

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ
İLE MOLİBDEN İÇEREN DEMİR ESASLI ALAŞIMLARIN ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilek KIRGÖZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ
İLE MOLİBDEN İÇEREN DEMİR ESASLI ALAŞIMLARIN ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Dilek KIRGÖZ
(506111431)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111431 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Dilek KIRGÖZ** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE MOLİBDEN İÇEREN DEMİR ESASLI ALAŞIMLARIN ÜRETİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Nilgün Kuşkonmaz**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Bora Derin
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **4 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımdaki önerileri ve yardımları için Doç. Dr. Bora DERİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca bana gösterdiği desteği, yardımları ve özverisi için Yük. Met. Müh. Murat ALKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim boyunca yardımlarını esirgemeyen Yük. Met. Müh. Ahmet TURAN'a, Met. Müh. Mehmet Buğdaycı ve Met. Müh. Kerem TAŞYÜREK'e teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım boyunca kimyasal analizlerdeki yardımları için Kim. Müh. Z. İnci KOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili ev arkadaşım Seramik Müh. Leyla Haghighi'ye deneylerimdeki yardımları ve manevi desteği için çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca verdiği destek ve hayatımda olduğu için nişanlım Andrei Stan'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni hep destekleyen ve yanımda olan babam Turgay KIRGÖZ'e, annem Hava KIRGÖZ'e ve biricik kardeşim Dilara KIRGÖZ'e, aileme ve tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2013

Dilek KIRGÖZ
(Malzeme Bilimi Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	5
2.1 Fe-Cr-Ni-Mo Esaslı Alaşımlar	5
2.1.1 Molibden esaslı alaşımlar.....	6
2.1.1.1 Molibden esaslı alaşımların metalurjik uygulamaları	6
2.1.1.2 Paslanmaz çeliklerde molibden elementinin rolü	6
2.1.2 Krom esaslı alaşımlar	7
2.1.2.1 Krom esaslı alaşımların metalurjik uygulamaları	7
2.1.2.2 Paslanmaz çeliklerde krom elementinin rolü	7
2.1.3 Nikel esaslı alaşımlar	8
2.1.3.1 Nikel esaslı alaşımların metalurjik uygulamaları.....	8
2.1.3.2 Paslanmaz çeliklerde nikel elementinin rolü.....	9
2.2 Yüksek Sıcaklık Uygulamalarındaki Alaşım Çelikleri	10
3. PASLANMAZ ÇELİK ÜRETİM YÖNTEMLERİ	13
3.1 Elektrik Ark Fırını (EAF).....	13
3.2 Transfer Potası	14
3.3 Argon Oksijen Karbon Giderme (AOD).....	14
3.3.1 Argon oksijen karbon gideriminde üretim-ergitme ve arındırma	14
3.4 Vakum Oksijen Karbon Giderimi (VOD).....	19
3.5 Alttan ve Üstten Oksijen Üfleme (OTB).....	20
3.6 Özel Ergitme Prosesleri.....	20
3.7 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS).....	21
3.7.1 Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ürünleri	22
3.7.2 Uygulama alanları	23
3.7.3 Yöntem.....	24
3.7.4 SHS üretim metotları	29
3.7.5 Avantajları ve dezavantajları	30
3.7.6 Yapılan benzer çalışmalar	31
4. TERMODİNAMİK İNCELEMELER.....	35
4.1 Fe-Ni-Cr-Mo Sisteminin Termodinamik Benzetim Çalışmaları.....	35
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
5.1 Hammadde ve Teçhizatlar	43
5.2 Deneylerin Yapılışı	44
5.3 Karakterizasyon Çalışmaları	45

6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	47
6.1 SHS Deneylerinin Sonuçları.....	47
6.1.1 Curuflaştırıcı ilavesinin etkisi	47
6.1.2 Farklı bileşimlere sahip alaşımlar için hammadde karışımının etkisi	49
6.1.3 Farklı stokiyometrilere ilave edilen alümina etkisi	52
6.1.4 Farklı stokiyometrilere ilave edilen Al ve Si'un etkileri.....	55
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR.....	67
EKLER.....	71
ÖZGEÇMİŞ	79

KISALTMALAR

AOD	: Argon Oxygen Decarburization
EAF	: Electric Arc Furnace
ESR	: Electro-Slag Remelting
OTB	: Oxygen Top and Bottom Blowing
SHS	: Self-Propagating High Temperature Synthesis
VAR	: Vacuum Arc Remelting
VIM	: Vacuum Induction Melting
VOD	: Vacuum Oxygen Decarburization
XRD	: X-Ray Diffraction

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Yüksek servis sıcaklığındaki tipik Cr-Mo içeren çelikler.....	11
Çizelge 3.1 : 304 kalite paslanmaz çeliğin AOD arıtmasındaki karbon giderme etkileri ve oranları, proses parametleri, (sıvı metal sıcaklığı 1730°) ...	17
Çizelge 3.2 : SHS prosesinin tipik karakteristik değerleri.....	25
Çizelge 4.1 : SHS reaksiyonları ile üretilecek bazı alaşımların amaçlanan bileşimleri ile reaksiyonların spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri	40
Çizelge 5.1 : SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizi sonucu içerdiği safsızlıklar.....	44
Çizelge 6.1 : Farklı curuflaştırıcı ilavelerinin etkisinin incelendiği çalışmalarda hammadde miktarları	47
Çizelge 6.2 : Farklı curuf ilavelerinin ürünler üzerine etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen alaşım ve curuf ağırlıkları ile saçılma ve toplam metal kazanım verimleri	48
Çizelge 6.3 : Farklı başlangıç oranlarının etkisinin incelendiği alaşımlarda kullanılan hammadde miktarları	50
Çizelge 6.4 : Farklı başlangıç oranlarının etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen ürün, saçılma oranı ve toplam metal verimleri	51
Çizelge 6.5 : Farklı miktarlardaki alümina ilavelerinin etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan hammadde miktarları.....	52
Çizelge 6.6 : Farklı miktarlardaki alümina ilavelerinin ürünler üzerine etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen alaşım ve curuf ağırlıkları ile saçılma ve metal kazanım verimleri	53
Çizelge 6.7 : Stokiyometrik Al etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan hammadde miktarları	55
Çizelge 6.8 : Stokiyometrik Al ilavesinin ürünler üzerine etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen alaşım ve curuf ağırlıkları ile saçılma ve metal kazanım verimleri	55
Çizelge 6.9 : Stokiyometrik Si etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan hammadde miktarları	58
Çizelge 6.10 : Stokiyometrik Si ilavesinin ürünler üzerine etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen alaşım ve curuf ağırlıkları ile saçılma ve metal kazanım verimleri	58
Çizelge 6.11 : %90 stokiyometrik Al ve %10-20-30 stokiyometrik Si etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan hammadde miktarları	60
Çizelge 6.12 : %90 stokiyometrik Al ve %10-20-30 stokiyometrik Si ilavesinin ürünler üzerine etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen alaşım ve curuf ağırlıkları ile saçılma ve metal kazanım verimleri	60
Çizelge A.1 : Deneylerdeki girdiler listesi	73
Çizelge A.2 : Deneylerdeki girdiler listesinin devamı.....	74
Çizelge B.1 : Deneylerdeki çıktılar listesi	75

Çizelge B.2 : Deneylerdeki çıktılar listesinin devamı	76
Çizelge C.1 : SHS deneyleri sonucu elde edilen alaşımların ağırlıkları ve kimyasal analiz sonuçları.....	77
Çizelge C.2 : SHS deneyleri sonucu elde edilen curufların ağırlıkları ve kimyasal analiz sonuçları	78

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Zamana ve sıcaklığa bağlı karbon krom içeriği arasındaki ilişki	16
Şekil 3.2 : Karbon – krom denge diyagramı.....	18
Şekil 3.3 : Kendiliğinden ilerleyen biçimin şematik gösterimi	24
Şekil 3.4 : Reaksiyon sistemindeki reaksiyona giren maddeler ve ürünler (faz değişimi içermeyen) için Entalpi-Sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi.....	27
Şekil 4.1 : 74,6 g Fe ₂ O ₃ - 21,1 g Cr ₂ O ₃ - 14,3 g NiO - 2,9 g MoO ₃ - 37,1 g Al karışımının 1 atm ve oda sıcaklığında farklı miktarlarda Al ₂ O ₃ ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin benzetimi.....	36
Şekil 4.2 : 74,6 g Fe ₂ O ₃ - 21,1 g Cr ₂ O ₃ - 14,3 g NiO - 2,9 g MoO ₃ - 37,1 g Al karışımına Al ₂ O ₃ ilavesiyle oluşan adyabatik sıcaklık °C.....	37
Şekil 4.3 : 74,04 g Fe ₂ O ₃ – 20,95 g Cr ₂ O ₃ - 14,19 g NiO – 3,5 g MoO ₃ - 37,22 g Al karışımına SiO ₂ ve Al ₂ O ₃ ilaveleriyle ve Si ilavesiyle oluşan adyabatik sıcaklık °C	38
Şekil 4.4 : % 100 stokiyometrik Al + 15 g Al ₂ O ₃ reaksiyon sonucunda elde edilecek alaşımın soğuması sırasında alaşım bünyesindeki faz dönüşümlerinin benzetimi	39
Şekil 5.2 : Deney düzeneği	45
Şekil 6.1 : Başlangıç toz karışımına ilave edilen farklı curuflaştırıcıların Fe, Ni, Cr ve Mo dağılımları üzerindeki etkisi	49
Şekil 6.2 : Başlangıç toz karışımına farklı oranlarda ilave edilen curuflaştırıcı Al ₂ O ₃ 'in Fe, Ni, Cr ve Mo dağılımları üzerindeki etkisi	49
Şekil 6.3 : Ağırlıkça farklı bileşimlerde nikel içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları.....	51
Şekil 6.4 : Ağırlıkça farklı bileşimlerde nikel içeren alaşımların içerisinde Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri.....	52
Şekil 6.5 : Başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda alümina içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları	53
Şekil 6.6 : Başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda alümina içeren alaşımların içerisinde Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri	54
Şekil 6.7 : Farklı miktarlarda Al ₂ O ₃ ilavesi sonucu elde edilen curufların karşılaştırmalı XRD analiz grafikleri	54
Şekil 6.8 : Başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda Al içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları.....	56
Şekil 6.9 : Başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda Al içeren alaşımların içerisinde Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri	57
Şekil 6.10 : Stokiyometrik Al ilavesi etkisinin incelendiği çalışmalar sonucu elde edilen curufların karşılaştırmalı XRD analiz grafikleri	57
Şekil 6.11 : Başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda Si içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları.....	59

Şekil 6.12 : Başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda Si içeren alaşımların içerisinde Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri	59
Şekil 6.13 : Başlangıç karışımına ilave edilen %90 stokiyometrik Al ve %10-20-30 stokiyometrik Si içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları	61
Şekil 6.14 : Başlangıç karışımına ilave edilen %90 stokiyometrik Al ve %10-20-30 stokiyometrik Si içeren alaşımların içerisinde Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri	61
Şekil 6.15 : Başlangıç karışımına farklı oranlarda metalik silisyum ilavesi sonucu elde edilen karşılaştırmalı XRD analix grafikleri	62

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE MOLİBDEN İÇEREN DEMİR ESASLI ALAŞIMLARIN ÜRETİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, uzun, maliyetli ve çevre kaygıları taşıyan klasik üretim yöntemleriyle üretilen Fe-Ni-Cr-Mo alaşımlarının, düşük maliyetli hızlı bir yöntem ile katma değeri yüksek şekilde üretilmesidir. Az miktarda enerji ihtiyacı, düşük maliyet, kısa işlem süresi gibi özellikler Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemini (SHS) son zamanlarda oldukça popüler hale getirmiştir.

Çalışma konusu kapsamında, oksit malzemelerden yola çıkarak nispeten daha ekonomik ve yüksek hızda üretim olanağı sağlayan kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemiyle farklı bileşimlere sahip Fe-Ni-Cr-Mo alaşımlarının eldesi ve WindowsTM tabanlı termokimyasal bir bilgisayar programı olan FactSage 6.2 ile termodinamik hesaplamalarının yapılması ve alaşımların karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır.

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile yapılan deneylerde Fe₂O₃, NiO, Cr₂O₃, MoO₃ tozları ile redükleyici Al-Si tozları kullanılmıştır. FactSage 6.2 Termodinamik veritabanı programı kullanılarak reaksiyonların termodinamik incelemeleri yapılmış ve başlangıç hammadde miktarları hazırlanmıştır. Bakır metalotermik reaksiyon potansiyelleri kullanıldığı SHS deneylerinde, farklı oranlarda Al tozu ilavesinin, farklı curuflaştırıcı ilavesinin ve değişen oranlarda başlangıç hammadde oksit oranlarının etkileri incelenmiştir.

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında elde edilen ürünlere kimyasal analiz, XRD, ve EDS teknikleri uygulanmıştır.

Yapılan çalışmalarda ağırlıkça %65-71 Fe₂O₃, %8-14 NiO, %18 Cr₂O₃ ve %3 MoO₃ bileşimlerine sahip alaşımların üretimi planlanmış ve stokiometrik olarak %10 SiO₂, %10-30 Al₂O₃, %10 MgO, %10 CaO curuflaştırıcı ilaveleri ve %90-120 Al ve %5-20 Si redükleyici ilaveleri denenmiştir. Curuflaştırıcı ilavelerinde yüksek verim, %10 stokiometrik Al₂O₃ ilavesi ile elde edilmiş ve çalışmalar bu yönde ilerlemiştir. Tüm çalışmalar arasında elde edilen en yüksek verim curuflaştırıcı ilavesi olmadan stokiometrik Al oranının %115'e çıkarılması ile elde edilmiştir. Fakat redükleyici Al oranı toplam metal kazanım verimlerini yükseltmesine rağmen, elde edilen alaşımda planlanmayan Al miktarı gözlemlenmiştir. Çalışmalar, metale geçen alüminyumun tamamının redüklenerek curufa geçmesini sağlama yönünde ilerlemiştir. Bu nedenle, Al-Si redükleyici ilaveleri birlikte kullanılmış, Al'ün alaşımdaki değerinin arttığı görüldükçe Al miktarı azaltılıp %5-30 Si ilaveli deneyler gerçekleştirilmiştir. Fakat redükleyici Si ilavesinin kullanıldığı deneylerdeki toplam metal kazanım verimleri, farklı Al ilaveleri ile elde edilen toplam metal kazanım verimlerinin üzerine çıkamamıştır.

Sonuç olarak en yüksek Fe verimi %79,93, Cr verimi %73,40, Ni verimi %93,78, Mo verimi %98,77 ve toplam metal kazanım verimi %87,57 olarak elde edilmiştir.

PRODUCTION OF MOLYBDENUM CONTAINING IRON BASED ALLOYS VIA SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

SUMMARY

This study proposed a Self-propagating high temperature synthesis (SHS) process to produce Fe-Ni-Cr-Mo alloys using a mixture of Fe_2O_3 , NiO, Cr_2O_3 , MoO_3 and Al-Si powders. The SHS technique has several advantages including less synthesis times, high quality of the production, low processing temperatures, simple operation and generation of fine microstructures for synthesizing a wide variety of materials, including intermetallic compounds, alloys and advanced ceramics, as well as their composites.

The advanced thermochemical simulations of the reactions were investigated in detail including different ratios of initial mixtures, appropriate flux, heat sinker or increaser additions as well as different initial temperatures in order to reduce the number of experiments. In addition, the adiabatic temperatures were calculated for each system by using FactSage 6.2 Thermochemistry simulation software. Since the adiabatic combustion temperatures (T_{ad}) of the SHS reactions obtained by the high energetic precursor mixtures change between 2500 and 3500 K, the combustion products (alloy and oxide) will be in liquid-phase state. Thus, the melting temperature difference clearly will result in a very good separation of the multi-phase alloy and the slag phase. The systems having appropriate conditions were identified and the experiments were carried out.

SHS synthesis process experiments were carried out sequentially. The formation of Fe-Ni-Cr-Mo was conducted using the raw materials (Fe_2O_3 , NiO, Cr_2O_3 , MoO_3 , Al-Si) and other additive material (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, MgO) were provided taking account of purity and grain size. Initial molar composition ratios for each mixture were calculated and the mixtures were mixed throughly 15 minutes in turbula mixer, dried in drying-oven and poured into SHS crucible. Tungsten wire was placed at the top of the copper crucible and the reaction started by passing current through the wire.

After initiation, the highly exothermic reaction becomes self-sustaining and propagates throughout the SHS mixture, yielding the desired product. After that, the SHS product was discharged, crushed and grounded.

The phase compositions of the SHS products were characterized by using chemical analysis, XRD, EDS techniques.

Alloys which have by weight 65-71% Fe_2O_3 , 8-14% NiO, 18% Cr_2O_3 ve 3% MoO_3 compositions were planned to produce and experiments were carried out by adding 10% SiO_2 , 10-30% Al_2O_3 , 10% MgO, 10% CaO fluxes and 90-120% Al and 5-20% Si reductors stoichiometrically.

In the experiments in which we investigated flux additions, we found out that 10% stoichiometric SiO_2 , Al_2O_3 ve MgO additions into the initial mixture increased the

amount of metal product and metal recoveries, whereas 10% stoichiometric CaO addition into the initial mixture extremely decreased the amount of metal product and metal recoveries. Al_2O_3 addition was observed as best flux addition between all fluxes and it gave the best product recoveries. Because of this reason, Al_2O_3 was found the most suitable oxide addition and it was used in further studies as flux. After Al_2O_3 was chosen as flux addition, experiments with 10-30% stoichiometric Al_2O_3 into the initial mixture were carried out and we found out that as Al_2O_3 increased, metal recoveries decreased. The highest metal recovery which is 58.1% was obtained by adding 10% stoichiometric Al_2O_3 between experiments of different flux addition. The purpose of these group of experiments was to find the best flux to produce our target alloy. The results of these experiments revealed that the metal recoveries were not satisfactory. Therefore, to increase the metal recoveries, experiments were carried out with different initial mixtures and additives.

In the experiments which have different composition of initial mixtures, compositions of target Cr (18%) and Mo (3%) were hold constant and Ni amount changed between 8-14% by balancing amount of Fe. Also, reductor Al addition remained constant as 100% stoichiometrically and 10% stoichiometric Al_2O_3 was added into initial mixtures. Changing nickel amounts did not give proportional results for metal recoveries. However, as nickel amount decreased in the target composition, the amount of products we obtained and total metal recoveries decreased and total scattered ratios increased. In this group of experiments, the highest total metal recovery was 75.2% and Fe recovery was 76.42%, Cr recovery was 54.20%, Ni recovery was 86.55%, Mo recovery was 98.77% with 14% target Ni experiment. But, Cr recovery was not satisfactory, Fe-Ni-Mo metals gave higher metal recoveries compared to previous experiments.

In the next experiments, effects of different amount of alumina additions into the initial mixtures were investigated for the constant 12% target nickel amount and constant 100% stoichiometric reductor aluminium. When stoichiometric alumina amount was reduced in the initial mixture, the total metal recoveries were reduced; if alumina addition increased considerably, the total metal recoveries were also decreased. Though, the highest total metal recovery was obtained as 80.01% and metal recoveries were obtained as 75.57% Fe, 58.21% Cr, 93.78% Ni, 96.07% Mo with 7.5 g alumina addition into the initial mixture, highest scattered ratio was obtained for same addition in this group of experiments. Even if recovery for chromium showed an increase in this group of experiments, the value remained under our targeted chromium amount.

In the study, effects of different stoichiometric Al amounts were investigated, initial mixtures were prepared with necessary stoichiometric Al amount between 100-120% for reaction and none of flux addition was used in the initial mixtures. In this group of experiments, total metal recoveries and recoveries of Fe, Cr, Ni, Mo metals in the alloys reached the highest value between all the experiments. Recovery for chromium increased compared to all experiments but still could not reach the targeted chromium amount. As stoichiometric aluminium amount increased in the initial mixture, total metal recoveries increased and scattered ratios decreased considerably. The highest total metal recovery was 87.57% and recoveries of Fe, Cr, Ni, Mo metals are 78.61%, 73.40%, 93.58%, 80.92% respectively by adding 115% stoichiometric Al addition into the initial mixtures. The problem was that higher amount of aluminium was found in the metal instead of the slag according to results of chemical analyses. Aluminium amount in the alloy changed between 3.19-11.04%

in this group of experiments. Although, aluminium gives positive effects to increase total metal recoveries, it gives undesired amount of Al in the alloy. Thus, aluminium which is theoretically used as reductor in the initial mixture should be prevented to pass into the metal.

5-10-15-20% stoichiometric metallic silicium additions into the initial mixtures were used with constant 100% stoichiometric aluminium addition to increase chromium amount in the alloy and to decrease aluminium amount in the alloy. According to chemical analyses results, addition of metallic Si could not increase the total metal recoveries, total metal recoveries decreased slightly and also Fe-Ni metal recoveries do not have a significant change. Also, it was observed that recovery for Cr decreased slightly. In this group of experiments, the highest total metal recovery was obtained 85.81% and recoveries for Fe-Ni-Cr-Mo were 79.87%, 57.15%, 87.53%, 81.50% respectively when we used 15% stoichiometric Si addition.

In order to decrease Al amount in the alloy, stoichiometric Al was decreased to 90% Al and 5-10-15-20-30% stoichiometric Si amounts were used in the initial mixture. Less amount of Al in the alloy could be achieved by using 90 % stoichiometric Al, but there was no increase in recovery for chromium. In this group of experiments, the highest total metal recovery was 83.43% by addition of 90% stoichiometric Al and 20% stoichiometric Si into the initial mixture and scattered ratio was obtained as 7.30%.

In order to increase Fe-Cr-Ni metal recoveries, experiments with higher volume can be carry out because previous studies show that metal recoveries can be enhanced by increasing amount of initial mixtures.

Consequently, it can be said that reduction of Cr does not occur before reduction of Fe and Ni occur. After Fe and Ni are reduced, Cr forms aluminate by entering reaction with Al. Because of that, the reason for finding higher amount of Al in the metal is increasing the amount of Al into initial mixture. In the same manner, chromium should also pass into the metal by reduction to increase the chromium recovery.

1. GİRİŞ

Krom-nikel-molibden alaşımlı çelikler paslanmaz çelik grubuna girmektedir. Paslanmaz çelik, Birinci Dünya Savaşı'ndan önce Avrupalı çelik üreticilerinin müşterek çalışmaları sonucu icat edilmiş ve 1912 yılında patent altına alınmıştır. Günümüze kadar çok çeşitli aşamalardan geçerek geniş bir sahada kullanımı sağlanmış, endüstriye ve günlük yaşama büyük kolaylık ve ekonomik katkı sağlamıştır. Özellikle hijyen gerektiren ürün ve tesislerin yapımında kullanılmaktadır. Bugün önemli bir yaşam kültürü konumuna giren paslanmaz çeliğin gittikçe artan kullanımı kalite ve ekonomik değerlerin göstergesidir [1].

Paslanmaz çelikler minimum %10,5 Cr, maksimum %30 Cr içeren demir bazlı alaşımlardır [2]. Minimum krom miktarı, kromun yüzeyde koruyucu oksit tabakası oluşturarak ve oksijenin alt tabakalara nüfuz etmesini engelleyerek paslanmayı önlemeye yetecek kadardır [3]. %10,5 Cr içeren demir bazlı alaşımlarda değişik karakteristikleri geliştirmek için nikel, molibden, bakır, titanyum, alüminyum, silisyum niyobyum, azot, kükürt gibi diğer elementler eklenir [4]. Çeliğin içeriğinde yalnızca yüksek miktarlarda nikel bulunması paslanmayı önlese de, krom ile birlikte bulunması özellikle asidik ortamlarda yüksek korozyon direnci sağlar. Nikelin yanı sıra molibden katkısı da çeşitli korozyon türlerine karşı çeliği korur [5]. Eğer alaşım ilavesi, alaşımın içindeki demir içeriğini %50'nin altına indiriyorsa bu alaşım paslanmaz çelik grubuna girmemektedir [2].

Molibden alaşım çelikleri için çok önemli bir alaşım elementidir [6]. Alaşımlı çeliklerde molibden; krom ve nikelle birlikte kullanıldığında, akma ve çekme dayanımını artırır. Molibden, yüksek krom alaşımlı ferritik paslanmaz çeliklerin ve Cr-Ni östenitik paslanmaz çeliklerin korozyona karşı dayanımını ve kullanım ömrünü ciddi oranda artırır. Yüksek Mo içeriği çukurcuklanma korozyonuna eğilimi azaltır [7]. Molibden, yüksek sıcaklıklardaki östenitik alaşımlarda çok güçlü bir katı çözelti sertleştirme özelliğine sahiptir [6]. Ancak %60'tan fazla molibden içeren paslanmaz çelikler ekonomik olarak üretilmemektedir [5].

Günümüzde 170'ten fazla türü bulunan paslanmaz çelikler, değişik amaçlar için endüstride oldukça yaygın uygulama alanı bulurlar [5]. Paslanmaz çelikler, kullanılacakları ortamlara dayanıklılık taleplerinin daha başka ucuz metal veya maddelerle karşılanamayacağı hallerde elzem olan ve güvenle kullanılan bir malzemedir. Son zamanlarda gelişen denizcilik ve çevre mühendisliği alanları, enerji üretimi, paslanmaz çeliklerin önemli bir rol oynadığı inşaat ekipmanlarının daha çok gelişmesini sağlamıştır [1].

Paslanmaz çelikler öncelikle atmosferik oksijen, havadan gelen nem, sulu çözeltiler, nehir ve endüstriyel su, kloru yüksek deniz ve tuzlu sulardan gelecek etkilere; ikinci olarak kimyasal dayanıklılığın gerektiği organik asitler veya alkaliler gibi agresif ortamlardan gelen etkilere karşı gerekli olan dayanıklılık için kullanılmaktadırlar [8].

Ayrıca hava, su, sıvı ve diğer kimyasalların, gıda ve içecek endüstrisinin hijyenik gereklerini yerine getirebilecek nitelik ve niceliklere sahip özellikleri taşımaktadırlar. Demir, krom, nikel ve molibden alaşımlarının en çok kullanıldığı pazar, kimya ve petro kimya endüstrisidir ve endüstri mühendisliği alanında da kullanım sayıları artmıştır. Buhar kazanları, ısıya mukavim eşanjörler, çeşitli kazan uygulamaları, kağıt endüstrisi, nükleer mühendislik, süt üretim ekipmanları, otomotiv aksesuarları, yerli makineler, ev aletleri, medikal aletler, çatal bıçak takımları ve mimari yapılar en çok kullanılan alanlardır [1, 8].

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) tekniği borürler, karbürler, nitrürler, hidrürler, silisitler, karbonitrürler, alaşımlar ve intermetalik bileşiklerin üretim yöntemlerinden bir tanesidir. Bu yöntemde temel prensip, başlangıç toz karışımına reaksiyonu başlatmaya yetecek ilk ısının verilmesi ile sistemin ekzotermik ısı üretmesini sağlaması ve üretilen bu ekzotermik ısı sayesinde reaksiyonun gerçekleşmesi ve sonuç ürünün elde edilmesidir [9, 10]. Bu yöntemin en önemli avantajı hızlı ve ekonomik bir yöntem olmasıdır. SHS reaksiyonları çok kısa zamanda gerçekleşmekte ve kendi ürettiği ekzotermik ısıyla ilerlediğinden ilave enerjiye gerek duymamaktadır. Fakat prosesin çok hızlı gerçekleşmesinden dolayı kontrolü oldukça zordur. Reaksiyonun patlayıcı olarak gerçekleşmesi spesifik ısının da çok yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [11, 12].

Bu çalışmada, özellikle korozyon ve asite karşı dayanım gerektiren kullanımlara uygun Fe-Cr-Ni-Mo alaşımlarının kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi

(SHS – Self Propagating High Temperature Synthesis) yöntemiyle üretilmesi ve hazırlanan karışımlara farklı oranlarda Al-Si tozları ilavelerinin, farklı curuflaştırıcı ilavelerinin ve değişen oranlarda başlangıç hammadde oksit oranlarının etkilerinin incelenmesi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyon çalışmaları için kimyasal analiz, XRD ve EDS tekniklerinin uygulanması amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Fe-Cr-Ni-Mo Esaslı Alaşımlar

Fe-Cr-Ni-Mo alaşımları östenitik paslanmaz çelikler grubunda yer almaktadır. Östenitik kalitelerde karbon seviyesi genellikle %0,08 altında tutulur ($C < 0,08\%$). Krom içeriği %16,00-28,00 ve nikel içeriği %3,50-32,00 aralığındadır. Bu kimyasal kompozisyon aralıkları alaşımın dondurucu sıcaklıklardan erime noktasına kadar östenitik bir yapıda kalmasını sağlar. Bu alaşımlar ısıtılma işlemi yoluyla sertleştirilemezler. Paslanmaz çeliklerin bu çeşitlerinin anahtar özellikleri mükemmel korozyon direncine, süneklik ve tokluğa sahip olmalarıdır [13].

Fe-Cr-Mo ferritik paslanmaz çelikler, düşük alaşım içeriğine sahip olup çeşitli ortamlarda çukur ve aralık korozyonuna karşı mükemmel bir direnç gösterirler. Bu paslanmazların tokluk ve süneklikleri karbon, nitrojen ve oksijen gibi arayer elementlerinin kontrolü ile geliştirilir. Mekanik özellikleri, kompozisyon ve termomekanik faktörler ile kontrol edilir. Ayrıca, ferritik paslanmaz çeliklerin büyük bir kısmı dönüşüme uğramadığından, mukavemet ve tane boyutunu kontrol etmenin tek yolu soğuk işlem ve tavlama [13].

Nikel esaslı süper alaşımlar korozyon, aşınma ve yüksek sıcaklık uygulamalarına karşı mukavemetli malzemelerdir. Çeşitli metallerin düşük oranlarda ilave edilmesiyle bu alaşımların özellikleri daha fazla iyileştirilebilir ve kullanım alanları genişletilebilir. Bu alaşımlarla ilgili yapılan deneysel çalışmalarda, Cr-Ni-Mo süper alaşımlarına molibden katkı oranının artmasıyla alaşımların çekme mukavemetinin de arttığı anlaşılmıştır. Aynı şekilde yapılan sertlik ölçme deneyleri sonucunda Mo ilavesinin alaşımların sertlik değerlerinde de küçük artışlara sebep olduğu anlaşılmıştır [14].

Fe-Cr-Ni-Mo alaşımlarının genel kullanım alanları; yiyecek üretim ekipmanları, kimyasal endüstrisinde kullanılan ekipmanlar, ev aletleri ve mimari uygulamalardır [11].

2.1.1 Molibden esaslı alaşımlar

2.1.1.1 Molibden esaslı alaşımların metalurjik uygulamaları

Molibdenin yüksek erime noktası, çeliklere ve diğer metalik alaşımlara yüksek sıcaklıklarda mukavemet sağlaması nedeni ile çok önemli bir özelliktir. Ayrıca, metalik alaşımlara eklenmesinin bir diğer nedeni ise korozyon direncini arttırmasıdır. Düşük alaşımlı çelikler, paslanmaz çelikler ve dökme demirler en büyük pazar sektörünü oluştursalar da molibden, hastelloy ve inconel alaşımları gibi bazı yüksek performans alaşımlarında da kullanılmaktadır. Molibden ayrıca elektrikli ısıtıcı fırınlarında elektrot, elektronik uygulamalarda filaman, petrol rafinasyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır [11].

Nikel-molibden çelikleri yüksek gerilmeye maruz kalan hadde makinesi, ağır iş çelikleri, dişliler, madencilik makineleri, dövme kalıpları, lokomotif ve traktörler gibi uygulama alanlarında ve petrol endüstrisinde kullanılmaktadır. [14].

2.1.1.2 Paslanmaz çeliklerde molibden elementinin rolü

Molibden, paslanmaz çeliklerde %0,5–8 arası kadar kullanılır ve genellikle %2-4 aralığı tercih edilmektedir [11]. Alaşımlara %2-3'e kadar yapılan molibden ilavesinin tokluk üzerinde çok düşük bir etkisi olmasına rağmen, bu oran %3-4'lere çıkıldığında aksi etki göstermektedir [15]. Çok küçük yüzdelerdeki molibden ilavesinin bile Fe-Cr ve Fe-Cr-Ni alaşımlarının her ikisinin de klorlu ortamlardaki oyuklanma ve aralık korozyonuna karşı direncini geliştirmede güçlü bir etkisi vardır. Molibden, pasifliği sağlamak için gerekli olan oksitlenme yoğunluğunu azaltır ve önceden oluşan pasif filmlerin bozulma eğilimini düşürmektedir. Takım çeliklerine eklenen molibden yorulma dayanımını, aşınma direncini, sertliği ve yüksek sıcaklık dayanımını arttırmaktadır. Molibden elementinin genel rolü özellikle 330 – 550 °C gibi yüksek sıcaklıklarda şok, sürünme ve yorulma direncini, mukavemeti, sertliği ve sünekliği arttırmaktır [11]. Alaşımlardaki Mo oranı arttıkça elektriksel iletkenlikler de düşmektedir [13].

Ayrıca molibden, nikel içeren döküm çeliklerinde normalleşme ve temperleme yaparak, molibden içermeyen çeliklerde su verme ve temperleme ile elde edilen çeliklere eşdeğer mekanik özellikler sağlamaktadır. Bu element olmadan da nikel-krom çeliklerine su vererek ve temperleyerek çeliğe yüksek mukavemet, sertlik ve

aşınma dayanımı ile beraber iyi bir süneklik ve temperleme sonrası kırılmalığa bağışıklık kazandırılabilir. Molibdenin kritik soğuma hızını düşürme ve sertleşebilirliği artırma etkisi, sağladığı tüm bu özelliklere olan eğiliminin göstergesidir [14].

Molibdenin temel fonksiyonları; östenit kabalaştırma sıcaklığını arttırmak, derin sertleşmeye katkıda bulunmak, yüksek sıcaklık mukavemetini ve sürünme direncini arttırmak ve paslanmaz çeliklerin özellikle klorlu çözeltiler içindeki korozyon dayanımını arttırmaktır [16].

2.1.2 Krom esaslı alaşımlar

2.1.2.1 Krom esaslı alaşımların metalurjik uygulamaları

Krom madeninin yaklaşık %85'i metalurjide, örneğin; paslanmaz çeliklerde, düşük alaşımlı–yüksek alaşımlı çeliklerde, takım çeliklerinde ve yüksek performans alaşımlarında; krom–kobalt–molibden (veya tungsten) alaşımları, nikel–krom–molibden alaşımları, kobalt–krom alaşımları ve bazı maryaşlanma çelikleri (çökelmeyle sertleştirilmiş yüksek mukavemetli demir alaşımları) olarak kullanılmaktadır. Mukavemet ve yüksek korozyon direncine bağılı olarak krom genellikle kaplamalarda ve metal yüzeylerinde de kullanılmaktadır [11].

2.1.2.2 Paslanmaz çeliklerde krom elementinin rolü

Fe-Cr-Mo ve Fe-Cr-Ni-Mo alaşımları gibi paslanmaz çeliklerin özelliklerini diğer korozyona dayanıklı malzemelerden ayırt edebilmek esasen kroma dayanmaktadır. Kromun yüksek derecedeki reaktifliği paslanmaz çeliklerdeki alaşım elementi olarak etkinliğinin temelidir [11].

Ayrıca kromun, nikel-krom çeliklerinde derin sertleşmeye ve yüksek sertlikteki karbür oluşumuna güçlü bir etkisi vardır. Bu nedenle nikelli dökme çeliklerinin sertlik ve mukavemetlerini büyük ölçüde arttırmakla beraber yüksek akma mukavemeti, iyi bir yorulma ve yüksek karbonlu kompozisyonlarda da aşınma dayanımı göstermektedirler [14,16]. Yüksek kromlu alaşımlar bilhassa sülfür içeren atmosferlerde korozyona karşı iyi direnç göstermektedir [4].

Paslanmaz çeliklerin korozyona dayanıklılıkları alaşımın yüzeyinde oluşan sınıksız yapışkan, su geçirmez krom-oksijen tabakasından kaynaklanmaktadır [17]. Bu

metalik alaşımların, korozyon etkenlerinin kimyasal etkilerine karşı direnci kendilerini koruma yeteneğine bağlıdır. Bu da metalin alt katmanını düzenli veya bölgesel korozyona karşı reaksiyon ürünlerinin oluşturduğu yapışkan ve çözülme film ile korumasına dayanmaktadır [4, 11].

Bu koruyucu filme pasif tabaka veya pasif film denmektedir. Bu tabaka korozyon hızını ihmal edilecek seviyelere düşüren, yapısı krom yapısına benzeyen, yüzeyde 1,0-2,0 nm kalınlığında oluşan bir tabakadır. Pasifleşmenin gerçekleşmesi ve kararlı kalması için, Fe-Cr alaşımındaki krom miktarının ağırlıkça %11-%17 arasında olması gerekmektedir. Fe-Cr alaşımlarındaki krom miktarı arttıkça korozyon dayanımı gelişmeye yönelik eğilim göstermektedir [4,11]. Bu koruyucu film, oksitleyici koşullar olduğu zaman paslanmaz çeliğin yüzeyinde havadaki normal sıcaklıkta hemen hemen anında oluşmaktadır. Fakat korozyon çevre, oksite karşı saldırgansa ve aşınma olduğu zaman bu ince film tabakasının yeniden oluşmasını engelleyecek koşullar varsa çelik korozyona karşı dayanmamaktadır. Bu gibi koşullar altında spesifik çevre koşullarına karşı ilave edilen alaşım elementleri ile korozyon yatıştırılmaktadır [2].

2.1.3 Nikel esaslı alaşımlar

2.1.3.1 Nikel esaslı alaşımların metalurjik uygulamalar

Nikel üretiminin %65'i paslanmaz çeliklerde kullanılır. Yüksek performans alaşımları (nikel bazlı), kobalt bazlı ve demir-nikel bazlı alaşımlar nikelin metalurjik uygulamalarında kullanılır [11].

Nikel esaslı süper alaşımlar genel olarak yüksek sıcaklık uygulamalarının olduğu yerlerde sıklıkla kullanılırlar. Örneğin, jet türbinlerinin maksimum güçte çalışmaları esnasında türbin giriş sıcaklığı 1650 °C'ye ulaşır. Bu sıcaklıkta çalışan makine elemanlarının maruz kaldığı yük için ve korozyona dayanabilmesi için termal ve mekanik dirençli yeni alaşımlar geliştirilerek uygulamaya konulmuştur [1, 2]. Mo ilaveli yeni alaşımların geliştirilmesi, Ni-Cr süper alaşımlarının kullanım alanları için büyük önem taşımaktadır. Nikel esaslı alaşımlar bazı önemli makine parçaları ve gaz türbinlerinin tahrip olan kanatlarının onarımında lazer kaynak yöntemi ile dolgu malzemesi olarak da kullanılmaktadır [13].

2.1.3.2 Paslanmaz eliklerde nikel elementinin rolü

Nikel ve yüksek nikelli alaşımları her ne kadar çeliklerle bütönlöştirmek mümkün değilse de bu alaşımlar, korozyon ve yüksek sıcaklıkta mekanik ve kimyasal mukavemet bakımından paslanmaz çeliklerin kullanılma oranlarını devam ettirmektedirler [18].

Paslanmaz eliklerde nikelin pasif filmlerde direk olarak bir etkisi yoktur ama özellikle sülfürik asit ortamlarına karşı faydalı bir etkisi vardır. Östenitik nikel paslanmaz çelikler sayesinde, örneğin Fe-Cr-Ni-Mo alaşımlar diğer alaşım sistemlerine benzer olmayan çok geniş mekanik özelliklere sahiptir. Örneğin, bu alaşımlar çok yüksek gerilmelerde bile mükemmel süneklik ve tokluk gösterirken aynı zamanda dondurucu sıcaklıklarda bu özelliklerini korumaktadırlar. Nikel, pasif filmin olmayacağı veya pasif filmin zarar gördüğü koşullar altında nikel bazlı alaşımlardaki korozyon direncini demir bazlı alaşımlara göre çok daha iyi geliştirir. Örneğin, oyuklanma korozyonu yüksek nikel alaşımlarında daha yavaş ilerleme eğilimi göstermektedir [11]. Nikel, çok çeşitli sulu ortamlarda demire göre çok daha mükemmel bir davranış göstermektedir. Çok daha az çözünme basıncına sahiptir. Krom ve krom-demir katı çözeltileri gibi yüzey pasifliğini geliştirme kabiliyetine de sahiptir. Demir-krom alaşımlarına %10 nikel ilavesi yapılması, bu alaşımların korozyon davranışlarını mekanik özelliklere nazaran daha az avantajlı kılmaktadır [19].

Fe-Ni alaşımlarının orijinal özellikleri iki temel fenomen ile açıklanmaktadır. Birincisi, çeşitli anizotropilerin kaybolmasından dolayı %36'ya yakın kompozisyonlardaki anormal düşük genleşme ve ikincisi, %80 Ni civarındaki çeşitli anizotropilerin kaybolması sonucuyla istisnai olarak oluşan yüksek elektriksel geçirgenliktir [11].

Nikel, Ni₃Al baz alınan çökelme sertleşmesi fazlarını ve yapışkan oksit fazlarını geliştirme yeteneği nedeniyle yüksek sıcaklık süperalaşımlarının temelini oluşturmaktadır. Nikel orta derecede sertleştiricidir ve bunun sonucu olarak düşük alaşımlardaki mukavemet istenilmeyen seviyelere yükselmeden önce fazla miktarda katılabilir. Düşük alaşımlarda nikel, tokluk geçiş sıcaklığı üzerinde diğer yeralan alaşım elementlerinden daha faydalı bir etki göstermektedir [11].

Nikelin temel fonksiyonları; alaşım elementlerine dayanarak orta veya yüksek sertleşebilir çelikler üretmesi, temperlenmiş olarak yüksek tokluğa ve düşük ısıtma ısısına sahip olması, ferrit ve perlitli çeliklerde tokluğu geliştirmesi ve paslanmaz çeliklerde karbürleşmeye karşı direnci arttırmasıdır. Buna ek olarak, nikel-demir alaşımları özel termal genleşme ve magnetik karakteristiklere sahiptir [4, 16].

2.2 Yüksek Sıcaklık Uygulamalarındaki Alaşım Çelikleri

Paslanmaz çelikler, genellikle sulu ortamlardaki korozyon dirençleri nedeni ile yüksek sıcaklıklarda karbon ve düşük alaşımlı çeliklerin yeteri kadar korozyon direnci ve mukavemeti sağlayamadığı durumlarda kullanılır. Yüksek sıcaklık oksidasyon direnci veya yüksek sıcaklık mukavemeti gerektiren yerlerdeki uygulamalarda göze çarparlar [11]. Oksidasyon reaksiyonları, paslanmaz çeliklerin yüksek sıcaklık korozyonunun doğurduğu sonuçlardan en sık görülenidir. Birden fazla gaz içeren çevre koşulları (oksijen, CO₂, su buharı, kompleks atmosfer) bunun şaşırtıcı bir sonuç olmadığını göstermektedir [20].

Isıya dayanıklı çeliklerin genellikle karşılaştığı atmosferler hava, baca gazı ve proses gazlarıdır. Bu tür gazlar oksitleyici veya indirgeyici, ortamda sülfür veya karbon varsa sülfürleyici veya karbürleyici olabilirler. Yüksek sıcaklık ortamlarındaki ısıya dayanıklı alaşımların korozyonu alaşım tipine, sıcaklığa, hıza ve parçanın maruz kaldığı spesifik ortama göre çeşitlilik göstermektedir. Paslanmaz çeliklerin korozyona karşı direnç gösterdiği ortamlardaki sıcaklıklar genellikle 650 °C'nin altındadır [4].

Sıcaklık ve ısı döngü etkilerine uyum sağlamak için, teknolojinin bir sektörü malzeme seçimi ve dizaynını geliştirmek olmuştur. Olağan korozyon tehditi oksidasyondur ve bilinen genel bir kavram oksidasyonun sıcaklık ile daha aktif olduğudur. Yüksek sıcaklıklardaki korozyon problemi başka fenomenler ile karıştırılabilir. Örneğin; bölgesel gerilme-oksidasyon çatlağı, sülfür gazları ve sıcak hidrojen atağı ile oluşan kimyasal reaksiyon. Yüksek servis sıcaklığında kullanılan alaşımlarda krom ve molibden alaşım elementlerinde sıkça kullanılan elementlerdir. Krom, mukavemet ve oksidasyon direncini geliştirmede etkili olurken, molibden yüksek sıcaklıklardaki mukavemeti arttırmaktadır. Bu oksidasyon direncini geliştirme, kromun oksijene eğilimi ile sınırlandırılır. Krom içeren çeliklerin yüzeylerinde oluşan koruyucu film tabakası bunun sonucudur. Krom ve molibdenin

mukavemet ve oksidasyon direncini geliştirmedeki etkinliği, krom molibden içeren çeliklerin yüksek sıcaklık alanındaki yapı malzemelerinde göze çarpar. Çizelge 2.1’de yüksek servis sıcaklığında çalışan alaşım çeliklerinin listesi gösterilmektedir. [11].

Çizelge 2.1 : Yüksek servis sıcaklığındaki tipik Cr-Mo içeren elikler.

Kompozisyon	Maksimum hava sıcaklığı (°C)
%0,5 Cr - %0,5 Mo	570
%1,25 Cr - %0,5 Mo	590
%2,25 Cr - %1,0 Mo	630
%3,0 Cr - %1,0 Mo	640
%5,0 Cr - %0,5 Mo	650
%7,0 Cr - %0,5 Mo	680
%9,0 Cr - %1,0 Mo	820

Bu liste %0,5 krom - %0,5 molibden içeren elik ile başlar ve krom içeriğinin %9’a çıkarılması ile ilerler. Yüksek sıcaklık veya yüksek ısı dayanımlı çeliklerin çoğu yüksek krom içeriğine sahiptir ama paslanmaz elik gibi yüksek alaşımlı çelikler olarak düşünülemezler.

Akıldan ıkarılmaması gereken en önemli sonuç ise krom ve molibdenin yüksek sıcaklıklarda mukavemet ve oksidasyon dayanımını arttırmalarına rağmen, sertliği de yükseltmesidir [11]. Artan nikel oranını da sıcaklık çevriminde yüzeyin pul pul dökülmesini minimize etmektedir [20].

Yapı malzemeleri endüstrideki umumi ve yerel uygulamalarda, bazen ise saldırgan çevrelerdeki uygulamalarda yüksek sıcaklığa maruz kalır. Sanayi tesisi ve ekipmanlarının üretim ve yapılanmasındaki ekonomi, malzemenin kullanıldığı yerde üretim özelliklerinin iyi olmasına bağlıdır [8]. Çalışma koşullarına bağlı olarak, paslanmaz çeliklerde ve yüksek sıcaklıkta kullanılan malzemelerde gereken özellikler aşağıdaki gibidir [11]:

- Çalışma koşullarında yüksek sıcaklık korozyonuna ve oksidasyonuna karşı iyi direnç,
- Yüksek sürünme mukavemeti ve yüksek süneklik,
- Kararlı bir mikroyapı,
- Erozyon korozyonuna karşı iyi direnç,
- Isıl işlem koşullarında yeterli mukavemet ve tokluk,

- Soğuk ve sıcak işlem sırasında iyi işlenebilirlik,
- Mekanik özelliklerinde ve korozyon dayanımında bozulma olmadan kaynaklanabilirlik,
- Gerekli fiziksel ve mekanik özellikler.

Malzeme seçimi, her durumdaki çalışma koşulları ve özel uygulamalara göre belirlenmelidir [8, 11, 21]. Malzeme seçiminde temel korozi faktörler ve bunların kompozisyonu, aşındırıcı malzemeler ve bunların konsantrasyonları dahil bilinen ve tahmin edilen safsızlıklar, kısa periyotlarda çeşitlilikler olsa bile ortalama çalışma sıcaklıkları, çözeltideki oksijen veya diğer gazların varlığı veya yokluğu, sürekli veya kesintili prosesler ve akışkan hızı göz önünde bulundurulması gereken faktörlerdir [4].

3. PASLANMAZ ÇELİK ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Paslanmaz çelik üretiminde kullanılan ergitme ve arıtma yöntemleri aşağıda verilmiştir:

- Elektrik ark fırını (EAF - Elektric arc furnace),
- Argon oksijen karbon giderme (AOD - Argon oxygen decarburization),
- Vakum oksijen karbon giderme (VOD - Vacuum oxygen decarburization),
- Alttan ve üstten oksijen üfleme (OTB - Oxygen top and bottom blowing),
- Vakum induksiyonu ile ergitme (Vacuum induction melting),
- Vakum ark ile yeniden ergitme (Vacuum arc remelting),
- İletken curufla elektrikli yeniden ergitme (Electroslag remelting),
- Elektron bombası ile ergitme ve yeniden ergitme (Electron beam melting and remelting),
- Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS – self propagating high-temperature synthesis).

3.1 Elektrik Ark Fırını (EAF)

Fırına şarj edilen hammaddeler en ucuz maliyetli AOD arıtma çeliklerinden seçilmelidir. Genellikle, ergime için manganez, krom, nikel ve molibden alaşım elementleri şarja eklenir. Musluktaki EAF silikon seviyesi iyi bir metalik redüksiyon sağlamak için yeterli olmalıdır fakat AOD astarının aşınmasına sebebiyet verecek kadar da çok yüksek olmamalıdır.

Elektrik ark fırınının amacı ergime boyunca ve sıvı banyonun mümkün olduğunca çabuk olan AOD'a transferi sırasında kromun, manganezin ve demirin vs., metalik oksidasyonunu minimize etmektir. Oksijene, ergitmeye, sıvı homojenizasyona, sıcaklık artışına ve ayrıca silikon miktarının kontrolüne yardımcı olarak kullanılabilir. EAF' ın en yüksek sıcaklıkları genellikle 1650°C ve 1700°C arasındadır [22].

3.2 Transfer Potası

Ergimiş metali kazana boşaltmadan önce, fırındaki curuf pratikte tamamen boşaltılmış olmalıdır. Arıtma potasına taşınan, karbon giderme gerçekleştirilmeden kaldırılmayan curuf öngörülmeleyen son kompozisyona ulaşmayla sonuçlanır ve AOD astar ömrünü negatif bir şekilde etkiler. Curuf giderme fırında sağlanabileceği gibi transfer potasında da sağlanabilir. Eğer alaşım verimi için silikon ilavesi yapıldıysa, bu durumda musluk akıntısının karışımından avantaj sağlamak için potadan curuf giderme tercih edilir. Bazı durumlarda ark fırınındaki curuf ham paslanmaz çelik ile AOD potasına taşınır ve alaşım verimi için ilk olarak karıştırılır, daha sonra karbon giderme başlamadan önce curuf giderilir. Curuf giderildikten sonra, bir sonraki prosesin hesaplarını etkileyecek olan potadaki artan metalin ve kalan curufun ağırlığı ölçülür [22].

3.3 Argon Oksijen Karbon Giderme (AOD)

AOD ikincil arıtma prosesidir. Elektrik ark fırınında 5-6 saat ısıtma süresi sonucunda son karbon miktarı %0,03'ün altında üretim yapmanın yerini, AOD kazanlarında 2 saatten daha az ısıtma süresi ile ekstra düşük karbonlu paslanmaz üretimi almıştır [4, 22].

AOD prosesi paslanmaz çelik üretimi için geliştirilmiş olmasına rağmen, çok sayıda alaşım, takım çelikleri, silikon çelikler, yüksek sıcaklık alaşımları, süperalaşımlar, karbon çelikleri ve yüksek mukavemetli düşük alaşımlı çelikler için de kullanılmaktadır [4].

3.3.1 Argon oksijen karbon gideriminde üretim, ergitme ve arındırma

Paslanmaz çeliklerin ergitme ve arındırma işlemi argon oksijen karbon giderme yöntemiyle elektrikli ark fırınlarda gerçekleştirilir. Harmandaki malzemeler (hurda ve ferro alaşımlar) ergitme fırınında ergitilir. Optimum oranda krom, nikel, manganez ile ergitme yapılır. Harmandaki hurdanın içeriğine göre, karbon oranı %0.5 - %3 oranlarında çeşitlilik gösterebilir [4]. Bu harman, karbon çelik hurdası, yüksek karbonlu ferrokrom alaşımı ve imkan dahilinde nikel ve molibden içerir [22].

Paslanmaz çeliğin arıtmasında, oksijen ve durgun gaz sıvı metale adım adım enjekte edilir. Fırının kapağından içeri doğru karbon elektrodlar yerleştirilmiştir.

Elektronların harmanla temasıyla elektronlar arasından metale üç fazlı alternatif akım geçer. Ergitme işlemi bu şekilde gerçekleştirilir. Proseste öncelikli olarak harmanımız ergitildikten sonra harman AOD konvertörüne verilir [4,22].

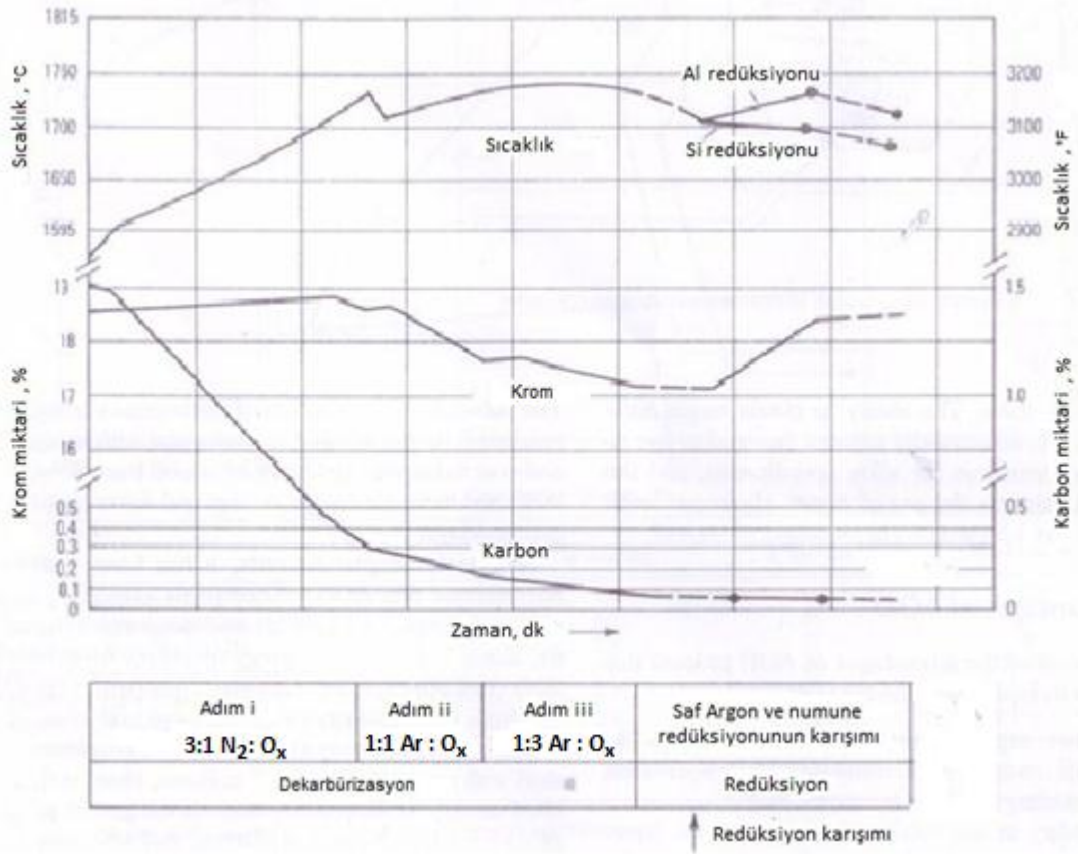
Ergimiş metalin ergitme kaynağından aktarıldığı AOD arıtma tankları 1-160 ton arasında değişebilmektedir.

Potada paslanmaz üretimi 3 safhaya ayrılır :

- Karbon giderme: Herhangi bir karbon seviyesinin istenilen seviyeye getirilmesi ve banyo sıcaklığının kontrolü sağlanır. Isı miktarı, banyo ve curuf kompozisyonu, sıcaklık kontrolü ayarları için bazı ilaveler yapılır.
- İndirgenme / sülfür giderimi: Neredeyse oksitlenmiş tüm metallerin geri kazanımı sağlanır ve gaz giderme işlemi gerçekleştirilir. %0,001 seviyesinden %0,002 seviyesine sülfür kontrolü yapılır.
- Ayarlama: Bazı kimyasal ve sıcaklık ayarlarının yapıldığı aşamadır [22]. Geleneksel argon oksijen dekarbonizasyonunda üstten üfleme yoktur. Fakat günümüzdeki AOD potaları, LD konvertörü gibi genellikle üst üfleme için uyumlu hale getirilmiştir. Ar ve O₂ karışımı üfleme borusunun şarja batırılmış yanından üflenir. Öncelikle, eriyiğin karbon miktarı yüksek olduğu zaman, yandaki üfleme borusundan geçen gaz karışımı yüksek oranda O₂ içerse bile üfleme, üstteki üfleme borusunda baskın hale gelir. Fakat dekarbonizasyon ilerledikçe, O₂ üflemesi aşamalı olarak kesilir ve Ar üflemesi artış gösterir [23]. Oksijen / durgun gaz oranı karbon seviyesi azaldıkça düşer [4].

Son aşamalarda karbon miktarı düşükse ve spesifikasyonlar ile uyuyorsa, curuf-metal reaksiyonunu ilerletmek için sadece argon gazı üflenir [23]. Karbon hedef seviyeye gelmeden önce indirgenme karışımı olarak silikon, alüminyum ve kireç eklenir. Silikon curuftaki krom oksiti azaltır [4].

Eğer ekstra düşük sülfür miktarı gerekiyorsa, ikinci desülfürizasyon eklenmeli, ilk curufun giderimi sağlanmalı ve Ar karışımıyla yeni bir indirgenme yapılandırılmalıdır. Diğer ilavelerin amacı hem alaşımlama hem de oksidasyon reaksiyonlarına bağlı olarak banyo sıcaklığının 1700°C'nin üstüne çıkarılmasıdır. İndirgenmeden sonra, tamamlanmış kimyasal numune alınır ve analiz yapılabilir. Şekil 3.1'de zamana ve sıcaklığa bağlı karbon – krom içeriği arasındaki ilişki verilmiştir. [4, 23].



Şekil 3.1 : Zamana ve sıcaklığa bağlı karbon - krom içeriği arasındaki ilişki [4].

Bazı paslanmaz çelik kaliteleri spesifikasyonları gereğince nitrojen içerir. Bu durumda Ar gazı yerini N₂ gazı almaktadır. Pota fırın işlemlerinde tipik kireç ve seren ilaveleri genellikle kaliteyi geliştirmek içindir. CO₂'nin AOD'da O₂ ile birlikte kullanımı durağan gaz gibi olmasını sağladığından ve argon gazından daha ucuz olduğundan argon gazı yerine kullanılması tercih edilir [23].

Son zamanlardaki bir diğer trend ise AOD konvertöründeki üretimden sonra eriyiğe daha fazla ikincil arıtma uygulamaktır. Bunun amacı AOD için süreci kısaltmak ve kaliteyi geliştirmektir. Vakum birimleri, ferritik paslanmaz çelikler için çok düşük karbon ve düşük nitrojen seviyelerine yardımcı olmaktadır. Son karbon ve nitrojen miktarının düşürmenin en önemli yolu son safhada vakum uygulamaktır [23]. Çizelge 3.1'de 304 kalite paslanmaz çeliğin AOD arıtmasındaki karbon giderme etkileri ve oranları ile proses parametreleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 : 304 kalite paslanmaz çeliğin AOD arıtmasındaki karbon giderme etkileri ve oranları, proses parametreleri, (sıvı metal sıcaklığı 1730°) [4].

Karbon seviyesi, %	Gaz oranları			Kısmi basınçlar, atm			CRE,	CRR,	Sıcaklık	
	O ₂	N ₂	Ar	Ar	N ₂	CO	%(a)	ppm/min(b)	°C	°F
3,0-0,70	4	1	...	...	0,14	0,86	80	1200	1510	2750
1,0-0,25	3	1	...	...	0,20	0,80	65	830	1700	3100
0,25-0,12	1	1	...	...	0,53	0,47	45	430	1700	3100
0,12-0,04	1	...	3	0,83	...	0,17	30	133	1730	3150
0,04-0,01	1	...	8	0,96	...	0,04	15	26	1730	3150

(a) CRE, karbon uzaklaştırma etkisi. (b) CRR, karbon uzaklaştırma rafesi.

AOD arıtmasındaki bir diğer husus hedef nitrojen spesifikasyonunu elde etmek için nitrojenden argona değişimin ne zaman olacağını tahmin etmektir [4].

AOD esasları:

- AOD'daki önemli husus saf oksijenin aksine oksijen ve durgun gaz karışımı ile akıntıyla sağlanan dekarborizasyon termodinamiğindeki değişimdir.

- Krom içeren çeliğin dekarborizasyonundaki tüm reaksiyon şu şekilde yazılabilir;

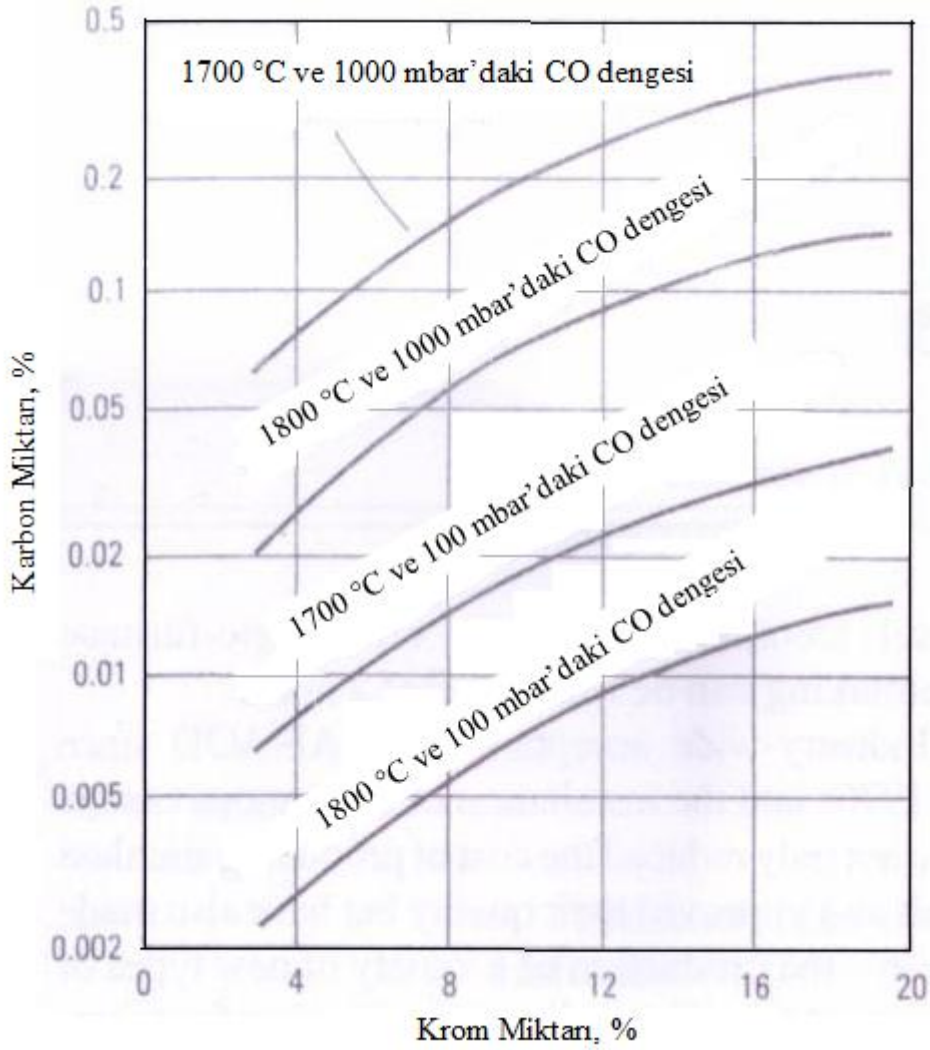


- Paslanmaz çelik dekarburizasyonu sırasında CO'nin kısmi basıncı, oksijen ve durgun gaz karışımının enjekte edilmesiyle düşürülebilir.

Aşağıda Şekil 3.2'de açıkça görülüyor ki sıvı metalden karbon uzaklaştırıldıkça, içerdiği krom dengesi de düşüyor ve fazla krom hızlıca dışarıya okside oluyor. Sıcaklık artarsa, sıvıda kalabilecek krom miktarı da artıyor. Örneğin, %0,05 C ve 1700 °C'de içerdiği krom dengesi yaklaşık %2 iken, 1800 °C'de ise bu krom yaklaşık %7,5'tur.

Paslanmaz çeliklerin çoğu %0,03 oranında veya altında karbon miktarı gerektirir. 1800°C'de bile karbon oranı %4'tür. Nikel miktarı genellikle dekarborizasyon reaksiyonundan etkilenmez. Sıvı metal tamamen dekarborizasyon olduktan sonra, kimyasal spesifikasyona ulaşmak için düşük karbonlu ferrokrom ve diğer düşük karbonlu ferro alaşımlar ergimiş metale eklenir. CO'nin kısmi basıncını düşürmek fazla krom oksidasyonu olmadan karbon seviyesinin düşmesine izin verir. Sıvı

altından enjeksiyon, son noktadaki nitrojenin kontrol altında olmasını ve çözünmüş gazların ve metalik olmayan inklüzyonların giderimini sağlar.



Şekil 3.2 : Karbon – krom denge diyagramı [4].

AOD prosesinin avantajları:

- Yatırım maliyeti düşük ve verimliliği daha yüksektir.
- Krom geri kazanımı daha yüksektir.
- Argon karıştırılmasıyla homojen kompozisyon sağlanır.
- Oksit inklüzyonu, düşük sülfür kurşun ve diğer atıkların seviyesi düşüktür.
- Yüksek kromlu ferritik alaşımlarda düşük karbon ve nitrojen üretim kabiliyeti vardır.

- Kompozisyonlardaki kesinlik bilgisayar kontrolü ile arttırılmıştır. Dijital gaz analiz okuyucusu, oksijen ve ayrıca proses boyunca eriğin kalite kontrolünün geliştirilmesini sağlamaktadır.
- AOD tankının zaman ve metal kalitesi olarak sürekli döküm makinesi ile birleşme uyumu mükemmeldir. Vakum gaz giderme gerekli değildir [4].
- 20 yıl önce kireç magnezyum püskürtme ile ilgili kapsamlı deoksidasyon fırın prosedürleri maksimum %0,005 sülfür gerektirirken, günümüzde AOD ile %0,001 sülfür bile çok rahat üretilebilmektedir.

AOD kazanları ergimiş metalin sadece elektrik ark fırınlarından transferine izin vermez, enjeksiyon fırınlarından, LD konvertörlerinden, ve sualtı ark ergitme fırınlarından transferine de izin vermektedir [22].

3.4 Vakum Oksijen Karbon Giderimi (VOD)

Paslanmaz çeliklerin krom yüzdesi oldukça yüksektir. Ucuz krom kaynağı ise ferrokromdur. Fakat, ferrokrom ilavesi eriyiğin karbon miktarını %1 arttırmaktadır ki bu oranın ilerleyen proseslerde %0,03'ten daha az olması gerekmektedir. Oksijen üfleme, krom–oksijen reaksiyonunun artmasına tercihen karbon–oksijen reaksiyonunun artması için kullanılmıştır. 1960'lı yıllarda vakum kullanımı da paslanmaz çelik için vakum oksijen dekarborizasyon prosesinin geliştirilmesine yardımcı olmuştur [23].

VOD, dizayn ve devinim ekipmanı olarak AOD ve OTB'ye benzer. Baca gazını boşaltmak daha kolaydır ve baca gazı, vakum sistemi ile birleştirilmiştir. Tank dizaynında ise konik konverterin üstü oksijen hava deliği beslemesinden geçerek vakum başlığı ile kapatılmıştır. VOD kapalı bir sistem olduğu için tanka hava girmez, dekarburizasyon oranı kontrolü ve karışımındaki karbon miktar kontrolü sağlanır. Baca gazı analiz ekipmanı ile monitörlenir. Ayrıca CO ve tozlar için kirlilik kontrolü sistemle birleştirilmiştir. VOD prosesini kullanarak krom verimine bağlı olarak indirgenmeden önce %95, indirgenmeden sonra %98'in üzerinde 100 ppm'in altında nitrojen ve karbon seviyeleri sağlanır. Herhangi bir çelik kalitesi için gaz giderme gerçekleştirilmeksizin bulunan sülfür seviyesi 10-30 ppm'dir. AOD'taki gibi, VOD prosesindeki eriyiğin temizliği, dökme ve işlenmiş paslanmaz çeliklerin mekanik özelliklerinde önemli gelişme sağlamaktadır [4].

VOD yöntemi ile paslanmaz çelik üretiminde, hurda paslanmaz çelik ve yüksek karbonlu ferronikel elektrik ark fırınında ergitilir. Ergime sırasında, su altı ark fırınından yüksek karbonlu ferrokrom eklenir. Eriyik uygun sıcaklığa ulaştığı zaman, karbonsuzlaştırma için LD konvertörüne aktarılır. Daha sonra eriyik burada karbonsuzlaştırmaya devam eder ve VOD ile arıtılır. Musluk döngüsü yaklaşık 50 dakika sürer ve eriyik en son sürekli döküm ile yassı kütük halinde dökülür [24].

Pratikteki üfleme ve buharlı ejektör kontrol programları vakum haznelerindeki basınca dayanarak oksijen verilmesini ve boşaltılmasını kontrol etmektedir. Son noktadaki karbon kontrol alt sistemi durma noktasındaki üflenmiş oksijeni hesaplamaktadır. Oksijen üfleme sırasında ve sonunda ergimiş metalin sıcaklık ve kompozisyon tahmini, pota analizi ve oksijen üflemeinden önceki sıcaklık baz alınarak yapılır. Bu tahmine dayanarak, şarj malzeme kontrol programı, tamamlanmış ısıdaki hedef sıcaklık aralığını ve spesifikasyon sınırlarının içindeki ferroalaşımların boşluklarını ve miktarlarını en ekonomik olacak şekilde hesaplamaktadır. Program daha sonra seçilen malzemelerin takviye talimatını verir.

Paslanmaz çelikler için kullanılan AOD ve VOD gibi arıtma teknikleri ile düşük arayerli ticari ferritik paslanmaz çelikleri üretmek mümkündür. Bu çelikler, 50 senelik geleneksel ferritik paslanmaz çeliklerin üzerine çok önemli bir ilerleme kaydetmiştir. Bu malzemelerin sağlayabileceği sürekliliği, tokluğu ve kaynaklanabilirliği elde etmek için çok sayıda faktör kontrol edilmelidir [25].

3.5 Alttan ve Üstten Oksijen Üfleme (OTB)

OTB ile, karbon giderimi sırasında ergimiş metale üfleme borusundan oksijen verilir. Argon, nitrojen ve karbondioksit gibi durgun gazlar alt hava deliğinden geçerek oksijen ile birlikte verilir. Üstten üflenmiş oksijen sıvı metal veya CO ile reaksiyona girebilir ve arıtma zamanını azaltır. CO'nun yüzey üzerinde yanması arıtma prosesinin termal etkisini artırır ve metal oksitlerin indirgenmesi için gerekli olan silikon ve alüminyum miktarını azaltır [4].

3.6 Özel Ergitme Prosesleri

Vakum indüksiyon, VIM ve elektron bombası ile ergitme en genel kullanılan proseslerdir. Geleneksel ergimiş ya da vakumla ergimiş malzeme tükenir elektron ile

yeniden ergitme yöntemi uygulanarak daha çok arıtılır. Bu proseste başlangıç malzemesi kademeli bir şekilde eritilir ve külçe demir oluşturmak için katılaştığı yerde soğumuş metal kalıba damlatılır. Bu olay vakum altında (vakum ark ile yeniden ergitme - VAR, elektron bombası ile ergitme) ya da ergimiş curuf örtüsünün altında (iletken curufla elektrikli yeniden ergitme - ESR) gerçekleştirilmektedir. [4].

3.7 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS)

Etkili ve enerji tasarrufu olan teknolojilerin geliştirilmesi bugün çok önemli hale gelmiştir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) gelişmiş seramikleri, kompozitleri ve metallerarası bileşikler üretmek için özgün ve basit bir metottur. Bu metot geleneksel fırın teknolojilerinin alternatif olarak önemli ölçüde dikkatini çekmiştir [26].

Yanma sentezi yöntemlerinden biri olan kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Self Propagating High Temperature Synthesis, SHS) tekniği yönteminde reaksiyon esnasında yüksek enerji açığa çıkarabilecek metal-metal, metal-metal dışı ve metal dışı-metal dışı çiftlerinden herhangi birisinden oluşan karışımlar kullanılır. Bu yöntemle karbür, borür, nitrür, silisit ve oksitli refrakter bileşikler; metal hidrürler; sülfür, selenit, tellürit gibi bileşikler; aluminit, nikelit, germanit gibi intermetalik malzemeler, süperiletken malzemeler; korozyon ve aşınma direnci gösteren kaplamalar; katalistler ve şekil hafızalı malzemeler üretilir [27].

Yöntemin işleyişi, tetikleme ile aşırı ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden başlaması ve bir dalga şeklinde sıkıştırılmış ortamdaki reaksiyon karışımı üzerinde kendiliğinden ilerlemesi şeklinde olmaktadır [28, 29, 30]. Yanma sıcaklığı (5000 K gibi) çok yüksek ve dalga yayınının hızı (25 cm/s gibi) çok hızlı olabilir. Bu nedenle bu proses aşırı termal değişim (105 K/cm gibi) koşullarındaki reaksiyonları geliştirmek için olanak sağlamaktadır [28].

Bu olayların gerçekleşebilmesi için reaksiyonun kısmen yüksek aktivasyon enerjisi olmalıdır ve reaksiyon aşırı yüksek ısı üretilmelidir. SHS yönteminde en sık kullanılan hammaddeler ince taneli toz karışımları ile toz-gaz sistemleridir. Kullanılan diğer hammaddeler ise çeşitli toz karışımları, ince filmler, sıvılar ve gazlardır. SHS reaksiyonu açık atmosferde yapılabildiği gibi hem vakum altında, hem de koruyucu gaz veya reaktif gaz atmosferi altında gerçekleştirilmektedir [31].

Tipik yanma sentezinde, reaktantlar genellikle karışmış ve pelete preslenmiş ince tozlardır. Bu reaktant karışımı refrakter konteynerda yer almakta ve vakumlu ya da durağan atmosferde ateşlenmektedir [26].

SHS reaktantları olarak yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girebilen elementler, bileşikler ve bunların karışımları kullanılmaktadır. Ayrıca, reaksiyona girmeyen bileşikler de SHS uygulamalarında kullanılmaktadır. H_2 , B, Al, C, N_2 , O_2 , Mg, Ti, Nb, Mo, Si, Ni, Fe, B_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 ve Ni sıklıkla kullanılan reaktantlardır. SHS reaksiyonlarının ekzotermik olması gerekmektedir ve reaksiyon sonrası oluşan ürünler kullanılabilir olmalıdır. Bunun yanında prosesin ekonomik açıdan uygulanabilir olması da en önemli noktalarından biridir [31].

İlk olarak Rusya'daki ve daha sonraları dünyadaki birçok üniversite ve laboratuvar, 1967 yılından beri SHS tekniğinin araştırılması ve geliştirilmesi üzerine çalışmışlardır. Şimdiye kadar 600'ün üzerinde bileşik SHS yöntemiyle sentezlenebilmiştir [32].

3.7.1 Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ürünleri

SHS partikülleri katı halde toz ve yığın olarak; film, whisker, fiber ve kristal, köpük, topak, ingot formunda olabilmektedir. Prosesin türüne göre yığının ağırlığı ve şarj miktarı değişebilmektedir. SHS ürünlerinin makro yapısının eş dağılım göstermesi, hammadde karışımının homojen olarak karıştırılmasına bağlıdır. Kademeli olarak derecelendirilen malzeme üretimi ve birden çok katmana sahip malzeme gibi bazı durumlarda ise ürün yapısının özellikle eş dağılıma sahip olması istenir [33, 34].

SHS ürününün kimyasal ve faz bileşimleri; hammadde karışımına, gerçekleşen dönüşümün büyüklüğüne ve soğutma durumuna göre değişim gösterebilmektedir. Sonuç SHS ürününün safiyeti sadece başlangıç malzemelerin safiyetine bağlı olmamakla birlikte reaksiyon süresince kendiliğinden gerçekleşen safsızlaşma değerine de bağlıdır. Optimum koşullarda elde edilen SHS ürünlerinde düşük miktarlarda reaksiyona girmeyen malzeme ve kirlilik görülebilir [33, 34].

Reaksiyon ürünleri fazla porozdur, genellikle %50 teorik yoğunluğa sahiptir [3]. Katı malzemeler arasındaki reaksiyonlar, bu prosesin aşırı basitliği sayesinde çok çeşitli malzeme üretimlerine alternatif bir yoldur. Ürünlerin yüksek saflığı yanmaya bağlı olan yüksek sıcaklığın getirdiği bir sonuçtur. Uçucu safsızlıklar numuneden geçen

dalgaların yayılmasıyla uzaklaşırlar. Yarı kararlı fazların oluşma ihtimali reaksiyon ile ilgili yüksek termal değişimlere ve hızlı soğuma hızına dayanmaktadır. [26].

SHS ürünleri genellikle polikristalin yapılardan oluşmakta ve tane boyutları 1 – 5mm arasında değişebilmektedir. Nano boyutlu ürünler, amorf veya kaba taneli ürünler de SHS reaksiyonu ile üretilebilmektedir. SHS ürünlerinin tane boyutu, soğutma hızı ile kristalleşme ve yeniden kristalleşme kinetiğine bağlıdır. SHS ürünlerinin porozitesi dekompekt malzeme ile köpük yapı arasında değişebilmektedir [33, 34].

3.7.2 Uygulama alanları

SHS üretim yöntemi aşağıdaki malzemelerin üretimleri için kullanılabilmektedir [33, 34]:

- Oksijen içermeyen refrakter bileşikler, oksitli bileşikler, intermetalikler, fosfürlü ve hidrürürlü bileşikler,
- Redüklenen elementler (B, Ti, Mo),
- İnorganik kompozitler (seramikler, mineralo-seramikler, kompozit malzemeler),
- Organik bileşikler,
- Polimerler.

SHS ürünleri genel olarak [35]:

- Sert alaşımlar ve aşındırıcılar,
- İleri teknoloji yapısal ve ısıya dirençli seramikler,
- Elektrik endüstrisi için malzemeler,
- Modern süper iletken malzemeler,
- Korozyona dayanıklı koruyucu ve aşınmaya dirençli kaplamalar,
- Kimya endüstrisinde kullanılan katalizörler,
- Tıp alanında kullanılan şekil hafızalı alaşımlar,
- Zımparalar, kesme takımları ve parlatma tozları,
- Isıya dayanıklı elementler,
- Biçim bellekli alaşımlar,
- Metaller arası yüksek sıcaklık bileşikleri,
- Çelik üretimindeki katkıları (nitrürlü ferro alaşımlar),
- Korozyon ortamlardaki elektroliz için kullanılan elektrodlar,

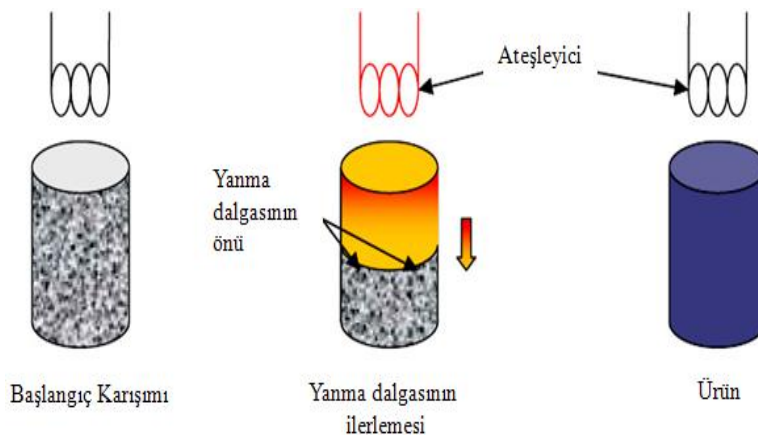
- Sıvı metallerin muhafaza edildiği yerlerdeki ve korozyon ortamlardaki kaplamalar (demiroksit ve alüminyum termit reaksiyon ürünleri),
- İleri seramik teknolojilerinde kullanılan tozlar,
- İnce film ve kaplamalar,
- İşlevselliğe göre nitelendirilmiş gereçler olarak kullanılmaktadır [33,34,26].

SHS ürünleri genel olarak makine mühendisliği uygulamaları, metalurji uygulamaları, kimya sanayi, elektrik ve elektronik mühendisliği uygulamaları, uzay endüstrisi ve yapı endüstrisi gibi alanlarda kullanılmaktadır. SHS yöntemi ile üretilen ürünlerden bazılarının medikal uygulamalarda da (implant, cerrahi operasyon malzemeleri) kullanımı görülmektedir [33, 34].

SHS prosesinde kimyasal kompozisyon kontrolü gayet başarılıdır. Bu nedenle SHS prosesi ile üretilen ürünler termal sprey uygulamalarında da kullanılabilir [26].

3.7.3 Yöntem

Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilen SHS prosesinde, düşük fakat yeterli miktarda uygulanan enerji girdisiyle karışım tutuşma sıcaklığına ulaşarak reaksiyon ilave bir enerji girdisine ihtiyaç duymaksızın kendiliğinden ilerlemektedir. Üretilen ısı, reaksiyona girmemiş bir sonraki karışım tabakasına geçmekte ve bölgenin tutuşması sağlanana kadar sıcaklığı arttırmaktadır. SHS reaksiyonun ön cephesi yanma ürünlerini arkasında bırakırken, reaksiyona girmemiş karışıma doğru ilerleyerek ısıdan etkilenmiş bölge ile reaksiyon bölgesini birbirinden ayırmaktadır. Proses içerisinde ortaya çıkan yüksek miktardaki ısı enerjisi ile reaksiyon hızı artmaktadır. Bu nedenle bu yöntemde farklı ölçekler uygulanabilir, oldukça verimli ve ekonomik bir üretim olanağı sağlanabilir [27, 36].



Şekil 3.3 : Kendiliğinden ilerleyen biçimin şematik gösterimi.

SHS prosesindeki tutuşma sıcaklığı, reaksiyona girenler ile ürünler arasındaki entalpi değişimine bağlıdır. Yanma sentezi reaksiyonu esnasındaki, dört önemli sıcaklık şu şekilde tanımlanabilmektedir [36]:

- Başlangıç sıcaklığı (T_0): Tutuşma gerçekleşmeden önceki, reaksiyona giren tüm tozların ortalama sıcaklığıdır.
- Tutuşma sıcaklığı (T_{ig}): Reaksiyonun başladığı sıcaklıktır. Reaksiyonun kinetik karakteristiklerine bağlıdır (ör: katı-katı, katı-gaz, katı-sıvı, sıvı-gaz reaksiyonları).
- Adyabatik sıcaklık (T_{ad}): Adyabatik şartlar altında çıkılabilen en yüksek (maksimum) sıcaklıktır. Bu değer termodinamik (ekzotermik durum) sıcaklık ve başlangıç sıcaklığı ile alakalıdır.
- Gerçek tutuşma sıcaklığı (T_c): Adyabatik olmayan koşullar altında çıkılabilen maksimum sıcaklıktır. Reaksiyon önünde meydana gelen ısı kaybı ile alakalı olduğundan kinetik olarak kontrol edilebilmektedir [26, 27].

SHS prosesinin ana parametresi, yanma ön hızını ve ürünün yapısını etkileyen maksimum yanma sıcaklığıdır (T_m). T_m , karışıma ilave edilen durağan bir seyreltici ile veya karışıma ön ısıtma uygulanarak kontrol edilebilir [37].

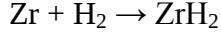
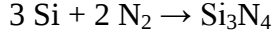
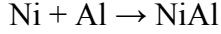
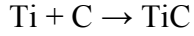
Gaz reaktantların atmosferinde yer alan poroz numunelerde yüksek SHS hızı elde edilir (nitrojen gazındaki titanyum toz peleti). Bu durumda, numune porlarına giden reaktif gaz filtreleme karakteristikleri (SHS mekanizmasını daha komplike yapan) çok önemlidir. Son zamanlarda, SHS nano ölçekli ince filmlerde uygulanmaktadır [27, 36]. SHS prosesinin tipik karakteristik değerleri çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : SHS prosesinin tipik karakteristik değerleri.

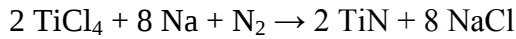
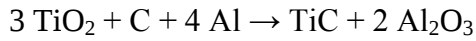
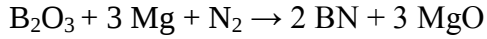
Tane boyutu, $r/\mu\text{m}$	
Metaller için	5-100
Demir dışı metaller için	0,1
İzafi yoğunluk, Δ	0,3-0,6
Çap, d/mm	5-20
Uzunluk, L/mm	(2-5)d
Başlangıç sıcaklığı, T_0/K	300-700
Gaz basıncı, P/MPa	0,1-15
Yanma hızı, $U/\text{cm s}^{-1}$	0,1-20
Yanma sıcaklığı, T_m/K	2300-3800
Isınma hızı, $W/\text{K s}^{-1}$	10^3 - 10^6
Tutuşma akısı, $q/\text{kJ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	42-840
Endüksiyon zamanı, t_{ign}/s	0,2-1,2
Tutuşma sıcaklığı, T_{ign}/K	800-1200

SHS sentezinde en önemli reaksiyon örnekleri aşağıda verilmiştir [38].

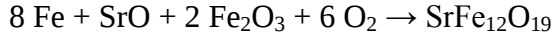
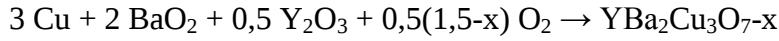
- Elementel sentez:



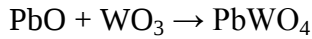
- Redoks reaksiyonları:



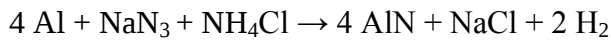
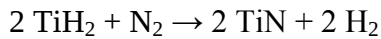
- Kompleks oksitler ile metal oksit sentezi:



- Bileşiklerin sentezi:



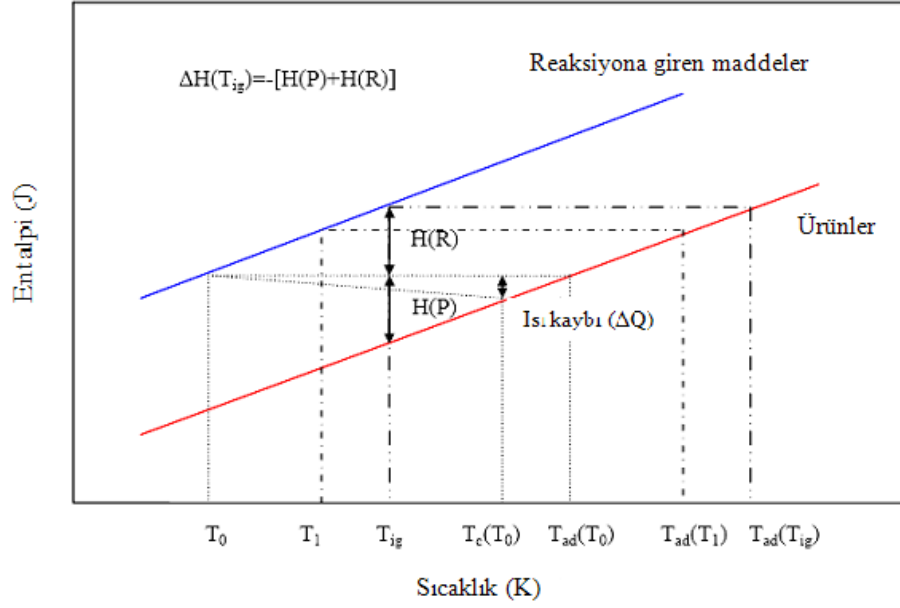
- Elementler ile bileşiklerin yer değiştirme reaksiyonları:



- Termal bozunma:



SHS deneysel çalışmalarında T_0 , T_{ig} ve T_c sıcaklıkları genellikle doğrudan ölçülürken, adyabatik sıcaklık ise başlangıç sıcaklığından yararlanılarak termodinamik hesaplamalar yardımıyla belirlenmektedir. Bir SHS prosesinin gerçekleşmesi için adyabatik sıcaklık değeri 1527°C 'den büyük olmalıdır [26, 27]. Proses sırasındaki reaksiyona girenler ile ürünlerin sıcaklıkları ve entalpileri arasındaki ilişki Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : Reaksiyon sistemindeki reaksiyona giren maddeler ve ürünler (faz değişimi içermeyen) için Entalpi-Sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi [36].

Reaksiyonun kendiliğinden ilerleyen biçimde ve adyabatik koşullar altında meydana geldiği düşünülürse, reaksiyona giren maddelerin T_0 sıcaklığını T_{ig} sıcaklığına arttırmak için gerekli olan ısı miktarı şu şekildedir [36]:

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i C_p(R_i) dT + \sum_{T_0-T_{ig}} n_i L(R_i), \quad (3.1)$$

Formülde $C_p(R_i)$ ısı kapasitesi, $L(R_i)$ ise faz değişiminin gizli ısıdır. T_{ig} sıcaklığından T_{ad} sıcaklığına çıkmak için ürünlerin ihtiyacı olan ısı miktarı ise şu formülle ifade edilmektedir [27]:

$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_0)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig}-T_{ad}(T_0)} n_j L(P_j), \quad (3.2)$$

Burada $C_p(P_j)$ ürünlerin ısı kapasitesi, $L(P_j)$ ise ürünlerin gizli ısıdır. SHS reaksiyonunun tutuşma sıcaklığında başlamasından itibaren, belirtilen bu şartlar altında reaksiyonun ısı $\Delta H(T_{ig})$ sembolüyle gösterilmektedir. Enerji kaynağından belirli bir uzaklıkta, reaksiyona giren karışımda kararlı yanma durumuna ulaşılır. Reaksiyonun ısı $[\Delta H(T_{ig})]$, yalnızca reaksiyon karışımındaki komşu tabakaların

sıcaklığını T_0 sıcaklığından T_{ig} sıcaklığına arttırmak için kullanılır. Reaksiyona girmeyen bölge üzerinde ısı kaynağının etkisi söz konusu değildir. Bu nedenle, bu noktada, reaksiyon ısısı ve reaksiyona girenler ile ürünlerin entalpisi arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilmektedir [36]:

$$\Delta H(T_{ig}) = H(P) + H(R) . \quad (3.3)$$

T_0 sıcaklığından T_{ig} sıcaklığına doğru olan artış $H(R)$ sıfıra doğru yaklaşırken düşmektedir. Bütün $\Delta H(T_{ig})$ değerleri şekil 3,4'te görüldüğü gibi adyabatik koşulların bir sonucu olarak ürünler tarafından kullanılabilir. Bu koşulların altında, reaksiyon eş zamanlı yanma modelinde tutuşturulur. Şekil 3.4'ten de görüldüğü gibi yanma sentezi reaksiyonu ile teorik olarak ön ısıtmadaki artışla adyabatik sıcaklığı da arttırmak mümkün olabilmektedir. Bu durum, kendiliğinden ilerleyen reaksiyonun başarılması için adyabatik sıcaklığın gerekli şartı sağlaması gerektiğini deneysel olarak kanıtlamaktadır. Genellikle, reaksiyon adyabatik olmayan koşullar altında gerçekleşmektedir. Bu nedenle reaksiyon esnasında üretilen ısı yalnızca reaksiyona girmeyen bölgeye (T_{ig} sıcaklığı altında olan) doğru dağılmakta aynı zamanda ısı kaybı olarak çevreye yayılmaktadır [36].

SHS reaksiyonunda elde edilen ısı dalgasının ilerleme hızı ve kararlılığı ile en yüksek yanma sıcaklığı, hem sistemin termokimyasal özelliklerine hem de ısı üretimi ve reaksiyondan kaynaklanan ısı kaybına göre değişiklik göstermektedir. Isı üretiminin (ekzotermik olarak üretilen) azalması ve/veya ısı kaybının artması kararsızlığa neden olabilmekte ve sonucunda ilerleyen ısı dalgasının yavaşlamasına veya geçici olarak durmasına sebebiyet verebilmektedir. Hatta reaksiyonun tamamen durmasına, reaksiyonun ilerlemesi için gerekli olan ısının yok olmasına yol açabilmektedir [27, 36].

SHS reaktiflerinin kimyasal doğası çok önemli değildir; sistemdeki ısı değişimi ve ısı transferinin hız ilişkileri arasında kararlı bir rol oynamaktadır. SHS teorisi birincil makrokinetik ve ikincil kimyasal yaklaşım arasında ayırt edilir. Birincisi SHS'nin uygun performansı için önemli olurken, ikincisi SHS'nin optimum uygulamalarındaki spesifik kimyasal ve/veya teknolojik görevleri çözmek için yardımcı olur [39].

3.7.4 SHS üretim metotları

SHS üretim yöntemi, hammadde-sentez-ürün üretim yönteminde yer almaktadır. SHS reaksiyonları fırın yerine reaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Altı adet teknolojik SHS üretim yöntemi bulunmaktadır [31]:

- Kimyasal sentez; süngerimsi yapıların oluşup toz haline öğütülmesi,
- SHS sinterleme; hazırlanan peletlerin sinterlenmesi,
- Yük uygulanarak kompakt SHS yöntemi; dışarıdan yük uygulanarak sıcak SHS ürünlerin sıkıştırılması,
- SHS metalurjisi; yüksek enerjili reaksiyonlar ile ergimiş ürünlerin üretilmesi,
- SHS kaynak; iki numuneyi birleştirmek için arasındaki bölgede SHS reaksiyonunun uygulanması,
- Gaz içeren kütle-taşıyım ajanı ile SHS; hammadde karışım içerisine yerleştirilmiş numunenin yüzeyinde ince film oluşturulan reaksiyon.

Özel ideoloji baz alınarak, SHS'nin diğer sentez metotlarından farklı olduğu anlaşılır. SHS'nin malzeme ve bileşiklerin hazırlanması için kullanılan metot olarak en ilgi çekici özellikleri aşağıda listelenmiştir [37]:

- SHS çok basit olanakları kullanarak açık atmosferde bile gerçekleştirilebilir.
- Nadiren, proses hakkında herhangi bir detaylı bilgiye sahip olmaksızın iyi bir pratik sonuç elde edilebilir.
- Proses parametreleri termodinamik hesaplamalar ile yaklaşık olarak tahmin edilebilir.
- SHS parametreleri; ön iletme hızının, maksimum yanma sıcaklığının, dönüşümün büyüklüğünün, safsızlık miktarının, bazı yapısal verilerin, örneğin; reaktiflerin fonksiyonu, tane boyutu, karışım yoğunluğu, numune boyutu, başlangıç sıcaklığı, ortam gaz basıncının ölçülmesiyle belirlenebilir.
- Kalite kontrol; kimyasal reaksiyonların hızları, yapısal dönüşümler ve ısı/kütle transfer prosesleri arasındaki pozitif ve negatif liner olmayan geri bildirimleri düşündüren yapısal makro kinetiklerin derin bir bilgi birikimini gerektirmektedir.
- Çoğu durumda, son ürünün parametrelerinin kontrolü bu çalışmaların en temel görevidir.

SHS'nin bahsedilen bu idoloji ve methodoloji araştırmaları pratikte tam olarak uygulanmamaktadır. Bazı durumlarda, çalışmalar prosesin ana parametreleri ile

belirlenen termodinamik analizi ve yanma ürünlerinin deneysel tanıları ile sınırlanmıştır [37].

3.7.5 Avantajları ve dezavantajları

SHS'nin başlıca avantajları, reaksiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve kendiliğinden ilerleme özelliğinden dolayı yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmamasıdır. Uygulanabilirliğinin basit olması ve ince taneli yapıda ürünler elde edilebilmesi diğer önemli avantajlarıdır. Ancak reaksiyonun tamamlanamaması, kontrolünün zor olması ve patlayıcı niteliği gibi kısıtlayıcı dezavantajları da mevcuttur. Temel problemlerden birisi de elde edilen ürünün yüksek porozite içermesidir [9, 10, 11].

Refrakter bileşiklerin geleneksel fırındaki sentezleri, aynı başlangıç kompozisyonu, aynı tane boyutu ve hemen hemen aynı son sıcaklık için çok daha uzun zaman, yaklaşık ~1-10 saat gerektirmektedir [30].

SHS methodunu kullanarak geliştirilmiş malzemelerin sentezindeki ana avantajlar şu şekilde belirlenmiştir [40]:

- Bu proses ile üretilen ürünler, düşük kaynama noktasına sahip safsızlıkları buharlaştıran yüksek sıcaklığa ulaşılmasına bağlı olarak daha saf olurlar.
- Prosesin basit olması sebebiyle özel ekipmanlara gerek duyulmamaktadır.
- Sinterleme gibi geleneksel tekniklerle karşılaştırıldığında işçi çalıştırma saatleri daha kısadır, üretim ve çalışma maliyeti düşüktür.
- Yüksek termal içerikler ve hızlı soğuma hızı klasik üretim yöntemleriyle elde edilemeyen yarı kararlı ve dengede olmayan fazlara artış verebilir.
- Organik olmayan malzemeler reaktantların kimyasal enerjilerinden faydalanılarak bir adımda son ürüne sentezlenebilir ve güçlendirilebilir.
- Son ürünlerin yüksek porozitesi bazı ürün uygulamalarında gerekebilir.
- Eş zamanlı sentez ve yoğunluk sağlar [26].

Temel reaksiyon parametreleri [26]:

- Tane büyüklüğünün etkisi,
- Gaz boşluklarının gelişimi,
- Reaktantların stokiyometresi,
- Tutuşmadır.

Başlangıç tozlarının tane boyutu SHS prosesinde önemli bir rol oynar. Küçük tanelerin genellikle reaksiyon sıcaklığını ve yanma hızını arttırarak reaksiyonu teşvik ettiğini söylemek mümkündür. Başlangıç tane boyutu ayrıca sonuç ürünün tane boyutunu da etkiler.

Yoğunluk da numunenin tutuşması üzerinde etkilidir. Pişme öncesi yoğunluğun ateşleme ve reaksiyonun ilerleme üzerindeki etkisi iyi bir tane teması arasındaki dengeye bağlıdır ve artan termal iletkenliğe bağlı olarak reaksiyon bölgesinden kaybedilen aşırı ısıya pek bir etkisi yoktur [26].

Bir diğer durum ise, ham karışımının tane yüzeyindeki safsızlıklarına bağlı olarak gaz boşluklarındaki reaksiyon boyunca meydana gelen değişimdir. Reaktantların stokiyometresi bir başka önemli parametredir. Genellikle stokiyometriden sapma adiabatik sıcaklıkta düşme ile sonuçlanmaktadır ve reaktantlardan veya ürünlerden herhangi bir fazlalık normalde adiabatik sıcaklığın tutarlı redüksiyonu ile reaksiyonun ekzotermikliğini azaltır [26].

Seyreltici ilavesi katı-gaz reaksiyonlarda gerekli hale gelmiştir. SHS gaz-katı reaksiyonu nitrür, hidrür ve oksit oluşumu için farklı gaz içerir; gaz basıncı arttığında genellikle yanma ilerler. Ayrıca, reaksiyona gaz katılmayan proseste de yanmayı etkiler. Bazı sistemlerde düşük entalpi reaksiyonlarına, reaktantların yüksek termal iletkenliğine ve kinetik olarak kontrollü yüksek entalpi reaksiyonlarına bağlı olarak kendiliğinden ilerleyen reaksiyon oluşmamaktadır [26].

3.7.6 Yapılan benzer çalışmalar

- B. Derin ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada termal spreyci toz üretiminde kullanılan NiCrAl alaşımının SHS yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Cr_2O_3 , Ni_2O_3 , Al ve %0 - %30 arasında değişen stokiyometrik Al ilaveleriyle oluşturulan toz karışımları kullanılmıştır. Ayrıca alaşımdan sülfürü uzaklaştırmak ve metal verimi üzerinde etkilerini araştırmak amacıyla CaO ve CaF_2 ilaveleri yapılmıştır. Başlangıç kompozisyonlarının SHS prosesi üzerindeki etkileri hakkında fikir edinmek için Factsage 6.2 programıyla termodinamik benzetme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Önce alaşımları fırında ergitip gaz ve su atomizasyonları ile üretmek yerine, düşük maliyetli başlangıç malzemelerini kullanarak SHS yöntemi ile CrNiAl alaşımlarının direk olarak oksitlerden üretimi sağlanmıştır. Elde edilen alaşımdaki Al, Cr, Ni, Ca miktarını belirlemek için kimyasal analiz, bazı curufların XRD analizi, yüzeydeki

mikroyapı ve alaşımdaki faz bileşimleri için EPMA, Vickers sertlikleri için mikrosertlik testleri yapılmıştır. Deney sonuçlarında başlangıçtaki ilave Al oranı arttıkça, alaşım ağırlıklarının ve metal geri kazanımlarının arttığı, alaşımdaki Ni, Cr miktarının azaldığı ve mikroyapı ve sertliklerin değişkenlik gösterdiği; CaO ve CaF₂ ilaveleri ile kükürt gideriminin %50 başarıldığı, buna rağmen CaF₂ ilavesinin metal geri kazanımını azalttığı sonuçlarına ulaşılmıştır. Bu negatif etkiyle karşılaşmamak için kükürtün hammaddeden SHS prosesinden önce uzaklaştırılması gerektiği sonucu çıkarılmıştır [41].

- Pascal ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada nikelmonoalümina (NiAl), eş molar nikel ve alüminyum tozlarından kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile üretilmiş ve eş zamanlı olarak süperalaşım altlığına aynı şekil ile birleşimi sağlanmıştır. Birleşen çiftin (kompakt Ni₁Al / süperalaşım altlığı) yaklaşık 920 K'e ısıtılmasıyla ekzotermik bir reaksiyon sentezi (Ni₁Al→NiAl) başlamış ve kompakt toz boyunca ilerlemiştir. Isı transferi, temas yüzeyine ve kısmi olarak çözünmüş NiAl bileşiğine ısıtılmış olan altlığın yüzeysel olarak ergimesini sağlamıştır. Bu gibi koşullarda, arayüzeyde alüminyumca zengin nikel bazlı süperalaşım üretilmiştir. Bu SHS birleşme prosesi, birleşme boyunca sıvı faz gerektirdiği için ekzotermik kaynak olarak adlandırılır. Reaktant kompaktından süperalaşım altlığına olan ısı transferi sonucunda arayüzdeki dentritik mikroyapı, 100µm kalınlığında sıvı bir tabakanın oluştuğunu göstermiştir. Arayüzdeki matriks kompozisyonu, süperalaşımın başlangıç kompozisyonuna nazaran alüminyumca zenginleşmiştir [42].

- Biswas ve arkadaşları, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezinin (SHS) ısı patlamalı modunda 5 ve 60°C/dk arasında değişen ısıtma aralıklarında NiAl üretimini araştırmışlardır. Üç farklı Ni tane boyutu kullanılmış ve optimum üretime ulaşmak için deneyler vakum ve argon atmosferi altında yürütülmüştür. Prosesin bilgisayara bağlı videografisi ısı patlamanın farklı aşamalarının görsel kanıtını sağlamıştır. Prosesin değerlendirilmesi bilgisayara bağlı termometre, optik ve taramalı elektron mikroskopu, XRD ve civa intrüzyon porozimetre ile yapılmıştır. Sonuçlarda, yanma davranışının atmosfere bağımsız, fakat ön yanma reaksiyonunun uzamasından dolayı ısı oranına son derece bağlı olduğu anlaşılmıştır. Isı oranının ön yanma reaksiyonu ve ısı patlama durumundaki yanma üzerindeki etkisini tanımlamak için proses modellemesi uygulanmıştır. Ön yanma katı hal reaksiyonları

NiAl ısıtılma patlamada, özellikle büyük Ni tanelilerde temel rol oynamış ve düşük ısı oranları, tamamlanmamış dönüşümlerin çeşitli ürünlerinde verime yardımcı olmuştur. Isıtma oranındaki artış bu etkiyi minimize etmiş ve Ni tane boyutu 130 µm kadar bile büyük olduğu zaman tek fazlı B₂NiAl'a tam dönüşüm başarılmıştır [43].

- G. Güven'in yaptığı tez çalışmasında, çeliğin mekaniksel ve fiziksel özelliklerini arttıran bir alaşım ilavesi olan ferromolibden alaşımı metalotermik redükleyici ergitme yöntemi ile üretilmiş ve üretimi etkileyen parametreler araştırılmıştır. Çalışmalar sırasında teknik kalite MoO₃, granüle Fe₂O₃, çelik talaşı, redükleyici Al ve ferrosilisyum tozları ile curuflaştırıcı olarak CaO ve CaF₂ tozları hammadde olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarda; daha küçük hacme sahip potada temas yüzeyinin daha fazla olması ve açığa çıkan yüksek enerji ve yüzeyde gerçekleşen saçılmaların az olması nedeni ile daha yüksek miktarlarda metal eldesi gerçekleşmiştir. Kullanılan alüminyum miktarı ile orantılı olarak hammadde harmanına ilave edilen curuflaştırıcı CaO'nun, ağırlıkça %10 ilavesinde metal ürününün en yüksek değere ulaştığı, bu noktanın üzerine çıkıldığında metal ürününün azalmaya başladığı gözlenmiştir. Karışıma eklenen curuflaştırıcı CaF₂'nin reaksiyon ısını azalttığı ve oluşan metal ürün miktarlarının azalmasına yol açtığı tespit edilmiştir. %100 ve %105 stokiyometrik Al kullanılan çalışmalar dışındaki deneylerde standartlara uygun ferromolibden alaşımı üretilmiştir. FeSi ilavesi artışı ile birlikte Mo kazanım verimleri de %51,5'ten %59,7'ye artış göstermiştir. Çelik talaşı ilavesinin, kullanılan Fe₂O₃ ve redükleyici alüminyum tozu miktarlarını düşürdüğü hesaplanmış ve elde edilen metal miktarları ile Mo kazanım verimlerinde artış gözlenmiştir. Fe talaşı ilavesinin artması ile birlikte adyabatik sıcaklık ve spesifik ısıda azalma görülmüştür. Spesifik ısı değerindeki düşüş ile birlikte elde edilen alaşımlardaki ağırlıkça molibden değerlerinde artış görülmüştür [44].

- Alkan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, öğütülmüş SHS tozlarından demir içermeyen bor karbür tozları üretilmiş ve akebinde sulu hidroklorik asit (HCl) ortamında süzdürme işlemi gerçekleştirilmiştir. SHS karışımları bor oksit (B₂O₃), karbon ve magnezyumdan oluşmuştur. SHS deneyleri, durgun argon atmosferi altında B₂O₃ ve C'nun magnezotermik reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. SHS deneylerinde, bor karbür ve magnezyum borat oluşumlarının başlangıç SHS karışımlarındaki B₂O₃ ve siyah karbon içerikleriyle doğrudan ilişkisi olduğu bulunmuştur. SHS ürünlerine uygulanan sulu HCl süzdürme işlemi sadece istenmeyen ürünlerin (örn., MgO, Mg₃B₂O₆ ve Mg₂B₂O₅) elemesini yapmamış,

tanelerin por yapısını da önemli ölçüde arttırmıştır. Süzölmüş SHS ürünlerinin ($d_{0,5} \frac{1}{4} 7,96 \text{ mm}$) ticari tozlardan ($d_{0,5} \frac{1}{4} 1,73 \text{ mm}$) daha iri olmasına rağmen, süzölmüş ürünün ($15,56 \text{ m}^2/\text{g}$) yüzey alanının ticari olandan ($4,92 \text{ m}^2/\text{g}$) daha büyük olduğu bulunmuştur. En yüksek B_4C miktarı, $\text{B}_2\text{O}_3\text{:C:Mg}$ 'un başlangıç molar oranlarının sırasıyla 1,0:0,8:3,0 olduğu süzölmüş ürünlerden elde edilmiştir. SEM analizi, $15,56 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey alanı ile aglomera olmuş poroz taneleri içeren bu ürünü ortaya çıkarmıştır [45].

4. TERMODİNAMİK İNCELEMELER

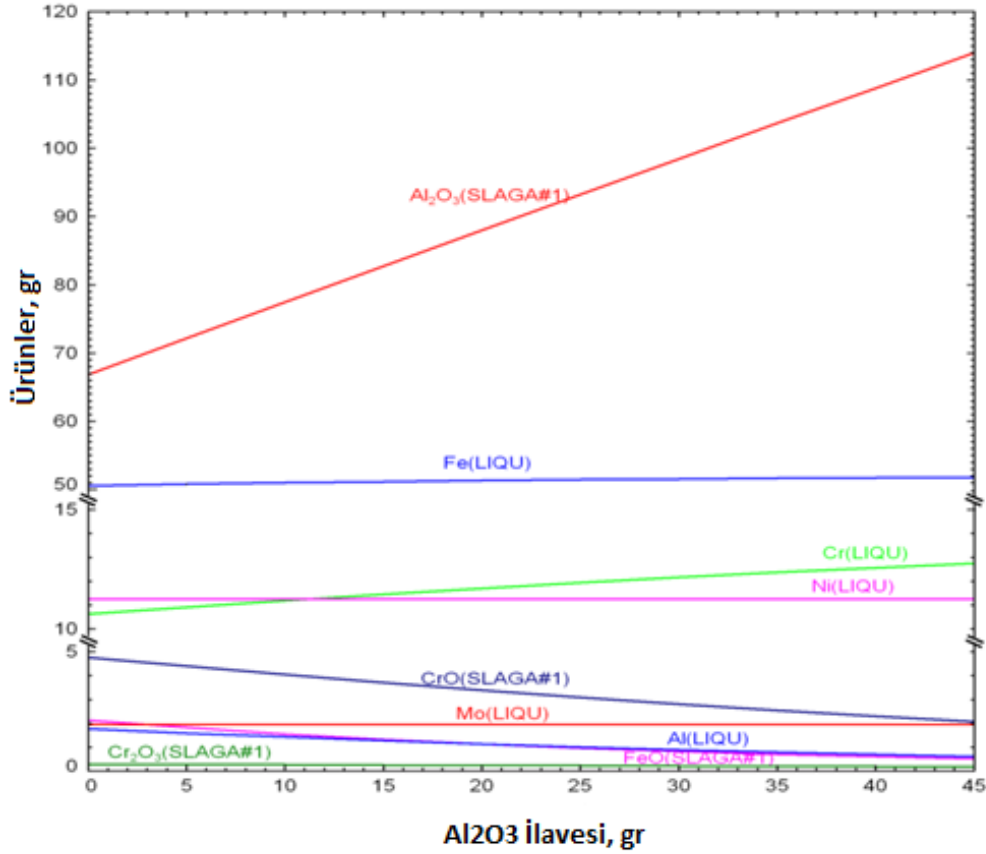
4.1 Fe-Ni-Cr-Mo Sisteminin Termodinamik Benzetim Çalışmaları

Tez çalışmasının amacı doğrultusunda FactSage 6.2 programı ile SHS deneyleri öncesinde, kullanılacak hammaddelerin mol oranlarını ve reaksiyonun adiyabatik sıcaklığının belirlenmesi amacıyla termokimyasal simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir [35]. Factsage, Windows™ tabanlı, karmaşık proses simülasyonları yapabilen bir termokimyasal bilgisayar programıdır. Factsage programının veritabanlarında (Fact, FS, SGTE vb.) yüzlerce alaşımın, sıvı ve katı oksit ve curufun, ergimiş ve katı tuzun, matın, ayrıca sulu çözeltinin ve binlerce sayıdaki saf bileşiğin termodinamik verisi mevcuttur. Factsage sahip olduğu modüller sayesinde kimyasal reaksiyon (Reaction), basınç-sıcaklık (Predom), Eh-Ph (Eph), dengeleme (Equilib) yanı sıra oksitlerin ve alaşımların faz diyagram hesaplamalarını (Phase Diagram) yapabilmekte ve sonuçları tablo veya grafiğe aktarabilmektedir. Factsage, metalurji (piro, hidro ve elektrometalurji) ve malzeme mühendisliği (kaplama, korozyon), kimya mühendisliği, inorganik kimya, çevre ve jeoloji mühendisliği gibi birçok alana hitap etmektedir.

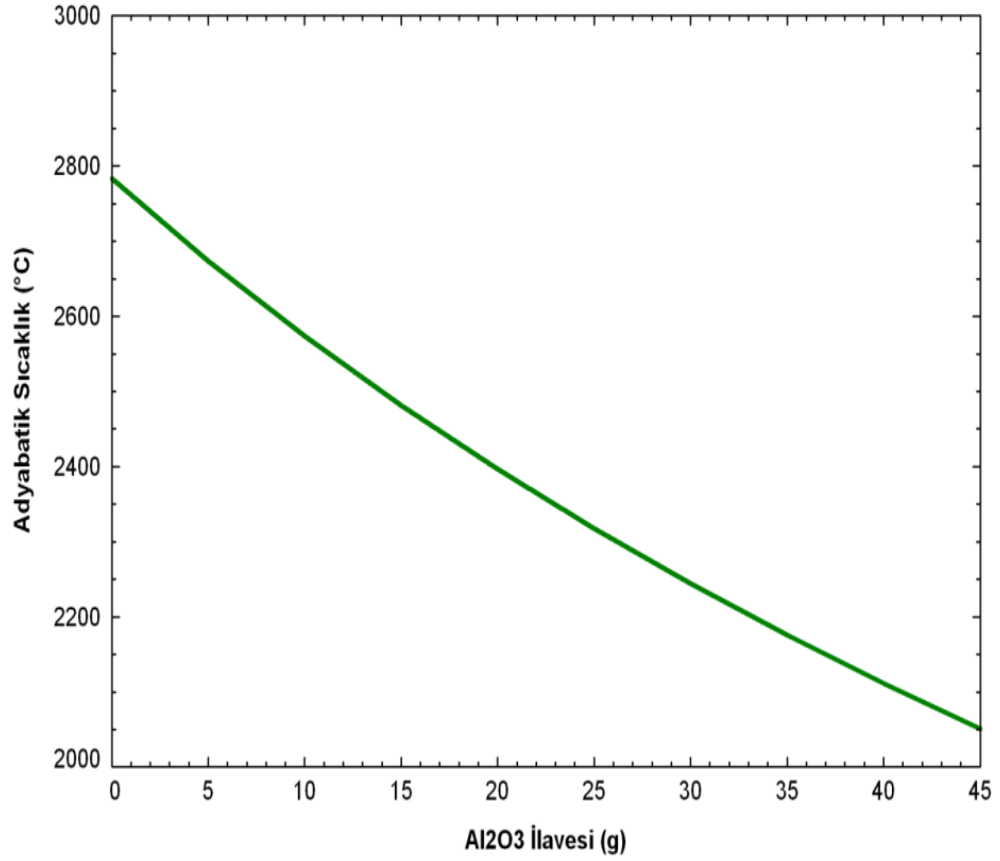
SHS prosesinin gerçekleşmesini belirleyen en önemli kontrol parametreleri spesifik ısı ve adiyabatik sıcaklıktır. Spesifik ısı reaksiyon boyunca açığa çıkan ısıyı belirler. Adiyabatik sıcaklık, ısı kayıplarının ihmal edildiği reaksiyon ürünlerinin sıcaklığı ile başlangıç reaksiyon karışımı sıcaklığı arasındaki fark ile tanımlanmaktadır.

Ağırlıkça %65 Fe, %18 Cr, %14 Ni ve %3 Mo alaşımının amaçlandığı ve başlangıç hammadde miktarı olarak 74,6 g Fe_2O_3 - 21,1 g Cr_2O_3 - 14,3 g NiO - 2,9 g MoO_3 - 37,1 g Al karışımının kullanıldığı 1 atm ve oda sıcaklığında (298,15 K) farklı oranlarında Al_2O_3 ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin benzetimi grafiksel olarak Şekil 4.1’de ve reaksiyonların ulaştığı adiyabatik sıcaklık değerlerinin benzetimi Şekil 4.2’de verilmiştir. Ekzotermik SHS reaksiyonları sırasında açığa çıkan enerji, reaksiyonların sıcaklıklarını arttırmakta ve bu sıcaklıklarda demir, nikel, krom ve molibden sıvı fazda bulunmaktadır. Başlangıç

karışımında bulunan NiO'in ve MoO₃'ün tamamı Al ile redüklenerek metalik nikelin tamamının alaşıma geçtiği, buna karşılık sisteme ilave edilen krom oksit ve demir oksitin bir bölümünün redüklenmeden curuf yapısına geçtiği görülmektedir. Artan Al₂O₃ ilavesiyle birlikte reaksiyonların adyabatik sıcaklık değerleri düşmektedir. Adyabatik sıcaklığın düşmesi mekanik saçılma sonucu oluşan kayıpların azalmasını ve kontrollü bir reaksiyon gerçekleşmesini sağlar.

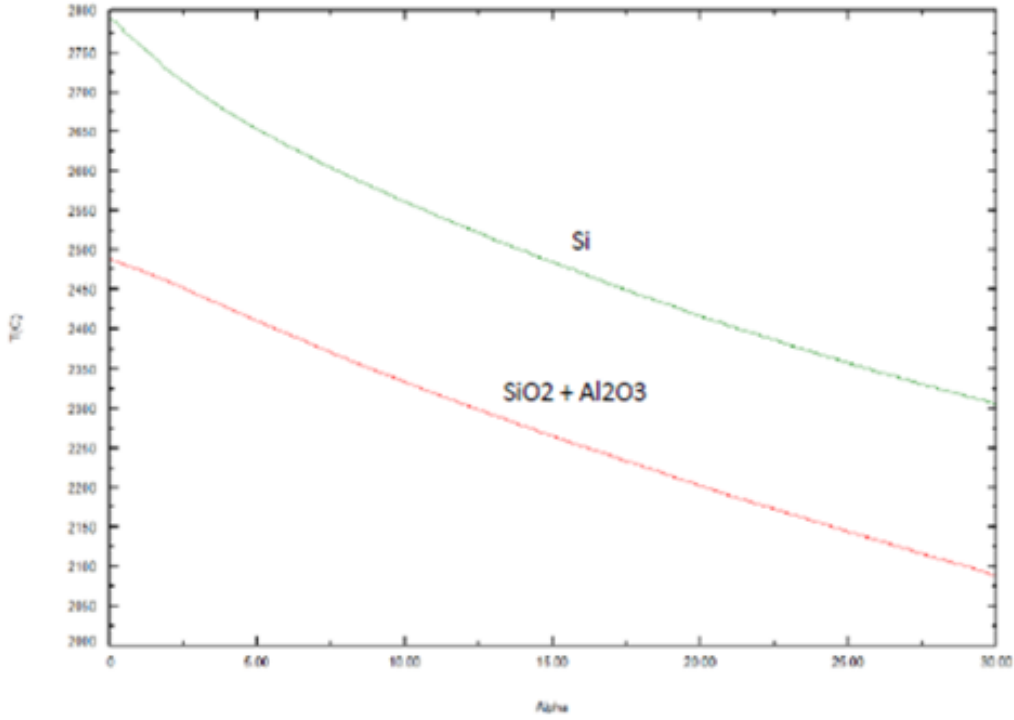


Şekil 4.1 : 74,6 g Fe₂O₃ - 21,1 g Cr₂O₃ - 14,3 g NiO - 2,9 g MoO₃- 37,1 g Al karışımının 1 atm ve oda sıcaklığında farklı miktarlarda Al₂O₃ ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin benzetimi [46].



Şekil 4.2 : 74,6 g Fe₂O₃ - 21,1 g Cr₂O₃ - 14,3 g NiO - 2,9 g MoO₃- 37,1 g Al karışımına Al₂O₃ ilavesiyle oluşan adyabatik sıcaklık °C [46].

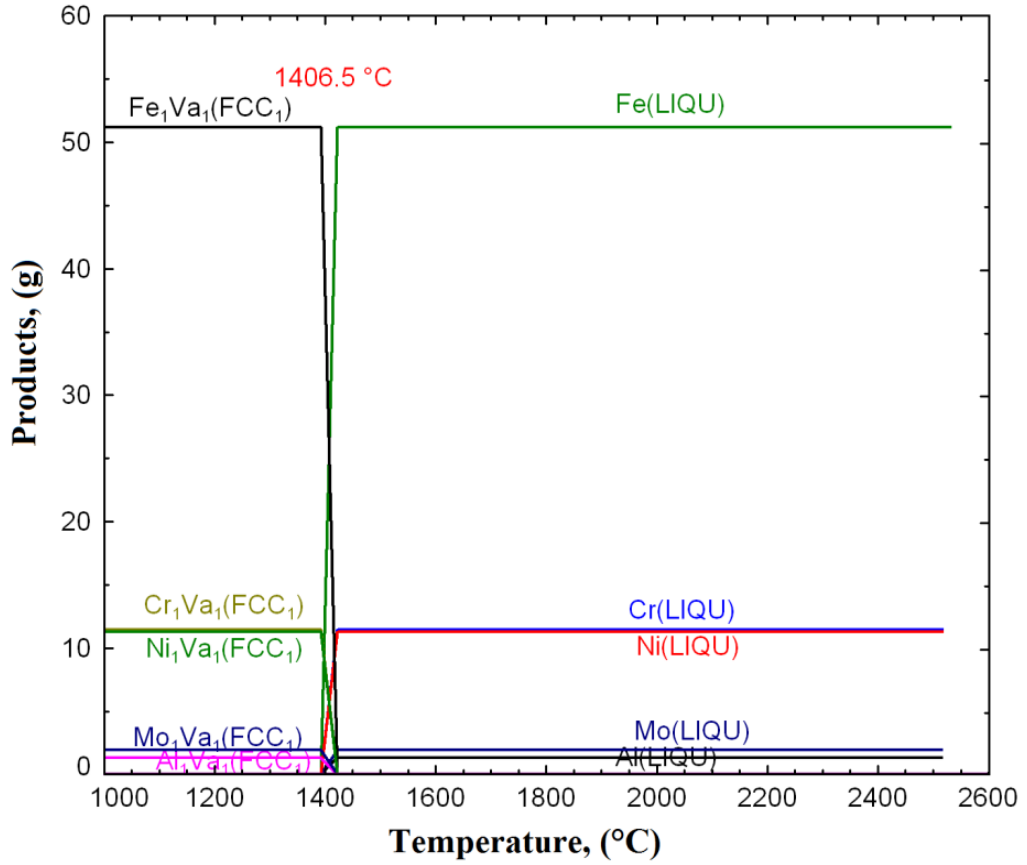
74,04 g Fe₂O₃ – 20,95 g Cr₂O₃ - 14,19 g NiO – 3,5 g MoO₃- 37,22 g Al karışımına SiO₂ ve Al₂O₃ ilaveleriyle ve sadece metalik Si ilavesiyle oluşan adyabatik sıcaklık grafiği Şekil 4.3'te verilmiştir. Karışıma eklenen SiO₂ ve Al₂O₃ ilaveleri arttığında ve metalik Si arttığında adyabatik sıcaklık değerinde düşme görülmektedir. Fakat karışımında yalnızca metalik Si'un kullanılması, adyabatik sıcaklık değerini, SiO₂ ve Al₂O₃ ilavelerinin verdiği adyabatik sıcaklık değerlerine nazaran daha yüksek tutmuştur. Bu nedenle SiO₂ ve Al₂O₃ karışımı beraber kullanıldığında reaksiyon kontrolü daha iyi sağlanabilir.



Şekil 4.3 : 74,04 g Fe₂O₃ – 20,95 g Cr₂O₃ - 14,19 g NiO – 3,5 g MoO₃- 37,22 g Al karışımına SiO₂ ve Al₂O₃ ilaveleriyle ve Si ilavesiyle oluşan adyabatik sıcaklık °C [46].

74,04 g Fe₂O₃ – 20,95 g Cr₂O₃ - 14,19 g NiO – 3,5 g MoO₃ karışımının teorik olarak redüklenmesi için 37,22 g mol Al gerekmekte olup bulunan bu değer %100 stokiyometrik Al olarak adlandırılmıştır. Başlangıç karışımının %100 stokiyometrik Al ilavesi ile hazırlanıp SHS reaksiyonu sonucunda ulaşılacak adyabatik sıcaklık değeri 2785 °C olarak ölçülmüş olup, elde edilecek alaşımın tahmini bileşiminde 51,15 g Fe, 11,44 g Cr, 11,24 g Ni, 1,93 g Mo ve 1,26 g Al bulunacağı termodinamik veritabanı kullanılarak hesaplanmıştır. SHS deneyi sonucunda elde edilecek sıvı alaşımın ulaşılan adyabatik sıcaklıktan oda sıcaklığına soğutulması sırasında alaşımda gerçekleşen faz dönüşümlerinin grafiksel benzetimi Şekil 4.4’de verilmiştir.

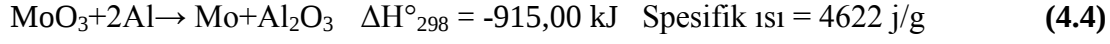
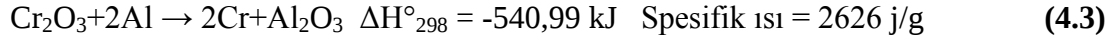
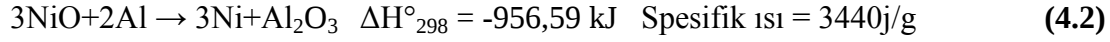
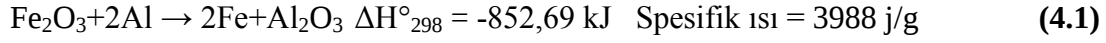
Yaklaşık 1400 °C sıcaklığında alaşım tamamen katı forma dönmekte ve yüzey merkezik kübik (FCC-YMK) yapısına sahip Fe-Ni-Cr-Mo-Al fazı oluşmaktadır. Alaşım içerisindeki safsızlıklar atomlar arası boşluklara sahip YMK yapısındaki bu beşli fazın bünyesine yerleşebilmektedir.



Şekil 4.4 : %100 stokiyometrik Al + 15 g Al₂O₃ reaksiyon sonucunda elde edilecek alaşımın soğuması sırasında alaşım bünyesindeki faz dönüşümlerinin benzetimi [46].

Reaksiyon entalpisi, bir metalotermik reaksiyonda açığa çıkan ısıнын belirlenerek proses sırasında metal ve curufun ergitilmesi ve yoğunluk farkları yardımıyla birbirlerinden tamamen ayrılmaları için gerekli olan sıcaklığın oluşup oluşmadığının belirlenmesinde kullanılan önemli bir parametredir. Şarj veya ürünün gramı başına üretilen ısı, reaksiyon entalpisi reaksiyon ürünlerinin moleküler ağırlıklarının toplamına bölünerek hesaplanabilmektedir. Eğer bu değer 2250 J/g değerinden daha düşük değerlerde ise açığa çıkan ısı ergitme ile metal-curuf ayrımı için yeterli düzeyde olmamaktadır. 4500 J/g değerinden daha büyükse reaksiyon patlayıcılardaki kadar şiddetli gerçekleşmekte olup kontrolsüz bir reaksiyon elde edilmekte ve saçılma sonucu kayıpların artmasına neden olmaktadır. Kontrollü ve kendiliğinden devam eden bir seyir gösteren üretken bir metalotermik redüksiyon için gerekli ısı değerinin (spesifik ısı – ürünlerin gramı başına üretilen enerji) 2250 ile 4500 J/g değerleri arasında olması gerekmektedir [36].

Fe-Ni-Cr-Mo alaşımlarının üretimi sırasında gerçekleşen temel reaksiyonlar ile reaksiyonların entalpi ve spesifik ısı değerleri şu şekildedir:



Verilen her üç reaksiyon sonucunda açığa çıkan enerji değerleri reaksiyonların kontrollü ve kendiliğinden ilerleyerek metal-curuf ayrımının gerçekleşebilmesi için gerekli olan değerler arasında yer aldığı tespit edilmiştir.

Deneyisel çalışmalar sırasında üretilmesi amaçlanan alaşımların bileşimleri ile reaksiyonların spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : SHS reaksiyonları ile üretilecek bazı alaşımların amaçlanan bileşimleri ile reaksiyonların spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri [47].

Amaçlanan Alaşım Bileşimi, Ağ. %				İlave	Oluşum Entalpisi, kJ	Spesifik Isı, J/g	Adyabatik Sıcaklık, °C
Fe	Ni	Cr	Mo				
67,0	12,0	18,0	3,0	%100 Redükleyici Al + 7.5g Alümina	-552,932	3510,68	2704,6
65,0	14,0	18,0	3,0	%100 Redükleyici Al + 10 g Alümina	-551,121	3444,51	2647,3
65,0	14,0	18,0	3,0	%100 Redükleyici Al	-551,121	3674,40	2665,2
65,0	14,0	18,0	3,0	%115 Redükleyici Al	-551,121	3542,36	2781,5
65,0	14,0	18,0	3,0	%120 Redükleyici Al	-551,121	3500,51	2749,7
65,0	14,0	18,0	3,0	%100Al+%20Si Redükleyici	-551,121	3500,51	2615,6

Sonuç alaşım bileşiminde krom içeriğinin ağırlıkça %18 ve molibden alaşımının %3 olarak sabit tutulduğu çalışma koşullarında, sonuç alaşımdaki nikel içeriği (başlangıç hammadde karışımında nikel içeriği) ve başlangıç karışımına ilave edilen curuflaştırıcı alümina miktarı arttıkça spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerlerinde azalmanın olduğu gözlenmiştir. Sonuç alaşımında %14 Ni amaçlanan alaşıma redükleyici olarak ilave edilne Al miktarı arttırıldıkça spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Başlangıç karışımına stokiyometrik

olarak ilave edilen %100 Al ve %20 Si redükleyicilerinin beraber kullanımı ise spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerlerinin oldukça düşmesini sağlamıştır. Bu da bu karışım reaksiyonunun daha kontrollü bir şekilde gerçekleşeceğini göstermiştir. Bu da, krom ve nikelce zengin alaşımların SHS yöntemi ile üretilmesi sırasında daha kontrollü ve daha yüksek verimde reaksiyonların olabileceğini göstermektedir. Yüksek adyabatik sıcaklık ve spesifik ısı değerlerine sahip reaksiyonların daha kontrollü gerçekleştirilebilmesi için görüldüğü gibi çeşitli curuflaştırıcı ilaveler yapılabilmektedir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalardaki hedef, Fe-Ni-Cr-Mo alaşımlarının kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık yöntemi (SHS) ile üretilmesidir. Deneysel çalışmaları, redükleyici olarak metalik alüminyum ve metalik silisyum kullanılarak, demir oksit (Fe_2O_3), nikel oksit (NiO), krom oksit (Cr_2O_3) ve molibden oksit (MoO_3) metalotermik redüksiyonu ile ürettiği alaşımlar oluşturmaktadır.

Her bir deneyde karşılaşılabilecek farklı reaksiyon gelişimleri nedeni ile üründe gerçekleşebilecek olan çok az sayıdaki farklılıkların yanında, açığa çıkan yüksek enerji ile reaksiyon kontrolünün kaybedilmesi ve saçılarak oluşan kayıplar negatif yönünü oluştursa da; sadece reaksiyonun başlatılması için az bir enerji gerektirmesi, enerji yoğun diğer üretimler yerine uygulamanın çok kısa zamanda gerçekleşmesi ve maliyeti düşük, basit bir ekipman gereksinimi, kontrollü bir soğuma adımının gerçekleşmesi gibi avantajları sebebi ile metal üretimi için SHS yöntemi seçilmiştir.

5.1 Hammadde ve Teçhizatlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler, Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 ve MoO_3 , curuflaştırıcı olarak CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO ve redükleyici olarak alüminyum ve silisyum metallere dir. Kullanılan hammaddelerin safsızlıkları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Kullanılan teknik kalite molibden trioksit tozu 45 μm tane boyutu altında %98 safiyete sahip olup, bileşimi Çizelge 2’de X-ışını analizi Şekil 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizi sonucu içerdiği safsızlıklar.

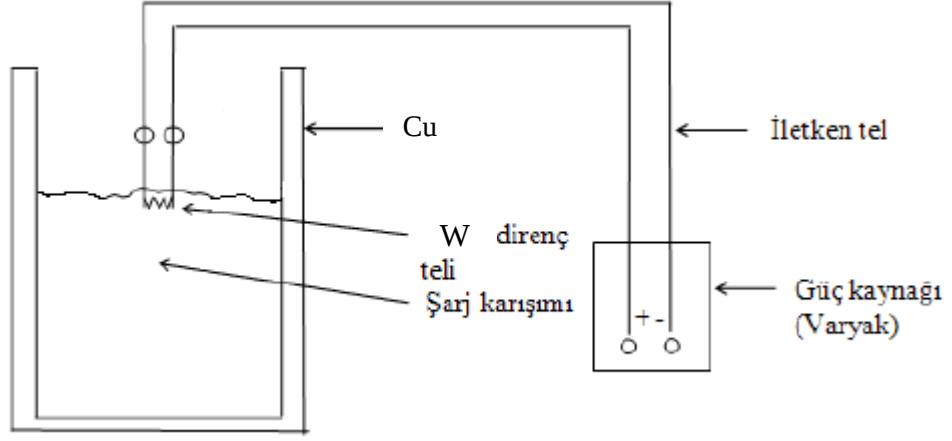
Hammadde	Fe, %	Cr, %	Ni, %	Zn, %	Mn, %	Mg, %	Al, %	Mo, %	Si, %
Fe ₂ O ₃	Bal.	0,083	0,006	0,015	0,009	0,002	0,02	0,031	0,1
Cr ₂ O ₃	-	0,041	0,004	0,001	0,001	0,011	0,02	0,003	0,06
MoO ₃	0,008	2,59	0,004	0,036	0,01	0,12	0,07	denge	0,18
Al	0,028	0,29	0,004	0,56	0,45	4,65	denge	eser	0,12

Hammadde	Fe, %	Mg, %	Si, %	Ca, %	Co, %	Na, %	Ni, %	NiO, %
NiO	0,008	0,02	0,011	0,009	0,02	0,08	77,9	99,03

5.2 Deneylerin Yapılışı

SHS deneyleri öncesi metal oksitler, Al ve Si tozlar ile curuflaştırıcı hammaddeler 106 °C'de 1 saat boyunca etüv içerisinde kurutulmuştur. Hammadde toz karışımları, deneylerden önce hesaplanan stokiometrilere göre, toplamda 150 g ağırlıkta olacak şekilde, Sartorius marka 0,001 g hassasiyetteki terazi ile tartılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım metal bir kutu içerisine konularak turbula karıştırıcıda 15 dakika boyunca karıştırılarak homojen bir karışım haline getirilmiştir. Karıştırma işleminden sonra hammadde harmanı, 140 mm yüksekliğinde dış çapı 50 mm ve iç çapı 40 mm olan silindir ile dış çapı 50 mm olan ortasında 40 mm çaplı 10 mm yüksekliğinde yüzeyi bulunan iki ayrı parça olarak tasarlanan bakır potaya dökülmüş ve titreşim verilerek sıkıştırılması sağlanmıştır. İletken tungsten telinden iki katlı bir sarım hazırlanmış ve güç kaynağı ile direnç teli arasındaki elektrik bağlantısı bakır kablo ile yapılmıştır. Pota içindeki karışımın en üstünden açılan oyuğa tungsten direnç teli sıkıştırılmış ve kabloların sabit tutulması için potanın ağzına yanmaz kompozit bir malzeme konulmuştur. Deney düzeneği çelik kasadan yapılmış odada hazırlanmış ve odanın kapısı kapatıldıktan sonra güç kaynağından direnç teline kısa süreli elektrik verilmesiyle açığa çıkan yüksek enerji, şarj harmanının saniyeler içinde reaksiyona başlamasını sağlamıştır. Reaksiyon başladıktan hemen sonra güç kaynağı kapatılmış ve reaksiyon kendiliğinden devam etmiştir. Reaksiyon tamamlanıp pota soğuduktan sonra, bakır potanın alt kısmının suya değdirilip ayrılması sağlanmıştır. Potanın içinde reaksiyon sonucu oluşan metal ve curuf çekiç yardımı ile kırılarak çıkarılmış, soğuduktan sonra tek tek tartımları alınmıştır. SHS deneyinin gerçekleştirildiği deney

düzenegi Şekil 5.2’de verilmiştir. Elde edilen ürünlere kimyasal analiz yapılabilmesi için curuf halkalı değirmende öğütülmüş; metal ise yüzeyindeki oksit tabakasını uzaklaştırmak için yüzeyinden önce taşlanıp daha sonra yüzeyine matkapla talaş kaldırma işlemi uygulanmıştır.



Şekil 5.2 : Deney düzeneği.

5.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışmalarında öncelikli olarak SHS deneyleri sonucunda elde edilen alaşım ve curufların kimyasal analizleri yapılmış, içermiş oldukları % Fe, % Cr, % Ni, % Mo, % Al ve % Si değerleri tespit edilmiştir. Yapılan analiz çalışmalarına göre, elde edilen alaşımlarda hedeflediğimiz Fe, Ni ve Mo değerlerine yaklaşık olarak ulaşılmış olup, alaşımdaki Cr değeri hedeflenen oranın altında kalmıştır. Alaşıma geçen Al miktarı ise istenilmeyen oranda yüksek çıkmıştır. Alaşımdaki Al miktarını azaltmaya yönelik çalışmalara devam edilmiş ve Al’un miktarı azaltılmıştır. Si metali ile yapılan çalışmalarda ise alaşıma geçen Si, Al kadar yüksek çıkmamıştır.

6. DENEY SONUÇLARI VE DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

6.1 SHS Deneylerinin Sonuçları

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi deneylerinde, başlangıç toz karışım ağırlığının farklı oranlarında şarja ilave edilen curuflaştırıcı etkileri, hammadde olarak kullanılan ağırlıkça farklı oranlara sahip NiO'in etkisi, farklı stokiometrilere ilave edilen alümina etkisi, indirgeyici olarak kullanılan metalik alüminyum ve metalik silisyum etkileri olmak üzere dört farklı parametre incelenmiş, sonuçlar ayrı bölümlerde irdelenerek aşağıda sunulmuştur.

6.1.1 Curuflaştırıcı ilavesinin etkisi

Curuflaştırıcı ilavelerinin etkilerinin incelendiği bu deneylerde amacımız metal kazanım verimlerinin artırılmasına yöneliktir. Deneylerde kullanılan başlangıç hammadde miktarları Çizelge 6.1'de ve deneyler sonucunda elde edilen alaşım ve curufların ağırlıkları ile toplam metal kazanım verimleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Farklı curuflaştırıcı ilavelerinin etkisinin incelendiği çalışmalardaki hammadde miktarları.

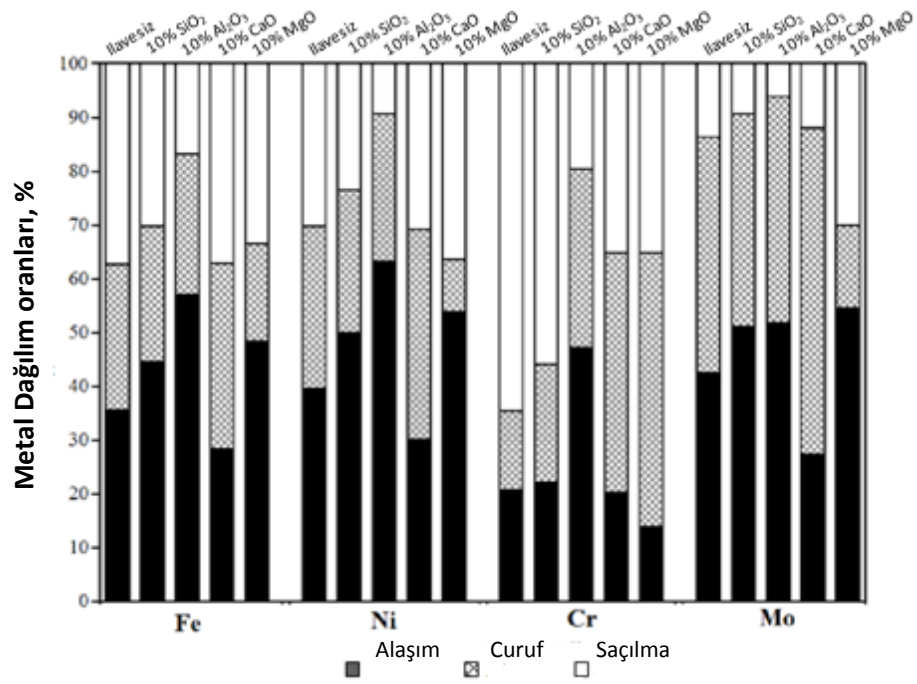
Deney No	Fe ₂ O ₃ , g	NiO, g	Cr ₂ O ₃ , g	MoO ₃ , g	Al, g	Stok. Curuf, %
1	74,6	14,3	21,1	2,9	37,1	İlavesiz
2	78,9	15,2	22,4	3,1	37,1	10 % SiO ₂
3	74,6	14,3	21,1	2,9	37,1	10% CaO
4	74,6	14,3	21,1	2,9	37,1	10% MgO
5	74,6	14,3	21,1	2,9	37,1	10% Al ₂ O ₃
6	74,6	14,3	21,1	2,9	37,1	20% Al ₂ O ₃
7	74,6	14,3	21,1	2,9	37,1	30% Al ₂ O ₃

Çizelge 6.2 : Farklı curuf ilavelerinin ürünler üzerine etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen alaşım ve curuf ağırlıkları ile saçılma ve toplam metal kazanım verimleri.

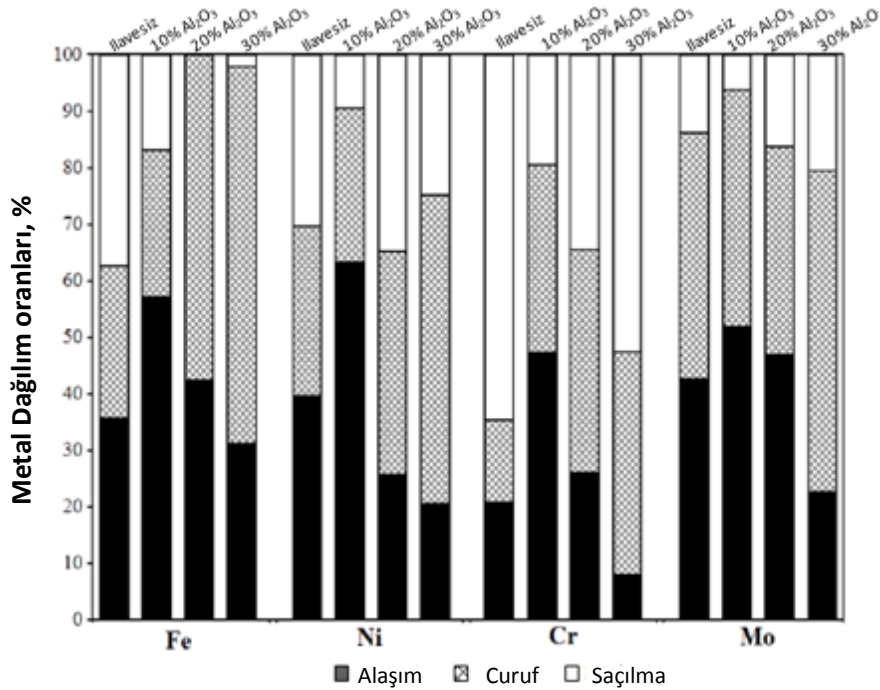
İlave	Metal (g)	Curuf (g)	Saçılma Oranı (%)	Toplam Metal Kazanım Verimi %
İlavesiz	28,3	78,4	28,8	35,3
10 % SiO ₂	34,3	92,0	23,5	42,8
10% CaO	22,8	81,4	36,8	28,4
10% MgO	35,9	97,2	19,9	44,7
10% Al ₂ O ₃	46,6	94,7	14,4	58,1
20% Al ₂ O ₃	34,7	134,9	4,8	43,3
30% Al ₂ O ₃	22,7	156,1	6,5	28,3

Başlangıç hammadde miktarının 150 g seçildiği, ağırlıkça %65 Fe, %14 Ni, %18 Cr ve %3 Mo hedeflenen bileşim için öncelikle, herhangi bir curuf ilavesi yapılmadan ilk deney gerçekleşmiş, bir sonraki deneylerde başlangıç toz karışımının stokiyometrik olarak %10 oranında SiO₂, CaO, Al₂O₃ ve MgO ilaveleri yapılmış ve deneyler sonucunda elde edilen ürün ve saçılmalardaki Fe, Ni, Cr ve Mo oranları Şekil 6.1’de verilmiştir. Başlangıç toz karışımlarına ilave edilen SiO₂, Al₂O₃ ve MgO curuflaştırıcıları ile metal kazanım verimlerinde yükseliş olmasına karşın, CaO curuflaştırıcı ilavesi ile metal kazanım verimi azalış göstermektedir. En yüksek metal kazanım verimi toz karışımının stokiyometrik olarak %10’u kadar Al₂O₃ ilavesi ile %58,1 olarak elde edilmiş olup, bu değerler Fe için %56,98, Ni için %63,01, Cr için %47,05, Mo için %48,19 olarak hesaplanmıştır. %10 Al₂O₃ curuflaştırıcı ilavesi ayrıca diğer ilavelere nazaran en az saçılma oranı vermiş ve adyabatik sıcaklık değerlerinin düşmesi gazlaşma sonucu kayıpların azalmasını sağlamıştır. Fakat bu değerler hedeflerin altında kalmış, bu nedenle farklı stokiyometrik oranlardaki Al₂O₃ ilaveleri ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Toz karışımının %10 oranında curuflaştırıcı CaO ve %30 oranında Al₂O₃ kullanımı ötektik noktanın aşılmasına ve curuf ergime sıcaklığının artmasına neden olmakta ve reaksiyon ürünlerinin temasını azaltarak toplam verimin düşmesine neden olmaktadır. En düşük verimler (%28,4 ve %28,3), bu iki oranda yapılan curuflaştırıcı ilaveleri ile elde edilmiştir.

Şekil 6.1’de başlangıç toz karışımına ilave edilen farklı curuflaştırıcıların Fe, Ni, Cr ve Mo dağılımları üzerindeki etkisini ve Şekil 6.2’de başlangıç toz karışımına farklı oranlarda ilave edilen curuflaştırıcı Al₂O₃’in Fe, Ni, Cr ve Mo dağılımları üzerindeki etkisini görebilirsiniz.



Şekil 6.1 : Başlangıç toz karışımına ilave edilen farklı duruflaştırıcıların Fe, Ni, Cr ve Mo dağılımları üzerindeki etkisi.



Şekil 6.2 : Başlangıç toz karışımına farklı oranlarda ilave edilen curuflaştırıcı Al₂O₃'ün Fe, Ni, Cr ve Mo dağılımları üzerindeki etkisi.

6.1.2 Farklı bileşimlere sahip alaşımlar için hammadde karışımının etkisi

İkinci grup SHS deneylerinde, sonuç alaşım bileşiminde ağırlıkça krom (%18) ve molibden (%3) içeriği sabit tutularak, ağırlıkça nikel ve bunu dengelemek için

ağırlıkça demir oranının değiştiği deneyler gerçekleştirilmiştir. Her deney için stokiometrik Al oranı %100 oranında sabit tutulmuş ve başlangıç karışımının %10 oranında curuflaştırıcı Al_2O_3 ilavesi yapılmıştır. Deneylerde kullanılan başlangıç hammadde miktarları Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3 : Farklı başlangıç oranlarının etkisinin incelendiği alaşımlarda kullanılan hammadde miktarları.

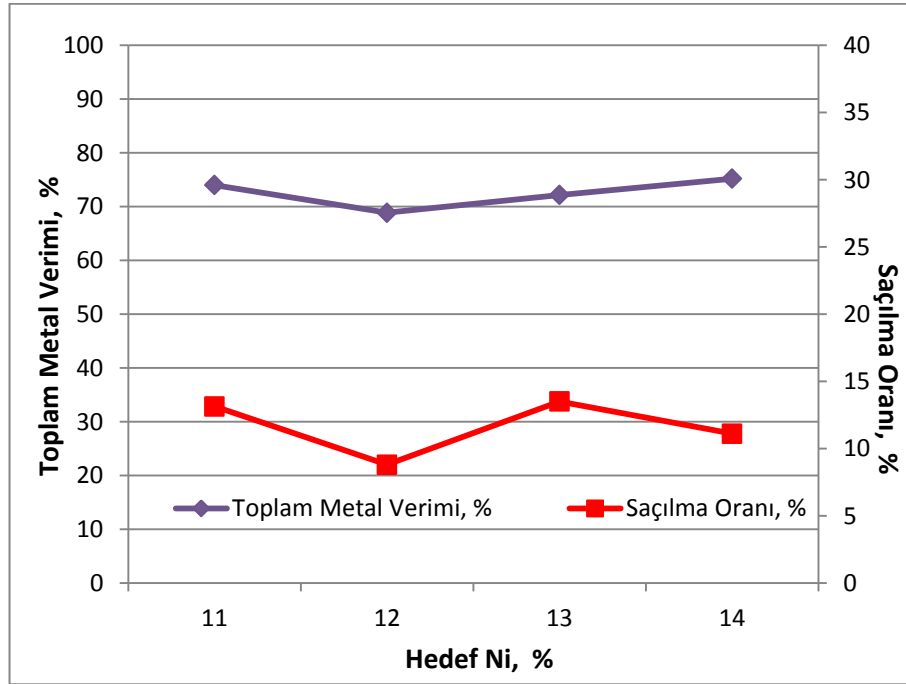
Deney No	Amaçlanan Alaşım Bileşimi, %				Hammadde Miktarları, g				
	Fe	Ni	Cr	Mo	Fe_2O_3	NiO	Cr_2O_3	MoO_3	Al
8	71,0	8,0	18,0	3,0	80,02	8,02	20,73	3,55	37,67
9	70,0	9,0	18,0	3,0	70,04	9,04	20,76	3,55	37,60
10	69,0	10,0	18,0	3,0	78,04	10,07	20,80	3,56	37,52
11	68,0	11,0	18,0	3,0	77,05	11,09	20,84	3,57	37,45
12	67,0	12,0	18,0	3,0	76,04	12,12	20,88	3,57	37,38
13	66,0	13,0	18,0	3,0	75,05	13,15	20,92	3,58	37,30
14	65,0	14,0	18,0	3,0	74,02	14,23	20,95	3,58	37,21

Sonuç alaşımında ağırlıkça %10'un altında Ni hedeflendiği metal kazanım verimlerinde artış, saçılma oranlarında azalış gözlemlenmiştir. Hedeflenen nikel oranı ağırlıkça %10'nun üzerine çıkarıldığında ise metal kazanım verimlerinde çok daha yüksek artışlar gözlemlenmiş ve saçılmalar da yüksek oranda azalmıştır. Ağırlıkça %11 ve %14 nikelin hedef alındığı çalışmalarda; Fe, Ni, Cr ve Mo verimleri en yüksek değerlere ulaşmış olup; Fe, Ni, Mo hedeflenen değerlere yaklaşık sonuçlar verirken, maksimum Cr verimi %54,20 değerinde kalmıştır. Ağırlıkça %14 nikel hedeflenen ve başlangıç karışımının %10 oranında Al_2O_3 kullanıldığı deney, bu deney ile ikinci kez tekrar edilmiş olup, ilk deney grubunda yapılan sonuçlardan çok daha iyi sonuçlar vermiştir. Bunun nedeni, ilk deneyde harmanın iyi karışmamış ve nem oranının yeterince giderilmemiş olması gibi muhtemel sebepler olabilir. Ağırlıkça farklı nikel oranlarının hedeflendiği SHS yöntemiyle üretilen alaşımların metal verimleri ve kayıp oranları kimyasal analiz sonuçlarına göre Çizelge 6.4'te verilmiştir.

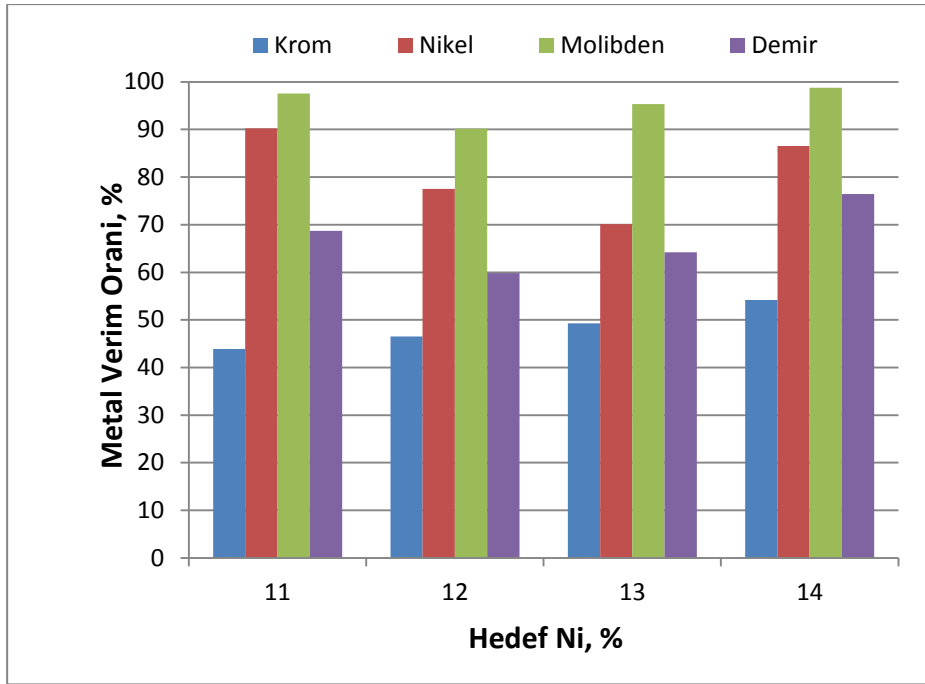
Çizelge 6.4 : Farklı başlangıç oranlarının etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen ürün, saçılma oranı ve toplam metal verimleri.

Deney No	Amaçlanan Alaşım Bileşimi, %				Elde Edilen Ürün, g		Toplam Saçılma Oranı, %	Toplam Metal Kazanım Verimi, %
	Fe	Ni	Cr	Mo	Alaşım	Curuf		
8	71,0	8,0	18,0	3,0	48,3	71,2	24,70	61,27
9	70,0	9,0	18,0	3,0	43,0	70,3	29,50	54,45
10	69,0	10,0	18,0	3,0	26,0	50,0	52,32	32,87
11	68,0	11,0	18,0	3,0	57,1	82,2	13,13	74,00
12	67,0	12,0	18,0	3,0	51,5	97,5	8,80	68,85
13	66,0	13,0	18,0	3,0	57,4	81,8	13,50	72,17
14	65,0	14,0	18,0	3,0	59,9	83,3	11,11	75,20

Ayrıca Şekil 6.3'te alaşım ve curufların kimyasal analiz sonuçlarına göre çizilen ve ağırlıkça farklı bileşimlerde nikel içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları ve bu deneyler sonucunda elde edilen alaşımların içerisindeki Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri Şekil 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6.3 : Ağırlıkça farklı bileşimlerde nikel içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları.



Şekil 6.4 : Ağırlıkça farklı bileşimlerde nikel içeren alaşımların içerisindeki Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri.

6.1.3 Farklı stokiometrilere ilave edilen alümina etkisi

Curuflaştırıcı ilavelerinden en iyi sonuç veren Al_2O_3 ve ağırlıkça %12 Nikel içeren metal verimlerini yükseltmek amacıyla, deneylere ağırlıkça %12 Ni ve farklı oranlarda alümina ilaveleriyle devam edilmiştir. Başlangıç karışımı ağırlıkça %67 Fe, %18 Cr, %12 Ni, %3 Mo içermektedir ve bu karışıma sırasıyla 2,5 g, 5,0 g, 7,5 g ve 10 g alümina ilaveli deneyler yapılmıştır. Başlangıç karışımı sabit tutulup reaksiyonların gerçekleşmesi için yapılan Al miktarı hesaplanmış ve 37,38 g bulunmuştur. Çizelge 6.5'te farklı miktarlarda alümina ilave edildiği deneylerde kullanılan hammaddelerin bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 6.5 : Farklı miktarlardaki alümina ilavelerinin etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan hammadde miktarları.

Deney No	Alümina, g	Fe_2O_3 , g	NiO, g	Cr_2O_3 , g	MoO_3 , g	Al, g
15	2,50	76,04	12,12	20,88	3,57	37,38
16	5,00	76,04	12,12	20,88	3,57	37,38
17	7,50	76,04	12,12	20,88	3,57	37,38
18	10,00	76,04	12,12	20,88	3,57	37,38

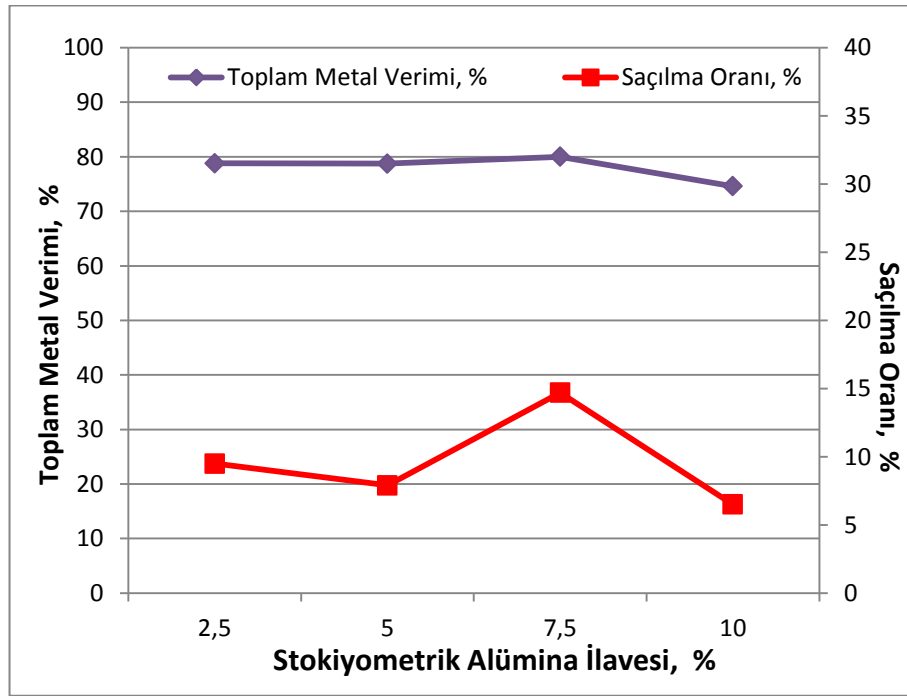
2,5-5,0 g alümina ile yapılan deneylerde toplam metal verimi aynı çıkmış (78,80), 10 g alümina ilavesinde ise bu deney grubunun en düşük toplam metal verimi %74,59 olarak hesaplanmış ve 7,5 g alümina ilavesinde bu deney grubunun en yüksek verimi

olan %80,01 toplam metal verimi ve alaşımda %75,57 Fe, %58,21 Cr, % 93,78 Ni ve %96,07 Mo verimleri elde edilmiştir. Saçılma oranı da %14,70 olarak diğer alümina ilavelerine oranla daha fazla çıkmıştır. Fakat en yüksek krom verimi 5 g alümina ilavesi yapılan deneyde %63,50 olarak hesaplanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen alaşım ve curufların ağırlıkları ile saçılma oranı ve metal kazanım verimleri Çizelge 6.6’da verilmiştir.

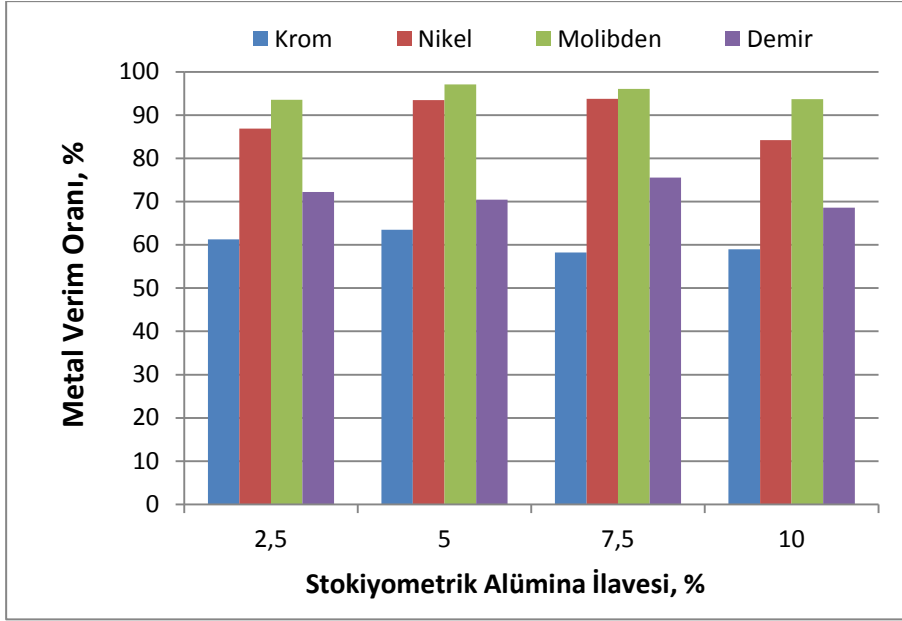
Çizelge 6.6 : Farklı miktarlardaki alümina ilavelerinin ürünler üzerine etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen alaşım ve curuf ağırlıkları ile saçılma ve metal kazanım verimleri.

Deney No	İlave Alümina, g	Metal (g)	Curuf (g)	Saçılma Oranı (%)	Toplam Metal Kazanım Verimi %
15	2,50	62,60	76,50	9,50	78,80
16	5,00	62,50	82,50	7,90	78,75
17	7,50	63,50	74,00	14,70	80,01
18	10,00	59,20	95,00	6,50	74,59

Ayrıca şekil 6.5’te alaşım ve curufların kimyasal analiz sonuçlarına göre çizilen ve başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda alümina içeren alaşımların toplam metal verimleri, saçılma oranları ve bu deneyler sonucunda elde edilen alaşımların içerisindeki Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri Şekil 6.6’da verilmiştir.

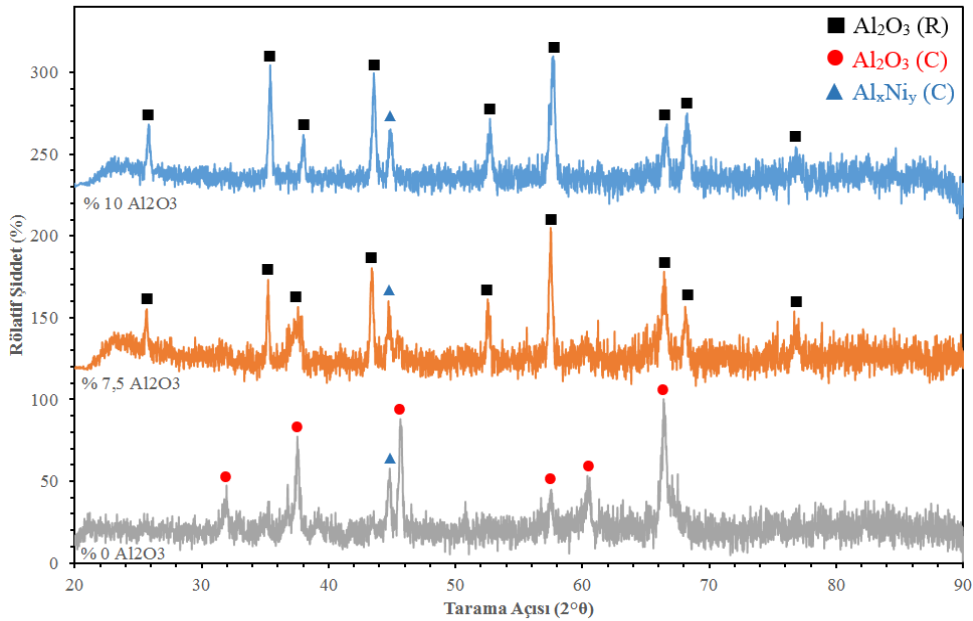


Şekil 6.5 : Başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda alümina içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları.



Şekil 6.6 : Başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda alümina içeren alaşımların içerisindeki Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri.

Başlangıç karışımına farklı miktarlarda ilave edilen Al_2O_3 ilavesinin incelendiği deneyler sonucunda elde edilen SHS curuflarının karşılaştırmalı XRD grafikleri Şekil 6.7’de verilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre curufun ana yapısını Al_2O_3 oluşturmaktadır ve metalik formdaki Al_xNi_y bileşiklerinin varlığı da tespit edilmiştir. Al_2O_3 ilavesi ile curufun ana bileşeni olan Al_2O_3 ’in kristal sisteminin kübik formdan rhombohedral forma dönüştüğü gözlenmektedir.



Şekil 6.7 : Farklı miktarlarda Al_2O_3 ilavesi sonucu elde edilen curufların karşılaştırmalı XRD analiz grafikleri.

6.1.4 Farklı stokiyometrilere ilave edilen Al ve Si'un etkileri

Diğer etkilerin incelendiği çalışmalar sonucunda metal verimlerinin en yüksek çıktığı, ağırlıkça %65 Fe, %14 Ni, %18 Cr ve %3 Mo değerleri ile çalışmalara devam edilmiş ve bu oranlar üzerinde metalik alüminyum ve metalik silisyum etkileri incelenmiştir. Başlangıç miktarları sabit tutulup reaksiyonların gerçekleşmesi için bulunan Al miktarı hesaplanmış ve 37,22 g bulunmuştur. Bu serideki deneylerde stokiyometrik Al miktarı, %100-120 arasında değişen değerlerde kullanılmıştır. Çizelge 6.7'de farklı oranlardaki stokiyometrik alüminyumun ilave edildiği deneylerde kullanılan hammaddelerin bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 6.7 : Stokiyometrik Al etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan hammadde miktarları.

Deney No	Stok. Al, %	Fe ₂ O ₃ , %	NiO, g	Cr ₂ O ₃ , g	MoO ₃ , g	Al, g
19	100	74,04	14,19	20,95	3,5	37,22
20	105	74,04	14,19	20,95	3,5	37,22
21	110	74,04	14,19	20,95	3,5	37,22
22	115	74,04	14,19	20,95	3,5	37,22
23	120	74,04	14,19	20,95	3,5	37,22

Deneyler sonucunda elde edilen alaşım ve curufların ağırlıkları ile saçılma oranı ve metal kazanım verimleri Çizelge 6.8'de verilmiştir.

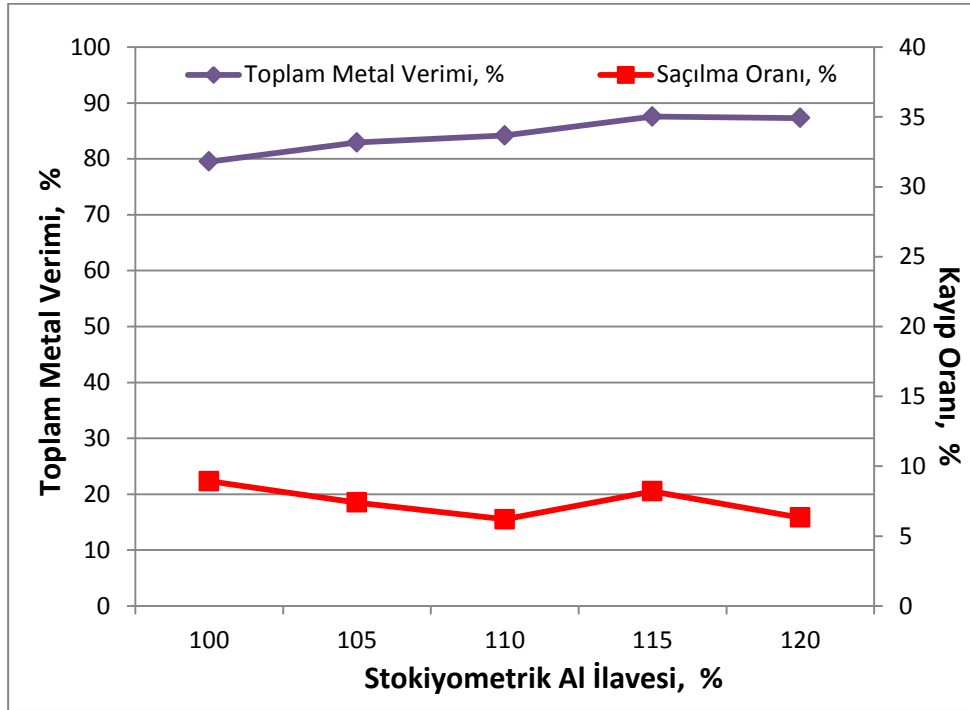
Çizelge 6.8 : Stokiyometrik Al ilavesinin ürünler üzerine etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen alaşım ve curuf ağırlıkları ile saçılma ve metal kazanım verimleri.

Deney No	Stok. Al, %	Metal (g)	Curuf (g)	Saçılma Oranı (%)	Toplam Metal Kazanım Verimi %
19	100	63,30	73,30	8,93	79,53
20	105	66,00	74,50	7,40	82,92
21	110	67,00	77,20	6,20	84,18
22	115	69,70	95,00	8,20	87,57
23	120	69,50	77,70	6,33	87,32

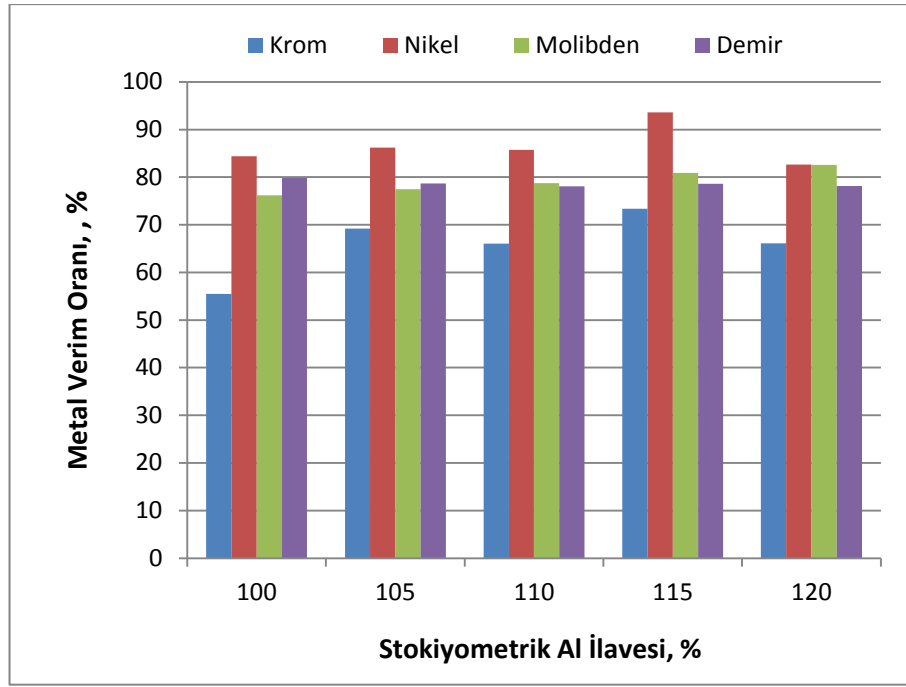
Şarj karışımına ilave edilen metalik Al ilavesi arttıkça, toplam metal kazanım verimlerinde ve alaşımdaki Fe, Ni, Cr ve Mo kazanım verimlerinde yapılan tüm diğer deneylere oranla fark yaratan artışlar ve saçılmayla oluşan kayıplarda ise azalışlar meydana gelmiştir. En yüksek toplam metal verimi %115 stokiyometrik Al ilavesi ile elde edilen %87,57 değeridir ve bu deneyde %78,61 Fe, %73,40 Cr, %93,58 Ni ve %80,92 Mo verimlerine ulaşılmıştır. Ağırlıkça krom miktarı diğer deneylere göre daha yüksek çıkmış fakat hedeflenen değer altında kalmıştır. Ayrıca

stokiyometrik olarak %100 Al ilavesi yapılan deney, bu deney grubunda tekrar edilmiş ve toplam metal verimi ilk yapılan ilavesiz deney grubuna nazaran yükselerek %79,53 olarak hesaplanmış ve Fe, Ni, Cr ve Mo değerleri de yüksek çıkmıştır. Deneyin ikinci kez tekrarında çıkan olumlu sonuçların nedeni, şarj karışımının daha iyi karışmış olması, oksitlerin neminin daha iyi giderilmiş olması ve daha iyi ortam koşullarının sağlanması muhtemel sebeplerdir. Saçılma ile oluşan kayıpların en az olduğu deney stokiyometrik olarak %110 oranında Al ilave edilen deney çalışmasıdır ve saçılma oranı %6,20'dir.

Ayrıca Şekil 6.8'de alaşım ve curufların kimyasal analiz sonuçlarına göre çizilen ve başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda Al içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları ile bu deneyler sonucunda elde edilen alaşımların içerisindeki Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri Şekil 6.9'da verilmiştir.

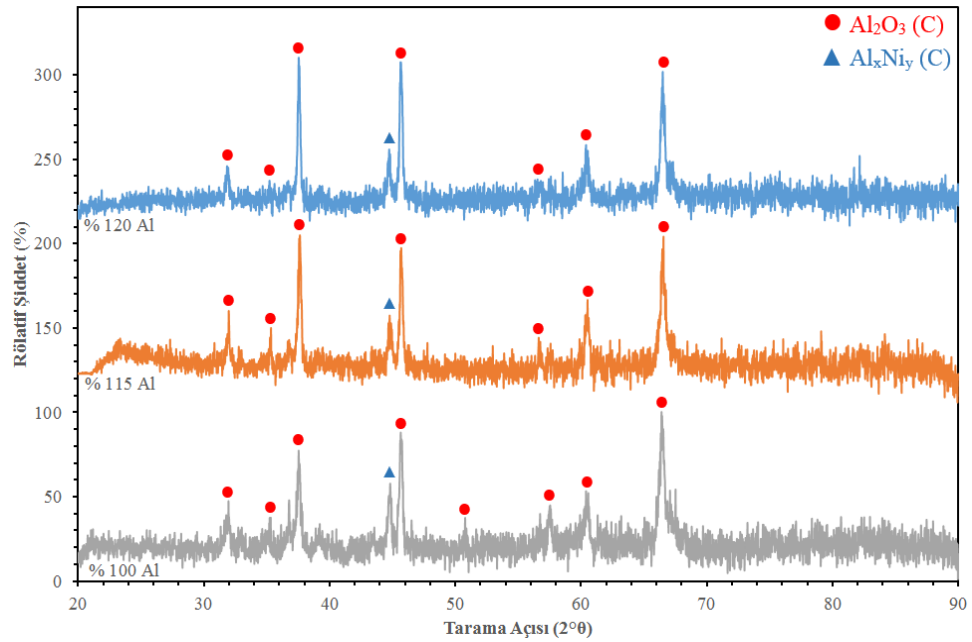


Şekil 6.8 : Başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda Al içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları.



Şekil 6.9 : Başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda Al içeren alaşımların içerisindeki Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri.

Stokiyometrik Al ilavesinin etkilerinin incelendiği deneyler sonucunda elde edilen curufların karşılaştırmalı XRD analiz grafikleri Şekil 6.10’da verilmiştir. Faz analizi sonucunda yapıda Al_2O_3 ve Al_xNi_y metalik oluşumunun varlığı gözlenmiştir. Elde edilen Al_2O_3 fazının kristal yapısı kübik formunda olup yapılan Al ilavesinin artışı ile kristal sistemde herhangi bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 6.10 : Stokiyometrik Al ilavesi etkisinin incelendiği çalışmalar sonucu elde edilen curufların karşılaştırmalı XRD analiz grafikleri.

Yapılan bu deney grubundaki çalışmalarda genel olarak alaşımdaki Fe, Ni ve Mo verimlerine yaklaşık olarak ulaşılmıştır. Cr verimleri de yapılan diğer deneylere nazaran yüksek çıkmasına rağmen, kimyasal analiz sonucu metalde bulunan % Al miktarı istenilen bir sonuç doğurmamaktadır. Bu durum üründe sorun yaratmaktadır. Hedeflenen çalışmalarda redükleyici olarak kullanılan alüminyumun curufa geçmesi ve metale geçişinin engellenmesi ayrıca curufa geçen kromun önlenmesi ve bunun metale kazandırılması gerekmektedir.

Bu nedenle redükleyici olarak metalik alüminyum ve silisyumun beraber kullanılmasıyla deneylere devam edilmiştir. Hedeflenen bileşim ve alüminyum miktarları %100 oranında sabit olmak üzere, alaşıma stokiometrik olarak %5-%10-%15-%20 oranlarında metalik Si ilaveleri yapılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.9’da farklı stokiometrik oranlardaki silisyumun ilave edildiği deneylerde kullanılan hammaddelerin bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 6.9 : Stokiometrik Si etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan hammadde miktarları.

Deney No	Si, %	Fe ₂ O ₃ , g	NiO, g	Cr ₂ O ₃ , g	MoO ₃ , g	Al, g	Si, g
24	5	74,04	14,19	20,95	3,50	37,22	1,86
25	10	74,04	14,19	20,95	3,50	37,22	3,72
26	15	74,04	14,19	20,95	3,50	37,22	5,58
27	20	74,04	14,19	20,95	3,50	37,22	7,44

Deneyler sonucunda elde edilen alaşım ve curufların ağırlıkları ile saçılma oranı ve metal kazanım verimleri Çizelge 6.10’da verilmiştir.

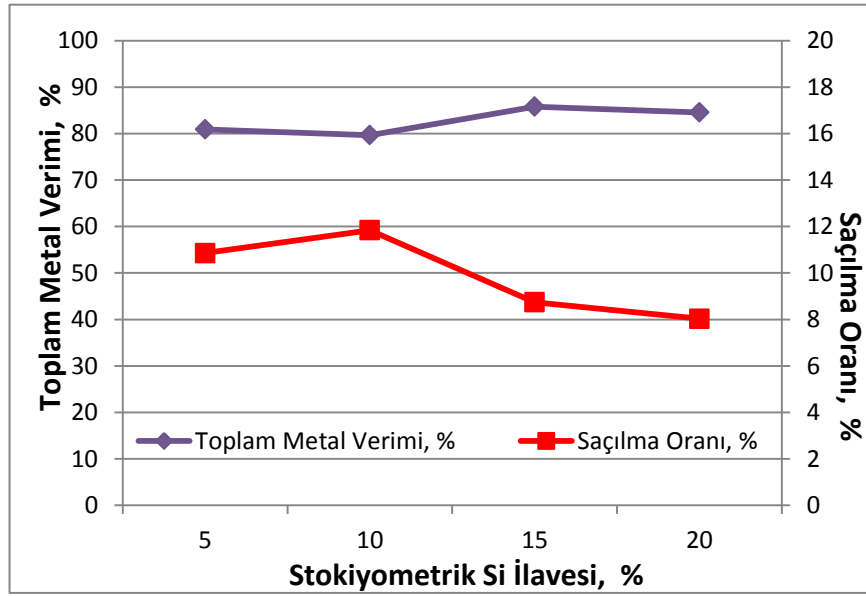
Çizelge 6.10 : Stokiometrik Si ilavesinin ürünler üzerine etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen alaşım ve curuf ağırlıkları ile saçılma ve metal kazanım verimleri.

Deney No	Si, %	Metal (g)	Curuf (g)	Saçılma Oranı (%)	Toplam Metal Kazanım Verimi %
24	5	64,40	71,00	10,86	80,91
25	10	63,40	72,10	11,84	79,66
26	15	68,30	73,70	8,74	85,81
27	20	67,30	77,50	8,03	84,56

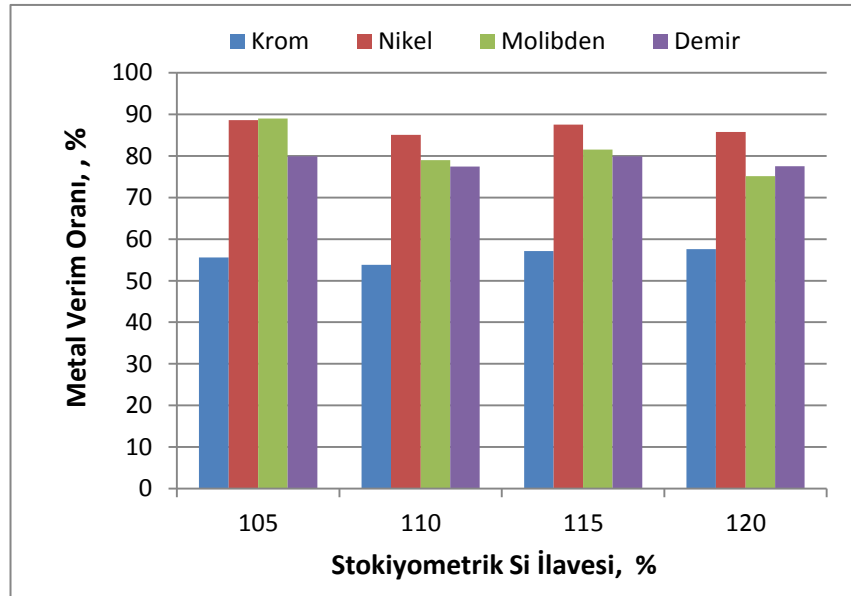
Şarj karışımına metalik Al ve metalik Si’un birlikte ilave edilmesiyle toplam metal verimlerinde az miktarda düşüş meydana gelmiştir. Fe ve Ni verimlerinde kaydadeğer bir değişim olmamış, Cr verimlerinde ise düşüş gerçekleşmiştir. Saçılma nedeni ile oluşan kayıplar ise metalik Al’un tek başına kullanıldığı deneylere göre

daha yüksek çıkmıştır. Bu deney grubundaki en yüksek toplam verim %15 stokiyometrik metalik Si ilavesi ile yapılan deneyde %85,81 çıkmıştır ve %79,87 Fe, %57,15 Cr, %87,53 Ni ve %81,50 Mo verimlerine ulaşılmıştır.

Şekil 6.11’de alaşım ve curufların kimyasal analiz sonuçlarına göre çizilen ve başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda Si içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları ile bu deneyler sonucunda elde edilen alaşımların içerisindeki Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri Şekil 6.12’de verilmiştir.



Şekil 6.11 : Başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda Si içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları.



Şekil 6.12 : Başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda Si içeren alaşımların içerisindeki Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri.

Elde edilen metalde yüksek miktarda alüminyum çıkmasına karşın bir sonraki deney grubunda, başlangıç alaşımına ilave edilen stokiyometrik alüminyum %100'den %90'a düşürülmüştür. Karışıma ilave edilen %90 stokiyometrik Al miktarı sabit tutularak, %10-20-30 değerlerinde stokiyometrik Si ilaveli deneyler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.11'da farklı oranlardaki stokiyometrik silisyumun ilave edildiği deneylerde kullanılan hammaddelerin bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 6.11 : %90 stokiyometrik Al ve %10-20-30 stokiyometrik Si etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan hammadde miktarları.

Deney No	Si, %	Fe ₂ O ₃ , g	NiO, g	Cr ₂ O ₃ , g	MoO ₃ , g	Al, g	Si, g
28	10	74,04	14,19	20,95	3,50	33,50	3,73
29	20	74,04	14,19	20,95	3,50	33,50	7,45
30	30	74,04	14,19	20,95	3,50	33,50	11,17

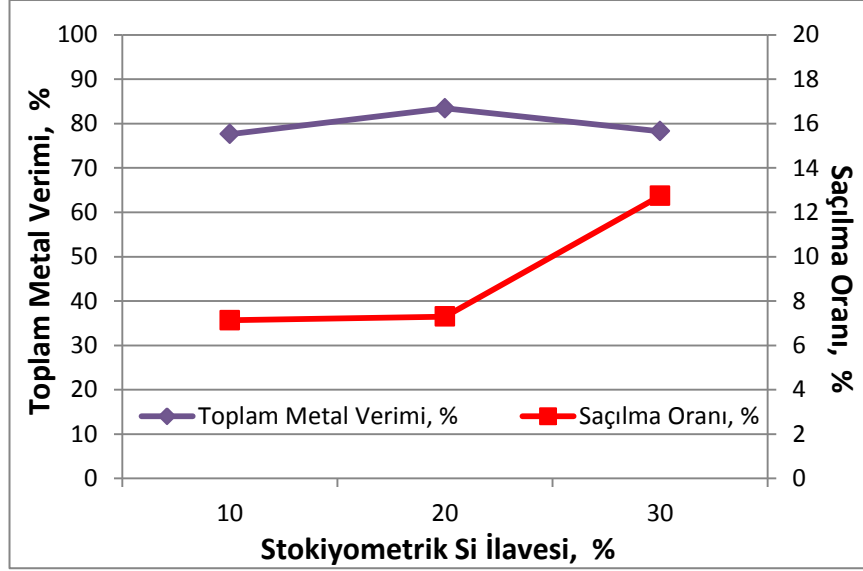
Deneyler sonucunda elde edilen alaşım ve curufların ağırlıkları ile saçılma oranı ve metal kazanım verimleri Çizelge 6.12'da verilmiştir.

Çizelge 6.12 : %90 stokiyometrik Al ve %10-20-30 stokiyometrik Si ilavesinin ürünler üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen alaşım ve curuf ağırlıkları ile saçılma ve metal kazanım verimleri.

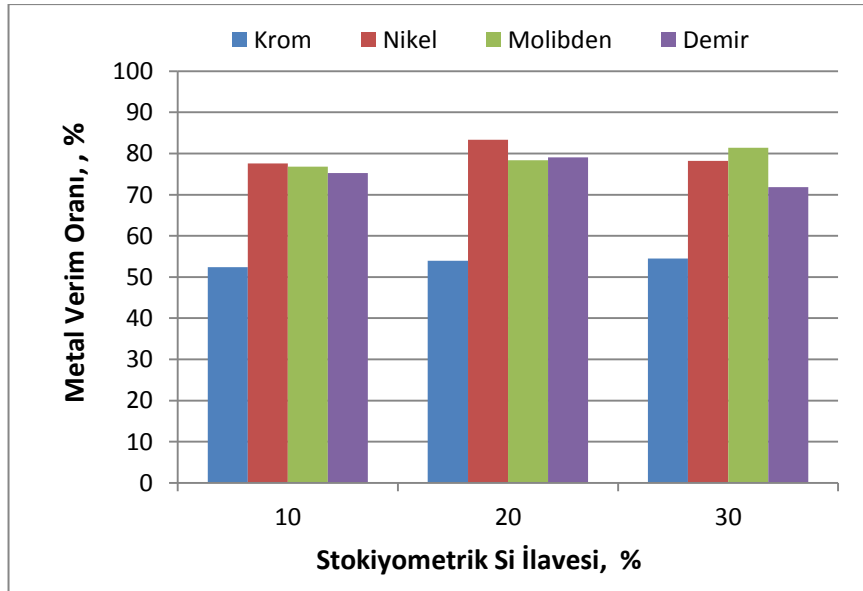
Deney No	Si, %	Metal (g)	Curuf (g)	Saçılma Oranı (%)	Toplam Metal Kazanım Verimi %
28	10	61,80	77,50	7,13	77,64
29	20	66,40	76,00	7,30	83,43
30	30	62,30	75,00	12,74	78,28

Metalde bulunan Al miktarını düşürmeyi amaçlayarak şarj karışımına ilave edilen Al oranının %90'a düşürülmesi ile ve %10-20-30 oranında stokiyometrik Si'un kullanılması ile yapılan çalışmalar metalde bulunan Al miktarının oldukça azalmasını sağlamıştır. %10, %20 ve %30 stokiyometrik Si ilavesi ile yapılan deneylerde elde edilen metallerde sırasıyla %0,90, %2,01 ve %1,72 Al miktarları bulunmuştur. Görüldüğü gibi başlangıç karışımına redükleyici olarak ilave edilen alüminyum miktarının azaltılması, metale geçen alüminyum miktarını büyük ölçüde azaltmıştır. Fakat, farklı stokiyometrilere Al ve Si ilaveleri denediğimiz bu çalışma, artması gereken Cr veriminin yükselmesini tetikleyememiştir. Ayrıca toplam metal kazanım verimlerinde de az miktarda düşüşler gerçekleşmiştir. Bu deney grubundaki en yüksek verim %90 stokiyometrik Al ve %20 stokiyometrik Si ilavesi ile %83,43 ve Fe verimi %79,08, Cr verimi %53,94, Ni verimi %83,37 ve Mo verimi %78,34 olarak elde edilmiştir.

Şekil 6.13’de alaşım ve curufların kimyasal analiz sonuçlarına göre çizilen ve başlangıç karışımına ilave edilen farklı oranlarda Si içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları ile bu deneyler sonucunda elde edilen alaşımların içerisindeki Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri Şekil 6.14’de verilmiştir.



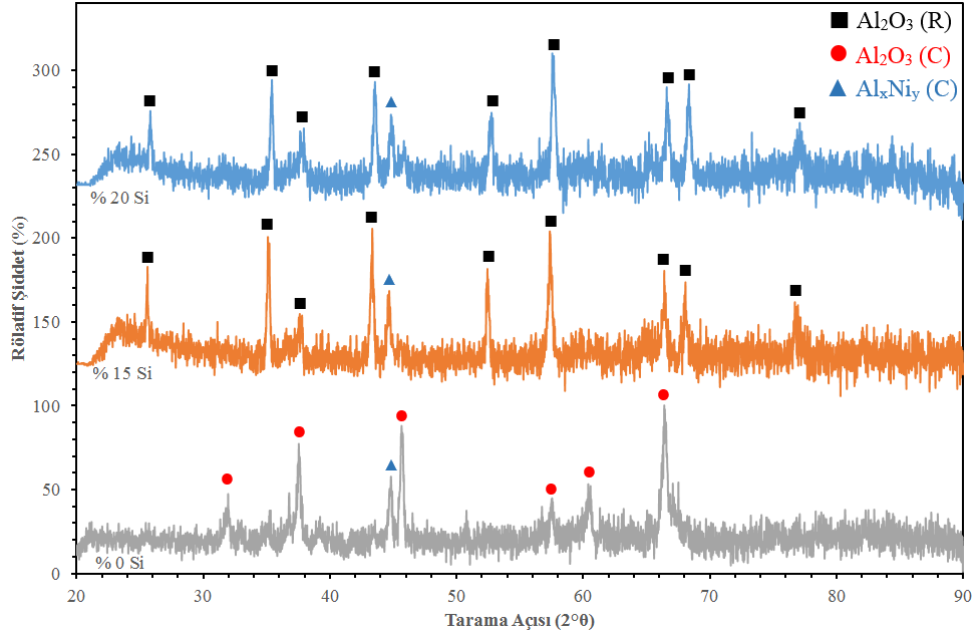
Şekil 6.13 : Başlangıç karışımına ilave edilen %90 stokiyometrik Al ve %10-20-30 stokiyometrik Si içeren alaşımların toplam metal verimleri ve saçılma oranları.



Şekil 6.14 : Başlangıç karışımına ilave edilen %90 stokiyometrik Al ve %10-20-30 stokiyometrik Si içeren alaşımların içerisindeki Fe, Ni, Cr ve Mo yüzdeleri.

Başlangıç hammadde karışımına farklı oranlarda metalik silisyum ilavesi sonucunda elde edilen curufların karşılaştırmalı XRD analiz grafikleri Şekil 6.15’te verilmiştir.

Curuf yapısını oluşturan ana fazların Al_2O_3 ve Al_xNi_y olduğu görünmektedir. Başlangıç karışımına yapılan redükleyici metalik silisyum ilavesi ile curufun ana yapısını oluşturan Al_2O_3 'in kristal düzleminin kübik formdan rhombohedral forma dönmüş olduğu görülmüştür.



Şekil 6.15 : Başlangıç karışımına farklı oranlarda metalik silisyum ilavesi sonucu elde edilen curufların karşılaştırmalı XRD analiz grafikleri.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile molibden içeren demir-krom-nikel bazlı alaşımların üretimi incelenmiştir.
2. Yapılan çalışmalarda hammadde olarak Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , MoO_3 tozları, redükleyici olarak Al ve Si tozları ve curuflaştırıcı ilavesi olarak Al_2O_3 , SiO_2 , MgO ve CaO tozları kullanılıp, farklı karışımlar için toplam metal verimi, Fe-Cr-Ni-Mo metal verimleri ve bu metallerin alaşımdaki konsantrasyonları üzerindeki etkileri araştırılmıştır.
3. SHS deneylerine ilk adım olarak en uygun deney koşullarının belirlenmesi amacıyla FactSage 6.2 termokimyasal veri tabanı programı ile termodinamik simülasyon çalışmaları ile başlanmıştır. Bu veri tabanını kullanarak, adyabatik sıcaklık değerleri, elde edilecek sonuç ürünler ve reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan enerjiler gibi ön bilgilere ulaşılmıştır. Analizi yapılan değerlerin, reaksiyonların kontrollü bir şekilde gerçekleşerek kendiliğinden ilerleyen reaksiyonlara izin verdiği görülmüştür.
3. Curuflaştırıcı ilavesinin incelendiği çalışmalarda, başlangıç toz karışımının %10'u oranında SiO_2 , CaO , Al_2O_3 ve MgO ilaveleri yapılmış, SiO_2 , Al_2O_3 ve MgO ilavelerinin metal ürünü ve metal verimini arttırdığı ve CaO ilavesinin ise oldukça azaltıldığı gözlenmiştir. Curuflaştırıcılar arasında en iyi ürün kazanımı verenin Al_2O_3 olduğu görülmüş ve deneylerin devamında curuflaştırıcı olarak bu oksitin kullanılması uygun bulunmuştur. Curuflaştırıcı olarak Al_2O_3 seçildikten sonra, hammadde harmanına stokiometrik olarak %10-30 Al_2O_3 ilave edilen deneyler yapılmış ve Al_2O_3 miktarı arttıkça metal kazanım verimlerinin azaldığı ortaya çıkmıştır. Curuflaştırıcı ilavesinin incelendiği çalışmada elde edilen en yüksek verim %10 stokiometrik Al_2O_3 ilavesi ile sağlanmıştır.
4. Farklı bileşimlere sahip hammadde karışımının incelendiği çalışmalarda, hedef alaşımdaki krom %18, molibden %3 olarak sabit tutulmuş, nikel oranı %8-14 arasında değiştirilerek Fe miktarı ile denge sağlanmıştır. Nikel bileşiminin değişimiye orantılı sonuçlar elde edilememiştir. Fakat genel olarak, amaçlanan

alaşım bileşiminde nikel oranını azalttıkça elde edilen ürün miktarında ve toplam metal kazanım verimlerinde düşme, toplam kayıp oranlarında ise artma gözlemlenmiştir. En yüksek toplam metal kazanım verimi %75,2 olarak %14 nikel hedef alınan deney sonucunda elde edilmiştir. Fakat alaşımdaki krom metal verimi tatmin edici olmamış, Fe, Ni ve Mo metal verim değerleri daha iyi sonuç vermiştir.

5. Hammadde karışımına farklı stokiyometrilere ilave edilen alümina etkisinin incelendiği çalışmalarda hedef bileşimdeki nikel oranı %12, redükleyici Al %100 olarak sabit tutulmuş ve metal kazanım verimleri incelenmiştir. Başlangıç karışımına ilave edilen Alümina miktarı azaldıkça, metal kazanım verimi düşmüş, bu miktar çok fazla arttıkça yine düşüş gözlemlenmiştir. En yüksek toplam metal verimi 7,5 g alümina ilavesinin yapıldığı çalışmada %80,01 olarak elde edilmiştir. Fakat en yüksek saçılma oranı da bu çalışmada verilmiştir. Bu deney grubunda alaşımdaki Fe, Ni, Mo metal verimleri yüksek çıkmış, kazanılan Cr veriminde önceki deney gruplarına göre artış gözlemlenmesine rağmen, krom verimleri hedef bileşimin altında kalmıştır.

6. Stokiyometrik Al miktarındaki değişimin etkilerinin incelendiği çalışmalarda, reaksiyon için gerekli olan Al miktarının %100-120 değerleri arasında olduğu hammadde karışımları hazırlanmış ve herhangi bir curuflaştırıcı kullanılmamıştır. Toplam metal verimleri ve alaşımdaki Fe, Cr, Ni ve Mo verimleri en yüksek değerlerine bu deney grubunda ulaşmış, Cr verimi oldukça yükselmesine rağmen tam olarak hedef bileşim değerini yakalayamamıştır. Başlangıç karışımına ilave edilen stokiyometrik alüminyum miktarı arttıkça toplam metal kazanım verimlerinde aynı oranda ciddi artışlar ve saçılma oranlarında azalışlar yaşanmıştır. Tüm deney grupları arasında en yüksek toplam metal kazanım verimi başlangıç karışımına %115 stokiyometrik Al ilavesi ile %87,57 olarak elde edilmiştir. Fakat elde edilen ürünlerin kimyasal analizlerine göre metalde bulunan Al miktarı çok yüksek çıkmaktadır. Bu da hedef bileşim değerlerimizde istenen bir sonuç doğurmamaktadır. Teorik olarak, redükleyici amaçlı kullanılan alüminyumun metale geçişinin engellenerek curufa geçmesi ve bununla birlikte curufa geçen kromun da önlenip metale kazandırılması gerekmektedir.

7. Sonuç üründeki Al miktarını azaltmak ve elde edilen alaşımdaki Cr miktarını arttırmak amaçlı olarak başlangıç karışımına toplamda %5-10-15-20 stokiyometrik Si ilaveleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarda toplam metal kazanım verimleri bir

miktar düşmüş, Fe ve Ni metal kazanım verimlerinde önemli bir derecede değişim gerçekleşmemiş fakat Cr verimlerinde düşüş gözlenmiştir. Fakat alaşımda çıkan Al miktarı arzu edilen seviyeye inememiştir.

8. Üretilen üründe ortaya çıkan Al miktarını azaltmak amaçlı başlangıç karışımına stokiyometrik olarak ilave edilen Al miktarı % 90'a düşürülmüş ve bu oran sabit tutularak %10-20-30 oranlarında stokiyometrik Si ilaveleriyle çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sayesinde alaşımdaki Al miktarının düşürülmesi başarılmış fakat Cr verimlerinde yükseliş gözlemlenememiştir. En yüksek toplam metal verimi %90 stokiyometrik Al ve %20 stokiyometrik Si ilaveleri ile %83,43 olarak elde edilmiş ve saçılma oranında %7,30 gibi düşük bir değer elde edilmiştir.

9. Fe, Cr, Ni kazanım verimlerinin artırılması yönelik daha büyük hacimlerde deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar hammadde miktarının artması ile metal kazanım verimlerinin arttığını göstermektedir.

10. Sonuç olarak ellingham diyagramına göre Fe ve Ni tamamen redüklenmeden Cr'un redüklenmediğini; Fe ve Ni redüklendikten sonra Al ile reaksiyona girip aluminat oluşturduğunu söyleyebiliriz. Böylece, hammadde karışımına ne kadar fazla Al ilave edilirse alaşımda o kadar fazla Al olmasının sebebini bu şekilde açıklayabiliriz. Bu nedenle, bu alaşımda krom verimini arttırmak için kromun da redüklenip metale geçmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **PASDER**, *Paslanmaz Çelik Kullanımını Geliştirme ve Yaygınlaştırma Derneği*, <<http://www.pas-der.com>>, alındığı tarih 07.12.2012.
- [2] **Parr J.G., Hanson A.** (1965). The Usefulness of Stainless Steels, *An Introduction to Stainless Steel*, pp. 1-10 American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA.
- [3] **Wright N.R.** (2011). Austenitic Stainless Steel, *Wire Technology Process Engineering and Metallurgy*, Sf. 234. Oxford, UK.
- [4] **Davis, J.R.** (1994). *ASM Specialty Handbook: Stainless Steel*, ASM International, Ohio, USA.
- [5] **T.C Milli Eğitim Bakanlığı**, Alaşımli Çeliklerin Kaynağı, Metal Teknolojisi, MESEP Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirme Projesi, Sf. 4, Ankara 2006.
- [6] **George E.T.**, *Steel Heat Treatment Handbook, Second Edition, Steel Heat Treatment*.
- [7] **Schaeffler A.L.**, Selection of austenitic electrodes for welding dissimilar metals, *Welding Journal*, 26, Res. Suppl., 603s–620s (1947).
- [8] **Heimann W.**, Oppenheim R., Wessling W., Applications, *A Handbook for Materials Research and Engineering*, Volume 2, 382.
- [9] **Gutmanas, E.Y., Gotman, I.** (1999). Dense high-temperature ceramics by thermal explosion underpressure, *Journal of European Ceramic Society*, 19, 2381–2393.
- [10] **Nersisyan, H.H., Lee, J.H. and Won, C.W.** (2005). A study of tungsten nano powder formation by self-propagating high-temperature synthesis, *Combustion and Flame*, 142, 241–248.
- [11] **Cunat P.J.**, 2004. Alloying Elements in Stainless Steel and Other Chromium-Containing Alloys, Euro Inox, International Chromium Development Association, Paris, FR.
- [12] **Steigerwald R.F., Dundas H.J., Redmond J.D. and Davison R.M.**, 1979. The Physical Metallurgy of Fe-Cr-Mo Ferritic Stainless Steel, *The Metallurgical Evolution of Stainless Steel*, pp. 284, American Society for Metals, Metals Park, OH, ABD and The Metals Society, London, UK.
- [13] **Çelik E., Çelik Ö.**, (2008). Ni-Cr Süper Alaşımlarına Molibden Katkısının Mikroyapı, Mekanik Özellik İletkenliğe Etkisinin Araştırılması, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Çüngüş Meslek Yüksek Okulu, Diyarbakır.

- [14] **Hall A. M.**, (1954). Cast Nickel-Chromium Steels, Nickel in Iron and Steel, John Wiley & Sons, INC., NY, USA and Chapman & Hall, LTD., London, UK.
- [15] **Peckner D., Bernstein I.M.**, (1977). Handbook of Stainless Steels, Metallurgy of Stainless Steels, McGraw-Hill, New York, USA, pp. 5-35.
- [16] **Bain E. C., Paxton H. W.**, (1966) Alloying Elements in Steel, Second Edition, pp. 242-245, American Society for Metals, Metals Park, OH, USA.
- [17] **Wright P.N.**, (2011). Wire Technology Process Engineering and Metallurgy, pp. 234, Butterworth-Heinemann, MA, USA.
- [18] **Oğuz B.**, (1985). Nikel ve Yüksek Nikelli Alaşımlar, Karbonlu ve Alaşımlı Çeliklerin Kaynağı, Oerlikon Yayını.
- [19] **Aborn R.H., and Bain E.C.**, Nature of The Nickel-Chromium Rustless Steels, The Metallurgical Evolution of Stainless Steel, pp. 300 American Society for Metals, Metals Park, OH, USA and the Metals Society, London, UK.
- [20] **Davis J.R.**, (1997). Heat Resistant Material, Materials Park, Ohio, ASM International.
- [21] **Pickering F.B.**, (1985). Pyhsical Metallurgical Development of Stainless Steel, Stainless Steel '84, pp. 2-3, The Institute of Metals, London, UK.
- [22] **Mehlmans. K.**, (1991). Pneumatic Steel Making Volume Two: The AOD Process, Iron and Steel Society, PA, USA.
- [23] **Ghosh A.**, (2001). Secondary Steel Making: Principles and Applications, CRC Press, NY, USA.
- [24] **Hasegawa M., Kobayashi Y., Saita Y., and Hoshi F.**, (1985). Production of Stainless Steels by VOD Process at Shunan Works, Secondary Steel Making for Product Improvement, The Institute of Metals, London, UK.
- [25] **Steigerwald R.F., Dundas H.J., Redmond J.D. and Davison R.M.**, (1979). The Physical Metallurgy of Fe-Cr-Mo Ferritic Stainless Steel, The Metallurgical Evolution of Stainless Steel, pp. 284, Amerikan Society for Metals, Metals Park, OH, USA and The Metals Scoiety, London, UK.
- [26] **Mossino P.**, (2004). Some Aspects in Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Ceramics International, Turin, Italy.
- [27] **Munir, Z.A. and Tamburini, U.A.** (1989). Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, Materials Science Reports, Cilt 3, Sayı. 6, Sf. 277–358
- [28] **Khanra, A.K., Pathak, L.C. & Godkhindi, M.M.**, 2007: Double SHS of ZrB₂ powder, *Journal of Materials Processing Technology*, 202, 386-390.
- [29] **Gutmanas, E.Y. and Gotman., I.**, 1999: Dense high-temperature ceramics by thermal explosion under pressure, *Journal of European Ceramic Society*, 19, 2381-2393.

- [30] **B.B Khina**, 2010, Chemistry Research and Applications Series, Combustion Synthesis of Advanced Materials, New York, pg xi.
- [31] **Levashov, E.A., Rogachev, A.S., Yuxhvid, V.I. and Borovinskaya, I.P.**, 1999. *Physico-Chemical and Technological Foundations of Self-Propagation High-Temperature Synthesis*, Binom, Moscow, Russia.
- [32] **Yuxhvid, V.I.**, 1992: Modifications of SHS processes, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 64, No. 7, 977-988.
- [33] **Merzhanov, A.G.**, 1998. *Combustion Processes and Materials Synthesis*, Chernogolovka, Isman. pp.512.
- [34] **Merzhanov, A.G., Sytshev, A.E.**, 1996. SHS Bibliography, in *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 5, 513.
- [35] **Url-1**, <<http://www.ism.ac.ru>>, alındığı tarih 01.02.2013.
- [36] **Pacheco, M.M.**, 2007: “Self-sustained high-temperature reactions-initiation, propagation and synthesis”, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, Netherlands.
- [37] **Merzhanov, A.G.**, “The Chemistry of Self-propagating High-temperature Synthesis”, *J. Mater. Chem.* 14(2004), pp. 1779-1786.
- [38] **Url-1**, <<http://www.ism.ac.ru>>, alındığı tarih 03.02.2013.
- [39] **Merzhanov, A.G.**, “The Chemistry of Self-propagating High-temperature Synthesis”, *J. Mater. Chem.* 14(2004), pp. 1779-1786.
- [40] **Martinez Pacheco M.**, (2007). *Self-Sustained High Temperature Reactions: Initiation, Propagation and Synthesis*, Ipskamp, The Netherlands.
- [41] **Derin B., Demircan U., and Yücel O.**, Producing NiCrAl Alloy by the SHS Method for Use in Thermal Spray Powder Manufacturing, *Met. Mater. Int.*, Vol. 15, No. 2 (2009), pp. 331~336.
- [42] **Pascal C., Marin-Ayral R.M. and Tedenac J. C.**, 2001: “Joining of Nickel Monoaluminade to a Superalloy Substrate by High Pressure Self-Propagating High-Temperature Syhntesis” *Journal of Alloys and Compounds* 337 (2002) pp.221-225.
- [43] **Biswas A., Roy A. K., Gurumurthy K. R., Prabhu N., and Banerjee S.**, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, India; Indian Institue of Technology, Mumbai, India, *Acta Materialia* 50, (2002), pp. 757-773.
- [44] **Güven G.**, 2010: “Metalotermik Yöntemle Ferromolibden üretimindeki Parametrelerin Optimizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, İstanbul.
- [45] **Alkan M., Sönmez S. M., and Derin B., Yücel O.**, “Effect of Initial Composition on Boron Carbide Production by SHS Process Followed by Acid Leaching”, *Solid State Sciences* 14 (2012), pp.1688-1691.
- [46] **FactSage 6.2**, *Thermochemical Software for WindowsTM*. Thermfact Ltd. – GTT Technologies.
- [47] **HSC Chemistry 6.12**, Chemical Simulation and Reaction Software with Extensive Thermochemical Database, Outotec.

EKLER

Çizelge A1: Deneylerdeki girdiler listesi.

Çizelge A2: Deneylerdeki girdiler listesi.

Çizelge B1: Deneylerdeki çıktılar listesi.

Çizelge B2: Deneylerdeki çıktılar listesi.

Çizelge C1: SHS deneyleri sonucu elde edilen alaşımların ağırlıkları ve kimyasal analiz sonuçları.

Çizelge C2: SHS deneyleri sonucu elde edilen curufların ağırlıkları ve kimyasal analiz sonuçları.

EK A

Çizelge A.1 : Deneylerdeki girdiler listesi.

GİRDİLER											
Deney No	Fe ₂ O ₃		NiO		Cr ₂ O ₃		MoO ₃		Al		Diğer İlaveler
	Başlangıç Ağ.	Alaşımında %	Başlangıç Ağ.	Alaşımında %	Başlangıç Ağ.	Alaşımında %	Başlangıç Ağ.	Alaşımında %	Başlangıç Ağ.	Al Stokiyometrisi	
1	74,6	65	14,3	14	21,1	18	2,9	3	37,1	100	İlave yok
2	74,6	65	14,3	14	21,1	18	2,9	3	37,1	100	15 g SiO ₂ (%10)
3	74,6	65	14,3	14	21,1	18	2,9	3	37,1	100	15 g Al ₂ O ₃ (% 10)
4	74,6	65	14,3	14	21,1	18	2,9	3	37,1	100	15 g CaO (% 10)
5	74,6	65	14,3	14	21,1	18	2,9	3	37,1	100	15 g MgO (% 10)
6	74,6	65	14,3	14	21,1	18	2,9	3	37,1	100	30 g Al ₂ O ₃ (% 20)
7	74,6	65	14,3	14	21,1	18	2,9	3	37,1	100	45 g Al ₂ O ₃ (% 30)
8	80,0	71	8,0	8	20,7	18	3,6	3	37,7	100	10 g Al ₂ O ₃
9	79,0	70	9,0	9	20,8	18	3,6	3	37,6	100	10 g Al ₂ O ₃
10	78,0	69	10,1	10	20,8	18	3,6	3	37,5	100	10 g Al ₂ O ₃
11	77,1	68	11,1	11	20,8	18	3,6	3	37,5	100	10 g Al ₂ O ₃
12	76,0	67	12,1	12	20,9	18	3,6	3	37,4	100	10 g Al ₂ O ₃
13	75,1	66	13,2	13	20,9	18	3,6	3	37,3	100	10 g Al ₂ O ₃
14	74,0	65	14,2	14	21,0	18	3,6	3	37,2	100	10 g Al ₂ O ₃
15	76,0	67	12,1	12	20,9	18	3,6	3	37,4	100	3,75 g Al ₂ O ₃ (%2,5)

Çizelge A.2 : Deneylerdeki girdiler listesinin devamı.

GİRDİLER											
Deney No	Fe ₂ O ₃		NiO		Cr ₂ O ₃		MoO ₃		Al		Diğer İlaveler
	Başlangıç Ağ.	Alaşımında %	Başlangıç Ağ.	Alaşımında %	Başlangıç Ağ.	Alaşımında %	Başlangıç Ağ.	Alaşımında %	Başlangıç Ağ.	Al Stokiyometrisi	
16	76,00	67	12,10	12	20,90	18	3,6	3	37,40	100	7,5 g Al ₂ O ₃ (%5)
17	76,00	67	12,10	12	20,90	18	3,6	3	37,40	100	11,25 g Al ₂ O ₃ (%7,5)
18	76,00	67	12,10	12	20,90	18	3,6	3	37,40	100	15 g Al ₂ O ₃ (%10)
19	74,04	65	14,19	14	20,95	18	3,5	3	39,08	105	39,08 g Al (%105 Al)
20	74,04	65	14,19	14	20,95	18	3,5	3	40,94	110	40,94 g Al (%110 Al)
21	74,04	65	14,19	14	20,95	18	3,5	3	42,80	115	42,80 g Al (%115 Al)
22	74,04	65	14,19	14	20,95	18	3,5	3	37,22	100	37,22 g Al (%100 Al)
23	74,04	65	14,19	14	20,95	18	3,5	3	44,66	120	44,66 g Al (%120 Al)
24	74,04	65	14,19	14	20,95	18	3,5	3	37,22	100	1,86 g Si (%100 Al)
25	74,04	65	14,19	14	20,95	18	3,5	3	37,22	100	3,72 g Si (%100 Al)
26	74,04	65	14,19	14	20,95	18	3,5	3	37,22	100	5,58 g Si (%100 Al)
27	74,04	65	14,19	14	20,95	18	3,5	3	37,22	100	7,44 g Si (%100 Al)
28	74,04	65	14,19	14	20,95	18	3,5	3	33,50	90	3,73 gr Si (%90 Al)
29	74,04	65	14,19	14	20,95	18	3,5	3	33,50	90	7,45 g Si (%90 Al)
30	74,04	65	14,19	14	20,95	18	3,5	3	33,50	90	11,17 g Si (%90 Al)

EK B**Çizelge B.1 : Deneylerdeki çıktılar listesi.**

ÇIKTILAR							
Deney No	Metal						Curuf
	Metal Ağ.	Fe, %	Ni, %	Cr, %	Mo, %	Al, %	Curuf Ağ.
1	28,3	65,62	15,69	10,51	2,90	2,50	78,4
2	34,3	67,64	16,35	9,29	2,88	1,53	92,0
3	46,6	63,80	15,24	14,58	2,45	2,03	94,7
4	22,8	64,76	14,78	12,81	2,32	1,87	81,4
5	35,9	70,32	16,82	5,60	2,94	1,70	97,2
6	34,7	69,98	13,95	3,97	2,38	7,53	134,9
7	22,7	68,63	13,91	3,61	2,58	9,19	156,1
8	48,3	63,54	8,25	10,76	2,61	12,26	71,2
9	43,0	61,91	9,67	11,18	2,58	12,62	70,3
10	26,0	62,93	9,37	10,10	2,59	11,63	50,0
11	57,1	64,86	13,76	10,97	4,08	1,70	82,2
12	51,5	61,77	14,33	12,89	4,15	1,65	97,5
13	57,4	58,71	14,03	12,28	4,11	2,24	81,8
14	59,9	66,06	16,11	10,09	3,71	1,41	83,3
15	62,6	61,34	13,21	13,98	3,56	6,30	76,5

Çizelge B.2 : Deneylerdeki çıktılar listesinin devamı.

ÇIKTILAR								
Deney No	Metal							Curuf
	Metal Ağ.	Fe, %	Ni, %	Cr, %	Mo, %	Al, %	Si, %	Curuf Ağ.
16	62,5	59,95	14,23	14,51	3,70	5,09	-	82,5
17	63,5	63,29	14,06	13,09	2,29	4,46	-	74,0
18	59,2	61,63	13,54	14,23	3,76	5,24	-	95,0
19	66,0	61,71	14,56	15,02	2,74	4,28	-	74,5
20	67,0	60,33	14,27	14,12	2,74	6,03	-	77,2
21	69,7	58,40	14,97	15,09	2,71	6,50	-	95,0
22	63,3	65,32	14,87	12,56	2,80	3,19	-	73,3
23	69,5	58,23	13,26	13,63	2,77	11,04	-	77,7
24	64,4	64,27	15,34	12,36	3,22	4,02	0,11	71,0
25	63,4	63,23	14,96	12,16	2,90	7,08	0,11	72,1
26	68,3	60,55	14,29	11,99	2,78	5,54	2,40	73,7
27	67,3	59,63	14,21	12,26	2,60	4,11	3,75	77,5
28	61,8	63,05	14,00	12,25	2,90	0,90	1,12	77,5
29	66,4	61,67	14,00	11,64	2,75	2,01	2,99	76,0
30	62,3	59,69	14,00	12,54	3,04	1,72	4,65	75,0

EK C**Çizelge C.1 : SHS deneyleri sonucu elde edilen alaşımların ağırlıkları ve kimyasal analiz sonuçları.**

Deney No	Metal					
	Alaşım Ağı.	Fe, %	Ni, %	Cr, %	Mo, %	Al, %
1	28,3	65,62	15,69	10,51	2,90	2,50
2	34,3	67,64	16,35	9,29	2,88	1,53
3	46,6	63,80	15,24	14,58	2,45	2,03
4	22,8	64,76	14,78	12,81	2,32	1,87
5	35,9	70,32	16,82	5,60	2,94	1,70
6	34,7	69,98	13,95	3,97	2,38	7,53
7	22,7	68,63	13,91	3,61	2,58	9,19
8	48,3	63,54	8,25	10,76	2,61	12,26
9	43,0	61,91	9,67	11,18	2,58	12,61
10	26,0	62,93	9,37	11,00	2,59	11,632
11	57,1	64,86	13,76	10,97	4,08	1,70
12	51,5	61,77	14,33	12,89	4,15	1,65
13	57,4	58,71	14,03	12,28	3,71	2,24
14	59,9	66,06	16,11	10,09	4,11	1,41
15	62,6	61,34	13,21	13,98	3,56	6,30
16	62,5	59,95	14,23	14,51	3,70	5,09
17	63,5	63,29	14,06	13,09	3,60	4,46
18	59,2	61,63	13,54	14,23	3,76	5,24
19	66,0	61,71	14,56	15,02	2,74	4,28
20	67,0	60,33	14,27	14,12	2,81	6,03
21	69,7	58,40	14,97	15,09	2,71	6,50
22	63,3	65,32	14,87	12,56	3,29	3,19
23	69,5	58,23	13,26	13,63	3,39	11,04
24	64,4	64,27	15,34	12,36	3,98	4,02
25	63,4	63,23	14,96	12,16	2,90	7,08
26	68,3	60,55	14,29	11,99	2,78	5,54
27	67,3	59,63	14,21	12,26	2,60	4,11
28	61,80	63,05	15,52	12,25	2,89	0,89
29	66,40	61,67	15,16	11,64	2,75	2,01
30	62,30	59,69	15,44	12,54	3,04	1,72

Çizelge C.2 : SHS deneyleri sonucu elde edilen curufların ağırlıkları ve kimyasal analiz sonuçları.

Deney No	Curuf					
	Curuf Ağ.	Fe, %	Ni, %	Cr, %	Mo, %	Al, %
1	78,4	17,96	4,33	2,71	1,08	-
2	92,0	14,33	3,24	3,45	0,83	-
3	94,7	14,38	3,24	5,09	0,98	-
4	81,4	22,15	5,41	7,88	1,44	-
5	97,2	9,69	1,12	7,53	0,31	-
6	134,9	10,64	1,28	12,15	0,29	-
7	156,1	10,02	1,28	10,43	0,29	-
8	71,2	9,15	0,46	9,59	0,17	-
9	70,3	11,81	0,51	11,76	0,24	-
10	50,0	12,63	0,87	9,94	0,35	-
15	76,5	13,25	1,18	7,81	0,54	36,10
16	82,5	13,06	1,20	8,41	0,57	46,04
17	74,0	13,24	1,09	8,29	0,49	29,94
18	95,0	14,28	0,79	7,75	0,36	28,84
19	74,5	14,14	1,51	7,89	0,57	42,62
20	77,2	13,37	1,51	7,19	0,60	33,01
21	95,0	14,84	1,70	8,31	0,64	41,66
22	73,3	10,02	1,46	6,86	0,32	33,52
23	77,7	11,05	1,79	6,26	0,39	31,00
24	71,0	8,40	1,39	1,13	0,50	39,71
25	72,1	9,57	1,80	1,11	0,52	30,73
26	73,7	9,48	1,81	2,20	0,51	37,30
27	77,5	9,73	1,85	1,35	0,53	39,06
28	77,5	9,94	1,21	3,53	0,20	30,30
29	76,0	9,96	1,55	5,50	0,22	32,53
30	75,0	9,18	1,37	2,87	0,30	31,93

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Dilek KIRGÖZ

Doğum Yeri ve Tarihi: BANDIRMA / 11.01.1988

Adres: Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İTÜ, 34699, İstanbul, Türkiye

E-Posta: kirgozdilek@gmail.com

Lisans: Anadolu Üniversitesi – Malzeme Bilimi ve Mühendisliği (2006-2011)

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi – Malzeme Mühendisliği (2011-2013)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Kırğöz, D., Alkan, M., Yucel, O., 2013: Production of Molybdenum Containing Iron Based Alloys via Metallothermic Processes. Presentation – TMS, 4th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, March 3-7, 2013 San Antonio, Texas, USA.