisi, 8(1):75-86, 2015.

HAVACILIK VE UZAY TEKNOLOJİLERİ DERGİSİ
OCAK 2015 CİLT 8 SAYI 1 (75-86)

MAX FAZI ALAŞIMLARI VE TERMO-FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Ekrem ALTUNCU*	Samet TÜRKAN	Emre SAKA	Ahmet ATASOY
SAÜ, Teknoloji Fakültesi Malzeme Mühendisliği altuncu@sakarya.edu.tr	SAÜ, Teknoloji Fakültesi Malzeme Mühendisliği smtturkan@gmail.com	SAÜ, Teknoloji Fakültesi Malzeme Mühendisliği emresaka41@gmail.com	SAÜ, Teknoloji Fakültesi Malzeme Mühendisliği aatasoy@sakarya.edu.tr

Geliş Tarihi: 06 Ağustos 2014, Kabul Tarihi: 30 Ocak 2015

ÖZET

MAX fazı alaşımları 1960'ların sonlarında yüksek sıcaklık uygulamaları alanındaki kullanılmaya başlayan, kristal yapı özellikleri nedeniyle katmanlı alaşımlar olarak da tanımlanan bir alaşım grubunu temsil etmektedir. Bu alaşımların madde formülü: $M_{n+1}AX_n$; n:1-5; M: Geçiş metallerini (Ti, Zr, Hf, V, Mo, Ta gibi); A: A grubu metalleri (Al, Si, In, Ge, Ga, Sn, Pb gibi) ve X ise: C (karbür) ve/veya N (Nitrür) şeklindedir. MAX fazı alaşım kompozisyonlarının yüksek ergime noktasına sahip olmasının yanında yüksek sıcaklıklarda kararlı olması, yüksek termal şok direnci, yüksek sürünme ömrü, yüksek oksidasyon direnci ve termal yorulma dayanımı, üstün termofiziksel özellikler sergilemesi, yüksek sertlik ve kimyasal direnç özellikleri nedeniyle uzay ve havacılık sektöründe, kesici takım sektöründe ve ısı elemanları sektöründe ilgi görmektedir. Bu alaşımlar oldukça rijit ve sert olmalarına karşın rahatlıkla işlenebilme kabiliyetine sahiptirler. Katmanlı kristal yapısı hem metalik hemde seramik malzeme özelliklerini bir araya getirmektedir. Kimyasal stokiometri ve kristal yapı malzeme özelliklerini belirlemektedir. MAX fazı alaşımları endüstriyel uygulamalarda kütleli halde, toz halinde, köpük veya kaplama halinde kullanılabilir. Bu çalışmada MAX fazı katmanlı alaşımları tanıtmaya çalışılmıştır. Gerek endüstriyel uygulamalarda gerekse akademik çalışmalarda öne çıkan Ti_3SiC_2 MAX fazı alaşımındaki MAX fazı alaşımları ile karşılaştırmalı olarak incelenmiş, kompozisyonel yapıları, teknolojik özellikleri irdelenmiş ve potansiyel uygulamaları tartışılmıştır [1-11].

Anahtar kelime: MAX Fazı, Katmanlı Nano Kompozit, Ti_3SiC_2 , Yüksek Sıcaklık Özellikleri.

MAX PHASE ALLOYS AND THEIR THERMO-PHYSICAL PROPERTIES

ABSTRACT

MAX phases represent a group of alloys which is also defined as multilayered alloys because of their crystal shape specificity that started to be used in the late 1960's. MAX phase alloys are usually sorted like this. $M_{n+1}AX_n$; n:1,2,3; M: Transition metals (Like Ti, Zr, Hf, V, Mo, Ta) ; A: A group metals (Like Al, Si, In, Ge, Ga, Sn, Pb) and X: C (carbide) and/ or N (nitride) . MAX phase alloy are stable at high temperature and they have transcendent thermo physical properties. They have high hardness and chemical resistance so they make them interesting in aviation, thermal energy component and cutting tools sectors. In the high temperature executions, they are preferred because they have high thermal shock resistance, high creep lifetime , high oxidation resistance and thermal fatigue endurance. Layered crystal shape put together both metallic and ceramic characteristics. Chemical stoichiometry and crystal shape modify material properties. MAX phase alloys can be used as bulk, powder and coating forms. MAX phase alloys are expensive due to their superior specificities in trading executions as a patented product. In this study we tried to introduce MAX phase multi layered alloys. Ti_3SiC_2 MAX phase alloy with reference to the MAX phase alloys as compared to other compositional structures, technological properties were examined and potential applications are discussed [1-11].

Keywords: MAX Phase, Multilayered Nano Composite, Ti_3SiC_2 , High Temperature Properties.

* Sorumlu Yazar

EK C : Atasoy, A., Saka, E., Processing of the MAX Phase of Ti_3SiC_2 Ceramic from Oxides, 18th International Metallurgy and Materials Congress, İstanbul, 71-74, 2016.

Bildiriler Kitabı

TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası

Processing of the MAX Phase of Ti_3SiC_2 Ceramic from Oxides

Ahmet Atasoy, Emre Saka
Sakarya University - Türkiye

Abstract

In recent two decades, there is growing interest on the processing of new generation ceramic materials which are called MAX phases are a bridge between ceramic and metallic materials. They have excellent properties at high temperature applications, corrosion resistance and machinable properties like metals. The proposed deals with the following phases in Ti-Si-C ternary system: TiO_2 , SiO_2 , C, Al, Al_2O_3 , SiC, TiC and Ti_3SiC_2 .

The main goal of the study is to understand and evaluate different various reaction parameters such as carbon content, holding time, reaction temperatures, effect of metallic aluminum on the reaction mechanism on the synthesis of the Max phase ceramic. The produced composite was consisted of Ti_3SiC_2 and Al_2O_3 as a major, TiC and SiC as minor phases.

1. Introduction

In the literature, Max phase was discovered by Nowontny and co workers[1,2], but these new discovered phases did not receive much attention until pure 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. There are more than ten discovered MAX phase systems can be classified according to the stoichiometric structure of the phases which are 211, 312, 431, 523 and 735[1-5]. There are growing interests on the MAX materials family at the last two decades because of the 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]. Preparation and processing methods of MAX phase include solid state synthesis[15], mechanical alloying[15, 16], arc melting[17], hot pressing[18], chemical vapour deposition[19], spark plasma sintering[20], pulse discharge sintering[21], pressureless sintering[22] and self propagation[23, 24]. Among the MAX phase ceramics, Ti_3SiC_2 is one of the most attraction material which is half of the published papers were about it[6, 25]. It is usually processed from pure Ti, Si, SiC and TiC powders or combinations at high temperature[26-30]. Because of expensive raw materials used, the cost of the products is so expensive. An alternative use of oxide source for Ti or Si and in-situ synthesis of the final phase such as Ti_3SiC_2 could be attraction method in the Max phase family. The aim of the work presented here is to investigate the effect of aluminium addition on the formation of MAX phase and to determine the optimum condition for synthesis a Max phase-alumina composite.

2.1. Materials

In the present study, TiO_2 powder as a Ti source, SiC as a MA phases, carbon as X phase, and Al powder as a heat and reducing sources were used as starting materials to synthesis Ti_3SiC_2 phase. To prepare homogeneous mixture corresponding to the desired stoichiometric, the powders were ball milled with alumina balls for 6 h. For the determination of mineral in the starting mixtures and the obtained phases in the products, X-ray diffraction method (D/max Rigaku, Japan) was used at the condition of Cu K α radiation ($\lambda=0.15418$ nm) with a step size of 0.02° (2θ) and a scanning rate of 2° min^{-1} . Energy dispersive analytical X-ray (EDAX) was also used for basic chemical analysis. Thermal analysis of the mixture was performed on a simultaneous thermal analyser (STA). TG/DSC was performed in an alumina crucible, under nitrogen atmosphere in the temperature range of 20-1450 °C and heating rate of 10 °C/min. For microstructure and morphology of the starting and the reduced samples were investigated by scanning

EK D : Atasoy, A., Saka, E., Ti_3SiC_2 MAX phase from TiC-Si-Ti mixture, 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)



Ti_3SiC_2 MAX phase from TiC-Si-Ti mixture

Ahmet Atasoy, Emre Saka

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

Abstract

There are more than ten MAX phase systems and more than fifty MAX phases. This work is focused to produce Ti_3SiC_2 MAX phase using Si, C, TiC powders. On the DTA curve of the mixture showed two exothermic peaks at temperature 970 and 1250 °C which were related with the formation of the MAX structure on the carbide layer. TiSi, SiC, TiC and Ti_3SiC_2 phases were detected in the sintered samples at temperature above 1300 °C for 3 h sintering time. At higher temperature and longer reaction time, SiC decomposes depending on the holding and reaction temperature. The silicon to titanium carbide and carbon ratios should be in stoichiometric but the silicon content of the starting composition requires more than 20% excess.

Key words : TiC, silicon, carbide, machinable ceramic,

1. Introduction

In the literature, Max phase was discovered by Nowontny and co workers[1,2], but these new discovered phases did not receive much attention until pure 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. There are more than ten discovered MAX phase systems can be classified according to the stoichiometric structure of the phases which are 211, 312, 431, 523 and 735[1-5]. There are growing interests on the MAX materials family at the last two decades because of the 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]. Preparation and processing methods of MAX phase include solid state synthesis[15], mechanical alloying[15, 16], arc melting[17], hot pressing[18], chemical vapor deposition[19], spark plasma sintering[20], pulse discharge sintering[21], pressureless sintering[22] and self propagation[23, 24]. Among the MAX phase ceramics, Ti_3SiC_2 is one of the most attraction material which is half of the published papers were about it[6, 25]. It is usually processed from pure Ti, Si, SiC and TiC powders or combinations at high temperature[26-30].

In our previous studies, high purity and composite powders were synthesized successfully using a number of different starting materials and compositions by pressureless and thermic processes. Depending on the starting composition, the desired MAX phase was obtained by the aluminothermic reduction and carburizing of $TiO_2/SiO_2/C/Al$ powders at 1400 °C for 2h[31]. A series of experimental studies have been carried using high purity Ti, Si and graphite powders at a time temperature schedule of 1350 °C for 2 and 4 h. Addition of the Ti_3SiC_2 , SiC and TiC phases were formed. The formation of the MAX phase is more favorable at lower temperature. It

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

EK E : 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, 8th International Advanced Technologies Symposium, Elazig, 41, 2017.



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. Saka¹, A. Koşar¹

¹Department 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: atasoy@sakarya.edu.tr (A. Atasoy).

EK F : Saka, E., Koşar, A., Atasoy, A., Effect of aluminum and magnesium addition on the formation of 312 TiSiC MAX phases. 2nd International Defense Industry Symposium, Kırıkkale, 1036-1041, 2017.

IDEFIS 2017



Alüminyum Ve Magnezyum Katkısının 312 TiSiC Max Fazı Oluşumuna Etkisi

Emre SAKA, Akcullah KOŞAR, Ahmet ATASOY¹

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 özelliklere sahiptir. Bunlardan bazıları, yüksek rijitliği sürdürerek mekanik titreşimlerin absorbe 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. 1500°C'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 1500°C 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

Emre SAKA. 26.03.1987'de Kocaeli'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kocaeli'de tamamladı. 2005 yılında Gölcük Teknik Lisesinden mezun oldu. 2008 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Yıldız Meslek Yüksek Okulunda ön lisans eğitimini bitirdi. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Öğretmenliği bölümünde lisans eğitimini tamamladı. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı.