

**NiAl METALLERARASI BİLEŞİĞİNİN KENDİ
KENDİNE İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK
SENTEZLEMESİ (SHS) İLE ÜRETİMİ**

Sezen SAYDAM TEKİN

**Yüksek Lisans Tezi
Metalürji Eğitimi Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Nuri ORHAN**

ARALIK-2014

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NiAl METALLERARASI BİLEŞİĞİNİN KENDİ KENDİNE İLERLEYEN
YÜKSEK SICAKLIK SENTEZLEMESİ (SHS) İLE ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sezen SAYDAM TEKİN

(101122106)

Anabilim Dalı: Metalürji Eğitimi

Programı: Kaynak Eğitimi

Danışman: Prof. Dr. Nuri ORHAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25 Kasım 2014

ARALIK-2014

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NiAl METALLERARASI BİLEŞİĞİNİN KENDİ KENDİNE İLERLEYEN
YÜKSEK SICAKLIK SENTEZLEMESİ (SHS) İLE ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sezen SAYDAM TEKİN

(101122106)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25 Kasım 2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nuri ORHAN

Diğer Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Hacer SOMENKİRAN
Yrd. Doç. Dr. GÖL TOSUN

(F.Ü)

(F.Ü)

(F.Ü)

[Handwritten signatures]

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın hazırlanmasında büyük desteğini gördüğüm danışman hocam Prof. Dr. Nuri ORHAN başta olmak üzere Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyeleri Yrd. Doç. Dr. Soner BUYTOZ, Yrd. Doç. Dr. İlyas SOMUNKIRAN ile deneylerin yapılmasında yardımcı olan Mustafa BEKEN ve Mustafa BÖLÜKBAŞI'na teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Sezen SAYDAM TEKİN
KASIM-2014

ÖZET

NiAl METALLERARASI BİLEŞİĞİNİN KENDİ KENDİNE İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZLEMESİ (SHS) İLE ÜRETİMİ

Metallerarası bileşikler, seramik ve metaller arasında yer alan ve iki metalin belli oranlarda bir araya gelmesi ile oluşan malzemelerdir. Bu malzemelerin en büyük özelliği, şekil hatırlama, yüksek sıcaklık sürünme, oksitlenme ve korozyon direnci ya da aşınma direnci gerektiren uygulamalar için cazip olmalarıdır. Nikel alüminidler de özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları için cazip malzeme grubunu oluştururlar. Bunlar içerisinde en iyi bilinenleri NiAl'dur. Öte yandan ergime sıcaklığı faz diyagramına göre yüksek (1638°C) olan NiAl, gevrekliği nedeniyle uygulamada henüz fazla yer bulamamıştır. Fakat bu konudaki çalışmalar devam etmektedir.

Kendi kendine ilerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlemesi (SHS), egzotermik reaksiyon vererek birleşen metallerin yeni bir malzeme üretildiği bir sentezleme yöntemidir. Bu yöntem son zamanlarda, özellikle metaller arası bileşiklerin üretilmesinde kullanılır olmuştur.

Bu çalışmada NiAl metaller arası bileşikleri SHS ile üretilmiştir. Üretim esnasında, ön tavlama sıcaklığı ve kompaktlama (soğuk presleme) basıncının malzemelerin mikroyapısı, sertliği ve yoğunluğu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Çalışmanın birinci bölümünde konuya giriş yapılmış, ikinci bölümde literatür çalışmaları ile metallerarası bileşikler anlatılarak Ni Alüminidleri hakkında bilgi verilmiş, SHS ve bu yöntemle Ni Alüminidlerin üretimi hakkında durulmuş ve konu ile ilgili literatür çalışmalarına yer verilmiştir. Üçüncü bölümünde Deneysel Çalışmalar, çalışmanın amacı, malzeme ve yöntemler paylaşılmış, Dördüncü bölümde deneysel sonuçlar irdelenmiş, beşinci ve son bölümde ise nihai sonuçlar ile öneri ve kaynaklar sunulmuştur.

Çalışmada, NiAl alüminidlerinin SHS ile başarıyla üretildiği, Ön tavlama ve daha yüksek soğuk presleme basıncının gözenekliliği azalttığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: NiAl, Metallerarası Bileşik, SHS, Reaksiyon Sentezlemesi

ABSTRACT

PRODUCTION OF NiAl INTERMETALLIC COMPOUND BY SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS)

Intermetallic compounds are intermediate materials between metals and ceramics which are composed of two metals. These materials are popular in shape memory effect and proper for very good high temperature creep, oxidation, and corrosion and wear properties wherever needed. Ni aluminates are attractive materials especially for high temperature applications. Among them the most known ones are NiAl. NiAl which has a higher melting point of 1638°C , on the other hand, has not found a wide application area due to brittleness. But the studies on its applicability have been going on.

Self Propagating High Temperature Synthesis (SHS), is a production method in which two metal giving an exothermic reaction in ignition come together to form a new material is a synthesis method. This method is being used in production of intermetallics recently.

In this study, an intermetallic NiAl was produced by SHS method. The effects of pre heating temperature and compact pressure on the microstructure, density and hardness of the final products were investigated. In the 1st chapter of the study an introduction takes place. In the second chapter intermetallics and nickel aluminates are discussed. In the third chapter SHS and production of nickel aluminates by SHS are given. In the fourth chapter materials and method in the fifth method results and recommendations are presented.

As a result it was seen that nickel aluminates could be produced successfully by SHS and increase in pre heating temperature and compact pressure decreased porosity.

Keywords: NiAl, Intermetallic, SHS, Reaction Synthesis.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTARETÜR ÇALIŞMASI.....	3
2.1. Metallerarası Bileşikler	3
2.2.1. Alüminyum Esaslı Metallerarası Bileşikler.....	5
2.2. Nikel Alüminidler	5
2.2.1. Ni ₃ Al.....	6
2.2.2. NiAl.....	8
2.3. SHS (Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlenmesi).....	8
2.3.1. Yanma Sentezi Üretim Teknolojileri	10
2.3.2. Yanma Sentezinde Yapı Oluşumunu Etkileyen Kimyasal ve Fiziksel Süreçler	11
2.4. Reaksiyon Sentezinin Avantaj ve Dezavantajları	12
2.5. Ni-Al Metallerarası Malzemelerin Üretimi	13
2.5.1. Reaksiyon Sentezi İşlemi.....	13
2.5.2. SHS Ateşleme Yöntemleri.....	13
2.5.3. Reaksiyon Sentezinin Avantaj ve Dezavantajları	18
2.5.4. Gözeneklilik	19
2.5.5. Sınırlı İşlem Kontrolü.....	19
2.6. Nikel Alüminatların Reaktif İşlenmesi.....	20
2.6.1. Basıncsız Reaksiyon sentezlemesi	20
2.6.2. Tozların Parçacık Boyutu ve Birbiriyle Bağlantısı	21
2.6.3. Parçacıklar Arası Katı Hal Difüzyonu.....	22

2.6.4.	Isıtma Oranı	22
2.6.5.	Atmosfer	23
2.6.6.	Ateşleme Sıcaklığı ve Ham (yaş) Yoğunluk.....	23
2.6.7.	Alaşım Elemanları İlavesinin Etkisi.....	23
2.7.	Ni Alüminidlerin Üretiminde Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlemesi (SHS).....	24
2.8.	Basınç Destekli Reaksiyon Sentezlemesi	26
2.8.1.	Reaksiyon Sıcak Presleme Altında Reaktif Sinterleme.....	26
2.8.2.	Reaksiyon Sıcak İzostatik Presleme.....	27
2.8.3.	Şok ve Dinamik (patlayıcı) Kompaktlama	28
2.8.4.	Yüksek Basıncıta Reaksiyon Sinterlemesi	28
2.8.5.	Tozu Enjeksiyonla Kalıplama.....	28
2.8.6.	Nikel Alüminatları Eritme ve Dökme İçin EXO-MELT™ Yöntemi	29
2.8.7.	Reaksiyonlu İnfiltrasyon (Emdirme).....	29
2.8.8.	Sıcak Ekstrüzyon Reaksiyon Sentezi	32
2.8.9.	Mikrodalga ile Yanma Sentezlemesi.....	32
2.9.	Ni Alüminatların Yüksek Sıcaklık Malzemesi Olarak Önemi	33
2.10.	Literatür Çalışmaları.....	37
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
3.1.	Çalışmanın Amacı.....	41
3.2.	Malzeme ve Yöntem	41
4.	DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ.....	46
4.1.	Mikroyapı Sonuçları.....	46
4.1.1.	Optik Mikroskop Sonuçları	46
4.1.2.	SEM ve EDS Sonuçları	50
4.1.3.	Mikrosertlik Sonuçları.....	52
4.2.	Numunelerin Yoğunluk Sonuçları	52
4.3.	Numunelerin Gözenek Yüzdesi Sonuçları.....	55
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	57
	KAYNAKLAR	58
	ÖZGEÇMİŞ.....	60

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	Ni-Al ikili faz diyagramı.....	6
Şekil 2.2.	Yanma sentezi modları: (a) SHS, (b) Eş zamanlı yanma.....	9
Şekil 2.3.	SHS işleminin fotoğraf ve şematik resmi	10
Şekil 2.4.	Yanma sentezi teknolojilerinin genelleştirilmiş şematik diyagramı.....	11
Şekil 2.5.	SHS ve ısı patlama reaksiyonlarında oluşan enerji aktarımı.....	17
Şekil 2.6.	NiAl için tipik bir RSİP çevrimi.....	27
Şekil 2.7.	Sıcak ekstrüzyon reaksiyonuyla sentezlenmiş NiAl ($49,1 \pm 2$ at % Ni).....	31
Şekil 2.8.	Yüksek sıcaklık işlem penceresinin şematik diyagramı	32
Şekil 2.9.	NiAl düzensiz ve düzenli yapı kristal kafesleri.....	34
Şekil 2.10.	Ni Alüminatların kayma sistemleri.....	35
Şekil 2.11.	Süperdislokasyon oluşumu.....	36
Şekil 3.1.	Numunelerin soğuk preslenmesi	42
Şekil 3.2.	Soğuk preslenmiş silindirik numuneler	42
Şekil 3.3.	Deney düzeneğinin şematik resmi.....	43
Şekil 3.4.	Reaksiyon odacığı fotoğrafı	43
Şekil 3.5.	Numunelerin yoğunluk ölçümlerinin yapıldığı AND-GR200 cihazı	44
Şekil 4.1.	1 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri.....	47
Şekil 4.2.	2 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri.....	47
Şekil 4.3.	3 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri.....	48
Şekil 4.4.	4 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri.....	48
Şekil 4.5.	5 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri.....	49
Şekil 4.6.	6 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri.....	49
Şekil 4.7.	7 nolu numunenin optik mikroskop görüntüsü.....	49
Şekil 4.8.	8 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri.....	50
Şekil 4.9.	9 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri.....	50
Şekil 4.10.	4 nolu numuneden alınan SEM görüntüsü ve EDS analizi	51
Şekil 4.11.	Deney numunelerinin mikrosertlik grafiği.....	52
Şekil 4.12.	Numunelerin yoğunluk ölçüm sonuçlarının grafiği.....	53
Şekil 4.13.	6 nolu numunedeki yanma boşlukları.....	54
Şekil 4.14.	6 MPa işlem basıncında % gözeneklilik	56
Şekil 4.15.	10 MPa işlem basıncında % gözeneklilik	56

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Nikel alüminatların oluşum entalpileri ve ısı kapasiteleri	16
Tablo 2.2. Ni-Al bileşiklerinin adyabatik sıcaklığı.....	16
Tablo 2.3. SHS (kendi kendine ilerleyen sentezleme) tahminleri	18
Tablo 3.1 Kullanılan Ni ve Al tozlarının özellikleri	41
Tablo 4.1. Deney numuneleri tablosu	46
Tablo 4.2. Deney numunelerinin EDS sonuçları	51
Tablo 4.3. Deney numunelerinin mikrosertlik değerleri	52
Tablo 4.4. Deney numunelerinin Yoğunluk değerleri.....	52
Tablo 4.5. Deney numunelerinin % gözeneklilik sonuçları	55

1.GİRİŞ

Gelişen teknoloji yeni malzemelere ihtiyacı artırmaktadır. Bu malzemeler genel olarak aşınma, kırılma tokluğu, hafiflik, korozyon, yorulma, oksidasyon ve yüksek sıcaklığa dayanım özelliklerine sahip malzemelerdir. Metaller arası bileşikler çok farklı fiziksel ve mekanik özellikleri nedeniyle zor çalışma şartlarında kullanılabilmesi için üzerinde çok çalışılan malzemelerdendir. Metallerarası bileşikler metaller ile seramikler arasında yeni bir malzeme grubu olarak değerlendirilmekte ve gelecekte bu iki malzeme grubu arasındaki boşluğu dolduracağına inanılmaktadır.

Modern mühendislik seramikleri ise daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmekte, fakat kovalent bağlanma nedeni ile kırılğan 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 süper alaşımlardan daha yüksek mukavemet gösterirken, bağlanmanın hala metalik karakterde olmasından dolayı seramiklere göre daha az kırılğandırılar. 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.

Jet motorlarının performansı çalışma sıcaklığı arttıkça artar. Bu yüzden halen 1050 ila 1100°C olan çalışma sıcaklığını çok daha yukarılara çekecek malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Tek kristalli NiAl oldukça sünektir. Yalnız, çok kristalli formu düşük sıcaklıklarda gevrektilir. Çok kristalli Ni_3Al 'ın gevrek olan bölgesi tane sınırlarıdır.

Öte yandan, NiAl'ın yoğunluğu nikel esaslı süper alaşımların yaklaşık üçte ikisi, termal iletkenliği bileşime ve sıcaklığa bağlı olarak nikel esaslı süperalaşımların 4 ile 8 katıdır. Oksidasyon direnci mükemmel olup birçok metaller arası bileşiklerle karşılaştırıldığında plastik deformasyon kabiliyetini kolaylaştıran basit düzenli hacim merkezli kübik (CsCl) kristal yapıya sahiptir. NiAl'ın potansiyel uygulamalarından birisi yüksek basınçlı türbin panelleridir [1]

Dolayısıyla, NiAl'un üretimi önemli bir teknik konudur. Üretim yöntemlerinden birisi Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS) yöntemidir. Reaksiyon

sentezlemesi de denilen bu yöntemde, bileşigi verecek oranlarda karıştırılan Ni ve Al tozları, soğuk preslendikten sonra, ateşlenir. Egzotermik reaksiyon yanması parça boyunca ilerleyerek metallerrarası bileşigi oluşturur.

Bu alışmada, SHS yöntemi kullanılarak NiAl metallerrarası bileşigi üretilmiş, üretim parametrelerinin (Soğuk presleme basıncı ve n tavlama sıcaklığı) mikroyapı, sertlik ve yoğunluk üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. LİTARATÜR ÇALIŞMASI

2.1. 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. [2].

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 (OisZr , Cu_9Al_4 , $\text{Cu}^\wedge\text{Sn}$, Ag_5Zn ,...)

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 metallerearası bileşikler farklı kristal yapıda oluşurlar. Pek çok kristal yapı, geometrik sıkı paket (hsp) 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 [2].

Metallerearası bileşiklerin düzenli latileri 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 metallerearası bileşikte (Ni_3Al , Cu_3Au) gözlenmiştir [2].

Kuvvetli metallerearası bileşiklerin gevrekliklerinden dolayı yapısal uygulamalar için şekillendirilmeleri oldukça zordur. Üretilebilseler bile; düşük kırılma tokluğu, yüksek çentik hassasiyeti, aşırı yorulmadan kaynaklanan çatlak büyümesi ve düşük süneklik özellikleri bu malzemelerin kullanım alanlarını oldukça sınırlandırmaktadır. Ayrıca metallerearası bileşikler küçük kompozisyon değişikliklerine ve hidrojen içeren ortamlara karşı aşırı hassastırlar. 1970'li yıllarda fiziksel metalurji prensipleri kullanılarak alaşım dizaynı ile metallerearası bileşiklerin üretilebilirliklerinde ve mekanik özelliklerinde gelişmeler sağlanmıştır. Bunun için yapı kontrolü, mikroalaşımlama ve makroalaşımlama yapılmaktadır. Co_3V 'un sünekliği Fe ile makroalaşımlama yapılarak iyileştirilmiştir. Fe ilavesi, ortalama elektron konsantrasyonunu azaltarak bileşiğin yapısını hegzagonal yapıdan kübik yapıya dönüştürmüştür. Kübik $L1_2$ yapılı $(Fe,Co,Ni)_3V$ 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 makroalaşımlama yapılarak süneklik özellikleri iyileştirilmiştir. Çok kristalli Ni_3Al bileşiğine ilave edilen bor'un tane sınırlarına segregasyonu ile tanelerearası kırılma önlenerek kırılma tarzı değişmekte ve süneklik değeri hızla artmaktadır. Mikroyapı kontrolü ile de metallerearası bileşiklerin sünekliği iyileştirilmektedir. $NiAl$ bileşiğinin tane boyutu inceltilerek $400^{\circ}C$ den yüksek sıcaklıklarda süneklik değeri artırılmıştır. Ni_3Al bileşiğinin sünekliğinin artırılmasında

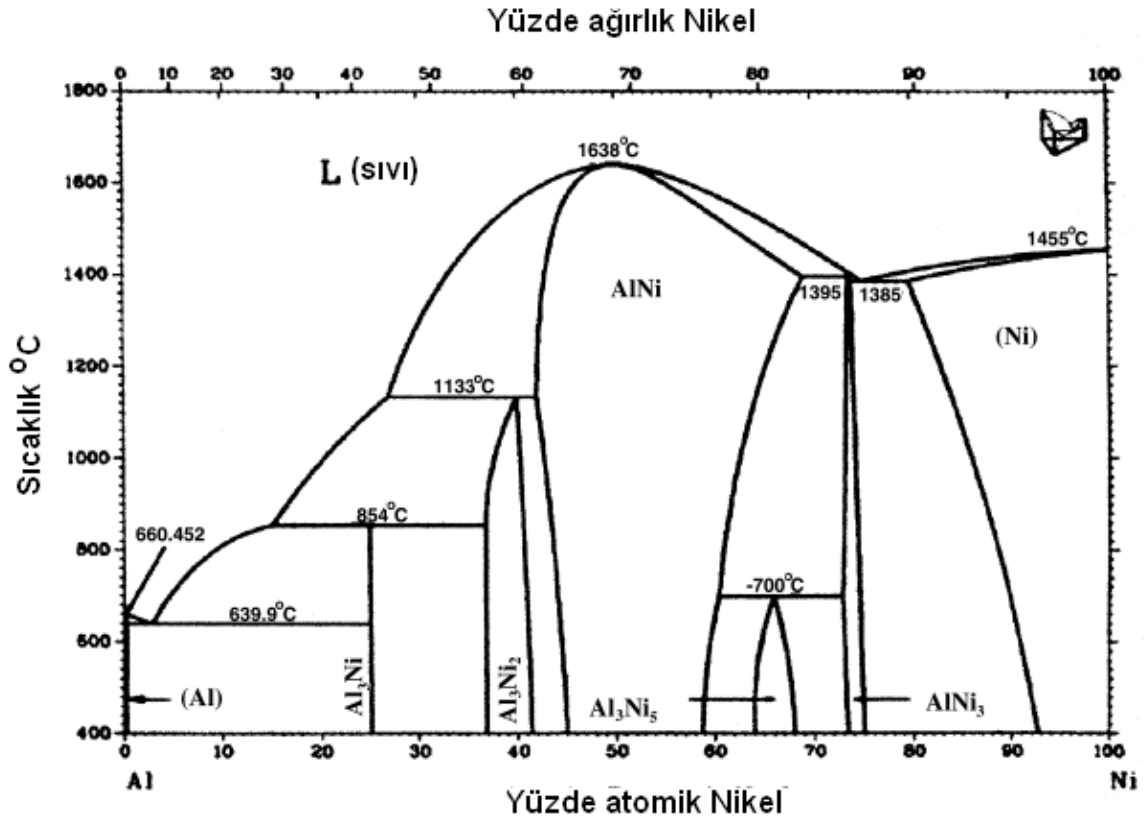
diğer bir yaklaşım ise yönlü katılaşmadır. Bunlar kuvvetli metallerarası bileşiklerde yüksek süneklik değerlerine ulaşmada örnek uygulamalar olarak verilmektedir [2].

2.2.1. 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].

2.2. Nikel Alüminidler

Ni-Al ikili faz diyagramında (Şekil 2.1) Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5 , $NiAl$, Ni_3Al metallerarası bileşikleri mevcuttur. Bu metallerarası bileşiklerden nikelce zengin $NiAl$ yüksek sıcaklık uygulamalarına ve kaplama işlemlerine aday malzemedir. 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. $NiAl$ ise hacim merkezli kübik (HMK) yapının bir türevi olan B2 yapısına sahiptir [2].



Şekil 2.1. Ni-Al ikili faz diyagramı

2.2.1. 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.

Akma mukavemeti artan sıcaklıkla birlikte maksimuma ulaşır ve sıcaklık artışı ile birlikte malzemede normal yumuşama gözlenir. Bu durum Ni₃Al'un plastik deformasyonunu sınırlandıran süperlatis 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 taneler arası çatlak oluşumunu yavaşlattığı tespit edilmiştir. Tabakanın yapışması, Cr ve oksijene affinitesi olan Ti, Zr, Hf ve nadir toprak element ilavesiyle geliştirilmektedir [2].

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 [3].

Ayrıca alüminidler katı-eriyik etkisi ile sertleştirilebilmektedir. Farklı alaşımların $1000^{\circ}C$ '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, Alüminyumca 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 aşınma dirençleri yüksektir [2].

2.2.2. NiAl

Ni-Al sisteminde yaklaşık % 40 Ni içeriğinden itibaren Hacim Merkezli Kübik yapı esaslı B2 tip kristal yapıya sahip tek faz şeklinde oluşmaya başlar. NiAl'un fiziksel özellikleri yüksek sıcaklık uygulamaları için L1₂'den daha uygundur. Yüksek ergime noktasına (1638°C) düşük yoğunluk (5.86 gr/cm³) ve daha yüksek Young modülüne (294 GPa) sahiptir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda mükemmel oksidasyon direnci gösterir. Oksidasyon direnci, 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 kristali 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 [4].

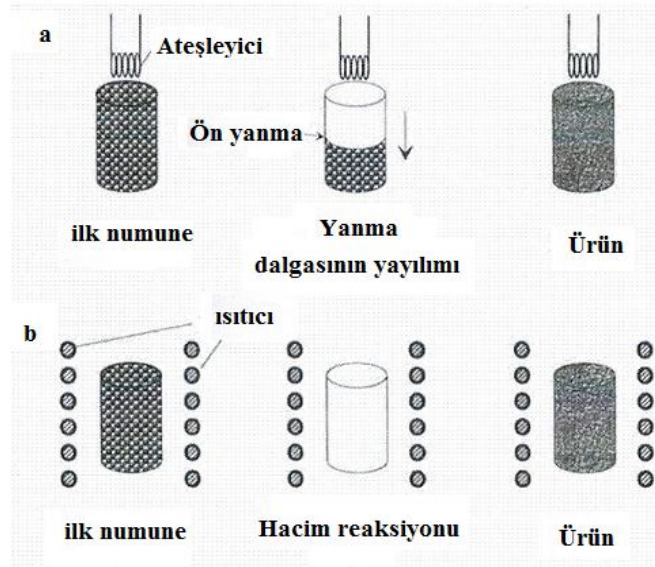
2.3. SHS (Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlenmesi)

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 2.2'de gösterilmiştir.

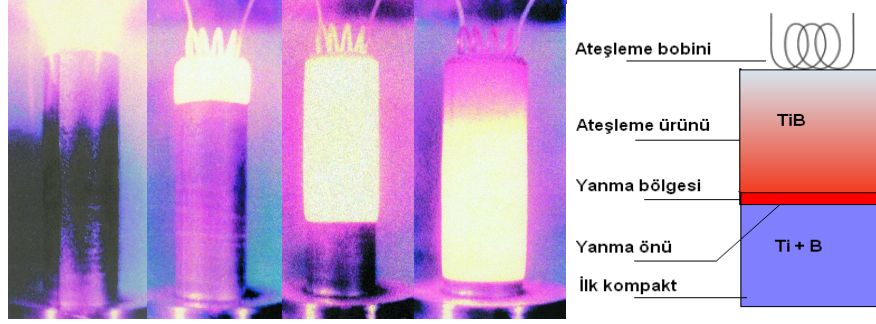
Yanma sentezinin (YS) ilk moduna kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS) denir (Şekil 2.2.a). Bu sentezlemede, karıştırılan tozlardan üretilen bir briket (kompakt), bir ucundan bir tungsten bobin yardımı ile ateşlenir ve bu uca başlayan reaksiyon bir dalga şeklinde ilerleyerek, tozların 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 (Şekil 2.2.b). Bu yöntemde, soğuk preslenmiş tozun bütünü ateşleme sıcaklığına kadar bir fırın içerisinde ısıtılır. Bu sıcaklıkta soğuk preslenen toz aniden ürüne dönüşür. Her iki ateşleme yöntemi de geçmişte, nikel alüminatların üretiminde kullanılmış olan yöntemlerdir [5] .



Şekil 2.2. Yanma sentezi modları: (a) SHS, (b) Eş zamanlı yanma.

Yanma sentezlenmesinin prensibi, Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Burada 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 [5].



Şekil 2.3. SHS işleminin fotoğraf ve şematik resmi

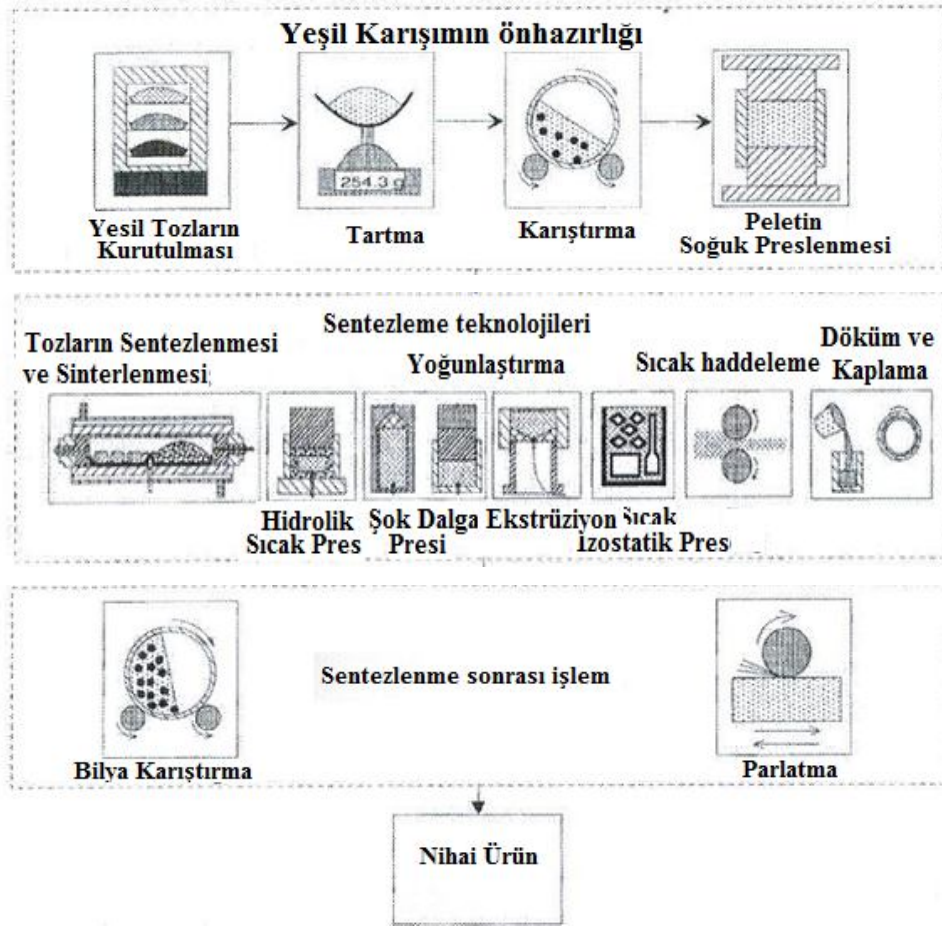
Yanma sentezi ile sentezlenen ürünlerin sayısı 1970 ve 1980'li yıllarda hızlı bir şekilde artmış ve şu anda 400 farklı bileşiği aşmaktadır. Özellikle, karbürler (TiC , ZrC , SiC , B_4C , vb), borürler (TiB_2 , ZrB_2 , MoB_2 , vb), silisidler (Ti_5Si_3 , TiSi_2 , MoSi_2 , vb), nitritler (TiN , ZrN , Si_3N_4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

2.3.1. 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 Şekil 2.4'te sunulmuştur.

İlk adım genelde toz metalurjisi kullanılan prosedürlere benzer olarak burada reaktant tozlar kurutulur (örnek, vakum altında $80\text{-}100^\circ\text{C}$ 'd), uygun miktarlarda tartılır ve karıştırılır (örnek; bilya karıştırma). Bazı uygulamalar için, özellikle düşük gözenekli veya gözeneksiz malzeme üretimi için, yeşil(ham) karışımın soğuk preslenmesi gereklidir [5].



Şekil 2.4. Yanma sentezi teknolojilerinin geliştirilmiş şematik diyagramı

2.3.2 Yanma Sentezinde Yapı Oluşumunu Etkileyen Kimyasal ve Fiziksel Süreçler

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 [5].

2.4. 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 yoğunlaşma 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 nitrürlenmiş demir alaşımlar);
- Korozyif ortamın 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, 10⁵ 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 [5].

2.5. Ni-Al Metallerarası Malzemelerin Üretimi

2.5.1. Reaksiyon Sentezi İşlemi

Ni-Al faz diyagramı 5 tane metallerarası faz içerir (Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5 , $NiAl$ ve Ni_3Al). Bu bileşiklerden $NiAl$ ve Ni_3Al şimdiye kadar yüksek sıcaklık yapı malzemeleri ve kaplama uygulamaları için oldukça büyük bir bilimsel ilgi odağı olmuştur. Bu doğal bir durumdur Çünkü her iki bileşik de faz diyagramında ergime sıcaklığı en yüksek olan bileşiklerdir. Yoğunlukları nispeten düşük, dayanımları iyi ve yüksek sıcaklıktaki korozyon ve oksitlenme dirençleri de yüksektir. $NiAl$ 'un ergime sıcaklığı ($1638^{\circ}C$)'dir; Ne var ki, $NiAl$ düşük sıcaklıkta gevrek olup, yüksek sıcaklıkta zayıf dayanıma sahiptir. Yine de, tane küçültme yolu ile dayanım artışı ve bir ikinci faz ile de yüksek sıcaklıkta artış elde edilebileceği teorik olarak gösterilmiştir.

Bu bileşiklerde ilgi odağını, bu malzemelerin Ni esaslı süper alaşımların yerine kullanılması oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklık korozyonu ve oksitlenmeye karşı gösterdikleri direnç, bu malzemeleri, reaksiyonla sentezlenmelerinin mümkün olduğu yüksek sıcaklık kaplaması uygulamaları için çekici kılmaktadır.

Bu nedenle, bunların ticari kullanım amacıyla üretilibilmeleri, büyük bir endüstriyel öneme sahiptir. Yanma sentezlemesi (CS) veya Reaksiyon sentezlemesi (RS), seramikler, metallerarası bileşikler ve bunların kompozitlerinin, ergime sıcaklığının çok altındaki bir sıcaklıkta ve çok kısa sürelerde üretilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Bu işlemle sağlanan enerji tasarrufu ve ekonomik yararlar, geniş bir şekilde yayımlanmıştır. Bu konuda birçok araştırmacı tarafından hazırlanmış derlemeler ve deneysel sonuçları içeren birçok yayın bulunmaktadır.

2.5.2. SHS Ateşleme Yöntemleri

Reaksiyonla sentezleme (yanma sentezlemesi), ham ürünlerin, ateşlenir ateşlenmez ekzotermik bir reaksiyonla, bir anda istenen ürünlere dönüştüğü işlemin adıdır. İşlem iki alt ateşleme yöntemine ayrılabilir. İlkine, kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (SHS) 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 ısıl 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.

Reaksiyonla sentezleme yöntemindeki önemli bir parametre, adyabatik sıcaklık (T_{ad})' tır. Tozu nihai ürüne dönüştüren reaksiyon egzotermik bir reaksiyon olup, reaksiyon o kadar hızlı gerçekleşir ki; koşulları adyabatik kabul edilebilir. Bu nedenle, bütün oluşum ısının 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)

$$\Delta H_{f,298}(Ni_aAl_b) + \int_{298}^{T_R} C_p(a \cdot Ni + b \cdot Al) dT = \int_{T_R}^{T_{ad}} C_p(Ni_aAl_b) dT \quad \dots\dots\dots(2)$$

$T_{ad} \geq T_m$ için

$$\Delta H_{f,298}(\text{Ni}_a\text{Al}_b) + \int_{298}^{T_R} C_p(a \cdot \text{Ni} + b \cdot \text{Al}) dT$$

$$= \int_{T_R}^{T_{ad}} C_p(\text{Ni}_a\text{Al}_b) dT + v H_m + x \int_{T_m}^{T_{ad}} C_p(\text{Ni}_a\text{Al}_b, \text{ergiyik}) dT \quad (3)$$

$T_{ad} = T_m$ olması durumunda, $v = 0-1$ ve $x=0$ olur. $T_{ad} > T_m$ olması durumunda ise, $v=x=1$ olur. $C_p(\text{Ni}_a\text{Al}_b, a \text{ Ni} + b \text{ Al}) = \text{Ni}_a\text{Al}_b$ 'nin özgül ısı kapasitesi, $a \text{ Ni} + b \text{ Al}$ ise elementer reaksiyon öncesi toz karışımının özgül ısı kapasitesidir ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$). 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 =NiAl_b'nin ergime entalpisidir (ergime gizli ısısı).

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 sıcaklığı 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 [6].

Nikel alüminatlar için adyabatik sıcaklıklar ve termodinamik özellikler birlikte Tablo 2.1 ve 2.2’de verilmiştir [6].

Tablo 2.1. Nikel alüminatların oluşum entalpileri ve ısı kapasiteleri

Bileşik	$\Delta H_{f,298}(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H_m(\text{kJ mol}^{-1})$	Özgül Isı Kapasitesi ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Al_3Ni	-150.624	38*	$= 43.144 + 138.406 \times 10^{-3}T + 14.611 \times 10^5T^{-2} - 67.314 \times 10^{-6}T^2$
Al_3Ni_2	-282.42	56*	$= 106.067 + 34.303 \times 10^{-3}T - 0.001 \times 10^5T^{-2} + 0.003 \times 10^{-6}T^2$
NiAl	-118.407	63	$= 41.925 + 13.6 \times 10^{-3}T - 0.033 \times 10^5T^{-2} + 0.1 \times 10^{-6}T^2$
Ni_3Al	-153.134	50*	$= 88.491 + 32.218 \times 10^{-3}T + 0.001 \times 10^5T^{-2} - 0.001 \times 10^{-6}T^2$

* Düzenli alaşımlara ait termodinamik bağıntılardan hesaplanmıştır

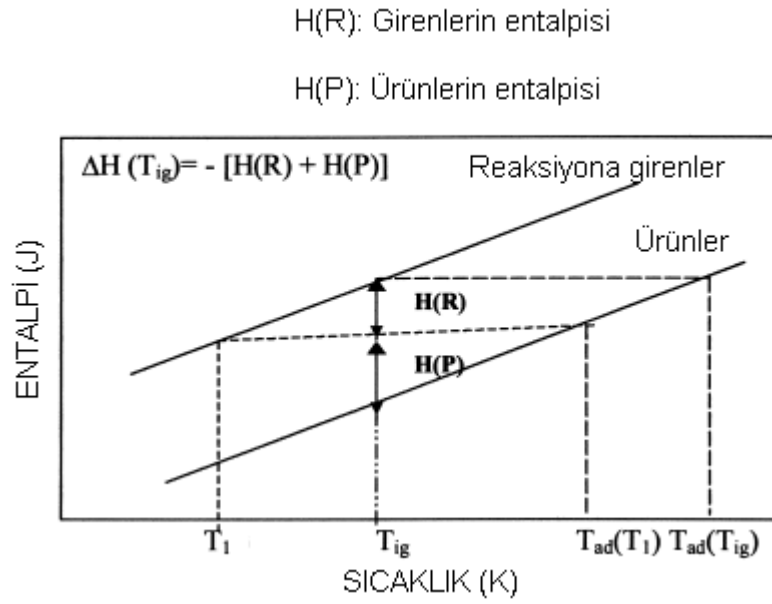
Tablo 2.2. Ni-Al bileşiklerinin adyabatik sıcaklığı

Bileşik	298 K'de Oluşum Isısı $\text{K (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$T_m(\text{K})$	$^a T_{\text{start}} = 298 \text{ K için}$ T_{ad}
Ni_3Al	-153.1	1668	1586.5
NiAl	-118.4	1911	1911
Ni_2Al_3	-56.5	1406	1406
NiAl_3	-150.7	1127	1127

$^a T_{\text{start}} = \text{Ateşleme öncesi yeşil elementer briketin öntav sıcaklığı}$

SHS 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}) yükseltilir. 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 ardarda 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 ısını artıracak ısı miktarı azalır ve bu yüzden SHS ‘ deki T_{ad} değerinin ısı patlama reaksiyonlarındakinden daha az olduğu bilinir. Şekil 2.5’te, bir SHS ve ısı patlama reaksiyonlarında oluşan enerji aktarımını göstermektedir [6].



Şekil 2.5. SHS ve ısı patlama reaksiyonlarında oluşan enerji aktarımı

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:

$$\begin{aligned} (T_{ad} - T_{ig}) &\geq C_p(\text{reaksiyona girenler}) \\ (T_{ig} - T_{start}) &< C_p(\text{ürünler}) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(4)$$

olursa kendi kendine ilerleyen bir reaksiyon meydana geleceği öne sürülmüştür. T_{tg} ve T_{start} sırasıyla, ateşleme ve ön tavlama sıcaklıklarıdır. $C_p(\text{ürünler})$ T_{ad} ve T_{tg} arasındaki ortalama özgül ısı, $C_p(\text{reaksiyona girenler})$ ise T_{start} ile T_{tg} arasındaki ortalama özgül ısıdır. 4 nolu denklem dört Ni-Al metallerarası bileşiklere uygulandığında, elde edilen sonuçlar Tablo 2.3’de verilmiştir [2]:

Tablo 2.3. SHS (kendi kendine ilerleyen sentezleme) tahminleri

Bileşik	T_{ad}	T_{start}	T_{tg}	$(T_{ad}-T_{tg})/(T_{tg}-T_{start})$	$C_p(\text{Girenler}) / C_p(\text{Ürünler})$
Al_3Ni	1127	298	900	0,38	0,24
Al_3Ni_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

Bu sonuçlar, 4 nolu denkleme göre, bileşiklerin hepsinin ön ısıtma gerekmeden oda sıcaklığında SHS(kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi) işlemini gerçekleştirdiğini göstermektedir. Naiborodenko v.d. ise Ni_3Al ve Al_3Ni in nabızlı (ritmik atan) rejimde (yani kararsız rejimde) yanmaya maruz kalabileceğini ve parçacık boyutu büyüdüğünde ($63 \mu m$) ise yanmanın tamamen meydana gelmediğini bildirmişlerdir.

Bu daha büyük elemanter başlangıç parçacık boyutunun sonucudur. Aslında, Ni_3Al son zamanlarda oda sıcaklığında, Naiborodenko’nunkinden daha küçük parçacık boyutu kullanılmaksızın SHS yöntemi ile üretilmiştir. Elemanter parçacık boyutunun numunelerin yanma davranışı ve nihai ürün üzerinde önemli bir etkisi vardır. Dolayısıyla dikkate alınması gerekir.

Yine vurgulanması gerekir ki, 4 nolu denklem SHS 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, SHS reaksiyonlarının başlaması üzerinde dramatik bir etkisi vardır.

2.5.3. Reaksiyon Sentezinin Avantaj ve Dezavantajları

Reaksiyon sentezinin bir üretim işlemi olarak kullanım avantajları şunlardır:

1. Düşük işlem sıcaklıkları,
2. Düşük enerji girdisi ve kısa işlem süreleri,
3. Geleneksel işlem ekipmanları yani düşük ekipman maliyeti,

4. Saf ürün eldesi (düşük kaynama sıcaklığına sahip empüriteler nedeniyle), ve
5. Nihai şeklin bir defada elde edilebilmesi.

Reaksiyon sentezinin dezavantajları da şunlardır:

2.5.4. Gözeneklilik

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

a. Briket zaten gözeneklidir ve sentezleme sonrasında, malzemedeki büzülme yoksa malzeme içinde kalır.

b. 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.

c. Reaksiyon esnasında oluşan gazların oluşması ve kaynama noktası düşük empüritelerin gaz haline dönüşerek malzeme içinde hapsolması. Yüksek sıcaklıkta bu fazların genişlemesi gözeneklere yol açar ve hatta bazı durumlarda şiddetli reaksiyonlarda, briketi patlatır.

d. Eğer ürün NiAl da olduğu gibi, yanma sıcaklığında erirse, katılaşma 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 [6].

2.5.5. 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.

2.6. Nikel Alüminatların Reaktif İşlenmesi

2.6.1. Basınçsız Reaksiyon sentezlemesi

Isıl patlama durumunda, nikel alüminatların reaksiyonla sentezi, nikel ve alüminyum tozlarının bir turbula mikser yada bilyalı bir karıştırıcıda gerekli sitokiyometrik oranlarda karıştırılmasını içerir. Çalışmaların çoğunda karbonil nikel tozu ve helyumla atomize edilmiş alüminyum tozu (minimum miktarda yüzey oksiti içeren) kullanılmıştır. Karıştırılan toz daha sonra bir kalıp içerisinde, ya tek yönde ya da izostatik bir şekilde basılarak, yeşil (yaş) briket haline getirilir.

Gözenekli briketler, reaksiyon esnasında buharlaşabilip istenmeyen gözenekliliğe yol açan emilmiş maddeleri uzaklaştıracak orta bir sıcaklıktaki bir vakum fırınına yerleştirilerek gazları alınır. Daha sonra da bir fırına koyularak ateşleme sıcaklığına (T_{ig}) kadar ısıtılır. Nikel alüminatları üzerine son çalışmaları Misiolek v.d., Philpot v.d., ve Miura v.d., yapmışlardır.

Misiolekin çalışması Ni_3Al bileşiği üzerine odaklanmış iken, Philpot ve Miura sırasıyla $\leq$ atomik %30 Al ve $\leq$ atomik %50 Al üzerinde yoğunlaşmışlardır. Reaksiyon sentezinde kullanılan yüksek ısıtma ve soğutma oranlarından hareketle(nedeniyle), şekil hafızalı Ni-atomik %36,8 Al da üretilmiştir. $NiAl$ bileşiği, genelde metallerarası bileşiklerin incelenmesinde kullanılan model bir malzemedir. Toz boyutu, sıcaklık, sıcaklıkta kalma süresi, ısıtma hızı, fırın atmosferi ve sitokiyometri gibi işlem parametrelerinin ürün üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Bu çalışmalardan elde edilen ana bulgu, $NiAl$ bileşiğini oluşturacak tozlar arasındaki reaksiyon ara aşamalardan geçerek meydana gelir. Yine son zamanlarda $NiAl$ 'un SHS esnasında fazların tespiti için zaman-çözümlü (resolved) X-ışını difraksiyonu (TRXRD) uygulanmıştır. Reaksiyon önce, geçici bir sıvı faz, bir ötektik veya alüminyum, oluşturur (ötektik 640 °C' de oluşur, alüminyum 660 °C' de ergir). Geçici sıvı faz daha sonra, briket boyunca hem nikeli hem de alüminyum tüketerek ve en sonunda da yanma dalgası içinde $NiAl$ 'u çökeltirerek yayılır. Oluşan sıvı faz geçicidir ve bu durumdaki reaksiyon sentezi ya da reaktif sentezleme, geçici sıvı faz sinterlemeye benzemektedir. Düşük ısıtma hızları, sıvı faz oluşmadan önce, alüminyumca zengin metaller arası bileşiklerin oluşmasına yol açabilir.

Ergime noktası, ötektik sıcaklıktan sadece 20°C yüksek olduğu için, Ni-Al'un başarılı reaksiyon sentezlemesinde, alüminyumun ergimesi kaçınılmazdır. Ni ile Al'un reaksiyonu esnasında bir sıvı fazın varlığının (ötektik/alüminyum) en son ürünün yoğunluğu üzerinde belirgin bir etkisi olduğu bulunmuştur. Sıvı fazın miktarı Al miktarının atomik yüzde olarak %25 ten %50 ye kadar artması halinde, arttığı belirlenmiştir. Alüminyumun miktarı atomik % olarak %28' i aştığında, briketin çökmesi beklendiğinden, tamponlanma gereği duyulur [6].

2.6.2. Tozların Parçacık Boyutu ve Birbiriyle Bağlantısı

Tozların parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve kapiler kuvvetlerle yoğunlaşmasına neden olan geçici bir sıvı fazdan bahsettiğimiz için, düşük ergime sıcaklığına sahip olan fazın (Al), briketin her yerinde birbiriyle bağlantılı olması önemlidir. Reaksiyon sıcaklığında sıvı fazın meydana gelmediği alanlarda gözenek oluşacaktır. Birbiriyle bağlantı, geçici sıvı fazın briketin her yerinde üniform bir kapilerite sağlar ve yoğunluğu artırır. Birbiriyle bağlantı, aynı zamanda parçacık boyut oranına da bağlıdır. Sitokiyometrik NiAl bileşiminde, alüminyumun hacim oranı % 34' tür.

Biggs böyle bir hacim oranı durumunda, düşük ergime sıcaklığına sahip olan alüminyumun parçacık boyutunun nikelinkinden en az 2,5 kat daha küçük olması gerektiğini gösterdi. Misiolek vd. 45 um luk nikel tozlarını değişik boyutlarda alüminyum tozları ile sentezlediler. 18 µm dan daha büyük alüminyum tozları kullanılması halinde, alüminyum tozları arasındaki bağlantı kayboldu ve gözenekli bir yapı elde edildi. Alüminyum tozun boyutu artırıldıkça, yoğunlaşmayı sağlayan kapiler kuvvetin de azalması beklenir. Ayrıca, sıvı faz reaksiyonunun ve yayılmasının hızlı olması nedeniyle, özellikle alüminyum boyutunun büyük olduğu durumlarda, gözenek oluşumunun kaçınılmaz olacağı kabul edilir.

Eğer toz boyutu doğru seçilmezse, eksik reaksiyon da meydana gelebilir. Genel kural şudur: parçacık boyutu arttıkça, reaksiyon tamamlanamayabilir, yanma sıcaklığı azaltılır ve mikro yapı metallerarası fazların bir karışımından oluşur. Son zamanlarda, Ni/Al oranının 1/3 olduğu, kalınlığı 25 um' dan daha büyük olan Ni ve Al folyolar için, maksimum sıcaklığın azaldığı ve reaksiyonun tamamlanmadığının gözlemlendiğine dair benzer bulgular bildirilmiştir [6].

2.6.3. Parçacıklar Arası Katı Hal Difüzyonu

Ötektik Al/Al₃Ni reaksiyondan önce gelse de reaksiyon esnasında yapılan DTA (Diferansiyel Isıl Analiz) ve elde edilen sıcaklık profilleri, reaksiyonun ötektiklerden (640°C) daha düşük sıcaklıklarda, mesela 550 °C' de, oluşabildiğini kanıtlamıştır. Bu, ötektik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda, alüminyum ve nikel parçacıkları arasında oluşan katı hal difüzyonuna bağlanabilir. Bu katı hal reaksiyonları, ağırlıklı olarak, Al₃Ni ve Al₃Ni₂ gibi alüminyumca zengin bileşikler oluşturur. Bu reaksiyonlar egzotermiktir (ısıveren) ve dolayısıyla briketin sıcaklığını mesela 550°C'den ötektik sıcaklık olan 640°C'ye yükseltir. Bu şekilde de bir reaksiyon tetikler. Bu bileşiklerin oluşması difüzyon çiftleriyle yapılan çalışmalarda yoğun bir şekilde incelenmiştir. Bu bileşiklerin oluşması, briketin şişmesine ve nikel ve alüminyum arasında dengelenmemiş difüzyon nedeniyle de Kirkendall gözenekliliğine yol açabilir.

Son zamanlarda, briketin sıcaklığını ötektik sıcaklığına yükselten NiAl oluşumu nedeniyle, 600°C civarında yüksek ısıtma hızları (20°C/dak) için bir ön yanma aşamasının var olduğu bildirilmiştir. Ni₃Al bileşimi için olduğu gibi, düşük alüminyum miktarlarında, katı hal difüzyonu ile oluşan alüminyumca zengin metaller arası fazların oluşumu, reaksiyon ateşleme sıcaklığına ulaşıldığı zaman mevcut alüminyum miktarını azaltabilir ve bunun da zararlı bir etkisi olur. Bununla beraber, mesela NiAl gibi alüminyumun hacim oranının büyük olduğu bileşimler için, bu fazların oluşumu esasen mesela Ni+Al=NiAl gibi ürünün ergimesine neden olan egzotermik reaksiyonları azaltan bir tampon etkisi yapar. Bu bileşiklerin doğru miktarlarda oluşumunun Ni+Al=NiAl reaksiyonunu seyrelttiği ve erimesini engellediği gösterilmiştir. Aynı tampon bileşikler reaksiyonda tüketilmektedir. Aslında, 400°C'den yüksek sıcaklıklar ve düşük ısıtma oranları ile çalışıldığında, Ni-Al sistemi için katı hal difüzyonu daima hesaba katılmalıdır [6].

2.6.4. Isıtma Oranı

Isıtma oranının etkisi iki ısıtma tipi ile ortaya konulur. Birincisi, ısıtma hızı azaldıkça, katı hal difüzyonu meydana gelme ihtimali artar. İkincisinde, eğer ısıtma oranı çok yüksek ise, işlem kontrolü kaybolur ve briketin yüzeyi iç kısımdan daha hızlı bir şekilde reaksiyon sıcaklığına yükselir. Bu da ısıl patlamanın aksine, yüzeyde başlayan reaksiyonun KİYSS tarzında daha soğuk olan iç kısma doğru hareket etmesine yol açabilir. Yine, Ni₃Al'un reaksiyon sentezlemesinde, argon ve hidrojen atmosferleri kullanıldığında

ve ısıtma hızı 30 K/dak'dan 3 K/dak'ya düşürüldüğünde, muhtemelen Kirkendall gözenekliliği nedeniyle, şişme meydana geldiği bildirilmiştir. Dolayısıyla, orta hızda bir ısıtma rejimi tavsiye edilir.

2.6.5. Atmosfer

Nikel alüminatların reaksiyon sentezlemesinde yoğunluk açısından en iyi sonuçlar, reaksiyon vakum altında gerçekleştirildiği zaman elde edilir. Vakum, çevreye ısı kayıplarını azaltır ve yanma sıcaklığına ulaşma süresini bir parça da uzatır. Esas itibariyle, dâhili gözeneklilik, yoğunluğu artıracak şekilde yok edilir. Argon ya da hidrojen kullanıldığında, ısı, reaksiyona giren briketten atmosfer aracılığı ile uzaklaştırılır. Ayrıca, argon ve hidrojen gözeneklerin içinde hapis kalır ve yoğunluğun artmasını engeller. Ni_3Al da hidrojen argondan daha çok difüze olduğundan, hidrojen atmosferinde yapılan reaksiyon sentezlemesinde, yoğunluk daha yüksek olur. Bununla beraber, en yoğun ürünler vakumda elde edilir.

2.6.6. Ateşleme Sıcaklığı ve Ham (yaş) Yoğunluk

Bu çalışmalarda kullanılan fırın sıcaklıkları ekseriya, 550-750°C aralığında, süreler ise 10 ila 15 dakika arasında değişir. Vakumda çalışılmadığında, daha yüksek sıcaklıklar kullanıldığı zaman, içeride kalan gazların şişmesi nedeniyle daha düşük yoğunluklar elde edildiği de görülmüştür. 550°C'nin altındaki sıcaklıklarda, muhtemelen reaksiyon esnasında sıvı bir faz oluşmadığı için gözeneklilik daha yüksek olmaktadır.

Teorik yoğunluğun yaklaşık %72'sine ulaşan yaş yoğunluğa yola açan yüksek izo statik briketleme basınçlarında ateşleme sıcaklığı T_{ig} , Alüminyumun atomik olarak %25 ila %50 arasında olduğu Ni-Al sistemleri için az çok bileşimden bağımsızdır. Ne var ki, düşük yaş yoğunluklarda T_{ig} , Al miktarındaki artışla azalır. Ateşleme sıcaklığı, ısıtma hızı arttıkça, muhtemelen düşük sıcaklıklarda, katı hal egzotermik reaksiyonları azaldığı için, artar.

2.6.7. Alaşım Elemanları İlavesinin Etkisi

Ni-Al bileşiklerinin reaksiyon sentezlemesi üzerinde alaşımlamanın etkisini inceleyen çalışma sayısı çok değildir. Bor ilavesi e EXOMELTTM işlemi dışında, son zamanlarda bazı çalışmalar yayımlanmıştır. Pieczonka vd son zamanlarda Ni-Al-Mo in reaktif sinterlemesini incelediler. Isıtma hızının, reaksiyon esnasında şişme ya da büzülme

miktarını büyük ölçüde etkilediği görüldü. Bunu sağlayan mekanizmada, başlangıçta yüksek derecede egzotermik olan katı hal reaksiyonları, alüminat fazlarının oluşmasını sağlamakta, sonra da bu fazlar sinterlemeye yardımcı olan alüminyumca zengin bir sıvının oluşumunu artırmaktadır. Düşük reaktif sinterleme sıcaklıklarında (700°C), kromun varlığı, oluşan sıvı miktarını azaltmakta ve şişme ve yoğunluğun azalmasına yol açan homojen yayılmayı artırmaktadır. Reaksiyon sinterlemesindeki problemleri azaltmak için, sıcak izostatik presleme kullanılmıştır. Aslında, reaksiyon sentezlemesinin mevcut üretim yöntemleri ile yarışabilir bir işlem olması için, reaksiyon sentezlemesi ile üretilmiş olan ürünler üzerinde alaşım elementlerinin etkisinin daha detaylı incelenmesi gerekmektedir [6].

2.7. Ni Alüminidlerin Üretiminde Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlemesi (SHS)

Son zamanlarda, dikkat, çoğunlukla alüminatların reaksiyon sentezine verilmiştir. Çünkü bu reaksiyonların egzotermikliği, seramiklere göre daha düşüktür. Yine Ni_3Al ve Ni_3Al kompozitler üzerinde kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (KIYSS veya SHS) de çalışılmıştır. Deney düzeneğinde, tipik olarak, karışmış tozlardan yapılmış bir peletin merkezine bir termokapıl (ısı çifti) yerleştirilmiştir. Bu pelet daha sonra oda sıcaklığında, vakum altında ateşlenir. Briketin ya da peletin yaş yoğunluğu, son ürünün gözenekliliğini ve yine homojenliğini büyük ölçüde etkilemektedir. Gözeneklilik ve homojenlik açısından en kötü sonuçlar, teorik yoğunluğun %52'si kadar yaş yoğunluğa sahip olan numunelerde elde edilmiştir.

Yaş yoğunluk %80'e çıkarıldığında, tek fazlı $NiAl$ ve ürün gözenekliliği %5'de daha az olarak elde edilir. Reaksiyon esnasında alüminyum eriyip yayılınca, gözeneklilik baskılanır ve bu nedenle alüminyum eriyiğin nikel parçacıklar ile yakın temasını önler. Dolayısıyla, bunların reaksiyonunu da baskılar. Alümina (Al_2O_3) ve SiC whiskerleri şeklinde ikinci bir fazın katılması eriyiğin akışını önlemekte ve gözenekliğin artması ile aynı sonucu vermektedir. Ayrıca, yaş yoğunluktaki artışla yanma sıcaklığı da artar. Bu, gerçekten de düşükten yüksek yaş yoğunluklu numunelere artan ürün homojenliğinin doğrudan sebebidir.

Yanma dalgasının hızı, yaş yoğunluk azaldıkça, azalır ve ikinci bir faz varsa, esas itibarıyla değeri 1-4 cm/sn aralığında olmak üzere artar. Yanma dalgası ikinci fazın

yüzdesi fazla, yağ yoğunluğu düşük olduğunda, kararsız, yani salınlı ya da spin atar (dönerek ilerler) hale gelir. Bu etki, briquete ön ısıtma uygulanarak azaltılabilir. Adyabatik sıcaklığın dalga hızını doğrudan etkilediği bilinmektedir. Aslında, NiAl'un KIYSS için 1640°C'de (NiAl'un ergime noktası) adyabatik sıcaklıkla, hız aniden artar. NiAl bileşiği, reaksiyon esnasında bir bariyer olarak davranır. Böyle bir bileşiğin ergimesinin, reaksiyon kinetiğini ve yanma dalgasının hızını önemli ölçüde etkilediği gösterilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi, başlangıçtaki parçacık boyutu sadece dönüşüm derecesi ve yanma hızı (her ikisi de parçacık boyutu arttıkça artar) üzerinde değil en son ürünün tane boyutu üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir.

SiC ($\text{Si}+\text{C}\rightarrow\text{SiC}$) ün yanma ile sentezlenmesinde, SiC tane boyutunun elementer tozların parçacık boyutu azaldıkça, azaldığı görülmüştür. Ni ve Al'un mikron altı boyuttaki parçacıkları ile nikel alüminat üretmek için reaksiyon sentezlenmesinin kullanıldığı çalışmalar ancak son birkaç yıldır yapılmaktadır. NiAl' un oda sıcaklığındaki sünekliğinin tane boyutuna bağlı olması nedeniyle, mikron altı nano tozların reaksiyon sentezi, üretilecek bileşiğin yararına olabilir.

Ateşleme öncesi tek yönlü presleme yeşil briket içerisinde yoğunluğun yer yer farklılıklar göstermesine neden olur. Bu da reaksiyonun mikroskopik seviyede farklı özellikte ilerlemesine yol açar. Bu nedenle soğuk izostatik presleme ile briket üretimi reaksiyonun homojen bir şekilde gelişmesine yardım edeceği için, reaktif işlemin uygulanması ve incelenmesi açısından önemlidir.

Ni-Al sistemine ikinci bir faz katılırken, matris ve takviye arasındaki kimyasal ve mekanik uyumu hesaba katmak çok önemlidir. Ni-Al matris ile takviye arasında reaksiyonlar meydana gelebilir ve yine metrisle takviye arasındaki ısı genleşme farkı mikro çatlakların oluşumuna yol açabilir. Mesela, Ni-Al bileşiklerinde takviye olarak SiC kullanılması önerilmez. Çünkü yanma sıcaklığında şiddetli reaksiyonlar oluştuğu için, SiC parçacıklarının boyutları küçük olduğunda, reaksiyon esnasında tamamen tüketilebilirler. Kimyasal olarak uyumlu takviyeler Al_2O_3 , TiB_2 , AlN ve Y_2O_3 'ü içermektedir. Takviye ya tozlara katılıp karıştırılır ya da alümina (Al_2O_3) takviyenin oluştuğu gibi, reaksiyon esnasında oluşur.

Artık gözenekliliğin varlığı, yekpare Ni-Al malzemelerin basınçsız reaksiyon sentezlenmesinin bir özelliğidir. İyi mekanik özellikler elde etmek için, artık gözenekliliği

yok etmek üzere, sentezlemeden sonra 1200°C gibi yüksek sıcaklıklarda yapılacak sıcak presleme veya sıcak izostatik presleme gerekli olmaktadır.

Araştırmalar, reaksiyon sentezlemesi ile üretilen NiAl bileşiğinin mekanik özelliklerinin, diğer tekniklerle üretilenlere eşdeğer mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Takviyeli NiAl bileşiklerinde, takviyeler yanma sıcaklığını düşürdüğü için, artık gözenekliliğinin daha yüksek olacağı ve tamamlanmamış bir reaksiyon görüleceği açıktır. Mesela, hacimce %20 TiB₂ parçacıkları ilave edildiğinde, NiAl'un teorik yoğunluğu %98'den %62 ye düşmektedir. Bu nedenle, gözeneksiz bir yapıya ulaşmak için kompozitlerin basınçsız reaksiyon sentezlenmesinden sonra sıcak izostatik presleme (SİP) yapılmalıdır [5,6].

2.8. Basınç Destekli Reaksiyon Sentezlemesi

Reaksiyon esnasında veya reaksiyondan hemen sonra basınç uygulanması gözenekliliği yok etmek için çok faydalı olmaktadır. Nikel alüminat malzemelerin üretiminde son zamanlarda aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

2.8.1. Reaksiyon Sıcak Presleme Altında Reaktif Sinterleme

Reaksiyon Sıcak Presleme veya reaktif sıcak presleme (RSP), tozların aynı anda hem tek eksenli preslendiği hem de reaksiyon uygulandığı yöntemdir. Bu yöntemle NiAl bileşiğine Nb sünek fazı ilave edilerek, tozlar 800°C de 250°C de preslendiğinde, NiAl'un oda sıcaklığındaki sünekliği artırılmıştır. Bunun sebebi Nb ilavesi ile matrisin tane boyutunun 1 µm civarında kalmasıdır. Sıcaklık 900°C'ye çıkarıldığında taneler irileşmektedir. Bu tip sinterlemede Nb, NiTi ile etkileşmemiş, yalnız, Nb/NiAl arayüzeyinde 900°C'deki sinterlemede, Ni₂AlNb bileşiği oluşmuştur.

Ni₃Al'un basınç altında reaktif sinterlenmesi üzerinde yapılan deneylerde, basmanınyüksek yoğunluk değerlerine ulaşmak için faydalı olduğu fakat aynı zamanda da ısı kaybını artırdığı ve böylece Ni₃Al'dan başka fazların da ortaya çıkmasına yol açtığı bulunmuştur. Bu durum yanma sıcaklığının azalmasının doğrudan bir sonucudur. Basınç, reaksiyon oluştuktan sonra uygulandığında ise, bir miktar NiAl ve serbest Ni meydana gelmekte, fakat yapının büyük kısmı Ni₃Al fazından oluşmaktadır.

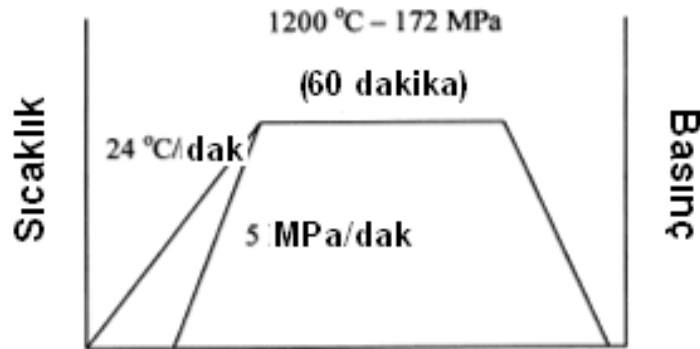
Bu teknik TiB₂+Ni+Al tozlarına uygulanarak, hacimce %10 - 30 NiAl +TiB₂'den oluşan bir kompozit elde edilmiş ve bu kompozit 20 MPa basınç altında 1650°C'de

sinterlenmiştir. Sıcaklığın NiAl'un ergime sıcaklığından daha yüksek olduğu bu şartlarda oluşan başlıca fazlar NiAl, Ni₃Al, Ni₂B, AlB₂ ve NiTi₂ olmuştur. Reaktif sıcak presleme son zamanlarda NiAl-Al₂O₃ fonksiyonel olarak derecelendirilmiş kompozitlerin üretiminde de kullanılmıştır [6].

2.8.2. Reaksiyon Sıcak İzostatik Presleme

Reaksiyon esnasında izostatik basınç uygulandığında, işleme reaksiyon sıcak izostatik presleme (RSİP) adı verilir. Bu yöntem, nikel alüminatların ve bunların kompozitlerinin yoğunlaştırılmasında çok etkilidir. Ne var ki, 1200°C ve daha düşük sıcaklıklarda NiAl oluşurken içyapıda farklılıklar olduğu bildirilmiştir. Bunun reaksiyon esnasında uygulanan basınçtan dolayı geçici sıvı fazın düzgün bir şekilde yayılmamasından kaynaklandığı söylenebilir. Reaksiyondan sonra, 1300°C sıcaklıkta, 6 saat gibi bir süreyle homojenleştirme tavlaması gerekli olmaktadır. Bununla beraber NiAl/TiB₂ (parçacık) kompoziti üretildiği zaman 1200°C'lik bir sıcaklık homojen bir yapı elde etmek için yeterli olmaktadır.

Bu, monolitik NiAl (30 µm)'un aksine TiB₂ takviyeli malzemenin daha ince olan tane yapısı ile metaller arası bileşiğin malzemenin içindeki kısma oranla daha yüksek olan tane sınırı difüzyonuna verilmiştir. Aşağıdaki Şekil 2.6'da nikel alüminatların üretimi için kullanılan tipik bir RSİP çevrimini göstermektedir. NiAl'un RSİP ile üretiminde oluşan düzensizliklerin yok edilmesi için reaksiyon sentezinden sonra SİP yapılmalıdır [7].



Şekil 2.6. NiAl için tipik bir RSİP çevrimi

2.8.3. Şok ve Dinamik (patlayıcı) Kompaktlama

Patlayıcılı kompaktlama nikel alüminatların üretimine uyarlanmıştır. Kompaktlanan tozlar etrafına patlayıcılar konulmuş olan bir silindirin içine yerleştirilir. Daha sonra patlayıcılar patlatılır. Şokla meydana gelen kimyasal reaksiyon işlemi önce bor nitrür tozlarının konsolidasyonuna (birleştirilmesine) uygulanmıştır. Daha sonra da elementer tozlardan nikel alüminatların sentezlenmesinde kullanılmıştır.

Şok dalgası silindir içinde yayılırken, sonuçta plastik deformasyona neden olan çok hızlı bir basınç ve sıcaklık artışına, tozların türbülanslı akışına, farklı tozların karışmasına ve birbirine sürtmesine ve toz parçacıklarının kırılmasına yol açar. Bu yöntemde şok indüklenmiş reaksiyon sentezlemesi (ŞİRS) adı da verilir. Bu yöntemde reaksiyonlar, mikro saniyelik bir sürede meydana gelir. Ne var ki, bileşiklerin sentezlenmesine neden olan temel süreç, henüz tam olarak anlaşılamamıştır.

2.8.4. Yüksek Basınçta Reaksiyon Sinterlemesi

Alternatif olarak yüksek basınçta reaksiyon sinterlemesi (YBRS) ile nikel alüminatları düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda üretilebilmiştir. Bu yöntemde, 2 GPa'lık basınçlara kadar, 500°C gibi düşük sıcaklıklarda sitokiyometrik ve nikelce zengin NiAl fazları oluşmuştur. Reaksiyonun katı hal reaksiyonu olduğu ve % 98,2' lik teorik yoğunluğa sahip tek NiAl fazı üretildiği de bildirilmiştir. Son zamanlarda yüksek basınçlı kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (YBKİYS) de ayrı bir yöntem olarak denenmiştir.

2.8.5. Tozu Enjeksiyonla Kalıplama

Bu yöntem, özellikle kesik fiberleri toz matriste aynı yönde ve doğrultuda dizmek için faydalı bir yöntemdir. Yöntemin NiAl kompozit uygulamalarında tozlar ve parça halindeki fiberler bir bağlayıcı ile karıştırılarak huni şeklinde bir kalıptan geçirilir.

Ekstrüzyon sıcaklığı, bağlayıcının yumuşama sıcaklığı üzerinde olacak şekilde, dikkatlice, seçilir. Ekstrüzyondan sonra, yeşil (yaş) parça orta sıcaklıklarda (~ 450°C) tavlansak içindeki bağlayıcı yakılıp uzaklaştırılır. Ürün bundan sonra, Sıcak İzostatik Presleme (SIP=HIP) ile birleştirilir. Fiberlerin en iyi şekilde, küçük boyutlu nikel ve alüminyum tozları ve ince çaplı fiberler kullanıldığında hizalanabilmektedir. Bu yöntemle, Al₂O₃ takviyeli tam yoğun (gözeneksiz) NiAl kompoziti başarılı bir şekilde üretilmiştir. Yalnız, burada bağlayıcının tamamen uzaklaştırılması problem olabilmektedir [6].

2.8.6. Nikel Alüminatları Eritme ve Dökme İçin EXO-MELT™ Yöntemi

Sikka ve arkadaşları; döküm amacıyla Ni_3Al esaslı metaller arası alaşımları eritip dökmek için yanma sentezlemesinde üretilen enerjiyi kullanmaya muvaffak oldular. Bu yöntemle Ni_3Al alaşımlarını oluşturmada, toplam nikel miktarı iki parçaya ayrılır. Bir parça NiAl 'a karşılık gelen Ni/Al oranı içerirken, diğer parça nikel stokun en altına yerleştirilir ve bunun üzerine alaşım elementleri ilave edilir. Burada $\text{Ni}+\text{Al}\rightarrow\text{NiAl}$ reaksiyonunun daha yüksek olan reaksiyon ısısı, Ni_3Al 'un sıcaklığını yaklaşık 1640°C 'ye yani Ni_3Al reaksiyon sentezi ile ulaşılan sıcaklığın 200°C üzerine çıkarmak için kullanılır. Bütün ergime işlemi yaklaşık olarak 12 dakikada tamamlanır. Ergime sonrası ergiyik bir potaya dökülür. Oksit curufun varlığı bu alaşımların oksitlenmesini önler ve ergiyik metalin potaya kontrollü atmosfere gerek duyulmadan dökülmesini ve geleneksel ergime yöntemine göre % 47 gibi büyük bir enerji tasarrufu yapılmasını sağlar [5,6].

2.8.7. Reaksiyonlu İnfiltrasyon (Emdirme)

Bu üretim yöntemi nikel tozundan yapılmış açık gözenekli bir kompakta (brikete) sıvı alüminyum emdirmekten ibarettir. Nikel alüminatların üretimi için iki temel tip reaksiyonlu emdirme sistemi uyarlanmıştır. Birincisi basınçlı döküm içerir. Burada sıvı alüminyuma izostatik bir basınç uygulanarak briketteki boşluklara yayılması sağlanır. İkincisinde ise, emdirme için tek yönlü bir basınç uygulanır ve buna da sıkıştırma döküm denir. Bu sürecin toz metalurjisi esaslı yöntemlere göre üstünlükleri şunlardır:

1. Alüminyum tozu kullanıldığında meydana gelen oksit tabakaları, sıvı alüminyum kullanıldığı için, meydana gelmez.
2. Gözenekler ya tamamen yok olur ya da çok azalır.
3. Metallerarası bileşiklerin dökümüne göre düşük sıcaklıkta üretim.
4. Katı halde briketleme esnasında hasara uğrayabilen wisker veya fiber takviyelerindeki bütünlüğün bu yöntemde korunması.
5. Neredeyse tam boyutlarda üretim.
6. Üretim düzeneğine bağlı olarak, kütleli üretime uygun hızlı işlem.

İşlemin zayıf yönleri ise şunlardır:

1. Tıkanma: Burada emdirme esnasında oluşan katı ürün gözenekleri kapatır ve emdirme işlemini tıkar.
2. Makro segregasyon: Konvektif çözünen taşınımı yol açar.

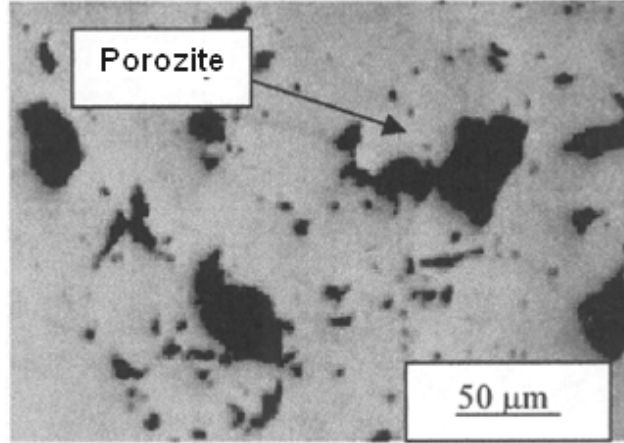
Yukarıdaki zayıflıklar sadece emdirme hızı reaksiyon hızına göre yavaş olduğu zaman meydana gelir. Öte yandan, reaksiyon hızı emdirme hızından daha yavaş olduğunda, tıkanma ve makro segregasyon görülmez. Bir başka deyişle reaksiyon, katı bir nikel briket ile sıvı alüminyum arasında meydana gelir. Hacimce %34 ila 36 gözenekli bir Ni briket, 1 atmosfer basınç ve 800°C sıcaklık kullanılarak, Ağırlıkça %18' e kadar Nikel içeren Ni-Al veya ergiyik alüminyum ile üniform Ni_3Al üretilmiştir. Elde edilen ürün tam yoğun değildir. Nikel briketin üzerine katı alüminyumu yerleştirip, sonra ısı uygulayarak derinlemesine emdirme sağlanamamıştır. Dolayısıyla reaksiyon, sadece briketin üst kısmında meydana gelmiştir. Bir başka grup araştırmacı (Marchi vd) yan yana dizilmiş nikel tellerden oluşan bir demete gaz basıncı yardımı ile sıvı alüminyum emdirmiş ve sonuçta başlangıçtaki Al: Ni oranını veren bileşiği elde etmiştir. Dunand vd nikel ve Ni/Al toz karışımlarını kullanarak, nikel alüminatlarının Reaksiyonlu Emdirmesini (RE) detaylı bir şekilde incelemişlerdir.

Ergiyik alüminyuma 3,6 ila 6,9 MPa arasında basınç uygulamışlardır. Bu deneylerde ön sinter sıcaklığı 705 den 280°C' ye yani alüminyumun ergime sıcaklığının altına düşürülmesi, nikelin parçacık boyutunun da 15 μm 'den 150 μm 'e çıkarılması, basınçla emdirme uygulanan numunelerde, nikel ve alüminyum arasındaki reaksiyonun derecesinde büyük değişmelere neden olmuştur. Deneylerde nikel kaplanmış alümina da kullanılmış ve nikel kaplanmış alümina (Al_2O_3) nın hacim oranı sıfırdan %34'e çıkarıldığında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Üretilen malzemeler tam anlamıyla reaksiyona uğramış alüminatlardan reaksiyona girmemiş nikel alüminyumdan oluşan değişik mikroyapılar sergilemektedirler. Ayrıca, ön sinter sıcaklığı alüminyumun ergime noktası altında ise, reaksiyon hızı ile alüminat oluşumu azalmaktadır. Sugunama RE için doğrudan sıkıştırma döküm düzeneğini kullanarak alüminyumu 800°C'lik sıcaklıkta ilave edip, bu ergiyik alüminyuma 50 MPa'lık basınç uygulayarak emdirme yapmış ve reaksiyon oluşturmuştur. Çalışmalarda ön sinterleme sıcaklığı 550°C, kalıp sıcaklığı ise 450°C olarak uygulamıştır. Bu basınçta gözeneklilik gözlenmemiştir [6].

Sonuçlar sinterlenmiş nikel briketlerin ilk gözenekliliğine çok bağlıdır. Mesela %66'sı dolu bir brikette son yapı Ni_3Al iken, %46'sı dolu bir brikette ana yapı NiAl'dan oluşmakta ve bir miktar da Ni_3Al meydana gelmektedir. Emdirme hızına bağlı olarak sıvı alüminyum malzeme içinde ilerlerken, Nikelin çözünmesi sonucu sıvı alüminyumun

bileşiminin değişmesi, tabakalı bir içyapı profili ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Mesela birinci tabaka Ni_3Al , $\text{NiAl}+\text{Ni}_3\text{Al}$, NiAl , $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{Al}$ yapıları görülmektedir. Bu durum Şekil 2.7’de görülmektedir [6].

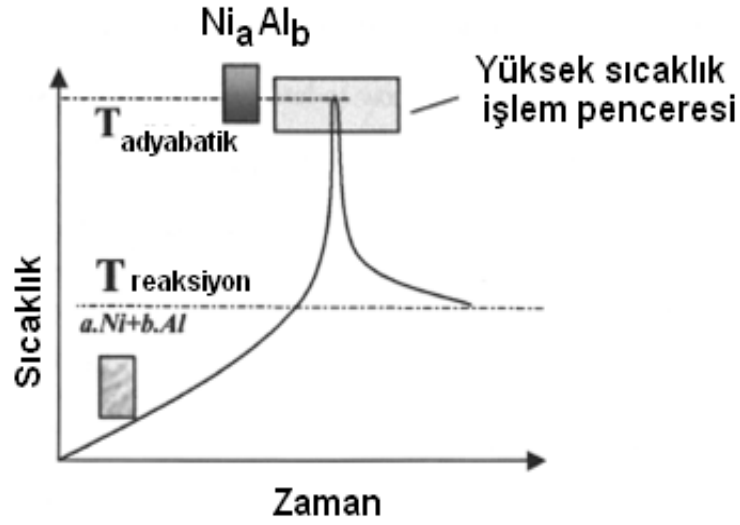


Şekil 2.7. Sıcak ekstrüzyon reaksiyonuyla sentezlenmiş NiAl (49,1± 2 at % Ni)

Bu işlemler esasen, ergiyik alüminyum emdirilmeden önce, nikel briketin dikkatlice ön sinterlenmesini ve alüminyumun emdirme hızı ile reaksiyon hızını dikkate almayı gerektirir.

Sıkıştırma döküm nispeten yeni bir yöntemdir ve 50 MPa’dan daha yüksek basınçlar kullanıldığında, istenen son boyutlarda birçok malzemeyi şekillendirmede başarıyla uygulanmıştır. Alüminyum ve magnezyum alaşımları ve kompozitlerin üretimi, sıkıştırma döküm yöntemi kullanılarak incelenmiş ve şekillendirilmiştir (Şekil 2.8).

Katılaşma esnasında (tikotropik şartlarda) basınç uygulanmasının gaz ve çekme boşluklarını yok ettiği ve daha ince bir miroyapı elde edilmesini sağladığı kabul edilmektedir. Sıkıştırma döküm yöntemi ile çok sayıda metal matrisli kompozitin üretilmiş olması, alüminatların da bu yöntemle üretilbileceğini düşündürmektedir [6].



Şekil 2.8. Yüksek sıcaklık işlem penceresinin şematik diyagramı

2.8.8. Sıcak Ekstrüzyon Reaksiyon Sentezi

Sıcak ekstrüzyon reaksiyon sentezi (SERS) nispeten yeni bir işlemdir ve metallerarası bileşik üretmek için, ekstrüzyon işleminden kaynaklanan deformasyon ve sürtünme ısını aynı anda hem reaksiyon oluşturmak ve hemde elementer toz karışımlarını ekstrüze etmek için kullanır. Ni-Al ve Ti-Al sistemleri içersindeki metaller arası bileşikler, bu teknikle başarılı bir şekilde üretilmişlerdir. Ne var ki, gözeneklilik hala bir sorun olarak durmaktadır.

Bu da kullanılan ekstrüzyon sıcaklıklarında, reaksiyonun malzeme kalıptan hemen çıktıktan sonra başlamasına bağlanabilir. Sistem hala geliştirilmektedir.

2.8.9. Mikrodalga ile Yanma Sentezlemesi

Mikrodalga ile reaksiyon sentezlemesi seramik ve kompozitlerin üretiminde son zamanlarda denenen bir işlemdir. Mikro dalga işleminde ısı malzemenin dışından bir kaynaktan verilmez, malzeme ile mikro dalganın etkileşmesi ile malzemenin içinde üretilir. Geleneksel olarak, malzemelerin mikro dalga ile iyi bir şekilde birleşmedikleri kabul edilir. Bu durum, işlem oda sıcaklığında uygulandığında geçerlidir. Yalnız, malzemeye ön ısıtma uygulandığında, birleşme sağlanmaktadır. Malzeme kritik bir sıcaklığa kadar ön ısıtmaya tabi tutulduğunda, mikro dalga ile yanma sentezlemesi meydana getirmek mümkün olmuştur. Ne var ki, bu alandaki araştırmalar da halen devam etmektedir [6].

2.9. Ni Alüminatların Yüksek Sıcaklık Malzemesi Olarak Önemi

Günümüz teknolojisi, özellikle yüksek sıcaklık malzemelerine büyük bir ihtiyaç duymaktadır. Yüksek sıcaklık malzemelerinin:

- 1.Sürtünme direnci
- 2.Kararlı mikroyapı
- 3.Yüksek sıcaklıkta oksijen ve korozyon direnci ve
- 4.Düşük yoğunluğa sahip olmaları beklenmektedir.

Bir malzemenin yüksek sıcaklık verimi;

$$\text{VERİM} = (T_w(\text{en yüksek sıcaklık}) - T_L(\text{en düşük sıcaklık})) / T_H(^{\circ}\text{K}) \dots\dots\dots(5)$$

denklemleri ile verilir. Mesela yüksek sıcaklık malzemelerinin kullanıldığı gaz türbinlerini iki kısımda incelemek mümkündür. Birinci grupta havacılıkta itki amacıyla kullanılan gaz türbinleri, ikinci grupta ise enerji santrallerinde kullanılan gaz türbinleri yer alırlar. Uçaklarda kullanılan gaz türbinleri ile enerji santrallerinde kullanılan gaz türbinlerinin ve zorlanmaya en fazla maruz kalan kanatçıkların çalışma koşulları ve gereklilikleri birbirinden farklıdır.

Normalde, yüksek sıcaklıklarda, sürünmeyi hızlandıran dislokasyon hareketlerini geciktirmek için, malzeme içinde oksit çökeltileri kullanılır. Mesela enerji santrallerinde 630°C'den 700°C sıcaklığa çıkarak çalışabilen bir malzeme üretilebilirse, enerji kazancı çok yüksek olabilecektir. Bir başka tabirle yüksek sıcaklıkta çalışan malzemelerde kararlı bir mikroyapı istenir.

Sabun köpükleri yüzey enerjilerini azaltmak için birleşirler yani irileşirler. Benzer şekilde çökeltilerde de matris ile bir ara yüzey ve bu ara yüzeyin birim yüzeyinin de bir enerjisi vardır. Ara yüzey miktarı arttıkça, malzemenin kararlılığı azalır. Bu durumda ara yüzey çökeltilerin irileşmesini tahrik eder. Yani çökelti boyutları küçük ve dolayısı ile ara yüzey miktarı fazladır. Öte yandan küçük çökelti ve iri çökeltilerin serbest enerjilerine bakıldığında iri çökeltilerin serbest enerjisinin daha düşük olduğu dolayısı ile matrisin serbest enerjisi ile iri çökeltinin serbest enerji farkının daha büyük olduğu görülür.

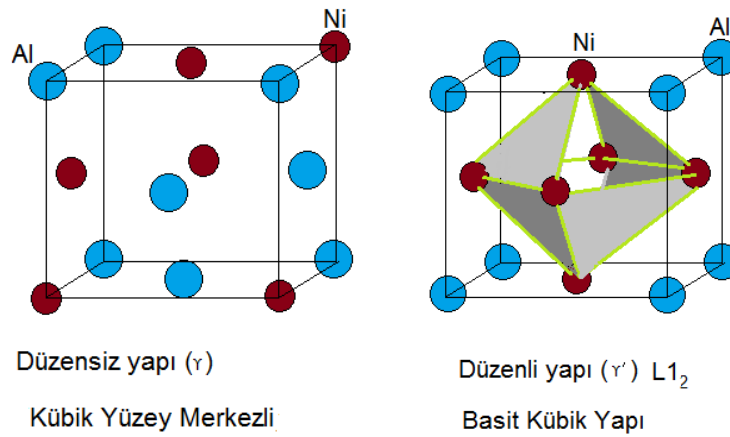
Küçük çökeltiler halinde matrisin denge bileşimi daha büyüktür. Büyük çökeltilerin olduğu yerde matrisin bileşimi daha küçüktür. Bu da matriste bir birleşim farkı ve dolayısı

ile difüzyon için bir aktivasyon oluşturur. Böylece küçük parçacık çözünürken büyük parçacık büyür.

Tahrik Kuvveti = Birim alan / Hacim, (1/m) olur.

Nikel esaslı süper alaşımdan yüksek sürünme ve termal yorulma dayanımı, kararlı bir mikro yapı, oksitlenmeye ve yüksek sıcaklık korozyonuna karşı yüksek bir direnç beklenir.

Yüksek sıcaklıklarda çalışacak malzemelerde, yapı iki fazdan oluşur. Bu fazlardan birisi matris fazı, diğeri ise çökelti fazıdır. Çökelti fazlar, yüksek sıcaklıklarda malzemenin mukavemetini sağlayan, kararlı mikro yapı oluşturan fazlardır. Bu fazlar ayrıca malzemenin sürünmeye ve termal yorulmaya karşı dayanımlarını da artıran fazlardır. Söz konusu çökelti fazların çalışma sıcaklığında irileşmesi ya da matriste çözünmesi istenmez. Ana faz (Y) nikeldir ve yüzey merkezli kübik bir kristal kafesine sahiptir. Şekil 2.9'da kafes noktaları Ni ve Al atomları tarafından gelişigüzel doldurulmuştur. Bu faz çökelti fazı için bir tür sünek dolgu fazıdır. Diğer faz, düzenli yapıdaki Y' fazıdır ve L1₂ tipi bir kafese sahiptir. Bu kafeste küpün köşelerine Al, yüzey merkezlerine ise Ni fazı yerleşmiştir [7].

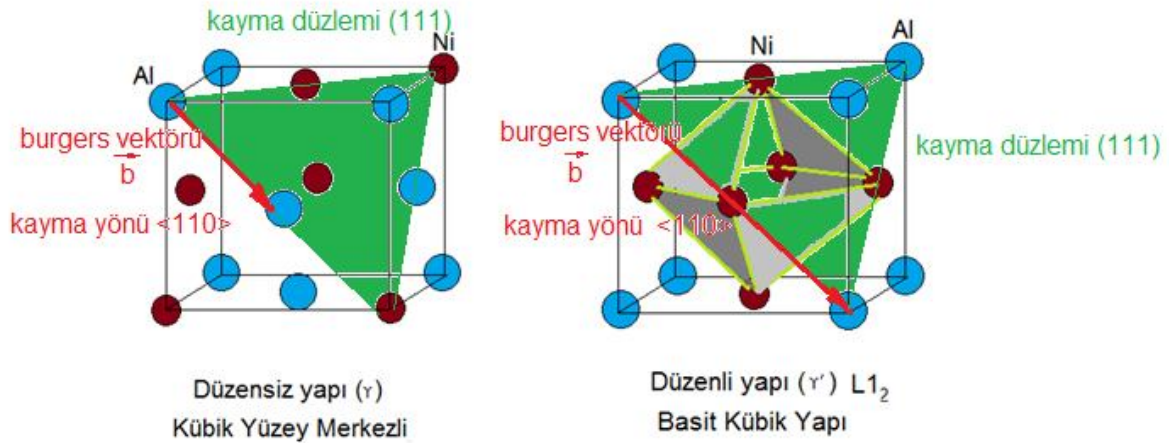


Şekil 2.9. NiAl düzensiz ve düzenli yapı kristal kafesleri

Bu fazların kristal kafeslerinin kafes parametreleri birbirine çok yakındır. Bu nedenle koherent bir yapı oluştururlar. Dolayısıyla, yüzey enerjileri arasındaki fark da azdır. Bu durumu daha da iyileştirmek için alaşıma Ti katılır. Düzenli Y' fazı, yapıya, özellikle, yüksek çalışma sıcaklıklarında sertlik sağlar. Bu yapıda, küp şeklindeki kristal kafeste, küpün köşelerinde bir Al atomu yer almaktadır. Bu da bir birim kafeste 1 adet Al

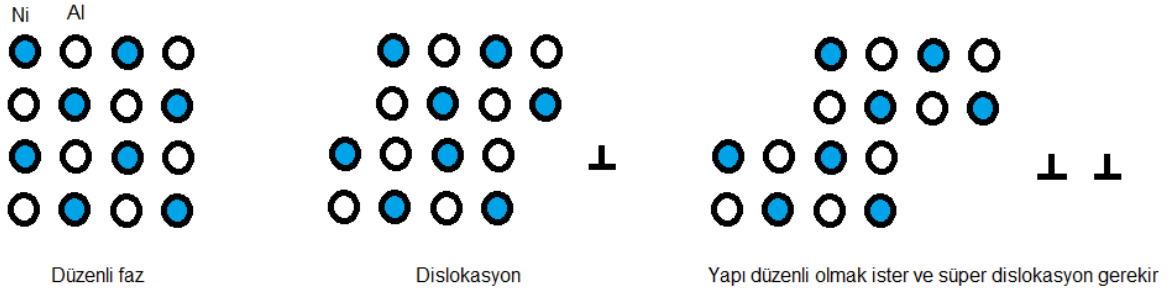
atomu var demektir. Yüzeylerde ise Ni atomları yer alır. (Bu atomlar sadece bir diğer kristal kafesi tarafından paylaşıldığı için $6/2=3$) Yani birim kafeste 3 Ni atomu yer almaktadır. Dolayısıyla, alaşımın formülü Ni_3Al , şeklinde gösterilir. Atom boyutları kristalin kafes parametresini değiştireceği için Al ve Ti un bağıl konsantrasyonları değiştirilerek kafes parametreleri kontrol edilebilir. Ayrıca fazlar arasındaki kohrensiyi artırarak γ' nün irileşme hızını da kontrol etmek mümkündür. Yani, γ düzensiz fazında düzenli ve koherent γ' fazı oluşturularak çalışma sıcaklığına uygun bir malzeme tasarlamak mümkündür. Koherensi sağlandığında, farklı fazlara ait kafes yüzeyleri malzeme içerisinde birbirlerini takip eder.

Alaşıma Ti katıldığında, formül, $Ni_3(Al, Ti)$ şeklini alır. Yüzeydeki Ni atomlarının konumları bir kafes noktası olarak sayılmaz. Kayma halinde Burgers vektörü (110) yönünde basit küp gibi davranır ve düzenli fazın iki misli bir şiddete sahip olur (Şekil 2.10) [7].



Şekil 2.10. Ni Alüminatların kayma sistemleri

Bu malzemelerde kohrensi artırıldığı için kohrensi gerilmesi minimum olacaktır. Dolayısıyla, özellikle yüksek sıcaklıklarda görülen sertleşme mekanizması, klasik mekanizmalardan farklılık gösterir. Şekil 2.11'den de görüleceği gibi, γ' fazında, yüzeydeki Ni atomu bir kafes noktası olmadığı için, Burgers vektörü daha uzun yani şiddeti daha büyüktür [7].



Şekil 2.11. Süperdislokasyon oluşumu

Burgers vektörü, düzenli yapıda, düzensiz yapıdakinin iki mislidir. Üstelik γ' 'nin elastiklik modülü $E_{\gamma'}$, γ ninkinden (E_{γ}) daha büyük olduğundan, dislokasyon oluşturmak için gereken enerji daha fazladır. Yani düzensiz fazdaki bir dislokasyon, düzenli faza nüfuz etmek isterse, normal değil, bir süper dislokasyona ihtiyaç doğar. Bunu üretmek kolay değildir. Dislokasyon enerjisi açısından, Enerji: Enerji= $E \times \text{Burgers vektörünün karesi}$ 'dir.

Burgers vektörü çökelti fazda daha büyük olduğundan, dislokasyonun bu faza nüfuz etmesi için gereken enerjiyi oluşturmak kolay değildir. Çökeltinin miktarı arttıkça, dislokasyonun çökelti fazın etrafından dolanması da zorlaşır

Dolayısıyla, uygun nitelik ve boyuttaki bir çökelti, malzemenin sertliğinin artmasına neden olur. Buna düzenlilik sertleşmesi de denir. Çökeltinin iri olması koheransını bozar ve yapıyı morfolojik olarak heterojen hale getirir. Öte yandan, çökeltinin miktarı da önemlidir. Matrisin sünekliliğini bozmamak şartı ile matristeki çökelti yüzdesi ne kadar yüksek ise, sertlik o kadar fazla olacaktır.

$\text{Ni}_3\text{Al}'$ un sertliği sıcaklık arttıkça artar. Çünkü sıcaklık arttıkça $a\langle 110 \rangle'$ ın enerjisi azalır. Dolayısıyla, dislokasyon bükülür ve (100) düzlemine geçer. Yani düzlem değiştirir. Dislokasyonlar düzlem değiştirirken daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyarlar ve hareketleri zorlaşır. Dolayısıyla, dislokasyonların bir kısmı ise (110) düzleminde kalır. Dislokasyonların hareketleri bu şekilde kısıtlandığı için, malzemenin sertliği de artmış olur. Maalesef bu saf γ' alaşımı, empüritelere karşı çok duyarlıdır ve süneklilik sorunu vardır.

Öte yandan, yapıdaki çökelti fazın irileşmesi de istenmez. Çünkü çökelti faz irileştikçe uyum ya da koherensi bozulur. Bu durumda yapı, kararlılığını kaybeder. Çökelti fazın irileşmesini önlemek için matris ile çökelti arasındaki arayüzey enerjisinin düşük

olması gerekir. Çökeltinin koherent olması halinde, arayüzey enerjisinin az olacağı açıktır. Dolayısıyla yapıdaki çökelti fazın, matris ile koherent olması istenir [7].

2.10. Literatür Çalışmaları

NiAl üretimini, SHS ısı patlama modunda incelemişlerdir. Çalışmalarında 5 ila 60°C/dak'lık farklı ısıtma hızları ve farklı Ni boyutlarında vakum ve argon atmosferinde yaparak, optimum üretim koşullarını elde etmeyi amaçlamışlardır. Çalışmada on-line video görüntüleme ile yanma aşamalarını görüntülemişlerdir. Ayrıca on-line termometri, optik mikroskopi ve SEM de kullanmışlardır. Faz analizleri için XRD, gözeneklilik için civa emdirme yöntemlerinden yararlanmışlardır. Yanma davranışının atmosferden bağımsız olduğunu fakat ısıtma hızına sıkı sıkıya bağlı olduğunu dolayısıyla, ön yanma reaksiyonunun işlem açısından önemli olduğunu belirlemişlerdir. NiAl' un üretiminde ısıtma hızının ön yanma reaksiyonları ve yanma üzerindeki etkisini kullanan bir model geliştirmişler, matematiksel sonuçların deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermişlerdir [8].

Metallerarası bileşik üretiminde %99 ve %99,8 saflıkta 15 µm çapında alüminyum ve 4-7 µm boyutunda karbonil nikel tozları 150 MPa'lık bir basınç ile normal atmosferli elektrikli bir fırında, 1050°C'de 1 saat süre ile sinterlenmiştir. Metallerarası bileşiğin oluşum sıcaklığı DSC analizi ile belirlenmiş ve egzotermik oluşum reaksiyonunun 655°C'de meydana geldiği kaydedilmiştir. Ürünlerin mikroyapıları optik mikroskop, SEM ve X-ışınları analizi ile incelenmiştir. Numunelerin çok düşük gözenekliliğe (bağlı yoğunlukları %99,6 civarında) sahip olduğu belirlenmiştir. Mikrosetrlilik değerleri 350 HV civarında ölçülmüştür. Ayrıca, NiAl un açık atmosferde, yüksek sıcaklıklarda çok iyi bir oksitlenme direncine sahip olduğu tespit edilmiştir [9].

Curfs ve arkadaşları (2007), AlNi sistemindeki metallerarası bileşikleri SHS yöntemi ile elde etmişlerdir. Çok hızlı ilerleyen yanma önünü incelemek için veri tanı sistemine sahip çok yoğun bir senkrotron kaynağı kullanmışlardır. Moleküler olarak 1:1 oranında karıştırdıkları Al ve Ni tozlarını silindirik bir kalıpta soğuk kalıplamışlar ve ateşlemişlerdir. Nihai ürünler AlNi, AlNi₃, Al₃Ni₂ ve Al₃Ni₅ bileşikleridir. SEM analizinde yüzey ve gözenek yüzeylerinde beyaz renkli alüminyum oksit Al₂O₃ tabakaları belirlemişlerdir. Yanma sürecinin başlangıcı alüminyumun erimesi ile olmaktadır. Yanma önü sıcaklığı 1550°C olup, bu değer hem Al hem Ni hem de oluşan diğer fazların ergime

sıcaklığından daha yüksektir. Diğer fazların oluşma nedeni de bu sıcaklığa kadar çıkılmasıdır.

Homojen bir bileşime ulaşılamamasının nedeni ısınma ve soğuma hızlarının çok yüksek olmasıdır. Hızlı çevrimler, denge konumlarına ulaşmayı engellemektedirler.

Nikel alüminid sadece egzotermik bir reaksiyon sonucu oluştuğu için ($H_{for}=118\text{kJ/mol}$), DTA esnasında görülen pik sıvı Al ($T_m=660\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve katı Ni ($T_m=1455\text{ }^{\circ}\text{C}$) nikelden oluşmasından dolayıdır. Deneylerde TGA nispeten sabit kalmıştır. Bu da sentezleme esnasında pek az oksit oluştuğunu göstermektedir [10].

Li ise (2003), NiAl bileşiğinin bilgisayar destekli çok noktadan ateşlemeli yanma sentezlemesini incelemiştir. Ni ve Al'un sentezlenmesi düşük bir ekzotermik reaksiyon olduğu için normalde reaksiyon parçayı bütünüyle sentezlemeksizin sona erebilmektedir. Bu nedenle araştırmacılar ateşlemeyi birden çok farklı noktada yapmışlar ve böylece yanmanın parça içerisinde tamamlanmasını amaçlamışlardır. Çalışmada, yanma ilerleme yönü, dolayısıyla ateşleme noktasının yanma ilerleme hızını büyük ölçüde etkilediğini göstermişlerdir [11].

Marin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2000), yüksek gaz basıncı kullanmanın NiAl bileşiğinin sentezlenmesinde yanma şartlarını iyileştirdiğini göstermişlerdir. 10 ila 500 MPa arasındaki yüksek argon gazı basıncı Ni ile Al arasındaki reaksiyonların egzotermikliğini, NiAl bileşiği oluşturan tam bir reaksiyon ile önemli ölçüde azaltmıştır. Yaptıkları termodinamik ve kinetik çalışmalar basıncın ısı kapasitesi ve reaksiyon entalpisi üzerinde nispeten küçük bir etkisi olduğunu göstermiştir. Çalışmalarında, yüksek gaz basıncının, numunenin ısı iletkenliğini artırarak reaksiyonun egzotermikliğini azalttığını göstermişlerdir. Araştırmacılar, 10 ila 500 MPa'lık bir gaz basıncı aralığında ısı iletkenliğinin basıncın bir fonksiyonu olarak değerlendirilmesini önermektedirler. Çalışmada, NiAl' un SHS için bir basınç-ısıtma hızı elde etmeyi hedeflemişlerdir.

Basınç arttıkça ısı iletkenlik artmaktadır. Isı iletkenlik arttıkça, ısı yanma dalgası önüne daha iyi iletilmektedir. Isı iletkenlikteki artışa kristal kafesi rijitliği ve Debye sıcaklığındaki (Debye sıcaklığı; kuantum etkilerinin görülmeye başladığı minimum sıcaklıktır) artışın mı yoksa tane sınırı temas alanındaki artışın mı sebep olduğunu belirleyememişlerdir. Bu çalışmada, gaz basıncının bazı gözeneklerde kapanmaya bazılarında da açılmaya ve gazın buralara dolmasına neden olduğu düşünülmüşlerdir. Bunun da numunedeki yarı-hidrostatik basıncın artmasına neden olduğunu ifade etmişlerdir.

Dolaysıyla, ısı iletkenlikteki artışa hem kristal yapı hem de gözeneklerdeki yarı viskoz davranışın sebep olduğunu belirtmişlerdir [12].

Basıncsız reaksiyon sentezi NiAl ve Ni₃Al metallerarası bileşiklerinin üretimi için kullanılmıştır. Karıştırılan Ni ve Al tozlarının sinterleme davranışı, 510–1000°C sıcaklıkları aralığında, XRD, SEM ve EDS ile incelenmiştir. Araştırmada, gözenekli NiAl oluşumunun reaksiyon sentezi sürecinde oluşan gözenekler ve ara fazlar nedeniyle hacimsel olarak genişlediğini bulmuşlardır. Al miktarı, sinterleme sıcaklığı ile birlikte hacimce genleşmeyi ve maksimum gözenek boyutunu etkilemekte olup, NiAl’ daki gözenek boyutları bu nedenle Ni₃Al dakinden daha büyük olmaktadır [13].

Başka bir çalışmada, NiAl indüksiyonla ısıtma tekniği kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Isıtma hızı ve yaş kompaktların yoğunluğunun etkileri araştırılmıştır. Yüksek ısıtma hızında oluşan tek fazın NiAl olduğu belirlenmiştir. Akım değeri ve yaş yoğunluğun ısıtma hızı ile elde edilen ürünün mikro yapısı ve sertliği üzerinde önemli etkileri olduğu görülmüştür. İndüksiyon akımı ve yaş yoğunluk artırıldığında ısıtma hızlarında artışa, nihai ürünün tane boyutunda azalışa neden olmuş ve bu da sertliğin artmasını sonuç vermiştir. Sentezlenen numunelerin sertliği yüksek gaz basıncı altında sentezlenen numunelerle karşılaştırılacak seviyeye ulaşabilmektedir. Sentezlenen NiAl bu işlemde tamamen erimektedir. Yaş yoğunluğun belli bir değerinin altındaki değerlerde indüksiyonla ısıtma halinde yanma reaksiyonu oluşmamıştır [14].

Andasmas ile arkadaşları (2013), diferansiyel hidrosatik ekstrüzyona tabi tutulan ve izotropik olmayan kuvvete maruz bırakılan bir Ni-Al toz karışımında daha önce %98,4’lük bir yoğunluğa ulaşmışlardır. Bu esnada oksit tabakaları kırıldığı için Ni ve Al arasındaki temas yüzeyi de artmıştır. Bu şekilde ekstrüze edilmiş numunelerin reaktifliği argon gazı altında, 450°C, 550°C ve 800°C’de incelenmiştir. 450°C’de katı hal difüzyonu ile metallerarası bileşikler oluşmuş, 550°C’de diferansiyel hidrostatik ekstrüzyonun tetiklediği mekanik aktivasyon sonucu numunelere ısı patlamaya maruz kalmıştır. Araştırmacılar, bundan düşük ısıtma hızları uygulanarak kaçınılabileceğini ve 800°C’de yapılacak ısı işlem ile yüksek yoğunluklu ve güçlü bir tercihli yönelmeye sahip NiAl metallerarası bileşiği elde edilebileceğini belirtmişlerdir [15].

Zhu’nun arkadaşlarıyla yaptığı çalışmada (2002), hassas sıcaklık-zaman kayıtları ve su verilmiş numunelerin mikro yapısının analizinin yanma sentezlemesinin mekanistik olarak incelenmesi için güçlü bir yöntem sağladığını ve NiAl yanma reaksiyonu sistemi

için deneysel çalışmaların reaksiyonun alüminyumun 2/3'ü eridikten sonra başladığını ifade etmektedirler. Başlangıcından bitimine kadar reaksiyon üç aşamadan geçmektedir [16].

Birinci aşamada sistemin sıcaklığı alüminyumun ergime sıcaklığından ara fazın NiAl_3 , yani 854°C ayrışma sıcaklığına yükselmektedir. Reaksiyon mekanizması katı nikelin sıvı alüminyumda çözünmesi ara yüzeyde NiAl_3 ve Ni_2Al_3 ara fazlarının oluşumundan ibarettir.

İkinci aşamada, sıcaklık 854°C 'den yaklaşık olarak 1300°C 'ye yükselir. Reaksiyon bu aşamada da nikelin sıvı alüminyum çözeltisinde çözünmesi şeklindedir. Ni_2Al_3 bu aşamanın başlangıcında ara yüzeyde var olabilse de, sistem ikinci aşamanın ilerleyen dönemlerinde sadece katı nikel ve sıvı alüminyum çözeltisinden meydana gelir.

Üçüncü aşamada, sıcaklık 1300°C 'den maksimum reaksiyon sıcaklığı olan 1810°C 'ye yükselir. Bu aşamada reaksiyon hızı ilk iki aşamadan çok daha yüksektir. Maksimum sıcaklığa ulaşmadan önce, Ni'in $\text{Al}(\text{Ni})$ çözeltisinde sürekli olarak çözünmesine ilaveten en az üç olay daha yer alır. Bunlar katı NiAl 'un aşırı doymun $\text{Al}(\text{Ni})$ çözeltisinden çökmesi, kalan nikelin erimesi ve NiAl 'un erime ya da çözünmesidir. Tek ekzotermik reaksiyon ilk reaksiyon olduğu için, bu aşamadaki dominant mekanizma odur.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Çalışmanın Amacı

NiAl ile yapılan çalışmaların çoğunda sertleşme mekanizmasından kaynaklanan avantajlar NiAl'un yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılmasının ana nedenlerindendir. NiAl'un düşük yoğunluğuna karşılık yüksek sıcaklıkta sertliğinin artması yüksek oksitlenme direncinden dolayı incelenmesi gereken cazip malzemelerdendir. Bu malzemelerin ucuz, kolay ve hızlı üretim yöntemlerinden birisi olan SHS kullanılarak üretmek teknolojik açıdan avantaj sağladığı için bu çalışma söz konusu malzemelerin SHS ile üretilmesine odaklanılmıştır.

3.2. Malzeme ve Yöntem

Kaplama için kullanılacak olan Ni ve Al metal tozları Ankara'da bulunan Elista Elektronik Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir. Ni-Al metal tozlarının boyutları yaklaşık 325 mesh saflık derecesi ise %99-98 civarındadır. Kullanılan Ni-Al metal tozlarına ait fiziksel özellikler Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Kullanılan Ni ve Al tozlarının özellikleri

Malzeme özellikleri	Nikel(Ni) tozu	Alüminyum(Al) tozu
Ağırlıkça saflık derecesi (%)	99.8	99.5
Toz Boyutu (mesh)	-325	-325
Erime sıcaklığı (°C)	1453	660.4
Özgül Ağırlığı (gr/cm ³)	8,908	2.7
Atom kütlesi (gr/mol)	58,71	26.9
Kaynama sıcaklığı (°C)	2832	2467

Çalışmanın ilk basamağında; alüminyum ve nikel tozlarından NiAl için atomik olarak % 50 - % 50 oranında bir karışım hazırlandı. Hazırlanan karışımın homojen olması için, imal ettiğimiz eksantrik bir mile bağlı seramik bilyeli bir karıştırıcı içerisinde 18 dev/dk.'lık bir dönme hızında torna tezgahında 24 saat süreyle karıştırıldı.

Hazırlanan karışımlar mekanik pres yardımı ile, silindirik çelik bir kalıp içerisinde 200 MPa'lık basınçta soğuk şekilde preslendi (Şekil 3.1). Soğuk presleme işleminden

sonra elde edilen ve Şekil 3.2’de gösterilen ürünlerden 6 tanesi yoğunluk ölçümleri için kullanıldı.

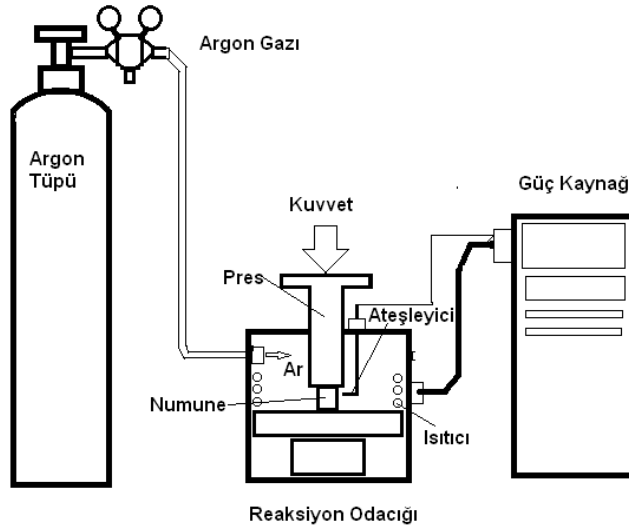


Şekil 3.1. Numunelerin soğuk preslenmesi



Şekil 3.2. Soğuk preslenmiş silindirik numuneler

Soğuk presleme işlemi ile elde edilen ürünlerden deneysel çalışmalarda incelenecek numunelerin reaksiyon sentezlemesi (SHS), Şekil 3.3'te şematik resmi Şekil 3.4'te ise görünümü verilen, ön ısıtma yapabilen, argon atmosferli reaksiyon odacığında yapıldı. Numunelerin reaksiyon sentezlemesi (SHS) işlemi 3 farklı (6, 10 ve 12 MPa) yük altında yapıldı. Bu yükler soğuk presleme ürününe, 200°C'de öntav yapılan ve 300°C'de ön ısıtma yapılan malzemeler için kullanıldı. Ayrıca soğuk presleme ürününün 1 tanesine ise ön ısıtmasız olarak ateşleme yapıldı.



Şekil 3.3. Deney düzeneğinin şematik resmi



Şekil 3.4. Reaksiyon odacığı fotoğrafı

Sentezleme ile elde edilen numunelerde yoğunluk ölçümleri gerçekleştirildi. Yoğunluk ölçümleri Şekil 3.5'te gösterilen AND-GR200 cihazında, AD-1653 yoğunluk kiti kullanılarak yapıldı. Yoğunluk ölçüm işlemi; ateşleme öncesi numunenin boş yoğunluğu Şekil 3.5'te gösterilen cihazda “suda yoğunluk” yöntemiyle ölçüldü. Aynı yöntemle ateşleme sonrası elde edilen numunelerin yoğunlukları ölçüldü. Elde edilen sonuçlar arasındaki fark alınarak hesaplamalar tamamlandı.



Şekil 3.5. Numunelerin yoğunluk ölçümlerinin yapıldığı AND-GR200 cihazı

Ateşlenen numunelerde meydana gelen yanma reaksiyonu numune boyunca ilerleyerek numunelere nihai yapı ve son şeklini verdi. Reaksiyon sentezlemesi (SHS) ile üretilen numunelerin mikroyapı incelemeleri yapıldı. Mikroyapı incelemeleri; mikrosertlik, optik mikroskop ve Scanning Electron Microscope (SEM) görüntüleri ile Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analiz ölçümleri yapıldı.

Mikroyapı incelemeleri için silindir ekseni boyunca ikiye ayrılan numunelerin yüzeyleri 80, 120, 320, 600, 800, 1000 ve 1200 mesh'lik SiC zımparalarda yüzeyler temizlendi. Temizlenen numune yüzeyleri aseton banyolu bir ultrason temizleyicide temizlendikten sonra 5 μm 'lik elmas pasta ile parlatıldı. Numunelerin mikroskop incelemelerine kadar oksitlenmemesi için desikatörde muhafaza edildi.

Parlatılan yüzeylerin dağlanması, literatür ışığında %20 HF, %30 HNO₃ ve %50 H₂O karışımı olan çözelti ile yapıldı [18]. Numunelerin mikroyapıları Nikkon Eclipse

MA200 marka optik mikroskopta incelendi. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemelerinde ise, Fırat Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan LEO marka EVO 40 VP model cihaz kullanıldı. Ayrıca, oluşan fazların kimyasal bileşimleri Fırat Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'ndaki elektron mikroskobunun bünyesinde bulunan BRUKER 125 eV marka EDS analiz test cihazında belirlendi. Numunelerin farklı bölgelerinden alınan mikrosertlik değerleri, Durascan mikrosertlik cihazında 50 gr yük altında yapılarak ölçüldü.

4.DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

Deney numuneleri, Tablo 4.1’ de verildiği gibi sınıflandırılmıştır.

Tablo 4.1. Deney numuneleri tablosu

Numune Adı	İşlem Türü	Uygulanan Yük (MPa)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Teorik Yoğunluk (gr/cm ³)	Mikrosertlik (HV)
1	Ön tavsız	6	5,1112	5,9	261
2	200 ⁰ C	6	4,9263		268
3	300 ⁰ C	6	4,5606		289
4	Ön tavsız	10	5,0157		270
5	200 ⁰ C	10	4,4778		284
6	300 ⁰ C	10	4,0398		292
7	Ön tavsız	12	4,9404		271
8	200 ⁰ C	12	4,1606		286
9	300 ⁰ C	12	3,9847		295

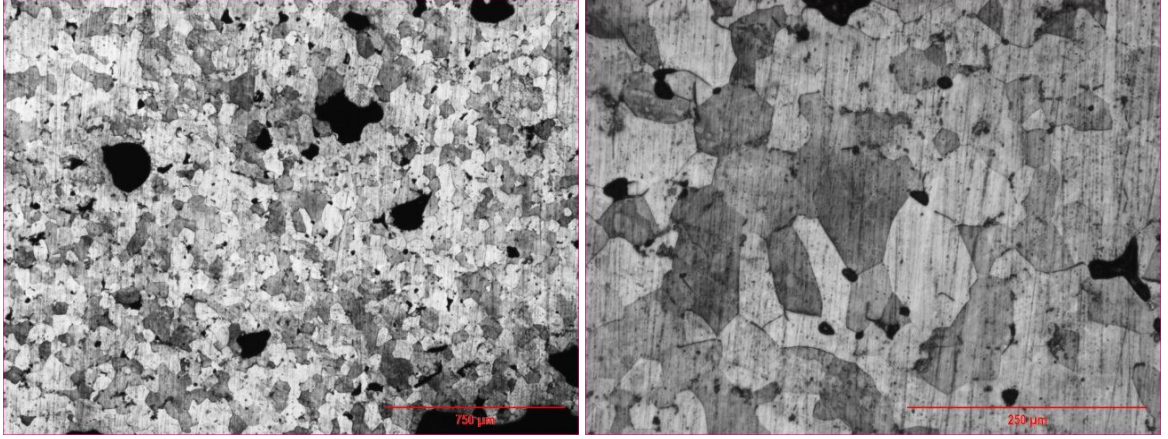
4.1. Mikroyapı Sonuçları

Deney numuneleri incelemeleri optik mikroskop, SEM ile EDS ve mikrosertlik sonuçları şeklinde değerlendirildi.

4.1.1. Optik Mikroskop Sonuçları

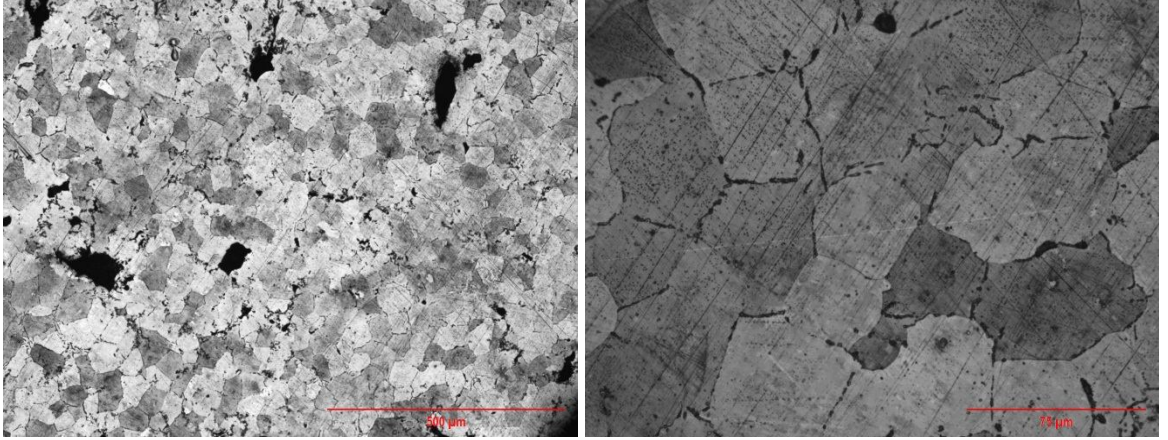
Optik mikroskop görüntüleri farklı mercekler altında (X50 ve X100 büyütme) alındığında Şekil 4.1’deki görüntüler elde edildi. Bu görüntüler incelendiğinde;

Optik mikroskopide gözeneklilik hariç mikro yapıların birbirinin çok benzeri olduğu görülmektedir. Mikroyapı gözenekler ve NiAl tanelerinden oluşmaktadır. Tane boyutu ortalama takriben 100 µm civarında olsa da daha büyük ve daha küçük tanelerin varlığı da görülmektedir. Yapıda tane içi ve tane sınırlarında çok küçük boyutlu gözenekler de mevcuttur.



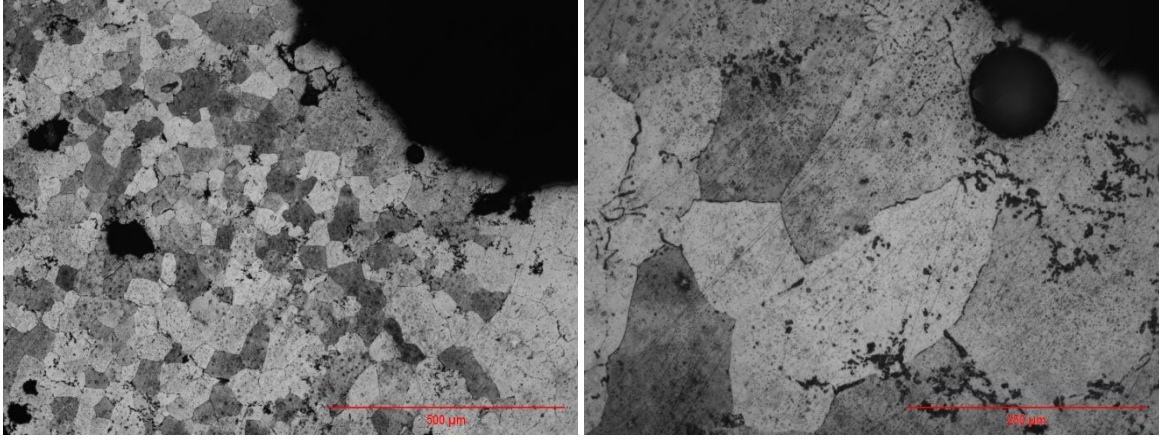
Şekil 4.1. 1 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri

2 nolu numunenin Şekil 4.2’de farklı büyütmelere ait optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde yapının NiAl tanelerinden oluştuğu, tane boyutunun takriben 100 μm civarında olduğu ve tane sınırlarında ikicil fazların oluştuğu görülmektedir.



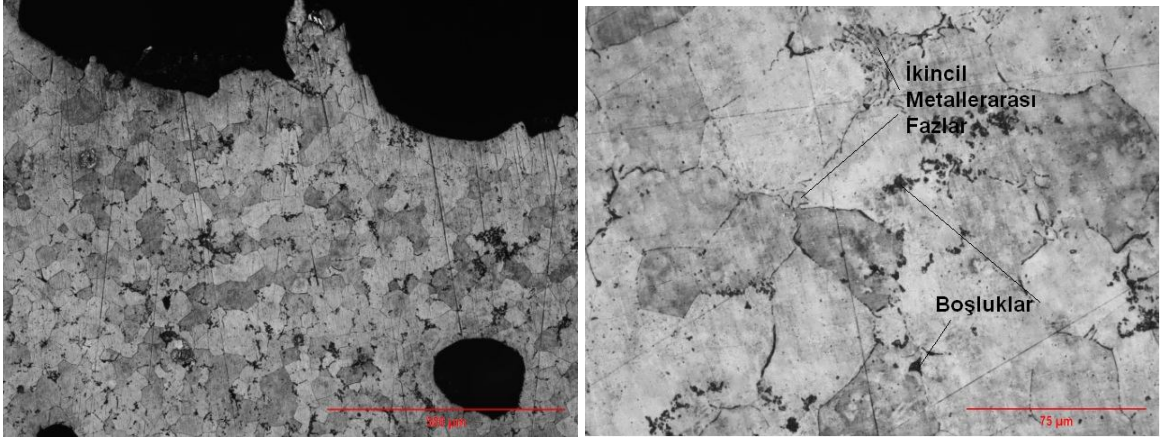
Şekil 4.2. 2 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri

Şekil 4.3’te ise 3 nolu numunenin farklı büyütmelere ait optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde; yine 100 μm boyutunda tanelerin varlığı göze çarpmaktadır. Yapıda, tane içleri de dahil olmak üzere mikro boşlukların varlığı da görülmektedir.



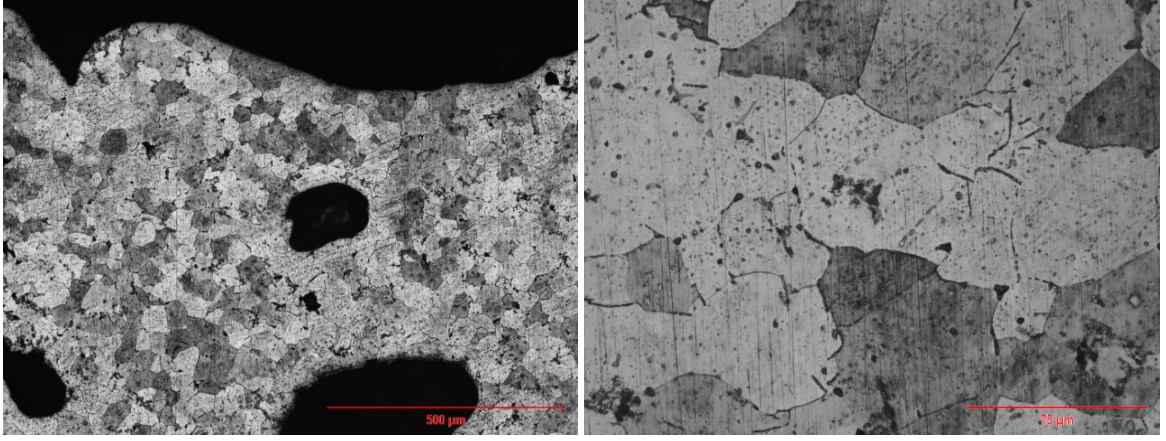
Şekil 4.3. 3 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri

Farklı büyütme ölçeklerine ait optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.4'te gösterilen 4 nolu numune incelendiğinde; muhtemelen Al_2Ni_5 ten oluşan ikincil metallerarası bileşik fazlar ve nispeten daha az boşluk görülmektedir.



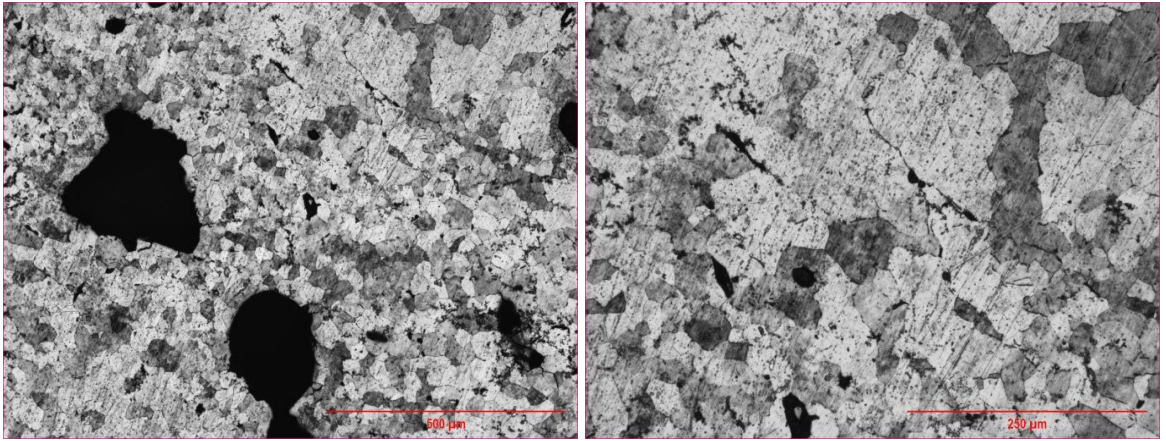
Şekil 4.4. 4 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri

Yine optik mikroskopta farklı büyütme ölçeklerine sahip olan Şekil 4.5' ile 9 da gösterilen numunelerin mikro yapıları da diğer numunelerdekine benzemektedir.

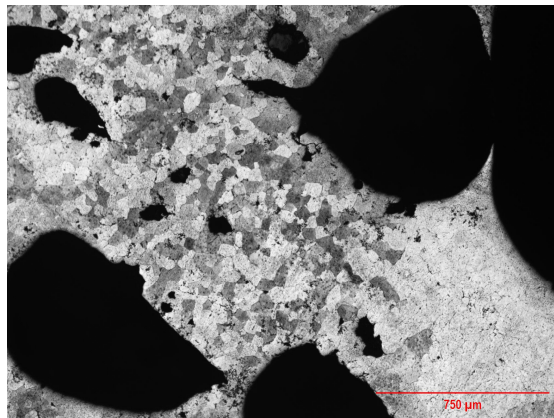


Şekil 4.5. 5 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri

6 nolu numunede, tane boyutlarında lokal farklılıklar görülmektedir (Şekil 4. 6).



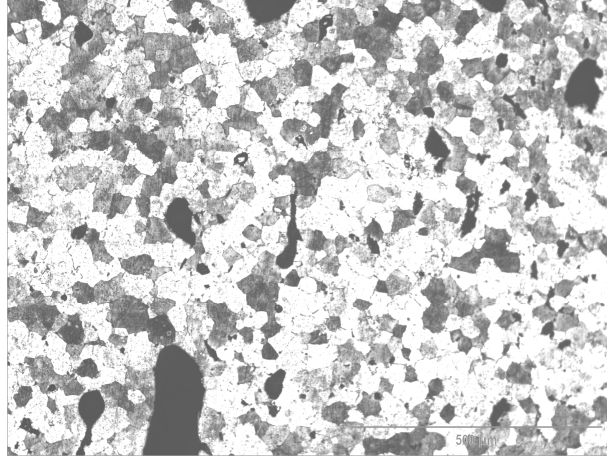
Şekil 4.6. 6 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri



Şekil 4.7. 7 nolu numunenin optik mikroskop görüntüsü



Şekil 4.8. 8 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri



Şekil 4.9. 9 nolu numunenin optik mikroskop görüntüleri

4.1.2. SEM ve EDS Sonuçları

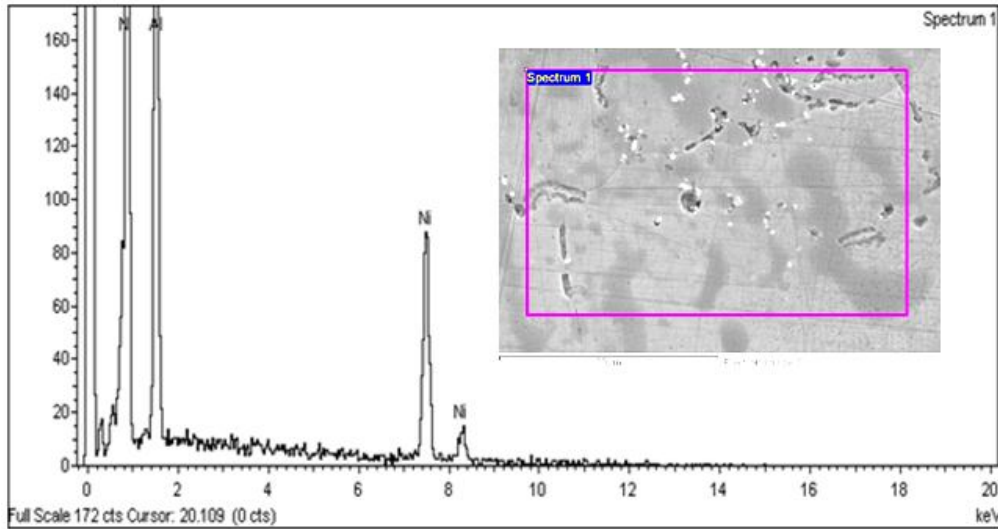
Üretilen deney numunelerinde, karışımların hazırlanması esnasındaki gösterilen hassasiyete bağlı olarak istenilen bileşimlere ulaşıldığı görüldü. Deney numunelerinden alınan EDS sonuçları Tablo 4.2’de görülmektedir. EDS sonuçlarından hareketle oluşan fazlar, NiAl ikili denge diyagramı yardımı ile belirlendi. SEM görüntülerinden alınan EDS analizleri detaylı incelendiğinde Al ve Ni oranların atomik olarak birbirine yakın sonuçlar vermesi nedeniyle deney numunelerinin tamamında NiAl fazına rastlanıldı.

Tablo 4.2. Deney numunelerinin EDS sonuçları

Numune Adı	Weight %		Atomic %	
	Al	Ni	Al	Ni
1	31,53	68,47	50,05	49,95
2	32,57	67,43	51,23	48,77
3	35,83	64,17	54,85	45,15
4	33,28	66,72	52,05	47,95
5	33,64	66,36	52,45	47,55
6	32,59	67,41	51,27	48,73
7	34,42	65,58	52,96	47,04
8	33,74	66,26	53,41	46,59
9	32,89	67,11	53,97	46,03

EDS sonuçlarındaki Al ve Ni elementlerinin atomik yüzdeleri kıyaslandığında Alüminyum yüzdesinin atomik olarak numunelerde %45-50 civarında olduğu görülmektedir. Ni-Al denge diyagramında bu değerin NiAl fazının yanında, Ni_3Al_2 fazının da bulunduğunu göstermektedir. Ancak numunelerin tamamında bu iki fazın (NiAl ve Ni_3Al_2) dışında herhangi farklı bir intermetalik bileşiğin oluşmadığı görüldü (Şekil 4.10).

Buna sonuçlara göre, 200 ve 300°C'lik ön tavlama ve uygulanan farklı basınçların mikroyapı üzerinde bir etkisinin olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.10. 4 nolu numuneden alınan SEM görüntüsü ve EDS analizi

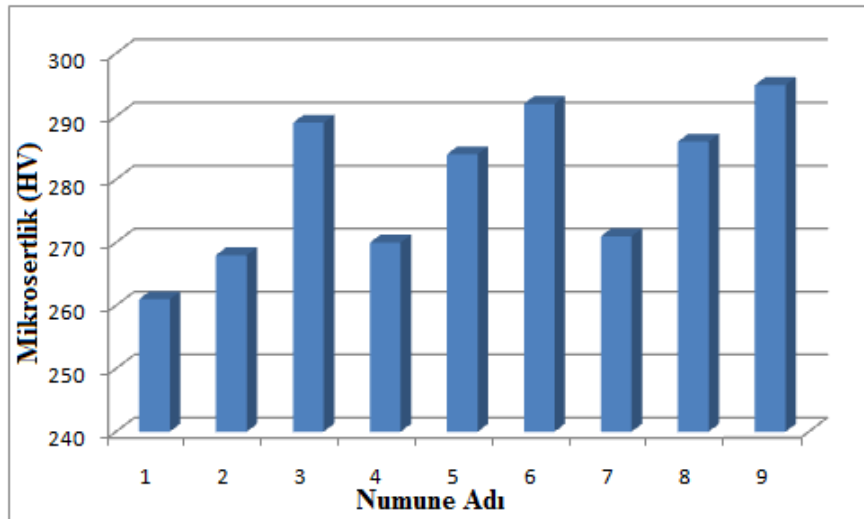
4.1.3. Mikrosertlik Sonuçları

Deney numunelerin her birinin farklı bölgelerinden 50 gr yük altında her numune için beşer tane alınan mikrosertlik değerlerinin ortalama değeri Tablo 4.3'te gösterilmiştir. Bu değerlerin ait olduğu grafik ise Şekil 4.11'dedir.

Tablo 4.3 ve Şekil 4.11' den görüleceği üzere ön tavlama sıcaklığı ve ateşleme basıncı arttıkça sertlik artmaktadır. Bunun nedeni boşluklarda meydana gelen azalmadır.

Tablo 4.3. Deney numunelerinin mikrosertlik değerleri

Numune Adı	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mikrosertlik (HV)	261	268	289	270	284	292	271	286	295

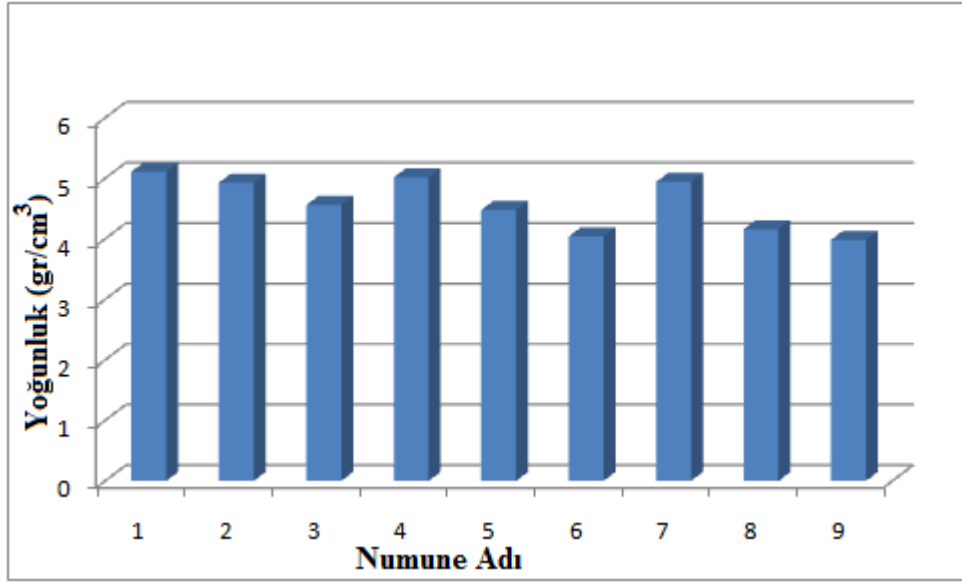


Şekil 4.11. Deney numunelerinin mikrosertlik grafiği

4.2. Numunelerin Yoğunluk Sonuçları

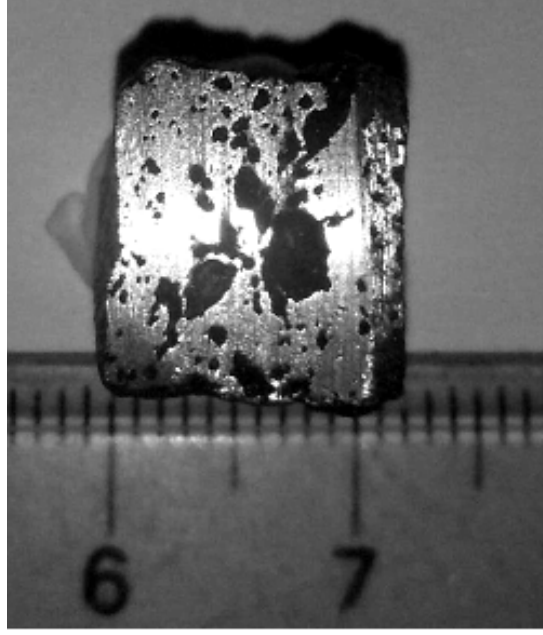
Tablo 4.4. Deney numunelerinin Yoğunluk değerleri

Numune Adı	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Yoğunluk (gr/cm ³)	5,1112	4,9263	4,5606	5,0157	4,4778	4,0398	4,9404	4,1606	3,9847



Şekil 4.12. Numunelerin yoğunluk ölçüm sonuçlarının grafiği

En yüksek yoğunluğa sahip numune sadece soğuk preslenmiş halde ateşlenen numunedir (Şekil). Yüksek basınç altında ateşlenen numunelerde, yanma reaksiyonu daha etkili bir şekilde oluşmaktadır. Dolayısı ile daha fazla miktarda toz yanmakta ya da erimektedir. Bu da özellikle mikro boşluk miktarını artırarak, yoğunluğu bir miktar düşürmektedir. Ayrıca, yanma esnasında lokal bileşim farklarından dolayı bazı bölgelerde meydana gelen aşırı erimeler, yoğunlukta beklenenden daha düşük değerler meydana getirebilmektedir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. 6 nolu numunedeki yanma boşlukları

Dong ve arkadaşları [19]'na göre 575°C'de yapılan ön tavlama soğuk preslenmiş numunelerin orijinal şekillerini muhafaza etmelerini sağlamaktadır. Genelde, NiAl'un ön tavlama esnasında Ni_2Al_3 oluşumu hacimce genişlemeye yol açmaktadır. Gözenekli NiAl alaşımlarında gözenek yapısı ön ısıtma süresine sıkı sıkıya bağlıdır.

Ön tavlama süresi uzadıkça hacimce genleşme, gözeneklilik ve maksimum gözenek sayısı artmaktadır. Çalışmamızda numunenin tavlama süresi çok kısa alınmıştır. Dolayısıyla, bu sıcaklıklarda herhangi bir dönüşüm meydana gelmemiştir. Oluşan ikincil fazlar yanma sonrası soğuma esnasında meydana gelen fazlardır. Fakat soğuma hızının yüksek olması nedeniyle, NiAl denge diyagramındaki fazların bütünüyle oluşması düşünülemez. Çünkü denge konumuna ulaşmak için yeterli zaman yoktur.

Ateşleme esnasında 10 MPa lık bir basınç uygulanmış numunelerde, yoğunlukta fazla bir değişim görünmemektedir. Aynı durum 12 MPa ateşleme basıncı uygulanan numuneler için de söz konusudur. 200 ve 300°C'lik ön tavlama uygulanması bu basınç değerlerinde numunelerin yoğunluğu üzerinde herhangi bir etkiye sahip değildir.

4.3. Numunelerin Gözenek Yüzdesi Sonuçları

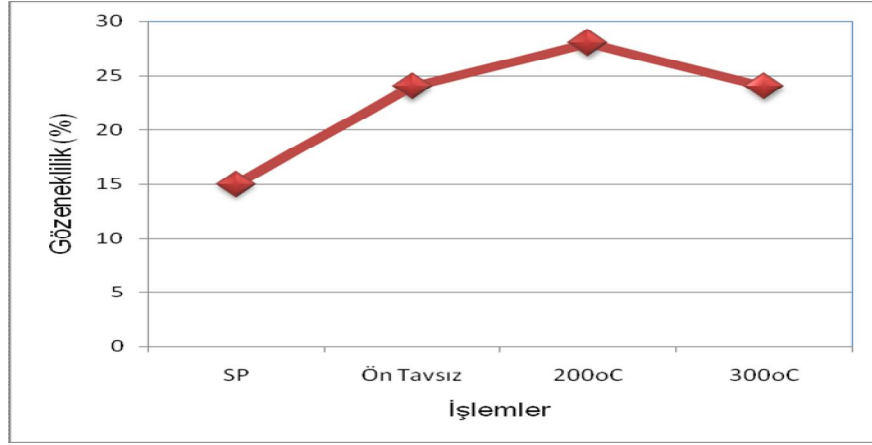
Deney numunelerinin ölçülen yoğunluk değerleri, NiAl'un yoğunluk değeri olan 5,9 gr/cm³ çıkarılarak gözenek yüzdesi belirlendi. Buna göre bulunan gözeneklilik değerleri Tablo 4.5'te ve gözeneklilik diyagramlarında verilmiştir (Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15).

Bunlardan da görüldüğü gibi gözeneklilik miktarı çok yüksek değildir. Bunun nedeni, ateşleme esnasında uygulanan basınçtır.

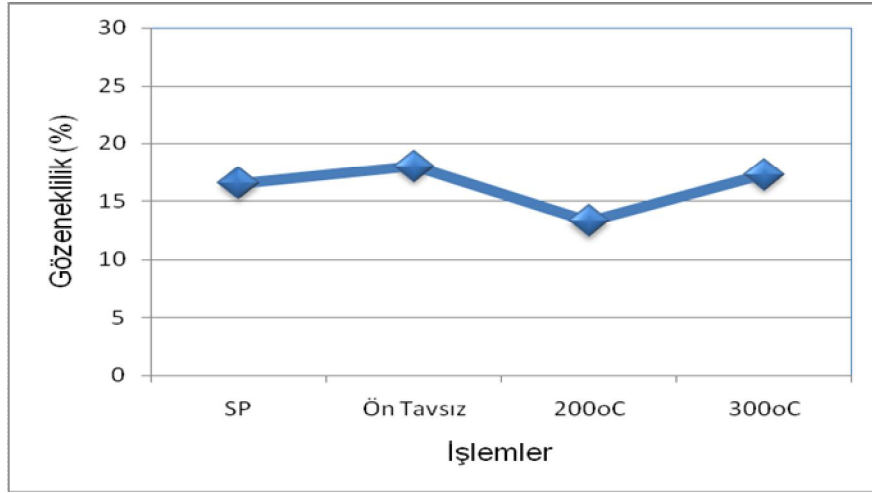
$$(M_y - N_y / N_y) \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

Tablo 4.5. Deney numunelerinin % gözeneklilik sonuçları

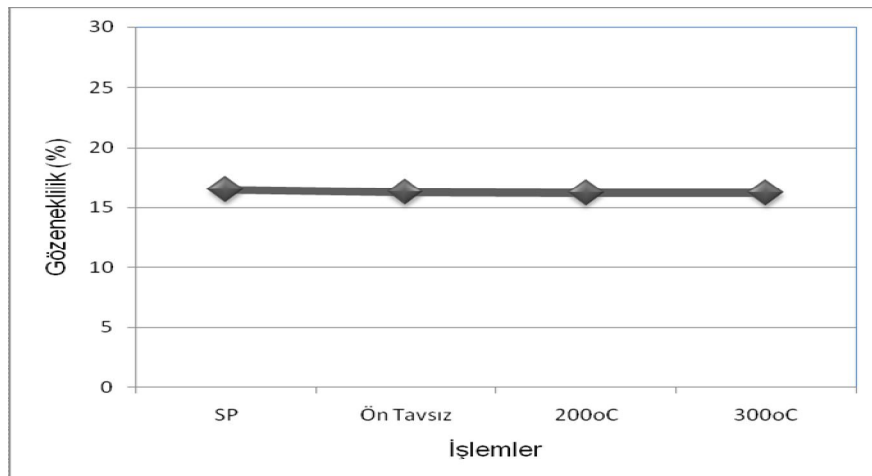
Basınç (MPa)	Ön Tav Sıcaklığı (°C)	Malzeme Yoğunluğu (g/cm ³)	Numune Yoğunluğu (g/cm ³)	Gözeneklilik (%)
6	Ön Tavsız	5,9	4,4778	24
	200°C		4,5606	28
	300°C		4,1604	24
10	Ön Tavsız	5,9	4,8367	18
	200°C		5,1112	13,3
	300°C		4,8764	17,3
12	Ön Tavsız	5,9	4,9345	16,3
	200°C		4,9400	16,2
	300°C		4,9404	16,2



Şekil 4.14. 6 MPa işlem basıncında % gözeneklilik



Şekil 4.15. 10 MPa işlem basıncında % gözeneklilik



Şekil 4.16. 12 MPa işlem basıncında % gözeneklilik

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Ni ve Al tozları kompaktlanarak elde edilen soğuk preslenmiş numunelerden, kendi kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlemesi Yöntemi (KIYSS) ile Ni_3Al ve NiAl metallerarası bileşikler başarıyla üretilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre:

- a. Soğuk presleme basıncı ve ön tavlama sıcaklığı arttıkça gözeneklilik azalmaktadır
- b. Ateşleme basıncı ve ön tavlama sıcaklığı arttıkça numunelerin sertliği artmaktadır.
- c. Ni_3Al 'un yoğunluğu, NiAl unkinden daha yüksek olarak elde edilmektedir.
- d. Yöntem kolay olup değişik preformlara da uygulanabilir.

Bu sonuçlara göre aşağıdaki çalışmaların yapılması da önerilebilir:

- a. Daha yoğun yapılar elde etmek için KIYSS ile sıcak presleme basıncı artırılabilir.
- b. NiAl un oda sıcaklığındaki gevrekliğini azaltmak için bor ilaveli olarak üretilmesi denenebilir
- c. Daha yüksek soğuk presleme ve ön tavlama sıcaklıklarında malzeme özellikleri incelenebilir.
- d. Üretilen malzemelere korozyon, yüksek sıcaklık ve yüksek sıcaklık oksidasyon testleri uygulanarak, üretim koşullarının bu özelliklere etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Çelikyürek İ., Gürler R.,** (2007), “Bazı Düzenli metallerarası Bileşiklerin Vakumda Ergitme Şartlarının Belirlenmesi” Osmangazi Üniversitesi, Metalurji Enstitüsü, Batımeşelik, Eskişehir, Türkiye.
- [2] **Özdemir Ö.,** (2004), ”Ni-Al İntermetalik Malzemeler” Sakarya Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü, Esentepe Kampüsü-Adapazarı.
- [3] **Stoloff N.S, Liu C.T. Deevi S.C.,** (2000), "Emerging Applications of Intermetallics", Intermetallics, Elsevier Science B.V., 1313-1320.
- [4] **Metals Handbook ASM,** (1990), Metals Park, Ohio 10th basım. Cilt:2, sayfa:913-939.
- [5] **Kılıç, M.,** (2013), “NiTi ve Ni₃Al fonksiyonel derecelendirilmiş malzemesinin reaksiyon sentezlemesi yöntemiyle üretilmesinin araştırılması”, Doktra Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [6] **Morsi K.,** (2001), “Reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials synthesis”, Materials Science and Engineering A, volume:299, pp:1-15.
- [7] **Bhadeshia** (2012), Metals and Alloys, lecture 12, Alloys for Elevated Temperatures http://www.youtube.com/watch?v=t3R_hygzg27U
- [8] **Biswas A., Roy S.K., Gurumurthy K.R., Prabhu N., and Banerjee S.,** (2002), “A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode”, Acta Materialia, volume:50, pp:757–773.
- [9] **Ozdemir O., Zeytin S., and Bindal C.,** (2010), “A study on NiAl produced by pressure-assisted combustion synthesis”, Vacuum, volume:84, pp:430–437.
- [10] **Curfs C., Turrillas X., Vaughan G.B.M., Terry A.E., Kvick A., and Rodriguez M.A.,** (2007), “AlNi intermetallics obtained by SHS; A time-resolved X-ray diffraction study”, Intermetallics, volume:15, pp:1163-1171.
- [11] **Li H.P.,** (2003), “An investigation of the ignition manner effects on combustion synthesis”, Materials Chemistry and Physics, volume:80, pp:758–767.

- [12] **Ayral R.M.M., Dumez M.C., and Te J.C.,** (2000), “Influence of high gas pressure on combustion synthesis of the solid–solid reaction of NiAl compound”, *Materials Research Bulletin*, volume:35, pp:233–243.
- [13] **Donga H.X., Jianga Y., Hea Y.H., Songa M., Zoub J., Xuc N.P., Huang B.Y., Liud C.T., and Liawd P.K.,** (2009), “Formation of porous Ni–Al intermetallics through pressureless reaction synthesis”, *Journal of Alloys and Compounds*, volume:484, pp: 907–913.
- [14] **Zhu X., Zhang T., Marchant D., and Morris V.,** (2011), “The structure and properties of NiAl formed by SHS using induction heating”, *Materials Science and Engineering A*, volume:528, pp:1251–1260.
- [15] **Andasmas M., Chauveau T., Fagnon N., and Vrel D.,** (2013), “Synthesis of NiAl intermetallics from cold-extruded samples”, *Intermetallics*, volume:32, pp:137-144.
- [16] **Zhu P., Li J.C.M., and Liu C.T.,** (2002), “Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl”, *Materials Science and Engineering A*, volume:57–68, pp:329-331.
- [17] **Marchi C.V.S.,** (1997), “Processing aluminum nickel intermetallics by reactive infiltration”, *Doktora Tezi*, MIT, ABD.
- [18] **Darolia R., Walston W.S., and Nathal M.V.,** (1996), “Superalloys”, *The Minerals Metals and Materials Society*, pp:561, ABD.
- [19] **Dong H.X., He Y.H., Zou J., Xu N.P., Huang B.Y., and Liu C.T.,** (2010), “Effect of preheating treatment at 575⁰C of green compacts on porous NiAl”, *Journal of Alloys and Compounds*, volume:492, pp:219–225.

ÖZGEÇMİŞ

Aday Sezen SAYDAM TEKİN, 1979 yılında Elazığ'da doğmuştur. İlk, orta ve lise öğrenimlerinin ardından son olarak 1996 yılında öğrenim gördüğü ve 1996 senesinde mezun olduğu Elazığ Balakgazi Lisesinden okul birincisi olarak mezun olmuştur. 1997 yılında ÖSYM tarafından kazandığı Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümünden ise 2002 yılında başarıyla mezun olmuştur. İlaç sanayi sektöründe ürün uzmanı olarak 2003 yılında başladığı iş hayatına şuan da devam etmektedir. Lisansüstü eğitime ise 2010 senesinde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Eğitimi Anabilim Dalında başlayıp şuan devam etmekte olan aday evli ve 1 çocuk annesidir.