

**ÖSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN KENDİ KENDİNE
İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZLENMESİ
YÖNTEMİYLE (SHS-KKİYSS) Ni-Al-Cr METALLERARASI
BİLEŞİĞİN KAPLANMASI**

Burhan YILMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Metalürji Eğitimi Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuri ORHAN

ŞUBAT-2014

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÖSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN KENDİ KENDİNE İLERLEYEN YÜKSEK
SICAKLIK SENTEZLENMESİ YÖNTEMİYLE (SHS-KKİYSS) Ni-Al-Cr
METALLERARASI BİLEŞİĞİN KAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burhan YILMAZ
(101122104)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Şubat 2014
Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Şubat 2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nuri ORHAN (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Soner BUYTOZ (F.Ü)

Yrd. Doç. Dr. İlyas SOMUNKIRAN (F.Ü)

ŞUBAT-2014

ÖNSÖZ

“Östenitik Paslanmaz Çeliğin Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlenmesi Yöntemiyle (SHS-KKİYSS) Ni-Al-Cr Metallerarası Bileşiğin Kaplanması” adlı yüksek lisans tezimin hazırlanmasında deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nuri ORHAN’ a sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Atölye çalışmalarında gerekli yardımlarını esirgemeyen ve büyük yardımlarını gördüğüm sayın Yüksek Öğretmen Mustafa BEKEN, Dr. Musa KILIÇ ve Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocaları, Arş. Gör. ve personeline, Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına ayrı ayrı teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Çalışma boyunca sürekli desteklerini benden esirgemeyen Karakoçan Meslek Yüksek Okulu Sekreteri Sayın Zülfü KARAASLAN’ a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tezimin hazırlık ve yazım aşamasında maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme ve tüm dostlarıma sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasını, **TEKF.12.03** numaralı proje kapsamında maddi olarak destekleyen FÜBAP ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Burhan YILMAZ

ELAZIĞ-2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
2. LİTARETÜR	3
2.1 Paslanmaz Çelikler	3
2.1.1 Paslanmaz Çeliklerin Üstünlükleri	3
2.1.2 Paslanmaz Çeliklerin Metalürjik Özellikleri	4
2.1.3 Paslanmaz Çeliklerin Çeşitleri	5
2.1.3.1 Ferritik Paslanmaz Çelikler	5
2.1.3.1.1 Ferritik Paslanmaz Çeliklerin Mikroyapıları	6
2.1.3.1.2 Ferritik Paslanmaz Çeliklerin Mekanik Özellikleri	9
2.1.3.1.3 Ferritik Paslanmaz Çeliklerin Korozyona Karşı Tutumları	11
2.1.3.2 Östenitik Paslanmaz Çelikler	13
2.1.3.2.1 Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Mikroyapıları	14
2.1.3.2.2 Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Mekanik Özellikleri	19
2.1.3.2.3 Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Korozyona Karşı Tutumları	20
2.1.3 Martenzitik Paslanmaz Çelikler	24
2.1.3.4. Dupleks Paslanmaz Çelikler	24
2.1.3.5. Çökelme Sertleşmeli Paslanmaz Çelikler	25
2.1.3.6. Sade Karbonlu Çelikler	26
2.2. SHS (Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlenmesi)	27
2.2.1. Gözeneklilik	33
2.2.2. Sınırlı İşlem Kontrolü	34
2.2.3. Yanma sentezi üretim teknolojileri	34

2.2.4	Yanma sentezi sırasında yapının oluşumunu etkileyen kimyasal ve fiziksel süreçler	35
2.2.5	Reaksiyon Sentezinin Avantaj ve Dezavantajları.....	36
2.3.	Metallerarası Bileşikler	37
2.3.1.	Alüminyum Esaslı Metallerarası Bileşikler	39
2.3.1.1.	Nikel Aluminidler	39
2.4.	Yüzey Kaplama İşlemi.....	42
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	44
3.1.	Amaç	44
3.2.	Numunelerin Hazırlanması	44
3.2.1.	Kaplanacak Altlıkların Hazırlanması.....	44
3.2.2.	Kaplama Tabakasının Hazırlanması	45
3.3.	SHS-Kaplama İşlemi	46
3.4.	Numuneler	47
3.5.	Numunelerin Metalografik İncelemeye Hazırlanması.....	47
3.6.	X-Işınları Difraksiyon Analizi.....	48
3.7.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz.....	48
3.8.	Mikro Sertlik Analizi	48
4.	DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ	49
4.1.	Makro İncelemeler	49
4.2.	SEM ve EDS Analizlerinin İrdelenmesi	49
4.3.	XRD Sonuçlarının İrdelenmesi	65
4.4	Mikro Sertlik Analizlerinin İrdelenmesi	70
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	71
5.1.	Genel Sonuçlar	71
5.2.	Öneriler	72
	KAYNAKLAR.....	73

ÖZET

Bu çalışmada, AISI 304 pasmaz çelik yüzeyine $\text{Ni}_3\text{Al-Cr}$ intermetalığı kaplanmıştır. Kaplama SHS (Self Propagating High Temperature Synthesis) + sinterleme yöntemiyle yapılmıştır. İşlem parametrelerinin arayüzey mikroyapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Atomik olarak 3:1 oranında Ni-Al toz karışımına ağırlıkça %8 ve %10 Cr ilave edilerek eksantrik bir mile bağlı 2 ayrı kap içersinde karıştırılmıştır. Karışımın homojen bir dağılım sergilemesi için tozlar 24 saat boyunca 18 devir/dakika hızında karıştırılmıştır. Hazırlanan tozlar 12mm çapındaki kalıba yerleştirilerek 100 ve 200 MPa basınçla soğuk preslenmiştir. Hazırlanan altlık ve kaplama katları aralarına yüzey ıslatmayı sağlamak amacı ile ince nikel tabaka serilerek reaksiyon odacığına yerleştirilmiştir. İşlem 50 N luk yük altında 1000 ve 1100 $^{\circ}\text{C}$ de 45 dakika süreyle sinterlenerek gerçekleştirilmiştir. Numuneler metalografik incelemeler için parlatılıp dağlanmıştır. Üretilen kaplama tabakalarının ve ara yüzeylerin faz analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve x-ışınları difraksiyon (XRD) analizi kullanılarak yapılmıştır. Analizler irdelenerek değerlendirilip sonuç ve öneriler verilmiştir.

Bu çalışmanın birinci bölümünde konuya giriş yapılmıştır. İkinci bölümde temel bilgiler sunuldu. Üçüncü bölümde deneysel çalışmanın yöntemine yer verildi, dördüncü bölümde ise deney sonuçları verildi. Beşinci ve son bölümde çalışma sonunda elde edilen genel sonuç ve öneriler verildi.

Anahtar Kelimeler: SHS,AISI 304, $\text{Ni}_3\text{Al-Cr}$, kaplama, intermetalik.

SUMMARY

COATING OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL WITH Ni- Al -Cr INTERMETALLIC BY SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS)

In this thesis, Ni₃Al-Cr intermetallic was coated on an austenitic stainless steel by Self Propagating High Temperature Synthesis (SHS) method and following sintering and the effects of process parameters on the microstructure of the coating was investigated.

Ni and Al powders of 3:1 in atomic ratio were mixed with Cr in 8 and 10 % in weight and mixed by a mixer connected to a eccentric shaft in different containers at 18 rpm for 24 hours for a homogenous mixture. The mixture then cold compacted in the metal dies with a diameter of 1 mm under 100 and 200 MPa. A thin Nickel layer from Ni powder was placed on the stainless steel substrate and this combination (Ni₃Al compact Ni layer and austenitic stainless steel rod) was placed in the reaction chamber. The process was realized by applying a fixing load of 50 N and sintering at 1000 and 1100 C for 45 minutes after ignition completed. The specimens were investigated by optical SEM microscopy and the microstructures occurred were determined by EDS and XRD.

In the first chapter of the study, the subject is introduced. In the second chapter a literature research was given on the materials and the method (SHS) itself. In the third chapter, the experimental studies, materials and method were presented. In the fourth chapter the results and in the fifth and last chapter conclusion and recommendations are given.

Keywords: SHS; AISI 304, Ni₃Al-Cr, coating, intermetallic

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1	Fe-Cr faz diyagramı	6
Şekil 2. 2	430 tipi ferritik paslanmaz çeliğin 788 °C’de tavllanmış pikral + HCl ile dağlanmış 100X mikroyapı resmi. Yapı eştaneli ferrit matris ve dağılmış karbür parçacıklarından meydana gelmiştir	7
Şekil 2. 3	1200 °C’den oda sıcaklığına suda soğutulması sonrası 430 tipi ferritik paslanmaz çeliğin aqua regiat glycerol ile dağlanmış 500X mikroyapısı. Yapı ferrit matriste martenzit adacıklarını göstermektedir	8
Şekil 2. 4	446 tipi ferritik paslanmaz çeliğin 802°C’de tavlandıktan sonra HCl+Metanol ile dağlanmış mikroyapısı. Yapı eştaneli ferrit matriste dağılmış karbür parçacıklarından oluşmuştur.....	8
Şekil 2. 5	a) 815 °C’ de 1 saat tavllanmış ve su verilmiş, b) 815 °C + 1150 °C’de 1 saat tavllanmış ve su verilmiş Fe - %17 Cr - %0,002-0,061 C ferritik paslanmaz çeliklerin ¼boyutlu Charpy V-çentikli numuneleri için geçiş eğrisi.....	11
Şekil 2. 6	Ferritik paslanmaz çelikler için artan numune kalınlığına göre sünek-gevrek geçiş sıcaklığı. Eğriler 409 ve 439 tiplerinden elde edilen veriler içindir.	12
Şekil 2. 7	%18 Cr, %8 Ni içeren çeliğin mikroyapı resmi: a) tavlama sonrası yapısının tamamen östenitik olduğu görülmekte, b) soğuk şekillendirme sonrası görüntüsü.....	14
Şekil 2. 8	%8 Ni içeren Fe %18 Cr-C alaşımı için faz diyagramı.....	15
Şekil 2. 9	%18 Cr-%8 Ni paslanmaz çeliklerin yapısı üzerine karbonun etkisi.....	15
Şekil 2. 10	a Fe-Cr diyagramı üzerinde C’un etkisi (% 0,05C)	16
Şekil 2. 11	304 tipi östenitik paslanmaz çelik şerit 1060 °C’ de 5 dakika tavlandıktan sonra havada soğutulmuş. Yapı eş eksenel östenit tanelerinden oluşmaktadır ve yapıda tavlama ikizleri görülmekte (250X)	18
Şekil 2. 12	301 ve 304 tipi paslanmaz çeliklerin mühendislik gerilim-gerinim eğrileri.	19
Şekil 2. 13	Sülfürik asit içerisinde değişik Cr-Ni çeliklerinde tahribat (Tarah alanlar, yılda 0,1mm’den az tahribatın olduğu alanları göstermektedir).....	20
Şekil 2. 14	Paslanmaz çelikte tanelerarası korozyona duyarlaşma sırasında tane sınırında karbür çökmesinin şematik olarak görünümü	21

Şekil 2. 15 Östenitik Cr-Ni çeliklerinde, tavlama süresine bağlı olarak tane sınırları yakınında Cr miktarının değişmesinin şematik görünümü	22
Şekil 2. 16 90°C’de 2N H ₂ SO ₄ içinde %8-9 Ni içeren Fe alaşımı anodik polarizasyonuna Cr içeriğinin etkisi	23
Şekil 2. 17 Yanma sentezi modları: (a) KKIYSS, (b) Eş zamanlı yanma	28
Şekil 2. 18 SHS işleminin fotoğrafı ve şematik resmi.....	28
Şekil 2. 19 Entalpinin Sıcaklıkla Değişimi: H(R): Girenlerin entalpisi, H(P) Ürünlerin entalpisi	32
Şekil 2. 20 Yanma sentezi teknolojilerinin genelleştirilmiş şematik diyagramı	35
Şekil 2. 21 Ni-Al ikili faz diyagramı	40
Şekil 3. 1 Tozların Preslenmesinde Kullanılan Çelik Kalıp	45
Şekil 3. 2 Difüzyon kaynak makinası	46
Şekil 3. 3 Kaynak makinasının ateşleme haznesinin şematik görünümü	47
Şekil 4. 1 Numune kesitinde oluşan yüzeyler	49
Şekil 4. 2 1 Nolu Numune SEM Fotoğrafi.....	50
Şekil 4. 3 2 Nolu Numune SEM Fotoğrafi.....	51
Şekil 4. 4 3 Nolu Numune SEM Fotoğrafi.....	51
Şekil 4. 5 4 Nolu Numune SEM Fotoğrafi.....	52
Şekil 4. 6 5 Nolu Numune SEM Fotoğrafi.....	52
Şekil 4. 7 6 Nolu Numune SEM Fotoğrafi.....	53
Şekil 4. 8 7 Nolu Numune SEM Fotoğrafi.....	53
Şekil 4. 9 8 Nolu Numune SEM Fotoğrafi.....	54
Şekil 4. 10 Ni-Al-Cr üçlü faz diyagramı.....	54
Şekil 4. 11 Fe-Ni-Cr üçlü faz diyagramı.....	55
Şekil 4. 12 1 Nolu numunenin XRD grafiği	66
Şekil 4. 13 2 Nolu numunenin XRD grafiği	66
Şekil 4. 14 3 Nolu numunenin XRD grafiği	67
Şekil 4. 15 4 Nolu numunenin XRD grafiği	67
Şekil 4. 16 5 Nolu numunenin XRD grafiği	68
Şekil 4. 17 6 Nolu numunenin XRD grafiği	68
Şekil 4. 18 7 Nolu numunenin XRD grafiği	69
Şekil 4. 19 8 Nolu numunenin XRD grafiği	69

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2. 1 Nikel Alüminatların Oluşum Entalpileri ve Isı Kapasiteleri.....	30
Tablo 2. 2 Ni-Al bileşiklerinin adiyabatik sıcaklıkları	31
Tablo 2. 3 KKIYSS (kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi) tahminleri ...	33
Tablo 3. 1 Östenit Paslanmaz Çeliğin Bileşimi	44
Tablo 3. 2 Numunelere ait işlem parametreleri	47
Tablo 4. 1 Numune parametreleri, EDS ve XRD sonuçları	55
Tablo 4. 2 1 Nolu numunenin EDS değerleri	57
Tablo 4. 3 2 Nolu numunenin EDS değerleri	58
Tablo 4. 4 3 Nolu numunenin EDS değerleri	59
Tablo 4. 5 4 Nolu numunenin EDS değerleri	60
Tablo 4. 6 5 Nolu numunenin EDS değerleri	61
Tablo 4. 7 6 Nolu numunenin EDS değerleri	62
Tablo 4. 8 7 Nolu numunenin EDS değerleri	63
Tablo 4. 9 8 Nolu numunenin EDS değerleri	64
Tablo 4. 10 XRD analizleri ve numune parametreleri	65

1.GİRİŞ

Gelişen teknoloji beraberinde yeni ihtiyaçlar doğurmaktadır. Bu yeni talepler genel olarak aşınma, kırılma tokluğu, hafiflik, korozyon, yorulma, oksidasyon ve yüksek sıcaklığa dayanım şeklinde sıralanabilir. Metaller arası bileşiklerin çok farklı fiziksel ve mekanik özellikleri bu malzemelerin zor çalışma şartlarında kullanılabilmesi için ümit vermektedir. Metallerarası bileşikler metaller ile seramikler arasında yeni bir malzeme grubu olarak düşünülmekte ve gelecekte bu iki malzeme grubu arasındaki boşluğu dolduracağına inanılmaktadır.

Basit stokiometrik oranlarda göreceli olarak dar bileşim aralıklarında oluşan intermetaliklerin mükemmel yüksek sıcaklık mukavemet özellikleri çok ilgi çekicidir. Düzenli metaller arası bileşikler kritik düzenlenme sıcaklığının altında büyük oranda düzenli kristal yapılarıyla metalik malzemelerin eşsiz bir sınıfını oluştururlar. Bu bileşikler kendilerini oluşturan farklı atomların aralarında oluşturdıkları kuvvetli bağlar nedeniyle oldukça farklı mekanik ve fiziksel özellikler gösterirler. Mukavemet ve tokluğun güzel bir kombinasyonunu oluşturan süperalaşımlar ancak 1100 °C'nin altında kullanılabilir. Modern mühendislik seramikleri ise daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir, fakat kovalent bağlanma nedeni ile kırılgan olmakta bu da kullanımını sınırlamaktadır. Metallerarası bileşikler, hem kullanım sıcaklığı hem de mekanik özellikler açısından metalik malzemeler ile seramik malzemeler arasındaki boşluğu doldurmaya aday malzemelerdir. Atomlar arası kuvvetli bağlar nedeni ile süperalaşımlardan daha yüksek mukavemet gösterirken, bağlanmanın hala metalik karakterde olmasından dolayı seramiklere göre daha az kırılgandır. Yüksek sıcaklıklarda kullanılabilecek ideal bir malzeme yüksek ergime noktası, düşük yoğunluk, yüksek sıcaklıklarda iyi mukavemet ve sertlik, yüksek sürünme özellikleri, oda sıcaklığında yüksek süneklik ve iyi bir oksidasyon ve korozyon direncine sahip olmalıdır. Ticari ve savaş jet motorlarının performansı çalışma sıcaklığı arttıkça artar. Bundan dolayı 1000-1600 °C sıcaklıklarda kullanılabilecek malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Daha ileride 2000 °C sıcaklıkta çalışabilecek malzemelere ihtiyaç duyulması muhtemeldir.

Nikel esaslı süper alaşımlarda en önemli mukavemetlendirici Ni_3Al 'dir. Konvansiyonel malzemelerin tersine Ni_3Al ve alaşımlarında akma mukavemeti artan sıcaklıkla düşme yerine artma gösterir. Ni_3Al 'ın tek kristali oldukça sünektir, fakat polikristaller düşük sıcaklıklarda kırılmandır. Polikristalin Ni_3Al 'ın kırılma eğilimi tane sınırlarındandır. Ni_3Al oda sıcaklığında çevresel – bir dış faktör- kırılma eğilimi meyllidir. NiAl 'ın dört kilit avantajı vardır. Yoğunluğu nikel esaslı süper alaşımların yaklaşık üçte ikisi, termal iletkenliği bileşime ve sıcaklığa bağlı olarak nikel esaslı süperalaşımların 4 ile 8 katı, mükemmel oksidasyon direnci ve birçok intermetalik bileşikle karşılaştırıldığında plastik deformasyon kabiliyetini kolaylaştıran basit düzenli hacim merkezli kübik (CsCl) kristal yapısıdır. NiAl 'ın potansiyel uygulamalarından birisi yüksek basınçlı türbin panelleridir [1].

Yapılan çalışmada, Ni-Al-Cr tozları belirli oranlarda karıştırılarak SHS yöntemi ile paslanmaz çelik yüzeyine kaplanabilirliği araştırılmıştır. Kompaktlanan tozlar ve paslanmaz çelik yüzeyi arasına ince Nikel tabakası serilerek yüzey ıslatma gerçekleştirilmiş ve bağlanma sağlanmıştır. Seçilen yöntem ve tozlarla kaplamanın yapılabilirliği yeni araştırmalar için umut vaat etmektedir.

2. LİTARETÜR

2.1. Paslanmaz Çelikler

Normal alaşımsız ve az alaşımlı çelikler korozyon etkilere karşı dayanıklı olmadıklarından, bu tür uygulamalar için genellikle paslanmaz çeliklerin kullanılması gerekir. Paslanmaz çelikler mükemmel korozyon dayanımları yanında, değişik mekanik özelliklere sahip türlerinin bulunması, düşük ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesi, şekil verme kolaylığı, estetik görünümleri gibi özelliklere sahiptirler. Kullanımları giderek yaygınlaşan paslanmaz çeliklerin tüketimi, atık toplumlarda refah seviyesinin bir göstergesi sayılmaktadır. Dünyada yılda 20 milyon ton civarında paslanmaz çelik tüketilmektedir. Bunların büyük çoğunluğu yassı mamul biçimindedir. Daha az miktarlarda ise; çubuk, tel, boru, dövme parça ve döküm parça olarak kullanılmaktadır. Paslanmaz çelikler diğer çeliklere oranla fiyat bakımından daha pahalıdır, ancak bakımlarının ucuz ve kolay olması, uzun ömürlü olmaları, tümüyle geri kazanabilmeleri ve çevre dostu bir malzeme olmaları çok büyük avantajlar sağlar.

Dolayısıyla parçanın tüm ömrü dikkate alınarak yapılacak fiyat analizlerinde, tasarımlarda paslanmaz çelik kullanımının daha ekonomik olduğu görülür. Paslanmaz çelikler bileşimlerinde en az %11 krom içeren bir çelik ailesidir. Bu çeliklerin yüksek korozyon dayanımını sağlayan unsur; yüzeye kuvvetle tutunmuş, yoğun, sünek, çok ince ve saydam bir oksit tabakasının bulunmasıdır. Çok ince olan bu amorf tabaka sayesinde paslanmaz çelikler kimyasal reaksiyonlara karşı pasif davranarak indirgeyici olmayan ortamlarda korozyona karşı dayanım kazanırlar. Söz konusu oksit tabakası, oksijen bulunan ortamlarda oluşur ve dış etkilere (aşınma, kesme veya talaşlı imalat vb.) bozulsa dahi kendini onararak eski özelliğine tekrar kavuşur [2].

2.1.1. Paslanmaz Çeliklerin Üstünlükleri

Bütün paslanmaz çeliklerin korozyon dayanımı yüksektir. Düşük alaşımlı türleri atmosferik korozyona, yüksek alaşımlı türleri ise asit, alkali çözeltileri ile klorür içeren ortamlara dahi dayanıklıdır. Bu çelikler ayrıca yüksek sıcaklık ve basınçlarda da kullanılabilir. Yüksek ve Düşük Sıcaklıklar Bazı paslanmaz çelik türlerinde, yüksek sıcaklıklarda dahi tufallanma ve malzemenin mekanik dayanımında önemli bir düşme görülmez. Bazı türleri ise çok düşük sıcaklıklarda dahi gevrekleşmezler ve tokluklarını korurlar. Paslanmaz çeliklerin hemen hepsi kesme, kaynak, sıcak ve soğuk şekillendirme

ve talaşlı imalat işlemleri ile kolaylıkla biçimlendirilebilirler. Paslanmaz çeliklerin büyük çoğunluğu soğuk şekillendirme ile pekleşir ve dayanımın artması sayesinde tasarımlarda malzeme kalınlıkları azaltılarak parça ağırlığı ve fiyatta önemli düşüşler sağlanabilir. Bazı türlerde ise ısıtıl işlemler ile malzemeye çok yüksek bir dayanım kazandırmak mümkündür. Paslanmaz çelikler çok farklı yüzey kalitelerinde temin edilebilirler. Bu yüzeylerin görünümü ve kalitesi, bakımı kolay olduğundan kolaylıkla uzun süreler korunabilir. Paslanmaz çeliklerin kolay temizlenebilir olması, bu malzemelerin hastane, mutfak, gıda ve ilaç sanayinde yaygın olarak kullanılmasını sağlar. Paslanmaz çelikler dayanıklı ve bakımı kolay malzemeler olduklarından, üretilen parçanın tüm kullanım ömrü dikkate alındığında ekonomik malzemelerdir [2].

2.1.2. Paslanmaz Çeliklerin Metalürjik Özellikleri

Paslanmaz çeliklerin içerisinde, paslanmazlık özelliğini sağlayan elementlerin yanı sıra, diğer bazı ihtiyaçları karşılamak üzere isteyerek ilave edilen alaşım elementleri veya istenilmediği halde bulunan karbon ve katışıklar bulunmaktadır [3].

Alüminyum: Güçlü bir ferrit yapıcıdır. %12 C içeren kaynak metaline eklenerek yapıyı ferritik, yani sertleşmez hale getirir. Yüksek sıcaklıklarda tufalleşme direncini artırır. Kuvvetli bir nitrür yapıcıdır. Titanyum ile birlikte yüksek dayanımlı alaşımlara eklenerek yaşlanma sertleşmesi tesirini azaltır [2].

Karbon: Kuvvetli östenit yapıcıdır. Yüksek mukavemetli alaşımlara sertleştirme ve dayanım arttırıcı etki için katılır [4].

Niobyum: Güçlü bir karbür yapıcıdır. Östenitik paslanmaz çelikleri krom karbür çökmesine karşı dengelemede kullanılır. Orta düzeyde ferrit yapıcıdır. Yüksek dayanımlı bazı alaşımlara sertliği ve dayanımı arttırmak için katılmaktadır. Bazı martenzitik paslanmaz çelik türlerine karbonu başlayarak çeliğin sertleşme eğilimini azaltmak amacı ile katılır [3].

Kobalt: Birçok paslanmaz alaşımın yüksek sıcaklıklardaki sürünme ve dayanım özelliklerini iyileştirmek amacı ile katılır [4].

Krom: Karbür ve ferrit yapıcıdır. Korozyon ve tufalleşme direncini sağlayan alaşım elementidir. Bu elementin paslanmaz çeliklerde yüksek sıcaklıkta dayanım ve sürünme dayanımına belirgin bir etkisi yoktur [4].

Mangan: Östenit yapıcıdır. Tam östenitik alaşımlarda kaynak metalinin çatlama direncini artırır. Oda sıcaklığında ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda östenitin kararlı olmasını sağlar. Ancak yüksek sıcaklıklarda ferrit ve manganez sülfat oluşturur [2].

Azot: Güçlü bir östenit yapıcıdır. Yüksek kromlu ve az karbonlu çeliklerde yüksek sıcaklıklardaki tane büyümesini engellemek için eklenir. Dayanımı artırır [2].

Nikel: Güçlü bir östenit yapıcı ve dengeleyicidir. Yüksek sıcaklıktaki direnci, korozyona karşı dayanımı ve sünekliği artırır. Kaynak metali tokluğunu arttırıcı bir etkisi vardır. Paslanmaz çeliklerde mekanik özellikleri iyileştirir [3].

Silisyum: Ferrit yapıcıdır. Östenitik çeliklerde korozyon direncini arttırmak için katılır. Yüksek sıcaklıkta tufalleşme direncini artırır. Yüksek sıcaklıkta kullanılacak çeliklerin karbürizasyon direncini yükseltmek için kullanılır [4].

Titanyum: Kuvvetli bir karbür ve nitrür yapıcıdır. Östenitik paslanmaz çeliklerde kromkarbür çökmesini engellemek için dengeleme elementi olarak kullanılır. Kuvvetli ferrit oluşturur. Bazı yüksek sıcaklığa dayanımlı alaşımlara sertlik dayanım arttırıcı etkilerinden dolayı katılır, bazı yüksek dayanımlı ve ısıya dayanıklı alaşımlara yaşlanma sertleşmesini etkilemek için alüminyum ile birlikte eklenir [2].

Tungsten (Wolfram): Güçlü bir ferrit yapıcıdır. Bazı yüksek sıcaklık alaşımlarının dayanım ve sürünme direncini arttırmak için eklenir [3].

2.1.3. Paslanmaz Çeliklerin Çeşitleri

2.1.3.1. Ferritik Paslanmaz Çelikler

Bu tip çelikler sadece krom içeren paslanmaz çeliklerdir. %15-30 arasında krom içerirler ve kübik hacim merkezli (KHM) tane yapısındadırlar. Bu yapılarından dolayı bu çelikler faz dönüşümü gösteremediklerinden sertleştirilemezler. Krom içeriklerinin yüksek oluşu, korozyon ve oksidasyon dirençlerinin daha iyi olmasını sağlar. Bu tip çelikler atmosferik koşullardan etkilenmezler dolayısıyla oksitleyici kimyasallarda rahatlıkla kullanılabilirler. Bu çelikler özel korozyon ve ısı direncinin istendiği malzemelerdir. Ferritik paslanmaz çelikler manyetik olup, hem sıcak hem de soğuk şekillendirilebilirler. Ferritik paslanmaz çelikler tasarım mühendisliği açısından büyük öneme sahiptirler. Çünkü bunlar nikel içeren paslanmaz çelikler gibi aynı korozyon direncini sağlarlar fakat alaşım elementi olarak nikel ihtiyacı olmadığından maliyetleri daha düşüktür. Buna karşın ferritik paslanmaz çelikler sünekliklerinin azlığı, düşük çentik darbe dayancı ve düşük kaynaklanabilirliklerinden dolayı kullanım alanları östenitik paslanmaz çeliklere göre daha

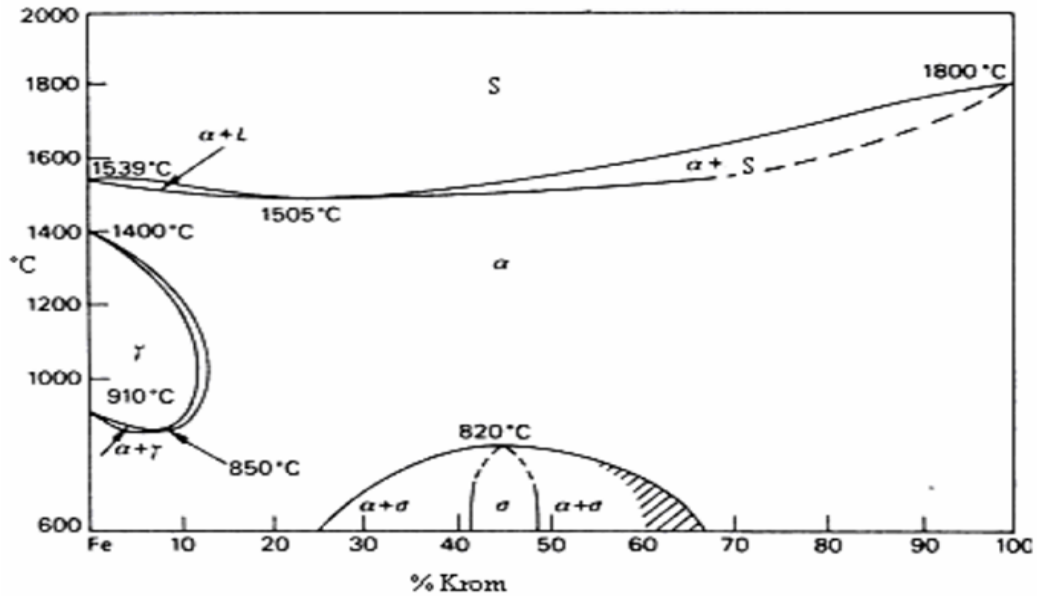
sınırlıdır. Standart ferritik paslanmaz çeliklerin süneklik problemlerini aşmak için düşük karbon ve azot içerikli yeni ferritik paslanmaz çelikler geliştirilmiştir. Bu alaşımlar iyi korozyon direnci ve kaynak kabiliyetine sahiptirler [5].

2.1.3.1.1. Ferritik Paslanmaz Çeliklerin Mikroyapıları

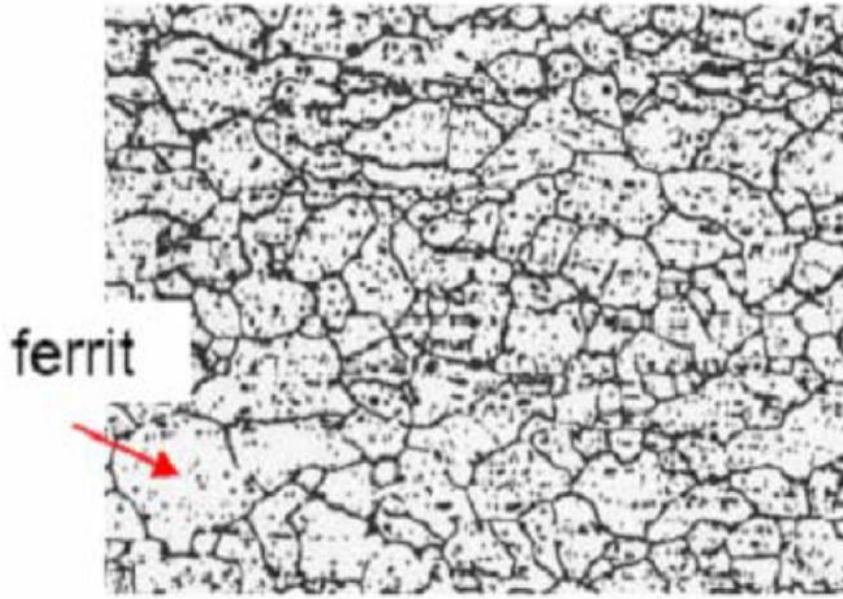
Ferritik paslanmaz çeliklerin yapısı normal ısıtım şartlarında esas olarak ferritik (α -Fe KHM tip) kalırlar. Dolayısıyla içyapılarını ve mekanik özelliklerini ısıtım işlemleriyle değiştirmek mümkün değildir. Kuvvetli östenit yapıcı olan karbon belirli bir miktara ulaşınca kromun ferrit yapıcı etkisi ortadan kalkar, dolayısıyla östenitik veya martenzitik paslanmaz çelikler ortaya çıkar. Diğer yandan karbon yüzdesi artırıldığı durumlarda ferritik iç yapı isteniyorsa, krom yüzdesinin de artırılması gerekmektedir. Ferritik çeliklerin kullanım yerleri tamamen krom miktarına bağlıdır. Bu bakımdan ferritik paslanmaz çelikler iki gruba ayrılırlar.

1.Grup : Düşük ve orta derecede Cr ve C içerikli Ferritik Paslanmaz Çelikler %13-18 Cr ve yaklaşık %0,06 C içerirler

2.Grup : Yüksek Cr ve C içerikli Ferritik Paslanmaz Çelikler %25-30 Cr ve yaklaşık %0,08 C içerirler.

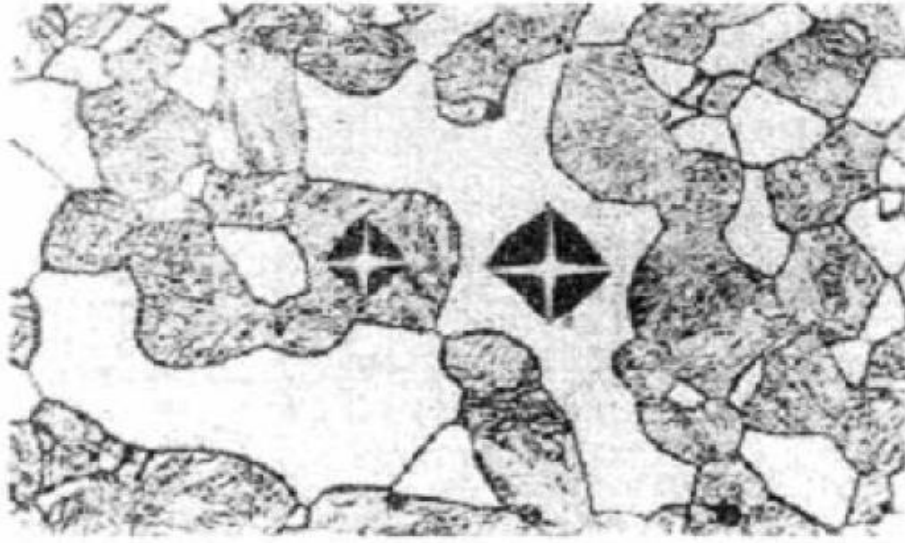


Şekil 2. 1 Fe-Cr faz diyagramı [5].

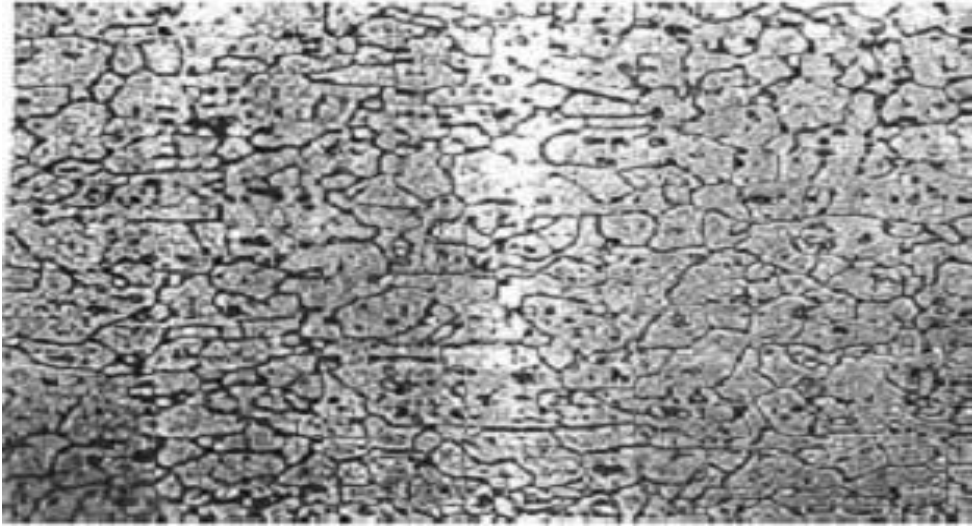


Şekil 2. 2 430 tipi ferritik paslanmaz çeliğin 788 °C’de tavllanmış pikral + HCl ile dağlanmış 100X mikroyapı resmi. Yapı eştaneli ferrit matriks ve dağılmış karbür parçacıklarından meydana gelmiştir [5].

1. Grup ferritik paslanmaz çeliklerin mikroyapıları 900 °C’nin altında hemen hemen tamamen ferritiktir. Şekil 2.2’de 430 tip alaşımın 788 °C’de tavllanmış yapısı görülmektedir. Yapı kromca zengin α -Fe katı eriyiği ile karbonun büyük kısmının (Fe,Cr) karbür çökeltileri halinde taneler arasında ve ferrit matris içinde iyi dağılımından meydana gelmektedir. Karbonun ferrit içinde çok az eriyebilirliğinden dolayı çok az karbon katı eriyik içindedir. Bu tip alaşım 900 °C’nin üzerinde ısıtılıp soğutulduğunda östenit oluşur ve bu sıcaklıktan suda soğutulması sonucunda martenzite dönüşür. Şekil 2.3’de 430 tipi paslanmaz çeliğin 1200 °C’den suda soğutulması sonucu meydana gelen yapısı gösterilmiştir. Şekil 2.4’de 446 tipi Ferritik paslanmaz çeliğin tavllanmış durumdaki mikro yapısı gösterilmektedir. Bu alaşım mikro yapısı 430 tipi alaşımı mikro yapısından daha kaba bir dağılıma sahiptir. Buna karşın 446 tipi alaşımın 950 °C’ye ısıtılıp suda soğutulma sonrası 430 tipi alaşıma oranla daha az miktarda martenzit oluşur [5].



Şekil 2. 3 1200 °C'den oda sıcaklığına suda soğutulması sonrası 430 tipi ferritik paslanmaz çeliğin aqua regiat glycerol ile dağlanmış 500X mikroyapısı. Yapı ferrit matriste martenzit adacıklarını göstermektedir[5].



Şekil 2. 4 446 tipi ferritik paslanmaz çeliğin 802°C'de tavlandıktan sonra HCl+Metanol ile dağlanmış mikroyapısı. Yapı eştaneli ferrit matriste dağılmış karbür parçacıklarından oluşmuştur[5].

Ferritik çelikler kübik hacim merkezli bir kafes yapısına sahip olduklarından, düşük sıcaklıklarda göreceli olarak gevrek davranış gösterirler. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda tutma süresine bağlı olarak aşağıda açıklanan üç gevrekleşme olayı görülebilir;

- 400-550 °C arasında uzun süre kalmış veya yüksek sıcaklıktan yavaş soğutulmuş %15'den fazla krom içeren paslanmaz çeliklerde çökelmelerin yol açtığı 475 °C – gevrekleşmesi görülür. Bunu gidermek için gevrekleşmiş çelik 650-750 °C arasında bir sıcaklığa ısıtılıp hızla soğutulursa bu etki giderilmiş olur.

- Çelikler 600-800 °C arasında uzun süre tutulursa yüksek kromlu ferritik ve bazı östenitik çeliklerde sigma ara fazı oluşabilir. Soğuk şekillendirme bu dönüşümü kolaylaştırır. Sigma fazı 950 °C üzerinde yapılacak bir tavlama ve bunu takip eden su verme ile yok edilebilir.

- 950 °C'nin üzerinde tane irileşmesi görülür ve tane sınırlarında kromkarbür çökeltileri ortaya çıkar. Ti ve Ta/Nb gibi stabilizörlerin katılmasıyla tane irileşmesi ile karbür oluşumu engellenebilir. Öte yandan stabilize edilmemiş çeliklerin özellikle kaynak bağlantılarında 700-800 °C arasında yapılacak bir tavlama kromkarbürleri küreselleştirdiği gibi olası martenzit fazını da temperleyerek tokluğun daha fazla düşmesini engeller. Ayrıca tane sınırları yakınındaki krom dağılımı yayınma ile bir miktar düzenleştirilip, pasiflik sınırına yeniden ulaşılmış olur[2].

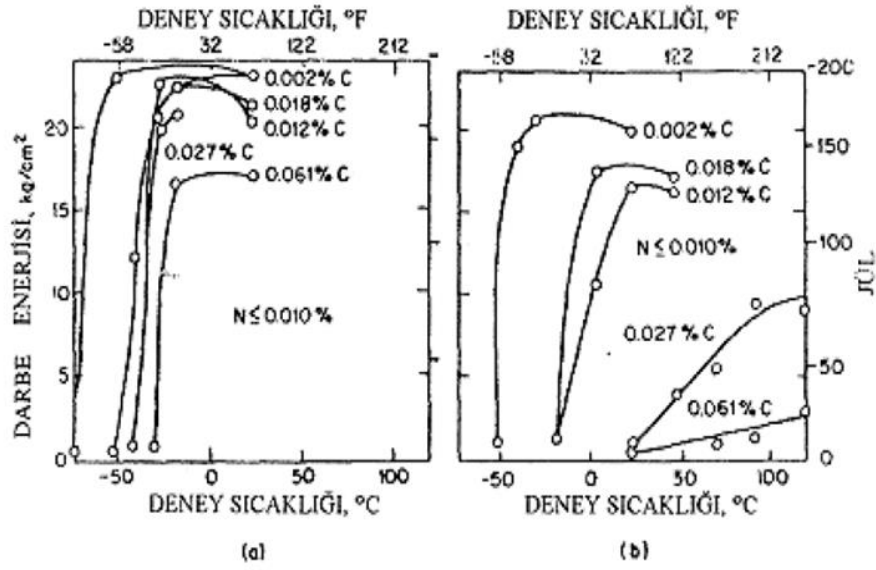
2.1.3.1.2. Ferritik Paslanmaz Çeliklerin Mekanik Özellikleri

Ferritik tip paslanmaz çeliklerin tavllanmış durumdaki nominal mekanik özellikleri çizelge 2.1'de her bir ürün için detaylı olarak verilmiştir. Bu alaşımlar ısıtılma işlemiyle tamamen sertleştirilemedikleri için tavllanmış şartlarda kullanılırlar. Bu şartlarda yapı eşeksenel taneli ferritik matriste dağılmış karbür parçacıklarından meydana gelmektedir. Standart ferritik paslanmaz çelikler, düşük karbonlu çeliklerden daha yüksek çekme ve akma dayanımına ve daha düşük uzamaya sahiptirler[6].

Çelik Türü	Isıl İşlem Durumu	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Kesit Daralması (%)	Sertlik (Rockwell)
405	Tavlı	480	275	30	60	B 80
430	Tavlı	515	310	30	60	B 88
434	Tavlı	530	365	23	59	B 83
442	Tavlı	550	310	25	50	B 85
446	Tavlı	550	345	23	50	B 86

Çizelge 2. 1 Endüstride yaygın olarak kullanılan bazı ferritik paslanmaz çeliklere ait mekanik Özellikler[6].

Tavlanmış şartlardaki Fe - %17 Cr alaşımının karbon ve azot içerikleri azaltıldığında darbe enerjisinin nasıl arttığı şekil 3.8’de gösterilmiştir. Bu alaşımın sünek - gevrek geçişi 815°C’de 1 saat tavlandığında ve su verildiğinde 0,002’den %0,61’e kadar bütün karbon seviyeleri için nispeten düşüktür. Buna karşın 815 °C’de 1 saat + 1150 °C’de 1 saat ısıtılıp su verildiğinde darbe direnci olağanüstü düşer. Bu nedenle düşük (-) sıcaklıklara sünek - gevrek geçiş sıcaklığını düşürmek için çok düşük karbon seviyesi gereklidir[5].



Şekil 2. 5 a) 815 °C’ de 1 saat tavllanmış ve su verilmiş, b) 815 °C + 1150 °C’de 1 saat tavllanmış ve su verilmiş Fe - %17 Cr - %0,002-0,061 C ferritik paslanmaz çeliklerin ¼boyutlu Charpy V-çentikli numuneleri için geçiş eğrisi [5].

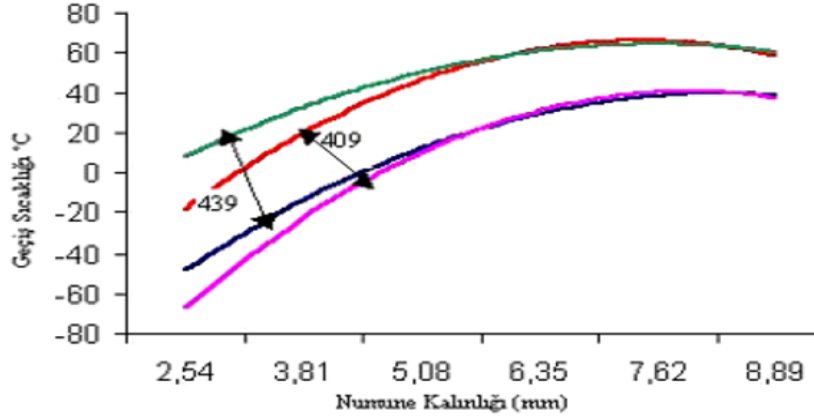
2.1.3.1.3. Ferritik Paslanmaz Çeliklerin Korozyona Karşı Tutumları

Ferritik paslanmaz çelikler klasik korozyon ortamları için iyi özelliklere sahiptirler, klorürlü ortamlara karşı, gerilmeli korozyon çatlamasına karşı, oksitleyici sıvı ortamlarda korozyona karşı, klorürlü ortamlarda oyuklanma ve çatlak korozyonuna karşı oldukça dirençlidirler.

Bu çelikler yaklaşık %13’ün üstünde krom içerirler ve 350-540 °C aralığında ilk faz çöker. Maksimum etki ise 475 °C’de görülür. Çünkü çökeltiler düşük sıcaklık sünekliğini kötü yönde etkilerler, buda ferritik paslanmaz çeliklerin özellikle yüksek krom içerikli olanlarının kullanım ve uygulamalarında dikkate alınmak zorundadır.

Bu çeliklerin yapısı oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda tamamen ferritik kalırlar. (Titanyum ve niyobyum eklenmesi sonucu veya çok düşük oranda karbon ve azot içermeleri sonucu). Böyle mikroyapılar kaynak bölgesinde süneklik ve korozyon direnci sağlarlar. Molibden oyuklanma korozyon direncini iyileştirir, silisyum ve alüminyum yüksek sıcaklık oksitlenmesine karşı direnci artırır. Ferritik paslanmaz çeliklerin genel korozyon dirençleri krom miktarları arttıkça artar ve çözündürme tavlama uygulanmış %23-28 Cr en iyi korozyon direncini sağlar.

Bu gruba örnek 409 ve 439 tipleridir[7].409 tipi %12 Cr'lu, düşük maliyetli ve iyi şekillendirilebilirliğe ve kaynak kabiliyetine sahiptir. Oda sıcaklığında sünek -gevrek geçiş sıcaklığı gerekliyse tavsiye edilen kalınlık yaklaşık 3.8 mm olarak sınırlandırılmıştır (Şekil 2.6). Atmosferik korozyon dirençleri fonksiyonel kullanımlar için uygundur.



Şekil 2. 6 Ferritik paslanmaz çelikler için artan numune kalınlığına göre sünek-gevrek geçiş sıcaklığı. Eğriler 409 ve 439 tiplerinden elde edilen veriler içindir[8].

439 tipi %18-20 Cr içerir ve klorürlü gerilmeli korozyon çatlamasına karşı dirençlidir. Genel ve oyuklanma korozyon dirençleri östenitik 304 ve 316 tipleri ile yaklaşık eşdeğerdir. Bu tür, sulu klorürlü ortamlar için, tatlı su güç makineleri için, ısı transfer uygulamaları için ve ev ve endüstriyel uygulamalar için uygundur. Eğer sünek -gevrek geçiş sıcaklığı gerekirse oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıkta plaka kalınlığı yaklaşık 3,2 mm'yi geçmez[8].

Gerilmeli korozyon çatlamasına dirençleri ferritik paslanmaz çeliklerin en önemli avantajlarıdır. Ferritik çeliklerin klorürlü ve aşındırıcı gerilmeli korozyon çatlamasına dirençleri çok iyidir. Nikel ve bakır artıkları bu çeliklerin gerilmeli korozyon dirençlerini azaltır[9].

Krom azalmasıyla ferritik çeliklerin tanelerarası korozyona duyarlaşması tane sınırlarında kromkarbür ve nitrürlerin oluşması nedeniyledir. Karbon ve azotun ferrit içinde düşük çözünürlüğü ve daha yüksek difüzyon hızı sonucu ferritik çeliklerin kaynağında, kaynak bölgesinde ve komşu bölgede hassas alan oluşur. Tanelerarası korozyonu önlemek için karbon oranını azaltmak veya çelik bileşimine titanyum, niyobyum ekleyerek karbon ve azotu bağlamak gereklidir[9].

Oyuklanma korozyonuna direnç, klor konsantrasyonu ve maruz kaldığı zamana, sıcaklığa ve oksijen içeriğine bağlıdır. Genel olarak, krom içeriğini arttırarak oyuklanmaya direnç arttırılır. Bu çelikler güçlü oksitleyici ortamlardaki (nitrik asit) korozyona karşı çok iyi dirence sahiptir. Organik asitler içinde östenitliklere göre tüm ferritikler çok üstündürler, fakat redükleyici ortamlarda ferritik çeliklerin genel korozyon dirençleri östenitliklerden daha kötüdür [8].

Yüksek Kromlu Ferritik Çelikler; 442 ve 446 tipleri gibi yüksek kromlu ferritik paslanmaz çelikler birçok endüstriyel ortamda oksidasyona ve korozyona karşı mükemmel direnç gösterirler.

Yüksek kromlu ferritik çelik %18-30 krom içerirler. Titanyum bu çeliklerde kaynak veya farklı uygulamalar sırasında oluşan tanelerarası kromkarbür ve nitrür çökeltilerini engeller. Ferritik yapının ve kontrollü kompozisyonun sonucu, bu alaşımlar genel, tanelerarası ve oyuklanma korozyonu ve gerilmeli korozyon çatlamasına karşı iyi direnç gösterirler [8].

2.1.3.2. Östenitik Paslanmaz Çelikler

Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi nikel ve mangan gibi bazı elementler Fe-C faz diyagramında γ alanını genişletme yönünde etki gösterirler. Yeterli oranda alaşım elementi eklendiği zaman oda sıcaklığında kararlı yada yarı kararlı kübik yüzey merkezli östenitin varlığını devam ettirmesi mümkün olur. Karbon çelikleri için, yalnızca krom ilavesi γ alanını daraltacak yönde etki gösterir ve ferrit oluşumunu teşvik eder. Fakat, Ni içeren çeliğe Cr eklendiği zaman, $\gamma \rightarrow \alpha$ dönüşümünün kinetiği gecikecek ve böylece oda sıcaklığında dahi östenit varlığını sürdürecektir.

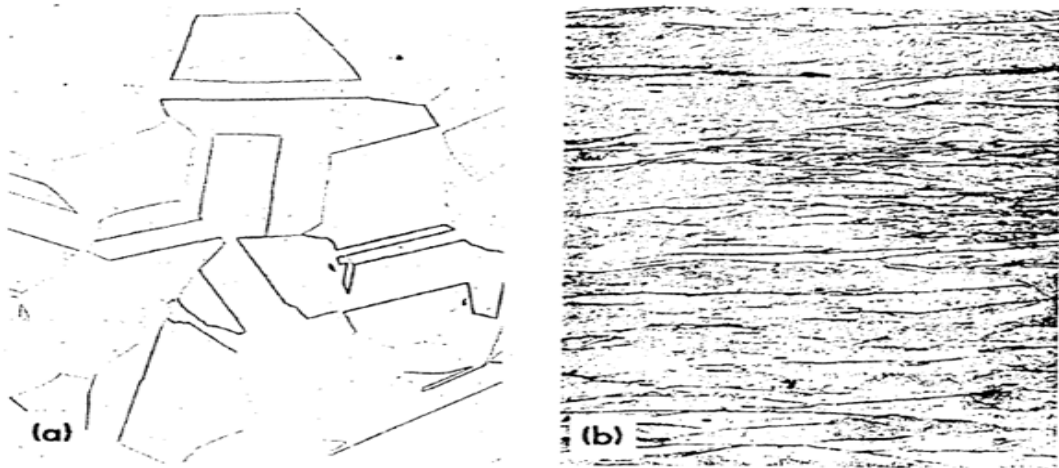
Çeliğin kompozisyonunda Cr bulunması, yüzeyde çok ince, kararlı bir oksit film tabakası oluşturarak çeliğin korozyon direncini arttıracaktır. Dolayısıyla krom-nikelli paslanmaz çelikler oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda korozif ortamlarda geniş oranda kullanılan malzeme olmuştur. Buna ek olarak östenitik paslanmaz çelikler kolay işlenebilirler ve ferritik çeliklerde oluşan sünek - gevrek geçişinin neden olduğu problemleri oluşturmazlar. Buda bu çeliklerin konstrüksiyon çeliklerinin en önemli grubu olmalarını sağlar [10].

Gerek kullanım, gerekse alaşım kalitelerinin çokluğu açısından en zengin paslanmaz çelik grubu olmuşlardır. Manyetik olmayan bu çelikler hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda kübik yüzey merkezli kafes yapısına sahip içyapılarını koruduklarından, normalleştirme ve sertleştirme ısı işlemleri yapılamaz. Tavlanmış halde

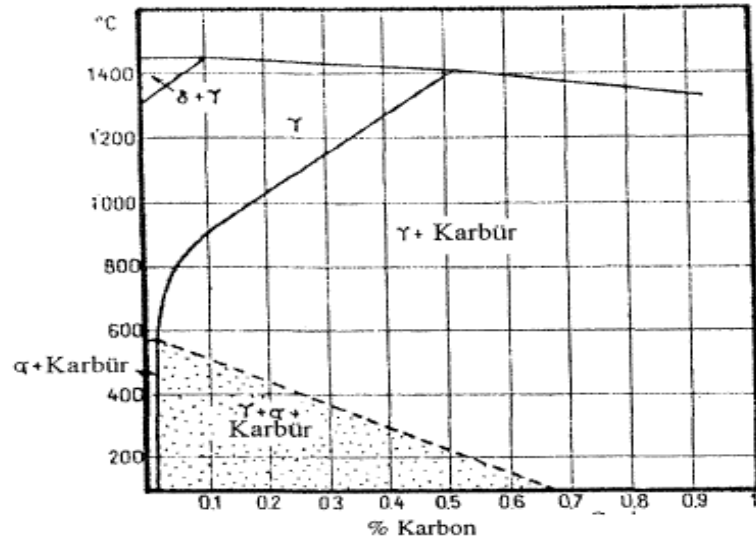
süneklikleri, toklukları ve şekillendirilebilme kabiliyetleri düşük sıcaklıklarda bile mükemmeldir. Mukavemetleri yalnızca soğuk şekillendirme ile arttırılabilir. Östenitik paslanmaz çelikler bileşimlerinde genellikle %16-25 krom ve %7-20 nikel bulundurulur. 2XX serisi östenitik paslanmaz çelikler bileşimlerinde nikel ile birlikte manganda içerirler. Bu seride, en çok %7 nikel, %5 ile 20 oranında ise mangan bulunur ve azotun östenit içinde çözünürlüğü sayesinde dayanımları arttırılabilir. Katı çözültide bulunan kristal kusurların içine yerleşen azot, östenit iç yapının mukavemetini arttırır. 3XX serisi ise daha fazla nikel ve en çok %2 oranında mangan içerir. 301 ve 304 kaliteleri en az alaşımlı olan türleridir ve 3XX serisinin temel alaşımları olarak kabul edilirler [2,5].

2.1.3.2.1 Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Mikroyapıları

Östenitik paslanmaz çelikler östenit kararlaştırıcı olan nikeli yüksek oranda içermeleri nedeniyle yüksek sıcaklık tavlamalarından sonra oda sıcaklığında östenitik (KYM) yapılarını korurlar. Bununla birlikte C, Mn ve N de östenitik yapının korunması ve kararlaştırılmasında katkıda bulunurlar. 2. bölümde de bahsedildiği gibi Fe-Cr alaşımlarına Ni ilave edilmesi östenitin dengede olduğu bölgeyi genişletir ve martenzit başlama (M_s) sıcaklığını düşürür. Bir %18 Cr- % 8Ni paslanmaz çeliği tavlama sıcaklığından (~ 1050 °C) soğutmadan sonra östenitik yapıda kalır.



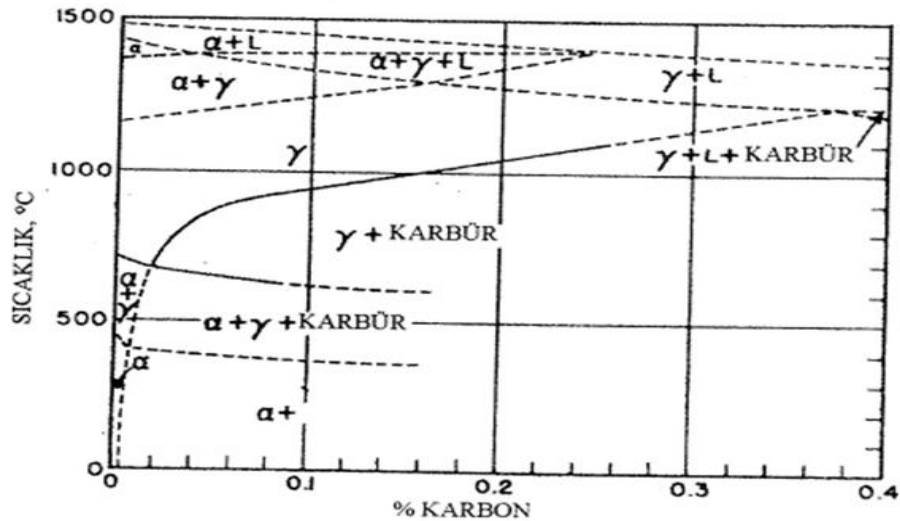
Şekil 2. 7 %18 Cr, %8 Ni içeren çeliğin mikroyapı resmi: a) tavlama sonrası yapısının tamamen östenitik olduğu görülmekte, b) soğuk şekillendirme sonrası görüntüsü[5].



Şekil 2. 8 %8 Ni içeren Fe %18 Cr-C alaşımı için faz diyagramı[5].

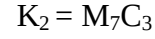
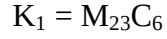
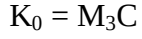
Buna karşın bazı Fe-Cr-Ni paslanmaz çeliklerde düşük krom ve nikel içeriklerinden dolayı östenit termodinamik olarak kararlı değildir. Bu tip alaşımlar oda sıcaklığında ve biraz aşağısında deforme edilirse östenitin bir kısmı martenzite dönüşebilir[7].

En yaygın olarak kullanılan paslanmaz çelikler önemli oranda karbon içerirler. Örneğin; 302 tipi alaşım genellikle yaklaşık %0,1 C ve 304 tipi alaşım ise %0,06 C bulundurlar. Östenitik paslanmaz çeliklerde karbon eriyebilirliği sıcaklık düştükçe %18 Cr- %8 Ni alaşımlarında olduğu gibi hızla düştüğü için bu alaşımlar yavaş soğutulurlarsa krom karbür çökelmeleri oluşabilir (Şekil 2.9).

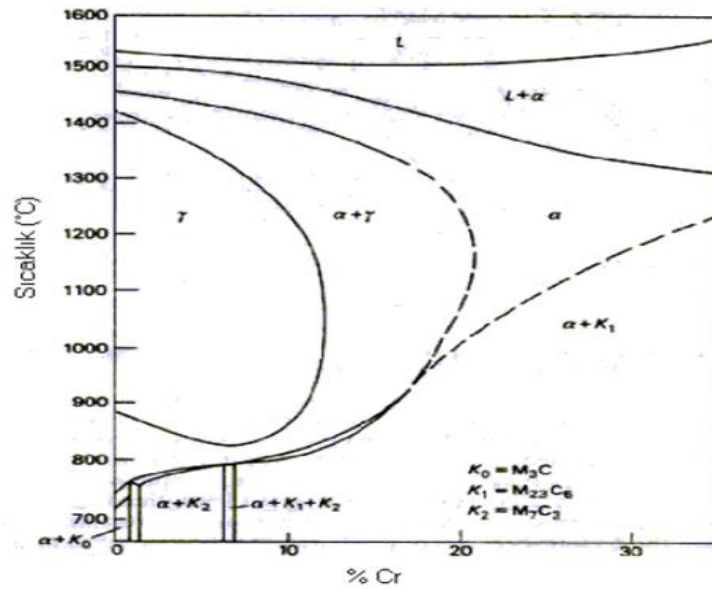


Şekil 2. 9 %18 Cr-%8 Ni paslanmaz çeliklerin yapısı üzerine karbonun etkisi [10].

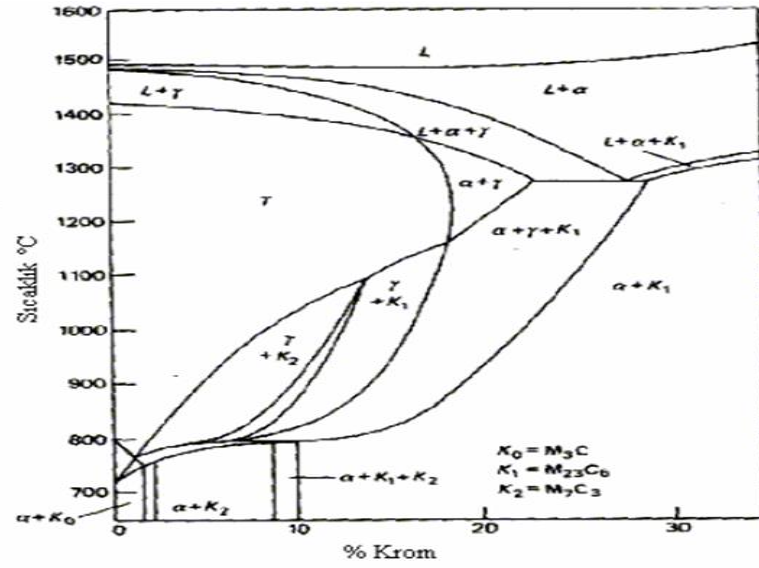
Şekil 2.10 (a,b)'de Fe-Cr diyagramında karbonun etkisi görülmektedir. %18 Cr içeren çeliğe adım adım karbon eklendiği zaman, çelik γ alanından yavaş yavaş soğutulursa, %0,04 C oranında yapı tamamen ferritiktir ve dönüşüm olmaz. %0,08 ile %0,22 C oranında ($\alpha+\gamma$) yapısında kısmi dönüşüm mümkün olur, %0,4 C oranında ve üstünde çeliğin yapısı tamamen östenittir. Karbonun bunun yanı sıra ikinci bir etkisi de yapıda kromkarbür oluşturmasıdır.



Östenitik çeliklerde, $M_{23}C_6$ en önemli karbür şeklidir ve korozyon direnci üzerinde ciddi etki gösterir[5,10].



Şekil 2. 10 a Fe-Cr diyagramı üzerinde C'un etkisi (% 0,05C) [10].



Şekil 2.10 b Fe-Cr diyagramı üzerinde C' un etkisi (%0,4 C) [10].

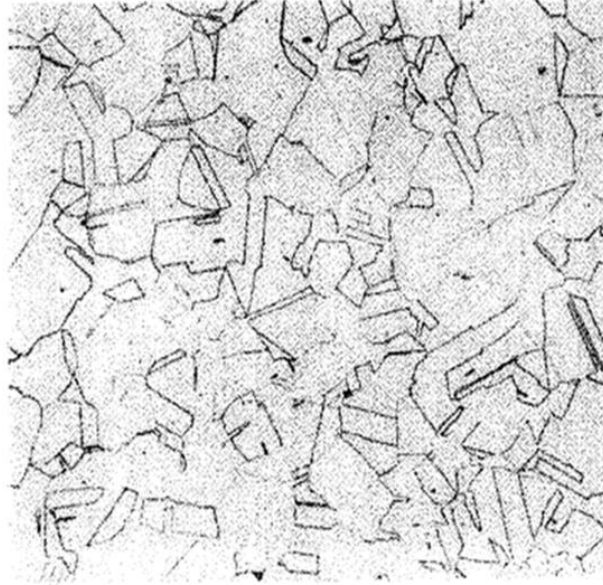
Eğer %18 Cr'lu düşük karbonlu çeliğe Ni eklenmesi, γ faz alanını genişletir, %8 civarında Ni ilavesi oda sıcaklığında bile γ fazının oluşmasını sağlar. Düşük ve yüksek Cr içeriklerinde Ni ihtiyacı çok fazladır. Örneğin yüksek Cr'lu (%25) çelik oda sıcaklığında östenitik kalması için %15 civarında Ni gerektirir. Östenitin tamamen oluşmaması martenzitin oluşmasıyla açıklanabilir. Ms oda sıcaklığından daha düşükse kararlı bir östenit oluşabilir. %18 Cr- %8 Ni çeliğinin gerçekte Ms sıcaklığı oda sıcaklığının hemen altındadır ve soğutma sırasında (bu çelikte sıvı bölgeden) çok ciddi martenzit dönüşümü olacaktır [10,5].

Şekil 2.9 'da, 900 °C'nin hemen altında M₂₃C₆ karbür fazının var olduğu gösterilmiştir. Fakat, çelik 1100-1150 °C'ye ısıtıldığı zaman bu karbür çözelti içeri gider ve soğutma sırasında çökeltisiz östenit meydana gelir. Bununla birlikte, 550-750 °C'ye yeniden ısıtıldığında M₂₃C₆ yeniden tercihli olarak tane sınırlarında çöker. Bu nedenle tane sınırlarına yakın olan bölgeler korozyon direnci için gerekli olan %12'den daha aşağı düşürülmüş olan krom içeriğine sahip olurlar ve bu yüzden bu çelikler taneler arası korozyona karşı duyarlı hale gelirler. Bu konu daha sonra "östenitik paslanmaz çeliklerin korozyona karşı tutumları" başlığı altında ayrıntılı olarak incelenecektir[10].

Bu çeliklerin tanelerarası korozyona duyarlı hale gelmelerini önlemek için bazı yöntemler geliştirilmiştir;

- Çeliğe stabilizörler ilave edilerek, içyapı (östenit) kararlı hale getirilir. Bunlar karbona olan ilgileri kromunkinden daha fazla olan Ti, Nb ve Ta gibi elementlerdir. Bu sayede C yüksek sıcaklıklarda dahi krom karbür ($M_{23}C_6$) oluşturmayacak şekilde bağlanır.
- Çok düşük karbonlu çelikler kullanılabilir. Östenitik çeliklerde $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklıkta çözünebilen karbon miktarı $\%0,05$ 'tir. C miktarı bu değerin altında olursa çözünen C, karbür oluşturamaz.
- Çeliğe çözme tavlama uygulanabilir. $1050\text{--}1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında tavlama yapılarak çökelmiş karbürler çözündürülür. Daha sonra çelik hızlı soğutulmuş ve yeniden çökelme önlenir[2].

Şekil 2.11'de 304 tipi (östenitik) paslanmaz çelik şerit $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 5 dakika tavlama yapıldıktan sonra havada soğutulmuş mikro yapısı gösterilmiştir. Yapı eş eksenel östenit tanelerinden oluşmuştur[5].

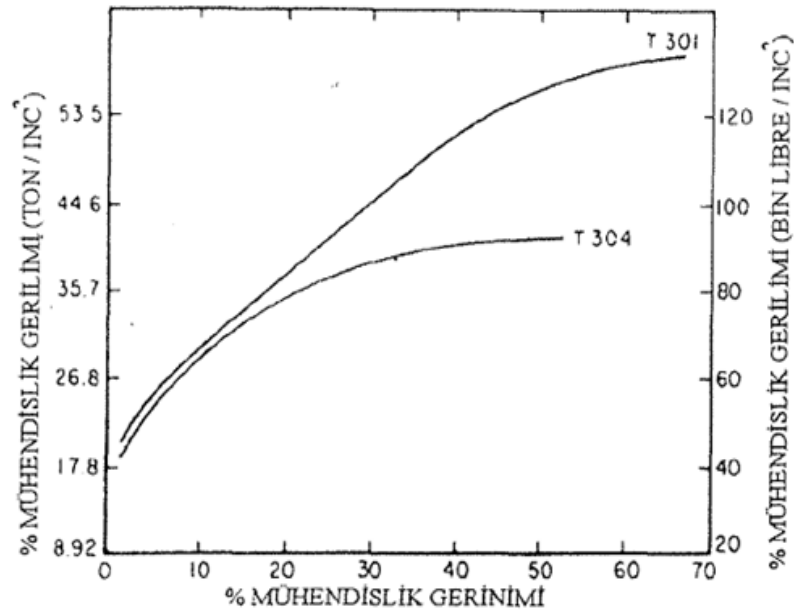


Şekil 2. 11 304 tipi östenitik paslanmaz çelik şerit $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 5 dakika tavlandıktan sonra havada soğutulmuş. Yapı eş eksenel östenit tanelerinden oluşmaktadır ve yapıda tavlama ikizleri görülmekte (250X) [5].

2.1.3.2.2 Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Mekanik Özellikleri

Östenitik paslanmaz çelikler oda sıcaklığında östenitik (YMK) bir yapıya sahip olduklarından ısı ile sertleştirilemezler buna karşın bu çeliklerin soğuk şekillendirme ile dayanımları daha fazla artabilir. Örneğin 301 tipi alaşımın akma dayanımı soğuk şekillendirme ile 40' dan 200 ksi' ye yükseltilebilir.

Östenitik paslanmaz çelikler, mikro yapıdaki östenitin kararlı hale gelebilirliğine göre kararlı ve yarı kararlı olmak üzere iki grupta toplanabilir. Kararlı östenitik paslanmaz çeliklerin mikro yapıları soğuk şekillendirmeden sonra östenitik olarak kalır. Ancak yarı kararlı olan östenitik paslanmaz çeliklerin soğuk şekillendirme sonrası mikro yapıları belirli bir oranda martenzite dönüşür ve östenit - martenzit karışımı bir yapı ortaya çıkar. Oda sıcaklığında yarı kararlı (301 tipi) ve kararlı (304 tipi) östenitik paslanmaz çeliklerin pekleşme davranışları arasındaki fark mühendislik gerilim - gerinim eğrisiyle şekil 2.12'de gösterilmiştir. 304 tipi normal pekleşme davranışı gösterir ve gerilimin uygulandığı süreçte normal pekleşmeye işaret eden parabolik bir eğri sergiler. Buna karşın 301 tipi yaklaşık % 10-15 deformasyondan sonra hızlandırılmış bir pekleşme davranışı gösterir. Bu hızlandırılmış pekleşme davranışına martenzit oluşumu neden olmaktadır[5,7].

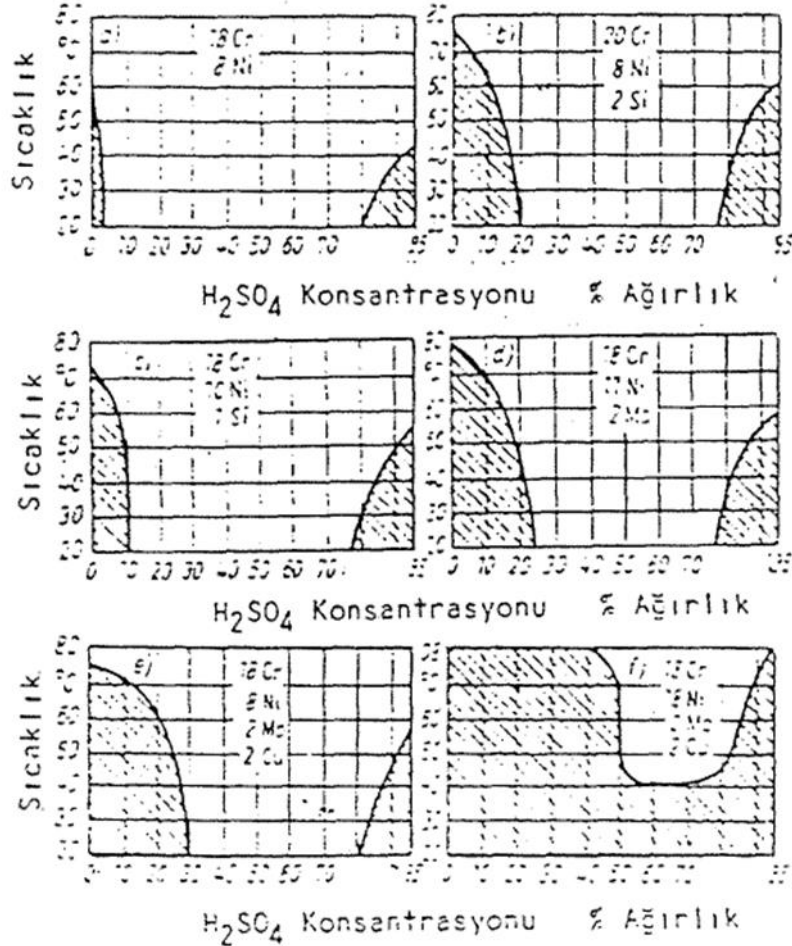


Şekil 2. 12 301 ve 304 tipi paslanmaz çeliklerin mühendislik gerilim-gerinim eğrileri[5].

2.1.3.2.3 Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Korozyona Karşı Tutumları

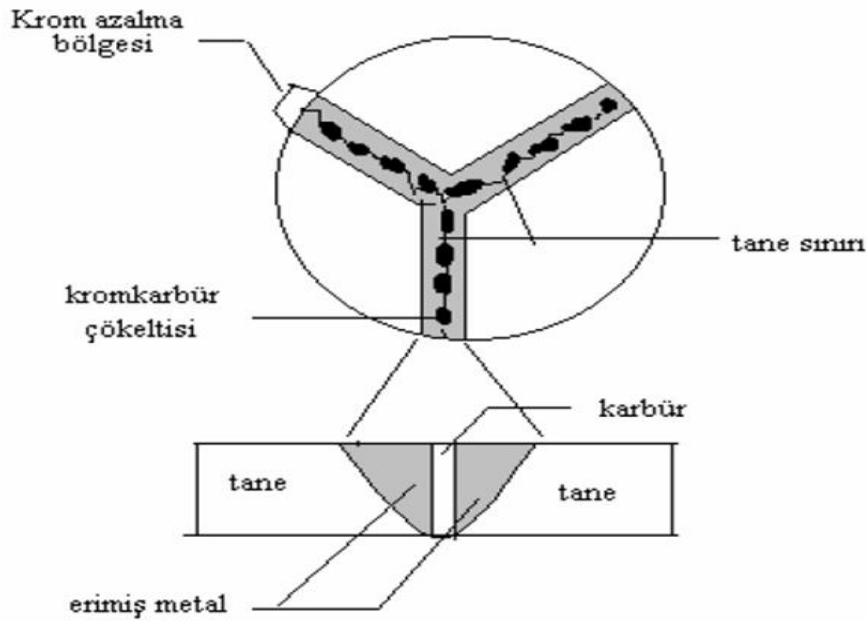
Genelde östenitik paslanmaz çelikler diğer paslanmaz çelik türlerinden daha iyi korozyon direncine sahiptirler. Örneğin endüstriyel atmosfer ve asit maddelerine karşı oldukça dirençlidirler. Korozyon şartları çok şiddetli olduğunda yüksek sıcaklık ve kuvvetli asitler içinde 304 tipi alaşımın geliştirilmiş tipleri kullanılmalıdır.

Östenitik paslanmaz çeliklerin aktif potansiyeli ve kısmi potansiyeli, ferritik paslanmaz çeliklerle yaklaşık aynıdır. Öyle ki HNO_3 karşısındaki dayanım her ikisi içinde benzer sınırlardadır. %65 konsantrasyona karşı östenitik paslanmaz çeliklerdeki aşınma yaklaşık 0,5 mm/yıl, daha yüksek nitrik asit konsantrasyonlarında 5 mm/yıl değerine kadardır. H_2SO_4 'e karşı dayanım, çeliğin kompozisyonunda nikel bulunması ve ayrıca Mo ve Cu ilave edilmesiyle oldukça önemli miktarda artar (Şekil 2.13) [11].



Şekil 2. 13 Sülfürik asit içerisinde değişik Cr-Ni çeliklerinde tahribat (Taralı alanlar, yılda 0,1 mm'den az tahribatın olduğu alanları göstermektedir)[11,9].

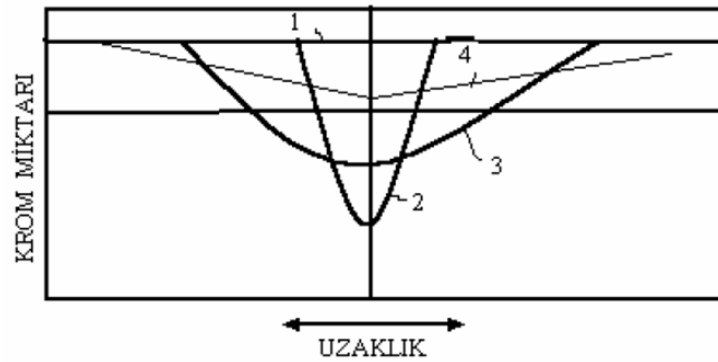
Östenitik paslanmaz çeliklerin kullanımını sınırlayan etmenlerin başında tane sınırları korozyonunu saymak gerekir. Bu tür korozyon çelikte içerilen serbest karbonun kromla birleşerek krom karbür dönüşmesi sonucu ortaya çıkar. Örneğin, kaynak işleminden hemen sonra havada soğumaya terk edilen parçalar belirli bir sıcaklık aralığında (450-850 °C) yeralan krom karbür çökelmeleri ile tane sınırları korozyonuna dirençsiz hale gelir. Bu tutum ilk kez kaynak işlemi ile bağıntılı olarak gözlemlendiğinden kaynak hatası olarak adlandırılmıştır. Ancak, aynı tür ısı etkiler kalıbı içinde soğumaya terk edilen döküm parçaları içinde geçerlidir. Kaynak ve döküm gibi üretim yöntemlerinin uygulanmasını büyük ölçüde kısıtlayan bu tutum östenitik paslanmaz çeliklerin en önemli sakıncası olarak ortaya çıkmış ve tanelerarası korozyona dayanıklı çeliklerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Şekil 2.14’de östenitik paslanmaz çeliğin tanelerarası korozyona hassaslaşması, kromkarbür çökmesi şematik olarak verilmiştir[9,12].



Şekil 2. 14 Paslanmaz çelikte tanelerarası korozyona duyarlaşma sırasında tane sınırında karbür çökmesinin şematik olarak görünümü [12].

Östenitik paslanmaz çeliğin katı çözelti halinde kabullenebildiği karbon miktarı sıcaklıkla artar. 600 °C’nin altına inildiğinde karbon çözünürlük sınırının da %2’nin altına düştüğü görülür. Tane sınırlarına duyarlılık gösteren çelikler karbon miktarı bu değerin üstünde olan çeliklerdir. Bu sınırı aşan karbon miktarı tamamen katı çözelti durumuna geçemediğinden kromkarbürlerin ayrışmasına ve tane sınırları boyunca çökmesine yol

açar. Bu oluşumlar kromun tane sınırları içlerinden tane sınırlarına yayılma yolu ile ulaşmasını gerektirir. 550 - 600 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yayılma olayı çok yavaşlamış olacağından, %0.02'den daha az karbon içeren çeliklerde çökelen karbür miktarı duyarlık oluşturacak seviyeye ulaşmaz. Kromkarbürler genellikle 900 °C'nin üstünde kararlılıklarını yitirirler. Dolayısıyla 900 °C'nin üstündeki sıcaklıkların duyarlılığına yol açması beklenmez. Çeliğin içerdiği krom miktarının yer ve zamana göre nasıl değiştiği şekil 2.15'da verilen krom miktarı – uzaklık grafikleri üzerinde görülebilir.

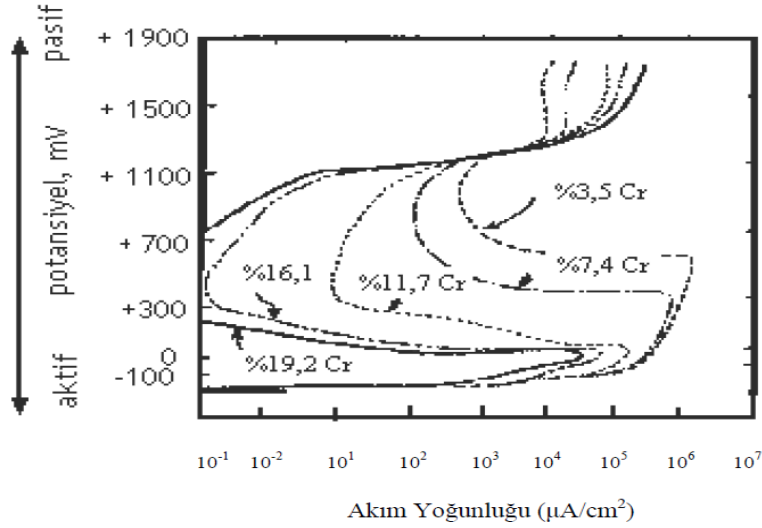


Şekil 2. 15 Östenitik Cr-Ni çeliklerinde, tavlama süresine bağlı olarak tane sınırları yakınında Cr miktarının değişiminin şematik görünümü[9].

1 numaralı eğri çözeltiye alma ısı işleminden sonraki krom miktarı dağılımını gösterir. Bu durumda kromun miktarının tane sınırlarında ve tane içlerinde aynı olduğu varsayılan kromkarbür çökmesinin başlangıç dönemindeki krom dağılımı ise 2 numaralı eğri ile verilmiştir. Krom karbürün büyük bir kısmı ile çökeldiği tane sınırları yakınları krom yönünden oldukça fazla fakirleşmiş ve bu bölgelerde krom miktarı pasifleşme için gerekli olan kritik değerin (yaklaşık %12-13) altına düşmüştür. Çelik bu dokusu ile korozyona karşı hassaslaşmıştır. Yani aktif durumda olan tane sınırları ile pasif durumunu koruyan tane içleri arasında kurulan korozyon hücrelerinin hızlı faaliyeti tane sınırlarının hızla çözünmesine yol açacaktır [9].

Kromun uzun mesafelerden, yani tane içlerinden tane sınırlarına ulaşımı çökmenin başlangıç döneminde zamanın yetersiz olması nedeniyle gerçekleşmez. Böylece karbürlerin oluşumu için gereken kromun hemen tamamı tane sınırları yakınında sağlanır. Şekil 2.15'de 2 numaralı eğri ile gösterilen krom fakirleşmesinin sebebi budur. Ancak zamanla tane içlerinden tane sınırlarına ulaşan krom atomları tane sınırları

yakınındaki krom miktarını yeniden yükseltir. (3 ve 4 numaralı eğrilerle gösterilen krom dağılımları). Krom miktarı pasifleşme için gerekli seviyeye yeniden ulaştığında karbür çökeltisi ile kaybedilen korozyon dayanımı yeniden kazanılmış olur[9]. Şekil 2.16’da, 304 tipi paslanmaz çeliğin değişen karbon içeriğine göre hassaslaşma diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2. 16 90°C’de 2N H2SO4 içinde %8-9 Ni içeren Fe alaşımı anodik polarizasyonuna Cr içeriğinin etkisi[12].

Hassaslaşmaya neden olan birincil elementler bahsedildiği gibi Cr ve C’dir. Diğer elementler ikincil etkiye sahiptirler. Ni katı çözeltide C’nin aktivitesini yükseltir ve karbür çökmesini kolaylaştırır. Mo, Cr gibi etki gösterir; tane sınırlarında karbür oluşturur. Mo’nun alaşım içinde düşük konsantrasyona sahip olması nedeniyle çok az etki gösterir[12].

Östenitik paslanmaz çeliklere %2 Mo ilavesi çukurcuk korozyon direncini artırır. Atak, çukurcuk maddesi yüksek klorür içerikleri için 316 tipi alaşımın içeriklerinden başka yüksek Ni, Mo içerikleri gereklidir. Ayrıca iç ve dış çekme gerilmeleri olduğunda gerilmeli korozyon çatlamasına rastlanır. Çoğu zamanda her iki korozyon tarzı birlikte görülür. Bu durumda da çeliğin dayanımı Mo ilavesi ile artırılabilir. Standart alaşımlar, bazılar içerisinde düşük konsantrasyonlarda dayanıklıdır. Örneğin; NaOH, ilk olarak %10’dan fazla konsantrasyonlarda etkili olur. Kuvvetli alkali çözeltielerde, aynı zaman da yüksek sıcaklık ve gerilim mevcutsa gerilmeli korozyon çatlaması görülür.

2.1.3.3. Martenzitik Paslanmaz Çelikler

Martenzitik paslanmaz çelikler, kübik hacim merkezli (KHM) veya sertleştirilmiş halde tetragonal kristal kafes sistemine sahip Cr-C alaşımlarıdır. Ferromanyetikler ve ısı ile işlemle sertleştirilebilirler. Martenzitik paslanmaz çelikler genellikle atmosferik korozyona karşı dirençlidirler[13]. En yaygın olarak kullanılan 410 tipi martenzitik paslanmaz çelik, % 12 Cr içeriği ile yüksek mukavemet özelliğine sahiptir. Molibden, 422 tipi paslanmaz çeliklere mekanik özellikleri ve tane sınırı korozyonuna karşı korozyon direncini artırmak için katılmıştır. Nikel, 414 ve 431 tipi paslanmaz çeliklere yine aynı nedenlerle katılmaktadır. Martenzitik paslanmaz çeliklerde korozyon dayanımını artırmak için daha yüksek Cr miktarları da kullanılmıştır.

Martenzitik paslanmaz çelikler, normal şartlarda 275 MPa'lık bir akma dayanımına sahiptirler. Bununla birlikte, C içeriğine bağlı olarak sertleştirme ve temperleme sonrası 1900 MPa'lık bir akma dayanımı seviyesi elde edilebilir. Bu alaşımlar aynı zamanda, İyi süneklik ve tokluk Özelliğine de sahiptirler. Uygulanan ısı ile İşleme bağlı olarak sertlik değerleri 150 HB'den 600 HB'ye kadar değişebilir. 410 tipi martenzitik paslanmaz çelikler, buhar tribünleri, jet motorları ve gaz tribünlerinde kullanılmaktadır. Daha yüksek C içeriğine sahip 440 tipi paslanmaz çelik, çatal-bıçak takımı, cerrahi dişçilik aletleri, makaslar, yaylar, valfler, dişliler, şaftlar, kamlar ve bilyeli yataklarda kullanılmaktadır.

% 13 Cr ve düşük karbon içerikli çelikler süpermartenzitik paslanmaz çelikler olarak adlandırılır. Bu çelikler özellikle yağ ve gaz endüstrisinde kullanılmaktadır. Süpermartenzitik paslanmaz çelikler, kaynak edilebilir martenzitik paslanmaz çelikler veya süper 13 Cr çelikleri olarak adlandırılırlar. Bu yeni kaynak edilebilir martenzitik çelik tipleri, yüksek dayanım, tatlı ve ekşi ortamlarda iyi korozyon direnci ve - 40 °C'nin altında uygun kırılma tokluğu gibi özelliklerin tamamına sahiptir. Mikroyapısı, yüksek dayanım ve tokluğa sahip düşük karbonlu temperlenmiş martenzitten meydana gelir. Çekme dayanımları, 780–1000 MPa arasındadır[13].

2.1.3.4. Dupleks Paslanmaz Çelikler

Dupleks paslanmaz çelikler; Fe, Cr, Ni sistemine dayalı İki fazlı alaşımlardır. Bu alaşımlar, mikroyapıda eşit oranda KHM ferrit ve KYM ostenit bulundurulur. Dupleks paslanmaz çelikler düşük karbon içeriği (% < 0.03) ve Mo, N, W ve Cu katkılarıyla bilinirler. Genellikle % 20–30 Cr ve % 5–10 Ni içerirler. Dupleks paslanmaz çeliklerin geleneksel 300 serisi paslanmaz çeliklerden üstün özellikleri; gerilmeli korozyon kırılma

dayanımı, mukavemet ve oyuklaşma (pitting) korozyonu dayanımıdır. Bu malzemeler asitler ve sudan kaynaklanan klora karşı direncin gerektiği orta dereceli sıcaklık (-60 ile +300 °C) alanlarında kullanılırlar. Dupleks paslanmaz çeliklerin alaşım katkıları hem ostenit hem de ferrit oluşturmalarıdır. Dupleks paslanmaz çeliklerde kullanılan ana alaşım elementleri İçerisinde Cr ve¹ Mo ferrit oluşturmaları, Ni, C, N ve Cu ostenit oluşturmalarıdır. Ostenit ve ferrit oluşturmaları alaşım elementlerinin dengesi malzeme mikroyapısını oluşturmaktadır.

Dupleks paslanmaz çeliklerin sahip olduğu yüksek alaşım içeriği ve ferritik bir matris gevrekleşmesine karşı hassasiyeti ve mekanik özellik kaybını ve özellikle de tokluğu düzeltir. Bu çelikler daha çok yağ, gaz, petrokimya ve kâğıt endüstrisi gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır[13].

2.1.3.5.Çökelme Sertleşmeli Paslanmaz Çelikler

Çökelme sertleşmeli paslanmaz çelikler, 585-795 MPa akma gerilmesi ve sertleşebilir 400 seri paslanmaz çeliklerden daha üstün korozyon direncine sahip Fe-Cr-Ni alaşımıdır. Bu alaşımlar, Cu, Al, Ti, Nb ve Mo gibi elementlerin biri veya birkaçı kullanılarak çökelme sertleşmeli martenzitik ve ostenitik hale gelirler. Çökelme sertleşmeli paslanmaz çelikler, martenzit başlama ve bitiş sıcaklıklarına dayanarak martenzitik, yarı ostenitik ve ostenitik olmak üzere üç ayrı isimde gruplandırılabilir.

17–4 PH gibi martenzitik PH çelikler, yüksek normalizasyon sıcaklığından havada soğutmayla tamamen martenzite dönüşebilmektedir. Bunlar oda sıcaklığının hemen üzerinde bulunan bir Ms sıcaklığına sahiptirler. Bu yüzden oda sıcaklığında martenzitiktirler. Sertleşme, 680–620 °C'de 1–4 h süreyle yaşlandırma işlemi sonucunda elde edilir.

17–7 PH alaşımı gibi yarı ostenitik çökelme sertleşmeli çelikler, Ms sıcaklığının oda sıcaklığından oldukça düşük olduğu dengeli bileşim oranlarına sahiptirler. Bu yüzden, ısıtma işlemi sıcaklığından soğutulduklarında sünek, aynı zamanda rahatlıkla şekillendirilebilen bir yapıya sahip olurlar. Şekillendirme işlemi sonrasında martenzite dönüşüm, uygun bir ısıtma işlemi C ve diğer alaşım elementlerinin çökmesi sonucu Ms ve Ms sıcaklıklarının artmasıyla elde edilir.

Eğer düşük bir ısıtma işlem sıcaklığı (730–760 °C) kullanılırsa, Ms sıcaklığı oda sıcaklığı civarına yükselir ve martenzit dönüşümü soğumayla elde edilir. Eğer yüksek bir ısıtma işlem sıcaklığı (930-955 °C) kullanılırsa bu durumda daha az karbon çöker ve Ms

sıcaklığı sıfırın altında kalır. Bu durumda martenzit dönüşümü elde etmek için soğutmak gerekir. Martenzitik dönüşüm aynı zamanda soğuk dövmeyle de elde edilebilir. Tüm bu durumlarda martenzitik yapı 455–565 °C'lik bir sıcaklık alanında yaşlanmayla sertleştirilebilir.

Ostenitik PH çelikler; (A–286 gibi) martenzite dönüştürülemediklerinden düşük Ms sıcaklığına sahiptirler. Bu tip çeliklerde sertleştirme ostenitik bir martenzite intermetalik bileşiklerin çökmesiyle elde edilir. Herhangi bir alaşım için geniş bir özellik alanı uygulanan değişik ısı işlemleriyle elde edilebilir. Bununla beraber uygun mekanik özelliklerin elde edilebilmesi için belirli standart ısı işlemleri kullanılır.

2.1.3.6. Sade Karbonlu Çelikler

Bunlar yapılarında az miktarda % 1 mangan ve silisyum oksijen azot ve kükürt gibi çelik üretim yöntemlerinden gelen elementler bulunduran demir karbon alaşımlarıdır. Sade karbonlu çelikler suya çekilmek suretiyle sertleştirilirler. Sertleştirilen çeliklerde Rockwell –C sertliği cinsinden $R_C = 60 - 65$ sertliklere ulaşır.

Soğutmada önemli olan sürekli soğutma sırasında kritik soğuma hızını aşarak ostenitin perlit dönüşümünü engellemek ve bunun yerine ostenitin martenzite dönüşümünü olanaklı kılmaktır. İlke olarak ötektoid altı sade karbonlu çelikler Ac_3 (GOS) çizgisinin ötektoid üstü çeliklerde Ac_1 (SK) çizgisinin 30–50 °C üzerinde tavlansak perlit oluşumunu önleyecek şekilde çok hızlı soğutulurlar. Bu çelikte elde edilen martenzitik yapı çok sert ve ince iğnelidir, “ hardenit “ adı altında tanınır. Daha yüksek seçilecek bir tavlama sıcaklığından yapılacak sertleştirmede martenzit iğneleri irileşir. Sonuçta malzeme aşırı gevrek olur. Bu nedenle kalın martenzit iğneleri oluşumundan kaçınılmalıdır. Aşırı ısıtmanın başka bir sakıncası da kalıntı (dönüşmemiş) ostenit miktarının fazlalığıdır ki buda sertliğin hissedilir derecede düşmesine neden olur.

Sade karbonlu çelikler ucuz ve kolay şekillendirilebilirler. Mekanik özellikleri yapılarında bulunan karbon oranına bağlı olarak değişir. Bu gün için demir çelik endüstrisinde üretilen çeliklerin 10 da 9 una yakını sade karbonlu çeliklerdir sertleşme yetenekleri azdır, sertleştirme işlemlerinden sonra parçada çatlama ve çarpılmalar meydana gelir. Kalın kesitli parçalar ise istenilen düzeyde sertleştirilemezler. Korozyon ortamlara dayanıksızdırlar ancak alevle ve indüksiyonla yüzey sertleştirilme yapılabilir. Yapılarındaki karbon oranlarına göre sade karbonlu çelikler 3 kısma ayrılırlar.

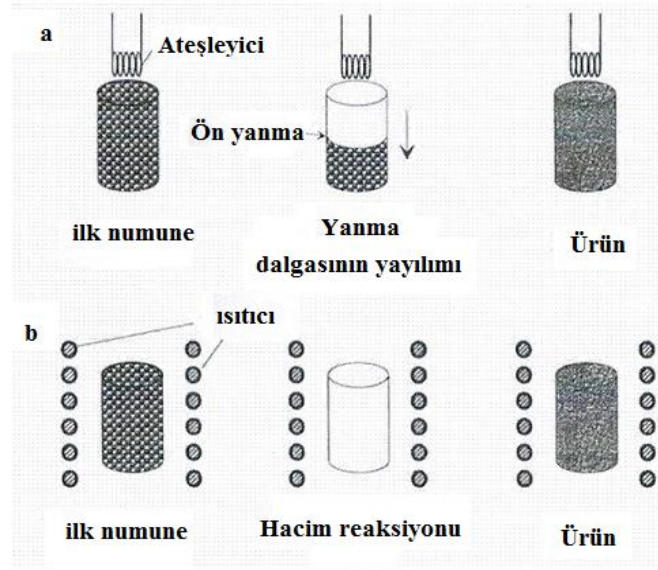
- 1) Düşük karbonlu çelikler : %0,05 - 0,3 karbon içerir.
- 2) Orta karbonlu çelikler : %0,3 – 0,8 karbon içerir .
- 3) Yüksek karbonlu çelikler : % 0,8 - 1,7 karbon içerir.

2.2. SHS (Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlenmesi)

1960'lı yıllarda, karbürler, borürler ve silisidler dahil olmak üzere pek çok seramik sistemlerin kendi kendine yayılan yanma sentezi, katı hal yanma çalışmalarının bir sonucu olarak eski Sovyetler Birliği'nde yoğun olarak araştırılmıştır. Son yıllarda, bu yöntem malzemelerin sentezlenmesi, özellikle Amerika Birleşik Devletleri, gelişmiş refrakter malzemelerin sentezi için aktif olarak birçok ülkede araştırılmıştır. Böylece, yanma sentezlenmesi yöntemleri yüksek erime noktalarına sahip intermetalik bileşiklerin oluşumu için alternatif teknik bir süreç olarak araştırılmıştır. Reaksiyonla sentezleme (yanma sentezlenmesi), ham ürünlerin, ateşlenir ateşlenmez ekzotermik bir reaksiyonla, bir anda istenen ürünlere dönüştüğü işlemin adıdır. Yanma sentezi (YS) iki mod ile oluşabilir: Bu modların şematik bir diyagramı Şekil 2.17'de gösterilmiştir. İlkine, kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlenmesi (KKİYSS) denir.

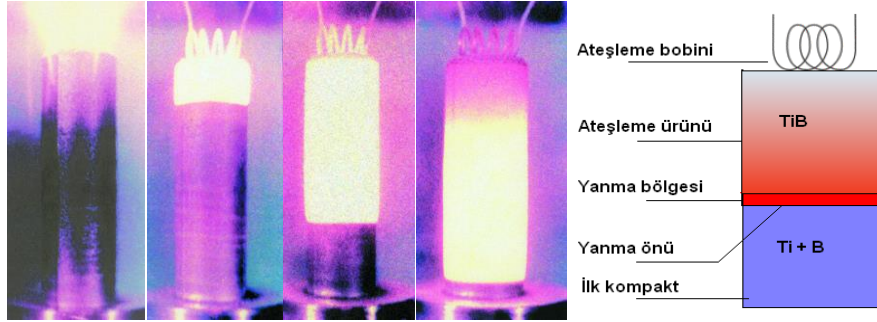
Bu sentezlemede, karıştırılan tozlardan üretilen bir briket (kompakt), bir ucundan bir tungsten bobin yardımı ile ateşlenir ve bu uçta başlayan reaksiyon bir dalga şeklinde ilerleyerek, tozların bir kısmını yakar ve nihai ürünü meydana getirir. Ateşleme sonucu oluşan reaksiyon bir kere başlayınca, kendi ürettiği ısıyı (reaksiyon egzotermiktir) kullanarak önündeki kısmın sıcaklığını ateşleme sıcaklığına yükseltir ve bu şekilde reaksiyon dalgası başka bir dış ısı kaynağı olmadan kendi kendine devam eder. İkinci ateşleme yöntemi ısı patlama veya eş zamanlı yanmadır.

Bu yöntemde, briketlenmiş (soğuk preslenmiş) tozun bütünü ateşleme sıcaklığına kadar ısıtılır (mesela bir fırın içerisinde). Bu sıcaklıkta toz briket aniden ürüne dönüşür. Her iki ateşleme yöntemi de geçmişte, nikel alüminatların üretiminde kullanılmış olan yöntemlerdir [14].



Şekil 2. 17 Yanma sentezi modları: (a) KKIYSS, (b) Eş zamanlı yanma [14].

Yanma sentezlenmesinin prensibi, Şekil 2.18 'de gösterilmiştir, aşağıdaki gibi tarif edilebilir: sıkıştırılmış tozlardan yapılmış bir silindirik numune üstüne yerleştirilmiş olan bir tungsten tel, numunenin üst tabakasının ısıtmasını sağlayan, bir DC akıma tabi tutulur. En kısa sürede bu katmanın sıcaklığı belirli bir sıcaklığa ulaştığında, tutuşma sıcaklığı (T_{ig}) olarak adlandırılan, reaksiyon meydana gelir[14].



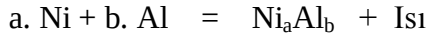
Şekil 2. 18 SHS işleminin fotoğrafı ve şematik resmi[14].

Yanma sentezi ile sentezlenen ürünlerin sayısı 1970 ve 1980'li yıllarda hızlı bir şekilde artmış, ve şu anda 400 farklı bileşiği aşmaktadır. Özellikle, karbürler (TiC , ZrC , SiC , B_4C , vb), borürler (TiB_2 , ZrB_2 , MoB_2 , vb), silisidler (Ti_5Si_3 , $TiSi_2$, $MoSi_2$, vb), nitritler (TiN , ZrN , Si_3N_4 , BN , AlN), ve intermetalik ($NiAl$, Ni_3Al , $NiTi$, $TiAl$, $CoAl$, vb.) bu malzemeleri içerir.

Reaktanların yapısına (yani katı, sıvı, gaz halindeki element veya bileşik) ve ekzotermik reaksiyon ısısına (adyabatik sıcaklık, T_{ad}) bağlı olarak yanma sentezi farklı şekillerde tanımlanmaktadır. Bunlar;

- Hacim yanma (ısı patlama, HYS);
- Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (KKİYSS),
- Düşük sıcaklık yanma sentezi (DSYS);
- Solüsyon yanma sentezi (SYS);
- Jel-yanma (J-Y);
- Sol-jel yanma (S-J Y);
- Emülsiyon yanma (EY) vb. olarak isimlendirilmektedir (Yörük, 2010).

Reaksiyonla sentezleme yöntemindeki önemli parametrelerden biri, adyabatik sıcaklık (T_{ad})' tır. Tozu nihai ürüne dönüştüren reaksiyon egzotermik bir reaksiyon olup, reaksiyon o kadar hızlı gerçekleşir ki, koşulları adyabatik olarak kabul edilebilir. Bu nedenle, bütün oluşum ısısının briketin sıcaklığını, sıfır kayıpla, adyabatik sıcaklığa yükselttiği farz edilir. Bu sıcaklık basit termodinamik denklemlerle hesaplanabilir ve o reaksiyon için çıkılan maksimum ya da en yüksek sıcaklığı gösterir. Ni_aAl_b gibi bir nikel alüminatın reaksiyon sentezi için adyabatik sıcaklık, aşağıdaki denklemlerle bulunabilir:



(mesela, $a=b=1$ için $Ni_aAl_b = NiAl$ olur)

Isı dengesi için:

$T_{ad} < T_m$ için (T_m = ergime sıcaklığıdır)

$$\Delta H_{f298} (Ni_aAl_b) + \int_{298}^{T_R} Cp (a . Ni + b . Al) dT = \int_{T_R}^{T_{ad}} Cp (Ni_aAl_b) dT \quad (2)$$

$T_{ad} \geq T_m$ için

$$\Delta H_{f298} (Ni_aAl_b) + \int_{298}^{T_R} Cp (a . Ni + b . Al) dT = \int_{T_R}^{T_{ad}} Cp (Ni_aAl_b) dT + v H_m + x \int_{T_m}^{T_{ad}} Cp (Ni_aAl_b, ergiyik) dT$$

$T_{ad} = T_m$ olması durumunda, $v= 0-1$ ve $x=0$ olur. $T_{ad} > T_m$ olması durumunda $v=x= 1$ olur. $Cp(Ni_aAl_b, a Ni + b Al) = Ni_aAl_b$ ' nin özgül ısı kapasitesi, $a Ni + b Al$ ise elementer reaksiyon öncesi toz karışımının özgül ısı kapasitesidir ($Jmol^{-1}K^{-1}$).

T_R =reaksiyon sıcaklığı, T_{ad} =adyabatik sıcaklık, T_m =NiAl'un ergime sıcaklığı, v = adyabatik sıcaklıkta ergiyen NiAl'in hacim oranı ve H_m =Ni_aAl_b'nin ergime entalpisidir (ergime gizli ısıdır).

Deneysel bir çalışmada, reaksiyon esnasında ölçülen maksimum sıcaklığın, teorik olarak belirlenen adyabatik sıcaklığa eşit ya da bu değerden daha küçük olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon esnasında ulaşılan maksimum deneysel sıcaklığa “Yanma

Sıcaklığı (T_c)” adı verilir. Isı kayıpları tamamlanmamış reaksiyonlar, azalmış reaksiyon hızları, toz boyutlarının büyük olması ya da briketten radyal yönde kaybolan ısıdan kaynaklanabilir. T_{ad} , reaksiyon mekanizmasını anlama ve sınıflandırma açısından yararlıdır.

Bu değer, incelenen reaksiyon esnasında, reaksiyona giren tozlar ile ürünlerin umulan fiziksel durumunu gösterebilir. Eğer T_{ad} , hem tozların hem de ürünlerin kaynama sıcaklık değerlerinden daha küçükse, reaksiyona “gazsız” adı verilir. Bu durumda buhar basınçları ihmal edilecek durumda düşüktür. T_{ad} toz ve ürünlerin ergime sıcaklık değerlerinden daha küçükse, bu durumda reaksiyon katı halde meydana gelir. Bu koşullar altında tozların üretilebileceği rapor edilmiştir. Eğer T_{ad} toz ve ürünlerin birinin ergime sıcaklığından daha yüksek ise, sıvı-katı reaksiyonu meydana gelir. Kısaca, reaksiyon, gazsız, katı-katı, katı-sıvı veya gazlı olabilir. Bunlarının hepsinin oluşacak mikroyapı ve ürün özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Bazı durumlarda NiAl bileşiğinde olduğu gibi, T_{ad} , meydana gelen metallerarası bileşiğin ergime sıcaklığını aşabilir. Bu da başlıca üretim tekniklerinin kullanılmasını sağlayabilir. Yine adyabatik sıcaklığın, reaksiyonun kendi kendine ilerleyen tipte olup olmayacağını tahminde kullanılabileceği de bildirilmiştir. Nikel alüminatlar için adyabatik sıcaklıklar termodinamik özelliklerle birlikte Tablo 2.1 ve 2.2’te verilmiştir [14].

Tablo 2. 1 Nikel Alüminatların Oluşum Entalpileri ve Isı Kapasiteleri[14]

Bileşik	ΔH_f^{298}	ΔH_m (kJ mol ⁻¹)	Özgül ısı kapasitesi (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Al ₃ Ni	-150.624	38*	$= 43.144 + 138.406 \times 10^{-3}T + 14.611 \times 10^5 T^{-2} - 67.314 \times 10^{-6} T^2$
Al ₃ Ni ₂	-282.42	56*	$= 106.067 + 34.303 \times 10^{-3}T - 0.001 \times 10^5 T^{-2} + 0.003 \times 10^{-6} T^2$
NiAl	-118.407	63	$= 41.925 + 13.6 \times 10^{-3}T - 0.033 \times 10^5 T^{-2} + 0.1 \times 10^{-6} T^2$
Ni ₃ Al	-153.134	50*	$= 88.491 + 32.218 \times 10^{-3}T + 0.001 \times 10^5 T^{-2} - 0.001 \times 10^{-6} T^2$

*Düzenli alaşımlara ait termodinamik bağıntılardan hesaplanmıştır

Tablo 2. 2 Ni-Al bileşiklerinin adiyabatik sıcaklıkları [14]

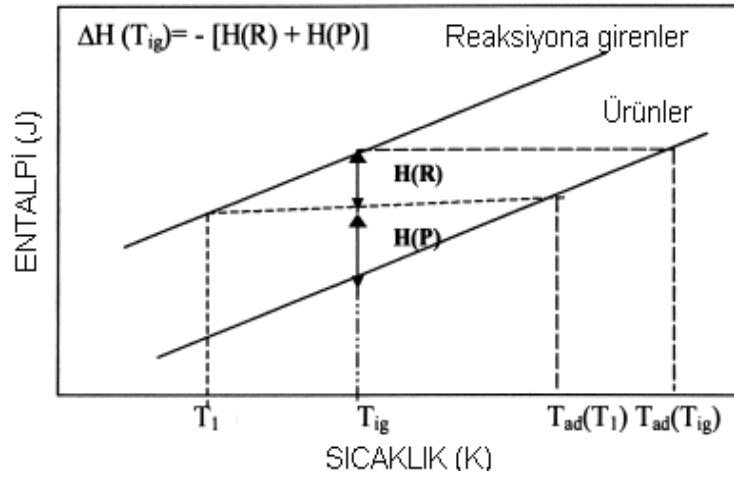
Bileşik	298 K’de oluşum ısısı K (Kj mol ⁻¹)	T _m (K)	^a T _{start} = 298 K için T _{ad}
Ni ₃ Al	- 153.1	1668	1586.5
NiAl	- 118.4	1911	1911
Ni ₂ Al ₃	- 56.5	1406	1406
NiAl ₃	- 150.7	1127	1127

^aT_{start} = Ateşleme öncesi yeşil elementer pelet(biriket)’in ön tavlama sıcaklığı

KKİYSS yönteminde, reaksiyon ateşleme sonrası oda sıcaklığında bile kendi kendini devam ettirerek parçanın diğer ucuna ulaşır. Başlangıçta, soğuk preslenmiş briketin bir ucuna harici bir ısı kaynağı uygulanır.

Böylece briketin sıcaklığı ateşleme sıcaklığına (T_{ig})yükseltir. Reaksiyon başladıktan sonra, artık harici ısı kaynağının bir işlevi kalmaz, dolayısıyla devre dışı bırakılabilir. Reaksiyon sonucu oluşan ısı, reaksiyon tabakasının önündeki tabakayı ısıtarak, sıcaklığını ateşleme sıcaklığına yükseltir ve bu tabakada da reaksiyonu başlatır. Böylece artarda meydana gelen reaksiyonlar bir dalga şeklinde ilerleyerek, briketin sonuna ulaşır ve istenen ürün meydana gelmiş olur. Eğer reaksiyon kendi kendine ilerleyen bir reaksiyon ise, reaksiyona “kararlı” (sabit hızda dalga ilerlemesi) denilir. Ne var ki; eğer kinetik ve ısı parametreleri olması gerektiği gibi değilse, dalga, salınımlı (yüksek ve alçak ilerleme hızlarına sahip periyotlar halinde) veya döner (briket etrafında spiral) davranış göstererek kararsız hale gelebilir ve sönebilir. Bir reaksiyonun kendi kendine devam edip etmemesi bir dizi faktöre bağlıdır.

Reaksiyon ısısının bir kısmı öndeki komşu tabakayı ısıtmada kullanıldığı için, ürünün ısısını artıracak ısı miktarı azalır ve bu yüzden KKİYSS’deki T_{ad} değerinin ısıtılma reaksiyonlarındakinden daha az olduğu bilinir. Şekil 2.19’te bir KKİYSS ve ısıtılma reaksiyonlarında oluşan enerji aktarımını göstermektedir [14].



Şekil 2. 19 Entalpinin Sıcaklıkla Değişimi: H(R): Girenlerin entalpisi, H(P) Ürünlerin entalpisi[14]

Eğer bir reaksiyon oda sıcaklığında kendi kendini sürdürmüyorsa, briketin, ateşlemenin başlayabilmesi için oda sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklığa kadar (mesela T_1 sıcaklığına kadar) ısıtılması gerekir. Eğer numune ön tavlama tabakasına tabi tutulursa, bu durumda malzemede ateşlemeyi başlatmak için çıkılması gereken sıcaklık (yani T_1 sıcaklığı) önemli ölçüde azalmaktadır. Ön tavlama sıcaklığından ayrı olarak, sıcaklık ateşleme sıcaklığına daha ulaşmadan önce (T_{ig}) bir reaksiyon, eğer ısı malzemede ateşlemenin başlayacağı tabakaya komşu olan tabakadan hızla uzağa iletiliyorsa, reaksiyon kendi kendine ilerleyen bir reaksiyon olamayabilir. Bu durum, ısı iletim katsayısı yüksek olan tozlar kullanıldığında ve briketin yaş yoğunluğu yüksek olduğunda ortaya çıkabilir.

Yine toz boyutu büyükse, reaksiyon kinetiği ve hatta reaksiyon miktarı bile azalma eğilimine girer. Öyle ki, adyabatik sıcaklık azalır.

Deneysel bir gözlem, adyabatik sıcaklık $T_{ad} > 1800$ K olmadıkça reaksiyonun kendi kendine ilerlemediğini göstermiştir.

Munir ve arkadaşları C_p ' nin sıcaklığa hassasiyetinin az olması nedeniyle, $\Delta H_{r,298}/C_{p,298}$ oranı ile T_{ad} arasında yaklaşık bir bağıntı olduğunu gösterdiler. Son zamanlarda eğer:

$$(T_{ad} - T_{ig}) \geq C_p (\text{reaksiyona girenler})$$

$$(T_{ig} - T_{start}) < C_p (\text{ürünler})$$

olursa kendi kendine ilerleyen bir reaksiyon meydana geleceği öne sürülmüştür.

T_{ig} ve T_{start} sırasıyla, ateşleme ve ön tavlama sıcaklıklarıdır. $C_p(\text{ürünler})$ T_{ad} ve T_{ig} arasındaki ortalama özgül ısı, $C_p(\text{reaksiyona girenler})$ ise T_{start} ile T_{ig} arasındaki ortalama özgül ısıdır. 4 nolu denklem dört farklı Ni-Al metallerarası bileşiğine uygulandığında, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir [14].

Tablo 2. 3 KKİYSS (kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi) tahminleri[14]

Bileşik	T _{ad}	T _{start}	T _{tg}	(T _{ad} T _{tg})/(T _{tg} T _{start})	C _p (Girenler)/ C _p (Ürünler)
Al ₃ Ni	1127	298	900	0,38	0,24
Al ₃ Ni ₂	1406	298	900	0,84	0,20
AlNi	1912	298	900	1,68	0,48
AlNi ₃	1586,5	298	900	1,14	0,23

Tablo 2.3’ teki sonuçlar, 4 nolu denkleme göre, bileşiklerin hepsinin ön ısıtma gerekmeden oda sıcaklığında KİYSS(: kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi- SHS) işlemini gerçekleştirdiğini göstermektedir. Naiborodenko v.d. ise Ni₃Al ve Al₃Ni in nabızlı (ritmik atan) rejimde (yani kararsız rejimde) yanmaya maruz kalabileceğini ve parçacık boyutu büyüdüğünde (63 µm) ise yanmanın tamamen meydana gelmediğini bildirmişlerdir. Bu daha büyük elemanter başlangıç parçacık boyutunun sonucudur. Aslında, Ni₃Al son zamanlarda oda sıcaklığında, Naiborodenko’nunkinden daha küçük parçacık boyutu kullanılmaksızın KKİYSS yöntemi ile üretilmiştir.

Elementel parçacık boyutunun numunelerin yanma davranışı ve nihai ürün üzerinde önemli bir etkisi vardır. Dolayısıyla dikkate alınması gerekir.

Yine vurgulanması gerekir ki, 4 nolu denklem KKİYSS inde önemli birçok parametreyi içerse de, yoğunluk ve ısıl iletkenliği içermemektedir. Bunun da özellikle, reaksiyonu başlatmanın çok zor olabildiği Ni/Al folyo malzemelerdeki gibi, çok yoğun briketler için, KİYSS reaksiyonlarının başlaması zor olabilir [14].

2.2.1. Gözeneklilik

Reaksiyon sentezi ile üretilen malzemelerin mikroyapısı çoğunlukla önemli miktarda gözenek içerir. Bu gözeneklerin sebepleri şunlardır:

- Briket zaten gözeneklidir ve sentezleme sonrasında, malzemede büzülme yoksa malzeme içinde kalır.
- Kirkendall gözenekliliği makroskopik genleşmeye sebep olur. Bunlar Ni-Al sisteminde olduğu gibi, reaksiyon başlamadan önce, katı hal difüzyonu meydana geldiği zaman nikel ve alüminyum arasındaki dengelenmemiş difüzivite nedeniyle oluşur.
- Reaksiyon esnasında oluşan gazların oluşması ve kaynama noktası düşük empürütelerin gaz haline dönüşerek malzeme içinde hapsolması. Yüksek sıcaklıkta

bu fazların genişlemesi gözeneklere yol açar ve hatta bazı durumlarda şiddetli reaksiyonlarda, briketi patlatabilir.

- d. Eğer ürün NiAl da olduğu gibi, yanma sıcaklığında erirse, katılma büzülmesinin indüklediği gözeneklilik oluşabilir. Ergimenin devam etmemesi, bu tip gözenekliliğe yol açar.
- e. Ürünler ve reaksiyona giren tozlar arasındaki hacim değişiminden kaynaklanan iç gözenekler. NiAl ve Ni₃Al'un oluşumundaki dâhili hacim değişikliklerinin sırasıyla, %12,6 ve % 5,2 olduğu bildirilmiştir. Büzülme yoksa bu hacim değişikliği artık gözeneklilik şeklinde ortaya çıkar ve bu nedenle basınç yardımıyla yoğunlaştırma işlemine gerek duyulur. Reaksiyon ilerlerken ulaşılan yüksek sıcaklık esnasında ekstrüzyon, dövme ya da basınçlı döküm gibi işlemlerin uygulanması, bu kusurları yok edip, yanma sentezlemesi işleminin faydalarını artırabilir[14].

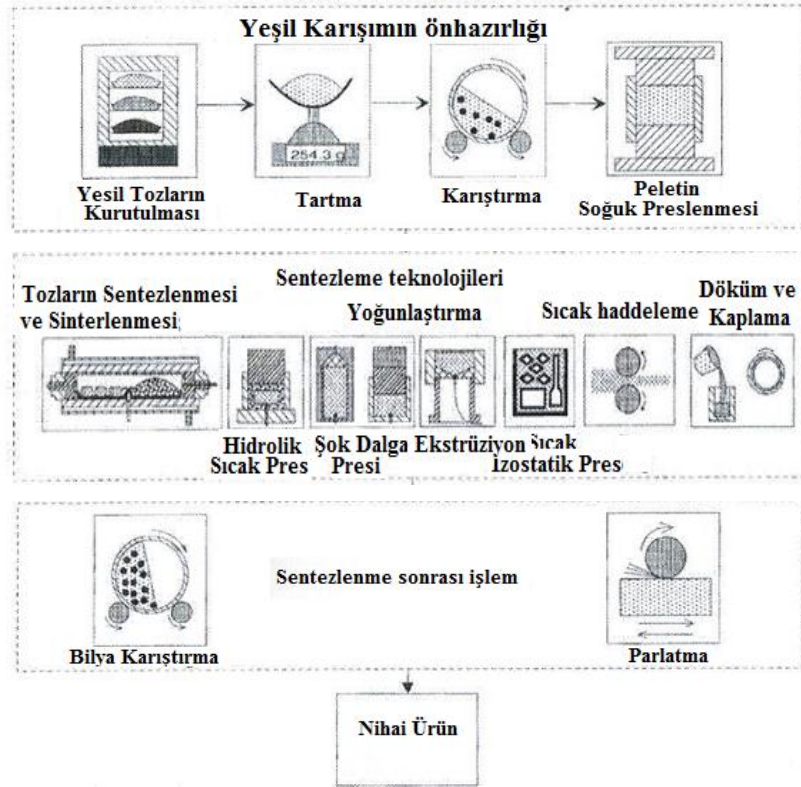
2.2.2. Sınırlı İşlem Kontrolü

Geleneksel ısıtma işlemi ile karşılaştırıldığında, reaksiyon kinetiği hızlı ve maksimum sıcaklıkta kalma süresi çok kısa (dakika ve saniyeler) olduğu için, bazı işlem parametrelerindeki değişim sınırlıdır, yani, mesela, yanma sıcaklığında işlem süresi ile oynamak pek mümkün değildir [14].

2.2.3. Yanma sentezi üretim teknolojileri

Genel olarak, yanma sentezi ile ileri malzemelerin büyük ölçekli üretimi için yöntemler üç ana adımdan oluşur:

- (1) Yeşil (Ham) karışımın hazırlanması;
- (2) yüksek sıcaklık sentezi ve
- (3) sentez işlemi sonrası. Bu adımların şematik bir diyagramı Şekil2.20'de sunulmuştur.



Şekil 2. 20 Yanma sentezi teknolojilerinin geliştirilmiş şematik diyagramı [14]

İlk adım genelde toz metalurjisi kullanılan prosedürlere benzer olarak burada reaktant tozlar kurutulur (örn., vakum altında 80-100 °C'de), uygun miktarlarda tartılır ve karıştırılır (ör., bilya karıştırma). Bazı uygulamalar için, özellikle düşük gözenekli veya gözeneksiz malzeme üretimi için, yeşil(ham) karışımın soğuk preslenmesi gereklidir[14].

2.2.4 Yanma sentezi sırasında yapının oluşumunu etkileyen kimyasal ve fiziksel süreçler

Varma ve ark. tarafından yanma sentezi sırasında yapının oluşumunu etkileyen kimyasal ve fiziksel süreçler belirlenmiştir:

- 1 - Reaksiyona girmemiş bölge için reaksiyondan ısı transferi;
- 2 - Katı reaktanlarının faz geçişi;
- 3 - Ötektik erime ve kontakt erimenin oluşumu;
- 4 - Reaktanlarının erimesi;
- 5 - Erimiş bir fazın yayılması;
- 6 - Erimiş parçacıkların birleşmesi;
- 7 - Uçucu yabancı maddelerin ve reaktantların gazlaştırılması;
- 8 - İlk ürün oluşumu ile kimyasal reaksiyon;

- 9 - Ara ürünlerin erimesi;
- 10 - Soğutmaya bağlı erime kristalleşmesi;
- 11 - Kristal büyüme;
- 12 - Soğutma sırasında katı ürünlerde faz geçişi;
- 13 - kristal yapının düzeni[14].

2.2.5 Reaksiyon Sentezinin Avantaj ve Dezavantajları

Yanma teknikleri erime ve döküm, ya da reaktif olmayan toz metalurjisi gibi bu tür geleneksel reaktif olmayan süreçler üzerinde çeşitli **avantajları vardır:**

(I) kolaylığı ve hızı;

- Ürünlerinin yüksek saflığı;
- Malzemenin eşzamanlı oluşumu ve yoğunlaşmasının olasılığı.

(II) İşlemin kendisi için düşük enerji gereksinimi, reaksiyon ile yayılan önemli ölçüde enerji olduğu, bazı sistemlerde oda sıcaklığında bir torç alevi ile ateşlenebilmesi;

(III) Geleneksel toz metalurjisi veya külçe işlemler ile karşılaştırıldığında sonuçta elde edilen malzeme yüksek saflıkta: yanma önünde aşırı sıcaklıklarda, uçucu kirleticileri kaldırır ve pota duvar gibi bu tür potansiyel kirlenme kaynakları ile uzun süreli temas önlenmiş olur;

(IV) karmaşık ve kararlı fazların üretimi: termodinamik açıdan kararsız fazlar veya iki fazlı bir malzeme bu tür element tozlardan bir TiC takviye NiAl olarak, yerinde üretilir; ve

(V) oldukça basit araç gereksinimlerine ihtiyaç duyulur.

Bu avantajlar ile ürün üretilmiştir, Örneğin:

- Aşındırıcılar, araç kesme, parlatma tozları (örneğin TiC);
- dirençli ısıtma elemanları (ör. MoSi₂);
- Yüksek sıcaklık yağlayıcıları (örneğin Mo'nin Kalkojenürler);
- Nötron zayıflatıcılar (örn. refrakter metal hibridlerinden);
- Şekil hafızalı alaşımlar (ör. NiTi);
- Yüksek sıcaklık yapısal alaşımlar (örneğin Ni-Al alaşımları);
- Çelik eritme katkı maddeleri (örneğin nitrülenmiş demir alaşımları);
- Korozyon ortamının elektrolizi için elektrotlar (örneğin TiN).

Yoğun faz sentezi için iç yanma **genel dezavantajları şunlardır:**

- (I) faz homojenliği çok fazlı sistemleri elde etmekte zor olabilir;
- (II) termal geçişler, 10^5 K/cm mertebesinde, büyük artık gerilmeler geliştireceğinden ürün malzemesinde çatlaklara neden olabilir;
- (III) yanma reaksiyonları kontrol etmek zordur;
- (IV) tozlardan yakın net şekil işleme, hacim değişiklikleri erime nedeniyle zor olabilir[14].

2.3. Metallerarası Bileşikler

Metallerarası bileşikler, katı çözeltilerle güçlendirilmiş metalik bileşikler ya da ikinci bir fazla takviye edilmiş katı çözeltilerle seramikler arasında önemli bir yere sahiptirler. Bu bileşikler genellikle dar kompozisyon aralıklarında, basit oranlar çerçevesinde iki metalin bileşik oluşturacak şekilde kimyasal olarak birleşmesi ile oluşurlar. Metallerarası bileşikler kritik düzenlenme sıcaklığında ($T_c < 700^\circ\text{C}$) uzun mesafede düzenli kristal yapılardan oluşan metalik bağlı bir malzeme sınıfıdır [15].

Metallerarası bileşikler iki tip olabilir:

-Normal valans bileşikleri: Kimyasal valans kurallarına uygun olarak oluşurlar Ör; Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 ,... Bu valans bileşikleri genellikle kuvvetli metalik kimyasal özelliklere sahip bir metal (Mg) ile zayıf metalik kimyasal özellik gösteren metal (Sb, Bi, Sn, ..) arasında oluşurlar. Çoğunlukla bu bileşikler ana metallerden daha yüksek ergime sıcaklığına sahiptir.

-Elektron bileşikleri: Bu bileşikler normal valans kurallarına uymaz. Söz konusu metallerarası bileşiklerin bir molekülünde atomların toplam sayısı ve bütün atomların valans bağlarının toplam sayısı (toplam valans sayısı/ toplam atom sayısı) arasında sabit bir oranı vardır. Genel olarak Hume-Rothery oranları 3'e ayrılır:

3/2 oranı ($21/14$) — 0 yapıları (CuZn , $\text{O}^\wedge\text{Al}$, OisSn , Ag_3Al ,..)

21/13 oranı — y yapıları (OisZrig , Cu_9Al_4 , $\text{Cu}^\wedge\text{Snig}$, Ag_5Zng ,...)

7/4 oranı ($21/12$) — e yapıları (CuZn_3 , Cu_3Sn , AgCd_3 , Ag_5Al_3 ,...)

Bununla birlikte, pek çok metallerarası bileşik ne valans bileşiklerine ne de Hume-Rothery oranlarına uymayabilir [15]. Kafes çalışmalarıyla metallerarası bileşiklerin tam tanımlaması yapılarak karbür, nitrür ve borürlerden (pek çok kompozit malzemede katkı fazları) farkları belirtilmiştir. Bu bileşikler, genel olarak, birkaç farklı stokiometrik oranda düzenli yapıda iki elementten oluşur. Yapılar genel olarak s, p ve d seviyesindeki elektronlarca kontrol edilen bağlarından dolayı metalik karakter göstermektedir. Bu

bileşikler genellikle A ve B gibi iki elementten oluşan A_3B , A_2B , A_5B_3 , A_7B_6 ve AB kompozisyonuna sahip 5 farklı stokiometrik kombinasyonda sınıflandırılır. Her bir stokiometrik gruptaki metallerarası bileşikler farklı kristal yapıda oluşurlar. Pek çok kristal yapı, geometrik sıkı paket (gsp) yapı olarak tanımlanan düzlemde iki elementin sıkı paket köşelerine yığılması ile tanımlanır. Benzer şekilde, kompleks yapıların çoğu topolojik sıkı paket (tsp) olarak tanımlanır; bu yapıda hayali polihedrada atom gruplarının yığılmasından kaynaklanan farklılık mevcuttur [15].

Metallerarası bileşiklerin düzenli latisleri ile mekanik davranışları ve olağanüstü dislokasyon yapıları arasındaki ilişki 1960'lardan beri detaylı olarak araştırılmaktadır. Bu bileşiklerin deformasyonu ikili dislokasyon veya süperlatis kayması ile kontrol edilir. Yüksek sıcaklıklarda süperlatis dislokasyonlarının hareketi nispeten düşük olup akma davranışında yükselmeye neden olmakta ve artan test sıcaklığına paralel olarak akma mukavemetinde artış gözlenmektedir. Anormal akma davranışı pek çok metallerarası bileşikte (Ni_3Al , Cu_3Au) gözlenmiştir [15].

Kuvvetli metallerarası bileşiklerin gevrekliklerinden dolayı yapısal uygulamalar için şekillendirilmeleri oldukça zordur. Üretilseler bile; düşük kırılma tokluğu, yüksek çentik hassasiyeti, aşırı yorulmadan kaynaklanan çatlak büyümesi ve düşük süneklik özellikleri bu malzemelerin kullanım alanlarını oldukça sınırlandırmaktadır. Ayrıca metallerarası bileşikler küçük kompozisyon değişikliklerine ve hidrojen içeren ortamlara karşı aşırı hassastırlar. 1970'li yıllarda fiziksel metalurji prensipleri kullanılarak alaşım dizaynı ile metallerarası bileşiklerin üretilebilirliklerinde ve mekanik özelliklerinde gelişmeler sağlanmıştır. Bunun için yapı kontrolü, mikro alaşımlama ve makro alaşımlama yapılmaktadır. Co_3V 'un sünekliği Fe ile makro alaşımlama yapılarak iyileştirilmiştir. Fe ilavesi, ortalama elektron konsantrasyonunu azaltarak bileşiğin yapısını hegzagonal yapıdan kübik yapıya dönüştürmüştür. Kübik $L1_2$ yapı (Fe,Co,Ni) $_3V$ alaşımın oda sıcaklığındaki süneklik değerinde %40'dan fazla iyileşme sağlanmıştır. Aynı şekilde Al_3Ti bileşiğine Cr ve Mn, Ni_3Al bileşiğine de Mn, Fe ve Cr ile makro alaşımlama yapılarak süneklik özellikleri iyileştirilmiştir. Çok kristalli Ni_3Al bileşiğine ilave edilen bor'un tane sınırlarına segregasyonu ile tanelerarası kırılma önlenerek kırılma tarzı değişmekte ve süneklik değeri hızla artmaktadır. Mikroyapı kontrolü ile de metallerarası bileşiklerin sünekliği iyileştirilmektedir. $NiAl$ bileşiğinin tane boyutu inceltirilerek 400°C den yüksek sıcaklıklarda süneklik değeri artırılmıştır. Ni_3Al bileşiğinin sünekliğinin artırılmasında

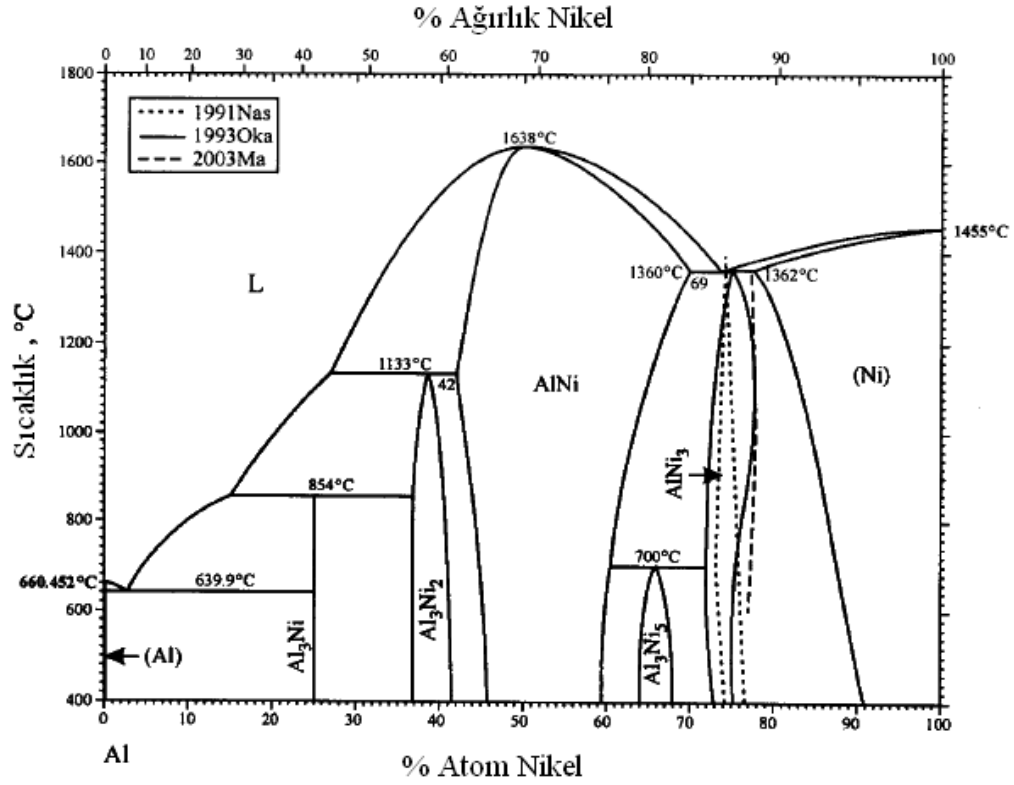
diğer bir yaklaşım ise yönlü katılaşmadır. Bunlar kuvvetli metallerarası bileşiklerde yüksek süneklik değerlerine ulaşmada örnek uygulamalar olarak verilmektedir [15].

2.3.1. Alüminyum Esaslı Metallerarası Bileşikler

Yüksek sıcaklıkta kullanılacak malzemeler yüksek oksitlenme, sürünme direnci ve düşük yoğunluk gibi özelliklere sahip olmalıdır. Aluminidler tüm bu özelliklerin mükemmel bir kombinasyonuna sahiptir. Fakat gevrekliklerinden dolayı uygulamalar için şekillendirilmeleri oldukça zordur. Yüksek sıcaklık uygulamaları için oldukça çekici olan Ti, Fe ve Ni aluminidler üzerinde son yıllarda yapılan araştırmalarda, alaşımlama ve üretim işlemleri kontrol altında tutularak kristal yapıları, mikroyapısal oluşumları, tane yapıları ve kompozisyonları incelenerek gevreklik problemleri giderilmeye çalışılmaktadır. Yeterli Al içeren bileşiklerde oksitleyici ortamda yüzeyde, kompakt ve koruyucu alumina (Al_2O_3) oluşmaktadır. Bu malzemeler düşük yoğunluk, oldukça yüksek ergime noktası, yüksek mukavemet ve iyi korozyon direncine sahiptir. Aluminidlerin çoğu belirtilen kompozisyon aralığının üzerinde oluşmakta ve stokiometriden sapma artarken düzen oranı da düşmektedir. İlave edilen elementler yapıda herhangi bir düzensizlik oluşturmadan yerleşirler. Örneğin Ni_3Al 'da Si atomları alüminyum konumlarına, Co atomları nikel konumlarına ve Fe atomu her iki konuma da yerleşebilmektedir [1].

2.3.1.1. Nikel Aluminidler

Ni-Al ikili faz diyagramında (Şekil 2.21) Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5 , $NiAl$, Ni_3Al metallerarası bileşikleri mevcuttur. Bu metallerarası bileşiklerden nikelce zengin $NiAl$ ve Ni_3Al yüksek sıcaklık uygulamalarına ve kaplama işlemlerine aday malzemelerdir. Bunlar Al-Ni sisteminde en kararlı yapılardır ayrıca en yüksek ergime noktasına, oldukça düşük yoğunluğa, iyi mukavemet özelliklerine ve yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksidasyon direncine sahiptirler. Ni_3Al bileşiği yüzey merkezli kübik (YMK) yapının bir türevi olan $L1_2$ kristal yapıya, $NiAl$ ise hacim merkezli kübik (HMK) yapının bir türevi olan B2 yapısına sahiptir [15].



Şekil 2. 21 Ni-Al ikili faz diyagramı [14].

Ni₃Al: Bu aluminidleri önemli kılan yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direnci ve mükemmel mukavemet özelliğidir. Ni₃Al, nikel-esaslı süperalaşımlarda ikincil faz olarak bulunur ve en önemli mukavemetlendirici bileşendir. Ni₃Al tek kristali, kullanım sıcaklığında sünektir, fakat çok kristalli malzemeler çok küçük plastisiteleriyle gevrek tane-sınır kırılmasıyla hasara uğrarlar. Bu etki, tane sınırlarında empürite segregasyonunun olmadığı yüksek saflıktaki malzemelerde gözlenmekte, ayrıca ortam şartları da etkili olmaktadır. Tek fazdan ibaret Ni₃Al'un mukavemeti sıcaklık artışıyla düşmez. Mühendislik akma mukavemeti (%0.2) gösteren metallerarası bileşiklerden biri olan Ni₃Al'un sıcaklık artışına paralel akma gerilmesinde görülen artış, bu fazın tipik bir özelliğidir.

Oda sıcaklığı ve 700°C arasında akma mukavemeti artan sıcaklıkla birlikte maksimuma ulaşır ve sıcaklık artışı ile birlikte malzemede normal yumuşama gözlenir. Bu durum Ni₃Al' un plastik deformasyonunu sınırlayan superlatis vida dislokasyonunun mobilitesi ve enerji anizotropisinin sonucudur. Vida dislokasyonları {111} ve {010} düzlemlerinde hareket eder. Enerji açısından {010} düzleminin ikiye bölünmesi tercih edilir çünkü kısmi bölge ile antifaz sınırları arasındaki enerji bu düzlemde daha düşüktür. Bölünen kısımların içindeki dislokasyon antifaz sınır düzleminin dışında yayıldığı için {010} düzlemindeki süperdislokasyon kayamaz (sessile). Diğer yandan yüksek enerjili

{111} süper dislokasyonu kayabilir (glissile), çünkü dislokasyonun yayılma bölgesi kayma düzlemine hapsolmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda oksijen içeren ortamlarda yapılan incelemelerde, yüzeyde oluşan koruyucu alüminyum oksit (Al_2O_3) tabakasının tanelerarası çatlak oluşumunu yavaşlattığı tespit edilmiştir. Tabakanın yapışması, Cr ve oksijene affinitesi olan Ti, Zr, Hf ve nadir toprak element ilavesiyle geliştirilmektedir [15].

Ağırlıkça %0,1 B ilavesi yapılarak hem gevreklik problemi giderilebilmekte, hem de oda sıcaklığında yaklaşık % 50 oranında sünekliği iyileştirilerek, Ni_3Al dövme işlemi ile şekillendirilebilecek hale getirilmektedir. Burada, bor tane sınırlarına segrege olarak tane sınır mukavemetini ve dislokasyon oluşumunu artırıp tane sınırlarında karşılıklı kaymayı kolaylaştırmaktadır. Karbon kimyasal olarak bor'a benzemesine karşılık süneklik üzerindeki etkisi aynı değildir. Fe, Mn, Cr veya Be gibi yeralan elementlerin ilavesi ile sınırlı oranda süneklikte artış sağlanmaktadır. Bu artış Ni_3Al 'un tane sınırlarında karşılıklı daha homojen bir atomik bağlanma ve Ni-Al atomları arasındaki elektronegativite farklılığında düşme sağlanarak başarılmaktadır. %6-10 oranında Cr ilavesi ile koruyucu kroma (Cr_2O_3) filmi oluşarak süneklik özelliğini iyileştirmektedir[16].

Ayrıca alüminidler katı-eriyik etkisi ile sertleştirilebilmektedir. Farklı alaşımların 1000 °C'de Ni_3Al fazında ($L1_2$) eriyebilirliği üç grup altında incelenmiştir: Birinci grup Si, Ge, Ti, V, Hf elementleri genelde alüminyum alt kafesine, ikinci grup Cu, Co ve Pt nikel alt kafes yapısına ve üçüncü grup Fe, Mn ve Cr elementleri ise her iki alt kafes yapısına yerleşmektedir. Alt yapıya yerleşmede, atom boyutundan çok elektronik yapı yani elementin periyodik tablodaki yeri yerleşme davranışı üzerinde daha etkili olmaktadır. Ni_3Al 'da katı eriyik oluşumu, atomik boyut uyumsuzluğu ve Ni_3Al-Ni_3X arasındaki oluşum ısı farklılığı ile kontrol edilir. Ni_3Al 'un oda sıcaklığında katı-eriyik sertleşmesi, alaşım elementinin yerleşme düzenine, atomik boyut uyumsuzluğuna ve alaşımın stokiometriden uzaklaşma derecesine bağlıdır. Mukavemet, Al-zengin alaşımlar ve stokiometrik alaşımlar için telaffuz edilmektedir. Mekanik özellikler açısından da ilgi çekici hale gelen alaşımlar en çok korozyona maruz uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca oksidasyon ve karbürizasyon direncinin yüksek olmasından dolayı kavitasyon-erozyon ve aşınma direnci yüksektir[15].

NiAl: Ni-Al sisteminde yaklaşık at.% 40 Ni içeriğinden itibaren Hacim Merkezli Kübik yapı esaslı B2 tip kristal yapıya sahip tek faz şeklinde oluşmaya başlar. B2 $NiAl$ 'un fiziksel özellikleri yüksek sıcaklık uygulamaları için $L1_2$ 'den daha uygundur. Yüksek ergime noktasına (1638°C) düşük yoğunluk (5.86 gr/cm^3) ve daha yüksek Young

modülüne (294 GPa) sahiptir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda mükemmel oksidasyon direnci gösterir. Oksidasyon direnci, yitrium, Hf ve Zr refrakter elementlerin alaşım elementi olarak kullanılması ile daha da iyileştirilmektedir. NiAl'un uygulamalarda kullanımı için iki dezavantajı vardır: Kullanım sıcaklığında zayıf süneklik ve yüksek sıcaklıklarda düşük mukavemet ve sürünme direnci. NiAl tek kristalli basma uygulamalarında oldukça sünek olmasına karşın, tek ve çok kristalli NiAl oda sıcaklığında çekme şartlarında oldukça gevrekler. Alüminidlerin 400°C üzerinde sünekliği hızla artar ve 600°C altında oldukça sünektirler. NiAl gaz türbin donanımlarında kullanılmaktadır. NiAl tek kristalleri, Ni-esaslı süperalaşımlarla mukayese edilebilir sürünme direncine sahip iken mekanik özellikleri yetersizdir. Yapılan araştırmalarda tek kristallerin darbe mukavemetinin gaz türbin pervaneleri için yetersiz olduğu fakat sabit parçalarda örneğin, vanalarda ve yanma contalarında kullanım için yeterli olduğu tespit edilmiştir. NiAl alaşımlarının darbe mukavemeti daha yüksektir [15,17].

2.4. Yüzey Kaplama İşlemi

Günümüzde teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesinin sonucu olarak ağırlaşan çalışma koşullarında kullanılan makine yapı elemanları ve malzeme (metal ve alaşımları): özellikle aşınma, korozyon, yorulma, oksidasyon ve yüksek sıcaklığa dayanım konularındaki talepleri tam olarak karşılayamamaktadır. Metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan hammadde rezervlerinin gün geçtikçe azalması ve artan maliyetler ile aşınma ve korozyonun neden olduğu büyük ekonomik kayıplar, alternatif malzeme arayışını hızlandırmış ve dikkatler süper alaşım, kompozit, sermet ve seramik gibi malzeme grupları üzerine yoğunlaşmıştır. Bu malzemelerin kullanım açısından çeşitli problemlerle karşı karşıya kalması nedeniyle metal ve alaşımları ile birlikte kullanımı gündeme gelmiştir. Bu birliktelik, metal ve alaşımdan yapılmış bir altlık malzeme yüzeyine, ince ve koruyucu değeri yüksek bir tabaka üretilmesiyle yani kaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir[18].

Genellikle mühendislikte kullanılan malzemelerin istenen dayanıma sahip olması ve değişimler ortaya çıkmaktadır. Üretilen parçanın ömrünü ve kalitesin, arttırmak, çalışma ortamının olumsuz koşulların etkisini azaltmak ve bazı mekanik özelliklerini iyileştirmek gayesiyle çeşitli mekanik ve metalik olmayan kaplama yöntemleri geliştirilmiştir [18].

Yüzey işlemleri, kaplama ve yüzey dönüşüm işlemleri olarak sınıflandırılabilir. Kaplama, metal yüzeyine bir element ya da bileşiğin biriktirilerek bir kabuk oluşturması

işleminin tümünü kapsar. Yüzey dönüşüm işlemlerinde ise yüzeyin içyapısı ve kimyasının değiştirilmesi söz konusudur.

Yüzey işlemleri ile malzemelere;

- Optik amaçlı (yansıtıcı, yansıtıcı olmayan kaplamalar, optik diskler gibi),
- Manyetik amaçlı (manyetik diskler, hard diskler),
- Elektrik-elektronik amaçlı (yalıtıcılar, süper iletkenler, yarı iletkenler vs.),
- Termal amaçlı (ısı engelleri, elektronik devre elemanı, soğutucular),
- Kimyasal (yayınma engelleri, sıvı-gaz sensörleri vs.),
- Aşınma-sürünme özelliklerini iyileştirme amaçlı (kesici takımlara

uygulanan kaplamalar, yüksek sıcaklıklarda sürtünme özelliklerini geliştirmeye yönelik kaplamalar, yüksek sıcaklıklarda sürtünme özelliklerini geliştirmeye katı yağlayıcı kaplamalar) gibi yeni mühendislik özellikleri kazandırılabilceği gibi dekoratif kaplamalar ile yüzeye çekicilik de kazandırılabilir [18,19].

Al-Ti ve Ni-Al intermetalik faz kaplama tabakaları kutu sementasyon ve sıcak daldırma difüzyon kaplama, silisid/seramik kaplamalar, plazma sprej tekniği, elektron iyon PVD tekniğiyle intermetalik bileşikler ve yüzey oksidasyon çalışmaları yapılmıştır. Bununla birlikte bu kaplamaların pek çoğu halen yeterli gelmemektedir, özellikle yapışma konusunda. Dayanıklı kaplama tabakaların üretiminde ilk önce altlığa güçlü ve dayanıklı bağlanma elde edilmesi önemlidir. Çoğu durumda altlık ve kaplama tabakalarının birbiriyle iyi bağlanma oluşturmaları için ek arayüzey bir tabakanın varlığı gerekli olmaktadır. Bu bağlamda, toz metalürjisi işlemlerinde özellikle SHS işlemi Ti yüzeyinde koruyucu kaplama tabakası oluşturulmasında ilginç bir yol olduğunu göstermiştir.

Karbon çeliğin yüzeyi Ni₃Al kaplama yapılırsa altlığın yüksek sıcaklıklarda tribolojik özellikleri kadar oksidasyon ve korozyon direnci iyileşecektir. Bu sayede karbon çeliğinde uygulama alanları artacaktır [18,20].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Amaç

Mühendislik çalışmaları, gelişen teknolojik yeniliklere cevap verebilecek malzeme arayışına odaklanmıştır. Sanayi ve teknolojinin gelişiminde büyük pay sahibi olan çelikler; haddelenerek, ısıtılarak ve alaşımlanarak maksimum verimliliğe kavuşup, evrimini tamamlamaktadır. Yeni talepler uzun ömürlülük, oksidasyon direnci, korozyon direnci, hafiflik, sertlik, yüksek sıcaklık dayanımı ve ucuz maliyet olarak sıralanabilir. Bu özelliklerin hepsini tek malzeme ihtiva edemezken kompozit malzeme, fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme, seramik ve intermetalik yüzey kaplamaları ihtiyaç duyulan üstün özellikleri kendilerinde barındırmaktadır.

Bu çalışmada yüksek sıcaklık aşınma ve korozyon direnci yüksek olan Ni_3Al -Cr intermetalik paslanmaz çelik üzerine ekonomik ve basit bir yöntem olan SHS (kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi) ile kaplanabilirliğinin araştırılması amaçlanmaktadır[21].

3.2. Numunelerin Hazırlanması

3.2.1. Kaplanacak Altlıkların Hazırlanması

Altlık olarak seçilen ve bileşimi Tablo 3.1’ de verilen, daire kesitli 12mm çapında östenitik paslanmaz çelik(304) malzeme hassas kesme makinasında, su soğutmalı ortamda 10mm uzunlukta kesilmiştir. Kesilen altlıkların yüzeyleri daha iyi bağlanma ve difüzyona olanak sağlamak için parlatma cihazında SiC zımpara kullanılarak temizlenip düzleştirilmiş, alkolle yıkanıp kurutulmuştur.

Tablo 3. 1 Östenit Paslanmaz Çeliğin Bileşimi

% Kimyasal Bileşim							
AISI	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
304	0.08	2.00	1.00	18-20	8-10	0.045	0.03

3.2.2. Kaplama Tabakasının Hazırlanması

Kaplama için için kullanılacak olan tozlar, piyasadan temin edilmiş olup (ELİSTA ELEKTRONİK LTD. ŞTİ.), -325 mesh ve %98-99 saflıkta Ni-Al-Cr tozlarıdır. Atomik olarak 3:1 oranında Ni-Al toz karışımına ağırlıkça 325 meş %8 ve %10 Cr tozu ilave edilerek eksantrik bir mile bağlı 2 ayrı kap içerisinde homojen bir dağılım elde etmek için 24 saat boyunca 18 devir/dakika hızında karıştırılmıştır. Hazırlanan tozlar şekil 3.1’de gösterilen 12mm çapındaki kalıba yerleştirilerek 100 ve 200 MPa basınçla soğuk preslenmiştir.



Şekil 3. 1 Tozların Preslenmesinde Kullanılan Çelik Kalıp[14]

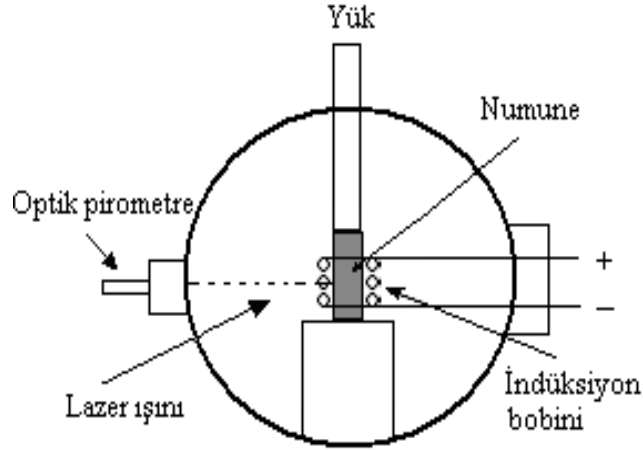
Preslenmiş briketler kalıptan alınarak 800 meshlik SiC zımparayla kuru zımparalanarak kaplama işlemine hazırlanmıştır. Hazırlanmış numuneler oksitlenmeden korunmak için SHS-kaplama işlemine kadar vakumlu poşetlerde muhafaza edilmiştir.

3.3. SHS-Kaplama İşlemi

Hazırlanan altlık ve kaplama katları aralarına yüzey ıslatmayı sağlamak amacı ile yaklaşık olarak 20 um kalınlıkta ince bir nikel tabaka serilerek Şekil 3.2. de gösterilen indüksiyon bobinli difüzyon kaynak makinasına yerleştirilmiştir. İşlem 50 N luk yük altında 1000 ve 1100 °C de 45 dakika süreyle sinterlenerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 2 Difüzyon kaynak makinası[22]



Şekil 3. 3 Kaynak makinasının ateşleme haznesinin şematik görünümü[22]

3.4. Numuneler

Yapılan işlemler sonucunda 8 adet numune elde edilmiştir. Tablo 3.2. de gösterilen numuneler Cr içeriklerine, soğuk preslenme basınçlarına ve sinterleme sıcaklıklarına göre ayrı ayrı numaralandırılmıştır.

Tablo 3. 2 Numunelere ait işlem parametreleri

Numune No	Cr İçeriği (Ağırlıkça %)	Soğuk Presleme Basıncı (MPa)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Uygulanan Yük (Newton)	Süre (Dakika)
N1	8	100	1000	50	45
N2	8	200	1000	50	45
N3	8	100	1100	50	45
N4	8	200	1100	50	45
N5	10	100	1000	50	45
N6	10	200	1000	50	45
N7	10	100	1100	50	45
N8	10	200	1100	50	45

3.5. Numunelerin Metalografik İncelemeye Hazırlanması

Farklı proseslerden geçirilen 8 numune 3 mm' lik kesme diski ile su soğutmalı hassas kesme makinasında birleşme hattına dik doğrultuda kesilmiştir. Kesilen numuneler parlatma cihazında sırasıyla 60, 120, 240, 400, 600, 800, 1000, 1200 meshlik SiC zımpara ile zımparalanmıştır. Akabinde numuneler 3 µm' lik elmas pasta ile parlatılmıştır. Parlatılan numunelerin paslanmaz çelik tarafı oksalik asit çözeltisinde daldırma yöntemiyle dağlanmıştır. Numunelerin Ni₃Al-Cr tarafı ise 50 ml HCl, 50 ml H₂O ve 10 gram CuSO₄ çözeltisinde dağlanmıştır [23].

3.6 X-Işınları Difraksiyon Analizi

Oluşan fazlar İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Laboratuvarında bulunan Rigako Rad-B D- max 2000 Marka XRD cihazı ile tespit edilmiştir. Kullanılan Cu-k alfa ışının dalga boyu $1,5446 \text{ \AA}$ ve tarama hızı 3 dk' dır.

3.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz

Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemelerinde, Fırat Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı' nda bulunan LEO marka EVO 40 VP model cihaz kullanılmıştır. Ayrıca, birleşme bölgesinde oluşan fazların kimyasal içerikleri Fırat Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı' nda elektron mikroskobunun bünyesinde bulunan BRUKER 125 eV marka EDS analiz test cihazı kullanılarak belirlenmiştir[14].

3.8 Mikrosertlik Analizi

Numunelerin kaplama bölgesinde mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Mikrosertlikler Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metalografi Laboratuvarı' nda bulunan EMCO-TEST marka mikrosertlik cihazında 100 gr yük altında Vickers (HV) cinsinden ölçülmüştür.

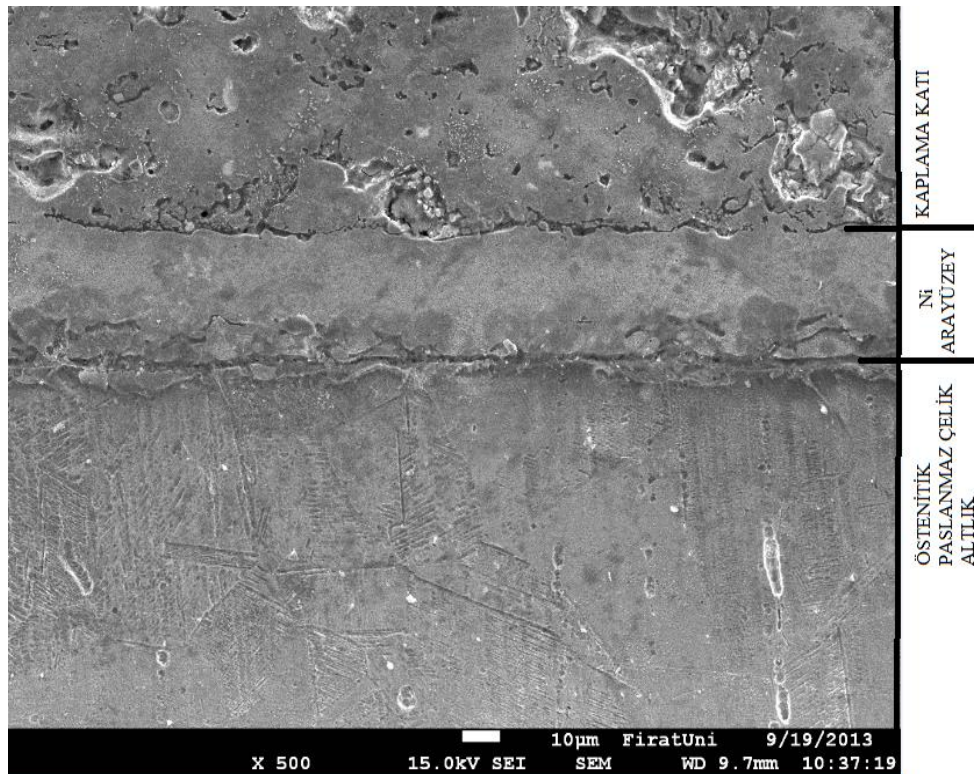
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

4.1. Makro İncelemeler

Elde edilen numunelerin tamamında başarılı bir birleştirme gerçekleştirilmiştir. Yapılan gözlemlerde birleşme ara yüzeyinin boşluksuz, kaplama katının sürekliliğini sürdüren homojen bir kaplama olduğu gözlemlenmiştir. Bağlanmanın temel dinamiklerinden birleşme ara yüzeyine serilen Ni tozu, istenilen yüzey ıslatmayı gerçekleştirmiştir. Nikelin hem östenitik paslanmaz çelik altlık hem de $\text{Ni}_3\text{Al-Cr}$ kaplama tabakasıyla oluşturduğu bağlar kaplamanın daha etkin olmasını sağlamıştır.

4.2. SEM ve EDS Analizlerinin İrdelenmesi

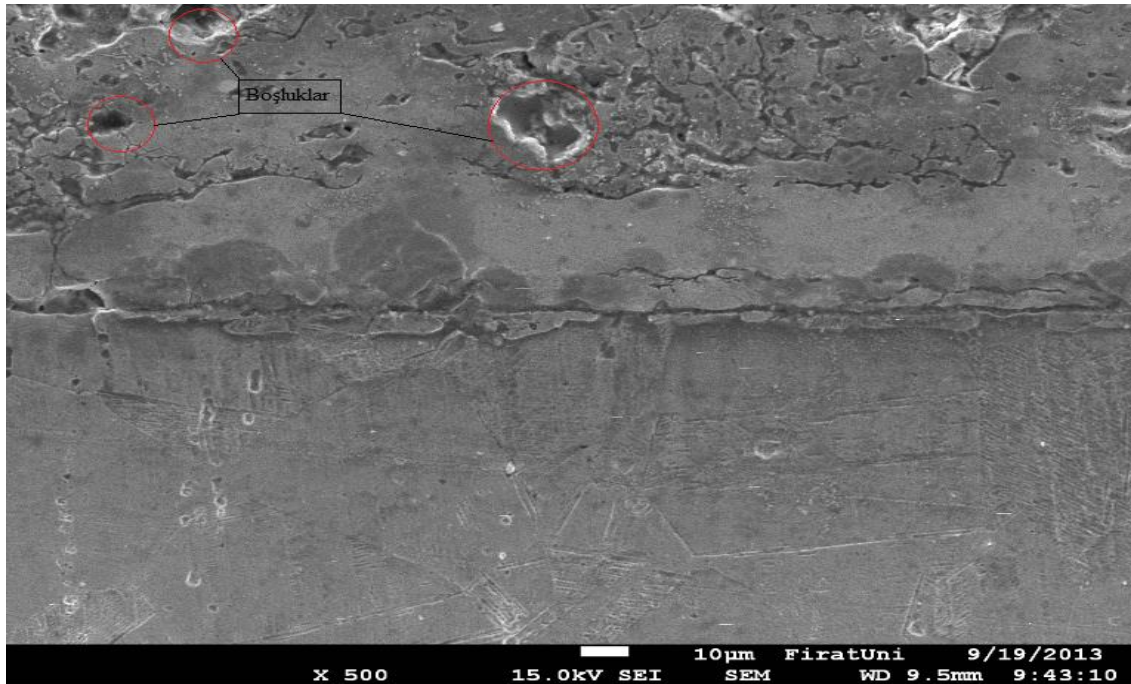
SEM fotoğrafları incelendiğinde 3 ayrı tabakanın varlığı görülmektedir. Bunlar Şekil 4.1. de gösterilen kaplama katı, Ni ara tabaka ve östenitik paslanmaz çelik altlık olarak sıralanabilir.



Şekil 4. 1 Numune kesitinde oluşan yüzeyler

Numunelerde Ni ara tabaka yaklaşık olarak 20-30 μm kalınlığında olup belirgin bir yüzey oluşturmuştur. Artan sinterleme sıcaklığı ve Cr miktarıyla ara tabakada azalmalara rastlanmıştır. Bu azalmalara kaplama tabakasındaki Cr ile ara tabakadaki Ni atomlarının karşılıklı difüzyonu yol açmıştır. Cr atomlarının Ni-Al kafes sistemlerinde Al atomlarının yerini alabildikleri tespit edilmiştir[18]. Artan sıcaklıkla daha iyi difüze olabilen Ni atomları kaplama tabasına nüfuz ederek bileşikler oluşturup ara tabakanın azalmasına neden olmuştur.

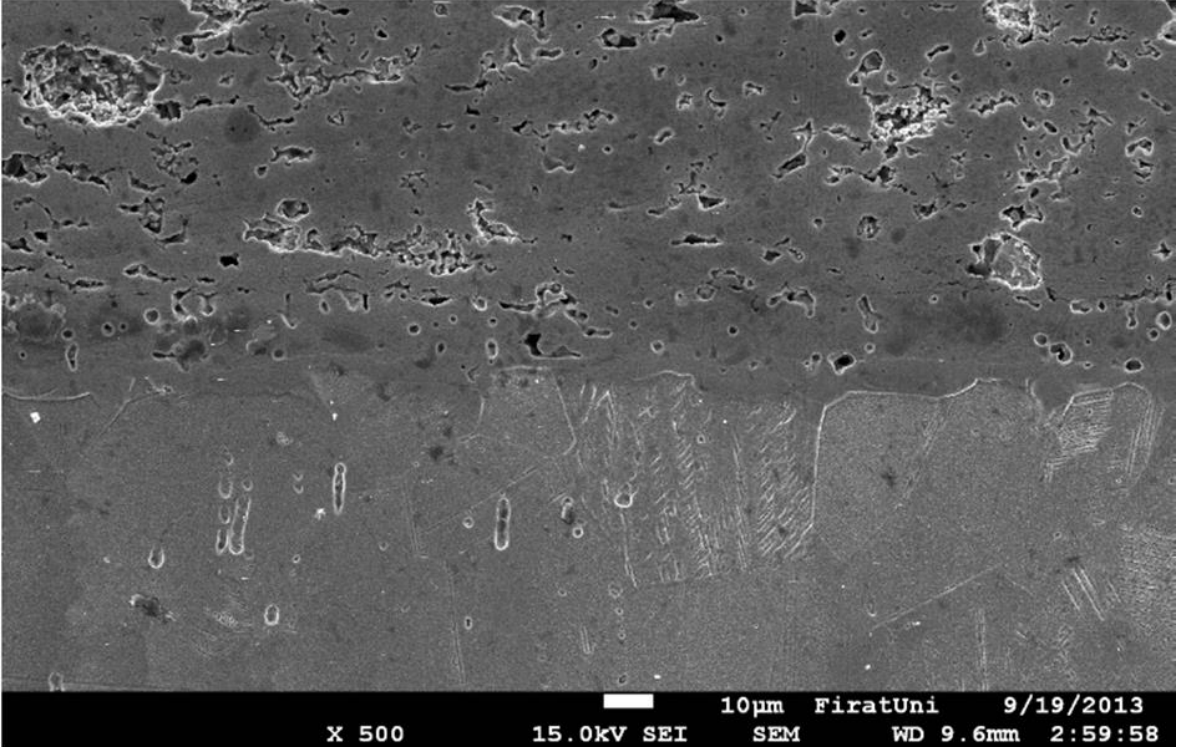
Numunelerin SEM fotoğraflarından (Şekil 4.2.- 4.9.) kompaktlama basıncı düşük olan numunelerin kaplama tabakalarının boşluk oranının daha fazla olduğu görülmektedir. Boşluklara sebep olarak, presleme esnasında tozlar arasında hapsolmuş gazlar, tozların iyi sıkışmaması, reaksiyonun sağlıklı ilerleyememesi ve reaksiyon sonrası hacimsel değişiklikler gösterilebilir. Ayrıca, kompaktlama basıncının az olması reaksiyonun sürekliliğine de engel olmaktadır. Yine artan Cr miktarıyla özellikle ara bölgede mikro çatlaklar ve kaplama tabasında oluşan boşlukların arttığı gözlemlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının artması boşlukların azalmasını sağlamıştır. Reaksiyon esnasında dönüşümünü tam olarak tamamlayamayan fazlar artan sinterleme sıcaklığıyla dönüşümlerini tamamlayıp boşlukları doldurmuşlardır. Sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla reaksiyon sonrası meydana gelen boşlukların boşluk difüzyonu yolu ile azalması nispeten az boşluklu bir kaplama tabakası oluşmasını sonuç vermiştir.



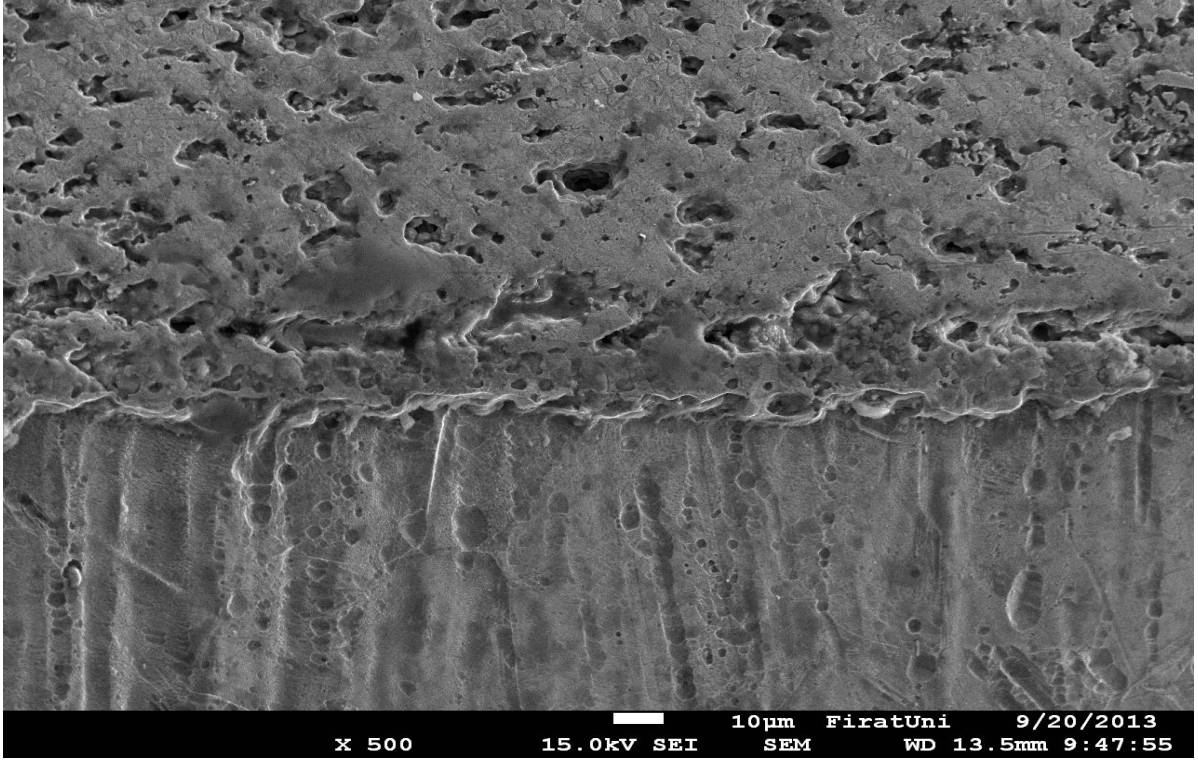
Şekil 4. 2 1 Nolu Numune SEM Fotoğrafi



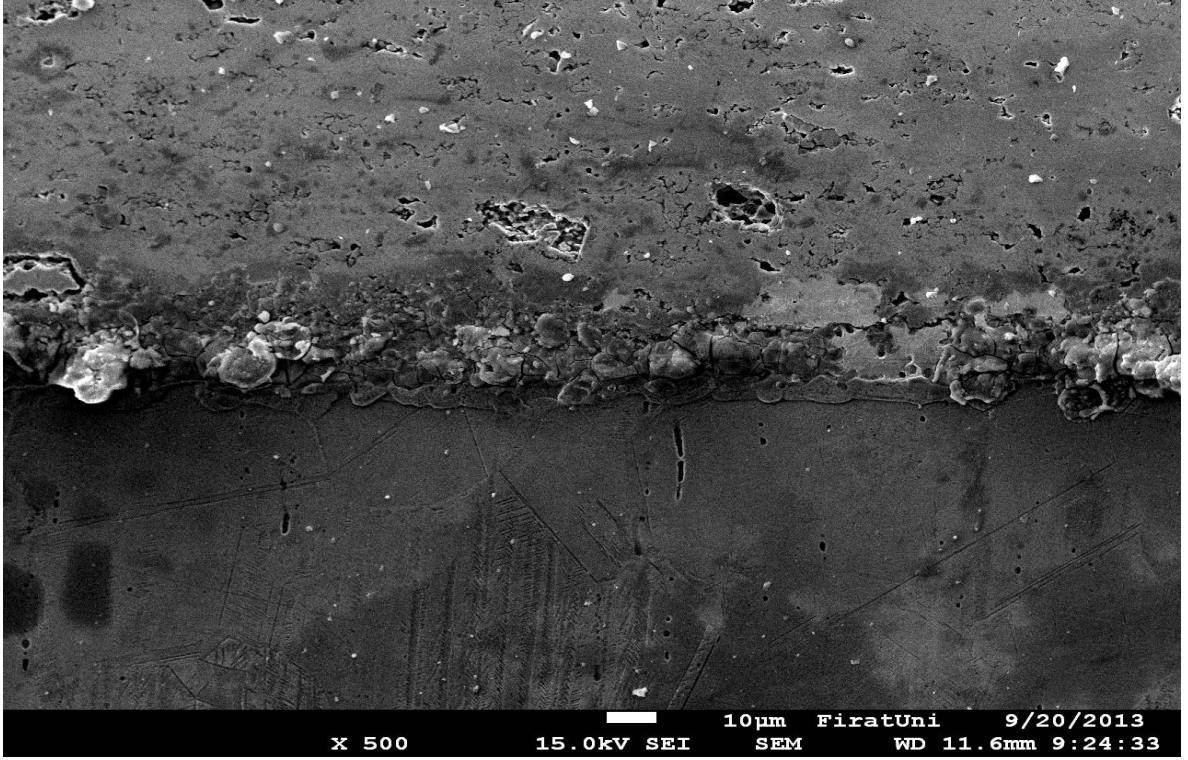
Şekil 4. 3 2 Nolu Numune SEM Fotoğrafi



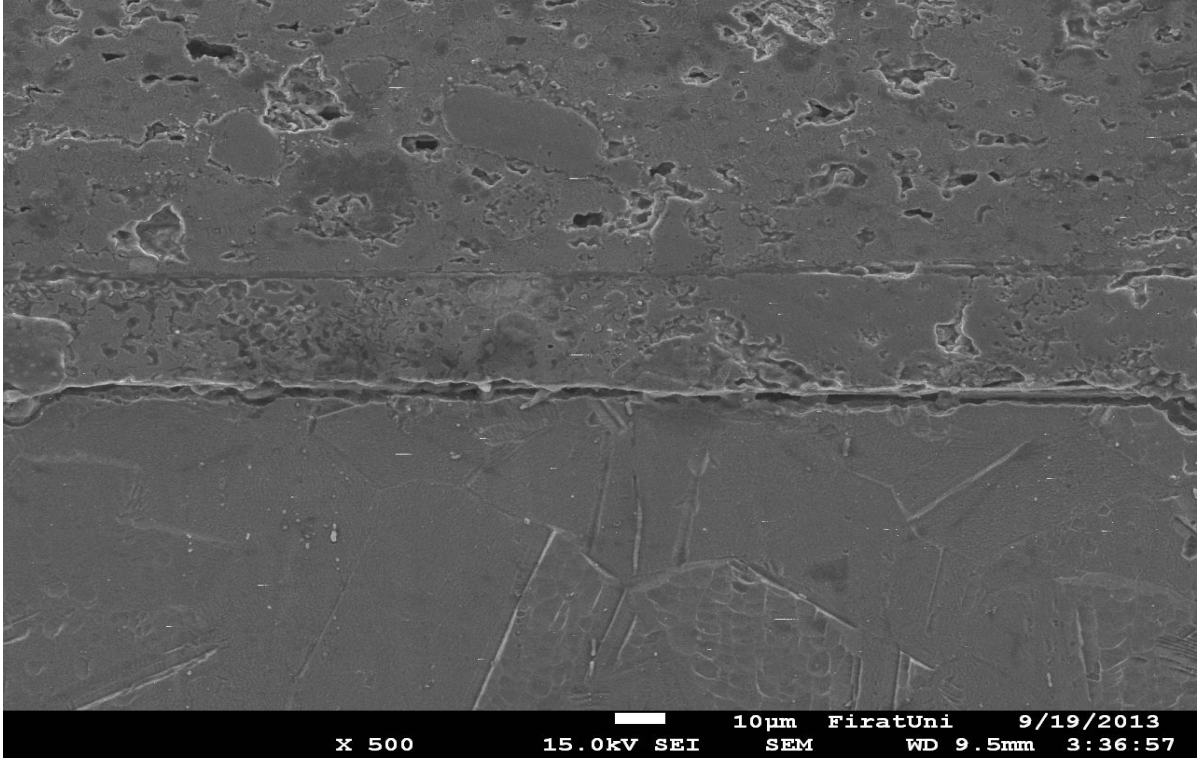
Şekil 4. 4 3 Nolu Numune SEM Fotoğrafi



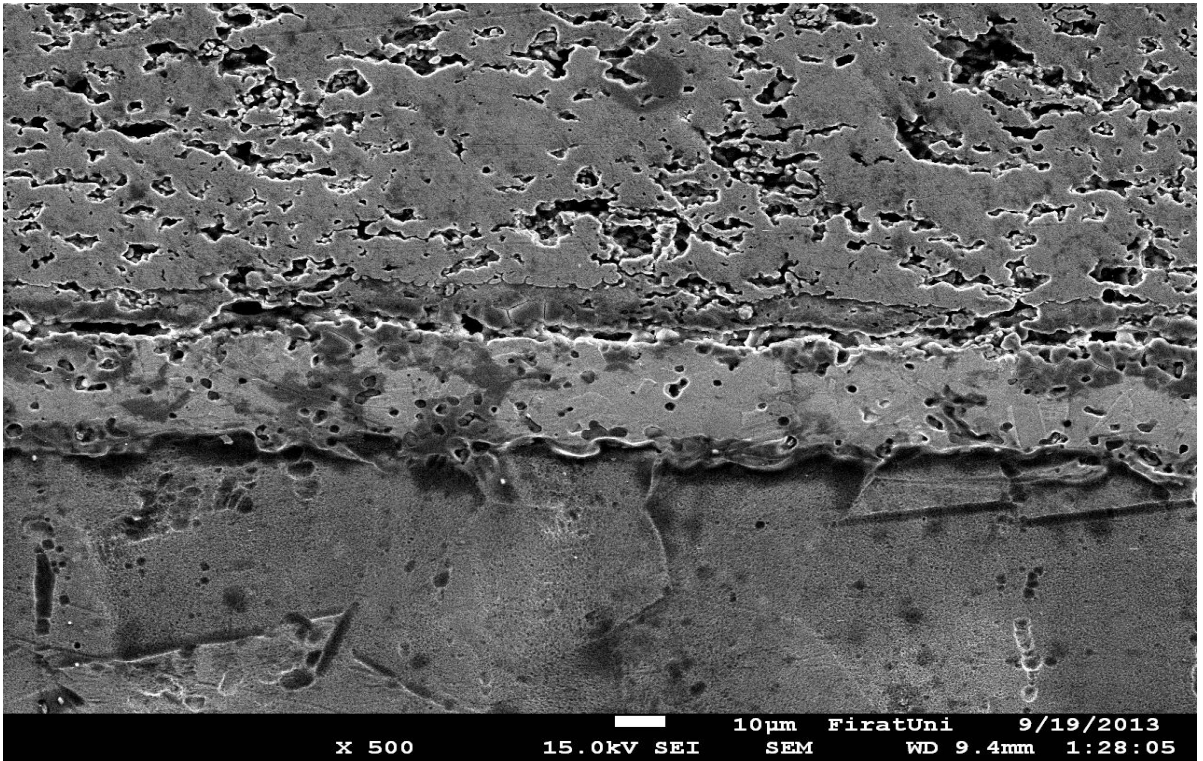
Şekil 4. 5 4 Nolu Numune SEM Fotoğrafi



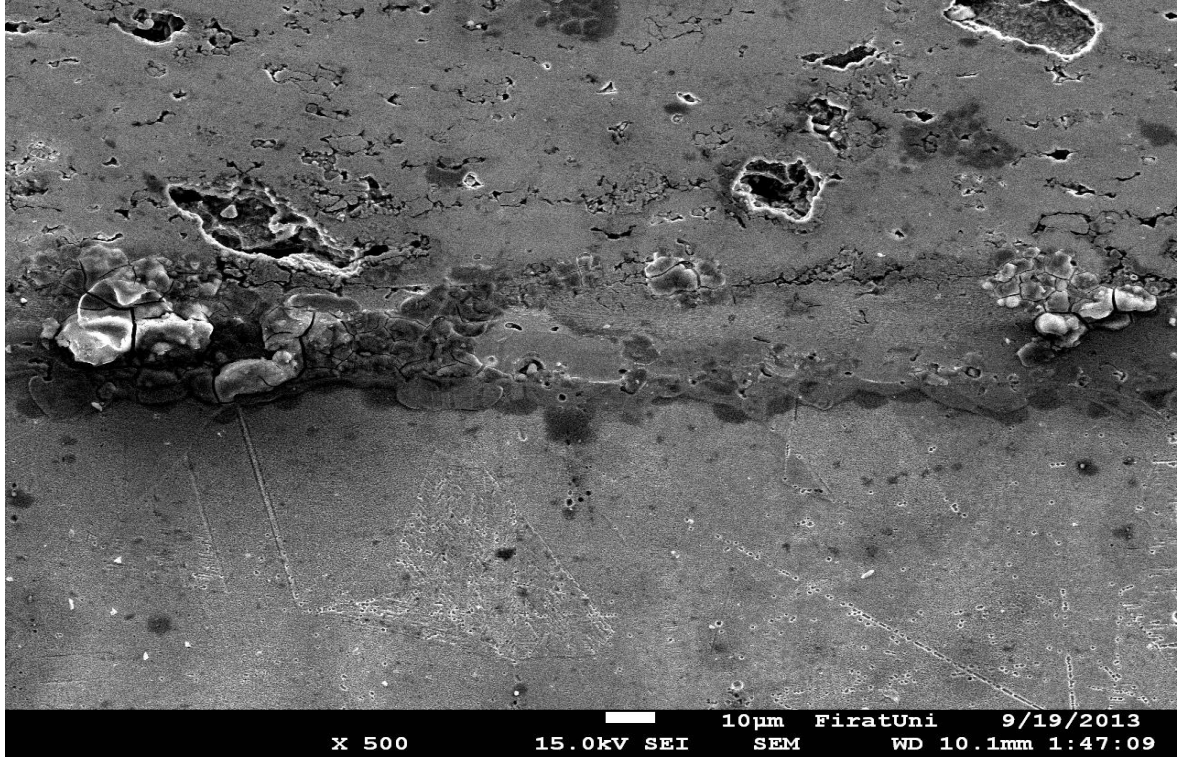
Şekil 4. 6 5 Nolu Numune SEM Fotoğrafi



Şekil 4. 7 6 Nolu Numune SEM Fotoğrafi

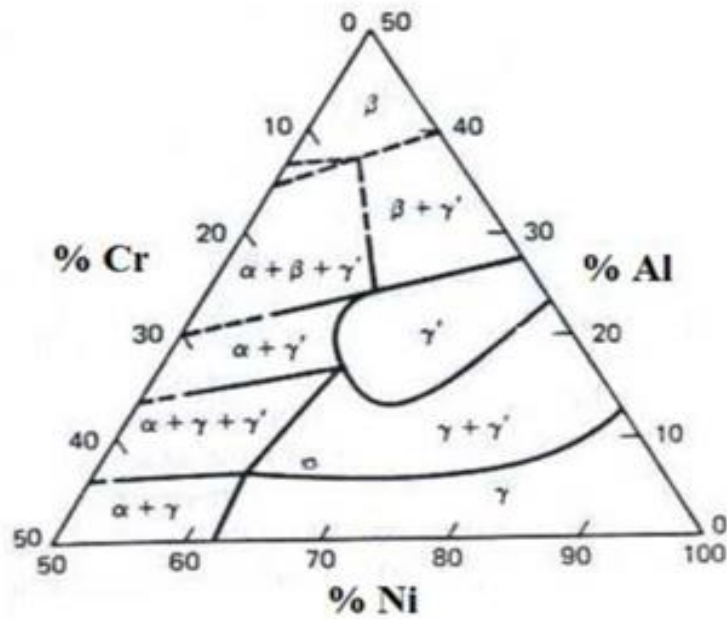


Şekil 4. 8 7 Nolu Numune SEM Fotoğrafi

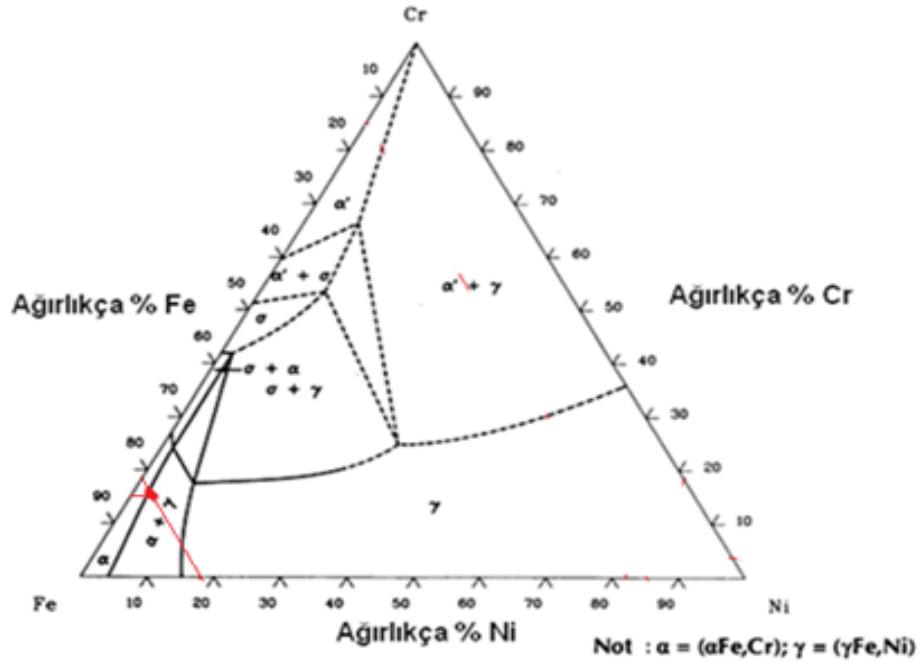


Şekil 4. 9 8 Nolu Numune SEM Fotoğrafi

EDS ölçümlerinden alınan veriler Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 de verilen faz diyagramları yardımı ile analiz edilmiştir. EDS sonuçlarına göre oluşan fazlar ağırlıklı olarak γ , $\gamma + \gamma'$, γFeNi iken bazı numunelerde $\text{Cr} + \gamma\text{FeNi}$ fazına rastlanmıştır. EDS ve XRD den alınan sonuçlar Tablo 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4. 10 Ni-Al-Cr üçlü faz diyagramı[24]



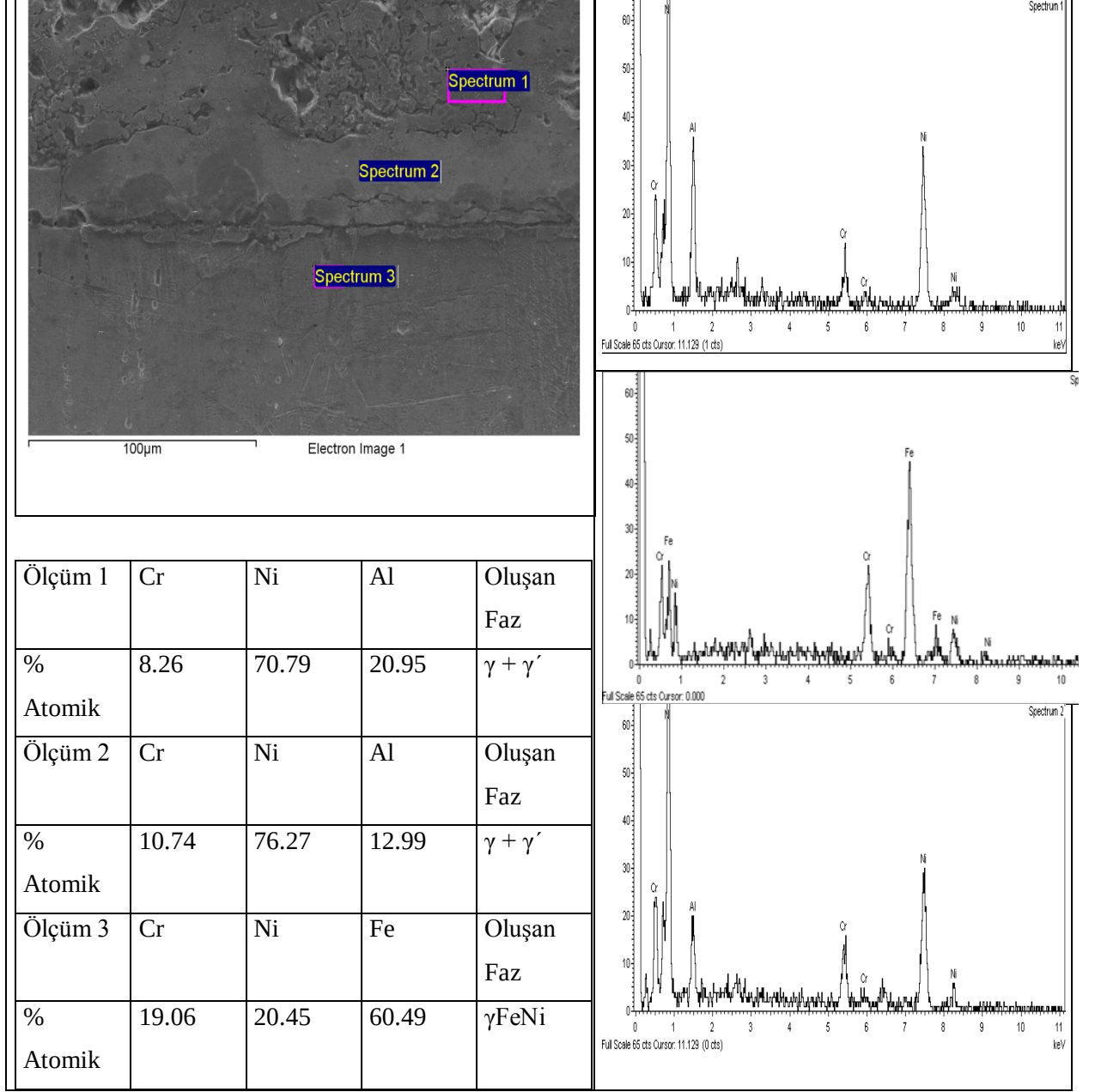
Şekil 4. 11 Fe-Ni-Cr üçlü faz diyagramı[25]

Tablo 4. 1 Numune parametreleri, EDS ve XRD sonuçları

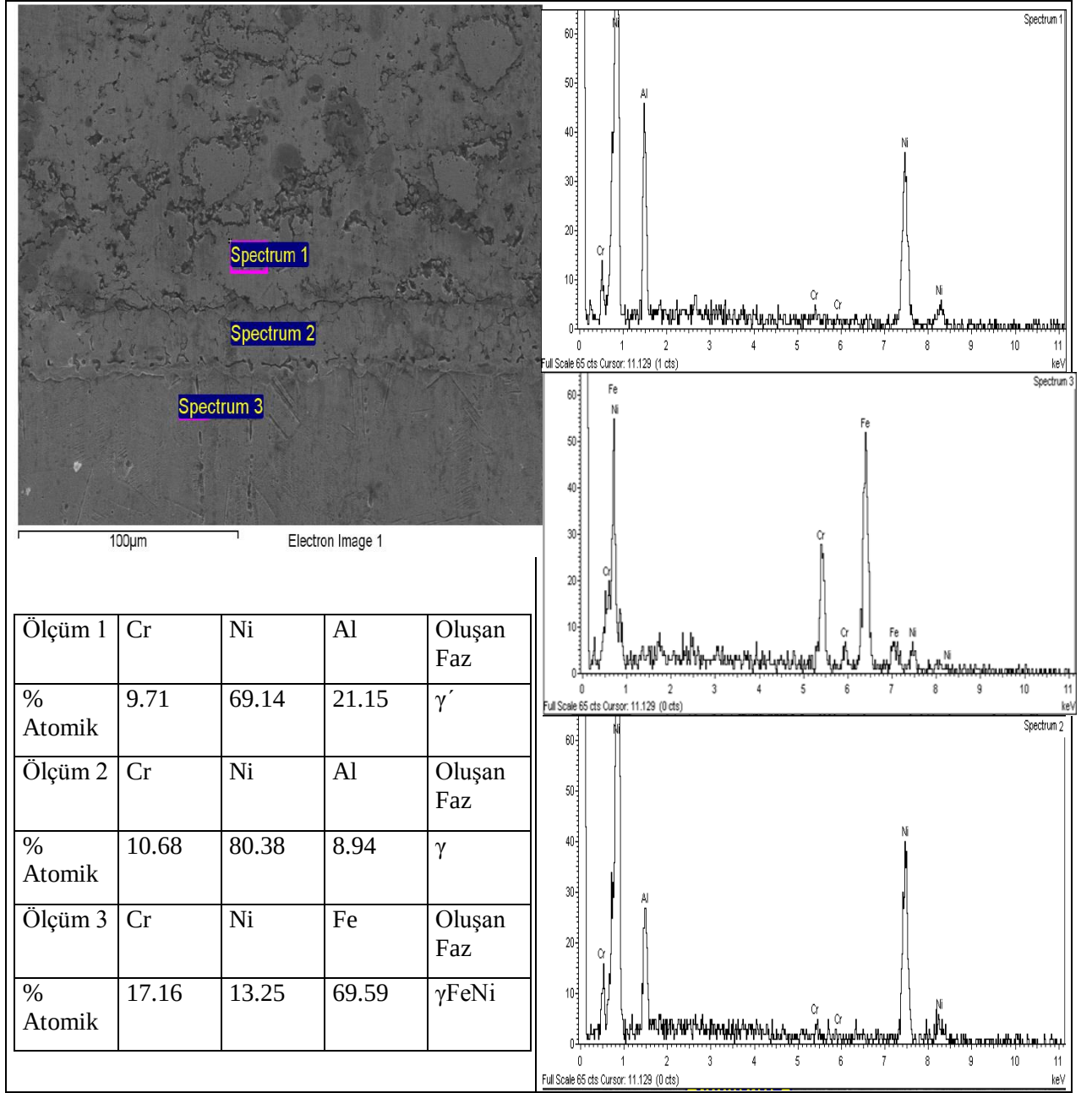
Numune No	% Cr Oranı	Sineterleme Sıcaklığı (°C)	Kompaktlama Basıncı(N)	Oluşan Fazlar	
				EDS	XRD
N1	8	1000	100	$\gamma + \gamma'$, γFeNi	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$
N2	8	1000	200	γ' , γ , γFeNi	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$, $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$
N3	8	1100	100	γ , $\gamma + \gamma'$, γFeNi	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$
N4	8	1100	200	γ , $\gamma + \gamma'$, $\text{Cr} + \gamma\text{FeNi}$	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$, Fe_3C
N5	10	1000	100	γ , $\gamma + \gamma'$, γFeNi	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$, $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$, Al
N6	10	1000	200	γ , $\gamma + \gamma'$, $\text{Cr} + \gamma\text{FeNi}$	Ni_3Al , Cr_2Ni_3
N7	10	1100	100	$\gamma + \gamma'$, γFeNi	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$
N8	10	1100	200	γ , $\gamma + \gamma'$, γFeNi	Ni_3Al , Cr_2Ni_3

Oluşan γ' fazı Ni_3Al intermetalığının $L1_2$ kristal kafesinin düzenli halidir. Ni_3Al 'un birim kafesinde, küp yüzeylerinde Ni atomları bulunmakta ve küpün köşeleri Al atomları tarafından işgal edilip düzenli kübik yapıyı oluşturmaktadır[14]. Diğer bir faz olan γ fazı düzensiz olup, bu yapıda Ni ve Al atomları geliş güzel dizilmektedirler. Cr atomları hem Ni hem Al atomlarının yerini alabildiklerinden Ni_3Al intermetalığıne Cr ilave edildiğinde düzensiz yer alma nedeniyle γ fazının oluşmasına sebebiyet verir. Yapı içerisinde bu iki yapının olması γ ve γ' faz sınırlarında (anti faz tane sınırları) dislokasyon hareketini sınırladığı için, mikro çatlaklara yol açabilir [26]. Numunelerin ayrıntılı EDS sonuçları Tablo 4.2-4.9' da verilmiştir.

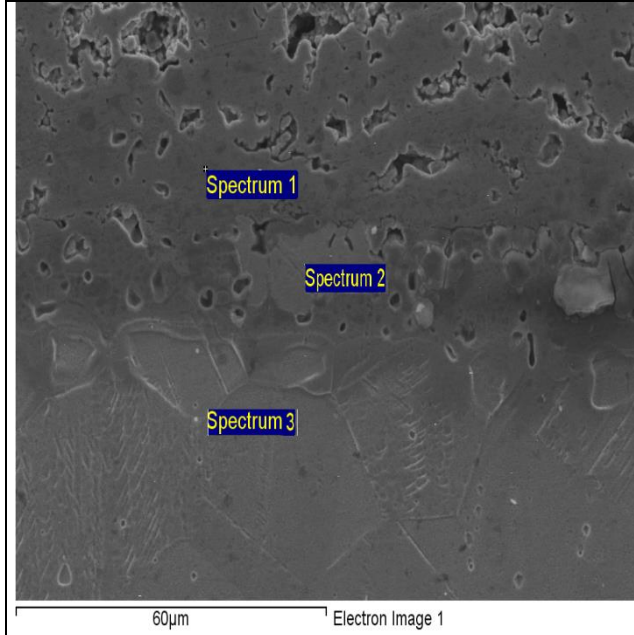
Tablo 4. 2 1 Nolu numunenin EDS değerleri



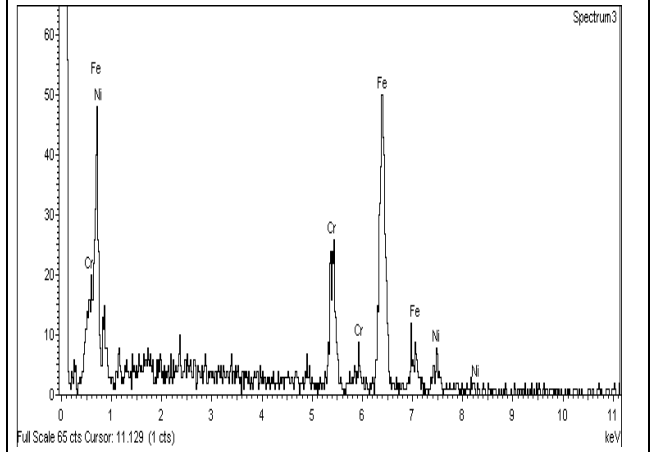
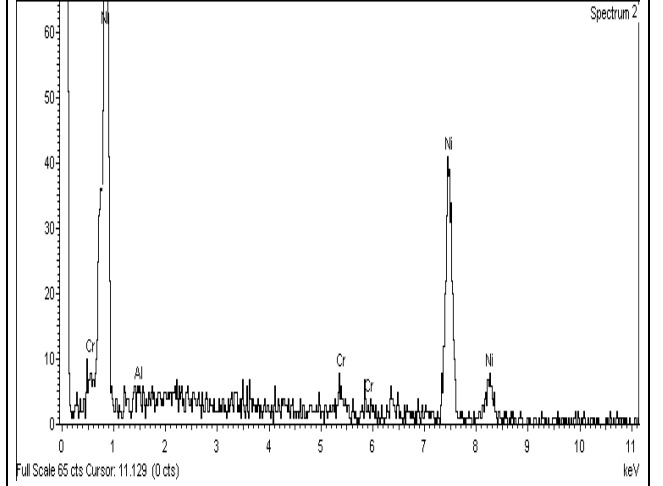
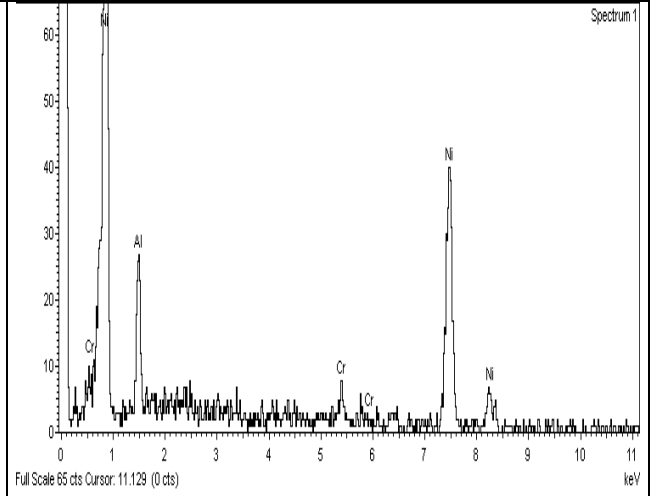
Tablo 4. 3 2 Nolu numunenin EDS değerleri



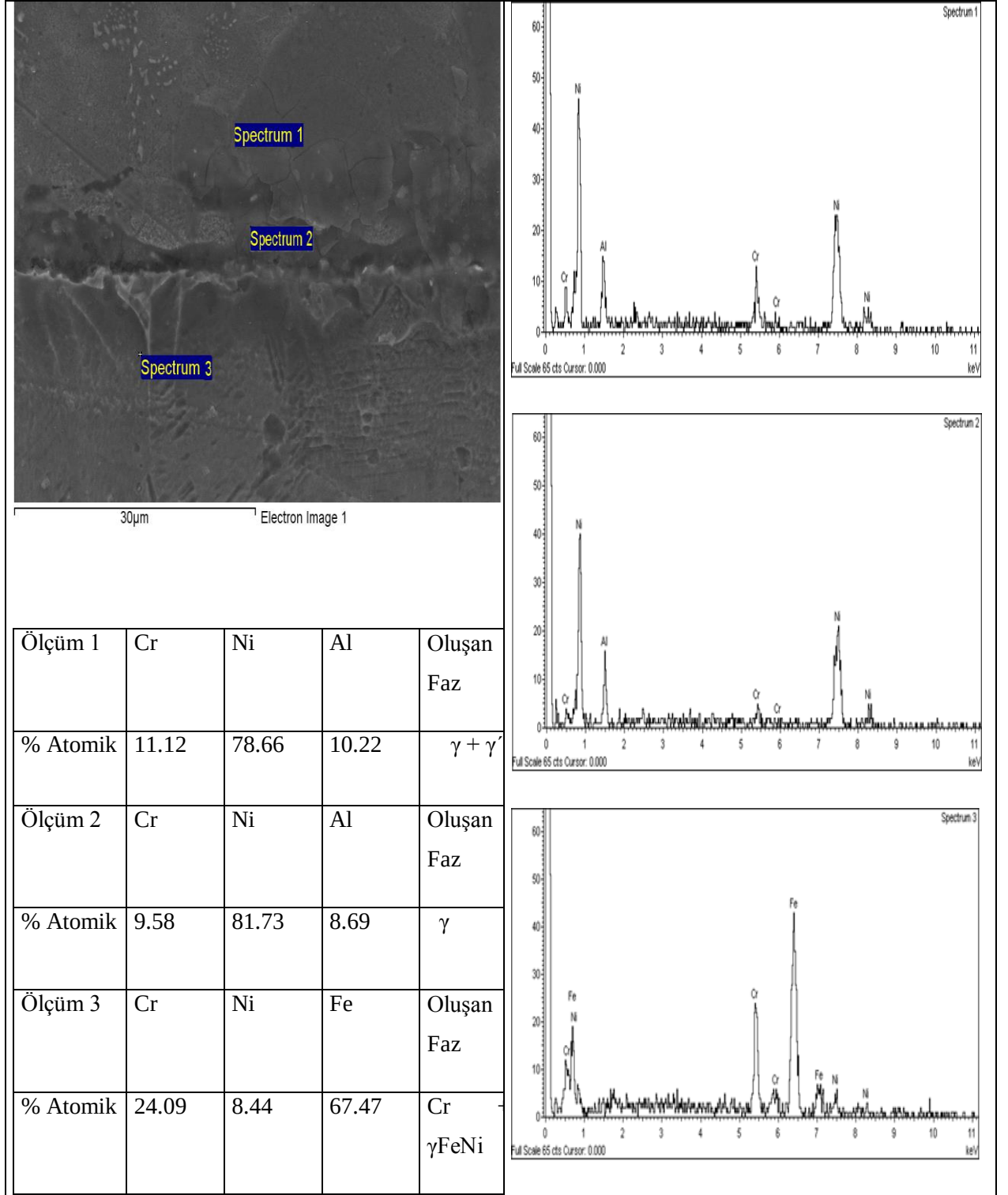
Tablo 4. 4 3 Nolu numunenin EDS değerleri



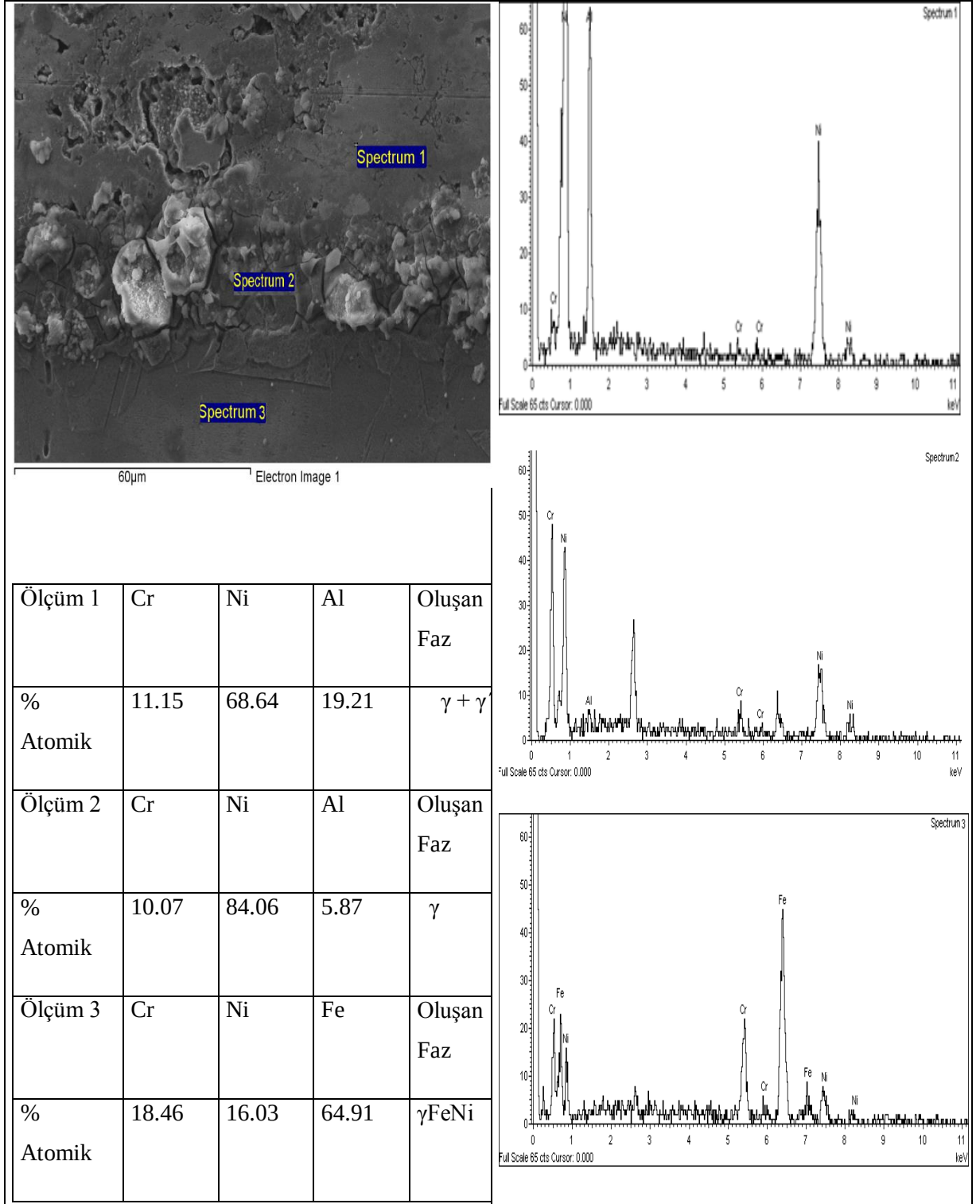
Ölçüm 1	Cr	Ni	Al	Oluşan Faz
% Atomik	10.81	70.05	19.14	$\gamma + \gamma'$
Ölçüm 2	Cr	Ni	Al	Oluşan Faz
% Atomik	12.34	80.78	6.88	γ
Ölçüm 3	Cr	Ni	Fe	Oluşan Faz
% Atomik	19.06	10.25	70.69	γFeNi



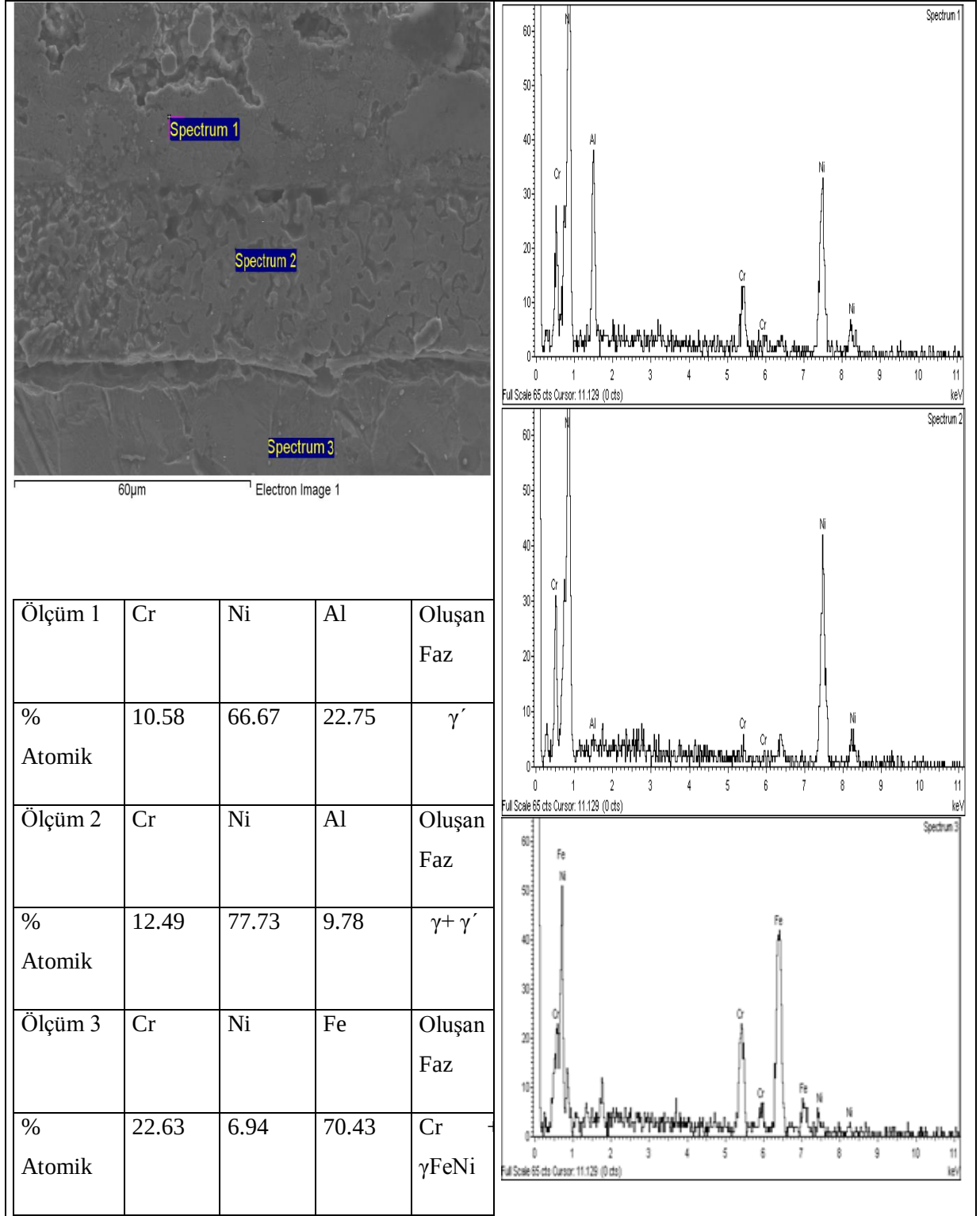
Tablo 4. 5 4 Nolu numunenin EDS değerleri



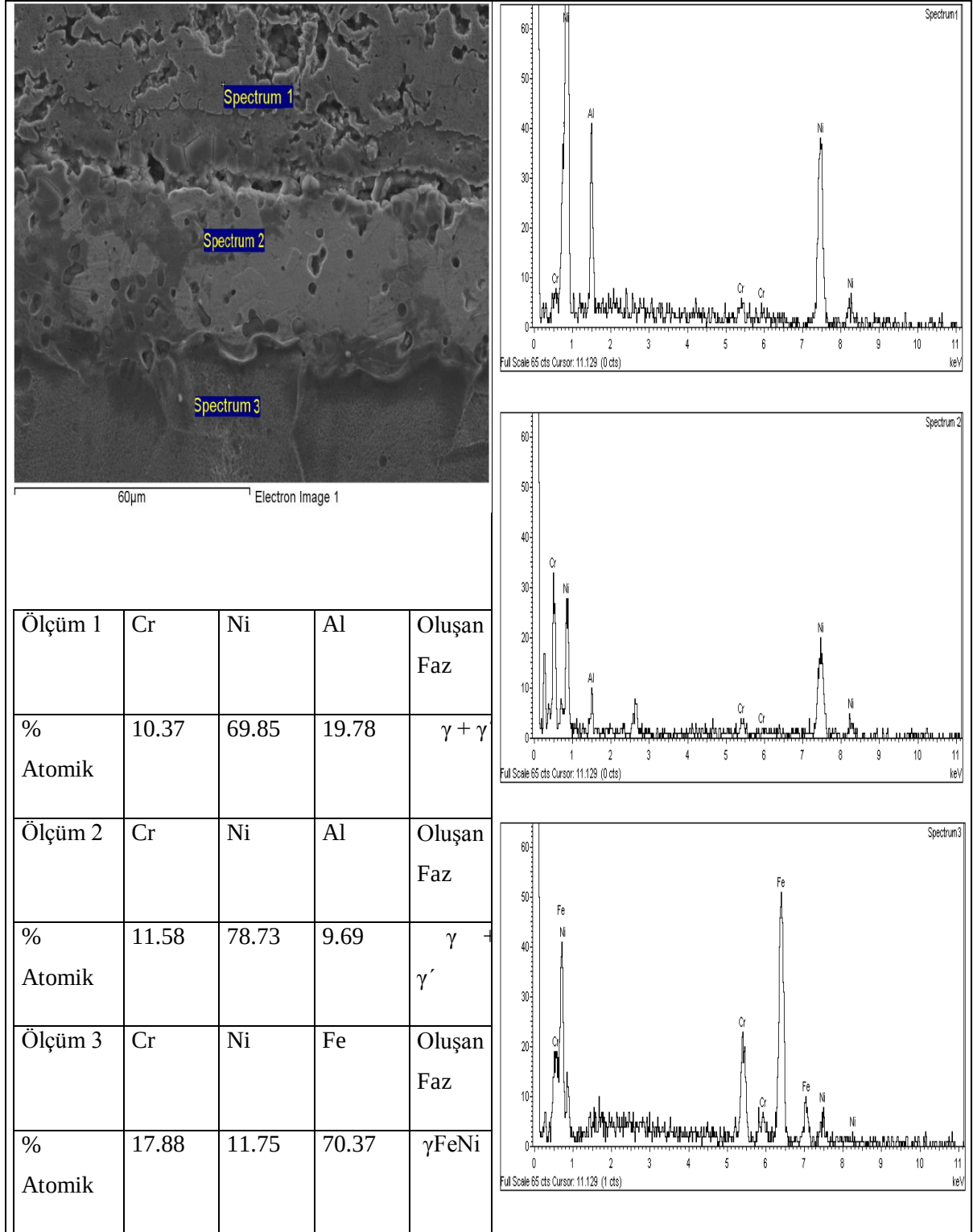
Tablo 4. 6 5 Nolu numunenin EDS değerleri



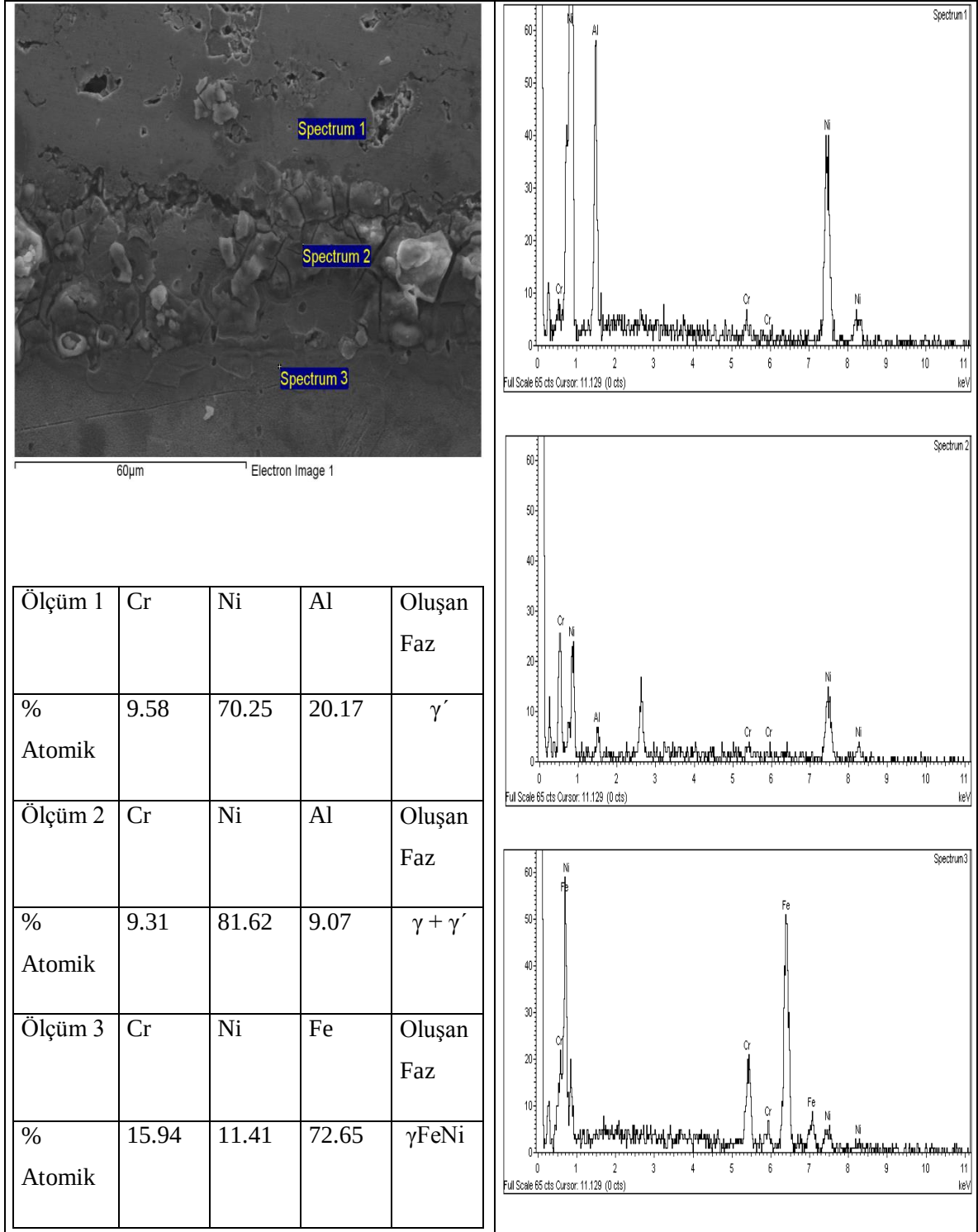
Tablo 4. 7 6 Nolu numunenin EDS değerleri



Tablo 4. 8 7 Nolu numunenin EDS değerleri



Tablo 4. 9 8 Nolu numunenin EDS değerleri

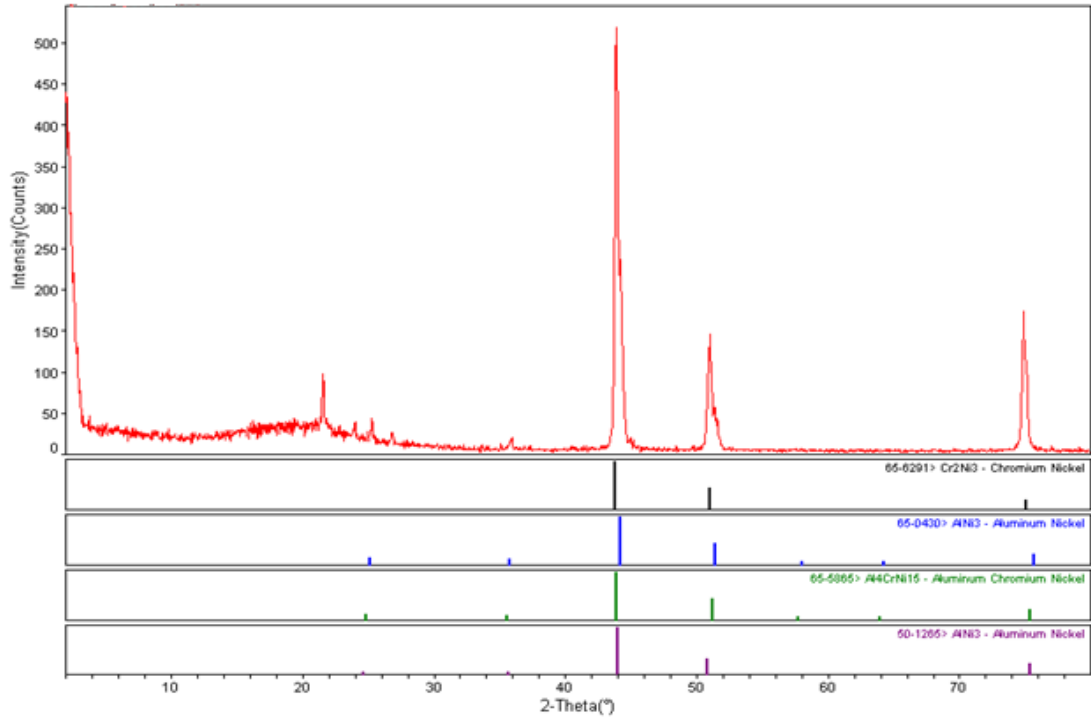


4.3. XRD Sonuçlarının İrdelenmesi

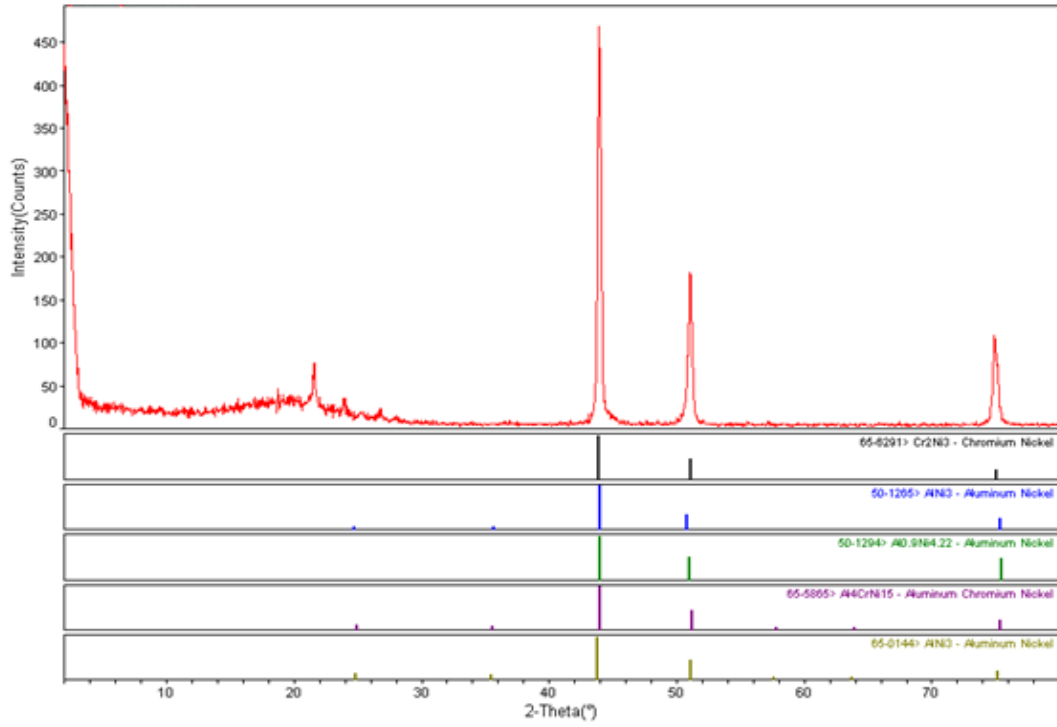
Yapılan taramalar sonucunda numunelerde ağırlıklı olarak Ni_3Al ve Cr_2Ni_3 fazları olmak üzere Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$, $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$, Al fazları tespit edilmiştir. Faz yapıları ve numune parametreleri Tablo 4.10’ da verilmiştir. Numunelerin tamamında Ni_3Al ve Cr_2Ni_3 fazlarına rastlanmıştır. Ni_3Al fazı yapıda γ ve γ' olarak yer alır. Cr_2Ni_3 fazı ise Ni esaslı süper alaşımlarda görülen sigma fazıdır[26]. $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$, $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$, Al fazlarının dönüşümünü tamamlayamamış artık fazlar olduğu düşünülmektedir. Numunelerin XRD grafiği Şekil 4.12-19’ da verilmiştir.

Tablo 4. 10 XRD analizleri ve numune parametreleri

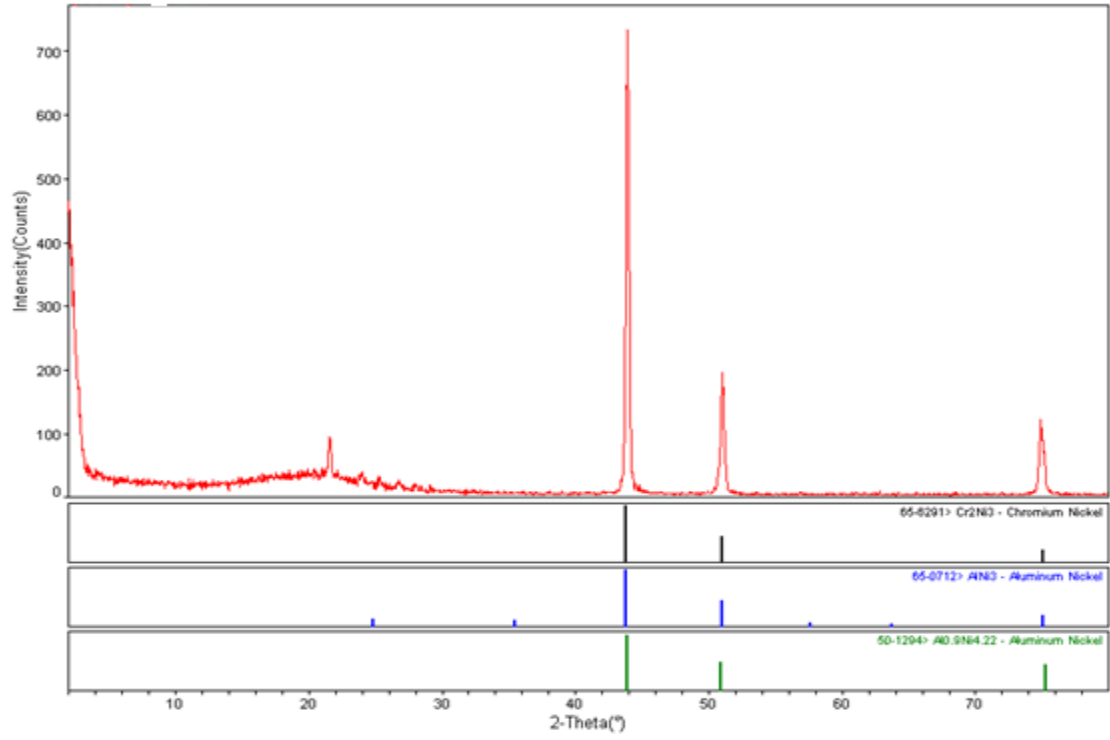
Numune No	% Cr Oranı	Sineterleme Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Kompaktlama Basıncı(N)	XRD ANALİZLERİ
N1	8	1000	100	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$
N2	8	1000	200	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$, $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$
N3	8	1100	100	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$
N4	8	1100	200	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$, Fe_3C
N5	10	1000	100	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$, $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$, Al
N6	10	1000	200	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 ,
N7	10	1100	100	Ni_3Al , Cr_2Ni_3 , $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$
N8	10	1100	200	Ni_3Al , Cr_2Ni_3



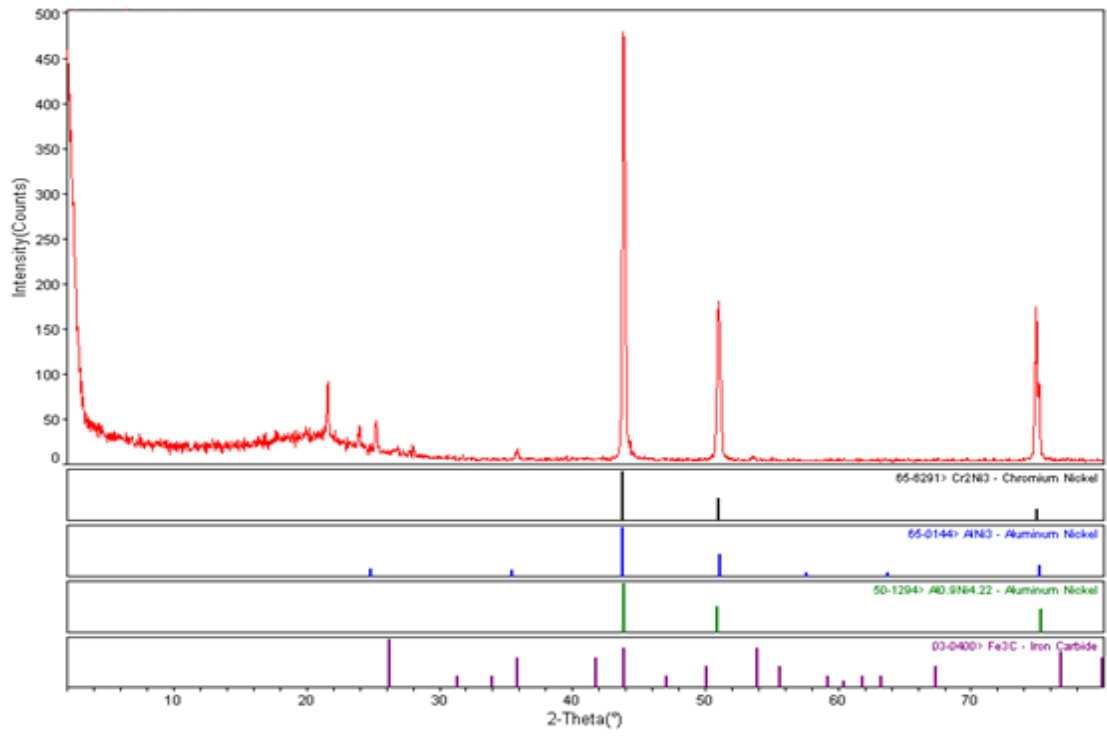
Şekil 4. 12 1 Nolu numunenin XRD grafiği



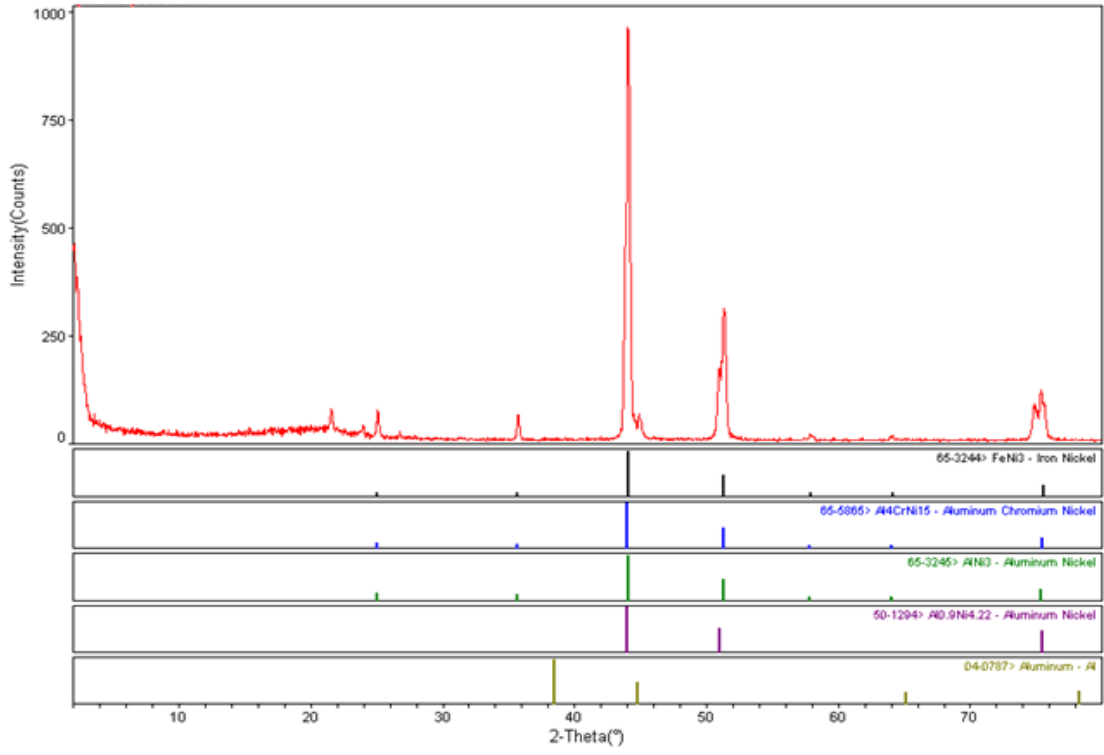
Şekil 4. 13 2 Nolu numunenin XRD grafiği



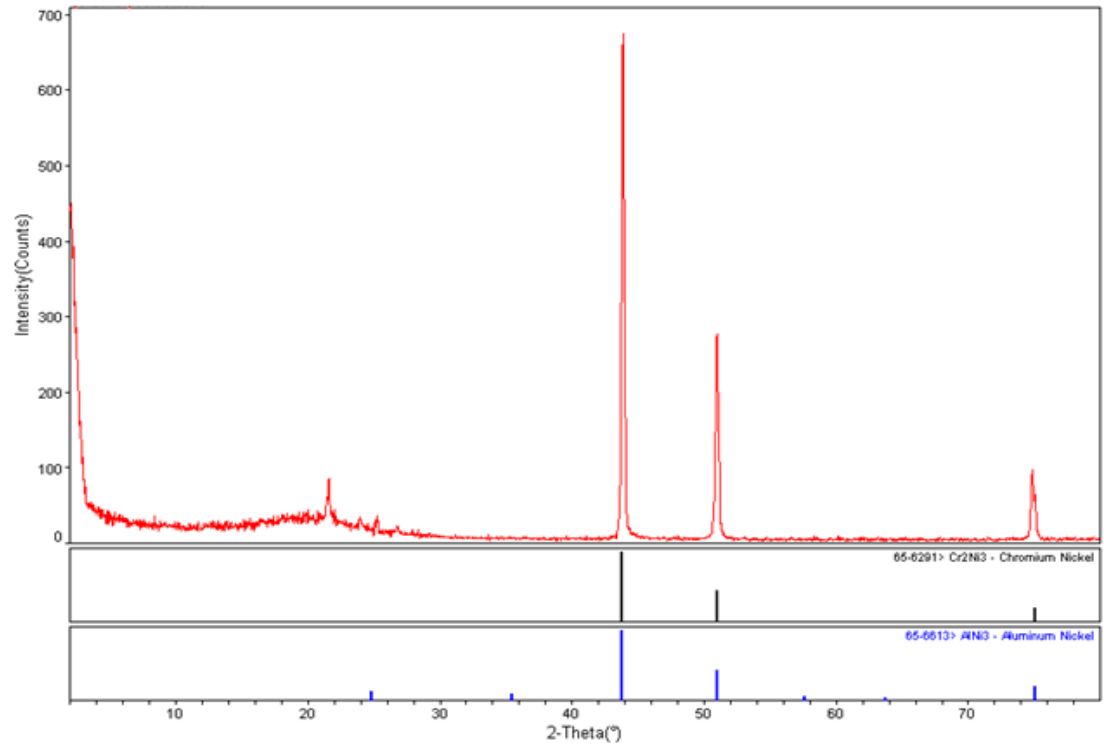
Şekil 4. 14 3 Nolu numunenin XRD grafiği



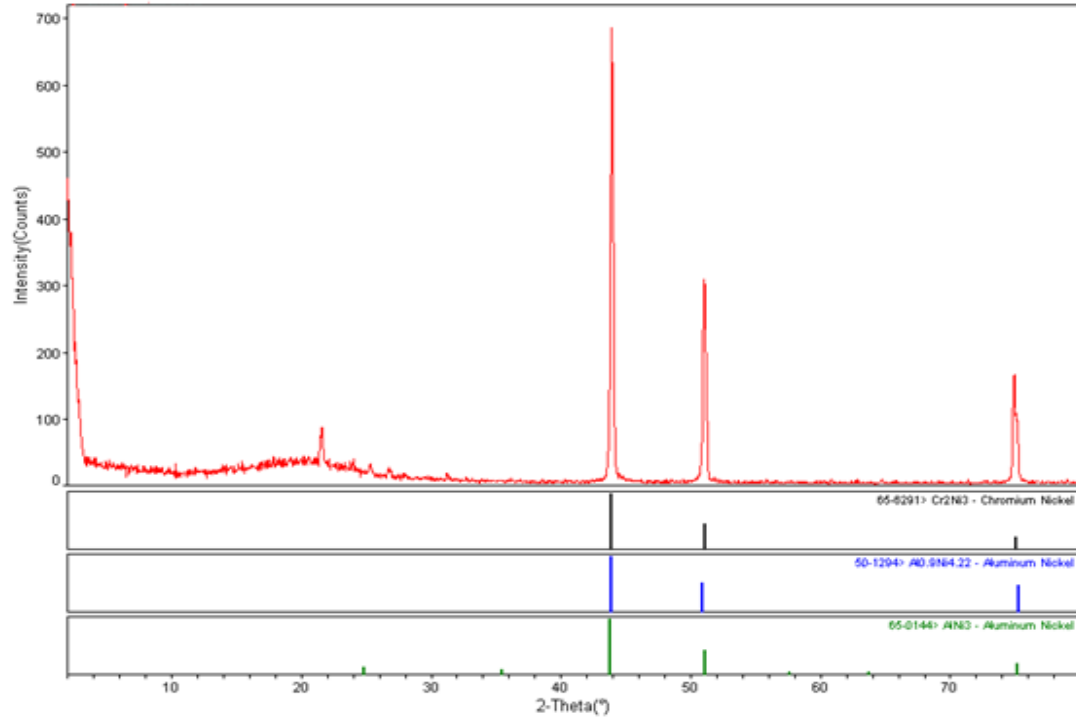
Şekil 4. 15 4 Nolu numunenin XRD grafiği



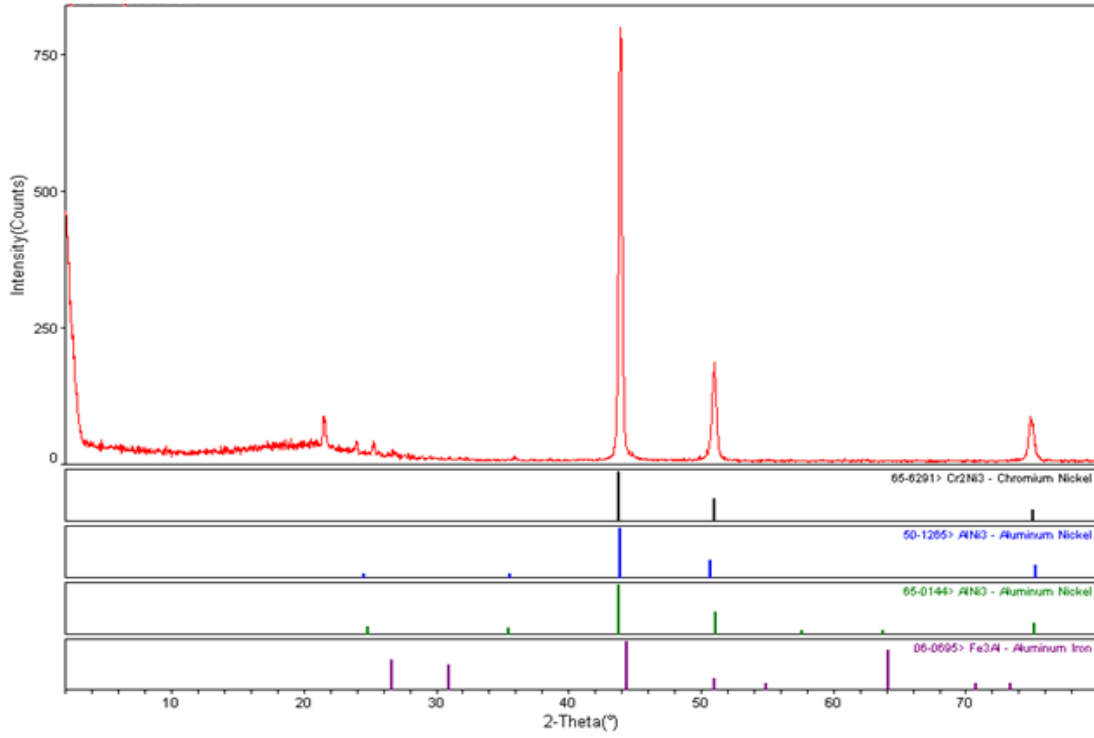
Şekil 4. 16 5 Nolu numunenin XRD grafiği



Şekil 4. 17 6 Nolu numunenin XRD grafiği



Şekil 4. 18 7 Nolu numunenin XRD grafiği



Şekil 4. 19 8 Nolu numunenin XRD grafiği

4.4 Mikrosertlik Analizlerinin İrdelenmesi

Oda sıcaklığında % 8 Cr içeren numunelerde Ni_3Al tarafında sertlik değerleri 276 HV ile 294 HV arasında ölçülmüştür. % 10 Cr içeren numunelerde Ni_3Al tarafında 164 HV ile 172 HV arasında ölçülmüştür.

Sertlik ölçümlerinden alınan sonuçlara göre % Cr içeren numunelerin Ni_3Al tarafındaki sertlik % Cr içeren numunelerden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Artan Cr miktarına bağlı olarak oda sıcaklığında Ni_3Al 'un sertliğin azaldığı, dolayısıyla yapının sünekliliğinin arttığı söylenebilir. Ancak Cr oranı arttıkça, sinterleme esnasında Cr difüzyonu ve lokal yüksek Cr nedeniyle sigma fazı olarak bilinen Cr-Ni bileşiği oluşmuştur. Bu oluşumun ara kesitte mikro çatlaklara yol açtığı gözlemlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada östenitik paslanmaz çelik SHS + sinterleme tekniğiyle Ni_3Al -Cr metallerarası bileşiği ile kaplanmıştır. Numunelerin tamamında başarılı kaplama tabakaları elde edilmiştir. Yüzey ıslatma amacı ile altlık ve kaplama tabakası arasına serilen Ni tozları bağlanmayı kolaylaştırıcı etkide bulunmuştur. Altlık östenitik paslanmaz çelik ve kaplama peletlerinin Ni içerikli olması Ni ara tabakanın etkinliğinde pay sahibidir. SEM, EDS ve XRD analizleri incelendiğinde numunelerin karakteristikleri şöyle sıralanabilir;

1.Oda sıcaklığında sünekliği artırmak için Cr ilave edilmiş Ni_3Al -Cr metallerarası bileşimini, in-situ, doğrudan SHS yöntemi ile östenitik paslanmaz çelik yüzeyine kaplamak, reaksiyon süresinin kısalığı nedeniyle mümkün değildir.

2. Ni_3Al -Cr metallerarası bileşimini östenitik paslanmaz çelik yüzeyine, kontrollü atmosferde, ara yüzeyde Ni ara tabaka kullanarak, SHS+ sinterleme yöntemi ile kaplamak mümkündür.

3.Ortalama boşluk oranı artan sinterleme sıcaklığı ile azalmaktadır. 1100°C de yapılan sinterlemelerde fazların sürekliliğini arttırıp artık fazların daha rahat dönüşümünü tamamladığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklık kompaktlama esnasında peletler içerisinde kalan gazların daha etkin çıkış yapmasına olanak sağlamaktadır.

4. Kompaktlama basıncı 100 MPa dan 200 MPa a yükseltildiğinde reaksiyonun daha iyi yayıldığı, reaksiyon ve harici gaz boşluklarının daha az olduğu gözlemlenmiştir. Kompaktlama basıncının arttırılması yaş yoğunluğu arttırarak tozların kesintisiz reaksiyona girmesini sağlamıştır. Bunun sonucu olarak gözeneklilik azalmaktadır.

5. Ni_3Al un γ' düzenli fazı (YMK kafesin köşe noktalarında Al, yüzeylerde Ni) Cr ilavesiyle düzensiz γ fazına dönüşmesi kafes sistemlerinin birbirine etkin bağlanmasında engelleyici unsur oluşturmaktadır. Cr miktarının artması, düzenli ve düzensiz Ni_3Al antifaz sınırlarında dislokasyon hareketini sınırlandırarak ara yüzeydeki mikro çatlakların oluşumunu arttırmaktadır. Ayrıca, Cr atomları bileşimdeki Al atomlarının yerlerini alıp Cr_2Ni_3 yapısını oluşturarak özellikle tane sınırlarında çatlaklara sebebiyet verdiği düşünülmektedir.

6. Artan Cr miktarı Ni_3Al kaplama tabakasının sünekliliğini arttırmıştır. Normalde oda sıcaklığında kırılğan olan Ni_3Al intermetaligi bu dezavantajından Cr sayesinde bir nebze olsun kurtulmuştur.

5.2. Öneriler

1. Metallerarası bileşiklerin kaplama uygulamalarında SHS+ sinterleme etkin bir yöntem olarak kullanılabilir.
2. Kovalent bağ ağırlıklı seramik ve intermetaliklerin kaplama uygulamalarında uygun yüzey ıslatıcı ara tabaka kullanımı bağlanmayı kolaylaştırabilir.
3. SHS reaksiyonunun sıcaklığını arttırıp hızını yavaşlatacak reaktant kullanımı araştırılabilir. Reaksiyonun bu özellikleri kazanması ara kesitte ergime oluşturarak sinterlemeye gerek bırakmadan tek seferde (in-situ) kaplamalara olanak verebilir.
4. SHS + sinterleme yöntemi farklı reaktifler ve altlık malzemeler ile çeşitlendirilip incelenebilir.
5. Kompaktlama basıncının yüksek tutulması kaplama katının gözenekliliğinin azalmasında ve boşluk oranının düşmesinde tercih edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **İbrahim ÇELİKYÜREK* & Remzi GÜRLER**, 2007 “BAZI DÜZENLİ METALLARARASI BİLEŞİKLERİN VAKUMDA ERGİTME ŞARTLARININ BELİRLENMESİ” Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalurji Enstitüsü, Batımeşelik, Eskişehir, Türkiye
- [2] **Aran, A. ve Temel, M.A.**, (2004), Paslanmaz Çelikler Yassı Mamuller, Sarıtaş Teknik Yayın, İstanbul
- [3] **Akkas, M.**, 2012, Östenitik Paslanmaz Çeliğin Bor Katkılı Ni₃Al ile Kaplanabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [4] **Kurt, U.**, 1988, Paslanmaz Çelik Kaynak Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [5] **Erdogan, M.**, 2000 “Mühendislik Alaşımlarının Yapı ve Özellikleri”, 2. baskı, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Sti., Ankara
- [6] **Odabaş, C.**, (2002), Paslanmaz Çelikler, Kaynak Tekniği San. ve Tic. A.Ş., İstanbul
- [7] ASM Metals Handbook, (1989), Arc Welding of Stainless Steels, Volume 6
- [8] www.key-to-steel.com
- [9] **Doruk, M.**, (1982), Korozyon ve Önlenmesi, ODTÜ, Ankara
- [10] **Honeycombe, R.w.K.**, (1992), Steels Microstructure and Properties, Edward Arnold, Great Britain
- [11] **Topbaş, M.A.**, (1993), Endüstri Malzemeleri, YTÜ, İstanbul
- [12] **Roberge, P.R.**, (1999), Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York
- [13] **Kılıç, M.**, (2009), ASI 1040 ve ASI 304 Paslanmaz Çelik Çiftinin Key-hole Plazma Ark Kaynak Yöntemiyle Birleştirilebilirliğinin Araştırılması
- [14] **Kılıç, M.**, (2013), NiTi ve Ni₃Al fonksiyonel derecelendirilmiş malzemesinin reaksiyon sentezlemesi yöntemiyle üretilmesinin araştırılması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [15] **ÖZDEMİR, Ö.**, (2004), Ni-Al İNTERMETALİK MALZEMELER Sakarya Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü, Esentepe Kampüsü-Adapazarı
- [16] **Stoloff N.S, Liu C.T. Deevi S.C.**, (2000), "Emerging Applications of Intermetallics", Intermetallics, Elsevier Science B.V., 1313-1320
- [17] Metals Handbook ASM, 1990, Metals Park, Ohio 10th ed. Vol.2, 913-939,
- [18] **Yörük, G.**, 2010, Yanma sentezi yöntemi kullanılarak intermetalik malzeme esaslı kaplama üretimi ve yüzey özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya

- [19] **EROL, M.**, 2004, "MgZrO₃ Esaslı Fonksiyonel Değişken Kaplamalarda Kullanılan Katmanların Aşınma Davranışlarının İncelenmesi ", Yüksek Lisans Tezi, SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü
- [20] **LA, P., BAI, M., XUE, O., LIU, W.**, 1999, "A study of Ni₃Al coating on carbon steel surface via the SHS casting route", Surface & Coatings Technology 113, pp. 44-51,
- [21] **Orhan, N.**,2011, İleri Malzemeler Ders Notları, F.Ü., Elazığ
- [22] **Kaya M.**, 2008, Toz metalurjisi ile üretilen NiTi şekil hatırlamalı alaşımların metalurjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [23] **Y. Chen, D.D.L.Chung**, (1996), Journal of Materials Science 31,2117-2122
- [24] **A. Erol, İ. Yıldız, A. Yönetken**,(2011), Ni-Al-Cr Kompozit Üretimi ve Mekaniksel Özelliklerinin Araştırılması, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), , Elazığ, Turkey
- [25] **ZIEBECK, K. R. A.- NEUMANN, U.** 2001, Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2 Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter Volume 32C, pp 69-72
- [26] **Al – Aql AA, Al- Salhi MS , Ansani M.I.** , 2002, Precipitation in Ni-35 at pct Cr Alloy, J. Material Science Technology V 18 No:1