

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Fe-AI İNTERMETALİK MALZEMENİN BASINÇ
DESTEKLİ HACİM YANMA SENTEZİ İLE ÜRETİMİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tek. Öğrt. Nuri ERGİN

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR
Ortak Danışman : Prof. Dr. Cuma BİNDAL

Ağustos 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**Fe-Al İNTERMETALİK MALZEMENİN BASINÇ
DESTEKLİ HACİM YANMA SENTEZİ İLE ÜRETİMİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

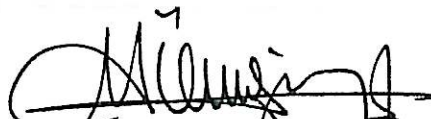
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Tek. Öğrt. Nuri ERGİN

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Bu tez 06 / 08 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Sakin ZEYTİN
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Hüseyin ÜNAL
Üye


Yrd. Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR
Üye

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, FeAl intermetalik malzeme basınç destekli hacim yanma sentezi yöntemiyle üretilmiş ve ağırlıkça %1, 4, 7 ve 10 oranlarında bor ilave edilerek özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

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 gerçekleştirilmesi süresince her konuda fikir ve tecrübelerinden yararlandığım, sabırla çalışmalarımı yönlendiren Sayın Hocam Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a minnet ve şükranlarımı sunarım. Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen teknisyen Ersan DEMİR'e teşekkür borçluyum.

Ayrıca deneysel çalışmalarım sırasında desteğini gördüğüm Harun GÜL'e, Mehmet UYSAL'a, Atilla CEBECİ'ye, Fatih KILIÇ'a, Kadir KOCAMAN'a, Arş. Gör. Tuba ÇEREZCİ'YE, Arş. Gör. Ramazan KARSLIOĞLU'na, Arş. Gör. Fatih ÇALIŞKAN'a, ve emeği geçen bütün öğretim üyelerine teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim ve çalışmalarım esnasında yardımlarını gördüğüm SAÜ Müh. Fak. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü ve Teknik Eğitim Fakültesi Metal ve Makine Eğitimi Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca ferro bor tozunun temini hususunda yardımlarını esirgemeyen Marmara Metal Mamülleri San. Tic. Ltd. yetkililerine teşekkür ederim.

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

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
İNTERMETALİK BİLEŞİKLER.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Alüminyum Esaslı İntermetalik Bileşikler.....	7
2.2.1. Demir alüminidler.....	8
2.2.1.1. FeAl.....	12
2.2.1.2. Fe ₃ Al.....	14
2.2.2. Titanyum alüminidler.....	15
2.2.2.1. Ti ₃ Al.....	16
2.2.2.2. TiAl.....	17
2.2.3. Nikel alüminidler.....	17
2.2.3.1. Ni ₃ Al.....	18
2.2.3.2. NiAl.....	19

4.2.11.2.Fe-Al-C intermetalik alaşımlarına V, Ti, Nb ve Ta ilavesi.....	49
--	----

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIşMALAR.....	51
5.1. Giriş.....	51
5.2. Deneysel Çalışmalar.....	52
5.2.1. Kullanılan tozlar.....	52
5.2.2. Deneylerde kullanılan cihazlar.....	54
5.3. Demir Alüminidlerin Üretimi.....	55
5.4. Metalografik İnceleme.....	56
5.5. X-Işınları Difraksiyon Analizi.....	56
5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Elementel Analiz İncelemesi.....	57
5.7. Mikrosertlik Ölçümleri.....	57
5.8. Yoğunluk Ölçümlri.....	57
5.9. DSC Analizleri.....	58

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....	59
6.1. Kullanılan Tozların Özelliklerinin İncelenmesi.....	60
6.2. DSC Analizleri.....	63
6.3. Metalografik İncelemeler.....	64
6.4. X-ışınları Difraksiyon Analizi.....	70
6.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemeleri.....	74
6.6. Yoğunluk Ölçümleri.....	87
6.7. Sertlik Ölçümleri.....	89

BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	92
7.1. Sonuçlar.....	92
7.2. Öneriler.....	94
KAYNAKLAR.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	102

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

C_p	: ürünün spesifik ısısı
$C_p(\text{sıvı})$: sıvı ürünün ısı kapasitesi
d_s	: suyun yoğunluğu
d_t	: teorik yoğunluk
E	: elastik modül
E_{att}	: aktivasyon enerjisi
EDS	: elementel analiz incelemesi
f	: dalgada biriken ısı oranı
FGM	: fonksiyonel kademeli malzemeler
$f(n)$: reaksiyon mertebesine bağlı fonksiyon
H	: sertlik
HMK	: hacim merkezli kübik
LCS	: düşük sıcaklık yanma sentezi
M.Ö	: milattan önce
NY	: nispi yoğunluk
q	: yoğunluk
Q	: reaksiyon entalpisi
R_c	: silindirik tablet yarıçapı
RPE	: plastik-elastik çalışma oranı
SCS	: solüsyon yanma sentezi
SEM	: taramalı elektron mikroskobu
SHS	: kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
SMA	: şekil hafızalı alaşımlar
t	: zaman
T_o	: dönüşüm sıcaklığı
T_{ad}	: adyabatik sıcaklık

T_c	: yanma sıcaklığı
T_{ig}	: tutuşma sıcaklığı
T_m	: maksimum yanma sıcaklığı
U	: ön yanma hızı
VCS	: hacim yanma sentezi
W_k	: numunenin kuru ağırlığı
W_s	: numunenin saf su içindeki ağırlığı
x	: koordinat boyutundaki dalga ilerlemesi
YMK	: yüzey merkezli kübik
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.	HMK ve YMK yapılarından türemiş bazı kristal yapılar.....	4
Şekil 2.2.	Fe-Al ikili faz diyagramı.....	9
Şekil 2.3.	FeAl'un kristal yapısı.....	11
Şekil 2.4.	Fe ₃ Al'un kristal yapısı.....	14
Şekil 2.5.	Titanyum alüminidlerin kristal yapıları.....	15
Şekil 2.6.	Ni-Al ikili faz diyagramı.....	18
Şekil 3.1.	Sadece katı reaktanlar içeren klasik yanma sentezinin şematik gösterimi	22
Şekil 3.2.	Yanma işleminin idealleşen makroskobik parametreleri.....	23
Şekil 3.3.	TiC'ün yanma sentezindeki reaksiyon sıcaklığının seyreltme etkisi.....	26
Şekil 3.4.	Farklı partikül boyutuna sahip titanyum ile Ti+3B karışımının yanma oranına bağlı bağlı yoğunluğu.....	27
Şekil 3.5.	Ti dönüşüm yüzdesine bağlı olarak Ti tabletlerinin nispi yoğunluk değişimi.....	28
Şekil 3.6.	Ti+2B sisteminde partikül boyutunun yanma hızına etkisi.....	29
Şekil 3.7.	SHS yönteminin şematik gösterimi.....	34
Şekil 3.8.	Hacim yanma sentezinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 4.1.	Fe-Al-Ti alaşımlarının oda sıcaklığındaki bazı mekanik özellikleri	44
Şekil 4.2.	Farklı bileşimdeki FeAl+C ve FeAl+C+Ce bileşiminin 0,25 mol/H ₂ SO ₄ ortamındaki serbest enerji potansiyeli.....	46
Şekil 4.3.	Fe-26Al-4Ti alaşımlarına %2 V, Cr, Nb veya Mo ilavesinin %0,2 akma gerilimine etkisi.....	48

Şekil 4.4.	Fe-15Al esaslı ve Fe-26Al esaslı alaşımlar için oda sıcaklığındaki Brinell sertlik ve basmadaki akma mukavemeti.....	50
Şekil 5.1.	Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	54
Şekil 5.2.	Numunelerin üretiminde kullanılan kalıpların geometrik şekil ve boyutları.....	55
Şekil 5.3.	Deneyisel çalışmalarda kullanılan numunelerin şekil ve boyutları...	56
Şekil 6.1.	Alüminyum tozunun SEM mikrografı.....	59
Şekil 6.2.	Alüminyum tozunun EDS analizi.....	60
Şekil 6.3.	Demir tozunun EDS analizi.....	61
Şekil 6.4.	Ferro bor tozunun SEM mikrografı.....	62
Şekil 6.5.	Ferro bor tozunun EDS analizi.....	63
Şekil 6.6.	FeAl bileşimine uygun hazırlanan toz karışımının DSC analizi.....	64
Şekil 6.7.	680°C’de farklı süreyle tutulan FeAl numunesinin optik mikrografları.....	65
Şekil 6.8.	1050°C’de 60 dakika süreyle tutulan numunenin optik mikrografları.....	67
Şekil 6.9.	FeAl+ağ.% 1,4,7,10 B ilave edilen numunelerin optik mikrografları.....	68
Şekil 6.10.	150 MPa basınç altında, ekzotermik sıcaklıkta farklı sürelerde tutulan numunelerin x-ışını difraksiyon paternleri a) 0 dak, b) 5 dak, c) 30 dak, d) 60 dak.....	70
Şekil 6.11.	150 MPa basınç altında 1050°C’de 60 dakika süreyle tutulan numunenin x-ışını difraksiyon paterni.....	72
Şekil 6.12.	150 MPa basınç altında 1050°C’de 60 dakika süreyle tutulan numunelerin x-ışını difraksiyon paternleri a) FeAl+% 1B, b) FeAl+% 4B, c) FeAl+% 4B, d) FeAl+% 10B.....	73
Şekil 6.13.	150 MPa basınç altında, ekzotermik sıcaklıkta farklı sürelerde tutulan numunelerin SEM Mikrografları.....	74
Şekil 6.14.	150 MPa basınç altında 1050°C’de 60 dakika süreyle tutulan numunenin SEM Mikrografları.....	76

Şekil 6.15. 150 MPa basınç altında 1050°C’de 60 dakika süreyle tutulan numunelerin SEM Mikrografları a) FeAl+% 1B, b) FeAl+% 4B, c) FeAl+% 4B, d) FeAl+% 10B.....	77
Şekil 6.16. 680°C’de 0 dakika süreyle tutulan numuneden alınan EDS analizleri.....	79
Şekil 6.17. 680°C’de 5 dakika süreyle tutulan numuneden alınan EDS analizleri.....	80
Şekil 6.18. 680°C’de 30 dakika süreyle tutulan numuneden alınan EDS analizleri.....	81
Şekil 6.19. 680°C’de 60 dakika süreyle tutulan numuneden alınan EDS analizleri.....	82
Şekil 6.20. 150 MPa basınç altında 1050°C’de 60 dakika süreyle tutulan numuneden alınan EDS analizleri.....	83
Şekil 6.21. 150 MPa basınç altında 1050°C’de 60 dakika süreyle tutulan numunelerden alınan EDS analizleri a) FeAl+% 1B, b) FeAl+% 4B, c) FeAl+% 4B, d) FeAl+% 10B.....	84
Şekil 6.22. Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen nispi yoğunlukları.....	89
Şekil 6.23. FeAl ve FeAl+% 10B numunelerinin sertlik ölçüm mikrografları..	90
Şekil 6.24. Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri...	90

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	İntermetaliklerin mekanik özelliklerinin, seramik ve metallere mukayesesi.....	5
Tablo 2.2.	İntermetaliklerin geçmiş ve şimdiki bazı uygulama alanları.....	7
Tablo 2.3.	FeAl'in uygulama alanları.....	12
Tablo 2.4.	FeAl bileşimine ilave edilen alaşım elementleri ve iyileştirdiği özellikler.....	13
Tablo 3.1.	Bazı bileşiklerin ön yanma sıcaklıkları ve adyabatik yanma sıcaklıkları.....	24
Tablo 3.2.	SHS prosesinin tipik karakteristikleri.....	34
Tablo 4.1.	Demir alüminidlerin To,Tc, iç yapı ve sertlik değerlerine bazı alaşım elementlerinin etkisi.....	41
Tablo 4.2.	Fe-Al-Ti alaşımlarının oda sıcaklığındaki bazı mekanik özellikleri.....	43
Tablo 5.1.	Kullanılan tozların genel özellikleri.....	53
Tablo 5.2.	Deneyde kullanılan tozlar.....	53
Tablo 5.3.	Toz karışımlarının kompozisyonları.....	56
Tablo 6.1.	680°C'de 0 dakika süreyle tutulan numuneden alınan EDS analizleri.....	79
Tablo 6.2.	680°C'de 30 dakika süreyle tutulan numuneden alınan EDS analizleri.....	81
Tablo 6.3.	680°C'de 60 dakika süreyle tutulan numuneden alınan EDS analizleri.....	83
Tablo 6.4.	Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen yoğunlukları.....	88
Tablo 6.5.	Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri..	90

ÖZET

Anahtar kelimeler: İntermetalik Malzemeler, Demir Alüminid, FeAl, FeA-B, Yanma Sentezi, Sertlik

Fe-Al sisteminde FeAl ve Fe₃Al gibi intermetalik bileşikler yüksek ergime noktası, yüksek mukavemet, demir esaslı malzemelere göre düşük yoğunluk, nispeten düşük malzeme maliyeti, mükemmel oksidasyon direnci, yüksek sertlik ve ticari metalik malzemelerden farklı olarak yüksek elektriksel direnç gibi özellikleri ile yüksek sıcaklıkta kullanılabilen yapısal malzemeler olarak umut vaat etmektedir. Yanma sentezi, inorganik bileşikleri ve çeşitli özel uygulama malzemelerini elde etmek için maddenin kimyasal enerji reaksiyonlarından maksimum faydalanma prensibine dayanan bir tekniktir. Bu sentezleme yaklaşımı, sağladığı boyutsal hassasiyet sayesinde intermetalik, seramik, kompozit ve fonksiyonel kademeli malzemelerin üretimine imkan tanımaktadır.

Bu çalışmada, Fe-Al toz karışımı 1050°C’de, 150 MPa basınç altında, 60 dak. tutularak FeAl intermetalik malzeme basınç destekli hacim yanma sentezi yöntemiyle üretilmiştir. Alaşım elementi olarak ağırlıkça %1, 4, 7 ve 10 oranında bor ilave edilmiş olup, bor kaynağı olarak yurt içi piyasadan kolaylıkla temin edilen ve oldukça ucuz olan ferro bor kullanılmıştır. Farklı oranlardaki bor içeriğinin FeAl malzeme üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Yanma sentezi, kullanılan toz bileşiminin açığa çıkardığı ekzotermik ısıdan faydalanarak malzeme üretimi prensibine dayandığı için FeAl üretiminde kullanılan toz bileşiminin DSC analizleri ile ekzotermik sıcaklıkları belirlenmiştir. Metalografik incelemelerde, belirlenen üretim şartlarında %99.45 nispi yoğunluğa sahip, porozite içeriği oldukça düşük ve faz dönüşümü tamamlanmış tek fazlı FeAl intermetalik malzeme üretilmiştir. Üretilen FeAl intermetalik bileşiğin SEM incelemelerinde tek fazlı homojen bir yapının olduğu, FeAl’a ilave edilen ferro-bor ile çok fazlı yapı oluştuğu tespit edilmiştir. XRD paternlerinde FeAl’e ilave edilen ağırlıkça %4 ve 7 oranında borun Fe₂B, %10 oranında borun ise Fe₂B ve AlFe₂B₂ fazını oluşturduğu görülmüştür. FeAl intermetalik malzemenin sertlik değeri 607.8 HV_{0.05} olarak ölçülmüştür. Bor oranının artışıyla birlikte sertlikte artış meydana gelmiş ve ağırlıkça %10B içeren malzemenin sertliği 1437.7 HV_{0.05} olarak tespit edilmiştir.

PROCESSING OF FeAl MATERIAL BY PRESSURE ASSISTED VOLUME COMBUSTION SYNTHESIS AND DEVELOPMENT OF PROPERTIES

SUMMARY

Key Words: Intermetallic Compounds, Iron Aluminides, FeAl, FeAl-B, Combustion Synthesis

Aluminides have been the subject of scientific interest for more than 20 years because of their attractive physical and mechanical properties. Iron aluminides based on Fe_3Al and FeAl are good candidates for use in high temperature structure materials due to their low cost, relatively high melting point, comparatively low density and excellent resistance to oxidation and sulfidation. However, their poor ductility and fracture toughness at room temperature hinder their use as structural materials. These mechanical properties can be improved most efficiently by adding different transition metals. Combustion synthesis is an attractive technique for synthesizing a wide variety of advanced materials, including powders and near-net-shape products of ceramics, intermetallics, composites and functionally graded materials. In combustion synthesis, the exothermicity of the redox chemical reaction is used to produce useful materials. In this new approach the synthesis is obtained through an extremely rapid self-sustaining process driven by the large heat release by the synthesis reaction.

In this study FeAl intermetallic materials was produced by pressure assisted volume combustion synthesis and effect of adding 1, 4, 7 and 10wt%B on material was investigated. Metallographic studies revealed that optimum production conditions result in production of FeAl intermetallic which has a relative density of 99.45% and phase transformation was completed and free of porosity. SEM studies showed that single and homogeneous FeAl phase is dominant in produced intermetallics and by adding boron the formation of multiphase. XRD patterns showed that; 4 wt%B and 7 wt%B which was added to FeAl led to Fe_2B phase formation and addition of 10 wt%B led to Fe_2B and AlFe_2B_2 . The hardness value of FeAl intermetallic material was about 607.8 $\text{HV}_{0.05}$. It was observed that the higher the amount of boron the higher hardness values and the materials hardness which containing 10 wt%B was about 1437.7 $\text{HV}_{0.05}$.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Demir alüminidler; yüksek ergime noktasına, yüksek mukavemete, demir esaslı malzemelere göre düşük yoğunluğa, nispeten düşük malzeme maliyetine, yüksek sertliğe, mükemmel korozyon ve oksidasyon direncine, yüksek elastik modüle ve ticari metalik malzemelerden farklı olarak yüksek elektriksel dirence sahiptirler. Fe-Al ikili faz diyagramında Fe_3Al , $FeAl$, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 ve $FeAl_3$ intermetalik bileşikleri mevcuttur. Bu intermetalik bileşiklerden, Fe-Al faz diyagramının demirce zengin kısmında bulunan, B2 yapısı ile $FeAl$ ve $D0_3$ yapısı ile Fe_3Al , Fe-Al sisteminin en kararlı yapıları olup, yüksek sıcaklıkta kullanılacak aday malzemelerdir. Bu alaşımların başlıca dezavantajları; zor elde edilmeleri, oda sıcaklığında düşük süneklığe ve kırılma tokluğuna sahip olmaları, 500-600 °C civarındaki sıcaklıklarda mukavemetinin düşmesi, rutubete maruz bırakıldığında orta ve oda sıcaklığında çevresel gevrekleşme hassasiyeti, atmosferik su buharı ve metaller arasında, hidrojenle kimyasal reaksiyon sonucu gevrekleşme meydana gelmesidir [1 – 5].

Son yıllarda yapılan araştırmalarda, alüminidlerin mekanik özelliklerinin alaşımlama ve mikroyapı kontrolü ile geliştirilmesine çalışılmaktadır [1]. Genel anlamda malzemeleri üretmek ve şekillendirmek için döküm, ekstrüzyon, dövme gibi kapsamlı ve çok sayıda yöntem vardır. Ancak yanma sentezi başta olmak üzere, intermetaliklerin üretimine sınırlı sayıda üretim yöntemi imkan vermektedir [6].

Yanma sentezi, inorganik bileşikleri ve çeşitli özel uygulama malzemelerini elde etmek için maddenin kimyasal enerji reaksiyonlarından maksimum faydalanma prensibine dayanan bir tekniktir [7]. Bu sentezleme yaklaşımı, sentezleme reaksiyonuyla büyük ısı çıkışı sayesinde çok yüksek hızda, kendi kendine ilerleyen işlemlerden meydana gelmektedir. Katı reaktan yapısına sahip

malzemelerin yanma sentezi, yanma reaksiyonlarının başlatılma şartlarına bağlı olarak, kendi kendini destekleyen yüksek sıcaklık sentezi (self-propagating high temperature synthesis, SHS) ve hacim yanma sentezi (Volume Combustion Synthesis) olarak iki şekilde tanımlanmaktadır [8]. Kendi kendini destekleyen yüksek sıcaklık sentezinde, harmanlanmış reaktan tozlar, ham yoğunluğa sahip tabletler şeklinde preslenir; daha sonra lokal olarak bir noktadan tutuşturulur. Tutuşturma işlemi; lazer ışını, ısıtıcı bobin, kıvılcım gibi ekipmanlarla gerçekleştirilir [9,10]. Hacim yanma sentezinde ise, reaktan karışım tozdan şekillendirilmiş olan numunenin tamamı, hacimde meydana gelen kendi kendini destekleyen tutuşma sıcaklığına kadar, kontrollü bir biçimde, üniform olarak ısıtılır ve yanma sırasında reaktanlar kendiliğinden dönüşüme uğrar [11]. Bu yöntem; seramikler, metaller ve intermetalik tozları teorik yoğunluğa yakın, başarıyla birleştirebilen verimli bir sinterleme tekniğidir [12,13].

Bu çalışmada, FeAl, FeAl+ağ.% 1B, FeAl+ağ.% 4B, FeAl+ağ.% 7B ve FeAl+ağ.%10B beş farklı bileşimdeki intermetalik malzemeler basınç destekli hacim yanma sentezi yöntemiyle üretilmiştir. Ayrıca, tek fazlı dönüşümü tamamlanmış yoğun FeAl malzemenin optimum üretim şartlarının belirlenmesi çalışmaları için stokiometrik toz karışımının DSC analizi ile belirlenen ekzotermik sıcaklığında 0, 5, 30 ve 60 dakika tutularak mikroyapıları incelenmiş ve faz analizleri yapılmıştır. Bor ilaveli ve ilavesiz malzemelerin özellikleri incelenmiş ve bor etkisi araştırılmıştır. Bu özellikler, mikroyapı (optik ve taramalı elektron mikroskobu (SEM)) ve faz analizinden (x-ışın paternleri, kontitatif noktasal EDS) oluşan metalografik incelemeler, yoğunluk (Archimed prensibi) ve mikrosertlik testleri yardımıyla belirlenmiştir.

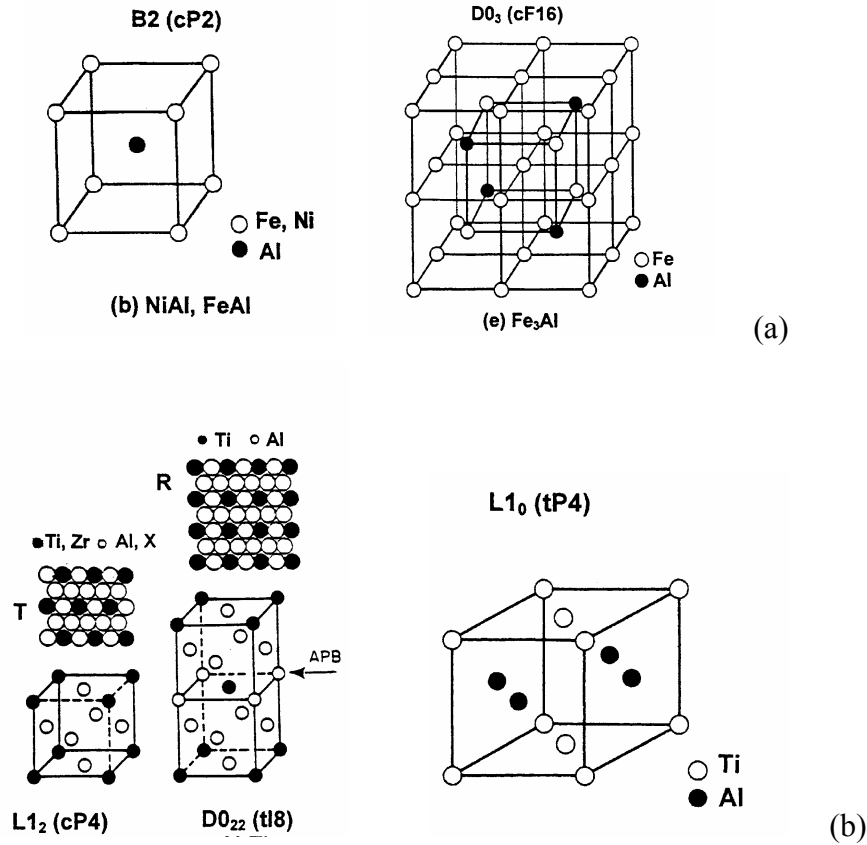
BÖLÜM 2. İNTERMETALİK BİLEŞİKLER

2.1. Giriş

İntermetalik bileşikler en genel tanımıyla, birbirinden farklı kristal yapılara sahip metallere oluşan, metalurjik özellikler açısından metaller ile seramikler arasında yer alan, metalik karakterli bileşiklerdir. Ancak intermetalikliği oluşturan metallere benzer metalik bağ özelliği göstermezler. İntermetalikleri oluşturan farklı atomlar arasındaki bağ mukavemeti, aynı atomları arasındaki bağ mukavemetinden daha büyüktür ve bu nedenle intermetalikler, farklı atomlarla tercihli olarak çevrilmiş düzenli atom dağılımı ile özel kristal yapıları oluştururlar. Şekil 2.1’de tipik örnekleri ile sırasıyla HMK ve YMK yapılarından türemiş bazı basit intermetalik kristal yapıları verilmiştir. İntermetalik bileşikler, grup olarak belirli kullanımlar için çok çekici hale gelen bazı özelliklere sahiptir. Örneğin, saf metallere daha güçlü bağ mukavemeti eğilimi ve düzenli yapıları sayesinde daha düşük kendi kendine yayılma özelliğine sahiptir. Bu iki özellik, birçok Al ve Si içerikli bileşik ile birleştirildiğinde iyi oksidasyon direncine ve düşük yoğunluğa sahip yapıları meydana getirir ve sahip olduğu üstün özelliklerle intermetalik malzemeler, seramiklerden daha güvenilir ve geleneksel alaşımlardan daha iyi özelliklere sahip olduğundan yüksek sıcaklık uygulamaları için aday malzemeler haline gelmektedir [14–16]. Tablo 2.1’de intermetalik malzemelerin mekanik özelliklerinin, seramik ve metallere mukayesesi verilmiştir [17].

İntermetalikler, yeterli sürünme direnci ile kullanım sıcaklığında yeterli sürünme mukavemetine sahiptir. Sürünme direncini, difüzyon katsayısı ve kayma modülü belirler ve bu iki parametre de ergime sıcaklığına bağlıdır. Dolayısıyla geleneksel metalik alaşımların % 75’i düşük ergime sıcaklığı ile yapısal uygulamalar için kullanımları sınırlıdır [15].

Düzensiz alaşımlarda ve elementel metallerde sürtünme direnci, düşük sıcaklıklarda yüksektir ve dislokasyonların ısıl aktivasyon hareketi sonucu sıcaklığın artması ile düşer. Ancak Ni_3Al gibi bazı intermetalikler bunun tersine bir davranış sergilemektedir [16].



Şekil 2.1. HMK (a) ve YMK (b) yapılarından türemiş bazı basit intermetalik kristal yapılar [14]

Birçok fonksiyonel ve yapısal uygulama için yoğunluk çok önemlidir ve genellikle temel bir parametredir. Hareketli parçalarda kullanım için intermetalik malzemeler, hacim yoğunluğu ve mukavemet oranı gibi yeterince yüksek spesifik mukavemete sahiptir. Ti, Al, Si ve Mg gibi hafif elementler içeren fazlar, geleneksel alaşımlarla benzer şartlarda karşılaştırıldığında düşük yoğunluğa sahiptir. İntermetaliklerin plastik deformasyonu; daha kompleks kristal yapılarından, düzenli atomik dağılımından ve daha kuvvetli atomik bağından dolayı metallere ve geleneksel alaşımlardan daha zordur. İntermetalik

malzemeler oldukça yüksek elastik modül, yüksek ergime noktası, nispeten düşük yoğunluk, iyi korozyon direnci, yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek mukavemet özellikleriyle tanımlanmaktadır [15]. Ayrıca intermetalik bileşiklerin bazılarının özellikle alüminidlerin sürtünme ve kayma aşınması direnci düşüktür. Ni-Al intermetalik bileşiminde; kayma düzlemleri boyunca çatlama ile kabuk kabuk soyulma ve karşılıklı temas halindeki yüzey tabakalarının mekanik olarak meydana getirdiği aşınmadan söz edilmektedir. Aşınma direncinin, Ni-Al intermetalik alaşımlarının sertliğinin artmasıyla arttığı bilinmektedir [18].

Tablo 2.1. İntermetaliklerin mekanik özelliklerinin, seramik ve metallerle mukayesesi [16]

Metaller	İntermetalik Bileşikler	Seramikler
Yüksek Yoğunluk	Orta Yoğunluk	Düşük Yoğunluk
Orta Seviyede Elastik Modül	Oldukça Yüksek Elastik Modül	Yüksek Elastik Modül
İyi Süneklik (oda sıcaklığında)	Düşük Süneklik (oda sıcaklığında)	Süneklik Yok (oda sıcaklığında)
Oda Sıcaklığında Yüksek Çekme ve Basma Mukavemeti	Oda Sıcaklığında Değişken Çekme Mukavemeti, Oldukça Yüksek Basma Mukavemeti	Oda Sıcaklığında Değişen Çekme Mukavemeti, Yüksek Basma Mukavemeti
Oldukça Düşük Mukavemet (yüksek sıcaklık)	Yüksek Mukavemet (yüksek sıcaklık)	Çok Yüksek Mukavemet (yüksek sıcaklık)
Vasat/Düşük Oksidasyon Direnci (yüksek sıcaklık)	Oldukça Yüksek Oksidasyon Direnci (yüksek sıcaklık)	Yüksek Oksidasyon Direnci (yüksek sıcaklık)
Yüksek Elektriksel İletkenlik	Genel Olarak Yüksek Elektriksel İletkenlik	Çok Düşük Elektriksel İletkenlik
Oda Sıcaklığında Yüksek Kırılma Tokluğu	Oda Sıcaklığında Düşük Kırılma Tokluğu	Oda Sıcaklığında Düşük Kırılma Tokluğu

Bu malzemelerin başlıca problemi, işlem sırasındaki gevrek karakteri ile uygulama zorluğudur. İntermetaliklerdeki gevreklik problemi ve nedenleri çok çeşitlidir. Çatlak ucunda gerilim sönümlenmesi ve plastik deformasyon olmayan gevrek karakterli kırılmalar, yani akma gerilmesi, kırık veya çatlama için gerekli gerilmelerden daha yüksektir. Bunun sebebi, yetersiz kayma sistemi veya dislokasyon değişkenliğidir [1,14,15].

Kristal anizotropi de gevreklikte önemli bir faktördür ve elastik modül ilişkisine karşılık olarak kullanılır. Gevrek kırılma, zayıf tane sınırının

sonucudur ve diğer heterojen mikroyapı gerilim konsantrasyonuna ve bölgesel deformasyona yol açmaktadır. Akma gerilimi ve kırılma gerilimi oransızlığı, muhtemelen çok düşük yüzey enerjisi nedeniyle, kolay kırılma ve çatlama oluşmaktadır. Bu, genellikle yüzey enerjisini azaltan empüritelerin segregasyonu ile şiddetlenmektedir. Özellikle oksijen, malzemelere difüze olabilir ve böylece lokal gevrekleşme oluşarak birçok intermetalik bileşiğin özelliklerini sınırlandırmaktadır. Fakat intermetalik bileşiklerin bu problemi, alaşımlama ve mikroyapı kontrolü ile aşılabilir. İntermetalikler, düzenli yapıları ve üstün mekanik özellikleriyle, otomotiv endüstrisinde piston, valf, bilezik gibi elemanların yapımında; uzay ve petrokimya endüstrisinde yüksek sıcaklık malzemesi olarak, korozif ortamlarda korozyon direncini arttırmada kaplama malzemesi olarak, başta kamara tipi fırınlar olmak üzere ısıtıcı elemanlar ve fırın donanımı olarak, enerji depolama ünitelerinde; pil, takım ve kalıp gibi ekipmanların yapımında, magnetik ve elektronik devrelerde seçici malzemeler olarak kullanılan, geniş uygulama alanına sahip bileşiklerdir [19–21].

İntermetalik bileşikler, metalurjinin başlangıcından beri kullanılan bir malzemedir. Tarihsel süreç incelendiğinde, geçmişi M.Ö 2500 yıllarına dayanmaktadır. İntermetalikler, yüksek sertlik ve yüksek aşınma direnci gibi üstün mekanik özelliklere bağlı uygulamaların yanı sıra dekoratif uygulamalar için de kullanılmıştır. Örneğin, metalik parlaklıklarından dolayı Antik Mısır'da bronz kaplamaların yapıldığı bilinmektedir. Tablo 2.2'de intermetalik bileşiklerin geçmişteki ve günümüzdeki bazı uygulama alanları verilmiştir [14].

İntermetalik bileşikler, fiziksel metalurjinin gelişmesiyle son yüzyılda bilimsel araştırma konusu olmuş ve ilk olarak Almanya'da 1939'lu yıllarda Karsten tarafından çalışılmıştır. Ancak iç yapı ve mekanik davranışlar açısından detaylı olarak 1960'lı yıllardan itibaren araştırılmaya başlanılmıştır [14,19].

Tablo 2.2. İntermetaliklerin geçmişteki ve günümüzdeki bazı uygulama alanları [14]

Takribi Zamanı	Malzeme veya Üretim Prosesi	Faz	Uygulama
M.Ö 2500	Sementasyon	Cu_3As	Bronz Kaplama Aletler (Mısır, Anadolu, İngiltere)
M.Ö 100	Sarı Pirinç	$CuZn$	Madeni Para, Dekoratif Parçalar (Roma)
0	Kalay İçeriği Yüksek Bronz	$Cu_{31}Sn_8$	Ayna (Çin)
600	Amalgam	$Ag_2Hg_3+Sn_6Hg$	Diş Sağlığı (Çin)
1500	Amalgam	Cu_4Hg_3	Diş Sağlığı (Almanya)
1505	Amalgam	Sn_8Hg	Ayna Yüzeyi (Venedik)
1540	Metal	$SbSn$	Basma Kalıbı
1910	Acutal	$(CuMn)_3Al$	Meyve Bıçağı (Almanya)
1921	Permalloy	Ni_3Fe	Yüksek Geçirgenli Manyetik Alaşımlar
1926	Permendur	$FeCo(-2V)$	Yumuşak Manyetik Alaşımlar
1931	Alnico	$NiAl-Fe-Co$	Kalıcı Miknatıs Malzeme
1935	Sendust	$Fe_3(SiAl)$	Manyetik Malzeme
1938	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	$CuZn-Al$ $(Cu,Ni)_3Al$	Hafıza Şekilli Alaşımları
1950	Alüminit Kaplama	$NiAl,CoAl$	Ortamdan Koruma İçin Yüzey Kaplaması
1956	Kanthal, Mosilit	$MoSi_2$	Elektriksel Isıtıcı Elementler
1961	A15 Bileşiği	Nb_3Sn	Süper İletkenler
1962	Nitinol	$NiTi$	Hafıza Şekilli Alaşımları
1967	Co-Sm Miknatısları	Co_5Sm	Kalıcı Miknatıslar

2.2. Alüminyum Esaslı İntermetalik Bileşikler

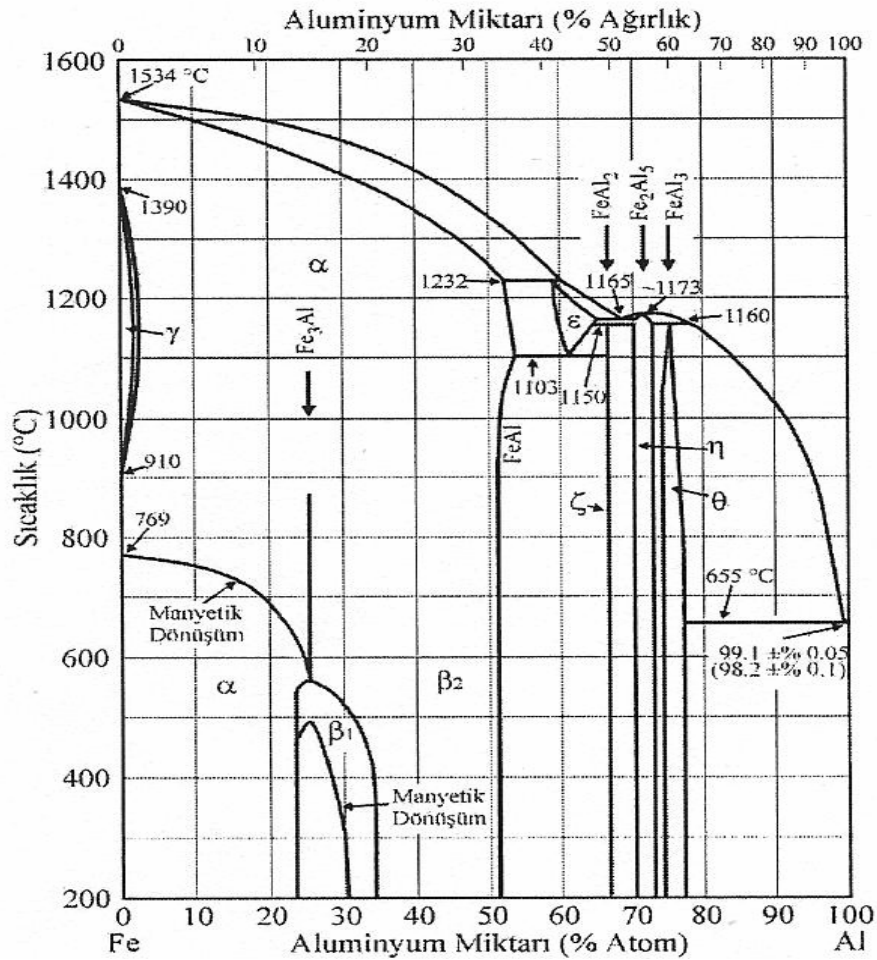
İntermetalik bileşikler, yüksek sıcaklıkta kimyasal ve mekanik kararlılık gerektiren çeşitli uygulamalar için geliştirilmiş malzemelerdir. İntermetalikler içinde, alüminyum içerikli malzemeler yani alüminidlerin, potansiyel ağırlık tasarrufunun yanı sıra oksitleyici ortamda ve havada ısıtıldığında, yüzeyinde koruyucu alümina tabakası oluşmaktadır. Bu bileşikler yüksek ergime noktasına, iyi korozyon direncine ve yüksek mukavemete sahip olup, nispeten düşük yoğunluklu malzemelerdir. Yüksek çalışma sıcaklığı için, süper alaşımlar veya çelikler gibi daha yoğun yapısal malzemelere alternatif olarak Ni_3Al , $NiAl$, Fe_3Al , $FeAl$, Ti_3Al ve $TiAl$ gibi alüminyum esaslı intermetalik bileşikler kullanıma sunulmuştur. Bu tip alaşımların içinde de demir alüminidler bilinen

özelliklerinin yanı sıra düşük malzeme maliyeti ile ilgi uyandırmaktadır [3,6,23,25].

2.2.1. Demir alüminidler

Fe-Al ikili faz diyagramında (Şekil:2.2) Fe_3Al , $FeAl$, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 ve $FeAl_3$ intermetalik bileşikler mevcuttur. Bu intermetalik bileşiklerden, Fe-Al faz diyagramının demirce zengin kısmında bulunan, B2 yapısı ile $FeAl$ ve $D0_3$ yapısı ile Fe_3Al , Fe-Al sisteminin en kararlı yapıları olup; fiziksel, ısıl, elektrik ve mekanik yönden çekici özelliklere sahiptir [1,2].

Demir alüminidler; yüksek ergime noktasına, yüksek mukavemete, demir esaslı malzemelere göre düşük yoğunluğa, nispeten düşük malzeme maliyetine, yüksek sertliğe, mükemmel korozyon ve oksidasyon direncine, yüksek elastik modüle ve ticari metalik alaşımlardan farklı olarak yüksek elektrik direncine sahiptirler[2]. Bununla birlikte, bu alaşımların başlıca dezavantajları; zor elde edilmeleri, oda sıcaklığında düşük süneklığe ve kırılma tokluğuna sahip olmaları, 500-600 °C civarındaki sıcaklıklarda mukavemetinin düşmesi, rutubete maruz bırakıldığında orta ve oda sıcaklığında lokal gevrekleşme hassasiyeti, atmosferik su buharı ve metaller arasında, hidrojenle kimyasal reaksiyon sonucu gevrekleşme meydana gelmesidir [2,4]. Demir alüminitlerin kullanımını sınırlandıran en önemli faktör gevrek karakterleridir. Demir alüminitlerin gevrekliğinin muhtemel nedenlerini; zayıf tane sınırı, lokal gevrekleşme ve boşluk sertleşmesi oluşturmaktadır. Havadaki mevcut nemin sebep olduğu lokal gevrekleşme Fe_3Al ve $FeAl$ 'un düşük gerilme süneklığinin ana nedenidir. Fe_3Al alaşımlarının gevrek karakterinin nedeni lokal gevreklik iken, % 38 üzerinde alüminyum seviyesine sahip $FeAl$ bileşimlerindeki gevrekliğin nedeni tane sınırlarının zayıflığı ve boşluk sertleşmesidir.



Faz	Bileşim, Ağırlıkça % Al	Pearson Sembolü
(αFe)	0-28	cI2
(γFe)	0-0,6	cF4
FeAl	12,8-37	cP8
Fe ₃ Al	13-20	cF16
ε	40-47	cI16
FeAl ₂	48-49,4	aP18
Fe ₂ Al ₅	53-57	oC?
FeAl ₃	58,5-61,3	mC102
(Al)	100	cF4
Meta fazlar		
Fe ₂ Al ₉	68,5	mP22
FeAl ₆	74,3	oC28

Şekil 2.2. Fe-Al ikili faz diyagramı [24]

FeAl alaşımları için taneler arası kırılma baskın olduğunda oda sıcaklığındaki düşük gerilme süneklikleri tane büyüklüklerine bağlı olmakta ve küçük taneli malzemeler daha iyi süneklik özelliklerine sahip bulunmaktadır. İşleyiş bakımından lokal kırılma, havadaki nem ile Al atomlarının reaksiyonunu ve hidrojenin açığa çıkmasını kapsayan bir kimyasal reaksiyon ile izah

edilmektedir. Hidrojen atomunun çatlak uçlarına girmesi FeAl alaşımlarında hidrojenin neden olduğu gevrekliğe yol açmaktadır. Bununla birlikte, lokal gevreklik FeAl alaşımlarındaki zayıf gevreklik ve düşük sünekliğin tek sebebi değildir. Artan Al konsantrasyonu tane sınırı zayıflığına neden olmakta ve gerilme sünekliğini sınırlamaktadır. İlave olarak, FeAl alaşımlarındaki ısı boşluklar, kayma düzlemleri boyunca klivaj kırılmasını arttırmaktadır [19]. Ancak bu tip malzemelerin mekanik özellikleri, alaşımlama ve mikroyapı kontrolü ile geliştirilebilmektedir [1].

Ayrıca demir alüminidlerin sürünme dayanımı, kararlı ikinci faz partiküllerine ve varolan ince disperse olmuş partiküllere bağlıdır ve 500-600 °C sıcaklık aralığında sürünme dayanımının, çözelti veya karbür eklemesiyle geliştiği bilinmektedir [4].

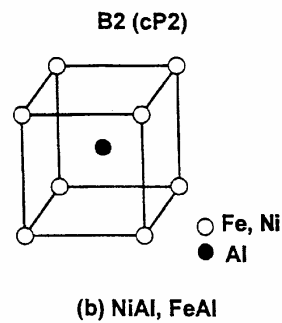
Demir alüminidlerin, ticari anlamda yaygın kullanımı için, düşük maliyet avantajının yanında, güvenilir malzeme üretim tekniklerine ihtiyaç vardır [20]. Demir alüminidler; mekanik alaşımlama, geleneksel ergitme ve dökme teknikleri, geleneksel haddeleme veya toz metalurjisi yöntemleri ile üretilebilmektedir. Döküm işlemi sırasında demir alüminidler, kolayca hidrojeni absorbe ederek hidrojen gaz boşlukları oluşturabilmektedir. Eğer demir alüminid nemli havada ergitilecekse He ve Ar gibi koruyucu gaz atmosferi gereklidir. Demir alüminidlere sıcak işlem veya ekstrüzyon ile de şekil verilmektedir [19]. Demir alüminidlerin üretimindeki bir diğer yöntem ise basınçlı sinterleme metodu olup bu metot az miktarda malzeme ve teçizat kullanımına, ikincil deformasyon işleme gerek duyulmamasına, son şekle yakın malzeme üretimine ve üründe mikroyapı kontrolüne imkan vermektedir [25].

Demir alüminidler, demir esaslı ticari alaşımlarla karşılaştırıldığında mükemmel oksidasyon direnci, yüksek sıcaklıklarda iyi mukavemet ve düşük yoğunluk özelliklerinden dolayı, otomotiv endüstrisinde özellikle enerji verimini arttırmada tercih edilen bileşiklerdir [27].

Fe_3Al ve $FeAl$ esaslı demir alüminidler oksijen ve havada ısıtıldığında yüzeye tamamen yapışan ve sürekli bir koruyucu Alümina tabakası oluşturmak için yeterli derecede yüksek Al konsantrasyonuna sahiptir. Buna karşın birçok ticari alaşım ağırlıkça % 2'den daha az Al içerir ve aynı şekilde oksidasyon direnci için yüksek konsantrasyonda ağırlıkça % 18 Cr içerir. Krom içeren alaşımlar hava ve oksijene maruz kaldığında Cr_2O_3 şeklinde oluşur ve oksidasyon direnci $950^{\circ}C$ 'deki Cr_2O_3 - CrO_3 dönüşümüyle sınırlıdır [2].

Demir alüminidlerin yüzeyinde koruyucu alümina tabakası oluşması nedeniyle oksidasyon atmosferinde mükemmel korozyon direnci sergilemeleri, bu alaşımları kömür enerji dönüşüm sistemleri, gaz filtreleri, korozyon direncini arttırmada kaplama malzemesi ve ara yüzey tabakasında bağlayıcı eleman olarak kullanım için aday malzemeler haline getirmiştir [25].

Ayrıca demir alüminidler, nikel ve krom gibi stratejik elementler ilave edilen daha pahalı yüksek sıcaklık yapı malzemeleri için düşük maliyetli alternatif potansiyel malzemelerdir ve bu alaşımlar yüksek elektriksel dirence sahip olduklarından, direnç gösteren ısıtıcı eleman olarak kullanılabilir ideal yapılardır [2,28].



Şekil 2.3. $FeAl$ 'un kristal yapısı [14]

2.2.1.1. FeAl

FeAl, hacim merkezli kübik (HMK) yapının bir türevi olan B2 yapısına sahiptir (Şekil:2.3) B2 yapısı en basit yapı olup, yapı bileşenlerinin formülü AB şeklindedir. A atomları birim kafes yapının hacim merkezine, B atomları ise birim kafesin köşelerine yerleşmektedir [29]. FeAl, yaklaşık Fe-36Al'den, 400 °C civarındaki sıcaklıklardaki stokiometrik bileşimlere kadar, geniş bileşim aralığında kararlıdır [30]. Fe₃Al alaşımları ile mukayese edildiğinde, FeAl daha iyi oksidasyon ve korozyon direncine ve nispeten düşük yoğunluğa sahiptir[19]. FeAl, çelik ve ticari demir bazlı alaşımlarla karşılaştırıldığında mükemmel oksidasyon direnci, yüksek sıcaklıklarda iyi mukavemet ve düşük yoğunluğa sahiptir. İlave olarak, birçok ticari metalik ısı elemanı ile karşılaştırıldığında ise daha yüksek elektriksel öz direnç sergiler. Bu özellikleri ile FeAl alaşımları, yüksek sıcaklık yapı malzemeleri, gaz filtreleri, bağlayıcı ve ısıtıcı elemanlar olarak düşünülen bileşikler haline gelmiştir [15,25,27,30]. FeAl'in potansiyel uygulama alanları tablo 2.3'te gösterilmiştir [19].

Tablo 2.3. FeAl'in uygulama alanları [19]

<p>Kömür enerji sistemlerindeki elemanlar Isıtma elemanları Karbürize ortamında çalışan sanayi sistemleri için yapısal unsurlar Gıda sanayiinde Otomotiv parçaları Korozyon direncini arttırmada kaplama malzemeleri</p>

Tek kristalli FeAl, düşük sıcaklık derecelerindeki basmada, düşük süneklik gösterir. Pratik olarak çok kristalli FeAl'in stokiometrik bileşimindeki çekme sünekliği, basma sünekliği kadar düşüktür ve süneklik azalan Al ile ve stokiometrik sapmanın artışıyla artar. FeAl alaşımlarının havada gevrek olduğu bilinmektedir. Gevrek karakterleri, demir zengin olduğunda sadece % 2-3 oranında uzama ve stokiometrik kompozisyona yakın alaşımlarda bütün B2 faz kararlılığına doğru devam eder. FeAl'un havada kırılma şekli stokiometrinin

duyarlılığına bağlıdır. Gevreklik, FeAl'un çatlaklarındaki hidrojen çözülmesine bağlıdır ve artan deformasyon oranıyla azalmaktadır. Yapıdaki boşluklar sertliği, akma mukavemetini arttırır ve sünekliği azaltır. Etkiler azaltıldığında, FeAl kuru oksijende, % 18'e kadar kopma uzaması ile tamamen sünek olabilir [14,30]. FeAl, iyi kaynak özellikleri, yüksek korozyon ve yüksek aşınma direnciyle tanımlanmaktadır [14]. FeAl bileşiğinin deformasyon ve kırılma davranışları, tasarım ve üretim aşamasında belirli fiziksel metalurji prensipleriyle geliştirilmektedir.

Söz konusu temel prensipler;

- a. Al seviyesinin kontrol altında tutulması (< % 38Al)
- b. Tane büyüklüğünün inceltilmesi
- c. Koruyucu yüzey kaplamasının oluşturulması
- d. 400 °C'nin altında yavaş soğuma ile ısıl boşlukların en aza indirilmesi
- e. Faydalı elementlerin alaşıma ilave edilmesi olarak sıralanabilir.

Tablo 2.4'de FeAl intermetalik bileşiğine ilave edilen bazı alaşım elementleri ve alaşım elementlerinin geliştirdiği özellikler verilmiştir.

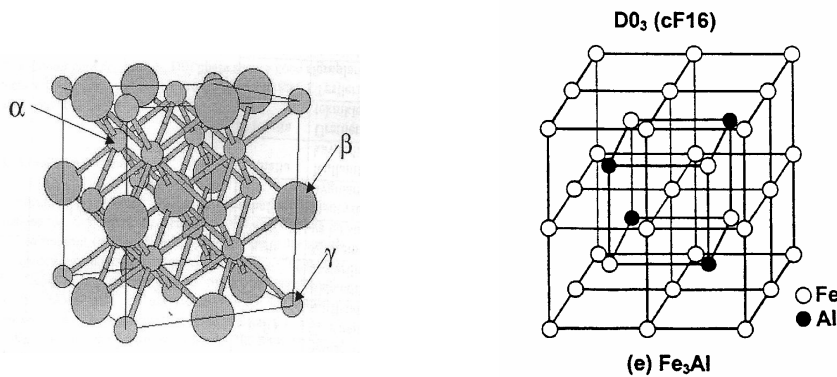
Tablo 2.4. FeAl bileşiğine ilave edilen alaşım elementleri ve iyileştirdiği özellikler [19]

Alaşım Elementi	Özellikleri
Bor	Tane sınırlarını kuvvetlendirir
Karbon	Kaynak yapılabirliği iyileştirir ve karbürlerin oluşmasını sağlar
Zr boratlar/karbürler	Tane büyüklüğünün rafinesi ve lifli tane yapısının muhafazası için
Mo	Sürünme direncinin ve mukavemetin arttırılması

2.2.1.2. Fe₃Al

Fe₃Al, D0₃ yapısı ile demir alüminitlerin en kararlı yapılarından biridir. D0₃ fazı, alaşım elementleri gibi geçiş metallere ve birkaç demir alt kafesine sahiptir (Şekil:2.4). Kübik alt kafeste tamamen (γ) ve ikinci alt kafeste yarı (α) dizilmiş halde Fe atomları bulunmaktadır. Al, (β) alt kafesinde bulunur. (γ) alt kafesindeki Fe atomları ve β alt kafesindeki Al atomları, oktahedral düzlemdeki en yakın komşuları gibi sadece 8 Fe atomuna sahip olduğu halde, (α) alt kafesindeki Fe atomları, tetrahedral düzlemde 4 Al ve 4 Fe atomuyla çevrilidir [31]. Fe₃Al, katı durumdaki zincirleme reaksiyonlarla soğuma sırasında oluşmaktadır, daha sonra HMK düzensiz katı çözeltiye dönüşmektedir, Bu çözelti 800 °C'nin üzerinde kararludur. İlk FeAl fazı B2 yapısıyla oluşur, bu faz 550-800 °C arasında sabittir. Daha sonra D0₃ yapısıyla da Fe₃Al'a dönüşür. Bu reaksiyon zincirinin kritik derecesi, ergime derecesinden çok daha düşüktür. Bu da NiAl gibi alüminidlerle karşılaştırıldığında atomlar arasında daha güçsüz bağlara işaret eder [14].

Fe₃Al ve HMK FeAl katı çözeltisi arasında bir denge vardır. Demiri zengin bölgede iki fazlı bir denge vardır. Alüminyumu zengin bölgede ise D0₃ yapılı Fe₃Al'dan B2 yapılı FeAl'a iki yönlü bir geçiş vardır. Zincirin 550 °C civarında olan kritik noktası üçüncü bir element eklenmesiyle daha yüksek sıcaklıklara dönüştürülebilir. Bu elementler Cr,Mo,Mn,Ti ve Si olabilir [14].



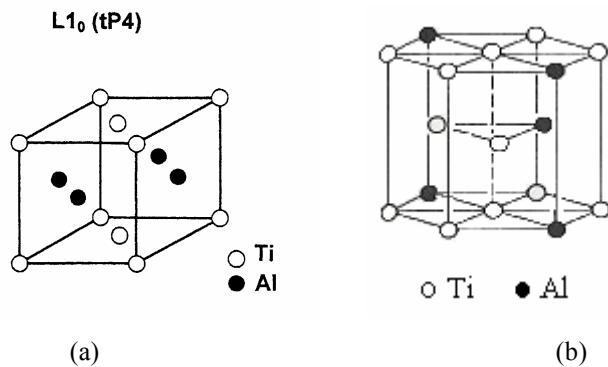
Şekil 2.4. Fe₃Al'un kristal (D0₃) yapısı (γ) ve (α) demir altkafesi, (β) Al alt kafesi [14]

Düşük oluşum entalpisinden dolayı kolaylıkla ısı boşlukları oluşmaktadır. Öyle ki düşük oluşum entalpisini, yayılma entalpisinden dahi daha düşüktür. Bunun sonucu olarak, Ni_3Al ve saf metallere göre boşluk konsantrasyonunda yüksek bir denge söz konusudur ve difüzyon enerjisi Al ile değişmektedir [14]. Yüksek manyetik geçirgenlik özelliği Fe_3Al 'u manyetik bir malzeme olarak kullanışlı hale getirmektedir. Ayrıca Fe_3Al , petrokimya endüstrisinde ve geleneksel güç ünitelerinde veya kömür dönüşüm fabrikalarında yüksek sıcaklık uygulamaları için umut vaat eden malzemedir. Ancak sınırlı oda sıcaklığı sünekliği, dönüşüm reaksiyon sıcaklığının üzerinde azalan mukavemet, düşük kırılma tokluğu, zayıf işlenebilirlik ve düşük lokal gevreklik direnci sergilemesine rağmen, bu özelliklerde kontrollü üretim ve kompozisyon bileşimi ile tatmin edici gelişmeler elde edilmektedir [14,20].

Fe_3Al , geleneksel üretim metotlarından farklı olarak geliştirilen bileşiklerdendir ve bu metot yüksek sıcaklık senteziyle (SHS) kendi kendine meydana gelen ürün prensibine dayanmaktadır [32].

2.2.2. Titanyum alüminidler

Titanyum alüminidlerin, sıkı paket hegzagonal A3 yapısı ile α -Ti (Ti_3Al) ve HMK A2 yapısı ile γ -Ti ($TiAl$) bileşikleri (Şekil 2.5) sahip oldukları üstün özelliklerle ilgi uyandırmaktadır [14].



Şekil 2.5. Titanyum alüminitlerin kristal yapıları (a) L10, (b) DO19 [14]

2.2.2.1. Ti₃Al

Ti₃Al, D0₁₉ 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 gr/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 bazlı alaşımlar için young modülü 100-145 GPa arasındadır, Ti bazlı 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 [14].

Kırılma mukavemeti 600 °C üzerinde 600 MPa civarındadır. Yüksek sıcaklıklarda ısıl olarak yumuşama meydana gelerek, muhtemel plastik deformasyondan sonra kırılma mukavemetinin altında akma mukavemeti meydana gelmektedir. Ti₃Al bazlı intermetaliklerin, mikroyapı kontrolü ve ilave alaşım elementi eklenmesiyle süneklik ve mukavemet özellikleri geliştirilmektedir. Sünekliğin geliştirilmesi için en etkili element Nb olup alaşımlama ile birçok mekanik özellik geliştirilir ve Nb'un artması ile bu etki de artmaktadır. Yüksek sıcaklık uygulamaları için en önemli özellik sürünme direncidir. Mukavemeti geliştiren diğer alaşım elementleri Cr, Ta, B, Mn, V, Zr ve Mo'dir. Ti₃Al veya Ti₃Al esaslı alaşımlar yüksek sıcaklıkta oksijene maruz bırakıldığında bir yandan oksidasyon meydana gelirken diğer yandan alaşımdaki oksijen ayrışır. Oksidasyon direnci, seçili oksidasyonla oluşan koruyucu Al₂O₃ tabakası olarak düşünülebilir, ancak Al₂O₃ kararlılığı, TiO kararlılığından biraz daha yüksektir ve Ti₃Al içindeki titanyum alüminyumdan daha fazladır. Bu nedenle TiO, Ti₃Al ile temas ettiğinde kararlı oksittir ve TiO₂ olarak şekillenir. Bu özellikleri Ti₃Al'un yüksek kullanım sıcaklıklarında oksidasyon direncini arttırarak, sürünme mukavemetinin yeterli seviyelerde tutulmasını sağlar[14].

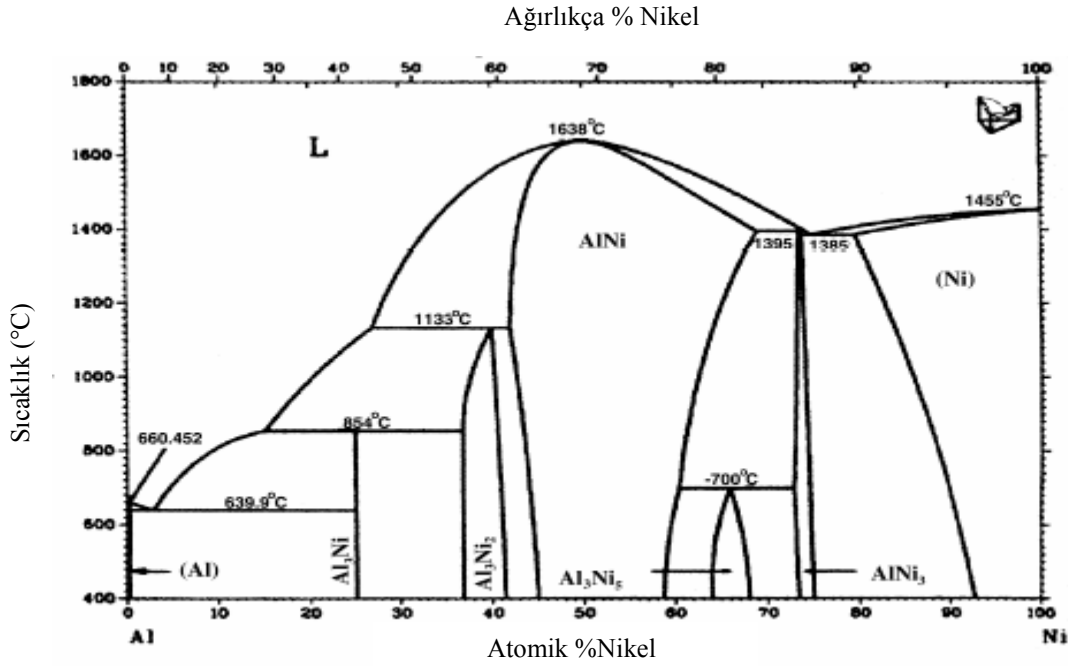
2.2.2.2. TiAl

TiAl, tetragonal L10 kristal yapısına sahiptir. Kafes parametreleri c ve a oranı (c/a) 1.015'tir. 3.76 gr/cm^3 olan yoğunluk değeri ile Ti esaslı alaşımlardan ve Ti_3Al bileşiğinden daha düşük yoğunluğa sahiptir. Oda sıcaklığındaki stokiometrik TiAl için Poisson oranı 0.23, kayma modülü 70 GPa, young modülü 174 GPa olarak bulunmuştur. Ti_3Al ile karşılaştırıldığında elastik sabiti daha büyük, Poisson oranı daha küçüktür. TiAl geniş bileşim dağılımına sahip olup ergime noktasına kadar kararlıdır. Mukavemet ve süneklik özellikleri Ti_3Al alaşımları ile benzer özellik taşımaktadır. $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar pratik olarak deformasyon kabiliyeti olmayışı ile gevrektiler ve sadece yüksek sıcaklıklarda plastik deformasyon gözlemlenir [14].

$700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar, yaklaşık 500 MPa kırılma mukavemetine sahiptir. TiAl alaşımının mekanik özellikleri ve korozyon davranışı Nb, Ta, Zr, W gibi alaşım elementleri ile geliştirilebilir. TiAl'un oksidasyon direnci, yüksek Al içeriği nedeniyle Ti_3Al 'dan daha yüksektir [14]. Titanyum alüminidler, hafiflik ve diğer fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri ile uzay endüstrisinde yapısal malzemeler olarak kullanılabilen ideal yapılardır [33].

2.2.3. Nikel alüminidler

Nikel alüminidler, yüksek ergime derecesine, yüksek sıcaklıklarda oksijen içeren ortamlarda yüzeyde oluşan alümina (Al_2O_3), nikel oksit (NiO) ve nikel alüminat (NiAl_2O_4) olarak şekillenen koruyucu oksit tabakalarına ve iyi mukavemet özelliklerine sahiptir. Nikel alüminidler, mevcut özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarına ve kaplama işlemlerine aday malzemeler olarak gösterilmektedir. Ni-Al ikili faz diyagramında Al_3Ni , Al_3Ni_5 , Al_3Ni_2 , NiAl ve Ni_3Al intermetalik bileşikler bulunur. (Şekil 2.6) Bu intermetalik bileşiklerden L1_2 kristal yapısı ile Ni_3Al ve B2 kristal yapısı ile NiAl, nikel alüminidlerin en kararlı yapılarıdır [15,34,35].



Faz	Bileşim, Ağırlıkça %Ni	Pearson Sembolü
(Al)	0 - 0.24	cF4
Al ₃ Ni	42	oP16
Al ₃ Ni ₂	55.9-60.7	hP5
AlNi	61-83	cP2
Al ₃ Ni ₅	79-82
AlNi ₃	85-87	cP4
(Ni)	89-100	cF4

Şekil 2.6. Ni-Al ikili faz diyagramı [35]

2.2.3.1. Ni₃Al

Ni₃Al bileşiği yüzey merkezli kübik (YMK) yapının bir türevi olan L1₂ kristal yapısına sahiptir. 7.5 gr/cm³ yoğunluğu ile titanyum alaşımlarından ağır, süper alaşımlardan daha hafiftir. Ni ve Al saf elementlerinin ikisinden de daha yüksek ergime derecesine (1395 °C) sahip olup, 1380 °C'de sıvı Ni-Al ve B2 fazına sahip NiAl ile ötektik eşitliğe sahiptir. Ni₃Al erime derecesine kadar kararlıdır. Akma gerilimi oda sıcaklığından 700 °C'ye kadar sıcaklığın artması ile artar ve 700 °C'den sonra yumuşama meydana gelir. Ayrıca akma gerilimi tane boyutunun azalması ile artabilir. Polikristalin Ni₃Al gevrekli ve taneler arası kırılma ile hasara uğrarken Ni₃Al tek kristalleri oldukça mukavemetlidir. Bu yüzden polikristallerin gevrekliği zayıf tane sınırının sonucu olarak yorumlanır.

Oda sıcaklığında, özellikle nemli havada hidrojen oluşumunun neden olduğu lokal gevrekleşme meydana gelir. Polikristalin Ni_3Al gevrekliği; Cu, Co veya Pt ile makroalaşımlamayla azaltılabilir. Alternatif olarak, yetersiz Al içeriğine sahip Ni_3Al borla mikroalaşımlama ile ortadan kaldırılabilir. Ni_3Al 'un sürünme direnci jet motor tribün ağızlarında kullanılan Ni-esaslı süper alaşımlarla karşılaştırılamasa da, birçok süperalaşımla kıyaslanabilir. Ni_3Al içindeki Al, $1200^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda koruyucu, kararlı Al_2O_3 oluşumu için yeterlidir. Dolayısıyla yüksek sıcaklıkta oksidasyon direnci yüksektir. Düzensiz alaşımlarda sürünme direnci, düşük sıcaklıklarda yüksektir ve dislokasyonların ısıl aktivasyon hareketi sonucu sıcaklığın artması ile düşerken, Ni_3Al tersine bir davranış sergilemektedir [14,16].

Ni_3Al alaşımları, iyi mukavemet, erozyon ve oksidasyon içeren aşınmaların ve iyi yorulma direncinin gerekli olduğu yerlerde; gaz, su ve buhar tribünlerinde, otomotiv parçalarında, uçaklarda bağlantı elemanı olarak ve sabit kalıp gibi uygulamalar için aday malzemelerdir. Vanalar, emniyet valfleri, piston başı, piston halkası, dizel motorlarında dönen parçalar gibi uygulamalar için umut vermektedirler. Son yıllarda endüstriyel kuruluşlarda ısıtıcı tel olarak, pompa pervanelerinde, aşındırıcı mekanizmalarda, sıcak presleme kalıplarında ve dizel motor uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [14].

2.2.3.2. NiAl

NiAl, en geniş intermetalik gruplardan biri olup, kübik B2 yapısı ile en iyi bilinen intermetalik bileşiktir. % 50 Al içeriğine sahip NiAl bileşiklerinin ergime sıcaklığı $1640^{\circ}C$ 'dir. Stokiometrik bileşimde 5.9 g/cm^3 yoğunluğu ile Ni esaslı geleneksel alaşımlarla karşılaştırıldığında oldukça düşük bir değere sahiptir ve bu değer azalan Al ile artar. Stokiometrik bileşimdeki polikristal NiAl'un oda sıcaklığındaki young modülü 235 GPa civarındadır. Sürünme direnci düşük sıcaklıklarda nispeten yüksek olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda doğrusal olarak hızla düşmektedir [14].

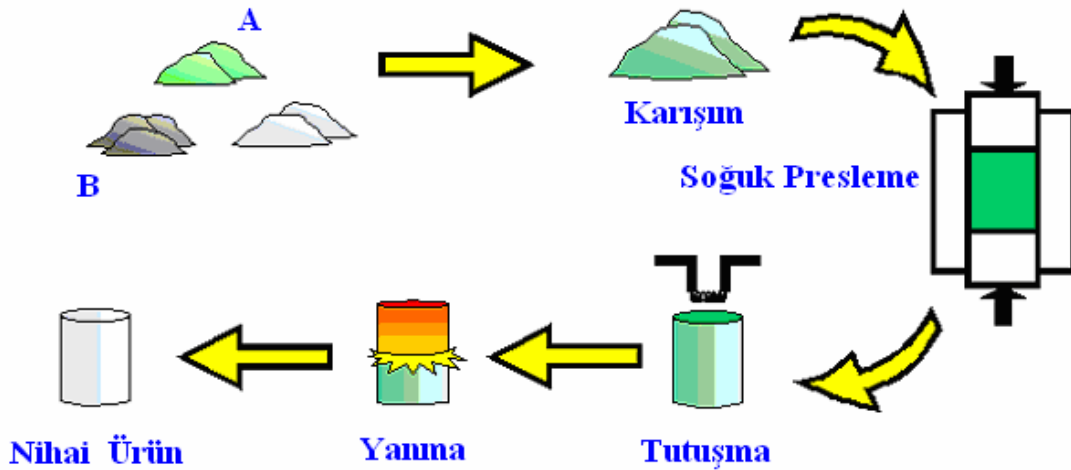
Tam doymuş nikelce zengin (% 60'dan fazla Ni içeren) NiAl'da martenzitik dönüşüm olabilir, ancak Ni_5Al_3 ve/veya Ni_3Al ayrışma ve çökmesinden düşük sıcaklıklarda hızlı su vermeyle yüksek sıcaklıklarda tavlama ile kaçınılabılır. Martenzitik dönüşüm sıcaklığı, % 60 nikel için $-240\text{ }^\circ\text{C}$ 'den % 70 nikel için $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar nikelin doymuşluğunun artması ile doğrusal olarak artar. Nikelce zengin NiAl martenzitik dönüşümü, yüzeysel uygulama gerilimlerine neden olabilir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için düşünülen birçok alüminiden farklı olarak B2 yapısı ile NiAl, oksidasyon süresince kolayca oluşan koruyucu Al_2O_3 ile mükemmel oksidasyon direnci sergilemektedir. Bazı silisitlerden başka sadece gerçek intermetalik oksidasyon direnci, NiAl bileşiğinde görülmektedir. Yüksek oksidasyon direncinin fiziksel sebebi, Al içeriğinin yeterince yüksek olmasıdır ve Al difüzyonunun, iç hacim oksidasyonundan kaçınması ve tüm sıcaklıklarda yüzeyde kararlı alüminanın hızla oluşmasıdır. Oksidasyon direncinin Y, Zr, Hf gibi elementlerin mikroalaşımılması ile arttırıldığı bilinmektedir. NiAl intermetalik bileşikleri; düşük sıcaklıklarda düşük kırılma tokluğu ve düşük sünekliğe sahip olmalarına rağmen düşük yoğunluk, yüksek ergime derecesi, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar mükemmel oksidasyon direnci ve iyi ısı iletkenliği sayesinde gaz tribün motor pervaneleri ve sabit kanatlar gibi yüksek sıcaklık uygulamaları için potansiyel malzeme haline gelmiştir. NiAl'un uygulama alanlarını gıda, plastik, kimya, ilaç ve otomotiv endüstrisi olarak sıralayabiliriz. Ayrıca sabit kalıp yapımı ve termal bariyer kaplamalarda kullanılmaktadır [14, 36, 37].

BÖLÜM 3. YANMA SENTEZİ

3.1. Giriş

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 imkan tanımaktadır. Bu yeni sentezleme yaklaşımı, sentezleme reaksiyonuyla büyük ısı çıkışı sayesinde çok yüksek hızda, kendi kendine ilerleyerek süren işlemlerden meydana gelmektedir. Yanma sentezinin makroskobik karakteristiği, geleneksel yanma proseslerinde gözlenenlere benzemektedir. Yanma sentezi şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Saf tozlardan oluşan reaktanlar, genellikle sırasıyla kuru ortamda uygun stokiometride karıştırılıp, soğuk presleme ile silindirik tabletler halinde şekillendirilmektedir. Bu tabletler daha sonra kontrollü atmosfer ortamına yerleştirilerek elektriksel ısıtıcı bobini, lazer ışını veya elektrik akımı boşaltımı ile tutuşturulmaktadır. Yanma sisteminin termokimyasal ve termofiziksel özellikleri uygun ise ön yüksek sıcaklık reaksiyonu ($1500 < T < 3500$ °C) başlar. 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 imkan 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 [8]. 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 [8].

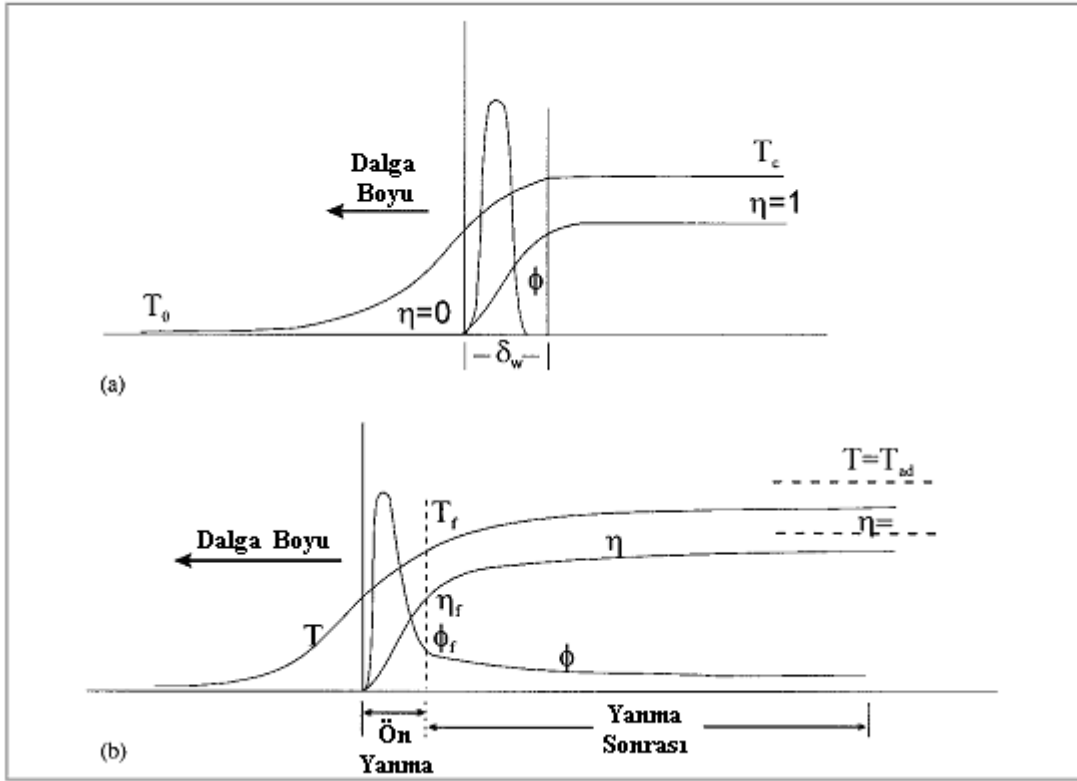


Şekil 3.1. Sadece Katı Reaktanları İçeren Klasik Yanma Sentezinin Şematik Gösterimi [8]

3.2. Reaksiyon Parametrelerinin Kontrolü

3.2.1. Adyabatik sıcaklık

Reaktan tabletler çoğunlukla üstten tutuşur ve yanma alt tarafta çoğalır. Şekil 3.2'de yanma işleminin idealleşen makroskobik parametreleri açıklanmaktadır. Bu şekildeki maksimum teorik değer, Adyabatik yanma sıcaklığı (T_{ad}) artan sıcaklıkla birlikte 0'dan 1'e hızla yükselmekte ve reaksiyon bazı bölgelerde sınırlı olmaktadır. Isı, ön yanma sonrası ilerler ve kimyasal reaksiyonun başladığı sıcaklıklar genellikle tutuşma sıcaklığı (T_{ig}) olarak tanımlanır. Şekil 3.2'deki Φ sembolü, açığa çıkan ısı oranına, benzer olarak kimyasal ısı oranını göstermektedir.



Şekil 3.2. Yanma işleminin idealleşen makroskobik parametreleri [8].

Ekzotermik reaksiyon, yanma sentezinin yapılabilirliği için temel oluşum olarak tanımlanır. Büyük ölçüde kabul edilen, kendi kendine devam eden deneysel işlemler meydana gelmedikçe $T_{ad} > 1527 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'dir. Ama önemli istisnalar vardır. Birçok yüksek ekzotermik proseste kendi kendine ilerleyen yanma meydana gelmemektedir (elementlerden Al_3O_3 , Nb_5Si_3 ve TaC sentezlenmesi gibi). 20 yılı aşkın süredir yapılan araştırmalarda, yanma sentezi reaksiyonlarının, kompleks prosesler olduğu görülmektedir, hatta gaz-fazı yanması daha komplekstir ve oluşum büyük ölçüde reaksiyon mekanizmasının mikroskobik ayrıntılarına bağlıdır. Buna karşın, adyabatik yanma sıcaklığı (T_{ad}), yanma sentezinin yapılabilirliğinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [8]. Bu, ürünlerin termodinamik karakterleri ve termofiziksel özelliklerinin temelinde verilen kimyasal proses için kolayca hesaplanmaktadır. Adyabatik yanma sıcaklığı maksimum sıcaklıktır ki, eğer

ekzotermik reaksiyon adyabatik şartlarda yapıyorsa ürün artabilir. Bu değer aşağıdaki genel eşitlikle hesaplanabilir:

$$\Delta H_{t,298} = \int_{298}^{T_{ad}} Cp dT \quad [3.1]$$

$\Delta H_{t,298}$, reaksiyon entalpisi ve Cp , reaksiyon ürünlerinin ısıl kapasitesinin toplamıdır. Eşitlik, sadece katı ürünlerde geçerlidir ve faz dönüşümlerinde kullanılmaz. Faz dönüşümleri ve kısmi veya tam ergiyen ürünlerin oluşumu durumunda eşitlik aşağıdaki gibi modifiye edilmektedir:

$$\Delta H_{t,298} = \int_{298}^{T_{ad}} Cp(\alpha) dT + \Delta H_t + \int_{T_t}^{T_m} Cp(\beta) dT + v \cdot \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} Cp(sıvı) dT \quad [3.2]$$

α ve β , katı ürünün iki farklı fazıdır, T_m : β fazının ergime noktası, ΔH_t : α ve β fazı arasındaki ısı değişimi, ΔH_m : β fazının ergime ısısı, v : erimiş katı β 'nin kesiri ve $Cp(sıvı)$ sıvı ürünün ısıl kapasitesidir. Deneysel yanma sıcaklığı genellikle ısı kaybından dolayı adyabatik sıcaklıktan daha azdır (Tablo 3.1) [8].

Tablo 3.1. Bazı bileşiklerin adyabatik yanma sıcaklıkları ve deneysel yanma sıcaklıkları [8].

Reaksiyon	T_{ad} °C	T_{exp} °C
Ni+Al→NiAl	1637	1637
Co+Al→CoAl	1627	1607
Ti+Si→TiSi	1727	1577
Ti+2Si→TiSi ₂	1527	1497
Nb+2Si→NbSi ₂	1627	1607
5Ti+3Si→Ti ₅ Si ₃	2227	2077
Nb+C→NbC	2527	2377
2Ta+C→Ta ₂ C	2327	2277

3.2.2. Tutuşma koşulları

Adyabatik sıcaklığa karşın, tutuşma sıcaklığı kolaylıkla hesaplanamaz. Genel kural yanma sentezinin tutuşması, dūřuk yani ekzotermik sıcaklıkta geręekleřir ve yūksək kimyasal reaksiyon hızı sayesinde ısı dağılımı oluşmadan çok yūksək sıcaklıklar elde edilir ve reaktan tozlar bu sıcaklıklara hızla ısınmaktadır. Isıtma hızı ve sistem parametrelerine bağlı olarak ū farklı sistem elde edilebilir:

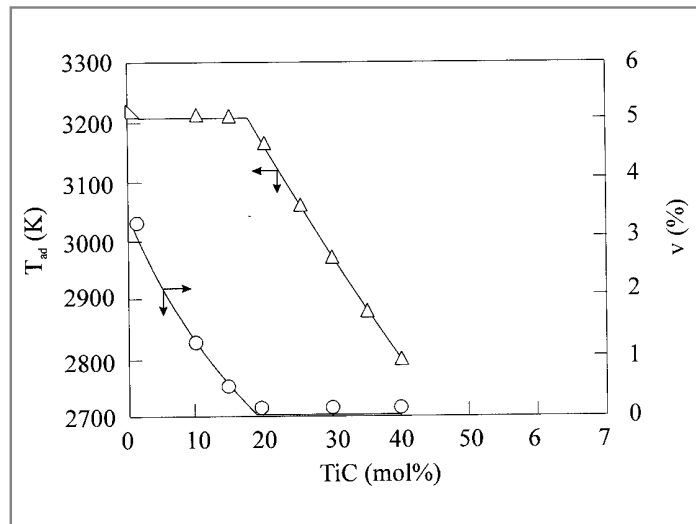
- a. Eęer ısıtma hızı, reaksiyon hızı ile karşılaştırıldığında oldukça yavaş ise reaksiyon ūrūnleri dūřuk oranda katı-katı etkileşiminden oluşur ve yavaş yavaş artan ısı etrafa yayılır. Bu rejim, katı-hal sinterlenmesine çok benzemektedir.
- b. Eęer ısıtma hızı, sadece yūzeydeki çok ince tabakada oldukça yūksək ise ısınır ve işlem kapsamlı ısı dağılımının sınırlanması nedeniyle kendi kendine ilerlemeyen işlem olarak gōzlemlenir.
- c. Isıtma hızı, kimyasal işlem hızı ile karşılaştırıldığında yūksək ama numunenin ısı iletkenliği ile karşılaştırıldığında yavaş ise ısıtma, yūzeyde yakın bōlgede olmaz ama numune tamamen ısınır. Bu rejim genellikle, hacim yanma veya termal patlama gibi gōsterilmektedir.

Tutuřturma yōntemine baęlı olarak bazı reaksiyonlar için oldukça çeřitli tutuřturma sıcaklıklarından sōz edilmektedir. Isıtma hızı, ısıtma sūresince meydana gelebilen ūrūnler arasındaki katı-katı etkileřimi yavař ise toz partikūlleri arasındaki ara yūzeyde bulunan pasifleřen tabaka nedeniyle yanma prosesindeki tutuřma olasılıęı azalmaktadır. Reaksiyon ūartlarının belirlenmesindeki ūnemine raęmen tutuřmada, teorik ve deneysel belirlemelere, deęerlerine nazaran biraz daha fazla dikkat edilmelidir. Tutuřma sıcaklıęını belirlemek deneysel çalıřmalarla olmakta ve sadece çok sınırlı sayıda reaksiyonla bařarılabilir [8]. Pratik olarak yanma sentezinde kullanılan tutuřturma iřlemi, yūzey sıcaklıęı veya enerji miktarının kontrolūne genellikle izin vermemekte ve yanma ūartları deneysel

yollarla belirlenmektedir. Çoğunlukla tutuşturma, W veya Ta gibi elektrik ısıtıcı tellerden, yayılan enerji kullanılarak elde edilir, ayrıca kimyasal işlem ve lazer tutuşturma işlemi için önerilen teknikler arasında yer almaktadır [8].

3.2.3. Seyreltme oranı

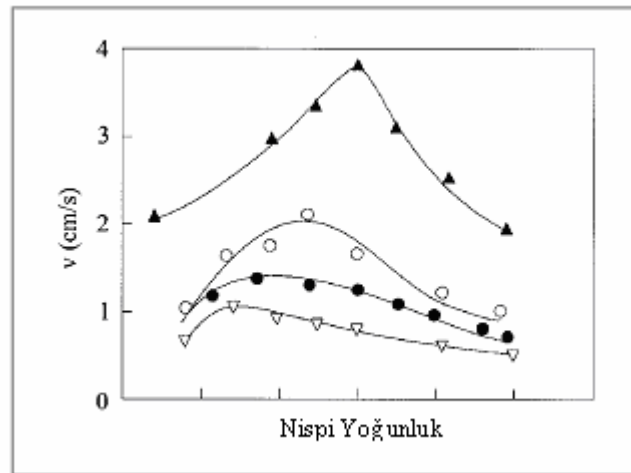
Prosesin Tad değeri, biraz arttırılabilir. Reaktanların sıcaklığı tutuşma öncesi oda sıcaklığının üzerine artarsa yanma sıcaklığı da artmaktadır. Başka bir ifade ile, numunelerin ön ısıtılması, yanma sıcaklığını arttırmada kullanılmaktadır. Düşük ekzotermik reaksiyonlar için kendi kendine ilerleyen reaksiyonun tamamlanması zordur. Diğer taraftan, yanma sıcaklığı reaksiyona giren karışıma inert fazların eklenmesiyle düşürülebilir. Bu işlem, karışımın birim hacmine düşen ısı çıkışını azaltmakta ve böylece oluşan toplam ısı azalmaktadır. Seyreltme, yüksek ekzotermik işlemler için yaygın olarak kullanılan yöntemdir, ki yanma sıcaklığı ürünün kaynama sıcaklığından çok yüksektir, patlayıcı davranış sergiler. Ürünlerin bazı reaksiyonları genellikle, çok fazlı ürünlerden kaçınma durumunda, seyreltici olarak kullanılmaktadır. Şekil 3.3'te TiC'ün yanma sentezindeki reaksiyon sıcaklığının seyreltmeye etkisi görülmektedir [8].



Şekil 3.3. TiC'ün yanma sentezindeki reaksiyon sıcaklığının seyreltmeye etkisi [8]

3.2.4. Ham yoğunluk

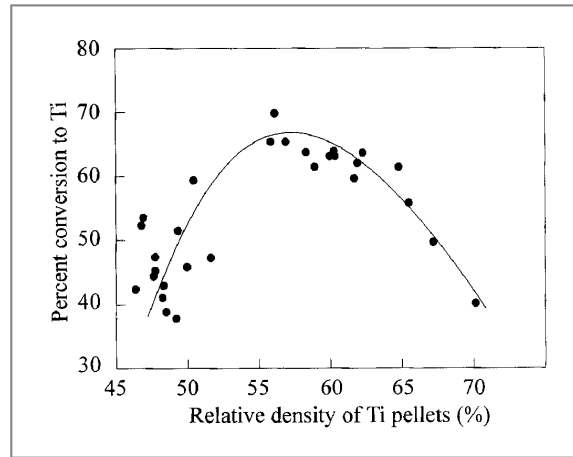
Reaksiyon tabletlerinin paketlenme derecesi ürünün mikroyapısına ve reaksiyon karakterlerine büyük oranda etki etmektedir. Ham yoğunluk artışı, reaksiyona giren toz taneleri arasındaki temastan daha fazla sıkışma halidir ve ısı iletkenlik artmaktadır. Bu iki olay yanma sentezinin karşıt etkilerini meydana getirmektedir. Tane teması miktarındaki artma, ortalama reaksiyon hızını ve tamamlama derecesini yükseltir, ancak daha yüksek ısı iletkenlik, reaksiyonda ısı kaybına neden olarak kendi kendini destekleyen işlemin olabilirliğini düşürmektedir. Bunun bir diğer etkisi özellikle metalik reaktanlar için yararlıdır ki bu malzemeler oldukça yüksek ısı iletkenliğe sahip oldukları için yoğun malzemeler elde edilmektedir. İyi bilindiği gibi intermetalik bileşiklerin kendi kendine ilerleyen sentezleme işlemi, düşük ham porozite değerleri için mümkün değildir. Karşıt durumda da bir iki faktörün sonucu olarak optimum ham yoğunluk değeri tespit edilmektedir. Optimum yoğunluğa karşılık olarak, çoğunlukla maksimum reaksiyon ilerleme hızı gözlenmektedir (şekil 3.4) [8].



Şekil 3.4. Farklı partikül boyutuna sahip titanyum ile Ti+3B karışımının yanma oranına bağlı bağlı yoğunluğu (∇ 300 mm, \circ 820 mm, \bullet 1.150 mm, ∇ 1.650 mm) [8].

Numune porozitesi, oksit ve nitrürlerin sentezlenmesi durumunda olduğu gibi, katı-gaz yanma prosesinde önemli rol oynamaktadır. Bu durumda, sadece numunenin

dış yüzeyi gazdan doğrudan etkilenir, ki numunenin iç kısmının dönüşümü için gözeneklerden reaktan gazın ilerlemesi gerekmektedir. Böylece yüzey yanmasını genellikle uzun süreli yanma takip eder. Çok yüksek porozite derecesinde, katı reaktanı tamamen değiştirmek gerekir. Bununla birlikte, reaksiyonun Tad sıcaklığı, reaksiyona giren metalin ergime derecesinden yüksek olduğu durumda, numunenin özellikleri kötü yönde etkilenmekte ve oldukça porozite meydana gelmektedir. Bu durum, düşük yoğunluklu numunelerde yüksek miktarda ısı çıkışı ve reaksiyona giren metalin daha yüksek ergime derecesiyle açıklanmaktadır. Metalin ergime derecesi numune merkezinde ısı kaybı daha az olduğu yani sıcaklık daha sabit kaldığı için burada porozite miktarında azalma gözlenmiştir. Bu durum, numunenin nispi yoğunluğunun değişme derecesine bağlı olarak değişmektedir (şekil 3.5).

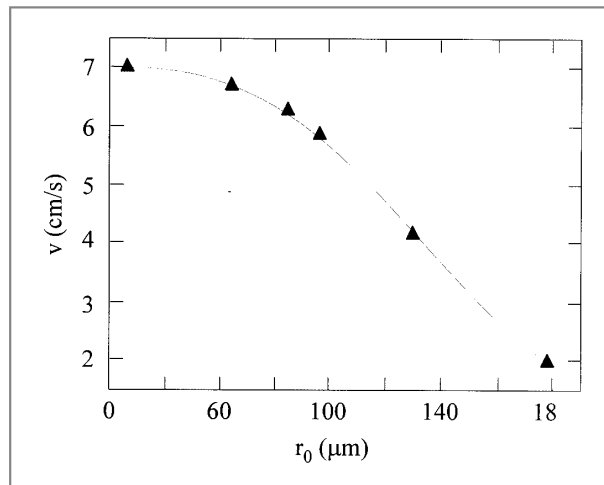


Şekil 3.5. Ti dönüşüm yüzdesine bağlı olarak Ti tabletlerinin nispi yoğunluk değişimi [8].

Numunenin ham yoğunluğundaki değişiklikler son ürünün mikroyapısını da etkilemektedir. Bazı intermetalik fazların sentezlenmesinde özellikle alüminidlerde, son ürünün karakteristiğinin belirlenmesinde oldukça önemlidir [8].

3.2.5. Partikül boyutu

Reaksiyon şartları ve reaksiyon karışımlarının karakteristiğinin belirlenmesinde numune porozitesi ile beraber partikül boyutu önemli rol oynamaktadır. Ön yanma aşamasından itibaren, kinetik hız, ısı üretimine büyük ölçüde bağlı olup, yanma sentezi prosesinde, reaktanların daha küçük partikül boyutunda, genellikle tolerans göstereceği düşünülür. Fakat, reaktanların partikül boyutunda reaksiyon karakterlerine bağlı ayrıntılar tamamen komplekstir ve TiC ve sınırlı intermetalik bileşiğin sentezlenmesi gibi sadece sınırlı proses için ayrıntılı çalışılmaktadır. Genel olarak, ön reaksiyon ilerleme oranında belirlenen azalma, son partikül boyutunda artma şeklinde bildirilmiştir (şekil 3.6). Bununla birlikte, birçok yanma sentezi prosesinde, genellikle metal olan bir veya daha fazla reaktanın ergidiği unutulmamalıdır [8].



Şekil 3.6. Ti+2B sisteminde partikül boyutunun yanma hızına etkisi [8]

3.2.6. Numunenin üretim şartları

Yanma sentezi deneylerinde kullanılan deneysel cihazlar çoğunlukla çok basittir. Burada, tutuşturucu aygıt olarak genellikle elektriksel ısıtıcı tungsten bobin kullanılmakta ve sistem atmosfer kontrolüne imkan tanımaktadır [37]. Yanma

sentezi işlemi yüksek sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve kısa reaksiyon zamanı ile karakterize edilmektedir. Bu özellikleri ile yanma sentezi, geleneksel üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında daha düşük maliyetle teknolojik malzemeler üretmek için çekici bir metottur [39].

Yanma işlemi, hızlıdır ve daha kalın, son şekle yakın veya yarı mamül geometrisinde ürün elde edilmesini sağlamaktadır. Yanma sentezi, diğer yöntemlere nazaran düşük enerji gerektirmekte ve daha yüksek saflıkta ürün elde edilmesini sağlamaktadır [40].

3.3. Kinetik Çalışma

Katı yanma dalgasının ilerlemesi için, nispeten basit teori, klasik Fourier teorisinden elde edilmiştir. Bu uygulama için ön yanma zonunun ilerlemesi aşağıdaki yanma ve kinetik eşitliklerle tanımlanmaktadır:

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = x \frac{f^2 T}{fx^2} + Q \rho \Phi(T, \eta) - \frac{2\alpha}{R_c} (T - T_0) - \frac{2\sigma\varepsilon}{R_c} (T^4 - T_0^4) \Phi(T, \eta) = \frac{f\eta}{ft} \quad [3.3]$$

Burada T ve η sırasıyla sıcaklığı ve reaksiyonun değişim derecesini, C_p ürünün spesifik ısısını, q yoğunluğu, χ termal iletkenliği, t zamanı, x koordinat boyundaki dalga ilerlemesini, Q reaksiyon entalpisini, α ısı taşınım katsayısını, R_c silindirik tablet yarıçapını, ε spesifik yayını ve δ Stefan-Boltzmann sabiti göstermektedir. Φ sembolü kimyasal reaksiyon oranına karşılık gelen, ısı üretim oranını göstermektedir. Fourier katsayısı, dalgada biriken ısı oranını gösteren terimleri içermektedir ve terimler ısıl olarak iletilen ısı oranını, kimyasal proses ile meydana gelen ısı oranını, iletkenlik oranını ve kaybolan radyasyon ısısını göstermektedir.

Eşitlikler için analitik çözüm, önemsiz ısı kayıpları varsayımlarıyla elde edilmektedir, ısı olarak zarar görmüş bölge ile karşılaştırıldığında dalga genişliği ve açığa çıkan ısı oranı aşağıdaki ifade ile açıklanabilir [8]:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = K_0 \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right)(1-\eta)^n \quad [3.4]$$

Burada E_{att} prosesin belli aktivasyon enerjisidir ve n reaksiyon mertebesindedir. Varsayımlar altında analitik çözüm eşitliği:

$$u^2 = f(n)K_0 \frac{C_{pX}}{Q} \frac{RT_c^2}{E_{att}} \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT_c}\right) \quad [3.5]$$

Burada $f(n)$ reaksiyon mertebesine bağlı fonksiyonu göstermektedir. Bu çözüm, belli olan aktivasyon enerjisinin ilerleme oranının güçlü bağıntı göstermektedir, çoğunlukla ayrıntılı proseste aktivasyon enerjisinin belirlenen-oranla ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu eşitlik, yanma işleminin aktivasyon enerjisinin deneysel olarak belirlenmesi için de kullanılmaktadır. Bununla birlikte, basitleştirilen varsayımlar nedeniyle, başlıca birkaç sınırlama mevcuttur ve çoğunlukla tipik yanma sentezi karakteristiklerinin tanımlanmasında yetersizdir. Kinetik fonksiyon, örneğin, gaz-fazı yanma teorisinde aynen kullanılmaktadır. Yanma sentezi prosesinin gerçek mikroskobik reaksiyon mekanizması dikkate alınmadan, işlem homojen kimyasal reaksiyon olarak kabul edilmektedir. Ayrıca bu basitleştirilen yaklaşım ile kimyasal reaksiyonların sonlarına doğru gözlenen çeşitli ilerleme şekillerini dikkate almak mümkün değildir. Aslında, sabit ilerleme modu bir yana, numune tamamen sabit hızı ve ön yanma hareketiyle tanımlanmaktadır, diğer kompleks ilerleme şekilleri de genellikle mevcuttur [8].

3.4. Yanma Sentezi Yöntemleri

Yanma sentezi, ileri teknoloji seramikleri (yapısal ve fonksiyonel), kompozitler, alaşımlar, intermetalikler ve nanomalzemelerin işlenmesi ve sentezlenmesi için kullanılan önemli bir tekniktir. Yanma sentezinde ekzotermik redoks (indirgeme, yükseltgenme veya elektron transferi) kimyasal reaksiyonundan yararlanılarak malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Yanma sentezi doğal reaktanların yapısına (katı, sıvı veya gaz halindeki element veya bileşik) ve ekzotermik reaksiyon ısısına (adyabatik sıcaklık, T_{ad}) bağlı olarak çeşitli şekillerde isimlendirilmektedir. Bunlar;

- a. Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (self-propagation high temperature synthesis, SHS)
- b. Düşük sıcaklık yanma sentezi (low-temperature combustion synthesis, LCS)
- c. Solüsyon yanma sentezi (solution combustion synthesis, SCS)
- d. Jel-yanma (gel combustion)
- e. Sol-jel yanma (sol-gel combustion)
- f. Emülsiyon yanma (emulsion combustion)
- g. Hacim yanma (volume combustion synthesis, VCS)

olarak tanımlanır [39].

3.4.1. Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS)

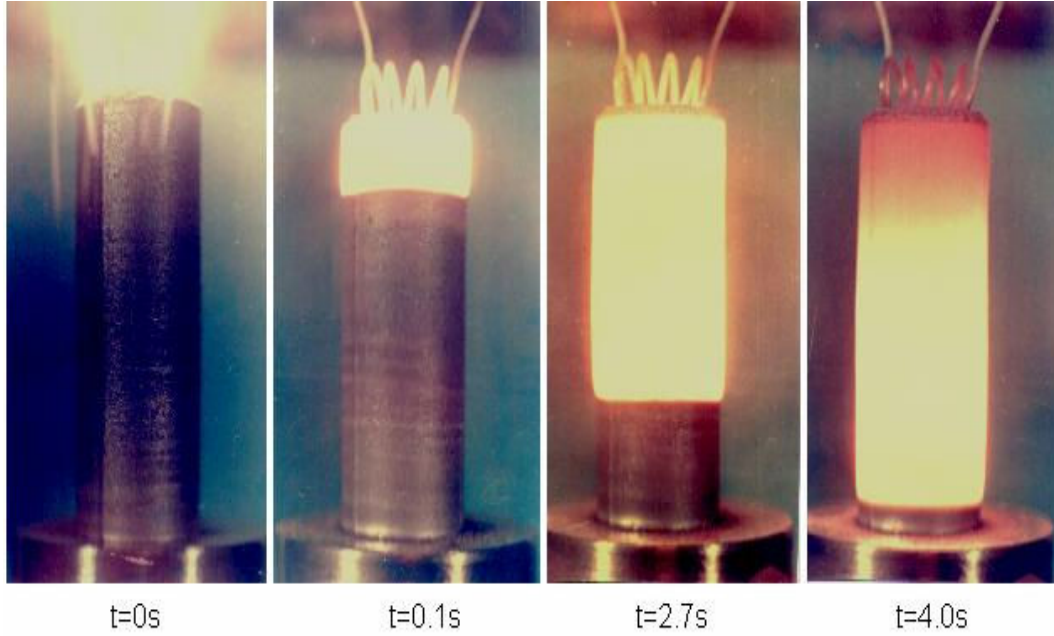
On yılı aşkın süredir, intermetalikler yüksek sıcaklıkta kimyasal ve mekanik kararlılık gerektiren çeşitli uygulamalar için uygun malzemeler olarak ortaya çıkmaktadır. Döküm, ekstrüzyon, dövme, kaplama gibi genel anlamda malzemeleri şekillendirmek ve elde etmek için kapsamlı ve çok sayıda yöntem mevcuttur. Ancak bu tekniklerin çok azı intermetaliklerin üretimine imkan tanımaktadır [6].

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, bilinenen 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 keşiflere rağmen, Merzhanov'un yaptığı araştırmalara kadar yöntem bilimsel anlamda bir ilgi duyulmamıştır [10].

SHS, inorganik bileşikleri 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 [7]. SHS sistemi üç ana başlık altında açıklanabilir; tutuşma, ön yanma ve ürünün soğumasıdır. SHS, kendi kendini devam ettiren yüksek ekzotermik reaksiyonların kabiliyetine bağlıdır. Tipik yanma sentezi reaksiyonlarında, harmanlanmış reaktan tozlar, ham yoğunluğa sahip tabletler şeklinde preslenir; daha sonra lokal olarak bir noktadan veya hacimsel olarak ısınmış tabletler tutuşturulur. Tutuşturma işlemi; lazer ışını, ısıtıcı rezistans bobini, kıvılcım ve fırın gibi ekipmanlarla gerçekleştirilir. Ekzotermik reaksiyon, tutuşma sıcaklığında başlar ve maksimum veya yanma sıcaklığında (Tc) net olarak gözlenen, ısı açığa çıkmaktadır. 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 3.7'de görülmektedir [9, 10, 41]. SHS'nin en önemli özelliği ekzotermik reaksiyonlar boyunca açığa çıkan ısı oluşumuyla elde edilen yüksek yanma sıcaklığı için çok kısa zaman gerektirmesidir. Bu özellik, empüritelere kısmen kendi kendine arındırma, yüksek oranda dönüşüm ve şekil, boyut, servis parametreleri ve arzu edilen yapıdaki

malzemeyi doğrudan sentezlemek gibi diğer spesifik parametreleri açıklanmaktadır. SHS prosesinin tipik karakteristikleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Burada verilen T_m , maksimum yanma sıcaklığını, U ise ön yanma hızını göstermektedir [9,10,42].



Şekil 3.7. SHS yönteminin şematik gösterimi [41]

Tablo 3.2. SHS prosesinin tipik karakteristikleri [9]

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 Akışı $q(\text{kJ cm}^{-2} \text{s}^{-1})$	42-840
İndüksiyon Periyodu, $t_{\text{ign}}(\text{s})$	0,2-1,2
Tutuşma Sıcaklığı, $T_{\text{ign}}(\text{K})$	800-1200

SHS yöntemi sayesinde, metaller ile metaller, metaller ile ametaller, ametaller ile ametaller ve bileşiklerinin tozları reaksiyona sokularak ürün elde edilmektedir.

SHS ürünleri, özellikle aşağıdaki inorganik bileşikler için önemli bir yöntemdir [7]:

- a. Refrakter bileşikler – metal oksitler, silisitler, nitrürler, borürler, karbürler;
- b. Metal hidridler;
- c. İntermetalikler – alüminidler, nikelidler, germanidler;
- d. Kalkojenler-sülfidler, selenidler, telluridler;
- e. Metal ve ametal fosfidler;
- f. Tek fazlı katı çözeltiler ve heterojen çok bileşenli sistemler.

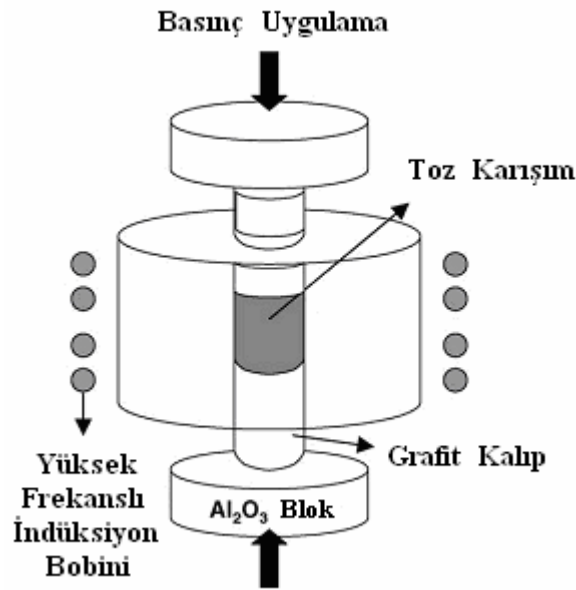
SHS, aşağıdaki ürünleri elde etmek için kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır [7]:

- a. Sert alaşımlar ve aşındırıcılar;
- b. Yüksek sıcaklık yapısal ve ısıya dirençli seramikler;
- c. Elektrik ve elektronik mühendisliği için süper iletken malzemeler;
- d. Korozyona dirençli koruyucu ve aşınmaya dirençli kaplamalar;
- e. Kimya endüstrisi için katalizörler;
- f. Tıbbi şekil hafızalı alaşımları (SMA);
- g. Isıtıcı direnç elemanları;
- h. Kesici aletler ve parlatıcı tozlar;
- i. Fonksiyonel kademeli malzemeler (FGM);

3.4.2. Hacim yanma sentezi

Ekzotermik kimyasal reaksiyonlarla, karışım durumundaki reaktanları kendiliğinden dönüştürebilen işleme en genel tanımıyla kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi adı verilmektedir. Yeni bir proses olan bu tip yanma sentezi son zamanlarda geliştirilmiştir. Bu metot, çeşitli seramik ve kompozitin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Bu malzemeler genellikle düşük adyabatik yanma sıcaklığı ile karakterize edilir ve bu yüzden kendi kendine ilerleyen

yanma senteziyle doğrudan sentezlenmeyebilir. Bu durumda daha kompleks sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır [43,44]. Hacim yanma sentezi (simultane yanma veya termal 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 [12,13]. Hacim yanma sentezinde, reaktan karışımdan ibaret olan numunenin tamamı, hacimde meydana gelen kendi kendini destekleyen tutuşma sıcaklığına kadar, kontrollü bir biçimde, üniform olarak ısıtılır ve yanma sırasında reaktanlar kendiliğinden dönüşüme uğramaktadır. Çok kısa zamanda, çok yüksek yanma sıcaklığına ulaşması sebebiyle, şok dalgası veya termal patlama olarak da bilinen bu sentezleme modu, tutuşma öncesi ön ısıtma gerektiren daha zayıf ekzotermik reaksiyonlar için oldukça verimli bir yöntemdir. Hacim yanma sentezi, açığa çıkan reaksiyon ısısının oranına ve ortam ile değişen ısı oranına bağlıdır. Sentezleme reaksiyonları sırasındaki etki alanını, dinamik reaksiyonların (reaksiyon oranı, reaksiyon mekanizmasına) etkisi ve ürünlerin doğası (kompozitlerin faz bileşimleri ve katı çözeltilerdeki elemental dağılımları) belirlemektedir [11,45].



Şekil 3.8. Hacim yanma sentezinin şematik gösterimi [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 [42].

Yanma sentezi, geleneksel metotlarla karşılaştırıldığında diğer avantajları:

- a. Meydana gelen yüksek sıcaklıklar, düşük kaynama noktasındaki empüriteleri buharlaştırabilir ve böylece yüksek saflıkta ürünler elde edilmektedir.
- b. Basit ekzotermik yöntem, pahalı ekipman ve teçhizat ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır.
- c. Kısa işlem süresi, daha az enerji tüketimi ve düşük üretim maliyetini beraberinde getirmektedir.
- d. Yüksek ısı artışı ve hızlı soğuma oranı, dengesiz fazların elde edilmesini sağlamaktadır.
- e. 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'ün üzerinde bileşiğin sentezlendiği tahmin edilmektedir [10].

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.

Yanma sentezi ile üretilen ürünlerin mikroyapılarında mevcut porozitelerin nedenleri;

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

olarak sıralayabilir [42].

BÖLÜM 4. ALAŞIM ELEMENTİ İLAVESİ

4.1. Giriş

Fe_3Al ve $FeAl$ esaslı intermetalik bileşikler, kendine özgü düzenli yapıları sayesinde nispeten yüksek spesifik mukavemet ve kullanım ortamına direnç sergilerler, özellikle yüksek sıcaklıklarda oldukça yüksek kimyasal dirence sahiptirler. Ayrıca düşük yoğunlukları ve düşük malzeme maliyetleri, bu alaşımları çekici hale getirmektedir [46–51]. Bununla beraber, demir alüminidler yeterince alüminyum içerdiklerinden, oksitleyici ortamlarda yüzeylerinde oluşan ince alüminyum oksit tabakası sayesinde mükemmel oksidasyon ve sülfidasyon direnci göstermektedirler [52]. Ayrıca, diğer bir avantajı ise birçok sulu ve erozyon şartlarında, yüksek sertlik ve yüksek aşınma direncine sahip olmalarıdır [46,50].

Demir alüminidler sahip oldukları üstün özellikler sayesinde ısı değiştirici borularda, gaz-metal filtrelerinde, başta otomobil endüstrisi olmak üzere endüstriyel valflerde, fırın malzemelerinde, yüksek ısıda kararlılık gerektiren birçok özel uygulamada ve iyi korozyon direnci gerekli olan petrokimya endüstrisinde ve geleneksel güç ünitelerinde östenitik ve ferritik paslanmaz çeliklerin ve nikel esaslı alaşımların yerine kullanılabilecek aday malzemelerdir [53–55].

Ancak, demir alüminidlerin düzenli süper kafes yapıları dislokasyon hareketini azalmakta, bu nedenle oda sıcaklığında sünekliği ve 600 °C üzerindeki sıcaklıklarda mukavemeti düşmektedir. Özellikle düzenli $D0_3$ bölgesinden düzenli $B2$ bölgesine geçiş esnasında yapı kararsızlaşmakta; gerilim ve sürünme mukavemeti hızla düşmektedir. Dolayısıyla bu malzemeler tam olarak ticari hale gelmemiştir [46,50,54].

Son zamanlarda FeAl ve Fe₃Al esaslı intermetalik bileşikler üzerine yapılan birçok çalışmada, bu alaşımların mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda bileşim ve mikroyapı kontrolü ile oda sıcaklığı sünekliğinin % 10-20 ve 600 °C'deki akma mukavemetinin 500 MPa değerine çıktığı tespit edilmiştir. Sisteme alaşım elementi olarak ilave edilen % 4'ün üzerindeki geçiş elementlerinin D0₃↔B2 dönüşüm sıcaklığını lineer olarak arttırdığı yapılan araştırmalarla belirlenmiştir. Si, Ta, Zr, Mo, Ti, Hf, Nb ve W gibi üçüncü alaşım elementi ilavesiyle oda sıcaklığı sünekliğinin iyileşmesi yanında, yüksek sıcaklıkta sürünme ve akma mukavemetinin arttığı gözlenmiştir [47,54,57,58,59]. Tablo 4.1'de bazı alaşım elementlerinin demir alüminidlerin To,Tc, iç yapı ve sertlik değerlerine etkisi verilmiştir [56].

Krom, mukavemet özelliğine hemen hemen hiç etkilemezken, oda sıcaklığı sünekliğini arttırmaktadır. Seryum ile yapılan mikroalaşımlama, hem yüksek sıcaklık mukavemetini hem de oda sıcaklığı sünekliğini geliştirmiştir. Dinamik oda sıcaklığı sünekliği, dinamik hidrojen gevrekleşmesine bağlıdır ve yeniden kristalleşme derecesi, süneklikte önemli bir faktördür. Kısmen yeniden kristalleşmeye uğramış numuneler, tamamen yeniden kristalleşmeye uğramış numunelerden daha yüksek sünekliğe sahiptir. Dolayısıyla, özellikleri iyileştirilen malzemelerin kopması tane sınırları kırılması iken, yeniden kristalleşmeye uğramış alaşımlar, tane içi kırılma sergilerler. Zr, TiB₂ veya Ce eklenmesi tane boyutunu inceltmekte, dolayısıyla süneklik de artmaktadır. Demir alüminidlere farklı alaşım elementi ilavesinin özelliklere olan etkisi aşağıda kısaca incelenmiştir [54].

Tablo 4.1. Demir alüminidlerin To, Tc, iç yapı ve sertlik değerlerine bazı alaşım elementlerinin etkisi [56]

Nominal Bileşim(%)	To(DSC),K	Tc(DSC/magn),K	Yapı	Sertlik (Hv)
İkili Alaşımlar				
1 Fe-25,3Al	820	-/~800	D03	308
2 Fe-25,9Al	820	-/~780	D03	—
3 Fe-26,6Al	823	694	D03	320
Üçlü Alaşımlar				
4 Fe-26Al-5Cr	820	660(?)/650	D03	297
5 Fe-25Al-9Cr	818	-/~540	D03	280
6 Fe-25Al-15Cr	~790	-/423	D03	284
7 Fe-25Al-25Cr	~730	-/323	B2	361
8 Fe-15Al-15Cr	—	810/-	D03/A2	249
9 Fe-20Al-5Si	1022	735/775	D03	426
10 Fe-12,5Al-12,5Si	1210	747/775	D03	459
11 Fe-5Al-20Si	1388	788/-	D03	536
12 Fe-7Al-7Si	959	-/978	A2(D03)	370
13 Fe-5Al-9Si	950	-/972	D03	—
14 Fe-25Al-5Mn	848	-/690	D03	305
15 Fe-20Al-5Ge	—	805/-	D03	370
16 Fe-25Al-2.5Ge	~920	-/690	D03	330
17 Fe-12.5Al-12.5Ge	1190	761-805/800-810	D03	413
18 Fe-20Al-5Co	—	875/-	B2	—
19 Fe-20Al-0,1Zr	—	927/-	D03+S	—
20 Fe-20Al-12.5Zr	—	923/-	D03+S	—
21 Fe-23Al-25Zr	813		D03+S	1085

4.2. Demir Alüminidlere Alaşım Elementi İlavesinin Etkisi

4.2.1. Krom

Kromun alaşım elementi olarak sisteme dahil edilmesiyle, oda sıcaklığı gevrekliğinde artış tespit edilmiştir [48]. İlave edilen krom, bu alaşımların korozyon direncinde gelişmelere neden olmaktadır. Son yıllardaki araştırmalar, özellikle bu alaşımların yüksek sıcaklıkta sürünme özellikleri ile oda sıcaklığındaki süneklik özelliklerini geliştirmeyi hedeflemektedir. Ancak akma

gerilimi; sertlik, mukavemet ve deformasyon sertleşmesi, gibi mekanik özelliklere benzememektedir. Demir alüminitlerin kuru abrasiv aşınma oranı B2 veya D0₃ yapısına çok fazla bağlı olmamakla birlikte D0₃ yapısı ile Fe₃Al, B2 yapısından daha düşük aşınma oranına sahiptir. Ayrıca, ortam sıcaklığında demir alüminidlerin zayıf sünekliğinin başlıca sebebi havadaki nemin meydana getirdiği lokal gevrekleşmedir. Yapılan çalışmalarda demir alüminid içerisindeki mevcut kromun, yüzeyde elektrokimyasal olarak film oluşturması nedeniyle hidrojen gevrekleşmesini azalttığı tespit edilmiştir [46].

Fe-(25-28)Al alaşımları %3-5 Cr ile alaşımlandırıldığında sünekliğin yanı sıra işlenebilirlikte artmaktadır. Krom HMK demirde iyi çözünür ve krom atomları demir alt kafeslerine yerleşir ve en yakın komşu olarak alüminyum tercih ederler, antifaz domain sınır enerjilerindeki azalmadan dolayı dislokasyon hareketliliği artmakta ve böylece Fe₃Al'un kendine özgü sünekliği gelişmektedir. Krom (% 10-15 Cr için) To değerini önemli oranda etkilemez; ancak, sertliği ve Tc değerini azaltır ve su verilmiş (Fe,Cr)₃Al alaşımlarında A2-D0₃ dönüşümünü bir miktar arttırmaktadır. 1000 °C'de su verilmiş Fe-25Al-(15 ve 25)Cr alaşımlarının boşluk yoğunluğu, Fe-26Al'dan üç kat daha düşüktür. Krom, çeliklerde karbür yapıcı elementtir ama Ti, Nb, Ta veya Zr kadar güçlü değildir. Krom karbürler yaklaşık 927 °C üzerinde çözünebilir, ve bir miktar karbon ısıtılardan sonra katı çözültide kalmaktadır [56].

Kromun mukavemete hemen hemen hiç etkisi yoktur, hatta küçük oranda mukavemeti azalttığı bulunmuştur [53,57]. Demir alüminidlere kromun yanında C, Zr ve Ce gibi elementlerle mikroalaşımlama yapılarak bu olumsuzlukların ortadan kaldırıldığı bildirilmiştir [57].

4.2.2. Titanyum

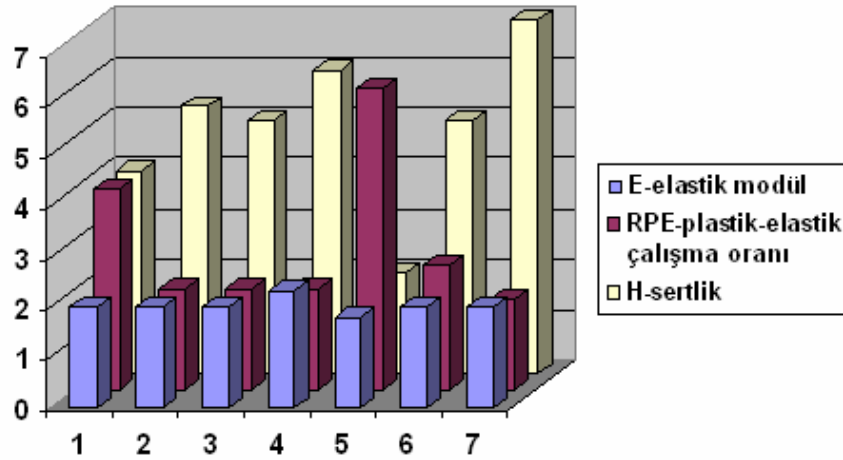
FeAl intermetalik bileşiği içerisinde alaşım elementi olarak bulunan Ti, güçlü karbür yapıcı elementtir. Ti, FeAl bileşiği için To(D0₃-B2 dönüşüm sıcaklığı) sıcaklığı yükselerek L2₁ düzenine yönelme eğilimine neden olmaktadır. Eğer

Fe-Al içerisindeki Ti yoğunluğu belirli düzeyin üzerine çıkarsa $(Fe,Al)_2Ti$ çökmesi meydana gelmektedir [56].

Fe-Al-Ti alaşımlarının farklı bileşimlerinde yapılan incelemelerde elastik modül yaklaşık 200 Gpa olarak tespit edilmiştir. Sertlik ise alaşımların bileşimleri ile değişmektedir ve tek fazlı Fe_2AlTi alaşımı için en düşük değerdedir. Bu alaşımlar en yüksek plastik-elastik çalışma oranı (RPE) sergilemektedir. Tek fazlı alaşımlardaki daha düşük sertlik, oda sıcaklığında akma gerilmesine yansımaktadır. Akma gerilmesindeki artışın benzeri DO_3 yapısı ile iki fazlı Fe_3Al alaşımlarında gözlenmektedir. Diğer alaşımlarda, test sıcaklığının artmasıyla birlikte akma gerilmesinde düşme gözlemlenmekte ve böylece oda sıcaklığında daha yüksek akma gerilmesi elde edilmektedir. Tüm bu alaşımlar $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çok düşük akma gerilmesi sergilemektedir ($\leq 50\text{ MPa}$). Tablo 4.2'de FeAl+Ti intermetalik bileşiklerinin bileşim oranları ve mevcut fazları verilmiştir. Şekil 4.1'de FeAl+Ti intermetalik bileşiklerinin, bileşim oranına bağlı olarak oda sıcaklığındaki elasite modül(E), plastik-elastik çalışma oranı(RPE) ve sertlik(H) değerleri gösterilmiştir. Sertlik ve oda sıcaklığı akma gerilmesi arasındaki bağıntıya göre sertliği daha yüksek alaşımlar, daha yüksek akma gerilmesi sergilemektedir. Eğer alaşımlarda iki veya daha fazla faz mevcut ise mukavemette önemli oranda artış tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda elastiklik artmaktadır. α -Fe fazı içermeyen alaşımlar çok gevrek ve tamamen Fe_2Ti ve Fe_2AlTi intermetalığı oluşmaktadır [60].

Tablo 4.2. Fe-Al-Ti alaşımlarının alaşım bileşimleri ve mevcut fazları [60]

Alaşım No	Alaşım Bileşimi	Mevcut Fazı
1	Fe-%10Al-%10Ti	α +Fe ₂ Ti
2	Fe-%10Al-%20Ti	α +Fe ₂ Ti
3	Fe-%15Al-%15Ti	α +Fe ₂ Ti+Fe ₂ AlTi
4	Fe-%15Al-%20Ti	α +Fe ₂ Ti+Fe ₂ AlTi
5	Fe-%27.5Al-%15Ti	Fe ₂ AlTi
6	Fe-%27.5Al-%25Ti	Fe ₂ Al+Fe ₂ AlTi
7	Fe-%27.5Al-%30Ti	Fe ₂ Al+Fe ₂ AlTi



Şekil 4.1. Fe-Al-Ti alaşımlarının oda sıcaklığındaki bazı mekanik özellikleri [60]

4.2.3. Zirkonyum

Zr, FeAl intermetalikleri için güçlü karbür yapıcı elementtir. Zr, sistem içerisinde düşük çözünürlüğe sahiptir. Eğer Fe-Al içerisindeki Zr yoğunluğu belirli düzeyin üzerine çıkarsa Fe-Al-Zr alaşımlarında Laves ($Zr_2(FeAl)$) fazı çökmesi meydana gelmektedir [56].

Zirkonyumun % 1'in üzerinde sisteme ilave edilmesi durumunda, yorulma çatlağı büyümesine neden olmakta, ancak süneklik üzerinde olumlu etki oluşturmaktadır. Zr'un bu pozitif etkisi, zengin zirkonyum çökeltisi sayesinde hidrojen absorpsiyonunun engellenmesi ve tane sınırı mukavemetinin gelişmesi ile açıklanmaktadır. Zr'ca zengin çökeltilerin oluşması, Zr-C oranına bağlıdır [51].

4.2.4. Niobyum

FeAl bileşiğine ilave metal olarak katılan Nb güçlü karbür oluşturunucudur; Nb, Fe-Al için $To(D0_3-B2)$ dönüşümü sıcaklığını arttırır, Nb, Fe-Al intermetalik bileşiklerinde düşük çözünürlüğe sahiptir [56].

4.2.5. Mangan

Mangan, $(Fe,Mn)_3Al$ alaşımında Tc sıcaklık değerini azaltır ve To sıcaklık değerini küçük miktarda artmakta ve çok zayıf karbür yapıcı elementtir. Fe-27Al'da Mn atomlarının difüzyonu için aktivasyon enerjisi Fe-25Al'da alüminyumun kendi kendine difüzyonu için aktivasyon enerjisine yakındır [56].

4.2.6. Germanyum

Fe-Al-Ge alaşımlarında $D0_3$ düzeni oluşan demirde Al ve Ge atomları arasında itici bir etkileşim meydana gelmekte ve To değeri artmaktadır. Alaşımlardaki Ge içeriği, analiz tekniklerindeki sınırlamalardan dolayı sadece % 2 doğruluk oranında belirlenmektedir [56].

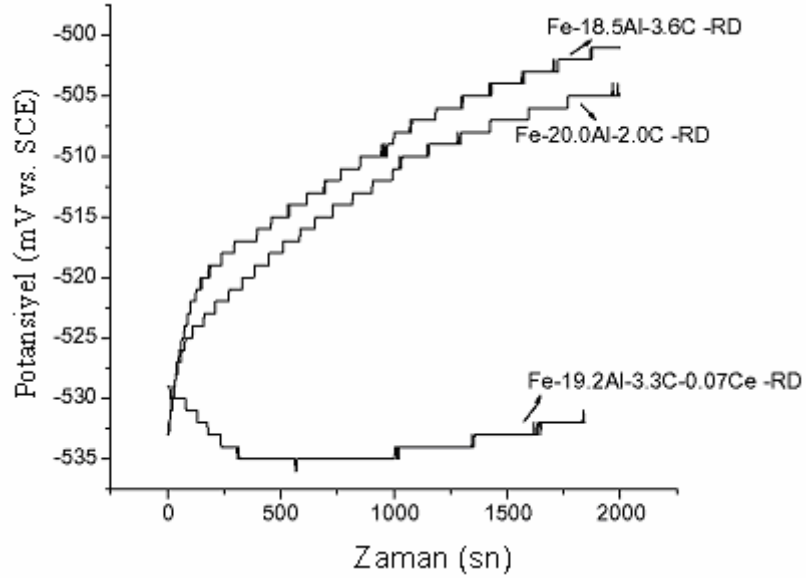
4.2.7. Silisyum

Silisyum, $Fe_3(Al,Si)$ 'da $D0_3$ düzenini oluşturur; $D0_3$ 'den B2'ye ve B2'den A2'ye dönüşüm sıcaklığını arttırmaktadır. $D0_3$ kafes parametreleri düşerken, $Fe_3(Al,Si)$ sisteminde Al yerine Si kullanılırsa sertlik artmaktadır [56].

4.2.8. Seryum

Yapılan çalışmalar, Cr ile alaşımlandırılmış demir alüminitlere küçük miktarda Ce eklenmesinin, ortam sıcaklıklarındaki sünekliği ve mukavemeti geliştirdiğini; 600 °C civarındaki sürünme direncini ve akma gerilmesi özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir. Ayrıca, Ce eklenerek daha ince tane boyutu elde edilmektedir. FeAl+C bileşimine Ce eklenmesi durumunda bileşimin serbest korozyon potansiyeli incelendiğinde korozyon oranının, karbonla alaşımlandırılmış diğer alüminidlerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Şekil

4.2’de farklı bileşimdeki FeAl+C ve FeAl+C+Ce bileşiminin 0,25mol/H₂SO₄ ortamındaki serbest enerji potansiyeli verilmiştir [52].



Şekil 4.2. Farklı bileşimdeki FeAl+C ve FeAl+C+Ce bileşiminin 0,25mol/H₂SO₄ ortamındaki serbest enerji potansiyeli [52]

4.2.9. Karbon

Fe₃Al alaşımının karbon ile alaşımlandırılmasıyla Fe₃AlC gibi ikinci bir faz oluşmakta ve böylece yüksek sıcaklık mukavemeti geliştirilmektedir. Ayrıca, Fe₃Al-Fe₃AlC dual fazında hidrojen gevrekleşmesi, tek fazlı Fe₃Al alaşımından daha düşüktür [50].

Demir alüminidler genellikle çok düşük (%0,01) karbon ihtiva ederler;çünkü karbon bilindiği gibi gevrek bir alaşımdır. Ancak son yıllarda yapılan araştırmalar, Fe-26Al alaşımlarına % 0,6 ile 2 oranında karbonun oda sıcaklığı mukavemetini önemli miktarda arttırdığını göstermektedir. Oda sıcaklığındaki akma mukavemetinin artması, hem karbon ile katı çözelti sertleşmesine hem de

$Fe_3AlC_{0,5}$ çökmesi nedeniyle meydana gelen çökme sertleşmesine bağlanmaktadır [61].

4.2.10. Bor

Demir alüminidlerde boşluk konsantrasyonu, alüminyum içeriğinin artması ile artmaktadır. Demir alüminidlere üçüncü alaşım elementi eklenerek yapılan çalışmalarda, boşluklar nedeniyle sertlik azalabilir; bu etki alaşım elementlerine ve onların atomik bileşimlerine bağlıdır. Küçük miktarda bor ilavesi tane sınırı mukavemetini arttırmaktadır. Bor ilave edilen FeAl alaşımlarının oda sıcaklığındaki akma mukavemeti artmaktadır [62–65].

Yapılan çalışmalar, FeAl intermetalik bileşiklerine at. % 0,78 bor ilave edilmesinin, bu alaşımların oda sıcaklığı kırılma modunu taneler arası kırılmadan, tane içi kırılmaya değiştirdiğini, tane sınırlarında mukavemeti arttırdığını göstermiştir. Bu duruma rağmen, bor içeren alaşımlar, oda sıcaklığında gevrek karakter sergilemektedir. Süneklikten gevrekliğe geçiş sıcaklığında küçük oranda azalma gözlenmiştir. Ayrıca bor ilavesiyle alaşımların mukavemetinde önemli oranda artış tespit edilmiştir [67]. Demir alüminidlere at. % 0,05 bor ilave edilip, mikroyapısı incelendiğinde, iri taneli ve uniform dağılımlı bir yapı gözlenmiştir [66].

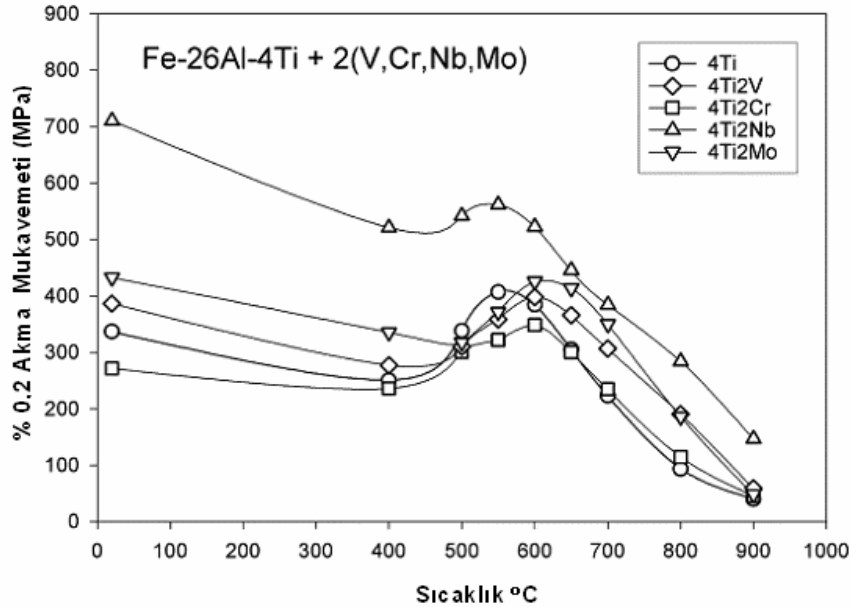
4.2.11. Birden fazla alaşım elementi ilavesi

4.2.11.1. Fe-Al-Ti intermetalik alaşımlarına V, Cr, Nb ve Mo ilavesi

Nb eklenen alaşımlarda Laves fazı çökmesi, üçlü Fe-Al-Ti alaşımı ile karşılaştırıldığında, mukavemetin önemli miktarda arttığı görülürken diğer eklenen alaşımlarda bu etkinin daha az olduğunu gözlemlenmektedir. Bazı üçlü ve dördü alaşımların oda sıcaklığında ölçülen akma gerilmesinin ikili Fe-26Al alaşımından daha küçük olduğu görülür, bunun sebebinin Ti eklenmesi ile katı

çözelti yumuşamasının meydana gelmesi olduğu düşünülür. Cr, Mo ve V içeren Fe-26Al-4Ti alaşımları için 550 - 600 °C sıcaklık aralığında akma gerilmesi maksimum değerdedir. Bu durum Nb içeren alaşımlarda gözlenmemektedir.

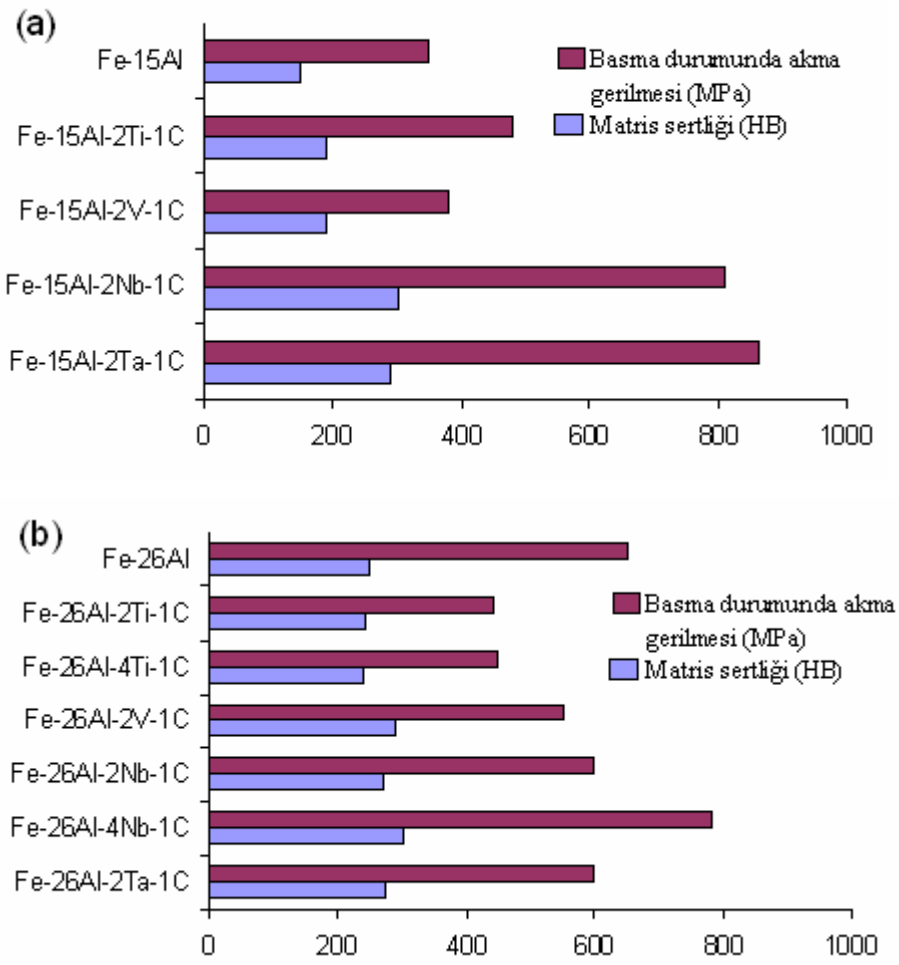
Fe-26Al-4Ti alaşımlarına alaşım elementi olarak Nb eklenmesi üçlü Fe-26Al-4Ti alaşımlarıyla karşılaştırıldığında mukavemetin Nb miktarı ile doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Buna sebep olarak, matriste dağılan Nb sebebiyle katı çözelti sertleşmesi ve Laves fazı nedeniyle çökeltme sertleşmesinin etkisi gösterilmektedir. Fe-26Al-4Ti alaşımına krom ilave edilmesi, $D0_3 \leftrightarrow B2$ dönüşüm sıcaklığına önemli bir etki yapmazken alaşım elementi olarak V ilave edilmesi durumunda %34 kritik sıcaklık artışı, Mo ilave edilmesi durumunda ise % 36 oranında artış tespit edilmiştir. Şekil 4.3'te Fe-26Al-4Ti alaşımlarına % 2 V, Cr, Nb ve Mo ilavesinin % 0,2 akma gerilmesine etkisi gösterilmektedir. Ti veya Nb, Fe-26Al alaşımının $D0_3 \leftrightarrow B2$ dönüşüm sıcaklığını önemli oranda arttırmaktadır. Ti için bu artış % 57 civarındadır. Literatürde $\Delta T_c = \% 58-63$ değerleri mükemmel kabul edilir. Bu değer, Fe-26Al içindeki %5 Nb için $\Delta T_c = \% 31$ civarındadır [47].



Şekil 4.3. Fe-26Al-4Ti alaşımlarına % 2 V, Cr, Nb ve Mo ilavesinin % 0,2 akma gerilimine etkisi [47]

4.2.11.2. Fe-Al-C intermetalik alaşımlarına V, Ti, Nb ve Ta ilavesi

Alaşım elementi olarak Fe-26Al(Fe_3Al) alaşımına katılan Nb, V veya Ta ikili Fe-26Al alaşımlarıyla karşılaştırıldığında daha yüksek sertlik sergilemektedir, ancak Ti bu bileşime ilave edildiğinde sertlik değerlerinde azalma gözlenmiştir. Şekil 4.4'te Fe-15Al esaslı ve Fe-26Al esaslı alaşımlara ilave edilen alaşım elementlerinin oda sıcaklığındaki Brinell sertlik ve basmadaki akma mukavemeti değerlerine etkisi verilmektedir. Ti ve V ile alaşımlandırılan Fe-15Al için basmada akma gerilimi ve sertlik arasında iyi bir oran olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan Fe-15Al-2Nb-1C alaşımı, Fe-15Al-2Ta-1C alaşımı ile karşılaştırıldığında daha yüksek sertlik ve daha düşük akma gerilimi sergilemektedir. Birçok Fe-26Al bazlı alaşımın matris sertlik değeri, basmadaki akma gerilimi değerleri ile arasında ilişki yoktur. Fe-26Al-4Nb-1C alaşımı dışında, tüm diğer Fe-26Al bazlı alaşımlar, basmada ikili Fe-26Al alaşımından daha düşük akma gerilimi sergilemektedir. Nb ve Ta içeren Fe-26Al esaslı alaşımların mühendislik gerilme-genleme eğrileri incelendiğinde diğer alaşım elementlerine göre en yüksek etkiyi gösterdiği görülmektedir [53].



Şekil 4.4. (a) Fe-15Al esaslı ve (b) Fe-26Al esaslı alaşımlar için oda sıcaklığındaki Brinell sertlik ve basmadaki akma mukavemeti [53]

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Giriş

İntermetalik bileşikler, yüksek sıcaklıkta kimyasal ve mekanik kararlılık gerektiren çeşitli uygulamalar için geliştirilmiş malzemelerdir. İntermetalikler içinde, alüminyum içerikli malzemeler yani alüminidler, yüksek ergime noktasına, iyi korozyon direncine, yüksek mukavemete ve nispeten düşük yoğunluğa sahip malzemeler olup, yüksek sıcaklık uygulamaları için ticari süperalaşım ve çelikler gibi daha yoğun yapısal malzemelere alternatif olarak düşünülmektedir. Bu tip alaşımların içinde yer alan demir alüminidler bilinen özelliklerinin yanı sıra düşük malzeme maliyeti ile ilgi uyandırmaktadır [3,6,23,25].

Fe-Al ikili faz diyagramının demirce zengin kısmında bulunan FeAl ve Fe₃Al, sistemin en kararlı yapıları olup fiziksel, ısıl, elektriksel ve mekanik yönden çekici özelliklere sahiptirler [1,2]. Alüminidler için döküm, mekanik alaşımlama, ekstrüzyon ve toz metalurjisi gibi kapsamlı ve çok sayıda yöntem kullanılmaktadır [6]. Bu malzemelerin işlenmeleri ve şekillendirilmeleri sahip oldukları gevrek karakterlerinden dolayı oldukça problemlidir. Demir alüminidler için üretimine imkan veren ve toz metalurjisine alternatif bir yaklaşım olan yanma sentezi az miktarda malzeme ve makine kullanımına, ikincil deformasyon işlemine gerek duyulmamasına, nihai şekil üretimine ve üründe mikroyapı kontrolüne imkan vermektedir [25]. Yanma sentezinin başlıca özelliği ekzotermik reaksiyonlar boyunca açığa çıkan ısı oluşumuyla elde edilen yüksek yanma sıcaklığı için çok kısa zaman gerektirmesidir ve geleneksel yöntemlere kıyasla düşük enerji ihtiyacı, üretim cihazlarının basitliği, özellikle reaksiyon kalıbına ihtiyacın olmaması gibi geleneksel metotlardan farklı avantajlara sahip

olması teknolojik anlamda malzeme üretimi için bu metodu oldukça cazip hale getirmiştir [8].

Bu çalışmada, FeAl ve FeAl-B intermetalik malzemeleri, basınç destekli yanma sentezi ile üretilmiştir. Bu malzemelere ağırlıkça % 1, 4, 7, 10 oranlarında bor ilave edilerek malzeme özelliklerine etkisi incelenmiştir. Başlangıç tozların DSC analizleri ile ekzotermik sıcaklıkları ve kalorifik değerleri belirlenmiştir. Malzemelerin mikroyapıları optik ve elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. Elde edile farklı faz yapıları XRD ve noktasal EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. Üretilen malzemelerin Archimed prensibi ile yoğunlukları ve mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak sertlik değerleri ölçülmüştür.

5.2. Deneysel Çalışmalar

5.2.1. Kullanılan tozlar

Deneyslerde genel özellikleri Tablo 5.1’de verilen demir, alüminyum ve bor tozları kullanılmıştır. Demir ve alüminyum tozu Goodfellow Cambridge Ltd. (İngiltere) ve bor tozu Marmara Metal Mamülleri San.Tic Ltd. şirketlerinden temin edilmiştir. Deneyslerde kullanılan tozların özellikleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Kullanılan tozların genel özellikleri [68]

	Demir	Alüminyum			Bor
Atomik Özellikler					
Atomik Numara	26	13			5
Atomik Çap (nm)	0,128	0,143			0,097
Atomik ağırlık (δ /mol)	55,847	26,98154			10,81
Kristal Yapı	HMK	YMK			Tetragonal
Valans	2,3,4,6	3			3
Elektriksel Özellikler					
Elektriksel Özdirenc (μ Ohmcm)	10,1 (20 °C)	2,67 (20 °C)			1.8×10^{12} (27 °C)
Mekanik Özellikleri					
Malzeme şartları					
		yumuşak	sert	polikristal	
Bulk Modülü (GPa)	169,8	-	-	75,2	
Sertlik (HV)	4-5	21	35-48	-	9,5
Poisson Oranı	0,293	-	-	0,345	
Elastik Modülü (GPa)	211,4	-	-	70,6	441
Çekme Mukavemeti (MPa)	180-210	50-90	130-195	-	1580-2410
Akma Mukavemeti (MPa)	120-150	10-35	110-170	-	
Fiziksel Özellikleri					
Kaynama Noktası (°C)	2750	2467			3700
Yoğunluk (g/cm^3)	7,87 (20°C)	2,7 (20°C)			2,34-2,37 (20°C)
Ergime Noktası (°C)	1535	660,4			2180
Termal özellikleri					
Termal genişleme Katsayısı ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	12,1 (0-100 °C)	23,5 (0-100 °C)			8,3 (0-100 °C)
Buharlaşma Gizli Isısı (J/g)	6095	10800			35000
Ergime Isısı (J/g)	272	388			2090
Spesifik Isı (J/K kg)	444 (25 °C)	900 (25 °C)			1030 (25 °C)
Termal İletkenlik (W/m K)	80,4 (0-100°C)	237 (0-100°C)			

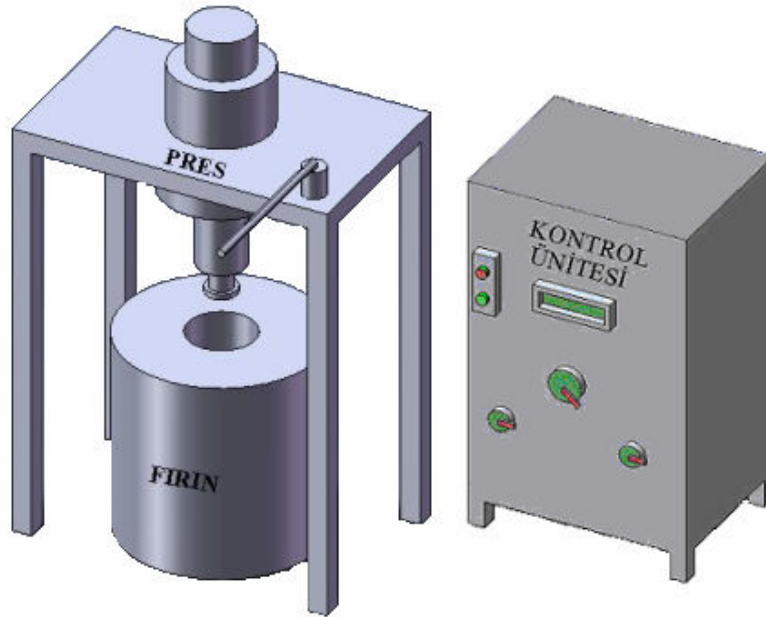
Tablo 5.2. Deneylede kullanılan tozlar

Malzeme	Safılık (%)	Toz Boyutu (μ m)	Bileşim (%)
Demir	% 99.9	1-9	-
Alüminyum	% 99	15	-
Ferro bor	% 18 B	< 38	71 Fe, 0.2 Al, 0.39 C, 0.99Si, 0.04 diğerleri

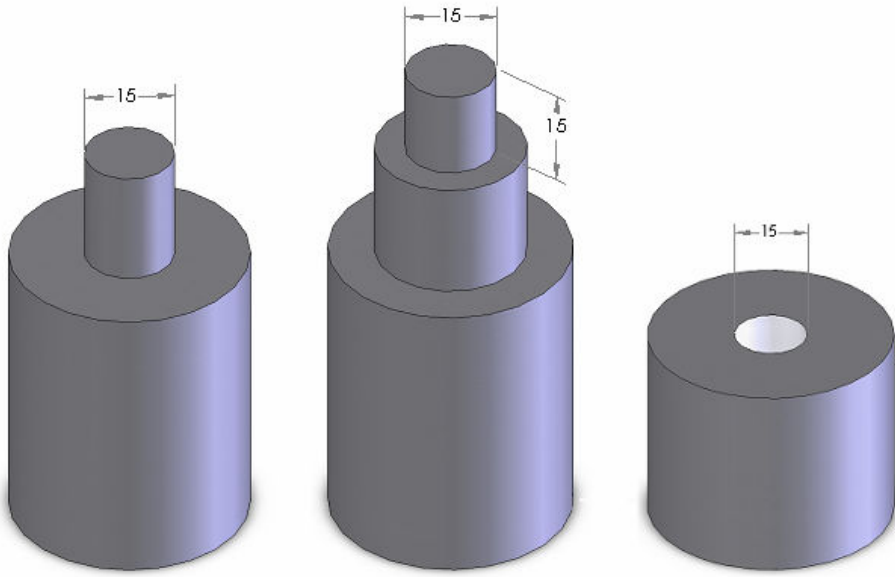
5.2.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Numunelerin şekillendirilmesi ve yanma sentezi işlemi sırasında basınç uygulamak amacıyla 600 kg/cm^2 'ye kadar basınç uygulayabilen tek eksenli hidrolik pres ile birlikte numunelerin sentezlenmesi için gerekli olan sıcaklığa kadar ısıtmak amacıyla atmosfer ve ısıtma hızı kontrollü fırın (maksimum 1200°C) kullanılmıştır. Deney düzeneği şematik olarak Şekil 5.1'de verilmiştir.

Numunelerin üretiminde boyutları Şekil 5.2'de verilen DIN 2365 sıcak iş çeliğinden imal edilmiş kalıplar kullanılmıştır. (DIN 2365: 0.31 C, 0.30 Si, 0.35 Mn, 2.90 Cr, 2.80 Mo, 0.50 V)



Şekil 5.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 5.2. Numunelerin üretiminde kullanılan kalıpların geometrik şekli ve boyutları

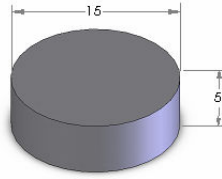
5.3. Demir Alüminidlerin Üretimi

Bileşimleri ve özellikleri Tablo 5.2’de verilen demir, alüminyum ve ferro bor tozları, Tablo 5.3’de verilen oranlarda Fe-Al faz diyagramından (Şekil 2.2) faydalanılarak belirlenen bileşime uygun karışımlar hazırlanmıştır.

Hazırlanan toz karışımlar, yüzey pürüzlülüğü en aza indirgenmiş kalıplar içerisine yerleştirilerek 150 MPa basınçta preslenmiştir. Preslenen numuneler, optimum numune üretim şartlarını belirlemek amacıyla, yanma sentezi işlemi için DSC ile belirlenen ekzotermik sıcaklıkta farklı süreyle (0, 5, 30, 60 dk) bekletildikten sonra fırından çıkartılmış ve havada soğutulmuştur. Elde edilen numuneler optik mikroskop ile mikroyapısal olarak ve x-ışınları difraktometrik analizi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda çok fazlı yapıların varlığı tespit edilmiştir. Bunun üzerine numuneler, 1050 °C’ye kadar basınç altında ısıtılmış ve alınan analizler tekrarlanmıştır. Böylece, istenilen stokiometriye sahip numunelerin elde edildiği tespit edilmiştir. Çalışmalar sonucunda 1050 °C sıcaklık ve 60 dakika süre optimum şart olarak belirlenerek Şekil 5.3’de şekil ve boyutları verilen numunelerin üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.3. Toz karışımlarının kompozisyonları

Malzeme	Fe-Al oranı (at. %)	Bor (ağ.%)
FeAl	1:1	0
FeAl+ağ. % 1B	1:1	1
FeAl+ağ. % 4B	1:1	4
FeAl+ağ. % 7B	1:1	7
FeAl+ağ. % 10B	1:1	10



Şekil 5.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin şekil ve boyutları

5.4. 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. Optik mikroskop çalışmaları için numune mikroyapıları, CH₃COOH (%50) + HNO₃ (%30) + HCl (%20) bileşimi şeklinde hazırlanan çözelti ile dağlanarak açığa çıkarılmıştır. Hazırlanan numunelerin mikroyapı incelemeleri NIKON ECLIPSE L150 marka optik mikroskop ile gerçekleştirilmiştir.

5.5. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Üretilen numunelerde elde edilen fazların tespiti için RİGAKU D MAX 2200 PC marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Analiz sırasında CuK_α (λ=1,5418°A) ışın demetleri kullanılarak oluşan intermetalik bileşiklerin tespitinde ASTM kartlarından yararlanılmıştır.

5.6. Taramalı Elektron Mikrokobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemesi

Bor ilave edilmiş ve edilmemiş 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.

5.7. Mikrosertlik ölçümleri

5 Farklı bileşimlerde üretilen numunelerin sertlik ölçümleri, metalografik olarak hazırlandıktan sonra FUTURE TECH. FM 700 marka mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak 50 N yük altında gerçekleştirilmiştir. Sertlik değerleri 6 ayrı ölçümün ortalaması alınarak tespit edilmiştir.

5.8. Yoğunluk Ölçümleri

Numunelerin yoğunluk ölçümleri, suyun kaldırma kuvvet prensibi kullanılarak GEC AVERY marka yoğunluk ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Bu yöntemde numunenin saf su içindeki ve kuru ağırlığı ayrıca ölçüm yapılan suyun sıcaklığı tespit edilir ve Eşitlik 5.1'de verilen formül kullanılarak numunelerin yoğunlukları (ρ) hesaplanmıştır.

$$\rho = W_k / [(W_k - W_s) / d_s] \quad (5.1)$$

ρ = bulk yoğunluk, gr/cm³

W_k = numunenin kuru ağırlığı, gr

W_s = numunenin saf su içindeki ağırlığı, gr

d_s = suyun yoğunluğu, gr/cm³

$$\% N.Y = (\rho / d_T) 100 \quad (5.2)$$

N.Y = nispi yoğunluk, d_T = teorik yoğunluk

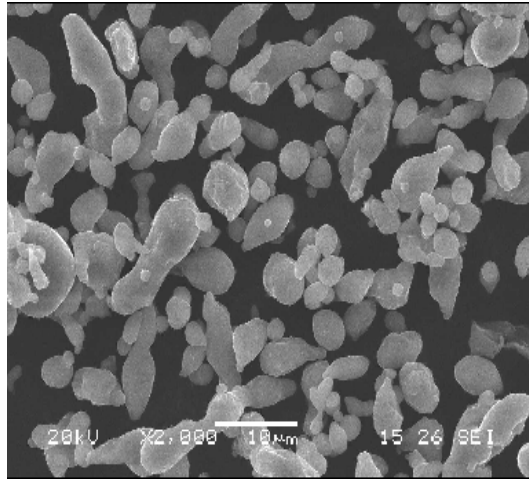
5.9. DSC Analizleri

Farklı bileşimlerde hazırlanmış karışımların DSC analizleri, ekzotermik ve endotermik reaksiyon sıcaklıklarının tespiti için azot ortamında 1000°C sıcaklığa kadar 10°C/dak ısıtma hızında TA SDT Q600 model DSC cihazı ile yapılmıştır.

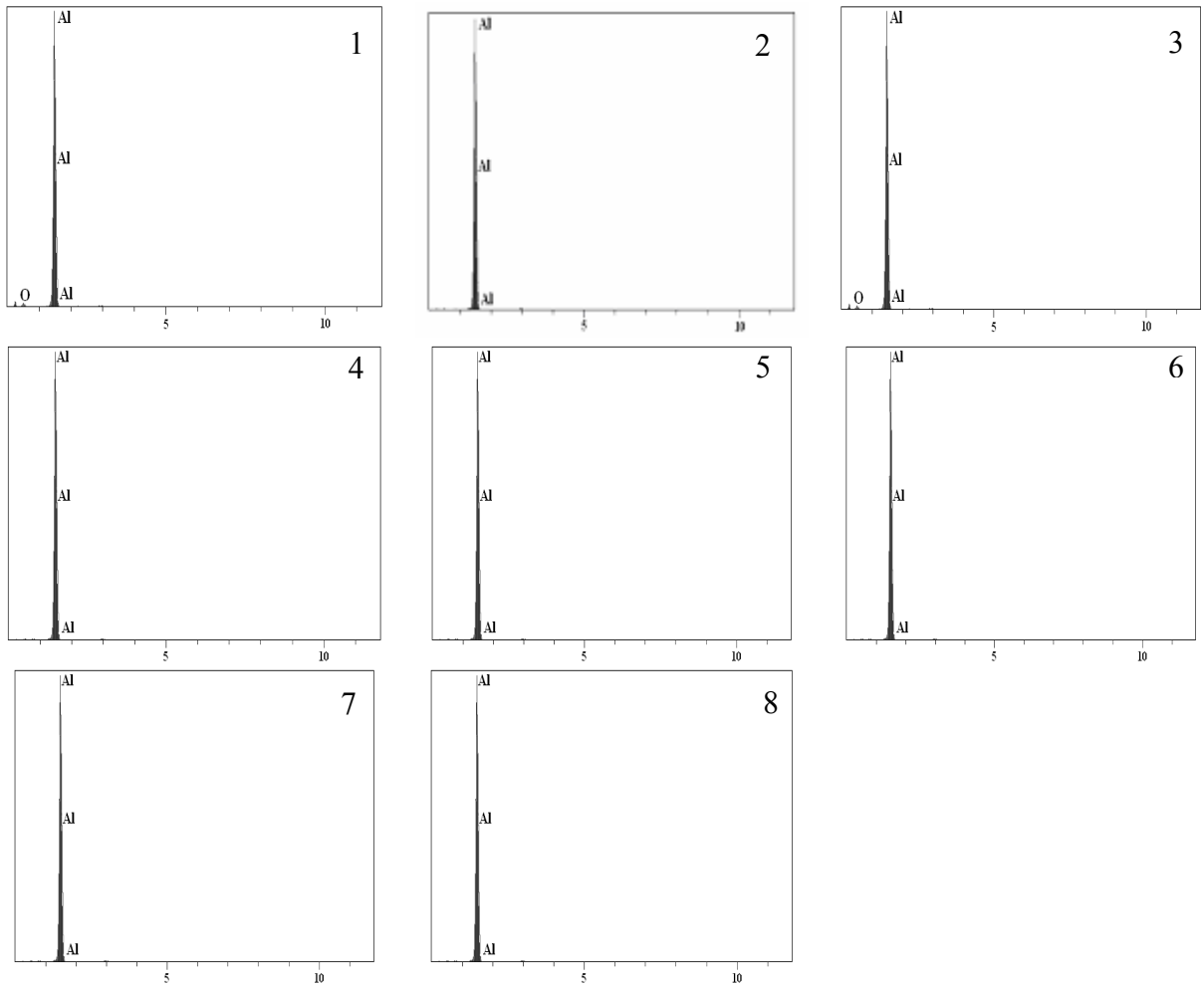
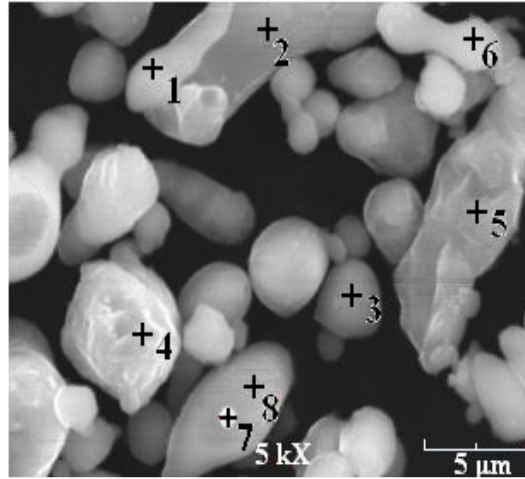
BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

6.1. Kullanılan Tozların Özelliklerinin İncelenmesi

Numune üretiminde özellikleri Tablo 5.2’de verilen metalik 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 incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre atomizasyon yöntemi ile üretilen alüminyum tozu genel olarak küresel forma yakın olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.1). 8 farklı noktadan alınan EDS analizine göre sadece iki noktada çok az oranda oksijen tespit edilmiştir (Şekil 6.2).

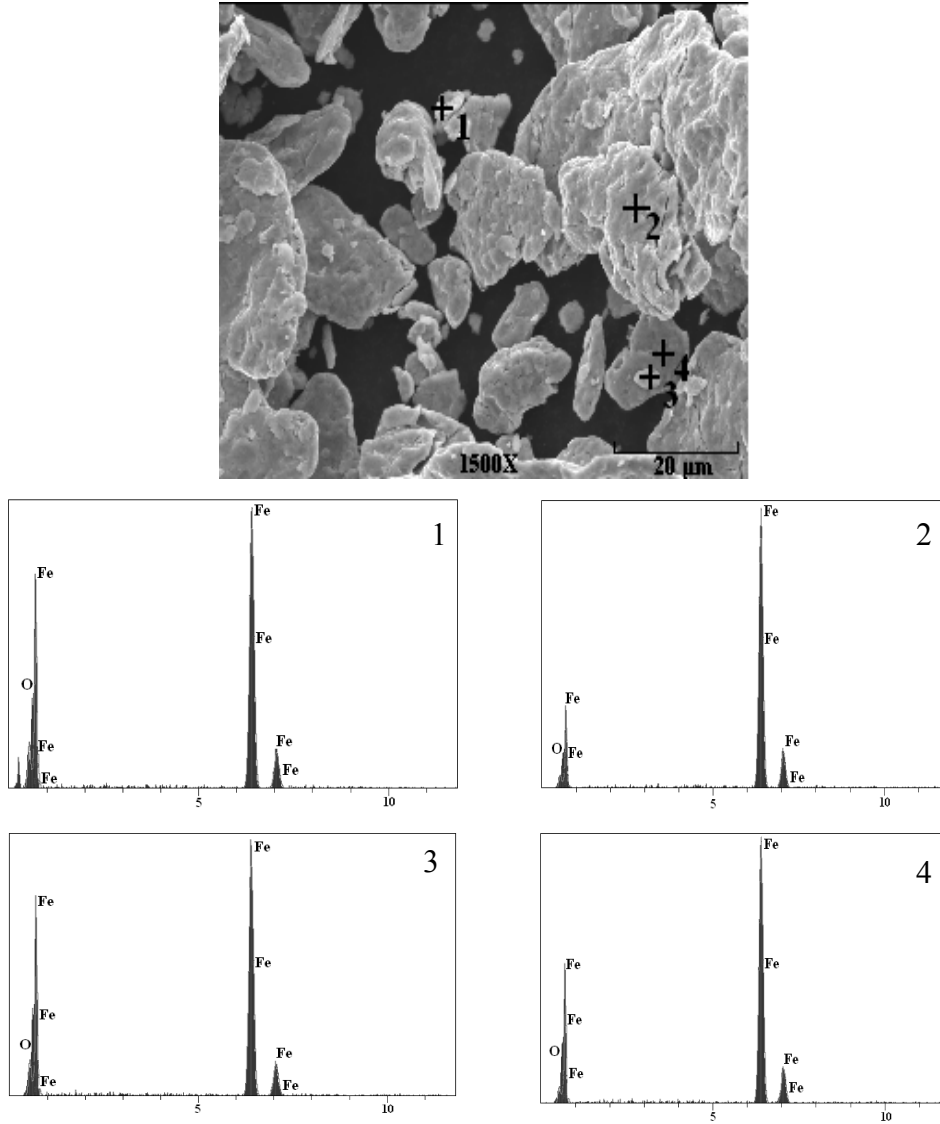


Şekil 6.1. Alüminyum tozunun SEM Mikroyapı



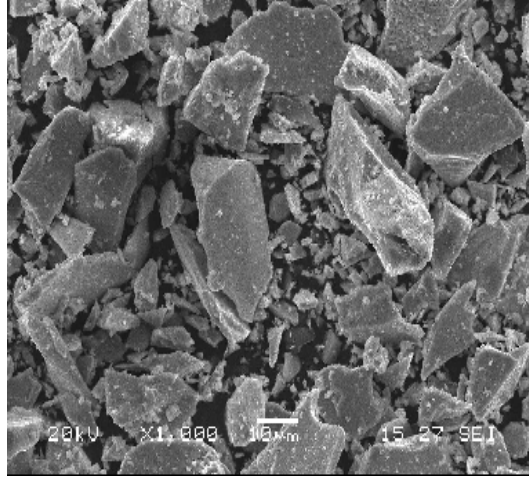
Şekil 6.2. Alüminyum tozunun EDS analizi

Demir tozunun SEM-EDS analizi Şekil 6.3'de verilmiştir. Metalik tozun flake şeklinde olduğu ve farklı noktalardan alınan EDS analizlerine göre ortalama %9 oranında oksijen içerdiği tespit edilmiştir.



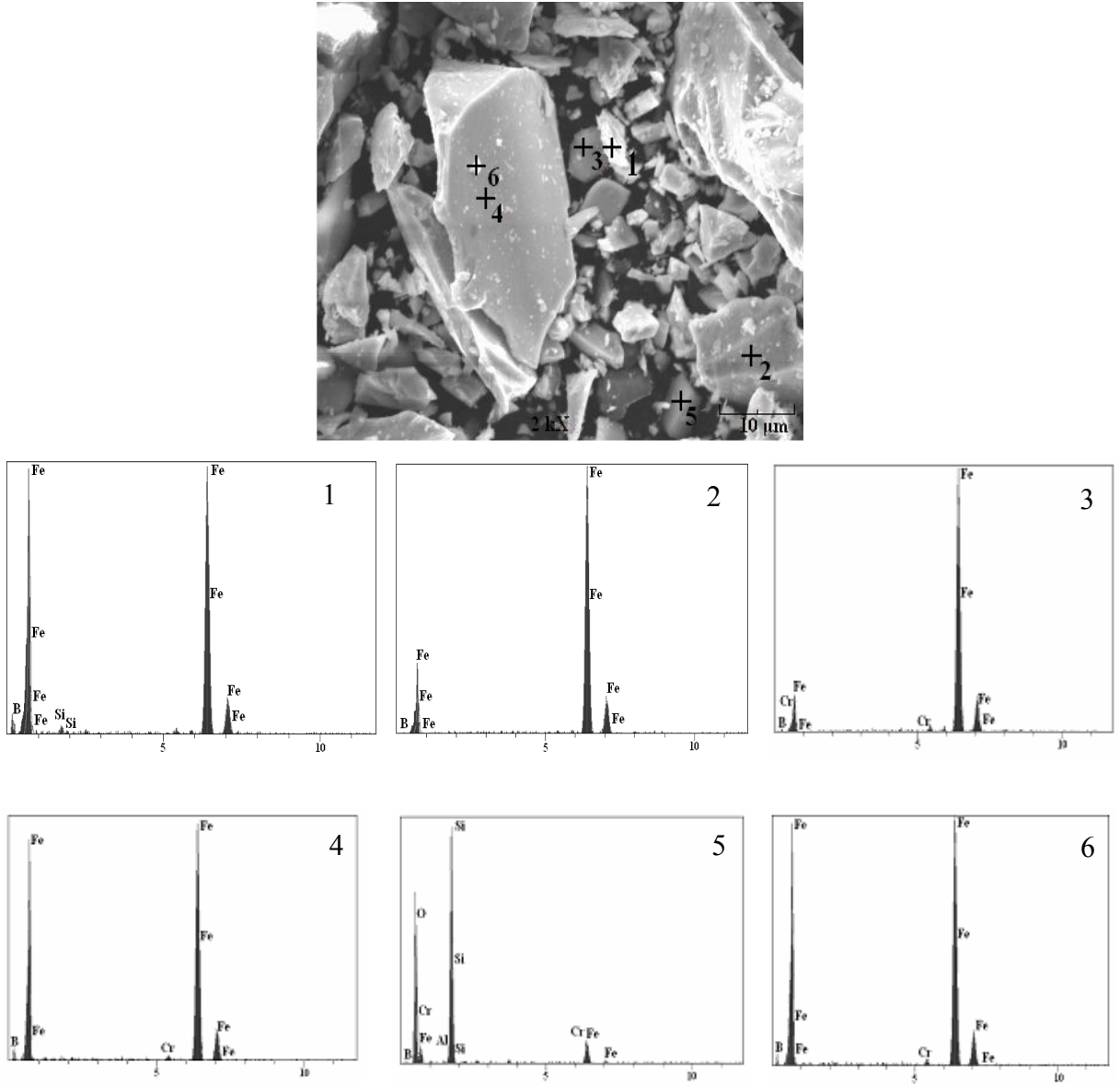
Şekil 6.3. Demir tozunun EDS analizi

Yurt içi piyasadan temin edilen ve bor kaynağı olarak kullanılan ferro bor tozunun SEM mikroyapı görüntüsü Şekil 6.4'de görülmektedir. Şekilden ferro borun mekanik olarak öğütüldüğü ve farklı boyutlarda keskin köşeli toz partikülleri içerdiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.4. Ferro bor tozunun SEM Mikroyapı

Ferro bor tozunun EDS analizi Şekil 6.5’de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre firma tarafından verilen kimyasal kompozisyona uygun olarak eser oranda farklı metalleri içerdiği ve borun EDS analizde tespit edilememesi nedeniyle yüksek oranda (ör: %100) demir içeriği şeklinde olduğu belirlenmiştir.

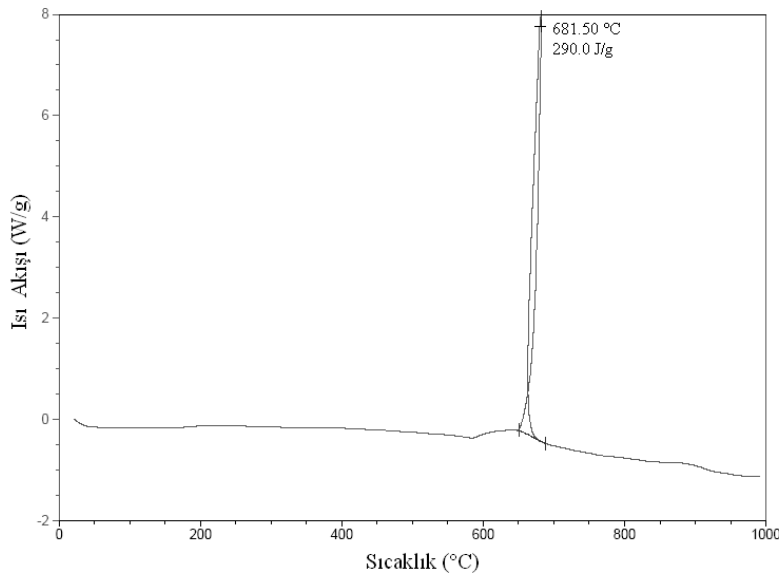


Şekil 6.5. Ferro bor tozunun EDS analizi

6.2. DSC Analizi

FeAl intermetalik malzemenin üretimi için seçilen yanma sentezi yöntemi, uygun toz kompozisyonunun ekzotermik reaksiyonu sonucu açığa çıkan enerjinin malzeme üretiminde kullanılması esasına dayanmaktadır ve işlem, yeterli enerji açığa çıkması yani kuvvetli ekzotermiklik durumunda ekzotermik reaksiyonunun gerçekleştiği sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Ancak zayıf ekzotermiklik durumunda veya

ortamdan ısı kaybı söz konusu olduğu durumlarda daha yüksek sıcaklıklarda ilave ısı işleme ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle Fe-Al faz diyagramından (Şekil 2.2) faydalanılarak belirlenen ve Tablo 5.3'te bileşimi verilen toz karışımının ekzotermik sıcaklığının belirlenmesi için DSC analiz tekniği kullanılmıştır. DSC analizi, koruyucu atmosfer olarak kullanılan azot ortamında 10°C/dak ısıtma hızında 1000°C'ye kadar yapılmıştır. Stokiometrik toz karışımının DSC diyagramı Şekil 6.6'da görülmektedir.



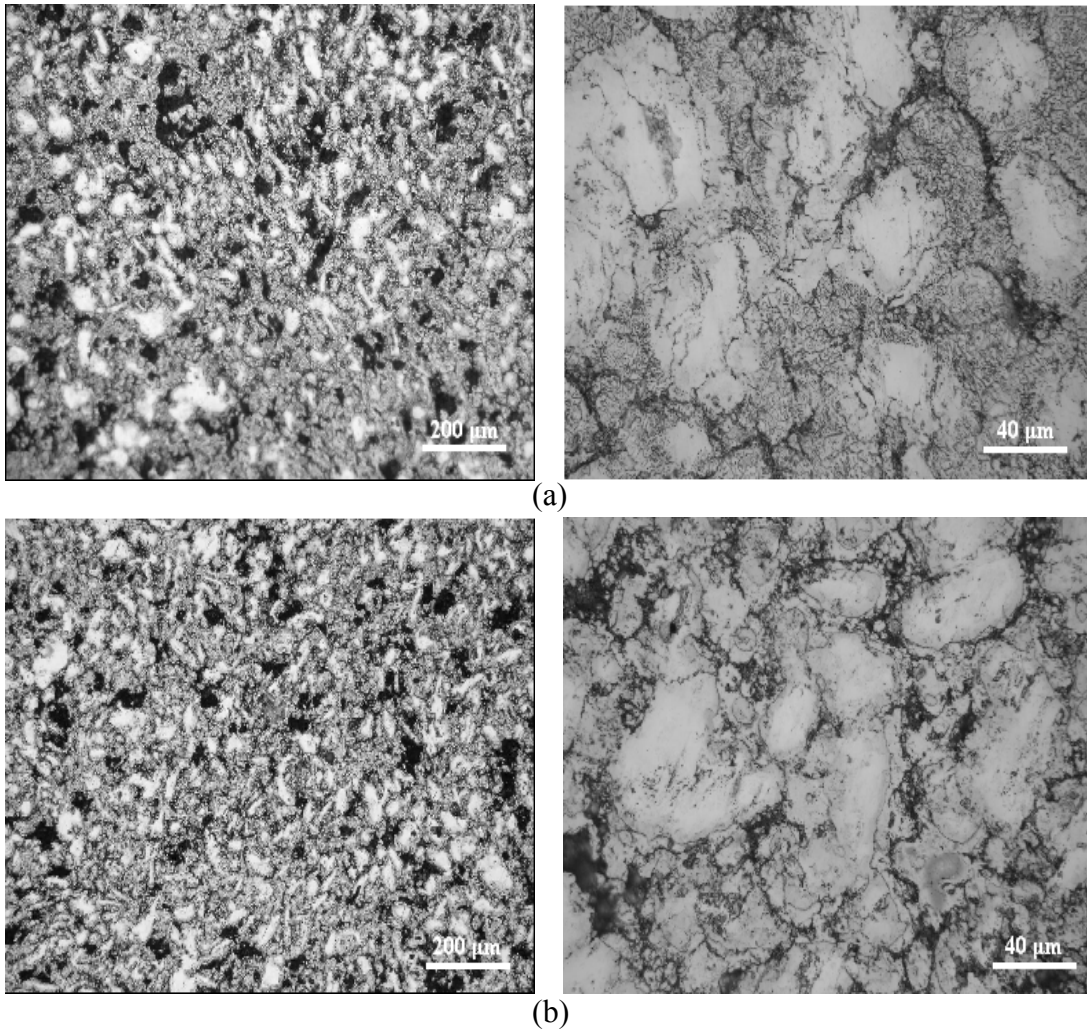
Şekil 6.6. FeAl bileşimine uygun hazırlanan toz karışımının DSC analizi

Analiz sonucuna göre yaklaşık 680°C'de 290 J/g değerinde ekzotermiklik tespit edilmesine karşın net bir endotermik pik tespit edilmemiştir. Ancak 600°C civarında zayıf bir endotermik eğilim gözlenmektedir.

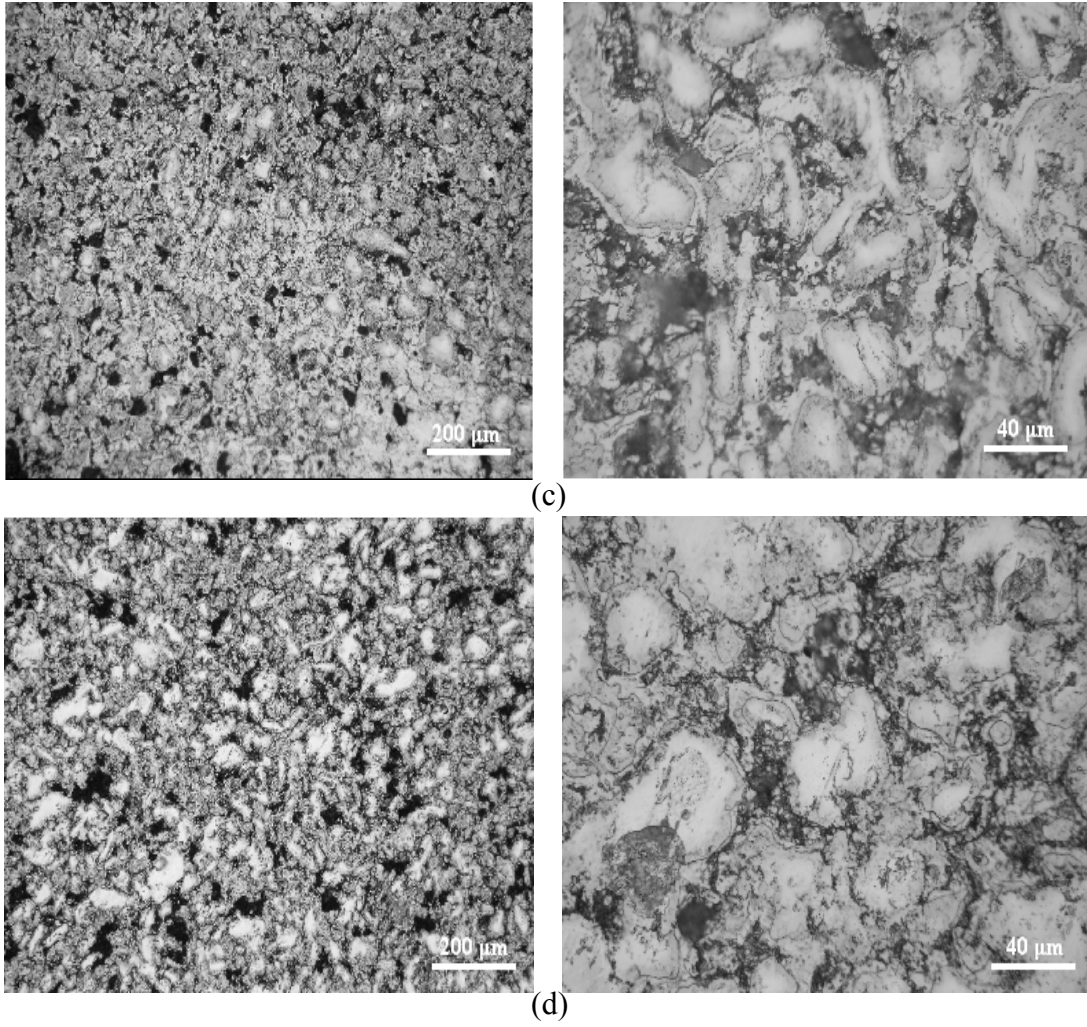
6.3. Metalografik İncelemeler

DSC analizi ile belirlenen ekzotermik sıcaklıkta (~680°C) açık atmosferli fırında ve 150MPa basınç altında farklı sürelerde bekletme yapılarak hedeflenen bileşime uygun olarak tek fazlı numune üretimi için optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Seçilen üretim yöntemi yani yanma sentezinin; kısa sürelerde, düşük enerji

gereksinimi, basit cihazlarla ve son şekle yakın malzeme üretimi gibi avantajlarının yanında en büyük dezavantajlarından olan porozite sorununu ortadan kaldırmak için işlem sırasında basınç uygulanması gerekli olmaktadır. Hacim yanma sentezi ile üretimde basınç uygulamak için kalıplar kullanılmaktadır. Seçilen kalıp malzemesinin ısıyı iletmesi durumunda ise ekzotermik reaksiyonla elde edilen ve reaksiyonun devam etmesi için gerekli olan ısı ortamdan uzaklaşmakta, sonuç olarak reaksiyonun devam etmesi için harici ısı kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır [69]. Tek fazlı numune üretiminde optimum şartların belirlenmesi için toz karışımı, metal kalıp içinde 150 MPa basınç altında 680°C’de 0, 5, 30 ve 60 dakika süresince tutulmuş ve elde edilen numuneler metalografik olarak hazırlanarak mikroyapıları incelenmiştir. Numunelerin optik mikroyapıları Şekil 6.7 a-d’de verilmiştir.



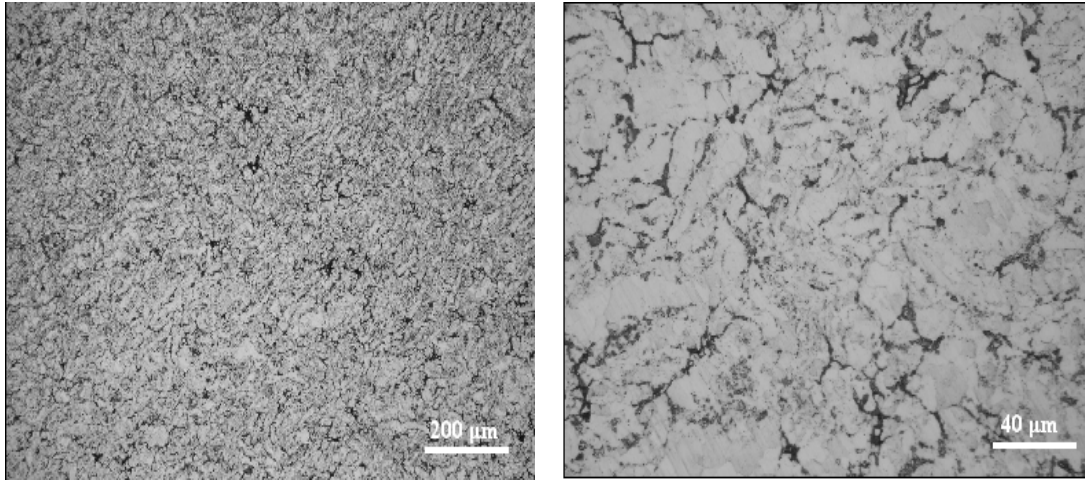
Şekil 6.7. 680°C’de (a)0, (b)5, (c)30, (d)60 dak. süreyle tutulan FeAl numunesinin optik mikroyapıları (dağlayıcı: HNO₃ (%30) + CH₃COOH (%50) + HCl (%20))



Şekil 6.7. (devam)

Optik mikroyapılardan (Şekil 6.7a-d) faz dönüşümünün tamamlanmadığı veya bu sıcaklıkta tutma sürelerinin yeterli gelmediği görülmektedir. Bu üretim şartlarında çok fazlı numuneler elde edilmiştir. Ancak 680°C’de 0 dak tutma durumunda dahi faz oluşumunun başladığı Şekil 6.7a’da görülmektedir. Bu durum toz karışımının oluşturduğu ekzotermik reaksiyon sonucu elde edilen kalorifik değer in bu sistem için yeterli olduğunu ve muhtemelen basınç uygulamak için kullanılan çelik kalıp malzemenin ısı kaybına neden olmasından dolayı faz dönüşümünün tamamlanamadığı düşünülmektedir. Literatürde aluminid üretiminde metal kalıp kullanılması halinde ısı kaybına engel olunamaması durumunda reaksiyonun tamamlanabilmesi için yüksek sıcaklıklarda (1200°C) tavlama gerektiği bildirilmiştir [69].

Ekzotermik sıcaklıkta farklı süreler tutma ile tek fazlı numune elde edilemediğinden faz dönüşümü için gerekli difüzyonun tamamlanması için numuneler aynı koşullarda 1050°C sıcaklıkta 60 dak tutulmuştur. Elde edilen numunenin optik mikroyapısı şekil 6.8’de verilmiştir.

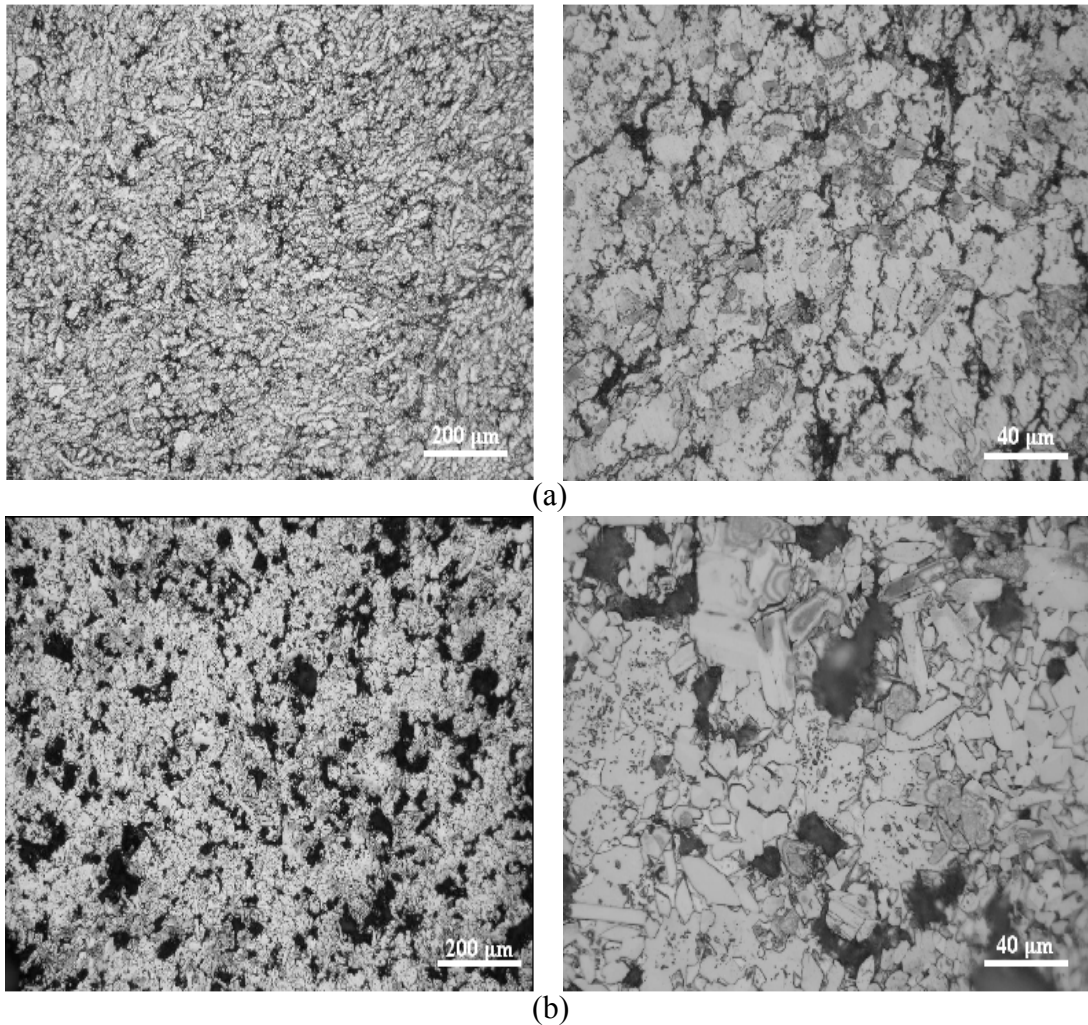


Şekil 6.8. 1050 °C’de 60 dak. süreyle tutulan numunenin optik mikrografları
(dağlayıcı: HNO₃ (%30) + CH₃COOH (%50) + HCl (%20))

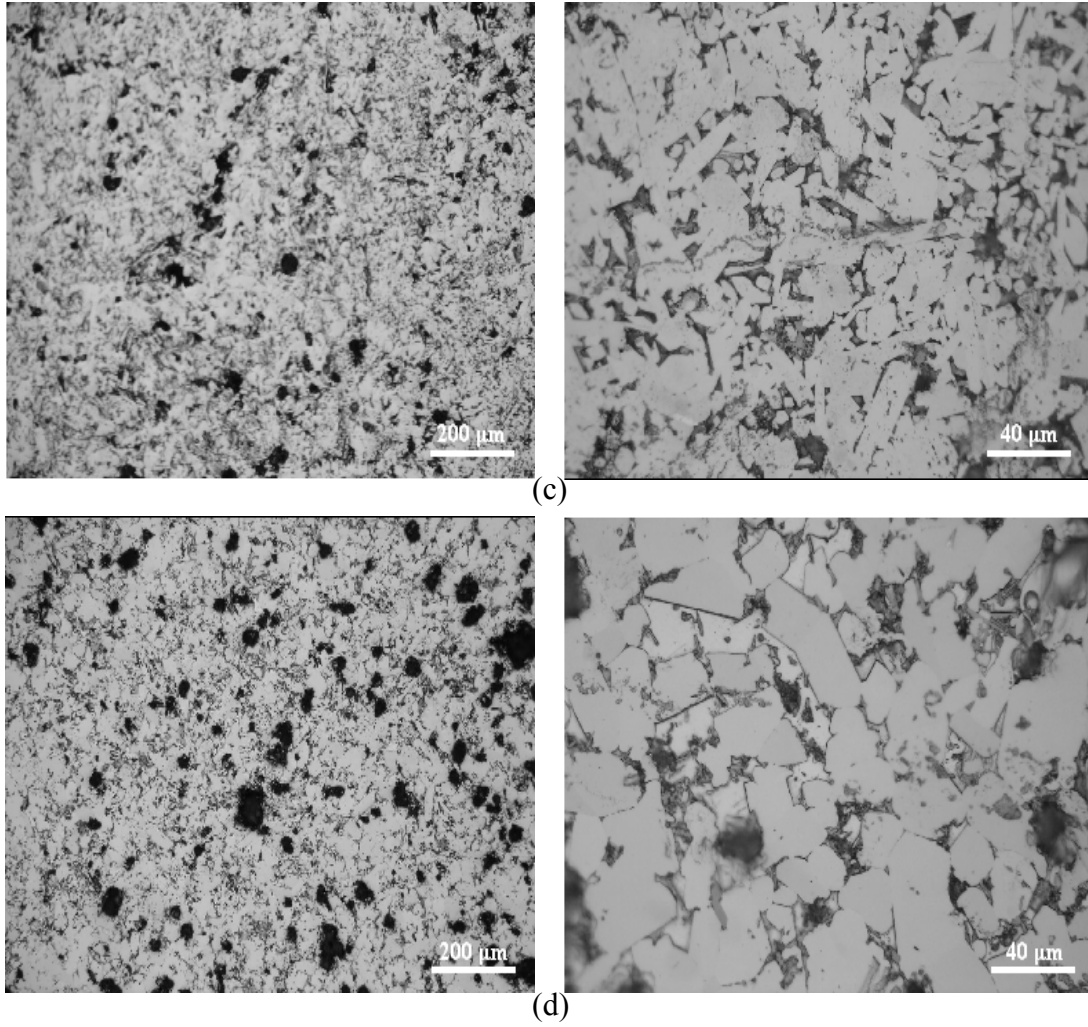
Bu üretim şartlarında oldukça yoğun tek fazlı numune elde edildiği tespit edilmiştir (Şekil 6.8).

Demir aluminid malzemesinin özelliklerinin geliştirilmesi çalışmalarında bor ile mikroalaşımlama yapılmış ve oda sıcaklığında tokluk özelliğinde iyileşme tespit edilmiştir. Benzer durum Ni₃Al malzemesinde de elde edilmiş olup borun, tane sınırlarına segrege olarak tane sınır mukavemetini arttırdığı ve dislokasyon oluşumunu artırıp karşılıklı kaymayı kolaylaştırdığı belirlenmiştir. Böylece kırılma şekli taneler arasından tane içi kırılmaya dönüşmektedir [67]. Alüminid malzemelerin yüksek ergime sıcaklığı, korozyon ve oksidasyon direnci ve yüksek mukavemet değerleri gibi avantajları yanısıra gevrek karakterleri kullanımlarını sınırlayan en önemli dezavantajlarıdır. Gevrek karakterlerinin muhtemel kaynakları ise; yetersiz kayma sistemleri, yüksek enerjili tane sınırları, emprüte ve çevre faktörü olarak tanımlanmaktadır [19]. Yapılan araştırmalarda demir alüminid malzemenin özelliklerinin iyileştirilmesi için ilave edilen bor elementel haldedir. Bilindiği üzere elementel bor oldukça pahalı bir malzeme olup genellikle yurt dışından temin

edilmektedir. Fe ve Al tozlarının temin edildiği Goodfellow Cambridge Ltd.(İngiltere) şirketinde 45 μm kristalin, % 99.6 saflıktaki bor birim fiyatı 627 pound/50gr olup, ithalat durumunda maliyeti 2'ye katlanmaktadır. Oysa bu çalışmada, yurt içi piyasasında oldukça hesaplı olan (5-10YTL/kg) ve kolayca elde edilebilen ferro bor tozu, bor kaynağı olarak kullanılmıştır. Burada demir aluminid malzemeye makroalaşımlama şeklinde ferro bor ilave ederek özellikler üzerindeki etkisini tespit etme ve iyileştirme hedeflenmiştir. Bu amaçla FeAl malzemeye ağırlıkça %1, 4, 7, 10 oranında bor katılarak, homojen olarak harmanlanmış toz karışımı 1050°C sıcaklıkta 150MPa basınç altında 60 dk süreyle tutulmuştur. Elde edilen numunelerin optik mikroyapıları Şekil 6.9a-d'de verilmiştir.



Şekil 6.9. FeAl + ağırlıkça % 1, 4, 7, 10 B ilave edilen numunelerin optik mikroyapıları
a)%1B, b)%4B,c) %7B, d)%10B
(dağlayıcı: HNO₃ (%30) + CH₃COOH (%50) + HCl (%20))



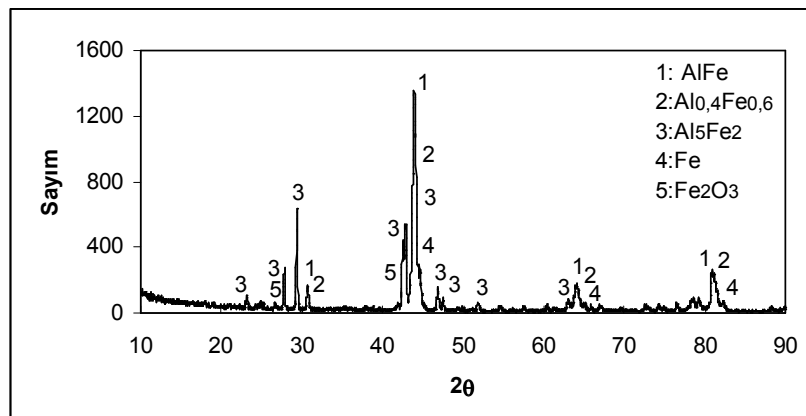
Şekil 6.9. (devam)

Bor ilave edilen malzemeler, FeAl ile benzer şartlarda üretilmelerine karşın optik mikroyapılardan (Şekil 6.9) daha yüksek oranda porozite içerdiği gözlenmiştir. Bu durumunun sebebinin ise piyasadan temin edilen ferro borun mekanik olarak öğütülmüş olmasından dolayı keskin köşeli ve uniform şekilli olmayan veya şekilsiz, iri taneli ($<38\mu\text{m}$) partiküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 6.4). Çünkü bu şekildeki toz partiküllerin şekillendirme işlemi sırasında yoğun olarak veya boşluksuz paketlenmesi tam olarak mümkün olmamaktadır. Ayrıca bor ilavesiyle birlikte benzer üretim şartlarında çok fazla numuneler üretildiği ve bor içeriğinin artışı ile birlikte keskin köşeli tanelerin oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 6.9a-d). Bor kaynağı olarak kullanılan ferro bor içeriğinde yaklaşık %72 oranında demir bulunmaktadır (Tablo 5.2). Stokiyometrik FeAl kompozisyonu hazırlanırken bor oranı artışıyla birlikte ferro bor'dan gelen iri partiküllü demir içeriğinin artışı ile

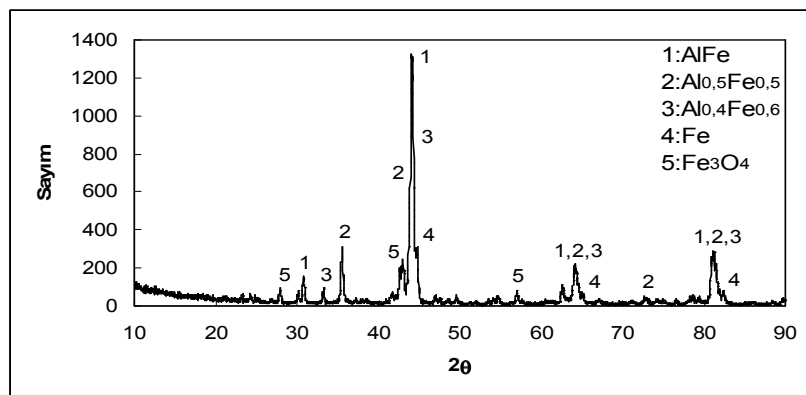
birlikte daha uniform şekilli ve daha ince partiküllü (1-9 μ m) olan demir kaynağı azalmaktadır. Bu nedenle böyle bir değişimin gerçekleştiği ayrıca ekzotermik reaksiyonla elde edilen kalorifik değerde azalma olduğu düşünülmektedir. Çünkü stokiometrik oranda hazırlanan toz karışımında yüzey alanı azalmaktadır.

6.4. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Üretilen demir aluminid malzemelerde oluşan fazları tespit etmek için x-ışınları difraksiyon analizi kullanılmıştır. Optimum numune üretim şartlarının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, ekzotermik sıcaklıkta (680°C) 150MPa basınç altında farklı süreler (0, 5, 30, 60 dak) tutularak üretilen numunelerin XRD analizleri Şekil 6.10a-d’de verilmiştir.

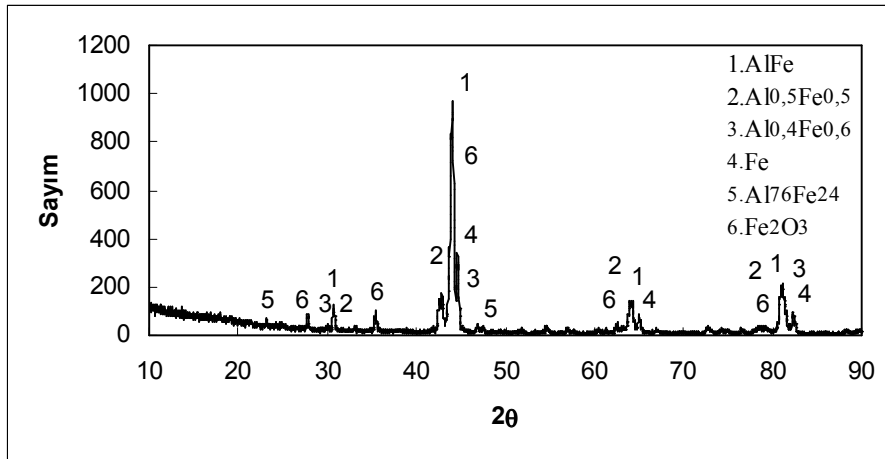


(a)

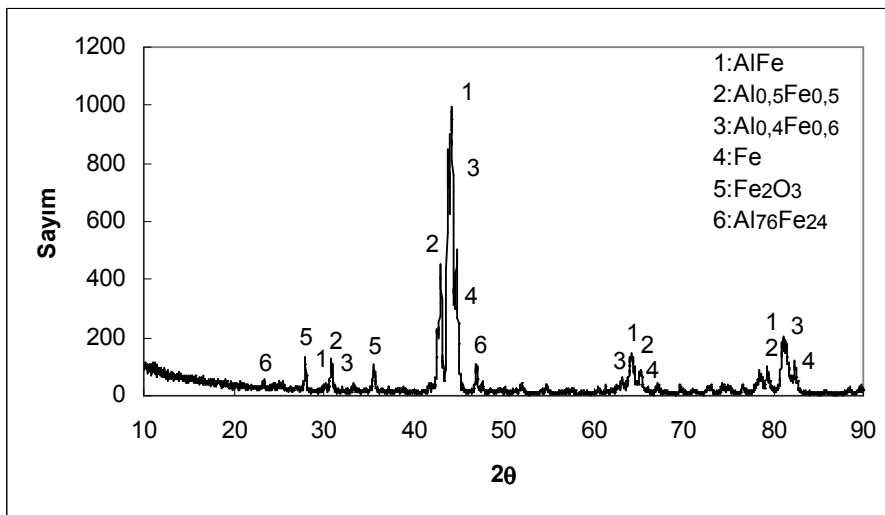


(b)

Şekil 6.10. 150 MPa basınç altında, ekzotermik sıcaklıkta (680°C) farklı sürelerde tutulan numunelerin x-ışını difraksiyon paternleri a) 0 dak, b) 5 dak, c) 30 dak d)60 dak



(c)

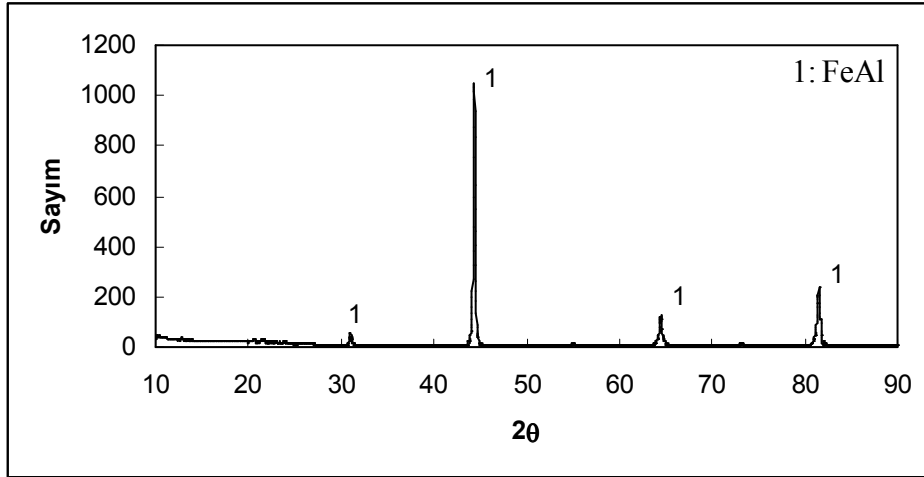


(d)

Şekil 6.10. (devam)

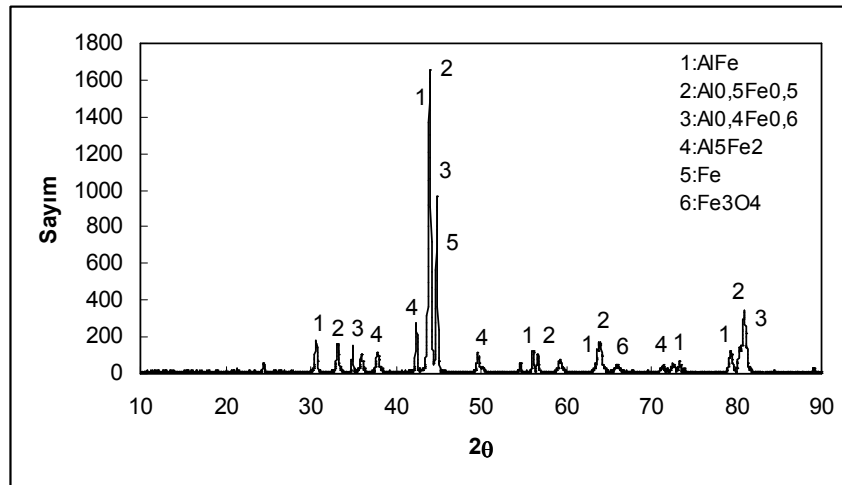
Bu paternlerden 680°C’de odak tutulmuş numunede bileşime uygun olarak FeAl fazının oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 6.10a) ancak bu fazla birlikte $Al_{0,4}Al_{0,6}$, Al_5Fe_2 , Fe_2O_3 ve Fe fazları tespit edilmiştir. Daha öncede belirtildiği gibi toz karışımının ekzotermik reaksiyonla açığa çıkan kalorifik gücü faz oluşumu için yeterli olmakta ancak oluşumun devamı için yeterli olmadığı paternlerden (Şekil 6.10a-d) görülmektedir. Ayrıca bu sıcaklıkta 60 dak tutulmuş numunede reaksiyona girmemiş Fe fazı tespit edilmiştir (Şekil 6.10d). Reaksiyonun tamamlanabilmesi için harici ısı kaynağı ihtiyacı olması nedeniyle stokiometrik oranda harmanlanmış toz karışımı 150MPa basınç altında 1050°C sıcaklıkta 60dak süresince tavlansak

havada soğutulmuştur. Bu şartlar altında üretilen numunenin XRD paterni şekil 6.11’de verilmiştir. Paternden tek fazlı FeAl intermetalik malzemenin elde edildiği tespit edilmiştir.

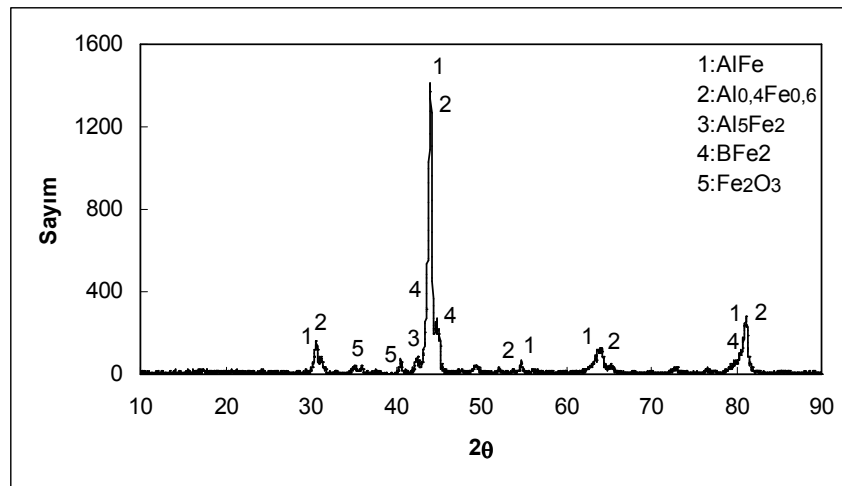


Şekil 6.11.150 MPa basınç altında 1050 °C de 60 dak. süreyle tutulan numunenin x-ışını difraksiyon paternleri

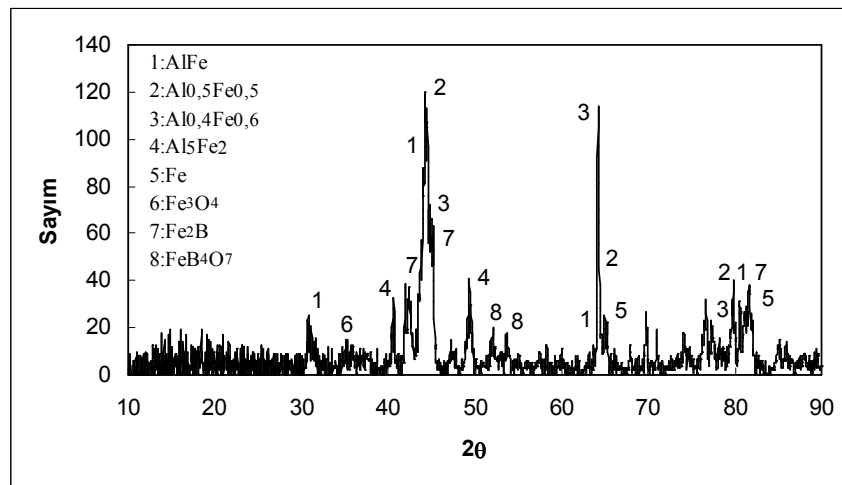
FeAl malzemenin özelliklerini iyileştirmek için bor kaynağı olarak kullanılan ucuz ve kolay elde edilebilen Ferro bor tozunun ilave edildiği ve FeAl stokiometrik kompozisyona uygun olarak ağ.%1, 4, 7, 10 B içeren toz karışım harmanlanmış ve bu karışımdan 150MPa basınç altında 1050°C’de 60 dak süreyle tutularak üretilen numunelerin XRD paternleri Şekil 6.12a-d’de verilmiştir. Ağ.%1 B ilave edilen numunenin paterninde (Şekil 6.12a) AlFe, $Al_{0.5}Fe_{0.5}$, $Al_{0.4}Fe_{0.6}$, Al_5Fe_2 , Fe_3O_4 ve Fe fazı tespit edilmiştir. Çok fazlı bir yapı elde edilmesi ve reaksiyona girmemiş Fe fazının tespit edilmesi reaksiyonun tamamlanması için uygulanan harici ısı kaynağının yani tavlama için uygulanan sıcaklık veya sürenin yeterli gelmediğini göstermektedir. Bu durumun muhtemel nedeni ise ferro bor tozundan gelen yüzey alanı daha az olan Fe içeriğinin kalorifik gücü düşürmesi olarak düşünülmektedir. Paternlerden ağ. %4, 7 ve 10B ilave edilmiş numunelerde çok fazlı yapının yanında Fe_2B fazı ayrıca %10B ihtiva eden numunede $AlFe_2B_2$ üçlü fazı tespit edilmiştir (Şekil 6.12b-d).



(a)

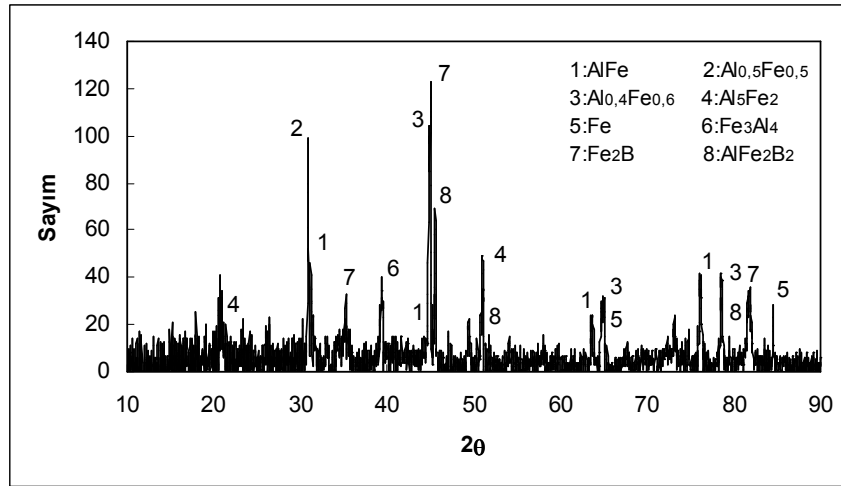


(b)



(c)

Şekil 6.12.150 MPa basınç altında 1050 °C de 60 dak. süreyle tutulan numunelerin x-ışını difraksiyon paternleri a)FeAl+ %1B, b) FeAl+ %4B, c)FeAl+ %7B, d) %10B

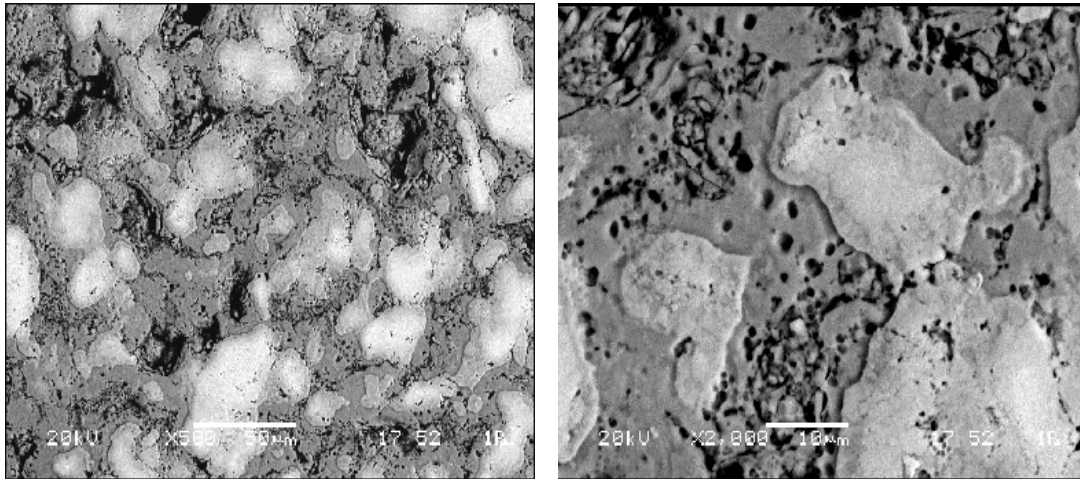


(d)

Şekil 6.12. (devam)

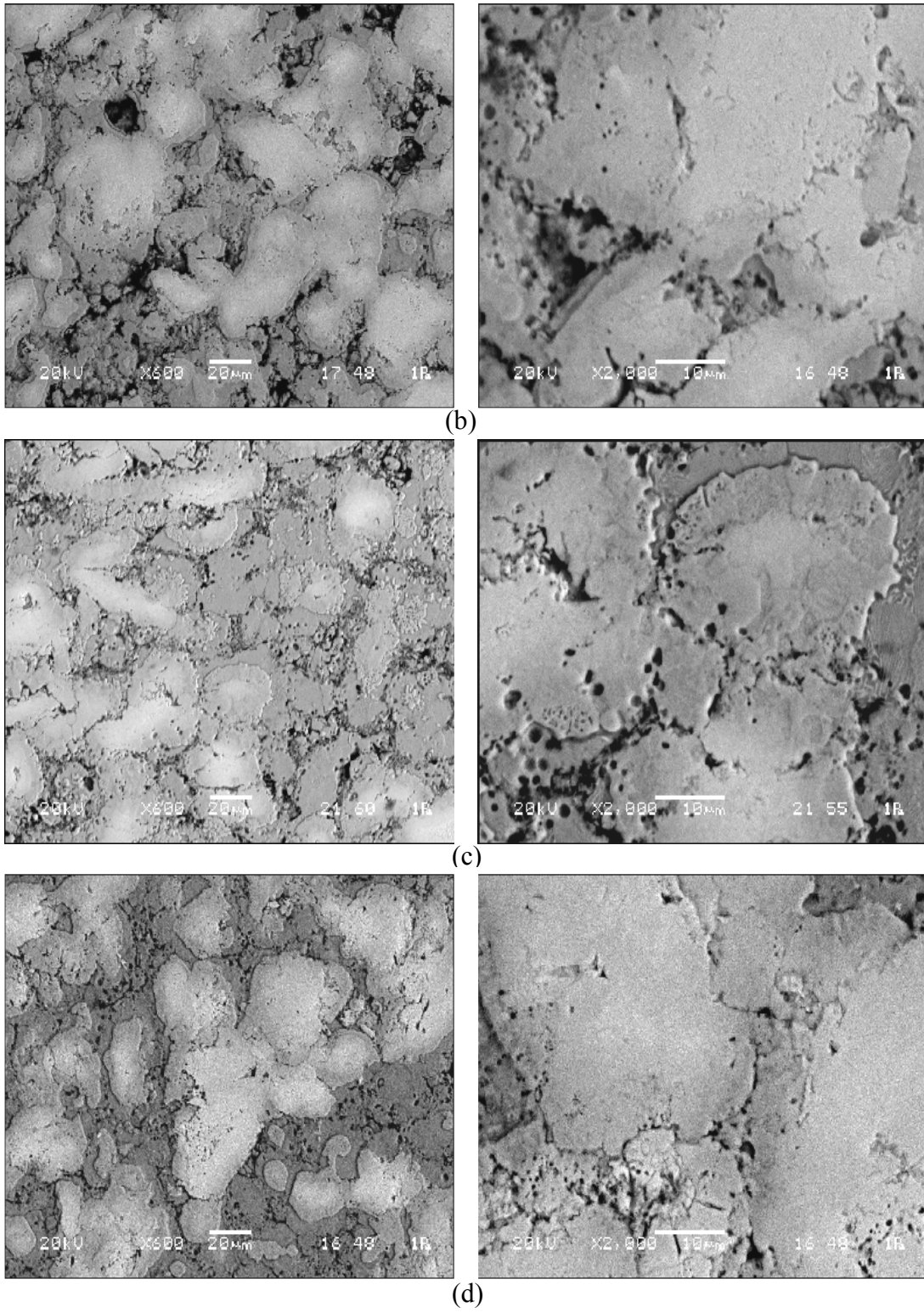
6.5. Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemeleri

Numunelerin mikroyapılarının daha ayrıntılı incelenebilmesi için SEM-EDS ile analiz edilmiştir. 680°C’de 0, 5, 30 ve 60 dak süreyle tutulan numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.13a-d’de verilmiştir.



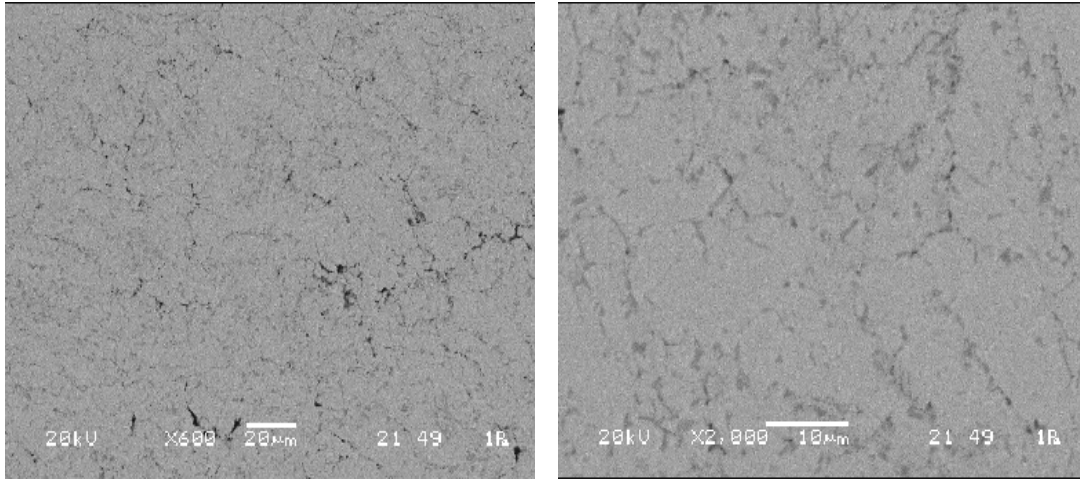
(a)

Şekil 6.13.150 MPa basınç altında, ekzotermik sıcaklıkta (680°C) farklı sürelerde tutulan numunelerin SEM mikroyapıları a) 0 dak, b) 5 dak, c) 30 dak d)60 dak (dağlayıcı: HNO_3 (%30) + CH_3COOH (%50) + HCl (%20))



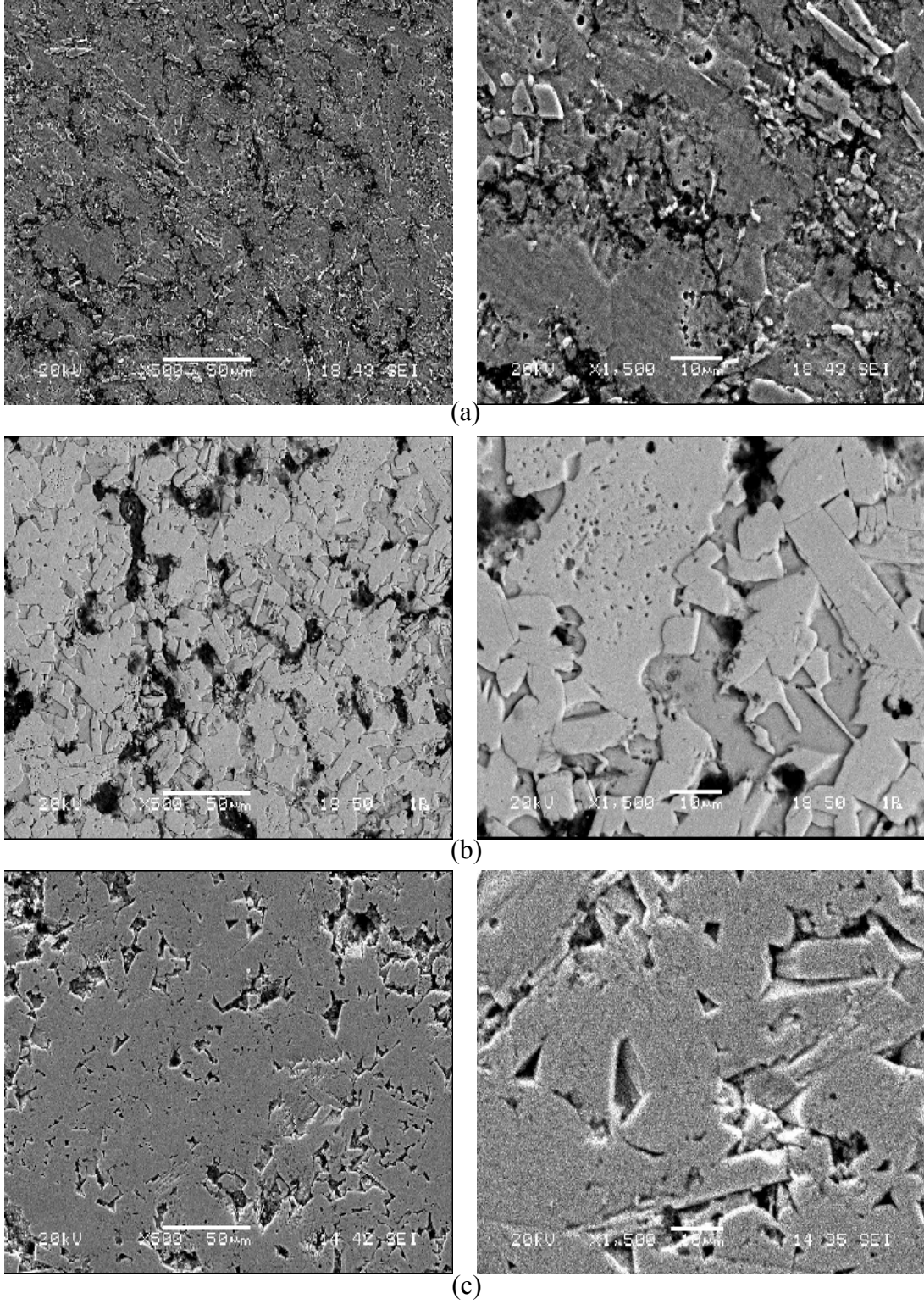
Şekil 6.13. (devam)

SEM görüntülerinden numunelerin çok fazlı yapısı daha net olarak gözlenmektedir. Ekzotermik reaksiyon sonucu Fe partikülleri etrafındaki alüminyum erimiş ve demir ile karşılıklı difüzyon ile fazlar oluşmuştur. Ancak difüzyon için süre ve sıcaklığın yeterli gelmediği aşıkardır. 1050°C’de 60dak tutularak üretilen numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.14’de verilmiştir. Benzer büyütmelerde alınan görüntülerde düşük sıcaklıkta elde edilen görüntülerle karşılaştırılırsa bu numunede genel olarak homojen ve tek fazlı bir yapı gözlenmektedir.

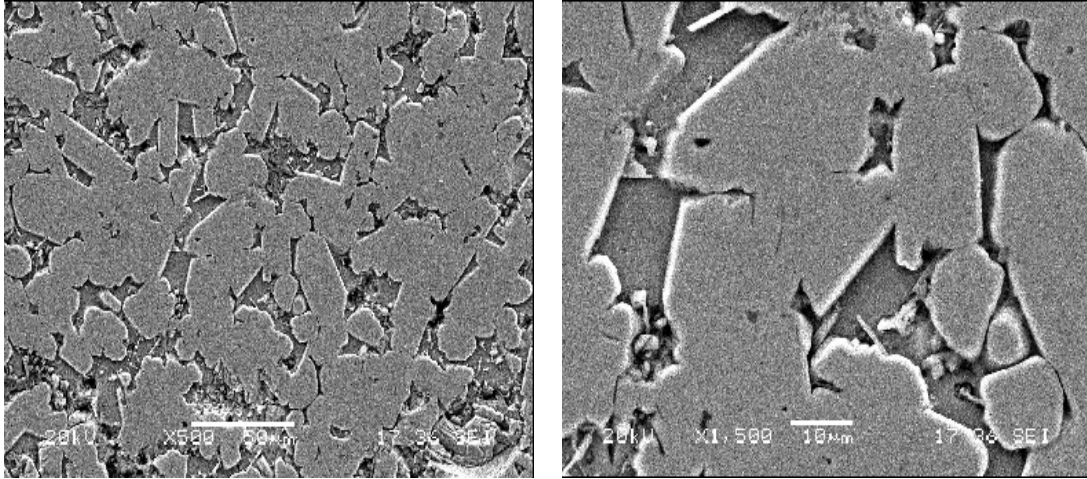


Şekil 6.14.150 MPa basınç altında 1050 °C de 60 dak. süreyle tutulan numunenin SEM mikroyapıları (dağlayıcı: HNO₃ (%30) + CH₃COOH (%50) + HCl (%20))

Ferro bor ilave edilmiş ağı.%, 4, 7, 10B içerikli numunelerim SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.15a-d’de verilmiştir



Şekil 6.15.150 MPa basınç altında 1050 °C de 60 dak. süreyle tutulan numunelerin SEM mikroyapıları
 a) %1B, b) %4B, c) %7B, d) %10B
 (dağlayıcı: HNO_3 (%30) + CH_3COOH (%50) + HCl (%20))



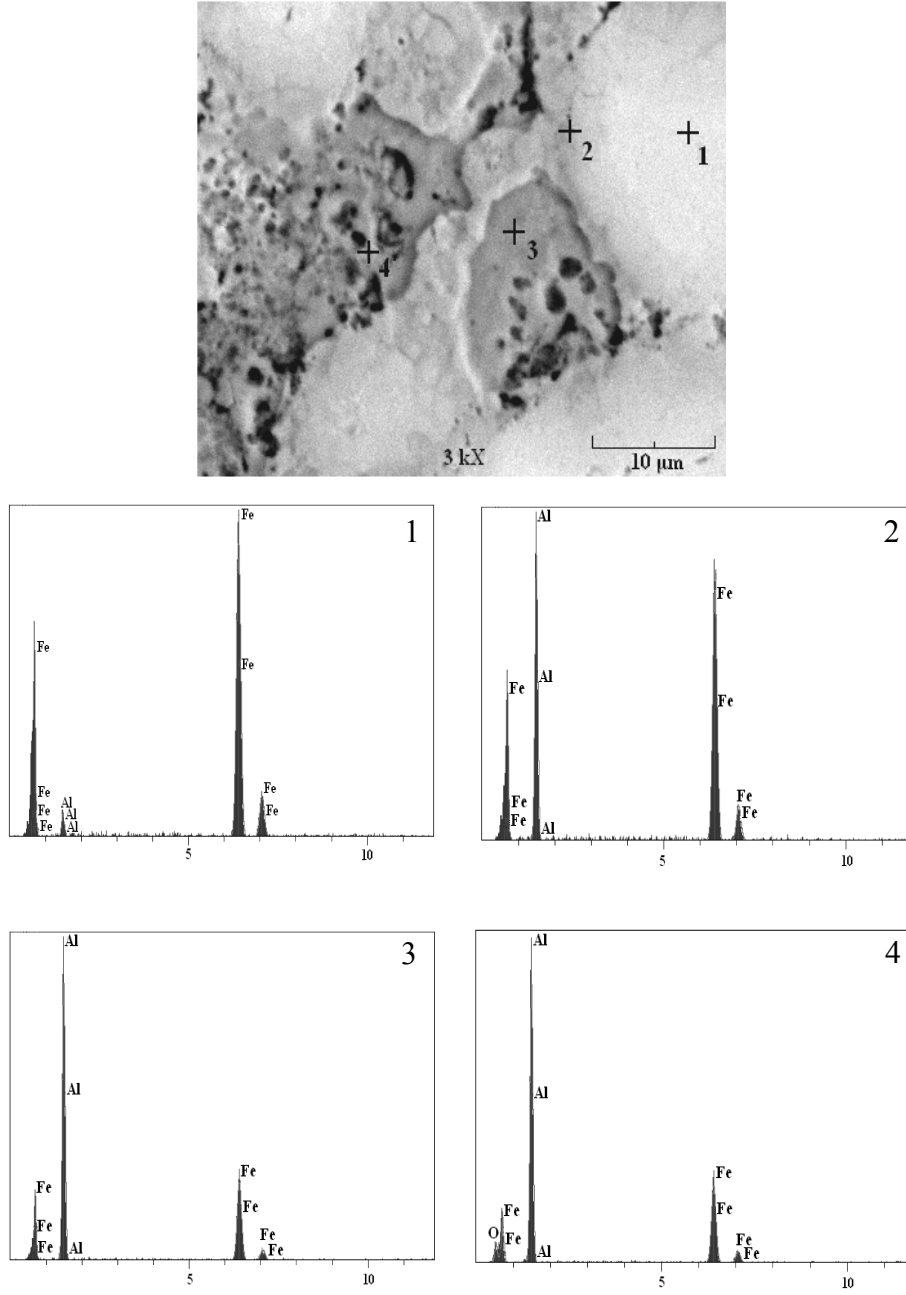
(d)

Şekil 6.15. (devam)

Bu numunelerin SEM görüntülerinden çok fazlı yapı ve ferro bor içeriğinin artışıyla birlikte başlangıç tozlarına benzer formda keskin köşeli tanelerin artışı net olarak görülmektedir. Ayrıca stokiometrik bileşimde, büyük tane boyutlu ($<38\mu\text{m}$) ve uniform şekilli olmayan ferro bor oranının artışıyla birlikte küçük tane boyutlu ve uniform şekilli saf demir tozunun ($1-9\mu\text{m}$) oranı azalmaktadır. Bunun sonucu olarak, karışımındaki tozların yoğun olarak paketlenmemesi, tozlar arasındaki boşlukların alüminyum tarafından doldurulamadığı ve porozitelerin oluşumu ve değişimi SEM mikroyapılarında görülmektedir (Şekil 6.15a-d). Örneğin aynı büyütme oranında alınan SEM mikroyapı görüntülerine göre ağırlıkça %1B içeren numunede porozite oranı (Şekil 6.15a), ağırlıkça %4B içeren numunenin porozite oranından daha az olduğu gözlenmektedir (Şekil 6.15b).

Numunelerde oluşan fazlar ve özellikle ekzotermik sıcaklıkta yapılan çalışmalarda Fe-Al arasındaki karşılıklı difüzyonla faz oluşumu ile ilgili daha detaylı bilgi elde edebilmek için SEM noktasal elementel analiz incelemesi yapılmıştır.

680°C'de odak tutulan numunenin farklı yerlerinden alınan noktasal EDS analizi Şekil 6.16'de verilmiştir. Analiz sonucu elde edilen noktasal elementel analiz değerleri Tablo 6.1'de verilmiştir.



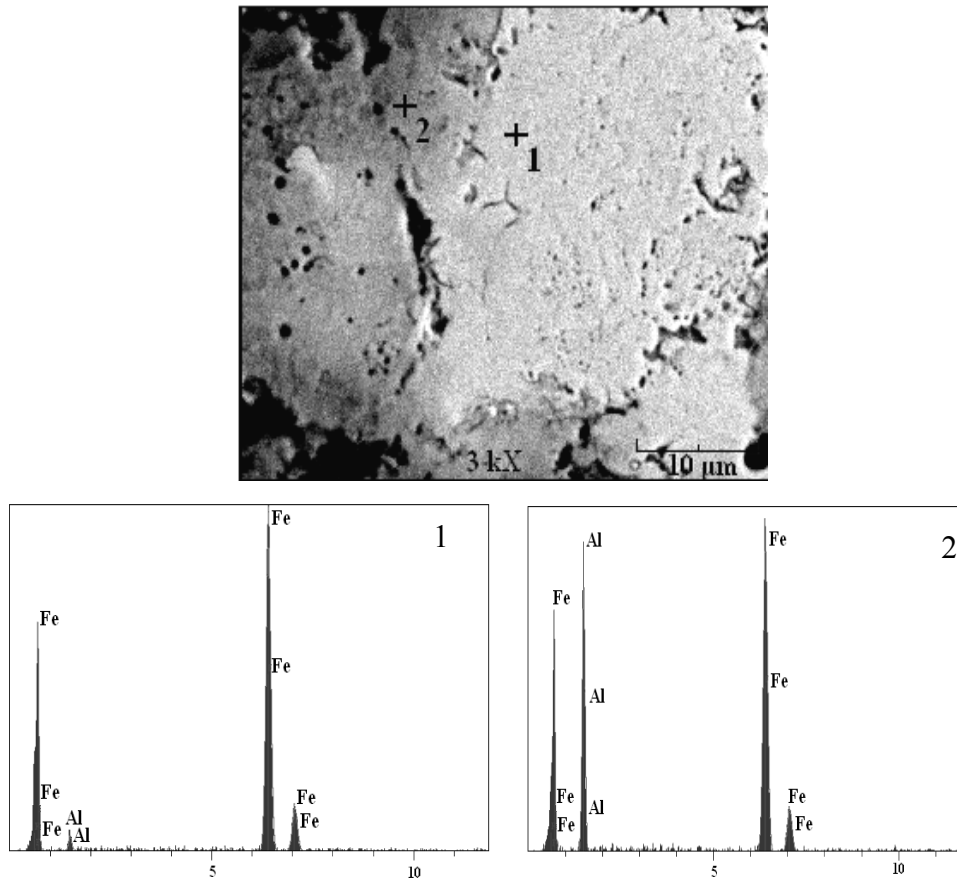
Şekil 6.16. 680°C de 0 dak. süreyle tutulan numuneden alınan noktasal EDS analizleri

Tablo 6.1. 680°C de 0 dak. süreyle tutulan numuneden alınan noktasal EDS analiz değerleri

Element	Ağırlıkça Dağılım (%)				
	1	2	3	4	
Al	3.854	31.227	53.742	46.966	
Fe	96.146	68.773	46.258	40.215	
O	-	-	-	12.819	
				100	Toplam

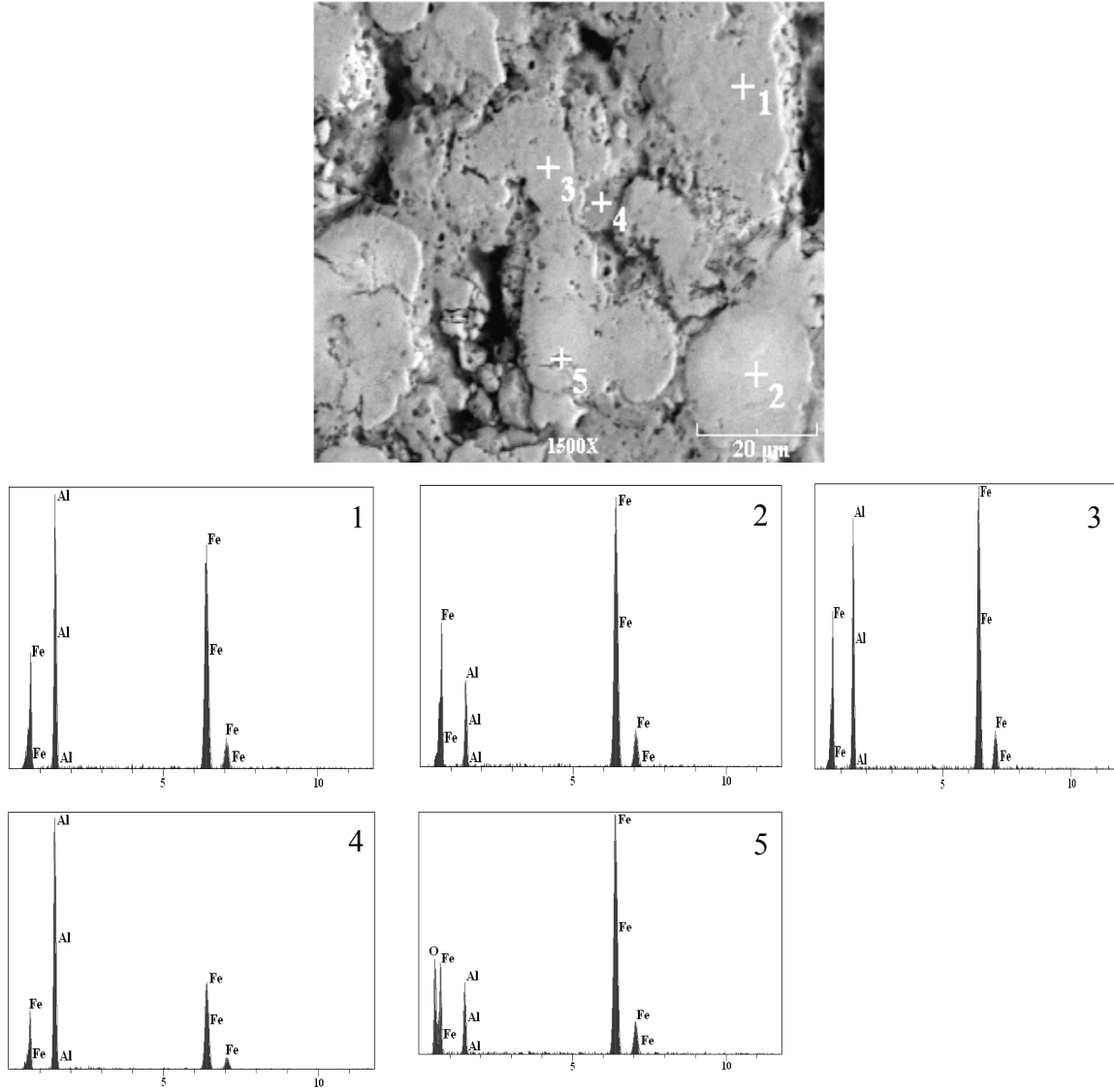
Analiz sonucuna göre açık renkli bölge demirce zengin iken koyu renkli bölgeye doğru alüminyum içeriğinin arttığı tespit edilmiştir. Buna göre açık renkli demir partikülleri etrafında alüminyum ve demir içeren faz bulunmaktadır. 0 dak tutulan bu numunede, demir partikül içine bir miktar alüminyumun difüze olduğu ve ergimiş alüminyum içine demirin difüze olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.16).

680°C'de 5dak tutulan numunenin farklı yerlerinden alınan noktasal EDS analizi Şekil 6.17'de verilmiştir. Odak tutulan numunenin analiz sonuçlarına benzer olarak açık renkli bölgeler demirce zengin, koyu renkli alanlara doğru ise alüminyum içeriği arttığı analizlerden tespit edilmiştir.



Şekil 6.17. 680°C de 5 dak. süreyle tutulan numuneden alınan noktasal EDS analizleri

Ekzotermik sıcaklıkta 30 dak tutulan numunenin açık renkli alanından alınan noktasal EDS analizine göre (Şekil 6.18 ve Tablo 6.2) bu bölgede odak tutmaya göre Al içeriğinin arttığı tespit edilmiştir.

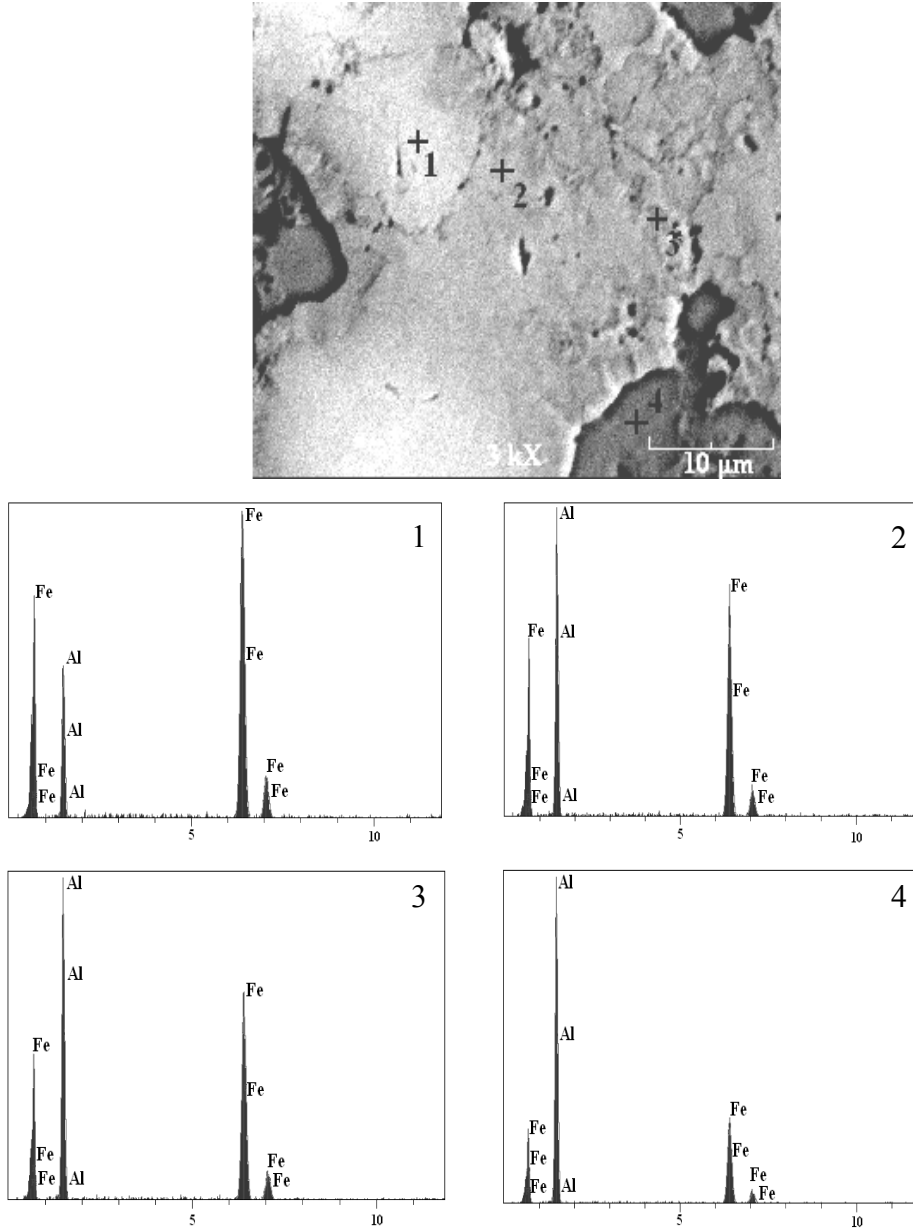


Şekil 6.18. 680°C de 30 dak. süreyle tutulan numuneden alınan noktasal EDS analizleri

Tablo 6.2. 680°C de 30 dak. süreyle tutulan numuneden alınan noktasal EDS analiz değerleri

Element	Ağırlıkça Dağılım (%)					
	1	2	3	4	5	
Al	31.913	12.367	27.284	49.716	8.008	
Fe	68.087	87.633	72.716	50.284	67.941	
O	-	-	-	-	24.050	
					100	Toplam

Ekzotermik sıcaklıkta bekleme süresinin artışıyla birlikte (60dak) noktasal EDS analizleri (Şekil 6.19 ve Tablo 6.3) giderek hedeflenen stokiometrik bileşime yakın değerlere sahip bölgelerde artış olduğunu göstermektedir. Ancak noktasal elementel analiz değerlerinin birbirinden oldukça farklı olması tek fazlı bir sistem elde edilmediğini de teyit etmektedir (Tablo6.3).

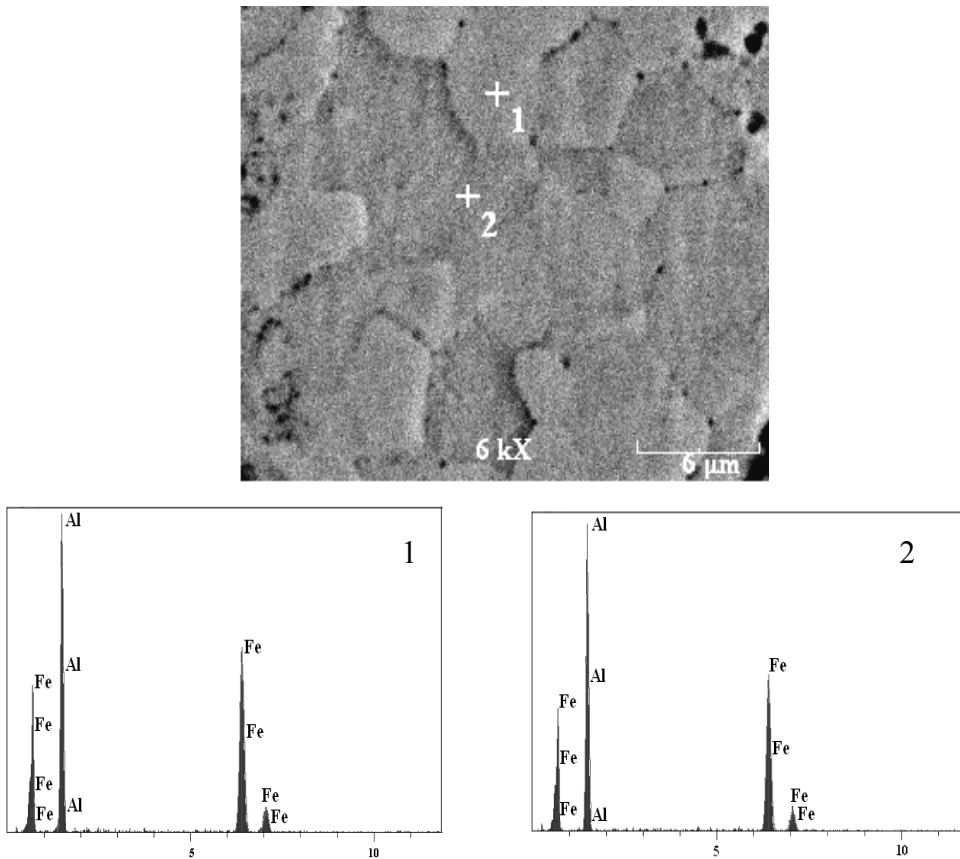


Şekil 6.19. 680°C de 60 dak. süreyle tutulan numuneden alınan noktasal EDS analizleri

Tablo 6.3. 680°C de 60 dak. süreyle tutulan numuneden alınan noktasal EDS analiz değerleri

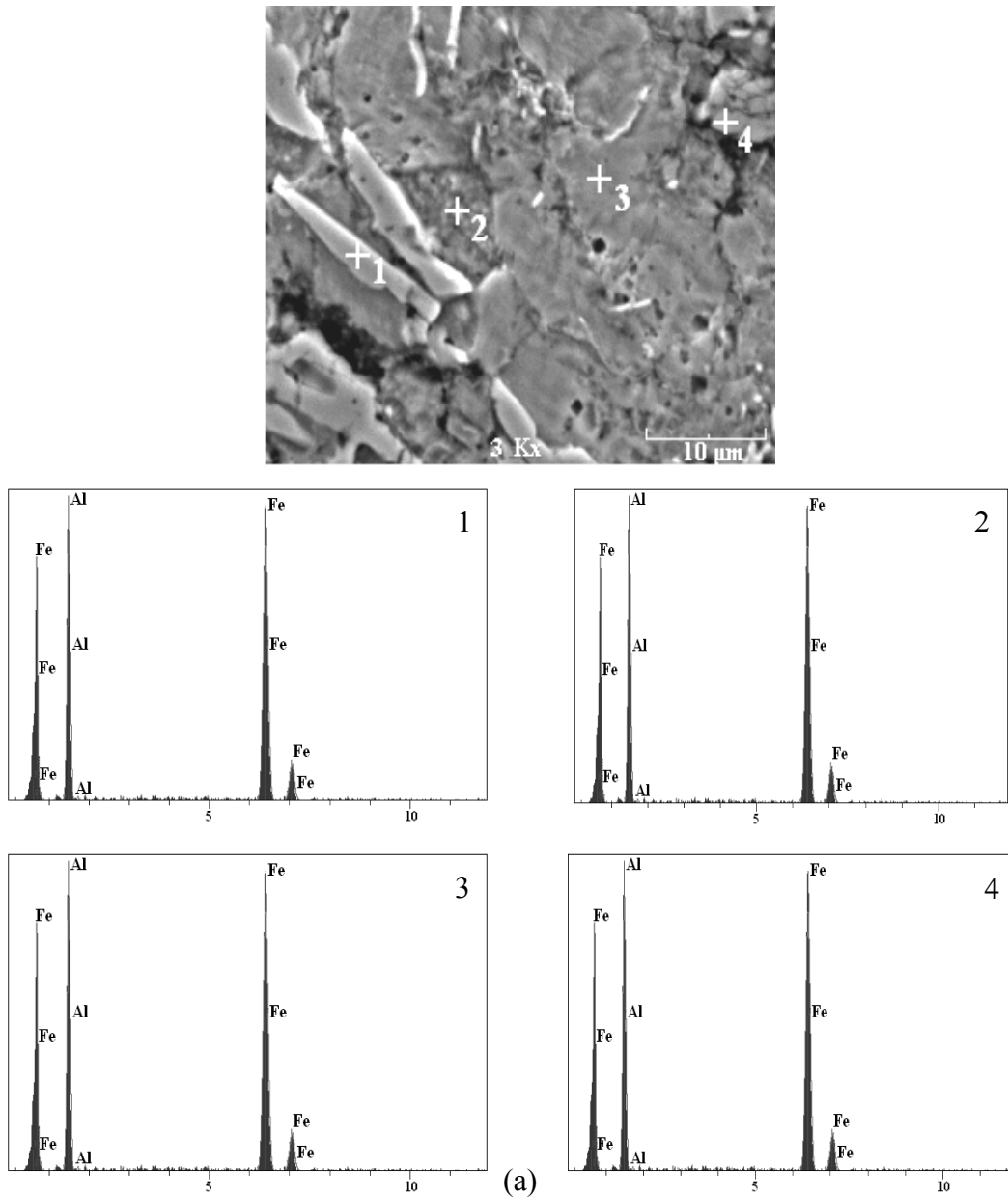
Element	Ağırlıkça Dağılım (%)				
	1	2	3	4	
Al	17.958	34.931	37.048	54.948	
Fe	82.047	65.069	62.952	45.052	
O	-	-	-	-	
				100	Toplam

İstenen bileşime uygun olarak tek fazlı numune elde etmek için 1050°C’de 150MPa basınç altında 60 dak süreyle tutulan numuneden alınan noktasal EDS analizi Şekil 6.20’de verilmiştir. Analiz sonuçlarından istenen stokiometrik oranda numune üretildiği tespit edilmiştir.

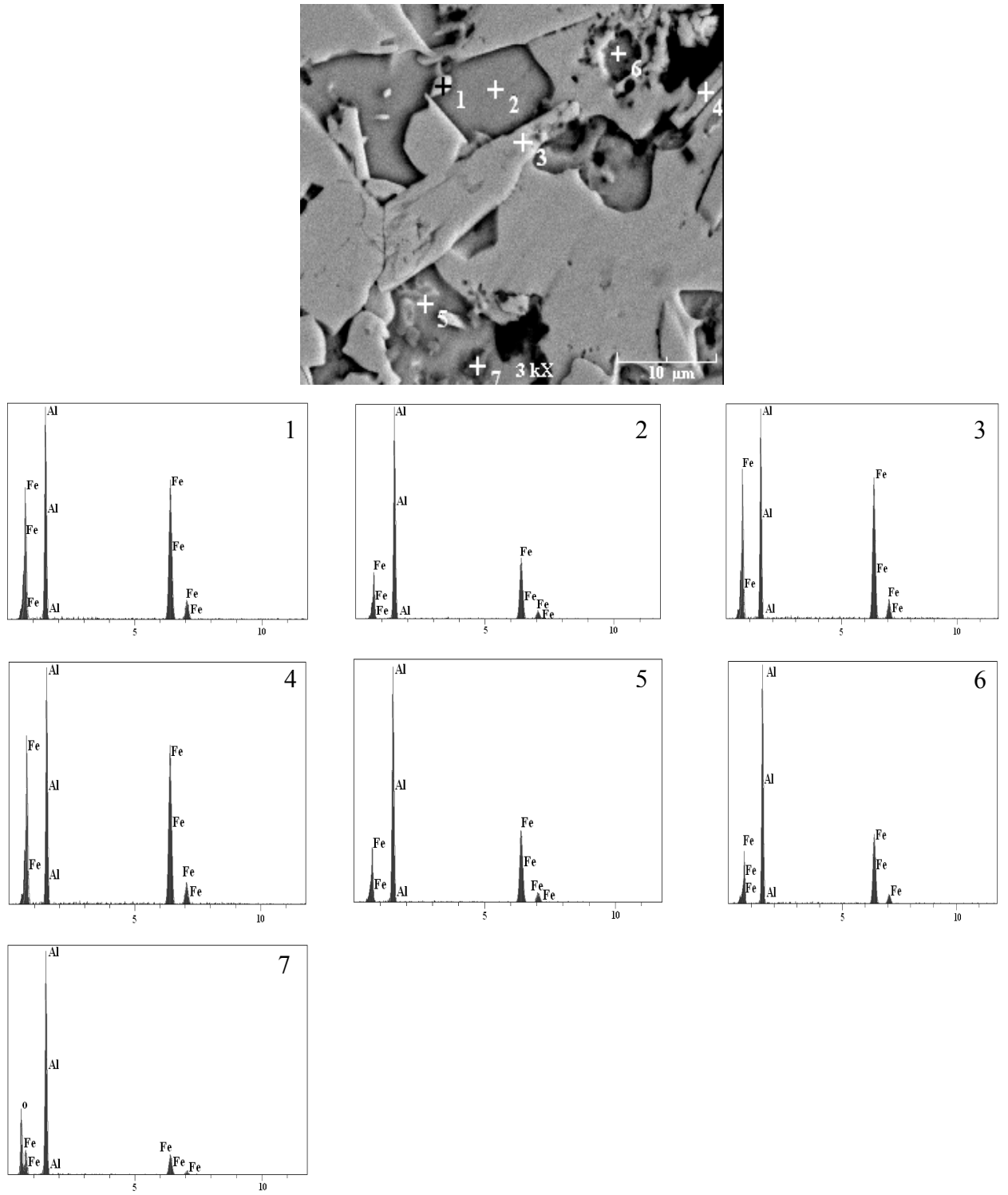


Şekil 6.20.1050°C’de 150MPa basınç altında 60dak süreyle tutulan numuneden alınan noktasal EDS analizi

Ferro bor ilave edilmiş ağırlıkça %1, 4, 7, 10B ihtiva eden ve 1050°C’de 150MPa basınç altında 60dak süreyle tutulmuş numunelerin farklı bölgelerinden alınan noktasal EDS analiz sonuçları (Şekil 6.21a-d) stokiometrik bileşime uygun bölgelerle birlikte stokiometrik orandan uzak bileşimde bölgelerde tespit edilmiştir. Bu durum hedeflenen faz oluşumunun tamamlanmadığını ve çok fazlı bir yapının elde edildiğini teyit etmektedir. Ayrıca EDS analizi ile bor atomunun tespit edilememesi fazların detaylı incelemesinde dezavantaj teşkil etmektedir.

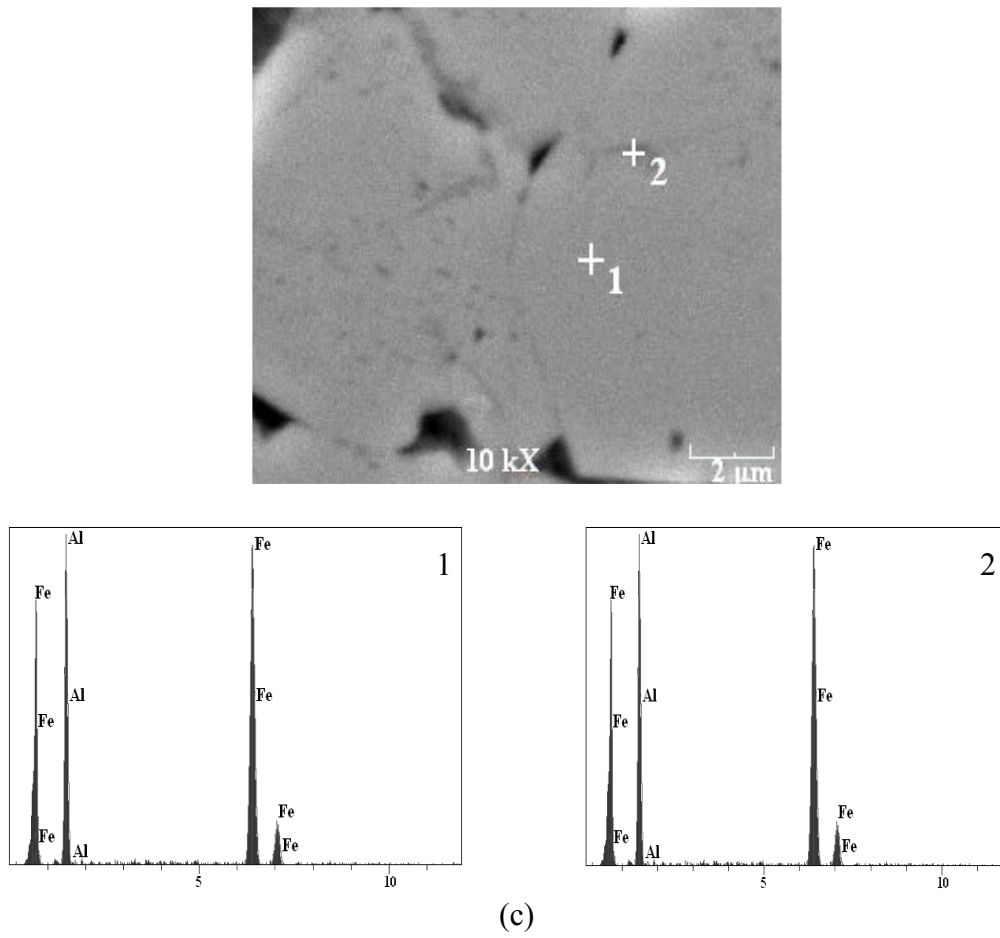


Şekil 6.21.150 MPa basınç altında 1050 °C de 60 dak. süreyle tutulan numunelerin EDS analizleri
a) %1B, b) %4B, c) %7B, d) %10B

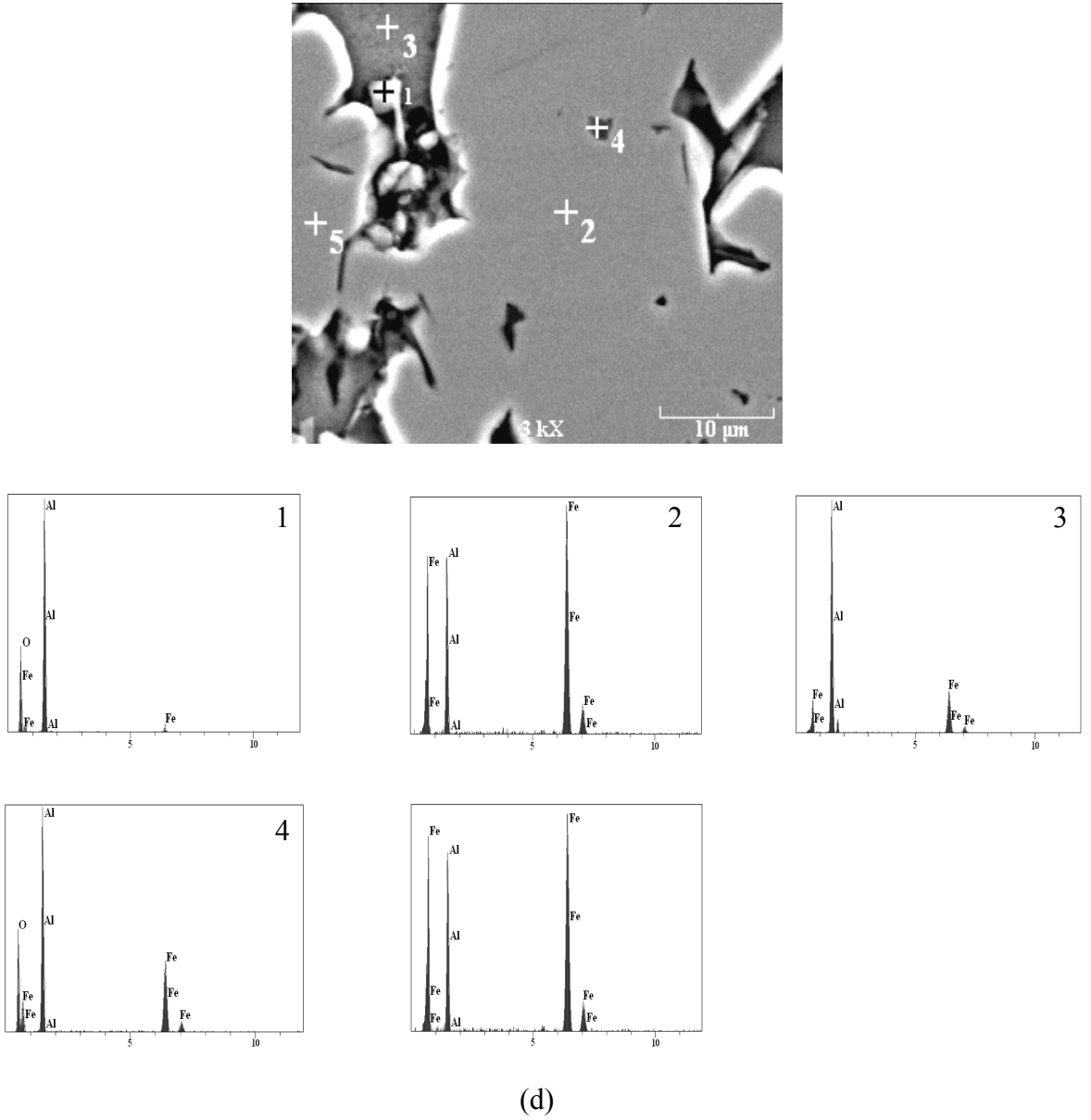


(b)

Şekil 6.21. (devam)



Şekil 6.21. (devam)



Şekil 6.21. (devam)

6.6. Yoğunluk Ölçümleri

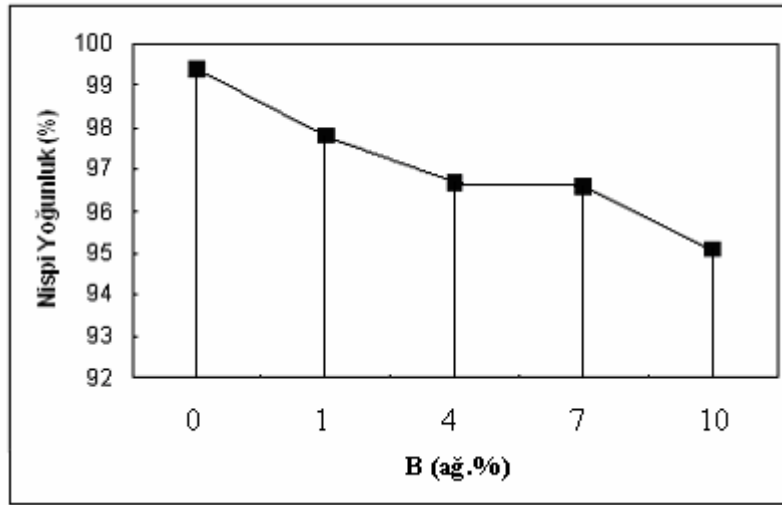
Numunelerin yoğunlukları suyun kaldırma kuvveti yani Archimed prensibine dayalı olarak kuru ağırlıkları ve saf suyun içinde ağırlıkları ölçülerek hesaplanmıştır (Eşitlik 5.1). Ölçülen yoğunluklar Tablo 6.4’de verilmiştir. FeAl malzemenin nispi yoğunluğu %99’un üzerinde olup neredeyse tam yoğundur. Yanma sentezinin önemli bir dezavantajı olan porozite problemi, malzemenin mekanik özelliklerinde düşmeye neden olduğu için istenmez bu nedenle porozitesiz malzeme üretimi hedeflenmekte

ve çalışmalar yapılmaktadır. Porozite oluşumunu önlemek için sentez sırasında üretim süresince mekanik basınç uygulanmıştır. Böylece ekzotermik sıcaklıkta açığa çıkan ısı ile ergiyen alüminyum basıncın etkisi ile saçılarak muhtemel boşlukları doldurduğu ve demir partiküllerin etrafını sardığı düşünülmektedir. Uygulanacak optimum basınç miktarının belirlenmesi çalışmalarında uygulanan basınç miktarının artışıyla birlikte yoğunluğun arttığı ancak 100 MPa'dan itibaren artış etkisinin azalma tespit edilmiştir. Ancak çok yüksek basınç uygulamalarında (ör; 300 MPa) ideal yoğunluğa yakın yoğunluklar elde edildiği bildirilmiştir [70].

Krosnowski ve arkadaşları [71] mekanik alaşımlama ile üretilmiş at. % 50Al içerikli Fe(Al) nanokristalin (15 nm) boyutundaki tozları 1000 °C'de 7.7 GPa basınç altında 180 sn tutulmuş numunenin nispi yoğunluğunu % 99.8 oranında olduğunu bildirmiştir. Bu çalışmada mikron (1-15 µm) boyutundaki başlangıç toz karışımı 1050 °C'de 0,15 GPa basınç altında 3600 sn tutulması ile % 99.45 nispi yoğunluk değerleri tespit edilmiştir. Sonuçta çok farklı olmayan nispi yoğunluklar elde edilmiştir.

Tablo 6.4. Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen yoğunlukları

Numune	Yoğunluk (gr/cm ³)	İdeal yoğunluk (gr/cm ³)	Nispi Yoğunluk (%)
FeAl	4.79	4.82	99.4
FeAl+ağ.%1B	4.65	4.75	97.8
FeAl+ağ.%4B	4.43	4.58	96.7
FeAl+ağ.%7B	4.29	4.44	96.6
FeAl+ağ.%10B	4.06	4.27	95.08



Şekil 6.22. FeAl numunelerin deneysel olarak tespit edilen nispi yoğunluklarının değişimi

Malzemeye ilave edilen ferro bor içeriğinin artışıyla birlikte nispi yoğunluklarda azalma tespit edilmiştir (Şekil 6.22). Bu durumun saf demir ve alüminyum partikül şekli ve boyutları açısından boşluksuz paketleme için oldukça uygun iken yurt içi piyasadan temin edilen ferro bor partikül şekli ve boyutu açısından etkili paketlenme için çok müsait değildir. Ağırlıkça bor içeriğinin artışıyla birlik stokiometrik kompozisyonun korunması için saf demir miktarı azalırken ferro bordan gelen demir miktarı artmaktadır. Sonuç olarak etkili paketlenme şartlarından uzaklaşmakta ve ortamdaki alüminyum ise boşlukları doldurmak için yeterli gelmediği düşünülmektedir.

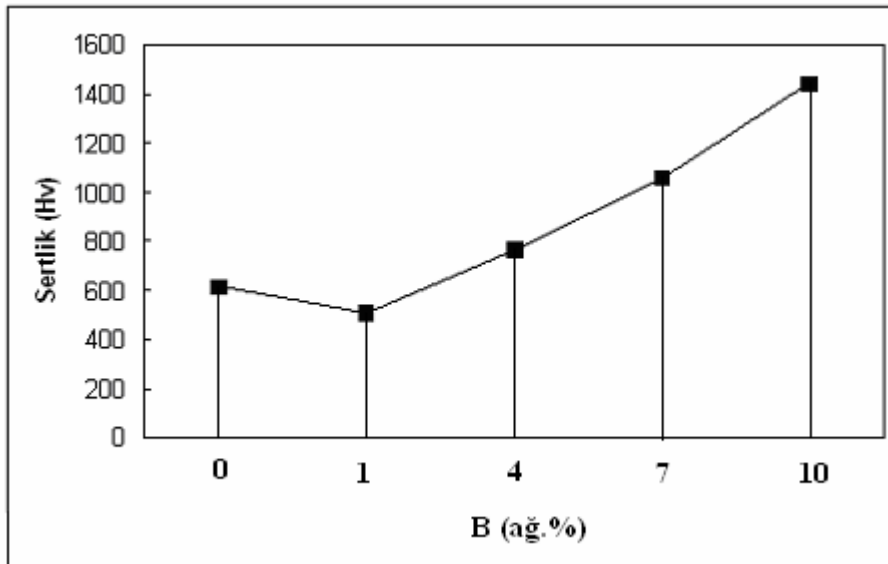
6.7. Sertlik Ölçümleri

Numunelerin sertlik ölçümleri mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak yapılmıştır. Sertlik değerleri, metalografik olarak hazırlanmış numunelerden 50N yük altında 6 farklı ölçümün aritmetik ortalaması alınarak tespit edilmiştir (Tablo 6.5).

Tablo 6.5. Tüm numunelerin deneysel olarak tespit edilen sertlik değerleri

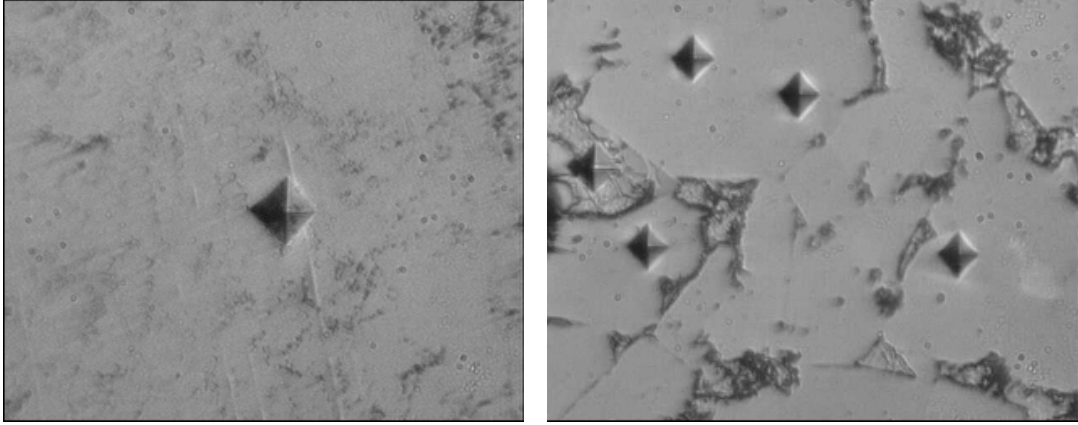
Numune	Sertlik HV _{0.05}
FeAl	607.8
FeAl+ağ.%1B	503.7
FeAl+ağ.%4B	763.7
FeAl+ağ.%7B	1059.4
FeAl+ağ.%10B	1438.5

FeAl intermetalik malzemede bor içeriğinin artışı ile birlikte sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir (Şekil 6.23). Ağ%1 B içeren malzemede sertlik düşüşünün muhtemel nedeni olarak bor içeriğinin yeni bir faz oluşumu için yeterli gelmediği ve Crimp ve Vedula[67]'nin belirttiği gibi tane sınır mukavemetini arttırarak sünekliliği arttırdığı dolayısıyla sertlikte düşmeye neden olduğu düşünölmektedir.



Şekil 6.23. FeAl numunelerin deneysel olarak tespit edilen sertlik değerlerinin değişimi

FeAl ve FeAl+ağ.%10B malzemelerin yüzeyinde oluşturulan sertlik izleri aynı büyütme şartlarında (50X) Şekil 6.24'de verilmiştir. Sertlik artışı beklenen bir sonuç olup XRD analiz sonuçlarında (Şekil 6.12a-d) B içeriğinin artışıyla birlikte Fe₂B ve Fe₂B₂Al fazının oluştuğu tespit edilmiştir.



a

b

Şekil 6.24. (a)FeAl ve (b)FeAl+ağ. %10B numunelerinin sertlik ölçüm mikroyapıları

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, basınç destekli yanma sentezi yöntemi ile FeAl intermetalik malzeme üretilmiştir. Dünya literatüründe intermetalik malzemelerin üretim ve şekillendirilmesinde zorluğa neden olan gevreklik problemini gidermek için farklı yöntemler üzerinde çalışılmaktadır. Bu yöntemlerden biri alaşımlama olup bor'un oda sıcaklığında Ni₃Al ve FeAl malzemelerin sünekliğini arttırdığı bildirilmiştir [62,63]. Bu malzemelerde alaşımlama için saf bor kullanılmakta olup, bu malzemenin maliyeti oldukça yüksektir ve genel olarak yurt dışından temin edilmektedir.

Bu çalışmada ise farklı oranlarda bor'la alaşımlama yapılarak malzeme özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmış ancak bor kaynağı olarak yurt içinde kolaylıkla temin edilen ve oldukça düşük maliyetli (5-10YTL/kg) olan ferro bor tozu, bor kaynağı olarak kullanılmıştır. Temin edilen ferro bor tozu herhangi bir işleme tabi tutulmamış halkalı değirmende öğütülüp 38µm altı elek ile elenmiş ve ağırlıkça %1, 4, 7, 10B oranlarında FeAl intermetalik malzemeye alaşım elementi olarak ilave edilmiştir. Böylece oldukça düşük maliyetle FeAl intermetalik malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

FeAl malzeme açık atmosferli fırında 1050 °C'de, 150MPa basınç altında 60 dakika tutulması suretiyle üretilmiştir. Yanma sentezi toz haldeki malzemelerin ekzotermik reaksiyonu sonucu açığa çıkan enerjiden faydalanarak yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeleri (FeAl Terg:1250°C) düşük sıcaklıklarda üretim prensibine dayandığı için, bu malzemenin kompozisyonuna uygun Fe ve Al toz karışımının DSC analizi ile ekzotermik sıcaklığı tespit edilmiş ve belirlenen sıcaklıkta faz oluşumu ve optimum üretim şartları belirlenmiştir. Bu nedenle ekzotermik sıcaklık

olan 680°C’de harmanlanmış toz karışımı 150 MPa basınç altında 0, 15, 30, 60dak süreyle tutularak üretilen numuneler incelemiştir. Ağ% 1, 4, 7, 10B ilave edilen FeAl malzemenin üretim işlemi; açık atmosferli fırında 1050 °C’de, 150MPa basınç altında 60 dakika tutulması şeklinde yapılmıştır.

Basınç destekli hacim yanma sentezi ile üretilen FeAl intermetalik malzemeler ve ferro bor tozu kullanılarak yapılan bor ilavesinin bu malzemeler üzerindeki etkisi optik ve taramalı elektron mikroskobu, x-ışınları difraksiyon analizi ve mekanik testler yardımıyla incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar;

1. Tespit edilen ekzotermik sıcaklıkta yapılan çalışmalarda faz dönüşümünün tamamlanmadığı ve çok fazlı bir yapı ile reaksiyona girmemiş Fe partikülleri belirlenmiştir. Bu duruma basınç uygulamada kullanılan çelik kalıplardan ısı kaybının neden olduğu düşünülerek malzeme üretiminde harici ısı kaynağı kullanılarak yüksek sıcaklıkta tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir.
2. Belirlenen üretim şartlarında (1050 °C’de, 150MPa basınç altında 60 dakika tutulma) yoğun ve faz dönüşümü tamamlanmış tek fazlı FeAl intermetalik malzeme üretilmiştir.
3. Yanma sentezinde karşılaşılan porozite problemini gidermek için uygulanan 150 MPa basınç ile %99.45 nispi yoğunluğa sahip FeAl intermetalik malzeme elde edilmiştir. Ancak Ferro bor tozunun partikül boyut (<38µm) ve şeklinin etkili paketlenme için uygun olmaması nedeniyle B oranının artışıyla birlikte nispi yoğunlukta düşme tespit edilmiştir. Bu malzemelerin nispi yoğunlukları %97.8-95.08 arasında değiştiği belirlenmiştir.
4. FeAl intermetalik malzemenin sertlik değeri 607.8 HV_{0.05} olarak ölçülmüştür. Bor oranının artışıyla birlikte sertlikte artış tespit edilmiş ve ağ%10 B içeren malzemenin sertliği 1437.7 HV_{0.05} olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak oldukça ucuz maliyetle ve benzer üretim şartlarında ilave işlem uygulamadan sertlikte ~%150 oranında bir artış elde edilmiştir.

7.2. Öneriler

Bu çalışmada, basınç destekli hacim yanma sentezi yöntemi ile FeAl, FeAl+ağ%1B, FeAl+ağ%4B, FeAl+ağ%7B ve FeAl+ağ%10B intermetalik malzemeler üretilmiştir. Bu malzemelerin mikroyapısı, faz analizi, yoğunlukları ve sertlik özellikleri araştırılmıştır.

1. Yüksek sıcaklık malzemesi olarak tanımlanan FeAl malzemesinin oksidasyon ve korozyon özellikleri incelenebilir.
2. Ferro bor ilave edilmiş harmanlanmış toz karışımlarının DSC analizleri alınarak yüzey alanı daha düşük olan ferro bor malzemesinin ekzotermik sıcaklık üzerindeki etkisi araştırılabilir.
3. Ferro bor toz boyutu daha da inceltilerek veya atritörde uzun süreli öğütme ve karıştırma işlemi yapılarak toz karışımının daha yoğun paketlenme şartları belirlenebilir yahut uygulanan basınç miktarı arttırılabilir. Böylece nispi yoğunluğu daha yüksek numune üretim şartları incelenebilir.
4. Bor ilave edilen malzemeler daha yüksek sıcaklık veya uzun süreler tutularak yahut bor oranı arttırılarak oluşan fazlar incelenebilir.
5. Bor ilavesinin sertliği arttırdığı tespit edilmiştir. Buna göre FeAl ve bor ilave edilmiş malzemelerin aşınma özellikleri incelenebilir. Ayrıca bu malzemelerin kırılma tokluğu, basma ve çekme gibi mekanik özelliklerinin detaylı incelenmesi faydalı olacaktır.

6. FeAl intermetalik malzemeye düşük maliyetli ferro esaslı farklı alaşım elementler (örneğin; Fe-Ni, Fe-Ti, Fe-Nb..) ilave edilerek etkisi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] MARTÍNEZ M., VIGUIER B., MAUGIS P., LACAZE J., “Relation Between Composition, Microstructure and Oxidation in Iron Aluminides”, *Intermetallics*, pp. 1214-1220, 2006.
- [2] LILLY A. C., DEEVI S. C., GIBBS Z. P., “Electrical Properties of Iron Aluminides”, *Materials Science and Engineering*, A258, pp. 42-49, 1998.
- [3] PARK B. G., KO S. H., PARK Y. H., LEE J. H., “ Mechanical Properties of in Situ Fe₃Al Matrix Composites Fabricated by MA-PDS Process”, *Intermetallics*, pp. 660-665, 2006.
- [4] MORRIS D. G., MUNOZ-MORRIS M. A., CHAO J., “Development of High Creep Resistant Iron Aluminide”, *Intermetallics*, pp. 821-826, 2004.
- [5] VEDULA K., “Intermetallic Compounds, Structural Applications of Intermetallic Compounds” J.H. Westbrook, R.L. Fleischer, pp. 203-212, 1995.
- [6] RODRIGUEZ J., MOUSSA S. O., WALL J., MORSI K., “ Low-Energy Forging of Aluminide, *Intermetallics*”, *Scripta Materialia* 48, pp. 707-712, 2003.
- [7] www.rsc.org/material, 2007
- [8] UMBERTO A. T., MAGLIA F., SPINOLO G., MUNIR Z. A., “Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials”, *Chimica & Industria*, 2000.
- [9] MERZHANOV A. G., “The Chemistry of Self Propagating High-Temperature Synthesis”, *Journal of Materials Chemistry*, pp. 1779-86, 2004.
- [10] BHADURI S.B., BHADURI S., “Combustion Synthesis”, *Non-Equilibrium Processing of Materials*, NY, USA, Elsevier Science, pp. 289-318, 1999.
- [11] BISWAS A., ROY S. K., GURUMURTHY K. R., PRABHU N., BANERJEE S., “A Study of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of NiAl in Thermal Explosion Mode”, *Acta Materialia* pp. 757-773, 2002.
- [12] GUOJIAN J., HANRUI Z., WENLAN L., “Parameters Investigation During Simultaneous Synthesis and Densification WC- Ni Composites by

- Field-Activated Combustion”, Materials Science and Engineering, A360, pp. 377-384, 2003.
- [13] DONG Y. O., HWAN C. K., JIN K. Y., IN J. S., “Simultaneous Synthesis and Consolidation Process of Ultra-Fine WSi₂-SiC and Its Mechanical Properties”, Journal Alloys and Compounds, pp. 270-275, 2005.
- [14] Metals Handbook ASM, Metals Park, Ohio 10th Ed. Vol. 2, 647-780,1990.
- [15] STOLOFF N. S., LIU C. T., DEEVI S.C., “Emerging Applications of Intermetallics”, Intermetallics, Elsevier Science B.V., 1313-1320, 2000.
- [16] PAIDAR V., “Mechanical Properties of Iron and Nickel-Base Aluminides”, Materials Science and Engineering, A234-236, pp. 15-21, 1997.
- [17] www.matweb.com, 2007.
- [18] KIM Y. S., KIM Y. H., “Sliding Wear Behavior of Fe₃Al-Based Alloys”, Materials Science and Engineering, A258, pp. 319-324, 1998.
- [19] LIU C. T., GEORGE E. P., MAZIĄSZ P. J., SCHNEIBEL J. H., “Recent Advances in B2 Iron Aluminide Alloys :Deformation, Fracture and Alloy Design”, Materials Science and Engineering, A258, pp. 84-98, 1998.
- [20] SUNDAR R. S., BALIGIDAD R. G., PRASAD Y. V. R. K., SASTRY D. H., “Processing of Iron Aluminides”, Materials Science and Engineering, A258, pp. 219-228, 1998.
- [21] STOLOFF N. S., “Iron Aluminides: Present Status and Future Prospects” Materials Science and Engineering, pp. 1-4, 1998.
- [22] <http://www.ornl.gov/info/ornlreview/rev28-4/text/alumin.htm>,2006.
- [23] KANG B. S. J., CISLOIU R., “Evaluation of Fracture Behavior of Iron Aluminides”, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, pp. 25-40, 2006.
- [24] ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, Vol 3. 2, pp 44, 1992.
- [25] GEDEVANISHVILI S., DEEVI S. C., “Processing of Iron Aluminides by Pressureless Sintering Through Fe+Al Elemental Route”, Materials Science and Engineering, A325, pp. 163-176, 2002.
- [26] SAUTHOFF G., “Multiphase Intermetallic Alloys for Structural Applications, Intermetallics, 8, pp. 1101-1109, 2000
- [27] YUN K. S., LEE J. H., WON C. W., “Effect of Current Application Methods on the Preparation of Fe- Al Intermetallic Compounds by Field-

- Activated Combustion Synthesis”, *Materials Research Bulletin* 35, pp. 1709-1716, 2000
- [28] DEEVI S. C., SWINDEMAN R. W., “Yielding, Hardening and Creep Behavior of Iron Aluminides”, *Materials Science and Engineering*, A258, pp. 203-210, 1998.
- [29] GRABKE, H. J., “Oxidation of NiAl and FeAl”, *Intermetallics*, 7, pp.1153-1158, 1999.
- [30] COHRON J. W., LIN Y., ZEE R. H., GEORGE E. P., “Room-Temperature Mechanical Behavior of FeAl: Effects of Stoichiometry, Environment and Boron Addition”, *Metals and Ceramics Division*, Oak Ridge National Laboratory USA, 6245-6256, 1998.
- [31] KIV A., FUKS D., DORFMAN S., “Physico-Chemical Aspect of Bonding in Iron Aluminides”, *Materials Science and Engineering*, A387-389, pp. 931-935, 2004.
- [32] MURALI S., SRĪTHARAN T., HING P., “Self-Propagating High Temperature Synthesis AlFeSi Intermetallic Compound”, *Intermetallics*, pp. 279-281, 2003.
- [33] MEDDA E., DELOGU F., CAO G., “Combination of Mechanochemical Activation and Self-Propagating Behaviour for the Synthesis of Ti Aluminides”, *Materials Science and Engineering*, A361, pp. 23-28, 2001.
- [34] MOUSSA S. O., MORSI K., “High-Temperature Oxidation of Reactively Processed Nickel Aluminide Intermetallics”, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 136-143, 2006.
- [35] ÖZDEMİR, Ö., “Basınç Destekli Yanma Sentezi ile Üretilen Ni-Al İntermetalik Malzemelere Kobalt İlavesinin Etkisinin İncelenmesi”, *Doktora Tezi*, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004
- [36] CHENA G. X., ZHANG J. M., “Self-Diffusion of Ni in B2 Type Intermetallic Compound NiAl”, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 102-106, 2007.
- [37] GUO Y., WANG Y., WEN-PING W., ZHAO D., “Atomistic Simulation of Martensitic Phase Transformation at the Crack tip in B2 NiAl”, *Acta Materialia*, 3891-3897, 2007.
- [38] GRIGORIEVA T., KORCHANIN M., LYAKHOV N., “Combination of SHS and Mechanochemical Synthesis for Nanopowder Technologies”, *KONA Powder and Particles*, No. 20, pp. 144-158, 2002.
- [39] PATIL K. C., ARUNA S. T., MIMANI T., “Combustion Synthesis: an

- Update”, Current Opinion in Solid State and Material Science, pp. 507-512, 2002.
- [40] www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2004/mayis/makale_fonksiyonel, 2007.
- [41] www.ism.ac.ru/handbook/shsf.htm, 2007.
- [42] MORSI K., “Review: Reaction Synthesis Processing of Ni-Al Intermetallic Materials”, Materials Science and Engineering, A299, pp. 1-15, 2001.
- [43] HORVITZ D., KLINGER L., GOTMAN I., “New Approach to Measuring the Activation Energy of Thermal Explosion and Its Application to Mg-Si System”, Scripta Materialia, pp. 631-634, 2004.
- [44] SHON I. J., KIM H. C., RHO D. H., MUNIR Z. A., “Simultaneous Synthesis and Densification of Ti_5Si_3 and $Ti_5Si_3 - \%20 ZrO_2$ composites by Field-Activated and Pressure-Assisted Combustion”, Materials Science and Engineering, A269, pp. 129-135, 1999.
- [45] VARMA, A., MUKASYAN, A. S., “Combustion Synthesis of Advanced Materials”, Powder Metal Technologies and Application, Vol. 7, ASM Handbook, pp.523-540, 1988.
- [46] SHARMA G., LIMAYE P. K., SUNDARAMAN M., SONI N. L., “Wear Resistance of Fe-28AL-3Cr Intermetallic Alloy Under Wet Conditions”, Materials Letters, pp.1-4 2006.
- [47] STEIN F., SCHNEIDER A., FROMMEYER G., “Flow Stress Anomaly and Order-Disorder Transitions in Fe_3Al -Based Fe-Al-Ti-X Alloys with X=V, Cr, Nb or Mo”, Intermetallics, pp. 71-82, 2003.
- [48] SUNDAR R. S., SASTRY D. H., PRASAD Y. V. R. K., “Hot Workability of As-Cast Fe_3Al - $\%2.5$ Cr Intermetallic Alloy”, Materials Science and Engineering, A347, pp. 86-92, 2003.
- [49] LEE D. B., KIM G. Y., KIM J. G., “The Oxidation of Fe_3Al -(0,2,4,6%)Cr Alloys at $1000^\circ C$ ”, Materials Science and Engineering, A339, pp. 109-114, 2003.
- [50] RAO V. S., “High Temperature Oxidation Behaviour of Fe-Al-C Alloys: an Overview”, Materials Science and Engineering, A364, pp. 232-239, 2004.
- [51] KRATOCHVIL P., MALEK P., HANUS P., HAKL J., VASAK T., Vasak “High-Temperature Mechanical Properties of Zr Alloyed Fe_3Al -Type Iron Aluminide”, Intermetallics, pp. 333-337, 2007.
- [52] SRIRAM S. BALASUBRAMANIAM R., MUNGOLE M. N., BHARAGAVA S., BALIGIDAD R. G., “Effect of Cerium Addition on

- the Corrosion Behaviour of Carbon-Alloyed Iron Aluminides”, Corrosion Science, pp. 1059-1074, 2006.
- [53] FALAT L., SCHNEIDER A., SAUTHOFF G., FROMMEYER G., “Mechanical Properties of Fe-Al-M-C (M=Ti, V, Nb, Ta) Alloys with Strengthening Carbides and Laves Phase”, Intermetallics, pp. 1256-1262, 2005.
- [54] KARLIK M., NEDBAL I., SIEGL J., PRAHL J., “Behaviour of an Fe-28Al-3Cr-Ce Alloy Under Cyclic Loading”, Journal of Alloys and Compounds, pp. 263-267, 2004.
- [55] SCHNEIDER A., FALAT L., SAUTHOFF G., FROMMEYER G., "Microstructures and Mechanical Properties of Fe₃Al-Based Fe-Al-C Alloy”, Intermetallics, pp. 1322-1331, 2005.
- [56] GOLOVIN I. S., “Anelastic Relaxation in Ternary Fe-Al-Me Alloys: Me=Co, Cr, Ge, Mn, Nb, Si, Ta, Ti, Zr”, Materials Science and Engineering, A442, pp. 92-98, 2006
- [57] CIESLAE M., KARLIK M., BENKO M., CERNOCH T., “The Influence of Cr and Ce Additions on the Mechanical Properties of Fe₃Al Based Alloys”, Materials Science and Engineering, A324, pp. 23-27, 2002
- [58] DOBES F., MILICKA K., KRATOCHVIL P., “Small Punch Creep in Fe₂₈Al₃Cr_{0.02}Ce Alloy”, Intermetallics, pp. 1397-1401, 2004.
- [59] ZHANG Z., LIU W., “Mechanical Properties of Fe₃Al-Based Alloys with Addition of Carbon, Niobium and Titanium”, Materials Science and Engineering, A423, pp. 343-349, 2006
- [60] PRAKASH U., SAUTHOFF G., “Structure and Properties of Fe-Al-Ti Intermetallic Alloys”, Intermetallics, pp. 107-112, 2001
- [61] DAS D., BALASUBRAMANIAM R., MUNGOLE M. N., “Hot Corrosion of Carbon-Alloyed Fe₃Al-Based Iron Aluminides”, Materials Science and Engineering, A338, pp. 24-32, 2001
- [62] DEEVI S. C., SIKKA V. K., “Effect of Boron on the Vacancy Hardening of FeAl”, Metals and Ceramics Division, Oak Ridge National Laboratory P.O. Box, 899-904, 2008.
- [63] 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 Hampshire 03755, USA, 1997.
- [64] CLYDE L. B., “Intermetallic Compounds, Basic Mechanical Properties and Lattice Defects of Intermetallic Compounds” J.H. Westbrook, R.L. Fleischer, PP:25-36,1995.

- [65] FRACZKIEWICZ A., GAY A., BISCONDI M., “On the Boron Effect in FeAl(B2) Intermetallic Alloys”, Materials Science and Engineering, A258, pp. 108-114, 1998.
- [66] BYSTRZYCKI J., VARIN R. A., “Environmental Sensitivity and Mechanical Behavior of Boron-Doped Fe-45 at.%Al Intermetallic in the Temperature Range from 77 to 1000 K”, Materials Science and Engineering, A270, pp. 151-161, 1999.
- [67] CRIMP M. A., VEDULA K., “Effect of Boron on The Tensile Properties of B2 FeAl” Department of Metallurgy and Materials Science, Case Institute of Technology, Case Western Reserve University, Cleveland, OH 44106, USA, 2003.
- [68] www.goodfellow.com, 2007
- [69] ÖZDEMİR, Ö., “İntermetalik Bileşikler Ders Notları”, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [70] MATSUURA, K., KUDOH, M., “Grain Refinement of Combustion Synthesized NiAl by Addition of Ceramic Particles“, Materials Science and Engineering, A 239-240, pp. 625-632, 1997.
- [71] KRASNOWSKI M., KULIK T., “Nanocrystalline FeAl Intermetallic Produced by Mechanical Alloying Followed by Hot-Pressing Consolidation”, Intermetallics, 15(2007) pp. 201-205,

ÖZGEÇMİŞ

Nuri ERGİN, 12.03.1982 de İzmit'te doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2000 yılında Sakarya Anadolu Lisesi, fen bilimleri bölümünden mezun oldu. 2000 yılında başladığı Sakarya Meslek Yüksek Okulu, Makine bölümünü 2002 yılında bitirdi. Aynı sene Sakarya Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Öğretmenliği bölümüne girdi ve 2005 yılında mezun oldu. Şu anda Sakarya Üniversitesi, metal eğitimi bölümünde yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.