

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YANMA SENTEZİ YÖNTEMİ KULLANILARAK
İNTERMETALİK MALZEME ESASLI KAPLAMA ÜRETİMİ
VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tek. Öğrt. Gökhan YÖRÜK

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR

Şubat 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YANMA SENTEZİ YÖNTEMİ KULLANILARAK
İNTERMETALİK MALZEME ESASLI KAPLAMA ÜRETİMİ
VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

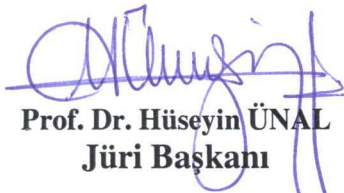
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Tek. Öğrt. Gökhan YÖRÜK

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Enstitü Bilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Bu tez 04/02/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Hüseyin ÜNAL
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Uğur ŞEN
Üye


Yrd. Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR
Üye

ÖNSÖZ

Bu çalışmada Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi Yöntemi ve Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi Yöntemleri kullanılarak AISI 1010 çelik altlık malzemenin yüzeyine NiAl, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al, FeAl ve TiNi intermetalik malzemelerin kaplanması amaçlanmıştır.

Bu tezi hazırlamamda bana yardımcı olan ve tez çalışmalarım süresince, bana vaktini ayırıp yol gösteren, çalışmalarım sonuçlanması için benimle yakından ilgilenen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR'e öncelikle teşekkürü bir borç bilirim. Bu çalışmanın gerçekleşmesi süresince her konuda fikir ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Hocam Doç. Dr. Şaduman ŞEN ve Yrd. Doç. Dr. Şükran DEMİRKIRAN'a minnet ve şükranlarımı sunarım. Deneysel çalışmalarda yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Nuri ERGİN ve Yiğit GARİP'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim ve çalışmalarım esnasında yardımlarını gördüğüm SAÜ Teknik Eğitim Fakültesi Metal ve Makine Eğitimi Bölümü ile Müh. Fak. Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca eğitimim süresince Adapazarı'nda beni evimdeymiş gibi ağırlayan çok sevdiğim haklarını hiç ödeyemeyeceğim arkadaşlarım Ertan BERKTAŞ, Cihan ÇOKGÜLER ve Can ARSLAN'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Son olarak, her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme minnettarım.

ŞUBAT 2010

GÖKHAN YÖRÜK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ALUMİNİDLER.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Alüminyum Esaslı İntermetalik Bileşikler.....	6
2.2.1. Nikel alüminidler.....	7
2.2.1.1. Ni ₃ Al.....	9
2.2.1.2. NiAl.....	11
2.2.2. Titanyum alüminidler.....	12
2.2.2.1. Ti ₃ Al.....	16
2.2.2.2. TiAl.....	17
2.2.3. Demir alüminidler.....	18
2.2.3.1. Fe ₃ Al.....	19
2.2.3.2. FeAl.....	21
2.3.. TiNi.....	22

BÖLÜM 3.

YANMA SENTEZİ.....	25
3.1. Giriş.....	25
3.2. Yanma Sentezi ve Uygulama Yöntemleri.....	27
3.2.1. Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS).....	31
3.2.2. Hacim yanma sentezi (VCS).....	33
3.3. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi.....	35
3.4. Yanma Sentezinin Uygulama Alanları.....	37
3.5. Yanma Sentezinin Avantaj ve Dezavantajları.....	39
3.6. Yüzey Kaplama İşlemi.....	40

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
4.1. Giriş.....	43
4.2. Deneysel Çalışmalar.....	44
4.2.1. Kullanılan tozlar.....	44
4.2.2. Numunelerin üretiminde kullanılan cihazlar.....	46
4.3. Kaplama Tabakalarının Üretimi.....	48
4.4. Metalografik İncelemeler.....	49
4.5. X-Işınları Difraksiyon Analizi.....	49
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelenmesi.....	49
4.7. Mikrosertlik.....	50

BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....	51
5.1 Kullanılan Tozların Özelliklerinin İncelenmesi	51
5.2. Metalografik İncelemeler.....	55
5.3. X-Işınlarının Difraksiyon Analizi.....	59
5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelenmesi.....	66
5.5. Sertlik Ölçümleri.....	95

BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	100
6.1. Sonuçlar.....	100
6.2. Öneriler.....	102
KAYNAKLAR.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	109

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CS	: Yanma Sentezi
ECAS	: Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi
EDS	: elementel analiz incelemesi
f(n)	: reaksiyon mertebesine bağlı fonksiyon
Hv	: vickers sertlik
HMK	: hacim merkezli kübik
q	: yoğunluk
Q	: reaksiyon entalpisi
SEM	: taramalı elektron mikroskobu
SHS	: kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
t	: zaman
To	: dönüşüm sıcaklığı
T _{ad}	: adyabatik sıcaklık
T _c	: yanma sıcaklığı
T _{ig}	: tutuşma sıcaklığı
T _m	: maksimum yanma sıcaklığı
U	: ön yanma hızı
VCS	: Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi
x	: koordinat boyutundaki dalga ilerlemesi
φ	: kimyasal ısı oranı
ε	: spesifik yayınım
χ	: termal iletkenlik
α	: ısı taşınım katsayısı
δ	: Stefan-Boltzmann sabiti
η	: reaksiyon değişim derecesi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Ni-Al ikili faz diyagramı.....	8
Şekil 2.2.	Nikel ve Alüminyum aluminidlerin kristal kafes yapıları.....	9
Şekil 2.3.	Ni ₃ Al kristal yapısı	10
Şekil 2.4.	NiAl B2 kristal yapısı.....	12
Şekil 2.5.	Ti-Al ikili denge diyagramı.....	13
Şekil 2.6.	Titanyum aluminidlerin kristal yapıları.....	13
Şekil 2.7.	Ti-Al yapılarda kristal kafes yapıları ve atomların yerleşim düzenleri.....	15
Şekil 2.8.	Ti ₃ Al aluminidlerin Kristal yapısı	16
Şekil 2.9.	Fe-Al ikili faz denge diyagramı.....	20
Şekil 2.10.	Fe ₃ Al alaşımlarının (D03) yapısı.....	20
Şekil 2.11.	Ti-Ni faz denge diyagramı.....	22
Şekil 3.1.	Sadece Katı Reaktanları içeren Klasik Yanma Sentezinin Şematik Gösterimi.....	26
Şekil 3.2.	SHS yönteminin şematik gösterimi	32
Şekil 3.3.	Ni + 17,5 Al sistemi arasındaki reaksiyon sürecinde farklı ısıtma hızlarıyla ekzotermik piklerin şematik gösterimi.....	34
Şekil 3.4.	Al konsantrasyonun %5 den %25'e artmasıyla meydana gelen değişiklik.....	35
Şekil 4.1.	Basıç destekli hacim yanma sentezi deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	46
Şekil 4.2.	Numunelerin üretiminde kullanılan kalıpların geometrik şekli ve boyutları.....	47
Şekil 4.3.	Elektrik akımı destekli yanma sentezi deney düzeneğinin şematik	

	gösterimi.....	47
Şekil 4.4.	Altlık çelik malzemenin şekil ve boyutları.....	48
Şekil 5.1.	Alüminyum tozunun SEM – EDS analizi.....	52
Şekil 5.2.	Demir tozunun SEM-EDS analizi.....	53
Şekil 5.3.	Ni tozunun SEM-EDS analizi.....	54
Şekil 5.4.	Ti tozunun SEM-EDS analizi.....	55
Şekil 5.5.	Her iki yöntemle kaplanmış numunelerin optik mikrografları (a) NiAl, (b) Ni ₃ Al, (c) TiAl, (d) Ti ₃ Al, (e) FeAl, (f) TiNi.....	58
Şekil 5.6.	NiAl kaplama tabakalarının x-ışını difraksiyon paternleri (a) VCS, (b) ECAS.....	60
Şekil 5.7.	Ni ₃ Al kaplama tabakalarının x-ışını difraksiyon paternleri (a) VCS, (b) ECAS.....	61
Şekil 5.8.	TiAl kaplama tabakalarının x-ışını difraksiyon paternleri (a) VCS, (b) ECAS.....	62
Şekil 5.9.	Ti ₃ Al kaplama tabakalarının x-ışını difraksiyon paternleri (a) VCS, (b) ECAS.....	64
Şekil 5.10.	FeAl kaplama tabakalarının x-ışını difraksiyon paternleri (a) VCS, (b) ECAS.....	65
Şekil 5.11.	TiNi kaplama tabakalarının x-ışını difraksiyon paternleri (ECAS)..	66
Şekil 5.12.	NiAl kaplamalarının SEM Mikroyapıları (a) VCS, (b) ECAS.....	67
Şekil 5.13.	Ni ₃ Al kaplamalarının SEM Mikroyapıları (a) VCS, (b) ECAS.....	69
Şekil 5.14.	TiAl kaplamalarının SEM Mikroyapıları (a) VCS, (b) ECAS.....	70
Şekil 5.15.	Ti ₃ Al kaplamalarının SEM Mikroyapıları (a) VCS, (b) ECAS.....	71
Şekil 5.16.	FeAl kaplamalarının SEM Mikroyapıları (a) VCS, (b) ECAS.....	72
Şekil 5.17.	TiNi kaplamasının SEM mikroyapısı.....	73
Şekil 5.18.	Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş NiAl kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.....	74

Şekil 5.19.	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş NiAl kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.....	76
Şekil 5.20.	Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ni ₃ Al kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.....	78
Şekil 5.21.	Fe-Ni denge diyagramı.....	80
Şekil 5.22.	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ni ₃ Al kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.....	81
Şekil 5.23.	Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş TiAl kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.....	83
Şekil 5.24.	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş TiAl kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.....	85
Şekil 5.25.	Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ti ₃ Al kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.....	87
Şekil 5.26.	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ti ₃ Al kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.....	89
Şekil 5.27.	Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş FeAl kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.....	91
Şekil 5.28.	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş FeAl kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.....	93
Şekil 5.29.	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş TiNi kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.....	94
Şekil 5.30.	Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri.....	96
Şekil 5.31.	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilen Ni ₃ Al kaplama tabakasından ve altlıktan elde edilen sertlik izleri.....	97
Şekil 5.32.	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilen Ni ₃ Al ara yüzeyine 1 kg yük uygulanmış görüntüsü.....	97

Şekil 5.33. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilen TiNi kaplama tabakası-altlık arayüzeyine uygulana 1kg yükün oluşturduğu görüntü.....	98
Şekil 5.34. Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilen TiAl arayüzeyine 1 kg yük uygulanmış görüntüsü.....	99

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	İntermetaliklerin tokluk ve süneklik değerlerinin geliştirilmesi...	4
Tablo 2.2.	Nikel, Demir ve Titanyum aluminidlerin özellikleri.....	5
Tablo 2.3.	NiAl ve Ni ₃ Al bileşiklerinin bazı fiziksel özellikleri.....	8
Tablo 2.4.	Ti aluminidlerin, Ti-esaslı geleneksel alaşımların ve Ni-esaslı süperalaşımların özellikleri.....	14
Tablo 2.5.	Ti-Ni kristalografik tablosu.....	23
Tablo 3.1.	SHS prosesinin tipik karakteristikleri.....	33
Tablo 4.1.	Kullanılan tozların genel özellikleri.....	45
Tablo 4.2.	Deneylerde kullanılan tozlar.....	45
Tablo 4.3.	Kaplama toz karışımlarının kompozisyonları.....	48
Tablo 5.1.	Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş NiAl kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.....	74
Tablo 5.2.	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş NiAl kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.....	77
Tablo 5.3.	Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ni ₃ Al kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.....	79
Tablo 5.4.	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ni ₃ Al kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.....	82
Tablo 5.5.	Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş TiAl kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.....	84
Tablo 5.6.	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş	

	TiAl kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.....	86
Tablo 5.7.	Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ti ₃ Al kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.....	88
Tablo 5.8.	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ti ₃ Al kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.....	90
Tablo 5.9.	Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş FeAl kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.....	92
Tablo 5.10	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş FeAl kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.....	94
Tablo 5.11	Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş TiNi kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.....	95
Tablo 5.12	Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri..	95

ÖZET

Anahtar kelimeler: İntermetalik Malzemeler, NiAl, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al, FeAl, TiNi, Yanma sentezi, Kaplama

Yüksek sıcaklık uygulamaları için oldukça elverişli olan Ni, Ti ve Fe aluminidler yüksek ergime noktaları, yüksek mukavemet, mükemmel oksidasyon direnci ve düşük yoğunluk özelliklerine sahiptir. Yeterli Al içeren bileşiklerde oksitleyici ortamda, yüzeyde kompakt ve koruyucu alümine (Al₂O₃) oluşmaktadır. Bu malzemelerin gevrek karakterlerinden dolayı üretimi zordur. Yanma sentezi bazı seramik, kompozit ve intermetalik malzemelerin üretimi için basit ekonomik ve hızlı bir yöntemdir. Yanma sentezi yönteminde iki veya çok bileşenli reaktan toz karışımından ekzotermik reaksiyon sonucu kendi kendini besleyerek ürün elde edilmektedir. Bu sentezleme yöntemi, sağladığı boyutsal hassasiyet sayesinde intermetalik, seramik, kompozit ve fonksiyonel kademeli malzemelerin üretimine imkân sağlamaktadır.

Bu çalışmada, NiAl, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al, FeAl ve TiNi bileşimlerinin, basınç destekli hacim yanma sentezi ve elektrik akımı destekli yanma sentezi yöntemleri ile kaplama tabakaları üretilmiştir. Kaplama tabakalarında kullanılacak toz karışımları, birinci yöntemde 1050°C'de 150MPa basınç altında, 60 dakika tutularak, ikinci yöntemde ise 1100-1200A ile 2,9-3,2V şartlarında 15 dakika süreyle elektrik akımı geçirilmesi ile kaplama tabakaları elde edilmiştir. Her iki yöntemler üretilen kaplama tabakalarının faz analizleri optik, taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve x-ışınları difraksiyon (XRD) analizi yardımıyla incelenmiştir. Ayrıca üretilen intermetalik kaplamaların sertlik özelliklerinin belirlenmesi ve kaplama-altlık arayüzeyinin yapışma özelliğini niteliksel olarak belirlemek için Vickers mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır.

Her iki yöntemle çelik altlık yüzeyinde Ni_xAl, Ti_xAl, FeAl ve TiNi intermetalik kaplama tabakaların elde edildiği tespit edilmiştir. Özellikle basınç destekli hacim yanma sentez yöntemi kullanılarak üretilen kaplama tabakalarındaki faz dönüşümleri genellikle tamamlanmış olmakla birlikte elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilen kaplama tabakalarında, faz dönüşümü genel olarak aynı düzeyde olmadığı tespit edilmiştir.

PRODUCTION OF COATING BASED ON INTERMETALLIC MATERIALS USING BY COMBUSTION SYNTHESIS TECHNIQUE

SUMMARY

KEY WORDS: Intermetallic Materials, NiAl, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al, FeAl, TiNi, Combustion Synthesis, Coating.

Ni_xAl, Ti_xAl and Fe_xAl aluminides are good candidates for use high temperature structure materials due to relatively high melting point low density and excellent resistance to oxidation. This resistance stands from the ability of the aluminides to form highly protective Al₂O₃ scales and generally increases with increasing aluminum contents. Combustion syntheses are characterized by high-temperatures, fast heating rates and short reaction times. This synthesis is an attractive technique for synthesizing a wide variety of advanced materials, including powders and near-net-shape product of ceramics, intermetallics, composites and functionally graded materials. Combustion synthesis concerned with the ignition of a composed powder mixture in air or inert atmosphere and produce a chemical reaction with a sufficient heat released (exothermic reaction) that it because self sustaining.

In this study Ni_xAl, Ti_xAl, FeAl and NiTi intermetallic coating layers have been produced by pressure-assisted volume combustion synthesis and field activated combustion synthesis. The coating layers in fist synthesis have been produced by holding coating powder mixtures at 1050°C under 150MPa pressure for 60 minutes and coating layers in second synthesis have been produced by holding the powder mixture under electric current in conditions 1200-1300 A with 2,9-3,2 V for 15 minutes. Phase analysis of the intermetallic coating layers produced by these techniques have been investigated by means of SEM-EDS and X-ray diffraction analysis. In addition to these, hardness measurements have been determined. After the phase analysis it has been seen that intermetallic coating layers have been produced by both techniques successfully. In the method of electric current-assisted combustion synthesis, the phase transformation is considered not complete generally. But more successful phase transformations have been obtained in the method of pressure-assisted volume combustion synthesis.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yüksek sıcaklıkta kullanılacak malzemelerin yüksek oksitlenme, sürünme direnci ve düşük yoğunluk gibi özelliklere sahip olmaları arzu edilir. Bu özelliklerin mükemmel bir kombinasyonuna sahip Ni-Al intermetalikleri, yüksek sıcaklık uygulamaları ve kaplama işlemleri için umut vaat eden malzeme olmasına karşın gevrekliklerinden dolayı şekillendirilmeleri oldukça zordur. Ni-Al ikili faz diyagramında Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5 , NiAl, Ni_3Al intermetalik bileşikler mevcuttur. Bu intermetalik bileşiklerden nikelce zengin NiAl ve Ni_3Al , sistemin en kararlı yapılarıdır. Ayrıca en yüksek ergime noktasına, oldukça düşük yoğunluğa, iyi mukavemet özelliklerine ve yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksidasyon direncine sahiptirler [1]. İntermetalik bileşikler kritik düzenlenme sıcaklığında ($T_c < 700^\circ C$) uzun mesafede düzenli kristal yapılardan oluşan metalik bağlı bir malzeme sınıfıdır [2].

İntermetalik bileşiklerin yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun özelliklere sahip olmasının getirmiş olduğu, yeni nesil malzemelerin geliştirilip araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu gelişmelerin sonucunda araştırmalar geleneksel uygulamalardan intermetalik uygulamalara kaymıştır [3].

İntermetalikler üzerinde yapılan araştırmalar 1960'ların başlarından itibaren ağırlıklı olarak incelenip üzerinde çalışılmaya başlanmıştır. Fakat intermetaliklerin yüksek sürünme hızı ve ısıl kararlılık gibi negatif özellikleri kullanım alanlarının kısıtlamaktaydı. Aoki ve Izumi Ni_3Al ' e az miktarda Bor ilavesiyle sünekliğin iyileştirilebileceğini ortaya koymuştur [4].

Alışıl gelmiş intermetaliklerin (Ti_3Al , TiAl, Ni_3Al ve NiAl fazları) dışında, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilir olmalarının yanı sıra çok fazla yaygın olmayan birtakım intermetalik malzemeler için de ümit vaat etmektedir. Ancak bu

yaygın olmayan intermetaliklerin kırılma eğilimi olan meyilleri kullanım alanlarının kısıtlanmasına sebep olmaktadır. Kırılma eğiliminin muhtemel nedenleri; yetersiz kayma sistemi, yüksek enerjili tane sınırları, düşük yüzey enerjisi, deformasyon sertleşmesi gibi faktörler olarak sıralanabilir [5,6].

İntermetalikler farklı metallerin bileşimi şeklinde oluşur ve kristal yapıları kendisini oluşturan metallere farklıdır. En başarılı iki yapısal intermetalik içeren (Ni ve Al) en önemli intermetalik malzeme grubudur. Yapısal uygulamalar için yüksek performanslı malzeme gelişimi de göstermektedir. Bu aşamada, alüminidler için yapılan araştırmalar daha hafif, hızlı ve daha iyi olarak isimlendirilen taşımacılık endüstrisi özellikle uzay endüstrisi için gerekli olan özellikler, itici güç oluşturmaktadır. Bu durumda alüminidler süperalaşım ile yarışmaktadır [7]. Yüksek sıcaklıkta kullanılacak malzemeler yüksek oksitlenme, sürtünme dirençleri ve düşük yoğunluk gibi özelliklere sahip olmalıdır. Tüm bu özelliklerinin bir arada toplandığı alüminidler, kırılma eğilimleri giderildiği takdirde yüksek sıcaklık uygulamaları için önemli bir malzeme grubudur [5]. Bununla birlikte, intermetalikler yüksek korozyon direnci ve ısı şok direnci gösterirler [8].

BÖLÜM 2. ALUMİNİDLER

2.1. Giriş

İntermetalik bileşikler, metaller ile seramikler arasında yer alan genellikle kimyasal açıdan birbirine benzeyen iki veya daha fazla saf metalin dar kompozisyon aralıklarında ve basit oranlar çerçevesinde oluşturduğu kristal yapılu bileşik veya katı çözeltilerdir [1]. İntermetalik bileşikler kritik düzenlenme sıcaklığında ($T_c < 700^\circ\text{C}$) uzun mesafede düzenli kristal yapılardan oluşan metalik bağlı bir malzeme sınıfı olup, metalik karakterlidir [2]. Yüksek sıcaklık uygulamaları için üstün özelliklere sahip malzemelere olan ihtiyaç, yeni malzemeler geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Üstün mekanik ve mikroyapı özelliklerine ilaveten ağır çevre şartlarına karşı dayanım gereksinimi hızla artmaktadır. Bu nedenlerden dolayı araştırmalar alışılmış metal ve alaşımlardan, intermetalik bileşik uygulamalarına kaymıştır [3].

İntermetalik bileşikler uzay ve uçak uygulamaları için yeni nesil yüksek sıcaklıktaki, yüksek oksidasyon direncine sahip malzemeler olarak değerlendirilmektedir.

İntermetalik malzemeler üzerindeki yapılan çalışmalar, U.S Hava Kuvvetleri tarafından 1960'lı yılların başlarında, düzenli hegzagonal Ti_3Al fazına sahip alaşımı üretmek amacıyla başlamıştır. Ancak yüksek sürünme hızı ve ısıl kararlılık gibi özelliklerinden dolayı kullanılmamışlardır. 1970'lerin ortalarında Ti ve Ni esaslı malzemelerin mekanik davranışları üzerinde pek çok çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca 1979'da gevrek polikristalin, kübik yapıya sahip Ni_3Al 'e az miktarda bor ilavesiyle sünekliliğin iyileştirileceği Aoki ve Izumi tarafından ortaya konulmuştur [4].

Yüksek sıcaklık uygulamaları için elverişli olmaları itibarıyla klasik Ti_3Al , TiAl , Ni_3Al ve NiAl fazları yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Bunların dışında pek yaygın

olmayan bazı İntermetalik bileşikler de yüksek sıcaklık uygulamaları için ümit vaat etmektedir. Fakat bu malzemelerin kullanımını sınırlayan en önemli faktör düşük sıcaklıklarda gevrek bir yapıya sahip olmalarıdır [5].

İntermetaliklerin gevrekliğinin muhtemel nedenleri; yetersiz kayma sistemi, yüksek enerjili tane sınırları, düşük yüzey enerjisi, deformasyon sertleşmesi gibi faktörler olarak sıralanabilir. Titanyum aluminid alaşımlarının gevrek karakterlerinden dolayı şekillendirilmeleri oldukça zordur. Ayrıca düşük sıcaklıklarda düşük kırılma tokluğu ve süneklik, yüksek çentik hassasiyeti, aşırı yorulmadan kaynaklanan çatlak büyümesi, bu malzemelerin kullanım alanlarını oldukça sınırlandırmaktadır.

İntermetalik bileşiklerin mikroyapısal kontrolü sayesinde mukavemet özelliklerini kaybetmeden sünekliğini ve tokluğunu geliştirmek mümkündür. Mikroyapısal kontrol, tane boyutu kontrolü, çok fazlı yapı (ötektik gibi) oluşumu ve kristal yapı değişimi ile sağlanmaktadır. Tane boyut kontrolü mikron altı seviyeden tane sınırlarının tamamen yok edilmesine kadar geniş bir aralıkta değişmektedir. Örnek olarak yönlü katılma sonucu oluşan tane yapısı ve tek kristalli yapı verilebilir. İki veya çok fazlı mikroyapıların tokluğu tek fazlı yapılara kıyasla daha yüksektir. Örnek olarak ötektoid çelikler ve temperlenmiş martenzitik çelikler verilebilir. Tablo 2.1’de intermetalik malzemelerin mikro yapısal kontrolü ile tokluk değerlerini geliştirme yöntemlerine örnekler verilmiştir [6].

Tablo 2.1. İntermetaliklerin tokluk ve süneklik değerlerinin geliştirilmesi [6]

Mikro alaşımlama	Ni ₃ Al, Ni ₃ Si, PdIn’a B Ni ₃ Al’a Be NiAl’a Fe, Mo, Ga Ni ₃ Al,’a Ag
Makro alaşımlama	Co ₃ V’a Fe TiAl’a Mn, V, Cr Ti ₃ Al’a Nb Al ₃ Ti’a Mn, Cr Ni ₃ Al’a Pd
Tane boyutu kontrolü	NiAl
Hidrostatik basınç	Ni ₃ Al
Martenzit dönüşümü	NiAl’a Fe
Kompozit (fiber takviyesi)	NiAl/304SS Al ₃ Ta/Al ₂ O ₃ MoSi ₂ /Nb-IZr
Kompozit (sünek partikül takviyesi)	TiAl’a Nb Ni ₃ Al’a Fe, Mn MoSi ₂ ’ a Nb

İntermetalikler farklı metallerin bileşimi şeklinde oluşur ve kristal yapıları kendisini oluşturan metallere farklıdır. İntermetalikler arasında en başarılı iki yapısal bileşik Ni ve Al içeren intermetalik malzeme grubudur. Yapısal uygulamalar için yüksek performanslı malzeme gelişimi de göstermektedir. Bu aşamada, aluminidler için yapılan araştırmalar daha hafif, hızlı ve daha iyi olarak isimlendirilen taşımacılık endüstrisi özellikle uzay endüstrisi için gerekli olan özellikler itici güç oluşturmaktadır. Bu durumda aluminidler süperalaşım ile yarışmaktadır [7]. Yüksek sıcaklıkta kullanılacak malzemeler yüksek oksitlenme, sürünme dirençleri ve düşük yoğunluk gibi özelliklere sahip olmalıdır. Tüm bu özelliklerinin mükemmel bir bileşime sahip olan aluminidler, kırılabilirlikleri giderildiği takdirde yüksek sıcaklık uygulamaları için en uygun adaylardır [5]. Bununla birlikte intermetalikler yüksek korozyon direnci ve ısıl şok direnci gösterirler [8]. Tablo 2.2.'de bazı aluminidlerin özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Nikel, Demir ve Titanyum aluminidlerin özellikleri [9]

Stokiyometri	Kristal Yapı	Grup ismi	Örnek	Ergime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (gr/cm ³)		
A ₃ B	L1 ₂	(Geometrik sıkı paket)	Ni ₃ Al	1397	7.41		
			Pt ₃ Al	1556	17.47		
	DO ₁₉		Ti ₃ Sn	1670	5.29		
	DO ₂₂		Ni ₃ Al	1547	11.8		
			Al ₃ Nb	1607	4.52		
			Al ₃ Ta	1550	6.9		
	A15		Nb ₃ Al	1960	7.29		
			Mo ₃ Si	2025	8.97		
			V ₃ Si	1925	6.47		
			Cr ₃ Si	1770	6.46		
			A12	α-Mn	Re ₃ Nb	2700	17.6
	A ₂ B		C1	Silisidler	CoSi ₂	1326	4.98
C11 _b		MoSi ₂	2030		6.31		
C14		Laves fazları	Cr ₂ Hf	1870	10.24		
			Cr ₂ Nb	1720	7.68		
C15		(Topolojik sıkı paket)	W ₂ Hf	2512	-		
			Co ₂ Nb	1520	9.0		
			Co ₂ Zr	1560	8.23		
			Fe ₂ Zr	1645	7.69		
C36			Mo ₂ Hf	2170	11.4		
D8 _b		Sigma fazları	Nb ₂ Al	1871	6.87		
A ₅ B ₃	D8 _m		Mo ₅ Si ₃	2180	8.2		
	D8 ₈		Ti ₅ Si ₃	2130	4.38		
A ₇ B ₆	D8 ₅	Mü fazları	Nb ₆ Fe ₇	1620	-		
			W ₆ Co ₇	1689	-		
AB	B2		NiAl	1640	5.88		
			CoHf	1640	12.5		

Aluminidlerin üretimi için döküm, hızlı katılaştırma, mekanik alaşımlama veya toz metalürjisi gibi pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin üretim maliyeti oldukça yüksek olup aynı zamanda bu malzemelerin gevrek karakterlerinden dolayı işlenmeleri ve şekillendirilmeleri oldukça problemlidir. Toz metalürjisinde alternatif bir yaklaşım olan Yanma Sentezi (Combustion Synthesis), toz reaksiyonu ve ekzotermik reaksiyon ısısı kullanılarak inorganik bileşik malzemelerin üretiminde kullanılan yeni bir yöntemdir [10].

İntermetalik bileşiklerin gevreklik özelliğinden dolayı şekillendirilmeleri oldukça zordur. Ayrıca düşük kırılma tokluğu, yüksek çentik hassasiyeti, aşırı yorulmadan dolayı çatlak büyümesi ve düşük süneklik özellikleri bu malzemelerin kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır. İntermetalik bileşiklerin mikroyapısal kontrolü sayesinde mukavemet özelliklerinde azalma olmadan sünekliği ve tokluğu iyileştirilebilir. Mikroyapısal kontrol; tane boyutu kontrolü, çok fazlı yapı ve kristal yapı değişimi ile yapılmaktadır. Tane boyut kontrolü mikron altı seviyeden tane sınırlarının tamamen yok edilmesine kadar geniş bir aralıkta değişmektedir (örneğin; yönlü katılaştırma, tek kristal). İki veya çok fazlı mikroyapıların tokluğu tek fazlı yapılara oranla daha yüksektir (örneğin; ötektoid çelikler, temperlenmiş martenzitik çelikler).

2.2. Alüminyum Esaslı İntermetalik Bileşikler


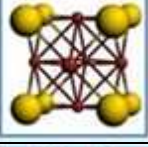
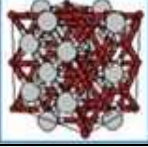

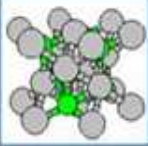
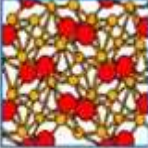

Yüksek sıcaklıkta kullanılacak malzemeler yüksek oksitlenme, sürünme direnci ve düşük yoğunluk gibi özelliklere sahip olmalıdır. Aluminidler tüm bu özelliklerin mükemmel bir kombinasyonuna sahiptir. Fakat gevrekliklerinden dolayı uygulamalar için şekillendirilmeleri oldukça zordur. Yüksek sıcaklık uygulamaları için oldukça çekici olan Ti, Fe ve Ni aluminidler üzerinde son yıllarda yapılan araştırmalarda, alaşımlama ve üretim işlemleri kontrol altında tutularak kristal yapıları, mikroyapısal oluşumları, tane yapıları ve kompozisyonları incelenerek gevreklik problemleri giderilmeye çalışılmaktadır. Yeterli Al içeren bileşiklerde oksitleyici ortamda yüzeyde, kompakt ve koruyucu alumina (Al_2O_3) oluşmaktadır. Bu malzemeler düşük yoğunluk, oldukça yüksek ergime noktası, yüksek mukavemet ve iyi korozyon direncine sahiptir. Aluminidlerin çoğu belirtilen kompozisyon aralığının üzerinde

oluşmakta ve stokiometriden sapma artarken düzen oranı da düşmektedir. İlave edilen elementler yapıda herhangi bir düzensizlik oluşturmadan yerleşirler. Örneğin Ni_3Al 'de Si atomları alüminyum konumlarına, Co atomları nikel konumlarına ve Fe atomu her iki konuma da yerleşebilmektedir [11].

2.2.1. Nikel aluminidler

Nikel esaslı süper alaşımlarda en önemli mukavemetlendirici Ni_3Al 'dir. Geleneksel malzemelerin tersine Ni_3Al ve alaşımlarında akma mukavemeti artan sıcaklıkla düşme yerine artma gösterir. Ni_3Al 'ın tek kristali oldukça sünektir, fakat polikristaller düşük sıcaklıklarda kırılmandır. Polikristalin Ni_3Al 'ın kırılma dayanımı tane sınırlarından kaynaklanmaz. Ni_3Al oda sıcaklığında çevresel – bir dış faktör-kırılma dayanımına meyillidir. $NiAl$ 'in dört önemli avantajı vardır. Yoğunluğu nikel esaslı süper alaşımların yaklaşık üçte ikisi, termal iletkenliği bileşime ve sıcaklığa bağlı olarak nikel esaslı süperalaşımların 4 ile 8 katı, mükemmel oksidasyon direnci ve birçok intermetalik bileşikle karşılaştırıldığında plastik deformasyon kabiliyetini kolaylaştıran basit düzenli hacim merkezli kübik (CsCl) kristal yapısıdır. $NiAl$ 'ın potansiyel uygulamalarından birisi yüksek basınçlı türbin kanatlarıdır [12].

Ni-Al ikili faz diyagramında (Şekil 2.1) Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5 , $NiAl$, Ni_3Al intermetalik bileşikler gösterilmiştir. Bu intermetalik bileşiklerden nikel oranı yüksek $NiAl$ ve Ni_3Al yüksek sıcaklık uygulamalarına ve kaplama işlemlerine aday malzemeler olarak gösterilmektedir [13].

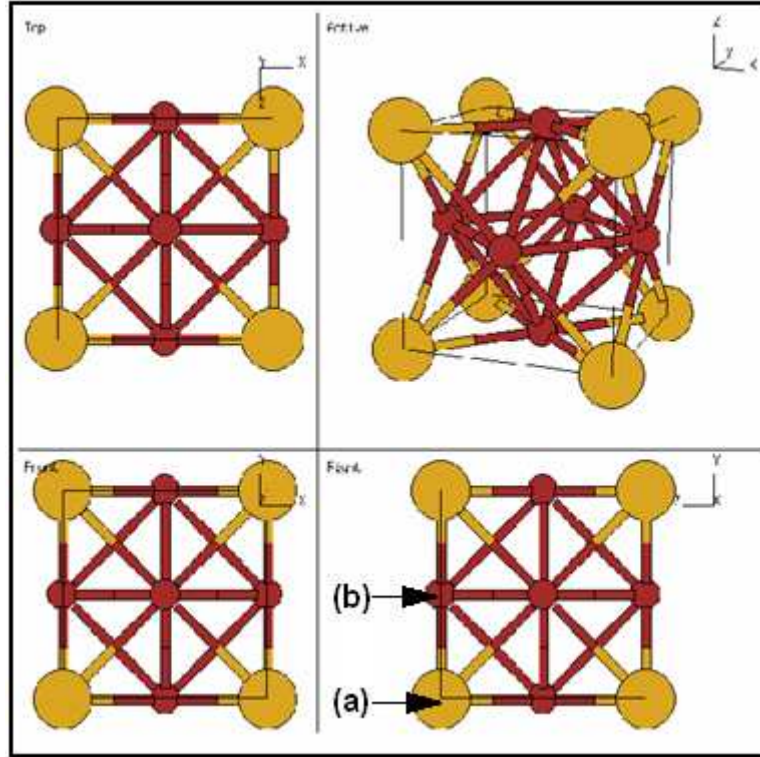
	Kompozisyon	Strukturbericht	Pearson Sembol	Prototype	Uzay Grubu	Latis Parametrisi	İç Parametreler
	Ni	Al	cF4	Cu	$\overline{Fm}3m$ (#225)	a=0.352nm	-
	AlNi ₃	L1 ₂	cP4	Cu ₂ Au	$\overline{Pm}3m$ (#221)	a=0.357nm	-
	Al ₂ Ni ₃		oC16	Ga ₃ Pt ₅	\overline{Cmmm} (#65)	a=0.744nm b=0.668nm c=0.744nm	x ₁ =0.250 x ₂ =0.250
	AlNi	B2	cP2	C ₅ Cl	$\overline{Pm}3m$ (#221)	a=0.288nm	-
	Al ₃ Ni ₂	D5 ₁₉	hP5	Al ₃ Ni ₂	$\overline{P3m1}$ (#164)	a=0.4036nm c=0.490nm	Bilinmiyor
	Al ₃ Ni	D0 ₁₁	oP16	Fe ₃ C	\overline{Pnma} (#62)	a=0.65982nm b=0.73515 c=0.48021nm	-
	Al	Al	cF4	Cu	$\overline{Fm}3m$ (#225)	a=0.405nm	-

Şekil 2.2. Nikel ve Alüminyum aluminidlerin kristal kafes yapıları [16]

2.2.1.1. Ni₃Al

Yaygın bir bileşik olan Ni₃Al'in (Şekil 2.3.'te) (γ fazı) ergime s $\sim 1395^{\circ}\text{C}$ ' dir. Ni₃Al, Ni esaslı süper alaşımlarda ikincil faz olarak bulunur. Tek fazdan ibaret Ni₃Al'in mukavemeti sıcaklık artışıyla düşmez. Bu faz tek kristalli durumda sünek, çok kristalli durumda ise kırılığandır [17]. Ni₃Al kayma bölgelerindeki mukavemet 600°C - 800°C arasında max. ulaşmaktadır. Düşük polikristalin özelliğine sahip olan Ni₃Al oda sıcaklığında gevrek yapıya sahiptir. Ni₃Al'in tane sınırları çökelme olmamakta ve empüriteler bulunmamaktadır. Aslında empüritelerin Polikristalin

Ni_3Al 'e Bor(B) ilave ettiğimizde özellikleri önemli derecede iyileşmektedir. Yapısal boşlukların büyük olmasına rağmen Ni_3Al ile alaşımlarının mekanik özellik davranışları son derece iyidir [18].



Şekil 2.3. Ni_3Al kristal yapısı (a) Ni, (b) Al [16].

Ayrıca aluminidler katı-eriyik etkisi ile sertleştirilebilmektedir. Farklı alaşımların $1000^{\circ}C$ 'de Ni_3Al fazında ($L1_2$) eriyebilirliği üç grup altında incelenmiştir: Birinci grup Si, Ge, Ti, V, Hf elementleri genelde alüminyum alt kafesine, ikinci grup Cu, Co ve Pt nikel alt kafes yapısına ve üçüncü grup Fe, Mn ve Cr elementleri ise her iki alt kafes yapısına yerleşmektedir. Alt yapıya yerleşmede, atom boyutundan çok elektronik yapı yani elementin periyodik tablodaki yeri yerleşme davranışı üzerinde daha etkili olmaktadır. Ni_3Al 'de katı eriyik oluşumu, atomik boyut uyumsuzluğu ve $Ni_3Al - Ni_3X$ arasındaki oluşum ısı farklılığı ile kontrol edilir. Ni_3Al 'in oda sıcaklığında katı-eriyik sertleşmesi, alaşım elementinin yerleşme düzenine, atomik boyut uyumsuzluğuna ve alaşımın stokiometriden uzaklaşma derecesine bağlıdır. Mukavemet, Al-zengin alaşımlar ve stokiometrik alaşımlar için telaffuz edilmektedir

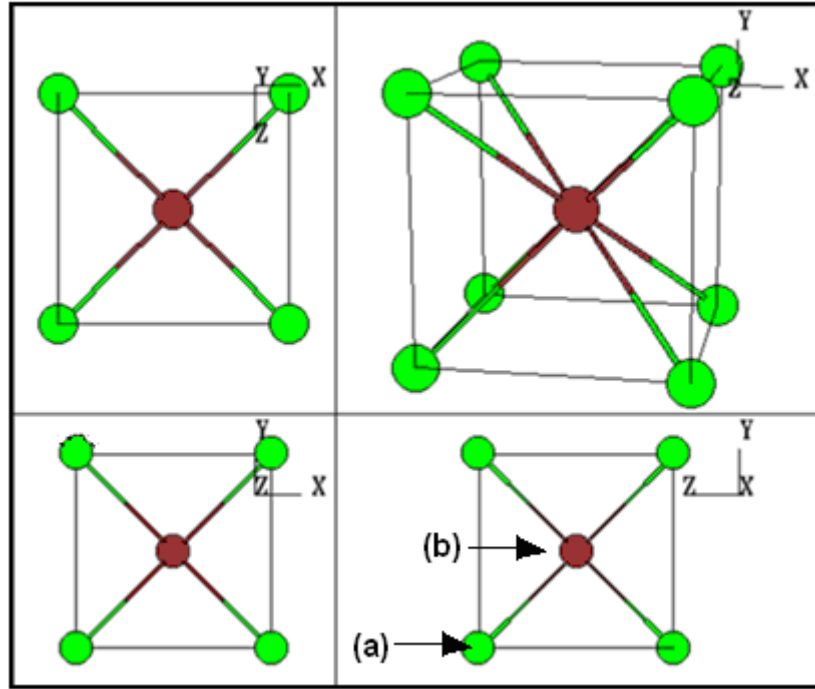
[2]. Mekanik özellikler açısından da ilgi çekici hale gelen alaşımlar en çok korozyona maruz uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca oksidasyon ve karbürizasyon direncinin yüksek olmasından dolayı kavitasyon – erozyon ve aşınma direnci yüksektir [19]. Ni₃Al'in potansiyel uygulama alanları [20];

- Fırın rulosu olarak,
- Döküm rulosu,
- Radyan yakma tüplerinde,
- Karbürleme fırınları için bağlantı elemanı,
- Isıl işlem fırınları için bağlantı elemanı,
- Fırın gözü,
- Dövme kalıpları,
- Kalıpların kaynaklı tamirlerinde,

2.2.1.2. NiAl

En yaygın intermetalik gruplardan biri olan NiAl, (Şekil 2.4.) kübik B2 yapısı ile en iyi bilinen intermetalik bileşiktir. % 50 Al içeriğine sahip NiAl bileşiklerinin ergime sıcaklığı 1640°C'dir. Stokiyometrik bileşimde 5.9 g/cm³ 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 Young modülü 235 GPa civarındadır. Sürünme direnci düşük sıcaklıklarda nispeten yüksek olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda doğrusal olarak hızla düşmektedir [21].

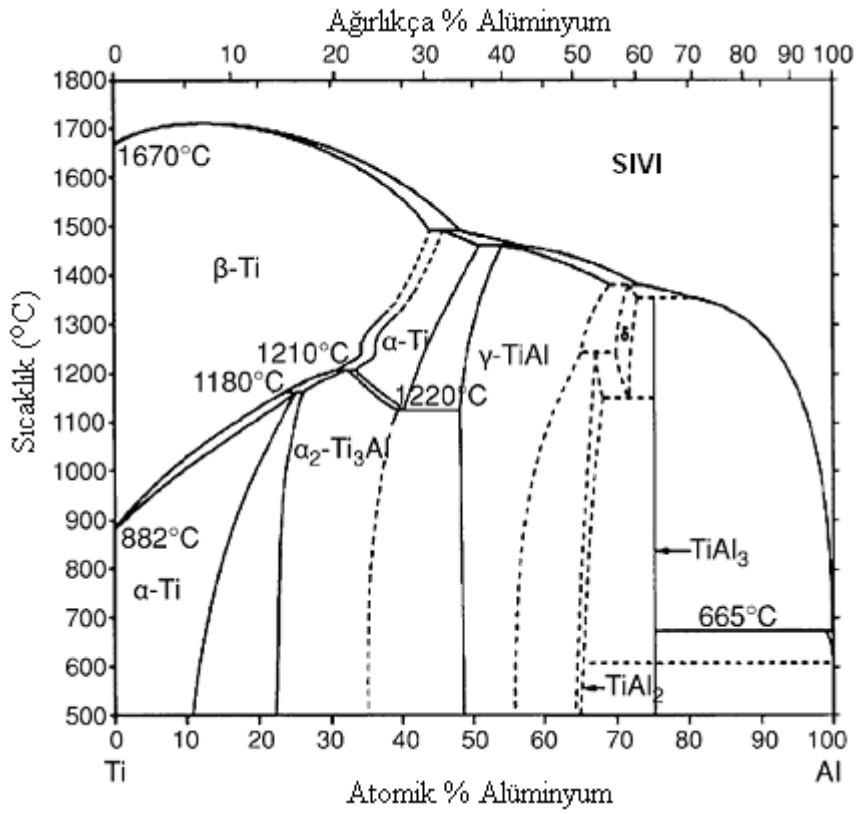
NiAl gaz türbin donanımlarında kullanılmaktadır. NiAl tek kristalleri, Ni-esaslı süperalaşımlarla mukayese edilebilir sürünme direncine sahip iken mekanik özellikleri yeterli değildir. Yapılan araştırmalar sonrasında tek kristallerin darbe mukavemetinin gaz türbin pervaneleri için yetersiz fakat sabit parçalarda örneğin, vanalarda ve yanma contalarında kullanım için yeterli olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, termal bariyer kaplama olarak, yarı iletkenlerde otomotiv turbo şarjlarında, yüksek sıcaklık kalıplarında, fırın sabitleyicilerde, ısıtma fırınlarındaki merdanelerde, hidrotürbinlerinde, kesici takımlarda, pistonlarda ve gıda, plastik, kimya veya ilaç endüstrisi için ikiz vida sürücülerinde kullanılmaktadır [13].



Sekil 2.4. NiAl B2 kristal yapısı (a) Ni, (b) Al. [16].

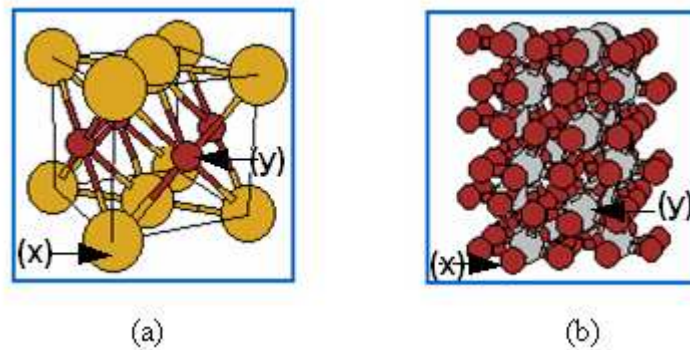
2.2.2. Titanyum aluminidler

Ti₃Al ve TiAl esaslı titanyum aluminidler çok düşük yoğunluklarından dolayı geliştirilmiş uçak motoru uygulamaları için aday malzemelerdir. Kırılma direncinin düşük olmasına rağmen, titanyum aluminidler yüksek performans için büyük potansiyele sahiptirler. Bu alaşımlar geleneksel titanyum alaşımlarından daha yavaş difüzyon hızına sahip olduğundan mukavemetin korunması, sürünme ve gerilme kopması ve yorulma direnci gibi artan yüksek sıcaklık özellikleri gösterirler. En büyük dezavantajları ise düşük sıcaklıklarda düşük süneklığe ilaveten yüksek sıcaklıklarda istenilenden daha düşük oksidasyon direnci göstermesidir. Şekil 2.5.'te Ti-Al ikili denge diyagramı verilmiştir [12].



Şekil 2.5. Ti-Al ikili denge diyagramı [22]

Titanyum aluminidlerin, sıkı paket hegzagonal A3 yapısı ile α -Ti (Ti₃Al) ve HMK A2 yapısı ile γ -Ti (TiAl) bileşikleri (Şekil 2.6) sahip oldukları üstün özelliklerle dikkat çekmektedirler [23].



Şekil 2.6. Titanyum aluminidlerin kristal yapıları (a) L10 (x) Ti, (y) Al, (b) DO19 (x) Ti, (y) Al. [1]

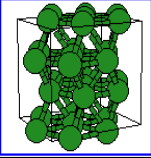
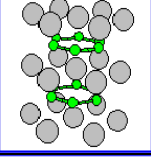
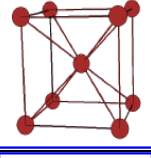
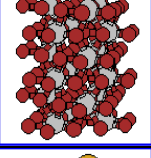
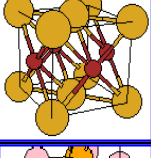
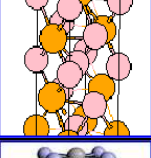
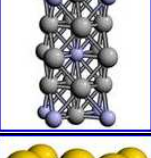
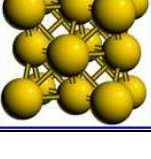
Titanyum aluminidler yüksek sıcaklıklarda koruyucu Al₂O₃'ten çok TiO₂ oluşum eğilimi ile karakterize edilirler. Bu eğilim aluminidlerin maksimum kullanım

sıcaklıklarında oksidasyon direncini artırır ve yüksek sıcaklıklarda yeterli seviyede sürünme mukavemeti sağlar. Bu aluminidlerin özellikleri Tablo 2.4.'te süperalaşım ve geleneksel titanyum alaşımları ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir [2,15].

Tablo 2.4. Ti aluminidlerin, Ti-esaslı geleneksel alaşımların ve Ni-esaslı süperalaşımların özellikleri [2]

	Geleneksel Ti alaşımları	Ti ₃ Al	TiAl	Nikel-esaslı süperalaşımlar
Yoğunluk, g/cm ³	4,5	4,1-4,7	3,7-3,9	8,3
Young modülü, MPa	96-100	100-145	160-176	206
Akma mukavemeti, MPa	380-1150	700-990	400-650	...
Çekme mukavemeti, MPa	480-1200	800-1140	450-800	...
Sürünme limiti, °C	600	760	1000	1090
Oksidasyon limiti, °C	600	650	900	1090
Oda sıcaklığında süneklik, %	20	2-10	1-4	3-5
Yüksek sıcaklıkta süneklik, %	Yüksek	10-20	10-60	10-20
Kristal Yapı	HSP/HMK	DO ₁₉	L1 ₀	YMK/L ₂

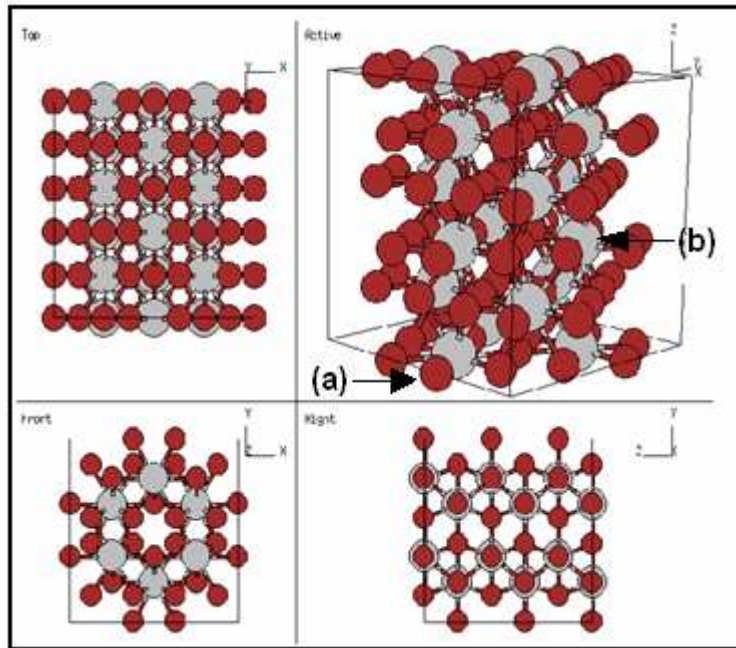
Şekil 2.7'de Ti-Al yapılarında kristal kafes yapıları ve atomların yerleşim düzenleri şematik olarak gösterilmiştir.

	Kompozisyon	Strukturbericht	Pearson Sembol	Prototype	Uzay Grubu	Latis Parametrisi	İç Parametreler
	Ti (alpha)	A3	hP2	Mg	P6 ₃ /mmc (#194)	a = 0.295 nm c = 0.468 nm	-
	Ti (ω)	C32	hP3	AlB ₂	P6/mmm (#191)	a = 0.4625 nm c = 0.2813 nm	-
	Ti (beta)	A2	cI2	W	Im3m (#229)	a = 0.331 nm	-
	Al Ti ₃	D0 ₁₉	hP8	Ni ₃ Sn	P6 ₃ /mmc (#194)	a = 0.5780 nm c = 0.4647 nm	x = 0.833
	Al Ti	L1 ₀	tP2	AuCu	P4/mmm (#123)	a = 0.400 nm c = 0.407 nm	Bilinmiyor
	Al ₂ Ti		tI24	Ga ₂ Hf	I4 ₁ /amd (#141)	a = 0.3976 nm c = 0.2436 nm	-
	Al ₃ Ti	D0 ₂₂	tI8	Al ₃ Ti	I4/mmm (#139)	a = 0.385 nm c = 0.429 nm	-
	Al	A1	cF4	Cu	Fm3m (#225)	a = 0.405 nm	-

Şekil 2.7.'de Ti-Al yapılarında kristal kafes yapıları ve atomların yerleşim düzenleri [16]

2.2.2.1. Ti₃Al

Ti₃Al, DO₁₉ düzenli hegzagonal kristal yapısına sahip olup kafes parametreleri c ve a oranı (c/a) 0.8'dir. Genellikle yoğunluk için kabul edilen değer 4.2 g/cm³'tür. Oda sıcaklığında, % 26 Al içeriği ile Ti₃Al için, Poisson oranı 0.29, Young modülü 149 GPa, kayma modülü 58 GPa olarak bulunmuştur. Ti₃Al esaslı alaşımlar için Young modülü 100-145 GPa arasındadır, Ti esaslı geleneksel alaşımlar da ise bu değer 96-110 GPa arasındadır. Ti₃Al bileşikleri düşük yoğunlukları ve yüksek sıcaklık özellikleriyle dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, 600°C üzerindeki düşük sıcaklıklarda pratik olarak deformasyon kabiliyeti olmayışı ile gevrek karakterdedir. Yüksek sıcaklıklarda deformasyon kabiliyeti artmaktadır [21]. Ti₃Al kristal yapısı Şekil 2.8'de görülmektedir.



Şekil 2.8. Ti₃Al aluminidlerin kristal yapısı (a) Ti, (b) Al. [16]

Ti₃Al esaslı çeşitli malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla mikroyapı kontrolü ve alaşımlama ile hem dayanımını hem de sünekliliğini iyileştirmek hedeflenmiştir. Nb elementi sünekliliği iyileştiren en etkili elementtir. Mühendislik açısından yapısal uygulamalarda α -Ti (Ti₃Al) alaşımları %10-30 oranında Nb

içermektedir. Daha düşük oranlarda Nb içerdiğinde malzemede daha fazla kayma sistemleri görülmesine karşın sünekliği düşük oranlarda iyileştiği tespit edilmiştir.

Nb miktarı arttırıldığında A2 yapılı düzensiz β -Ti, düzenli B2 yapı veya ortorombik fazlara dönüşüm gerçekleşmektedir. Bu fazlar kayma mesafesini sınırlayan ve süneklik üzerine yararlı etkileri olan bir faz yapısıdır. Her durumda mekanik davranışları farklı fazların komşu taneler arasındaki ilişkisine, yüzeyler arası yapıya, kristal yapıya, kompozisyona, şekil, boyut ve dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

Diğer alaşım elementleri Cr, Ta ve Mo mukavemet özelliklerini ve sürünme dirençlerini iyileştiren elementlerdir. Fe, C, Si elementleri ile mikro alaşımlama şeklinde ilave edilmektedir. V ve Sn özelliklerin iyileştirilmesi için kullanılır. Zr hem sünekliğin hem de dayanımın arttırmaktadır [24].

2.2.2.2. TiAl

TiAl, geniş bileşim aralığına sahiptir ve ergime noktasına kadar kararlıdır. Çözünürlük sınırları arasındaki Al içeriğindeki değişim Ti veya Al bölgelerinde aşırı Ti veya Al atomlarıyla yapısal düzensizliklere sebep olmaktadır ve c/a oranı (tetragonal gibi) minimum Al içeriği için 1.01 ve maksimum Al içeriği için 1.03 arasında değişmektedir. Ti-Al sistemindeki çeşitli fazların kararlılığı First prensip hesaplamalarıyla teorik olarak çalışılmıştır.

TiAl, korozyon davranışını ve mekanik özellikleri optimize etmek ve kontrol etmek amacıyla çeşitli atomsal yer değişimlerle ve ara yer elementlerle alaşımlandırılmıştır. Yapılan çalışmalarda V, Mn ve Cr, Al ile veya hem Al hem Ti ile yer değiştirirken Nb, Ta, Zr, Mo ve W ise Ti ile yer değiştirmektedir. Bu alaşımlandırma çalışmalarının TiAl kafesindeki tercih yeri ve tetragonallık üzerine etkileri son zamanlarda ve sonuçların deneysel bulgularla kısmi uyum içinde olduğu görülmüştür [25].

İkili Ti-Al sisteminde $TiAl_3$ intermetalikliğinin oluşumu pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu çalışmalar genel olarak titanyum aluminidlerin tane inceltici etkisi

üzerine olmuştur. İkili konumda alaşım Al ve Ti'den oluşmaktadır. Sistemin Al'ce zengin köşesinde yaklaşık olarak % 1,2 Ti bileşimi ve 665°C sıcaklıkta $L + TiAl_3 \leftrightarrow \alpha-Al$ peritektik reaksiyonu oluşmaktadır.

$TiAl_3$ intermetalikleri ağırlıkça % 36,5-37,5 arası Ti içerirler ve 3370 kg/m^3 yoğunluğa sahiptirler. Al ile olan büyük yoğunluk farkından dolayı $TiAl_3$ partikülleri sıvı Al içinde dibe doğru gitme eğilimindedirler. Yüksek sıcaklıktan yavaş soğutma yaparsa partiküllere neden olur.

Hızlı soğutma ve yüksek ısıl farklılık iğnesel oluşumlara neden olmaktadır. Eğer alaşım göreceli olarak düşük sıcaklıkta üretiliyse ve yüksek Ti içeriyorsa kübikten uzun tabakalara değişkenlik gösteren bloklar oluştuğu tespit edilmiştir [26].

2.2.3. Demir aluminidler

Demir aluminidlerin ilk çalışmaları, 1924-1960 yılları arasında kristal yapı, faz diyagramları ve manyetik özellikleri üzerine odaklanmıştır. Fe_3Al (DO_3) süper kafesin keşfi Albert Bradley tarafından yapılmıştır. Fe_3Al alaşımlarının sürünme davranışları incelenmiş ve yapıdaki boş atom tespiti önce $NiAl$ 'de yapılmıştır.

Hansen ve Anderko'nun ifadelerine göre; $FeAl$ 'nin B2 kristal yapısı ilk olarak 1930'da İsveç Westgren tarafından kaydedilmiştir. Bradley ve A.H.Jay çalışmalarını Westgren'in belirlediği (B2) $FeAl$ yapısı üzerine inşa etmiş ve Heusler alaşımı olan Cu_2MnAl gibi diğer aluminidlerin kristal yapısı üzerine çalışmaya devam etmişlerdir. Bu çalışmada üç teknik gelişme kaydedilmiştir;

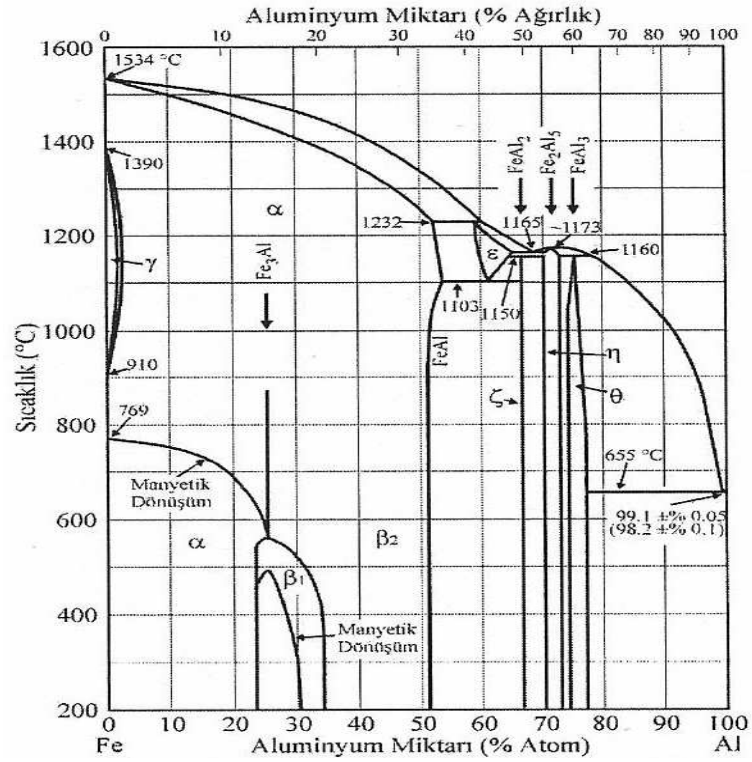
- Toz metodu kullanılarak, kafes parametresinin kesin ölçümünün nasıl yapılacağını bulmuşlar,
- Absorpsiyon arayüzeyinde oluşan veya yayılan tozları daha net ayırt etmeye izin veren dalga boyutlarının karakteristiklerinin yararlarını keşfetmişler,
- 1936'da Bradley'in arkadaşları Sykes ve Janes, ZnK yayını kullanarak $CuZn$ süper kafesini saptamışlardır.

İlk olarak Bradley ve Jay'in demir aluminid alaşımlarının düzenlenme davranışları üzerindeki çalışmaları başarılı olmuştur ve hala önemini korumaktadır. Bradley'in en önemli bulgusu, alaşımın ısı işlemini kontrol eden parametrelerin nasıl değiştiği ve her durumda alaşımın XRD numunelerinin nasıl hazırlanması gerektiği olmuştur. Bradley ve Jay, Fe₃Al düzenli yapısının 8 tane hacim merkezli kübik birim hücreden oluşan, büyük bir kübik hücreye sahip olduğunu göstermiştir. Bradley ve Jay, alüminyum ve demir atomlarının dağılımını saptayan ilk bilim adamları olmuşlardır [27].

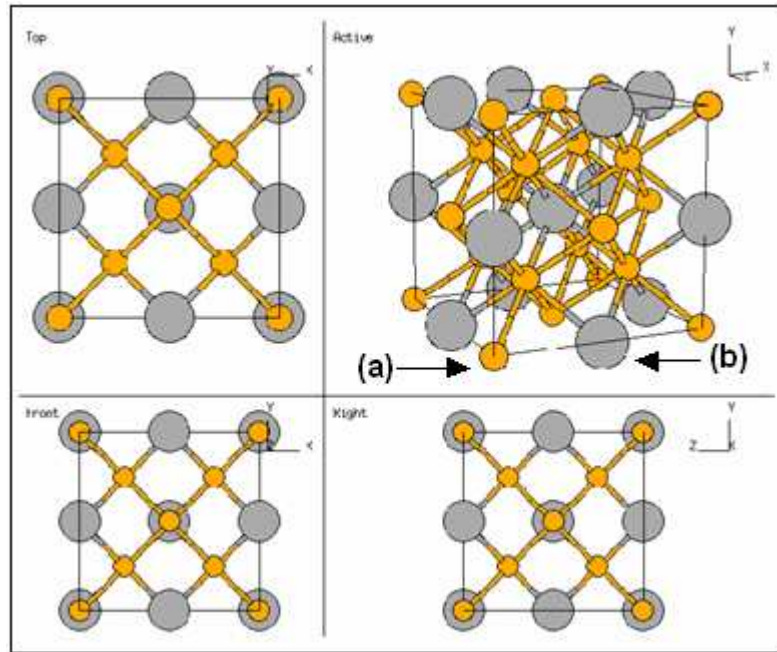
2.2.3.1. Fe₃Al

Fe₃Al düzenli intermetalik bileşiklerin kristal yapısı, (DO₃) (Şekil 2.10) olup, yüksek potansiyelleri nedeniyle son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Fe₃Al alaşımlarının, yüksek oksidasyon ve korozyon direncine sahip olması ve nispeten diğer alaşımlara göre düşük maliyette ve düşük yoğunlukta olması, ona olan ilgiyi daha da arttırmıştır. Fe₃Al alaşımının uygulanabilir yapı malzemesi olmasını güçlendiren en önemli etkenler oda sıcaklığı sünekliği ve yüksek sıcaklık mukavemetidir.

Şekil 2.9'daki faz diyagramından da görüldüğü gibi Fe₃Al alaşımları 550°C sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda B2 yapısına ve 250°C sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda (DO₃) düzenli yapısına sahiptir.



Şekil 2.9. Fe-Al ikili denge diyagramı [28]



Şekil 2.10. Fe₃Al alaşımlarının (DO₃) yapısı (a) Fe, (b) Al) [16].

Yapıda Cr, Mo, Nb, C ve B gibi üçüncü elementin bulunması (DO₃) yapısına faz dönüşümünü bastırabilmektedir. Fe₃Al alaşımlarında, bileşim ve mikroyapının

kontrolü ile oda sıcaklığı sünekliği ve yüksek sıcaklık mukavemet özelliği geliştirilebilmektedir [27].

2.2.3.2. FeAl

FeAl alaşımları düzenli hacim merkezli kübik yapıya sahip olup, yaklaşık at %36-50 Al bileşim aralığında oluşur. Yüksek sıcaklıklarda, daha geniş bileşim aralığına sahiptirler. FeAl alaşımları yüksek oksidasyon direncine, iyi korozyon direncine, 800°C'ye kadar yüksek mukavemete ve nispeten sünekliğe sahip olmaları en büyük avantajlarıdır.

Son zamanlarda mekanik özellikleri etkileyen iki gözlem kaydedilmiştir. Birincisi, sünekliği büyük oranda düşürenin su buharının olduğu bulunmasıdır. İkincisi, yüksek sıcaklıkta oluşan ve soğuma esnasında kolayca kalabilen büyük boşluk konsantrasyonlarıdır. Bu boşluklar düşük sıcaklıkta mekanik özellikleri etkilemektedir.

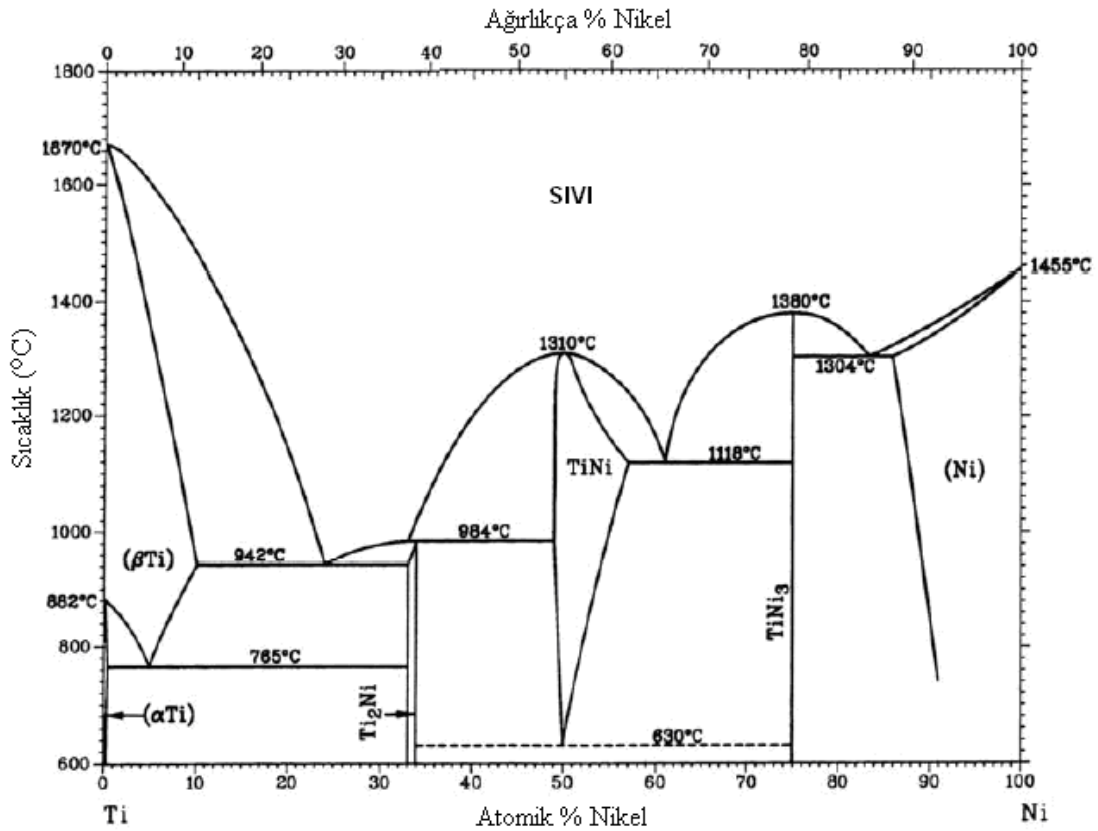
Bilindiği gibi FeAl'in oda sıcaklığı süneklik özelliği, havadaki nemde hidrojenin gevrekliği teşvik etmesi nedeniyle, düşme eğilimindedir. Bu nedenle oda sıcaklığında sünekliğin gelişimi için, çeşitli ısıl işlemler ve alaşım ilaveleri yapılmıştır. Liu tarafından yapılan çalışmalarda FeAl'in havada oda sıcaklığı sünekliğini, uygulanan işlem (haddelenmiş plakalarla karşılaştırılmış, ekstrüzyonlu çubuklar) ve alaşım element ilavesi etkilemektedir. Bor ile alaşımlama ve tane inceltme işlemi alaşımın sünekliğini geliştirmektedir.

FeAl alaşımları stokiometriye yakın olmaları nedeniyle Al'ce zengin taraf, çok kırılabilirler ve bu yüzden sürünme çalışmalarının ve alaşımlama işlemlerinin çoğu demirce zengin tarafa odaklanmıştır. Sürünme direnci alaşım elementi bileşiminden ziyade, daha çok tane boyutu büyüklüğüne bağlıdır. Yüksek gerilme durumunda sürünme mukavemeti sürünme direncinin tane inceltme ile geliştirildiği yerde Hall-Petch tipi ilişki göstermektedir. Daha düşük gerilme durumunda sürünme direnci difüzyon sürünme mekanizması katkısının artması nedeniyle, tane boyutundaki küçülmeyle azalmaktadır [27].

2.4. TiNi

TiNi B2 fazlı olup hızlandırıcılarda, bağlayıcılarda, mekanik mühendisliğinde, sağlıkla ilgili uygulamalarda 30 yıldır şekil hafızalı alaşımlar olarak kullanılır. 1310°C civarında erir ve yüksek oranda homojen içyapıya sahiptir. (Şekil 2.11'de TiNi faz diyagramı)

Martenzit yapılı TiNi B2 faz yapısından monoklinik martenzit yapısına döner ve bu dönüşüm şekil hafızalı alaşım etkisine neden olur. Şekil hafızalı alaşımların kristalografik (Tablo 2.5), mikroyapısal, mekanik, termodinamik, kinetik davranışları ve endüstrideki uygulamaları üzerine detaylı olarak araştırmalar yapılmaktadır.



Şekil 2.11. Ti-Ni faz denge diyagramı [29].

Tablo 2.5. Ti-Ni kristalografik tablosu [29].

Faz	Bileşim Ağırlıkça % Ni	Pearson Sembol
(β Ti)	0 to 12	<i>cI2</i>
(α Ti)	0 to 0.3	<i>hP2</i>
ω (a)	~10	<i>hP3</i>
Ti ₂ Ni	38.0	<i>cF96</i>
TiNi'(a)	~54 to 58	<i>mP4</i>
TiNi	54.6 to 62	<i>cP2</i>
γ TiNi ₃ (a)	~77	<i>hR21</i>
TiNi ₃	79	<i>hP16</i>
γ TiNi ₃ (a)	~86 to 90	<i>cP4</i>
(Ni)	88.4 to 100	<i>cF4</i>

TiNi'nin şekil hafızalı davranışı yapısal olarak avantajlar sağlayan termomekanik işlemlerle geliştirilmektedir. Spikometrik TiNi'ye dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 110°C civarındadır ve bu sıcaklık nikel içeriği arttıkça azalmaktadır. Buna ek olarak Fe, Cr ve Cu ile alaşımlandırılması neticesinde bu sıcaklık yine düşürülebilmektedir. Pd ilavesinin artırılmasıyla da bu sıcaklık değeri artırılarak 300°C'ye kadar çıkarılabilir. TiNi'nin elastik ve plastik şekil değişimi üzerine detaylı olarak araştırmalar yapılmaktadır. TiNi'ye ait mukavemet, sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Bu sertlik anormalliği hemen hemen diğer B2 fazlarına benzerlik gösterir. Örneğin, CoTi, CoZr ve CoHf, fakat FeTi ve aluminid hariç NiAl, CoAl ve FeAl normal davranıştan anormal davranışa geçişi atom başına düşen valans elektronların kritik numaralarıyla ilişkilidir.

TiNi alaşımların işlenmesi zordur ve avantajları özelliklerini koruyarak tamamlanmış olur. Titanyum tekrar aktif olması için eritme vakumunda veya hareketsiz atmosferde olmalıdır. Ticari olarak vakum indüksiyon eritici ve elektron huzme eritici kullanılır. Sıcak çalışma problemsiz olabilir. Yüksek sertleştirmeden dolayı düşük sıcaklıklarda zordur ve ara sertleştirme davranışında makineye ihtiyaç duyulur.

Ti alaşımlarının yüksek sıcaklık geçişiyle olan yumuşaklık problemi B fazı alaşımlandırılması ile giderilir. Kaynakla birleştirme, pirinçle lehimleme veya lehimleme zordur.

TiNi alaşımların kusursuz Şekil hafıza davranışı yanında kusursuz korozyon dirençleri paslanmaz çeliklerle karşılaştırılabilir. Bu alaşımlardan sadece Şekil hafızalı alaşımlar insan vücudunda kullanılabilir. Son zamanlarda TiNi, Al matris kompozitlerde bir kuvvetlendirici faz olarak kullanıldı ki bu fazlar TiNi'deki Şekil hafıza etkisinden dolayı ekstra kuvvetlendirici etkisi göstermiştir [29].

Şekil hafızalı alaşımlarda, yüksek sıcaklıktaki ostenitik fazın uzun süren dönüşümü sonucunda termoelastik martenzitin meydana gelmesi işlemi martenzitik dönüşüm olarak isimlendirilir. Atomların yer değiştirme miktarı çok büyük olmamasına rağmen, hepsinin birden hacimsel yönde aynı doğrultuda taşınmasından dolayı, dönüşüm sonucunda makroskopik bir Şekil değişimi gerçekleşir. Sonuç olarak normal metal ve alaşımlardan farklı niteliklere sahip olan Şekil hafıza etkisi ve süperelastisite gibi eşsiz ve üstün özellikler açığa çıkar [30].

NiTi alaşımlar, sahip oldukları üstün özellikler sayesinde özellikle biyomedikal uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bu alaşımlar korozyona karşı son derece dayanıklı olup mkemmek bir biyoyumluluk gösterir [31].

BÖLÜM 3. YANMA SENTEZİ

3.1. Giriş

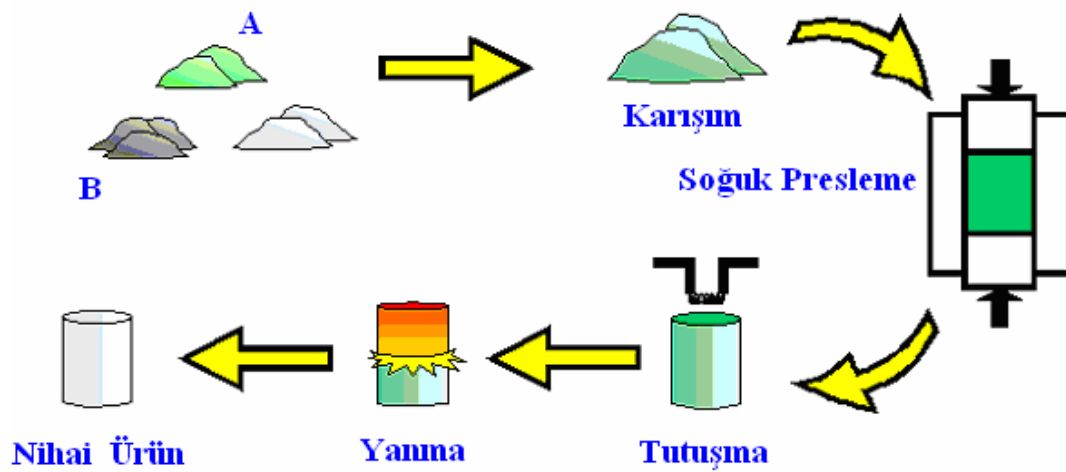
Yanma sentezi, preslenerek kompozit hale getirilmiş metalik tozların reaksiyona sokulmasıyla intermetalik malzeme üretim tekniğidir. Aynı zamanda da; düşük ekzotermik reaksiyonlar içinde söndürülebilmektedir. Bu ısıl patlama olarak bilinir ve düşük ekzotermisi olan reaksiyonlar için malzeme belirlenen bir tutuşturma sıcaklığına kadar ön ısıtma yapılarak işlem gerçekleştirilir [4].

Yanma sentezi (Combustion Synthesis) veya kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Self Propagation High Temperature Synthesis), teknolojik olarak istenen tüm özellikleri birleştiren tek yöntem olması nedeniyle son 20 yıldır oldukça ilgi çekmektedir. Bu yöntem, aslında kolay üretilmeyen veya geleneksel olarak üretimlerinde uzun süreli yüksek sıcaklık işlemleri gerektiren bazı inorganik 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. Yanma sentezinin mikroyapı karakteristiği, geleneksel proseslerde gözlenenlere benzemektedir. Yanma sentezi şematik olarak Şekil 3.1'te gösterilmektedir [32]. Saf tozlardan oluşan reaktanlar, genellikle sırasıyla kuru ortamda uygun stekiometride karıştırılıp, soğuk presleme ile silindirik tabletler halinde şekillendirilmektedir. Bu tabletler daha sonra kontrollü atmosfer ortamına yerleştirilerek elektriksel ısıtıcı bobini, lazer ısını veya elektrik akımı boşaltımı ile tutuşturulmaktadır. Yanma sisteminin termokimyasal ve termofiziksel özellikleri uygun ise ön yüksek sıcaklık reaksiyonu ($1500 < T < 3500^{\circ}\text{C}$) oluşmaktadır.

Bu reaksiyon sistemi, tek fazlı reaktanlar içermektedir ve bu yaklaşım nitrürler, hidrürler ve oksitlerin sentezlenmesine izin vermektedir. Bu yöntem, sağladığı

boyutsal hassasiyet sayesinde seramik, kompozit, intermetalik ve fonksiyonel kademeli malzemelerin üretimine imkân tanımaktadır. Yüksek reaksiyon hızı ve düşük enerji ihtiyacının yanında, bu teknik, deneysel cihazların basitliği, özellikle reaksiyon kabına ihtiyacın olmaması gibi geleneksel metotlardan farklı avantajlara sahiptir. Kanıtlanmış diğer bir avantajı ise, elde edilen çok yüksek sıcaklıklar sayesinde kararsız empüritelerin uzaklaştırılmasıyla yüksek saflıkta ürün elde edilebileceğidir.

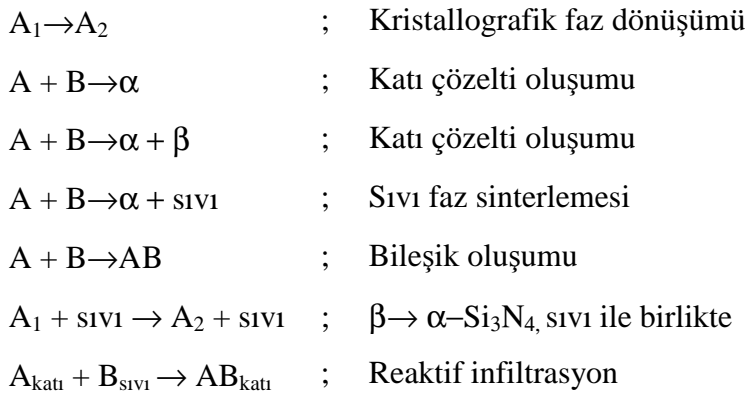
Reaksiyon ürünleri genellikle gözeneklidir ama yoğunlaştırma, reaksiyon bittikten hemen sonra veya aynı anda olan mekanik yüklemelerle kolaylıkla elde edilebilmektedir. Kararlı reaksiyonların oluşumu ve ilerlemesindeki tüm faktörler detaylı olarak analiz edildiğinde bu tekniğin herhangi bir malzeme türüne uygulanabilmesi için malzeme bünyesinde ekzotermik reaksiyonların olması gerekmektedir [21].



Şekil 3.1. Sadece Katı Reaktanları İçeren Klasik Yanma Sentezinin Şematik Gösterimi [32].

3.2. Yanma Sentezi ve Uygulama Yöntemleri

Yanma sentezinde, başlangıç reaktanlarının oluşturduğu ekzotermik reaksiyon (indirgenme-oksidasyon veya elektron transferi) sonucu ortaya çıkan ısıyı kullanarak malzeme üretilmektedir. Yanma sentezi veya reaksiyon sinterlemesi sırasında oluşan reaksiyonlar kısaca;



şeklinde tanımlanabilir [13].

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

- Hacim yanma (ısı patlama, VCS)
- Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (self-propagating high-temperature synthesis, SHS),
- Düşük sıcaklık yanma sentezi (low-temperature combustion synthesis, LCS),
- Solüsyon yanma sentezi (solution combustion synthesis, SCS),
- Jel-yanma (gel combustion),
- Sol-jel yanma (sol-gel combustion),
- Emülsiyon yanma (emulsion combustion) vb.

olarak isimlendirilmektedir [13].

Element şeklinde kullanılan reaktanlarda meydana gelen yanma reaksiyonlarının genel kimyasal eşitliği,



şeklinde gösterilmektedir. Burada X:Ti, Zr, Hf, V, Ta, B, Be, Si, vb. metalleri, Y:B, C, N, S, Si, Se, vb. metal dışı malzemeleri ifade etmektedir. Kimyasal açıdan incelendiğinde temel olarak üç tip yanma sentezi vardır. Bunlardan ilki; “elementlerden gazsız yanma sentezi”dir ve aşağıdaki reaksiyonla tanımlanmaktadır.

$$\sum_{i=1}^n X_i^{(s)} = \sum_{j=1}^m P_j^{(s,l)} + Q \quad (3.2)$$

Burada, $X_i^{(s)}$; elementel reaktan tozları (metal veya metal dışı malzemeleri), $P_j^{(s,l)}$; ürünleri, Q; reaksiyon ısısını, (s) ve (l) ise katı ve sıvı durumunu ifade etmektedir. Bu yöntemdeki en yaygın reaksiyon örneği titanyum ve grafit tozu kullanılarak gerçekleştirilen titanyum karbürizasyonudur (Eşitlik 3.3);



Bu reaksiyonun ateşleme sıcaklığı titanyumun ergime noktasına yakın bir sıcaklıktır. Düşük ergime noktalı ötektik oluşturarak reaksiyonun ateşleme sıcaklığını düşürmek için sisteme nispeten inert ikincil metal tozu (örneğin; NiAl) ilave edilmekte ve böylece metal matrisli kompozit veya sermet malzemeler üretilmektedir.

İkinci tip yanma sentezi “gaz-katı yanma sentezi”dir. Bu yöntemde, ortamdaki gaz vasıtasıyla meydana gelen yanma reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.

$$\sum_{i=1}^{n-p} X_i^{(s)} + \sum_{i=1}^p Y_i^{(g)} = \sum_{j=1}^m P_j^{(s,l)} + Q \quad (3.4)$$

Burada $Y_i^{(g)}$; gaz reaktanları (N_2 , O_2 , H_2 , CO) göstermektedir. Bu reaktanlar bazı durumlarda numunedeki porozitelere infiltrasyon yoluyla penetre olduğundan, bu yöntem, infiltrasyon yanma sentezi olarak da tanımlanmaktadır. Silisyum ve titanyumun nitrülenmesi buna en yaygın örnektir;



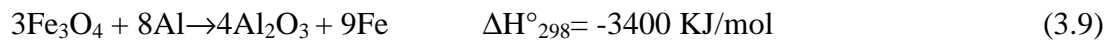
Üçüncü tip yanma sentezi ise Eşitlik 3.7’de belirtilen reaksiyonla gerçekleşen ve “indirgen yanma sentezi” olarak ifade edilen yanma sentezidir.

$$\sum_{i=1}^{n-q-r} (MO_x)_i^{(s)} + \sum_{i=1}^r Z_i^{(s)} + \sum_{i=1}^q X_i^{(s)} = \sum_{j=1}^{m-k} M_j^{(s,1)} + \sum (ZO_y)_j^{(s,1)} + Q \quad (3.7)$$

Burada $(MO_x)_i^{(s)}$; oksidi, $Z_i^{(s)}$; indirgen metallik reaktanı (Al, Mg, Zr, Ti v.b.) $(ZO_y)_j^{s,1}$; daha kararlı oksidi ve $M_j^{(s,1)}$ ise indirgenmiş metali tanımlamaktadır. Bu reaksiyonla istenen ürün, $M_j^{(s,1)}$ ile diğer elementel reaktanların reaksiyona girmesiyle elde edilmektedir. Nitekim genelde indirgenme yanma reaksiyonu iki adımlı yöntem olarak tanımlanır. Burada birinci adım termit reaksiyondur (Eşitlik 3.8).

$$\sum_{i=1}^{n-q-r} (MO_x)_i^{(s)} + \sum_{i=1}^r Z_i^{(s)} = \sum_{j=1}^k (ZO_y)_j^{(s,1)} + \sum_{j=1}^l M_j^{(s,1)} + Q_1 \quad (3.8)$$

Metal-termit indirgenme reaksiyonu içeren termit reaksiyonlar, boruların seramik kaplanması ve kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. İki tür termit reaksiyon vardır: Bunlardan ilki, bir elementle metal oksidin indirgenmesi sonucu elementel metal eldesi şeklindedir. (3.9) reaksiyonu bunun güzel bir örneğidir.



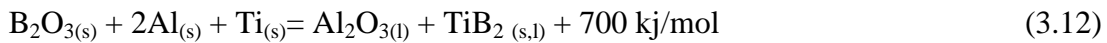
İkinci tür termit reaksiyon ise refrakter bileşik oluşturabilen bir elementle oksitlerin indirgenme reaksiyonu sonucu bir bileşik meydana gelmesi şeklindedir (Eşitlik 3.10).



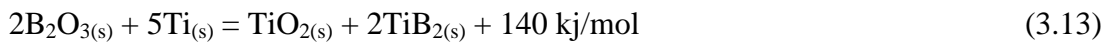
İndirgenme yanma sentezinin ikinci adımı ise (3.2) eşitliğine benzer olarak gelişen elementel sentez reaksiyonudur ve aşağıdaki gibidir:

$$\sum_{j=1}^l M_i^{(s,1)} + \sum_{i=1}^q X_i^{(s)} = \sum_{j=1}^{m-1} P_j^{(s,1)} + Q_2 \quad (3.11)$$

Toplam açığa çıkan ısı $Q = Q_1 + Q_2$ 'dir. Bu tip yanma sentezi için en tipik örnek şöyledir:



Burada istenen ürün TiB_2 , Al_2O_3 ise uzaklaştırılabilir (santrifüj ayırıcı) bileşendir. Ancak $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2$ şeklinde seramik kompozit malzeme de üretilebilmektedir. Bazı durumlarda, indirgen reaktanlar (Z_i), (X_i)'nin sentezi için kullanılarak benzer sonuçlar elde edilebilir. Tipik bir örnek aşağıdadır;



Yanma senteziyle üretilen ürünlerin miktarı 1970 ve 1980' li yıllarda hızla artmış, bu yöntemle 400 den fazla bileşik üretilmiştir. Bu malzemeler; karbürler (TiC , ZrC , SiC , B_4C ,.....), borürler (TiB_2 , ZrB_2 , MoB_2 ,.....), silisitler (Ti_5Si_3 , TiSi_2 , MoSi_2 ,.....), nitrürler (TiN , ZrN , Si_3N_4 , BN , AlN), intermetalikler (NiAl , Ni_3Al , TiNi , TiAl , CoAl ,...) ve oksitlerdir (refrakter oksitler, manyetik malzemeler, dielektrik malzemeler, yarı iletkenler, yalıtkanlar, katalistler, sensörler v.b.).

Genel olarak, yanma reaksiyonlarının ateşleme şartlarına bağlı olarak yanma sentezinin iki temel yöntemi vardır. Bunlar; kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ve hacim yanma sentezi (ısı patlama, VCS) olup yapılan çalışmalar

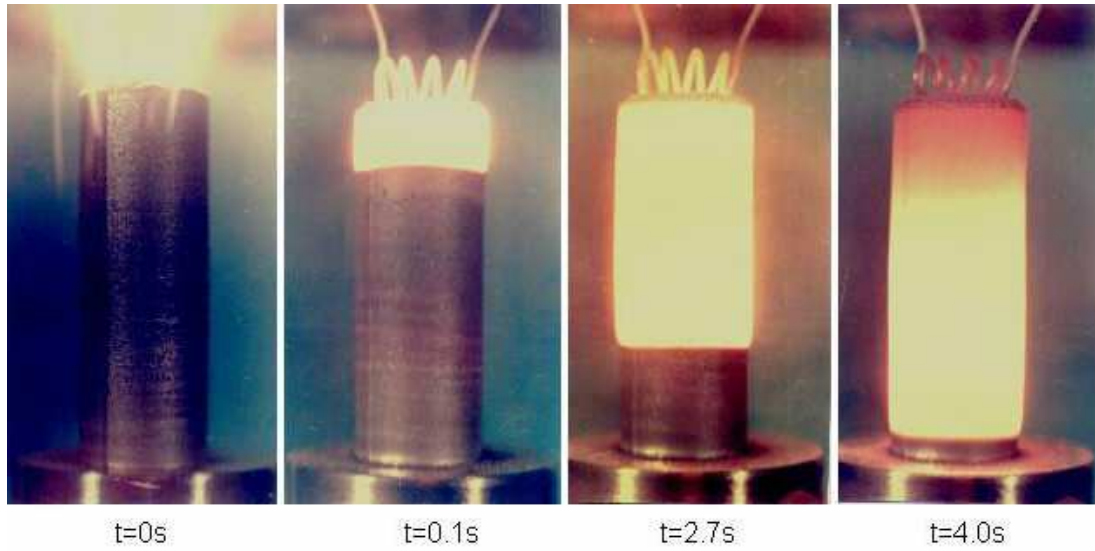
içinde en önemli alanı SHS yöntemini kapsamaktadır ve VCS yöntemiyle ilgili daha az bilgi mevcuttur [13].

3.2.1. Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS)

On yılı aşkın süredir, intermetalikler yüksek sıcaklıkta kimyasal ve mekanik kararlılık gerektiren bir takım uygulamalar için uygun malzemeler olarak ortaya çıkmaktadır. Dokum, ekstrüzyon, dövme, kaplama gibi genel anlamda malzemeleri şekillendirmek ve elde etmek için kapsamlı ve çok sayıda yöntem mevcuttur. Ancak bu tekniklerin çok azı intermetaliklerin üretimine imkân tanımaktadır. Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), tüm dünyada birçok ileri teknoloji malzemelerinin sentezlenmesinde ve aynı zamanda çeşitli endüstriyel uygulamalarda da kullanılan bir tekniktir. SHS, 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 SHS reaksiyonlarının alt grubu olan, aluminotermik yöntemini bulan kişi olarak söylenebilir. 20. yüzyılda ise sistem Alexander 1941, Krapf 1964 gibi isimlerle gelişme göstermiştir. Bu kesiflere rağmen, Merzhanov'un yaptığı araştırmalara kadar yöntem bilimsel anlamda bir ilgi duyulmamıştır. SHS, inorganik bileşikler ve çeşitli özel uygulama malzemelerini elde etmek için ve aynı zamanda yüksek verimliliğe sahip teknolojik metotları düzenlemek için maddenin kimyasal enerji reaksiyonlarından maksimum faydalanma prensibine dayanan bir tekniktir. SHS sistemi üç ana başlık altında açıklanabilir; tutuşma, ön yanma ve ürünün soğumasıdır. SHS, kendi kendini devam ettiren yüksek ekzotermik reaksiyonların özelliğine bağlıdır. Tipik yanma sentezi reaksiyonlarında, harmanlanmış reaktan tozlar, ham yoğunluğa sahip tabletler şeklinde preslenir; daha sonra lokal olarak bir noktadan tabletler tutuşturulur.

Tutuşturma işlemi; lazer ışını, ısıtıcı rezistans bobini ve kıvılcım gibi ekipmanlarla gerçekleştirilir. Ekzotermik reaksiyon, tutuşma sıcaklığında başlar ve maksimum veya yanma sıcaklığında (T_{ig}) net olarak gözlenen, ısı açığa çıkmaksıdır. Elde edilen

maksimum sıcaklık, seyrelticilerin eklenmesiyle kontrol edilebilir. Yanma sentezi ürünleri genellikle aşırı derecede porozitelidir. Sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme gibi teknikler ürünlerin yoğunlaştırılmasında kullanılmaktadır. Prosesin bu avantajları, malzemelerin mekanik, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesini mümkün kılmaktadır. SHS yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.2’de görülmektedir [33]. SHS’nin en önemli özelliği ekzotermik reaksiyonlar boyunca açığa çıkan ısı oluşumuyla elde edilen yüksek yanma sıcaklığı için çok kısa zaman gerektirmesidir. SHS prosesinin tipik karakteristikleri Tablo 3.1’de verilmiştir [34]. Burada verilen T_m , maksimum yanma sıcaklığını, U ise ön yanma hızını göstermektedir [21].



Şekil 3.2. SHS yönteminin şematik gösterimi [33].

Tablo 3.1. SHS prosesinin tipik karakteristikleri [34].

Partikül Boyutu, $r(\mu\text{m})$	
Metaller için	5-100
Ametaller için	0,1
Nispi Yoğunluk, Δ	0,3-0,6
Yarıçap, $d(\text{mm})$	5-20
Uzunluk, $L(\text{mm})$	$(2-9)d$
İlk Sıcaklık, $T_0(\text{K})$	300-700
Gaz Basıncı, $P(\text{MPa})$	0,1-15
Yanma Hızı, $U(\text{cm s}^{-1})$	0,1-20
Yanma Sıcaklığı, $T_m(\text{K})$	2300-3800
Isıtma Hızı, $W(\text{K s}^{-1})$	$10^3-1000000$
Tutuşma Akısı $q(\text{kJ cm}^{-2} \text{s}^{-1})$	42-840
İndüksiyon Periyodu, $T_{ig}(\text{s})$	0,2-1,2
Tutuşma Sıcaklığı, $T_{ig}(\text{K})$	800-1200

3.2.2. Hacim yanma sentezi (VCS)

Hacim yanma sentezi (simultane yanma veya ısıl patlama), kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezinin iki metodundan biridir ve ihtiyaçlara cevap verecek niteliktedir. Bu metot, nispeten kısa zaman aralığında, tek adımda malzemelerin yoğunlaştırılması ve eş zamanlı sentezlenmesinde başarıyla kullanılmakta olup; seramikleri, metalleri ve hatta intermetalik tozları teorik yoğunluğa yakın başarıyla birleştirebilen verimli bir sinterleme tekniğidir. Hacim yanma sentezinde, reaktan karışımından ibaret olan numunenin tamamı, hacimde meydana gelen kendi kendini destekleyen tutuşma sıcaklığına kadar, kontrollü bir biçimde, uniform olarak ısıtılır ve yanma sırasında reaktanlar kendiliğinden dönüşüme uğramaktadır. Çok kısa zamanda, çok yüksek yanma sıcaklığına ulaşması sebebiyle, şok dalgası veya ısıl patlama olarak da bilinen bu sentezleme yöntemi, tutuşma öncesi ön ısıtma gerektiren daha zayıf ekzotermik reaksiyonlar için oldukça verimli bir yöntemdir [21].

Pratikte bilinen tüm İntermetalik bileşikler Yanma Sentezi (CS) ile birleştirilebilir. NiAl karışımının sinterleme reaksiyonu sırasında Nikel aluminidlerin Yanma Sentezi

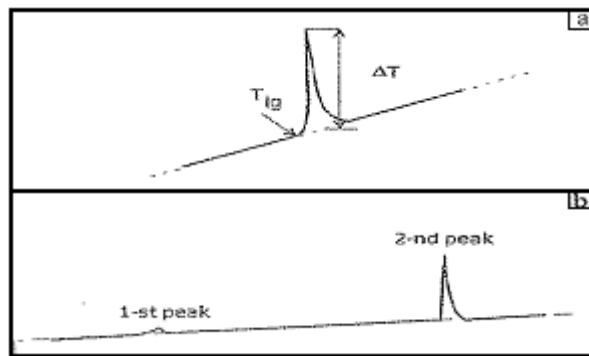
(CS) ilk olarak VCS yöntemiyle gösterildi. Kısa bir süre sonra Yanma Sentezinin SHS yöntemi Ni, Zr, Ti, Cr, Co, Mo, Cu, v.s dâhil çeşitli aluminidlerle bildirildi. Bu sınıfta en çok dikkati çeken bileşikler Nikel aluminidler ve Titanyum aluminidlerdir. Bunun yanı sıra Fe, Nb, Cu da dâhil diğer aluminidlerin sentezi de incelenmiştir.

İntermetalik bileşikler (Ti, Ni, Co, Fe) ön ısıtma yapılmadan elementel tozlardan sentezlenemezken, düşük oda sıcaklığı göreceli olarak genellikle kendi kendine sürekli bir reaksiyon başlatmak için yeterlidir. TiNi, TiCo ve TiFe sistemlerinin hepsi bu yöntemle üretilmiştir [4].

Nikel aluminidlerin yanma sentezi ile üretimi, elementel tozların arasındaki ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısının sinterleme işlemine katkısı, NiAl karışımının sinterlenmesi sonucu gerçekleşmektedir [4]. Bu bileşikler ilk olarak ısıl patlama veya VCS yöntemi olarak adlandırılan Yanma Senteziyle üretilmiştir.

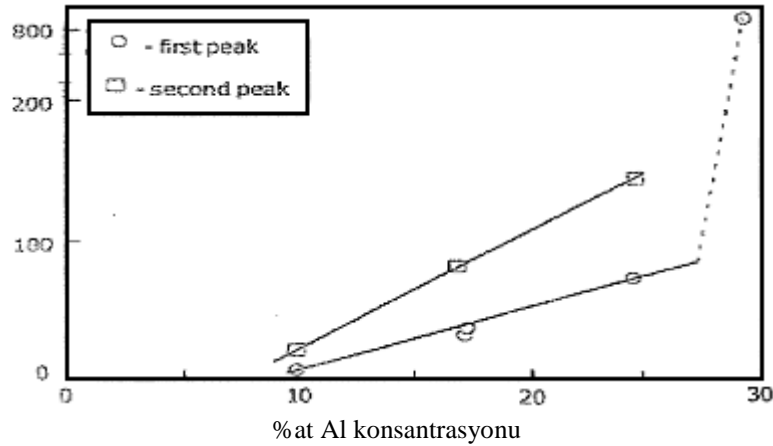
Nikel aluminidlerin Yanma Sentezi üzerindeki kapsamlı araştırmalar, Al'de %30-35 μm aralığında olması VCS yöntemiyle Philpot ve arkadaşları tarafından denenmiştir [4].

Ni (41 μm) ve %17,5 oranındaki Al (<44 μm) arasında tepkime farklı ısıtma hızlarında ekzotermik reaksiyon pikleri Şekil 3.3.'te gösterilmiştir. 2. Pik daha düşük ısıtma hızında gözlemlenirken (örneğin 0,5°C/min), yalnızca bir ekzotermik pik yüksek ısıtma hızında (örneğin 5°C/min) elde edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.3. Ni + 17,5 Al sistemi arasındaki reaksiyon sürecinde farklı ısıtma hızlarıyla ekzotermik piklerin şematik gösterimi [4]

Al konsantrasyonunun %5 den %25'e artmasıyla birinci pikin ateşleme sıcaklığı (T_{ig}) hafifçe düşerken (426-438°C aralığında) ikinci pikin ateşleme ısısı konsantrasyondan bağımsız olduğu görülmüş ve 490°C' ye eşitlenmiştir (Şekil 3.4.). Bu nedenle birinci pik katı-katı ve ikinci pik sıvı-katı etkileşimine tekabül etmektedir. İlginç olan şey ise, %30 Al sadece bir pikin bağımsız ısıtma hızıyla sergilenmesidir. Aynı zamanda, her iki pikin Δt 'leri karışımdaki Al'in yüzdesinin artmasıyla artmıştır. Bir pikten ikinci bir pike geçiş rejimine Δt 'nin bariz artışı etki etmektedir. Rejimler arasındaki geçiş yükselen Δt 'yi hesaba katmakla açıklanabilir. Birinci pik ile artan Al konsantrasyonu (ısıtma hızı) aslında maksimum sıcaklığa ulaşmasına yol açarken, bu pik ötektik noktasına eşit hale gelir. Bu nedenle sadece bir pik yüksek ekzotermik etki ile tespit edilmektedir [4].



Şekil 3.4. Al konsantrasyonunun %5 den %25'e artmasıyla meydana gelen değişiklik [4].

3.3. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi

Elektrik akımı destekli sinterleme (ECAS=Electric Current Activated/Assisrted Sintering) tekniği, soğuk şekillendirilmiş veya şekillendirilmemiş tozların kalıp içine yerleştirilerek, mekanik basınç ile beraber elektrik akımının uygulanması nihayetinde elektrik akımının meydana getirdiği ısı ile beraber tozların sinterlenmesi prensibine dayanmaktadır. Isı, tozlardan ve/veya kalıptan akımın geçirilmesi ile sağlanır, böylece Joule etkisinden yararlanır.

Bu yöntem bilinen diğer sinterleme metotlarının aksine; daha hızlı ısıtma hızı, düşük sinterleme sıcaklığı, daha kısa işlem süresi, sinterlemesi zor olan tozların sentezlenebilmesi, yardımcı sinterleme ekipmanların azlığı ve soğuk pres ihtiyacının bulunmaması gibi üstünlükler sağlar. İşlem süresinin kısa olmasından dolayı kontrollü bir atmosfer ortamına gerek duyulmaz. Ek olarak nispeten kısa dönüşün zamanı, başlangıç malzemelerinde istenilen reaksiyonların oluşması ve istenmeyen faz dönüşümlerinin gerçekleşmesini engeller ve malzemelerin teorik yoğunluğa yakın üniform bir şekilde tamamen sinterlenmesini sağlar. Böylece ekipman gereksiniminin azlığı ve malzeme kaybını azaltması nedeniyle düşük maliyet gerektiren ekonomik bir yöntemdir.

Prosesin Tanımlanması

Bu yöntemde, arzu edilen yoğunlukta spesifik ürünlerin sentezlenmesi veya tozların birleştirilmesi için mekanik basınç ile birlikte elektrik akımının uygulanması öngörülmektedir. Uygulanan elektrik akımı veya mekanik yük, isteğe göre sabit tutulabilir veya değiştirilebilir. Elektrik akımı, öncelikle sıcaklık olmak üzere parametreleri takip etmek için otomatik aygıtlarla ayarlanabilir.

Tozlar elektrik akımı kullanılarak ısıtma suretiyle (elektriksel olarak iletilerek veya yalıtılarak) birleştirilebilir. İletken tozlar kullanıldığında kalıp iletken veya yalıtkan olabilir. Alternatif olarak yalıtkan kalıp yerine iç yüzeyi yalıtkan malzeme ile astarlı iletken yapılar kullanılabilir. Aksi durumda, tozlar yalıtkan iken kalıp elektriği iletmesi için iletken olmak zorundadır. Aynı sebepten dolayı elektrotlar; bakır, grafit, ve paslanmaz çelik gibi elektriği ileten malzemelerden imal edilmelidir. İletken tozlar, Joule etkisi ile kalıp ve elektrotlardan ısı transferi ile ısınırken, iletken olmayan tozlar sadece ısı transferi ile ısınır. Grafit kalıplar ECAS yönteminde oldukça yaygın olarak kullanılır, mekanik basıncı düşük seviyelerde sınırlandırılır (genellikle 25MPa).

Sıcak preslemeye (HP) bazı yönlerden benzerlik gösterirken, ECAS prosesinde elektrik akımının uygulanma şekli, çok hızlıdır ve etkisi ısıtmaya sebep olur. ECAS

prosesindeki ısıtma hızı numunenin son şekline ve kalıp geometrisine, termal ve elektrik özelliklerine ve uygulanan elektrik gücüne göre değişir.

Parametreler

Dakikada 1000°C üzerindeki ısıtma hızına genellikle ulaşılır. Sonuç olarak işlem süresi; malzemenin cinsine, partikül boyutuna, geometrisine ve ekipman sayısına bağlı olarak küçük farklılıklar gösterir.

Bu yöntemin aksine, geleneksel sıcak presleme tekniklerinde, kalıplar genellikle isteğe bağlı olarak koruyucu gaz ortamında ve harici ısıtıcı elemanlar ile fırın içerisinde ısıtılır. Bu nedenle numunenin ısıtılması, kalıpların dış yüzeylerinden, iç yüzeylerine doğru ısı iletimi ile gerçekleşir. Dolayısıyla ısıtma hızı yavaş ve işlem süresi uzundur. Ayrıca ısının büyük bir kısmı, fırın içerisindeki boşluğu ısıtmak suretiyle numuneye ısının dolaylı yoldan ulaşması nedeniyle israf edilmektedir. Diğer taraftan ECAS prosesi; özellikle elektriksel olarak yalıtkan kalıplar kullanılarak ve kısa süreli elektrik akımı uygulanmak suretiyle ısının etkili bir şekilde kullanımı ile bilinmekte ve enerji kaybını minimuma indirgeyen bir yöntemdir.

3.4. Yanma Sentezinin Uygulama Alanları

Kompozit malzeme üretimi

Yanma sentezi, metalik veya intermetalik matrisli kendi kendine çökelmiş ikinci faz dağılımlı malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntemde, malzeme karışımı, fırın ortamında ekzotermik reaksiyonun başladığı sıcaklığa ısıtılarak açığa çıkan ısı sayesinde seramik dağılımlı kompozit malzeme üretilmektedir. Örneğin, TiB_2/Al , $MoSi_2/Al$, TiB_2/Co , ZrB_2/Al gibi metalik/intermetalik matriste, seramik takviyeli kompozit malzemeler bu yöntemle üretilmiştir. Bu yöntemle üretilen takviye edilmiş kompozit malzemelerin yüksek sıcaklıktaki mekanik özelliklerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [13].

Seramik ve intermetalik tozların üretimi

Toz üretimi, yanma sentezi teknolojisinin temel bir uygulama alanıdır. Toz ürünler, abrasiv ürünlerden (TiC) süper iletken oksitlere ($YBa_2Cu_3O_7$) kadar çok çeşitli malzemeleri kapsamaktadır. Bu tozlar seramik ve intermetalik malzeme sinterlenmesinde, koruyucu kaplama olarak, abrasiv pasta ve takım üretimi için ham malzeme olarak kullanılabilir.

Toz üretimi genel olarak şu şekilde yapılmaktadır: a) atmosfer kontrollü fırında istenen malzemenin üretimi ve b) elde edilen ürünlerin mekanik olarak öğütülmesi [13].

Yoğun malzemelerin üretimi

Yanma sentezi yöntemiyle genellikle poroziteli malzeme üretilmektedir. Yoğun malzeme üretimi için, yanma sentezi ve yoğunlaştırma işleminin aynı anda gerçekleştirildiği yöntemler geliştirilmiştir. Burada ekzotermik reaksiyonun yüksek sıcaklığı yoğunlaştırma için kullanılmaktadır. Bu şekilde yoğun malzemelerin üretimi geleneksel yöntemlerden daha avantajlıdır ve bu konuda araştırmalar halen devam etmektedir.

Refrakter malzemelerin üretimi

Ekzotermik reaksiyon sonucu yüksek ısı çıkışı elde edilen sistemlerde yanma sıcaklığı, ürünlerin ergime sıcaklığına ulaşmaktadır. Bu özellikteki bazı refrakter malzemeler bu yöntemle ergimiş olarak elde edilmektedir.

Kaplama ve birleştirme uygulamalarında

Katı yakıt (propellant) malzemelerin ekzotermik reaksiyonu sonucu oluşan sıvı ürün, rayların kaynağında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle kaplama işlemi ise dönme etkisi ile reaktan tozlar arasında oluşan ekzotermik reaksiyon vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Örneğin; çelik borular demir oksit ve alüminyum toz karışımı ile doldurularak döndürüldüğünde alüminyum ve demir oksit arasındaki ekzotermik

reaksiyon sonucu oluşan sıvı demir-alümina karışımı santrifüj etkisiyle saçılarak borunun iç yüzeyine kaplanmaktadır. Bu yöntemle çelik boruların iç yüzeylerinin seramik kaplanması Rusya, Japonya ve Çin’de ticari olarak yapılmaktadır.

Özetle, elektrik enerjisi yerine ucuz kimyasal enerji avantajının yanında dış ısıtmadan çok kütle halindeki malzemenin kendi kendini daha hızlı ısıtması, yöntemin basitliği ve verimliliği, yanma sentezini daha fazla alanda üretim için tercih edilir hale getirmektedir [13].

3.5. Yanma Sentezinin Avantaj ve Dezavantajları

Yanma sentezinin başlıca avantajlarını, düşük işlem sıcaklığı, dolayısıyla düşük işlem enerjisi, kısa işlem süresi, geleneksel üretim ekipmanlarının kullanılabilirliği (düşük ilk yatırım maliyeti), son şekle yakın ve yüksek saflıkta ürünlerin elde edilmesi olarak sıralayabiliriz.

Yanma sentezi, geleneksel metotlarla karşılaştırıldığında diğer avantajları:

- Meydana gelen yüksek sıcaklıklar, düşük kaynama noktasındaki empuritelere buharlaştırabilir ve böylece yüksek saflıkta ürünler elde edilmektedir.
- Basit ekzotermik yöntem, pahalı ekipman ve teçhizat ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır.
- Kısa işlem süresi, daha az enerji tüketimi ve düşük üretim maliyetini beraberinde getirmektedir.
- Yüksek ısı artışı ve hızlı soğuma oranı, dengesiz fazların elde edilmesini sağlamaktadır.
- İnorganik malzemeler, sentezlenebilir ve reaktanların kimyasal enerjilerinin kullanılmasıyla tek adımda nihai ürün elde edilmektedir.

Prosesin bu avantajları, malzemelerin mekanik, elektrik, optik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesini mümkün kılmaktadır. Yanma sentezi prosesi ile 500’un üzerinde bileşiğin sentezlendiği tahmin edilmektedir.

Yanma sentezi kullanımını sınırlandıran faktörler ise üretilen ürünlerin mikroyapılarında gözlenen önemli miktarlarda porozite ve sınırlı proses kontrolü oluşturmaktadır. Yanma sentezinde reaksiyon kinetikleri hızlıdır ve geleneksel işlemlerle karşılaştırıldığında, maksimum sıcaklık çok kısa zaman aralığında korunmaktadır[13].

Yanma sentezi ile üretilen ürünlerin mikroyapılarında mevcut porozitelerin nedenleri;

- Ham yoğunlukta mevcut olan poroziteler,
- Makroskobik genişlemenin sebep olduğu Kirkendall porozitesi,
- Reaksiyon boyunca meydana gelen düşük kaynama noktasındaki empuritelerin ve gaz fazlarının oluşması (yüksek sıcaklık ile genişen bu fazlar, poroziteye sebep olabilir ve reaksiyonlar yoğunluğu arttığı zaman patlayabilir.),
- Yanma sıcaklığında üründe ergime gerçekleşmesi durumunda, katılaşma sırasında porozite oluşabilmektedir,
- Reaktanların ve ürünlerin arasındaki hacim değişikliğinden kaynaklanan poroziteler olarak sıralayabilir

3.6. Yüzey Kaplama İşlemi

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

alaşımdan yapılmış bir altlık malzeme yüzeyine, ince ve koruyucu değeri yüksek bir tabaka üretilmesiyle yani kaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Genellikle mühendislikte kullanılan malzemelerin istenen dayanıma sahip olması ve değişimler ortaya çıkmaktadır. Üretilen parçanın ömrünü ve kalitesini, arttırmak, çalışma ortamının olumsuz koşulların etkisini azaltmak ve bazı mekanik özelliklerini iyileştirmek gayesiyle çeşitli mekanik ve metalik olmayan kaplama yöntemleri geliştirilmiştir [35].

Yüzey işlemleri, kaplama ve yüzey dönüşüm işlemleri olarak sınıflandırılabilir. Kaplama, metal yüzeyine bir element ya da bileşiğin biriktirilerek bir kabuk oluşturması işleminin tümünü kapsar. Yüzey dönüşüm işlemlerinde ise yüzeyin içyapısı ve kimyasının değiştirilmesi söz konusudur.

Yüzey işlemleri ile malzemelere;

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

gibi yeni mühendislik özellikleri kazandırılabilceği gibi dekoratif kaplamalar ile yüzeye çekicilik de kazandırılabilir [36].

Al-Ti ve Ni-Al intermetalik faz kaplama tabakaları kutu sementasyon ve sıcak daldırma difüzyon kaplama, silisid/seramik kaplamalar, plazma sprey tekniği, elektron iyon PVD tekniğiyle intermetalik bileşikler ve yüzey oksidasyon çalışmaları yapılmıştır. Bununla birlikte bu kaplamaların pek çoğu halen yeterli gelmemektedir, özellikle yapışma konusunda. Dayanıklı kaplama tabakaların üretiminde ilk önce

altlığa güçlü ve dayanıklı bağlanma elde edilmesi önemlidir. Çoğu durumda altlık ve kaplama tabakalarının birbiriyle iyi bağlanma oluşturmaları için ek arayüzey bir tabakanın varlığı gerekli olmaktadır. Bu bağlamda, toz metalürjisi işlemlerinde özellikle SHS işlemi Ti yüzeyinde koruyucu kaplama tabakası oluşturulmasında ilginç bir yol olduğunu göstermiştir [37].

Karbon çeliğin yüzeyi Ni_3Al kaplama yapılırsa altlığın yüksek sıcaklıklarda tribolojik özellikleri kadar oksidasyon ve korozyon direnci iyileşecektir. Bu sayede karbon çeliğinde uygulama alanları artacaktır [38].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Aluminidler (M_xAl_y) ticari süperalaşımlardan daha hafif ve daha mukavemetli olup yüksek sıcaklık uygulamaları için gerekli olan yüksek ergime noktası, korozyon direnci gibi özellikleri nedeniyle geleceğin malzemesi olarak düşünülmekte ve ticari anlamda üretilme safhasındadırlar. Yüksek sıcaklık uygulamaları için oldukça elverişli olan nikel aluminidler üzerinde son yıllarda yapılan araştırmalarda, alaşımlama ve üretim işlemleri kontrol altında tutularak, kristal yapıları, mikroyapısal oluşumları, tane yapıları ve kompozisyonları geliştirilmektedir [13].

Ni-Al ikili faz diyagramında nikelce zengin NiAl ve Ni₃Al, en kararlı yapılar olup en yüksek ergime noktasına, oldukça düşük yoğunluğa, iyi mukavemet özelliklerine ve yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksidasyon direncine sahiptirler. Aluminidlerin üretimi için döküm, hızlı katılaştırma, mekanik alaşımlama veya toz metalürjisi gibi pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin üretim maliyeti oldukça yüksek olup aynı zamanda bu malzemelerin gevrek karakterlerinden dolayı işlenmeleri ve şekillendirilmeleri oldukça problemlidir [13].

Titanyum aluminidler (Ti₃Al ve TiAl), düşük yoğunluk, yüksek elastik modülü, tokluk, sürünme ve oksitlenme direnci gibi yüksek sıcaklık uygulamaları için üstün özelliklere sahip olup, bu düzenli yapılardan kaynaklanmaktadır. İki farklı atomun birbirine bağlı olması (A-B bağı) sebebiyle bunlar yüksek sıcaklıklarda yüksek elastik modüllerini korurlar. Ayrıca düzenli yapılar difüzyon için daha fazla aktivasyon enerjisi gerektirirler, dolayısıyla difüzyon mekanizmasına dayanan statik mukavemet koruma (retention), sürünme/gerilme kırılması ve yorulma direnci gibi yüksek sıcaklık özellikleri iyidir.

Yanma sentezi veya reaktif sinterleme, toz metalurjisine alternatif bir yaklaşım olup başlangıç toz bileşenlerinin oluşturduğu ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı kullanılarak malzeme üretilmektedir [23,13]. Kısa işlem süresi, yüksek ısıtma hızı ve yüksek sıcaklıkla karakterize edilen yanma sentez yöntemi, geleneksel seramik yöntemlerine kıyasla daha düşük üretim maliyeti sayesinde teknolojik anlamda malzeme üretimi için oldukça caziptir [13].

Bu çalışmada basınç destekli ve elektrik akımı destekli yanma sentezi yöntemleri kullanılarak AISI 1010 çelik malzemesinin yüzeyinde NiAl, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al, FeAl ve NiTi intermetalik kaplama malzemelerin üretimi hedeflenmiştir. İki farklı yöntemle elde edilen kaplama tabakalarının mikroyapıları optik(OM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. Elde edilen farklı faz yapıları x-ışınları difraksiyon analizi (XRD) ve noktasal SEM-EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. Üretilen kaplama tabakaların mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak sertlik değerleri ölçülmüştür.

4.2. Deneysel Çalışmalar

4.2.1. Kullanılan tozlar

Kaplama tabakaların üretiminde mikron yüksek saflıkta Ni, Fe, Ti ve Al elementel tozlar kullanılmıştır. Tozların genel özellikleri Tablo 4.1”de verilmiştir. Nikel, Demir ve Alüminyum tozu Goodfellow Cambridge Ltd. (İngiltere) ve Titanyum tozu ise Alfa Aesar GmbH&Co KG isimli alman firmadan temin edilmiştir. Deneysel olarak kullanılan tozların bileşim ve boyutları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kullanılan tozların genel özellikleri [39]

	Nikel	Alüminyum	Titanyum	Demir
Atomik Özellikler				
Atomik Numara	28	13	22	26
Atomik Çap (nm)	0,125	0,143	0,178	0,128
Atomik ağırlık	58,69	26,98154	47,867	55,847
Kristal Yapı	YMK	YMK	HSP	HMK
Valans	0,1,2,3	3	2	2,3,4,6
Elektriksel Özellikler				
Elektriksel Direnç (μOhmcm)	6,9 (20 °C)	2,67 (20 °C)	4.2 (20 °C)	10,1 (20 °C)
Mekanik Özellikleri				
Malzeme şartları	Yumuşak	sert	Poli kristal	
Bulk Modülü (GPa)	-	-	177,3	-
Sertlik (HV)	100	190	-	21
Poisson Oranı	-	-	0,312	-
Çekme Modülü (GPa)	-	-	199,5	-
Çekme Mukavemeti (MPa)	400	660	-	50
Akma Mukavemeti (MPa)	150	480	-	10-35
Fiziksel Özellikleri				
Kaynama Noktası (°C)	2732	2467	3287	2750
Yoğunluk (g/cm^3)	8,9 (20°C)	2,7 (20°C)	4,5 (20°C)	7,87 (20°C)
Ergime Noktası (°C)	1453	660,4	1668	1535
Termal özellikleri				
Termal genişleme Katsayısı ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	13,3 (0-100 °C)	23,5 (0-100 °C)		12,1 (0-100 °C)
Buharlaştırma Gizli Isısı (J/g)	6378	10800		6095
Füzyon gizli Isısı (J/g)	292	388	435.4	272
Spesifik Isı (J/K kg)	444 (25 °C)	900 (25 °C)	528 (25 °C)	444 (25 °C)
Termal İletkenlik (W/m K)	90,9 (0-100°C)	237 (0-100°C)	21.9	80,4 (0-100°C)

Tablo 4.2. Deneilerde kullanılan tozlar

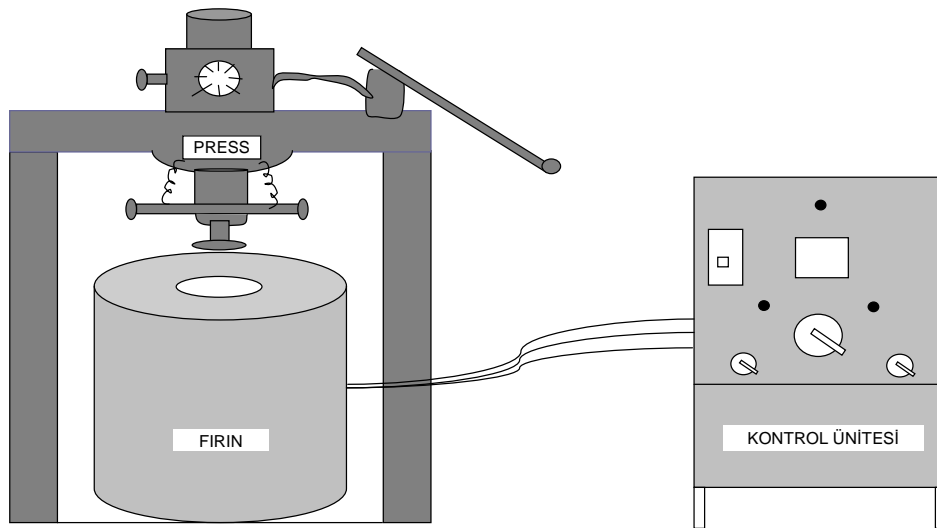
Malzeme	Saflık (%)	Toz boyutu (μm)
Nikel	99,8	3-7
Alüminyum	99	<15
Titanyum	99,5	<40
Demir	99,9	1-9

4.2.2. Numunelerin üretiminde kullanılan cihazlar

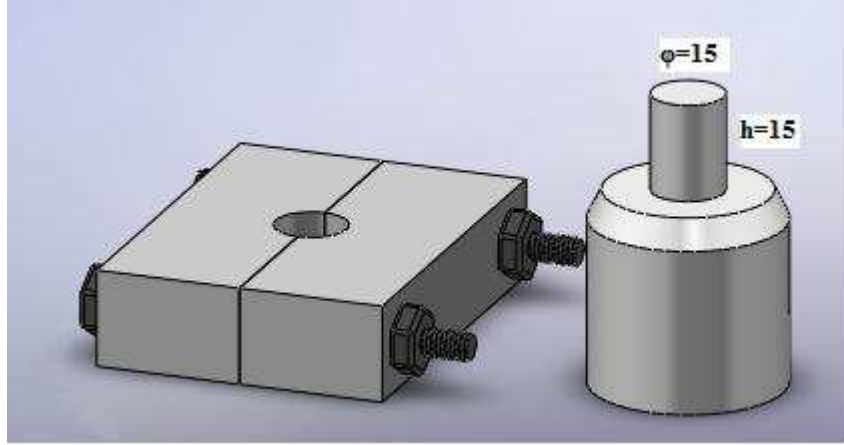
Kaplama tabakaların üretimi 2 yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bunlar;

- Basınç destekli hacim yanma sentezi
- Elektrik akımı destekli yanma sentezi(Field activated combustion synthesis)

Basınç destekli hacim yanma sentezi yöntemi ile kaplama tabakaların üretimi sırasında basınç uygulamak amacıyla 600 kg/cm^2 'ye kadar basınç uygulayabilen tek eksenli hidrolik pres ile birlikte, işlem sıcaklığına ısıtma için açık atmosferli, ısıtma hız kontrollü elektrik direnç fırını (maksimum 1200°C) kullanılmıştır. Deneysel düzeneği şematik olarak Şekil 4.1'de verilmiştir. Numunelerin üretiminde boyutları Şekil 4.2'de verilen sıcak iş takım çeliğinden yapılmış kalıplar kullanılmıştır.

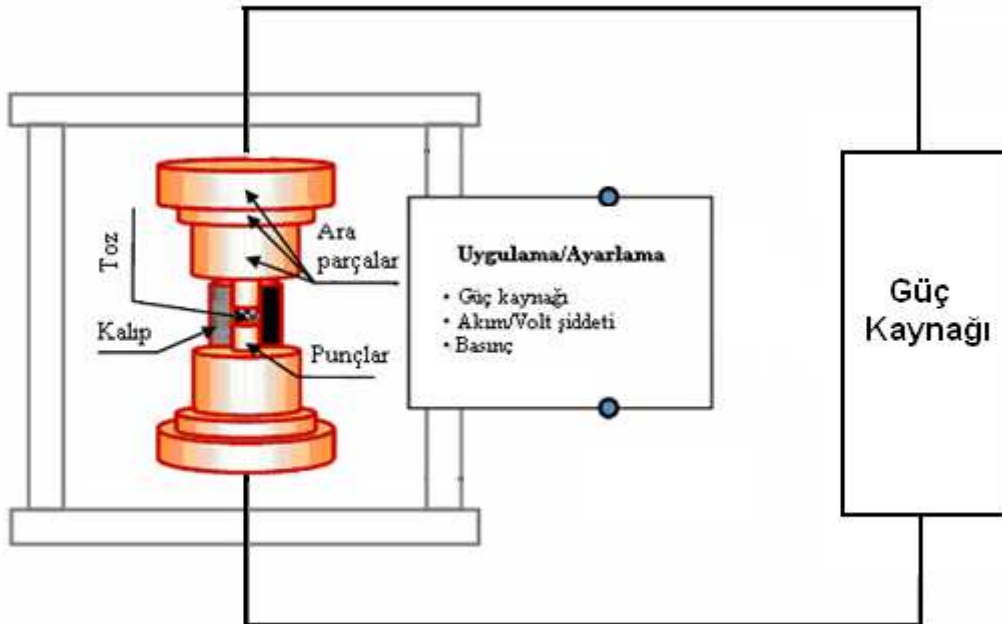


Şekil 4.1. Basınç destekli hacim yanma sentezi deney düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 4.2. Numunelerin üretiminde kullanılan kalıpların geometrik şekli ve boyutları.

Elektrik akımı destekli yanma sentezi yöntemi ile kaplamaların üretiminde ise, elektrik besleyici olarak 1500 Amper-10 Volt özelliklerine sahip redresör ile birlikte stekiometrik oranda hazırlanan tozların şekillendirilmesi için tek eksenli basınç uygulayan pres kullanılmıştır. Deney düzeneği şematik olarak Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Elektrik akımı destekli yanma sentezi deney düzeneğinin şematik gösterimi

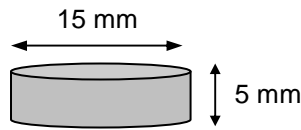
4.3. Kaplama Tabakaların Üretimi

Bileşim ve boyutları Tablo 4.2’ de verilen Nikel, Demir, Titanyum ve Alüminyum tozlarından, Ni-Al (Şekil 2.1), Ti-Al (Şekil 2.5), Fe-Al (Şekil 2.8) ve Ni-Ti (Şekil 2.10) faz diyagramlarından faydalanılarak belirlenen bileşime uygun olarak Tablo 4.3’te verilen oranlarda homojen karışımlar hazırlanmıştır.

Tablo 4.3. Kaplama toz karışımlarının kompozisyonları.

Malzeme	At. % Bileşim oranı
NiAl	1:1
Ni ₃ Al	3:1
TiAl	1:1
Ti ₃ Al	3:1
FeAl	1:1
TiNi	1:1

Altlık malzeme olarak sade karbonlu (AISI 1010) çelik seçilmiştir. Kullanılan altlık çelik malzemenin şekil ve boyutları Şekil 4.4’te verilmiştir.



Şekil 4.4. Altlık çelik malzemenin şekil ve boyutları

Basınç destekli yanma sentezi yöntemi ile kaplama işleminde 600 mesh SiC zımpara ile yüzeyi temizlenmiş sade karbonlu çelik altlık malzeme, yüzey pürüzlülüğü en aza indirilmiş kalıp içerisine yerleştirilerek üzerine hazırlanan kaplama toz karışımlarından ilave edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmaların ışığı altında [13, 21] 150MPa basınçta preslenen numuneler 1050°C’ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 60 dk süre ile bekletilmiştir. İşlem sonunda numuneler fırından çıkartılarak oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Elektrik akımı destekli yanma sentezi yöntemi ile kaplama işleminde ise benzer şekilde hazırlanan altlık malzeme yüzeyine kaplama toz karışımı yerleştirilerek elektrik akımı geçişi için (+) ve (-) kutup olarak kullanılan silindirik çelik kalıpların

arasına yerleştirilmektedir. Pres altında bulunan bu kalıplar vasıtasıyla düşük (yaklaşık 25MPa) kuvvet altında kaplama tozu şekillendirildikten sonra elektrik akımı uygulanmaktadır. Elektrik akımı uygulanması ile birlikte çok kısa sürelerde (yaklaşık 5sn) 1100-1200A akım şiddetinde 2,9-3,4V değerleri aralığında numunelerde reaksiyonun başladığı gözlenmiştir. Belirtilen şartlar altında 15 dakika süreyle numuneler tutularak üretilmişlerdir.

Her iki üretim yönteminde kullanılan kalıplara yüksek sıcaklık yağlayıcısı olan BN sprey uygulanarak numunelerin kalıba yapışması önlenmiş ve kolay çıkması sağlanmıştır.

4.4. Metalografik İncelemeler

Metalografik incelemeler için üretilen numuneler, standart numune hazırlama yöntemlerine uygun olarak sırasıyla 60, 180, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 meshlik SiC zımpara ile zımpara kademelerinden geçirilmiştir ve sonra 3µm'lık elmas pasta ile parlatılmıştır. Hazırlanan numunelerin mikroyapı incelemeleri NIKON ECLIPSE L150 marka optik mikroskop ile gerçekleştirilmiştir.

4.5. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Üretilen numunelerde elde edilen fazların tespiti için RIGAKU D MAX 2200 PC marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Analiz sırasında CuK_{α} ($\lambda=1,5418^{\circ}A$) ışın demetleri kullanılarak oluşan intermetalik bileşiklerin tespitinde ASTM kartlarından yararlanılmıştır.

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemesi

AISI 1010 çeliği üzerine Ni, Al, Ti ve Fe esaslı toz karışımının yanma sentezi yöntemi ile kaplanması sonucu elde edilen intermetalik malzemelerin morfolojilerinin incelenmesinde JOEL JSM-6600 marka taramalı elektron mikroskopları (SEM) kullanılmıştır. Farklı morfolojide gözlenen fazlardan noktasal EDS analizleri alınarak elementel değişimler tespit edilmiştir.

4.7. Mikrosertlik

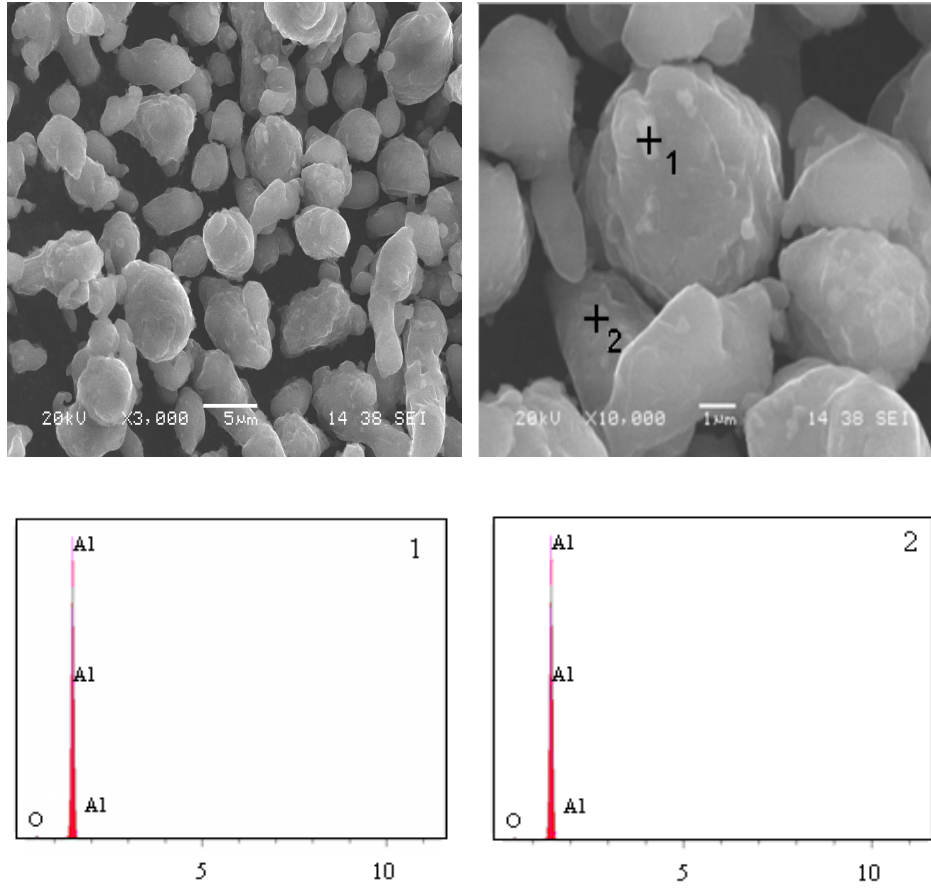
2 Farklı yöntemle üretilen kaplama tabakalarının sertlik ölçümleri, metalografik olarak hazırlandıktan sonra FUTURE TECH. FM 700 marka mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak 50gr yük altında gerçekleştirilmiştir. Sertlik değerleri 5 ayrı ölçümün ortalaması alınarak tespit edilmiştir. Ayrıca kaplama-altlık arayüzeyinin yapışma mukavemetini niteliksel olarak inceleyebilmek için arayüzeyinde farklı noktalarda 1000 gr yük uygulanmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

5.1. Kullanılan Elementel Tozların Özelliklerinin İncelenmesi

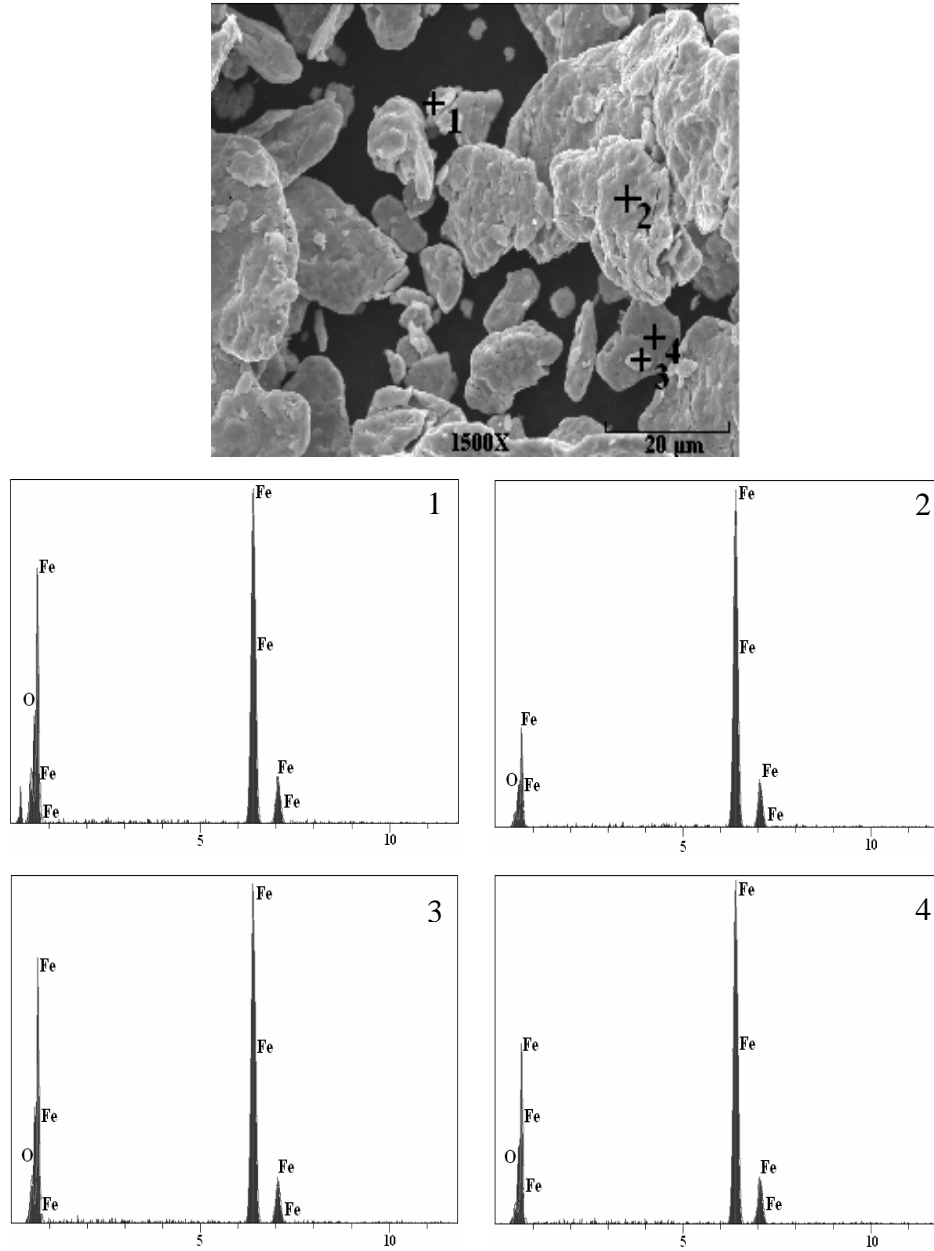
Numune üretiminde özellikleri Tablo 4.2’de verilen elementel tozlar kullanılmıştır. Bu metal tozların yüzey alanının büyüklüğünden dolayı saklama koşullarında oksitlenme olasılığı nedeniyle ve toz şeklinin belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizleri yapılarak numune üretiminde başlangıç toz özellikleri belirlenmiştir.

Analiz sonuçlarına göre atomizasyon yöntemi ile üretilen alüminyum tozunun genel olarak küresel forma yakın olduğu ve 2 farklı noktadan alınan SEM-EDS analiz sonucuna göre çok az oranda oksijen tespit edilmiştir (Şekil 5.1). 1 nolu noktadan alınan EDS analiz sonucuna göre ağı. %91.1 Al ve ağı. %8.9 O, 2 nolu noktada ise ağı. %95.9 Al ve ağı. %4.1 O içerdiği tespit edilmiştir. Alüminyum’un oksijene affinetesinden dolayı toz boyutu 15 µm olan Al tozlarının yüzeyinde bir miktar Al₂O₃ oluşumu beklenen bir durumdur.

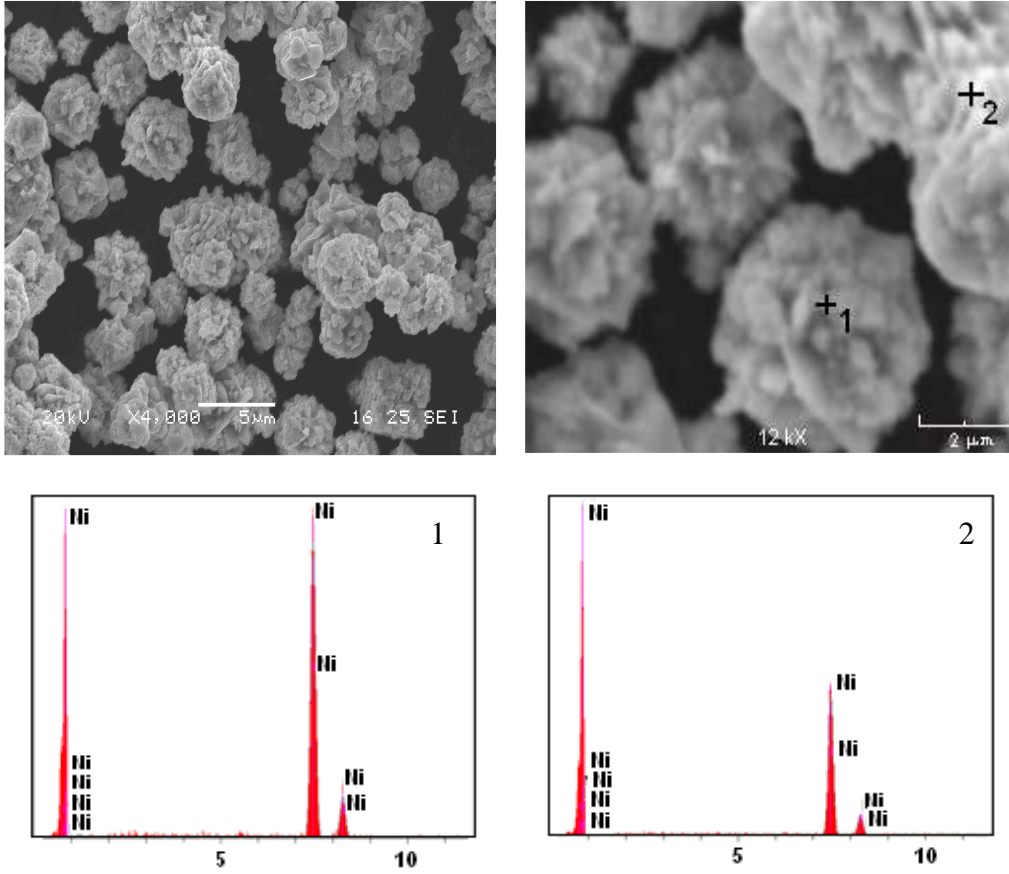


Şekil 5.1. Alüminyum tozunun SEM – EDS analizi

Demir tozunun SEM-EDS analiz sonuçları Şekil 5.2’de verilmiştir. Metalik tozun flake şeklinde olduğu ve farklı noktalardan alınan EDS analizlerine göre ortalama %9 oranında oksijen içerdiği tespit edilmiştir.



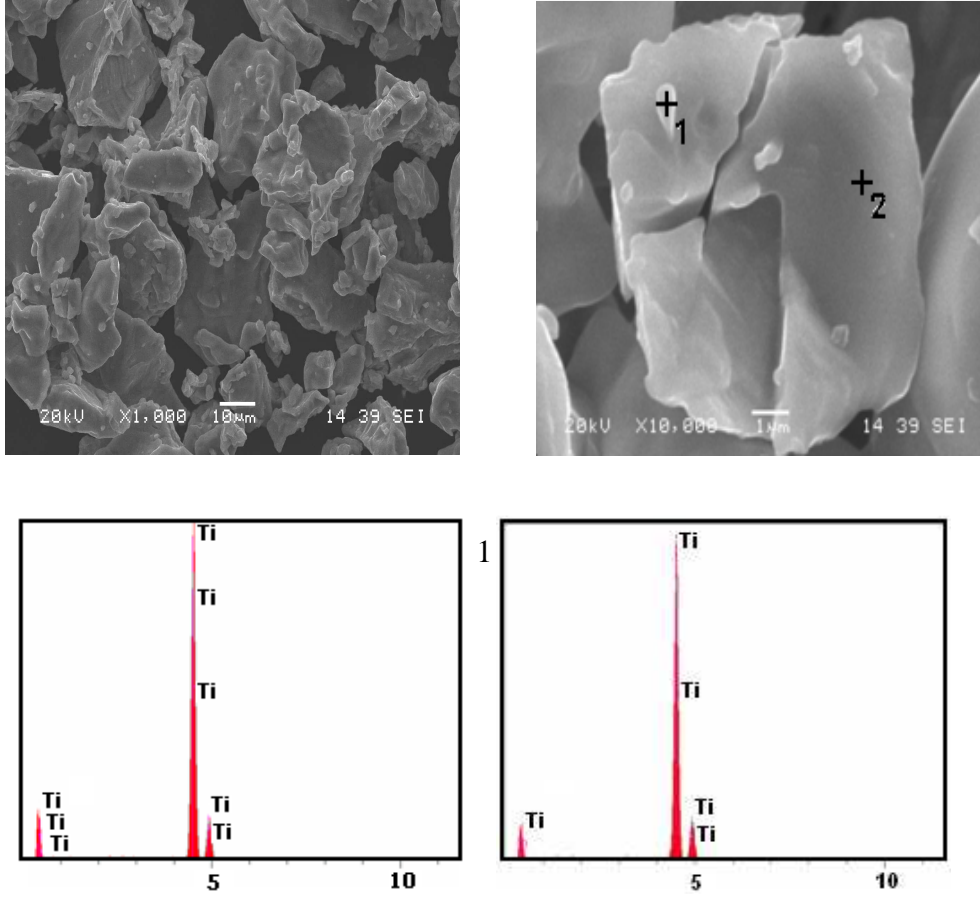
Şekil 5.2. Demir tozunun EDS analizi [40].



Şekil 5.3. Ni tozunun SEM-EDS analizi

%99.8 saflıkta ve carbonyl olarak üretilmiş Ni tozunun SEM-EDS analiz (Şekil 5.3) incelemeleri sonucunda tozların genel olarak küresel şekilde olduğu ancak daha yüksek büyütme oranlarında incelendiğinde, Al tozunda olduğu gibi pürüzsüz bir yüzey olmadığı daha çok girinti-çukurlukların veya yapraksı çıkıntılarının bulunduğu gözlemlenmiştir. Diğer bir ifade ile temperlenmiş küresel grafit yapısına benzediği tespit edilmiştir.

Ti tozunun SEM-EDS analiz (Şekil 5.4) sonuçlarına göre flake şeklinde olduğu ve oksijen içermediği tespit edilmiştir. 1000 büyütmede yapılan incelemede toz boyut dağılımının geniş bir aralıkta değiştiği görülmektedir. İri tanelerin yanında çok küçük tanelerin bulunması toz karışımının şekillendirilmesi sırasında paketlenmenin de daha iyi olacağına işaret etmektedir.



Şekil 5.4. Ti tozunun SEM-EDS analizi

5.2. Metalografik İncelemeler

Malzemelerin performansının artırılmasının bir yöntemi de çalışan yüzeylerin kaplama yapılmasıdır. Kaplama işlemleri malzemelerin genellikle oksidasyon, korozyon, aşınma veya görünüm gibi bir takım özelliklerini geliştirmek için uygulanmaktadır [40]. İntermetalik malzemeler oldukça yüksek elastik modül, yüksek ergime noktası, nispeten düşük yoğunluk, yüksek mukavemet, iyi korozyon ve oksidasyon direnci özellikleriyle tanımlanmaktadır [20]. Metalik malzemelerin yüzeyine intermetalik kaplama oluşturarak aşınma ve yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı direnci artırılabilir. Yeterince Al içeren bileşiklerde veya aluminid malzemelerde oksitleyici ortamda yüzeyde kompakt ve koruyucu alumina (Al_2O_3) oluşmaktadır [41].

Al-Ti ve Al-Ni intermetalik malzeme kaplama, kutu sementasyon, sıcak daldırma difüzyon kaplama, elektron iyon PVD tekniği veya plazma sprej tekniği gibi yöntemler ile yapılabilmektedir. Ancak bu teknikler ya karmaşık gelmekte, ya da özellikle yapışma konusunda yeterli gelmemektedir. Dayanıklı kaplama tabakalarının üretiminde ilk önce altlığa güçlü bağlarla bağlanma elde edilmesi gereklidir [37].

Aluminid malzeme kaplama tekniği olarak toz metalurjisine alternatif bir yaklaşım olan, yanma sentezi seçilmiştir. Kısa sürelerde, düşük enerji gereksinimi ve basit cihazlarla son şekle yakın numune üretiminde kullanılan bu yöntem ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yanma sentezi iki veya çok bileşenli reaktan toz karışımından, ekzotermik reaksiyon sonucu kendi kendini besleyerek ürün elde edilmektedir. Ürünler ve reaksiyona girenler arasındaki entalpi ve serbest enerji değerleri arasındaki büyük farklılıktan dolayı ekzotermik reaksiyon meydana gelmektedir. Bu yöntemde, numune ateşleme sıcaklığına ulaştıktan sonra bir saniyeden daha kısa sürede ekzotermik reaksiyon gerçekleşmekte ve numunenin sıcaklığı hızla maksimuma yükselmektedir. Pek çok ateşleme tekniği geliştirilmiştir. Bunlar; elektrik ark, W/Mo filaman, elektrikle ısıtma, lazer, yoğunlaştırılmış güneş enerjisi gibi [13, 42].

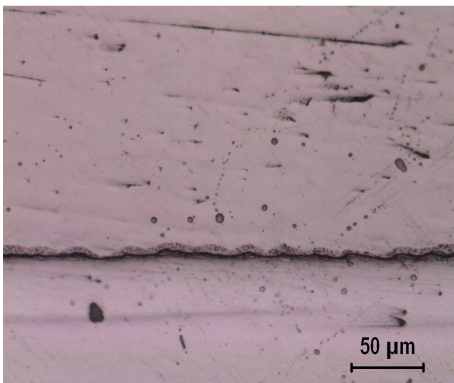
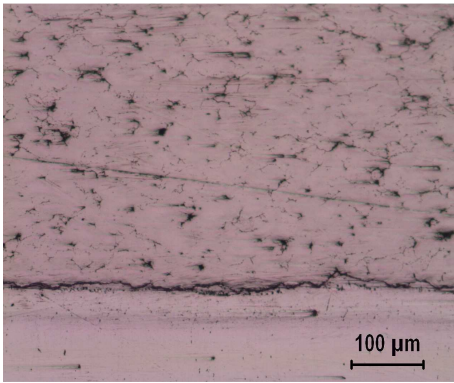
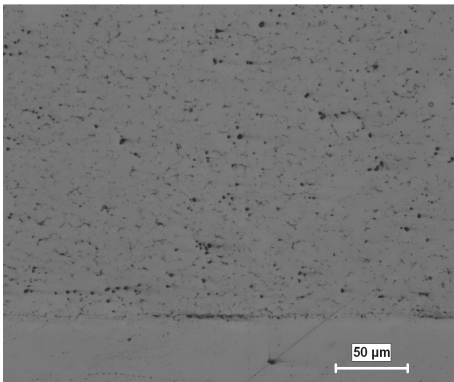
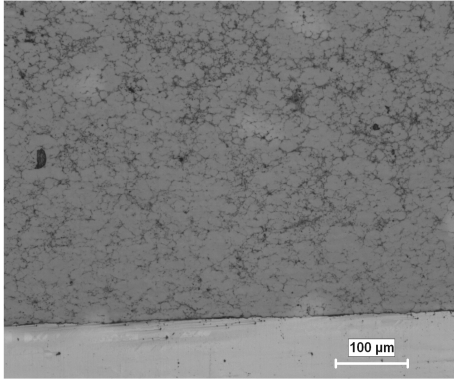
Bu çalışmada 2 farklı ateşleme tekniği kullanılmıştır. Birincisi elektrik dirençli fırın ortamı ikincisi ise elektrik akımıdır. Kaplama işlemleri basınç destekli hacim yanma ve elektrik akımı destekli yanma sentezi şeklinde iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Hacim yanma sentezi yönteminde porozite problemini ortadan kaldırmak için metal kalıplar vasıtasıyla basınç uygulamıştır. Yapılan çalışmalarda ekzotermik reaksiyonla elde edilen ve reaksiyonun devam etmesi için gerekli olan ısının metal kalıplar vasıtasıyla ortamdaki uzaklaştığı ve faz dönüşümlerinin tamamlanamadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle dönüşüm reaksiyonlarının tamamlanabilmesi için yüksek sıcaklıklarda tavlama gerektiği bildirilmiştir [21, 43].

Basınç destekli hacim yanma sentezi ile numuneler metalik kalıpların içerisine yerleştirilen düşük karbonlu çelik malzemenin yüzeyine kaplama toz karışımı konularak 150MPa basınç altında 1050°C'de 60 dakika süreyle bekletilerek üretilmiştir. Elektrik akımı destekli yanma sentezi yöntemi ile kaplama üretiminde

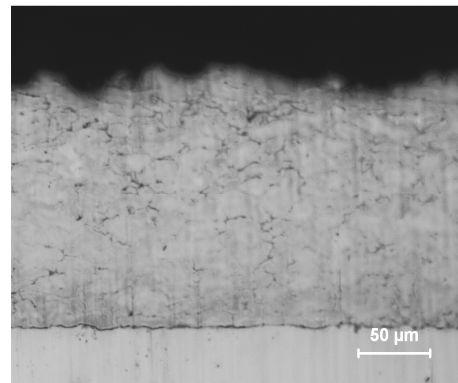
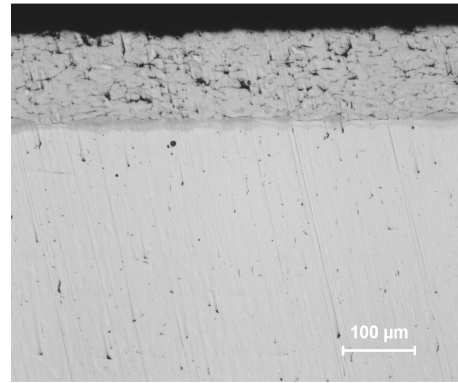
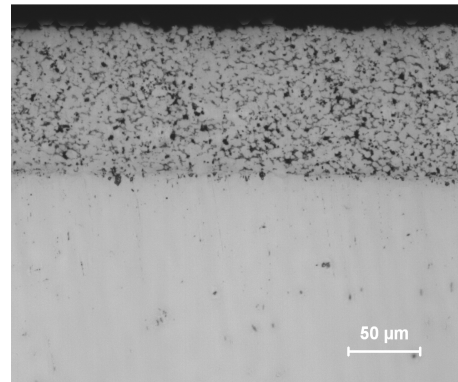
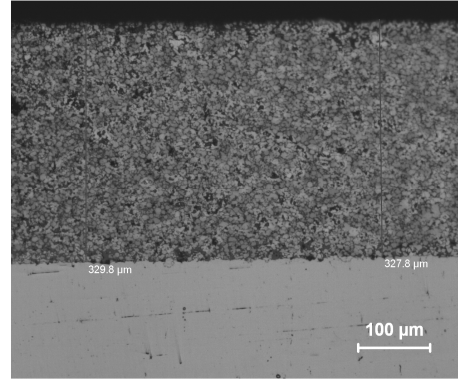
ise düşük karbonlu çelik malzeme yüzeyine kaplama toz karışımı konularak (+) ve (-) uçların bağlı olduğu uçların arasına yerleştirilerek sıkıştırılmış ve 1100-1200A ile 2,9-3,2V şartlarında 15 dakika süreyle elektrik akımı geçirilmiştir. Böylece her iki ateşleme yönteminde de kaplama malzemesi olarak kullanılan toz karışımı daha önce şekillendirilmeden toz halde altlık yüzeyine yerleştirilip şekillendirme+faz dönüşümü, üretim esnasında aynı anda gerçekleştirilmiştir.

Her iki yöntemle üretimi hedeflenmiş NiAl, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al, FeAl ve TiNi bileşiğine uygun stekiometrilere hazırlanmış bileşim ile kaplanmış numunelerin optik mikroyapıları Şekil 5.5a-e'de verilmiştir. Yapılan mikroyapı incelemeleri neticesinde yüzeyde, altlık malzemeye nazaran genel olarak daha koyu renkte gözlenen homojen, altlık yüzeyine konulan toz karışım miktarının değişimine bağlı olarak farklı kalınlıkta kaplama tabakaları tespit edilmiştir. Kaplama tabakaları ve altlık malzeme optik mikroskopta kontrast farkı ile net olarak ayırt edilmektedir. Aynı zamanda kaplama tabakaları ile altlık arayüzeyinde herhangi bir çatlak veya ayrılmanın oluşmadığı gözlenmiştir. Farklı teknikle üretilmiş NiAl optik incelemeler için benzer şekilde hazırlanmış ve aynı büyütme oranında (Şekil 5.4a) incelendiğinde farklı tabakalar elde edildiği gözlenmiştir. Basınç destekli hacim yanma sentezi ile üretilen NiAl kaplama tabakası elektrik akımı destekli hacim yanma sentezi ile üretilen kaplama tabakasına göre daha homojen ve koyu renkte görülen bölgelerin daha az olduğu gözlenmektedir. Diğer bir ifade ile hacim yanma sentezi ile üretilen NiAl kaplama tabakası tek fazlı, dönüşümü tamamlanmış gibi görünürken elektrik akımı ile üretilen NiAl kaplama tabakası çok fazlı veya dönüşüm tamamlanmamış gibi görünmektedir. Benzer durum Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al ve FeAl kaplama tabakalarında da gözlenmektedir. TiNi kaplama tabakası yalnız elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilmiştir ve kaplama tabakasında iki farklı bölge tespit edilmiştir (Şekil 5.5f). Daha açık renkte gözlenen bölgelerin kaplama tabakasının içinde ve altlık-tabaka arayüzeyinde bulunduğu görülmüştür.

Basınç Destekli Yanma Sentezi



Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi



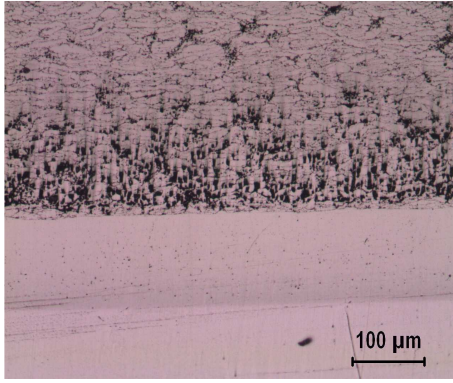
(a)

(b)

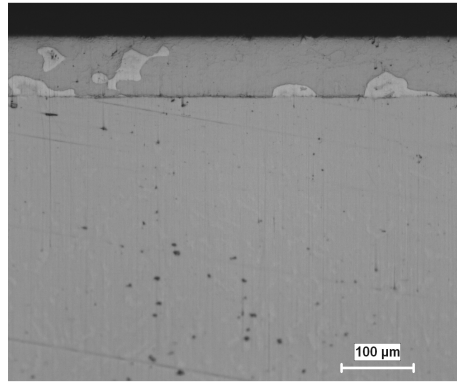
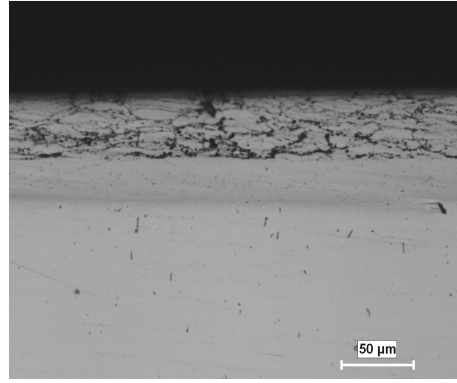
(c)

(d)

Şekil 5.5. Her iki yöntemle kaplanmış numunelerin optik mikrografları (a) NiAl, (b) Ni₃Al, (c) TiAl, (d) Ti₃Al, (e) FeAl, (f) TiNi.



(e)

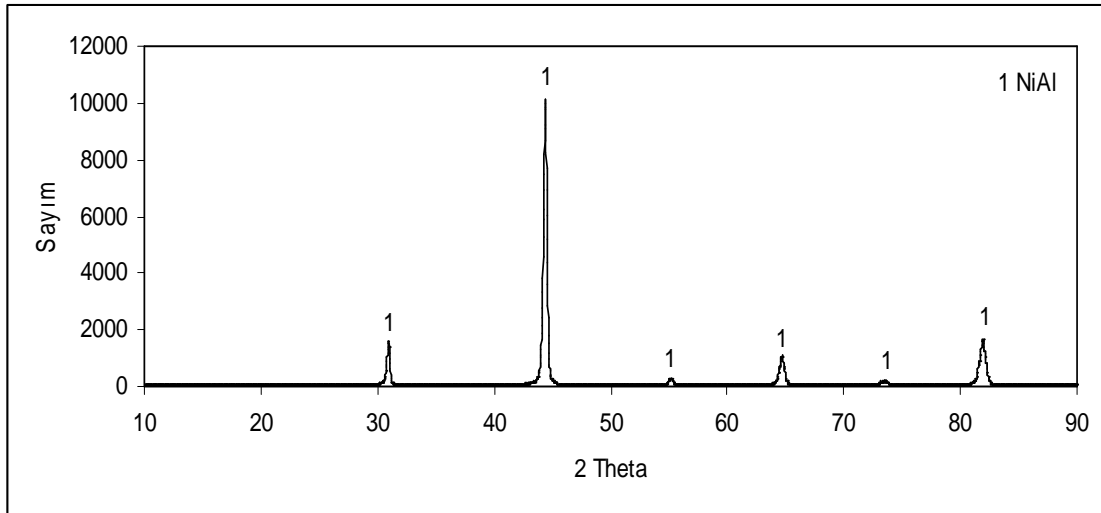


(f)

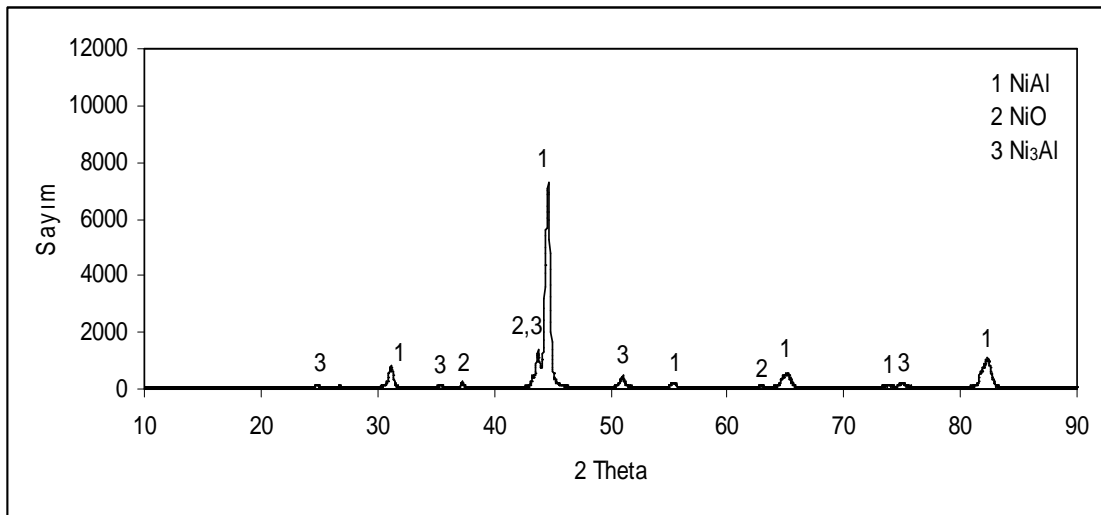
Şekil 5.5. Her iki yöntemle kaplanmış numunelerin optik mikrografları (a) NiAl, (b) Ni₃Al, (c) TiAl, (d) Ti₃Al, (e) FeAl, (f) TiNi. (Devam)

5.3. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Üretilen Ni-Al, Ti-Al ve TiNi esaslı kaplama tabakalarında oluşan fazları tespit etmek için x-ışınları difraksiyon analizi kullanılmıştır. Basınç destekli hacim ve elektrik akım destekli yanma sentezi ile AISI 1010 sade karbonlu çelik altlık yüzeyinde üretilen NiAl intermetalik kaplama tabakalarının XRD analizleri Şekil 5.6a,b’de verilmiştir.



(a)



(b)

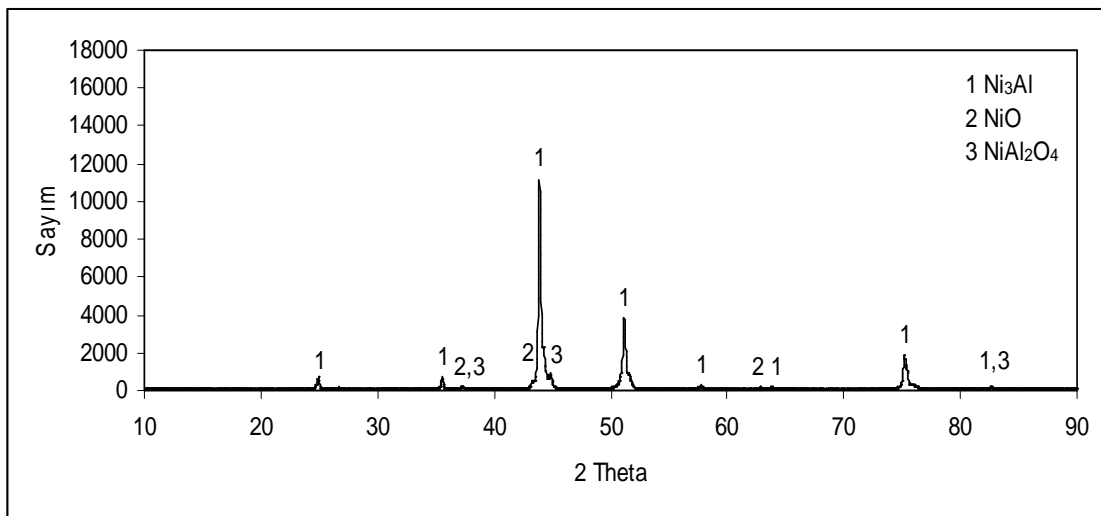
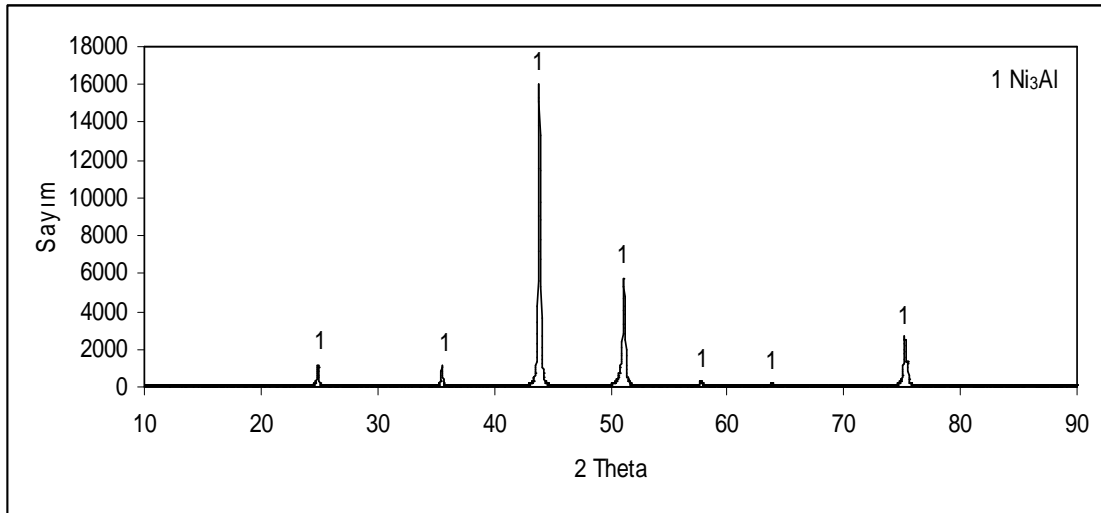
Şekil 5.6. NiAl kaplama tabakalarının x-ışını difraksiyon paternleri (a) VCS, (b) ECAS.

Nikel aluminid intermetalik bileşikler yüksek sıcaklık malzemesi ve kaplama uygulamaları için umut vaat etmektedir. Ni ve Al arasında güçlü bağların oluşması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda seramik ve süperalaşımrla karşılaştırılabilecek özelliklere sahip olmaktadır [44].

XRD analiz sonuçlarına göre (Şekil 5.6a) basınç destekli hacim yanma sentezi yöntemi ile üretilen kaplama tabakasında dönüşümün tamamlandığı ve tek fazlı bir yapının elde edildiği tespit edilmiştir. Elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilen kaplama tabakasının XRD analizinde ise NiAl pik şiddetinde azalma ile birlikte NiAl pikleri yanında zayıf piklerin olduğu görülmektedir (Şekil 5.6b). Buradan dönüşümün tam olarak tamamlanmadığı NiAl fazının yanında Ni₃Al fazının

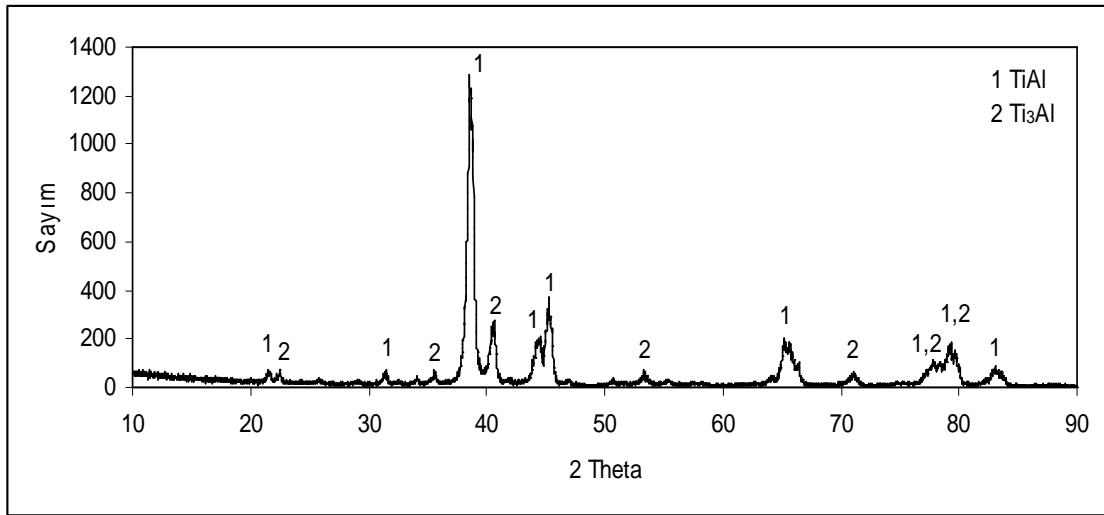
oluştugu ve yine düşük oranda NiO şeklinde oksitlenmenin oluştugu tespit edilmiştir. Elektrik akımı destekli yanma sentezi yöntemiyle kaplama tabakalarının üretimi açık atmosferde, koruyucu bir atmosfer kullanılmadan yapılmıştır. Sentez sırasında oksitlenme olduğu ve uygulanan akım şiddeti veya tutma süresinin yeterli gelmemesinden dolayı tek fazlı yapının elde edilemediği düşünülmektedir.

Her iki yöntemle üretilmiş Ni₃Al intermetalik kaplama tabakalarının XRD analiz sonuçları Şekil 5.7a,b’de verilmiştir. Basınç destekli hacim yanmasentezi ile üretilen numuneden alınan analiz sonuçlarına göre tek fazlı, dönüşüm tamamlanmış bir Ni₃Al kaplama tabakası elde edilmiştir. Elektrik akımı destekli üretilen numuneden ise kuvvetli Ni₃Al fazının piklerinin yanında zayıf piklerde NiO ve NiAl₂O₄ bileşenlerin varlığı tespit edilmiştir.

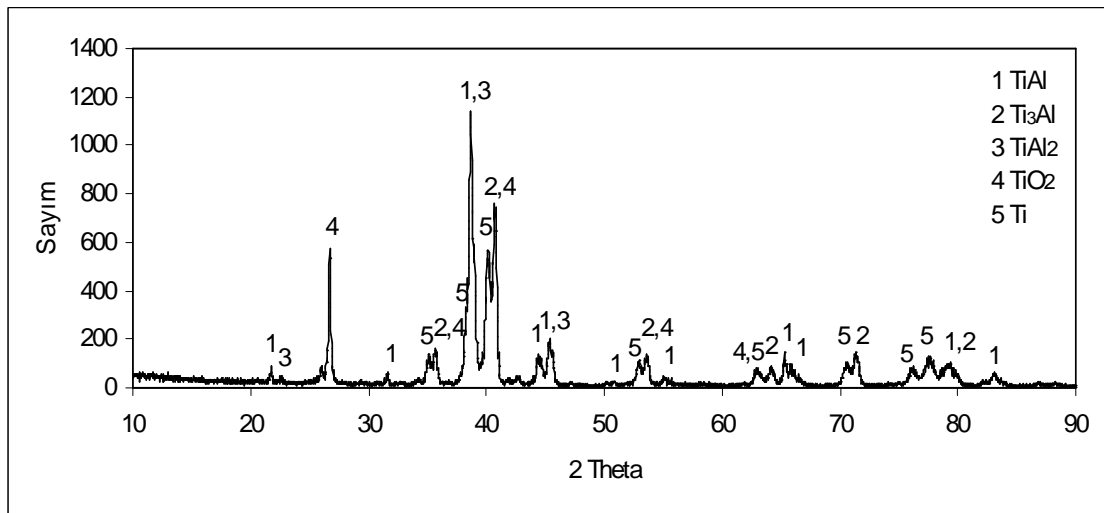


Şekil 5.7. Ni₃Al kaplama tabakalarının x-ışını difraksiyon paternleri (a) VCS, (b) ECAS.

İki Yöntemle üretilen numunelerin XRD analizleri karşılaştırıldığında Ni_3Al piklerinin zayıfladığı da görülmüştür. Optik mikroyapılarda da (Şekil 5.5b) elektrik akımı ile üretilen kaplama tabakasında koyu renkli bölgeler görülmektedir. Bu malzemede oksit fazlarının tespit edilmesinin sebebi olarak yine açık atmosferde gerçekleştirilen üretimden kaynaklandığı aşikârdır. Çünkü basınç destekli hacim yanma sentezi üretimde aynı toz karışımları kullanılmıştır. Bu yöntemde de koruyucu atmosfer kullanılmamasına karşın altlık ve kaplama toz karışımı kalıbın içinde iken ateşleme ve tavlama işlemleri gerçekleştirilmiş ve XRD analiz sonuçlarına göre oksit oluşumu tespit edilememiştir(Şekil 5.7a).



(a)



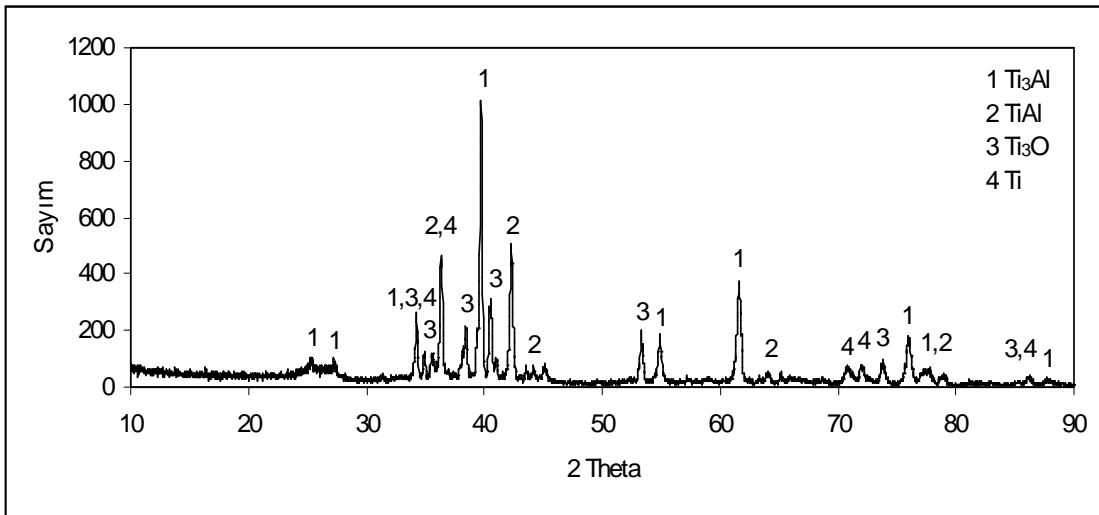
(b)

Şekil 5.8. TiAl kaplama tabakalarının x-ışını difraksiyon paternleri (a) VCS, (b) ECAS.

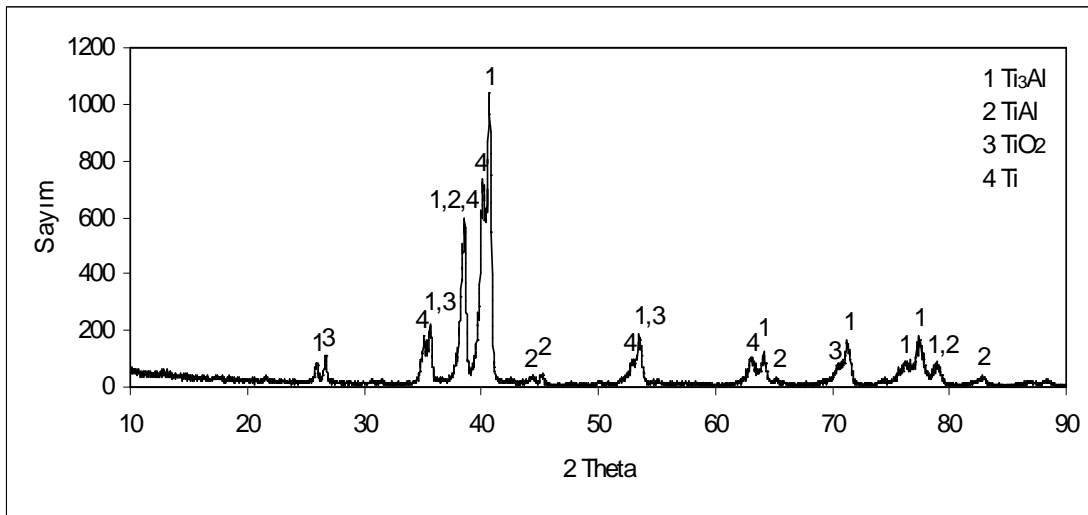
Ti-Al sistemindeki intermetalik bileşikler geleneksel titanyum alaşımlarından özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları için mekanik özellikler ve oksidasyon direnci gibi daha üstün özelliklere sahiptir. Romankov ve arkadaşları [45] Ti alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştirmek için mekanik alaşımlama tekniğini kullanarak Ti-Al ile kaplamışlar ve yüzeyde çok fazlı bir tabaka elde edildiğini bildirmişlerdir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak 600°C’de $Al_3Ti+\alpha-Ti$, 1100°C de ise $TiAl+Ti_3Al+\alpha-Ti+x$ -fazı elde etmişlerdir.

Üretilen TiAl esaslı kaplama tabakalarının XRD analizlerinde (Şekil 5.8a,b) basınç destekli hacim yanma sentezi ile üretilen numunelerde kuvvetli TiAl piklerinin yanında daha zayıf Ti_3Al ve pikleri tespit edilmiştir. Elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilen numunelerde ise TiAl piklerinin zayıflamasının yanında Ti_3Al ve $TiAl_2$ pikleri daha güçlenmiş ayrıca oluştuğu reaksiyona girmemiş Ti fazının yeni piklerinin oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 5.8b). Kaplama işleminin açık atmosferde yapılmasından kaynaklandığı düşünülen TiO_2 pikleri de görülmektedir. Reaksiyona girmemiş Ti’nin varlığı seçilen akım ve sürenin yeterli gelmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ti_3Al kaplama tabakalarının XRD analiz sonuçları Şekil 5.9a,b’de verilmiştir. XRD analizlerinden her iki yöntemle üretilen kaplama tabakalarında tek fazlı yapı elde edilememiştir. Basınç destekli hacim yanma sentezinde Ti_3Al piklerinin yanında zayıf TiAl pikleri ve açık atmosferden kaynaklandığı düşünülen Ti_3O ve TiO_2 pikleri gözlenmektedir. Ayrıca reaksiyona girmemiş Ti tozları da görülmektedir. Reaksiyona giremeyen Ti tozlarının yeterli sıcaklığa ulaşamadığından kaynaklandığı düşünülmektedir.



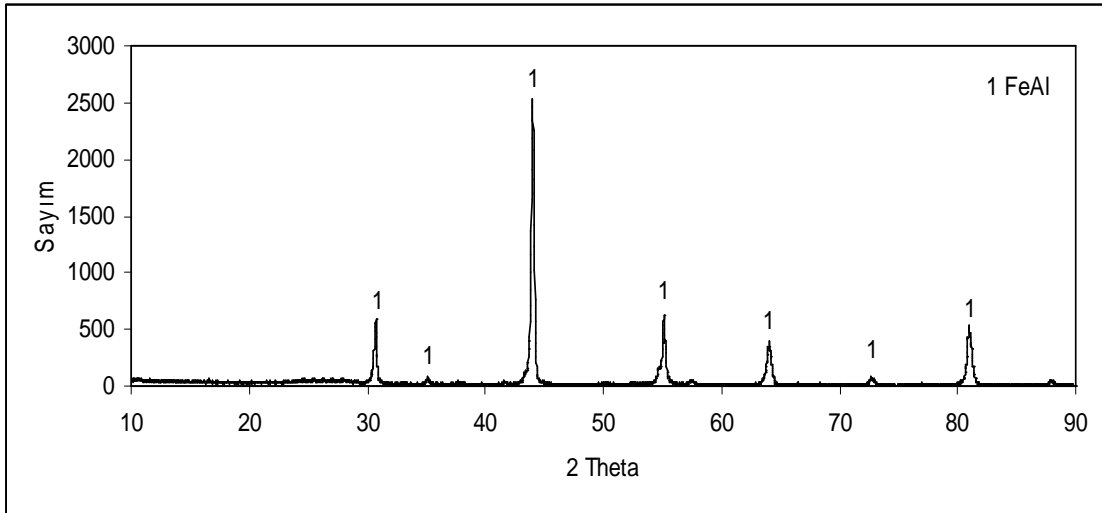
(a)



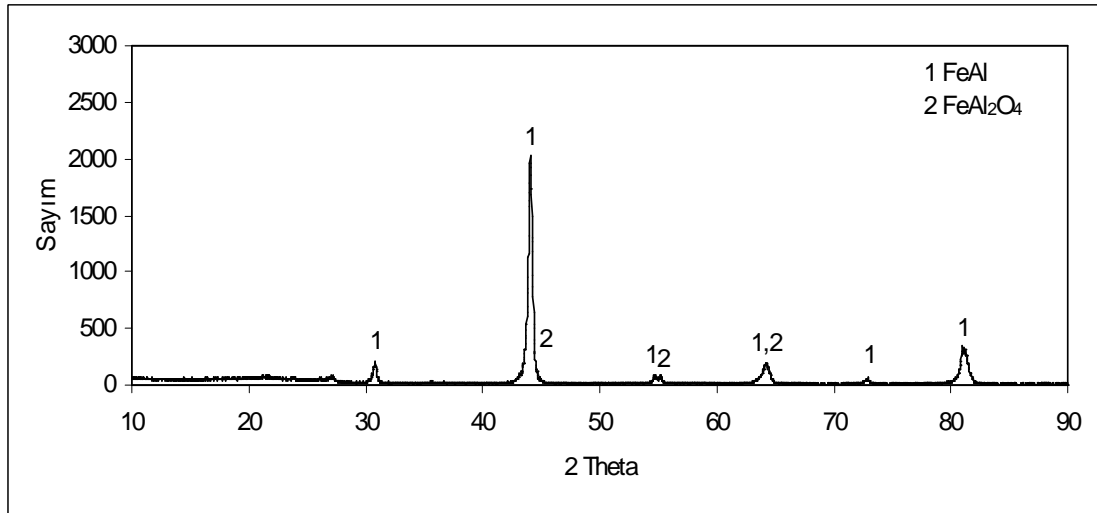
(b)

Şekil 5.9. Ti_3Al kaplama tabakalarının x-ışını difraksiyon paternleri (a) VCS, (b) ECAS.

FeAl intermetalik malzeme ile kaplanmış numunelerin XRD analizleri Şekil 5.10a,b'de verilmiştir. Her iki teknikle üretilen numunenin analizleri benzer olup tek fazlı FeAl kaplama tabakası elde edildiği belirlenmiştir. Optik mikroyapılarda (Şekil 5.5e) siyah renkte ikinci bir faz görülmektedir ve elektrik akımı destekli üretilmiş numunede daha belirgindir. XRD analizlerinde zayıf pikler şeklinde $FeAl_2O_4$ fazı tespit edilmiştir. FeAl malzemesinin üretiminde her iki yöntem içinde optimum şartların belirlendiği düşünülmektedir. Ancak kaplama üretiminin açık atmosferde veya koruyucu atmosfer kullanılmadan gerçekleştirilmesinden dolayı oksitlenme problemi olmaktadır.



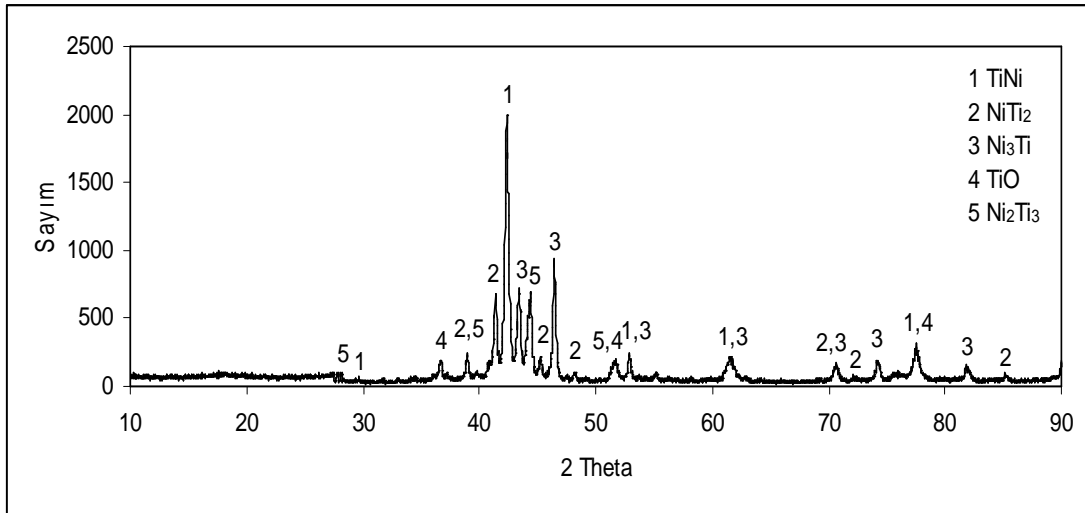
(a)



(b)

Şekil 5.10. FeAl kaplama tabakalarının x-ışını difraksiyon paternleri (a) VCS, (b) ECAS.

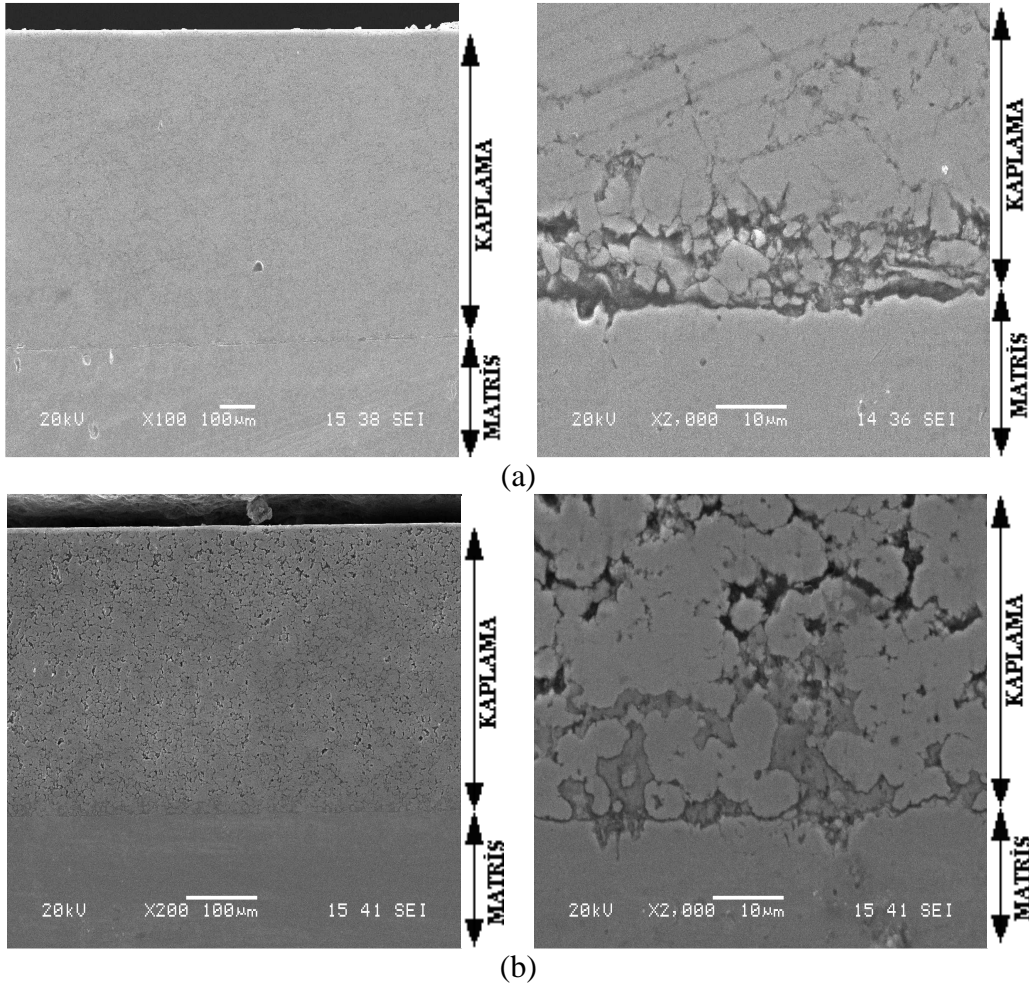
Elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilmiş TiNi kaplama tabakasının XRD analizinde (Şekil 5.11) TiNi, TiNi₃ ve Ti₂Ni fazları ile birlikte TiO ve Ni₂O₃ oksitleri tespit edilmiştir. Çok fazlı bir yapı elde edilmesinin veya TiNi faz dönüşümünün gerçekleşmemesinin nedeni olarak yetersiz süre veya akım olarak düşünülmektedir.



Şekil 5.11. TiNi kaplama tabakalarının x-ışını difraksiyon paternleri (ECAS)

5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemeleri

Numune mikroyapılarının daha detaylı incelenebilmesi için SEM-EDS ile analiz edilmiştir. Basınç destekli hacim ve elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilen NiAl kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.12’de verilmiştir.



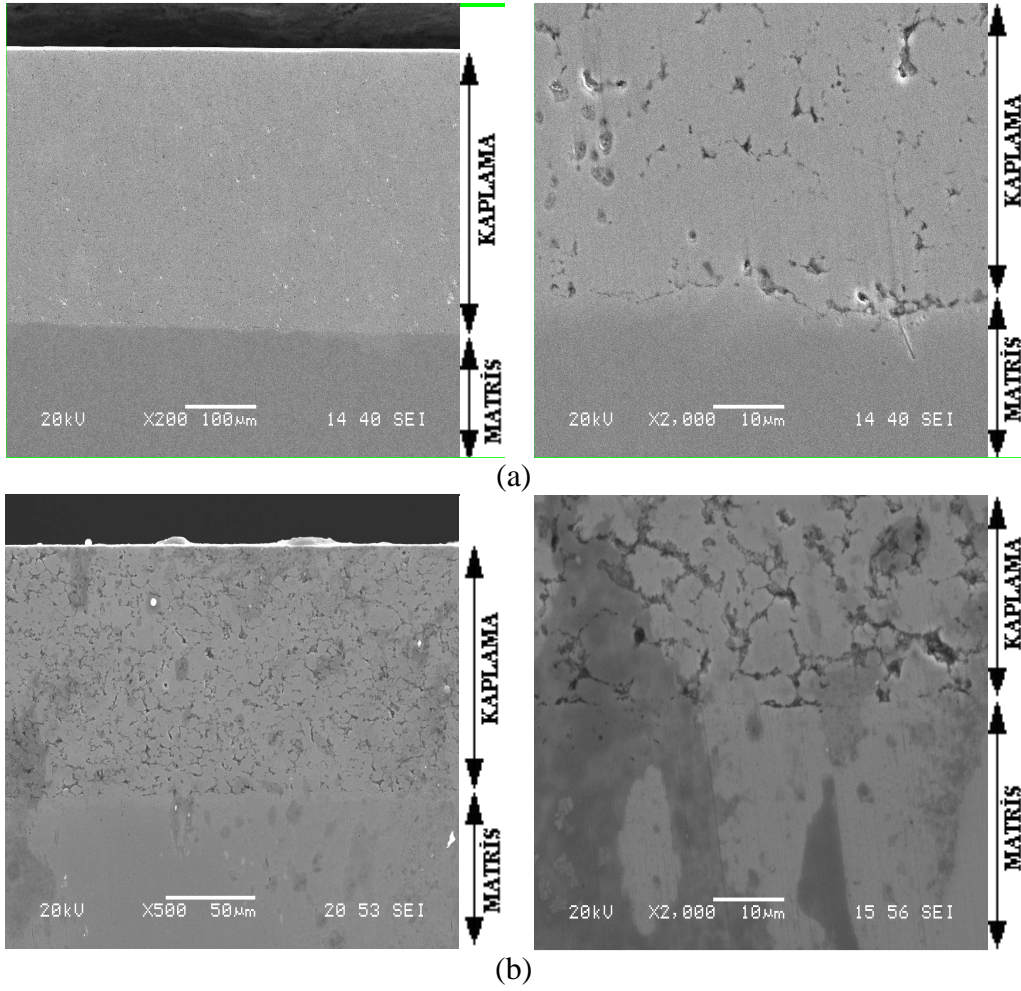
Şekil 5.12. NiAl kaplamalarının SEM Mikroyapıları (a) VCS, (b) ECAS.

SEM mikroyapı görüntülerinden Elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilen numunelerin porozite oranının basınç destekli olarak üretilen numuneye oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Elektrik akımı destekli üretim sırasında şekillendirme 25MPa basınç uygulanırken basınç destekli hacim yanma sentezi sırasında şekillendirme için 150MPa basınç uygulanıyor ve 1 saat tavlama sırasında basınç uygulamaya devam edilmektedir. Basınç destekli sistemde tozlar daha etkili paketlenerek yaklaşık olarak tam yoğun malzemeler üretimine imkân tanımaktadır [13]. Basınç destekli hacim yanma sentezi ile üretilen NiAl kaplama SEM ile daha detaylı incelendiğinde kaplama-altlık arayüzeyinde bazı bölgelerde dökülme benzeri bir oluşumla karşılaşılmıştır ancak kaplamanın diğer bölgelerinde böyle bir durumun oluşmadığı gözlenmiştir. Yapılan incelemede elektrik akımı destekli olarak üretilen NiAl kaplanmış numunede özellikle yüzeye yakın bölgede porozitelerin sayısının ve boyutunun arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.12b).

Yanma reaksiyonu sonucu harici (dış) ve dahili (iç) olmak üzere iki tip porozite oluştuğu farz edilmektedir. Dış poroziteler ön şekillendirme sırasında tozlar arasında kalan boşluklardan, reaksiyon oluşumu ile birlikte yüksek sıcaklığa ulaşıldığında empüritelerin buharlaşması veya gaz çıkışı kaynaklı olabilir. İç porozite oluşu ise reaksiyona girenler ile ürünler arasındaki hacim farkından kaynaklanabilir. Çünkü başlangıç girdilerin (reaktan) yoğunluğundan ürünlerin yoğunluğu daha yüksektir ve ürün hacmi başlangıçtan daha küçüktür [42,46]. Özellikle elektrik akımı destekli yanma senteziyle üretilen NiAl kaplanmış numunede yüzeye doğru porozite oranında ve boyutlarında artış gözlenmektedir (Şekil 5.12b). NiAl girdileri ve ürünleri arasındaki hacim azalması sırasıyla %12.6 ve %5.2 oranındadır yani NiAl malzeme de daha fazla iç porozite oluşmaktadır. Reaksiyon sırasında oluşan iç ve dış poroziteler kaplama yüzeyinden uzaklaşmaya çalışırken ekzotermik reaksiyon etkisiyle açığa çıkan yüksek sıcaklık etkisi ile çok kısa bir süre NiAl ergiyik şeklinde kalır ancak altlık malzemesinin soğutma etkisiyle hızla katılaşmakta ve böylece porozitelerin bir kısmı kaplama tabakasının yüzeyinde yakalanmaktadır [42]. Basınç destekli olarak üretilen numunede ise uygulanan basıncın etkisiyle yoğun numuneler elde edildiği Şekil 5.12a'da görülmektedir.

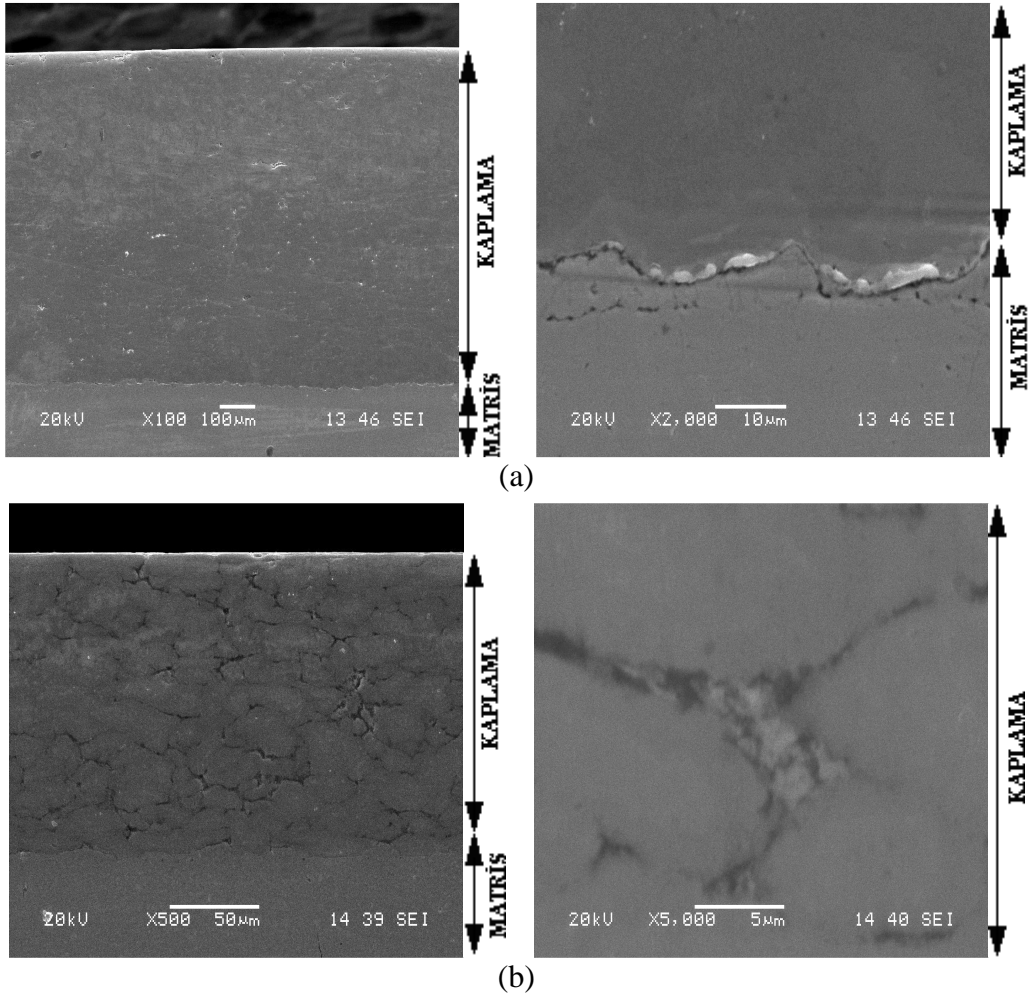
Ayrıca altlık-kaplama tabakası arayüzeyinde yoğunlaşan çok fazlı bir mikroyapı gözlenmiştir. Basınç destekli üretilen NiAl kaplama tabakasında XRD sonuçları (Şekil 5.6) ile uyumlu olarak tek fazlı bir SEM mikroyapısı gözlenmiştir.

Ni₃Al kaplama tabakalarının SEM görüntüleri Şekil 5.13a,b'de verilmiştir. Benzer büyütme oranındaki mikroyapılardan görüldüğü gibi basınç destekli üretilen numunelerin porozite oranı daha düşüktür. Bununla birlikte basınç destekli üretilen NiAl ve Ni₃Al kaplama tabakalarının SEM görüntüleri porozite oluşumu açısından karşılaştırıldığında NiAl malzemenin porozite oranının daha düşük olduğu gözlenmektedir. Stekiometrik olarak NiAl içinde Ni₃Al'e göre daha fazla Al içermektedir. Ekzotermik reaksiyon sırasında düşük ergime noktalı Al'in (T_{erg}:660°C) daha önce sıvı faz oluşturarak basınç uygulanması ile tozlar arasındaki boşluklara doru daha etkili saçılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



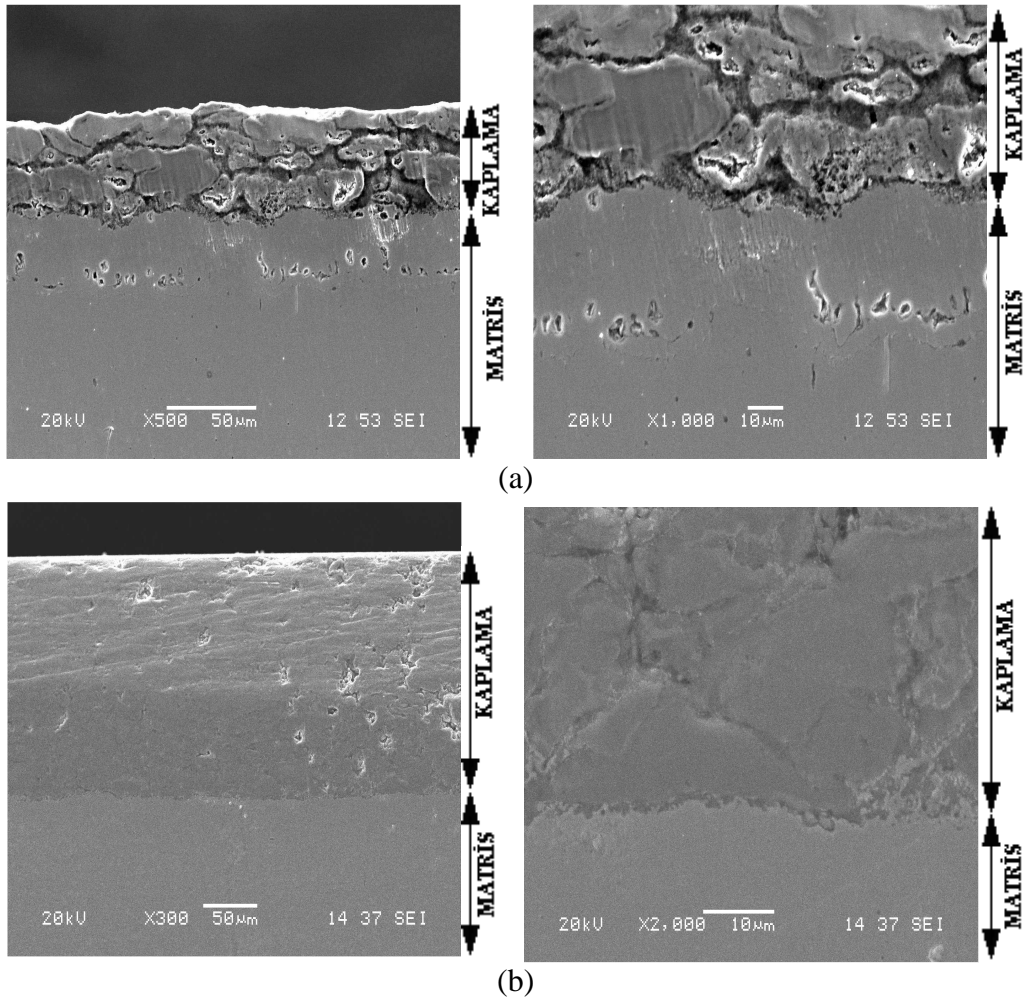
Şekil 5.13. Ni₃Al kaplamalarının SEM Mikroyapıları (a) VCS, (b) ECAS.

TiAl kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.14'de verilmiştir. Görüntülerden tek fazlı bir yapının oluşmadığı özellikle bu durumun elektrik akımı destekli TiAl kaplama tabakasında (Şekil 5.14b) daha net görülmektedir. Ayrıca basınç destekli üretilen numunenin daha detaylı incelenmesi ile (Şekil 5.14a) kaplama-altlık arayüzeyinde bir hat boyunca yoğunlaşan porozite oluşumu dikkat çekmektedir. Aynı olay elektrik akımı destekli üretilen numunede gözlenmemiştir.



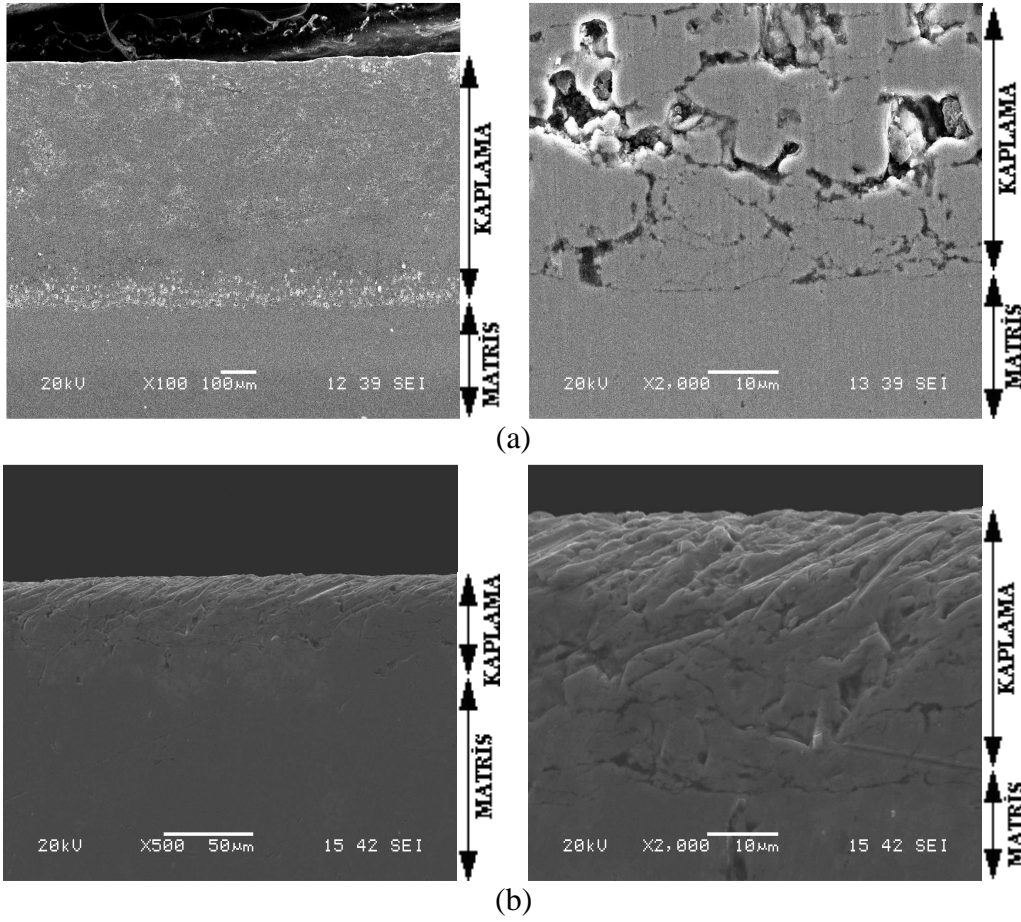
Şekil 5.14 TiAl kaplamalarının SEM Mikroyapıları (a) VCS, (b) ECAS.

Ti₃Al kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.15’de verilmiştir. Görüntülerden tek fazlı bir yapının oluşmadığı özellikle bu durumun basınç destekli TiAl kaplama tabakasında (Şekil 5.15a) daha net görülmektedir. Basınç destekli üretilen kaplamadaki porozite miktarı son derece fazla olması dikkat çekmektedir. Elektrik akımı ile üretilen kaplama tabakasında ise porozite miktarı çok daha az olarak görülmekte (Şekil 5.15b).



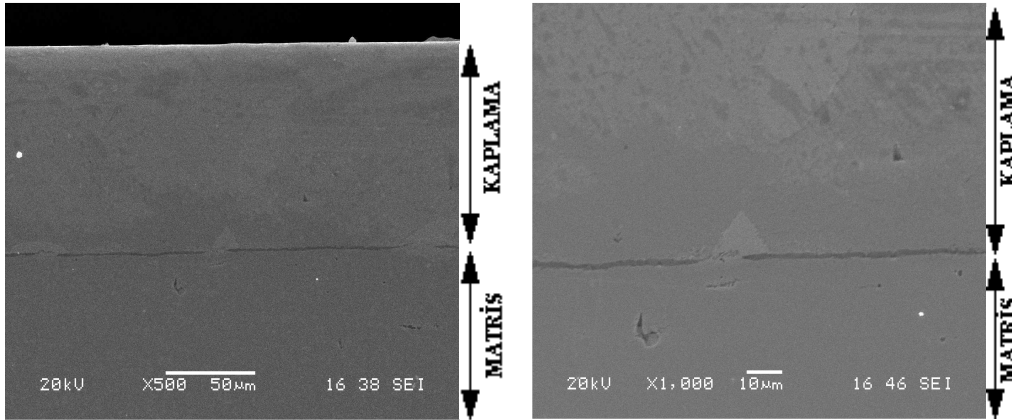
Şekil 5.15. Ti_3Al kaplamalarının SEM Mikroyapıları (a) VCS, (b) ECAS.

FeAl kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.16'de verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinden tek fazlı bir yapı ile birlikte poroziteli bir yapının elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.16. FeAl kaplamalarının SEM Mikroyapıları (a) VCS, (b) ECAS.

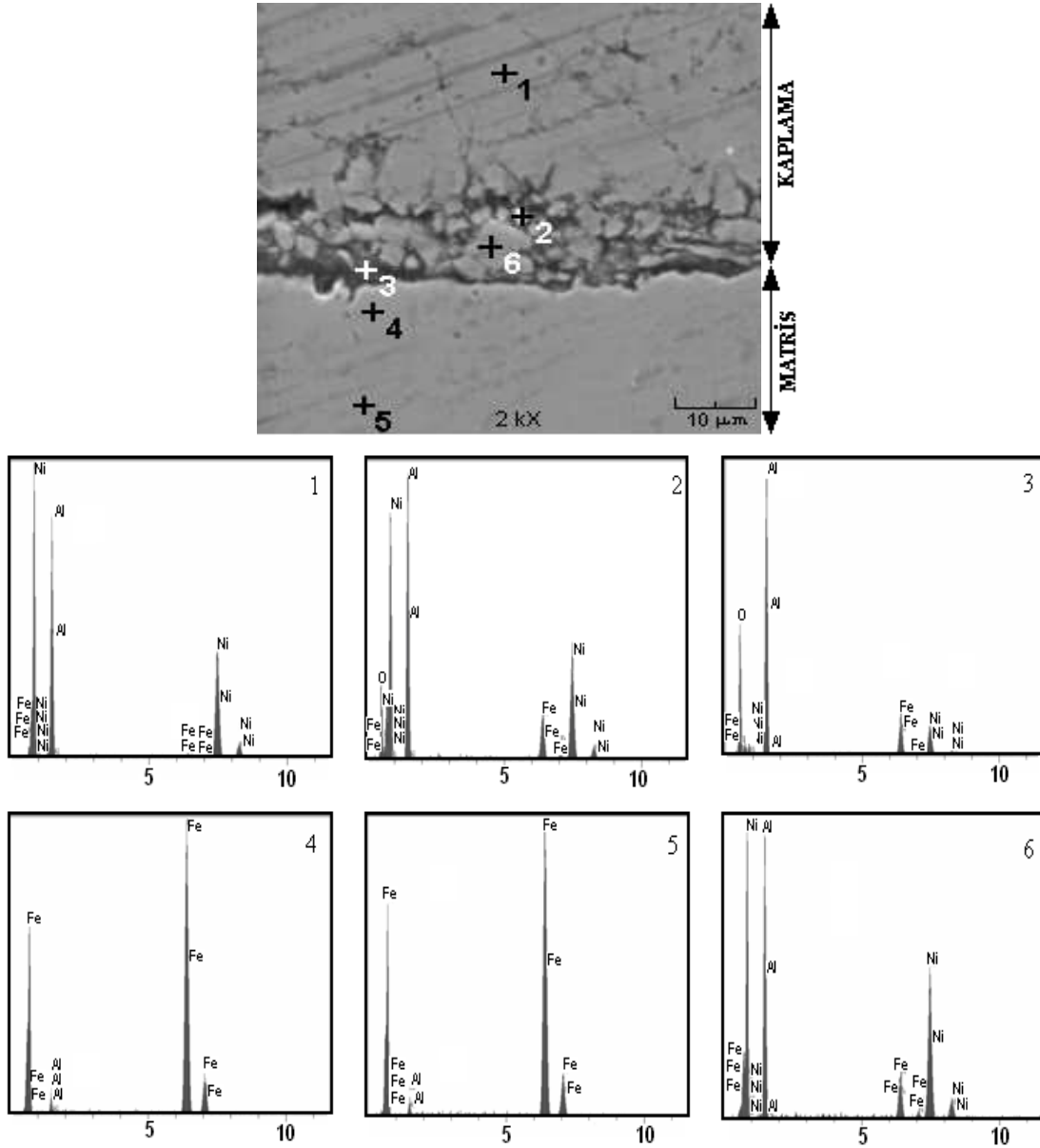
TiNi kaplamaların SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.17’de verilmiştir. TiNi kaplama sadece elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilmiştir. SEM görüntülerinden XRD analizi (Şekil 5.11) ile uyumlu olarak çok fazlı bir yapı tespit edilmiştir. Aynı yöntemle benzer şartlar altında üretilen diğer malzemelere (NiAl, Ni₃Al, FeAl gibi) oranla daha düşük oranda porozite gözlenmektedir.



Şekil 5.17. TiNi kaplamasının SEM Mikroyapısı (ECAS)

Basınç destekli hacim yanma sentezi ve elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilen NiAl, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al, FeAl ve TiNi kaplama tabakalarının SEM görüntülerinde tespit edilen farklı bölgeleri ve kaplama-altlık arayüzeyini daha detaylı inceleyebilmek için elementel noktasal EDS analizi yapılmıştır

Basınç destekli hacim yanma sentezi ile üretilen NiAl kaplama tabakasının noktasal EDS analiz değeri Şekil 5.18’de verilmiştir. Tabaka-altlık arayüzeyinde dökülme şeklinde gözlenen bölgeden, kaplama ve altlıktaki 6 farklı noktadan elementel noktasal EDS değerleri alınmıştır. Elde edilen elementel analiz sonuçları Tablo 5.1’de verilmiştir.



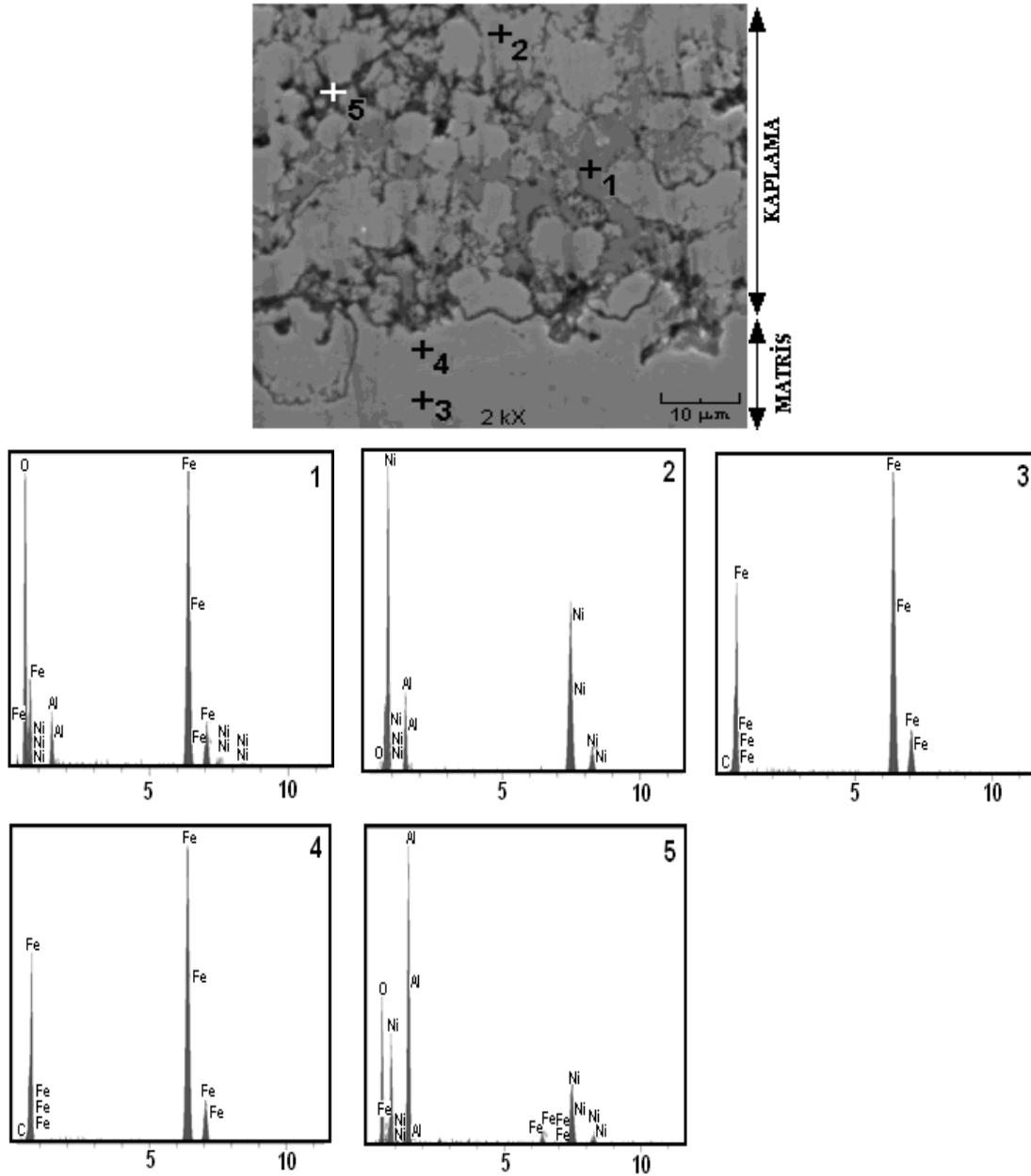
Şekil 5.18. Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş NiAl kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.

Tablo 5.1. Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş NiAl kplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.

Element	Ağırlıkça Dağılım (%)						
	1	2	3	4	5	6	
Al	23,132	20,975	28,271	1,564	1,200	20,661	
Fe	0,939	13,151	16,119	98,436	98,800	10,345	
Ni	75,929	54,429	26,670	-	-	68,994	
O	-	11,449	28,141	-	-	-	
	100						Toplam

Kaplama tabakasından alınan yarı kantitatif noktasal EDS analiz sonucu göstermiştir ki kaplama bileşimi yaklaşık olarak ağırlık %75 Ni içermektedir. Ni-Al denge diyagramındaki (Şekil 2.1) NiAl intermetalik bileşimine uygun olmakla birlikte belirlenen stekiometrik oranda bir miktar değişiklik tespit edilmiştir. Sierra ve Vazquez tarafından [47] yapılan çalışmada NiAl kaplama tabakasının biraz daha Nikelce zengin olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak karışımda kullanılan Al tozlarının dış yüzeyinin Al_2O_3 'ün ince bir tabaka şeklinde bulunması ve Ni-Al molar olarak 1:1 oranında toz karışım hazırlandığında Al tozlarının etrafındaki Al_2O_3 tabakasının Al içeriğinde %3'lük bir kayba neden olarak XRD piklerinin kaymasına ve NiAl stekiometrisinde değişmeye neden olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan elementel tozlar incelendiğinde Al tozunun çok az oranda oksijen içerdiği belirlenmişti, bu nedenle stekiometride küçük bir değişim olabileceği düşünülmektedir. Kaplama-altlık arayüzeyinden alınan noktasal analizlerde koyu renkli bölgenin Al-Fe-Ni-O elementlerinden oluştuğu görülmüştür (3 nolu nokta). Arayüzeydeki kaplama yapısına benzer bir noktanın ise Al-Fe-Ni elementlerinden oluştuğu (6 nolu nokta), sade karbonlu altlıktan alınan analizlerde ise Fe elementinin yanında Al içerdiği (4 nolu nokta) tespit edilmiştir. Ayrıca arayüzeyden uzaklaştıkça Al içeriğinin 1.56'dan 1.2'ye gerilediği Tablo 5.1'de görülmektedir. Sonuç olarak kaplama tabakası ile çelik altlık arasında karşılıklı difüzyon olduğu ve tabaka-altlık arasında kuvvetli bağlanmanın (yapışma) olduğu düşünülmektedir. Yanma sentezi sırasında oluşan ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan yüksek sıcaklık sonucu çelik altlığın sıcaklığı artırmaktadır. Bu sıcaklık yeterince artarsa Ni, Al ve Fe difüze olmaktadır [46].

Elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilen NiAl kaplama tabakasından elde edilen noktasal elementel EDS analiz değeri Şekil 5.19'da verilmiştir.



Şekil 5.19. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş NiAl kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri

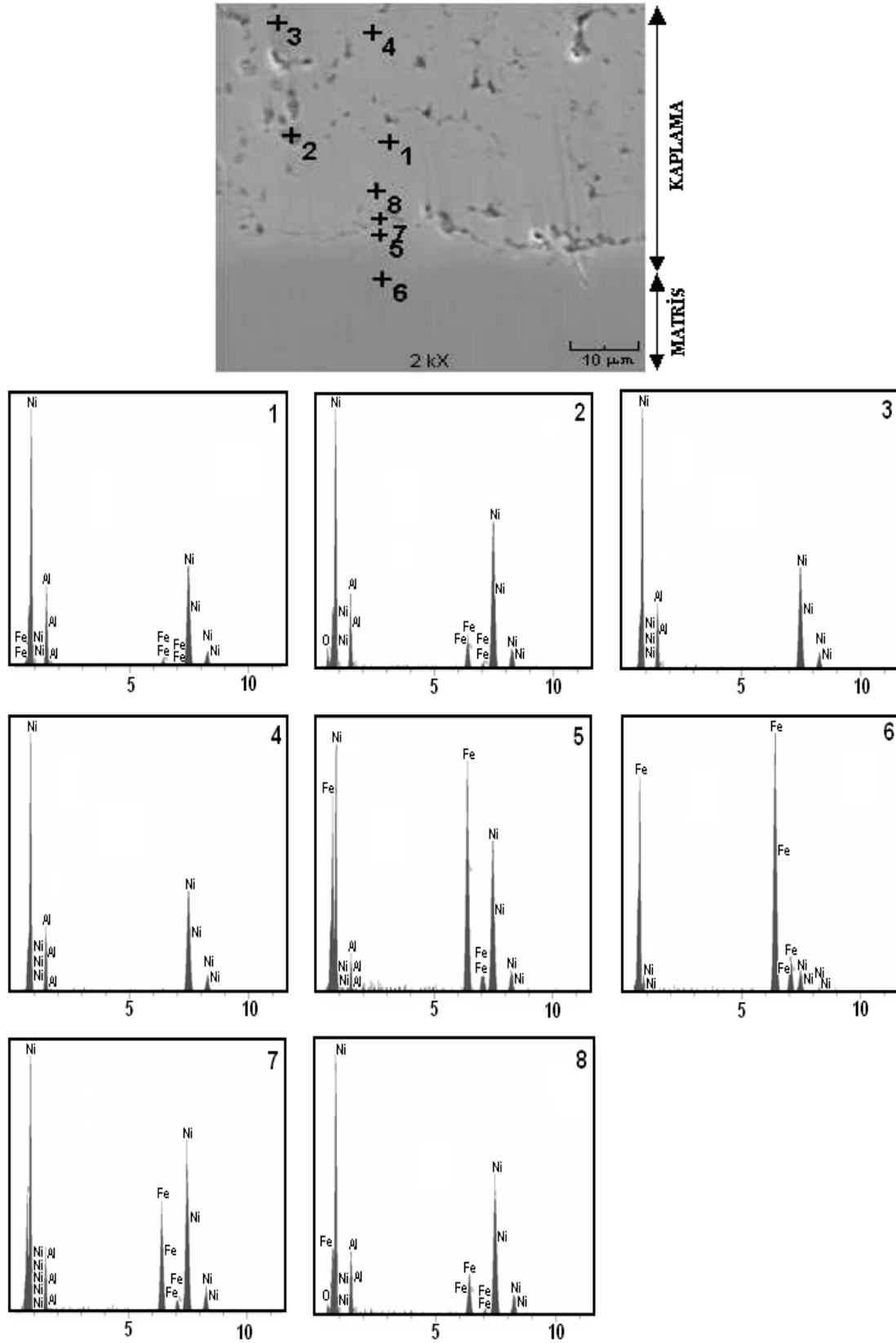
Elektrik akımı destekli üretilen NiAl kaplama tabakasının XRD analizinde (Şekil 5.6b) NiAl piklerinin yanında Ni_3Al ve NiO pikleri tespit edilmişti. Kaplama-altlık arayüzeyinden alınan 5 farklı noktanın yarı kantitatif EDS analiz sonuçları Tablo 5.2’de verilmiştir. Arayüzeyden uzaktaki bir noktadan alınan analiz sonucuna göre ağı%92 Ni- ağı%7 Al- ağı%1 O bileşimi elde edilmiştir (2 nolu nokta). Ni ve Al bileşimi, Ni-Al denge diyagramına (Şekil 2.1) göre Ni_3Al+Ni faz bölgesini tanımlamaktadır. Siyah olarak görülen 5 nolu noktanın analizinde ise Ni ve Al oksit

oluşumunu tanımlamakla birlikte ağ. %3 oranında Fe içeriğide tespit edilmiştir. Arayüzeyde gözlenen koyu gri renkteki bölgeden alınan (1 nolu nokta) analiz sonucuna göre düşük oranda Ni ve Al içeren demir oksit fazını işaret etmektedir. Çelik altlıktan alınan analizlerde ise sadece demir tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre arayüzeyde Ni-Al-Fe içeren üçlü bir bileşim elde edildiği ancak sentezin açık atmosferde yapılması sonucu oksitlerinde oluştuğu, ayrıca arayüzeyde karşılıklı difüzyonunda gerçekleştiği görülmektedir.

Tablo 5.2. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş NiAl kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri

Element	Ağırlıkça Dağılım (%)					
	1	2	3	4	5	
Al	2,696	7,115	-	-	26,370	
Fe	67,231	-	100	100	2,936	
Ni	2,447	92,240	-	-	44,837	
O	27,626	0,645	-	-	25,857	
					100	Toplam

Ni₃Al intermetalik malzeme aşınmanın önemli olduğu özellikle 240 ve 650°C Aralığındaki sıcaklıklarda kayma aşınmasına ve oyuklu (kavitasyon) erozyonuna karşı dirençlidir. Karbon çeliğin yüzeyi Ni₃Al kaplama yapıldığı takdirde altlığın yüksek sıcaklıklarda tribolojik özellikleri kadar oksidasyon ve korozyon direnci artacak ve karbon çeliğin uygulama alanları artacaktır [38]. Basınç destekli hacim yanma sentezi ile üretilen Ni₃Al kaplama tabakalarını daha detaylı incelemek amacıyla yapılan yarı kantitatif noktasal EDS analiz sonuçları Şekil 5.20'de verilmiştir.



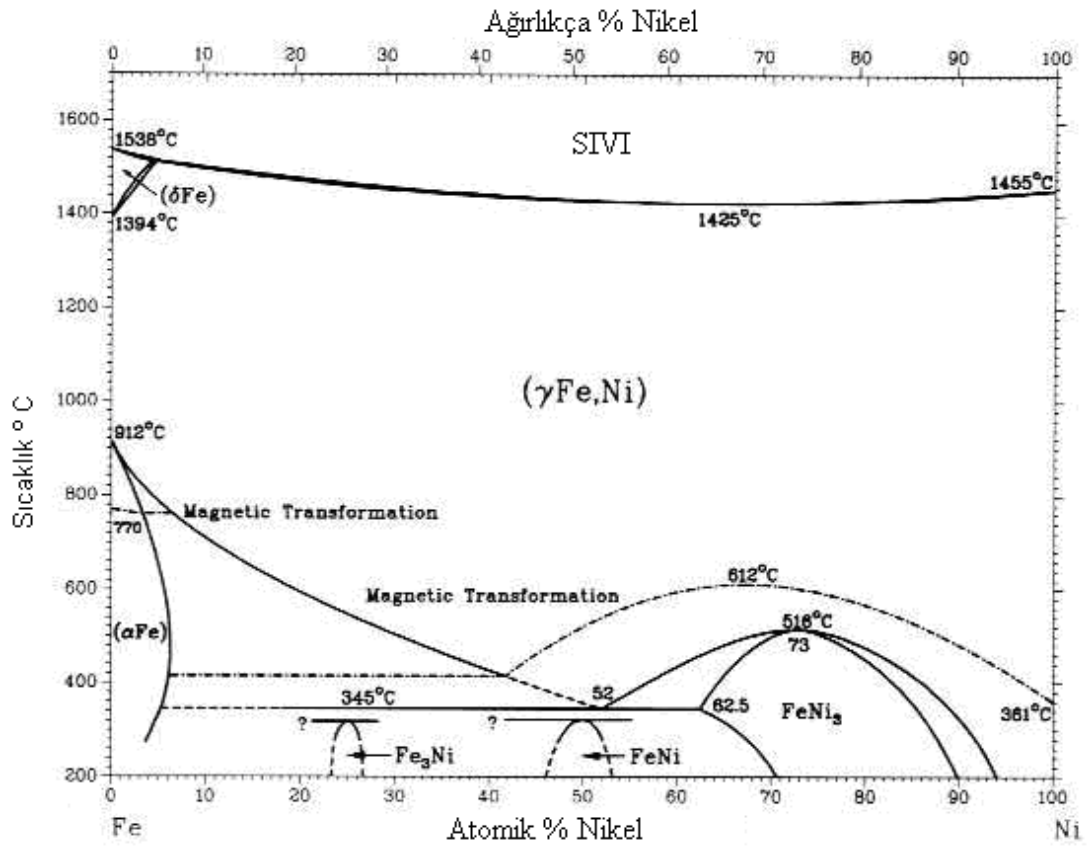
Şekil 5.20. Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ni_3Al kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.

Tabaka-altlık arayüzeyinde 8 farklı noktadan alınan noktasal EDS analiz sonuçları Tablo 5.3'te verilmiştir. Arayüze uzak bölgeden alınan analizlere göre aynı yöntemle üretilen NiAl kaplamada olduğu gibi Ni₃Al için belirlenen stekiometride yine farklılık tespit edilmiştir (3 ve 4 nolu noktalar). Nikelce zengin faz oluşumunun, karışım toz yüzeyinde tespit edilen oksitten kaynaklandığı düşünülmektedir. Arayüzeyden kaplama tabakasından içeriye doğru yaklaşık olarak aynı çizgi üzerinden alınan noktasal analiz değerlerine göre ağırlıkça Fe içeriği arayüzeyden itibaren %22 (7nolu nokta), %11 (8 nolu nokta) ve %2 (1nolu nokta) şeklinde değişmektedir. Arayüzeyden çelik altlığa doru analiz yapıldığında ise ağırlıkça Ni içeriği arayüzeyden itibaren %58 (5 nolu nokta) ve %13 (6nolu nokta) şeklinde azalmaktadır. Diğer bir ifade ile arayüzey-altlık arasında karşılıklı difüzyon net bir şekilde görülmektedir yani arayüzeyde metalürjik bir bağlanma olduğu anlaşılmaktadır.

La ve arkadaşlarının [38] yaptığı çalışmada Ni₃Al kaplama tabakası üretiminde Ni ve Al tozları ön ısıtmaya tabi tutulması durumunda yapılan hesaplamalarda adyabatik sıcaklık 1827°C olarak bulunmuştur. Ni ve Ni₃Al ergime sıcaklıkları sırasıyla 1397 ve 1460°C yani tozların ve ürünlerin ergime noktalarından daha yüksek bir sıcaklık söz konusudur. Reaksiyon gerçekleştiğinde Ni₃Al bir süre sıvı halde kalacaktır. Ni-Al denge diyagramında (Şekil 2.1) sıvı Ni₃Al içinde Ni çözünmekte veya Ni difüze olmaktadır. Aşırı ısınmış sıvı altlığın yüzeyini (Terg:1659°C) ertirir. Fe-Ni denge diyagramına (Şekil 5.21) göre çözelti oluşturmak için sıvı Ni içinde Fe çözünmektedir ve sıvı Fe içinde de Ni. Böylece demir atomları sıvı nikelde, nikel atomları da sıvı demire difüze olmaktadır.

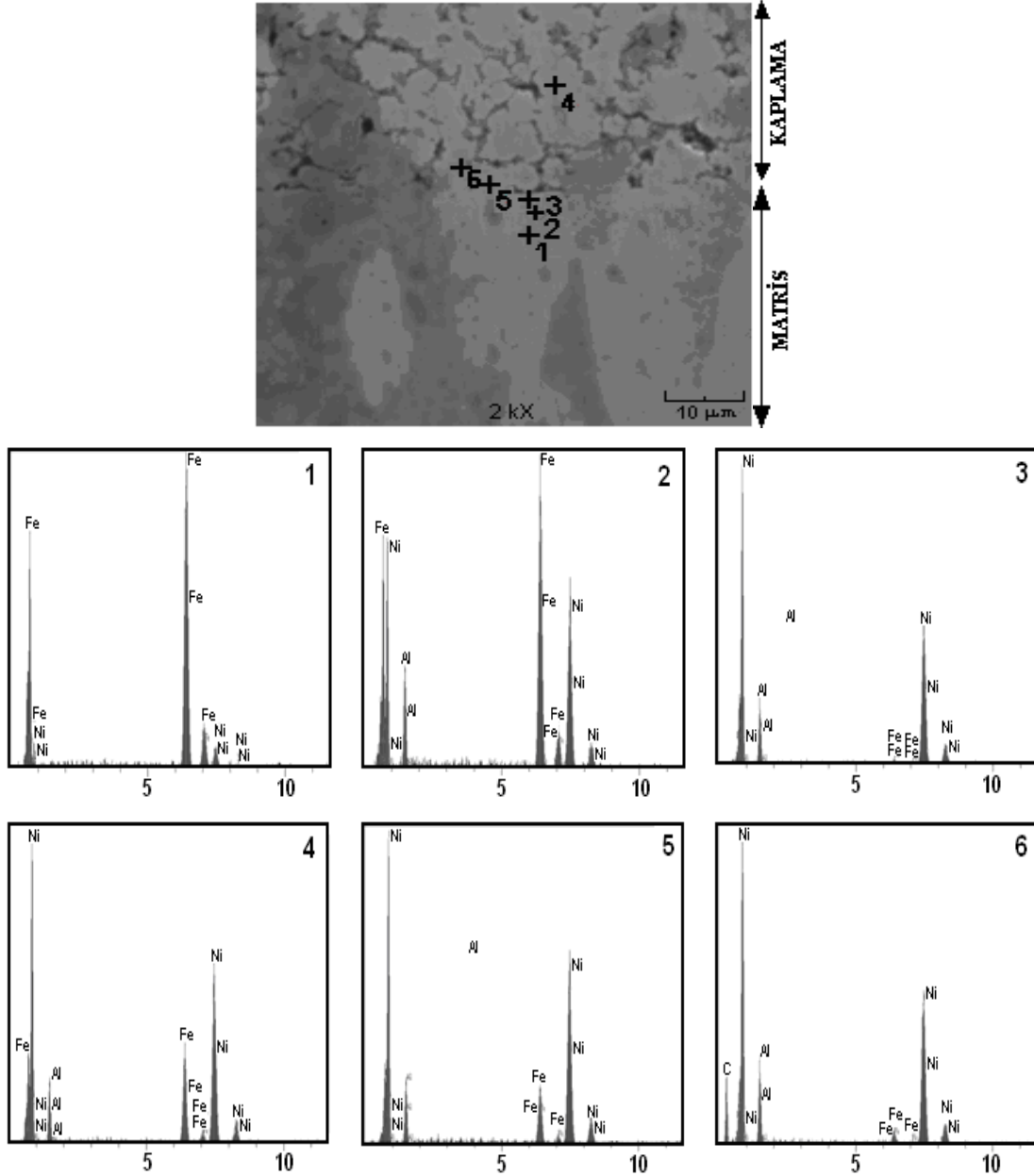
Tablo 5.3. Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ni₃Al kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri

Element	Ağırlıkça Dağılım (%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
O	-	3.111	-	-	-	-	-	2.186	
Al	10.009	6.194	9.331	9.786	1.939	-	4.510	6.343	
Fe	2.145	7.024	-	-	39.870	86.913	22.982	10.617	
Ni	87.846	83.671	90.669	90.214	58.190	13.087	72.508	80.854	
								100	Toplam



Şekil 5.21. Fe-Ni denge diyagramı.

Elektrik akımı destekli üretilen Ni₃Al kaplama tabakası ve çelik altlık ara yüzeyinden alınan noktasal SEM-EDS analiz sonuçları Şekil 5.22’de verilmiştir.



Şekil 5.22. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ni_3Al kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.

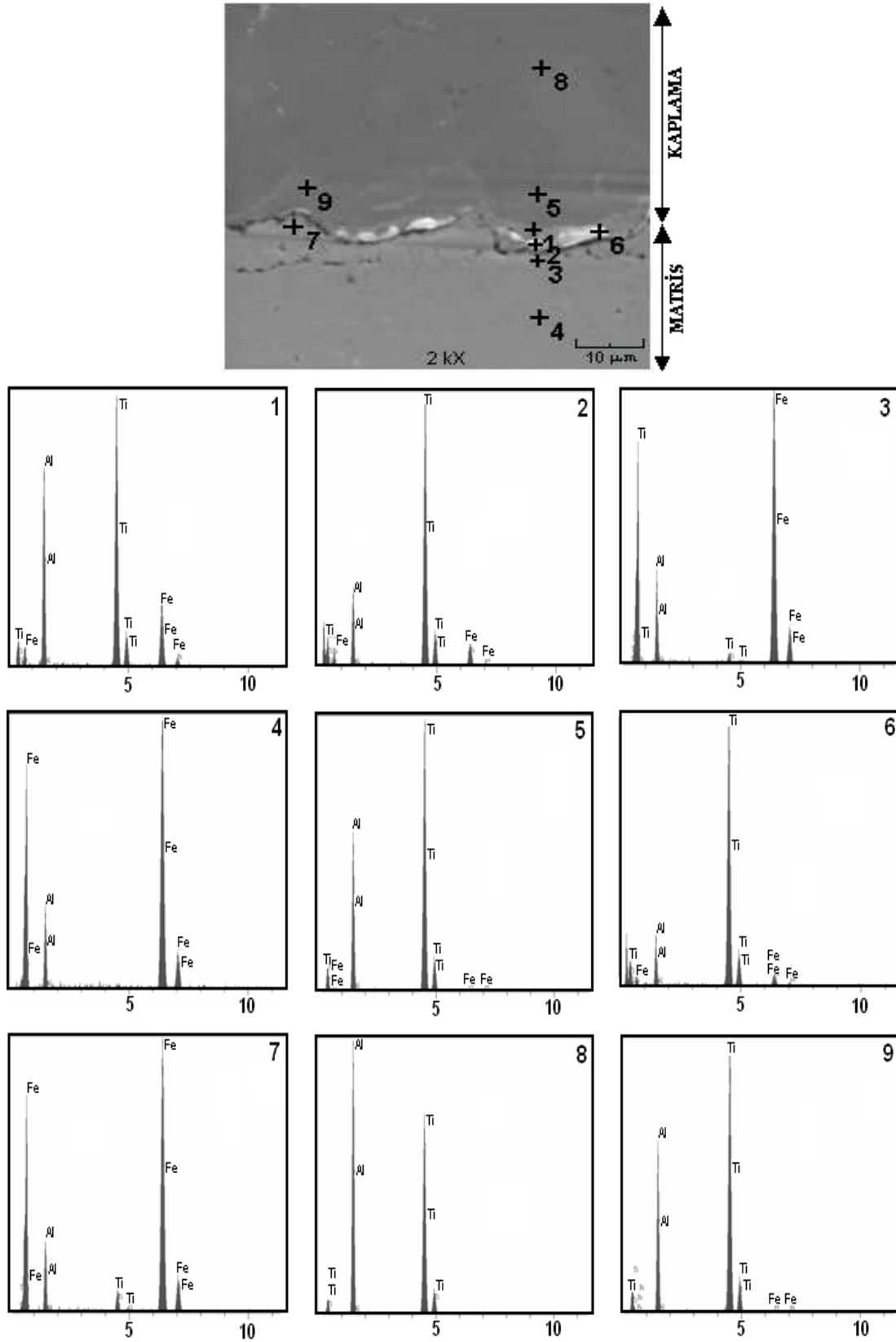
Kaplama arayüzeyinde elementel değişimi tespit etmek için 6 farklı noktadan alınan yarı kantitatif noktasal EDS analiz sonuçları Tablo 5.4’de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi arayüzeyden altlığa doğru Ni, kaplama tabakasına doğru Fe difüze olmaktadır. Basınç destekli ve elektrik akımı destekli üretilmiş Ni_3Al kaplamalar aynı büyütmede incelenmiştir buna göre çelik altlık içine yaklaşık olarak aynı noktadan analiz alındığında basınç desteklide ağ %13 Ni, elektrik desteklide ise Ni tespit edilememiştir. Yani difüzyon mesafesi daha kısadır, bunun sebebi olarak

elektrik akımı etkisinde tutma süresi yeterli gelmemiş veya oluşan sıcaklık, sentezin açık atmosferde yapılmasının etkisiyle ortamdan çok daha hızlı uzaklaşma ihtimalinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 5.4. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ni₃Al kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.

Element	Ağırlıkça Dağılım (%)						
	1	2	3	4	5	6	
Al	-	9.658	13.620	9.836	10.355	5.746	
Fe	91.016	45.258	0.694	20.078	12.968	1.469	
Ni	8.984	45.084	85.686	70.086	76.677	41.835	
	100						Toplam

Basınç destekli hacim yanma sentezi ile üretilen TiAl kaplama tabakası ve çelik altlık arayüzeyindeki elementel değişimi tespit etmek için yapılan noktasal elementel analiz sonuçları Şekil 5.23'de verilmiştir.



Şekil 5.23. Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş TiAl kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.

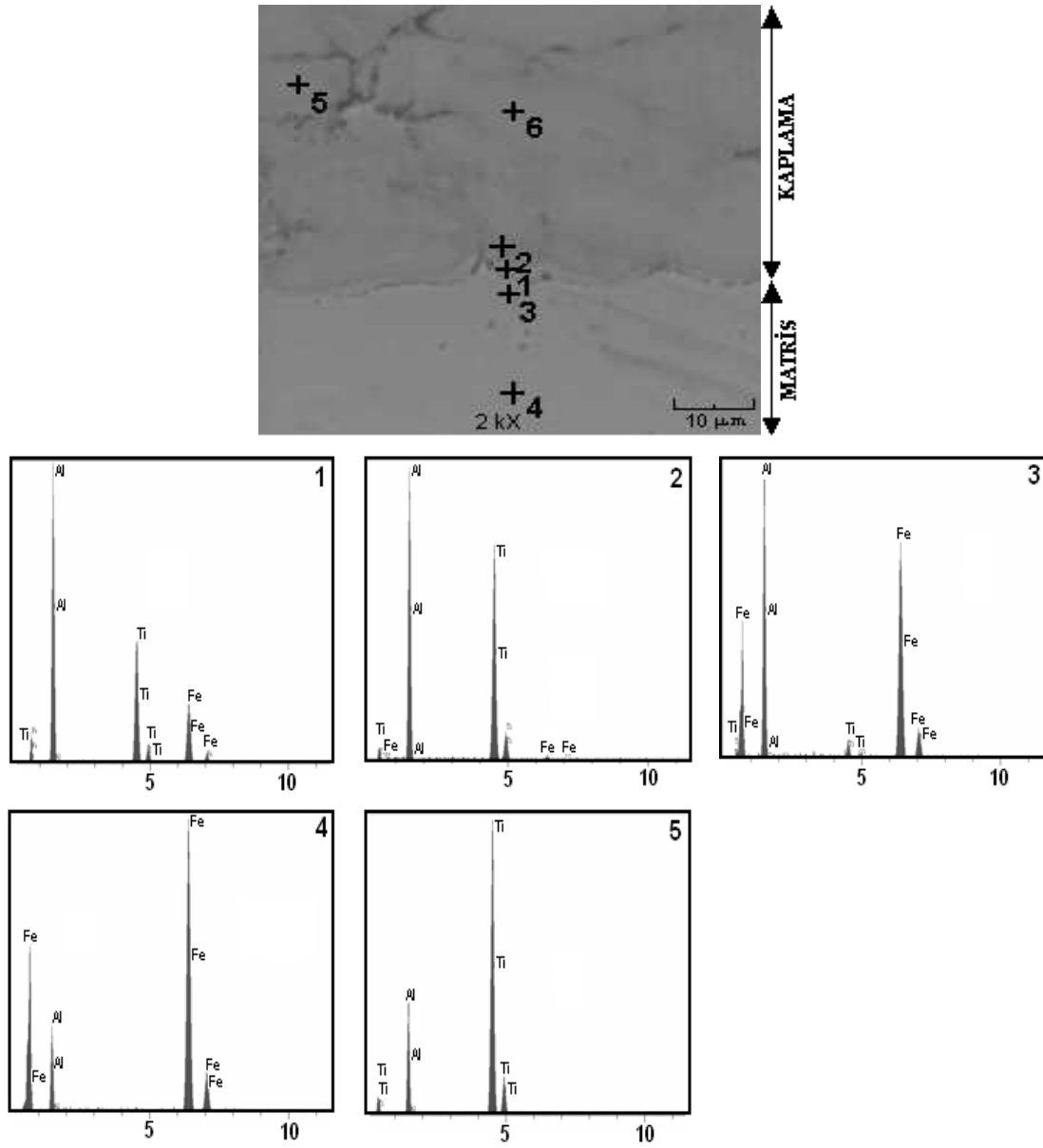
Arayüzeyde 9 farklı noktadan alınan yarı kantitatif sonuçlar Tablo 5.5’de verilmiştir. Yapılan analiz sonucuna göre düşük karbonlu çelik altlığı doru Al ve Ti’un difüze olduğu görülmektedir. Arayüze çok yakın bir noktada (3 nolu) içerik ağ.%7Al ve ağ.% 1Ti olarak, arayüzeyden uzaklaştıkça (4 nolu nokta) sadece Al içerdiği Ti’un ise difüze olmadığı tespit edilmiştir. Ti, HSP yapıda atom yarıçapı 1.46Å , Al YMK yapıda ve atom yarıçapı 1.43Å dır. Demir ise yüksek sıcaklıkta yüksek sıcaklıkta YMK yapıda olup 1.27Å atomyarıçapına sahiptir [48]. Farklı kristal kafes yapısına sahip ve Al’a nazaran daha büyük atom yarıçapına sahip titanyumun bu nedenle altlık içine daha kısa difüzyon mesafesine sahip olduğu düşünülmektedir.

Kaplama tabakasına doğru demirin difüze olduğu Tablo 5.5’ten görülmektedir. XRD analizinde (Şekil 5.23) TiAl piklerinin yanı sıra zayıf olarak Ti_3Al pikleride tespit edilmişti. 8 nolu noktadan alınan analiz sonuçları bunu teyit eden bileşime sahiptir.

Tablo 5.5. Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş TiAl kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri

Element	Ağırlıkça Dağılım (%)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Al	18.941	9.507	6.785	6.569	19.142	6.694	6.231	34.675	19.510	
Ti	51.388	73.422	1.177	-	79.710	83.331	2.652	65.325	78.456	
Fe	29.671	17.071	92.037	93.431	1.148	9.976	91.117	-	2.034	
	100									Toplam

Elektrik akımı destekli olarak üretilen TiAl kaplama tabakasının noktasal elementel analiz sonuçları Şekil 5.24’de verilmiştir.



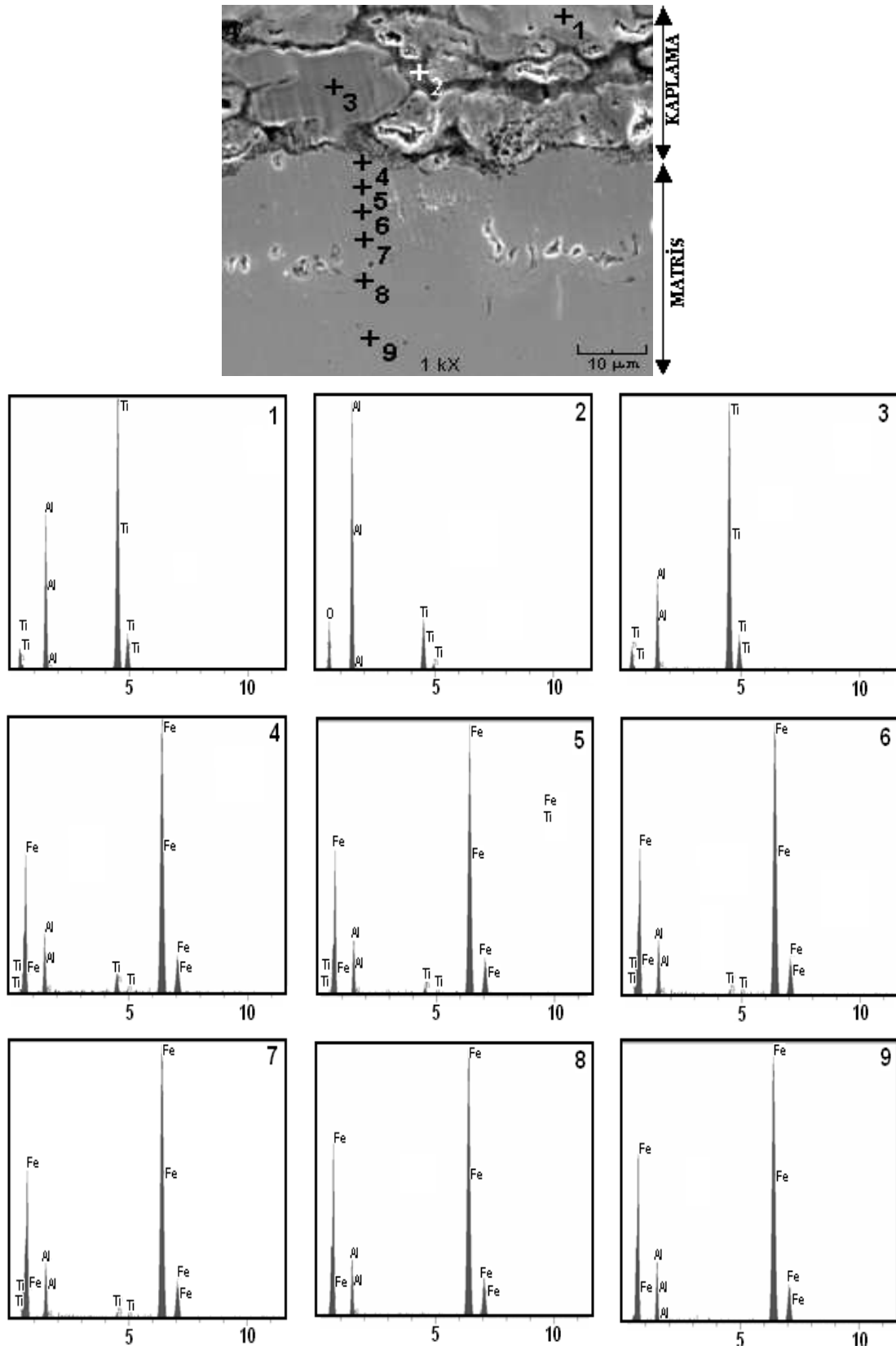
Şekil 5.24. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş TiAl kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.

Kaplama-altlık arayüzeyinden alınan 5 farklı noktanın analiz sonuçları Tablo 5.6'da verilmiştir. Analizlerden altlık içine doğru Ti ve Al'in difüze olduğu ve kaplama tabakasına doğru Fe'in difüze olduğu tespit edilmiştir. Basınç destekli üretilen kaplama tabakası ile benzer eğilim belirlenmiştir. XRD analizinde (Şekil 5.8) TiAl, Ti₃Al ve Ti pikleri tespit edilmiştir. 5 nolu noktanın ağırlık % bileşimi Ti-Al denge diyagramında (Şekil 2.5) Ti₃Al+Ti alanını tanımlamaktadır.

Tablo 5.6. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş TiAl kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri

Element	Ağırlıkça Dağılım (%)					
	1	2	3	4	5	
Al	31.712	34.010	21.577	6.592	14.038	
Ti	31.627	63.565	2.185	-	85.962	
Fe	36.661	2.425	76.239	93.408	-	
					100	Toplam

Basınç destekli hacim yanma sentezi yöntemiyle üretilen Ti_3Al kaplama tabakasının noktasal elementel analiz sonuçları Şekil 5.25'te verilmiştir.



Şekil 5.25. Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ti_3Al kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.

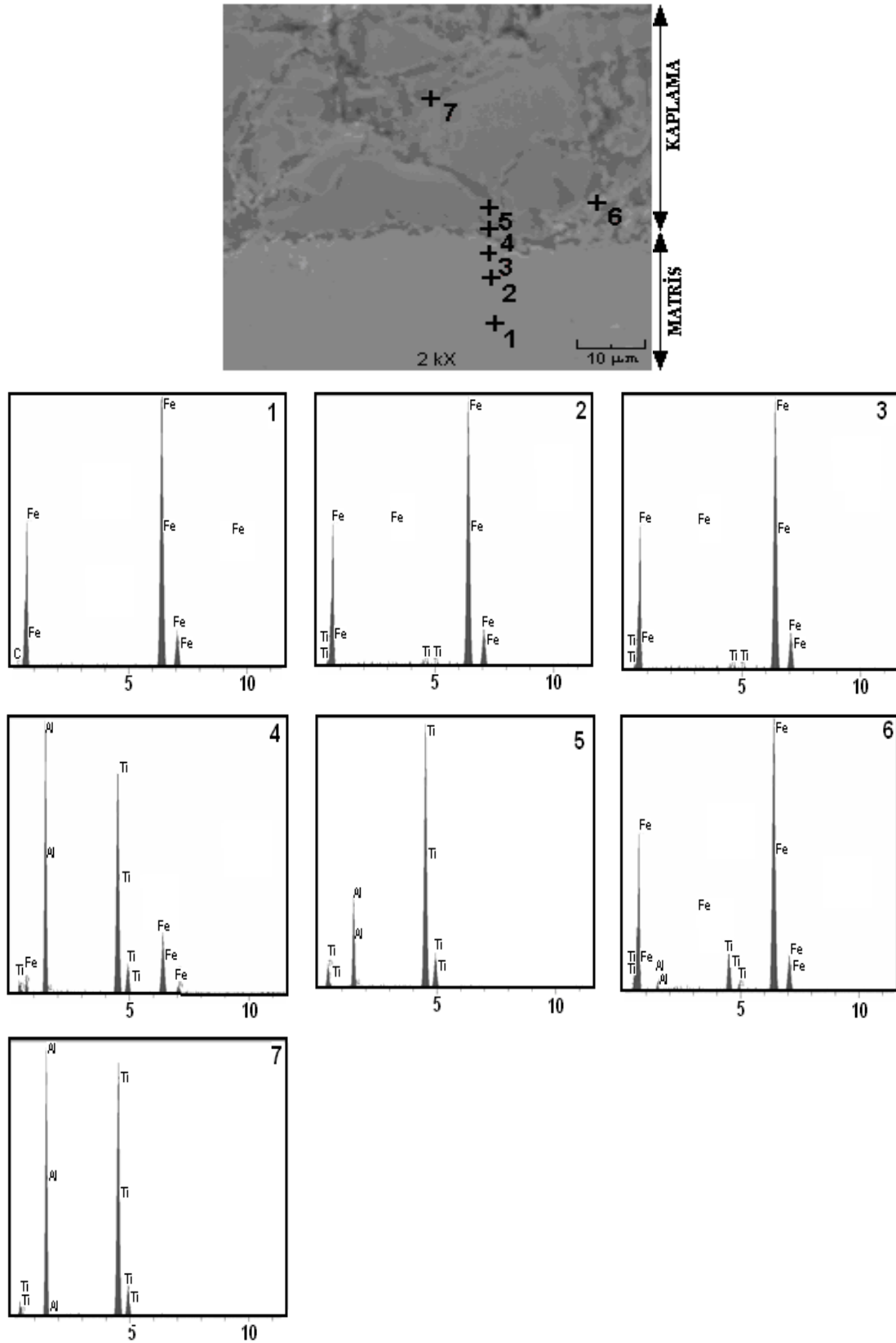
Kaplama-altlık arayüzeyinden alınan 9 farklı noktanın analiz sonuçları Tablo 5.7’de verilmiştir. Analizlerden altlık içine doğru Ti ve Al’in difüze olduğu ve kaplama tabakasına doğru Fe’in difüze olduğu tespit edilmiştir. Farklı kristal kafes yapısına sahip ve Al’a nazaran daha büyük atom yarıçapına sahip titanyumun bu nedenle altlık içine daha kısa difüzyon mesafesine sahip olduğu düşünülmektedir.

Kaplama tabakasına doğru demirin difüze olduğu Tablo 5.7 de görülmektedir. XRD analizinde (Şekil 5.9) Ti_3Al piklerinin yanı sıra zayıf olarak TiAl pikleride tespit edilmişti. 2 nolu noktadan alınan analiz sonuçları bunu teyit eden bileşime sahiptir.

Tablo 5.7. Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ti_3Al kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri

Element	Ağırlıkça Dağılım (%)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Al	18.055	40.243	13.088	4.495	5.025	4.707	4.924	4.771	4.936	
Ti	81.945	21.522	86.912	2.454	1.122	0.523	0.699	-	-	
O	-	38.235	-	-	-	-	-	-	-	
Fe	-	-	-	93.051	93.854	94.771	94.376	95.229	95.064	
									100	Toplam

Elektrik akımı destekli üretilen Ti_3Al kaplama tabakası-altlık arayüzeyinden elde edilen noktasal elementel analiz değeri Şekil 5.26’da verilmiştir.



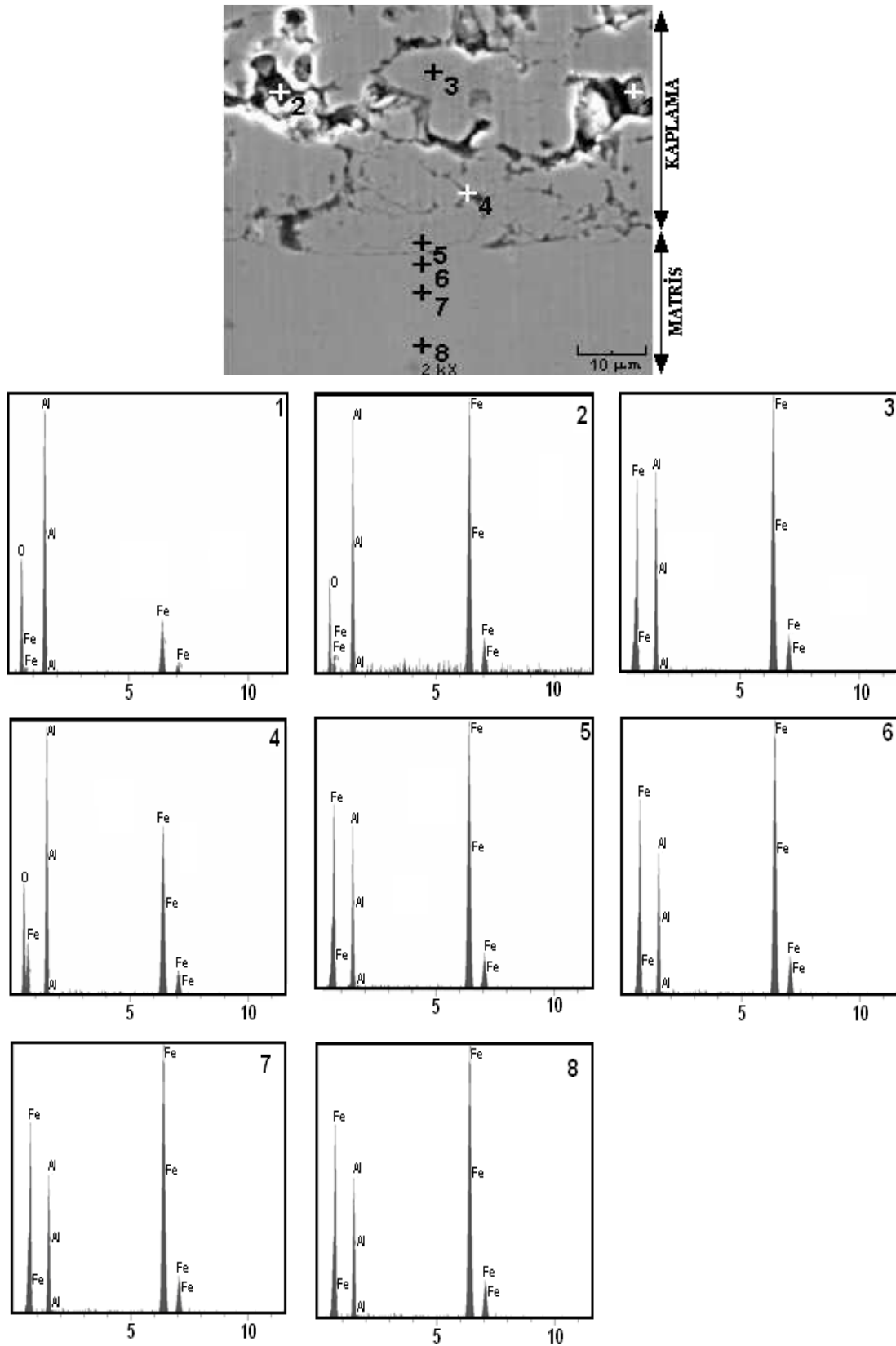
Şekil 5.26. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ti_3Al kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri

7 farklı noktadan alınan elementel analiz sonuçları Tablo 5.8’de verilmiştir. Altlıktan kaplama tabakasına doğru aynı çizgi üzerinde sıralı noktasal EDS analizi yapıldığında altlığa Ti’nin difüze olduğu ancak Al difüzyonunun gerçekleşmediği görülmüştür. Benzer durum Ni₃Al kaplama tabakalarında da tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak stekiometrik bileşimdeki Al miktarının yeterli gelmemesi olarak düşünülmektedir.

Tablo 5.8. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş Ti₃Al kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri.

Element	Ağırlıkça Dağılım (%)							
	1	2	3	4	5	6	7	
Al	-	-	-	24.437	6.041	0.751	28.762	
Ti	-	0.382	0.802	46.979	93.959	6.177	71.238	
Fe	100.000	99.618	99.198	28.584	-	93.073	-	
							100	Toplam

Basınç destekli hacim yanma sentezi ile üretilen FeAl tabakasının analizi sonucu elde edilen değerler Şekil 5.27’de verilmiştir.



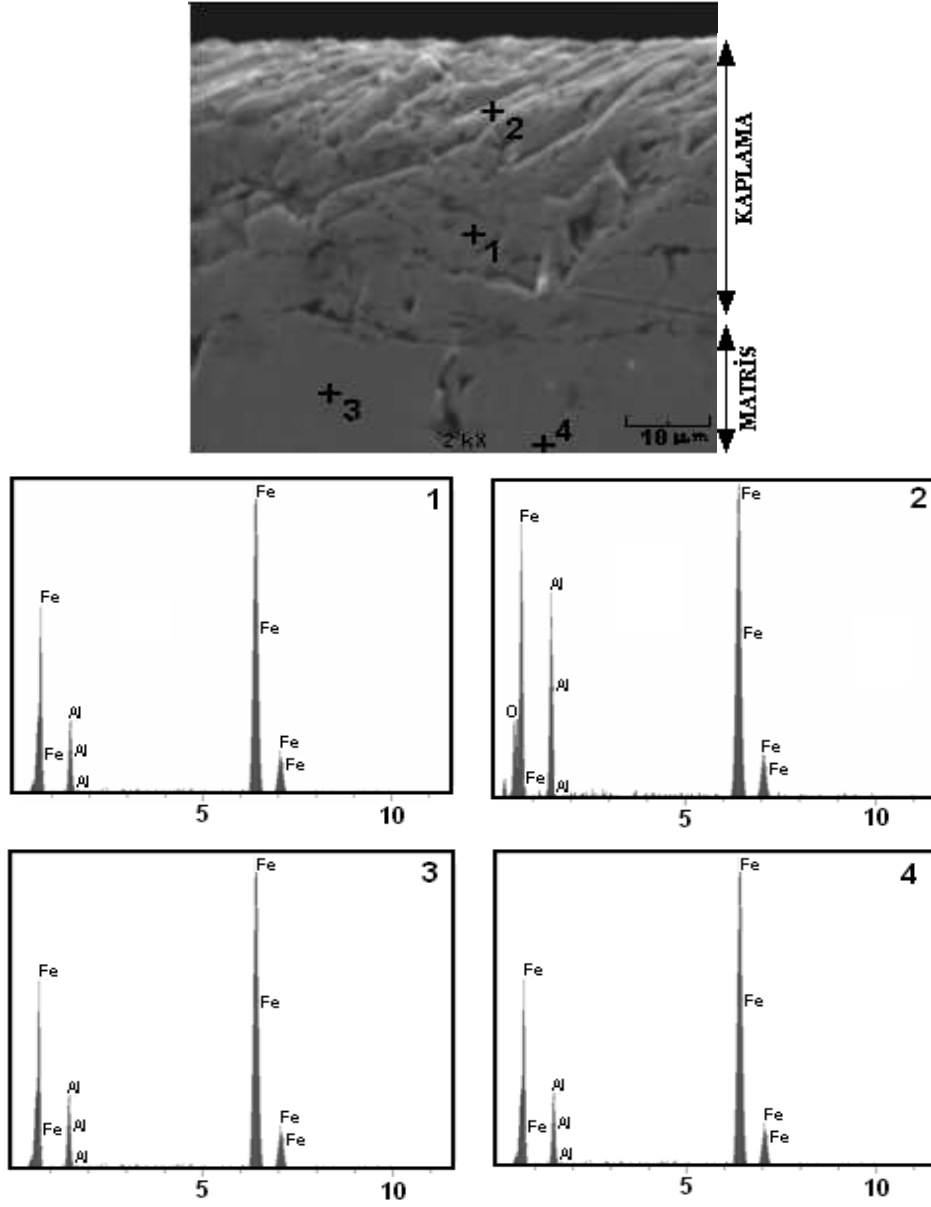
Şekil 5.27. Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş FeAl kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.

SEM görüntülerinde de belirtilen koyu renkli bölgelerden alınan noktasal EDS analiz sonuçlarına göre (Tablo 5.9) bu bölgelerin Al-Fe-O içerdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlarla uyumlu olarak XRD analizlerinde zayıf pikler şeklinde $Fe+2Al_2O_4$ fazı içerdiği belirlenmiştir. Çelik altlığına doğru sıralı noktasal EDS analizi, altlık içine doğru ağırlıkça %11 Al difüzyonunun olduğu (8 nolu nokta) aynı şekilde tabakaya doğru da Fe difüzyonu olduğunu göstermiştir. 3 nolu noktanın analizinde tespit edilen ağırlıkça %89 Fe- ağırlıkça %11 Al bileşimi, belirlenen stekiometriden daha fazla Fe içermektedir.

Tablo 5.9. Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş FeAl kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri

Element	Ağırlıkça Dağılım (%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Al	31.260	14.951	13.771	19.185	11.322	11.000	11.724	11.311	
Fe	35.097	74.339	86.229	61.936	88.678	89.000	88.276	88.689	
O	33.642	10.710	-	18.879	-	-	-	-	
	100								Toplam

Elektrik destekli üretilen FeAl tabakasının analizi ise Şekil 5.28’de verilmiştir.



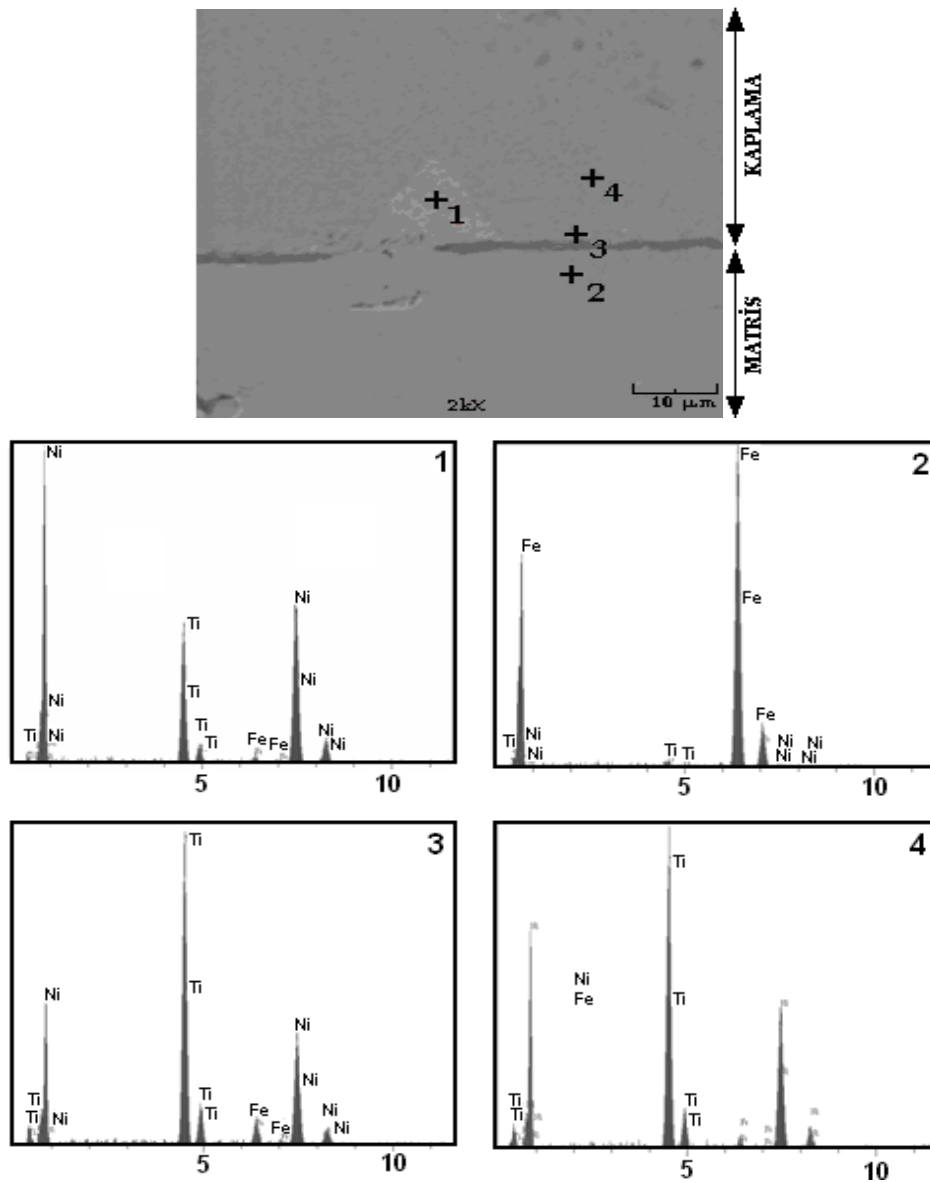
Şekil 5.28. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş FeAl kaplama tabakasının noktasal EDS analizleri.

4 Farklı noktadan alınan EDS analizleri (Tablo 5.10) yine karşılıklı difüzyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak iki yöntemle üretilen tabakaların benzer büyütmelerde yaklaşık olarak arayüzeyden benzer uzaklıklarda yapılan noktasal analizler altlık içine Al difüzyonunun basınç destekli üretilen tabakada daha fazla olduğunu göstermektedir. Basınç destekli üretilen tabaka ağırlıkça %11 Al içerirken elektrik destekli üretilen tabakada ağırlıkça %3 Al içerdiği tespit edilmiştir.

Tablo 5.10. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş FeAl kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri

Element	Ağırlıkça Dağılım (%)				
	1	2	3	4	
O	-	9.428	-	-	
Al	5.655	10.709	3.034	2.215	
Fe	94.345	79.863	96.966	97.785	
				100	Toplam

TiNi kaplama tabakaları sadece elektrik destekli yanma sentezi ile üretilmiştir. TiNi kaplama tabakasından yapılan incelemede elde edilen noktasal elementel analiz değerleri Şekil 5.29'da verilmiştir.



Şekil 5.29. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş TiNi kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analizleri

Optik mikroyapı görüntülerinde (Şekil 5.5f) iki fazlı yapının net olarak görüldüğü belirtilmişti. Buna göre açık renkli fazın (1 nolu nokta) göre ağırlıkça %75 Ni, koyu renkli fazdan alınan noktasal EDS analizi (3 nolu nokta) ise bu fazın ağırlıkça %55 Ni içerdiği tespit edilmiştir. Ti-Ni denge diyagramına göre açık renkli fazın ve koyu renkli fazın bileşimleri sırasıyla çizgisel intermetalik olan $TiNi_3$ ve $TiNi$ fazlarını tanımlamaktadır. Yapılan XRD analizleri de bu sonuçlarla uyumludur. Ayrıca Tablo 5.11’de verilen analiz sonuçları da kaplama tabakası ile çelik altlık arasında karşılıklı olarak difüzyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 5.11. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilmiş $TiNi$ kaplama tabakasından alınan noktasal EDS analiz değerleri

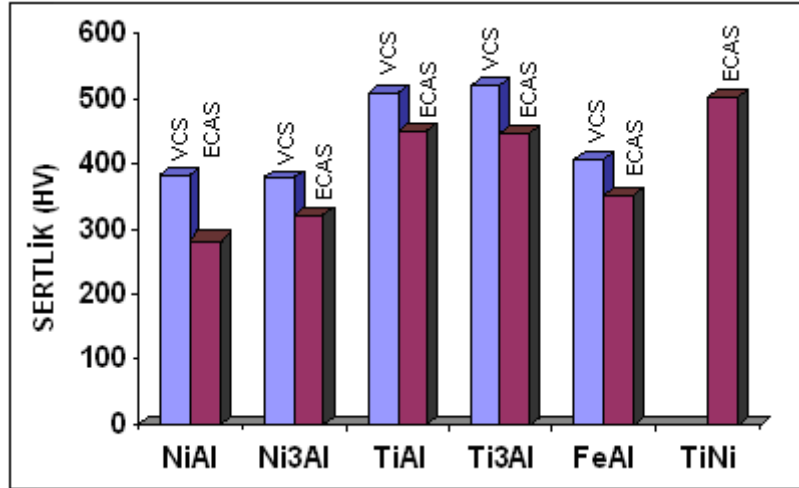
Element	Ağırlıkça Dağılım (%)				
	1	2	3	4	
Ti	22.493	0.727	44.423	42.582	
Fe	1.659	98.045	6.862	2.367	
Ni	75.848	1.228	48.715	55.051	
C	-	-	-	-	
				100	Toplam

5.5. Sertlik Ölçümleri

Kaplama tabakalarının sertlik ölçümleri, malzemenin mukavemet ve aşınma özellikleri hakkında bilgi vermesi açısından oldukça önemlidir. Mikro sertlik ölçümleri mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak yapılmıştır. Sertlik ölçümleri metalografik olarak hazırlanmış numunelerden 50gr yük altında 5 farklı ölçümün aritmetik ortalaması (Şekil 5.30) alınarak tespit edilmiştir (Tablo 5 12).

Tablo 5.12. Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri.

Metot	Malzemeler	Sertlik/Deney
Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi	NiAl	382,0 ± 65,9 HV
	Ni_3Al	377,7 ± 20,6 HV
	TiAl	509,0 ± 80,8 HV
	Ti_3Al	520,0 ± 6,9 HV
	FeAl	408,3 ± 30,3 HV
Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi	NiAl	279,7 ± 33,9 HV
	Ni_3Al	321,0 ± 18,0 HV
	TiAl	450,3 ± 33,5 HV
	Ti_3Al	445,7 ± 136,0 HV
	FeAl	350,7 ± 13,6 HV
	$TiNi$	501,3 ± 81,7 HV

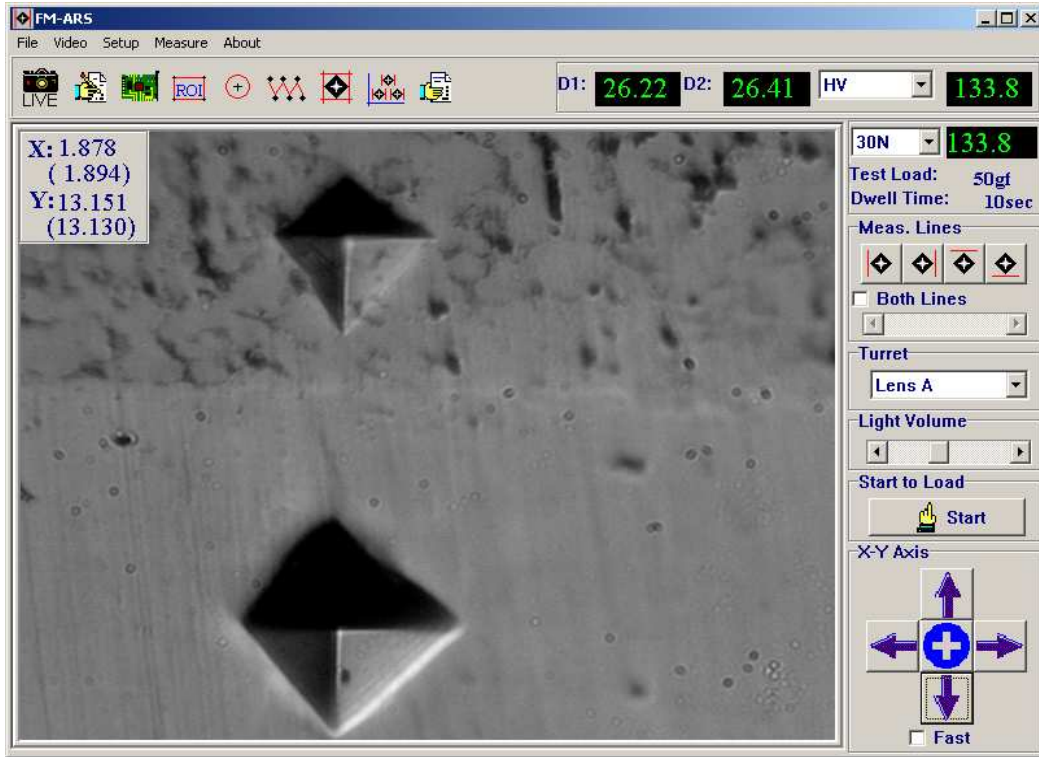


Şekil 5.30. Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri.

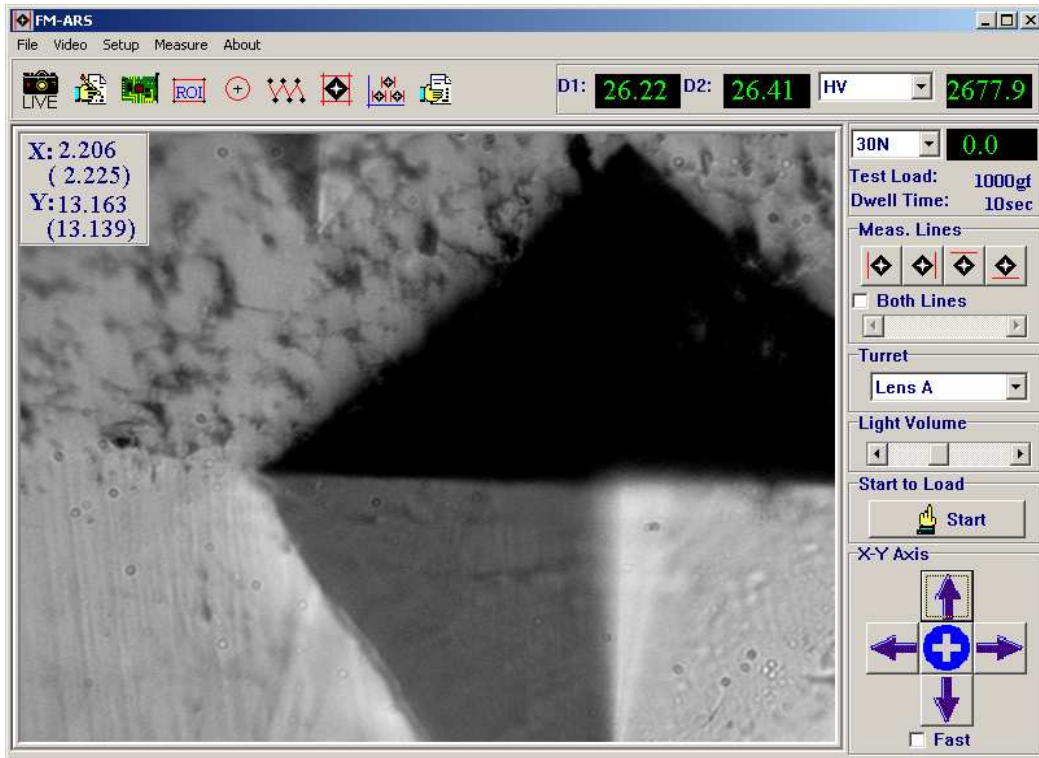
Sertlik ölçüm sonuçlarına göre genel olarak basınç destekli hacim yanma sentezi ile üretilen tabakaların sertlik değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Elektrik akımı destekli üretilen numunelerde XRD analiz sonuçlarına göre genel olarak faz dönüşümü tamamlanmadığı için çok fazlı yapılar, bununla birlikte bu yöntemde koruyucu atmosfer kullanılmadığı için oksit oluşumları tespit edilmiştir.

Noktasal SEM-EDS analizlerinde kaplama tabakası ve altlık arasında karşılıklı difüzyonun olduğu belirlenmiş ve arayüzeyde metalürjik bir bağlanmanın olduğu tespit edilmişti. Dolayısıyla kaplama tabakasının çelik altlığa kuvvetle bağlandığı düşünülmektedir. Bu fikri biraz daha bariz hale getirmek için arayüze 1kg yük uygulanarak ayrılmanın oluşup oluşmayacağı incelenmiş ve her iki yöntemle üretilen tüm Ni-Al, Ti-Ni ve TiNi kaplama tabakalarında ayrılma gözlenmemiştir.

AISI 1010 çelik malzemenin sertlik değeri 157 HV_{0.05} olarak ölçülmüştü. Şekil 5.31'de elektrik akımı destekli üretilen Ni₃Al kaplama tabakasından ve altlıktan 50 gr yük altında elde edilen sertlik izleri görülmektedir. Ayrıca aynı malzemenin arayüzeyine 1kg yük uygulanmış görüntüsü Şekil 5. 32'de verilmiştir.

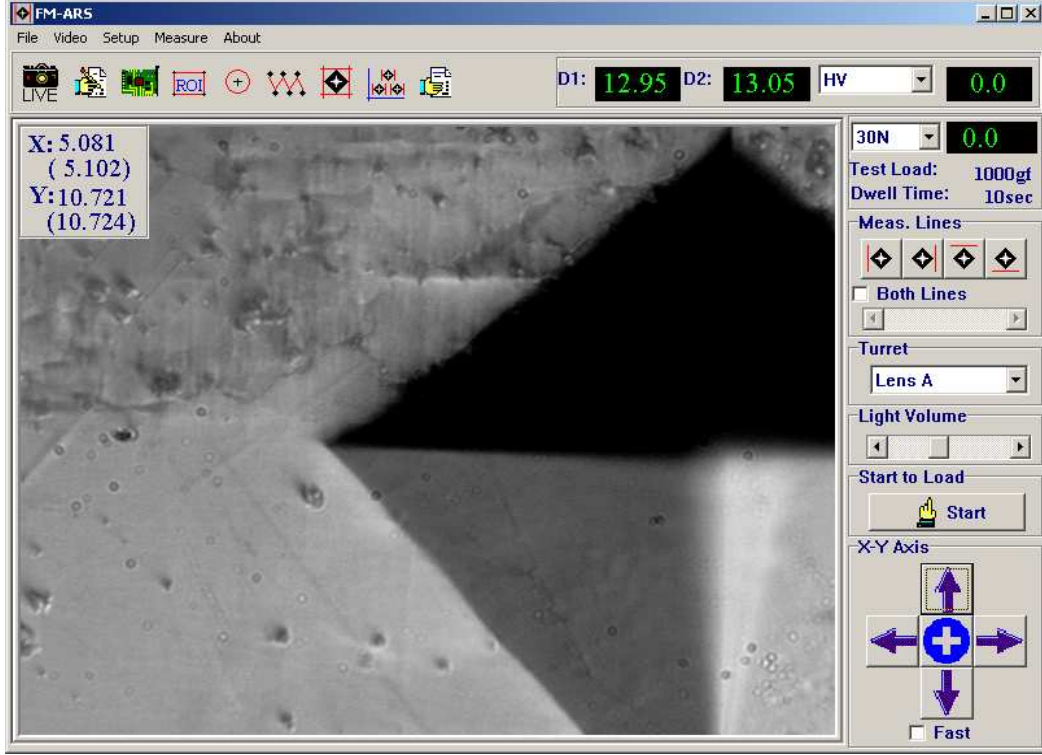


Şekil 5.31. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilen Ni_3Al kaplama tabakasından ve altlıktan elde edilen sertlik izleri.



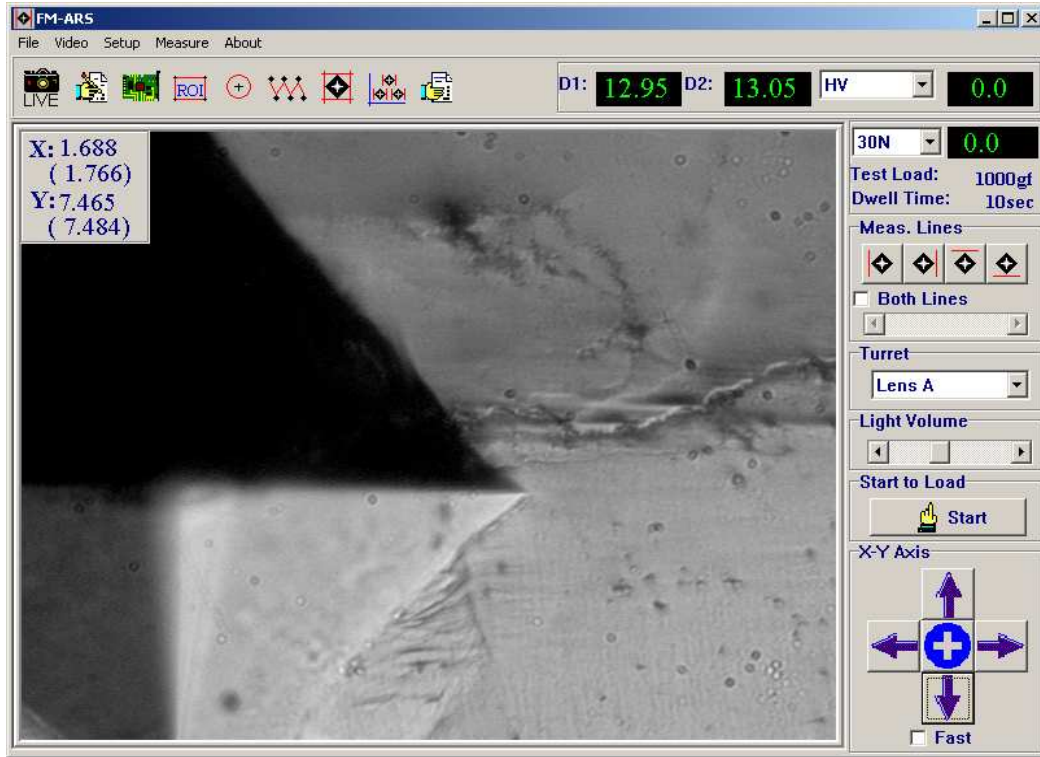
Şekil 5.32. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilen Ni_3Al arayüzeyine 1kg yük uygulanmış görüntüsü.

Elektrik akımı destekli üretilen TiNi kaplama tabakası-altlık arayüzeyine uygulana 1kg yükün oluşturduğu görüntü şekil 5.33’de verilmiştir.



Şekil 5.33. Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemiyle üretilen TiNi kaplama tabakası-altlık arayüzeyine uygulana 1kg yükün oluşturduğu görüntü.

Basınç destekli hacim yanma sentezi ile üretilen TiAl kaplama tabakası daha detaylı incelendiğinde arayüzeyde (Şekil 5.23) kaplama öncesi hazırlama sırasında kaynaklandığı düşünülen bir hat boyunca tam yapışmama şeklinde yorumlanabilecek görüntü tespit edilmiştir. Bu numunenin arayüzeyine 1 kg yük uygulanmış görüntüsü Şekil 5.34’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi böyle bir yükleme etkisiyle ayrılma gözlenmemektedir.



Şekil 5.34. Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi yöntemiyle üretilen TiAl arayüzeyine 1 kg yük uygulanmış görüntüsü.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi ve Elektrik Akımı Destekli Yanma Sentezi yöntemleriyle NiAl, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al, FeAl ve TiNi kaplama tabakaları üretilmiştir. Dünya literatüründe intermetalik malzemelerin üretim ve şekillendirilmesinde zorluğa neden olan gevreklik problemini gidermek için farklı yöntemler üzerinde çalışılmaktadır [49,50].

Bu çalışmada 2 farklı ateşleme tekniği kullanılmıştır. Birincisi elektrik dirençli fırın ortamı ikincisi ise elektrik akımıdır. Kaplama işlemleri basınç destekli hacim yanma ve elektrik akımı destekli yanma sentezi şeklinde iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Basınç destekli hacim yanma sentezi ile numuneler metalik kalıpların içerisine yerleştirilen düşük karbonlu çelik malzemenin yüzeyine kaplama toz karışımı konularak 150MPa basınç altında 1050°C'de 60 dakika süreyle bekletilerek üretilmiştir. Elektrik akımı destekli yanma sentezi yöntemi ile kaplama üretiminde ise düşük karbonlu çelik malzeme yüzeyine kaplama toz karışımı konularak (+) ve (-) kutupların bağlı olduğu uçların arasına yerleştirilerek sıkıştırılmış ve 1100-1200A ile 2,9-3,2V şartlarında 15 dakika süreyle elektrik akımı geçirilmiştir.

Basınç destekli hacim yanma sentezi ve Elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilen NiAl, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al, FeAl ve TiNi intermetalik kaplamaları optik ve taramalı elektron mikroskobu, x-ışınları difraksiyon analizi ve mekanik testler yardımıyla incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar;

- Belirlenen üretim şartlarında (1050 °C’de, 150MPa basınç altında 60 dakika tutulma) basınç destekli hacim yanma sentezi yöntemi ile üretilen Ni-Al kaplama tabakalarında dönüşümün tamamlandığı ve tek fazlı NiAl ve Ni₃Al tabakalarının elde edildiği tespit edilmiştir. Elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilen kaplama tabakasının XRD analizinde ise NiAl piklerinin yanı sıra Ni₃Al ve NiO piklerinin oluştuğu, Ni₃Al kaplama tabakasında ise NiAl₂O₄ ve NiO pikleri tespit edilmiştir.
- Her iki teknikle üretilen FeAl numunesinin analizleri benzer olup tek fazlı FeAl kaplama tabakası elde edildiği belirlenmiştir. Ancak kaplama üretiminin açık atmosferde veya koruyucu atmosfer kullanılmadan gerçekleşmesinden kaynaklanan oksitlenme problemi görülmektedir.
- SEM mikroyapı görüntülerinden Elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilen numunelerin porozite oranının basınç destekli olarak üretilen numuneye oranla daha yüksek olduğu görülmektedir.
- Elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilmiş TiNi kaplama tabakasının XRD analizinde çok fazlı bir yapı (NiTi₂, Ni₃Ti) elde edilmesinin veya TiNi faz dönüşümünün gerçekleşmemesinin nedeni olarak yetersiz süre veya akım olarak düşünülmektedir.
- Her iki yöntemle üretilen benzer kaplama tabakalarının sertlik değerleri karşılaştırıldığında muhtemelen dönüşümün tamamlanamaması ve oksit oluşumu nedeniyle elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilen tabakaların sertlik değerleri daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak oldukça ucuz maliyette ve benzer üretim şartlarında, ilave işlem uygulanmaksızın intermetalik kaplama tabakaları elde edilmiştir.

6.2. Öneriler

Bu çalışmada, basınç destekli hacim yanma sentezi ve elektrik akımı destekli yanma sentezi yöntemleriyle intermetalik kaplama tabakaları üretilmiştir. Bu kaplama tabakalarının mikroyapısı, faz analizi ve sertlik özellikleri araştırılmıştır.

- Yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılacak kaplama tabakalarının oksidasyon, korozyon ve aşınma özellikleri incelenebilir. Ayrıca kaplama tabakalarının kırılma tokluğu, yapışma mukavemeti gibi mekanik özelliklerinin detaylı incelenmesi faydalı olacaktır.
- Elektrik akımı destekli yanma sentezi ile üretilmiş kaplama tabakalarındaki faz dönüşüm problemini ortadan kaldırabilmek için daha uzun süre elektrik akımı uygulanması faydalı olacaktır.
- Her iki yöntemle farklı malzemelerle kaplama veya farklı altlık malzeme seçimi ile çalışmalar detaylandırılabilir. Ayrıca farklı kaplama kalınlıkları için optimizasyon çalışmaları yapılabilir.
- Koruyucu atmosfer altında çalışmalar yapılarak kaplama yüzey özellikleri geliştirilebilir.
- Farklı dağlama teknikleri ile mikroyapılar detaylı olarak incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Metals Handbook ASM, Metals Park, Ohio 10th Ed. Vol. 2, 647-780,1990.
- [2] Metals Handbook ASM, Metals Park , Ohio10th edt. Vol.2, 913-939, 1990.
- [3] <http://www.metaldunyasi.com/tr/dergi.asp?id=386&dergi=buay 2009>
- [4] VARMA, A., and MUKASYAN, A., S.,“Combustion Synthesis of Intermetallic Compound” Self-Propagating High-temperature Synthesis Of Materials, Volume 5, pp. 1-34, 1988.
- [5] ÇAM, G., BUYURAN, S.M., “Yüksek sıcaklık malzemeleri Aluminidler”, Metalurji Dergisi, 82/33, 1999.
- [6] IŞIK, F.M., “Titanyum Alüminat İntermetalik Malzemelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu”, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2007.
- [7] TRINH, D., MÜLLER, M., “Aluminides” Project Report KTH, 4H1609 Functionnal Metarials, 2002.
- [8] MOKOTO, B., and KANATE, N., “Processing of Intermetallic Foam by Combustion Reaction” Adv. Engineering Materials, 2002.
- [9] ANTON, D.L., SHAH, D.M., DUHL, D.N and GIAMEI, A.F., “Selecting High-Temperature Structural Intermetallic Compaunds: The Engineering Approach”, JOM, 12-17, 1989.

- [10] ÖZDEMİR, Ö., ZEYTİN, S., BİNDAL, C., “Ni₃Al İntermetalik Malzemenin Basınç Destekli Yanma Sentez Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu”, 12th International Metallurgy-Materials Congress İstanbul, 2007.
- [11] Metals Handbook ASM, Metals Park , Ohio 10th ed. Vol.2, 913-939, 1990.
- [12] ÇELİKYÜREK, İ., GÜRLER, R., “Bazı Düzenli Metallerarası Bileşiklerin Vakumda Ergitme Şartlarının Belirlenmesi”, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalurji Enstitüsü, Batımeşelik, 26480 Eskişehir, Türkiye.
- [13] ÖZDEMİR, Ö., “Basınç Destekli Yanma Sentezi İle Üretilen İntermetalik Malzemelere Kobalt İlavesinin Etkisinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
- [14] MORSE, K., “Review: Reaction Synthesis Processing of Ni-Al Intermetallic Materials”, Materials Science and Engineering A299, pp. 1-15 (Elsevier) 2001.
- [15] DEY, G.K., “Physical Metallurgy of Nickel Aluminide”, Sadhana, Vol-28, Parts 1&2, pp. 247-262, 2003 (Indian).
- [16] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/alloys/alni.html> 2009
- [17] AOKI, K., and IZUMI, O., J.Jpn. Inst. Met., 43, (1979), pp. 1190 – 1195, 1990.
- [18] CAHN, P.W., HAASEN, P., KRAMER, E.J.(Edited), “Intermetallics”, Materials Science and Technology, Vol-8, pp.684-693, 1996.
- [19] STOLOFF, N.S., LIU, C.T., DEVI, S.C., “Emerging Applications of Intermetallics”, Intermetallics, Elsevier Science B.V., 1313-1320, 2000.

- [20] STOLOFF, N.S, LIU, C.T. DEEVI, S.C., “Emerging Applications of Intermetallics”, Intermetallics, Elsevier Science B.V., 1313-1325, 2000.
- [21] ERGİN, N., “Fe-Al İntermetalik Malzemelerin Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi İle Üretimi Ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Y.Lisans Tezi, SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [22] ZEYTİN, S., ÜSTEL, F., İPEK, M., ZEYTİN, H., “Ti-Al₃Ti Metalik İntermetalik (MİL) Kompozitlerin Üretimi Projesi”, Sakarya Üniv., BAPK, Nisan 2008.
- [23] Metals Handbook ASM, Metals Park, Ohio 10th Ed. Vol. 2, 647-780,1990.
- [24] WESTBROOK, J.H. and FLEİSCHER R.L., “Intermetallic Compounds” Materials Science and Technology, Vol-8, pp.661-665), 1996.
- [25] GODA, D.J., RICHARDS, N.L., CALEY, W.F., CHATURVEDI, M.C., “The Effect of Processing Variables on The Structure and Chemistry of Ti-Aluminide Based LMCS”, Materials Science and Emergineering A, Vol. 334, pp. 280-290, 2002.
- [26] www.metalmakina.com 2009
- [27] KÖRPE, E.N., “Fe₃Al (Fe₇₇Al₂₃ ve Fe₇₂Al₂₈) Alaşımlarının Borlanması”, Y.Lisans Tezi, OGÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.
- [28] ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, Vol 3. 2, pp 44, 1992.
- [29] HAASEN, P., KRAMER, E.J., “Materials Science and Technology A Comprehensive Treatment” Volume 8, pp.6-7, 2005.

- [30] AKDOĞAN, A., NURVEREN, K., “Şekil Hafızalı Alaşımlar”, Y. Lisans Tezi Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [31] <http://martens.pse.tutic-jp/tsuchiya/TiNiOil.html> 2009
- [32] UMBERTO, A. T., MAGLIA, F., SPINOLO, G., MUNIR, Z.A., “Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials”, *Chimica & Industria*, 2000.
- [33] www.ism.ac.ru/handbook/shsf.htm 2009.
- [34] MERZHANOV, A. G., “The Chemistry of Self Propagating High-Temperature Synthesis”, *Journal of Materials Chemistry*, pp. 1779-86, 2004.
- [35] SOYKAN, H.Ş., KARADAŞ, Y., “Yüzey Kaplama Teknolojisi” Erdemir Bilim ve Teknoloji Sergisi, s. 1-4, 2006.
- [36] EROL, M., “MgZrO₃ Esaslı Fonksiyonel Değişken Kaplamalarda Kullanılan Katmanların Aşınma Davranışlarının İncelenmesi ”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
- [37] CAMMARATO, G.P., CASAGRANDE, A., POLI, G., VERONESI, P., “Ni-Al-Ti coatings obtained by microwave assisted SHS: Effect of annealing on microstructural and mechanical properties”, *Surface & Coatings Technology* 203, pp. 1429-1437, 2009.
- [38] LA, P., BAI, M., XUE, O., LIU, W., “A study of Ni₃Al coating on carbon steel surface via the SHS casting route”, *Surface & Coatings Technology* 113, pp. 44-51, 1999.
- [39] www.goodfellow.com 2009

- [40] ROSARIO, V.M., CHATURVEDI, M.C., KIPOUROS, G.J., CALEY, M.F., “Development of a Thermal Barrier Material Using Combustion Synthesis”, *Materials Science and Engineering*, A 270, pp. 283-290, 1999.
- [41] BOROMEI, I., CASAGRANDE, A., TARTERINI, F., POLI, G., VERONESI, P., ROSA, R., “Ni-Al-Ti coatings obtained by microwave assisted SHS: Oxidation behaviour in the 750-900°C range”, *Surface & Coatings Technology*, article in press 2009.
- [42] SIERRA, C., VAZQUEZ, A.J., “NiAl coating on carbon steel with an intermediate Ni gradient layer”, *Surface & Coatings Technology* 200. pp. 4383-4388, 2006.
- [43] ÖZDEMİR, Ö., “İntermetalik Bileşikler Ders Notları”, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [44] YEH, C.L., SUNG, W.Y., “Combustion synthesis of Ni₃Al by SHS boron additions”, *Journal of Alloys and Compounds*, 390, pp. 74-81, 2005.
- [45] ROMANKOV, S., SHA, W., KOLASHKIN, S.D., KAEVITSER, K., “Fabrication of Ti-Al coatings by mechanical alloying method”, *Surface & Coatings Technology* 201, pp. 3235-3245, 2006.
- [46] JIN, J.H., STEPHENSON, D.J., “The Sliding Wear Behavior of Respectively Hot Pressed Nickel Aluminides”, *Wear*, 217, pp. 200-207, 1998.
- [47] SIERRA, C., VAZQUEZ, A.J., “NiAl coating on carbon steel by Self-Propagating High-Temperature Synthesis assisted with concentrated solar energy: Mass influence on adherence and porosity”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 86, pp. 33-42, 2005.
- [48] ONARAN, K., “Malzeme Kitabı”, *Bilim Teknik Yayınları* s.381, 2009.

- [49] DEEVI S. C., SIKKA V. K., “Effect of Boron on the Vacancy Hardenig of FeAl”, Metals and Ceramics Division, Oak Ridge National Laboratory P.O. Box, 899-904, 2008.
- [50] BAKER I., LI X., XIAO H., CARLETON R., GEORGE E. P., “The Room Temperature Strengthening Effect of Boron as a Function of Aluminum Concentration in FeAl”, Thayer School of Engineering, Dartmouth College, Hanover, New Hampshir, USA, 1997.

ÖZGEÇMİŞ

Gökhan YÖRÜK, 25.12.1984 de Eskişehir’de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Eskişehir’de tamamladı. 2002 yılında Eskişehir Atatürk Lisesinden Fen bilimleri bölümünden mezun oldu. 2002 yılında başladığı Zonguldak Karaelmas Üniv. Karabük Tek. Eğit. Fak. Metal Öğretmenliği bölümünden 2006 yılında mezun oldu. Aynı sene Sakarya Üniv. , Metal Eğitimi bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. Şu anda Sakarya Üniv. Metal eğitimi bölümünde yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.