T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN KOBALT VE KROM TAKVİYELİ TABAKALI NİKEL ALÜMİNYUM ALAŞIMININ MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İbrahim BİLİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Programı

Danışman

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üy. Musa KILIÇ

Temmuz, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN KOBALT VE KROM TAKVİYELİ TABAKALI NİKEL ALÜMİNYUM ALAŞIMININ MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İbrahim BİLİZ tarafından hazırlanan tez çalışması 12.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU	Dr. Öğr. Üy. Musa KILIÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi	Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman	Eş Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ahmet ÜNAL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Mehmet KAYA, Üye
Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemiyle Üretilen Kobalt ve Krom Takviyeli Tabakalı Nikel Alüminyum Alaşımının Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim

İbrahim BİLİZ

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' nün FYL-2018-3354 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Biricik aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam sürecinde öncelikle tecrübesiyle bana yol göstermesi ve katkılarından ötürü saygıdeğer hocam Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU' na, gösterdikleri ilgi ve teknik destekten dolayı sayın hocam Dr. Öğr. Üy. Musa KILIÇ' a, analizler için desteğini esirgemeyen YTÜ Metalurji ve Malzeme Bölümü çalışanı Mehmet ÇALIŞKAN' a, tüm tez çalışmam sürecinde ve özellikle laboratuvar çalışmalarında değerli yardımlarından dolayı kıymetli dostlarım Dr. Davut İZCİ' ye, Seyit Ali CANDAN' a, Ahmet YAVUZ' a, Mehmet GEZER' e ve M. Salih ERTUĞRUL' a, ve her aşamada maddi ve manevi desteğini esirgemeyen fedakâr aileme samimi teşekkürlerimi sunarım.

İbrahim BİLİZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ 9
KISALTMA LİSTESİ 10
ŞEKİL LİSTESİ 11
TABLO LİSTESİ 15
ÖZET 16
ABSTRACT 18
1 Giriş 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4
2 Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemeler 5
2.1 Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemeler 5
2.2 FDM'lerin Mekanik Özellikleri 7
2.2.1 Termal İletkenlik ve Termal Genleşme 8
2.2.2 Mikrosertlik 8
3 Nikel Alüminatlar 9
3.1 NiAl İntermetalik Bileşiklerin Özellikleri 9
3.2 NiAl İntermetalik Bileşiği 12
3.2.1 NiAl Kafes Parametresi 12
3.2.2 Ergime sıcaklığı 13
3.2.3 Elastiklik Modülü 13
3.2.4 Sürünme Davranışı 14
3.2.5 Termal İletkenlik 14

3.2.6 Alaşımlama Etkisi 15
3.2.7 Mekanik Özellikler 17
3.3 Ni_3Al 22
3.3.1 Ni_3Al' in Kristal Yapısı 23
3.3.2 Akma Dayanımı 24
3.3.3 Katı Eriyik Sertleşmesi 25
3.3.4 Mekanik Özellikler 27
3.3.5 Kırılma 28
3.3.6 Yapısal Uygulamalar 28
3.4 Kullanım Alanları 29
4 NikelAlüminatların Üretim Yöntemleri 31
4.1 KİYSS Metodu- SHS 31
4.1.1 SHS Yönteminin Tarihçesi 31
4.1.2 SHS Prosesi 32
4.1.3 SHS Yönteminin Termodinamiği 35
4.1.4 Sentez esnasında Yapıyı Etkileyen Fiziksel Ve Kimyasal Olaylar 40
4.1.5 SHS Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları 40
4.2 Toz Metalürjisi Yöntemi 43
4.2.1 Sinterleme 43
4.3 Mekanik Alaşımlama Yöntemi 47
4.4 Yönlü Katılaştırma Yöntemi 49
4.5 Vakumda İndüksiyon Ergitme Yöntemi 51
4.6 Vakumda Arkla Yeniden Ergitme Yöntemi 53
4.7 Elektroslag Rafinasyon Ergitme Yöntemi 53
4.8 Plazma Ark Ergitme Yöntemi 53

5 Deneysel Çalışmalar ve Sonuçlar 55
5.1 Çalışmanın Amacı 55
5.2 Üretim Öncesi İşlemler 55
5.2.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler 55
5.2.2 Numunelerin Hazırlanması 56
5.2.3 Deney Çalışmalarında Kullanılan Ateşleme Ünitesi 59
5.2.4 Üretim Parametreleri 60
5.3 Üretim İşlemlerinin Uygulanması 62
5.4 Üretim Sonrası Yapılan Muayeneler 64
5.4.1 Metalografik İncelemeler 64
5.4.2 Mikrosertlik Analizi 65
6 Deney Sonuçları ve Tartışma 67
6.1 Numunelerin Makroskobik İncelemesi 67
6.1.1 Makroyapı 67
6.1.2 Gözeneklilik 68
6.1.3 Presleme Basıncı Etkisi 71
6.1.4 Ön Isıtmanın Etkisi 71
6.1.5 Alaşımlamanın Etkisi 72
6.2 Mikroyapı Özellikleri 72
6.2.1 Alaşımlara Ait Mikroyapı Görüntüleri ve EDS Analizi 72
6.2.2 Alaşımlara Ait XRD Analizleri 86
6.2.3 Alaşımların Mikrosertlik Analizleri 93
7 Sonuç ve Öneriler 99
8 Kaynakça 102
Tezden Üretilmiş Yayınlar 106

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat derece
cm^3	Santimetreküp
Cp	Özgül ısı
d	Yoğunluk
g	Gram
GPa	Gigapaskal
ΔH_f	Oluşum enerjisi
H_m	Ergime entalpisi
HV	Vickers sertliği
K	Kelvin
MPa	Megapaskal
nm	Nanometre
ppm	Milyonda bir
T	Sıcaklık
T_{ad}	Adyabatik sıcaklık
T_{ig}	Tutuşma sıcaklığı
T_m	Ergime sıcaklığı
T_{start}	Ön tavlama sıcaklığı
V	Hacim
µm	Mikrometre

KISALTMA LİSTESİ

AOY	Ağırlıkça oran yüzdesi
ATY	Atomik oran yüzdesi
BSE	Back-scattered electrons
ESR	Elektroslag rafinasyon
EDS	Energy-dispersive spectroscopy
FDM	Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler
KİYSS	Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
MA	Mekanik alaşımlama
MMK	Metal matrisli kompozit
SEM	Scannig electron microscope
SHS	Self propagating high temperature synthesis
VIM	Vakum indüksiyon ergitme
VAR	Vakumda arkla yeniden ergitmenin
XRD	X-ray powder diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 FDM'lerin karakteristikleri [17] 6

Şekil 2.2 Geleneksel kompozit ve FDM arasındaki fonksiyonel ve bileşimsel farklılıkları [19] 7

Şekil 3.1 Çeşitli alüminitlerin kristal yapıları [22] 10

Şekil 3.2 NiAl ve Ni_3Al kristal yapıları [22] 11

Şekil 3.3 NiAl' in birimi hücre; Al atomlar (açık daireler) gövde üzerindeki merkezdeve köşelerde Ni atomu (karalanmış daireler) [24] 12

Şekil 3.4 NiAl' in elastik modülü TiAl ve çelik ile karşılaştırılması [25] 14

Şekil 3.5 Çeşitli elementlerin NiAl' in mekanik özellikleri üzerine etkisi [26] 17

Şekil 3.6 Çok taneli (polikristal) NiAl' in sıcaklığa bağlı akma dayanımı [15] 18

Şekil 3.7 Çok taneli NiAl' in sıcaklığa bağlı basmadaki çekme dayanımı [15] 19

Şekil 3.8 NiAl' in sıcaklığa ve stokiyometriye bağlı sertliği [15] 20

Şekil 3.9 Tane boyutunun Ni-49Al' in sünekliğine etkisi [12] ..... .21

Şekil 3.10 Faklı Al içeriği için sıcaklığa bağlı olarak Ni_3Al elastik modülleri [21] 23

Şekil 3.11 Ni_3Al birimi hücre yüzey merkezleri üzerinde Ni atomu (karalanmış daireler) ve köşelerinde Al atomu (açık daireler) [24] 24

Şekil 3.12 Ni_3AI alaşımları, iki süper alaşım ve 316 paslanmaz çeliği için test sıcaklığına karşı akma dayanımı [22] 25

Şekil 3.13 Çapraz kayma pinning mekanizması [22] 25

Şekil 3.14 Üçlü Ni_3AI fazının 1000 ^oC civarındaki çözünürlük bölgelerinin yarı şematik görünüşü [22] 26

Şekil 4.1 Yanma sentezi teknolojilerinin genelleştirilmiş şematik diyagramı [38] 32

Şekil 4.2 Yanma sentezi modları (a) KİYSS, (b) Eş zamanlı yanma [38] 33

Şekil 4.3 SHS işleminin fotoğrafı ve şematik resmi [39] 34

Şekil 4.4 Entalpinin sıcaklıkla değişimi: H(R): Girenlerin entalpisi, H(P) Ürünlerin entalpisi [1] 38

Şekil 4.5 Sinterleme sıcaklığı ile malzeme özelliklerinin değişimi [29] 44

Şekil 4.6 Sinterleme esnasında, tozların birbirine kenetlenmesi ve porozite miktarı ile gözenek morfolojisinin değişimi [29] ..... .45

Şekil 4.7 Sinterleme operasyonu sürecinde toz metalurjisi ürünlerinin yoğunluk, mukavemet ve süneklik gibi özelliklerinin, diğer yöntemlerle üretilen mamullerin özelliklerine oranının zamanla değişimi [42] 45

Şekil 4.8 Başlangıç tozları ve alaşımlamaya bağlı deformasyon tavırları [43] 48

Şekil 4.9 MA sırasına bilye-toz çarpışması [46] 49

Şekil 4.10 Eş eksenli yapının tersine yönlendirilerek katılaştırılan Ni_3Al' de artan mukavemet [47] 50

Şekil 4.11 Yönlendirilmeden oluşturulan Ni_3Al' de katılaşma hızı üzerinde gözenek oranının bağımlılığı [47] 51

Şekil 4.12 Kapalı olmayan bir indüksiyon ergitme ve döküm prosesinin şematik görünüşü [47] 52

Şekil 4.13 Plazma skull ergitme tekniğinin bir şeması [47] 54

Şekil 5.1 a) Numunelerin preslendiği kalıp b) Kalıbın ölçüleri 57

Şekil 5.2 Sentezleme düzeneği şeması [48] 59

Şekil 5.3 Sentezleme düzeneği 60

Şekil 5.4 Metal tozların preslenme şekli 62

Şekil 5.5 Lazerle sıcaklık ölçümü 63

Şekil 5.6 Preslenmiş ham numuneler 63

Şekil 5.7 a) Sentezlenmiş numunenin boydan ve b) tutuşma bölgesindeki yanmadalgası görüntüsü 64

Şekil 5.8 Numunelerin parlatma işlemi 64

Şekil 5.9 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 65

Şekil 5.10 Numunelerin üzerinde alınan mikrosertlik ölçümnoktaları 66

Şekil 6.1 Yüzey profillerinde gerçekleşen değişim [48] 68

Şekil 6.2 NiAl bileşiklerinin presleme basıncı, ön ısıtma ve alaşımlamayla değişen gözenek oranları 70

Şekil 6.3 100 MPa basınçla sıkıştırılan ve oda sıcaklığında tutuşturulan NiAl alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir 73

Şekil 6.4 50 MPa basınç ve 250 ^oC ön ısıtma ile üretilen NiAlCr alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir 75

Şekil 6.5 100 MPa basınç ve oda sıcaklığında tutuşturularak üretilen NiAlCr alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir 76

Şekil 6.6 200 MPa basınç ve oda sıcaklığında tutuşturularak üretilen NiAlCr alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir....77

Şekil 6.7 50 MPa basınç ve 250 ^{o}C ön ısıtma ile üretilen NiAlCo alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir....79

Şekil 6.8 100 MPa basınç ve 250 ^{o}C ön ısıtma ile üretilen NiAlCo alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir....80

Şekil 6.9 200 MPa basınç ve oda sıcaklığında tutuşturularak ile üretilen NiAlCo alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir....81

Şekil 6.10 50 MPa basınç ve 250 ^{o}C ön ısıtma ile üretilen NiAlCoCr alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir....83

Şekil 6.11 100 MPa basınç ve 250 ^{o}C ön ısıtma ile üretilen NiAlCoCr alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir....84

Şekil 6.12 200 MPa basınç ve 250 ^{o}C ön ısıtma ile üretilen NiAlCoCr alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir....85

Şekil 6.13 NiAlCr (50 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği....86

Şekil 6.14 NiAlCr (50 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği....87

Şekil 6.15 NiAlCr (100 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği....87

Şekil 6.16 NiAlCr (100 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği....87

Şekil 6.17 NiAlCr (200 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği....88

Şekil 6.18 NiAlCo (50 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği....89

Şekil 6.19 NiAlCo (50 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği....89

Şekil 6.20 NiAlCo (100 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği....89

Şekil 6.21 NiAlCo (100 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği....90

Şekil 6.22 NiAlCo (200 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği....90

Şekil 6.23 NiAlCo (200 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği....90

Şekil 6.24 NiAlCoCr (50 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği....91

Şekil 6.25 NiAlCoCr (50 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği....91

Şekil 6.26 NiAlCoCr (100 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği....92

Şekil 6.27 NiAlCoCr (100 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği....92

Şekil 6.28 NiAlCoCr (200 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği 92
Şekil 6.29 NiAlCoCr (200 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği 93
Şekil 6.30 a) oda sıcaklığı, b) ön ısıtılmalı NiAlCr numunelerinin sertlik grafikleri..96
Şekil 6.31 a) oda sıcaklığı, b) ön ısıtılmalı NiAlCo numunelerinin sertlik grafikleri..97
Şekil 6.32 a) oda sıcaklığı, b) ön ısıtılmalı NiAlCoCr numunelerinin sertlik grafikleri.....98

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri [8] 2

Tablo 3.1 Ni-Al intermetaliklerin alüminyum yüzdeleri ve oluşum ısısı [21] 11

Tablo 3.2 Ni-Al sisteminin özel ana noktaları [21] 12

Tablo 4.1 Nikel alüminatların oluşum entalpileri ve ısı kapasiteleri [1] 37

Tablo 4.2 Ni-Al bileşiklerinin adiyabatik sıcaklıkları [1] 37

Tablo 4.3 KİYSS (kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi) termodinamik tahminleri [1] 39

Tablo 5.1 Deney çalışmasında kullanılan tozların özellikleri 55

Tablo 5.2 Metal tozlarının karışımlarının atomik, kütlesel oranları ile teorik yoğunlukları 57

Tablo 5.3 Deneylerde üretilecek numunelerin işlem parametreleri 60

Tablo 6.1 Numunelerin gözenek oranları 69

Tablo 6.2 Deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri [8] 94

Tablo 6.3 NiAlCr alaşımlarının mikrosertlik değerleri 95

Tablo 6.4 NiAlCo alaşımlarının mikrosertlik değerleri 96

Tablo 6.5 NiAlCoCr alaşımlarının mikrosertlik değerleri 97

ÖZET

Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemiyle Üretilen Kobalt ve Krom Takviyeli Tabakalı Nikel Alüminyum Alaşımının Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

İbrahim BİLİZ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU

Eş Danışman: Dr. Öğr. Üy. Musa KILIÇ

Bu çalışmada SHS yöntemiyle üretilmiş olan tabakalı NiAl(Co/Cr) intermetalik bileşiklerin mikroyapı-makroyapı ve mekanik özelliklerine proses parametreleri olan sıkıştırma basıncı (50, 100 ve 200 MPa), ön ısıtma (250 ^{o}C) ve alaşımlamanın (Co ve Cr) etkisi incelenmiştir. Her aşaması Argon kontrollü atmosferde yapılan bu çalışmada atomik olarak %50 Ni - % 50 Al tozlarına %3, %6 ve %10 Co ve Cr tozları ayrı ve birlikte olacak şekilde ilave edilerek 300 d/d hızında 12 saat süreyle döner bir kap içerisinde karıştırılmıştır. Karıştırılan metal tozları, sırasıyla NiAl, %3, %6 ve %10 (Co/Cr) takviyeli NiAl olacak şekilde bir kalıp içerisine konularak soğuk presle 50, 100 ve 200 MPa basınçla preslenmiştir. Elde edilen ham numuneler daha sonra Argon atmosfer kontrolündeki bir odacığa alınarak ön ısıtmasız (oda sıcaklığı) ve 250 ^{o}C ön ısıtmalı olarak ateşlenerek sentezlenmiştir.

Yanma reaksiyonu ile sentezlenen numunelerinsentezleme öncesi ve sonrası teorik ve gerçek yoğunlukları, gözenek oranları hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Metalografik numune hazırlama işlemlerinden sonra numunelerin mikroyapıları ve mekanik özellikleri optik mikroskop, SEM-BSE, EDS ve XRD cihazlarıyla incelenmiş ve mikrosertlik değerleri tespit edilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları literatür verisi ile desteklenerek sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: NiAl, NiAlCo, NiAlCr, NiAlCoCr, nikel alüminat, SHS, gözeneklik, mikrosertlik

ABSTRACT

Examination of Cobalt and Chromium Added Layered Nickel Aluminum Microstructure and Mechanical Properties Produced By SHS Method

İbrahim BİLİZ

Department of Metallurgical and Material Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU

Co-advisor: Assist. Prof. Dr. Musa KILIÇ

In this study, the effect of pressure (50, 100 ve 200 MPa), preheating (250 ^{o}C) and alloying (Co ve Cr) as process parameters on microstructure-macrostructure and mechanical properties of layered intermetallic compounds of NiAl(Co/Cr) produced by SHS method were investigated. Argon controlled atmosphere in each stage of this study, atomically %50 Ni-%50 Al powders were mixed in layers with %3, %6 and %10 of Co and Cr powders separately and together. These were mixed for 12 hours in a rotational container with a speed of 300 rpm. Mixed powders were cold compressed NiAl, %3, %6 ve %10 (Co/Cr) added NiAl, respectively, in a mould with pressures of 50, 100 and 200 MPa. The obtained samples were then

synthesized in an Argon controlled atmosphere with and without preheating of 250 ^{o}C.

The pore ratios and theoretical and actual densities of samples synthesized by combustion reaction before and after synthesis were calculated and compared. After metallographic sample preparation process the microsutructure and mechanical properties of synthesized samples were analysed using optical microscope, SEM-BSE, EDS and XRD, determined microhardness values. The obtained analysis results are presented supported by literature data.

Keywords: NiAl, NiAlCo, NiAlCr, NiAlCoCr, nickel aluminide, SHS, porosity, microhardness

1
Giriş

1.1 Literatür Özeti

Morsi [1], NiAl' in ergime sıcaklığı (1638 ^{o}C), Ni_3Al' den (peritektik, 1385 ^{o}C) daha yüksek olduğunu belirterek, NiAl düşük sıcaklıkta gevrek olduğunu, yüksek sıcaklıkta zayıf dayanıma sahip olduğunu ifade etmiştir. Yine de, tane küçültme yolu ile dayanım artışı ve bir ikinci faz ile de yüksek sıcaklıkta artış elde edilebileceği teorik olarak gösterilmiş olduğunu belirtmiştir. Bu bileşiklerde ilgi odağını, bu malzemelerin Ni esaslı süper alaşımların yerine kullanılması olduğunu, yüksek sıcaklık korozyonu ve oksitlenmeye karşı gösterdikleri direnç, bu malzemeleri, reaksiyonla sentezlenmelerinin mümkün olduğu yüksek sıcaklık kaplaması uygulamaları için çekici kıldığını ifade etmiştir.

Lei ve arkadaşları [2], kendi kendine yayılan yüksek sıcaklık sentezi lazer yöntemi ile FDM (fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler) imal etmişlerdir. Numunelerin imalatı için ısıyı daha çok serbest bırakan ve tepki verebilen nikel ve alüminyum tozlarını seçmişlerdir. Bunun yanında ateşleme zamanı ve reaksiyon süresi kısalttıklarını ifade ederek, elde edilen sonuçlarla ilgili olarak; KKİYSS ile Ni-Al sistemli fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler başarıyla üretilebilineceğini vurgulamışlar. Geleneksel sinterleme ile karşılaştırıldığında, lazer sinterleme yönteminin daha iyi özelliklere sahip numunelerin elde edilmesini sağlayacağını ifade etmişlerdir. Lazer sinterlenmiş FDM' ler içindeki nikel ve alüminyumun dağılımı düzgün olduğunu belirtmişlerdir. Üretilen FDM numuneleri içinde 5 veya 6 tabakalı numunelerin mükemmel olduğunu, 3 veya 4 tabakalı numunelerin uyum sağlayamadığını tespit etmişlerdir.

Dong ve arkadaşları [3], yapmış oldukları bir çalışmada 1000 ^{o}C' de sinterlenmiş olan ağırlığının %30' u ve 14' ü Al içeriği sahip gözenekli Ni-Al' in SEM görüntülerinde genel olarak NiAl alaşımların gözenek boyutu Ni_3Al' e göre daha

büyük olduğunu, alüminit intermetaliklerin gözenek yapısı üzerinde Al içeriğinin büyük bir etkisi olduğunu ifade etmişlerdir.

Tosun ve arkadaşları [4], KİYSS yöntemiyle üretmiş oldukları NiTi alaşımlarının gözenek oranını incelemiş bu inceleme sonucunda, soğuk presleme basıncının artmasıyla birlikte üretilen numunenin gözenek oranının azaldığını ve yoğunluğunun arttığının görüldüğünü belirtmişlerdir. Isıtma hızının artmasıyla birlikte gözenek oranının önce arttığını daha sonra azaldığını gözlemlemişlerdir.

Özdemir ve arkadaşları [5], yapmış oldukları NiAl basınç destekli yanma sentezi çalışmasında test numunelerinin sertliği 10 N' luk bir yük ile Vickers sertliği tekniği kullanılarak, 367 ± 17 HV olarak ölçülmüştür.

Kumar ve arkadaşları [6], mevcut otomotiv gövdesini değiştirmek için intermetalik nikel alüminatlar (Ni_3Al) ile bu malzemenin uygunluğunu belirlemek üzerine araştırmalar yapmışlardır. Ni_3Al alaşımının sıcak tavlamayla sertlik değerinin artışının ve aynı zamanda yüksek mukavemetinden dolayı bu alaşımın otomotiv gövdeleri için iyi bir aday malzeme olacağını ifade etmişlerdir.

Won ve arkadaşları [7], yapmış olduğu bir çalışmada ise**,** NiAl ön ısıtma olmadan mikrosertlik değeri 375 HV civarındayken, 200 °C ön ısıtma sonrası 440 HV' ye yükseldiğini, Ni_3Al ön ısıtma olmadan 180 HV değerinde bir sertliğe sahipken, ön ısıtma ve basınç ile 270 HV sertliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ürünlerin artan sertlik değerlerinin bağıl yoğunluktan kaynaklandığı kabul edilmiştir.

Yörük [8], farklı sentezleme yöntemlerini kullanarak yapmış olduğu bir kaplama yönteminin sertlik deneyi sonucunda elde etmiş olduğu değerler Tablo 1.1' de verilmiştir.

Tablo 1.1 Deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri [8]

Metot	**Malzemeler**	**Sertlik**
Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi	NiAl	382,0 ± 65,9 HV
	Ni_3Al	377,7 ± 20,6 HV
Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi	NiAl	279,7 ± 33,9 HV
	Ni_3Al	321,0 ± 18,0 HV

Ergin ve arkadaşları [9], yapmış oldukları bir çalışmada ise NiAl kaplama tabakasının sertliğini 279,7 ± 33,9 HV olarak belirlemişlerdir.

Amado ve arkadaşları [10], dolgu maddesi olarak toz ile Lazer kaplama teknolojisi kullanarak FDM metodolojisi yardımıyla bir metal matris kompozit (MMK) üzerine mümkün olan en yüksek konsantrasyonda seramik tabakaları ile katlar elde etmeye çalışmışlardır. Ön ısıtma olmadan yüksek konsantrasyonlarda seramik kaplamalar üretmenin mümkün olduğunu ifade etmişlerdir

Kılıç [11], yaptığı çalışmada 100, 150 ve 200 MPa presleme basıncı, 200, 300 ve 400 ˚C'lik ön ısıtma sıcaklıkları, 1000 ˚C sinterleme sıcaklığı ve 100 N'luk sinterleme basıncı parametreleri kullanılarak üretilen NiAl-Ni_3Al bölgelerden alınan sertlik değerlerinin genellikle 150-220 HV değerleri arasında olduğunu belirtmiştir.

1.2 Tezin Amacı

NiAl intermetalik alaşımı için yapılan araştırmaların önemli bir kısmı bu malzemelerin daha çok kullanılmalarını sınırlandıran sorunları gidermeye yönelik yapılmaktadır. Bu sorunların başında da bu malzemelerin mekanik özellikleri ve şekillendirme kısıtlaması gelmektedir [12].

Bu çalışmamızda, yapılan literatür araştırmaları sonucunda sertliği, tokluğu ve sünekliği artırdığı belirtilen Cr ile sertliği artırdığı belirtilen Co, NiAl alaşımına tabakalar halinde %3, %6 ve %10 ilave edilerek KİYSS yöntemi ile üretilebilirliği incelenmiş, üretilen numunelerin değişen proses parametrelerine göre mikroyapı-makroyapı ve mekanik özellikleri araştırılmıştır [12, 14, 15, 16].

Bu çalışmanın amacı, tabakalı NiAl(Co/Cr) intermetalik malzeme elde etmek için farklı işlem parametreleri kullanılarak üretim yöntemlerinden biri olan Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlemesi (KİYSS) yöntemi ile imal etmek ve bu yöntemle gözenekli derecelendirilmiş malzeme üretiminde, kompaktlama basıncı, ön ısıtma ve alaşımlamanın etkilerini mikroyapı ve mekanik özellikler açısından incelemektir.

1.3 Hipotez

NiAl intermetalik alaşımına Cr ve Co ilavesi ile daha sert ve darbelere karşı daha mukavemetli bir yapı ve gözenek oranı dengelenmiş bir intermetalik NiAl alaşımının KİYSS yöntemi ile elde etmek öngörülmekteydi. Bu amaçla üretim parametrelerinin (alaşımlama, presleme basıncı ve ön ısıtma) mikroyapı üzerindeki etkisi optik mikroskop, SEM-BSE ile incelenmiş, kimyasal bileşenleri EDS analizi tespit edilmiştir. Numunelerin üretimi sonrası meydana gelen faz bileşenleri XRD analizi ile tespit edilmiştir. Ayrıca numunelerin gözenek oranları hesaplanmış ve mikrosertlik sonuçları test sonucunda tespit edilmiştir. Elde edilen veriler literatür ile desteklenerek sunulmuştur.

2
Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemeler

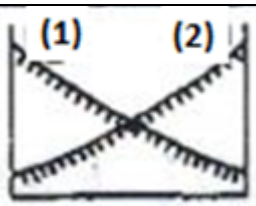
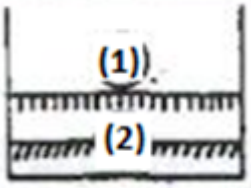
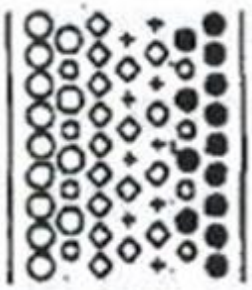
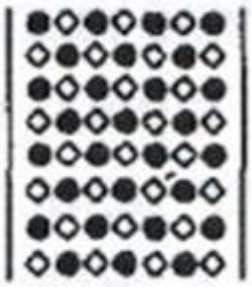
2.1 Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemeler

Malzeme teknolojisindeki hızlı gelişmeler ve malzemelerin uygulanabilirlikleri son dönemlerde oldukça cazip hale gelmiştir. Özellikle uzay, havacılık, savunma ve otomotiv endüstrisindeki gelişmeler ve bu sektörlerdeki artan rekabet ile yüksek performansa sahip ürünlerin geliştirilmesi yoğun bir ilgi alanı olmuş ve bu malzemelere olan ihtiyacı ortaya çıkarmıştır. Bu ihtiyaca karşılık vermek üzere, mekanik özellikleri metalik malzemelere göre daha üstün olan fonksiyonel malzemeler imal edilmeye başlanmıştır [11].

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin imalat işlemi Japonya'da yapılmış olan bir ulusal program çerçevesinde uzay mekikleri için termal (ısıl) bariyer malzemelerin hazırlanması için malzemeci bilim adamları tarafından 1984 yılında ortaya atılmıştır [17].

FDM' ler, malzeme bileşiğinin ve dolayısıyla yapısının kademeli olarak değiştiği ve bundan dolayı malzeme özellikleri kademeli olarak değişen malzemeleri tanımlar. FDM' ler özellikle mukavemet, darbe direnci, elektrik iletkenliği, termal direnç, şekil hatırlama gibi özellikleri farklı olan malzemeleri bir arada bulunduran malzemelerdir.

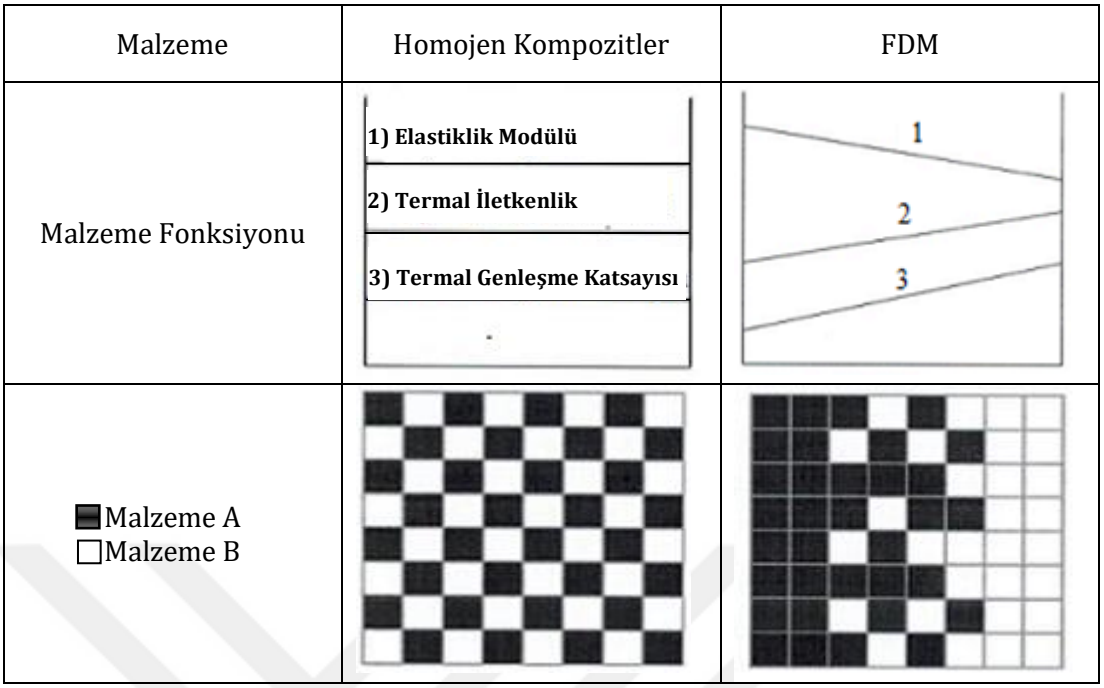
Mikroyapılarındaki sürekli değişimler geleneksel kompozit malzemelerden FDM' leri ayırmaktadır. FDM' ler ve geleneksel kompozit malzemeler arasındaki özellikler ve mikroyapı farkları Şekil 2.1' de verilmiştir [17].

Malzemeler	Örnek	FDM	FDM Dışı
Fonksiyon / Özellik	(1) Mekanik dayanım (2) Termal iletkenlik		
Yapı / Doku	Element Bileşenleri Seramikler (O) Metal (●) Fiber (◇+) Mikrogözenek (o)		

Şekil 2.1 FDM' lerin karakteristikleri [17]

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemenin mikro yapısı, makro ölçekte, her eksende değişken olarak karakterize edilir. Termal bariyer yapılarında, fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme seramik ve metalin karışımından oluşturulur. Plağın ısı etkilerine maruz kalan yüzeyinde seramik bazlı malzeme yoğun olarak bulunurken, diğer yüze doğru seramik yoğunluğu azalır ve metal yoğunluğu artar. Bu bileşim yapının en kesiti boyunca sürekli ve düzgün olarak geçiş yapar [18].

Geleneksel ve FDM kompozitler arasındaki fonksiyonel ve bileşimsel farklılıkları Şekil 2.2' de gösterilmektedir. Şekil 2.2' de gösterilen parçacık olarak dağınık kompozitler makroskobik olarak homojen ve mikroskobik olarak homojen olmayan gibi değerlendirilir ve dolayısıyla kompozitin özellikleri makroskobik bir ölçekte homojen olduğu varsayılır. Bu malzemenin özelliği örnekleri içinde önemli ölçüde değişmez. FDM kompozitin içinde ise takviye, düzgün bir şekilde değişen dağılımlara neden olmaktadır, malzeme içinde birden fazla fonksiyonlar yaratır. Yani, bileşimi ve/veya mikroyapısı bir yüzeyinden diğerine kademeli olarak değişir [19].



Şekil 2.2 Geleneksel kompozit ve FDM arasındaki fonksiyonel ve bileşimsel farklılıkları [19]

En yaygın olarak bildirilen imalat yöntemleri şunlardır: toz metalürjisi (T/M) infiltrasyon, döküm, plazma püskürtme, lazer kaplama, buhar çöktürme ve yanma sentezlenmesidir. Örneğin (T/M), plazma püskürtme, lazer kaplama ve buhar biriktirme yöntemleri gibi bu süreçlerin bazıları yoğun enerji ve pahalı ekipmanlar gerektirir. (T/M) süreçlerinde gözlenen başka bir sorun sıcak presleme veya sıcak izostatik presleme aşamasında oluşan katmanlı yapının bozulmasını içerir. Yanma sentezi, FDM' ler üretmek için hızlı, ucuz ve güvenilir bir yöntem sunmaktadır [11].

2.2 FDM'lerin Mekanik Özellikleri

FDM' ler gibi yapay malzemeler gerçek durumda heterojendirler ve pek çok durumda, lineer olmayan, dereceli 3 boyutlu faz dağılımları ve buna bağlı özellikler gösterirler. Dereceli ara yüzey tipi, malzeme özelliklerini değiştirir ve fonksiyonları geniş olarak etkiler [11].

FDM' ler yapıdaki dereceleri, faz dağılımları, gözeneklilik, doku ve ilgili özellikleri nedeniyle sertlik, yoğunluk, direnç, termal iletkenlik vb. ile geleneksel kompozit

malzemelerden ayrılırlar. Pek çok durumda elastiklik modülü önemli değişken faktördür [11].

2.2.1 Termal İletkenlik ve Termal Genleşme

Üretilen TiC-Ni FDM örneklerde, termal iletkenlik ve termal genleşme katsayıları sıcaklıkla düzgün olarak artmaktadır ve bu katsayıların büyük ölçüde Ni yüzdesine bağlı olduğu görülmektedir [20].

2.2.2 Mikrosertlik

Toz metalürjisiyle üretilen FDM'lerde yapılan analizler sonucu, FDM malzemelerin mikro sertlikleri FDM olmayan kısmın malzemesinden daha yüksektir. Ayrıca öğütme ve sinterleme işlemleri vakum ortamlarında gerçekleşirse, yüzey gözenekliliği ve bu gözenekliliğin azalttığı sertliklerin etkileri düzeltilebilir [20].

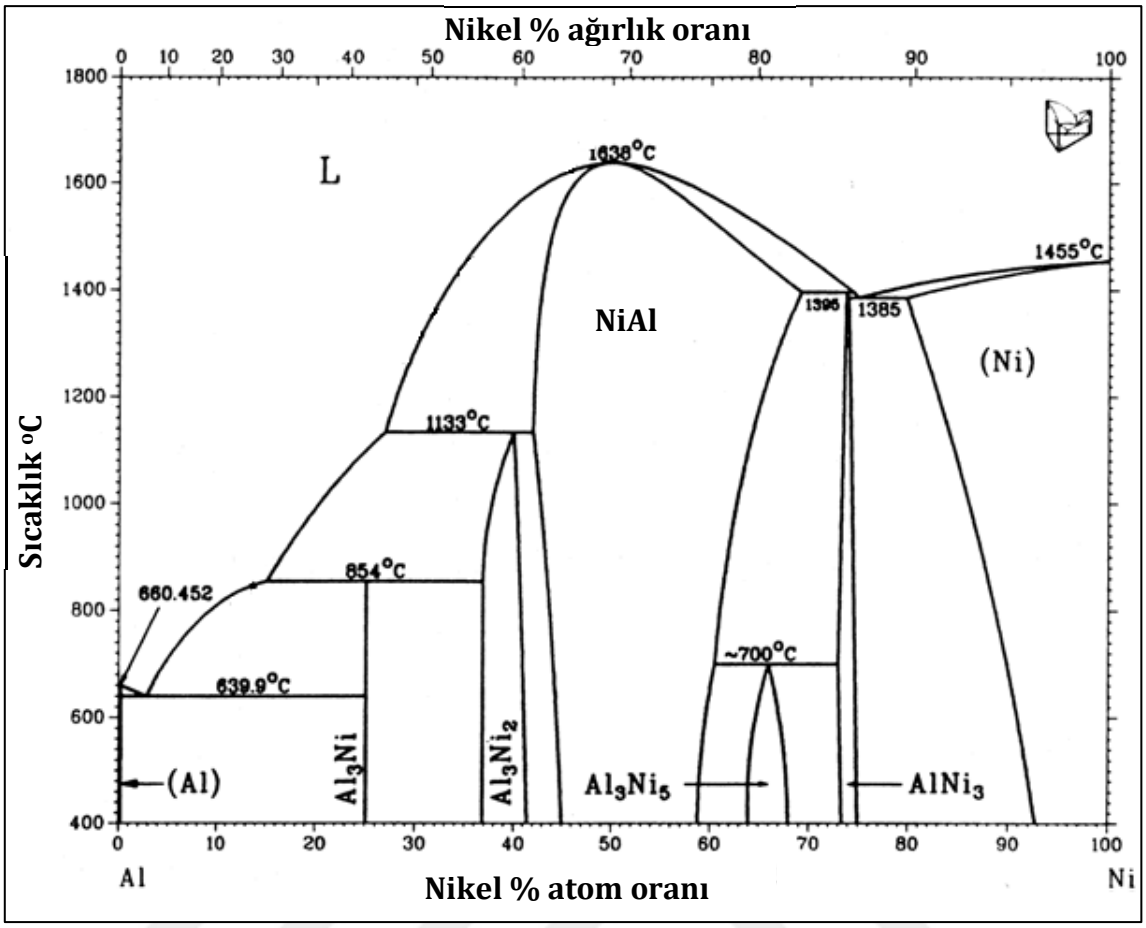
3
Nikel Alüminatlar

3.1 NiAl İntermetalik Bileşiklerin Özellikleri

NiAl, en geniş intermetalik gruplardan biri olup, B2 (basit kübik) yapısı ile en iyi bilinen intermetalik bileşiktir. %50 Al içeriğine sahip NiAl bileşiklerinin ergime sıcaklığı 1640 ^{o}C' dir. Stokiyometrik bileşimde 5,9 g/cm^{3} yoğunluğu ile Ni esaslı geleneksel alaşımlarla karşılaştırıldığında oldukça düşük bir değere sahiptir ve bu değer azalan Al ile artar. Stokiyometrik bileşimdeki polikristal NiAl' in oda sıcaklığındaki Elastiklik modülü 235 GPa civarındadır. Sürünme direnci düşük sıcaklıklarda nispeten yüksek olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda doğrusal olarak hızla düşmektedir. Şekil hafızalı alaşımlardan olduğu bilinen NiAl intermetaliğinde tam doymuş nikelce zengin (%60' dan fazla Ni içeren) NiAl' de martenzitik dönüşüm olabilir. Martenzitik dönüşüm sıcaklığı, %60 nikel için -240 ^{o}C' den %70 nikel için 1000 ^{o}C' ye kadar Ni doymuşluğunun artması ile doğrusal olarak artar.

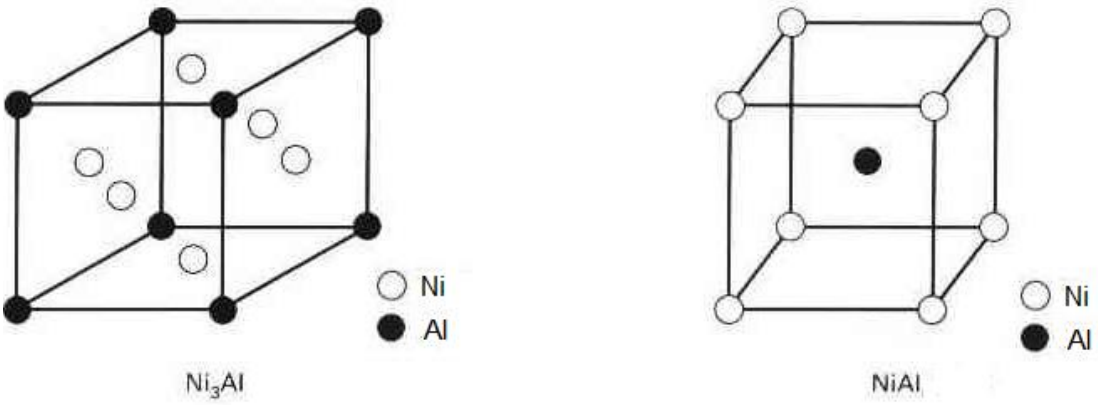
Nikelce zengin NiAl martenzitik dönüşümü, kaplama uygulamalarında yüzeyde gerilmelere neden olabilir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için düşünülen birçok alüminitten farklı olarak B2 yapısı ile NiAl, oksidasyon süresince kolayca oluşan koruyucu Al_2O_3 ile mükemmel oksidasyon direnci ve yüksek elastik modülü sergilemektedir [9, 21].

Ni-Al faz diyagramında bulunan ve en çok kullanılan NiAl bileşiği, Ni_3Al intermetalik bileşiklerinin dışında $NiAl_3$, Ni_2Al_3, Al_3Ni_5 intermetalik bileşikleri de bulunmaktadır (Şekil 3.1). Bu intermetalik bileşiklerden NiAl ve Ni_3Al bileşikleri yüksek ergime sıcaklığına sahip olmalarının yanında bu faz diyagramında en kararlı yapıya sahip olan bileşiklerdir [22].



Şekil 3.1 Çeşitli alüminitlerin kristal yapıları [22]

NiAl fazı, peritektik dönüşüm sonucu ortaya çıkan Beta (β) fazı olarak bilinmektedir ve at. %45 Al ve at. %55 Al bileşim aralığında ortaya çıkmaktadır, ancak bu fazın en yüksek Ni değeri olan at %68 Ni oranına kadar yapı kararlılığını ve tek fazlı yapısını ergime sıcaklığına kadar korumaktadır. Bu özellik, NiAl' i sürünme direnci istenen uygulamalarda aday malzeme durumuna getirir. Şekil 3.2' de NiAl ve Ni_3Al kristal yapıları verilmiştir.



Şekil 3.2 NiAl ve Ni_3Al kristal yapıları [22]

NiAl bileşiğinin yüksek karalılığının sebebi Ni_3Al fazından daha yüksek ergime sıcaklığına sahip olması ve bu alaşımın süperyapının ergime sıcaklığına kadar korumasıdır. Ayrıca bu bileşik oldukça negatif oluşum enerjisine (ΔH_f : -72 kJ/mol) sahiptir [23]. NiAl fazı aynı zamanda diğer fazlarla karşılaştırıldığında, örneğin, Ni_3Al ve düşük ergime sıcaklığınasahip olan Ni_2Al_3, dikkate değer oranda geniş bir homojenlik aralığına sahiptir.

NiAl' in plastik davranışının stokiyometriye, empüriteye, tane boyutuna, soğutma hızına ve üretim yöntemine bağlı olarak önemli oranda değiştiğini göstermiştir. Benzer bir şekilde gevrek sünek geçiş malzeme kompozisyonuna, empüriteye, çekme hızına sıcaklığı kuvvetli bir şekilde bağlı iken, tane boyutunun etkisi zayıftır [21]. NiAl intermetaliklerin alüminyum yüzdeleri ve oluşum ısısı Tablo 3.1' de sunulurken Tablo 3.2' de Ni – Al sisteminin özel ana noktaları verilmiştir [21].

Tablo 3.1 Ni-Al intermetaliklerin alüminyum yüzdeleri ve oluşum ısısı [21]

İntermetalik	**Al yüzde ağırlığı(% ağ)**	**Oluşumun ısısı, ΔH_{298} (kcal/mol)**
Ni_3Al	13.28	–66.6± 1.2
NiAl	31.49	–28.3 ± 1.2
Ni_2Al_3	40.81	–67.5±4.0
$NiAl_3$	57.96	–36.0 ± 2.0

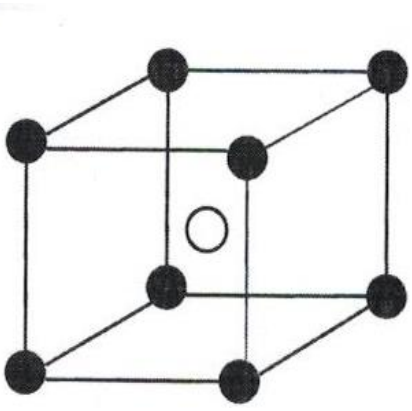
Tablo 3.2 Ni-Al sisteminin özel ana noktaları [21]

Reaksiyon	Bileşim, %Ni	Sıcaklık, °C	Reaksiyon tipi
$L \leftrightarrow NiAl_3 + (Al)$	2.7 - 25.0 - 0.01	639.9	Ötektik
$L + Ni_2Al_3 \leftrightarrow NiAl_3$	15.0 - 36.8 - 25.00	854.0	Peritektik
$L + NiAl \leftrightarrow Ni_2Al_3$	26.9 - 42.0 - 40.00	1,133.0	Peritektik
$NiAl + Ni_3Al \leftrightarrow Al_3Ni_5$	60.5 - 73.0 - 66.00	700.0	Peritektoid
$L + NiAl \leftrightarrow Ni_3Al$	74.5 - 69.2 - 73.75	1,395.0	Peritektik
$L \leftrightarrow (Ni) + Ni_3Al$	75.0 - 79.8 - 74.00	1,385.0	Ötektik

3.2 NiAl İntermetalik Bileşiği

3.2.1 NiAl Kafes Parametresi

NiAl intermetalik bileşiğininkristal yapısı basit kübik (CsCl - sezyum klorür) yapıdır. Bu yapı için Strukturbericht tanımlaması B2' dir. Birinci tabaka Al atomlarıyla işgal edilmiş ve ikinci tabakada Ni atomlarıyla işgal edilen yerde iki kübik hücrenin arasına işlemesi olarak tanımlanabilir. Bu birim hücre Şekil 3.3' te gösterilmiştir [24].



Şekil 3.3 NiAl' in birimi hücre; Al atomlar (açık daireler) gövde üzerindeki merkezde ve köşelerde Ni atomu (karalanmış daireler) [24]

3.2.2 Ergime sıcaklığı

Stokiyometrik β-NiAl 1638 °C ergime sıcaklığına sahiptir. Bu tür bir yüksek ergime sıcaklığı atomlararası bağların güçlü olduğunu gösterir ve yüksek sıcaklık uygulamaları için bu gereklidir. Mevcut Ni bazlı süper alaşımlar 1000 °C üzerinde yumuşar ve 1250 °C' de fazlar erimeye başlar herhangi bir ultra-yüksek sıcaklık uygulamalarının kullanımı için bir üst sınır oluşturur [24].

3.2.3 Elastiklik Modülü

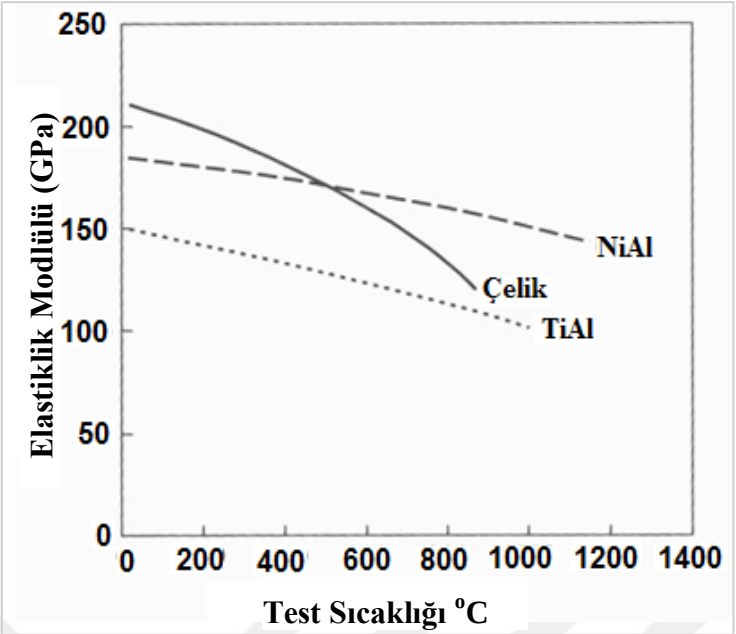
NiAl, geniş bir sıcaklık aralığı içinde yüksek bir elastiklik modülü sergilediği Şekil 3.4' te gösterilmiştir. Bu intermetaliğin yük altındaki parçalarının yüksek sıcaklıklarda bile sertliğini koruduğunu göstermektedir [25].

Elastiklik modülü sıcaklıkla doğru orantılı değişir. Elastiklik modülünün denklemi aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$E = 204.0 - 0.04*T \quad (3.1)$$

Burada T Kelvin cinsinden ve E GPa cinsinden hesaplanmaktadır.

Polikristalin NiAI alaşımında elastiklik modülü, üretim prosesi ve kristalografik yapı durumuna önemli oranda bağlıdır. Örneğin ekstrüzyonla üretilen NiAl' in elastiklik modülü (270 GPa), döküm ile üretilmiş NiAl'in elastiklik modülünden (184 GPa) daha yüksektir.



Şekil 3.4 NiAl' in elastik modülü TiAl ve çelik ile karşılaştırılması [25]

3.2.4 Sürünme Davranışı

Yüksek sürünmeye dayanıklı malzemeler türbin motorunun contası ile bıçak ucu arasındaki sıkı bir boşluk ve kanat ucunun aerodinamik şeklini korumak için arzu edilir. Ni bazlı süper alaşımlar için tipik sürünme gereksinimi 300 saat için 1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda 200 MPa kadar olduğu vurgulanmaktadır [25].

3.2.5 Termal İletkenlik

NiAl bölgesinin termal iletkenliği 76 $Wm^{-1}K^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Bu Ni bazlı süper alaşımlar göre 4-8 kat daha büyüktür. Bu, ısı dağılımının önemli olduğu uygulamalar için çok dikkat çekicidir. Nispeten yüksek iletkenlik daha az soğutma gerekeceği veya daha düşük metal sıcaklığı içinde sonuçlanacak olan parçadaki ısı dağılımına yardımcı olacaktır [25].

NiAl' in termal genleşme katsayısı, 27 °C ila 1027 °C arasındaki sıcaklık için bu denklemde verilmiştir;

$$aNiAl = 1.16026*10\text{-}5 + 4.08531*10\text{-}9*T - 1.58368*10\text{-}12*T2 + 4.18374*10\text{-}16*T3 \quad (3.2)$$

a_{NiAl} : NiAl' in genleşme katsayısı (K^{-1}, T: sıcaklık (K) [25].

3.2.6 Alaşımlama Etkisi

NiAl’ in kristal yapısı, daha karmaşık kristal yapıları olan diğer metalik fazlara kıyasla alaşım ilaveleri ile başarılı özellik kontrolü potansiyelini arttırır. Bununla birlikte bu kristal yapı, ayrıca safsızlıklara karşı duyarlılığı artırabilir ve sürünme mukavemetini azaltabilir. Bunun sebebi de NiAl’ in kristal yapısındaki gibi yapılarda difüzyon oranları genellikle daha yüksektir [12].

Nikel bazlı süper alaşımlar dayanıklılık, alaşım kararlılığı ve saldırgan ortam direnciyle ilgili özelliklerinden biri için sekiz ya da daha fazla element içerir. Bazı elementler NiAl bileşiğinin bağlanma özelliklerini geliştirdiği için tercih edilirken nitrojen, oksijen, silikon, fosfor, kükürt gibi elementler NiAl bileşiğinin bazı mekanik özellikleri için zararlıdır. Örneğin oksijen ve kükürt elementlerinin küçük bir miktarı NiAl bileşiğini oda sıcaklığında kırılgan yapmakta, NiAl alaşımının yüzeyinde ise korozyon ve kırılmaya sebep olmaktadır [12].

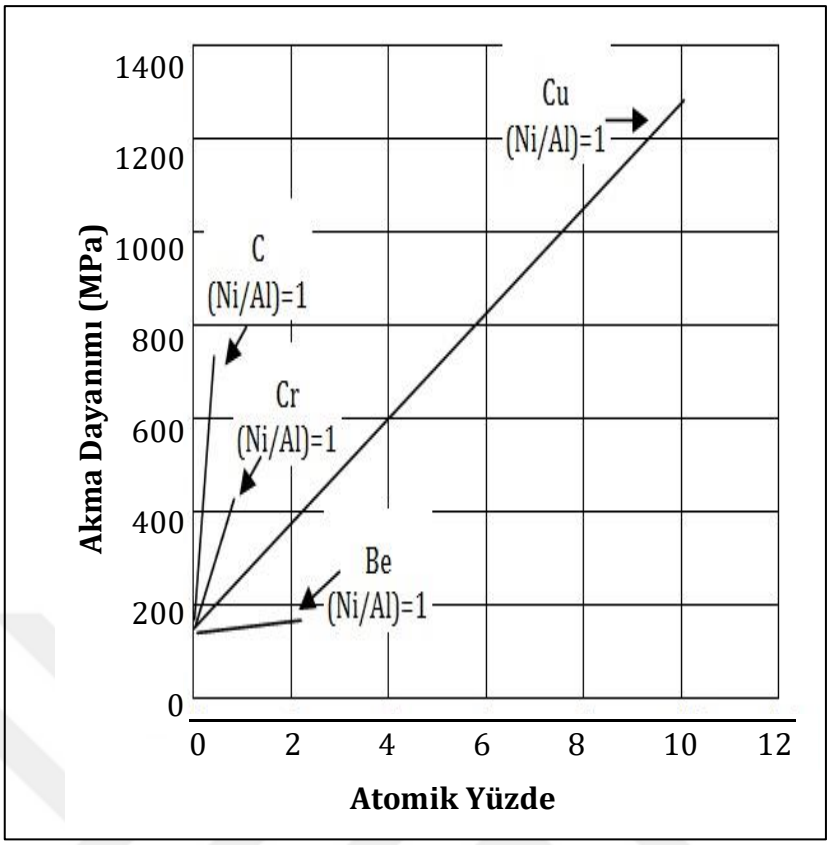
Alaşım ilavelerinin NiAl’ in sünekliği, tokluğu ve sürünme dayanımı üzerinde çeşitli etkileri vardır. Alaşım elementlerinin miktarı iki seviyeye ayrılır; mikroalaşımlama (1 at %’ den az) ve makroalaşımlama (1 at %’ den fazla). Alaşımlandırma ile mekanik özelliklerdeki değişimlerin öncelikli sebebi olarak dislokasyonların meydana gelmesi, Ni/Al oranındaki değişiklikler ve difüzyon katsayısının değişmesinden kaynaklanır. Mukavemet artışına tercihli yeralan alaşım elementi ilavesinden kaynaklanan yapısal kusurlar katkıda bulunur. Bu mekanizmalar alaşım elementlerinin etkisi analiz edildiğinde ortaya konulabilir. Alaşım elementlerinin etkisi temelde yeralan ve arayer olarak ikiye ayrılabilir [22].

Makro alaşımlandırma ile NiAl' in oda sıcaklığı sünekliğini artırmak için de çalışmalar yapılmıştır. Alaşım ilaveleri esas malzemede deformasyon davranışını değiştirebilir. Cr, Mn ve V ilavesinin NiAl' de <111> kayma vektörlerini geliştirdiği söylenmiş fakat süneklikte bir artış gözlenmemiştir [22].

Diğer taraftan kobalt ilavesiyle alaşımlandırılmış NiAl' de sınırlı bir süneklik artışı elde edilmiştir. Kobalt martenzitik dönüşümü mümkün kılarak toplam deformasyon modlarını artırır. Nikelce zengin NiAl' e yeter miktarda Fe ilavesi de (B2 yapılı Ni-30Al-20Fe, % at. gibi) yaklaşık %2 plastik uzamayla sonuçlanır. İnce

taneli yapılı aynı alaşım hızlı katılaştırma tekniği ile üretildiğinde %5 uzama gösterir. İki fazlı bir yapıya (NiAl + Ni_3Al) sahip olan Ni-20Al-30Fe sıcak ekstrüzyonla üretildiğinde %22 çekme sünekliği, hızlı katılaştırma ile üretildiğinde daha düşük (%10-17) süneklik sergiler [22].

Yeralan alaşım elementi ilavesi: Goldschmidt yarıçapı 0.1 nm' den küçük olan elementler NiAl' de arayer olarak bulunmayı tercih ederler. Artan Goldschmidt yarıçapı ile tercihler yeralan olarak değişir. Yeralan alaşım ilavesi etkili stokiyometriye de bağlı olarak Ni ya da Al kristal kafesinde tercihli olarak yer almasıyla alaşımı mukavemetlendirebilir. Örneğin, Be yeralan atomu nerdeyse sadece Al konumundadır. Jayaram ve Miller yaptığı atom prob ölçümünde Fe' nin Al konumunu tercih ettiğini belirtmişlerdir. Özellikle belirli mikroalaşımlama ilaveleri tane sınırlarını mukavemetlendirmesi ya da matriste empüriteler oluşturularak oda sıcaklığında NiAl' in çekme sünekliğini arttırmak içindir. 1000 ppm Fe, Ga veya Mo ile katkılandırılmış stokiyometriye yakın tek kristal NiAl oluşturulan empüritelerin katkısı ile oda sıcaklığındaki çekme uzaması %1' den %6' ya kadar arttırılır. Ancak makro alaşımlama katı çözelti mukavemetlendirmesi ile eş zamanlı bir etki gösterdiğinden süneklikte çok sınırlı bir gelişme gösterir. Şekil 3.5' te Cu, Cr, C ve Be' nin etkileri deneysel olarak tanımlanmış ve gösterilmiştir. NiAl' in düşük klivaj mukavemeti taneler arası kırılmadan sorumludur. Akma esnasında tane sınırlarındaki uyuşmazlıklar yeterli gerinim gösterirse taneler içi kırılma gerçekleşir. Sadece nispeten saf NiAl ve NiAl–Be alaşımları kırılmadan önce deforme olur. Düşük miktardaki Zr, Cr ve V' nin etkisi sadece sünek-gevrek geçiş sıcaklığının üzerinde önemlidir. Auger çalışmaları Zr' nin tane sınırlarında segrege olduğunu göstermiştir. Sünek-gevrek geçiş sıcaklığı Zr ilavesinden güçlü bir şekilde etkilenir ve 577 - 602 ^oC' ye yükselir. Mo ilavesinin katı çözelti etkisi potansiyeldir ama NiAl içerisinde sınırlı çözünebilirliğe sahiptir [26].



Şekil 3.5 Çeşitli elementlerin NiAl' in mekanik özellikleri üzerine etkisi (27 ^{o}C' de döküm ve ekstrüzyon ile üretilmiş) [26]

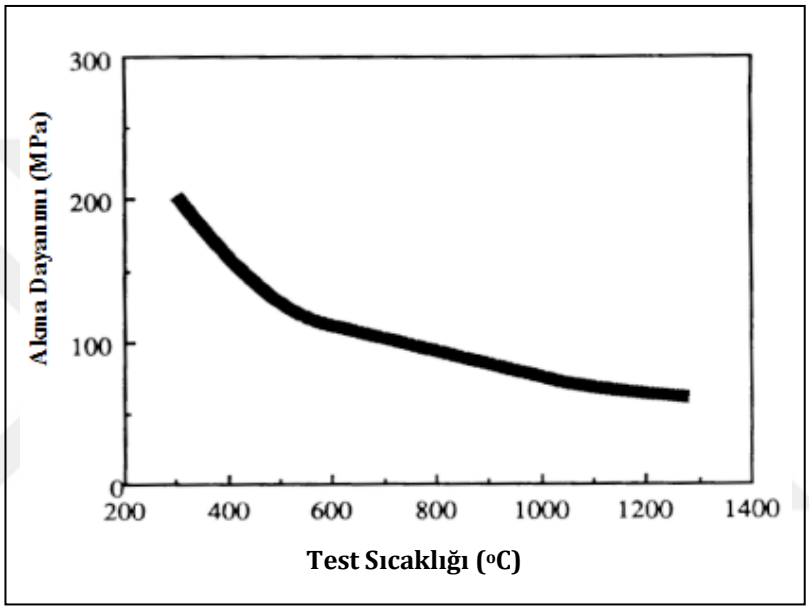
3.2.7 Mekanik Özellikler

NiAl' in mekanik özellikleri üzerine, Wachtell ilk çalışmalarında toz metalurjisi yöntemi ile üretilen malzemenin oda sıcaklığındaki kırılma modülünün 735 MPa olduğunu ve malzemenin hiç süneklik göstermediğini belirlemiştir. Maxwell ve Grala yaptıkları çalışmalarda döküm yoluyla üretilen malzemenin yaklaşık 100 MPa kırılma dayanımına ve sıfır sünekliğe sahip olduğunu belirlemişlerdir. Rozner ve Wasilewski ilk çalışmalarında döküm ve ekstrüzyon yöntemi ile ürettikleri NiAl' in normal şartlardaki sünekliğini yaklaşık %4 uzama ve akma dayanımını 179 MPa olarak belirlemişlerdir. Son zamanlardaki çalışmalarda temelde kabul edilen sünekliğinin yaklaşık %1-2 uzama ve akma dayanımının çeşitli güncel çalışmalara göre 115-235 MPa arasında olduğunu, genel değerin ise 167 MPa olduğu belirtilmiştir. Dayanımdaki fark karbon (nikeldeki genel empürite) gibi çeşitli arayer bileşenlerinden ya da stokiyometriden kaynaklanabilir. Tane boyutu

normal sıcaklıklarda stokiyometrik NiAl' in akma ya da kırılma dayanımına deneysel olarak çok küçük bir etki etmektedir [15].

3.2.7.1 Sıcaklığın Etkisi

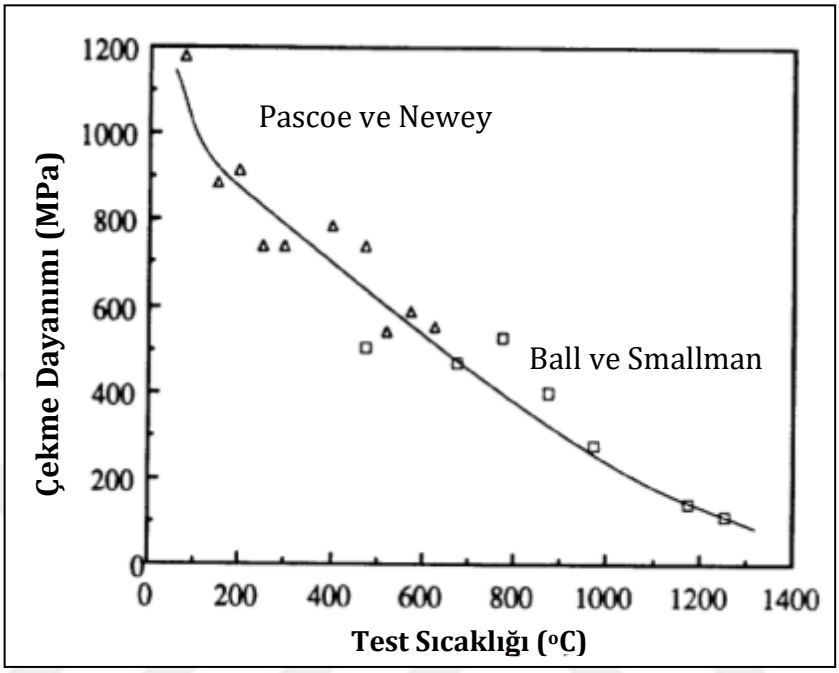
Şekil 3.6' de stokiyometrik NiAl' in artan test sıcaklığı ile akma dayanımında biraz düşüş gösterdiği görülmektedir. Çok taneli NiAl' in akma dayanımı oda sıcaklığında yaklaşık 170 MPa ve bu düşük değer mukavemetlendirilmiş bir alüminyum alaşımı ile kıyaslanabilir değerdir [15].



Şekil 3.6 Çok taneli (polikristal) NiAl' in sıcaklığa bağlı akma dayanımı [15]

HMK yapılı malzemelere benzer şekilde NiAl alaşımı gibi artan sıcaklık ile gevrekten süneğe geçiş gösterir. Sünek gevrek geçiş sıcaklığı polikristal NiAl için yaklaşık 600 °C olarak tanımlanabilir. Çeşitli araştırmacılardan toplanmış maksimum çekme ve kırılma dayanımı verileri Şekil 3.7' de gösterilmiştir. Aşağı yukarı gerçek basma davranışında sıcaklık her 100 °C azaldığında kırılma dayanımı yaklaşık 100 MPa artmaktadır. Çekme kırılma dayanımında ise 727 °C altında önemli bir değişkenlik ve çalışmalarda uyuşmazlık gözlenmektedir. Bu muhtemelen, kırılma dayanımı maksimum kusur hacmi ile ters orantılı olduğundan, kusur hacmi ve miktarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca çekme ve basma kırılma mukavemetleri arasında kıyaslama yapmak doğru değildir. 600 °C altında çalışmalarda görülen açık farklılıklardan daha fazla

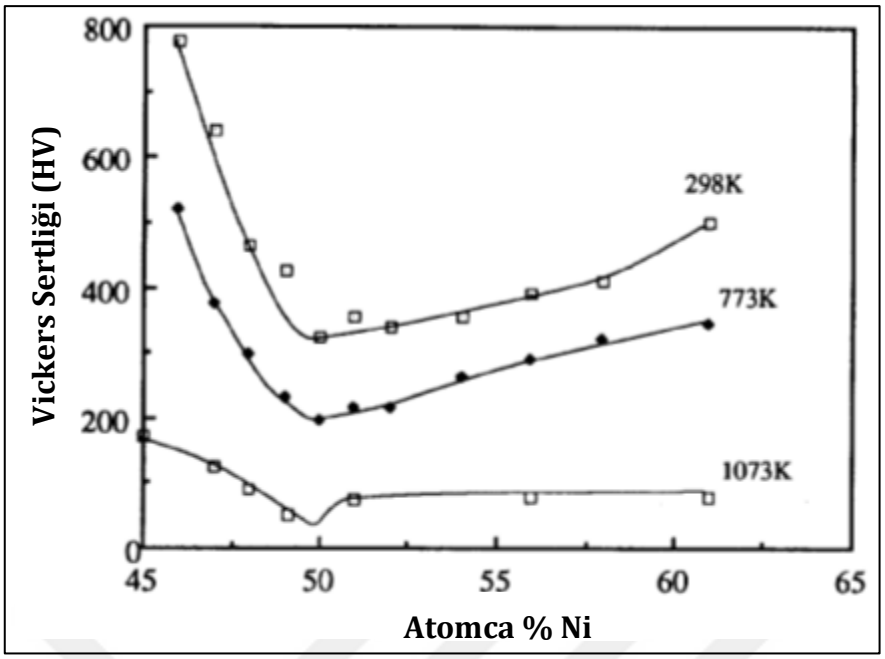
bahsedilmektedir. Bu muhtemelen düşük sıcaklıklarda plastik deformasyondan düşük gerilmelerdeki çekmeye kırılmanın karışmasından kaynaklanmaktadır. Basmada çatlak oluşur ve kararlı bir biçimde yayılır ve malzeme tamamen kırılmadan deformasyon maksimum gerinime kadar devam eder [12].



Şekil 3.7 Çok taneli NiAl' in sıcaklığa bağlı basmadaki çekmedayanımı [15]

3.2.7.2 Stokiyometri Etkisi

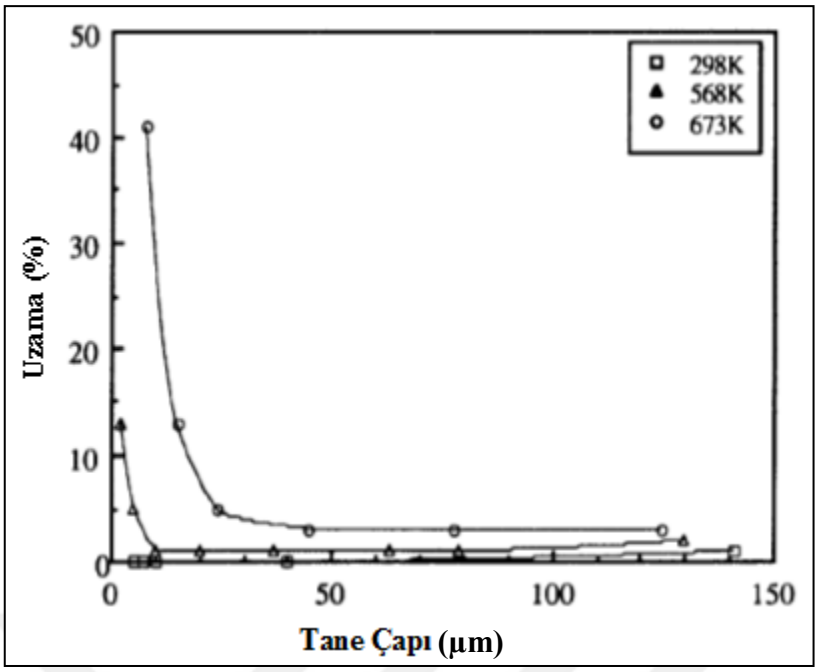
NiAl bileşimlerinin mekanik özellikleri üzerinde stokiyometrinin belirgin bir etkisi vardır. Süneklikte maksimumu ve dayanım ve sertlikte minimumu veren tam stokiyometri Ni/Al = 1' dir. İlk defa bu etkiyi Westbrook ergitilmiş parçalar üzerinde mikro sertlik testleri ile göstermiş (Şekil 3.8), Bradley ve Toylor da kusurlu yapıların davranışını araştırmışlardır. Nikelce zengin kompozisyonlar stokiyometrik bileşene göre alüminyum alt latis bölgesinde nikel atomlarının varlığından dolayı sertleşir ve alüminyumca zengin bileşenler nikel alt latisindeki boşlukların varlığından dolayı sertliği çok daha etkiler. Şekil 3.8' da görüldüğü gibi, bu davranış stokiyometrik bileşenlerde minimum olan akma dayanımını da etkiler [15].



Şekil 3.8 NiAl' in sıcaklığa ve stokiyometriye bağlı sertliği [15]

3.2.7.3 Tane Boyutu Etkisi

Döküm ve ekstrüze edilmiş Ni-49Al alaşımı için tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Bu alaşım yeniden kristalleşmiş ince tane yapısını sürdürebilecek düşük bir sıcaklıkta ekstrüze edilmiş ve sonrasında 5 μm–140 μm aralığında tane çapı oranını sağlayan tavlama işlemi uygulanmıştır. Çekme testleri 10 °C – 600 °C aralığında yapılmış ve Şekil 3.9' da görüldüğü gibi kritik bir tane boyutunun varlığını (400 °C' de 20 μm) göstermiştir. Ancak en ince tane boyutu olan 5 μm' de bile oda sıcaklığındaki süneklik yaklaşık %2' de kalmıştır. Nagpal ve Baker yaptığı sonraki çalışmada döküp ekstrüze ettikleri Ni-50Al' de 27 °C' de tane boyutunun akma dayanımına bağlı olmadığını bulmuştur. Ancak daha ince tane boyutunun daha iyi uzama sağladığını belirtmiş ve çalışmasındaki en ince (13 μm) tane boyutunda %2,3 uzama elde etmiştir. Sonrasında Baker ve ark. yaptığı çalışmada Ni–45Al, Ni-48Al ve Ni-50Al alaşımları kullanmışlar ve Ni-50Al alaşımı için tane boyutunun akma dayanımına çok az bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Ancak stokiyometriden saptıkça bağlılık artmıştır [12].



Şekil 3.9 Tane boyutunun Ni-49Al' in sünekliğine etkisi [12]

3.2.7.4 Akma Dayanımı

NiAl' in oda sıcaklığındaki akma dayanımı sünekliğinin düşük olmasından dolayı çoğunlukla basma testi ile ölçülür. Basma testlerinin sonuçları, NiAl' in plastik davranışının; stokiyometriye, empürite miktarına, tane boyutuna, soğuma oranına (termal boşluklar) ve numune üretimine oldukça bağlı olduğunu göstermiştir. [001] kristalleri için akma dayanımı düşük mutlak sıcaklıklarda aşırı yöne bağlılık gösterir, orta sıcaklıklarda hafif bir bağlılık şeklinde azalır ve devamında yüksek sıcaklıklarda yine hassaslaşır. Stokiyometrik <110> yönlü tek kristalde akma mukavemeti yaklaşık 165-190 MPa ve <100> yönlü tek kristalde bu değer 980-1400 MPa aralığındadır. Tek kristal özelliklerine dayanarak kristalografik tekstürün ve içyapının çok kristalli NiAl' in akma özelliklerine önemli katkıda bulunacağı tahmin edilmiştir. Ancak George ve Liu yaptığı çalışmada sınırlı çekme sünekliğinde içyapının çok önemli olmadığını belirtmiştir. Çeşitli stokiyometri veya alaşım içerikleri için ortalama sertleşme oranı, 100 MPa / % at' dan (yüzde atomik alaşım miktarı) fazladır, gerçek değer alaşım elementlerine bağlıdır. Stokiyometriden önemli sapmalar dikkate değer bir sertleşmeye yol açar. Al' ca veya Ni' ce zenginleşmeye göre farklı sonuçlar elde edilir. Nikelce zengin malzemede sertleşme oranı 120 MPa / % at ve alüminyumca zenginlerde yaklaşık

350 MPa / % at' dir. Bu yüzden Ni boşlukları yerine fazla Al atomu olması dislokasyonları tutturmada daha etkilidir. Termal boşluklar yüksek sıcaklıklardan hızlı soğuma ile mikroyapıda oluşturulabilir. Bu boşlukların etkisi alüminyumca zengin NiAl' de görülen yeralan boşluklarına benzer. 823 °C sıcaklık üzerinde soğutma hızı 50 kat arttırılırsa stokiyometrik olarak çok taneli NiAl' in basmadaki akma dayanımı yaklaşık %30 artar. Tek kristalliler de soğuma hızına benzer bağlılıklar sergilerler [23].

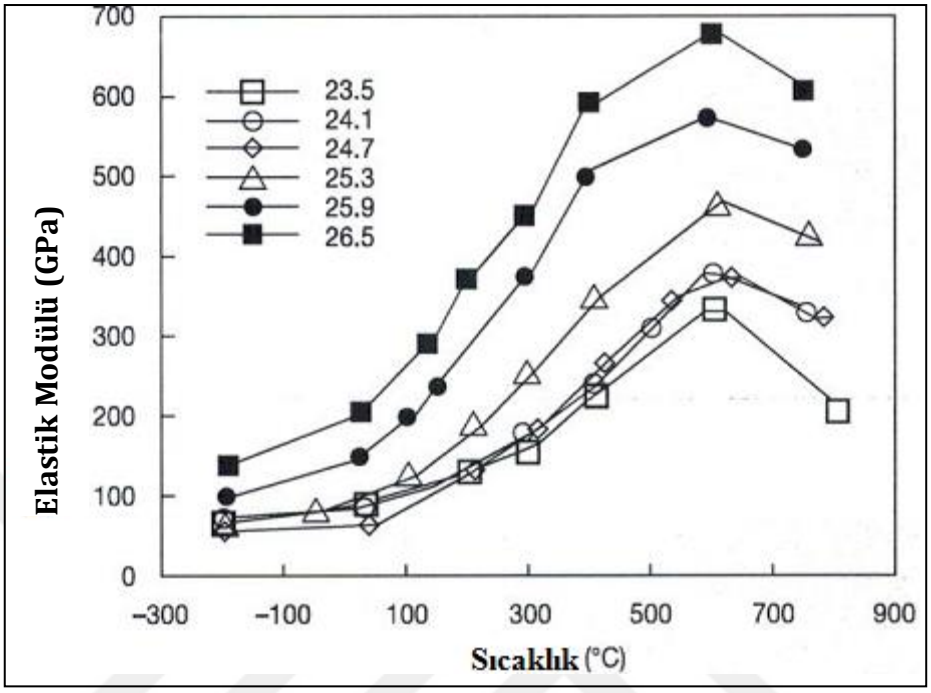
3.3 Ni_3Al

Bu alüminitleri önemli kılan yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direnci ve mükemmel mukavemet özelliğidir. Ni_3Al, nikel-esaslı süperalaşımlarda ikincil faz olarak bulunur ve en önemli mukavemetlendirici bileşendir. Ni_3Al tek kristali, kullanım sıcaklığında sünektir fakat çok kristalli Ni_3Al çok küçük şekil değiştirme kabiliyetinden dolayı g e v r e k kırılmayla hasara uğrarlar. Bu etki, tane sınırlarında empürite segregasyonunun olmadığı yüksek saflıktaki malzemelerde gözlenmekte, ayrıca ortam şartları da etkili olmaktadır [27].

1980-1990 arasındaki on yıl içerisinde yapılmış olan temel çalışmalar kırılgan intermetalik stokiyometrisinin uygun bir dönüştürmeyle düzeltilebilineceği umudu üzerine olmuş, mikro alaşımlama ile sünek bir malzeme (tane sınırı gücünü artırmak için Bor ilavesi) veya mikroalaşımlama ile (stokiyometrik bileşimi engellemek için; Ni ara sıcaklık kırılganlığını önlemek için Cr ilavesi) önlenmeye çalışılmıştır [28].

Bunlarla birlikte Ni_3Al' a ilave edilen elementler yapıya su tür avantajlar kazandırır. Ni_3Al' a ilave edilen boron tane sınırı adhezyonunu arttırarak tanelerarası kırılmayı engeller, tane içi kırılmaya neden olarak çekme uzamasını yaklaşık %50 arttırır ve son olarak boron ile mikroalaşımlama tane sırı bağ mukavemetini ve ortam (çevre) sıcaklığında sünekliliği arttırır. Ni_3Al' a ilave edilen krom yüksek sıcaklıklarda oksit ortamındaki dinamik gevrekleşmeyi arttırır, Zirkonyum ve Hafniyum ise katı çökelti sertleştirmesiyle yüksek sıcaklıkta mukavemeti arttırır.

Alaşım elemanlarının küçük ilavelerine bağlı olarak 600-800 °C arasında maksimum bir sıcaklıklara ulaşıldığında Ni_3Al elastik modülünde bir artış gösterdiği görülmüştür. Şekil 3.10 'de gösterilmiştir [21, 29].

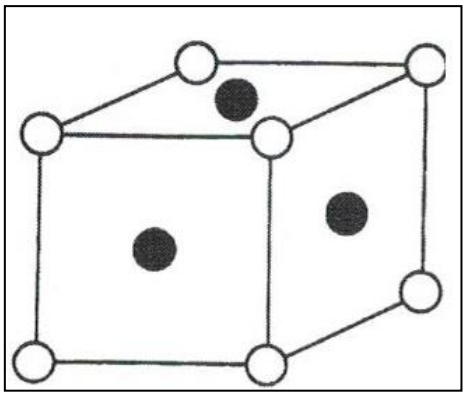


Şekil 3.10 Faklı Al içeriği için sıcaklığa bağlı olarak Ni_3Al elastik modülleri [21]

Ni_3Al bazlı alaşımların özelliklerin bazıları şunları içerir: 1100 °C' ye kadar sıcaklıklardaki atmosferde karbürleme ve oksidasyon karşı direnç, 650 °C ile 1100 °C arasındaki sıcaklıklarda yüksek akma mukavemeti, birçok süper alaşımlara göre üstün yorulma dayanımı ve yüksek sürünme dayanımıdır [30].

3.3.1 Ni_3Al' in Kristal Yapısı

Ni_3Al bileşiğikübik yüzey merkezli kristal yapısıya sahiptir. Bu yapı için Strukturbericht tanımlaması $L1_2$' dir. Şekil 3.11' de gösterilen Ni_3Al' in birim hücrelerinde olan kafesteki küp yüzeylerinde Ni atomları bulunmakta ve küpün köşeleri Al atomlarıyla işgal edilmiş düzenli kübik yapı olarak görüntülenebilir [24].



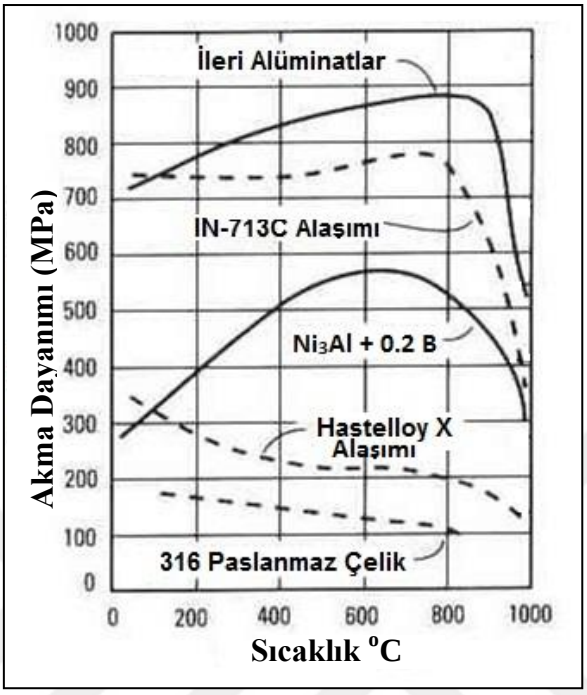
Şekil 3.11 Ni_3Al birimi hücre yüzey merkezleri üzerinde Ni atomu (karalanmış daireler) ve köşelerinde Al atomu (açık daireler) [24]

Son zamanlarda, Ni_3Al' deki nokta hatalarının oluşum enerjisi ve oluşum hacimleri Ğao ve meslektaşları tarafından hesaplanmıştır. Yapıya karşı oluşum enerjisinin sona ermesi boşluğunkinden daha azdır ve bir Al atomu yerinde Ni atomunun oluşum enerjisi bir Ni atomu yerindeki Al atomunun oluşum enerjisinden daha azdır. Yapıya karşı söylenen bu sonuç boşluk hatasıdır ve bir hiper stokiyometrik alaşımla karşılaştırılan hipositokiyometrik alaşımlarla oluşturulması uygun olabilir. Metallerarası bileşiklerin difüzyonunda her bir atom hareketi için korunan düzenli yapının bir sınırlaması vardır. Çünkü boşluk hareketiyle, toplam serbest enerjideki artışın verdiği sonuçlar düzenli bir yapıdaki atom düzeninin düzensizliğine neden olmaktadır [29].

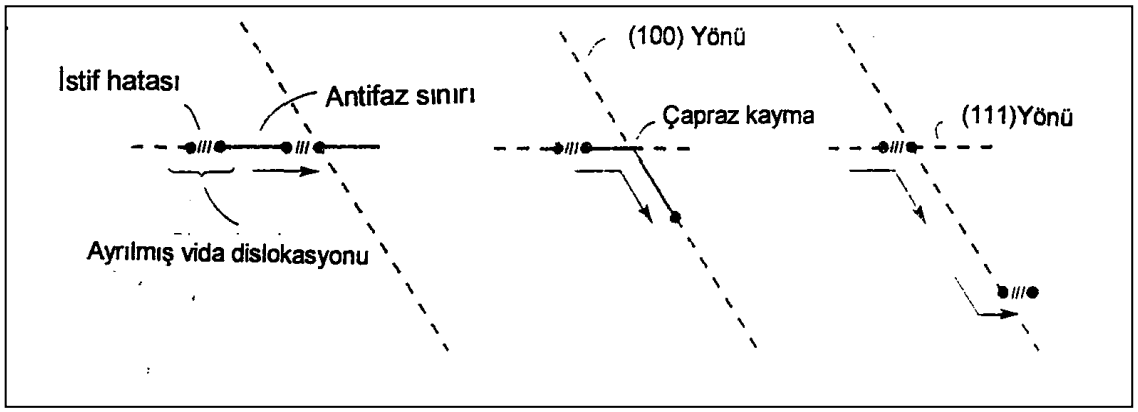
3.3.2 Akma Dayanımı

Ni_3Al, birkaç intermetalik malzeme arasında mühendislik akma mukavemetinin (%0,2) sıcaklığın artışıyla artış gösteren tek intermetalik alaşımdır. Bu, akma mukavemetinin test sıcaklığının bir fonksiyonu olarak şekil 3.38' de gösterilmiştir. Düşük uzamalarda daha düşük olan anormal akma etkisi ağırlıkla hızlı işlem sertleşmesi nedeniyle oluşur. İşlem sertleşmesi vida dislokasyonu dilimlerinin, birinci derecede {111} kayma düzlemlerinden {100} düzlemlerine çapraz kaymasına neden olur. Diğer durumda, çapraz kayma pinning prosesi termal olarak aktive edilir, bu da akma mukavemetinin sıcaklıkla pozitif değişimini sağlar (Şekil 3.12). Yüksek sıcaklıklarda akma mukavemetinin düşüşü, {100} düzlemleri üzerinde dislokasyon hareketinin artışı nedeniyle olur, bu çapraz kayma prosesi ile

şekillenen pinning merkezlerinin etkinliğini düşürür. Anormal akma davranışı Ni_3Al' i yüksek sıcaklıklarda birçok ticari katı eriyik alaşımlarından (316 paslanmaz çeliği ve Hastelloy Xalaşımı) daha mukavemetli yapar (Şekil 3.13) [22].



Şekil 3.12 Ni_3Al alaşımları, iki süper alaşım ve 316 paslanmaz çeliği için test sıcaklığına karşı akma dayanımı [22]

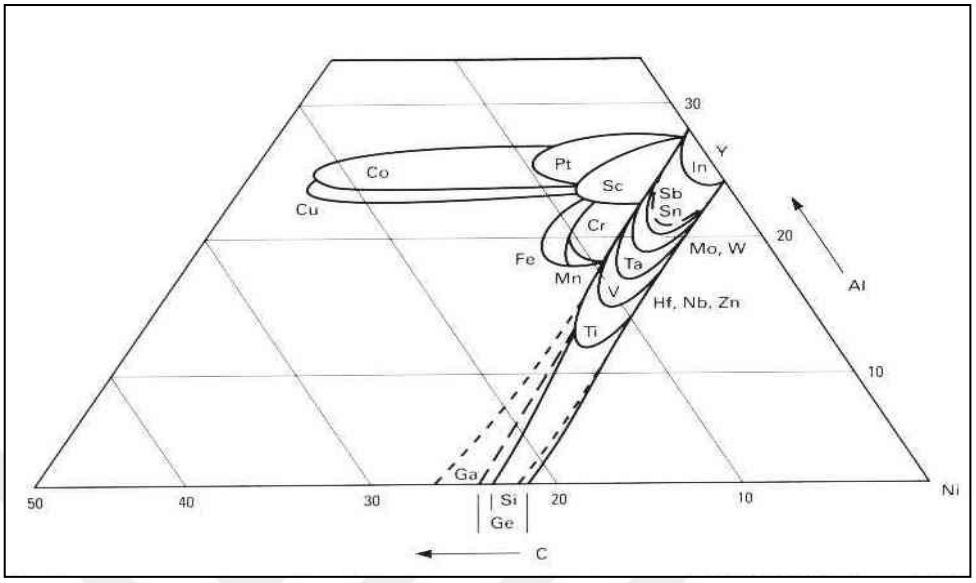


Şekil 3.13 Çapraz kayma pinning mekanizması [22]

3.3.3 Katı Eriyik Sertleşmesi

Ni_3Al içinde büyük oranda çözünen elementler üç gruba ayrılabilir (Şekil 3.14). Si, Ge, Ti, V ve Hf içeren birinci grup elementler Al yerine yerleşirler. Cu, Co ve Pt içeren ikinci grup elementler Ni yerine yerleşirler. Fe, Mn ve Cr gibi elementleri

içeren üçüncü grup elementler her iki yere de yerleşebilirler. Ni_3Al içinde katı eriyiğin miktarı atomik boyut uyumu ve Ni_3Al ve Ni_3X arasındaki oluşum sıcaklığındaki fark ile kontrol edilir [22].



Şekil 3.14 Üçlü Ni_3Al fazının 1000 ^oC civarındaki çözünürlük bölgelerinin yarı şematik görünüşü [22]

Ni_3Al' in oda sıcaklığında katı eriyik sertleşmesi, alaşım elementlerinin yer değiştirme davranışına atomik boyut uyumuna ve alaşımların non-stokiyometrisinin derecesine bağlıdır. Ni_3Al' in mekanik özelliklerinin bir incelemesinde, Al yerlerine geçecek elementler veya daha az derecede Ni yerine geçecek elementler ile daha etkili sertleşme sağlanabileceği tespit edilmiştir. Sonuçta, mukavemetlenme en çok stokiyometrik alaşımlar ve alüminyumca zengin alaşımlar için telaffuz edilmiştir. Katı eriyik sertleşmesi yüksek sıcaklıklarda oldukça komplekstir. Sertleşme etkisi büyük oranda kristal oryantasyonuna ve test sıcaklığına bağlıdır. Dislokasyonlar ve simetrik hasarlar arasındaki elastik etkileşim üzerine kurulmuş katı eriyik modelleriyle açıklanamaz. Örneğin, hafniyumun 850 °C' de oda sıcaklığından daha etkili sertleşme sağlandığı bulunmuştur. Bu gözlemler alışılmamış sertleşmenin çözeltinin yüksek sıcaklıklarda çapraz kayma pinning prosesini nasıl etkilediği ile alakalı olduğunu gösterir. Hf ve Zr yüksek sıcaklıklarda Ni_3Al' in mukavemetlendirilmesinde en etkili elementlerdir. Katı eriyik sertleşmesi günümüzde birçok çalışmanın konusudur [22].

3.3.4 Mekanik Özellikler

Ni_3Al’ in süneklik ve mukavemeti üzerinde yapılan çalışmalar yapısal uygulamalar için sünek nikel alüminat alaşımların gelişmesini sağlamıştır. Alaşımlar yüksek sıcaklıklarda mukavemeti artırmak için %5' e kadar Hf, Zr, Ta ve Mo içerir. Orta sıcaklıklarda (400-900 °C) sünekliği artırmak için %10' a kadar Cr içerir. 500 ppm ve daha düşük seviyelerde Bor, tane sınırlarını mukavemetlendirmek ve yüksek sıcaklıklarda sünekliği artırmak için eklenir. Ni_3Al alaşımları genellikle havada 700 °C' ye kadar %25-40 ve 1000 °C' ye kadar %15-30 sünekliğe sahiptir. Krom içeren Ni_3Al alaşımları genellikle %5-15 düzensiz (γ) fazı içerir, miktarı Al konsantrasyonuna bağlıdır. Ni_3Al alaşımlarının sürünme özellikleri gerilme, sıcaklık ve bileşimin fonksiyonu olarak karakterize edilmiştir. Hf ve Zr Ni_3Al' in sürünme direncini artırmada en etkili katkılardır. Ni_3Al alaşımlarının sürünme özellikleri nikel esaslı süper alaşımlar gibi tane boyutuna karşı hassastır. Fakat Ni_3Al alaşımları kaba taneli malzemelerden (örneğin döküm malzemeler) daha iyi sürünme direncine sahiptirler. Sürünme direncinin önemli olduğu uygulamalarda 700 °C' den yüksek sıcaklıklarda kaba taneli malzeme daha çok arzu edilir. Genelde, Ni_3Al' in sürünme direnci nikel esaslı süper alaşımların birçoğu ile karşılaştırılabilir, fakat jet motoru türbin paleti olarak kullanılan bazı gelişmiş tek kristal nikel esaslı süper alaşımlar kadar iyi değildir [22].

Ni_3Al alaşımlarının yorulma ve yorulma çatlak büyümesi nikel esaslı süper alaşımlardan oda sıcaklığında çatlak büyümesi açısından (Şekil 3.15) minimum süneklik oranındaki testlerde daha iyidir. Ni_3Al ve diğer düzenli intermetalik alaşımların iyi yorulma direnci, ince düzlemsel kayma ve süperlatis dislokasyon yapısına bağlanır. Oksitleyici ortamlardaki dinamik gevreklik Ni_3Al' in yorulma direncini 500 °C üzerinde büyük oranda düşürür. Fakat bu problem Ni_3Al' e makul miktarda (örneğin at. %8) Krom ilavesiyle giderilebilir. Tek kristal ve yönlendirilmiş Ni_3Al alaşımlarında yorulma / sürünme etkileşimi 800 °C' ye kadar olan sıcaklıklarda karakterize edilmiştir. Sınırlı sonuçlar Hafniyum ve Bor ile alaşımlandırılmış Ni_3Al tek kristalinin performansının 760 °C' de Udimet 115' den daha üstün olduğunu belirlenmiştir [22].

3.3.5 Kırılma

Ni_3Al' in oda sıcaklığında kırılganlığı genellikle taneler arası kırılma olarak görülmektedir ve bu tane sınırı bağının mukavemetinin yetersiz olduğunu göstermektedir. Çatlak ilerlemesi hareketi için dikkatlice yapılan gözlemler Ni_3Al' deki tane sınırı yapısının hem ince sınırda hem de küçük açılı eğim sınırında görünen çatlak ilerlemesine direnç gösterdiği sonucu çıkarılabilmektedir. Bor ilavesiyle tanelerarası kırılma tane içi kırılma şekline dönüşür. Tane sınırındaki bağ artar. Auger elektron spektroskopi analizleri taneler arası kırılmanın görüldüğü tane sınırlarında hiçbir zararlı elementin ayrılmadığını açıklamaktadır ve kolay çatlak ilerlemesi katkı malzemelerinin segragasyonuyla oluşmamakta, fakat atomik düzenin devamı olmaktadır. Bor ilavesiyle matrisin plastik şekil değiştirebilmesi dikkate alınması gereken bir konudur çünkü hem matris hem de tane sınırı özelliklerinin dengeli olması kırılma davranışı için gereklidir. Schulson ve arkadaşlarına göre, tane sınırındaki Bor segregasyonu deformasyon sırasında tane sınırlarına karşı kayma dislokasyonlarının yer almasına olanak sağlamaktadır. Bor ilavesiyle tane sınırı mukavemetlendirmesi için yapılan alaşımlamanın etkisinin azaldığı sonucu çıkarılmaktadır [29].

Bor etkili mekanizma, yüksek mukavemete sahip malzemelerin genelde kırılmada yüksek hassaslığa sahip olmalarından intermetalik bileşiklerin tek bir fenomeni (olgusu) olarak görülmektedir. İki mekanizma bor etkisi için önerilmektedir. Biri tane sınırına karşı kayma transmitansının kolaylığını esas almaktadır ve diğeri de tane sınırı bağını esas almaktadır. Deneyi veya hesaplaması baskın olan mekanizmayı belirlemek zordur ve iyi kontrol edilebilir numunelerin kullanıldığı basit deneylerle hem matriste hem de tane sınırı bölgesinde hem tane sınırı bağı hem de dislokasyon hareketi için güvenilir veriler gereklidir [29].

3.3.6 Yapısal Uygulamalar

Ni_3Al esaslı alaşımların özellikleri süper alaşımlara yaklaşsa da Ni_3Al alaşımları maalesef uçak motoru uygulamalarında süper alaşımlarla yer değiştirememiştir. Ni_3Al esaslı alaşımlar kompozit gelişmeleri için çekici bir matris sağlar. Eşsiz veya

alışılmadık özelliklerinin avantajı ile monolitik alüminat alaşımlar uygulamalarda yakın zamanda kullanılabilir.

Potansiyel uygulamaları şunları içerir:

- Gaz, su ve buhar türbinleri (alaşımların mükemmel kavitasyon, erozyon ve oksidasyon direnci),

- Uçak bağlantıları (düşük yoğunluk ve istenilen mukavemete kolay ulaşım),

- Otomotiv turboşarjerleri (yüksek yorulma direnci ve düşük yoğunluk),

- Piston ve valfler (sürünme direnci ve yüksek sıcaklık oksidasyon işlemi ile bir termal bariyerin gelişiminin mümkün olması),

- Korozif ortamlarda kullanılan genleşme bağlantıları için körükler, (iyi sulu korozyon direnci),

- Takımlar (yüksek sıcaklık mukavemeti ve ön oksidasyon ile geliştirilen aşınma direnci),

- Permanent kalıplar (yüksek sıcaklık oksidasyonu ile termal bariyer kaplamanın oluşabilmesi) [22].

3.4 Kullanım Alanları

NiAl tek kristalli basma uygulamalarında oldukça sünek olmasına karşın, tek ve çok kristalli NiAl, oda sıcaklığında çekme şartlarında oldukça gevrektir. NiAl tek kristalleri, Ni-esaslı süper alaşımlarla mukayese edilebilir sürünme direncine sahip iken mekanik özellikleri yetersizdir. Yapılan araştırmalarda tek kristallerin darbe mukavemetinin gaz türbin pervaneleri için Ni-esaslı süper alaşımlarla seviyesinde olmadığı fakat sabit parçalarda örneğin vanalarda ve yanma contalarında kullanım için (alaşımların mükemmel kavitasyon, erozyon ve oksidasyon direnci) yeterli olduğu tespit edilmiştir. NiAl su ve buhar türbinlerinde kullanılmakla beraber gaz türbin donanımlarında, termal bariyer kaplama olarak yarı iletkenlerde, otomotiv turbo şarjlarında, yüksek sıcaklık kalıplarında, fırın sabitleyicilerinde, ısıtma fırınlarındaki merdanelerde, çak bağlantıları (düşük yoğunluk ve istenilen mukavemete kolay ulaşım), korozif ortamlarda kullanılan genleşme bağlantıları

için körükler, piston ve valflerde (sürünme direnci ve yüksek sıcaklık oksidasyon işlemi ile bir termal bariyer özelliği) kullanılmaktadır [31, 32].

Bu malzemeler otomotiv sektörü, implant uygulamaları, termo / güneş-elektrik dönüştürücüler, roket başlıkları, türbin bileşenleri, biyo-uyumlu malzemeler, uzay uçakları, süpersonik taşıma için ultra / süper / hipersonik uçaklar ve nükleer füzyon reaktörleri ve çeşitli endüstri alanlarındaki kilit parçaları için genişletilebilir [33 - 36].

Büyük çalışmalar yapılmasına rağmen NiAl henüz yapısal uygulamalarda mühendislik malzemesi olarak kullanılmak için yeterince geliştirilememiştir. İleriki çalışmalar düşük sıcaklıklardaki sünekliği ve yüksek sıcaklıklardaki mukavemeti artırmaya yönelik olacaktır. NiAl ve alaşımları intermetalik kompozitler için matris malzemeleri olarak da çok çekicidirler ve bu alanda büyük çalışmalar yapılmaktadır [22].

4
NikelAlüminatların Üretim Yöntemleri

4.1 KİYSS Metodu- SHS

4.1.1 SHS Yönteminin Tarihçesi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (KİYSS) ya da bilinen adıyla SHS (Self Propagation High Temperature Synthesis), tüm dünyada birçok ileri teknoloji malzemelerinin sentezlenmesinde ve aynı zamanda çeşitli endüstriyel uygulamalarda da kullanılan bir tekniktir. KİYSS, Rusya' da Merzhanov ve arkadaşları tarafından 1975 yılında yaptıkları çalışmalarla tanınmıştır. Ancak tarihi, bilinenden çok daha eskidir. Malzemelerin sentezlenmeleri için yanma işlemi ilk olarak 1825 yıllarına dayanmaktadır. Berzelius 1825 yılında, Zr metal tozlarının, oksitlere karşı yanarak şekillendiğini bildirmiş ve işlemin termodinamikleri 1898' de Goldschmidt tarafından açıklanmıştır. Goldschmidt doğrudan KİYSS reaksiyonlarının alt grubu olan, alüminotermik yöntemini bulan kişi olarak söylenebilir. 20. yy' da ise sistem Alexander 1941, Krapf 1964 gibi isimlerle gelişme göstermiştir. Bu keşiflere rağmen, Merzhanov' un yaptığı araştırmalara kadar yönteme bilimsel anlamda bir ilgi duyulmamıştır [27].

Günümüz literatüründe reaksiyon sentezlemesi (reaction sytnhesis), yanma sentezlemesi (combustion synthesis) gibi adlandırmaları olan SHS yöntemi ile üretmek için hızlı, ucuz ve güvenilir bir yöntem sunmaktadır. Gereken enerji ekonomik bir işlem yapmadan herhangi bir pahalı cihaz gerektirmeden malzeme bileşenleri arasında ekzotermik reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerji tarafından sağlanmaktadır. Teknolojik olarak istenen tüm özellikleri birleştiren tek yöntem olması nedeniyle son 20 yıldır oldukça ilgi çekmektedir. Bu yöntem, aslında kolay üretilemeyen veya geleneksel olarak üretimlerinde uzun süreli yüksek sıcaklık işlemleri gerektiren malzemelerin hızlı sentezlenmesine imkân tanımaktadır. Bu yeni sentezleme yaklaşımı, sentezleme reaksiyonuyla büyük ısı çıkışı sayesinde çok

yüksek hızda kendi kendine ilerleyerek süren işlemlerden meydana gelmektedir. 1960' lı yıllarda karbürler, borürler ve silisidler dâhil 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' nde, 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 [27].

4.1.2 SHS Prosesi

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

1- Toz karışımın hazırlanması;

2- Ham numune eldesi

3-Ham numunenin sentezi

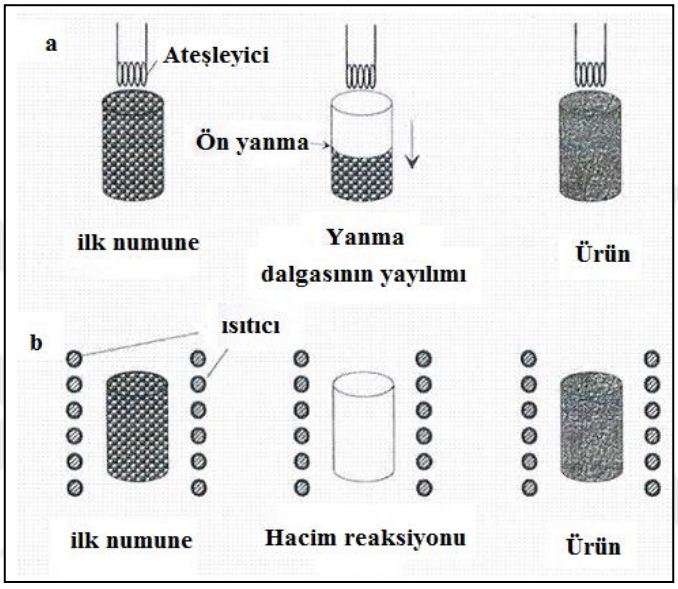
Bu proseste sentezleme öncesindeki süreçler geleneksel de toz metalürjisinde kullanılan prosedürlere benzer olarak burada reaktan tozlar kurutulur (ör. vakum altında 80-100 °C' de), uygun miktarlarda tartılır ve bir karıştırıcıda karıştırılır (ör. bilye karıştırma). Bazı uygulamalar için, özellikle düşük gözenekli veya gözeneksiz malzeme üretimi için, yeşil (ham) karışımın soğuk preslenmesi gereklidir (Şekil 4.1) [38].



Şekil 4.1 Yanma sentezi teknolojilerinin genelleştirilmiş şematik diyagramı [38]

Reaksiyon sentezlemesi (yanma sentezlemesi), ham ürünlerin, ateşlenir ateşlenmez ekzotermik bir reaksiyonla, çok kısa bir sürede istenen ürünlere

dönüştüğü işlemin adıdır. Bu sentezleme iki şekilde gerçekleştirilebilir. İlkine kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi (KİYSS) denir. Bu şekilde gerçekleşen sentezlemede reaksiyon, tutuşturma bölgesinden başlayarak dalga şeklinde ilerler. Diğer sentezleme şeklinde ise sentezlenecek malzeme hacimce her taraftan ısıtılır, reaksiyon başlama sıcaklığına ulaşılınca tüm sentezlenme hacimce gerçekleşir. Bu iki şekilde yapılabilen sentezlemenin şematik bir diyagramı Şekil 4.2' de gösterilmiştir [38].

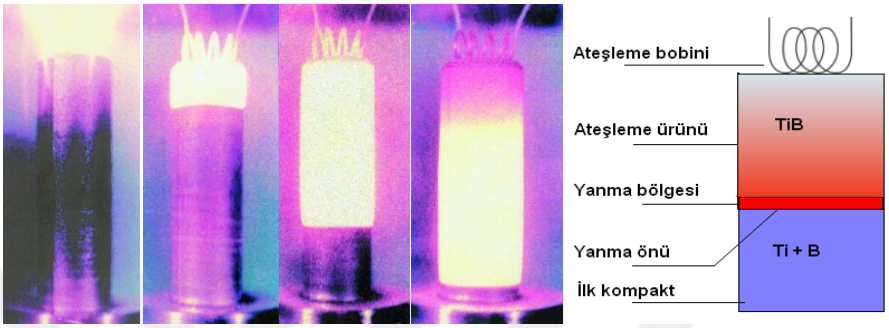


Şekil 4.2 Yanma sentezi modları (a) KİYSS, (b) Eş zamanlı yanma [38]

Bu sentezlemede, karıştırılan tozlardan üretilen bir preslenmiş numune, bir ucundan bir tungsten bobin veya farklı bir tutuşturucu 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 ekzotermiktir) 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 termal patlama veya eş zamanlı yanmadır.

Bu yöntemde, soğuk preslenmiş tozun bütünü ateşleme sıcaklığına kadar ısıtılır (örneğin bir fırın içerisinde). Bu sıcaklıkta sıkıştırılmış toz aniden ürüne dönüşür. Her iki ateşleme yöntemi de geçmişte, nikel alüminatların üretiminde kullanılmış olan yöntemlerdir [1, 38].

Yanma sentezlenmesinin prensibi, Şekil 4.3' te gösterilmiştir, aşağıdaki gibi tarif edilebilir: sıkıştırılmış tozlardan yapılmış bir silindirik numune üstüne yerleştirilmiş olan bir tungsten tel, numunenin üst tabakasının ısıtmasını sağlayan, bir doğru akıma tabi tutulur. En kısa sürede bu katmanın sıcaklığı belirli bir sıcaklığa ulaştığında, tutuşma sıcaklığı (T_{ig}) olarak adlandırılan, reaksiyon meydana gelir [39].



Şekil 4.3 SHS işleminin fotoğrafı ve şematik resmi [39]

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, AIN), ve intermetalikler (NiAl, Ni_3Al, NiTi, TiAl, CoAl, vb.) bu malzemeleri içerir [38].

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

— Hacim Sentezi (termal patlama, HYS);

— Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (KİYSS),

— Düşük sıcaklık yanma sentezi (DSYS);

— Solüsyon yanma sentezi (SYS);

— Jel-yanma (J-Y);

— Sol-jel yanma (S-J Y);

— Emülsiyon yanma (EY) vb. olarak isimlendirilmektedir [8].

4.1.3 SHS Yönteminin Termodinamiği

Reaksiyonla sentezleme yöntemindeki önemli parametrelerden biri, adyabatik sıcaklık (T_{ad})' tır. Tozu nihai ürüne dönüştüren reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olup, reaksiyon o kadar hızlı gerçekleşir ki, koşulları adyabatik olarak kabul edilebilir. Bu nedenle, bütün oluşum ısısının 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:

$$a.Ni + b.Al = Ni_aAl_b + Isı \quad (4.1)$$

(örneğin, a=b=1 için Ni_aAl_b = NiAl olur)

Isı dengesi için:

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

$$\Delta H_{f298}\ (Nia\ Alb + \int_{298}^{TR} Cp\,(a.Ni + b.Al)dT = \int_{TR}^{Tad} Cp(Nia\ Alb)dT \quad (4.2)$$

$T_{ad} \geq T_m$ için

$$\Delta H_{f298}\ (Nia\ Alb + \int_{298}^{TR} Cp\,(a.Ni + b.Al)dT = \int_{TR}^{Tad} Cp(Nia\ Alb)dT + vHm + x\int_{Tm}^{Tad} Cp(Nia\ Alb, ergiyik)dT \quad (4.3)$$

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

T_R = reaksiyon sıcaklığı, T_{ad} = adyabatik sıcaklık, T_m=NiAl' un ergime sıcaklığı, v= adyabatik sıcaklıkta ergiyen NiAl' in hacim oranı ve H_m=Ni_aAl_b' nin ergime entalpisidir (ergime gizli ısısı) [1].

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 numuneden radyal yönde kaybolan ısıdan kaynaklanabilir. T_{ad}, reaksiyon mekanizmasını anlama ve sınıflandırma açısından yararlıdır. Bu değer, incelenen reaksiyon esnasında, reaksiyona giren tozlar ile ürünlerin umulan fiziksel durumunu gösterebilir. Eğer T_{ad}, hem tozların hem de ürünlerin kaynama sıcaklık değerlerinden daha küçükse, reaksiyona gazsız adı verilir. Bu durumda buhar basınçları ihmal edilecek durumda düşüktür. T_{ad} toz ve ürünlerin ergime sıcaklık değerlerinden daha küçükse, bu durumda reaksiyon katı halde meydana gelir. Bu koşullar altında tozların üretilebileceği rapor edilmiştir. Eğer T_{ad} toz ve ürünlerin birinin ergime sıcaklığından daha yüksek ise, sıvı-katı reaksiyonu meydana gelir. Kısaca reaksiyon, gazsız, katı-katı, katı-sıvı veya gazlı olabilir. Bunlarının hepsinin oluşacak mikroyapı ve ürün özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Bazı durumlarda NiAl bileşiğinde olduğu gibi T_{ad}, meydana gelen metallerarası bileşiğin ergime sıcaklığını aşabilir. Bu da başlıca üretim tekniklerinin kullanılmasını sağlayabilir. Yine adyabatik sıcaklığın, reaksiyonun kendi kendine ilerleyen tipte olup olmayacağını tahminde kullanılabileceği de bildirilmiştir. Nikel alüminatlar için adyabatik sıcaklıklar termodinamik özelliklerle birlikte Tablo 4.1 ve Tablo 4.2' de verilmiştir [1].

Tablo 4.1 Nikel alüminatların oluşum entalpileri ve ısı kapasiteleri [1]

Bileşik	**ΔH_{f298}**	**ΔH_m (kj mol^{-1})**	**Özgül ısı kapasitesi ($J*mol^{-1}*K^{-1}$)**
Al_3Ni	-150.7	38*	$43.144 + 138.406*10^{-3}*T + 14.611 * 10^{5}*T^{-2} - 67.314 * 10^{-6}*T^{2}$
Al_3Ni_2	-282.42	56*	$106.067 + 34.303 * 10^{-3}*T - 0.001 * 10^{5}*T^{-2} + 0.003 * 10^{-6}*T^{2}$
NiAl	-118.4	63	$41.925 + 13.6 * 10^{-3}*T - 0.033 * 10^{5}*T^{-2} + 0.1 * 10^{-6}*T^{2}$
Ni_3Al	-153.1	50*	$88.491 + 32.218 * 10^{-3}*T + 0.001 * 10^{5}*T^{-2} - 0.001 * 10^{-6}*T^{2}$

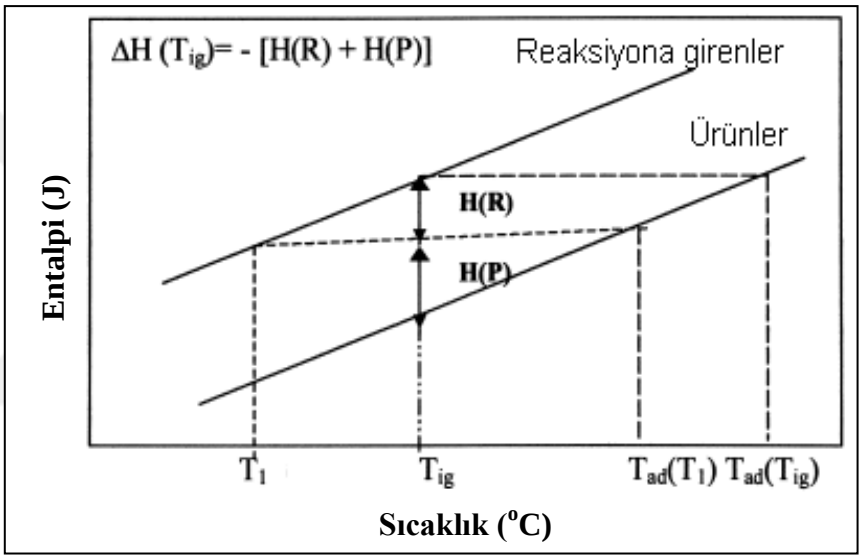
***Düzenli alaşımlara ait termodinamik bağıntılardan hesaplanmıştır**

Tablo 4.2 Ni-Al bileşiklerinin adiyabatik sıcaklıkları [1]

Bileşik	**225 ^oC' de oluşum ısısı ($Kj*K^{-1}*mol^{-1}$)**	**T_m(^oC)**	**T_{ad} (^oC)**
Ni_3Al	-153.1	1395	1313
NiAl	-118.4	1638	1638
Ni_2Al_3	-282.4	1133	1133
$NiAl_3$	-150.7	854	854

KİYSS yönteminde, reaksiyon ateşleme sonrası oda sıcaklığında bile kendi kendini devam ettirerek parçanın diğer ucuna ulaşır. Başlangıçta, soğuk preslenmiş metal tozun bir ucuna harici bir ısı kaynağı uygulanır. Böylece malzemenin 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 art arda meydana gelen reaksiyonlar bir dalga şeklinde ilerleyerek, malzemenin 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 (malzeme etrafında spiral) davranış göstererek kararsız hale gelebilir ve sönebilir. Bir reaksiyonun kendi kendine devam edip etmemesi bir dizi faktöre bağlıdır. Reaksiyon ısısının bir kısmı öndeki komşu tabakayı ısıtmada kullanıldığı için, ürünün ısısını artıracak ısı miktarı azalır ve bu yüzden KİYSS' deki T_{ad} değerinin termal patlama reaksiyonlarından daha az olduğu bilinir. Şekil 4.4' te bir KİYSS ve termal patlama reaksiyonlarında oluşan enerji aktarımını göstermektedir [1].



Şekil 4.4 Entalpinin Sıcaklıkla Değişimi: H(R): Girenlerin entalpisi, H(P) Ürünlerin entalpisi [1]

Eğer bir reaksiyon oda sıcaklığında kendi kendini sürdürmüyorsa, malzemenin, ateşlemenin başlayabilmesi için oda sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklığa kadar (örneğin T_1 sıcaklığına kadar) ısıtılması gerekir. Eğer numune ön tavlamaya 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 malzemenin 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} >1527 ^{o}C olmadıkça reaksiyonun kendi kendine ilerlemediğini göstermiştir.

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

$$(Tad - Tig) \geq Cp \text{ (reaksiyona girenler)}$$
$$(Tig - Tstart) < Cp \text{ (ürünler)} \qquad (4.4)$$

olursa kendi kendine ilerleyen bir reaksiyon meydana geleceği öne sürülmüştür [40].

T_{ig} ve T_{start} sırasıyla, ateşleme ve ön tavlama sıcaklıklarıdır. C_p (ürünler) T_{ad} ve T_{ig} arasındaki ortalama özgül ısı, C_p (reaksiyona girenler) ise T_{start} ile T_{ig} arasındaki ortalama özgül ısıdır. 4 no' lu denklem dört farklı Ni-Al metallerarası bileşiğine uygulandığında, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

Tablo 4.3 KİYSS (kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi) termodinamik tahminleri [1]

Bileşik	**T_{ad}**	**T_{start}**	**T_{ig}**	**$(T_{ad}- T_{ig})/(T_{ig} - T_{start})$**	**C_p(Girenler)/ C_p(Ürünler)**
$NiAl_3$	1127	298	900	0,38	0,24
Ni_2Al_3	1406	298	900	0,84	0,20
NiAl	1912	298	900	1,68	0,48
Ni_3Al	1586	298	900	1,14	0,23

Tablo 4.3' teki sonuçlar, 4 nolu denkleme göre, bileşiklerin hepsinin ön ısıtma gerekmeden oda sıcaklığında KİYSS (SHS) işlemini gerçekleştirdiğini göstermektedir.

Elementel parçacık boyutunun numunelerin yanma davranışı ve nihai ürün üzerinde önemli bir etkisi vardır. Dolayısıyla dikkate alınması gerekir. Yine vurgulanması gerekir ki 4 no'lu denklem KİYSS' de önemli birçok parametreyi içerse de yoğunluk ve termal iletkenliği içermemektedir. Bunun da özellikle reaksiyonu başlatmanın çok zor olabildiği NiAl folyo malzemelerdeki gibi çok yoğun malzemeler için KİYSS reaksiyonlarının başlaması zorlaştırabilir.

4.1.4 Sentez esnasında Yapıyı Etkileyen Fiziksel Ve Kimyasal Olaylar

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

1 - Reaksiyona girmemiş bölge için reaksiyondan ısı transferi;
2 - Katı reaktanlarının faz geçişi;
3 - Ötektik erime oluşumu;
4 - Reaktanlarının erimesi;
5 - Erimiş bir fazın yayılması;
6 - Erimiş parçacıkların birleşmesi;
7 - Uçucu yabancı maddelerin ve reaktanların gazlaşması;
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 [38, 39]

4.1.5 SHS Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

4.1.5.1 Avantajları

SHS tekniğinde ergitme ve döküm, ya da reaktif olmayan toz metalürjisi gibi geleneksel reaktif olmayan süreçlere kıyasla çeşitli avantajları vardır**:**

- İlk kurulum maliyetin çok düşük

- Oldukça basit araç gereksinimlerine ihtiyaç duyulur.

- Proses kolay ve hızlıdır;

- Ürünler yüksek saflığa sahiptir;

- Malzeme eşzamanlı ürüne dönüşür.

- İşlemin kendisi için düşük enerji gereksinimi duyulur. Gerçekleşen reaksiyon ile önemli ölçüde enerji sağlanır, bazı sistemlerde oda sıcaklığında bir torç alevi ile ateşlenebilir.

- Geleneksel toz metalürjisi 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.

- Karmaşık ve kararlı fazların üretimi: termodinamik açıdan kararsız fazlar veya iki fazlı bir malzeme bu tür elementel tozlardan, örneğin bir TiC takviyeli NiAl olarak, yerinde üretilir ve bu avantajlar ile ürünler üretilmiştir. Örneğin:
- Aşındırıcılar, araç kesme, parlatma tozları (örneğin TiC);
- Dirençli ısıtma elemanları (ör. $MoSi_2$);
- Yüksek sıcaklık yağlayıcıları (örneğin Mo kalkojenürler);
- Nötron zayıflatıcılar (ör. refrakter metal hibridlerinden);
- Şekil hafızalı alaşımlar (ör. NiTi);
- Yüksek sıcaklık yapısal alaşımlar (örneğin Ni-Al alaşımları);
- Çelik eritme katkı maddeleri (örneğin nitrürlenmiş demir alaşımlar);
- Korozif ortamın elektrolizi için elektrotlar (örneğin TiN) [37, 39].

4.1.5.2 Dezavantajları

-Faz homojenliği, çok fazlı sistemleri elde etmekte zor olabilir.

-Termal geçişler, 10^5 K/cm mertebesinde, büyük artık gerilmeler geliştireceğinden ürün malzemesinde çatlaklara neden olabilir.

-Yanma reaksiyonları kontrol etmek zordur.

-Tozlardan yakın net şekil işleme, hacim değişiklikleri erime nedeniyle zor olabilir.

-Reaksiyon ilerlerken ulaşılan yüksek sıcaklık esnasında ekstrüzyon, dövme ya da basınçlı döküm gibi işlemlerin uygulanması, bu kusurları yok edip, yanma sentezlemesi işleminin faydalarını artırabilir [37, 39].

-Proses Kontrolü; geleneksel ısıl işlem ile karşılaştırıldığında, reaksiyon kinetiği hızlı ve maksimum sıcaklıkta kalma süresi çok kısa (dakika, saniye veya daha az) olduğu için, bazı işlem parametrelerindeki değişim sınırlıdır, yanma sıcaklığında işlem süresi ile oynamak pek mümkün değildir [1].

- Gözeneklik; reaksiyon sentezi ile üretilen malzemelerin mikroyapısı çoğunlukla önemli miktarda gözenek içerir. Bu gözeneklerin sebepleri şunlardır:

a. Malzeme zaten gözeneklidir ve sentezleme sonrasında, malzemede büzülme yoksa malzeme içinde kalır.

b. Kirkendall gözenekliliği makroskobik 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 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 parçayı patlatabilir.

d. Eğer ürün 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 Ni_3Al' 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 [1].

4.2 Toz Metalürjisi Yöntemi

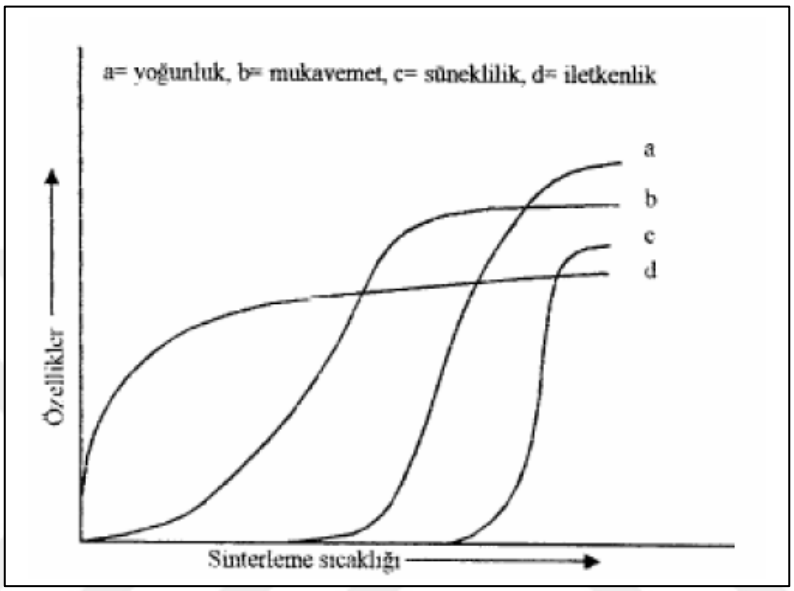
Toz metalürjisi, saf metal ve alaşım tozları ile seramik esaslı tozların şekillendirilip ısıl işlemle (sinterleme) mukavemetlendirilmesi tekniğidir. İnce parçacık şeklindeki saf metaller, alaşımlar, karbon, seramik ve plastik malzemeler birbiriyle karıştırılarak basınç altında şekillendirilirler. Daha sonra bu parçalar matris malzemenin ergime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta sinterlenerek parçacıkların temas yüzeyleri arasında kuvvetli bir bağ oluştururlar ve böylece istenilen özellikler elde edilir.

Uygun özelliklere sahip mikron boyutundaki metal tozları ve bazı katkı malzemelerinin ilave edilmesiyle veya ilavesiz olarak mekanik veya hidrolik presleme, enjeksiyon, ekstrüzyon veya haddeleme teknikleri ile şekillendirilirler. Şekil verme işlemleri normal sıcaklıklarda yapılabildiği gibi sıcak presleme veya sıcak izostatik presleme tekniklerinde olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda da yapılabilir. Bu durumda şekil verme ve sinterleme işlemleri birlikte uygulanmış olur. Soğuk şekillendirilmiş parçaların mukavemet kazanabilmesi için sinterleme işlemine tabi tutulur [41].

4.2.1 Sinterleme

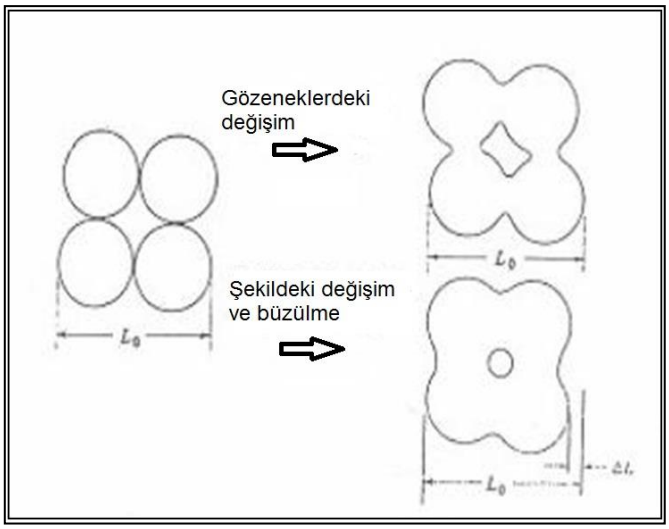
Sinterleme, metaller ve seramiklerin üretiminde uygulanan ve preslenmiş parçada parçacıklar arasında bağ oluşturarak, mukavemetin artmasını ve gözeneklerin azalmasını sağlayan bir ısıl işlemdir. Soğuk olarak şekillendirilmiş toz metal malzemeler çok kırılgandır. Toz taneleri basınç altında mekanik olarak birbirlerine kilitlenmişlerdir ve kısmen de soğuk kaynak oluşmuştur. Ancak, her iki mekanizma ile de oluşacak mukavemet parçaya yük taşıma özelliği vermez. Ham mukavemet olarak adlandırılan bu mukavemetin, parçanın taşınması ve stoklanması için gerekli mukavemet kadar olması yeterlidir. Sıkıştırılarak geometrik şekil verilmiş parçaya malzemenin ergime sıcaklığının altında ısıtılarak mukavemet kazandırma işlemi sinterleme ile mümkündür. Tek bileşenli sistemlerde genellikle sinterleme sıcaklığı olarak metalin mutlak ergime sıcaklığının 2/3' ü veya 4/5' i alınır. Birden fazla bileşenli sistemlerde ise sinterleme genellikle ergime sıcaklığı en düşük olan bileşenin ergime sıcaklığının üzerinde yapılır. Sinterleme sıcaklığı gibi sinterleme

süresi de kullanılan malzemeye göre değişir. Sert alaşımlar ve manyetik alaşımlarında olduğu gibi birçok hallerde de birkaç saat süren sinterleme yapılır. Sinterleme süresi ile sinterleme sıcaklığı arasında basit bir bağıntı vardır. Sinterleme sıcaklığı yükseldikçe sinterleme zamanı kısalır. Şekil 4.5' te görüldüğü gibi sinterleme süresi arttıkça tane büyüklüğü artar. Çekme dayanımı, yoğunluk ve elektrik iletkenliği artar [29].



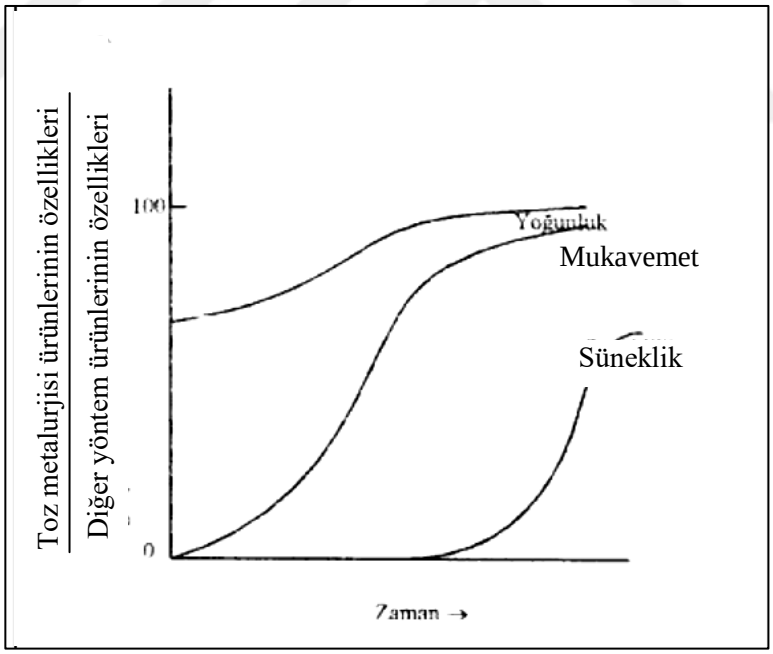
Şekil 4.5 Sinterleme sıcaklığı ile malzeme özelliklerinin değişimi [29]

Sinterleme esnasında ürünlerde bir kısım değişiklikler meydana gelir. Şekil 4.6' da görüldüğü gibi difüzyon ile toz parçacıkları arasında metalürjik bir bağ oluşur. Farklı bileşimdeki tozların harmanlanması halinde, difüzyon metallerarası fazların ve katı çözelti alaşımlarının oluşumunu sağlar. Yüksek sıcaklıkta birbirleriyle temas halindeki yüzeyler arasında atomlar arası bağ oluşur ve atomların her iki yönde hareketi (karşılıklı transferi) ile bağ kuvvetlenir. Aynı zamanda plastik ve viskoz akış (akışkanlığı düşük, kısmi ergime) meydana gelebilir ve kütlesel difüzyon ile boşlukların boyutları küçülür. Bu yüzden parçaların hacmi azalır ve yoğunlukları artar.



Şekil 4.6 Sinterleme esnasında, tozların birbirine kenetlenmesi ve porozite miktarı ile gözenek morfolojisinin değişimi [29]

Sinterleme sırasında yoğunluk, süneklik ve mukavemet önemli oranda artar. Şekil 4.7' de görüldüğü gibi optimum bir süreden sonra ısıtmaya devam edilirse özelliklerde azalma meydana gelir.



Şekil 4.7 Sinterleme operasyonu sürecinde toz metalurjisi ürünlerinin yoğunluk, mukavemet ve süneklik gibi özelliklerinin, diğer yöntemlerle üretilen mamüllerin özelliklerine oranının zamanla değişimi [42]

Sinterleme için gerekli olan atmosfer, prensip olarak parçaların ve fırının oksitlenmesini önlemek, yüzey oksitlerini indirgemek, fırında buharlaşan yağlayıcı

gazlarını dışarı atmak ve demir karbon alaşımlarında olduğu gibi malzemenin bileşimini kontrol etmek için kullanılır.

Toz metalurjisi tekniği, hassas boyut kontrolü veya yüksek mekanik özelliklerin önem taşıdığı parçaların üretiminde döküm sıcaklıklarının çok yüksek olması veya döküm özelliklerinin (akıcılığın) olumsuz olması ve bu nedenle arzu edilen fiziksel ve mekanik özelliklerin sağlanamadığı parçaların üretiminde ve plastisitelerin zayıf olması nedeniyle, plastik şekil verme teknikleri ile üretilmeleri mümkün olmayan parçaların üretiminde kullanılmaktadır. Bu nedenle döküm yöntemine kıyasla T/M yöntemi daha çok tercih edilmektedir.

Toz metalürjisi yöntemi ile

1. Daha ekonomik üretim sağlayabilmesi,

2. Ergime kayıpları olmaması,

3. Fiziksel ve mekanik özelliklerin iyileşmesi (tane büyüklüğü, boşluk olmaması, çekme mukavemetinin artması, iyi işleme kabiliyeti vs),

4. Klasik yöntemle üretilmeyen parçaların üretilmesi,

5. Hammadde kayıplarının azlığı ve hammaddenin iyi değerlendirilmesi,

6. Seri üretim sağlayabilmesi gibi avantajlar elde edilebilir.

Geçmişten günümüze kadar toz metalürjisi ile ürün haline getirilen malzemeler şunlardır;

1. Yüksek sıcaklığa dayanıklı sünek hale getirilmiş refrakter metal ve alaşımları,

2. Diş dolgu amalgamlarında kullanılan plastik metaller.

3. Metalik karbürler, metal matrisli sert ve darbeye dayanıklı alaşımlar (WC-CO, NiCr vb.).

4. Bileşenleri birbiriyle zor karışan veya hiç karışmayan elektrik malzemeleri.

5. Uçak sanayinde jet motorlarında ısı kalkanı olarak kullanılan malzemeler (Al, Ge elementleri).

6. Kimya sektöründe renklendirici veya katalizör olarak kullanılan malzemeler (Cr, Ni, Pt).

7. Konstrüksiyon alanında yapı konstrüksiyonlarında çatı malzemesi (Al, Cu, Fe).

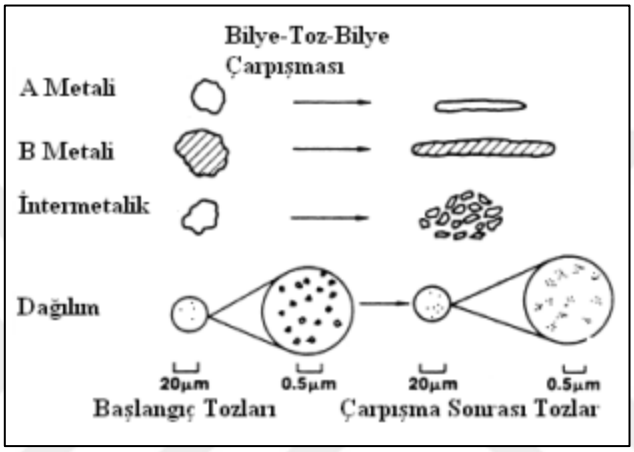
8. Aşındırıcı sektöründe temizleme ve aşındırıcı disk malzemesi (Fe, Sn, Zn) [42].

4.3 Mekanik Alaşımlama Yöntemi

Mekanik alaşımlamanın (MA) sağlamış olduğu avantajlar neticesinde bu yöntemin kullanım alanı oldukça genişlemiştir. MA genellikle homojen dağılımlı ısıl veya kimyasal işlemlere başvurmadan gerçekleştirilen, bir katı hal reaksiyonudur. Klasik alaşımlama işlemleri sırasında karşılaşılan ergime problemleri, heterojenlik ve işlemler sırasında meydana gelen istenmeyen reaksiyonlar MA ile ortadan kaldırılabilir. Aynı zamanda ekonomik ve uygulama alanının geniş olması büyük avantajlar sağlar. Bunların başında modern ve birbiri ile karışmayan elementlerin karıştırılabilmesi gelir. Mekanik alaşımlama, tozların paslanmaz çelik kazanlarda sertleştirilmiş çelik bilyeler veya tungsten bilyeler ile istenilen sürelerde öğütülerek ve karıştırarak yapılan bir işlemdir. Oksitlenmeye karşı öğütme sırasında genellikle Argon gazı kullanılır. Eğer nitrürleme gibi bir işlem de varsa atmosfer olarak azot kullanılabilir. Eğer kullanılan tozlar yumuşak ise %1-2 hacim oranında stearik asit ilavesi gerekebilir. Üretilecek tozun miktarına, toz boyutuna ve daha birçok parametreye göre üretilmiş değişik amaçlı MA değirmenleri kullanılmaktadır [43]. Alaşımlama için değirmene konan metal tozları yüksek hızda çarpışan bilyelerin arasında kalarak birbirine kaynamakta, kırılmakta ve tekrar kaynayarak refrakter oksit parçacıkların matris içerisinde homojen dağılımı sağlanmaktadır. Bu malzemeler yüksek sıcaklık performansını artırmak için, özellikle uzay sanayi ve gaz türbini uygulamaları için geliştirilmiş olmalarına rağmen oldukça yaygın bir kullanım alanı bulmuşlardır [44, 45].

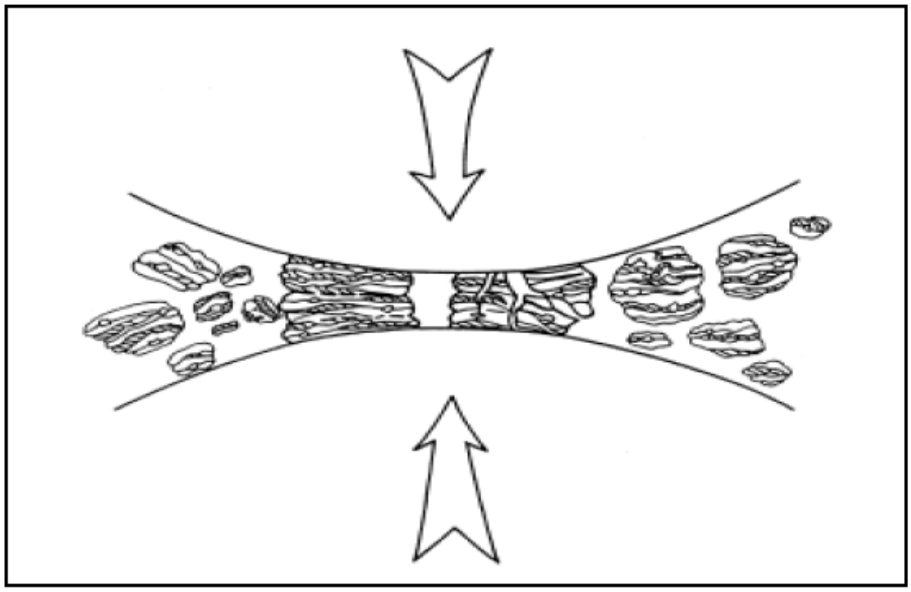
MA işlemi sırasında tozun ortalama boyutu, boyutsal dağılımı, şekli ve diğer yapısal özellikleri işlem sırasında kontrol edilir. MA işlemleri genellikle klasik

yöntemlerin, kimyasal reaksiyonların ve ingot metalürjisi gibi metotların kullanımının yetersiz olduğu noktalarda oldukça iyi sonuçlar verir. MA yöntemi ile biri sünek, diğeri gevrek iki farklı malzemenin kırılma, kaynaklanma esasına dayalı ardışık tekrarlar şeklinde homojen ve ince bir yapısal bütünlük sağlaması amaçlanmıştır. Oluşturulacak alaşım içerisinde metal ya da metal olmayan malzemelerin oranları belirlenir ve yüksek enerjili değirmene şarj edilir. Mekanik olarak alaşımlanacak tozları ve onların deformasyon karakteristikleri şematik olarak Şekil 4.8' de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 Başlangıç tozları ve alaşımlamaya bağlı deformasyon tavırları [43]

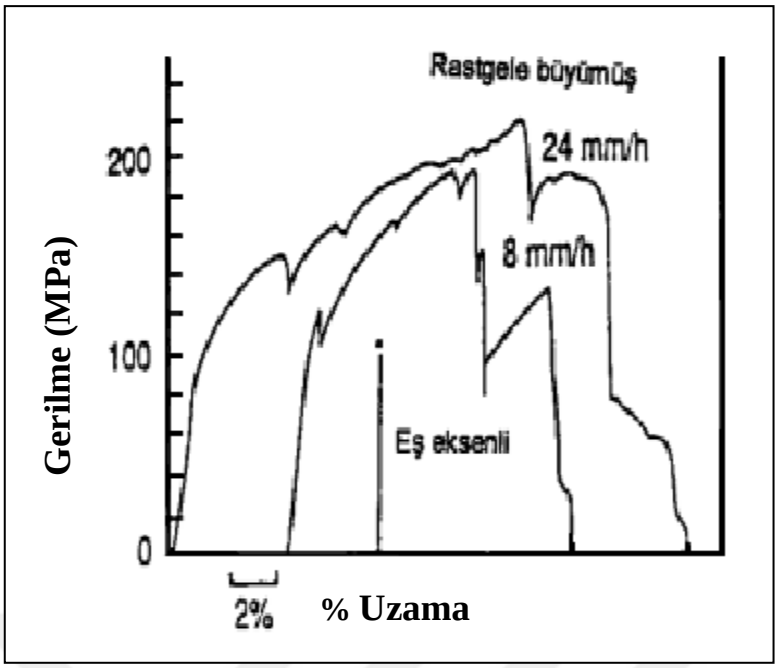
Yüksek enerjili öğütme sırasında, bilyeler birbirine çarpar ve çarpmanın etkisi ile bilyeler arasında kalan tozlar ezilir ve aynı zamanda sert oksit parçacıkları daha küçük parçalar halinde kırılarak yumuşak matris içerisine gömülür. Şekil 4.9' da bilyelerin çarpışması sonucu ezilen ve birbirine kaynayan tozlar görülmektedir.



Şekil 4.9 MA sırasında bilye-toz çarpışması [46]

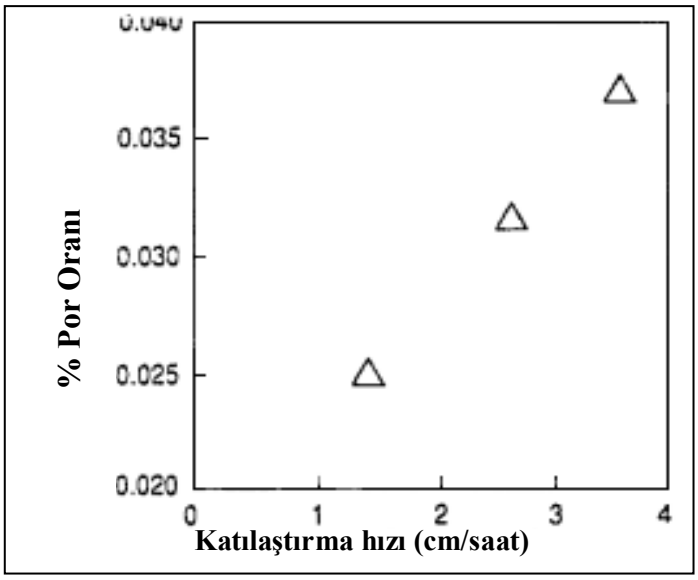
4.4 Yönlü Katılaştırma Yöntemi

Birçok düzenli intermetaliklerde, oda sıcaklığında sünekliğin düşük olması, tane sınırlarının zayıflığıyla açıklanmıştır. Fakat bu malzemelerde az miktarda bor ilave edilerek, süneklikte ciddi bir artışla birlikte kohezif mukavemetin arttığı açıklanmıştır [43]. Bir yönlendirilmiş katılaşma yapısı elde etmek için alternatif bir yol üzerinde çalışılmaya başlanmıştır. İlk çalışmalarda bor kullanmaksızın Ni_3Al bileşiğinde sütunsal yapıda süneklikte kayda değer artışlar göstermiştir. Çekme özelliklerindeki artışı gösteren gerilme-uzama eğrileri Şekil 4.10' da belirtilmiştir. Benzer gelişmeler Fe-40Al intermetalik sisteminde de görülmüştür [47].



Şekil 4.10 Eş eksenli yapının tersine yönlendirilerek katılaştırılan Ni_3Al' de artan mukavemet [47]

Sütunsal yapının diğer bir önemli avantajı yüksek sıcaklıklarda sürünme özelliklerini ciddi biçimde artırmasıdır. Çünkü ergime noktasının bir buçuğundan daha yüksek sıcaklıklarda tane sınırları sürünmede daha etkilidir. Sonuçta gözeneklerin hacim oranı yönlendirilmeden katılaştırılmış Ni_3Al 'de bir eş eksenli yapıdan daha iyi kontrol edilir. Bu katılaşma hızına bağlı olarak porozite fraksiyonu Şekil 4.11' de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 Yönlendirilmeden oluşturulan Ni_3Al' de katılaşma hızı üzerinde gözenek oranının bağımlılığı [47]

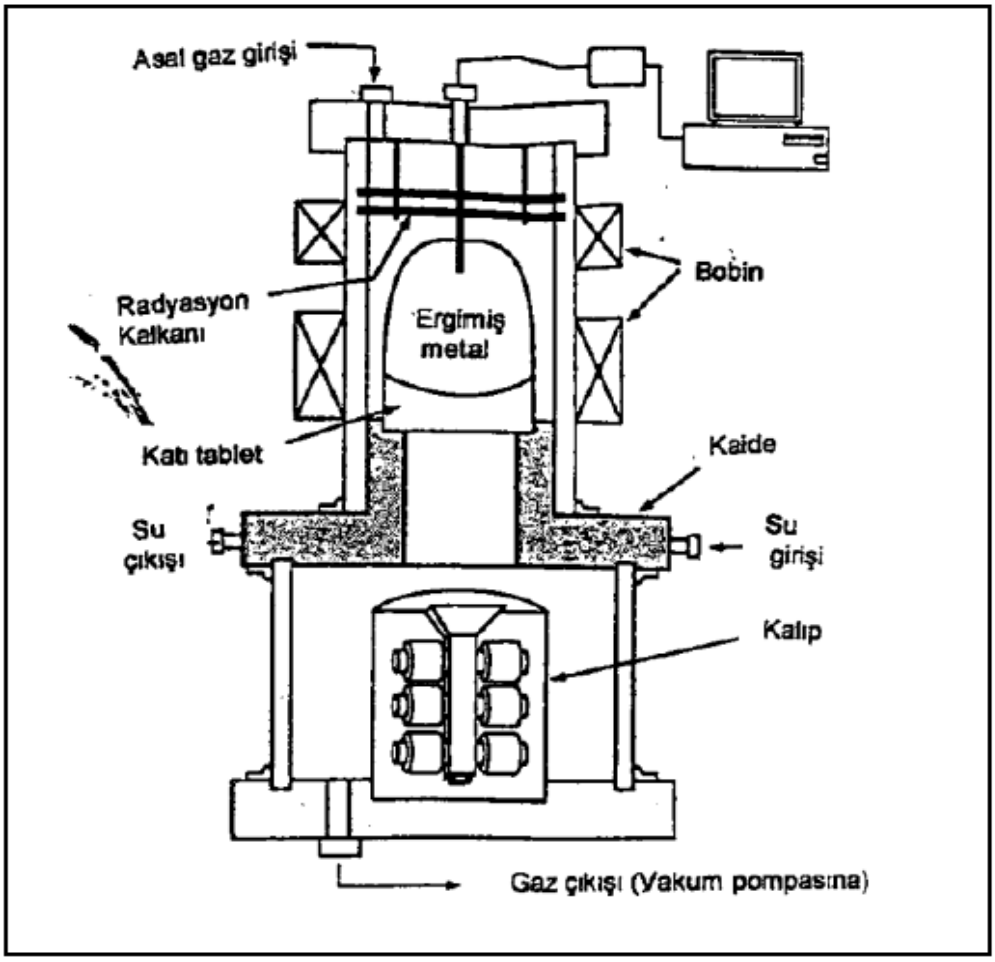
Her ne kadar yönlendirilerek katılaştırılan intermetalikler eş eksenli bir yapı ile katılaştırıldığında daha üstün mekanik özellikler gösterse de işlem parametreleri çok dikkatli optimize edilmesi gerekir. Örneğin, stokiyometrik Ni_3Al, 12 mm/saat' ten daha yavaş katılaştırılırsa 24 mm/saat hızla katılaştırmada elde edilen tek Ni_3Al fazına karşı olarak NiAl fazı oluşur. Bundan başka Bor ve Hafniyumla modifiye edilmiş Ni_3Al' in yönlü katılaştırmasının zor olduğu ve peritektik reaksiyon görüldüğü tespit edilmiştir.

4.5 Vakumda İndüksiyon Ergitme Yöntemi

Vakum indiksiyon ergitme (VIM), özellikle 0_2 ve N_2' den arındırılmış bir atmosferde ergitilmesi gereken malzemeler için tasarlanmıştır. Bu işlem süper alaşımların ergitilmesinde oldukça başarılı olmuştur ve intermetaliklere de uygulanabilir. İndüksiyonla ergitmenin en büyük avantajı istenmeyen uçucu elementlerin yüzeye taşınmasına yardım eden sürekli karıştırma işlemi olmasıdır. Bu arındırma işlemini kolaylaştırır. Fakat bu teknik ile üretilen malzemelerin mikroyapısı daha sonraki soğuk ve sıcak işlem için uygun değildir. Standart bir VIM işleminde metal genellikle ingot dökümdür. Katılaşma mikroyapısı içindeki mikro ve makro segregasyonla birlikte son homojensizlikler, daha sonraki bir ergitme işlemiyle düzeltilmelidir. Diğer taraftan, intermetaliklerin vakum

indüksiyon ergitmesi hatta havada indüksiyon ergitmesi direkt döküme kadar başarıyla uygulanmıştır. Ni-Al intermetaliklerde havada indüksiyon ergitmesi Al için %95, Cr, Zr ve B gibi diğer alaşım elementleri için %100 pratik olarak iyileştirme oranı sağlamaktadır. Vakum indüksiyonda ergitme genellikle oksit inklüzyonların süneklik ve kırılma özelliklerini ciddi bir şekilde etkidiği durumlarda tercih edilmektedir [47].

Yüksek sıcaklık alaşımlarının indüksiyon ergitmesinde potaların kullanılması çok önemlidir. Ni-Al intermetalikler için zirkonya ve alümina potalar kullanılabilir. Fakat bu potaların termal şok dirençleri kullanımı sınırlandırır. Elektromanyetik alan (yüksek karıştırma etkisi) ince taneli bir yapı elde edilmesine imkân verir.



Şekil 4.12 Kapalı olmayan bir indüksiyon ergitme ve döküm prosesinin şematik görünüşü [47]

4.6 Vakumda Arkla Yeniden Ergitme Yöntemi

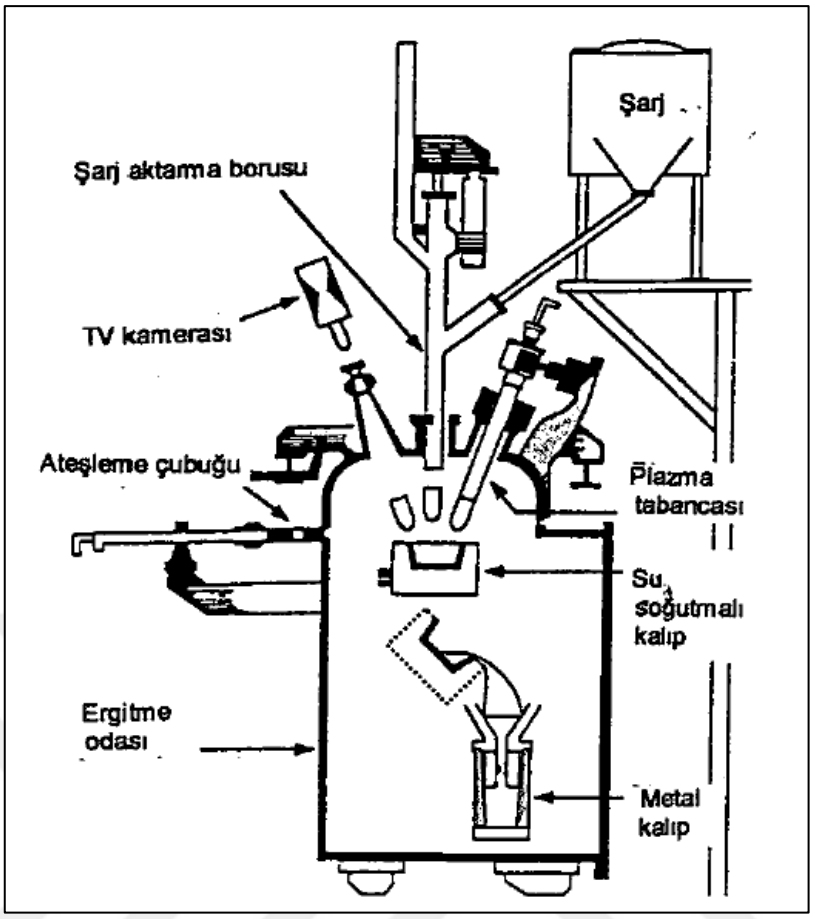
Vakumda arkla yeniden ergitmenin (VAR) intermetaliklerin ingot metalurjisinde çekici bir işlem olduğu düşünülmektedir. Bu proseste VIM' den alınan ingotlar elektrot olarak kullanılır. İşlem bir pota ile elektrot arasında ark oluşturularak başlamaktadır. Katılaşma mikroyapısı üzerinde daha geniş kontrol imkânı vardır. Ergitme hızı ve soğutma hızı elektrotla pota arasındaki ark uzunluğu değiştirilerek değiştirilebilir [12].

4.7 Elektroslag Rafinasyon Ergitme Yöntemi

Elektroslag rafinasyon (ESR) yıllar önce VIM ingotlarının katılaşma mikroyapısını rafine etmek için alternatif bir işlem olarak ortaya çıkmıştır. Önceleri bu işlem soğuk veya sıcak işlemlerden önce ingot üretiminde kullanılmıştır. VAR işleminden farklı olarak ESR' de tekrar ergitme bir vakumda pota ile elektrot arasında bir ark oluşturarak çalışmaz. Bunun yerine VIM işleminden alınan ingotlar elektrot gibi görev yapar ve su ile soğutulan bir kalıp içerisinde çok ısıtılmış bir cüruf ile tekrar ergitilir. Ergiyiği kimyasal olarak temizleme ve oksidasyonu giderme gibi önemli fonksiyonları olan cüruf alaşımın yapısına bağlı olarak bazik, asidik veya nötr olabilir. Ni-Al intermetalikleri için bir nötr veya hafif bazik cüruf en iyi sonucu vermektedir. Bu işlemin en önemli özelliği aşağıdan yukarıya doğru yönlendirilmiş katılaşma mikroyapısı üretilmesidir. ESR ingotlarında mikroyapıdaki homojenlik ve segregasyon ve gözeneklerin olmayışı, daha sonraki deformasyon işlemlerinde önemli avantajlar sağlar [12].

4.8 Plazma Ark Ergitme Yöntemi

Plazma ark ergitmesi bir elektrik akımının geçişinde bir gazın iyonizasyonunu kullanır. İki elektrot arasında bir arkın oluşturulmasıyla kesilen veya iyonize olan gaz etkilenir. Sonuç plazma tarafında üretilen çok yüksek ısı süper alaşımlar gibi yüksek sıcaklık alaşımlarını ergitmek için başarıyla kullanır. Plazma ark ergitmesi henüz intermetaliklerin ergitilmesi veya yeniden ergitilmesi için geniş bir kullanım alanı bulamamıştır. Şekil 4.13' te gösterildiği gibi bu yöntemde 5-8 kg arasındaki ingotlar bir dökme demir kalıba dökülmektedir [47].



Şekil 4.13 Plazma skull ergitme tekniğinin bir şeması [47]

Plazma ergitmenin en önemli avantajı kolay buharlaşabilen alaşım elementi kaybını minimize etmesidir. Çünkü VIM veya VAR işlemlerinde gerekli olan yüksek vakum seviyelerinin tersine, bu işlem kontrollü atmosfer altında çalışır. Plazma ark ergitmeden elde edilen ingotlarda hala mikroyapı problemleri vardır. Plazma işlemi VAR veya ESR işlemlerini takip eder.

5
Deneysel Çalışmalar ve Sonuçlar

5.1 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, tabakalı NiAl(Co/Cr) intermetalik malzeme elde etmek için farklı işlem parametreleri kullanılarak, üretim yöntemlerinden biri olan Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlemesi (KİYSS) yöntemi ile imal etmektir. Çalışma sonunda gözenekli derecelendirilmiş malzemenin üretimi ile birlikte presleme basıncı, ön ısıtma ve alaşımlama oranlarının mikroyapı ve mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemektir.

5.2 Üretim Öncesi İşlemler

5.2.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler

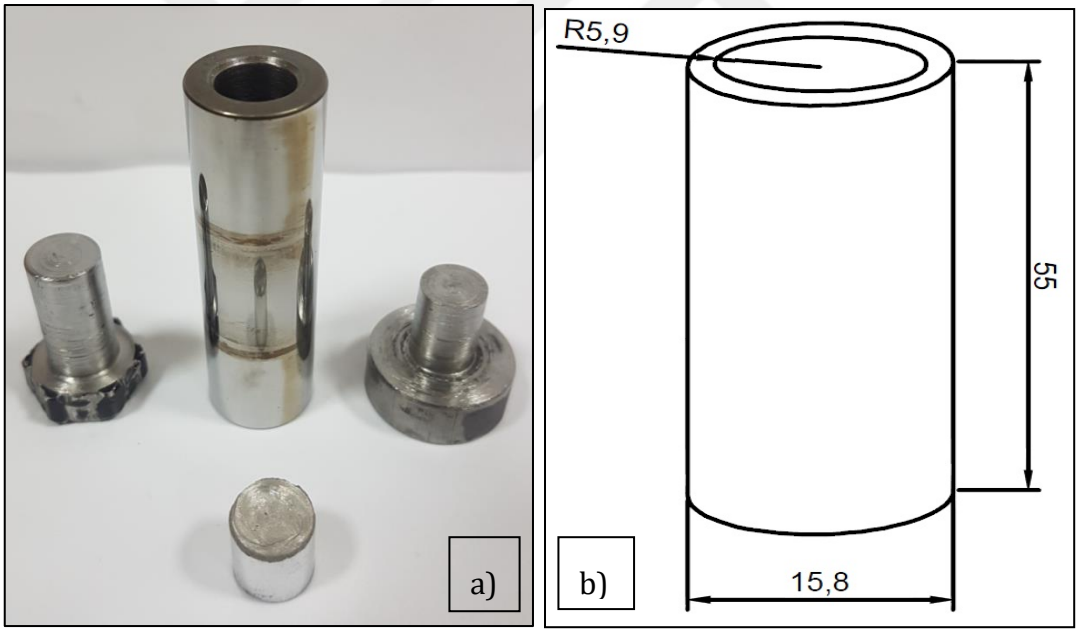
Bu çalışmada NiAl, NiAlCr, NiAlCo, NiAlCrCo alaşımlarının üretiminde kullanılan Nikel, Alüminyum, Kobalt ve Krom tozları Nanografi Ltd. Şirketi aracılığıyla %99,99 saflıkta Ni, %99,99 saflıkta Al, %99,99 saflıkta Cr ve %99,99 saflıkta Co metal tozları yurt dışından temin edilmiştir. Bu malzemelere ait özellikler Tablo 5.1' de verilmiştir

Tablo 5.1 Deney çalışmasında kullanılan tozların özellikleri

Metal Tozu	Saflık Derecesi (%)	Toz Boyutu (mesh)	Erime Sıcaklığı (^oC)	Özgül Ağırlık (gr/cm^3)
Alüminyum	99,99	325	660	2.700
Nikel	99,99	325	1453	8.908
Kobalt	99,99	325	1495	8,920
Krom	99,99	325	1875	7,190

5.2.2 Numunelerin Hazırlanması

Ni ve Al metal tozları glovebox içinde hassas terazi kullanılarak atomca %50 Ni - %50 Al olacak şekilde ilk numune olarak hazırlanmıştır. Referans alınan bu numune alaşımına yine atomik oranda farklı kaplarda %3, %6 ve %10 Co ve Cr metal tozları ayrı ve birlikte Ni-Al karışımına katılmıştır. Tablo 2' de metal tozlarının karışımlarının atomik, kütlesel oranları ile teorik yoğunlukları ayrıntılı verilmiştir. Hazırlanan metal tozu karışımları, karıştırıcı değirmende 300 d/d hızında 12 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu laboratuvar çalışmalarının her aşaması oksitlenmeyi önlemek amacıyla Argon atmosferinde yapılmıştır. Bu işlem sonunda elde edilen toz karışımlar soğuk iş takım çeliğinden imal edilen silindirik bir kalıp içinde soğuk presle 50 MPa, 100 MPa ve 200 MPa basınçla tabakalar halinde sıkıştırılmıştır. Şekil 5.1 a)' da bu kalıbın görüntüsü ve b)' de ölçüleri verilmiştir.



Şekil 5.1 a) Numunelerin preslendiği kalıp b) Kalıbın ölçüleri

Tabakalar arası geçiş bölgesinin tespitini kolaylaştırmak için tabakaların aynı hacimde olmasına özen gösterilmiştir. Tabakaları aynı hacimde elde etmek için karışım yoğunlukları hesaplanarak dikkate alınmıştır. 10 ayrı Ni, Al, Co ve Cr metal tozlarının karışımlarının atomik ve kütlesel oranları ile teorik yoğunluklarına ilişkin hesaplamalar Tablo 5.2' de verilmiştir.

Tablo 5.2 Metal tozlarının karışımlarının atomik, kütlesel oranları ile teorik yoğunlukları

Karışım Numarası	Toz Karışımı	Atomik Oran	Ağırlıkça Oran	Teorik Yoğunluk (g/cm^3)
1	NiAl	%50Ni- %50Al	%76,74 Ni %23,26 Al	5,804
2	NiAlCo(%3)	%48,5Ni - %48,5Al - %3Co	%73,26 Ni %22,21 Al %4,53 Co	5,848
3	NiAlCr(%3)	%48,5Ni - %48,5Al - %3Cr	%73,91 Ni %22,40 Al %3,69 Cr	5,846
4	NiAlCrCo(%1,5-%1,5)	%48,5Ni - %48,5Al - %1,5Co - %1,5Cr	%73,58 Ni %22,30 Al %2,27 Co %1,84 Cr	5,872
5	NiAlCo(%6)	%47Ni - %47Al - %6Co	%69,90 Ni %21,18 Al %8,92 Co	5,99
6	NiAlCr(%6)	%47Ni - %47Al - %6Cr	%71,12 Ni	5,89

Tablo 5.2 Metal tozlarının karışımlarının atomik, kütlesel oranları ile teorik yoğunlukları (devam)

6	NiAlCr(%6)	%47 Ni - %47 Al - %6 Cr	%21,55 Al %7,33 Cr	5,89
7	NiAlCrCo(%3-%3)	%47 Ni - %47 Al - %3Co - %3 Cr	%70,53 Ni %21,38 Al %4,49 Co %3,63 Cr	5,94
8	NiAlCo(%10)	%45 Ni - %45 Al - %10 Co	%65,56 Ni %19,88 Al %14,56 Co	6,11
9	NiAlCr(%10)	%45 Ni - %45 Al - %10 Cr	%67,45 Ni %20,45 Al %12,10 Cr	5,94
10	NiAlCrCo(%5-%5)	%45 Ni - %45 Al - %5 Co - %5 Cr	%66,49 Ni %20,15 Al %7,38 Co %5,96 Cr	6,03

Burada teorik yoğunluk ve ağırlıkça oranların yüzdeleri aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmıştır.

$$d_t = \frac{d_1 + d_2 + \cdots + d_n}{v_1 + v_2 + \cdots + v_n} \tag{5.1}$$

d:yoğunluk, v: hacim

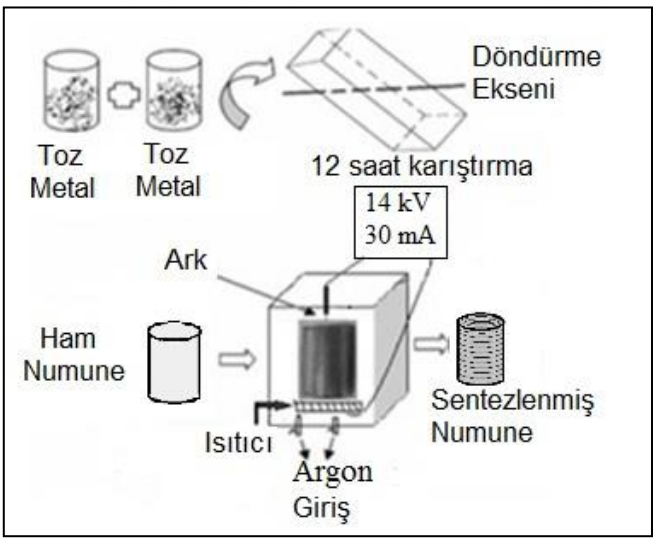
$$\%AOY_1 = \frac{d_1 * ATY_1}{d_1 * ATY_1 + d_2 * ATY_2 + \cdots + d_n * ATY_n} * 100 \tag{5.2}$$

%AOY: Ağırlıkça oran yüzdesi, ATY: Atomik oran yüzdesi

Yoğunluk hesaplamalarında hacim ölçümü, numunelerin düzgün ebatlara sahip olmasından dolayı kumpas yardımıyla ölçülmüştür.

5.2.3 Deney Çalışmalarında Kullanılan Ateşleme Ünitesi

Preslenen numunelerin Argon atmosferinde ön ısıtmaları ve ateşleme işleminde kullanılacak cihaz, tasarlanarak kullanılmıştır. Tasarım şeması Şekil 5.2' de verilmiştir. Bu ateşleme ünitesi; ön ısıtma odası, ateşleme merkezi ve haznesi, sıcaklık ayar düğmesi ve Argon gazı giriş-çıkış bölümlerinden oluşmaktadır. SHS yöntemi ile üretime ait düzenek görüntüsü ise Şekil 5.3' te verilmiştir



Şekil 5.2 Sentezleme düzeneği şeması [48]



Şekil 5.3 Sentezleme düzeneği

5.2.4 Üretim Parametreleri

Deneylerde; NiAl intermetalik malzemelerin üretiminde daha önce yapılan çalışmalar ve SHS yönteminin niteliği dikkate alınarak mikroyapı ve mekanik davranışlar üzerinde önemli etkiye sahip olan sıkıştırma basıncı, ön ısıtma ve alaşımlama sıcaklığı gibi işlem parametreleri incelenmiştir. Kullanılan işlem parametreleri Tablo 5.3' de verilmiştir.

Tablo 5.3 Deneylerde üretilecek numunelerin işlem parametreleri

Malzeme	Numune No	Presleme Basıncı (MPa)	Ön ısıtma (°C)
Tabakalı NiAlCr(%3, %6, %10)	N1	50	250
	N2	50	Oda sıcaklığı
	N3	100	250
	N4	100	Oda sıcaklığı
	N5	200	250
	N6	200	Oda sıcaklığı

Tablo 5.3 Deneylerde üretilecek numunelerin işlem parametreleri

(devam)

Tabakalı NiAlCo(%3, %6 ,%10)	N7	50	250
	N8	50	Oda sıcaklığı
	N9	100	250
	N10	100	Oda sıcaklığı
	N11	200	250
	N12	200	Oda sıcaklığı
Tabakalı NiAlCoCr(%3, %6, %10)	N13	50	250
	N14	50	Oda sıcaklığı
	N15	100	250
	N16	100	Oda sıcaklığı
	N17	200	250
	N18	200	Oda sıcaklığı
NiAl	N19	50	250
	N20	50	Oda sıcaklığı
	N21	100	250
	N22	100	Oda sıcaklığı
	N23	200	250
	N24	200	Oda sıcaklığı

5.3 Üretim İşlemlerinin Uygulanması

Preslenmek için karıştırılan tozlar Şekil 5.4' te gösterilen düzende, kalıp içerisine yerleştirilmiş ve hidrolik bir preste, üç farklı basınç altında preslendikten sonra çıkarılmıştır.



Şekil 5.4 Metal tozların preslenme şekli

Preslenmiş numuneler, ateşleme ünitesinde Tablo 3' te verilen ön ısıtma sıcaklığına ısıtılan numuneler gerekli sıcaklığa ulaştıktan sonra, diğer numuneler ise preslemeden hemen sonra ateşlenmişlerdir.

Presleme sonrası ateşleme işlemi Tablo 5.3' te verilmiş olan parametrelere uygun bir şekilde ön ısıtma uygulanacak numuneler 250 ^{o}C ön ısıtma sonrasında ateşlenirken, ön ısıtmasız numuneler ise ateşleme odasına alındıktan sonra ateşlenmiştir. Tüm parametrelerde ateşleme odası ateşleme esnasında numunelerde oksitlenme oluşmaması için ortama Argon gazı gönderilerek içerdeki hava dışarıya atılmış. Daha sonra sistemin tüm kısımları kapatılarak Argon gazı atmosferinde numunelerin ateşleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Ateşleme anında anlık sıcaklık değişmelerini belirlemek için kullanılan lazerli sıcaklık ölçer cihazı, numune odacığının cam yüzeyinden dolayı doğru sonuç veremediği görülmüş, elde edilen veriler bu çalışmaya aktarılmamıştır. Şekilde

Extech VIR50 lazer termometre cihazının ölçme yöntemini gösteren görüntü Şekil 5.5’ te verilmiştir.

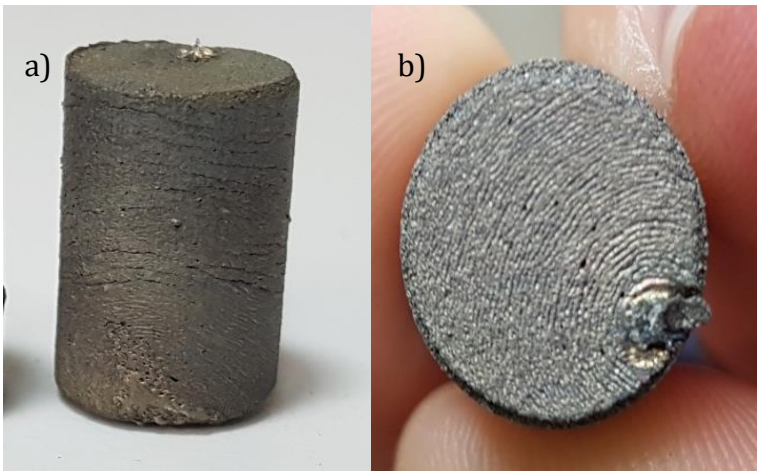


Şekil 5.5 Lazerle sıcaklık ölçümü

Şekil 5.6’ da sentezleme öncesi preslenmiş 11,8 mm çapında, sıkıştırma basıncına göre 14-16 mm boy aralığında olan ham numunelerin görüntüsü ve Şekil 5.7’ de sentezleme sonrası üretilmiş olan numunelerin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.6 Preslenmiş ham numuneler

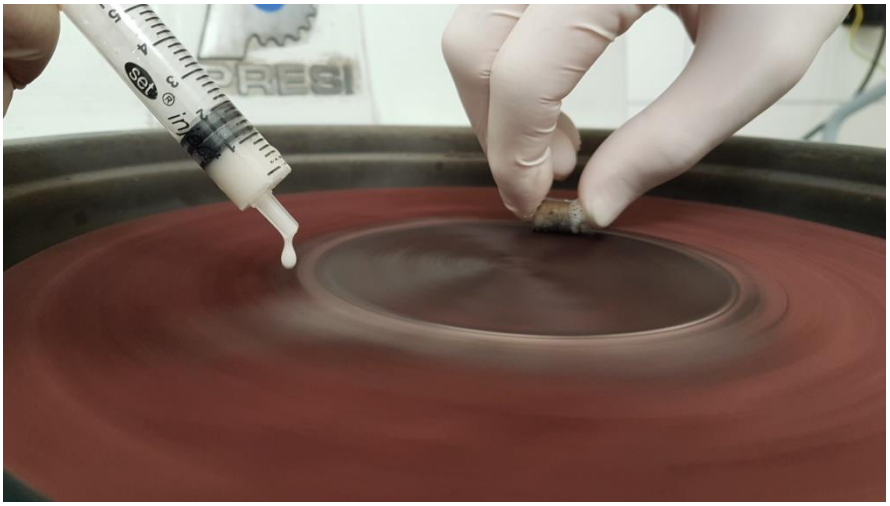


Şekil 5.7 a) Sentezlenmiş numunenin boydan ve b) tutuşma bölgesindeki yanma dalgası görüntüsü

5.4 Üretim Sonrası Yapılan Muayeneler

5.4.1 Metalografik İncelemeler

SHS yöntemi ile üretilen numuneler dik doğrultuda kesilerek, yüzeyleri 200-400-600-800-1000-1200 mesh' lik zımpara kâğıtları ile zımparalanmıştır. Zımparalamadan sonra 1 μm' lik elmas pasta ile parlatılmıştır. Bu işlemler Presi Minitech 233 zımparalama cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8' de parlatma işleminin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.8 Numunelerin parlatma işlemi

Numunelerin dağlaması %30 HNO_3 + %20 HF+ %50 saf sudan oluşan çözelti kullanılarak kimyasal olarak sırasıyla 20-35 sn sürelerde dağlanmıştır. Dağlanan

numunelerin optik yüzey fotoğrafları Batman Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Metalografi laboratuvarındaki Leica marka optik mikroskop ile çekilmiştir. Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM-BSE-EDS) incelemelerinde, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Metalografi laboratuvarında bulunan Jeol JSM-5410LV marka cihaz (Şekil 5.9) kullanılmıştır. Üretilen numunelerin fazlarını tespit etmek amacıyla X-Ray analizi Batman Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Rigaku marka X-Ray analiz cihazı kullanılmıştır. X-ışını olarak kullanılan Cu-kα ışının dalga boyu 1,54046 Å ve tarama hızı 3°/d'dır.



Şekil 5.9 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

5.4.2 Mikrosertlik Analizi

Numunelerin bölgesel sertliklerini tespit edebilmek için mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Mikrosertlikler Batman Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan EMCO-TEST marka mikrosertlik cihazında Vickers (HV) cinsinden 20 gr yük altında Şekil 5.10' daki düzende 0.5-1 mm aralıklarla ölçülmüştür. Bu aralıkların değişme sebebi sertlik ölçümünde ölçüm alınacak noktanın gözeneğe denk gelmesinden dolayı kaydırmalar yapılmıştır. Daha sonra mikrosertlik değerleri bilgisayar ortamına aktarılarak mikrosertlik analiz edilmiştir.



Şekil 5.10 Numunelerin üzerinde alınan mikrosertlik ölçüm noktaları

6
Deney Sonuçları ve Tartışma

6.1 Numunelerin Makroskobik İncelemesi

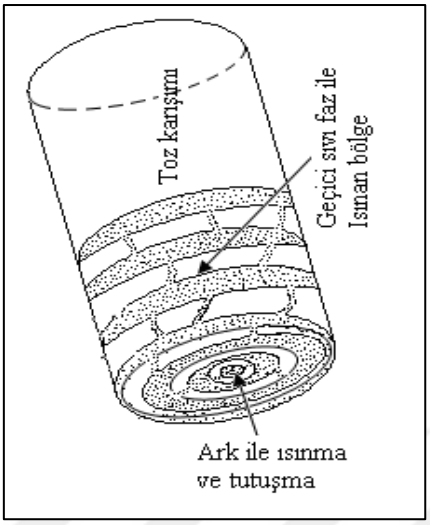
50, 100 ve 200 MPa presleme basıncı, oda sıcaklığı ve 250˚C' lik ön ısıtma sıcaklıkları ve farklı alaşım parametreleri kullanılarak NiAl-NiAlCo-NiAlCr ve NiAlCoCr intermetalik malzemeler üretilmiştir. Uygulanan parametrelerin tüm kombinasyonlarında sentez gerçekleşmiş ve numune üretimi gerçekleştirilebilmiştir. Elde edilen malzemelerin yapılarının makroyapı ve mikroyapı analizleri neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

6.1.1 Makroyapı

Üretilen bu fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerde, yanma ilerlemesi yönüne dik doğrultuda yanma kanalları ve gözenekler meydana gelmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tutuşturma bölgesinin yüzeyine olarak bakıldığında yanma dalgaları, suya düşen damlanın dalga ilerlemesine benzer şekilde ilerlemektedir. Bunun yanında numunenin boyca dikine bakıldığında yanma dalgalarının tutuşma bölgesindeki dalga yayılımına benzer şekilde ilerlediği görülmektedir. Bu durum suya düşen damlanın oluşturduğu dalga hareketinin üç boyutta ilerlemesine benzetilebilir.

Sentezlenen numunelerin gözlemsel incelemesinde gözün ayırt edebileceği boyutlara yakın ölçüde gözenekler tespit edilmiştir. Bu gözeneklerden daha büyük boşluklar ise yanma dalgası ilerlemesinin durduğu veya kesilerek ilerlediği ürünlerde meydana geldiği tespit edilmiştir. Bunun en temel nedeni ise ekzotermik reaksiyonların gerçekleştiği bölgede yüksek sıcaklık nedeniyle gerçekleşen genleşmenin komşu bölgelerinde görece daha düşük sıcaklığa sahip olup daha az genleştikleri, reaksiyona giren bölgelerin çok hızlı soğuması nedeniyle büzülmeye zaman bulamaması ve reaksiyon sonucu oluşan bazı fazların daha fazla gözenek oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Michalski ve arkadaşları [5], kendi kendine yayılan bir yüksek sıcaklık sentezi ile üretilen malzemelerin önemli bir dezavantajı, yüksek gözeneklilik olduğunu ifade etmiştir.



Şekil 6.1 Yüzey profillerinde gerçekleşen değişim [48]

6.1.2 Gözeneklilik

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

- Malzeme zaten gözeneklidir ve sentezleme sonrasında, malzemede büzülme yoksa malzeme içinde kalır.
- Kirkendall gözenekliliği makroskobik genleşmeye sebep olur. Bunlar Ni-Al sisteminde olduğu gibi, reaksiyon başlamadan önce, katı hal difüzyonu meydana geldiği zaman nikel ve alüminyum arasındaki dengelenmemiş difüzivite nedeniyle oluşur.
- Reaksiyon esnasında 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, parçayı patlatabilir.
- Eğer ürün yanma sıcaklığında erirse, katılaşma büzülmesinin indüklediği gözeneklilik oluşabilir. Ergimenin devam etmemesi, bu tip gözenekliliğe yol açar.

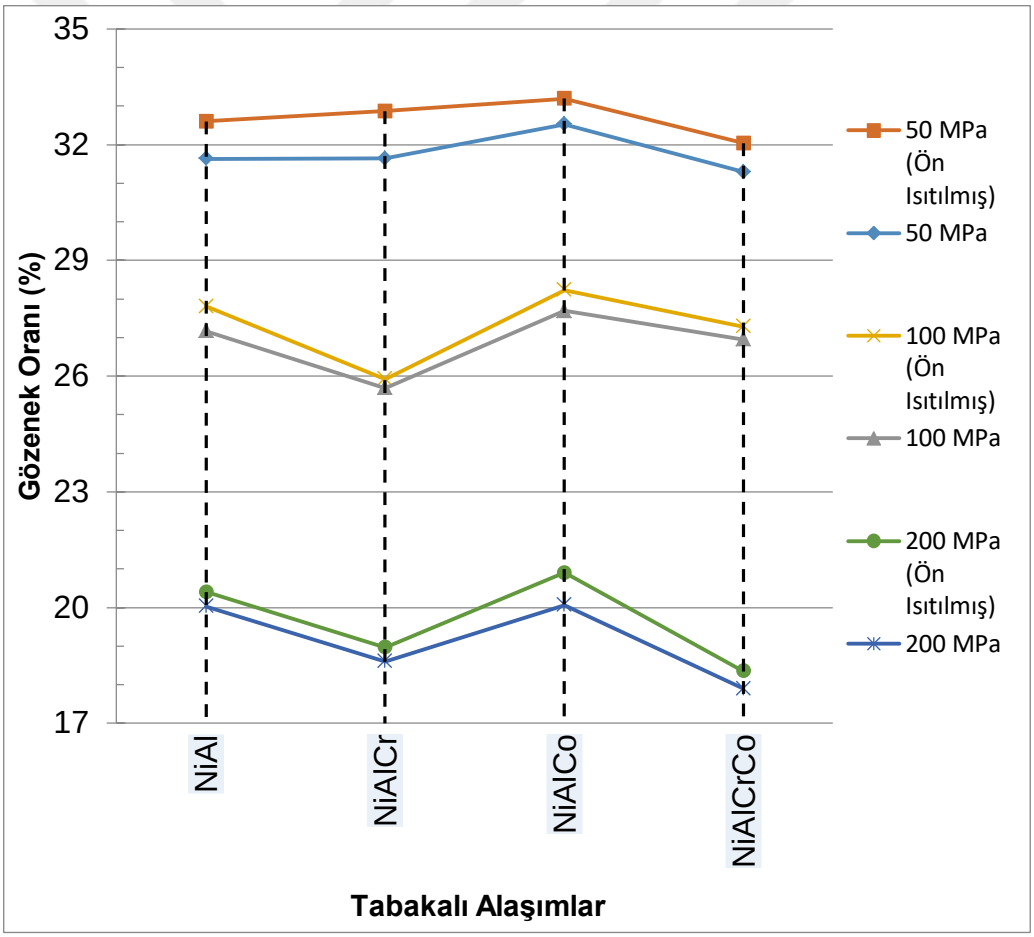
-Ürünler ve reaksiyona giren tozlar arasındaki hacim değişiminden kaynaklanan iç gözenekler. NiAl ve Ni_3Al' in oluşumundaki dâhili hacim değişikliklerinin sırasıyla, %12,6 ve %5,2 olduğu bildirilmiştir. Büzülme yoksa bu hacim değişikliği artık gözeneklilik şeklinde ortaya çıkar ve bu nedenle basınç yardımıyla yoğunlaştırma işlemine gerek duyulur.

Bu çalışmada işlem parametrelerinde değişken olarak seçilen sıkıştırma basıncı, ön ısıtma sıcaklığı ve metal takviye oranları değiştirilerek farklı numuneler elde edilmiştir. Bu numunelerin gözenek oranları Tablo 6. 1' de verilmiştir. Bu değerlere ait grafikler de Şekil 6.2' de gösterilmiştir.

Tablo 6.1 Numunelerin gözenek oranları

Malzeme	**Sıkıştırma basıncı (MPa)**	**Gözenek oranı**	
		Ön ısıtmasız-23 ^oC	**Ön sıtmalı 250 ^oC**
Tabakalı NiAlCr(%3, %6, %10)	50	31,64	32,87
	100	25,69	25,92
	200	18,60	18,97
Tabakalı NiAlCo(%3, %6 ,%10)	50	32,53	33,19
	100	27,69	28,23
	200	20,06	20,90
Tabakalı NiAlCoCr(%3, %6, %10)	50	31,29	32,04
	100	26,95	27,28
	200	17,90	18,35
NiAl	50	31,63	32,60
	100	27,17	27,81
	200	20,03	20,40

Sıkıştırma oranının artmasıyla birlikte toz partiküllerin birbirine teması artar ve gözeneklik azalır. Bununla birlikte temasın artması sentezleme esnasında ham tozların boşluklara düşmeden yanmasını sağlayarak gözenek oluşumuna engel olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan sentezleme öncesi 250 ^{o}C' de ön ısıtma işlemi gözenek oranını arttırmıştır. Ham halde verilen ısı enerjisi nedeniyle meydana gelen genleşmenin, sentezleme reaksiyonunun hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ile birlikte numunelerin büzülmesine zaman kalmadığından dolayı gözenek oranını artırdığı düşünülmektedir. Farklı oranlarda Co ve Cr katkısının gözenek oranını farklı oranlarda arttırdığı tespit edilmiştir. Ancak tek başına Cr katkısı gözenekliği görece azaltmış, Co katkısının gözenek oranını daha fazla artırdığı tespit edilmiştir. Bu durum literatürde bulunan verileri desteklemektedir [12, 15, 16].



Şekil 6.2 NiAl bileşiklerinin presleme basıncı, ön ısıtma ve alaşımlamayla değişen gözenek oranları

6.1.3 Presleme Basıncı Etkisi

50, 100 ve 200 MPa presleme basınçları kullanılarak aynı kalıpta tabakalar halinde preslenen NiAl-NiAlCo-NiAlCr ve NiAlCoCr tozlarının oda sıcaklığı ve 250 ^{o}C' lik ön ısıtma sıcaklıklarında sentezlenmesiyle elde edilen numunelerin makro ve optik mikroyapı fotoğrafları Şekil 6.3 - 6.11' de görülmektedir.

Farklı alaşımlandırılan, 50, 100 ve 200 MPa presleme basıncı ve oda sıcaklığı ile 250 ^{o}C' lik ön ısıtma sıcaklıklarında üretilen numunelerin makro fotoğraflarından sentezleme işleminin başarıyla gerçekleştiği ve numune bütünlüğünün korunduğu görülmektedir (Şekil 6.3 - 6.6). Ancak 200 MPa basınç ve oda sıcaklığında sentezlenen numunelerin bazısında ilk tutuşturmada sentez gerçekleşmemiş, ikinci veya üçüncü tutuşturma işleminde sentezlenme reaksiyonlarının başladığı görülmüştür. Bununla birlikte aynı numunelerde yanma dalgalarında kesiklik, duraklama görülmüştür. Yanma dalgasında kesiklik veya duraklama gerçekleşen numunelerde yanma dalgasının durduğu kesitte geniş gözenekler ve boşluklar tespit edilmiştir.

Sentezlenen numunelerin yüzeylerinden alınan optik mikroyapı fotoğraflarından, gözenekleri homojen dağılmış ideal gözenekli yapının oluştuğu görülmüştür. Bu yapıların gözenekliği artan sıkıştırma basıncıyla hem sentezleme öncesi ve hem de sentezleme sonrasında azaldığı görülmüştür.

6.1.4 Ön Isıtmanın Etkisi

NiAl-NiAlCo-NiAlCr ve NiAlCoCr metal tozları 50, 100 ve 200 MPa presleme basınçları kullanılarak tabakalar halinde preslenmiştir. Bu preslenen metal tozları oda sıcaklığında ve 250 ^{o}C ön ısıtma sıcaklığında tutuşturularak sentezlenmiştir. 50 MPa ve 100 MPa basınçla sıkıştırılan metal tozlarının ön ısıtmasız ve ön ısıtmalı numunelerinin tutuşturma sonrasında yanma dalgasında duraklama veya kesilme görülmemiştir. Ancak 200 MPa basınçla sıkıştırılan metal tozlarının ön ısıtmasız numunelerinde yanma dalgasında duraklama veya kesilme görülmüştür. Bu durum incelendiğinde yanma dalgasının durakladığı veya kesildiği noktanın her defasında aynı bölgede olmadığı, çoğunlukla farklı bölgelerde olduğu tespit edilmiştir.

Tüm presleme değerlerinde ve tüm alaşım türlerinde ön ısıtma uygulanan numunelerin yanma dalgasının, ön ısıtma uygulanmayan numunelere göre daha hızlı ilerlediği gözlemsel olarak tespit edilmiştir. Bu durum, tüm numune boyunca çok hızlı bir şekilde gerçekleşen yanma ilerlemesinin dikkatle gözlenmesi tespit edilmiştir.

6.1.5 Alaşımlamanın Etkisi

%3, %6 ve %10 Co ve Cr metal tozları ayrı ve birlikte Ni-Al karışımına katılmıştır. Değişen presleme basınçlarında ve farklı sentezleme öncesi sıcaklıklarında tutuşturmalar gerçekleştirilmiştir.

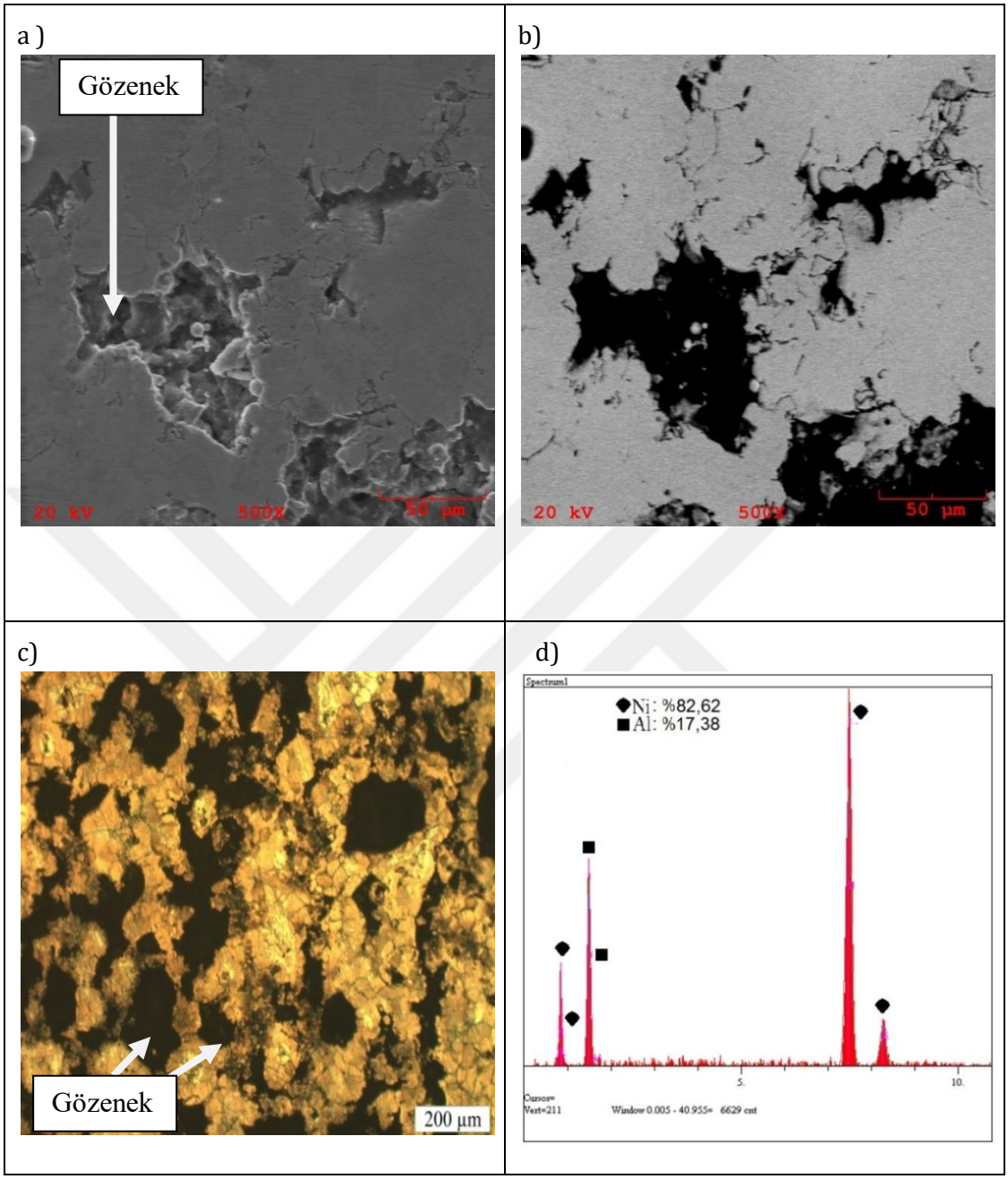
NiAl karışımın tutuşturulması ve sentezlenmesi sürecinde meydana gelen gözlemsel olaylar, Co ve Cr metal tozlarının ilavesi sonucunda bir değişikliğe uğramadığı görülmüştür. Diğer bir deyişle Co, Cr ve birlikte Co-Cr tozlarının katıldığı NiAl karışımlarının tutuşma ve sentez ilerleme davranışında bir farklılık gözlenmemiştir. Buna göre bu çalışmada en çok %10 oranında Cr, Co ve Cr-Co metal tozların NiAl toz karışımına katılmış ve bu metal tozlarının SHS yöntemiyle üretilebildiği görülmüştür.

6.2 Mikroyapı Özellikleri

6.2.1 Alaşımlara Ait Mikroyapı Görüntüleri ve EDS Analizi

6.2.1.1 NiAl alaşımına ait mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi

100 MPa basınçla sıkıştırılan ve oda sıcaklığında tutuşturulan NiAlCr alaşımının optik mikroskop görüntüsü ile SEM-BSE görüntüleri ve bu görüntü bölgesinin EDS analizi Şekilde 6.3' te verilmiştir. Optik mikroskopta görüntüsünde bulunan farklı boyutlardaki gözenekler, yüksek büyütmedeki SEM görüntülerinde de görülmektedir. Bu durum malzeme yapısında mikro ve makro gözenekler olduğunu göstermektedir. SEM görüntüsündeki bölgenin elementel analiz verisinde (EDS) ise ağırlıkça %82,62 Ni ve %17,38 Al bulunması, bu bölgenin NiAl ve Ni_3Al fazlarından meydana geldiğini göstermektedir. Bu sonuç literatürde bulunan verileri desteklemektedir [50, 51].



Şekilde 6.3 100 MPa basınçla sıkıştırılan ve oda sıcaklığında tutuşturulan NiAl alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir.

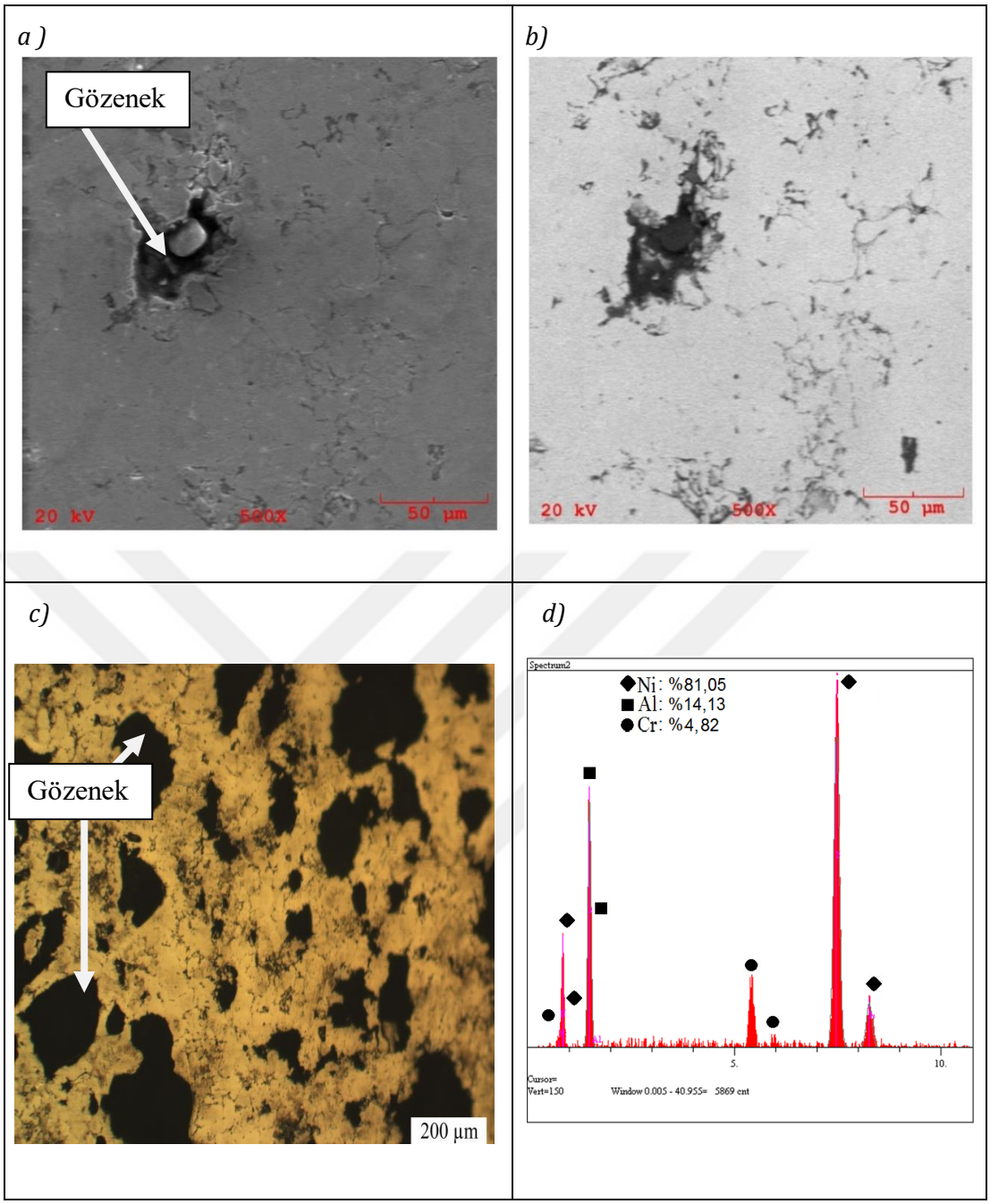
6.2.1.2 NiAlCr alaşımına ait mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri

Şekilde 6.4' te 50 MPa basınçla sıkıştırılan ve ateşleme öncesi 250 ^{o}C ön ısıtılan NiAlCr alaşımının optik mikroskop görüntüsü ile SEM-BSE görüntüleri ve bu görüntü bölgesinin EDS analizi verilmiştir.

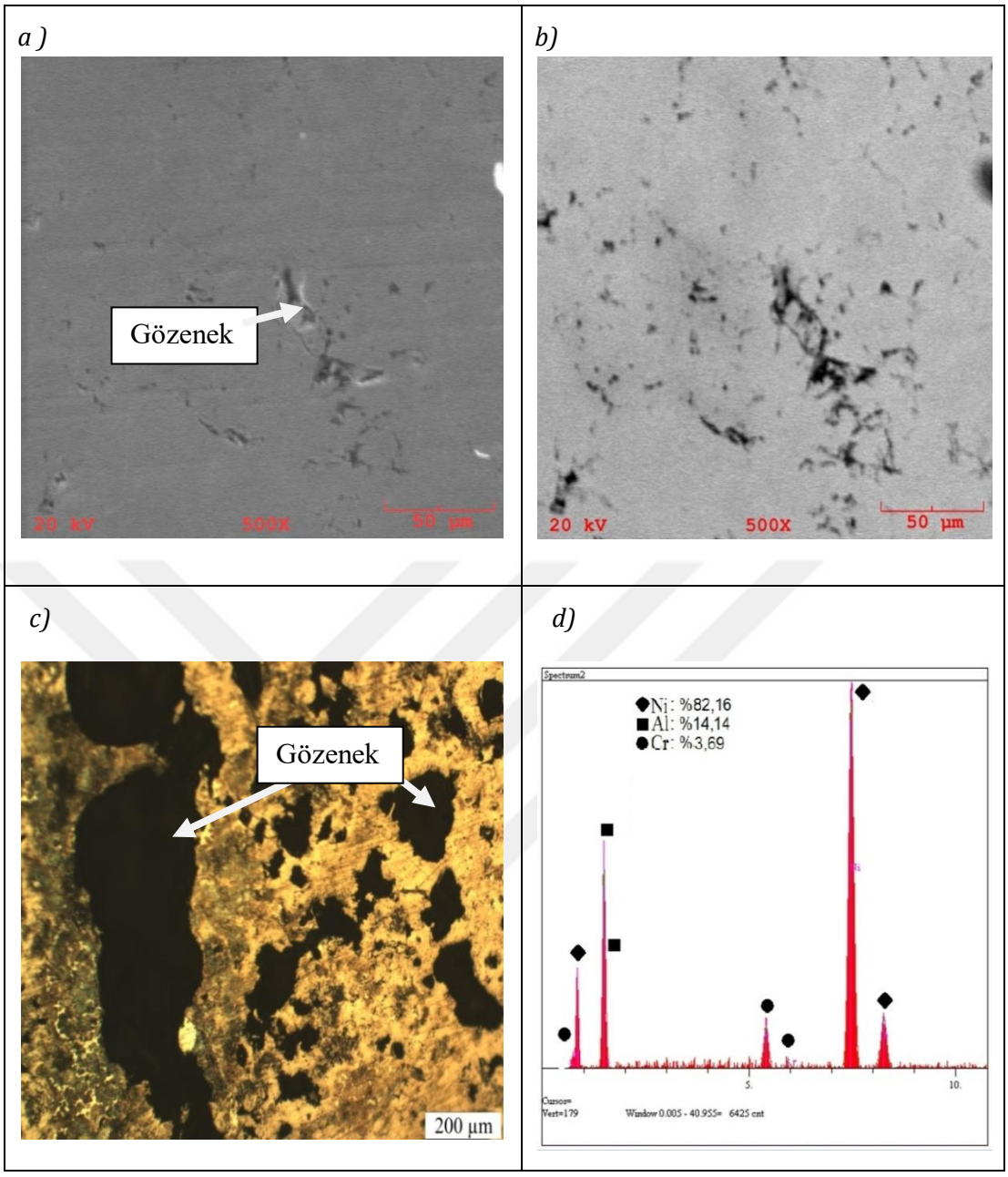
Şekilde 6.5' te 100 MPa basınçla sıkıştırılan ve oda sıcaklığında tutuşturulan NiAlCr alaşımının optik mikroskop görüntüsü ile SEM-BSE görüntüleri ve bu görüntü bölgesinin EDS analizi verilmiştir.

Şekilde 6.6' te 200 MPa basınçla sıkıştırılan ve oda sıcaklığında tutuşturulan NiAlCr alaşımının optik mikroskop görüntüsü ile SEM-BSE görüntüleri ve bu görüntü bölgesinin EDS analizi verilmiştir.

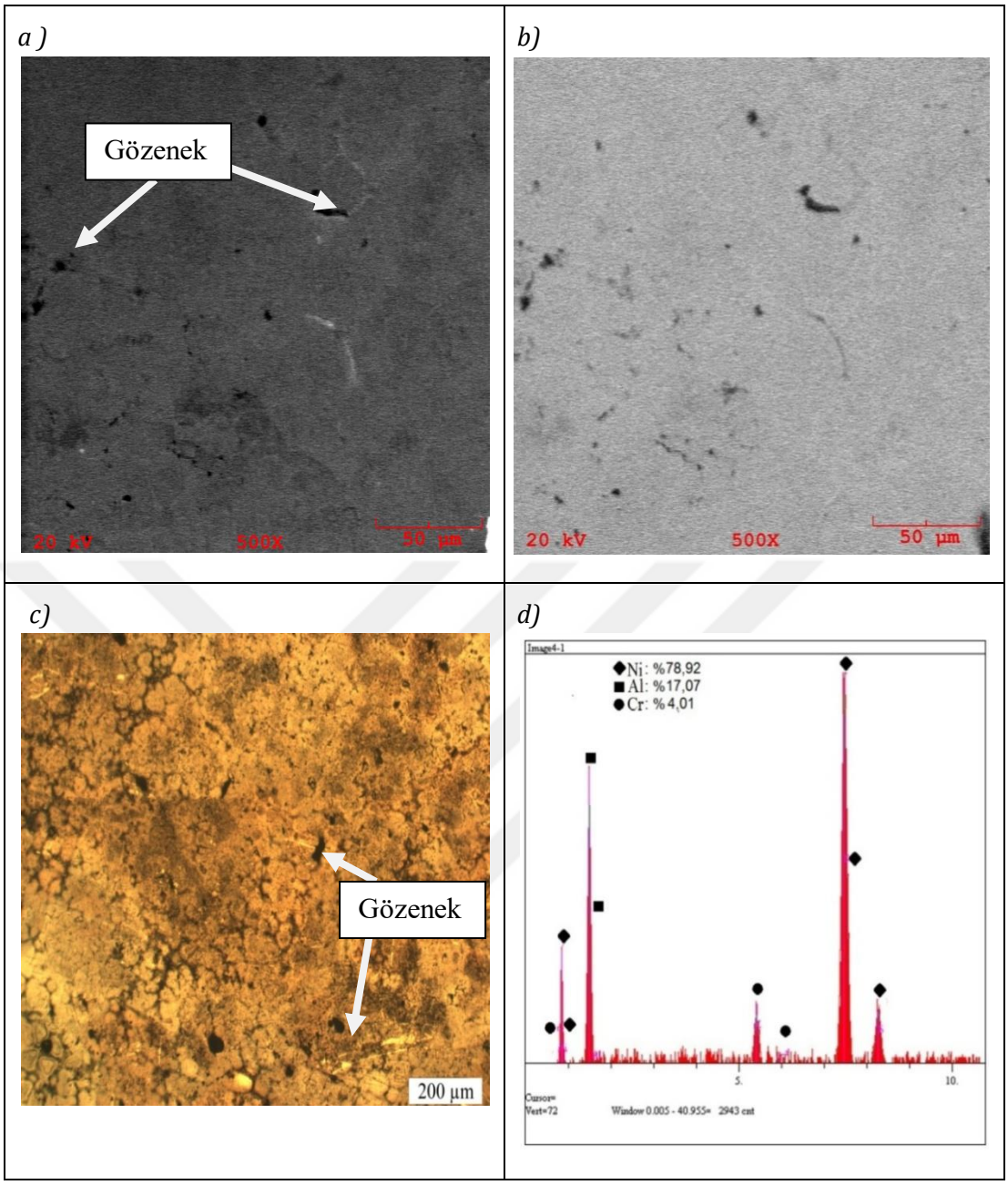
Optik mikroskop görüntüsünde bulunan farklı boyutlardaki gözenekler, yüksek büyütmedeki SEM görüntülerinde de görülmektedir. Bu durum malzeme yapısında mikro ve makro gözenekler olduğunu göstermektedir. 50 MPa basınçtan 200 MPa basınç değerine sıkıştırma değeri arttıkça gözeneklerin azaldığı görülmektedir. Üç numunenin SEM görüntüsündeki bölgenin elementel analiz verisinde (EDS) ise ağırlıkça %82,16-79,92 arasında Ni, %17,07 -14,13 arasında Al ve %4,82- 3,69 Cr bulunması, bu her üç numunenin bu bölgesinin B2 yapısı NiAl ve Ni_3Al fazlarından meydana geldiğini göstermektedir. Bu sonuç literatürde bulunan verileri desteklemektedir [51].



Şekil 6.4 50 MPa basınç ve 250 ^{o}C ön ısıtma ile üretilen NiAlCr alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir.



Şekil 6.5 100 MPa basınç ve oda sıcaklığında tutuşturularak üretilen NiAlCr alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir.



Şekil 6.6 200 MPa basınç ve oda sıcaklığında tutuşturularak üretilen NiAlCr alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir.

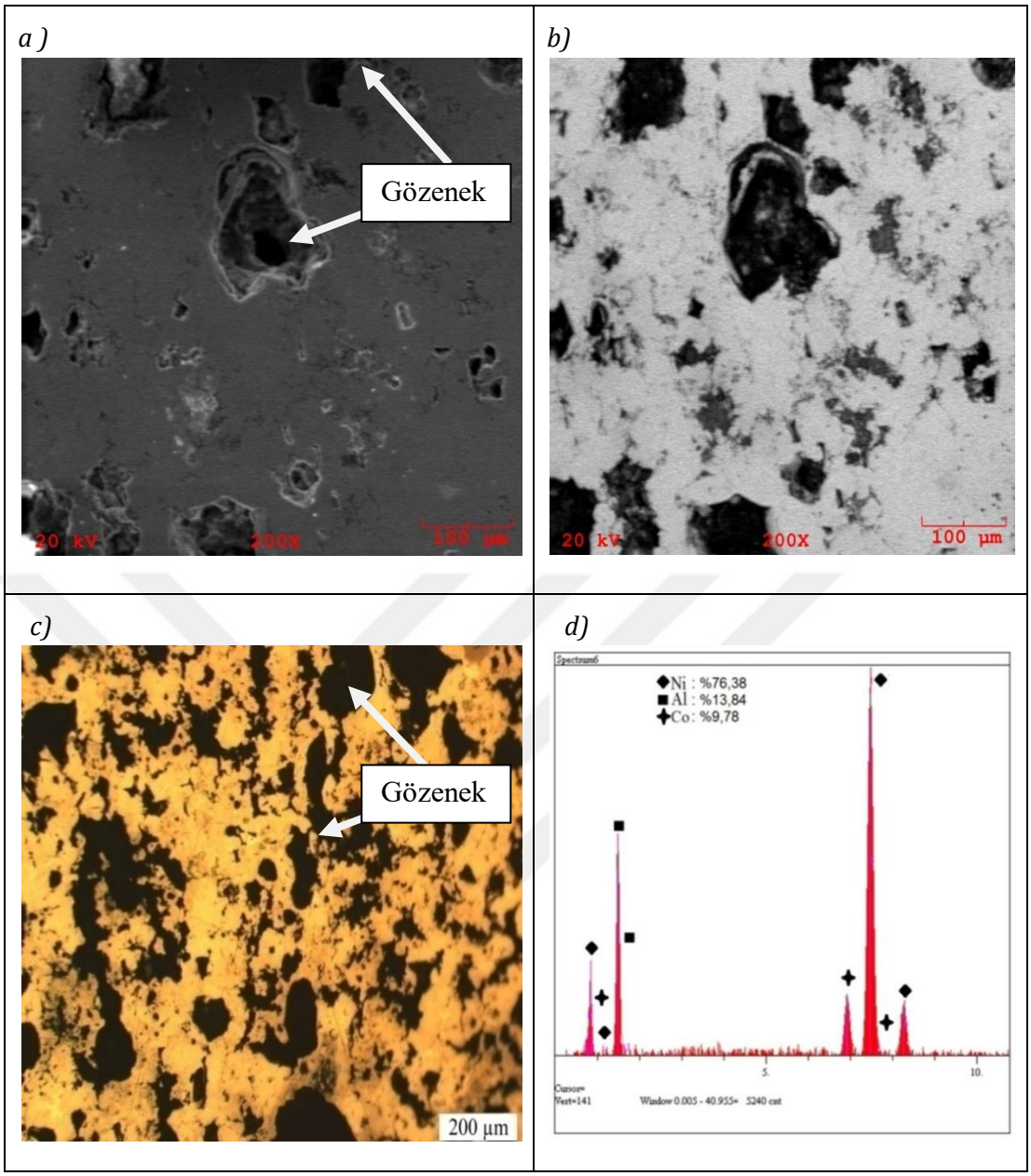
6.2.1.3 NiAlCo alaşımına ait mikroyapı görüntüleri

Şekilde 6.7' de 50 MPa basınçla sıkıştırılan ve ateşleme öncesi 250 ^{o}C ön ısıtılan NiAlCo alaşımının optik mikroskop görüntüsü ile SEM-BSE görüntüleri ve bu görüntü bölgesinin EDS analizi verilmiştir.

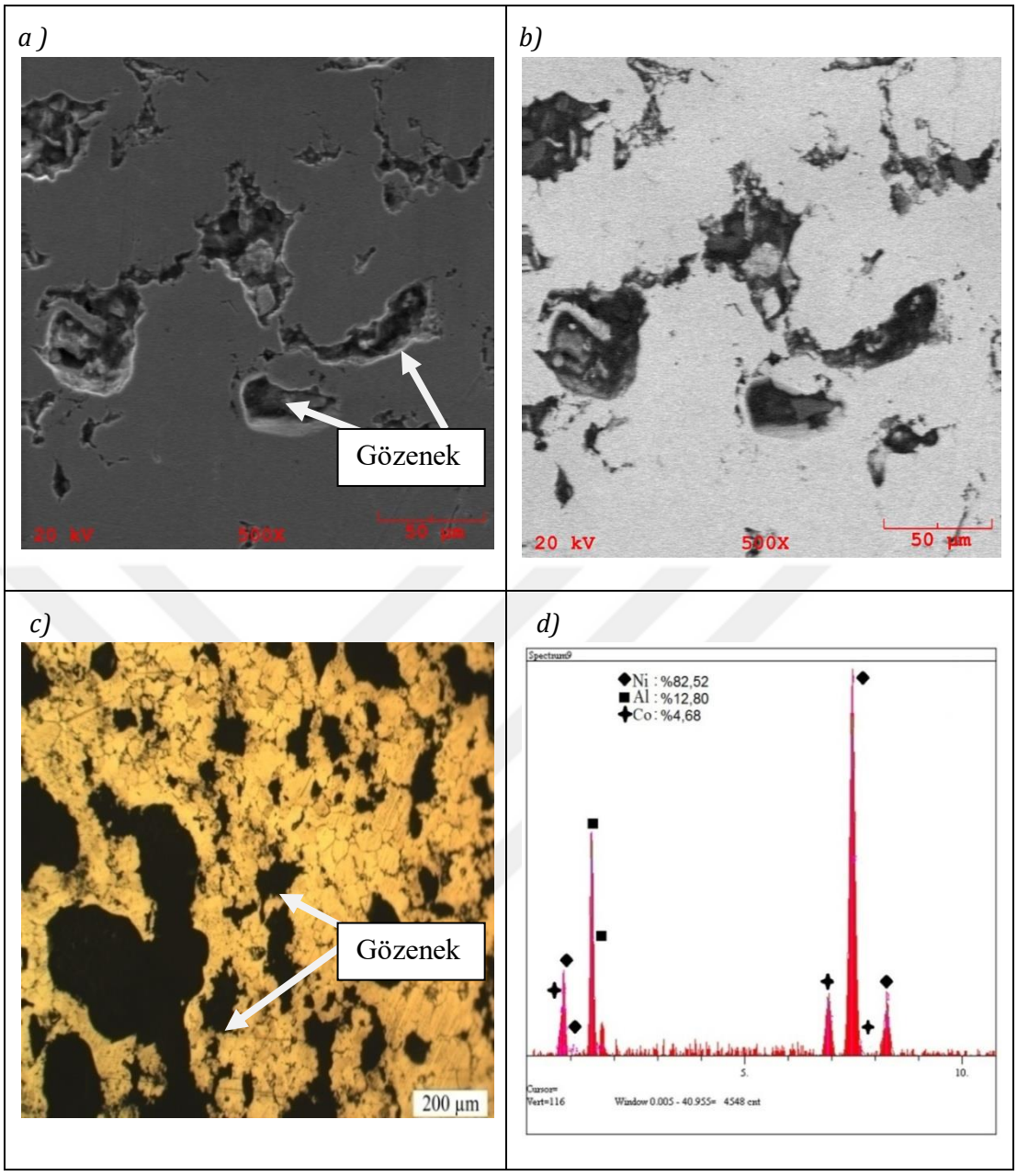
Şekilde 6.8' de 100 MPa basınçla sıkıştırılan ve ateşleme öncesi 250 ^{o}C ön ısıtılan NiAlCo alaşımının optik mikroskop görüntüsü ile SEM-BSE görüntüleri ve bu görüntü bölgesinin EDS analizi verilmiştir.

Şekilde 6.9' da 200 MPa basınçla sıkıştırılan ve oda sıcaklığında tutuşturulan NiAlCo alaşımının optik mikroskop görüntüsü ile SEM-BSE görüntüleri ve bu görüntü bölgesinin EDS analizi verilmiştir.

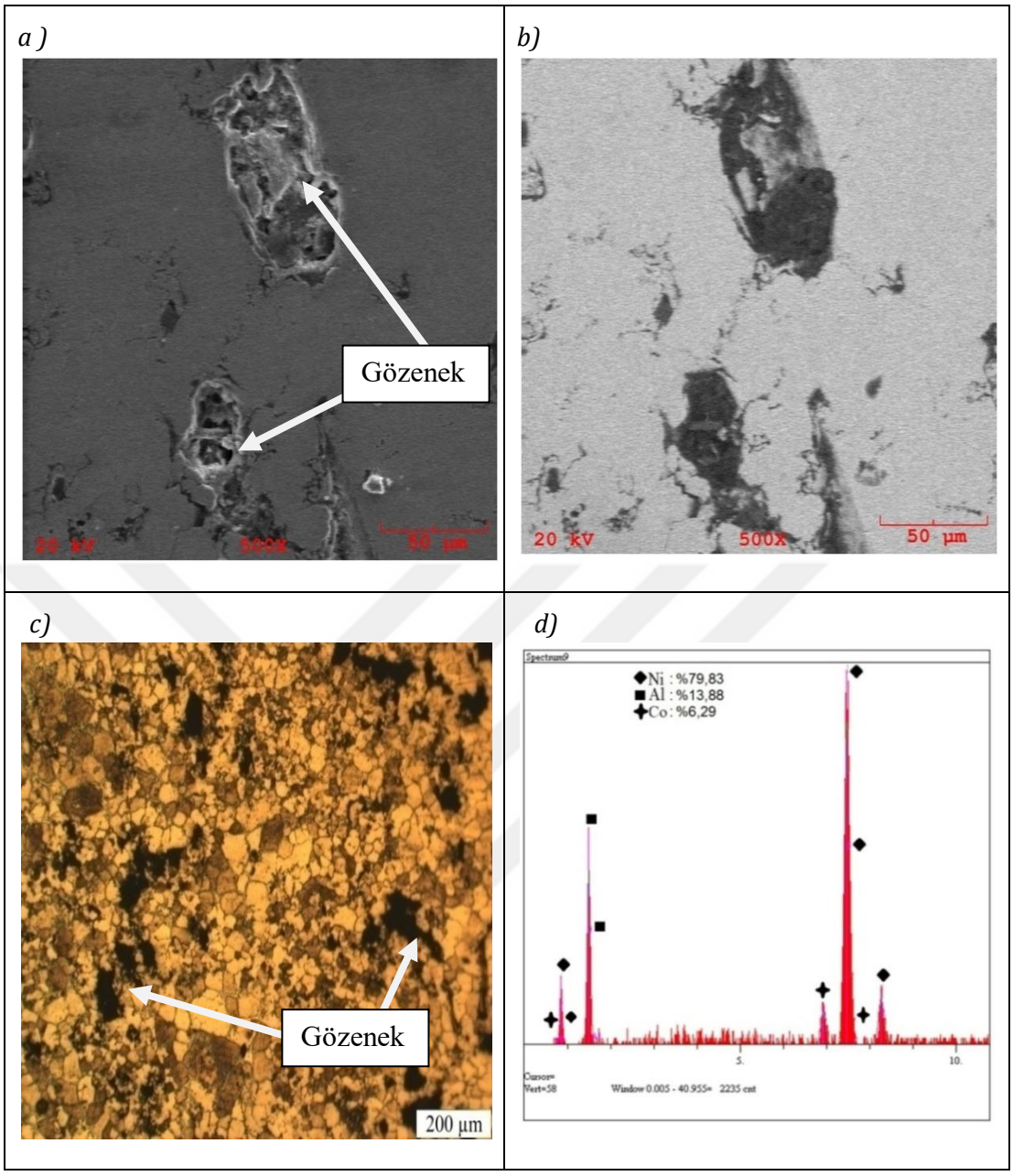
Optik mikroskop görüntüsünde bulunan farklı boyutlardaki gözenekler, yüksek büyütmedeki SEM görüntülerinde de görülmektedir. Bu durum malzeme yapısında mikro ve makro gözenekler olduğunu göstermektedir. 50 MPa basınçtan 200 MPa basınç değerine sıkıştırma değeri arttıkça gözeneklerin azaldığı görülmektedir. Üç numunenin SEM görüntüsündeki bölgenin elementel analiz verisinde (EDS) ise ağırlıkça %82,52 - 76,38 arasında Ni, %13,86 -12,80 arasında Al ve %9,78- 4,68 Co bulunması, bu her üç numunenin taranan bu bölgesinin B2 yapısı NiAl ve Ni_3Al fazlarından meydana geldiğini, NiAl fazıyla aynı kafes yapısına sahip CoAl fazı oluştuğunu göstermektedir. Bu sonuç literatürde bulunan verileri desteklemektedir [5, 51].



Şekil 6.7 50 MPa basınç ve 250 ^{o}C ön ısıtma ile üretilen NiAlCo alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir.



Şekil 6.8 100 MPa basınç ve 250 °C ön ısıtma ile üretilen NiAlCo alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir.



Şekil 6.9 200 MPa basınç ve oda sıcaklığında tutuşturularak ile üretilen NiAlCo alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir.

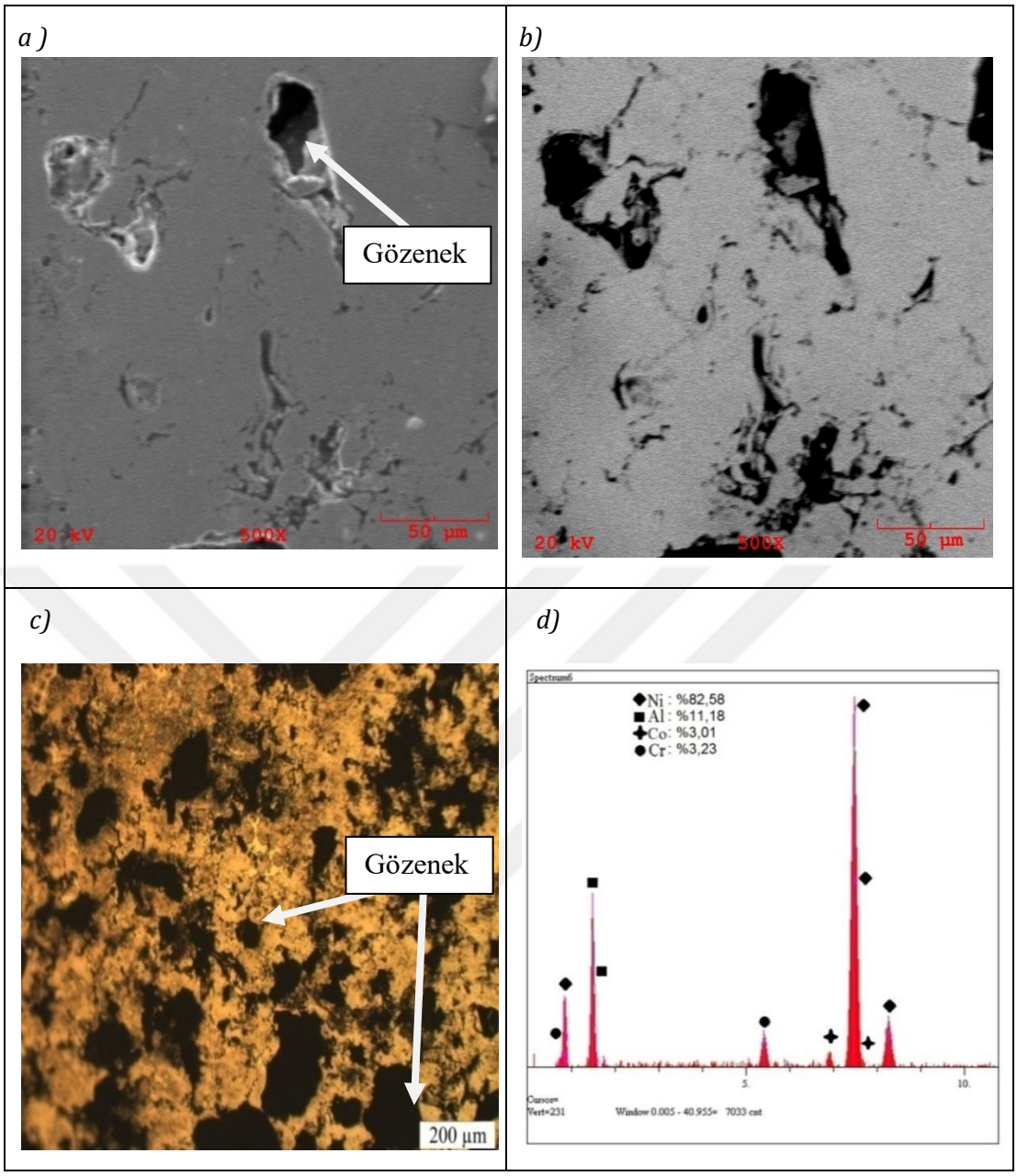
6.2.1.4 NiAlCoCr alaşımına ait mikroyapı görüntüleri

Şekilde 6.10‘ da 50 MPa basınçla sıkıştırılan ve ateşleme öncesi 250 ^{o}C ön ısıtılan NiAlCoCr alaşımının optik mikroskop görüntüsü ile SEM-BSE görüntüleri ve bu görüntü bölgesinin EDS analizi verilmiştir.

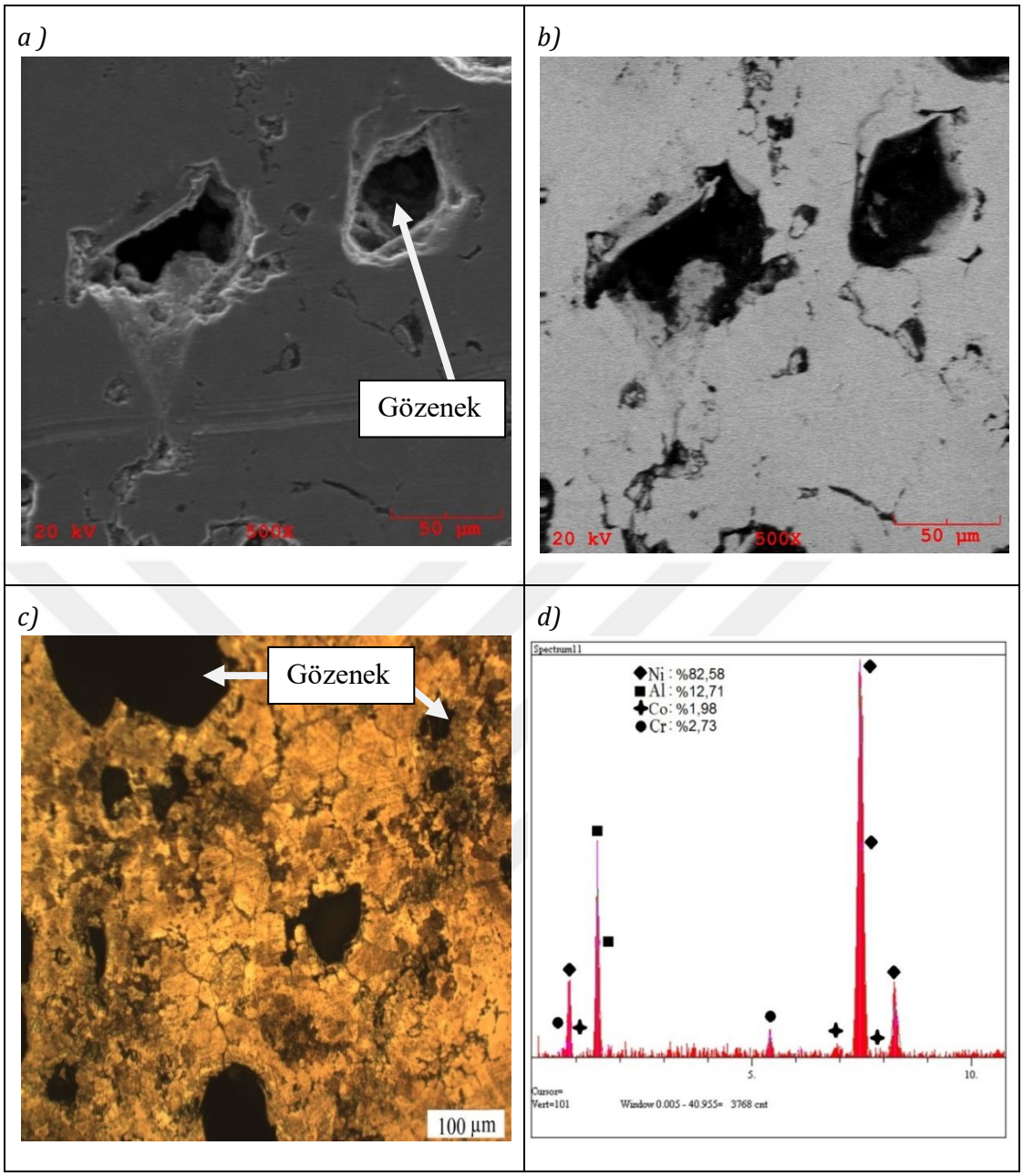
Şekilde 6.11’ de 100 MPa basınçla sıkıştırılan ve ateşleme öncesi 250 ^{o}C ön ısıtılan NiAlCo alaşımının optik mikroskop görüntüsü ile SEM-BSE görüntüleri ve bu görüntü bölgesinin EDS analizi verilmiştir.

Şekilde 6.12’ de 200 MPa basınçla sıkıştırılan ve ateşleme öncesi 250 ^{o}C ön ısıtılan NiAlCo alaşımının optik mikroskop görüntüsü ile SEM-BSE görüntüleri ve bu görüntü bölgesinin EDS analizi verilmiştir.

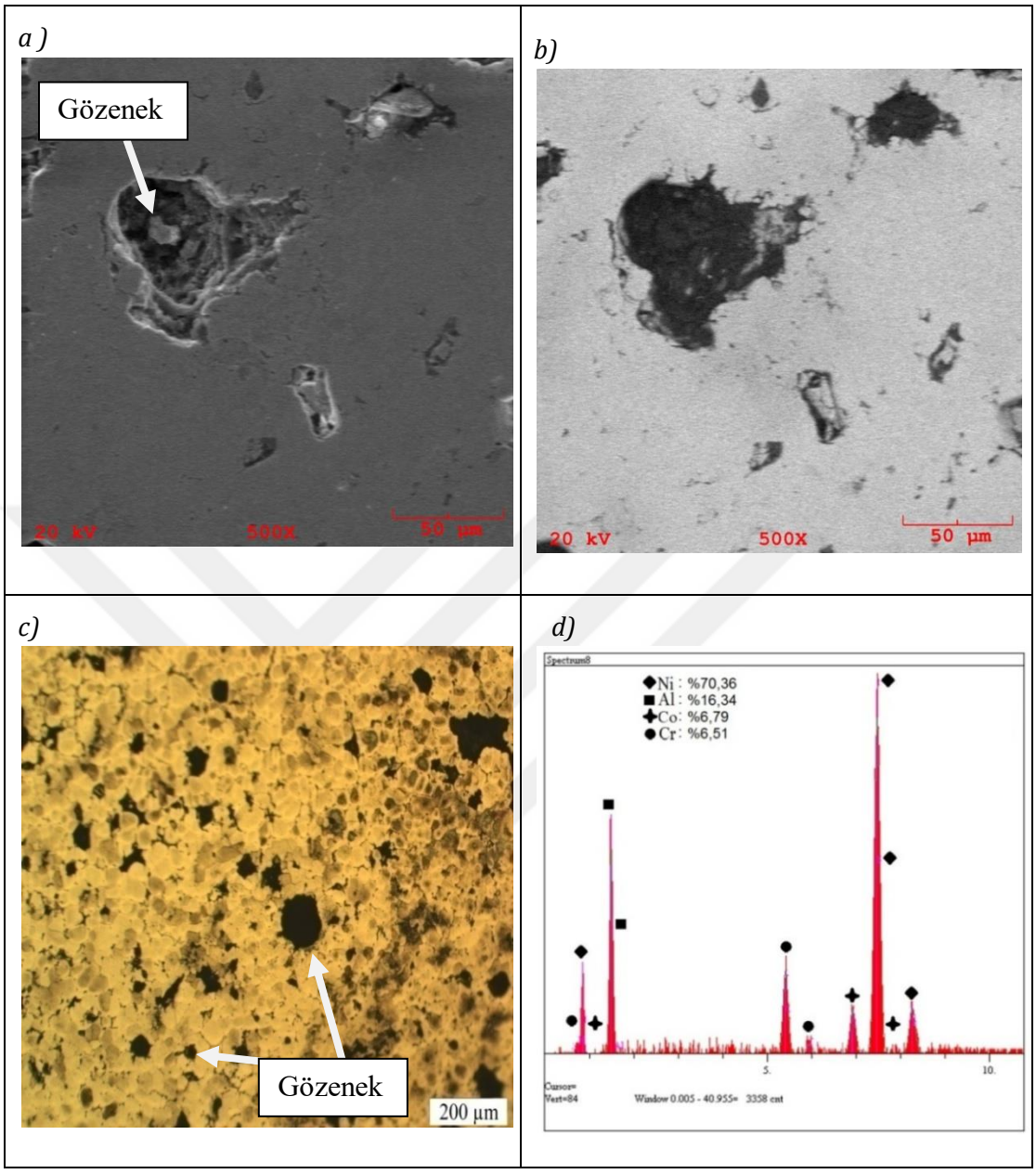
Optik mikroskop görüntüsünde bulunan farklı boyutlardaki gözenekler, yüksek büyütmedeki SEM görüntülerinde de görülmektedir. Bu durum malzeme yapısında mikro ve makro gözenekler olduğunu göstermektedir. 50 MPa basınçtan 200 MPa basınç değerine sıkıştırma değeri arttıkça gözeneklerin azaldığı görülmektedir. Üç numunenin SEM görüntüsündeki bölgenin elementel analiz verisinde (EDS) ise ağırlıkça %82,58-70,36 arasında Ni, %16,34 -11,18 arasında Al, %6,79- 1,98 Co ve %6,51- 2,73 Co bulunması, bu her üç numunenin taranan bu bölgesinin B2 yapısı NiAl ve Ni_3Al fazlarından meydana geldiğini, NiAl fazıyla aynı kafes yapısına sahip CoAl fazı oluştuğunu göstermektedir. Bu sonuç literatürde bulunan verileri desteklemektedir [50, 51].



Şekil 6.10 50 MPa basınç ve 250 ^{o}C ön ısıtma ile üretilen NiAlCoCr alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir.



Şekil 6.11 100 MPa basınç ve 250 °C ön ısıtma ile üretilen NiAlCoCr alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir.



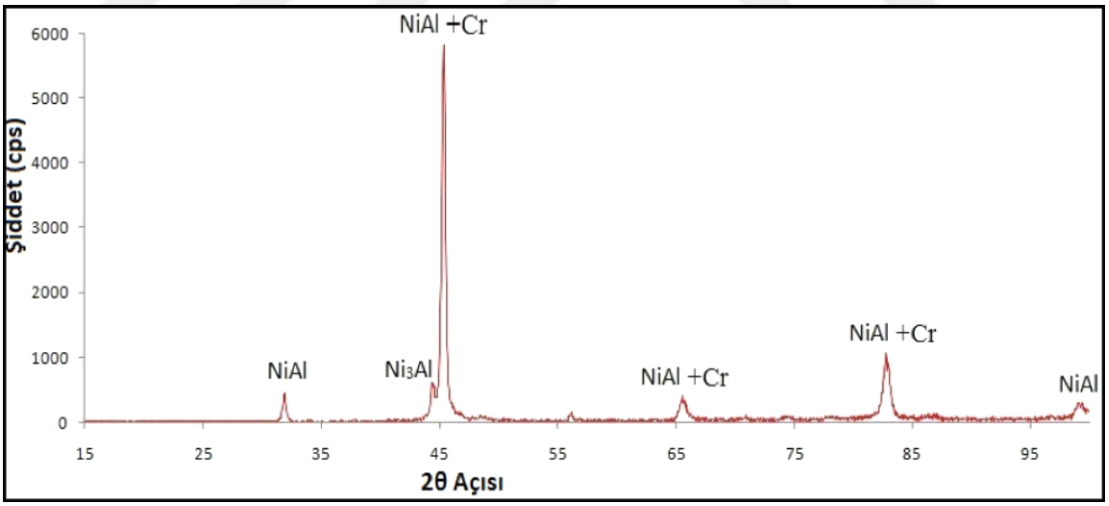
Şekil 6.12 200 MPa basınç ve 250 °C ön ısıtma ile üretilen NiAlCoCr alaşımının a)SEM, b)BSE, c) optik mikroskop görüntüsü ve bu görüntü bölgesinin d) EDS analizi verilmiştir.

6.2.2 Alaşımlara Ait XRD Analizleri

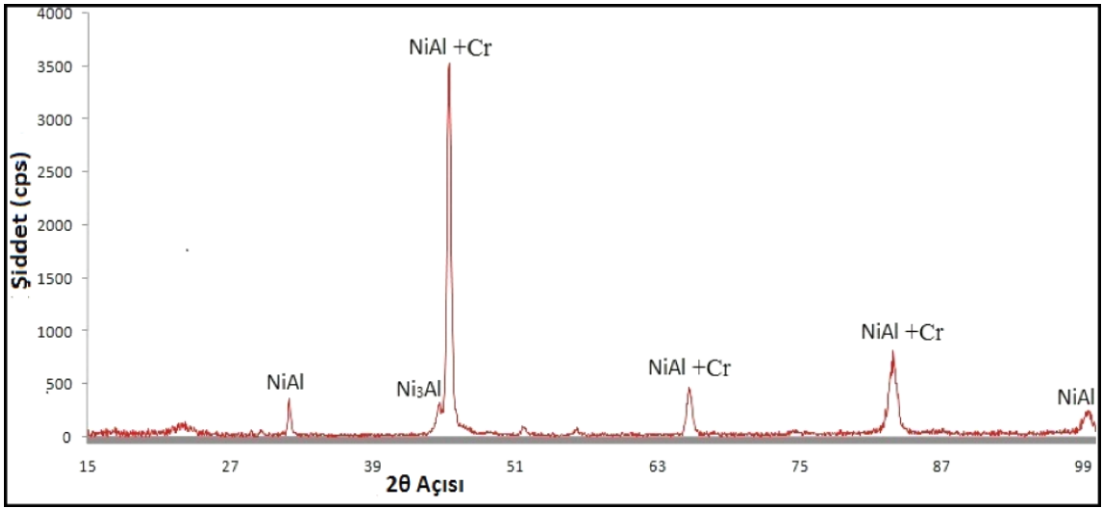
NiAl ve takviye elementli NiAl bileşiklerinin presleme basıncı ve ön ısıtma parametrelerine göre gruplandırılarak bileşiklerin XRD analizleri aşağıda belirtilmiştir.

6.2.2.1 NiAlCr alaşımlarına ait XRD Analizli

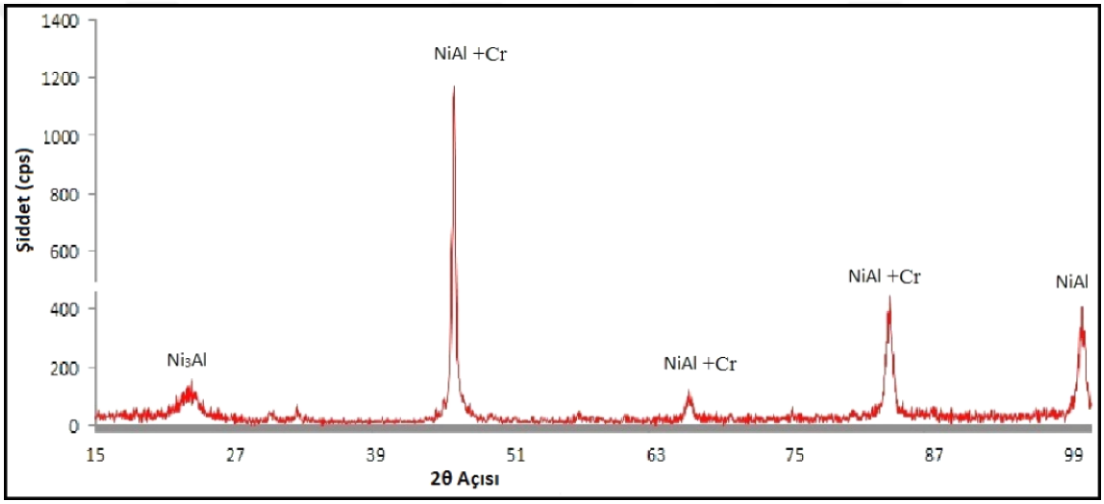
NiAlCr alaşımının ön ısıtılmış (Şekil 6.13) ve ön ısıtılmayan (Şekil 6.14) 50 MPa basınçla preslenmiş numunelerin XRD analizinde yapının büyük oranda NiAl yapısında olduğu görülmektedir. Cr pikleri ile NiAl piklerinin çakıştığı tespit edilmiş ve oldukça düşük oranda Ni_3Al fazı da tespit edilmiştir. Bu sonuç literatürde bulunan verileri desteklemektedir[51]. 100 MPa basınçla preslenmiş ve ön ısıtılmış (Şekil 6.15) numunede de benzer faz yapısı tespit edilmiştir. Ancak aynı basınçta ön ısıtma yapılmayan (Şekil 6.16) numunede Ni_3Al faz oranının arttığı ve bunun yanında $NiAl_3$yapısının da teşekkül etmiştir. 200 MPa ön ısıtılmamış numunede (Şekil 6.17) Ni_3Al faz oranının daha da arttığı ve yine $NiAl_3$ yapısının da teşekkül ettiği tespit edilmiştir.



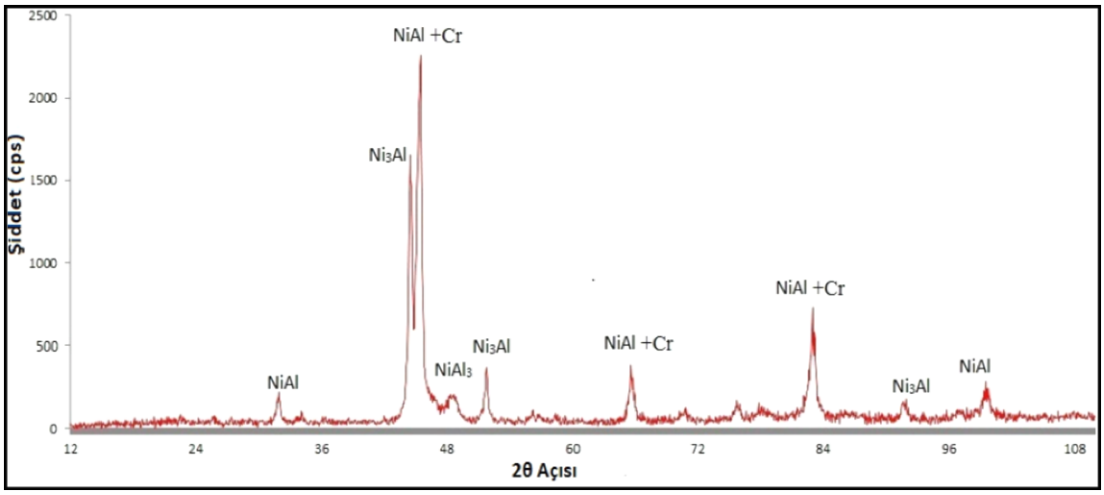
Şekil 6.13 NiAlCr (50 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği



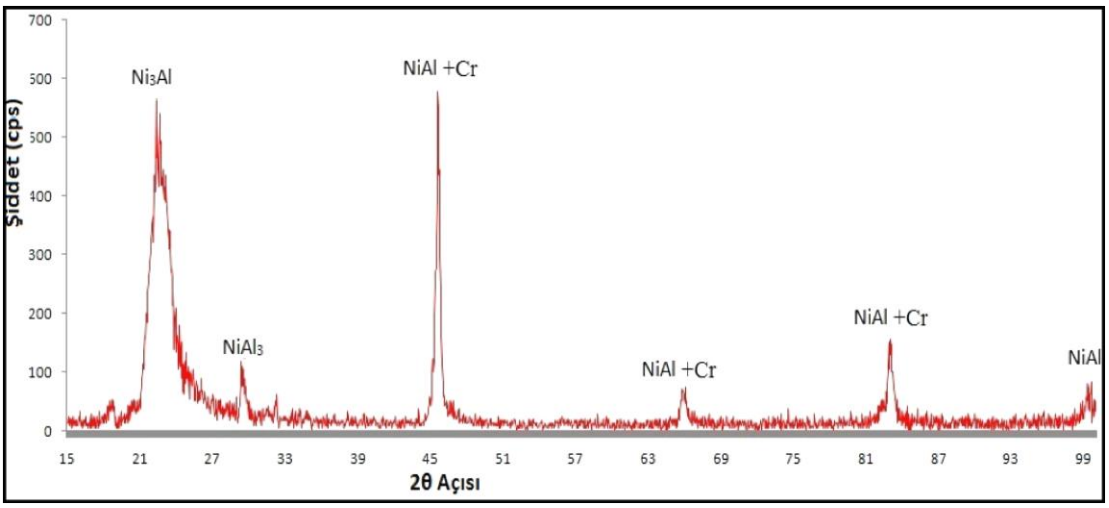
Şekil 6.14 NiAlCr (50 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği



Şekil 6.15 NiAlCr (100 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği



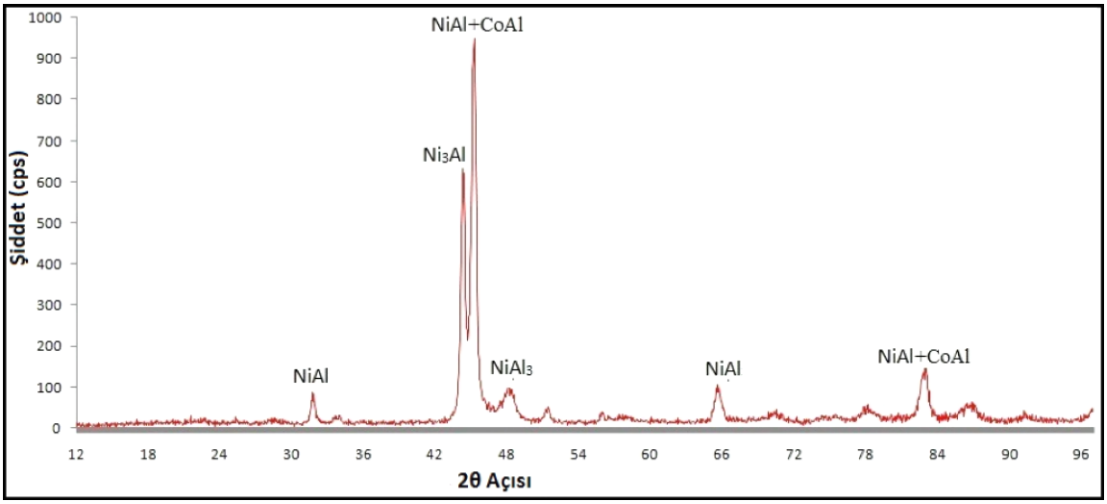
Şekil 6.16 NiAlCr (100 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği



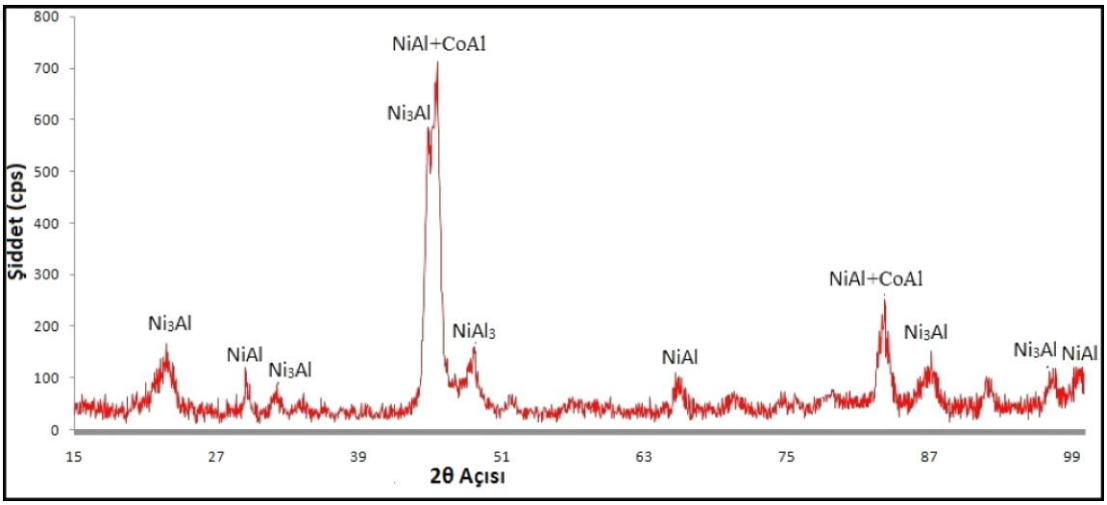
Şekil 6.17 NiAlCr (200 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği

6.2.2.2 NiAlCo alaşımlarına ait XRD Analizli

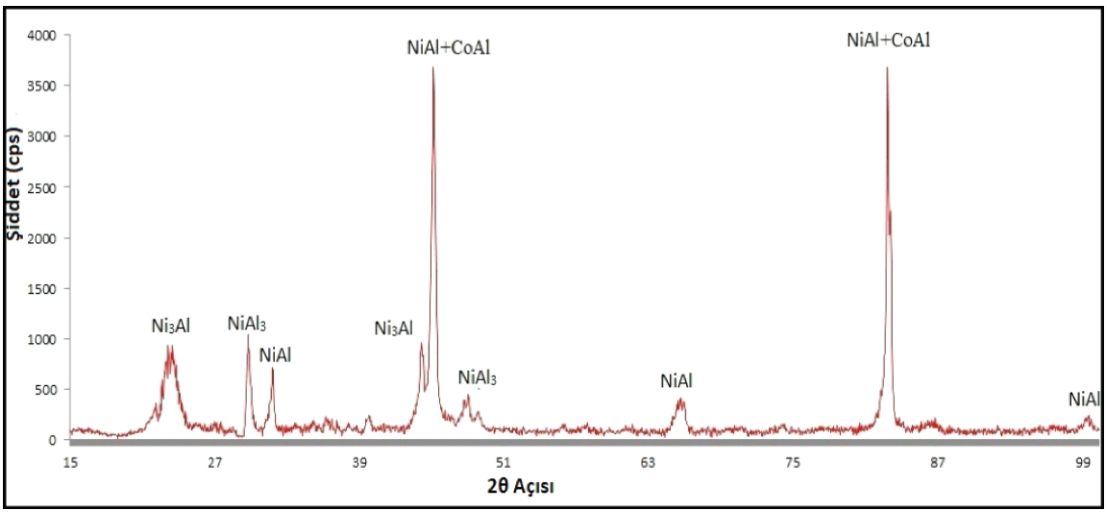
NiAlCo alaşımlarının XRD analizlerinde NiAl pikleriyle çakışan CoAl pikleri tespit edilmiştir. Bu sonuç literatürde bulunan verileri desteklemektedir [5, 14]. NiAlCo alaşımının ön ısıtılmış ve ön ısıtılmamış 50 MPa basınçla preslenmiş numunelerin XRD analizinde (Şekil 6.18 ve Şekil 6.19) yapının daha çok NiAl yapısında olduğu, bunun yanında Ni_3Al yapısının olduğu ve düşük oranda $NiAl_3$ fazı tespit edilmiştir. Ancak ön ısıtılmamış numunede Ni_3Al piklerinin yüksek olduğu görülmüştür. 100 MPa basınçla preslenen ön ısıtılmış ve ön ısıtılmamış numunelerde (Şekil 6.20 ve Şekil 6.21), 50 MPa basınçla üretilen numunelerin analizine benzer sonuçlar tespit edilmiştir. Farklı olarak $NiAl_3$ piklerinin arttığı tespit edilmiştir. 200 MPa basınçta üretilen numunelerin XRD analizleri (Şekil 6.22 ve Şekil 6.23), 50 MPa ve 100 MPa basınçta üretilen numunelerin analizlerine benzer olduğu görülmüştür.



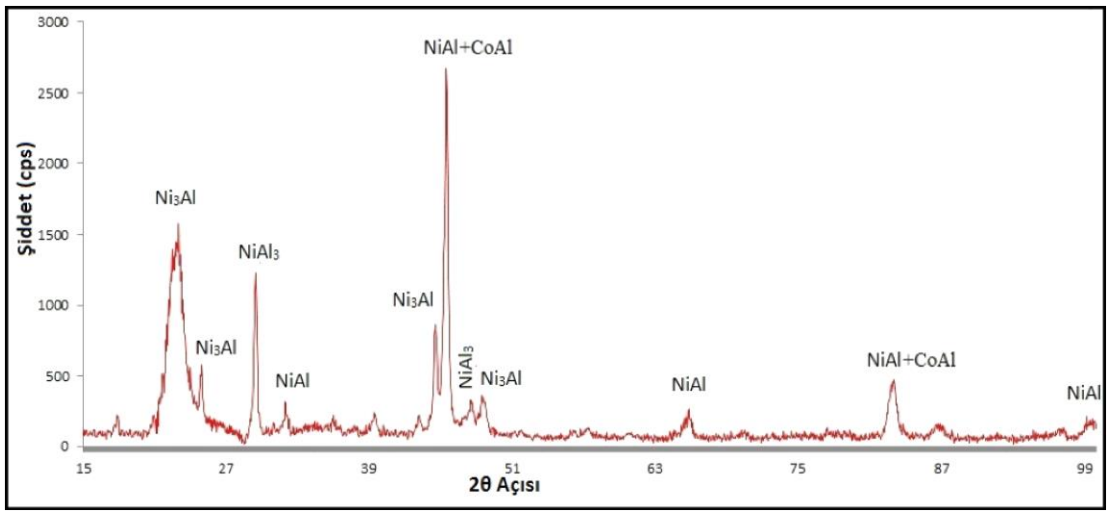
Şekil 6.18 NiAlCo (50 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği



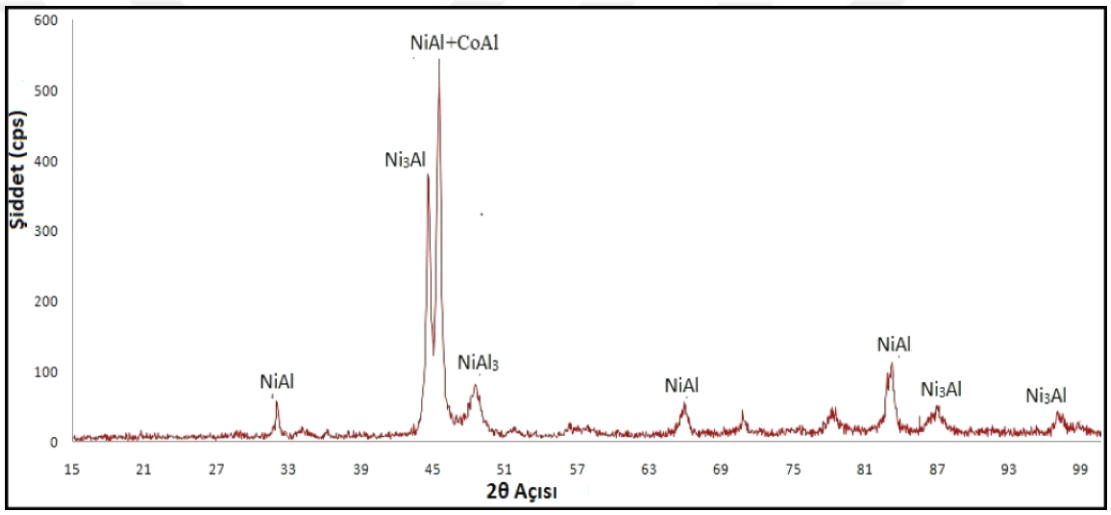
Şekil 6.19 NiAlCo (50 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği



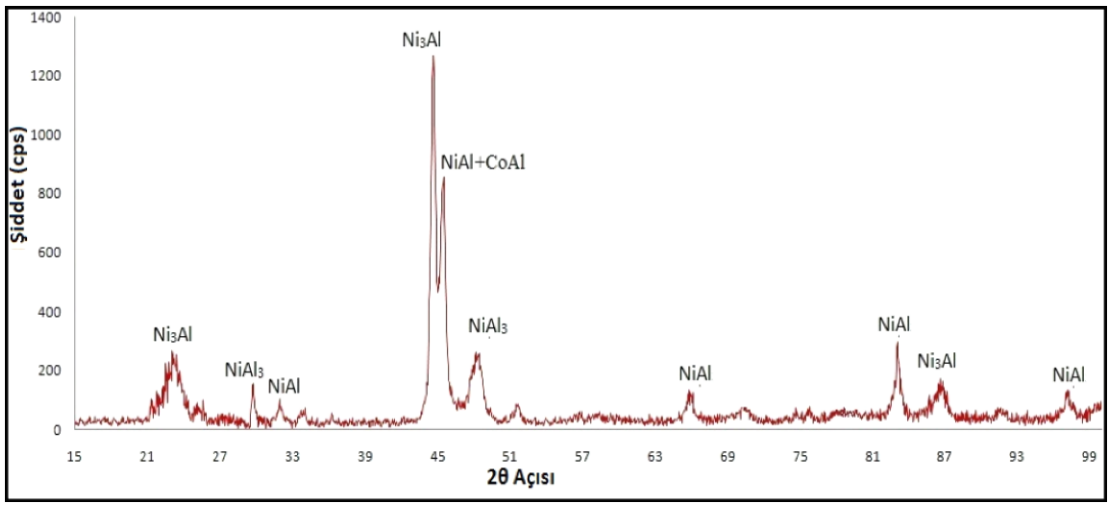
Şekil 6.20 NiAlCo (100 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği



Şekil 6.21 NiAlCo (100 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği



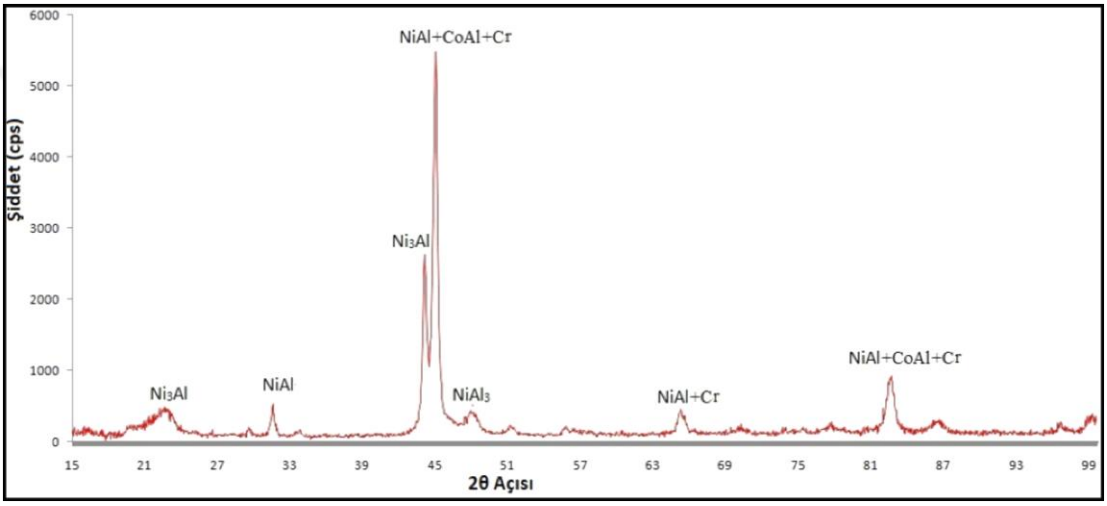
Şekil 6.22 NiAlCo (200 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği



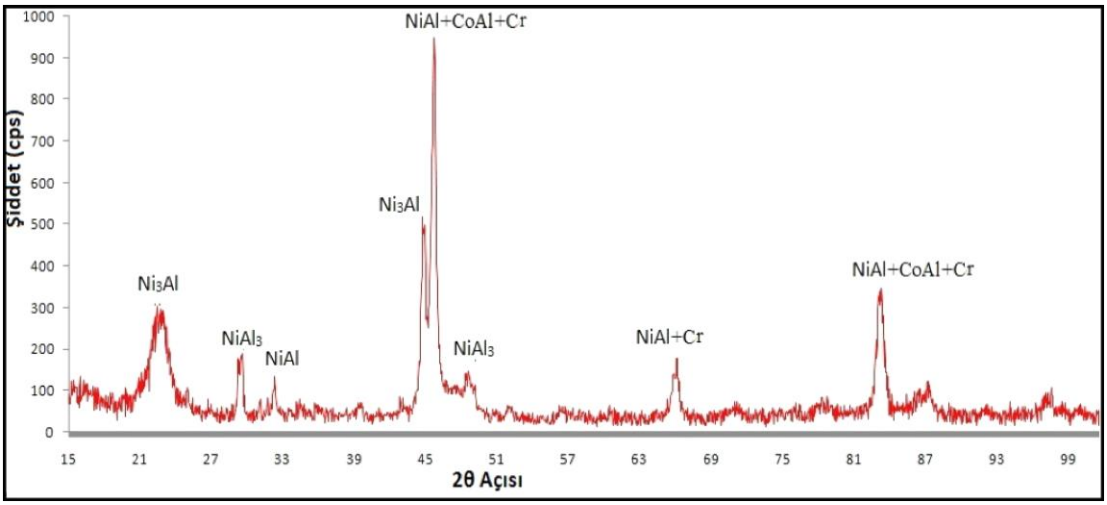
Şekil 6.23 NiAlCo (200 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği

6.2.2.3 NiAlCoCr alaşımlarına ait XRD Analizli

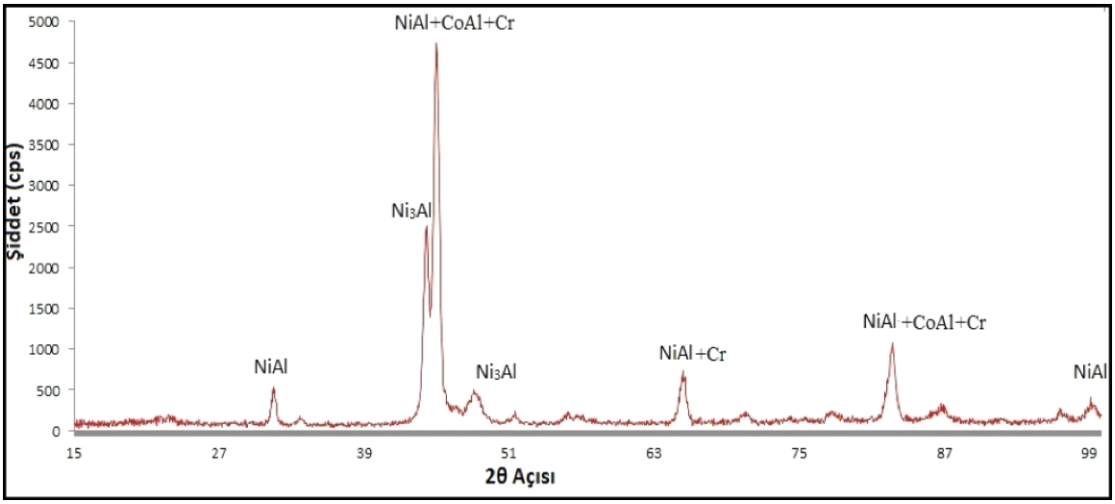
NiAlCoCr alaşımlarının XRD analizlerinde (Şekil 6.24, 6.25, 6.26, 6.27, 6.28 ve 6.29) baskın fazın NiAl olduğu ve bununla birlikte Ni_3Al fazının da bulunduğu, NiAl pikleriyle çakışan CoAl ve Cr pikleri de tespit edilmiştir. Bu durum literatürdekiverileri desteklemektedir [5, 14, 51]. NiAlCoCr alaşımının tüm presleme değerlerinde ön ısıtma işlemi yapılmayan numunelerde $NiAl_3$piki tespit edilirken ön ısıtma uygulanan numunelerinde tespit edilmemiştir. Aynı şekilde ön ısıtma işlemi yapılmayan numunelerde daha şiddetli Ni_3Al pikleri tespit edilmiştir. [5, 14].



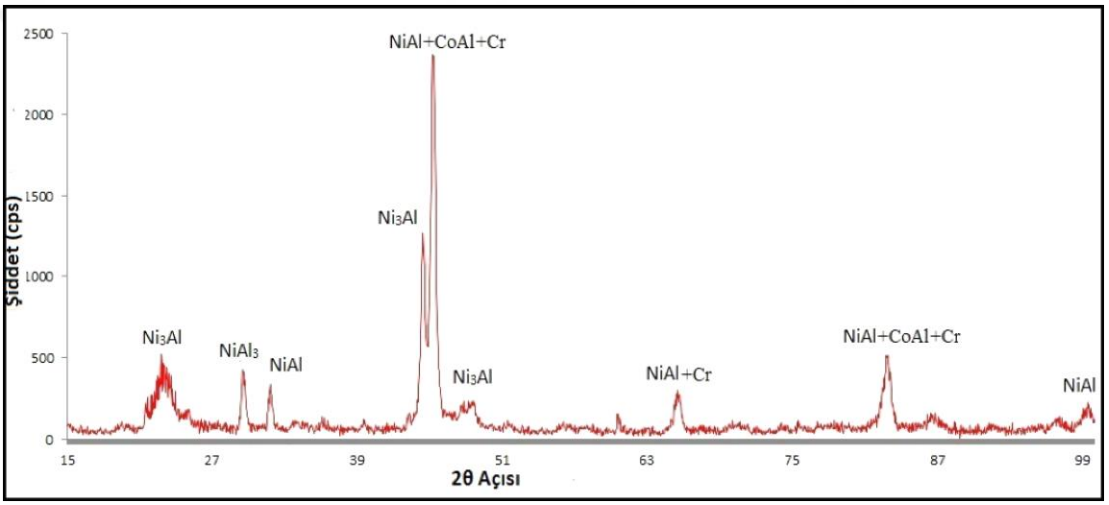
Şekil 6.24 NiAlCoCr (50 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği



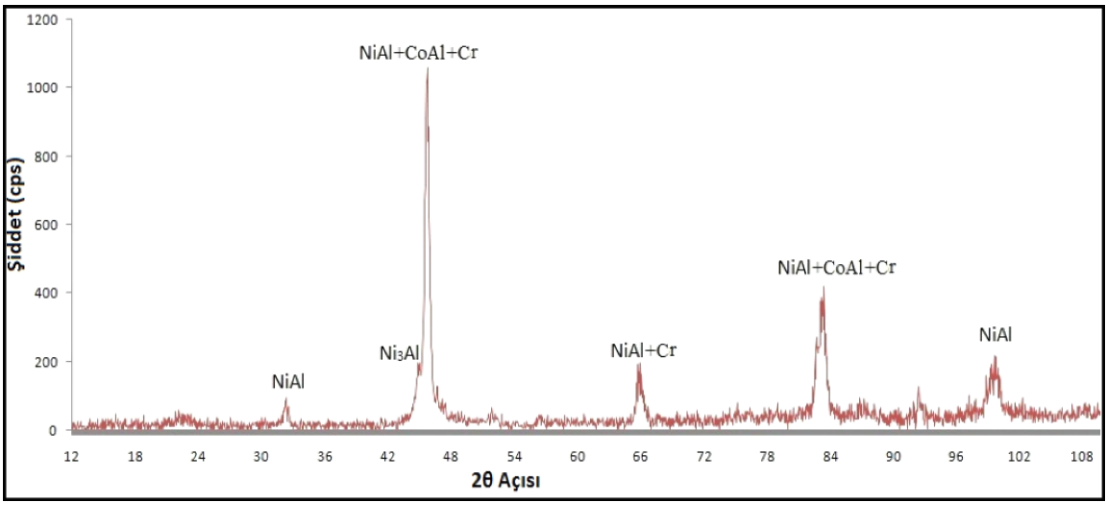
Şekil 6.25 NiAlCoCr (50 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği



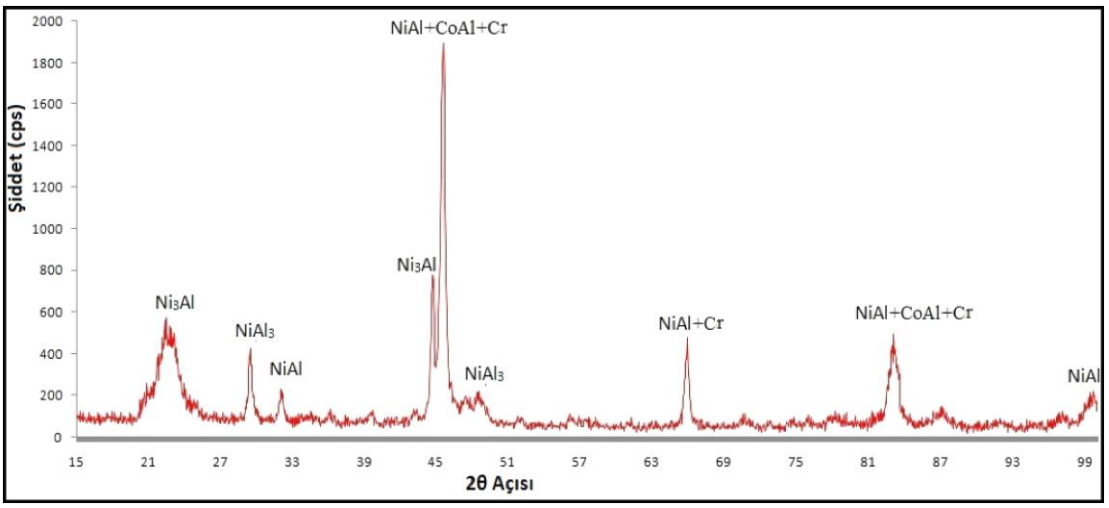
Şekil 6.26 NiAlCoCr (100 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği



Şekil 6.27 NiAlCoCr (100 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği



Şekil 6.28 NiAlCoCr (200 MPa pres, ön ısıtılmış) numunenin XRD grafiği



Şekil 6.29 NiAlCoCr (200 MPa pres, oda sıcaklığı) numunenin XRD grafiği

6.2.3 Alaşımların Mikrosertlik Analizleri

NiAl ve takviye elementli NiAl bileşiklerinin farklı parametrelerle SHS yöntemi ile üretilmesi sonucu yüksek gözenek oranına sahip ürünler elde edilmiştir. Bu gözeneklerin boyutları mikron mertebesinden gözle görülebilir seviye aralığına kadar geniş bir yelpazede yer almaktadır. Bu malzemelerin mikrosertlik değerlerinin tespiti, gözenekli olmalarından dolayı oldukça güç bir durumdur. Zira ölçüm yapılan noktada yüzeyde mikroskopta görülmeyen gözenekler bulunabilir. Bunun haricinde mikroskop görüntüsünde yüzey düzgün bile olsa yüzey altında gözenek bulunması oldukça olası bir durumdur. Anlatılan sebeplerden dolayı bu çalışmada elde edilen ürünlerin mikrosertlik ölçümleri çok sayıda tekrar edilmiş ve böylece sertlik değeri atanmıştır. Tabakalı üretilen numunelerin dört tabakasının her birinde 4 ayrı ölçüm yapılmış ve bu sertliklerin ortalaması tabaka sertliği olarak atanmıştır. Bu sertlik değerleri literatürde bulunan gözeneksiz numunelerle mukayese edilerek atanmıştır.

NiAl-NiAlCo-NiAlCr ve NiAlCoCr metal tozları 50, 100 ve 200 MPa presleme basınçları kullanılarak tabakalar halinde preslenerek oda sıcaklığında ve 250 ^{o}C ön ısıtma sıcaklığında tutuşturularak sentezlenmiştir. Elde edilen ürünlerin mikrosertlik analizleri sonucu en yüksek sertlik değeri 562 HV ile %10 Cr alaşımlı 50 MPa basınçta ön ısıtılmamış numunede tespit edilmiştir. Bunu takip eden 555

HV ile yine %10 Cr alaşımlı 50 MPa basınçta ön ısıtılmamış numunede, 532 HV ile %10 CoCr alaşımlı 100 MPa basınçta ön ısıtılmış numunede tespit edilmiştir. Birden fazla sertlik ölçümü yapıldığında bu değerlerin ortalama ± 50 HV değiştiği tespit edilmiştir.

Özdemirve arkadaşları [5], yapmış oldukları NiAl basınç destekli yanma sentezi çalışmasında test numunelerinin sertliği 10 N'lik bir yük ile Vickers sertliği tekniği kullanılarak, 367 ± 17 $HV_{1.0}$ olarak ölçülmüştür.

Won ve arkadaşları [7], yapmış olduğu bir çalışmada ise, NiAl ön ısıtma olmadan sertlik değeri 375 civarındayken, 200°C ön ısıtma sonrası 440 HV'ye yükselmiştir. Ni_3Al ön ısıtma olmadan 180 HV değerinde bir sertliğe sahipken, ön ısıtma ve basınç ile 270 HV değerine sahip olduğu görülmüştür. Ürünlerin artan sertlik değerlerinin nedeni bağıl yoğunluğu nedeniyle olduğu kabul edilmiştir.

Ergin ve arkadaşları [9], yapmış oldukları bir çalışmada ise NiAl kaplama tabakasının sertliğini 279,7 ± 33,9 HV olarak belirlemişlerdir.

Čapek ve arkadaşları [49], çalışmasında ise sertliğin 10 dakika sinterleme süresine kadar 362' ye kadar artmış olduğunu, sinterleme süresinin artmasıyla 20 dakikadan sonra sertliğin önemli ölçüde azalarak 283' e kadar düşmüş olduğunu ifade etmişlerdir.

Yörük [8], farklı sentezleme yöntemlerini kullanarak yapmış olduğu bir kaplama yönteminin sertlik deneyi sonucunda elde etmiş olduğu değerler Tablo 6.2' de verilmiştir.

Tablo 6.2 Deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri [8]

Metot	Malzemeler	Sertlik
Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi	NiAl	382,0 ± 65,9 HV
	Ni_3Al	377,7 ± 20,6 HV
Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi	NiAl	279,7 ± 33,9 HV
	Ni_3Al	321,0 ± 18,0 HV

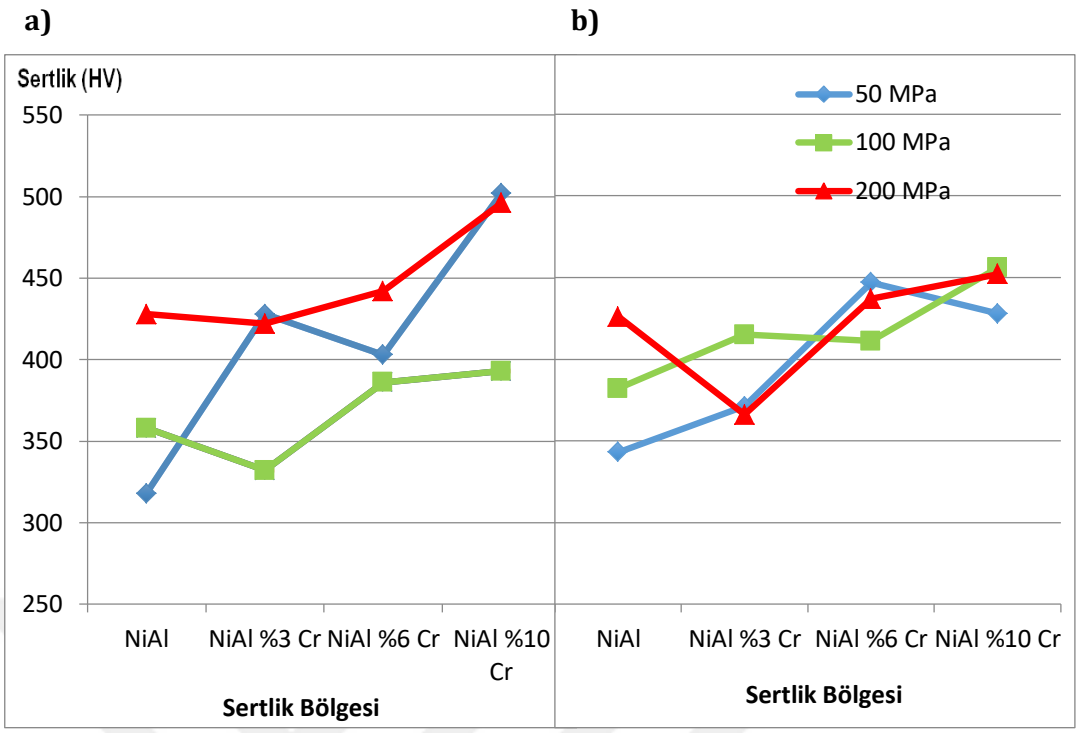
Kılıç, yaptığı çalışmada 100, 150 ve 200 MPa presleme basıncı, 200, 300 ve 400 ˚C' lik ön ısıtma sıcaklıkları, 1000 ˚C sinterleme sıcaklığı ve 100 N' lik sinterleme basıncı parametreleri kullanılarak üretilen NiAl, Ni_3Al ve NiAl-Ni_3Al ara bölgelerden alınan sertlik değerlerinin genellikle 150-220 HV değerleri arasında olduğunu belirtmiştir.

6.2.3.1 NiAlCr alaşımlarının Mikrosertlik Analizli

NiAlCr metal tozları 50, 100 ve 200 MPa presleme basınçları kullanılarak tabakalar halinde preslenerek oda sıcaklığında ve 250 ^oC ön ısıtma sıcaklığında tutuşturularak sentezlenmiştir. Elde edilen numunelerin mikrosertlik ölçümleri sonucunda ön ısıtma yapılan numunelerin çoğunda sertliğin düştüğü, presleme basıncının artmasıyla da numunelerin çoğunda sertliğin arttığı tespit edilmiştir. Bu sertlik değerleri Tablo 6.3' te verilmiş ve grafiği de Şekil 6.30' da verilmiştir.

Tablo 6.3 NiAlCr alaşımlarının HV sertlik değerleri

50 MPa	**50 MPa Ö.I.**	**100 MPa**	**100 MPa Ö.I**	**200 MPa**	**200 MPa Ö.I**
318	343	358	382	428	426
428	371	332	415	422	366
403	447	386	411	442	437
502	428	393	456	496	452



Şekil 6.30 a) oda sıcaklığı, b) ön ısıtmalı NiAlCr numunelerinin sertlik grafikleri

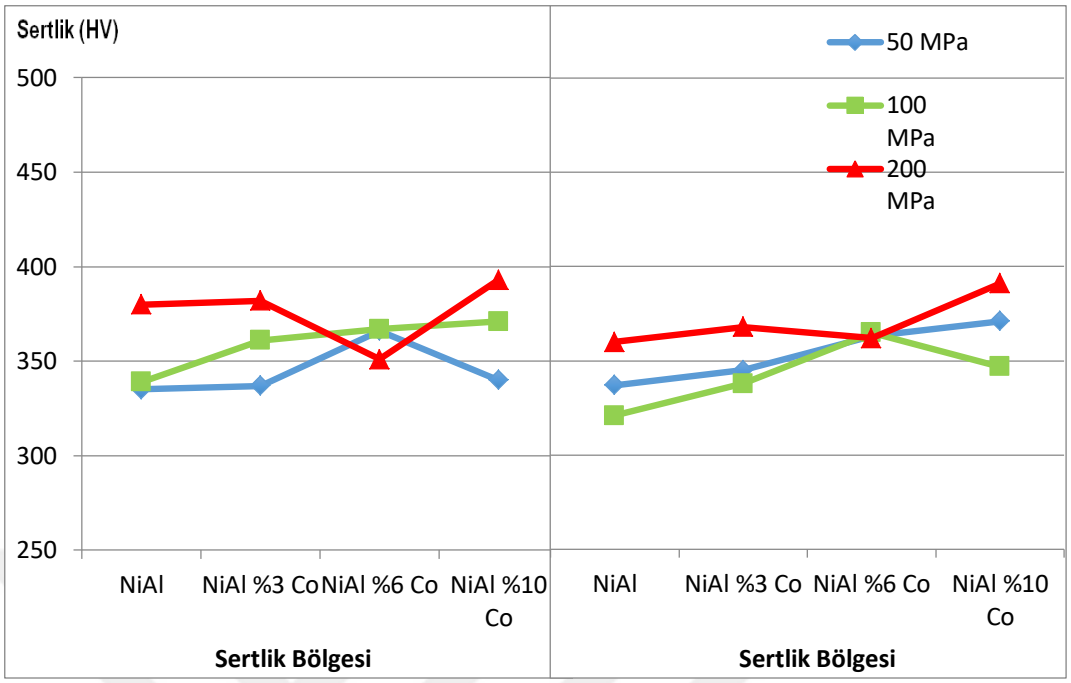
6.2.3.2 NiAlCo alaşımlarının Mikrosertlik Analizli

NiAlCo metal tozları 50, 100 ve 200 MPa presleme basınçları kullanılarak tabakalar halinde preslenerek oda sıcaklığında ve 250 ^{o}C ön ısıtma sıcaklığında tutuşturularak sentezlenmiştir. Elde edilen numunelerin mikrosertlik ölçümleri sonucunda ön ısıtma yapılan numunelerin çoğunda sertliğin düştüğü, presleme basıncının artmasıyla da numunelerin çoğunda sertliğin arttığı tespit edilmiştir. Bu sertlik değerleri Tablo 6.4' te verilmiş ve grafiği de Şekil 6.31' de verilmiştir.

Tablo 6.4 NiAlCo alaşımlarının HV sertlik değerleri

50 MPa	50 MPa Ö.I.	100 MPa	100 MPa Ö.I	200 MPa	200MPa Ö.I
335	337	339	321	380	360
337	345	361	338	382	368
366	363	367	365	351	362
340	371	371	347	393	391

a) b)



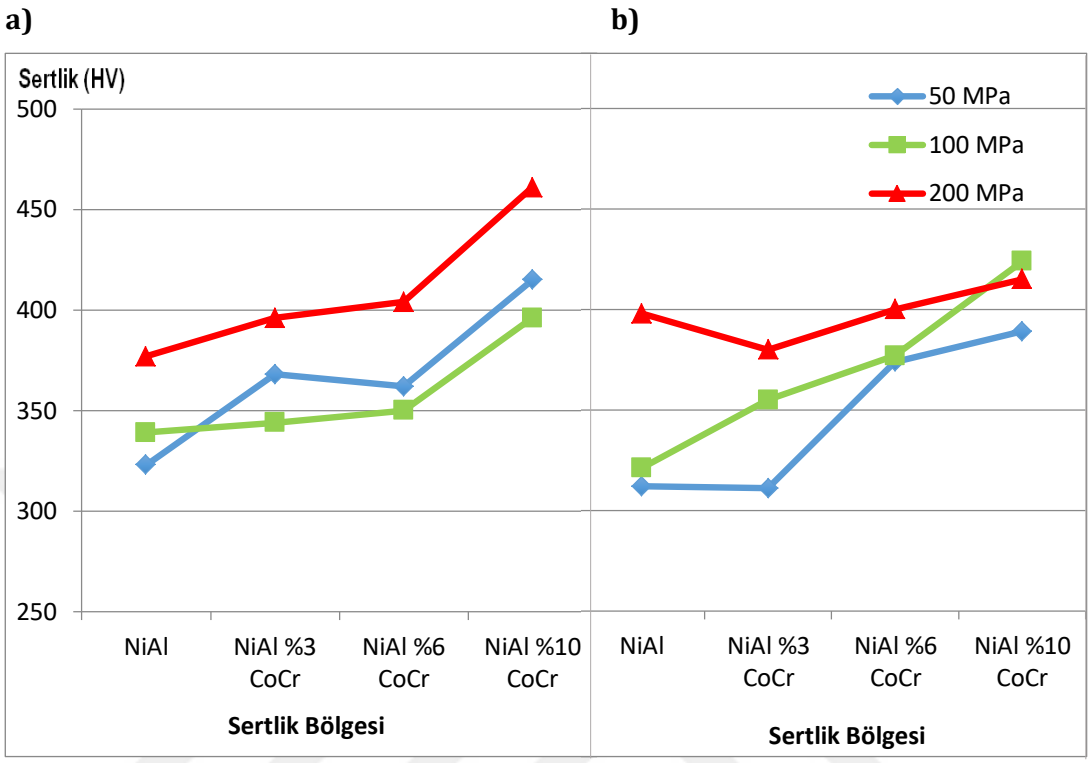
Şekil 6.31 a) oda sıcaklığı, b) ön ısıtmalı NiAlCo numunelerinin sertlik grafikleri

6.2.3.3 NiAlCoCr alaşımlarının Mikrosertlik Analizli

NiAlCoCr metal tozları 50, 100 ve 200 MPa presleme basınçları kullanılarak tabakalar halinde preslenerek oda sıcaklığında ve 250 ^{o}C ön ısıtma sıcaklığında tutuşturularak sentezlenmiştir. Elde edilen numunelerin mikrosertlik ölçümleri sonucunda ön ısıtma yapılan numunelerin çoğunda sertliğin düştüğü, presleme basıncının artmasıyla da numunelerin çoğunda sertliğin arttığı tespit edilmiştir. Bu sertlik değerleri Tablo 6.5' te verilmiş ve grafiği de Şekil 6.32' de verilmiştir.

Tablo 6.5 NiAlCoCr alaşımlarının HV sertlik değerleri

50 MPa	50 MPa Ö.I.	100 MPa	100MPa Ö.I	200MPa	200MPa Ö.I
323	312	339	321	377	398
368	311	344	355	396	380
362	374	350	377	404	400
415	389	396	424	461	415



Şekil 6.32 a) oda sıcaklığı, b) ön ısıtmalı NiAlCoCr numunelerinin sertlik grafikleri

7
Sonuç ve Öneriler

Yüksek sıcaklıklarda çalışan ekipmanlarda aranılan özelliklerden sıcaklığa karşı direnç, yüksek sıcaklıkta korozyona karşı direnç ve oksitlenmeye karşı direnç gibi özelliklerin NiAl intermetalik malzemesinde bulunmasından dolayı bu intermetalik malzeme ilgi çekici durumdadır [2, 7, 25]. Bu nedenle seri üretimi gerçekleştirilip kullanıma sunulması, endüstriyel anlamda önemli bir yere sahiptir. Bu malzemelerin üretilmesinde yakın zamanda harici enerji gereksinimi duymayan ve dolayısıyla çevre zararı olmayan veya çok az olan, maliyeti düşük, kurulumu vekullanımı basit bir yöntem olan SHS yöntemi büyük dikkat çekmeye başlamış ve bu konuda birçok araştırma yapılmıştır.

NiAl intermetalik bileşiğinin sahip olduğu bu üstün özelliklerinin yanında bu malzemenin gevrekliği ve aynı zamanda yüksek sıcaklık mukavemetinin de düşük olması, NiAl intermetalik malzemesinin kullanımını kısıtlamaktadır. Bundan dolayı, NiAl intermetalik bileşiklerinin sünekliğini ve yüksek sıcaklık mukavemetini artırmak için araştırmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada NiAl toz karışımına tabakalı olarak %3, %6 ve %10 Co ve Cr metal tozları ayrı ayrı ve birlikte takviye edilerek SHS yöntemi ile üretilebilirliği araştırılmıştır. Bu metal toz karışımlarının üretiminde sıkıştırma basıncı (50, 100, 200 MPa), ön ısıtma (250 ^{o}C) ve Co/Cr takviye oranları (alaşımlama) proses parametreleri olarak seçilmiş ve mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Yapılan bu çalışmada SHS tekniğiyle tabakalı NiAl(Co/Cr) intermetalik bileşiği başarılı bir şekilde üretilmiştir. Makroyapı ve mikroyapı analizleri, SEM, EDS ve XRD analizleri incelendiğinde numunelerin karakteristik özellikleri şöyle sıralanabilir;

1. Beklendiği gibi artan basınç ile her 3 ayrı numunede gözeneklik azalmıştır.

2. Presleme basıncının artmasıyla mikrosertlik değerlerinde artış tespit edilmiştir. Bu durumun artan basınçla azalan gözenekliğin sonucu olduğu düşünülmektedir.

3. Artan presleme değeriyle (200 MPa) yanma dalgası ilerlemesinin kesilmeye veya duraklamaya yöneldiği, ancak ön ısıtmanı bu durumu azaltıcı etki yaptığı tespit edilmiştir.

4. Ön ısıtma yapılan numunelerde gözenek oranı artmıştır.

5. Alaşım elementlerinden Co katkısı gözenekliği görece artırmış, Cr katkısı ise gözenekliği görece azaltmıştır. Bu iki elementin birlikte ilave edildiği durumda ise gözenek oranı ortalamaya yakın artmıştır.

6. Co ilaveli numunelerde tamamında Ni_3Al fazı tespit edilmiş ancak Cr ilavesi ile birlikte Co ilavesinin olduğu numunelerde bu fazın arttığı ve $NiAl_3$ fazının da ortaya çıktığı tespit edilmiştir.

7. Cr ilavesi NiAl fazıyla birlikte Ni_3Al fazı oluşumunu tetiklemiştir. Preslemenin artması ile bu alaşımlarda Ni_3Al fazının da arttığı tespit edilmiştir.

8. Cr katkılı numunelerde ön ısıtma işlemi sertliğe arttırıcı bir etki yapmıştır.

9. Yapılan yoğunluk hesaplamaları neticesinde gözenek oranını etkileyen en önemli parametrenin sıkıştırma basıncının olduğu, bunun temel nedeninin basıncın artmasıyla tozların birbirine temasının artması sonuncunda yanma reaksiyonun kesilmeden ilerlemesi, ergimiş tozların yer değiştirme fırsatı olmadan katılaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

10. Co ve Cr katkısının NiAl' in mikrosertlik değerlerini farklı oranlarda arttırdığı tespit edilmiştir. Cr alaşımlı numunelerde en yüksek sertlik 578 HV iken Co alaşımlı numunelerde 523 HV çıkmıştır. Cr alaşımlı numunelerin sertlik ortalaması, Co alaşımlı numunelerin sertlik ortalamasından 77,6 HV daha sert çıkmıştır.

11. Optik mikroskop ve SEM-BSE görüntülerinden, üretilen numunelerin yüksek gözenekli yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu gözeneklerin yüksek olmasının sertlik sonuçlarında önemli bir etken olduğu düşünülmektedir.

8
Kaynakça

[1] Morsi, K.,"Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials", Materials Science and Engineering A299 / 1–15, 2001.

[2] Lei, C., Jiandong, H., Zuoxing, G., Qihong1, L and Zhijiang,W., "Ni-Al functionally graded materials by laser self-propagating high-temperature synthesis", Materials Transactions, 45, 2791 - 2793, 2004.

[3] Dong, H.X., Jiang, Y., He, Y.H., Song, M., Zou, J., Xu, N.P., Huang, B.Y., Liu, C.T., Liaw, P.K., "Formation of porous Ni–Al intermetallics through pressureless reaction synthesis", Journal of Alloys and Compounds 484, 907–913 2009.

[4] Tosun G., Özler L., Kaya M., Orhan N., "Investigation of porosity of NiTi alloys produced by SHS method", 5th International Powder Metallurgy Conference, Ankara, 1353-1367, 2008.

[5] Özdemir, O., Zeytin, S., Bindal, C.,"A study on NiAl produced by pressure-assisted combustion synthesis", Vacuum, 84 430–437, 2010

[6] Kumar, G.K., Sivarao, T., Anand, S.J., "A Novel Intermetallic Nickel Aluminide (Ni_3Al) as an Alternative Automotive Body Material", International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS, 11,1, 2011.

[7] Wang Y., Chen W, "Microstructures, properties and high-temperature carburization resistances of HVOF thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings", Surface and Coatings Technology, 183, 18–28, 2004.

[8] Yörük, G.,"Yanma sentezi yöntemi kullanılarak intermetalik malzeme esaslı kaplama üretimi ve yüzey özelliklerinin incelenmesi", Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 2010.

[9] Ergin, N.,"Fe-Al İntermetalik malzemenin basınç destekli hacim yanma sentezi ile üretimi ve özelliklerinin iyileştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya 2007.

[10] Amado, M.J., Montero, J., Tobar, J.M., Yáñez, A., "Ni-based metal matrix composite functionally graded coatings", Physics Procedia 39 / 362 – 367,2012.

[11] Kılıç, M., "The investigation of microstructures and fabrication of functionally graded intermetallic materials by self-propagating high-temperature synthesis", Batman University Journal of Life Sciences, 5: 87-98, 2015.

[12] Ulu R.," Effect of Alloying elements on the microstructure and mechanical properties of NiAl alloys", M.Sc. Thesis, Karabuk University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Karabuk, 2013.

[13] Yong C., Peixian Z., Jingchuan Z., Yong L.," First-principles study of NiAl alloyed with Co", Computational Materials Science, 111: 34–40, 2016.

[14] Kiyotakai M., Khan T. İ., Ohmi T., Kudoh M, "Reactive casting of B2 Ni-Al-Co ternary intermetallic alloys", Materials Transactions, 42(2): 263-268, 2001 .

[15] Cotton J.D., "The influence of chromium on structure and mechanical properties of B2 Nickel aluminide alloys", PhD Thesis ,University of Florida,1(991).

[16] Chen L, Han Y., "The microstructure and compressive properties in NiAl(Co) alloys by HPXD technique", Materials Science and Engineering A329–331 725–728, 2002.

[17] Koizumi.M.,"FGM activities in Japan", Composites Part B 28B/1-4,1997.

[18] Aksoylar, C.,"Anlık basınç yükü etkisindeki kompozit plakların, doğrusal olmayan dinamik davranışının, sonlu elemanlarla çözümü", İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 2010.

[19] URL-4, http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/6729/2/Tese.pdf, 17/Ekim/ 2013.

[20] Topal, S.,"Radyal sıcaklık dağılımı etkisinde bulunan, fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeden yapılmış içi dolu bir silindirde ısıl gerilme analizi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 2006.

[21] Cinca, N., Lima, C.R.C., Guilemany, M.J.,"An overview of intermetallics research and application: Status Of Thermal Spray Coatings", J. Mater. Res. Technol., 2(1), 75-86, 2013.

[22] Metals Handbook ASM, Metals Parks.,"Toughening mechanisms in intermetallics", Ohio 10th Fd., 2, 913-939, STOLOFF N.S., Metallurgical Trans. A., 24A, pp561-566, 1993.

[23] Talaş, Ş., "Nikel alüminatların fiziksel metalurjisi, uygulamaları ve işlenmesi", Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 10, 2, (1-25),2013.

[24] Dey G. K., "Physical metallurgy of nickel aluminides", Sadhana, 28, 247–262, 2003.

[25] Brammer M.T.,"Improving the phase stability and oxidation resistance of β-NiAl", MSc Thesis, Iowa State University, Ames, Iowa, 2011.

[26] Steven, M. J., "NiAl and NiAl based composites directionally solidified by a containerless zone process", Ph. D. Thesis, Tennessee University Lewis Research Center, Knoxville, 16-19, 1995.

[27] Özdemir Ö.,"Ni-Al İntermetalik Malzemeler" Sakarya Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü, Esentepe Kampüsü-Adapazarı, 2004.

[28] Morris, G.D.,"Intermetallics: past, present and future" ,Rev. Meted., 498-501,2005.

[29] Demirel, M.,"Matrisli kompozitlerde Ni_3Al metallerarası bileşik takviyesinin aşınma davranışına etkilerinin araştırılması", Fırat Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ 2007.

[30] Liu,T.C., Stringer, J., Mundy, J.N., L. L. Horton, L.L., Angelini, P., "Ordered intermetallic alloys: an assessment", Intermetallics 5, 579-596, 1997,

[31] Metals Handbook ASM, Metals Park, Ohio (10th -2) ,913-939, 1990.

[32] Watanabe,Y., Inaguma, Y., Sato, H., and Miura-Fujiwara, E.,"A novel fabrication method for functionally graded materials under centrifugal force: The centrifugal mixed-powder method", Materials,2, 2510-2525,2009.

[33] Bafekrpour E., Simon P.G., Habsuda J., Naebe M., Yang C, Fox B., "Fabrication and characterization of functionally graded synthetic graphite/phenolic nanocomposites", Materials Science and Engineering, (A 545) 123– 131, 2012.

[34] Cho R.J., "Optimum material composition design for thermal stress reduction in FGM lathe bit", Composites, A 37,1568–1577, 2006.

[35] Huai, K. W., Guo, J. T., Gao, Q., Li, H. T. and Yang R., "Microstructure and mechanical behavior of NiAl-based alloy prepared by powder metallurgical route", Intermetallics,15, 749-752, 2007.

[36] Watari, F., Yokoyama, A., Omori, M., Hirai,T., Kondo, H., Uo, M., Kawasaki, T., "Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application", Composites Science and Technology, 64, 893–908, 2004.

[37] Marchi, S.W.C.,"Processing of Aluminum – Nickel Intermetallics by Reactive Inflitration", Doctor of Philosophy, In Metallurgy At the Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1997.

[38] Varma, A., Rogachev, S.A., Mukasyan, S.A., and Hwang, S., "Combustıon synthesıs of advanced materıals: Principles and applications, advances in chemical engineering", 24, 1998.

[39] URL-5,

http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID11/ID11UserGuide/ID11Reports/CurfsThesis, 21/Ekim/2013

[40] Shon, J-İ., Munir, A.Z., "Synthesis of TiC, TiC–Cu composites, and TiC–Cu functionally graded materials by electrothermal combustion", Journal of the American Ceramic Society, 81, 3243–48, 1998.

[41] Konez, A., Alagöz, H., Topal, S., Gülgeç, M., "Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin üretim teknikleri ve kullanım alanları", Mühendis ve Makina, 547, 39-52, 2005.

[42] Çiğdem, M., "İmal Usulleri, 2. Cilt", Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 1996.

[43] Aktaş, H., "Alüminyum matrisli Al_2O_3 parçacık takviyeli kompozitlerin mekanik alaşımlama yöntemiyle üretimi ve kuru aşınma davranışının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.

[44] Kurt, A., "Toz metal bronz yatak malzemelerinin özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1992.

[45] Arık, H., Türker, M., and Sarıtaş, S., "Investigation of the mechanical properties of Al_4C_3 reinforced aluminium based composites by mechanical alloying techniques", Procedings of Powder Metallurgy World Congres, 2000, 1713-1718.

[46] Suryanarayana, C., "Mechanichal alloying and milling", Progress in Materials Science, 46, 1-184, 2001.

[47] Çelikyürek, İ., "Vakumda ergitme yolu ile bazı düzenli metallerarası bileşiklerin üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 65-71, 2010.

[48] Kaya, M., "Investigation of metallurgical and mechanical characteristics of NiTi shape memory alloys produced by powder metallurgy", PhD Thesis, Firat University Graduate School of Natural and Applied Sciences, 2008.

[49] Novák, P., Mejzlíková, L., Michalcová, A., Capek, j., Beran, P., Vojtěch, D., "Effect of SHS conditions on microstructure of NiTi shape memory alloy",Intermetallics, 42, 85-91, 2013.

[50] Widom, M., Al-Lehyani, İ, Moriarty, J.A., "First-principles interatomic potentials for transition-metal aluminides. III. Extension to ternary phase diagrams", Physical Review B, 62, 6,3648-3657, August 2000.

[51] Shishkovsky, I., Kakovkina N., Missemer F., "Three-dimensional (3-d) laser cladding of functionally graded structures in the ni-cr-al system", Lasers in Eng.,0, 1–15, 2016.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: ibrahim.biliz@batman.edu.tr

Makaleler

1. Biliz İ., Bakkaloglu A., Kilic M., "The effect of process parameters on microstructure and porosity of layered NiAl(Co/Cr) alloy produced by SHS method", Journal of Polytechnic, DOI: 10.2339/politekn