

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ (SHS) YÖNTEMİ

1. DENEYİN AMACI

Çeşitli oksitli hammaddelerden yola çıkılarak ve redükleyici olarak Mg, Al, Si gibi metalleri kullanarak, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile çeşitli metal alaşımlarının ve ileri teknoloji seramiklerinin üretilmesi ve üretim parametrelerinin araştırılması.

2. TEORİK BİLGİLER

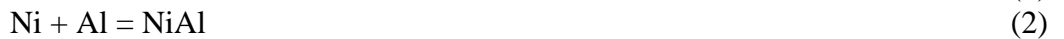
Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi, diğer adı yanma sentezi, ileri teknoloji seramikleri ve intermetalik malzemelerin üretiminde kullanılan basit bir yöntemdir. Yöntemin işleyişi, tetikleme ile aşırı ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden başlaması ve bir dalga şeklinde reaksiyon karışımı üzerinde kendiliğinden ilerlemesi şeklinde olmaktadır. Bu olayların olabilmesi için reaksiyonun kısmen yüksek aktivasyon enerjisi olmalı ve aşırı yüksek ısı üretmelidir [1].

SHS sisteminin prensibini, herhangi bir uygulama için kullanılacak olan malzeme veya inorganik yapının oluşma reaksiyonu sırasında açığa çıkan kimyasal enerjinin en yüksek şekilde uygulanması ve de yüksek verimlerde gerçekleşen teknolojik uygulamaların organize edilmesi oluşturmaktadır. SHS yöntemiyle, reaksiyon esnasında yüksek enerji açığa çıkarabilecek metal-metal, metal-metal dışı ve metal dışı-metal dışı çiftlerinden herhangi birisinden oluşan karışımlar kullanılarak; karbür, borür, nitür, silisit ve oksitli refrakter bileşiklerin; metal hidrürlerin; sülfid, selenit, tellürit gibi bileşiklerin; alüminit, nikelit, germanit gibi intermetalik malzemelerin, süperiletken malzemelerin; korozyon ve aşınma direnci gösteren kaplamaların; katalistlerin ve şekil hafızalı malzemelerin üretilmesi gerçekleştirilmektedir [2].

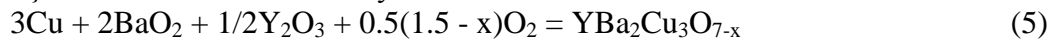
SHS prosesi, geleneksel üretim yöntemlerinden ayırt edilebilecek birçok özellik ile karakterize edilmektedir. Bunlardan bazıları: kimyasal reaksiyon sonucunda açığa çıkan (harici bir ısı kaynağı kullanmadan 800 – 4500 °C arasındaki sıcaklıklarda malzemelerin üretilmesine olanak tanıyan) yüksek ısı, yüksek reaksiyon hızı (0,15 m/s), reaktanların sonuç ürünlerine olan yüksek dönüşüm değerleri ile uçucu safsızlıkların yüksek reaksiyon sıcaklığı ile buharlaşması olarak sayılabilmektedir [2].

SHS sentezinde en temel reaksiyonları şöyle sıralanmıştır.

- Elementlerden sentezleme:



- Karışık oksitlerle metal oksidasyonu:



- Bileşiklerden sentez:

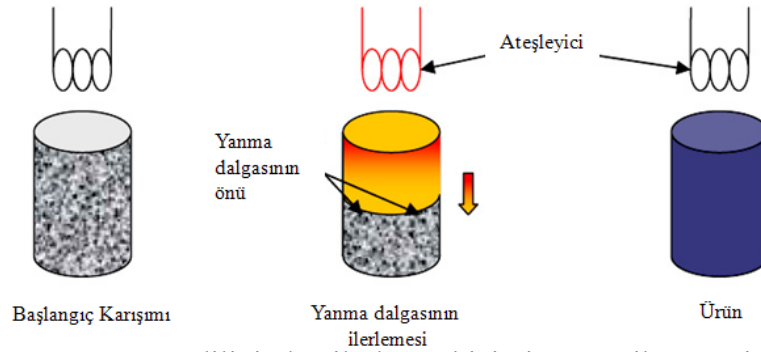
$$\text{PbO} + \text{WO}_3 = \text{PbWO}_4 \quad (8)$$
- Bozulma ürünleriyle elementlerin reaksiyonu:

$$2\text{TiH}_2 + \text{N}_2 = 2\text{TiN} + 2\text{H}_2 \quad (9)$$

$$4\text{Al} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = 4\text{AlN} + \text{NaCl} + 2\text{H}_2 \quad (10)$$
- Termal bozulma:

$$2\text{BH}_3\text{N}_2\text{H}_4 = 2\text{BN} + \text{N}_2 + 7\text{H}_2 \quad (11)$$

SHS yönteminde, başlangıç karışımına verilen az miktarda ancak karışımı tutuşma sıcaklığına ulaştıracak ilk ısı verildikten sonra, reaksiyon artı bir enerjiye ihtiyaç duymaksızın kendiliğinden ilerlemektedir. Her tabakada açığa çıkan ısı, reaksiyona girmemiş bir sonraki karışım tabakasına geçmekte ve bölgenin tutuşması için ilk ısıyı oluşturup sıcaklığı yükseltmektedir. Prosesin şematik gösterimi Şekil 2.1’de mevcuttur. SHS reaksiyonun ön cephesi yanma ürünlerini arkasında bırakırken reaksiyona girmemiş karışıma doğru ilerlemekte ve ısıdan etkilenmiş bölge ile reaksiyon bölgesini ayırmaktadır. Uygulama esnasında üretilen yüksek miktardaki ısı enerjisi, doğrudan reaksiyon hızını etkilemekte; artan hız ile oldukça ekonomik ve yüksek verimli bir üretim olanağı sağlamaktadır [3, 4].



Şekil 2.1. Kendiliğinden ilerleyen biçimin şematik gösterimi

SHS yöntemine benzer başka bir yanma prosesi ise, Termal Patlatma adı verilen bir yöntemdir. Bu yöntemde numune bir fırına yerleştirilir ve numune reaksiyonun başlayacağı tutuşma sıcaklığına kadar ısıtılır (Şekil 2.2). Bu yöntemde amaçlanan, bütün numune hacminin aynı anda reaksiyona girmesini sağlamaktır. Bu uygulamanın Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık yönteminden temel farkı, reaksiyonun bütün hacimde eş zamanlı gerçekleşmesine karşın SHS yönteminde kademe kademe bir ilerlemenin söz konusu olmasıdır [5].

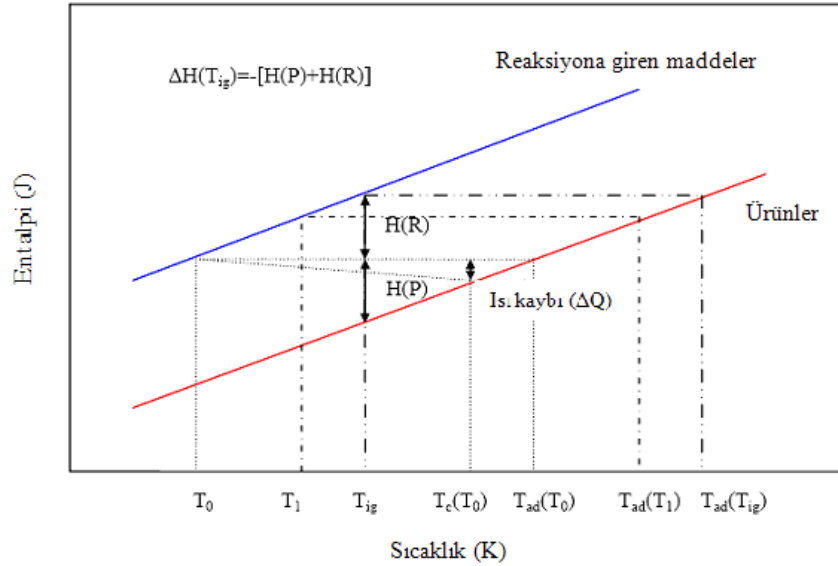


Şekil 2.2. Eşzamanlı yanma biçiminin şematik gösterimi

SHS reaksiyonlarında yanma sıcaklığı, reaksiyona girenler ile ürünler arasındaki entalpi değişimi ile ilgilidir. Söz konusu önemli sıcaklıklar [5]:

- 1) Başlangıç sıcaklığı (T_0): Reaksiyon öncesi başlangıç tozunun sıcaklığıdır.
- 2) Tutuşma sıcaklığı (T_{ig}): Reaksiyonun kinetik karakteristiklerine bağlı olarak değişen spesifik başlama sıcaklığıdır. (Reaksiyon türü gibi; ör: katı-katı, katı-gaz, katı-sıvı, sıvı-gaz reaksiyonları v.s.).
- 3) Adiyabatik sıcaklık (T_{ad}): Adiyabatik şartlar altında çıkılabilen en yüksek sıcaklıktır. Bu değer, termodinamik (ekzotermik durum) ve başlangıç sıcaklığı ile alakalıdır.
- 4) Gerçek yanma sıcaklığı (T_c): Adiyabatik olmayan koşullar altındaki çıkılabilen en yüksek sıcaklıktır ve reaksiyon cephesinde meydana gelen ısı kaybı ile alakalı olduğundan kinetik olarak kontrol edilebilmektedir.

SHS deneyleri sırasında T_0 , T_{ig} ve T_c sıcaklıkları ampirik olarak ölçülmektedir ancak T_{ad} sıcaklığı başlangıç sıcaklığından yararlanılarak termodinamik olarak hesaplanabilmektedir. SHS reaksiyonlarının gerçekleşmesi için T_{ad} değeri ≥ 1527 °C olmalıdır [3]. Proses sırasındaki reaksiyona girenler ile ürünlerin sıcaklıkları ve entalpileri arasındaki ilişki Şekil 2.3' de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Reaksiyon sistemindeki reaksiyona giren maddeler ve ürünler (faz değişimi içermeyen) için Entalpi-Sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi

Tüm koşullar sağlandığında reaksiyon, adiyabatik koşullarda kendiliğinden ilerleyen biçimde gerçekleşiyorsa [5],

- Reaksiyona giren maddelerin T_0 sıcaklığını, T_{ig} sıcaklığına arttırmak için gerekli olan ısının formülasyonu şu şekildedir:

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i C_p(R_i) dT + \sum_{T_0-T_{ig}} n_i L(R_i), \quad (12)$$

- $C_p(R_i)$ ısı kapasitesi
- $L(R_i)$ faz değişiminin gizli ısısı
- T_{ig} sıcaklığından T_{ad} sıcaklığına çıkmak için ürünlerin ihtiyacı olan ısı miktarı ise şu formülle ifade edilmektedir:

$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_0)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig}-T_{ad}(T_0)} n_j L(P_j), \quad (13)$$

- $C_p(P_j)$ ürünlerin ısı kapasitesi
- $L(P_j)$ ürünlerin gizli ısısı

Tutuşma sıcaklığında başlayan reaksiyonun bu şartlar altında reaksiyonun ısısı $\Delta H(T_{ig})$ sembolüyle ifade edilmektedir. Enerji kaynağından belirli bir uzaklıkta, reaksiyona giren karışımda kararlı yanma durumuna ulaşılır. Reaksiyonun ısısı $[\Delta H(T_{ig})]$, karışım içerisindeki diğer tabakaların sıcaklığını T_0 'dan T_{ig} sıcaklığına ulaştırmak amacıyla kullanılır. Isı kaynağının reaksiyona girmeyen katmanlara etkisi yoktur. Bu sebeple bu bölgede reaksiyon ısısı ve reaksiyona girenler ile ürünlerin entalpisi şu bağıntıyla gösterilmektedir [5].

$$\Delta H(T_{ig}) = H(P) + H(R). \quad (14)$$

T_0 sıcaklığından T_{ig} sıcaklığına doğru olan artış $H(R)$ sıfıra doğru yaklaşırken azalmaktadır. Şekil 3'de görüldüğü üzere tüm $\Delta H(T_{ig})$ değerleri adyabatik koşulların bir sonucu olarak ürünler tarafından kullanılabilir. Şekil 3'da da ifade edildiği gibi ön ısıtma daha yüksek sıcaklıklarda yapılırsa adyabatik sıcaklıkta teorik olarak aynı oranda artacaktır. Bu artış kendiliğinden ilerleyen reaksiyonun sağlanabilmesi için adyabatik sıcaklığın gerekli seviyeye gelmesi gerektiğini ampirik olarak kanıtlar niteliktedir. Ancak genellikle reaksiyon adyabatik olmayan koşullarda gerçekleştiğinden, reaksiyon esnasında üretilen ısı yalnızca reaksiyona girmeyen bölgeye [(T_{ig}) sıcaklığı altında olan] doğru dağılmakta, aynı zamanda ısı kaybı olarak çevreye yayılmaktadır [5].

SHS reaksiyonunda elde edilen ısı dalgasının ilerleme hızı ve kararlılığı ile en yüksek yanma sıcaklığı, sistemin termokimyasal özelliklerine olduğu kadar, ısı üretimi ve reaksiyon cephesinden kaynaklanan ısı kaybına da bağlıdır. Reaksiyon sırasında açığa çıkan ısının azalması veya ısı kaybının artması, kararsızlığa sebep olmakta ve ilerleyen ısı dalgasının yavaşlamasına hatta tamamen durmasına bile sebep olabilmektedir [5].

2.1 SHS Teknoloji Çeşitleri

Günümüzde, 30'dan fazla SHS tekniği geliştirilmiş olup hala kullanılmaktadır. Bu teknikler 6 ana kategoriye indirgenmiştir [2]:

- SHS Toz Teknolojisi
- SHS Sinterleme
- SHS Sıcak Şekil Verme
- SHS Metalurjisi (SHS Yüksek Sıcaklık Eriyik Teknolojisi)
- SHS Kaynak
- SHS Gaz ile Kaplama Teknolojisi
-

Bu teknolojiler şu özellikleri ile karakterize edilmektedirler: düşük enerji gereksinimi; basit teknolojik ekipmanlar, yüksek üretim kapasitesi ve ekolojik parametreler; geleneksel üretim teknolojilerine kıyasla azaltılmış proses adımları; aynı işlem kademesinde farklı malzemelerin üretilmesine olanak sağlayan otomasyon sistemlerine uyumluluğu; daha ucuz hammaddeler kullanarak da aynı kalitede ürünlerin üretilmesi; ileri teknoloji ve

ekonomik parametrelere sahip bir çok değerleri malzemelerin üretilebilmesi. Günümüzde 700'ü aşkın birçok inorganik bileşik ve malzeme SHS yöntemi ile üretilmektedir [2].

2.2 SHS Ürünleri

SHS ürünleri, genellikle şu malzemeleri elde etmek için kullanılmaktadır [2]:

- Sert alaşımlar ve aşındırıcılar;
- İleri teknoloji yapısal ve ısıya dirençli seramikler;
- Elektronik endüstrisi için malzemeler, modern süper iletken malzemeler;
- Korozyona dayanıklı koruyucu ve aşınmaya dirençli kaplamalar;
- Kimya endüstrisi için katalizörler;
- Tıp alanında kullanılan şekil hafızalı alaşımlar.

Biswas ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, NiAl intermetaliklerinin SHS yöntemi ile üretilmesi koşullarını araştırmışlardır. SHS yöntemi iki ayrı biçimde uygulanabilmektedir. Bunlardan ilki karışımın bir ucundan hızlı bir ısıtma ile reaksiyonun tetiklenmesi ve diğer uca doğru ısının düz bir dalga şeklinde ilerlemesi şeklinde olurken, ikincisinde sıkıştırılan başlangıç karışımları bir fırın içerisine yerleştirilerek sabit bir hızda reaksiyonun başlangıç sıcaklığına kadar ısıtılır ve reaksiyon karışım boyunca her noktada aynı anda başlama eğilimi gösterir. Termal patlama adı verilen ikinci yöntemin uygulandığı bu çalışmada, Biswas ve arkadaşları Nikel kaynağı olarak tane boyutları farklı üç adet % 99,9 safiyette Ni ile % 99,9 safiyete sahip alüminyum tozunu kullanmışlardır. Transparan silika reaktör içerisinde gerçekleştirilen deneyler, hem vakum altında hem de argon atmosferi altında tekrarlanmış olup, 5-60 °C/dk ısıtma hızı ile sıcaklık artırılmış ve reaksiyonlar kamera ile takip edilmiştir. Çalışma; termocift, optik elektron mikroskobu, SEM, XRD ve porozite analizleri ile geliştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda, yanma davranışının atmosfer koşullarından bağımsız olduğunu ve ısıtma hızıyla doğrudan bağlantılı olduğunu bulmuşlardır. Isıtma hızının etkisinin tanımlanabilmesi için proses modellemesini de çalışma bünyesinde gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucu olarak, Ni-Al intermetaliklerinin üretilmesi sırasında kaba taneli Ni tozları kullanılıyorsa ve ısıtma hızı çok yavaşsa, yanma öncesi katı-hal reaksiyonu hem yüksek verim için hem de tamamlanmayan reaksiyonların oluşmaması için önemli role sahiptir [6, 7].

Pascal ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, NiAl intermetalığının bir süperalaşım altlık malzemesine yüksek basınçlı SHS yöntemi ile kaynaklanması hakkında araştırma yapmışlardır. Eşit mol oranında karıştırılan Ni ve Al tozları 50 MPa basınç altında tek eksenli soğuk preste sıkıştırılmış ve SHS reaksiyonu sonucunda süperalaşım içerisinde bulunacağı parça boyutlarında (25X4X3 mm) elde edilmiştir. Hazırlanan karışım süperalaşım parçası içerisine monte edilmiş, yüksek-sıcaklık ve yüksek-basınç fırınına yerleştirilmiş olup yaklaşık 920 K sıcaklıkta NiAl sentez reaksiyonu başlamış ve sıkıştırılmış toz karışımı boyunca ilerleyerek reaksiyon tamamlanmıştır. Adyabatik koşullar altında, reaksiyonun ısısı nedeni karışımın sıcaklığı hızlı bir şekilde artarak NiAl intermetalığının ergime sıcaklığına ulaşmıştır. Isı transferi sayesinde kısmen çözülmüş olan NiAl bileşiği ile ısıtılan, temasta olan altlık malzemenin yüzeyinde ergimeler meydana gelmiş, ara yüzeyde Alüminyumca zengin nikel bazlı süper alaşımların üretilmesi mümkün olmuştur [8].

Xu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, SHS yöntemi ile üretilmiş Co-bazlı bir süperalaşım olan Stellite 6 (Co-28Cr-4.5W-1.2C) ile hemen hemen aynı bileşime sahip olan ve döküm yöntemi ile üretilen HS111 alaşımlarının mikroyapı karşılaştırmalarını izlemişlerdir. W, Al, Co₃O₄ ve C toz karışımlarını kullanmışlardır. Alaşımı oluşturacak oranlarda tartılarak karıştırılan başlangıç tozları 30 g olarak peletlenmiş ve grafit pota içerisine yerleştirilerek tungsten gaz atı kaynağı kullanılarak tetiklenmiştir. Elde edilen Stellite 6 alaşımı endüstriyel olarak üretilen HS111 alaşımı ile SEM, XRD ve EPMA teknikleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda her iki alaşım mikroyapısında da çok önemli benzerlikler gözlemlenmiştir. Bununla beraber, döküm yoluyla üretilen HS111 alaşımında bulunan karbür yapıları tek bir formda olup eş dağılım göstermiştir [9].

Hunt ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, nano tane boyutuna sahip reaktanların kullanılmasının SHS yöntemi ile nikel aluminat üretimine etkisini araştırmışlardır. Ni ve Al termit reaksiyonunun tetiklenmesi ve yanma davranışlarını Al tane boyutunun bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Nano-boyutlu Ni/Al kompozitlerinin mikron-boyutlu Ni/Al kompozitlerinden olan farkının incelendiği çalışmada, 50 watt gücündeki CO₂ laser kaynağı tetikleyici olarak kullanılmış olup 4,5 mm çapında ve yüksekliğinde olan Ni/Al peletleri üzerine yönlendirilmiş ve tetikleme süresi ve sıcaklıkları tespit edilmiştir. Nano-boyutlu kompozitlerin tetiklenme süresi (0,2 s) mikron boyutlu kompozitlerin süresine (4s) göre çok daha hızlı olmaktadır. Mikroyapı arasındaki en önemli fark ise nano-boyutlu kompozitte gözlemlenip, mikron-boyuttaki kompozitte olmayan Al₂O₃ yapısının içerdiği Whisker oluşumudur. Alüminyumun düşük buharlaşma sıcaklığından kaynaklandığı tahmin edilen bu whisker yapıları, nano-boyutlu kompozitler üzerinde yüksek termal özellikler kazandırır [10].

Chung ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, SHS yöntemiyle üretilen yüksek mukavemet gösteren poroz şekil hafızalı TiNi alaşımının üretilmesine değinilmiştir. Ağırlıkça % 51 Ni içeren TiNi şekil hafızalı alaşımını üretmek için % 99,3 safiyette ve ortalama tane boyutu 45,2 mikron olan Ti tozu ile % 99,5 safiyette ve 33,8 mikron tane boyutunda olan Ni tozları kullanılmış olup, istenen tartım yapıldıktan sonra karışım 12 saat boyunca bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Daha sonra 50-100 MPa arasındaki basınçlarda 50 mm çapa ve 25 mm yüksekliğe sahip silindirik plakalara % 54 porozite içerecek şekilde preslenmiştir. Argon gazı altında 0,1 MPa basınç altında Ti ve C karışımlarının 400 °C'de reaksiyonu ile tetiklenen TiNi karışımı reaksiyon ürünleri boyunca devam ederek tamamlanmıştır. Deney sonucunda hacimce % 52,8 poroz içeren TiNi alaşımı 500 MPa basma kuvvetinde elde edilmiştir [11].

2.3 Metalotermik Redüksiyon

Metalotermik redüksiyon, metal oksit ve diğer bir metal arasında meydana gelen bir yer değiştirme reaksiyonudur ve aşağıdaki şekilde ifade edilir [12];

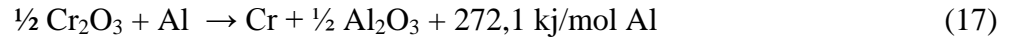


Meydana gelen reaksiyon ekzotermiktir ve açığa çıkan ısı, yoğunluk farkı nedeniyle birbirinden kolayca ayrılabilen curuf ve metal fazlarının ergiyerek oluşması için yeterlidir. Bu reaksiyon Me_{II} metalinin oksijene karşı afinitesinin Me_I metalinkinden çok daha büyük olmasından kaynaklanır ki, bunun termodinamik olarak ifadesi şeklindedir [12].

$$\Delta G_R = \Delta G_{Me_{II}O} - \Delta G_{MeIO} < 0 \quad (16)$$

Metalotermik reaksiyonunun termodinamik potansiyeli (ΔG_R) alçak sıcaklıklarda negatif olsa bile reaksiyon hızları düşüktür. Bu nedenle örneğin oda sıcaklığında oluşan reaksiyonlarda birim zamanda açığa çıkan ısı miktarı sistemin sıcaklığını hissedilebilir bir oranda yükseltebilmek için genellikle yeterli olmamaktadır. Bu nedenle şarjın çok iyi karıştırılması ve reaksiyonun yeterli bir hızda gelişebileceği minimum bir sıcaklığa ısıtılması gereklidir [12].

Bir metal, kendi oksidinden daha negatif değerli serbest enerjiye sahip oksit oluşturan bir element tarafından indirgenebilir. Tüm oksitlerin artan sıcaklıkla kararlılığının azaldığı, ancak bazı oksitlerle, redüksiyon elementleri arasında, artan sıcaklıkla serbest enerji farkı azaldığından redüksiyon zorlaşmaktadır. Bazı önemli metallerin, artan serbest enerji değerlerine göre sıralanışı şöyledir: CaO, MgO, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiO₂, Cr₂O₃, FeO, MoO₃ vs. gösterilen bu oksitlerin her birinin metalik hali, sağdaki oksidi redükler ve bu redükleme reaksiyonu sonrasında ısı açığa çıkar. Redükleyici olarak Ca metali kullanıldığı zaman işlemin adı kalsiyotermik, Mg kullanıldığında magnezyotermik, Al kullanıldığında aluminotermik, Si kullanıldığında Silisyotermik redüksiyon adını alır. Aluminotermik bir reaksiyona aşağıdaki örnek verilebilir [12].



Bir metalotermik reaksiyonda, reaksiyon entalpisi açığa çıkan ısının belirlenerek işlem esnasında metal ve curufun ergitilmesi ve yoğunluk farkları yardımıyla birbirlerinden iyice ayrılmaları için yeterli sıcaklığın oluşup oluşmadığının belirlenmesinde kullanılan önemli bir göstergedir. Reaksiyon entalpisi reaksiyon ürünlerinin moleküler ağırlıklarının toplamına bölünerek şarj veya ürünün gramı başına üretilecek ısı hesaplanabilmektedir. Eğer bu değer 4500 J/g dan daha büyükse reaksiyon patlayıcılardaki kadar şiddetlidir. 2250 J/g dan daha düşük değerlerde ise açığa çıkan ısı ergitme ve metal-curuf ayrımı için yeterli olmamaktadır. 2250 ile 4500 J/g arasındaki ısı değerlerinde ise metalotermik reaksiyon kontrollü ve kendiliğinden devam eden bir seyir gösterir [13-15].

Eğer ısı veren reaksiyon ile yeterli ısı sağlanamıyor ise şarj bir ön ısıtmaya tabi tutulabilir ve/veya reaksiyona CrO₃, KClO₃, NaClO₃ gibi ısı verici maddeler ilave edilebilir. Diğer bir alternatifte, üretim için elektrik ark fırınlarının kullanılmasıdır [13-15].

Başarılı bir aluminotermik proses için, düşük ergime sıcaklığına ve yüksek akışkanlığa sahip bir curuf geliştirmek gereklidir. Bu işlem kireç, flourspar ve kuarsit gibi curuflaştırıcılar kullanılarak sağlanabilir. Kireç ilavesinin faydalı etkisi yüksek alüminalı curuflann liküdü sıcaklığını hızla düşürmesidir. Aşırı curuflaştırıcı ilavelerinde ise bu inert maddeler termal gereksinimi arttırarak reaksiyonun yavaş ilerlemesine ve curuf sıcaklığının artmasına neden olurlar [13-15].

Aluminotermik redüksiyon yüksek reaksiyon hızı ile karakterize edilir ve aluminotermik redüksiyonun hız kontrolü metal oksit ve alüminyumun değişik tane boyutlarından etkilenir. Kaba partiküllü alüminyum içeren şarj, ince partiküllülere nazaran daha düşük reaksiyon hızına sahiptir ve yetersiz metal/curuf ayırımına sebep olur, curuf ve metalin ergime sıcaklıklarına güçlekle ulaşılır. İnce alüminyum taneleri ise kısa bir zaman

periyodunda yüksek sıcaklık piki verirler. Bunun anlamı kısa bir süre sıvı kalan yüksek akışkanlıklı bir curuftur. Bu nedenle bir aluminotermik proses için alüminyumun tane boyutu çok önemli bir parametredir [13-15].

Aluminotermik redüksiyondan sonra herhangi bir işlem görmeden satılan ferroalaşımın için alaşımdaki alüminyum içeriği, çelikte istenmeyen bir empürite olduğundan sınırlıdır. Alaşımda Al/metal oranının artması alaşımda alüminyumun yoğunluğunu düşürür ve curufta kalma şansının yükselmesine sebep olur [13-15].

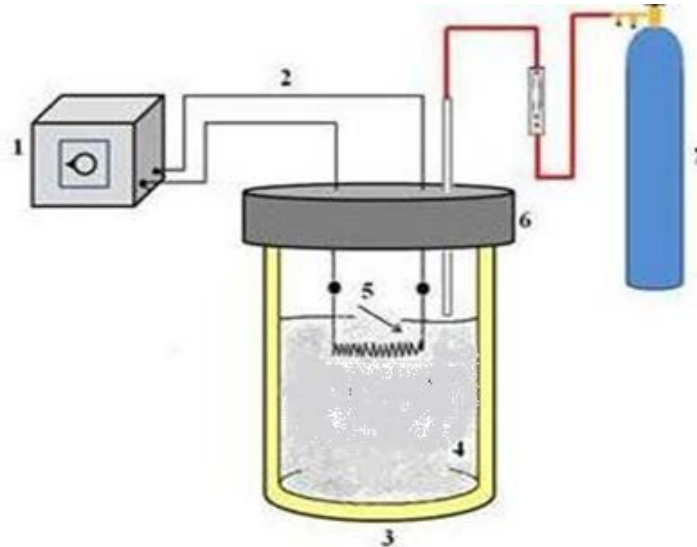
3. KULLANILAN CİHAZ VE MALZEMELER

- Etüv
- Toz Karıştırma Cihazı
- Güç Kaynağı
- Oksitli Hammaddeler (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO_3 , NiO , B_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , vb.)
- Isı düşürücü veya Isı arttırıcı ilaveler (CaO , CaF_2 , C , CrO_3 , $KClO_3$, vb.)
- SHS Potası
- Direnç Teli (Ni-Cr veya W)
- Redükleyici Metal (Mg, Al, FeSi, vb.)

4. DENEYİN YAPILIŞI

Deneylerde kullanılacak olan oksitli hammadde tozları ve redükleyici metaller tartımdan önce yaklaşık 30 dakika süre ile etüvde 100-120 °C sıcaklıkları arasında kurutulur. Daha sonra şarj malzemeleri gerekli oranlarda tartılarak, karıştırma işlemi için bir kaba doldurularak 15-30 dakika arası karıştırılır. Reaksiyonun sürekliliği ve hızı açısından, şarjın homojen olması önemlidir. Bunun için karıştırma çok iyi yapılmalıdır.

Karıştırılan başlangıç malzemesi, daha önce oksit-asetilen alevi ile veya fırında ısıtılmış olan potaya doğrudan şarj edilip, sıkıştırılır. Daha sonra direnç teli başlangıç hammadde karışımı üzerine yerleştirilir ve eğer gerekli ise ısı verici ve tetikleyici toz karışımı ilave edilerek potanın üzeri kapatılır. Bazı reaksiyonlarda atmosfer önleyici inert gazlar sisteme verilebilmektedir. Direnç teline güç kaynağı yardımı ile kısa süreli (2-5 s) güç verilir ve reaksiyon başlatılır. Potanın soğuması tamamlandıktan sonra ürünler pota içerisinden kırılarak çıkarılır.



Şekil 4.1. SHS Deney Düzenliği, (1-Güç Kaynağı, 2-Kablo, 3-SHS potası, 4-Başlangıç toz karışımı, 5-Direnç teli, 6-Pota Kapağı, 7-İnert Gaz)

5. İSTENENLER

1- Aşağıda verilmiş olan reaksiyonların spesifik ısı değerlerini bulup, irdeleyiniz.

No	Reaksiyon	ΔH_{298} , kJ
1	$\text{NaClO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaCl}$	-1757.497
2	$\text{KClO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{KCl}$	-1509.887
3	$\text{NaClO}_3 + 2\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NaCl}$	-1216.077
4	$\text{NaClO}_3 + \text{Cr} \rightarrow \text{CrO}_3 + \text{NaCl}$	-650.920
5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + \text{CaO} \rightarrow 2\text{Cr} + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-558.383
6	$\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 2.667\text{Al} + 1.333\text{CaO} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Cr} + 1.333\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-801.277
7	$\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 2.667\text{Al} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Cr} + 1.333\text{Al}_2\text{O}_3$	-778.660
8	$\text{CrO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-1106.578
9	$\text{CrO}_3 + 2\text{Al} + \text{CaO} \rightarrow \text{Cr} + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-1123.540
10	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-541.421

2- Ferrokrom alaşımı üretimi için 800 gr kromit cevheri (% 55,09 Cr_2O_3 , % 16,79 FeO), 60 gr kromik asit (CrO_3) ve 70 gr sodyumklorat (NaClO_3) kullanılan bir aluminotermik proseste stokiometrik olarak kullanılacak Al metali miktarını hesaplayınız.

3- 2. soruda belirtilen konsantere için kullanılan Al, NaClO_3 ve CrO_3 miktarları aşağıda sırasıyla verilmiş ve aluminotermik deney sonrası alaşımın miktarı ve içersindeki metal oranları belirtilmiştir. Bu tabloya bakarak Cr verimine ve alaşım içersindeki Cr, Al, Fe' e karşılık % stokiometrik Al oranlarını grafiklere aktararak irdeleyiniz.

Konsantre (g)	Al (g)	NaClO_3 (g)	CrO_3 (g)	METAL			
				Toplam	%Cr	%Al	%Fe
800	247	70	60	134	50	0,09	27,72
800	280	70	60	289	51	0,07	24,35
800	296	70	60	291	59	0,25	23,05
800	328	70	60	360	66	1,87	22,19

KAYNAKLAR

- 1- **Weimer, A.W.**, 1997. Thermochemistry and kinetics, in *Carbide, Nitride And Boride Materials Synthesis And Processing*, Chapman & Hall, London, UK, 79-114.
- 2- **Merzhanov, A.G.**, 2002. *Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS)*, ISMAN, Russia.
- 3- **Munir, Z. A., and Tamburini, U. A.**, 1989. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, *Materials Science Reports*, **3** (6), 277-358.
- 4- **Pacheco, M. M.**, 2007. Self-sustained high-temperature reactions-initiation, propagation and synthesis, *Ph.D Thesis*, Delft University of Technology, Netherlands.
- 5- **Campbell, F.C.**, 2006. *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*, Elsevier Ltd., Oxford, UK.

- 6- **Biswas, A., Roy, S.K., Gurumurthy, K.R., Prabhu N. and Banerjee, S.**, 2002. A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode, *Acta Materialia*, **50**, 757–773.
- 7- **Kubaschewski, O., Alcock, C.B. and Spencer, P.J.**, 1993. *Materials Thermochemistry*, 6th ed. Pergamon, Oxford, UK.
- 8- **Pascal, C., Marin-Ayral, R.M. and Te´denac, J.C.**, 2002. Joining of nickel monoaluminide to a superalloy substrate by high pressure self-propagating high-temperature synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, **337**, 221–225.
- 9- **Yangtao, X., Tiandong, X. and Yanling, H.**, 2009. Microstructures comparison of Stellite 6 alloy by self- propagating high-temperature synthesis and cast HS111 alloy, *Rare Metal Materials and Engineering*, **38** (8), 1333–1337.
- 10- **Hunt, E.M., Plantier, K.B. and Pantoya, M.L.**, 2004. Nano-scale reactants in the self-propagating high-temperature synthesis of nickel aluminide, *Acta Materialia*, **52**, 3183–3191.
- 11- **Chung, C.Y., Chu, C.L. and Wang, S.D.**, 2004. Porous TiNi shape memory alloy with high strength fabricated by self-propagating high-temperature synthesis, *Materials Letters*, **58**, 1683– 1686.
- 12- **Bor, F. Y.**, 1989. *Ekstraktif Metalurji Prensipieri II*, İTÜ Matbaası, İstanbul.
- 13- **Yücel, O., Şahin, F.Ç., Tekin, A.**, 1996. The preparation of ferroboron and ferrovanadium by aluminothermic reduction, *High Temperature materials and Processes*, **15** (1-2), 103-109.
- 14- **Yücel, O., Keskin, A.O, Şahin, F.Ç.**, 2000. Manganez alaşımlarının metalotermik yöntemle üretimi, *Proceeding of X. IMMC*, 24-28 May 2000, İstanbul, 109-116.
- 15- **Yücel, O., Özçelebi, A.**, 2000. Reduction smelting of bursa-uludağ tungsten concentrates by the aluminothermic process, *Scandinavian J. of Metallurgy*, **29** (3), 108.

EKLER:

Ellingham Diyagramı

