İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE NİKEL ESASLI YENİ VE ÖZEL ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şerife Özlem ALTINORDU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı

Haziran 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE NİKEL ESASLI YENİ VE ÖZEL ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şerife Özlem ALTINORDU
(506101224)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı Müh.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. C. Bora DERİN

Haziran 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101224 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ş. ÖZLEM ALTINORDU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE NİKEL ESASLI YENİ VE ÖZEL ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. C. Bora Derin**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Onuralp Yücel**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa Bakkal

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04 Mayıs 2012**

Savunma Tarihi : **04 Haziran 2012**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamın danışmanlığını üstlenen, proje imkanı sunan, desteğini, anlayışını, iyi niyetini her anımda gösteren, her konuda kendisini örnek aldığım çok değerli hocam Doç. Dr. C.Bora DERİN'e,

Tez çalışmam süresince yönetimlerindeki laboratuvarlardan faydalanmama izin veren saygı değer hocalarım Prof. Dr. Onuralp YÜCEL, Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e,

Tez çalışmam sırasında desteklerini gördüğüm değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Şeref SÖNMEZ ve Dr.Tolga TAVŞANOĞLU' na,

Deneylerimin gerçekleştirilmesinde çok büyük emeği geçen, bana yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen Yük. Met. Müh. Murat ALKAN'a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen Yük. Met. Müh. Yeliz DEMİRAY, Yük. Met. Müh. Ahmet TURAN, Yük. Met. Müh. Burcu APAK, Yük. Met. Müh. Mehtap Deniz ÜNLÜ, Met. Müh. Meral CENGİZ, Ser. Müh. Halide Esra KANBUR, Met. Müh. Uğur AKMİRZA ve Tek. Hasan DİNÇER başta olmak üzere bütün Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi çalışanlarına,

Hayatımın her saniyesinde, her adımımda olduğu gibi tez sürecimde de yanımda, arkamda olan, çok sevdiğim anneciğim Emine ALTINORDU, babacığım Mustafa ALTINORDU, kardeşlerim Süleyman ALTINORDU ve Hakan ALTINORDU' ya

109M701 nolu proje kapsamında bu tezin gerçekleştirilmesindeki maddi desteği için TÜBİTAK'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2012 Ş. Özlem ALTINORDU

(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE NİKEL ESASLI YENİ VE ÖZEL ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ ..... **xxi**
INVESTIGATIONS OF NICKEL BASED ALLOYS PRODUCTION AND DEVELOPMENT VIA SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS METHOD ..... **xxiii**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK İNCELEMELER **3**
2.1 Nikel Esaslı Alaşımlar 3
2.1.1 Nikel Esaslı Alaşımların Kullanım Alanları 3
2.1.2 Nikel Esaslı Alaşım Örnekleri 4
2.1.3 Ni Esaslı Alaşımların Termodinamik Özellikleri 6
2.1.4 Nikel Esaslı Alaşımların Üretim Yöntemleri 9
2.1.5 Ni – Cr – Al Alaşım Sistemi 10
2.1.6 Ni – Co – Al Alaşım Sistemi 15
2.2 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS) Yöntemi 23
2.2.1 SHS Teknoloji Çeşitleri 27
2.2.2 SHS Toz Teknolojisi 27
2.2.3 SHS Sinterleme 28
2.2.4 SHS Sıcak Şekil Verme 29
2.2.5 SHS Metalurji 30
2.2.6 SHS Kaynak 30
2.2.7 SHS Gaz Yardımı ile Kaplama Teknolojisi 31
2.2.8 SHS Ürünleri 31
2.3 Farklı Çekim Kuvvetleri Altında Gerçekleştirilen SHS Deneyleri 34
2.3.1 Yüksek Çekim Kuvveti Altında SHS (Macrogravity SHS) 34
2.3.2 Düşük Çekim Kuvveti Altında SHS (Microgravity SHS) 37
2.4 Vakum Ark Ergitme Yöntemi ile Rafinasyon Çalışmaları 40
3. TERMODİNAMİK İNCELEMELER **43**
3.1 Ni-Co-Al Sistemi 43
3.2 Ni-Cr-Al Sistemi 46
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **49**
4.1 SHS Deneyleri Hammaddeleri, Teçhizatları ve Deneylerin Yapılışı 49
4.2 Yerçekimi Altında Gerçekleştirilen Çalışmalar 51
4.3 Yüksek Çekim Kuvvetleri Altında Gerçekleştirilen Çalışmalar 53

4.4 Mini Vakum Ark Ergitme Sisteminde Gerçekleştirilen Rafinasyon Deneyleri ve Deneylerin Yapılışı 56
4.5 Hammadde Miktarının Etkisinin İncelendiği Çalışmalar 58
4.6 Karakterizasyon Çalışmaları 59
5. DENEY SONUÇLARI ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ 61
5.1 Yerçekimi Altında Gerçekleştirilen Deney Sonuçları 61
5.1.1 Grafit pota kullanılan SHS deney sonuçları – İTÜ 61
5.1.2 Aluminasilikat (Şamot) pota kullanılan SHS deney sonuçları – İTÜ 70
5.1.3 Grafit pota kullanılan SHS deney sonuçları - ISMAN 72
5.1.4 Bakır pota kullanılan SHS deney sonuçları - İTÜ 76
5.1.5 Bakır pota kullanılan SHS deney sonuçları - ISMAN 84
5.1.6 XRF Sonuçları ve Sonuçlarının İrdelenmesi 86
5.2 Yüksek Çekim Kuvvetleri Altında Gerçekleştirilen Çalışmalar 91
5.3 Hammadde Miktarının Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları 98
5.4 Rafinasyon Çalışmaları Deney Sonuçları 106
5.4.1 SHS alaşımlarına herhangi bir ilave yapılmadan gerçekleştirilen rafinasyon çalışmaları 106
5.4.2 SHS alaşımları üzerine curuflaştırıcı ilavesi yapılarak gerçekleştirilen rafinasyon çalışmaları 115
6. GENEL SONUÇLAR 125
KAYNAKLAR 127

KISALTMALAR

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD : X Işınları Difraktometresi
XRF : X Işınları Floresans Spektometresi
EPMA **:** Elektron Prob Mikro Analizi
SHS : Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Ni – Cr sisteminde bulunan fazların kristalografik özellikleri 7
Çizelge 2.2: Ni – Al sisteminde bulunan fazların kristalografik özellikleri 8
Çizelge 2.3: Al-Co sistemindeki intermetaliklerin bileşimleri, kristal yapıları ve kafes parametreleri [24] 16
Çizelge 2.4: STIM Malzemeleri Karakteristik Özellikleri [35] 29
Çizelge 2.5: Metal Kaynağı Özellikleri [35] 30
Çizelge 2.6: SHS kaplamaların karakteristik özellikleri..... 31
Çizelge 2.7: SHS metalurjisi alanında yapılan çalışmalar [47] 35
Çizelge 4.1: SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin safiyet ve tane boyutu değerler 50
Çizelge 4.2: SHS deneylerinde kullanılacak hammadde karışım miktarları (g) 50
Çizelge 4.3: Çekim kuvvetlerinin etkisinin incelendiği çalışmalarda kullanılan hammadde safiyet değerleri ve tane boyutları 53
Çizelge 4.4: 40 g çekim kuvveti altında başlangıç hammadde ağırlığının sonuç ürünler üzerine etkisinin incelendiği deney parametreleri..... 58
Çizelge 5.1: SHS deneyleri sonunda elde edilen alaşımların ağırlıkları 61
Çizelge 5.2: SHS alaşımlarının XRF analiz sonuçları..... 63
Çizelge 5.3: SHS deneylerinde oluşan curuf ve pota kenarına sıçrayan yapıların XRF analizleri..... 63
Çizelge 5.4: A3-2 kodlu alaşımın EPMA tekniği ile gerçekleştirilmiş genel ve siyah nokta analiz sonuçları..... 66
Çizelge 5.5: MAM A3-2 kodlu alaşımın EPMA tekniği ile gerçekleştirilmiş genel ve siyah nokta analiz sonuçları 68
Çizelge 5.6: SHS ve rafinasyon sonrası elde edilen alaşımların içerikleri..... 68
Çizelge 5.7: Grafit potada gerçekleştirilen SHS deneyleri ve reaksiyon hızları. 69
Çizelge 5.8: Şamot pota kullanılan SHS deneylerinde başlangıç hammadde bileşimleri 70
Çizelge 5.9: Şamot pota kullanılan çalışmaların sonuç ürün XRF analizi ve metal kazanım verimleri 70
Çizelge 5.10: 75Ni-20Cr-5Al alaşımı için farklı noktalardan alınan elementel analiz sonuçları, %..... 74
Çizelge 5.11: 75Ni-20Cr-5Al alaşımı için farklı noktalardan alınan elementel analiz sonuçları, %..... 75
Çizelge 5.12: 51Ni-41Cr-8Al alaşımının amaçlandığı ve Al_2O_3 ilavesinin yapılmadığı SHS alaşımının SEM/EDS sonuçları..... 81
Çizelge 5.13: 27Ni-64Cr-9Al alaşımının amaçlandığı ve Al_2O_3 ilavesinin yapılmadığı SHS alaşımının SEM/EDS sonuçları..... 82
Çizelge 5.14: 80Ni-20Cr sistemine ilave edilen stokiyometri fazlası Al'un (50 µm) çalışıldığı deneylerde kullanılan hammadde miktarları ve deney çıktıları 85

Çizelge 5.15: 80Ni-20Cr sistemine ilave edilen stokiyometri fazlası Al'un (200 μm) çalışıldığı deneylerde kullanılan hammadde miktarları ve deney çıktıları 86
Çizelge 5.16: Ni-Cr-Al sisteminde SHS sonrası elde edilen alaşımların XRF analizine göre yüzde bileşim miktarları 87
Çizelge 5.17: Ni-Co-Al sisteminde SHS sonrası elde edilen alaşımların XRF analizine göre yüzde bileşim miktarları 89
Çizelge 5.18: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı SHS alaşımının 40 g çekim kuvveti altındaki sonuç ürün SEM/EDS analizi 91
Çizelge 5.19: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı SHS alaşımının 400 g çekim kuvveti altındaki sonuç ürün SEM/EDS analizi 94
Çizelge 5.20: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı SHS alaşımının 110 g çekim kuvveti altındaki sonuç ürün SEM/EDS analizi 96
Çizelge 5.21: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı SHS alaşımının 1000 g çekim kuvveti altındaki sonuç ürün SEM/EDS analizi 97
Çizelge 5.22: Başlangıç karışım miktarının sonuç ürünler üzerine olan etkilerinin incelendiği deney parametreleri ve çalışmaların sonuçları (yerçekiminin 40 katı çekim kuvveti altında) 99
Çizelge 5.23: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM/EDS sonuçları. Başlangıç = 40 gram 100
Çizelge 5.24: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM/EDS sonuçları. Başlangıç = 130 gram 102
Çizelge 5.25: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM/EDS sonuçları. Başlangıç = 300 gram 103
Çizelge 5.26: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM/EDS sonuçları. Başlangıç = 1000 gram 105
Çizelge 5.27: 75Ni-20Cr-5Al alaşımlarının amaçlandığı 40 g çekim kuvveti altında gerçekleştirilen SHS deneylerinin rafinasyon işlemleri öncesi ve sonrası ağırlıkları ve ağırlık değişim oranı 107
Çizelge 5.28: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM/EDS Sonuçları, Başlangıç karışımı = 40 gram 108
Çizelge 5.29: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM/EDS analizi Başlangıç karışımı = 130 gram 109
Çizelge 5.30: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM/EDS analizi Başlangıç karışımı = 300 gram 112
Çizelge 5.31: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM/EDS analizi Başlangıç karışımı = 1000 gram 114
Çizelge 5.32: 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 CaO ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM/EDS analizleri 116
Çizelge 5.33: 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 CaO ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM/EDS analizi 118

Çizelge 5.34: 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 $NaCO_3$ ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM/EDS analizi 120
Çizelge 5.35: 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 20 $NaCO_3$ ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM/EDS analizi 122

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Krom içerikli nikel esaslı süperalaşımlar ve mikroyapı incelemesi [14] 6
Şekil 2.2: 500 °C ile 1900 °C arasında değişen sıcaklıklarda Ni – Cr denge diyagramı 7
Şekil 2.3:400 °C ile 1700 °C arasında değişen sıcaklıklarda Ni – Al denge diyagramı 8
Şekil 2.4: 1000 °C sıcaklık altında Ni-Cr-Al denge diyagramı 8
Şekil 2.5: Ni- Cr- Al üçlü alaşımının 1000 °C deki izotermal bölgeleri 11
Şekil 2.6: Ni-Cr-Al alaşımının 1150 °C deki izotermal bölgeleri [18] 12
Şekil 2.7: Ni-Cr-Al atomlarının şematik görünüşü..... 12
Şekil 2.8: Sıcaklığa bağlı olarak değişen logaritmik Ni difüzyonu 13
Şekil 2.9: Sıcaklığa bağlı olarak değişen logaritmik Al difüzyonu 14
Şekil 2.10: 1000 °C sıcaklık altında farklı bileşikler için NiCrAl denge diyagramı . 15
Şekil 2.11: Al-Co denge diyagramı (Al bölgesi) [24] 16
Şekil 2.12: Al-Ni faz diyagramı [25]..... 17
Şekil 2.13: Ni-Co-Al denge diyagramı [33] 19
Şekil 2.14: Farklı Sıcaklıklarda Ni-Co-Al sisteminde gözlemlenen yapılar a) 1100 °C, b) 1050 °C [26]..... 20
Şekil 2.15: Farklı Sıcaklıklarda Al-Ni-Co sisteminde gözlemlenen yapılar a) 900 °C, b) 850 °C [26]..... 21
Şekil 2.16: Al-Co-Ni sisteminde gerçekleşen reaksiyonlar [26] 22
Şekil 2.17: Kendiliğinden ilerleyen biçimin şematik gösterimi 24
Şekil 2.18: Eşzamanlı yanma biçiminin şematik gösterimi..... 24
Şekil 2.19: Reaksiyon sistemindeki reaksiyona giren maddeler ve ürünler (faz değişimi içermeyen) için Entalpi-Sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi. 25
Şekil 2.20: Santrifüj sistemi deney düzeneği 1) elektrik motoru, 2) hız ölçer, 3) kolektör, 4) rotor, 5) fotodiot, 6) kuvars pota, 7) başlangıç toz karışımı, 8) tetikleyici [48] 36
Şekil 2.21: SHS Reaksiyon Bölgelerinin Şematik Diyagramı [51]..... 38
Şekil 2.22: Negatif ve Pozitif Yüklerin Şematik Görünümü [50] 38
Şekil 2.23: Deney düzeneğinin Şematik Görünümü [50]..... 39
Şekil 3.1: 1 mol NiO ve 1/3 mol Co_3O_4 karışımının 1 atm ve oda sıcaklığında (298,15 K) farklı mol oranlarında Al ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin benzetimi 44
Şekil 3.2: 1 mol NiO ve 1/3 mol Co_3O_4 karışımının 1 atm ve oda sıcaklığında (298,15 K) farklı mol oranlarında Al ve Al_2O_3 ilavesi sonucu oluşan adyabatik sıcaklık değişiminin benzetimi..... 45
Şekil 3.3: CaO ilavesinin adyabatik sıcaklığa etkisi grafiksel olarak gösterilmiştir . 46
Şekil 3.4: 1 mol NiO ve 0,5 mol Cr_2O_3 karışımının 1 atm ve oda sıcaklığında (298,15 K) farklı mol oranlarında Al ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin benzetimi 47

Şekil 3.5: 1 mol NiO ve 0,5 mol Cr_2O_3 karışımının 1 atm ve oda sıcaklığında (298,15 K) farklı mol oranlarında Al ve Al_2O_3 ilavesi sonucu oluşan adyabatik sıcaklık değişiminin benzetimi 47
Şekil 4.1: SHS deney düzeneği 51
Şekil 4.2: Kızılötesi sıcaklık ölçüm cihazı 51
Şekil 4.3: Yerçekimi altında gerçekleştirilen SHS deneyi düzenekleri a) Şamot pota, b) Grafit pota, c) Bakır pota, d) SHS reaktörü, e) Genel sistem 53
Şekil 4.4: Çekim kuvvetinin etkinin incelendiği SHS deney düzeneği 1) elektrik motoru, 2) hızölçer, 3) kolektör, 4) rotor, 5) fotodiot, 6) pota, 7) başlangıç toz karışımı, 8) tetikleyici 55
Şekil 4.5: Rafinasyon çalışmalarında kullanılan laboratuvar ölçekli vakum ark ergitme sistemi 57
Şekil 4.6: Ergitme sırasında oluşan elektrik arkı 58
Şekil 5.1: A1 kodlu deney sonucunda grafit pota iç yüzeyinde biriken alaşım ve curuf resmi 62
Şekil 5.2: A3-2 kodlu deney sonucunda elde edilen alaşım ve curuf resmi 62
Şekil 5.3: A Serisi deneyler sonucunda oluşan Ni, Co dağılımı 63
Şekil 5.4: A3-2 kodlu alaşımın geri yansıma elektron görüntüsü (500 büyütme) 64
Şekil 5.5: a) Alaşım geri saçılan elektron görüntüsü b) Al elementinin alaşım içerisindeki dağılımı, c) C elementinin alaşım içerisindeki dağılımı, d) O elementinin alaşım içerisindeki dağılımı 65
Şekil 5.6: a) Co elementinin alaşım içerisindeki dağılımı, b) Ni elementinin alaşım içerisindeki dağılımı 66
Şekil 5.7: a) Alaşım geri saçılan elektron görüntüsü b) Al elementinin alaşım içerisindeki dağılımı, c) C elementinin alaşım içerisindeki dağılımı, d) O elementinin alaşım içerisindeki dağılımı 67
Şekil 5.8: a) Co elementinin alaşım içerisindeki dağılımı, b) Ni elementinin alaşım içerisindeki dağılımı 68
Şekil 5.9: SHS deney setinin şematik görünümü (1. Güç kaynağı, 2. Bakır kablo, 3. Cr-Ni direnç teli, 4. Şarj karışımı, 5. Reaksiyon potası) 70
Şekil 5.10: Şamot pota kullanılan 49Ni-43Co-8Al SHS alaşımın geri saçılan elektron EPMA görüntüsü (BSE, x500 büyütme) 71
Şekil 5.11: Şamot pota kullanılan 49Ni-43Co-8Al SHS alaşımı içerisinde bulunan elementlerin alaşım içerisindeki dağılımları (EPMA, X-ray mapping) a) Ni, b) Co, c) Al, d) O 72
Şekil 5.12: Ni-Cr-Al üçlü sisteminde artan krom oksit miktarına göre metal kazanım verimi (η_2), saçılma oranı (η_1), reaksiyon hızının (u) ve adyabatik sıcaklık değerinin değişimi grafiği 73
Şekil 5.13: 75Ni-20Cr-5Al SHS alaşımı SEM görüntüsü 74
Şekil 5.14: Ni-Co-Al üçlü sisteminde artan kobalt oksit miktarına göre metal kazanım verimi (η_2), saçılma oranı (η_1), reaksiyon hızının (u) ve adyabatik sıcaklık değerinin değişimi grafiği 75
Şekil 5.15: 75Ni-20Co-5Al SHS alaşımı SEM görüntüsü 76
Şekil 5.16: Ni-Cr-Al üçlü sistemi hesaplanan adyabatik sıcaklık ve gazlaşma oranı grafiği [12] 77
Şekil 5.17: Ni-Cr-Al sisteminde değişen başlangıç karışımı ve farklı oranlarda ilave edilen Al_2O_3'ın adyabatik scıaklık üzerine etkisi [65] 77
Şekil 5.18: Ni-Cr-Al sisteminde değişen başlangıç karışımı ve farklı oranlarda ilave edilen Al_2O_3'ın elde edilen alaşım ağırlıklarına etkisi 79

Şekil 5.19: y/(x+y) oranının 0,5 olduğu (51Ni-41Cr-8Al amaçlanan) durumda ağırlıkça % 20 Al_2O_3 ilavesi sonucu elde edilen sonuç ürün 79
Şekil 5.20: Ni-Cr-Al üçlü sisteminde elde edilen ürünlerdeki Ni ve Cr dağılımları . 80
Şekil 5.21: 51Ni-41Cr-8Al alaşımının amaçlandığı ve Al2O3 ilavesinin yapılmadığı SHS alaşımının SEM görüntüsü 81
Şekil 5.22: 51Ni-41Cr-8Al alaşımının amaçlandığı ve Al_2O_3 ilavesinin yapılmadığı SHS alaşımda elementlerin dağılımı a) BSE görüntüsü, b) Ni, c) Cr, d) Al, e) O dağılımları 81
Şekil 5.23: 27Ni-64Cr-9Al alaşımının amaçlandığı ve Al2O3 ilavesinin yapılmadığı SHS alaşımının SEM görüntüsü 83
Şekil 5.24: 27Ni-64Cr-9Al alaşımının amaçlandığı ve Al2O3 ilavesinin yapılmadığı SHS alaşımında elementlerin dağılımı a) BSE görüntüsü, b) Cr, c) Ni, d) Al, e) O dağılımları 83
Şekil 5.25: 80Ni-20Cr sistemine ilave edilen stokiyometri fazlası Al'un (50 μm) metal kazanım verimi, saçılma oranı ve yanma hızına etkileri 84
Şekil 5.26: 80Ni-20Cr sistemine ilave edilen stokiyometri fazlası Al'un (200 μm) metal kazanım verimi, saçılma oranı ve yanma hızına etkileri 85
Şekil 5.27: Başlangıç SHS karışımının % 10'u oranında Al_2O_3 ilavesi yapılan Ni-Cr-Al sistemi alaşımları curuflarının karşılaştırmalı XRD analiz sonuçları (2Theta = 10-90°) 88
Şekil 5.28: Başlangıç SHS karışımının % 10'u oranında Al_2O_3 ilavesi yapılan Ni-Cr-Al sistemi alaşımları curuflarının karşılaştırmalı XRD analiz sonuçları (2Theta = 20-50°) 88
Şekil 5.29: Başlangıç SHS karışımının % 30'u oranında Al_2O_3 ilavesi yapılan Ni-Co-Al sistemi alaşımları curuflarının karşılaştırmalı XRD analiz sonuçları (2Theta = 10-90°) 90
Şekil 5.30: Başlangıç SHS karışımının % 30'u oranında Al_2O_3 ilavesi yapılan Ni-Co-Al sistemi alaşımları curuflarının karşılaştırmalı XRD analiz sonuçları (2Theta = 20-50°) 90
Şekil 5.31: 75Ni-20Cr-5Al SHS alaşımı geri yansımalı elektron SEM görüntüleri a) 40 g çekim kuvveti altında, b) 400 g çekim kuvveti altında (500 büyütme) 92
Şekil 5.32: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı ve yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetleri altında gerçekleşen SHS alaşımı içerisindeki elementlerin dağılımları (X-ray mapping) 93
Şekil 5.33: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı ve yerçekiminin 400 katı çekim kuvvetleri altında gerçekleşen SHS alaşımı içerisindeki elementlerin dağılımları (X-ray mapping) 95
Şekil 5.34: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı SHS ürünlerinde yüksek çekim kuvveti etkisinin saçılma oranına (η_1) ve metal kazanım verimine (η_2) etkisi 96
Şekil 5.35: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı ve yerçekiminin 110 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen SHS alaşımının geri yansımalı elektron SEM görüntüsü 97
Şekil 5.36: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı ve yerçekiminin 1000 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen SHS alaşımının geri yansımalı elektron SEM görüntüsü 98

Şekil 5.37: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvveti altında elde edilen alaşımların görüntüsü. Başlangıç karışım ağırlıkları; a) 40 gram, b) 130 gram, c) 300 gram, d) 1000 gram 99
Şekil 5.38: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç = 40 gram 100
Şekil 5.39: Başlangıç karışımın 40 gram olarak alındığı numunede elementlerin dağılımları (a=40g-force) a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı 101
Şekil 5.40: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç = 130 gram 102
Şekil 5.41: Başlangıç karışımın 130 gram olarak alındığı numunede elementlerin dağılımları (g=40 g) a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı 103
Şekil 5.42: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç = 300 gram 104
Şekil 5.43: Başlangıç karışımın 300 gram olarak alındığı numunede elementlerin dağılımları (a=40 g) a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı 104
Şekil 5.44: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç = 1000 gram 105
Şekil 5.45: Başlangıç karışımın 1000 gram olarak alındığı numunede elementlerin dağılımları (a=40 g) a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı 106
Şekil 5.46: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç karışımı = 40 gram 107
Şekil 5.47: 40 gram başlangıç karışımı ile hazırlanan ve vakum ark ergitme uygulanan numunede elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı (a=40 g-force) 109
Şekil 5.48: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç karışımı = 130 gram 110
Şekil 5.49: 130 gram başlangıç karışımı ile hazırlanan ve vakum ark ergitme uygulanan numunede elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı (a=40 g-force) 111
Şekil 5.50: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç karışımı = 300 gram 112
Şekil 5.51: 300 gram başlangıç karışımı ile hazırlanan ve vakum ark ergitme uygulanan numunede elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı (a=40 g-force) 113

Şekil 5.52: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç karışımı = 1000 gram 114
Şekil 5.53: 1000 gram başlangıç karışımı ile hazırlanan ve vakum ark ergitme uygulanan numunede elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı (a=40 g-force) 115
Şekil 5.54: 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 CaO ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM görüntüsü (2000 büyütme) 116
Şekil 5.55. 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 CaO ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşım içerisinde elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) Ca dağılımı 117
Şekil 5.56: 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 20 CaO ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM görüntüsü (2000 büyütme) 118
Şekil 5.57: 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 20 CaO ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşım içerisinde elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) Na dağılımı 119
Şekil 5.58: 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 $NaCO_3$ ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM görüntüsü (2000 büyütme) 120
Şekil 5.59: 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 $NaCO_3$ ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşım içerisinde elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı, g) Na dağılımı 121
Şekil 5.60: 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 20 $NaCO_3$ ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM görüntüsü (2000 büyütme) 122
Şekil 5.61: 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 20 $NaCO_3$ ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşım içerisinde elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı, g) Na dağılımı 122

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE NİKEL ESASLI YENİ VE ÖZEL ALAŞIMLARIN ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, uzun, maliyetli ve çevre kaygıları taşıyan klasik üretim yöntemleriyle üretilen Ni esaslı alaşımlarının, düşük maliyetli hızlı bir yöntem ile katma değeri yüksek şekilde üretilmesidir. Kısa işlem süresi, az miktarda enerji ihtiyacı, düşük maliyet gibi özellikler Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemini son zamanlarda oldukça popüler hale getirmiştir.

Çalışma konusu kapsamında, oksit malzemelerden hareketle nispeten daha ekonomik ve yüksek hızda üretim olanağı sağlayan SHS (Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi) yöntemiyle yerçekimi koşullarında ve yerçekimi kuvvetinin artırıldığı koşullarda NiCrAl ve NiCoAl eldesi için en uygun üretim parametrelerinin belirlenmesi, çekim kuvvetinin deneylere olan etkisinin incelenmesi, Windows™ tabanlı termokimyasal bir bilgisayar programı olan FactSage ile termodinamik hesaplamalarının yapılması ve SEM, XRF gibi yöntemleri ile karakterize edilmesi yer almaktadır.

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile yapılan deneylerde NiO, Cr_2O_3, Co_3O_4, Al ve Al_2O_3 tozları kullanılmıştır. FactSage 6.1 Termodinamik veritabanı programı kullanılarak, optimum koşullarda NiCrAl ve NiCoAl üretiminin hangi hammadde oranlarında gerçekleştirileceği ve maksimum metal kazanım veriminin eldesi için ilave edilecek Al_2O_3 miktarı hesaplanmış, böylece gerçekleştirilmesi planlanan deney sayıları azaltılmıştır. Birinci grup deneylerde, yerçekimi altında grafit pota içerisinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda alaşım içerisinde, pota malzemesi olan grafit kaynaklı karbon içeriğine rastlanmıştır. İkinci grup deneyler bu sebeple, bakır pota kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üçüncü grup deneylerde, alaşımlar yerçekiminin 1–1000 katı çekim kuvveti altında üretilmişlerdir. Yerçekiminin 350 katı kadar çekim uygulandığı çalışmada en yüksek metal kazanım verimine ulaşılmış ve bu değerden sonra metal kazanım verimi düşerek % 85 seviyelerine gerilemiştir. Son grup deneylerinde ise yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinin uygulandığı koşullarda başlangıç karışımının metal kazanım verimine etkisi incelenmiştir. En yüksek metal kazanım 1000 g başlangıç karışımı ile üretilen numunede elde edilmiştir. Başlangıç karışımı miktarı arttıkça elde edilen metal kazanım verimlerinin arttığı ve saçılma oranının azaldıkları görülmektedir.

INVESTIGATIONS OF NICKEL BASED ALLOYS PRODUCTION AND DEVELOPMENT VIA SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS METHOD

SUMMARY

This study proposed a Self-propagating high temperature synthesis (SHS) process to produce Ni based alloys using a mixture of NiO, Co_3O_4, Cr_2O_3, Al and Al_2O_3 powders. The SHS technique has several advantages including less synthesis times, high quality of the production, low processing temperatures, simple operation and generation of fine microstructures for synthesizing a wide variety of materials, including intermetallic compounds, alloys and advanced ceramics, as well as their composites.

NiCrAl and NiCoAl alloys are considered as one of the most versatile components because of high corrosion resistivity, high temperature stability and creep resistivity. These alloys have been commercially used in power generation, aviation techniques, thermal spray powders and coating system of gas turbine blades.

The systems are mainly produced by different atomization techniques from melted alloys in a furnace. This study investigates synthesize of NiCrAl and NiCoAl alloys via Self Propagating High Temperature Synthesis Method (SHS).

The advanced thermochemical simulations of the reactions were investigated in detail including different ratios of initial mixtures, appropriate flux, heat sinker or increaser additions as well as different initial temperatures in order to reduce the number of experiments. In addition, the adiabatic temperatures were calculated for each system by using FactSage 6.2 Termochemistry simulation software. Since the adiabatic combustion temperatures (Tad) of the SHS reactions obtained by the high energetic precursor mixtures change between 2500 and 3500 K, the combustion products (alloy and oxide) will be in liquid-phase state. Thus, the melting temperature difference clearly will result in a very good separation of the multi-phase alloy and the slag phase. The systems having appropriate conditions were identified and the experiments were carried out.

SHS experiments were carried out sequential synthesis process. The formation of NiCrAl and NiCoAl was conducted using the raw materials (Cr_2O_3, Co_3O_4, NiO, Al) and other additive material (Al) were provided taking account of purity and grain size. Initial molar composition ratios for each mixture were calculated and the mixtures were mixed througly 15 minutes in turbula mixer and poured into SHS crucible. Cr- Ni wire was placed at the top of copper crucible and the reaction realized by passing current through the wire.

After initiation, a highly exothermic reaction becomes self-sustaining and propagates throughout the SHS mixture, yielding the desired product. Then, SHS product was discharged, crushed and grounded.

After SHS experiments, the alloys were purified by Vacuum Arc Remelting techniques. Vacuum Arc Remelting is a secondary melting methods that provides controlled microstructure, minumum precipation because of controlled solidification

rate and minumum porosity and segregation. The impurities escape from liquid metal to the vacuum chamber in vacuum arc remelting equipment. Thats why, It was found that vacuum arc remelting techniques provides excellent refining thus it is possible to remove confined alumina content during rapid cooling..

The phase compositions of the SHS products were characterized by using XRD and XRF techniques. The morphologies of the products were characterized by scanning electron microscopy (SEM, Joel JSM-840). XRF analyses of alloys and the ground slags produced by self propagating high temperature synthesis method were performed with Thermo Scientific Niton XL3t XRF device and X-Ray tube including copper anode working in the condition of 2 W and maximum 50 kV-100 μA. For the analyses, measurements were taken from two different regions and their averages were used as the experimental results.

In this study, the parameters affect the production of NiCrAl and NiCoAl were investigated. The principles and methods of the thermite-type reaction processes will be investigated not only under normal earth-gravity conditions (1-g = 9.8 m/s2), but also under high-gravity values applying positive loads up to 1000-g with special techniques in order to compare the advantages and disadvantages of each condition on the total process and to determine which system would most adequately address the needs of metallurgy. The effect of the gravity, the calculations and simulations of the reactions carried out by using termo chemistry simulation software named "FactSage" and the characterization of the final alloys by using various characterization methods such as XRF, XRD and SEM techniques were also examined.

Before the SHS experiments, a thermochemical simulation was performed to estimate the effect of precursor compositions on the SHS process. Effect of Al addition to the mixture of 1 mole NiO and 0.5 mole Cr_2O_3 on the final products under 1atm pressure at room temperature (298.15 K) was investigated. $NiO.Cr_2O_3$ phase was occurred due to the reactions of basic-acidic oxides due to the consequences of simulations. With increasing in Al addition, not only metallic Ni production due to the reaction between NiO and Al was realized, but also decomposition of $NiO.Cr_2O_3$ phase to the Cr_2O_3 was occurred. Because of the reduction Cr_2O_3 with Al, CrO phase was formed after 0.6 mole Al addition, then metallic Cr were produced after 0.96 mole Al addition.

Moreover, adiabatic temperature of the reaction was increased with the increasing in Al addition up to 0.7 mole because of the production of metallic Ni according to simulation results. After this point, the adiabatic temperature was slightly decreased until 0.96 mole Al addition where the reduction of CrO to metallic Cr was started, and then the adiabatic temperature was increased again.

The FactSage results indicates that nickel contents of the alloys were approximately closed to the estimated composition, because the reduction of NiO to Ni was finished before the starting of the reduction of Cr_2O_3 to Cr. Reduced Ni was completed with Al in the green mixtures and nickel-aluminate phases such as Ni_3Al, NiAl, $NiAl_3$ were formed. Therefore, Cr_2O_3 wasn't totally reduced to Cr and chromium contents of the alloys were obtained lower than the estimated compositions. The other reason for the lower Ni and Cr contents in the final alloys was the incomplete phase separation between the alloy and slag. The XRD analysis of obtained slags after SHS process with the addition of 10% Al_2O_3 by weight into the different green mixtures

shows that the major phase of the slags is corundum and some metallic leakage into the slag such as AlNi and Cr exists.

In the first experiment series, the reactions were carried out under normal gravity conditions using graphite crucible. It was observed that the carbon from graphite crucible diffused into the alloys. That is why, the second group of the experiments was carried out using copper crucible under normal gravity conditions to prevent carbon diffusion into the alloys. The effect of the gravity force varying between 1–1000 was investigated in the third group experiments. The experiments were carried out under 1, 350, 600 and 1000 gravity force respectively. The maximum metal recovery was achieved in the experiments carried out under 350 gravity force and the metal recovery decreased after this value. Finally, the effect of the weight of initial mixture was examined in the last series of the experiments. The experiments were carried out with the 40, 130, 300 and 1000 gram initial mixture respectively. All experiments were carried out under 40 gravity force and the initial mixture weight effect to alloys has investigated. According to the the analysis of the experiments, the maximum metal recovery was obtained when the weight of initial mixture was 1000 gram. It was observed that the metal recovery increased and the scattered ratio decreased with increasing weight of the initial mixture.

1. GİRİŞ

Nikel, kobalt, demir esaslı alaşımlar; üretim metalurjisinde, yüksek sıcaklık, korozyon, basınç ve aşınma uygulamalarında, çelik kalitesini arttırıcı ilaveler gibi temel uygulamalarda, türbin kanatları gibi havacılık ve enerji sektöründe kullanılan parçalarda, basınç kaplarında, ferromanyetik hafızalı alaşımlarda, termal kaplama tozları gibi oldukça geniş bir yelpazede kullanım alanlarına sahiptir. Toz metalurjisi, farklı sinterleme metotları ve döküm yöntemleri ile üretilen ileri teknoloji alaşım bileşenleri, farklı özelliklere sahip fırınlarda elde edilmektedir [1, 2]. Metal oksitlerden sıvı metal üretimi yapıldığı durumlarda C, CO, H_2 gibi katı faz indirgeyicileri ve Al_2O_3, CaO gibi curuflaştırıcı ilaveleri ile üretim sağlanmaktadır. Elde edilen metal veya ön alaşımlar, istenilen ürün özelliklerine göre fırın içerisinde tekrar alaşımlanmakta ya da atomizasyon teknikleri ile toz halinde üretildikten sonra sinterlenmektedir. Ayrıca farklı döküm yöntemleri ile üretimi de mümkündür. Bununla birlikte, üretim esnasında kullanılan yüksek safiyette inert gazlar, vakum uygulamaları, malzeme ilaveleri ya da yoğun emek ve enerji gereksinimleri bu prosesleri ve nihai ürünü oldukça pahalı kılmaktadır [1, 2].

Yanma sentezlerinden biri olan "Self Propagating High Temperature Synthesis: SHS (Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi)" tekniğiyle; borürler, karbürler, nitrürler, hidrürler, silisitler, karbonitrürler, alaşımlar ve intermetalik bileşikler üretilebilmektedir. Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezinde temel prensip, başlangıç toz karışımına reaksiyonu başlatacak kadar ilk ısının verilmesi ile sistemin kendi ürettiği ekzotermik ısı sayesinde reaksiyonun gerçekleşmesi ve sonuç ürünün elde edilmesidir [3, 4].

SHS yönteminin en büyük avantajı hızlı ve ekonomik olmasıdır. Reaksiyon çok kısa zamanda gerçekleşmekte ve kendi ürettiği ekzotermik ısıyla ilerlediğinden ilave enerjiye gerek duyulmamaktadır. Ayrıca ince taneli yapılar elde edilmesi bakımından da oldukça tercih edilebilir bir metottur. Diğer taraftan, çok hızlı gerçekleyen bir proses olduğu için kontrolü çok zordur ve spesifik ısının hayli yüksek olması sebebiyle de patlayıcı bir reaksiyonla sentezleme gerçekleştirilmektedir. Nihai

üründen beklenilen özelliklere bağlı olarak ürünün poroz bir yapıya sahip olması da zaman zaman avantaj, zaman zaman dezavantaj olabilmektedir [3, 4].

İlk olarak 1967 yılında S.S.C.B. (ISMAN) ve daha sonraları dünya üzerindeki birçok üniversite ve laboratuvar, SHS tekniğinin araştırılması ve geliştirilmesiyle ilgilenmişlerdir. Şimdiye kadar 600'ün üzerinde bileşik SHS yöntemiyle sentezlenebilmiştir [5, 6].

Bu çalışmada ise, özellikle yüksek sıcaklık dayanımı ve korozyon direnci gerektiren havacılık, uzay ve enerji sektörlerinde kullanıma uygun Ni-Cr-Al ve Ni-Co-Al alaşımlarının "Self Propagating High Temperature Synthesis" yöntemiyle sentezlenmesiyle elde edilen ürünlerin yapı ve mikro yapıları, (porozite, kimyasal kompozisyon, sertlik, faz yapıları, metal-curuf ayırımı, safsızlık vb.) reaksiyon öncesi ve esnasındaki parametrelere (girdi karışım kompozisyonu, curuflaştırıcılar, ısı arttırıcılar, ısı azaltıcılar, girdi reaksiyon sıcaklığı, ani soğutma vb.) göre karşılaştırılacaktır. Elde edilecek ürünlerin homojenizasyonu, saflaştırılması ve ürün kıyaslamaları için ayrıca ergitme deneyleri yapılacaktır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Nikel Esaslı Alaşımlar

Nikel doğada en yüksek konsantrasyona sahip 5. elementtir. Atom numarası 28 olan bu element, geçiş metallerinin ilk periyodunda, demir ve kobalt arasında yer almaktadır. Atom ağırlığı 58,6934 g olan nikelin sırasıyla % 67,7, % 26,2, % 1,25, % 3,66 ve % 1,16 oranında bulunan ve yine sırasıyla 58, 60, 61, 62, 64 g atom ağırlığına sahip 5 tane izotopu vardır. Kristal yapısı, 1455 °C ergime noktasına kadar yüzey merkezli kübik yapıdır. Ortam koşullarında yoğunluğu 8907 kg/m^3 olan nikel, uzay uygulamalarında kullanılan diğer metallerle karşılaştırıldığında, örneğin titanyum (4508 kg/m^3) ve alüminyum (2698 kg/m^3) çok daha yoğun bir metaldir. Bu özellik, en dış yörüngede bulunan d elektronları ile geçiş metallerinin sağladığı güçlü kohezyon kuvvetinden kaynaklanan atomlar arası kısa mesafenin bir sonucudur [7, 8].

Nikel endüstride, saf halde olduğu kadar farklı elementlerle de alaşımlandırılmış halde kullanılmaktadır. Nikel ile alaşımlandırılan başlıca elementler demir, krom, bakır, molibden ve kobalt ile birlikte bazı intermetaliklerdir. Bu elementler yapıya mukavemet, yüksek sıcaklık dayanımı, esneklik, korozyon direnci gibi önemli mekanik özellikler kazandırmaktadır [7, 9, 10].

2.1.1 Nikel esaslı alaşımların kullanım alanları

Nikel ve nikel esaslı alaşımlar başta korozyon direnci ve yüksek ısı dayanımı gerektiren uygulamalar olmak üzere, aşağıda sıralanan birçok alanda kullanılmaktadır [9]:

- Kimya ve petrokimya endüstrisi: cıvatalar, fanlar, valfler, reaksiyon tankları, boru sistemleri, transfer boruları, pompalar
- Selüloz ve kağıt fabrikaları: Boru takımları, sıyırma bıçakları, beyazlaştırma elemanları, temizleyiciler
- Kostik buharlaştırıcılar, yanma kapları, kaplama bantları, elektronik parçalar

- Katot vidaları, floresan lambaları, anot ve pasif katotlar, ısı değiştiriciler, sıcaklık kalkanları
- Yumuşak mıknatıslık özelliği ile elektronik aletler ve bilgisayarların elektromanyetik koruma aparatları, iletişim araçları
- Uzay endüstrisi: roket motorları, uçak türbin parçaları, (disk, şaft, halka, pervane kanadı), değişik kompresörler, nükleer reaktörler [9, 11]

Ayrıca yüksek nikel esaslı alaşımlar, bazı önemli fiziksel özellikleri sayesinde gelişmiş uygulamalarda da kullanılmaktadır [10].

- Nikel-demir alaşımları: Düşük süneklik gerektiren uygulamalar
- Nikel-krom veya nikel-krom-demir alaşımları: Elektrik uygulamaları
- Nikel-demir: Manyetik uygulamaları
- Nikel-titanyum: Şekil hafızalı alaşımlar

2.1.2 Nikel esaslı alaşım örnekleri

Nikelle alaşımlandırılan metallerin sayısı diğer metallere kıyasla oldukça fazladır. Çok geniş bir yelpaze olmasına karşın alaşımlandırma için bazı önemli kurallar mevcuttur. Birçok alaşım önemli oranlarda krom, kobalt, titanyum ve alüminyum içermektedir. Daha düşük oranlarda bor, zirkonyum ve karbon kullanımına da rastlanmaktadır [8].

Nikel esaslı süperalaşımlar ana element olarak % 30 ile % 70 arasında değişen oranlarda nikel ve önemli miktarda (% 30 ve üstü) krom içermektedir. Demir elementi Inconeller, Hastelloy gibi nikel esaslı süperalaşımlar içinde az miktarda, Incoloy 901 ve Inconel 706 gibi alaşımlarda ise yaklaşık % 35 oranında bulunur. Bazı nikel esaslı alaşımlar, dayanım direnci ve korozyon direnci için az miktarda alüminyum, titanyum, niyobyum, molibden ve tungsten de içerebilmektedir [8].

Nikel esaslı alaşımlar, içerdikleri farklı alaşım elementleri ile katı-eriyik ve ikincil-faz intermetalik çökelti oluşturmakta ve böylece mukavemet kazanmaktadırlar. Çoğu alaşım elementleri d blok geçiş elementleri arasından seçilmektedir. Krom, kobalt, demir, molibden gibi elementlerin atomik yarıçapı nikelden çok farklı değildir ve östenitik γ fazını bölerek kararlı hale getirmektedir. Bir diğer grup olan alüminyum, titanyum, niyobyum gibi elementler daha büyük bir atomik yarıçapa sahiptirler ve bu

elementler γ′ diye de bilinen Ni_3(Al, Ta, Ti) intermetaliklerini oluştururlar. Bor, karbon, zirkonyum elementleri, nikelden çok farklı olan tane boyutlarına sahip olmaları sebebiyle östenitik γ fazının tane sınırlarına çökme eğilimi gösteren bir üçüncü sınıfı oluşturmaktadır [8].

Krom, molibden, tungsten, niyobyum, tantalyum ve titanyum özellikle karbür yapıcı metallerdir, krom ve molibden ise borür yapıcı elementlerdir [8].

Ni esaslı süperalaşımlardaki nikel ve krom kombinasyonu, bu alaşımların oksidasyon direncini artırır. Nikel esaslı süperalaşımlar, özellikle 650 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda, mekanik dayanım açısından paslanmaz çeliklerden daha üstündür [8].

Inconel 600, Inconel 601 ve RA 333 gibi katı-eriyik alaşımları, yaygın olarak ısıl işlem ekipmanları ve fırın parçalarında kullanılmaktadır. Bunun nedeni bu alanlarda yüksek oksidasyon-korozyon direnci ve yüksek dayanıma sahip malzemelere ihtiyaç duyulmasıdır [8, 12].

Farklı fazları içeren alaşımların mikroyapıları aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

1. Gama fazı (γ). YMK yapıyı işaret etmektedir ve hemen hemen bütün alaşımlarda sürekli matris formunda bir yapı oluşturmaktadır. Bu faz önemli oranlarda kobalt, krom, molibden, rutenyum ve renyum gibi metaller içermektedir [13].

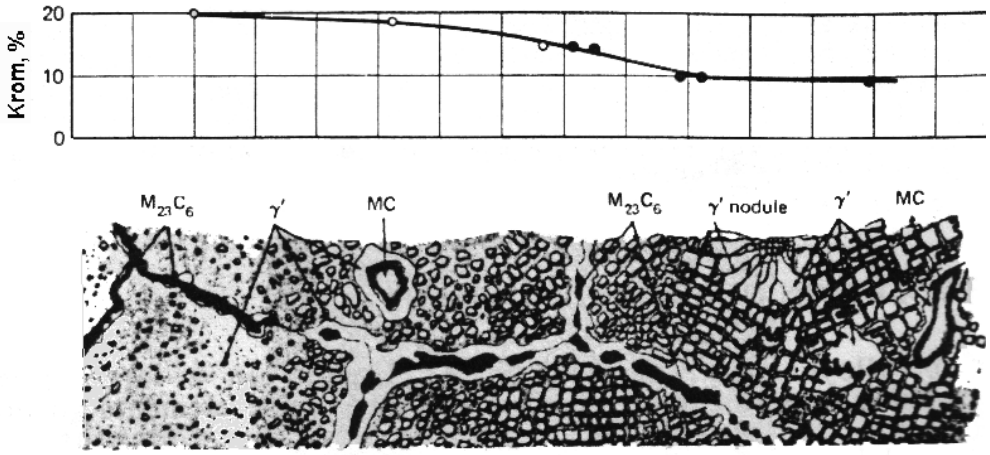
2. Gamma üssü çökeltisi (γ′). Bir çökelti fazı olmakla birlikte γ fazı ile uyum gösteren bir fazdır ve alüminyum, titanyum ve tantalyum bakımından da zengindir [13].

3. Karbür ve borürler. Karbon, genellikle ağırlıkça yüzdesi % 0,2 nin üstünde olan alaşımlarda titanyum, tantalyum ve hafniyum ile birlikte MC karbür yapısını tetiklemek amacıyla ilave edilir. Oluşan bu MC karbür oluşumları γ tane sınırlarında yer alan $M_{23}C_6$ ve M_6C gibi krom, molibden ve tungstence zengin bileşiklere parçalanabilirler [13].

Katı-eriyik nikel alaşımları, tavlama sıcaklığında ve tavlama temperlenmesinde kullanılır. 870 – 980 °C'lik düşük tavlama sıcaklığı, en yüksek süneklik ve yorulma dayanımı sağlanır. 1120 – 1200 °C'lik yüksek sıcaklık tavlaması ise optimum yorulma direnci ve 600 °C'den büyük çalışma sıcaklıklarında ise sürünme, kopma özelliklerini sağlar. Hastelloy X, Inconel 601, Inconel 625 önemli bazı katı-eriyik nikel alaşımlarıdır [13].

Çökelme dayanımlı nikel alaşımları, yukarıda bahsedilen γ' veya γ" fazının çökelmesiyle elde edilir ve alaşımın sertliğini ve dayanımını önemli derecede artırmaktadır. Bu alaşımların çoğunda, γ' intermetalik Ni_3(Al, Ti) fazın oluşarak çökelti-sertleşmesini sağlaması amacıyla alüminyum ve titanyum kullanılmaktadır. Bazı alaşımlarda alüminyum ve titanyumun yanında niyobyum da kullanılmaktadır. Bunun sonucunda ise γ" Ni_3Nb oluşmaktadır. Niyobyum dayanımlı alaşımlar (Inconel 718), çökelme-sertleşmesi sıcaklığını geciktirmektedir. Kaynak sıcaklığının sertleşmeye neden olmaması ve ön kaynak çatlaması görülmemesi nedeniyle bu alaşımların kaynak kabiliyeti yüksektir [13]. Şekil 2.1'de nikel esaslı bir süperalaşımın mikroyapı incelemesi ve görülen fazlar verilmiştir.

Inconel 750, Inconel 600'ün bir çökelme çeşididir ve 540 °C'de Inconel 600'den yaklaşık üç kat daha fazla akma mukavemetine sahiptir. Çökelme-dayanımlı alaşımlar için ısıl işlemler, 600 – 815 °C'de, bir veya daha fazla çökelme işlemi takip eden 970 – 1175 °C'da bir çözelti işleminden ibarettir [14].

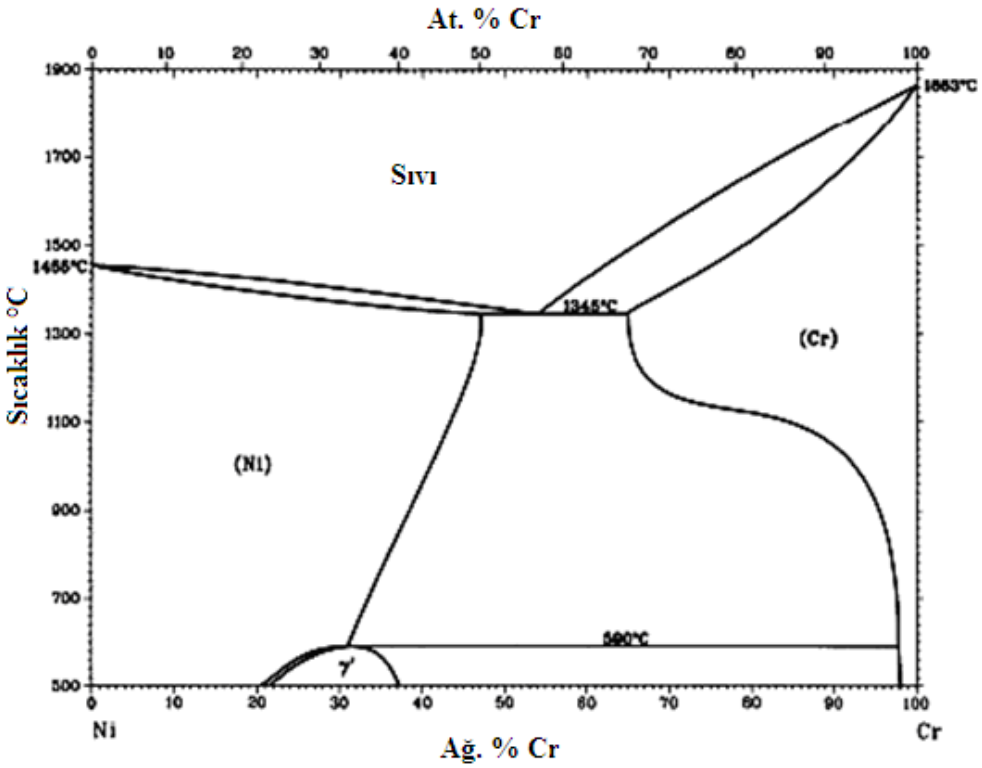


Şekil 2.1: Krom içerikli nikel esaslı süperalaşımlar ve mikroyapı incelemesi [14]

2.1.3 Ni esaslı alaşımların termodinamik özellikleri

Ni esaslı alaşımlarda YMK kristal yapısına sahip faz, matris fazını oluşturmakta ve istenilen kararlılığı sağlayabilmektedir. Termal döngü esnasında herhangi bir faz dönüşümü, alaşımın yüksek sıcaklık özelliklerinin zayıflamasına sebep olacağından, YMK fazının matris formunu oluşturması büyük önem arz etmektedir. Bu durum ayrıca alaşımların mikroyapısal kararlılığını analiz etmek için faz diyagramı bilgileri ve termokimyasal verilerle de ilişkilendirilebilmektedir. Matris fazının YMK kristal yapısına sahip olmasının yanında alaşım elementleri sonucu çözünmüş ya da çökelmiş fazın kristal yapısı da alaşımın mikroyapısal kararlılığını tayin etmek

açısından önemlidir. Ni-Cr ikili faz diyagramı göz önünde bulundurulursa çözünmüş kromun hacim merkezli kübik yapıya (HMK) sahip olduğu görülmektedir (Şekil 2.2). Çizelge 2.1'de Ni – Cr sisteminde bulunan fazların bileşimleri ve kristalografik özellikleri verilmiştir [14].

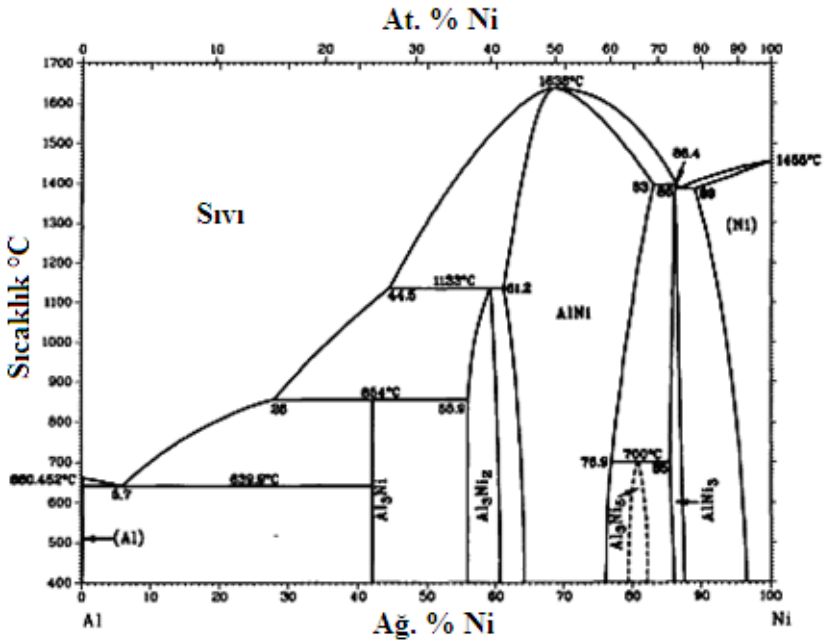


Şekil 2.2: 500 °C ile 1900 °C arasında değişen sıcaklıklarda Ni – Cr denge diyagramı [14]

Çizelge 2.1: Ni – Cr sisteminde bulunan fazların kristalografik özellikleri

Faz	Bileşim, Ağ. % Cr	Pearson sembolü	Uzay Grubu
Ni	0 – 47	*cF*4	*Fm*3*m*
Ni_2Cr veya γ'	21 – 37	*oI*6	1*mmm*
(Cr)	65 – 100	*cI*2	1*m*3*m*
Yarı kararlı Fazlar			
σ	0 – 28	*tP*30	*P*42/*mnm*
δ	100	*cP*8	*Pm*3*m*

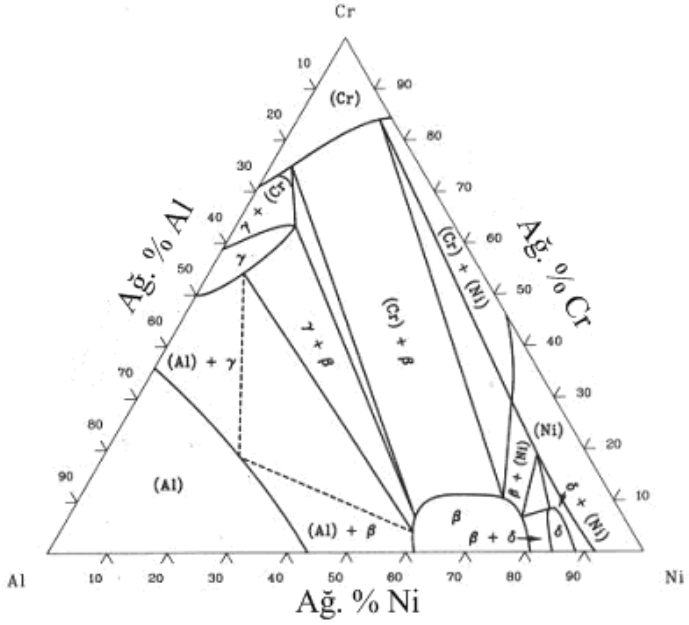
Ni – Al ikili faz diyagramı Şekil 2.3'te, faz diyagramında görülen fazların bileşimleri ve kristalografik özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Şekil 2.4'te Ni-Cr-Al üçlü denge diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.3: 400 °C ile 1700 °C arasında değişen sıcaklıklarda Ni – Al denge diyagramı[14]

Çizelge 2.2: Ni – Al sisteminde bulunan fazların kristalografik özellikleri

Faz	Bileşim, Ağ. % Ni	Pearson sembolü	Uzay Grubu
(Al)	0 – 0,24	*cF*4	*Fm*3*m*
Al_3Ni	42	*oP*16	*Pnma*
Al_3Ni_2	55,9 – 60,7	*hP*5	*P*3*m*1
AlNi	61 – 83	*cP*2	*Pm*3*m*
Al_3Ni_5	79 – 82	...	*Cmmm*
$AlNi_3$	85 – 87	*cP*4	*Pm*3*m*
(Ni)	89 – 100	*cF*4	*Fm*3*m*



Şekil 2.4: 1000 °C sıcaklık altında Ni-Cr-Al denge diyagramı [14]

2.1.4 Nikel esaslı alaşımların üretim yöntemleri

Nikel esaslı alaşımların üretimi için çeşitli üretim yöntemleri denenmiştir. Ergitme ve döküm, dövme (wrought), alaşım tozlarının kullanıldığı toz metalurjisi, reaktif sinterleme (Ni-Cr-Al üretiminde saf Ni, Cr ve Al tozları kullanılarak) ve yanma sentezi bunların başlıcalarıdır [7, 12].

2.1.4.1 Döküm yöntemiyle nikel alaşımlarının üretimi

Nikel alaşımlarının üretimi için kullanılan yöntemlerden biri de hassas dökümdür. Hassas döküm, kapsamlı bir iç soğutmanın sağlanmasına ve karmaşık açılar olsa dahi orijinal şekle çok yakın bir üretimin sağlanmasına olanak verir. Yüksek sıcaklıkta döküm ile üretilmiş alaşımlar dövülmüşlere göre daha mukavemetlidirler. Döküm alaşımlarda, dökümün bileşimi yüksek sıcaklık uygulamalarında istenilen mukavemeti sağlamak için uygun bir şekilde ayarlanabilmektedir [7, 12].

Döküm işlemlerindeki gelişmelerle beraber, malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki özellikleri de iyileşmiştir. Doğrusal boyutlu katılaştırma işlemi ile kontrollü tane büyümesi sağlanmış ve böylece bütün kristaller doğrusal olarak şekillendirilmiştir. Bunun sonucunda da, malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki mukavemetleri ve ısıl yorulma dirençleri de artırılmaktadır [7, 12].

2.1.4.2 Dövme ve dövme ile şekil verilmiş nikel alaşımlarının üretimi

Nikel esaslı alaşımlar dövme yöntemiyle üretilebilmektedir. Bu işlem öncesinde katılaşma yapısının kontrolü için ikincil bir ergitme işlemi gerçekleştirilmektedir. Kullanılan 3 tip ikincil ergitme yöntemi; Vakum Ark Ergitme, (VAR), Elektrocuruf Ergitme (ESR), ve ESR-VAR yöntemleridir [7].

Doğru akım ile çalışan vakum ark ergitme yönteminde döküm elektrot olarak kullanılmaktadır. Vakum altında, su ile soğutulmuş bir kalıpta elektrot ile kalıbın tabanı arasında bir ark oluşturulur. Arkın ürettiği ısı öncelikle elektrotun tabanının bulunduğu bölgeyi kontrollü bir hızla ergitir. Ergimiş metal kalıpta yeniden katılaşmaktadır [7].

Dövme ile şekil verilmiş alaşımlar, dökülmüş ürünlere göre daha ince taneli yapıya sahiptir. Bu yapı, dökümden sonra uygulanan sıcak şekillendirme sırasında gerçekleşir. Dövme ile şekil verilmiş alaşımlar, oda sıcaklığından 540 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda, döküm yoluyla üretilen malzemelere kıyasla daha iyi mukavemet

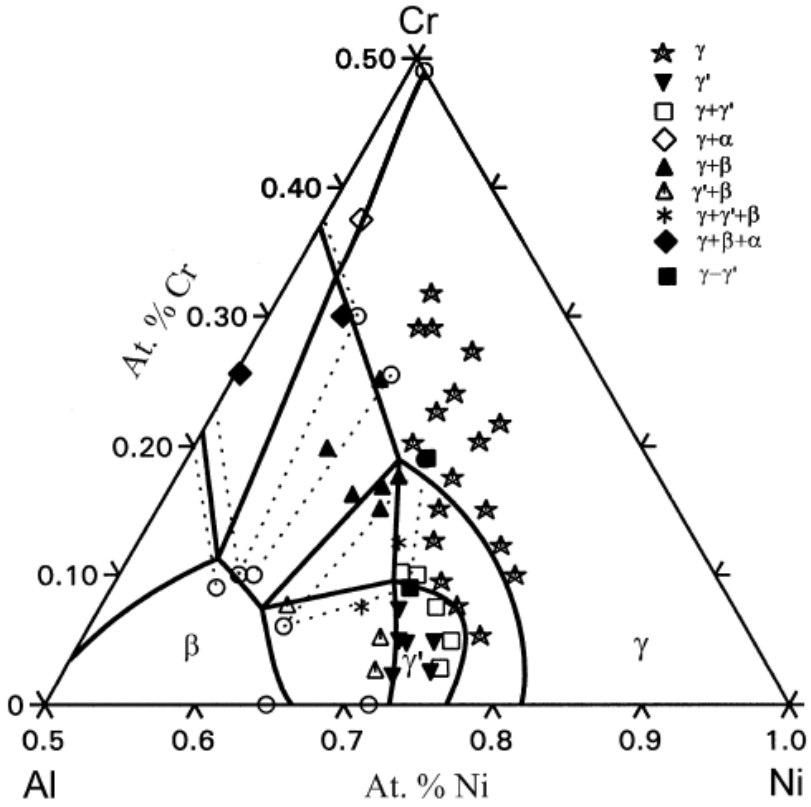
ve işlenebilme özelliğine sahiptir. Ayrıca bu ürünlerin yorulma dayanımları ve kırılma özellikleri, dökme ürünlerden daha iyidir. Bunun sebebi, sıcak işleme sırasında yapısal hasarların ve boşlukların nispeten ortadan kalkması ve tane boyutlarının küçülmesidir. Bu nedenle düşük ve orta sıcaklıklarda çalışacak ya da dinamik kırılma dayanımı istenen uygulamalarda dövme alaşımlar tercih edilmektedir [7].

2.1.4.3 Toz metalurjisi ile nikel alaşımlarının üretimi

Kimyasal ve metalurjik olarak üniform yapıların elde edilmesi toz metalurjisi uygulamalarının temel avantajlarından biridir. Nikel alaşımlarının üretilmesinde de kullanılan toz metalurjisi, inert ortamda mükemmele yakın saflıkta ve boyutta ürünler elde edilmesine ve alaşım tozlarına bir ön alaşımlama uygulanabilmesine olanak sağlamaktadır. Üretimde kullanılan sıcak izostatik presleme ve izotermal şekillendirme gibi uygun şekillendirme tekniklerinin geliştirilmesi, toz metalurjisi ile üretilen alaşım sayısını hayli artırmıştır. Yüksek mukavemetli nikel esaslı süperalaşımlardaki yüksek makro segragasyon miktarı toz metalurjisi ile üretimde ortadan kalkmaktadır. Bu yöntemle üretilen malzemeler küçük boyutlu tozların birleşerek bir araya gelmesiyle oluştuğundan, en büyük segragasyon mesafesi de bu toz partiküllerinin boyutuyla sınırlı kalacaktır [7].

2.1.5 Ni – Cr – Al alaşım sistemi

Ni-Cr-Al alaşımları birçok araştırmaya konu olmuş bir alaşım olmasına rağmen, Ni-Cr-Al denge diyagramları, alaşımın bütün kompozisyonları için hazırlanmış değildir. Alaşım genelinde üçlü faz bölgeleri bulunmamakla birlikte, alaşımın alüminyumca zengin bölgelerinde üçlü faz saptanmıştır. Yapılan daha önceki çalışmaların büyük bir kısmında, sistemin Cr- Ni sınırı incelenmiştir [14].



Şekil 2.5: Ni- Cr- Al üçlü alaşımının 1000 °C deki izotermal bölgeleri [18]

Ni-Cr- Al sistemleri Ni esaslı süper alaşımlar arasında en önemli 3'lü alaşımdır. Bu alaşım temel olarak 2 ana fazdan oluşmaktadır:

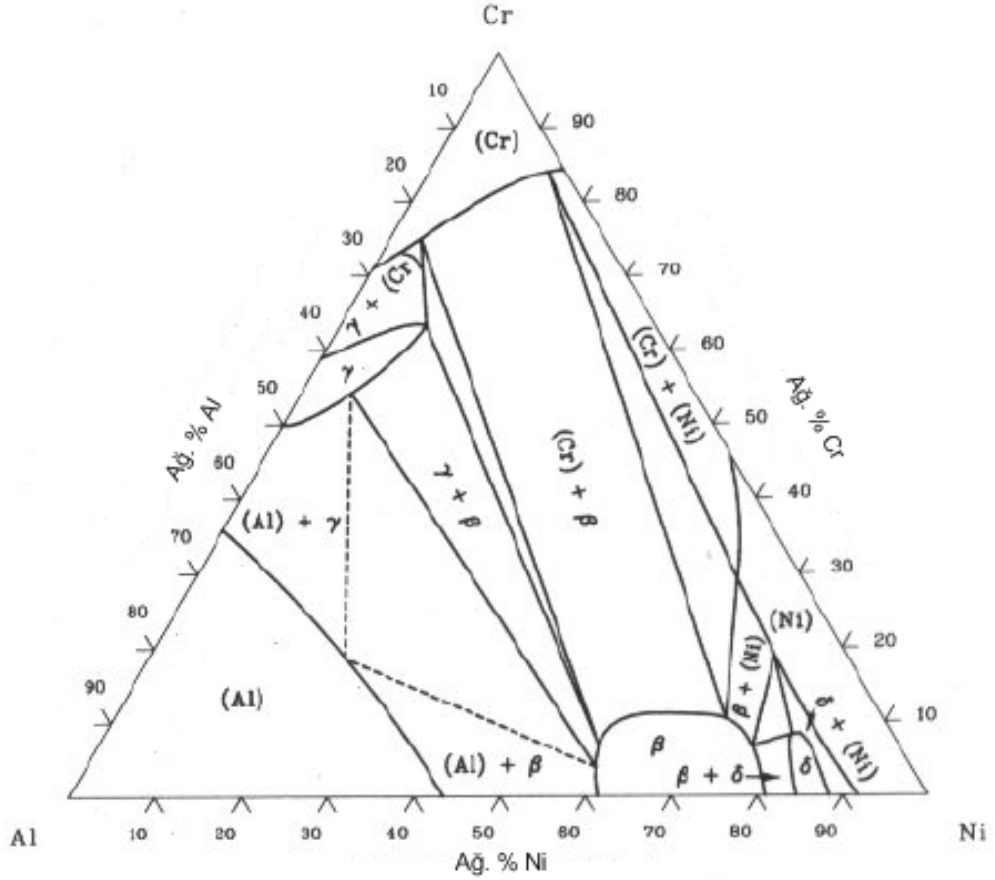
- Ni- ymk katı çözeltisi γ
- İnter metalik bileşik γ' (Ni_3Al)

2.1.5.1 İkili ve üçlü faz diyagramları

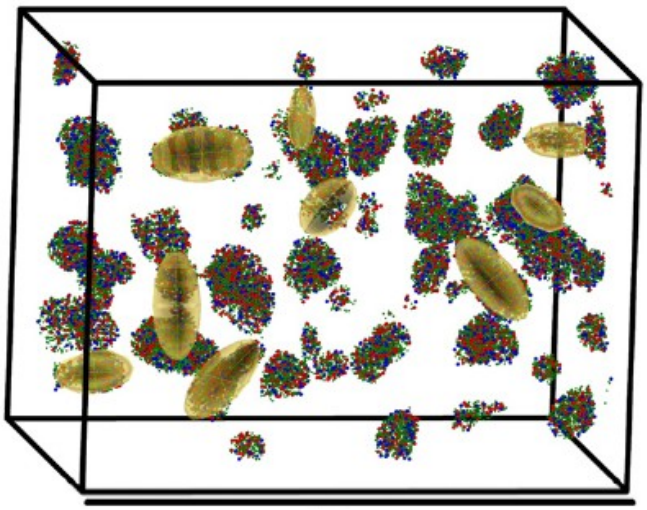
1150 °C sıcaklığı bütün Ni-Cr ikili sistemlerde dönüşüm sıcaklığının altında yer alır. Dönüşüm sıcaklığı artan Al konsantrasyonu ile 1140 °C den 1060°C ye düşmektedir [15]. Cr ve Al- Cr fazlarının ergime sıcaklığındaki bu düşüş, γ1 → γ2 dönüşüm sıcaklığında da bir düşüş yaratmaktadır. Dönüşüm sıcaklığındaki bu düşüş yüksek sıcaklık γ1 fazının deneysel sıcaklıklarda kararlı hale geçmesi ile sonuçlanır [16].

Nikel Esaslı Süper Alaşımlar, yüksek sıcaklık uygulamalarında özellikle tercih edilen alaşımlardır. Krom ve Alüminyum ilavesi ile alaşımlandırılan Ni-Cr-Al alaşımlarının tercih edilme sebebi ise alaşımın mükemmel mekanik özellikleridir. Bu özellikler, ilave edilen alüminyum ile (bazı durumlarda Ti da eklenebilir.) çökelme sertleşmesi sonucu γ'- Ni_3Al oluşumu sayesinde sağlanmaktadır. Krom ilavesi sayesinde de nikel

matrisi γ katı eriyiği oluşturmaktadır. Ayrıca her iki element ilavesi de, yüzeyde bir oksit filmi oluşturarak korozyon ve oksidasyon direncini artırmaktadır [17].



Şekil 2.6: Ni-Cr-Al alaşımının 1150 °C deki izotermal bölgeleri [18]



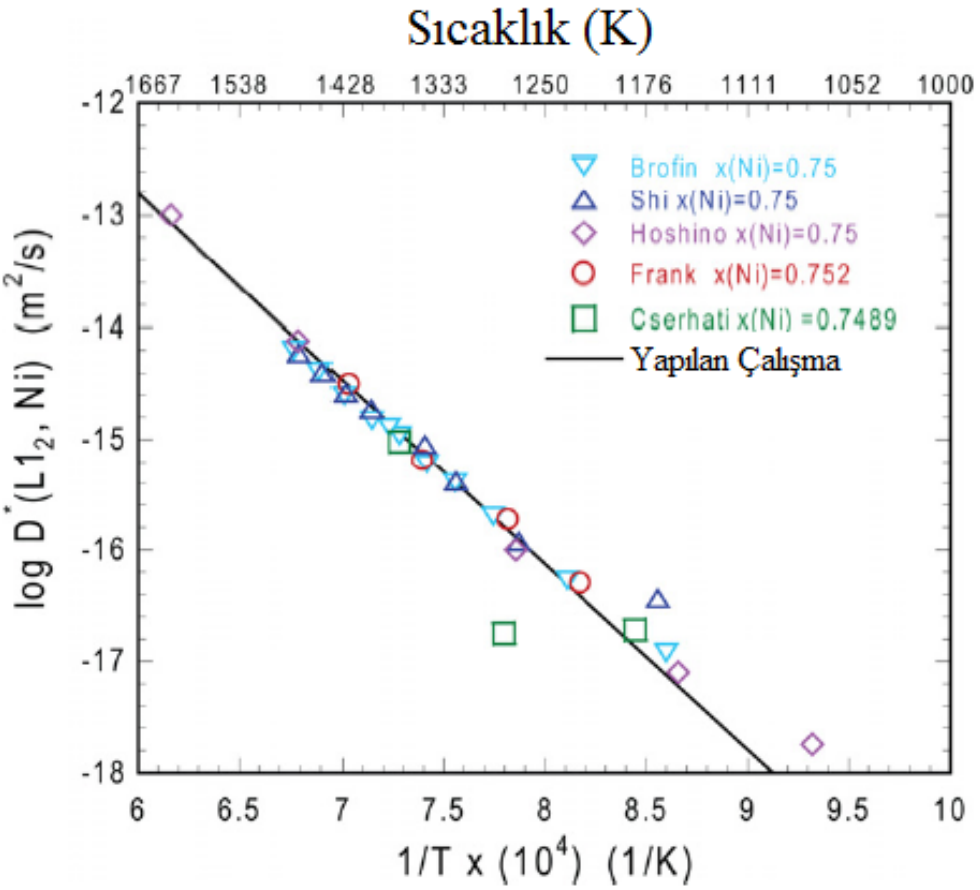
Şekil 2.7: Ni-Cr-Al atomlarının şematik görünüşü [18]

Şekil 2.7'de görüldüğü gibi nikel atomları yeşil, alüminyum atomları kırmızı ve krom atomları mavi renktedir. γ matrisindeki atomlar daha net bir görünüm için

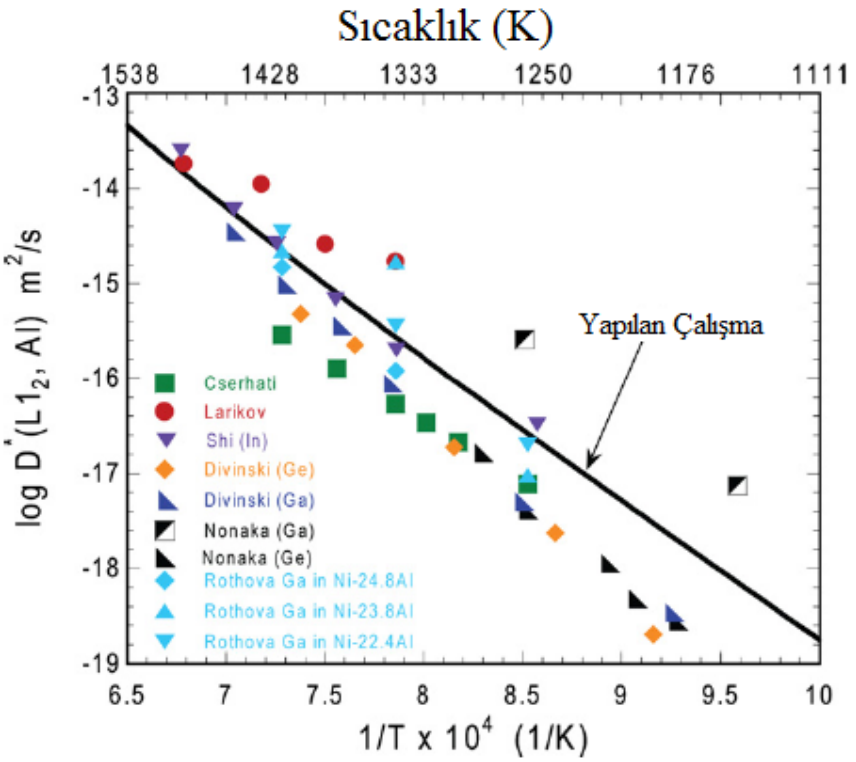
ihmal edilmiştir. Dore elips parçalar, birbirine boyun vermiş γ' (L12) çökeltilerini göstermektedir. Ni-Cr-Al alaşımlarında, tane büyümesi halinde bile atomlar küresel şekillidir [18].

2.1.5.2 Difüzyon mekanizması

Nikel alüminyum bileşiği yüksek sıcaklıklarda kullanılan yapı malzemeleri için ideal bir intermetalik bileşiktir. NiAl alaşımına krom ilavesi, çok daha korozif ortamlarda, alaşımın yüksek dirence sahip olmasını sağlar. Difüzyon mekanizması özel amaçlar için kullanılan yüksek sıcaklık alaşımları söz konusu olduğunda çok önemli bir mekanizmadır [19, 20].



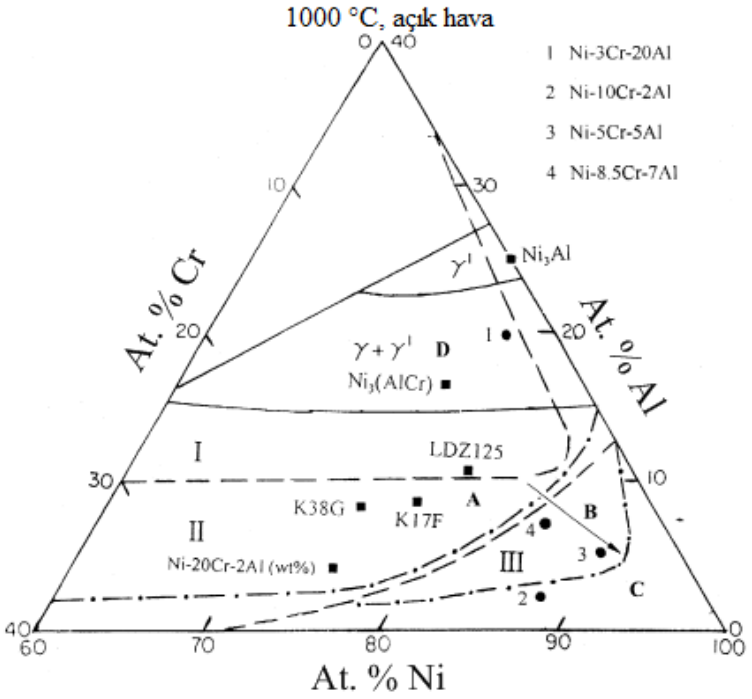
Şekil 2.8: Sıcaklığa bağlı olarak değişen logaritmik Ni difüzyonu [19]



Şekil 2.9: Sıcaklığa bağlı olarak değişen logaritmik Al difüzyonu [19]

2.1.5.3 Oksidasyon davranışı

Nikel esaslı süperalaşımlar yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmak üzere, Cr_2O_3 ve Al_2O_3 gibi koruyucu bir film oluşturacak alaşım elementlerine ihtiyaç duyarlar. Alaşım elementi olarak malzemeye ilave edilen Cr ve Al malzemenin korozyon direncini yükseltmeye yarar. Ni–Cr–Al üçlü alaşımları süperalaşımlarda kulanılan özel kaplama malzemeleridir ve üzerlerinde oluşan koruyucu filmin keşfedilmesi bu tip kaplamaların gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, bu üçlü alaşımın oksidasyon davranışının incelenmesi ve oksit haritalarının çıkartılması gerekli görülmüştür [21]. Nikel esaslı süperalaşımların oksidasyon davranışları, malzemeye birçok alaşım elementi katılmasından dolayı oldukça karmaşıktır. Farklı bileşenler, değişik kararlılığa ve karmaşıklığa sahip oksitler oluşturmaktadırlar. Buna rağmen, yüzeyde ve alt tabakada gerçekleşen reaksiyonlar, sadece kompozisyonla değil, sıcaklık, reaksiyon süresi, ortam koşulları gibi parametrelerle de değişiklik göstermektedir [21].



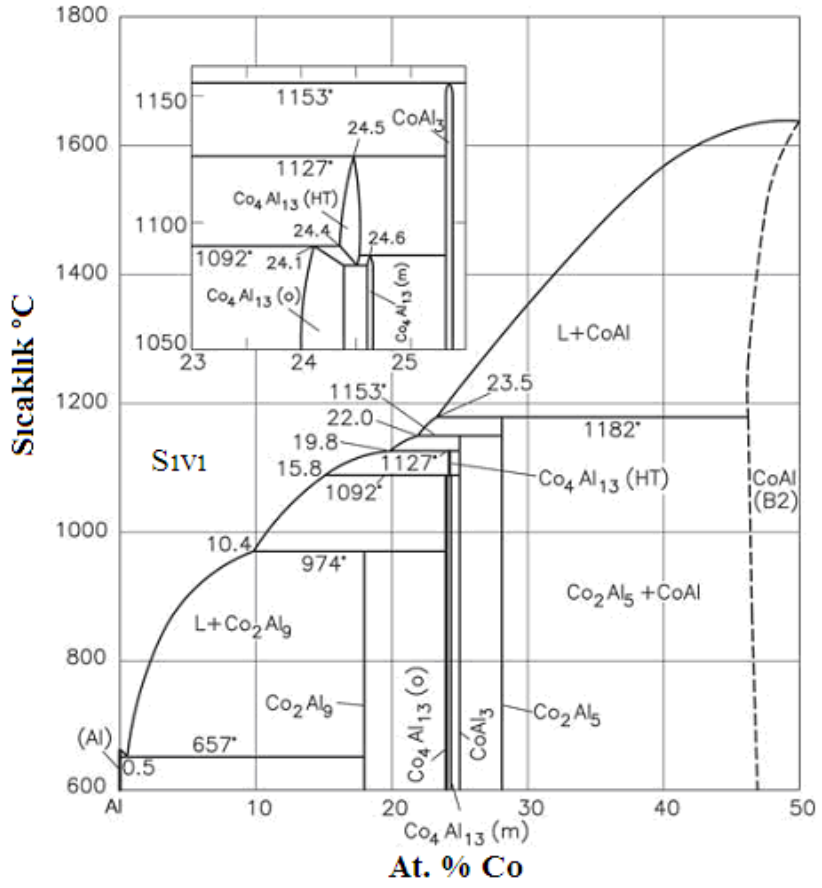
Şekil 2.10: 1000 °C sıcaklık altında farklı bileşikler için NiCrAl denge diyagramı [24]

2.1.6 Ni – Co – Al alaşım sistemi

Ni-Co-Al sistemi hakkında yapılmış olan çalışmalarda, ayrı ayrı olarak, farklı sıcaklıklarda aluminyumca fakir ve aluminyumca zengin alaşımların sıvı-katı dönüşümleri ile ilgili veriler mevcuttur. 1996-1999 yılları arasında gerçekleştirilen çeşitli çalışmalarla üçlü faz diyagramları hemen hemen tamamlanmıştır [22].

2.1.6.1 İkili sistemler

Şekil 2.1'de Al-Co sisteminin Al bölgesi yapılmış olan DTA, metalografi, XRD, ve manyetik hassasiyet teknikleri kullanılarak detaylandırılmıştır. Atomca % 24 – 24,7 Co içeren dar bir aralıkta üç adet farklı Co_4Al_{13} yapılarının varlığı saptanmıştır. Co_4Al_{13} fazının yüksek sıcaklık formu 1127 C sıcaklığının üzerinde kararlı olup, 1083 C sıcaklık altında ötektoidik olarak katılaşarak ortorombik Co_4Al_{13} ve monoklinik Co_4Al_{13} formlarına dönüşmektedir. Sistemin Al bölgesinde oluşan diğer fazlar Co_2Al_9, $CoAl_3$, Co_2Al_5 yapılarıdır. Atomca % 25 Co içeren bileşimdeki sıvıya su verme işlemi uygulanarak soğutma yapıldığında $CoAl_3$ fazının kararlı olmayan dekagon formu elde edilmiştir. Sistemin Co bölgesinde, atomca % 48 – 78,5 Co içeren geniş bir aralıkta CoAl fazı kararlı durumda bulunmaktadır [23]. Al-Co sistemindeki fazların yapısal özellikleri Çizelge 2.3'da verilmiştir.

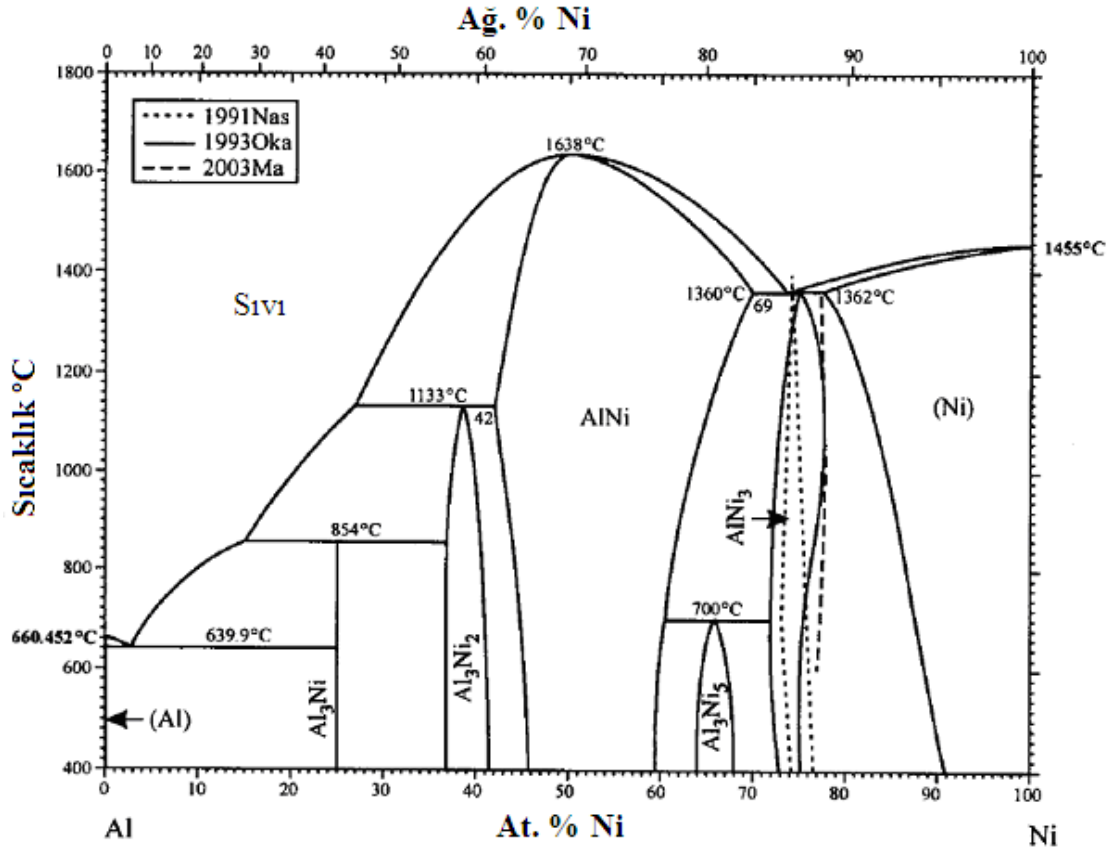


Şekil 2.11: Al-Co denge diyagramı (Al bölgesi) [24]

Çizelge 2.3: Al-Co sistemindeki intermetaliklerin bileşimleri, kristal yapıları ve kafes parametreleri [22]

Faz	Bileşim, Ağ. %	Pearson Sembolü	Uzay Grubu	Kafes Parametresi
Co_2Al_9	18,2 Co	*mP*22	$P2_1/c$	a = 0,62130 b = 0,6290 c = 0,85565 β = 94,76°
Co_4Al_{13} (*m*)	24,6 – 24,7 Co	*mP*99	*C*2/*m*	a = 1,5173 b = 0,8109 c = 1,2349 β = 107,84°
Co_4Al_{13} (*o*)	24 – 24,4 Co	*oP*102	$Pmn2_1$	a = 0,8158 b = 1,2342 c = 1,4452
Co_4Al_{13} (HT)(Y_1)	24,3 – 24,5 Co	*mC*32	*C*2/*m*	a = 1,7071 b = 0,40993 c = 0,74911 β = 116,17°
$CoAl_3$	25,3 – 25,4 Co	*oP*16	*Pnma*	a = 0,65982 b = 0,73515 c = 0,48021
Co_2Al_5	28,6 Co	*hP*28	$P6_3/mmc$	a = 0,76715 b = 0,76085
CoAl (*B*2)	48 – 78,5 Co	*cP*3	*Pm*3*m*	a = 0,28611

Al-Ni denge diyagramında ortorombik yapıdaki $NiAl_3$, hekzagonal Ni_2Al_3, kübik NiAl, ortorombik Ni_5Al_3 ve kübik Ni_3Al olmak üzere beş adet ara faz bulunmuştur. Co-Al ve Ni-Al ikili sistemlerinde bulunan *B*2 yapısının fazlarına ayrılmasını araştıran çalışmada, sistemler yarı kararlı HMK fazların serbest enerjileri dikkate alınarak termodinamik olarak analiz edilmiştir. Co-Al sisteminde bulunan (*A*2 + *B*2) yarı kararlı fazın, ikili sistemdeki faz sınırları ile doğrudan ilişkili olduğu, Ni-Al sistemindeki A2 ve B2 fazlarının parçalanmasında D03 fazının varlığının çok etkili olduğu bulunmuştur [24]. Ni-Al ikili denge diyagramı Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.12: Al-Ni faz diyagramı [25]

Ergimiş Co-Ni alaşımları, geniş bir sıcaklık aralığında kararlı olan YMK yapıdaki katı çözeltisi oluşturarak katılaşmaktadır. YMK'dan SPH formuna dönüş sıcaklığı saf Co'da yüksek olurken Ni ilavesi ile dönüşüm sıcaklığı düşmektedir [22].

2.1.6.2 Üçlü fazlar

Ni-Co-Al sistemindeki ana üçlü faz dekagonal kristalimsi formdaki D ile gösterilen fazdır. 1175 °C sıcaklığından itibaren Sıvı + *B*2 → D reaksiyonu gereğince oluşmakta ve oda sıcaklığına kadar kararlı kalmaktadır. Kristal faz sınırları 1100 °C sıcaklığında atomca % 4,3 Ni – 72 Al ile % 12,4 Ni – 70,2 Al arasında iken, sıcaklık

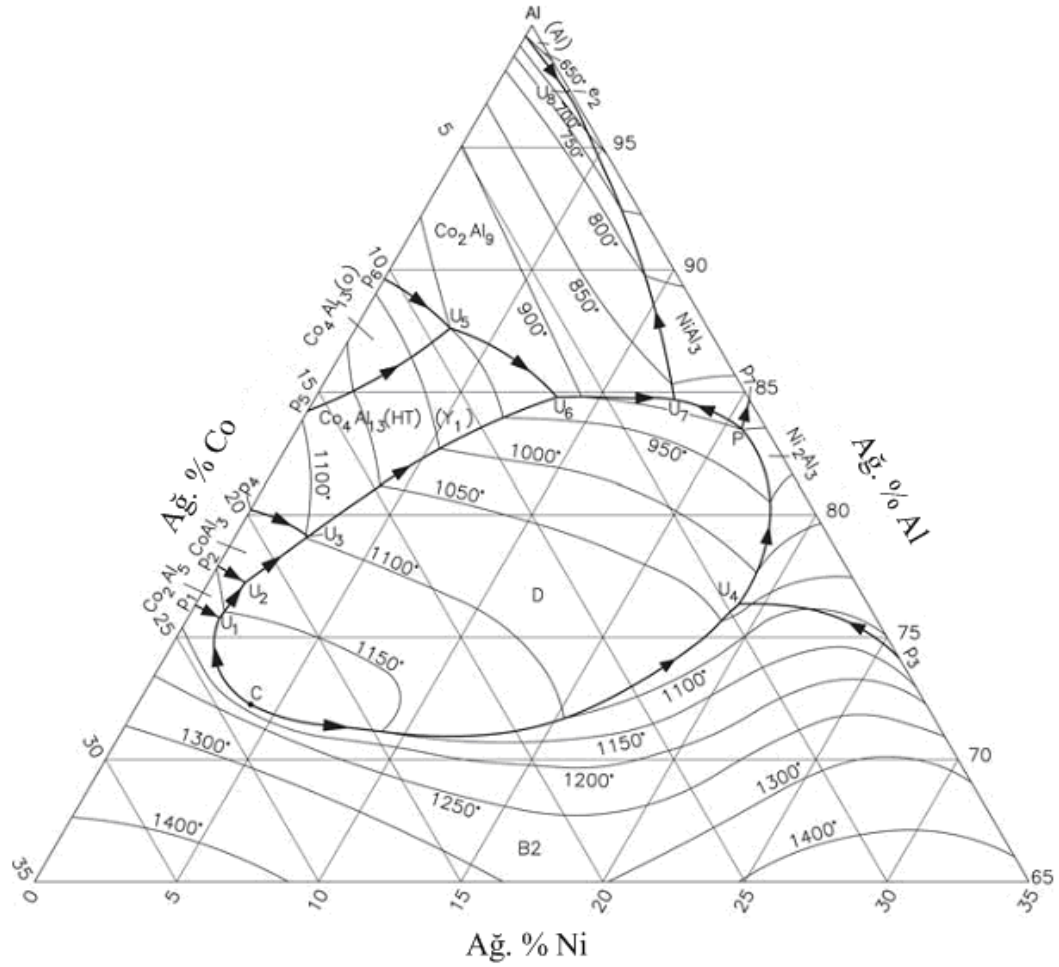
azaldıkça artmakta ve 900 °C sıcaklığında atomca % 5,5 Ni – 73,5 Al ile % 22,5 Ni – 70,3 Al arasına genişlemektedir. $Al_{70}Co_{17}Ni_{13}$ alaşımı üzerine yapılan elektron saçılım tekniği çalışmasında temel dekagon yapısının haricinde *S*1 ve *S*2 diye adlandırılan iki adet süperlatis formunun varlığı tespit edilmiştir [25]. $Al_{71,2}Co_{12,8}Ni_{16}$ alaşımı ile yapılan çalışmada düşük sıcaklıklarda kararlı *I* tipi süper-yapıya rastlanılmış olup bu yapının sıcaklık artışı ile önce *S*1 süper-yapısına artan sıcaklıkla daha sonra da temel dekagon yapısına dönüştüğü rapor edilmiştir [26].

Bu üçlü fazların yanı sıra, *Y*1 diye isimlendirilen Ni ilavesi ile Co_4Al_{13} fazının kararlı hale getirildiği yapı da sistemde mevcuttur. Co-Al ikili sisteminde 1083 °C sıcaklığının altında parçalanan bu yapı, Ni ilavesi ile oda sıcaklığına kadar kararlılığını korumuştur [27]. *X* olarak adlandırılan üçlü faz yapısı 1002 °C sıcaklığında gerçekleşen $B2 + Co_2Al_5 + D \rightarrow X$ peritektik reaksiyonu ile oluşmuştur. 900 °C sıcaklıkta, atomca % 70 Al içeriği sabit tutulup, atomca % 9,2 – 14,5 Ni arasında değişen alaşımların incelenmesi sonucu X adlı üçlü fazın triklinik kafes formunda olduğu tespit edilmiştir. *Y*2 olarak adlandırılan Co_2NiAl_9 üçlü fazı 880 °C sıcaklıkta gerçekleşen $Y1 + D + Co_2Al_9 \rightarrow Y2$ peritektik reaksiyonu ile oluşmuştur. Ortorombik simetrideki Y2 fazı Immm uzay grubunda yer almakta olup a = 1,20646 nm, b = 0,75553 nm, c = 1,5353 nm latis parametrelerine sahiptir. Diğer bir üçlü faz olan β` latis parametresi a = 1,15 nm olan kübik yapıda bulunmakta olup, 850 °C sıcaklıkta gerçekleşen $B2 + X + Ni_2Al_3 \rightarrow$ β` peritektik reaksiyonu ile oluşmaktadır [28].

2.1.6.3 Likidüs bölgeleri

Başlangıç malzemeleri olarak % 99,999 safiyette Al, % 99,98 safiyette Co ve % 99,99 safiyette Ni kullanılarak, Ar atmosferi altında indüksiyon fırınında gerçekleştirilen ergitme işlemleri ile alüminyumca zengin alaşımların üretildiği çalışmada, DTA, magneto-termal analiz, ışık mikroskobu ve XRD teknikleri kullanılarak faz eşitlikleri oluşturulmuştur. Termal analiz çalışmalarında 2 ve 10 °C/dk soğutma hızları kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen likidüs eğrileri Şekil 2.13'de verilmiştir. İlk kristalleşen fazların gösterildiği şekilde, D ve *B*2 fazlarının büyük bir yoğunluğunun olduğu görülmektedir. Sistemde, *U*1'den *U*8'e kadar numaralandırılan sekiz adet dönüşüm noktası bulunmaktadır. Şekil 2.13'de işaretlenen C noktası dekagon fazının oluşmaya başladığı en yüksek sıcaklık olup

1175 °C olarak ölçülmektedir. İkili bileşik olan $NiAl_3$ fazı, 900 °C sıcaklıkta gerçekleşen L + Ni_2Al_3 + D → $NiAl_3$ peritektik reaksiyonu ile oluşmuştur [29].

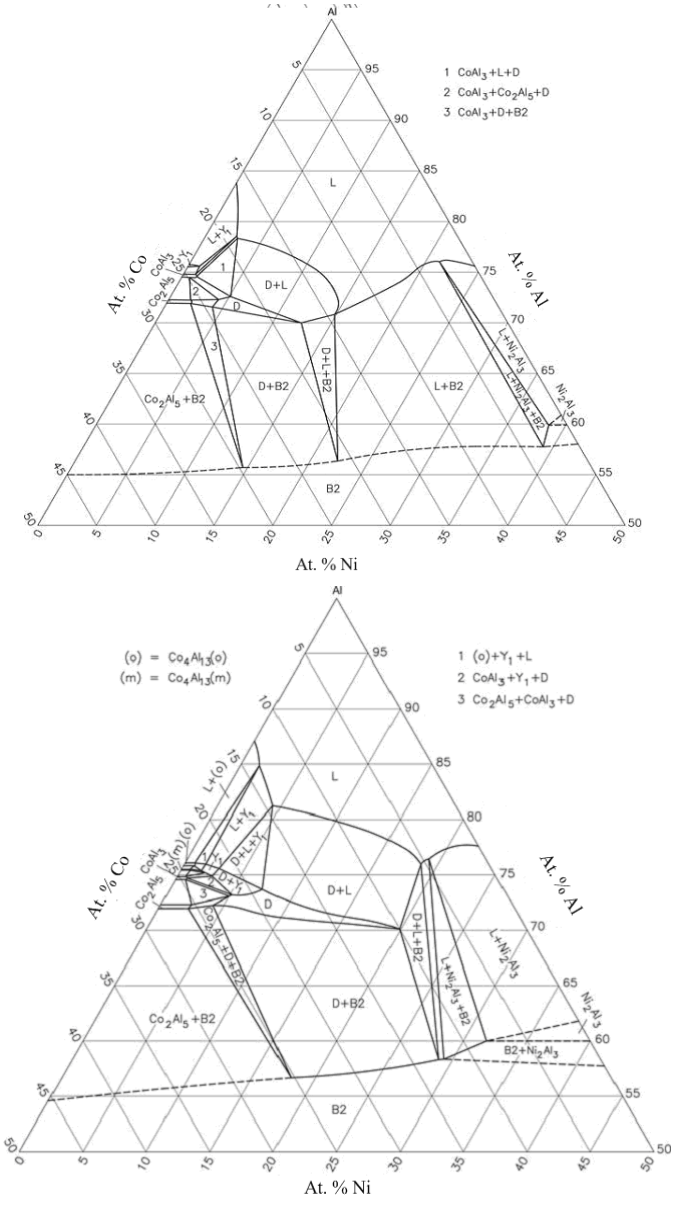


Şekil 2.13: Ni-Co-Al denge diyagramı [29]

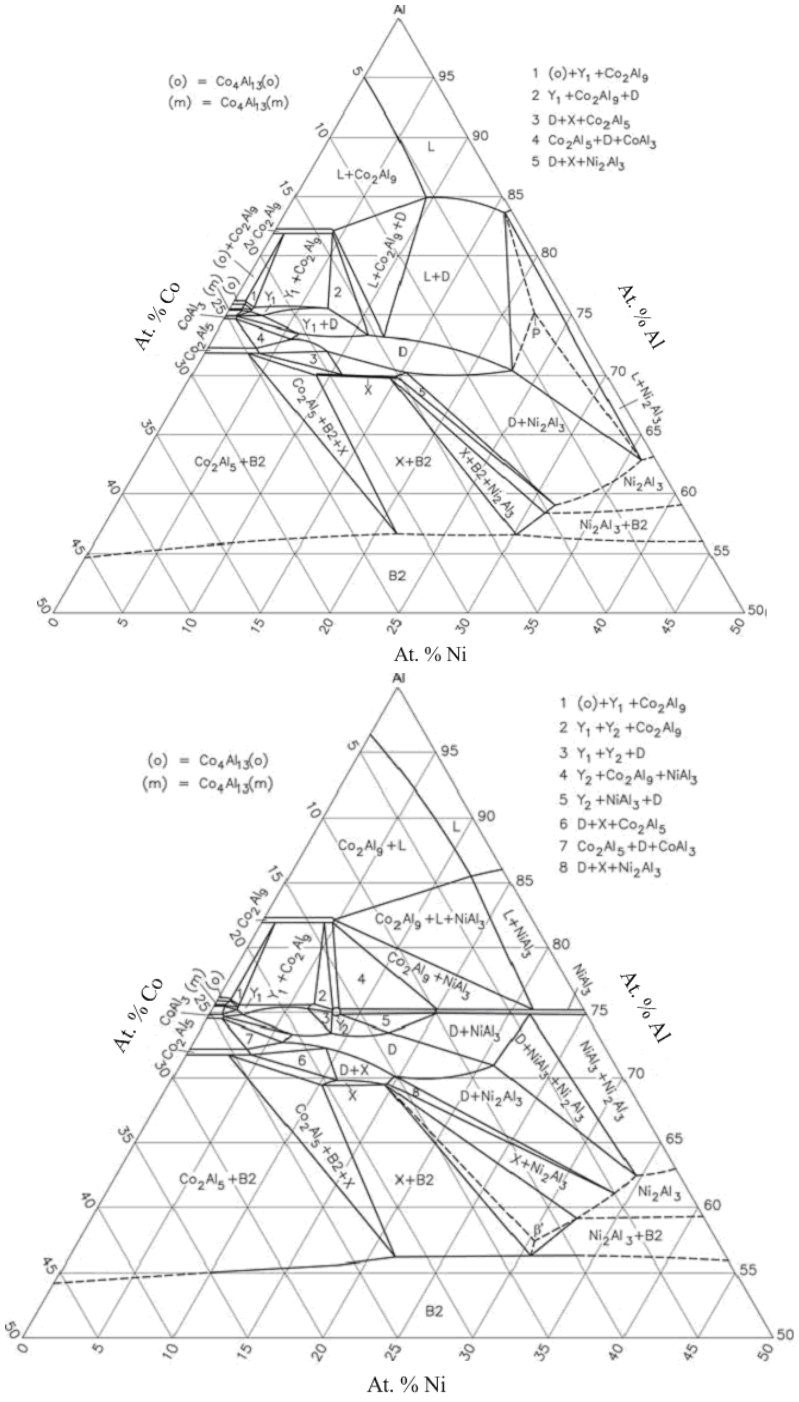
2.1.6.4 Eş sıcaklık bölgeleri

Literatürde yapılmış olan çalışmalarda, farklı sıcaklıklarda üçlü sistem incelenmiştir. Godecke ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, 1170, 1100, 1050, 900, 850, 730 ve 600 °C sıcaklıklarında Ni-Co-Al sistemini incelemiştir. 1170 °C sıcaklıkta, sistemde Sıvı ve *B*2 fazı arasında kısıtlı bir bölgede D dentagonunun başlangıç kristallerine rastlanılmıştır. Şekil 2.14.a'da verilen ve 1100 °C sıcaklık için çizilen diyagramda, $CoAl_3$, *Y*1 ve Ni_2Al_3 fazları belirmeye başlamış olup D fazının kristalleşme alanının arttığı görülmektedir. 1050 °C sıcaklığında, Y1 üçlü fazının bölgesinin oluşup, monoklinik ve ortorombik Co_4Al_{13} fazlarının çekirdeklenmeye başladığı ve D fazının kristalleşme bölgesinin arttığı görülmektedir (Şekil 2.14.b) [22, 29].

Şekil 2.15.a'da 900 °C sıcaklıkta üçlü denge diyagramı verilmiştir. Bu sıcaklıkta, $NiAl_3$ fazının kristalleşmeye başladığı P noktası ile gösterilen üçlü peritektik reaksiyon gerçekleşmekte ve bununla birlikte Co_2Al_9 ile üçlü faz olan *X* yapısının ilk kristalleşme bölgeleri sabit Al boyunca görülmeye başlamıştır. 850 °C sıcaklığında, *Y*2 fazı görülmeye başlamış olup, $NiAl_3$ fazı Al sınırına kadar uzanmış durumdadır (Şekil 2.15.b) [22, 29].

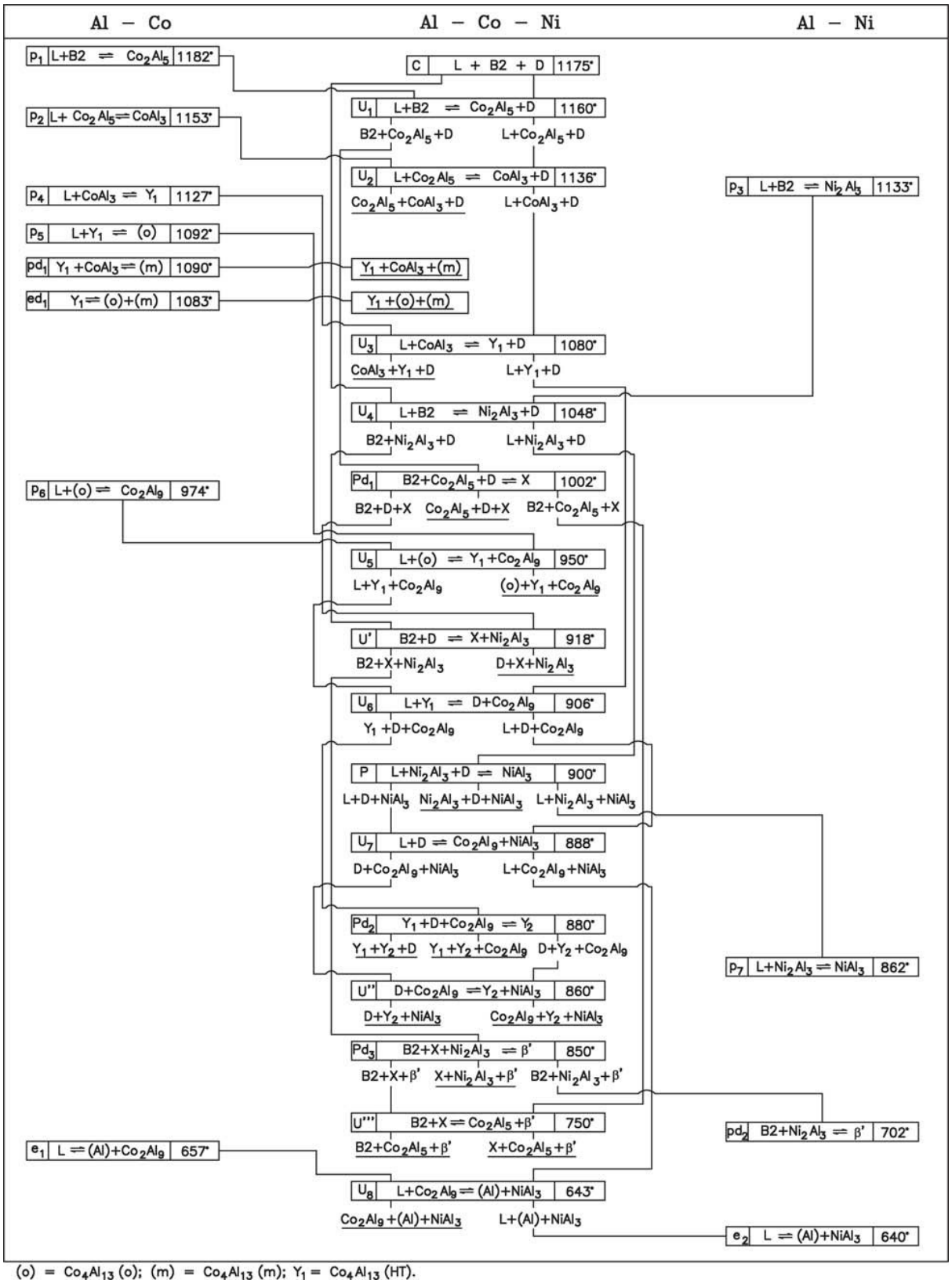


Şekil 2.14: Farklı Sıcaklıklarda Ni-Co-Al sisteminde gözlemlenen yapılar a) 1100 °C, b) 1050 °C [26]



Şekil 2.15: Farklı Sıcaklıklarda Al-Ni-Co sisteminde gözlemlenen yapılar a) 900 °C, b) 850 °C [26]

Şekil 2.16'de Al-Ni-Co üçlü sisteminde gerçekleşen peritektik, ötektik dönüşümlerin reaksiyonları verilmiştir.



Şekil 2.16: Al-Co-Ni sisteminde gerçekleşen reaksiyonlar [26]

2.2 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS) Yöntemi

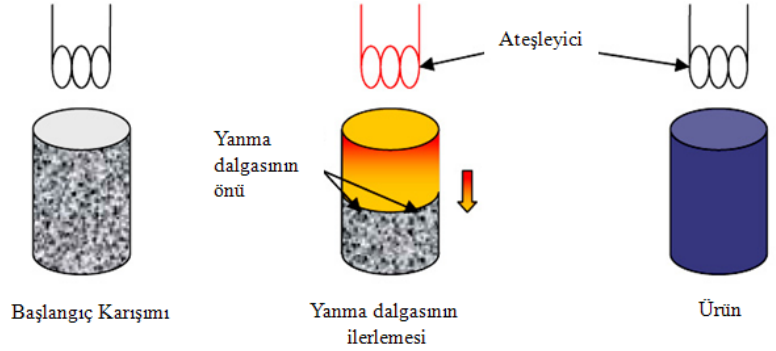
Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi, diğer adı yanma sentezi, ileri teknoloji seramikleri ve intermetalik malzemelerin üretiminde kullanılan basit bir yöntemdir. Yöntemin işleyişi, tetikleme ile aşırı ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden başlaması ve bir dalga şeklinde reaksiyon karışımı üzerinde ilerlemesi şeklinde olmaktadır. Bu olayların olabilmesi için reaksiyonun kısmen yüksek aktivasyon enerjisi olmalı ve aşırı yüksek ısı üretmelidir [30].

SHS sisteminin prensibini, herhangi bir uygulama için kullanılacak olan malzeme veya inorganik yapının oluşma reaksiyonu sırasında açığa çıkan kimyasal enerjinin en yüksek şekilde uygulanması ve de yüksek verimlerde gerçekleşen teknolojik uygulamaların organize edilmesi oluşturmaktadır. SHS yöntemiyle, reaksiyon esnasında yüksek enerji açığa çıkarabilecek metal-metal, metal-metal dışı ve metal dışı-metal dışı çiftlerinden herhangi birisinden oluşan karışımlar kullanılarak; karbür, borür, nitrür, silisit ve oksitli refrakter bileşiklerin; metal hidrürlerin; sülfit, selenit, tellürit gibi bileşiklerin; aluminit, nikelit, germanit gibi intermetalik malzemelerin, süperiletken malzemelerin; korozyon ve aşınma direnci gösteren kaplamaların; katalistlerin ve şekil hafızalı malzemelerin üretilmesi gerçekleştirilmektedir [31].

SHS prosesi, geleneksel üretim yöntemlerinden ayırt edilebilecek birçok özellik ile karakterize edilmektedir. Bunlardan bazıları: kimyasal reaksiyon sonucunda açığa çıkan (harici bir ısı kaynağı kullanmadan 800 – 4500 °C arasındaki sıcaklıklarda malzemelerin üretilmesine olanak tanıyan) yüksek ısı, yüksek reaksiyon hızı (0,15 m/s), reaktanların sonuç ürünlerine olan yüksek dönüşüm değerleri ile uçucu safsızlıkların yüksek reaksiyon sıcaklığı ile buharlaşması olarak sayılabilmektedir [31].

SHS yönteminde, başlangıç karışına verilen az miktarda ancak karışımı tutuşma sıcaklığına ulaştıracak ilk ısı verildikten sonra, reaksiyon artı bir enerjiye ihtiyaç duymaksızın kendiliğinden ilerlemektedir. Her tabakada açığa çıkan ısı, reaksiyona girmemiş bir sonraki karışım tabakasına geçmekte ve bölgenin tutuşması için ilk ısıyı oluşturup sıcaklığı yükseltmektedir. Prosesin şematik gösterimi Şekil 2.17'de mevcuttur. SHS reaksiyonun ön cephesi yanma ürünlerini arkasında bırakırken reaksiyona girmemiş karışıma doğru ilerlemekte ve ısıdan etkilenmiş bölge ile reaksiyon bölgesini ayırmaktadır. Uygulama esnasında üretilen yüksek miktardaki ısı

enerjisi, doğrudan reaksiyon hızını etkilemekte; artan hız ile oldukça ekonomik ve yüksek verimli bir üretim olanağı sağlamaktadır [32,33].



Şekil 2.17: Kendiliğinden ilerleyen biçimin şematik gösterimi [31]

SHS yöntemine benzer başka bir yanma prosesi ise, Termal Patlatma adı verilen bir yöntemdir. Bu yöntemde numune bir fırına yerleştirilir ve numune reaksiyonun başlayacağı tutuşma sıcaklığına kadar ısıtılır (Şekil 2.18). Bu yöntemde amaçlanan, bütün numune hacminin aynı anda reaksiyona girmesini sağlamaktır. Bu uygulamanın Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık yönteminden temel farkı, reaksiyonun bütün hacimde eş zamanlı gerçekleşmesine karşın SHS yönteminde kademe kademe bir ilerlemenin söz konusu olmasıdır [16].



Şekil 2.18: Eşzamanlı yanma biçiminin şematik gösterimi [31]

SHS reaksiyonlarında yanma sıcaklığı, reaksiyona girenler ile ürünler arasındaki entalpi değişimi ile ilgilidir. Söz konusu önemli sıcaklıklar [16]:

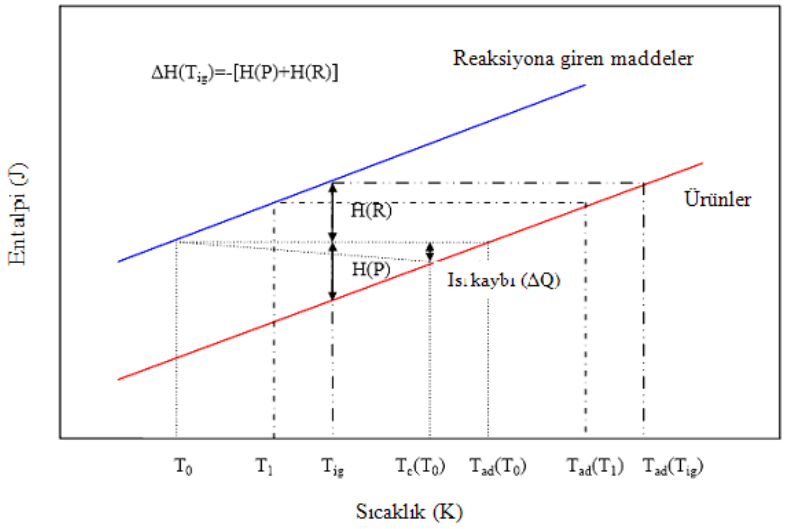
1) Başlangıç sıcaklığı (T_o): Reaksiyon öncesi başlangıç tozunun sıcaklığıdır.

2) Tutuşma sıcaklığı (T_{ig}): Reaksiyonun kinetik karakteristiklerine bağlı olarak değişen spesifik başlama sıcaklığıdır. (Reaksiyon türü gibi; ör: katı-katı, katı-gaz, katı-sıvı, sıvı-gaz reaksiyonları v.s.).

3) Adiyabatik sıcaklık (T_{ad}): Adiyabatik şartlar altında çıkılabilen en yüksek sıcaklıktır. Bu değer, termodinamik (ekzotermik durum) ve başlangıç sıcaklığı ile alakalıdır.

4) Gerçek yanma sıcaklığı (T_c): Adiyabatik olmayan koşullar altındaki çıkılabilen en yüksek sıcaklıktır ve reaksiyon cephesinde meydana gelen ısı kaybı ile alakalı olduğundan kinetik olarak kontrol edilebilmektedir.

SHS deneyleri sırasında T_o, T_{ig} ve T_c sıcaklıkları ampirik olarak ölçülmektedir ancak T_{ad} sıcaklığı başlangıç sıcaklığından yararlanılarak termodinamik olarak hesaplanabilmektedir. SHS reaksiyonlarının gerçekleşmesi için T_{ad} değeri ≥ 1527 ºC olmalıdır [32]. Proses sırasındaki reaksiyona girenler ile ürünlerin sıcaklıkları ve entalpileri arasındaki ilişki Şekil 2.19' de gösterilmiştir.



Şekil 2.19: Reaksiyon sistemindeki reaksiyona giren maddeler ve ürünler (faz değişimi içermeyen) için Entalpi-Sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi [16].

Tüm koşullar sağlandığında reaksiyon, adyabatik koşullarda kendiliğinden ilerleyen biçimde gerçekliyorsa [16],

- Reaksiyona giren maddelerin T_o sıcaklığını, T_{ig} sıcaklığına arttırmak için gerekli olan ısının formülasyonu şu şekildedir:

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i C_p(R_i) dT + \sum_{T_0 - T_{ig}} n_i L(R_i)\,, \qquad \textbf{(2.1)}$$

  - $Cp(R_i)$ ısı kapasitesi
  - $L(R_i)$ faz değişiminin gizli ısısı
- T_{ig} sıcaklığından T_{ad} sıcaklığına çıkmak için ürünlerin ihtiyacı olan ısı miktarı ise şu formülle ifade edilmektedir:

$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_0)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig} - T_{ad}(T_0)} n_j L(P_j), \quad \textbf{(2.2)}$$

- $Cp(P_j)$ ürünlerin ısı kapasitesi
- $L(P_j)$ ürünlerin gizli ısısı

Tutuşma sıcaklığında başlayan reaksiyonun bu şartlar altında reaksiyonun ısısı $\Delta H(T_{ig})$ sembolüyle ifade edilmektedir. Enerji kaynağından belirli bir uzaklıkta, reaksiyona giren karışımda kararlı yanma durumuna ulaşılır. Reaksiyonun ısısı [$\Delta H(T_{ig})$], karışım içerisindeki diğer tabakaların sıcaklığını T_o'dan T_{ig} sıcaklığına ulaştırmak amacıyla kullanılır. Isı kaynağının reaksiyona girmeyen katmanlara etkisi yoktur. Bu sebeple bu bölgede reaksiyon ısısı ve reaksiyona girenler ile ürünlerin entalpisi şu bağıntıyla gösterilmektedir [16].

$$\Delta H(T_{ig}) = H(P) + H(R). \quad \textbf{(2.3)}$$

T_o sıcaklığından T_{ig} sıcaklığına doğru olan artış H(R) sıfıra doğru yaklaşırken azalmaktadır. Şekil 2.19'de görüldüğü üzere tüm $\Delta H(T_{ig})$ değerleri adyabatik koşulların bir sonucu olarak ürünler tarafından kullanılabilmektedir. Şekil 2.19'da da ifade edildiği gibi ön ısıtma daha yüksek sıcaklıklarda yapılırsa adyabatik sıcaklıkta teorik olarak aynı oranda artacaktır. Bu artış kendiliğinden ilerleyen reaksiyonun sağlanabilmesi için adyabatik sıcaklığın gerekli seviyeye gelmesi gerektiğini ampirik olarak kanıtlar niteliktedir. Ancak genellikle reaksiyon adyabatik olmayan koşullarda gerçekleştiğinden, reaksiyon esnasında üretilen ısı yalnızca reaksiyona girmeyen bölgeye [(T_{ig}) sıcaklığı altında olan] doğru dağılmakta, aynı zamanda ısı kaybı olarak çevreye yayılmaktadır [16].

SHS reaksiyonunda elde edilen ısı dalgasının ilerleme hızı ve kararlılığı ile en yüksek yanma sıcaklığı, sistemin termokimyasal özelliklerine olduğu kadar, ısı üretimi ve reaksiyon cephesinden kaynaklanan ısı kaybına da bağlıdır. Reaksiyon sırasında açığa çıkan ısının azalması veya ısı kaybının artması, kararsızlığa sebep olmakta ve ilerleyen ısı dalgasının yavaşlamasına hatta tamamen durmasına bile sebep olabilmektedir [16].

2.2.1 SHS teknoloji çeşitleri

Günümüzde, 30'dan fazla SHS tekniği geliştirilmiş olup hala kullanılmaktadır. Bu teknikler 6 ana kategoriye indirgenmiştir [31]:

- SHS Toz Teknolojisi
- SHS Sinterleme
- SHS Sıcak Şekil Verme
- SHS Metalurjisi (SHS Yüksek Sıcaklık Eriyik Teknolojisi)
- SHS Kaynak
- SHS Gaz ile Kaplama Teknolojisi

Bu teknolojiler şu özellikleri ile karakterize edilmektedirler: düşük enerji gereksinimi; basit teknolojik ekipmanlar, yüksek üretim kapasitesi ve ekolojik parametreler; geleneksel üretim teknolojilerine kıyasla azaltılmış proses adımları; aynı işlem kademesinde farklı malzemelerin üretilmesine olanak sağlayan otomasyon sistemlerine uyumluluğu; daha ucuz hammaddeler kullanarak da aynı kalitede ürünlerin üretilebilmesi; ileri teknoloji ve ekonomik parametrelere sahip bir çok değerleri malzemelerin üretilebilmesi. Günümüzde 700'ü aşkın birçok inorganik bileşik ve malzeme SHS yöntemi ile üretilmektedir [31].

2.2.2 SHS toz teknolojisi

Bu teknoloji, sonuç ürünü oluşturacak başlangıç karışımlarının özel reaktörlerde inert veya redükleyici gaz altında, vakum ortamında ya da açık atmosferde yanması ilkesine dayanmaktadır. Reaktör kapasiteleri bir litreden yüz litreyi aşan boyutlarda değişmektedir. Toz üretim prosesinde şu adımlar gerçekleşmektedir [31]:

- Başlangıç karışımının hazırlanması (eleme, öğütme, kurutma, karıştırma),
- Başlangıç karışımı ve kullanılacak gazların reaktöre beslenmesi,
- Kısa süre ile gerçekleşen termal tetiklemenin ardından sentezin başlaması,
- Sonuç ürünlerin eldesi (öğütme, çözümlendirme, eleme, kurutma).

SHS prosesinin özelliğinden dolayı, elde edilen sonuç ürünler yapıları ve özellikleri nedeniyle farklılıklar göstermektedir. En yaygın toz malzeme çeşitleri; tek kristal, aglomere ve kompozitlerdir. Tek kristal SHS tozları mükemmel tek kristalden

oluşmaktadır. 0,5 – 3,0 mikrometre arasında değişen tane boyutu ile sinterleme için mükemmel birer hammadde olarak görülmektedirler. Aglomere SHS tozlarının toz metalurjisi ile üretilen tozlarla herhangi bir benzeyen yapısı bulunmamaktadır. Ürünler partikülleri, farklı oluşmuş ikiz kristalleri ve porları kapsamaktadır. Tane boyutları 10-200 mikron arasında değişmektedir. Aglomere poroz olmayan SHS tozları yüksek sertlikleri ile karakterize edilmekte olup, sert yüzeylerinden dolayı öğütme halkalarında kullanılmaktadırlar. SHS kompozit toz partikülleri farklı bileşimlerdeki fazları içermektedir [31].

Oksijen içermeyen refrakter seramikler (karbürler, borürler) ile alumina ve magnezyum oksit içeren toz seramik malzemeler çok yaygındır. Bu malzemelerin spesifik özelliklerinden birisi mükemmel sinterlenebilme kabiliyetidir. SHS yöntemi ile üretilmiş kompozit tozlar mekanik alaşımlandırma ile üretilmiş olan tozlara kıyasla daha zorlu çalışma koşullarında kullanılmaktadır. SHS yöntemi ile üretilmiş tozların ana özelliklerinden birisi de optimum üretim koşulları altında kendi rafinasyonunu gerçekleştirerek sentezlenen yüksek dönüşüm derecesinden kaynaklanan safiyetleridir. Genellikle, SHS toz ürünleri içerisinde bulunan ana yapının safiyeti % 99,0 ile % 99,5 arasında değişmektedir [31].

2.2.3 SHS sinterleme

SHS sinterleme işlemi termal vakum fırınlarında, açık atmosferde veya özel basınçlı kabinlerde gerçekleşmektedir. Başlangıç toz karışımı sinterleme işlemi boyutuna göre hazırlanır ve tetikleme üretilmesi amaçlanan parçanın boy ve şekline zarar vermeyecek şekilde uygulanır. Üretilen SHS ürünleri % 5 – 50 arasında porozite içerebilmektedir. SHS gaz teknolojileri nitrür seramiklerinin sentezlemesinde yüksek verimle kullanılmaktadır. Üretim işlemi ile yüksek basınçla (500 MPa) gaz uygulama işleminin birlikte kullanılması esasına dayanmaktadır. Çoğunlukla azot gazının reaktan olarak kullanıldığı “SHS gas-statting” işleminde aşağıda sıralanmış olan bir bileşik veya kompozit bir malzemenin istenilen geometri ve yapıda sentezlenmesini amaçlanmıştır [31]:

- Yüksek sıcaklık ve korozyon dayanımlı SiAlON, AlN, ve bunların geçiş metal borürleriyle yapmış oldukları kompozit bazlı seramikler;
- Sinterleyici ilave içermeyen yapısal nitrür-karbür, nitrür-borür seramikleri;
- Bor nitrür ve oksitli bileşiklerle yapmış olduğu karışımlar;

- Silisyum ve aluminyum nitrür bazlı fonksiyonel seramikler;
- Si3N4, SiC, BN bazlı tribo-teknik seramikler;
- Silisyum, aluminyum, bor nitrürleri ve karbürleri ile birlikte metal ihtiva eden ısı dayanımlı bileşikler;

"SHS gas-statting" yöntemi ile üretilen malzemeler, yüksek korozyon dayanımı, mükemmel termal şok dayanımı ve yüksek sertlik özelliğine sahiptirler. Günümüzde, belirtilen özellikleri nedeniyle bu yöntemle üretilen SHS seramikleri; demir ve demir-dışı metallerin ergitilmesi ve taşınması sırasında kullanılan potalarda, buharlaştırma kayıkçıklarında ve borularında; seramik motor parçalarında; refrakter plaka, tuğla, parçalarda; mikroçip altlıklarında kullanılmaktadırlar [31].

2.2.4 SHS sıcak şekil verme

Bu SHS üretim tekniğinde, sentez işlemi ile birlikte hala sıcak olan ürünün çeşitli yöntemlerle (dövme, ekstrüzyon, haddeleme) sıkıştırılması söz konusudur. Bu yöntemler sayesinde, tungsten içermeyen sert alaşımlardan üretilmiş olan, kesme plakaları, dövme parçaları, kalıpları, büyük çaplı haddeler, haddeleme için kalıplar, aşınma dayanımlı makine parçaları, yüzey ve elektrik-spark alaşımlandırmasında kullanılan uzun boyutlu elektrotlar, magnetron ve katot sprey kaplama için kullanılan hedef malzemelerin üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Tungsten içermeyen sert alaşımları (STIM – sentetik sert takım malzemeleri) karbür, borür, nitrür, karbonitrür ve refrakter metallerin (Ti, Zr, Nb, Ta…) diğer bileşikleri olarak tanımlanmaktadır. Bazı STIM ürünlerinin mekanik özellikleri ve olası uygulama alanları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4: STIM Malzemeleri Karakteristik Özellikleri [31]

Alaşım	Bileşim	Yoğunluk, g/cm^3	Ortalama Tane Boyutu, µm	Sertlik, HRA	Eğme Mukavemeti, MPa
STIM-B/3	(TiC-TiB_2)+Cu	4,94	5-7	93,5	700-800
STIM-2	TiC+Ni	5,50	5-7	90,0	1000-1100
STIM-2A	TiC+(Ni-Mo)	6,40	1-2	87,0	1600-1800
STIM-3B	(TiC-Cr_3C_2)+Ni	5,37	3-4	92,5	800-1000
STIM-3V	(TiC-Cr_3C_2)+Çelik	5,40	2-4	92,5	700-800
STIM-4	TiB+Ti	4,20	1-2	86,0	1200
STIM-5	(TiC-TiN)+(Ni-Mo)	5,80	1-2	91,5	1200-1400

2.2.5 SHS metalurji

Bu üretim yönteminin esasını yüksek enerji veren metal oksit ile redükleyici (Al, Mg, Ti) ve metalik olmayan bileşiklerin (C, B, Si, B_2O_3, SiO_2) karışımının yakılması oluşturmaktadır. Bu karışımların yanma sıcaklıkları başlangıç karışımını ve sonuç ürünlerini oluşturan bütün malzemelerin ergime sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklarda 3000 – 4500 °C seviyelerinde olmaktadır. Bu üretim yöntemi, dışarıdan enerji verilmeksizin sadece kimyasal reaksiyonu başlatacak ısının verilmesi ile çok yüksek ergime sıcaklığına sahip kompozit malzemelerin üretilmesi ve son şeklinin verilmesini mümkün kılmaktadır. SHS döküm uygulamaları; SHS reaktörlerinde, kabinlerde, SHS santrifüj makinelerinde ya da otomatik sürekli döküm hatlarında gerçekleşmektedir [31].

2.2.6 SHS kaynak

SHS kaynak prosesi, kaynak malzemesi olarak kullanılacak olan yanma sentezi ürünü ile yüksek sıcaklıkta ergiyen ana malzeme arasındaki temiz yüzeylerde meydana gelmekte ve yüksek sıcaklık malzemelerinde çok kuvvetli ayrılmayan bir yapı oluşmasına izin vermektedir. SHS kaynak yöntemine, birbirine uymayan özellik kombinasyonlarına (ısı dayanımı – mukavemet, aşınma dayanımı – mukavemet) sahip yapıların uygulanmasında ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntem, sert alaşımlı takım çeliklerinin, yüksek hız çeliklerinin, yapısal çeliklerin, yüksek güç lambalarının katotlarının (W, Mo), roket ve uzay ekipmanı parçalarının üretilmesinde kullanılmaktadır [31]. Literatürde uygulanmış bazı SHS kaynak ürünleri Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5: Metal Kaynağı Özellikleri [31]

Malzeme	Test Sıcaklığı, ºC	Çekme Mukavemeti, kg/mm^2
Mo-Çeliği 961 (Rusya)	20	28-32
Mo-Çeliği 961 (Rusya)	500	22-25
Mo-Çeliği 961 (Rusya)	800	14-18
W-Mo	20	20-25
12X18HT10T (Rusya)-Zr	20	11-14
12X18HT10T (Rusya)-Nb	20	15-20
45Çeliği-P6M5Çeliği (Rusya)	20	60-70
Grafit-Mo	1500	60-70
Grafit-Grafit	1500	60-70
Grafit-W	1500	60-70
Grafit-12X18HT10T (Rusya)	20	90

2.2.7 SHS gaz yardımı ile kaplama teknolojisi

Günümüz mühendislik uygulamalarında, aşınma ve korozyon direncine sahip ince film kaplamaların üretilmesinin önemi artmış bulunmaktadır. Taşıyıcı gaz yardımı ile SHS kaplama teknolojisi bu tarz ince filmlerin üretilmesinde kullanılabilecek bir yöntem olarak sorunu çözmektedir. SHS kaplama yöntemi, başlangıç malzemesi olarak seçilmiş olan toz karışımlarının yanması sonucunda oluşan ürünlerin bir gaz fazın yardımı ile kaplanacak olan yüzeye taşınmaları ve yüzeyde 5-150 mikron arasında değişen ince kaplama halinde birikmesi temeline dayanmaktadır. Bazı SHS kaplamaların karakteristik özellikleri].

Çizelge 2.6'de verilmiştir. Prosesin açık atmosferde gerçekleşebileceği gibi kaplanacak yüzeyin şeklinin ve malzemesinin de (sert alaşımla kesme plakaları, grafit malzemeler, çelikler, vb.) önemi yoktur. En çok tercih edilen kaplama, çelik altlığın aşınma dayanımını 4-6 kat arttıran, kalınlıkları 30-60 mikron arası değişen ve mikrosertlikleri 21000-25000 MPa arasında bulunan Krom Borür kaplamasıdır [31].

Çizelge 2.6: SHS kaplamaların karakteristik özellikleri

Altlık	Kaplama	Bileşim	Kaplama Kalınlığı, µm
Delme Burçu	45 Çeliği	Fe-Cr-B	60
Baskı Kalıp	XBA Çeliği	Fe-Cr-B-Al	40
Sert Alaşım	VK-6, VK-8	TiC, TiCN, TiN	12
Sıcak Pres Kalıbı	Grafit	Cr-Ni-Al-Y	70

2.2.8 SHS ürünleri

SHS ürünleri, genellikle şu malzemeleri elde etmek için kullanılmaktadır [31]:

- Sert alaşımlar ve aşındırıcılar;

- İleri teknoloji yapısal ve ısıya dirençli seramikler;

- Elektronik endüstrisi için malzemeler, modern süper iletken malzemeler;

- Korozyona dayanıklı koruyucu ve aşınmaya dirençli kaplamalar;

- Kimya endüstrisi için katalizörler;

- Tıp alanında kullanılan şekil hafızalı alaşımlar.

Biswas ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, NiAl intermetaliklerinin SHS yöntemi ile üretilmesi koşullarını araştırmışlardır. SHS yöntemi iki ayrı biçimde uygulanabilmektedir. Bunlardan ilki karışımın bir ucundan hızlı bir ısıtma ile reaksiyonun tetiklenmesi ve diğer uca doğru ısının düz bir dalga şeklinde ilerlemesi şeklinde olurken, ikincisinde ise sıkıştırılan başlangıç karışımları bir fırın içerisine yerleştirilerek sabit bir hızda reaksiyonun başlangıç sıcaklığına kadar ısıtılır ve reaksiyon karışım boyunca her noktada aynı anda başlama eğilimi gösterir. Termal patlama adı verilen ikinci yöntemin uygulandığı bu çalışmada, Biswas ve arkadaşları Nikel kaynağı olarak tane boyutları farklı üç adet % 99,9 safiyette Ni tozları ile % 99,9 safiyete sahip aluminyum tozunu kullanmışlardır. Transparan silika reaktör içerisinde gerçekleştirilen deneyler, hem vakum altında hem de argon atmosferi altında tekrarlanmış olup, 5-60 °C/dk ısıtma hızı ile sıcaklık arttırılmış ve reaksiyonlar kamera ile takip edilmiştir. Çalışma; termoçift, optik elektron mikroskobu, SEM, XRD ve porozite analizleri ile geliştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda, yanma davranışının atmosfer koşullarından bağımsız olduğunu ve ısıtma hızıyla doğrudan bağlantılı olduğunu bulmuşlardır. Isıtma hızının etkisinin tanımlanabilmesi için proses modellemesini de çalışma bünyesinde gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucu olarak, Ni-Al intermetaliklerinin üretilmesi sırasında kaba taneli Ni tozları kullanılıyorsa ve ısıtma hızı çok yavaşsa, yanma öncesi katı-hal reaksiyonu hem yüksek verim için hem de tamamlanmayan reaksiyonların oluşmaması için önemli role sahiptir [34, 35].

Pascal ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, NiAl intermetaliğinin bir süperalaşım altlık malzemesine yüksek basınçlı SHS yöntemi ile kaynaklanması hakkında araştırma yapmışlardır. Eşit mol oranında karıştırılan Ni ve Al tozları 50 MPa basınç altında tek eksenli soğuk preste sıkıştırılmış ve SHS reaksiyonu sonucunda süperalaşım içerisinde bulunacağı parça boyutlarında (25X4X3 mm) elde edilmiştir. Hazırlanan karışım süperalaşım parçası içerisine monte edilmiş, yüksek-sıcaklık ve yüksek-basınç fırınına yerleştirilmiş olup yaklaşık 920 K sıcaklıkta NiAl sentez reaksiyonu başlamış ve sıkıştırılmış toz karışımı boyunca ilerleyerek reaksiyon tamamlanmıştır. Adyabatik koşullar altında, reaksiyonun ısısı nedeni karışımın sıcaklığı hızlı bir şekilde artarak NiAl intermetaliğinin ergime sıcaklığına ulaşmıştır. Isı transferi sayesinde kısmen çözünmüş olan NiAl bileşiği ile ıslatılan,

temasta olan altlık malzemenin yüzeyinde ergimeler meydana gelmiş, ara yüzeyde Aluminyumca zengin nikel bazlı süper alaşımların üretilmesi mümkün olmuştur [36].

Xu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, SHS yöntemi ile üretilmiş Co-bazlı bir süperalaşım olan Stellite 6 (Co-28Cr-4.5W-1.2C) ile hemen hemen aynı bileşime sahip olan ve döküm yöntemi ile üretilen HS111 alaşımlarının mikroyapı karşılaştırmalarını izlemişlerdir. W, Al, Co_3O_4 ve C toz karışımlarını kullanmışlardır. Alaşımı oluşturacak oranlarda tartılarak karıştırılan başlangıç tozları 30 g olarak peletlenmiş ve grafit pota içerisine yerleştirilerek tungsten gaz atı kaynağı kullanılarak tetiklenmiştir. Elde edilen Stellite 6 alaşımı endüstriyel oarak üretilen HS111 alaşımı ile SEM, XRD ve EPMA teknikleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda her iki alaşım mikroyapısında da çok önemli benzerlikler gözlemişlerdir. Bununla beraber, döküm yoluyla üretilen HS111 alaşımında bulunan karbür yapıları tek bir formda olup eş dağılım göstermiştir [37].

Hunt ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, nano tane boyutuna sahip reaktanların kullanılmasının SHS yöntemi ile nikel aluminit üretimine etkisini araştırmışlardır. Ni ve Al termit reaksiyonunun tetiklenmesi ve yanma davranışlarını Al tane boyutunun bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Nano-boyutlu Ni/Al kompozitlerinin mikron-boyutlu Ni/Al kompozitlerinden olan farkının incelendiği çalışmada, 50 watt gücündeki CO_2 laser kaynağı tetikleyici olarak kullanılmış olup 4,5 mm çapında ve yüksekliğinde olan Ni/Al peletleri üzerine yönlendirilmiş ve tetikleme süresi ve sıcaklıkları tespit edilmiştir. Nano-boyutlu kompozitlerin tetiklenme süresi (0,2 s) mikron boyutlu kompozitlerin süresine (4s) göre çok daha hızlı olmaktadır. Mikroyapı arasındaki en önemli fark ise nano-boyutlu kompozitte gözlemlenip, mikron-boyuttaki kompozitte olmayan Al_2O_3 yapısının içerdiği Whisker oluşumudur. Aluminyumun düşük buharlaşma sıcaklığından kaynaklandığı tahmin edilen bu whisker yapıları, nano-boyutlu kompozitler üzerinde yüksek termal özellikler kazandırır [38].

Chung ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, SHS yöntemiyle üretilen yüksek mukavemet gösteren poroz şekil hafızalı TiNi alaşımının üretilmesine değinilmiştir. Ağırlıkça % 51 Ni içeren TiNi şekil hafızalı alaşımını üretmek için % 99,3 safiyette ve ortalama tane boyutu 45,2 mikron olan Ti tozu ile % 99,5 safiyette ve 33,8 mikron tane boyutunda olan Ni tozları kullanılmış olup, istenen tartım yapıldıktan sonra karışım 12 saat boyunca bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Daha sonra 50-100 MPa

arasındaki basınçlarda 50 mm çapa ve 25 mm yüksekliğe sahip silindirik plakalara % 54 porozite içerecek şekilde preslenmiştir. Argon gazı altında 0,1 MPa basınç altında Ti ve C karışımlarının 400 °C'de reaksiyonu ile tetiklenen TiNi karışımı reaksiyon ürünleri boyunca devam ederek tamamlanmıştır. Deney sonucunda hacimce % 52,8 poroz içeren TiNi alaşımı 500 MPa basma kuvvetinde elde edilmiştir [39].

2.3 Farklı Çekim Kuvvetleri Altında Gerçekleştirilen SHS Deneyleri

Geleneksel üretim yöntemlerine göre birçok avantaja sahip olan SHS üretim yöntemi, normal atmosfer koşulları yanı sıra kontrollü atmosferik şartlarda, düşük ve yüksek çekim kuvvetleri altında da uygulanabilmektedir [40, 41]. Yüksek ve düşük çekim kuvvetleri altında SHS çalışmaları ile ilgili literatürde gerekli incelemeler yapılmıştır.

2.3.1 Yüksek çekim kuvveti altında SHS (macrogravity SHS)

Gaz içermeyen sistemlerde, SHS prosesi üzerine santrifüj etkisinin incelendiği ilk çalışma 1968 yılında Serkov, Maksimov ve Merzhanov tarafından yapılmıştır. Bu araştırmacılar, yerçekimi kuvvetinin (9,80665 m/s^2 =1 g) 900 kat üzerinde gerçekleştirilen (yüksek çekim kuvveti) termit reaksiyonunda normal koşullardaki yanma hızının 6 kat üzerine çıkıldığını tespit etmişlerdir. Merzhanov ve ekibinin yapmış oldukları diğer deneysel ve teorik çalışmalarda, çekim kuvvetinin yanma dalgası sırasında gerçekleşen kimyasal dönüşüme, ürün faz bileşimine, makro ve mikro yapı dağılımı üzerine önemli etkilere neden olduğunu göstermişlerdir. Çekim kuvveti etkisinin SHS ürünleri üzerine olan etkisi hakkında Rusya, Japonya, ABD, Çin, İtalya, Fransa kaynaklı çalışmalar literatürde bulunmaktadır [42].

Rusya Federasyonu ve Eski Sovyetler Birliği zamanında yapılan çalışmalarda, temel araştırmalar için gerekli yöntemler belirtilmiş olup refrakter malzemelerin ingot (kütük) şeklinde üretilebilmelerine ve santrifüj yöntemi ile boruların üretilmesi ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesine yönelik yöntemler tasarlanmıştır. 1980-1982 yılları arasında Japonya'da yapılan çalışmalarda, Fe-Al termit yanma reaksiyonuna dayalı ve büyük boyutlardaki boruların üretimine yönelik yöntemler geliştirilmiştir. 1990 yılında Japonya'da WC esaslı sert alaşımların üretilmesinde dairesel santrifüj makinası kullanılmıştır [43]. Dış etkilerin (kütle kuvvetleri, elektromanyetik alan, ultrason) yanma hızı, ürün bileşimi, yanma limitleri gibi değerleri doğrudan etkilediği ayrıca yapılan çalışmalarda bulunmuştur. Bunların arasında en etkili olanın

ise kütle kuvvetleri olduğu tespit edilmiştir [43]. SHS yöntemleri üzerine yapılan çalışmalar Tablo 1'de özetlenmiştir.

Santrifüj sistemi ile gerçekleştirilen deneylerde, kütle kuvvetinin (çekim kuvveti) artması ile yanma hızının arttığı veya maksimum bir değere ulaştığı ve karışımda yanma sonucu meydana gelen saçılmaların önlendiği görülmüştür. Santrifüj sistemi sayesinde, faz ayrımının (metal-curuf) arttığı, bu sayede düşük adyabatik sıcaklık ve düşük spesifik ısıya sahip sistemlerde de SHS methodunun uygulanabilir olduğu gösterilmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda, kütle kuvvetinin, üretilen metal miktarı üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığını fakat metal ingot içerisindeki karbon bileşimine ve karbon tanelerinin partikül boyutlarına büyük bir etki gösterdiği vurgulanmıştır. Ayrıca santrifüj hızının artması ile birlikte mikro yapıdaki tane sınırlarının 3-5 kat daha küçüldüğü yapılan çalışmalarda elde edilen bir diğer sonuç olmuştur [43].

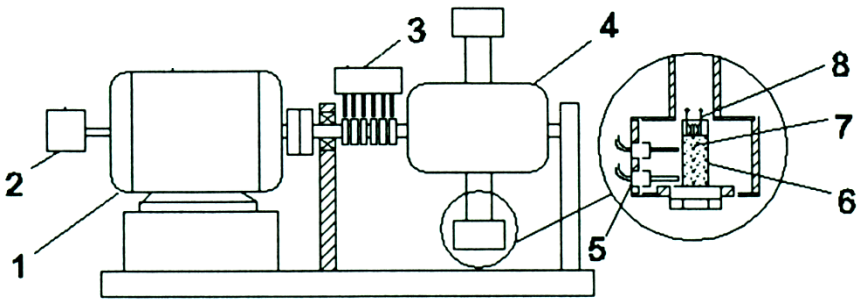
Çizelge 2.7: SHS metalurjisi alanında yapılan çalışmalar [43]

Ülke	**Önemli Araştırmacılar**	**Araştırmaların Temeli**
Rusya	Merzhanov Yukhvid Sanin Ratnikov	Temel ve uygulamalı araştırmalar. Dış etkiler. Mikrograviti
Japonya	Odawara Ikeuchi Watanabe Shimokawa	Santrifüj teknolojisi. Mikrograviti.
ABD	Moore Varma Matkowsky	Mikrograviti, teorik çalışmalar.
Çin	Zhang Zhon Yin	Santrifüj teknolojisi. Büyük boyutlu boruların koruyucu kaplamaları.
İtalya	Cao Orru Simoncini Virdis Carta	Termit sistemler. Yanma paternleri ve mekanizmaları.
Fransa	Dumont Smith Gault Bonnet	Kompozit malzemeler.

Yerçekimi ve yüksek çekim kuvvetleri altında, iki sıvı fazın (metal-metal oksit) ayrımı yanma dalgasının hemen bittiği bölgede başlamaktadır. Ergiyik fazların soğuması sırasında, faz ayrımının tamamlanması veya tamamlanamaması muhtemeldir. Faz ayrımı değerinin (η) ifadesi şu şekilde tanımlanmaktadır (η: faz ayrımı değeri, a: çekim kuvveti veya a_r: eksenel ivme, T_{ar}: faz ayrımının başladığı sıcaklık, d_m: metal damlasının çapı, α_1: ısı iletim katsayısı, E_v: viskozite için aktivasyon enerjisi, μ_0: viskozite faktörü, r: yarıçap) [43]:

$$\eta_s = \mathrm{A}\frac{{d^2}_m a}{\alpha_1 \mu_0} r\, exp(-E_v/RT_c)\left[1 - exp\left(-E_v\,(T_c - T_{ar})/RT_c{}^2\right)\right] \qquad \textbf{(2.4)}$$

Andreev ve arkadaşları, Ti+Al ve TiO_2+Al karışımlarından yola çıkarak yerçekiminin 50-1000 katı üzerinde çekim kuvvetleri altında titanyum aluminit fazı üretmişlerdir. Şekil 2.20'de verilen düzeneği kullanarak gerçekleştirilen çalışmalarda, 50 g ağırlığında toz karışımları kullanılmış olup, deneyler sonunda metal kazanım verimleri, saçılma miktarı, yanma hızı değerleri karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda enerji veren karışımların ilavesi (CaO_2+Al) ve yüksek çekim kuvvetinin kullanılması Ti-Al metali üretiminin daha kontrollü gerçekleşmesini ve istenilen fazların (Ti_3Al, TiAl, $TiAl_3$) ayrı ayrı üretilebilmesini sağlamıştır. Ayrıca artan çekim kuvveti ile birlikte Ti-Al ingot ile curufun faz ayrımının daha iyi olduğu ve daha ince taneli intermetaliklerin üretildiği tespit edilmiştir [44].



Şekil 2.20: Santrifüj sistemi deney düzeneği 1) elektrik motoru, 2) hız ölçer, 3) kolektör, 4) rotor, 5) fotodiot, 6) kuvars pota, 7) başlangıç toz karışımı, 8) tetikleyici [44]

Sanin ve arkadaşlarının yüksek çekim kuvvetleri altında yapmış oldukları araştırmalarda, çekim kuvvetinin elde edilen metal ve diğer SHS ürünlerinin makro ve mikro yapıları üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarda, yüksek çekim

kuvvetinin oksit fazındaki curufun daha yüksek viskozitesinden dolayı her zaman metal fazından ayrıldığını ve sıvı metal tarafından ıslatılmadığı tespit edilmiştir [45].

2.3.2 Düşük çekim kuvveti altında SHS (microgravity SHS)

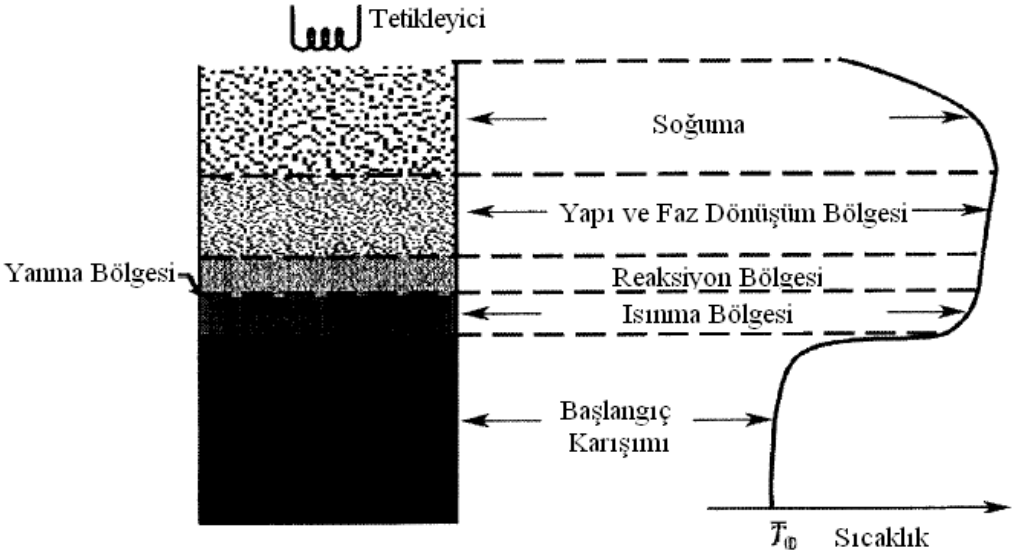
Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yönteminde uygulanan çekim kuvveti aşağıdaki süreçlere etki etmektedir:

- Reaktiflerin ve ürünlerin ergimeleri
- Ergimiş fazların yayınımı
- Damlacıkların birleşmesi
- Difüzyon ve konveksiyon
- Ergimiş metaldeki katı partiküllerin yüzdürülmesi
- Katı ürünlerin çekirdeklenmesi
- Kristal büyümesi
- Numune deformasyonu

Merzhanov ve arkadaşlarının yaptığı deneylerde, yerçekimi kuvveti suni olarak artırılıp azaltılmıştır. Deneyler parabolik uçuşlar boyunca ve uzay araçlarında gerçekleştirilmiştir. SHS Yöntemi, gerçekleşen yanma reaksiyonu kendiliğinden ilerleyen bir oto-dalga (autowave) prosesi olarak tanımlanmaktadır. Prosesin oto-dalga özelliği ise kimyasal reaksiyon boyunca açığa çıkan ısının sıcak ürünlerden soğuk ürünlere transferi olarak açıklanmaktadır. [46, 47].

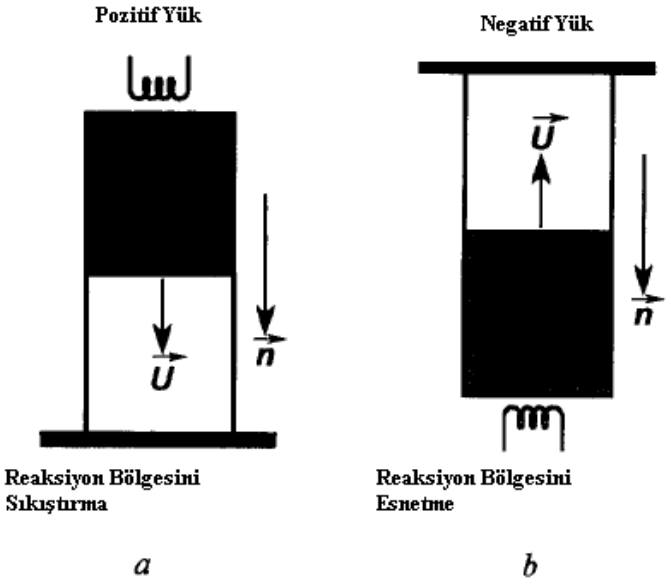
Normal koşullarda numune ısınan bölge, reaksiyon bölgesi, faz ve yapı dönüşümlerinin gerçekleştiği bölge ve reaksiyon ürünlerin soğumaya başladığı bölge olarak kısımlara ayrılmaktadır. Bu son iki kısım, oluşan nihai ürünün karakteristiği açısından son derece önemlidir. Yerçekimi kuvveti özellikle bu son iki bölgeyi etkilemekte ve sonuç ürünün karakteristiği üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olmaktadır [46].

Yapılan çalışmalarda düşük çekim kuvveti altında porozite miktarının normal koşullara kıyasla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak ise, reaksiyon sonucu ürün oluşurken, numunenin gevşemesini engelleyecek bir çekim kuvvetinin olmaması gösterilmiştir.

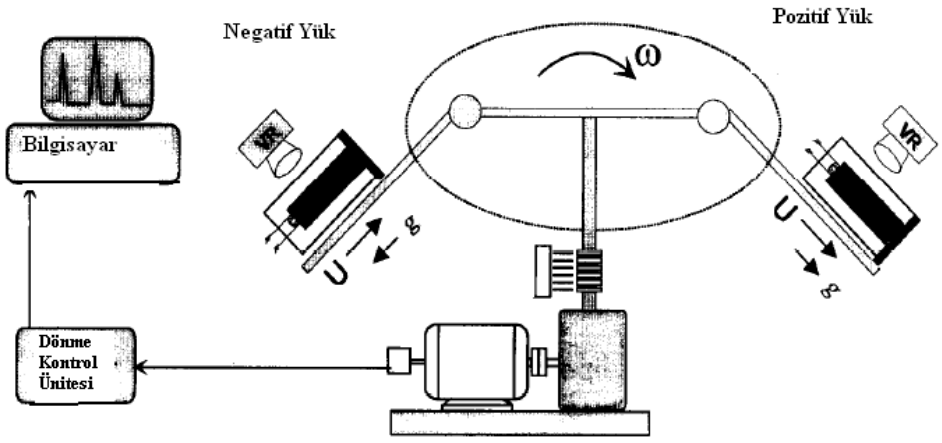


Şekil 2.21: SHS Reaksiyon Bölgelerinin Şematik Diyagramı [47]

Numune oluşumu sırasında gevşeme engellenemediği için, son ürün poroz bir yapıya sahip olmaktadır. Moore ve arkadaşları da (1994) düşük yerçekimi koşullarında artan porozite miktarını ve ürün boyunu yine aynı şekilde açıklamışlardır. Odawara ve arkadaşları ise (1995) düşük yerçekimi koşullarında gerçekleşen deneylerde reaksiyon sonucu tanelerin mikrogravitasyonel küçülme gösterdiklerini gözlemlemiştir [46].



Şekil 2.22: Negatif ve Pozitif Yüklerin Şematik Görünümü [46]



Şekil 2.23: Deney düzeneğinin Şematik Görünümü [46]

Farklı çekim kuvvetleri altında gerçekleştirilen deneylerde yanma hızı ve çekim ivmesi en önemli parametrelerdir. Şekil 2.22'te de görüldüğü üzere çekim kuvveti yanma bölgesini ya baskı yaparak daraltabilir, ya da uzatarak esnemesine sebep olabilmektedir. İlk durumda pozitif, ikinci durumda ise negatif bir yük uygulanmış olmaktadır. Bu pozitif ve negatif yüke göre, düşük ve ya yüksek çekim kuvveti sağlanmaktadır. Bu etki Slanting Etkisi olarak adlandırılmaktadır [46].

(Slanting (Eğim) Etkisi: Aynı çekim kuvvetinin negatif veya pozitif etkimesine göre, deneye uygulanan çekim kuvvetinin değiştirilmesi.)

Negatif çekim kuvveti altında gerçekleştirilen deneylerde, dipten yüzeye yanma devam ederken bazı parçalar birbirinden ayrılabilmektedir. Çekme gerilmelerinden oluşan bu durum yüzünden yanma süresince çok sayıda parça oluşmaktadır. Ti-C-Ni-Al sistemi incelenen bir çalışmada numunelerin dip kısımlarda oluşan porozitelerin yüzey kısımlara göre daha az olduğu görülmüştür [46].

NiO-Ni-Al sistemi incelenen başka bir çalışmada ise yerçekimi koşullarında bu sistemde faz ayrışması gerçekleşirken (ağır olan nikel fazının batıp, hafif olan alümina fazının yüzmesiyle) mikrogravite koşullarında faz ayrışması gerçekleşmemektedir. SHS çalışmalarında metal-curuf sistemleri göz önüne alındığında sonuç olarak yerçekimi koşullarında metal ve oksit tabakası olarak 2 tabaka oluşurken, düşük çekim kuvvetinde alümina içeren baloncuk ve küresel metal partikülleri oluşumu gözlenmektedir [46].

2.4 Vakum Ark Ergitme Yöntemi ile Rafinasyon Çalışmaları

Vakum ark ergitme (VAR – Vacuum Arc Remelting) prosesi yüksek kimyasal ve mekanik homojenliğe sahip metal ingotların üretilmesinde kullanılan ikincil bir ergitme yöntemidir. Geleneksel metalurjik yöntemlerin aksine, başlıca biyomedikal, havacılık ve uzay endüstrisi olmak üzere ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan alaşımların üretilmesinde kullanılan VAR Prosesi büyük ölçüde kontrol edilebilir malzeme üretilmesine olanak tanımaktadır [48]. Bu nedenden dolayı VAR prosesinin ayrıca başka prosesler kullanılarak üretilmiş olan alaşımların kalitesini artırmak amacıyla uygulama alanı mevcuttur [49]. Özellikle nikel, titanyum ve özel çelik alaşımlarında sıkça kullanılan bu üretim yönteminin geleneksel yöntemlere göre birçok avantajı bulunmaktadır. [48] Bunlardan başlıcaları:

- Ergimiş metalin katılaşma hızının kontrollü olması özelliği çökelme miktarını minimize ederken, mikroyapının da büyük ölçüde kontrol edilmesine olanak tanımaktadır.
- Açık fırın ortamında gerçekleşen ergime esnasında sıvı metal içerisinde çözünen azot, oksijen, hidrojen gibi gazların çeliğe ve çelik alaşımlarına zararlı olduğu bilinmektedir. Ancak vakum atmosferinde gerçekleşen ergime esnasında, sıvı metal üzerinden çıkan gazlar vakum çemberi tarafından yakalanmaktadır.
- Oksijen, karbon, kükürt ve magnezyum gibi yüksek buhar basıncına sahip elementler, vakum koşulları altında konsantrasyon açısından azalmaktadır.
- Merkez hattı üzerinde bulunan poroziteyi ve segregasyonu elimine etmektedir.

VAR prosesinde, ergime hızının üretim süresince sabit kalması ideal proses veriminin sağlanması açısından önem taşımakta olmasına rağmen bu sürecin kontrolü çok da kolay olmamaktadır. Bunun sebebi ise ısı transferinin konveksiyon (sıvı metal içerisinde), radyasyon, kondüksiyon ve adveksiyon (Lorentz Kuvveti sebebiyle) yoluyla birbirinden farklı ve karmaşık bir şekilde gerçekleşmesidir. Bundan dolayı, alaşım için istenen en uygun koşulları sağlamak için ergime hızı ve havuz geometrisinin de proses için dikkat edilmesi gereken unsurlar arasında olması gerekmektedir [50].

İleri teknoloji uygulamalarında kullanılan süperalaşımlara bakıldığında, kobalt esaslı alaşımların üretilmesinde genellikle vakum ergitme sistemlerinin kullanılmasına gerek olmayıp, atmosferik koşullar altında indüksiyon fırınlarında da üretilmesi mümkün olurken, aluminyum, titanyum, zirkonyum ve tantal içeren kobalt esaslı alaşımların üretimlerinin vakum altında olması gerekmektedir. Kobalt esaslı diğer alaşımlarda uygulanan vakum ark ergitme prosesi sonucunda, alaşımların dayanımlarının arttırıldığı, bileşimlerinin daha kontrollü olduğu ve içerdiği safsızlıkların uzaklaştırılması ile süneklik artışının sağlanabilmesi gibi avantajlara ulaşılabilinmektedir [50].

Bilimsel literatürde, laboratuvar ölçekli yapılan vakum ark ergitme sisteminin kullanıldığı çalışmalardan birisi olan ve Tursina ve ekibi tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Ce-Pt-Al üçlü sisteminde yeni bir aluminit oluşumu gerçekleştirilmiştir. Yüksek safiyete sahip seryum, platin ve aluminyum tozlarının kullanıldığı ve $Ce_2Pt_9Al_{16}$ stokiyometrisine sahip aluminit yapısının oluşturulmaya çalışıldığı deneylerde, Edmund Buehler MAM-1 marka cihaz kullanılmış olup elde edilen alaşımlar bir ay süresince 600°C sıcaklıkta tavlanmıştır. Çalışmanın sonucunda elde edilen alaşımların kristal yapılarına bakılmış olup, ortorombik kristal kafese sahip alaşımların yeni bir tür yapı oluşturarak katılaştığı bulunmuş ve bu yeni yapının parametreleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir [51].

Tkachuk ve Mar yapmış oldukları çalışmada $BaAl_4$-tip yapıya sahip alaşımların electron davranışları hakkında bilgi vermişlerdir. Sr-Au-In ve Sr-Au-Sn üçlü sistemleri üzerine yapılan bu çalışmada, bileşimi belirlenen alaşımlar yüksek safiyete sahip tozlarından yola çıkılarak ve Edmund Buehler MAM-1 marka vakum ark ergitme fırını kullanılarak üretilmişerdir. Çalışmada, üretilen alaşımların yapıları, band yapıları ve elektrik dirençleri hakkında ayrıntılı bilgilere yer verilmiştir [52].

Sunol ve arkadaşları yayınlamış oldukları çalışmada, ferromanyetik şekil hafızalı alaşımların yapı ve termal özellikleri hakkında bilgiler vermektedirler. Ni-Mn-Ga sistemine dayanan Heusler alaşımlarının Ga içermeyen Mn-Ni-In, Mn-Ni-Sn ve Mn-Ni-Sb sistemleri kullanılarak üretmeyi amaçladıkları çalışmada, alaşımların üretilmesi aşamasında Edmund Buehler MAM-1 marka vakum ark sisteminden yararlanılmıştır [53].

Tkachuk ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş oldukları bir başka çalışmada, Mo5B2Si-tip yapıya sahip Bizmut alaşımlarının davranışlarını incelemişlerdir. Ho-Co-Bi, Gd-

Co-Bi ve Dy-Co-Bi nadir metalleri içeren üçlü alaşımların Edmund Buehler MAM-1 marka vakum ark ergitme sistemi kullanılarak üretildiği bu çalışmada, bu sistemlerin 800°C sıcaklıktaki denge diyagramları ayrıntılı bir şekilde oluşturulmuştur [54].

Bie ve çalışma grubunun yayınlamış oldukları çalışmada, nadir metalleri de içeren üçlü alaşım sistemlerinin stokiyometrik oran ve kristal yapılarını incelemişlerdir. La, Er, Ce, Pr, Nd, Sm gibi nadir metallerin kullanıldığı RE-Ti-Sb titanyum antimonit sistemlerindeki amaçlanan alaşımlar yüksek safiyete sahip metal tozları kullanılarak Edmund Buehler MAM-1 marka vakum ark ergitme sistemi kullanılarak elde edilmiş olup, kristal sistemleri ve bunların özellikleri hakkındaki detaylı incelemelere yapmış oldukları makalede ayrıntılı bir şekilde yer verilmiştir [55].

Mar ve çalışma grubunun yapmış oldukları bir diğer çalışmada ise, nadir metalleri içeren krom-germanit sistemlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri hakkında bilgilere yer verilmiştir. Yüksek safiyetlere sahip La, Nd, Sm metal parçacıkları ile yüksek safiyetlerdeki Cr ve Ge tozları kullanılarak amaçlanan alaşım bileşimlerine, Edmund Buehler MAM-1 vakum ark sistemi kullanılarak ulaşılmıştır [56].

Ponweiser ve çalışma grubunun hazırlamış oldukları yayında, Al-Cu ikili faz denge diyagramı hakkında çalışmalarda bulunarak yüksek sıcaklık – düşük sıcaklık fazları ve faz değişimlerini incelemişlerdir. Yüksek safiyete sahip metallerin Edmund Buehler MAM-1 vakum ark sisteminde ergitilmesi sonucunda elde edilen Al-Cu alaşımlarının fiziksel özellikleri (ergime sıcaklıkları, faz dönüşümleri) DTA, XRD ve SEM teknikleri kullanılarak ortaya konulmuştur [57].

3. TERMODİNAMİK İNCELEMELER

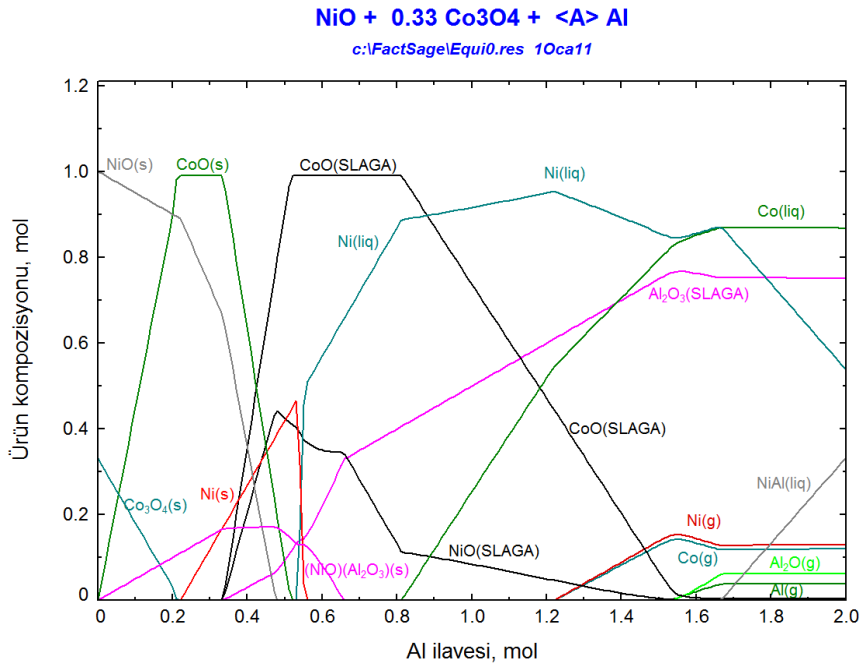
Farklı başlangıç toz karışımlarından yola çıkılarak redükleyici olarak aluminyumun kullanıldığı SHS yöntemi ile Ni-Cr-Al ve Ni-Co-Al üç bileşenli alaşımların üretim mekanizması termodinamik açıdan incelenmiştir.

Bu amaçla deneyler öncesi, kullanılacak hammaddelerin mol oranlarını ve reaksiyonun adiyabatik sıcaklığını belirlemek amacıyla FactSage 6.2 programı ile termokimyasal simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir [58]. Factsage, karmaşık proses simülasyonları yapabilen Windows™ tabanlı bir termokimyasal bilgisayar programıdır. Factsage programı ile binlerce sayıdaki saf bileşiğin yanı sıra, veritabanlarında (Fact, FS, SGTE vb.) yüzlerce alaşımın, sıvı ve katı oksit ve curufun, matın, ergimiş ve katı tuzun, ayrıca sulu çözeltinin termodinamik verisi mevcuttur. Factsage sahip olduğu modüller sayesinde kimyasal reaksiyon (Reaction), basınç-sıcaklık (Predom), Eh-Ph (Eph), dengeleme (Equilib) yanı sıra oksitlerin ve alaşımların faz diyagram hesaplamalarını (Phase Diagram) yapabilmekte ve sonuçları tablo veya grafiğe aktarabilmektedir. Factsage, metalurji (piro, hidro ve elektrometalurji) ve malzeme mühendisliği (kaplama, korozyon), kimya mühendisliği, inorganik kimya, jeoloji ve çevre mühendisliği gibi birçok alana hitap etmektedir.

3.1 Ni-Co-Al Sistemi

1 mol NiO ve 1/3 mol Co_3O_4 karışımının 1 atm ve oda sıcaklığında (298,15 K) farklı mol oranlarında Al ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin benzetimi grafiksel olarak Şekil 3.1'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere artan Al ilavesiyle Co_3O_4 önce bir alt oksiti olan katı CoO 'e, daha sonra curuf fazına geçmektedir. NiO ise önce reaksiyon ürünü Al_2O_3 ile katı nikel aluminata ($NiO.Al_2O_3$), daha sonra yükselen sıcaklık ile birlikte curuf fazına geçmektedir. NiO 'in katı halde redüksiyonu yaklaşık 0,2 mol Al ilavesiyle başlamakta, artan Al ilavesiyle (>0,5 mol) oluşan yüksek adyabatik sıcaklık redüklenmeye devam eden nikeli, sıvı forma dönüştürmektedir. Kobaltın redüksiyonu, nikel den farklı olarak curuf fazında iken gerçekleşmekte ve sıvı kobalt eldesi 0,8 mol Al ilavesinden sonra başlamaktadır.

Artan Al ilavesiyle curuftan Ni ve Co redüksiyonu miktarı artarken, reaksiyon sonucu oluşan adyabatik sıcaklık bir miktar Ni ve Co 'ın buharlaşmasına sebep olmaktadır. 1 mol NiO ve 1/3 mol Co_3O_4 ün redüksiyonu için gerekli stokiyometrik Al miktarı olan 1,55 mol aşıldıktan sonra fazla Al ilavesi, bir miktar Al ve Al_2O buharlaşmasına neden olmaklabirlikte, sıvı Ni ile reaksiyona girerek intemetalik bir faz olan NiAl 'u oluşturmaktadır.

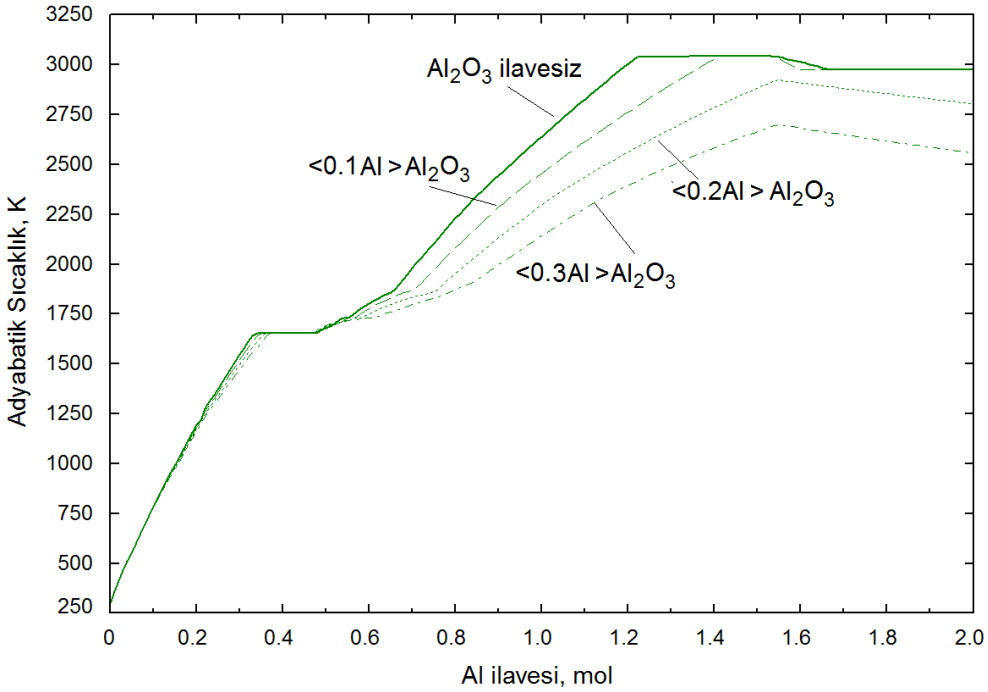


Şekil 3.1: 1 mol NiO ve 1/3 mol Co_3O_4 karışımının 1 atm ve oda sıcaklığında (298,15 K) farklı mol oranlarında Al ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin benzetimi [58]

1 mol NiO ve 1/3 mol Co_3O_4 karışımının, 1 atm ve oda sıcaklığında (298,15 K) farklı mol oranlarında Al ilavesiyle gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucu oluşan adyabatik sıcaklık değişiminin benzetimi grafiksel olarak Şekil 3.2'de verilmiştir. Sürekli çizgi ile gösterilen bu sıcaklık değişiminde maksimum sıcaklık aralığı 1,37-1,53 mol Al arasında 3042 K olarak hesaplanmıştır. Stokiyometrik Al ilavesinden sonraki ilavelerde ortam sıcaklığının büyük ölçüde düşmesi beklenirken, fazla Al'un sıvı Ni ile yaptığı NiAl intermetalik fazının oluşturduğu yüksek ekzotermik ısı bu sıcaklığın düşmesini engellemektedir.

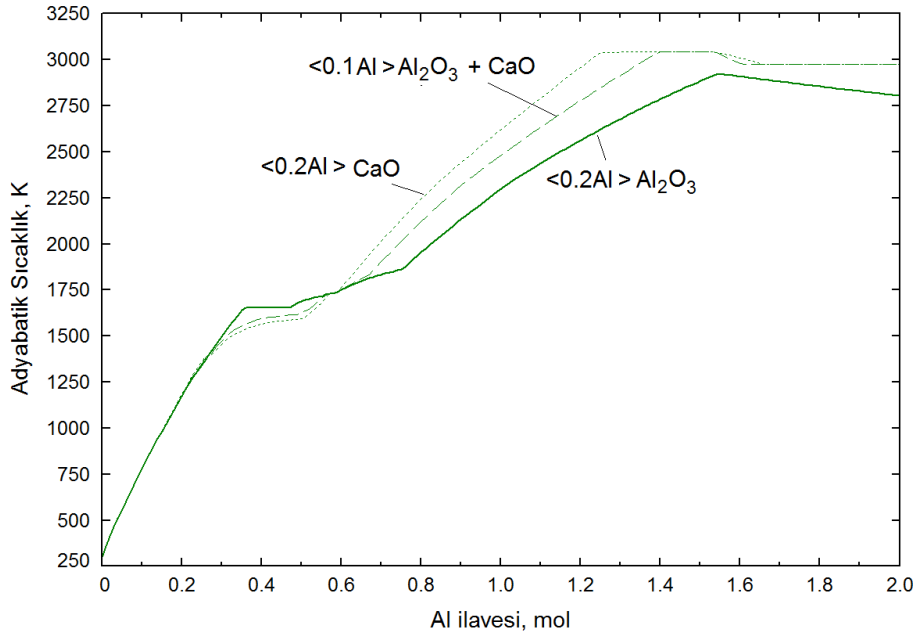
Şekil 3.2'de ayrıca, ısı bastırıcı olarak kullanılması planlanan Al_2O_3 ilavesinin adyabatik sıcaklık üzerinde etkisi gösterilmektedir. Isı bastırıcı olarak ilave edilen Al_2O_3'in amacı çok yüksek adyabatik sıcaklık sonucu oluşan reaksiyon ürün saçılmalarının yanı sıra metalik/oksidik buharlaşmaların önüne geçmektir.

Aluminyumun 0,1, 0,2 ve 0,3 katları kadar ilave edilen Al_2O_3'in sıcaklığa etkisi stokiyometrik Al (1,55 mol) şartlarında sırasıyla 3015, 2908 ve 2696 K olmaktadır.



Şekil 3.2: 1 mol NiO ve 1/3 mol Co_3O_4 karışımının 1 atm ve oda sıcaklığında (298,15 K) farklı mol oranlarında Al ve Al_2O_3 ilavesi sonucu oluşan adyabatik sıcaklık değişiminin benzetimi [58]

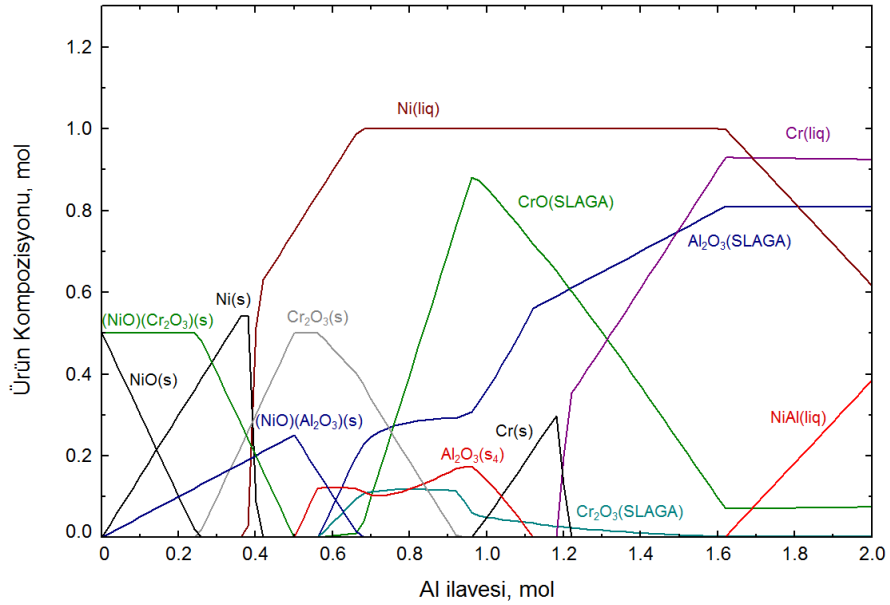
Şekil 3.3'de, ürün olarak oluşacak yüksek alumina curufunun ergime sıcaklığını düşürmesi ve içerisindeki nikel ve kobalt oksidin çözüğünürlüğünü azaltması beklenen CaO ilavesinin adyabatik sıcaklığa etkisi grafiksel olarak gösterilmiştir. Al'un 0,2 katı Al_2O_3, 0,1 katı Al_2O_3+CaO ve 0,2 katı CaO kullanıldığı şartlar karşılaştırıldığında, CaO ilavesinin sistemdeki adyabatik sıcaklığı oldukça artırdığı, bunun da sistemi olumsuz etkilediği anlaşılmıştır. Bu sebepten ötürü diğer alaşım sistemleri için CaO ilaveli benzetim süreçleri gerçekleştirilmeyecektir.



Şekil 3.3: CaO ilavesinin adyabatik sıcaklığa etkisi [58]

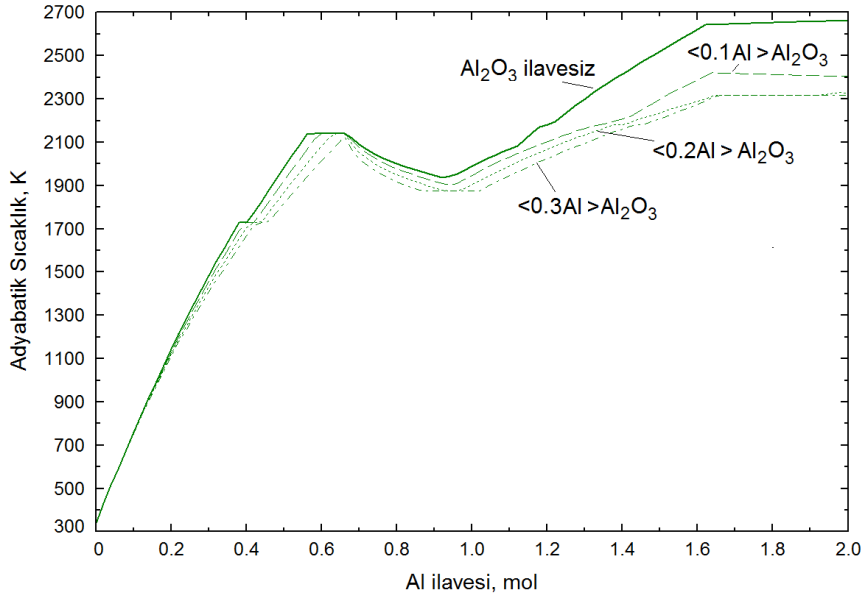
3.2 Ni-Cr-Al Sistemi

1 mol NiO ve 0,5 mol Cr_2O_3 karışımının 1 atm ve oda sıcaklığında (298,15 K) farklı mol oranlarında Al ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin benzetimi grafiksel olarak Şekil 3.4'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere NiO ve Cr_2O_3 öncelikle bazik-asidik etkiden ötürü öncelikle $NiO.Cr_2O_3$ ara ürünü oluşturmakta; serbest NiO ise Al ile reaksiyona girip katı Ni oluşturmaktadır. Al ilavesiyle oluşan reaksiyon ürünü Al_2O_3 ise $NiO.Cr_2O_3$ fazındandaki NiO ile reaksiyona girerek $NiO.Al_2O_3$ ara ürününü oluşturmakta ve sonuçta Cr_2O_3'ü serbestleştirmektedir. Cr_2O_3 öncelikle curuf fazına, 0,6 mol Al ilavesi sonrası yine curuf içerisinde alt oksidi olan katı CrO'e, 0,96 mol Al ilavesinden sonra ise katı Cr'a redüklenmektedir. 1 mol NiO ve 0,5 mol Cr_2O_3'in tamamının redüklenmesi için gerekli stokiyometrik Al miktarından (1,62 mol) sonraki ilavelerde NiAl intermetalik bileşiği oluşmaktadır.



Şekil 3.4: 1 mol NiO ve 0,5 mol Cr_2O_3 karışımının 1 atm ve oda sıcaklığında (298,15 K) farklı mol oranlarında Al ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin benzetimi [58]

Şekil 3.5'te 1 mol NiO ve 0,5 mol Cr_2O_3 karışımının farklı mol oranlarında Al ve ısı bastırıcı olarak kullanılması planlanan Al_2O_3 ilavesinin adyabatik sıcaklık üzerinde etkisi gösterilmektedir. Al'un 0, 0,1, 0,2 ve 0,3 katları kadar ilave edilen Al_2O_3 'in sıcaklığa etkisi stokiyometrik Al (1,62 mol) şartlarında sırasıyla 2636, 2395 ve 2300 ve 2290 K olmaktadır. Görüldüğü üzere en belirgin sıcaklık düşüşü Al un 0,1 katı oranında Al_2O_3 kullanıldığı şartlardır.



Şekil 3.5: 1 mol NiO ve 0,5 mol Cr_2O_3 karışımının 1 atm ve oda sıcaklığında (298,15 K) farklı mol oranlarında Al ve Al_2O_3 ilavesi sonucu oluşan adyabatik sıcaklık değişiminin benzetimi [58]

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile yeni ve özel alaşımların üretimi için iki aşamalı deneysel "ön çalışmalar" yapılmıştır. Deneysel çalışmaların ilk aşamasını oksitli malzemelerden hareketle düşük maliyetli ve yüksek hızda üretim olanağı sağlayan SHS yöntemiyle redükleyici olarak alüminyum tozu kullanılarak Ni-Cr-Al ve Ni-Co-Al üç bileşenli alaşımların üretilmesi, ikinci aşamasını ise ilk aşamada oluşan alaşımların vakum ark ergitme sisteminde rafinasyonu oluşturmaktadır.

Üretim esnasında gerçekleşmesı olası bazı reaksiyonlar dolayısıyla ürün kompozisyonunda meydana gelebilecek küçük farklılıkların yanı sıra yüksek enerji açığa çıkararak gerçekleşen reaksiyon sonucu saçılma kaynaklı kayıplar gibi dezavantajlar oluştursa da; çok düşük enerji tüketimi, prosesin birkaç saniye sürede tamamlanması, enerji yoğun diğer yöntemler (EAF de karbotermik redüksiyon, VAR prosesi, vb.) yerine ucuz ve basit teknoloji gerektiren proses teçhizat gereksinimleri, reaksiyonun soğuma aşamasının kontrol altına alınabilmesi gibi üstünlükleri nedeniyle SHS üretim tekniği seçilmiştir.

4.1 SHS Deneyleri Hammaddeleri, Teçhizatları ve Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmaların ilk aşaması olan SHS deneylerinde, alaşım kaynağı hammaddeler (Cr_2O_3, NiO, Co_3O_4, Al vb) ile curuflaştırıcı, ısı azaltıcı ve arttırıcı gibi fonksiyonel ilaveler (Al_2O_3, CrO_3, $KClO_3$, Fe, Cr vb) kullanılmıştır. Yüksek safiyette alaşımların üretiminin amaçlandığından dolayı Alfa Aesar şirketinden temin edilen yüksek safiyete sahip alaşım kaynağı hammaddeler kullanılmıştır. Kullanılan hammaddeler safiyetleri ve tane boyutu değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

SHS yöntemiyle üretim sırasında gerçekleşecek bazı temel kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

$$a\ NiO + b\ Cr_2O_3 + c\ Al = Ni_xCr_yAl_z + \alpha\ Al_2O_3, \quad \textbf{(4.1)}$$

$$a\ NiO + b\ Co_3O_4 + c\ Al = Ni_xCo_yAl_z + \alpha\ Al_2O_3, \quad \textbf{(4.2)}$$

Çizelge 4.1: SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin safiyet ve tane boyutu değerler

Bileşen	Safiyet, %	Tane Boyutu
Cr_2O_3	98,00	45 mikron altı
Co_3O_4	99,70	38 mikron altı
NiO	99,00	45 mikron altı
Al_2O_3	99,98	1 mikron altı
Al	99,50	45 mikron altı

Yapılacak deney sayısını azaltmak amacıyla farklı başlangıç karışımları, uygun curuflaştırıcı, ısı düzenleyici ilaveleri ve farklı başlangıç sıcaklıkları göz önüne alınarak yukarıda verilen reaksiyonların detaylı termodinamik benzetim çalışmaları yapılmış ve planlanan deneysel çalışmalarda kullanılacak hammadde miktarları Çizelge 4.2'te verilmiştir.

Çizelge 4.2: SHS deneylerinde kullanılacak hammadde karışım miktarları (g)

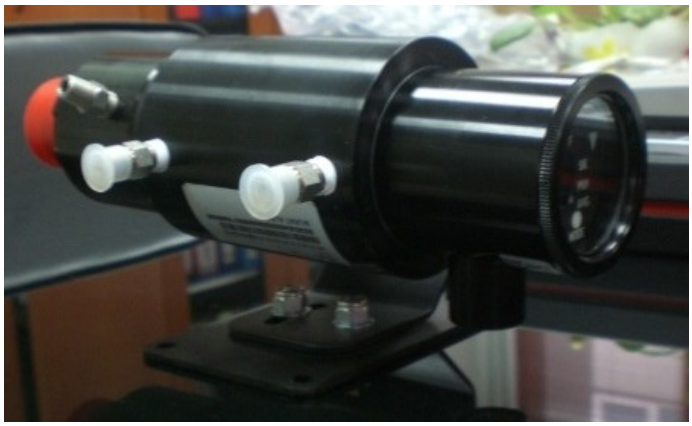
	Deney Numarası	**A1**	**A2**	**A3**	**A4**	**A5**
Ni-Co-Al	**NiO**	114,844	86,133	57,422	28,711	0,000
	Co_3O_4	0,000	27,429	54,859	82,288	109,717
	Al	35,156	36,438	37,720	39,001	40,283
	Toplam Karışım	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000
	Deney Numarası	**B1**	**B2**	**B3**	**B4**	**B5**
Ni-Cr-Al	**NiO**	114,844	86,133	57,422	28,711	0,000
	Cr_2O_3	0,000	26,292	52,583	78,875	105,166
	Al	35,156	37,576	39,995	42,415	44,834
	Toplam Karışım	150,000	150,000	150,000	150,000	150,000

Hammadde toz karışımları, gerekli stokiyometrilerde hassas terazi ile tartılarak hazırlanmıştır. Oluşturulan harman metal bir kutu içine yerleştirilerek WAB marka turbula karıştırıcıda 30 dakika süre boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra hammadde harmanı grafit pota içerisine dökülmüş ve sıkıştırılmıştır. Deneylerde kullanılan grafit pota, 140 mm yüksekliğinde dış çapı 50 mm ve iç çapı 400 mm olan silindir ile dış çapı 50 mm olan ortasında 400 mm çaplı 10 mm yüksekliğinde yüzeyi bulunan iki ayrı parçadan oluşacak şekilde tasarlanmıştır. Çift sarımlı Cr-Ni direnç teli pota içerisine dökülüp sıkıştırılan hammadde harmanının üst kısmında açılan bir oyuğa yerleştirilmiş, direnç teli ile güç kaynağı arasındaki elektrik bağlantısı bakır kablo ile yapıldıktan sonra potanın ağzı bir kapak ile kapatılmıştır. Açık atmosferde gerçekleştirilen SHS deneyleri, güç kaynağından direnç teline elektrik verilip, direnç teli üzerine dökülen hammadde harmanının

tetiklenmesi ile başlamıştır. Pota soğuduktan sonra, iki parça şeklinde tasarlanan grafit potanın altlık kısmı çıkarılarak metal ve curuflar elde edilmiştir. SHS deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 4.1'de verilmiştir. SHS deneylerinde ulaşılan sıcaklığın ölçülmesinde ve reaksiyon hızlarının hesaplanmasında Şekil 4.2'te verilen Raytek marka RAYMR18C kızılötesi sıcaklık ölçüm cihazından yararlanılacaktır.



Şekil 4.1: SHS deney düzeneği



Şekil 4.2: Kızılötesi sıcaklık ölçüm cihazı

4.2 Yerçekimi Altında Gerçekleştirilen Çalışmalar

Birçok kısmı İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Üretim Metalurjisi Pilot Tesisi laboratuvarında gerçekleştirilen çalışmalarda, normal atmosferik koşullar altında SHS deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, Alfa Aeser firmasından temin

edilen yüksek safiyetlere sahip metal oksit tozları ile metalik aluminyum tozları kullanılmıştır.

Normal atmosfer koşulları altında gerçekleştirilen SHS deneylerinde tez çalışması boyunca üretimi amaçlanan alaşımlar için gerçekleşecek temel kimyasal reaksiyonlar şu şekildedir:

$$v_1\,(3NiO+2Al) + v_2\,(Cr_2O_3+2Al) + v_3\,Al \rightarrow Ni_xCr_yAl_z + Al_2O_3 \qquad \textbf{(4.3)}$$

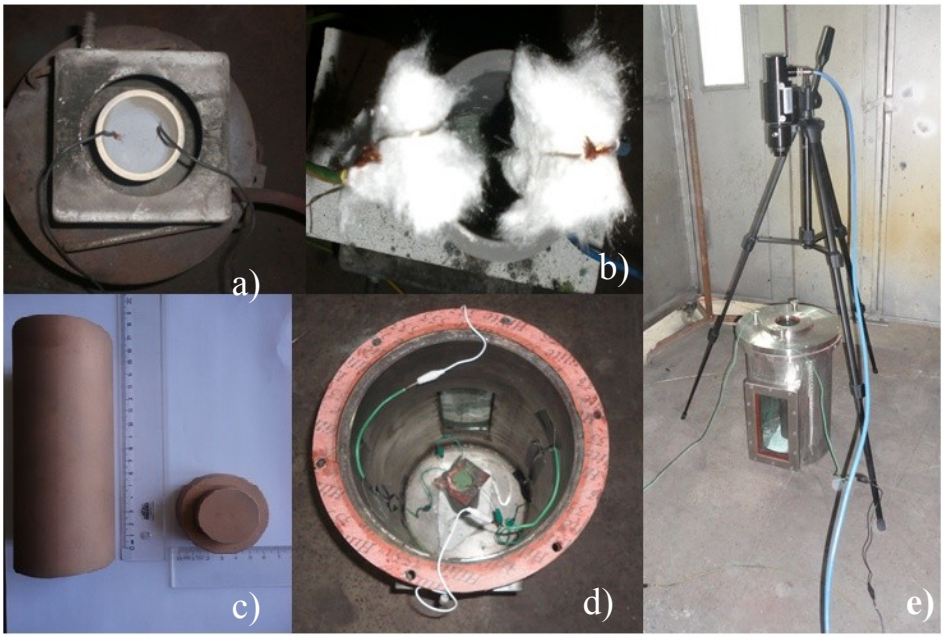
(i) Ni-92, Cr-0, Al-8
(ii) Ni-73, Cr-19, Al-8
(iii) Ni-51, Cr-41, Al-8
(iv) Ni-27, Cr-64, Al-9
(v) Ni-0, Cr-91, Al-9

$$v_1\,(3NiO+2Al) + v_2\,(3Co_3O_4+8Al) + v_3\,Al \rightarrow Ni_xCo_yAl_z + Al_2O_3 \qquad \textbf{(4.4)}$$

(i) Ni-92, Co-0, Al-8
(ii) Ni-71, Co-21, Al-8
(iii) Ni-49, Co-43, Al-8
(iv) Ni-25, Co-67, Al-8
(v) Ni-0, Co-92, Al-8

Hammadde toz karışımları, belirlenen stokiyometrilerde ve toplam 150 gram ağırlıkta olmak üzere hassas terazi ile tartılarak hazırlanmıştır. Oluşturulan harman metal bir kutu içine yerleştirilerek WAB marka turbula karıştırıcıda 15 dakika süre boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra hammadde harmanı reaksiyonların gerçekleştirileceği pota içerisine dökülmüş ve sıkıştırılmıştır. Laboratuvarımızda gerçekleştirilen ve normal atmosferik koşullarda yerçekimi etkisi altında yapılan deneylerde, öncelikle bileşimi ağırlıkça % 48 Al_2O_3, % 25 SiO_2, % 25 MgO, % 2 CaO olan ve ağız yarıçapı 43 mm ve iç yüksekliği 93 mm olan konik şeklindeki şamot potalar kullanılmıştır. Deneylerin devamında, ikinci pota olarak termal şok direnci yüksek olan grafit malzemesinden imal edilen ve yüksekliği 140 mm ve iç çapı 40 mm olan silindir ile dış çapı 50 mm olan ortasında 40 mm çaplı 10 mm yüksekliğinde yüzeyi bulunan birbirine tam oturan iki parçadan oluşan tasarım kullanılmıştır. Ayrıca deneylerin devamında, grafit potadaki ölçülere sahip ve yine birbirine tam oturan iki parçalı tasarımdan oluşan bakır potalar da kullanılmıştır. Çift sarımlı Cr-Ni direnç teli pota içerisine dökülüp sıkıştırılan hammadde harmanının üst kısmında açılan bir oyuğa yerleştirilmiş, direnç teli ile güç kaynağı arasındaki elektrik bağlantısı bakır kablo ile yapıldıktan sonra potanın ağzı bir kapak ile kapatılmıştır. Açık atmosferde gerçekleştirilen SHS deneyleri, güç kaynağından direnç teline elektrik verilip, direnç teli üzerine dökülen hammadde harmanının

tetiklenmesi ile başlamıştır. Pota soğuduktan sonra, metal ve curuflar kırılarak ayrılmış ve karakterizasyon çalışmalarına başlanmıştır. SHS deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzenekleri Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3: Yerçekimi altında gerçekleştirilen SHS deneyi düzenekleri a) Şamot pota, b) Grafit pota, c) Bakır pota, d) SHS reaktörü, e) Genel sistem

4.3 Yüksek Çekim Kuvvetleri Altında Gerçekleştirilen Çalışmalar

Rusya Bilimler Akademisine bağlı olan ve Chernogolovka, Rusya'da bulunan Yapısal Makrokinetik ve Malzeme Bilimleri Enstitüsü laboratuvarlarında gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda, yerçekimi (a = 1 g) ve yüksek çekim kuvvetleri (a = 1 - 1000 g) altında çalışmalar yapılmıştır. Rusya'da gerçekleştirilen deneylerde kullanılan reaksiyon tozları safiyet değerleri ve tane boyutları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3: Çekim kuvvetlerinin etkisinin incelendiği çalışmalarda kullanılan hammadde safiyet değerleri ve tane boyutları

Bileşen	Safiyet, %	Tane Boyutu
NiO	98,0	50 mikron altı
Cr_2O_3	99,0	50 mikron altı
Co_3O_4	Co % 71,0-74,0	50 mikron altı
V_2O_5	99,4	50 mikron altı
MnO_2	97,7	50 mikron altı
Fe_2O_3	99,6	50 mikron altı
Al_2O_3	99,9	10 mikron altı
Al	98,0	50 mikron altı

Yüksek çekim kuvetlerinin etkisinin incelendiği çalışmalarda, üretilmesi amaçlanan alaşımlar için kullanılan reaksiyonlar ve belirlenen alaşım bileşimleri şu şekildedir:

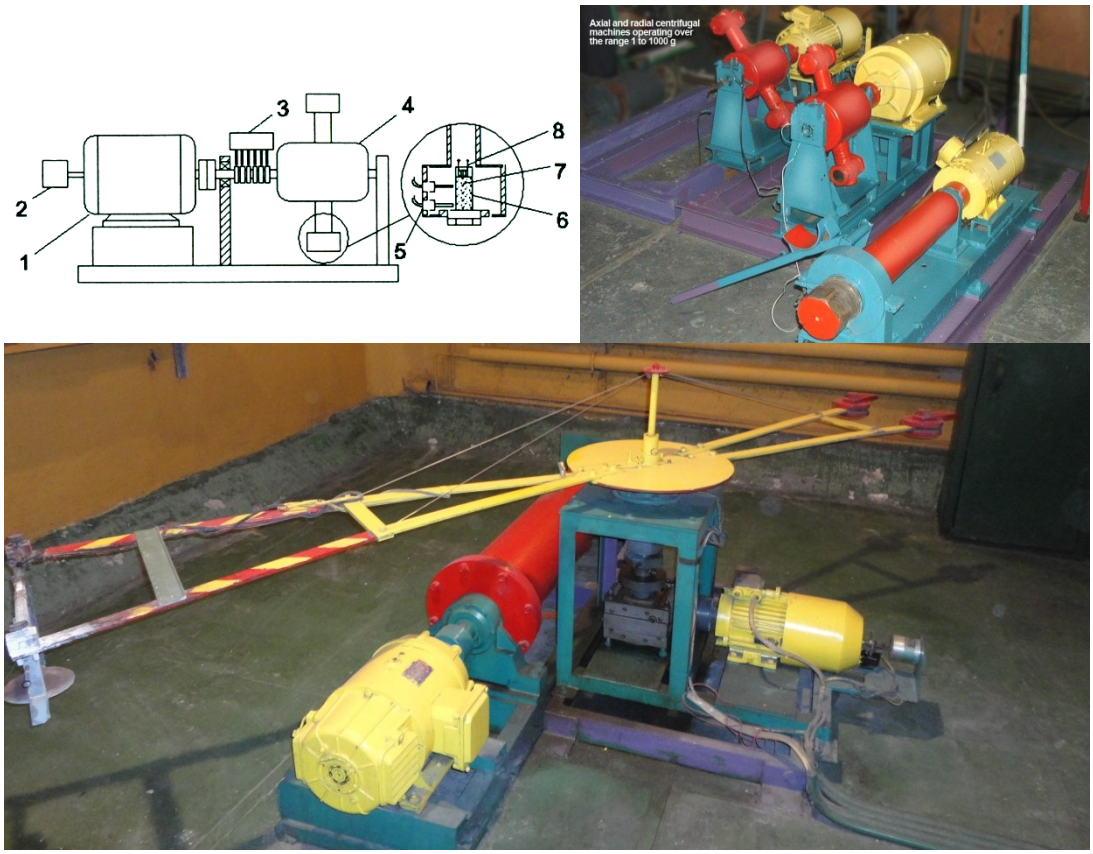
$$v_1\,(3NiO+2Al) + v_2\,(Cr_2O_3+2Al) + v_3\,Al \Rightarrow Ni_xCr_yAl_z + Al_2O_3 \qquad \textbf{(4.5)}$$

(1) Ni-30, Cr-65, Al-5
(2) Ni-45, Cr-50, Al-5
(3) Ni-60, Cr-35, Al-5
(4) Ni-75, Cr-20, Al-5

$$v_1\,(3Co_3O_4+8Al) + v_2\,(3V_2O_5+10Al) + v_3\,Al \Rightarrow Ni_xV_yAl_z + Al_2O_3 \qquad \textbf{(4.6)}$$

(1) Ni-30, V-65, Al-5
(2) Ni-45, V-50, Al-5
(3) Ni-60, V-35, Al-5
(4) Ni-75, V-20, Al-5

SHS deneylerinde kullanılacak başlangıç karışımları öncelikle 100°C sıcaklıkta çalışan kurutucu fırında (etüv) 20 dakika süresince kurutulmuş ve tozların soğumasını takiben 0,1 g hassasiyetteki terazide hesaplanan değerlere göre tartımları alınmıştır. Tartımdan sonra reaksiyon tozları metal bir kap içericine yerleştirilmiş ve kapağı sıkıca kapatılarak 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Başlangıç toz karışımı ağırlığının reaksiyon ürünlerine olan etkilerinin incelendiği çalışmalarda 40 – 1000 gram arasında değişen miktarlarda başlangıç karışımları hazırlanmıştır. Başlangıç karışım miktarının fazla olduğu durumlarda karıştırma işlemi sırasında toplam toz miktarının 1/10'u oranında sisteme çelik bilyalar ilave edilmiş bu sayede karışımların homojen bir şekilde karıştırılması sağlanmıştır. Hazırlanan karışımlar farklı boyut ve hacimlerde hazırlanan grafitten ve bakırdan imal edilmiş potalara şarj edilmiş ve pota içerisinde sıkıştırılarak reaksiyonlar için hazır hale getirilmiştir. Çekim kuvvetlerinin etkisinin incelendiği deneylerde iç çapı 40 mm ve dış çapı 50 mm olan bakır ve grafit potalar kullanılmış olup, başlangıç karışımı ağırlığının sonuç ürünler üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda iç çapı 20 - 80 mm arasında değişen grafit potalar kullanılmıştır. Dikey ve yatay çalışan santrifüj cihazının şematik gösterimi ve görüntüsü Şekil 4.4'da verilmiştir.



Şekil 4.4: Çekim kuvvetinin etkinin incelendiği SHS deney düzeneği 1) elektrik motoru, 2) hızölçer, 3) kolektör, 4) rotor, 5) fotodiot, 6) pota, 7) başlangıç toz karışımı, 8) tetikleyici

Dikey hareket yaparak çalışan sanrtifüj cihazı için reaksiyon başlamadan önce herhangi bir işlem yapılmamasına karşılık, yatay yönde hareket yaparak çalışan santrifüj cihazı için dönüş hızını sabitlemek için potanın konulacağı bölmenin diğer tarafına, pota ve başlangıç toz karışımı toplam ağırlığına sahip bir karşıt ağırlık yerleştirilmektedir. Bu sayede yerçekiminin 1000 katına varan çekim kuvvetleri altında bile sorunsuz çalışmaların yapılabilmesi mümkün olmaktadır. Dikey yönde hareket yaparak çalışan santrifüj cihazında yerçekiminin 50 katına varan çekim kuvvetlerinde deneyler gerçekleştirilebilmektedir. Pota içerisine şarj edilen başlangıç karışımı üzerine Ni-Cr direnç teli yerleştirilmekte ve direnç teli 0,4 mm çapa sahip bakır direnç teline tutturularak güç kaynağına bağlanmaktadır. Kapalı bir odada gerçekleştirilen deneylerde, belirlenen çekim kuvvetine çıkılması için gerekli dönüş hızı hesaplanmış ve bu dönüş hızına ulaşıldıktan sonra güç kaynağından 20-25 A arasında bir elektrik akımı verilerek reaksiyonlar dışarıdan tetikleme ile başlatılmıştır. Soğumanın ardından santrifüj cihazı durdurulmakta ve pota dışarı

alınarak metal ve curufun ayrılması oda sıcaklığında yapılmıştır. Ayrılan metal ve cüruflar daha sonra karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur.

Yerçekimi ve yüksek çekim kuvvetleri altında gerçekleştirilen SHS deneyleri sonucunda elde edilen ürünler Thermo Scientific marka NITON XL3t model XRF (X-ışını spektrofotometresi) analiz cihazı, CAMECA marka SX-100 model EPMA (Elektron prob mikro analizörü) cihazı, JEOL marka JSM 7000F model SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve JEOL marka JCXA-733 model Elektron prob X-ışını mikroanalizatörü (Rusya) cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca deneyler öncesinde FactSage 6.1, Termo ve HSC 5.11 yazılımları kullanılarak termodinamik benzetim çalışmaları yapılmıştır.

4.4 Mini Vakum Ark Ergitme Sisteminde Gerçekleştirilen Rafinasyon Deneyleri ve Deneylerin Yapılışı

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi reaksiyonları sonucunda hem normal yer çekimi koşullarda hem de yüksek çekim kuvveti altında üretilen alaşımlar, reaksiyonların hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve üretilen ürünlerin hızlı bir şekilde soğutulmasından dolayı heterojen dağılım gösterebilmektedir. Üretilen ürünlerin daha homojen hale gelmesi ve metal içerisinde bulunan safsızlıkların giderilebilmesi için, Edmund Buehler Marka MAM-1 model laboratuvar ölçekli vakum ark ergite fırınından yararlanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan vakum ark fırınının görüntüsü Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5: Rafinasyon çalışmalarında kullanılan laboratuvar ölçekli vakum ark ergitme sistemi

Rafinasyon kademesinde kullanılan mini vakum ark fırınında, ark kaynağı olarak kullanılan elektrot tungsten metalinden imal edilmiştir. En fazla 20 g alaşımın ergitilebildiği sistemde, alaşımlar içerisinden soğutucu su geçirildiği bakır altlık üzerine yerleştirilip cihazın alt tarafından sıkıştırılarak vakum ortamına alınmaktadır. Oluşabilecek saçılmaların önüne geçilmesi için bakır altlık üzerine silindir biçiminde kuvars bir cam plaka konulmaktadır. Numune yerleştirilip sistem kapatıldıktan sonra, vakum pompası çalıştırılarak sistem basıncı 1 torr (10^{-3} bar) değerinin altına düşürülmekte daha sonra vakum kapatılıp sisteme yüksek safiyette (% 99,998) inert argon gazı verilmektedir. Bu çevrim üç defa uygulanarak sistem içerisindeki hava temizlenmektedir. Argon gazı altında gerçekleştirilen ergitme işlemi tungsten elektrota güç uygulanıp bakır altlık ile arasında ark oluşturulduktan sonra başlamaktadır. Oluşturulan ark ile 1 - 2 dakika süresince alaşım ergitilmekte ve gözlem pencerelerinden alaşım kontrol edilmektedir. Çalışma süresince bakır altlık içerisinden geçen soğutma suyu numune ile altlığın reaksiyona girmesini

engellemektedir. Ergitme işlemi bittikten sonra sistemin soğuması beklenmekte ve soğuma sonrasında sistem içerisinde bulunan argon gazı boşaltılarak numune çıkarılmaktadır. Daha homojen bir ergitmenin gerçekleşmesi için ergime sonrası soğutulan alaşım ters çevrilerek ikinci defa ergitmeye maruz bırakılmaktadır. Ergitme sırasında oluşan arkın görüntüsü Şekil 4.6'te verilmiştir.



Şekil 4.6: Ergitme sırasında oluşan elektrik arkı

4.5 Hammadde Miktarının Etkisinin İncelendiği Çalışmalar

Rusya Bilimler Akademisine bağlı olan ve Chernogolovka, Rusya'da bulunan Yapısal Makrokinetik ve Malzeme Bilimleri Enstitüsü (ISMAN) laboratuvarlarında gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda, yerçekiminin 40 katındaki yüksek çekim kuvvetlerinde (a = 40 g-force) reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Ni-Cr-Al üçlü sistemi için % 75 Ni, % 20 Cr ve % 5 Al bileşimine sahip alaşımların üretilmesinin amaçlandığı çalışmalarda kullanılan grafit potanın iç çapı ve başlangıç hammadde karışımı ağırlıkları Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4: 40 g çekim kuvveti altında başlangıç hammadde ağırlığının sonuç ürünler üzerine etkisinin incelendiği deney parametreleri

Potanın İç çapı, mm	Başlangıç Ağırlığı, g
20	40
40	130
50	300
80	1000

4.6 Karakterizasyon Çalışmaları

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi sonucunda üretilen alaşım ve cürufların XRF analizleri İ.T.Ü. Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde mevcut olan Thermo Scientific marka Niton XL3t XRF analiz cihazı kullanılarak yapılmış olup, analizlerde en yüksek 50 kV ve 100μA çalışma koşullarında çalışabilen ve toplamda 2 W güçte çalışan Bakır anot bulunan X-ışını tüpünden yararlanılmıştır. Alaşımların analizlerinde 2 ayrı bölgeden ölçüm alınıp ortalamaları değerlendirilmiş olup, cüruflar analiz öncesi tamamen öğütülerek analizleri yapılmıştır. Analizler sırasında, düşük atom numarasına sahip elementlerin bileşimlerinin doğru olarak bulunabilmesi için sisteme Helyum gazı verilmiş, analiz süreleri alaşımlar için 60 saniye cüruflar için 80 saniye olarak seçilmiştir.

Deney sonuçlarının irdelenmesi kısmında verilen reaksiyon hızları ile ilgili grafikler, SHS reaksiyonun başlamasından, reaksiyonun bitişine kadar geçen sürenin, pota içerisine şarj edilen toz karışımının uzunluğuna oranlanması ile bulunmakta ve çizilmektedir.

SHS reaksiyonları sonucunda elde edilen curuflar ve alaşımların XRD analizleri İ.T.Ü. Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde mevcut olan Panalytical marka PW3040/60 model X-ışını difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Anot malzemesi bakır olan ve 45 kV – 40 mA güçte çalışan X-ışınının kullanıldığı analizlerde tarama açısı 10 – 90° olarak seçilmiş olup 0,026° adım aralıklarında değerler alınarak 2°/dakika hızlarda analizler tamamlanmıştır. Analiz için numuneler 16 mm çapı ve 3 mm derinliği olan numune tutucuları içerisine yerleştirilmiş olup, numune tutucuları 15 devir/dakika hızla dönüş yapabilen bölmeye konularak çekimler yapılmıştır. Elde edilen analiz çıktıları X'Pert HighScore Plus 2.2b programı ve ICDD ile ICSD veritabanları kullanılarak tahlil edilmiş olup deney sonuçlarının irdelenmesi kısmında verilere yer verilmiştir.

5. DENEY SONUÇLARI ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ

5.1 Yerçekimi Altında Gerçekleştirilen Deney Sonuçları

Bu çalışmalarda her iki ekip farklı oranlarda ve bileşimlerde SHS ürünleri için farklı potalar kullanmıştır. Bu amaçla kullanılan pota cinsine ve yürütücü ekibe göre alt başlıklar verilmiştir.

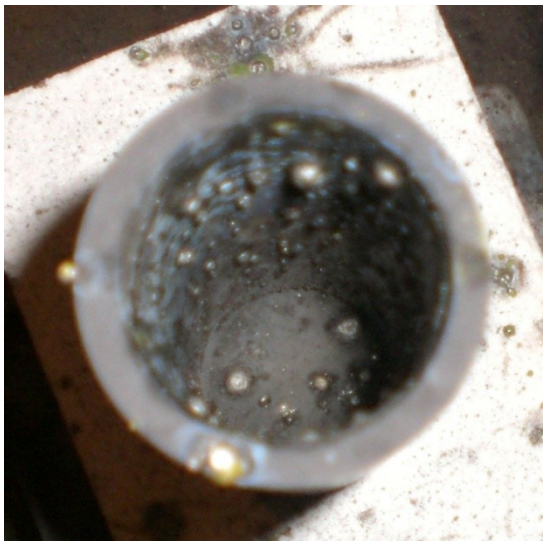
5.1.1 Grafit pota kullanılan SHS deney sonuçları – İTÜ

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi deneyleri aşamasında kullanılan farklı orandaki hammaddelerin reaksiyonu sonucu oluşan alaşım ağırlıkları Çizelge 5.1'da verilmiştir.

Çizelge 5.1: SHS deneyleri sonunda elde edilen alaşımların ağırlıkları

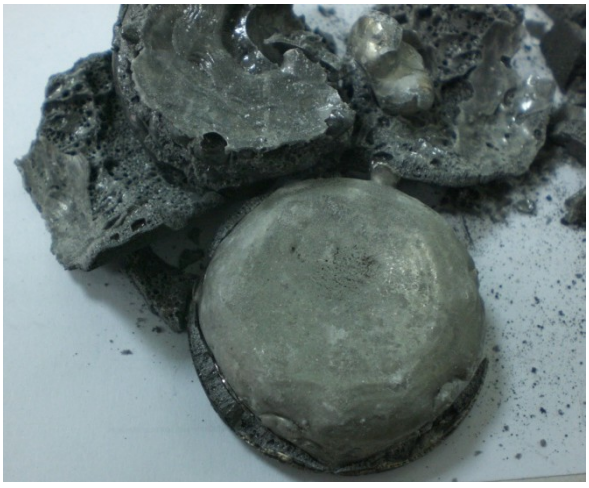
Deney Numarası	Yapılan İlave	Alaşım Ağırlığı, g	Verim, %
A1	İlave yok	6,6	6,75
A2	İlave yok	12,5	13,11
A3-1	% 5 Al_2O_3	9,1	9,8
A3-2	% 10 Al_2O_3	83,2	89,56
A3-3	% 10 CaO	2,5	2,70
A3-4	% 5 CaO + % 5 Al_2O_3	13,6	14,65
A5-1	% 5 Al_2O_3	4,7	5,34

Ni-Co-Al üçlü alaşım sisteminin çalışıldığı SHS deneyleri sonunda elde edilen alaşımların miktarlarının düşük olmasının nedeni 3300 – 4100 J/g değerleri arasında değişen ekzotermik reaksiyonun şiddetli bir biçimde gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Deneylerin gerçekleştirildiği grafit potanın termal şok dayanımının yüksek olmasından dolayı, ekzotermik reaksiyon sonucu hızlı bir şekilde ısınması sorun teşkil etmemektedir. Reaksiyon sonucunda saçılma ile sistemden uzaklaşan yapılarla birlikte grafit pota iç kısmında alaşım ve curufların varlığı tespit edilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1: A1 kodlu deney sonucunda grafit pota iç yüzeyinde biriken alaşım ve curuf resmi

A3-2 kodlu deneyde, hammadde harmanının % 10'u kadar sisteme ilave edilen Al2O3 açığa çıkan enerjinin düşmesine neden olup reaksiyonun daha kontrollü gerçekleşmesini sağlamıştır. A3-2 kodlu deney sonucunda elde edilen alaşım ve curufun resimleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Saçılma ve pota iç yüzeyine malzemelerin sıvanmasının azaltılmasına yönelik olarak, farklı oranlarda ısı düşürücü malzemeler sisteme ilave edilecektir.

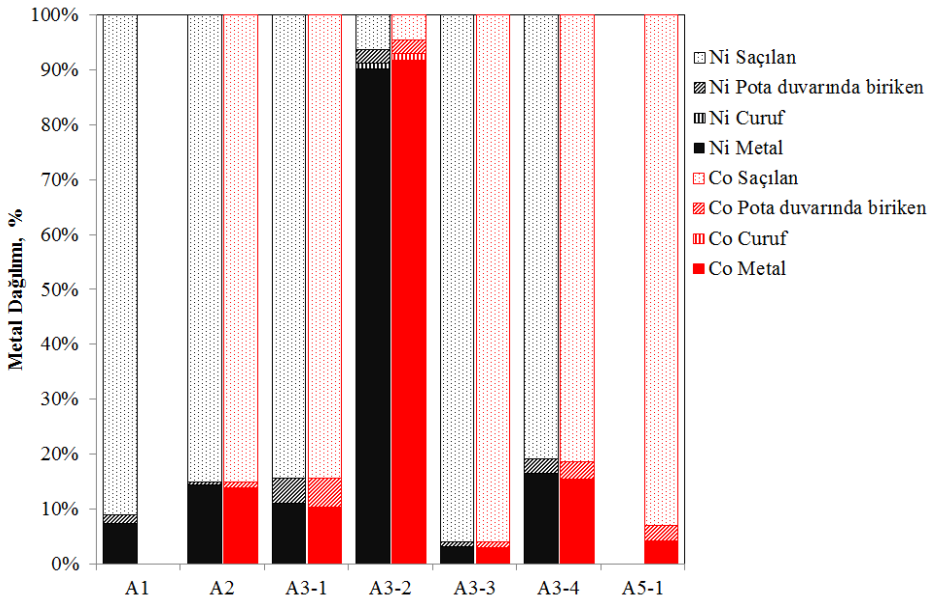


Şekil 5.2: A3-2 kodlu deney sonucunda elde edilen alaşım ve curuf resmi

Şekil 5.3'de Ni-Co-Al üçlü alaşım sisteminin çalışıldığı deneyler sonucunda oluşan ürünlerdeki Ni ve Co dağılımları verilmiştir.

SHS deneyleri sonucunda elde edilen alaşımların Thermo marka Niton XL3t XRF cihazı kullanılarak yapılan XRF analizleri sonucunda içerdikleri bileşim miktarları Çizelge 5.2'de verilmiştir. Cu Kα ışınının kullanıldığı XRF cihazı 2 W gücünde

enerjiye sahip olduğundan dolayı Al, Mg, Si gibi atom numarası düşük metallerin analizinde farklı sonuçlar vermektedir. SHS deneyleri sonucunda oluşan curuf ve pota duvarında biriken yapıların XRF analizleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.3: A Serisi deneyler sonucunda oluşan Ni, Co dağılımı

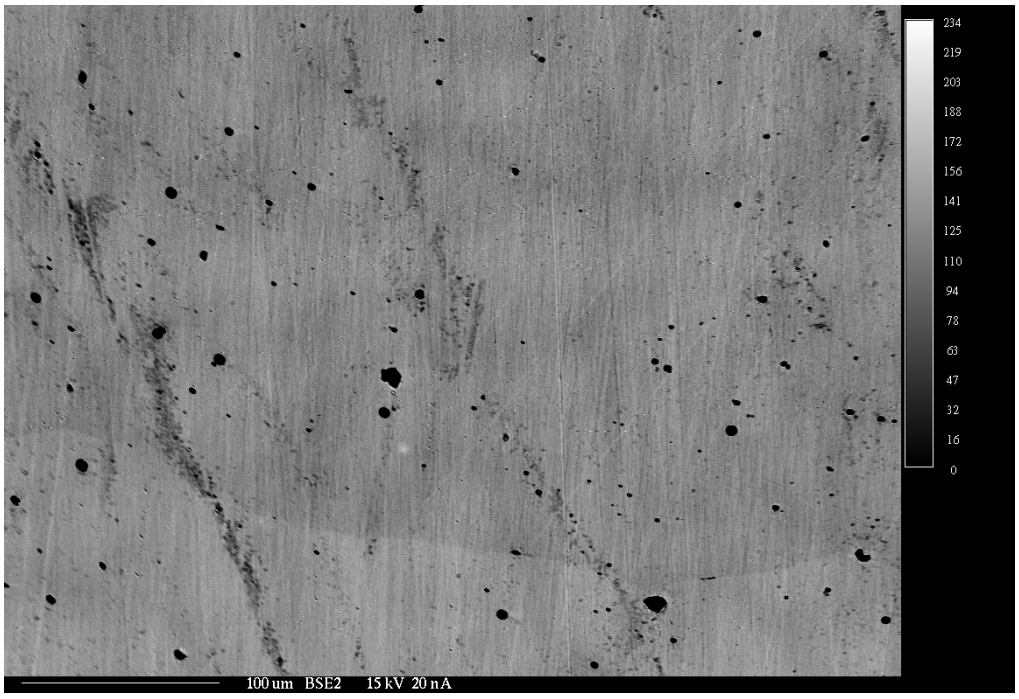
Çizelge 5.2: SHS alaşımlarının XRF analiz sonuçları

	Ni, %	Co, %	Fe, %	Cr, %
A1	99,653	Limit altı	0,053	Limit altı
A2	77,654	22,057	0,042	Limit altı
A3-1	54,335	45,384	0,038	Limit altı
A3-2	54,741	44,359	0,428	0,152
A3-3	54,448	45,218	0,095	Limit altı
A3-4	54,443	45,271	0,046	Limit altı
A5-1	28,61	71,06	0,066	Limit altı

Çizelge 5.3: SHS deneylerinde oluşan curuf ve pota kenarına sıçrayan yapıların XRF analizleri

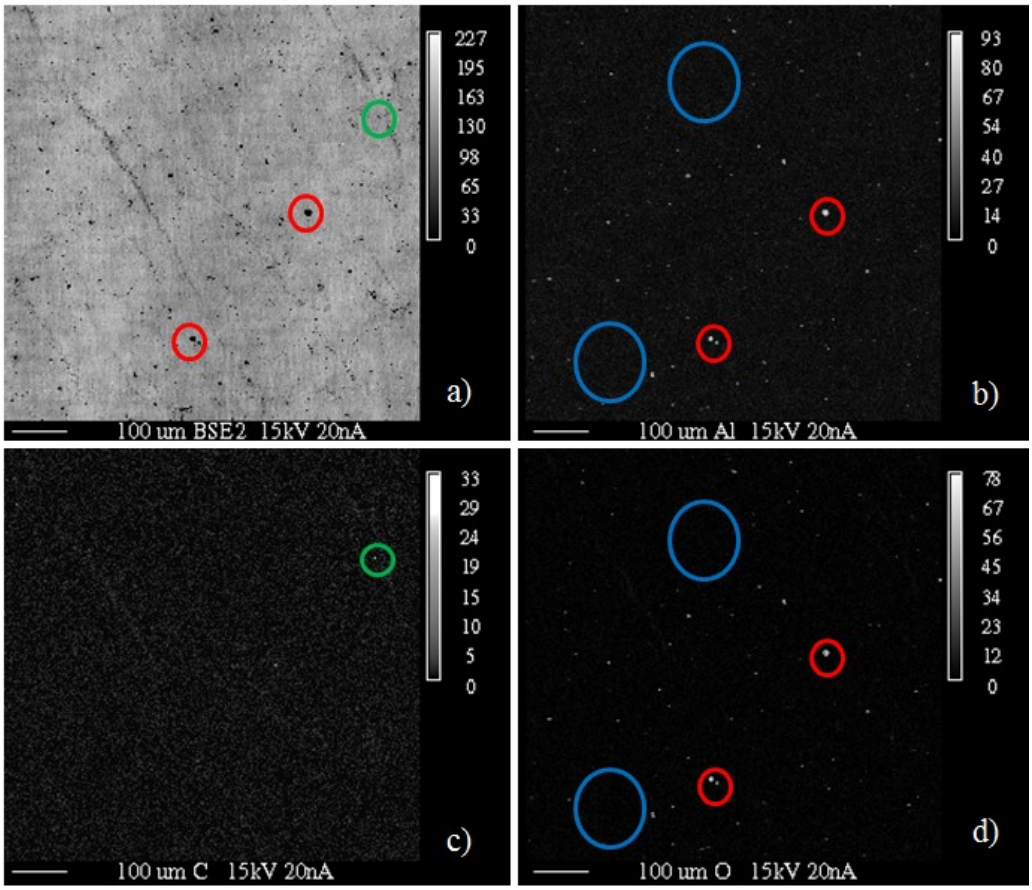
SAMPLE	Ni	Co	Fe	Cr	Al
A1 Pota duvarı	7,78	0,06	0,07	0,03	11,27
A2 Pota duvarı	10,92	6,88	0,11	0,02	9,47
A3-1 Pota duvarı	6,09	6,28	0,05	0,02	9,80
A3-2 Pota duvarı	6,23	5,86	0,06	0,03	7,78
A3-2 Curuf	0,81	0,89	0,02	0,02	132,41
A3-3 Pota duvarı	2,70	3,08	0,12	0,05	88,44
A3-4 Pota duvarı	3,53	4,00	0,04	0,02	87,51
A5-1 Pota duvarı	2,84	4,96	0,06	0,02	10,09

En yüksek metal kazanım verimine ulaşıldığı A3 – 2 kodlu deneyde oluşan alaşım üzerine numune hazırlama ve parlatma işlemleri uygulanarak CAMECA marka SX-100 model Elektron Prob Mikroanaliz Cihazı (EPMA) ile karakterize edilmiştir. Alaşımın geri yansıma elektron tekniği kullanılarak elde edilen görüntüsü Şekil 5.4'da verilmiştir. Numune yüzeyinde siyah renkte noktaların varlığı gözlemlenmektedir. Numune üzerinde hem bölgesel hem de genel analizler yapılarak elementlerin alaşım içerisindeki davranışları bulunmuştur.



Şekil 5.4: A3-2 kodlu alaşımın geri yansıma elektron görüntüsü (500 büyütme)

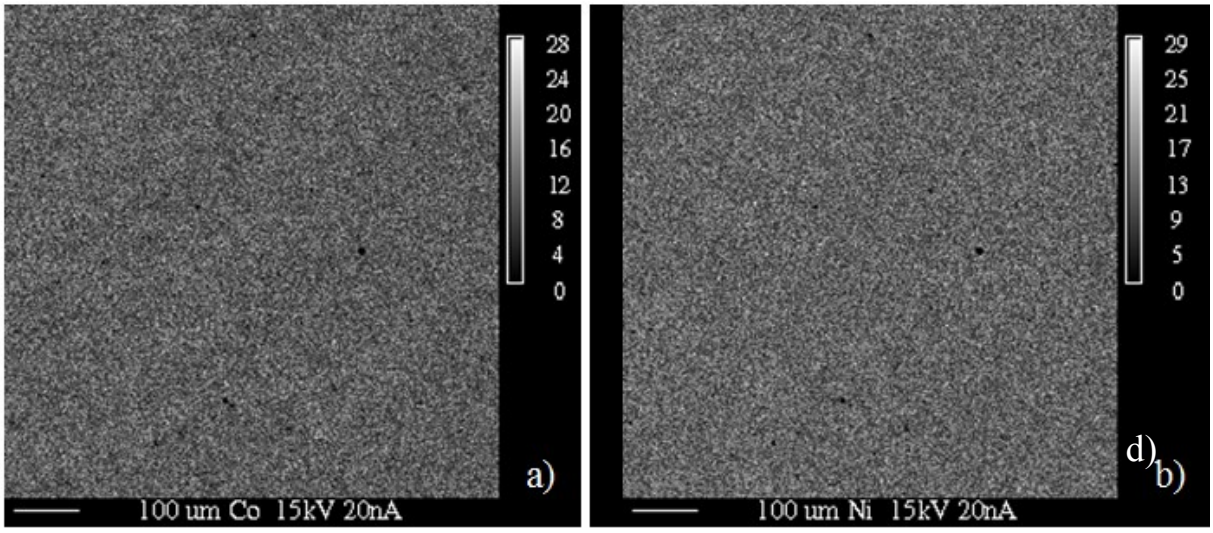
Şekil 5.5'da Al, O ve C elementlerinin alaşım içerisinde dağılımları verilmektedir. Koyu renkten açık renge gidildikçe seçilmiş olan elementlerin içerikleri artmaktadır. Şekilde kırmızı ile gösterilen bölgelere bakıldığında sistemdeki oksijenin alüminyumla beraber bulunduklarını ve yapıda Al_2O_3 safsızlıklarının bulunduğunu işaret etmektedir.



Şekil 5.5: a) Alaşım geri saçılan elektron görüntüsü b) Al elementinin alaşım içerisindeki dağılımı, c) C elementinin alaşım içerisindeki dağılımı, d) O elementinin alaşım içerisindeki dağılımı

Şekil 5.5'da Al, O ve C elementlerinin alaşım içerisinde dağılımları verilmektedir. Koyu renkten açık renge gidildikçe seçilmiş olan elementlerin içerikleri artmaktadır. Şekilde kırmızı ile gösterilen bölgelere bakıldığında sistemdeki oksijenin alüminyumla beraber bulunduklarını ve yapıda Al_2O_3 safsızlıklarının bulunduğunu işaret etmektedir.Şekil 5.5'de gösterilen mavi bölgelerden de anlaşıldığı üzere sistemde bulunan Al'un sadece Al_2O_3 içerisinde olmadığını alaşım içerisinde de homojen bir yapıda dağıldığını göstermektedir. Sistemde bulunan karbonun bazı bölgelerde biriktiği yeşil bölgeden görülmektedir.

Şekil 5.6'de Co ve Ni elementlerinin alaşım içerinde dağılımları verilmiştir. Her iki elementin de alaşım bünyesinde homojen dağılmış olduğu gözlenmiştir. Çizelge 5.4'da EPMA cihazı kullanılarak gerçekleştirilen siyah nokta ve genel görünümün kantitatif analiz sonuçları verilmiştir. Siyah noktanın Al_2O_3 yapısında olduğu kantitatif analiz sonucunda da görülmektedir.

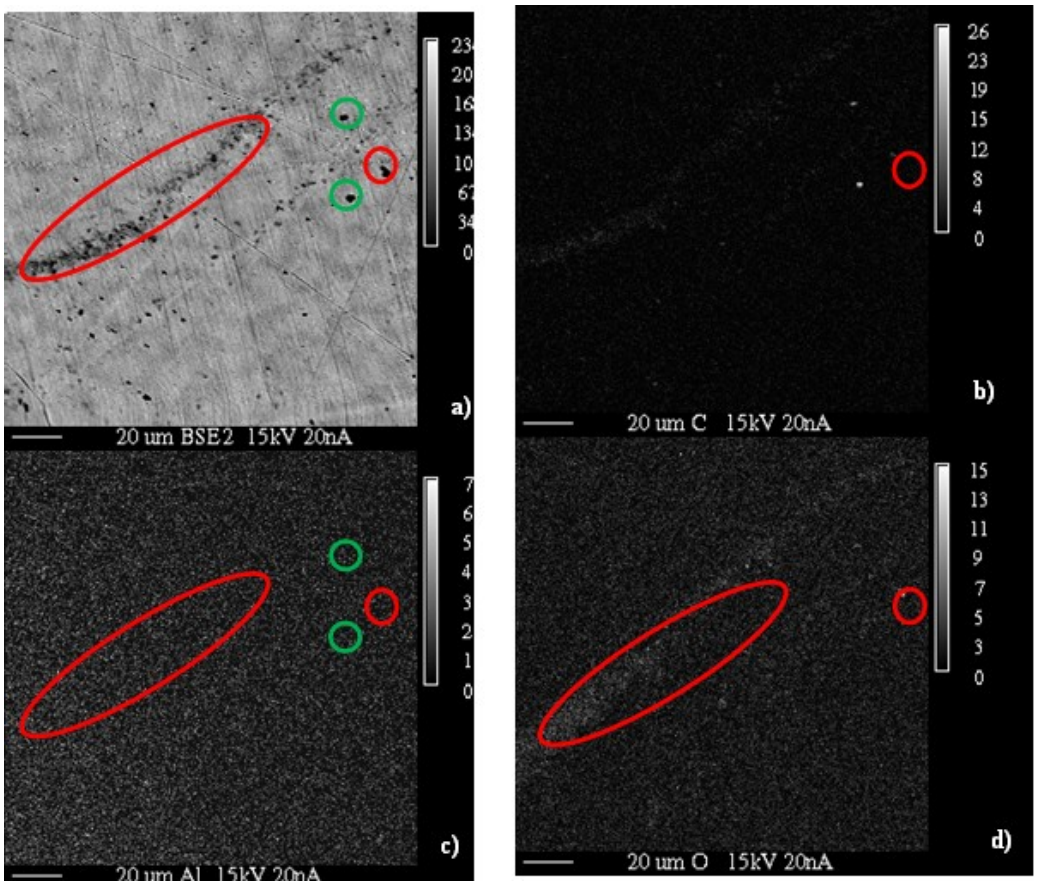


Şekil 5.6: a) Co elementinin alaşım içerisindeki dağılımı, b) Ni elementinin alaşım içerisindeki dağılımı

Çizelge 5.4: A3-2 kodlu alaşımın EPMA tekniği ile gerçekleştirilmiş genel ve siyah nokta analiz sonuçları

Elementler	Genel Analiz	Siyah Nokta analizi
O	0,52	19,93
C	2,22	3,50
Cu	0,02	0,07
Al	4,90	45,55
Co	41,91	14,90
Ni	50,43	16,06
Toplam	100,00	100,00

Yapılan deneyler sonucunda en yüksek metal kazanım veriminin elde edildiği A3-2 kodlu alaşım hakkında rafinasyon çalışması yapılmıştır. SHS deneyi sonucunda elde edilen alaşım LamPlan MM 220 kesme makinası ve elmas kesici disk kullanılarak kesilmiş olup 1,271 g ağırlığındaki parçaya ergitme işlemi uygulanmıştır. Deneysel çalışmalar kısmında anlatıldığı üzere gerçekleştirilen ergitme işlemi sonrasında tartımı alınan ve MAM A3-2 kodlanan alaşım 1,261 g ağırlıkta olup numunede % 0,8 değerinde bir ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Ergitme sonrasında elde edilen alaşım sıcak bakalite alınmış olup parlatma işlemleri uygulanmış ve EPMA cihazı ile analiz edilerek SHS deneylerinde elde edilen alaşımla karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir.

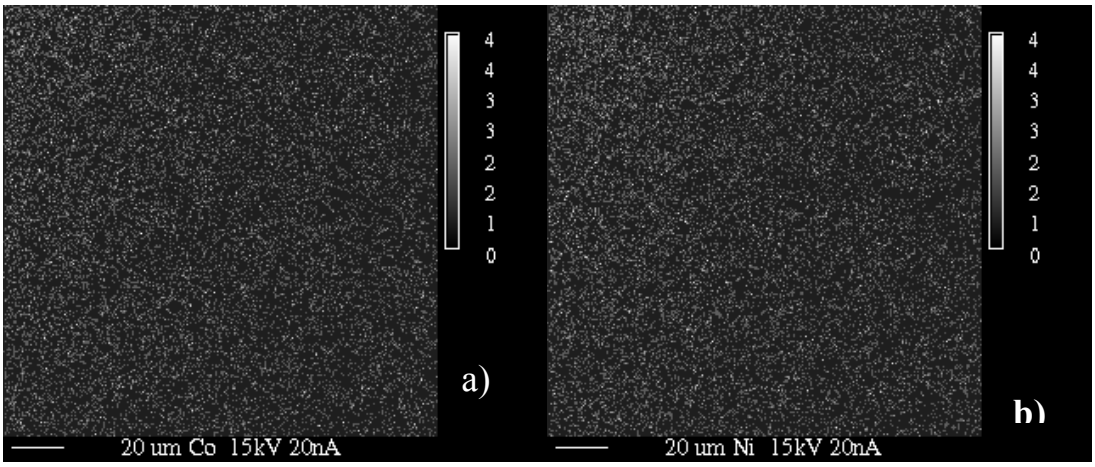


Şekil 5.7: a) Alaşım geri saçılan elektron görüntüsü b) Al elementinin alaşım içerisindeki dağılımı, c) C elementinin alaşım içerisindeki dağılımı, d) O elementinin alaşım içerisindeki dağılımı

Şekil 5.7'de Al, O ve C elementlerinin alaşım içerisinde dağılımları verilmektedir. Şekilde gösterilen kırmızı bölgeye bakıldığında Al_2O_3 safsızlığının azaldığı siyah noktanın C ve O ile zengin bir yapıda olduğu görülmektedir. Yeşil ile gösterilen bölgelerdeki siyah noktaların karbonca zengin yapılara ait olduğu gözlenmektedir. Alaşım bünyesindeki Al dağılımının homojen olarak gerçekleştiği görülmektedir.

Şekil 5.8'te alaşım içerisinde ana yapıyı oluşturan Co ve Ni elementlerinin dağılımları verilmektedir. Her iki elementin de homojen bir şekilde alaşım üzerinde dağıldığı görülmektedir. Koyudan açığa doğru elementlerin yoğunluğunun gösterildiği renk skalasına bakıldığında, rafinasyon sonrasında gerçekleşen dağılımın SHS deneyi sonrasında elde edilen alaşıma göre daha homojen olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 5.5'de EPMA cihazı kullanılarak gerçekleştirilen siyah nokta ve genel görünümün kantitatif analiz sonuçları verilmiştir. Alaşım bünyesinde bulunan siyah noktaların C ve O ağırlıklı oldukları ve Al_2O_3 miktarının azaldığı Çizelge 5.5' deki verilerle de kanıtlanmıştır.



Şekil 5.8: a) Co elementinin alaşım içerisindeki dağılımı, b) Ni elementinin alaşım içerisindeki dağılımı

Çizelge 5.5: MAM A3-2 kodlu alaşımın EPMA tekniği ile gerçekleştirilmiş genel ve siyah nokta analiz sonuçları

Elementler	Genel Analiz	Siyah Nokta analizi
O	0,30	35,35
C	1,34	20,39
Al	4,76	4,41
Co	43,09	19,69
Ni	50,51	20,16
Toplam	100,00	100,00

SHS deneyi ve rafinasyon işlemi sonrasında elde edilen alaşımların EPMA analizi ile yapılan karşılaştırmalı kantitatif analiz sonuçları Çizelge 5.6'de verilmiştir. Karşılaştırmalı analizlere bakıldığında, numune genelinde C ve O değerlerinde azalma gerçekleşmiş olup alaşım içerisinde bulunan siyah noktalardaki Al_2O_3 yapılarının azaldığı görülmektedir.

Çizelge 5.6: SHS ve rafinasyon sonrası elde edilen alaşımların içerikleri

Elementler	A3-2 Genel Analiz	MAM A3-2 Genel Analiz	A3-2 Siyah Nokta analizi	MAM A3-2 Siyah Nokta analizi
O	0,52	0,30	19,94	35,35
C	2,22	1,34	3,50	20,39
Al	4,90	4,76	45,58	4,41
Co	41,92	43,09	14,91	19,69
Ni	50,44	50,51	16,07	20,16
Toplam	100,00	100,00	100,00	100,00

Gerçekleştirilmiş çalışmalara ek olarak deneylerin reaksiyon hızları hesaplanmış ve Çizelge 5.7'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.7: Grafit potada gerçekleştirilen SHS deneyleri ve reaksiyon hızları.

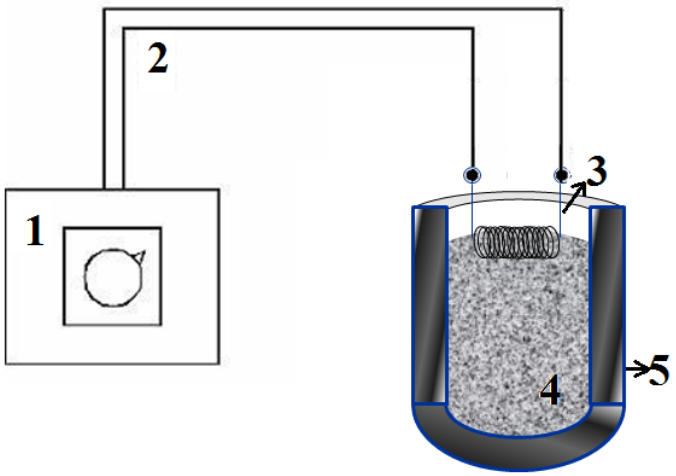
Deney No	Amaçlanan Alaşım İçeriği	Yapılan İlave	Metal Kazanım Verimi, %	Yanma Hızı, mm/s
A1	92Ni-8Al	İlave yok	6,75	16,03
A2	71Ni-21Co-8Al	İlave yok	13,11	15,36
A3-1	49Ni-43Co-8Al	% 5 Al_2O_3	9,8	17,82
A3-2	49Ni-43Co-8Al	% 10 Al_2O_3	89,56	11,34
A5-1	92Co-8Al	% 5 Al_2O_3	5,34	15,42

Grafit pota kullanılarak gerçekleştirilen SHS reaksiyonlarının yanma hızları Çizelge 5.7'te verilmiştir. Görüldüğü üzere A3-1 ve A3-2 nolu çalışmalarda Al_2O_3 ilavesinin % 5 den % 10 a arttırılması ile yanma hızı 17,82 den 11,34 mm/s ye düşmüştür. Bunun nedeni Al_2O_3 ün adyabatik sıcaklığı düşürerek daha yavaş ve daha kontrollü reaksiyonun gerçekleşmesine neden olmasıdır.

Sonuç olarak grafit potanın kullanıldığı çalışmalarda, SHS reaksiyonu ile birlikte hızlı bir şekilde artan sıcaklık yüksek termal şok dayanımına sahip grafit potaya herhangi bir zarar vermemekte, fakat reaksiyon sırasında ergiyik haldeki alaşım bünyesine büyük oranda karbon çözerek katılaşmaktadır. Karbon içeriği nikel ve kobalt esaslı alaşımlarda karbür oluşumunun başlamasına neden olmakta, metal karbürler metal ve intermetaliklerden daha sert olduğundan dolayı sertliğin artmasına neden olmakta, fakat bununla birlikte darbe dayanımını ve kaynaklanabilme kabiliyetini azaltmaktadır [59]. Hızlı bir şekilde katılaşan SHS alaşımları içerisindeki karbon çözünürlüğü homojen bir şekilde olmamasından dolayı sertlik değerleri de homojen bir dağılım sergileyememektedir. Literatürdeki çalışmalarda ağırlıkça % 0,5'in üzerindeki karbon içeriklerinde sünekliğin azaldığından bahsedilmekte, ağırlıkça % 2,22 seviyelerinde bulunan karbon alaşımı gevrek yapmaktadır. Grafit pota kullanılarak gerçekleştirilen SHS deneyleri sonucunda elde edilen alaşımlardaki yüksek karbon içeriği nedeniyle çalışmanın ileriki safhalarında grafit pota yerine aluminasilikat (şamot) ve bakır potanın kullanılması tercih edilmiştir.

5.1.2 Aluminasilikat (Şamot) pota kullanılan SHS deney sonuçları – İTÜ

İstanbul Teknik Üniversitesi laboratuvarlarında yapılan ve kullanılan hammaddelere göre SHS reaksiyon davranışlarının araştırıldığı ilk çalışmalarda şamot pota kullanılmıştır. SHS deneylerinin gerçekleştirildiği deney setinin şematik görünümü Şekil 5.9'de verilmiştir.



Şekil 5.9: SHS deney setinin şematik görünümü (1. Güç kaynağı, 2. Bakır kablo, 3. Cr-Ni direnç teli, 4. Şarj karışımı, 5. Reaksiyon potası)

Şamot pota kullanılan deneylerde başlangıç hammadde bileşimi ve elde edilen alaşımların XRF analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.8: Şamot pota kullanılan SHS deneylerinde başlangıç hammadde bileşimleri

Deney No	Amaçlanan Alaşım İçeriği	NiO (g)	Co_3O_4 (g)	Al (g)	Al_2O_3 (g)
Şamot 1	49Ni-43Co-8Al	76,6	73,1	50,3	
Şamot 2	49Ni-43Co-8Al	76,6	73,1	50,3	20,0

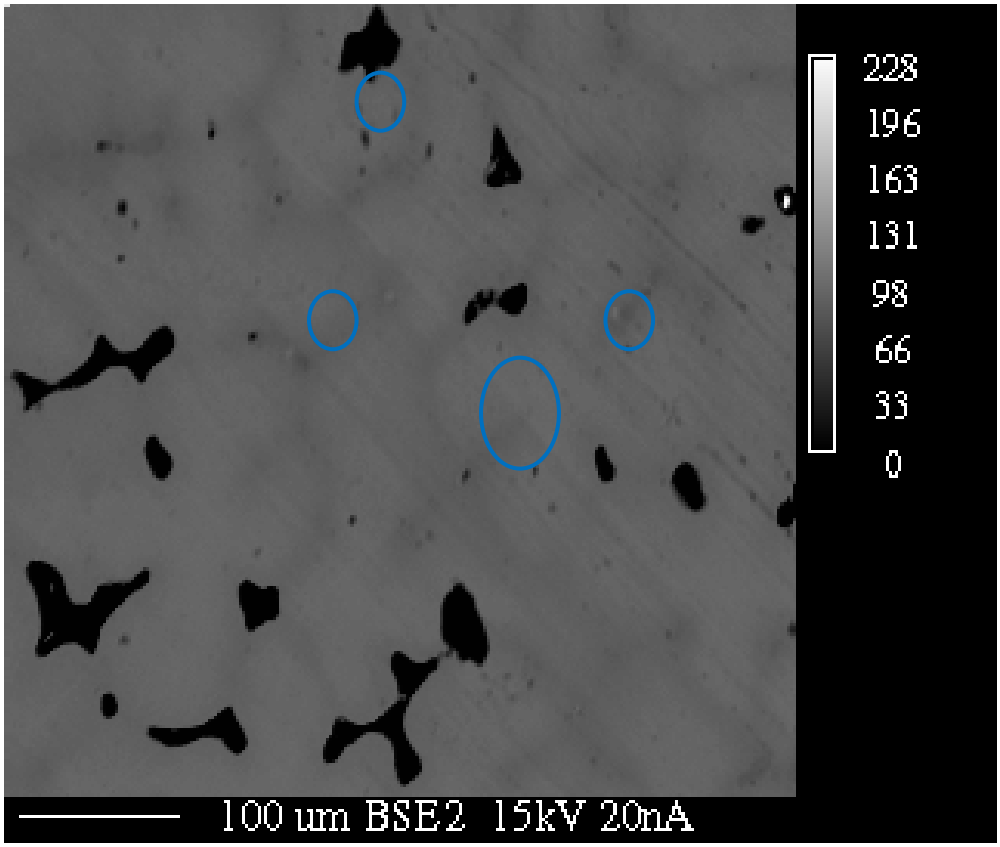
Çizelge 5.9: Şamot pota kullanılan çalışmaların sonuç ürün XRF analizi ve metal kazanım verimleri

Amaçlanan Alaşım İçeriği	Co, %	Ni, %	Al, %	Si, %	Diğer, %	Metal Ağ. (g)	Verim, %
49Ni-43Co-8Al	42,7	51,7	2,2	2,9	0,5	86,7	71,4
49Ni-43Co-8Al	43,8	54,6	0,8	0,4	0,4	115,2	94,9

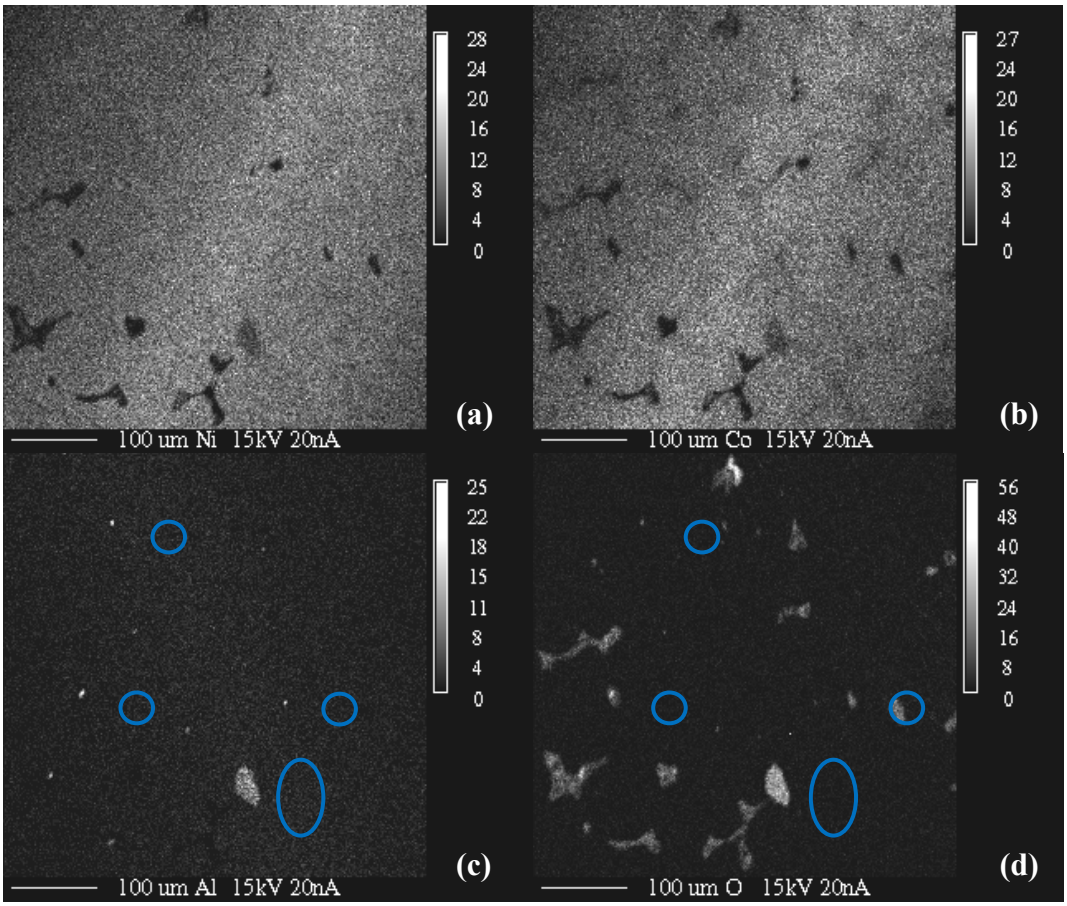
Çizelge 5.9'dan görüldüğü üzere ilk seri deneylerin sonucunda elde edilen alaşımlarda yüksek ısı ve redüksiyon şartlarından dolayı şamot potadan yüksek miktarda silisyum geçişi olmuştur. Nikel esaslı ısı dayanımı yüksek alaşımlarda

silisyum içeriğinin artması yüksek sıcaklık çekme dayanımlarının düşmesine neden olmaktadır [59]. Nikel esaslı alaşımlarda genellikle ağırlıkça % 0,01 – 4,00 arasında bileşime sahip olan silisyum elementi malzemelerin sıcak yırtılma olasılığını arttırmasından dolayı kaynaklanabilme özelliklerini ters yönde etkilemektedir. Yapılan araştırmalar doğrultusunda, eğer malzemeye kaynak uygulanacaksa nikel esaslı alaşımlarda ağırlıkça en fazla % 1 silisyum içeriğinin olması istenmektedir [60]. Bu nedenlerden dolayı, devam eden çalışmalarda şamot potaların kullanılmasından vazgeçilmiştir.

49Ni-43Co-8Al nolu alaşımın (Şamot 2) EPMA cihazı ile çekilmiş X-ray harita (X-ray mapping) ve geri yansımalı elektron (BSE) görüntüleri sırasıyla Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'da verilmiştir. Ni ve Co alaşım içerisinde homojen bir şekilde dağılmış olup, alaşım içerisinde az miktarda bulunan (% 0,842) alüminyum mavi daireyle belirtilen bazı alanlarda Al_2O_3 şeklinde gözlenmiştir.



Şekil 5.10: Şamot pota kullanılan 49Ni-43Co-8Al SHS alaşımın geri saçılan elektron EPMA görüntüsü (BSE, x500 büyütme)



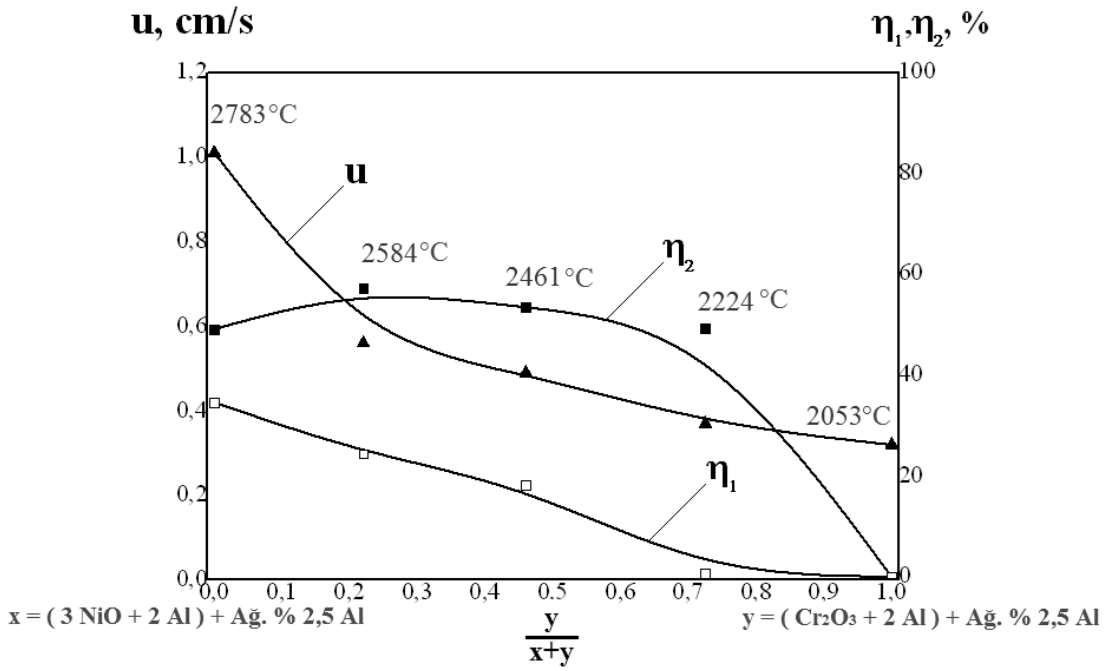
Şekil 5.11: Şamot pota kullanılan 49Ni-43Co-8Al SHS alaşımı içerisinde bulunan elementlerin alaşım içerisindeki dağılımları (EPMA, X-ray mapping) a) Ni, b) Co, c) Al, d) O

5.1.3 Grafit pota kullanılan SHS deney sonuçları - ISMAN

Rusya Bilimler Akademisi, Yapısal Makrokinetik ve Malzeme Bilimleri Enstitüsü laboratuvarlarında, normal atmosferik koşullarda yerçekimi etkisi altında grafit potanın kullanıldığı SHS deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ocak 2011 ayında gerçekleşen Rusya ziyaretinde beş ayrı alaşım grubu hakkında çalışmalar yapılmıştır.

5.1.3.1 Ni-Cr-Al üçlü sistemi

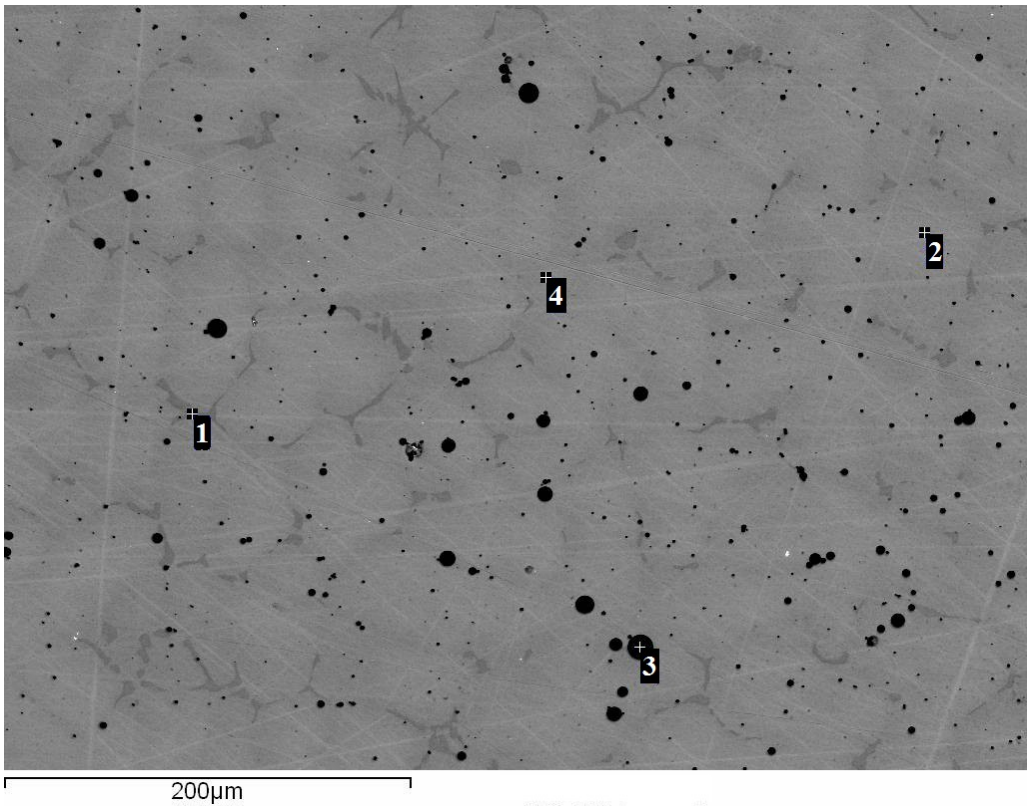
Ni-Cr-Al üçlü sistemi üzerine yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen metal kazanım verimi, saçılma miktarları ve reaksiyon hızı Şekil 5.12'da verilmiştir. Adyabatik sıcaklık değerleri FactSage Termodinamik Veritabanı kullanılarak hesaplanmıştır [61].



Şekil 5.12: Ni-Cr-Al üçlü sisteminde artan krom oksit miktarına göre metal kazanım verimi (η_2), saçılma oranı (η_1), reaksiyon hızının (u) ve adyabatik sıcaklık değerinin değişimi grafiği

Sisteme ilave edilen Cr_2O_3 miktarı arttıkça reaksiyon hızı düşmekte (1,01 cm/s'den 0,32 cm/s'ye) ve bu sayede saçılma oranı azalmaktadır (% 34,6'dan % 0,6'ya). Reaksiyon hızındaki bu düşüşün kaynağı Cr_2O_3 + Al reaksiyonunun adyabatik sıcaklığının NiO+Al reaksiyonuna göre daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ni içermeyen ve sadece Cr-Al'den oluşan sistemde adyabatik sıcaklığın çok düşük olmasından dolayı metal ve curuf biribirinden ayrılmamış, metal-curuf karışık bir yapı oluşmuştur. Isı düşürücü ve curuflaştırıcı ilave yapılmadığı deneylerde elde edilen metal kazanım verimleri % 49 ile % 57 arasında olmuştur.

Ağırlıkça % 75 Ni, % 20 Cr, % 5 Al içeren alaşım eldesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Başlangıç hammadde miktarı 150 gram olan deney sonucunda elde edilen alaşım SEM tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen alaşımın geri yansımalı elektron görüntüsü Şekil 5.13'te görüntü üzerinde belirlenen noktalardan alınan elementel analiz sonuçları Çizelge 5.10'de verilmiştir.



Şekil 5.13: 75Ni-20Cr-5Al SHS alaşımı SEM görüntüsü

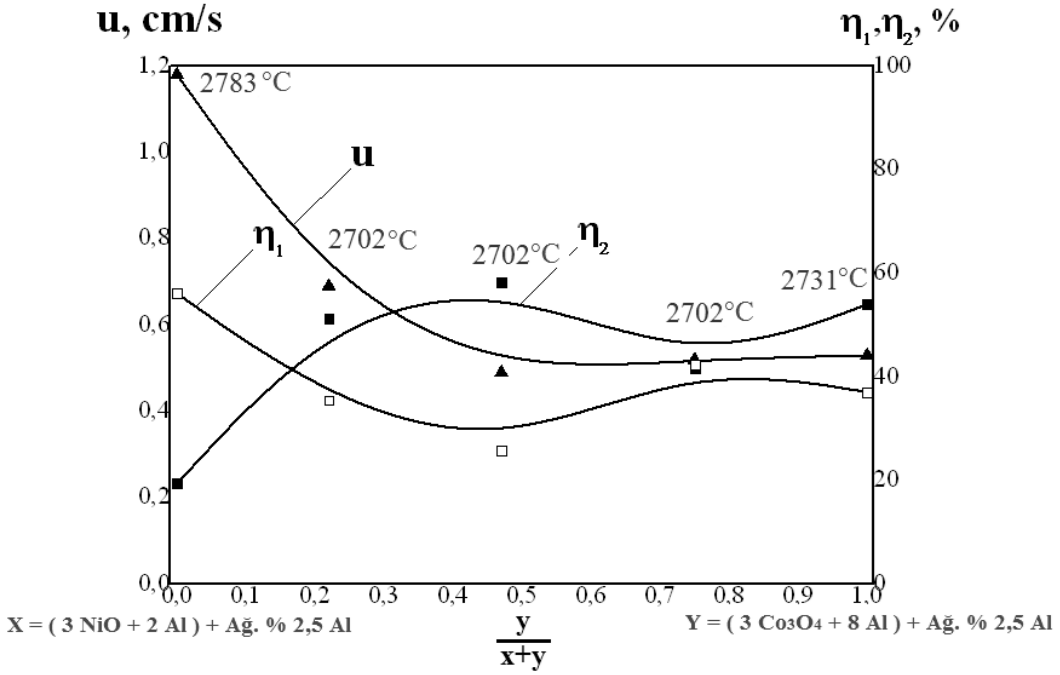
Çizelge 5.10: 75Ni-20Cr-5Al alaşımı için farklı noktalardan alınan elementel analiz sonuçları, %

Nokta	C	O	Al	Si	Cr	Ni
1	2,10	-	17,17	0,64	7,37	72,72
2	4,61	-	7,77	-	11,54	76,08
3	1,69	52,27	45,36	-	-	0,68
4	3,17	-	8,47	-	12,44	75,91

Tane sınırının bulunduğu 1 numaralı noktadan analizde Al içeriği ağırlıkça % 17,17 olarak ölçülmüş olup % 20 düzeylerinde olması beklenen Cr içeriği ağırlıkça % 7,37 olarak tespit edilmiştir. Tane içinden alınan 2 ve 4 numaralı noktalarda Ni içeriği ağırlıkça % 76, Cr içeriği % 12 ve Al içeriği % 8 olarak bulunmuştur. Siyah noktalar üzerinde yapılan analizler, bu bölgelerde alaşım içerisinde sıkışıp kalmış Al_2O_3 curuf yapısının varlığını göstermektedir.

5.1.3.2 Ni-Co-Al üçlü sistemi

Ni-Co-Al üçlü sistemi üzerine yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen metal kazanım verimi, saçılma miktarları ve reaksiyon hızı Şekil 5.14'de verilmiştir.



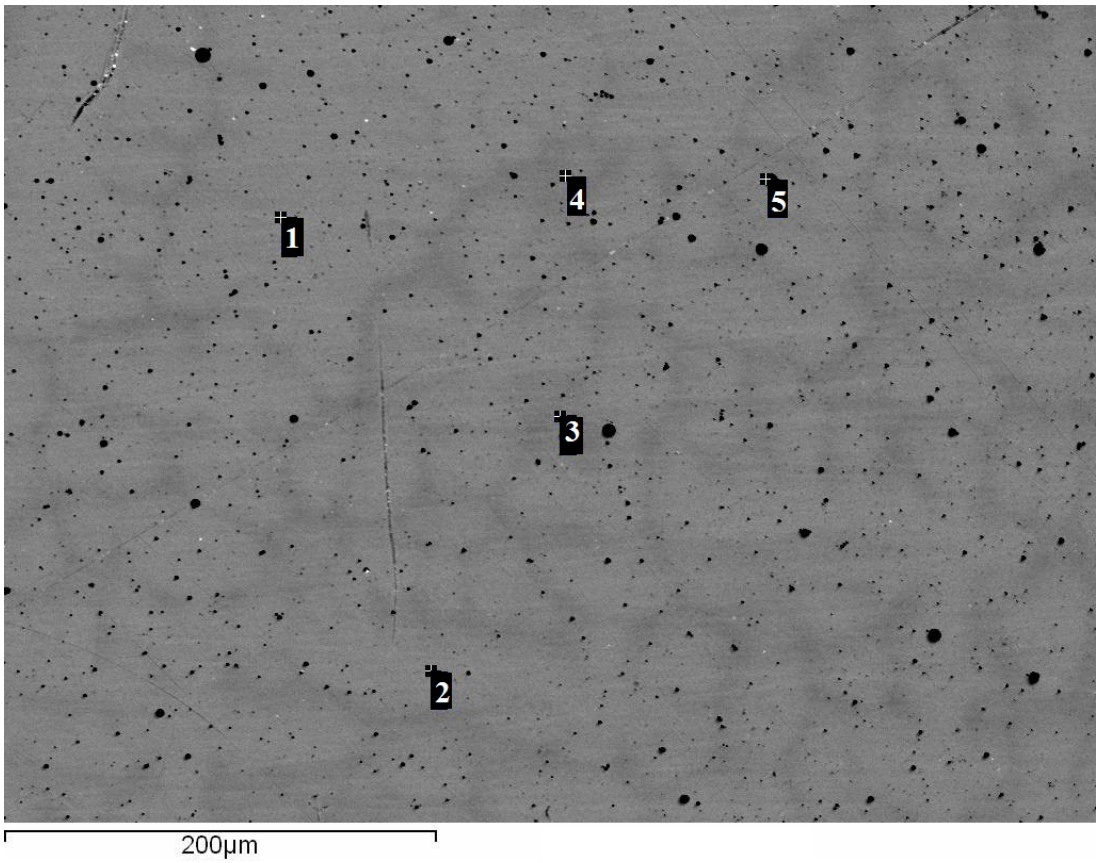
Şekil 5.14: Ni-Co-Al üçlü sisteminde artan kobalt oksit miktarına göre metal kazanım verimi (η_2), saçılma oranı (η_1), reaksiyon hızının (u) ve adyabatik sıcaklık değerinin değişimi grafiği

SHS reaksiyon hızı, adyabatik sıcaklığa benzer bir şekilde Co_3O_4 ilavesi arttıkça düşmekte ve 0,5 y/(x+y) oranından sonra artmaktadır. Metal kazanım verimi ve saçılma kaybı oranı reaksiyon hızı ile orantılı bir seyir sergilemektedir. Reaksiyon hızı azaldıkça saçılma oranı düşmekte ve elde edilen metal kazanım verimi artmakta, hız arttıkça saçılma kaybı oranı da artmakta ve metal kazanım verimi değeri düşmektedir. En yüksek metal kazanım verimi % 58,3 değeri ile 47,5Ni-47,5Co-5Al alaşımında elde edilmiştir.

Ağırlıkça % 75 Ni, % 20 Co, % 5 Al içeren alaşım eldesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Çalışma sonrası elde edilen alaşımın SEM geri yansımalı elektron görüntüsü ve seçilen bazı noktalardaki bileşim miktarları Şekil 5.15 ve Çizelge 5.11'da verilmektedir.

Çizelge 5.11: 75Ni-20Cr-5Al alaşımı için farklı noktalardan alınan elementel analiz sonuçları, %

Nokta	C	O	Al	Si	Co	Ni
1	1,94		5,88	0,53	17,93	73,72
2	2,49		5,80	0,45	17,59	73,67
3	8,79	0,63	6,05	1,24	15,05	68,25
4	3,96		6,27	1,21	15,34	73,20
5	5,46	46,34	41,38		1,39	5,43



Şekil 5.15: 75Ni-20Co-5Al SHS alaşımı SEM görüntüsü

Tane içlerinden yapılan 1 ve 2 numaralı noktalardan elde edilen sonuçlarda ortalama Ni içeriğinin ağırlıkça % 73,7 ortalama Co içeriğinin ağırlıkça % 17,7 ve ortalama Al içeriğinin ağırlıkça 5,8 olduğunu bildirmektedir. Aynı bölgelerde ölçülen safsızlık değerlerinde ağırlıkça % 2,2 C ve % 0,5 Si bulunmaktadır. Tane sınırlarına yapılan analizlerde Ni ve Co içeriğinin ağırlıkça % 2'ye varan bir miktarda düştüğü, Al içeriğinin küçük bir miktarda arttığı bununla birlikte safsızlık olarak sistemde bulunan Si ve C bileşimlerinin ağırlıkça iki katına çıktığı gözlenmektedir. Siyah nokta üzerine yapılan analizlerde, bu bölgelerde Al_2O_3 fazlarının bulunduğunu ve ayrıca C miktarının da yer aldığı bulunmuştur.

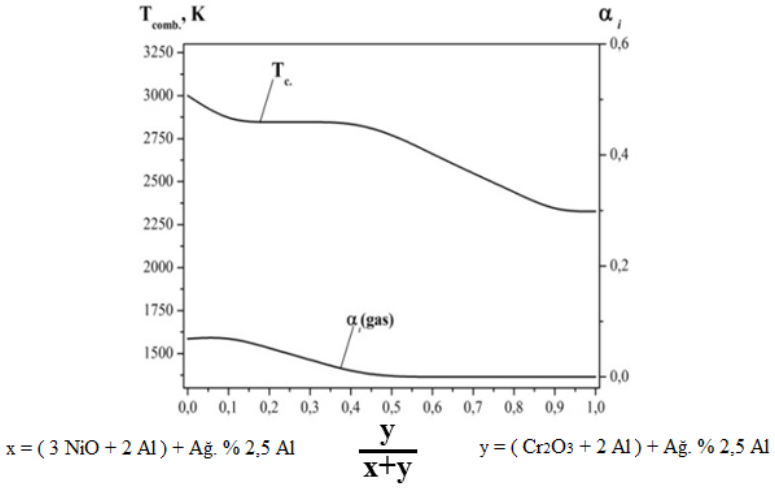
5.1.4 Bakır pota kullanılan SHS deney sonuçları - İTÜ

Normal atmosferik koşullar altında ve sadece yerçekimi etkisinin (a = 9,81 m/s^2) uygulandığı, bakırdan imal edilen ve iç çapı 40 mm, yüksekliği 140 mm olan potaların kullanıldığı çalışmalar eş zamanlı olarak hem İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında hem de Rusya

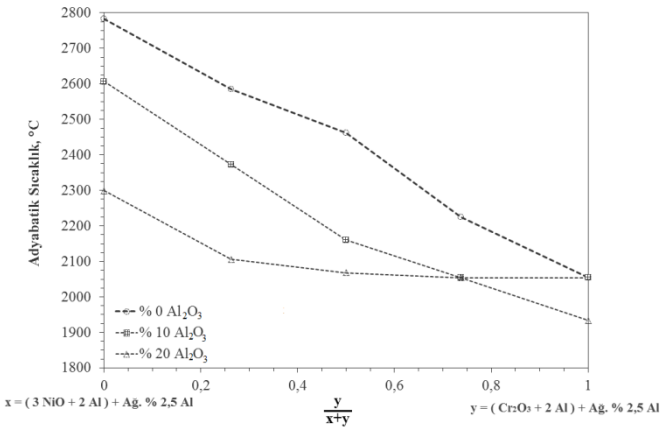
Bilimler Akademisi Yapısal Mikrokinetik ve Malzeme Bilimleri Enstitüsü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir

5.1.4.1 Ni-Cr-Al üçlü sistemi

Deneyler öncesinde yapılan Thermo veritabanı kullanılarak hesaplanan ve Cr_2O_3 ilavesinin artıp NiO içeriğinin azaldığı durumlarda elde edilen adyabatik sıcaklık ve oluşan ürünlerdeki gazlaşma oranının grafiği Şekil 5.16'da verilmektedir. FactSage 6.1 termodinamik veritabanı kullanılarak hesaplanan değişen başlangıç karışımlarına ve ilave edilen Al_2O_3 miktarına göre elde edilen adyabatik sıcaklık değerleri Şekil 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5.16: Ni-Cr-Al üçlü sistemi hesaplanan adyabatik sıcaklık ve gazlaşma oranı grafiği [12]



Şekil 5.17: Ni-Cr-Al sisteminde değişen başlangıç karışımı ve farklı oranlarda ilave edilen Al_2O_3'ın adyabatik scıaklık üzerine etkisi [61]

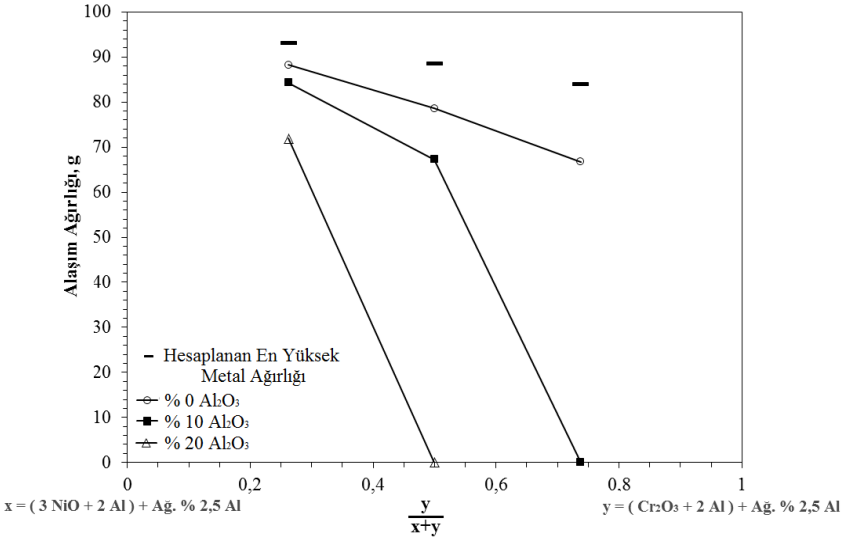
Her iki grafikte de görüldüğü üzere, Cr_2O_3 ilavesi yapıldıkça adyabatik sıcaklıklar düşmektedir.

$$3\ NiO + 2\ Al \rightarrow 3\ Ni + Al_2O_3 \quad \Delta H_{298} = -957228{,}1\ J \qquad \textbf{(5.1)}$$

$$Cr_2O_3 + 2\ Al \rightarrow 2\ Cr + Al_2O_3 \quad \Delta H_{298} = -541353{,}2\ J \qquad \textbf{(5.2)}$$

9 ve 10 numaralı eşitliklere bakıldığında Cr metali oluşumunun Ni metali oluşumuna göre daha az enerji üreten bir reaksiyon olduğu görülmekte bu yüzden dolayı sisteme ilave edilen Cr_2O_3 miktarı arttıkça hem adyabatik sıcaklık değeri hem de spesifik ısı değerleri azalmaktadır. Ayrıca yapılan Al_2O_3 ilavesi ekzotermik reaksiyon sırasında açığa çıkan ısıyı soğurarak adyabatik sıcaklık değerlerinin düşmesine yardımcı olmaktadır. Adyabatik sıcaklık değerlerinin düşmesi ile buharlaşma oranları da düşmekte ve gaz fazında gerçekleşen kayıpların önüne geçilebilmektedir. y/(x+y) oranının 0,5 – 1,0 olduğu aralıkta adyabatik sıcaklık değerleri 2467 °C sıcaklıkta buhar fazına geçen Al metalinin buharlaşma sıcaklığının altında olduğundan dolayı bu noktadan itibaren sonuç üründeki gaz bileşimi % 0 olmaktadır (Şekil 5.16).

Deneylerde başlangıç karışım miktarının değişen oranlarında sisteme ilave edilen Al_2O_3'ın elde edilen alaşım ağırlığı üzerine etkisi Şekil 5.18'de verilmiştir. Sisteme ilave edilen Al_2O_3, adyabatik sıcaklığı düşürmekte ve elde edilen metal miktarını azaltmaktadır. Düşen adyabatik sıcaklık nedeni ile katılaşma süresi azalmakta ve metal ile curufun birbirlerinden ayrılma işlemi tam olarak gerçekleştirilememektedir. Örneğin, y/(x+y) oranının 0,5 olduğu (51Ni-41Cr-8Al) başlangıç karışımına ilave edilen ağırlıkça % 20 oranındaki Al_2O_3 adyabatik sıcaklığı 2050 °C seviyesine düşürmüş ve oluşan metal ile curufun birbirlerinden ayrılmaları için yeterli olmamıştır (Şekil 5.19). Dolayısıyla metal kazanım verimi sonuçları daha düşük olmuştur.



Şekil 5.18: Ni-Cr-Al sisteminde değişen başlangıç karışımı ve farklı oranlarda ilave edilen Al_2O_3'ın elde edilen alaşım ağırlıklarına etkisi

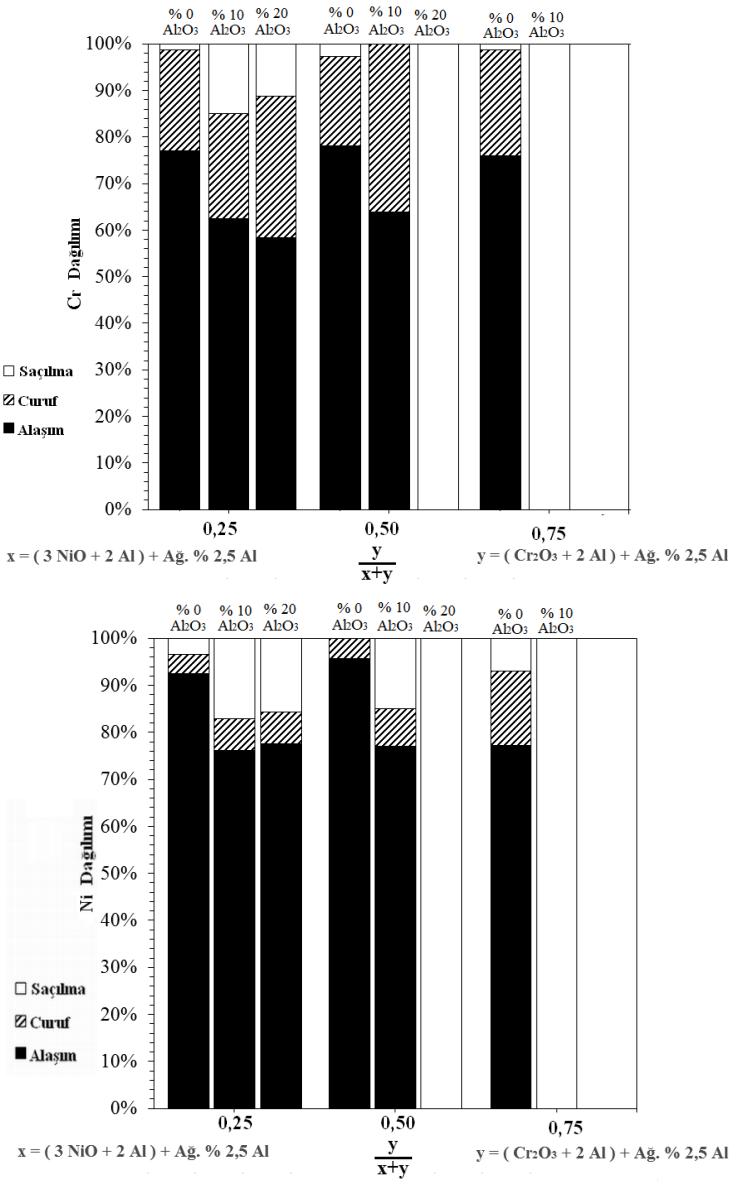
Bu üçlü sistem üzerine yapılan Al_2O_3 ilavesi alaşım kazanım verimi üzerine olumsuz yönde etkilemektedir.

Şekil 5.20'da Ni ve Cr elementinin alaşım, curuf ve saçılma dağılımları verilmiştir. İlave edilen Al_2O_3 miktarı arttıkça cürufa geçen Cr miktarının arttığı ve saçılma kayıplarının azaldığı görülmektedir. Al_2O_3 ilavesi yapılarak adyabatik sıcaklıkların düşmesi sonucunda, 1857 °C sıcaklıkta ergiyen Cr metalinin curuf içerisinde kalmasına neden olmaktadır. Metal-curuf ayrımının gerçekleşmediği deneyler kayıp olarak gösterilmiştir.

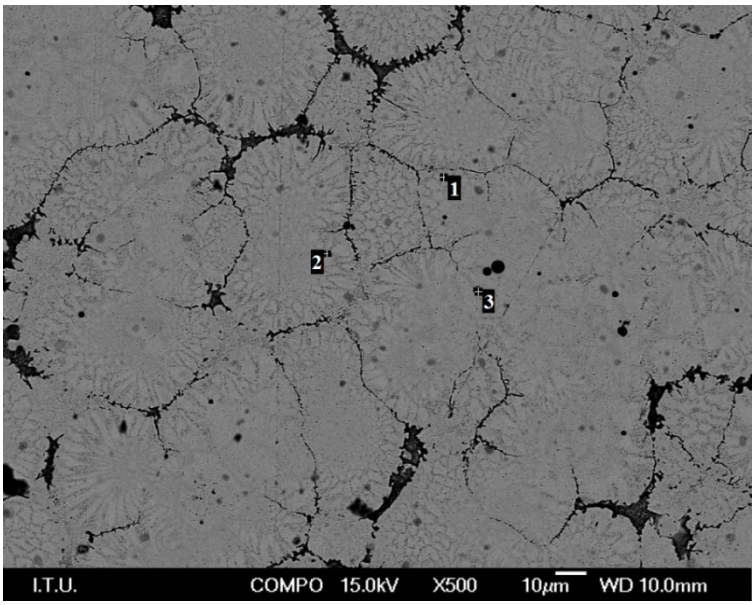


Şekil 5.19: y/(x+y) oranının 0,5 olduğu (51Ni-41Cr-8Al amaçlanan) durumda ağırlıkça % 20 Al_2O_3 ilavesi sonucu elde edilen sonuç ürün

y/(x+y) oranının 0,5 olduğu ve 51Ni-41Cr-9Al içeren alaşımın amaçlandığı sistemde Al_2O_3 ilavesi yapılmayan deney sonucunda üretilen alaşımın geri yansımalı SEM görüntüsü Şekil 5.21'de verilmiştir. Görüntüde taneler açık gri (1) renkte görülmekte, koyu gri (2) bölgeler tane sınırlarını göstermekte ve siyah (3) bölgeler sistemde bulunan safsızlık ve boşlukları göstermektedir. Her üç bölgede yapılan SEM/EDS (elektron dağılmlı spektrometre) analizi sonucu Çizelge 5.12'te verilmiştir. Tane içerisinde ağırlıkça % 10 Al bulunmaktadır. Tane sınırlarında Al ve Cr ağırlıkça yüzde bileşimleri azalmakta ve bir miktar safsızlık (oksitli yapılar) bulunamktadır. Siyah bölgelerde Al_2O_3 ve Cr_2O_3 fazları bulunmaktadır.



Şekil 5.20: Ni-Cr-Al üçlü sisteminde elde edilen ürünlerdeki Ni ve Cr dağılımları

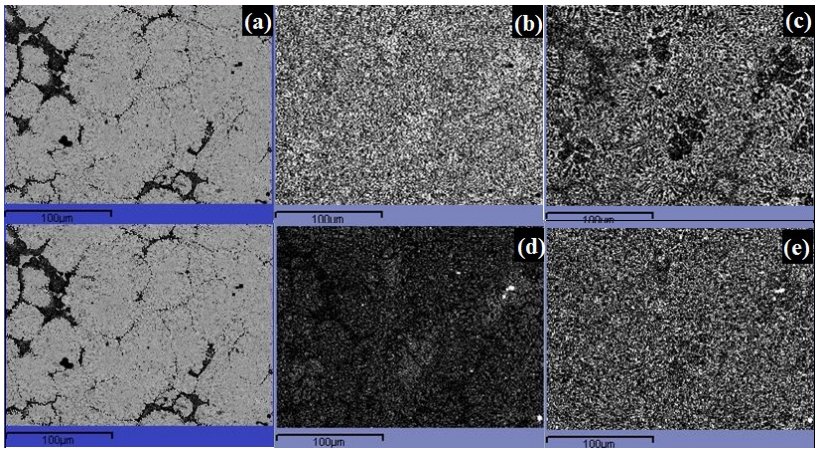


Şekil 5.21: 51Ni-41Cr-8Al alaşımının amaçlandığı ve Al2O3 ilavesinin yapılmadığı SHS alaşımının SEM görüntüsü

Çizelge 5.12: 51Ni-41Cr-8Al alaşımının amaçlandığı ve Al_2O_3 ilavesinin yapılmadığı SHS alaşımının SEM/EDS sonuçları

Bölge	Ağ. % O	Ağ. % Al	Ağ. % Ni	Ağ. % Cr
1	-	10.14	48.05	41.81
2	10.82	7.15	50.69	31.34
3	48.41	48.83	-	2.76

Şekil 5.22'de elementlerin alaşım içerisindeki (X-ray mapping) dağılımları verilmiştir. Cr ve Al dağılımlarının taneler içerisinde daha yoğun olduğu görülmektedir.



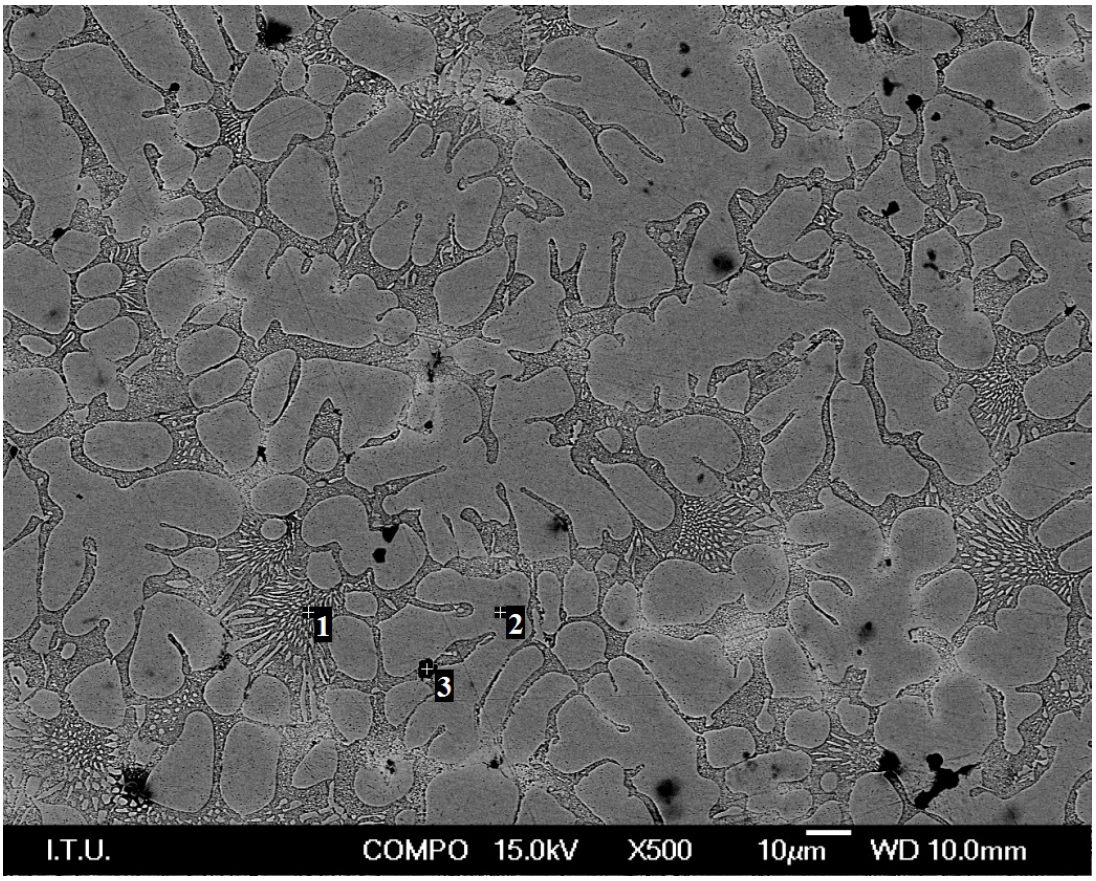
Şekil 5.22: 51Ni-41Cr-8Al alaşımının amaçlandığı ve Al_2O_3 ilavesinin yapılmadığı SHS alaşımda elementlerin dağılımı a) BSE görüntüsü, b) Ni, c) Cr, d) Al, e) O dağılımları

27Ni-64Cr-9Al alaşımının amaçlandığı ve Al_2O_3 ilavesi yapılmayan deney sonucunda üretilen alaşımın geri yansımalı SEM görüntüsü Şekil 5.23'te verilmiştir. Görüntüde açık gri bölgelerde (1) ötektik yapılar bulunmakta, koyu gri bölgeler Cr'ca zengin α fazını temsil etmekte ve siyah bölgeler sistemde bulunan safsızlık ve boşlukları göstermektedir. Her üç bölgede yapılan SEM/EDS (elektron dağılmlı spektrometre) analizi sonucu Çizelge 5.13'te verilmiştir. Cr elementi α fazında yer alarak matrisi oluştururken Ni ve Al elementleri tane sınırlarında Ni3Al ötektiği şeklinde yeralmaktadır. Siyah bölgelerde Al_2O_3 yapılarının varlığına rastlanılmaktadır.

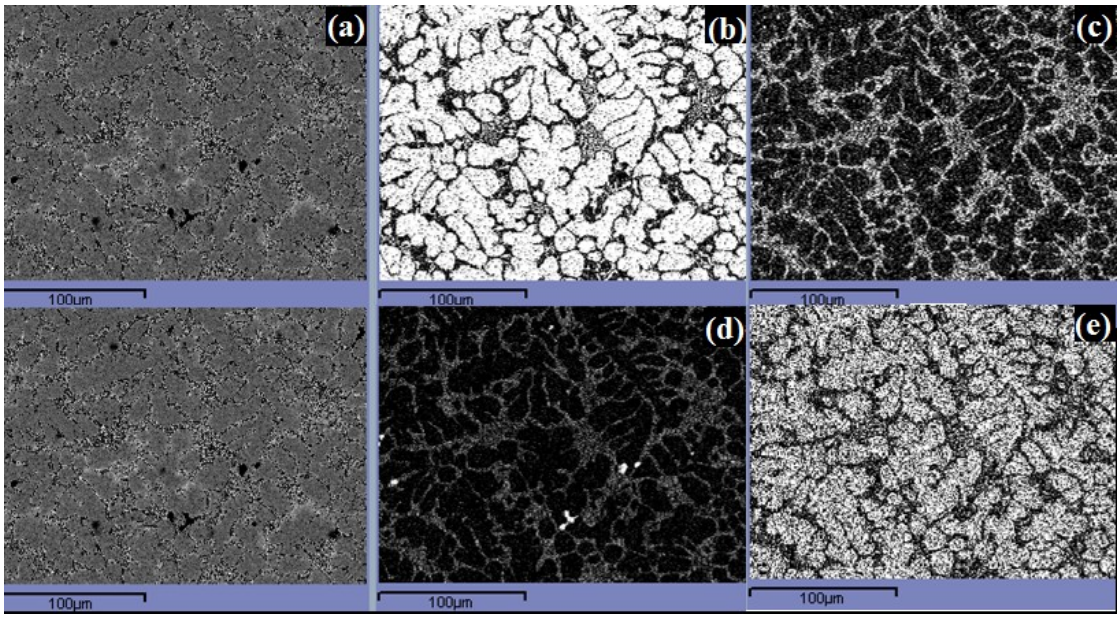
Çizelge 5.13: 27Ni-64Cr-9Al alaşımının amaçlandığı ve Al_2O_3 ilavesinin yapılmadığı SHS alaşımının SEM/EDS sonuçları

Bölge	Ağ. % O	Ağ. % Al	Ağ. % Ni	Ağ. % Cr
1		21.60	63.49	14.91
2		3.83	8.71	87.46
3	6.08	25.31	6.01	62.59

Şekil 5.24'te elementlerin alaşım içerisindeki dağılımları verilmiştir. Matrisi oluşturan Cr elementi α fazında yer alırken ötektik bölgelerde ki bileşimi nispeten daha az olmaktadır. Ni ve Al elementleri γ` (Ni3Al) ötektik fazını oluşturmatadır.



Şekil 5.23: 27Ni-64Cr-9Al alaşımının amaçlandığı ve Al2O3 ilavesinin yapılmadığı SHS alaşımının SEM görüntüsü



Şekil 5.24: 27Ni-64Cr-9Al alaşımının amaçlandığı ve Al2O3 ilavesinin yapılmadığı SHS alaşımında elementlerin dağılımı a) BSE görüntüsü, b) Cr, c) Ni, d) Al, e) O dağılımları

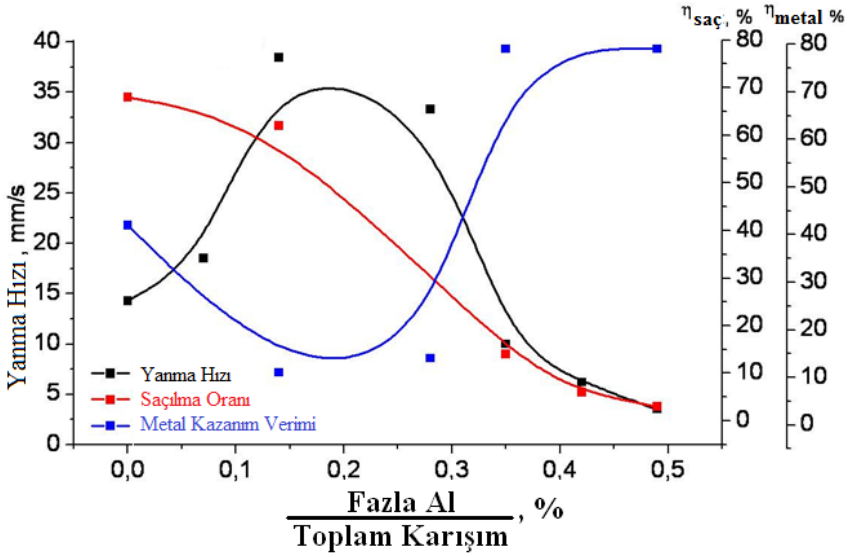
5.1.5 Bakır pota kullanılan SHS deney sonuçları - ISMAN

2011 Haziran ayı içerisinde yapılan Rusya ziyareti sırasında, bakır pota kullanılarak yerçekimi kuvveti altında çalışmalar yapılmıştır.

5.1.5.1 Ni-Cr-Al üçlü sistemi

Bu alaşım sistemi üzerine yapılan ilk seri deneylerde 50 µm ortalama tane boyutuna sahip alüminyum tozları redükleyici olarak kullanılmış olup sonuç üründe ağırlıkça % 80 Ni ve % 20 Cr içerecek şekilde başlangıç toz karışımları hazırlanmıştır. Her deneyde toplam 60 gram ağırlığında toz karışımları kullanılmış olup ilk deneyde stokiyometrik oranda redükleyici Al metal tozları kullanılmıştır. Daha sonraki deneylerde serbest Al miktarı belirlenen oranlarda (% 14 - 28 - 35 - 42 - 49 fazla Al) arttırılarak ilave edilen alüminyum metalinin sonuç ürünler üzerine etkileri incelenmiştir. Deneylerde kullanılan hammadde miktarları ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.25 ve Çizelge 5.14'te verilmektedir.

Sisteme ilave edilen Al miktarı arttıkça yanma hızı önce artmakta ve en yüksek değerine ulaştıktan sonra azalmaktadır. İlave edilen Al miktarı arttıkça saçılma sonucu oluşan kayıplarda azalma meydana gelmekte ve % 40 fazla stokiyometrik Al ilavesinden sonra bu değer % 5'in altına düşmektedir. Yanma hızının artması ile elde edilen metal kazanım veriminin düştüğü, azalan yanma hızı ile metal kazanım veriminin tekrardan arttığı görülmektedir.

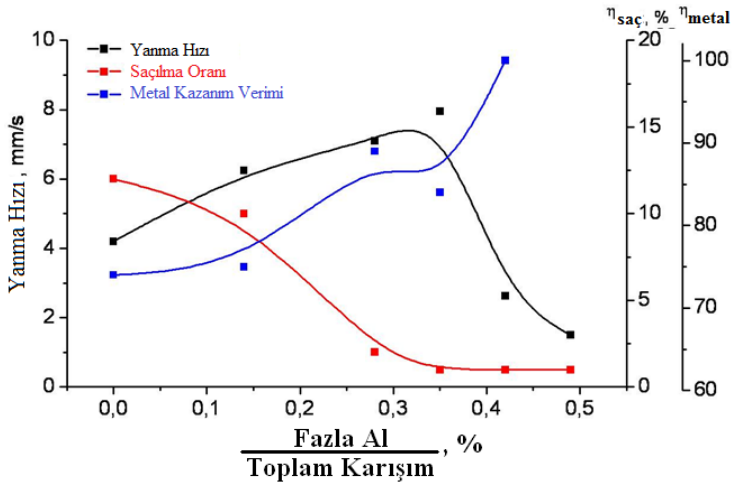


Şekil 5.25: 80Ni-20Cr sistemine ilave edilen stokiyometri fazlası Al'un (50 µm) metal kazanım verimi, saçılma oranı ve yanma hızına etkileri

Çizelge 5.14: 80Ni-20Cr sistemine ilave edilen stokiyometri fazlası Al'un (50 µm) çalışıldığı deneylerde kullanılan hammadde miktarları ve deney çıktıları

0,8 (3NiO + 2Al) 0,2 (Cr2O3 + 2Al)	Stokiyometrik fazla Al	Yanma Hızı, mm/s	Saçılma, %	Metal Kazanım, %
60,0 g	0,0 g (% 0)	14,3	68	42
55,8 g	4,2 g (% 7)	18,5	-	-
51,6 g	8,4 g (% 14)	38,5	62	11
43,2 g	16,8 g (% 28)	33,3	-	14
39,0 g	21,0 g (% 35)	10,0	14	79
34,8 g	25,2 g (% 42)	6,2	6	-
30,6 g	29,4 g (% 49)	3,5	3	79

Aynı seri deneyler 200 µm tane boyutuna sahip metalik Al tozları kullanılarak tekrarlanmıştır. Bu sayede redükleyici tane boyutunun sonuç ürünler üzerine olan etkisi saptanmıştır. Çizelge 5.15 ve Şekil 5.26'da 200 µm tane boyutuna sahip metalik Al tozlarının kullanıldığı durumdaki çalışmaların sonuçları yeralmaktadır. İki çalışmayı karşılaştırırsak, daha büyük tane boyutuna sahip Al tozlarının kullanıldığı çalışmalardaki reaksiyon hızları daha yavaştır. Daha yavaş gerçekleşen SHS reaksiyonları daha kontrollü çalışmaya imkan tanımakta ve saçılma sonucu oluşan kayıp miktarlarında ciddi düşüşler meydana gelmektedir. Ayrıca ulaşılan metal kazanım verimleri de daha yüksektir. Yanma hızı yapılan stokiyometrik fazla Al ilavesi ile artmakta ve en yüksek değerine ulamakta ve devamında tekrardan azalmaktadır. Ağırlıkça % 49 fazla Al kullanıldığı deneyde elde edilen numunede metal ve curuf ayrımı gerçekleşmediğinden dolayı metal kazanım değeri miktarı hesaplanamamıştır.



Şekil 5.26: 80Ni-20Cr sistemine ilave edilen stokiyometri fazlası Al'un (200 µm) metal kazanım verimi, saçılma oranı ve yanma hızına etkileri

Çizelge 5.15: 80Ni-20Cr sistemine ilave edilen stokiyometri fazlası Al'un (200 µm) çalışıldığı deneylerde kullanılan hammadde miktarları ve deney çıktıları

0,8 (3NiO + 2Al) 0,2 (Cr_2O_3 + 2Al)	Stokiyometrik fazla Al	Yanma Hızı, mm/s	Saçılma, %	Metal Kazanım, %
55,8 g	4,2 g (% 7)	4,20	12	74
51,6 g	8,4 g (% 14)	6,25	10	75
43,2 g	16,8 g (% 28)	7,10	2	89
39,0 g	21,0 g (% 35)	7,95	1	84
34,8 g	25,2 g (% 42)	2,63	1	100
30,6 g	29,4 g (% 49)	1,50	1	-

5.1.6 XRF sonuçları ve sonuçlarının irdelenmesi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi sonucunda üretilen alaşım ve cürufların XRF analizleri İ.T.Ü. Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde mevcut olan Thermo Scientific marka Niton XL3t XRF analiz cihazı kullanılarak yapılmış olup, analizlerde en yüksek 50 kV ve 100µA çalışma koşullarında çalışabilen ve toplamda 2 W güçte çalışan Bakır anot bulunan X-ışını tüpünden yararlanılmıştır. Alaşımların analizlerinde 2 ayrı bölgeden ölçüm alınıp ortalamaları değerlendirilmiş olup, cüruflar analiz öncesi tamamen öğütülerek analizleri yapılmıştır. Analizler sırasında, düşük atom numarasına sahip elementlerin bileşimlerinin doğru olarak bulunabilmesi için sisteme Helyum gazı verilmiş, analiz süreleri alaşımlar için 60 saniye cüruflar için 80 saniye olarak seçilmiştir.

SHS reaksiyonları sonucunda elde edilen curuflar ve alaşımların XRD analizleri İ.T.Ü. Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde mevcut olan Panalytical marka PW3040/60 model X-ışını difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Anot malzemesi bakır olan ve 45 kV – 40 mA güçte çalışan X-ışınının kullanıldığı analizlerde tarama açısı 10 – 90° olarak seçilmiş olup 0,026° adım aralıklarında değerler alınarak 2°/dakika hızlarda analizler tamamlanmıştır. Analiz için numuneler 16 mm çapı ve 3 mm derinliği olan numune tutucuları içerisine yerleştirilmiş olup, numune tutucuları 15 devir/dakika hızla dönüş yapabilen bölmeye konularak çekimler yapılmıştır. Elde edilen analiz çıktıları X'Pert HighScore Plus 2.2b programı ve ICDD ile ICSD veritabanları kullanılarak tahlil edilmiş olup karşılaştırmalı sonuçlara raporda yer verilmiştir.

5.1.6.1 Ni-Cr-Al alaşım sistemi

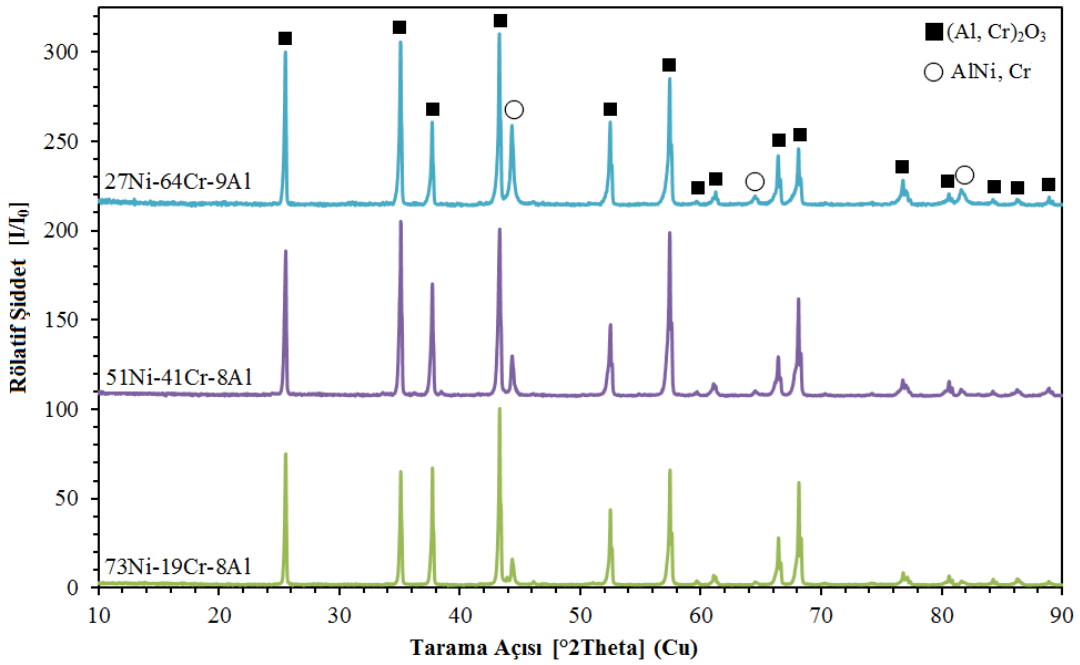
İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında, normal yer çekimi koşullarında, yerçekimi etkisi altında gerçekleştirilen, 150 gram başlangıç karışımı üzerine farklı miktarlarda Al_2O_3 ilavesinin yapıldığı Ni-Cr-Al üçlü alaşımlarının XRF analizine göre sahip oldukları yüzde bileşimler Çizelge 5.16'da verilmiştir.

Çizelge 5.16: Ni-Cr-Al sisteminde SHS sonrası elde edilen alaşımların XRF analizine göre yüzde bileşim miktarları

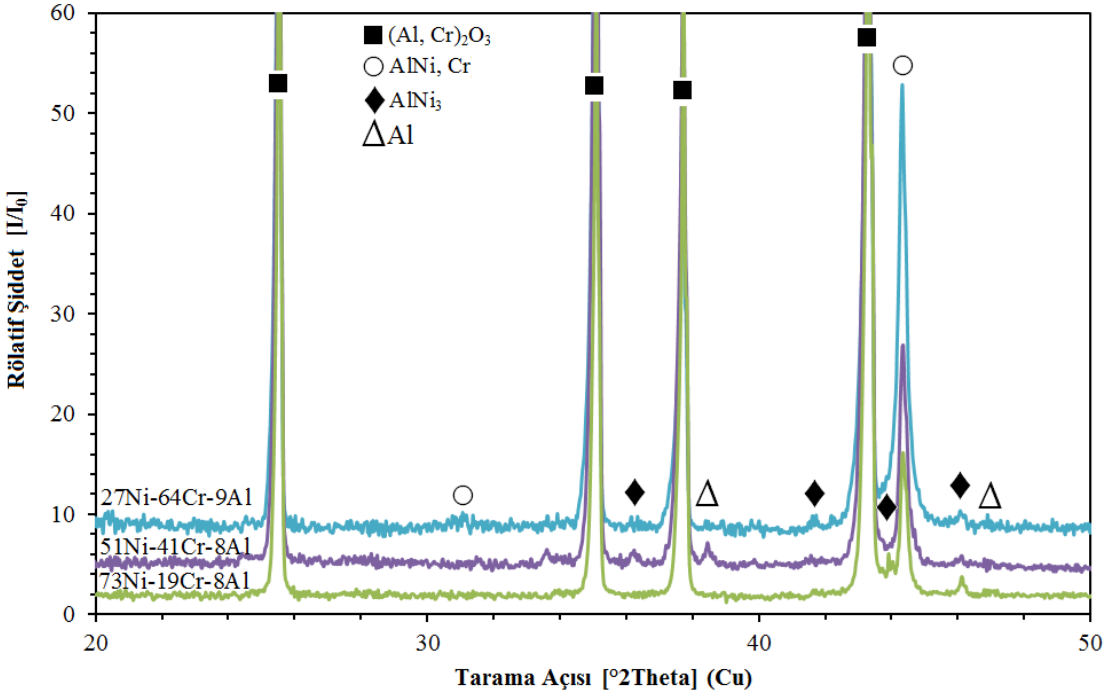
Amaçlanan Alaşım	Al_2O_3 İlavesiz	% 10 Al_2O_3 İlavesi	% 20 Al_2O_3 İlavesi
73Ni – 19Cr – 8Al	70Ni – 18Cr – 10Al	68Ni – 16Cr – 15Al	71Ni – 15Cr – 13Al
51Ni – 41Cr – 8Al	51Ni – 35Cr – 12Al	51Ni – 35Cr – 13Al	23Ni – 26Cr – 50Al
27Ni – 64Cr – 9Al	29Ni – 59Cr – 11Al	13Ni – 34Cr – 52Al	–

Çizelge 5.16'a bakıldığında, alaşım içerisinde istenen nikel bileşimlerine yakın değerlerde nikel içeriğinin elde edilebildiği görünürken, istenen Cr bileşimlerine tam olarak ulaşılamadığı tespit edilmiştir. Alaşım içerisindeki Cr değerlerinin düşük olmasındaki ana etken, nikelin daha kolay redüklenmesi ve redüktan olarak kullanılan Al ile reaksiyona girerek nikel-aluminitlerin (Ni_3Al, NiAl, $NiAl_3$ gibi) üretilmesi ve başlangıç karışımında bulunan Cr_2O_3'ün redüklenemeden curuf olarak sistemden uzaklaşması olmaktadır. Bu nikel aluminit oluşumu nedeniyle kimi zaman alaşım bileşiminde % 50 üzerinde Al varlığı görülmektedir.

Başlangıç SHS karışımı miktarının % 10'u kadar Al_2O_3 ilavesinin yapıldığı ve amaçlanan alaşım bileşimleri verilen Ni-Cr-Al sisteminde elde edilen curufların karşılaştırmalı XRD analiz grafikleri Şekil 5.27 ve Şekil 5.28'te verilmiştir.



Şekil 5.27: Başlangıç SHS karışımının % 10'u oranında Al_2O_3 ilavesi yapılan Ni-Cr-Al sistemi alaşımları curuflarının karşılaştırmalı XRD analiz sonuçları (2Theta = 10-90°)



Şekil 5.28: Başlangıç SHS karışımının % 10'u oranında Al_2O_3 ilavesi yapılan Ni-Cr-Al sistemi alaşımları curuflarının karşılaştırmalı XRD analiz sonuçları (2Theta = 20-50°)

Şekil 5.27 ve Şekil 5.28'te görüldüğü üzere, curufun ana yapısını Al_2O_3 ve Cr_2O_3 yapısının karışım fazı olan korundum oluşturmakta, bununla birlikte alaşım içerisindeki Cr bileşim miktarı arttıkça curuf içerisine olan metal kayıpları (Cr ve AlNi) daha fazla oranlarda olmaktadır. Curuf içerisinde metalik yapıların bulunması, curufun hızlı katılaşmasından dolayı metallerin ayrılmadığını dolayısıyla metal kazanım verimlerinin düşmesine neden olduğunu göstermektedir.

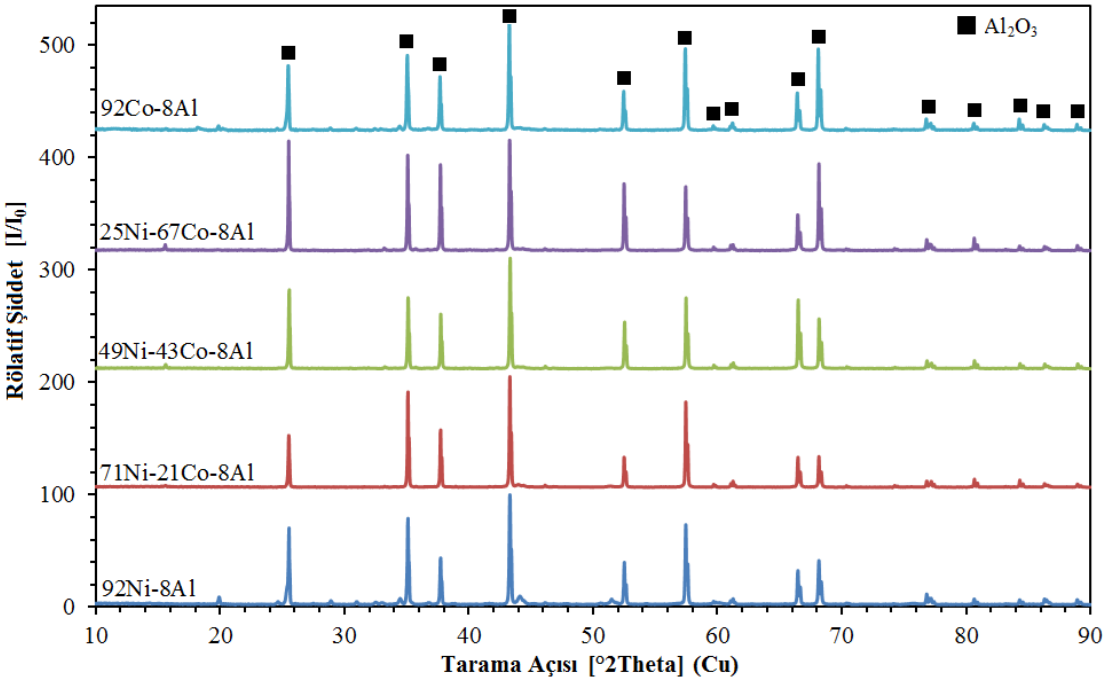
5.1.6.2 Ni-Co-Al alaşım sistemi

Yerçekimi etkisi altında gerçekleştirilen, 150 gram başlangıç karışımı üzerine farklı miktarlarda Al_2O_3 ilavesinin yapıldığı Ni-Co-Al üçlü alaşımlarının XRF analizine göre sahip oldukları yüzde bileşimler Çizelge 5.17'de verilmektedir. Ni-Co-Al üçlü sistemindeki alaşımlar da Ni-Cr-Al sistemindeki alaşımlara benzer bir davranış göstermektedir. İlk olarak redüklenen Ni redükleyici olarak kullanılan Al ile reaksiyona girerek nikel-aluminit fazlarını oluşturmakta ve alaşım içerisinde olması gereken Al bileşiminden daha yüksek değerlerde Al alaşımda yer almakta, bununla birlikte alaşım olması amaçlanan Co değerleri düşük seviyelerde kalmaktadır.

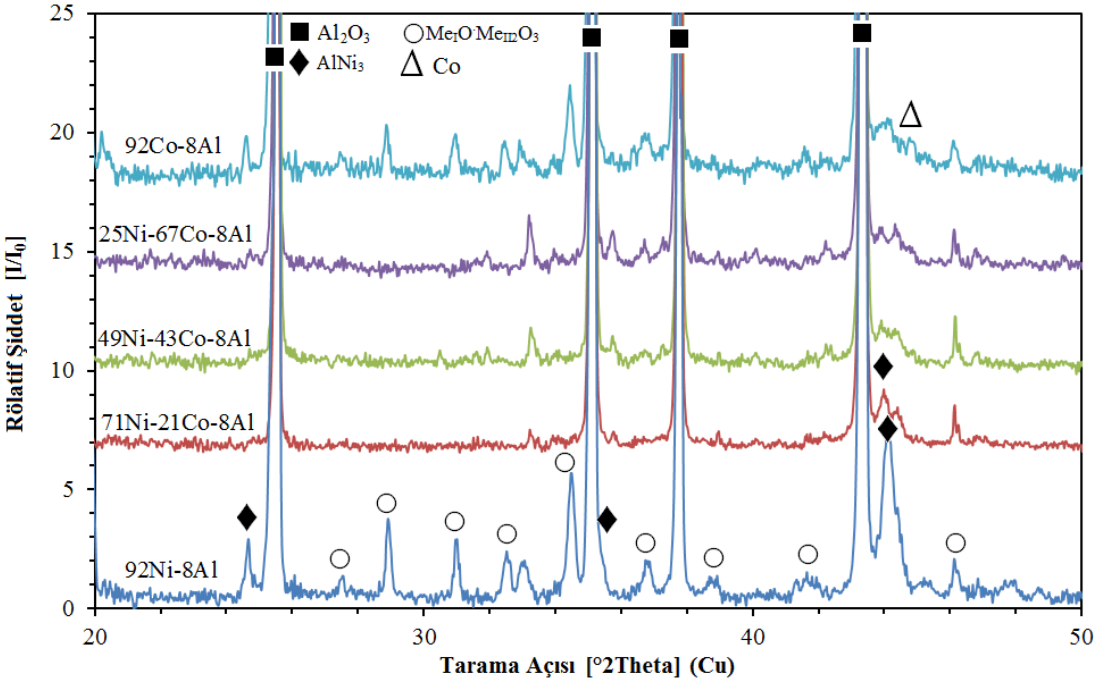
Çizelge 5.17: Ni-Co-Al sisteminde SHS sonrası elde edilen alaşımların XRF analizine göre yüzde bileşim miktarları

Amaçlanan Alaşım	% 10 Al_2O_3 İlavesi	% 30 Al_2O_3 İlavesi
92Ni – 8Al	88Ni – 12Al	84Ni – 14Al
71Ni – 21Co – 8Al	–	70Ni – 19Co – 10Al
49Ni – 43Co – 8Al	49Ni – 42Co – 9Al	48Ni – 39Co – 12Al
25Ni – 67Co – 8Al	–	25Ni – 63Co – 11Al
92Co – 8Al	86Co – 13Al	89Co – 10Al

Başlangıç SHS karışımı miktarının % 30'u kadar Al_2O_3 ilavesinin yapıldığı ve amaçlanan alaşım bileşimleri verilen Ni-Co-Al sisteminde elde edilen curufların karşılaştırmalı XRD analiz grafikleri Şekil 5.29 ve Şekil 5.30'de verilmiştir. Curufun ana yapısını Al_2O_3 oluşturmakta, bununla birlikte Co_3O_4 ve $NiAl_2O_4$ gibi $Me_IO{\cdot}Me_{II2}O_3$ fazları ile AlNi ve Co gibi metalik yapılarda çok az miktarlarda da olsa curuf yapısı içerisinde bulunmaktadır. Amaçlanan alaşım içerisinde Co bileşimi arttıkça AlNi, $AlNi_3$ gibi nikel kaçakları azalmakta fakat metalik kobalt ve kobalt oksit şeklinde Co kaçakları artmaktadır.



Şekil 5.29: Başlangıç SHS karışımının % 30'u oranında Al_2O_3 ilavesi yapılan Ni-Co-Al sistemi alaşımları curuflarının karşılaştırmalı XRD analiz sonuçları (2Theta = 10-90°)



Şekil 5.30: Başlangıç SHS karışımının % 30'u oranında Al_2O_3 ilavesi yapılan Ni-Co-Al sistemi alaşımları curuflarının karşılaştırmalı XRD analiz sonuçları (2Theta = 20-50°)

5.2 Yüksek Çekim Kuvvetleri Altında Gerçekleştirilen Çalışmalar

Rusya Bilimler Akademisi, Yapısal Makrokinetik ve Malzeme Bilimleri Enstitüsü laboratuvarlarında gerçekleştirilen çalışmalarda, yerçekimi kuvvetinin 1000 katına varan yüksek çekim kuvvetlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Farklı hacim ve boyutlardaki grafit ve bakır pota kullanıldığı çalışmalarda başlangıç toz karışımı ağırlığının sonuç ürünler üzerine olan etkileri de incelenmiştir.

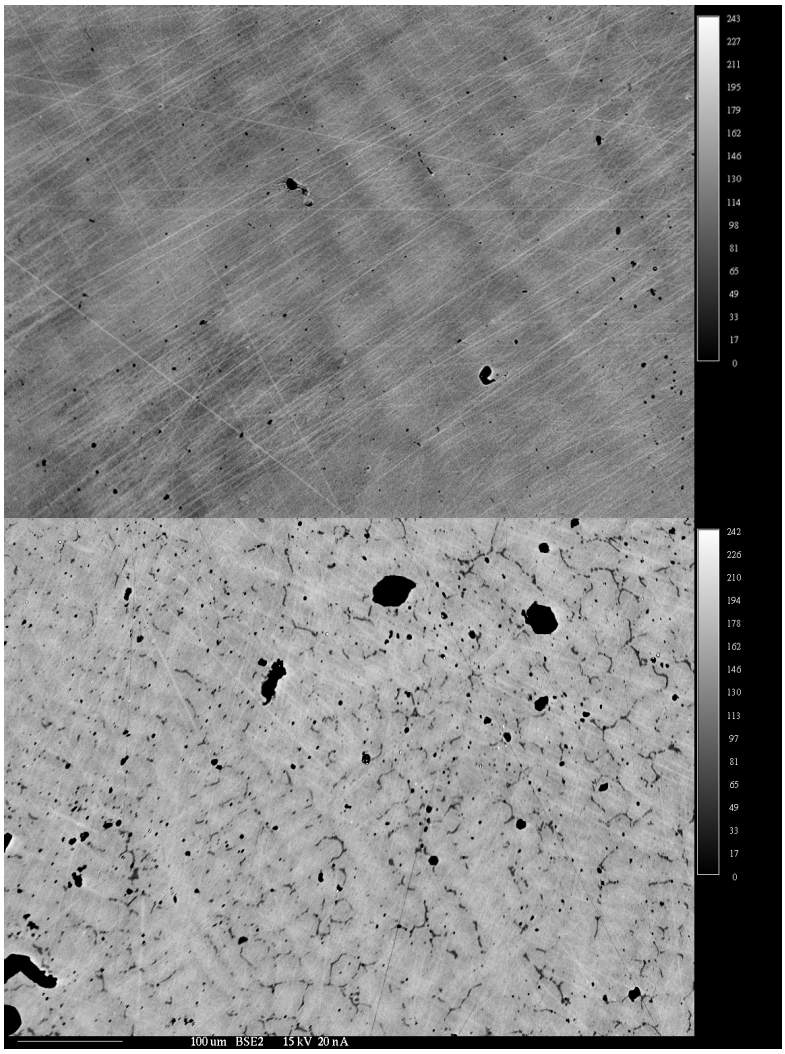
5.2.1.1 Ni-Cr-Al üçlü sistemi

Bu üçlü alaşım sistemi üzerine yapılan ilk çalışmada, ağırlıkça % 75 Ni, % 20 Cr ve % 5 Al içeren alaşımların üretilmesine yönelik başlangıç karışımları hazırlanmıştır. Yerçekiminin 40 katı ve 400 katı çekim kuveti altında çalışmalar yapılmıştır. Numunelerin EPMA tekniği kullanılarak elde edilen geri yansımalı elektron görüntüleri Şekil 5.31'de verilmektedir.

Çekim kuvvetinin artması ile tanelerin daha belirgin hale geldiği fakat pota kaynaklı safsızlıklardan dolayı oluşan siyah bölgelerin de arttığı görülmektedir. Yerçekiminin 40 katı çekim kuvveti altında gerşekleştirilen çalışma sonrasında elde edilen alaşımın SEM/EDS analizi sonucu Çizelge 5.18'de verilmiştir.

Çizelge 5.18: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı SHS alaşımının 40 g çekim kuvveti altındaki sonuç ürün SEM/EDS analizi

Element	Genel Analiz, %	Siyah Bölge Analiz, %
Ni	76,04	6,69
Cr	14,95	1,41
Al	5,37	26,06
Fe	0,08	0,00
Cu	0,31	0,03
C	2,14	18,87
O	1,10	46,91

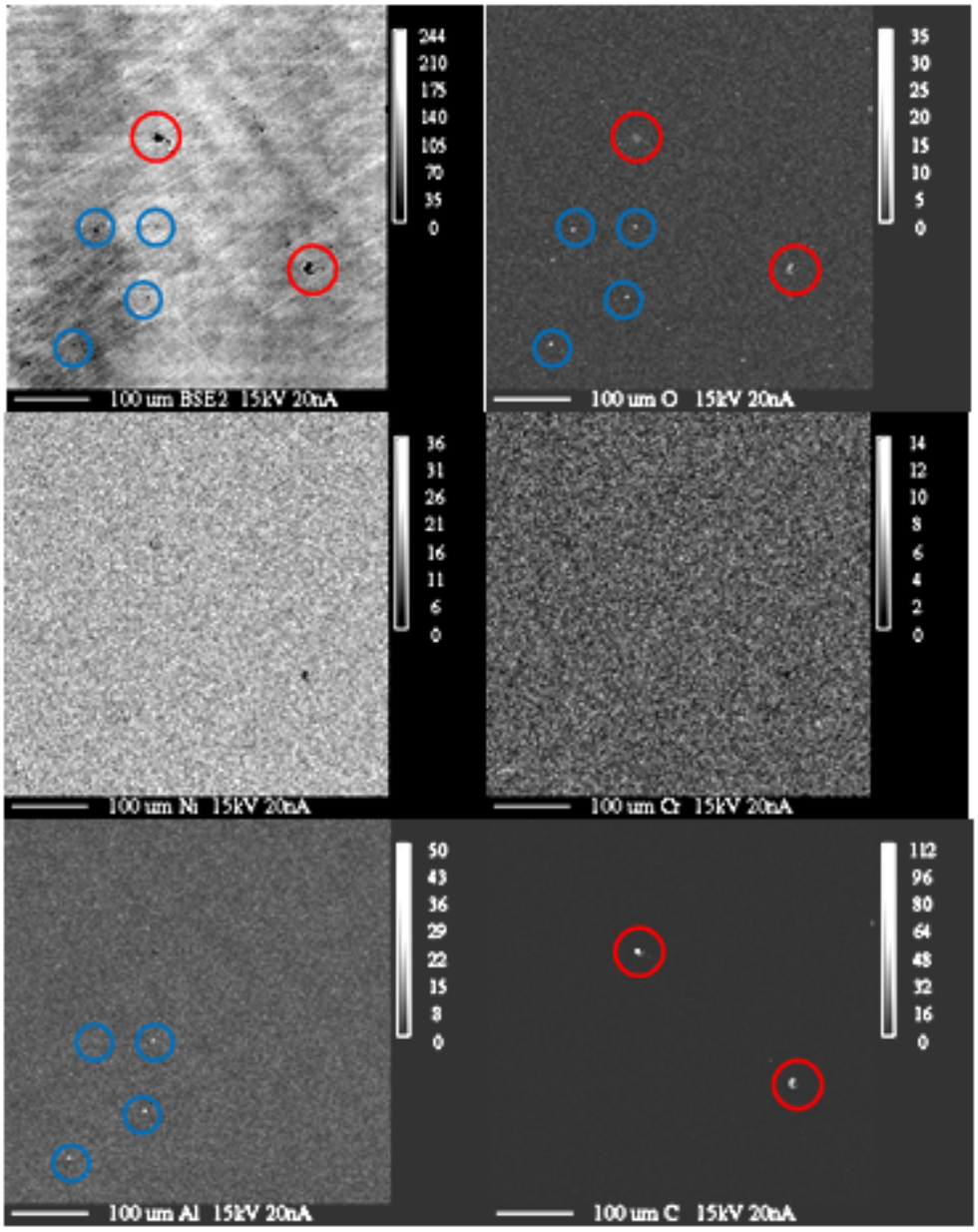


Şekil 5.31: 75Ni-20Cr-5Al SHS alaşımı geri yansımalı elektron SEM görüntüleri a) 40 g çekim kuvveti altında, b) 400 g çekim kuvveti altında (500 büyütme)

Genel analiz sonucuna bakıldığında ilave edilen Cr'un tam redüklenemediği ve alaşım içerisindeki bileşiminin ağırlıkça % 15 değerinde kaldığı görülmekte. Bununla beraber siyah bölgelerde bulunan ve Al_2O_3 ile C'dan oluşan safsızlıklar nedeniyle genel analiz sonucunda % 2'yi aşkın değerde karbon ile % 1' aşkın değerde oksijen bulunmaktadır.

Yerçekiminin 40 katı kadar çekim kuvveti altında gerçekleştirilen ve 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı deney sonucu elde edilen alaşımın içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.32'de verilmektedir. Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere Ni, Cr ve Al elementleri homojen bir şekilde dağılım gösterirken mavi ile işaretlenen noktalarda Al_2O_3 safsızlık olarak bulunmaktadır. Ayrıca kırmızı ile gösterilen bölgelerde karbon ve oksijence zengin yapılar bulunmaktadır.

Yerçekimi kuvvetinin 400 katı çekim kuvvetinin uygulandığı çalışmalarda elde edilen alaşımın SEM/EDS analiz sonucu Çizelge 5.19' de verilmektedir.



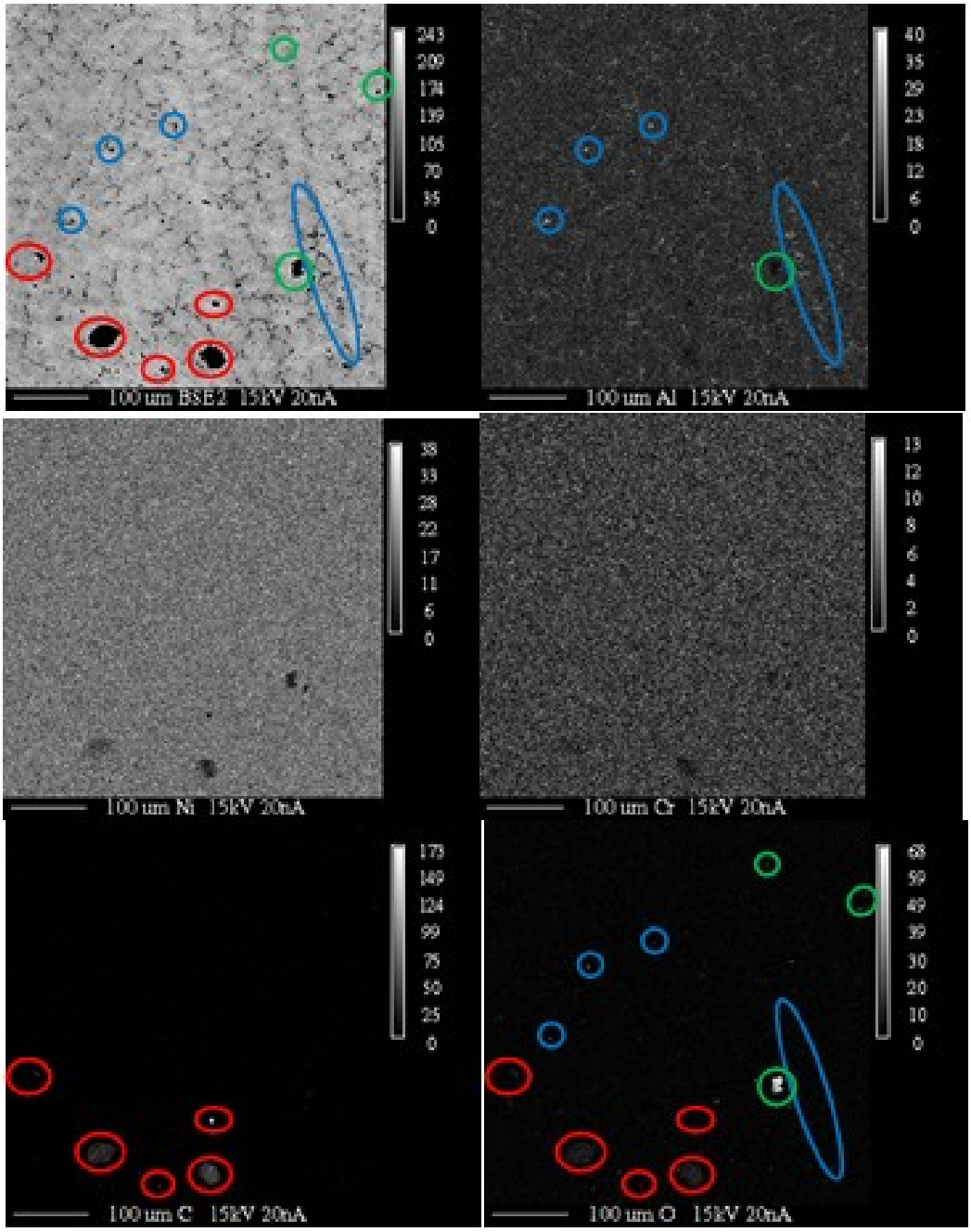
Şekil 5.32: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı ve yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetleri altında gerçekleşen SHS alaşımı içerisindeki elementlerin dağılımları (X-ray mapping)

Çizelge 5.19: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı SHS alaşımının 400 g çekim kuvveti altındaki sonuç ürün SEM/EDS analizi

Element	Genel Analiz, %	Siyah Nokta Analiz, %
Ni	76,41	27,78
Cr	14,04	5,26
Al	6,64	2,07
Fe	0,11	0,10
Cu	0,19	0,06
C	2,27	56,43
O	0,28	8,13

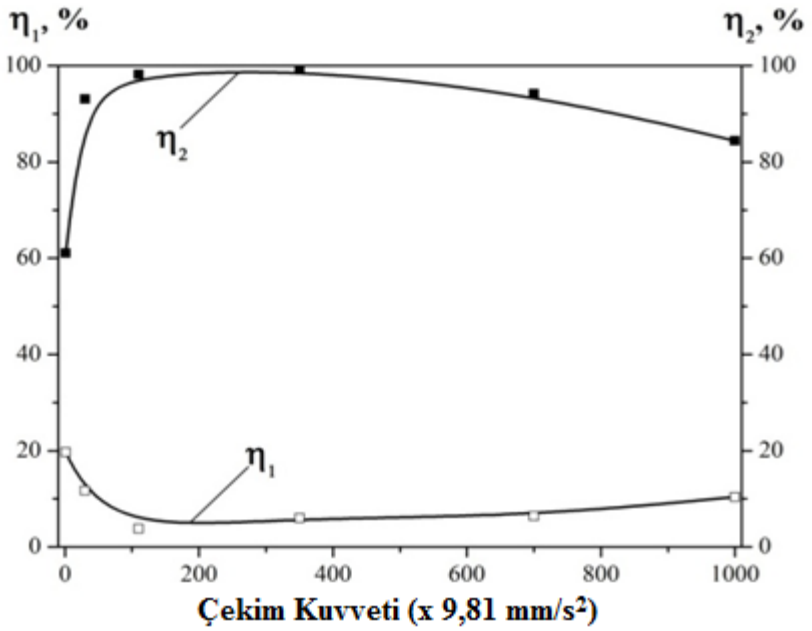
Genel analiz sonucuna bakıldığında istenilen Cr bileşiminden düşük miktarda redüksiyon gerçekeleşmiş ve alaşım içerisindeki bileşiminin ağırlıkça % 15 değerinde kaldığı görülmektedir. Bununla beraber siyah bölgelerde bulunan ve Al_2O_3 ile C'dan oluşan safsızlıklar nedeniyle genel analiz sonucunda % 2'yi aşkın değerde karbon bulunmaktadır. Siyah noktaların 400 kat çekim kuvveti altında gerçekleştirilen deneyde daha fazla oluşmasından dolayı karbon içeriği 40 kat çekim kuvvetine maruz kalan deneyden daha fazla olmuştur. Siyah noktalarda bir önceki çalışmanın aksine Al_2O_3 ve C yerine çeşitli nikel karbürler bulunmaktadır.

Yerçekiminin 400 katı kadar çekim kuvveti altında gerçekleştirilen ve 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı deney sonucu elde edilen alaşımın içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.33'da verilmektedir. Ni ve Cr elementleri alaşım içerisinde homojen bir şekilde dağılıma sahipken Al elementinin dağılımı tam homojen olmamaktadır. Tane sınırlarındaki Al bileşimleri tane içerisinde mevcut durumdan daha yüksek olmaktadır. Şekilde belirtilen mavi bölgelerde Al_2O_3 yapıları gösterilmektedir. Kırmızı ile işaretlenen bölgelerde karbon ve oksijence zengin yapılar bulunurken, yeşil ile işaretlenen bölgelerde tane sınırları ve tane sınırlarına yerleşen Al_2O_3 yapıları gösterilmektedir.



Şekil 5.33: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı ve yerçekiminin 400 katı çekim kuvvetleri altında gerçekleşen SHS alaşımı içerisindeki elementlerin dağılımları (X-ray mapping)

Aynı bileşime sahip başlangıç karışımlarından yola çıkılarak gerçekleştirilen ve grafit potanın kullanıldığı diğer deney serisinde, dikey doğrultuda (santrifüj) hareket gerçekleştiren santrifüj cihazı kullanılmış olup yerçekiminin 1 – 1000 katı çekim kuvveti uygulanmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen metal kazanım verimi ve saçılma sebebiyle oluşan kayıpların oranı Şekil 5.34'te verilmiştir.

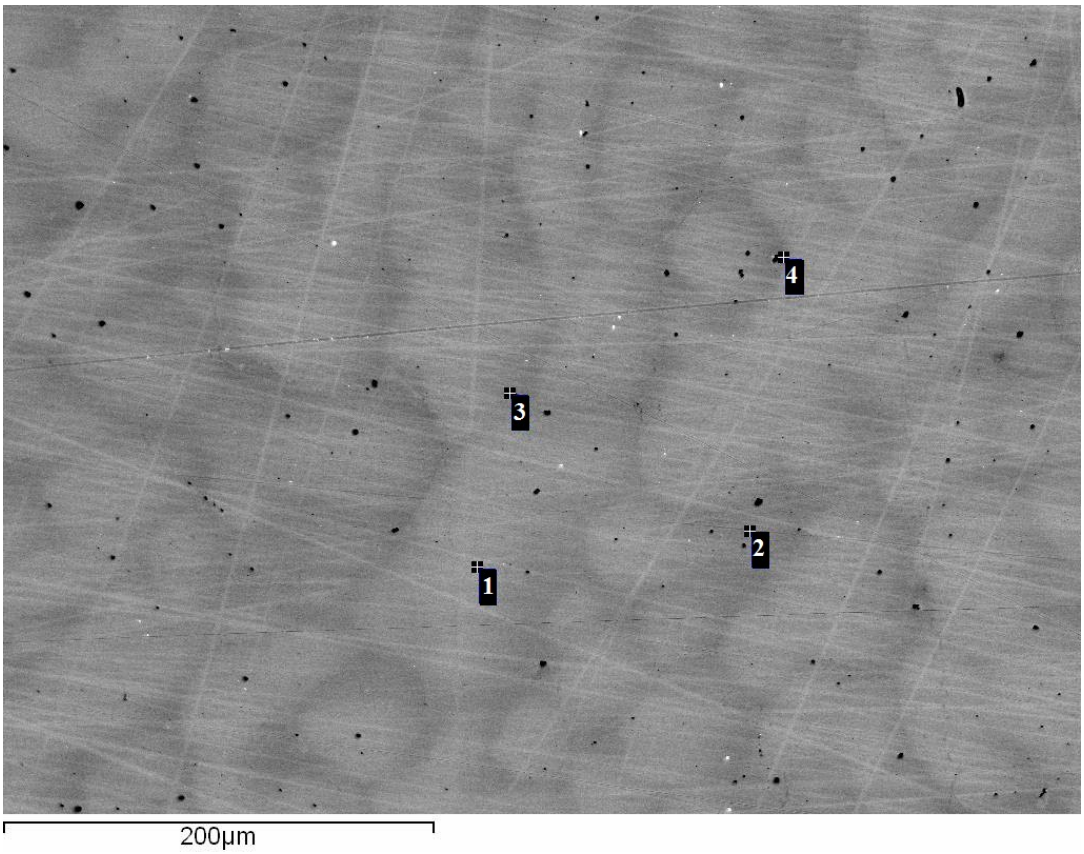


Şekil 5.34: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı SHS ürünlerinde yüksek çekim kuvveti etkisinin saçılma oranına (η_1) ve metal kazanım verimine (η_2) etkisi

Yerçekiminin 350 katı kadar çekim uygulandığı çalışmada en yüksek metal kazanım verimine ulaşılmış ve bu değerden sonra metal kazanım verimi düşerek % 85 seviyelerine gerilemiştir. Saçılma sonucunda meydana gelen kayıpların oranı çekim kuvveti etkisiyle önce azalmakta, daha sonra 350 g çekim kuvvetinden yüksek kuvvetlerde saçılma oranları artmaktadır. Grafit pota kullanılarak gerçekleştirilen ve yerçekimi kuvvetinin 110 katı kadar çekim kuvveti etkisinde elde edilen alaşımın SEM görüntüsü ve SEM/EDS tekniği ile gerçekleştirilen elementel analiz sonuçları Şekil 5.35 ve Çizelge 5.20'de verilmiştir.

Çizelge 5.20: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı SHS alaşımının 110 g çekim kuvveti altındaki sonuç ürün SEM/EDS analizi

Nokta	C	O	Al	Si	Cr	Ni	W	Toplam
1	1,69		6,80	0,64	13,53	75,66	1,69	100
2	2,50		7,16	1,58	14,20	74,56		100
3	2,10	0,96	7,68	1,25	13,74	74,27		100
4	2,42		6,27	3,70	13,91	73,70		100



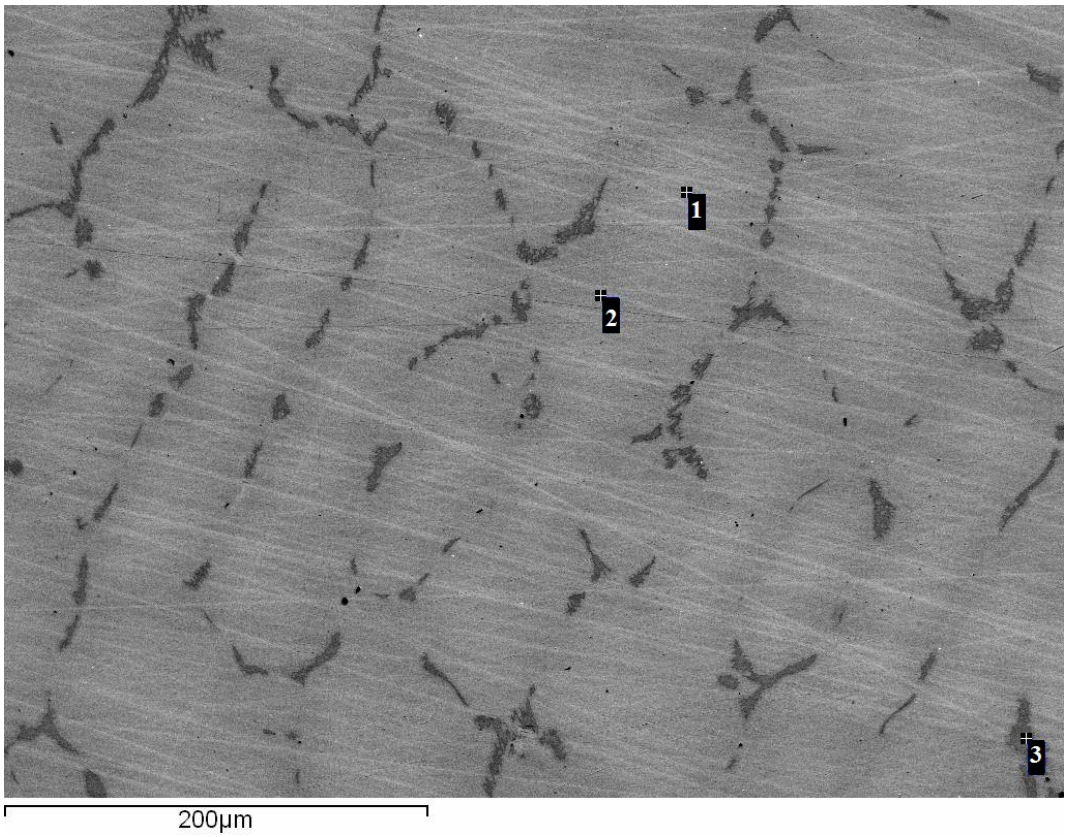
Şekil 5.35: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı ve yerçekiminin 110 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen SHS alaşımının geri yansımalı elektron SEM görüntüsü

Belirtilen noktalardan 1 numaralı olan tane içerisinden alınmış olup, 2 numaralı olan tane sınırından ve 3 ile 4 numaralı bölgeler siyah noktalardan seçilerek analizleri yapılmıştır. Alaşımı oluşturan üç elementte (Ni, Cr, Al) hemen hemen eşit bir şekilde dağılmış olup her üç bölgede de C/SiC kompozit pota kaynaklı C ve Si safsızlıkları bulunmaktadır.

Grafit pota kullanılarak gerçekleştirilen ve yerçekimi kuvvetinin 1000 katı kadar çekim kuvveti etkisinde elde edilen alaşımın SEM görüntüsü ve SEM/EDS tekniği ile gerçekleştirilen elementel analiz sonuçları Şekil 5.36 ve Çizelge 5.21'de verilmektedir.

Çizelge 5.21: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı SHS alaşımının 1000 g çekim kuvveti altındaki sonuç ürün SEM/EDS analizi

Nokta	C	Al	Si	Cr	Ni	Toplam
1	2,08	8,02	0,80	11,30	77,81	100
2	2,01	8,49	1,32	11,13	77,06	100
3	2,29	13,05	4,23	8,13	72,30	100



Şekil 5.36: 75Ni-20Cr-5Al bileşiminin amaçlandığı ve yerçekiminin 1000 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen SHS alaşımının geri yansımalı elektron SEM görüntüsü

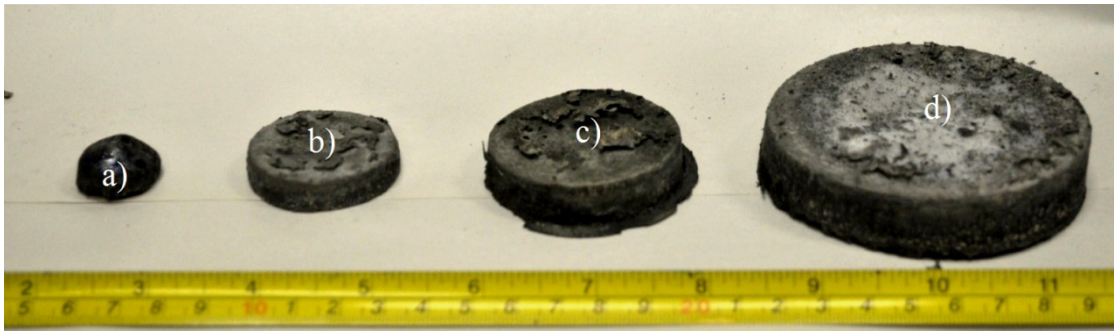
1 ve 2 ile işaretlenen noktalar taneleri, 3 ile işaretlenen nokta ise tane sınırını temsil etmektedir. Tane sınırlarında Ni ve Cr bileşimi azalmakta, Al ve potadan gelen Si ve C safsızlıklarının bileşimi atmaktadır.

5.3 Hammadde Miktarının Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları

Chernogolovka, Rusya'da bulunan ISMAN laboratuvarlarında, yatay santrifüj sistemi kullanılarak yerçekiminin 40 katı çekim kuvveti altında gerçekleştirilen ve başlangıç karışım miktarının sonuç ürünler üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda deney parametreleri ve reaksiyon sonuçları Çizelge 5.22'de, üretilen alaşımların görüntüsü ise Şekil 5.37'te verilmiştir.

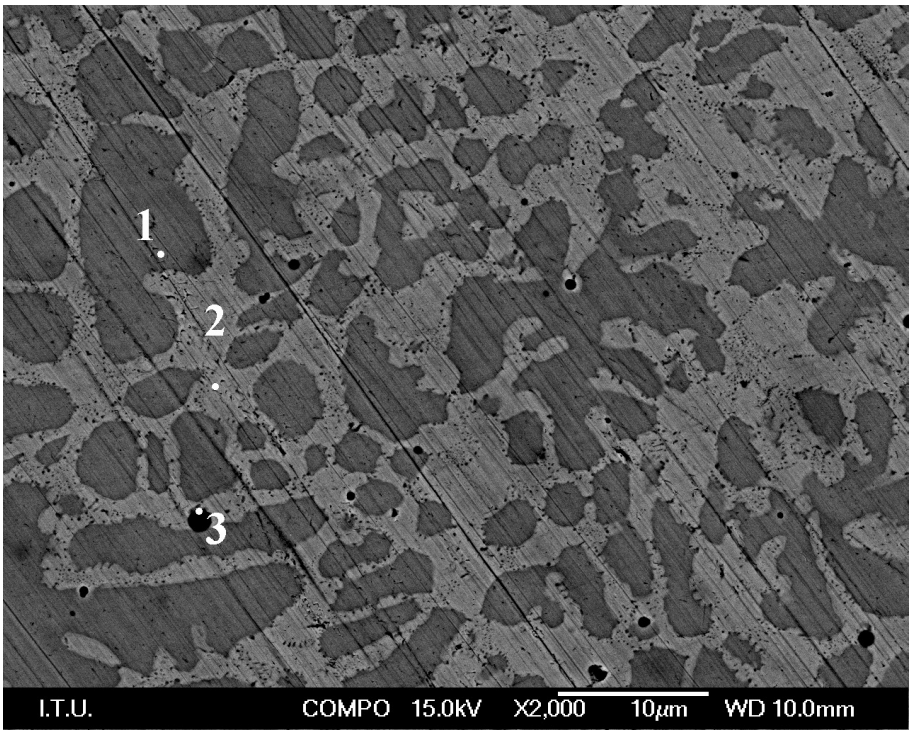
Çizelge 5.22: Başlangıç karışım miktarının sonuç ürünler üzerine olan etkilerinin incelendiği deney parametreleri ve çalışmaların sonuçları (yerçekiminin 40 katı çekim kuvveti altında)

Potanın İç çapı, mm	Başlangıç Ağırlığı, g	Toplam Ürün Ağırlığı, g	Alaşım Ağırlığı, g	Metal Kazanımı, %	Saçılma Oranı, %
20	40	32,0	17,0	59,4	20,0
40	130	119,2	68,7	85,0	8,3
50	300	289,9	161,3	86,4	3,4
80	1000	987,0	557,0	89,5	1,3



Şekil 5.37: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvveti altında elde edilen alaşımların görüntüsü. Başlangıç karışım ağırlıkları; a) 40 gram, b) 130 gram, c) 300 gram, d) 1000 gram

Ni-Cr-Al üçlü sistemi için 75Ni-20Cr-5Al bileşiminde alaşımların üretilebilmesi için hazırlanan karışımlar grafit potalar içerisine şarj edilerek reaksiyonlar tamamlanmıştır. Saçılma sonucunda meydana gelen kayıpların oranı başlangıç karışım miktarlarının artmasıyla azalmakta, en yüksek metal kazanım 1000 g başlangıç karışımı ile üretilen numunede elde edilmiştir. Başlangıç karışımı miktarı arttıkça elde edilen metal kazanım verimlerinin arttığı ve saçılma oranının azaldıkları görülmektedir. Daha büyük hacimde yapılan çalışmalarda daha yüksek metal kazanımları mümkün olmaktadır. Grafit pota kullanılarak 40 g başlangıç ağırlığı ile gerçekleştirilen ve yerçekimi kuvvetinin 40 katı kadar çekim kuvveti etkisinde elde edilen alaşımın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü ve SEM/EDS tekniği ile gerçekleştirilen elementel analiz sonuçları sırasıyla Şekil 5.38 ve Çizelge 5.23'te verilmiştir.



Şekil 5.38: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç = 40 gram

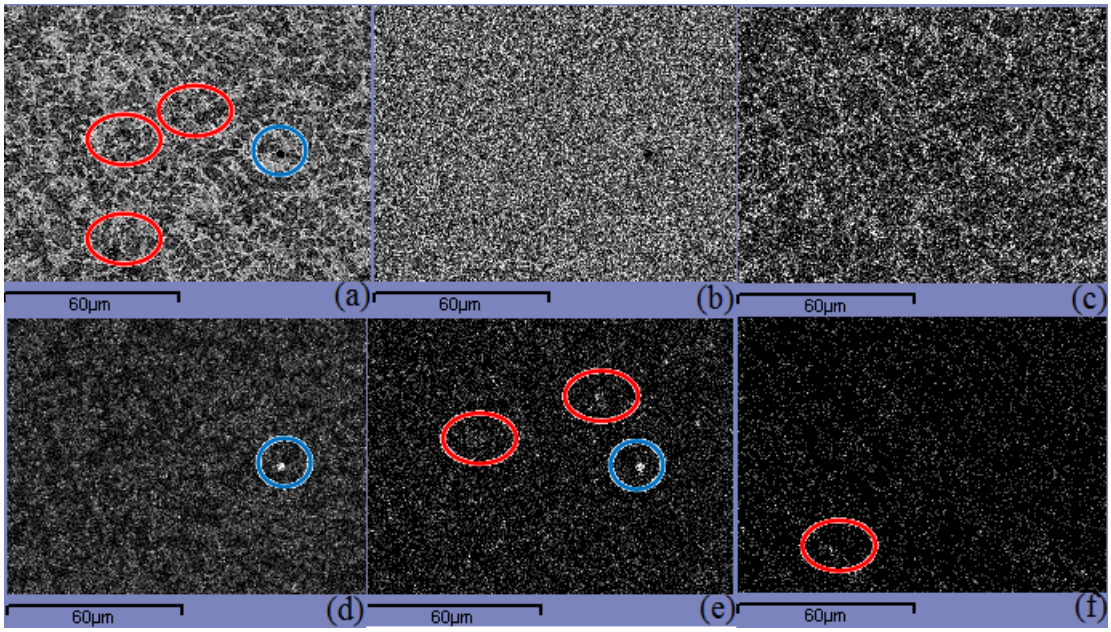
Çizelge 5.23: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM/EDS sonuçları. Başlangıç = 40 gram

Bölge	C, Ağ.%	O, Ağ.%	Al, Ağ.%	Cr, Ağ.%	Ni, Ağ.%
Genel	5,29	0,44	12,34	15,39	66,53
1	2,67	-	7,42	20,48	69,44
2	2,31	-	17,27	9,55	70,88
3	2,16	48,23	41,83	2,93	4,85

Şekil 5.38'te koyu ve açık gri olarak gösterilen iki ayrı faz bölgesi bulunmaktadır. Koyu gri bölge 1 ile işaretlenmiş, açık gri bölgeler ise 2 ile işaretlenmiştir. 3 numara ise siyah noktaları temsil etmektedir. Koyu gri fazın ana matrisinde ağırlıkça yaklaşık olarak % 69,44 Ni, % 20,48 Cr, % 7,42 Al bulunmaktadır. Açık gri bölgede ise Al miktarı artmakta ve Cr bileşimi düşmektedir. 3 ile gösterilmiş siyah nokta analizlerinde ise bu bölgelerde Al_2O_3 yapılarının bulunduğu anlaşılmaktadır. Alaşım içerisinde % 2 civarında bulunan karbon içeriğinin grafit potalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

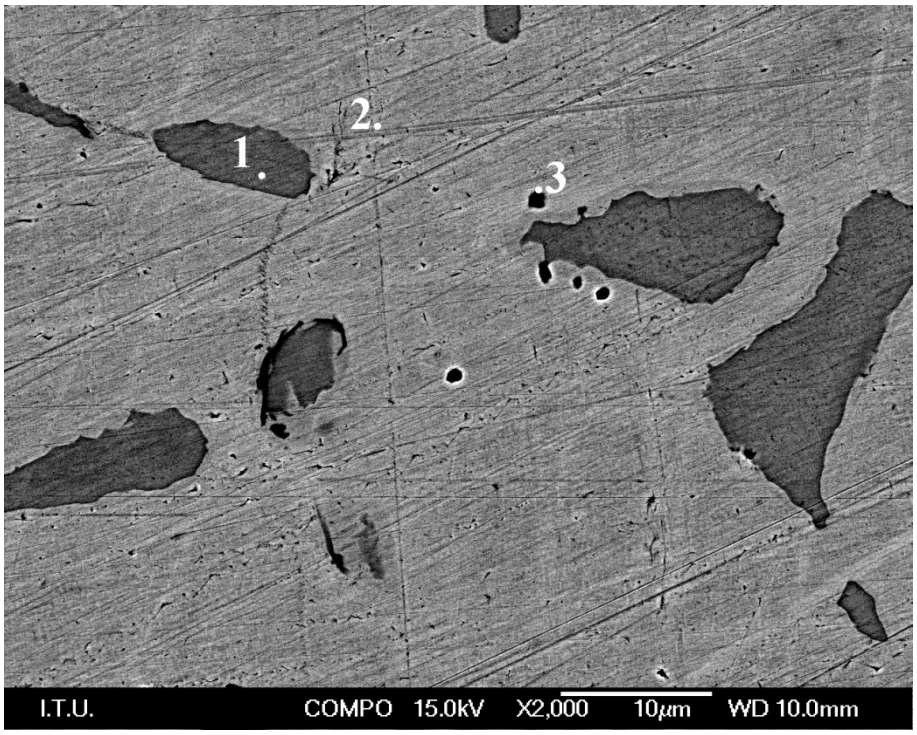
Alaşım içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.39'te verilmektedir. Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere Ni ve Al elementleri homojen bir şekilde dağılım gösterirken Cr daha çok açık gri ile gösterilen faz

bölgesinde yoğunlaşmıştır. Mavi ile işaretlenen noktalarda Al_2O_3 safsızlık olarak bulunmaktadır. Ayrıca kırmızı ile gösterilen bölgelerde karbon ve oksijence zengin yapılar bulunmaktadır.



Şekil 5.39: Başlangıç karışımın 40 gram olarak alındığı numunede elementlerin dağılımları (a=40g-force) a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı

Yerçekiminin 40 katı çekim kuvveti atında 130 g başlangıç tozu ile hazırlanan numunenin SEM görüntüsünde (Şekil 5.40) koyu gri bölgeler (1), açık gri bölgeler (2) ve safsızlıklar (3) ile temsil edilmektedir. Başlangıç karışımının miktarı artırıldıkça 2 ile gösterilen ağırlıkça % 70,06 Ni,% 20,31 Cr, % 7,83 Al içeren açık gri faz bölgesi yoğunlaşmış, 1 ile gösterilen koyu gri faz bölgelerinde bir azalma söz konusu olmuştur (Çizelge 5.24). Koyu gri bölgelerde, açık gri bölgelere kıyasla Ni ve Al bileşimi artmış, Cr miktarı ise azalmıştır. Siyah noktalarda ise (3) potadan gelen Si içeriğine rastlanmıştır. İçerik yüzdesi ile oranlandığında bu yapının $CrSi_2$ intermetalik bileşiği olabileceği düşünülmektedir.

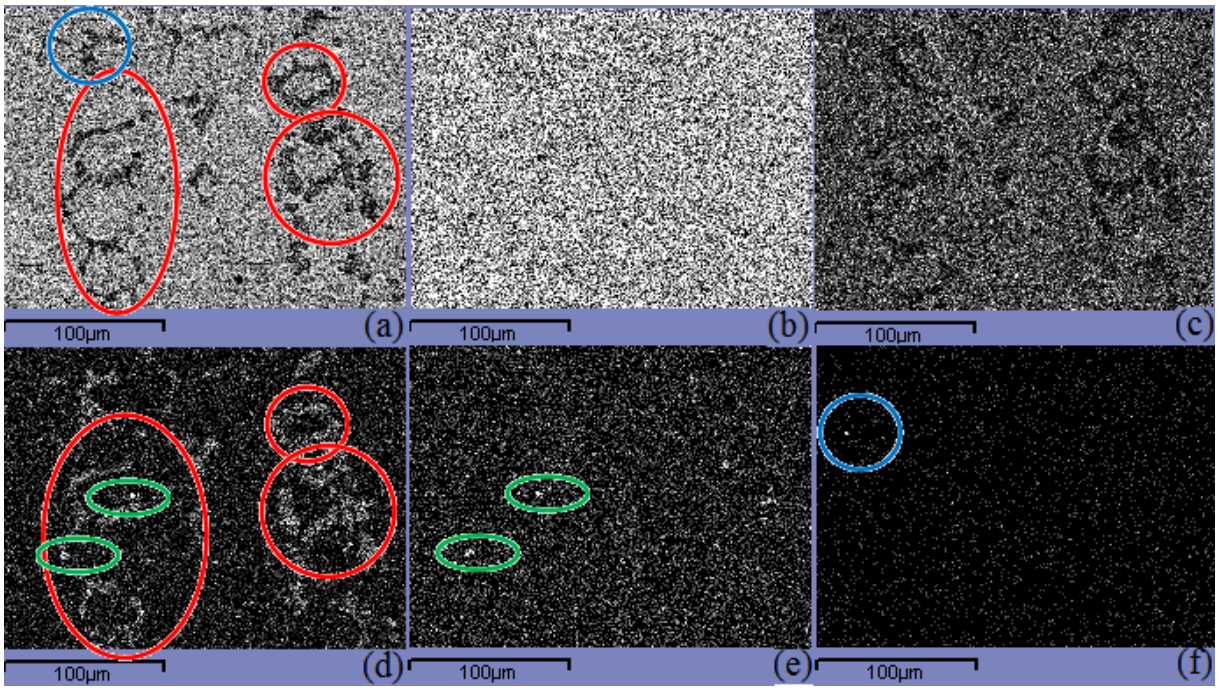


Şekil 5.40: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç = 130 gram

Çizelge 5.24: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM/EDS sonuçları. Başlangıç = 130 gram

Bölge	C, Ağ.%	O, Ağ.%	Al, Ağ.%	Si, Ağ.%	Cr, Ağ.%	Ni, Ağ.%
Genel	3,05	-	9,96	-	15,04	71,96
1	1,43	-	17,44	-	9,75	71,38
2	1,80	-	7,83	-	20,31	70,06
3	2,26	0,33	0,51	39,67	54,13	3,10

Alaşım içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.41'de verilmektedir. Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere Ni homojen bir şekilde dağılım gösterirken, kırmızı ile gösterilen bölgelerde, koyu gri faza tekabül eden kısımlarda Al varlığı söz konusudur. Cr daha çok açık gri ile gösterilen faz bölgesinde yoğunlaşmıştır. Mavi ile işaretlenen noktalarda grafit potadan geçen karbon safsızlık olarak bulunmaktadır. Ayrıca yeşil ile gösterilen kısımlarda alümina varlığına rastlanmıştır.

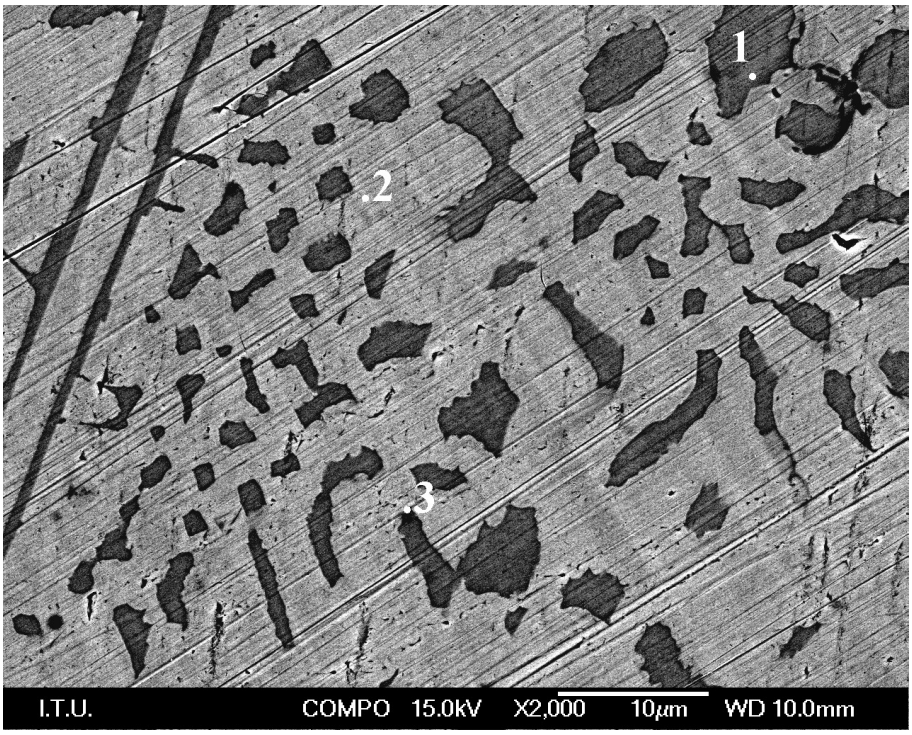


Şekil 5.41: Başlangıç karışımın 130 gram olarak alındığı numunede elementlerin dağılımları (g=40 g) a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı

Başlangıç karışım miktarı 300 gram olarak alındığında, yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen numunenin Şekil 5.42'de verilen mikroyapı görüntülerinde 1 numara koyu gri bölgeleri, 2 numara açık gri bölgeleri temsil etmektedir. Açık ve koyu gri bölgeler iki ayrı fazı simgelerken siyah noktalar (3) safsızlıkları simgelemektedir. Açık gri bölgeler ağırlıkça % 72,46 Ni,% 9,84 Cr, % 13,92 Al iken, koyu gri bölgelerde Ni bileşimi düşmekte, Al miktarı ise artmaktadır (Çizelge 5.25). Siyah noktalarda ise ağırlıkça % 4,49 bileşiminde grafit potadan geçen karbona rastlanmıştır.

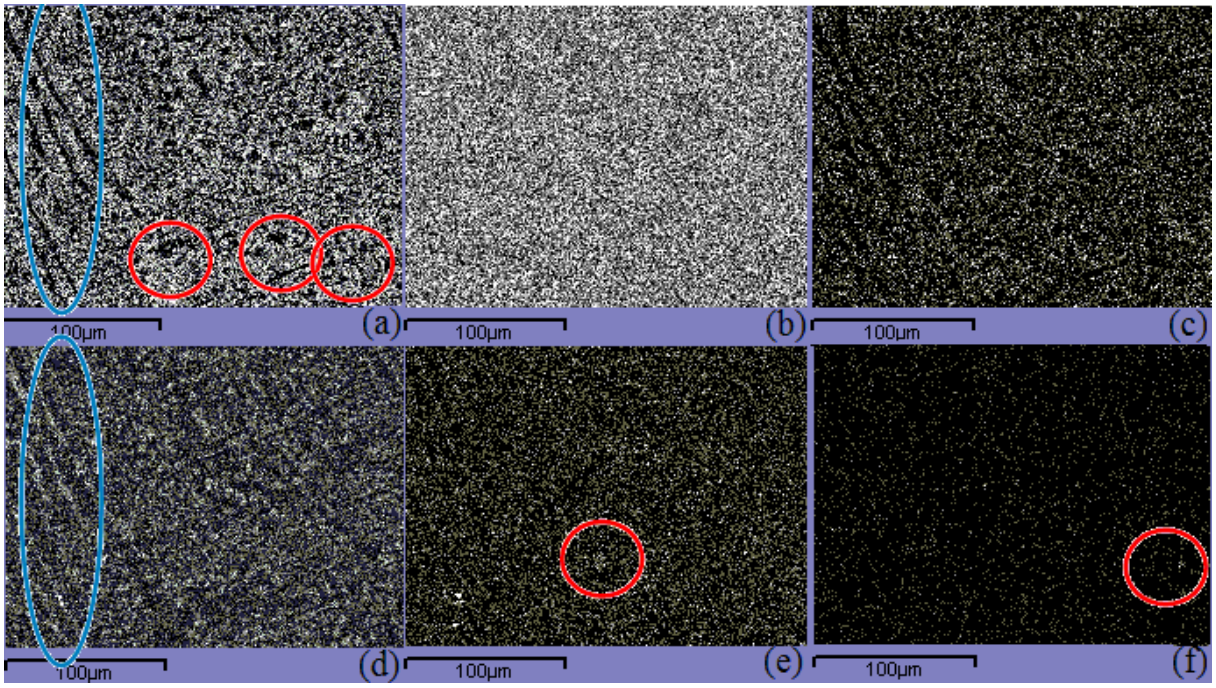
Çizelge 5.25: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM/EDS sonuçları. Başlangıç = 300 gram

Bölge	C, Ağ.%	O, Ağ.%	Al, Ağ.%	Cr, Ağ.%	Ni, Ağ.%
Genel	1,89	-	11,12	15,34	71,64
1	5,20	-	17,50	9,74	67,56
2	3,79	-	13,92	9,84	72,46
3	4,49	-	7,58	17,46	69,89



Şekil 5.42: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç = 300 gram

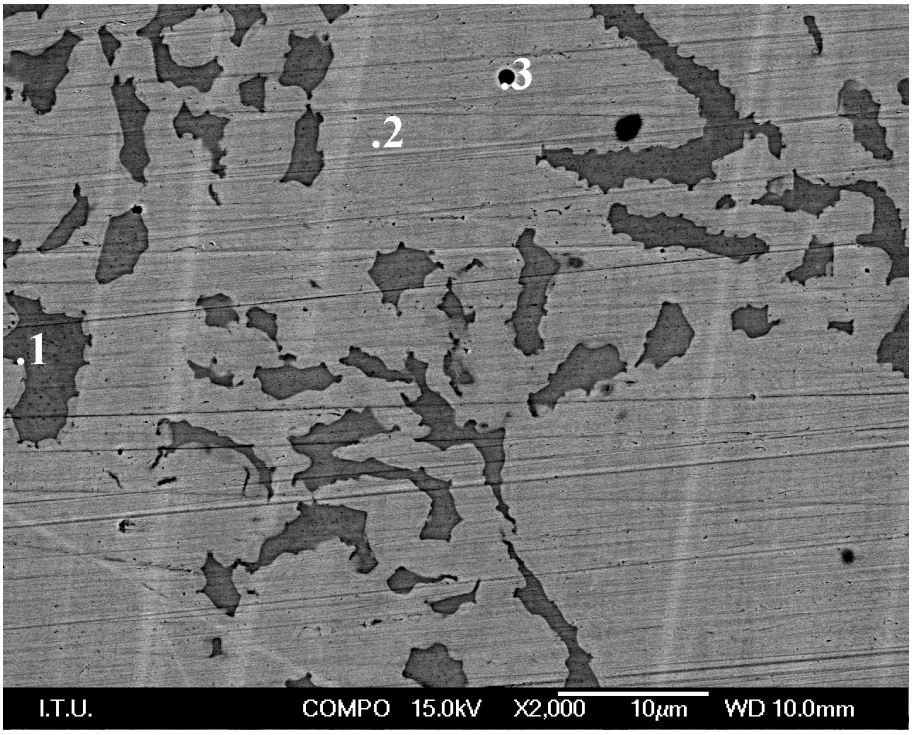
Alaşım içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.43'da verilmektedir.



Şekil 5.43: Başlangıç karışımın 300 gram olarak alındığı numunede elementlerin dağılımları (a=40 g) a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı

Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere Ni ve Cr homojen bir şekilde dağılım gösterirken, mavi ile gösterilen bölgelerde, uzun çizgilerin bulunduğu kısımlarda Al varlığı söz konusudur. Kırmızı ile işaretlenen noktalarda karbon ve oksijence zengin bölgelerin varlığı tespit edilmiştir.

Şekil 5.44'da gösterilen ve yerçekiminin 40 katı çekim kuvveti atında 1000 gram başlangıç tozu ile hazırlanan 75Ni-20Cr-5Al alaşımının mikroyapı görüntülerinde 1 numara koyu gri bölgeleri, 2 numara açık gri bölgeleri temsil etmektedir. İki ayrı faz görülen numunede 3 numara siyah noktaları göstermektedir. Açık gri bölgeler ağırlıkça % 70,16 Ni,% 7,67 Cr, % 19,59 Al iken, koyu gri bölgeler ağırlıkça %72,73 Ni,% 6,72 Cr, % 18,33 Al içermektedir (Çizelge 5.26). Siyah noktalarda ise ağırlıkça % 69,64 bileşiminde grafit potadan geçen karbona rastlanmıştır.

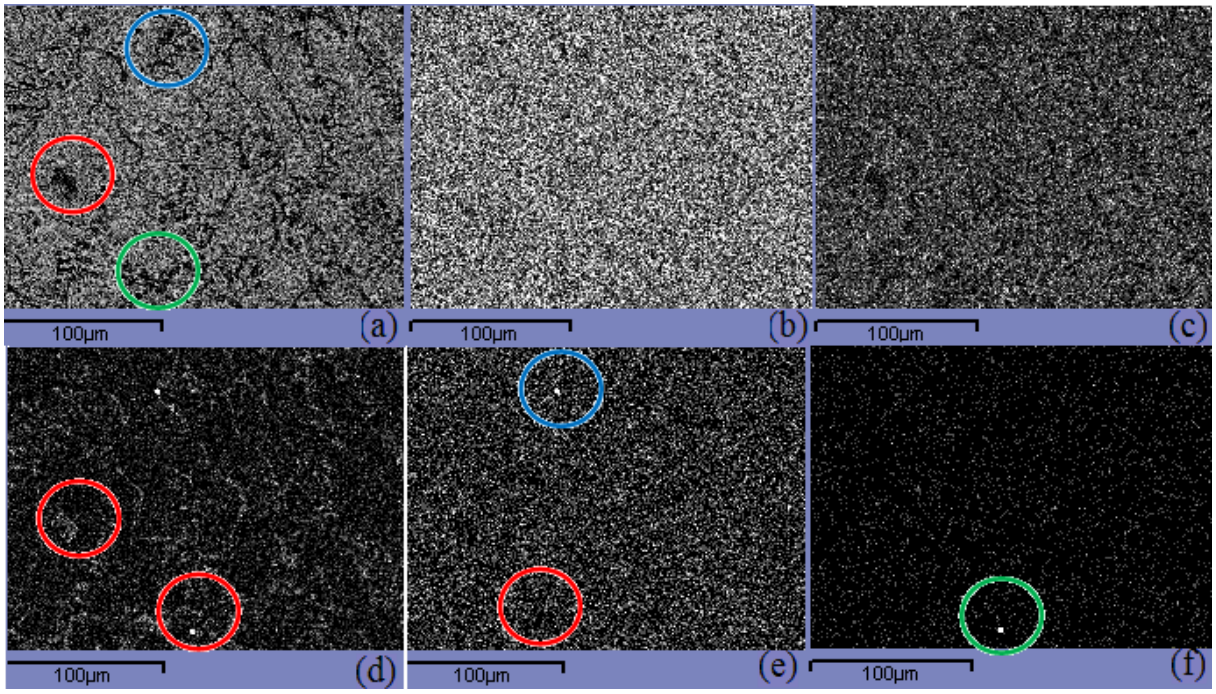


Şekil 5.44: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç = 1000 gram

Çizelge 5.26: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının SEM/EDS sonuçları. Başlangıç = 1000 gram

Bölge	C % ağ.	O % ağ.	Al % ağ.	Cr % ağ.	Ni % ağ.
Genel	2,81	-	8,67	16,11	72,42
1	2,57	-	19,59	7,67	70,16
2	2,23	-	18,33	6,72	72,73
3	69,64	2,22	2,48	7,31	18,35

Alaşım içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.45'de verilmektedir. Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere Ni ve Cr homojen bir şekilde dağılım gösterirken, mavi ile gösterilen bölgelerde, oksijen varlığı tespit edilmiştir. Koyu gri ile gösterilen fazlar alüminyumca zenginken, yeşil ile gösterilen bölgelerde safsızlık olarak karbona rastlanmıştır. Kırmızı ile gösterilen kısımlarda ise Al_2O_3 safsızlık olarak bulunmaktadır.



Şekil 5.45: Başlangıç karışımın 1000 gram olarak alındığı numunede elementlerin dağılımları (a=40 g) a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı

5.4 Rafinasyon Çalışmaları Deney Sonuçları

İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Pirometalurji Laboratuvarında bulunan laboratuvar ölçekli vakum ark ergitme sistemi kullanılarak gerçekleştirilen rafinasyon işlemlerinde ilk olarak SHS alaşımlarına herhangi bir ilave yapılmamış olup ikinci seri çalışmalarda çeşitli curuflaştırıcı ilaveler yapılarak çalışmalar tamamlanmıştır.

5.4.1 SHS alaşımlarına herhangi bir ilave yapılmadan gerçekleştirilen rafinasyon çalışmaları

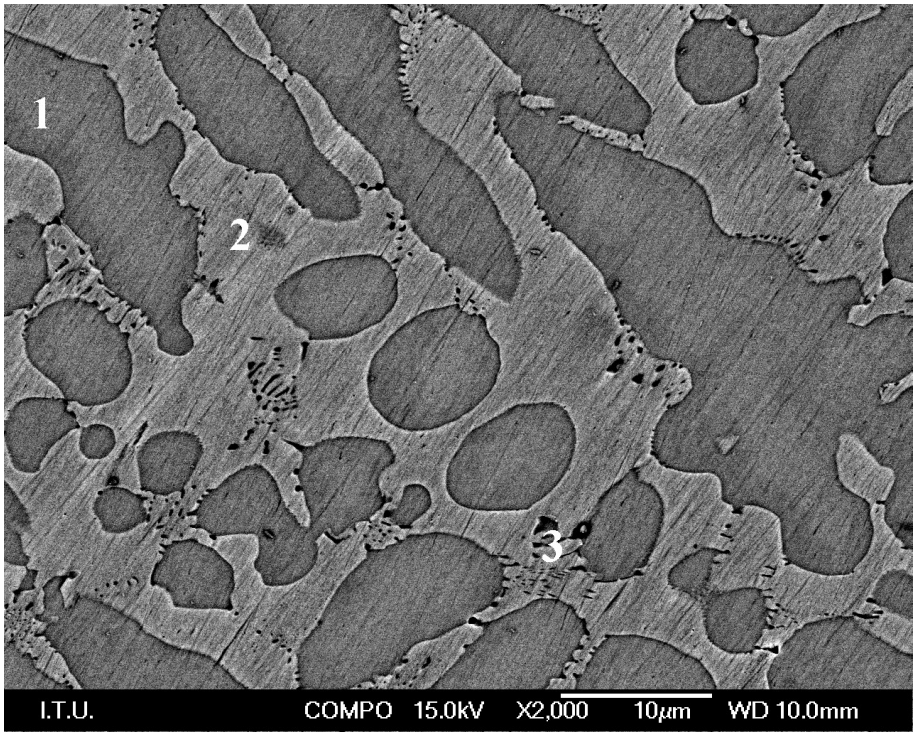
Ni-Cr-Al üçlü sisteminde,grafit potalarda 75Ni-20Cr-5Al bileşiminde yerçekiminin 40 katı kadar çekim uygulandığı çalışmada başlangıç hammadde ağırlığının sonuç ürünlerdeki metal kazanım verimi üzerine etkisi incelenmişti. Bu aşamada söz

konusu alaşımlara saflaştırma amacıyla vakum ark ergitme işlemi uygulanmıştır. Bakır potalar içerisine yerleştirilen numuneler ark ile argon gazı atmosferinde yeniden ergitilmiş ve su ile soğutularak, hafif metallerin vakum çemberinde kalması hedeflenmiştir. Elde edilen alaşımların vakum ark ergitme öncesi ve sonrası ağırlıkları ve ağırlıkça kayıplar Çizelge 5.27'de verilmiştir.

Çizelge 5.27: 75Ni-20Cr-5Al alaşımlarının amaçlandığı 40 g çekim kuvveti altında gerçekleştirilen SHS deneylerinin rafinasyon işlemleri öncesi ve sonrası ağırlıkları ve ağırlık değişim oranı

	Rafinasyon Öncesi Ağ, gram	Rafinasyon Sonrası Ağ, gram	Ağırlık Değişimi, %
SHS başlangıç Ağ = 40 gram	0,638	0,579	9,25
SHS başlangıç Ağ = 130 gram	1,347	1,340	0,52
SHS başlangıç Ağ = 300 gram	0,984	0,980	0,41
SHS başlangıç Ağ = 1000 gram	1,309	1,307	0,15

Grafit pota kullanılarak gerçekleştirilen ve yerçekimi kuvvetinin 40 katı kadar çekim kuvveti etkisinde 40 gram başlangıç karışımı kullanılarak üretilen ve vakum ark ile yeniden ergitilen alaşımın SEM görüntüsü ve SEM/EDS tekniği ile gerçekleştirilen elementel analiz sonuçları Şekil 5.46 ve Çizelge 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.46: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç karışımı = 40 gram

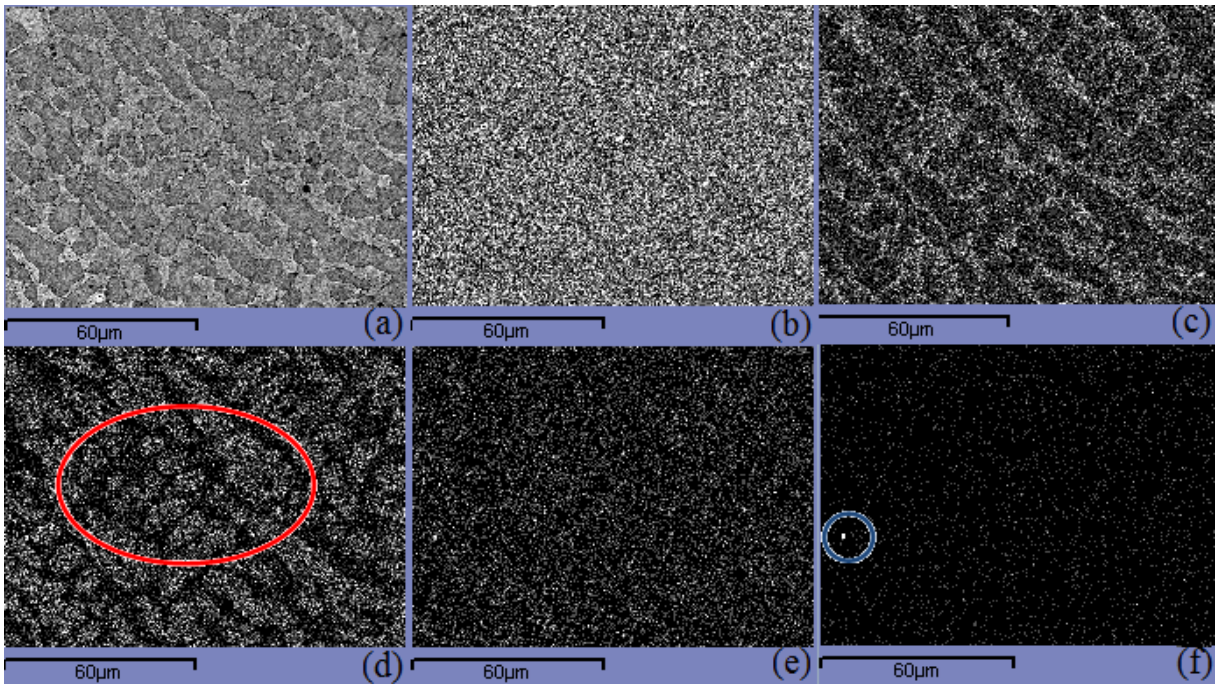
Şekil 5.46'ye bakıldığında, yerçekimin 40 katı çekim kuvveti altında 40 gram başlangıç karışımı ile hazırlanan, vakum ark ergitme ile saflaştırılan numunede koyu ve açık gri olarak gösterilen iki ayrı faz bölgesi bulunmaktadır. Koyu gri bölge 1 ile işaretlenmiş, açık gri bölgeler ise 2 ile işaretlenmiştir. 3 numara ise siyah noktaları temsil etmektedir. Koyu gri fazın ana matrisinde ağırlıkça yaklaşık olarak % 70,01 Ni, % 20,83 Cr, % 7,63 Al bulunmaktadır. Açık gri bölgede ise Al miktarı artmakta ve Cr bileşimi düşmektedir.

Çizelge 5.28: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM/EDS Sonuçları, Başlangıç karışımı = 40 gram

Bölge	C, Ağ.%	Al, Ağ.%	Cr, Ağ.%	Ni, Ağ.%
Genel	1,70	12,30	15,14	70,87
1	1,53	7,63	20,83	70,01
2	1,81	15,14	10,78	72,26
3	7,21	3,45	55,07	34,28

Vakum ark öncesi SEM fotoğrafları ile kıyaslandığında (Şekil 5.38) koyu gri fazın büyüdüğü görülmektedir. Alaşım olarak incelendiğinde ise vakum ark öncesi koyu gri fazın ağırlıkça % 69,44 Ni, % 20,48 Cr, % 7,42 Al içerdiği gözlenmektedir. Gerek koyu gri fazda, gerek açık gri fazda, gerek siyah noktalarda alüminyum miktarında azalma tespit edilmiştir. Vakum ark sonrası incelenen numunelerde oksit varlığına rastlanmamıştır. Yine genel analizde ağırlıkça % 5,29 olan karbon, % 1,70 e, koyu gri fazda ağırlıkça % 2,67 olan karbon, % 1,53 e, açık gri fazda ağırlıkça % 2,31 olan karbon, % 1,21 e düşmüştür. Siyah noktada tespit edilen ağırlıkça % 7'lik karbonun kaynağının ise üretim esnasında kullanılan grafit pota olduğu düşünülmektedir.

Alaşım içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.47'te verilmektedir. Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere Ni ve Al elementleri homojen bir şekilde dağılım gösterirken Cr daha çok açık gri ile gösterilen faz bölgesinde yoğunlaşmıştır. Mavi ile işaretlenen noktalarda Al_2O_3 safsızlık olarak bulunmaktadır. Ayrıca kırmızı ile gösterilen bölgelerde karbon ve oksijence zengin yapılar bulunmaktadır.



Şekil 5.47: 40 gram başlangıç karışımı ile hazırlanan ve vakum ark ergitme uygulanan numunede elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı (a=40 g-force)

Şekil 5.48'te SEM görüntüsü verilen yerçekimin 40 katı çekim kuvveti altında 130 gram başlangıç karışımı ile hazırlanan, vakum ark ergitme ile saflaştırılan numunede koyu ve açık gri olarak gösterilen iki ayrı faz bölgesi bulunmaktadır. Koyu gri bölge 1 ile işaretlenmiş, açık gri bölgeler ise 2 ile işaretlenmiştir. 3 numara ise siyah noktaları temsil etmektedir. Tane sınırları olarak düşünebilen koyu gri fazın ana matrisinde ağırlıkça yaklaşık olarak % 72,06 Ni, % 9,21 Cr, % 16,37 Al bulunmaktadır. Açık gri bölgede ise Cr miktarı artmakta ve Al bileşimi düşmektedir (Çizelge 5.29).

Çizelge 5.29: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM/EDS analizi Başlangıç karışımı = 130 gram

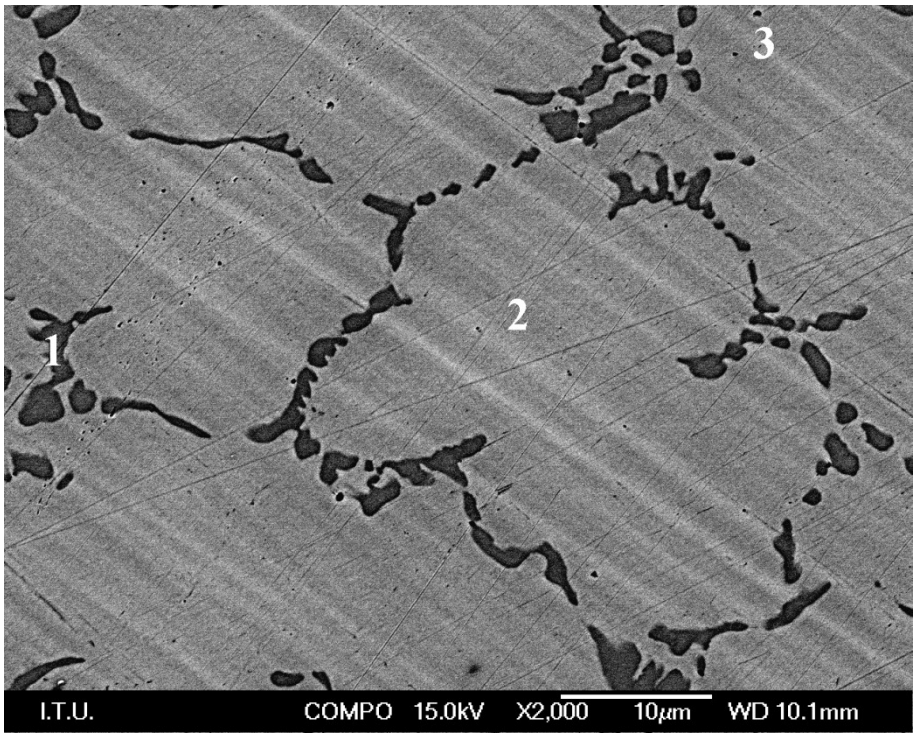
Bölge	C, Ağ.%	Al, Ağ.%	Cr, Ağ.%	Ni, Ağ.%
Genel	2,16	8,89	15,71	73,23
1	2,36	16,37	9,21	72,06
2	11,32	6,93	14,45	67,30
3	2,33	14,67	10,36	72,63

Vakum ark öncesi SEM fotoğrafları ile kıyaslandığında (Şekil 5.40) açık gri fazın alanca daha geniş yer kapladığı görülmektedir. Alaşım olarak incelendiğinde ise vakum ark öncesi açık gri fazın ağırlıkça % 70,06 Ni,% 20,31 Cr, % 7,83 Al içerdiği

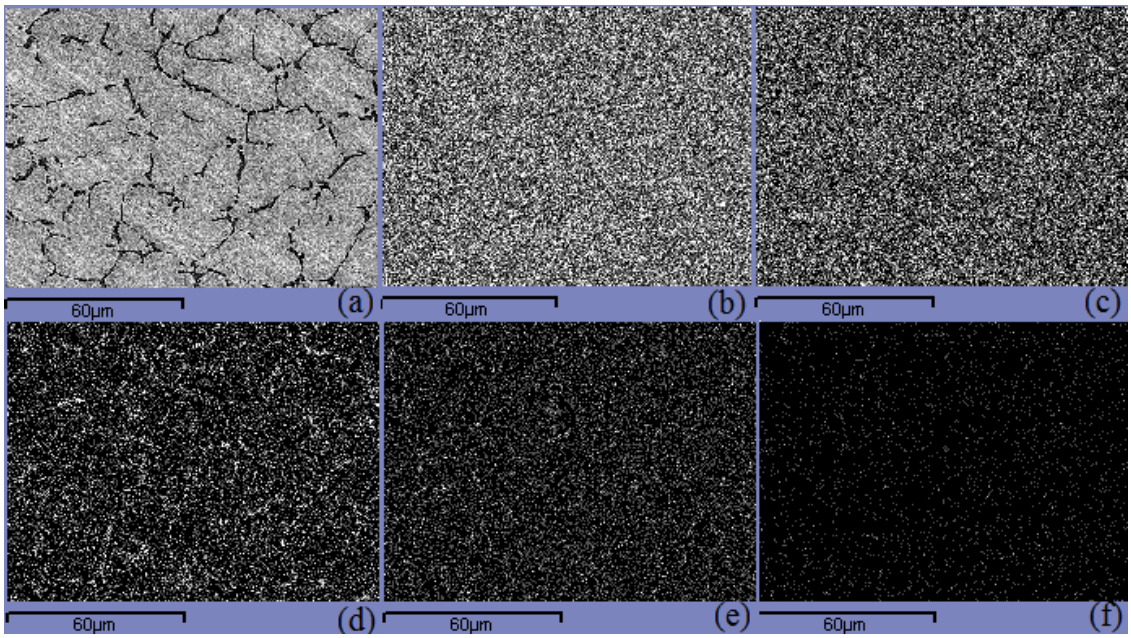
gözlenmektedir. Vakum ark sonrası hem Ni, Cr hem de Al miktarında azalma gözlenmiştir. Gerek koyu gri fazda, gerek açık gri fazda alüminyum miktarında azalma tespit edilmiştir. Vakum ark sonrası incelenen numunelerde oksit varlığına rastlanmamıştır.

Alaşım içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.49'te verilmektedir. Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere Ni homojen bir şekilde dağılım gösterirken Cr ve Al tane sınırlarında yoğunluk göstermektedir.

Şekil 5.50'da SEM görüntüsü verilen 300 gram başlangıç karışımı ile yerçekimin 40 katı çekim kuvveti altında hazırlanan, vakum ark ergitme ile saflaştırılan numunede açık gri olarak gösterilen bir ana faz ve koyu gri şeritler halinde ikinci bir faz bölgesi bulunmaktadır. Koyu gri şeritler 1 ile işaretlenmiş, açık gri bölgeler ise 2 ile işaretlenmiştir. 3 numara ise siyah noktaları temsil etmektedir. Çizelge 5.30'da SEM/EDS sonuçları verilen alaşımda, açık gri olarak gösterilen ana matriste ağırlıkça yaklaşık olarak % 72,97 Ni, % 15,53 Cr, % 8,69 Al bulunmaktadır. Açık gri bölgede ise Al miktarı artmakta ve Cr bileşimi düşmektedir.

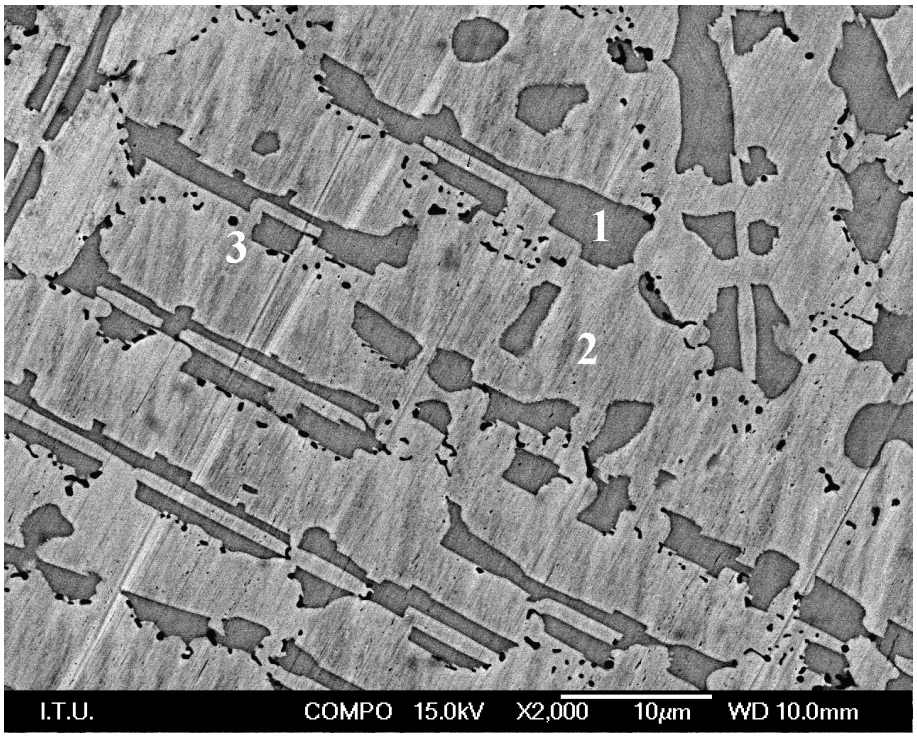


Şekil 5.48: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç karışımı = 130 gram



Şekil 5.49: 130 gram başlangıç karışımı ile hazırlanan ve vakum ark ergitme uygulanan numunede elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı (a=40 g-force)

Şekil 5.42'de verilen, vakum ark öncesi SEM fotoğrafları ile kıyaslandığında daha önce dağınık halde bulunan koyu gri fazın şeritler halinde büyüdüğü görülmektedir. Alaşım olarak incelendiğinde ise vakum ark öncesi koyu gri fazın ağırlıkça % 67,56 Ni, % 9,74 Cr, % 17,50 Al içerdiği gözlenmektedir. Gerek koyu gri fazda, gerek açık gri fazda, gerek siyah noktalarda alüminyum miktarında azalma tespit edilmiştir. Vakum ark sonrası incelenen numunelerde oksit varlığına rastlanmamıştır. Vakum ark sonrası incelenen numunelerde karbonun faz içerisinde azalıp, siyah noktalara toplandığı gözlemlenmiştir.

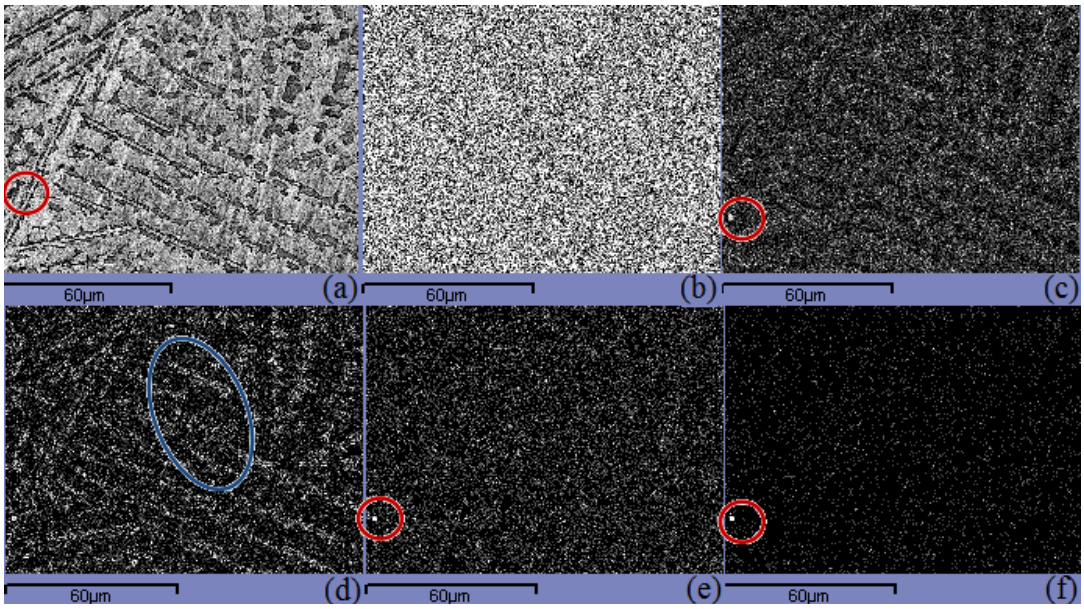


Şekil 5.50: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç karışımı = 300 gram

Çizelge 5.30: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM/EDS analizi Başlangıç karışımı = 300 gram

Bölge	C, Ağ.%	Al, Ağ.%	Cr, Ağ.%	Ni, Ağ.%
Genel	2,38	10,49	14,56	72,57
1	3,19	16,31	8,43	72,08
2	2,80	8,69	15,53	72,97
3	8,15	4,08	55,07	32,70

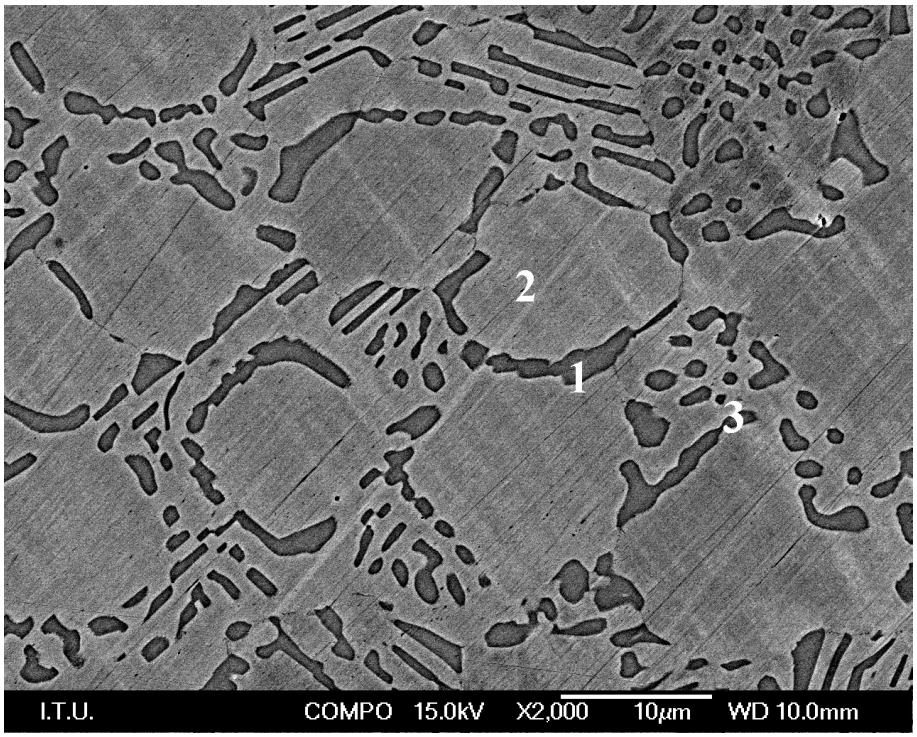
Alaşım içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.51'de verilmektedir. Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere, mavi elips ile gösterilen bölgelerde şerit şeklinde olan tüm koyu gri fazda Al ve Cr içeren yapılar bulunmaktadır. Ni elementi homojen bir şekilde dağılım gösterirken kırmızı ile işaretlenen noktalarda redüklenmemiş CrO ve karbon safsızlık olarak bulunmaktadır.



Şekil 5.51: 300 gram başlangıç karışımı ile hazırlanan ve vakum ark ergitme uygulanan numunede elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı (a=40 g-force)

Şekil 5.52'de SEM görüntüsü verilen 1000 gram başlangıç karışımı ile yerçekimin 40 katı çekim kuvveti altında hazırlanan, vakum ark ergitme ile saflaştırılan numunede açık gri olarak gösterilen bir ana faz ve koyu gri ile gösterilen tane sınırları bulunmaktadır. Koyu gri tane sınırları 1 ile işaretlenmiş, açık gri bölgeler ise 2 ile işaretlenmiştir. 3 numara ise siyah noktaları temsil etmektedir. Çizelge 5.31'de verilen SEM/EDS analizlerinde, açık gri olarak gösterilen ana matriste ağırlıkça yaklaşık olarak % 71,69 Ni, % 8,88 Cr, % 17,02 Al bulunmaktadır. Tane sınırlarında ise Cr miktarı artmakta ve Al bileşimi düşmektedir.

Vakum ark öncesi SEM fotoğrafları ile kıyaslandığında daha önce dağınık halde bulunan koyu gri fazın tane sınırı olarak belirginleştiği ve iğnemsi köşelerin yok olduğu görülmektedir. Alaşım olarak incelendiğinde ise vakum ark öncesi koyu gri fazın ağırlıkça %72,73 Ni,% 6,72 Cr, % 18,33 Al içerdiği gözlenmektedir. Gerek koyu gri fazda, gerek açık gri fazda alüminyum miktarında azalma tespit edilmiştir. Vakum ark sonrası incelenen numunelerde oksit varlığına rastlanmamıştır.

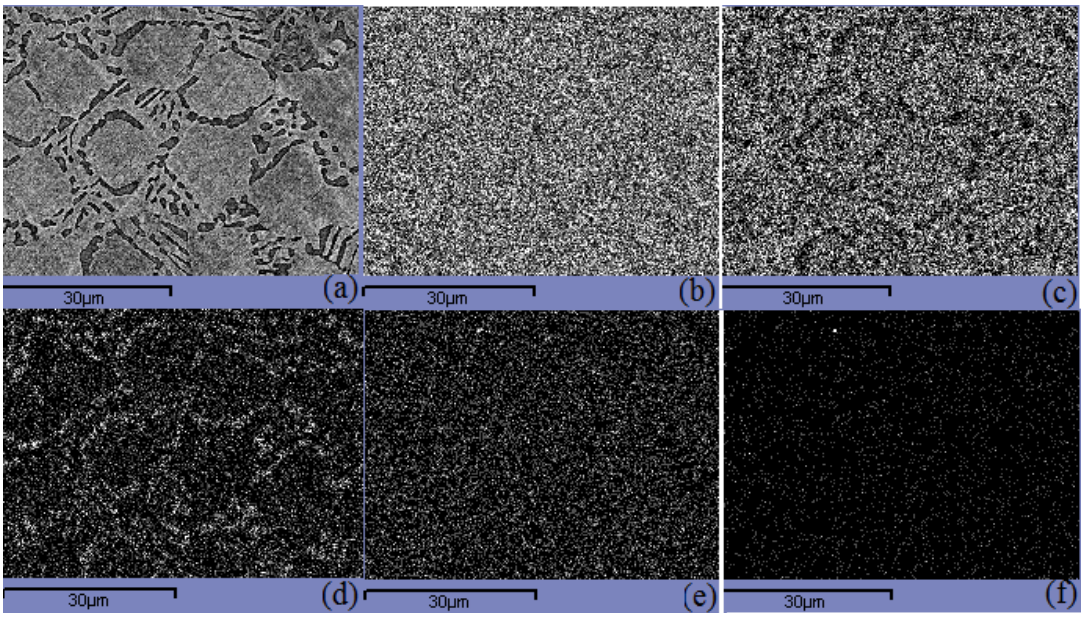


Şekil 5.52: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM görüntüsü (2000 büyütme) Başlangıç karışımı = 1000 gram

Çizelge 5.31: Yerçekiminin 40 katı çekim kuvvetinde gerçekleştirilen 75Ni-20Cr-5Al alaşımının VAM Sonrası SEM/EDS analizi Başlangıç karışımı = 1000 gram

Bölge	C, Ağ.%	Al, Ağ.%	Cr, Ağ.%	Ni, Ağ.%
Genel	2,05	9,62	17,17	71,17
1	2,16	8,76	17,03	72,05
2	2,31	17,12	8,88	71,69
3	11,24	36,44	13,73	38,59

Alaşım içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.53'da verilmektedir. Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere, tane sınırlarında alüminyum varlığına rastlanırken, tane içlerinde Cr elementi bulunmaktadır. Bununla birlikte Ni ve C alaşım içerisinde homojen olarak dağılmaktadır.



Şekil 5.53: 1000 gram başlangıç karışımı ile hazırlanan ve vakum ark ergitme uygulanan numunede elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı (a=40 g-force)

5.4.2 SHS alaşımları üzerine curuflaştırıcı ilavesi yapılarak gerçekleştirilen rafinasyon çalışmaları

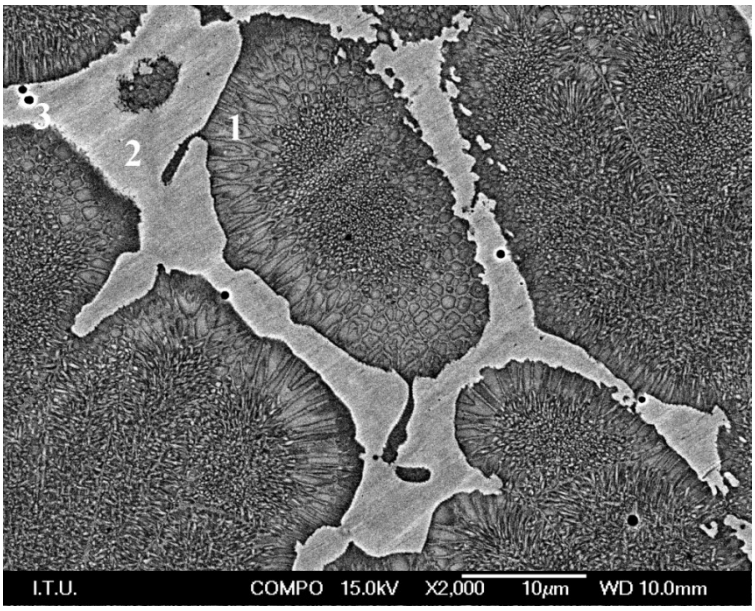
Rafinasyon kademesinde gerçekleştirilen çalışmaların diğer bir serisinde, alaşımdaki beklenen kaliteyi sağlamak için vakum ark ergitme prosesinde farklı curuflaştırıcılar kullanılarak etkileri incelenmiştir. Curuflaştırıcı tercihleri yapılırken, çok iyi bir curuf yapıcı Boraks kullanımının etkili olacağı düşünülmesine rağmen, boraksta bulunan borun alaşım içerisine difüze olarak geçip yapıyı değiştirebileceği göz önüne alınarak curuflaştırıcı olarak; kalsiyum oksit, kalsiyum florür ve sodyum karbonatın kullanılmasına karar verilmiştir.

Schlatter ve arkadaşlarının çalışmalarında nikel ve kobalt esaslı alaşımlarda sülfür içeriğini azaltmak amacıyla alaşımın % 5'i ile % 25'i arasında kalsiyum oksit ilave edildiği ve vakum ark ergitme yöntemiyle yeniden ergitildiği belirtilmiştir [49].

Bu bilgiler doğrultusunda yapılan ilk ergitme işleminde, İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarında yerçekimi etkisi altında bakır pota kullanılarak, 51Ni–41Cr–8Al alaşımının amaçlandığı SHS deneyleri sonucunda elde edilen alaşıma ağırlıkça % 10 ve % 20 oranlarında yüksek safiyete sahip CaO ilaveleri yapılmıştır. Ağırlığı 1 gram olarak ölçülen alaşımlara öncelikle 0,1 gram CaO ve daha sonra 0,2 gram CaO ilave edilerek bakır altlığa sahip vakum ark

ergitme sisteminde bulunan potalarda ergitme işlemleri 2 dakika süre boyunca gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.54'de 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımının ağırlıkça % 10 oranında CaO ilavesi yapıldığı vakum ark ergitme işlemi sonrasında elde edilen alaşıma ait SEM görüntüsü verilmekte olup, görüntü üzerinde belirtilen bölgelerde ve 100µm × 100µm alana sahip bölgenin SEM/EDS analiz sonuçları Çizelge 5.32'de verilmiştir.



Şekil 5.54: 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 CaO ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM görüntüsü (2000 büyütme)

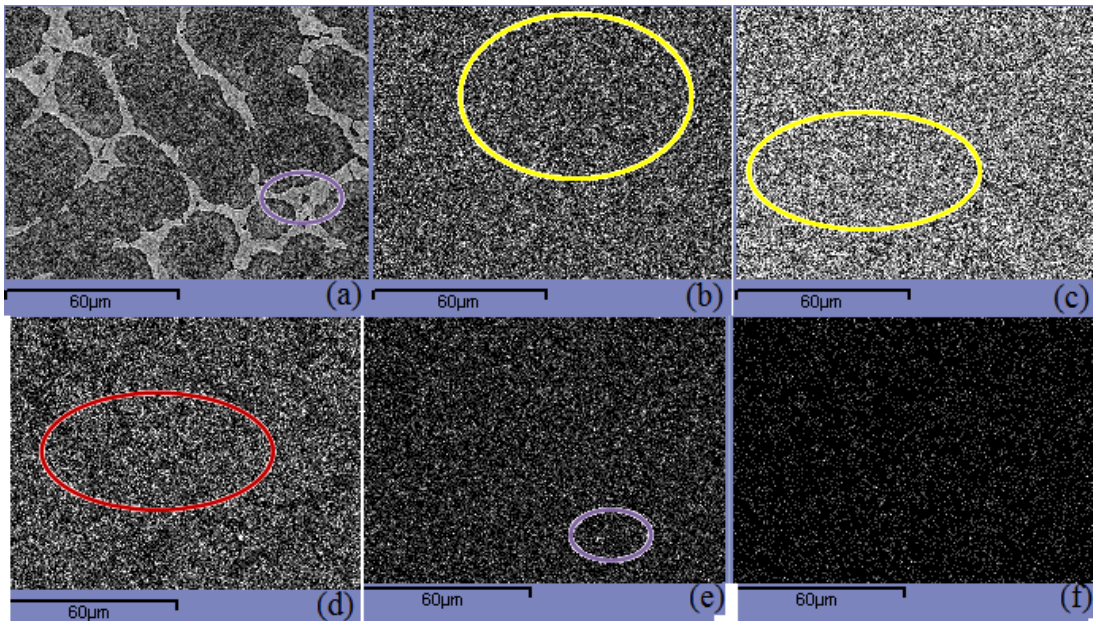
Şekil 5.54'de 1 olarak adlandırılan bölge ana matrisi oluştururken, bu yapının içerisinde iki ayrı faz tespit edilmiştir. Koyu bölgeler de % 53,71 Ni, % 36,84 Cr ve % 9,44 Al, açık bölgeler de ise % 54,47 Ni, % 34,75 Cr ve % 10,78 Al içeriği bulunmuştur. Açık gri bölgeler ise 2 ile işaretlenmiştir. 3 numara ise siyah noktaları temsil etmektedir. Tane sınırlarında Al miktarı azalmakta ve Cr ve Ni bileşiminde büyük fark görülmemektedir.

Çizelge 5.32: 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 CaO ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM/EDS analizleri

Bölge	C, Ağ.%	O, Ağ.%	Al, Ağ.%	Cr, Ağ.%	Ni, Ağ.%	S, Ağ.%	Ca, Ağ.%
Genel	-	-	9,57	36,44	53,99	-	-
1 (açık)	-	-	10,78	34,75	54,47	-	-
1(koyu)	-	-	9,44	36,84	53,71	-	-
2	-	-	6,50	36,65	56,84	-	-
3	-	18,23	21,62	24,91	24,56	2,40	8,28

Vakum ark sonrası gerek koyu gri fazda, gerek açık gri fazda, gerek siyah noktalarda alüminyum miktarında önemli bir azalma tespit edilmiştir. Vakum ark sonrası incelenen numunelerde tane sınırı ve tane içlerinde oksit varlığına rastlanmamıştır. Siyah noktalarda Al_2O_3 ile Ca ve S içeriğine rastlanmıştır.

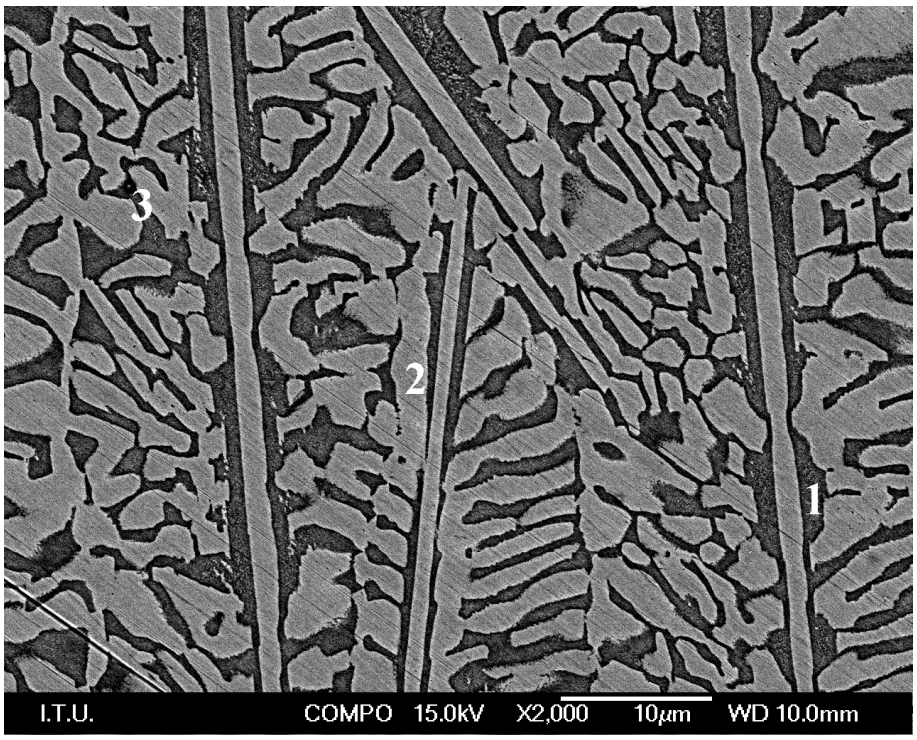
Alaşım içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.55'de verilmektedir. Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere sarı ile gösterilen Ni ve Cr elementleri homojen bir şekilde dağılım gösterirken Al daha koyu gri ile gösterilen faz bölgesinde yoğunlaşmıştır. Mor ile işaretlenen noktalarda oksijence zengin yapılar bulunmaktadır.



Şekil 5.55. 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 CaO ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşım içerisinde elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) Ca dağılımı

Şekil 5.56'de 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 20 CaO ilavesi ile hazırlanan ve vakum ark ergitme ile saflaştırılan numunenin SEM görüntüsü verilmekte olup, yapıda koyu gri faz ve açık gri faz olmak üzere 2 faz bulunmaktadır. Koyu gri faz 1 ile işaretlenmiş, ve bileşimi de % 49,74 Ni, % 36,69 Cr ve % 10,56 Al olarak tespit edilmiştir (Çizelge 5.33). Açık bölgeler 2 ile işaretlenmiş olup bileşimi % 54,46 Ni, % 35,07 Cr ve % 5,47 Al şeklindedir. Bu bileşim değerlerinden hareketle, tane sınırlarında Al miktarının azalmakta Ni bileşiminin ise arttığı

anlaşılmaktadır. 3 numara ise siyah noktaları temsil etmektedir. İçeriğinde Ca, Al oksit formlarına rastlanmıştır.

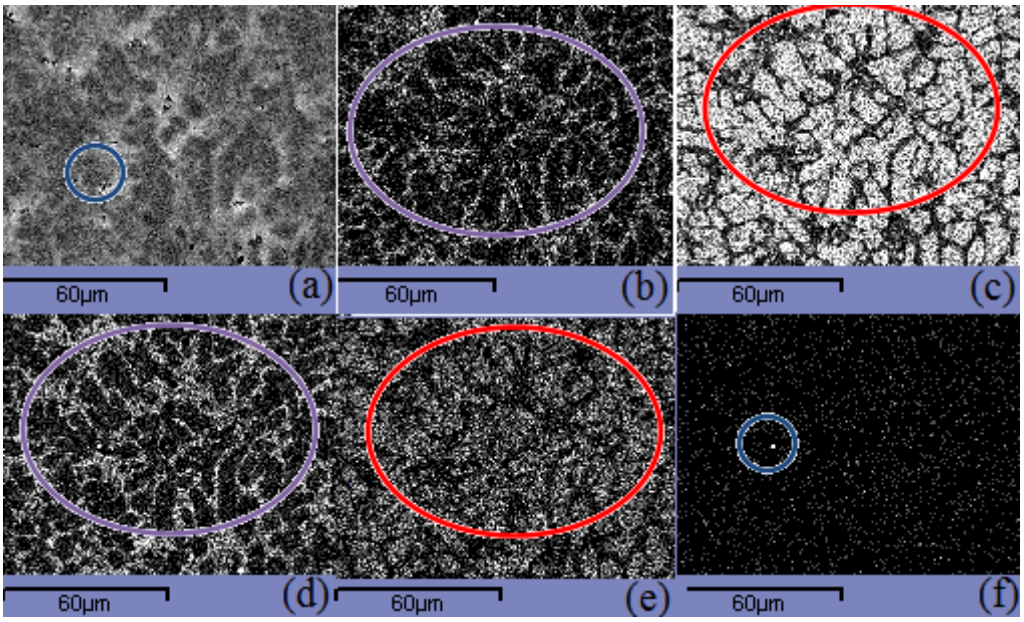


Şekil 5.56: 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 20 CaO ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM görüntüsü (2000 büyütme)

Çizelge 5.33: 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 CaO ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM/EDS analizi

Bölge	O, Ağ.%	Al, Ağ.%	Cr, Ağ.%	Ca, Ağ.%	Ni, Ağ.%
Genel	-	7,91	36,69	-	55,40
1	-	10,56	39,69	-	49,74
2	-	5,47	35,07	-	59,46
3	21,16	15,76	21,99	12,10	29,00

Alaşım içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.57'te verilmektedir. Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere mor ile gösterilen Ni ve Al elementleri açık gri bölgelerde yoğunlaşırken kırmızı ile gösterilen Cr ve oksijen daha çok koyu gri ile gösterilen faz bölgesinde yoğunlaşmıştır. Mavi ile işaretlenen siyah nokta olduğu bilinen noktalarda Na safsızlık olarak bulunmaktadır.



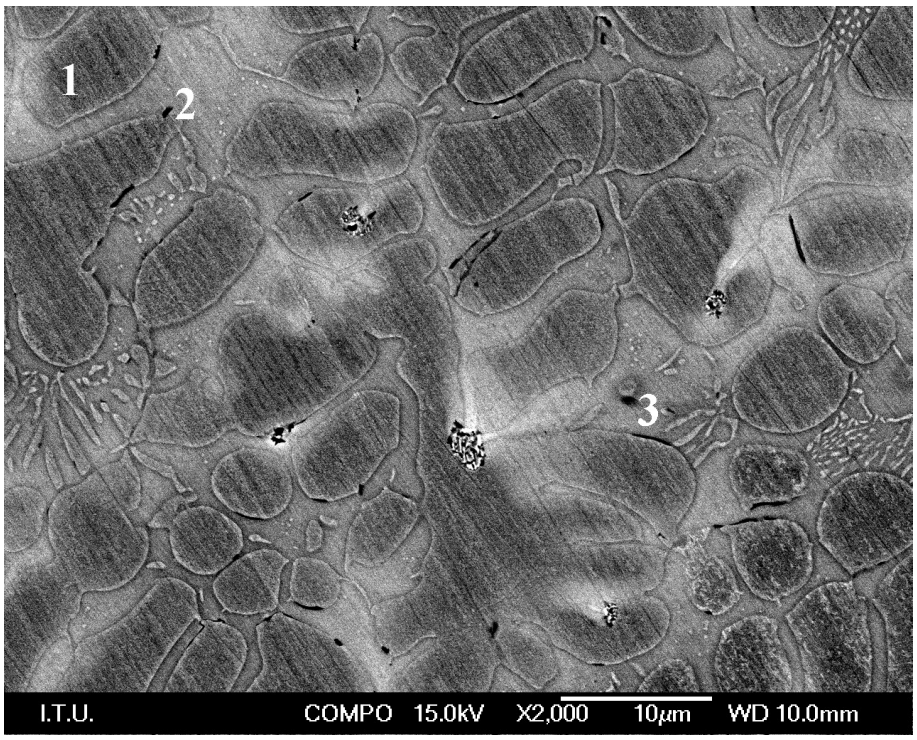
Şekil 5.57: 51Ni–41Cr–8Al SHS alaşımına ağırlıkça % 20 CaO ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşım içerisinde elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) Na dağılımı

SHS ürünlerine uygulanan rafinasyon işlemlerinde curuflaştırıcı ilavesinin etkisinin incelendiği diğer bir seride, İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarında yerçekimi etkisi altında bakır pota kullanılarak, 27Ni–64Cr–9Al alaşımının amaçlandığı SHS deneyleri sonucunda elde edilen ve projenin Ağustos 2011 dönemi gelişme raporunda karakterizasyon çalışmaları hakkında bilgi verilen alaşıma ağırlıkça % 10 ve % 20 oranlarında yüksek safiyete sahip $NaCO_3$ ilaveleri yapılmıştır. Ağırlıkları 1,7 gram olarak ölçülen alaşımlara öncelikle 0,17 gram $NaCO_3$ ve daha sonra 0,34 gram $NaCO_3$ ilave edilerek bakır altlığa sahip vakum ark ergitme sisteminde bulunan potalarda ergitme işlemleri 4 dakika süre boyunca gerçekleştirilmiştir.

SHS alaşımı ağırlığının %10'u oranında sisteme ilave edilen $NaCO_3$ ilavesi sonrasında elde edilen alaşımın SEM görüntüsü Şekil 5.58'te verilmiştir. Alaşımdakoyu ve açık gri olarak gösterilen iki ayrı faz bölgesi bulunmaktadır. Koyu gri bölge 1 ile işaretlenmiş, açık gri bölgeler ise 2 ile işaretlenmiştir. 3 numara ise siyah noktaları temsil etmektedir. Koyu gri fazın ana matrisinde ağırlıkça yaklaşık olarak % 11,69 Ni, % 84,63 Cr, % 3,67 Al bulunmaktadır (Çizelge 5.34). Açık gri bölgede ise Al miktarı artmakta ve Cr bileşimi düşmektedir.

Vakum ark öncesi numunelerle kıyaslandığında, koyu gri fazın ağırlıkça % 48,05 Ni, % 41,81 Cr, % 10,14 Al içerdiği gözlenmektedir. Açık gri faz ise % 50,69 Ni, % 31,34 Cr, % 7,15 Al ve % 10,82 O içermektedir. Siyah noktalarda ise % 48,83 Al, % 48,41 O ve % 2,76 Cr bulunmaktadır.

Curuflaştırıcı ilavesi ile yapılan vakum ark sonrası gerek koyu gri fazda, gerek açık gri fazda, gerek siyah noktalarda alüminyum miktarında azalma tespit edilmiştir. Vakum ark sonrası incelenen numunelerde oksit varlığına rastlanmamıştır.

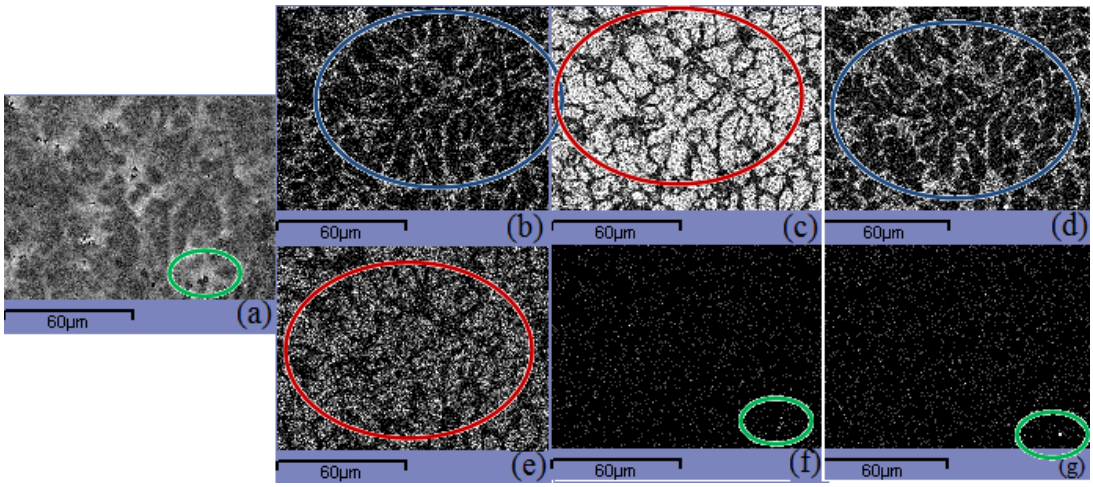


Şekil 5.58: 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 $NaCO_3$ ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM görüntüsü (2000 büyütme)

Çizelge 5.34: 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 $NaCO_3$ ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM/EDS analizi

Bölge	C, Ağ.%	Al, Ağ.%	Cr, Ağ.%	Ni, Ağ.%
Genel	1,67	7,89	63,46	26,99
1	-	3,67	84,63	11,69
2	-	4,01	80,12	15,87
3	-	34,83	55,88	9,29

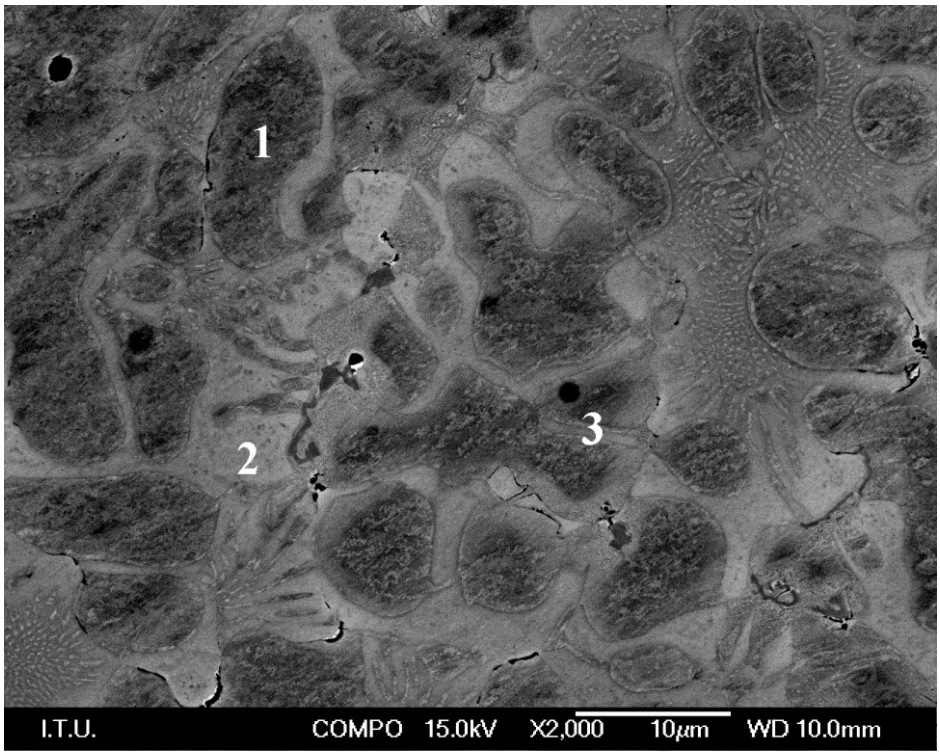
Alaşım içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.59'te verilmektedir. Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere kırmızı ile gösterilen Cr ve O elementleri tane içlerinde Cr daha yoğun olmak üzere yoğun bir dağılım gösterirken, mavi ile gösterilen Ni ve Al tane sınırlarında yoğunlaşmıştır. Yeşil ile işaretlenen noktalarda sodyum ve karbon içeriğine rastlanmıştır.



Şekil 5.59: 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 10 $NaCO_3$ ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşım içerisinde elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı, g) Na dağılımı

Şekil 5.60'da 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 20 oranında $NaCO_3$ ilavesi yapılarak gerçekleştirilen vakum ark ergitme işlemi sonrasında elde edilen alaşımın SEM görüntüsü verilmiştir. Alaşımda koyu ve açık gri olarak gösterilen iki ayrı faz bölgesi bulunmaktadır. Koyu gri bölge 1 ile işaretlenmiş, açık gri bölgeler ise 2 ile işaretlenmiştir. 3 numara ise siyah noktaları temsil etmektedir. Vakum ark ergitme işlemi sonrası gerek koyu gri fazda, gerek açık gri fazda, gerek siyah noktalarda alüminyum miktarında önemli bir azalma tespit edilmiştir. Vakum ark ergitme işlemi sonrası incelenen numunelerde oksit varlığına rastlanmamıştır. Siyah noktalarda bulunan karbonun kaynağının $NaCO_3$ olduğu düşünülmektedir.

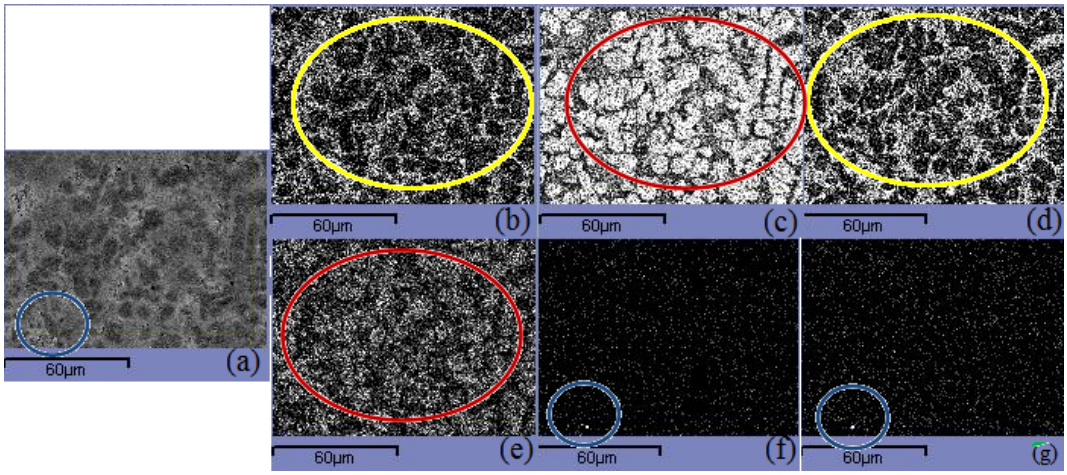
Koyu gri fazın ana matrisinde ağırlıkça yaklaşık olarak % 9,82 Ni, % 87,43 Cr, % 2,74 Al bulunmaktadır. Açık gri bölgede ise Al miktarı artmakta ve Cr bileşimi düşmektedir. SEM fotoğraflarında görülen dendritik yapılarda ağırlıkça % 16,06 Al, % 37,23 Cr, % 46,71Ni bulunmaktadır. Dendritlerin sınırlarında ağırlıkça % 16,76 Al, % 23,40 Cr, % 59,83 Ni bulunmaktadır (Çizelge 5.35). Vakum ark öncesi numuneler ile kıyaslandığında, koyu gri fazın ağırlıkça % 48,05 Ni, % 41,81 Cr, % 10,14 Al içerdiği gözlenmektedir. Açık gri faz ise % 50,69 Ni, % 31,34 Cr, % 7,15 Al ve % 10.82 O içermektedir. Siyah noktalarda ise % 48,83 Al, % 48,41 O ve % 2,76 Cr bulunmaktadır.



Şekil 5.60: 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 20 $NaCO_3$ ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM görüntüsü (2000 büyütme)

Çizelge 5.35: 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 20 $NaCO_3$ ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşımın SEM/EDS analizi

Bölge	C, Ağ.%	Al, Ağ.%	Cr, Ağ.%	Ni, Ağ.%
Genel	-	7,94	59,53	31,84
1	-	2,74	87,43	9,82
2	-	17,93	19,34	62,73
3	37,20	37,47	11,29	14,04



Şekil 5.61: 27Ni–64Cr–9Al SHS alaşımına ağırlıkça % 20 $NaCO_3$ ilavesinin ardından uygulanan VAR Sonrası alaşım içerisinde elementlerin dağılımları a) BSE görüntüsü, b) Ni dağılımı, c) Cr dağılımı, d) Al dağılımı, e) O dağılımı, f) C dağılımı, g) Na dağılımı

Alaşım içerisindeki elementlerin dağılım haritası Şekil 5.61'de verilmektedir. Elementlerin dağılım haritalarından da görüldüğü üzere sarı ile gösterilen Cr ve O elementleri yoğun bir dağılım gösterirken Ni ve Al daha koyu gri ile gösterilen faz bölgesinde yoğunlaşmıştır. Mavi ile işaretlenen noktalarda sodyum ve karbon içeriğine rastlanmıştır.

6. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada oksit tozlardan yola çıkılarak, Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi ile Ni esasli alaşımlardan NiCrAl ve NiCoAl alaşımlarının üretilmesi amaçlanmıştır.
2. Deneyler yerçekimi kuvveti altında ve özel bir santrifüj sistemi kullanılarak yerçekimi kuvvetinin artırıldığı koşullarda gerçekleştirilmiş ve yerçekimi kuvvetinin SHS deneyleri üzerine etkisi incelenmiştir.
3. Yüksek saflıkta NiO, Cr_2O_3, Co_3O_4, Al ve Al_2O_3 tozlarının, her bir alaşım için hazırlanan 150 gr ağırlığındaki başlangıç karışımları, bakır pota içine şarj edilmiş ve toz karışımlarına, başlangıç karışım miktarının % 10' u ve % 20' si oranında Al_2O_3 ilavesi yapılmıştır. Deneyler sonucunda Al_2O_3 etkisi incelenmiş ve metal kazanım verimleri irdelenmiştir.
4. Elde edilen alaşım ve curuflar XRF, XRD, SEM, EPMA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş, analiz sonuçları Deneysel Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.
5. Yerçekimi koşulları altında, 150 gr başlangıç karışımı kullanılarak grafit pota içerisinde NiCrAl alaşımı üretimi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde, sisteme ilave edilen Cr_2O_3 miktarı arttıkça reaksiyon hızı düşmekte (1,01 cm/s'den 0,32 cm/s'ye) ve bu sayede saçılma oranı azalmaktadır (% 34,6'dan % 0,6'ya). Reaksiyon hızındaki bu düşüşün kaynağı olarak Cr_2O_3 + Al reaksiyonunun adyabatik sıcaklığının NiO+Al reaksiyonuna göre daha düşük olması gösterilmiştir. Ni içermeyen ve sadece Cr-Al'den oluşan sistemde adyabatik sıcaklığın çok düşük olmasından dolayı metal ve curuf biribirinden ayrılmamış, metal-curuf karışık bir yapı oluşmuştur. Isı düşürücü ve curuflaştırıcı ilave yapılmadığı deneylerde elde edilen metal kazanım verimleri % 49 ile % 57 arasında olmuştur.
6. Yerçekimi koşulları altında, 150 gr başlangıç karışımı kullanılarak grafit pota içerisinde NiCoAl alaşımı üretimi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde, SHS reaksiyon hızı, adyabatik sıcaklığa benzer bir şekilde Co_3O_4 ilavesi arttıkça düşmekte ve 0,5 y/(x+y) oranından sonra artmaktadır. Metal kazanım verimi ve

saçılma kaybı oranı reaksiyon hızı ile orantılı bir şekilde değişmektedir. Reaksiyon hızı azaldıkça saçılma oranı düşmekte ve elde edilen metal kazanım verimi artmakta, hız arttıkça saçılma kaybı oranı da artmakta ve metal kazanım verimi değeri düşmektedir. En yüksek metal kazanım verimi % 58,3 değeri ile 47,5Ni-47,5Co-5Al alaşımında elde edilmiştir.

7. Grafit pota içerisinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin yapısında analizler sonucunda karbon içeriğine rastlanmış, bu sebepten dolayı kullanılan pota malzemesi bakır olarak değiştirilmiş ve deşarj için en uygun pota geometrisi tasarlanmıştır.

8. FactSage 6.1 Termodinamik veritabanı programı kullanılarak optimum koşullarda NiCrAl ve NiCoAl üretiminin hangi hammadde oranlarında gerçekleştirileceği ve maksimum metal kazanım veriminin eldesi için ilave edilecek Al_2O_3 miktarı hesaplanmış, böylece gerçekleştirilmesi planlanan deney sayıları azaltılmıştır.

9. Yatay santrifüj sistemi kullanılarak yerçekiminin 40 katı çekim kuvveti altında gerçekleştirilen ve başlangıç karışım miktarının sonuç ürünler üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda Ni-Cr-Al üçlü sistemi için 75Ni-20Cr-5Al bileşiminde alaşımların üretilebilmesi için hazırlanan karışımlar grafit potalar içerisine şarj edilerek reaksiyonlar tamamlanmıştır. Saçılma sonucunda meydana gelen kayıpların oranı başlangıç karışım miktarlarının artmasıyla azalmakta, en yüksek metal kazanım 1000 g başlangıç karışımı ile üretilen numunede elde edilmiştir. Başlangıç karışımı miktarı arttıkça elde edilen metal kazanım verimlerinin arttığı ve saçılma oranının azaldıkları görülmektedir. Daha büyük hacimde yapılan çalışmalarda daha yüksek metal kazanımları mümkün olmaktadır.

10. Aynı bileşime sahip başlangıç karışımlarından yola çıkılarak gerçekleştirilen ve grafit potanın kullanıldığı diğer deney serisinde, dikey doğrultuda (santrifüj) hareket gerçekleştiren santrifüj cihazı kullanılmış olup yerçekiminin 1 – 1000 katı çekim kuvveti uygulanmıştır. Yerçekiminin 350 katı kadar çekim uygulandığı çalışmada en yüksek metal kazanım verimine ulaşılmış ve bu değerden sonra metal kazanım verimi düşerek % 85 seviyelerine gerilemiştir. Saçılma sonucunda meydana gelen kayıpların oranı çekim kuvveti etkisiyle önce azalmakta, daha sonra 350 g çekim kuvvetinden yüksek kuvvetlerde saçılma oranları artmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] Holappa, L., and Xiao, Y., 2004. Slags in ferroalloys production—review, *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, -429-438.

[2] Bartova, B., Wiese, N., Schryvers, D., Chapman, J. N., and Ignacova, S., 2008. Microstructure of precipitates and magnetic domain structure in an annealed $Co_{38}Ni_{33}Al_{29}$ shape memory alloy, *Acta Materialia*, 56, 4470–4476.

[3] Gutmanas, E.Y., and Gotman, I., 1999. Dense high-temperature ceramics by thermal explosion under pressure, *Journal of European Ceramic Society*, 19, 2381-2393.

[4] Nersisyan, H. H., Lee, J. H., and Won, C. W., 2005. A study of tungsten nanopowder formation by self-propagating high-temperature synthesis, *Combustion and Flame*, 142, 241–248.

[5] Yukhvid, V. I., 1992. Modifications of SHS processes, *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7), 977-988.

[6] Url-1, <*http://www.ism.ac.ru*>, alındığı tarih 01.09.2010.

[7] Davis, J. R., 2000. *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*, ASM International, Ohio, USA.

[8] Reed, R. C., 2006. The physical metallurgy of nickel and its alloys, in *The Superalloys Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 33-120.

[9] Davis, J. R., 1997. *ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials*, ASM International, Ohio, USA.

[10] Cutler, P., 2009. The nickel advantage in stainless steels, *3rd International Stainless Steel Symposium*, Stresa, Piedmont, Italy, 7-8 October 2009.

[11] Betteridge, W., 1984. *Nickel and Its Alloys*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK.

[12] Donachie, M.J., and Donachie, S.J., 2002. *Superalloys A Technical Guide*, ASM International, Ohio, USA.

[13] Dye D., Hunziker O., Roberts S.M., and Reed R.C., 2001. Modelling of the mechanical effects induced by the tungsten inert gas welding of IN718 superalloy, *Metallurgical and Materials Transactions*, 32A, 1713-1725.

[14] Saunders, N., 1996. Phase-diagram calculations for Ni-based superalloys. In *Superalloys*, Eds. J.D. Kissinger, D.J. Deye, D.L. Anton, A.D. Cetel, M.V. Nathal, T.M. Pollock, & D.A. Woodfor, pp. Warrendale, TMS, Ohio, USA, 101–110.

[15] Grushko, B., Kowalska-Strzeciwilk, E., Przepiorzynski, B., and Surowiec, M., 2005. Investigation of the Al-Cr γ–range, *Journal of Alloys and Compounds*, **402**, 98.

[16] Korniyenko, K., Sidorko, V., and Velikanova, T., 2004. Al-Cr-Ni **(Aluminum-Chromium-Nickel), in *Landolt-Börnstein - Group IV*** *Physical Chemistry Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology 11A1,* Eds. G. Effenberg, and S. Ilyenko, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 371-410.

[17] Stevens, R. A., and Flewitt P. E. J., 1979. The effects of γ′ precipitate coarsening during isothermal aging and creep of the nickel-base superalloy IN-738, *Materials Science and Engineering*, **37** (3), 237-247.

[18] Roth, M., 1967. Die Verteilung koharenter Teilchen in Nickellegierungen, *Zeitschrift für Metallkunde*, 58, 842-855.

[19] Hoshino K., Rothman S.J., and Averback R.S., 1988. Tracer diffusion in pure and boron-doped Ni3Al, *Acta Metallurgica*, 36 (5), 1271-1279.

[20] Cserhati, C., Paul, A., Kodentsov, A.A., Van Dal, M.J.H., and Van Loo F.J.J., 2003. Intrinsic diffusion in Ni3Al system, *Intermetallics*, 11 (4), 291-297.

[21] Giggins, C.S., and Pettit, F.S., 1971. Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000° and 1200°C, *Journal of the Electrochemical Society*, 118 (11), 1782-1790.

[22] Raghavan, V., 2006. Al-Co-Ni (Aluminum-Cobalt-Nickel), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27 (4), 372-380.

[23] Godecke, T., and Ellner, M., 1996. Phase equilibria in the aluminum-rich portion of the binary system Co-Al and in the cobalt/aluminum-rich portion of the ternary system Co-Ni- Al, *Zeitschrift für Metallkunde*, 87 (11), 854-864.

[24] Ohtani, H., Chen, Y., and Hasebe, M., 2004. Phase separation of the B2 structure accompanied by an ordering in Co-Al and Ni-Al binary systems, *Materials Transactions*, 45 (5), 1489-1498.

[25] Edagawa, K., Sawa, H., and Takeuchi, S., 1994. Order-disorder transformation in an Al-Ni-Co decagonal quasicrystal, *Philosophical Magazine Letters*, 69 (4), 227-234.

[26] Soltmann, C., Beeli, C., Luck, R., and Gander, W., 2003. In situ high-temperature powder diffraction study of reversible phase transition in

decagonal $Al_{71.2}Co_{12.8}Ni_{16}$, *Journal of Applied Crystallography*, **36**, 1030-1039.

[27] Godecke, T., and Ellner, M., 1997. Phase equilibria in the Al-rich portion of the ternary system Co-Ni-Al at 75 and 78 at.% Al, *Zeitschrift für Metallkunde*, 88 (5), 382-389.

[28] Godecke, T., Scheffer, M., Luck, R., Ritsch, S., and Beeli, C., 1997. Formation and phase boundaries of $(Co,Ni)_3Al_4$ and the ternary X phase in the Al-AlCo-AlNi system, *Zeitschrift für Metallkunde*, 88 (9), 687-697.

[29] Godecke, T., 1997. Liquidus projection surface and phase equilibria with liquid of the Al-AlCo-AlNi ternary subsystem, *Zeitschrift für Metallkunde*, 88 (7), 557-569.

[30] Weimer, A.W., 1997. Thermochemistry and kinetics, in *Carbide, Nitride And Boride Materials Synthesis And Processing*, Chapman & Hall, London, UK, 79-114.

[31] Merzhanov, A.G., 2002. *Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS),* ISMAN, Russia.

[32] Munir, Z. A., and Tamburini, U. A., 1989. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, *Materials Science Reports*, 3 (6), 277-358.

[33] Pacheco, M. M., 2007. Self-sustained high-temperature reactions-initiation, propagation and Synthesis, *Ph.D Thesis*, Delft University of Technology, Netherlands.

[34] Biswas, A., Roy, S.K., Gurumurthy, K.R., Prabhu N. and Banerjee, S., 2002. A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode, *Acta Materialia*, 50, 757–773.

[35] Kubaschewski, O., Alcock, C.B. and Spencer, P.J., 1993. *Materials Thermochemistry, 6th ed*. Pergamon, Oxford, UK.

[36] Pascal, C., Marin-Ayral, R.M. and Te´denac, J.C., 2002. Joining of nickel monoaluminide to a superalloy substrate by high pressure self-propagating high-temperature synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 337, 221–225.

[37] Yangtao, X., Tiandong, X. and Yanling, H., 2009. Microstructures comparison of Stellite 6 alloy by self- propagating high-temperature synthesis and cast HS111 alloy, *Rare Metal Materials and Engineering*, 38 (8), 1333−1337.

[38] Hunt, E.M., Plantier, K.B. and Pantoya, M.L., 2004. Nano-scale reactants in the self-propagating high-temperature synthesis of nickel aluminide, *Acta Materialia*, 52, 3183–3191.

[39] Chung, C.Y., Chu, C.L. and Wang, S.D., 2004. Porous TiNi shape memory alloy with high strength fabricated by self-propagating high-temperature synthesis, *Materials Letters*, 58, 1683– 1686.

[40] Patil, K.C., and Aruna, S.T., 2002. Redox methods in SHS practice, in *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials*, Eds. A.A. Borisov, L. De Luca, A. Merzhanov, Taylor & Francis, New York, USA. 189-201.

[41] Sanin, V., Yıkhvid, V., Sytschev, A., and Andreev, D., 2006. Combustion Synthesis of cast intermetallic Ti-Al-Nb alloys in a centrifugal machine, *Kovove Materialy*, 44 (1), 49-55.

[42] Yukhvid, V.I., Sanin, V.N., and Merzhanov, A.G., 2001. The Influence of high artificial gravity on SHS process, in *Processing by Centrifugation*, Eds. L.L. Regel, and W.R. Wilcox, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA. 185-200.

[43] Yukhvid, V.I., 2002. Technology of SHS casting, in *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials*, Eds. A.A. Borisov, L. De Luca, A. Merzhanov, Taylor & Francis, New York, USA. 238-253.

[44] Andreev, D.E., Sanin, V.N., and Yukhvid, V.I., 2005. SHS metallurgy of titanium aluminides, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 14 (3), 219-233.

[45] Sanin, V.N., Yukhvid, V.I., and Merzhanov, A.G., 2002. The influence of high-temperature melt infiltration under centrifugal forces on SHS processes in gasless system, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 11 (1), 31-43.

[46] Merzhanov, A.G., 2002. SHS processes in microgravity activities: first experiments in space, *Advances in Space Research*, 29 (4), 487-495.

[47] Merzhanov, A.G., and Borovinskaya, I.P., 1972. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 204 (2), 366-369.

[48] Mitchell, A., 2005. Solidification in remelting processes, *Materials Science and Engineering A*, (413-414) 10-18.

[49] Schlatter, R. and Stroup, J.P., 1974. Desulfurization of vacuum-indiction-furnace-melted-alloys, *United States Patent*, No: 3853540, dated in December 10th 1974

[50] Mishra, A.K., Hamby, M.A. and Kaiser, W.B., 1999. Metallurgy, microstrueture, chemistry and mechanical properties of a new grade of cobalt-chromium alloy before and after porous-coating, *Cobalt-Base Alloys for Biomedical Applications*, Eds. J. A. Disegi, R.L. Kennedy and R. Pilliar, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 78-82.

[51] Tursina, A.I., Murashova, E.V., Noel, H., Bukhan'ko, N.G. and Seropegin, Y.D., 2009. Crystal structure and magnetic properties of the new intermetallic $Ce_2Pt_9Al_{16}$, *Intermetallics*, (17) 780-783.

[52] Tkachuk, A.V. and Mar, A., 2007. Electron-poor $SrAu_xIn_{4-x}$ ($0.5 \leq x \leq 1.2$) and $SrAu_xSn_{4-x}$ ($1.3 \leq x \leq 2.2$) phases with the $BaAl_4$-type structure, *Journal of Solid State Chemistry*, (180) 2298-2304.

[53] Sunol, J.J., Escoda, L., Coll, R., Saurina, J., Sanches, T., Prida, V.M. and Hernando, B., 2010. Ferromagnetic shape memory alloys: structural and thermal properties, *Materials Science and Engineering*, (13) 1-6.

[54] Tkachuk, A.V., Bie, H. And Mar, A., 2008. Isothermal section of the Ho–Co–Bi system at 800°C and new ternary Mo_5B_2Si-type bismuthides R_5Co_2Bi (R=Gd, Ho, Dy), *Intermetallics*, (16) 1185-1189.

[55] Bie, H., Devon Moore, S.H., Piercey, D.G., Tkachuk, A.V., Zelinska, O. And Mar, A., 2007. Ternary rare-earth titanium antimonides: Phase equilibria in the RE-Ti-Sb (RE=La, Er) systems and crystal structures of $RE_2Ti_7Sb_{12}$ (RE=La, Ce, Pr, Nd) and $RETi_3(Sn_xSb_{1-x})_4$ (RE=Nd, Sm), *Journal of Solid State Chemistry*, (180) 2216-2224.

[56] Bie, H., Zelinska, O., Tkachuk, A.V. and Mar, A., 2007. Structures and physical properties of rare-earth chromium germanides $RECrGe_3$ (RE=La-Nd, Sm), Chemistry of Materials, (19) 4613-4620.

[57] Ponweiser, N., Lengauer, C.L. and Richter, K.W., 2011. Re-investigation of phase equilibria in the system Al-Cu and structural analysis of the high-temperature phase η_1-$Al_{1-\delta}Cu$, *Intermetallics*, (19) 1737-1746.

[58] FactSage 5.5 Thermochemical Software for WindowsTM. Thermfact and GTT-Technologies (2008).

[59] ASM International, 1997. Properties of ferrous resistant alloy, in *ASM Heat Resistant Materials*, Ed. J.R. Davis, ASM International, Ohio, USA. 87-217.

[60] Davis, J.R., 2000. Welding and brazing of nickel alloys, in *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*, Ed J.R. Davis, ASM International, Ohio, USA. 245-273.

[61] FactSage 6.1, 2008. Thermochemical Software for WindowsTM. Thermfact and GTT- Technologies, Germany.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ş.Özlem ALTINORDU

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 28.08.1987

Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi

Yüksek Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi

- **Altınordu Ö.,** Alkan M., Sonmez S., Derin B , Yücel O., Sanin V., Yukhvid V., "Some Thermodynamic Aspects For SHS of Cast Alloys and Experiments under Normal and High Gravity", XI International Symposium on SHS 2011, September 2011, Attica / GREECE.
- **Altınordu Ö**., Alkan M., Sonmez S., Derin B , Yücel O., Sanin V., Yukhvid V., "A Study of Ni-Cr-Al Alloys by Self-Propagating High Temperature Synthesis", 141th Annual Meeting & Exhibition, TMS, March 2012, Orlando, Florida, /USA.
- **Altınordu Ö.,** Alkan M., Sonmez S., Derin B , Yücel O., Sanin V., Yukhvid V., "A Study of Co-V-Al Alloys by Self-Propagating High Temperature Synthesis", 141th Annual Meeting & Exhibition, TMS, March 2012, Orlando, Florida, /USA.
- **Altınordu Ö.,** Alkan M., Sonmez S., Derin B , Yücel O., "A Study on Producing Ni-Cr-Al Alloys by Self-Propagating High Temperature Synthesis Method ", IMMC 2012 - 16. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, September 2012, İstanbul, TÜRKİYE.