

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SHS YÖNTEMİYLE TUFAL VE HEMATİT KAYNAĞI KULLANILARAK
Fe₃Al İNTERMETALİK BİLEŞİĞİNİN ÜRETİMİ VE
Ni, Cr, W İLAVELERİNİN ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem ÖZÖZTÜRK BARUTÇU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ŞUBAT 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SHS YÖNTEMİYLE TUFAL VE HEMATİT KAYNAĞI KULLANILARAK
Fe₃Al İNTERMETALİK BİLEŞİĞİNİN ÜRETİMİ VE
Ni, Cr, W İLAVELERİNİN ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gizem ÖZÖZTÜRK BARUTÇU
(506171412)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. C. Bora DERİN

ŞUBAT 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506171412 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Gizem ÖZÖZTÜRK BARUTÇU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SHS YÖNTEMİYLE TUFAL VE HEMATİT KAYNAĞI KULLANILARAK Fe_3Al İNTERMETALİK BİLEŞİĞİNİN ÜRETİMİ VE Ni, Cr, W İLAVELERİNİN ETKİLERİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. C. Bora DERİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Seval GENÇ
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : 13 Ocak 2022
Savunma Tarihi : 03 Şubat 2022





Eşime ve Tüm Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca, akademik bilgi ve birikimi ile yol gösteren, araştırma ve deney aşamalarında verdiği bilgiler ve öneriler ile tez çalışmamı başarıya yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. C. Bora DERİN'e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımını hiç esirgemeyen, ihtiyaç duyduğum her anda kıymetli tecrübelerini paylaşan, hoşgörü ve sabrını kaybetmeyerek değerli bilgiler kazanmamı sağlayan Arş. Gör. Faruk KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda hammadde temininde ve analizler için gerekli teçhizatları sağlamada destek olan İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Motivasyonumu kaybettiğim anlarda beni yukarı çeken, tez yazım aşamasında sorularıma sabırla cevap veren canım arkadaşım Gizem ALEV'e, bu süreçte aynı kaderi paylaştığım, çalışmalarına ve başarıma olan inancını her zaman dile getiren meslektaşım Numan Berat YONDU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her an yanımda olacağını bildiğim, desteğini her daim hissettiğim, her zaman yol göstericim olan canım eşim Fatih BARUTÇU'ya, istediğim her şeyi başarabileceğime inanan, beni destekleyen ve bana her zaman çok güvendiğini hissettiren canım babam Tevfik ÖZÖZTÜRK'e, enerjisi, neşesi ve sevgisi ile beni her zaman motive eden, bana her zaman iyiyi ve doğruyu gösteren canım annem Sibel ÖZÖZTÜRK'e, varlığı ile beni mutlu eden, hiçbir zaman yalnız olmadığımı hissettiren, fikirlerine her zaman ihtiyaç duyduğum akıl hocam canım kardeşim Barış ÖZÖZTÜRK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2022

Gizem Özöztürk Barutçu
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEME.....	3
2.1 İntermetalik Bileşikler	3
2.2 Alüminyum Esaslı İntermetalik Bileşikler.....	7
2.3 Demir Alüminidler.....	8
2.3.1 FeAl	11
2.3.2 Fe ₃ Al.....	12
2.4 Alaşım Elementi İlavesi	14
2.5 Tufal.....	17
2.6 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
3.1 Termodinamik İncelemeler	26
3.2 Kullanılan Hammaddeler ve Teçhizatlar	30
3.3 Deneylerin Yapılışı	33
4. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	35
4.1 Verimlilik Analizi	35
4.2 Kimyasal Analiz.....	37
4.3 Sertlik Analizi	39
4.4 Faz Analizi	41
4.5 Mikroyapı Analizi	44
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ.....	61



KISALTMALAR

SHS	: Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
XRF	: X-ışınları Floresans Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik Yapı
HMK	: Hacim Merkezli Kübik Yapı
HSP	: Hegzagonal Sıkı Paket
% Ağ	: Birbirlerine Göre Ağırlıkça Yüzde Oranları



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : İntermetalik bileşiklerin metallerle ve seramiklerle karşılaştırması.	3
Çizelge 2.2 : İntermetalik bileşiklerin geçmişten günümüze uygulama alanları.	4
Çizelge 2.3 : Nikel, demir ve titanyum alüminidlerin özellikleri.....	6
Çizelge 2.4 : Demir alüminidlerin alüminyum yüzdeleri ve oluşum ısıları.	8
Çizelge 2.5 : SHS yönteminin genel parametreleri.	24
Çizelge 3.1 : SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin safiyet değerleri.	30
Çizelge 3.2 : SHS deneylerinde kullanılan tufalin elek analizi.	30
Çizelge 3.3 : SHS deneylerinde kullanılan tufalin kimyasal analizi.	30
Çizelge 3.4 : SHS deneylerinde kullanılan Al tozunun elek analizi.	31
Çizelge 3.5 : SHS deneylerinde kullanılan NiO elek analizi.	31
Çizelge 3.6 : SHS deneylerinde kullanılan Cr ₂ O ₃ elek analizi.....	32
Çizelge 3.7 : SHS deneylerinde kullanılan WO ₃ elek analizi.	32
Çizelge 3.8 : FactSage kullanılarak tasarlanan deney sistemleri.....	32
Çizelge 4.1 : FactSage kullanılarak tasarlanan tüm deney sistemlerine ait ürün ağırlıkları, deneyler sonucu oluşan ürün ağırlıkları ve verimlilik.	35
Çizelge 4.2 : FactSage kullanılarak tasarlanan tufal ve hematit kullanılan deney sistemlerine ait ürün ağırlıkları, deneyler sonucu oluşan ürün ağırlıkları ve verimlilik.....	36
Çizelge 4.3 : FactSage kullanılarak tasarlanan tufal kullanılan deney sistemlerine ait elemental analiz (% Ağ).	37
Çizelge 4.4 : Tufal kullanılan numunelerin XRF analizleri (% Ağ).	37
Çizelge 4.5 : FactSage kullanılarak tasarlanan hematit kullanılan deney sistemlerine ait elemental analiz (% Ağ).	38
Çizelge 4.6 : Hematit kullanılan numunelerin XRF analizleri (% Ağ).	38
Çizelge 4.7 : Numunelerin sertlik testi sonuçları, ortalama sertlik değerleri ve standart sapmaları (HV0.3).	39
Çizelge 4.8 : Tufal ve hematit kullanılan deney sistemlerinin aynı kompozisyonlarına ait ortalama sertlik değerleri ve standart sapmaları.	40
Çizelge 4.9 : SEM ile mikroyapı analizi yapılan numuneler ve bileşikleri.....	44
Çizelge 4.10 : Deney No.1'e ait nokta EDS analizi.	45
Çizelge 4.11 : Deney No.11'e ait nokta EDS analizi.	46
Çizelge 4.12 : Deney No.3'e ait nokta EDS analizi.	47
Çizelge 4.13 : Deney No.12'ye ait nokta EDS analizi.	48
Çizelge 4.14 : Deney No.6'ya ait nokta EDS analizi.	49
Çizelge 4.15 : Deney No.13'e ait nokta EDS analizi.	50
Çizelge 4.16 : Deney No.9'a ait nokta EDS analizi.	51
Çizelge 4.17 : Deney No.14'e ait nokta EDS analizi.	52



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Fe-Al ikili faz diyagramı.....	9
Şekil 2.2 : Fe-Al ikili faz diyagramının düzenli Fe ₃ Al bölgesi.	10
Şekil 2.3 : Fe ₃ Al ve FeAl birim hücreleri.....	10
Şekil 2.4 : Fe ₃ Al'ın D0 ₃ kristal yapısı ve (γ), (α), (β) alt kafesleri.	12
Şekil 2.5 : Fe ₃ Al oda sıcaklığı sünekliğine alaşım elementlerinin etkisi.	14
Şekil 2.6 : D0 ₃ ↔B2 dönüşüm sıcaklığına alaşım elementlerinin etkisi.....	16
Şekil 2.7 : Tufal yapısı ve oksit tabakaları.	17
Şekil 2.8 : Hadde tufal yığını.	18
Şekil 2.9 : Çeliklerin tufal kalınlığının sıcaklık ve zamana göre değişimi.....	18
Şekil 2.10 : SHS prosesinin ilerleme şeması.....	21
Şekil 2.11 : SHS'de girenler ve ürünler arası sıcaklık-entalpi ilişkisi.....	22
Şekil 3.1 : Tufal + <A> Al sisteminde Al miktarındaki artışa bağlı olarak metal, cüruf ve gaz kompozisyonlarındaki mol değişimi.	27
Şekil 3.2 : Tufal + <A> Al sisteminde Al miktarındaki artışa bağlı olarak adyabatik sıcaklık değişimi.	27
Şekil 3.3 : Tufal + Al + <A> NiO sisteminde Ni miktarındaki artışa bağlı olarak metal, cüruf ve gaz kompozisyonlarındaki mol değişimi.....	28
Şekil 3.4 : Tufal + Al + <A> Cr ₂ O ₃ sisteminde Cr miktarındaki artışa bağlı olarak metal, cüruf ve gaz kompozisyonlarındaki mol değişimi.	29
Şekil 3.5 : Tufal + Al + <A> WO ₃ sisteminde W miktarındaki artışa bağlı olarak metal, cüruf ve gaz kompozisyonlarındaki mol değişimi.....	29
Şekil 3.6 : SHS deneylerinde kullanılan tufalin XRD analizi.	31
Şekil 3.7 : SHS deneyleri akış şeması.	34
Şekil 4.1 : Numunelere ait sertlik değerleri ve standart sapmalar (HV0.3).	40
Şekil 4.2 : BCC-D0 ₃ , BCC-B2 ve BCC-A2 kristal yapılarına ait XRD analizi.	41
Şekil 4.3 : Deney No.1'e ve Deney No.11'e ait XRD analizi.	42
Şekil 4.4 : Deney No.3'e ve Deney No.12'ye ait XRD analizi.	42
Şekil 4.5 : Deney No.6'ya ve Deney No.13'e ait XRD analizi.	43
Şekil 4.6 : Deney No.9'a ve Deney No.14'e ait XRD analizi.	43
Şekil 4.7 : Deney No.1'e ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.	45
Şekil 4.8 : Deney No.1'e ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.	45
Şekil 4.9 : Deney No.11'e ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.	46
Şekil 4.10 : Deney No.11'e ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.	46
Şekil 4.11 : Deney No.3'e ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.	47
Şekil 4.12 : Deney No.3'e ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.	47
Şekil 4.13 : Deney No.12'ye ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.	48
Şekil 4.14 : Deney No.12'ye ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.	48
Şekil 4.15 : Deney No.6'ya ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.	49
Şekil 4.16 : Deney No.6'ya ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.	49
Şekil 4.17 : Deney No.13'e ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.	50
Şekil 4.18 : Deney No.13'e ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.	50

Şekil 4.19 : Deney No.9'a ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.....	51
Şekil 4.20 : Deney No.9'a ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.	51
Şekil 4.21 : Deney No.14'e ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.....	52
Şekil 4.22 : Deney No.14'e ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.	52



SHS YÖNTEMİYLE TUFAL VE HEMATİT KAYNAĞI KULLANILARAK Fe₃Al İNTERMETALİK BİLEŞİĞİNİN ÜRETİMİ VE Ni, Cr, W İLAVELERİNİN ETKİLERİ

ÖZET

Bu yüksek lisans tez çalışmasında; kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (SHS) ile demir kaynağı olarak tufalin kullanıldığı Fe₃Al intermetalik bileşiğinin üretilmesi, Fe₃Al intermetalik bileşiğine Ni, Cr ve W alaşım elementlerinin kütlece % 5, % 10 ve % 15 olacak şekilde eklenmesi ve mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesi planlanmıştır. Ayrıca demir kaynağı olarak hematit kullanılan Fe₃Al intermetalik bileşiğinin üretilmesi ve kütlece % 10 Ni, Cr ve W alaşım elementlerinin eklenerek, demir kaynağı olarak tufal kullanılan deney sistemleri ile mekanik özelliklerinin karşılaştırılması planlanmıştır. SHS; düşük enerji gereksinimi, düşük üretim maliyeti, kısa işlem süresi, az enerji tüketimi gibi avantajlara sahip olması sebebi ile üretim yöntemi olarak tercih edilmiştir.

İntermetalik bileşikler; iki veya daha fazla metalin uygun stokiometrik oranda birleşmesiyle oluşur. Yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet ve sertliğe sahip malzemelere olan talep, intermetalik bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmıştır. Demir alüminidler en popüler intermetalik bileşikler arasındadır. Yüksek ergime noktaları, yüksek sertlik değerleri, düşük yoğunlukları, yüksek oksidasyon ve korozyon dirençleri sayesinde yüksek sıcaklıklarda yapısal uygulamalarda kullanılmak için sıklıkla çalışılmaktadır. D₀₃ kristal yapısına sahip olan Fe₃Al, en kararlı demir alüminidlerden biridir. Fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya aday malzemeler arasındadır. Ancak oda sıcaklığında düşük sünekliği ve kırılma tokluğu nedeniyle kullanım alanlarında kısıtlamalar vardır. Son yıllarda demir alüminidlerin mekanik özelliklerini iyileştirmeye yönelik başarılı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar, kompozisyon ve mikro yapı kontrolü ile oda sıcaklığında sünekliğin % 10-20'ye, 600 °C'de akma dayanımının ise 500 MPa'ya yükseldiğini göstermektedir. Sisteme eklenen alaşım elementlerinin; D₀₃↔B2 dönüşüm sıcaklığını lineer olarak arttırdığı gözlemlenmiştir. Dönüşüm sıcaklığı arttıkça, yüksek sıcaklık direnci sağlanmaktadır.

SHS yöntemi, sisteme verilen ilk enerji ile ekzotermik reaksiyonun başlatılmasına ve reaksiyon nedeniyle açığa çıkan yanma dalgası ile kendi kendine yayılmasına dayanır. Sistem, kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ısı ile kendi enerjisini sağlar. Böylece malzeme üretiminde dış kaynaklardan sağlanması gereken yüksek enerjiye ihtiyaç duyulmaz. Reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesi ve kendi enerjisi ile ilerlemesi nedeniyle ekonomiktir.

Sürekli döküm tesislerinde gerçekleştirilen çelik üretiminde, çelik külçelerin soğuması sırasında çelik yüzeyinde bir tabaka oluşur. Çelik yüzeylerde oluşan bu oksit tabakasına tufal denir. Tufal yaklaşık % 70 oranında demirden oluşur ve yapısında wüstit ve hematit gibi demir oksitler bulunur. Tufalin yüksek orandaki demir içeriği nedeniyle demir kaynağı olarak geri kazanımı çok önemlidir.

Bu çalışmada öncelikle FactSage 7.1 termokimyasal modelleme programı ile simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Termodinamik incelemeler için program bünyesinde bulunan modüller kullanılarak, SHS deneyleri sonucu üretilecek ürünlerin ağırlıkları ve elemental analizleri, deney esnasında açığa çıkacak ısı miktarları ve adyabatik sıcaklık değerleri hesaplanmıştır ve çıkan tüm sonuçlar deneysel kısımda paylaşılmıştır. Termodinamik incelemeler sonucu deney sistemleri planlanmış ve hammaddeler hazırlanarak deneysel çalışmalara başlanmıştır.

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında; demir kaynağı olarak tufalin kullanıldığı deney sistemleri gerçekleştirilmiştir. Atık olarak değerlendiren ve çelik üretimi esnasında tonlarca açığa çıkan tufal; yüksek oranda demir içermektedir. Demir kaynağı olarak tufali kullanmak; geri dönüşüme katkı sağlamanın yanında, hammadde ve üretim maliyetlerini düşürmektedir. Ni, Cr ve W alaşım elementlerinin ve miktarlarının SHS ürünlerine olan etkisini incelemek için saf ve kütlece % 5, % 10 ve % 15 olacak şekilde alaşım elementlerinin eklendiği 10 adet deney yapılmıştır. Bu deneylerde; Fe₃Al, Fe₃Al-(5Ni), Fe₃Al-(10Ni), Fe₃Al-(15Ni), Fe₃Al-(5Cr), Fe₃Al-(10Cr), Fe₃Al-(15Cr), Fe₃Al-(5W), Fe₃Al-(10W), Fe₃Al-(15W) elde edilmek istenmiştir.

İkinci aşamada; demir kaynağı olarak tufal yerine hematit kullanılmıştır. İlk aşamada yapılan deneyler sonucu alaşım elementi olarak eklenecek Ni, Cr ve W için ideal değer % 10 olarak belirlenmiştir. Bu aşamada 4 adet deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde; Fe₃Al, Fe₃Al-(10Ni), Fe₃Al-(10Cr), Fe₃Al-(10W) elde edilmek istenmiştir.

Üçüncü aşamada ise, tufal kullanılan deney sistemlerinde alaşım elementi miktarlarının SHS ürünlerine olan etkisini incelemek ve hematit kullanılan SHS ürünleri ile tufal kullanılan SHS ürünlerinin özelliklerini karşılaştırmak için analizler yapılmıştır.

Deneyler sonucu elde edilen ürünler ile farklı analizler gerçekleştirmek için numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin; verimlilik analizleri, X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile faz analizleri, Vickers ile mikrosertlik ölçümleri, X-ışınları floresans spektrometresi (XRF) ile kimyasal analizleri, SEM ve EDS ile mikroyapı analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları; deney sonuçları ve sonuçların irdelenmesi kısmında detaylıca paylaşılmıştır.

PRODUCTION OF Fe₃Al INTERMETALLIC COMPOUND USING SCALE AND HEMATITE SOURCE BY SHS METHOD AND THE EFFECTS OF Ni, Cr, W ADDITIONS

SUMMARY

Intermetallic compounds are the materials that have been used since the beginning of metallurgy. Intermetallic compounds are formed by the combination of two or more metals in the appropriate stoichiometric ratio. The demand for materials with high strength and hardness at high temperatures has further increased the interest in intermetallic compounds. Iron aluminides are among the most popular intermetallic compounds. They have frequently been studied for structural applications at high temperatures thanks to their high melting point, high hardness, low density, high oxidation, and corrosion resistance. Fe₃Al, which has a D0₃ crystal structure, is one of the most stable iron aluminides. Due to its physical and mechanical properties, it is among the candidate materials to be used at high temperatures. However, there are limitations in usage areas due to its low ductility and fracture toughness at room temperature. In recent years, there have been successful studies to improve the mechanical properties of iron aluminides. These studies show that with composition and microstructure control, the ductility at room temperature increases to 10-20 %, and the yield strength at 600 °C increases to 500 MPa. The alloying elements added to the system have also been observed to increase the D0₃↔B2 transformation temperature linearly. As the transformation temperature rises, high-temperature resistance is provided.

The issue of saving energy is of great importance for the industry as it is in every field, and the advancement of energy-saving technologies has become more critical day by day. The self propagating high temperature synthesis (SHS) method is a unique and straightforward method that does not require additional energy after the start of the process and is used to produce advanced technology materials such as composites, intermetallic compounds, and advanced ceramics. SHS is based on starting the exothermic reaction with the first energy given to the system and self-propagating with the combustion wave released due to the reaction. The system provides its own energy with the heat generated due to chemical reactions. The reaction takes place very quickly and progresses with its energy. These are the essential advantages of the SHS method.

In steel production carried out in continuous casting facilities, a layer forms on the steel surface during the cooling of the steel ingots. This oxide layer formed on steel surfaces is called scale. Approximately 13.5 million tons scale is produced in a year when we look at the whole world in steel production. Leaving these wastes to the environment causes heavy metals with toxic effects to pass into the soil with water by rain, snow and from there it causes damage to the human and animal health. The scale consists of approximately 70 % iron and contains iron oxides such as wurtzite and hematite in their structure. Recovery of scale as an iron source is essential due to its high iron content and environmental damage.

This master's thesis is aimed to produce Fe_3Al intermetallic compound in which scale is used as an iron source by self-propagating high-temperature synthesis method, to add Ni, Cr, and W alloy elements to Fe_3Al intermetallic compound as 5 %, 10 %, and 15 % by mass, and to examine the effect on its mechanical properties. In addition, it is planned to produce a Fe_3Al intermetallic compound in which hematite is used as the iron source and to compare its mechanical properties with experimental systems in which scale is used as an iron source by adding 10 % Ni, Cr, and W alloying elements by mass. Self propagating high temperature synthesis method has been preferred as a production method because it has advantages such as low energy requirement, low production cost, inexpensive equipment, short processing time, and low energy consumption.

In experimental studies, scale and hematite were used as iron sources, Al as reducer, Ni, Cr, and W as alloying elements. The most important purpose of the test systems in which scale is used as an iron source is scale recycling. The most important purpose of the experimental systems in which hematite is used as an iron source is to examine the effect of impurities from the scale on SHS products by making comparisons.

In the first stage of experimental studies, experimental systems were carried out in which scale was used as an iron source. Ten experiments were conducted in which pure and 5 %, 10 %, and 15 % alloying elements by mass were added to examine the effect of Ni, Cr, and W alloying elements and their amounts on SHS products. In these experiments, Fe_3Al , Fe_3Al -(5Ni), Fe_3Al -(10Ni), Fe_3Al -(15Ni), Fe_3Al -(5Cr), Fe_3Al -(10Cr), Fe_3Al -(15Cr), Fe_3Al -(5W), Fe_3Al -(10W), Fe_3Al -(15W) was desired to be obtained.

In the second stage, hematite was used instead of scale as an iron source. As a result of the experiments carried out in the first stage, the ideal value for Ni, Cr, and W to be added as alloying elements was determined as 10 %. At this stage, four experiments were carried out. In these experiments, Fe_3Al , Fe_3Al -(10Ni), Fe_3Al -(10Cr), Fe_3Al -(10W) were desired to be obtained.

In the third stage, different analyses were made to examine the effect of alloying element amounts on SHS products in scaled test systems and compare the properties of hematite SHS products and scale SHS products.

Before starting the experiments, thermodynamic simulation studies were carried out with the FactSage 7.1 thermochemical database program. As a result of these studies, the amount of raw materials, adiabatic temperature values, and the products to be formed were modeled for the planned experimental systems. Also, it has been observed that the test systems can progress spontaneously. All the results were shared in the experimental part.

During the experiments studies, powders were used as raw materials in experiments were weighed with precision balance according to the amounts in the planned experimental systems. The weighed powders were kept in an oven at approximately 105 °C for 30 minutes to be dried. Then they were mixed with a mixer for 30 minutes to become homogeneous. Raw materials ready for SHS experiments; The raw materials that were ready for the SHS experiments were poured into fireclay crucibles and thoroughly compacted with the help of a mallet. The winding made of tungsten (W) resistance wire is connected to the end of the copper cables connected to the power source, which provides the necessary energy for the SHS experiments. This winding fireclay was placed in the crucible to touch the powder, and the mouth of the crucible was closed with a graphite cover.

The power source was turned on to start SHS reactions with the transmitted energy, and the first ignition was carried out. With the initiation of the reaction, the power source was turned off, allowing the reaction to proceed with self-propagating. After the reaction was completed, the ventilation system was opened, and the crucible was left to cool under normal conditions. SHS products were removed from the crucible by breaking the cooled fireclay crucible with the help of a hammer.

For the results of experiments studies, samples were prepared from the products obtained as a result of SHS experiments. Analyzes made on samples were efficiency analysis, phase analysis with X-ray diffraction (XRD), microhardness measurements with Vickers, chemical analysis with X-ray fluorescence spectrometry (XRF), microstructure analysis with SEM, and EDS.

According to efficiency analysis, the alloying element amounts did not cause a significant change in metal gains, and the efficiency in scale test systems is higher than the efficiency in hematite test systems. Ni, Cr, and W alloying elements added to the Fe_3Al intermetallic compound increase the hardness values of the compound according to the microhardness test. Ni was the alloying element that increased the hardness the most, Cr increased it the least.

The chemical analysis results made with XRF, and the elemental analysis values obtained according to the modeling made in the FactSage 7.1 program were compared. According to the result of XRF analysis, it was predicted that relative values were obtained, and the experiments were successful.

XRD analysis showed that samples have contained ordered BCC-D0₃, ordered BCC-B2, and disordered BCC-A2 crystal structures of Fe-Al intermetallic compounds and μ phases. That μ phase is formed by including the W resistance wire in the system. It is thought that the acicular light-colored structures seen in SEM/BEI images belong to this μ phase. In XRD analysis of some samples, a phase containing Fe, Al, and O was found. On the SEM/SEI images of these samples, it was observed that there were light-colored bubbles on their surfaces. It was predicted that there was no excellent metal-slag separation in these samples and that spinal phases were formed as a result. XRD and SEM-EDS analyzes are consistent with each other.

According to the analysis results, Fe_3Al intermetallic compound could be produced successfully by the SHS method. These analysis results are shared in detail in the experiment results and the analysis of the results part.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

İntermetalik bileşikler; metalurjinin başlangıcından bu yana kullanılan malzemelerdir ve tarihsel gelişimi incelendiğinde geçmişi M.Ö. 2500'lü yıllara dayanmaktadır. İntermetalik bileşikler, uygun stokiyometrik oranda iki veya daha fazla metalin birleşmesi ile oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda, yüksek mukavemete ve sertliğe sahip malzemelere olan talep intermetalik bileşiklere olan ilgiyi daha da arttırmıştır. Demir alüminidler en popüler intermetalik bileşiklerdendir. Yüksek erime noktası, yüksek sertlik, düşük yoğunluk, yüksek oksidasyon ve korozyon dirençleri sayesinde yüksek sıcaklıklardaki yapısal uygulamalar için sıklıkla çalışılmaktadırlar. $D0_3$ kristal yapıya sahip olan Fe_3Al , demir alüminidlerin en kararlı yapılarından biridir. Fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya aday malzemeler arasındadır. Ancak oda sıcaklığındaki düşük sünekliği ve kırılma tokluğu sebebi ile kullanım alanlarında kısıtlamalar mevcuttur. Son yıllarda; demir alüminidlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için yapılan alaşımlama ve mikroyapı kontrolü ile başarılı sonuçlar elde edilmektedir.

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi; sisteme verilen ilk enerji ile ekzotermik reaksiyonun başlaması ve reaksiyon sonucu açığa çıkan yanma dalgası ile kendiliğinden ilerlemesi prensibine dayanır. Sistem, kendi enerjisini kimyasal reaksiyon sonucu oluşan ısı ile sağlamakta ve böylece malzeme üretiminde dış kaynaklardan sağlanması gereken yüksek enerjiye ihtiyaç duymamaktadır. SHS yönteminin en önemli avantajları; reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesi ve kendi enerjisi ile ilerlemesi sebebi ile ekonomik olmasıdır.

Sürekli döküm tesislerinde gerçekleştirilen çelik üretimlerinde; çelik ingotların soğuması esnasında çelik yüzeyinde bir tabaka oluşur. Çelik yüzeylerinde oluşan bu oksit tabakasına tufal denir. Tufal yaklaşık olarak % 70 demirden oluşur ve yapısında vüstit, hematit gibi demir oksitler bulundurulur. Dünya genelinde üretilen çelik miktarı düşünüldüğünde üretim esnasında açığa çıkan ve atık olarak değerlendirilen tufalin geri dönüşümü büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışmada Fe_3Al intermetalik bileşiği ve bu bileşiğe eklenen farklı alaşım elementleri ile bu bileşiğin kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi kullanılarak üretimi amaçlanmıştır. Kütlece % 5, % 10 ve % 15 olacak şekilde farklı oranlarda eklenen Ni, Cr, W alaşım elementlerinin Fe_3Al intermetalik bileşiğinin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sürdürülebilir çevreye katkı sağlamak ve atıkların geri dönüşümüne destek olmak adına demir kaynağı olarak tufal kullanılarak hesaplanan deney sistemlerinin yanında, belirlenen optimum alaşım miktarlarına göre demir kaynağı olarak hematitin kullanıldığı deneyler de gerçekleştirilmiştir. Böylece üretilen ürünlerin kimyasal ve mekanik özellikleri kıyaslanabilmiştir.

Teorik incelemeler ve literatür araştırmaları sonrası deneysel çalışmalara başlanmıştır. Öncelikle alaşım elementleri ile kullanılacak hammaddeler belirlenmiştir. Daha sonra termodinamik incelemeler için FactSage 7.1 termokimyasal modelleme programı kullanılmıştır. Modelleme ile sonrası oluşturulan deney sistemlerine göre deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucu elde edilen ürünlerden numuneler hazırlanmıştır. Bu numunelere verimlilik, kimyasal, faz, mikroyapı ve sertlik analizleri yapılmıştır. Bu analizlere göre deney sonuçları irdelenmiştir. Deney sonuçlarına göre gelecek çalışmalar için önerilerde bulunulmuş ve çalışma sonlandırılmıştır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 İntermetalik Bileşikler

İntermetalik bileşikler; genel olarak dar kompozisyon aralığında, basit oranlar çerçevesinde iki farklı metalin kimyasal olarak birleşmesi sonucu oluşurlar. Metalurjik özelliklileri açısından metaller ile seramikler arasında yer alan, metalik karaktere sahip bileşiklerdir. Ancak intermetalik bileşiği oluşturan metaller ile aynı metalik bağ özelliği göstermezler. Sebebi ise, bileşiği oluşturan farklı atomlar arası bağ mukavemetinin, aynı atomlar arasındaki bağ mukavemetine göre daha yüksek olmasıdır. Bu yüzden farklı atomlar ile çevrilmiş düzenli atom dağılımı ile özel kristal yapılar oluştururlar [1].

İntermetalik bileşikler; kullanım alanlarına bağlı olarak, onları ön plana çıkaran belli özelliklere sahiptirler. Örneğin; düzenli yapıları ve saf metallere göre daha yüksek bağ mukavemeti eğilimi sayesinde; iyi oksidasyon direncine ve düşük yoğunluğa sahip Al ve Si içerikli bileşikler elde edilebilir. Bu yüzden intermetalik bileşikler, yüksek sıcaklık uygulamalarında seramiklere göre daha çok tercih edilirler. İntermetalik bileşiklerin üstün özellikleri; onları seramiklerden daha güvenilir kılar ve geleneksel alaşımlara göre daha iyi özelliklere sahip olmaları; onları yüksek sıcaklık uygulamalarına aday malzeme haline getirir [1-3]. İntermetalik bileşiklere ait özelliklerin metallerle ve seramiklerle karşılaştırması Çizelge 2.1’de verilmiştir [3].

Çizelge 2.1 : İntermetalik bileşiklerin metallerle ve seramiklerle karşılaştırması.

Metaller	İntermetalik Bileşikler	Seramikler
İyi Süneklik (Oda Sıcaklığında)	Düşük Süneklik (Oda Sıcaklığında)	Süneklik Yok (Oda Sıcaklığında)
Düşük Mukavemet (Yüksek Sıcaklık)	Yüksek Mukavemet (Yüksek Sıcaklıkta)	Çok Yüksek Mukavemet (Yüksek Sıcaklıkta)
Yüksek Kırılma Tokluğu (Oda Sıcaklığında)	Düşük Kırılma Tokluğu (Oda Sıcaklığında)	Düşük Kırılma Tokluğu (Oda Sıcaklığında)
Vasat/Düşük Oksidasyon Direnci (Yüksek Sıcaklıkta)	Oldukça Yüksek Oksidasyon Direnci (Yüksek Sıcaklıkta)	Yüksek Oksidasyon Direnci (Yüksek Sıcaklıkta)
Yüksek Yoğunluk	Orta Yoğunluk	Düşük Yoğunluk
Yüksek Elektriksel İletkenlik	Yüksek Elektriksel İletkenlik	Düşük Elektriksel İletkenlik

Yüksek ergime noktası, düşük süneklik, yüksek mukavemet özellikleri ile intermetalik bileşikler seramik malzemelere benzemektedirler. Ancak seramiklerin aksine, metalik bir parlaklığa, yüksek ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptirler [4].

İntermetalik bileşiklerin geçmişine bakıldığında bu malzemelerin, M.Ö 2500 yıllardan bu zamana kullanıldığı görülmektedir. Yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci gibi sahip olduğu üstün mekanik özellikleri ile bulunduğu kullanım alanları dışında, metalik parlaklarından dolayı geçmişten günümüze dekoratif amaçlı da kullanılmaktadır. Son yüzyılda, fiziksel metalurjinin ilerlemesi ile bilimsel araştırmalarda araştırma konusu haline gelmiştir. 1939'lu yıllarda Karsten tarafından Almanya'da ilk çalışmalar yapılmıştır. 1960'lı yıllarda mekanik özellikleri ve iç yapısı detaylı olarak araştırılmaya başlanılmıştır [5]. Giderek artan ilgi ile 1970'li yılların ortasında, Ti_3Al intermetalik bileşiğinin mekanik özelliklerine dair önemli belgeler yayınlanmıştır [6]. İntermetalik bileşiklerin geçmişten günümüze uygulama alanlarına örnekler Çizelge 2.2'de verilmiştir [1].

Çizelge 2.2 : İntermetalik bileşiklerin geçmişten günümüze uygulama alanları.

Zaman (Yaklaşık)	Malzeme/Üretim Prosesi	Faz	Uygulama Alanı
M.Ö 2500	Sementasyon	Cu_3As	Bronz Kaplama Aletler (Mısır)
M.Ö 100	Sarı Pirinç	$CuZn$	Madeni Para, Dekorasyon (Roma)
0	Bronz	$Cu_{31}Sn_8$	Ayna (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 Geçirgenlik Manyetik
1926	Permandur	$FeCo(-2V)$	Yumuşak Manyetik Alaşımlar
1931	Alnico	$NiAlFe-Co$	Kalıcı Mıknatıs Malzeme
1935	Sendust	$Fe_3(SiAl)$	Manyetik Malzeme
1938	Cu-Zn-Al	$CuZn-Al$	Hafıza Şekilli Alaşımlar
1950	Alüminid	$NiAl, CoAl$	Yüzey Kaplaması
1956	Kanthal, Mosilit	$MoSi_2$	Elektriksel Isıtıcı Elementler
1961	Al_5 Bileşiği	Nb_3Sn	Süper İletkenler
1962	Nitinol	$NiTi$	Hafıza Şekilli Alaşımları
1967	Co-Sm Mıknatıs	Co_5Sm	Kalıcı Mıknatıslar

Bileşiklerde görülen kırılganlık problemleri sebebi ile; 1960'lı yılların sonlarında intermetalik bileşiklere olan ilgi azalmıştır. Düzenli ve kuvvetli bağlarından dolayı ortaya çıkan yüksek çentik hassasiyeti, düşük kırılma tokluğu ve süneklik özellikleri; kullanışlı yapısal malzemeler ve mühendislik malzemeleri olmalarına engel olmuştur.

1970’li yıllarda intermetalik bileşiklerin üretilebilirliğini ve mekanik özelliklerini geliştirecek alaşım tasarımları yapılmıştır. Bunu da yapı kontrollü olarak, mikro alaşımlama ve makro alaşımlama yaparak sağlamışlardır. Örneğin; Co_3V ’e Fe ile makro alaşımlama yapılarak; ortalama elektron konsantrasyonu azaltılmış, bileşiğin yapısı hegzagonalden kübik yapıya dönüştürülmüştür. Kübik yapı (Fe, Co, Ni) 3V alaşımının süneklik değeri oda sıcaklığında % 40 oranından daha fazla iyileşmiştir. Ayrıca; Al_3Ti bileşiğine Mn, Cr ile makro alaşımlama, Ni_3Al bileşiğine de Fe, Cr, Mn ile makro alaşımlama yapılarak süneklik özellikleri iyileştirilmiştir. Mikroyapı kontrolü ile de intermetalik malzemelerin süneklik değerleri arttırılabilmektedir. Örneğin; NiAl bileşiğinin tane boyutu küçültülerek, 400°C ’den yüksek sıcaklıklarda sünekliği arttırılmıştır [7].

İntermetalik bileşiklerin; mekanik ve fiziksel özellikleri iyileştirilerek pek çok alanda kullanılabileceği görülmüştür. İntermetalik malzemelerin günümüzde yaygın olarak kullanıldığı uygulama alanları; otomotiv, uzay, magnetik enerji depolama, piller, hidrojen depolama, ısıtıcı elemanları, takımlar ve kalıplar, korozyon ortamları, kimya endüstrisi için borular, kaplamalar, elektronik devreleridir [2].

Yoğunluk; yapısal ve fonksiyonel uygulama alanlarında çok önemli temel parametrelerden biridir. İntermetalik bileşikler; hareketli parçalarda kullanılmaya uygun hacim yoğunluğuna ve yüksek mukavemete sahiptirler. Al, Si, Mg ve Ti gibi hafif metaller içeren fazlar, benzer koşullar altında geleneksel alaşımlara kıyaslandıklarında daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Ayrıca; intermetalik bileşiklerin daha kuvvetli atomik bağ yapılarından, daha düzenli atomik dağılımlardan ve daha kompleks kristal yapılarından dolayı plastik deformasyonu geleneksel alaşımlara ve metallere göre daha zordur [2].

Birçok intermetalik bileşik faz olarak kabul edildiği için; metalurji ve performans özellikleri açısından yürütülen en ileri çalışmalar; Ni-Al, Ti-Al ve Fe-Al ikili sistemlerinden intermetalik bileşik fazlar üzerine gerçekleştirilmiştir. Nikel, demir ve titanyum alüminidlerin yüksek sıcaklıklarda gösterdikleri olumlu davranışlar; çalışma alanları olarak NiAl , Ni_3Al , TiAl , Ti_3Al , FeAl , Fe_3Al intermetalik bileşiklerine yönlendirmiştir [4]. Geleneksel alaşımlarla göre bu intermetalik bileşikler; düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci, yüksek ergime noktası ve yüksek sıcaklıklarda daha yüksek mukavemete sahiptirler [8]. Çizelge 2.3’te bu alüminidlere ait çeşitli özellikler verilmiştir [9].

Çizelge 2.3 : Nikel, demir ve titanyum alüminidlerin özellikleri.

Bileşik	Kristal Yapı	Kristal Dönüşüm Sıc., T _c (°C)	Ergime Sıc., T _m (°C)	Yoğunluk gr/cm ³	Elastik Modül GPa
Ni ₃ Al	Ll ₂ (Düzenli YMK)	1390	1390	7.50	179
NiAl	B2 (Düzenli HMK)	1640	1640	5.86	294
Fe ₃ Al	DO ₃ (Düzenli HMK)	540	1540	6.72	141
Fe ₃ Al	B2 (Düzenli HMK)	760	1540	-	-
FeAl	B2 (Düzenli HMK)	1250	1250	5.56	261
Ti ₃ Al	DO ₁₉ (Düzenli HSP)	1100	1600	4.20	145
TiAl	Ll ₀ (Düzenli Tetragonal)	1460	12.13	0.11	0.66
TiAl ₃	DO ₂₂ (Düzenli Tetragonal)	81.06	13.09	0.11	0.47

Alüminidlerin en temel problemi; gevrek karakterlerinden kaynaklanan uygulama zorluklarıdır. Gevrek kırılma göstermelerinin muhtemel birçok sebebi bulunmaktadır. Kırılma gerilmeleri; çatlak veya kırık için gerekli olan gerilmeden daha yüksektir ve plastik deformasyon olmayan gevrek kırılmalar ve çatlak ucunda gerilim sönümlemesi görülmektedir. Bunun temel nedeni; dislokasyon değişkenliği ve yetersiz kayma sistemleridir [1,2,10].

Elastik modül ilişkisine karşılık olarak kullanılan kristal anizotropi; gevreklikte önemli bir diğer faktörlerdendir. Zayıf tane sınırları sonucu görülen gevrek kırılmalar, bölgesel deformasyonlara ve heterojen mikro yapı gerilim konsantrasyonlarına sebep olmaktadır. Akma ve kırılma gerilimi arasındaki oransızlık; çok düşük yüzey enerjisine, o da kolay çatlama ve kırılmalara sebep olmaktadır. Yüzey enerjisini düşüren empüritelerin segregasyonu da bu durumu arttırmaktadır. Örnek olarak; oksijen malzemelere kolayca difüze olur ve lokal gevrekleşme oluşturarak birçok intermetalik bileşiğin özelliklerine etki eder. [2,5]

Alüminidlerin gevrek kırılma problemini gidermek için; düzenli kristal yapıyı, tane sınırı yapısını, mikroyapısal özelliklerini ve bileşimini kontrol etmeye yönelik araştırmalar yapılmıştır. Mukavemet özelliklerini arttırmaya yönelik bu çalışmalar sonucu; yapısal olarak kullanışlı intermetalik bileşikler geliştirilmiştir [7].

2.2 Alüminyum Esaslı İntermetalik Bileşikler

Yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılacak olan malzemelerden; yüksek oksitlenme ve sürünme direnci göstermeleri ve düşük yoğunluğa sahip olmaları beklenmektedir [1]. İntermetalik bileşiklerin alüminyum esaslı olanları alüminid olarak adlandırılırlar ve en çok kullanılan intermetalik bileşiklerdendirler [11].

Alüminyum esaslı intermetalik bileşikler;

- Yüksek ergime noktasına,
- Düşük yoğunluğa,
- Yüksek mukavemete,
- Yüksek ısı iletkenliğe,
- Sıcak korozyon direncine ve
- İyi korozyon direncine sahiptirler [12].

Bu özellikleri sayesinde yüksek sıcaklıklarda çalışacak malzemelerin seçiminde; süper alaşımlar veya çelikler gibi yüksek yoğunluğa sahip yapısal malzemelere alternatif olarak; NiAl, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al, FeAl, Fe₃Al alüminyum esaslı intermetalik bileşikler tercih edilmektedir [13-16].

Yeterince Al içeren bileşikler; oksitleyici ortamda veya havada ısıtıldıklarında yüzeylerinde koruyucu alümina tabakası (Al₂O₃) oluşmaktadır. Bu tür bileşikler; düşük yoğunluk, yüksek ergime sıcaklığı, iyi korozyon direnci ve yüksek mukavemete sahiptirler. Fe ve Ni esaslı alaşımlara göre sahip oldukları daha yüksek sıcak oksitlenme direnci ve daha düşük yoğunluk; kömür yakıtlı gaz türbinleri ve buhar jeneratörleri gibi aşındırıcı ortamlarda kullanımlarına imkân sağlamaktadır [12].

Nikel, titanyum ve demir esaslı alaşımların karbürlenme, oksitlenme ve korozyon direncini arttırmak amacıyla; alüminyum esaslı intermetalik bileşik kaplamalar kullanılmaktadır [17].

Alüminyum esaslı intermetalik bileşiklerin gösterdiği gevrek davranış; uygulama alanlarında şekillendirme zorlukları yaşatmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında ön plana çıkan Ni, Ti ve Fe alüminidler ile yapılan çalışmalarda; alaşımlama ve üretim süreçleri kontrol altında tutularak, mikroyapı ve kristal yapılarının oluşumu ve tane yapıları ile kompozisyonları incelenmektedir. Yapılan bu çalışmalar ile alüminidlerin gevreklik problemi önlenmeye çalışılmaktadır [12].

2.3 Demir Alüminidler

Demir alüminidler; 1930'lu yıllarda mükemmel oksitlenme ve korozyon direncine sahip olduklarının keşfedilmesi üzerine en çok çalışılan intermetalik bileşiklerden olmuştur. Düşük üretim maliyetleri, düşük yoğunlukları, iyi aşınma dirençleri, yüksek mukavemetleri, yüksek sıcaklıklarda sülfürlenmeye ve oksitlenme dirençleri; onları geniş kullanım alanına sahip paslanmaz çeliklere alternatif malzeme haline getirmiştir. Ayrıca; molibden ve nikel gibi pahalı elementlerin kullanımı azaltarak bu elementlerin korunmasını sağlamaktadır. Demir alüminidlerin sunduğu bu avantajlar; rüzgâr tribünleri, kamyon fren diskleri, fosil enerji santralleri ve rafinerilerde filtrasyon sistemi, sıcak haddelenmiş çelik şeritler için transfer silindirleri, yüksek kükürtlü kömür yakmada etilen krakerler ve hava deflektörleri gibi birçok uygulama alanlarında değerlendirilmesini sağlamıştır [17].

Fe-Al intermetalik bileşikleri; yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan paslanmaz çelikler ve süper alaşımların yerini alıp alamayacağını kanıtlamak amacıyla detaylı şekilde incelenmiştir. Oksijen ve havada ısıtıldıklarında; yüzeylerinde sürekli bir alümina tabakası (Al_2O_3) oluşturmaya yeterli Al konsantrasyonuna sahiptirler. Buna karşılık birçok ticari alaşım; % 2'den daha az Al bileşeni içerir ve aynı oksidasyon direncini sağlamak için yüksek konsantrasyonda ağırlıkça % 18 Cr içerirler. Bu alaşımlar; hava ve oksijene maruz kaldıkları zaman Cr_2O_3 tabakası oluşur ve oksidasyon direnci ise; 950 °C'de Cr_2O_3 - CrO_3 dönüşümü ile sınırlıdır [18]. Fe-Al intermetalik bileşiklerin oluşum ısıları ve alüminyum yüzdeleri Çizelge 2.4' de verilmiştir [19].

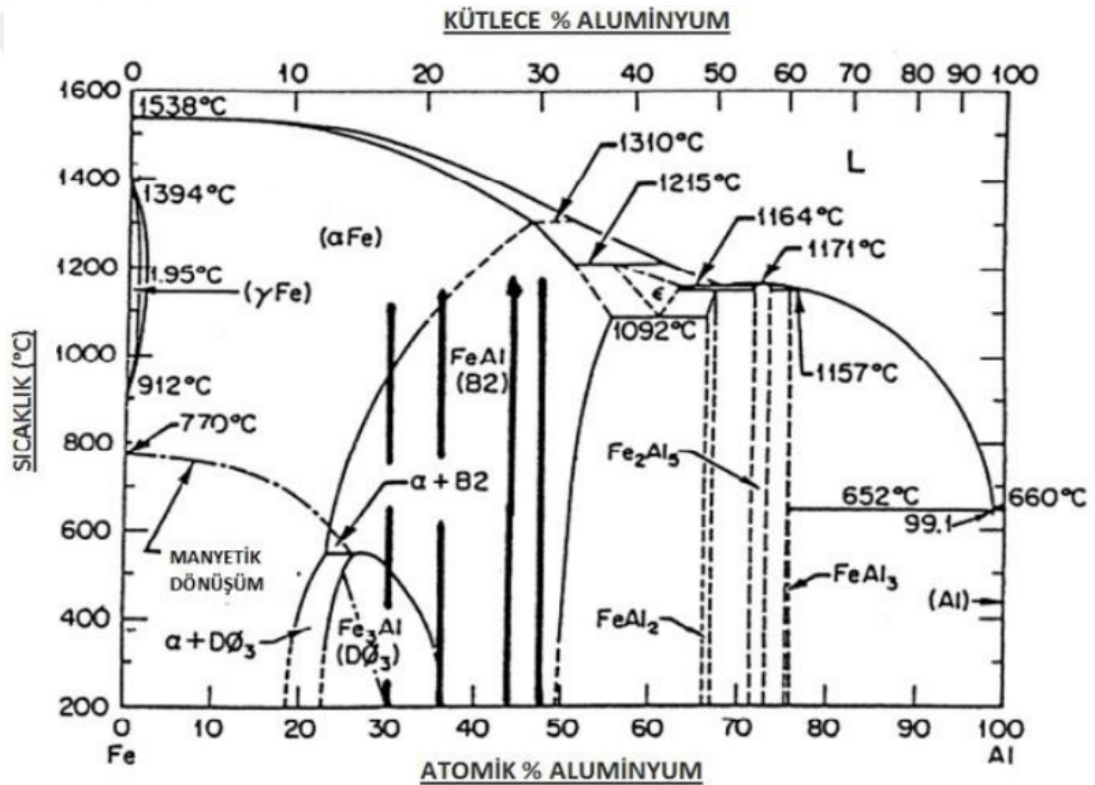
Çizelge 2.4 : Demir alüminidlerin alüminyum yüzdeleri ve oluşum ısıları.

İntermetalik Bileşik	Al Ağırlık Yüzdesi (% Ağı)	Oluşum Isısı ΔH_{298} (kcal/mol)
Fe_3Al	13.87	-16.0
$FeAl$	32.57	-12.0
$FeAl_2$	49.1	-18.1
Fe_2Al_5	54.70	-34.3

Demir alüminidlerin yüzeylerinde oluşan koruyucu alümina tabaka; oksidasyona neden olacak atmosferde malzemenin mükemmel şekilde korozyon direnci göstermesini sağlar. Bu da onları; kömür enerji dönüşüm sistemlerinde, gaz filtrelerinde, korozyon direncini arttırıcı kaplama malzemesi ve ara yüzey tabakada bağlayıcı eleman olarak kullanmada tercih edilebilecek malzemelerden yapar [16].

Ayrıca demir alüminidler; krom ve nikel ilave edilerek elde edilen pahalı yüksek sıcaklık yapı malzemelerine alternatif olarak düşük maliyetli potansiyel malzemelerdendir. Bu malzemelerin yüksek elektriksel dirençleri; direnç gösteren ısıtıcı eleman olarak da kullanılabilmelerini sağlamaktadır [18].

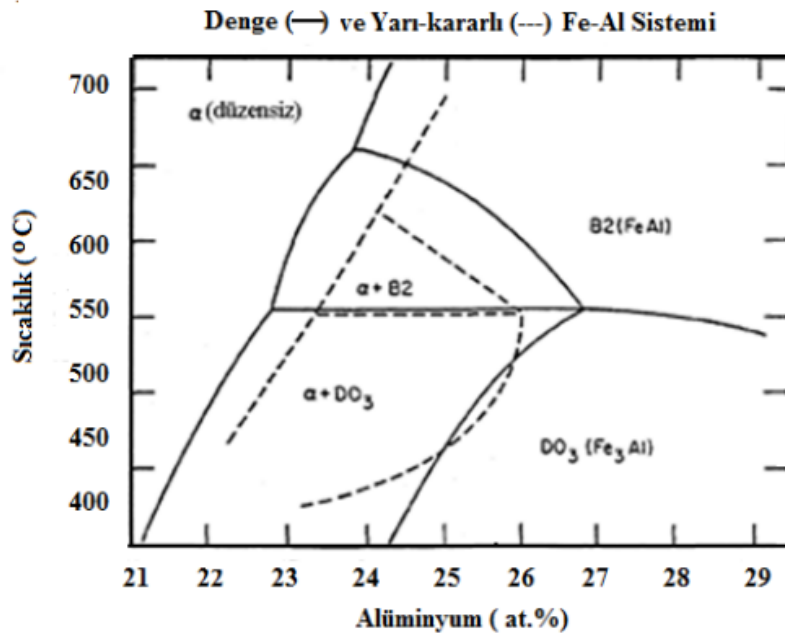
Fe-Al ikili faz diyagramı incelendiğinde; FeAl, FeAl₂, Fe₃Al, Fe₂Al₅ ve FeAl₃ gibi intermetalik bileşikler görülmektedir. Şekil 2.1’de Fe-Al ikili faz diyagramı görülmektedir [20]. Bu intermetalik bileşiklerden, diyagramın demirce zengin kısmında yer alan B2 yapılı FeAl ve D0₃ yapılı Fe₃Al, Fe-Al sisteminde bulunan en kararlı yapılarıdır ve fiziksel, elektriksel, ısı ve mekanik özellikleri yönünden dikkat çekmektedir [10,18].



Şekil 2.1 : Fe-Al ikili faz diyagramı.

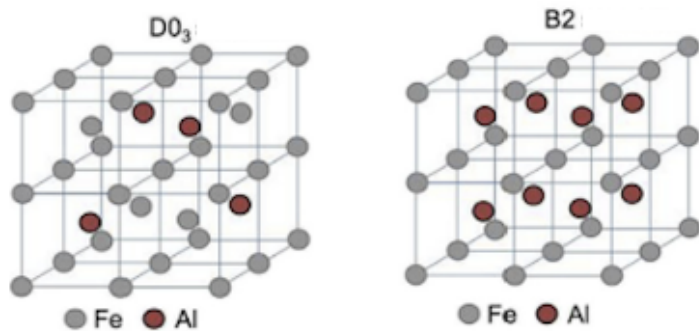
Şekil 2.1 Fe-Al ikili sistemin faz diyagramında görüldüğü üzere; at % 0-54 Al içeriğine kadarki bileşim aralığında dört adet katı faz bulunmaktadır. Al’ın YMK -Fe içerisindeki çözünürlüğü at % 1,3 ile sınırlıdır. Düzensiz HMK α-Fe’de sıcaklığa bağlı olarak çözünürlük at. % 45 Al’ a kadar artmaktadır. D0₃ yapılı Fe₃Al 552 °C’nin altında yaklaşık olarak at. % 27 Al ile dengededir. B2 yapılı FeAl, sıcaklığa bağlı olarak (552-800 °C arasında) at. % 23-54 Al aralığında oluşmaktadır [9].

800 °C üzerinde bahsedilen düzen bozularak düzensiz α fazı oluşmaktadır. Düzensiz α fazından B2 yapısına faz dönüşümünün kinetiği yeterince hızlıdır. Yalnızca T_c 'nin üzerinde hızlı su verme ile B2 yapısı içerisinde çok düşük oranlarda α fazı kalabilir. B2 yapısının $D0_3$ yapısına dönüşüm hızı çok yavaştır. Oda sıcaklığında sadece B2 yapısının görülebilmesi; 560 °C'nin üzerinde su verme ile sağlanabilir. Uygun Al oranlarında $\alpha + D0_3$ çift fazlı yapı elde edilebilir [9]. Şekil 2.2'de Fe-Al faz diyagramının Al % 21-30 bölgesindeki intermetalik bileşikler Fe_3Al , FeAl ve Fe içindeki Al'ın düzensiz katı çözelti bölgesi görülmektedir [9].



Şekil 2.2 : Fe-Al ikili faz diyagramının düzenli Fe_3Al bölgesi.

Fe-Al alaşımları; % 25-50 arası oranlardaki Al bileşimlerinde hacim merkezli kübik yapıya sahiptir. 540 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda Fe_3Al düzenli $D0_3$ yapısına, 540-760 °C arası sıcaklıklarda B2 yapısına sahiptir [21]. Şekil 2.3'te $D0_3$ kristal yapısına sahip Fe_3Al ve B2 kristal yapısına sahip FeAl'ın birim hücreleri verilmiştir [22].



Şekil 2.3 : Fe_3Al ve FeAl birim hücreleri.

2.3.1 FeAl

FeAl'ın kristal yapısı; hacim merkezli kübik yapının türevi olan B2 yapısıdır. Yapı oldukça basittir ve yapı bileşenlerinin formülü AB ile gösterilir. A atomları; birim kafesin hacim merkezinde yer alırken, B atomları birim kafesin köşelerinde yer almaktadır [23].

Fe₃Al ile karşılaştırıldıklarında; FeAl daha iyi oksitlenme ve korozyon direncine ve daha düşük yoğunluğa sahiptir. Demir esaslı alaşımlarla karşılaştırıldığında ise; FeAl yüksek sıcaklıklarda daha iyi mukavemete, daha iyi oksitlenme direncine ve daha düşük yoğunluğa sahiptir. Bunlara ilave olarak, ticari metalik ısı elemanlarına göre çok daha yüksek elektriksel öz dirence sahiptirler. Bu üstün özellikleri sayesinde FeAl; yüksek sıcaklık yapı malzemelerinde, gaz filtrelerinde, ısıtıcı elemanlarda ve bağlayıcı bileşik olarak kullanılmaktadır [24].

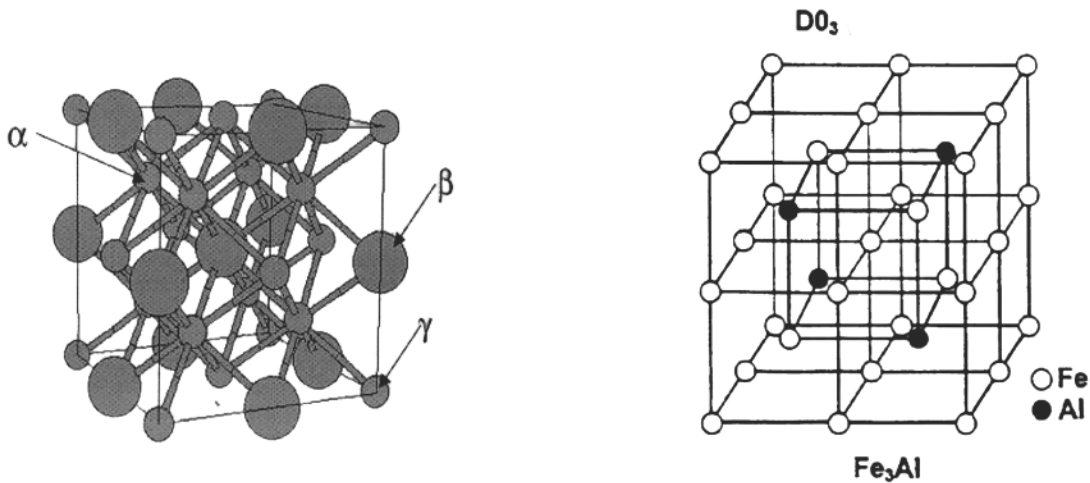
Tek kristalli FeAl, düşük sıcaklıklardaki basmada düşük süneklik gösterir. Çok kristalli FeAl'ın pratikte stokiometrik bileşiminde olan çekme sünekliği neredeyse basma sünekliği kadar düşüktür. Bu süneklik Al miktarının azalması ve stokiometrik sapmanın artması ile artmaktadır. FeAl alaşımları havada gevrek karakter göstermektedirler. Bu gevreklikleri; demirce zengin olduğu zaman sadece % 2-3 oranında uzama ve stokiometrik kompozisyona yakın alaşımlarda bütün B2 faz kararlılığına doğru devam eder. FeAl'un stokiometri duyarlılığına bağlı olarak havada kırılma şekli değişmektedir. Gevrekliği ise; çatlaklarındaki hidrojen çözülmesine bağlıdır ve artan deformasyon miktarı ile azalmaktadır. Yapısındaki boşluklar; sertliği ve akma mukavemetini arttırırken, sünekliğini azaltır. Bu etkiler azalttığı takdirde kuru oksijende FeAl; % 18'e kadar kopma uzaması ile tamamen sünek olabilir [1,25].

FeAl intermetalik bileşikler; yüksek aşınma ve korozyon direncine, iyi kaynak edilebilirlik özelliklerine sahiptir. Bu bileşiğin kırılma ve deformasyon davranışları; tasarım ve üretim aşamalarında uygulanacak belirli fiziksel metalürjik prensipler ile geliştirilebilmektedir. Bu temel prensipler;

- Al konsantrasyonun % 38'den aşağıda tutulması
- Tane boyutlarının inceltilmesi
- Koruyucu yüzey kaplamanın oluşturulması
- 400 °C'nin altında yavaş soğuma ile ısıl boşlukları minimum dereceye indirme
- Yararlı olacak elementlerin alaşıma ilave edilmesi olarak sıralanabilir [1].

2.3.2 Fe₃Al

Fe₃Al; demir alüminidlerin en kararlı yapılardan biridir ve D0₃ kristal yapısına sahiptir. Bu kristal yapıda, alaşım elementleri gibi geçiş metalleri ve farklı demir alt kafesleri bulunmaktadır. Kübik alt kafesin (γ) tamamında, ikinci alt kafesin (α) ise yarısında Fe atomu bulunmaktadır. (β) alt kafesinde de Al atomları vardır. (γ) alt kafesinde bulunan Fe ve (β) alt kafesindeki Al; oktohedral düzlemdeki komşuları gibi 8 Fe atomuna sahipken, (α) alt kafesindeki Fe atomları, tetrehedral düzlemde 4 Fe ve 4 Al atomları ile çevrilidir [26]. Şekil 2.4'te Fe₃Al'ın kristal yapısı, (γ) ve (α) Fe alt kafesi ve (β) Al alt kafesi gösterilmektedir [1].



Şekil 2.4 : Fe₃Al'ın D0₃ kristal yapısı ve (γ), (α), (β) alt kafesleri.

Fe₃Al fazı; katı haldeki zincirleme reaksiyonların soğuması sırasında meydana gelir ve daha sonra HMK düzensiz katı çözeltisine dönüşür. Bu çözeltinin kararlı yapısı; 800 °C üstü sıcaklıkta oluşur. Öncelikle, FeAl intermetalik fazı B2 kristal yapısı ile oluşur ve 550-800 °C arası bu faz sabit kalır. Daha sonra Fe₃Al intermetalik fazı D0₃ kristal yapısı ile oluşur. Oluşan bu reaksiyon zincirinin kritik derecesi, ergime derecesinden daha düşüktür ve bu da NiAl ile gibi diğer demir alümidlere göre atomlar arası bağlarının daha zayıf olduğuna işarettir [1].

Fe₃Al ve HMK yapıları FeAl katı çözeltisi arasında bir denge bulunmaktadır. Al miktarınca zengin bölgede; D0₃ yapıları Fe₃Al, B2 yapıları FeAl arası iki yönlü bir geçiş vardır. Zincirin kritik sıcaklığı olan 550 °C'yi daha yüksek sıcaklıklara çıkarmak için üçüncü element olarak Cr, Si, Mo, Ti, Mn eklenebilir [1]. Dönüşüm sıcaklığının artması sürünme direnci ve yüksek sıcaklık mukavemetini iyileştirmektedir.

Fe₃Al intermetalik malzemeleri; yüksek manyetik geçirgenlikleri sayesinde manyetik malzeme olarak kullanılmaya elverişlidir. Ayrıca; yüksek korozyon ve oksidasyon dirençleri sayesinde, kömür dönüşüm fabrikalarında, petrokimya endüstrisinde, geleneksel güç ünitelerinde, yüksek sıcak uygulamalarında umut vaat etmektedir. Ancak onların yapısal uygulamalarda kullanılmasını güçleştiren özellikleri vardır. Bu özellikler; oda sıcaklığında sınırlı süneklik, düşük kırılma tokluğu, dönüşüm sıcaklığının üzerinde azalan mukavemet, düşük lokal gevrekliktir. Ancak bu dezavantajlı özellikleri giderecek şekilde, bileşim ve mikro yapı kontrolünde gerçekleştirilen üretimler sayesinde önemli gelişmeler elde edilmektedir [1,27].

Fe-Al alaşımlarının % 20'den daha az Al bulunduranları sünek yapıdadır. Bu Fe-Al alaşımları; Fe-Al faz diyagramının düzenli bölgesinin dışında bulunmaktadır. Bu alaşımlar genel olarak kırılmalığa sebep olduğu bilinen D0₃ fazından yoksundur. Al yüzdesi % 20-27 arası arttığı zaman süneklik % 6'nın da altına düşmektedir. Sürekli D0₃ fazının ortaya çıkması ile sünekliğin düşmesi eş zamanlı olur [9]. Fe₃Al alaşımları % 25-30 Al aralığında meydana gelir. Bu alaşımlar {110} <111> ana kayma sistemi ve süneklik için gereken 5 bağımsız kayma sistemine ve fazlasına sahiptir. Bu özellikleri ile Fe₃Al'ın sünekliğinin iyi olması beklenir ancak Fe₃Al alaşımları da dahil bileşimi % 25-50 aralığında olan tüm alaşımlar oda sıcaklığında kırılmalık göstermektedir [28]. Fe₃Al intermetalik bileşiklerinin düşük sünekliklerinin en önemli etkenleri;

- Tane sınırları veya tane sınırlarındaki düzensiz yerleşmelerin taneler arası kırılmaya sebep olması,
- Çevredeki su buharı ile Al'ın reaksiyonu sonucu atomik hidrojen oluşumu ve dislokasyon hareketlerinde değişime sebep olması,
- Zararlı tane sınırları segragasyonudur [29].

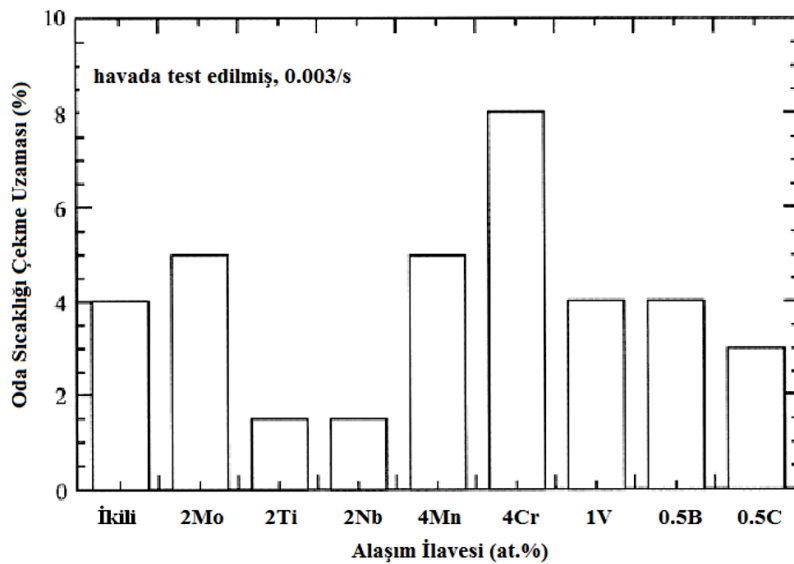
Fe₃Al intermetalik bileşiklerinin sünekliklerini geliştirmek için uygulanabilecekler;

- Katı çözeltili elementleri ile alaşımlama yaparak kayma sistemlerinin sayısını arttırmak,
- Alaşımlama yaparak ve tane sınırlarını kontrol ederek mukavemetini arttırmak,
- İlave elementlerle kükürt gibi zararlı kalıntıları çöktürme yolu ile bağlamak,
- Hızlı katılaşma veya ısıtma işlemiyle tane boyutunu inceltmek,
- Nemli ortamlar dışında çalışarak, çevresel kontrol sağlamaktır [28].

2.4 Alaşım Elementi İlavesi

Demir alüminidler; yeterli miktarda Al içerdiklerinde oksitleyici ortamlarda yüzeylerinde alüminyum oksit tabakası oluşur. Bu tabaka, onların iyi derecede oksidasyon ve sülfidasyon direnci göstermelerini sağlar [30]. Ayrıca; düşük yoğunluk, düşük malzeme maliyeti, yüksek sıcaklıklarda yüksek kimyasal direnç, erozyon şartlarında yüksek sertlik ve yüksek aşınma direnci gibi özellikleri onlara olan ilgiyi arttırmaktadır [31,32]. Ancak demir alüminidler sahip olduğu düzenli süper kafes yapıları; dislokasyonların hareketini engelleyerek oda sıcaklığındaki sünekliği ve 600 °C üstündeki sıcaklıklarda mukavemeti azalmaktadır. Özellikle D0₃ düzenli bölgeden B2 düzenli bölgeye geçişte; yapı kararsızlaşarak sürünme ve gerilim mukavemeti hızla düşmektedir [31-33].

Demir alüminidler mekanik özelliklerini geliştirmek üzere yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar bileşim ve mikro yapı kontrolü ile, oda sıcaklığındaki sünekliğin % 10-20'lere çıktığını, 600 °C sıcaklıktaki akma mukavemetinin 500 MPa'lara yükseldiğini göstermektedir. Sisteme ilave edilen alaşım elementlerinin; D0₃↔B2 dönüşüm sıcaklığını lineer olarak arttırdığı da yapılan araştırmalar sonucunda gözlenmiştir [33,34]. Dönüşüm sıcaklığı yükseldikçe yüksek sıcaklık mukavemeti sağlanmaktadır [5]. Ti, W, Cr, Mo, Zr, Ta, Si gibi alaşım elementlerinin ilavesi ile oda sıcaklığındaki süneklik ve yüksek sıcaklıktaki sürünme ve akma mukavemeti artmıştır [33,34]. Şekil 2.5'te Fe₃Al'ın oda sıcaklığındaki çekme uzamasına bazı alaşım elementlerinin etkisi gösterilmektedir [35].



Şekil 2.5 : Fe₃Al oda sıcaklığı sünekliğine alaşım elementlerinin etkisi.

Balasubramaniam; demir alüminidlerinin oda sıcaklığındaki zayıf sünekliklerini hidrojen kırılğanlığına bağlamıştır. Oda sıcaklığındaki sünekliği arttırmak için Cr elementi ilavesinin etkili olduğunu, ayrıca Ti, Mo ve Nb gibi elementlerin yüksek sıcaklık mukavemetini, Hf elementinin oksitlenme direncini B ve C elementi gibi elementlerin ise tane sınırı mukavemetini arttırabileceğini söylemiştir [36].

McKamey ve Liu; Fe-28Al ve Fe-28Al-4Cr ile hava ve vakum ortamlarında yaptıkları çalışmalar sonucu; üçlü sistemlerde tavlama sonrası % 3,6-5,6 arası süneklik değerleri elde etmişlerdir. İkili ve üçlü sistem arasındaki farkları ve nedenleri ise şu şekilde belirtmişlerdir;

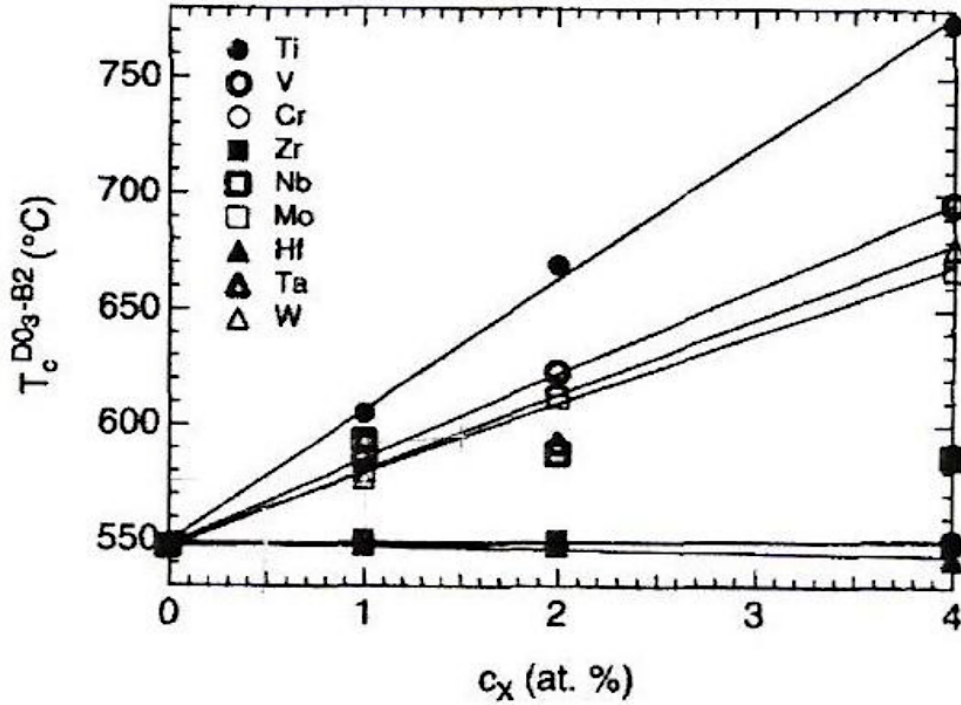
- Akma mukavemeti çok az azalmıştır,
- Cr içeren alaşımlarda kaba düz çizgilerin aksine ince dalgalı çizgiler görülmüş ve bu çizgiler arası çapraz kaymalar gözlenmiştir,
- Cr içeren alaşımlarda tane içi kırılma yerini yaklaşık % 100 olarak karışık kırılmaya bırakmıştır,
- Dört kollu süper dislokasyonlar arası dislokasyonların artmıştır [9].

Demir alüminidlerin oda sıcaklığında düşük süneklik göstermelerinin temel sebebi havadaki nemin yarattığı lokal gevrekleşmedir. Yüzeydeki hidrojen, malzemenin içine ilerleyerek gevrekliğe neden olmaktadır. H miktarı arttıkça süneklikte azalma görülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucu; demir alüminidlere alaşım olarak ilave edilen kromun gevrekliği azaltmada etkisinin büyük olduğu anlaşılmıştır. Kromun malzeme yüzeyinde oluşturduğu kararlı elektrokimyasal film tabakası; hidrojenin malzeme içerisine düfize olmasını engelleyerek hidrojen gevrekliğini engellemektedir [31].

Fe-(25-28)Al intermetaliklerine % 3-5 oranında Cr eklendiğinde; sünekliğin yanında malzemenin işlenebilirliği de artmaktadır. Cr HMK demir içerisinde çözünerek, demir alt kafeslerine yerleşir ve en yakın komşu olarak Al'ı seçerler. Azalan anti faz domain sınır enerjisinden dolayı dislokasyonların hareketi artar. Bu da Fe₃Al'ın kendine özgü sünekliliğini geliştirir [37].

Fe-28Al bileşimine Tungsten elementinin etkisini araştırmak için yapılan çalışmada; bileşimin homojenizasyonu için 1000 °C'de 15 saat bekletildikten sonra, yeniden kristalleşmesi için 850 °C'de 1 saat bekletilerek yağda su verme uygulamıştır. W ilavesi ile mukavemeti artmış, tane boyu küçülmüş, oda sıcaklığındaki sünekliğinde düşük miktarda azalma görülmüştür [38].

Birçok alaşım elementi; ikili Fe_3Al intermetalığı için $\text{D0}_3 \leftrightarrow \text{B2}$ dönüşüm kritik sıcaklığı olan 550°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda D0_3 düzenli yapısını dengelemeye yardımcı olmaktadır. Bu da yüksek sıcaklık mukavemeti üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [39]. Şekil 2.6'da Fe_3Al intermetalik bileşiğine eklenen farklı oranlardaki alaşım elementlerinin $\text{D0}_3 \leftrightarrow \text{B2}$ dönüşüm sıcaklığına etkisi gösterilmektedir [39].



Şekil 2.6 : $\text{D0}_3 \leftrightarrow \text{B2}$ dönüşüm sıcaklığına alaşım elementlerinin etkisi.

Fe-25Al intermetalığına Ti alaşım elementinin ilave edilmesinin basma mukavemetine olan etkisi üzerine yapılan çalışmada; Ti'nin $\text{D0}_3 \leftrightarrow \text{B2}$ dönüşüm sıcaklığını artırarak yüksek sıcaklıkta dengeli D0_3 yapısına sahip bileşik elde edildiği saptanmıştır. Böylece yüksek sıcaklık akma mukavemeti yüksek oranda artmaktadır. Fe_3Al 'a eklenen Ti malzemenin çekme sünekliğini düşürmektedir [40].

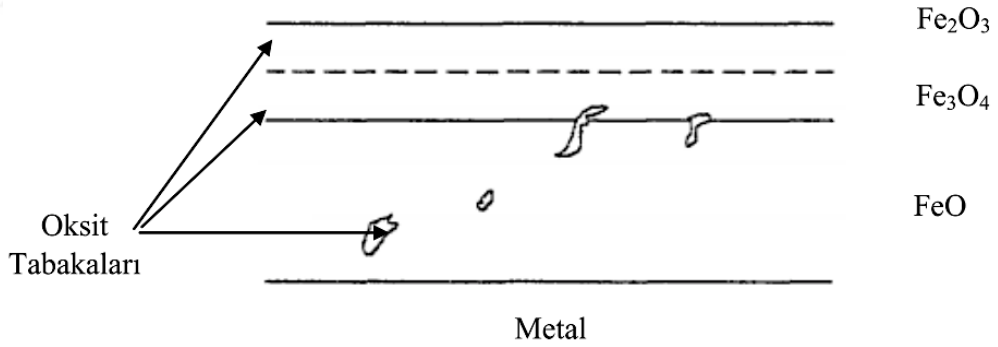
Alaşım elementi olarak % 6'ya kadar eklenen Mo'nun; $\text{D0}_3 \leftrightarrow \text{B2}$ geçiş sıcaklığını arttırdığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada, Fe-28Al-1TiB matrisi içerisinde maksimum miktarda Mo çözünürlüğü % 6 olarak belirlenmiştir. 800°C 'de % 2 Mo elementi ilave edildiğinde akma mukavemeti, 400°C 'nin üzerinde ise ortalama mukavemeti artmıştır ve bu artışa sebep olan katı ergiyik mukavemetlendirmesidir. % 2'nin üzerinde eklenen Mo; tane boyutu küçülttüğü için oda sıcaklığı sünekliğini azaltmaktadır. Mo alaşım elementinin kırılma şekline bir etkisi bulunmamıştır [41].

2.5 Tufal

Sürekli döküm tesislerinde, haddehanelerde, tav fırınlarından çıkan çelik slab, ingot, kütük gibi çeşitli profillerin sıcaklık ve oksitleyici ortam sebebi ile soğutulması esnasında yüzeylerinde oluşan demir oksit tabakasına “tufal” denir. Tufal oluşumunda gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları; demir oksitlerin indirgenme reaksiyonlarının tersi yönündedir [42]. Bu reaksiyonlar denklem 2.1, 2.2. ve 2.3’te gösterilmektedir:



Demir oksitlenerek öncelikle tufalin en temel hali olan FeO oluşur. Isıtılan yüzeyin sıcaklığı 900 °C’nin üzerine çıktığında tufalleşme hızı artar ve merkezden yüzeye doğru % 80 Wüstit (FeO), % 18 Manyetit (Fe₃O₄) ve % 2 α-Hematit (Fe₂O₃) olacak şekilde 3 farklı katmandan oluşan demir oksitli yapı halini alır [43]. Şekil 2.7’de tufal yapısı ve oksit tabakaları gösterilmektedir [44].



Şekil 2.7 : Tufal yapısı ve oksit tabakaları.

- Metal yüzeyine en yakın ve en düşük oksijen miktarına sahip olan tabaka wüstittir. Sıcaklık artışı ile tufaldeki wüstit miktarı da artmaktadır. Çelik sıcaklığı 700 °C’yi geçtiğinde tufalin % 95’inde wüstit bulunmaktadır.
- Tufalde ara tabaka manyetittir. Çelik yüzey sıcaklığı 500 °C’nin altında olduğunda tufal çoğunlukla manyetitten oluşmaktadır. Yüzey sıcaklığı 600 °C’nin üstüne çıkmaya başladıkça manyetit yerini wüstite bırakır. 700 °C’nin üstünde tufalin yapısında % 4 oranında manyetit kalır. Manyetit wüstite göre daha sert ve aşındırıcıdır.

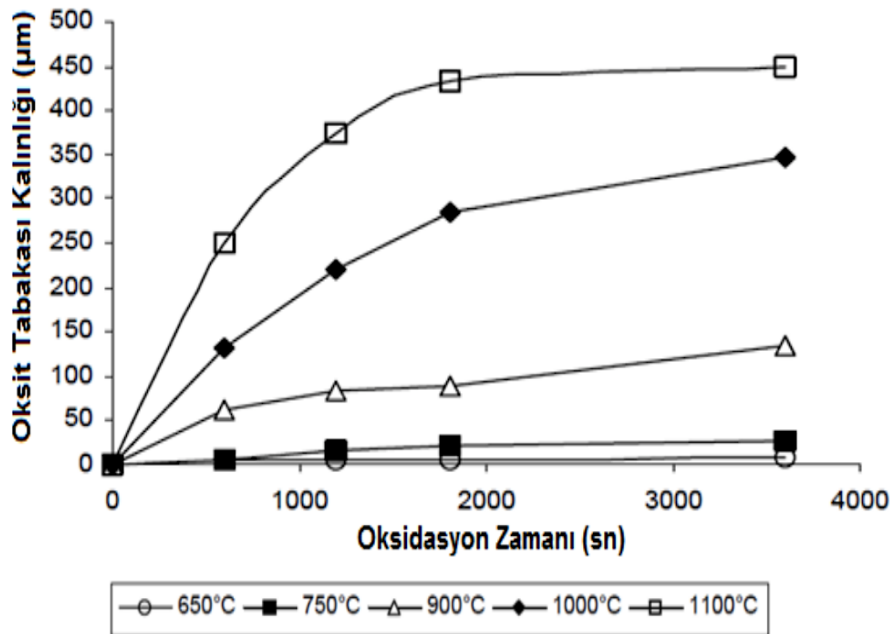
- Tufalin hava ile temas halinde olduğu en üst tabaka ise hematittir ve tabakalar arasında oksijence en zengin olanıdır. Çeliğin yüzey sıcaklığı 880 °C'ye ulaştığında meydana gelir ve aşındırıcı sert bir yapıya sahiptir [45].

Çelik yüzeyindeki oksitlenme sonucu meydana gelen tufal; yüzeyden yüksek basınçlı su ile temizlenmektedir. Şekil 2.8'de yığın halindeki hadde tufaline ait görsel gösterilmektedir [45].



Şekil 2.8 : Hadde tufal yığını.

Tufal oksit tabakasının kalınlığı zamana ve sıcaklığa bağlıdır. Oksit tabakasını kalınlığı sıcaklık arttıkça artmaktadır. 1100 °C'de tufal oluşum hızı en yüksek değere çıkmaktadır. Tufal kalınlığı arttıkça tufal ve metal arasındaki oksijen difüzyon hızı yavaşlamakta ve tufalleşme hızı düşmektedir. Şekil 2.8'de oksit tabakası kalınlığının zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmektedir [43].



Şekil 2.9 : Çeliklerin tufal kalınlığının sıcaklık ve zamana göre değişimi.

Demir elik sektöründe 1 ton elik üretimi için 400 kg'dan fazla katı atık (tufal, cüruf, baca tozu vb.) oluşmaktadırdır. elik retiminde tüm dünyaya bakıldığında 1 yılda ortaya çıkan tufalin miktarı ise; yaklaşık olarak 13,5 milyon tondur [46]. Bu metalurjik atıkların çevreye bırakılması ciddi sorunlar yaratmaktadır. Ayrıca bu atıkların işletme çevresinde bekletilmesi, bu atıklardaki toksit etkisi olan ağır metallerin yağmur, kar vb. sular ile toprağa geçmesine, oradan da bitki örtüsüne, insan ve hayvan sağlığına zarar vermesine sebep olmaktadır. Ortaya çıkan atık miktarı ve çevreye olan zararı düşünüldüğünde bu atıkların geri dönüştürülerek değerlendirilmesi gerektiği ortadadır [47].

Tufal içerisinde yaklaşık olarak % 70 oranında demir ve düşük oranlarda farklı elementler bulunmaktadır. Ayrıca haddeleme sırasında ekipmanlardan geçen yağ kalıntıları da bulunabilmektedir. Tufalin yüksek orandaki demir içeriği nedeniyle demir kaynağı olarak geri kazanımı çok önemlidir [46].

Günümüzde tufal; ham demir üretim yöntemi ile üretilen sünger demirde kullanılmaktadır. Dönel fırında ve hidrojen atmosferinde kömür karışımı ve hadde tufali ile indirgenerek üretilen sünger demir; tufalin geri kazanımında ve yapı sektörünü kazandırılmasında önemli rol oynamaktadır. Ayrıca entegre tesislerin sinter fırınlarında tufal demir kaynağı olarak kullanılabilir. Ancak tufalin küçük ve orta ölçekli ark ocaklarında geri kazanımı mümkün olmamaktadır [47]. Sıcak yzeyeye yüksek su basıncı ile pşkrtme yapılması sonucu ayrılan tufalin tane boyutu aralığı çok geniştir. Bu sebeple yüksek fırına tekrar beslenmesi mümkün olmamaktadır. elikhane tufalleri belli mukavemete sahip pelete dönüştürüldüklerinde yüksek fırında değerlendirilebilmektedir. Tufalin geri kazanımını sağlayan durumlar;

- Portland imentosu üretiminde cüruf ve döküm kumu ile katkı maddesi olması,
- Farklı renklerin elde edilmesinde pigment ana bileşeni olarak eklenmesi,
- Sıvı atık içerisindeki kurşunun adsorbe etmesi,
- Toprağı stabilize etmesi,
- Nano boyutlu partiküller şeklinde hidrojenle çalışan yakıt pillerinde kullanılması,
- Medikal görüntülemede ve su kalitesinin iyileştirilmede kullanılması,
- Elektromanyetik girişim koruyucularında kullanılması vb. farklı ticari kullanımlar bulunmaktadır [46].

2.6 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi

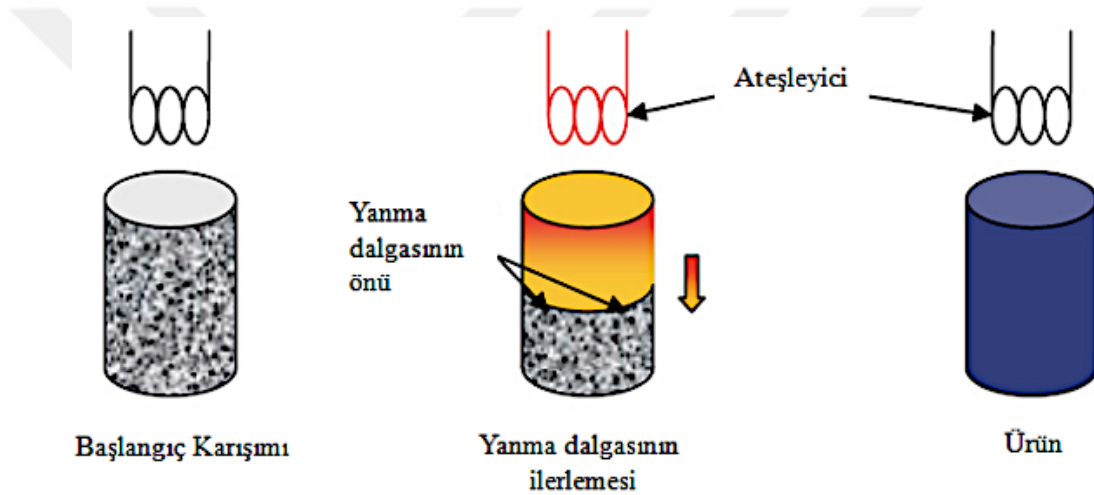
Enerji tasarrufu; günümüzün her alanında önem arz eden bir durum haline gelmiştir. Özellikle endüstride enerji tasarrufu sağlayan teknolojilerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yürütülmektedir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (SHS) de bu gelişmelerden biridir. Bu yöntem; sürecin başlangıcı haricinde ek enerjiye ihtiyaç duymadan, gelişmiş seramikler, kompozitler, intermetalikler vb. ileri teknoloji malzemelerin üretiminde kullanılabilir. Geleneksel üretim yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen ve son yıllarda oldukça ilgi çeken bir yöntemdir [48].

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi; 1975 yılında Merzhanov ve arkadaşlarının Rusya’da gerçekleştirdikleri çalışmalar ile tanınmıştır. Ancak tarihi çok daha eskilere dayanmaktadır. Malzeme sentezi için yanma işlemi 1825’li yıllarda ilk olarak kullanılmaktadır. O yıllarda Berzelius Zr metal tozlarının oksitlere karşı yanarak şekillendiğini açıklamış ve buna ait termodinamikler Goldschmidt tarafından 1898’de ortaya çıkarılmıştır. Bununla birlikte SHS reaksiyonlarının alt grubu olarak nitelendirilen alüminotermik yöntemini keşfeden kişi olmuştur. 1941 yılında Alexander, 1964 yılında ise Krapf tarafından yürütülen çalışmalar ile yöntemde gelişmeler sağlanmıştır. Ancak Merzhanov’un yaptığı araştırmalar kadar yönteme bilimsel anlamda ilgi duyulmamıştır [49]. Merzhanov ve arkadaşları bor ve titanyum toz karışımı ile hazırlanmış peletlerin yanma davranışları üzerine yaptıkları çalışma ile yöntemi keşfetmişlerdir. İlk olarak Rusya Bilimler Akademisi ile başlayan daha sonra dünya genelinde birçok üniversite ve laboratuvarlarda yürütülen çalışmalar ile SHS yönteminin gelişmesi sağlanmıştır. 1980’li yıllardan itibaren Rusya, Japonya, ABD gibi giderek artan sayıda farklı ülkelere araştırmacılar ile birçok bileşikte malzemelerin üretimi için SHS yönteminin kullanılması üzerine çalışmalar yürütülmektedir. Bu zamana kadar 700’den fazla bileşik bu yöntem ile sentezlenebilmiştir [50].

SHS yöntemi; karışıma verilen ilk ısı ile reaksiyonun başlaması ve ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı ile ürüne dönüşmesi prensibine dayanır. Yöntemin en temel avantajı reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesi ve kendiliğinden ilerlemesi sebebi ile yüksek enerjiye ihtiyacının olmamasıdır. Kolay uygulanabilmesi, düşük maliyetli hammaddelerle çalışma imkânı sunması, farklı şekil ve boyutlarda ürün elde edilmesini sağlaması ise diğer önemli avantajlarındandır [51].

SHS yönteminde reaksiyonlar; karışımı tutuşma sıcaklığına ulaştıracak miktarda verilen ilk ısı haricinde bir enerjiye ihtiyaç duymadan kendiliğinden ilerlemektedir. İlk tabakada gerçekleşen reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı, reaksiyona girmemiş olan karışım tabakasına geçerek o bölgenin tutuşması için ilk ısıyı sağlar. SHS reaksiyonun ön cephesi yanma ürünlerini geride bırakarak, reaksiyona girmemiş bölgeye doğru ilerler ve reaksiyon bölgesi ile ısıdan etkilenmiş bölgeyi birbirinden ayırır.

Şekil 2.10'da SHS yönteminde görülen kendiliğinden ilerleyen prosesin şematik olarak gösterimi bulunmaktadır [54]. Süreç esnasında açığa çıkan yüksek ısı enerjisi; reaksiyon hızını arttırarak, daha hızlı, ekonomik ve verimli üretim olanağı sağlamaktadır [52, 53].



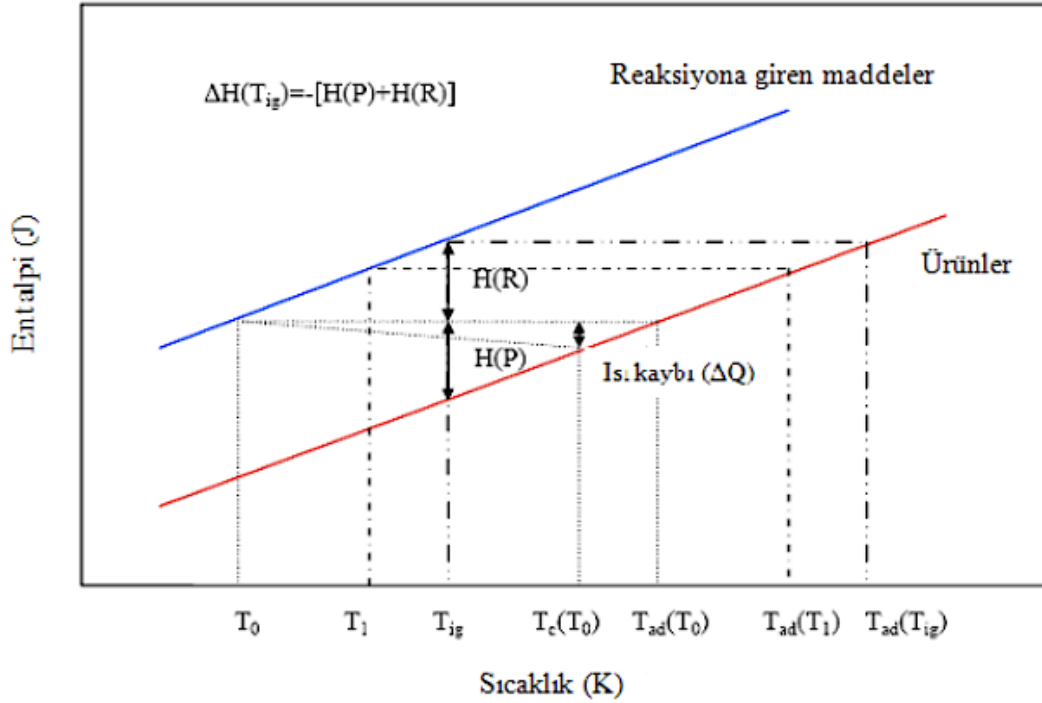
Şekil 2.10 : SHS prosesinin ilerleme şeması.

SHS reaksiyonu esnasında reaksiyon sürecini ve nihai ürünü etkileyebilecek 4 sıcaklık noktası vardır. Bunlar; teorik olarak hesaplanan adyabatik sıcaklık, ölçülen başlangıç sıcaklığı, tutuşma sıcaklığı ve yanma sıcaklığıdır [55].

1. Başlangıç sıcaklığı (T_0): Reaksiyon başlamadan önce, karışımındaki tüm tozların sıcaklık ortalamasıdır.
2. Tutuşma sıcaklığı (T_{ig}): Reaksiyonun başladığı sıcaklıktır. Reaksiyonun kinetik karakterine bağlıdır. Yanma reaksiyonunun daha fazla ısı kaynağı olmadan dinamik olarak aktive edildiği noktayı temsil eder.
3. Adyabatik yanma sıcaklığı (T_{ad}): Adyabatik şartlarda çıkılabilecek maksimum yanma sıcaklığıdır.
4. Gerçek yanma sıcaklığı (T_c): Adyabatik olmayan şartlarda normal olarak elde edilen maksimum sıcaklıktır [55].

SHS deneylerinde T_o , T_{ig} ve T_c sıcaklıkları ampirik olarak ölçülebilirken, T_{ad} sıcaklığı başlangıç sıcaklığı ile termodinamik olarak hesaplanabilmektedir. SHS reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için $T_{ad} \geq 1527$ °C olması gerekmektedir [56].

SHS prosesi esnasında reaksiyona girenler ile açığa çıkan ürünlerin sıcaklıkları ve entalpileri arasındaki ilişkinin şematik gösterimi Şekil 2.11’de verilmiştir [57].



Şekil 2.11 : SHS’de girenler ve ürünler arası sıcaklık-entalpi ilişkisi.

Adyabatik koşullarda ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden ilerleyen şekilde gerçekleşebilmesi için; reaksiyona giren maddelerin sıcaklığı olan başlangıç sıcaklığı (T_o), tutuşma sıcaklığına (T_{ig}) kadar yükseltilmesi gerekmektedir.

Denklem 2.4’te gösterilen eşitlik ile; T_o sıcaklığından T_{ig} sıcaklığına çıkmak için gerekli olan ısı değeri $H(R)$ hesaplanabilmektedir [53, 56].

$$H(R) = \int_{T_o}^{T_{ig}} \sum n_i c_p(R_i) dT + \sum_{T_o-T_{ig}} n_i L(R_i) \quad (2.4)$$

- $C_p(R_i)$ = Isı Kapasitesi
- $L(R_i)$ = Faz Değişiminin Gizli Isısı
- (T_o) = Başlangıç Sıcaklığı
- (T_{ig}) = Tutuşma Sıcaklığı

Tutuşma sıcaklığından (T_{ig}), adyabatik yanma sıcaklığına (T_{ad}) çıkmak için gerekli olan ısı miktarı ise denklem 2.5 ile hesaplanabilmektedir [53, 56].

$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_0)} \sum n_j + c_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig}-T_{ad}(T_0)} n_j L(P_j) \quad (2.5)$$

- $C_p(P_j)$ = Ürünlerin Isı Kapasitesi
- $L(P_j)$ = Ürünlerin Gizli Isısı
- (T_{ad}) = Adyabatik Yanma Sıcaklığı

Reaksiyon tutuşma sıcaklığında başladığı zaman; reaksiyona ait ısı miktarı $\Delta H(T_{ig})$ şeklinde gösterilir. Reaksiyona giren karışım; enerji kaynağından belirli mesafede kararlı yanma durumu gösterebilir. Reaksiyon ısısı $[\Delta H(T_{ig})]$; karışımdaki diğer tabakaların T_0 sıcaklığını T_{ig} sıcaklığına çıkartmak için kullanılır. Reaksiyona girmemiş olan katmanlara ısı kaynağının bir etkisi bulunmamaktadır. Bu bölgelerdeki reaksiyon ısısı ve reaksiyona girenler ile ürünlerin entalpisi denklem 2.6'da gösterildiği gibi belirtilmektedir [53, 56].

$$[\Delta H(T_{ig})] = H(P) + H(R) \quad (2.6)$$

T_0 sıcaklığının T_{ig} sıcaklığına doğru olan yükselmesi; $H(R)$ değeri sıfıra doğru giderken azalmaktadır. Adyabatik ortamın bir sonucu olarak; bütün $\Delta H(T_{ig})$ değerleri ürünler tarafından kullanılabilir. Bu şartlarda; reaksiyon eş zamanlı yanma modelinde gerçekleşir. Yanma sentezi reaksiyonlarında, ön ısıtma sıcaklığındaki artış ile teorik olarak adyabatik sıcaklık da arttırılabilmektedir. Bu artış, kendiliğinden ilerleyen reaksiyonun gerçekleşebilmesi için adyabatik sıcaklığın gerekli değere gelmesi gerektiğini göstermektedir. Ancak çoğunlukla reaksiyon adyabatik olmayan koşullarda gerçekleşmektedir. Reaksiyon sırasında üretilen ısı reaksiyona girmemiş bölgeye doğru ilerlemekte ve ayrıca ısı kaybı olarak etrafa dağılmaktadır. SHS reaksiyonlarında yanma dalgasının ilerleme hızı ve kararlılığı; reaksiyondaki ısı üretimine ve reaksiyonun termokimyasal özelliklerine bağlıdır. Reaksiyon esnasında açığa çıkan ısıdaki azalma ve ısı kayıplarında artış; düzensizliğe sebep olmakta ve ilerleyen yanma dalgasının yavaşlamasına hatta durmasına sebep olabilmektedir [57]. Çizelge 2.5'te SHS reaksiyonlarına etki eden farklı parametreler verilmiştir. Bu parametreler; reaksiyonun verimliliğini, yanma ürünlerini ve reaksiyonun kendinden ilerleyip ilerlemeyeceğini etkilemektedirler [54].

Çizelge 2.5 : SHS yönteminin genel parametreleri.

SHS Karışım Parametreleri		SHS Proses Parametreleri	
Metal partikül boyutu, r_{Me}	5-150 μm	Yanma hızı, U	0.1-20 cm/s
Metal dışı partikül boyutu, r_{nMe}	0.1-1.0 μm	Max. Yanma sıcaklığı, T_m	2300-2800 K
Numune çapı/uzunluğu, d/l	5-30 mm/2-5d	Isınma hızı, W	10^3 - 10^6 K/s
Ön yoğunluk, Δ	0.3-0.6	Tutuşturucu ısı akısı, q_{ign}	42836 J/ (cm ² .s)
Başlangıç sıcaklığı, T_0	320-800 K	Ateşleme gecikme süresi, τ_{ign}	0.2-1.2 s
Ortam basıncı	10^5 Pa	Ateşleme sıcaklığı, T_{ign}	900-1300 K

Bir malzemenin üretiminde optimum reaksiyon parametreleri ile çalışmak kullanılan yöntemin işleyişini olumlu yönde etkilemektedir. SHS yöntemini etkileyen önemli parametreler ve etki şekilleri aşağıdaki gibidir:

- **Partikül Boyutu:** Yanma bölgesinin sıcaklık profilini, yanma dalgasının ilerleme hızını, reaksiyonun tamamlanma zamanını etkileyerek, SHS prosesi üzerinde güçlü bir etkisi vardır. Metal partikül boyutu arttıkça adyabatik sıcaklık azalma görülmektedir. Bu sebeple yanması zor sistemlerde ince taneli partiküller tercih edilmelidir. Metal dışı partiküllerin boyutu da ince boyutlarda olmalıdır.
- **Ön Yoğunluk:** Reaksiyonun başlaması ve yayılması üzerinde önemli bir etkisi vardır. Düşük veya yüksek yoğunluklar; yanma cephesinde üretilen ısıнын ön yanma bölgesine iletilmesinde sorunlara sebep olmaktadır. Düşük yoğunluklarda ısı iletiminin sınırlı ilerlemesine veya tamamlanamamasına, yüksek yoğunluklarda ise çok hızlı ilerlemesi sonucu reaksiyonun verimli şekilde sonlanamamasına sebep olmaktadır. Optimum yoğunluk değerleri ile partiküller arası temasın dengesi sağlanmakta ve artan dengeli iletkenlik ile reaksiyonun başarılı şekilde ilerlemesi sağlanabilmektedir.
- **Numune Çapı:** Yanma hızı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Numune çapı arttıkça yanma hızı önce artmakta, belli bir eşik değerini aştıktan sonra da sabit kalmaktadır. Bu eşik değeri farklı sistemlere göre değişiklik göstermektedir. Numune çapı düşük olan sistemlerde yanma hızının düşük olması, yüksek ısı kayıplarının olması ile ilgilidir.
- **Stokiyometrik Oran:** Stokiyometriden sapma, adyabatik sıcaklıkta bir azalma ile sonuçlanır. Reaktanların herhangi birinin fazlalığı reaksiyonun ekzotermikliğini azaltmakta ve bunun sonucunda adyabatik sıcaklık düşmektedir [54].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yönetimi ile Fe_3Al intermetalik bileşiğinin üretimi için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalarda; demir kaynağı olarak tufal ve hematit kullanılarak, farklı oranlarda Nikel, Krom ve Tungsten alaşım elementlerinin Fe_3Al intermetalik bileşiğine etkisi incelenmiştir.

Reaksiyonun çok hızlı şekilde gerçekleşmesi ve kendiliğinden ilerlemesi, yüksek enerjiye ihtiyaç duymaması ve uygulanabilirliğinin kolay olması gibi avantajları ile kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yönetimi uygulanmıştır.

SHS deneylerinde kullanılacak hammaddelerin miktarlarını hesaplamak ve termodinamik incelemeler yapmak için, deneylerin termokimyasal simülasyonunu gerçekleştirmeye olanak sağlayan FactSage programı kullanılmıştır.

İlk aşamada; demir kaynağı olarak tufal kullanılmıştır. Fe_3Al intermetalik bileşiğine Ni, Cr ve W elementlerinin etkisini incelemek için 10 adet deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde; Fe_3Al , Fe_3Al -(5Ni), Fe_3Al -(10Ni), Fe_3Al -(15Ni), Fe_3Al -(5Cr), Fe_3Al -(10Cr), Fe_3Al -(15Cr), Fe_3Al -(5W), Fe_3Al -(10W), Fe_3Al -(15W) elde edilmek istenmiştir.

İkinci aşamada; demir kaynağı olarak tufal yerine hematit kullanılmıştır. İlk aşamada yapılan deneyler sonucu alaşım elementi olarak eklenecek Ni, Cr ve W için optimal değer % 10 olarak belirlenmiştir. Bu aşamada 4 adet deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde; Fe_3Al , Fe_3Al -(10Ni), Fe_3Al -(10Cr), Fe_3Al -(10W) elde edilmek istenmiştir.

Üçüncü aşamada ise; geri dönüşüm sağlamak ve üretim maliyetlerini düşürmek için demir kaynağı olarak tufal kullanılarak üretilen bileşikler ile, tufaldan gelen safsızlıkların nihai ürüne etkisini gözlemlemek için demir kaynağı olarak hematit kullanılarak üretilen bileşiklerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması yapılmak istenmiştir. Bunun için verimlilik hesaplamaları, sertlik ölçümleri ve kimyasal analizler yapılmıştır.

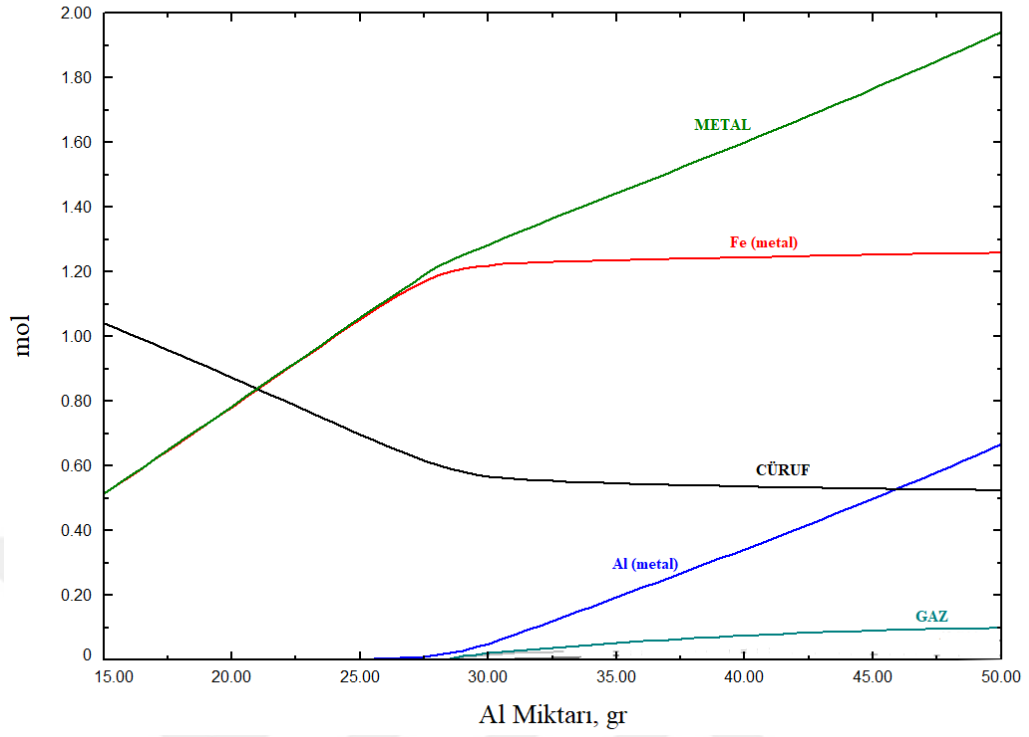
3.1 Termodinamik İncelemeler

Bu çalışmada deneylerin yapılışı öncesi; FactSage 7.1 termokimyasal modelleme programı ile simülasyon çalışmaları yapılarak, kullanılacak hammaddelerin miktarları, reaksiyon sırasında oluşacak ısı miktarları ve adyabatik sıcaklık değerleri hesaplanmıştır. FactSage programı; karmaşık proseslere ve bu proseslerde gerçekleşebilecek reaksiyonlara ait hesaplamaları yapabilen termokimyasal veri tabanlı bir yazılımdır. Bu veri tabanında birçok saf bileşiğin yanında, alaşımların, cürufların, sulu çözeltilerin, katı ve ergimiş tuzların özellikleri ve termodinamik verileri bulunmaktadır. FactSage programının sunduğu farklı modüller ile; kimyasal reaksiyon hesaplamaları (Reaction), sıcaklık ve basınç ilişkileri (Predom), Eh-Ph diyagramları, dengeleme (Equilib), oksit ve alaşımlara ait faz diyagramları (Phase Diagram) yapılabilmekte ve sonuçlar tablo veya grafik şeklinde alınabilmektedir.

Factsage 7.1 modelleme programının Equilib modülü kullanılarak; SHS deneyleri için hesaplanan Fe_3Al intermetalik bileşiği üretimi ve alaşım elementlerinin ilavesi için gereken hammadde miktarları hesaplanmıştır. Ayrıca gerçekleşmesi hesaplanan reaksiyonların adyabatik sıcaklıkları hesaplanarak, reaksiyonların gerçekleşip gerçekleşmeyeceği ön görülmüştür. Bu hesaplamalar esnasında reaksiyon entalpisi (ΔH) = 0, başlangıç sıcaklığı 25 °C ve atmosfer basıncı 1 atm olarak belirlenmiş, böylece reaksiyonun normal şartlar altında gerçekleştiği varsayılmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin katı/sıvı alaşımları ve cüruflarını hesaplayabilmek adına; SGTE, FT oxide veri tabanları ve tüm gaz ve diğer katı fazlar için Fact PS veri tabanı seçilmiştir.

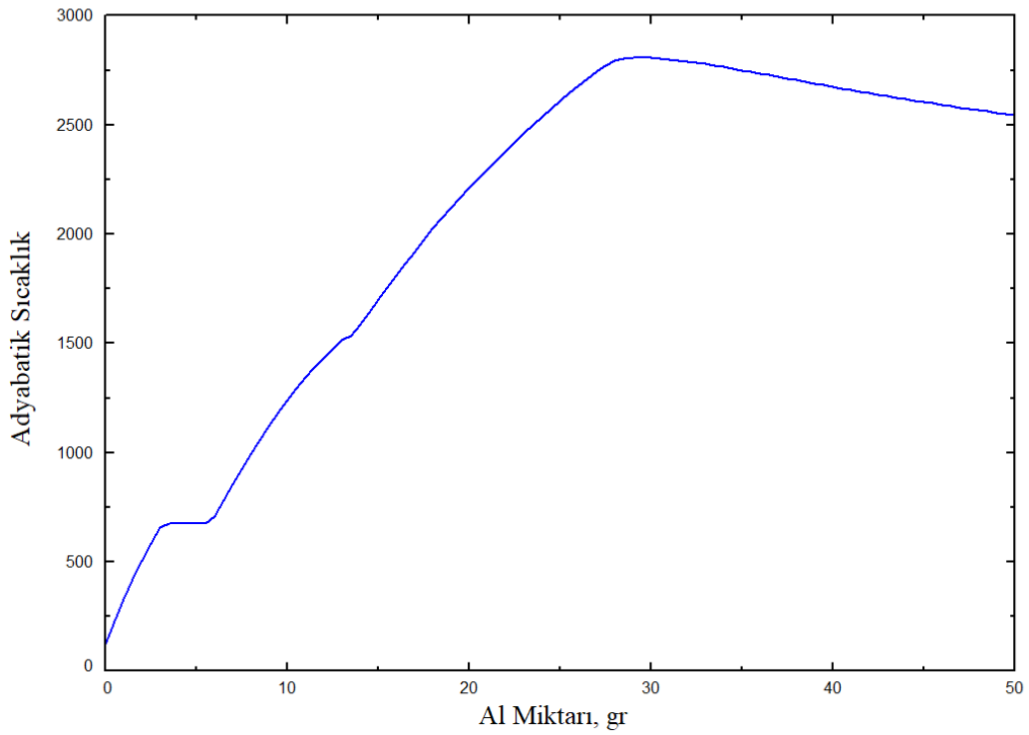
Fe_3Al intermetalik bileşiğinin üretiminin planlandığı deney sisteminde Fe kaynağı olarak 100 gram tufalin kullanıldığı deneyde; Şekil 3.1’de gösterilen grafikten 3/1 mol oranı dikkate alınarak gerekli olan alüminyum miktarı 42,5 gram olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Şekil 3.1’de Al miktarına bağlı olarak sistemdeki metal, cüruf ve gaz miktarlarındaki değişimler gösterilmektedir. Al miktarı arttıkça sistemde redükleyebileceğinden fazla Al miktarına ulaşıldığında; fazla Al metal içerisine geçmektedir. Şekil 3.2’ de ise alüminyum miktarına bağlı olarak sistemin adyabatik sıcaklığındaki değişim gösterilmektedir. Sistemde fazla Al miktarına ulaşıldığında adyabatik sıcaklık düşmeye başlamaktadır. Modelleme sonucu hesaplanan 42,5 gram Al miktarına göre sistemin adyabatik sıcaklığının 2636.31 °C olduğu belirlenmiştir.

Tufal + <A> Al



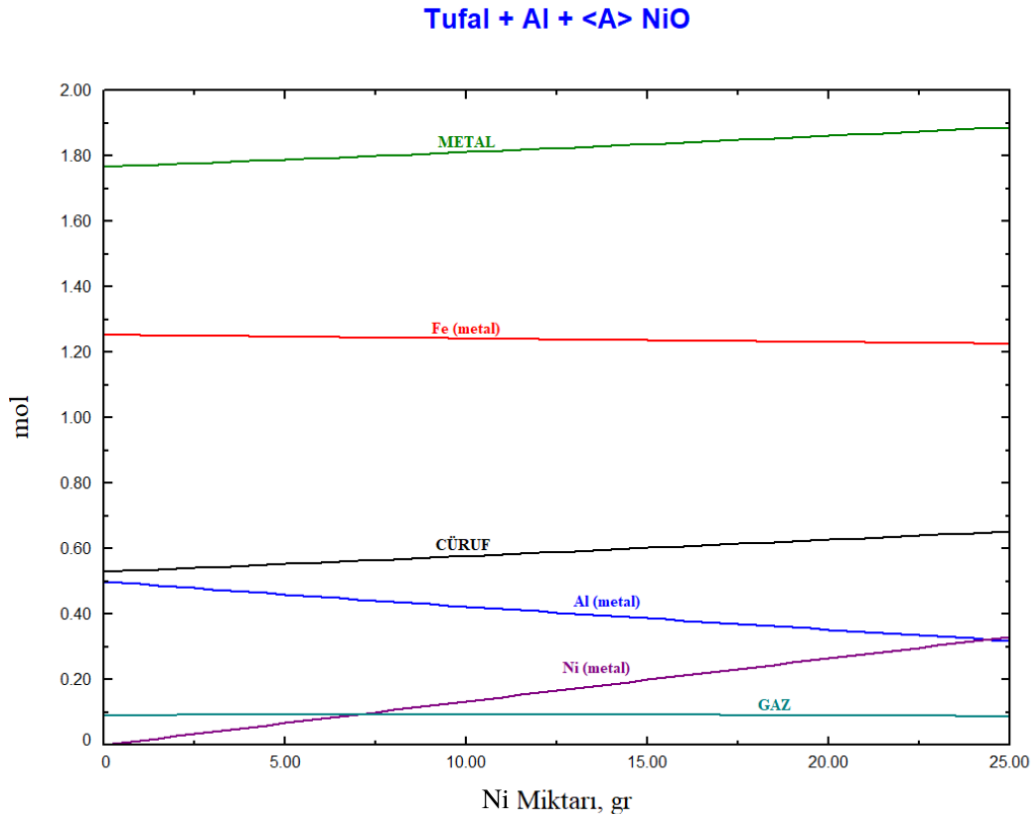
Şekil 3.1 : Tufal + <A> Al sisteminde Al miktarındaki artışa bağlı olarak metal, cüruf ve gaz kompozisyonlarındaki mol değişimi.

Tufal + <A> Al



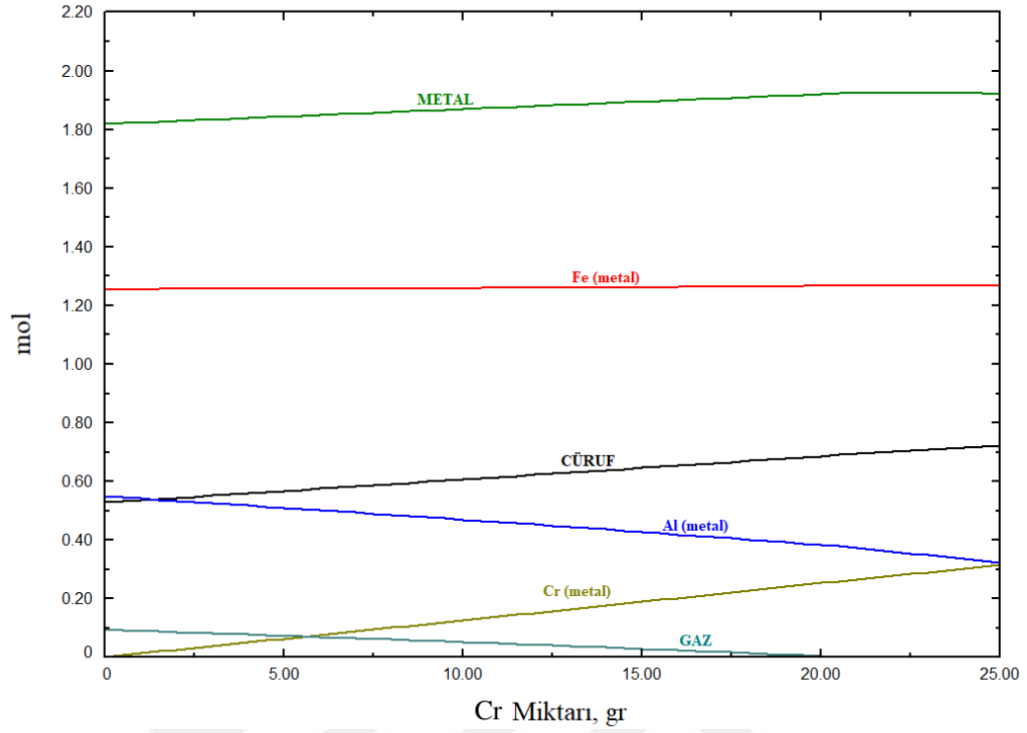
Şekil 3.2 : Tufal + <A> Al sisteminde Al miktarındaki artışa bağlı olarak adyabatik sıcaklık değişimi.

Deneylerde kullanılan tufalin içerisinde; 31,6 gram FeO, 61,19 gram Fe₂O₃, 3,56 gram Fe, 0,39 gram SiO₂, 1,11 gram MnO₂, 0,14 gram CuO bulunmaktadır. FactSage 7.1 programında yapılan modellemelerde; sabit olan bu değerler üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Alaşım elementleri ile hesaplanan deney sistemlerinde; Ni, Cr ve W alaşım elementlerinin kütlece % 5, % 10 ve % 15 olduğu, 100 gram tufale karşılık kullanılması gereken Al ve alaşım elementi miktarları FactSage 7.1 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Kütlece % 10 Ni alaşım elementi ilavesi hesaplanan deneyde; 100 gram tufale karşılık 45 gram Al ve 12 gram NiO kullanılması gerektiği anlaşılmıştır. Şekil 3.3'te Tufal + Al + <A> NiO sistemi içerisinde oluşan tüm ürünlerin simülasyonu verilmiştir. 12 gram NiO ilavesi ile oluşacak olan metal ürünlerin; 0,68 molü Fe, 0,22 molü Al, 0,0873 molü Ni'dir. Oluşan cürufun kütlece % 99,43'ünü Al₂O₃ oluşturmaktadır ve açığa çıkan gazların içerisinde; Al₂O ve Fe gazları bulunmaktadır. Şekil 3.3'te Ni miktarına, Şekil 3.4'te Cr miktarına, Şekil 3.5 ise W miktarına bağlı olarak sistemde oluşan metal, cüruf ve gaz kompozisyonlarının mol değişimleri gösterilmektedir.



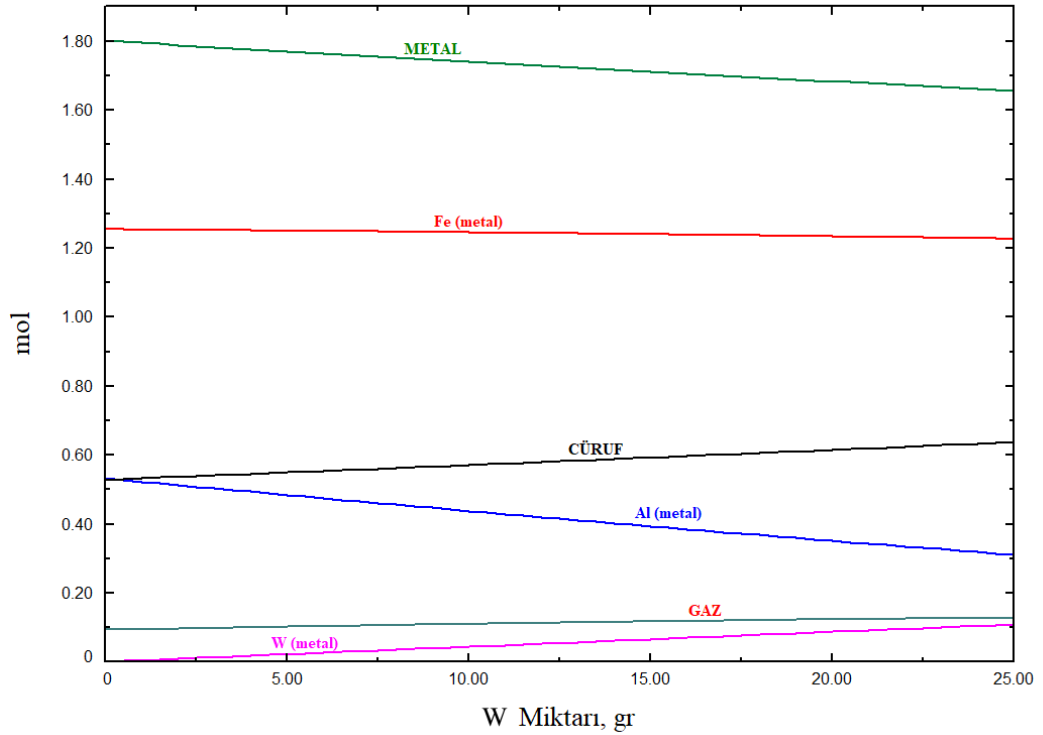
Şekil 3.3 : Tufal + Al + <A> NiO sisteminde Ni miktarındaki artışa bağlı olarak metal, cüruf ve gaz kompozisyonlarındaki mol değişimi.

Tufal + Al + <A> Cr₂O₃



Şekil 3.4 : Tufal + Al + <A> Cr₂O₃ sisteminde Cr miktarındaki artışa bağlı olarak metal, cüruf ve gaz kompozisyonlarındaki mol değişimi.

Tufal + Al + <A> + WO₃



Şekil 3.5 : Tufal + Al + <A> WO₃ sisteminde W miktarındaki artışa bağlı olarak metal, cüruf ve gaz kompozisyonlarındaki mol değişimi.

3.2 Kullanılan Hammaddeler ve Teçhizatlar

Bu çalışmada kullanılan hammaddeler; demir kaynağı olarak tufal ve hematit (Fe_2O_3), redükleyici olarak alüminyum (Al), nikel kaynağı olarak nikel oksit (NiO), krom kaynağı olarak krom oksit (Cr_2O_3), tungsten kaynağı olarak tungsten oksit (WO_3) dir. Demir kaynağı olarak kullanılan tufal; elektrikli ark fırını ile çelik üretimi yapan Çolakoğlu Metalurji AŞ'den tedarik edilmiştir. Al, NiO, Cr_2O_3 ve WO_3 , Fe_2O_3 hammaddeleri; Alfa-Aesar GmbH & Co firmasından tedarik edilmiştir. Bu hammaddelerin safiyet değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin safiyet değerleri.

Bileşen	Safiyet %
Al	99.9
NiO	99.5
Cr_2O_3	98.0
WO_3	99.8
Fe_2O_3	99.5

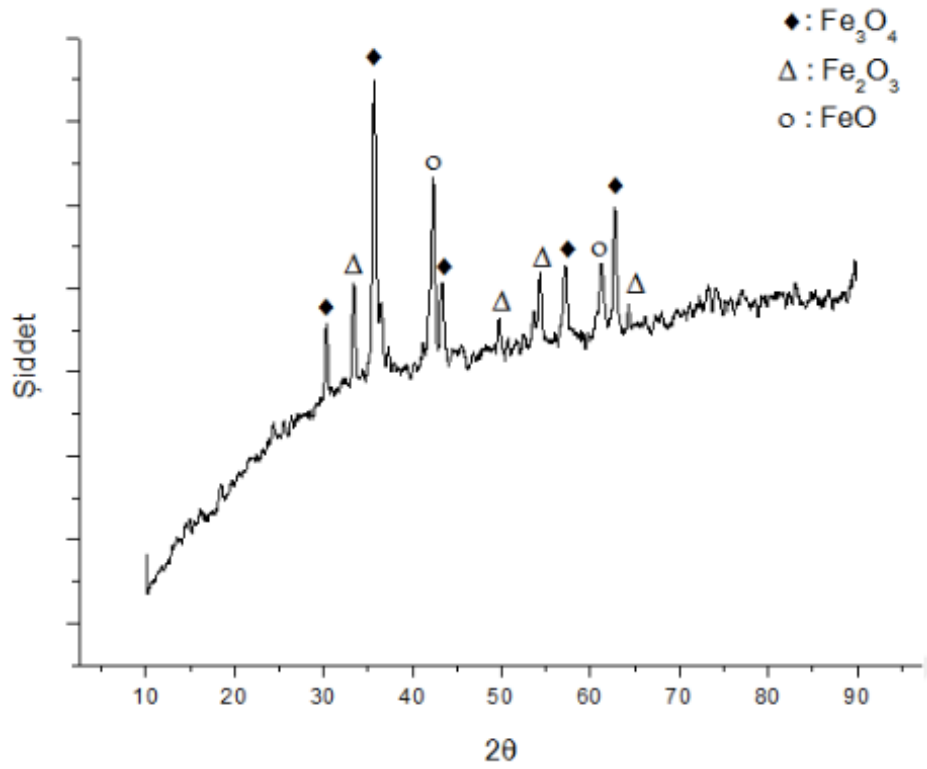
Tedarik edilen tufal; farklı boyutlarda olduğu için öncelikle halkalı öğütücüde öğütülerek toz haline getirilmiştir. Daha sonra elek analizi için meş numaraları 355, 250, 106 ve 45 olan eleklerden geçirilmiştir. Deneysel çalışmalarda; Çizelge 3.1'de elek analizi, Çizelge 3.2'de kimyasal analizi, Şekil 3.6'da XRD analizi sonucu verilen tufal tozu kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 : SHS deneylerinde kullanılan tufalin elek analizi.

Boyut Ağırlığı (μm)	Ağırlık Yüzdesi %
355+	1
250-355	0.7
106-250	30.7
45-106	62.2
-45	5.4
Toplam	100

Çizelge 3.3 : SHS deneylerinde kullanılan tufalin kimyasal analizi.

Bileşen	Oran %
Fe^0	3.56
Fe^{+2}	31.63
Fe^{+3}	61.19
Mn	1.11
Cu	0.14
SiO_2	0.39
Toplam	98.02



Şekil 3.6 : SHS deneylerinde kullanılan tufalin XRD analizi.

Deneysel çalışmalarda kullanılan Al, NiO, Cr₂O₃ ve WO₃ tozları meş numaraları 355, 250, 106 ve 45 olan eleklerden geçirilmiştir. Çizelge 3.2’de Al’a, Çizelge 3.3’te NiO’ya, Çizelge 3.4’te Cr₂O₃’e ve Çizelge 3.5’te WO₃’e ait elek analizi sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 3.4 : SHS deneylerinde kullanılan Al tozunun elek analizi.

Boyut Ağırlığı (µm)	Ağırlık Yüzdesi %
355+	0
250-355	0
106-250	20.1
45-106	58.3
-45	21.6
Toplam	100

Çizelge 3.5 : SHS deneylerinde kullanılan NiO elek analizi.

Boyut Ağırlığı (µm)	Ağırlık Yüzdesi %
355+	0.4
250-355	0.1
106-250	50.5
45-106	49
-45	0
Toplam	100

Çizelge 3.6 : SHS deneylerinde kullanılan Cr_2O_3 elek analizi.

Boyut Ağırlığı (μm)	Ağırlık Yüzdesi %
355+	0
250-355	0.2
106-250	25.8
45-106	64
-45	10
Toplam	100

Çizelge 3.7 : SHS deneylerinde kullanılan WO_3 elek analizi.

Boyut Ağırlığı (μm)	Ağırlık Yüzdesi %
355+	0
250-355	0
106-250	21.3
45-106	43.4
-45	35.3
Toplam	100

Deneyisel çalışmalar sonucu elde edilmek istenen ürünlere göre FactSage programı üzerinden modellemeler yapılmıştır. Deney akışı ve ürünlere göre öngörüler yapılarak, deneylerde kullanılacak hammadde miktarları ve adyabatik sıcaklıklar hesaplanmıştır. Bu modellemeler sonucu FactSage kullanılarak tasarlanan deney sistemleri Çizelge 3.8’de gösterilmektedir. İlk on deneyde demir kaynağı olarak tufal, son dört deneyde ise demir kaynağı olarak hematit kullanımı planlanmış ve modellemeler ona göre yapılmıştır.

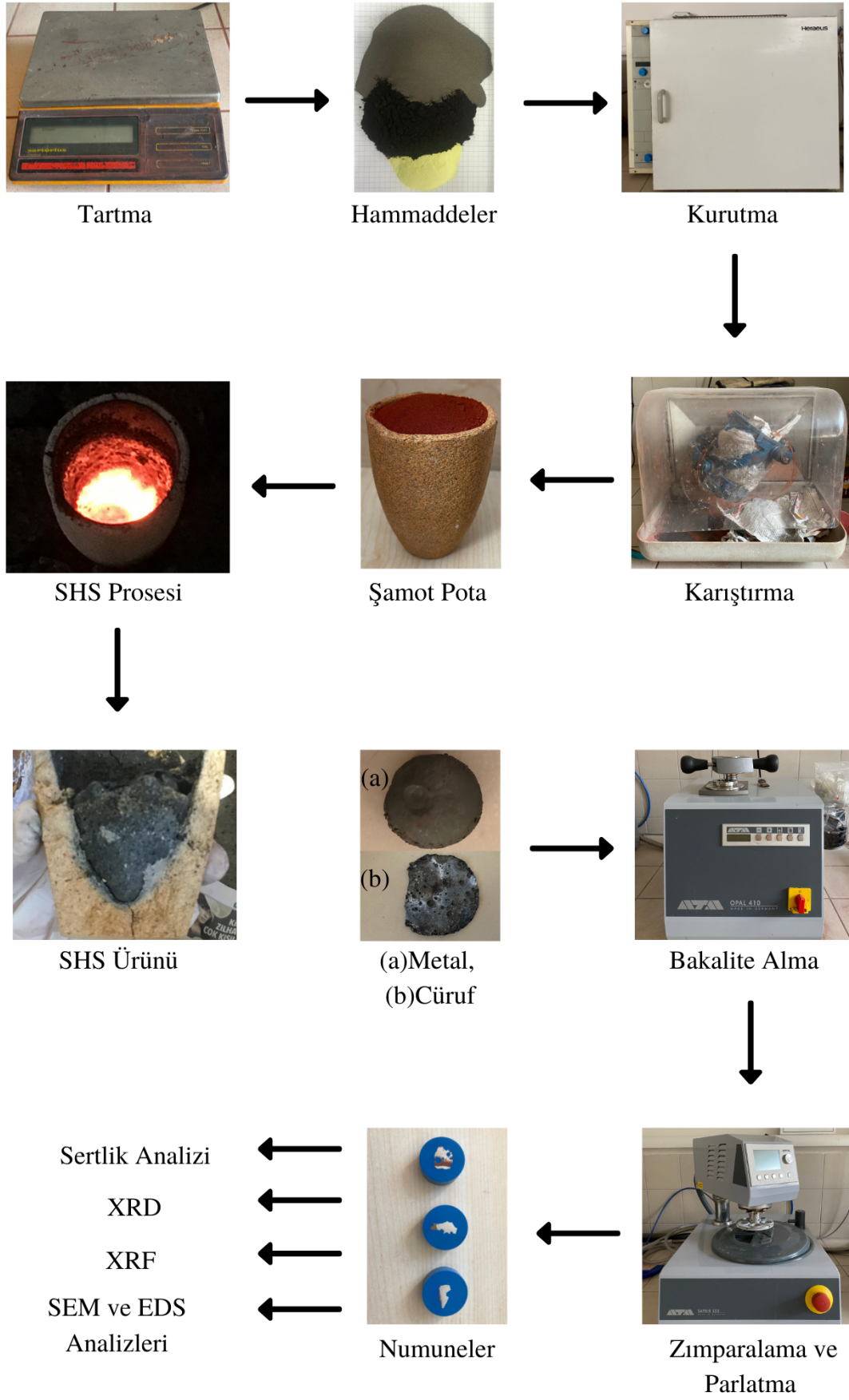
Çizelge 3.8 : FactSage kullanılarak tasarlanan deney sistemleri.

Deney No	Bileşik (% Ağ)	Tufal (g)	Hematit (g)	Al (g)	NiO (g)	Cr_2O_3 (g)	WO_3 (g)	Adyabatik Sıc. ($^{\circ}\text{C}$)
1	Fe_3Al	100	-	42	-	-	-	2636.31
2	$\text{Fe}_3\text{Al-5Ni}$	100	-	43.5	5.5	-	-	2663.44
3	$\text{Fe}_3\text{Al-10Ni}$	100	-	45	12	-	-	2687.99
4	$\text{Fe}_3\text{Al-15Ni}$	100	-	46.5	18.5	-	-	2709.34
5	$\text{Fe}_3\text{Al-5Cr}$	100	-	44	-	6.8	-	2644.84
6	$\text{Fe}_3\text{Al-10Cr}$	100	-	46.5	-	14.5	-	2643.97
7	$\text{Fe}_3\text{Al-15Cr}$	100	-	49	-	22.5	-	2644.36
8	$\text{Fe}_3\text{Al-5W}$	100	-	44	-	-	5.5	2638.44
9	$\text{Fe}_3\text{Al-10W}$	100	-	46	-	-	12	2637.83
10	$\text{Fe}_3\text{Al-15W}$	100	-	48	-	-	18.5	2637.27
11	Fe_3Al	-	100	57.2	-	-	-	2651.90
12	$\text{Fe}_3\text{Al-10Ni}$	-	100	54.5	8.5	-	-	2699.87
13	$\text{Fe}_3\text{Al-10Cr}$	-	100	54	-	11	-	2664.92
14	$\text{Fe}_3\text{Al-10W}$	-	100	57	-	-	8.1	2653.81

3.3 Deneylerin Yapılışı

Deneylerde hammadde olarak kullanılan tozlar; hesaplanan deney sistemlerindeki miktarlara göre Sartorius marka 0,001 g hassasiyetli hassas terazi ile tartılmıştır. Tartılan tozlar kurutulmak için Heraus marka etüvde yaklaşık 105 °C’de 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra homojen hale gelmeleri için WAB marka turbula mikser ile 30 dakika karıştırılmıştır. SHS deneyleri için hazır hale gelen hammaddeler; şamot potalara dökülerek, bir tokmak yardımı ile iyice sıkıştırılmıştır. SHS deneyleri için gerekli enerjiyi sağlayan güç kaynağına bağlı bakır kabloların ucuna tungsten (W) direnç telinden yapılan sarım bağlanmıştır. Bu sarım şamot pota içerisine tozlara degecek şekilde yerleştirilmiş ve potanın ağzı grafit bir kapak ile kapatılmıştır. Daha sonra güç kaynağı açılmış ve iletilen enerji ile SHS reaksiyonlarını başlatan ilk ateşleme gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun başlaması ile güç kaynağı kapatılarak, reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi sağlanmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra havalandırma sistemi açılarak pota normal koşullarda soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan şamot pota bir çekiç yardımı ile kırılarak, SHS ürünleri potadan çıkarılmıştır. Metal, cüruftan temizlenerek verimlilik analizi için hassas tartıda tartılmıştır.

Diğer analizler için gerekli olan numuneleri hazırlamak için; SHS deneyleri sonucu elde edilen ürünlere alümina kesme diski kullanılarak kapalı devre su soğutmalı kesme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kesilen parçalar; ATA OPAL 410 sıcak bakalite alma cihazı ile bakalite alınarak, ATA SAPHIR 520 cihazı ile zımparalanmış ve parlatılmıştır. Elde edilen numunelerin; WILSON TUKON 1102 Vickers sertlik cihazı ile 300-gram yük altında mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Ürünlerin elemental analizini yapmak için Thermo Scientific Niton XL3 marka X-ışınları floresans spektrometresi (XRF) kullanılmıştır. Oluşan fazları ve kristal yapıyı tayin etmek için PANalytical X’Pert Pro marka X-ışınları difraksiyonu (XRD) cihazı ile analiz yapılmıştır. Elemental bileşimlerini karakterize etmek için Jeol JSM 5410 marka taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile 500x ve 2000x büyütme ile alınan görüntüler ile mikroyapı ve EDS analizleri yapılmıştır. Tüm SHS prosesine ve kullanılan teçhizatlara ait görüntülere yer verilen akış şeması Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.7 : SHS deneyleri akış şeması.

4. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

Deneysel çalışmalar esnasında kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile 14 adet deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucu elde edilen numunelere; verimlilik, kimyasal, faz, mikroyapı ve sertlik analizleri yapılmıştır.

4.1 Verimlilik Analizi

Deneyler sonucu elde edilen ürünlere verimlilik analizi yapılmıştır. Bu analiz; FactSage programında adyabatik koşullarda altında tasarlanan deney sistemlerine ait ürün ağırlıkları ile deneyler sonucu elde edilen ürün ağırlıkları kullanılarak denklem 4.1'e göre yapılmıştır. Denklemden kullanılan değerler ile, hesaplamalar sonucu elde edilen verimlilik yüzdeleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

$$\text{Verimlilik} = 100 \times \frac{\text{SHS sonrası oluşan metal ağırlığı}}{\text{SHS sonrası hesaplanan metal ağırlığı}} \quad (4.1)$$

Çizelge 4.1 : FactSage kullanılarak tasarlanan tüm deney sistemlerine ait ürün ağırlıkları, deneyler sonucu oluşan ürün ağırlıkları ve verimlilik.

Deney No	Bileşik (% Ağ)	Hesaplanan Ürün (g)	Oluşan Ürün (g)	Verimlilik (%)
1	Fe ₃ Al	81.70	51.70	63.28
2	Fe ₃ Al-5Ni	85.46	66.00	77.22
3	Fe ₃ Al-10Ni	90.20	70	77.71
4	Fe ₃ Al-15Ni	94.94	78	82.15
5	Fe ₃ Al-5Cr	86.28	65.50	75.91
6	Fe ₃ Al-10Cr	92.29	72.50	78.55
7	Fe ₃ Al-15Cr	98.51	84.20	85.47
8	Fe ₃ Al-5W	85.78	71.80	83.70
9	Fe ₃ Al-10W	90.81	69.80	76.86
10	Fe ₃ Al-15W	95.86	70.20	73.23
11	Fe ₃ Al	72.04	33.20	46.08
12	Fe ₃ Al-10Ni	78.74	33.70	42.79
13	Fe ₃ Al-10Cr	81.24	41.05	50.52
14	Fe ₃ Al-10W	80.54	33.38	41.44

Çizelge 4.1'e göre demir kaynağı olarak tufalin kullanıldığı ilk 10 deneydeki verimlilik, demir kaynağı olarak hematitin kullanıldığı son 4 deneye göre oldukça fazladır. Hematit kullanılan deneylerde kullanılan şamot potalar, tufal kullanılan deneylerde kullanılan şamot potalara göre daha uzundur. SHS deneyleri esnasında meydana gelen saçılmaların hematit kullanılan deneylerde kullanılan uzun potalarda daha fazla olduğu ve bu sebeple hematit kullanılan deneylerde verimliliklerinin daha düşük olduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.2' de aynı bileşikler olan 1. ve 11. deneyler, 3. ve 12. deneyler, 6. ve 13. deneyler, 9. ve 14. deneyler sonucu elde edilen metal ve cüruf kütleleri, deneyler esnasında meydana gelen saçılma oranları, deneylerde kullanılan toplam hammadde miktarı ve metal verimlilikleri verilmiştir.

Çizelge 4.2 : FactSage kullanılarak tasarlanan tufal ve hematit kullanılan deney sistemlerine ait ürün ağırlıkları, deneyler sonucu oluşan ürün ağırlıkları ve verimlilik.

Deney No	Bileşik (% Ağ)	Hammadde Miktarı (g)	Metal Miktarı (g)	Cüruf Miktarı (g)	Saçılma Oranı (%)	Verimlilik (%)
1	Fe ₃ Al	142	51.7	22	48.1	63.28
11		157	33.2	26.7	61.8	46.08
3	Fe ₃ Al-10Ni	157	70	44	27.3	77.71
12		163	33.7	18.22	68.1	42.79
6	Fe ₃ Al-10Cr	161	72.5	53.5	21.7	78.55
13		165	41.05	31.9	55.8	50.52
9	Fe ₃ Al-10W	158	69.8	44.2	27.8	76.86
14		165	33.38	40	55.5	41.44

Hematit kullanılan deneylerde kullanılan toplam hammadde miktarları, tufal kullanılan deneylerde kullanılan hammadde miktarlarına göre kütlece fazladır. Bu nedenle tufal kullanılan deneylerde kullanılan şamot potalar, hematit kullanılan deneyler için yetersiz kalmıştır. Bu sebeple hematit kullanılan deneylerde daha uzun şamot potalar tercih edilmiştir.

Hematit kullanılan deney sistemlerinin adyabatik sıcaklıkları tufal kullanılan deney sistemlerine göre daha fazladır. Bu sebeple normal şartlarda hematit kullanılan deneylerin verimliliklerinin daha yüksek olması gerekmektedir. Ancak Çizelge 4.2'de görüldüğü üzere; hematit kullanılan deneylerin verimlilikleri, tufal kullanılan deneylere göre daha düşüktür. Hematit kullanılan deneylerde meydana gelen saçılma oranları, tufal kullanılan deneylerde meydana gelen saçılma oranlarına göre oldukça fazladır. Buna da hematit kullanılan deneylerde kullanılan uzun şamot potalar sebep olmuş olabilir.

4.2 Kimyasal Analiz

Deneyle sonuc elde edilen metallere hazırlanan numunelerin bulk (katı) haline X-ışınları floresans spektrometre (XRF) yöntemi ile kimyasal analiz yapılmıştır. Bu analiz sonucu elde edilen değerler ile FactSage kullanılarak tasarlanan deney sistemlerine ait elemental analiz değerleri ile karşılaştırılmıştır. Tufal kullanılan deney sistemleri ile hematit kullanılan deney sistemleri ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.3'te FactSage programında yapılan modelleme sonucu tasarlanan tufal kullanılan deney sistemlerine göre elde edilmesi gereken numunelere ait elemental analiz değerleri verilmiştir. Çizelge 4.4'te ise SHS deneyleri sonucu elde edilen tufal kullanılan deney sistemlerine ait numunelere yapılan XRF yöntemi ile kimyasal analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.3 : FactSage kullanılarak tasarlanan tufal kullanılan deney sistemlerine ait elemental analiz (% Ağ).

Deney No	Fe	Al	Cu	Mn	Si	Ni	Cr	W
1	85.30	13.85	0.12	0.52	0.19	-	-	-
2	81.27	12.93	0.11	0.49	0.18	5.01	-	-
3	76.71	12.20	0.10	0.46	0.17	10.35	-	-
4	72.61	11.56	0.09	0.43	0.16	15.13	-	-
5	81.12	12.95	0.12	0.56	0.19	-	5.06	-
6	76.24	12.60	0.11	0.60	0.18	-	10.26	-
7	71.78	12.13	0.11	0.66	0.18	-	15.11	-
8	81.06	13.09	0.11	0.47	0.18	-	-	5.08
9	76.38	12.45	0.10	0.42	0.17	-	-	10.47
10	72.20	11.87	0.09	0.37	0.16	-	-	15.30

Çizelge 4.4 : Tufal kullanılan numunelerin XRF analizleri (% Ağ).

Deney No	Fe	Al	Cu	Mn	Si	Ni	Cr	W
1	86.69	6.62	1.79	0.26	1.35	-	1.36	-
2	82.76	7.42	1.38	0.31	2.69	4.90	0.26	-
3	76.60	8.43	1.14	0.28	3.11	9.82	0.14	0.27
4	75.23	5.69	0.46	0.27	2.93	14.75	0.15	0.34
5	82.12	9.40	0.69	0.30	2.84	0.42	4.01	0.28
6	80.10	8.28	0.32	0.34	1.68	-	8.37	0.24
7	74.77	9.36	0.24	0.35	1.76	-	12.55	0.18
8	83.32	8.61	0.87	0.29	1.11	-	0.25	5.04
9	79.42	8.86	0.38	0.30	-	0.25	0.25	10.23
10	76.13	8.67	0.31	0.29	-	0.10	0.21	13.98

Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'e ait veriler kıyaslandığında; alaşım elementi olarak W kullanılmayan deney sistemlerinde dahi eser miktarda W elementine rastlanmış olması, güç kaynağına bağlı bakır kabloların ucuna bağlanan tungsten (W) direnç telinin SHS deneyleri esnasında ergimesi ve sisteme dahil olması sebebi ile olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca tufalden gelen silisyum haricinde numunelerde bulunan fazla Si elementinin şamot potanın yapısı bulunan silisyumdan geldiği düşünülmektedir. Alaşım elementlerinin kütlece % 5, % 10, % 15 olması hesaplanan deney sistemlerinde numunelere yapılan XRF analizi sonucu yakın değerler elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.5'te FactSage programında yapılan modelleme sonucu hesaplanan hematit kullanılan deney sistemlerine göre elde edilmesi gereken numunelere ait elemental analiz değerleri verilmiştir. Çizelge 4.6'da ise SHS deneyleri sonucu elde edilen hematit kullanılan deney sistemlerine ait numunelere yapılan XRF yöntemi ile kimyasal analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5 : FactSage kullanılarak tasarlanan hematit kullanılan deney sistemlerine ait elemental analiz (% Ağı).

Deney No	Fe	Al	Cu	Mn	Si	Ni	Cr	W
11	86.12	13.88	-	-	-	-	-	-
12	77.48	12.39	-	-	-	10.12	-	-
13	77.51	12.47	-	-	-	-	10.02	-
14	77.53	12.41	-	-	-	-	-	10.05

Çizelge 4.6 : Hematit kullanılan numunelerin XRF analizleri (% Ağı).

Deney No	Fe	Al	Cu	Mn	Si	Ni	Cr	W
11	82.46	13.62	0.48	-	2.44	-	-	0.51
12	77.08	11.16	0.60	-	1.30	8.25	-	1.07
13	79.61	8.10	1.64	-	2.24	-	8.17	0.87
14	75.15	13.53	1.72	-	0.87	-	-	8.35

Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'e ait veriler kıyaslandığında; alaşım elementi olarak W kullanılmayan numunelerde dahi eser miktarda W'e rastlanmasının sebebi; tungsten direnç telinin sisteme dahil olması ile açıklanabilmektedir. Hammaddeler arasında bulunmayan Si elementinin ise; yine şamot pota yapısından geldiği düşünülmektedir. Alaşım elementlerinin kütlece % 10 olması hesaplanan deney sistemlerinde; numunelere yapılan XRF analizi sonucu yakın değerler elde edildiği görülmektedir.

4.3 Sertlik Analizi

Deneyler sonucu elde edilen metallere sertlik analizi için metalografik numuneler hazırlanmıştır. Öncelikle metallere kapalı devre su soğutmalı kesme cihazında alümina kesme diski ile küçük parçalar kesilmiştir. Daha sonra bu parçalar bakalite alınarak, zımparalama ve parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. Hazırlanan bu numunelere 300 gram yük altında Vickers mikro sertlik testi yapılmıştır.

Deney sistemlerinde her bir numuneye yapılan 5 ölçüme ait sonuçlar, ortalama sertlik değerleri ve standart sapmaları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 : Numunelerin sertlik testi sonuçları, ortalama sertlik değerleri ve standart sapmaları (HV0.3).

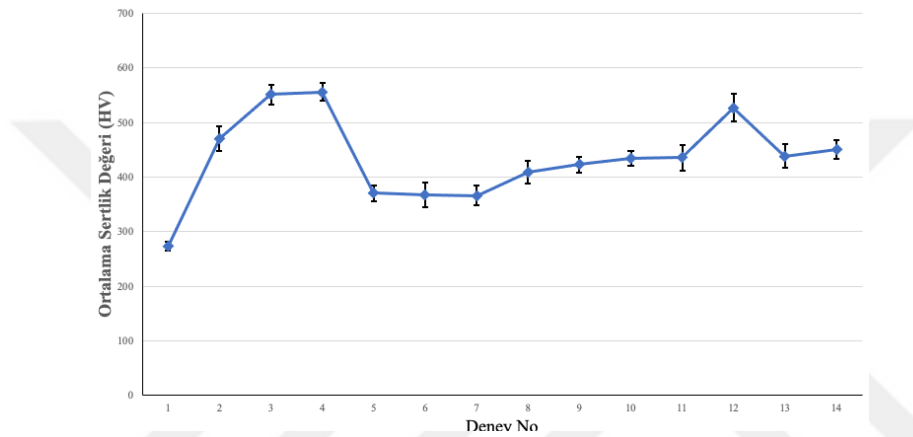
Deney No	Sertlik Testi 1 (HV)	Sertlik Testi 2 (HV)	Sertlik Testi 3 (HV)	Sertlik Testi 4 (HV)	Sertlik Testi 5 (HV)	Ortalama Sertlik (HV)	Standart Sapma
1	266.5	274.2	284.5	276.1	263.0	272.86	8.45±
2	460.2	448.1	506.3	460.4	474.4	469.88	22.39±
3	564.6	543.3	527.3	571.9	548.1	551.04	17.68±
4	552.6	529.9	562.4	561.7	573.2	555.96	16.29±
5	369.4	386.9	379.5	352.4	362.4	370.12	13.63±
6	367.4	345.7	365.8	403.9	355.3	367.62	22.09±
7	345.1	363.1	361.3	367.1	394.6	366.24	17.93±
8	417	434.4	411.4	380.4	401.5	408.94	19.93±
9	400.1	437.7	427.7	417.8	429.7	422.6	14.44±
10	449.5	429.3	446.3	430.6	416.7	434.48	13.45±
11	468.2	402.7	430.9	441.4	435.8	435.8	23.46±
12	554.0	512.6	490.1	535.2	540.7	526.52	25.25±
13	472.7	440.3	418.7	441.1	420.6	438.68	21.75±
14	448.0	471.2	425.2	461.6	450.0	451.2	17.29±

Çizelge 4.7’de ortalama sertlik değerleri incelendiğinde; Fe₃Al intermetalik bileşiğine eklenen Ni, Cr ve W alaşım elementlerinin bileşiğin sertlik değerlerini arttırdığı görülmektedir. Alaşım elementlerinin etkisi karşılaştırıldığında; sertliği en çok arttıran alaşım elementi Ni olurken, en az arttıran Cr olmuştur.

Demir kaynağı olarak tufalin kullanıldığı ilk 10 deney sisteminde kütlece % 5, % 10 ve % 15 olacak şekilde ilave edilen alaşım elementlerinden Ni ve W’de; alaşım elementi miktarı arttıkça sertlik değerleri de artmıştır. Ancak Cr’da; alaşım elementi miktarının artması sertlik değerlerini çok değiştirmemiştir. Hatta alaşım elementi miktarının artması az da olsa sertliği düşürmüştür.

Alaşım elementi ilavesi olmayan ve tufal kullanılan olan deney no.1'e ait numunede en düşük sertlik değeri gözlenmiştir. En yüksek sertlik değeri ise; ağırlıkça % 15 Ni eklenen ve tufal kullanılan olan deney no.3'te rastlanmıştır.

Şekil 4.1'de tüm numunelere ait ortalama sertlik değerlerini ve standart sapmaları gösteren grafiğe yer verilmiştir. Standart sapmalar incelendiğinde; her bir numuneye yapılan 5 ölçüme göre sertlik değerleri arasında büyük farklılıklar olmadığı görülmektedir. Bu da numunelerin sertlik değerlerinin homojen bir dağılım sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.1 : Numunelere ait sertlik değerleri ve standart sapmalar (HV0.3).

Çizelge 4.8'de aynı bileşiklerin tufal ve hematit kullanılan numunelerine ait ortalama sertlik değerleri ve standart sapmaları verilmiştir. Deney no.11 hematit kullanılan alaşımsız numune, deney no.1 tufal kullanılan alaşımsız numuneye göre oldukça yüksek sertliğe sahiptir. Ayrıca Cr ve W alaşım elementi eklenen deney sistemlerinde de hematit kullanılan numunelerin sertlikleri tufal kullanılan numunelere göre fazladır. Ni elementi eklenen deney sistemlerinde ise tufal kullanılan numune, hematit kullanılan numuneye göre daha yüksek sertliğe sahiptir.

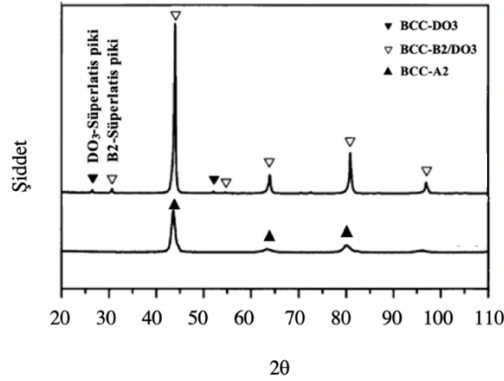
Çizelge 4.8 : Tufal ve hematit kullanılan deney sistemlerinin aynı kompozisyonlarına ait ortalama sertlik değerleri ve standart sapmaları.

Denev No	Bileşik (% Ağ)	Ortalama Sertlik (HV)	Standart Sapma
1	Fe ₃ Al	272.86	8.45±
11		435.8	23.46±
3	Fe ₃ Al-10Ni	551.04	17.68±
12		526.52	25.25±
6	Fe ₃ Al-10Cr	367.62	22.09±
13		438.68	21.75±
9	Fe ₃ Al-10W	422.6	14.44±
14		451.2	17.29±

4.4 Faz Analizi

Deneyler sonucu elde edilen ve bakalite alınarak hazırlanan numunelerden; aynı kompozisyona sahip tufal ve hematit kullanılan numunelerine X-ışınları difraksiyonu ile faz analizi yapılmıştır. Bu deney sistemlerinin aynı kompozisyonda 1. ve 11. deneylerden, 3. ve 12. deneylerden, 6. ve 13. deneylerden, 9. ve 14. deneylerden elde edilen numunelere ait XRD analizleri aynı grafik üzerinde gösterilmiştir.

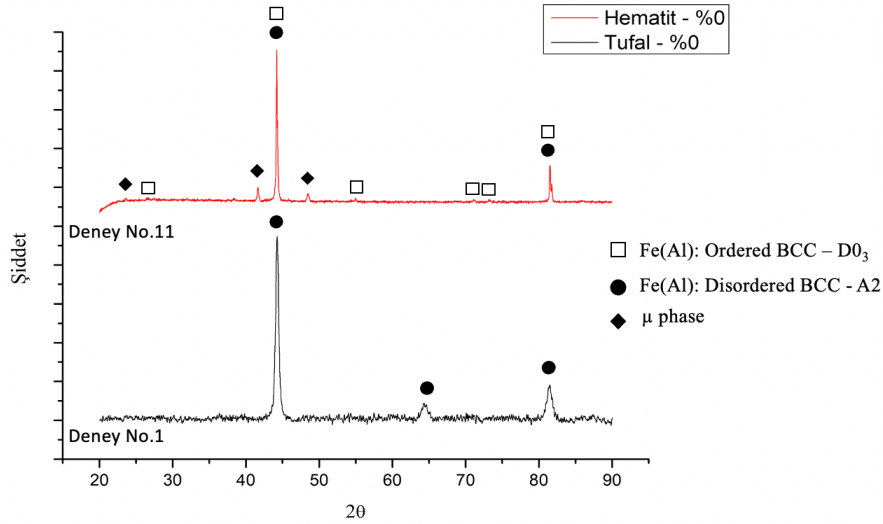
Fe-Al intermetalik bileşiklerine ait olabilecek kristal yapılardan olan; düzenli hacim merkezli kübik kristal yapı BCC-B2, düzenli hacim merkezli kübik kristal yapı BCC-D0₃ ve düzensiz hacim merkezli kübik kristal yapı BCC-A2'nin XRD analizinde ana pikleri çakışmaktadır. Düzenli BCC-B2 ve düzenli BCC-D0₃ kendilerine özel süperlatis piklerine sahiptirler. Böylece düzensiz BCC-A2'den ayrılabilirler. Ancak düzenli BCC-D0₃ kristal yapısı, BCC-B2 süperlatis pikine de sahiptir. Bu sebeple BCC-D0₃ süperlatis pikine sahip numunelerde BCC-B2 kristal yapısı da olabileceği göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca tüm numunelerde düzensiz BCC-A2 kristal yapısının da olabileceği dikkate alınmıştır. Şekil 4.2'de bu kristal yapılara ait piklere örnek niteliğinde olacak süperlatis piklerini de içeren XRD analizi verilmiştir.



Şekil 4.2 : BCC-D0₃, BCC-B2 ve BCC-A2 kristal yapılarına ait XRD analizi.

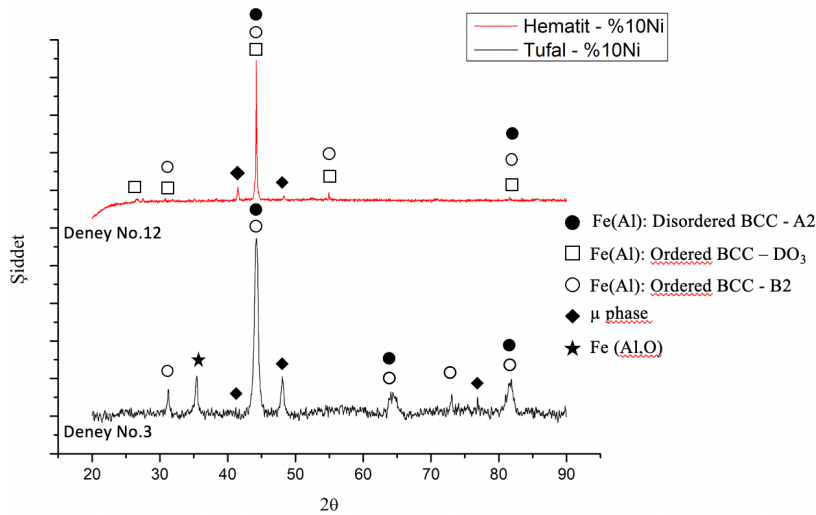
Bazı numunelerde Fe, Al ve O içeren bir faz bulunmuştur. Bu numunelerin yüzeylerinin oksit oluştuğu düşünülmektedir. Bazı numunelerde ise; W kaynaklı olduğu düşünülen μ fazının oluştuğu belirlenmiştir. Alaşım elementi olarak W eklenmeyen numunelerde dahi bu faza rastlanmasının sebebi; güç kaynağına bağlı bakır kabloların ucuna bağlanan tungsten direnç telinin SHS deneyleri esnasında ergimesi ve sisteme dahil olması ile oluştuğu düşünülmektedir.

Alaşım elementi ilavesi olmayan tufal ve hematit kullanılarak hazırlanan deney sistemlerine ait numunelerin XRD analizlerine şekil 4.3'te yer verilmiştir. Deney no.1 ve deney no.11'e ait numunelerde dzenli BCC-A2 kristal yapısına ait pikler tespit edilmiştir. Deney no.11'de $D0_3$ 'e ait siperlatis piki tespit edilmiştir. Deney no.11'e ait numunede ayrıca μ fazının oluştuğu belirlenmiştir.



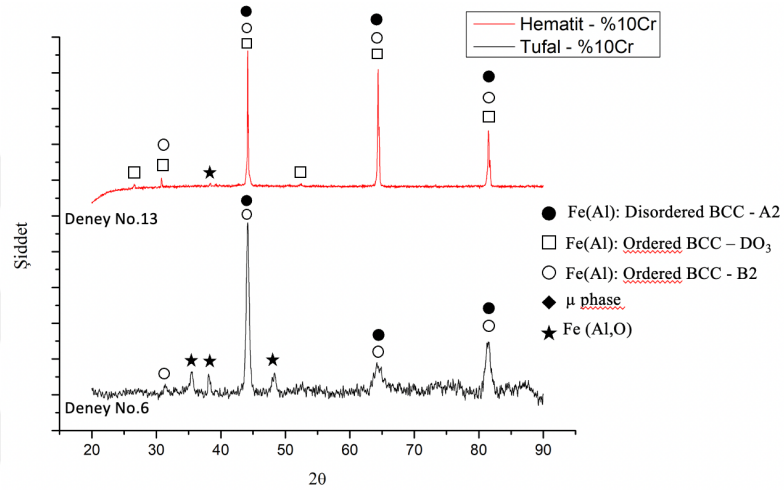
şekil 4.3 : Deney No.1'e ve Deney No.11'e ait XRD analizi.

% 10 Ni alaşım elementi ilaveli tufal ve hematit kullanılarak hazırlanan deney sistemlerine ait numunelerin XRD analizlerine şekil 4.4'te yer verilmiştir. Deney no.3'e ait numunede dzenli BCC-B2'ye ait siperlatis piki tespit edilmiştir. Ayrıca; Fe, Al ve O içeren faz bulunmuştur. Deney no.12'ye ait numunede ise; BCC- $D0_3$ 'e ait siperlatis piki tespit edilmiştir. BCC- $D0_3$ dışında, BCC-B2 ve BCC-A2 kristal yapılarına sahip faz olabilir. Bu iki numunede ayrıca μ fazının oluştuğu belirlenmiştir.



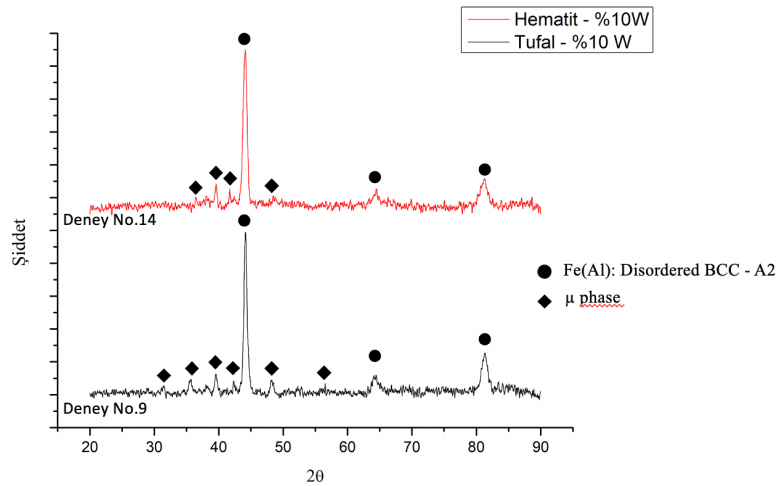
şekil 4.4 : Deney No.3'e ve Deney No.12'ye ait XRD analizi.

% 10 Cr alaşım elementi ilaveli tufal ve hematit kullanılarak hazırlanan deney sistemlerine ait numunelerin XRD analizlerine şekil 4.5'te yer verilmiştir. Deney no.6'ya ait numunede dzenli BCC-B2'ye ait siperlatis piki tespit edilmiştir. Ayrıca; Fe, Al ve O içeren faz bulunmuştur. Deney no.13'e ait numunede ise; BCC-D0₃'e ait siperlatis piki tespit edilmiştir. Ayrıca dzensiz A2 kristal yapısına ait piklerin, dzenli D0₃ kristal yapısına ait piklerle çakıştığı ve pik şiddetlerini arttırdığı grlmştir. BCC-D0₃ dışında, BCC-B2 ve BCC-A2 kristal yapısına sahip fazlar da olabilir.



şekil 4.5 : Deney No.6'ya ve Deney No.13'e ait XRD analizi.

% 10 W alaşım elementi ilaveli tufal ve hematit kullanılarak hazırlanan deney sistemlerine ait numunelerin XRD analizlerine şekil 4.6'da yer verilmiştir. Bu numunelerde dzensiz BCC-A2 fazları tespit edilmiştir. Bu numunelerde ayrıca tungstenden kaynaklı olduğu düşünülen μ fazının oluştuğu belirlenmiştir.



şekil 4.6 : Deney No.9'a ve Deney No.14'e ait XRD analizi.

4.5 Mikroyapı Analizi

Deneyler sonucu elde edilen ve bakalite alınarak hazırlanan numunelerden; aynı kompozisyona sahip tufal ve hematit kullanılan deney sistemlerine ait numunelerine taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile mikroyapı analizi yapılmıştır. Bu numunelerin x500 ve x2000 büyütme altında Secondary Electron Imaging (SEI) görüntüleri ve x2000 büyütme altında EDS noktalı Backscattered Electron Imaging (BEI) görüntüleri alınmıştır. Ayrıca numunelerdeki fazların elemental tayinine kolaylaştırması amacı ile nokta EDS verileri alınmıştır. SEI görüntüleri sinyal farkı alınarak elde edilen malzeme topografisi hakkında bilgi verirken, BEI görüntüleri atom numarası ve kontrastına bağlı olarak bileşim bilgisi içeren kompozisyon görüntüsü vermektedir.

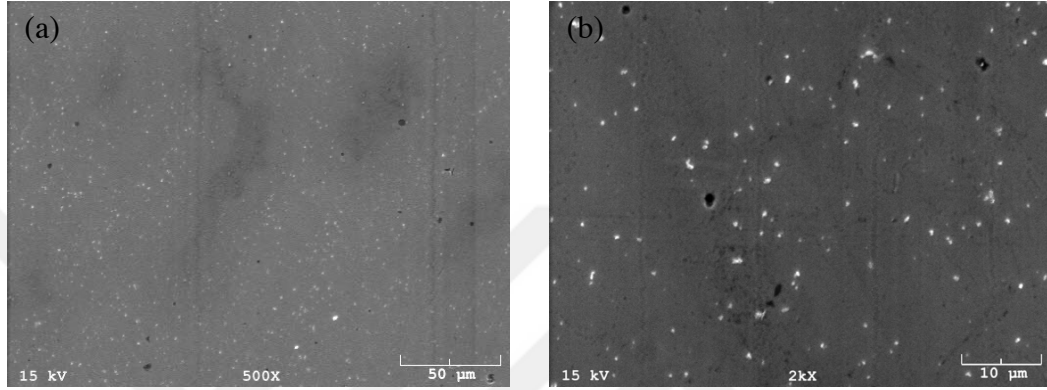
Tufal ve hematit kullanılan deney sistemlerinin aynı kompozisyonda olan 1. ve 11. deneylerden, 3. ve 12. deneylerden, 6. ve 13. deneylerden, 9. ve 14. deneylerden elde edilen numunelere ait SEM (SEI) görüntüleri, EDS noktalı SEM (BEI) görüntüleri analiz edilmiştir. Ayrıca nokta EDS verileri ile elemental analiz tayinleri yapılmıştır. Çizelge 4.9’da SEM ve EDS analizi yapılan numunelerin deney no’ları ve bu numunelere ait demir hammadde kaynağı ve bileşikler verilmiştir.

Çizelge 4.9 : SEM ile mikroyapı analizi yapılan numuneler ve bileşikler.

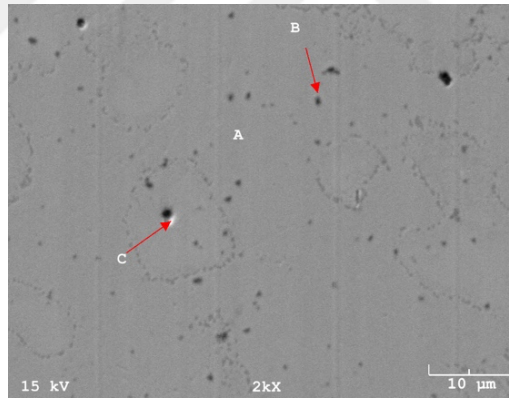
Deney No	Hammadde	Bileşik (% Ağ)
1	Tufal	Fe ₃ Al
11	Hematit	
3	Tufal	Fe ₃ Al-10Ni
12	Hematit	
6	Tufal	Fe ₃ Al-10Cr
13	Hematit	
9	Tufal	Fe ₃ Al-10W
14	Hematit	

Bazı tufal kullanılan numunelerin nokta EDS analizlerinde tespit edilen; Cu, Mn, Ca elementlerinin tufalin safsızlığından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Güç kaynağına bağlı bakır kabloların ucuna bağlanan tungsten direnç telinin SHS deneyleri esnasında ergimesi ve sisteme dahil olması ile nokta EDS analizlerinde W’ye rastlanıldığı düşünülmektedir. Deneyler esnasında ergiyen direnç telinin şamot potaya değmesi ile gerçekleşen redüksiyon sonucu titanyum ve silisyumun sisteme geçtikleri düşünülmektedir. Bu sebeple bazı numunelerin nokta EDS analizlerinde W, Si ve Ti elementlerine rastlanmıştır.

Deney no.1'e ait alaşım elementi ilavesi olmayan tufal kullanılan numunenin SEM (SEI) görüntüleri Şekil 4.6'da ve EDS noktalı SEM (BEI) görüntüsü Şekil 4.7'de verilmiştir. A noktası ile gösterilen bölge; Fe-Al içeren ana fazdır. B noktası; SEM (SEI) görüntülerinde yer alan açık renkli kabarcıklardan biridir ve bunların EDS analizine göre oksit olduğu düşünülmektedir. C noktasının; tufal içerisinde bulunan safsızlıklar sebebi ile oluşan inklüzyon olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 4.10'da nokta EDS analizine ait veriler verilmiştir.



Şekil 4.7 : Deney No.1'e ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.

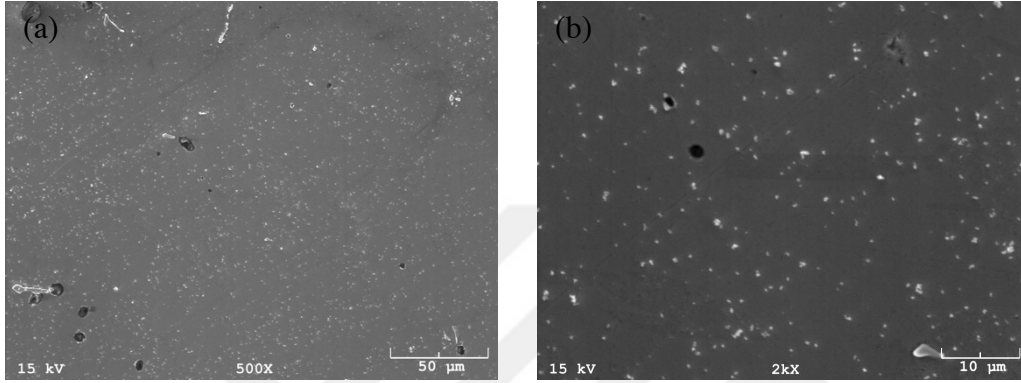


Şekil 4.8 : Deney No.1'e ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.

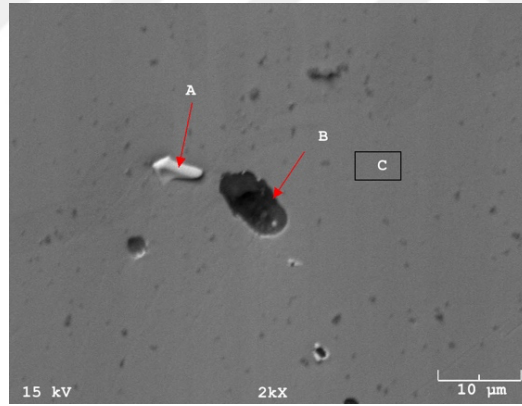
Çizelge 4.10 : Deney No.1'e ait nokta EDS analizi.

Element	A Noktası		B Noktası		C Noktası	
	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol
Fe	79.89	70.50	48.55	33.20	47.42	31.03
Al	10.49	19.16	12.52	17.72	13.47	18.25
Si	2.93	5.15	-	-	-	-
Cu	6.68	5.18	6.75	4.05	4.62	2.65
S	-	-	7.05	8.40	11.48	13.08
O	-	-	11.14	26.58	11.99	27.37
Ti	-	-	3.09	2.46	2.91	2.22
Mn	-	-	10.90	7.57	8.11	5.40

Deney no.11'e ait alaşım elementi ilavesi olmayan hematit kullanılan numunenin SEM (SEI) görüntüleri Şekil 4.8'de ve EDS noktalı SEM (BEI) görüntüsü Şekil 4.9'da verilmiştir. C noktası ile gösterilen bölge; Fe-Al içeren ana fazdır. B noktası; tufal içerisinde bulunan safsızlıklar sebebi ile oluşan inklüzyon olduğu tespit edilmiştir. A noktası ile gösterilen bölgede; direnç telinden kaynaklı olduğu düşünülen tungsten ve şamot potadan kaynaklı olduğu düşünülen titanyum içeren farklı bir faz saptanmıştır. Çizelge 4.11'da nokta EDS analizine ait veriler verilmiştir.



Şekil 4.9 : Deney No.11'e ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.

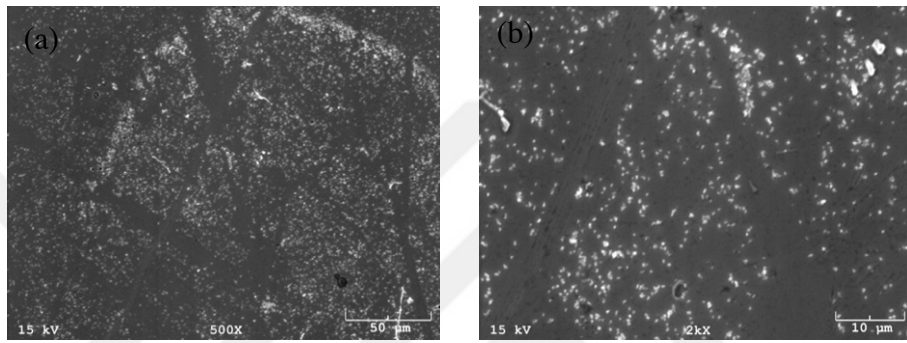


Şekil 4.10 : Deney No.11'e ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.

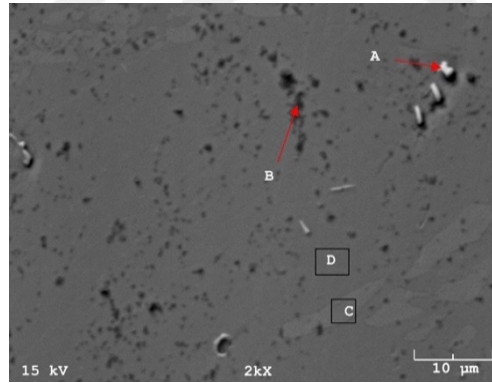
Çizelge 4.11 : Deney No.11'e ait nokta EDS analizi.

Element	A Noktası		B Noktası		C Noktası	
	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol
Fe	37.47	45.34	46.86	26.52	81.91	68.86
Al	7.91	19.80	19.02	22.28	13.09	22.77
Si	-	-	3.29	3.71	5.01	8.37
S	-	-	11.27	11.10	-	-
O	-	-	17.67	34.90	-	-
Ti	14.13	19.96	-	-	-	-
W	40.49	14.89	-	-	-	-
Ca	-	-	1.88	1.48	-	-

Deney no.3'e ait ağırlıkça % 10 Ni alaşım elementi ilave edilen tufal kullanılan numunenin SEM (SEI) görüntüleri Şekil 4.10'da ve EDS noktalı SEM (BEI) görüntüsü Şekil 4.11'de verilmiştir. D noktası ile gösterilen bölge; Fe-Al içeren ana fazdır. C noktası ile gösterilen açık renkli bölgenin; ana fazdan daha az Al içeren farklı bir faz olduğu düşünülmektedir. B noktası; SEM (SEI) görüntülerinde yer alan açık renkli kabarcıklardan biridir ve bunların EDS analizine göre oksit olduğu düşünülmektedir. A noktası ile gösterilen bölgede; direnç telinden kaynaklı olduğu düşünülen tungsten ve şamot potadan kaynaklı olduğu düşünülen titanyum içeren farklı bir faz saptanmıştır. Çizelge 4.12'de nokta EDS analizine ait veriler verilmiştir.



Şekil 4.11 : Deney No.3'e ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.

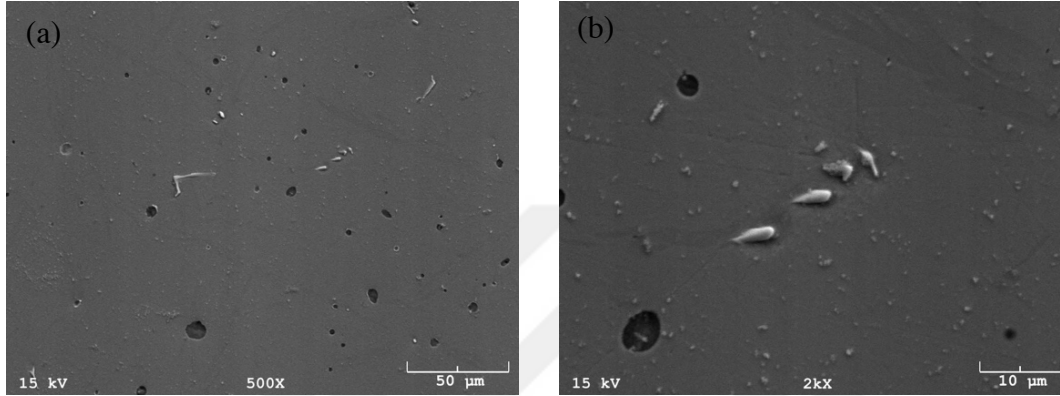


Şekil 4.12 : Deney No.3'e ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.

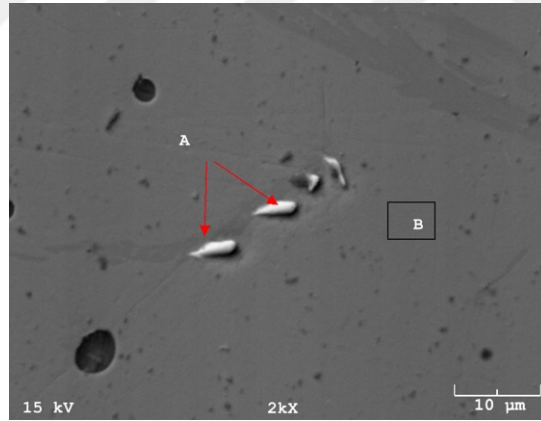
Çizelge 4.12 : Deney No.3'e ait nokta EDS analizi.

Element	A Noktası		B Noktası		C Noktası		D Noktası	
	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol
Fe	30.37	34.26	56.04	38.26	72.40	62.36	69.13	58.76
Al	7.25	16.92	20.31	28.70	10.77	19.21	12.28	21.61
Si	-	-	4.56	6.19	5.20	8.90	5.21	8.81
O	-	-	8.34	19.88	-	-	-	-
Ti	19.34	25.45	-	-	-	-	-	-
Ni	6.18	6.64	10.76	6.99	11.62	9.53	13.38	10.82
W	34.32	11.77	-	-	-	-	-	-

Deney no.12'ye ait ağırlıkça % 10 Ni alaşım elementi ilave edilen hematit kullanılan numunenin SEM (SEI) görüntüleri Şekil 4.12'de ve EDS noktalı SEM (BEI) görüntüsü Şekil 4.13'te verilmiştir. A noktası ile gösterilen bölgede; direnç telinden kaynaklı olduğu düşünülen tungsten ve şamot potadan kaynaklı olduğu düşünülen titanyum içeren farklı bir faz saptanmıştır. B noktasında gösterilen bölge; Fe-Al içeren ana fazdır. Ayrıca numune yüzeyinde inklüzyonlar olduğu saptanmıştır. Çizelge 4.13'te nokta EDS analizine ait veriler verilmiştir.



Şekil 4.13 : Deney No.12'ye ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.

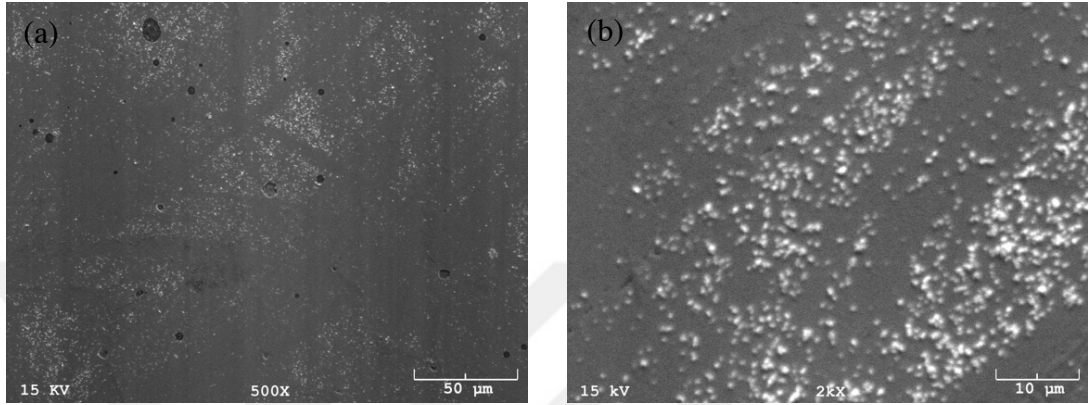


Şekil 4.14 : Deney No.12'ye ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.

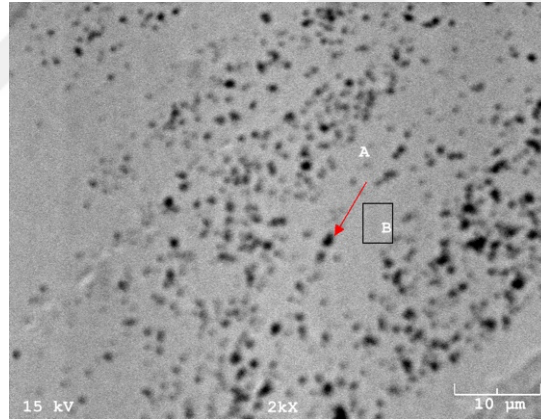
Çizelge 4.13 : Deney No.12'ye ait nokta EDS analizi.

Element	A Noktası		B Noktası	
	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol
Fe	29.21	39.89	62.44	61.86
Al	6	16.96	11.20	22.97
Ti	13.81	22	1.94	2.24
Ni	-	-	8.70	8.20
W	50.98	21.15	15.72	4.73

Deney no.6'ya ait ağırlıkça % 10 Cr alaşım elementi ilave edilen tufal kullanılan numunenin SEM (SEI) görüntüleri Şekil 4.14'te ve EDS noktalı SEM (BEI) görüntüsü Şekil 4.15'te verilmiştir. B noktası ile gösterilen bölge; Fe-Al içeren ana fazdır. A noktası; SEM (SEI) görüntülerinde yer alan açık renkli kabarcıklardan biridir ve bunların EDS analizine göre oksit olduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.14'te nokta EDS analizine ait veriler verilmiştir.



Şekil 4.15 : Deney No.6'ya ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.

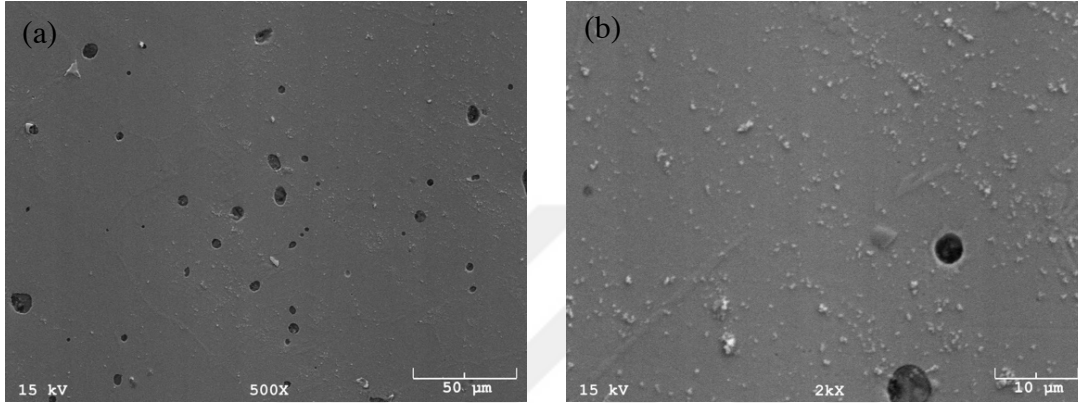


Şekil 4.16 : Deney No.6'ya ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.

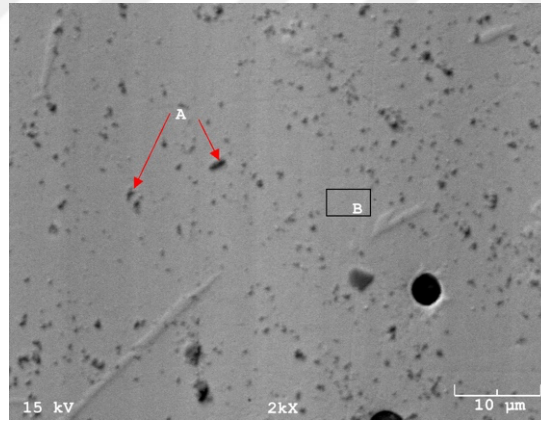
Çizelge 4.14 : Deney No.6'ya ait nokta EDS analizi.

Element	A Noktası		B Noktası	
	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol
Fe	67.93	50.26	69.07	56.23
Al	8.77	13.43	14.96	25.21
Si	5.69	8.38	6.16	9.98
O	7.78	20.15	-	-
Cr	9.80	7.79	9.81	8.58

Deney no.13'e ait kütlece % 10 Cr alaşım elementi ilave edilen hematit kullanılan numunenin SEM (SEI) görüntüleri Şekil 4.16'da ve EDS noktalı SEM (BEI) görüntüsü Şekil 4.17'de verilmiştir. B noktası ile gösterilen bölge; Fe-Al içeren ana fazdır. A noktası; SEM (SEI) görüntülerinde yer alan açık renkli kabarcıklardan biridir ve bu kabarcıkların EDS analizine göre oksit olduğu düşünülmektedir. Ayrıca numune yüzeyinde inklüzyonlar görülmüştür. Çizelge 4.14'te ise nokta EDS analizine ait veriler verilmiştir.



Şekil 4.17 : Deney No.13'e ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.

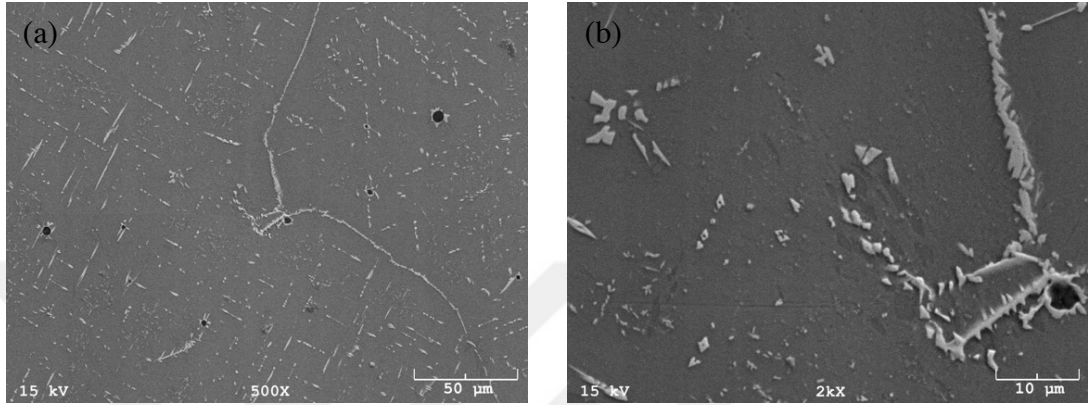


Şekil 4.18 : Deney No.13'e ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.

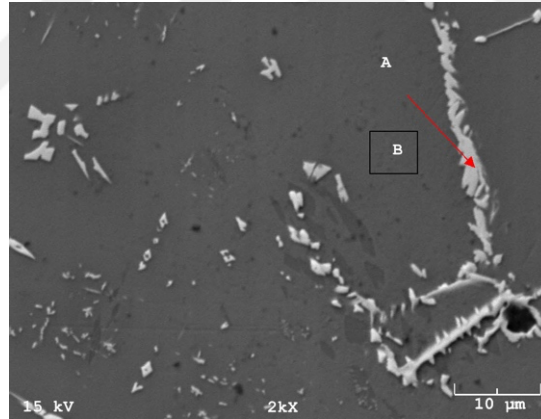
Çizelge 4.15 : Deney No.13'e ait nokta EDS analizi.

Element	A Noktası		B Noktası	
	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol
Fe	64.68	44.98	76.47	65.31
Al	16.89	24.30	11.43	20.20
Si	3.78	5.22	4.34	7.37
O	8.66	21.02	-	-
Cr	5.99	4.48	7.76	7.12

Deney no.9'a ait küttelece % 10 W alaşım elementi ilave edilen tufal kullanılan numunenin SEM (SEI) görüntüleri Şekil 4.18'de ve EDS noktalı SEM (BEI) görüntüsü Şekil 4.19'da verilmiştir. B noktası ile gösterilen bölge; Fe-Al içeren ana fazdır. A noktası ile gösterilen bölge; ana faz içerisinde çökelmiş farklı kristal yapıya sahip bir faz olabilir. Bunlar numune içerisinde iğnemişi şekilde yayılmış ve yer yer birleşmiştir. Çizelge 4.16'da nokta EDS analizine ait veriler verilmiştir.



Şekil 4.19 : Deney No.9'a ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.

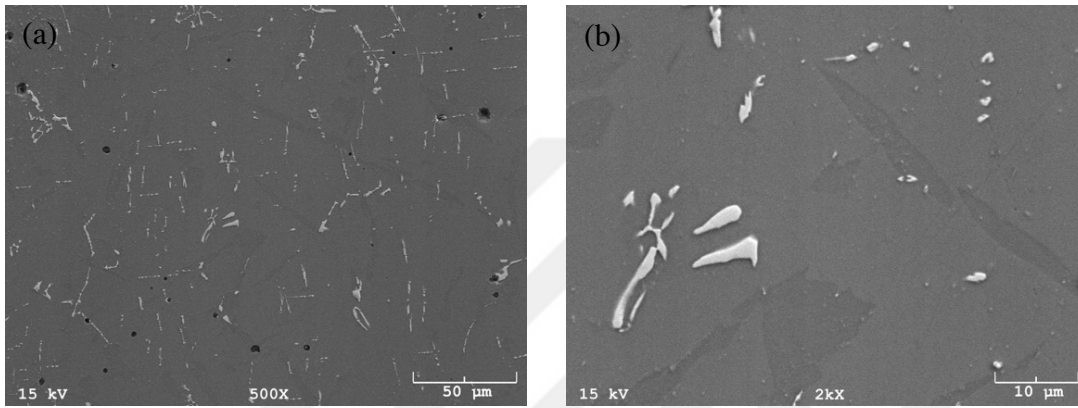


Şekil 4.20 : Deney No.9'a ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.

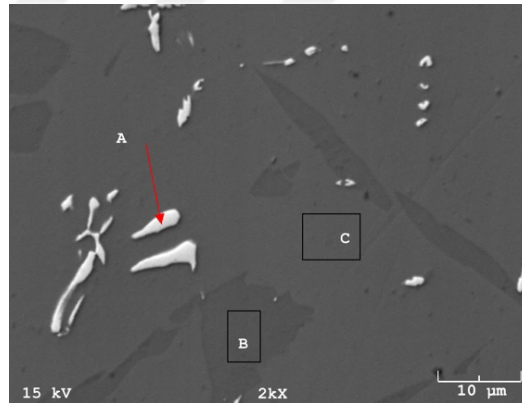
Çizelge 4.16 : Deney No.9'a ait nokta EDS analizi.

Element	A Noktası		B Noktası	
	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol
Fe	28.12	49.19	63.62	69.10
Al	4.08	14.79	9.85	22.15
W	67.79	36.02	26.52	8.75

Deney no.14'e ait küttelece % 10 W alaşım elementi ilave edilen hematit kullanılan numunenin SEM (SEI) görüntüleri Şekil 4.20'de ve EDS noktalı SEM (BEI) görüntüsü Şekil 4.21'de verilmiştir. C noktası ile gösterilen bölge; Fe-Al içeren ana fazdır. B noktası ile gösterilen koyu renkli bölgenin; ana fazdan daha az W içeren farklı bir faz olduğu düşünülmektedir. A noktası ile gösterilen bölge; ana faz içerisinde çökelmiş farklı kristal yapıya sahip bir faz olabilir. Bunlar numune içerisinde iğnemsî şekilde yayılmış ve yer yer birleşmiştir. Çizelge 4.17'de ise nokta EDS analizine ait veriler verilmiştir.



Şekil 4.21 : Deney No.14'e ait SEM (SEI) görüntüleri (a) x500, (b) x2000.



Şekil 4.22 : Deney No.14'e ait SEM (BEI) görüntüsü x2000 EDS noktalı.

Çizelge 4.17 : Deney No.14'e ait nokta EDS analizi.

Element	A Noktası		B Noktası		C Noktası	
	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol	% Ağ	% mol
Fe	14.87	30.96	65.69	66.13	60.37	61.94
Al	4.13	17.80	13.15	27.40	14.19	30.13
W	81	51.24	21.16	6,47	25.44	7.93

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile demir kaynağı tufal ve hematit kullanılarak Fe_3Al intermetalik bileşiği üretimi ve Ni, Cr, W alaşım elementi ilavelerinin etkileri incelenmiştir.
2. Deneysel çalışmalarda demir kaynağı olarak tufal ve hematit, redükleyici olarak Al, alaşım elementleri olarak Ni, Cr ve W kullanılmıştır.
3. Demir kaynağı olarak tufalin kullanıldığı deney sistemlerinde en önemli amaç; tufalin geri dönüşümüne katkı sağlamaktır. Demir kaynağı olarak hematitin kullanıldığı deney sistemlerinde en önemli amaç ise; tufalden gelen safsızlıkların SHS ürünlerine olan etkisini karşılaştırma yaparak inceleyebilmektir.
4. Deneylere başlamadan önce FactSage 7.1 termokimyasal veri tabanı programı ile termodinamik simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucu hesaplanan deney sistemlerine ait hammadde miktarları, adyabatik sıcaklık değerleri, oluşacak ürünler modellenmiştir. Ayrıca; deney sistemlerinin kendiliğinden ilerleyebileceği görülmüştür.
5. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında; demir kaynağı olarak tufalin kullanıldığı deney sistemleri gerçekleştirilmiştir. Ni, Cr ve W alaşım elementlerinin ve miktarlarının SHS ürünlerine olan etkisini incelemek için saf ve kütlece % 5, % 10 ve % 15 olacak şekilde alaşım elementlerinin eklendiği 10 adet SHS deneyi yapılmıştır.
6. İkinci aşamada; demir kaynağı olarak tufal yerine hematit kullanılmıştır. İlk aşamada yapılan deneyler sonucu alaşım elementi olarak eklenecek Ni, Cr ve W için ideal değer % 10 olarak belirlenmiştir. Bu aşamada 4 adet SHS deneyi yapılmıştır.
7. Üçüncü aşamada ise, tufal kullanılan deney sistemlerinde alaşım elementi miktarlarının SHS ürünlerine olan etkisini incelemek ve hematit kullanılan SHS ürünleri ile tufal kullanılan SHS ürünlerinin özelliklerini karşılaştırabilmek için; verimlilik, XRD, XRF, sertlik, SEM ve EDS analizleri yapılmıştır.

8. Tufal kullanılan deney sistemlerinde elde edilen verimlilikler incelendiğinde; alaşım elementi miktarlarının, verimlilik değerleri üzerinde büyük bir değişikliğe sebep olmadığı görülmüştür. Bu deney sistemlerinde metal kazanımları % 70'in üzerindedir.
9. Tufal kullanılan numunelerin verimlilikleri hematit kullanılan numunelere göre oldukça fazla hesaplanmıştır. Buna hematit kullanılan deney sistemlerinde kullanılan uzun şamot potaların sebep olduğu düşünülmektedir. Saçılma oranları kıyaslandığında, hematit kullanılan deney sistemlerindeki yüksek saçılma oranları, bu sonucu desteklemektedir. Hematit kullanılan deney sistemlerinde kullanılan uzun potalarda saçılmalar daha fazla olmuş ve bu da verimliliği düşürmüştür.
10. FactSage kullanılarak tasarlanan deney sistemlerine ait elemental analiz değerleri ile XRF ile yapılan kimyasal analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Tufal ve hematit kullanılan deney sistemlerinden elde edilen numunelerin XRF analizi sonuçları; tasarlanan deney sistemlerine yakın değerlerdedir ve bu da deneysel çalışmaların başarılı sonuçlandığı göstermektedir.
11. XRF sonuçlarına göre alaşım elementi olarak W kullanılmayan numunelerde dahi W'e rastlanmasının sebebi; güç kaynağına bağlı bakır kabloların ucuna bağlanan tungsten (W) direnç telinin SHS deneyleri esnasında ergimesi ve sisteme dahil olması ile açıklanabilmektedir. Hammaddeler arasında bulunmayan Si elementinin ise; şamot potadan geldiği düşünülmektedir. Şamot potaya yapılan XRF analizinde Si'ye rastlanılmış olması bu ihtimali doğrulamaktadır.
12. Mikrosertlik testi sonucu elde edilen sertlik değerleri incelendiğinde; Fe_3Al intermetalik bileşiğine eklenen Ni, Cr ve W alaşım elementlerinin bileşiğin sertlik değerlerini arttığı görülmektedir. Alaşım elementlerinin etkisi karşılaştırıldığında; sertliği en çok arttıran alaşım elementi Ni olurken, en az arttıran Cr olmuştur.
13. Alaşım elementlerinin sertliğe etkisi literatürdeki çalışmalara benzer şekilde gerçekleşmiştir. Cr, Fe ile yaklaşık olarak aynı atomik boyuta sahiptir. Bu sebeple; Cr ilavesinin sertliğe etkisi çok az olmuştur. Ayrıca; artan Cr miktarının sertliği çok değiştirmedeği görülmüştür. Ni ve W'in atomlarının yerleştikleri atomların çapları daha büyük olduğu için katı eriyik mukavemetlenmesi sağlamaktadır. Bu sebeple; Ni ve W ilavesi ve bu alaşım elementlerinin miktarlarındaki artışlar sertliği arttırmıştır.

14. Alaşım elementi ilavesi olmayan numunelerin sertlik değerleri kıyaslandığında tufal kullanılan numune 272.86 HV sertliğe sahip iken, hematit kullanılan numune 435.8HV sertliğe sahiptir. Bu da tufaldan gelen safsızlıkların, numunenin sertliği üzerine olumsuz etki ettiğini göstermektedir. Ayrıca hematit kullanılan numunede W direnç telinden kaynaklı oluşan μ fazının sertliği arttığı öngörülmüştür.
15. Cr ve W ilave edilen deney sistemlerinde hematit kullanılan numuneler tufal kullanılan numunelere göre daha yüksek sertliğe sahiptir. Bunların aksine; Ni ilave edilen deney sistemlerinde hematit kullanılan numune; tufal kullanılan numuneye göre daha düşük sertliğe sahiptir. XRF analizine göre tufal kullanılan numunede kütlece daha fazla Ni'ye rastlanmıştır. Bu sebeple tufal kullanılan numunenin sertliğinin daha yüksek olduğu düşünülmektedir.
16. XRD analizine göre numunelerin Fe-Al içeren ana fazlarında 3 farklı kristal yapı gözlenmiştir. Bunlar; düzenli BCC-D0₃, düzenli BCC-B2 ile düzensiz BCC-A2 kristal yapılarıdır.
17. Hematit kullanılan deney sistemlerine ait numunelerin (W ilaveli hariç) XRD analizlerinde; düzenli BCC-D0₃ süperlatis piki görülmüştür.
18. Alaşım elementi ilavesi olmayan tufal kullanılan ve W ilave edilen hematit ve tufal kullanılan numunelerin XRD analizlerinde; ana fazların düzensiz BCC-A2 kristal yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.
19. Bazı numunelerin XRD analizlerinde Fe, Al ve O içeren faza rastlanmıştır. Bu fazın görüldüğü numunelerin SEM/SEI görüntülerinde; numune yüzeylerinde açık renkli kabarcıklar olduğu görülmüştür. Bu numunelerin yüzeylerinde oksidasyon sonucu oksitler oluştuğu düşünülmektedir.
20. W ilave edilen tufal ve hematit kullanılan numunelerin XRD analizlerinde μ fazına rastlanılmıştır. SEM analizlerinde görülen ve yer yer birleşen iğnemsî açık renkli yapıların bu μ fazına ait olduğu tespit edilmiştir.
21. Alaşım elementi olarak W ilave edilmeyen bazı numunelerin XRD analizlerinde de μ fazına rastlanılmıştır. Bu fazın; W direnç telinin sisteme dahil olması ile oluştuğu düşünülmektedir. Bu numunelerin SEM analizlerinde görülen iğnemsî açık renkli yapıların bu μ fazına ait olduğu tespit edilmiştir.

22. Bazı numunelerin nokta EDS nokta analizlerinde W, Si ve Ti elementlerine rastlanmıştır. Deneyler esnasında ergiyen W direnç telinin şamot potaya değmesi ile bölgesel bir redüksiyon gerçekleştiği düşünülmektedir. Şamot potaya yapılan XRF analizinde Ti ve Si'ye rastlanmış olması bu ihtimali doğrulamaktadır.
23. Alaşım elementlerinin etkisini daha detaylı görebilmek için; $D0_3 \leftrightarrow B2$ dönüşüm sıcaklığına ve yüksek sıcaklık mukavemetine etkileri incelenebilir.
24. Kristal yapılarının daha detaylı incelenebilmesi için; Elektron Geri saçılım Difraksiyonu (EBSD) ve TEM analizleri yapılabilir.



KAYNAKLAR

- [1] **Metals Handbook ASM.** (1990). Metals Park, Ohio 10th ed. Vol.2, 913-939.
- [2] **Stoloff N. S., C. T. ve Deevi S.C.** (2000). Emerging Applications of Intermetallics, Elsevier Science B.V., 1313-1320.
- [3] **Paidar V.** (1997). Mechanical Properties of Iron and Nickel-Base Aluminides, Materials Science and Engineering, A234-236, pp. 15-21, 1997.
- [4] **Jozwik, P., Polkowski, W. ve Bojar, Z.** (2015). Applications of Ni3Al Based Intermetallic Alloys— Current Stage and Potential Perceptivities. Materials ISSN 1996-1944, p.2538.
- [5] **Liu, C., George, E., Mazdasz, P. ve Schneibel, J.** (1988). Recent Advances in B2 Iron Aluminide Alloys: Deformation, Fracture and Alloy Design. Materials Science and Engineering, A258, P. 84-98.
- [6] **Lipsitt, H.A., Koch, C.C., Liu, C.T. ve Stoloff, N.S.** (1985). In High Temperature Ordered Intermetallic Alloys, 39, 351.
- [7] **Çelikyürek, İ.** (1999). Vakumda ergitme yolu ile bazı düzenli metallerarası bileşiklerin üretimi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- [8] **Tortorelli, P.F. ve Natesan, K.** (1998). Critical factors affecting the high-temperature corrosion performance of iron aluminides, Materials Science and Engineering, A258, 115-125.
- [9] **Cantagna, A. ve Stoloff, N.S.** (1995). Moisture-induced embrittlement of iron aluminides, Rensselaer Polytechnic Institute, Materials Engineering Department, Report, April 1, 19-45.
- [10] **Martinez M., Viguer B., Maugis P. ve Lacaze J.** (2006). Relation Between Composition, Microstructure and Oxidation in Iron Aluminides, Intermetallics, pp. 1214-1220.
- [11] **Chawla, K., ve Meyers, M.** (2009). Mechanical Behavior of Materials. 2nd. Cambridge University Press, p.621-622.
- [12] **Varadaraj, S., Kumar, M. ve Neelakantha, V.** (2015). Investigation of Mechanical Properties of AlFe Intermetallic Composite. International Journal of Engineering Research & Technology ISSN 2278- 0181, p.483.
- [13] **Park B. G., Ko S. H., Park Y. H. ve Lee J. H.** (2006). Mechanical Properties of in Situ Fe3Al Matrix Composites Fabricated by MA-PDS Process”, Intermetallics, pp. 660-665.
- [14] **Rodriguez J., Moussa S. O., Wall J., ve Morsı K.** (2003). Low-Energy Forging of Aluminide, Intermetallics”, Scripta Materialia 48, pp. 707-712.

- [15] **Kang B. S. J. ve Cıslou R.** (2006). Evaluation of Fracture Behavior of Iron Aluminides, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, pp. 25-40, 2006.
- [16] **Gedevanishvili S. ve Deevi S. C.** (2002). Processing of Iron Aluminides by Pressureless Sintering Through Fe+Al Elemental Route, Materials Science and Engineering, A325, pp. 163-176.
- [17] **Zamanzade, M., Barnoush, A. ve Motz, C.** (2016). A Review on the Properties of Iron. Crystals, p.1- 2.
- [18] **Lilly A. C., Deevi S. C., Gibbs Z. P.** (1998). "Electrical Properties of Iron Aluminides", Materials Science and Engineering, A258, pp. 42-49.
- [19] **Nuria, C., Roberto, C., Limab, C. ve Guilemany, J. M.** (2013). An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings Thermal Spray Center (CPT), Journal of Material Resarch and Technology, p.75-86.
- [20] **ASM Handbook.** (1992). Alloy Phase Diagrams, Vol 3. 2, pp 44.
- [21] **Devi, S. K., ve Sika, V. K.** (1996). Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications, Intermetallics. ELSEVIER Volume 4, Issue 5, p.357-375.
- [22] **Janda, D.** (2015). Mechanical properties and oxidation behavior of micro-alloyed iron aluminides. Master of thesis, der Fakultät für Maschinenbau Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 138 p.
- [23] **Grabke, H.J.** (1999). Oxidation of NiAl and FeAl, Intermetallics, 7, pp.1153-1158.
- [24] **Liu, C.T., George, E. P., Maziasz, P.J. ve Scheneibel, J.H.** (1998). Recent Advances in B2 Iron Aluminide Alloys; Fracture and Alloy Design, Material Science and Engineering, A258, pp. 84-98.
- [25] **Cohron J. W., Lin Y., Zee R. H. ve George E. P.** (1998). "Room- Temperature Mechanical Behavior of FeAl: Effects of Stoichiometry, Environment and Boron Addition", Metals and Ceramics Division, Oak Ridge National Laboratory USA, 6245-6256.
- [26] **Kiv, A., Fuks, D. ve Dorfman, S.** (2004). Physico-Chemical Aspect of Bonding in Iron Aluminides, Materials Science and Engineering, A387-389, pp. 931-935.
- [27] **Sundar, R.S., Baligidad, R.G., Prasad, Y.V.R.K. ve Sastry, D.H.** (1998). Processing of Iron Aluminides, Materials Science and Engineering, A258, pp. 219-228.
- [28] **Bahadur, A., Kumar, B.R. ve Mohanty, O.N.** (1995) Ductility improvement in iron aluminides, Journal of Materials Science, 30, 3690-3696.
- [29] **Liu, C.T., McKamey, C.G., ve Lee, E.H.** (1990) Environmental effects on room-temperature ductility and fracture in Fe₃Al, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol.24, 385-390.
- [30] **Sriram S. Balasubramaniam R., Mungole M. N., Bharagava S. ve Baligidad R. G.** (2006). Effect of Cerium Addition on the Corrosion Behaviour of Carbon-Alloyed Iron Aluminides, Corrosion Science, pp. 1059-1074.

- [31] **Sharma G., Limaye P. K., Sundaraman M., Som N. L.** (2006). “Wear Resistance of Fe-28Al-3Cr Intermetallic Alloy Under Wet Conditions”, *Materials Letters*, pp.1-4.
- [32] **Rao V. S.** (2004). High Temperature Oxidation Behaviour of Fe-Al-C Alloys: an Overview”, *Materials Science and Engineering*, A364, pp. 232-239.
- [33] **Karlık M., Nedbal I., Siegl J., Prah J.** (2004). Behaviour of an Fe-28Al-3Cr-Ce Alloy Under Cyclic Loading”, *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 263-267.
- [34] **Zhang Z. ve Liu W.** (2006). Mechanical Properties of Fe₃Al-Based Alloys with Addition of Carbon, Niobium and Titanium, *Materials Science and Engineering*, A423, pp. 343-349.
- [35] **Judkins, R.R. and Rao, U.S.** (2000). Fossil energy applications of intermetallic alloys, *Intermetallics*, Volume 8, Issues 9-11, 1347-1354.
- [36] **Balasubramaniam, R.** (1995). On the role of chromium in minimizing room temperature hydrogen embrittlement in iron aluminides, *Scripta Materialia*, Vol. 34, No. 1, p 127- 133.
- [37] **GOLOVIN I. S.** (2006). 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.
- [38] **Yangshan, S., Feng, X. ve Jun, G.** (1998). Tensile and creep resistance of Fe₃Al-based alloys with tungsten addition, *Journal of Materials Science Letters*, 17, 181-184.
- [39] **Anthony, L., ve Fultz, B.** (1995). Effects of early transition metal solutes on the D0₃-B2 critical temperature of Fe₃Al, *Acta Metal.Mater.*, Vol.43, No.10, 3885-3891.
- [40] **Zhu, S.M., Sakamoto, K., Tamura, M. ve Kunihiro, I.** (2000). A comparative study of the high temperature deformation behavior of Fe-25Al and Fe-25Al-10Ti alloys, *Scripta Materialia*, 42, 905-910.
- [41] **McKamey, C.G., Horton, J.A., ve Liu, C.T.** (1989). Effect of chromium on properties of Fe₃Al, *Journal of Materials Research*, Vol. 4, No.5, 1156-1163.
- [42] **Liu, G., Strezev, V., Lucas, J. A. ve Wiberley, L. J.** (2004). Thermal investigations of direct iron ore reduction with coal, *Thermochimica Acta*, 410 (1-2), 133-140.
- [43] **Çakıroğlu, Ö. L.** (1995) Sanayi Tav Fırınlarında Çelik Yüzey Oksidasyonu ve Verimliliğe Etkileri. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 129 s.
- [44] **Gündoğdu, N.** (2013). Demir-Çelik Tesislerinde Açığa Çıkan Tufalden Demirin Geri Kazanımı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 107 s.
- [45] **Önkibar, Gültekin** (2006). Entegre demir-çelik tesisi tufalinden doğrudan redüklenme yöntemi ile ham demir üretimi, Sakarya Üniversitesi yüksek lisans tezi.

- [46] **Oncel, L.** (2020). Sürekli Döküm Tufalinden Metalotermik Yöntemle Ferronikel Üretimi,” El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi 2020, 7 (2); 824-834.
- [47] **Robinson, R.** (2008). Studies In Low Temperature Self-Reduction of By-Products from Integrated Iron and Steelmaking. Luleå University of Technology, PhD Thesis, 64 s.
- [48] **Mossino, P.** (2004). Some Aspects in Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Ceramics International, Turin, Italy.
- [49] **Bhaduri S.B. ve Bhaduri S.** (1999). Combustion Synthesis, Non- Equilibrium Processing of Materials, NY, USA, Elsevier Science, pp. 289- 318.
- [50] **Yukhvid, V. I.** (1992). Modifications of SHS processes. Pure & Applying. Chemistry., Volume. 64, No. 7, p.977-988.
- [51] **Rogachev, A. S. ve Mukasyan, A. S.** (2015). Combustion for Material Synthesis, London, NewYork: CRC Press.
- [52] **Munir, Z. A. ve Tamburini, U. A.** (1989). Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, Materials Science Reports, 3 (6), 277-358.
- [53] **Pacheco, M. M.** (2007). Self-sustained high-temperature reactions-initiation, propagation and Synthesis, Ph. D Thesis, Delft University of Technology, Netherlands.
- [54] **Merzhanov, A.G.** (2002). Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS), ISMAN, Russia.
- [55] **Feng, H. J. ve Moore, J. J.** (1995). Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. Elsevier BV in Progress in Materials Science, p.243-273.
- [56] **Munir, Z. A. ve Tamburini, U. A.** (1989). Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, Materials Science Reports, 3 (6), 277-358.
- [57] **Korniyeenko, K., Sidorko, V. ve Velikanova, T.** (2004). Al-Cr-Ni (Aluminum-Chromium-Nickel), in Landolt-Börnstein- Group IV Physical Chemistry Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology 11A1, Eds. G. Effenberg, and S. Ilyenko, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 371-410.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Gizem ÖZÖZTÜRK BARUTÇU

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Mühendisliği