

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Al/TiC METAL MATRİKSLİ NANO KOMPOZİTLERİN SICAK PRES
YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Burak DİKİCİ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2008

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Mehmet GAVGALI'nin danışmanlığında Burak **DİKİCİ** tarafından hazırlanan bu çalışma 18/06/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

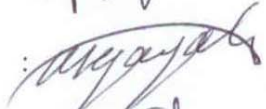
Başkan : Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

İmza : 

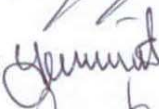
Üye : Prof. Dr. Sinan YAPICI

İmza : 

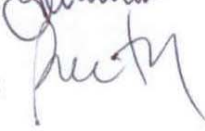
Üye : Doç. Dr. Mehmet GAVGALI

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Yaşar TOTİK

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fevzi BEDİR

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

**Al/TiC METAL MATRİKSİLİ NANO KOMPOZİTLERİN SICAK PRES
YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Burak DİKİCİ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet GAVGALI

In-situ metal matrisli nano-kompozit (MMNK) malzemeler, geleneksel metal matrisli kompozitlere (MMK) göre kendine özgü üstün özelliklere sahiptirler. MMNKler kuvvetlendirici fazların üretim esnasında kimyasal reaksiyonlarla matris bünyesinde sentezlendiği çok fazlı malzemelerdir. Literatürde, bu kompozitlerin üretim prosesleri, mekanik ve korozyon özellikleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça azdır. Bu çalışmada, in-situ TiC nano partiküller ile kuvvetlendirilmiş Al esaslı kompozit konvansiyonel sıcak presleme yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen kompozitin mikroyapı, arayüzey, mekanik özellikleri ve korozyon davranışı incelenmiştir. Bu testler, in-situ TiC nano partiküller ile güçlendirilmiş alüminyumun sertlik, çekme dayanımı ve korozyon direncinin arttığını göstermiştir. Kompozit numunenin sinterleme esnasında oluşan reaksiyonlarını belirlemek için diferansiyel termal analiz (DTA), faz analizleri için X-ışınları difraktometre (XRD), korozyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla da potansiyostat cihazları kullanılmıştır. Ayrıca, nano-kompozitlerdeki in-situ faz yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak incelenmiştir.

2008, 112 sayfa**Anahtar Kelimeler:** In-situ reaksiyon, nano malzemeler, sıcak presleme, mikroyapı, korozyon

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

**PRODUCTION OF Al/TiC METAL MATRIX NANOCOMPOSITES BY MEANS OF
HOT PRESS METHOD AND THEIR CHARACTERIZATION**

Burak DİKİCİ

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet GAVGALI

Compared to traditional metal matrix composites (MMC), in-situ metal matrix nanocomposites (MMNCs) own improved mechanical properties. MMNC is a multiphase material whose reinforcing phases are synthesized in the matrix by chemical reactions during fabrication. In the literature, the studies on production process, mechanical and corrosive properties of these composites are relatively rare. In this study, Al based composite reinforced with in-situ TiC nano particles was produced by conventional hot pressing. The microstructural, interfacial, mechanical properties and corrosive behavior of the produced composite were investigated. These tests indicated that Al matrix reinforced with in-situ TiC nano particles improved the hardness, strength and corrosion resistance. The equipments were used, are differential thermal analysis (DTA) to figure out the formation reactions during sintering process, X-ray diffractometry (XRD) to obtain the phases and potentiostat system to examine the corrosive behaviors. In addition, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) were be used to examine the in-situ phase structures in the nanocomposites.

2008, 112 pages**Keywords:** In-situ reaction, nanomaterials, hot pressing, microstructure, corrosion

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma boyunca her türlü yardım ve desteği ile beni sürekli gayretlendiren, bilgi ve deneyimiyle bana yol gösteren, danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet GAVGALI'ya teşekkür ederim. Araştırmam süresince bana destek ve yardımcı olan Süleyman Demirel Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünden Sayın Yrd. Doç. Dr. Fevzi BEDİR'e ve tez izleme komitesi yeleri Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK ve Sayın Prof. Dr. Sinan YAPICI'ya değerli tavsiyelerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmaya verdikleri destekten dolayı, Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünden Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU ve Sayın Arş. Gör. A. Fatih YETİM'e, Gazi Üniversitesi Kimya Bölümünden Sayın Doç. Dr. Tln KIYAK ve Sayın Canan SARALOĞLU'na, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü'nden Sayın Yük. Müh. Özgür DUYGULU'ya, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Erciş Meslek Yüksekokulundan Sayın Yrd. Doç. Dr. Ömer TERZİOĞLU ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Yakup HAMEş'e ve emeği geçen herkese çok teşekkür ederim.

Bu çalışmanın maddi desteğini veren TÜBİTAK'a (Proje No: 106M023), yardımdan dolayı TEKİş kalıp ve ALDEM elik İnaşat-Makine Sanayine teşekkür ederim.

Son olarak, gösterdikleri özveri ve manevi destekten dolayı aileme ve eşime sonsuz teşekkür ederim.

Burak DİKİCİ

Mayıs 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	18
2. 1. Alüminyum Metal Matriksli Kompozitler (Ammk)	18
2. 1. 1. Matriks/kuvvetlendirici arayüzeyindeki eksik ıslanabilirlik.....	19
2. 1. 2. Matriks içerisinde oluşan poroziteler	20
2. 1. 3. Matriks alaşım elemanlarının tercihli segregasyonları	22
2. 1. 4. Kuvvetlendirici fazın hacimsel oranı ve boyutunun etkisi.....	22
2. 2. Metal Matriksli In-Situ Nano Kompozitler (Mmnk)	23
2. 2. 1. In-situ nano-kompozitlerin avantajları	23
2. 2. 2. In-situ nano-kompozitlerin dezavantajları	24
2. 2. 3. In-situ kompozitlerin üretim yöntemleri	26
2. 3. Korozyon.....	33
2. 3. 1. Korozyonun elektrokimyasal oluşum düzeni.....	34
2. 3. 2. Alüminyum alaşımlarının korozyon davranışı.....	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3. 1. Materyal	41
3. 2. Metal Matriksli Nano Kompozitlerin Üretimi	41
3. 3. Karakterizasyon.....	45
3. 4. Mekanik Özellikler	46
3. 5. Korozyon Testleri	46
3. 5. 1. Oksijen giderimi işlemi	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	50
4. 1. Başlangıç Partikül Boyutlarının Belirlenmesi.....	50

4. 2. Toz Karışımların Hazırlanması.....	51
4. 3. Makroyapı	54
4. 4. In-Situ Al/Tic Kompozitin Karakterizasyonu.....	54
4. 5. Alüminyum Matriksin Karakterizasyonu.....	66
4. 6. Mekanik Özellikler	71
4. 7. Kırılma	73
4. 8. Korozif Özellikler	76
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	82
5.1. In-Situ Reaksiyon Ürünleri Ve Tic Fazın Sentezlenmesi	82
5.2. In-Situ Faz Morfolojileri Ve Arayüzey.....	88
5.3. Mikroyapı Ve Mekanik Özellikler	93
5.4. Korozyon Özellikleri.....	96
5.5. Sonuçlar	103
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ	113

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angström
α	Alfa, alpha
°C	Celcius sıcaklık derecesi
d	Mesafe
dak.	Zaman birimi, dakika
E	Potansiyel, mV
ΔG	Serbest enerji değişimi, kJ/mol
i	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)
kN	Kuvvet, kilo-newton
M	Molar
µm	Mikrometre
θ	Dönme açısı, theta
%	Yüzde

Kısaltmalar

ADP	Açık devre potansiyeli
Al	Alüminyum
Al ₄ C ₃	Alüminyum karbür
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
AMMK	Alüminyum esaslı metal matriksli kompozit
Ar	Argon
C	Grafit
CE	Karşıit elektrot (Counter electrode)
DTA	Diferansiyel termal analiz (Differential thermal analysis)
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri (Differential scanning calorimeter)
MMK	Metal matriksli kompozit
MMNK	Metal matriksli nanokompozit
NaCl	Sodyum klorür
Pt	Platin
RE	Referans elektrot (Reference electrode)
SCE	Doygun kalomel elektrot (Saturated calomel electrode)
SEM	Taramalı elektron mikroskop (Scanning electron microscope)
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu (Transmission electron microscope)
Ti	Titanyum
TiC	Titanyum karbür
TiO ₂	Titanyum dioksit
WE	Çalışma elektrodu (Working electrode)
XRD	X ışını kırınım ölçer (X ray diffraction)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. a) Al–TiO ₂ sisteminde 1000°C’de üretim sonrası Al ₃ Ti fazının ince lameller şeklinde oluşumu, parlak fazlar ise Al ₂ O ₃ in-situ bileşeni, b) yüksek büyütme oranlarında Al–TiO ₂ –C sisteminde oluşan TiC ve Al ₂ O ₃ in-situ fazlarının dağılımı (Peng <i>et al.</i> 2005).....	6
Şekil 1.2. Al-10wt.% TiO ₂ -1.5wt.% C sisteminde oluşan TiC in-situ partikülün TEM görüntüsü (Peng <i>et al.</i> 2005).....	7
Şekil 1.3. Al–TiO ₂ sisteminin HIP sonrası kırılma yüzeyinin SEM mikroyapısı (Peng <i>et.al.</i> 2005).....	8
Şekil 1.4. Al/C arayüzeyine görülen fiber şeklindeki Al ₄ C ₃ (Sobczak <i>et al.</i> 2003).	9
Şekil 1.5. Ti ₃ AlC ₃ fazının TEM görüntüsü (Song <i>et al.</i> 2004)	9
Şekil 1.6. Karbon fiber kullanılarak üretilen Al–TiC kompozitlerin a) reaksiyona uğramamış bölgesi, b ve c) kısmi reaksiyon bölgeleri, d) tam reaksiyon bölgesi (Song <i>et al.</i> 2004).	10
Şekil 1.7. Al ₃ Ti fazının TEM morfolojisi ve difraksiyon dağılımı	11
Şekil 1.8. a) TiC ve b) Al ₄ C ₃ ’ün oluşum serbest enerji değişimleri (Sheibani <i>et al.</i> 2007)	12
Şekil 1.9. 1150°C’de üretilen a) Al–5Ti alaşımının, b) 10 dakika grafit ile reaksiyona giren, c) 40 dakika grafit ile reaksiyona giren, d) 60 dakika grafit ile reaksiyona sokulan in-situ kompozitlerin XRD eğrileri (Birol 1999)	13
Şekil 1.10. 6 saat süreyle öğütülen Al-Ti-C üçlü karışımının DTA eğrisi (Birol 2007)	14
Şekil 1.11. Al/TiC kompozitlerin XRD analiz sonuçları a) Ti:C oranı 1:1, b) Ti:C oranı 1:1.3 (Yang <i>et al.</i> 2001).....	15
Şekil 1.12. a) Al-TiC-Al ₄ C ₃ kompozitin mikroyapısı ve b) whisker şeklinde oluşan TiC bileşiği (koyu alanlar Al ₄ C ₃ bileşiğidir) (Sheibani and Najafabadi 2007)	15

Şekil 2.1. a) Otomobil fren diski (Kaczmar <i>et al.</i> 2000), b) Alman Knorr Bremse şirketi tarafından geliştirilmiş SiC takviyeli yüksek hız treni fren diskleri (Cayron 2000), c) Kolbenschmidt şirketi ve Porsche işbirliği ile üretilen motor blok giydirmesi (Cayron 2000), d) hidrolik manifold (Miracle 2000), e) Fransa N4 ve EC120 helikopterleri kanat taşıma aparatı (Miracle 2000), f) Toyota Altezza için geliştirilen Ti bazlı egzoz valfleri (Saito 2004), g) Gr fiber takviyeli Al bazlı uzay teleskopu (Rawal 2001).....	18
Şekil 2.2. Alüminyum alaşımlarının endüstride kullanım yüzdeleri.....	19
Şekil 2.3. 950°C'de 15 dakika ısıl işlem sonrası matriks/takviye fazı arayüzeyinde (a) Al ₄ C ₃ oluşumu, (b) arayüzey reaksiyon ürünlerinde oluşan mikro kırılmalar (Tham <i>et al.</i> 2001).....	20
Şekil 2.4. a) SiC partiküllerin kümelenmesi sonucu A356 alaşımında oluşan porozite (cluster effect) (Bindumadhavan <i>et al.</i> 2001), b) döküm esnasında AMMK içinde oluşan gaz boşluğu (Tekmen <i>et al.</i> 2003).....	21
Şekil 2.5. Partikül kümelenmesi sonucu oluşan porozite kenarlarında çekirdeklenmeye başlayan korozyon mekanizması (Dikici <i>et al.</i> 2007)..	21
Şekil 2.6. A356/%20SiC kompozitin Mg EDS haritası: Mg elementi takviye fazı etrafında tercihli olarak yoğunlaşmaktadır (Tekmen <i>et al.</i> 2003).....	22
Şekil 2.7. AMMK'lerde takviye hacim oranı artımıyla çukurcuk sayısının artması a) Matriks alaşım, b) %10 SiC katkı, c) %20 SiC katkı (Gavgali <i>et al.</i> 2006)	23
Şekil 2.8. Kendiliğinden yürüyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS) üretim yönteminin şematik resmi (Shtessel 1996)	28
Şekil 2.9. XD yönteminin şematik gösterimi (Tjong and Ma 2000).....	29
Şekil 2.10. FAS yöntemi ile in-situ MMK üretiminin şematik gösterimi (Tjong and Ma 2000)	31
Şekil 2.11. Metal yüzeyinde farklı bölgelerin anodik veya katodik özellikler sergilemeleri.....	33
Şekil 2.12. Elektrokimyasal hücre (galvanik hücre, volta hücresi, iki yarı hücrenin birleşimi)	35

Şekil 2.13. Çukur korozyonun oluşma mekanizması (Lucas and Clarke 1993; Doruk 1982; ASM 1990)	38
Şekil 3.1. Sıcak preslemede kullanılan fırın ve kalıp sisteminin parçaları.....	42
Şekil 3.2. Fırın haznesi kesiti şematik görüntüsü.....	43
Şekil 3.3. Konvansiyonel sıcak presleme ünitesi ve hidrolik pres	43
Şekil 3.4. Numunenin kalıptan çıkarılması	44
Şekil 3.5. Üretim işleminde kullanılan kalıpların genel bir görüntüsü	44
Şekil 3.6. Korozyon test numunesinin şematik gösterimi	45
Şekil 3.7. Korozyon hücresi bağlantı şeması	46
Şekil 3.8. Bu çalışmada yürütülen deneysel çalışmalara ait akış şeması	49
Şekil 4.1. Üretim öncesi partiküllere ait SEM görüntüleri a) Al, b) Ti, c) Grafit (C)	50
Şekil 4.2. Al-Ti-C toz karışımı.....	52
Şekil 4.3. Üretim öncesi Al-Ti-C toz karışımının XRD analizi.....	52
Şekil 4.4. Al-Ti-C toz karışımına ait DTA analiz sonucu.....	53
Şekil 4.5. In-situ kompozitin üretim sonrası görüntüsü	54
Şekil 4.6. 900°C'de yarım saat süreyle sinterlenerek üretilen Al/TiC in-situ kompozitin XRD analiz sonucu	55
Şekil 4.7. 1050°C'de yarım saat süreyle sinterlenerek üretilen Al/TiC in-situ kompozitin XRD analiz sonucu	55
Şekil 4.8. 1200°C'de yarım saat süreyle sinterlenerek üretilen Al/TiC in-situ kompozitin XRD analiz sonucu	56
Şekil 4.9. Üretilen kompozitlerin SEM iç yapı görüntüleri: a) 900°C, b) 1050°C ve c) 1200°C.....	57
Şekil 4.10. 1200°C'de üretilen Al/TiC in-situ kompozitin SEM görüntüsü ile Al, Ti ve O ait X-ışını haritaları	58
Şekil 4.11. 1200°C'de üretilen Al/TiC in-situ kompozitin EDS analiz sonucu.....	58
Şekil 4.12. 1200°C'de üretilen Al/TiC in-situ kompozitin tam reaksiyon bölgesinde yapılan çizgisel EDS analizi	59
Şekil 4.13. 1200°C'de 1 saat süreyle sinterlenmiş Al/TiC in-situ kompozitin değişik bölgelerinde gözlemlenen iri taneli Al ₂ O ₃ partiküller	60

Şekil 4.14. 1200°C’de üretilen Al/TiC in-situ kompozit içerisinde sentezlenen küresel formda TiC partikül.....	61
Şekil 4.15. Şekil 4.14’deki TiC partikülün TEM ile yapılan EDS analizi.....	61
Şekil 4.16. 1200°C’de üretilen Al/TiC in-situ kompozit içerisinde sentezlenen whisker şekilli TiC partikül: (a) aydınlık ve (b) karanlık alan TEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.17. TiC partikülün TEM ile yapılan EDS analizi.....	62
Şekil 4.18. Al/TiC in-situ kompozit içerisinde sentezlenen değişik tipteki TiC partiküllerin TEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.19. Al/TiC in-situ kompozit içerisinde oluşan Al ₃ Ti metallerearası bileşiği...	63
Şekil 4.20. Al/TiC in-situ kompozit içerisinde, TiC/Al arayüzeylerinde ve tane içlerinde biriken dislokasyonlar.....	64
Şekil 4.21. Al tane sınırlarında biriken dislokasyonlar.....	64
Şekil 4.22. In-situ TiC partikülün difraksiyon görüntüsü ve noktalarla indekslenmesi.....	65
Şekil 4.23. Al matriksin XRD analiz sonucu.....	66
Şekil 4.24. Al matrikse ait SEM görüntüsü ile Al ve O ait X-ışını haritaları.....	66
Şekil 4.25. Al matriksin EDS analiz sonucu.....	67
Şekil 4.26. Al matriks numunenin TEM ve halka difraksiyon paterni görüntüsü.....	68
Şekil 4.27. Al matriksin TEM görüntüsü üzerinden alınan EDS analizi.....	68
Şekil 4.28. Al matriks içerisinde kenar dislokasyonlarının yığılması sonucu oluşan küçük açılı tane sınırları görüntüsü.....	69
Şekil 4.29. a) Al tane sınırlarında çizgi şeklinde görülen karanlık sönme bandları b) tane sınırlarının her iki tarafında görülen bükülme bandları.....	69
Şekil 4.30. Al tanesinin HRTEM görüntüsü.....	70
Şekil 4.31. a) Al tane sınırlarında biriken dislokasyonlar, b) numune yüzeyine dik dislokasyonlar.....	70
Şekil 4.32. Al matrikse ait difraksiyon paternin nokta indekslemesi.....	71
Şekil 4.33. Al/TiC in-situ kompozitin sertlik dağılımı.....	72
Şekil 4.34. Matriksin sertlik dağılımı.....	72
Şekil 4.35. Üretilen in-situ Al/TiC kompozitin çekme deneyinde elde edilen yük-uzama eğrisi.....	73

Şekil 4.36. Al matriks numunenin çekme deneyinde elde edilen yük-uzama eğrisi..	73
Şekil 4.37. Çekme deneyi sonrası Al/TiC in-situ kompozitin kırık yüzeyine ait SEM görüntüsü	74
Şekil 4.38. Çekme deneyi sonrası Al/TiC in-situ kompozitin reaksiyon bölgesindeki kırılma görüntüsü.....	74
Şekil 4.39. Çekme deneyi sonrası Al matriks numunenin kırık yüzeyine ait SEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.40. Çekme deneyi sonrası Al matriks numunesinde klivaj ve sünek kırılma	75
Şekil 4.41. Numunelerin ADP değişimleri a) Al/TiC nanokompozit, b) matriks	76
Şekil 4.42. Elektrokimyasal gürültü genliklerinin zamana göre değişimleri a-b) Al/TiC kompozit, c-d) Al matriks.....	77
Şekil 4.43. Al/TiC nanokompozitin polarizasyon diyagramı.....	78
Şekil 4.44. Al/TiC nanokompozitin polarizasyon diyagramı.....	78
Şekil 4.45. Al/TiC nanokompozitin anodik ve katodik reaksiyonlara karşı direnç gösteren potansiyel bölgesini temsil eden potansiyel duvarı	79
Şekil 4.46. Matriksin potansiyel duvarı	79
Şekil 4.47. Al/TiC in-situ kompozitin korozyon sonrası SEM görüntüleri a) Yeni çekirdeklenen çukurcuk, b) gelişmiş çukurcuk görüntüleri	80
Şekil 4.48. Al/TiC in-situ kompozitin tam ve kısmi reaksiyon bölgelerinin korozyon sonrası SEM görüntüleri	81
Şekil 5.1. Al–Ti denge diyagramı	83
Şekil 5.2. Eşitlik 9, 10 ve 11'in serbest enerji değişimleri.....	87
Şekil 5.3. 1200°C'de üretilen kompozitin mikroyapısı.....	90
Şekil 5.4. Al ve TiC'ün random düzlemde kristal yapıları	91
Şekil 5.5. Standart Al numunenin atmosfere açık şartlar ve N ₂ atmosferi altında ölçülen ADP değerleri.....	98
Şekil 5.6. Standart Al numunenin titreşim gürültü genlikleri	100
Şekil 5.7. Standart Al numunenin a) polarizasyon diyagramı, b) potansiyel duvarı	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. TiC kuvvetlendiricinin bazı elastiksel ve fiziksel özellikleri (Lucas and Clarke 1993).....	2
Çizelge 1.2. Çizelge 1.2. Değişik sıcaklıklarda numuneler üzerinde belirlenen fazlar (Kennedy <i>et al.</i> 2000)	16
Çizelge 2.1. MMK üretiminde yaygın olarak kullanılan proseslerinin in-situ üretim tekniği ile karşılaştırılması (Shtessel 1996; Fan <i>et al.</i> 2003; Ma and Tjong 1997; Tjong <i>et al.</i> 2003; Tjong and Ma 2000, Lu <i>et al.</i> 2001; Birol 2007)	25
Çizelge 2.2. Elektrokimyasal gerilim dizisi (Yalçın 1999; Uyar 1995).....	36
Çizelge 3.1. In-situ kompozit bileşenlerinin fiziksel özellikleri	41
Çizelge 3.2. Sentezlenen in-situ kompozitlerin ve matriksin üretim parametreleri ..	44
Çizelge 4.1. 1200°C’de üretilen Al/TiC in-situ kompozitin EDS analizi sonucu elementlerin ortalama miktarları	48
Çizelge 4.2. Şekil 4.13’deki 1 ve 2’nolu alanların EDS analiz sonuçları	60
Çizelge 4.3. Şekil 4.14’deki EDS analizinde belirlenen elementlerin oranları.....	61
Çizelge 4.4. Şekil 4.17’deki EDS analizinde belirlenen elementlerin yüzde oranları	62
Çizelge 4.5. Şekil 4.19’daki partikülüm elementsel oranları	64
Çizelge 4.6. Al matriksin EDS analizi sonucu elementlerin ortalama miktarları	67
Çizelge 4.7. Al matriksin EDS analizi sonucu elementlerin ortalama miktarları	68

1. GİRİŞ

Özellikle uzay, otomotiv ve savunma sanayileri gibi endüstri kollarında daha iyi performansa ulaşmak için yeni mühendislik malzemelerine ihtiyaç duyulmuş ve bu talep metal matriksli nano kompozit (MMNK) malzemelerin geliştirilmesine neden olmuştur. İkinci nesil metal matriksli kompozitler (MMK) olarak da bilinen bu malzemelerin metal ve diğer malzemelere alternatif hale gelmelerinin en önemli nedenleri; yüksek tokluk ve rijitlik, mükemmel aşınma direnci ve üstün yorulma dayanımı sergilemeleridir. Sahip oldukları özgül dayanımları, birçok üretim yöntemlerine uyarlanabilir olmaları ve estetik görünümleri ise diğer dikkati çeken özelliklerindedir.

MMNK'lerin üretiminde en yaygın kullanılan matriks malzemeleri yüksek korozyon dirençleri ve düşük yoğunlukları nedeniyle alüminyum (Al) ve alaşımlarıdır. Alüminyum esaslı MMNK'lerin kuvvetlendirilmesinde, izotropik özellikler sergilemeleri nedeniyle daha çok partiküller tercih edilmekte, katkı fazı olarak da genellikle titanyum karbür (TiC) fazlar sentezlenmeye çalışılmaktadır.

Günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan ve kuvvetlendirici partiküllerin dışarıdan matriks içerisine katılması (ex-situ) ilkesine dayanan MMK üretiminde en büyük problem, kuvvetlendirici fazın sıvı metal tarafından tam olarak ıslatılamaması sonucu ortaya çıkan ara yüzey problemleridir. Çok iyi bilinmektedir ki, takviye fazı ve matriks alaşım arasındaki arayüzey MMK'lerin mekanik davranışlarında önemli bir etkiye sahiptir. Uygulanan dış kuvvetlerin matriks tarafından takviye fazına iletimi bu iki bileşen arasında güçlü bir arayüzey oluşması ile mümkün olabilmektedir. Bu nedenle, sıvı metal ile kuvvetlendirici faz arasındaki adhezyon kuvvetlerinin yükseltilmesi oldukça önemlidir. Metalürjik olarak; arayüzeyde oluşabilecek eksik ıslanmalar bir takım kimyasal reaksiyonlara ve porozitelere sebep olabilmekte, katılma esnasında ise matriks dendritleri bu partikülleri dışarı doğru itip matriks fazı içerisinde topaklanmalarına (cluster effect) böylece heterojen bir mikroyapı oluşturmasına sebep olabilmektedirler.

Yapılan deneysel ve teorik çalışmalar, bu problemlerin MMK'lerin mekanik, tribolojik ve korozif özelliklerini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. MMK'lerin arayüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan en etkili yöntem, kuvvetlendirici partiküllerin sıvıya sonradan ilavesi yerine, sıvı eriyik içerisinde yerinde (in-situ) reaksiyonlarla oluşturulmasıdır. Genel anlamda, MMNK'lerin üretiminde in-situ reaksiyonların kullanılmasının iki temel amacı vardır. Bunlardan biri, ıslanabilirlik problemini ortadan kaldırıp istenmeyen arayüzey reaksiyon ürünlerinin oluşumunu engellemek, diğeri ise tane boyutu ile dayanım arasında var olan ters orantılı ilişkiyi yaralanarak matriks fazı içerisinde homojen dağılmış ve termodinamik olarak kararlı nano boyutlu kuvvetlendirici bileşenler sentezleyebilmektir.

MMNK'lerin üretiminde kullanılan en yaygın yöntemler; reaktif sıcak presleme (RHP), ekzotermik yayılma (XD), kendiliğinden yürüyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS), reaktif sıkıştırılmalı döküm (RSC) ve yanma yardımcı dökümdür (CAC). Bu yöntemler arasında özellikle XD ve RHP yöntemleri ekonomik olmaları ve matriks fazının erime noktasının hemen üstündeki sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmeleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Bu teknikler ile metal matriks içerisinde mikronaltı boyutta TiC, TiN, TaC, SiC, Al₂O₃, TiB₂, MoSi₂, VC, AlZr₂ gibi çok farklı yapıda in-situ kuvvetlendiriciler sentezlemek mümkündür. Bu kuvvetlendiriciler arasında düşük yoğunluğu ve yüksek mekanik özellikleri nedeniyle TiC en dikkat çeken fazlardan biridir. TiC bir seramik olup, sahip olduğu düşük yoğunluk ve yüksek sertlik değeri ile ilgi çekmektedir. Al matriks içerisinde yüksek mukavemet/yoğunluk oranı elde edilebilmesi için bu tür seramiklerin kullanılması kaçınılmazdır. TiC'ün bazı ilgi çekici özellikleri Çizelge 1.1'de sunulmuştur.

Çizelge 1.1. TiC kuvvetlendiricinin bazı elastiksel ve fiziksel özellikleri (Lucas ve Clarke 1993)

Yoğunluk (g/cm ³)	Erime Noktası (°C)	Elastisite Modülü (GPa)	Termal Genleşme Katsayısı (K ⁻¹ x10 ⁻⁶)
4,95	3000	460	7,6

Literatürde, TiC nano boyutlu fazların Al matriks içerisinde sentezlenmesi üzerine araştırmalara rastlanmaktadır. Konu ile ilgili dikkati çeken bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Chu ve Premkumar (1993), ağırlıkça %6 Ti içeren Al alaşımına yüksek saflıkta grafit (C) tozlar katarak ürettikleri TiC katkılı in-situ kompozitleri DTA kullanarak analiz etmişler ve TiC'ün açığa çıkması için 1533K'de bir ekzotermik reaksiyonun gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Numuneler üzerinde yapılan mikroyapı incelemeleri şu önemli gerçekleri açığa çıkarmıştır: Birincisi, matriks içerisindeki tüm TiC partiküller karışımda kullanılan grafit tozlarından daha ince tanelidir. İkincisi, ne reaksiyonsuz bölge, ne de reaksiyon bölgelerinde metal taneleriyle temas halinde bulunan karbona rastlanmamıştır. İnce TiC partiküller sadece yuvarlak formda değildir aynı zamanda üniform boyuta da sahiptirler. Bu gözlemler ışığında, Chu ve Premkumar (1993) izotermal şartlarda karbonla doymuş Al-Ti alaşımından TiC'ün sentezlenmesinin çözelti-çökme mekanizması ile başarıldığını ileri sürmüşlerdir. Ayrıca, TiC'ün mikron altı boyuta sahip olması ve üniform dağılması, bu fazın çekirdeklenmesinin büyümesinden çok daha kolay olduğunu göstermektedir. Çekirdeklenme, çözünmeyi ve eriyik içerisinde grafit taneciklerinden karbonun hızlı difüzyonunu gerektirir. Çünkü, proses sıcaklığında (1533K) Al içerisindeki C miktarı ağırlıkça %0,35 dahi olsa (Tjong ve Ma, 2000), erimiş Al içerisinde C'un difüzyonu yeterince hızlıdır. Diğer taraftan bu işlem sıcaklığında Ti'un difüzyon kabiliyeti C'dan daha düşüktür. Bu nedenle TiC'ün oluşumu Ti'un difüzyonu ile belirlenmelidir.

Zhang *et al.* (1998), Al-Ti ve Al-Ti-C toz karışımlarının DSC analizlerini argon atmosferi altında ve 20°K/dak. ısıtma hızı kullanarak çalışmışlardır. Analiz sonucunda, Al-Ti sistemi için, 973 ve 1073K sıcaklıklarında, Al-Ti-C sistemi içinde, ek olarak 1144K'de, ekzotermik reaksiyon piklerini belirlemişlerdir. Yaptıkları araştırmada, 1144K'de gerçekleşen reaksiyon pikinin, TiC'ün sentezlenme sıcaklığına karşı geldiğini söylemişlerdir. Ayrıca, aynı sistem üzerinde soğutma hızının etkisini çalışın Zhang ve arkadaşları (1998) 943K'de sinterlenip, suda soğutma yapılan numunenin XRD analizlerinde, Al, Ti ve C difraksiyon piklerine ek olarak Al₃Ti pikleri tespit etmişlerdir.

Bu analiz, 943K'de üretilen in-situ kompozitlerde reaksiyonun Al ile Ti arasında gerçekleştiğini göstermiştir. Sıcaklık 1043K'e çıkarıldığında, XRD analizinde Ti ait piklerinin azaldığı, TiC difraksiyon piklerinin oluştuğu görülmüştür. Yani, Al ile Ti arasındaki reaksiyona ek olarak TiC sentezlenme reaksiyonunun başladığı görülmektedir. Sıcaklık daha da artırılıp 1077K'e çıkıldığında ise, TiC piklerinin hızlı bir şekilde arttığı, buna karşılık Al₃Ti piklerinin ise belirgin oranda azaldığı tespit edilmiştir. XRD analizlerinde ise bu numunenin sadece TiC ve Al difraksiyon piklerini içerdiği görülmüştür.

İlerleyen yıllarda, in-situ TiC partiküllerin sentezlenmesinin kinetik çalışmaları Zhang *et al.* (1999) tarafından araştırılmıştır. Zhang *et al.* (1999) Al-Ti-C tozlardan hazırlanan kompaktları, karışımın ortasına yerleştirdikleri elektriksel dirençler ile orta kısımdan ısıtmaya başlamışlar ve reaksiyon sonrası numuneyi suya atarak soğutmuşlardır. Numuneler üzerinde yaptıkları incelemelerde, birbirinden oldukça farklı mikroyapısal karakteristikler sergileyen üç farklı bölgenin olduğunu görmüşlerdir. Bunlar, reaksiyon bölgesi, reaksiyona uğramamış bölge ve kısmi reaksiyon bölgeleridir. XRD analizleri, reaksiyona uğramamış bölgenin Al, Ti ve C piklerinden oluştuğunu göstermiştir. Yeni bir faz bulunamamıştır. Reaksiyon bölgesinde ise, Al₃Ti ve TiC pikleri tespit edilmiştir. Yani, bir takım reaksiyonlar oluşmuştur. Kısmi reaksiyon bölgesinde ise, Ti, C ve Al₃Ti pikleri bulunmuştur. Tüm bu fazlar içerisinde yalnız TiC in-situ ile oluşan bir fazdır. Yazarlar, reaksiyonsuz bölgeyi de, orijinal kısım, ön ısınan bölge ve ergiyen bölge olmak üzere üçe ayırmışlardır. Orijinal kısım ve ön ısınan bölgede, tozların morfolojilerinde ve mikroyapılarında bir değişikliğe rastlanmamıştır. Ergime bölgesinde ise, ergimiş Al fazları bulunmaktadır. Yani bu bölgede, grafit ve titanyum fazları eriyik alüminyum tarafından sarılmışlardır. Ancak, grafit ve titanyum tozlarının morfolojileri değişmemiştir. Reaksiyon bölgesi bu ergimiş bölgeye oldukça yakındır ve titanyum taneleri etrafında küresel şekilli Al₃Ti'ler bulundurmaktadır. Reaksiyon bölgesinin merkezinde, grafit tozları titanyumca zengin tabakalar tarafından sarılmıştır. Kısmi reaksiyon bölgesinin mikroyapısı ise tam reaksiyon bölgesininkine yakındır ve grafit tozları etrafında ince, küresel şekilli TiC partiküller içermektedir. Sonuç olarak, kısmi reaksiyon bölgesi küçük boyutlu, düz yüzeyli TiC partiküller ile karakterize

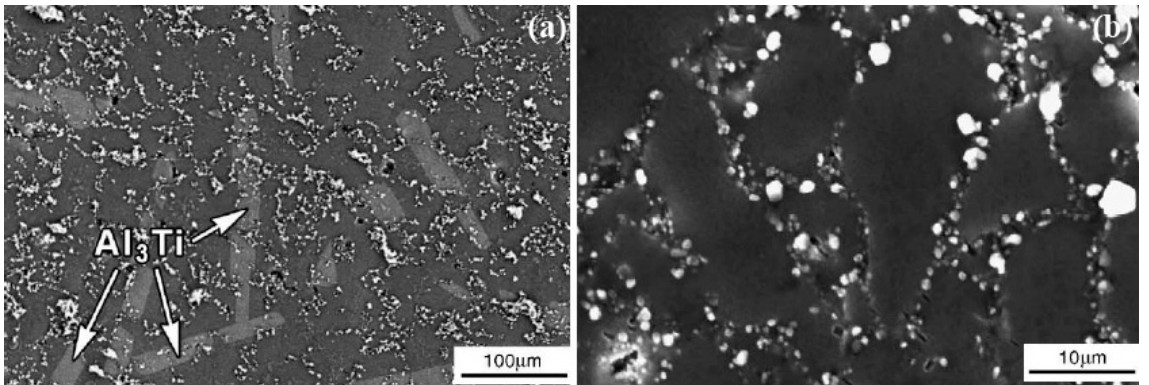
edilmektedir. Tüm bu çalışmalar sonunda, Zhang *et al.* (1999) TiC sentezlenmesinin mikro-mekanizmasının çözelti-çökelme prosesi olduğunu bir kez daha vurgulamıştır. Buna göre, TiC sentezlenmesi toplam dört safhada gerçekleşmektedir: ısıtma ve ergitme safhası, başlangıç reaksiyon safhası, tamamlanmış reaksiyon safhası ve soğutma safhası. Bu araştırmacılar, daha sonraki dönemlerde yaptıkları çalışmalarda TiC sentezlenmesinin matematiksel modelini de kurmuşlardır (Zhang *et al.* 1999). Bu teorik modele göre; i. sıcaklık arttıkça, ii. kompakt içerisindeki alüminyum içeriği azaldıkça, iii. titanyumca zengin tabakaların kalınlığı incelidikçe, iv. C partiküllerin boyutu küçüldükçe reaksiyon hızı artırılabilen ve buna bağlı olarak da reaksiyon süresi azalabilmektedir. Bu teorik açıklamalar diğer araştırmacıların yaptığı deneysel sonuçlar ile büyük uyum içerisindedir.

Jiang *et al.* (1997), TiC/Al nano kompozitleri üretebilmek için; sıvı Al içerisine 500MPa basınç altında sıkıştırılmış ve ağırlıkça %80 oranında Ti ve %20 oranında grafit (C) içeren preformu ekleyerek sentezlemeye çalışmışlardır. Çalışmalarını 800, 900 ve 1050°C olmak üzere üç farklı sıcaklık da yapan Jiang ve arkadaşları, 800°C'de eriyik yüzeyinde önemli miktarda reaksiyona girmemiş karbon biriktiğini, yapılan incelemelerde TiC parçacıkların yerine Al₃Ti fazının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. 900°C'de üretilen kompozitlerde de benzer oluşumları tespit eden Jiang ve arkadaşları 800°C'de üretilen kompozitten farklı olarak, Al₃Ti fazının incelendiğini, üretim sıcaklığının 1050°C'ye çıkarılmasıyla birlikte de bu fazın ortadan kaybolmaya başladığını görmüşlerdir. Bu çalışma; in-situ reaksiyonlarla TiC nano kompozitlerin sentezlenebilmesi için oldukça yüksek sıcaklıklara (>1050°C) ihtiyaç olduğunu ortaya koymuştur. Ancak, yaptıkları çalışmada sadece 10 dak.'lık bir sinterleme süresini kullanmışlardır. Dolayısıyla çalışma, sinterleme süresinin kompozitlerin sentezlenebilirliği üzerinde ne tür bir etkiye sahip olduğunu tam olarak açıklamamaktadır.

Peng *et al.* (1997) Al ve TiO₂ toz karışımını kullanarak Al₃Ti ve Al₂O₃ in-situ fazlarla kuvvetlendirilmiş kompozitleri sıkıştırılmalı döküm yöntemiyle üretmişlerdir. Kompozitler üzerinde yaptıkları XRD analizlerinde TiO₂ fazına ait piklere rastlamamaları, bu fazın in-situ reaksiyonlar esnasında tamamen indirgendini

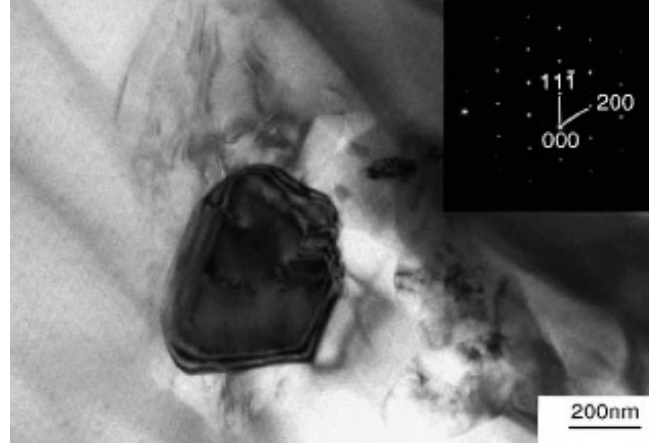
göstermiştir. SEM incelemeleri esnasında ise α - Al_2O_3 seramik fazının matriks içerisinde üniform bir şekilde dağıldığını, Al_3Ti metallerarası fazının ise partiküller ve kısa whiskerler şeklinde olduğunu ifade etmişlerdir. Ancak, yapılan TEM incelemeleri, Al_3Ti blokları içerisinde az miktarda da olsa, Al_2Ti metallerarası çökeltilerinin saklı kaldığını açığa çıkarmıştır. Aynı zamanda TEM analizleri Al_2O_3 parçacıklarının genellikle iğne şeklindeki Al_3Ti 'lerin yüzeylerinde ya da uç kısımlarında çekirdeklendiğini göstermiştir. Yazarlara göre bu durum iki şekilde gerçekleşmiş olabilir: ya; katı α - Al_2O_3 seramik partikülleri ile sıvı Al matriks arasındaki düşük ıslanabilirlik nedeniyle bu partiküller arayüzey enerjilerini azaltmak amacıyla Al_3Ti fazının yüzeyine doğru hareket etmişler, yada, Al_3Ti metallerarası fazının büyümesi esnasında bu fazlar kenarlara itilmiş ve Al_3Ti blokları tarafından sarılmışlardır.

Peng *et al.* (2005), Al, TiO_2 ve C tozlarını belirli oranlarda karıştırıp paslanmaz çelik bir kalıp içerisinde 500MPa basınç ile soğuk presleme uyguladıktan sonra sıcak izostatik presleme (HIP) yöntemini kullanarak in-situ Al_2O_3 ve TiC nano fazlar elde etmeye çalışmışlardır. Numunelerin DSC analizlerinde 660°C 'de Al'un ergimesine karşılık gelen bir endotermik bir pik ile 750 ve 950°C sıcaklıklarında iki ekzotermik reaksiyon piki gözlemlenmiştir. 1000°C 'de yapılan üretim sonrası XRD spektrumlarında, özellikle Al-TiO₂ sisteminde Al_3Ti bileşenine rastlamalarına karşın, Al-TiO₂-C üçlü sisteminde TiC'ün oluştuğu açığa çıkarılmıştır. Şekil 1.1 bu oluşumları göstermektedir.



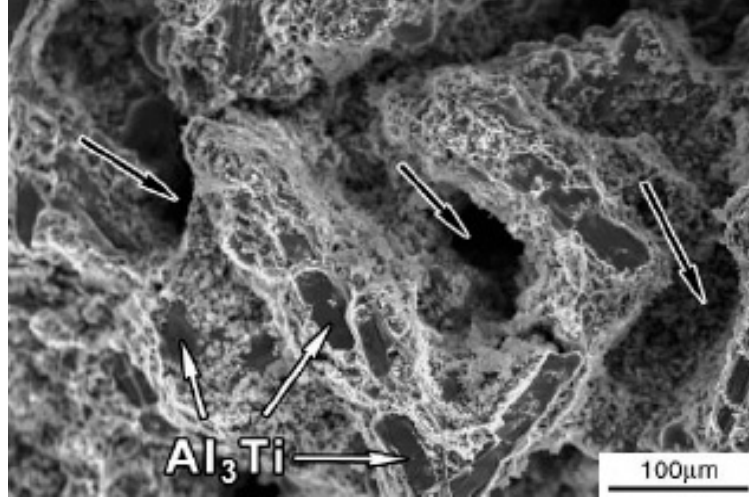
Şekil 1.1. a) Al-TiO₂ sisteminde 1000°C 'de üretim sonrası Al_3Ti fazının ince lameller şeklinde oluşumu, parlak fazlar ise Al_2O_3 in-situ bileşeni, b) yüksek büyütme oranlarında Al-TiO₂-C sisteminde oluşan TiC ve Al_2O_3 in-situ fazlarının dağılımı (Peng *et al.* 2005)

Çalışmada yapılan TEM analizleri ve mikrografik çalışmalar, Al–TiO₂–C sisteminde oluşan in-situ TiC partiküllerin matris ile uyumlu ve temiz bir arayüzey oluşturduğunu kanıtlamıştır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Al–10wt.% TiO₂–1.5wt.% C sisteminde oluşan TiC in-situ partikülün TEM görüntüsü ve difraksiyon paterni (Peng *et al.* 2005)

Sonuç olarak; Peng *et al.* (2005), in-situ TiC nano partiküllerin oluşumunu şu şekilde açıklamaktadırlar: DSC verilerine göre, in-situ reaksiyonların gerçekleşebilmesi için öncelikle Al'un eriyik haline geçmesi gerekmektedir. Daha sonra sıcaklık arttıkça ilk olarak Al ile TiO₂ arasında gerçekleşen reaksiyonla Al₂O₃ oluşmakta ve Ti açığa çıkmaktadır. Reaksiyonların devamında ise, Al₃Ti ve TiC fazları oluşmaktadır. Mekanik özellikleri tespit etmek amacıyla yapılan üç nokta eğme testleri ise C katkılı kompozitlerin mekanik özelliklerinin C içermeyen kompozitlere oranla çok daha yüksek elastisite modülüne ve kopma mukavemetine sahip olduğunu göstermiştir. Ancak, kompozitlerin kırılma yüzeylerinde bir takım boşluklara rastlanmış ve bu boşlukların Al₃Ti metallerarası fazından kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Çünkü bu faz oldukça kırılgan bir fazdır ve dislokasyonların matris içerisinde hareketine engel olmaktadır. Bu ikincil fazlar üzerinde oluşan gerilme yığılmaları da mekanik testler esnasında Al₃Ti'nin klivaj tipi kırılmaya maruz kalmasına sebep olmaktadır (Şekil 1.3). Çalışma, DSC verilerinin teorik yaklaşımları doğruladığını ve mekanik performansların artırılması için Al₃Ti fazının matris içerisinden elimine edilmesi gerektiğini ortaya çıkarmıştır.



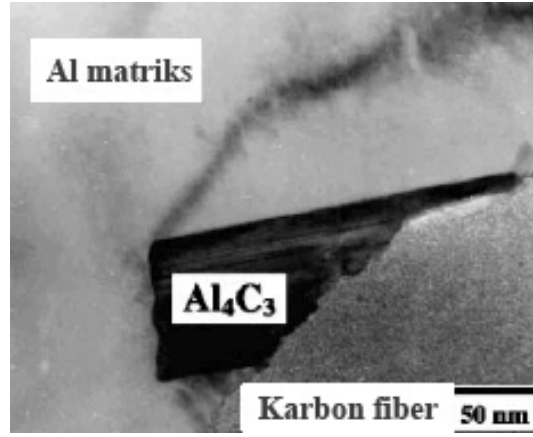
Şekil 1.3. Al–TiO₂ sisteminin HIP sonrası kırılma yüzeyinin SEM mikroyapısı (Peng *et al.* 2005)

Chu *et al.* (2000) Al bazlı in-situ kompozitlerde grafit kullanımının tribolojik açıdan kompozitin aşınma ve işlenebilirlik özelliklerini iyileştireceği çünkü, grafit molekülleri arasındaki zayıf bağ kuvvetlerinin çok düşük sürtünme katsayısı elde edilmesinde yararlı olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmanın üzerinde durduğu diğer bir husus ise, bu kompozitlerin sertliğindeki artışın asıl sebebinin kullanılan grafit partikülleri değil Al ile grafit arasındaki in-situ reaksiyon sonucu açığa çıkan Al₄C₃ fazı olduğudur (denklem 1).



Yani, kompozit içerisindeki grafit hacim oranı ve sinterleme süresi arttıkça aslında Al₄C₃ fazı artmakta ve kompozitin de sertliği o oranda artmaktadır. Ancak, grafit oranının artması oluşturulan kompozitlerin mukavemetini zayıflatmaktadır. Al ile grafitin ıslanabilirliğinin düşük olması ve aralarındaki yoğunluk farkı nedeniyle de heterojen bir mikro yapı ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden in-situ kompozitlerin üretiminde grafitin aşırı kullanımından kaçınılmalıdır. Çalışmada kullanılan 6061 Al alaşımı yaşlanma ile mukavemetlendirilmeye müsaittir ve oluşan Al₄C₃ fazları çökelti partiküllerinin çekirdeklenmesi için birer kaynak teşkil etmektedir.

Sobczak vd. (2003), Al_4C_3 fazının oldukça gevrek bir faz olduğunu böylelikle kompozitin mekanik özelliklerini zayıflattığını ayrıca bu fazın su ile reaksiyona girerek malzemeyi korozyona karşı duyarlı hale getirdiğini belirtmişlerdir. Sobczak *et al.* (2003) C taban üzerine Al sıvı damlasının yayılması esnasında oluşan Al_4C_3 reaksiyon ürününü incelemişler ve Al/C arayüzeyinde elde ettikleri TEM görüntülerinde bu fazın iğne şekline sahip morfolojisini ortaya çıkarmışlardır (Şekil 1.4).



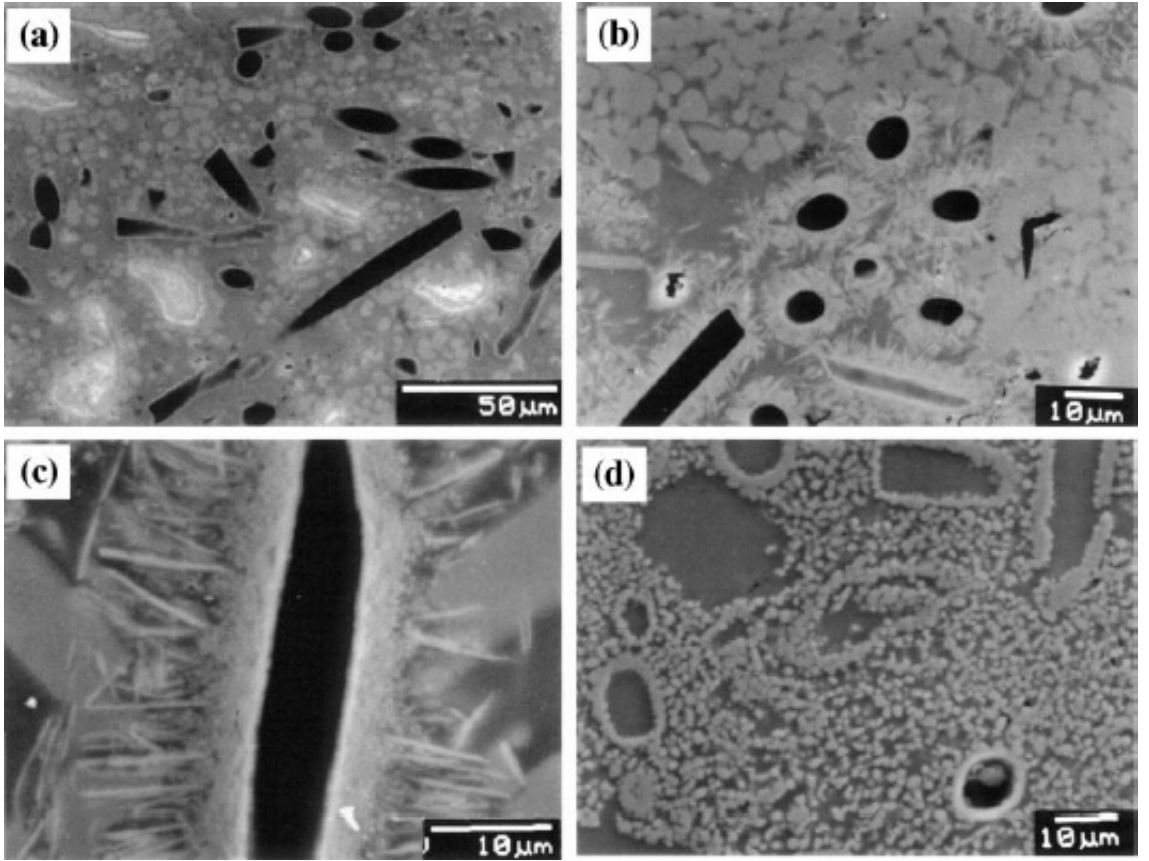
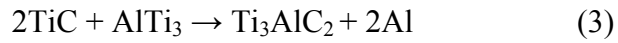
Şekil 1.4. Al/C arayüzeyine görülen fiber şeklindeki Al_4C_3 (Sobczak *et al.* 2003)

Al_3Ti ve Al_4C_3 fazlarının yanı sıra kimyasal formülü Ti_3AlC_2 olan bir bileşiğin de TiC sentezlenmesi esnasında oluşabildiği Song *et al.* (2004) tarafından ispatlanmıştır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Ti_3AlC_2 fazının TEM görüntüsü (Song *et al.* 2004)

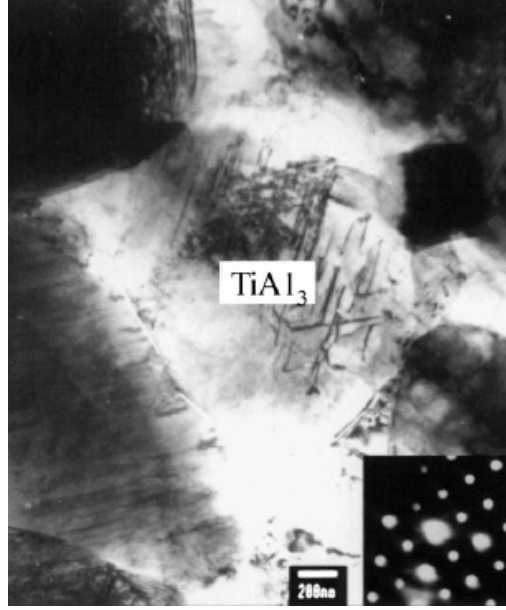
Yazarlar Ti_3AlC_2 fazın oluşumunun numunelerin sinterleme sıcaklığına oldukça duyarlı olduğunu ve bir geçiş ürünü olarak karşımıza çıktığını belirtmişlerdir. Yani, bu fazlar kısmi reaksiyon bölgesinde (Şekil 1.6) genellikle, in-situ TiC'ler ile reaksiyona girmemiş Al, Ti bileşenleri veya Al_3Ti 'ler arasındaki reaksiyonlarla denklem 2 ve 3'e göre oluşabildiğini belirtmişlerdir.



Şekil 1.6. Karbon fiber kullanılarak üretilen Al-TiC kompozitlerin a) reaksiyona uğramamış bölgesi, b ve c) kısmi reaksiyon bölgeleri, d) tam reaksiyon bölgesi (Song *et al.* 2004).

Şekil 1.6'ya göre, karbon fiber ve titanyum tozları sıvı alüminyum tarafından sarılmıştır (Şekil 1.6.a). Ancak karbon fiberin morfolojileri değişmemektedir (Şekil 1.6.b-c). Titanyum tozları ile alüminyum arasında bir reaksiyonun olduğu ise rahatlıkla görülmektedir (Şekil 1.6.d). Song *et al.* (2004) yaptıkları TEM analizinde bu reaksiyon

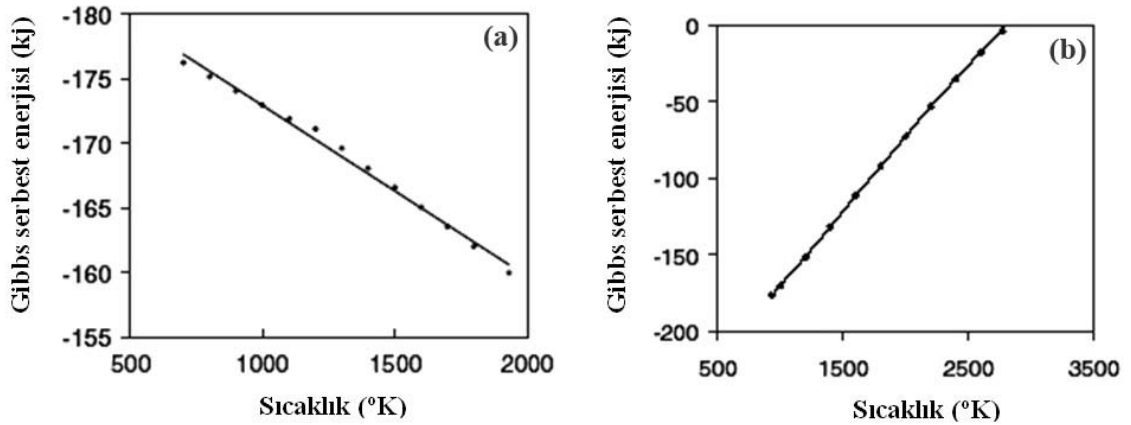
ürününün $TiAl_3$ olduğunu belirlemişlerdir (Şekil 1.7). Araştırmacılar Ti_3AlC_2 fazın oluşumu için sıcaklık aralığının yaklaşık 1373-1573K arasında olduğunu da belirtmişlerdir. Fakat sıcaklık 1633K olduğunda bu fazlar kaybolmaktadır. Yazarlara göre bu fazın diğer araştırmacılar tarafından gözlemlenememesinin sebebi de budur. Ancak, bu fazın oluşum mekanizmasını tam tespit etmek için daha detaylı çalışmalara ihtiyaç olduğu yine bu yazarlar tarafından dile getirilmektedir.



Şekil 1.7. Al_3Ti fazının TEM morfolojisi ve difraksiyon dağılımı

Lee *et al.* (2005), Al–TiC kompozitlerin reaksiyon ürünleri üzerine yaptığı araştırmalarda Al–Ti–C üçlü denge sisteminde Al_3Ti , $TiAl$, Al_4C_3 gibi ikili ve Ti_2AlC , Ti_3AlC gibi üçlü faz bileşenlerin oluşabildiğini ancak bu fazların XRD piklerinin yerleşiminin birbirine oldukça yakın olması nedeniyle XRD analizleriyle tespit edilmelerinin güç olduğunu belirlemişlerdir. Bu nedenle, reaksiyon ürünlerinin açık bir şekilde belirlenebilmesi için üretilen kompozitler üzerinde SEM ve TEM incelemeleri yapılması gerektiğini söylemişlerdir. Ayrıca, aynı sistem üzerinde yapılan birçok çalışmada farklı reaksiyon ürünlerinin gözlemlenmesini de kullanılan üretim yönteminin farklılığına, sinterleme sürelerinin değişkenliğine ve soğutma hızına bağlı olduğunu vurgulamışlardır.

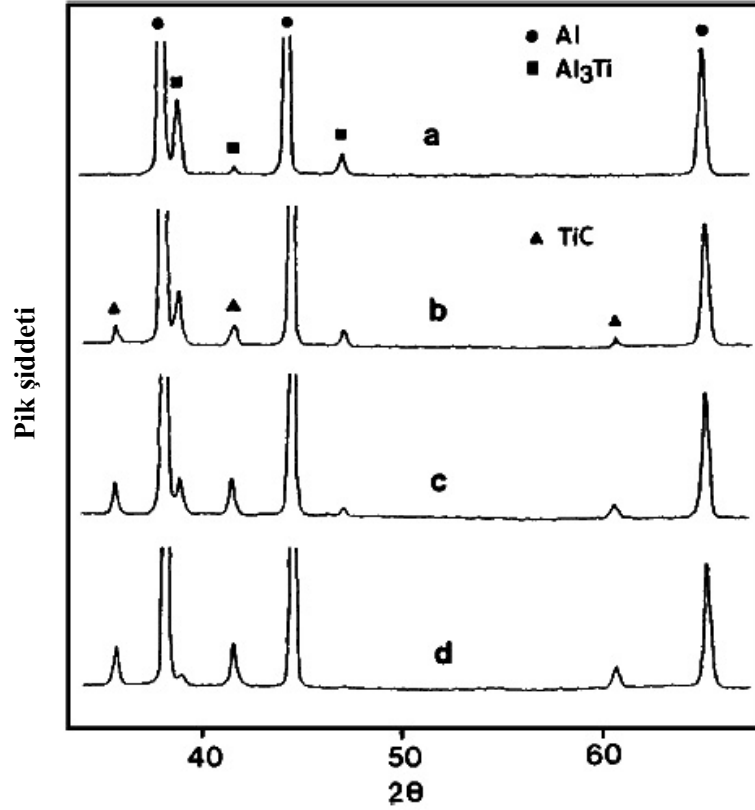
Huashun *et al.* (2006), TiC ve Al_4C_3 oluşumu üzerine yapılan serbest enerji değişimi hesaplamalarının, bu iki fazında oluşum serbest enerjilerinin negatif olduğunu dolayısıyla, her iki reaksiyonunda kendiliğinden gerçekleşebileceğini ifade etmişlerdir. Sheibani *et al.*'de (2007), TiC ve Al_4C_3 için serbest enerji değişimlerini Şekil 1.8'deki gibi sunmuşlardır.



Şekil 1.8. a) TiC ve b) Al_4C_3 'ün oluşum serbest enerji değişimleri (Sheibani *et al.* 2007)

Şekiller dikkatli bir şekilde incelendiğinde TiC oluşum serbest enerjisinin (ΔG) daha negatif olduğu ve böylece TiC oluşum eğiliminin Al_4C_3 'e göre daha fazla olduğu sonucu çıkarılabilir (Man *et al.* 2002).

Birol (1999), Al-5Ti alaşımının 1150°C'de grafit (C) karıştırıcı ile reaksiyona girmesini sağlayıp değişik reaksiyon süreleri için in-situ Al/TiC kompozitler üretmiştir. Üretilen kompozitler üzerinde yaptığı XRD analizlerinde; 1150°C'de 10 dakika süreyle grafit çubuk ile reaksiyona maruz kalan numunede Al_3Ti piklerinin yanı sıra TiC pikleri, 40 dakikalık bir reaksiyon sonunda ise numunelerde Al_3Ti piklerinin azalıp TiC piklerinin baskın hale geldiğini belirlemiştir. 60 dakika reaksiyona sokulan numunelerde ise sadece Al ve TiC pikleri oluştuğunu tespit etmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla ürettiği ve grafit ile reaksiyona maruz olmayan Al-Ti alaşımında ise yalnızca Al_3Ti metallerarası fazının oluştuğunu belirlemiştir (Şekil 1.9).



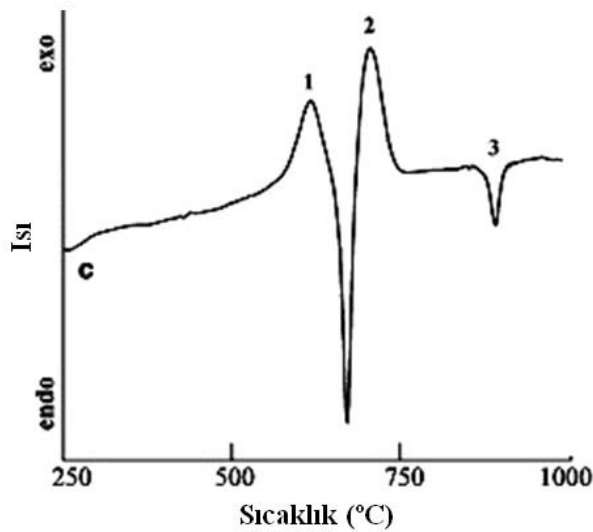
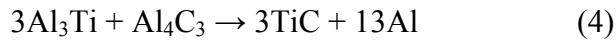
Şekil 1.9. 1150°C’de üretilen a) Al-5Ti alaşımının, b) 10 dakika grafit ile reaksiyona giren, c) 40 dakika grafit ile reaksiyona giren, d) 60 dakika grafit ile reaksiyona sokulan in-situ kompozitlerin XRD eğrileri (Birol 1999).

Al-Ti-C üçlü denge sistemi üzerinde yapılan diğer pek çok çalışma Al₄C₃, TiC, Ti₂AlC ve Ti₃AlC gibi arayüzey reaksiyon ürünlerine rastlanmaktadır, ancak sunulan bu çalışmada TiC dışında diğer bileşenlerin varlığına rastlanmamıştır. Birol (1999), yaptığı mikroyapısal incelemeler sonunda, üretim işlemi esnasında 60 dakikalık proses süresi aşıldığı (t>60 dak.) zaman ve alaşım içerisindeki tüm Ti, TiC’e dönüştükten sonra ancak Al₄C₃ fazı oluşmaya başlayacağını bildirmiştir. Bu görüşünü de Al-Ti-C üçlü sistemi içerisinde oluşan fazlardan termodinamik olarak en kararlısının TiC olmasına bağlamaktadır.

Birol (2006), Al/TiC in-situ kompozitler üzerinde Ti:C oranının belirlenmesi üzerine yaptığı çalışmalarda TiC’ün: Ti_(1+x)C_(1-x) şeklinde ifade edilmesi durumunda ve 0<x<0.36 değer aralığı için de oluşan TiC bileşiğinin stokiyometrik bir faz olmadığını belirlemiştir. Çalışmada, TiC’ün NaCl’ye benzeyen kübik kristal yapısının Al’un yüzey

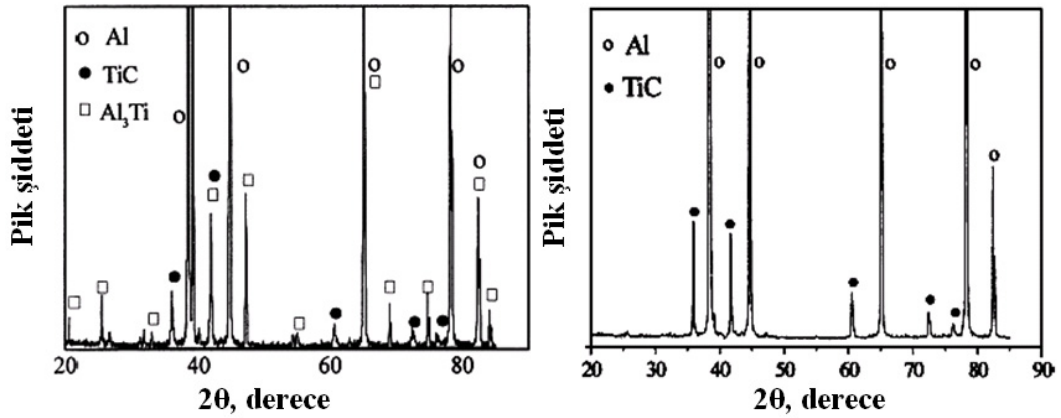
merkezli kübik sistemiyle (YMK) diğer in-situ bileşiklere göre (TiB₂ gibi) daha uyumlu bir yapı oluşturduğu ayrıca Al ile TiC arasındaki latis parametrelerinin birbirine oldukça yakın olduğu (sırasıyla 4.328 ve 4.048Å) ve aradaki farklılığın yaklaşık olarak %6.9 kadar olduğu dile getirilmiştir.

Birol (2007), Al-Ti-C üç bileşenli karışımı üzerinde yaptığı DTA analizlerinde ise Al matrisin ergime sıcaklığında iki ekzotermik reaksiyon piki gözlemlemiştir (Şekil 1.10, 1 ve 2 nolu reaksiyonlar). Numuneler üzerinde yaptığı XRD analizlerinde de, bu reaksiyonların Al₃Ti ve Al₄C₃'e ait oluştuğunu belirlemiştir. Çalışmada sıcaklığın 750°C'ye artırılması durumunda Al₄C₃ tanelerinin büyüüp daha belirgin hale geldiği ancak Al₃Ti bileşiğinde önemli bir değişim gözlemlenmediği ifade edilmektedir. Ancak, sıcaklığın 900°C'ye çıkarılması durumunda yapılan XRD analizlerinde TiC fazına ait piklerin oluştuğu buna karşın Al₃Ti'nin piklerine ait yansımalarda azalma görüldüğü belirlenmiştir. Bu durumu DTA analizinde karşılaşılan 2. endotermik reaksiyona (Şekil 1.10, 3 nolu reaksiyon) bağlayan Birol, bu esnada gerçekleşen reaksiyonu da denklem 4 ile sunmuştur. Bu reaksiyon daha önce Nukami ve Flemings (1995) tarafından da dile getirilmiştir.



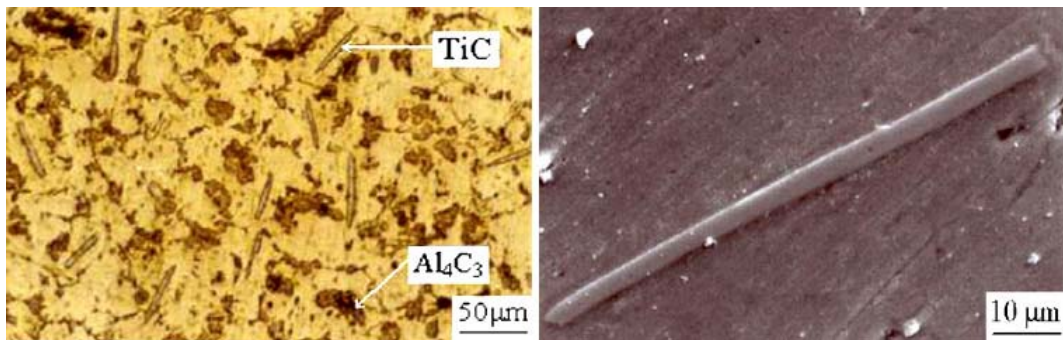
Şekil 1.10. 6 saat süreyle öğütülen Al-Ti-C üçlü karışımının DTA eğrisi (Birol 2007)

Yang *et al.* (2001), Al/TiC in-situ kompozit sistemi üzerinde, Al_3Ti fazlarının elimine edilebilmesi amacıyla başlangıç toz karışımının içereceği Ti:C oranını belirlemeye çalışmışlardır. Ürettikleri değişik bileşenli kompozitlerin, XRD analizlerinde Ti:C oranının 1:1 olması durumunda yapı içerisinde her zaman Al_3Ti bileşiğinin olacağını ve bu fazın gevrek özellik sergilemesi nedeniyle nihai kompozitin sünekliliğini azaltacağını söylemişlerdir. Ti:C oranın 1:1.3 olması durumunda ise yapı içerisinde sadece TiC bileşenin sentezlendiğini bulmuşlardır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Al/TiC kompozitlerin XRD analiz sonuçları a) Ti:C oranı 1:1, b) Ti:C oranı 1:1.3 (Yang *et al.* 2001)

Sheibani and Najafabadi (2007), ürettikleri in-situ kompozitlerin Mikroyapısal incelemelerinde genel beklentinin aksine whisker şeklinde TiC bileşikler tespit etmişlerdir (Şekil 1.12) ve bunları yaptıkları EDX analizleriyle de doğrulamışlardır.



Şekil 1.12. a) Al-TiC- Al_4C_3 kompozitin mikroyapısı ve b) whisker şeklinde oluşan TiC bileşiği (koyu alanlar Al_4C_3 bileşiğidir) (Sheibani and Najafabadi 2007)

Sheibani and Najafabadi (2007) ayrıca, Al_4C_3 bileşiğinin yapıda fazla C kullanılması nedeniyle oluştuğunu kompozit içerisindeki Ti miktarının artırılmasıyla Al_4C_3 bileşiğinin fark edilir derecede azaltılıp TiC whisker miktarının artırılabilceğini de göstermişlerdir. Ancak, diğer araştırmacıların benzer yapılarda gözlemlediklerinin aksine bu çalışmada Al_3Ti metallerarası bileşiğine rastlanmamıştır. Bu durum XRD analizleriyle de doğrulanmıştır. Yazarlar bunun sebebini $TiAl_3$ 'ün sistem içerisinde gerçekleşen daha düşük serbest enerjili reaksiyonlarda kullanılmasına bağlamışlardır. Bu çalışmadaki en ilginç sonuç üretilen TiC bileşiğinin morfolojisi ve doğasıdır. Çünkü metalik matriksler içerisinde in-situ tekniği ile şimdiye kadar rapor edilen pek çok seramik bileşiği partikül şeklindeydi. Fakat bu çalışma matriks içerisinde TiC whiskerlerin oluştuğunu göstermektedir. Whisker şeklindeki kuvvetlendiriciler matriksin mekanik özelliklerini daha çok artırmaktadırlar. Çünkü whisker kuvvetlendiricilerin çap ve uzunluğu matriksin mekanik özellikleri üzerinde daha kritik bir öneme sahiptir (Sheibani and Najafabadi 2007).

Kennedy *et al.* (2000), ağırlıkça Al-%8Ti-%2C içeren karışımlardan 680°C, 850°C ve 975°C 'ler de ürettiği numuneler üzerinde yaptığı XRD analizlerinde, 680°C'de ürettiği numunelerde Al'a ek olarak Ti piklerine, 850°C'de ürettiği numunelerde ise Al_4C_3 ve Al_3Ti piklerine rastlamıştır. 975°C'de sentezlenen kompozitte ise yalnızca Al ve TiC pikleri bulunduğunu bildirmişlerdir. Çizelge 1.2 bu sıcaklık aralığında numunelerde belirlenen fazları özetlemiştir.

Çizelge 1.2. Değişik sıcaklıklarda numuneler üzerinde belirlenen fazlar (Kennedy *et al.* 2000)

Sıcaklık	Gözlemlenen fazlar
680°C	Al, Ti
740°C	Al, Ti, Al_3Ti , Al_4C_3
850°C	Al, Al_3Ti , Al_4C_3
925°C	Al, TiC
975°C	Al, TiC

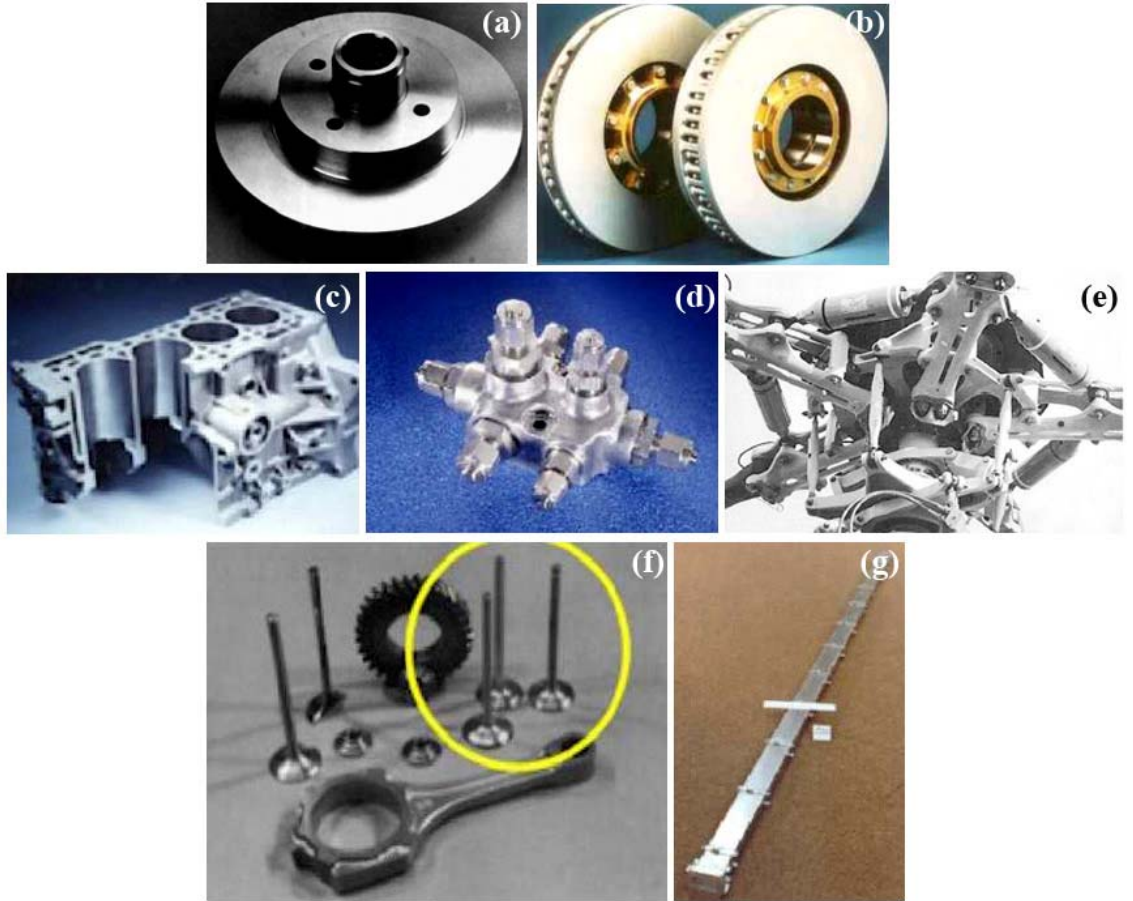
Kennedy *et al.* (2000), Al_4C_3 oluşumunun alüminyumun ergimesinden hemen sonra yaklaşık $700^\circ C$ civarında başladığını ancak, oluşan Al_4C_3 konsantrasyonunun çok düşük seviyelerde olması nedeniyle XRD ile doğrulanmasının güç olduğunu belirtmektedirler. Çünkü alüminyumun ergimesi ile oluşan endotermik reaksiyon sürecinin bu fazın oluşumu ile aynı sıcaklık aralığına rastladığını, bundan dolayı, Al_4C_3 ile açığa çıkan ısının yaklaşık %40'ının bu ergime esnasında absorplandığını belirtmektedirler. Fris *et al.* (2002)'de yapı içerisinde olabilecek partikül topaklaşmaların sebebinin, impüriteler nedeniyle kuvvetlendirici-matriks arayüzeylerinde oluşan zayıf bağlanmaya ve partikül arayüzeylerinin oksidasyonuna bağlamıştır. Man *et al.* (2002)'de konu üzerine yaptığı çalışmalarda yüksek soğutma hızlarının TiC partiküllerin matriks içerisinde topaklaşmalarını engellediğini belirlemişlerdir. Wang *et al.* (2003), farklı bileşenlerdeki Al-Ti-C alaşımı üzerinde yaptığı mikroyapısal incelemelerde reaksiyon sıcaklığı azaldıkça eriyik içerisinde TiC partiküllerin topaklaşma eğiliminin arttığını ve bu partiküllerin genellikle α -Al tane sınırlarında aglomera olduğunu gözlemlemişlerdir.

Yukarıda özetlenen çalışmalar dikkatle incelendiğinde; in-situ reaksiyonların, işlem sıcaklığı, bekleme süresi, erime sıcaklığı vb. birçok üretim parametresinden etkilendiği ve bu parametrelerin her üretim yöntemine göre de farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır. Günümüzde konu üzerine devam etmekte olan çalışmaların büyük bir çoğunluğu bu kompozitlerin sentezlenebilirliği ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır bu da MMNK'lerin özellikle otomotiv, savunma ve uzay endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılabilmesini sınırlandırmaktadır. Bu çalışmada ilk kez, üretim maliyetlerini düşüreceği düşüncesiyle konvansiyonel sıcak presleme yöntemi kullanılarak in-situ Al/TiC nano-kompozitler elde edilmeye çalışılmıştır. Üretim işlemindeki en etkin parametrelerden biri olan sinterleme sıcaklığının in-situ TiC faz oluşumu üzerine etkisi araştırılıp, buradan elde edilen sonuçlara dayanarak üretilen nano kompozit malzemenin içyapı ve arayüzey özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, Al bazlı in-situ sistemlerin arayüzey ve üretim parametrelerinin optimizasyonunu ile yakından ilgili olan ve kompozitlerin servis şartlarındaki kullanım performanslarını belirlemek için mekanik ve korozyon özellikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

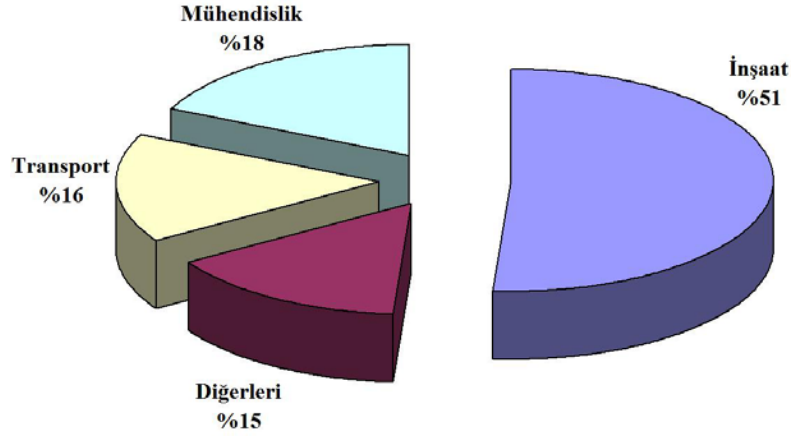
2.1. Alüminyum Metal Matriksli Kompozitler (AMMK)

Alüminyum bazlı metal matriksli kompozitler (AMMK) özellikle otomotiv, uçak ve uzay endüstrilerindeki birçok mühendislik uygulamalarında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. a) Otomobil fren diski (Kaczmar *et al.* 2000), b) Alman Knorr Bremse şirketi tarafından geliştirilmiş SiC takviyeli yüksek hız treni fren diskleri (Cayron 2000), c) Kolbenschmidt şirketi ve Porsche işbirliği ile üretilen motor blok giydirmesi (Cayron 2000), d) hidrolik manifold (Miracle 2000), e) Fransa N4 ve EC120 helikopterleri kanat taşıma aparatı (Miracle 2000), f) Toyota Altezza için geliştirilen Ti bazlı egzoz valfleri (Saito 2004), g) Gr fiber takviyeli Al bazlı uzay teleskopu (Rawal 2001)

AMMK malzemeler uzun yıllardan beri bilinmesine karşın kullanımları geçtiğimiz son 15 yılda hızlanarak artmıştır. EAA (European Aluminium Association) verilerine Al ve alaşımlarının sanayi endüstrisinde kullanım alanları Şekil 2.2'deki gibidir.



Şekil 2.2. Alüminyum alaşımlarının endüstride kullanım yüzdeleri¹

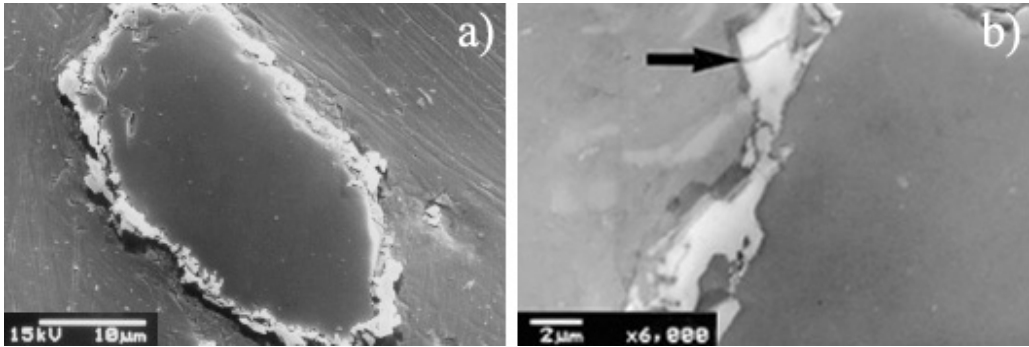
AMMK malzemeler sahip oldukları yüksek mukavemet, düşük yoğunluk, iyi aşınma direnci ve yüksek sıcaklık mukavemeti gibi üstün özellikleri nedeniyle farklı gereksinimlere cevap vermektedirler. Ancak, gelişen teknoloji AMMK malzemelerden beklenen performans özelliklerini de sürekli olarak geliştirmesini gerektirmektedir. Bu nedenle, AMMK malzemeler sahip oldukları bu üstün özellikleri yanında birçok olumsuzluğu da bünyelerinde taşımaktadırlar. Bu kompozitlerde sıkça rastlanan olumsuzluklar şunlardır:

2.1.1. Matris/kuvvetlendirici arayüzeyindeki eksik ıslanabilirlik

AMMK'ler genellikle temel iki bileşenden oluşurlar. Bunlardan birisi metal matris (Al alaşımı), diğeri de takviye malzemesidir (genel olarak bir oksit, karbür veya nitrür) (Huda 1995; Ray 1995). AMMK'lerin üretiminde sıklıkla SiC ve TiC gibi düşük yoğunluklu seramik karbürler kullanılmaktadır. Seramik malzemelerin sıvı metaller

¹ <http://www.eaa.net/statistics/overview.asp>

tarafından ıslatabilirliği, özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları açısından önemlidir. Bilindiği üzere, iyi bir arayüzey uygulanan yükün matristen katkı fazına transferini ve dağılımını sağlayan en önemli unsurdur ve kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirir. Kompozitlerin üretimi veya tekrar-ergitilmesi esnasında arayüzeyde meydana gelen çoğu karbür karakterli kimyasal reaksiyon ürünleri, katkı fazının bozunması ve ıslatabilirliğin azalması için başlıca problemlerdir. Yüksek sıcaklıklarda bu karbür fazları sıvı alüminyum ile reaksiyona girerek matriks/takviye fazı arayüzeyinde kompozit özelliklerini olumsuz etkileyen Al_4C_3 reaksiyon ürünü meydana gelmektedir (Şekil 2.3.a) (Cocen 1996; Salvo 1991; Suery 1995; Birol 2007). Al_4C_3 , kompozitlerin kullanılabilirliği ve mekanik özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir, çünkü oldukça gevrek bir faz olması nedeniyle kompoziti kırılgan hale sokabilir (Şekil 2.3.b) ve su ile reaktif olarak da kompozitin korozyona karşı duyarlı hale gelmesine neden olabilir (Trowsdale 1996; Yaghmaee 2001; Lucas ve Clarke 1993).

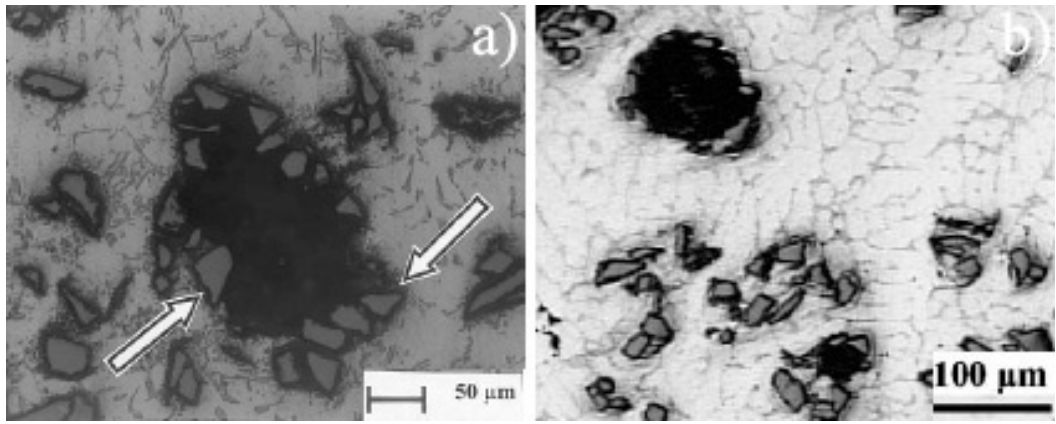


Şekil 2.3. 950°C’de 15 dakika ısıl işlem sonrası matriks/takviye fazı arayüzeyinde a) Al_4C_3 oluşumu, b) arayüzey reaksiyon ürünlerinde oluşan mikro kırılmalar (Tham *et al.* 2001)

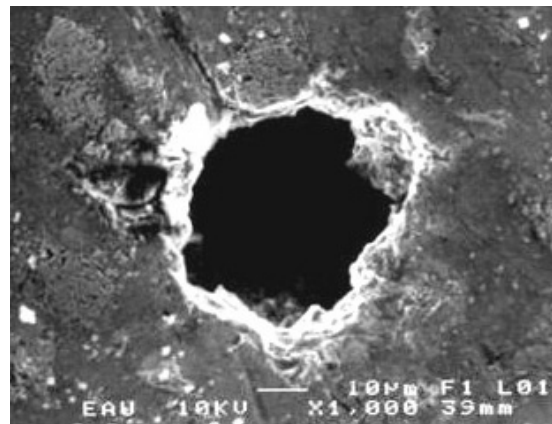
2.1.2. Matriks içerisinde oluşan poroziteler

AMMK’lerin üretimi esnasında değişik tip ve boyutlarda poroziteler oluşabilmektedir. Bu poroziteler kompozitin mekanik özelliklerini oldukça düşürürler ve ciddi mikroyapısal hasarlara neden olabilirler (Segurado *et al.* 2003; Gui *et al.* 2000). Çünkü, akma mukavemeti altında görülebilecek yorulma hasarları ya da kesme gerilmelerine maruz bir kompozitin uğrayacağı kırılma hasarları, gerilme yığılmalarının yüksek

olduğu bu gözenekler içinden gerçekleşecektir. Yapılan deneysel çalışmalarda, boşlukların hasar oluşumunda itici güç olduklarını ortaya koymuştur (Llorca 2000). AMMK'lerde porozite oluşumu birkaç şekilde gerçekleşebilir. Gaz kabarcıkları (gas porosity) ve partikül kümelenmeleri (cluster effect) en sık rastlananlarıdır (Şekil 2.4) (Peng *et al.* 2005). Yapılan çalışmalar, kompozit içerisindeki boşluk miktarının artması ile korozyon direncinin zayıfladığını göstermektedir (Trowsdale 1996; Dikici *et al.* 2007). Çünkü özellikle korozyon bu porozitelerde çekirdeklenmeye başlamaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.4. a) SiC partiküllerin kümelenmesi sonucu A356 alaşımında oluşan porozite (cluster effect) (Bindumadhavan *et al.* 2001), b) döküm esnasında AMMK içinde oluşan gaz boşluğu (Tekmen *et.al* 2003).



Şekil 2.5. Partikül kümelenmesi sonucu oluşan porozite kenarlarında çekirdeklenmeye başlayan korozyon mekanizması (Dikici *et al.* 2007)

2.1.3. Matriks alaşım elemanlarının tercihli segregasyonları

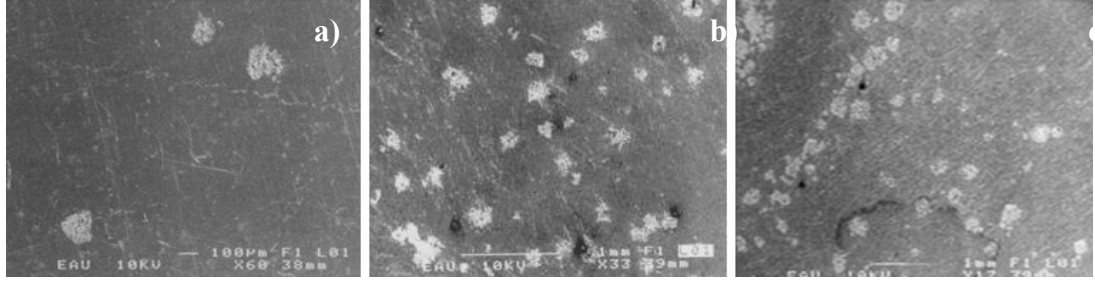
Konuyla ilgili yapılan pek çok çalışmada, AMMK'lerin etimi ve üretim sonrası uygulanan ısıl işlemler esnasında matriksi oluşturan alaşım elementleri kuvvetlendirici/matris ara yüzeyine segregasyon olup matriksin kimyasal kompozisyon dağılımlarını değiştirdiği bulunmuştur. Özellikle, yaşlandırma işlemi esnasında oluşan ikinci faz okelteleri bu etkiyi artırmaktadır (Trzaskoma, 1990) ve takviye fazının hacimsel oranı arttıka bu oran daha da artmaktadır (şekil 2.6).



şekil 2.6. A356/20SiC kompozitin Mg EDS haritası: Mg elementi takviye fazı etrafında tercihli olarak yoğunlaşmaktadır (Tekmen *et al.* 2003).

2.1.4. Kuvvetlendirici fazın hacimsel oranı ve boyutunun etkisi

Kompozit içerisindeki takviye fazının boyutunun ve hacimsel oranının artması üretim esnasında bu sert parçacıkların kırılma ve çatlama riskini artıracaktır. Bu durum beraberinde matriks/takviye arayüzeyinde eksik adhezyon oluşturacaktır. Böylece düzensiz bir mikroyapı oluşturması yanında kompozitin korozyon duyarlılığını da artıracaktır. Çünkü Al üzerinde oluşan koruyucu oksit film hasarı kusurlu arayüzey miktarı arttıka artmaktadır. Sonuçta kompozitin korozyon hızı, yani çukurcuk korozyonuna karşı duyarlılığı artacaktır (şekil 2.7).



Şekil 2.7. AMMK’lerde takviye hacim oranı artımıyla çukurcuk sayısının artması a) Matriks alaşım, b) %10 SiC katkı, c) %20 SiC katkı (Gavali *et al.* 2006)

2.2. Metal Matriksli In-situ Nano Kompozitler (MMNK)

Günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan ve kuvvetlendirici partiküllerin dışarıdan matriks içerisine katılması (ex-situ) ilkesine dayanan geleneksel metal matrisli kompozit (MMK) üretiminde yukarıda anlatılan olumsuzluklara sıkça rastlanmaktadır (Ji 2000, Jose 2002, Gao 2002). Özellikle, seramik-matriks arayüzeyi bu olumsuzlukların kaynağını teşkil etmektedir. Buda, AMMK malzemelerin mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Tüm bu problemlerin üstesinden gelebilecek ve arayüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan en etkili yöntem ise kuvvetlendirici partiküllerin sıvıya sonradan ilavesi yerine (ex-situ), sıvı eriyik içerisinde yerinde (in-situ) reaksiyonlarla oluşturulmasıdır (Jose 2001; Kuznetsov 1996). Bu nedenle, bilim adamları tarafından yapılan değerlendirmeler, nano teknoloji tabanlı bu yeni yöntem ile üretilen kompozitlerin geleneksel kompozit malzemelere oranla daha çok tercih edileceğini ifade etmektedir. Çünkü iri taneli rakipleri ile karşılaştırıldıklarında nano yapılı malzemeler çok özel özellikler sergilemektedirler (Alivisatos 1996; Xiao 2001; Antonietti 1995).

2.2.1. In-situ nano-kompozitlerin avantajları

In-situ nano kompozitlerin diğer malzemelere alternatif hale gelmelerinin en önemli nedeni aynı bileşendeki kompozitlere göre matriks/kuvvetlendirici arayüzey eksik ıslatmalarının ortadan kalkmasıdır. Bu tip malzemeler kompozitin hem mekanik hem de korozif özelliklerini aynı anda iyileştirmede de kullanılmaktadırlar. Bunlara ek olarak;

- Mukavemetlerinin çok daha yüksek olması,
- Sıcaklık değişikliklerine ve termal şoklara karşı düşük hassasiyet göstermeleri,
- Özgül mukavemetlerinin çok yüksek olması,
- Ede edilen takviye fazlarının termodinamik açıdan kararlı olması,
- Takviye fazının matriks içerisinde homojen bir şekilde dağılması,
- Aşınmaya karşı yüksek direnç göstermeleri,
- Yüksek elastik modüle sahip olmaları,
- Yeni tasarım esneklikleri sunmaları diğer ilgi çeken başlıca özellikleridir (Feng ve Froyen 1999; Zhang *et al.* 2001; Greil 2002).

2.2.2. In-situ nano-kompozitlerin dezavantajları

Kompozit malzemeler, mantığı gereği çeşitli malzemelerin iyi özelliklerinin bir araya getirilmesi sonucunda, daha iyi özelliklere sahip malzemeler elde edilmeye çalışılır. Şayet her türlü bileşenin olumsuz özellikleri mevcutsa bu özellikler nihai kompozit malzemeye de yansır. Örneğin kompoziti oluşturan matriks organik çözücülere karşı dayanıksızsa, bu olumsuzluk onun oluşturduğu kompozite de yansır. Dolayısı ile bu kompozit malzemenin organik çözücülerin bol miktarda bulunduğu ortamlarda kullanılmaması gerekir. Aynı mantık sıcaklık, nem v.b. gibi diğer kimyasal etkiler açısından da yürütülebilir. Buna ek olarak;

- Üretimde kullanılan partiküllerin yüksek fiyatı,
- Sinterleme boyunca tane büyümesinin engellenememesi,
- Üretim esnasında istenmeyen reaksiyon ürünlerinin oluşabilmesi,
- Genellikle yüksek üretim sıcaklıklarına ihtiyaç duyulması,
- Henüz çok iyi tanımlanmış üretim parametrelerinin olmaması gibi dezavantajları da mevcuttur (Cui *et al.* 2000; Yu *et al.* 2003).

Çizelge 2.1’de in-situ üretim tekniği ile günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan diğer üretim yöntemlerinin bir karşılaştırılması sunulmuştur.

Çizelge 2.1. MMK üretiminde yaygın olarak kullanılan proseslerinin in-situ üretim tekniği ile karşılaştırılması (Shtessel 1996; Fan *et al.* 2003; Ma ve Tjong 1997; Tjong *et al.* 2003; Tjong ve Ma 2000; Lu *et al.* 2001; Birol 2007)

Proses	Avantajları	Dezavantajları
Toz metalürjisi (PM)	<ul style="list-style-type: none"> Nihai boyutlara yakın üretim işlemi, Yüksek hacimsel katkı oranı (~50), Geleneksel metotlarla işlenebilme kolaylığı, Döküme göre daha yüksek mekanik özellikler, İstenilen şekle uygun üretim, 	<ul style="list-style-type: none"> Tutarsız sinterleme davranışı, İkincil işlemlere gereksinim, Yüksek malzeme fiyatları, Kullanılan parçacık boyutuna duyarlı tane boyutu
Döküm	<ul style="list-style-type: none"> Düşük maliyet, Mevcut dökümhane tekniklerine uygun, Yüksek mukavemetli fiber takviyeli kompozitler, İstenilen şekle yakın üretim, Dizayn esnekliği, 	<ul style="list-style-type: none"> Döküm yapısına sahip olması, Yüksek işlem sıcaklıkları, Sınırlı hacimsel katkı oranı ($\leq\%20$), Kuvvetlendiricilerin kaplanma ihtiyacı, Kullanım ve üretim sırasında kuvvetlendiricilerin bozunması,
In-situ	<ul style="list-style-type: none"> Mikron altı parçacık boyutu, Termodinamik olarak kararlı kuvvetlendiriciler, Temiz ve gözeneksiz kuvvetlendirici morfolojisi ve arayüzeyi, Güçlü matriks/kuvvetlendirici bağlanması, Geniş hacimsel katkı aralığı (%5-90), İyi yüksek sıcaklık mukavemeti, İstenilen fonksiyona uygun malzeme üretimi, 	<ul style="list-style-type: none"> Reaksiyon kontrolüne ihtiyaç duyması, Çok yüksek işlem sıcaklıkları gerektirmesi, Yüksek sıcaklıklarda uzun işlem sonrası kuvvetlendiricilerin büyümesi, İstenmeyen reaksiyon ürünlerinin oluşabilmesi,

2.2.3. In-situ kompozitlerin üretim yöntemleri

In-situ seramik fazlarla kuvvetlendirilmiş MMK'lerin mekanik ve yapısal özelliklerini optimize etmek için çeşitli üretim teknikler geliştirilmiştir. Yapılabilecek en etkin sınıflandırma da şüphesiz üretim yöntemine göre olacaktır. Buna rağmen literatürde bağdaşık bir terminolojiye rastlamak oldukça güçtür. Çünkü her yöntemde farklı matriks ve in-situ fazların sentezlenmesi bu üretim tekniklerinin sınıflandırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, burada üretim esnasında oluşan reaksiyonların ve metalik matriks fazının sıcaklığına göre bir sınıflandırma yapılmıştır. Bu yöntemler;

1- Katı-sıvı reaksiyon süreçli üretim yöntemleri

- Kendiliğinden yürüyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS)
- Ekzotermik yayılma (XD)
- Reaktif sıcak presleme (RHP)
- Yanma yardımcı döküm (CAC)
- Doğrudan reaksiyon sentezleme (DRS)
- Akış yardımcı sentezleme (FAS)
- Reaktif kendiliğinden infiltrasyon (RSI)
- Doğrudan ergitme/metal oksidasyonu yöntemi (DIMOX)
- Hızlı Katılma Prosesi (RSP)
- Reaktif sıkıştırılmalı döküm (RSC)

2- Katı-katı reaksiyon süreçli üretim yöntemleri

- Mekanik alaşımlama (MA)
- Reaktif sıcak presleme (RHP)
- İzotermal ısı işlemi (IHT)

3- Sıvı-sıvı reaksiyon süreçli üretim yöntemleri

- Osprey püskürtmeli yayılma

4- Sıvı-gaz reaksiyon süreçli üretim yöntemleri

- Reaktif gaz enjeksiyon (RGI)

5- Buhar-sıvı-katı (VLS) reaksiyon süreçli üretim yöntemleridir (Shtessel 1996; Jiang *et al.* 1997; Zhu 1999; Tjong ve Ma 2000; Cui *et al.* 2000; Lu *et al.* 2001; Yang *et al.* 2001; Fan *et al.* 2003; Song *et al.* 2004).

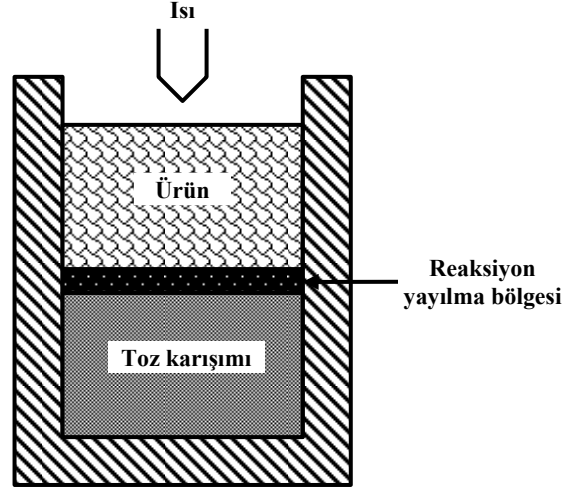
Katı-sıvı reaksiyon süreçli üretim yöntemleri

Bu üretim yönteminde reaktanlar; bir sıvı metal faz içerisinde kuvvetlendirici fazı oluşturabilmek için in-situ şeklinde reaksiyona girerler. Esas olarak, bu üretim süreci kuvvetlendirici fazların bir çözücü içerisinde (matriks) bileşenlerin difüzyonu ile oluşturulmasına dayanır.

Kendiliğinden yürüyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS)

1960'ların sonlarında Merzhanov *et al.* (1981) (Borovinskaya *et al.* 1973; Tjong ve Ma 2000) tarafından geliştirilmiştir. İşlem, elementlerin stokiometrik miktarları karıştırılarak kompakt bir karışım elde edilmesiyle başlar. Daha sonra, karışım yeterli oranda yüksek bir ısı ile yakılır, meydana gelen ekzotermik reaksiyonlar içinde açığa çıkan yanma dalgası ise reaktanların kendiliğinden yürüyen bir reaksiyonla istenilen ürünlere dönüşerek sentezlenmesini sağlar. Oluşumun şematik bir şekli Şekil 2.8'de sunulmuştur. En önemli özelliği reaksiyonların kendi kendine devam etmesidir. Bunun için üç temel gereksinime ihtiyaç vardır. Birincisi, reaksiyon yüksek oranda ekzotermik olmalıdır. İkincisi, difüzyonu hızlandırmak için reaktanlardan birinin sıvı yada buhar fazında olması gerekir, üçüncüsü de, kondüksiyon yada radyasyonla oluşan ısı yayılım hızının ısı oluşum hızından daha düşük olması gerektiğidir. Bu durum çevreye olan ısı kayıpları nedeniyle reaksiyonun durmasını engelleyecektir. Bu yöntemin ana avantajları, üretim için gerekli enerjiyi kendi kendine sağlaması, yüksek saflıkta ürünler elde edilmesi, yüksek reaksiyon hızlarından dolayı da yüksek üretilebilirlik sağlamasıdır. Çok yüksek üretim sıcaklıklarına gereksinim duyması ise en önemli dezavantajlarıdır (~2500°C). Ancak, yüksek sıcaklığın reaksiyonlar üzerinde birde olumlu katkısı vardır. Çünkü bu sıcaklıklarda malzeme içerisindeki pek çok yabancı madde (safsızlıklar) buharlaşır ve matriks tarafından tam olarak ısıtılabilen temiz

reaksiyon ürünlerinin oluşumuna izin verir. Oluşan reaksiyon ürünleri genellikle küresel formdadır ve matriks içerisine homojen dağılmışlardır. SHS yöntemiyle sıklıkla seramik ve intermetalik matriks kompozitlerin üretimi yapılmaktadır.

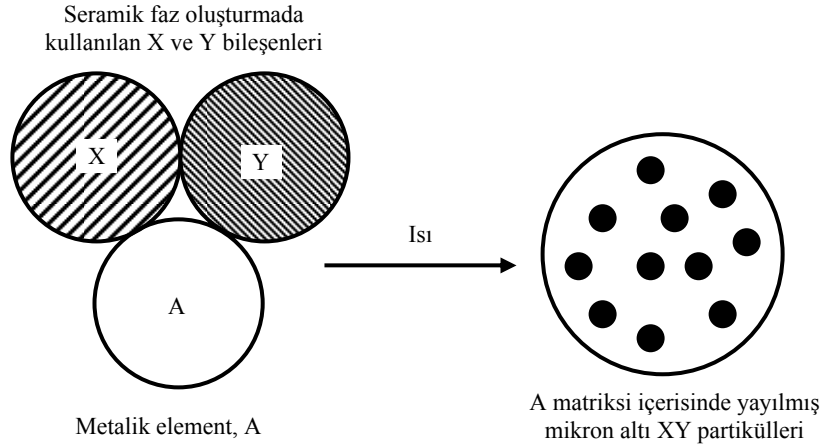


Şekil 2.8. Kendiliğinden yürüyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS) üretim yönteminin şematik resmi (Shtessel 1996)

Ekzotermik yayılma (XD)

1980'lerde Martin Marietta laboratuvarlarında (USA) geliştirilen bu yöntem XD olarak adlandırılmaktadır (Ma *et al.* 1994; Tjong ve Ma 2000). İşlem, kimyasal reaksiyonlar esnasında açığa çıkan ekzotermal ısıyı kullanır. Seramik tozlar (X ve Y gibi), bir metalik faz ile (A gibi) beraber ısıtılır, metalik faz burada ürünün matriksini oluştur, sıcaklık genellikle A fazının erime noktası üzerinde fakat XY seramik fazını oluşturmak için gerekli ısının altındadır. X ve Y bileşenlerinin elementleri ekzotermik olarak reaksiyona girer ve çözücü faz içerisinde mikronaltı XY sert partikülleri oluşturulur (Şekil 2.9). Bu üretimde, parçaya son şekli vermek için kompozit tozları alışlagelmiş üretim yöntemlerinden döküm, haddeleme, ekstrüzyon, dövme gibi yöntemlerle şekillendirilebilir. Seramik, metalik yada intermetalik matriks içerisinde seramik partiküllerin başarılı bir şekilde üretilmesi için ana şart sıvı bileşenin yeterli düzeyde çözünürlüğe sahip olmasıdır. Bu yöntemle, TiB_2 , ZrB_2 , $MoSi_2$, VC, VB_2 , TiC, $AlTi_2$, WC, $TiSi_2$, $AlZr_2$ gibi pek çok kuvvetlendirici parçacıklar, Al, Cu, Fe, Mg, Ni, Co, Ti,

NiAl, CoAl, CrAl, TiAl gibi matriks malzemeleri içerisinde başarıyla üretilmektedirler. En büyük dezavantajı reaksiyon hızlarının kontrol edilememesi nedeniyle oluşan düşük yoğunluklu yapıdır.



Şekil 2.9. XD yönteminin şematik gösterimi (Tjong ve Ma 2000)

Reaktif sıcak presleme (RHP)

İlk olarak TiB_2 partiküller ile güçlendirilmiş metal matriks kompozitlerin üretimi için geliştirilmiştir (Tjong ve Ma 2000). Temel yapısı XD tekniğine dayanır. Tek fark in-situ ekzotermik reaksiyonların ardından poroz yapıdaki kompozitin sıcak olarak preslenmesidir. Böylelikle, yoğunluğu oldukça yüksek Al bazlı kompozitler tek adımda üretilmektedirler. Yapılan çalışmalar genellikle, Al matriks içerisinde Al_2O_3 ve TiB_2 oluşumu üzerine yoğunlaşmaktadır.

Bu üretim işlemi esnasında oluşan reaksiyonların hızı ve yoğunluğu; reaktanların boyutu, şekli, tozların kompakt haldeki yoğunluğu, ısıtma hızı, uygulanan basınç ve atmosfer gibi pek çok işlem parametresinden etkilenmektedir. Bu yöntemle, NiAl/ Al_2O_3 , NiAl/ TiB_2 , NbAl₂/Nb ve MoSi₂/SiC gibi in-situ kompozitlerin üretimi yaygın olarak yapılabilmektedir. En önemli avantajları, başlangıç malzemelerinin pahalı olmaması, üretimin tek adımda tamamlanması ve termodinamik olarak kararlı bir

mikroyapının oluşturulabilmesidir. Düşük basınçlar gerektirmesi ve daha kısa işlem sürelerine ihtiyaç duyması da yöntemin diğer dikkati çeken üstünlükleridir.

Yanma yardımcı döküm (CAC)

Bu yöntemle ilk denemeler Lin *et al.* (1991) tarafından Ti/TiC in-situ kompozitlerin sentezlenebilmesi için yapılmıştır. İşlemin temel prensibi, döküm ve yanma sentezlenmesinin birleştirmesindedir. Reaktan tozlar öncelikle stokiyometrik oranlarda karıştırılmakta ardından bir hap içerisinde paketlenmektedirler. Matriks malzemesinin erime sıcaklığına ısıtılan hap daha sonra bir grafit pota içerisine dökülür. In-situ seramik kuvvetlendiriciler, erime esnasında ekzotermik reaksiyonlarla oluşur. Bu yöntemle, TiC/Ti, TiB/Ti ve (TiB+TiC)/Ti in-situ kompozitler oluşturulabilmektedirler.

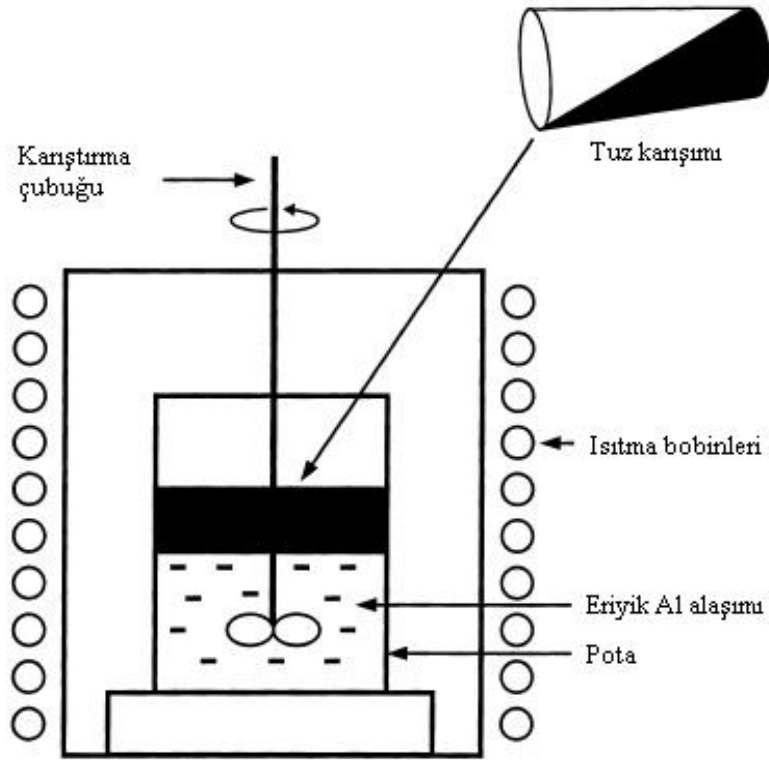
Doğrudan reaksiyon sentezleme (DRS)

Bu yöntemde reaktan tozlar yada reaktan tozların oluşturduğu kompaktlar, in-situ seramik fazlar oluşturmak amacıyla eriyik metal içerisine direkt olarak eklenirler. Ekzotermik reaksiyonlar reaktanların kendi arasında yada metal eriyik içerisindeki bazı bileşenler ile reaktanlar arasında gerçekleşir. Bu yöntemle, ilk denemelerde, Al/Al₂O₃, Al/TiC, Al/ZrC gibi in-situ kompozit sistemleri Nakata *et al.* (1995) tarafından başarılı bir şekilde üretilmişlerdir.

Akış yardımcı sentezleme (FAS)

Londra İskandinav Metalürji Laboratuvarları (LSM) tarafından patentlenmiş bir yöntemdir. Yöntem karıştırılmış tuz reaksiyonu olarak ta bilinmektedir ve önceki tekniklerde anlatılan teknolojileri kullanmaktadır. Tek fark, sentezleme yapılabilmesi için gerekli reaktanlar yerine genellik potasyum ve florin esaslı tuzların kullanılmasıdır. Yani ekzotermik reaksiyonlar, eriyik matriks ve bu tuzlar arasında oluşturulmaktadır. İşlem sonunda tuzun reaksiyona girmeyen yada kullanılmayan kısımları karışım üzerinde bir takım tortular oluşturmaktadır, bu nedenle, kompozit bir kalıba

dökülmeden bu tortuların uzaklaştırılması gerekmektedir. Yapılan çalışmalar, işlem esnasında bazı istenmeyen reaksiyon ürünlerinin de oluşabileceğini ve bununda matriks/kuvvetlendirici arayüzeyinde bir takım kirlenmelere neden olduğunu göstermiştir. Bu yöntemle, K_2TiF_6 ve KBF_4 tuz karışımı kullanılarak TiB_2 ile kuvvetlendirilmiş Al bazlı in-situ kompozitler başarılı bir şekilde üretilebilmektedirler. Yöntemin şematik bir resmi Şekil 2.10'da sunulmuştur.



Şekil 2.10. FAS yöntemi ile in-situ MMK üretiminin şematik gösterimi (Tjong ve Ma 2000)

Reaktif kendiliğinden infiltrasyon (RSI)

Bu yöntemde; çok ince taneli ve termodinamik olarak kararlı seramik kuvvetlendirici fazlar üretebilmek için eriyik ile katı poroz yapılı preform arasında reaksiyon oluşuyorken aynı anda infiltrasyon işlemi yapılır. Reaktan toz karışımlar alümina bir pota içerisine dökülür ve daha sonra bu toz karışımı üzerine Al veya Al alaşımlı ingotlar

yerleştirilir. İngot-toz çifti kontrollü atmosfer (argon yada azot atmosferi) altında bir indüksiyon fırını yardımıyla belirli bir süre içerisinde istenilen sıcaklığa ısıtılır. Bu yöntemle, TiB_2 , NbB_2 , TaB_2 , HfB_2 gibi in-situ boridler Al matriks içerisinde sentezlenebilmektedirler. Bu yöntemin en önemli avantajı, son şekle yakın üretimlerin ve yüksek oranlarda kuvvetlendirici fazların üretilebilir olmasına müsaade etmesidir.

Doğrudan ergitme/metal oksidasyonu yöntemi (DIMOX)

Lanxide Şirketi (USA) tarafından esnek özellikli in-situ metal-seramik kompozitler sentezleyebilmek için geliştirilmiştir. En önemli avantajları; kompleks şekillerin üretimine uygun olması, yüksek yoğunluklu kompozitler oluşturulabilmesi ve kompozitin kullanılacağı uygulamanın ihtiyaç duyduğu özellikleri elde etmeye olanak sağlamasıdır. Bu yöntemde, ilk olarak matriks metali ergitilerek sıvı hale getirilir ve yüksek sıcaklıklarda (Al alaşımları için genellikle 1273-1673 K arasında) ve genellikle bir gaz yardımıyla oksitlendirilerek in-situ reaksiyon ürünleri oluşturulmaya çalışılır. Reaksiyon ürünleri metal yüzeyinin dış tarafında ayrı olarak büyümeye başlar. Oluşan reaksiyon ürünlerinin iç kısımlarındaki mikro çatlaklar boyunca oksit-gaz arayüzeyine sıvı taşınımı devam ettiği sürece büyüme de devam eder. Bu kanallardan sağlanan metal bitince de büyüme durur. En son reaksiyon ürünü metal dolgulu oksit ağların birleşiminden kurulu yapıdır.

Hızlı katılaşma süreci (RSP)

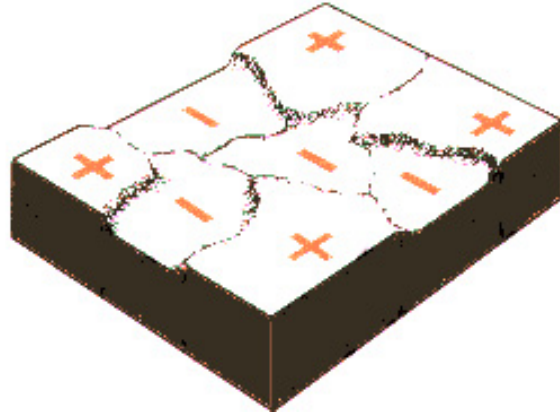
Bu yöntem döküm ve hızlı katılaştırma tekniklerinin birleşiminden oluşmaktadır. Alaşım sistemi, hızlı soğutma hızlarıyla aşırı soğutulmak suretiyle yüksek hacimsel oranlarda in-situ fazlar içeren kompozitler bu yöntemle oldukça etkili bir şekilde üretilebilmektedirler. Yöntemin en önemli avantajı, konvansiyonel üretim yöntemleriyle elde edilemeyecek alaşım bileşenlerinin üretilebilmesine olanak sağlamasıdır. Diğer bir avantajı da, mükemmel yakın homojenlikte, küçük tane boyutlu ve düzgün dağılmış ince in-situ fazlar içeren bir iç yapının işlem sonunda oluşturulabilmesidir.

Reaktif sıkıştırılmalı döküm (RSC)

İlk olarak, Al_2O_3 in-situ fazlar oluşturabilmek için denenmiştir (Tjong ve Ma 2000). Reaktan tozlardan ilk olarak bir preform hazırlanmakta daha sonra önceden ısıtılmış metal bir kalıp içerisine yerleştirilmektedir. Daha sonra, eriyik haldeki alüminyum bu preform üzerine boşaltılıp, oldukça düşük hızlarda sıkıştırılmaktadır. Bu yöntemle, TiO_2 ve sıvı Al arasındaki in-situ reaksiyonlarla $\alpha-Al_2O_3$, Al_3Ti ve $TiAl$ gibi fazlar sentezlenebilmektedir. Ancak yapılan çalışmalar bu yöntemle üniform bir dağılmış, ince taneli bir faz üretmenin oldukça güç olduğunu ortaya koymuştur. Çünkü bu yolla reaksiyonların kontrolü aşırı zordur.

2.3. Korozyon

Korozyonu genel anlamda, malzemelerin içinde buldukları ortamlar ile kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlar geçirerek bozunması olarak tanımlayabiliriz. Korozyon esnasında oluşan reaksiyonlar metal/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelir. İyonik iletken olan bütün çözeltiler, doğal sular, zeminler ve beton elektrolit olarak korozyona neden olabilmektedir (Çakır 1990, Uyar 1995). Korozyona uğrayan bir metal üzerinde anot ve katot adı verilen ayrılmış bölgeler oluşur (Şekil 2.11). Bu bölgeler birbirinden kesin olarak ayrıldıkları gibi, bazı durumlarda bütün metal yüzeyi devamlı olarak yer değiştiren anodik ve katodik bölgelerden de oluşabilir. Anotta oksitlenme (korozyon), katot da ise redüksiyon işlemi olur (korunur).



Şekil 2.11. Metal yüzeyinde farklı bölgelerin anodik veya katodik özellikler sergilemeleri

2.3.1. Korozyonun elektrokimyasal oluşum düzeni

Korozyon işlemi Şekil 2.12'deki hücre ile açıklanabilir. Şekildeki gibi, iki farklı elektrot bir tel ile birleştirip bir elektrolit içerisine daldırılırsa, çözeltiyle metaller arasında hemen bir denge kurulur ve bu denge iki yönlüdür. Elektronlar; negatif yükü fazla olan elektrottan diğerine (daha az olana) doğru akarlar. Sonuçta anotta; oksidasyon sonucunda oluşan elektronlar, metalik tel üzerinden akarak katoda gider ve orada eş zamanlı olarak yürümekte olan katot reaksiyonunda (redüksiyon) harcanır. Elektrotlardaki bu reaksiyonları yürütücü kuvvet, elektrotların potansiyelleri arasındaki farktır. Bu gerilim farkı; elektronlar için sürükleyici güç olduğundan genellikle hücrenin elektro motor kuvveti (emk) veya hücre gerilimi olarak adlandırılır. Birimi V veya mV'dur (Çakır 1990; Uyar 1995; Yalçın 1997 ve 1999; Dikici 2004). Ölçülen potansiyel hakkında bir hüküm yürütmek için bu değer bir referansla karşılaştırılması gerekir. Herkesçe kabul edilen referans elektrot² hidrojen elektrottur. Bir metal ne derece aktif³ ise, yani iyon haline geçme isteği ne kadar yüksek ise o metalin korozyona uğraması da o derece kolay olur. Standart elektrolit potansiyelleri metallerin aktiflik durumu hakkında bir fikir verebilir. Bu amaçla elektrokimyasal

² Elektrot potansiyellerini ölçmede kullanılırlar, potansiyelleri zamanla değişmeyen ve polarize olmayan elektrotlar olarak da bilinirler.

³ Korozyona uğramaya yatkın veya korozyona uğramakta olan metal.

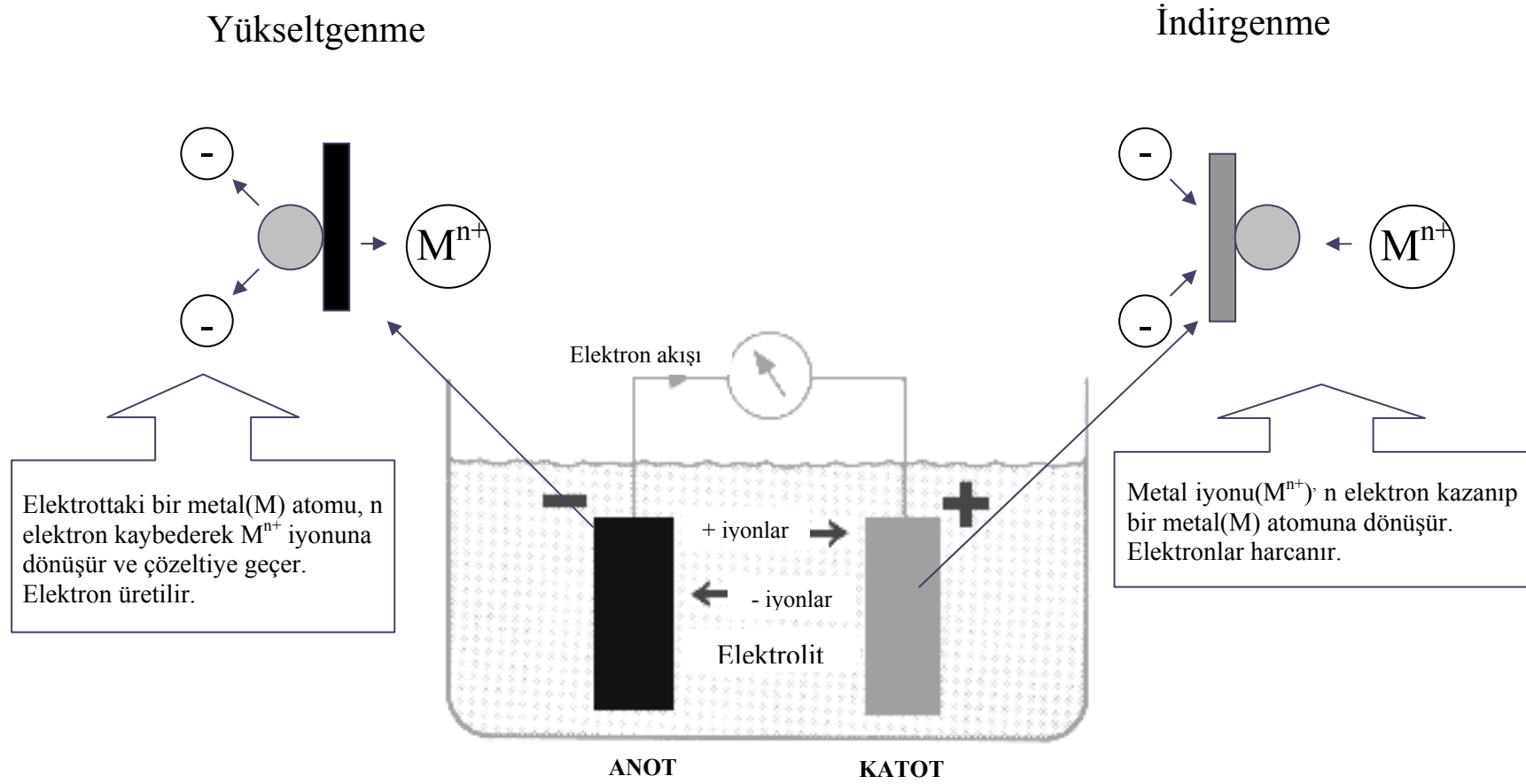
gerilim dizisinden yararlanılır, bu gerilim dizisi korozyon eğilimini saptamak için kullanılır, dizinin yukarısındaki metaller aşağıdakilere göre örneğin çinko, bakır'a veya demir, hidrojen'e göre anodik tutum kazanırlar, başka bir deyişle standart elektrolit potansiyeli daha pozitif olan metaller daha aktif sayılır. Çizelge 2.2'de elektrokimyasal gerilim dizisinin küçük bir kısmı verilmiştir (Uhlig 1963; Uyar 1995; Doruk 1982; Yalçın ve Koç 1999).

Çizelge 2.2. Elektrokimyasal gerilim dizisi (Yalçın 1999; Uyar 1995)

Element	İyon	Elektrot Potansiyeli (V)
Magnezyum	Mg ²⁺	-1.87
Alüminyum	Al ³⁺	-1.35
Demir	Fe ²⁺	-0.44
Kobalt	Co ²⁺	-0.29
Nikel	Ni ²⁺	-0.22
<i>Hidrojen</i>	<i>H⁺</i>	<i>0.00</i>
Bakır	Cu ²⁺	+0.34
Altın	Au ³⁺	+1.3

Ancak metal yüzeyinin pasifleşmesi⁴ nedeniyle bu kuraldan sapmalar olabilir. Alüminyum ve alaşımları da pasifleşme özelliği gösteren malzemelerdendir.

⁴ Korozyona uğrayan bir elektrodun korozyon hızının azalması.



Şekil 2.12. Elektrokimyasal hücre (galvanik hücre, volta hücresi, iki yarı hücrenin birleşimi)

2.3.2. Alüminyum alaşımlarının korozyon davranışı

Sulu ortama maruz kalan bir metal üç farklı şekilde davranabilir: i) korozyona uğrayabilir, ii) bağımsızlık özelliği gösterebilir, iii) pasifleşebilir (Yalçın ve Koç 1997). Korozyon olayının meydana gelmesi, metalin çözündüğünü, metalin potansiyelinin bağımsızlık şartlarında olması ise metalin çözülümünün önlenemediği anlamına gelir. Şayet metalin potansiyeli pasivizasyon şartlarında olursa, bu durumda da metalin çevre ile temasını direkt olarak önleyen koruyucu bir film tabaka ile kaplandığı söylenebilir.

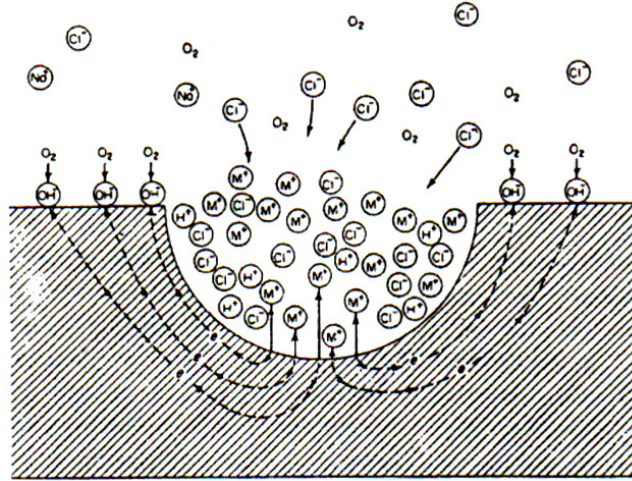
Alüminyum alaşımlarının yüksek korozyon direnci sergilemelerinin nedeni oluşturdukları bu koruyucu oksit tabakası nedeniyledir (Shreih 1979; Uyar 1995; Yalçın ve Koç 1997 ve 1999). Koruyucu oksit filminin termodinamik olarak kararlı olduğu şartları, Pourbaix diyagramları adı verilen grafikler kullanılarak belirlenebilir. Alüminyum $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ gibi bir koruyucu oksit film ile pasif hale geçebilir (ASM Handbook, Lucas ve Clarke 1993). Koruyucu filmin bütünlüğünü ve adhezyonunu artıracak her faktör alüminyumun korozyon direncini artıracaktır, pasif filmi bozan her faktör ise korozyon direncini zayıflatacaktır. Korozyon çeşitli ortamlarda, değişik etkilerle ve mekanizmalarla meydana gelebilir ve böylece birbirinden ayrıt edilen birçok korozyon türleri ortaya çıkar. Alüminyum bazlı malzemelerde en çok görülen korozyon türleri: üniform, çukurcuk (pitting), galvanik, çatlak, seçimli, taneler arası, gerilimli (stres) ve yorulmalı korozyondur. Korozyon konusunun bu kadar geniş ve hassas olması nedeniyle burada sadece konuyla ilgili korozyon türleri hakkında bilgi verilmiştir.

Üniform korozyon (genel korozyon)

Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir. Üniform korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede incelir.

Çukurcuk (pitting) korozyonu

AMMK malzemelerde en sık görülen korozyon türüdür. Metal yüzeyinde çukur oluşturarak meydana gelir. Korozyonun bu türünde anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin sınırlar ile ayrılmışlardır. Anot metal yüzeyinde açılan çukurun içerisindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe derinleşerek metalin o noktada kısa sürede tahrip olmasına sebep olur. Bu nedenle çukur tipi korozyon çok tehlikeli bir korozyon türüdür. Şekil 2.13'de çukurcuk korozyonu şematik olarak gösterilmiştir. Çukur içinde anodik reaksiyonlar yürürken, çevre yüzeylerde de oksijen redüksiyonu sonucunda katodik reaksiyon gerçekleşmektedir. Anodik reaksiyon sonucu ortaya çıkan metal iyonları o bölgede pozitif yükleri artırır böylece çözelti içindeki klorür iyonları o bölgeye hareket ederek çukur içinde metal klorür ve hidrojen iyonu konsantrasyonunu artırır. Sonuçta anodik bölgede metal çözünür. Çukurcuk korozyonu genelde metal yüzeyinde karıncalanma şeklinde kendini gösterir.



Şekil 2.13. Çukur korozyonun oluşma mekanizması (Lucas ve Clarke 1993, Doruk 1982, ASM 1990)

Anodik reaksiyon sonucu metalin bir noktasında oluşan çukurcuk oto-katalitik reaksiyonlar ile hızlı bir şekilde büyür ve sayısı artar. Alüminyum alaşımlarında çukurcuk oluşumuna neden olan faktörler başlıca şunlardır; Çözelti türbülansı, sıcaklık,

yüzey bozuklukları, yüzeyin ısı kapasitesi, alaşımlama elemanları gibi faktörler ile özellikle alüminyum katı çözeltilerindeki mikro bileşenlerin; Bileşimi (kompozisyonu), hacmi, yeri, potansiyel farklılıklarıdır.

Çukurcuk korozyonu'nda, çukur belli bir derinliğe ulaştıkça çukur ağzı korozyon ürünleri ile kaplanır ve korozyon hızında yavaşlama görülür. AMMK malzemelerin polarizasyon⁵ diyagramlarının anodik kısmında çukurcuk başlangıç noktası bir pik şeklinde kendini gösterir. Çukurcuk korozyonu özellikle NaCl ve O₂ fazla miktarda bulunduran deniz suyunda oluşmaktadır (Shreih 1979, Doruk 1982). Bu tip korozyonun sebep olduğu malzeme kaybı diğer korozyon türlerine göre çok az olmasına rağmen parçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz hale gelir. Pasifleşme özelliği olan metal ve alaşımlar çukur korozyonuna daha duyarlıdır.

Galvanik korozyon

Galvanik korozyon iki farklı bileşenin bir araya gelmesinden oluşan korozyon şeklidir. Günlük yaşamda bu tip korozyona oldukça çok rastlanmaktadır. Galvanik korozyonda metallere daha soy olan katot, daha aktif olan ise anot olur. Kompozitlerin oluşturulmasında birden fazla farklı bileşen kullanıldığından galvanik korozyon göz önüne alınmalıdır. Ancak, kompoziti oluşturan bileşenler yalıtkan karakterli yada soy bileşenler ise, bu durumda bu bileşenler korozyon reaksiyonlarına katılamazlar. Hatta, bazen korozyon esnasında birer fiziksel bariyer gibi hareket edip korozyonu sınırlandırabilirler. Bu nedenle, bu tip kompozit malzemelerde galvanik korozyon türü görülmemektedir veya hemen hemen yok denecek kadar azdır.

Çatlak korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltilerin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın

⁵ Elektrottan akım geçerken potansiyelinde oluşan değişim.

çevresindeki metal yüzeyleri katot olur. Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir.

Seçimli korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon tipidir. Pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğraması bu tip korozyona en iyi örneklerdendir.

Taneler arası korozyon

Bir metalin kristal yapısında taneler arası potansiyel fark nedeniyle tane sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyondur.

Gerilmeli korozyon

Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması, korozyonun başlaması için uygun bir ortam oluşturur. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, gerilme altında iken kabuk oluşturamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede hasara uğramasına neden olur.

Yorulmalı korozyon

Periyodik olarak etkiyen dinamik yük altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisi ile çatlayabilir. Yorulma ve korozyonun birlikte etkisi metalin kısa sürede çatlamasına neden olursa, bu tip korozyona yorulmalı korozyon adı verilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, in-situ bazlı metal matriksli nano kompozit üretimi için, fiziksel özellikleri aşağıda verilen Al-Ti-C üçlü bileşimi kullanılmıştır. Bu üçlü sisteminin seçimindeki amaç, in-situ yer değiştirme reaksiyonlarından yararlanarak, Ti ile C'ü belirli bir reaksiyon sıcaklığında bir araya getirip nano boyutlu TiC partiküller sentezleyebilmektir. Al matriksinde yüksek mukavemet/yoğunluk oranı elde edilebilmesi için bu tür bir seramiğin kullanılması kaçınılmazdır. Tüm karışımlar toplam 50gr.'lık numuneler elde edilecek şekilde hazırlanmışlardır (Çizelge 3.1).

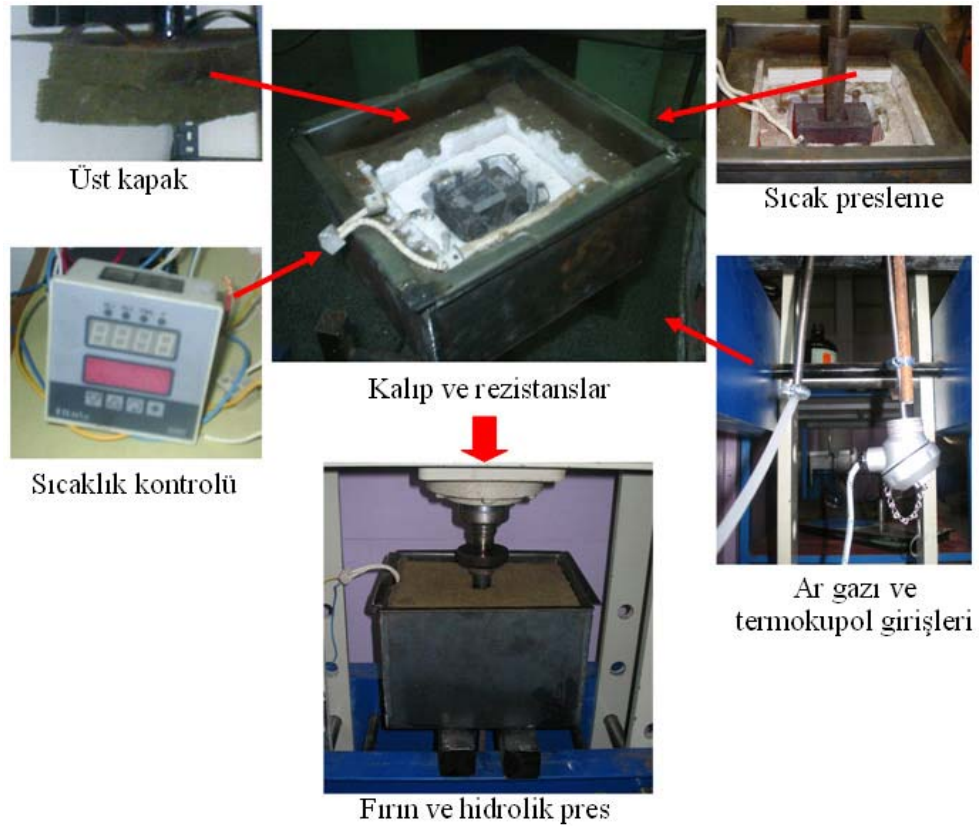
Çizelge 3.1. In-situ kompozit bileşenlerinin fiziksel özellikleri

In-situ faz	Bileşenler	Miktar (% / gr)	Safılık (%)	Boyut (μm)	Yoğunluk (gr/cm^3)
TiC	Al	80 / 40	99,9	1-10	2,699
	Ti	16 / 8	99,7	10-30	4,507
	C	4 / 2	99,0	<10	1,900

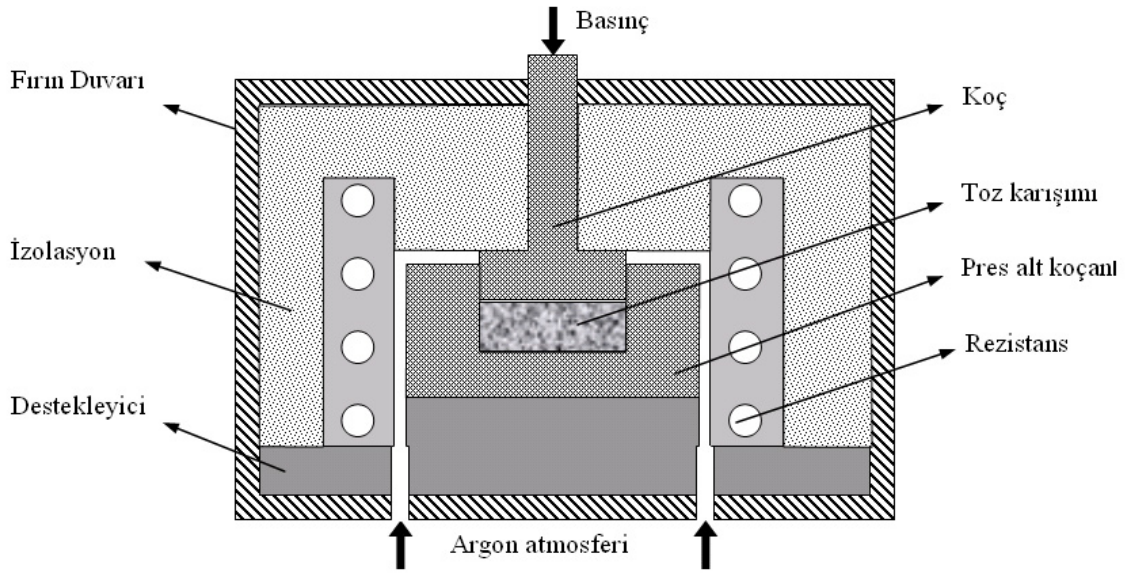
3.2. Metal Matriksli Nano Kompozitlerin Üretimi

MMNK malzemelerin üretimi konvansiyonel reaktif sıcak presleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Bedir ve Ögel 2002, Bedir *et.al.* 2005). Kompozitlerin kompakt yapısı Çizelge 3.1'de verilen oranlar karıştırılarak elde edilmiştir. Tozlar seramik bir havan içerisinde elle karıştırılmıştır. Tozların homojen karışımını kolaylaştırmak amacı ile bir miktar izopropil alkol ilave edilmiştir. Hazırlanan toz karışımlar tek eksenden basmalı kare bir kalıp içerisinde soğuk olarak preslenmiştir. Kalıplar H13 sıcak iş takım çeliğinden üretilmiş olup işlendikten sonra yüzeyleri nitrülenmiştir. Soğuk presleme işlemi 30 ton kapasiteli bir hidrolik pres (Hidroliksan) yardımıyla 700 MPa basınç

altında 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra kalıp, kompozit üretimi için özel olarak dizayn edilmiş fırın içerisine yerleştirilmiştir. Üretim işlemi boyunca fırın içerisi argon (Ar) atmosferi altında tutulmuştur. Üretim sıcaklığına ulaştıktan sonra ise kalıplar belirli sürelerle sinterlenmişlerdir. In-situ reaksiyonların gerçekleşmesinin ardından, kalıp sıcaklığı Al'un yarı katı-sıvı sıcaklık aralığına düşürülüp elde edilen üretimi yoğunlaştırmak için sıcak olarak preslenmiştir. Şekil 3.1'de sıcak preslemede kullanılan fırın ve kalıp sisteminin parçaları Şekil 3.2'de fırın haznesi şematik kesit görüntüsü, Şekil 3.3'de ise konvansiyonel sıcak presleme ünitesi ve hidrolik pres sunulmuştur. Sıcak presleme esnasında hem poroziteyi azaltmak hem de eriyiğin kalıp dışına kaçmasını engellemek için maksimum 200 MPa'lık bir basınç uygulanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğumasına izin verilen kalıp iki alt destek üzerine oturtulup, bir koç vasıtasıyla preslenerek kompozitin kalıptan çıkarılması sağlanmıştır (Şekil 3.4). Ayrıca, karşılaştırma yapabilmek amacıyla saf Al matrisi üretimi gerçekleştirilmiştir.



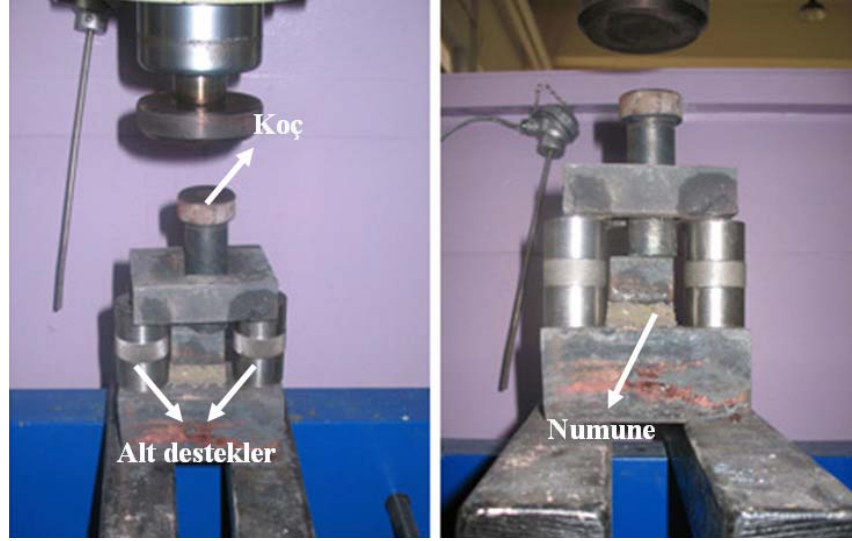
Şekil 3.1. Sıcak preslemede kullanılan fırın ve kalıp sisteminin parçaları



Şekil 3.2. Fırın haznesi şematik kesit görüntüsü



Şekil 3.3. Konvansiyonel sıcak presleme ünitesi ve hidrolik pres

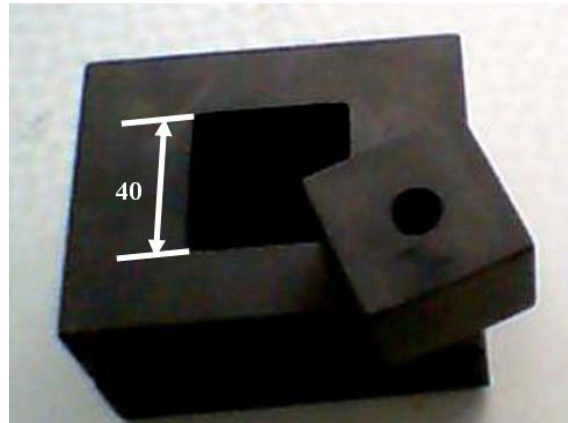


Şekil 3.4. Numunenin kalıptan çıkarılması

Çizelge 3.2’de üretim işleminin gerçekleştirilmesinde baz alınan işlem parametreleri Şekil 3.5’de ise üretim işleminde kullanılan kalıpların bir görüntüsü sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Sentezlenen in-situ kompozitlerin ve matriksin üretim parametreleri

Materyal	Karışım	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Sinterleme süresi (dakika)
Al/TiC in-situ kompozit	Al-Ti-C	900, 1050, 1200	30
Al matriks	Al	750	30



Şekil 3.5. Üretim işleminde kullanılan kalıpların genel görüntüsü

3.3. Karakterizasyon

- DTA–Diferansiyel termal analiz (NETZSCH, STA409): Al–Ti–C arasında yer alan reaksiyon sıcaklıklarının tayini için kullanılmıştır. Diferansiyel termal analizler esnasında, numune ve referans maddeye Ar atmosferi altında kontrollü bir sıcaklık programı uygulanmıştır. Referans madde olarak Al₂O₃ pota kullanılmıştır. Amaç, numunedeki sıcaklık değişimlerinin yol açtığı fiziksel değişimler ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan süreçleri gözlemleyebilmektir. Termal analizler için soğuk preslenmiş kompaktların iç bölgesinden yaklaşık 16–17mg’lık örnekler alınmıştır. Numunelerin Al–CuO sistemi için oda sıcaklığından 1000°C’ye kadar, Al–Ti–C içinse 1200°C’ye kadar taraması yapılmıştır. Tüm analizlerde 10K/dak.’lık bir ısıtma ve soğutma hızı seçilmiştir.
- XRD–X-Işınları difraktometresi (RIGAKU, 2200D–Max): Hazırlanan toz karışımlarının doğrulanmasında ve üretilen kompozitlerin in-situ faz analizlerinde kullanılmıştır. Elde edilen kırınım pikleri maddenin literatürdeki kırınım deseni ile karşılaştırılarak (kırınım açıları çakıştırılarak) kompozitlerin kimyasal yapısı belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, spektrum üzerindeki pik yüksekliklerinden yarı kantitatif sonuçlara da ulaşılmaya çalışılmıştır.
- SEM–Taramalı elektron mikroskobu (JEOL, JSM–6335F, JSM6600): Kompozitlerin ve başlangıç tozlarının boyutlarının belirlenmesinde ve üretilen kompozitlerin içyapı morfolojilerinin karakterizasyonunda yararlanılmıştır. Bu yöntemde, numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demeti ile taranarak geri saçılan elektronlar ve ikincil elektronların açığa çıkardığı sinyaller yardımıyla kompozitlerin içyapı görüntüleri elde edilmeye çalışılmıştır.
- EDS–Enerji saçılımı spektroskopisi (JEOL, JSM–6335EDS): Kompozit malzemelerin elementsel ve nicel incelemeleri ile arayüzey özelliklerinin belirlenmesinde, elementsen haritalamadan yararlanılmıştır. Ayrıca, belirli noktalarda çizgisel EDS çalışması yapılmıştır. Çizgisel analiz, çekilen görüntü üzerinde oluşturulan bir çizgi boyunca element dağılımını belirlemek için yapılmıştır. İncelemelerde özellikle takviye/matris arayüzeyi üzerinde durulmuştur.

- TEM–Geçirimli elektron mikroskobu (JEOL, 2100HRTEM): Sentezlenen in-situ nano partiküllerin boyutlarını ve arayüzeylerini incelemede yararlanılmıştır. Elektro-parlatma tekniği ile hazırlanan kompozit numuneler içinden geçirilen yüksek enerjili elektronlar yardımıyla in-situ partiküllerin görüntülenmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca genel mikroyapı, dislokasyon ve tane sınırlarının ayrıntılı görüntülenmesinde difraksiyon paternleri elde edilerek kristalografik incelemelerin yapılması ve faz tayininde kullanılmıştır.
- Optik mikroskop (METKON, IMM–901): Üretilen kompozitlerin ön mikroyapısal incelemelerinde kullanılmıştır.

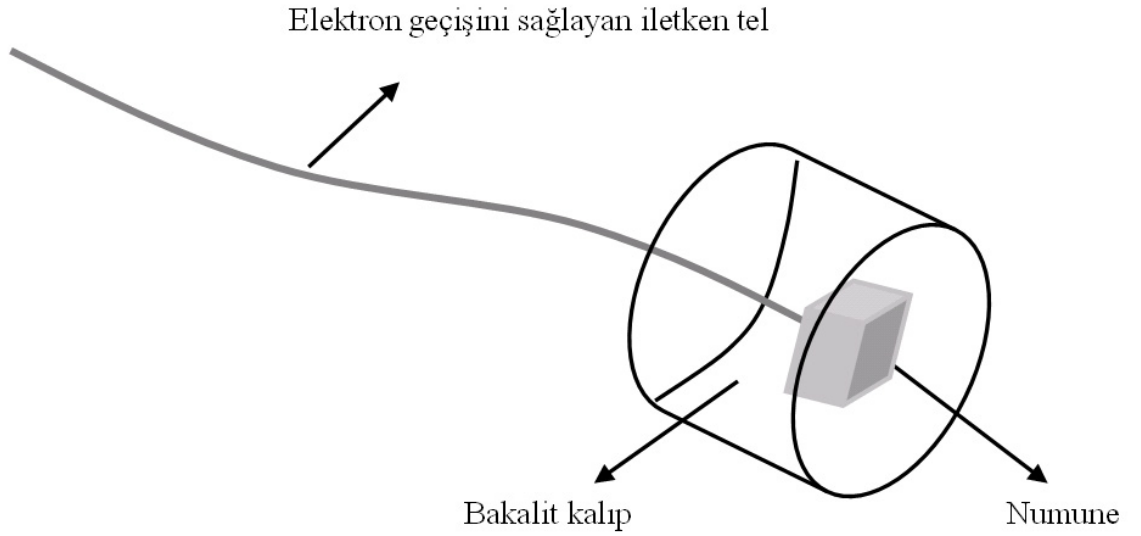
3.4. Mekanik Özellikler

Üretilen kompozit malzemelerden konvansiyonel yöntemlerle çekme numunesi hazırlanıp daha sonra yüzeyde çentik etkisi yaratabilecek unsurların giderilmesi amacıyla zımparalanmıştır. Kompozit malzemelerin çekme ve akma mukavemeti ve uzama değerleri SHIMADZU marka 100kN kapasiteli üniversal çekme cihazı ile belirlenmiştir. Çekme deneylerinden sonra numunelerin kırılma yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. Kompozit malzemelerin makro ve mikro sertlik ölçümleri 3 ayrı numuneden ve 10 farklı bölgeden yapılmıştır. Elde edilen sonuçların ortalama değerleri bulunup, standart sapmaları hesaplanmıştır. Makro sertlik ölçümleri EMCOTEST marka M1C010 model Brinell sertlik cihazı ile 15 kg yük altında, mikro sertlik ölçümleri ise BUEHLER marka Micromet 2001 model Vickers sertlik cihazı ile 100 gf'lik yük altında gerçekleştirilmiştir.

3.5. Korozyon Testleri

Korozyon testleri matris ve in-situ kompozitlerin korozyon karakteristiklerinin nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla yapıldı. Bu amaçla, üretim işlem sonrası 10x10mm kesitli kesilen parçalardan korozyon numuneleri hazırlanmıştır. Bu numunelerin şematik bir gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir. Hazırlanan numunelere potansiyodinamik polarizasyon testleri uygulanmıştır. Testlerin tümü 0.1M'lık NaCl çözeltilerinde hem

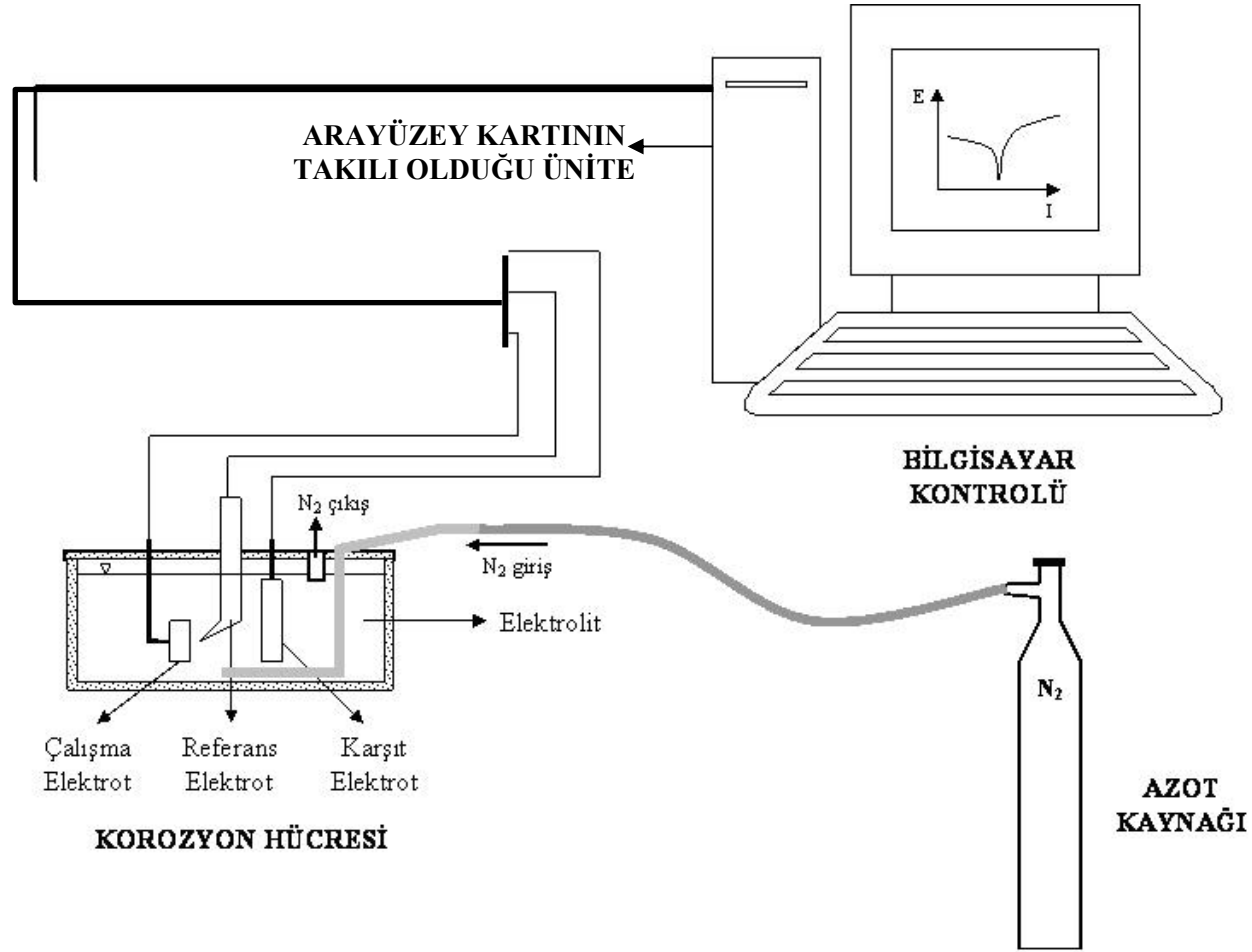
normal atmosfer şartlarında hem de oksijenden arındırılmış çözelti şartlarında, VOLTALAB'ın PGZ 301 model potansiyostat/galvanostat test cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Korozyon numunelerinin hazırlanması ve testlerin tümü ASTM standartları (ASTM G3 ve G5 1990) baz alınarak yapılmıştır. Tüm ölçümler üç elektrot tekniğine göre yapılmıştır. Referans elektrot (RE) olarak doygun kalomel elektrot (SCE), karşıt elektrot (CE) olarak platin (Pt) ve çalışma elektrodu (WE) olarak da hazırlanan numuneler kullanılmıştır. Tüm testler de kullanılan korozyon hücresi ve bağlantı elemanlarının şematik bir resmi Şekil 3.7'de verilmiştir. Bu çalışmada yapılan tüm deneysel çalışmalara ait genel bir akış şeması ise Şekil 3.8'de sunulmuştur.



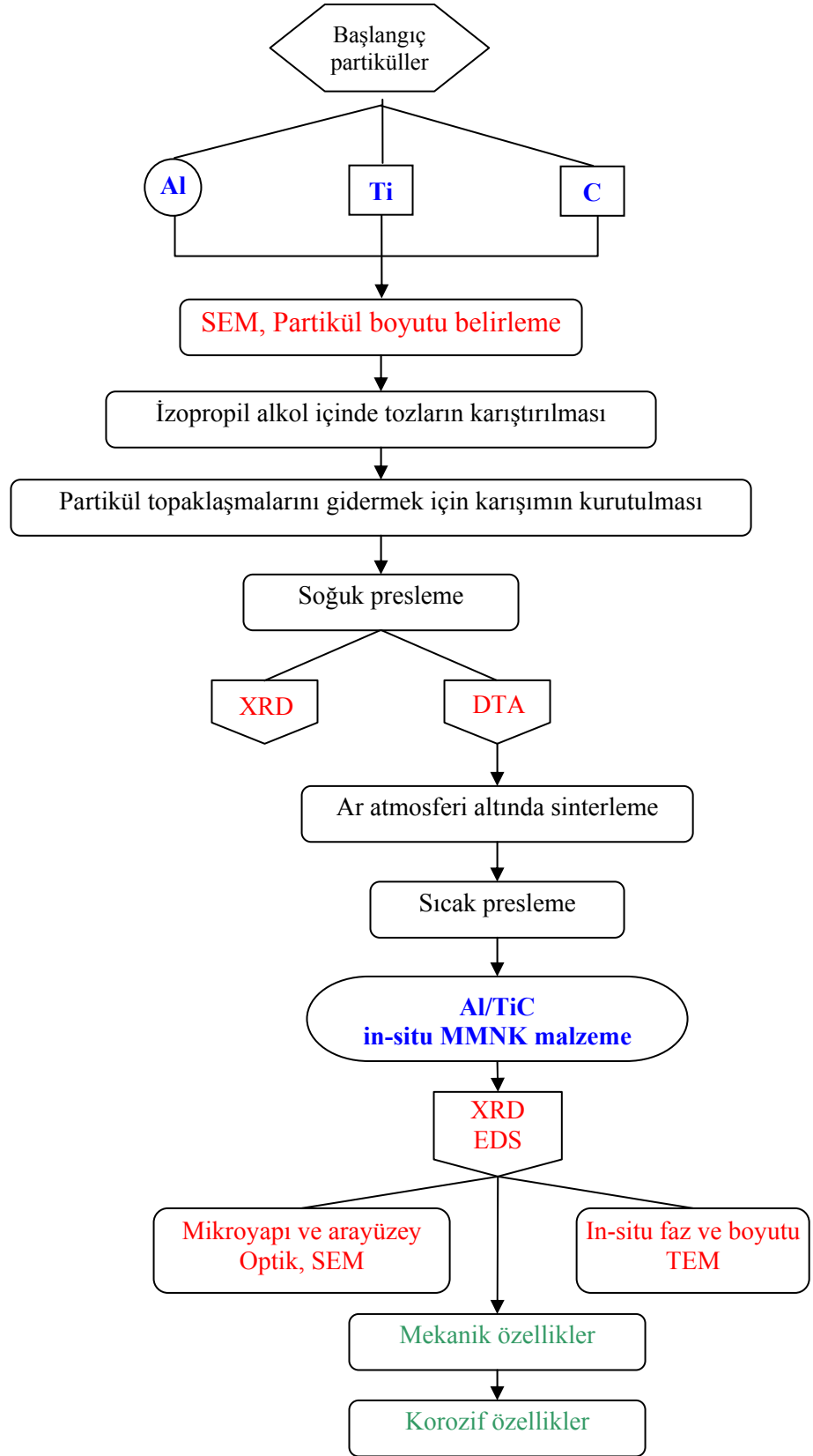
Şekil 3.6. Korozyon test numunesinin şematik gösterimi

3.5. 1. Oksijen giderimi işlemi

Deneylerin ikinci aşamasında, alaşım ve MMNK'ların gösterebilecekleri çukurcuk korozyonu noktalarını ve pasiflik aralıklarını tespit etmek amacıyla oksijen giderimi işlemi yapıldı. Bu amaçla korozyon hücresine deney başlamadan önce, yaklaşık 1 saat süreyle azot gazı üflenerek çözelti içerisinde var olan oksijenin uzaklaştırılması sağlandı ve deney boyunca da azot gazı üflenmeye devam edildi.



Şekil 3.7. Korozyon hücresi bağlantı şeması

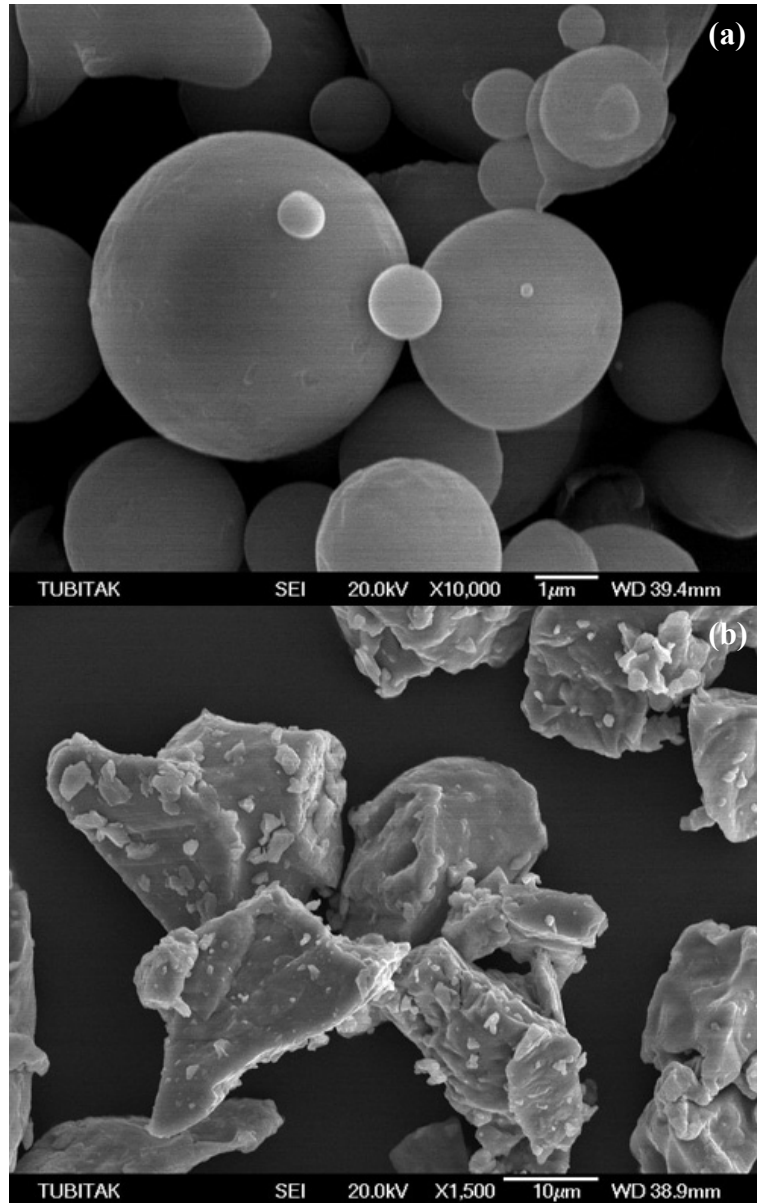


Şekil 3.8. Bu çalışmada yürütülen deneysel çalışmalara ait akış şeması

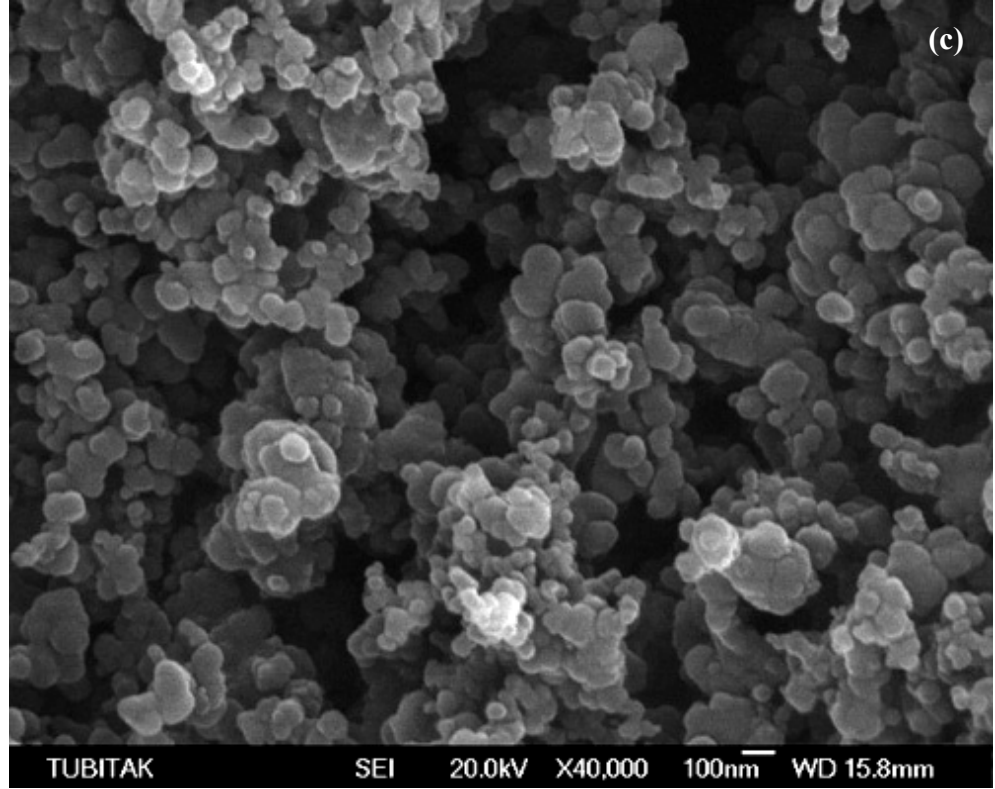
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Başlangıç Partikül Boyutlarının Belirlenmesi

Şekil 4.1'de Al, Ti ve C partiküllerinin üretim öncesi SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.1. Üretim öncesi partiküllere ait SEM görüntüleri a) Al, b) Ti, c) Grafit (C)



Şekil 4.1. (devam)

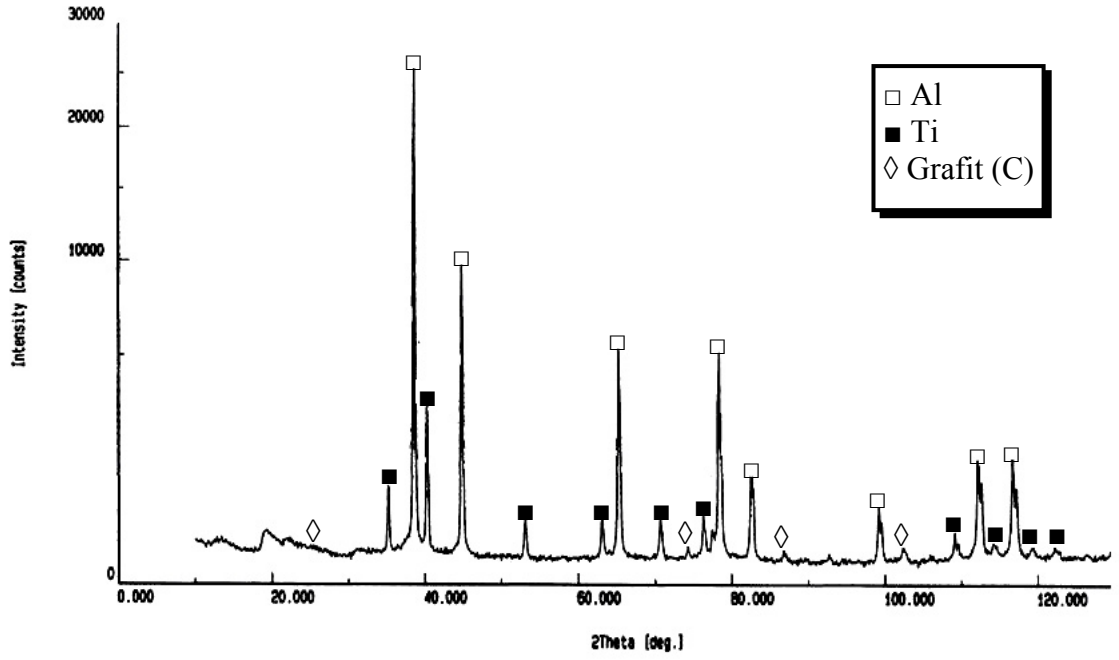
Çekilen SEM görüntüleri üzerinden yapılan ölçümlerde Al partiküllerin boyutunun ortalama olarak 1–10 μ m, Ti partiküllerin boyutunun 10–30 μ m aralığında ve C partiküllerin ise <10 μ m boyutunda oldukları tespit edilmiştir.

4.2. Toz Karışımların Hazırlanması

TiC in-situ fazlar oluşturabilmek için, Çizelge 3.1de verilen stokiometrik oranlar kullanılarak hazırlanan Al–Ti–C tozlar bir havan içerisinde izopropil alkol kullanılarak 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Şekil 4.2’de hazırlanan toz karışımı Şekil 4.3’de ise toz karışımının XRD analizi sunulmuştur. XRD analizinde, Al–Ti–C partiküllere ait kırınım pikleri bu elementlere ait veri dosyaları ile karşılaştırılmış ve kullanılan bileşenlerin tam olarak uyduğu kanıtlanmıştır.

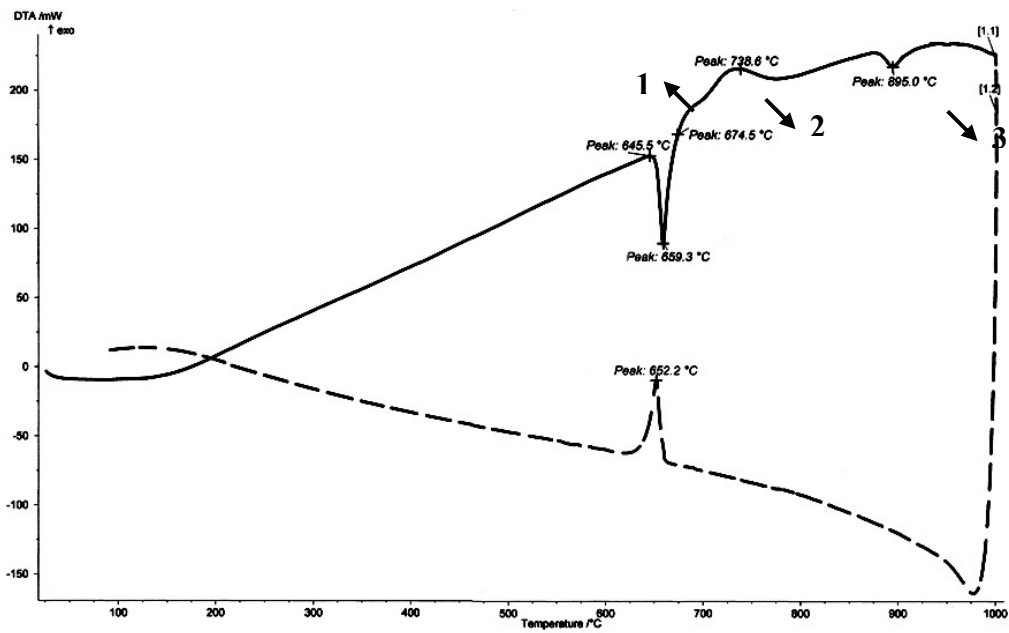


Şekil 4.2. Al-Ti-C toz karışımı



Şekil 4.3. Üretim öncesi Al-Ti-C toz karışımının XRD analizi

Üretim öncesi toz karışımının DTA analizi malzemedeki enerji ve sıcaklık değişimine bağlı olarak sunulmuştur (Şekil 4.4). Analiz Al_2O_3 pota kullanılarak, $10^\circ\text{C}/\text{dak}$. ısıtma/soğutma hızında gerçekleştirilmiştir. DTA analizinde; bileşenler arasında meydana gelen ekzotermik–endotermik reaksiyonlar tam olarak açığa çıkarılmıştır. Analiz boyunca numuneleri oksidasyondan korumak için fırın içine Argon (Ar) gazı verilmiştir.



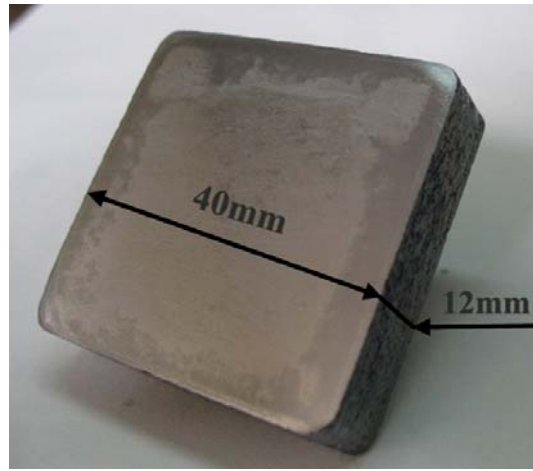
Şekil 4.4. Al–Ti–C toz karışımına ait DTA analiz sonucu

Al–Ti–C sistemine ait Şekil 4.4'deki termogram incelendiğinde bir maksimum ve iki minimum pik gözlemlenmiştir. DTA eğrilerindeki maksimum noktalar ekzotermik sürecin bir sonucu olup numuneden açığa çıkan ısıyı temsil ederler ve sistemde sıcaklığının yükselmesine neden olurlar.

Erime ile ilgili aşağıya doğru olan pikler ise ısının analit tarafından absorplandığı endotermik süreçlerin bir sonucudur. Diyagramda, endotermik piklerden ilki 660°C 'de meydana gelmiştir ve Al'un erimesine karşılık gelmektedir. İkinci endotermik pik ise 895°C 'de görülmektedir. Bu iki çukurun ortasına yerleşmiş olan tek pozitif ekzotermik pik ise yaklaşık 735°C 'de oluşmaktadır.

4.3. Makroyapı

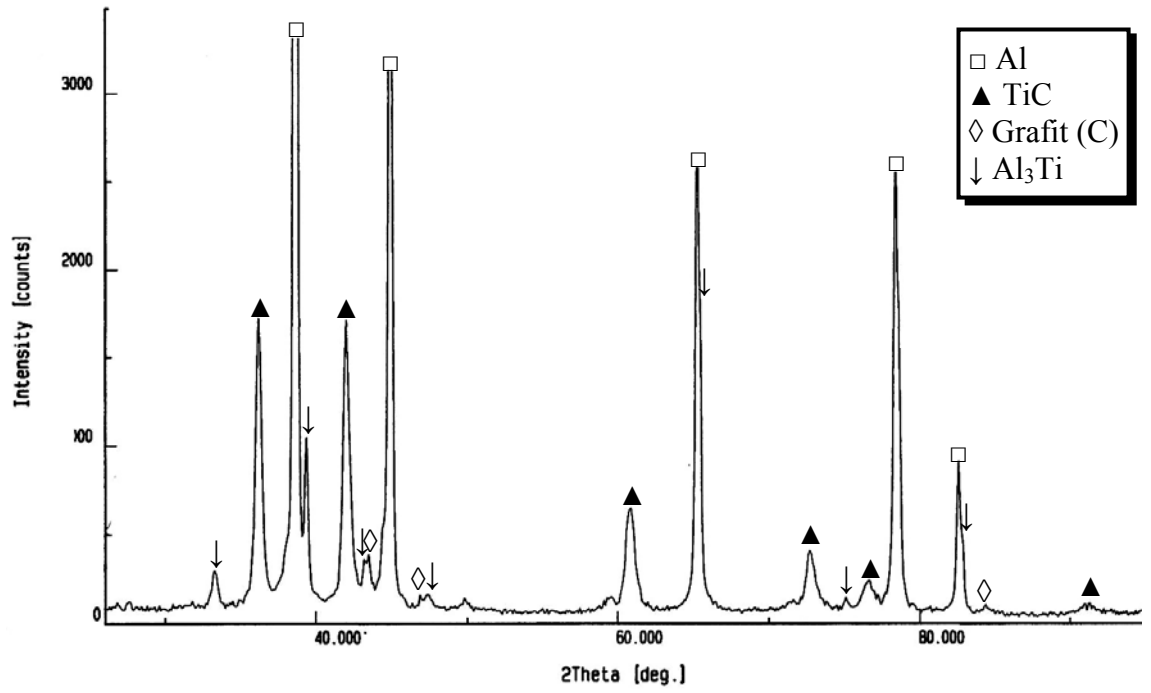
In-situ sıcak presleme yöntemi ile üretilen kompozitlerin üretim sonrası makroyapı görüntüsü Şekil 4.5’de verilmiştir. Alüminyum matrisli kompozit malzemenin göz ile yapılan makroskobik muayenesi neticesinde numunelerde herhangi bir üretim hatası ve makro porozite gözlenmemiştir.



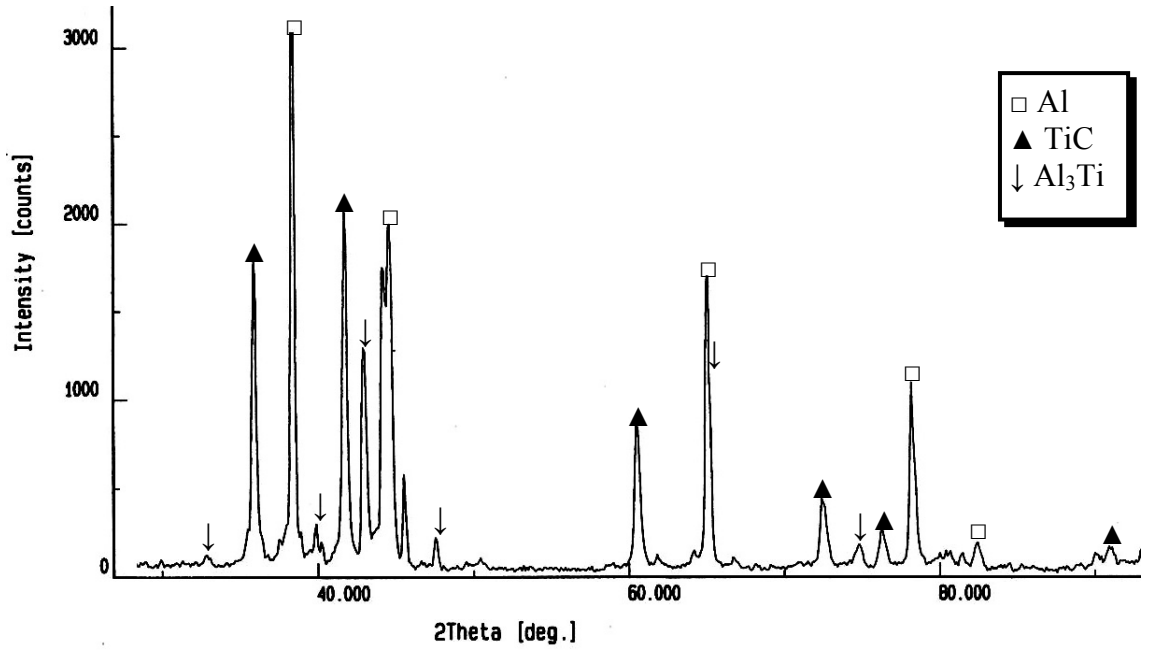
Şekil 4.5. In-situ kompozitin üretim sonrası görüntüsü

4.4. In-situ Al/TiC Kompozitin Karakterizasyonu

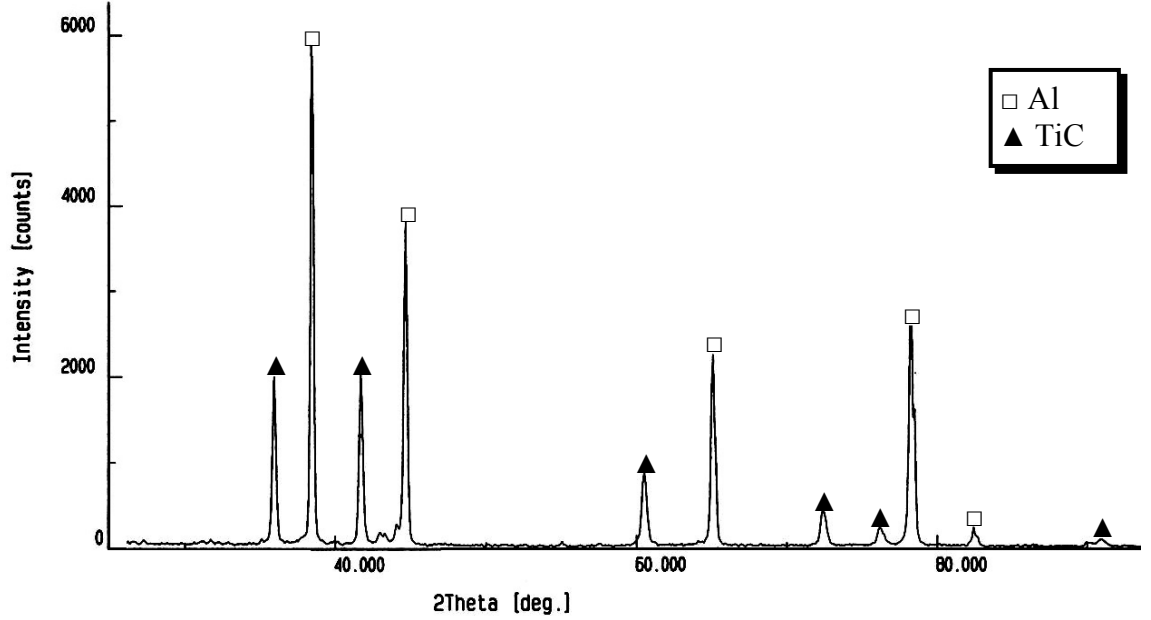
900, 1050 ve 1200°C’lerde üretilen in-situ nano kompozitlerin XRD analiz sonuçları, sırasıyla, Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8’de sunulmuştur. 900°C üretilen kompozitin mikroyapısında TiC kuvvetlendirici fazının sentezlenebildiği açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca matris fazı yanında spektrumda bol miktarda Al₃Ti metallerarası fazı olduğu belirlenmiştir. Analiz esnasında görülen grafitte ait pikler ise C’un bu sıcaklıkta kısmen harcandığını göstermektedir. 1050°C’de üretilen kompozitin mikroyapısının Al₃Ti ve TiC bileşiklerinden oluştuğu görülmektedir. Ancak bu iki fazın birbiriyle ters orantılı bir şekilde yoğunluklarının değiştiği belirlenmiştir. 1200°C’de üretilen kompozite ait diyagram ise yalnızca Al matris ve in-situ TiC parçacıklara ait pikler içermektedir. Bunun haricinde başka bir faz oluşmamıştır. Ayrıca, analizlerin hiçbirinde Al₄C₃ fazına rastlanmamıştır.



Şekil 4.6. 900°C’de yarım saat süreyle sinterlenerek üretilen Al/TiC in-situ kompozitin XRD analiz sonucu



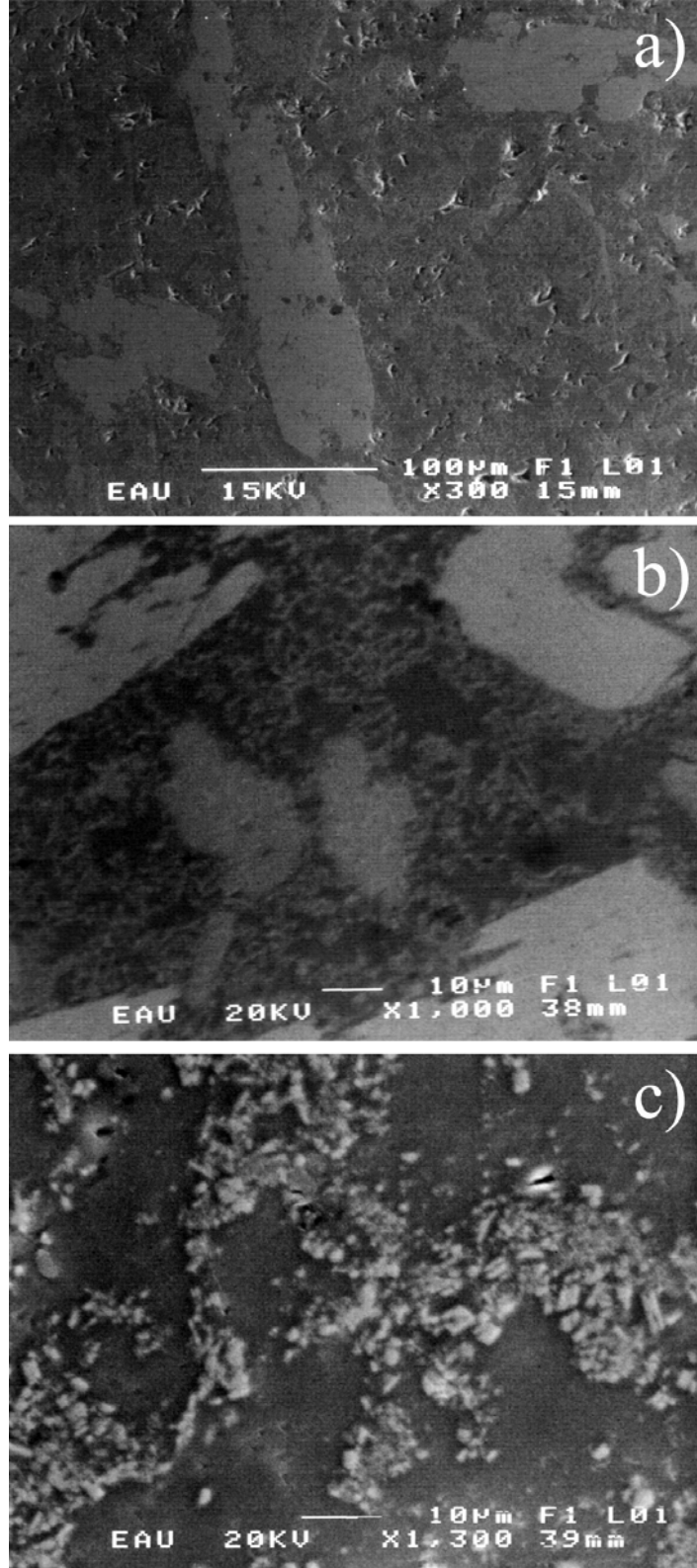
Şekil 4.7. 1050°C’de yarım saat süreyle sinterlenerek üretilen Al/TiC in-situ kompozitin XRD analiz sonucu



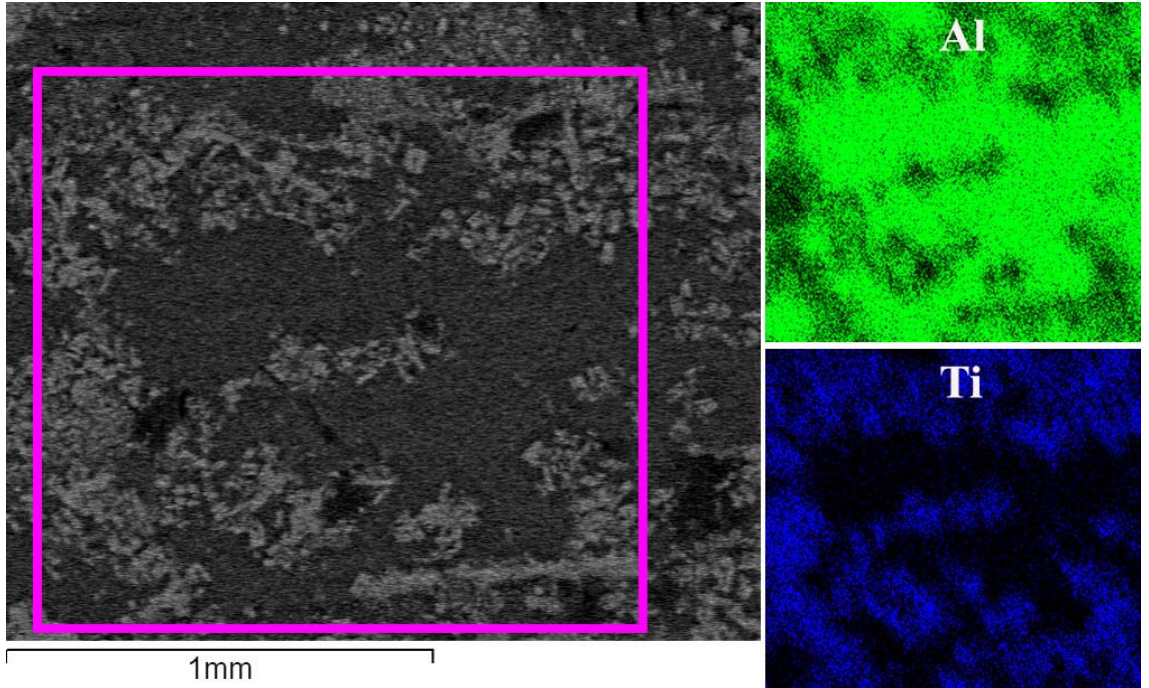
Şekil 4.8. 1200°C’de yarım saat süreyle sinterlenerek üretilen Al/TiC in-situ kompozitin XRD analiz sonucu

Şekil 4.9’da 900, 1050 ve 1200°C’de hazırlanan kompozitlerin mikroyapıları görülmektedir. 900°C’de üretilen kompozitin Al matrisi içerisinde blok şeklinde Al_3Ti parçacıkları bulunmaktadır. Arayüzeyler düz ve pürüzsüzdür ve herhangi bir faz içermemektedir. 1050°C’de sentezlenen malzemenin mikroyapısında ise çok ince TiC parçacıklar matris içerisinde ayırt edilebilmektedir ve pek çoğu Al_3Ti whiskerleri tarafından çevrelenmiştir. Fakat Al_3Ti parçacıkların sayısı ve boyutu önceki duruma göre daha küçüktür.

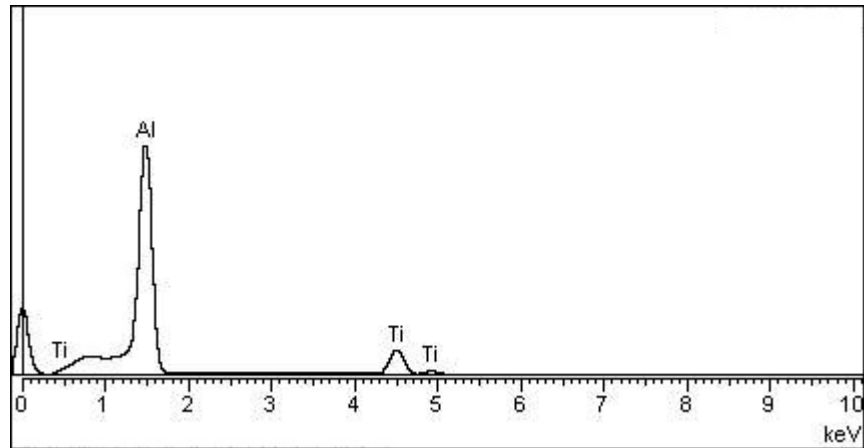
Sıcaklığın 1200°C gibi daha yüksek bir değere çıkarılmasıyla, TiC’ün tam olarak sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10’da 1200°C’de yarım saat süreyle sinterlenerek üretilen Al/TiC in-situ kompozitin SEM görüntüsü ile Al, Ti ve O ait X-ışını haritaları, Şekil 4.11’de ise bu bölgenin EDS analiz sonucu ise verilmiştir. Yapılan EDS analizi neticesinde, in-situ faz oluşumunda baz olarak alınan Ti elementinin miktarı ağırlıkça %23 olarak ölçülmüştür (Çizelge 4.1).



Şekil 4.9. Üretilen kompozitlerin SEM iç yapı görüntüleri: a) 900°C, b) 1050°C ve c) 1200°C



Şekil 4.10. 1200°C’de üretilen Al/TiC in-situ kompozitin SEM görüntüsü ile Al ve Ti elementlerine ait EDS X-ışını haritaları

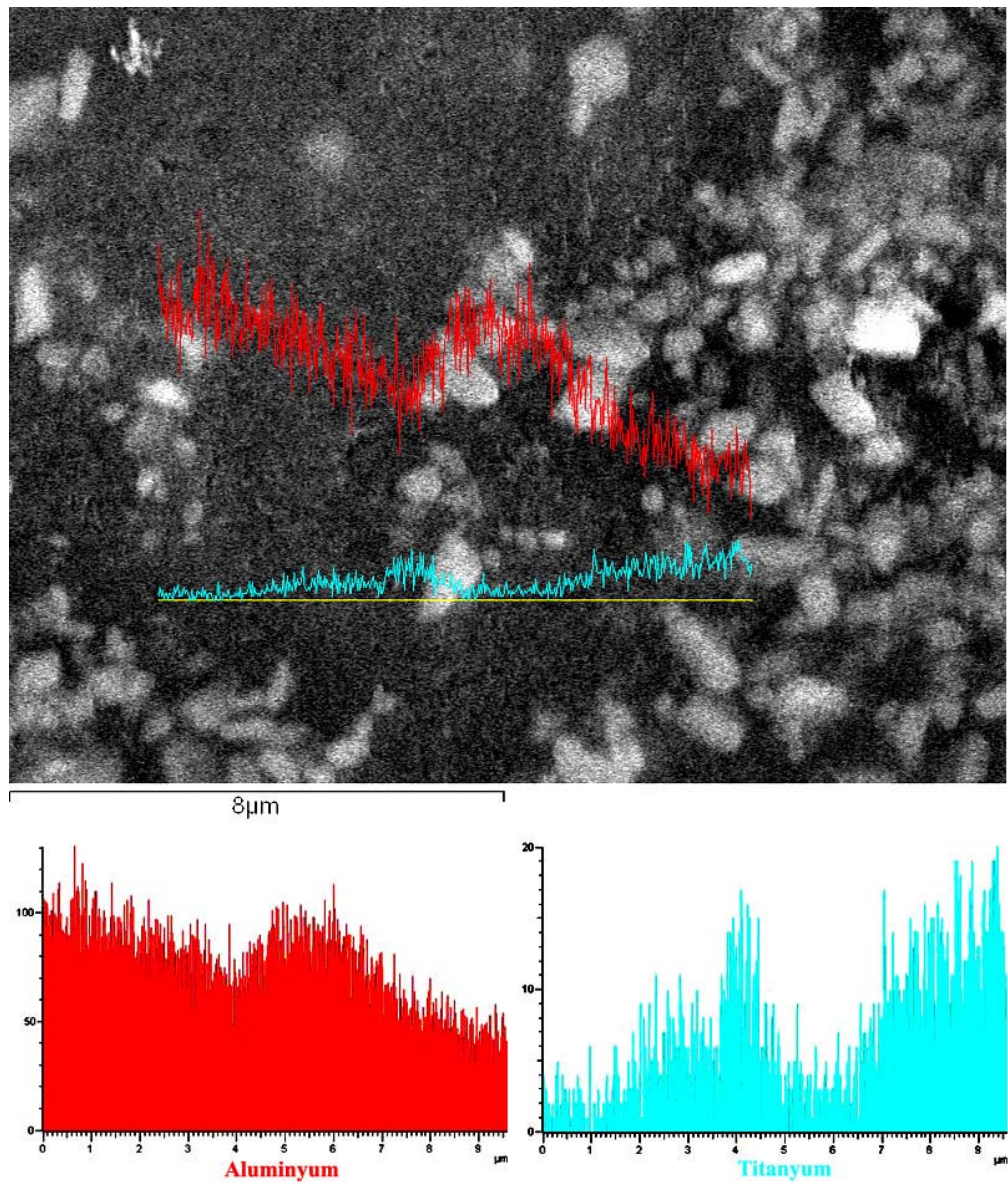


Şekil 4.11. 1200°C’de üretilen Al/TiC in-situ kompozitin EDS analiz sonucu

Çizelge 4.1. 1200°C’de üretilen Al/TiC in-situ kompozitin EDS analizi sonucu elementlerin ortalama miktarları

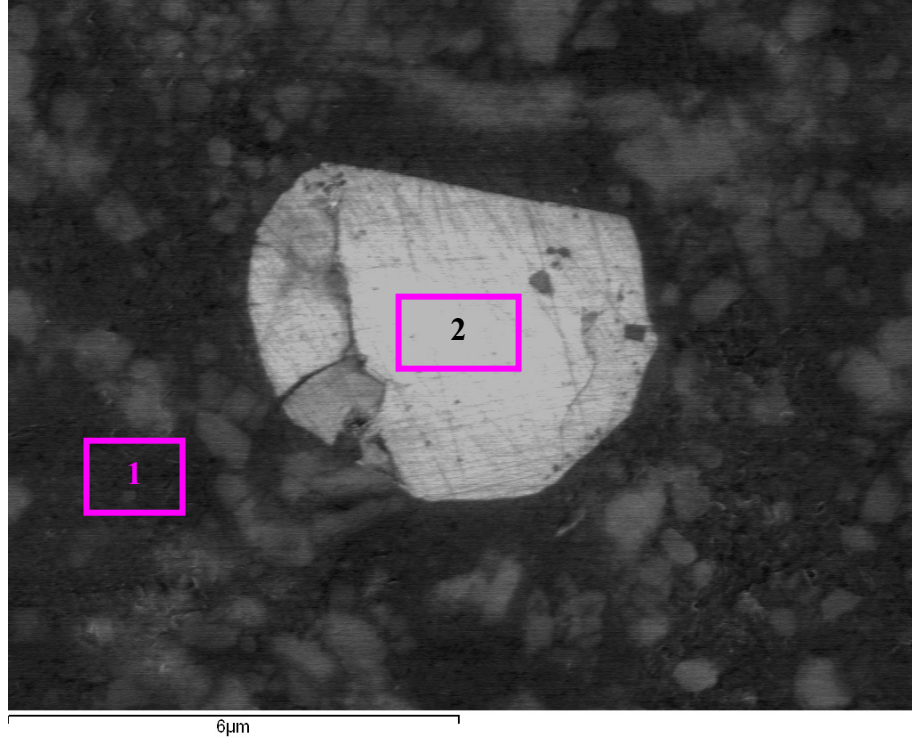
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
Al	77.33	85.82
Ti	22.67	14.18

Şekil 4.12’de 1200°C’de yarım saat süreyle sinterlenerek üretilen kompozitin herhangi bir bölgesinden alınan çizgisel EDS analizi sonucu görülmektedir. Görüntüdeki gri partiküller TiC’leri temsil etmektedir. Dolayısıyla, bu partiküllerin bulunduğu bölgelerde Ti miktarı fazla çıkmaktadır. Artakalan kısımdaki siyah alanlar ise Al matriks metalini temsil etmektedir ve bu bölgelerin Al’ca zengin olduğu Şekil 4.12.b’de görülmektedir. Bu bölge üzerinde yapılan bölgesel EDS analizi de bu sonucu doğrulamaktadır (Şekil 4.13 ve Çizelge 4.2’de 1’nolu alan).



Şekil 4.12. 1200°C’de üretilen Al/TiC in-situ kompozitin tam reaksiyon bölgesinde yapılan çizgisel EDS analizi

Kompozit içerisindeki mikroyapısal incelemelerde açık renkli büyük iri partiküllere rastlanmış ve yapılan EDS analizleri sonucunda bu partiküllerin Al_2O_3 oldukları belirlenmiştir (Şekil 4.13 ve Çizelge 4.2’de 2’ nolu alan).



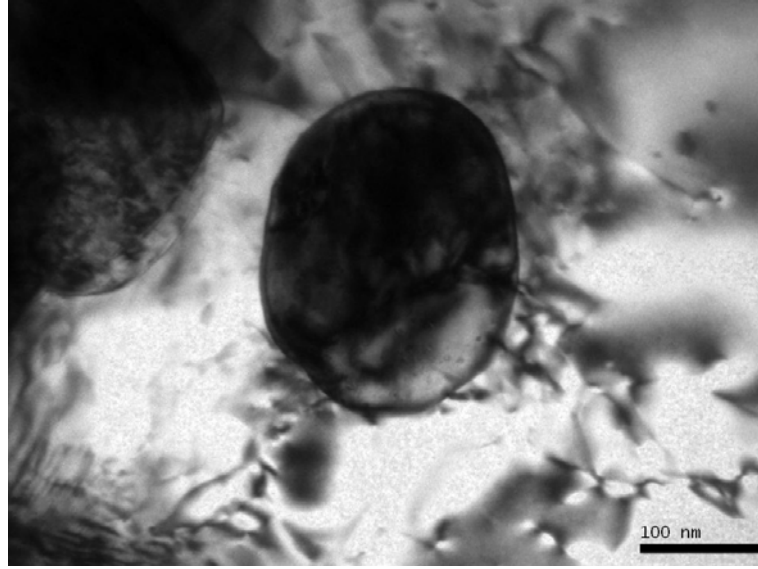
Şekil 4.13. 1200°C’de 1 saat süreyle sinterlenmiş Al/TiC in-situ kompozitin değişik bölgelerinde gözlemlenen iri taneli Al_2O_3 partiküller

Çizelge 4.2. Şekil 4.13’deki 1 ve 2’ nolu alanların EDS analiz sonuçları

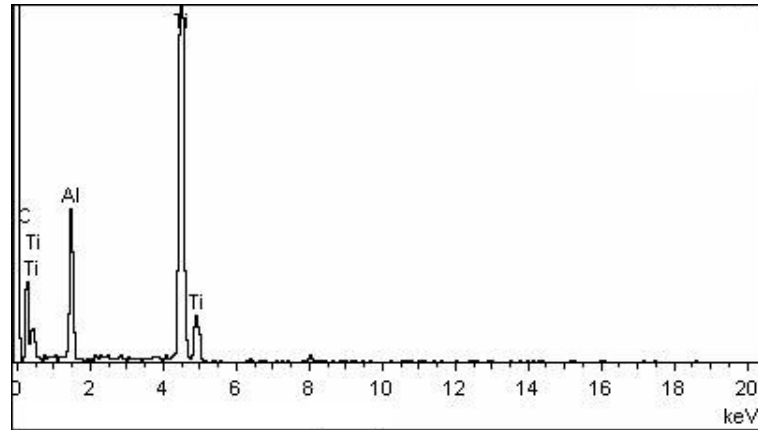
Alan	Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
1	O	3.44	5.73
	Al	94.31	93.02
	Ti	2.24	1.25
2	O	42.37	55.59
	Al	56.37	43.85
	Ti	1.26	0.55

1200°C’de üretilen Al/TiC in-situ kompozit üzerinde yapılan TEM incelemelerinde küresel ve whisker olmak üzere iki tür TiC in-situ bileşiğine rastlanmıştır (Şekil 4.14 ve 4.16) ve bunlar yapılan EDS analizleriyle doğrulanmıştır (Şekil 4.15 ve 4.17). Bu

bileşenlerin ortalama elementsel ve atomik ağırlık oranları ise sırasıyla Çizelge 4.3 ve 4.4’de sunulmuştur.



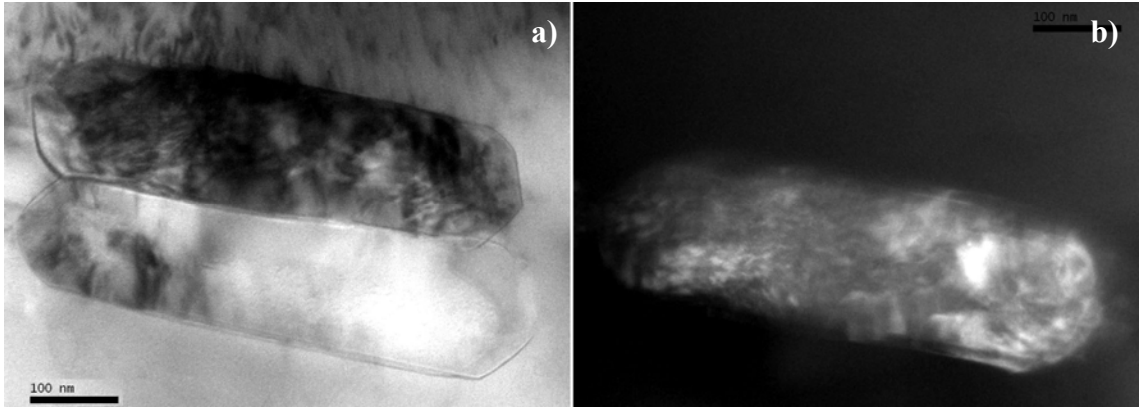
Şekil 4.14. 1200°C’de üretilen Al/TiC in-situ kompozit içerisinde sentezlenen küresel formda TiC partikül



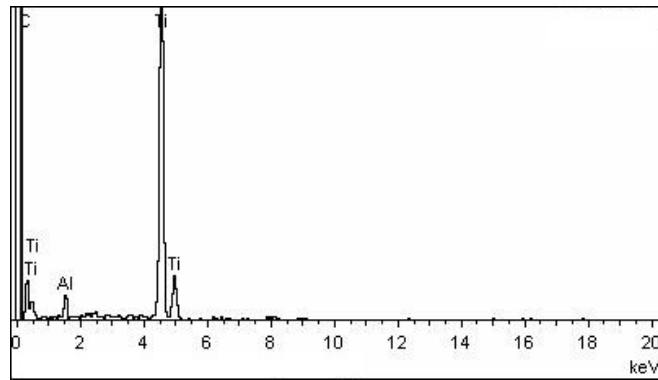
Şekil 4.15 Şekil 4.14’deki TiC partikülün TEM ile yapılan EDS analizi

Çizelge 4.3. Şekil 4.14’deki EDS analizinde belirlenen elementlerin oranları

Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
C	15.38	38.51
Al	17.20	19.17
Ti	67.42	42.32



Şekil 4.16. 1200°C’de üretilen Al/TiC in-situ kompozit içerisinde sentezlenen whisker şekilli TiC partikül: (a) aydınlık ve (b) karanlık alan TEM görüntüleri

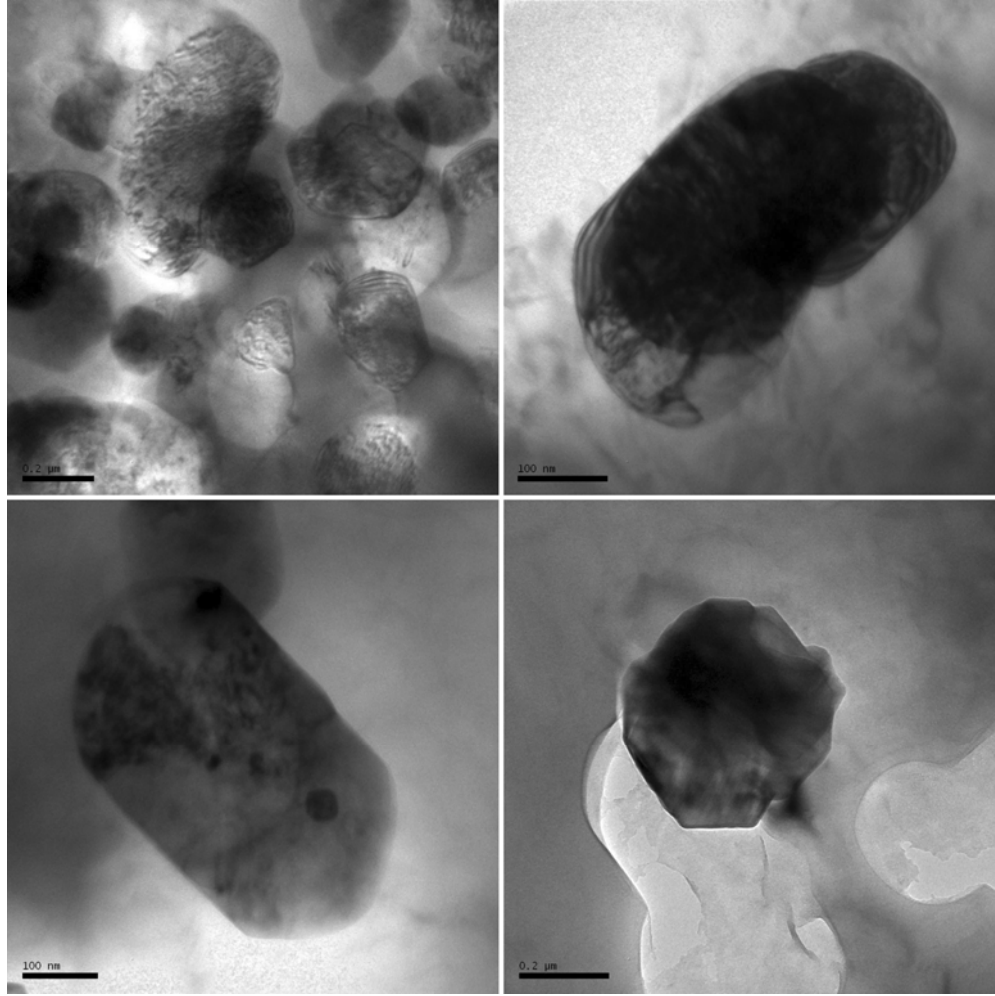


Şekil 4.17. TiC partikülün TEM ile yapılan EDS analizi

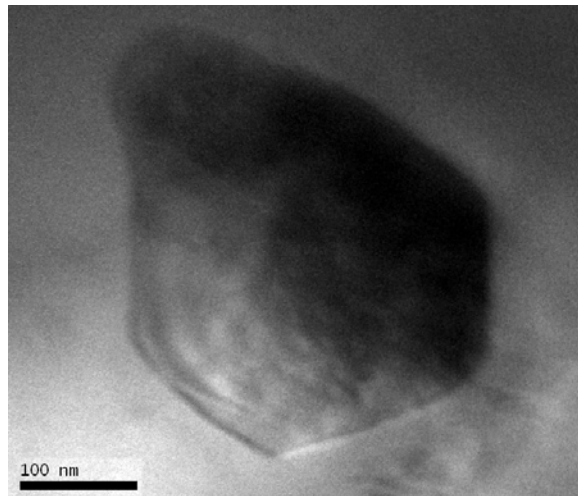
Çizelge 4.4. Şekil 4.17’deki EDS analizinde belirlenen elementlerin yüzde oranları

Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
C	15.17	40.72
Al	4.15	4.96
Ti	80.69	54.32

Şekil 4.18’de Al/TiC in-situ kompozitin değişik bölgelerinden çekilen TEM görüntüleri verilmiştir. Şekillerde matris/kuvvetlendirici arayüzeylerinin oldukça temiz, ıslanmanın tam olduğu ve herhangi bir reaksiyon ürününün oluşmadığı görülmektedir. Ayrıca, bu kompozitin XRD analizlerinde görülmemesine karşın, TEM incelemelerinde küçük boyutlu ve az sayıda Al_3Ti parçacığına da rastlanmıştır (Şekil 4.19 ve Çizelge 4.5).



Şekil 4.18. Al/TiC in-situ kompozit içerisinde sentezlenen değişik tipteki TiC partiküllerin TEM görüntüleri

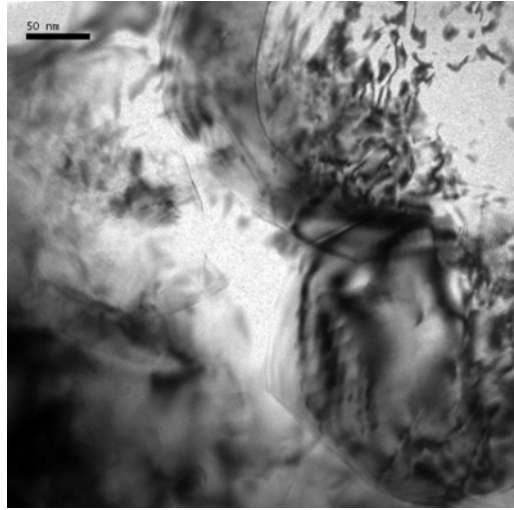


Şekil 4.19. Al/TiC in-situ kompozit içerisinde oluşan Al₃Ti metallerarası bileşiği

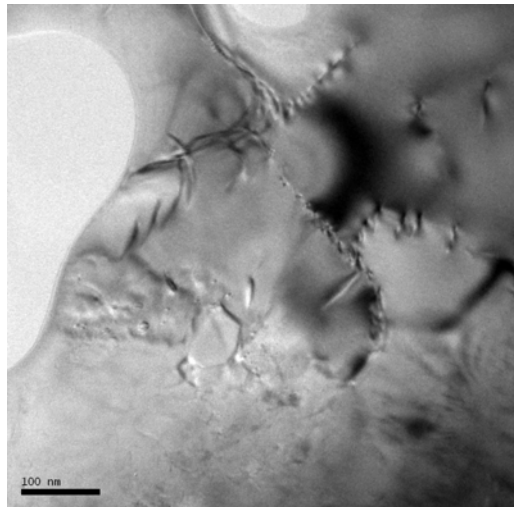
Çizelge 4.5. Şekil 4.19'daki partikülüm elementsel oranları

Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
C	2.56	6.63
Al	59.98	69.07
Ti	37.45	24.29

Şekil 4.20'de kompozit içerisindeki TiC partiküller etrafındaki dislokasyonlar Şekil 4.21'de ise Al matriks tane sınırlarında biriken dislokasyon yoğunluğu görülmektedir.

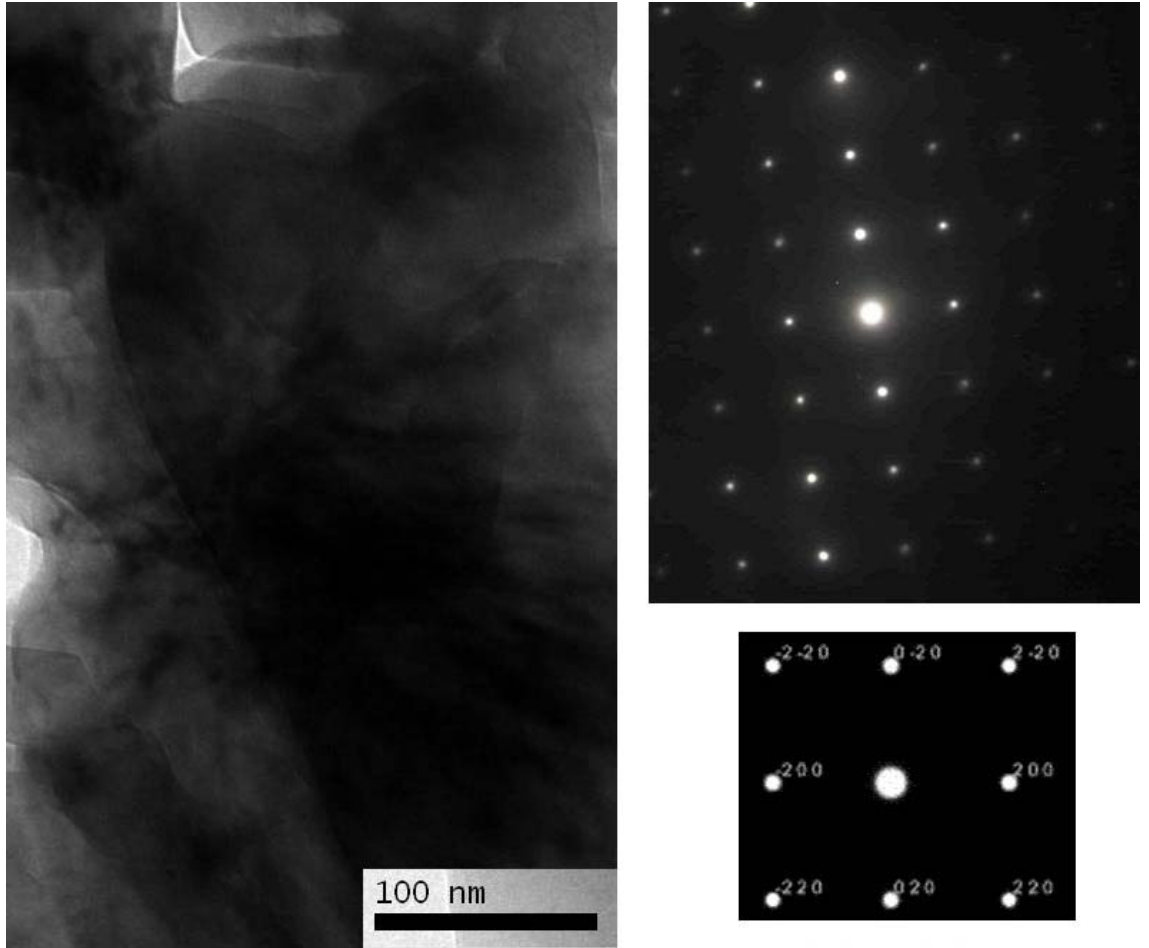


Şekil 4.20. Al/TiC in-situ kompozit içerisinde, TiC/Al arayüzeylerinde ve tane içlerinde biriken dislokasyonlar



Şekil 4.21. Al tane sınırlarında biriken dislokasyonlar

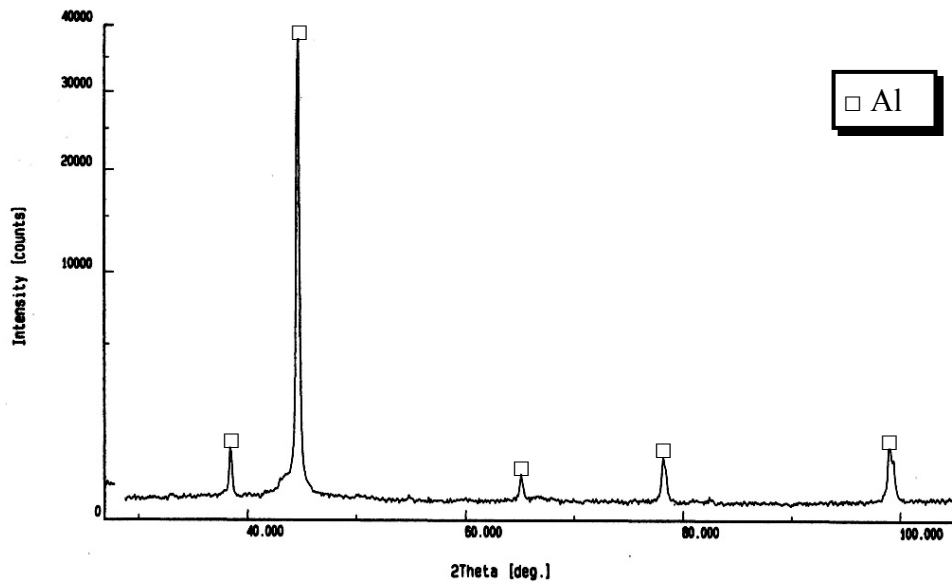
TEM incelemelerinde dislokasyon yoğunluğunun matriks içerisinde ziyade tane sınırlarında yoğunlaşmıştır. In-situ TiC partikülün difraksiyon paterni üzerinde yapılan kamera sabiti hesabıyla, (000) noktasının her iki tarafındaki noktalar arası mesafe ölçülüp patern çözülmeye çalışılmıştır (Şekil 4.22). Daha sonra elde edilen veriler TiC'ün kafes parametreleri ile karşılaştırılmıştır. Şekildeki görüntü TiC'ün 001 zon eksenine aittir ve buna göre 200 mesafesi teorik olarak 2.16 \AA 'dur, bu nokta için difraksiyon görüntüsü üzerinde ölçülen değer ise 2.05 'dir. Yine 220 mesafesi için teorik değer 2.52 \AA iken, indekslenene görüntü üzerinde 2.37 olarak ölçülmüştür.



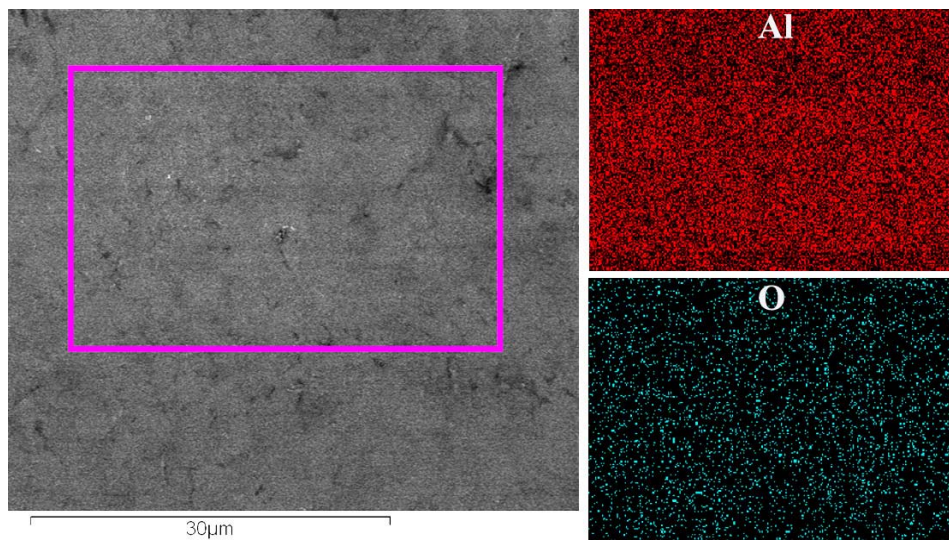
Şekil 4.22. In-situ TiC partikülün difraksiyon görüntüsü ve noktalarla indekslenmesi

4.5. Alüminyum Matriksin Karakterizasyonu

750°C'de yarım saat süreyle sinterlenerek üretilen Al matriksin XRD analiz sonucu Şekil 4.23'de, SEM görüntüsü ile Al ve O ait X-ışını haritaları ise Şekil 4.24'de verilmiştir. Buna göre, yapının beklendiği üzere tamamen Al'dan oluştuğu başka herhangi bir faz bulunmadığı belirlenmiştir.

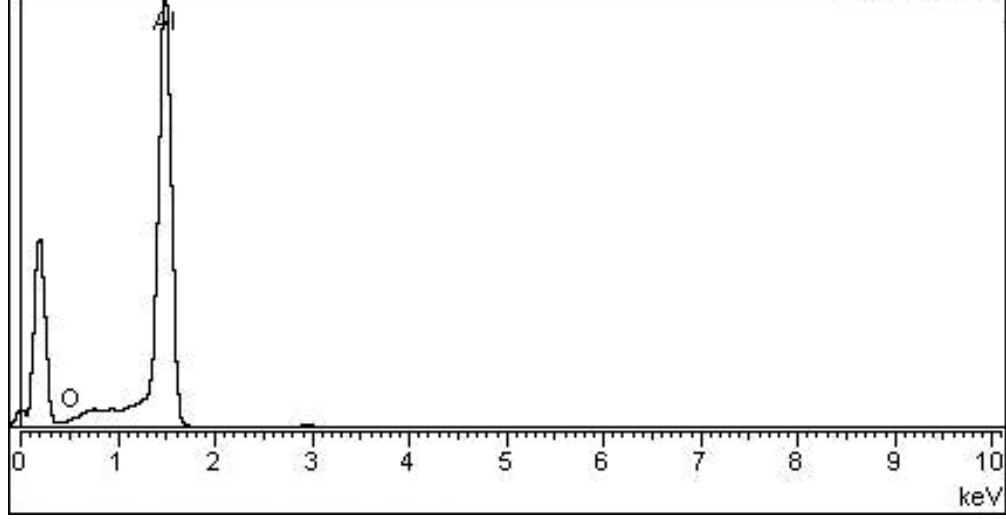


Şekil 4.23. Al matriksin XRD analiz sonucu



Şekil 4.24. Al matrikse ait SEM görüntüsü ile Al ve O ait X-ışını haritaları

SEM görüntüsü üzerinde seçilen bölgenin EDS analizi Şekil 4.25’de sunulmuştur. Bu analiz sonucunda, Al elementinin miktarı ağırlıkça %91 olarak ölçülmüştür (Çizelge 4.6).



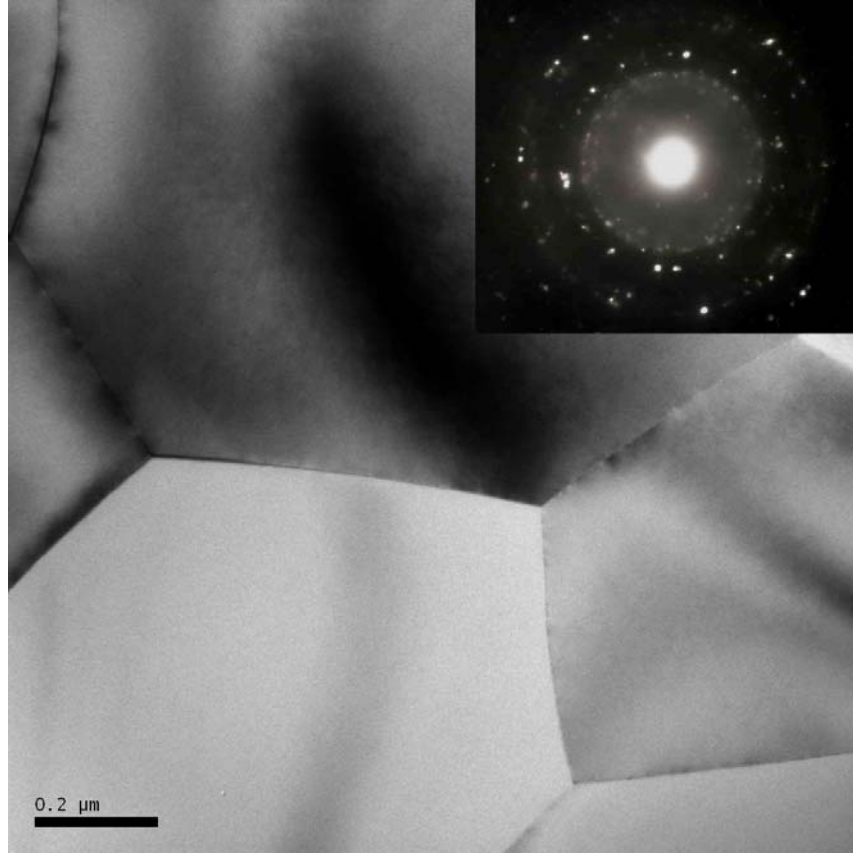
Şekil 4.25. Al matriksin EDS analiz sonucu

Çizelge 4.6. Al matriksin EDS analizi sonucu elementlerin ortalama miktarları

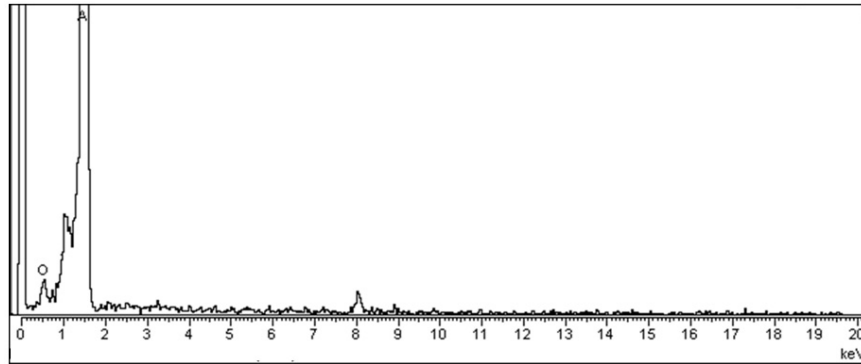
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
O	8.51	13.56
Al	91.49	86.44

Şekil 4.26’de 750°C’de üretilen matriks içerisindeki Al tanelerinin TEM ve difraksiyon görüntüsü sunulmuştur. Bu görüntü üzerinde yapılan EDS analiz sonucu ise Şekil 4.27’de verilmiştir. Al tanelerinin büyük açılı olduğu ve birbirleriyle uyumlu bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Tanelerin elementsel olarak ağırlıkça %99 oranında Al olduğu yine bu analizle kanıtlanmıştır (Çizelge 4.8). Difraksiyon görüntüsü ise tanelerin kristalin olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.28’de kenar dislokasyonlarının oluşturduğu Al alt tanelerindeki küçük açılı tane sınırları görülmektedir. Bazı tane sınırlarında parlak ve karanlık sönme bantları ve tane sınırlarının her iki tarafında da bükülme bantları belirlenmiştir (Şekil 4.29).



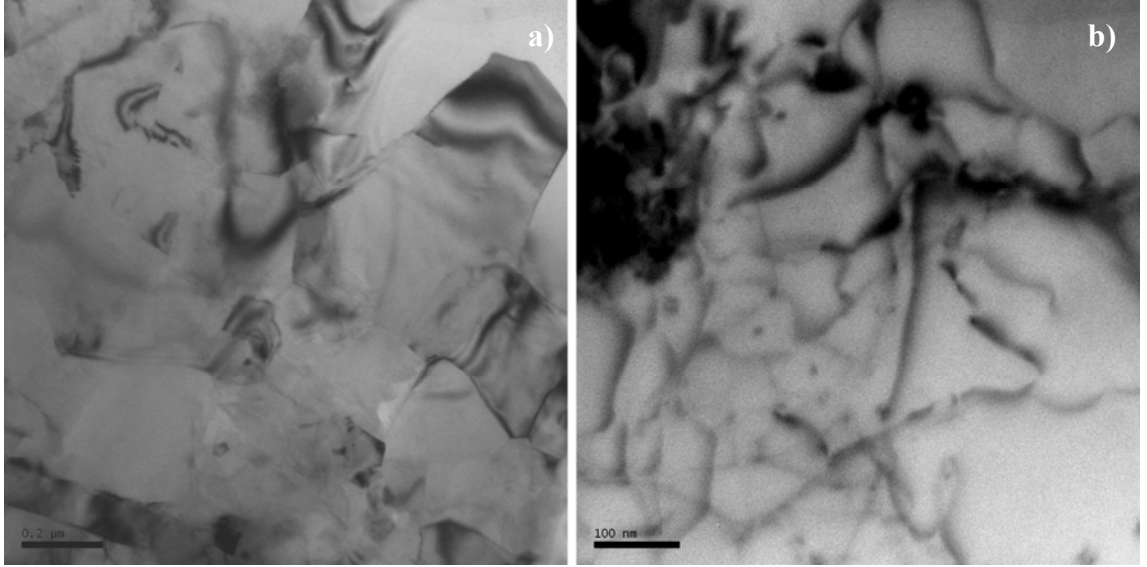
Şekil 4.26. Al matris numunenin TEM ve halka difraksiyon paterni görüntüsü



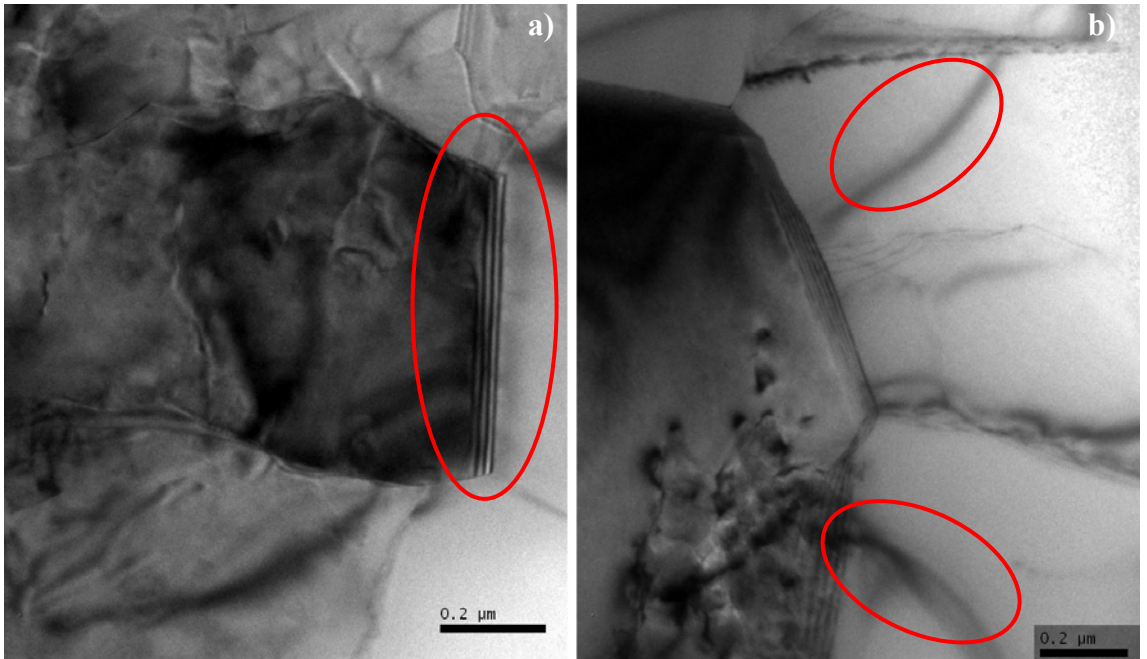
Şekil 4.27. Al matrisin TEM görüntüsü üzerinden alınan EDS analizi

Çizelge 4.7. Al matrisin EDS analizi sonucu elementlerin ortalama miktarları

Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
O	0.52	0.97
Al	99.48	99.03

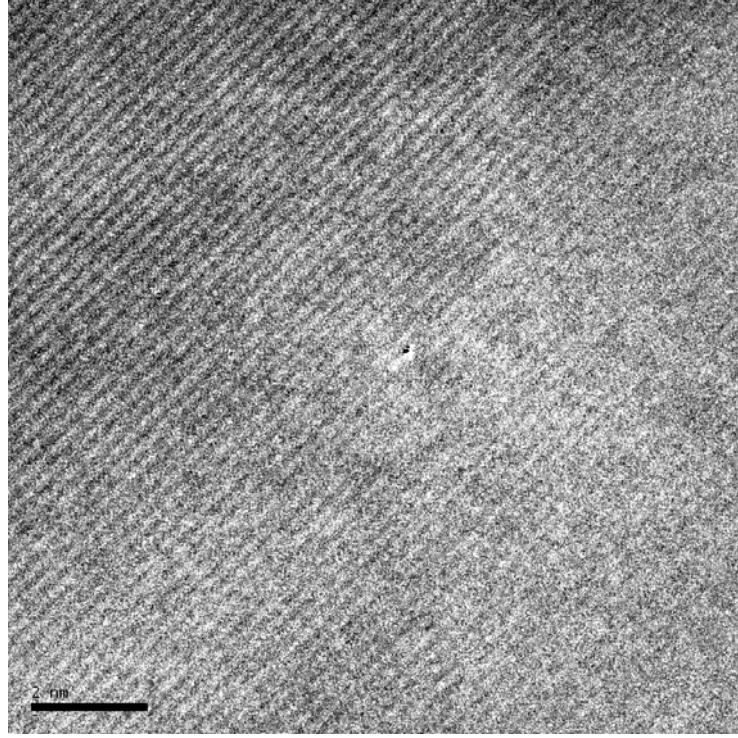


Şekil 4.28. Al matrisi içerisinde kenar dislokasyonlarının yığılması sonucu oluşan küçük açılı tane sınırları görüntüsü



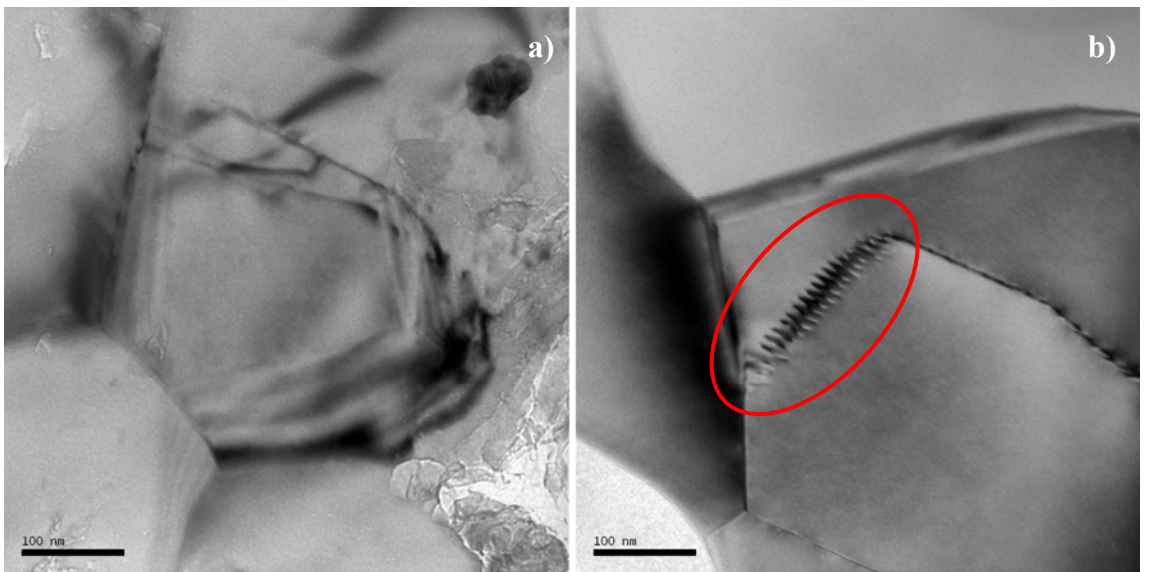
Şekil 4.29. a) Al tane sınırlarında çizgi şeklinde görülen karanlık sönme bandları b) tane sınırlarının her iki tarafında görülen bükülme bandları

Al tanesi içerisinde yaklaşık 2nm^2 'lik bir alan içerisinde çekilen yüksek rezolüsyonlu aydınlık alan görüntülerinde (HRTEM) Al taneleri içerisinde herhangi bir oryantasyona rastlanmamıştır (Şekil 4.30).



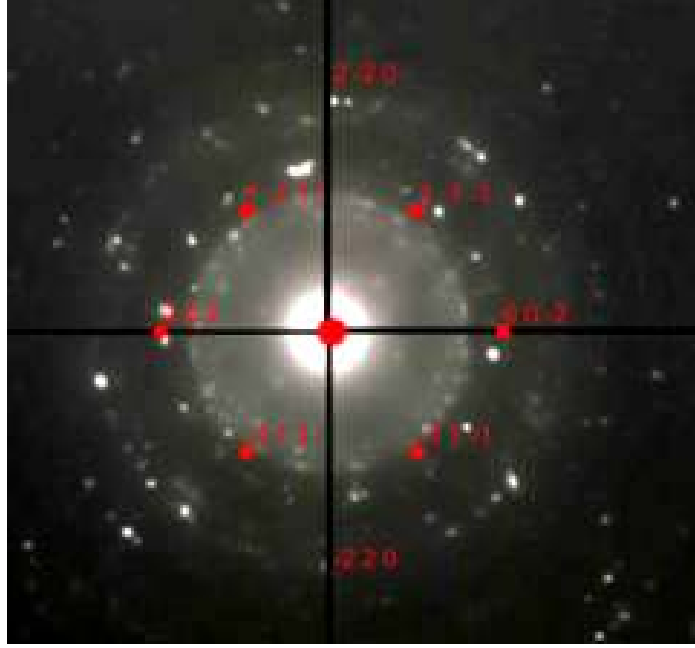
Şekil 4.30. Al tanesinin HRTEM görüntüsü

Şekil 4.31’de TEM incelmeleri esnasında tane sınırlarında biriken yüksek dislokasyon yoğunlukları görülmüştür.



Şekil 4.31. a) Al tane sınırlarında biriken dislokasyonlar, b) numune yüzeyine dik dislokasyonlar

Şekil 4.26’da sunulan Al matrikse ait difraksiyon paternin nokta indekslemesi Şekil 4.32’de verilmiştir. Buna göre, 111 noktası için teorik değer 2.3379 Å iken patern üzerinde 2.34 Å olarak hesaplanmıştır. 200 noktası için teorik değer 2.0247 Å iken, hesaplanan değer 2.02 Å olmuştur.

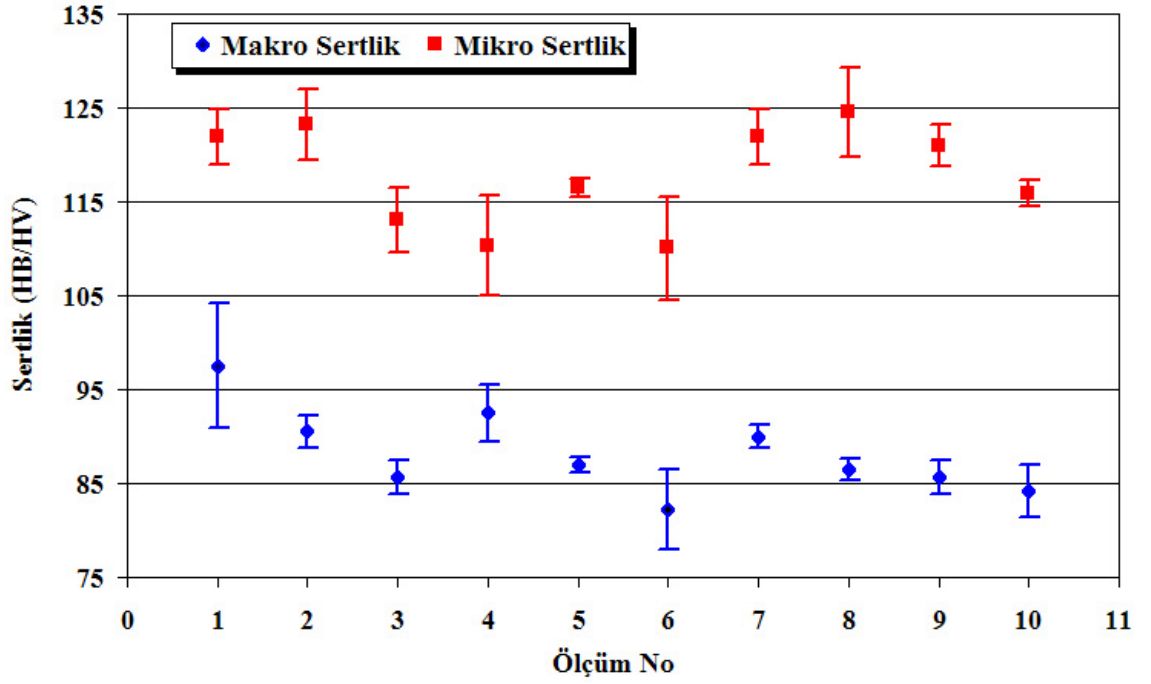


Şekil 4.32. Al matrikse ait difraksiyon paternin nokta indekslemesi

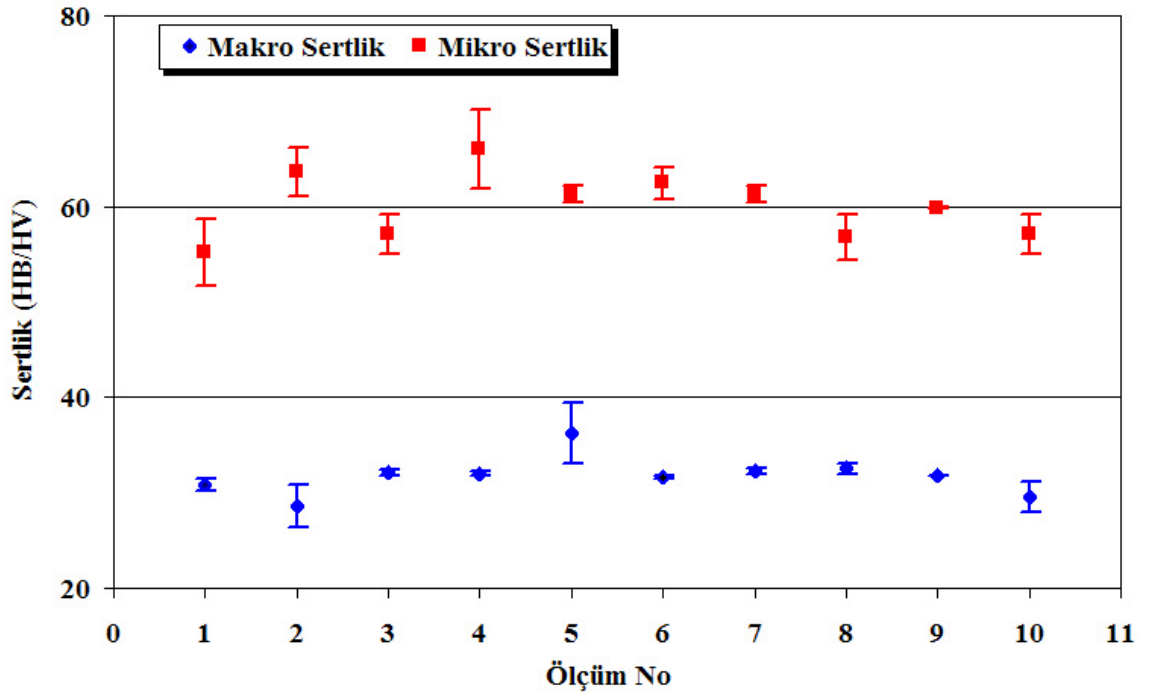
4.6. Mekanik Özellikler

Üretilen in-situ Al/TiC kompozitin makro Brinell ve mikro Vickers sertlik ölçümleri neticesinde elde edilen değerlerin ortalaması sırasıyla 88HB ve 118HV olarak ölçülmüştür, bu değerlerin standart sapması ise sırasıyla 4.28 ve 5.12 olmuştur. Buna göre sertlik sonuçlarının $\pm\%4.28$ ve $\pm\%5.12$ hata payı ile birlikte dağılımı Şekil 4.33’de verilmiştir.

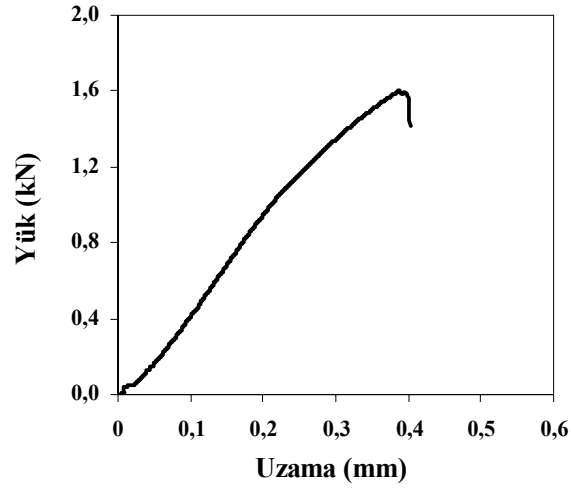
Karşılaştırma yapmak amacıyla üretilen saf Al matriks numunenin sertlik değeri ise ortalama 60HV olarak bulunmuştur (Şekil 4.34). Numunelerin çekme deneyi neticesinde elde edilen yük-uzama eğrileri ise Şekil 4.35 ve 4.36’da verilmiştir.



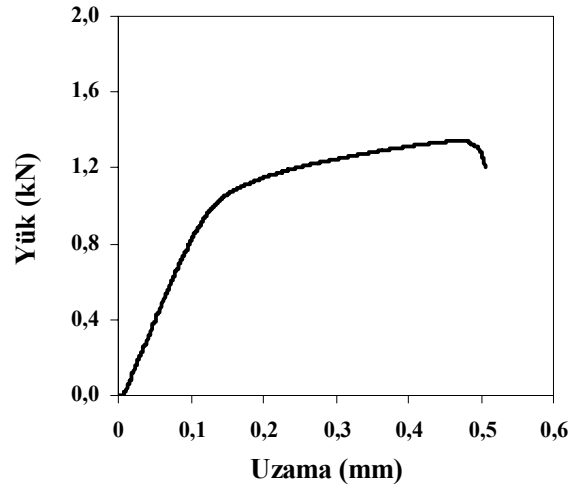
Şekil 4.33. Al/TiC in-situ kompozitin sertlik dağılımı



Şekil 4.34. Al matriksin sertlik dağılımı



Şekil 4.35. Üretilen in-situ Al/TiC kompozitin çekme deneyinde elde edilen yük-uzama eğrisi

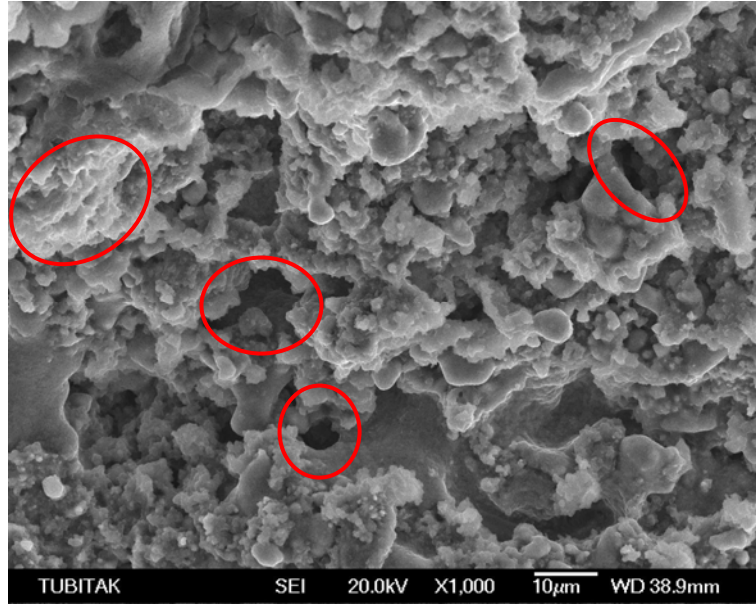


Şekil 4.36. Al matriks numunenin çekme deneyinde elde edilen yük-uzama eğrisi

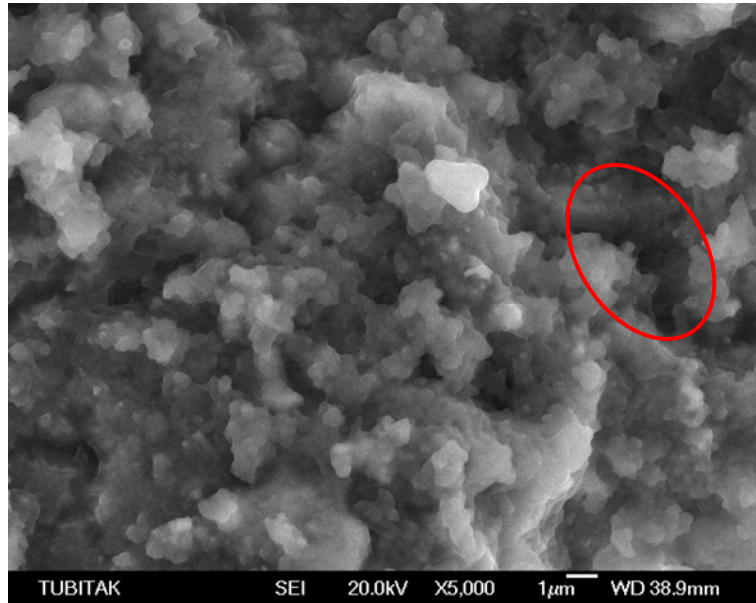
4.7. Kırılma

In-situ kompozitin kırılma davranışını belirlemek üzere çekme deneyi sonrasında numunelerin kırık yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.37'de; kompozit içerisinde matriks fazının sünek ve yer yer klivaj kırılma sonucu hasara uğradığı in-situ reaksiyon bölgesinin ise tanelerarası kırılmaya maruz kaldığı görülmektedir. Bazı bölgelerde ise

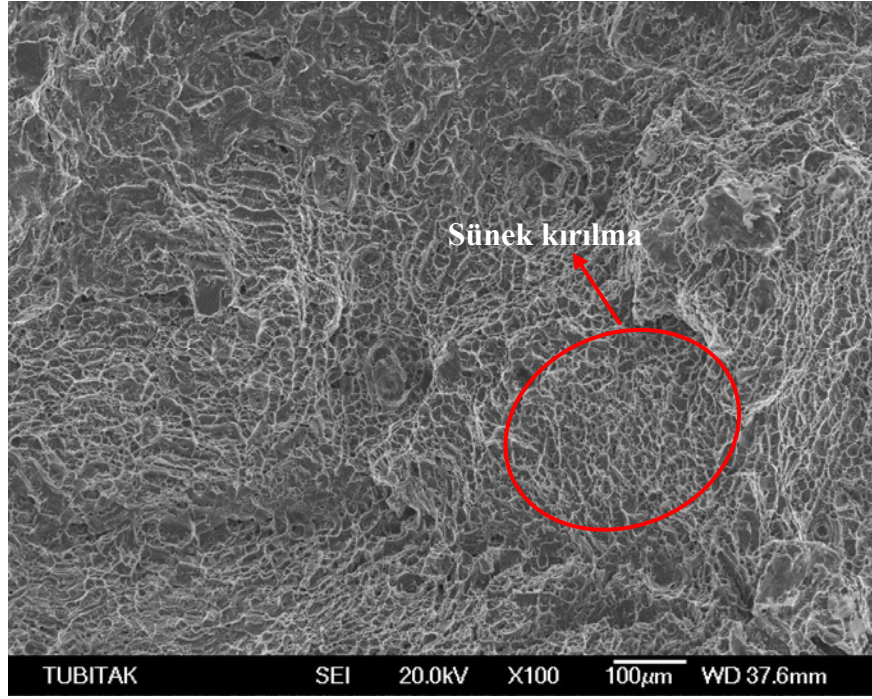
hasarın TiC partiküllerinin yoğun olduğu yerlerde meydana geldiği gözlenmiştir (Şekil 4.38). Matriks fazının ise tamamen sünek kırılma hasarına uğradığı tespit edilmiştir (Şekil 4.39 ve 4.40).



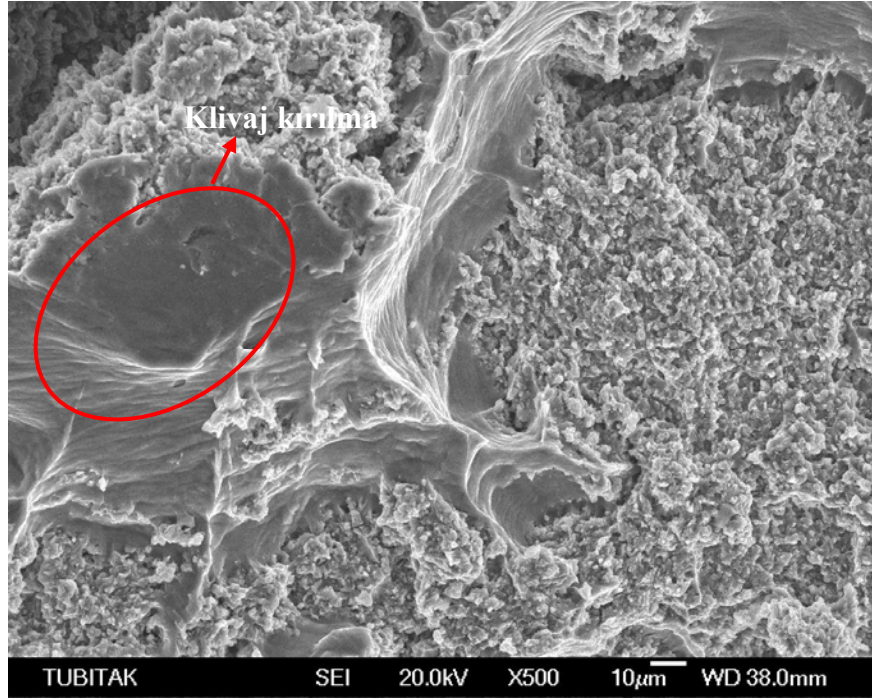
Şekil 4.37. Çekme deneyi sonrası Al/TiC in-situ kompozitin kırık yüzey kesitine ait SEM görüntüsü



Şekil 4.38. Çekme deneyi sonrası Al/TiC in-situ kompozitin reaksiyon bölgesindeki kırılma görüntüsü



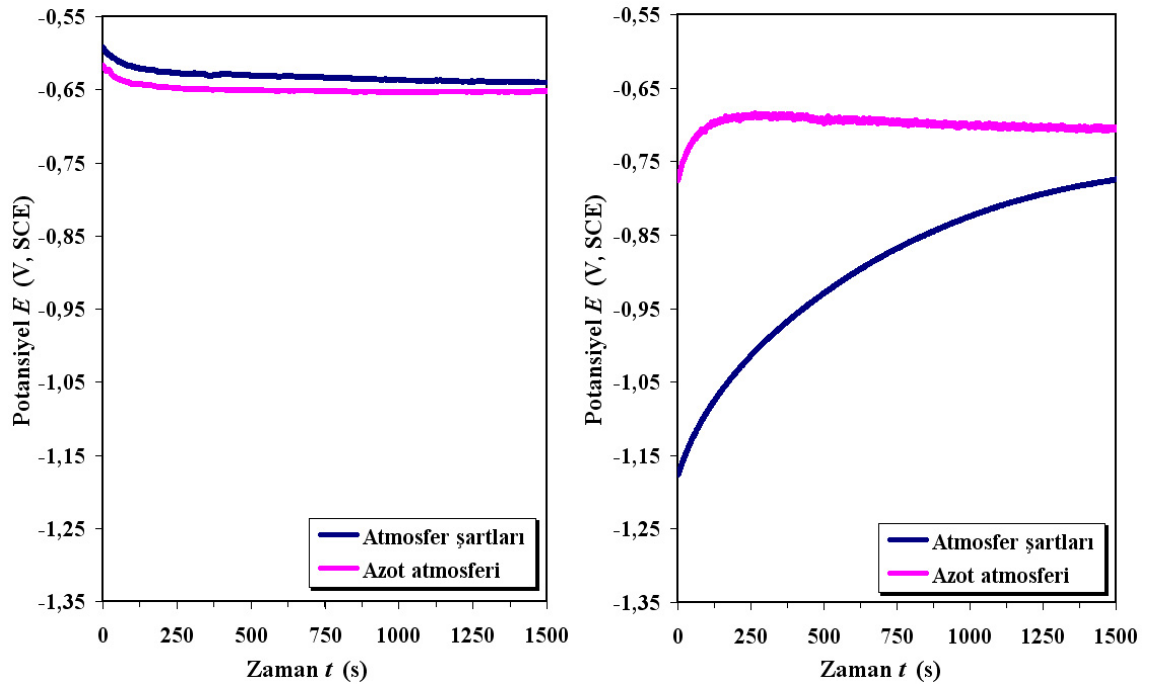
Şekil 4.39. Çekme deneyi sonrası Al matriks numunenin kırık yüzeyine ait SEM görüntüsü



Şekil 4.40. Çekme deneyi sonrası Al matriks numunesinde klivaj ve sünek kırılma

4.8. Korozi Özellikler

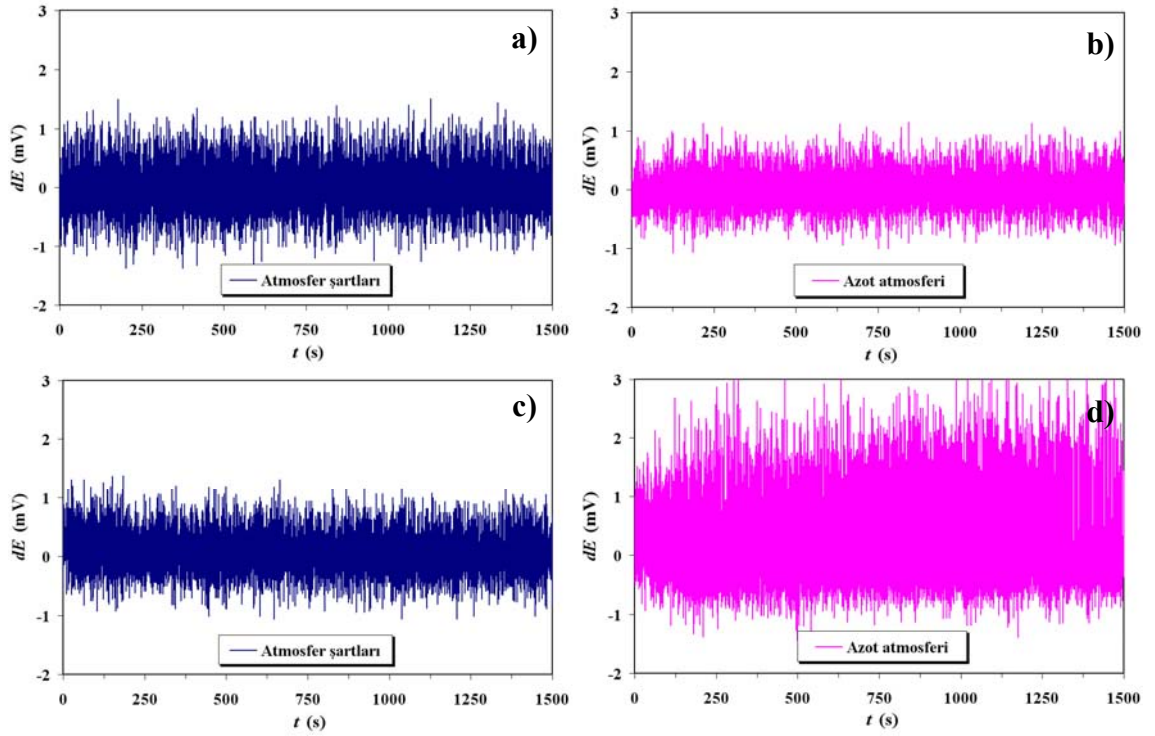
Şekil 4.41’de numunelerin normal atmosfer şartları altında ve azot (N_2) atmosferi altındaki 0.1M NaCl çözeltisi içerisinde elde edilen açık devre potansiyel (ADP) değişimleri verilmiştir.



Şekil 4.41. Numunelerin ADP değişimleri a) Al/TiC nanokompozit, b) matris

Yaklaşık 25 dakikalık bir ADP ölçümü sonunda, normal atmosfer şartları altında Al/TiC kompozitin ADP değeri yaklaşık -640mV iken Al matris için -774mV olarak ölçülmüştür. N_2 atmosferi altında ise ADP değerleri sırasıyla in-situ Al/TiC kompozit için -651mV iken Al matris için -705mV olarak bulunmuştur. Sonuçlar Al/TiC kompozitin ADP değerinin, matrikse göre daha soy değerlerde olduğunu ve her iki numune içinde N_2 atmosferi altındaki ADP değişimlerinin atmosfere açık şartlara göre daha pozitif olduğunu göstermiştir.

Numunelerin lokalize etkileşimlerinin değerlendirilebilmesi için elektrokimyasal potansiyel gürültü genlikleri hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 4.42’de sunulmuştur.

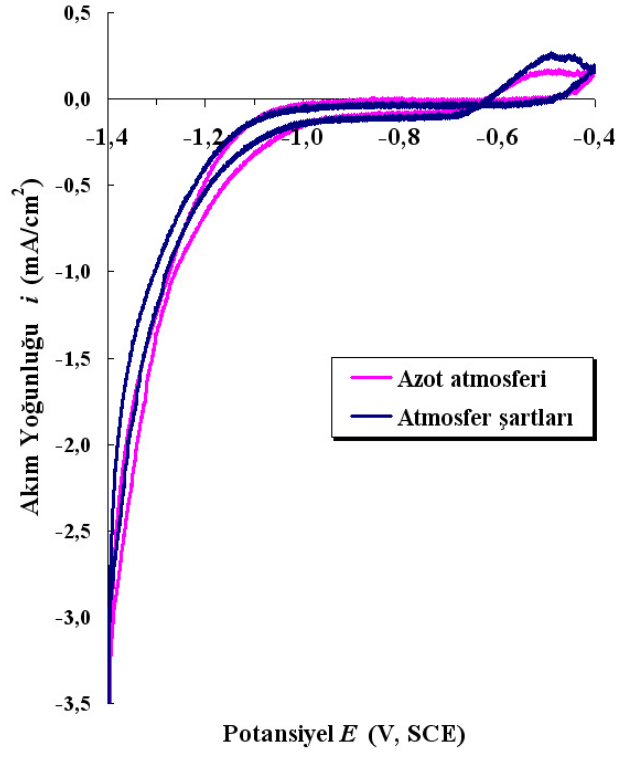


Şekil 4.42. Elektrokimyasal gürültü genliklerinin zamana göre değişimleri a-b) Al/TiC kompozit, c-d) Al matriks

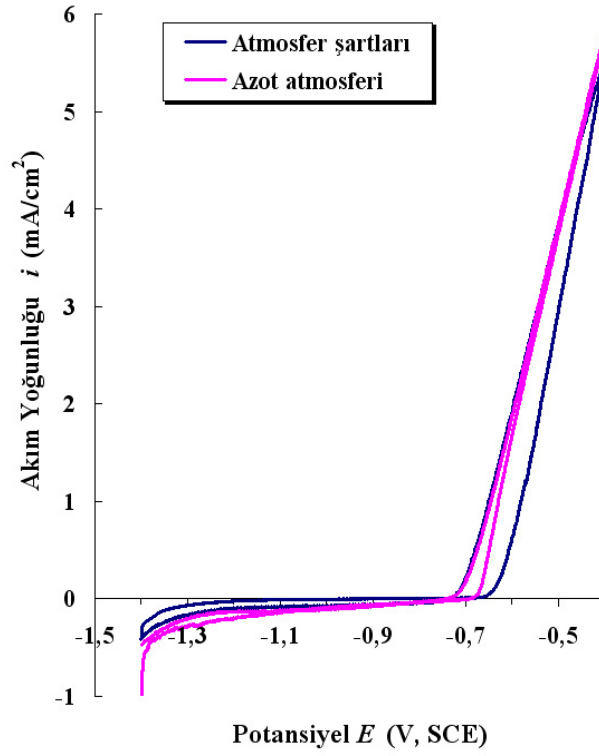
Sonuçlar, Al/TiC in-situ kompozitin atmosfer şartları ve azot atmosferi altındaki korozyonunda titreşim gürültü genlikleri arasında önemli bir değişim göstermediğini diğer bir ifade ile, yüzeyin lokalize karakterinin 25 dakikalık deney süresince değişmediğini, ancak Al matriksin N_2 atmosferi altındaki korozyonunda titreşim gürültü genliklerinde büyük farklılık oluştuğunu göstermektedir.

Nanokompozit ve matriks alaşımının anodik–katodik polarizasyon diyagramları sırasıyla Şekil 4.43 ve 4.44’de sunulmuştur. Ayrıca, polarizasyon eğrilerinden elde edilen ve yüzeydeki anodik ve katodik reaksiyonlara karşı direnç gösteren potansiyel bölgelerini belirlemeye yarayan potansiyel duvarı derlemeleri Şekil 4.45 ve 4.46’da sunulmuştur.

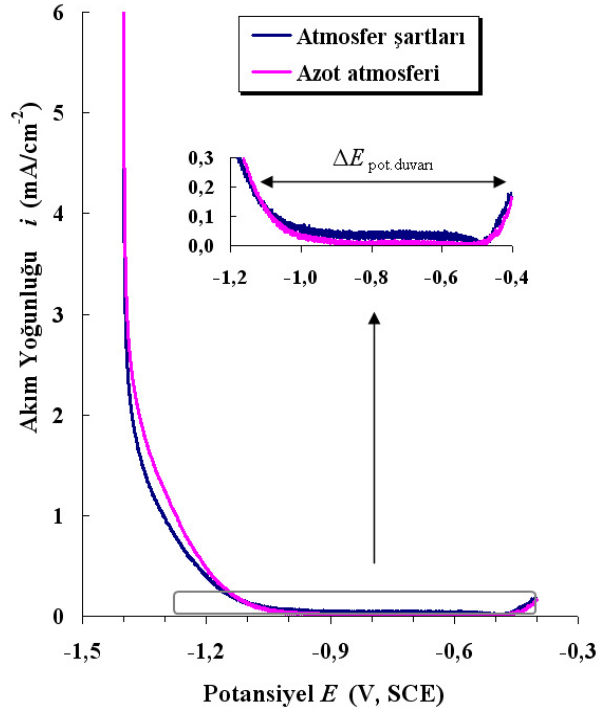
Al/TiC in-situ kompozitin korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.47 ve 4.48’de sunulmuştur.



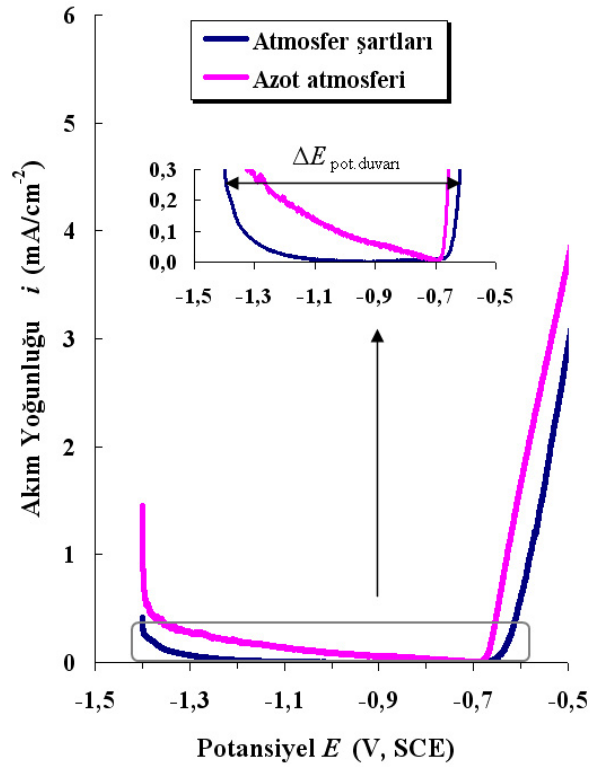
Şekil 4.43. Al/TiC nanokompozitin polarizasyon diyagramı



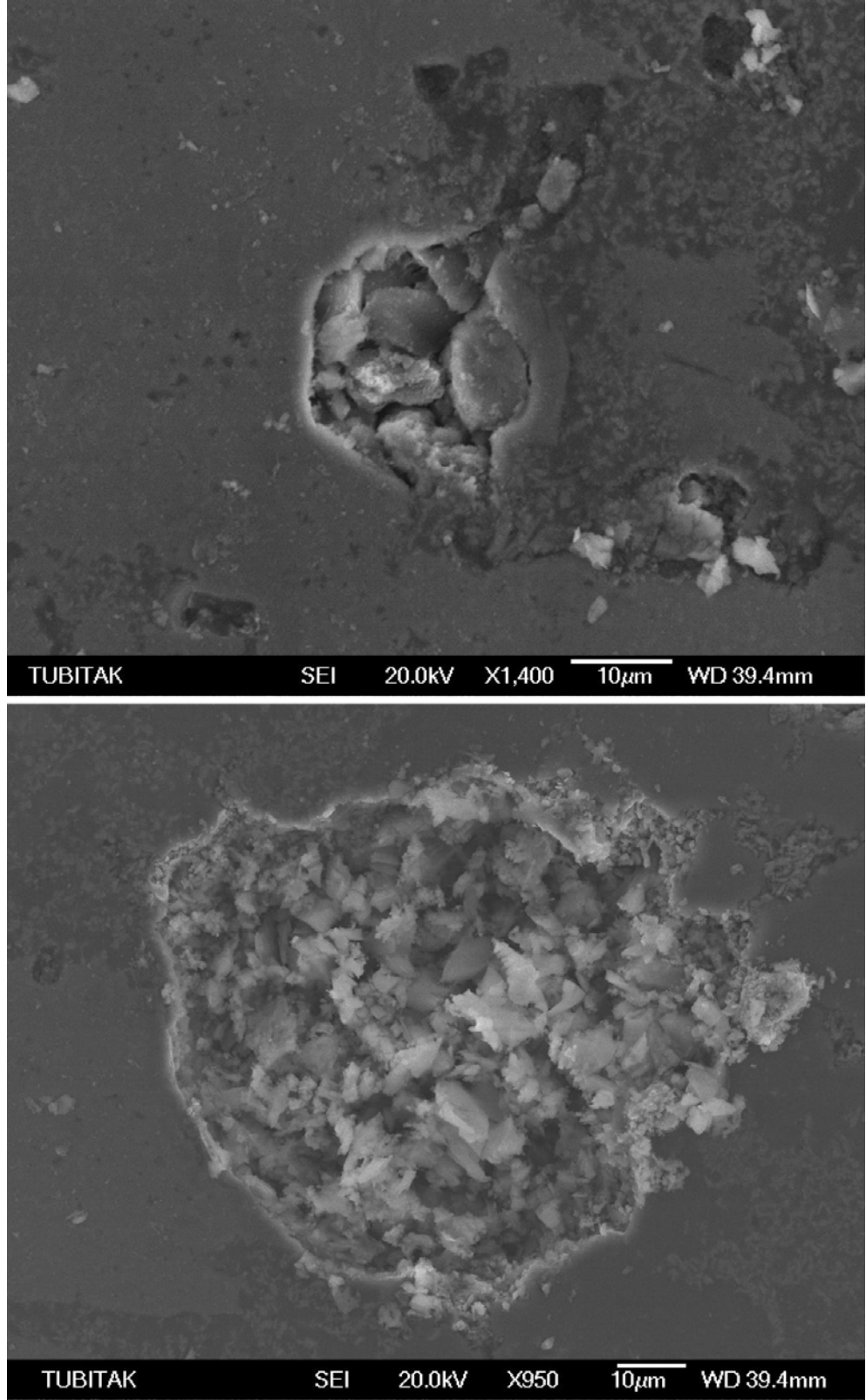
Şekil 4.44. Al/TiC nanokompozitin polarizasyon diyagramı



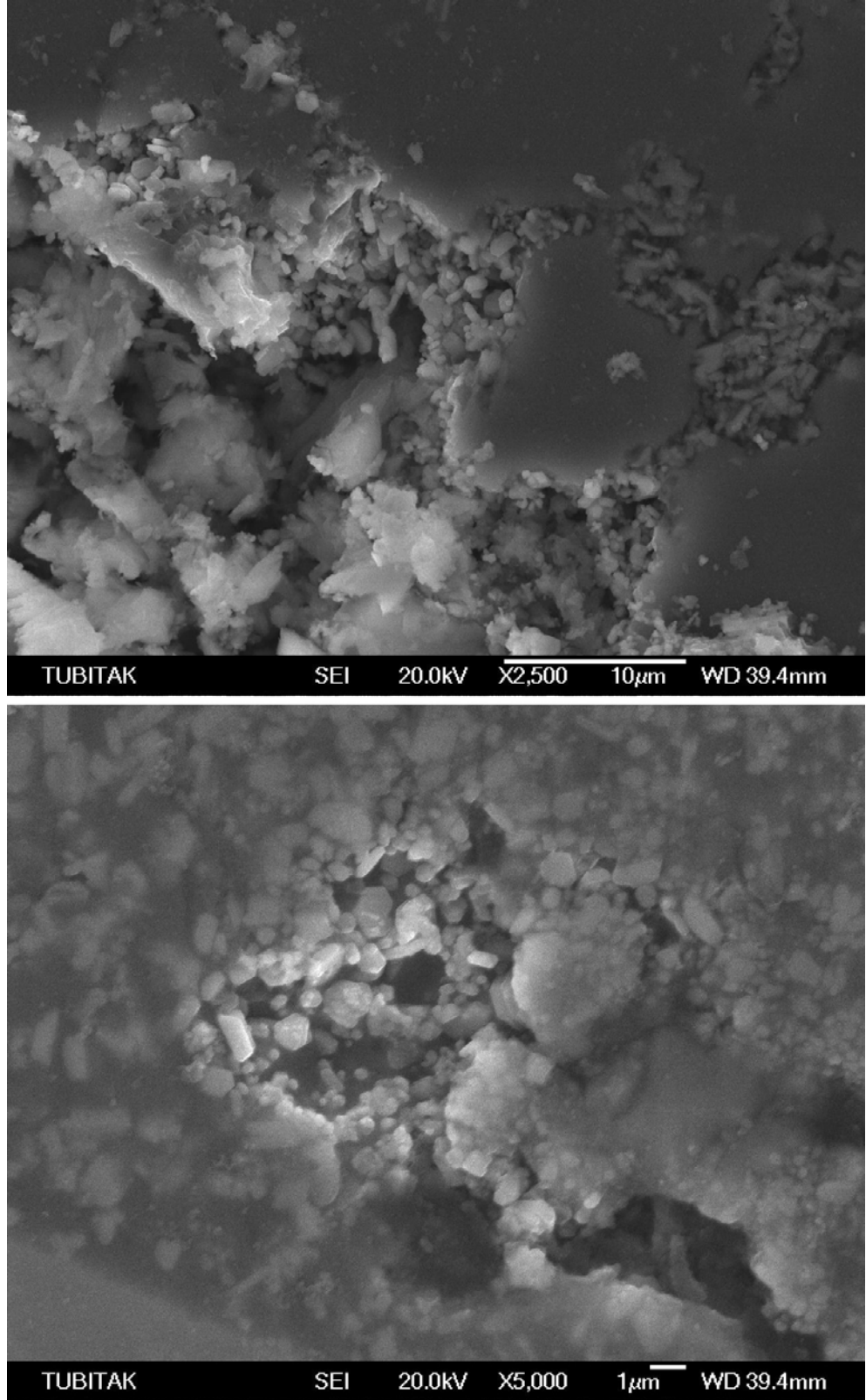
Şekil 4.45. Al/TiC nanokompozitin anodik ve katodik reaksiyonlara karşı direnç gösteren potansiyel bölgesini temsil eden potansiyel duvarı



Şekil 4.46. Matriksin potansiyel duvarı



Şekil 4.47. Al/TiC in-situ kompozitin korozyon sonrası SEM görüntüleri a) Yeni çekirdeklenen çukurcuk, b) gelişmiş çukurcuk görüntüleri



Şekil 4.48. Al/TiC in-situ kompozitin a) kısmi ve b) tam reaksiyon bölgelerinin korozyon sonrası SEM görüntüleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. In-situ Reaksiyon Ürünleri ve TiC Fazın Sentezlenmesi

MMK malzemelerin mukavemet ve korozif özelliklerini iyileştirmenin ve istenmeyen matris/kuvvetlendirici arayüzey reaksiyon ürünlerini engellemenin en etkili yöntemlerinden biri kuvvetlendirici partiküllerin matris içerisine dışarıdan (ex-situ) direkt katılması yerine, yerinde reaksiyonlarla (in-situ) üretilmesidir. Bu amaçla, bu çalışma kapsamında TiC nano partiküller, konvansiyonel sıcak presleme yöntemiyle saf Al matris içerisinde başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

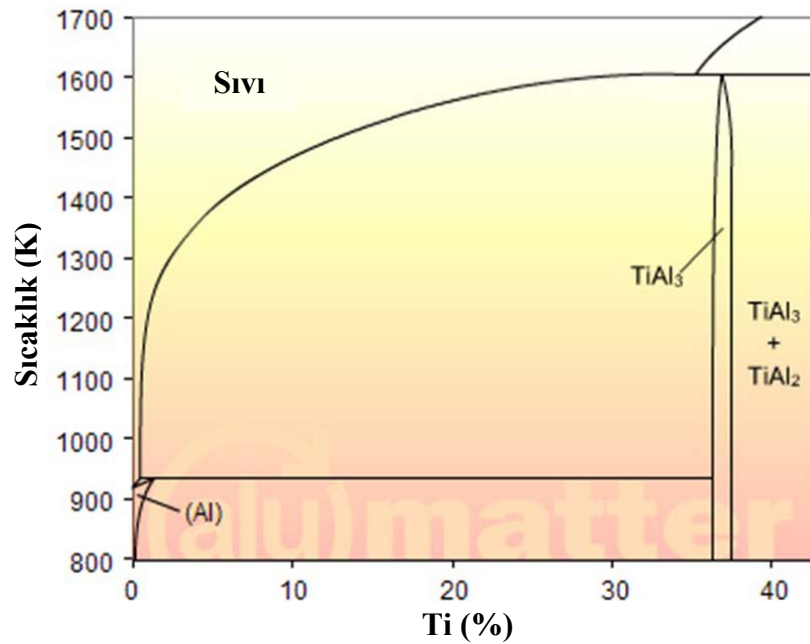
İlk olarak, Al-Ti-C toz karışımının üretim öncesi XRD analizi (Şekil 4.3) ile in-situ nanokompozitlerin XRD analizlerini (Şekil 4.6–4.8) karşılaştırdığımızda, üretim işlemi esnasında gerçekleşen ekzotermik in-situ reaksiyonlar (Şekil 4.4) ile TiC fazının sentezlenebildiği açık bir şekilde görülmektedir. Ancak, TiC fazının sentezlenmesi esnasında Al₃Ti metallerarası fazının oluştuğu da görülmüştür.

900°C’de yapılan üretim sonrası, Şekil 4.6’da görülen ve grafitte ait olan pikler, C’un bu sıcaklıkta reaksiyona kısmen katıldığını göstermektedir. Yani yapı içerisinde hala reaksiyona girmemiş karbon bulunduğu görülmektedir. Jiang *et al.* (1997)’de Al-Ti-C üçlü sisteminde aynı sıcaklıkta eriyik yüzeyinde önemli miktarda reaksiyona girmemiş karbon biriktiğini gözlemlemiştir.

Chu ve Premkumar (1993), TiC’ün oluşumunun Ti’a göre belirlenmesi gerektiğini, çünkü Ti’un difüzyon kabiliyetinin C’dan daha düşük olduğunu bildirmiştir. Zaten, C ile sıvı-Al arasında çok kötü bir ıslanabilirliğin olduğu iyi bilinen bir gerçektir ve özellikle karbon sıvı alüminyum içerisinde çözünmemektedir ya da çok az çözünmektedir (Chu *et al.* 2000). Bu çalışmada yüksek üretim sıcakları seçilmesinin sebebi de grafitin Al-Ti alaşımı tarafından ıslanabilirliğini artırmak ve Al₃Ti

parçacıkların çözünmesini sağlamaktır. Çünkü 1150C'de Ti'un karbona olan afinitesi güçlü bir şekilde artmaktadır (Biol 1999).

Buna göre, Al-Ti ikili alaşımına ait faz diyagramı (Şekil 5.1) ve bu çalışmadaki EDS analizlerinden elde edilen Ti oranları (Şekil 4.11 Çizelge 4.1) birlikte göz önüne alındığında 1100K'in üzerindeki sıcaklıklarda yapılacak üretimlerde içyapının sıvı+Al₃Ti şeklinde olduğu rahatlıkla görülebilmektedir. Bu çalışmada en düşük üretim sıcaklığının 1173K olarak seçilmesi kompozit içerisinde yalnız Al₃Ti metallerearası fazının oluşmasının ve başka herhangi bir faza rastlanmamasının ana sebeplerindendir.



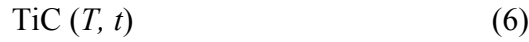
Şekil 5.1. Al-Ti denge diyagramı

Üretim sıcaklığının sırasıyla 1050 ve 1200°C'lere artması ile Al₃Ti faz yoğunluğunun azalması ve TiC piklerinde büyümeler görülmesi, in-situ TiC oluşumunun sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir (eşitlik 5).

$$\text{TiC} (T)$$

$$(5)$$

Jiang *et al.* (1997)'de Al–Ti–C üçlü sisteminde in-situ reaksiyonlarla TiC nanokompozitlerin tam olarak sentezlenebilmesi için 1050°C'den daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç olduğunu gözlemlemişlerdir. Ancak, bu çalışmada 1050°C'de yapılan üretimlerde kompozit içerisinde oldukça yüksek bir TiC yoğunluğu tespit edilmiştir (Şekil 4.7 ve 4.9.b). Bu durumun sinterleme süresinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Çünkü Jiang *et al.* (1997) yaptıkları çalışmalarda sadece 10dak.'lık bir sinterleme süresini kullanmışlardır, oysa bu çalışmada 30 dakikalık bir reaksiyon süresine müsaade edilmiştir (Çizelge 3.2). Bu sonuçlar in-situ TiC oluşumunun sadece sıcaklığa değil aynı zamanda sinterleme süresine de bağlı olduğunu göstermektedir (eşitlik 6).



900°C'de üretilen kompozitin mikroyapısında alüminyum matris içerisinde blok şeklinde (iğne görünüşlü) Al₃Ti metallerrarası bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.9.a). Bu sonuç yapılan XRD analizleriyle ve mikroyapısal gözlemlerle de doğrulanmıştır. Al/Al₃Ti arayüzeyleri düz, pürüzsüz ve herhangi bir faz içermemektedir. Bu durum 900°C'de başlıca reaksiyonun eşitlik 7'deki gibi gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.



1050°C'de sentezlenen malzemenin mikroyapısında çok ince TiC parçacıklar alüminyum matris içerisinde görülmektedir ve öncekinde olduğu gibi (900°C'deki kompozit) blok şeklinde Al₃Ti'ler hala mevcuttur (Şekil 4.7ve 4.9.b). Ancak yine de, TiC parçacıkların pek çoğu Al₃Ti whiskerleri tarafından çevrelenmiştir. Fakat Al₃Ti parçacıkların sayısı ve boyutu önceki duruma göre daha küçüktür. Sıcaklığın 1200°C gibi daha yüksek bir değere çıkarılmasıyla, TiC'ün tam olarak sentezlenebildiği görülmektedir (Şekil 4.8, 4.9.c, 4.10, 4.11, 4.15 ve 4.17). Özellikle Şekil 4.8'deki XRD grafiği bunu kanıtlamaktadır. 1200°C'de üretilen kompozitin tipik mikroyapısında da TiC parçacıkların çok büyük miktarda olduğu ve Al₃Ti fazının hemen hemen olmadığı açıktır (Şekil 4.9.c). Ancak Al₃Ti metallerrarası fazının yinede belirli oranda yapı içerisinde bulunduğu yapılan TEM incelemeleri esnasında açığa çıkarılmıştır (Şekil

4.19). Bu bulgular, Al_3Ti fazının çözünebilir bir bileşik olduğunu (Biol 2006) ve oluşum reaksiyonunun tamamlanmasının yalnızca sıcaklığa değil aynı zamanda reaksiyon süresine de bağımlı olduğunu doğrulamaktadır. Sonuçlar, sentezleme sıcaklığının ve reaksiyon süresinin kompozitlerin mikro yapısı üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu ve TiC oluşmadan önce $AlTi_3$ metallerarası fazın oluştuğunu göstermektedir.

Konu üzerinde yapılan diğer çalışmalarda bu faza ek olarak, $Al-Ti-C$ üçlü sisteminde Al_4C_3 'ün de oluşabileceği bildirilmiştir (Chu *et al.* 2000; Kennedy *et al.* 2000; Sobczak *et al.* 2003). Al_4C_3 , in-situ kompozitlerin kullanılabilirliği ve mekanik özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir, oldukça gevrek (kırılgan) bir fazdır ve su ile reaktif olarak kompozitin korozyona karşı duyarlı hale gelmesine neden olmaktadır (Yaghmae 2001). Ancak bu çalışmada üretilen kompozitlerde bu faza rastlanmamış ve bunun iki nedenden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Birincisi, bu fazın ortaya çıkabilmesi için sinterleme süresinin $t > 60$ dakika olması gerektiği ve alaşım içerisindeki tüm Ti 'un, TiC 'e dönüştükten sonra ancak Al_4C_3 fazı oluşmaya başlayacağı Biol (1999) tarafından bildirilmiştir.

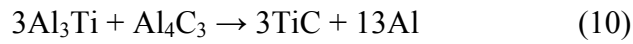
Bu görüşe göre bu çalışma kapsamında üretilen kompozitlerimizin hiçbirinde Al_4C_3 fazının oluşması beklenmeyecektir çünkü bu çalışmada kompozitler üzerine yalnızca 30 dakikalık bir sinterleme süresi uygulanmıştır. Ancak bu tatmin edici bir gerekçe değildir. Çünkü bu çalışmada kullanılan grafit miktarı Biol'ün (1999) çalışmasındakine göre daha fazladır. Diğer gerçekçi bir sebep ise, $900^\circ C$ 'nin altında gerçekleşen ve ilk olarak Nukami ve Flemings (1995) tarafından dile getirilen bir endotermik reaksiyondur. Bu reaksiyona göre, Al_4C_3 fazı Al_3Ti ile reaksiyona girip TiC oluşumunda harcanmaktadır (eşitlik 10). Yaptığımız DTA analizlerinde bu reaksiyonun yaklaşık $895^\circ C$ 'de gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.4, 3 nolu reaksiyon). Dolayısı ile bu faz oluşmuş olsa bile bu endotermik reaksiyon sürecinde harcanmıştır. Çünkü, bu çalışmada seçilen en düşük üretim sıcaklığı $900^\circ C$ 'dir ve bu sıcaklık bahse konu endotermik reaksiyon oluşum sıcaklığından daha büyüktür. Biol (2007)'ün yaptığı çalışmalarda elde ettiği bulgular da bu sonucu desteklemektedir.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda ise; kimyasal formülleri Ti_3AlC ve Ti_2AlC olan iki fazın varlığından da bahsedilmektedir (Song *et al.* 2004). Yapılan araştırmalarda; bu iki fazın, 1273K'de, Al_4C_3 , TiC karbürleri veya $TiAl_3$, $TiAl$, Ti_3Al gibi alüminaların aralarındaki reaksiyonlar sonucunda meydana geldiği bildirilmiştir (eşitlik 2 ve 3) ve sadece birer geçiş ürünleridir. Bu çalışmada üretilen kompozitlerin hiçbirinde bu fazlara rastlanmamıştır. Ayrıca, bu fazların oluşum mekanizmaları ve geçerlilikleri henüz tam olarak doğrulanabilmiş değildir (Song *et al.* 2004).

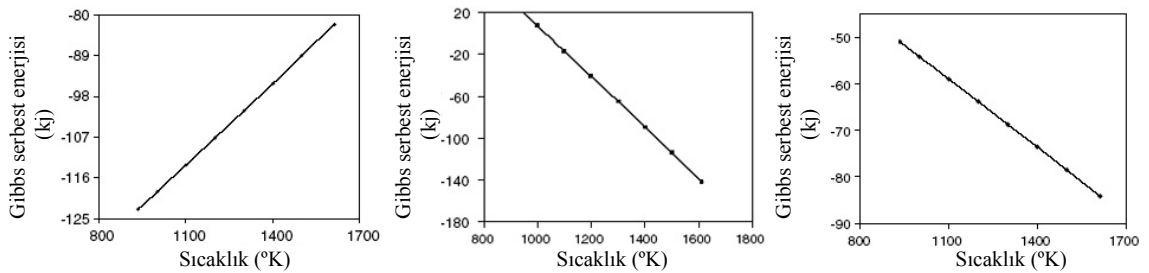
Yapılan termodinamik hesaplamalar göstermektedir ki Al, TiC, Al_3Ti ve Al_4C_3 fazları arasındaki denge $693^\circ C$ 'de oluşmaktadır ve bu sıcaklık altında yalnızca Al_3Ti ve Al_4C_3 oluşabilmektedir (Lee 2005). Bu sonuç ve elde edilen bulgular birlikte değerlendirildiğinde in-situ TiC oluşum mekanizması aşağıdaki gibi açıklanabilir. Düşük sıcaklıklarda ($\sim 670^\circ C$) Al ile C arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan ilk faz Al_4C_3 'tür (eşitlik 8) ve Şekil 4.4'teki DTA eğrisinde görülen 1'nolu ekzotermik pik bu reaksiyon ürününün oluşumunu kanıtlamaktadır. Bu reaksiyonun Al ergidikten hemen sonra oluştuğu diğer araştırmacılar tarafından da dile getirilmiştir (Kennedy *et al.* 2000; Birol 2007). Bu varsayımın doğrulanmasını güçleştiren birinci neden Al_4C_3 oluşum reaksiyonunun ilk safhalarında miktarının çok az olması ve bu nedenle XRD kullanarak belirlenememesi. İkincisi ise, Şekil 4.4'den de görüleceği üzere Al ergimesine karşı gelen geniş endotermik reaksiyon pikinin Al_4C_3 oluşum ekzotermik reaksiyonu ile hemen hemen aynı sürece rastlaması ile bunu maskeleyesidir. Al'un gizli ergime ısısı üzerine yapılan hesaplamalar Al_4C_3 oluşumu esnasında açığa çıkan ısıнын %40'ının bu ergime esnasında absorplandığını göstermektedir (Kennedy *et al.* 2000). $738^\circ C$ 'de DTA eğrisinde belirlenen ekzotermik olay ise Al içerisinde Ti'un çözünmesi ile Al_3Ti 'nin oluşumunun bir sonucudur (Şekil 4.4, 2'nolu reaksiyon). Diğer bir ifade ile, sıcaklık arttıkça Ti tozları sıvı alüminyum tarafından sarılmakta ve eşitlik 9 gereğince reaksiyona girerek Al_3Ti 'ye dönüşmektedir (Haushan *et al.* 2006, Sheibani *et al.* 2007). Sonuç olarak Al_4C_3 ve Al_3Ti oluşum reaksiyon kinetikleri sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Sıcaklık $885^\circ C$ 'ye çıktığında ise Al_3Ti ile Al_4C_3 reaksiyona girmekte eşitlik 10'a göre TiC oluşmaktadır. DTA eğrisinde görülen 3'nolu ekzotermik süreç bu reaksiyonun bir sonucudur (Şekil 4.4). Bu

reaksiyonlarla eş zamanlı olarak, yapı içerisindeki harcanmayan grafit ile eşitlik 11 ve 12'ye göre de in-situ TiC oluşum reaksiyonu gerçekleşebildiği dile getirilmektedir (Sheibani and Najafabadi 2007).

Üretilen kompozitler üzerinde yapılan XRD analizlerinde 900°C'de görülen grafit pikleri ve sıcaklık arttıkça Al₃Ti fazında görülen keskin düşüşler bu reaksiyonların oluşabilirliğini güçlendirmektedir (Şekil 4.6–4.9). Tüm bu açıklamalar ışığında in-situ TiC fazının sentezlenme aşamaları aşağıdaki gibidir:



Eşitlik 8, 9, 10, 11 ve 12 için oluşum serbest enerji değişimleri (ΔG) negatiftir (Şekil 1.8 ve Şekil 5.2). Bu gerçek TiC oluşumunun ifade edilen reaksiyonlarla kontrol edildiğini göstermektedir. Şekil 8.1.b'de, eşitlik 8 için sunulan diyagram Al₄C₃ fazının oluşabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.2. Eşitlik 9, 10 ve 11'in serbest enerji değişimleri

Ancak Şekil 1.8 dikkatli bir şekilde incelendiğinde, ilginçtir TiC'ün oluşum ΔG 'si daha negatiftir dolayısıyla bu iki fazın da kendiliğinden oluşabileceği ve TiC oluşum eğiliminin Al₄C₃'e göre daha fazla olduğunu göstermektedir. Benzer bir yaklaşım

Kennedy *et al.* (2000) ve Man *et al.* (2002) tarafından da dile getirilmiştir. Birol (1999) tarafından da Al–Ti–C sistemindeki ikili ve üçlü karbürler içersinde termodinamik olarak en kararlısının TiC olduğu vurgulanmıştır. Yani tüm bu sonuçlar Haushan *et al.*'ün (2006) TiC'ün daha güçlü bir karbür oluşturma eğiliminde olduğu fikrini desteklemektedir. Ayrıca, Al₃Ti'nin eşitlik 9 ile verilen oluşum serbest enerjisi, Al₃Ti'nin harcanma reaksiyonunun (eşitlik 10 ve 11) serbest enerjilerinden daha negatiftir. Böylece oluşan Al₃Ti'ler diğer reaksiyonlar tarafından kullanılacaktır.

TEM analizlerinde Al₃Ti fazının 1200°C'de hala görünmesinin nedeni (Şekil 4.19) bu fazın eşitlik 10 ve 11'e göre tamamen harcanmadığını göstermektedir. Al₃Ti'nin ergime noktasının 1340°C civarında olduğu ve bu değerın üretim sıcaklığının üzerinde kaldığı düşünülürse bu durumun olası olduğu rahatlıkla görülebilir. Ancak, bu fazın görülmesi kompozit hazırlanmasında kullanılan yüksek Ti miktarına veya reaksiyon süresinin eksikliğine de bağlanabilir. Bu çalışmada Ti oranı Al₄C₃ oluşumunu azaltmak için yüksek tutulmuştur ve kullanılan kalıplar da 1200°C gibi yüksek bir sıcaklıkta 30 dakikadan fazla bekletilememektedir. Çünkü bu sıcaklıkta uzun süre beklenmesi durumunda hem kalıp kullanılamaz hale gelmekte hem de kalıp malzemesini oluşturan bileşenlerin kompozit içerisine difüzyonuna sebep olmaktadır.

5.2. In-situ Faz Morfolojileri ve Arayüzey

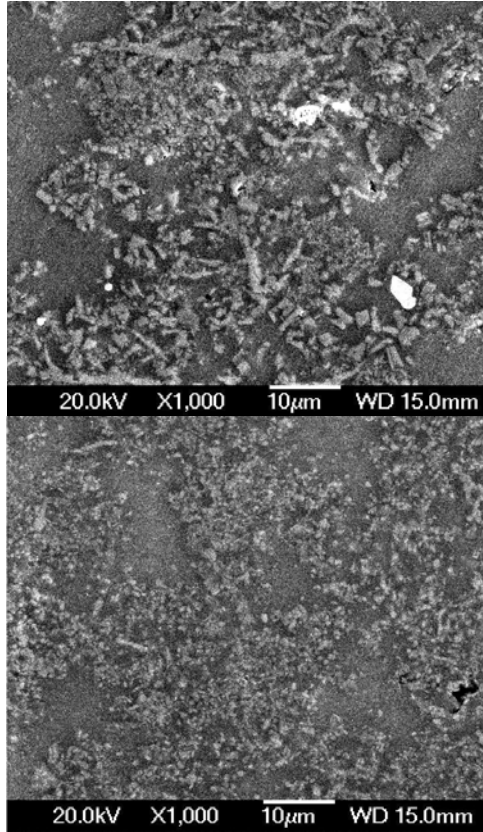
Al–Ti–C üçlü sisteminde rapor edilen Al₃Ti ve TiC fazlarının her birinin XRD piklerinin yerleşimi birbirine oldukça yakın olması nedeniyle bu fazların XRD ile tespiti oldukça güçtür. Bu nedenle, reaksiyon ürünlerinin açık bir şekilde belirlenebilmesi için üretilen kompozitler üzerinde SEM ve TEM incelemeleri yapılmıştır.

900°C'de üretilen kompozitin mikroyapısında alüminyum matris içerisnde blok şeklinde (iğne görünüşlü) Al₃Ti metallararası bileşiğinin olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.9.a). Bu sonuç yapılan XRD analizleriyle ve mikroyapısal gözlemlerle de doğrulanmıştır. Al/Al₃Ti arayüzeyleri düz, pürüzsüz ve herhangi bir faz içermemektedir. Bu durum 900°C'de başlıca reaksiyonun eşitlik 9'daki gibi gerçekleştiğini

kanıtlamaktadır. 1200°C’de üretilen kompozitlerin içyapısında in-situ TiC fazının partikül ve whisker şeklinde iki farklı morfolojiye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.14 ve 4.16). TEM incelemelerinde partiküllerin küresel formda, whiskerlerin ise uzunlamasına kısa fiberler şeklinde olduğu, kuvvetlendirici/matriks arayüzeylerinin düzgün ve temiz olduğu görülmektedir. Bu çalışmadaki en ilginç sonuç belki de TiC bileşiğinin sahip olduğu morfolojik yapıdır. Çünkü Sheibani ve Najafabadi’nin, 2007 yılında yaptıkları çalışma hariç metalik matriksler içerisinde in-situ tekniği ile şimdiye kadar sentezlenen pek çok seramik, partikül şeklindedir (Song *et al.* 2004; Peng *et al.* 2005). Fakat bu çalışmada yapılan TEM incelemeleri kompozit içerisinde hem whisker hem de partikül şeklinde TiC in-situ bileşiğinin aynı anda sentezlenebildiğini ortaya çıkarılmıştır. Whisker şeklindeki TiC bileşiğinin tam olarak açığa çıkarılabilmesi için görüntü karanlık alan metoduyla kontrast sağlanarak elde edilmeye çalışılmıştır (Şekil 4.16.b). Whisker şeklindeki kuvvetlendiriciler matriksin mekanik özelliklerini daha çok artırmaktadırlar. Çünkü whisker kuvvetlendiricilerin çap ve uzunluğu matriksin mekanik özellikleri üzerinde daha kritik bir öneme sahiptir.

Katı/sıvı arayüzey reaksiyonun doğası gereği TiC partiküller yapı içerisinde topaklaşma (aglomerasyon) yapabilir. Trzaskoma *et al.* (1983), ex-situ Al kompozitlerin korozyonu üzerinde yaptığı çalışmalarda partikül topaklaşmalarının korozyon çekirdeklenme bölgeleri olarak hareket ettiklerini bildirmişlerdir. Partikül topaklaşmalarını etkileyen en önemli faktör ise matriks fazının dentrit büyüme hızıdır. Bu çalışmada uygulanan yüksek soğutma hızlarının karakteristiği gereği TiC partiküllerin aglomerasyona uğramadıkları ve tane yapılarının büyümedikleri görülmektedir (Şekil 5.3). Çünkü, bu durum genellikle düşük soğutma hızlarında görülür. Al’ün katılaşması esnasında seramik partiküllerinin dentritler tarafından itilmesi veya α -Al taneleri içerisine alınmasında belirleyici bir kritik hız değerinin olduğu ve bu değer, yüzey enerjisi, partikül Şekli, termal iletkenlik katsayısına bağlı olduğu belirtilmiştir (Samuel *et al.* 1995). Yine, ex-situ MMK üretim çalışmalarında takviye fazı boyutunun dentritler arası mesafeden küçük olması durumunda, katılaşma sırasında partiküllerin hareket edemediği ve dolayısıyla homojen partikül dağılımının elde edilebileceği görülmüştür (Cöcen *et al.* 1997, Kolsgaard *et al.* 1993). Dolayısıyla sentezlenen in-situ TiC’ün mikron altı boyutu göz önüne alındığında, kompozit içerisinde hemen hemen üniform ve düzgün bir dağılım oluşması

her zaman beklenmelidir. Bu açıklama Haushan *et al.*'ün 2006 yılında yaptığı çalışmada dile getirdiği TiC oluşumunun büyümesinden daha kolay olduğu gerçeğiyle de uyumludur.



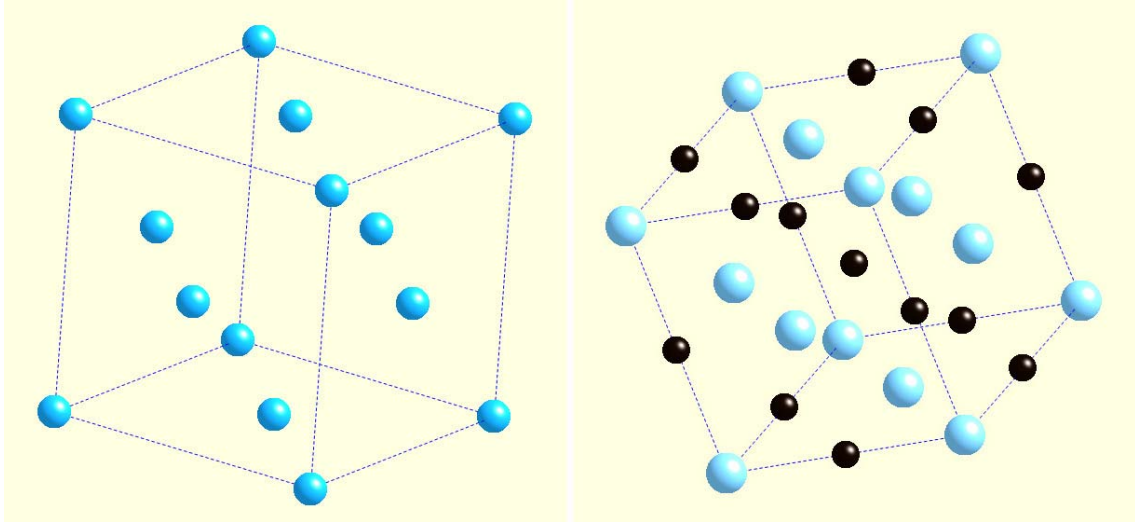
Şekil 5.3. 1200°C’de üretilen kompozitin mikroyapısı

İki elementin yüksek konsantrasyonlarda bir bileşik oluşturabilmesi için kafes sisteminin aynı veya benzer olması gerekir. Şekil 5.4’de TiC ve Al’un kristal yapısı görülmektedir. TiC’nin kübik kristal yapısı Al’nin yüzey merkezli kübik yapısı ile oldukça benzerdir. Al ile TiC arasındaki kafes parametresi farklılığı yaklaşık olarak %6.9 kadardır (Al için 4.328Å ve TiC için 4.048Å) (Bırol 2006) ve bu yakınlık iki bileşenin kristalografik olarak uyumlu bir yapı oluşturmasına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, kompozit içerisinde elde edilen TiC miktarı bu fazın stokiyometrik bir faz olduğunu göstermektedir. Çünkü, yapılan termodinamik hesaplamalar TiC bileşiğinin $Ti_{(1+x)}C_{(1-x)}$ formülüyle ifade edilmesi durumunda $0 < x < 0.36$ aralığı için bu fazın stokiyometrik bir faz olmadığı (nonstokiyometrik) belirlenmiştir (Bırol 2006).

TEM çalışmalarında 100kV gibi yüksek voltajlar kullanılır. Bu voltajda hızlandırılan elektronların dalga boyu 0.037\AA 'dur ve elektron demeti yaklaşık monokromatiktir. Monokromatik bir ışın maddenin kristal kafesi içinden geçerken, eşitlik 13 ile ifade edilen Bragg şartını sağladığında difraksiyona uğrar.

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (13)$$

Burada; n : tamsayı, λ ışının dalga boyu, d difraksiyona neden olan atom düzlemleri arasındaki mesafe ve θ 'da ışının geliş açısıdır.



Şekil 5.4. Al ve TiC'nin random düzlemde kristal yapıları

TEM'de elektron demetinin çok küçük dalga boyuna sahip olması nedeniyle de Bragg şartı $\theta < 1-2^\circ$ gibi küçük açılarda sağlanır (Tekin 1981, Özkan vd. 1986). Bu nedenle TEM'de ince bir numune içinden geçen elektron demeti difraksiyona uğrar. Mikroskopun objektif merceği numunenin altından çıkan aynı yöndeki elektronları, nokta şeklinde odaklar. Bu nedenle merceğin arka odak düzleminde farklı şiddette noktalardan oluşan bir difraksiyon paterni elde edilir (Şekil 4.22 ve 4.32). Paternin merkezindeki en parlak nokta (000) olarak gösterilir ve numune içinden geçen elektronları temsil eder. Diğer noktalarda difraksiyona neden olan ve (hkl) miller indisleri ile tanımlanan atom düzlemlerini gösterir ve oluşan difraksiyon paterni,

numunenin görülen bölgesindeki bütün difraksiyon şartlarını içerir. In-situ TiC partikülün difraksiyon paterni üzerinde yapılan kamera sabiti hesabıyla, (000) noktasının her iki tarafındaki noktalar arası mesafe ölçülüp patern çözülmeye çalışılmıştır (Şekil 4.22 b, c ve 4.32). Daha sonra elde edilen veriler TiC'ün ve Al matriksin kafes parametreleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.22.c'deki görüntü TiC'ün 001 zon eksenine aittir ve buna göre 200 mesafesi teorik olarak 2.16 \AA 'dur, bu nokta için difraksiyon görüntüsü üzerinde ölçülen değer ise 2.05 'dir. Yine, 220 mesafesi için teorik değer 2.52 \AA iken, indekslenen görüntü üzerinde 2.37 olarak ölçülmüştür. Şekil 4.32'de sunulan Al matrikse ait difraksiyon paternin nokta indekslemesinde ise, 111 ve 200 noktası için teorik değerler sırasıyla 2.3379 \AA ve 2.0247 iken patern üzerinde yapılan ölçümlerde bu mesafeler sırasıyla 2.34 \AA ve 2.02 \AA olarak hesaplanmışlardır. Aradaki küçük farklılıklar üretim yöntemi esnasında uygulanan basınçlara, yüksek soğutma hızlarına, yapı içerisinde oluşan metallerarası fazlara yada çekilen görüntünün çözünürlüğüne bağlı olarak oluşan hesaplama hatalarına bağlanabilir. Ancak bu sonuçlar TiC'ün Al matriks içerisinde sentezlendiğini morfolojik olarakda ispatlamaktadır.

Şekil 4.29.b'de görülen bükülme bandları TEM'de numune tipine bağlı olmaksızın oluşan görüntülerdendir. Bükülme bandları, numune yüzeyine gelen elektron demetinin genellikle silindirik yüzey üzerinde bükülmesi sonucunda oluşurlar (Özkan vd. 1986). Bu band yapıları numune hazırlama safhasında elektrolitik parlatma yapılırken kinematik şartların sağlandığı bölgelerde görülürler ve yaklaşık olarak 500 \AA kalınlığındadırlar (Şekil 4.19b).

Kristal yapılı numuneler tane sınırı özellikleri bakımından üç gruba ayrılır. Bunlar; küçük açılı, büyük açılı ve ikiz tane sınırlarıdır. Küçük tane sınırları numune içinde aynı işaretli kenar dislokasyonlarının birbiri üzerinde sıralanması sonucu oluşur ve numuneyi alt tanelere ayırır. Bu durumda tane sınırlarının kafes düzlemleri arasındaki açı $1-2$ derece veya daha küçüktür. Bu nedenle tane sınırları çizgi şeklinde görülür (Şekil 4.28). Taneler arasındaki ton farkı ise Bragg şartının bölgesel olarak biraz değişmesinden kaynaklanır (Tekin 1981; Özkan vd. 1986). Taneler içerisindeki aynı indisli kafes

düzlemleri arasındaki açı 2 dereceden daha büyük ise, tane sınırları büyük açılı tane sınırları olarak tanımlanırlar. Bu durumda TEM’de her bir tane farklı difraksiyon şartında olacağından tane sınırları çizgi şeklinde gözükürler. Şayet tane sınırları üstten alta doğru eğik keserse de Şekil 4.29.a’da görüldüğü gibi parlak karanlık sönme bandları oluşur. Oluşan tanelerden biri dinamik diğeri kinematik şartlarda ise band yapısı bizim numunelerimizde olduğu gibi paraleldir. Her iki tanenin dinamik şartlarda olması durumunda ise band yapısı dallara ayrılmış şekilde görülür. Bazı durumlarda numunenin taneleri içindeki kristal kafes düzlemleri bir sınır boyunca ayna simetrisinde dizilebilirler. Bu tür yapıya ikiz tane sınır yapısı denir ve genellikle büyük açılı tane sınırları görüntüsüne benzer yapılar oluştururlar.

5.3. Mikroyapı ve Mekanik Özellikler

Genellikle MMK malzemelerde matriks sünek, kuvvetlendirici ise sert karakterlidir ve oluşan kompozit malzemenin mekanik özellikleri de sert ve kırılğan fazın özellikleriyle kontrol edilir. MMK malzemelerde matrikse takviye fazının ilavesi, kompozitin akma ve çekme mukavemetini artırırken sünekliliğin azalmasına neden olmaktadır (Qin *et al.* 1999; Llorca and Gonzalez 1998; Stefanos 1996; Vogelsang *et al.* 1986). Mekanik özelliklerdeki bu artış takviye fazının boyutuna, şekline, miktarına ve partiküller arası mesafeye bağlıdır.

In-situ MMNK malzemeler üzerine yapılan çalışmalar küresel olmayan kuvvetlendiricilerin matriksin mekanik özelliklerini daha çok etkilediğini göstermiştir (Fras *et al.* 2002; Kostka *et al.* 2003). Çünkü eşitlik 14’e göre kompozitin mekanik özelliklerindeki en büyük artış kuvvetlendirici faz whisker şeklinde olduğu zaman sağlanacaktır ve yine bu eşitliğe göre kuvvetlendiricinin çap ve uzunluğu kompozitin mukavemet değerleri üzerinde daha çok etkilidir (Sheibani and Najafabadi 2007).

$$\frac{L_c}{D} \geq \frac{\sigma_f}{2\tau_0} \quad (14)$$

Burada; L_C kuvvetlendiricinin boyu, σ_f kuvvetlendiricinin kırılma mukavemeti, D kuvvetlendiricinin çapı ve τ_0 matriksin kesme mukavemetidir. Bu eşitliğe göre whiskerin uzunluğu artıp genişliği azaldıkça yani in-situ faz daha da inceldikçe bu oran büyümektedir. Buda mekanik özelliklerde önemli ölçüde bir artışa sebep olmaktadır.

Kompozit içerisindeki dayanım artışını Orowan mekanizması ile açıklamak mümkündür. Bu görüşe göre dislokasyonların hareketi seramik partikülleri tarafından engellenir. Dislokasyonlar kristal yapıdaki malzemelerde atom düzlemlerinde oluşan çizgisel hatalardır. Dislokasyon çizgileri kristal yapının ya yüzeyinden başlamak ve bitmek veya yapı içerisinde kapalı şekilde bulunmak zorundadırlar (Dieter 1988). Dislokasyonun partiküller arasında hareketine devam etmesi durumunda ise seramik partiküllerinin etrafında bir dislokasyon halkası ve ağları oluşur. Kayma düzleminde hareket eden her dislokasyon da bu partiküllerin etrafına bir halka ekleyerek dislokasyon yoğunluğunun artmasına neden olur. Bu dislokasyon halkaları iç gerilmelere ve dolayısıyla da matriks fazının deformasyon sertleşmesine neden olacaktır. Matriks metali ve takviye fazının termal genleşme katsayıları arasındaki farktan dolayı da katılma sırasında iç gerilmelerin artması kompozitin mukavemetinin artırmasına katkıda bulunur (Dieter 1988; Ahmad 2001; Kainer 2006; Tekmen 2006). Bu çalışmada üretilen in-situ kompozit malzemenin TEM incelemelerinde matriks içerisinde yüksek dislokasyon yoğunluğu olduğu açığa çıkarılmıştır ve bu dislokasyonlar genellikle tane sınırlarında daha fazlaydırlar (Şekil 4.20-21 ve 4.31). Dislokasyon çizgisi üzerinden bükülme bandı geçtiği takdirde ise dislokasyon çizgisinde kesilme olur ve çizgi bu noktada kayma gösterir. Şayet dislokasyon yüzeye yakın veya numune içine dik olarak geçerse bu durumda dislokasyonlar zig-zag şeklinde görülmektedir (Şekil 4.31.b).

Kırılma yüzeylerinin bazı bölgelerinde hasarın TiC partiküllerinin yoğun olduğu bölgelerde meydana gelmesi (Şekil 4.37) üretilen kompozitin sünekliliğinin düşük çıkmasını açıklamaktadır. Llorca ve Gonzalez, 1998 yılında yaptıkları bir çalışmada, partikül topaklaşmalarının matriks fazında deformasyonu sınırladığı ve partikül kırılmasını artırdığı belirtilmektedir. Buda sünekliliği azaltır.

Al matriks ve TiC arasındaki reaksiyonlar kompozitlerin mekanik özelliklerini etkileyen diğer bir önemli faktördür. Çünkü Al matriksten kuvvetlendiriciye yük transferi kompozit içerisinde bu arayüzeylerinden gerçekleşir ve arayüzeyde gerçekleşen bazı reaksiyonlar neticesinde oluşan reaksiyon ürünleri nedeniyle kompozitin çekme mukavemeti ve uzama değerlerinde azalma görülmektedir. Lee *et al.*'de (2005), yapmış olduğu çalışmalarda içerisinde Al_3Ti metallerarası fazı olmayan kompozitin % çekme uzamasının Al_3Ti bileşenli kompozite oranla yaklaşık 2.5 kat daha büyük olduğu bulunmuştur. Konu üzerine yapılan çalışmalar, Ti:C molar oranının 1:1.3 olması durumunda iğnemsiz Al_3Ti bileşiğinin elimine edilebileceğini göstermiştir (Yang *et al.* 2001). Bu çalışmada kullanılan Ti:C oranı ise 4:1'dir ve bu nedenle Al_3Ti bileşeninin kompozit içerisinde bulunması olasıdır. Ancak uygulanan 30 dakikalık reaksiyon süresi bu fazın yok denecek kadar azalmasına ve XRD ile tespit edilememesine neden olmuştur (Şekil 4.8). Şekil 4.35 ve 4.36 ile sunulan kompozit ve matrikse ait yük-uzama eğrilerinin birbirine yakın uzama sergilemeleri bu görüşü doğrulamaktadır.

Bu çalışmadaki, kırık yüzeyi incelemeleri neticesinde kırılmanın matriks/takviye fazı arayüzeyinde değil, matriks fazının sünek kırılma şeklinde olduğu görülmektedir (Şekil 4.37 ve 4.39). Ayrıca, bazı bölgelerde hasarın in-situ faz yoğunluğunun olduğu yerlerde meydana geldiği gözlenmiştir (Şekil 4.38). Bunun sebebi, partiküllerin yoğun olduğu bölgelerde üç eksenli çekme gerilmelerinin daha yoğun olmasından kaynaklanabilir. Nitekim, partikül oranının artması ile bu bölgeye transfer edilecek yük miktarı ve dolayısıyla da gerilme konsantrasyonu artmaktadır (Lloyd, 1991). Ex-situ MMK malzemelerde hasar oluşumu genelde takviye fazı etrafındaki boşlukların büyümesi neticesinde matriks/takviye fazı arayüzeyinde oluşmaktadır (Chen *et al.* 2002; McDanel 1985; Davidson 1991). Ayrıca, MMK'ların katılma sırasında takviye fazı boyutunun dentritler arası mesafeden küçük olması durumunda, partiküllerin hareket edemediği ve Al matriks taneleri içerisinde kalacağı bir önceki başlık altında açıklanmıştı. Bu çalışmada, takviye fazının boyutu ortalama 200-500nm (0.2-0.5 μ m) olarak ölçülmüştür (Şekil 4.14 ve 4.19) ve bu değer Al'un taneler arası mesafesinden (1-3 μ m) oldukça küçüktür (Şekil 4.26 ve 4.29). Dolayısı ile matriks/takviye fazı arayüzeyinde oluşabilecek poroziteler in-situ tekniği ile önlenmiş ve böylece

kompozitin mekanik özelliklerinin artması sağlanmıştır. Çekilen mikroyapı görüntülerinin hiçbirinde porozite izine rastlanmaması bu sonucu doğrulamaktadır. Bu çalışmada, kırılma yüzeylerinden görüldüğü üzere matriks/takviye fazı arayüzeyinde kırılma başlangıcına dair herhangi bir iz rastlanmamıştır. Bu da, kompozitin konvansiyonel sıcak pres yoluyla üretilmesi ve in-situ tekniği ile sentezlenen TiC partiküllerin matriks ile arasındaki bağlanmanın ne kadar iyi olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.33 ve 4.34'den; numunelerin kendi içerisindeki makro ve mikro sertlik değerlerindeki sapmaların oldukça az olduğunu göstermektedir. Ancak, nanokompozitin sertlik değeri matriks malzemeye göre çok daha yüksek bulunmuştur. Sertliklerin matristen yüksek olmasının sebebi in-situ reaksiyonlar sonucunda kompozitler içerisinde oluşturulan TiC nano partiküllerdir. Çünkü, matriks/seramik faz ısıl genleşme katsayısı arasındaki farklılık nedeniyle meydana gelen kalıcı gerilmeler ve tane yapısındaki küçülme ile TiC taneciklerinin kendi sertliği bu artışın temel sebepleridir. Bu durum literatürle de benzerlik göstermektedir (Fras *et al.* 2002).

5.4. Korozyon Özellikleri

Literatürde in-situ TiC parçacık takviyeli kompozitlerin sentezlenmesi ve mekanik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar halen devam etmektedir. Oluşan in-situ fazların kompozitin korozyon duyarlılığını iyileştireceği göz önüne alınsa bile, bu kompozitlerin korozyon duyarlılıkları üzerine referans bir kaynağa rastlanamamıştır. Bu çalışmada ilk kez üretilen in-situ nanokompozitin korozyon karakteristikleri araştırılmıştır. Çünkü, MMNK'ların mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmasını sınırlandıran etmenlerin başında in-situ fazların korozyon dayanımı üzerine olan etkisinin ne olduğunun tam olarak bilinmemesi gelmektedir. Örneğin, kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler bir araya getirilirken, şayet her türlü bileşenin olumsuz özellikleri göz önüne alınmadan bir birleştirme gerçekleştirilirse bu olumsuzluklar nihai kompozit ürüne de yansır (Pardo *et al.* 2006). Bu durum özellikle alüminyum alaşımlı kompozitler için oldukça önemlidir. Çünkü, bu tür kompozitlerde korozyon dayanımının bir koruyucu oksit film ile sağlandığı bilinmektedir ve matriks içerisinde

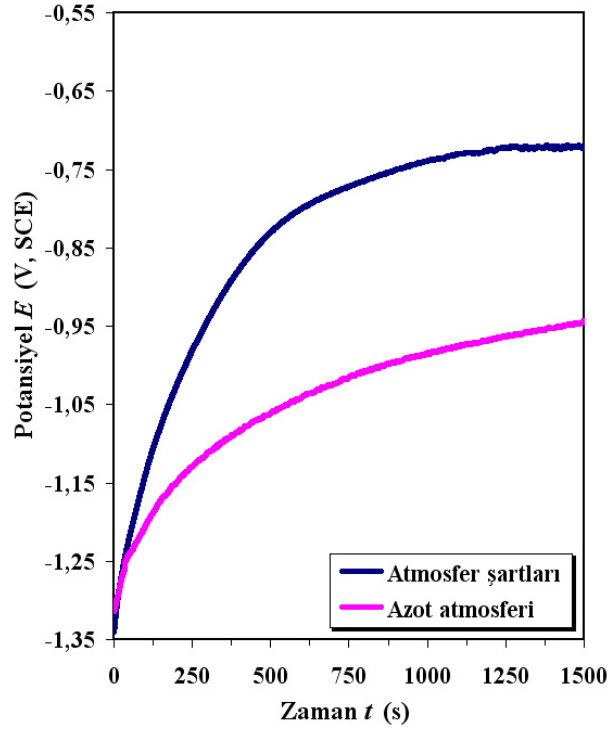
sentezlenen kuvvetlendirici faz, film içinde daha fazla yarıklara veya süreksizliklere neden olabilir; böylelikle de kompozit içerisinde korozyon başlangıç noktalarının artmasına katkıda bulunabilir. Bu bölgelerin artması da çeşitli saldırıların sorumlusu olarak kompozitin gösterilmesine neden olur (Grigoris 999; Lucas ve Clarke 1993).

Alüminyum esaslı ex-situ MMK'larda görülen en yaygın korozyon mekanizması çukurcuk (pitting) türü korozyondur. Çukurcuk korozyonu matriks kompozisyonunun bir fonksiyonudur ve güçlendirici hacim oranı artımı ile bu duyarlılık da artmaktadır (Pardo *et al.* 2006).

Kompozitlerin mekanik, fiziksel, termal özellikleri gibi korozif özellikleri de arayüzey özelliklerine bağlıdır. In-situ tekniği kullanılması ile arayüzeyde yapılabilecek iyileştirmeler mekanik özellikleri iyileştirdiği gibi beklendiği üzere korozyon direncini de artıracaktır. Matriksten takviye fazına iyi bir yük iletimi için, kuvvetli bağlara sahip bir ara yüzey bulunması şarttır. Bu nedenle ıslanmayı sağlayan ve takviye fazı ile aşırı reaksiyona girerek bağın zayıflamasına yol açan dengelere dikkat etmek gerekir. Örneğin, Al ile C'un aşırı etkileşimi sonucunda Al matriks ile karbürlerin ara yüzeylerinde sert ve kırılğan Al_4C_3 fazı oluşmaktadır. Buda nihai kompozitin hem mukavemet hem de korozif özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Kompozitlerin korozyonunda ortaya çıkan diğer etkili faktörler ise şöyle sıralanabilir; kompozit karışımın oluşturan bileşenlerin tercihli segregasyonları, ısıtma ve soğutmada ortaya çıkan tane yapıları, poroziteler, matriks içinde çökelen metaller arası fazlar, termal gerilmeler ve matris/kuvvetlendirici arayüzeyindeki dislokasyon yoğunluklarıdır (Sobczak *et al.* 2003; Turnbull 1996; Mansfeld *et al.* 1990; Trowsdale *et al.* 1996; Yaghmaee and Kaptay 2001; McIntyre *et al.* 1990; De Salazar *et al.* 2002; Ahmed and Abdul Aleem 2002; Gavgali *et al.* 2006 ve 2007).

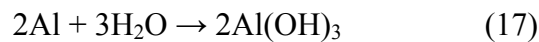
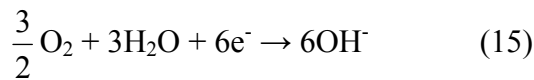
Bu çalışmada üretilen kompozit ve matriks alaşımın korozyon dirençlerini belirlemenin en iyi yolu hiç şüphesiz bu numuneleri standart saf Al numunenin korozyon karakteristikleriyle karşılaştırmaktır. Bu amaçla, Şekil 5.5'de %99.9 saflıkta standart Al

numunenin atmosfere açık şartlar ve N₂ atmosferi altındaki açık devre potansiyel değişimi görülmektedir.



Şekil 5.5. Standart Al numunenin atmosfere açık şartlar ve N₂ atmosferi altında ölçülen ADP değerleri

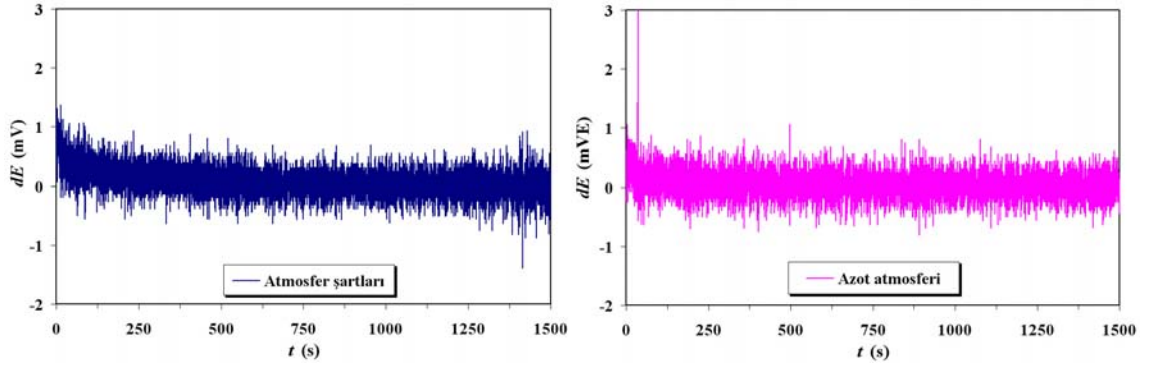
Her iki ortamda da saf Al numunenin ADP değişiminin zamanla daha pozitif değerlere kaydığı ancak bu eğilimin atmosfere açık şartlar altında daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun sebebi; atmosfere açık şartlar altında çözelti içerisinde var olan ve çözülmüş durumdaki oksijenin pasifleşmeye olan meylidir. Çünkü, N₂ atmosferi altında eşitlik 15'e göre verilen oksijen indirgenmesi reaksiyonu gerçekleşmeyecek ve yüzey oksit filminin büyümesi engellenecektir. Böylelikle de çözünme daha baskın hale gelip film giderek incelenecektir (Kiyak 1995).



Bu veriler Şekil 4.41.b’de sunulan ve konvansiyonel sıcak presleme yöntemiyle üretilen Al matriksin ADP eğrisi ile karşılaştırıldığında oldukça benzer karakteristik sergilediği görülebilir. Tek fark, atmosfere açık şartlardaki potansiyelin daha negatif bir değerde olmasıdır. Bunun sebebi; üretim işlemin esnasında oluşan kristal yapılı γ -alüminyum oksit ve atmosfer şartları altında oksit büyümesine izin vermeyen ve oksijen indirgenme hızını yavaşlatan oluşumlar olabilir.

Şekil 5.5, Al/TiC in-situ numunesine ait ADP eğrisi ile (Şekil 4.41.a) karşılaştırıldığında potansiyelin oldukça yüksek olduğu ve her iki ortamda da 7–8mV fark olduğu görülmektedir ve elde edilen değerler N_2 atmosferi altında daha negatiftir. Oksijen giderimi yapılmayan NaCl çözeltilerinde Al ve kompozitlerinin daha hızlı korozyona uğradığı ve potansiyellerin arttığı birçok araştırmacı tarafından da gözlemlenmiştir (Turnbull 1992; Lucas and Clarke 1993). Dolayısıyla, nanokompozitin yüzey reaktivitesini önemli ölçüde kaybettiği görülmektedir. Lokalize korozyon durumunda pasif filmin kalınlaşması bölgeseldir ve bu bölgeselliğin sebebi de in-situ fazlardır. Lokalize korozyon, genellikle anodik aktivitelerin arttığı bölgelerde ortaya çıkar ve derinlemesine bir irdelemeye girişmeden, çatlak veya gerilmeli korozyon tipi gibi bölgesel korozyonun sahip olduğu karakteristik özellikleri sergiler. Potansiyel E_{corr} ’un üzerine çıktığında ise bu yarık ve kırıklar korozyon başlangıç noktaları olarak hareket ederler (McIntyre *et al.* 1990; Trzaskoma 1990; Salvo 1991). Bu nedenle üretilen numunelerin tam olarak değerlendirilebilmesi için potansiyel gürültü genliklerini incelemek gerekir. Çünkü, numunelerin gürültü genlikleri ve ADP değerleri beraber değerlendirilerek matriks/kuvvetlendirici arayüzeylerinin reaktif olup-olmadıklarına karar verilebilir. Şekil 4.42.a-b’de hem atmosfere açık şartlar altında hem de N_2 atmosferinde Al/TiC kompozitin titreşim gürültü genliklerinde önemli bir değişim oluşmaması bu görüşü doğrulamaktadır. Yani kompozit yüzeyinin lokalize karakteri 25 dakikalık deney süresinde değişmediği görülmektedir.

Buna mukabil, Şekil 5.6’daki Al matrikse ait gürültü genlikleri standart Al numunenin gürültü genlikleriyle karşılaştırıldıklarında (Şekil 4.42.c-d) büyük farklılaşmalar olduğu görülmektedir.



Şekil 5.6. Standart Al numuneninin titreşim gürültü genlikleri

Bu durum üretim işlemi esnasında Al matriksin maruz kaldığı termo-mekaniksel geçmişine bağlanabilir. Özellikle üretim aşamasında uygulanan sıcak presleme Al tane sınırlarını aktifleştirip anotlaşmasına yol açmış olabilir. Bu noktalardan başlayan çözünmeler de karma potansiyel özelliği gösteren ADP değerini küçük zaman aralıklarında daha negatif değere çekip çözünen noktaların eşitlik 18'e göre su ile hidroliz olmasına ve yerel oksitlenmelerine sebep olur. Fakat hidroliz ürünü açığa çıkan asit protonları bu bölgelerden tekrar çözünmelere yol açmış ve bu reaksiyonların yoğunluğu da titreşim genliklerini büyütmüş olabilir. Nitekim, Al/TiC in-situ kompozitte aktifleşen arayüzeylerde oksijen indirgenmesine bağlı olarak muhtemelen pasif film yoğunluğu arttığı için buna bağlı olarak da gürültü genlikleri azalmıştır.



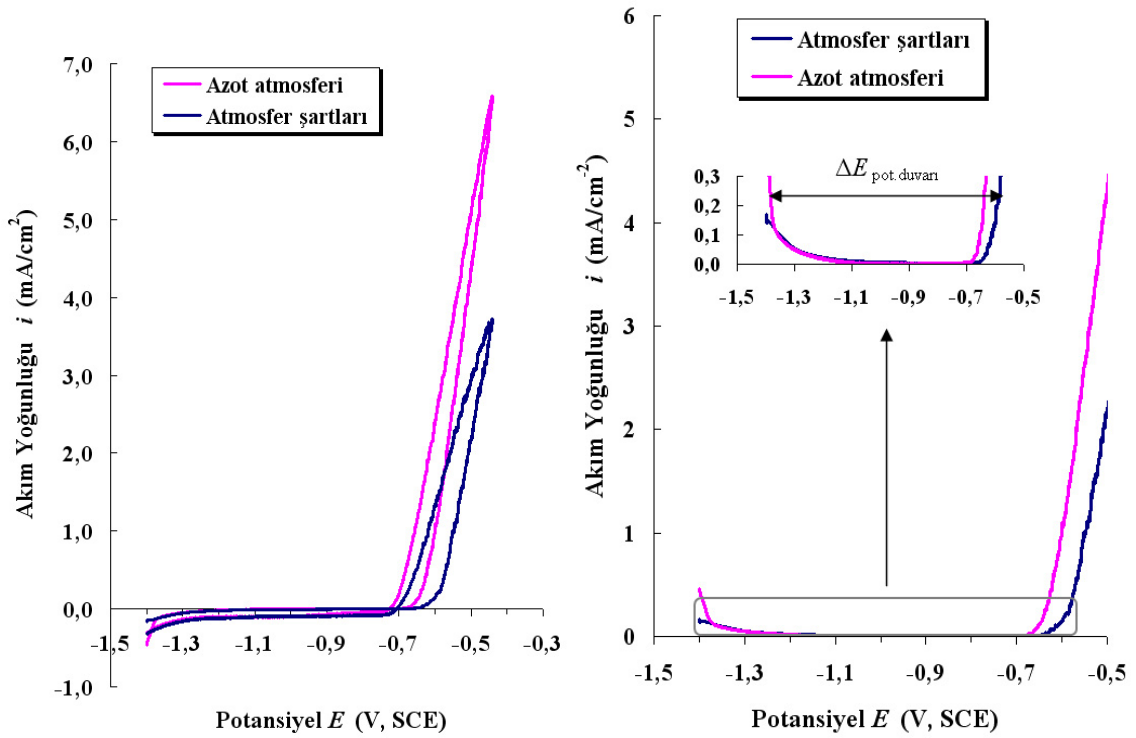
Matriks ve nanokompozit kendi aralarında kıyaslandıklarında ise (Şekil 4.42), nanokompozitte oksit oluşumunun ara yüzeylerde yoğunlaşarak lokalize korozyonun engellendiği söylenebilir. Bu engellenme N₂ ortamında biraz daha fazladır. Bu durum nanokompozitin sergilediği yüksek potansiyelin sulu ortamdaki oksitlenmeden değil, kompozitin üretim tekniğini ve matriks/kuvvetlendirici arayüzey yapısından kaynaklanmış olabileceğini akla getirmektedir. Yani, yerinde reaksiyonlarla sentezlenen kuvvetlendiricilerin arayüzey aktivitesinin olmadığı veya çok az olduğu söylenebilir. Zaten TiC bir seramiktir ve elektriksel direnci, matriksin elektriksel direnciyle karşılaştırıldığında oldukça yüksektir (Lucas and Clarke 1993; ASM 1990), bir başka

ifadeyle TiC soy bir materyaldir ve elektrokimyasal olarak kararlıdır. In-situ kompozitler üzerinde yapılan çalışmalarda TiC fazının termodinamik açıdan ispatlanan kararlılığı bu görüşü desteklemektedir (Biro1 1999; Haushana *et al.* 2006). Bu durum üretilen kompozitlerin korozyon açısından başarılı sonuçlar ortaya koyduğunu vurgulamaktadır.

Şekil 5.7’de görüldüğü gibi standart Al numunenin pasif potansiyel aralığı (potansiyel duvarı) çözeltide oksijen varlığında (atmosfere açık şartlar altında) genişleyip son oksitlenme potansiyelindeki akımları azalmıştır. Bu da atmosfere açık şartlar altında direnç filminin büyüdüğü önerisini desteklemektedir. Şekil 4.46’daki dirençli potansiyel bölgesi standart Al numunedekine benzer şekilde, N₂ ortamında daha yüksek akımlar göstermektedir. Bu yüzeye yeteri kadar yapılanamayan direnç filminin eksikliğinden kaynaklanmaktadır. Ancak katodik bölgede (eğri üzerinde sol taraf) yüzey üzerinde daha fazla geçirgen yani daha fazla indirgenme reaksiyonuna izin veren ince ve yetersiz bir oksit film yapılması var olduğu görülmektedir. Ancak katodik reaksiyonların bu şekilde daha seri olması yüzeyde pasifleşmeye sebep olamamış; yani dirençli oksit filmini sürekli hale getirememiştir. Bunu, kırılma potansiyelinden sonra anodik (eğrinin sağ tarafı) reaksiyonların hızının kesilmemesinden (akım artışının devam etmesinden) ve atmosfere açık ortama göre daha küçük bir potansiyel duvarı olmasından anlayabiliriz. O halde yüzeyde Al tanelerinin hem oksijenli ve hem de oksijenden arındırılmış (azotlu) ortamlarda aktive olmasına yol açan bir yüzey düzeni olmuştur denilebilir.

Ancak, TiC’lü numunelerde polarizasyon ve potansiyel duvarı verileri birlikte değerlendirildiğinde (Şekil 4.43 ve 4.45); öncelikle ortam farkının korozyona etkisinin yok denecek kadar küçük olduğu ve anodik yöndeki reaksiyonların engellendiğini ve buna bağlı olarak ta anodik akımların azaldığını söyleyebiliriz. Bunun yanı sıra, kırılma potansiyelleri daha pozitif kaymıştır. Katodik yöndeki reaksiyonlar ise alabildiğine artmıştır. Katodik bölgeden başlayan polarizasyon akımları diğer örnek şekillerinden yaklaşık 15 kat daha büyük değerden başlayıp anodik yöne ilerledikçe azalmış ve potansiyel duvarını anodik bölgeye kaydırmıştır. Şekiller incelenirse, anodik akımların

aynı potansiyel bölgesinde diğer numunelere göre yaklaşık 15-20 kat daha küçük olması konvansiyonel sıcak presleme işlemi sonrasında Al/TiC arayüzeylerimde katodik reaksiyonlar hızlanırken reaksiyon ürünlerinin anodik reaksiyonlar için direnç polarizasyonuna sebep olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca toplam anodik ara yüzey alanının azalması ile katodik alan oranının artması da böyle bir polarizasyon eğrisinin ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur.



Şekil 5.7. Standart Al numunenin a) polarizasyon diyagramı, b) potansiyel duvarı

Ayrıca, bazı araştırmacılara göre, Al matrisli kompozitlerde galvanik korozyon dikkate alınmalıdır, çünkü alüminyum, TiC gibi soy kuvvetlendirici bileşenler ile birleştirildiğinde aktif bir metal olarak davranır. Bu nedenle, Al ve kuvvetlendirici bileşenler arasında bir galvanik çift oluşturma eğilimi vardır. Yapılan çalışmalar, özellikle atmosfere açık şartlarda yapılan deneylerde katodik reaksiyonun O₂ redüksiyonu şeklinde gerçekleştiğini göstermiştir (Hihara 1992). Bu nedenle, bu çalışmadan da ortaya çıkan en önemli gerçeklerden biri, in-situ kompozitlerin oksijen süpürme işleminin yapılmasının zorunlu olduğudur. Böylelikle, N₂ atmosferi altında

yapılacak deneylerde galvanik korozyon etkisi minimize edilmiş olabilecektir. Çünkü yukarıda da anlatıldığı gibi, atmosfere açık durumda başlıca katodik reaksiyon oksijen redüksiyonudur.

Kompozit malzemeler en az iki yapı bileşeninden meydana geldiğinden, bileşenler arasında sınır oluşturan bir ara yüzey mevcuttur. Bu ara yüzey monolitik malzemelerdeki tane sınırına özdeştir. Bazı kompozitlerde bu yapı bileşenleri ya da soy karakterli takviye fazı çukurcuk büyümesine karşı fiziksel bir bariyer olarak hareket edebilmektedir. Korozyon sonrası yapılan metalografik incelemelerde TiC partiküllerin korozyona uğramaması böyle bir bariyer etkisinin olduğuna işaret etmektedir (Şekil 4.48.b). Sonuçta, çukurcuğun morfolojisi de buna bağlı olarak değişebilmektedir (Şekil 4.47).

5.5. Sonuçlar

Bu çalışmada ilk kez, üretim maliyetlerini düşüreceği düşüncesiyle konvansiyonel sıcak presleme yöntemi kullanılarak in-situ Al/TiC nanokompozitler üretilmiştir. Üretim işlemindeki en etkin parametrelerden biri olan sinterleme sıcaklığının in-situ TiC faz oluşumu üzerine etkisi araştırılmıştır. Buradan elde edilen sonuçlara dayanarak üretilen nanokompozit malzemenin içyapı ve arayüzey özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, Al bazlı in-situ sistemlerin arayüzey ve üretim parametrelerinin optimizasyonunu ile yakından ilgili olan ve kompozitlerin servis şartlarındaki kullanım performanslarını belirlemek için mekanik ve korozif özellikleri incelenmiştir. Elde edilen bulgulardan aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Yapılan üretimler ve elde edilen bulgular göz önüne alındığında sıcak presleme yöntemiyle in-situ seramik fazların sentezlenmesinin birçok üretim faktörüne bağlı olduğu ve en iyi sonuçlara bu parametrelerin optimizasyonu ile ulaşılabileceği görülmüştür.
- Bu tekniğin en önemli başarısı in-situ üretim için belki de kolay ve daha ucuz bir yöntem olmasıdır.

- Bu çalışmada üretilen kompozitlerin arayüzey reaksiyonları, önceki çalışmalarla uyum içerisinde. Ancak, Al_4C_3 fazı üzerindeki farklılıklar, üretim yöntemi, sıcaklık, uygulanan basınç, partiküllerin boyutu, bileşenlerin molar oranları, kuvvetlendiricinin yüzey kimyası vb. birçok değişken parametreye bağlı olarak değişebilmektedir (Jiang *et al.* 1997, Peng *et al.* 1997 ve 2005, Birol 1999, Chu *et al.* 2000, Sobczak *et al.* 2003, Song *et al.* 2004, Fras *et al.* 2002).
- Bu çalışmanın ilginç bir sonucu TiC in-situ bileşiğinin alışılanın dışında whisker şeklinde sentezlenebilmesidir. Bu bileşenin oluşumu üzerine çok fazla bilimsel gerekçeler ileri süremese de bekleneneği üzere kompozitin mekanik özelliklerini artırmaktadırlar. Konvansiyonel sıcak presleme yönteminin avantajlarından biri olabilir,
- In-situ oluşumda termodinamik olarak kararlı TiC partiküller, temiz matris/kuvvetlendirici arayüzeyleri oluşturulabilmiştir,
- $900^\circ C$ 'nin üzerindeki üretimlerde, TiC oluşum reaksiyonu yalnızca Al_3Ti kinetiklerine bağlıdır,
- TEM incelemeleri tüm kompozitlerde matris içerisinde yüksek dislokasyon yoğunluğu olduğunu açığa çıkardı ve genellikle dislokasyon yoğunluğu matris içerisinde tane sınırlarında daha fazlaydı,
- Akma mukavemetindeki artış sadece dislokasyon yoğunluğundaki artış ile değil aynı zamanda, partikül morfolojisi ve boyutla da ilişkilidir,
- Bu teknik nanokompozit malzemelerin üretimi için, pahalı nano partiküllerin kullanımından kaçınılacağını haber veren ümit verici bir tekniktir,
- Üretim işlemini etkileyen başlıca faktörleri şu şekilde sıralamak mümkündür;
 - **Matris:** Matrisin kompozisyonu, ergime sıcaklığı, ısı iletkenliği, ısı transfer katsayısı ve kalıp üzerine yapışması gibi fiziksel özellikler kalıp ömrünü ve nihai kompozitin kalitesini doğrudan etkilemektedir.
 - **Sinterleme sıcaklığı:** Ergimiş metalin kalıp bileşenleri ile temas eden yüzeylerinde meydana gelen hasarlar. Bunlar hem katılaştırma kalitesi hem de kalıp ömrünü açısından son derece önemlidir. Geleneksel karıştırma şekillerine göre, sıcak pres yönteminde eriyiğin akışkanlığı yüksek olmasına karşın, uygulanan basınç sayesinde kalıbın eriyik ile istenilen biçimde dolması sağlanır. Diğer taraftan, çok yüksek üretim

sıcaklığı sıvı metalin erkek-dişi kalıp birleştirme ara yüzeylerinin içine doğru nüfuz ederek kalıbın sıkışmasına sebep olabilmektedir.

– **Kalıp şekli:** Kalıp cidar kalınlığı, ısı transfer hızlarını ve buna bağlı olarak malzemenin soğuma davranışını etkilediğinden önemlidir. In-situ sisteminde kalıp, metalin hızlı katılaşmasına olanak sağlayacak yeterlilikte ancak numune yüzeyinde hızlı soğuma nedeniyle büzülmelere meydan vermeyecek şekilde tasarlanmalıdır.

– **Soğuma hızı:** Soğuma hızı arttıkça matriksin tane boyutu azalmakta ve in-situ TiC partiküller tam olarak α -Al taneleri içerisinde nano boyutta sentezlenebilmektedir.

– Eriyik kalitesi: Diğer döküm yöntemlerine kıyasla sıcak pres döküm yönteminde eriyik kalitesi daha fazla önem taşımaktadır çünkü kompozitin üretimi sırasında kalıbın içinde kalan cürufaları gidermek için gerekli olan yolluk ve girişler bu yöntemde mevcut değildir. Diğer taraftan, sıcak pres yönteminde eriyik içerisinde absorplanan gaz diğer yöntemlere göre daha az öneme sahiptir. Çünkü uygulanan basınç, gazların oluşumunu önleyecek ve eriyik içinde kalmasını sağlayacak kadar yüksektir.

– **Basınç:** Basınç, sıcak preslemede en önemli parametrelerinden biridir. Uygulanan basınç, katılma sıcaklığı ve numune/kalıp arayüzeyindeki ısı transfer hızına ve dolayısıyla kompozitin katılma davranışını etkilemektedir. Bu da kompozit malzemenin mikroyapısal ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bunun yanı sıra, uygulanan basıncın katılma süresince ısı transferi üzerine etkisi de önemlidir. Kalıp/numune arayüzeyi ısı transferine en dirençli bölgedir. Yapılan çalışmalar, üretimde optimum yapının, basıncın sıvı metalin sıfır akışkanlık sıcaklığında uygulanması ile elde edildiğini göstermektedir. Sıfır akışkanlık sıcaklığı, katı faz yapısının iki fazlı alaşımda oluşmaya başlaması ve metalin sıvı akış özelliklerini kaybetmeye başladığı andaki sıcaklıktır ve genelde liküdüs ile solidüs arasındadır.

- Atmosfere açık durumda yapılan deneylerde, başlıca katodik reaksiyon oksijen redüksiyonudur,
- Bileşenler arasında sınır oluşturan arayüzeyler ya da soy karakterli takviye fazları çukurcuk morfolojilerini etkilemektedirler.
- Oksijenden arındırılmış çözeltilerde kompozitin sergilediği pasif alanlar tam olarak ortaya koyulabildiği gibi, çukurcuk potansiyelleri de rahatlıkla belirlenebilmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, Z., 2001. Mechanical Behavior and Fabrication Characteristics of Aluminum Metal Matrix Composite Alloys. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 20(11), 921-944.
- Ahmed, Z., and Abdul Aleem, B.J., 2002. Degradation of aluminum metal matrix composites in salt water and its control. *Materials Design*, 23, 173-180.
- Alivisatos, A.P., 1996. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science*, 271(5251), 933-937.
- Antonietti, M., Wenz, E., Bronstein, L., Seregina, 1995. Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles, *Advanced Materials*, 7(12), 1000-1005.
- ASM Handbook, 1990. Corrosion/ASM Engineered Materials Reference Book, 13, 584-609.
- ASM Handbook, 1990. Properties and selection: Nonferros Alloys and Special Purpose Materials, 2, 1-215.
- ASTM G1, 2001. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. ASTM International, 15-20, USA.
- ASTM G5, 2001. Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements. ASTM International. 58-69, USA.
- Bedir, F., Ögel, B., 2002. Sıcak preslenmiş Al-TiC kompozitlerin üretimi ve yaşlandırma ısıl işlemleri. 3. Uluslararası Toz metalurjisi Kongresi, Ankara.
- Bedir, F., Ogel, B., Gürbüz, R., 2005. Age hardening behaviours and mechanical strenghts of Al-TiC composites produced by conventional hot pressing method. *Metall*, 59 (7-8), 459-462.
- Bindumadhavan, P.N., Chia, T.K., Chandrasekaran, M., Wah, H.K., Lam, L.N., Prabhakar, O., 2001. Effect of particle-porosity clusters on tribological behavior of cast aluminum alloy A356-SiCp metal matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, 315, 217-226.
- Birol, Y., 1999. In situ processing of TiCp-Al composites by reacting graphite with Al-Ti melts. *Journal of Materials Science*, 34, 1653-1657.
- Birol, Y., 2006. Grain refining efficiency of Al-Ti-C alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 422, 128-131.
- Birol, Y., 2007. Response to thermal exposure of the mechanically alloyed Al-Ti/C powders. *Journal of Materials Science*, 2, 5123-5128.
- Borovinskaya, I.P., Merzhanov, A.G., Novikov, N.P., Filonenko, A.K., 1973. Gasless combustion of mixtures of powdered transition metals with boron, *Journal Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 10(1), 2-10.
- Cayron, C., 2000. TEM study of interfacial reactions and precipitation mechanisms in Al₂O₃ short fiber or high volume fraction SiC particle reinforced Al-4Cu-1Mg-0.5Ag squeeze-cast composites. *Doktora Tezi*, Tez No: 2246, Lausanne, EPFL, Fransa.
- Chawla, N., and Chawla, K.K., 2006. Metal-matrix composites in ground transportation. *JOM: Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 67-70, 2006.

- Chen, L.G., Shue, K.H., Chang, S.Y., Lin, S.J., 2002. Squeeze casting of SiCp/Al-alloy composites with various contents of reinforcements. *Journal of Materials Research*, 17(2), 376-385.
- Chu, H.S., Liu, K.S., Yeh, J.W., 2000. An in situ composite of Al (graphite, Al₄C₃) produced by reciprocating extrusion. *Materials Science and Engineering A*, 277, 25-32.
- Chu, M.G., Premkumar, M.K., 1993. Mechanism of TiC formation in Al/TiC in situ metal-matrix composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 24 (12), 2803-2805.
- Cocen, U., Onel, K., 1996. The production of Al-Si alloy-SiC_p composites via compocasting: some microstructural aspects. *Materials Science and Engineering*, A221, 187-191.
- Cöcen, Ü., Önel, K., Özdemir, İ, 1997. Microstructures and age hardenability of Al-5%Si-0.2%Mg based composites reinforced with particulate SiC. *Composite Science and Technology*, 57, 801-808.
- Cui, C., Wu, R., Li, Y., Shen, Y., 2000. Fracture toughness of in situ TiC_p-AlN_p/Al composite. *Journal of Materials Processing Technology*, 100, 36-41.
- Çakır, A., 1990. Metalik korozyon ilkeleri ve kontrolü. TMMOB Makine Mühendisleri Odası Yayını, Yayın No 131, s 28-100, Ankara.
- Davidson, D.L., 1991. Tensile deformation and fracture toughness of 2014+15vol.pct SiC particulated composite. *Metallurgical Transaction*, 22, 97-113.
- De Salazar, J.M.G., Urena, A., Manzanedo, S., Barrena, M.I, 1999. Corrosion behaviour of AA6061 and AA7005 reinforced with Al₂O₃ particles in aerated 3.5% chloride solutions: potentiodynamic measurements and microstructure evaluation. *Corrosion Science*, 41, 529-545.
- Dieter, G.E., 1988. *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill Book Company, Singapur.
- Dikici, B., Kiyak, T., Tekmen, C., Gavgali, M., 2007. SEM observations on the porosity activities during corrosion of Al- Si-Mg/SiCp metal matrix composites. *Materials science: An Indian journal*, 3(1), 08-12.
- Dikici, B., 2004. SiC partikül takviyeli Al-Si-Mg bazlı metal matris kompozitlerin korozyon davranışları. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Doruk, M., 1982. Korozyon ve önlenmesi. ODTÜ basımı, s 1-123, Ankara.
- Fan, T., Zhang, D., Yang, G., Shibayanagi, T., Naka, M., 2003. Fabrication of in situ Al₂O₃/Al composite via remelting. *Journal of Materials Processing Technology*, 142, 556-561.
- Feng, C.F., Froyen, L., 1999. In-situ P/M Al/(ZrB₂+Al₂O₃) MMCs: processing, microstructure and mechanical characterization, *Acta mater*, 47(18), 4571-4583.
- Fras, E., Wierzbinski, S., Janas, A., Lopez, H.F., 2002. Strength and plastic flow in "in situ" TiC reinforced aluminum composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(12), 3831-3838.
- Gao, L., Wang, H., Kawaoka, H., Sekino, T., Niihara, K., 2002. Fabrication of YAG-SiC nanocomposites by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 785-789.
- Gavgali, M., Dikici, B., Bedir, F., 2007. Corrosion susceptibilities of Al-Cu/TiC MMCs fabricated by conventional hot pressing. *Indian Journal of Engineering & Materials Science*, 14, 303-309.

- Gavgali, M., Dikici, B., Bedir, F., 2006. Electrochemical behavior of Al-TiC composites fabricated via conventional hot pressing. *Materials 2006: XI. International Materials Symposium*, 527-531, Denizli/Türkiye.
- Greil, P., 2002. *Advanced Engineering Ceramics*, *Advanced Materials*, 14(10), 709-716.
- Grigoris, E.K., Stefanos, M.S., Eleni, G.P., 1999. A study on pitting behaviour of AA2024/SiC_p composites using the double cycle polarization technique. *Corrosion Science*, 41, 1185-1203
- Gui, M., Kang, S.B., Lee, J.M., 2000. Influence of porosity on dry sliding wear behavior in spray deposited Al-6Cu-Mn:SiC_p composite. *Materials Science and Engineering A*, 293, 146-156.
- Hihara, L.H., and Latanision, R.M., 1992. Galvanic corrosion of aluminum-matrix composites. *Corrosion*, 48(7), 546-552.
- Huashun, Y., Hongmei, C., Rendian, M., Guanghui, M., 2006. Fabrication of AN-TiC/Al composites by gas injection processing. *Rare Metals*, 25(6), 659-664.
- Huda, M.D., Hashmi, M.S.J., and El-Baradie M.A., 1995. MMCs: Materials, manufacturing and mechanical properties. *Key Engineering Materials*, 104-107, 37-64.
- Ji, Y., Yeomans, J.A., 2002. Processing and mechanical properties of Al₂O₃-5 vol.% Cr nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1927-1936.
- Jiang, W.H., Song, G.H., Han, X.L., He, C.L., Ru, H.C., 1997. Synthesis of TiC/Al composites in liquid aluminium. *Materials Letters*, 32, 63-65.
- Jose, M.C.M., Schehl, M., Popa, M., 2002. Superplastic behavior of zirconia-reinforced alumina nanocomposites from powder alcoxide mixtures, *Acta Materialia*, 50, 3973-3983.
- Jose, M.C.M., Yoshimura, M., 2001. Nanocomposites from melt in the system Al₂O₃-YAG-ZrO₂, *Scripta mater*, 44, 2153-2156.
- Kainer, K.U., 2006. *Metal Matrix Composites. Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co, Weinheim.
- Kaczmar, J.W., Pietrzak, K., Włosin-Åski, W., 2000. The production and application of metal matrix composite materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 106, 58-67.
- Kennedy, A.R., Weston, D.P., Jones, M.I., Enel, C., 2000. Reaction in Al-Ti-C powders and its relation to the formation and stability of TiC in Al at high temperatures. *Scripta Materialia*, 42, 1187-1192.
- Kiyak, T., 1995. The investigation of temperature dependence of aluminium (cathodic) corrosion at pH 4-6. PhD Dissertation, Gazi University, Ankara.
- Kolsgaard, A., Arnberg, L., Brusethaug, S., 1993. Solidification micro-structures of AlSi7Mg-SiC particulate composite. *Materials Science Engineering A*, 173, 243-250.
- Kostka, A., Lelatko, J., Gigla, M., Morawiec, H., Janas, A., 2003. TEM study of the interface in ceramic-reinforced aluminum-based composites. *Materials Chemistry and Physics*, 81, 323-325.
- Kuznetsov, V.N., Ponomareva, E.G., Noskova, N.I., 1996. Nanocrystallization of amorphous Pd-Cu-Si alloy under creep conditions, *Journal of non-crystalline solids*, 205-207(2), 829-832.

- Lee, K.B., Sim, H.S., Kwon, H., 2005. Reaction products of Al/TiC composites fabricated by the pressureless infiltration technique. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(9), 2517-2527.
- Lin, Y., Zee, R.H., Chin, B.A., 1991. In situ formation of three-dimensional TiC reinforcements in Ti-TiC composites, *Journal Metallurgical and Materials Transactions A*, 22(4), 859-865.
- Llorca, J., 2000. Void Formation in Metal Matrix Composites. *Comprehensive Composite Materials*, vol.3, 91-115.
- Llorca, J., Gonzalez, C., 1998. Microstructural factors controlling the strength and ductility of particle reinforced metal-matrix composites. *Journal of Mechanical Physics of Solids*, 46(1), 1-28.
- Lloyd, D., 1991. Aspects of particle fracture in particulate reinforced MMCs. *Acta Materialia*, 39, 59-72.
- Lu, L., Lai, M.O., Su, Y., Teo, H.L., Feng, C.F., 2001. In situ TiB₂ reinforced Al alloy composites. *Scripta Materialia*, 45, 1017-1023.
- Lucas, K.A., and Clarke, H., 1993. Corrosion of aluminium-based metal matrix composites. *Research Studies Press Ltd*, s 1-137, England.
- Ma, Z.Y., Tjong, S.C., 1997. In situ ceramic particle-reinforced aluminum matrix composites fabricated by reaction pressing in the TiO₂ (Ti)-Al-B (B₂O₃) systems. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 28(9), 1931-1942.
- Ma, Z.Y., Li, J.H., Luo, M., Ning, X.G., Lu, Y.X., Bi, J., Zhang, Y.Z., 1994. In-situ formed Al₂O₃ and TiB₂ particulates mixture-reinforced aluminum composite, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 31(5), 635-639.
- Man, H.C., Zhang, S., Cheng, F.T., Yue, T.M., 2002. In situ synthesis of TiC reinforced surface MMC Al6061 by laser surface alloying. *Scripta Materialia*, 46, 229-234.
- Mansfeld, F., Lin, S., and Shih, H., 1990. Pitting and passivation of Al alloys and Al-based metal matrix composites. *Journal of Electrochem Society*, 137(1), 78-82.
- Merzhanov, A.G., Karyuk, G.G., Borovinskaya, I.P., Prokudina, V.A., Dyad'ko, E.G., 1981. Titanium carbide produced by self-propagating high-temperature synthesis — valuable abrasive material, *Journal Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 20(10), 709-713.
- McDanel, D.J., 1985. Analysis of stress-strain, fracture, and ductility behaviour of aluminium matrix composites containing discontinuous silicon carbide reinforcement. *Metallurgical Transactions A*, 16, 1105-1115.
- McIntyre, J.F., Conrad, R.K., Golledge, S.L., 1990. The effect of heat treatment on the pitting behaviour of SiC_w/AA2124. *Corrosion*, 46(11), 902-905.
- Miracle, D.B., 2005. Metal matrix composites-From science to technological significance. *Composites Science and Technology*, 65, 2526-2540.
- Miracle, D.B., *Aeronautical Applications of Metal-Matrix Composites*, Air Force Research Laboratory, Teknik Doküman, 1043-1049.
- Nakata, H., Choh, T., Kanetake, N., 1995. Fabrication and mechanical properties of in situ formed carbide particulate reinforced aluminium composite, *Journal of Materials Science*, 30(7), 1719-1727.
- Nukami, T. and Flemings, M.C., 1995. In situ synthesis of TiC particulate-reinforced aluminum matrix composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26(7), 1877-1884

- Özkan, O.T., Yörücü, H., Onurlu, S., Özen, S., Mısırlı, Z., 1986. Malzeme biliminde geçirimli elektron mikroskopunun uygulamasına giriş. Proje Raporu, No: 03 1202 8602. Tübitak Marmara Araştırma Merkezi.
- Pardo, A., Merino, M.C., Arrabal, R., Feli'u S., Viejo, F., Carboneras, M., 2006. Enhanced corrosion resistance of A3xx.x/SiCp composites in chloride media by La surface treatments. *Electrochimica Acta*, 51, 4367-4378.
- Peng, H.X., Wang, D.Z., Geng, L., Yao, C.K., 1997. Evaluation of the microstructure of in-situ reaction processed Al₃Ti-Al₂O₃-Al composite. *Scripta Materialia*, 37 (2), 199-204.
- Qin, S., Chen, C., Zhang, G., Wang, W., Wang, Z., 1999. The effect of particle shape on ductility of SiCp reinforced 6061 Al matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, 272, 363-370.
- Rawal, S., 2001. Metal-Matrix Composites for Space Applications. *JOM: Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 53 (4), 14-17.
- Ray, S., 1995. Casting of metal matrix composites. *Key Engineering Materials*, vol.104-107, 417-446.
- Saito, T., 2004. The automotive application of discontinuously reinforced TiB-Ti composites. *JOM: Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 56 (5), 33-36.
- Salvo, L., and Suery, M., Legoux, J.G., and l'Esperance, G., 1991. Influence of particle oxidation on age-hardening behaviour of as-fabricated and remelted SiC reinforced Al-1%Mg alloys. *Materials Science and Engineering*, A135, 129-133.
- Samuel, A.M., Gotmare, A., Samuel, F.H., 1995. Effect of solidification rate and metal feedability on porosity and SiC/Al₂O₃ particle distribution in an Al-Si-Mg (359) alloy. *Composites Science and Technology*, 53, 301-315.
- Segurado, J., Gonzalez, C., LLorca, J., 2003. A numerical investigation of the effect of particle clustering on the mechanical properties of composites. *Acta Materialia*, 51, 2355-2369.
- Sheibani, S. and Najafabadi M.F., 2007. In situ fabrication of Al-TiC metal matrix composites by reactive slag process. *Materials and Design*, 28, 2373-2378.
- Shreih, L.L., 1979. Corrosion. Tien Wah Pres (Pte) Ltd., 1, 4:3-4:30, Singapore.
- Shtessel, V. 1996. Reactive pressureless infiltration techniques for Cu-alloy/TiB₂ and other in situ composites: Processing, modeling and analysis. Doktora tezi, Drexel University, UMI Company, UMI No: 9717903, USA.
- Song, I.H., Kim, D.K., Hahn, Y.D., Kim, H.D., 2004. Investigation of Ti₃AlC₂ in the in situ TiC-Al composite prepared by the exothermic reaction process in liquid aluminum. *Materials Letters*, 58, 593- 597.
- Stefanos, S., 1996. Mechanical behavior of cast SiCp-reinforced Al-4.5%Cu-1.5%Mg alloy. *Materials Science and Engineering A*, 210, 76-82.
- Suery, M., Salvo, L., 1995. Matrix-Reinforcement interactions during fabrication and thermal treatment of cast Al-Matrix composites. *Metallurgy and New Materials*, 3(31), 119-137.
- Tekin, A., 1981. Malzeme yapı ve muayenelerinde elektron mikroskopunun uygulaması. İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.
- Tekmen, C., Ozdemir, I., Cocen, U., and Onel, K., 2003. The mechanical response of Al-Si-Mg/SiC_p composite: influence of porosity. *Materials Science&Engineering A*, 360, 365-371.

- Tekmen, Ç., 2006. Metal matriksli kompozitlerin sıkıştırılmalı döküm yöntemiyle üretilmesi. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Tham, L.M., Gupta, M., and Cheng, L., 2001. Effect of limited matrix–reinforcement interfacial reaction on enhancing the mechanical properties of aluminium–silicon carbide composites. *Acta Materialia*, 49, 3243-3253.
- Tjong, S.C., Ma, Z.Y., 2000. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal Matrix composites. *Materials Science and Engineering*, 29, 49-113.
- Tjong, S.C., Wang, G.S., Mai, Y.W., 2003. Low-cycle fatigue behavior of Al-based composites containing in situ TiB₂, Al₂O₃ and Al₃Ti reinforcements. *Materials Science and Engineering*, A358, 99-106.
- Trzaskoma, P.P., McCafferty, E., Crowe, C.R., 1983. Corrosion Behavior of SiC/Al Metal Matrix Composites. *Electrochemical Society of Journal*, 130(9), 1804-1809.
- Trzaskoma, P.P., 1990. Pit morphology of aluminum alloy and silicon carbide/aluminum alloy metal matrix composites. *Corrosion*, 46(5), 402-409.
- Trowsdale, A.J., Noble, B., Haris, S.J., Gibbins, I.S.R., Thompson, G.E., and Wood G.C., 1996. The influence of silicon carbide reinforcement on the pitting behaviour of aluminium. *Corrosion Science*, 38 (2), 177-191.
- Turnbull, A., 1992. Review of corrosion studies on aluminium metal matrix composites. *British Corrosion Journal*, 27(1), 27-35.
- Uhlig Herbert, H., 1963. *Corrosion and Corrosion Control*. John Wiley&Sons Inc., 1-60, U.S.A-Canada.
- Uyar, T., 1995. Genel Kimya II. Palme Yayıncılık, 731-756, Ankara.
- Yaghmaee, M.S., and Kaptay, G., 2001. On the stability range of SiC in ternary liquid Al-Si-Mg alloy. *Materials Worlds, Proceeding of Hungarian Materials Science Society*, , e-journal:<http://materialworld.fw.hu>, 2(3).
- Yalçın, H., ve Koç, T., 1997. Mühendisler için korozyon. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, s 1-9, Ankara.
- Yalçın, H., ve Koç, T., 1999. Elektrokimya. Palme Yayıncılık, s 1-147, Ankara.
- Yalçın, H., ve Koç, T., 1999. Katodik Koruma. Palme Yayıncılık, s 1-34, Ankara.
- Yang, B., Chen, G., Zhang, J., 2001. Effect of Ti/C additions on the formation of Al₃Ti of in situ TiC/Al composites. *Materials and Design*, 22, 645-650.
- Yu, P., Deng, C.J., Ma, N.G., Yau, M.Y., Dickon, H.L., 2003. Formation of nanostructured eutectic network in α -Al₂O₃ reinforced Al–Cu alloy matrix composite. *Acta Materialia*. 51, 3445-3454.
- Yu, P., Mei, Z., Tjong, S.C., 2005. Structure, thermal and mechanical properties of in situ Al-based metal matrix composite reinforced with Al₂O₃ and TiC submicron particles. *Materials Chemistry and Physics*, 93, 109-116.
- Wang, Z.Q., Liu, X.F., Li, S.T., Bian, X.F., Zhang, J.Y., 2003. Microstructure and its influence on refining performance of AlTiC master alloys. *Materials Science and Technology*, 19(12), 1709-1714.
- Xiao, J.P., Xie, Y., Tang, R., Chen, M., Tian, X.B., 2001. Novel Ultrasonically Assisted Templated Synthesis of Palladium and Silver Dendritic Nanostructures. *Advanced Materials*, 13(24), 1887-1891.
- Vogelsang, M., Arsenault, R. J., Fisher, R.M., 1986. An in situ HVEM study of dislocation generation at Al/SiC interfaces in metal matrix composites. *Metallurgical Transactions A*, 17, 379-389.

- Zhang, E., Zeng, S., Yang, B., Li, Q., Ma, M., 1999. A Study on the Kinetic Process of Reaction Synthesis of TiC: Part I. Experimental Research and Theoretical Model. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30, 1147-1151.
- Zhang, E., Zeng, S., Yang, B., Li, Q., Ma, M., 1999. A Study on the Kinetic Process of Reaction Synthesis of TiC: Part II. Theoretical Analyses and Numerical Calculation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30, 1153-1157.
- Zhang, E., Yang, B., Zeng, S., Li, Q., Ma, M., 1998. Formation mechanism of TiC in Al/TiC composites prepared by direct reaction synthesis. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 8 (1), 92-96.
- Zhu, H., 1999. Reactive processing and characterization on nickel aluminide-alumina functionally gradient composites. *Doktora Tezi*, University of Florida, UMI Company, UMI No: 9935326, USA.
- Zhang, G.J., Beppu, Y., Ohji, T., Kanzaki, S., 2001. Reaction mechanism and microstructure development of strain tolerant in situ SiC–BN composites. *Acta mater.*, 49, 77-82.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Yüksek Lisans Eğitimini 2004 yılında İmalat ve Konstrüksiyon Ana Bilim Dalında tamamladı. Aynı yıl Doktora programına kabul edildi. Eğitimi boyunca 2003–2007 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalıştı.

Burak Dikici evli ve şu an Yüzüncü Yıl Üniversitesi Erciş Meslek Yüksekokulunda Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.