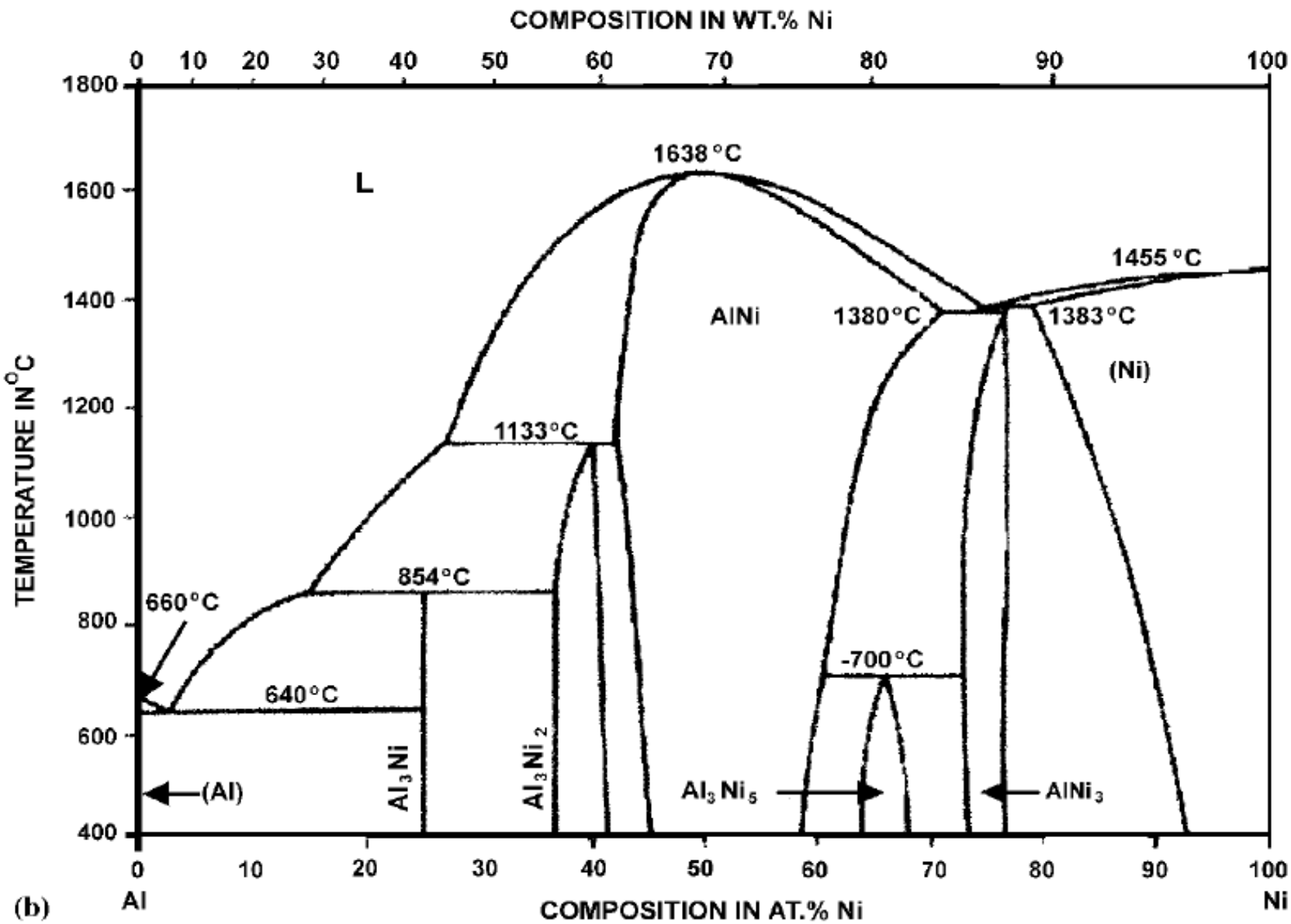
Nikel Alüminidler

Ni-Al ikili faz diyagramında Al_3Ni, Al_3Ni_2, Al_3Ni_5, NiAl, Ni_3Al intermetalik bileşikleri mevcuttur.

Bu intermetalik bileşiklerden nikelce zengin NiAl ve Ni_3Al yüksek sıcaklık uygulamalarına ve kaplama işlemlerine aday malzemeler olarak gösterilmektedir. Bunlar Al-Ni sisteminde en kararlı yapılar olup en yüksek ergime noktasına, oldukça düşük yoğunluğa, iyi mukavemet özelliklerine ve yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksidasyon direncine sahiptirler. Ni_3Al bileşiği yüzey merkezli kübik (YMK) yapının bir türevi olan $L1_2$ kristal yapıya, NiAl ise hacim merkezli kübik (HMK) yapının bir türevi olan B2 yapısına sahiptir. Tabloda NiAl ve Ni_3Al bileşiklerinin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo. NiAl ve Ni_3Al bileşiklerinin bazı fiziksel özellikleri

Özellikler	**Ni_3Al**	**NiAl**
Elektriksel direnç ($10^{-8}\Omega m$)	32.59	8-10
Isıl iletkenlik (W/m.K)	28.85	76
Isıl genleşme katsayısı ($10^{-6}/K^{-1}$)	12.5	13.2
Latis parametresi (nm)	0.357	0.2887
Young modülü (GPa)	169	188
Spesifik ısı (J/g.K)	0.54	0.64
Ergime sıcaklığı (°C)	1395	1682
Bağ yapısı	Kovalent/metalik	Kovalent/metalik



Şekil. Ni-Al ikili faz diyagramı

Ni_3Al: Bu alüminidleri önemli kılan yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direnci ve mükemmel mukavemet özelliğidir.

Ni_3Al, nikel-esaslı süper alaşımlarda ikincil faz olarak bulunur ve en önemli mukavemetlendirici bileşendir.

Ni_3Al tek kristali, kullanım sıcaklığında sünek iken, çok kristalli malzemeler çok küçük plastisiteleriyle gevrek yapı oluştururlar ve tane-sınır kırılmasıyla hasara uğrarlar. Bu etki, tane sınırlarında empürite segregasyonunun olmadığı yüksek saflıktaki malzemelerde gözlenmekte ayrıca ortam şartları da etkili olmaktadır. Tek fazdan ibaret Ni_3Al'un mukavemeti sıcaklık artışıyla düşmez.

Mühendislik akma mukavemeti (%0.2) gösteren intermetalik bileşiklerden biri olan Ni_3Al'un sıcaklık artışına paralel akma gerilmesinde görülen artış, bu fazın tipik bir özelliğidir.

1100°C sıcaklığa kadar oksidasyona ve karbürleyici atmosfere dirençlidir.

Oda sıcaklığı ve 700°C arasında akma mukavemeti artan sıcaklıkla birlikte maksimuma ulaşır ve sıcaklık artışı ile birlikte malzemede normal yumuşama gözlenir.

Bu durum Ni_3Al'un plastik deformasyonunu sınırlayan super latis vida dislokasyonunun mobilitesi ve enerji anizotropisinin sonucudur. Vida dislokasyonları {111} ve {010} düzlemlerinde hareket eder. Enerji açısından {010} düzleminin ikiye bölünmesi tercih edilir çünkü kısmi bölge ile anti faz sınırları arasındaki enerji bu düzlemde daha düşüktür. Bölünen kısımların içindeki dislokasyon anti faz sınır düzleminin dışında yayıldığı için {010} düzlemindeki süper dislokasyon kayamaz (sessile). Diğer yandan yüksek enerjili {111} süper dislokasyonu kayabilir (glissile), çünkü dislokasyonun yayılma bölgesi kayma düzlemine hapsolmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda oksijen içeren ortamlarda yapılan incelemelerde, yüzeyde oluşan koruyucu alüminyum oksit (Al_2O_3) tabakasının taneler arası çatlak oluşumunu yavaşlattığı tespit edilmiştir. Tabakanın yapışması, **Cr** ve oksijene afinitesi olan **Ti, Zr, Hf** ve **nadir toprak** element ilavesiyle geliştirilmektedir.

Ağırlıkça %0,1 B ilavesi yapılarak hem gevreklik problemi giderilebilmekte, hem de oda sıcaklığında yaklaşık % 50 oranında sünekliği iyileştirilerek, Ni_3Al dövme işlemi ile şekillendirilebilecek hale getirilmektedir. Burada, bor tane sınırlarına segrege olarak tane sınır mukavemetini ve dislokasyon oluşumunu artırıp tane sınırlarında karşılıklı kaymayı kolaylaştırmaktadır.

Karbon kimyasal olarak bor'a benzemesine karşılık süneklik üzerindeki etkisi aynı değildir. Fe, Mn, Cr veya Be gibi yer alan elementlerin ilavesi ile sınırlı oranda süneklikte artış sağlanmaktadır.

Bu artış Ni_3Al'un tane sınırlarında karşılıklı daha homojen bir atomik bağlanma ve Ni-Al atomları arasındaki elektronegativite farklılığında düşme sağlanarak başarılmaktadır.

%6-10 oranında Cr ilavesi ile koruyucu kroma (Cr_2O_3) filmi oluşarak süneklik özelliğini iyileştirmektedir.

Ayrıca alüminidler katı-eriyik etkisi ile sertleştirilebilmektedir. Farklı alaşımların 1000 °C ’de Ni_3Al fazında (L_{12}) eriyebilirliği üç grup altında incelenmiştir:

- **birinci grup Si, Ge, Ti, V, Hf** elementleri genelde alüminyum alt kafesine,
- **ikinci grup Cu, Co ve Pt** nikel alt kafes yapısına ve
- **üçüncü grup Fe, Mn ve Cr** elementleri ise her iki alt kafes yapısına yerleşmektedir.

Alt yapıya yerleşmede, atom boyutundan çok elektronik yapı yani elementin periyodik tablodaki yeri yerleşme davranışı üzerinde daha etkili olmaktadır.

Ni_3Al’da katı eriyik oluşumu, atomik boyut uyumsuzluğu ve Ni_3Al-Ni_3X arasındaki oluşum ısı farklılığı ile kontrol edilir. Ni_3Al’un oda sıcaklığında katı-eriyik sertleşmesi, alaşım elementinin yerleşme düzenine, atomik boyut uyumsuzluğuna ve alaşımın stokiometriden uzaklaşma derecesine bağlıdır.

Mukavemet, Al-zengin alaşımlar ve stokiometrik alaşımlar için telaffuz edilmektedir. Mekanik özellikler açısından da ilgi çekici hale gelen alaşımlar en çok korozyona maruz uygulamalarda kullanılmaktadır.

Ayrıca yüksek sıcaklıklarda (>600 °C) aşınma direnci çok yüksektir. Oksidasyon ve karbürizasyon direncinin yüksek olmasından dolayı kavitasyon-erozyon ve aşınma direnci yüksektir. Ni_3Al'un potansiyel uygulama alanları Tabloda gösterilmiştir.

Tablo. Ni_3Al'un Uygulama Alanları.

Çelik
Fırın rulosu ve Döküm rulosu olarak
Radyan yakma tüpleri
Isıl işlem
Karbürleme fırınları için bağlantı elemanları
Isıl işlem fırınları için bağlantı elemanları
Fırın gözü, Radyan yakma tüpleri
Kimyasal
Yüksek sıcaklıklar için reaksiyon kapları
Tüp askıları, Fosfat kalsinasyonu için paletler
Pompa pervaneleri ve Etilen kırıcılar için
Yüksek sülfürlü yanmasında hava brolörleri
Dövme
Dövme kalıpları, Kalıpların kaynaklı tamirinde

NiAl: Ni-Al sisteminde yaklaşık at.% 40 Ni içeriğinden itibaren Hacim Merkezli Kübik yapı esaslı B2 tip kristal yapıya sahip tek faz şeklinde oluşmaya başlar. B2 NiAl'un fiziksel özellikleri yüksek sıcaklık uygulamaları için L12'den daha uygundur.

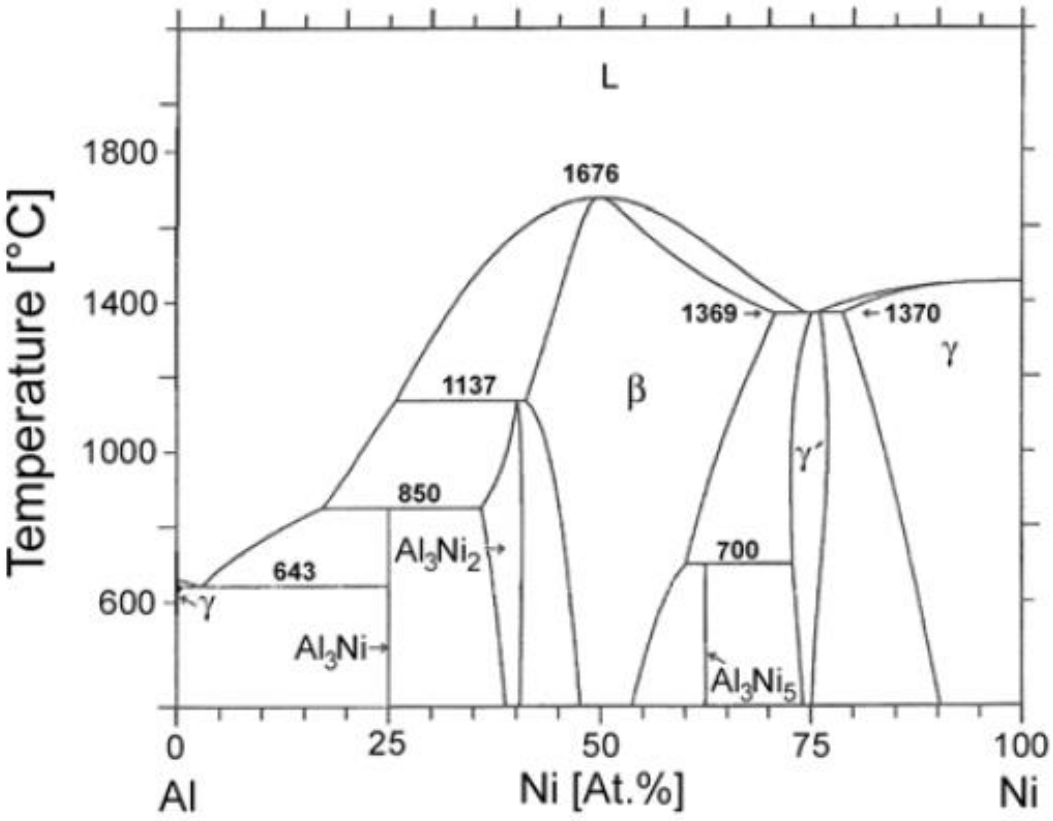
Yüksek ergime noktasına (1638°C) düşük yoğunluk (5.86 gr/cm3) ve daha yüksek Young modülüne (294 GPa) sahiptir.

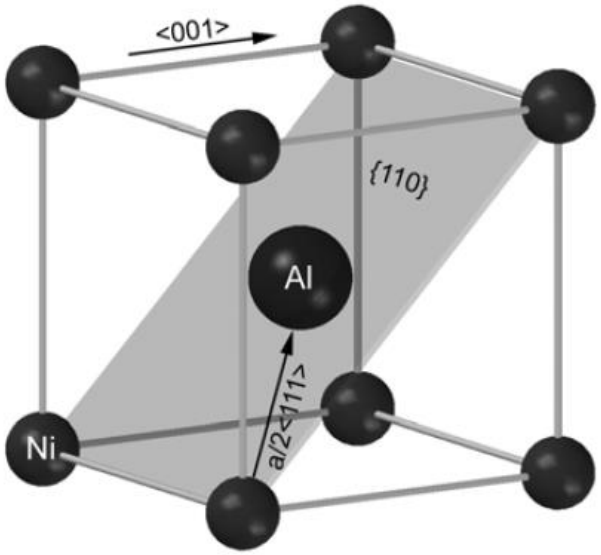
Ayrıca yüksek sıcaklıklarda mükemmel oksidasyon direnci gösterir. Oksidasyon direnci, **yitriyum, Hf ve Zr** refrakter elementlerin alaşım elementi olarak kullanılması ile daha da iyileştirilmektedir.

NiAl'un uygulamalarda kullanımı için iki dezavantajı vardır:

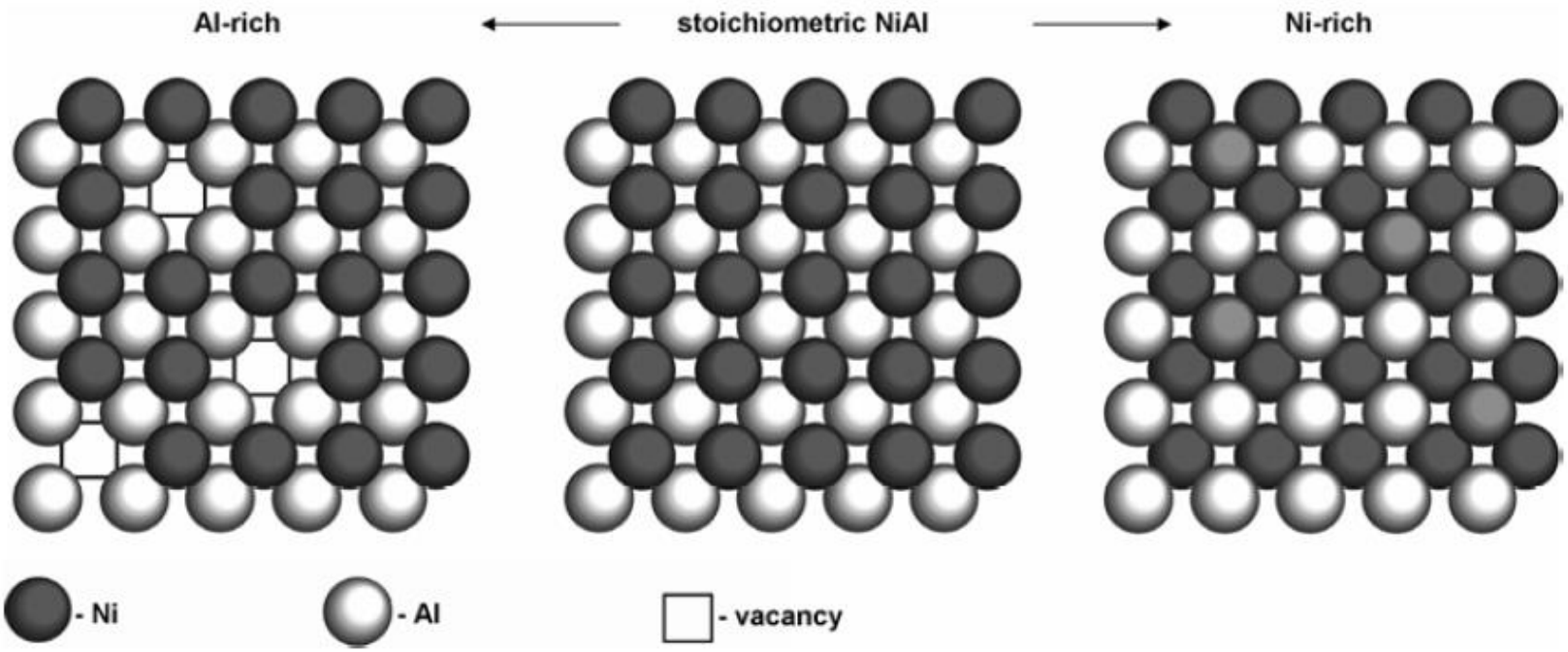
- kullanım sıcaklığında zayıf süneklik ve
- yüksek sıcaklıklarda düşük mukavemet ve sürünme direnci.

NiAl tek kristali basma uygulamalarında oldukça sünek olmasına karşın, tek ve çok kristalli NiAl oda sıcaklığında çekme şartlarında oldukça gevrektir.





Binary Al-Ni phase diagram (a) and B2-ordered unit cell of NiAl. The main slip system is a/2 {110}⟨111⟩.

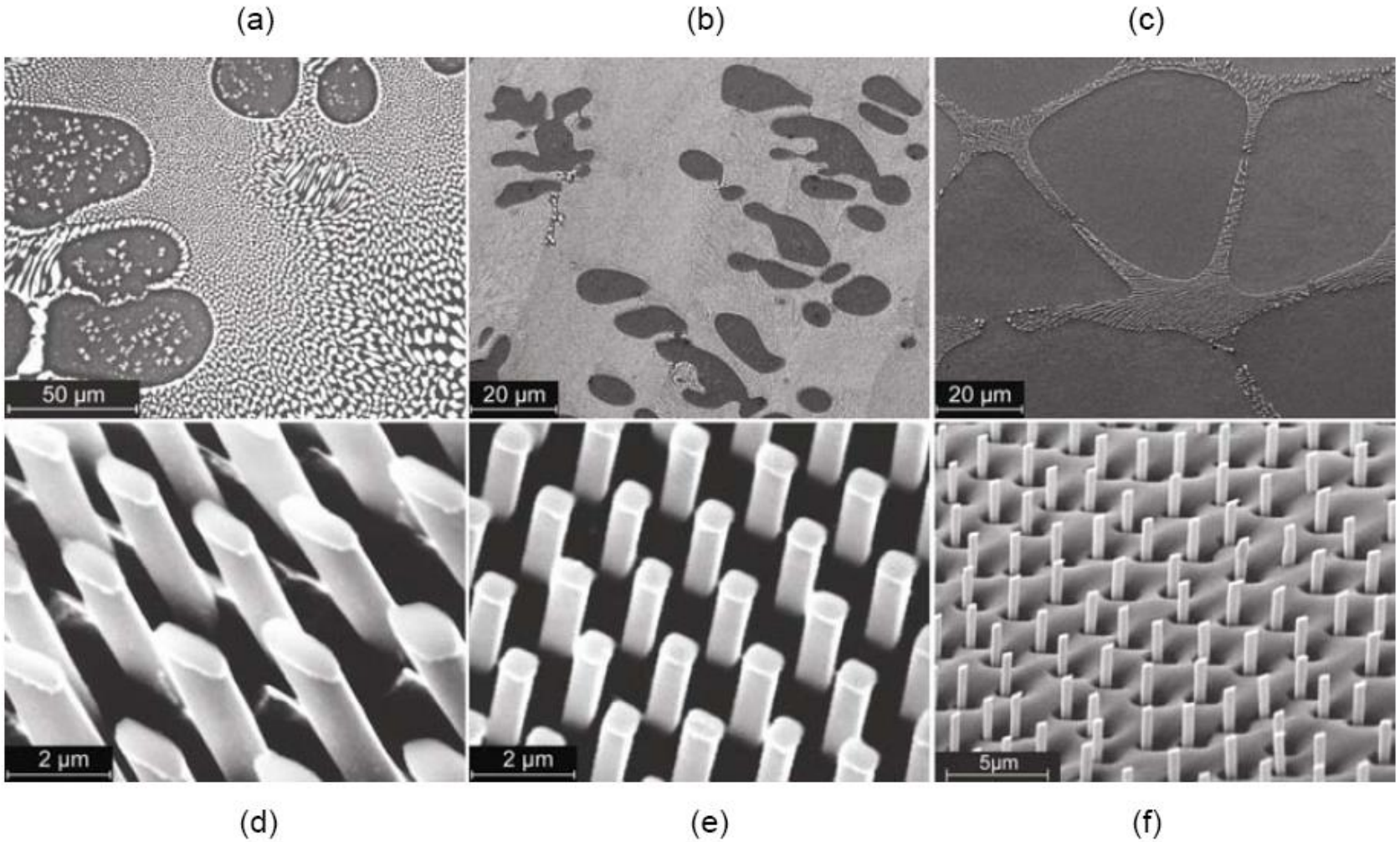


Atomic defect structures of B2-ordered NiAl as a function of the stoichiometry. In Al-rich compositions vacancies are formed in the Ni sublattice, whereas in Ni-rich compositions the Al sublattice is filled with Ni antistructure atoms.

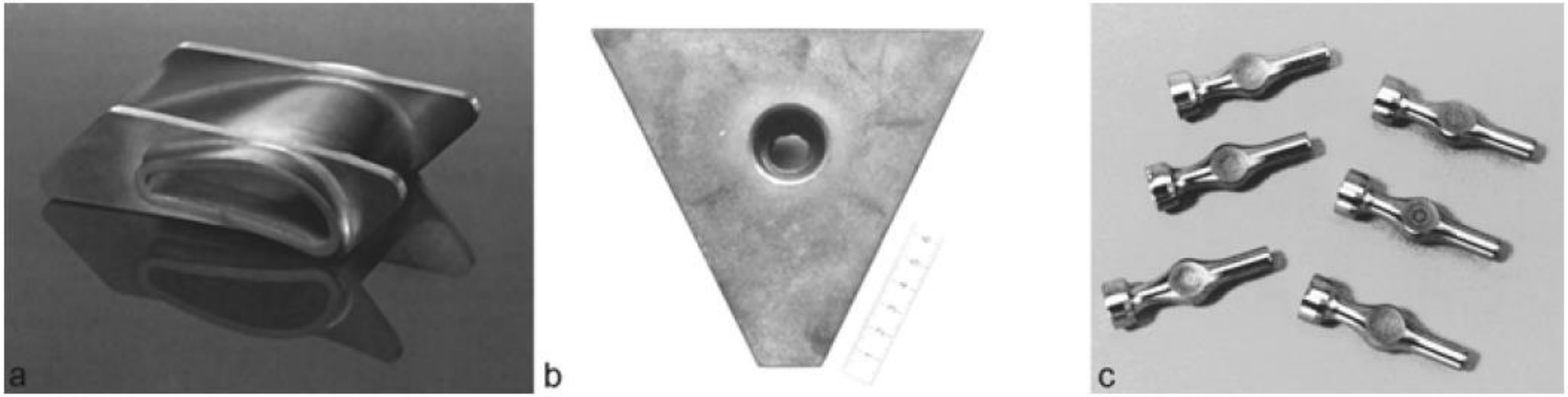
Alüminidlerin 400°C üzerinde sünekliği hızla artar ve 600°C altında oldukça sünektirler. NiAl alaşımlarının darbe mukavemeti daha yüksektir. NiAl tek kristalleri, Ni-esaslı süper alaşımlarla mukayese edilebilir sürünme direncine sahip iken mekanik özellikleri yetersizdir. Yapılan araştırmalarda tek kristallerin darbe mukavemetinin gaz türbin pervaneleri için yetersiz olduğu fakat sabit parçalarda örneğin, vanalarda ve yanma contalarında kullanım için yeterli olduğu tespit edilmiştir.

NiAl ;

- gaz türbin donanımlarında kullanılmaktadır.
- termal bariyer kaplama olarak,
- yarı iletkenlerde,
- otomotiv turbo şarjlarında,
- yüksek sıcaklık kalıplarında,
- fırın sabitleyicilerde,
- ısıtma fırınlarındaki merdanelerde,
- Hidro-türbinlerinde,
- kesici takımlarda,
- pistonlarda, ve
- gıda, plastik, kimya veya ilaç endüstrisi için ikiz vida sürücülerinde kullanılmaktadır.



SEM-images showing microstructures of hypo-eutectic NiAl-Cr27 (a)NiAl-Mo8 (b), and NiAl-Re1 (c) alloys in the as-cast condition as well as of unidirectionally solidified NiAl-Cr34 (d), NiAl-Mo9.5 (e), and NiAl-R1.25 eutectics (f).



Components made of NiAl-Cr based alloys. Via Metal Injection Molding (MIM) powder-metallurgically processed stator blade in hybrid construction for gas turbines (a).Precision cast thermal tile for linings of combustion chambers in gas turbines (b). NiAl-Cr27 injection pins for fuel injectors in Diesel combustion engines processed by MIM (c).

Üretim Yöntemleri

Metaller arası bileşiklerin üretimi için çeşitli üretim yöntemleri denenmiştir.

- Ergitme ve döküm,
- Alaşım tozlarının kullanıldığı toz metalurjisi,
- Saf orijinal malzemeli reaktif sinterleme (Ni_3Al üretiminde saf Al ve Ni tozları) ve
- Yanma sentezi bunların başlıcalarıdır.

Ergitme metodu: Ergitme metodunda, metallerarası bileşik ingotların üretimi için;

- vakum indüksiyon ergitme,
- argon indüksiyon ergitme,
- plazma ergitme ve
- elektron ışın ergitme

gibi pek çok metod kullanılmaktadır.

Bununla birlikte, dökümlerin yüksek sıcaklıklarda şekillendirilmesinde potadan empüritelerin bulaşması ile oluşan kompozisyon değişiklikleri ve ergitme işlemi esnasında oluşan buhar kaybı problem oluşturmaktadır.

Toz metalurjisi kompleks şekilli metaller arası bileşiklerin üretimi için ideal olmakla birlikte alaşımlı toz kullanıldığında verimliliği düşmektedir.

Diğer yandan reaktif sinterleme ile saf orijinal malzemeler kullanıldığı zaman yüksek yoğunluklu malzemeler kolayca elde edilebilmekte ama son işlem olarak HIP gibi işlem gerekli olmaktadır.

Böylece yeni ürünlerin yoğunluğu orijinal malzemelerden daha düşük olmakta ve proses esnasında oluşan porozitelerin boyutu artmaktadır. Bu durum porozitelerdeki mevcut gaz ve sıvı ürünlerin uzaklaşamamasından kaynaklanmaktadır .

Yanma sentezi

Yanma sentezi (reaktif sentez veya yüksek sıcaklıkta kendi kendine yayılma sentezi (SHS, self propagating high temperature synthesis) olarak literatürde farklı şekilde ifade edilir).

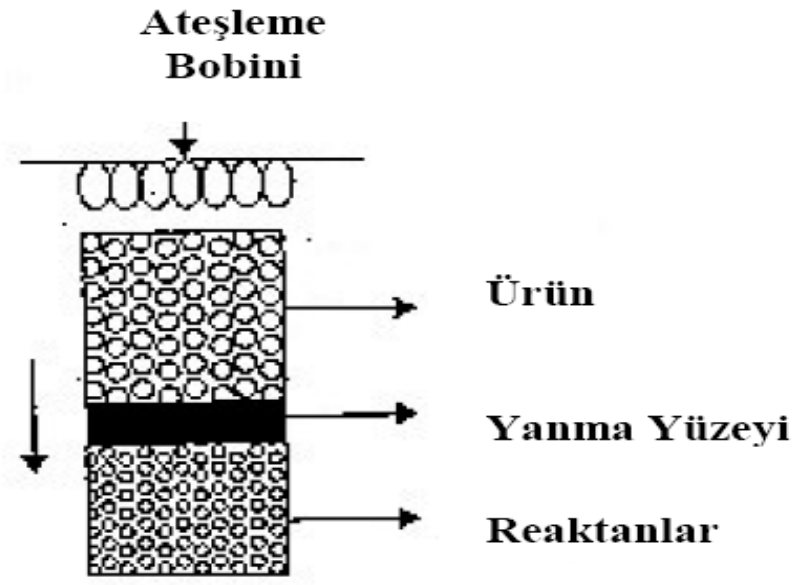
1940'ların sonu 1950'lerin başından beri $MoSi_2$ ve WC gibi ileri seramik ve metaller arası bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Böylece yüksek enerji randımanına sahip yüksek verimlilikte, son şekle yakın boyutlarda numuneler elde edilmektedir.

Basitçe ifade edilirse, yanma sentezi elementel veya alt bileşiklerden, kompozit veya bileşiklerin elde edilmesidir:

$xA+yB \rightarrow AxBy$ veya $ABy+ xC \rightarrow ACx+yB$

Reaksiyonun itici gücü oluşan bileşiğin, karışımının oluşturduğu negatif ısıdır. Isı açığa çıkmasının sonucunda, reaksiyon reaktanların tamamına yayılır ve devam eder. Numune boyunca ilerleyen reaksiyon sonucu reaktanlar son ürüne dönüşür.

Yanma sentez prosesi şematik olarak Şekilde gösterilmiştir. Yanma sentezi ile üretilen ürünler genel olarak porozitelidir. Porozite pek çok faktörden kaynaklanabilir; Kirkendall ve Frenkel etkisi, gaz oluşumu, molar hacim değişimleri veya başlangıç porozitesi. Reaktif sinterlemenin en önemli faydası elementel tozlardan direkt olarak yoğun metaller arası ve seramik bileşikler, alaşımlar veya kompozit malzemeler elde edilmesidir.



Yanma sentezi ile elde edilen ürünlerdeki porozite oluşumu reaktif sıcak presleme (RHP, Reactive Hot Pressing) veya reaktif sıcak izostatik preslemede (RHIP, Reactive Hot Isostatic Pressing) reaktif sinterleme esnasında dış basınç uygulanması ve/veya reaksiyon üzerinde dikkatli bir kontrol ile giderilebilir .

Proseste tutuşma, iki alt modele ayrılmaktadır:

- **Birincisi** kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) olarak tanımlanır. Burada kompakt haldeki reaktanlar ısıtılmış bobin kullanılarak ateşlenir, reaksiyon sonucu reaktanların yanması ile reaksiyon dalgalar şeklinde ilerler ve numuneler üretilir. İlk reaksiyon, harici ısı kaynağı kullanılarak başlatılır (Ör: dirençle ısıtılan bobin). Tutuşma sıcaklığına ısıtılan bitişik tabakadaki reaksiyon ısısından faydalanılarak reaksiyon kendi kendine sürdürülür ve dış ısı kaynağına ihtiyaç duyulmaksızın reaksiyon devam eder.

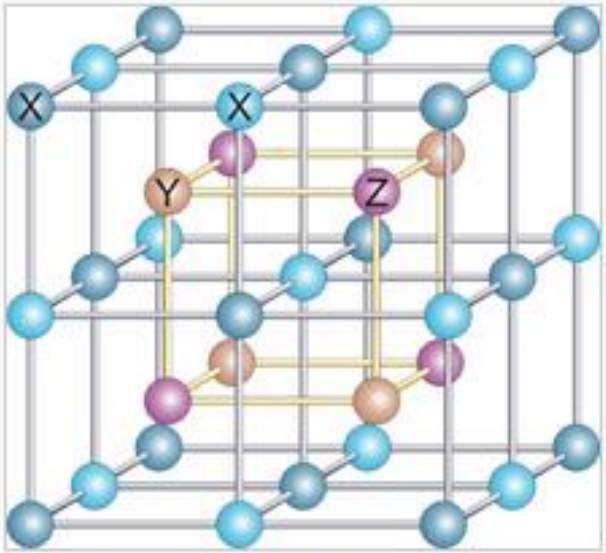
- Tutuşmanın **ikinci** modeli, termal patlama veya simültane yanma olarak tanımlanır. Kompaktın tüm hacmi patlama sıcaklığına ısıtılır (fırında), reaktan tozların tamamı kendiliğinden son ürüne dönüşür.

Tutuşmanın her iki modeli geçmişte nikel alüminite başarı ile uygulanmıştır.

- reaktanların stokiometrik oranı,
- ilave edilen katkı maddesinin miktarı,
- işlem atmosferi,
- reaktanların partikül boyutu,
- ham kompaktların çapı ve yoğunluğu oluşan reaksiyonları etkilemektedir.

HEUSLER TİP FAZLAR

- Bileşenleri olan elementler ferromanyetik olmadığı halde ferromanyetik özellik gösteren Heusler alaşımları ilk olarak 1903 senesinde Alman kimyager ve maden mühendisi Friedrich Heusler tarafından bulunmuştur. Heusler'in bulduğu alaşım 2 birim bakır 1 birim manganez ve 1 birim kalaydan (Cu_2MnSn) oluşmaktaydı [1].
- Heusler fazları, kompozisyonları ve YMK kristal yapıları ile intermetalik malzemelerdir. Yapılan çalışmalar sonucu oda sıcaklığında ferromanyetik fazın düzenli $L2_1$ yapısında olduğu tespit edilmiştir.



In the case of the **full Heusler alloys** with formula X_2YZ (e. g., Co_2MnSi) two of them are occupied by X-atoms (L21 structure), for the **semi-Heusler alloys** XYZ one fcc sublattice remains unoccupied (C1b structure).

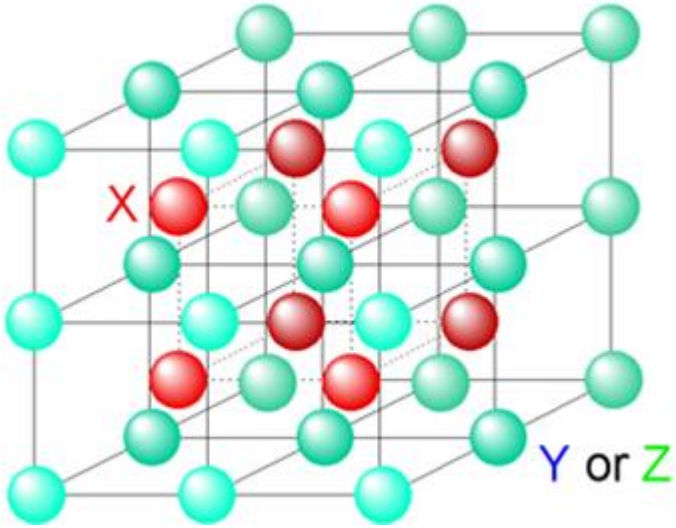
- Klasik Heussler yapısı, Cu_2MnAl'nin kafes parametresi 5.95 A° olup solidus sıcaklığı 910 °C'dir. Bu sıcaklıktan itibaren soğutulduğunda düzensiz katı içinde HMK beta fazı oluşur. 750 °C altında düzenli B2 yapısındadır ve basit kübik bakır latisinin içinde merkez kafes noktalarında Mn ve Al atomlarından oluşan kafes yapısı görülmektedir. 610 °C altında $L2_1$ yapısı göstermektedir. [1]. Daha önce yapılmış bir çalışma manyetik özelliğin kazanılmasında (CuMn)3Al katı çözeltisinin büyük etkisi olduğu savunulmuştur [3]

- Curie sıcaklığı 357 °C olup bu sıcaklığın altında ferromanyetik özellik gösterir.

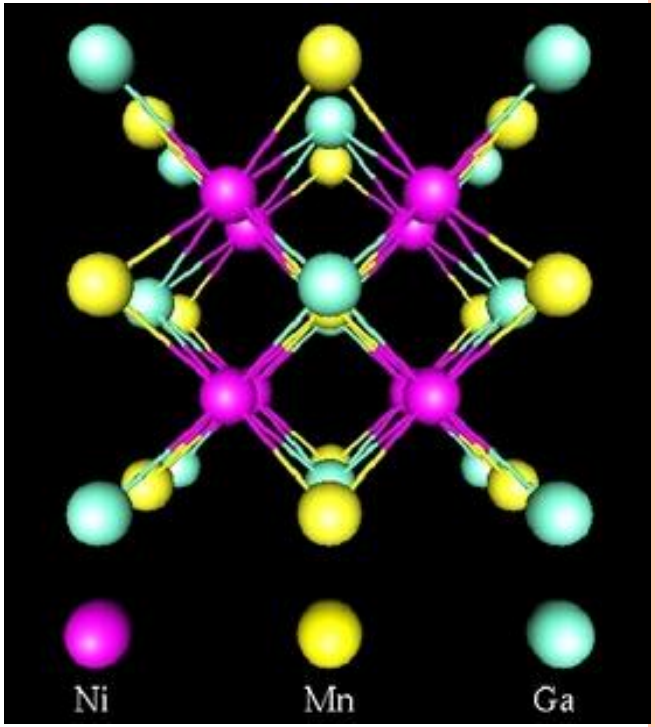
- Heusler'in bulduğu ilk prototip sonrasında yapılan çalışmalarda Cu yerine Ag, Sn yerine Al, As, Bi, Sb, B gibi elementler katılarak Heusler alaşımlarının değişik tipleri üretilmiştir[2]. Yapılan çalışmalar, manyetik özelliklerin alaşım kompozisyonu ve ısıl işlemle değişebileceğini göstermiştir.

- Heusler Alaşımlar;

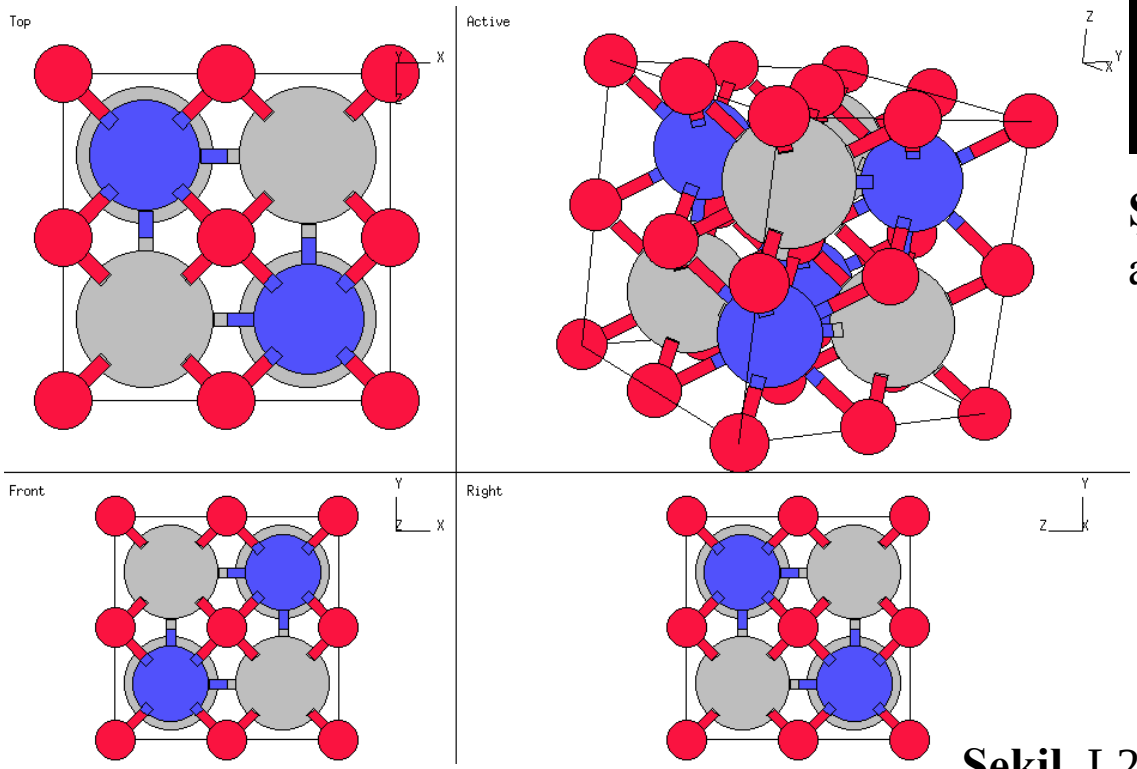
  * Cu_2MnAl, Cu_2MnIn, Cu_2MnSn,
  * Ni_2MnAl, Ni_2MnIn, Ni_2MnSn, Ni_2MnSb, Ni_2MnGa
  * Co_2MnAl, Co_2MnSi, Co_2MnGa, Co_2MnGe
  * Pd_2MnAl, Pd_2MnIn, Pd_2MnSn, Pd_2MnSb
  * Co_2FeSi, Co_2FeAl
  * Fe_2VAl
  * Mn_2VGa, Co_2FeGe



Şekil. B2 kristal kafes yapısı [4]



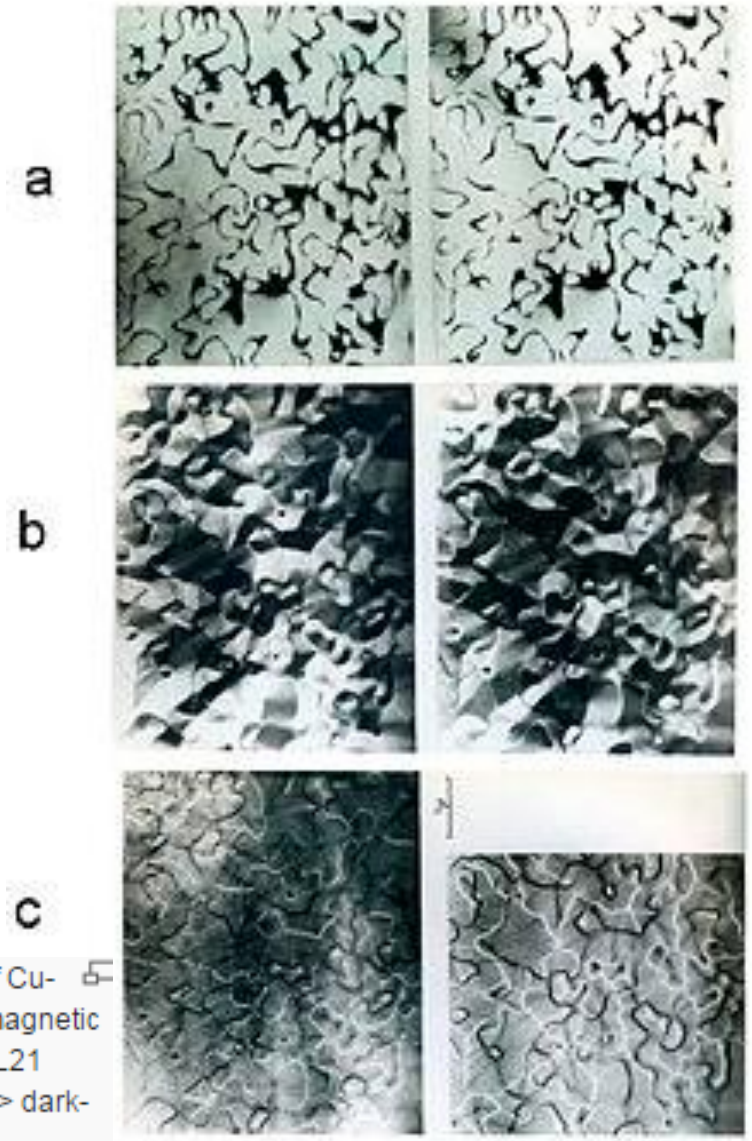
Şekil. Ni_2MnGa alaşımında atomların kafes içinde yerleşimi[6].



Şekil. $L2_1$ kristal kafes yapısı [5]

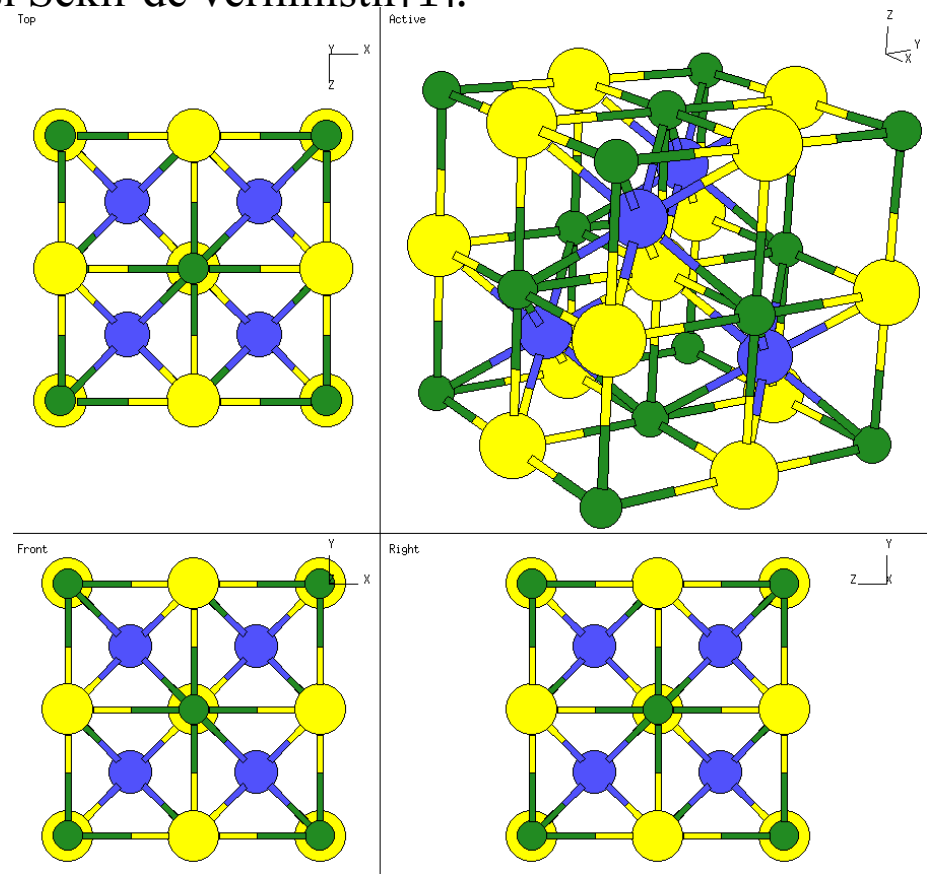
- Elekton mikroskobu ile yapılan çalışmalar sırasında düzenlenme sıcaklığından itibaren soğutma sırasında kafes yapısının farklı noktalarında çekirdeklenme ile düzenli bölgelerin (Domein) oluştuğu ve ısıl anti-faz sınırlarının (APBs)_oluştuğu tespit edilmiştir. Tavlana alaşımlarda anti-faz domeinler büyür.

- Heusler fazları ayrıca ferromanyetik şekil hafızalı alaşımlar olarak bilinirler. Bunlar genellikle Ni, Mn ve Ga'dan oluşan bileşiklerdir ve manyetik alanda %10' a kadar uzunluğunu değiştirebilir.



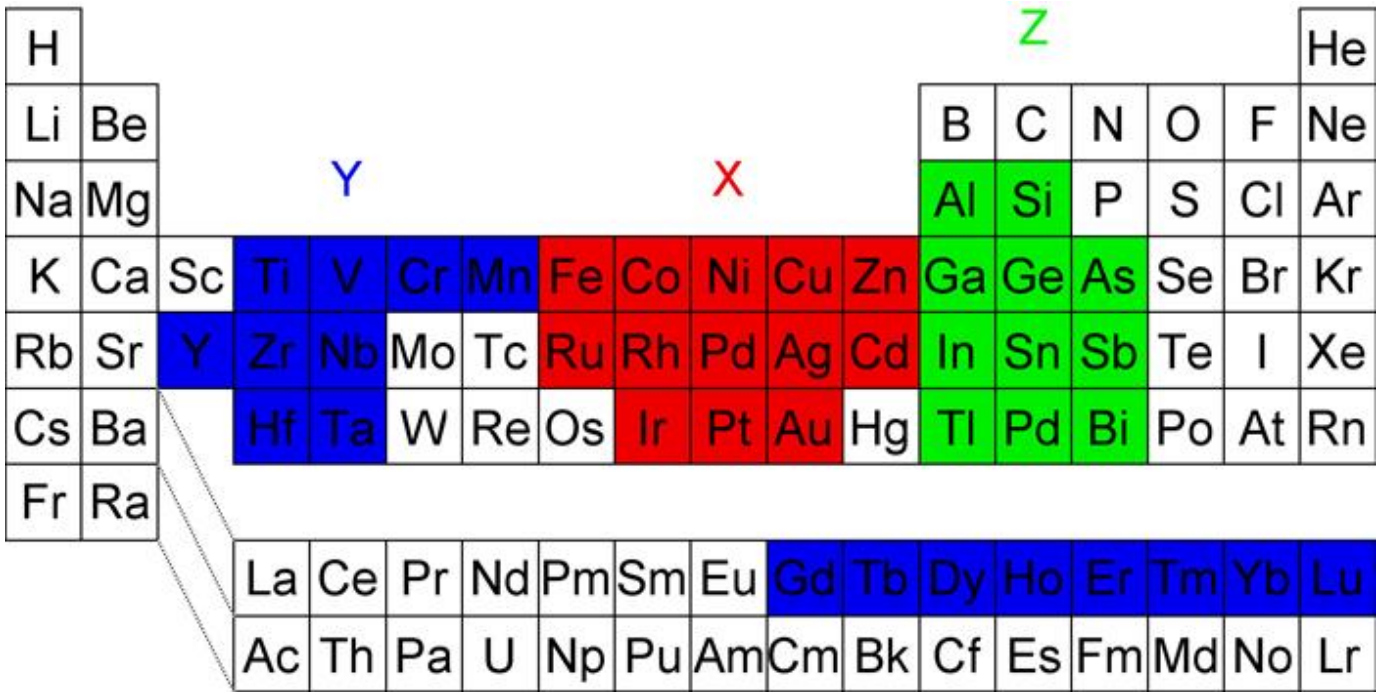
Electron microscope images of Cu-Mn-Al Heusler alloy showing magnetic domain walls tied to APB's (a) L21 antiphase boundaries by <111> dark-field imaging - the remaining micrographs are in bright-field so that the APB's are not in contrast (b) magnetic domains by Foucault (displaced aperture) imaging, and (c) magnetic domain walls by Fresnel (defocus) imaging.

- Heusler alaşımları kadar ilgi çeken bir başka alaşım türü yarı ferromanyetik özellik gösteren Yarı-Heusler alaşımlarıdır. Yarı Heusler alaşımlarının kafes yapısı $C1_b$'dir. $C1_b$ yapısının prototipi AgAsMg alaşımı olup alaşım içinde Ag-Mg B1, As-Ag, As-Mg B3 yapısındadır. AgAsMg yarı Heusler alaşımına ait kafes yapısı Sekil'de verilmistir[1].



Şekil. AgAsMg Yarı Heusler alaşımına ait kafes sistemi[8].

- Heusler alaşımları için çeşitli elementler kullanılabileceğinden daha önce bahsedilmişti. Şekil'de yarı ve tam Heusler alaşımı oluşturabilmek için kullanılabilecek elementler periyodik tablo üzerinde gösterilmiştir. Yarı Heusler alaşımları XYZ türünde tam Heusler alaşımları X_2YZ yapısındadır.



Şekil. Heusler alaşımı için kullanılabilecek elementler [7]

- Heusler tip fazlar ve bu fazlardan oluşan alaşımlar spin elektronik cihazlar için ideal malzeme konumundadır. Ayrıca tünel manyetik rezistans, polarize ışık yayıcı, spin enjeksiyon cihazı üretiminde kullanılmaktadırlar[9]. Ayrıca Ni2MgGa alaşımı en çok tercih edilen şekil hfızalı alaşımlardan biridir[10]. Martenzitik dönüşüm noktasının Curie dönüşüm noktasından yüksek olması ferromanyetik özellik ve şekil hafızası için önemlidir [11] .

- Heusler alaşımları ark ergitme ve self flux yöntemiyle üretilirler. Üretim yöntemi seçiminde ana element belirleyicidir. Kalay, kurşun gibi elementler kullanılacaksa self flux yöntemi seçilir. Ana elementin ergime derecesi yüksekse (Si,Ge vs) ark ergitme sistemi tercih edilir. Flux yönteminde proses kontrolü daha kolaydır[12].

Kaynaklar

[1] Wikipedia- http://en.wikipedia.org/wiki/Friedrich_Heusler

[2] http://hypertextbook.com/physics/electricity/ferromagnetism/

[3] Bradley et al., The Crystal Structure of Heusler Alloys , Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, Vol. 144, No. 852 (Mar. 29, 1934), pp. 340-359]

[4] http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/B2.s.png

[5] http://cstwww.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/l2_1.s.png

[6] http://www.fyslab.hut.fi/epm/heusler/

[7] http://www.riken.jp/lab-www/nanomag/research/heusler_e.html

[8] http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/c1_b.s.png

[9] Elmers et al. Magnetic Properties of Heusler Alloys

[10]http://wswww.physik.uni.mainz.de/Komet334/Magnetic_Properties_of__Heusler_2003-02-05.pdf

[11] Vasilev et al., Shape Memory Ferromagnets, *PHYS-USP*, 2003, 46 (6), 559-588

[12] J. F. Mitchell et al.,The Heusler phases LiRh2Si and LiRh2Ge: Synthesis, structure and properties,*Journal of Solid State Chemistry* (2007)