

MAX FAZI ALAŞIMLARI VE TERMO-FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Ekrem ALTUNCU*

Samet TÜRKAN

Emre SAKA

Ahmet ATASOY

SAÜ, Teknoloji Fakültesi
Malzeme Mühendisliği
altuncu@sakarya.edu.tr

SAÜ, Teknoloji Fakültesi
Malzeme Mühendisliği
smtturkan@gmail.com

SAÜ, Teknoloji Fakültesi
Malzeme Mühendisliği
emresaka41@gmail.com

SAÜ, Teknoloji Fakültesi
Malzeme Mühendisliği
aatasoy@sakarya.edu.tr

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

ÖZET

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

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

MAX PHASE ALLOYS AND THEIR THERMO-PHYSICAL PROPERTIES

ABSTRACT

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

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

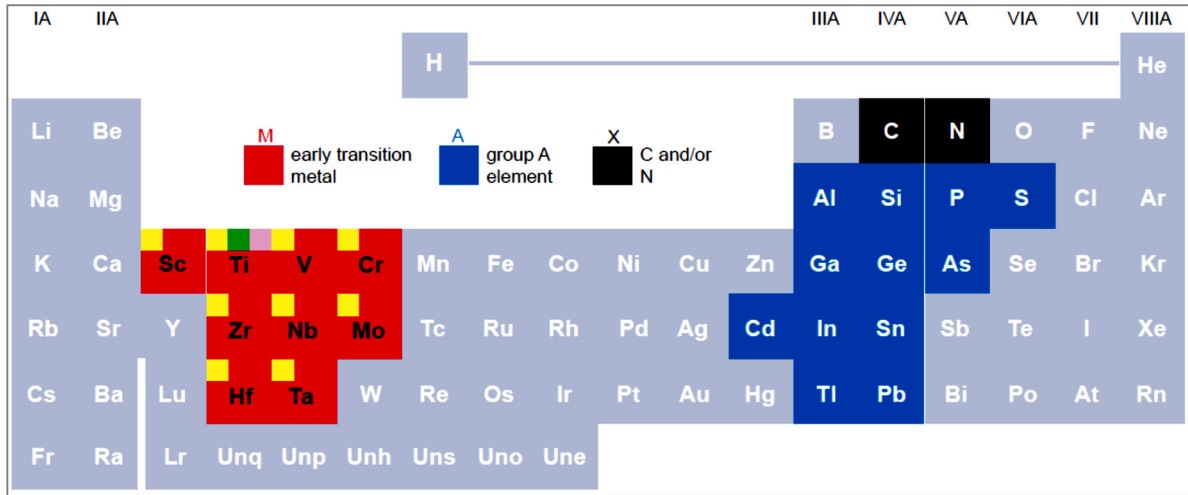
* Sorumlu Yazar

1. MAX FAZI ALAŞIMLARINA GİRİŞ

MAX fazlı malzemeler genel olarak $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1-5$) şeklinde formüle edilmiş olup, M harfi geçiş metallerini, A harfi A grubu elementlerini, X ise Karbon (C) veya Azotu (N) ifade etmektedir. **Şekil 1**'de, periyodik tabloda MAX fazlı alaşımların sınıfları gösterilmiştir. Anlaşılabacağı üzere MAX fazlı malzemeler çok geniş bir kompozisyona ve katmanlı bir kristal yapıya sahiptirler. Bu malzemeler stokiometrik yapılarına göre beş ana grupta toplanmaktadır. Bu gruplar genel olarak; **211**, **312**, **413**, **523** konfigürasyonundadır. 413 gibi bazı stokiometrik yapılar hariç MAX fazı alaşımlarının önemli bir çoğunluğu 1960'lı yıllarda keşfedilmişlerdir. MAX fazlı malzemeler üçlü veya

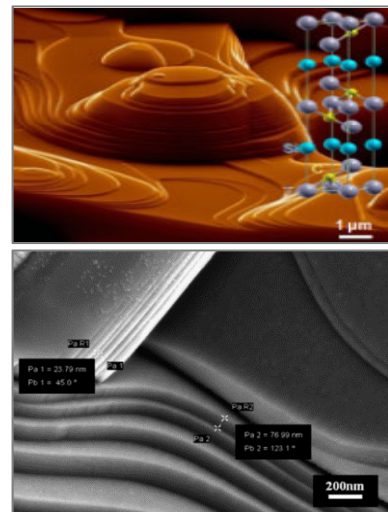
dörtlü karbür veya nitrür sistemleri şeklinde de tanımlanabilmektedir. Bu tanıma göre, günümüzde 10dan fazla MAX fazı alaşım sistemleri bulunmaktadır. Bunlar:

- (1) Ti-Si-C sistemi (Ti_3SiC_2 , Ti_4SiC_3 , $\text{Ti}_5\text{Si}_2\text{C}_3$ ve $\text{Ti}_7\text{Si}_2\text{C}_5$), (2) Ti-Al-C sistemi (Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$), (3) Ti-Ge-C sistemi (Ti_2GeC ve Ti_3GeC_2 , Ti_4GeC_3 , $\text{Ti}_5\text{Ge}_2\text{C}_3$ ve $\text{Ti}_7\text{Ge}_2\text{C}_5$), (4) Ti-Sn-C sistemi (Ti_3SnC_2), Cu-Ti₂SnC, Ti_7SnC_6), (5) Ti-Ga-C sistemi (Ti_4GaC_3), (6) V-Al-C sistemi (V_2AlC , V_4AlC_3), (7) V-Cr-Al-C sistemi ($\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{AlC}_2$, ($\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{AlC}_3$), (8) Ta-Al-Sn-C sistemi ($\text{Ta}_3\text{Al}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{C}_2$, Ta_3AlC_2), (9) Ta-Al-C sistemi (Ta_4AlC_3), yeni fazı $\text{Ta}_3\text{Al}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{C}_2$), (10) Nb-Al-C sistemi (Nb_2AlC , Nb_4AlC_3) ve (11) Ti-Nb-Al-C sistemi (Ti , Nb)₅ AlC_4).



Şekil 1. Periyodik cetvele göre olabilecek MAX fazlı yapılar [1].

Genel olarak kristal yapıdaki farklılık katmanları ayırır. M katman sayılarının farkıdır. Bundan dolayı bu alaşımlara nano katmanlı kompozitler adı da verilebilmektedir. **Şekil 2'**de yüksek çözünürlüklü elektron mikroskop görüntülerinden anlaşılabacağı üzere MAX fazı alaşımları birbiri üzerinde çok katmanlı bir kristal yapıya sahiptir. Nano katmanlar halinde kristal yapıya sahiptirler. Yüksek sıcaklıklarda termodinamik koşullar altında ısı işlemleri sonucunda atomlar katmanlı bir dizilim sergilemektedirler ki farklı bir atom dizilimleri ile metal-seramik özelliklerini bir arada ihtiva eden özel bir kristal yapıya sahiptirler. Bu alaşımlar sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle ticari uygulamalarda patentli ürün olarak yüksek maliyetlerle karşımıza çıkmaktadır. Örnek olarak Ti_3SiC_2 ve Ti_2AlC tozlarının ortalama satış fiyatı 500\$/kg'dır (Sandwich Materials Technology).

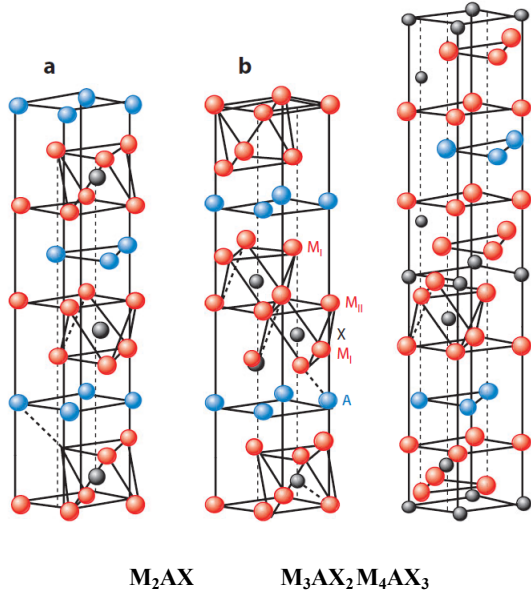


Şekil 2. MAX fazı alaşımı yapısının elektron mikroskobu görüntüsü [2, 3].

Tablo 1. MAX fazları seramik ve metalik özellikleri.

<i>MAX fazı alaşımları (Katmanlı sistemler)</i>	
<i>Seramik faz</i>	<i>Metalik faz</i>
•Yüksek Sertlik •Oksidasyon Direnci •Yüksek Sıcaklık stabilitesi	•İşlenebilirlik •Termalşokdirenci •Yüksektermalveelektrik seliletkenlik

Yüzden fazla MAX fazı yapısı olmasına rağmen, endüstriyel uygulamalarda genel olarak kaşılaılan türleri 3 ayrı hegzagonal kristal kafes sistemi ile karşımıza çıkmaktadır. **Şekil 3**'de bu kafes sistemleri verilmiştir. Üç yapı arasındaki farklılık; A katmanının kaç adet M katmanı ile ayrıldığına bağlıdır. Örneğin 211 yapısında A katmanı 2 adet oktehdral M katmanı ile, 312 yapısında A katmanı 3 adet oktehdral M katmanı ile ve 413 yapısında 4 adet oktehdral M katmanı ile tanımlanmaktadır. MAX fazlarının çoğunluğu 1960'larda Nowotny [4] tarafından keşfedilmiştir. İlk keşfedilen alaşımlar arasında 50 tanesi M_2AX yani 211 fazları, 5 tanesi M_3AX_2 yani 312 (Ti_3SiC_2) fazlarıdır, M_4AX_3 413 fazının ilk üyesi Ti_4AlN_3 alaşımlarıdır. Sonrasında keşfedilen alaşımlar ise Ta_4AlC_3 , Nb_4AlC_3 , ve V_4AlC_3 'dür. **Tablo 1**'de görüleceği üzere MAX fazı alaşımları seramik ve metalik fazların üstün özelliklerini bir araya getirmekte olup bu malzemeler metalik ve seramik malzemeler arasında geçiş malzemeleri olarak da tanımlanmaktadır.

**Şekil 3.** MAX faz birim hücre: (a) 211, (b) 312, ve (c) 413 fazları [1].

PDS prosesinin diğer proseslere göre üstünlükleri veya avantajları yukarıda **Tablo 2**'de görüldüğü gibidir fakat **Tablo 3**'de PDS ve Tablo 4'de HP prosesi üretimi parametreleri ve çıktıları irdelendiğinde Ti_3SiC_2 fazı oranlarının HP prosesinden düşük seviyelerde olduğunu görmekteyiz. Bunun nedeni ise Ti_3SiC_2 fazı oluşum esnasında dış etkilere maruz kalması Ti_3SiC_2 fazından termodinamik açıdan daha kararlı olabilecek TiC , SiC , Ti_xC_y , $TiSi_2$ gibi fazların oluşmasına sebebiyet vermesidir.

1.1. MAX Fazı Alaşımlarının Üretimi

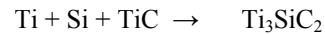
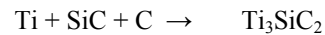
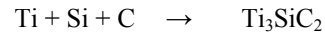
MAX fazı alaşımlar birbirinden farklı üretim yöntemleri ile yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında, farklı metal +seramik toz karışımlarının sentezlenmesiyle ve bir seri reaksiyon sonucunda üretilmektedir. **Tablo 2**'de bu malzemelerin üretim yöntemleri ile proses parametreleri verilmiştir. Stokiyometriye, üretim kabiliyetine ve proses maliyetine bağlı olarak yöntemler birbirine göre farklılık ve üstünlük sağlamaktadır.

Bu yöntemler arasında en belirgin olanları darbelideşarj sinterleme ve sıcak izostatikpres yöntemleridir:

Darbelideşarj sinterleme(PDS) ile üretim prosesinde: Proses sıcaklığının $1200^\circ C$ 'ye kadar düşürülebilmesi ve proses süresinin 15-60 dakikada gerçekleşebilmesi ve basit bir proses olması avantajları yanı sıra yüksek maliyet ve vakum sistemi gerektirmesi dezavantajları mevcuttur.

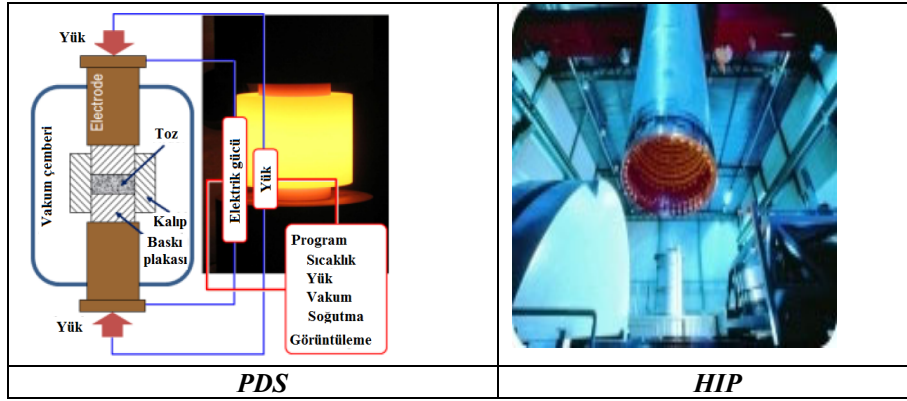
Sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP), kendi kendine yanmalı/sıcak izostatik presleme (SHS/HIP) ve sıcakizostatik pres (PHIP) prosesleri: proses sıcaklığı, işlem süresi, basınç, ortam atmosferi ve maliyet parametreleri fazla farklılık göstermemekle birlikte uygulama zorlukları açısından farklılık göstermektedir.

Ti_3SiC_2 MAX katmanlı alaşımı örneğine bakacak olursak farklı termodinamik reaksiyonlar ile üretilebildiğini görmekteyiz. Fakat bu durum proses farklılıkları ile değişim göstermektedir ki örneğin, SHS prosesi üretiminde $Ti/SiC/Si$ başlangıç karışımı ile Ti_3SiC_2 fazı elde edilememektedir.



Tablo 2. Üretim proseslerinin parametreleriyle birlikte karşılaştırılması [9].

Karşılaştırma öğeleri	Üretim prosesi parametreleri				
Üretim Metodu	PDS [5]	HP [6]	HIP [7]	SHS/HIP [8]	SHS/PHIP[9]
Başlangıç malzemeleri	Ti, Si, C	Ti, Si, grafit	Ti, SiC, grafit	Ti, Si, Karbon karası	Ti, Si, SiC, Karbon karası
Proses Sıcaklığı	1200–1500°C	1600°C	1450–1700°C	1400°C	–
Tutulma süresi	15–60 dk	2 saat	1–8 saat	3 saat	10–15 sn
Uygulanan Basınç	50MPa	25MPa	40MPa	25MPa	420MPa
Ortam Atmosferi	Vacum	Ar	Ar	N ₂	Hava
Prosedür	Basit	Karmaşık	Çok karmaşık	Basit	Çok basit
Maliyet	Yüksek	Yüksek	Çok yüksek	Yüksek	Çok düşük

**Şekil 4.** MAX fazı üretim proseslerinden bazıları [3].

1.2. Ti-Si-C Sistemi MAX Fazı Alaşımlarının Üretimi

MAX fazları Ti-Si-C sistemi içerisinde farklı reaksiyon sistemleri ve farklı prosesler ile çalışmalar yapılmaktadır. **Tablo 3'de** PSD prosesinin basit uygulaması kullanılarak farklı başlangıç tozları, karışım oranları, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresine bağlı olarak Ti_3SiC_2 fazının oluşumu gözlenmektedir.

Genel olarak literatüre bakıldığında verimli bir reaksiyon ile yüksek oranda MAX fazı üretebilmek için koruyucu gaz atmosferindeki proseslerin daha verimli olduğunu görmekteyiz ve bunun sonucu olarak koruyucu atmosferde (Argon) yapılan çalışmalarda kompozisyonda küçük molar değişimlerin etkinliği aşağıdaki **Tablo 4'de** görüldüğü gibi oldukça fazladır. Ti-Si-C sisteminde yüksek sinterleme sıcaklıklarında %100 oranında Ti_3SiC_2 fazı elde edilebilmektedir.

Tablo 3. Ti_3SiC_2 alaşımın darbeli deşarj sinterleme işlemi parametreleri [3].

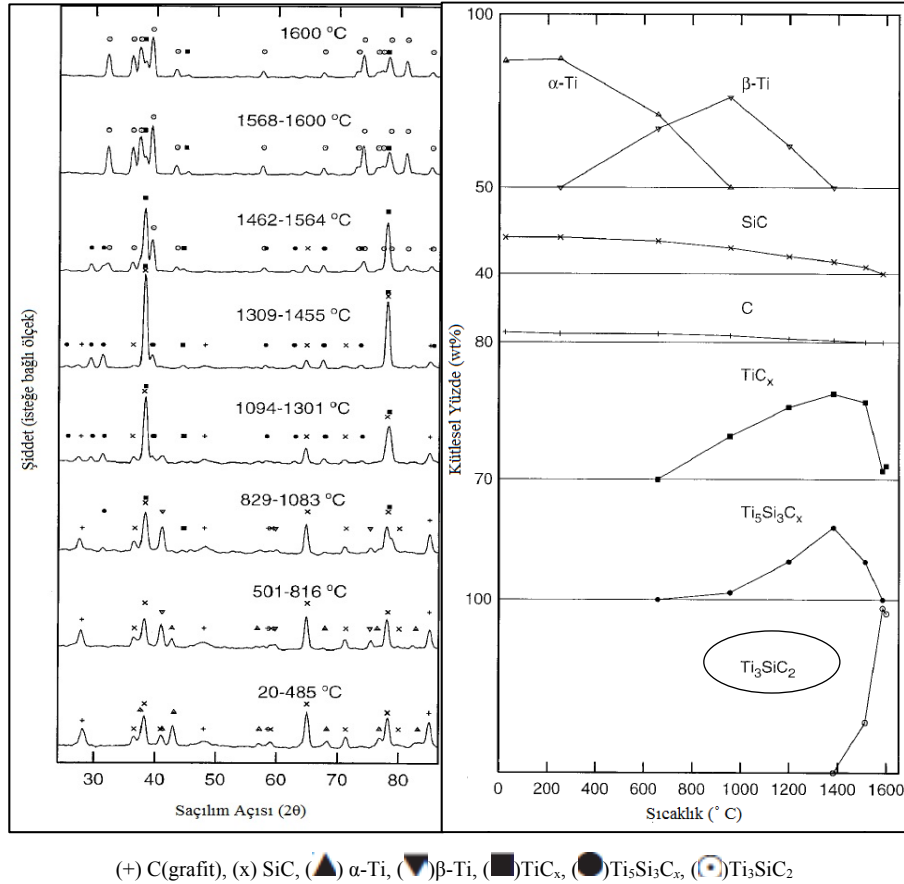
Reaktanlar	Ti:Si:C (molar)	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Sinterleme süresi (dakika)	Ti_3SiC_2 (%gr)	Yoğunluk
Ti-Si-C	3:(1,1.05,1.10,1.15):2	1250	15	65	>99
	3:1.5:2	1250–1300	15	90	
	3:1.2:1.8	1250–1300	15	94	
Ti-SiC-C	3:1:2	1250–1400	15	<50	
	3:1.5:2	1250–1300	15	<50	
	3:1.1:2	1250	15	93	
	3:1.2:1.8	1300	15	93	
TiH ₂ -SiC-C	3:1:2	1400	20	84	
	3:1.2:1.8	1400	20	94	
	3:1.1:1.9	1400	20	100	
Ti-TiSi ₂ -TiC	3:1:2	1225–1325	15	93	
	3:1.2:1.8	1225–1325	15	95	
Ti-SiC-TiC	3:1.2:1.8	1350	15-30	96-97	
Ti-Si-TiC	3: (1.05,1.10, 1.15):2	1300	15	≈97	
	3:1.2:1.8	1300	8-240	>99	
TiH ₂ -Si-TiC	3:1.1:1.9	1400	20	>99	

Tablo 4. Farklı karışımlarda sıcak pres (HP) prosesi ile Ti_3SiC_2 alaşımının üretimi [2].

Reaktanlar (Molar)	Press Basıncı ve Süresi	Oluşan fazlar				
		Ti_3SiC_2	TiC	Ti_xC_y	$TiSi_2$	SiC
3Ti+1.4SiC+0.6C	Geleneksel	%30	%25	-	-	%45
3Ti+1.2SiC+0.8C	5 br, 30 s	≈%100	-	-	-	-
3Ti+1.3SiC+0.7C	5 br, 30 s	≈%100	-	-	-	-
1Ti+2TiC+1.2Si	5 br, 30 s	%95	%5	-	-	-
1Ti+2TiC+1.3Si	5 br, 30 s	≈%100	-	-	-	-
1Ti+2TiC+1.4Si	5 br, 30 s	≈%100	-	-	-	-
1Ti+2TiC+1.5Si	5 br, 30 s	%74	-	%10	%16	-
3Ti+1.2Si+2C	5 br, 30 s	%90	-	%10	-	-
3Ti+1.3Si+2C	5 br, 30 s	≈%100	-	-	-	-

Yapılan araştırmalarda MAX fazlı kompozitler üzerinde 2010 yılında yaklaşık 1200 bilimsel makale bulunmakla birlikte, bu çalışmaların önemli bir bölümü Ti-Si-C sistemine ait fazlar oluşturmaktadır. Bu nedenle bu inceleme yazısında Ti-Si-C sistemi ayrıntılı olarak irdelenmiş ve diğer alaşımlar ile karşılaştırılmıştır. **Şekil 5'**de görüleceği üzere Ti_3SiC_2 MAX fazı alaşımının farklı sıcaklıklarda sinterleme sonrası faz analizi sonuçları sergilenmektedir. Görüleceği üzere sinterleme sıcaklığına bağlı olarak faz dönüşümleri meydana gelmektedir. 300°C sıcaklıklara kadar sistemde sadece

α -Ti ve SiC fazları bulunmaktadır. Bu sıcaklıktan 1000 °C sıcaklıklara kadar α -Ti ve SiC fazlarında azalma gözlenirken ≈300°C sıcaklıklarda oluşan β -Ti fazı artış göstermekte bu artış 1000°C sıcaklıktan sonra 1400°C sıcaklıklara kadar düşüş göstermektedir. Bununla beraber, sıcaklığın yükselmesiyle termodinamik açıdan daha kararlı olan TiC_x , $Ti_5Si_3C_x$ fazları 600°C sıcaklığı ile 1400°Cye kadar ağırlıkça %80 faz oranlarına çıkmakta ve 1400°Cye ulaşıldıktan sonra bu fazlar o sıcaklıkta daha kararlı olan Ti_3SiC_2 MAX fazına dönüşmektedir.

**Şekil 5.** Ti_3SiC_2 MAX fazı sentezi (HIP) sırasında oluşan XRD sonuçları ve kantitatif analizleri [10]

2. MAX FAZI ALAŞIMLARININ MEKANİK ÖZELLİKLERİ

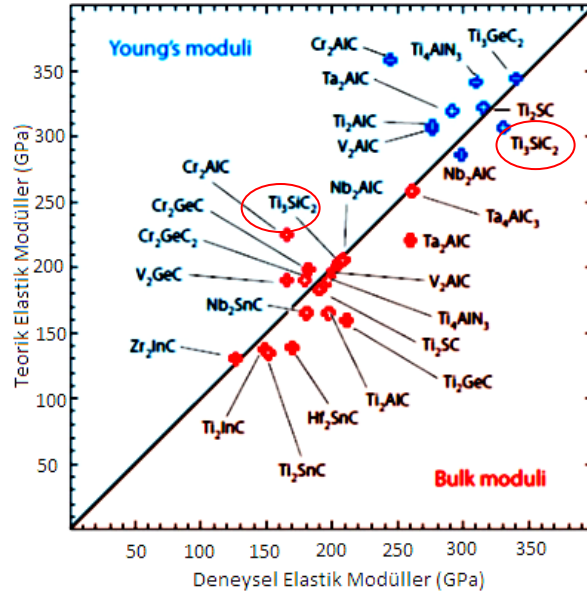
2.1. Elastik Özellikler

AX fazı alaşımlarının karşılaştırmalı olarak mekanik özellikleri **Tablo 5** ve **Şekil 6**'da verilmiştir. Ti_3SiC_2 alaşımlarının yoğunlukları $\approx 4\text{-}5 \text{ gcm}^{-3}$ nispeten düşük olmasına rağmen, spesifik mukavemet, elastik modül ve sertlik değerleri oldukça yüksektir. Poisson oranı dikkate alındığında Titanyum: 0.34, Paslanmaz çelik: 0.3, Dökme demir: 0.21 poisson oranına sahipken, MAX fazları ortalama 0.2 civarındadır [12]. Genel olarak, In, Pb, Sn ihtiva eden MAX fazları (Ti_2InC , Ti_2SnC) daha düşük

sertliğe, daha düşük elastik modüle ve düşük yoğunluğa sahip oldukları tespit edilmiştir. Buna karşın Ta_2AlC ve Ta_4AlC_3 MAX fazı bileşikleri en yüksek yoğunluğa sahiptirler. En yüksek elastik modüllere sahip MAX fazı alaşımları ise: Ti_3SiC_2 ve TiAlCN , Ti_4AlC_3 'dür. Genel olarak, In, Pb, Sn ihtiva eden MAX fazları daha düşük sertliğe ve yoğunluğa sahip malzemelerdir. Örneğin, Zr_2SnC , Nb_2SnC ve Hf_2SnC üçlülerinin Young modülleri (E) sırasıyla 178, 216 ve 237 GPa, Ti_3SiC_2 göre daha düşüktür. En düşük bulkmodülü (B) 127 Gpa ile Zr_2InC 'dir [13]. En yüksek bulkmodülüne sahip alaşım ise 260 GPa ile Ta_4AlC_3 'dür [1].

Tablo 5. MAX fazlı malzemelerin elastik özellikleri [1].

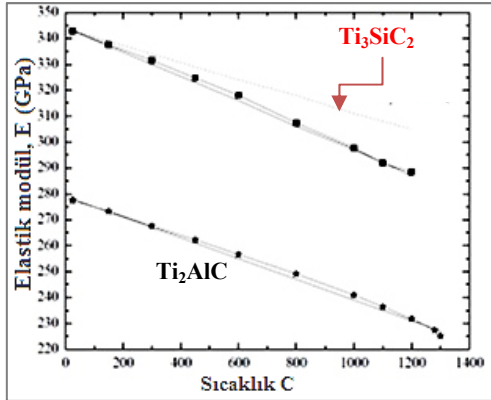
Katı	Yoğunluk (g/cm^3)	G (GPa)	E (GPa)	Poisson v	B* (GPa)	B* (GPa)
Ti_2AlC	4.1	118	277	0,19	144	186
$\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$	4.2	123	290	0.18	-	-
V_2AlC	4.8	116	235	0.20	152	201
Cr_2AlC	5.24	102	245	0.20	138	166
	5.1	116	288	-	-	-
Nb_2AlC	6.34	117	286	0.21	165	208
Ta_2AlC	11.46	121	292			251
Ti_3SiC_2	4.52	139	343-339	0.20	190	206
T_3GeC_2	5.02	142	340-347	0.19	169	179
$\text{Ti}_3(\text{Si,Ge})\text{C}_2$	4.35	136.8	322	1.28	166	183 $\pm$ 4
Ti_3AlC_2	4.2	124	297	0.20	165	226 $\pm$ 3
TiAlCN	4.5	137	330	0.21		219 $\pm$ 4
Cr_2GeC	6.88	80	245	0.29	165	182 $\pm$ 2
	-	-	-	-	-	169 $\pm$ 2
V_2GeC	-	-	-	-	-	165 $\pm$ 2
TiSC	-	125	290	0.16	145	191 $\pm$ 3
Ti_2SnC	-	-	-	-	-	152 $\pm$ 3
Nb_2SnC	-	-	216	-	-	180 $\pm$ 5
Zr_2SnC	-	-	178	-	-	-
Hf_2SnC	-	-	137	-	-	169 $\pm$ 4
Nb_2AsC	8.05	-	-	-	-	224 $\pm$ 2
Nb_4AlC_3	6.98	127	306	-	-	-
B- Ta_4AlC_3	13.2	132	324	-	-	261 $\pm$ 2
Ti_4AlC_3	4.7	127	310	0.22	185	216
$\text{TiC}_{0.96}$	4.93	205	500	0.19	272	-
Zr_2SC	6.20	-	-	-	-	186
B* Numunelerin doğrudan ölçülen bulkmodülü değerleri						
B* malzemenin hesaplanan bulkmodülleri						



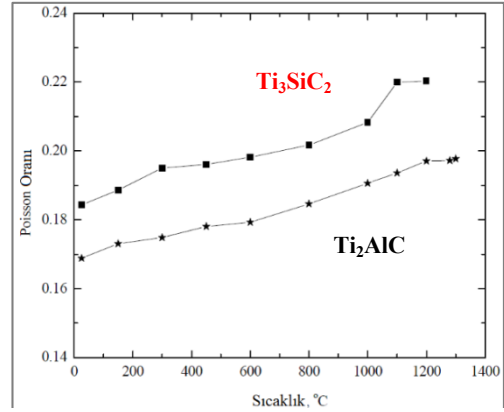
Şekil 6. Teorik ve deneysel MAX fazlarının a) Bulk modülü “B” b) Youngmodülü “E” [1].

2.2. Ti₃SiC₂ Fazı Alaşımlarının Yüksek Sıcaklıklarda Elastik Modüllerinin ve Poisson Oranlarının Karşılaştırması

Ti₃SiC₂ MAX fazının yüksek sıcaklıklardaki elastik modülü Ti₂AlC fazına göre daha yüksektir (Şekil 7). 1200 °C seviyesinde bile oldukça yüksek elastik modüle sahiptir. Bu özelliği yüksek sıcaklıklarda kararlı bir yapı oluşturmasında etkin rol oynamaktadır. Bunun yanında artan sıcaklık etkisi ile Ti₃SiC₂ MAX fazının poisson oranı artışı Ti₂AlC fazına göre daha fazladır (Şekil 8).



Şekil 7. Sıcaklığa bağlı Ti₃SiC₂ ve Ti₂AlC fazlarının elastik modülleri [14].



Şekil 8. Sıcaklığa bağlı Ti₃SiC₂ ve Ti₂AlC fazların poisson oranı [14].

2.3. Ti₃SiC₂ Alaışımının Kırılma Tokluğu

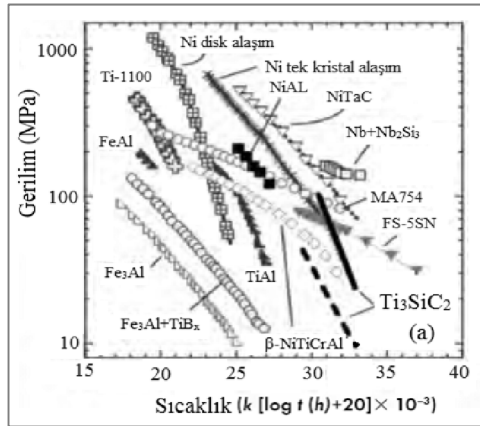
MAX fazlarının karşılaştırmalı kırılma tokluğu, eğilme, çekme ve basma mukavemeti Tablo 6’de özetlenmiştir. Görüldüğü gibi tane büyüklüğünün bir fonksiyonu olarak ince taneli yapıların eğilme mukavemeti daha yüksektir. Ti₃SiC₂ alaışımının kırılma tokluğu MAX fazı alaşımları arasında en yüksek olanıdır. Ti₃SiC₂ alaışımının kırılma tokluğu ortalama 7-16 MPa m^{1/2}. Eğilme ve basma mukavemetlerine bakıldığında Ti₃SiC₂ alaışımı daha yüksek dayanım sergilemektedir.

Tablo 6. MAX fazı alaşımlarının mekanik özelliklerinin karşılaştırılması [1].

Kompozisyon	Mikroyapı	K_{Ic} (MPa m ^{1/2})	Basma σ (Mpa)	Eğme σ (Mpa)
Ti ₃ SiC ₂	-	7	-	720
	İnce taneli	8-9.5	1050	600
	İri taneli	8.5-16	720	350
Ti ₃ AlC ₂	-	6.9	-	340
	İnce taneli	7.8	-	320
	İri taneli	9.5	764	169
Ti ₂ AlC	-	6.5	540	275
Ti ₂ AlN	-	-	381	-
Ti ₄ AlN	-	-	475	350
Ti ₃ Si _{0.95} Al _{0.05} C ₂	İnce taneli	6.5	-	458
	İri taneli	6.7	-	306
Cr ₂ AlC	-	-	1160	378
Cr ₂ GeC	-	-	770	-
Nb ₄ AlC ₃	-	7.1	515	346
β -Ta ₄ AlC ₃	-	7.7	821	372
Ti ₄ AlN ₃	-	-	475	350
	-	-	-	450

2.4. Yüksek Sıcaklıklarda Mekanik Özellikler

MAX fazların en önemli üstünlüğü yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerinin tatmin edici olmasıdır. Bu doğrultuda düşük gerilme altında sürünme ömürleri oldukça yüksektir. **Şekil 9**'dan görüleceği üzere süper alaşımlara (tek kristalli nikel esaslı süper alaşımlar) ve intermetalik (FeAl, TiAl, NiAl gibi) alaşımlara göre daha üstün performans sergilemektedirler.

**Şekil 9.** Mekanik özelliklerin sıcaklık ile ilişkisi [4].

2.5. Oda Sıcaklığında ve Yüksek Sıcaklıklarda Aşınma ve Sürtünme Davranışları

MAX fazı alaşımları yüksek aşınma direncine sahip olmalarına karşın kolayca işlenebilme kabiliyeti sergilemektedirler. MAX fazları yüksek hız takım çelikleri ile kolaylıkla işlenebilmektedir. MAX fazlarının tribolojik özelliklerini belirlemek amacıyla

Inconel 718 ve Inconel 600 süper alaşımları ile oda sıcaklığında aşınma testlerinden elde edilen veriler aşağıdaki **Tablo 7**'de sergilenmektedir. Görüleceği üzere oda sıcaklığında Ti₃SiC₂, Ti₂AlC'e göre daha fazla aşınma hızı sergilemektedir. Sürtünme katsayıları birbirine oldukça yakındır.

Tablo 7. Oda Sıcaklığında ve 3N yük altında aşınma oranı (WR) ve sürt. kats. (μ) [15].

Numune	Dinamik partner	MAX'ın Aşınma hızı (mm ³ /Nm)	μ ortalama
Ti ₂ AlC	Inc718	$\approx 5.5 \times 10^{-4}$	0.5 $\pm$ 0.1
Ti ₂ AlN		$\approx 3 \times 10^{-2}$	0.8 $\pm$ 0.15
Ti ₄ AlN ₃		$\approx 3 \times 10^{-2}$	0.8 $\pm$ 0.15
Ti ₃ SiC ₂		$\approx 2.5 \times 10^{-2}$	0.6 $\pm$ 0.15
Cr ₂ AlC		$\approx 1.2 \times 10^{-3}$	0.6 $\pm$ 0.1
Ta ₂ AlC		$\approx 1.5 \times 10^{-2}$	0.5 $\pm$ 0.1
Cr ₂ GeC	Inc600	$\approx 1.2 \times 10^{-3}$	0.5 $\pm$ 0.1
Cr ₂ GaC		$\approx 4 \times 10^{-2}$	0.4 $\pm$ 0.1
Ti ₂ SnC		$\approx 8 \times 10^{-3}$	0.63 $\pm$ 0.1

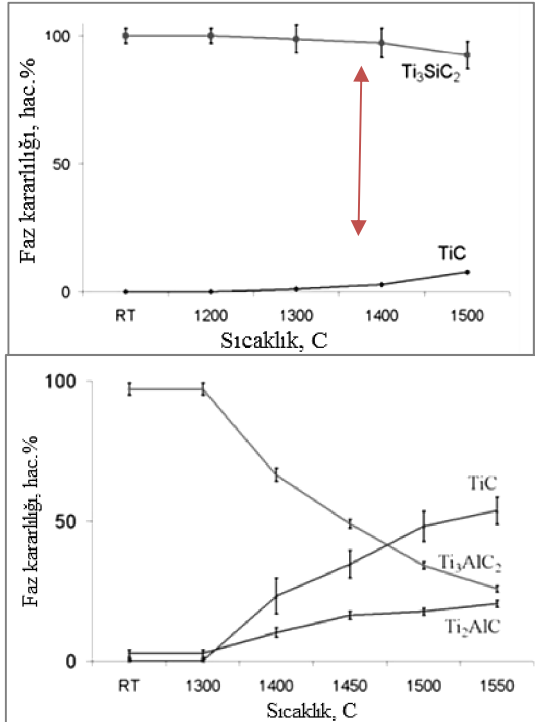
Tablo 8'de ise yüksek sıcaklık aşınma ve sürtünme test sonuçları özetlenmiştir. MAX fazlarının yüksek sıcaklıklarda süper alaşım partnerleriyle aşınma testleri sonuçlarına bakıldığında aşınma hızı önemli ölçüde azalmakta ve aşınma direncinin önemli oranda arttığını görmekteyiz. Bu durum MAX fazlarının yüksek sıcaklıklarda çalışma ortamına sahip uzay ve havacılık alanlarında süpersonik hızlarda erozif aşınmaya karşı önemli bir kullanım potansiyeli sağlamaktadır.

Tablo 8. 550°C derecede farklı tribo çiftlerinin aşınma oranları ve sürtünme katsayıları [15].

Statik partner	Dinamik partner	WR _s (mm ³ /N-m)	WR _d (mm ³ /N-m)	μ _s
Ta ₂ AlC	Inc718	≤1 x 10 ⁻⁶	≈10 ⁻⁵	≈0.4
Ti ₃ SiC ₂		≤1 x 10 ⁻⁶		≈0.4
Cr ₂ AlC		≤1 x 10 ⁻⁶	≈10 ⁻⁵	≈0.3
Ti ₂ AlC		≤1 x 10 ⁻⁶		≈0.4
Cr ₂ GaC	Inc600	≈5 x 10 ⁻⁴	-	≈0.5
Cr ₂ GeC		≈6 x 10 ⁻⁶	-	≈0.35
Ti ₂ AlN	Inc718	≈3 x 10 ⁻⁵	-	≈0.4
Ti ₄ AlN	Inc600	≈1 x 10 ⁻³	-	≈0.6

3. MAX FAZI ALAŞIMLARIN FAZ KARARLILIĞI

MAX fazlarının genelinden önde gelen özellikleri faz kararlılıklarıdır. Literatür verilerine bakıldığında 700°C ye kadar mükemmel oksidasyon direnci[16] ve 2300°C ye kadar faz kararlılığını korumaktadır[11] ve Ti₃SiC₂ için ergime sıcaklığı 3000°C'nin üzerindedir[11]. MAX fazlarından Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂, Ti₂AlN kompozisyonlarının faz kararlılıkları **Şekil 10**'da gösterilmektedir. Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂, Ti₂AlN kompozisyonları 1300°C'ye kadar faz kararlılıklarını koruyabilmektedir. Ti₃SiC₂ alaşımı diğerlerine göre daha stabil davranmakta olup kararlılığını kaybettiğinde termodinamik açıdan daha kararlı olan TiC fazını oluşturmaktadır. Ti₃AlC₂ üçlü kompozisyonu ise 1300°C'den sonra ani faz değişimine uğramakta ve ikinci bir MAX fazı olan Ti₂AlC ile birlikte TiC fazlarını oluşturmaktadır.

**Şekil 10.** Sıcaklığa bağlı Ti₃SiC₂ fazının, b. Ti₃AlC₂ faz kararlılığı [17].

4. MAX FAZLARININ TERMAL ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

4.1. Kompozisyonel Kararlılık

Yüksek sıcaklık koşullarında MAX fazlı malzemelerde ayrışma gözlenmektedir: $M_{n+1}AX_n \rightarrow M_{n+1}X_n + A$.

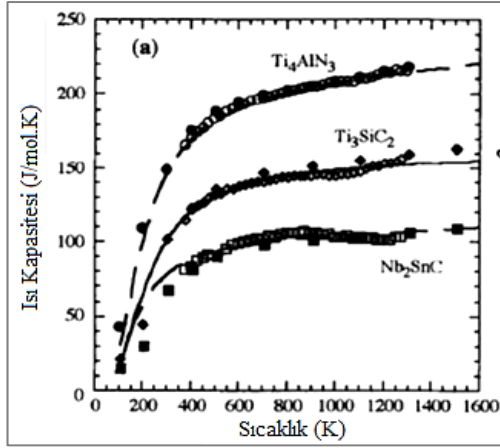
Bu malzemelerin ayrışma sıcaklığı kompozisyona bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, Ti-Si-C sisteminde bu sıcaklık değeri 2300°C'dir, Ti₃SiC₂ fazı yüksek sıcaklıkta ayrıştığında Ti₃C₂ ve Si'a ayrışma gerçekleşmektedir. Diğer bir ifade ile malzeme kendini oluşturan iki katmanına ayrılmaktadır. Kalay içeren üçlü sistemlerde ayrışma sıcaklığı 1200-1400°C arasında değişmektedir. Termal kararlılık, birden fazla parametreye bağlı olmakla beraber en önemli etkenler oksijen ve safsızlıktır (impürite). Yüksek termal kararlılık ve oksitlenme direnci, Ti-Al-C sisteminde, 211 ve 312 yapılarda yoğun bir şekilde alümina oluşumuna bağlıdır. İnce film kaplamalarının ayrışması ise öncelikli olarak ortam sıcaklığının yanında yapıda bulunan yabancı elementlere (safsızlığa) bağlıdır. Yüksek sıcaklıkta, malzeme yapısında bulunan karbon atomları noktasal kusurlara ve oksijen çatlaklarına göç etmektedir. Bu durum bozunmayı artırmaktadır.

4.2. Kimyasal Tepki Verme Ve Oksitlenme Direnci

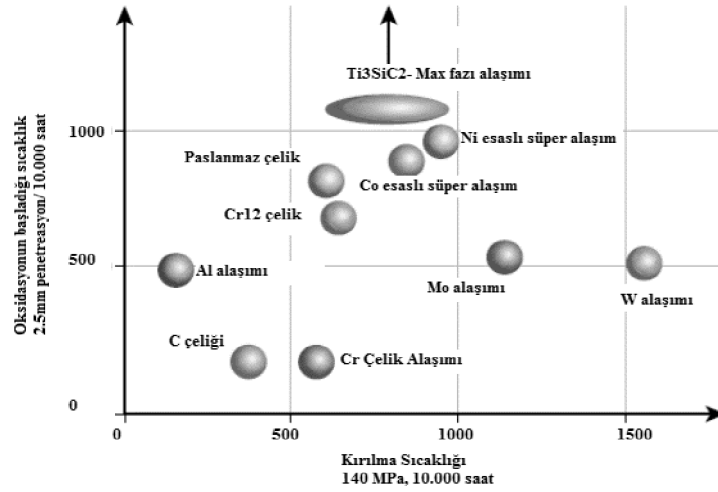
MAX fazı katmanların, kimyasal kararlılığı, sistemden sisteme değişmektedir. A grubu katmanları zayıf bağlı katmanlar olup en reaktif katmanlardır. Örneğin, Ti-Si-C sisteminde 312 fazı bol karbonlu bir ortamda, yapıdan silisyum kaybı ve TiC oluşumu gerçekleşebilir. Aynı malzeme ergiyik kiryolit veya ergiyik Al ortamında da Si kaybı ve TiC oluşumu görülmüştür. Bazı durumlarda Ti₂InC sisteminde belirli bir sıcaklık vakum ortamında A grubu elementini kaybettiği ve TiC_x oluşumunun gerçekleştiği tespit edilmiştir.

4.3. Isı Kapasitesi

Şekil 11'de görüleceği üzere Ti₃SiC₂ alaşımı artan sıcaklıkla birlikte ilk aşamada hızlı ısı kapasitesi artışı 1000 K sonrasında ise kararlı hale geçmektedir. Ti₃SiC₂ alaşımının ısı kapasitesi 150 J/mol K seviyesindedir.



Şekil 11. $Ti_4AlN_{2.9}$ [10], Ti_3SiC_2 [13] ve Nb_2SnC [14] MAX üyelerinin ısı kapasitelerinin değişimi.



Şekil 12. Oksidasyon ortamında Ti_3SiC_2 alaşımının performansı [18].

4.4. Termal Genleşme Katsayısı

MAX fazı alaşımlarının termal genleşme katsayısı (TGK) değerleri Tablo 9'da sergilenmektedir. Alaşımların genleşme katsayıları 7.5×10^{-6} ile $11 \times 10^{-6} K^{-1}$ arasında değişmektedir [11]. Bu durum kaplama malzemesi olarak kullanılma potansiyelini artırmaktadır. Aynı zamanda termal gerilme dayanımı açısından da avantaj teşkil etmektedir.

Tablo 9. Termal genleşme katsayılarının (TGK) karşılaştırılması [11].

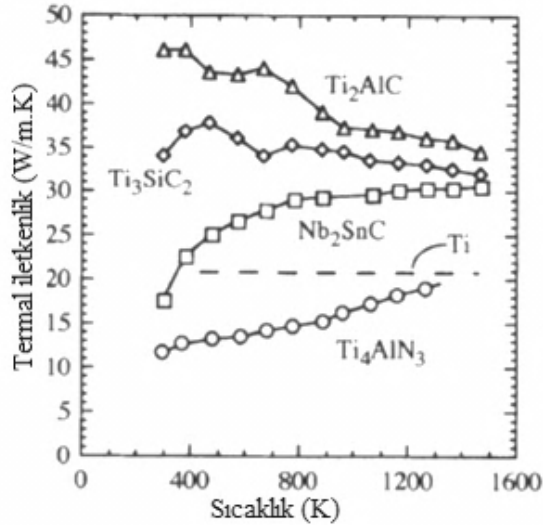
Bileşik	TGK $10^{-6} K^{-1}$	Bileşik	TGK $10^{-6} K^{-1}$	Bileşik	TGK $10^{-6} K^{-1}$
Ti_2AlC	8.8	Ti_2AlN	8.2	$Ti_2AlN_{0.5}C_{0.5}$	10.5
Ti_3SiC_2	9.1	Ti_3AlC_2	9.0	$Ti_4AlN_{2.9}$	9.7
Ti_2SnC	10	Zr_2SnC	8.3	Nb_2SnC	7.8
Hf_2SnC	8.1	Zr_2SnC	8.3	Nb_2SnC	7.8
Nb_2AlC	7.5	$(NbTi)AlC$	8.5		

4.5. Oksidasyon Direnci

MAX fazı alaşımlarının kimyasal kararlılığı, sistemden sisteme değişmektedir. A grubu katmanları zayıf bağlı katmanlar olup en reaktif katmanlardır. Örneğin, Ti-Si-C sisteminde 312 fazı bol karbonlu bir ortamda, yapıdan silisyum kaybı ve TiC oluşumu gerçekleşebilir. Aynı malzeme ergiyik kireyolit veya ergiyik Al ortamında da Si kaybı ve TiC oluşumu görülmüştür. Bazı durumlarda Ti_2InC sisteminde belirli bir sıcaklık vakum ortamında A grubu elementini kaybettiği ve TiC_x oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 12'de görüleceği üzere nikel ve kobalt esaslı süper alaşımlardan daha yüksek oksidasyon direnci sergilemektedir.

4.6. Termal İletkenlik

MAX fazı alaşımlarının artan sıcaklığa bağlı olarak termal iletkenlik değerleri Şekil 13'de verilmiştir. Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_4AlC_3 , Nb_2SnC üçlülerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenliklerinin değişimi sergilenmektedir. Oda sıcaklığında en yüksek termal iletkenliğe Ti_2AlC sahip olup artan sıcaklıkla termal iletkenlik değeri düşmektedir. Ti_3SiC_2 ve Ti_2AlC alaşımları 1000K üzerinde difüzyonel değişimler nedeniyle termal iletkenlik değerleri azalmakta ve iletkenlik değerleri birbirine yaklaşmaktadır. Buna karşın Nb_2SnC , Ti_4AlC_3 alaşımlarının termal iletkenlikleri sıcaklıkla birlikte artış göstermektedir. 1200 K seviyesinde termal iletkenlik değerleri 30-40 W/m K arasındadır. Bu özellikleri nedeniyle özellikle fırın rezistans telleri için avantajlıdır.



Şekil 13. Sıcaklığa bağlı termal iletkenlik özellikleri [11].

5. GENEL DEĞERLENDİRME

MAX fazlarının malzeme özellikleri göz önüne alındığında yüksek sıcaklık uygulamalarında önemli avantajları olduğu görülmektedir. Buna paralel olarak gelecekte kullanım alanı çeşitliliği ve kullanım oranının artması beklenmektedir. Araştırmaların önemli bir bölümünü $Ti_xSi_yC_z$ bileşikleri oluşturmaktadır. Ti_3SiC_2 fazının diğer MAX fazlarına göre daha yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olması ve yüksek mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle daha yoğun ilgi duyulan bir MAX fazı katmanlı alaşımdır. Rezistans malzemelerde ve kesici takımlarda gelecekte uygulama potansiyelinin artması beklenmektedir. Oksidasyon direnci nedeniyle de havacılık uygulamalarında kullanılması söz konusudur.

6. KAYNAKLAR

- [1] Barsoum M. W., Radovic M., "Elastic And Mechanical Properties of the MAX Phases" *Annu. Rev. Mater. Res.*, 41:195–227, 2011.
- [2] El Saeed M.A., Deorsola F.A., Rashad R.M., "Optimization Of The Ti_3SiC_2 MAX Phase Synthesis", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 35, 127–131, 2012.
- [3] Sun Z., Hashimoto H., Tian W., "Synthesis Of The MAX Phases By Pulse Discharge Sintering", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 7 704–718, 2010.
- [4] Barsoum M.W., "MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides", Wiley VCH, Germany, 2013.
- [5] Zhang Z., Sun Z., Hashimoto H., Abe T., "Application of pulse discharge sintering (PDS) technique to rapid synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/Si/C powders", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 2957–2961, 2002.
- [6] Erdong Wu, Erich H. K., "In Situ Neutron Powder Diffraction Study of Ti_3SiC_2 Synthesis", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 10, 2281–88, 2001.
- [7] Barsoum M. W., "The $M_{N+1}AX_N$ Phases: A New Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates" Philadelphia, *Solid St. Chem.*, Vol. 28, 201–281., 2000.
- [8] Rosato D. V., Schott N. R., Rosato D.V., Rosato M. G., "Plastics Engineering Manufacturing And Data Handbook", *Plastics Institute Of America*, 5-529, 2001.
- [9] Luo Y.M., Pan W., Li S., Chen J., "Synthesis And Mechanical Properties Of In-Situ Hot-Pressed Ti_3SiC_2 Polycrystals", *Ceram. Int.*, 28, 227–230, 2002.
- [10] El-Raghy T., Barsoum M.W., "Processing And Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 : I, Reaction Path And Microstructure Evolution, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 10, 2849–2854, 1999.
- [11] Lis J., Miyamoto Y., Pampuch R., Tanihata K., "Ti₃SiC₂-Based Materials Prepared By HIP-SHS Techniques", *Mater. Lett.*, 22 3–4, 163–168, 1995.
- [12] He X., Bai Y., Li Y., Zhu C., Kong X., "In situ synthesis" and mechanical properties of bulk Ti_3SiC_2/TiC composites by SHS/PHIP", *Materials Science And Engineering A*, 527, 18–19, 2010.
- [13] Manoun B, Saxena SK, Gulve R, Liermann HP, Hoffman EL, et al., "Compression of Zr_2InC to 52 GPa", *Appl. Phys. Lett.*, 85:1514–16, 2004.
- [14] Zhen T., "Compressive Behavior of Kinking Nonlinear Elastic Solids - Ti_3SiC_2 , Graphite, Mica and BN", Thesis (Ph.D), Drexel University, 2004.
- [15] Gupta S., Filimonov D., Zaitsev V., Palanisamy T., Barsoum M.W., "Ambient And 550 °C Tribological Behavior Of Select Max Phases Against Ni-Based Superalloys", *Wear*, 264, 270–278, 2007.
- [16] Zhang H., Presser V., Berthold C., Nickel K. G., ve Wang X., "Mechanisms And Kinetics Of The Hydrothermal Oxidation Of Bulk Titanium Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 4 1148–1155, 2010.
- [17] Low I.M., Pang W.K., Kennedy S.J., Smith R.I., "High-Temperature Thermal Stability Of Ti_2AlN And Ti_4AlN_3 : A Comparative Diffraction Study", *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 159–166, 2011.
- [18] Nidul C. G., "Synthesis And Tribological Characterization Of In-Situ Spark Plasma Sintered Ti_3TiC_2 And Ti_3SiC_2 -TiC Composites", Thesis (M.S.), Oklahoma State University, 2012.

ÖZGEÇMİŞLER**Yrd. Doç. Dr. Ekrem ALTUNCU**

Lisans eğitimini Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde 1997 yılında, Yüksek Lisans eğitimini Kocaeli Üniversitesi FBE. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ABD. da 2001 yılında, Doktora çalışmalarını Sakarya Üniversitesinde FBE. Metalurji Mühendisliği ABD. da 2011 yılında tamamlamıştır. 2004-2013 yılları arasında Kocaeli Üniversitesinde Borusan Kampüsünde Metal Teknolojileri Programında Öğretim Görevlisi olarak, 2013 yılında beri Sakarya Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde Öğretim Üyesi olarak görev yapmaktadır. 50'nin üzerinde bilimsel yayın ve teknik notu mevcuttur. 1997 yılından beri TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odasının üyesidir. 2010 yılında beri Avrupa Termal Sprey Birliği (ETSA) delegesi olarak görev yapmaktadır. Başlıca Araştırma Konuları: Yüzey Mühendisliği, Isıl işlem, Termal Sprey (Plazma Sprey, HVOF, Ark Sprey, Soğuk Sprey) kaplama uygulamaları, Plazma Destekli Yüzey Kaplama Teknolojileridir.

Samet TÜRKAN

Lisans eğitimini Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Öğretmenliği Bölümünde 2012 yılında tamamlamış, akabinde Yüksek Lisans eğitimini Sakarya Üniversitesi FBE. Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde devam etmektedir. Termal Sprey Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında asistan ve

santez projesinde tez öğrencisi olarak görev almaktadır. Toz metalurjisi konusunda çalışmalarını sürdürmektedir.

Emre SAKA

1987'de Kocaeli'nde doğdu. 2008 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Yıldız Meslek Yüksek Okulunda ön lisans eğitimini tamamladı. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Metal Öğretmenliği bölümünde lisans eğitimini tamamladı. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başlamıştır. MAX fazı alaşımları üzerine araştırmalar yapmaktadır.

Doç. Dr. Ahmet Atasoy

1991 yılında Gazi Üniversitesi TEF, Metalurji bölümünden mezun oldu. 1993 yılında ÖSYM tarafından yapılan sınavı kazanarak, Sakarya Üniversitesi adına Manchester Üniversitesinde Yüksel Lisans ve Doktora eğitime hak kazandı. Yazar, 1996 yılında Yüksek lisans, 2000 yılında Doktorasını tamamladı. Halen Sakarya Ü, Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Müh Böl öğretim üyesi olarak çalışmaktadır. Güncel olarak, metalürjik atıkların değerlendirilmesi ve geri kazanım prosesleri, yüksek sıcaklık seramik malzemelerinin prosesi, üretimi ve karakterizasyonu konularında çalışmaktadır. Yazarın çeşitli ulusal ve uluslar arası dergi, kongrelerde yayınlanmış makale ve bildirileri bulunmakta olup, SMNET, MIE, Nano European gibi uluslararası mesleki kuruluşlara üyeliğini devam ettirmektedir