

Titanyum Diborür İlaveleri İle Ti_3SiC_2 Esaslı Malzemelerin Tribolojik Özelliklerinin
İyileştirilmesi

Duygu Candar

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs 2019

Enhancement of Tribological Properties of Ti_3SiC_2 Based Materials with the Addition of
Titanium Diboride

Duygu Candar

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgical and Materials Engineering

May 2019

Titanyum Diborür İlaveleri İle Ti_3SiC_2 Esaslı Malzemelerin Tribolojik Özelliklerinin
İyileştirilmesi

Duygu Candar

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Malzeme Bilimi Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Bilge Yaman Islak

“Bu Tez TÜBİTAK tarafından 216M089 no’lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.”

Mayıs 2019

ONAY

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Duygu Candar'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Titanium Diborür İlaveleri İle Ti₃SiC₂ Esaslı Malzemelerin Tribolojik Özelliklerinin İyileştirilmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Bilge Yaman Islak

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Dr. Öğr. Üy. Bilge Yaman Islak

Üye : Prof. Dr. Nurcan Çalıř Açıkbăș

Üye : Dr. Öğr. Üy. Neře Öztürk Körpe

Üye :

Üye :

<p>Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.</p> <p>Prof. Dr. Hürriyet ERŐAHAN Enstitü Müdürü</p>

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Dr. Öğr. Üyesi Bilge Yaman Islak danışmanlığında hazırlamış olduğun “Titanyum Diberür İlaveleri İle Ti_3SiC_2 Esaslı Malzemelerin Tribolojik Özelliklerinin İyileştirilmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu, tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.
08/05/2019

Duygu Candar

İmza

ÖZET

Bu çalışmada; Ti_3SiC_2 MAX fazının tribolojik uygulamalardaki kullanımının yaygınlaştırılması için TiB_2 ilavesiyle mekanik, ısıl ve tribolojik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ti_3SiC_2 ; Ti, Si, TiC, Al başlangıç tozlarından elektrik akımı destekli sinterleme (SPS) yöntemi ile sentezlenmiştir. Dışarıdan SiC ilavesi yerine başlangıç tozlarının mol oranlarının ayarlanmasıyla sinterleme sırasında SiC oluşumu sağlanmıştır. Ağırlıkça %17 SiC, %83 Ti_3SiC_2 içeren matris numuneler üretilmiştir. SiC içeren matris ile özelliklerde gösterilen gelişmenin belirlenebilmesi için %100 Ti_3SiC_2 içeren referans malzeme sentezlenmiştir. Sinterlemede Al ve fazladan Si ilavesinin etkisinin anlaşılması için 0,2 mol Al ve molce %10 fazladan Si içeren toz karışımları ile Al ve fazladan Si içermeyen toz karışımları hazırlanmıştır. Al ve fazladan Si içermeyen başlangıç tozlarından sinterlenen %100 Ti_3SiC_2 'den oluşan ve SiC içeren numunelerde TiC empürite fazı oluşumu tespit edilmiştir. Al ve Si ilavesiyle sinterlenen matris numunelerde empürite faz oluşumu engellenmiştir. Kompozit malzeme sentezinde %83 Ti_3SiC_2 , %17 SiC içeren matris kullanılmıştır. Bütün numunelerin teorik yoğunluklarının %98'in üzerinde olduğu belirlenmiştir. Ti_3SiC_2 'ye TiB_2 ilavesiyle sertlik, ısıl yayılım ve aşınma direnci geliştirilmiştir. Belirtilen özelliklerde en yüksek değerler %15 TiB_2 ilavesiyle elde edilmiştir. Ti_3SiC_2 -15 TiB_2 kompozitinin sertlik değeri %100 Ti_3SiC_2 içeren matris numuneden %47, SiC içeren matris numuneden %12 daha fazladır. 100 °C ve 600 °C'deki ısıl yayılım değerleri SiC takviyeli matristen sırasıyla %56,85 ve %61,94 daha fazladır. Aşınma direnci %15 TiB_2 ilavesiyle referans numuneye göre yaklaşık %97 geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ti_3SiC_2 , TiB_2 , SPS, Triboloji

SUMMARY

In this study, it is aimed to enhance the mechanical, thermal and tribological properties of Ti_3SiC_2 MAX phase with the addition of TiB_2 to promote its use in tribological applications. Ti_3SiC_2 was synthesized from Ti, Si, TiC, Al starting powders by spark plasma sintering (SPS) technique. SiC formation during sintering was supplied by adjusting the molar ratios of starting powders instead of external SiC addition. Matrix samples which contain 17% SiC, 83% Ti_3SiC_2 by weight were produced. The reference material containing 100% Ti_3SiC_2 was synthesized to determine the improvement in properties shown by the SiC containing matrix. In order to understand the effect of the addition of Al and extra Si in the sintering, powder mixtures containing 0,2 mol Al and %10 excess Si by mol and Al and extra Si free powder mixtures were prepared. TiC impurity phase formation was determined in SiC containing samples and 100% Ti_3SiC_2 containing samples which were sintered from Al and extra Si free powder mixtures. Impurity phase formation was prevented in matrix samples sintered by addition of Al and Si. 83% Ti_3SiC_2 and 17% SiC containing matrix was used for composite material synthesis. It was determined that the theoretical density of all samples was over 98%. Hardness, thermal diffusivity and abrasion resistance were enhanced by adding TiB_2 to Ti_3SiC_2 . The highest values for stated properties were obtained by adding 15% TiB_2 . The hardness of Ti_3SiC_2 -15 TiB_2 composite is 47% more than matrix sample containing 100% Ti_3SiC_2 and 12% higher than SiC containing matrix sample. Thermal diffusivity values at 100 °C and 600 °C are 56,85% and 61,94% higher than SiC reinforced matrix, respectively. The abrasion resistance was improved by about 97% compared to the reference sample with the addition of 15% TiB_2 .

Key Words: Ti_3SiC_2 , TiB_2 , SPS, Tribology

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesinden tezin bitimine kadar bana rehberlik eden, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Bilge Yaman Islak'a teşekkür ederim.

216M089 numaralı proje kapsamında tez çalışmamı destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Elektrik akımı destekli sinterleme ve ısı yayılım ölçümleri aşamalarındaki desteklerinden ötürü Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne, Eskişehir Teknik Üniversitesi'nde çalıştığım süre boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Erhan Ayas'a, Araş. Gör. Levent Köroğlu'na, Teknisyen Mustafa Çobancı'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımı sürekli destekleyen, motivasyon kaynağı olan, çalışma sürecim boyunca sabırlı ve anlayışlı olan aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Max Fazları	3
2.2. Sünek Seramik: Ti_3SiC_2	7
2.2.1. Ti_3SiC_2 özellikleri	8
2.2.2. Ti_3SiC_2 sentezi	10
2.3. Titanyum Diborür (TiB_2)	18
2.3.1. Oksidasyon direnci	20
2.3.2. Mekanik özellikleri	21
2.3.3. Tribolojik özellikleri	21
2.4. Ti_3SiC_2 - TiB_2 Kompozitleri	22
2.5. Triboloji	28
2.5.1. Sürtünme	28
2.5.2. Aşınma ve aşınma mekanizmaları	29
2.5.3. Max fazların tribolojik özellikleri üzerine literatür çalışmaları	30
2.5.4. Ti_3SiC_2 'ün tribolojik özellikleri üzerine literatür çalışmaları	33
2.5.5. Ti_3SiC_2 -SiC, Ti_3SiC_2 -TiC ve Ti_3SiC_2 -(TiC+ TiB_2) kompozitlerinin tribolojik özellikleri üzerine literatür çalışmaları	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM	41
3.1. Materyal	41
3.2. Yöntem	42
3.2.1. Kompozit malzemelerin üretimi	43
3.2.1.1. <u>Karıştırma ve bilyalı öğütme</u>	43
3.2.1.2. <u>Kurutma</u>	43
3.2.1.3. <u>Elektrik akımı destekli sinterleme</u>	45
3.2.2. Karakterizasyon	45

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.2.1. <u>Başlangıç tozlarının tane boyut ölçümü</u>	46
3.2.2.2. <u>Yoğunluk ölçümü</u>	46
3.2.2.3. <u>Faz analizi</u>	47
3.2.2.4. <u>Mikroyapısal analiz</u>	47
3.2.2.5. <u>Sertlik ölçümü ve kırılma tokluğunun hesaplanması</u>	48
3.2.2.6. <u>Isıl yayılım ölçümü</u>	48
3.2.2.7. <u>Triboloji testleri</u>	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	50
4.1. Başlangıç Tozlarının Tane Boyut Dağılımları.....	50
4.2. Sinterleme Parametrelerinin Belirlenmesi	50
4.3. Elektrik Akımı Destekli Sinterleme Eğrilerinin Yorumlanması	51
4.4. Numunelerin Teorik Yoğunluk Değerleri.....	54
4.5. Faz Analizleri.....	56
4.5.1. Matris numunelerin faz analizi sonuçları	56
4.5.2. Kompozitlerin faz analizi sonuçları.....	57
4.6. Mikroyapısal Analizler	58
4.7. TiB ₂ İlavesinin Sertlik ve Kırılma Tokluğuna Etkisi	70
4.8. TiB ₂ İlavesinin Isıl Yayılım Üzerine Etkisi	71
4.9. TiB ₂ İlavesinin Aşınma Profili, Aşınma Oranı ve Sürtünme Katsayısı Üzerine Etkisi 73	
4.9.1. Sürtünme rejimi	73
4.9.2. Aşınma hacminin ve aşınma oranlarının hesaplanması.....	76
4.9.3. Aşınma mekanizmalarının incelenmesi.....	79
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	86
KAYNAKLAR DİZİNİ	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. 211, 312, 413 fazlarının kristal yapıları.....	3
2.2. Ti_3SiC_2 , $Ti_4AlN_{2,9}$ ve Nb_2SnCn fazlarının ısı kapasitelerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	6
2.3. Ti_3SiC_2 kristal yapısı	8
2.4. Ti-Si-C faz diyagramı.....	10
2.5. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin XRD grafikleri a) 1150 °C, 1200 °C ve 1225 °C'lerde sinterlenmiş numuneler, b) 1350 °C ve 1400 °C'de sinterlenmiş numuneler.....	15
2.6. a) Tek kristal TiB_2 'ün hekzagonal birim hücre yapısı, b) B atomlarının hekzagonal ağ yapısı ve bu yapının altına ve üstüne c eksenini doğrultusunda yerleşmiş Ti atomları	19
3.1. Deneysel akış şeması	42
3.2. Eksenel Değirmen.....	43
3.3. Vakumlu Evaporatör.....	44
3.4. Titreşimli Elek	44
3.5. Elektrik Akımı Destekli Sinterleme Cihazı.....	45
4.1. Başlangıç tozlarının tane boyut dağılım eğrileri	50
4.2. 1400 °C'de 50 MPa basınç altında 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen Ti_3SiC_2 - TiB_2 kompozitlerinin XRD grafiği.....	51
4.3. 1400 °C'de 50 MPa basınçta 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen TSC 83E numunesinin elektrik akımı destekli sinterleme eğrisi.....	53
4.4. 1300 °C'de 50 MPa basınçta 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen TSC 83E-10 TiB_2 numunesinin elektrik akımı destekli sinterleme eğrisi	54
4.5. 1400 °C'de, 50 MPa basınçta, 15 dakika süreyle sinterlenmiş TSC 100 ve TSC 100E matris fazlarının XRD grafiği	57
4.6. 1400 °C'de, 50 MPa basınçta, 15 dakika süreyle sinterlenmiş TSC 83 ve TSC 83E matris fazlarının XRD grafiği	57
4.7. 1300 °C'de, 50 MPa basınçta, 15 dakika süreyle sinterlenmiş TSC 83E- TiB_2 kompozitlerinin XRD grafiği a) %5 TiB_2 , b) %10 TiB_2 , c) %15 TiB_2	58
4.8. 1400 °C'de 50 MPa basınçta 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen TSC 100 matris fazının SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları a) Parlatılmış yüzey SEM görüntüsü, b) EDS ile incelenen alanların SEM görüntüsü, c) TiC fazının EDS analizi sonuçları, d) Ti_3SiC_2 fazının EDS analizi sonuçları	59
4.9. TSC 100E numunesinin SEM görüntüleri a) parlatılmış yüzey, b) kırık yüzey.....	60
4.10. a) TSC 100E numunesinin EDS analizi ile incelenen alanlarının SEM görüntüsü, b) Ti_3SiC_2 -Al katı çözeltilisinin (1 numaralı alan) EDS sonuçları, c) Ti_3SiC_2 fazının (2 numaralı alan) EDS analizi sonuçları	61
4.11. 1400 °C'de 50 MPa basınçta 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen TSC 100E matris fazının a) EDS ile incelenen alanın SEM görüntüsü, b) EDS ile belirlenen Al dağılım haritası, c) Si dağılım haritası, d) Ti dağılım haritası	62
4.12. TSC 83 numunesinin 5000X SEM görüntüsü	63
4.13. 1400 °C'de 50 MPa basınçta 15 dakika süreyle sinterlenen TSC 83 matris fazının a) parlatılmış yüzey SEM görüntüsü, b) EDS ile belirlenen Si dağılım haritası, c) Ti dağılım haritası	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.14. a) TSC 83 numunesinin EDS analizi ile incelenen alanlarının SEM görüntüsü, b) Ti_3SiC_2 fazının (2 numaralı alan) EDS analizi sonuçları, c) SiC (2 numaralı nokta) fazının EDS analizi sonuçları, d) TiC fazının (1 numaralı alan) EDS analizi sonuçları	65
4.15. TSC 83E numunesinin SEM görüntüleri a) Parlatılmış yüzey, b) Kırık yüzey	66
4.16. 1400 °C'de 50 MPa basınçta 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen TSC 83E matris fazının a) parlatılmış yüzey SEM görüntüsü, b) EDS ile belirlenen Al dağılım haritası, c) Si dağılım haritası, d) Ti dağılım haritası	66
4.17. a) TSC 83E numunesinin EDS analizi ile incelenen alanlarının SEM görüntüsü, b) Ti_3SiC_2 fazının (1 numaralı nokta) EDS analizi sonuçları, c) SiC fazının (2 numaralı nokta) EDS analizi sonuçları	67
4.18. 1300 °C'de 50 MPa basınçta 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen TSC 83E- TiB_2 kompozitlerinin SEM görüntüleri a) TSC 83E-%5 TiB_2 , b) 83E-%10 TiB_2 , c) 83E-%15 TiB_2 , d) 83E-%15 TiB_2 numunesinin TiB_2 tane görünümü.....	68
4.19. a) TSC 83E-%15 TiB_2 numunesinin EDS analizi ile incelenen alanlarının SEM görüntüsü, b) TiB_2 fazının (1 numaralı alan) EDS analizi sonuçları, c) Ti_3SiC_2 fazının EDS analizi sonuçları, d) SiC fazının EDS analizi sonuçları	70
4.20. Matris fazların ısı yayılım değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi	72
4.21. 83E matris fazının ve 83E 5-10-15 TiB_2 kompozitlerinin ısı yayılım değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi	73
4.22. Matris numunelerin sürtünme eğrileri; a) TSC 100E, b) TSC 83E.....	74
4.23. TSC 83E- TiB_2 kompozitlerinin sürtünme katsayısı grafikleri a) TSC 83E-5 TiB_2 , b) TSC 83E-10 TiB_2 , c) TSC 83E-15 TiB_2	76
4.24. Matris malzemelerin aşınma profilleri a) TSC 100E, b) TSC 83E	77
4.25. Kompozit malzemelerin aşınma profilleri a) TSC 83E-5 TiB_2 , b) TSC 83E-10 TiB_2 , c) TSC 83E- 15 TiB_2	78
4.26. TSC 100E numunesinde meydana gelen aşınma izleri: a) 350X büyütme ile elde edilen görüntü, b) 2500X büyütme ile elde edilen görüntü, c) 5000X büyütme ile elde edilen görüntü.....	80
4.27. TSC 100E numunesinin aşınma yüzeyi EDS analizi sonucu a) İncelenen aşınma yüzeyi, b) EDS sonucu.....	81
4.28. TSC 83E numunesinin aşınma yüzeyi EDS sonuçları aşınma yüzeyinin a) 350X büyütme ile elde edilen görüntüsü, b) 1000X büyütme ile elde edilen görüntüsü, c) 5000X büyütme ile elde edilen görüntüsü, d) EDS sonucu	82
4.29. TSC 83E- TiB_2 kompozitlerinin aşınma yüzeyi görüntüleri a), b) TSC83E-5 TiB_2 , c), d) TSC 83E- 10 TiB_2 , e), f) TSC 83E- 15 TiB_2	84
4.30. Kompozit malzemelerin aşınma izlerinin EDS analizi sonuçları a) TSC 83E-5 TiB_2 b) TSC 83E-10 TiB_2 , c) TSC 83E-15 TiB_2	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Max fazların farklı yükler altında ve farklı tane boyutlarında Vickers sertlik değerleri.....	4
2.2. Ti_3SiC_2 özellikleri.....	9
2.3. TiB_2 'ün ve diğer seramiklerin yüksek sıcaklıklardaki kütle kazanımları	20
2.4. Farklı sinterlemeye yardımcı maddelerin kullanılmasıyla sentezlenen TiB_2 'ün mekanik özellikleri	21
2.5. TiB_2 'ün ve diğer seramiklerin tribolojik özellikleri.....	22
2.6. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş Ti_3SiC_2 -(TiB_2 +SiC) kompozitlerin sinterlenme davranışı ve mekanik özellikleri.....	26
2.7. MAX fazların 26 °C'de 3N yük altında aşınma hızı ve sürtünme katsayıları değerleri.....	30
2.8. MAX fazların 550 °C'de aşınma hızı ve sürtünme katsayıları değerleri	31
2.9. MAX fazların özgül aşınma hızı ve kararlı sürtünme katsayısı değerleri	32
2.10. Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2 ve Ti_3SiC_2 /elmas çiftlerinin sürtünme katsayısı değerlerinin yüke bağlı değişimi.....	34
4.1. 1400 °C'de, 50 MPa basınç altında, 15 dakika süreyle sinterlenen matris numunelerin ve TiB_2 'li kompozitlerin yoğunluk değerleri	55
4.2. Matris numunelerin ve 1300 °C'de, 50 MPa basınç altında, 15 dakika süreyle sinterlenen TiB_2 'li kompozitlerin yoğunluk değerleri.....	55
4.3. Matris numunelerin ve TiB_2 'li kompozitlerin Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.....	71
4.4. Matris ve kompozit numunelerin aşınma hacmi ve aşınma oranı değerleri	79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
C_p	Isı kapasitesi
T	Sıcaklık
Å	Angström
~	Yaklaşık
α	Kafes kenarları arasındaki açı
β	Kafes kenarları arasındaki açı
γ	Kafes kenarları arasındaki açı
2θ	X- Işınları Difraksiyonu Kırınım Açısı
μm	Mikro metre
D	Tane boyutu
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
MA	Mekanik Alaşımlama
SPS	Elektrik Akımı Destekli Sinterleme
XRD	X- Işınları Difraksiyon Analizi
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
Inc	İnkoneal alaşımları
Hz	Hertz
TSC	Ti_3SiC_2
EDS	Enerji Dağılım Spektrometresi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
kgf	Kilogram-kuvvet
WDS	Dalga Boyu Dağılım Spektrometresi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Metaller yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, kolay işlenebilirlik, yüksek termal şok direnci ve yüksek hasar toleransı gibi özelliklere sahip olsa da; erime noktaları ve oksidasyon dirençleri düşük olduğu için korozif ortamlarda ve yüksek sıcaklık yapısal uygulamalarında kullanılmaya elverişli değildir. Seramikler yüksek oksidasyon direnci, yüksek sertlik, yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini koruyabilme gibi avantajlara sahiptir buna karşılık kırılğandır, kolay şekil alamazlar ve termal şok dirençleri düşüktür. $M_{n+1}AX_n$ genel formülü ile ifade edilen MAX fazları metal ve seramik özelliklerini bir arada gösteren tabakalı yapıya sahip karbür veya nitrür bileşikleridir. Bu fazlar yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, kolay işlenebilirlik, oldukça yüksek hasar toleransı gibi metal özellikleri ile düşük ağırlık, yüksek sertlik, yüksek elastik modül, yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek oksidasyon ve korozyon direnci gibi seramik özelliklerini bir arada bulundurduğundan tüm dünyada bilim adamlarının ilgisini çekmektedir (Ghosh, 2012; Jiang vd., 2013).

Ti_3SiC_2 hekzagonal kristal yapıya ve P63/mmc uzay grubuna sahip olup üzerinde en çok çalışma olan MAX faz ailesi üyesidir (Radovic ve Barsoum, 2013). İlk defa 1967 yılında Jeitschko ve Nowotny tarafından TiH_2 , Si ve grafitin 2000 °C'deki kimyasal reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Ti_3SiC_2 özel kristal zincir yapısına sahip olduğundan ve kovalent ve iyonik bağların kombinasyonunu içerdiğinden seramik ve metal özelliklerini aynı anda göstermektedir. Ti_3SiC_2 diğer MAX faz üyeleri gibi metal ve seramik malzemeler arasında özelliklere sahip olduğundan bu malzemenin birçok uygulama alanında kullanılabilir olduğu belirtilmiştir. Ti_3SiC_2 mekanik özelliklerini yüksek sıcaklıklarda koruyabildiğinden motor silindirleri ve jet motorları gibi yapısal uygulamalarda, mükemmel hasar toleransından dolayı türbin kanatlarında, asit ve alkali ortamlarda gösterdiği yüksek korozyon direnciden dolayı transfer borularında ve ısı püskürtme ile yapılan korozyon kaplamalarında kullanılabilir. Yüksek termal iletkenlik ve termal şok direncine sahip olduğundan ısı eşanjörleri ve elektronik cihazlarda kullanılabilir. Ti_3SiC_2 yüksek radyasyon ve erozyon direnci, düşük ağırlık ve yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanım gösterme gibi özellikleri sayesinde uzay araçları için

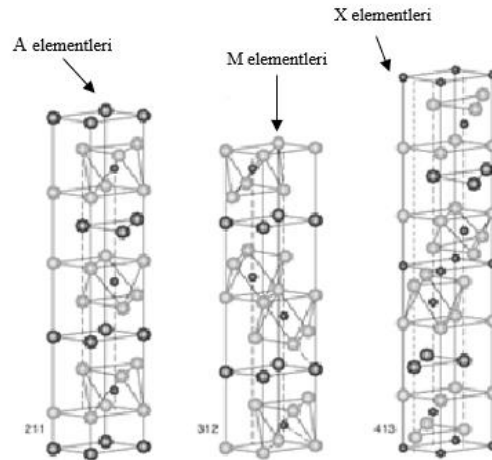
de uygun bir malzemedir (Ghosh (2012)). Bununla birlikte yüksek sıcaklık yapısal uygulamaları için Ti_3SiC_2 'ün sürünme özelliklerinin geliştirilmesinin gerektiği belirtilmiştir (Zhen vd., 2005; Sun'dan (2011)).

Ti_3SiC_2 fazı birçok üstün özelliğe sahip olmasına rağmen sertliğinin ve yüksek sıcaklıklardaki sürünme dayanımının düşüklüğünden dolayı bu fazın tribolojik uygulamalarda kullanımı sınırlıdır. Bu çalışmada Ti_3SiC_2 'e TiB_2 ilavesiyle Ti_3SiC_2 esaslı malzemelerin tribolojik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. TiB_2 ilavesiyle Ti_3SiC_2 fazının sertlik ve kırılma tokluğunun artırılması ve aşınma oranının azaltılması hedeflenmiştir. Buna ek olarak sürtünme sırasında yapıda oluşan ısının etkili bir şekilde uzaklaştırılması için ısı yayımının artırılması da amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Max Fazları

MAX faz alaşımları $M_{n+1}AX_n$ ($n=1,2,3$) genel formülü ile ifade edilen, termodinamik açıdan kararlı, tabakalı yapıya sahip üçlü karbür ya da nitrürlerdir. $M_{n+1}AX_n$ bileşiklerinde M;geçiş metallerini, A; A gurubu metallerini, X ise C (karbür) ve/veya N (nitrür)'i ifade eder. M geçiş grubu elementleri Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ta ve Hf'yi içerirken; A grubu Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Tl ve Pb'yi içerir. Bütün MAX faz üyeleri hekzagonal (uzay simetrileri P63/mmc) kristal yapıya sahip olup, bu fazlar n sayısının aldığı değere bağlı olarak n:1 için M_2AX (211 fazı), n:2 için M_3AX_2 (312 fazı), n:3 için M_4AX_3 (413 fazı) olmak üzere 4 grupta sınıflandırılır. Şekil 1'de 211, 312, 413 fazlarına ait kristal yapılar verilmiştir. Ti_2AlC , Nb_2SnC , Cr_2AlC , Cr_2GaC , Ta_2AlC , Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 başlıca MAX fazı bileşenlerine örneklerdir (Barsoum, W.M., 2013; Jiang vd., 2013).



Şekil 2.1. 211, 312, 413 fazlarının kristal yapıları (Barsoum ve El-Raghy, 2001: Low'dan (2012))

Bu fazlar yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, kolay işlenebilirlik, düşük ağırlık, yüksek sertlik, yüksek elastik modül, yüksek sıcaklık dayanımı, oldukça yüksek hasar toleransı, yüksek oksidasyon ve korozyon direnci gibi metal ve seramik özelliklerini bir

arada bulundurduğundan tüm dünyada bilim adamlarının ilgisini çekmektedir (Barsoum, W.M., 2013; Jiang vd., 2013).

MAX fazlar genellikle düşük yoğunluk değerlerine ($4-13,5 \text{ g/cm}^3$) sahiptirler. Buna karşılık Young modülü ve bulk modülü değerleri yüksektir. Young modülü değerleri en yüksek olan fazlar Ti_3GeC_2 (340-347 GPa), Ti_3SiC_2 (339-343 GPa) ve Ti_2AlCN (330 GPa) fazlarıdır. Ti_3GeC_2 , Ti_3SiC_2 ve Ti_2AlCN fazlarının bulk modülü değerleri sırasıyla 179, 206 ve 219 ± 4 GPa'dır (Altuncu vd., 2015).

MAX faz bileşiklerinin Vickers sertlik değerleri 2-8 GPa aralığındadır (Çizelge 2.1). Bu fazların sertlik değerleri çoğu yapısal seramiğin sertlik değerinden düşüktür fakat çoğu metalin sertlik değerinden yüksektir. Sertlik değerlerinin çok yüksek olmaması nedeniyle MAX faz bileşiklerinin çoğu kolaylıkla işlenebilir. Bu bileşiklerin sertlik değerlerinin uygulanan yükün azalmasıyla ve tane boyutunun küçültülmesiyle arttığı tespit edilmiştir (Barsoum, W.M., 2013; Radovic ve Barsoum, 2013).

Çizelge 2.1. Max fazların farklı yükler altında ve farklı tane boyutlarında Vickers sertlik değerleri

MAX Faz	Tane Boyutu (μm)	Vickers Sertlik (H_v)	Yük (N)	Referans
$\text{Ti}_4\text{AlN}_{2,9}$	20	2,5	100	Procopio vd., 2000: Barsoum'dan (2013)
Ti_3SiC_2	3-5	4	100	El-Raghy vd., 1997: Barsoum'dan (2013)
Ti_3SiC_2	3-5	2	300	Low, 1998: Barsoum'dan (2013)
Ti_2AlC	100-300	5,5	10	Barsoum vd., 1997: Barsoum'dan (2013)
Ti_2AlC	25	4,5	10	Barsoum vd., 2000: Barsoum'dan (2013)
Ti_2AlC	≈ 50	2,8	10	Wang ve Zhou, 2002: Barsoum'dan (2013)
Cr_2AlC	35	3,5	500	Liv d., 2011: Barsoum'dan (2013)
Cr_2AlC	2	6,4	500	Liv d., 2011: Barsoum'dan (2013)
Cr_2GeC	20 ± 10	2,5	200	Amini vd., 2008: Barsoum'dan (2013)

Bu bileşiklerin oda sıcaklığındaki kırılma tokluğu değerleri 5-20 MPa*m^{1/2} aralığındadır. Bu değerler monolitik seramiklere kıyasla önemli oranda yüksektir. Kırılma tokluğu en yüksek olan MAX faz üyesi Ti₃SiC₂'dür. İnce taneli Ti₃SiC₂'ün kırılma tokluğu 8-9,5 MPa*m^{1/2} aralığında iken; kalın taneli Ti₃SiC₂'ün kırılma tokluğu 8,5-16 MPa*m^{1/2} aralığındadır (Barsoum ve Radovic, 2013; Altuncu vd., 2015).

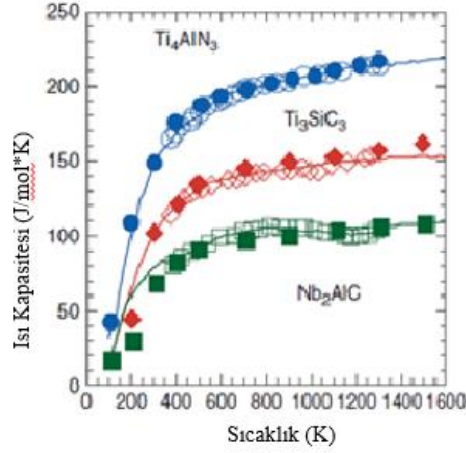
MAX faz bileşiklerinin elektriksel iletkenlik değerlerinin 2-14*10⁶ (Ωm)⁻¹ aralığında değiştiği ve Ti₂SnC, Zr₂SnC, Nb₂SnC, Hf₂SnC ve Ti₃SiC₂ için elektriksel iletkenlik değerlerinin sırasıyla 14*10⁶, 7*10⁶, 4*10⁶, 2,4*10⁶ ve 9,6*10⁶ (Ωm)⁻¹ olduğu belirtilmiştir. (Barsoum vd., 1997; Sun 1999; Zhou' dan (2001); Sun 2011)

Bu bileşiklerin termal genleşme katsayılarının 7,2*10⁻⁶-13,3*10⁻⁶K⁻¹ aralığında değiştiği ve Hf₂InC, Ti₂InC, (Ti,Hf)₂InC, Ti₂AlC ve Ti₂AlN için sırasıyla 7,6*10⁻⁶ K⁻¹, 9,5*10⁻⁶ K⁻¹, 8,6*10⁻⁶ K⁻¹, 8,8*10⁻⁶ K⁻¹ ve 8,2*10⁻⁶ K⁻¹ olduğu belirtilmiştir. Buna ek olarak termal genleşme katsayısının yöne bağlı olarak bir miktar değiştiği belirtilmiştir. Termal genleşme katsayılarının belirtilen aralıkta olmasının bu bileşikleri kaplama uygulamalarında önemli birer aday haline getirdiği ve ısıl gerilme dayanımı için de önemli bir avantaj olduğu belirtilmiştir. (Barsoum vd., 2002; Sun 2011; Altuncu vd., 2015)

MAX faz üyelerinin termal iletkenlik değerlerinin ise oda sıcaklığında 12-60 W/mK aralığında değiştiği ve artan sıcaklıkla birlikte bazı bileşiklerin termal iletkenlik değerlerinin azaldığı, bazılarının ise arttığı belirtilmiştir. Ti₂AlC ve Ti₃SiC₂ bileşiklerinin termal iletkenliklerinin artan sıcaklıkla birlikte azaldığı buna karşılık Nb₂SnC ve Ti₄AlC₃ bileşiklerinin iletkenliklerinin artan sıcaklıkla birlikte arttığı belirtilmiştir. Ti₃SiC₂'ün termal iletkenlik değeri oda sıcaklığında 37 W/mK olarak ölçülürken; 1200 °C'de 32 W/mK olarak ölçülmüştür. Nb₂SnC ve Ti₄AlC₃ bileşiklerinin termal iletkenlik değerlerinin 1200 K'de 30-40 W/mK aralığında olduğu belirtilmiştir (Barsoum vd. 1999; Altuncu vd., 2015).

MAX faz bileşiklerinin ısı kapasitelerinin (C_p) düşük sıcaklıklarda (2-10 K sıcaklık aralığı) artan sıcaklık ile birlikte arttığı tespit edilmiştir. Belirtilen sıcaklık aralığında C_p/T'nin T²'ye bağlı değişiminin lineer olduğu belirtilmiştir. Ti₃SiC₂, Ti₄AlN_{2,9} ve Nb₂SnC fazlarının ısı kapasitelerinin 0-1500 K sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı değişimi Şekil

2.2' de verilmiştir. Ti_2AlC fazının ısı kapasitesi değişimi Nb_2SnC fazının değişimi ile neredeyse aynı olduğundan grafikte gösterilmemiştir (Barsoum, W.M., 2013).



Şekil 2.2. Ti_3SiC_2 , $Ti_4AlN_{2.9}$ ve Nb_2SnC_n fazlarının ısı kapasitelerinin sıcaklığa bağlı değişimi (Barsoum'dan, 2013)

MAX faz alaşımlarının oksidasyon direncinin sistemden sisteme değiştiği fakat genel olarak yüksek oksidasyon direncine sahip oldukları belirtilmiştir. Ti_3SiC_2 'ün oksitlenme davranışı 1173-1673 K sıcaklık aralığında incelendiğinde parabolik bir oksidasyon eğrisine sahip olduğu belirlenmiştir. Oksitlenme hızının TiC'ün oksitlenme hızından düşük olduğu ve oksitlenme reaksiyonunun Ti ve C atomlarının dışarı difüzyonu ve oksijen atomlarının içeri difüzyonu ile gerçekleştiği belirtilmiştir (Sun 2011; Altuncu vd. 2015).

Ti_3SiC_2 'ün 1273 K'de havada kısa süreli oksidasyonu sonucunda Ti_3SiC_2 yüzeyinde ince bir SiO_2 tabakasının bulunduğu tespit edilmiştir (Yang vd. 2003; Sun'dan (2011)). Ti_3SiC_2 'ün 100 saatten sonra uzun süreli oksidasyon davranışı gösterdiği ve oksitlenme mekanizmasının parabolden lineere dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu mekanizma değişikliğinin nedeninin tam olarak anlaşılamadığı fakat bu durumun dış kısımdaki TiO_2 tabakasında meydana gelen mikro çatlaklardan kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Barsoum vd. 2003; Sun'dan (2011)).

Ti_3AlC_2 fazının oksidasyon direncinin Ti_3SiC_2 'ün oksidasyon direncinden çok daha iyi olduğu (Ti_3SiC_2 'ün parabolik hız sabiti Ti_3AlC_2 fazının hız sabitinden 2-4 kat daha yüksektir) belirtilmiştir. Ti_3AlC_2 fazının yüksek oksidasyon direncine sahip olması iç kısımda Al_2O_3 tabakasının oluşumu ile açıklanmıştır (Wang ve Zhou, 2002; Wang ve Zhou, 2003; Sun'dan (2011)).

Benzer şekilde Ti_2AlC_2 fazında da koruyucu Al_2O_3 tabakası bulunduğundan bu fazın da oldukça yüksek oksidasyon direncine sahip olduğu belirtilmiştir (Sundberg vd. 2004; Sun'dan (2011)).

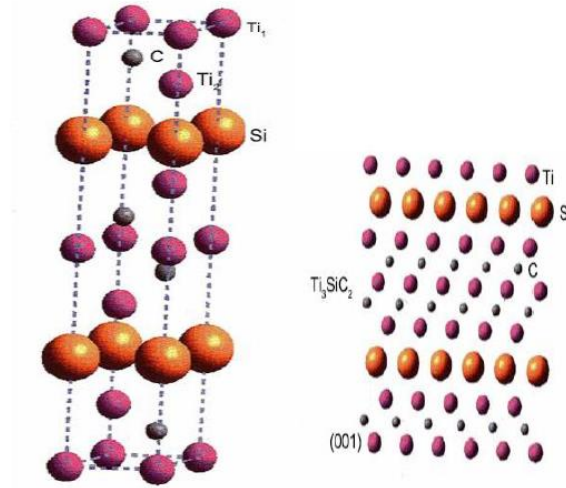
Cr_2AlC fazının oksitlenme mekanizması 1373-1523 K sıcaklık aralığında incelendiğinde Al atomunun ve az miktarda Cr atomunun dışarı, oksijen atomunun içeri difüzyonu sonucunda yüzeyde $\alpha-Al_2O_3$ tabakası oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu fazın oksitlenmesinin parabolik hız yasasına uyduğu ve oksidasyon direncinin Ti_3AlC_2 ve Ti_3SiC_2 fazlarının oksidasyon direncinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Lin vd. 2005; Tian vd. 2008; Sun'dan (2011)).

MAX faz bileşiklerinin tribolojik davranışları bölüm 2.5.3 ve 2.5.4' te açıklanmıştır.

2.2. Sünek Seramik: Ti_3SiC_2

Hekzagonal kristal yapıya ve P63/mmc uzay grubuna sahip Ti_3SiC_2 ilk defa 1967 yılında Jeitschko ve Nowotny tarafından TiH_2 , Si ve grafitin 2000 °C'deki kimyasal reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Birkaç yıl sonra Nickl vd. (1972) kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile (Chemical Vapor Deposition) Ti_3SiC_2 üretmişlerdir. Ti_3SiC_2 yapısını oktahedral titanyum karbür tabakalar arasına dizilmiş silisyum tabakalar oluşturur. Ti_3SiC_2 'de her iki Ti-C-Ti-C-Ti zinciri Si atomu ile birbirine bağlanmıştır (Şekil 2.3). Bu zincirler birbirlerine homojen olmayan metalik bağlarla bağlanmışlardır. Ti ile C ve Ti ile Si atomları arasında kovalent bağ bulunmakta olup, Ti ile C ve Ti ile Si atomları arasındaki mesafe sırasıyla 2,13 Å ve 2,67 Å'dur. Ti-C ve Ti-Si bağı polar karakteristik gösterdiğinden yapıda kovalent bağın yanı sıra iyonik bağ da bulunmaktadır. Si atomlarının titreşim amplifikasyonu Ti ve C atomlarına kıyasla önemli oranda yüksek

olduğundan Ti-Si bağları Ti-C bağlarından daha zayıftır. Ti_3SiC_2 özel kristal zincir yapısından oluştuğundan ve kovalent ve iyonik bağların kombinasyonunu içerdiğinden seramik ve metal özelliklerini aynı anda göstermektedir (Ghosh (2012)).



Şekil 2.3. Ti_3SiC_2 kristal yapısı (Ghosh'dan, 2012)

2.2.1. Ti_3SiC_2 özellikleri

Düşük özkütle, yüksek oksidasyon direnci, yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek ısı şok direnci, yüksek elastik modülü, kolay işlenebilirlik, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik (Saf titanyum metalinin termal ve elektriksel iletkenliğine yakın değerlere sahiptir) başlıca özellikleridir (Çizelge 2.2). Belirtilen özelliklerinden dolayı Ti_3SiC_2 motor silindiri ve jet motoru gibi yüksek sıcaklık uygulamaları, elektronik cihazlar, elektrik kontakları, türbin kanatları, benzin transferi için gaz boruları, ısıl püskürtme ile yapılan korozyon kaplamaları, ısı eşanjörleri, nükleer reaktörler ve uzay araçları gibi geniş uygulama alanları için gelecek vaat eden bir malzemedir (Ghosh (2012)). Ti_3SiC_2 'ün özellikleri diğer MAX faz bileşikleri ile karşılaştırıldığında ortalama bir sertlik ve termal iletkenlik değerine sahip olduğu, Young modülü ve elektriksel iletkenlik değerlerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kırılma tokluğu en yüksek olan faz Ti_3SiC_2 'dür.

Çizelge 2.2. Ti₃SiC₂ özellikleri

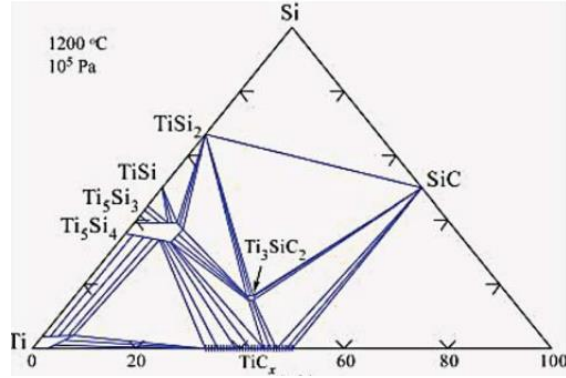
Özellik	Değer	Çalışma Grubu
Yoğunluk (g/cm ³)	4,52	Ghosh (2012)
Vickers Sertliği (GPa)	3,5-5,5	Barsoum vd. (1996)
Young Modülü (GPa)	343 ± 1	Radovic vd. (2006)
Kayma Modülü (GPa)	143,8 ± 0,3	Radovic vd. (2006)
Bulk Modülü (GPa)	185,6 ± 0,4	Radovic vd. (2006)
Poisson Oranı	0,192± 0,0004	Radovic vd. (2006)
Kırılma Tokluğu (MPam ^{1/2})	7,20	Li vd. (2002)
Eğilme Dayanımı (MPa)	260 ± 20	Ghosh (2012)
Basma Mukavemeti (MPa)	900 (25 °C) 300 (1300 °C)	Ghosh (2012)
Çekme Mukavemeti (MPa)	200 (25 °C) 12 (1300 °C)	Ghosh (2012)
Termal İletkenlik (W/m*K)	37 (25 °C) 32 (1200 °C)	Barsoum vd. (1999)
Termal Genleşme Katsayısı (10 ⁻⁶ °C ⁻¹) (25-1200 °C)	α= 8,6± 0,1 c= 9,7± 0,1	Barsoum vd. (1999)
Isı Kapasitesi (J/mol*K)	110 (ortam sıcaklığı) 155 (1200 °C)	Barsoum vd. (1999)
Elektriksel İletkenlik (Ωm) ⁻¹	9,6*10 ⁶	(Sun,1999: Zhou'dan (2001))

Ti₃SiC₂'ün yorulma davranışı diğer yapısal seramiklerde olduğu gibi döngüsel yorulma çatlak yayılımı şeklindedir. Bununla birlikte Ti₃SiC₂ yapısal seramiklerden daha yüksek gerilim şiddeti eşğine sahip olduğundan Ti₃SiC₂'de çatlak büyüme hızı düşüktür. Ti₃SiC₂'ün yorulma direncinin yüksek olmasının nedeni tabakalı ve heterojen yapıda olmasıdır (Chen vd., 2001; Zhang vd., 2003; Sun' dan (2011)).

Ti₃SiC₂'ün sürünme davranışı incelendiğinde sürünme rejimlerinin hepsinin (birincil, ikincil ve üçüncül sürünme) varlığı gözlemlenmiştir. Basma kuvvetleri altındaki sürünme hızının çekme kuvvetleri altındaki sürünme hızından daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ti₃SiC₂'ün yüksek sıcaklık uygulamalarında yapısal seramik olarak kullanılabilmesi için sürünme davranışının geliştirilmesinin gerektiği belirtilmiştir (Zhen vd., 2005; Sun' dan (2011)).

2.2.2. Ti_3SiC_2 sentezi

Ti-Si-C faz diyagramı incelendiğinde Ti_3SiC_2 'ün kararlı olduğu bölgenin çok dar olduğu (Şekil 2.4) ve bu nedenle bu fazın saf olarak (yapıda ikincil fazlar bulunmadan) oldukça zor olduğu belirtilmiştir. (Wakelkamp vd. 1991; Jiang vd.'den (2013))



Şekil 2.4. Ti-Si-C faz diyagramı (Jiang vd.'den, 2013)

Buna karşılık literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde Ti_3SiC_2 'ün farklı çalışma grupları tarafından Ti/Si/C, Ti/Si/TiC, Ti/SiC/C, Ti/SiC/TiC, Ti/TiSi₂/TiC, TiH₂/SiC/C gibi farklı başlangıç malzemeleriyle ve sıcak presleme, sıcak izostatik presleme, elektrik akımı destekli sinterleme, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi, vakum sinterleme, basınçsız sinterleme ve mekanik alaşımlama (MA) gibi birçok yöntemle üretilebildiği görülmüştür. Ayrıca sinterleme koşullarının (sinterleme sıcaklığı, basınç, bekleme süresi) ve başlangıç toz oranlarının değiştirilmesiyle ve/veya Al gibi sinterlemeye yardımcı maddelerin ilavesiyle yüksek saflıkta Ti_3SiC_2 sentezinin mümkün olduğu belirlenmiştir.

Ti_3SiC_2 ; Ti, Si ve grafit başlangıç tozlarından vakum ortamında basınçsız sinterleme yöntemi ile Li vd. (2004) tarafından üretilmiştir. Ti, Si ve grafit başlangıç tozları sırasıyla 3, 1, 2 mol oranlarında kullanılmıştır. Sinterleme işlemi vakum ortamında (~0,1 Pa), 1350-1750 °C sıcaklık aralığında 20-180 dakika arasında değişen sürelerde 10 °C/dakika ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. 1340-1700 °C sıcaklık aralığında sinterlenen bütün numunelerde Ti_3SiC_2 fazının varlığı belirlenmiştir buna karşılık empürite fazların

varlığı da tespit edilmiştir. TiC'ün en sık rastlanan empürite fazı olduğu ve TiC miktarının artan sıcaklıkla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Ti_5Si_3 ve $TiSi_2$ fazları diğer empürite fazlarıdır. Sinterleme sıcaklığı 1750 °C'ye çıkarıldığında ürünün neredeyse saf TiC'den oluştuğu belirlenmiştir.

1450 °C'de 20-60-120-180 dakika sürelerinde sinterlenen numunelerin X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) sonuçları incelendiğinde Ti_3SiC_2 faz oranının en yüksek olduğu (hacimce %81) numunenin 120 dakikada sinterlenen numune olduğu belirlenmiştir ve en az empürite fazının (yalnızca TiC) yine bu numunede olduğu belirlenmiştir. Vakum sinterleme ile elde edilen numunelerde Ti_3SiC_2 fazının saflığının aynı sinterleme koşullarında Ar atmosferinde sinterlenen numunelerin saflığından yüksek iken; sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve darbeli deşarj sinterleme yöntemleri ile elde edilen numunelerin saflığına kıyasla düşük olduğu gözlemlenmiştir. Basınçlı sinterleme yöntemleriyle üretilen numunelere kıyasla düşük saflıkta Ti_3SiC_2 elde edilse de elde edilen saflığın kabul edilebilir olduğu belirtilmiştir. Ötektik sıvı kaybının (özellikle Si) empürite oluşumunu desteklediği düşünülmektedir. C'un sebep olduğu kirliliğin yüksek saflıkta Ti_3SiC_2 elde edilememesinin bir diğer önemli nedeni olduğu belirtilmiştir. Vakum sinterlemede Si kaybının kaçınılmaz ve telafi edilemez boyutta olduğu düşünülse de başlangıç tozlarının mol oranlarının değiştirilmesiyle Ti_3SiC_2 fazının saflığının artırılacağı belirtilmiştir.

Ti_3SiC_2 Xu vd. (2019) tarafından iri taneli (200 mesh) 3Ti/1,5 Si/1,9C/x Al (x= 0-0,6) başlangıç tozlarından basınçsız sinterleme yöntemi ile 1200-1450 °C sıcaklık aralığında 2 saat bekleme süresiyle üretilmiştir. Ti_3SiC_2 'ün saf olarak elde edilmesi için en uygun Al miktarı ve sinterleme sıcaklığı araştırılmıştır. Mol oranlarına göre hazırlanmış toz karışımları akik havanda 2 saat karıştırıldıktan sonra yaş pelet eldesi için 20 MPa basınç altında ısı verilmeden sıkıştırılmıştır. Elde edilen yaş peletler tüp fırında argon gazı ortamında, 1200-1450 °C sıcaklık aralığında 2 saat süreyle sinterlenmiştir. 1200 °C'ye ısıtılan numunede XRD ile C, Si, TiC ve Ti_5Si_3 fazlarının piklerinin varlığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte Ti_3SiC_2 pik şiddetlerinin oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte Si ve C piklerinin şiddetlerinin azaldığı gözlemlenirken; Ti_3SiC_2 piklerinin şiddetlerinin aşamalı olarak arttığı gözlemlenmiştir. TiC ve Ti_5Si_3 pik şiddetlerinin ise önce artıp sonra azaldığı belirlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığının artmasıyla difüzyon hızı artan Ti, Si ve C elementleri tepkimeye girerek TiC ve Ti_5Si_3 fazlarını oluşturmuştur. Daha sonra TiC ve Ti_5Si_3 fazları tepkimeye girerek Ti_3SiC_2 fazını oluşturmuştur. Si pikleri 1350 °C’de kaybolurken; TiC, Ti_5Si_3 ve C pikleri 1400 °C’de kaybolmuştur. 1400 °C’de Ti_3SiC_2 saf faz olarak elde edilmiştir.

Al miktarının oluşan fazlara etkisi 1400 °C sıcaklık ve 2 saat sinterleme süresinde incelenmiştir. Al 0,3 molün altında (0,1 mol) ilave edildiğinde x ışınları difraksiyon piklerinin temel olarak TiC, C ve Ti_5Si_3 fazlarından oluştuğu gözlemlenirken; Ti_3SiC_2 piklerinin şiddetinin oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Al miktarı 0,5 mole çıkarıldığında Ti_3SiC_2 saf olarak elde edilmiştir. Buna karşılık Al oranı 0,6 mole çıkarıldığında Ti_5Si_3 oluşumu tekrar gözlemlenmiştir. Başlangıç toz karışımına uygun miktarda ilave edilen Al’un TiC ve Ti_5Si_3 ara fazları arasındaki reaksiyonu hızlandırdığı tespit edilirken; gereğinden fazla ilave edilen alüminyumun ise tane sınırlarında oluşturduğu Al_2O_3 nedeniyle difüzyonu engellediği ve Ti_3SiC_2 ’ün saflığını düşürdüğü tespit edilmiştir.

Sıcak preslemede Ti_3SiC_2 sentezi için 3Ti/1Si/0,2Al/2C, 2TiC/1Ti/1,2Si ve 2TiC/1Ti/1Si/0,2Al başlangıç tozları kullanılmıştır. 3Ti/1Si/0,2Al/2C başlangıç tozundan 1200-1500 °C sıcaklık aralığında elde edilen malzemenin XRD paterni incelendiğinde Ti_3SiC_2 ve TiC fazlarından oluştuğu ve TiC faz yoğunluğunun Ti_3SiC_2 faz yoğunluğu ile neredeyse aynı olduğu gözlemlenmiştir. 2TiC/1Ti/1,2Si toz karışımının 1200-1400 °C sıcaklık aralığında sinterlenmesiyle elde edilen numuneye ait faz dağılımları incelendiğinde yapının Ti_3SiC_2 , TiC ve $TiSi_2$ ’den oluştuğu gözlemlenmiştir. 1200-1300-1400 °C’lerde sinterlenen numunelerin tamamında TiC fazına ait güçlü piklerin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durum Ti_3SiC_2 fazının 2TiC/1Ti/1,2Si toz karışımından sıcak presleme yöntemiyle TiC empürite fazı olmadan eldesinin oldukça zor olduğunu göstermektedir. 2TiC/1Ti/1Si/0,2Al başlangıç tozlarından 1200-1400 °C aralığında sinterlenmiş numunelerin XRD paterni incelendiğinde 1200 °C’de Ti_3SiC_2 faz oranının oldukça yüksek olduğu ve çok zayıf TiC piklerinin var olduğu belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1300 ya da 1400 °C’ye çıktığında Ti_3SiC_2 ’ün tek faz olarak oluştuğu, TiC oluşumunun engellendiği gözlemlenmiştir (Zhu vd., 2003).

Ti_3SiC_2 ; Li vd. (1999) tarafından Ti, Si ve C başlangıç tozlarından eş basınçlı sıcak presleme ve Ar ortamında presleme ile üretilmiştir. Ar ortamındaki presleme için Ti, Si ve C başlangıç tozları 3:1:2 oranında kullanılırken; eş basınçlı sıcak presleme için belirtilen oran ile birlikte 3:1,1:2 oranı da kullanılmıştır. Toz karışımları el ile havan ve tokmak yardımıyla karıştırma, bilyeli yaş öğütme (Si_3N_4 değirmen ve bilyeler kullanılarak etanol ortamında öğütülmüştür.) ve bilyeli kuru öğütme (Ar atmosferinde) kullanılarak üç farklı teknik ile hazırlanmıştır. Yaş öğütme sonucunda elde edilen alkol-toz karışımı vakum ortamında kurutulduktan sonra havan ve tokmak yardımıyla da öğütülmüştür. Hazırlanan toz karışımları 130-150 MPa basınç altında kalıp ile preslenmiştir. Ardından 200 MPa basınçta soğuk eş basınçlı presleme uygulanmıştır. Ti_3SiC_2 'ün oluşum sıcaklığının belirlenmesi için el ile hazırlanmış toz karışımından oluşturulmuş peletler Ar atmosferinde 0,1 MPa basınçta karbon ısıtıcılı elektrik fırınında 800-1700 °C sıcaklık aralığında bir saat süreyle sinterlenmiştir. Sinterleme sırasında 15 °C/dakika ısıtma hızı ve 20 °C/dakika soğutma hızı kullanılmıştır. Eş basınçlı sıcak presleme için peletler yaklaşık 1 mm kalınlığında BN tozu ile kaplandıktan sonra kapsül olarak kullanılan borosilikat tüpe yerleştirilmiştir. Kapsüle alınmış numunelere Ar gazı içinde (Ar gazı basınç iletici ortam olarak kullanılmıştır) 1 MPa basınç uygulanmıştır ve numuneler yumuşama sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. İki saat bekleme süresinde sıcaklık ve basınç eş zamanlı olarak 1500 °C'ye ve 200 MPa'a çıkarılmıştır.

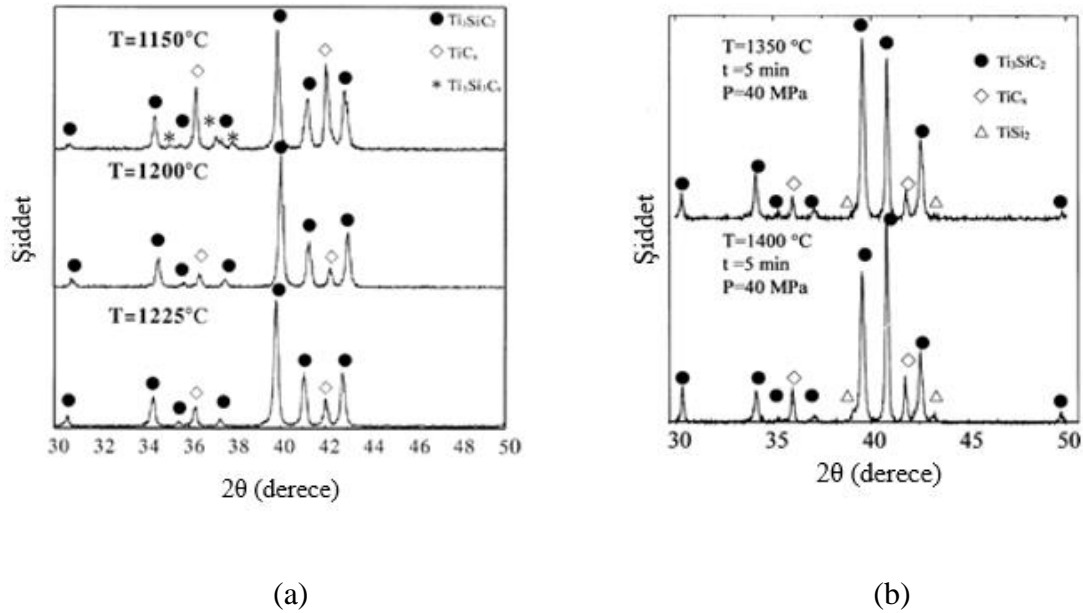
Argon (Ar) ortamında 800-1700 °C sıcaklık aralığında sinterlenen numunelerin XRD sonuçları incelendiğinde Ti_3SiC_2 'ün yalnızca dar bir sıcaklık aralığında (1300-1500 °C) oluştuğu gözlemlenmiştir. Bilyeli öğütücü ile hazırlanmış toz karışımlarının 1400 °C'de fırınlanmasıyla elde edilen ürünün el ile hazırlanmış karışımından elde edilen ürüne kıyasla Ti_3SiC_2 açısından daha saf olacağı düşünülmüştür buna karşılık bilyeli öğütücü ile hazırlanan tozların kullanıldığı ürünün saflık oranının bir miktar daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle diğer işlemler el ile hazırlanmış toz karışımı üzerinde uygulanmıştır. Eş basınçlı sıcak presleme ile 1400 ve 1500 °C'de üretilen ürünlerde ana fazın Ti_3SiC_2 olduğu bununla birlikte 1500 °C'de üretilen ürünün daha saf olduğu gözlemlenmiştir. 1500 °C'de Ar ortamında sinterlenen numune ile aynı sıcaklıkta eş basınçlı sıcak presleme ile üretilen numunenin x-ışınları difraksiyon analizleri karşılaştırıldığında eş basınçlı sıcak presleme ile üretilen numunenin Ti_3SiC_2 miktarının çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Eş basınçlı sıcak preslemede normal orandan bir

miktar fazla Si kullanılmasıyla (1 mol yerine 1,1 mol) tamamen Ti_3SiC_2 'den oluşan bir ürün elde edildiği belirlenmiştir. Saf Ti_3SiC_2 içeren ürünün yoğunluğunun $4,46 \text{ g/cm}^3$ olduğu belirtilmiştir. Vickers sertliğinin $5,77 \pm 0,2 \text{ GPa}$ aralığında olduğu, Young modülünün $293 \pm 7 \text{ GPa}$ aralığında olduğu belirtilmiştir.

Ti_3SiC_2 ; mekanik alaşımlama (MA) yöntemi ile Ti, Si ve C başlangıç tozlarından Li vd. (2002) tarafından sentezlenmiştir. Başlangıç tozları Ti_3SiC_2 'ün stokiyometrik oranına göre tartılıp karıştırıldıktan sonra titreşimli değirmenin Ar gazı içeren havasız ortam kabinine yerleştirilmesiyle 6-400 saat aralığında MA'ya tabi tutulmuştur. MA sırasında 4 mm titreşim genliği, 1400 rpm titreşim frekansı, 20,6 ve 12,7 mm çaplarına sahip krom-çelik bilyeler kullanılmıştır. Büyük bilyeler ile yapılan MA' da 12 saatten itibaren önemli miktarda Ti_3SiC_2 ve TiC oluşumu gözlemlenmiştir. Buna karşılık küçük bilyeler kullanıldığında yalnızca TiC oluşumu gözlemlenmiştir, Ti_3SiC_2 fazına rastlanmamıştır. Küçük bilyelerin darbe enerjisi Ti-C ve Ti-Si-C arasındaki reaksiyonlar için yeterli olmadığından bu bilyeler kullanıldığında Ti_3SiC_2 oluşmadığı belirtilmiştir. MA süresi artırıldığında Ti_3SiC_2 pik şiddetinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin Ti_3SiC_2 'ün amorf bir faza dönüşmesinin veya uzun süreli öğütme sonucunda nano- kristal haline gelmesinin olabileceği belirtilmiştir. MA süresinin artırılması TiC fazı miktarında önemli bir değişikliğe neden olmamıştır.

TiC miktarının düşürülmesi için küçük bilyeler ile 400 saat MA uygulanmış tozlara (1.grup) farklı sıcaklıklarda (1073-1573 K) 1 saat süreyle ve farklı sürelerde (12-400 saat) MA' ya tabi tutulmuş tozlara (2. grup) 1273 K'de 1 saat süreyle tavlama uygulanmıştır. 1. grubun XRD sonuçları incelendiğinde tavlama sıcaklığı 1123 K' in üzerine çıkarıldığında önemli miktarda Ti_3SiC_2 oluştuğu ve artan tavlama sıcaklığı ile Ti_3SiC_2 miktarının arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca 1273 K'de ikincil fazların neredeyse görünmez hale geldiği gözlemlenmiştir. Tavlama sıcaklığı 1573 K'e çıkarıldığında az miktarda Ti_5Si_3 ve önemli miktarda TiC oluştuğu belirlenmiştir. 2. grubun XRD sonuçları incelendiğinde 1273 K'de 1 saat süreyle uygulanan tavlama için MA olmadan Ti_3SiC_2 oluşumu olmadığı ve MA süresinin artmasıyla TiC oranının düştüğü tespit edilmiştir. 400 saat MA ve 1273 K'de 1 saat tavlama uygulanmış toz karışımının Ti_3SiC_2 oranı %95,8 olarak hesaplanmıştır ve bu değer literatürde sıcak presleme ve eş basınçlı sıcak presleme ile üretilen ürünlerin Ti_3SiC_2 oranından çok düşük olmadığı belirtilmiştir.

Ti_3SiC_2 ; 1Ti:1Si:2TiC başlangıç toz karışımından 1125-1400 °C sıcaklık aralığında 100 °C/dakika ısıtma hızıyla 20-60 MPa aralığında değişen basınç değerleriyle elektrik akımı destekli sinterleme yöntemiyle üretilmiştir (Gao vd., (2002)). Sinterlenmiş numunelerin temel olarak Ti_3SiC_2 fazından oluştuğu ve TiC_x ve $Ti_5Si_3C_x$ ikincil fazlarını da içerdiği belirlenmiştir. Sinterlenen numunelerin faz analizleri yapıldığında 1200 °C ve 1225 °C'de üretilen numunelerin Ti_3SiC_2 'ün yanı sıra ikincil faz olarak TiC_x fazı içerdiği; 1150 °C'de üretilen numunelerin ise TiC_x ve $Ti_5Si_3C_x$ ikincil fazlarını içerdiği belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1350-1400 °C'ye çıkarıldığında TiC_x ikincil fazının yanı sıra $TiSi_2$ fazının da varlığı tespit edilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin XRD grafikleri a) 1150 °C, 1200 °C ve 1225 °C'lerde sinterlenmiş numuneler, b) 1350 °C ve 1400 °C'de sinterlenmiş numuneler (Gao vd.'den, 2002)

1200 °C'de 20 MPa basınçta 5 dakika bekleme süresiyle sinterlenmiş numunelerin Vickers sertlikleri 0-300 N değer aralığında değişen yükler altında incelendiğinde sertlik değerlerinin artan yüklerle birlikte azaldığı gözlemlenmiştir. 25 N yük uygulandığında sertlik değerinin ~5,5 GPa olduğu, yük değerinin artmasıyla bu değer 3,2 GPa'a düşerek bu değerde sabit kaldığı belirtilmiştir.

Ti_3SiC_2 ; Ar gazı koruyuculu ortamda $Ti/2TiC/1,3Si$ başlangıç tozlarından basınç kullanılmadan sentezlendikten sonra elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile yoğunlaştırılmıştır (El-Saeed vd., (2013)). Sinterleme parametrelerinin Ti_3SiC_2 fazının özellikleri üzerine etkisinin araştırılması için 1070-1300 °C aralığında farklı sıcaklıklar, 1-10 dakika aralığında değişen bekleme süreleri ve 60-180 MPa aralığında değişen basınçlar uygulanmıştır. 1200, 1250 ve 1300 °C'lerde 60 MPa basınç ve 7 dakika bekleme süresiyle üretilen numunelerin x-ışınları difraksiyonu analizi sonuçları incelendiğinde yapıda Ti_xC_y ve $TiSi_2$ ikincil fazlarının varlığı belirlenmiştir. Bu fazların oluşma nedeninin Ti_3SiC_2 'ün yüksek sıcaklıklarda yoğunlaşmadan kaynaklı bozunması olduğu belirtilmiştir. İkincil fazların oranının artan sıcaklıkla birlikte aşamalı olarak arttığı ve en yüksek oranına (kütlece %15) 1300 °C'de ulaştığı gözlemlenmiştir. Buna karşılık $TiSi_2$ fazı yüksek sıcaklıklarda kararsız olduğundan pik şiddetinin 1300 °C'de azaldığı belirlenmiştir.

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerlerinin ikincil fazların yoğunluklarının Ti_3SiC_2 fazının yoğunluğuna yakın olması nedeniyle Ti_3SiC_2 'ün yoğunluğuna yakın olduğu belirtilmiştir. 60 MPa basınçta 7 dakika bekleme süresiyle sinterlenen numunelerin yoğunluk, sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ile arttığı tespit edilmiştir. Vickers sertlik değerinin 1150 °C'de sinterlenen numune için 6,1 GPa olduğu sinterleme sıcaklığının 1300 °C'ye çıkarılmasıyla bu değer 8,2 GPa'a çıktığı belirtilmiştir. Bu durum 1300 °C'de Ti_3SiC_2 fazının bozunmasıyla oluşan ikincil fazların yüksek sertlik değerine sahip olmasıyla açıklanmıştır. Sinterleme sıcaklığı artışı ile numune yoğunluklarındaki artışa rağmen kırılma tokluğu değerlerinde belirgin bir artış gözlemlenmemiştir. Sinterleme sıcaklığının 1200 °C'den 1300 °C'ye çıkarılmasıyla kırılma tokluğunun 5,2'den 5,4'e ($MPa \cdot m^{1/2}$) çıktığı belirtilmiştir.

Basıncın ve bekleme süresinin numune yoğunlukları ve mekanik özellikler üzerindeki etkisinin araştırılması için sinterleme sıcaklığı 1200 °C'ye sabitlenmiştir. Numune yoğunlukları incelendiğinde yoğunlaşmanın tamamlanması için 7 dakika bekleme süresinin gerekli olduğu görülmüştür. Buna karşılık bekleme süresinin 10 dakikaya çıkarılmasının mekanik özelliklerde düşmeye neden olduğu tespit edilmiştir. Basıncın 60 MPa'dan 95 MPa'a çıkarılmasının yoğunluğu ve mekanik özellikleri olumlu yönde etkilediği gözlemlenirken; uygulanan basınç 180 MPa'a çıkarıldığında yoğunluk ve sertlik değerlerinde düşüş meydana geldiği gözlemlenmiştir. Kırılma tokluğunun basınç ve

bekleme süresindeki değişikliklerden önemli ölçüde etkilenmediği gözlemlenmiştir. En iyi mekanik özelliklerin 95 MPa basınçta 7 dakika bekleme süresiyle sinterlenen numuneye ait olduğu belirtilmiştir (7,3 GPa Vickers sertliği, 5,2 MPa*m^{1/2} kırılma tokluğu).

Ti₃SiC₂; Turki vd. (2017) tarafından 2Si/3TiC başlangıç tozlarından elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile 1250-1400 °C sıcaklık aralığında 10-20 dakika aralığında değişen bekleme süreleriyle üretilmiştir. Sinterleme sırasında 60 °C/dakika ısıtma hızı ve sinterleme sıcaklığının ve süresinin üretilen malzemenin özelliklerine etkisinin araştırılması için 60 MPa sabit basınç uygulanmıştır. 1250-1400 °C sıcaklık aralığında 20 dakika bekleme süresiyle sinterlenen numunelerin XRD sonuçları incelendiğinde çalışılan bütün sıcaklıklarda TiC fazının bulunduğu tespit edilmiştir. Buna karşılık artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte TiC piklerinin şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. Ti₃SiC₂'ün bütün sıcaklıklarda ana faz olduğu gözlemlenmiştir. 1250 °C'de Ti₃SiC₂, SiC ve TiSi₂ fazlarının olduğu belirtilmiştir. Ti₃SiC₂ pik şiddetlerinin sinterleme sıcaklığının 1250 °C'den 1400 °C'ye ve bekleme süresinin 10 dakikadan 20 dakikaya çıkarılmasıyla arttığı tespit edilmiştir. Sinterleme sırasında tozun kalıp ve pançlar ile tepkime vermesini önlemek için kullanılan grafit kâğıdın sonuçlarda C piki bulunmasına neden olduğu belirtilmiştir. Rietveld Analizi sonuçlarına göre sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla Ti₃SiC₂ fazının miktarının arttığı buna karşılık TiC ve TiSi₂ fazlarının miktarının düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca 1400 °C'de Si'un buharlaşmasına bağlı olarak SiC miktarında da azalma gözlemlenmiştir. Bütün numunelerde sinterleme koşullarından bağımsız olarak ana faz olan Ti₃SiC₂'ün oranı 1400 °C'de ve 20 dakikada sinterlenen numunede kütlece %87'dir.

Vickers sertlik değerleri 4,91 N yükün 7 saniye uygulanmasıyla ölçülmüştür. Sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ve süresiyle birlikte azaldığı belirlenmiştir. En yüksek sertlik değeri yaklaşık 950±32 HV (9,3 GPa) olup 1250 °C'de 10 dakika süreyle sinterlenen numuneye aittir. En düşük sertlik değeri 1400 °C'de 20 dakika süreyle sinterlenen numuneye ait olup yaklaşık 503±20 HV (4,9 GPa) değerindedir. 1250 °C'de sertliğin yüksek olmasının nedeni yüksek sertlik değerlerine sahip TiC, SiC ve TiSi₂ fazlarının ağırlıkça oranının yüksek olmasıdır. Benzer şekilde 1400 °C'de sinterlenen numunede düşük sertlikli Ti₃SiC₂'ün ağırlıkça oranı fazla olduğundan sertlik düşüktür. 1250 °C'de 20 dakika süreyle sinterlenen numunenin kırılma tokluğu 5,62 MPam^{1/2} olarak hesaplanmıştır.

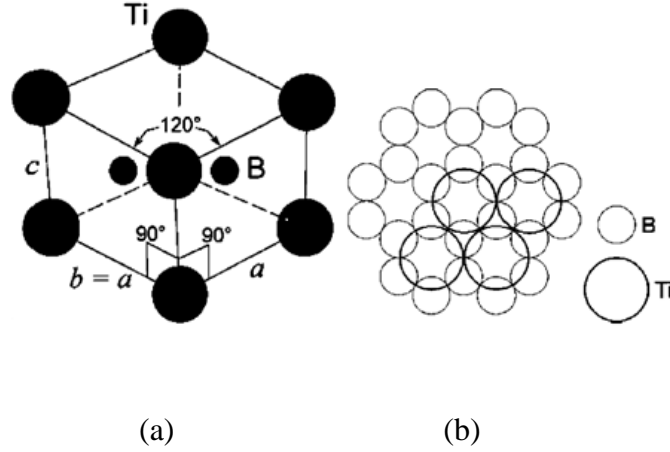
Ti_3SiC_2 ; Liang vd. (2008) tarafından mekanik alaşımlamayı takip eden elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile üretilmiştir. Alüminyumun proses üzerindeki etkisinin anlaşılması için farklı toz oranları ($3Ti:Si:2C:xAl$ ($x=0;0,1;0,2;0,3$)) kullanılmıştır. Mekanik alaşımlama Ar atmosferinde bilyeli değirmen yardımıyla gerçekleştirilmiştir. 300 rpm dönme hızıyla 10 saat öğütülmüş tozlar $100\text{ }^{\circ}C/dakika$ ısıtma hızı 30 MPa basınç ve 800-1100 $^{\circ}C$ sıcaklık aralığında sinterlenmiştir. Farklı kompozisyonlara sahip mekanik alaşımlama ile elde edilmiş ürünlerin x ışını difraksiyonu analizi yapıldığında Ti_3SiC_2 , TiC ve $TiSi_2$ fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Al ilavesiyle Ti_3SiC_2 piklerinin yoğunluğunun arttığı ve $TiSi_2$ piklerinin yok olduğu gözlemlenmiştir. $3Ti/Si/2C/0,1Al$ kompozisyonu kullanıldığında Ti_3SiC_2 fazına ait piklerin yoğunluklarının diğer kompozisyonlara göre fazlayken empürite fazlarına ait piklerin yoğunluklarının düşük olduğu belirlenmiştir.

Mekanik alaşımlamadan sonra elektrik akımı destekli sinterleme yöntemiyle üretilmiş ürünlerin x ışını difraksiyon analizleri yapıldığında Al içermeyen kompozisyonlarda Ti_3SiC_2 , TiC ve $TiSi_2$ olmak üzere 3 ana fazın var olduğu ve TiC fazına ait piklerin Ti_3SiC_2 ve $TiSi_2$ piklerine kıyasla yüksek yoğunlukta olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Al ilavesiyle $TiSi_2$ piklerinin yok olduğu gözlemlenmiştir. 0,2 mol Al ilave edildiğinde Ti_3SiC_2 fazının saflığının kütlece %99,3'e çıktığı tespit edilmiştir.

2.3. Titanyum Diborür (TiB_2)

TiB_2 kimyasal olarak kararlı metaller arası bir bileşiktir. Ti-B faz diyagramında ortorombik TiB, ortorombik Ti_3B_4 ve hegzagonal TiB_2 olmak üzere üç faz mevcuttur. TiB ve Ti_3B_4 sırasıyla 2180 $^{\circ}C$ ve 2200 $^{\circ}C$ 'de bozunurken, TiB_2 3225 $^{\circ}C$ 'de erimektedir. Ti_3B_4 sabit stokiyometrik kompozisyona sahip olmasına rağmen TiB ve TiB_2 fazları dar bir alanda homojenlik gösterir. TiB_2 hegzagonal kristal yapıya sahip olup P6/mmm uzay grubuna ve $a=b=3,029\text{ \AA}$ $c=3,229\text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^{\circ}$, $\gamma=120^{\circ}$ kafes parametrelerine sahiptir. Ti atomları (0, 0, 0) koordinatlarında yer alırken b atomları (1/3, 1/3, 1/3) ve (2/3, 1/3, 1/2) koordinatlarında yer almaktadır (Şekil 2.6). TiB_2 yapısında hegzagonal kristalin ABABAB dizilimine uygun olarak Ti atomları A tabakalarında yer alırken; B atomları A tabakalarının arasına yerleşmiş olup tabakalar kuvvetli kovalent bağlarla birbirine

bağlanmıştır. TiB_2 'ün yüksek sertlik, elastik modülü ve kimyasal direnç özellikleri kristal yapısından ve içerdiği kovalent bağlardan kaynaklanmaktadır (Basu vd., 2006).



Şekil 2.6. a) Tek kristal TiB_2 'ün hekzagonal birim hücre yapısı, b) B atomlarının hekzagonal ağ yapısı ve bu yapının altına ve üstüne c eksenine doğrultusunda yerleşmiş Ti atomları (Basu vd.'den, 2006)

TiB_2 yüksek mekanik özelliklerinin ve kimyasal direncinin yanı sıra yüksek elektriksel ve termal iletkenlik göstermesinden ötürü kesici uçlar, aşınma dirençli parçalar, zırh malzemeleri, Hall Heroult hücrelerinde katot malzeme, yüksek sıcaklık yapı malzemeleri gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Culter, 1991 ve McLeod vd. 1984: Wang'dan (2002)). Sıcak presleme, eş basınçlı sıcak presleme, gaz faz yanmalı sinterleme, basınçsız sinterleme ve elektrik akımı destekli sinterleme yöntemleriyle üretilmektedir.

TiB_2 seramiklerinin kullanımı sinterlenme sırasında karşılaşılan güçlüklerden (tamamen yoğunlaşmada yaşanan güçlükler) ötürü sınırlıdır. TiB_2 'ün tamamen yoğunlaşması sırasında karşılaşılan güçlüklerin nedenleri arasında yapısında iyonik ve kovalent bağı aynı anda bulundurması, düşük tane sınırı difüzyon katsayısına sahip olması, yüzeyinde TiO_2 , B_2O_3 gibi oksit tabakaların yer alması, hekzagonal simetrisinin mikro çatlak oluşumuna neden olmadan tamamen yoğunlaşmaya izin vermemesi ve termal genişleme katsayısının anizotropik olması gösterilebilir. Belirtilen nedenlerden ötürü TiB_2 'ün basınçsız sinterleme, sıcak presleme, sıcak izostatik presleme gibi geleneksel yöntemlerle üretimi için çok yüksek sıcaklıklar (>1800 °C) ve sinterleme süreleri (>45 dakika) gerekmektedir (Wang vd., 2002; Karthiselva vd., 2015).

2.3.1. Oksidasyon direnci

TiB₂'ün yüksek sıcaklık oksitlenme özellikleri sıcaklık, oksijen kısmi basıncı, gözenek miktarı ve kompozisyona bağlıdır. TiB₂'ün oksidasyonunun 400 °C'nin altında başladığı ve TiBO₃ oluşumu ile tespit edildiği belirlenmiştir. Oksitlenme reaksiyonları 400-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Katkı maddesi kullanılmadan sinterlenen TiB₂'ün oksidasyon direncinin Si ve Al ilavesiyle sinterlenen TiB₂'e kıyasla düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni Si ve Al'un yüzeyde koruyucu SiO₂ ve Al₂O₃ fazı oluşturmasıdır. Çizelge 2.3'te TiB₂'ün ve diğer seramiklerin oksitlenme sırasında kazandıkları kütle değerleri verilmiştir. 700-800 °C'de TiB₂ yüzeyinde TiO₂ ve B₂O₃ varlığı belirlenmiştir. Ayrıca 800 °C'de oksidasyondan kaynaklı çatlak oluşumu gözlemlenmiştir (Basu vd., (2006)).

Çizelge 2.3. TiB₂'ün ve diğer seramiklerin yüksek sıcaklıklardaki kütle kazanımları (Basu vd.'den, 2006)

Malzeme	Oksitlenme Koşulları	Kütle Kazanımı (mg/cm ²)	Parabolik Oksitlenme Hız Sabiti K _P , kg ⁴ /m ⁴ *s ²	Lineer Oksitlenme Hız Sabiti K _L , kg ² /m ² *s
TiB ₂	1000 °C, 70 saat	25	-	9,92*10 ⁻⁷
TiB ₂	1100 °C, 8 saat	6	1,2*10 ⁻⁷	-
Al ₂ O ₃ -30 TiB ₂ (% hacim)	800 °C, 20 saat	0,5	6,94*10 ⁻¹⁰	-
HfB ₂ -19SiC- 5,8Si ₃ N ₄ (%hacim)	1500 °C, 1 saat	1,6	6,91*10 ⁻⁸	-
SiC-3AlN (% ağırlık)	1400 °C, 192 saat	1,99	3,67*10 ⁻⁹	-
WC-18Co (% ağırlık)	700 °C, 8 saat	28	-	1,36*10 ⁻⁵
AlN-10TiB ₂ -10 TiSi ₂ (%ağırlık)	1450 °C, 3 saat	4,1	1,65*10 ⁻⁷	-

Sıcak presleme ile üretilmiş TiB₂'ün oksitlenme özelliği 800-1200 °C sıcaklık aralığında on saat bekleme süresiyle incelendiğinde TiB₂'ün sıcaklığa bağlı olarak iki farklı oksitlenme özelliği gösterdiği belirlenmiştir. 1000 °C'nin altında parabolik kütle artışı ve yüzeyde TiO₂ ve B₂O₃ oluştuğu gözlemlenirken; sıcaklık 1000 °C'nin üstüne çıkarıldığında

kristal TiO₂ yüzeyde TiO₂ matris içine gömülmüş büyük TiO₂ tanelerinin ve gaz B₂O₃'ün oluştuğu gözlemlenmiştir (Koh vd., 2001; Basu vd., 2006).

2.3.2. Mekanik özellikleri

TiB₂ yüksek ergime noktası (3225 °C), ortalama özkütle değeri (4,52 g/cm³), yüksek Vickers sertliği (25-35 GPa), yüksek termal iletkenlik (60-120 W/mK), düşük elektriksel direnç (10-30*10⁻⁶ Ω*cm) gibi özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık yapısal uygulamalar için mükemmel bir adaydır. Buna karşılık diğer seramikler gibi düşük kırılma tokluğuna sahiptir. TiB₂'ün kırılma tokluğunu artırmak ve sinterleme sıcaklığını düşürmek için (1) TiB₂ toz kalitesinin artırılması, (2) sinterlemeye yardımcı maddelerin ilavesi olmak üzere iki farklı seçenek vardır (Salem ve Singh (2017)). Farklı sinterlemeye yardımcı maddelerin kullanılmasıyla sentezlenen TiB₂ 'ün mekanik özellikleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Farklı sinterlemeye yardımcı maddelerin kullanılmasıyla sentezlenen TiB₂ 'ün mekanik özellikleri (Salem ve Singh'dan, 2017)

Malzeme (Kompozisyon % ağırlık)	Üretim Yöntemi ve Koşulları	% Teorik Yoğunluk	Vickers Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa*m ^{1/2})
TiB ₂ -3Co	Basıncısız Sinterleme 1500 °C, 2 saat, Argon ortamı	98,5	28,1	7
TiB ₂ -0,5 Fe-0,5 Cr	Basıncısız Sinterleme 1900 °C, 2 saat, Argon ortamı	97,6	27	6,16
TiB ₂ -0,7 Ni	Sıcak Presleme 1550 °C, 1 saat, Vakum ortamı	97,9	23,3	5,1
TiB ₂ -10 MoSi ₂	Sıcak Presleme 1700 °C, 1 saat, Vakum ortamı	99,3	27	4

2.3.3. Tribolojik özellikleri

Sürtünme ve aşınma sisteme bağlı özellikler olduğundan malzemelerin tribolojik performansı kırılma tokluğu, sertlik, elastik modülü, mikro yapısal özellikler gibi birçok malzeme özelliğine ve yük, test ortamı, test süresi gibi işlem parametrelerine bağlıdır. Monolitik TiB₂ fazının tribolojik özellikleri diğer yapı seramikleri ile kıyaslamalı olarak

Çizelge 2.5'te verilmiştir. Tek eksenli kayma testleri 0,01-4 m/s kayma hızları ve 2-214 N aralığında değişen yükler ile yağlama olmadan gerçekleştirilmiştir. Tribolojik çiftlerin aşınma hızlarının 10^{-5} - 10^{-8} mm³/Nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. TiB₂/SiC tribolojik çifti kullanıldığında titanyum diborürün sürtünme katsayısının 0,5'ten büyük olduğu belirlenmiştir. TiB₂ içeren malzemeler yüksek sertlik ve tribolojik yüzeyde oluşan borik asit filminin yağlayıcı özelliğinden dolayı tribolojik uygulamalar için önemli bir seçenektir. (Basu vd., (2006)).

Çizelge 2.5. TiB₂'ün ve diğer seramiklerin tribolojik özellikleri (Basu vd.'den, 2006)

Malzeme	Aşındırıcı Malzeme	Yük (N)	Kayma Hızı (m/s)	Sürtünme Katsayısı	Aşınma Hızı (mm ³ /N*m)
TiB ₂	SiC	10	0,01	0,38	$0,7*10^{-6}$
TiB ₂	Al ₂ O ₃	10	0,01	0,52	$0,7*10^{-6}$
TiB ₂	SiC	214	0,12	0,63	$11,2*10^{-5}$
TiB ₂	Al ₂ O ₃	214	0,12	0,77	$19,3*10^{-5}$
SiC	Al ₂ O ₃	214	0,12	0,72	$12,5*10^{-5}$
SiC	SiC	10	0,01	0,30	$0,8*10^{-6}$
SiC	Al ₂ O ₃	10	0,01	0,38	$5*10^{-6}$
WC	Al ₂ O ₃	10	0,1	0,26	$2,8*10^{-8}$
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	40	4	0,9	$1,9*10^{-5}$

Sürtünme katsayıları ve aşınma hızlarındaki değişkenliklerin kayma yüzeylerindeki tribolojik etkileşim farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Oksit olmayan seramiklerde kırılma mekanizması, tane çıkarması ve tribo-kimyasal reaksiyonlar tribolojik etkileşimleri belirlemektedir (Basu vd., (2006)).

2.4. Ti₃SiC₂-TiB₂ Kompozitleri

Górny vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada Ti₃SiC₂ Ti, Si ve C başlangıç tozlarından kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile üretilmiştir. Ti₃SiC₂-TiB₂ kompoziti ise sıcak presleme yöntemi ile 25 MPa yük altında 1500 °C'de 15 K/dakika ısıtma hızıyla Ar atmosferinde 30 dakikada üretilmiştir. Üretilen kompozitler hacimce %5-10-15-30-50 TiB₂ içermektedir. Kompozit malzemelerin XRD sonuçları incelendiğinde Ti₃SiC₂, TiB₂ ve TiC olmak üzere üç ana fazın varlığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra

yapıda titanyum silisit fazının varlığı da tespit edilmiştir. TiC ve titanyum silisit fazları Ti_3SiC_2 ' ün sinterleme sırasında bozunması sonucunda oluşmuştur.

Üretilen malzemelerin mekanik özellikleri incelendiğinde Young modülü ve Vickers sertlik değerlerinin artan TiB_2 miktarıyla birlikte lineer bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Kırılma tokluğu değerlerinin ise TiB_2 oranı %10'a ulaşıncaya kadar arttığı TiB_2 oranı %10'un üzerine çıktığında düştüğü belirlenmiştir. Hacimce %5-10-15 TiB_2 içeren kompozitlerin Vickers sertlik değerlerinin $10,7\pm 0,53$; $10,8\pm 0,54$ ve $11,9\pm 0,43$ GPa olduğu belirtilmiştir. %5 TiB_2 içeren kompozitin kırılma tokluğu $9,20\pm 0,73$ olarak hesaplanırken; %10 ve %15 TiB_2 içeren kompozitlerin kırılma toklukları sırasıyla $9,69\pm 0,73$ ve $8,25\pm 0,44$ olarak hesaplanmıştır.

TiB_2 Weibing vd. (2008) tarafından yüksek sertlik, yüksek modülü, mükemmel kimyasal kararlılık gibi özelliklerinden ötürü Ti_3SiC_2 'ün sertlik ve dayanımını artırmak için takviye faz olarak kullanılmıştır. Hacimce %5-10-15-20 TiB_2 içeren Ti_3SiC_2 - TiB_2 kompozitleri Ti, Si, TiC ve B_4C başlangıç tozlarından sıcak presleme yöntemi ile üretilmiştir. Toz karışımı Ar atmosferinde 10 MPa basınçta $5\text{ }^\circ\text{C/dakika}$ ısıtma hızıyla oda sıcaklığından $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldıktan sonra $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılıp 2 saat bekletilmiştir ve bu sırada basınç aşamalı olarak 30 MPa'a çıkarılmıştır. Son olarak oda sıcaklığına soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozitlerin X-ışını difraksiyon analizi yapıldığında %5 ve %10 TiB_2 içeren kompozitlerin sadece Ti_3SiC_2 fazından oluştuğu fakat TiB_2 oranı %10'u geçtiğinde Ti_3SiC_2 'ün yanı sıra $TiSi_2$ ve TiC fazlarının da oluştuğu gözlemlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığının faz oluşumu üzerindeki etkisinin anlaşılması için Ti_3SiC_2 - 10 TiB_2 farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. 600-900 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında sinterlenen numunede Ti_3SiC_2 oluşumu gözlemlenmemiştir. Sinterleme sıcaklığı 1100 $^\circ\text{C}$ 'ye çıkarıldığında Ti_3SiC_2 fazı ile birlikte TiC fazının varlığı da tespit edilmiştir. 1300 $^\circ\text{C}$ ve 1400 $^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen malzemenin ise sadece Ti_3SiC_2 ve TiB_2 'den oluştuğu belirlenmiştir.

Hacimce %10 TiB_2 içeren kompozitin özkütlesi $4,42\text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür ve teorik özkütlenin %97,8'i kadar olduğu belirlenmiştir. Kompozit malzemenin mikro-sertlik

değeri 8,4 GPa olarak belirlenmiştir ve bu değer monolitik Ti_3SiC_2 'ün sertlik değerinden %100 daha fazladır. Kırılma tokluğu ($6,1- 6,5 MPa \cdot m^{1/2}$) ve eğilme mukavemeti (360-380 MPa) değerlerinin ise saf faza yakın olduğu belirlenmiştir.

$Ti_3SiC_2-(TiB_2+TiC)$ kompozitleri TiH_2 , Si, B_4C ve grafit başlangıç tozlarından 1500 °C'de sıcak presleme ile üretilmiştir (Yang vd. (2012)). TiC'ün kompozit içindeki hacim oranı %10'a sabitlenmiştir ve TiB_2 oranı ise %5-10-15-20 olacak şekilde ayarlanmıştır. Başlangıç tozları karıştırılıp kurutulduktan sonra grafit kalıpta 10MPa basınçta sıkıştırılmıştır. Sıkıştırılmış toz karışımı oda sıcaklığından 900 °C'ye 30 °C/dakika ısıtma hızıyla ısıtılıp bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir, sonra sıcaklık 1500 °C'ye çıkarılıp 25 MPa basınçta Ar atmosferinde 2 saat süreyle sinterlenmiştir. Sinterleme sırasında sistemde meydana gelen reaksiyon $(3+3x+y) TiH_2+Si+(2+y)C+xB_4C=Ti_3SiC_2+2x TiB_2+(x+y) TiC+(3+3x+y) H_2$ denklemi ile ifade edilmiştir.

Kompozitlerin XRD analizi sonuçları incelendiğinde bütün numunelerde Ti_3SiC_2 'ün ana faz olduğu gözlemlenmiştir. Artan TiB_2 miktarının kompozitlerin yoğunlaşması üzerinde bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Buna ek olarak artan TiB_2 miktarının Ti_3SiC_2 tane büyümesini önemli ölçüde engellediği belirlenmiştir. TiB_2 miktarının %5'ten %10'a çıkarılmasıyla kırılma tokluğunda ve eğilme mukavemetinde artış gözlemlenirken; TiB_2 oranının %10'nun üzerine çıkarılmasıyla kırılma tokluğu ve eğilme mukavemeti değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ti_3SiC_2 -%10 TiB_2 numunesinin kırılma tokluğu değeri $9,55 MPa \cdot m^{1/2}$ 'dir. Vickers sertlik değerinin ise TiB_2 oranının %5'ten %20'ye çıkmasıyla 6,13 GPa'dan 11,5 GPa değerine çıktığı tespit edilmiştir. Optimum mekanik özelliklerin %10 TiB_2 ilavesiyle elde edildiği belirtilmiştir.

$Ti_3SiC_2-(TiB_2+SiC)$ kompozitleri Song vd., (2012) tarafından TiH_2 , Si, TiC, B_4C , Al başlangıç tozlarından sıcak presleme yöntemi ile üretilmiştir. Başlangıç tozları 1,6 TiC/1,2 TiH_2 /1Si/0,2 B_4C /0,12 Al mol oranları ile tartılıp 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Hazırlanan toz karışımı grafit kalıp içinde 3 MPa basınçta sıkıştırılmıştır ve bu karışım 20 °C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 900 °C'ye ısıtılıp 1 saat bekletilmiştir. Bu işleminden sonra 1350-1600 °C sıcaklık aralığında 25 MPa basınçta Ar atmosferinde 2 saat süreyle sinterlenmiştir.

Sıcaklık 900 °C'nin üstüne çıktığında TiH_2 Ti'ye dönüşmektedir. $Ti+Si+2TiC=Ti_3SiC_2$ (1. reaksiyon) ve $2Ti+Si+B_4C=2TiB_2+SiC$ (2. reaksiyon) reaksiyonları gerçekleşmektedir.

1350-1600 °C sıcaklık aralığında 1. reaksiyon yeterli miktarda ilerlemektedir ve Ti_3SiC_2 fazı kararlıdır. Aynı sıcaklık aralığında 2. reaksiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. Bu nedenle $Ti_3SiC_2-(TiB_2+SiC)$ kompozitlerinin sentezi termodinamik açıdan mümkündür ve genel reaksiyonu $3TiH_2+ 2Si + 2TiC + B_4C = Ti_3SiC_2+ 2TiB_2+ SiC$ şeklinde ifade edilebilir. Bu çalışmada Ti_3SiC_2 , TiB_2 ve SiC fazlarının hacim oranları %80, %15 ve %5 olacak şekilde tasarlanmıştır. Al sinterlemeye yardımcı olması ve TiC empüritesini yok etmesi için ilave edilmiştir.

Kompozit malzemelere ait x- ışınları difraksiyon analizi yapıldığında 1350-1500 °C sıcaklık aralığında sinterlenmiş numunelerin Ti_3SiC_2 , TiB_2 ve SiC fazlarından oluştuğu ve artan sinterleme sıcaklığı ile Ti_3SiC_2 oranının arttığı belirlenmiştir. 1550-1600 °C sıcaklık aralığında ise Ti_3SiC_2 'ün bozunması sonucunda TiC oluştuğu ve Ti_3SiC_2 fazının oranının azaldığı tespit edilmiştir.

Kompozit malzemelerin sinterlenme davranışı incelendiğinde 1350-1500 °C sıcaklık aralığında sinterlenmiş numunelerin tamamen yoğunlaştığı ve görünür porozitenin %0,3'ten az olduğu tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1500 °C'nin üstüne çıktığında Ti_3SiC_2 matrisin bozunmasıyla görünür porozite artmıştır. Kırılma tokluğu özkütlerdeki değişime bağlı olarak artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte ilk olarak artarken daha sonra azalmıştır. 1350-1500 °C sıcaklık aralığında sinterlenen $Ti_3SiC_2-(TiB_2+SiC)$ kompozitleri $7,4 MPa \cdot m^{1/2}$ 'nin üstünde kırılma tokluğuna sahiptir, bu değer monolitik Ti_3SiC_2 'e ve diğer Ti_3SiC_2 esaslı kompozitlere kıyasla yüksektir. Ayrıca bu kompozitler yüksek Vickers sertlik değerlerine (9,2 GPa'dan büyük) sahiptir. Optimum mekanik özellikler 1450 °C'de sinterlenen numune ile elde edilmiştir (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş $Ti_3SiC_2-(TiB_2+SiC)$ kompozitlerin sinterlenme davranışı ve mekanik özellikleri (Song vd.'den, 2012)

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Görünür Porozite (%)	Sinterleme Sonrası Yoğunluk (g/cm ³)	Kırılma Tokluğu (MPa*m ^{1/2})	Vickers Sertlik (GPa)
1350	0,277	4,35	7,48 ± 0,15	9,25
1400	0,259	4,36	8,53 ± 0,53	9,27
1450	0,249	4,36	9,56 ± 0,28	9,79
1500	0,286	4,35	9,02 ± 0,18	9,59
1550	0,357	4,31	8,71 ± 0,27	9,48
1600	0,845	4,20	8,89 ± 0,71	9,41

$Ti_3SiC_2-(TiB_2+TiC)$ kompozitleri B_4C , SiC ve Ti başlangıç tozlarından sıcak presleme yöntemi ile üretilmiştir (Taimatsu vd., (2008)). Hazırlanan toz karışımı vakum altında ($x Ti_3SiC_2$ fazının mol sayısını göstermektedir.) $x= 0,1-0,5$ için 1600 °C ve $x=0,5-1$ için 1500 °C'de 50 °C/dakika ısıtma hızı ve 50 MPa basınçta 10 dakika süreyle sinterlenmiştir.

Kompozit malzemelerin X-ışını difraksiyon analizi yapıldığında Ti_3SiC_2 , TiB_2 ve TiC fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca tepkimeye girmemiş B_4C , SiC ve Ti olmadığı belirlenmiştir. Numunelerin sinterlenme davranışı incelendiğinde $x = 0,1$ ve $0,3$ için 1600 °C'de, $x = 0,5-1$ için 1500 °C'de sinterlenen numunelerin tamamen yoğunlaştığı gözlemlenmiştir. TiB_2 ve TiC'ün ilk defa ısıtma sırasında 960 °C civarında oluştuğu ve Ti_3SiC_2 fazının 1200 °C civarında oluştuğu tespit edilmiştir.

$Ti_3SiC_2-(TiB_2+TiC)$ poroz kompozitler Ti, B_4C toz karışımı SiC visker ve partiküller kullanılarak Cui vd. (2016) tarafından plazma ısıtma tekniği kullanılarak üretilmiştir. Ti/ B_4C başlangıç tozları 5/1 mol oranında, SiC visker ve partiküller 0,5; 1 ve 1,5 mol oranlarında ilave edilmiştir. Tozlar 3 saat karıştırıldıktan sonra çelik kalıp içinde hidrolik makine yardımıyla 120 MPa basınçta 5 dakika sıkıştırılmıştır. Kompozit malzemeler atmosferik basınç plazmalı işleme cihazı kullanılarak çok geçişli taramalı ısıtma uygulamasıyla üretilmiştir. Üretim 60 A akım, 50 V voltaj, 10 mm/s tarama hızı ile koruyucu Ar gazı ortamında gerçekleştirilmiştir.

Kompozit malzemelerin x-ışını difraksiyon analizi yapıldığında yapının TiC, TiB, Ti₃B₄ ve az miktarda TiB₂ fazlarından oluştuğu gözlemlenmiştir. SiC visker ve partikül ilavesinden sonra TiB ve Ti₃B₄ fazlarının şiddetinin düştüğü ve hatta yok olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık TiB₂ ve TiC piklerinin belirgin şekilde arttığı ve Ti₃SiC₂ ve TiSi₂ piklerinin görünmeye başladığı tespit edilmiştir. Bu durum titanyumun SiC partikül ve viskerler ile tepkimeye girerek TiC, Ti₃SiC₂ ve TiSi₂ fazlarını oluşturması ile açıklanmıştır.

SiC_w/SiC_p oranı 1'e ulaşana kadar kompozitlerin basma mukavemetlerinin önemli ölçüde arttığı bu oran 1'i geçtiğinde basma mukavemetinin düştüğü gözlemlenmiştir. Basma mukavemetindeki artışın nedeninin SiC_w/SiC_p ilavesiyle kompozitlerde meydana gelen tane küçülmesi ve çatlak sapması etkilerinin olduğu belirtilmiştir.

Yang vd. (2012) TiH₂, Si, grafit ve B₄C başlangıç tozlarından 1500 °C'de 25 MPa basınçta Ar atmosferinde sıcak presleme ile üretilmiş Ti₃SiC₂-(TiB₂+TiC) kompozitlerinin oksitlenme davranışını incelemiştir. Kompozit içinde TiC hacim oranı %10'a sabitlenirken; TiB₂ hacim oranı %5-10-15-20 olacak şekilde tasarlanmıştır. Ayrıca Ti₃SiC₂-(TiB₂+TiC) kompozitlerinde TiC hacim oranını teorik değere yakın tutmak için sisteme fazladan Si (1,2 mol) ilave edilmiştir. Kompozitler inceleme için elektro-erozyon yöntemi ile kesilip SiC zımparalar ile parlatılmıştır. Hazırlanan numuneler 900-1200 °C sıcaklık aralığında yüksek sıcaklık fırınında 20 saat bekletilmiştir ve sonra numunelerde meydana gelen kütle artışı belirlenmiştir.

Kompozit malzemelerde 900-1200 °C sıcaklık aralığında TiB₂ miktarındaki artış ile birlikte birim alandaki kütle artışının azaldığı belirlenmiştir. Ti₃SiC₂-(TiB₂+TiC) kompozitlerinin oksitlenme davranışının parabolik kurala uyduğu ve 2 aşamada gerçekleştiği tespit edilmiştir. TiB₂ ilavesiyle parabolik hız sabitinin azaldığı ve Ti₃SiC₂-(TiB₂+TiC) kompozitlerinin oksidasyon direncinin Ti₃SiC₂-TiC kompozitlerine kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Kompozitlerin oksitlenmesi sırasında ilk olarak TiB₂ ve TiC fazlarının oksitlendiği gözlemlenmiştir. Oksit tabakasının dış kısmının iri taneli TiO₂ fazından oluştuğu, iç kısmının ise TiB₂'ün oksitlenmesi sonucunda oluşan B₂O₃'ün SiO₂ ile reaksiyonu sonucu

oluşan borosilikat ve ince taneli TiO_2 fazından oluştuğu belirlenmiştir. Yoğun iç tabakanın O_2 'nin malzemenin daha iç kısımlarına difüzyonunu engelleyerek kompozitlerin oksidasyon direncini artırdığı tespit edilmiştir.

2.5. Triboloji

Triboloji birbiriyle etkileşim halinde olan yüzeylerin bağıl hareketlerini inceleyen bilim ve teknoloji dalıdır. Triboloji birbiriyle etkileşim halinde bulunan katı-katı, katı-sıvı ve/veya gaz sistemlerin davranışlarını inceler. Sürtünme, aşınma ve yağlama alanlarının tümünü kapsamaktadır. Tribolojinin amacı özel uygulama alanları için sürtünme ve aşınmayı optimum düzeyde tutarak yüksek verimlilik elde etmek ve üretim ve bakım maliyetlerini düşürmektir (Kovaříková vd., 2009).

2.5.1. Sürtünme

Sürtünme bir cisim temas halinde olduğu başka bir cisim üzerinde teğetsel olarak hareket ettiğinde meydana gelir ve kayma veya yuvarlanma hareketine gösterilen direnç olarak ifade edilir. Hareket yönünün tersindeki teğetsel kuvvete sürtünme kuvveti denir. Temel olarak kuru sürtünme ve akışkan sürtünmesi olmak üzere 2 farklı sürtünme çeşidi vardır. Kuru sürtünme iki kuru yüzey birbirine göre hareket ettiğinde ya da hareket etme eğiliminde bulunduğu anda oluşan temas kuvvetinin teğetsel bileşenini ifade eder. Akışkan sürtünme ise birbirine göre farklı hızlarda hareket eden bir sıvı veya gaz içindeki komşu tabakalar arasında oluşan temas kuvvetinin teğetsel bileşenini ifade eder.

İki katı cisim birlikte yüklenip bu cisimlere aynı teğetsel kuvvetler (F) uygulanırsa hareketi başlatmak için gerekli olan teğetsel kuvvete statik sürtünme kuvveti (F_s) denir. Hareketi devam ettirmek için gereken teğetsel kuvvet kinetik veya dinamik sürtünme kuvveti (F_d) olarak adlandırılır. Statik sürtünme kuvveti dinamik sürtünme kuvvetine eşittir veya bu değerden büyüktür. Sürtünme kuvveti uygulanan yük ile doğru orantılıdır, cismin yüzey alanından bağımsızdır (Bhushan, B., 2013).

2.5.2. Aşınma ve aşınma mekanizmaları

Aşınma malzemelerin başka bir malzemeye teması sonucunda mekanik etkiler ile yüzeyden küçük parçalara ayrılması ve bunun sonucunda yüzeyde meydana gelen bozulmalardır. Sertlik, elastik modülü, yüzey pürüzlülüğü, deformasyon davranışı gibi malzeme özellikleri; kayma hızı ve süresi, uygulanan yük, kayma mesafesi, sıcaklık ve nem gibi deneysel parametreler ile aşındırıcı türü aşınmayı etkileyen faktörlerdir. Aşınma mekanizmaları adezif aşınma, abrasif aşınma, erozyon aşınması, titreşimli aşınma, yorulma aşınması, korozyon (oksidasyon) aşınması olmak üzere 6 grupta sınıflandırılır (Axén vd., 2001; Kovaříková vd., 2009; Devaraju, 2015).

Adezif aşınma bir yüzeyden diğerine malzeme transferi ile gerçekleşir. Malzeme kaybının olduğu yüzey ve/veya yüzeylerde çukurlar, boşluklar ve kaviteler gözlemlenir. Adezif aşınma sırasında aşınan yüzey ile aşındırıcı yüzey arasındaki bölge plastik deformasyona uğramıştır ve bu bölgede mikron boyutta atomik bağlar kurulur. Abrasif aşınma sertliği yüksek yüzeylerin yumuşak yüzeyler üzerinde kaymasıyla meydana gelir. Bu tür aşınmada yumuşak yüzeyden belirli bir hacimde malzeme uzaklaşır ve aşınan yüzeyde oyuk oluşumu meydana gelir (Kato ve Adachi, 2001; Kovaříková vd., 2009; Devaraju, 2015).

Erozyon aşınması katı parçacıkların veya su damlalarının bir malzemenin yüzeyine çarparak yüzeyde aşınmaya neden olmasıdır. Çarpma açısı, çarpan parçacığın hızı, sertlik, tane boyutu ve şekli erozyon aşınmasını etkileyen parametrelerdir (Yadav vd., 2016).

İki yüzey arasındaki küçük genlikli salınım hareketi sonucunda meydana gelen aşınmaya titreşimli aşınma denir. Bu aşınma mekanizması 2 aşamadan oluşur. Başlangıçta iki yüzeyin birbirine sürtünmesi sonucunda adezif aşınma meydana gelir, sonra aşınma parçacıkları üzerinde biriken yüksek enerjiden dolayı oksitlenme meydana gelir (Devaraju, 2015).

Bazı durumlarda aşınma parçacıklarının oluşması için belirli bir sayıda tekrar eden yüzey etkileşimlerinin olması gerekir. Bu şekilde temas döngüsünden sonra meydana gelen aşınmalar yorulma aşınması olarak adlandırılır (Kato ve Adachi, 2001).

Korozyon aşınması kayma korozif veya oksidatif bir ortamda gerçekleştiği zaman meydana gelir. Kuru kayma sırasında normal atmosferde de oksijen ve/veya diğer gazlar katı yüzey ile tepkimeye girebilir. Yüksek sıcaklıklarda oksijen kayma yüzeyi ile etkileşime girerek oksit oluşturabilir, bu durum oksidatif aşınma olarak adlandırılır (Devaraju, 2015).

2.5.3. Max fazların tribolojik özellikleri üzerine literatür çalışmaları

Ti₂AlC, Cr₂AlC, Ta₂AlC, Ti₃SiC₂, Ti₂AlN, Ti₄AlN₃, Cr₂GeC, Cr₂GaC, Nb₂SnC ve Ti₂SnC MAX faz bileşiklerinin tribolojik özellikleri 26 °C ve 550 °C’de Inc 718, Inc 600 kullanılarak pin-on-disk yöntemi ile incelenmiştir (Gupta vd. 2008). Testler sırasında 3 N yük ve 1m/s lineer hız uygulanmıştır. Oda sıcaklığında kayma mesafesi 300-800 m aralığında iken; 550 °C’de 2 km’dir. Tribolojik testler sırasında kullanılan Ti₂AlC, Ti₂AlN ve Cr₂AlC numuneleri hazır alınıp kullanılmıştır. Cr₂GeC sıcak presleme yöntemi ile diğer numuneler eş basınçlı sıcak presleme yöntemi ile üretilmiştir.

26 °C’de yapılan testler sonucunda aşınma hızlarının 10⁻⁴ mm³/N*m’nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Sürtünme katsayısı değerlerinin 0,4’ün üzerinde olduğu ve sürtünme katsayısı ile aşınma hızı arasında bir ilişki kurulamadığı belirtilmiştir (Çizelge 2.7).

Çizelge 2.7. MAX fazların 26 °C’de 3N yük altında aşınma hızı ve sürtünme katsayıları değerleri (Gupta vd.’den, 2007)

Numune	Dinamik Eş	Aşınma Hızı (mm ³ /N*m)	Sürtünme Katsayısı (μ)
Ti ₂ AlC	Inc 718	≈ 5,5* 10 ⁻⁴	0,5±0,1
Ti ₂ AlN	Inc 718	≈ 3* 10 ⁻²	0,8 ± 0,15
Ti ₄ AlN ₃	Inc 718	≈ 3* 10 ⁻²	0,8 ± 0,15
Ti ₃ SiC ₂	Inc 718	≈ 2,5*m10 ⁻²	0,6 ± 0,15
Cr ₂ AlC	Inc 718	≈ 1,2* 10 ⁻³	0,6± 0,1
Ta ₂ AlC	Inc 718	≈ 1,5* 10 ⁻²	0,5 ± 0,1
Cr ₂ GeC	Inc 600	≈ 1,2* 10 ⁻³	0,5 ± 0,1
Cr ₂ GaC	Inc 600	≈ 4* 10 ⁻²	0,4±0,1
Ti ₂ SnC	Inc 600	≈ 8*10 ⁻³	0,63±0,1
Nb ₂ SnC	Inc 600	≈ 1,5* 10 ⁻²	0,63±0,1

550 °C’de yapılan testlerde MAX faz bileşiklerinin aşınma hızlarının ($<10^{-6}$ mm³/N*m) ve sürtünme katsayılarının ($<0,5$) oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 2.8).

Çizelge 2.8. MAX fazların 550 °C’de aşınma hızı ve sürtünme katsayıları değerleri (Gupta vd.’den, 2007)

Numune	Dinamik Eş	Aşınma Hızı (mm ³ /N*m)	Sürtünme Katsayısı (μ)
Ta ₂ AlC	Inc 718	$\leq 1 * 10^{-6}$	$\approx 0,4$
Ti ₃ SiC ₂	Inc 718	$\leq 1 * 10^{-6}$	$\approx 0,4$
Cr ₂ AlC	Inc 718	$\leq 1 * 10^{-6}$	$\approx 0,3$
Ti ₂ AlC	Inc 718	$\leq 1 * 10^{-6}$	$\approx 0,4$
Cr ₂ GaC	Inc 600	$\approx 5 * 10^{-4}$	$\approx 0,5$
Cr ₂ GeC	Inc 600	$\approx 6 * 10^{-6}$	$\approx 0,35$
Ti ₂ AlN	Inc 718	$\approx 3 * 10^{-5}$	$\approx 0,4$
Ti ₄ AlN ₃	Inc 600	$\approx 1 * 10^{-3}$	$\approx 0,6$

Ti₃SiC₂ ve Ta₂AlC fazlarının sürtünme katsayılarının başlangıçta yüksek iken ($\sim 0,6$) bir süre sonra düşerek sabit bir değere ($\sim 0,4$) ulaştığı gözlemlenmiştir. MAX/Inc 718 tribolojik çiftinde süper alaşımın yapısında bulunan elementlerin (Ni, Fe, Cr) oksitlenmesiyle yağlayıcı tribolojik filmlerin oluştuğu ve bunların MAX faz bileşiğinin yüzeyine de taşındığı belirlenmiştir. 26 °C’de yapılan testlere kıyasla daha düşük sürtünme katsayısı ve aşınma hızı değerlerinin elde edilmesinin 550 °C’de oluşan oksit filmin yağlayıcı özellik göstermesinin bir sonucu olduğu belirtilmiştir. 26 °C’de yapılan testlerin sonucunda elde edilen yüksek değerlerin ise bu sıcaklıkta oksit film oluşmamasının ya da oluşan oksit filmin oldukça kırılğan ve ince olması nedeniyle yağlayıcı özellik göstermemesinin sonucu olduğu belirtilmiştir.

Ta₂AlC, Ti₂AlC, Cr₂AlC ve Ti₃SiC₂ fazlarının tribolojik özellikleri Gupta vd. (2008) tarafından 9,5 mm kalınlığa sahip silindirik Al₂O₃ diske karşı 550 °C’de, 3 N yük altında, 1 m/s kayma hızı ve 1-1,4 km kayma mesafesi ile incelenmiştir. Ta₂AlC, Ti₂AlC fazları için sürtünme katsayısının başlangıçta hızlı daha sonra yavaş bir şekilde artarak sırasıyla 0,6 ve 0,9 değerlerine ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca Ta₂AlC fazının sürtünme katsayısı grafiğinde başlangıçta (~ 100 m) mesafede sürtünme katsayısının başlangıç

değerinden (0,7) 0,2'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Ta₂AlC, Ti₂AlC fazlarının aksine Cr₂AlC ve Ti₃SiC₂ fazlarının sürtünme katsayılarının artan kayma mesafesi ile azaldığı gözlemlenmiştir. Cr₂AlC fazının sürtünme katsayısı eğrisinde birçok ani çıkış gözlemlenmiştir. Ti₃SiC₂ fazının eğrisinde birkaç ani çıkış gözlemlense de eğrinin kararlı yapıda olduğu belirtilmiştir. MAX fazların özgün aşınma hızı ve kararlı sürtünme katsayısı değerleri Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. MAX fazların özgün aşınma hızı ve kararlı sürtünme katsayısı değerleri (Gupta vd.'den, 2008)

MAX faz	Özgün Aşınma Hızı (mm ³ /N*m)	Kararlı Sürtünme Katsayısı (μ _s)
Ta ₂ AlC	≤ 1* 10 ⁻⁶	0,92 ± 0,01
Ti ₂ AlC	≤ 1* 10 ⁻⁶	0,62 ± 0,01
Cr ₂ AlC	≈ 6* 10 ⁻⁵	0,44 ± 0,09
Ti ₃ SiC ₂	≈ 2* 10 ⁻⁴	0,36 ± 0,01

Aşınma testlerinden sonra bütün MAX fazların yüzeyinde tribolojik film oluşumu gözlemlenmiştir. Tribolojik filmlerin temel olarak M ve A elementlerinin oksitlerinden oluştuğu ve bununla birlikte aşınan numunelerin temas yüzeylerinde oksitlenmemiş MAX faz tanelerinin varlığı tespit edilmiştir. Al₂O₃ yüzeyinde aşınma gözlemlenmemiştir.

Ta₂AlC yüzeyinde oluşan tribolojik filmin homojen yapıda olduğu belirtilmiştir. Filmin aşınma yüzeyi düzgün olduğu ve aşınmaya bağlı döküntü oluşumu gözlemlenmediği belirtilmiştir. Ti₂AlC fazının yüzeyindeki film sürekli yapıda ve iyi birleşmiş olduğu belirtilmiştir. Buna karşılık filmin homojen olmadığı dolayısıyla farklı alanlardaki oksijen miktarlarının farklı olduğu tespit edilmiştir. Cr₂AlC yüzeyinde oluşan filmin süreksiz olduğu ve homojen olmadığı tespit edilmiştir. Bu filmin tribolojik eğrisinin oldukça gürültülü olduğu, sürtünme katsayısının Cr ve Al elementlerinin oksitlerinin yağlayıcı etkisinden dolayı düşük olduğu ve aşınma hızının da düşük olduğu belirlenmiştir. Ti₃SiC₂'ün yüzeyinde oluşan filmin de sürekli ve homojen olmadığı belirlenmiştir. İncelenen numuneler arasında sürtünme katsayısı en düşük olan numunenin ve aynı zamanda aşınma hızının en yüksek olduğu numunenin Ti₃SiC₂ numunesi olduğu belirtilmiştir. Aşınma hızının yüksek oluşu tribolojik oksitlenme ile gözlemlenen adezif

aşınmanın neden olduğu yoğun malzeme transferi ile açıklanmıştır. Aşınan yüzeyde oksitlenmenin yoğun olduğu bölgelerde Al_2O_3 yüzeyine malzeme transferinin daha yoğun olduğu tespit edilmiştir.

2.5.4. Ti_3SiC_2 'ün tribolojik özellikleri üzerine literatür çalışmaları

Sıcak presleme ile Ar atmosferinde 1420 °C'de 25 MPa basınç altında 90 dakika süreyle sinterlenen Ti_3SiC_2 'ün tribolojik özellikleri disk üzerinde bilye (ball-on-disk) test düzeneği ile titreşimli koşullarda incelenmiştir (Sarkar vd., (2006)). Testler oda sıcaklığında (28 ± 2 °C), $\%50\pm 5$ aralığında değişen bağıl nem varlığında, 1-10 N arasında değişen yükler, 8 Hz frekans, 100 μm kurs boyu ve 8 mm çapa sahip çelik bilyeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testler sırasında çelik bilye sabit parça, Ti_3SiC_2 numune ise hareketli parça olarak kullanılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda Ti_3SiC_2 'de sürtünmenin ve aşınmanın sıyrılma şeklinde aşınma, tribo-kimyasal tabaka oluşumu ve plastik deformasyon olmak üzere 3 temel mekanizma ile gerçekleştiği tespit edilmiştir.

1,6 ve 8 N'luk yükler uygulanarak sürtünme katsayısının salınım devir sayısına göre değişimi incelendiğinde devir sayısı belirtilen yükler için sırasıyla 6000, 1500 ve 1000 değerlerine ulaştığında sürtünme katsayısı değerlerinde ani bir artış gözlemlenmiştir. Sonra sürtünme katsayısı değerlerinin bir miktar düştüğü ve belirli bir aralık içinde yalnızca küçük değişiklikler göstererek ortalama bir değere ulaştığı belirlenmiştir. Ortalama sürtünme katsayısı değerleri 1,6 ve 8 N'luk kuvvetler için sırasıyla yaklaşık 0,55, 0,62 ve 0,5 olarak belirlenmiştir.

Aşınma hızı değerinin 100.000 devir sayısında 1 N'luk yük uygulandığında $10\cdot 10^{-5} mm^3/N\cdot m$ olduğu, yük 2N'a çıkarıldığında arttığı ve $20-25\cdot 10^{-5} mm^3/N\cdot m$ aralığında olduğu tespit edilmiştir. 2-6 N'luk yük aralığında sabit kaldığı ($20-25\cdot 10^{-5} mm^3/N\cdot m$) buna karşılık yük 8N'a çıkarıldığında en yüksek değerini aldığı ($\sim 37\cdot 10^{-5} mm^3/N\cdot m$) belirlenmiştir. Ti_3SiC_2 'de düşük yükler ($\leq 6N$) uygulandığında sıyrılma şeklinde aşınma gözlemlenirken; uygulanan yük artırıldığında tribo-kimyasal tabaka oluştuğu ve bu tabakada şiddetli şekilde dökülme meydana geldiği gözlemlenmiştir. Uygulanan yük 8-10 N aralığında iken tribo-kimyasal aşınma gözlemlenmesine rağmen ana aşınma mekanizmasının plastik deformasyon olduğu tespit edilmiştir.

Aynı devir sayısında uygulanan yük 1 N'dan 6 N'a çıkarıldığında sürtünme katsayısının 0,55'ten 0,6'ya çıktığı belirlenmiştir. Sürtünme katsayısındaki bu artışın nedeninin yükün artışıyla birlikte sıyrılma şeklindeki aşınmada meydana gelen artış olduğu düşünülmektedir. Buna karşılık yük 6 N'dan 8 N'a çıkarıldığında sürtünme katsayısının 0,5'e düştüğü; 10 N'a çıkarıldığında ise sabit kaldığı belirlenmiştir. 6-8 N aralığında sürtünme katsayısında meydana gelen düşüş yük miktarının artmasıyla tribo-kimyasal reaksiyon ürünlerinde ve sıyrılma şeklinde görülen aşınmada meydana gelen artış ile açıklanmıştır. Sıyrılan parçaların Ti_3SiC_2 yüzey ve çelik bilye arasına girmesiyle sürtünmede azalma gözlemlenmiştir.

Sıcak presleme ile üretilmiş Ti_3SiC_2 'ün kayma davranışı oda sıcaklığında kuru ortamda %45-60 bağıl nem koşullarında salınlı disk üzerinde pin (pin-on-flat) test cihazı ile karşıt aşındırıcı olarak Ti_3SiC_2 ve elmas kullanılarak incelenmiştir (Zhang vd. (2002)). Ortalama kayma hızı 13 mm/s iken; kayma süresi Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2 çifti için 80 dakika, Ti_3SiC_2 /elmas çifti için 60 dakikadır. Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2 ve Ti_3SiC_2 /elmas çiftinin sürtünme katsayıları arasında önemli oranda farklılık olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2.10).

Çizelge 2.10. Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2 ve Ti_3SiC_2 /elmas çiftlerinin sürtünme katsayısı değerlerinin yüke bağlı değişimi (Zhang vd.'den, 2002)

Sürtünme Çifti	0,98 N	1,96 N	2,94 N	4,9 N	9,8 N
Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2	1,43	1,29	1,34	1,23	1,16
Ti_3SiC_2 /elmas	0,09	0,08	0,08	0,07	0,06
Grafit/elmas	0,24	0,16	0,10	0,05	-

Ti_3SiC_2 numunesinin X- ışınları difraksiyon analizi sonuçları incelendiğinde yapıda SiC, TiC ve $TiSi_2$ ikincil fazlarının bulunduğu tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskopu incelemeleri sonucunda Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2 çiftinde adeziv aşınma ve abrazif aşınmanın aynı anda bulunduğu tespit edilmiştir. Abrazif aşınma gözlemlenmesinin yapıda yüksek sertliğe sahip SiC ve TiC fazlarının bulunmasının bir sonucu olduğu belirtilmiştir. (Abrazif aşınma genellikle aşınan yüzey ile aşındırıcı yüzey arasında sertlik farkı olduğunda gözlemlenir.)

Sürtünme katsayısının farklı yükler altında kayma süresine göre değişimi incelendiğinde Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2 çiftinin sürtünme katsayısı değerlerinin maksimum değere ulaşana kadar aşamalı olarak arttığı sonra düşerek sabit bir değere ulaştığı belirlenmiştir. Uygulanan yükün artmasıyla sürtünme katsayısında bir miktar düşme gözlemlenmiştir.

Ti_3SiC_2 /elmas çiftinin sürtünme katsayısı değerlerinin grafit/elmas ve Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2 çiftlerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir (Bkz. Çizelge 2.10). Bu durum Ti_3SiC_2 yüzeyinde oluşan yağlayıcı film ile açıklanmıştır. Ti_3SiC_2 /elmas çiftinin sürtünme katsayısı grafiğinde meydana gelen değişikliklerin yüzeydeki film oluşumu ve sonrasında oluşan filmin tabakalara ayrılması nedeniyle meydana geldiği belirtilmiştir.

Tane boyutunun Ti_3SiC_2 'ün tribolojik özelliklerine etkisinin belirlenmesi için 3-5 μm ve 100-150 μm tane boyutlarına sahip Ti_3SiC_2 numuneler El-Raghy vd. (2000) tarafından disk üzerinde pin (pin-on-disk) yöntemi ve elmas aşındırma testi ile incelenmiştir. Disk üzerinde pin testi oda sıcaklığında (21,6-22,2 °C), %33-61 bağıl nem koşullarında 9,5 mm çapa sahip 440°C çelik bilyeler, 5N yük, 0,1 m/s kayma hızı ve 46,3 m kayma mesafesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elmas aşındırma testi iki malzemeli aşınma test cihazı ile 220 grit elmas şerit, su esaslı soğutucu, 11N yük ve 10 m kayma mesafesi kullanılarak yapılmıştır. Disk üzerinde pin testinde başlangıçta tane boyutundan bağımsız olarak sürtünme katsayısında lineer bir artış (0,15'den 0,45'e) gözlemlenmiştir. Daha sonra kalın ve inceli taneli malzemelerin her ikisi için de sürtünme katsayısının artarak sabit bir değere (0,83) ulaştığı belirlenmiştir. Bu artışın nedeninin disk ile pim arasında biriken döküntü parçalardan kaynaklı üçüncü malzeme aşınması olduğu belirtilmiştir. İnce ve iri taneli numuneler için ortalama aşınma hızları disk üzerinde pin testinde sırasıyla $4,25 \cdot 10^{-3}$ ve $1,34 \cdot 10^{-3} mm^3/N \cdot m$ olarak belirlenirken; elmas aşındırma testinde $6,14 \cdot 10^{-2}$ ve $3,96 \cdot 10^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Kalın taneli malzemedeki tabakalara ayrılma, çatlak köprüleme, tane deformasyonu, mikro çatlak oluşumu ve tane kırılması gibi enerjiyi dağıtan mekanizmaların etkin olmasının aşınma direncinin ince taneli numuneye göre yüksek olmasına neden olduğu belirtilmiştir.

Ti_3SiC_2 'ün oda sıcaklığındaki tribolojik özellikleri Zhu vd. (2015) tarafından Ti_3SiC_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC ve GCr15 rulman çeliğinin aşındırıcı malzeme olarak kullanılmasıyla kuru koşullarda belirlenmiştir. Ticari Ti_3SiC_2 tozuna 10 MPa ön basınç

uygulanmıştır. Ön sıkıştırma işleminin ardından 1400 °C’de 10 °C/dakika ısıtma hızıyla 30 MPa basınç altında Ar ortamında 90 dakika süreyle sıcak presleme işlemi uygulanmıştır. Sürtünme ve aşınma testleri Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2 çifti için disk üzerinde halka (ring-on-disc) yöntemi ile diğer çiftler için disk üzerinde bilye sistemi kullanılarak yapılmıştır. Ti_3SiC_2 ’ün yüksek sıcaklık gaz soğutmalı reaktörlerde rulman olarak kullanılabilirliği incelenmek istendiğinden test koşulları bu uygulama alanına göre belirlenmiştir. Testler 27 °C’de, 34 N yük altında, 1 mm mesafede ve 10 Hz frekans ile yapılmıştır. Başlangıçta düşük olan sürtünme katsayısı değerlerinin ani bir artış ile yükseldiği sonrasında hızlı bir şekilde düşerek sabit bir değere ulaştığı tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi sürtünme özellikleri aşındırıcı malzeme türünden önemli ölçüde etkilenmektedir.

En düşük sürtünme katsayısının 0,43 olup Ti_3SiC_2/SiC sürtünme çiftine ait olduğu ve sürtünme katsayısı değerinde test süresince çok küçük dalgalanmalar olduğu belirtilmiştir. $Ti_3SiC_2/çelik$, Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2 , Ti_3SiC_2/Si_3N_4 , Ti_3SiC_2/Al_2O_3 çiftlerinin sürtünme katsayılarının Ti_3SiC_2/SiC çiftine göre yüksek olup sırasıyla 0,63, 1,08, 1,17 ve 1,30 olduğu belirtilmiştir. Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2 çiftinin en yüksek aşınma hızı değerine ($1,87 \cdot 10^{-3} mm^3/N \cdot m$) sahip olduğu belirtilmiştir. Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC ve çelik bilyeler kullanıldığında aşınma hızları sırasıyla $1,41 \cdot 10^{-3}$, $1,02 \cdot 10^{-3}$, $2,09 \cdot 10^{-4}$ ve $3,67 \cdot 10^{-4} mm^3/N \cdot m$ olarak belirlenmiştir.

Aşınma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ve x-ışınları foto elektron spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda Ti_3SiC_2 , Si_3N_4 ve Al_2O_3 aşındırıcı malzeme olarak kullanıldığında temel aşınma mekanizmasının mekanik aşınma olduğu; SiC kullanıldığında önemli oranda oksidasyon aşınması (TiO_2 - SiO_x oksit film oluşumu gözlemlenmiştir) olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak oksit oluşumunun en yüksek olduğu yüzeyin SiC tarafından aşındırılan yüzey olduğu ve oksit oluşumunun en düşük olduğu yüzeyin ise Ti_3SiC_2 tarafından aşındırılan yüzey olduğu tespit edilmiştir. Oksit film aşındırıcı bilye ile aşınan yüzey arasındaki direkt teması kestiğinden sürtünme katsayısı ve aşınma hızında düşüşe neden olmaktadır. Ti_3SiC_2/SiC çifti kullanıldığında sürtünme katsayısı ve aşınma hızının diğer çiftlerden düşük olmasının nedeni yüzeyde oluşan oksit miktarının fazla olmasıyla açıklanmıştır. Rulman çeliği aşındırıcı olarak kullanıldığında ise aşınmış yüzeyde sürekli olmayan çatlakların varlığı ile birlikte TiO_2 , SiO_x ve Fe_2O_3 ’ten oluşan oksit tabakasının varlığı tespit edilmiştir.

2.5.5. Ti_3SiC_2 -SiC, Ti_3SiC_2 -TiC ve Ti_3SiC_2 -(TiC+TiB₂) kompozitlerinin tribolojik özellikleri üzerine literatür çalışmaları

Literatürde Ti_3SiC_2 -TiB₂ kompozitlerinin tribolojik özelliklerinin incelendiği sınırlı sayıda çalışma vardır. Kendiliğinden SiC takviyeli Ti_3SiC_2 -SiC-TiB₂ kompozitlerinin tribolojik özellikleri üzerine herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

$Ti_3Si(Al)C_2$ fazının ve hacimce %10 ve %30 SiC içeren $Ti_3Si(Al)C_2$ -SiC kompozitlerinin tribolojik özellikleri oda sıcaklığında %40-55 bağıl nem koşullarında disk üzerinde bilye (ball-on-flat) yöntemi ile UMT-2 çok fonksiyonlu test düzeneği kullanılarak incelenmiştir (Wan vd., (2007)). Aşındırıcı yüzey olarak AISI 52100 rulman çeliği kullanılmıştır ve aşınma testleri 5, 10 ve 20 N yükler altında, 4,5 mm sabit kurs boyu ve 6,7 Hz frekans ile yapılmıştır. Toplam kayma mesafesi 30 m iken; 1000 saniye için kayma hızı 30 mm/s'dir.

Matris faza SiC ilavesinin sürtünme katsayısı ve aşınma hızında önemli oranda düşüşe neden olduğu tespit edilmiştir. $Ti_3Si(Al)C_2$ fazının sürtünme katsayısının 5 ve 10 N'luk yükler altında başlangıçta düşük olduğu (0,2-0,3) ve sonra belirtilen yükler için sırasıyla 200 ve 75 saniye sonra 0,61-0,90 değerlerine ulaştığı belirlenmiştir. Aynı yükler altında kompozitlerin sürtünme katsayılarının ise başlangıçta kısa sürede 0,5-0,68 değerlerine çıktığı ve sonra biraz düşerek 0,35-0,50 aralığında sabit bir değere ulaştığı belirlenmiştir. Matrisin aşınma hızının $1,79*10^{-3}$ - $2,68*10^{-3}$ mm³/N*m aralığında değişirken; kompozitlerin aşınma hızının $2,64*10^{-4}$ - $1,93*10^{-5}$ mm³/N*m aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Aşınma yüzeyleri incelendiğinde matris için ana aşınma modunun kaynaşmalı aşınma, kompozitler için abrazif aşınma olduğu belirlenmiştir. Ayrıca matris ve kompozit yüzeylerinde oksit tabakaların oluştuğu ve kompozitlerde oluşan oksit miktarının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Matrisin sürtünme katsayısının yüksek oluşu pürüzlü temas yüzeyi ile aşınma hızının yüksek oluşu ise kayma mukavemetinin ve sertlik elastik modülü oranının düşüklüğü ile açıklanmıştır.

SiC ilavesiyle aşınma direncinin artması sert SiC taneciklerinin yumuşak matrisin plastik deformasyona uğramasını ve kırılmasını engellemesiyle açıklanmıştır. Ayrıca SiC

ilavesiyle oksit döküntülerin artmasının bilyeye yağlayıcı özellik kazandırarak aşınma modunun adezif aşınmadan abrazif aşınmaya geçmesine neden olduğu belirtilmiştir.

Ti_3SiC_2 ve hacimce % 10-20 ve 30 TiC içeren Ti_3SiC_2 -TiC kompozitleri Ti, Si, TiC ve Al başlangıç tozlarından 1250 °C'de, 50 MPa basınçta, 15 dakika bekleme süresiyle ve 100 °C/dakika ısıtma hızıyla Ghosh vd. (2013) tarafından elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Başlangıç tozlarının mol oranları $Ti+Si+xTiC= Ti_3SiC_2+(x-2)TiC$ denklemine göre hesaplanmıştır. Buna ek olarak toz karışımına 0,2 mol Al ilave edilmiştir. Hazırlanan toz karışımı ekstenel değirmende volfram karbür bilyeler kullanılarak, 500 rpm dönme hızında, 1 saat süreyle öğütülmüştür. Elektrik akımı destekli sinterlemeden sonra numunelerdeki TiC fazı miktarının teorik olarak hesaplanan TiC miktarı ile karşılaştırılması için kantitatif analiz yapılmıştır. Bu analiz sırasında TiC'ün (200) düzleminin $2\theta=41,740^\circ$ 'deki yansıması, Ti_3SiC_2 'ün (104) düzleminin $2\theta=39,548^\circ$ 'deki yansıması kullanılmıştır.

Numunelerde bulunan TiC miktarlarının teorik olarak hesaplanan değerlerden %1-3 daha fazla olduğu belirtilmiştir. TiC miktarının artmasıyla numune yoğunluklarının düştüğü tespit edilmiştir. TiC dağılımının %10 TiC içeren kompozitte homojen olduğu belirtilirken; diğer kompozitlerde bazı bölgelerde topaklanmaların olduğu belirtilmiştir. Bütün kompozitlerin matrise göre daha yüksek sertliğe ve aşınma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ti_3SiC_2 numunesinin sertliğinin $5,96\pm 0,19$ GPa olduğu belirtilirken; Ti_3SiC_2 +%30 TiC numunesinin sertliğinin (elde edilen en yüksek sertlik değeri) $9,32\pm 0,37$ GPa olduğu belirtilmiştir. En yüksek aşınma hızının ($1,2\cdot 10^{-2}mm^3/N\cdot m$) Ti_3SiC_2 numunesine, en düşük aşınma hızının ($2,7\cdot 10^{-3}mm^3/N\cdot m$) ise Ti_3SiC_2 +%10 TiC numunesine ait olduğu belirtilmiştir.

TiH_2 , Si, grafit ve B_4C başlangıç tozlarından sıcak presleme ile 1500 °C 25 MPa basınçta Ar atmosferinde üretilmiş Ti_3SiC_2 -(TiB_2 +TiC) kompozitlerinin sürtünme ve aşınma davranışları Yang vd. (2011) tarafından incelenmiştir. TiB_2 'ün tribolojik özellikler üzerine etkisinin araştırılması için TiC oranı hacimce %10'a sabitlenmiştir. Sürtünme ve aşınma testleri UMT-2 çok fonksiyonlu test sistemi yapılmıştır. Testler elektro-erozyon yöntemi ile kesilip SiC zımparalar ile parlatılan düz numunelerin üzerinde rulman çelik bilyelerin kaydırılması ile gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri 10-20-30 N'luk yükler

altında, 4,5 mm çarpma mesafesinde 1200 saniye için 30 mm/s kayma hızı ile oda sıcaklığında %40-55 bağıl nem oranı ile gerçekleştirilmiştir. Bütün malzemeler ve deneysel koşullar için 3 tekrar yapılmıştır. Sürtünme katsayısı analog dijital çevirici yardımıyla belirlenmiştir.

Sürtünme katsayılarının yüke bağlı değişimi incelendiğinde TiB₂ içermeyen numunenin 10 N yük altında en düşük sürtünme katsayısına (0,4) sahip olduğu, yük 20 N değerine çıktığında sürtünme katsayısının 0,64'e çıktığı gözlemlenmiştir. Hacimce %5 ve %10 TiB₂ içeren kompozitlerin sürtünme katsayılarının 0,64-0,68 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Hacimce %15 TiB₂ içeren kompozitin sürtünme katsayısının 10-20 ve 30 N'luk yükler için yaklaşık 0,45 olduğu tespit edilmiştir ve bu değer TiB₂ içermeyen malzemenin 20 N ve 30 N yük altındaki sürtünme katsayısından oldukça düşük olduğu belirtilmiştir. %20 TiB₂ içeren kompozitin sürtünme katsayısının ise yükün 10 N'dan 20 N'a çıkmasıyla 0,49'dan 0,44'e düştüğü belirlenmiştir.

Kompozitlerin aşınma hızlarının yüke bağlı değişimi incelendiğinde bütün numunelerin aşınma hızlarının artan yük ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Aşınma hızı değerlerinin kompozit içindeki TiB₂ miktarının artmasıyla ilk olarak arttığı sonra aynı test koşullarında azaldığı gözlemlenmiştir. 30 N yük altında TiB₂ içermeyen numunenin, hacimce %5, %10, %15 ve %20 TiB₂ içeren numunelerin aşınma hızlarının sırasıyla $12,44 \cdot 10^{-4}$; $16,93 \cdot 10^{-4}$; $15,78 \cdot 10^{-4}$; $2,04 \cdot 10^{-4}$ ve $1,63 \cdot 10^{-4}$ mm³*N/m olduğu belirtilmiştir.

Aşınmış yüzeylerin SEM/EDS analizleri incelendiğinde Ti₃SiC₂ partiküllerinin büyük miktarda kırıldığı ve düşük miktarda TiB₂ içeren kompozitlerde takviye fazların düşük sertlik ve sürünme dayanımından dolayı dışarı çıktığı gözlemlenmiştir. Kırılan ya da dışarı çıkan partiküllerin çelik bilyaların üzerine tutunmasıyla adezif aşınma olduğu belirlenmiştir. TiB₂ miktarının %15'e çıkmasıyla aşınma modununun adezif aşınmadan abrasif aşınmaya dönüştüğü tespit edilmiştir.

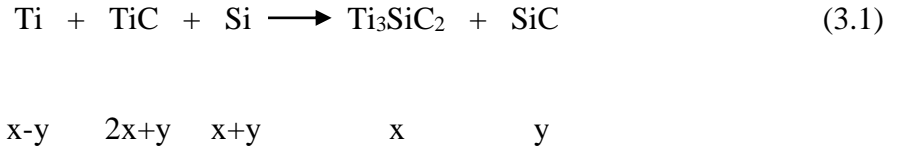
Deneysel sonuçlara göre TiB₂ içeren kompozitlerin sürtünme katsayıları yük değişiminden bağımsızdır ve bu durum artan yük ile birlikte sürtünme yüzeyinde kendiliğinden yağlayıcılık mekanizmasının geliştiğini göstermektedir. Bunun nedeninin ise malzeme ve çelik bilyeler arasındaki sürtünmeden ötürü açığa çıkan ısı etkisiyle

gerçekleşen oksitlenme reaksiyonları olduğu belirtilmiştir. Bu oksitler matris ile bilye arasındaki kaynaşmayı önleyip kendiliğinden yağlayıcı etkiye sahip olmaktadır. Bu mekanizmaların aşınma direncini geliştirdiği düşünülmektedir.

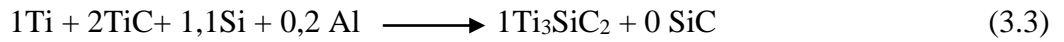
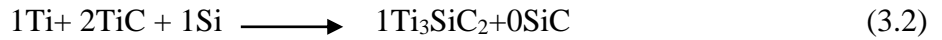
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

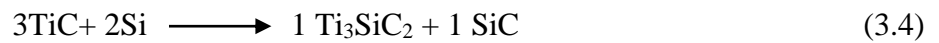
Ti_3SiC_2 ; Ti, TiC, Si, Al başlangıç tozlarının kullanılmasıyla sentezlenmiştir. Tez kapsamında %100 Ti_3SiC_2 içeren TSC 100 ve TSC 100E matrisleri ile %83 Ti_3SiC_2 , %17 SiC içeren TSC 83 ve TSC 83E matrislerinin yerinde sentezleme yöntemi ile üretilmesi amaçlanmıştır. TSC 100 ve TSC 100E numuneleri Ti, TiC ve Si başlangıç tozlarından sentezlenirken; TSC 83 ve TSC 83E numuneleri TiC ve Si başlangıç tozlarından sentezlenmiştir. TSC 83E ve TSC 100E numunelerinin sentezi sırasında belirtilen tozlar dışında 0,2 mol oranında Al ve molce %10 fazladan Si kullanılmıştır. Matris faza ağırlıkça %5-10-15 oranlarında TiB_2 ilave edilerek kendiliğinden SiC takviyeli Ti_3SiC_2 - TiB_2 kompozitleri üretilmiştir. Kompozit sentezinde kullanılacak başlangıç tozlarının oranlarının belirlenmesi için Ti_3SiC_2 'ün mol sayısı x, SiC'ün mol sayısı y kabul edilerek Denklem 3.1 geliştirilmiştir.



Denklem 3.1 esas alınarak TSC 100 ve 100E numunelerinin eldesi için sırasıyla Denklem 3.2 ve 3.3 geliştirilmiştir.



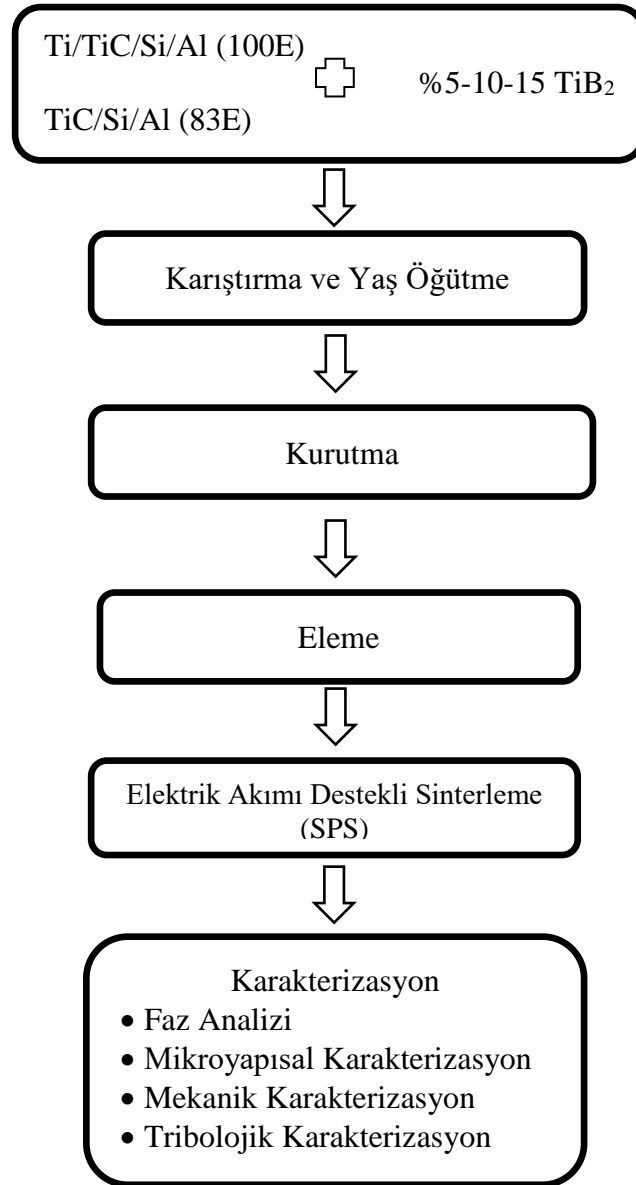
TSC 83 ve TSC 83E numunelerinin eldesi için ise sırasıyla Denklem 3.4 ve 3.5 geliştirilmiştir.



Si metali yüksek sıcaklıklarda buharlaştığından stokiyometrik oranda gerekenden %10 daha fazla ilave edilir (Zhu vd., 2004). Al ise Ti ve Si atomlarının difüzyonunu hızlandırarak Ti_3SiC_2 fazı oluşumunu hızlandırmaktadır. Ayrıca Al reaksiyon sıcaklığını düşürerek yoğunlaşmayı geliştirmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde toz karışımına 0,2 mol Al ilavesinin uygun olduğu belirlenmiştir (Zhu vd., 2003).

3.2. Yöntem

Çalışma sırasında yapılan deneysel işlemler Şekil 3.1’de özetlenmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel akış şeması

3.2.1. Kompozit malzemelerin üretimi

Kompozit malzemeler karıştırma ve bilyalı öğütme, kurutma ve elektrik akımı destekli sinterleme işlemleriyle üretilmiştir.

3.2.1.1. Karıştırma ve bilyalı öğütme

Tozlar daha önce belirtilen oranlara göre toplam ağırlığı 40 gram olacak şekilde tartılıp Fritsch marka eksenel değirmende (Şekil 3.2) izopropil alkol ortamında Si_3N_4 bilyalar ile 400 rpm dönme hızında 2 saat süreyle öğütülmüştür. 2/3 toz/bilye ve 1/4 toz/alkol oranlarının sağlanabilmesi için 60 gram Si_3N_4 bilye ve 160 gram izopropil alkol kullanılmıştır. Öğütülen toz alkol karışımı bir huni yardımıyla Si_3N_4 bilyalardan ayrılarak balon jöjeye aktarılmıştır.



Şekil 3.2. Eksenel Değirmen

3.2.1.2. Kurutma

Si_3N_4 bilyalardan ayrılan toz-alkol karışımı izopropil alkolün uzaklaştırılması için balon jöje yardımıyla Heidolph marka buharlaştırıcıya (Şekil 3.3) bağlanıp, 220 mbar basınçta, 55 °C sıcaklık ve 60 rpm dönme hızı ile yaklaşık iki saat sürede uzaklaştırılmıştır.

Toz karışımının %100 kuruluğunun sağlanması için karışım 100 °C'nin altındaki bir sıcaklıkta bir gece süreyle etüvde bekletilmiştir. Kurutmanın ardından toz karışımı 300 µm'lik elek yardımıyla (Şekil 3.4) elenmiştir.



Şekil 3.3. Vakumlu Evaporatör



Şekil 3.4. Titreşimli Elek

3.2.1.3. Elektrik akımı destekli sinterleme

6 gram toz 20 mm çapına sahip grafit kalıplara doldurularak matrisler için 1400  C’de kompozitler için 1400 ve 1300  C’lerde 50 MPa basınçta 100  C/dakika ısıtma hızı ve 15 dakika bekleme süresi ile FCT System GMBH HD 25 marka cihaz (Şekil 3.5) yardımıyla sinterlenmiştir. Bütün sinterleme alıŐmaları Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Elektrik Akımı Destekli Sinterleme Cihazı

3.2.2. Karakterizasyon

Üretilen numunelerin yoğunluk, Vickers sertlik, kırılma tokluğu, sürtünme katsayısı ve aşınma oranı ölçümleri ile faz ve mikroyapı analizleri yapılmıştır.

3.2.2.1. Başlangıç tozlarının tane boyut ölçümü

Başlangıç tozlarının tane boyut ölçümleri Mastersizer 2000 marka lazer tane boyut ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

3.2.2.2. Yoğunluk ölçümü

Sinterlenen numuneler yüzeylerindeki grafit kağıt temizlendikten sonra saf su içinde dört saat kaynatılmıştır. Numune yoğunlukları Arşimet Prensibine göre Denklem 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho = \rho_{su} \left(\frac{W_s}{W_y - W_a} \right) \quad (3.6)$$

ρ = numune yoğunluğu (g/cm³)

ρ_{su} = 1 g/cm³

W_s = sinterleme sonrası numune ağırlığı

W_y = yaş ağırlık

W_a = askıda ağırlık

Numunelerin teorik yoğunlukları karışımlar kuralı yardımı ile Denklem 3.7 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d_K = d_M * V_M + d_T * V_T \quad (3.7)$$

d_K = Kompozit yoğunluğu

d_m = Matris yoğunluğu

d_T = Takviye fazın yoğunluğu

V_M = Matrisin % hacmi

TSC 83 ve TSC 83E numunelerinin yoğunlukları Denklem 3.8 kullanılarak, TSC 83E %5-10-15 TiB₂ kompozitlerinin yoğunlukları Denklem 3.9 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sırasında Ti₃SiC₂, SiC ve TiB₂ fazlarının yoğunlukları

sırasıyla 4,52 (Ghosh, 2012); 3,21 (Shackelford ve Alexander, 2001) ve 4,52 g/cm³ (Salem ve Singh, 2017) olarak alınmıştır. TiB₂ ve Ti₃SiC₂ aynı yoğunluk değerine sahip olduğundan TSC 100E %5-10-15 TiB₂ numunelerinin teorik yoğunluk değerleri de 4,52 g/cm³'tür.

$$d_K = d_{Ti_3SiC_2} * V_{Ti_3SiC_2} + d_{SiC} * V_{SiC} \quad (3.8)$$

$$d_K = d_{Ti_3SiC_2} * V_{Ti_3SiC_2} + d_{SiC} * V_{SiC} + d_{TiB_2} * V_{TiB_2} \quad (3.9)$$

Sinterlenen numunelerin yoğunluklarının teorik yoğunluk değerleri ile karşılaştırılması için Denklem 3.10 kullanılarak % teorik yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

$$\%d_T = \frac{d_{bulk}}{d_{teorik}} * 100 \quad (3.10)$$

3.2.2.3.Faz analizi

Hazırlanan numunelerin faz analizleri Rigaku Miniflex marka x-ışını difraktometresi ile 20-80° arasında, 2 °/dk tarama hızı ile Cu-K_α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır.

3.2.2.4.Mikroyapısal analiz

Matrislerin ve kompozit malzemelerin mikroyapısal analizleri Nova Nano SEM 650 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile geri saçınımlı elektron modu kullanılarak 20 kV voltaj altında yapılmıştır. Elementel analizler Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) yardımıyla yapılmıştır.

3.2.2.5.Sertlik ölçümü ve kırılma tokluğunun hesaplanması

Üretilen kompozitlerin sertlik ölçümleri EMCO TEST M1C 010 markalı sertlik ölçüm cihazı ile Vickers sertlik ölçme yöntemi kullanılarak 5 kgf yük altında yapılmıştır. Vickers sertliği ve kırılma tokluğu sırasıyla Denklem 3.11 ve Denklem 3.12 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$H_V = \frac{P}{\alpha * a^2} \quad (3.11)$$

H_V = Vickers sertliği (MPa)

P= Sertlik testinde uygulanan yük (MPa)

α = Sabit (1/1,854)

a= Sertlik deneyi izi köşegen uzunluğunun yarısı (μm)

$$K_{IC} = 0,16 * (c/a)^{-1,5} * (H * a^{1/2}) \quad (3.12)$$

K_{IC} = Kırılma tokluğu (MPa*m^{1/2})

H = Vickers sertliği (MPa)

a = Sertlik deneyi izi köşegen uzunluğunun yarısı (μm)

c = Sertlik deneyi izinin köşelerinde bulunan çatlakların ortalama uzunluk değeri (μm)

3.2.2.6.Isıl yayılım ölçümü

Üretilen malzemelerin ısıl yayınımları Netzsch marka lazer flaş cihazı ile 100-600 °C sıcaklık aralığında, N₂ ortamında her 100 °C'de bir ölçüm yapılarak belirlenmiştir. Ölçüm hassasiyetinin sağlanması için her sıcaklık değerinde üç farklı ölçüm yapılarak ortalaması alınmıştır.

3.2.2.7.Triboloji testleri

Triboloji testleri CSM Instruments pin-on-disk test cihazı ile disk üzerinde bilya (ball-on-disk) teması uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Disk üzerinde bilye teması için 3

mm çapa sahip WC bilyalar kullanılmış ve 5 N yük uygulanmıştır. Ölçümler 75 m aşınma mesafesine kadar 5,5 cm/s lineer hız, 550 rpm dönme hızı kullanılarak yapılmıştır.

Sürtünme katsayıları triboloji testleri sırasında tanjantsal kuvvetin değişiminden yararlanılarak ölçülmüştür. Aşınma derinliği ve aşınma genişliği Mitutoyo SJ-401 marka yüzey profilometresi ile belirlenmiştir. Aşınma alanları yüzey profillerinin integrallerinin alınmasıyla hesaplanmıştır. Aşınma hacmi; aşınma izi uzunluğu ile aşınma alanının çarpılmasıyla hesaplanmıştır. Spesifik aşınma oranları Denklem 3.13 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W = \frac{V}{F*L} \quad (3.13)$$

V= Aşınma hacmi (mm³)

F= Uygulanan kuvvet (N)

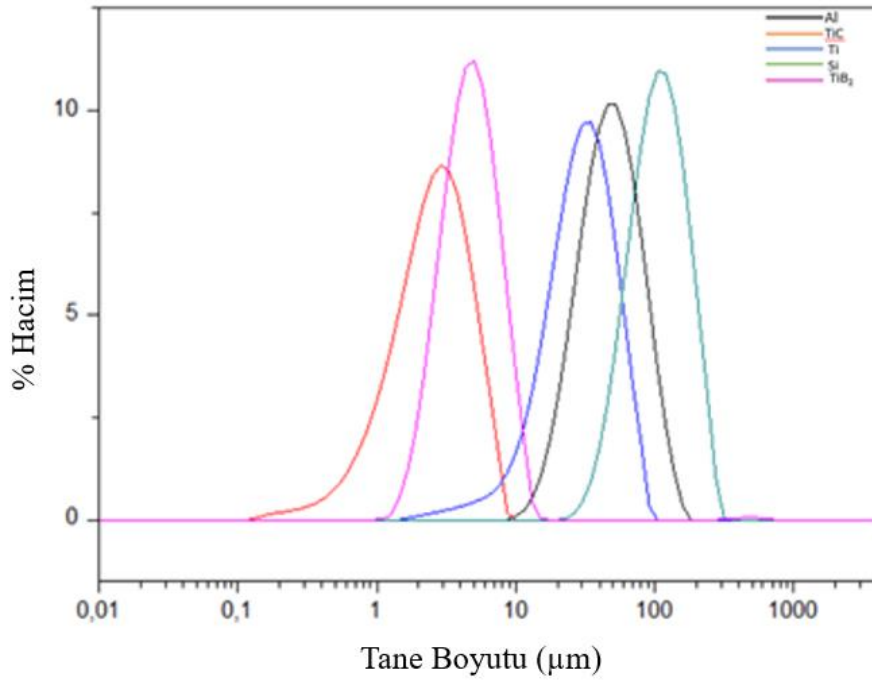
L= Toplam kayma mesafesi (m)

Sinterleme sırasında oluşan SiC fazının ve TiB₂ ilavesinin aşınma ve sürtünme üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobunun Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) ve Dalga Boyu Dağılım Spektrometresi (WDS) yöntemleri kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Başlangıç Tozlarının Tane Boyut Dağılımları

Başlangıç tozlarının tane boyut dağılımları Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Al, TiC, Ti, Si ve TiB₂ tozları için D(0,5) değerleri sırasıyla 51,056; 2,732; 31,999; 114,065 ve 5,021 μm olarak belirlenmiştir. Al, TiC, Ti, Si ve TiB₂ başlangıç tozları için D(0,1) değerleri sırasıyla 25,616; 1,020; 13,852; 59,634 ve 2,693 μm olarak belirlenirken; D(0,9) değerleri sırasıyla 97,609; 5,583; 61,128; 204,431 ve 9,032 μm olarak belirlenmiştir.

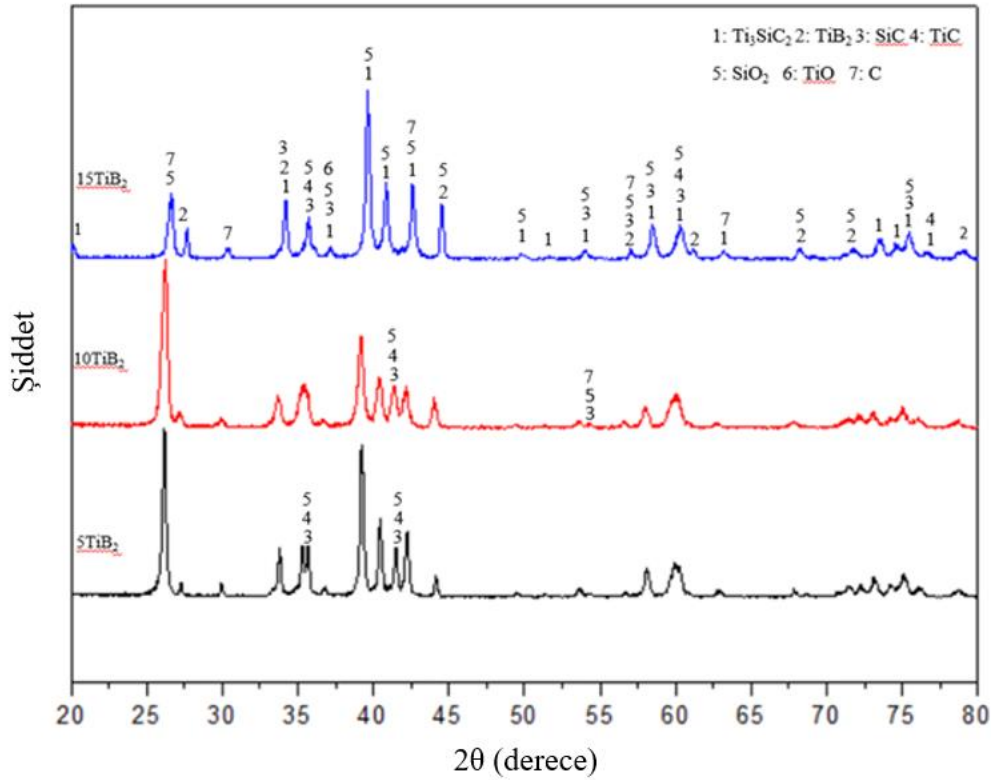


Şekil 4.1. Başlangıç tozlarının tane boyut dağılım eğrileri

4.2. Sinterleme Parametrelerinin Belirlenmesi

Sinterleme parametreleri yapılan ön çalışmalar ile yoğunlaşmanın tamamen gerçekleşmesi, optimum mekanik ve tribolojik özelliklerin elde edilmesi açısından matris numuneler için 1400 °C 50 MPa ve 15 dakika olarak belirlenmiştir. Kompozit malzemeler 1400 °C’de 50 MPa basınç altında 15 dakika bekleme süresiyle sinterlendiğinde

yapılarında TiC, SiO₂ ve TiO empürite fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 4.2). Empürite fazlarının oluşmasını 1400 °C’de TiB₂ varlığında yüksek sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Ti₃SiC₂ fazının bir kısmının bozunması ile açıklanabilir. Tez kapsamında Ti₃SiC₂’ün yapısında herhangi bir empürite faz olmadan üretilmesi ve yerinde sentezleme yöntemi ile kendinden SiC takviyeli Ti₃SiC₂ üretilmesi hedeflendiğinden ve oksit bileşiklerin mekanik ve tribolojik özellikleri olumsuz etkilediği bilindiğinden kompozitler için sinterleme koşullarının yeniden optimize edilmesi yoluna gidilmiştir.



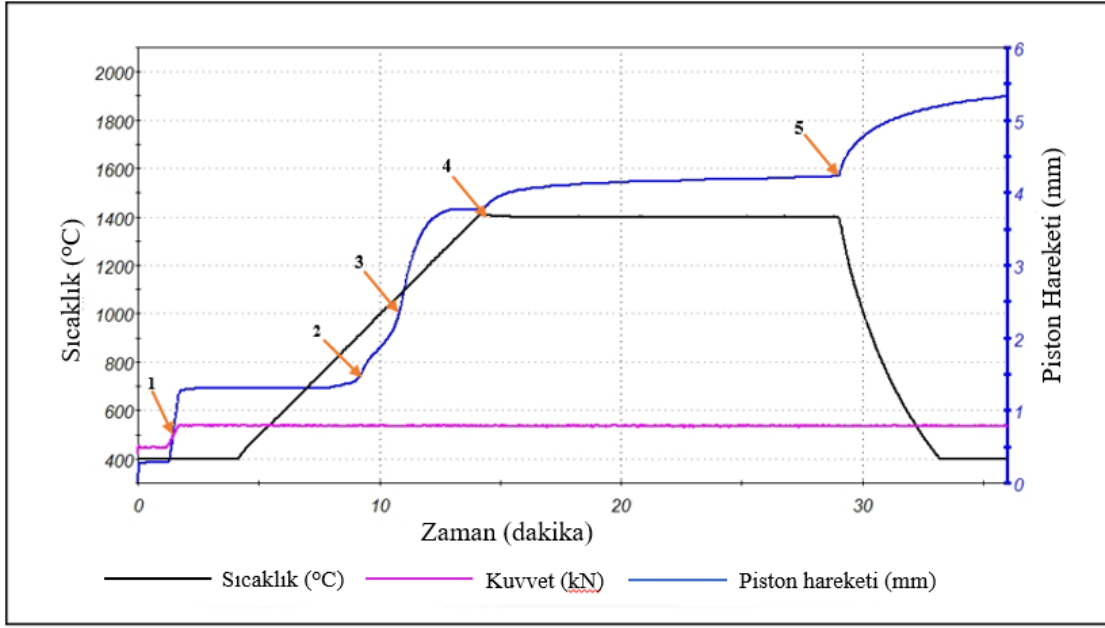
Şekil 4.2. 1400 °C’de 50 MPa basınç altında 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen Ti₃SiC₂- TiB₂ kompozitlerinin XRD grafiği

4.3. Elektrik Akımı Destekli Sinterleme Eğrilerinin Yorumlanması

Matris numunelerin ve kompozitlerin sinterleme davranışlarının belirlenmesi için sinterleme eğrileri incelendiğinde sinterleme eğrilerinin kendi grupları içinde birbirine oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle sinterleme davranışlarının gösterilmesi açısından matris grubundan TSC 83E numunesinin, kompozit grubundan TSC 83E-10 TiB₂ numunesinin eğrileri verilmiştir (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4). Sinterleme eğrilerinde

uygulanan yükün, sıcaklığın ve piston hareketinin zamana bağlı değişimi verilmiştir. Bu eğrilerde uygulanan basınç değişimi mor çizgi, sıcaklık değişimi siyah çizgi, piston hareketi ise mavi çizgi ile gösterilmiştir.

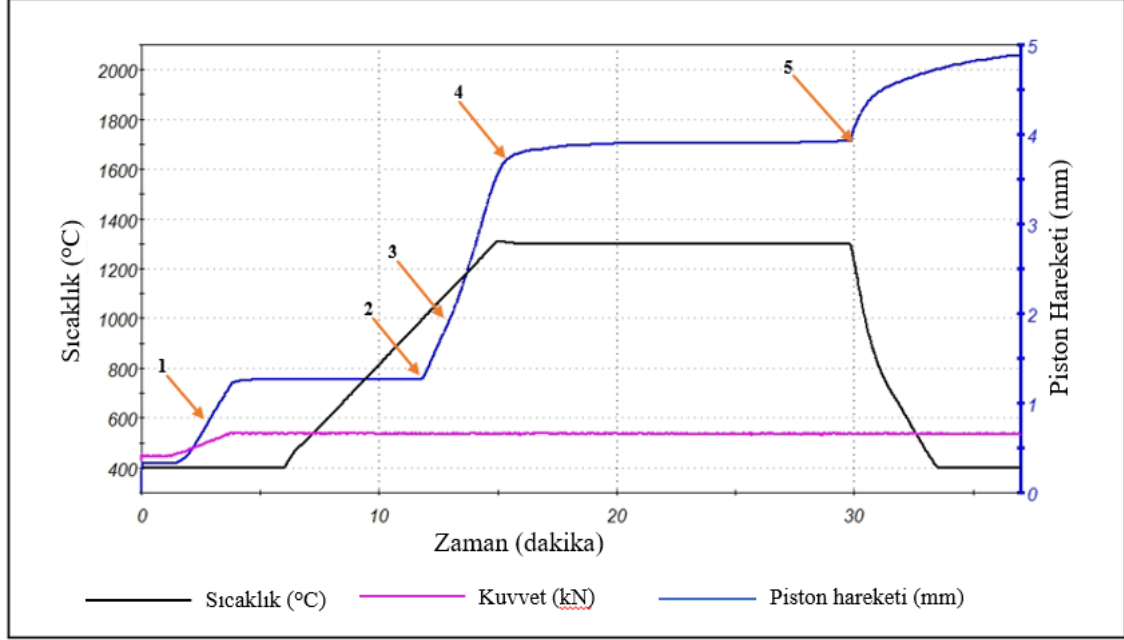
TSC 83E matris numunesinin sinterleme eğrisi incelendiğinde sinterleme basıncına (50 MPa) ilk 2 dakika içinde çıkıldığı ve basıncın bu andan itibaren sinterleme süresince sabit kaldığı görülmüştür. Belirtilen basınç artışı Şekil 4.3'te 1 numara ile gösterilen lineer piston hareketi ile gerçekleşmiştir. Sıcaklık ilk 5 dakika içinde 400 °C'ye sonra 10 dakika içinde 1400 °C'ye çıkmıştır. Sıcaklık 1400 °C'de 15 dakika sabit kalmıştır. 700-900 °C aralığındaki küçük piston hareketi (2 numara ile gösterilmiştir ve yaklaşık 0,5 mm büyüklüğünde bir yer değiştirme meydana gelmiştir.) grafit kalıp içindeki toz partiküllerinin yeniden düzenlenmesini göstermektedir. 1000 °C'deki 3 numara ile gösterilen piston hareketi (Piston yaklaşık 2,5 mm seviyesine ulaşmıştır.) tozların boşluklara doğru kaymasından kaynaklanmaktadır ve yaklaşık 11. dakikada gerçekleşmiştir. Bu durum sıvı faz oluşumunun ve yoğunlaşmanın başladığını göstermektedir. 1000-1400 °C aralığındaki ani piston hareketi (3-4 aralığında meydana gelen hareket) difüzyonun hızlandığını ve faz oluşumunun (Ti_3SiC_2 , SiC) bu aralıkta gerçekleştiğini göstermektedir. Fazlardan ilave edilen Si ve sıvı hale geçmiş Al bu aşamada difüzyonu ve reaktifliği artırmıştır. 1400 °C'de 14-29 dakika aralığında meydana gelen küçük piston hareketi (4-5 aralığında meydana gelen hareket) oluşan Ti_3SiC_2 ve SiC fazlarının yoğunlaşması ile açıklanabilir. Sıcaklığın 1400 °C'den 400 °C'ye düşürülmesi sırasında piston hareketinde artış gözlemlenmesinin nedeninin termal büzülme olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. 1400 °C'de 50 MPa basıçta 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen TSC 83E numunesinin elektrik akımı destekli sinterleme eğrisi

TSC 83E-10 TiB_2 numunesinin sinterleme eğrisi incelendiğinde sinterleme basıncına (50 MPa) ilk 3 dakika içinde çıkıldığı ve basıncın bu andan itibaren sinterleme süresince sabit kaldığı görülmüştür. Basıncın artışı Şekil 4.4'te 1 numara ile gösterilen lineer piston hareketi ile gerçekleşmiştir. Sıcaklık ilk 5 dakika içinde 400 °C'ye çıkmış sonra 10 dakika içinde 1300 °C'ye çıkmıştır. Sıcaklık 1300 °C'de 15 dakika sabit kalmıştır. 770-800 °C aralığındaki küçük piston hareketi (2 numara ile gösterilmiştir ve yaklaşık 0,2 mm büyüklüğünde bir yer değiştirme meydana gelmiştir.) grafit kalıp içindeki toz partiküllerinin yeniden düzenlenmesini göstermektedir. 1000 °C'deki 3 numara ile gösterilen piston hareketi (Piston yaklaşık 2 mm seviyesine ulaşmıştır.) tozların boşluklara doğru kaymasından kaynaklanmaktadır ve yaklaşık 13. dakikada gerçekleşmiştir. Bu durum sıvı faz oluşumunun ve yoğunlaşmanın başladığını göstermektedir. 1000-1300 °C aralığındaki ani piston hareketi (3-4 aralığında meydana gelen hareket) difüzyonun hızlandığını ve faz oluşumunun (Ti_3SiC_2 , SiC) bu aralıkta gerçekleştiğini göstermektedir. Fazlardan ilave edilen Si ve sıvı hale geçmiş alüminyumun bu aşamada difüzyonu ve reaktifliği artırdığı düşünülmektedir. 1300 °C'de 15-30 dakika aralığında küçük piston hareketi (4-5 aralığında meydana gelen hareket) oluşan fazların yoğunlaşmasıyla

açıklanabilir. Sıcaklığın 1300 °C'den 400 °C'ye düşürülmesi sırasında piston hareketinde artış gözlemlenmesinin nedeninin termal büzülme olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. 1300 °C'de 50 MPa basınçta 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen TSC 83E-10 TiB₂ numunesinin elektrik akımı destekli sinterleme eğrisi

4.4. Numunelerin Teorik Yoğunluk Değerleri

Sinterlenen numunelerin yoğunluklarının Arşimet prensibi yardımıyla belirlenmesinden sonra bu değerlerin teorik yoğunluk değerlerine oranlanması ile % teorik yoğunluk değerleri hesaplanmıştır (Bkz. Denklem 3.6, Denklem 3.10). 1400 °C'de sinterlenen numunelerde TiC, SiO₂ ve TiO empürite fazları olduğundan (Bkz. Şekil 4.2) numunelerin % teorik yoğunluk değerleri %100'ün üzerine çıkmıştır (Çizelge 4.1). 1300 °C'de sinterlenen bütün numunelerin % teorik yoğunluk değerleri yaklaşık %99 ve %99'un üzerindedir ve bu durum sinterlemenin tamamlandığını kanıtlamaktadır (Bkz. Çizelge 4.2).

Çizelge 4.1. 1400 °C’de, 50 MPa basınç altında, 15 dakika süreyle sinterlenen matris numunelerin ve TiB₂’li kompozitlerin yoğunluk değerleri

Numune	Bulk Yoğunluk	Teorik Yoğunluk	% Teorik Yoğunluk
TSC 100	4,5383	4,52	%100,41
TSC 100E	4,4785	4,52	%99,08
TSC 83	4,2256	4,226598979	%99,98
TSC 83E	4,1867	4,226598979	%99,06
TSC 83E - %5 TiB ₂	4,2187	4,2397040517	%99,51
TSC 83E - %10 TiB ₂	4,3022	4,251836854	%101,18
TSC 83E - %15 TiB ₂	4,2154	4,262832762	%98,89

Çizelge 4.2. Matris numunelerin ve 1300 °C’de, 50 MPa basınç altında, 15 dakika süreyle sinterlenen TiB₂’li kompozitlerin yoğunluk değerleri

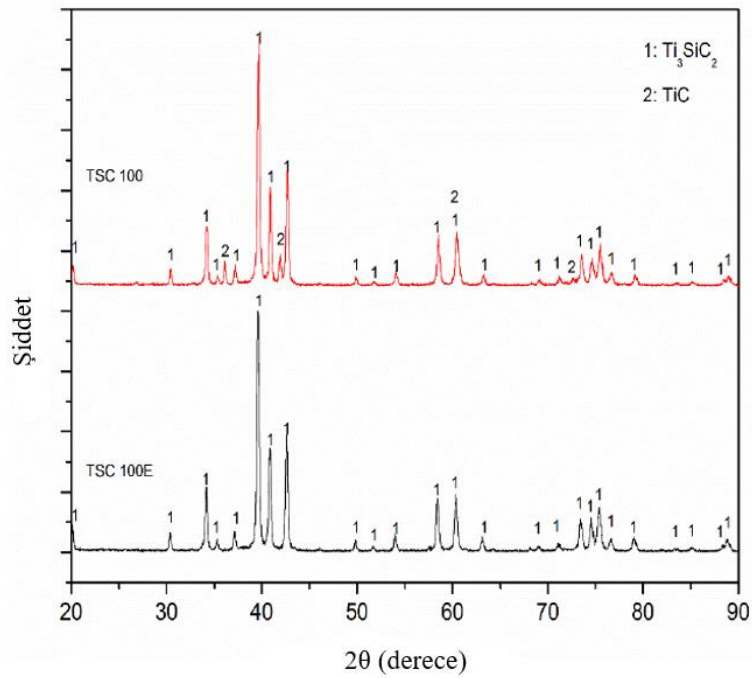
Numune	Bulk Yoğunluk	Teorik Yoğunluk	% Teorik Yoğunluk
TSC 100	4,5383	4,52	%100,41
TSC 100E	4,4785	4,52	%99,08
TSC 83	4,2256	4,226598979	%99,98
TSC 83E	4,1867	4,226598979	%99,06
TSC 83E-%5 TiB ₂	4,1900	4,2397040517	%98,82
TSC 83E-%10 TiB ₂	4,2099	4,251836854	%99,01
TSC 83E-%15 TiB ₂	4,2280	4,262832762	%99,19

4.5. Faz Analizleri

Matris ve kompozit numunelerin faz analizleri XRD yöntemiyle yapılmıştır.

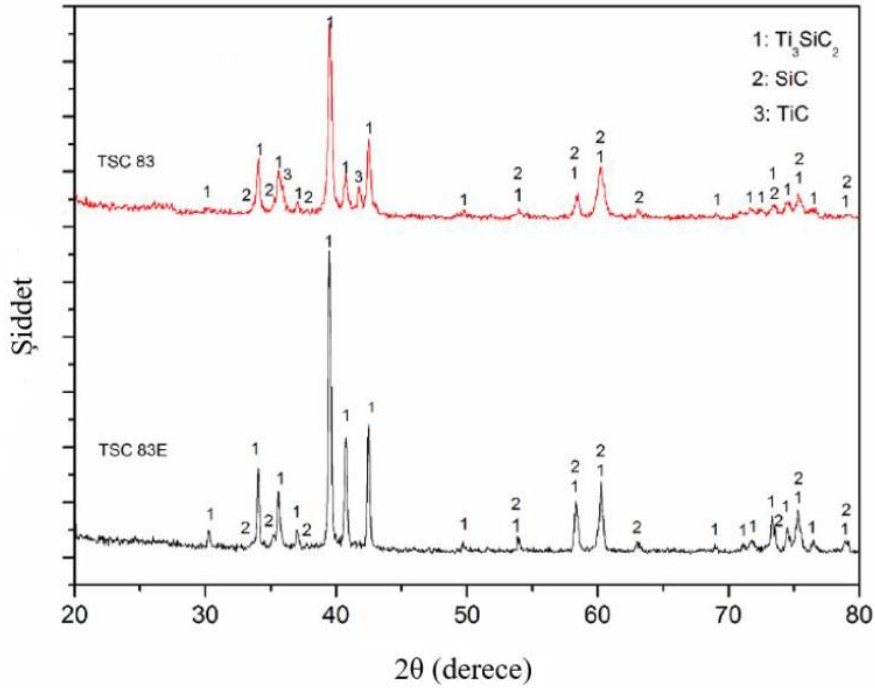
4.5.1. Matris numunelerin faz analizi sonuçları

TSC 100 ve TSC 100E numunelerinin XRD sonuçları incelendiğinde Ti_3SiC_2 'ün her iki numunede de ana faz olduğu belirlenmiştir. TSC 100E'de TiC fazı oluşumu gözlemlenmezken; TSC 100'de düşük şiddette TiC piklerinin varlığı tespit edilmiştir (Şekil 4.5). TSC 100'de TiC fazı oluşurken TSC 100E'de oluşmamasının nedeni TSC 100E sentezi sırasında Ti_3SiC_2 sentezi için gerekli Si miktarından molce %10 daha fazla Si ve ilave Al kullanılmasıdır. (TSC 100E 1Ti/2TiC/1,1Si/0,2 Al başlangıç toz karışımından sinterlenmiştir.) TSC 100E'de fazladan Si ilavesiyle buharlaşmayla meydana gelen Si kaybı dengelendiğinden Ti, Si ve C atomlarının stokiyometrik oranı bozulmamıştır. TSC 100 1Ti/2TiC/1Si başlangıç toz karışımından sinterlendiğinden buharlaşma sonrası stokiyometrik oran bozulmuştur. Ti_3SiC_2 oluşumuna katılmayan Ti ve C atomları tepkimeye girerek TiC fazını oluşturmuşlardır.



Şekil 4.5. 1400 °C’de, 50 MPa basınçta, 15 dakika süreyle sinterlenmiş TSC 100 ve TSC 100E matris fazlarının XRD grafiği

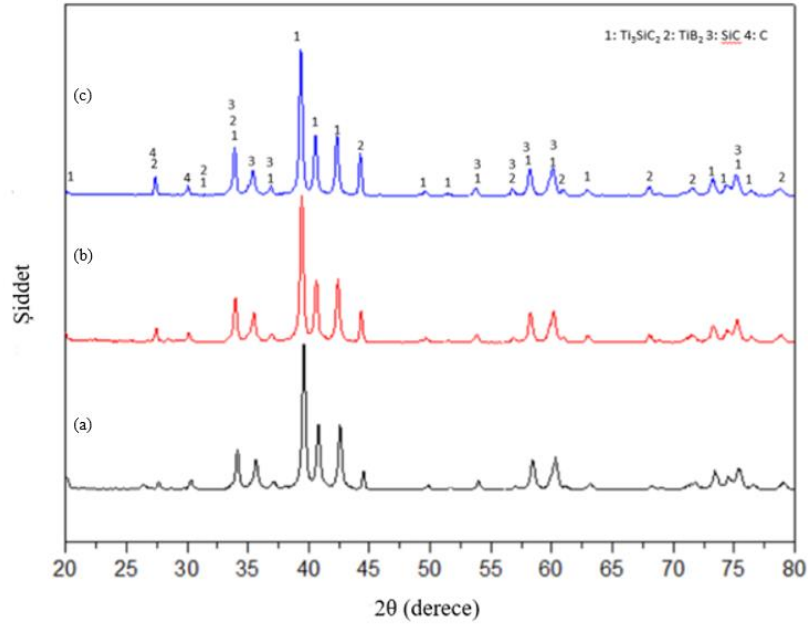
TSC 83 numunesinde TSC 100 numunesinde olduğu gibi silisyumun buharlaşması sonucunda stokiyometrik oran bozulduğundan TiC fazı oluşmuştur (Şekil 4.6). TSC 83E numunesinde molce %10 fazladan silisyum kullanıldığından Si buharlaşması ile stokiyometrik oran bozulmamıştır, dolayısıyla TiC oluşumu gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.6. 1400 °C’de, 50 MPa basınçta, 15 dakika süreyle sinterlenmiş TSC 83 ve TSC 83E matris fazlarının XRD grafiği

4.5.2. Kompozitlerin faz analizi sonuçları

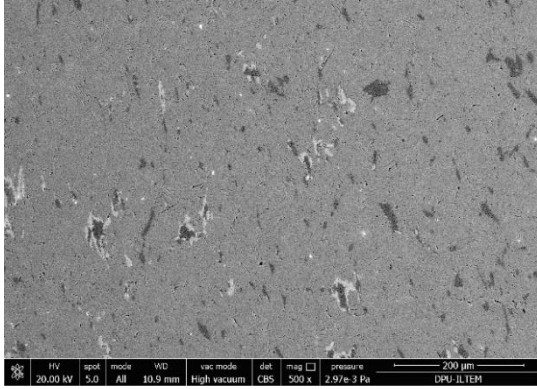
TSC 83E- TiB_2 kompozitlerinin XRD analizi sonuçları incelendiğinde bütün numunelerde hedeflendiği gibi Ti_3SiC_2 'ün ana faz, SiC ve TiB_2 fazlarının ikincil fazlar olduğu tespit edilmiştir. XRD grafiğinde herhangi bir empürite fazının pikinin bulunmaması başlangıç toz karışımında stokiyometrik oranın bozulmadığını diğer bir ifadeyle başlangıç tozlarının tamamının planlandığı gibi Ti_3SiC_2 ve SiC oluşumuna katıldığını kanıtlamaktadır. C piklerinin gözlemlenmesinin nedeni tozun sinterleme sırasında kalıp ve pançlarla tepkimeye girmesini önlemek amacıyla kullanılan grafit kâğıttır (Şekil 4.7).



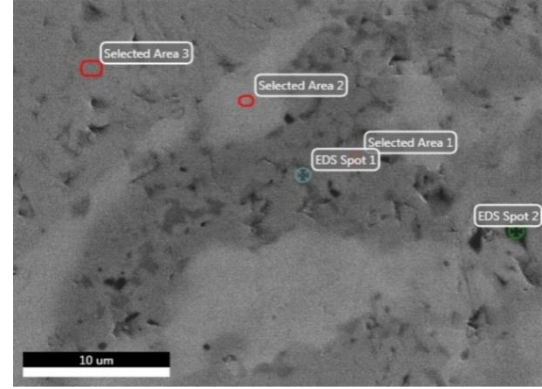
Şekil 4.7. 1300 °C’de, 50 MPa basınçta, 15 dakika süreyle sinterlenmiş TSC 83E-TiB₂ kompozitlerinin XRD grafiği a) %5 TiB₂, b) %10 TiB₂, c) %15 TiB₂

4.6. Mikroyapısal Analizler

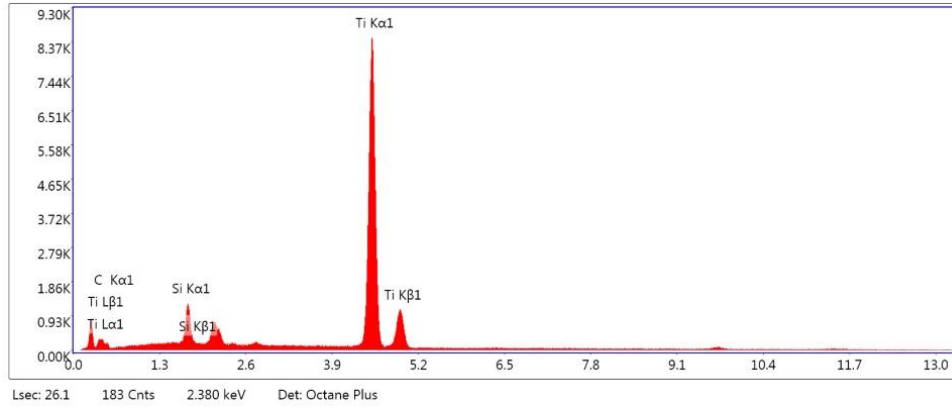
TSC 100 numunesinin parlatılmış yüzey SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekil 4.8.a’da yapının açık renkli sürekli faz ve koyu renkli taneler olmak üzere 2 ayrı fazdan oluştuğu görülmektedir. Numunenin EDS analizi sonuçları incelendiğinde açık renkli alanların Ti₃SiC₂ fazını gösterdiği, koyu renkli alanların ise TiC fazını gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.8.c’de 1 numaralı alanda Ti pikinin şiddetli iken Si pikinin düşük olması ve C pikinin var olması koyu renkli bölgelerin TiC olduğunu göstermektedir. Şekil 4.8.d’de 1 numaralı noktanın EDS sonuçları verilmiştir, bu bölgede titanyum pikinin yanı sıra Si pikinin de şiddetli olması açık renkli alanların Ti₃SiC₂ olduğunu göstermektedir.



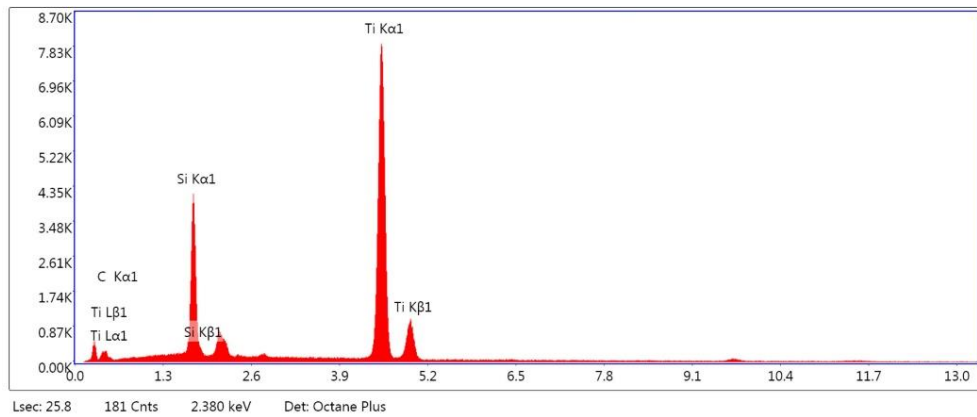
(a)



(b)



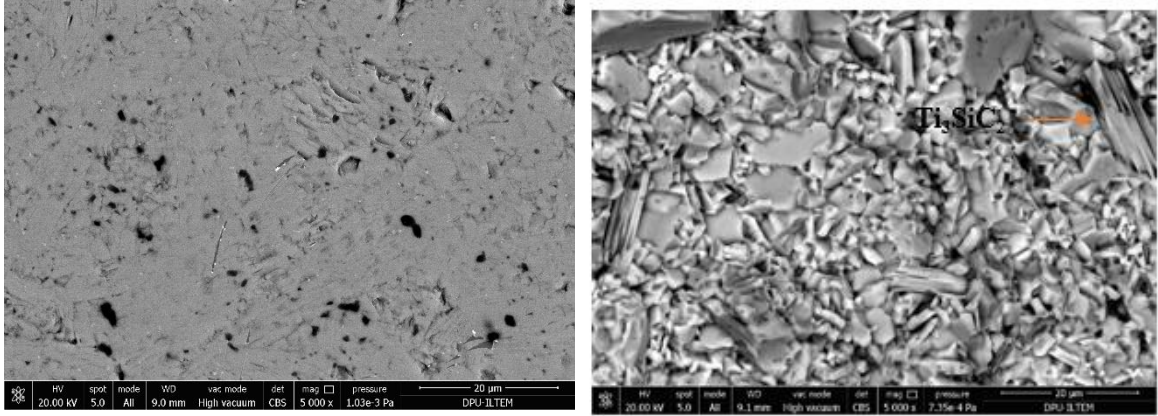
(c)



(d)

Şekil 4.8. 1400 °C'de 50 MPa basınçta 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen TSC 100 matris fazının SEM görüntüsü ve EDS analizi sonuçları a) Parlatılmış yüzey SEM görüntüsü, b) EDS ile incelenen alanların SEM görüntüsü, c) TiC fazının EDS analizi sonuçları, d) Ti_3SiC_2 fazının EDS analizi sonuçları

TSC 100E matris numunesinin parlatılmış yüzey ve kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9.a'da yapının açık renkli sürekli faz ve koyu renkli tanelerden oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.9.b'de ok işareti ile gösterilen tabakalı yapıdaki taneler hekzagonal Ti_3SiC_2 taneleridir.

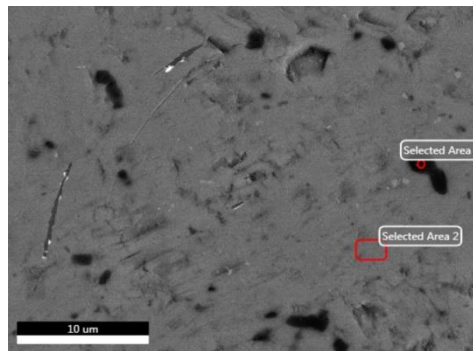


(a)

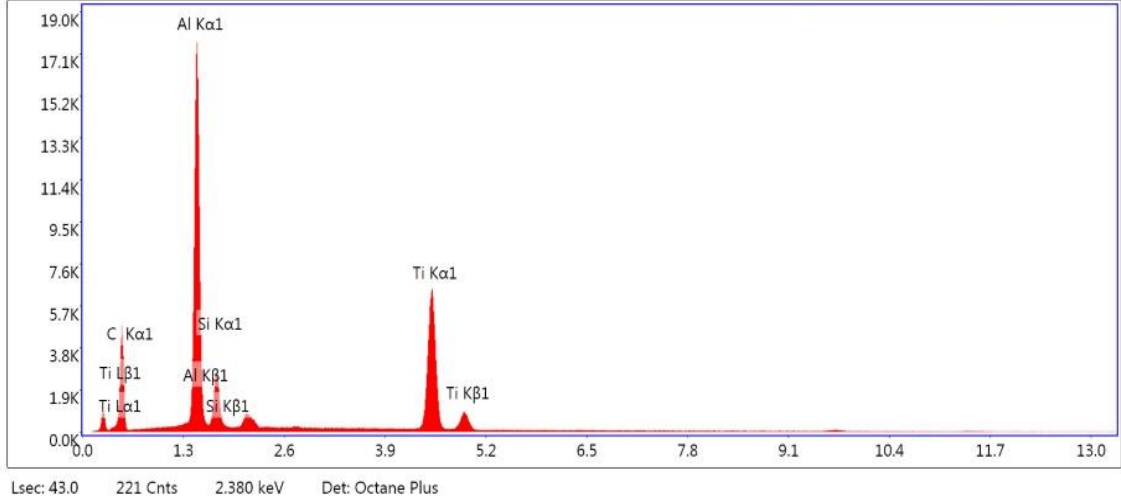
(b)

Şekil 4.9. TSC 100E numunesinin SEM görüntüleri a) Parlatılmış yüzey, b) Kırık yüzey

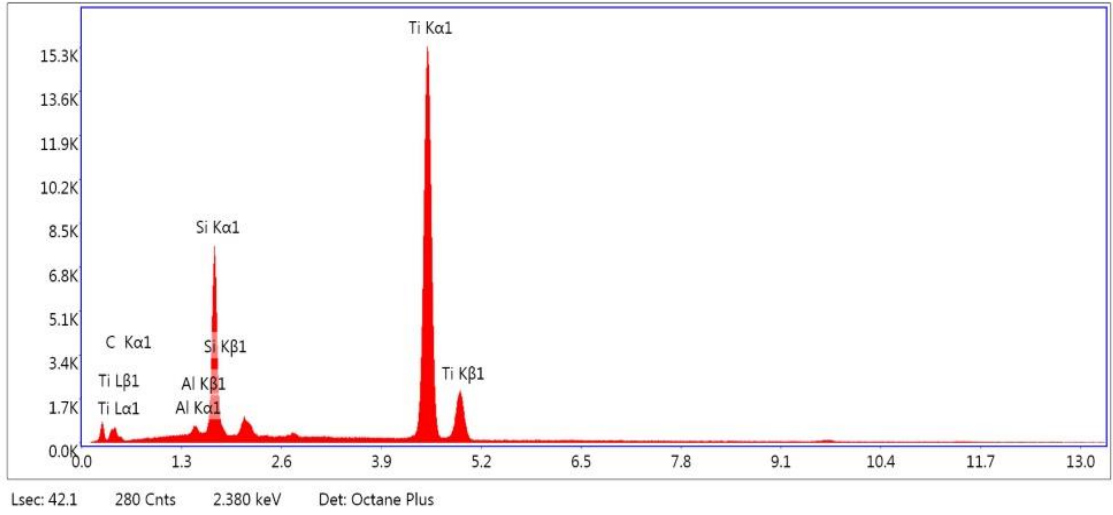
TSC 100E numunesinde seçilen 1 numaralı alanda Al pikinin oldukça şiddetli olmasının yanında Ti ve Si piklerinin varlığı koyu renkli alanların Ti_3SiC_2 ile Al arasında oluşan katı çözeltiliye ($Ti_3(Si_{1-x}Al_x)C_2$) ait olduğunu göstermektedir. 2 numaralı alanda Ti, Si ve Al piklerinin şiddetinin Ti_3SiC_2 ile uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 4.10).



(a)



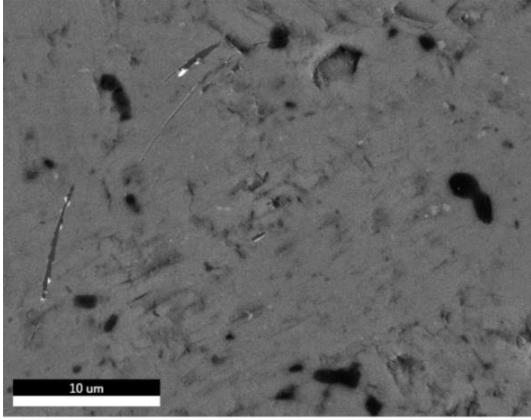
(b)



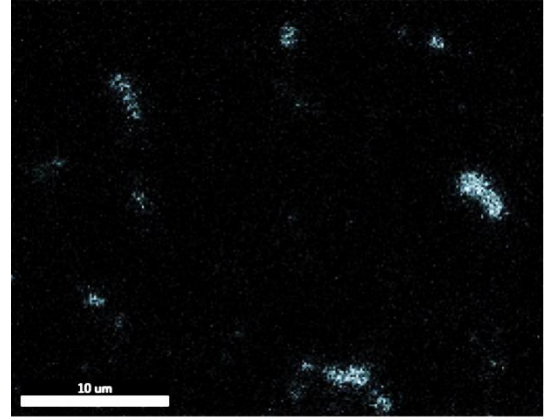
(c)

Şekil 4.10. a) TSC 100E numunesinin EDS analizi ile incelenen alanlarının SEM görüntüsü, b) $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}$ katı çözeltisinin (1 numaralı alan) EDS sonuçları, c) Ti_3SiC_2 fazının (2 numaralı alan) EDS analizi sonuçları

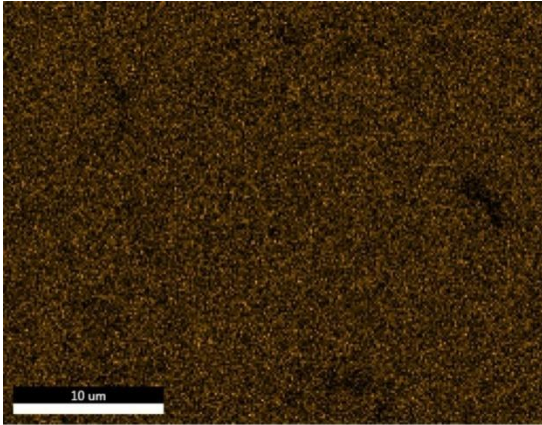
TSC 100E matris numunesinin elementel dağılımları EDS ile incelendiğinde Ti ve Si ve Al elementlerinin homojen dağıldığı buna karşılık Al elementinin bazı bölgelerde daha yoğun olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.11). Si ve Ti elementlerinin sürekli ve homojen bir dağılım göstermesi Şekil 4.11.a'da görülen açık renkli sürekli alanın Ti_3SiC_2 fazı olduğunu kanıtlamaktadır.



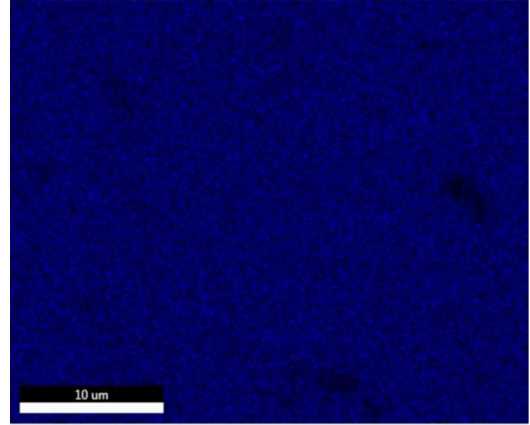
(a)



(b)



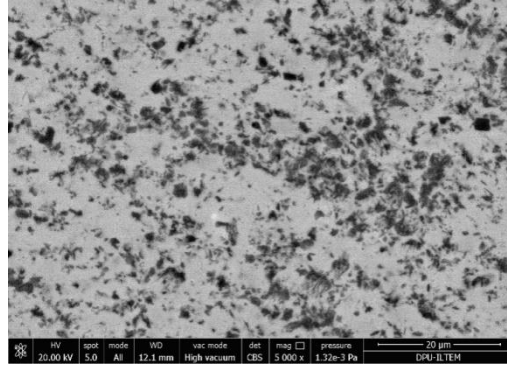
(c)



(d)

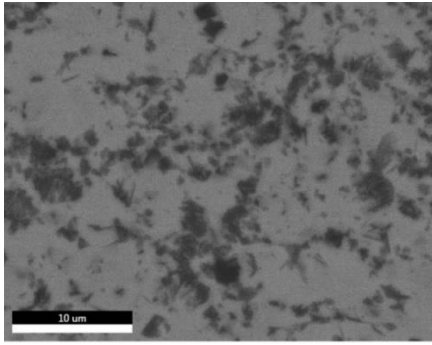
Şekil 4.11. 1400 °C'de 50 MPa basınçta 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen TSC 100E matris fazının a) EDS ile incelenen alanın SEM görüntüsü, b) EDS ile belirlenen Al dağılım haritası, c) Si dağılım haritası, d) Ti dağılım haritası

TSC 83 numunesinin mikroyapı incelemeleri sonucunda yapıda açık renkli sürekli faz ve koyu renkli taneler olmak üzere 2 fazın bulunduğu tespit edilmiştir. (Şekil 4.12)

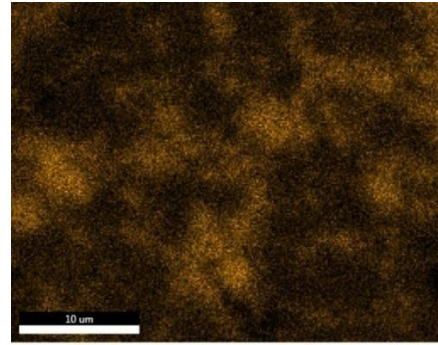


Şekil 4.12. TSC 83 numunesinin 5000X SEM görüntüsü

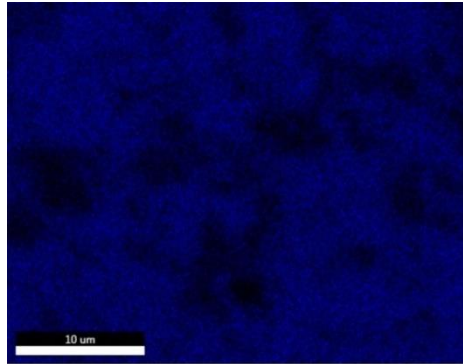
Elementel haritalama sonuçlarına göre TSC 83 numunesinde Ti ve Si elementlerinin homojen dağıldığı belirlenmiştir (Şekil 4.13).



(a)



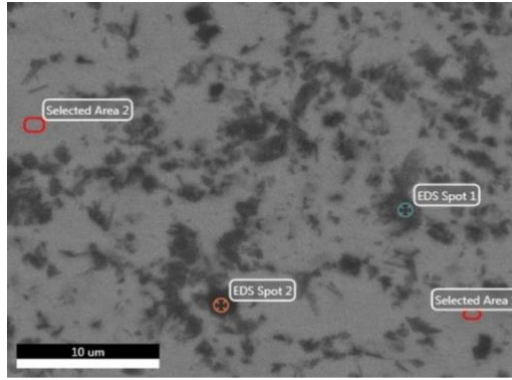
(b)



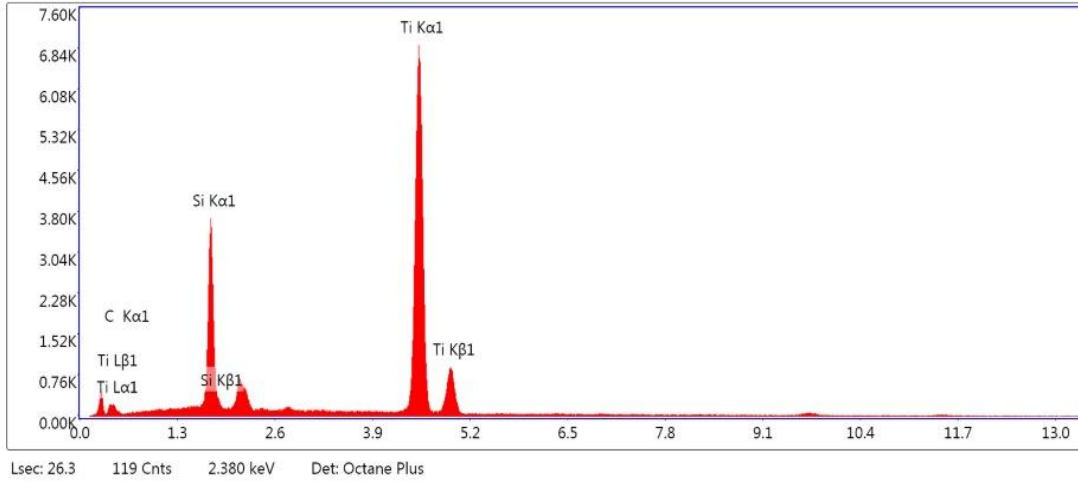
(c)

Şekil 4.13.1400 °C'de 50 MPa basınçta 15 dakika süreyle sinterlenen TSC 83 matris fazının a) parlatılmış yüzey SEM görüntüsü, b) EDS ile belirlenen Si dağılım haritası, c) Ti dağılım haritası

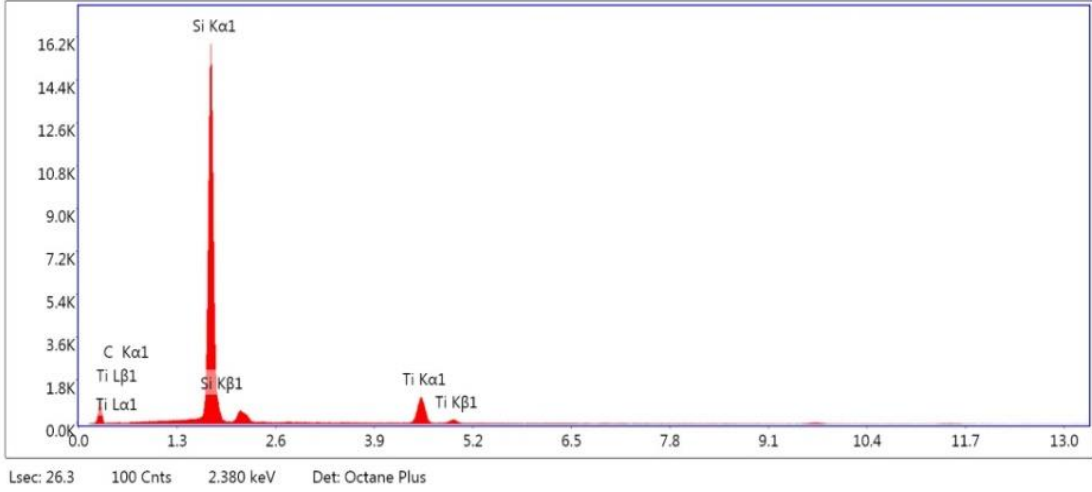
TSC 83 numunesinde seçilen 2 numaralı alanda (açık renkli alan) Ti pikinin yanı sıra Si pikinin şiddetinin de yüksek olması bu alanın Ti_3SiC_2 fazına ait olduğunu göstermektedir. 2 numaralı noktada (koyu renkli taneler) Si pik şiddetinin Ti pik şiddetinden çok daha yüksek olması koyu renkli tanelerin SiC olduğunu göstermektedir. 1. alanda Ti pik şiddetinin diğer elementlerin pik şiddetlerine kıyasla çok yüksek olması nedeniyle bu alanın TiC fazına ait olduğu düşünülmektedir. TSC 83'ün sinterlenmesi sırasında Al ilave edilmediğinden Al pikine rastlanmamıştır (Şekil 4.14).



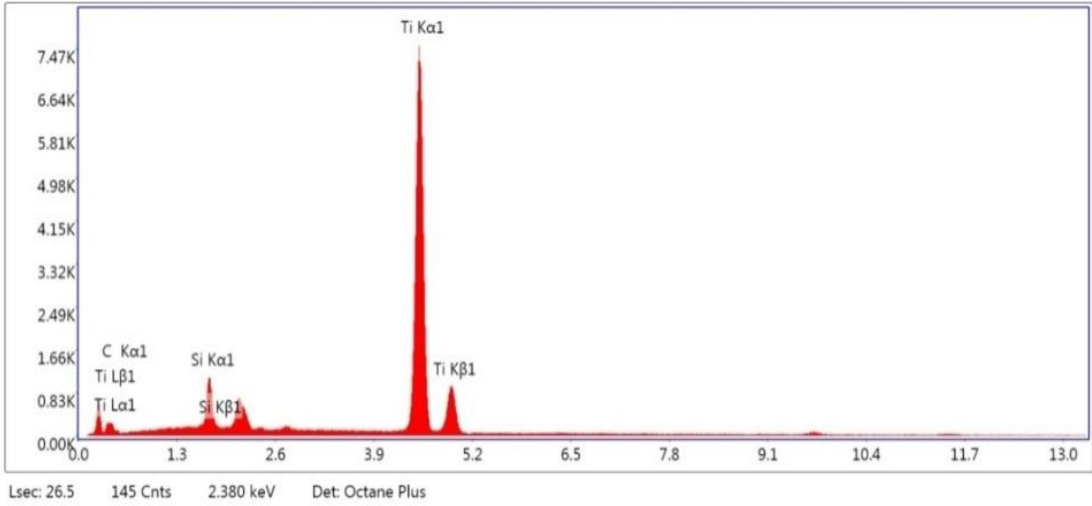
(a)



(b)



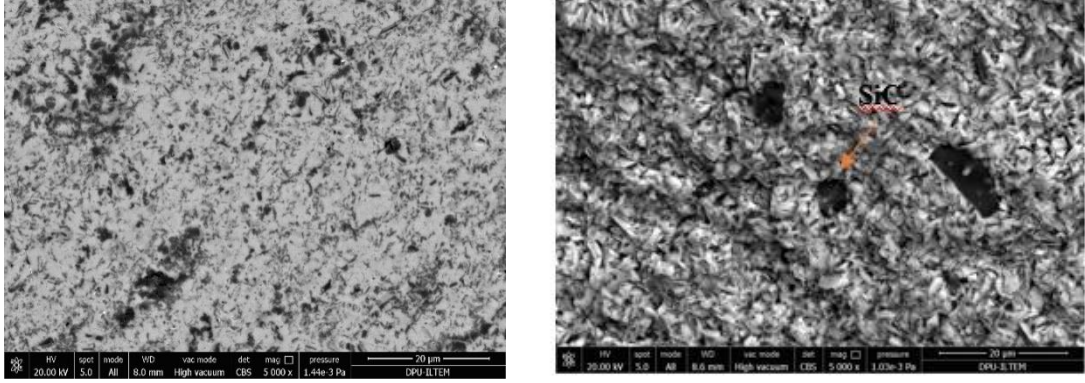
(c)



(d)

Şekil 4.14. a) TSC 83 numunesinin EDS analizi ile incelenen alanlarının SEM görüntüsü, b) Ti_3SiC_2 fazının (2 numaralı alan) EDS analizi sonuçları, c) SiC (2 numaralı nokta) fazının EDS analizi sonuçları, d) TiC fazının (1 numaralı alan) EDS analizi sonuçları

TSC 83E numunesinin parlatılmış yüzey ve kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir. EDS analizleri sonucunda açık renkli bölgelerin Ti_3SiC_2 , koyu renkli tanelerin SiC olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.15.b'de ok ile gösterilen koyu renk tane SiC tanesidir.

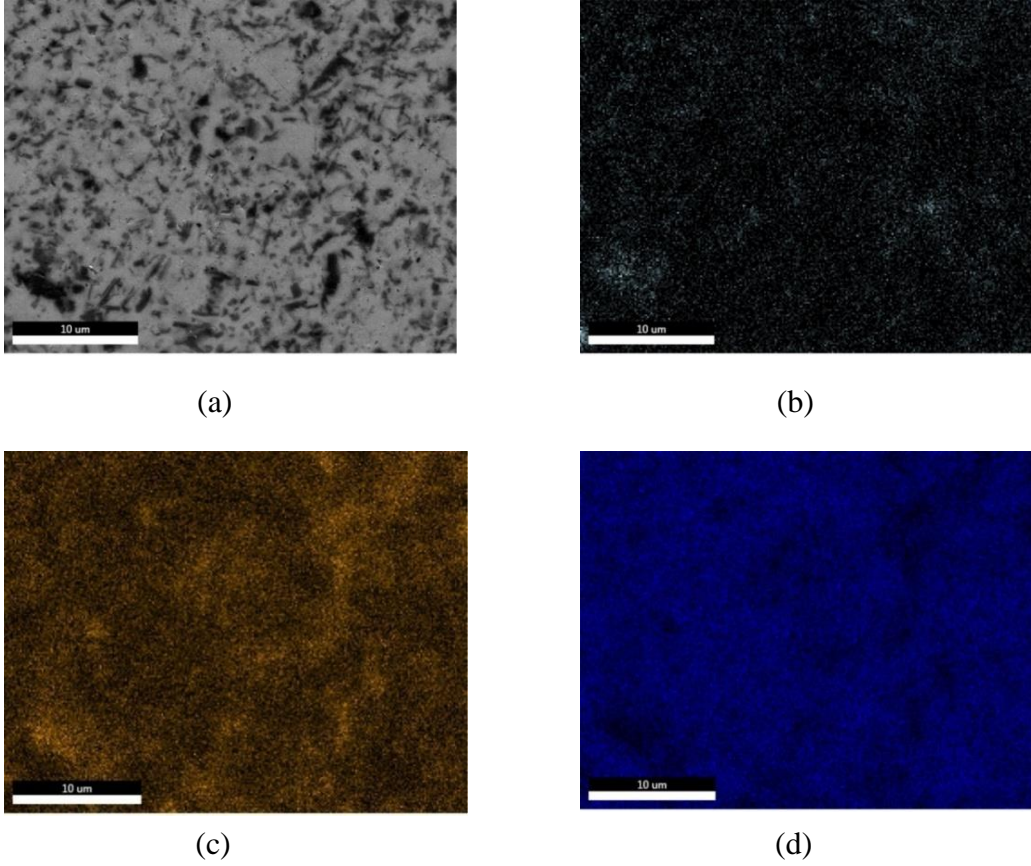


(a)

(b)

Şekil 4.15. TSC 83E numunesinin SEM görüntüleri a) Parlatılmış yüzey, b) Kırık yüzey

TSC 83E numunesinin EDS analizi ile elementel haritalama sonuçları incelendiğinde tüm elementlerin (Ti, Si ve Al) homojen dağıldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.16).



(a)

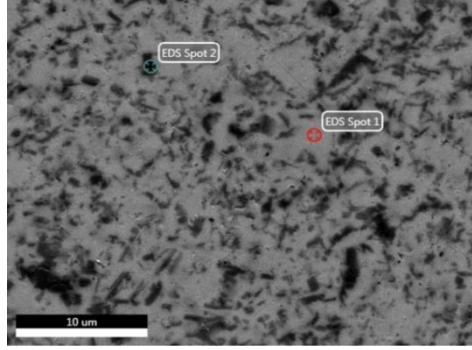
(b)

(c)

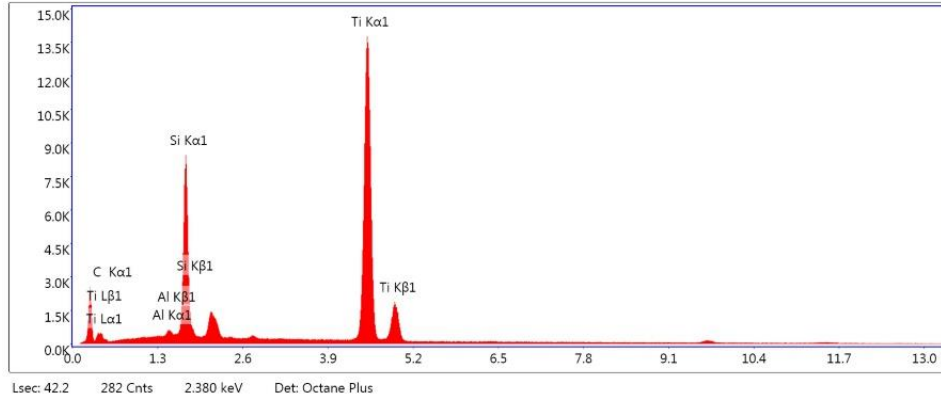
(d)

Şekil 4.16. 1400 °C’de 50 MPa basınçta 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen TSC 83E matris fazının a) parlatılmış yüzey SEM görüntüsü, b) EDS ile belirlenen Al dağılım haritası, c) Si dağılım haritası, d) Ti dağılım haritası

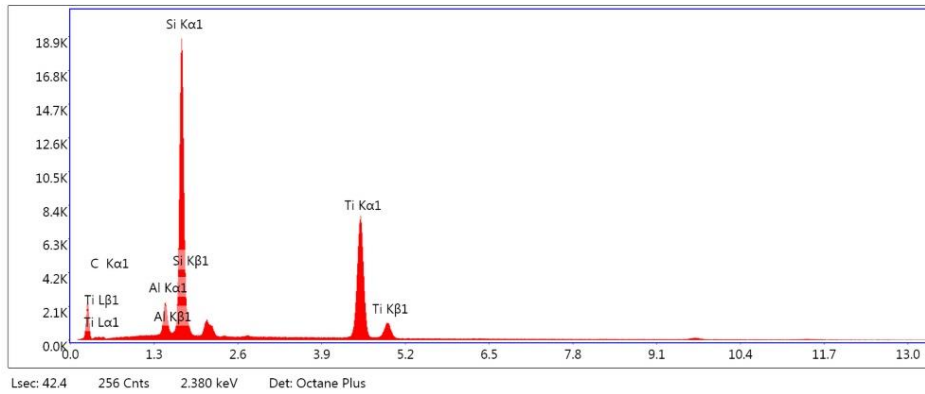
Şekil 4.17'de 1 ile numaralandırılmış noktada Ti ve Si pik şiddetlerinin her ikisinin de yüksek olması ve Si pik şiddetinin Ti pik şiddetinden düşük olması incelenen bölgenin elementel dağılımının Ti_3SiC_2 ile uyumlu olduğunu göstermektedir. 2 numaralı noktada Si pik şiddetinin Ti pik şiddetinden çok daha yüksek olması bu bölgenin SiC olduğunu göstermektedir.



(a)



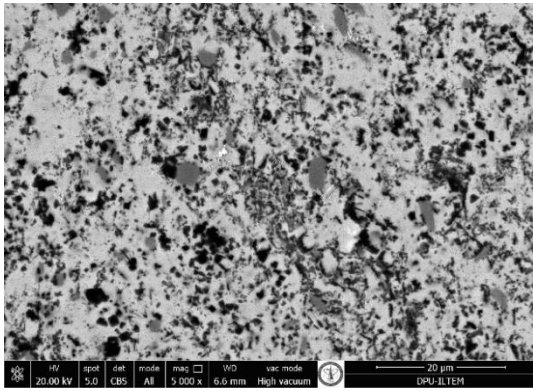
(b)



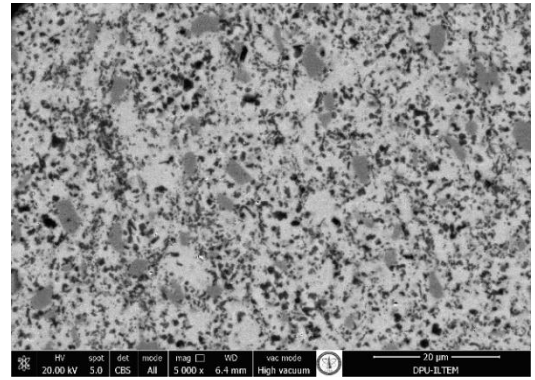
(c)

Şekil 4.17.a) TSC 83E numunesinin EDS analizi ile incelenen alanlarının SEM görüntüsü, b) Ti_3SiC_2 fazının (1 numaralı nokta) EDS analizi sonuçları, c) SiC fazının (2 numaralı nokta) EDS analizi sonuçları

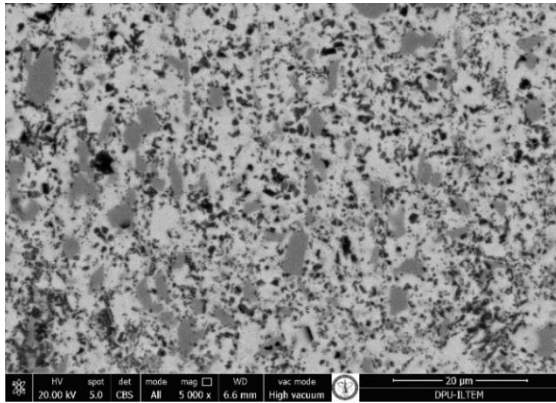
TSC 83E-TiB₂ kompozitlerinin parlatılmış yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde tanelerin homojen dağıldığı, aglomerasyon ve porozite olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.18). Açık renkli sürekli bölgelerin Ti₃SiC₂ fazını, koyu renkli tanelerin SiC fazını, açık renkli tanelerin TiB₂ fazını gösterdiği EDS analizi ile tespit edilmiştir. TiB₂'ün kompozit içindeki miktarının artmasıyla TiB₂ tanelerinin miktarının ve büyüklüğünün arttığı gözlemlenmiştir. TSC 83E-15 TiB₂ numunesinde TiB₂ tane görünümü incelendiğinde TiB₂ tanelerinin matrise iyi bir şekilde bağlandığı görülmüştür.



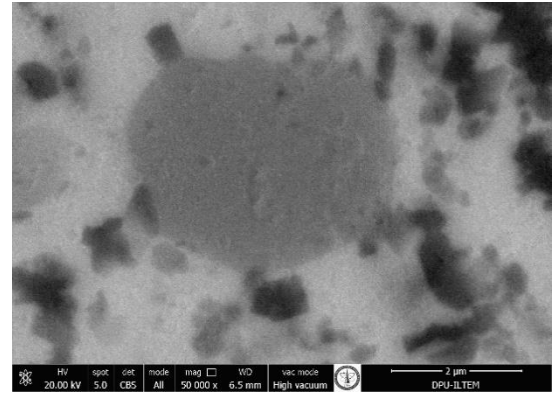
(a)



(b)



(c)

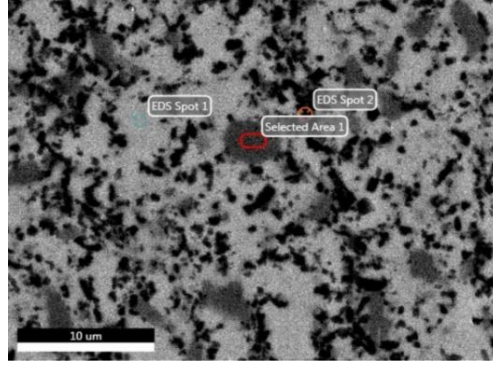


(d)

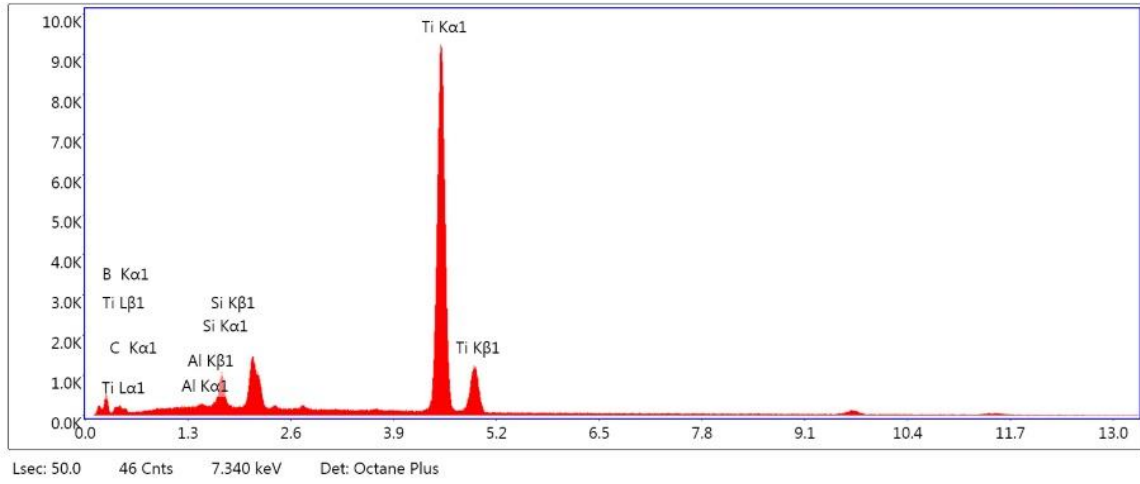
Şekil 4.18. 1300 °C'de 50 MPa basınçta 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen TSC 83E-TiB₂ kompozitlerinin SEM görüntüleri a) TSC 83E-%5 TiB₂, b) 83E-%10 TiB₂, c) 83E-%15 TiB₂, d) 83E-%15 TiB₂ numunesinin TiB₂ tane görünümü

Şekil 4.19'da 1 numara ile işaretlenmiş alanda Ti ve B elementlerinin pik şiddetleri diğer elementlere kıyasla yüksek olduğundan bu alan TiB₂ fazını göstermektedir. Açık

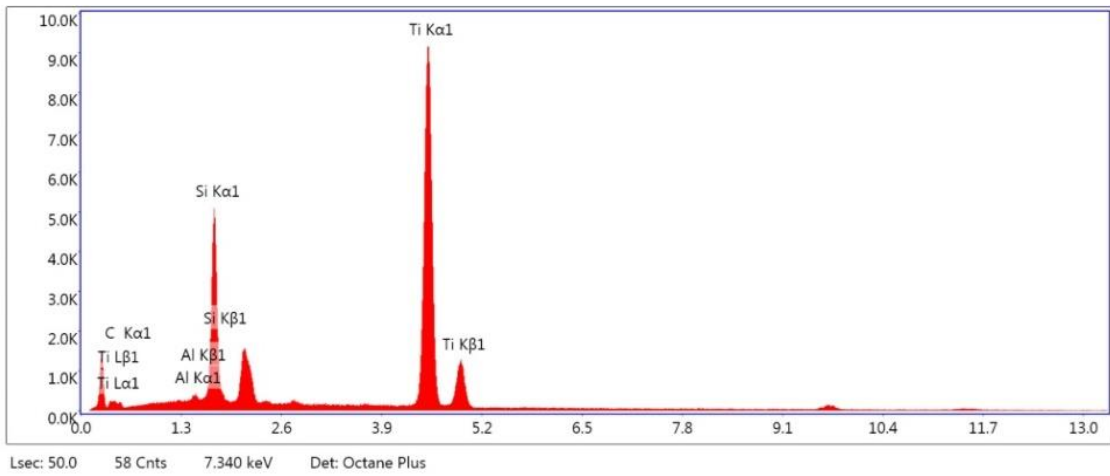
renk sürekli bölgeden seçilmiş 1 numaralı noktada Ti, Si ve C pik şiddetlerinin Ti_3SiC_2 fazının elementel mol oranlarıyla orantılı olduğu görülmüştür. 2 numaralı bölgede Si pik şiddetinin Ti pik şiddetinden yüksek olması ve C pikinin varlığı koyu renkli tanelerin SiC fazı olduğunu göstermektedir.



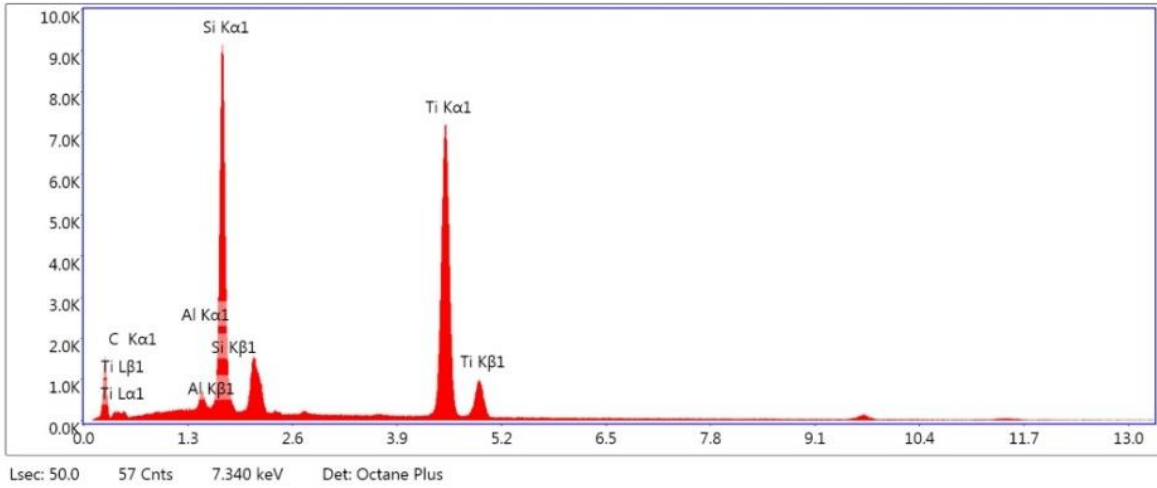
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.19. a) TSC 83E-%15 TiB₂ numunesinin EDS analizi ile incelenen alanlarının SEM görüntüsü, b) TiB₂ fazının (1 numaralı alan) EDS analizi sonuçları, c) Ti₃SiC₂ fazının EDS analizi sonuçları, d) SiC fazının EDS analizi sonuçları

4.7. TiB₂ İlavesinin Sertlik ve Kırılma Tokluğuna Etkisi

TSC 100 diğer numunelerle kıyaslandığında en düşük sertlik ve kırılma tokluğuna sahip numunedir. TSC 100 numunesinde bulunan TiC fazının kırılma tokluğunda düşüşe neden olduğu düşünülmektedir. TSC 100E numunesinin sertlik değeri 7,31 HV olarak, kırılma tokluğu değeri 6,37 MPa*m^{1/2} olarak belirlenmiştir. TSC 83 ve TSC 83E numunelerinin başlangıç tozlarının mol oranlarının sinterleme sırasında ağırlıkça %17 SiC oluşturacak şekilde ayarlanmasıyla üretildiğinden sertlik ve kırılma tokluğu değerleri TSC 100 ve TSC 100E numunelerinden daha yüksektir (Çizelge 4.3). Yüksek sertliğe sahip SiC (SiC fazının Vickers sertliğinin 23,53-27,46 GPa aralığındadır (Shackelford ve Alexander, 2001).) taneleri partikül şeklinde olduğundan (Bkz. Şekil 4.12) TSC 83E ve TSC 83 numunelerinin sertlik değerlerini dağılım sertleşmesi etkisi ile, tokluklarını ise çatlak sapırma etkisi ile artırdığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.3. Matris numunelerin ve TiB₂'li kompozitlerin Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

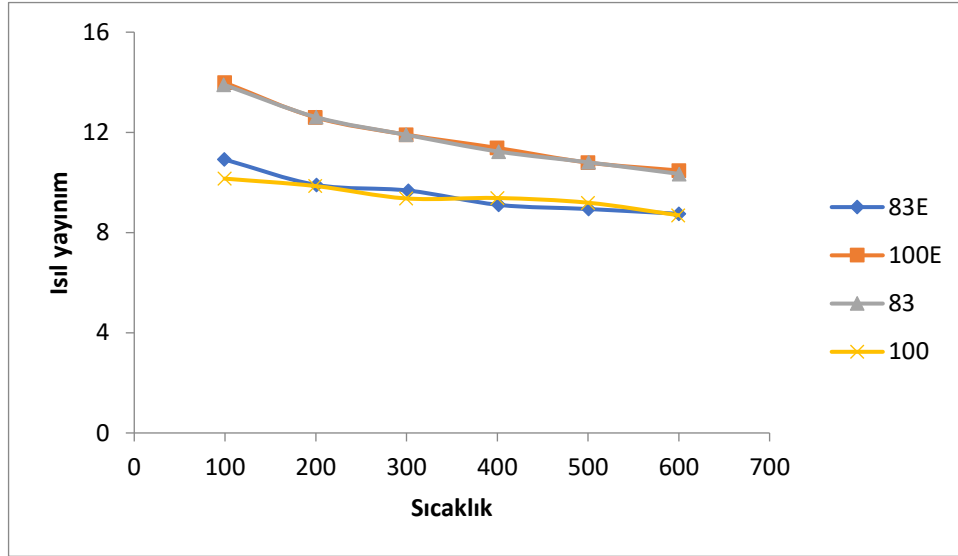
Numune	Sertlik (HV5)	Kırılma Tokluğu (MPa*m ^{1/2})
TSC 100 (1400 °C 50 MPa 15 dakika)	3,93	4,01
TSC 100E (1400 °C 50 MPa 15 dakika)	7,31	6,37
TSC 83 (1400 °C 50 MPa 15 dakika)	9,31	8,44
TSC 83E (1400 °C 50 MPa 15 dakika)	9,61	8,31
TSC 83E-5TiB ₂ (1300 °C 50 MPa 15 dakika)	9,77	7,14
TSC 83E-10TiB ₂ (1300 °C 50 MPa 15 dakika)	10,50	6,70
TSC 83E-15TiB ₂ (1300 °C 50 MPa 15 dakika)	10,78	8,45

TiB₂'ün Vickers sertlik değeri (Bu değerin 25-35 GPa aralığında olduğu Salem ve Singh (2017) tarafından raporlanmıştır) Ti₃SiC₂'ün sertlik değerinin (Ti₃SiC₂'ün Vickers sertlik değerinin 3,5-5,5 GPa aralığında olduğu Barsoum vd. (1996) tarafından raporlanmıştır) yaklaşık 6 ile 10 katı arasında değiştiğinden kompozit içindeki TiB₂ oranının artmasıyla TSC 83E matrisli numunelerin sertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. En yüksek kırılma tokluğu TSC 83E-15 TiB₂ numunesi ile elde edilmiştir.

4.8. TiB₂ İlavesinin Isıl Yayınım Üzerine Etkisi

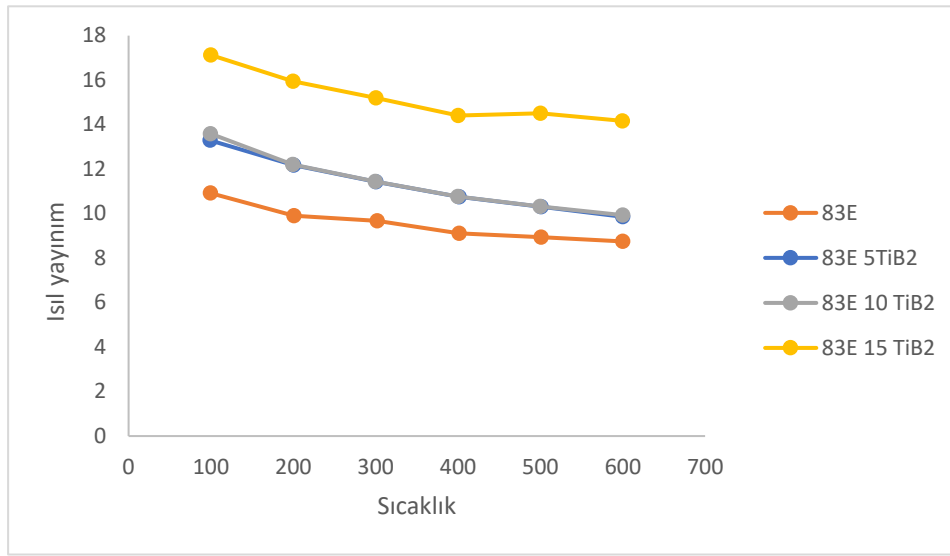
TSC 83, TSC 83E, TSC 100 ve TSC 100E matris fazlarının ısıl yayınım değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.20'de verilmiştir. TSC 83 ve TSC 100E numunelerinin ısıl yayınım değerleri TSC 83E ve TSC 100 numunelerinden yüksektir. TSC 100 numunesinin ısıl yayınımının TSC 100E numunesinden düşük olmasının nedeni TSC 100 numunesinde bulunan TiC fazının termal iletkenliği düşürmesidir. (Termal iletkenlik ile ısıl yayınımın orantılı olduğu bilinmektedir. Diğer bir ifadeyle termal iletkenliğin düşük olması ısıl yayınımın da düşük olması anlamına gelmektedir.) TiC fazının termal iletkenlik değeri oda sıcaklığında 17,15-30,96 W/m*K aralığındadır (Shackelford ve Alexander, 2001). TSC 83E numunesinin ısıl yayınımının TSC 83'ten düşük olmasının nedeni TSC 83'ün yoğunluğunun TSC 83E'den yüksek olması (Bkz. Çizelge 4.2) ile açıklanabilir. Katılarda ısı iletiminin temel mekanizmasının fiziksel temas

ile iletim olduğu bilinmektedir, yoğunluk artışı fiziksel teması artırdığından ısı yayılımını ve ısı iletimini de artırmaktadır.



Şekil 4.20. Matris fazların ısı yayılım değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi

TSC 83E matris fazının ve 83E 5-10-15 TiB₂ kompozitlerinin ısı yayılım değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.21’de verilmiştir. Bütün sıcaklıklarda en yüksek ısı yayılım değerleri TSC 83E-15 TiB₂ numunesiyle elde edilmiştir. TSC 83E-15 TiB₂ numunesinin 100 °C’deki ısı yayılım değeri ~17 mm²/s olarak belirlenirken; sıcaklığın 600 °C’ye çıkarılmasıyla bu değer ~14 mm²/s’ye düştüğü belirlenmiştir. Kompozit içindeki TiB₂ miktarının artmasıyla ısı yayılım değerlerinin artması TiB₂’ün yüksek termal iletkenliği ile açıklanabilir. Ti₃SiC₂ fazının 25 °C’deki termal iletkenlik değerinin 37 W/m*K, 1200 °C’deki termal iletkenlik değeri 32 W/m*K’dir (Barsoum vd., 1999). TiB₂ fazının 20 °C’deki termal iletkenlik değeri 96 W/m*K, 1200 °C’deki termal iletkenlik değeri 77,8 W/m*K’dir (Munro, 2000).



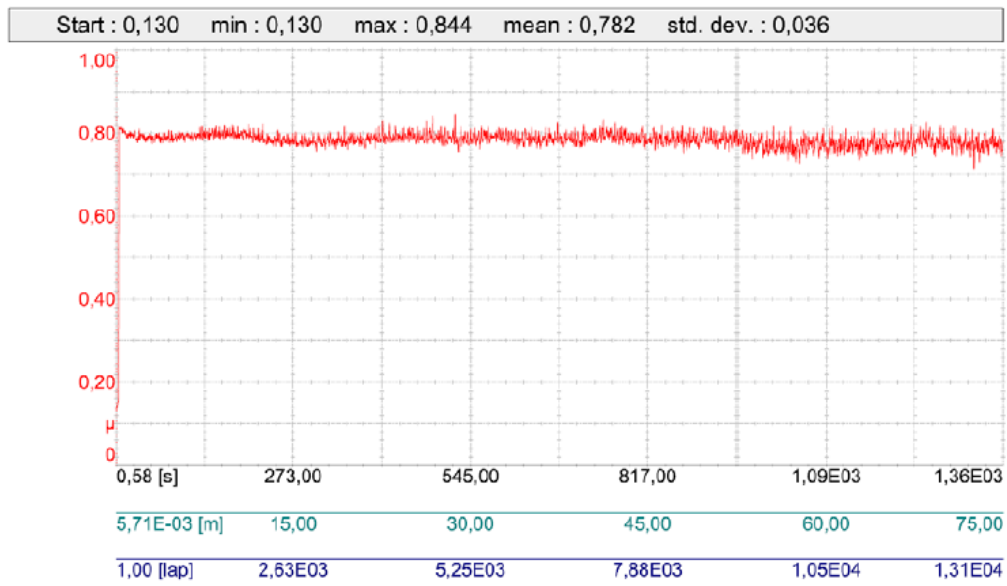
Şekil 4.21. 83E matris fazının ve 83E 5-10-15 TiB₂ kompozitlerinin ısıl yayınım değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi

4.9. TiB₂ İlavesinin Aşınma Profili, Aşınma Oranı ve Sürtünme Katsayısı Üzerine Etkisi

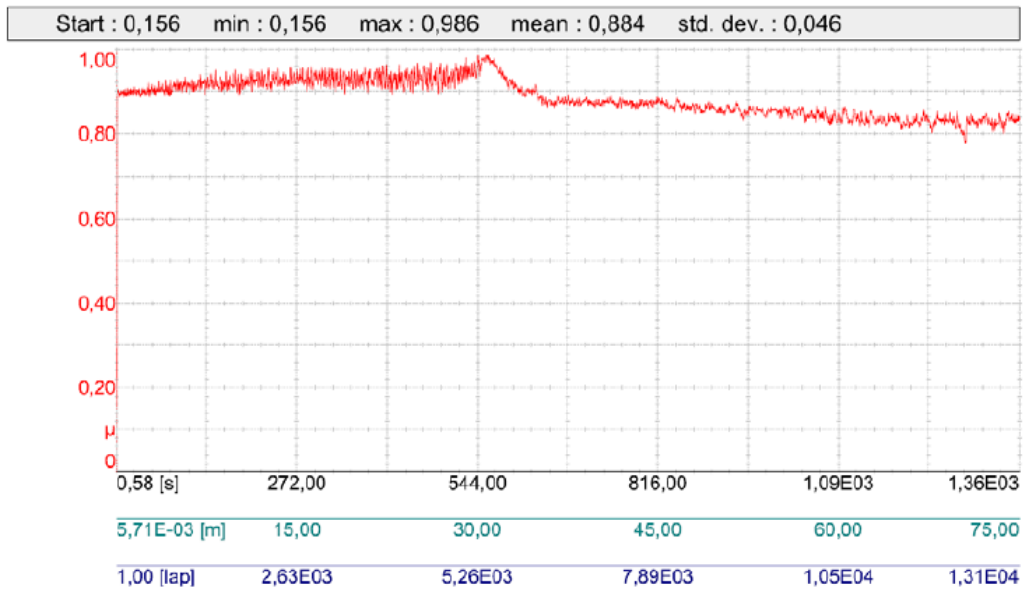
TiB₂ ilavesinin aşınma profili, aşınma oranı ve sürtünme katsayısı üzerine etkisi incelenmiş, numunelerdeki aşınma mekanizmaları irdelenmiştir.

4.9.1. Sürtünme rejimi

TSC 100E ve TSC 83E matris numunelerinin sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 4.22'de verilmiştir. Grafikler sürtünme katsayısının zaman (sn), uzunluk (m) ve tur sayısına bağlı değişimini göstermektedir. Her iki numune de test süresi boyunca kararlı ve düzgün bir sürtünme rejimi göstermiştir. TSC 100E ve TSC 83E numunelerinin ortalama sürtünme katsayıları sırasıyla 0,78 ve 0,88 olarak belirlenmiştir. TSC 83E numunesinin sürtünme katsayısının daha yüksek olması yapısında yüksek sertliğe sahip SiC fazının bulunmasıyla açıklanabilir.



(a)

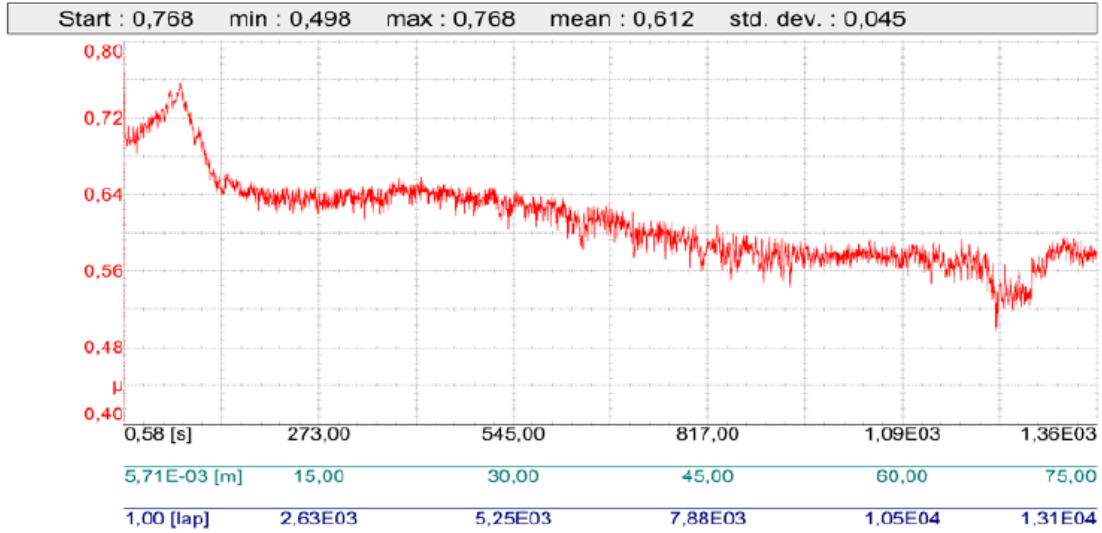


(b)

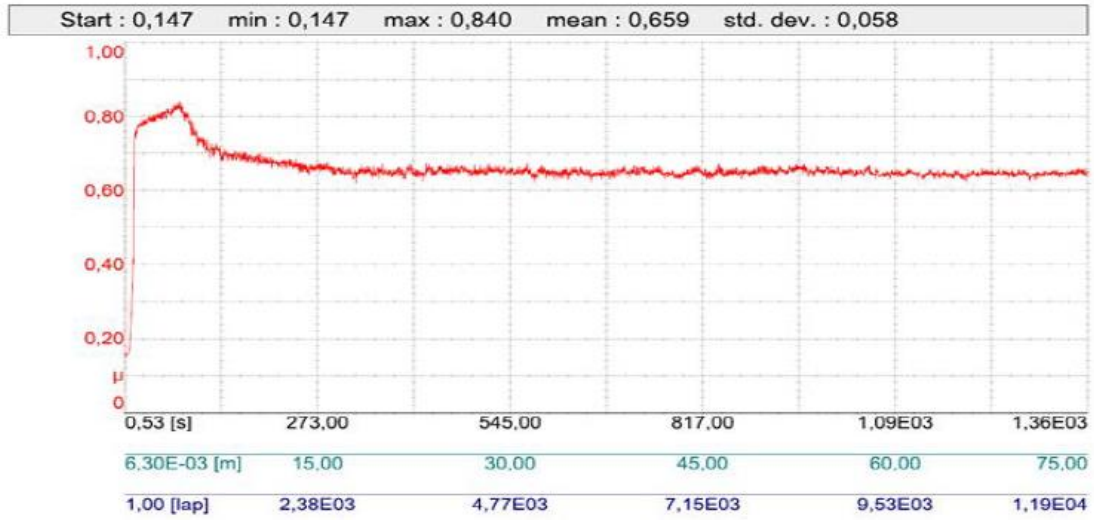
Şekil 4.22. Matris numunelerin sürtünme eğrileri; a) TSC 100E, b) TSC 83E

$Ti_3SiC_2-TiB_2$ kompozitlerinin sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 4.23'te verilmiştir. Bütün kompozit numunelerin kararlı bir sürtünme rejimi gösterdiği söylenebilir. TSC 83E 5-10-15 TiB_2 kompozitleri için sürtünme katsayısı değerleri sırasıyla 0,612; 0,659 ve 0,770

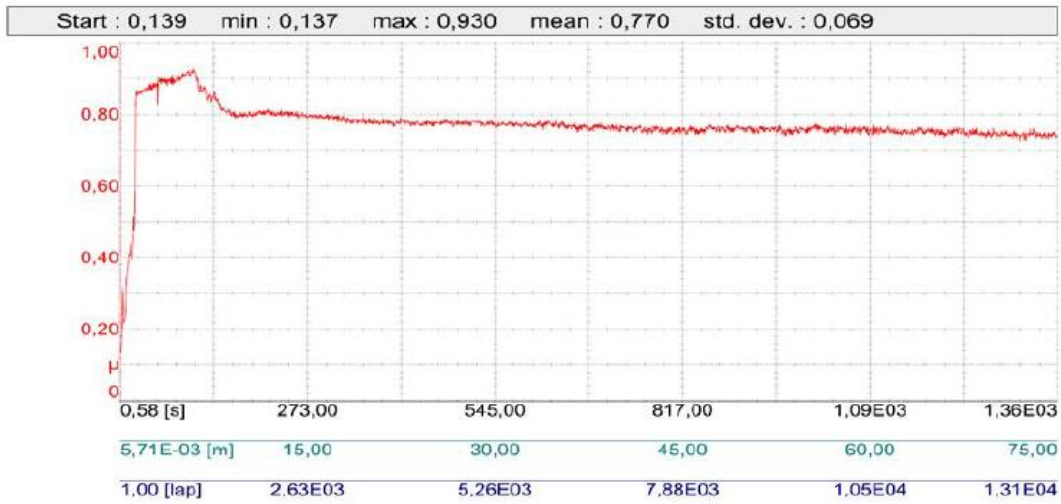
olarak belirlenmiştir. Tüm numunelerin sürtünme katsayısı değerleri TSC 83E numunesinin sürtünme katsayısından (0,88) düşüktür. Bununla birlikte sürtünme katsayısı artan TiB_2 miktarıyla artmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.23. TSC 83E-TiB₂ kompozitlerinin sürtünme katsayısı grafikleri a) TSC 83E-5TiB₂, b) TSC 83E-10TiB₂, c) TSC 83E-15TiB₂

4.9.2. Aşınma hacminin ve aşınma oranlarının hesaplanması

Matris ve kompozit numunelerin aşınma hacmi ve aşınma oranlarının hesaplanması için profilometre ile aşınma profilleri ölçülmüştür (Şekil 4.24, Şekil 4.25). Profilometre ile tek çizgi üzerinde gerçekleştirilen ölçümler sonucunda 2 tane aşınma izi görünmesinin nedeni aşınma testleri sırasında dönme hareketi kullanılmasıdır. (Dönme hareketi nedeniyle dairesel aşınma izi oluşmuştur.) Aşınma hacmi ve aşınma oranı hesaplamalarında her iki izin ortalaması alınmıştır. Öncelikle aşınma izlerinin alanları hesaplanmıştır. Alanların integrallerinin alınmasıyla aşınma hacmi hesaplanmıştır. Aşınma oranları Denklem 4.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

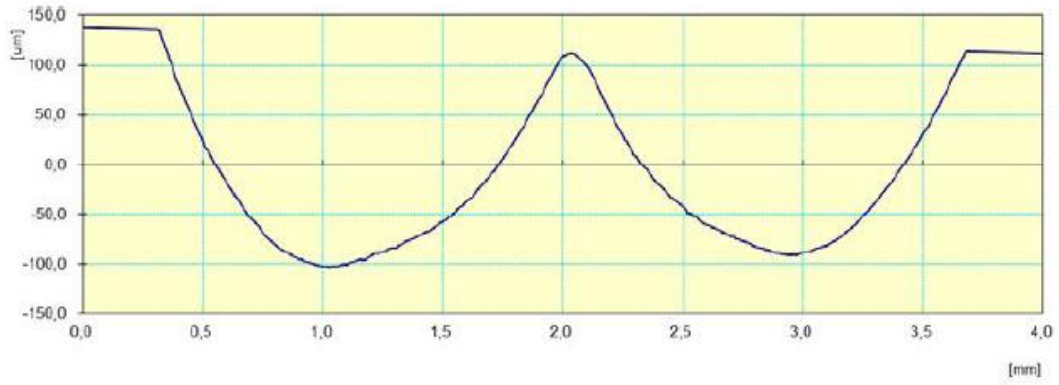
$$W_S = \frac{\Delta V}{F \cdot L} \quad (4.1)$$

W_S = Aşınma oranı (mm³/N*m)

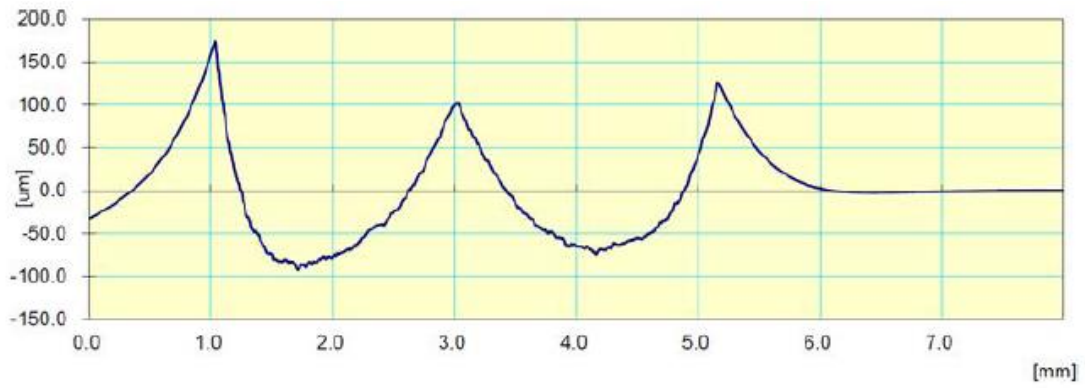
ΔV = Hacimsel malzeme kaybı (mm³)

F = Uygulanan normal kuvvet (N)

L = Alınan toplam yol (m)

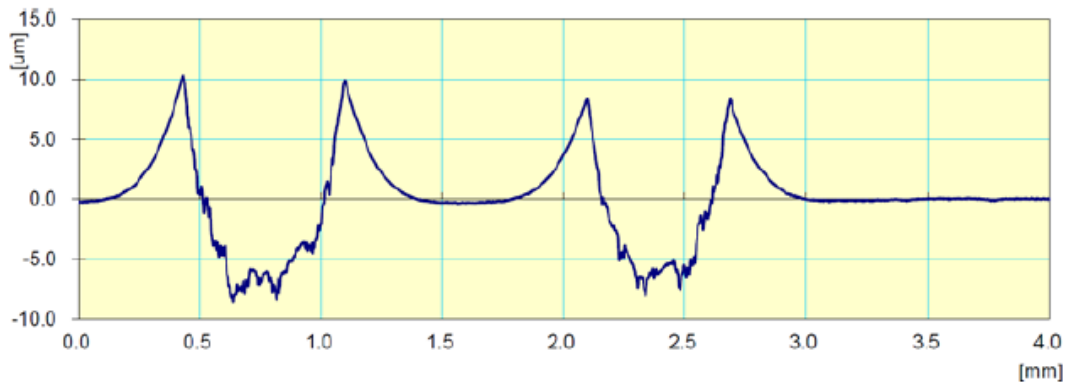


(a)



(b)

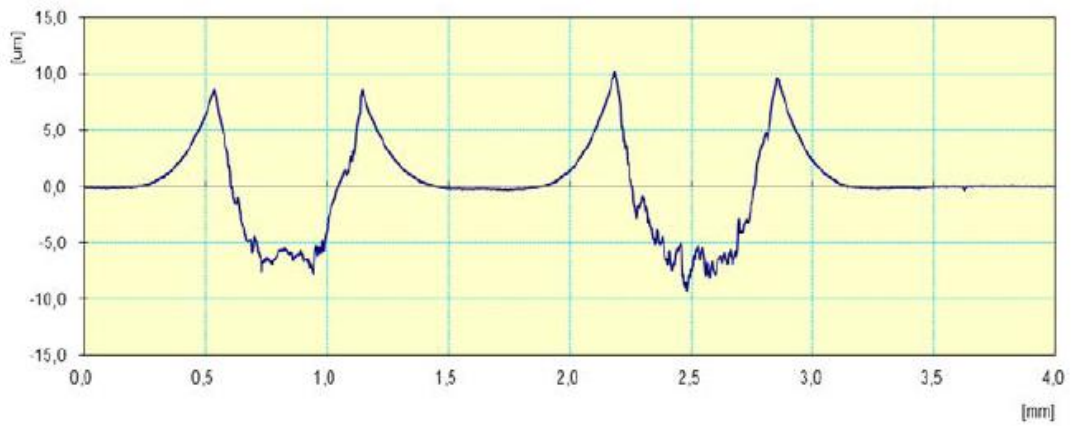
Şekil 4.24. Matris malzemelerin aşınma profilleri a) TSC 100E, b) TSC 83E



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.25. Kompozit malzemelerin aşınma profilleri a) TSC 83E-5 TiB₂, b) TSC 83E-10 TiB₂, c) TSC 83E-15 TiB₂

Aşınma hacmi ve aşınma oranı değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Aşınma hacmi ve aşınma oranı en yüksek olan numune TSC 100E'dir. Kompozit malzemelerde TiB₂ miktarının artmasıyla aşınma oranı düşmüştür. En düşük aşınma oranı TSC 83E-15 TiB₂ numunesi ile elde edilmiştir.

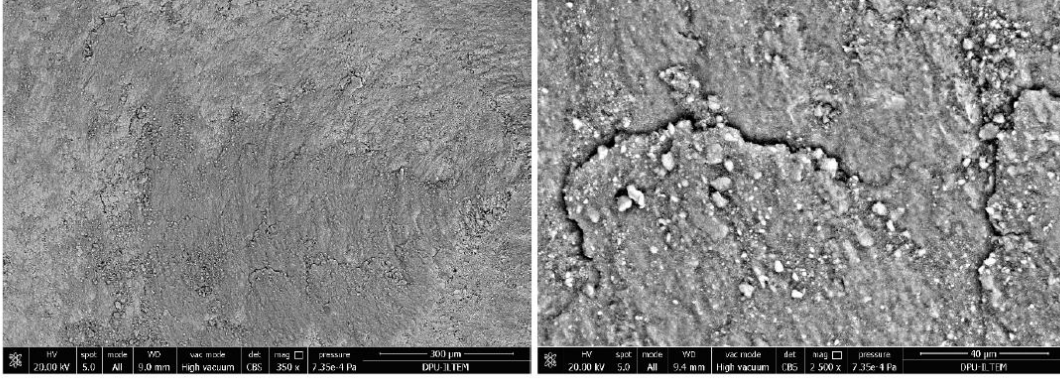
Çizelge 4.4. Matris ve kompozit numunelerin aşınma hacmi ve aşınma oranı değerleri

Malzeme	Aşınma Hacmi (mm ³)	Aşınma Oranı (mm ³ /N*m)
TSC 100E	4,33E-01	1,15E-03
TSC 83E	4,85E-02	1,29E-04
TSC 83E-5 TiB ₂	1,63E-02	4,34E-05
TSC 83E-10 TiB ₂	1,31E-02	3,50E-05
TSC 83E-15 TiB ₂	1,00E-02	2,67E-05

4.9.3. Aşınma mekanizmalarının incelenmesi

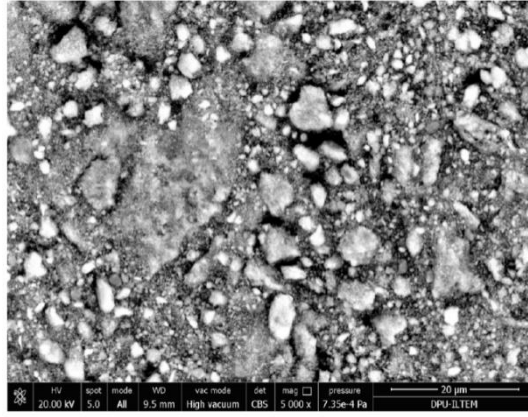
Aşınma mekanizmalarının anlaşılması için matris ve kompozit numunelerin aşınma yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. Numunelerde tribo-kimyasal tabaka oluştuğu tespit edildiğinden tabaka kompozisyonun belirlenmesi için EDS analizi yapılmıştır.

TSC 100E numunesinde abrazyon aşınma izlerinin varlığı ile yüzeyde tribo kimyasal tabaka oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 4.26). Şekil 4.26.b'de tribo kimyasal tabakanın homojen olmadığı, tabaka yapısında kırılmaların ve delaminasyonun bulunduğu görülmektedir. Tribo-kimyasal tabaka genellikle kuru kaymada sürtünmeden kaynaklı oluşur. Sürtünmeden kaynaklı ısı artışı oksit yapılı tribolojik film oluşumuna neden olur. Literatürde oksit filmlerin aşındırıcı yüzey ile aşınan yüzey arasında direkt teması kestiği, bu durumun da sürtünme katsayısı ve aşınma hızında düşüğe neden olduğu belirtilmiştir (Hsu ve Shen, 2004; Zhu vd., 2015). Buna karşılık TSC 100E numunesinde tribokimyasal tabakada kırılma ve dökülme meydana geldiği (Şekil 4.26.c) gözlemlenmiştir, bu durum tribo-kimyasal tabakanın koruyucu özelliğini azaltmaktadır ve yüzeyde abrazyon aşınma meydana geldiğini göstermektedir.



(a)

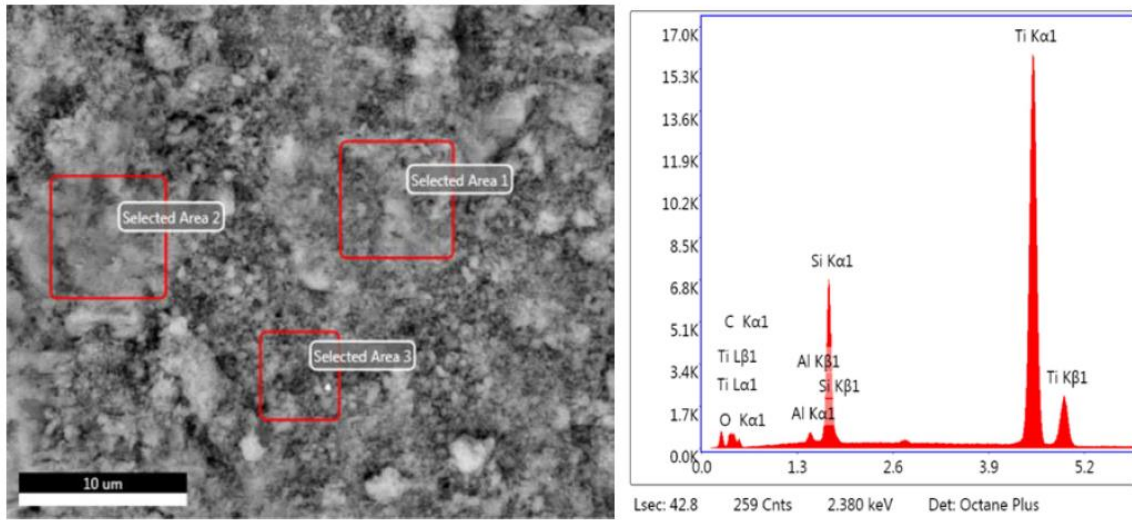
(b)



(c)

Şekil 4.26. TSC 100E numunesinde meydana gelen aşınma izleri: a) 350X büyütme ile elde edilen görüntü, b) 2500X büyütme ile elde edilen görüntü, c) 5000X büyütme ile elde edilen görüntü

TSC 100E numunesinin aşınma yüzeyinin EDS sonuçları Şekil 4.27’de verilmiştir. Ti,Si, Al ve O piklerinin varlığı tribolojik filmin TiO_2 , SiO_2 ve Al_2O_3 oksitlerini içerdiğini göstermektedir. Oluşan tribokimyasal film yağlayıcı özellik göstererek sürtünme katsayısında düşüğe neden olmuştur. Buna karşılık tribokimyasal filmin kırılıp dökülmesi ve matriste meydana gelen tane çıkmaları aşınma oranının düşmesini engellemiştir. Ayrıca EDS analizi sonucunda numune yüzeyinde W ve C elementlerine rastlanmaması WC bilyelerin aşınmadığını göstermektedir.

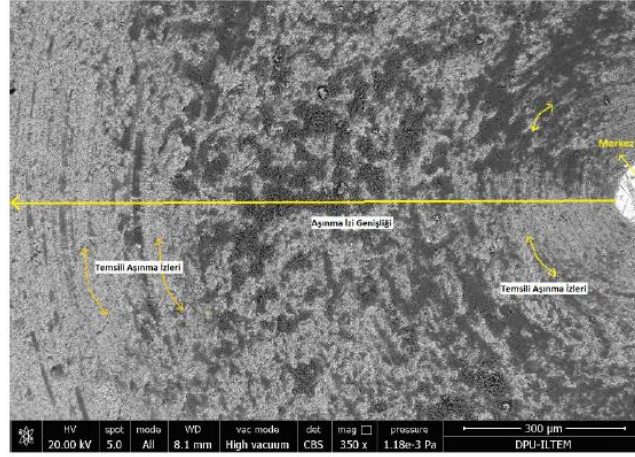


(a)

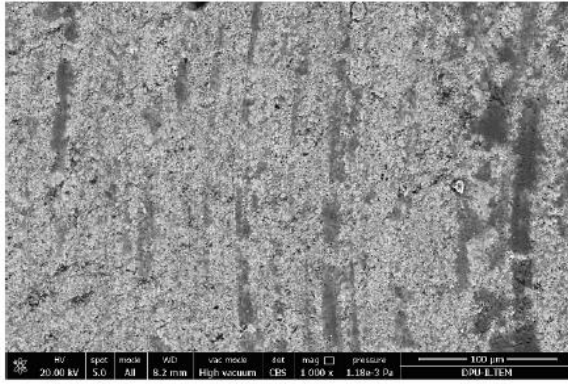
(b)

Şekil 4.27. TSC 100E numunesinin aşınma yüzeyi EDS analizi sonucu a) İncelenen aşınma yüzeyi, b) EDS sonucu

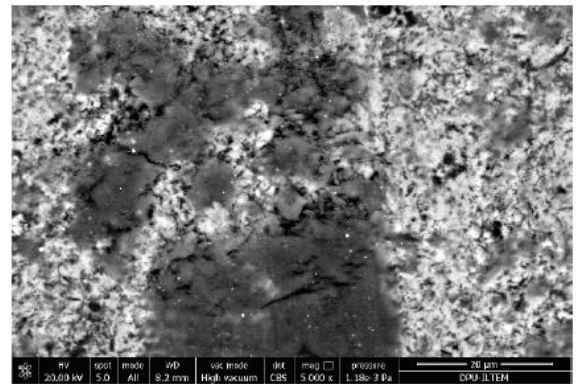
TSC 83E numunesinin aşınma yüzeyinde de monolitik Ti_3SiC_2 numunesinde olduğu gibi tribokimyasal tabaka oluştuğu belirlenmiştir. EDS analizleri tribokimyasal tabakanın TiO_2 , SiO_2 ve Al_2O_3 oksitlerinden oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.28). TSC 83E'nin tribolojik tabaka kalınlığının TSC 100E'den daha az olduğu Şekil 4.28.b'de görülmektedir. Bu durum TSC 83E numunesinin sürtünme katsayısının (0,88) TSC 100E'den (0,78) yüksek oluşunu açıklamaktadır. TSC 83E'de bulunan sert SiC tanelerinin yükü direkt temas ettiği ve durumun ince tribolojik tabaka oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.28.b ve c'den görüldüğü gibi bu numunede de tane çıkmaları mevcuttur fakat TSC 100E'ye göre daha azdır. Ti_3SiC_2 içinde sinterleme sırasında oluşan sert SiC fazının düşük sertlikli Ti_3SiC_2 'e göre fazla yük taşıdığı ve bu nedenle Ti_3SiC_2 'ün deformasyonunu önlediği düşünülmektedir. TSC 83E'nin aşınma hacminin ve aşınma oranının TSC 100E'den düşük olması (Bkz. Çizelge 4.4) bu durumu kanıtlar niteliktedir.



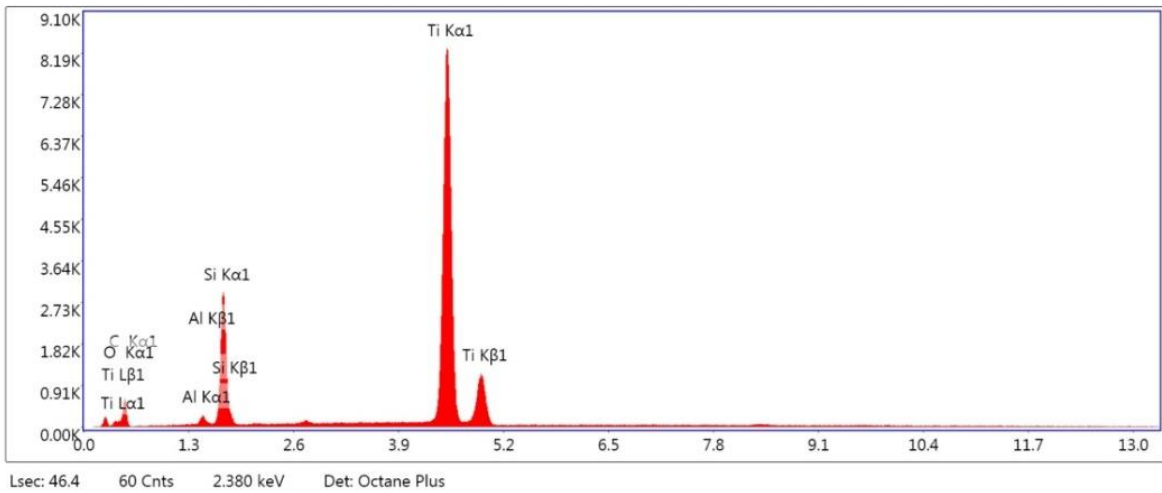
(a)



(b)



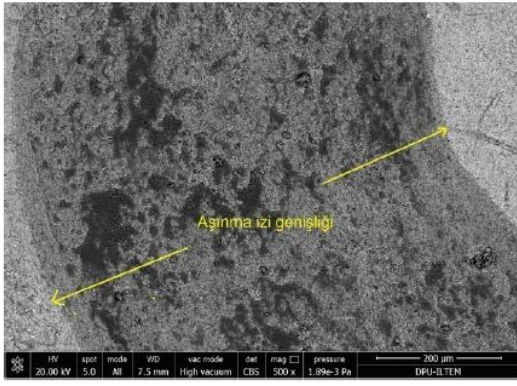
(c)



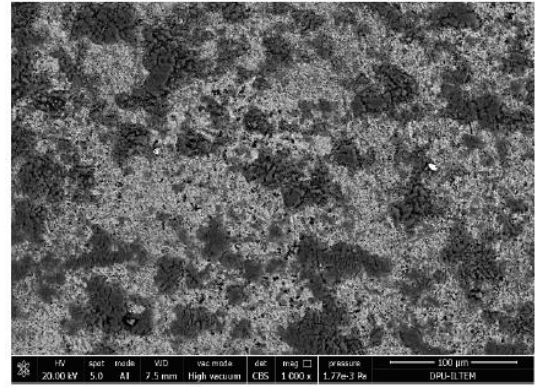
(d)

Şekil 4.28. TSC 83E numunesinin aşınma yüzeyi EDS sonuçları aşınma yüzeyinin a) 350X büyütme ile elde edilen görüntüsü, b) 1000X büyütme ile elde edilen görüntüsü, c) 5000X büyütme ile elde edilen görüntüsü, d) EDS sonucu

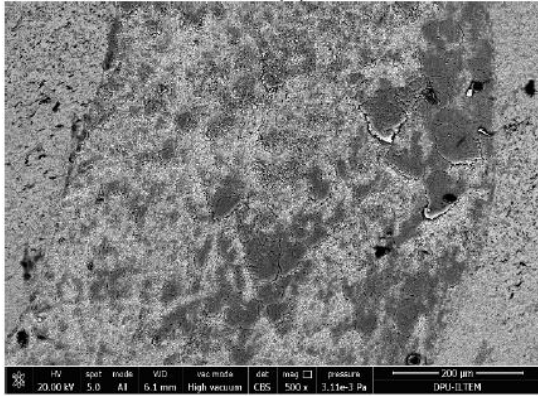
TSC 83E-TiB₂ kompozitlerinin aşınma yüzeyleri Şekil 4.29’da verilmiştir. Kompozitlerin aşınma izi genişliklerinin matris malzemelere göre çok daha az olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.29.a, c ve e). Bütün kompozitlerde tribokimyasal tabaka oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 4.29.b, d ve f). Kompozit içindeki TiB₂ miktarının artmasıyla tribolojik tabakanın incelmesi tespit edilmiştir. Sürtünme katsayısının artan TiB₂ miktarıyla artmasının nedeni tribolojik tabakanın incelmesidir. Bu durum TiB₂ miktarının artmasıyla aşınma mekanizmasının adazif aşınmadan abrazif aşınmaya dönüştüğünü göstermektedir.



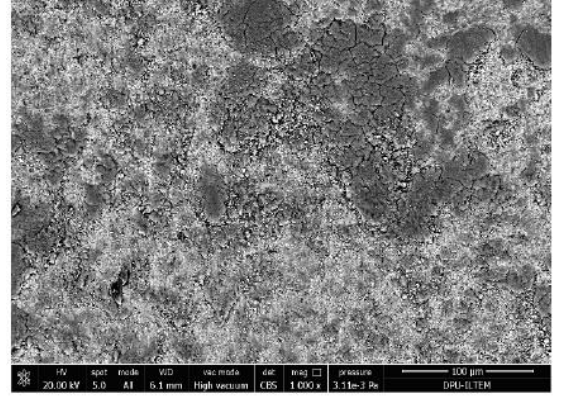
(a)



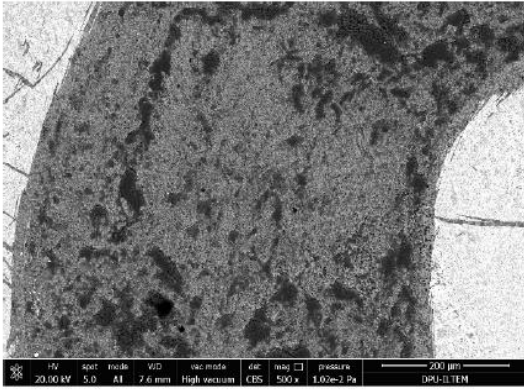
(b)



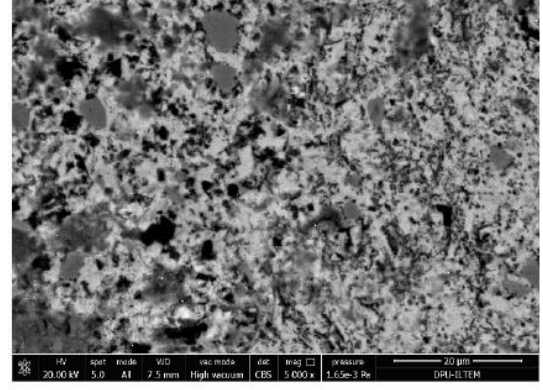
(c)



(d)



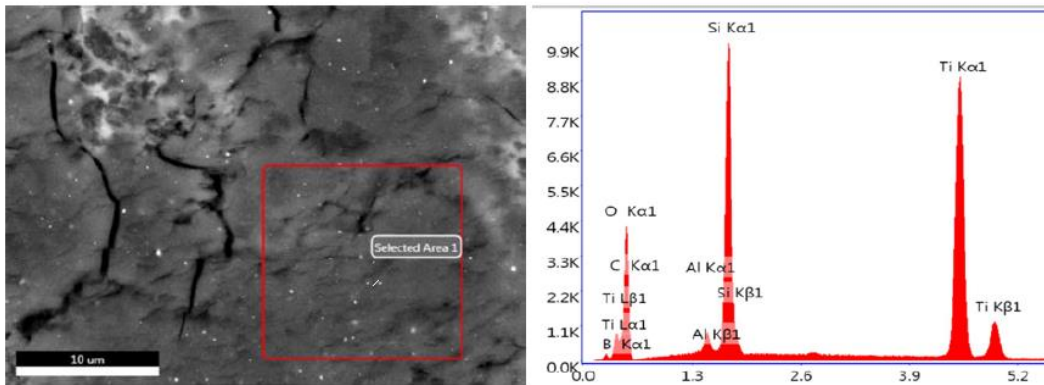
(e)



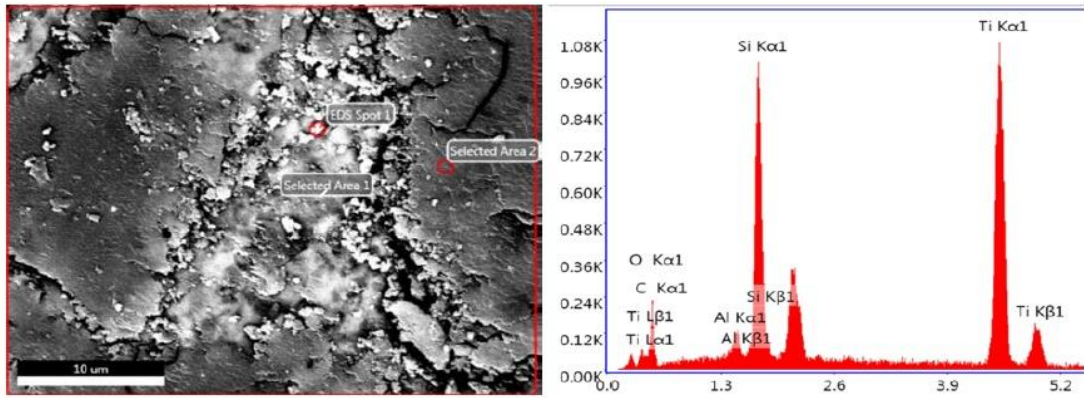
(f)

Şekil 4.29. TSC 83E-TiB₂ kompozitlerinin aşınma yüzeyi görüntüleri a), b) TSC 83E-5TiB₂, c), d) TSC 83E- 10TiB₂, e), f) TSC 83E- 15TiB₂

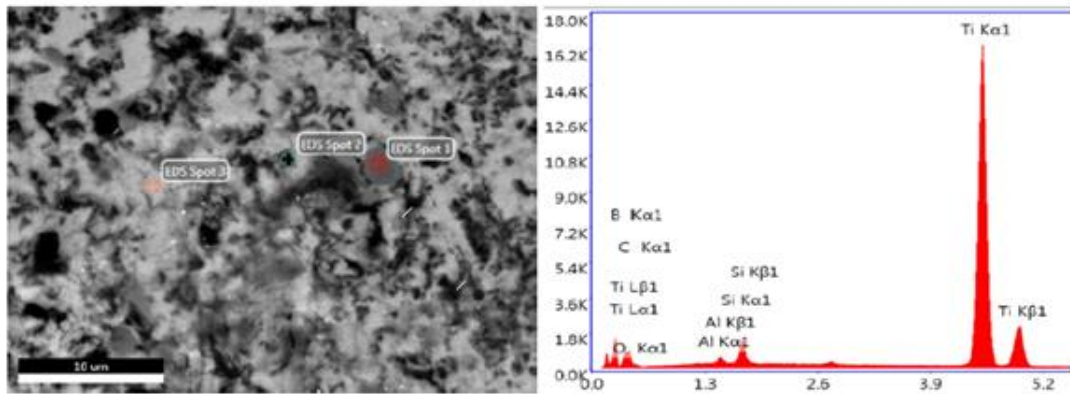
Kompozit malzemelerin EDS analizi sonuçları Şekil 4.30'da verilmiştir. Kompozitlerde matrislerde oluşan TiO₂, SiO₂ ve Al₂O₃ dışında TiB₂ ilavesinden dolayı B₂O₃ oluşumunun da gerçekleştiği düşünülmektedir. Artan TiB₂ miktarıyla sertlik arttığından sürtünme katsayısı değerleri de artmıştır. TiB₂ miktarının artmasıyla sürtünme katsayısının artmasına rağmen aşınmanın azalması matris içinde sert faz TiB₂ bölgelerinin oluşmasıyla çatlak enerjisini dağıtması, plastik deformasyonu önlemesi ve uygulanan yükü taşıması ile açıklanabilir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.30. Kompozit malzemelerin aşınma izlerinin EDS analizi sonuçları a) TSC 83E-5TiB₂ b) TSC 83E-10TiB₂, c)TSC 83E-15TiB₂

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Ti, Si, TiC ve Al başlangıç tozları kullanılarak elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile Ti_3SiC_2 ve $Ti_3SiC_2-TiB_2$ kompozitleri sentezlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde Ti_3SiC_2 fazının saf olarak eldesinin oldukça zor olduğu belirlenmiştir. TiC ve $TiSi_2$ Ti_3SiC_2 sentezi sırasında en çok rastlanan empürite fazlarıdır. Bu çalışmada empürite faz içermeyen monolitik Ti_3SiC_2 fazının sentezlenmesi, yerinde sentezleme yöntemi ile kendinden SiC takviyeli Ti_3SiC_2 üretilmesi ve SiC takviyeli matris TiB_2 ilavesiyle malzemenin mekanik, tribolojik ve ısıl özelliklerinin geliştirilmesi ile Ti_3SiC_2 'ün tribolojik uygulamalarda kullanılabilirliğinin artırılması hedeflenmiştir.

1Ti/2TiC/1Si başlangıç tozlarının kullanılmasıyla monolitik Ti_3SiC_2 , 3TiC/2Si başlangıç tozlarının kullanılmasıyla SiC takviyeli Ti_3SiC_2 sentezlenmiştir. Al ve fazlardan Si ilavesinin sinterleme üzerine etkisinin belirlenmesi için belirtilen toz karışımlarına 0,2 mol Al ve molce %10 fazlardan Si ilave edilerek sinterleme yapılmıştır. %100 Ti_3SiC_2 içeren numune özelliklerdeki gelişimin belirlenebilmesi için referans olarak alınmıştır.

Matris numuneler için sinterleme koşulları 1400 °C 50 MPa 15 dakika olarak belirlenmiştir. Yoğunluk ölçümleri sonucunda tüm matris numunelerin yoğunluklarının %99'un üzerinde olduğu belirlenmiştir. XRD analizleri sonucunda TSC 100 ve TSC 83 numunelerinde TiC oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durum silisyumun yüksek sıcaklıklarda buharlaşmasıyla açıklanabilir. TSC 100 ve TSC 83 numunelerinin başlangıç toz karışımlarına fazlardan Si ilave edilmediğinden silisyumun buharlaşmasından sonra Ti, Si ve C atomlarının stokiometrik oranı bozulmuştur. Diğer bir ifadeyle Ti_3SiC_2 oluşumuna katılmayan Ti ve C atomları tepkimeye girerek TiC fazını oluşturmuşlardır. TSC 100E ve TSC 83E numuneleri empürite faz olmadan sinterlenebilmiştir. TSC 83E numunesinde hedeflendiği gibi sinterleme sırasında SiC oluşumu sağlanmıştır.

Kompozitlerin üretiminde TSC 83E matris olarak kullanılmıştır. 1400 °C'de 50 MPa basınç altında 15 dakika bekleme süresiyle sinterlenen numunelerde yüksek sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Ti_3SiC_2 'ün bozunmasından kaynaklı TiC, TiO ve SiO_2 empürite fazları oluşmuştur. Oksit bileşiklerin mekanik ve tribolojik özellikleri olumsuz

etkilediği bilindiğinden sinterleme sıcaklığı 1300 °C'ye düşürülmüştür. Sinterlenen bütün kompozitlerin yoğunlukları %98'in üzerindedir. XRD analizleri sonucunda tüm numunelerde TiC fazının ve oksit bileşiklerin oluşumunun engellendiği ve hedeflendiği gibi sinterleme sırasında SiC fazının oluştuğu tespit edilmiştir. Kompozit içindeki TiB₂ miktarının artmasıyla sertlik değeri artmıştır. Sertlik değerlerinin %5-10-15 TiB₂ içeren kompozitler için TSC 83E matris numunesinden sırasıyla %1,6, %10 ve %12; TSC 100E'den ise sırasıyla %33, %43 ve %47 daha fazla olduğu belirlenmiştir. TSC 83E-15 TiB₂ numunesinin kırılma tokluğu matris numuneden %1,7 daha yüksektir. Sertlik değerlerindeki artış malzemelerin aşınma dirençlerinin artırılması açısından önem arz etmektedir. Bütün sıcaklıklarda en yüksek ısıl yayılım değerleri TSC 83E-15 TiB₂ numunesiyle elde edilmiştir. Bu numunenin 100 °C'deki ısıl yayılım değeri ~17 mm²/s iken; sıcaklığın 600 °C'ye çıkmasıyla bu değer ~14 mm²/s' ye düşmüştür. TSC 83E-15 TiB₂ numunesinin ısıl yayılım değerlerinin TSC 83E'nin 100 °C ve 600 °C'deki ısıl yayılım değerlerinden sırasıyla %56,85 ve %61,94 daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Isıl yayılımın artırılması tribolojik uygulamalarda sürtünmeden kaynaklı ısının malzemeden uzaklaştırılması açısından oldukça önemlidir.

Matris ve kompozit numunelerin sürtünme eğrileri incelendiğinde bütün numunelerin kararlı ve düzgün bir sürtünme rejime sahip olduğu belirlenmiştir. Monolitik Ti₃SiC₂ (TSC 100E) ve SiC takviyeli Ti₃SiC₂ (TSC 83E) numunelerinin sürtünme katsayıları sırasıyla 0,78 ve 0,88 olarak belirlenmiştir. %5-10-15 TiB₂ içeren kompozitlerin sürtünme katsayılarının TSC 83E numunesinden sırasıyla %30,45, %25,11 ve %12,5; TSC 100E numunesinden ise sırasıyla %21,54, %15,51 ve %1,28 daha az olduğu tespit edilmiştir. Matris ve kompozit malzemelerin aşınma davranışları incelendiğinde aşınma hacmi ve aşınma oranı en yüksek olan numunenin TSC 100E olduğu belirlenmiştir. Kompozit malzemelerde TiB₂ miktarının artmasıyla aşınma oranının düştüğü gözlemlenmiştir. En düşük aşınma oranı TSC 83E-15 TiB₂ numunesi ile elde edilmiştir. Bütün numunelerde adeziv ve abrazif aşınmanın varlığı ve sürtünme sonucunda açığa çıkan ısıdan kaynaklı tribolojik film oluşumu gözlemlenmiştir. Aşınma yüzeylerinin EDS analizi sonuçlarına göre bütün numunelerin tribolojik filmlerinde TiO₂, SiO₂ ve az miktarda Al₂O₃ bulunduğu tespit edilmiştir. Kompozitlerde TiB₂ ilavesinden dolayı belirtilen oksitlere ek olarak B₂O₃ bileşiğinin de oluştuğu düşünülmektedir. TiB₂ miktarının artmasıyla aşınma oranının düşmesi TiB₂ tanelerinin matris içinde sert faz bölgeleri

yaratarak çatlak enjrisini dağıtması, plastik deformasyonu önlemesi ve uygulanan yükü taşıması ile açıklanabilir.

Sonuç olarak bu çalışma ile Ti_3SiC_2 'e TiB_2 ilavesiyle malzemenin mekanik, ısı ve tribolojik özellikleri geliştirilmiştir. Ti_3SiC_2 - TiB_2 kompozitleri tribolojik uygulamalar için alternatif malzeme olarak geliştirilmiştir. Bu çalışmada Ti_3SiC_2 - TiB_2 kompozitlerinin elektrik akımı destekli sinterleme ile sentezi ve tribolojik özellikleri ilk defa incelenmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Altuncu, E., Türkan, S., Saka, E., Atasoy, A., 2015, Max faz alaşımları ve termo-fiziksel özellikleri, Sakarya Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, Cilt 8, Sayı 1, s. 75-86.
- Axén, N., Hogmark, S., Jacobson, S., 2001, Friction and wear measurement techniques, Modern Tribology Handbook Volume One Principles of Tribology, e-kitap, Bhushan, B. (Ed.), http://home.ufam.edu.br/berti/nanomaterials/8403_PDF_CH13.pdf
- Barsoum, W.M., 2013, MAX phases properties of machinable ternary carbides and nitrides, e-kitap, p. 1-2, 126, 134, 324-326, <https://books.google.com.tr/books?id=qMcZAgAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=Barsoum,+W.M.,+2013,+MAX+phases+properties+of+machinable+ternary+carbides+and+nitrides&hl=tr&sa=X&ved=0ahUKEwj7o9 - sXgAhVsIIsKHY3XAFg Q6AEIKTAA#v=onepage&q=heat%20capacity&f=false>, 18.02.2019.
- Barsoum, W.M., El-Raghy, T., Rawn, J.C., Porter, D.W., Wang, H. Vd., 1999, Thermal properties of Ti_3SiC_2 , Journal of Physics and Chemistry of Solids, 60, p. 429-439.
- Barsoum, W.M., Golczewski, J., Seifert, J.H., Aldinger, F., 2002, Fabrication and electrical and thermal properties of Ti_2InC , Hf_2InC and $(Ti, Hf)_2InC$, Journal of Alloys and Compounds, 340, p.173-179.
- Barsoum, W.M., Yaroshuk, G., Tyagi, S., 1997, Fabricaiton and characterization of Mn_2SnC , USA, Scripta Materialia, 37, 10, p. 1583-1591.
- Basu, B., Raju, B.G., Suri, K, A, 2006, Processing and properties of monolithic TiB_2 based materials, Internaitonal Material Reviews,1743-2804.
- Bhushan, B., 2013, Introduction to tribology (2nd edition), e- kitap, p.199-201, https://zodml.org/sites/default/files/Introduction_to_Tribology_%2C_2_edition.pdf, 18.02.2019.
- Cui, H., Zhang, Y., Zhang, G., Liu, W., Song, X. vd., 2016, Pore and microstructure change induced by SiC whiskers and particles in porous $TiB_2-TiC-Ti_3SiC_2$, Ceramic International, 42, p.8376-8384.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Devaraju, A., 2015, A critical review on different types of wear of materials, International Journal of Mechanical Engineering and Technology, Volume 6, Issue 11, p. 77-83.
- El Saeed, A. M., Deorsola, A.F., Rashad, M.R., 2013, Influence of SPS parameters on the density and mechanical properties, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 41, p. 48-53.
- El-Raghy, T., Blau, P., Barsoum, W.M., 2000, Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti_3SiC_2 , Wear, 238, p. 125-130.
- Gao, F. N., Li, T. J., Zhang, D., Miyamoto, Y., 2002, Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering, Journal of the European Ceramic Society, 22, p. 2365-2370.
- Ghosh, C.N., 2012, Synthesis and tribological characterization of in-stu spark plasma sintered Ti_3SiC_2 and Ti_3SiC_2 -TiC composites, M.Sc. thesis, Bangladesh University of Engineering and Technology, 96p.
- Ghosh, C.N., Harimkar, P. S., 2013, Microstructure and wear behavior of spark plasma sintered Ti_3SiC_2 and Ti_3SiC_2 -TiC composites, Ceramics International, 39, p.4597-4607.
- Gorny, G., Raczka, M., 2009, Ceramic composite Ti_3SiC_2 - TiB_2 microstructure and mechanical properties, Materials Characterization, 60, 1168-1174.
- Gupta, S., Filimonov, D., Palanisamy, T., Barsoum, W.M., 2008, Tribological behavior of select MAX phases against Al_2O_3 at elevated temperatures, Wear, 265, p. 560-565.
- Gupta, S., Filimonov, D., Zaitsev, V., Palanisamy, T., Barsoum, W.M., 2008, Ambient and 550 °C tribological behavior of select MAX phases against Ni-based super alloys, wear, 264, p. 270-278.
- Hsu, S.M., Shen, M., 2004, Wear prediction of ceramics, Wear, 256, p.867-878.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jiang, W., Zhang, J., Wang, L., 2013, Spark plasma sintering of MAX phases and their related composites, MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments, I.M. Low, Y. Sakka, C.F. Hu (Eds.), Engineering Science Reference, p.1-33.
- Karthiselva, S. N., Murty, S. B., Bakshi, R.S., 2015, Low temperature synthesis of dense TiB₂ compacts by reaction spark plasma sintering, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 48, 201-210.
- Kato, K., Adachi, K., 2001, Wear Mechanisms, Modern Tribology Handbook Volume One Principles of Tribology, e-kitap, Bhushan, B. (Ed.), p.273-300, https://books.google.com.tr/books?id=h6X0NM7ME8IC&pg=PA273&dq=modern+tribology+handbook+kato+and+adachi+crc+press&hl=tr&sa=X&ved=0ahUKEwj uwv-R-KHgAhVEJhoKHbY_C1AQ6AEIKTAA#v=onepage&q=modern%20tribology%20handbook%20kato%20and%20adachi%20crc%20press&f=false, 18.02.2019.
- Kovaříková, I., Szewczykova, B., Blaškoviš, P., Hodúlová, E., Lechovič, 2009, Study and characteristic of abrasive wear mechanisms, Slovak Republic.
- Li, F.J., Matsuki, T., Watanebe, R., 2002, Mechanical- alloying- assisted synthesis of Ti₃SiC₂ powder, Journal of American Ceramic Society, 85, p. 1004-1006.
- Li, F. J., Sato, F., Watanabe, R., 1999, Synthesis of Ti₃SiC₂ polycrystals by hot-isostatic pressing of the elemental powders, Journal of Materials Science Letters, 18, p. 1595-1597.
- Li, H., Chen, D., Zhou, J., Zhao, H. J., He, H. L., 2004, Synthesis of Ti₃SiC₂ by pressureless sintering of the elemental powders in vacuum, Materials Letters, 58, p. 1741-1744.
- Liang, Y. B., Jin, Z. S., Wang, Z. M., 2008, Low-temperature fabrication of high purity Ti₃SiC₂, Journal of Alloys and Compounds, 460, p. 440-443.
- Munro, G. R., 2000, Material properties of titanium diboride, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 105, p. 709-720.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Qian, K.X., 2012, Methods of MAX-phase synthesis and-densification-I, Advances in science and technology of $M_{n+1}AX_n$ phases, e-kitap, M.I., Low (Ed.), p.5, https://books.google.com.tr/books?id=nVpEAgAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=max+phases&hl=tr&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=max%20phases&f=false, 18.02.2019
- Radovic, M., Barsoum, W.M., 2013, Max phases: bridging the gap between metals and ceramics, American Ceramic Society Bulletin, Volume 92, No 3, p. 20-27.
- Salem, J., Singh, D., 2017, Mechanical properties and performance of engineering ceramics and composites x1, e-kitap, p. 171, 180, https://books.google.com.tr/books?id=DXqxDQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=tr&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q=T%C4%B0B2&f=false, 14.02.2019.
- Sarkar, D., Manoj Kumar, V.B., Basu, B., 2006, Understanding the fretting wear of Ti_3SiC_2 , Journal of the European Ceramic Society, 26, p. 2441-2452.
- Shackelford, F. J., Alexander, W., 2000, Materials science and engineering hand book, e-kitap, p.102, 430, <http://www.fulviofrisone.com/attachments/article/372/Materials%20Science%20and%20Engineering%20Handbook.pdf>, 18.02.2019.
- Song, K., Yang, J., Qui, T., Pan, M. L., 2012, In- situ synthesis of $(TiB_2 + SiC) / Ti_3SiC_2$ composites by hot pressing, Materials Letters, 75, p.16-19.
- Sun, M.Z., 2011, Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds, International Materials Reviews, 56, 3, p. 143-166.
- Taimatsu, H., Sugiyama, S., Koseki, S., 2008, Synthesis of TiB_2 -TiC- Ti_3SiC_2 composites by reactive hot pressing of B_4C - SiC-Ti powder mixtures, Materials Transactions, 49, 10, 2335-2340.
- Turki, F., Abderrazak, H., Schoenstein, F., Abdellaoui, M., Jouini, N., 2017, SPS parameters influence on Ti_3SiC_2 from Si/TiC: mechanical properties of the bulk materials, Journal of Alloys and Compounds, 708, p. 123-133.
- Wan, T. D., Hu, F.C., Bao, W.Y., Zhou, C. Y., 2007, Effect of SiC particles on the friction and wear behavior of $Ti_3Si(Al)C_2$ - based composites, Wear, 262, p. 826-832.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, W., Fu, Z., Wang, H., Yuan, R., 2002, Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1045-1049.
- Weibing, Z., Bingchu, M., Jiaoqun, Z., 2008, Synthesis of Ti₃SiC₂/ TiB₂ composite by in-situ hot pressing method, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 863-865.
- Xu, B., Chen, Q., Li, X., Meng, C., Zhang, H. vd., 2019, Synthesis of single-phase Ti₃SiC₂ from coarse elemental powders and the effects of excess Al, *Ceramics International*, 45, p. 948-953.
- Yadav, G., Tiwari, S., Rajput, A., Jatola, R., Jain, L.M., 2016, A review: erosion wear models, *International Conference on Emerging Trends in Mechanical Engineering "ICETME- 27-28 may 2016"*.
- Yang, J., Gu, W., Pan, M. L., Song, K., Chen, X., Qiu, T., 2011, Friction and wear properties of in-situ (TiB₂ + TiC) / Ti₃SiC₂ composites, *Wear*, 271, p.2940-2946.
- Yang, J., Pan, L., Gu, W., Qiu, T., Zhang, Y., Zhu, S., 2012, Microstructure and mechanical properties of in-situ synthesized (TiB₂ + TiC) / Ti₃SiC₂ composites, *Ceramic International*, 38, p.649-655.
- Yang, J., Pan, M. L., Gu, W., Gu, B. X., Song, K. vd., 2012, Oxidation behavior and kinetics of in-situ (TiB₂ + TiC) / Ti₃SiC₂ composites in air, *Ceramics International*, 38, p.159-168.
- Zhang, Y., Ding, P.G., Zhou, C. Y., Cai, C.B., 2002, Ti₃SiC₂- a self- lubricating ceramic, *Materials Letters*, 55, p. 285-289.
- Zhou, Y., Sun, Z., 2001, Micro-scale plastic deformation of polycrystalline Ti₃SiC₂ under room temperature compression, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, p. 1007-1011.
- Zhu, O. J., Mei, C.B., Xu, W. X., Liu, J., 2003, Effect of aluminum on the reaction synthesis of ternary carbide Ti₃SiC₂, *Scripta Materialia*, 49, p. 693-697.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhu, J., Mei, B., Xu, X., Liu, J., 2004, Synthesis of single- phase polycrystalline Ti_3SiC_2 and Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 by hot pressing with the assistance of metallic Al or Si, *Materials Letters*, 58, p.588-592.

Zhu, Y., Zhou, A., Ji, Y., Jia, J., Wang, L. vd., 2015, Tribological properties of Ti_3SiC_2 coupled with different counterfaces, *Ceramics International*, 41, p. 6950-6955.