T.C. SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

NiAl-34Cr-x(Fe, Nb, Ti) ALAŞIMININ ELEKTRİK AKIM DESTEKLİ SİNTERLEME (ECAS) YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cihan ÇEPER

Enstitü Anabilim Dalı

Tez Danışmanı

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR

Haziran 2019

T.C SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

NiAl-34Cr-x(Fe, Nb, Ti) ALAŞIMININ ELEKTRİK AKIM DESTEKLİ SİNTERLEME (ECAS) YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cihan CEPER

Enstitü Anabilim Dah

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 12/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doc. Dr. Prof. Dr. Doc. Dr. Özkan Özdemir Uğur ÖZSARAÇ Ayşe Şükran Üye DEMİRKIRAN Jüri Başkanı Uye ,

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiği görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Cihan Çeper 12/06/2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Özkan Özdemir'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezin hazırlanmasında her konuda görüş ve tecrübeleri ile destek olan Sn. Dr. Öğr. Üyesi Nuri ERGİN'e ve Sn. Yiğit GARİP'e teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim ve çalışmalar esnasında yardımlarını gördüğüm SUBU Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü çalışanları ve SAÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan sevgili aileme minnet ve teşekkürlerimi ifade etmek isterim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLOLAR LİSTESİ	xi
ÖZET	xiv
SUMMARY	XV

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	. 1

BÖLÜM 2. İNTERMET

NTERMETALİK BİLEŞİKLER
2.1. Alüminyum Esaslı İntermetalik Bileşikler
2.1.1. Demir alüminidler
2.1.2. Titanyum alüminidler
2.1.3. Nikel alüminidler
2.1.3.1. Alaşım elementlerin mikroyapı ve mekanik özelliklere
etkisi
2.1.3.2. NiAl-34Cr ötektik yapının oluşum mekanizması

BÖLÜM 3. İNTERMET

NTERMETALİK BİLEŞİKLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	24
3.1. Toz Metalurjisi Yöntemi	24
3.1.1. Mekanik alaşımlama	29
3.1.2. Yanma reaksiyonu yöntemi	32
3.2. Ergitme yöntemi	33
3.3. Elektrik Akım Destekli Sinterleme	35
3.3.1. Elektrik akım destekli sinterleme mekanizması	39

BÖLÜM 4.

KOROZYON	42
4.1. Korozyon Oluşum Mekanizması	42
4.2. Sıcak Korozyon Çeşitleri	44

4.2.1. I UKSCK SICAKIK SICAK KOIOZYOIIU (11)	44
4.2.2. Düşük sıcaklık sıcak korozyonu (Tip 2)	46
4.3. Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu	47
4.3.1. Termodinamik yaklaşım	47
4.3.2. Oksidasyon kinetiği	51
4.3.2.1. Lineer oksidasyon kinetiği	51
4.3.2.2. Parabolik oksidasyon kinetiği	52
4.3.2.3. Logaritmik oksidasyon kinetiği	52
4.3.3. Oksidasyonun sıcaklığa bağlılığı	52
4.3.4. Pilling-Bedworth orani (PBR)	53
4.4. Korozyon Türleri	55
4.4.1. Homojen dağılımlı korozyon	55
4.4.2. Gerilmeli korozyon	55
4.4.3. Yorulmalı korozyon	56
4.4.4.Taneler arası korozyon	57
4.4.5. Çukur korozyonu	58
4.4.6. Aralık (Çatlak) korozyonu	58
4.4.7. Galvanik korozyon	59
4.4.8. Seçimli korozyon	60
4.4.9. Erozyonlu korozyon	60
4.4.10. Aşınmalı korozyon	62
4.5. Korozyondan Korunma Yöntemleri	62
4.5.1. Katodik koruma	62
4.5.2. Anodik koruma	62
4.5.3. İnhibitör (korozyon önleyici) kullanma	63
4.5.4. Alaşım elementi ilave etme	63
4.5.5. Uygun tasarım	64
4.5.6. Kaplama	64
4.6. Korozyon Hızı Ölçüm Yöntemleri	66
4.6.1. Kütle kaybı yöntemi	66
4.6.2. Tafel Extrapolasyon yöntemi	67
4.6.3. Lineer polarizasyon yöntemi	69

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	71
5.1.Giriş	71
5.2. Deneysel Çalışmalar	72
5.2.1. Başlangıç tozları	72
5.2.2.Kullanılan cihazlar ve ekipmanlar	72
5.3. NiAl-34Cr Ötektik Alaşımların Üretimi	73
5.4. Metalografik İncelemeler	74
5.5. X- Işınları Difraksiyon Analizi	74
5.6. Mikrosertlik ve Yoğunluk Ölçümleri	74
5.7. Oksidasyon ve Korozyon Testleri	75

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	77
6.1. Malzeme Üretiminde Kullanılan Tozların Özellikleri	77
6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu ile Mikroyapı Analizi	80
6.3. X- Işınları Difraksiyon Analizi	88
6.4. Mikrosertlik ve Yoğunluk Ölçümleri	91
6.5. Oksidasyon Deneyleri	92
6.5.1. NiAl-34Cr ötektik alaşımı	92
6.5.2. NiAl-34Cr-xFe (x:at. %1, 3, 5) ötektik alaşımı	98
6.5.3. NiAl-34Cr-xNb (x: at.%1, 3, 5) ötektik alaşımı	106
6.5.4. NiAl-34Cr-xTi (x: at.%1, 3, 5) ötektik alaşımı	114
6.6. Korozyon Deneyleri	122
6.6.1. NiAl-34Cr ötektik alaşımı	122
6.6.2. NiAl-34Cr-xFe (x: at.%1. 3. 5) ötektik alasımı	125
6.6.3. NiAl-34Cr-xNb (x: at.%1, 3, 5) ötektik alasımı	134
6.6.4. NiAl-34Cr-xTi (x: at.%1, 3, 5) ötektik alaşımı	142
BÖLÜM 7.	

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	150
7.1. Sonuçlar	150
KAYNAKLAR	153
EKLER	165
ÖZGEÇMİŞ	170

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AC	:Alternatif akım
APB	:Anti-faz sınır enerjisi
DC	:Doğru akım
E _A	:Elektroda uygulanan anodik gerilim
E _K	:Elektroda uygulanan anodik gerilim
E _{corr}	:Korozyon potansiyeli
EDC	:Elektrik deşarj sıkıştırma
EDS	:Enerji dağılım spektrometresi, Elektrik deşarj sinterleme
I	:Akım
I _{corr}	:Korozyon akımı
Р	:Basınç
P ² C	:Plazma basınçlı sinterleme
PAS	:Plazma destekli sinterleme
PBR	:Pilling-Bedworth oranı
RS	:Direnç sinterleme
SPS	:Spark plazma sinterlemesi
VIM	:Vakumda indüksiyon ergitme metodu
WPPM	:Ağırlıkça milyonda bir
ΔG	:Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH	:Reaksiyonun entalpi değişimi
ΔS	:Entropi değişimi
α	:Reaktan ya da ürünlerin aktivitesi
ρ	:Yoğunluk

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. HMK (a) ve YMK (b) yapılarından türemiş bazı intermetalik bileşiklerin kristal yapıları	5
Şekil 2.2. FeAl ikili faz diyagramı	9
Şekil 2.3. Titanyum alüminatların kristal yapıları (a) L1 ₀ , (b) D0 ₁₉	. 11
Şekil 2.4. Ti-Al ikili faz diyagramı	. 12
Şekil 2.5. NiAl (B2) kristal yapısı	. 13
Şekil 2.6. NiAl'un mekanik özelliklerine çeşitli elementlerin etkileri	. 16
Şekil 2.7. Çok taneli NiAl için sıcaklığa bağlı çekme tokluğu ve akma dayanımı	. 17
Şekil 2.8. NiAl'da demir içeriğine bağlı difüzyon katsayısı	. 18
Şekil 2.9. Yönlü katılaştırılmış ötektik NiAl-34Cr'un SEM mikroyapısı	. 19
Şekil 2.10. (a) İzotermal katılaştırma ile elde edilen NiAl-34Cr alaşımının SEM görüntüsü; (b) Mikroyapının detaylandırılmış SEM görüntüsü	. 20
Şekil 2.11. B2 şeridindeki iki özel noktanın bileşimi	. 21
Şekil 2.12. NiAl – Cr kompozitlerinde ayçiçeği benzeri ötektik yapının oluşum mekanizması	. 22
Şekil 2.13. (a) Ni-Al-Cr üçlü faz diyagramı, (b) 3 boyutlu Ni-Al-Cr faz diyagramından dikey yönde uyarlama yapılarak alınan sıcaklık- konsantrasyon diyagramı,(c) Üçlü faz diyagramının 3 boyutlu izdüşümü	. 23
Şekil 3.1. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak özelliklerin değişimi	. 27
Şekil 3.2. Sinterleme sırasında tozların boyun oluşturmasıve gözenek miktarı ile por-morfolojisinin değişimi.	. 28
Şekil 3.3. Sinterleme işlemi sırasındaürünlerin süneklik, mukavemet ve yoğunluk gibi özelliklerinin, diğer metotlar ile üretilen ürünlerin özelliklerine göre zaman ile değişimi.	. 28
Şekil 3.4. Başlangıç tozları ve alaşımlama işlemine bağlı olarak deformasyon davranışı	. 31
Şekil 3.5. Mekanik alaşımlama esnasında Toz-Bilye çarpışması	. 31
Şekil 3.6. Sadece katı reaktantları ihtiva eden klasik yanma sentezinin şematik gösterimi	. 33
Şekil 3.7. Eş eksenli yapının tersine yönlendirilerek katılaştırılan Ni ₃ Al bileşiğinde mukavemet değişimi	. 34

Şekil 3.8. Yönlendirilmeden katılaştırılan Ni ₃ Al'da katılaşma hızına göre porozite oranının değişimi.	34
Şekil 3.9. 1900-2008 yılları arasında ECAS patent sayıları	36
Şekil 3.10. 1900-2008 yılları arasında (a) fonksiyonel (b) yapısal malzemelere uygulanan ECAS patentlerinin sayıları	36
Şekil 3.11. ECAS prosesinin şematik görünümü	39
Şekil 3.12. Elektrik akımının toz partikülleri arasında akışının şematik görünüşü	40
Şekil 4.1. Korozyon sebebiyle oluşan hasar	42
Şekil 4.2. Korozyon tepkimesinin oluşumu	44
Şekil 4.3. Bir metalin oksidasyonunun çeşitli aşamalarının şematik gösterimi	48
Şekil 4.4. Ellingham diyagramı	50
Şekil 4.5. Tipik oksidasyon eğrileri	51
Şekil 4.6. a) Gözenekli Mg oksit filmi, b) Koruyucu, yapışkan, gözeneksiz Al oksit filmi, c) Zayıf bir koruma sağlayan ve yüzeyden dökülen Fe oksit filmi	53
Şekil 4.7. Homojen dağılımlı korozyona uğramış parçalar	55
Şekil 4.8. Gerilmeli korozyon	56
Şekil 4.9. Yorulmalı korozyonun şematik gösterimi	57
Şekil 4.10. Taneler arası korozyonun meydana geldiği bölge	57
Şekil 4.11. Çukur korozyonu şematik gösterimi	58
Şekil 4.12. Aralık korozyonu şematik gösterimi	59
Şekil 4.13. Galvanik korozyonauğramış parça	59
Şekil4.14. Seçimli korozyonun şematik gösterimi	60
Şekil 4.15. Erozyon korozyonuna uğramış parçalar	61
Şekil 4.16. Erozyonlu korozyonun şematik gösterimi	61
Şekil 4.17. Katodik ve anodik polarizasyon eğrileri	68
Şekil 4.18.Polarizasyon direnç yöntemi kullanılarak korozyon hızının tespit edilmesinde akım potansiyel eğrisi	69
Şekil 5.1. Üretilen numunelerin şekil ve boyutları	73
Şekil 6.1. Ni tozunun SEM-EDS analizi	77
Şekil.6.2. Al tozunun SEM-EDS analizi	78
Şekil 6.3. Cr tozunun SEM-EDS analizi	78
Şekil 6.4. Fe tozunun SEM-EDS analizi	79
Şekil 6.5. Nb tozunun SEM-EDS analizi	79
Şekil 6.6. Ti tozunun SEM-EDS analizi	80
Şekil 6.7. NiAl-34Cr ötektik alaşımının SEM görüntüsü.	81
Şekil 6.8. NiAl-34Cr-1Fe alaşımının SEM görüntüsü	82

Şekil 6.9. NiAl-34Cr-3Fe alaşımının SEM görüntüsü	. 83
Şekil 6.10. NiAl-34Cr-5Fe alaşımının SEM görüntüsü	. 83
Şekil 6.11. NiAl-34Cr-1Nb alaşımının SEM görüntüsü	. 84
Şekil 6.12. NiAl-34Cr-3Nb alaşımının SEM görüntüsü	. 85
Şekil 6.13. NiAl-34Cr-5Nb alaşımının SEM görüntüsü	. 85
Şekil 6.14. NiAl-34Cr-1Ti alaşımının SEM görüntüsü.	. 86
Şekil 6.15. NiAl-34Cr-3Ti alaşımının SEM görüntüsü	. 87
Şekil 6.16. NiAl-34Cr-5Ti alaşımının SEM görüntüsü	. 87
Şekil 6.17. NiAl-34Cr ötektik alaşımının XRD analizi	. 88
Şekil 6.18. % at. 1, 3 ve 5 oranında Nb alaşım elementi ilave edilmiş NiAl-34Cr alaşımının XRD analizi	. 89
Şekil 6.19. % at. 1, 3 ve 5 oranında Ti alaşım elementi ilave edilmiş NiAl-34Cr ötektik alaşımının XRD analizi.	. 90
Şekil 6.20. % at. 1, 3 ve 5 oranında Fe alaşım elementi ilave edilmiş NiAl-34Cr alaşımının XRD analizi	. 91
Şekil 6.21. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr alaşımının SEM görüntüleri	. 94
Şekil 6.22. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr alaşımının XRD analizi	. 96
Şekil 6.23. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi.	. 97
Şekil 6.24. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cralaşımı için çizilen Arrhenius grafiği	. 98
Şekil 6.25.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Fe alaşımının SEM görüntüleri	. 99
Şekil 6.26.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Fe alaşımının SEM görüntüleri	100
Şekil 6.27.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Fe alaşımının SEM görüntüleri	101
Şekil 6.28. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının XRD analizi a)1Fe, b)3Fe, c)5Fe	103
Şekil 6.29.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişim grafikleri a)1Fe, b)3Fe ve c)5Fe	105
Şekil 6.30. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının Ln kp ve 1/T bağlı olarak çizilen Arrhenius eğrileri a)1Fe, b)3Fe ve c)5Fe	106
Şekil 6.31. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Nb alaşımının SEM görüntüleri.	107
Şekil 6.32.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Nb alaşımının SEM-görüntüleri	108
Şekil 6.33.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Nb alaşımının SEM görüntüleri	110
Şekil 6.34.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının XRD analizi a)1Nb, b)3Nb, c)5Nb.	111
Şekil 6.35. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişim grafikleri a)1Nb, b)3Nb ve c)5Nb	113

Şekil 6.36. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının Ln kp ve 1/T bağlı olarak çizilen Arrhenius eğrileri a)1Nb, b)3Nb ve c)5Nb 114
Şekil 6.37. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Ti alaşımının SEM görüntüleri 115
Şekil 6.38. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Ti alaşımının SEM görüntüleri 116
Şekil 6.39.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Ti alaşımının SEM görüntüleri 117
Şekil 6.40.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının XRD analizi a)1Ti, b)3Ti, c)5Ti
Şekil 6.41. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık grafikleri a)1Ti, b)3Ti, c)5Ti 120
Şekil 6.42. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının Ln kp ve 1/T bağlı olarak çizilen Arrhenius eğrileri a)1Ti, b)3Ti ve c)5Ti 121
Şekil 6.43.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının SEM-EDS analizi
Şekil 6.44. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr alaşımının XRD analizi 124
Şekil 6.45. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımın süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi
Şekil 6.46. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımı için çizilen Arrhenius grafiği 125
Şekil 6.47.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Fe alaşımının SEM görüntüleri
Şekil 6.48. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Fe alaşımının SEM görüntüleri
Şekil 6.49.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Fe alaşımının SEM-EDS analizi
Şekil 6.50. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının XRD analizi a)1Fe, b)3Fe, c)5Fe
Şekil 6.51.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişim grafikleri a)1Fe, b)3Fe ve c)5Fe 132
Şekil 6.52.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının Ln kp ve 1/T bağlı olarak çizilen Arrhenius eğrileri a)1Fe, b)3Feve c)5Fe 133
Şekil 6.53.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Nb alaşımının SEM görüntüleri
Şekil 6.54.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Nb alaşımının SEM görüntüleri
Şekil 6.55. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Nb alaşımının SEM görüntüleri
Şekil 6.56. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının XRD analizi a)1Nb, b)3Nb, c)5Nb
Şekil 6.57.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değisim grafikleri a)1Nb, b)3Nb, c)5Nb

Şekil 6.58. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının Ln kp ve 1/T bağlı olarak çizilen Arrhenius eğrileri a)1Nb, b)3Nb ve c)5Nb 141				
Şekil 6.59.Sıcak korozyona maruz kalmış NiAl-34Cr-1Ti alaşımının SEM görüntüleri				
Şekil 6.60.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Ti alaşımının SEM görüntüleri				
Şekil 6.61. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Ti alaşımının SEM analizi 144				
Şekil 6.62. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının XRD analizi a)1Ti, b)3Ti, c)5Ti				
Şekil 6.63. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişim grafikleri a)1Ti, b)3Ti ve c)5Ti				
Şekil 6.64. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının Ln kp ve 1/T bağlı olarak çizilen Arrhenius eğrileri a)1Ti, b)3Ti, c)5Ti 149				

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. İntermetalik bileşiklerin özelliklerinin, metal ve seramiklerle karşılaştırılması	6
Tablo 2.2. İntermetalik bileşiklerin günümüzdeki ve geçmişteki bazı uygulama alanları	7
Tablo 4.1. Bazı alaşım elementlerinin yüksek sıcaklık korozyonuna etkileri	. 46
Tablo 4.2. Bazı metal – metal oksit sistemleri için P-B oranları	. 54
Tablo 4.3. Korozyon hızı ölçüm biriminin, anlattığı bağıl korozyon direnci ve eşdeğerleri olan metrik birimlerile karşılaştırılması	. 67
Tablo 5.1. Deneylerde kullanılan tozlar	. 72
Tablo 5.2. Deneysel çalışmalarda üretilen alaşımların bileşimleri.	. 73
Tablo 6.1. NiAl-34Cr ötektik alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).	. 81
Tablo 6.2. NiAl-34Cr-1Fe alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).	. 82
Tablo 6.3. NiAl-34Cr-3Fe alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).	. 83
Tablo 6.4. NiAl-34Cr-5Fe alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).	. 83
Tablo 6.5. NiAl-34Cr-1Nb alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).	. 84
Tablo 6.6. NiAl-34Cr-3Nb alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%)	. 85
Tablo 6.7. NiAl-34Cr-5Nb alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%)	. 85
Tablo 6.8. NiAl-34Cr-1Ti alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%)	. 86
Tablo 6.9. NiAl-34Cr-3Ti alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%)	. 87
Tablo 6.10. NiAl-34Cr-5Ti alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%)	. 87
Tablo 6.11. Üretilen numunelerin yoğunluk ve mikrosertlik ölçüm sonuçları	. 92
Tablo 6.12. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr alaşımının SEM-EDS analiz sonuçları (at.%)	. 94
Tablo 6.13. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri.	. 97
Tablo 6.14. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri.	. 98
Tablo 6.15.Oksidasyona uğrayan NiAl-34Cr-1Fe alaşımının EDS analizi değerleri (%at.)	. 99
Tablo 6.16.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Fe alaşımının EDS analizi değerleri (% at.).	101

Tablo 6.17.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Fe alaşımının EDS analizi değerleri (%at.).102
Tablo6.18. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri.105
Tablo 6.19. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri
Tablo 6.20.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Nb alaşımının EDS analizi değerleri (%at.).108
Tablo 6.21.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Nb alaşımının EDS analizi değerleri (%at.).109
Tablo 6.22. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Nb alaşımının EDS analizi değerleri (%at.).110
Tablo 6.23. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri113
Tablo 6.24.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri
Tablo 6.25. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Ti alaşımının EDS analizi değerleri (at.)
Tablo 6.26. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Ti alaşımının EDS analizi değerleri (at.%)
Tablo 6.27. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Ti alaşımının EDS analizi değerleri (at.%) 118
Tablo 6.28. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri.120
Tablo 6.29.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri 121
Tablo 6.30. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının EDS analizi sonuçları (at.%).123
Tablo 6.31. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri.125
Tablo 6.32. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri
Tablo 6.33. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Fe alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).127
Tablo 6.34. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Fe alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).128
Tablo 6.35. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Fe alaşımının EDS analizi değerleri (at.%)
Tablo 6.36. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri. 132

Tablo 6.37. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri	133
Tablo 6.38. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Nb alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).	135
Tablo 6.39. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Nb alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).	136
Tablo 6.40. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Nb alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).	137
Tablo 6.41.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri	140
Tablo 6.42. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının – Q/R ve aktivasyon enerji değerleri.	141
Tablo 6.43. Sıcak korozyona maruz kalmış NiAl-34Cr-1Ti alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).	143
Tablo 6.44. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Ti alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).	144
Tablo 6.45. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Ti alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).	145
Tablo 6.46. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri.	148
Tablo 6.47. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri.	149
Tablo A.1. Oksidasyona uğrayan malzemelerin yüzey görüntüleri	166
Tablo B.1. Korozyona uğrayan malzemelerin yüzey görüntüleri	168

NiAl-34Cr-x (Fe, Nb, Ti) ALAŞIMININ ELEKTRİK AKIM DESTEKLİ SİNTERLEME (ECAS) YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

NiAl, yüksek erime noktası, düşük yoğunluğu, yüksek elastik modülü ve 1300°C'ye kadar mükemmel oksidasyon direnci nedeniyle potansiyel bir yüksek sıcaklık malzemesidir. Ancak, düşük oda sıcaklığı sünekliği, zayıf kırılma tokluğu ve yetersiz vüksek sıcaklık davanımı pratik kullanımını sınırlar. NiAl'in mekanik özelliklerini geliştirmek için, alaşımlama işlemi ya da daha sert bir faz ile birleştirme işlemi uygulanır. Geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip olan NiAl bazlı alaşımları elde etmek icin en umut verici vöntem, NiAl ve tercihen daha sünek baska bir faz ile olusturulan ötetik yapılı kompozit yapıyı oluşturmak içinkontrollü katılaşmanın kullanılmasıdır. Son zamanlarda, yüksek sıcaklık yapısal uygulamaları için NiAl bazlı yönlü katılaşma ötektiklerinin geliştirilmesine ilgi artmıştır. NiAl üzerindeki çalışmalar, Cr, Mo, V ve Ta gibi refrakter metallerin eklenmesinin odayı ve yüksek sıcaklık tokluğunu iyilestirebileceğini ortaya koydu. NiAl ve NiAl-Cr ve NiAl-Cr (Mo) gibi refrakter metal fazlardan oluşan bir çok ötektik alaşım, tek fazlı NiAl ile karşılaştırıldığında hem geliştirilmiş tokluk hem de sürünme mukavemeti göstermiştir. Ergime yöntemi ile üretilen NiAl-34Cr ötektik alaşımları üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Ancak açık literatürdebu ötektik alaşımın elektrik akımı destekli sinterleme ile sentezleme çalışmasına rastlanılmamıştır.

Bu calısmada NiAl-34Cr ötektik alasımı, uygun stekiometride karıstırılmıs elementel tozlardan elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile başarıyla üretilmiştir. Daha sonra bu ötektik alaşıma (NiAl-34Cr-xM) 3 farklı oranda (x=at.%1, 3 ve 5) alaşım elementi (M=Fe, Ti, Nb) ilave edilerek alaşımlandırılmıştır. Üretilen numunelerin karakterizasyon işlemleri yapılmış ve alaşım elementlerinin ötektik alaşım üzerindeki etkisi incelenmiştir. Numunelerin üretiminde kullanılan elementel tozların özellikleri (toz şekli ve bileşimi) SEM-EDS analizi ile tespit edilmiştir. Elektrik akımı destekli sinterleme vöntemi ile üretilen numunelerin faz analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve x-ışınları difraksiyon analizleri yardımıyla incelenmiştir. Ayrıca numunlerin karakterizasyonu için Archimed yoğunluk, sertlik, sıcak korozyon ve oksidasyon özellikleri tespit edilmiştir. Bu analizler yardımıyla Fe, Ti ve Nb alaşım incelenmistir. elementlerinin ötektik alasım üzerindeki etkisi Metalografik incelemelerda üretilan numunlerin ötektik reaksiyona uygun olarak cift fazlı yapıda olduğu gözlenmiş olup XRD analizi ile bu fazların NiAl ve αCr olduğu tespit edilmiştir. İlave edilen alaşım elementleri genel olarak korozyon ve oksidasyon dirençlerini 800-1000°C sıcaklık aralığında düsürdüğü gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İntermetalik, Nikel Alüminid, Elektrik Akımı Destekli Sinterleme, Sıcak Korozyon, Oksidasyon, Ötektik Alaşım

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NiAl-34Cr-x (Fe, Nb, Ti) ALLOY ELECTRIC CURRENT ACTIVATED SINTERING (ECAS) METHOD

SUMMARY

NiAl is a potential high-temperature material due to its high melting point, low density, high elastic modulus and excellent oxidation resistance up to 1300°C. But, its low room-temperature ductility, poor fracture toughness and inadequate high-temperature strength limit its practical use. To improve the mechanical properties of NiAl, either alloving or combining process it with a tougher phase are applie. A promising method of obtaining NiAl-based alloys having improved mechanical properties is the use of controlled solidification of eutectic alloys, which would generate a composite structure formed by NiAl and another phase, preferably more ductile. Recently, there has been renewed interest in developing NiAl based directional solidification eutectics for high temperature structural applications. Studies on NiAl revealed that the addition of refractory metals like Cr, Mo, V and Ta, can improve the room and elevated temperature toughness. A number of eutectic alloys consisting of NiAl and refractory metal phases, such as NiAl-Cr and NiAl-Cr(Mo), showed both improved toughness and creep strength compared to single-phase NiAl. Many studies have been carried out on NiAl-34Cr eutectic alloys produced by melting processes, but no studies on the alloys of synthesized by electric current assisted sintering have been detected in the open literature. In this study, NiAl-34Cr eutectic alloy has been successfully produced by electric current assisted sintering method from elemental powders mixed in appropriate stockiometry. Then, this eutectic alloy (NiAl-34Cr-xM) was alloyed by adding 3 different ratios (x = at. 1, 3 and 5%) of the alloying element (M = Fe, Ti, Nb). The characterization of the produced samples was carried out and the effect of alloving elements on eutectic alloy was investigated. The properties of the raw powders (form and composition) were determined by SEM-EDS analysis. Phase analyzes of the samples produced by electric current assisted sintering method were examined by scanning electron microscopy (SEM-EDS) and x-ray diffraction analysis. In addition, Archimed's density, micro-hardness, hot corrosion and oxidation properties were investigated for characterization of the samples. The effects of Fe, Ti and Nb alloving elements on the eutectic alloy were determined with the help of these analyzes. It was observed that the produced samples were at the double phase structure in accordance with the eutectic reaction, and these phases were determined to be NiAl and α Cr by XRD analysis. It has been observed that the alloying elements generally reduce their corrosion and oxidation resistance in the temperature range of 800-1000°C.

Keywords: Intermetallic, Nickel Aluminide, Electric Current Activated Sintering, Hot corrosion, Oxidation, Eutectic Alloy

BÖLÜM 1. GİRİŞ

NiAl intermetalik bileşikleri, yüksek ergime noktası, yüksek ısı iletkenliği ve mükemmel oksidasyon direncine sahip olduğu için jet motorları ve gaz türbinleri gibi yüksek sıcaklıklarda kullanılan teknik uygulamalar için oldukça önemlidir. Bu avantajlardan ayrı olarak NiAl alaşımları, oda sıcaklığında düşük kırılma dayanımına ve düşük sünekliğe ayrıca yüksek sıcaklıklarda yetersiz bir mukavemet ve zayıf bir sürünme direncine sahiptir (Frommeyer, Rablbauer, & Schäfer, 2010)(Shang et al., 2015b)(Shang et al., 2015a)(Haenschke et al., 2010)(Brady, Bei, Meisner, Lance, & Tortorelli, 2014)(J. T. Guo, Huai, & Li, 2007)(Bidabadi, Enavati, Dastanpoor, Varin, & Biglari, 2013). Bu sebeple yüksek sıcaklık mukavemetini, süneklik ve tokluğu geliştirmek için çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar çoğunlukla mikro ve makro alaşımlama ile mikroyapı kontrolü üzerine yoğunlaşmıştır. Mekanik özellikler mikroyapı ile ilişkili olduğu için tokluk ve süneklik, sünek fazlarla ve ince taneli yapılarla iyileştirilmektedir. İnce taneli yapı elde etmek için hızlı katılaştırma tekniği, ikincil fazlar ve alaşım elementleri gibi metotlar kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık mukavemeti ise çoğunlukla çökelme ve/veya katı eriyik çözeltisi mekanizmalarıyla arttırılmaktadır (Albiter, Salazar, Bedolla, Drew, & Perez, 2003; Johnson, Chen, Oliver, Noebe, & Whittenberger, 1995; Liang, Guo, Xie, Zhou, & Hu, 2009; Morsi, 2001; Zhang, Shen, Shang, Wang, & Fu, 2013).

NiAl ile Cr ve Mo gibi bir refrakter metal faz bileşimi, mikroyapıları ve makroskobik mekanik özelliklerin işlenmesi açısından iyi karakterize edilen bir ötektik sistemdir. Yönlü katılaşma yöntemiyle NiAl matris içerisinde refrakter metal fazından meydana gelen in-situ kompozitler elde edilmiştir. Ötektik yapılı bu bileşimlerin oda sıcaklığındaki tokluğu ve yüksek sıcaklıktaki sürünme mukavemetleri, tek fazlı NiAl ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Örneğin, polikristalin NiAl veya geleneksel döküm yöntemiyle elde edilen Polikristalin NiAl alaşımlarının oda sıcaklığındaki kırılma dayanımı ~6 MPa \sqrt{m} iken yönlü katılaşma ile elde edilen NiAl-34Cr ve NiAl-28Cr-6Mo alaşımlarının oda sıcaklığındaki kırılma dayanımları sırasıyla ~20 MPa \sqrt{m} ve ~24 MPa \sqrt{m} ' ye ulaşabilmektedir (Bochenek & Basista, 2015; L. Y. Sheng, Nan, Zhang, Guo, & Ye, 2010; Li Yuan Sheng, Yang, Xi, Zheng, & Guo, 2013; Song et al., 2014; Wang & Shen, 2016; Yu, An, Chen, & Bei, 2016).

Elektrik akım destekli sinterleme (ECAS) yönteminde doğru akım, kalıp içerisinde bulunan toz partikülleri arasındaki direnç etkisiyle joule ısısı oluşturmaktadır. Bu yüksek ısı, başlangıçtaki toz partiküllerinin yüzeylerinde bulunan gazların ve empüritelerin buharlaşmasına sebep olarak temiz yüzeylerin elde edilmesini sağlamaktadır. Buharlaşmadan sonra partikül yüzeylerinde ergime başlamaktadır. Akım açık durumunda iken elektron akışı ve kapalı durumda vakumda iken sıvılaşmış yüzeyler birbirine doğru çekilerek boyun meydana getirmektedir. Basınç ve joule ısısı etkisi ile boyunlar genişleyerek plastik deformasyona maruz kalır ve böylece yüksek yoğunluk elde edilmektedir (Taşlıçukur, 2010). NiAl esaslı intermetalik bileşiklerinin üretiminde çoğunlukla yönlendirilmiş katılaşma tekniği olmak üzere vakum ark ergitme (Ulu, 2013) ve geleneksel döküm yöntemlerinin kullanıldığı görülmüştür.

Bu çalışmada, geleneksel döküm ve geleneksel sinterleme tekniklerinden farklı olarak sinterleme işleminde elektrik akımının oluşturduğu joule etkisi ile açığa çıkan ısının kullanıldığı ECAS tekniği ile numuneler üretilmiştir. NiAl-34Cr (at.%) ötektik alaşım ve bu alaşıma at.% 1, 3 ve 5 oranında Fe, Nb ve Ti alaşım elementleri ilave edilerek yeni bileşimler hazırlanmış ve homojen toz karışım elde etmek için 6 saat süresince karıştırılmıştır. Bu toz karışımlar, elektrik akım destekli sinterleme yöntemi ile 50 MPa basınç altında 3500-4200 A'de 47 dk tutularak numunelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerin Archimed prensibine göre yoğunlukları ve Vickers sertlik yöntemiyle sertlik değerleri belirlenmiştir. Bu numuneler 800°C, 900°C ve 1000°C'de 165 saat (15 çevrim) oksidasyona ve korozyona maruz bırakılarak korozyon davranışları incelenmiştir. Sıcak korozyon ortamı olarak ağ.%75 Na₂SO₄ + ağ.%25 K₂SO₄karışımı seçilmiştir. Her bir çevrim için 11 saat bekletilen numunelerin ağırlık değişimleri tespit edilmiştir. Hem başlangıç numunelerinin hem de oksidasyona ve korozyona maruz bırakılan numunelerin faz analizleri ve yüzey morfolojileri, taramalı elektron

mikroskobu (SEM-EDS) ve X-ışınları difraksiyonu (XRD) yöntemleri ile analiz edilmiştir. Numunelerin oksidasyon ve korozyon davranışları için kinetik çalışmalar yapılmıştır.



BÖLÜM 2. İNTERMETALİK BİLEŞİKLER

İntermetalik malzemeler, genel olarak kimyasal açıdan birbirine benzemeyen iki veya daha fazla saf metalin oluşturduğu ve metalurjik özellikler bakımından metaller ile seramikler arasında yer alan kristal yapılı bileşik yeya katı çözeltilerdir. İntermetalik bileşikler, bileşiği oluşturan metallerden farklı metalik bağ özelliği gösterirler ve farklı atomlar arasında oluşan bağ mukavemeti, aynı atomlar arasında oluşan bağ mukavemetine kıyasla daha büyüktür. Bu sebeple intermetalik bileşikler, farklı atomlar ile tercihli olarak çevrilmiş düzenli atom dağılımıyla özel kristal yapıları oluştururlar (Ergin, 2007). Şekil 2.1'de sırasıyla HMK ve YMK yapılarından türemiş bazı intermetalik bileşiklerin kristal yapıları tipik örnekleri ile verilmiştir (Karabaş, 2009). İntermetalik bileşiklerin bazı özellikleri belirli kullanımlar için oldukça çekici durumdadır. Örneğin düzenli yapıları ve saf metallere göre daha kuvvetli bağ mukavemeti eğilimi sayesinde kendi kendine yayılma özellikleri daha düşüktür. Bu iki özellik, silisyum ve alüminyum esaslı birçok bileşik ile birleştirildiğinde düşük yoğunluğa ve iyi oksidasyon direncine sahip yapıları oluşturmaktadır. İntermetalik bileşikler geleneksel alaşımlara göre daha üstün özelliklere sahip olmalarından dolayı yüksek sıcaklık uygulamaları için tercih edilebilir malzemeler haline gelmektedir. Tablo 2.1'de intermetalik bileşiklerin mekanik özelliklerinin, metal ve seramikler ile karşılaştırılması verilmiştir (Ergin, 2007).

İntermetalik bileşikler, sürünme dirençleri sayesinde kullanım sıcaklığında yeterli sürünme mukavemetine sahiptirler. Sürünme direncini, kayma modülü ile difüzyon katsayısı belirlemekte olup bu parametreler ergime sıcaklığına bağlıdır. Bu nedenle geleneksel metal alaşımlarının % 75'i düşük ergime sıcaklığına sahip olduğu için yapısal uygulama alanlarında kullanımları sınırlıdır (Ergin, 2007; Staloff, Liu, & Deevi, 2000).

Saf metallerde ve düzensiz alaşımlarda sürtünme direnci, düşük sıcaklıklarda yüksektir ve dislokasyonların ısıl aktivasyon hareketi neticesinde sıcaklığın artması ile düşmektedir. Ancak Ni₃Al gibi bazı intermetalik bileşikler, bu durumun tersine bir davranış sergilemektedir (Paidar, 1997).



Şekil 2.1. HMK (a) ve YMK (b) yapılarından türemiş bazı intermetalik bileşiklerin kristal yapıları (Karabaş, 2009).

Birçok yapısal ve fonksiyonel uygulama için yoğunluk oldukça önemlidir ve çoğunlukla temel bir parametredir. Hareketli parçalarda kullanılabilen intermetalik malzemeler, yüksek spesifik mukavemete sahiptir. İntermetalik bileşiklerin plastik deformasyonu; karmaşık kristal yapılarından, güçlü atomik bağından ve düzenli atom dağılımından dolayı geleneksel alaşımlardan ve metallerden daha zordur. İntermetalik malzemeler nispeten düşük yoğunluk, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek ergime noktası, oldukça yüksek elastik modül, yüksek mukavemet ve iyi korozyon direnci özellikleri ile tanımlanmaktadır (Ergin, 2007). Ancak özellikle alüminidler olmak üzere bazı intermetalik bileşiklerin sürtünme ve kayma aşınma direnci düşüktür. Ni-Al intermetalik bileşiklerinde; kayma düzlemi boyunca çatlama nedeniyle kopmalar ve karşılıklı temas eden yüzey katmanlarının mekanik olarak meydana getirdiği aşınmadan bahsedilmektedir. Ni-Al intermetalik bileşiklerin aşınma dirençlerinin, alaşımın sertliğin artması sonucu arttığı bilinmektedir (Kim & Kim, 1998).

Seramikler	İntermetalik Bileşikler	Metaller	
Düşük yoğunluk	Orta yoğunluk	Yüksek yoğunluk	
Yüksek elastik modül	Oldukça yüksek elastik modül	Orta seviyede elastik modül	
Süneklik yok (Oda sıcaklığında)	Düşük süneklik (Oda sıcaklığında)	İyi süneklik (Oda sıcaklığında)	
Yüksek basma mukavemeti ve değişen çekme mukavemeti (Oda sıcaklığında)	Oldukça yüksek basma mukavemeti ve değişken çekme mukavemeti (Oda sıcaklığında)	Yüksek basma ve çekme mukavemeti (Oda sıcaklığında)	
Çok yüksek mukavemet (Yüksek sıcaklık)	Yüksek mukavemet (Yüksek sıcaklık)	Oldukça düşük mukavemet (Yüksek sıcaklık)	
Yüksek oksidasyon direnci (Yüksek sıcaklık)	Oldukça yüksek oksidasyon direnci (Yüksek sıcaklık)	Düşük oksidasyon direnci (Yüksek sıcaklık)	
Çok düşük elektriksel iletkenlik	Genel olarak yüksek elektriksel iletkenlik	Yüksek elektriksel iletkenlik	
Düşük kırılma tokluğu (Oda sıcaklığında)	Düşük kırılma tokluğu (Oda sıcaklığında)	Yüksek kırılma tokluğu (Oda sıcaklığında)	

Tablo 2.1. İntermetalik bileşiklerin özelliklerinin, metal ve seramiklerle karşılaştırılması (Ergin, 2007).

Bu malzemeleri başlıca sorunu, işlem sırasında gevrek karakterde oldukları için oluşan şekillendirme zorluğudur. İntermetalik bileşiklerdeki gevreklik sorunu ve sebepleri çok çeşitlidir. Çatlak ucunda oluşan gerilim ve yetersiz kayma sistemi nedeniyle bileşiğin akma gerilimi değeri, çatlama veya kırık için gerekli gerilmelerden daha yüksektir.

Kristal anizotropi de gevreklikte önemli bir etkendir. Zayıf tane sınırı, gevrek kırılmaya neden olmakta ve heterojen mikroyapı gerilim konsantrasyonuna yol açmaktadır. Kırılma gerilimi ile akma gerilim orantısızlığı, muhtemelen düşük yüzey enerjisi sebebiyle olmakta böylece kolay çatlama ve kırılma gerçekleşmektedir. Bu çoğunlukla yüzey enerjisini azaltan empüritelerin segregasyonuyla şiddetlenmektedir. Özellikle oksijenin malzemelere difüze olmasıyla lokal gevrekleşme meydana gelmektedir. Ancak bu durum mikroyapı kontrolü ve alaşımlama ile çözülebilmektedir (Ergin, 2007). İntermetalik bileşikler, üstün mekanik özellikleri ve düzenli yapıları ile otomotiv sanayisinde bilezik, piston, valf gibi elemanların yapımında; petrokimya ve uzay sanayisinde yüksek sıcaklık malzemesi olarak, fırın donanımı ve ısıtıcı elemanları olarak, enerji depolama ünitelerinde; kalıp ve takım ekipmanların yapımında, elektronik ve magnetik devrelerde seçici malzemeler olarak, korozif ortamlarda kullanılan malzemelerin korozyon direncini arttırmak için kaplama malzemesi olarak kullanılan, geniş uygulama alanına sahip bileşiklerdir (Liu, George, Maziasz, & Schneibel, 1998).

İntermetalik bileşikler, metalurjinin başlangıcından itibaren kullanılmaktadır. Tarihsel süreç incelendiğinde intermetalik bileşiklerin geçmişi milattan önce 2500 yıllarına dayanmaktadır. İntermetalik bileşikler, yüksek aşınma direnci ve yüksek sertlik gibi üstün mekanik özelliklere bağlı uygulamaların haricinde dekoratif uygulamalar için de kullanılmaktadır. Örneğin, metalik parlaklıklarından ötürü Antik Mısır'da bronz kaplamaların yapıldığı bilinmektedir. İntermetalik bileşiklerin günümüzdeki ve geçmişteki bazı uygulama alanları Tablo 2.2'de verilmiştir.

İntermetalik bileşikler, fiziksel metalurjinin gelişimi ile son asırda bilimsel araştırma konusu olmuştur. İntermetalik bileşikler, ilk olarak 1939'lu yıllarda Almanya'da Karsten tarafından çalışılmıştır. Yalnız mekanik davranışlar ve içyapı açısından kapsamlı çalışmalar 1960'lı yıllardan itibaren başlanılmıştır (Ergin, 2007).

Takribi	Malzeme veya üretim prosesi	Faz	Uygulama
zamanı			
M.Ö. 2500	Sementasyon	Cu ₃ As	Bronz Kaplama Aletler
M.Ö. 100	Sarı Pirinç	CuZn	Dekoratif Parçalar,
0	Kalay İçeriği Yüksek Bronz	$Cu_{31}Sn_8$	Ayna (Çin)
600	Amalgam	Ag ₂ Hg ₃ +Sn ₆ Hg	Diş Sağlığı (Çin)
1500	Amalgam	Cu_4Hg_3	Diş Sağlığı (Almanya)
1540	Metal	SbSn	Basma Kalıbı
1926	Permendur	FeCo(-2V)	Yumuşak Manyetik Alaşımlar
1931	Alnico	NiAl-Fe-Co	Kalıcı Mıknatıs Malzeme
1938	Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni	CuZn-Al, (Cu,Ni) ₃ Al	Hafiza Şekilli Alaşımlar
1956	Kanthal, Mosilit	$MoSi_2$	Elektriksel Isıtıcı Elementler
1961	A15 Bileşiği	Nb ₃ Sn	Süper İletkenler
1962	Nitinol	NiTi	Hafiza Şekilli Alaşımları
1967	Co-Sm Mıknatısları	Co ₅ Sm	Kalıcı Mıknatıslar

Tablo 2.2. İntermetalik bileşiklerin günümüzdeki ve geçmişteki bazı uygulama alanları (Ergin, 2007).

2.1. Alüminyum Esaslı İntermetalik Bileşikler

İntermetalik bileşikler, yüksek sıcaklıkta mekanik ve kimyasal kararlılık gerektiren türlü uygulamalar için geliştirilmiş malzemelerdir. İntermetalik bileşikler içinde alüminyum esaslı malzemeler yani alüminidlerin, potansiyel ağırlık tasarrufunun olmasının yanı sıra oksitleyici havada ve ortamda ısıtıldığı zaman yüzeyinde koruyucu alümina katmanı oluşmaktadır. Bu bileşikler yüksek mukavemete, iyi korozyon direncine, yüksek ergime noktasına ve nispeten düşük yoğunluğa sahip malzemelerdir. Yüksek çalışma sıcaklıklarında kullanılan çelikler veya süper alaşımlar gibi yoğunlukları daha yüksek olan yapısal malzemelere alternatif olarak Ti₃Al, TiAl, Ni₃Al, NiAl, Fe₃Al ve FeAl gibi alüminyum esaslı intermetalik bileşikler kullanıma sunulmuştur. Bu tür alaşımların içerisinde de demir esaslı alüminidler bilinen özelliklerinin haricinde düşük malzeme maliyetiyle ilgi çekici durumdadır (Gedevanishvili & Deevi, 2002).

2.1.1. Demir alüminidler

Fe-Al ikili faz diyagramında (Şekil 2.2.) FeAl, Fe₃Al, Fe₂Al₅, FeAl₃ ve FeAl₂ intermetalik bileşikleri bulunmaktadır. Fe-Al denge diyagramında bulunan bu intermetalik bileşiklerden demir bakımından daha zengin kısımda bulunan B2 yapılı FeAl ve D0₃yapılı Fe₃Al bileşikleri, Fe-Al sisteminin en kararlı yapılarıdır. Ayrıca elektrik, ısıl, mekanik ve fiziksel açıdan ilgi çekici özelliklere sahiptir.

Demir alüminidler; demir esaslı malzemelere kıyasla düşük yoğunluğa, yüksek mukavemete, yüksek ergime noktasına, mükemmel oksidasyon ve korozyon direncine, yüksek elastik modüle, yüksek sertliğe, ticari metalik fazlardan değişik olarak yüksek elektrik direncine ve nispeten düşük malzeme maliyetine sahiptirler (Lilly, Deevi, & Gibbs, 1998). Bununla birlikte, bu alaşımların zor elde edilmeleri, rutubete maruz kaldığında orta ve oda sıcaklığında lokal gevrekleşme hassasiyeti, 500-600 °C civarındaki sıcaklıklarda mukavemet düşmesi, oda sıcaklığında düşük kırılma tokluğuna ve sünekliğe sahip olmaları, metaller ve atmosferik su buharı arasında, hidrojen ile kimyasal tepkime neticesinde gevrekleşme meydana gelmesi gibi başlıca dezavantajları vardır. Demir alüminidlerin gevrek yapıda olmaları kullanımlarını kısıtlayan başlıca

etkendir (Ergin, 2007). Demir alüminidlerin gevrek yapıda olmalarının başlıca sebepleri; lokal gevrekleşme, boşluk sertleşmesi ve zayıf tane sınırıdır. Havadaki mevcut nemin neden olduğu lokal gevrekleşme FeAl ve Fe₃Al'un düşük gerilme sünekliğinin ana sebebidir. Fe₃Al alaşımlarının gevrek karakterde olmalarının temel sebebi lokal gevreklik iken, alüminyum seviyesi %38'in üzerinde olan FeAl bileşimlerindeki gevrekliğin sebebi boşluk sertleşmesi ve tane sınırlarının zayıflığıdır (Liu, 1998).



Şekil 2.2. FeAl ikili faz diyagramı (Ergin, 2007).

Fe-Al intermetalik alaşımları için taneler arası kırılma baskın olduğu zaman oda sıcaklığındaki düşük gerilme süneklikleri tane boyutlarına bağlı olmakta ve tane boyutları küçük olan malzemelerin süneklik özellikleri daha iyi olmaktadır. İşleyiş bakımından lokal kırılma, alüminyum atomları ile havadaki nemin tepkimesini ve hidrojenin açığa çıkmasını içeren bir kimyasal tepkimeyle açıklanmaktadır. Hidrojen atomunun çatlak uçlarına girmesi, Fe-Al alaşımlarında hidrojenin sebep olduğu gevrekliğe yol açmaktadır(Liu et al., 1998). Bununla beraber Fe-Al alaşımlarındaki

düşük süneklik ve zayıf gevrekliğin tek nedeni lokal gevreklik değildir. Alüminyum konsantrasyonunun artması tane sınırı zayıflığına sebep olmakta ve gerilme sünekliğini sınırlamaktadır. Ayrıca Fe-Al alaşımlarında, kayma düzlemleri boyunca gerçekleşen klivaj kırılmaları ısıl boşluklar nedeniyle artmaktadır. Ancak bu tür malzemelerin mekanik özellikleri mikroyapı kontrolü ve alaşımlama ile geliştirilebilmektedir.

Ek olarak, demir alüminidlerin sürünme dayanımı, varolan ince disperse olmuş partiküllere ve kararlı ikinci faz partiküllerine bağlıdır. Ayrıca 500-600°C sıcaklık aralığında sürünme dayanımının, karbür veya çözelti eklenmesiyle geliştiği bilinmektedir (Ergin, 2007). Demir alüminidlerin ticari olarak kullanımını yaygınlaştırmak için, düşük maliyetli olmasının yanında, güvenilir malzeme üretim yöntemlerine de ihtiyaç duyulmaktadır (Sundar, Baligidad, Prasad, & Sastry, 2002). Demir alüminidler; geleneksel ergitme ve dökme yöntemleri, toz metalurjisi, haddeleme veya mekanik alaşımlama teknikleri ile üretilebilmektedir. Döküm prosesi esnasında demir alüminidler, kolay bir şekilde hidrojeni soğurarak hidrojen gaz boşlukları meydana getirebilmektedir. Demir alüminid eğer nemli havada ergitilecekse argon ve helyum gibi koruyucu gaz gerekmektedir. Demir alüminidlere ektrüzyon veya sıcak işlem ile de şekil verilebilmektedir (Liu et al., 1998). Bir diğer demir alüminid üretim yöntemi ise basınçlı sinterleme yöntemidir. Bu yöntem, son şekle yakın malzeme üretimine, az miktarda teçhizat ve malzeme kullanımına, üründe mikroyapı kontrolüne ve ikincil deformasyon prosesine ihtiyaç duyulmamasını sağlamaktadır (Gedevanishvili & Deevi, 2002). Demir alüminidler, demir alaşımlı ticari alaşımlar ile mukayese edildiğinde düşük yoğunluk, yüksek sıcaklıklarda iyi mukavemet ve mükemmel oksidasyon direnci özelliklerinden dolayı otomotiv sanayisinde özellikle enerji verimini arttırmak için tercih edilen bileşiklerdir (Yun, Lee, & Won, 2000).

FeAl ve Fe₃Al esaslı demir alüminidler açık atmosferde ısıtıldığı zaman malzemenin yüzeyine tamamen yapışan ve sürekli bir koruyucu Alümina katmanı meydana getirmek için yüksek alüminyum konsantrasyonuna sahiptir. Birçok ticari alaşım ağ.%2'den daha az alüminyum içerir ve oksidasyon direnci için yüksek konsantrasyondaağ.%18 krom ihtiva etmektedir. Krom ihtiva eden alaşımlar oksijene maruz kaldığı zaman yüzeylerinde Cr₂O₃ tabakası oluşmaktadır ancak oksidasyon direncini 950°C'deki

Cr₂O₃-CrO₃ dönüşümü sınırlandırmaktadır (Lilly, 1998). Demir alüminidleri yüzeyde oluşan koruyucu alümina tabakasının sağladığı oksidasyon atmosferinde yüksek korozyon direnci ile gaz filtreleri, kömür enerji dönüşüm sistemleri, ara yüzey katmanında bağlayıcı eleman ve korozyon direncini arttırmada kaplama malzemesi olarak kullanılabilecek aday malzemeler durumuna getirmiştir (Gedevanishvili & Deevi, 2002). Ayrıca bu bileşikler nikel ve krom gibi stratejik alaşım elementi içeren yüksek maliyetli yüksek sıcaklık malzemelerine alternatif düşük maliyetli potansiyel malzemelerdir ve yüksek elektriksel dirence sahip oldukları için direnç gösteren ısıtıcı eleman olarak da kullanılabilmektedir (Lilly, 1998; Sundar, 2002).

2.1.2. Titanyum alüminidler

Ti-Al alaşımlarının yüksek sıcaklık mukavemeti ve tokluğu, yüksek sürünme, korozyon ve oksidasyon direnci, mikroyapısal kararlılığı, yüksek ergime sıcaklığı bu malzemeleri çekici hale getirmektedir. Ti-Al intermetalik malzemeler, HMK A2 yapısı ile γ -Ti (TiAl) ve sıkı paket hegzagonal A3 yapısıyla α -Ti (Ti₃Al) bileşikleri sahip oldukları üstün özellikler ile ilgi çekmektedir. Bu alaşımlar düşük yoğunlukta oldukları için uçak motorlarında ve parçalarında kullanılmaktadır (Gök, 2016; Karabaş, 2009; Küçükarslan, 2015; Yörük, 2010).



Şekil 2.3. Titanyum alüminatların kristal yapıları (a) L1₀, (b) D0₁₉ (Karabaş, 2009)

Kırılma dirençlerinin oldukça düşük olmalarına karşın Ti-Al alaşımları yüksek performans istenen çalışma koşulları için büyük potansiyele sahiptir (Karabaş, 2009).



Şekil 2.4. Ti-Al ikili faz diyagramı (Özdemir, 2018).

2.1.3. Nikel alüminidler

NiAl, en geniş intermetalik bileşik gruplarından bir tanesi olup, kübik B2 yapısıyla en iyi bilinen intermetalik bileşiktir. %50 alüminyum içeriğine sahip NiAl intermetalik bileşiklerinin ergime sıcaklığı 1640°C'dir. Stokiometrik bileşimde 5,9 g/cm³ yoğunluğuyla nikel esaslı geleneksel alaşımlar ile karşılaştırıldığında epey düşük bir değere sahiptir ve bu değer nikel miktarının azalması ile dahada düşmektedir. Stokiometrik bileşimdeki polikristalin NiAl bileşiğinin oda sıcaklığındaki elastik modülü 235 GPa civarındadır. Düşük sıcaklıklarda sürünme direnci nispeten yüksek olmasına karşın yüksek sıcaklıklarda, sıcaklığın artması ile doğrusal olarak hızla düşmektedir (Ergin, 2007; Ulu, 2013).

Nikel bakımından zengin (%60'dan fazla nikel içeren) NiAl'da martenzitik dönüşüm meydana gelmektedir. Nikel oranına bağlı olarak martenzitik dönüşüm sıcaklığı, %60 Ni için -240°C'den %70 Ni için 1000°C'ye kadar doğrusal olarak artış gösterir. Nikel bakımından zengin NiAl'da martenzitik dönüşüm, yüzey gerilimlerine sebep olabilir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için düşünülmekte olan birçok alüminid'ten farklı olarak

B2 yapısıyla NiAl, oksidasyon esnasında kolayca meydana gelen koruyucu Al₂O₃ ile mükemmel oksidasyon direnci göstermektedir. Bazı silisitlerin dışında yüksek oksidasyon direnci, NiAl intermetalik bileşiğinde görülmektedir. Yüksek oksidasyon direnci, alüminyum içeriğinin yeterince yüksek olması ve alüminyum difüzyonunun iç hacim oksidasyonundan kaçınması ve bütün sıcaklıklarda yüzeyde kararlı alüminanın hızla meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Oksidasyon direncinin Hf, Zr, Y gibi elementlerin mikro alaşımlanmasıyla arttırıldığı bilinmektedir. NiAl bileşikleri, düşük sıcaklıklarda düşük sünekliğe ve düşük kırılma tokluğuna sahip olmalarına karşın yüksek ergime derecesi, düşük yoğunluk, iyi ısıl iletkenliği ve 1300°C'ye kadar mükemmel oksidasyon direnci sayesinde sabit kanatlar ve gaz türbin motor pervaneleri gibi yüksek sıcaklık uygulamaları için potansiyel malzeme durumuna gelmiştir. Ayrıca termal bariyer kaplamalar ve sabit kalıp yapımında da kullanılmaktadır (Ergin, 2007; Y. F. Guo, Wang, Wu, & Zhao, 2007; Ulu, 2013).

NiAl en basit metalik bileşenlerden bir tanesi olup CsCl (B2) yapısında kristalleşmekte ve iç içe geçmiş olan iki basit kübik hücreden oluşmaktadır. Bu yüzden NiAl intermetalik bileşiğinin kristal yapısı hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapısına benzer ama basit kübik kristal yapısındadır. Büyük bir oluşum ısısı oranına sahip olan NiAl kararlı yapıdadır. Bu yapı alüminyum ve nikel olmak üzere iki elementten oluşur (Evecen, 2010).



Şekil 2.5. NiAl (B2) kristal yapısı (Özdemir, 2018).

Alüminyum; 2,7 g/cm³ yoğunluğa, 660°C ergime sıcaklığına ve yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahiptir. Saf olarak elektriksel uygulamalar haricinde kullanımı kısıtlıdır

(Ulu, 2013). Alüminyum gibi nikel de yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahiptir. Mekanik zorlanmalara maruz kaldıkları zaman sünek ve tok davranış sergilerler. Yoğunluğu 8,9 g/cm³ olup 1455°C ergime sıcaklığına sahiptir. Diğer metaller ile mukayese edildiğinde yüksek sıcaklıklarda iyi sürünme direnci ve yüksek aşınma ve korozyon direnci özelliklerine sahiptir (İpek, 2008).

2.1.3.1. Alaşım elementlerin mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi

Alaşımlar, iki veya daha fazla elementten meydana gelen homojen karışımlardır. Birçok alanda alaşımların özellikleri geliştirilmektedir. Alaşımların yapısı ve özellikleri, bileşenlerinin zengin çeşitliliği sebebi ile mühendislikte, katalizde ve elektronikte geniş bir uygulama alanına sahiptir (Ulu, 2013). Yüksek korozyon ve oksitlenme dirençlerine, yüksek ergime sıcaklığına ve yüksek mekanik dayanıma sahip olduğu için Ni-Al bileşikleri yüksek sıcaklık uygulamalarında özellikle de gaz türbinleri ve uzay endüstrisi için aday malzemelerdir.

Nikel esaslı süper alaşımlar alaşım kararlılığı, dayanıklılık ve ortam direnci gibi özelliklerin elde edilebilmesi için sekiz ya da daha fazla element içermektedir. NiAl intermetalik bileşiklerinin mekanik özellikleri ve dayanıklılığı, farklı alaşım elementlerinin ilave edilmesi ile değiştirilebilir. Alaşım elementlerin bir kısmı NiAl intermetalik bileşiğinin bağ özelliklerini geliştirdiği için tercih edilirken kükürt, fosfor, silikon, oksijen gibi elementler, bazı mekanik özellikleri için zararlıdır. Örnek olarak kükürt ve oksijen elementlerinin küçük bir miktarı NiAl intermetalik bileşiğini oda sıcaklığında daha kırılgan hale getirmektedir. Ancak kükürt ve oksijen kirliliğinin NiAl intermetalik bileşiğin mekanik özelliklerine etkisini açıklamaya yönelik sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Djajaputra & Cooper, 2001, 2002; Hu, 2009). Diğer yandan nikel içeren süper alaşımlar ile ilgili işlemler esnasında kükürt, safsızlık olarak ortaya çıkmaktadır. Oluşan bu kükürt safsızlığı, jet motorunun çalışması esnasında koruyucu alümina katmanının yapışmasına engel olan arayüzey olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal hammadde ve fosil yakıtlar içinde yaygın kirliliklerden birisi olan H₂S gibi kükürt bileşenlerinin çoğu; Petro-kimya sanayisinde birçok kimyasal tepkimede karşılaşılan metale dayalı katalizörlerin üzerinde oldukça yüksek kirliliğe sahiptir.

14

Kükürt bileşenleri hava kirliliği, iklim değişiklikleri ve asit yağmurlarına sebep olmaktadır ve yakıtların kalitesini düşürmektedir (Ulu, 2013). Tek fazlı mikroyapıyı devam ettirecek şekilde katılan değişik miktarlardaki alaşım elementleri çoğunlukla ya ilave sistemler ile kaymayı kolay hale getirmek ya da empüriteler meydana getirmek ve tane sınırlarını mukavetlendirmek içindir. Alaşıma yapılan ilavelerin NiAl'un sürünme dayanımı ve tokluğu üzerinde çeşitli etkileri bulunmaktadır. Alaşım elementlerinin miktarı iki seviyeye ayrılır makroalaşımlama (1 at.%'den fazla) ve mikroalaşımlama (1 at.%'den az). Alaşım ilavesiyle mekanik özelliklerdeki değişimeler birincil olarak dislokasyon atmosferinin oluşumu Ni/Al oranındaki değişimler ve etkili difüzyon katsayısındaki değişimlerden kaynaklanmaktadır. Tercihli yeralan alaşım elementi ilaveleriyle artan yapısal kusurlar malzeme mukavemetlenmesine katkı sağlamaktadır. Bu mekanizmalar alaşım elementlerinin etkisi analiz edildiği zaman ortaya konulabilir. Alaşım elementlerinin etkisi temelde arayer ve yeralan olarak ikiye ayrılabilir.

NiAl bileşiğine alaşım elementinin ilave edilmesi ile iyonların yer değiştirmesi Goldschmidt kurallarına göre yarıçapı 0.1 nm'den küçük olan elementler yarıçap artışıyla yeralan olarak bulunmayı tercih etmektedir. Alaşım elementi stokiyometriye bağlı olarak Al ya da Ni kristal kafesine tercihli olarak yerleşmesi ile alaşımı mukavemetlendirebilir. Örneğin, berilyum yeralan atomu hemen hemen sadece alüminyum konumundadır. NiAl alaşımı gibi düzenli intermetalik alaşımlarla yapılan çalışmalarda tam olarakkatı çözelti mukavemetlendirme teorisi izah edilememiştir. Özellikle belirli mikroalaşımlama ilaveleri tane sınırlarının mukavemetini arttırması ya da matriste empüriteler meydana getirilerek oda sıcaklığında NiAl'un çekme sünekliğini arttırmak amacıyla yapılmaktadır. 1000 ppm Mo, Ga veya Fe ile katkılandırılmış stokiyometriye yakın olan [110] tek kristal NiAl oluşturulan empüritelerin katkısıyla oda sıcaklığındaki çekme uzaması %1'den %6'ya arttırılmıştır. Araştırmacıların ilgilendikleri asıl alan NiAl'da beş bağımsız kayma sisteminin olmamasıdır. Bu nedenle deneysel ve teorik birçok alaşım geliştirme programları NiAl'a üçüncü ilavelerle alaşımlandırarak düzenlenme enerjisini veya anti-faz sınır enerjisi (APB) değiştirme üzerine odaklanmışlardır. APB enerjisindeki yeterli değişim ilave veya alternatif kayma sistemlerinin aktivasyonuna izin vermektedir. Genellikle bir makro alaşımlama yaklaşımına ihtiyaç duyulmaktadır.

Ancak makro alaşımlama katı çözelti mukavemetlendirmesiyle eş zamanlı bir etki gösterdiği için süneklik özelliğinde sınırlı oranda bir gelişme gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 2.6'da Be, Y, W, Re, Ni, La, Ga, Fe, Cr, Cu, Zr, Hf ve Mo'nin etkileri deneysel olarak tanımlanmış ve belirtilmiştir. NiAl'un düşük klivaj mukavemeti taneler arası kırılmaya neden olmaktadır. Akma sırasında tane sınırlarındaki uyumsuzluk yeterli gerinim sağlaması halinde taneler içi kırılma gerçekleşir. Düşük miktardaki V, Zr ve Cr'un etkisini inceleyen çalışmalarda, sünek-gevrek geçiş sıcaklığının üzerinde etkili olduğunu bildirmişlerdir. Auger çalışmaları, zirkonyumun tane sınırlarına segrege olduğunu göstermiştir. Zirkonyum ilavesi sünek-gevrek geçiş sıcaklığını 850-875 K'e yükseltmiştir. Molibden, NiAl içerisinde sınırlı çözünebilirliğe sahiptir.



Şekil 2.6. NiAl'un mekanik özelliklerine çeşitli elementlerin etkileri (Joslin, 1995).

NiAl'un sürünme dayanımına etkisini araştırmak için Hf, Zr, Ta, Cr, Nb, Co, Te ve Ti gibi çeşitli alaşım elementleri incelenmiştir (Şekil 2.7). Şekilde de görüldü gibi ısıl işlemler ergime derecesinin yaklaşık üçte biri sıcaklığında NiAl'un mekanik özelliklerini etkilemeye başlamaktadır. Yalnız çok taneli NiAl'da Ti, Ta ve Nb katı çözelti veya çökelme sertleşmesi oluşturmalarından dolayı sürünme dayanımına uzun süreli etkisini tanımlamak zordur.



Şekil 2.7. Çok taneli NiAl için sıcaklığa bağlı çekme tokluğu ve akma dayanımı (Joslin, 1995).

Ni/Al oranını değiştiren ilaveler oda sıcaklığı özelliklerinin yanı sıra difüzyonu ve bu sayede de sürünme mukavemetini de etkilemektedir. Örneğin Şekil 2.8'de NiAl'e demir ilavesiyle difüzyon katsayısındaki değişim verilmiştir. NiAl'un difüzyon yeteneği alaşım ilavesinden ve stokiyometriden etkilendiği için doğrudan sürünme direncini de etkilemektedir.



Şekil 2.8. NiAl'da demir içeriğine bağlı difüzyon katsayısı (Joslin, 1995).

Arayer alaşım elementi ilavesi ile ilgili çalışmalar, S, C ve O'in tane sınırlarına segrege olmadığını bor'un ise olduğunu göstermiştir. Ayrıca W, Ti, V ve Cr gibi empüritelerin, toplam empürite seviyesi 460 ppm'den daha fazla olduğu zaman matriste MeB₂ şeklinde (Me; metal elementi) çökelmektedir. Bu nedenle bor yüksek saflıktaki nikelde dahi yeralan empürite olarak görülmektedir. Karbon tane sınırlarında segrege olmadığı halde metalik empürite oluşturmada bor'dan iki kat daha etkilidir. C ve B ilavesinde akma dayanımı önemli derecede artış göstermektedir. NiAl'un akma dayanımı 154 MPa iken at.% 0,12 bor ilavesiyle akma dayanımı 329 MPa ve 0,1 at % karbon ile 336 MPa'a yükseldiği tespit edilmiştir. MeC ve MeB2 çökeltilerin varlığı NiAl'un akma dayanımındaki artışın olası kaynağıdır. Taneler arası kırılmanın bor ilavesiyle taneler içi kırılma şekline dönüştüğü görülmüştür. Bor takviyeli NiAl'da, klivaj gerilme bastırılarak kırılma modu taneler içi klivaja dönüşmektedir. Arayer empüritelerin etkisi yalnızca oda sıcaklığındaki özelliklerle sınırlı değildir. Örnek olarak NiAl'da 420 wppm (Weight Parts Per Million, ağırlıkça 10^{-6}) gibi çok az miktarda karbon ilavesinde sürünme dayanımında önemli oranda düşüş gözlenmiştir. Al₂O₃ ve AlN çökeltilerinin sürünme dayanımını geliştirdiği saptanmıştır (Joslin, 1995).

2.1.3.2. NiAl-34Cr ötektik yapının oluşum mekanizması

NiAl alaşımlarının oda sıcaklığındaki düşük kırılma dayanımı ve düşük sünekliğe ayrıca yüksek sıcaklıklarda yetersiz mukavemet ve zayıf sürünme direnci özelliklerini
iyileştirebilmek için refrakter metallerin (örneğin Cr, Mo, W) eklenmesi ve ardından yapılan yarı ikili ötektiklerin yönlü katılaşması ile ikinci bir takviye fazın oluşturulması üzerine çalışma eğilimi artmaktadır. Örneğin, at.%34 Cr, at.%33 Al ve at.%33 Ni bileşimindeki Ni-Al-Cr üçlü sistemi, sıvı fazdan NiAl (düzenli B2) ve Cr (düzensiz A2) iki katı faz şeklinde katılaşmaktadır. Yönlü katılaşma sırasında, krom bakımından zengin olan fiberler, güçlü (100)NiAl–(100)Cr kristalografik ilişkisi ile NiAl matrisine paralel olarak büyür. Fiber çapı ve aralığı, uygulanan işlem parametreleri ve büyüme oranı ve sıcaklık gradyanı gibi koşullardan etkilenebilir. Şekil 2.9.(a)'da 80mm/saat büyüme hızı ile yönlü katılaştırılmış ötektik NiAl-34Cr'nin SEM mikroyapısı gösterilmektedir. Şekil, iki fazlı ötektiğin tipik bir mikro yapısını göstermektedir. Mikroyapı görüntüsünde koyu renkli alan NiAl matrisini, 36±3% alan fraksiyonuna sahip açık renkli fazlar Cr fiberlerini göstermektedir (Kellner, 2017).



Şekil 2.9. Yönlü katılaştırılmış ötektik NiAl-34Cr'un SEM mikroyapısı (a) (Kellner, 2017), (b) (Frommeyer, 2010).

Tang, B. ve arkadaşları vakum altında ark ergitme yöntemi ile ötektik NiAl-34Cr alaşımını üretmişler ve ötektik yapının oluşum mekanizmasını araştırmışlardır. Üretilen numunenin SEM görüntüsü Şekil 2.10'da gösterilmektedir(Tang, Cogswell, Xu, Milenkovic, & Cui, 2016).



Şekil 2.10. (a) İzotermal katılaştırma ile elde edilen NiAl-34Cr alaşımının SEM görüntüsü; (b) Mikroyapının detaylandırılmış SEM görüntüsü (Tang, 2016).

NiAl-Cr mikroyapısında (Şekil 2.10), birincil B2 diskleri, ultra ince çubuksu şekilde (A2+B2) ötektiği ve birincil B2 diskleri içinde A2 çekirdekleri gözlenmiştir. Bu yapıda, ilk önce aşırı doymuş B2 disklerinin oluştuğu daha sonra ince çubuksu şeklinde ötektik yapı (A2+B2) ve daha sonra düzensiz anti-faz sınırları üzerinde taneler arasında A2 fazının oluştuğu düşünülmektedir.

Termodinamik varsayım, deney ve simülasyon sonuçları, aşırı soğutulmuş eriyikten B2 fazı ile aşırı doymuş Cr fazının elde edildiğini göstermektedir. Artan katılaşma sıcaklığı veya azalan soğutma hızı ile A2 fazının oluşması için gereken itici gücün azalmasından dolayı birincil B2 disklerin boyutu artmıştır. Ayrıca, katılaşma sıcaklığının artışı ile birlikte arayüzeyin ilerleme hızının azalmasından dolayı çözelti içindeki Cr'un daha fazla yakalanması sonucu daha büyük A2 çekirdeği oluşmaktadır. İzotropik arayüzey durumunda, çok-bileşenli ötektiğe yakın bileşimli kompozitlerde (NiA1 esaslı kompozitler hariç) lameller, radyal bir tarzda aşırı-doymuş Cr ile küresel B2 parçacıklar şeklinde büyümektedir. Yukarıda ele alındığı gibi, A2 çubuklarının, birincil B2 fazının etrafındaki Cr bakımından zengin tabakadan çekirdeklenme gösterdiği ve daha sonra alternatif A2 ve B2 çubukları oluşturacak şekilde büyüdüğü bulunmuştur. Çubukların büyümesi ile birlikte B2 çubukları genişlik artışından dolayı kararsız hale gelir ve daha sonra ara yüzey şekli, katılaşma cephesine dik olarak büyüyen ve ikincil A2 çubuklarının çekirdeklendiği merkezde dışbükeyden içbükeye dönüşmektedir. Bu özellik deneyler ve analiz modelleri tarafından onaylanmıştır.



Şekil 2.11. B2 şeridindeki iki özel noktanın bileşimi (Tang, 2016).

Cr-zengin tabaka, denge durumu ve lokalbölgeler arasındaki bileşim farkından dolayı katılaşma sonrasında gelişmeye devam eder. Şekil 2.11'de sırasıyla Cr-zengin katman ve A2 çubuğundaki iki özel durumun bileşim evrim sürecini göstermektedir.

Şekil 2.11'de görülebileceği gibi, Nokta 1'deki Cr bakımından zengin tabakanın Nokta 2'deki Cr içeriği t=30-40 aralığında aşırı soğutulmuş eriyikten A2 çubuklarının oluşumunu gösteren bir sıçramayı göstermektedir. Birincil B2 partiküllerinin etrafındaki Cr bakımından zengin tabakanın oluşumu ve gelişimi görülmektedir. Cr bakımından zengin tabakanın, A2 çubuklarının katılaşma yönüne dik olarak büyüdüğü unutulmamalıdır.



Şekil 2.12. NiAl - Cr kompozitlerinde ayçiçeği benzeri ötektik yapının oluşum mekanizması (Tang, 2016).

Şekil 2.12'te gösterilmekte olan ötektik yapının oluşum süreci aşağıdaki altı adımla sırayla tasarlanabilir:

1. Adım: Aşırı doymuş B2 fazları, çekirdeksiz katılaşma ile yeterince soğutulmamış eriyikten çekirdeklenir ve geniş bir homojen alan ile tek fazlı B2 diskler olarak büyür (Şekil 2.12. (a));

2. Adım: Şekil 2.12. (b) 'de ara faz bölgesi, birincil B2 diskinin arayüzünde Cr'un çözünememesi nedeniyle katılaşma cephesinde Cr-zengin tabakanın birikmesi;

3. Adım: Bölgeler genel olarak Cr bakımından zengin ve Cr bakımından fakir bölgelere dönüşmeye başlayarak bu bölgeler sırasıyla A2 ve B2 fazlarının çekirdeklenmesinde yardımcı olan yüksek enerjili alanlar olarak hareket ederler (Şekil 2.12. (c)).

4. Adım: Alternatif A2 ve B2 fazlarından oluşan ötektik yapılar, katılaşma cephesinin lokal yönelimine göre dik olarak büyüyerek radyal bir model oluşturur (Şekil 2.12. (d));

5. Adım: Ötektik hücre ikincil, üçüncül, v.b. çubuklar oluşturarak sabit bir lamellar boşluk oluşturma eğilimlidir (Şekil 2.12. (e));

6. Adım: Katılaşma tamamlandığında, Cr atomları denge bileşimine ulaşılana kadar B2 çubuklarından A2 çubuklarına doğru taşınım devam eder ve bu arada aşırı doymuş birincil B2 diski bileşim açısından kararsız hale gelir. Böylece bir koşullu spinodal ayrışma oluşarak ötektik faz ile birlikte daha kararlı ince (B2+A2) tohuma benzer alanların (Şekil 2.12. (f)) oluştuğu gözlenmiştir (Tang, 2016).



Şekil 2.13. (a) Ni-Al-Cr üçlü faz diyagramı, (b) 3 boyutlu Ni-Al-Cr faz diyagramından dikey yönde uyarlama yapılarak alınan sıcaklık-konsantrasyon diyagramı,(c) Üçlü faz diyagramının 3 boyutlu izdüşümü (Kellner, 2017).

BÖLÜM 3. İNTERMETALİK BİLEŞİKLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1. Toz Metalurjisi

Toz metalurjisi, saf veya alaşım halindeki metal tozların ve seramik esaslı tozların şekil verildikten sonra ısıl işlem ile (sinterleme) mukavemetlendirilmesi yöntemidir. İnce parçacık şeklindeki saf metaller, alaşımlar, plastik, karbon ve seramik malzemeler birbirleri ile karıştırılarak basınç altında şekillendirilirler. Ardından bu parçalar matris malzemenin ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta sinterlenerek parçacıkların temas yüzeyleri arasında güçlü bir bağ oluştururlar ve bu sayede arzu edilen özellikler elde edilmektedir (Erçetin, 2015; Ulutaş, 2014).

Uygun özelliklerde olan mikron boyutundaki metal tozları, ilavesiz olarak veya bazı katkı malzemelerinin eklenmesiyle hidrolik veya mekanik presleme, ekstrüzyon, enjeksiyon veya haddeleme yöntemleriyle şekillendirilmektedir. Şekillendirme prosesleri ortam sıcaklığında yapılabildiği gibi sıcak izostatik presleme veya sıcak presleme yöntemlerinde olduğu gibi daha yüksek sıcaklıklarda da gerçekleştirilebilmektedir. Bu durumda sinterleme ve şekil verme prosesleri aynı anda uygulanmış olmaktadır. Soğuk şekil verilen ürünlerin mukavemetini arttırmak için sinterleme işlemi uygulanmaktadır (Ulu, 2013).

Toz metalurjisi yöntemi ile;

- Seri üretim sağlayabilmesi,
- Klasik yöntemle üretilemeyen parçaların üretilebilmesi,
- Ergime kayıplarının olmaması,
- Hammaddenin iyi değerlendirilmesi ve hammadde kaybının az olması,
- Mekanik ve fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi (iyi işleme kabiliyeti, boşluk olmaması, tane büyüklüğü, çekme mukavemetinin artması vs),

- Daha ekonomik imalat imkanı sağlaması,

gibi avantajlar elde edilebilir. Toz metalurjisi tekniği ile geçmişten günümüze kadar mamül haline getirilen malzemelerden bazıları şunlardır;

- Diş dolgu amalgamlarında kullanılan metaller,
- Kimya sektöründe katalizör veya renklendirici olarak kullanılan malzemeler (Pt, Ni, Cr),
- Aşındırıcı sektöründe aşındırıcı ve temizleme disk malzemeleri (Sn, Fe, Zn),
- Bileşenleri birbirleri ile hiç karışmayan veya zor karışan elektrik kontak malzemeleri,
- Konstrüksiyon alanında çatı malzemesi (Fe, Cu, Al),
- Yüksek sıcaklıklara dayanabilen sünek hale getirilmiş refrakter alaşım ve metaller,
- Metalik karbürler, metal matrisli tok ve sert alaşımlar (NiCr, WC-CO, ...),
- Uçak endüstrisinde jet motorlarında ısı kalkanı olarak kullanılan malzemeler (Ge, Al elementleri).

Toz metalurjisi tekniğiyle parça üretimi tozların hazırlanması, preslenmesi, sinterlenmesi ve son işlemleri olmak üzere dört aşamada gerçekleştirilmektedir. Belirli bir uygulamada kullanılacak ürünün, kullanım amacına uygun özelliklere sahip olması, öncelikle uygun özelliklere sahip tozların imalatıyla olabilir. Belirli özelliklerdeki toz malzemelerle bu malzemenin şekillendirilmesinde uygulanacak teknik arasında da belirli ilişkiler vardır. Bu sebeple, bir uygulamada kullanılacak malzemeden beklenilen özellikleri, bu özellikleri bağlayacak toz imalat yöntemi ve bu tozun şekillendirilmesinde kullanılacak yöntemin seçimi beraberinde düşünülmelidir. Toz metalurjisi yöntemlerinin başarısı kullanılan tozların kütle olarak ve tane olarak kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Tozların sıkıştırılabilmesi, pişirilmesi ve şekillendirilen malzemenin mekanik özellikleri kullanılan tozun şekline, kimyasal bileşimine, yapısına ve büyüklüğüne bağlıdır. Tozların özelliklerinin araştırılmasında tozun yüzey alanı, tane şekli, kimyasal analizi, iç yapısı ve tane büyüklüğü gibi değişkenler tetkik edilmektedir. Bunlara bağlı olarak; ham mukavemet, toz akış hızı, sıkıştırılabilirlik, görünür yoğunluk değerleri farklılıklar göstermektedir (Ak, 2014; Işık, 2014; Yalçın, 2015). Preslenmiş durumdaki metal tozlarının sinterlenmiş durumdaki yoğunluk ve mukavemeti, presleme basıncına ve toz özelliklerine bağlıdır. Belirli bir

toz karışımının yoğunluğu parça geometrisine ve presleme basıncına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Sert metal tozları yüksek basınçlarda yeterli bir mukavemet kazanabilirken, yumuşak tozlar için daha düşük basınçlara gereksinim duyulmaktadır (Ak, 2014; Ulu, 2013).

Parçacıkların küresel veya levhasal bir simetriye sahip olmaları da presleme yoğunluğunu ve mukavemetini etkilemektedir. Levha yapılı tozlarda yüzey teması daha fazla olduğu için yüksek presleme kuvveti uygulanmaktadır. Küresel şekilli parçacıkların preslenebilirliği iyi olmadığı için yüksek basınçların uygulanması gerekmektedir. Preslemenin ilk evresindegevşek olarak birbirine bağlı olan parçacıkların düzeninde bozulmalar meydana gelir ve parçacıklar arasındaki mesafelerde değişimler olmaktadır. İkinci evrede plastik ve elastik deformasyonlar görülmektedir. Elastik deformasyon önemli bir etkiye sahip değildir. Plastik deformasyon miktarıysa tozların sünekliliğine bağlı olan tungsten karbür veya tungsten gibi sert metal tozlarında ihmal edilebilir seviyededir. Tozların demir ve bakır tozları gibi yeterli seviyede elastiteye sahip olmaları halinde, tozlarda deformasyon sertleşmesi meydana gelir ve bunun neticesinde gerilme altında daha ileri seviyede deformasyon zorlaşmaktadır. Üçüncü evrede ise parçacıklarda uygulanan basınç altında kırılma gözlemlenmektedir. Presleme işlemi sıcak ve soğuk olarak yapılabilmekte ve otomasyona oldukça elverişli oldukları için en çok soğuk basınçlı şekillendirme metotları kullanılmaktadır (Ulu, 2013).

Başlıca basınçlı şekillendirme metotları şunlardır;

- Ekstrüzyon
- Sıcak izostatik presleme
- Haddeleme
- Soğuk izostatik presleme
- Metal enjeksiyonla kalıplama
- Çok eksenli presleme
- Metal kalıplarda presleme (Hidrolik ve Mekanik Presler) (Özdemirler, 2017; Sipahi, 2016; Söyler, 2014).

Sinterleme, seramik ve metallerin imalatında uygulanan ve preslenmiş parçalarda parçacıklar arasında bağ oluşturarak, gözeneklerin azalmasını ve mukavemetin artmasını sağlayan bir ısıl işlemdir. Soğuk şekil verme metotları ile şekillendirilen toz metal malzemelerin kırılganlıkları daha çoktur. Basınç altındaki toz taneleri mekanik olarak birbirlerine kilitlenmişlerdir ve kısmen de olsa soğuk kaynak oluşmuştur. Fakat her iki mekanizmayla da olusacak mukavemet malzemeye yük tasıma özelliği katmaz. 'Ham mukavemet' olarak isimlendirilen bu mukavemetin, parçanın stoklanması ve taşınması için gerekli olan mukavemet kadar olması yeterlidir. Sıkıştırılarak geometrik şekil verilmiş bir parçaya, malzemenin ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta ısıtılarak mukavemet kazandırma işlemi sinterlemeyle sağlanmaktadır. Tek bileşenli sistemlerde çoğunlukla sinterleme sıcaklığı olarak metalin ergime sıcaklığının 4/5'i veya 2/3'ü alınmaktadır. Birden fazla bileşene sahip sistemlerde ise sinterleme çoğunlukla en düşük ergime sıcaklığına sahip bileşenin ergime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda yapılmaktadır. Sinterleme süreleri kullanılan malzemelere göre değişkenlik göstermektedir. Manyetik alaşımlar ve sert alaşımlarında olduğu gibi birçok durumlarda da birkaç saat süren sinterleme işlemi yapılmakta olup sinterleme sıcaklığı ile süresi arasında basit bir bağıntı vardır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça sinterleme süresi azalmaktadır. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi sinterleme süresi arttıkça yoğunluk, tane büyüklüğü, elektrik iletkenliği ve çekme dayanımı artmaktadır (Ak, 2014; Özaydın, 2015; Özdemirler, 2017; Sipahi, 2016; Söyler, 2014).



Şekil 3.1. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak özelliklerin değişimi.

Sinterleme ısıl işlemi sırasında toz parçacıkları arasında temas noktalarında karşılıklı difüzyon ile parçacıkların arasında metalurjik bir bağ oluşmaktadır (Şekil 3.2). Farklı bileşimdeki tozların harmanlanması durumunda, difüzyon katı çözelti veya metallerarası fazların oluşmasını sağlamaktadır. Aynı zamanda viskoz (akışkanlığı düşük, kısmi ergime) ve plastik akış oluşumu ile veya kütlesel difüzyonla boşlukların ebatları küçülmektedir. Bu nedenle parçaların hacminde azalma olarak yoğunlukları artmaktadır(Karomatullozoda, 2018; Kaykılarlı, 2018).



Şekil 3.2. Sinterleme sırasında tozların boyun oluşturmasıve gözenek miktarı ile por-morfolojisinin değişimi.

Sinterleme esnasında mukavemet, süneklik ve yoğunluk büyük oranda artmaktadır. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi optimum sinterleme süresinden daha fazla işleme devam edildiği takdirde özelliklerde azalma oluşmaktadır.



Şekil 3.3. Sinterleme işlemi sırasındaürünlerin süneklik, mukavemet ve yoğunluk gibi özelliklerinin, diğer metotlar ile üretilen ürünlerin özelliklerine göre zaman ile değişimi.

Sinterleme atmosferi, prensip olarak firinin ve parçaların oksitlenmesini önlemek, firinda buharlaşan yağlayıcı gazlarını dışarı atmak, demir karbon alaşımlarında olduğu üzere biriketin bileşimini kontrol etmek ve yüzey oksitlerini indirgemek için kullanılmaktadır. Sinterleme işleminde ulaşılmak istenilen özelliklere göre sinterleme atmosferi belirlenmektedir (Sipahi, 2016; Ulu, 2013).

3.1.1.Mekanik alaşımlama

Mekanik alaşımlama çoğunlukla homojen dağılımlı kimyasal veya ısıl işlemlere başvurmadan gerçekleştirilen, bir katı hal tepkimesidir. Klasik alaşımlama işlemleri esnasında karşılaşılan ergime sorunları heterojenlik ve işlemler esnasında oluşan istenmeyen tepkimeler mekanik alaşımlamayla ortadan kaldırılabilmektedir. Aynı zamanda geniş uygulama alanlarının olması ve ekonomik olması büyük avantajlar sağlamaktadır ki bu avantajların başında modern ve birbiriyle karışmayan elementlerin karıştırılabilmesi gelmektedir. Mekanik alaşımlama işlemi, tozların paslanmaz çelik kazanlarda tungsten bilyeler veya sertleştirilmiş çelik bilyeler ile arzu edilen sürelerde öğütülerek ve karıştırarak gerçekleştirilen bir işlemdir. Öğütme esnasında oksitlenmeyi önlemek için çoğunlukla argon gazı, nitrürleme işlemi yapılacaksa azot gazı kullanılmaktadır. Mekanik alaşımla ile üretilecek alaşımı oluşturan tozların boyutuna, miktarına ve daha birçok parametreye göre imal edilmiş çeşitli amaçlı mekanik alaşımlama değirmenleri kullanılmaktadır. Alaşımlama işlemi için değirmene yerleştirilen metal tozları yüksek hız ile çarpışan bilyelerin arasında kalarak sırasıyla birbirlerine kaynamakta, kırılmakta ve yeniden kaynayarak matris içerisinde refrakter oksit parçacıkların homojen dağılımı elde edilmektedir. Bu malzemeler özellikle gaz türbini ve uzay sanayi uygulamalarında yüksek sıcaklık performanslarını arttırmak için geliştirilmiş olmalarına karşın epey yaygın bir kullanım alanları oluşmuştur (Aktaş, 2007; Ulu, 2013).

Mekanik alaşımlama metotu, deneysel ve imalat süreçleri olarakbütün ikili, üçlü ve çoklu sistemlere kolay şekilde uygulanabilmektedir. Bu sayede mekanik alaşımlama tekniği imalat ve ticari anlamda bazı avantajlar sağlamaktadır. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir;

- Mekanik alaşımlama işlemi bir katı hal işlemi olduğundan, normal ergitme teknikleri ile imal edilmesi zor ve/veya imkansız olan alaşımlar imal edilebilir.
- Nano kristalli malzemelerin imal edilmesine uygundur.
- Mekanik alaşımlama ile üretilen tozların yapısında tamamen homojenlik sağlanabilir.
- Sinterleme ile beraber kritik sıcaklıklarda ısıl işlem olanağı sağlanır.
- Birbiri için katı fazda veya sıvı fazda çözünmeyen elementler alaşımlanabilir.
- Katı-sıvı-gaz şeklinde alaşımlama sırasında karbür, oksit ve nitrürler ilave edilebilir.
- Bir seferde çok fazla miktarda toz alaşımlandırılabilir.
- Olabildiğince farklı ergime sıcaklığına sahip malzemelerden intermetalikler imal edilebilir.
- Termal kararlığı gelişmiş, aşınma ve korozyon direnci yüksek uygun malzemeler imal edilebilir (Çetin, 2018; Demir, 2014; Milli, 2017; Pelit, 2012; T. A. Yılmaz, 2013).

Mekanik alaşımlama işlemi esnasında tozun şekli, ortalama boyutu, boyutsal dağılımı ve diğer yapısal özellikleri işlem esnasında kontrol edilmektedir. Mekanik alaşımlama işlemleri çoğunlukla kimyasal reaksiyonların, klasik yöntemlerin ve ingot metalurjisi gibi yöntemlerin kullanımının yetersiz olduğu noktalarda epey iyi neticeler vermektedir. Mekanik alaşımlama yöntemi ile biri gevrek, diğeri sünek iki farklı malzemenin kırılma, kaynaklanma temeline dayalı ardışık tekrarlar şeklinde ince ve homojen bir yapısal bütünlük sağlanması hedeflenmektedir. Oluşturulacak alaşım içerisinde metal olmayan ya da metal malzemelerin oranları tayin edilmekte ve yüksek enerjili değirmene şarj edilmektedir. Mekanik alaşımlama yapılacak tozları ve onların deformasyon karakteristikleri Şekil 3.4'te şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.4. Başlangıç tozları ve alaşımlama işlemine bağlı olarak deformasyon davranışı (Özgün, 2008).

Yüksek enerjili öğütme esnasında, bilyeler birbirine çarpar ve çarpmanın etkisiyle bilyeler arasında kalan tozlar ezilir ve aynı anda sert oksit parçacıkları daha küçük parçalar biçiminde kırılarak yumuşak matris içerine gömülmektedir. Bilyelerin çarpışması neticesinde ezilen ve birbirine kaynayan tozlar Şekil 3.5'te görülmektedir (Gökçe, 2013; Kaya, 2014; Özgün, 2008; Peştreli, 2009; Yurtsever, 2014).



Şekil 3.5. Mekanik alaşımlama esnasında Toz-Bilye çarpışması (Özgün, 2008).

Mekanik alaşımlama kompleks bir işlemdir. Bu nedenle istenilen mikro yapıyı veya ürün fazını elde etmek için kimi değişkenlerin optimizasyonu gerekmektedir. Tozun nihai içeriğini etkileyen önemli parametrelerden bazıları şunlardır:

- Öğütme kazanı
- Öğütme sıcaklığı
- Öğütme atmosferi
- Öğütme zamanı

- Öğütme hızı
- Kabın doldurulma miktarı
- İşlem kontrol kimyasalı
- Bilye-toz ağırlık oranı
- Öğütücü malzeme tipi ve boyutu
- Değirmen tipi

Bütün bu parametreler birbirinden tamamen bağımsız değildir. Örneğin, optimum öğütme zamanı öğütme sıcaklığına, öğütme elemanının boyutuna, bilyelerin tozla ağırlık oranına, değirmen tipine vb. bağlıdır. Malzemelerin bilye toz oranı, boyutu, öğütme sıcaklığı vb. gibi parametrelerde büyük önem arz etmektedir (Dutdibi, 2011; Şelte, 2012; Söyler, 2008; Yıldırım, 2016; O. Yılmaz, 2017).

3.1.2. Yanma sentezi yöntemi

Kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi veya yanma sentezi teknolojik olarak istenen bütün özellikleri birleştiren tek metot olması sebebiyle, son 20 senede epey ilgi çekmektedir. Bu metot, aslında kolay üretilemeyen ya da konvansiyonel olarak imalatlarında uzun süreli yüksek sıcaklık işlemleri gerektiren birtakım inorganik malzemelerin hızlı sentezlenmesine olanak tanımaktadır. Bu yeni sentezleme yaklaşımı, sentezleme tepkimesiyle büyük ısı çıkışı sebebiyle çok yüksek hızda kendi kendine ilerleyerek devam eden işlemlerden gerçekleşmektedir. Yanma sentezinin makroskobik karakteristiği, konvansiyonel yanma işlemlerinde gözlenenlere benzemektedir. Şekil 3.6'da yanma sentezi şematik olarak gösterilmektedir. Saf tozlardan oluşan reaktanlar, çoğunlukla sırası ile kuru ortamda uygun stokiometride karıştırılıp, soğuk preslemeyle silindirik tabletler şeklinde şekillendirilmektedir. Daha sonra bu tabletler kontrollü atmosfer ortamına yerleştirilerek elektrik akımı boşaltımı, lazer ışını yeya elektriksel ısıtıcıyla tutuşturulmaktadır. Yanma sentezinin termofiziksel ve termokimyasal özellikleri uygunsa ön yüksek sıcaklık tepkimesi (1500 < T < 3500 °C) başlar. Bu tepkime sistemi, tek fazlı reaktantlar ihtiva etmekte ve bu yaklaşım oksitler, hidrürler ve nitrürlerin sentezlenmesine izin vermektedir. Bu metot sağladığı boyutsal hassasiyet sebebiyle intermetalik, kompozit, çok kademeli malzemeler ve seramiklerin imalatına

olanak tanımaktadır. Düşük enerji gereksinimi ve yüksek tepkime hızının haricinde, bu teknik, deneysel cihazların basitliği, özellikle tepkime kabına gereksinim olmaması gibi konvansiyonel yöntemlerden farklı avantajlara sahiptir. İspatlanmış bir diğer avantajıysa, elde edilen çok yüksek sıcaklıklar sebebiyle kararsız empüritelerin uzaklaştırılması ile yüksek saflıkta ürün elde edilebileceğidir. Tepkime ürünleri çoğunlukla gözeneklidir fakat yoğunlaştırma tepkime ile aynı anda veya tepkime bittikten hemen sonra mekanik yüklemeler ile kolay bir şekilde elde edilmektedir. Kararlı tepkimelerin oluşumu ve ilerlemesindeki tüm etkenler detaylı bir şekilde analiz edildiği zaman, bu tekniğin herhangi bir malzeme çeşitine uygulanabilmesi için malzeme bünyesinde ekzotermik tepkimelerin olması gerekmektedir (Ulu, 2013).



Şekil 3.6. Sadece katı reaktantları ihtiva eden klasik yanma sentezinin şematik gösterimi (Ergin, 2007).

3.2. Ergitme Yöntemi

Yönlü katılaştırma yöntemi: Birçok düzenli intermetalik bileşiklerde, oda sıcaklığında sünekliğin düşük olması, tane sınırlarının zayıf olmasıyla açıklanmıştır. Fakat bu malzemelerde az miktarda bor eklenerek, süneklikte ciddi bir artış ile beraber kohezif mukavemetin arttığı izah edilmiştir. Bir yönlendirilmiş katılaşma yapısı elde edilmek için alternatif bir yöntem üzerinde çalışılmaya başlanmıştır. İlk yapılan çalışmalarda bor kullanmadan Ni₃Al bileşiğinde sütunsal yapıda süneklikte önemli artışlar göstermiştir. Şekil 3.7'de çekme özelliklerindeki artışı gösteren gerilme-uzama eğrileri gösterilmiştir. Fe-40Al intermetalik sisteminde de benzer gelişmeler görülmüştür.



Şekil 3.7. Eş eksenli yapının tersine yönlendirilerek katılaştırılan Ni₃Al bileşiğinde mukavemet değişimi (Ulu, 2013).

Yüksek sıcaklıklarda sürünme özelliklerini ciddi şekilde arttırması, sütunsal yapının bir diğer önemli avantajıdır. Çünkü ergime sıcaklığının 1,5 katından daha yüksek sıcaklıklarda tane sınırları sürünmede daha etkilidir. Neticede gözeneklerin hacim oranı yönlendirilmeden katılaştırılmış Ni₃Al bileşiğinde bir eş eksenli yapıya göre daha iyi kontrol edilmektedir. Şekil 3.8'de bu katılaşma hızına bağlı olarak porozite fraksiyonu gösterilmiştir (Çelikyürek, 2000; Ulu, 2013).



Şekil 3.8. Yönlendirilmeden katılaştırılan Ni₃Al'da katılaşma hızına göre porozite oranının değişimi (Ulu, 2013).

Vakumda indüksiyon ergitme yöntemi: Vakumda indüksiyon ergitme metodu (VIM), özellikle N_2 ve O_2 'den arındırılmış bir atmosferde ergitilmesi gerekli olan malzemeler için tasarlanmıştır. Bu işlem süper alaşımlar ve intermetalik bileşiklerin ergitilmesinde başarı ile uygulanmaktadır. İndüksiyon ile ergitmenin en önemli avantajı istenmeyen uçucu elementlerin yüzeye taşınmasına engel olan devamlı karıştırma işleminin olmasıdır. Ancak bu teknikle imal edilen malzemelerin mikroyapısı daha sonraki sıcak ve soğuk işlem için uygun değildir. Standart bir vakumda indüksiyon ergitme işleminde metal çoğunlukla ingot dökümdür. Katılaşma mikroyapısı içindeki makro ve mikro segregasyonların giderilmesi gerekmektedir. Vakum indüksiyonda ergitme çoğunlukla oksit inklüzyonların kırılma ve süneklik özelliklerini önemli derecede etkilediği durumlarda tercih edilmektedir. Yüksek sıcaklık alaşımlarının indüksiyon ile ergitilmesinde kullanılan potaların çeşidi oldukça önemlidir. Ni-Al intermetalik bileşikleri için alümina ve zirkonya pota tercih edilebilir. Ancak bu potaların termal şok dirençleri kullanımı kısıtlamaktadır. Elektromanyetik alan (yüksek karıştırma tesiri) ince taneli bir yapı elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Çelikyürek, 2000; Ulu, 2013).

3.3. Elektrik Akım Destekli Sinterleme

Elektrik akım destekli sinterleme (Electric Current Activated Sintering, ECAS) yönteminin ilk uygulamaya başlanması 1900'lü yıllara dayanmasına rağmen, son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Toz partiküllerinin birleştirilmesinde elektrik alanının ya da elektrik akımının kullanılması fikri çok eskilerden beri var olup, geçmişte elektrik alanı ve akımı uygulanarak malzeme üretildiği bilinmektedir. Literatürde ECAS yönteminin gelişim süreci 1900'lü yıllardan günümüze kadar alınmış patentler ve yapılmış yayınlar ışığında incelenmiştir. Alınan patent sayısına bağlı olarak ECAS yönteminin gelişim süreci Şekil 3.9'da verilmiştir. (1900-1960) keşif dönemi, (1960-1990) geliştirme dönemi, 1990 ve sonrası ticari dönemleri, dünya çapında sanayileşme ve ECAS'ın ticarileştirilmesine uygun olarak tanımlanmıştır. İngiltere'de 1906 yılında ECAS yöntemiyle üretilen W/Mo lamba flamaları, bu yöntemle üretilen ilk malzemeler olarak literatüre geçmiştir. Bunu takiben 1913 yılında ABD'de aynı yöntem kullanılarak karbür nitrür üretilmiştir.



Şekil 3.9. 1900-2008 yılları arasında ECAS patent sayıları.

1927 yılında Hoyt tarafından eş eksenli mekanik yükle beraber elektrik akımı uygulanarak metal tozlarının birleştirilmesi düşüncesi ortaya atılmış ve mekanik basınç ile paketlenen WC/Co tozlara, alternatif ve doğru akım aynı anda uygulanarak birkaç dakikada sinterlenmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.10. 1900-2008 yılları arasında (a) fonksiyonel (b) yapısal malzemelere uygulanan ECAS patentlerinin sayıları.



Açık literatüre göre, ECAS teknolojisine 1922 yılında Duval d'Adrian öncülük etmiştir. Fakat doğru akım (DC) direnç sinterleme (RS) ile ilgili ilk patenti 1906 yılında Bloxam almıştır. Daha sonra, Taylor bir kapasitörü, transformatörleri ve özel anahtarlama cihazlarını birleştiren ilk dirençle sinterleme yöntemini geliştirdi. Böylece elektrik deşarj sıkıştırma (EDC) meydana gelmiştir.

Bununla birlikte, ECAS teknolojisinin ilerlemesi, Şekil 3.9'da gösterildiği gibi oldukça kesintili olmuştur. Ana itici güç başlangıçta endüstriyel ihtiyaçlardı. Geçmişteki başarısız sonuçlar zayıf cihazlara ve temel prensiplerin eksikliğine dayandırılmıştır. ECAS'ın yararları ve potansiyeli kolayca tanınmasına rağmen, bu faktörler başlangıçta endüstriyel gelişmeyi engellemiştir. Gerçekte 1989'dan önce çok az sayıda başarılı uygulama rapor edilmiştir.

1966 yılında Inoue tarafından yayınlanan patent, mevcut ECAS teknolojisine sağlam bir omurga eklemiştir. Farklı elektrik akımı dalga şekilleri kullanarak temel sinterleme prensipleri ile teknolojik yenilikleri hayata geçirmiştir. Bu yöntemler, kıvılcım sinterlemesi(spark sintering, SS) olarak da bilinen "Elektrik deşarj sinterlemesi" (EDS) adlı bir sinterleme işleminde birleştirilmiştir. Kıvılcım sinterlemesinde, tek yönlü darbeli bir DC veya tek yönlü bir AC kullanılmaktadır. Bu işlem kıvılcım sinterleme (SPS), plazma destekli sinterleme (PAS) ve plazma basınç sıkıştırma (P^2C) gibi yöntemlerin geliştirilmesine imkan tanımıştır.

ECAS 1960'lı yıllarda Inoue ve arkadaşları tarafından seramik ve metalleri sinterlemede elektrik boşaltma makinesinde plazma kullanma fikiri üzerine geliştirilmiştir. Plazmayla desteklenen sinterlemenin gelişmiş malzeme elde edilmesinde yardımcı olabileceğini düşünmüşlerdir. ECAS cihazı Amerika'da patentlenmiştir. Japonya ve Amerika'da birkaç makine satılmıştır. 1980'li yıllarda patentin süresi dolduktan sonra çeşitli işletmeler cihazı orijinal tekniğine göre imal etmeye başlamışlardır. Cihaz; elektrot vazifesi de gören pistonların bulunduğu tek eksenli basınç düzeneği, titreşimli doğru akım güç jeneratörü, sıcaklık, pozisyon, basınç ölçüm ünitesi sistemlerinden meydana gelmektedir.

En son yapılan patent çalışmaları, ECAS süreçlerinin tekrarlanabilirliğini ve kontrol edilebilirliğini arttırmanın yanı sıra verimli akım kaynaklarının tasarımına odaklanmıştır. ECAS günümüzde uygulanabilir bir üretim teknolojisi olarak kabul edilmektedir. Bu, yayınlanan dergi makalelerinin ve kapsamlı incelemelerin artan oranı ile gösterilebilir. 1970 ile 2006 yılları arasında SPS üzerine yaklaşık 2000 makale yayınlanmıştır. Yayınlanan makale sayı 1900'ların başlarından itibaren katlanarak artmıştır. Bu dönem Şekil 3.9'da keşif dönemine karşılık gelir. Benzer şekilde, yıllık uluslararası konferanslar, çalıştaylar ve sempozyumların sayısı dünya çapında artmıştır.

Elektrik akım destekli sinterleme fırınları geleneksel sıcak presleme ile benzerlik göstermektedir. Sahip olduğu güç sağlama sistemi en önemli farkıdır. Ancak, dışarıdan bir ısı kaynağı kullanmak yerine titreşimli elektrik akımı kalıptan (grafit) ve numuneden geçirilir. Ayrıca bu durum kalıbın da ısıtıcı kaynağı gibi davranmasına neden olur ve bu şekilde numune hem dışarıdan hem içerden ısıtılır. Verimli ısı transferi nedeniyle, uygulanan elektrik alanı ve mekanik gerilime bağlı arttırılabilen difüzyon hızı nedeniyle difüzyon yönlü prosesler oldukça hızlı gelişmektedir. Bu yöntem, bileşenin elektriksel iletkenliğine bağlı olarak elektrik akımının kalıp ve/veya numune içerisine direk akışını sağlamaktadır. ECAS prosesi, istif edilmiş toz malzemenin ve grafit kalıbın elektrik akımıyla doğrudan ısıtılması neticesi çok yüksek ısıl verimlilik özelliğine sahiptir. Yüzey saflaştırma ve düzgün ısıtma sebebiyle homojen ve yüksek kalitede sinterlenmiş kompaktları kolay şekilde sağlamlaştırabilmektedir (Grasso,Sakka & Maizza, 2009; Ergin, N., 2018).

3.3.1. Elektrik akım destekli sinterleme mekanizması

ECAS prosesinde tozların birleştirilmesi ve istenilen yoğunlukta ürünlerin sentezlenmesi için mekanik basınçla birlikte elektrik akımı uygulanmalıdır. Uygulanan mekanik yük ve elektrik akımı özellikleri otomatik sistemler yardımıyla kontrol edilebilmektedir. Şekil 3.11'de ECAS prosesinin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 3.11. ECAS prosesinin şematik görünümü.

Üretimi gerçekleştirilecek olan tozlar, elektriksel özelliklerine bağlı olarak yalıtkan veya iletken kalıplar içerisine yerleştirildikten sonra elektrik akımı kullanılarak birleştirilmektedir. Hammadde olarak yalıtkan tozlar kullanılacak ise tozların şekillendirilmesi ve elektrik akımının iletimini sağlamak için kalıbın iletken özellikte olması gerekmektedir. Hammadde olarak iletken tozların kullanılması durumunda ise kalıpların yalıtkan ya da iletken olması veya iç yüzeyi yalıtkan malzemeyle astarlı iletken kalıpların kullanılması üretim prosesini etkilememektedir. İletken tozlar, elektrodlar ile kalıp arasında meydana gelen ısı transferi ve Joule etkisiyle ısınırken, yalıtkan tozlarda ise ısı sadece ısı transferiyle sağlanmaktadır. ECAS yönteminde

kullanılan kalıplar genellikle çelik, seramik veya grafit (basıncın düşük olduğu yerlerde) malzemelerden üretilmektedir. Sistemde bulunan elektrodların görevi elektrik güç kaynağından (redresör) aldığı elektrik akımını kalıpların temas yüzeyine iletmektir. Elektrotlar, elektrik akımının en az kayıp ile iletilmesi açısından elektrik direnci düşük ve ısının en yoğun olduğu bölgelerde bulundukları için ergime derecesi yüksek malzemelerden üretilmektedir. Elektrotların üretiminde genellikle bakır ve bakır alaşımları kullanılır iken yüksek ısı ve basıncın ön planda olduğu durumlarda paslanmaz çelik, 1000MPa basınca kadar ise grafit malzemeler tercih edilmektedir.

ECAS yöntemi açık-kapalı doğru akım voltajı ve akım, kalıp içerisinde yüklü olan toz partikülleri arasında boşaltmaya sebep olur ve joule ısısı oluşur (Şekil 3.12). Bu yüksek ısı, başlangıçtaki toz partiküllerinin yüzeylerinde bulunan gazların ve empüritelerin buharlaşmasına sebep olarak temiz yüzeylerin elde edilmesini sağlar. Buharlaşmadan sonra tane yüzeylerinde ergime başlar. Akımın açık durumunda iken elektron akışı ve kapalı durumda vakumda iken sıvılaşmış yüzeyler birbirine doğru çekilerek boyun meydana getirir. Basınç ve joule ısısı etkisi ile boyunlar genişleyerek plastik deformasyona maruz kalır ve yüksek yoğunluk elde edilir. Proses süresince Joule ısısı partikül yüzeylerinde toplanır. Tüm proses, toz karakteristiği değişmeden yüksek homojenite elde edilerek çok hızlı tamamlanır. Basıncın, yoğunluk ve tane büyümesi üzerinde büyük etkisi vardır.



Şekil 3.12. Elektrik akımının toz partikülleri arasında akışının şematik görünüşü (Yavaş, B., 2014).

ECAS yöntemiyle sinterleme arasında, seramik tozlarının daha hızlı bir şekilde yoğunlaştırılabilmesi için basma kuvveti gerekmektedir. Grafitin kalıbın kırılma

dayanımından dolayı uygulanan basıncın büyüklüğü 150 MPa ile sınırlıdır. Burada daha önemli olan; seramik partiküllerinin yüksek sıcaklıklardaki plastik akma mukavemetinin uygulanan yüksek basınca oranıdır. Sıcaklık artışı olduğu zaman seramik oksitlerin akma mukavemetleri düşer. Bu nedenle, uygulanan yük; ECAS sıcaklığı seramiğin akma sıcaklığına geldiğinde yoğunluğun plastik deformasyon boyunca artmasına sebep olur. Arzu edilen hızlı yoğunlaşma mekanizması için ani olarak zamandan bağımsız deformasyon gerçekleştiği düşünülebilir. Bununla beraber; çok yüksek sıcaklıklarda yüksek akma dayanımına sahip olan seramikler için sinterleme esnasında başka yoğunluk mekanizmaları düşünülmelidir. Fakat diğer mekanizmalar; tane yüzeylerinde viskoz tabaka oluşturarak nano boyutlardaki partiküllerin kabalaşmasına ve tane büyümesine neden olabilir. Sonuç olarak, basınç uygulaması; sinterlemede itici kuvvetin artmasına kabulü olarak verilebilir; yaş yoğunluk basınç uygulanmaya başladığında önemli derecede artış gösterir ve böylece kütle transferi mesafesinde azalma olur, tanelerin tekrar düzenlenme hızı ve oranı artar, sıvı fazın penetrasyonu ve homojenizasyonu artar. Basınç; tane büyümesine ve sinterleme sıcaklığının düşmesine engel olur (Yavaş, B., 2014).

BÖLÜM 4. KOROZYON

4.1. Korozyon Oluşum Mekanizması

Genel anlamda korozyon, metal ve alaşımlarının çevreleriyle elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonları sonucu bozunarak metalin özelliklerini olumsuz yönde değiştirmesidir. Korozyon nedeniyle metal veya alaşımın kimyasal, fiziksel ve elektriksel özelliğinin istenmeyen değişikliklere uğraması ciddi maddi kayıplara sebep olmaktadır. Korozyona uğrayan metal hem niteliksel hem de kütlesel olarak kayba uğrayabilir. Şekil 4.1'de korozyon sebebiyle oluşan hasara örnek verilmiştir (Akyıldız, 2013; Günen, 2012; Kara, 2011; Nalbantoğlu, 2016; Tiltil, 2011; A. ongun Yüce, 2011; M. Yüce, 2014).



Şekil 4.1. Korozyon sebebiyle oluşan hasar (Tiltil, 2011).

Korozyon genellikle yaş ve kuru korozyon olarak ortamına göre iki gruba ayrılmaktadır. Kimyasal korozyon olarak isimlendirilen kuru korozyon, metal alaşımlarının gaz ortamı içerisinde oksitlenmesidir. Yaş korozyon ise elektrokimyasal korozyon diye isimlendirilmek ile birlikte, metal ve alaşımlarının sulu ortamlarda maruz kaldığı oksitlenmelerdir. Aslında her iki korozyon türü de elektrokimyasal ilkelere dayanarak meydana gelmektedir. Temelde bazı farklılıklar böyle bir ayrımın meydana gelmesine neden olmaktadır (Karahan, 2012; Kırık, 2012; Nalbantoğlu, 2016; Tabrızı, 2012; M. Yüce, 2014).

Korozyon hasarı ortam, metal ve teknik fonksiyon kaybına sebep olan bir aşınma etkisi olarak tarif edilmektedir. Korozyon temel olarak bir iletken metal ve solüsyon gerektiren farklı potansiyeller ile iki ayrı alan arasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir. Burada katot (elektron alan, indirgenme) ve anot (elektron veren, yükseltgenme) görevi yapmaktadır. Demir ve çelik korozyona maruz kaldığında en çok bilinen korozyon prosesi olan demir oksit meydana getirmektedir. Ancak diğer metallerin çoğu korozyon uğramaktadır. Çinkonun yüzeyinde oluşturduğu beyaz pas ve bakırın oluşturduğu yeşil renkli patine bunlara örnek verilebilmektedir (Akyıldız, 2013; Kara, 2011; Nalbantoğlu, 2016; A. ongun Yüce, 2011; M. Yüce, 2014).

Anodik tepkime metal elementlerinin elektron vererek pozitif iyonlara dönüşmesidir. Başlangıç aşamasında yüksek enerjili olan metal iyonları belirli miktarda su molekülüyle bağ kurarak düşük enerjili duruma geçmekte ve kararlılık edinmektedir. Anodik olay aşağıdaki tepkime sonucudur.

$$e^{-} + (e^{-}Me^{+}) + nH_2O \rightarrow Me^{+} + nH_2O$$

$$(4.1)$$

Elektron üretimi anodik olaydır. Üretilen elektronlar metal yüzeyinden uzaklaşmaz ise anodik olay yavaşlamakta veya durmaktadır. Katodik tepkime, anodik tepkimede üretilen elektronları harcamaktadır. Bu tepkimenin oluşabilmesi için elektron alan iyon veya moleküle gereksinim duyulmaktadır. Elektron içinde indirgenen iyon ve moleküllerinin simgesi D ise katodik olay aşağıdaki tepkime sonucu olmaktadır.

$$e^{-} + D \rightarrow De^{-}$$
 (4.2)

Elektrokimyasal korozyon katodik ve anodik tepkimelerin karşılıklı gerçekleşmesiyle meydana gelmektedir. Şekil 4.2'de korozyon tepkimenin oluşumu şematik olarak

verilmiştir (Akyıldız, 2013; Karadirek, 2013; Nalbantoğlu, 2016; A. ongun Yüce, 2011; M. Yüce, 2014).



Şekil 4.2. Korozyon tepkimesinin oluşumu (Nalbantoğlu, 2016).

4.2. Sıcak Korozyon Çeşitleri

Sıcak korozyon V₂O₅, NaCl ve Na₂SO₄ tuzlarının varlığından kaynaklanan korozyon çeşidi olarak da ifade edilebilir. Bu tuzların ayrı ayrı veya kompozisyon halinde ortamda bulunması da yüksek sıcaklıklarda korozyona neden olabilir. Sıcak korozyon hasar mekanizması meydana gelme sıcaklığı ve türüne göre ikiye ayrılır. Tip 1; yüksek sıcaklıkta olan sıcak korozyon, Tip 2; düşük sıcaklıkta olan sıcak korozyondur. Bu sıcak korozyon tiplerinin gelişimini termo-mekaniksel durum ve alaşım kompozisyonu, akı hızı, kirletici kompozisyonu, gaz kompozisyonu ve hızı, erozyon, sıcaklık ve sıcaklık çevrimi gibi çeşitli değişkenler etkilemektedir (Özgürlük, 2016).

4.2.1. Yüksek sıcaklık sıcak korozyonu (Tip 1)

Bu sıcak korozyon tipi 850-950°C sıcaklıkları arasında gözlenmektedir. Tip 1 sıcak korozyonu parçaların üst yüzeyinde alkali metallerin ergimesi ile başlamaktadır. Bir dizi kimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir. Reaksiyonlar ilk olarak koruyucu oksit film katmanı olan altlık malzeme elementlerinde meydana gelmektedir. Elementin tükenmesi ile birlikte ana malzemenin oksidasyonu başlamaktadır. Yüksek sıcaklık korozyonunda baskın olan tuz, termodinamik kararlılığı yüzünden Na₂SO₄'tır. Sodyumun en önemli kaynaklarından bir tanesi deniz atmosferi olup (deniz tuzları

NaCl, Na₂SO₄ içermektedir)aynı zamanda sodyum volkanik kaynaklarda ve endüstriyel atmosferik kirlilikte de tıpkı yakıtlarda bulunabileceği gibi bulunmaktadır. Yanma sırasında Na₂SO₄, sodyum ve sülfürün reaksiyonu sonucu meydana gelir ve ardından yakıta karışır. Yakıtlardaki ve havadaki diğer empüriteler kurşun, vanadyum, fosfor, kloridler sodyum sülfat ile birleşerek daha düşük sıcaklıklarda ergiyen tuz karışımlarını meydana getirirler. Yani sodyum sülfat gibi yüksek sıcaklıkta ergiyen tuz sodyum klorüre dönüşür ise ergime sıcaklığı 620°C'ye kadar düşer. Ayrıca yanma odasında sodyum klorür oksijen ve sülfür dioksitle kendiliğinden reaksiyona girer. Potasyum sülfat, sodyum sülfata benzer bir şekilde davranabilir. Bu nedenle sıcak korozyonun hasarını tahmin edebilmek için yakıtlardaki potasyum ve sodyum içeriğinin tamamının bilinmesi gerekmektedir.

Bazı sıvı yakıtlardaysa vanadyumun varlığı kaçınılmazdır. Vanadyum katkılı yakıtlar kullanıldığı zaman parçaların yüzeyi vanadyum ile temas edeceğinden parça yüzeyleri vanadyum ile kaplanır ve yüksek sıcaklığa maruz kaldıkları zaman sıcak korozyon olayı meydana gelir. Vanadyum sıvı fazları, yaklaşık 535°C içerisindeki vanadyum ve sodyum oranına bağlı olarak meydana gelebilir. Vanadyumun düşük ergime sıcaklığına sahip olması karışım içerisindeki Na₂SO₄ miktarına da bağlıdır.

Tip 1 sıcak korozyonu başlamasının ardından devam eden süreç dört bölüme ayrılabilir: Bölüm 1: Yüzey pürüzlülüğü az olduğu için oksit tabakasında bazı büyümeler ve lokal olarak kırılmalar meydana gelir. Bu bölümde ne mekanik bütünlüğün bozulması nede element tükenmesi gözlenmez.

Bölüm 2: Oksit tabakasında bölgesel kırılmalar sürerken yüzey pürüzlülüğü daha bariz olmaya başlar. Element tükenmeye başlarkenmekanik bütünlükte değişim gözlenmez.

Bölüm 3: Ana malzemelerin oksidasyonu kritik derinliğe iner.

Bölüm 4: Bu kısımda oldukça büyük hasarlar meydana gelebilir. Yüksek sıcaklık korozyonuna maruz kalmış malzemelerdebu bölümden sonra geri dönüş mümkün

değildir. Parçaların daha fazla hasara uğramaması için bu aşamadan sonra kullanılmaması gerekmektedir.

Tip 1 sıcak korozyonunda hasarı belirlemek genellikle makroskobik olarak mümkün olabilmektedir. Sıcak korozyon meydana geldiğinde metalde soyulmalar ve oksitlerin meydana gelmesinden dolayı renk tonunda değişmeler söz konusudur(Özgürlük, 2016).Yüksek sıcaklık korozyon olaylarının hepsinde reaksiyonu gerçekleştiren korozif bir ürün bulunmaktadır. Bu sebeple malzemeye uygun alaşım elementleri kullanılarak korozyon miktarı en aza indirilebilir. Tablo 4.1'de bazı alaşım elementlerinin yüksek sıcaklık korozyonuna etkileri verilmiştir (Özdoğru, 2002).

Tablo 4.1. Bazı alaşım elementlerinin yüksek sıcaklık korozyonuna etkileri (Ozdogru, 2002).					
Silisyum	Karburizasyon, sülfürlenme, nitrürlenme ve oksidasyon direncini geliştirir.				
Niobyum	Karburizasyon direncinde faydalı olabilir.				
	Kısa süreli sürünme mukavemetini arttırır.				
Krom	Karbon geçişini engeller ve karburizasyon direncine yardım eder.				
	Oksidasyon direncini geliştirir.				
Nikel	Klorizasyon, karburizasyon ve sülfürlenme direncini yükseltir.				
Karbon	Karburizasyon direncine faydalı olur. Mukavemeti arttırır.				
Alüminyum	Karburizasyon ve sülfürlenme direncine yardımcı olur.				
	Oksidasyon direncini geliştirir.				
Kobalt	Katı çözelti mukavemet özelliğini geliştirir. Sülfür difüzyon hızını düşürür.				
Molibden/Tungsten	Sürünme mukavemetini arttırır. Yüksek sıcaklık mukavemetini yükseltir.				
Manganez	Sürünme mukavemeti ve yüksek sıcaklık mukavemetinde çok az bir gelişme				
	sağlar.				

 Fablo 4.1. Bazı alaşım elementlerinin yüksek sıcaklık korozyonuna etkileri (Özdoğru, 2002)

4.2.2. Düşük sıcaklık sıcak korozyonu (Tip 2)

Düşük sıcaklık sıcak korozyonu genellikle 650°C ile 850°C arasında gözlemlenir. Tip 2 sıcak korozyonu CoSO₄ ve Na₂SO₄ karışımının ötektik ergime sıcaklığının (540°C) üzerindeki sıcaklıklarda tipik bir pitting (oyuk) korozyonu şeklinde meydana gelmektedir. CoSO₄ ise, kendiliğinden kobalt esaslı alaşımlardan yapılmış olan kanatçıkların yüzeyinde yanma gazlarından gelen SO₃ arasında meydana gelmiş olan reaksiyonun korozyon ürünüdür. Benzer bir şekilde NiSO₄-Na₂SO₄ötektiklerinin dönüşümü nikel esaslı süper alaşımlarda meydana gelir. Bu nedenle gaz fazının

içerisindeki SO₃'ün kısmi gaz basıncı, meydana gelecek Tip 2 sıcak korozyonu ile Tip 1 sıcak korozyonunu kıyaslamak için dikkate alınmalıdır (Özgürlük, 2016).

4.3. Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu

Malzemelerin ortam sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda korozif bir ortama maruz kaldığı zaman ortaya çıkan malzeme bozulmasına yüksek sıcaklık korozyonu olarak tanımlanabilir. Uygulamada en yaygın reaktant havanın içerisindeki oksijendir. Ortaya çıkan oksijen-metal reaksiyonları oksidasyon olarak isimlendirilir. Bir metalin oksidasyonunu gösteren kimyasal reaksiyon Eşitlik 4.3'te görüldüğü gibidir:

$$Xm + \frac{1}{2} yO_2 \leftrightarrow M_xO_y \tag{4.3}$$

Bir oksidasyon reaksiyonu metal yüzeyi üzerine oksijenin absorplanması ile başlar. Termodinamik olarak çok sayıdaki alanda oksitlerde çekirdeklenme oluşur. Oksijen metal içerisinde çözünerek ilerlerken çekirdeklenen oksitler yüzeyde bir film şeklinde büyümektedir. Meydana gelen ince oksit tabakası, katı bir elektrolit gibi davranan tufal boyunca katyon ya da anyon taşınımı yüzünden, tufal/gaz ya da metal/tufal ara yüzeyindeki reaksiyona bağlı olarak bir bariyer meydana getirecek şekilde giderek kalınlaşmaktadır. Oksitlenen metal ya kalınlaşan tufalde ortaya çıkan gerilimler mikroçatlak ve boşluk şeklindeki oluşumlara yol açar ya da gözenekli bir tufal oluşturabilir. Bu oluşumlar oksidasyon mekanizmasında değişikliğe sebep olarak metali koruma açısından başarısız bir oksit tufalinin ortaya çıkmasına sebep olabilir (Elkoca, 2017).

4.3.1. Termodinamik yaklaşım

Gibbs Serbest Enerji Değişimi (ΔG) metal-oksijen reaksiyonları için itici güçtür. Yüksek sıcaklık reaksiyonlarında en sık rastlanılan koşullar sabit sıcaklık ve basınç olduğu için, ΔG termodinamiğin ikinci yasası ile tanımlanır.



Şekil 4.3. Bir metalin oksidasyonunun çeşitli aşamalarının şematik gösterimi (Elkoca, 2017).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

(4.4)

Burada; T = Sıcaklık, ΔS = Entropi değişimi, ΔH = Reaksiyonun entalpi değişimidir.

Bir oksidasyon reaksiyonu eğer:

 $\Delta G=0$ ise sistem dengededir.

 $\Delta G < 0$ ise kendiliğinden gerçekleşir.

 $\Delta G>0$ ise reaksiyon termodinamik olarak gerçekleşmez.

4.3 no'lu oksidasyon reaksiyonu için itici güç olan Gibbs Serbest Enerji Değişimi aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \left[\frac{\alpha M x O y}{(\alpha M) x (\alpha O 2) y/2} \right]$$
(4.5)

Burada;

R= Gaz sabiti

 ΔG = Reaksiyonun standart serbest enerji değişimi

 α = Reaktan ya da ürünlerin aktivitesidir.

Genel olarak oksitlerin ve metallerin aktiviteleri 1'e eşit olarak alınmaktadır. Ayrıca oksijenin aktivitesi için oksijenin kısmi basıncı kullanılır. Sistem dengede ise 4.5 no'lu eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir:

$\Delta G^{\circ} = -RTlnP_{O2}$	(4.6)
$P_{O2} = \exp(\Delta G/RT)$	(4.7)

Burada;

P_{O2}= Oksijen kısmi basıncıdır.

4.7 no'lu eşitlik, Δ G'den yola çıkarak metal oksitle dengedeki oksijen kısmi basıncının tespit edilmesinde kullanılır. Termodinamik olarak ortamdaki kısmi basıncı metal oksit ile dengedeki oksijen kısmi basıncından daha büyükse oksit meydana gelecektir (Elkoca, 2017).

Metal oksit oluşumlarının sıcaklığa bağlı olarak standart serbest enerji grafikleri Ellingham diyagramında gösterilir (Şekil 4.4). Bu diyagramlar farklı sıcaklıklarda oksitlerin meydana gelmesi için herhangi bir metalin ihtiyaç duyduğu oksijen kısmi basıncı hakkında bilgi verir. Ellingham diyagramında çeşitli oksitlerin kararlılığı karşılaştırılabilir. Buna göre Ellingham diyagramında daha aşağıda olan bir eğri daha kararlı oksidi göstermektedir (Elkoca, 2017; Körpe, 2010).



4.3.2. Oksidasyon kinetiği

Yüksek sıcaklık korozyonunun anlaşılması için reaksiyon kinetiği ve reaksiyon hızı da anlaşılmalıdır. Reaksiyon hızları ve ilgili hız eşitlikleri oksijen basıncı, sıcaklık, yüzey koşulları ve zaman gibi birçok etkene bağlıdır. Metallerin oksidasyon davranışını sınıflandırmak için sıklıkla hız eşitlikleri kullanılır. Hız eşitliklerine yaygın bir şekilde logaritmik, parabolik ve lineer olarak rastlanır. Yüksek sıcaklıklarda metaller ve alaşımlar genellikle parabolik ve lineer oksidasyonların bir kombinasyonuna sahiptir. Reaksiyon ürünleri genellikle metal yüzeyinde kaldığı için oksidasyon hızı birim alan başına kazanılan ağırlık şeklinde ölçülebilir. Şekil 4.5'te tipik oksidasyon hızı eğrileri kazanılan zamana ve ağırlığa bağlı olarak verilmiştir (Elkoca, 2017).



Şekil 4.5. Tipik oksidasyon eğrileri (Elkoca, 2017).

4.3.2.1. Lineer oksidasyon kinetiği

Burada reaksiyonun hızı, reaksiyondan önce tüketilen metalin miktarından bağımsızdır ve zamanla değişmez. Bu tip bir reaksiyon gaz fazının yayınımıyla ya da yüzeydeki reaksiyon adımı tarafından kontrol edilir. Lineer oksidasyon, metal yüzeyinde koruyucu özellikte olmayan bir oksit tufali oluştuğu zaman meydana gelir. Koruyucu olmayan tabaka çoğunlukla, iç gerilmeler, uçucu ya da ergimiş oksit oluşumları ile çatlayabilir veya dökülebilir (Elkoca, 2017).

4.3.2.2. Parabolik oksidasyon kinetiği

Birçok metalin yüksek sıcaklıktaki oksidasyonu parabolik kinetiği izlemektedir. Oksidasyon reaksiyonu tufalinden geçen iyonların yayınma hızı ile kontrol edilir. Oksit tabakasının kalınlaşması ile yayınma mesafesi de artacağında oksidasyon hızı zaman ile düşecektir. Bu sebeple oksidasyon hızı, meydana gelen oksit tufalinin ağırlığı ya da kalınlığıyla ters orantılıdır (Elkoca, 2017).

4.3.2.3. Logaritmik oksidasyon kinetiği

Reaksiyon başlangıçta hızlıdır ve sonra düşük hızlara sabitlenir. Logaritmik oksidasyon ince bir oksit filminin oluştuğu düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu davranışı açıklayan ve elektronların ya da iyonların taşınımına dayanan çok sayıda teori vardır (Elkoca, 2017).

4.3.3. Oksidasyonun sıcaklığa bağlılığı

Yüksek sıcaklık korozyonu üzerine yapılan çalışmalarda, oksidasyon tepkimelerinin hızının sabit ortam oksijen basıncında sıcaklığa olan bağlılığının değişmeyeceği gösterilmiştir. Bu durum Arhennious denklemi ile ifade edilebilir.

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\mathrm{o}} \exp\left(\mathbf{Q}/\mathbf{RT}\right) \tag{4.8}$$

Burada; T = Sicaklik, Q = Aktivasyon energiisi, R = Gaz sabiti.

Buradaki k hız sabiti, farklı sıcaklıklarda yapılan izotermal oksidasyon deneylerinden elde edilebilir. Hız belirleyici mekanizma etkili olduğu sürece aktivasyon enerjisi sabit kalır, sıcaklık değiştiği zaman oksidasyon mekanizması da değişiklik gösterir. Ancak, aktivasyon enerjisinde gerçekleşen bir değişim reaksiyon mekanizmasının meydana gelmesinde de bir değişim gerçekleştirecek kadar yeterli bir koşul değildir (Elkoca, 2017).

4.3.4. Pilling-Bedworth orani (PBR)

Oksit filminin türü, oksitin metali pasif yapmaya neden olup olmadığını ve oksidasyonun olduğu hızı belirtmektedir. Nispi metal ve oksithacmin bağlı olarak üç tür davranış görülmektedir. Bu davranış türleri Şekil 4.6'da verilmektedir. Bu oran, aşağıdaki oksidasyon reaksiyonları için PBR eşitliğinden belirlenmektedir (Garip, 2010).

$$nM + mO_2 \rightarrow MnO_{2m} \tag{4.9.}$$



Şekil 4.6. a) Gözenekli Mg oksit filmi, b) Koruyucu, yapışkan, gözeneksiz Al oksit filmi, c) Zayıf bir koruma sağlayan ve yüzeyden dökülen Fe oksit filmi (Garip, 2010).

$$PBR = \frac{\text{oksitlenme ile olan oksitin hacmi}}{\text{oksitlenme ile tuketilen metalin hacmi}} = \frac{(\rho \text{metal})(\text{Moksit})}{(\rho \text{oksit}) \text{ n(Metal)}}$$
(4.10.)

Burada;

 $\rho = Yoğunluk$

M = Moleküler veya atomik kütleyi

n = Oksitteki metal atom sayısını tanımlamaktadır.

PBR 1'den küçükse tabaka koruyucu özellikte olmayacaktır ve metal oksit gözenekli olacaktır. Oran 1'e yakın ise ve ayrıca tabaka yüksek ergime noktası, düşük kırılganlık, düşük buhar basıncı, düşük difüzyon katsayısı, elektrik iletkenliği, iyi yapışma özelliklerine sahipse oluşan tabaka koruyucu özellikte olacaktır. Oran 1'den çok

büyükse basma kuvvetleri meydana geleceği için oluşan oksit tabakası çatlayarak dökülme eğiliminde olacaktır. Tablo 4.2'de bazı oksitlerin Pilling-Bedworth oranları verilmiştir (Elkoca, 2017; Garip, 2010).

Oksit	Pilling-Bedworth	Oksit yoğunluğu	Kafes yapısı	Ergime derecesi
	oranı	(Mg m ⁻³)		(°C)
MgO	0.8	3.6	B1 (NaCl)	2800
α -Al ₂ O ₃	1.3	4.0	$D5_1$ (corundum)	2015
TiO_2	1.5	5.1	C4 (rutile)	1830
ZrO_2	1.5	5.6	C43 (monoklinik)	2715
α -Fe ₂ O ₃	2.1	5.3	D5 (Hematit)	1565
Cr_2O_3	2.1	5.1	D5 (aAl ₂ O ₃)	2435
Cu ₂ O	1.6	6.2	C3 kübik	1235
NiO	1.6	6.9	B1 (NaCl)	1990
SiO ₂	1.9	2.7	B kristobalit C9	1713

Tablo 4.2. Bazı metal - metal oksit sistemleri için P-B oranları (Garip, 2010; Cramer & Covino, 2003).

Demir ısıltıdığı zaman sıcaklığa bağlı olarak iki tane oksit tabakası meydana gelmektedir. 575°C'nin üzerinde oksit tabakası sırası ile FeO, Fe₃O₄ ve en dışta Fe₂O₃ tabakalarını içermektedir. 575°C'nin altındaysa FeO kararlı değildir ve sadece Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ tabakaları mevcuttur. Sıcaklık azaldıkça Fe₃O₄ tabakasının kalınlığı azalır ve yalnızca Fe₂O₃ tabakası bulunmaktadır. Tek tür tabaka, farklı tür tabakaların yer almasından daha koruyucu özellik göstermektedir (Garip, 2010).
4.4. Korozyon Türleri

4.4.1. Homojen dağılımlı korozyon

Metal yüzeyinin her noktasında aynı hız ile yürüyen korozyon türüne homojen dağılımlı korozyon denir. Şekil 4.7'de görüldüğü üzere metalin yüzeyi her noktada aynı derecede azalmaktadır.



Şekil 4.7. Homojen dağılımlı korozyona uğramış parçalar (Uyanık, 2012).

Homojen dağılımın kaynağı katodik ve anodik çevrelerin devamlı olarak yer değiştirmeleridir. Homojen dağılımlı korozyonun sebep olduğu metal kaybı diğer korozyon çeşitlerine oranla çok daha yüksek olmasına karşın buna karşılık en az korkulan korozyon çeşitidir. Çünkü homojen dağılımlı korozyonun hızı basit laboratuar deneyleriyle saptanabilmektedir (Aslan, 2015; Aykan, 2018; Mermer, 2009; Önal, 2012; Uyanık, 2012).

4.4.2. Gerilmeli korozyon

Korozif ortamlarda ve statik yükler altında çalışan metal parçalar için önemli bir korozyon türüdür. Çünkü malzemenin akma yükünün altındaki gerilmelerde metalin gevrek olarak kırılmasına sebep olan tehlikeli bir korozyon türüdür. Yük altında film tabakası hasara uğradığı için ve arasındaki boşluklardan her statik yük uygulanmasında klor gibi korozyon neden olan elementlerin girmesi ile ilerler. Gerilmeli korozyonun önüne geçmek için; ortamda gerilmeli korozyona uğrama riski olmayan en uygun malzeme seçilmelidir. Sıcak klorürlü ortamlarda ostenitik paslanmaz çelik yerine yüksek oranda molibden ve nikel içeren paslanmaz çelikler veya ferritik paslanmaz çelikler tercih edilmelidir. Şekil 4.8'de gerilmeli korozyonun oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Gerilmeli korozyon (Aslan, 2015).

Gerilme korozyonu esnasındaki çatlak ilerlemesi, çatlak ucundaki gerilme yığılması neticesi plastik şekil değişimi ve buna bağlı olarak dislokasyon yoğunluğu sebebiyle anodik olarak çözünme ve çatlak büyümesi şeklinde meydana gelmektedir. Bu arada plastik şekil değişimi neticesinde azalan gerilen yığılması, çatlak büyümesiyle taşıyıcı kesitin daralması ve ortalama gerilmenin artması neticesinde tekrardan etkinlik kazanır. Bu şekilde ilerleme gösteren çatlak hızlanarak parçanın kısa zamanda kırılmasına sebep olmaktadır.

Gerilmeli korozyonun en önemli özelliği mekanik ve kimyasal etkileri birbirlerini destekler şekilde gelişme göstermeleridir. Bu sebeple aynı zamanda gerçekleşmeyen mekanik ve korozif etkilerin toplamı gerilimli korozyon olarak nitelenemez. Gerilmeli korozyon genellikle uçakların perçinli birleştirmelerinin, perçinler arasındaki gerilmiş durumda olan yüzeylerinde görülmektedir. Korozyonu tespit etmek için yüzeye dikkatli şekilde bakmak yeterlidir. Bu tip korozyonu engellemenin tek yolu püskürtmeli sertleştirme yöntemiyle sıkıştırma stresli bir yüzey oluşturmaktır (Aslan, 2015; Şen, 2010; Türkoğlu, 2017).

4.4.3. Yorulmalı korozyon

Yükleme-boşaltma şeklinde periyodik olarak etkiyen dinamik bir stres altında bulunan bir metal zaman ile yorulur. Yorulmuş durumda bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisi ile çatlayabilir. Korozyon ve yorulmanın birlikte etkisi metalin kısa sürede çatlamasına (Şekil 4.9) sebep olmaktadır (Avşarolu, 2018; H. Doğan, 2014; Şimşek, 2017).



Şekil 4.9. Yorulmalı korozyonun şematik gösterimi (H. Doğan, 2014).

4.4.4.Taneler arası korozyon

Taneler arası korozyon, paslanmaz çeliğin ilk olarak tane sınırlarında oluşan bir korozyon saldırısıdır (Şekil 4.10). Kaynağa yakın, özellikle ısıdan etkilenmiş olan bölgenin içerisinde ve çoğunlukla hassaslaşmanın neticesi olarak ortaya çıkar. Hassaslaşma, malzeme 500-900°C sıcaklık aralığına ısıtıldığı zaman oluşur. Bu sıcaklıklarda karbon ve krom, Cr₂₃C₆ tipi krom karbürler meydana getirmek üzere tane sınırlarına yayınırlar. Karbürler oluşurken, tane sınırlarındaki krom oranı ciddi miktarda artmakta, ana metaldeki oran ise azalmaktadır. Krom seviyesi düşük olan alanlarda, krom içeriği alaşımın bütününe kıyas ile daha aşağıda kalmakta ve bu alanları korozyona daha hassas duruma getirmektedir. Karbon miktarının kaynakta soğuma sırasında krom karbürlerin meydana gelmeyeceği bir seviyeye düşürüldüğü düşük karbonlu kaliteler kullanarak taneler arası korozyon önlenebilmektedir. Tipik kaliteler arasında 1.4404 (316L) veya 1.4307 (304L) olarak sayılabilir (Aslan, 2015; Çatar, 2013; Kabadayı, 2013; Sönmez, 2011).



Şekil 4.10. Taneler arası korozyonun meydana geldiği bölge (H. Doğan, 2014).

4.4.5. Çukur korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur meydana getirerek oluşan korozyon çeşitidir (Şekil 4.11). Bu tip korozyon olayında katot ve anot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Katot, yüzeyin herhangi bir yerinde açılan çukurun çevresindeki geniş bir bölge, anot ise çukurun içindeki dar bir bölgedir. Korozyon neticesinde çukur gittikçe büyür ve metalin o noktasından kısa sürede delinmesine sebep olur. Bu sebeple çukur tipi korozyon oldukça tehlikeli bir korozyon çeşiti olarak kabul edilir. Çukurun dibi anot görevi görür iken, çukur ağzında bulunan yüzeyler katot görevi görmektedirler. İyonik akım elektrolitten geçerken, elektronik akım metalden geçmektedir (Coşkan, 2011; H. Doğan, 2014; Kaftan, 2006).



Şekil 4.11. Çukur korozyonu şematik gösterimi (Kaftan, 2006).

4.4.6. Aralık (Çatlak) korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan aralık, cep veya çatlak gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen aktarması gerçekleşir. Bunun neticesi olarak bu bölgeler anot, çatlağın etrafındaki metal yüzeyleri ise katot olur. Aralık korozyonu sadece metal yüzeylerinde bulunan bir çatlakta değil, metal yüzeyi ile metal olmayan bir malzeme arasında da meydana gelebilir. Aralık korozyonunun şematik gösterimi Şekil 4.12'de verilmiştir (Doğan, 2014; Kalaycı, 2013; Tanattı, 2015).



Şekil 4.12. Aralık korozyonu şematik gösterimi (Tanattı, 2015).

4.4.7. Galvanik korozyon

Potansiyel enerji farkı bulunan iki metalin aynı elektrolit içerisinde bulunması ve elektrik teması sonucunda aralarında oluşan potansiyel farktan dolayı anodik olan metalin katotik metale doğru elektron göndermesi neticesinde anodik metalde rastlanılan çözünmeye galvanik korozyon denir. Şekil 4.13'te galvanik korozyona uğramış metalin görüntüsü verilmiştir (Aslan, 2015; G. Doğan, 2006; Eken, 2018; Murat, 2018).



Şekil 4.13. Galvanik korozyona uğramış parça (Uyanık, 2012).

4.4.8. Seçimli korozyon

Alaşım içerisinde bulunan metallerden birinin yahut belirli bir fazın korozyona uğrayarak çözünmelerine sebep olan korozyon türüne seçimli korozyon denir (Şekil 4.14). Örnek olarak, altın-gümüş alaşımı seyreltik nitrik asit çözeltisi içerisine daldırıldığında gümüşün çözündüğü ve geriye yalnızca saf altının kaldığı rastlanır. Ferritik lamel grafitli dökme demirde potansiyel farkı yüzünden grafit katodik, ferrit ise anodik bölge oluşturacağından, ferrit korozyona maruz kalır ve grafit iskeleti açıkta kalır. Bu olay ve çinko-bakır alaşımlarında rastlanılan çinko kaybı, seçimli korozyon için verilebilecek önemli örneklerdir (Aslan, 2015; H. Doğan, 2014; Erek, 2016; San, 2012; Sarıköse, 2015).



Şekil4.14. Seçimli korozyonun şematik gösterimi (Doğan, 2014).

4.4.9. Erozyonlu korozyon

Malzeme yüzeyi ile ortam arasında bulunan temas yüzeyindeki hız farkı yüzünden oluşan korozyon türüne erozyon korozyonu denir. Erozyon etkisi, yüksek akma hızlarında çarpma ve türbülans olaylarının fazla olduğu durumlarda daha fazla rastlanılmaktadır. Erozyonlu korozyon durağan koşullara kıyasla metal kayıp hızının önemli derecede artmasıyla kendini hissettirir. Örnek olarak hızlı aşınmayla iç basıncı tutamayacak derecede incelen borular çatlayarak görevleri yapamayacak hale gelirler. Metal kaybı metallerin iyonlarına dönüşmesi yahut yüzeyde meydana gelen oksit tabakalarının uzaklaştırılarak ortama karışmasıyla gerçekleşir. Bozulan yüzeylerin

görünümü akım doğrultusuna yönelik aşırı derin olmayan yumuşak engebelerden meydana gelir.



Şekil 4.15. Erozyon korozyonuna uğramış parçalar (Tozar, 2012).

Erozyon korozyonun görüldüğü yerlere örnek olarak sıvı ve gazların pompalanması ve uzak mesafelere nakil edilmesinde kullanılan pompa gövdesi ve kanatları, teçhizat ve boru hatları, türbin kanatları, kazan ve kondenser boruları, valfler ve valf yuvaları gibi erozyonlu korozyona uğrayacak tarzda görev yapan parçalar verilebilir (Şekil 4.15-16) (Aslan, 2015; Tekin, 2009; Tozar, 2012).



Şekil 4.16. Erozyonlu korozyonun şematik gösterimi (Doğan, 2014).

4.4.10. Aşınmalı korozyon

Aşınmalı korozyon birbiri üzerinde kayan iki yüzeyin aşınmasıyla birlikte yürüyen korozyon olaylarına denir. Aşınmalı korozyon genellikle metallerin yığın halinde uzun

mesafelere taşınmaları esnasında ve gevşek bağlantı yapılmış elemanlar arasında görülmektedir (H. Doğan, 2014; Nalçacıoğlu, 2017).

4.5. Korozyondan Korunma Yöntemleri

4.5.1. Katodik koruma

Katodik koruma yönteminin temel prensibi, korozyona maruz kalan metallerin katot olarak polarizasyonudur. Korunacak olan metale kıyasla daha aktif bir metalle (galvanik anot) eşleme işlemi ile veya harici akım uygulayarak da ortaya koyulmaktadır. Bu prensibe göre, metalin yüzeyindeki anodik bölgelerin katot haline dönüşümü sağlanarak korozyon meydana gelmesi önlenebilir. Galvanik anotla koruma yönteminde koruma için gerekli olan doğru akım, korunan metal çiftinin ve galvanik anotun oluşturduğu hücre tarafından üretilir. Zaman ile galvanik anotlarda çözünme meydana gelir ve malzeme kaybı meydana gelir. Bu yüzden belirli aralıklar ile yenilenmesi gerekmektedir. Harici akım verme yöntemindeyse metal ve galvanik anot çiftinin akım üretmesi gerekmemektedir. Bu yöntemde, çözünme miktarı epey düşüktür ve ekonomik açıdan uygun anot malzemeler kullanılabilmektedir.

Galvanik anotlu koruma yönteminde anot malzeme olarak genellikle alüminyum, çinko ve magnezyum kullanılmaktadır. Gemilerdeki katodik yöntem ile korunma sistemlerinde dümen veya pervane kısmında magnezyum ve çinko anotları, su ısıtıcılarında ve su tanklarında katodik koruma uygulaması için genellikle magnezyum anot kullanımı tercih edilir. Harici akım kaynaklı katodik koruma uygulamalarında Fe-Si, Ti, Pb-Sb-Ag esaslı anotlar kullanılmaktadır (Alet, 2012; Altun, 2004; Tuncer, 2018).

4.5.2. Anodik koruma

Korunmak istenen metali korozyon potansiyeline göre daha anodik duruma getirerek korozyon hızını azaltmaya anodik koruma denir. Bu yöntem bir pasifleşme işlemi olarak kabul edildiği için sadece pasifleşebilen metallere uygulanır. Krom, titanyum, nikel, demir ve bu metallerin alaşımları gibi aktif-pasif arası geçiş sergileyen metallere kontrollü bir şekilde anodik akım uygulanır ise belirli bir potansiyelden sonra metal pasif duruma gelir ve metalde çözünme hızı azalır. Metalin potansiyel-akım karakteristikleri iyi bilinmelidir. Pasif halde iken uygulanan potansiyel, metalin daha fazla aşınmasını engellenir. Metal başlangıçta bir miktar çözünür ve yüzeyde pasif bir tabaka meydana getirir. Uygulanan anodik pasif potansiyelle oluşan pasif tabakanın sürekliliği sağlanır. Anodik koruma uygulamasının kontrolsüz bir şekilde yapılması çok büyük zararlara yol açabilir (Çakmakcı, 2010; Er, 2012; Tuncer, 2018).

4.5.3. İnhibitör (korozyon önleyici) kullanma

İnhibitörler, korozif ortamın etkisini azaltmak veya önlemek için korozyon ortamına ilave edilen maddelerdir. İlave edilen bu maddeler genellikle yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturarak korozyonu engeller. Otomobillerin ısıtma sisteminde kullanılan suyun içerisine ya da antifriz karışımının içerisine inhibitör ilave edilir. Örnek olarak; korozyon ortamına oksitleyici maddeler ile krom, alüminyum ve mangan gibi metallerin yüzeylerinde oksit film tabakaları meydana getirilir ve bu sayede metallerin korozyondan korunması sağlanmış olur (Çelikkalp, 2011; Çolak, 2010; Tuncer, 2018; Turhan, 2012).

4.5.4. Alaşım elementi ilave etme

Metallere, uygun alaşım elementleri ilave ederek korozyon direnci arttırılabilir. Östenitik paslanmaz çeliklerin 880°C ile 1380°C arasındaki sıcaklıklardan soğutulması işleminde karbürleri daha kararlı bir hale getirerek ya da karbon oranını düşürerek tane sınırlarında krom karbür çökelmesinin önlenebilmesi örnek olarak verilebilir. Çökelme engellenmezse, çeliği taneler arası korozyona duyarlı duruma getirir. Bu amaç ile çeliğe titanyum ve kolombiyum ilave edilir. Bu elementler, yüksek sıcaklıkta östenit fazı içerisinde çözünmeyen daha kararlı karbürler oluştururlar. Sonuç olarak, kromla birleşebilecek çok az miktarda C kalır ve çeliğin karalı olması sağlanır. Bazı alaşım elementleri malzemenin yüzeyinde gözeneksiz oksit filmleri oluşmasını destekleyerek veya oluşturarak malzemenin korozyon direncini arttırırlar. Örneğin; çeliğe katılan Mo ve alüminyuma katılan Mg bu malzemelerin korozyon dirençlerini arttırmaktadır (Tuncer, 2018; Ulaş, 2015).

4.5.5. Uygun tasarım

Korozyona yol açan koşulların uygun tasarım ile azaltılması ya da tamamen giderilmesinde etkili ve ekonomik açıdan ucuzdur. Sadece yapılması gereken, malzemenin korozyon ortamı ile temasını en aza indirmek için uygun tasarım yapmaktır. Yüksek potansiyel farkı olan elementler arasında temas durumundan kaçınılmalıdır. Eğer bu başarılmaz ise, galvanik korozyonu önleme amacı ile plastik veya kauçuk kullanılarak metal malzemelerin teması engellenmelidir.

Cıvatalı ve perçinli bağlantılar aralık korozyonu için elverişli olan dar bölgeleri meydana getirirler. Bu sebeple korozyonun beklendiği şartlarda kullanılmamaları, bunun yerine kaynak ve lehim gibi bağlantı türlerine öncelik verilmesi gerekir. Depo ve kazanların taşıyıcı ayaklar üzerinde oturtulmasında aralık korozyonuna açan tasarımlardan kaçınılmalıdır. Yüksek iç gerilmeler ve aşırı yükleme metal ve alaşımların yorulmalı korozyon ve gerilimli korozyon çatlamasıyla bozunmalarına yol açar. Bu tür bozunmalara karşı duyarlılık gösteren malzemelerin kullanılması durumunda, yüksek iç gerilimlerin oluşmasına yol açacak tasarım ve üretim yöntemlerinden kaçınılmalı ve dıştan uygulanan yükler sınırlanmalıdır. Uygun tasarım ve yalıtımla sıcaklık dağılımının homojen olması için çalışmalar yapılmalıdır. Sıcaklık düştükçe korozyon açısından olumsuz sonuçlar ortaya çıkabilir, sıcaklık yükseldikçe de korozyon hızı yerel olarak artmaktadır (Anatürk, 2012; Gürlek, 2009; Tuncer, 2018).

4.5.6. Kaplama

Metal veya alaşımlarını ikinci bir metalle kaplama, malzemenin yüzeyini korozyona daha dirençli hale getirmek için en sık başvurulan yöntemlerden bir tanesidir. Elektrokimyasal tutum açısından metalik kaplamaları soy kaplamalar ve aktif kaplamalar olarak ikiye ayrılmaktadır. Kaplama işlemi uygulanacak olan metale göre aktif ve soy kaplamaların seçiminde galvanik diziden yararlanılır. Örnek olarak çeliğe

göre pasif tutumları nedeniyle bakır, krom, nikel, kurşun, kalay ve gümüş soy, çinko ve kadmiyum ise aktif metalik kaplamalar olarak belirirler. Ancak ortamın etkisini de gözden kaçırmamak gerekmektedir (Tuncer, 2018; Yanardağ, 2011).

Kaplama malzemesi tercihinde hangi metalin tercih edileceği, aşağıdaki faktörler dikkate alınarak ekonomik değerlendirmeyle karar verilmektedir;

- Malzemenin biçimi ve boyutları
- Korozyon şiddeti
- Yapının ömrü
- Yüzeyin dekoratif görünümü
- Mekanik faktörler

Örnek olarak çeliğin üzerine alüminyum ve kalay kaplamaların, bazı ortamlarda aktif tutum sergiledikleri görülmektedir. Korozyonun elektrokimyasal oluşum düzeni, iki kaplama türünün de hangi koşullarda koruyucu olduğunu kesin olarak belirlemektedir. Buna göre, soy kaplamaların koruma kabiliyeti metalle saldırgan ortam arasında etken bir bariyer meydana getirmesine bağlıdır. Eğer kaplama içerisinde çatlak veya boşluk türünden hatalar mevcut ise korozyonun o noktalarda başlaması ve metalin kaplamasının altında korozyona maruz kalması engellenemez. Bu nedenle, soy kaplama elementlerinin kullanılabilmesinin ön şartı boşluksuz uygulanabilmeleridir.

Bu sakıncaya rağmen aktif kaplamalarda bulunan kusurlardan koruma kabiliyetinde bir değişim yaşanmaz. Çünkü koruma aslında katodik korumadır. Bu koşulda ana malzemeden ziyade aktif kaplamalar korozyona maruz kalırlar. Çözünen kaplamanın kalınlığı, yeteri kadar azalmadıkça metalin korozyona maruz kalması engellenmiş olur. Ancak bu şekilde elde edilen korumanın yüzeydeki yayınlığı ortamın elektrik iletkenliğine bağlıdır.

Metal kaplamalar mekanik kaplama, difüzyon sıcak daldırma ve elektro kaplama gibi yöntemler ile yapılabilmektedir. Metalik kaplamaların başarılı görev yapmaları için en önemli faktör kaplanacak metal yüzeyinin kaplamaya hazırlanmasıdır. Metal yüzeyleri kir, oksit, boya, yağ gibi maddeler ile kaplı olabilir. Yüzeyin mekanik, elektrokimyasal,

ısıl, kimyasal olarak temizlenmesi, kaplama metaliyle yüzey arasında iyi bir bağ oluşmasını ve kaplamanın sürekliliğini sağlayarak koruma etkinliğini arttırmaktadır (Tuncer, 2018).

4.6. Korozyon Hızı Ölçüm Yöntemleri

4.6.1. Kütle kaybı yöntemi

Test için hazırlanmış ve yüzeyi temizlemiş olan numune tartıldıktan sonra korozif ortamda belirli bir süre bekletilir. Korozyon ürünleri temizlendikten sonra tekrar tartılan numunenin miligram, gram veya yüzde ağırlık azalmasına göre korozyon hızı belirlenir.

Malzemedeki kütle kaybının en belirgin birimleri ayda inç, yılda inç, yılda mil (mpy) ve yılda milimetredir. Sanayide kullanılan metallerin korozyon hızları yaklaşık olarak 1 ile 200 mpy arasında değiştiği için pratikte yılda mil incelme anlatımı daha üstün tutulmaktadır. Bu sayede korozyon verilerini ondalık sayılara ihtiyaç duymadan vermek mümkündür. Yılda mil olarak korozyon hızı, korozif ortamda bekletilen metalin ağırlık azalmasından aşağıda verilen formül kullanılarak kolay şekilde hesaplanır.

$$mpy = \frac{534W}{DAT}$$
(4.11)

Burada; W = Ağırlık azalması (mg) D = Örneğin yoğunluğu (g/cm³) A = Örneğin yüzeyi (inç²) T = Süre (saat)

Yılda mil olarak verilen korozyon hızı aşağıdaki bağıntılar ile metrik sisteme çevrilir:

$$mpy = 0.254 \frac{mm}{y_{1l}} = 25.4 \frac{\mu m}{y_{1l}} = 2.90 \frac{nm}{saat} = 0.805 \frac{pm}{saniye}$$
(4.12)

Genellikle endüstride kullanılmakta olan dayanıklı gereçlerin korozyon hızları 1-200 mpy ve metrik sistemdeki eşdeğerleri ile birlikte korozyon dayanım durumlarını sınıflandırmak üzere Tablo 4.3'te verilmiştir (Barut, 2018; Kayalı, 2011; Tuncer, 2018).

Kurşın	kuşiluşilinindi (Tulico, 2010).					
Yaklaşık Metrik Eşdeğerler						
Bağıl						
korozyon	Мру	\underline{mm}	μm	nm	pm	
direnci		yıl	yıl	saat	saniye	
Çok çok iyi	<1	< 0.02	<25	<2	<1	
Çok iyi	1 - 5	0.02 - 0.1	25 - 100	2 - 10	1-5	
İyi	5 - 20	0.1 - 0.5	100 - 500	10 - 50	5-20	
Orta	20 - 50	0.5 – 1	500 - 1000	50 - 150	20 - 50	
Zayıf	50 - 200	1-5	1000 - 5000	150 - 500	50 - 200	
Kabul	200+	5+	5000+	500+	200+	
Edilemez						

Tablo 4.3. Korozyon hızı ölçüm biriminin, anlattığı bağıl korozyon direnci ve eşdeğerleri olan metrik birimlerile karşılaştırılması (Tuncer, 2018).

4.6.2. Tafel Extrapolasyon yöntemi

Metal ile çözelti arasında, karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye ulaşması sonucu korozyon meydana gelir. Reaksiyonların biri çözelti ortamında bulunan H⁺ veya O₂'nin indirgenmesiyle meydana gelen katodik reaksiyon, diğeri ise metalin çözünmesi ile meydana gelen anodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu oluşan elektronlar katodik reaksiyonda indirgemede kullanılır. Stern-Gearly denkliği hem anodik hem de katodik Tafel eşitlikleri ile birleştirildiği zaman aşağıdaki eşitlik elde edilir (Eşitlik 4.3).

$$I = I_{corr.} \{ exp[2,303 (E_A - E_{corr.})] - exp[2,303 (E_K - E_{corr.})] \}$$
(4.13)

Burada;

I : Ölçülen hücre akımı (amper)

Icorr. : Korozyon akımı (amper), korozyon hızının bir ölçüsü

Ecorr. : Korozyon potansiyeli (volt)

E_A : Elektroda uygulanan anodik gerilim (volt)

E_K : Elektroda uygulanan katodik gerilim (volt)

Elektrokimyasal olarak elde edilmiş olan bir Tafel polarizasyon diyagramı Şekil 4.17'de gösterilmektedir. E-logI polarizasyon eğrilerinde, uygulanan harici akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrileri doğrusal çizgi halini aldığı görülmektedir. Dış akımın logaritmasının doğrusal hale geldiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Tafel bölgesindeki Tafel doğrusunun eğimi, korozyon hızının tespit edilmesinde kullanılır.



Şekil 4.17. Katodik ve anodik polarizasyon eğrileri (Tuncer, 2018).

Korozyona maruz kalan bir elektrotta katodik ve anodik reaksiyonlar, elektrot üzerinde eş zamanlı ilerler. Elektrot potansiyeli bu durumda bir karma potansiyel değerine ($E_{corr.}$) erişir. Bu potansiyel değere karşılık gelen akıma korozyon akımı ($I_{corr.}$) denir. Bu yöntemde korozyona maruz kalan metal için katodik ve anodik Tafel eğrileri meydana gelir ve bunların lineer olan kısımları uzatılarak kesişim noktaları yardımı ile o sistem için korozyon potansiyeli ($E_{Corr.}$) ve korozyon hızı ($I_{Corr.}$) bulunur(Aybarç, 2013; Pala, 2013; Tuncer, 2018; Varol, 2012; Yıkmaz, 2013).

4.6.3. Lineer polarizasyon yöntemi

Şekil 5.11'de polarizasyon eğrileri grafiğinde bulunan doğrusal akım-potansiyel eğrisinin eğiminden polarizasyon direnci elde edilir ve Stern-Geary denkliğinde yerine yazarak korozyon hızı belirlenebilir.

$$Icorr = \frac{\beta a.\beta c}{2,303 (\beta a + \beta c)} \left(\frac{\Delta I}{\Delta E}\right) = \frac{\beta a + \beta c}{2,303 (\beta a + \beta c)} \left(\frac{1}{Rp}\right) = \frac{B}{Rp}$$
(4.14)

Burada β_a ve β_c anodik ve katodik Tafel doğrularının eğimleri, I_{corr} ise korozyon akımıdır. Akım-potansiyel eğrisinin eğiminin tersi ise Rp polarizasyon direncini ifade etmektedir. Şekil 4.18'de polarizasyon direnç yöntemi kullanılarak korozyon hızının tespit edilmesinde akım potansiyel eğrisi verilmiştir.



Şekil 4.18.Polarizasyon direnç yöntemi kullanılarak korozyon hızının tespit edilmesinde akım potansiyel eğrisi (Tuncer, 2018).

Eşitlik 4.11'deki bağıntı en fazla 10 mV'a kadar uygulanabilir ama 7 mV'dan sonra doğrusallıktan sapmalar oluşur. Lineer polarizasyon yönteminde potansiyelin değişme hızı 0,1 mV ile 10 mV arasındadır. Yavaş potansiyel değişimlerindedaha doğru neticeler elde edilmektedir. Eğer katodik ve anodik tepkimelerin Tafel sabitleri β_c ve β_a tespit edilirse korozyon hızı denklemden doğrudan hesaplanabilir. β_c ve β_a değerleri bilinmiyor ise $\beta_c = \beta_a = 0,12V$ değerleri alınarak B katsayısı 0,026 V kabul edilir (Akça, 2013; Akgül, 2011; Çelik, 2014; Çiçek, 2011; Demirel, 2013; Öztürk, 2009; Tuncer, 2018).



BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1.Giriş

NiAl, yüksek ergime noktası (1638°C), düşük yoğunluk (5.95 g/cm³), yüksek elastik modül ve 1200°C'ye kadar mükemmel oksidasyon direnci nedeniyle potansiyel yüksek sıcaklıklı yapı malzemesidir. Ancak oda sıcaklığında düşük süneklik, düşük kırılma tokluğu ve yetersiz yüksek sıcaklık mukavemeti ticari kullanımını sınırlamaktadır. NiAl'in mekanik davranışını geliştirmenin bir yolu, alaşım haline getirilmesi veya iki fazlı bir alaşımda daha sert bir faz ile birleştirilmesi ile elde edilebilir. Geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip NiAl-esaslı alaşımlar elde etmek için umut verici bir yöntem, NiAl ve tercihen daha sünek başka bir faz ile oluşturulan kompozit bir yapı oluşturarak ötektik alaşımların kontrollü katılaştırmadır. Son zamanlarda, yüksek sıcaklık yapısal uygulamaları için NiAl esaslı yönlü katılaşma ötektiklerinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar artmıştır. Muhtemel ötektik dönüşümleri incelemek için literatürde NiAl ve Cr, Mo, Ta, W, Nb gibi refrakter metallerden oluşan alaşımlar araştırılmıştır. NiAl üzerine yapılan çalışmalar, Cr, Mo, V ve Ta gibi refrakter metallerin ilavesinin hem oda sıcaklığında tokluğu hem de yüksek sıcaklık dayanımını artırabileceğini ortaya koymuştur.

Bu çalışmada NiAl-34Cr-x (Fe, Nb, Ti) ötektik alaşımı elektrik akım destekli sinterleme yöntemi ile üretilmiştir. Bu malzemelere at.%1, 3, 5 oranlarında Fe, Nb ve Ti ilave edilerek ötektik alaşıma etkisi araştırılmıştır. Üretilen malzemelerin morfolojileri ve faz analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve X-ışınları difraksiyon analizleri yardımıyla incelenmiştir. Bu malzemelerin Archimed prensibi ile yoğunlukları, Vickers sertlik ucu kullanılarak mikrosertlik değerleri ölçülmüştür. Ayrıca yüksek sıcaklıklardaki malzemeye ilave edilen alaşım elementlerinin etkisini tespit edebilmek için çevrimsel (Cyclic) oksidasyon (T= 800, 900, 1000°C - h=165 saat) ve tuz

71

ortamında (%75 Na₂SO₄ + %25 K₂SO₄) çevrimsel sıcak korozyon (T= 800, 900, 1000°C - h=165 saat) davranışları incelenmiş ve kinetik hesaplamaları yapılmıştır. Kinetik hesaplamalarda kullanılmak üzere malzemelerin yüzey alanları Solidworks programı kullanılarak ölçülmüştür.

5.2. Deneysel Çalışmalar

5.2.1. Başlangıç tozları

Deneylerde genel özellikleri Tablo 5.1'de verilen elementel Al, Ni, Cr, Fe, Nb ve Ti tozları kullanılmıştır.

	Tablo 5	.1. Deneylerde kullanıla	an tozlar	
Malzeme	Saflık (%)	Toz boyutu (µm)	Üretici firma	Ürün Kodu
Alüminyum	99,5	7-15	Alfa Aesar	CAS: 7429-90-5
Nikel	99,8	3-7	Goodfellow	NI006021
Krom	99,8	1-5	Alfa Aesar	CAS: 7440-47-3
Niyobyum	99,8	1-50	Famousschem.	92.90638
Titanyum	99,5	≤40	Alfa Aesar	CAS: 7440-32-6
Demir	99,0	6-8	Goodfellow	FE006041

5.2.2.Kullanılan cihazlar ve ekipmanlar

Elektrik akım destekli sinterleme prosesi, yüksek yoğunluklu malzemelerin üretilmesi için elektrik akımı ve mekanik basıncın aynı anda uygulanarak sinterlemenin gerçekleştirilmesi prensibine dayanmaktadır. ECAS yönteminde kullanılan ekipmanlar; numunelerin şekillendirilmesi için kullanılan kalıplar, üretim sırasında iki yönlü basınç uygulamak için pres ve elektrik güç kaynağı olarak redresörden oluşmaktadır. Redresör, doğrultulmuş tam doğru akım sağlayacak şekilde taleplerimiz doğrultusunda MRS Elektrik Cihazları San. ve Tic. A.Ş. firmasına yaptırılmıştır. Sistemi oluşturan diğer ekipmanların tasarımları tarafımızca yapılmıştır. Elektrik güç kaynağı olarak, alternatif akım ve yüksek voltaja (380V) sahip endüstriyel elektrik enerjisinin, elektrik akım destekli sinterleme prosesinin çalışma prensibine uygun olarak tam doğrultulmuş

yüksek akım (max. 5000A) ve yüksek voltaj (max. 30V) değerlerine çevrilmesini sağlayan redresör kullanılmıştır.

5.3. NiAl-34Cr Ötektik Alaşımların Üretimi

Özellikleri Tablo 5.1'de verilen tozlar, NiAl esaslı alaşımların üretiminde kullanılarak Tablo 5.2'de verilen oranlara uygun olarak toz karışımlar hazırlanmıştır. Homojen toz karışım eldesi için bilyalı değirmen içinde 12 saat boyunca zirkon bilya (Bilya/Toz oranı 2/1) ile karıştırılmıştır. Hazırlanan toz karışımları, kalıp (iç çap 20 mm x 50 mm) içerisine yerleştirilerek 50 MPa basınç altında preslenerek şekillendirilmiştir. Daha sonra kalıp içerisindeki numuneler, açık atmosferde 50 MPa'da tek eksenli bir basınç altında 47 dakika boyunca 3500-4200 amper aralığında elektrik akım destekli sinterleme cihazı ile sinterlenmiştir. Optimum üretim şartlarında üretilen numunelerin şekil ve boyutları Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Üretilen numunelerin şekil ve boyutları.

			Alaşım elem	entleri (at.%)		
Bileşim	Ni	Al	Cr	Fe	Nb	Ti
1.Alaşım	33	33	34	-	-	-
2.Alaşım	32,5	32,5	34	1	-	-
3.Alaşım	31,5	31,5	34	3	-	-
4.Alaşım	30,5	30,5	34	5	-	-
5.Alaşım	32,5	32,5	34	-	1	-
6.Alaşım	31,5	31,5	34	-	3	-
7.Alaşım	30,5	30,5	34	-	5	-
8.Alaşım	32,5	32,5	34	-	-	1
9.Alaşım	31,5	31,5	34	-	-	3
10.Alaşım	30,5	30,5	34	-	-	5

Tablo 5.2. Deneysel çalışmalarda üretilen alaşımların bileşimleri.

5.4. Metalografik İncelemeler

Üretilen numuneler metalografik incelemeler için, sırasıyla 120, 180, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 meshlik SiC zımpara ile zımpara aşamalarından geçirilmiştir ve ardından alümina solüsyonu ile parlatılmıştır. Üretilen intermetalik malzemelerin morfolojilerinin analizinde JOEL JSM-6060LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Farklı morfolojide gözlenen fazlardan noktasal EDS analizleri alınarak elementel değişimler tespit edilmiştir.

5.5. X- Işınları Difraksiyon Analizi

Üretilen numunelerde elde edilen fazları tespit etmek için RİGAKU D MAX 2200 PC marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Analiz esnasında CuK α (λ =1,5418°A) ışın demetleri kullanılarak meydana gelen intermetalik bileşiklerin tespitinde ASTM kartlarından yararlanılmıştır.

5.6. Mikrosertlik ve Yoğunluk Ölçümleri

Üretilen numunerin sertlik ölçümleri, FUTURE TECH. FM 700 marka mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak 500 gram yük altında gerçekleştirilmiştir. Sertlik değerleri 10 ayrı ölçümün ortalaması alınarak tespit edilmiştir.

Numunelerin yoğunluk ölçümleri, Archimed prensibi kullanılarak RADWAG AS 60/220.R2 marka yoğunluk ölçüm cihazıyla yapılmıştır. Bu yöntemde numunenin kuru ağırlığı ve saf su içerisindeki ağırlığı tespit edilerek Eşitlik 5.1'de verilen formül kullanılarak numunelerin yoğunlukları (ρ) hesaplanmıştır.

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

 ρ = bulk yoğunluk, gr/cm³

W_k = numunenin kuru ağırlığı, gr

 W_s = numunenin saf su içindeki ağırlığı, gr

 $ds = suyun yoğunluğu, gr/cm^3$

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

 $N.Y = nispi yoğunluk, d_T = teorik yoğunluk$

5.7. Oksidasyon ve Korozyon Testleri

Metalografik olarak hazırlanan numunelerin her biri, işlem öncesi Solidworks programı kullanılarak yüzey alanları ve 10⁻⁵ gr hassasiyetteki elektronik terazi ile başlangıç ağırlıkları ölçülmüştür. Tablo 5.2'de verilen bileşim oranlarına uygun olarak üretilen numunelerin yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon davranışlarını tespit etmek için 800°C, 900°C ve 1000°C'de toplam 165 saat (15 çevrim) süreyle açık atmosferli fırında ısıtılmıştır. Oksidasyon deneyleri çevrimli şekilde yapılmış olup, her çevrim 11 saatlik periyot olarak tanımlanmıştır. Her çevrim sonrası numuneler suda 5 dakika kaynatılarak numune yüzeyindeki tuzlar çözündürülmüş ve kurutulmuştur. Numunelerin ağırlık değişimleri tespit edildikten sonra numune kroze içinde yeni tuz ortamına gömülerek sonraki çevrim başlatılmıştır.

Üretilen numunelerin yüksek sıcaklıklardaki korozyon davranışlarını tespit etmek için 800° C, 900° C ve 1000° C'de ağ.%75 Na₂SO₄ + ağ.%25 K₂SO₄ karışımının içerisinde 165 saat bekletilmiştir. Her çevrim sonrası numuneler suda 5 dk kaynatılarak numune yüzeyindeki tuzlar çözündürülmüş ve kurutulmuştur. Numunelerin ağırlık değişimleri tespit edildikten sonra numune kroze içinde yeni tuz ortamında gömülerek sonraki çevrim başlatılmıştır.

Oksidasyon ve sıcak korozyon deneyine tabi tutulan numunelerin ağırlık değişimleri (mg/mm²) 3 sıcaklık içinde tespit edilmiştir. Eşitlik 5.3'de verilen formül kullanılarak numunelerin parabolik hız sabit (kp) değerleri hesaplanmıştır. Eşitlik 5.4'de verilen formül kullanılarak aktivasyon enerji değerleri hesaplanmıştır.

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)2 = kp.t$$
(5.3)

Burada;

 $\Delta m \text{ ağırlık değişimi} = (M_{son} - M_{ilk}), (mg)$ A = Yüzey alanı (mm²) Kp = Parabolik hız sabiti (gr²/cm⁴.sn)

$$Ln.\,kp = ko.\,e^{-\frac{Q}{R.T}} \tag{5.4}$$

Burada;

R = 8.314 J/Mol.K T = Sıcaklık (Kelvin) Q = Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) R = Gaz sabiti ko = Sabit.

Ayrıca oksidasyon ve korozyon sonucu numunelerin yüzeylerinde oluşan tabakaların ayrıntılı incelemek için SEM-EDS ve XRD analizleri yapılmıştır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

6.1. Malzeme Üretiminde Kullanılan Tozların Özellikleri

Toz metalurjisi yöntemiyle elde edilen ürünün özelliklerini, üretim aşamaları ve başlangıç hammadde olarak kullanılan tozların özellikleri belirlemektedir. Bu çalışmada numune üretiminde kullanılan elementel tozların özellikleri Tablo 5.1'de verilmiştir. Toz şekillerinin ve saklama koşullarında oksitlenme olasılığından dolayı yüzey bileşiminin tespit edilmesi amacıyla SEM-EDS analizleri yapılarak başlangıç toz özellikleri belirlenmiştir (Şekil 6.1.-6).



%99,5 saflığa sahip nikel tozunun yapraksı çıkıntılar şeklinde pürüzlü bir yüzeye sahip olup genel olarak küresel forma yakın olduğu görülmektedir. Toz yüzeyinden alınan noktasal EDS sonuçlarına göre oksijen içermediği tespit edilmiştir (Şekil 6.1).



%99.5 saflıktaki alüminyum tozlarının genel olarak küresel forma yakın olduğu görülmektedir. SEM-EDS analiz sonuçlarına göre 1 numaralı noktada ağ.% 9, 2 numaralı noktada ise ağ.% 4.3 oksijen içeriği tespit edilmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.3. Cr tozunun SEM-EDS analizi.

%99,8 saflıktaki krom tozlarının keskin köşeli olduğu ve SEM-EDS analiz sonuçlarına göre %10 oranında oksijen içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 6.3).



%99 saflıktaki demir tozlarının ise flake şeklinde olduğu ve %8 oranında oksijen içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 6.4).



Şekil 6.5. Nb tozunun SEM-EDS analizi.

%99,8 saflıktaki niyobyum tozları Şekil 6.5'te görüldüğü gibi keskin köşeli bir yapıya sahiptir ve oksijen içermemektedir.



%99,5 saflıktaki titanyum tozlarının ise geniş bir toz boyut dağılımına sahip olduğu ve flake şeklinde olduğu görülmektedir (Şekil 6.6).

6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu ile Mikroyapı Analizi

Bu çalışmada temel bileşim olarak NiAl-Cr faz diyagramına göre (Tang, B. 2016) ötektik reaksiyon (L \rightarrow A2+B2) gösteren Ni–33(at%)Al–34(at%)Cr alaşımı, geleneksel sinterleme yöntemine alternatif olan elektrik akımı destekli sinterleme (ECAS) yöntemiyle üretilmiştir. Faz diyagramı, düşük NiAl çözünürlüğüne sahip kromca zengin düzensiz (disordered) A2 fazı ve düşük Cr çözünürlüklü NiAl zengin düzenli (ordered) B2 fazı şeklinde iki sınırlı katı çözeltili ötektik yapı şeklinde tanımlanmıştır (Tang, B. 2016). ECAS yöntemi ile üretilen NiAl-34Cr ötektik numunelerin SEM-EDS görüntüleri Şekil 6.7 ve analiz değerleri Tablo 6.1'de verilmiştir. Ötektik reaksiyonun bir sonucu olarak mikroyapının iki fazlı olduğu tespit edilmiştir. Çıkıntı şeklinde gözlenen ve tane sınırlarında yoğunlaşan bölgenin içeriğini belirlemek için yapılan EDS analiz (1 nolu nokta) sonucu bu fazın kromca zengin (at.% 90,4) faz olduğu tespit edilmiştir. Daha düz bir yüzey görüntüsü veren ve oransal olarak daha fazla olan bölgenin ise EDS analiz (2 nolu nokta) sonucuna göre Ni ve Al bakımından zengin (at.% 36Al ve %58 Ni) bir faz olduğu ve az miktarda krom içerdiği görülmüştür. Kromun NiAl içerisindeki çözünürlüğü düşük olup sadece ağ.%1-5 seviyesindedir (Dey & Atomic, 2003). Tang ve arkadaşları, 1500 K sıcaklıkta Cr içeriğinin bir fonksiyonu olarak Sıvı, B2 ve A2 fazlarının serbest enerji eğrilerini çizmişler ve 0-0,6 bileşim aralığında B2 fazının serbest enerji değerinin daha düşük olduğunu bildirmişlerdir. Sıvı fazdan katılaşma sırasında ilk önce B2 fazının daha sonra A2 fazının katılaştığını ifade etmişlerdir (Tang, B., 2016). Bu nedenle, bu çalışmada sinterleme ile üretilen numunelerin mikroyapı görüntülerinden A2 fazının B2 faz tanelerinin etrafında yoğunlaşmasının nedeni olarak serbest enerji farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca SEM görüntülerinden kromca zengin faz çevresinde porozitelerin varlığı da gözlenmektedir.



Şekil 6.7. NiAl-34Cr ötektik alaşımının SEM görüntüsü.

Element	1	2
Al	4,9	35,9
Cr	90,4	5,9
Ni	4,7	58.2

Tablo 6.1. NiAl-34Cr ötektik alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).

Şekil 6.8-10'da NiAl-34Cr ötektik bileşimi içerisine alaşım elementi olarak at.% 1, 3, 5 oranında Fe eklenerek üretilen alaşımların SEM görüntüleri ve Tablo 6.2-4'de farklı noktalardan alınan EDS analizi değerleri verilmiştir. Yüksek büyütmedeki mikroyapı görüntülerinden ötektik A2 ve B2 fazı ile birlikte açık renkte Fe-Cr zengin 3. bir faz gözlenmiştir. Cr-Fe faz diyagramına göre α Fe içerisinde krom çözünürlüğü ağ. %100 iken Ni-Fe faz diyagramına göre yüksek sıcaklıkta γ (Fe,Ni) katı çözeltisi ve düşük sıcaklıkta α Fe içerisinde nikel çözünürlüğü max. ağ. %5,8 ve Al-Fe faz diyagramına göre α Fe içerisinde alüminyum çözünürlüğü max. ağ.%28 iken Al içinde demir çözünürlüğü yoktur (Okamoto, 2016). Noktasal EDS analiz sonuçlarına göre (Tablo 6.4) açık renkli bölgelerin içeriği at.%36 Fe + %39Cr + %18Fe + %7Ni olrak tespit edilmiştir. En düşük element çözünürlüğü Ni olarak tespit edilmiş olup sonuç literatürle uyumludur. Ayrıca demir ilave edilen alaşımlarda diğer alaşımlara kıyasla daha fazla porozite gözlenmiştir.



Şekil 6.8. NiAl-34Cr-1Fe alaşımının SEM görüntüsü.

Element	1	2	3
Al	54,4	5,8	44,4
Cr	6,0	89,5	10,3
Fe	0,1	0,1	0,3
Ni	39,5	4,6	45,0

Tablo 6.2. NiAl-34Cr-1Fe alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).



Şekil 6.9. NiAl-34Cr-3Fe alaşımının SEM görüntüsü.

Tablo 6.3. NiAl-34Cr-3Fe alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).

Element	1	2
Al	14,3	53,5
Cr	32,8	3,4
Fe	47,4	0
Ni	5,6	43,1



Şekil 6.10. NiAl-34Cr-5Fe alaşımının SEM görüntüsü.

Tablo 6.4. NiAl-34Cr-5Fe alaşımının EDS analiz sonuçları (at.9	%)
--	----

Element	1	2	3	4
Al	17,8	56,3	10,1	51,6
Cr	39,5	3,1	80,6	9,0
Fe	35,6	0,6	7,5	0,5
Ni	7,0	40,0	1,8	38,9

NiAl-Cr ötektik alaşımı Fe ile alaşımlandırıldığında hem kırılma tokluğunu hemde mukavemeti arttırdığı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir. NiAl ve αCr içinde Fe çözünerek katı çözelti mukavetlenmesi ile mukavemeti arttırırken aynı zamanda NiAl'un metalik bağ karakterini geliştirerek sünekliğini veya kırılma tokluğunu arttırmaktadır (Kovalev, Barskaya & Wainstein, 2003).

NiAl-34Cr ötektik bileşimine at.% 1, 3, 5 oranında Nb alaşım elementi eklenerek üretilen alaşımların SEM-EDS görüntülerinden (Şekil 6.11-13) üç farklı faz yapısının olduğu gözlenmiştir. Açık ve koyu gri renkte görülen fazların matris yapı oluştururken beyaz renkteki fazın disperse faz şeklinde homojen olarak yapı içinde dağıldığı görülmüştür. Analiz sonuçlarına göre beyaz renkli bölgelerin Nb, koyu gri bölgelerin Cr ve açık gri renkli bölgelerin ise Ni-Al bakımından zengin faz olduğu tespit edilmiştir. Alaşım elementi olarak ilave edilen Nb içeriğinin artışıyla birlikte beyaz disperse faz oranı beklendiği gibi artmaktadır. EDS analizlerine göre beyaz renkteki Nb'ca zengin faz bölgelerinde Al, Ni ve Cr içeriğinin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Al-Nb faz diyagramına göre Al içinde Nb çözünürlüğü olmayıp ağ.%47 Al'da bileşik oluşturma eğilimindedir (NbAl₃), Ni-Nb faz diyagramına göre max. ağ.%18.2 Nb ve Cr-Nb faz diyagramına göre ise max. ağ.%10Nb çözünmektedir (Okamoto, H., 2016). Bu nedenle ötektik NiAl-34Cr malzemesine ilave edilen Nb alaşım elementinin çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı, yapıda 3. faz şeklinde bulunduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.11. NiAl-34Cr-1Nb alaşımının SEM görüntüsü.

Element	1	2	3
Al	0,4	1,4	49,6
Cr	0,9	97,5	5,7
Ni	1,6	0,9	44,5
Nb	97,1	0,2	0,2

Tablo 6.5. NiAl-34Cr-1Nb alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).



Şekil 6.12. NiAl-34Cr-3Nb alaşımının SEM görüntüsü.

Tablo 6.6. NiAl-34Cr-3Nb alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).

Element	1	2	3
Al	1,9	50,2	7,0
Cr	95,7	4,6	10,2
Ni	2,2	44,9	25,3
Nb	0,2	0,3	57,5



Şekil 6.13. NiAl-34Cr-5Nb alaşımının SEM görüntüsü.

Tablo 6.7	. NiAl-34Cr-	5Nb alaşımının	EDS analiz	sonuçları	(at.%)
-----------	--------------	----------------	------------	-----------	-------	---

Element	1	2	3	4
Al	0,6	1,2	49,0	50,7
Cr	1,3	90,2	4,7	12,3
Ni	2,7	3,5	44,6	36,8
Nb	95,4	5,1	1,7	0,2

NiAl-34Cr ötektik malzemesine alaşım elementi olarak at.% 1, 3, 5 oranında Ti ilave edilerek üretilen alaşımların, SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.14-16'da ve farklı noktalardan alınan EDS analiz değerleri Tablo 6.8-10'da verilmiştir. Düşük büyütmedeki SEM görüntülerinde açık ve koyu tonda iki fazlı gözlenen yapılar, yüksek büyütmelerde yapılan incelemeler sonucunda, bu çalışmada elde edilen tipik ötektik

yapısı şeklinde olduğu gözlenmiştir. Numunenin, çıkıntılı şekilde gözlenen ve tane sınırları etrafında yoğunlaşan Cr zengin faz, oransal olarak fazla olan ve daha düz bir yüzey görüntüsündaki Ni-Al zengin faz ve 3. faz olarak açık renkteki Ni-Al-Ti içeren (Şekil 6.14, 1 nolu nokta) fazlardan oluştuğu tespit edilmiştir. Nb alaşım elementi ilave edilen alaşımlardan farklı olarak bu malzemede 3. fazın ötektik alaşım fazları (A2 ve B2) ile daha uyumlu olduğu görülmüştür. EDS analiz sonuçlarına göre 3. fazın, üç bileşenli olduğu tespit edilmiş olup ortalama bileşim at.%30 Al, at.%23 Ti, at.%40 Ni şeklindedir. Al-Ti faz diyagramında max. ağ.%1.2Ti, Ni-Ti faz diyagramında max. ağ.%10.6Ti çözünmektedir. Ti-Cr çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda ağ.%100 iken düşük sıcaklıklarda αTi içerisinde sadece ağ.%0,2'dir (Okamoto &.Schlesinger&Mueller, 2016).



Şekil 6.14. NiAl-34Cr-1Ti alaşımının SEM görüntüsü.

Element	1	2	3
Al	31,5	50,0	10,0
Ti	22,6	0,3	0,1
Cr	3,2	12,3	81,9
Ni	42,7	37,4	8,0

Tablo 6.8. NiAl-34Cr-1Ti alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).



Şekil 6.15. NiAl-34Cr-3Ti alaşımının SEM görüntüsü.

Tablo 6.9. NiAl-34Cr-3Ti alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).

Element	1	2	3	4
Al	3,7	57,2	36,9	29,3
Ti	0,1	0,3	46,3	23,8
Cr	91,7	2,1	4,4	5,8
Ni	4,5	40,5	12,5	41,1



Şekil 6.16. NiAl-34Cr-5Ti alaşımının SEM görüntüsü.

Element	1	2	3	4
Al	41	17	60,2	50,4
Ti	0,9	0,1	0,3	0,3
Cr	31,5	79	2,3	16,9
Ni	26,6	3,9	37,3	32,4

Tablo 6.10. NiAl-34Cr-5Ti alaşımının EDS analiz sonuçları (at.%).

6.3. X- Işınları Difraksiyon Analizi

Üretilen ötektik nikel alüminid malzemelerde oluşan fazları tespit etmek için x-ışınları difraksiyon analizi yöntemi kullanılmıştır (Şekil 6.17-20). NiAl-34Cr ötektik alaşımının XRD paterninden (Şekil 6.17), pek çok araştırmacının bildirdiği (Kellner, 2017; Johnson, 1995; Tang, 2016) gibi NiAl (B2) ve Cr (A2) fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. Literatür araştırması sırasında NiAl-34Cr ötektik alaşımın daha çok döküm yöntemi ile üretildiği görülmüş ECAS yöntemi ile yapılmış sinterleme çalışmasına rastlanılmamıştır. Bu çalışmada ECAS yöntemiyle ötektik alaşımın başarıyla üretildiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.17. NiAl-34Cr ötektik alaşımının XRD analizi.

Nb elementi ilave edilmiş NiAl-34Cr ötektik alaşımının XRD paternlarinde (Şekil 6.18) minor faz şeklinde Nb piki tespit edilmiş ve ilave edilen elementin miktarı arttıkça bu pikin şiddetinin artığı görülmüştür. XRD paternlerinde pik genişliği genellikle tane boyutunun küçüklüğü, pik şiddetinin artışı ise faz miktarıyla ilişkilendirilmektedir (Otsuka, K., Ohba, T., Tokonami, M., Wayman, C.M., 1993).



Şekil 6.18. % at. 1, 3 ve 5 oranında Nb alaşım elementi ilave edilmiş NiAl-34Cr alaşımının XRD analizi.

Hagihara ve arkadaşları, yönlü katılaştırılmış NiAl/Cr(Mo) ötektik alaşımına Ti elementi ilavesinin etkisini inceleme çalışmalarında SEM(TEM)-EDS analizi sonucunda % at. olarak 47.00Ni, 30.78Al 3.20Cr 0.09Mo 18.93Ti içeriğinde Heusler fazı (L21-Ni2AlTi) tespit edildiğini bildirmişlerdir (Hagihara, K., Sugino, Y., Umakoshi, Y., 2006). Bu çalışmada üretilen NiAl-34Cr-1Ti ötektik alaşımın SEM-EDS analiz çalışmalarında ise Şekil 6.11'de verilen 1 nolu noktanın % at. olarak bileşimi; 42.7Ni, 31.5Al, 3.2Cr, 22.6Ti şeklinde tespit edilmiştir. Bileşim çok yakın olmasına karşın XRD analizinde Heusler fazı tespit edilememiştir. Li ve arkadaşları NiAl-Cr(Mo) ötektik alaşımına ilave edilen Ti'un Ni2AlTi Heusler fazı ve ßTiM (M=Cr,Ni) katı çözelti oluşturduğunu ve bu fazların normal sıcaklık mukavemeti ve sünekliğini arttırdığını bildirmişlerdir (Li, H., Guo, J., Ye, H., Wang, Q., He, J., 2008). Bu çalışmada Ti ilave edilmiş ötektik alaşımın XRD analizinde (Şekil 6.19), ötektik fazlar ile birlik minör faz seklinde TiNi fazı tespit edilmiştir ve ilave edilen Ti element miktarının artışıyla birlikte TiNi pik şiddetinin arttığı görülmüştür.



Şekil 6.19. % at. 1, 3 ve 5 oranında Ti alaşım elementi ilave edilmiş NiAl-34Cr ötektik alaşımının XRD analizi.

Demir, NiAl (B2) yapısında yüksek çözünürlük gösteren bir element olup Ni atomunun latis noktasına yerleşmeyi tercih etmektedir. Alaşım elementinin yerleşeceği latis noktası elektronik yapısına bağlı olarak değişmektedir (Özdemir, 2004). Üretimi gerçekleştirilmiş Fe elementi ilavesi yapılmış alaşımların XRD paterleri Şekil 6.20'de verilmiş olup ötektik fazları dışında ilave bir faz tespit edilmemiştir. Ancak Şekil 6.16 da verilen SEM-EDS analiz görüntülerinde demirce zengin Al-Cr-Fe fazı gözlenmiştir. XRD paternlerinde NiAl (B2) ve Cr (A2) pikleri ile çakışan Fe fazı tespit edilmiştir.


Şekil 6.20. % at. 1, 3 ve 5 oranında Fe alaşım elementi ilave edilmiş NiAl-34Cr alaşımının XRD analizi.

6.4. Mikrosertlik ve Yoğunluk Ölçümleri

ECAS ile üretilen numunelerin sertlik değerlerinin belirlenmesi malzemenin mekanik özellikleri hakkında bilgi vermesi açısından önemli bir parametredir. Sertlik ölçümleri mikrosertlik cihazında vickers sertlik ucu kullanılarak yapılmıştır. Archimed prensibine göre numunelerin yoğunlukları ölçülmüş ve nispi yoğunlukları hesaplanmıştır. Tablo 6.11'de ECAS yöntemi ile üretilen numunelerin yoğunluk ve mikrosertlik değerleri listelenmiştir. Demirtaş, vakumda ark ergitme yöntemiyle üretilmiş NiAl-Cr ötektik alaşımını ısıl işlem sonrası mikrosertlik değerini 470 HV olrak bildirmiştir (Demirtaş, H. 2015). Bu çalışmada geleneksel toz metalurjisine alternatif bir yöntem olan ECAS ile üretilen ötektik alaşımın mikrosertlik değeri 288 \pm 18 HV_{0.5} ve nispi yoğunluk değeri %92.9 olarak ölçülmüştür. Sertlik değerleri arasındaki farkın, porozite kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Alaşım elementi ilavesiyle ötektik alaşımın sertlik değerlerinde artış tespit edilmiştir. En yüksek sertlik artışı % at.5 Ti ilave edilmiş alaşımda elde edilmiştir (365 \pm 26 HV_{0.5}). Nispi yoğunluk değerleri % 3 ve 5 Ti ilave edilmiş alaşımlar haricinde ortalama olarak % 93 olarak ölçülmüştür. En yüksek nispi yoğunluk değerleri > %94 ile % 3 ve 5 Ti ilaveli alaşımlarda elde edilmiştir.

Bileşim	Yoğunluk	Teorik Yoğunluk	Nispi Yoğunluk	Sertlik
	(g/cm^3)	(g/cm^3)	(%)	$(HV_{0.5})$
NiAl-34Cr	5,34	5,79	92,9	288 ± 18
NiAl-34Cr-1Fe	5,38	5,82	92,5	323 ± 22
NiAl-34Cr-3Fe	5,36	5,87	91,4	301 ± 20
NiAl-34Cr-5Fe	5,51	5,92	93,1	308 ± 17
NiAl-34Cr-1Nb	5,47	5,84	93,7	326 ± 24
NiAl-34Cr-3Nb	5,46	5,93	92,1	321 ± 36
NiAl-34Cr-5Nb	5,60	6,01	93,2	320 ± 28
NiAl-34Cr-1Ti	5,35	5,78	92,6	304 ± 15
NiAl-34Cr-3Ti	5,43	5,76	94,3	350 ± 18
NiAl-34Cr-5Ti	5,48	5,74	94,5	365 ± 26

Tablo 6.11. Üretilen numunelerin yoğunluk ve mikrosertlik ölçüm sonuçları.

6.5. Oksidasyon Deneyleri

Pek çok metal ve alaşım, açık atmosfer şartlarında kararlı değildir ve oksijen ile reaksiyona girmesi sonucunda elektron vererek oksidasyona maruz kalıp daha kararlı veya serbest enerjisi daha negatif bileşikleri oluşturmaktadırlar. Ellingham diyagramında (Şekil 4.4) oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan tüm oksitlerin kararlılıkları artan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda çalışan malzemelerin yüzeyinde oluşan oksit tabakasının davranışının tespit edilmesi gerekmektedir. Elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile üretilen NiAl-34Cr-X (Fe, Nb, Ti) alaşımların yüksek sıcaklıktaki oksidasyon davranışlarını belirleyebilmek için 800, 900 ve 1000°C sıcaklıklarda 11 saatlik periyotlarla 15 çevrim (cyclic) şeklinde toplamda 165 saat süre boyunca açık atmosferli fırında oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

6.5.1. NiAl-34Cr Ötektik Alaşımı

165 saat boyunca oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.21'de verilmiştir. 800°C de numune yüzeyinde 2 fazlı bir tabakanın varlığı görülmekte ve sıcaklık artışıyla birlikte (1000°C) daha kompakt şekilde görülen fazın, yüzeyi kaplayacak şekilde arttığı ancak tam olarak yüzeyi

kaplamadığı görülmüştür. Daha düz bir morfolojide büyüyen bu yapının oluşmadığı kısımlarda poroziteli bir yapı görüntüsündeki bölgeler bulunmaktadır. Yüksek sıcaklığa maruz kalan metalin yüzeyinde oksidasyon, ilk önce oksijenin absorbsiyonu ile birlikte oksitlerin çekirdeklenmesi ile başlamaktadır. Daha sonra oluşan oksit çekirdekleri lateral (yanal) olarak büyüyerek film tabakası oluşturmaktadır. Bu tabakanın kalınlığının artması ortamdaki oksijen iyonlarının, oluşan oksit filmi içinden oksit-metal matris arayüzeyine difüzyonu ile veya metal iyonları ile serbest haldeki elektronların oksit-hava arayüzeyine doğru ilerlemesi şeklinde gerçekleşmektedir. Genellikle metal iyon çapının, oksijen iyon çapından daha küçük olmasından dolayı metal iyonlarının dışarıya doğru yayınması oksijenin içeriye doğru yayınmasından daha hızlıdır. Zamanla oksit tabakasının kalınlaşmasıyla birlikte yüzeyde mikroçatlaklar ve porizeteler oluşmaya başlamaktadır. Süre artışıyla birlikte hatalı bölgelerin oranı artmakta ve oksidasyon, hatalar vasıtasıyla hızla ilerlemektedir. Mikro çatlaklar, makro çatlak haline gelerek tabakada dökülmelere neden olmaktadır. Malzeme yüzeyinde oluşan oksidin karakterine bağlı olarak erken ergiyen veya buharlaşan oksitler de oluşabilmektedir (Solak, 2002). Şekil 6.21'de verilen mikroyapı görüntülerinde, numunenin yüzeyinde üç fazlı bir yapı görülmektedir. Faz içeriklerinin belirlenebilmesi için farklı bölgelerden alınan EDS analiz sonuçları Tablo 6.12'de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre çıkıntılı olan bölgelerde Al-Cr bakımından zengin oksit, daha düz yüzey şeklinde olan ve sıcaklık artışıyla oranı artan (1000°C) bölgelerin, Al-oksit içerdiği ve açık gri renkte gözlenen bölgelerin ise Al-Ni bakımından zengin oksit olduğu tespit edilmiştir. 1000°C'de oksidasyona maruz bırakılan numune yüzeyinde alümina oranının arttığı görülmektedir (Şekil 6.21).



1000°C

Şekil 6.21. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr alaşımının SEM görüntüleri.

Tablo (5.12.	Oksidasyona	maruz kala	n NiAl-	34Cr alas	siminin SEM	1-EDS	analiz sonuc	ları (at.%)).
									(/ - /	

Element		800°C		90	0°C			1000°C		
	1	2	3	1	2	1	2	3	4	5
0	51,1	44	48,8	46,5	45,5	59,3	43	33,5	45,4	45,6
Al	24,9	11	32	33,1	29,9	36,1	42,6	44,3	47,4	44,2
Cr	16,7	42,9	5,8	7,0	24	3,3	2,2	21,3	6,5	5,0
Ni	7,4	2,1	13,4	13,5	0,7	1,3	12,2	0,9	0,7	5,2

Yüksek sıcaklıkta oksidasyona maruz bırakılan NiAl-34Cr ötektik malzemenin yüzeyinde oluşan fazların tespiti için XRD analizi yapılmıştır. 800, 900 ve 1000°C sıcaklıklarda 165 saat tutulan numunelerin yüzeyinden alınan XRD analizleri Şekil 6.22'de verilmiştir. Peng ve arkadaşları, NiAl-34Cr ötektik alaşımını 900°C'de 1000 saat süresince TGA ile izotermal oksidasyon testi sonunda yüzeyde Al₂O₃, Cr ve NiAl piklerini tespit etmişlerdir (Peng, Fang, Qu & Wang, 2019). Yang ve arkadaşları, açık atmosferde 1100°C'de 250 saat yönlü katılaştırılmış NiAl-34Cr ötektik alaşımı oksidasyona maruz bırakıldığında yüzeyde iki katmanlı oksit tabakasının oluştuğunu bildirmişlerdir. Katmanlı tabakanın, dış kısmında Cr₂O₃ ve Al₂O₃ karışım oksit tabakası ve iç kısımda baskın Cr₂O₃ tabakasından oluştuğunu tespit etmişler (Yang, Jeng, Bain & Amato, 1997). Ray ve arkadaşları, NiAl-20Mo(% at) ötektik üstü alaşımın oksidasyon davranışını açık atmosferde 1200°C'de 11 saat şartlarında araştırmışlardır. Yüzeyde çok katmanlı oksit tabakasının oluştuğunu ve tabakada NiO, Al₂O₃, MoO₂, MoO₃, NiAl₂O₄ ve NiMoO₄ oksitlerini tespit ettiklerini bildirmişlerdir (Ray, Akinc, Kramer, 2014) . Bu çalışmada, 800°C'de oksidasyona maruz bırakılan numunede major faz olarak NiAl pikleri ile birlikte minör Cr₂O₃ ve Al₂O₃ pikleri tespit edilmiştir. Yüzeyde oluşan oksit tabakasının ince olmasından dolayı matris faz piklerinin tespit edildiği düşünülmektedir.

Oksit tabakası, oksijen ve metal iyonlarının karşılıklı difüzyonuyla zamana ve sıcaklığa bağlı olarak büyümektedir. Metal iyonlarının baskın difüzyonu ile büyüyor ise oksit tabakası oksit-gaz arayüzeyinde meydana gelmekte böylece tabakada gerilim artışına neden olmamaktadır. Ancak oksijen baskın difüzyon ile büyümesi durumunda oksit oluşumu metal-oksit arayüzeyinde oluşmakta ve metal kafesinin yeni oluşan okside uyum sağlaması için genişlemesi ya da daralması gerekmektedir. Bu daralma veya genişleme, oksit tabakanın henüz birkaç nm kalınlıkta metal yüzeyinde bir deformasyona neden olmazken kalınlık artışıyla birlikte baskın hale gelen basma kuvvetleri oksit tabaka yüzeyinde daralmalara sebep olmaktadır. Oksidasyon ile meydana gelen hacim değişikliğinin, altık malzeme tarafından karşılanamadığı durumda oksit üzerinde gerinime ve hatta deformasyona sebep olmaktadır. Oluşan metal oksidin metal hacmine (V_{oksit}/V_{metal}) oranının 1'den büyük olduğu durumda oksit tabakanın basma kuvvetleri altında olduğunu, 1'den küçük olduğunda ise meydana gelen çekme

kuvvetlerinin etkisi altında olacağını ve bu nedenle süreksiz bir oksit tabaka oluşacağı bildirilmiştir (Garip, 2010).

Metallerin oksidasyonunda yaygın şekilde kabul gören bu yaklaşıma Pilling-Bedworth oranı denilmektedir. Bu yaklaşıma göre; Oluşan oksit tabakalarından Cr_2O_3 (P-B oranı 2.07) koruyucu özellikte değildir ama Al_2O_3 (P-B oranı 1.28) koruyucu karakterdedir (Azaklı, 2018; Garip, 2010). Bu çalışmada, 900°C ve 1000°C'de oksidasyona maruz bırakılan NiAl-34Cr ötektik numunelerin paternlerinde, tanımlanan bu fazlara ilave olarak yine düşük oranlarda NiO ve $(Al_{0,9}Cr_{0,1})_2O_3$ fazları tespit edilmiştir. Oluşan oksit tabakalarından NiO (P-B oranı 1.65) nispeten koruyucu özelliktedir. Pilling-Bedworth oranı 1'den çok büyük olduğunda oksit tabakası dökülme eğilimi göstermektedir. Oran 1'e yakın olduğu zaman oksit tabakası daha iyi yapışma göstererek koruyucu özellikte olacaktır. Artan oksidasyon sıcaklıkları ile mikroyapıdaki alümina tabakasının arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.22. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr alaşımının XRD analizi.

165 saat oksidasyona uğramış NiAl-34Cr ötektik malzemesinin süre ve sıcaklığa bağlı olarak birim alandaki ağırlık değişimleri Şekil 6.23a-b'de verilmiştir. Şekil 6.23b'de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte diyagramlarda eğim artmaktadır. Eşitlik 5.3'e göre çizilen diyagramın eğiminden (Şekil 6.23b) hesaplanan parabolik hız sabitleri

Tablo 6.13'te verilmiştir. Arrhenius eşitliği esas alınarak çizilen hız sabitinin zaman ile değişim grafiği Şekil 6.24'te verilmiştir. Diyagramın eğiminiden hesaplanan –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri Tablo 6.14'te görülmektedir. 165 saat oksidasyona uğramış NiAl-34Cr ötektik malzemesinin aktivasyon enerjisi 178,49 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.23. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi.

	Parabolik hız sabiti (kp), gr ² /cm ⁴ .sn					
Malzeme	Sıcaklık (T), °C					
	800	900	1000			
NiAl-34Cr	$1,1x10^{-12}$	$1,3x10^{-11}$	2,3x10 ⁻¹¹			

Tablo 6.13. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri.

Peng ve arkadaşları, NiAl-34Cr ötektik alaşımının parabolik hız sabitini 900°C'de 100 saat sonunda $1.4x10^{-13}$ gr²/cm⁴.sn, 1000 saat sonunda $1.6x10^{-14}$ gr²/cm⁴.sn olarak hesaplamışlardır (Peng, 2019). Oksidasyon numuneleri, Peng ve arkadaşları Ar Atmosferinde indüksiyon ergitme ile bu çalışmada ise ECAS ile %92.9 nispi yoğunlukta üretilmiştir. Bu nedenle daha düşük parabolik hız sabiti değeri (1.4x10⁻¹¹ gr²/cm⁴.sn) ölçüldüğü düşünülmektedir.



Şekil 6.24. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cralaşımı için çizilen Arrhenius grafiği.

Tablo 6.14. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri.

N1AI-34Cr 21468,1	178,5

6.5.2. NiAl-34Cr-xFe (% at. x:1, 3, 5) Alaşımı

NiAl-34Cr-1Fe alaşımının 800, 900 ve 1000°C de 165 saat oksidasyonu sonucu yüzey SEM mikroyapıları Şekil 6.25'de verilmiştir. İki fazlı bir yapıya sahip (B2 ve A2) altlık malzemesinin oksidasyonu sonucunda oluşan yüzey SEM görüntülerinden (BES modunda) oksit tabakasının, artışı net olarak görülmüştür. Sıcaklık artışına bağlı olarak Al zengin oksit fazın miktarı artmaktadır. Ötektik malzemeye alaşım elementi olarak ilave edilen Fe'in daha çok Cr içeriğinin yüksek olduğu oksit fazında bulunduğu tespit edilmiştir (Tablo 6.15). 800°C'de oksidasyona maruz kalan numunede, pürüzlü olarak gözlenen krom zengin oksit fazında at.%5,6 Fe, düz bir yüzey görüntüsündeki Al zengin oksit fazında ise at %0,91 Fe tespit edilmiştir. 1000°C'de numunenin BES modunda alınan SEM görüntülerinde, beyaz renkte görünen Cr zengin oksit fazın içinde at.%7,6 Fe tespit edilmiştir. Cr-Fe faz diyagramına göre (α Fe, Cr) şeklinde %100 katı çözünürlük görülmektedir (Okamoto, 2016). Koyu renkte gözlenen Al zengin oksit fazının yüzeydeki artışı net olarak gözlenmektedir. Ayrıca bu fazlarda Ni içeriğinin oldukça düşük olduğu da tespit edilmiştir.



Şekil 6.25.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Fe alaşımının SEM görüntüleri.

	Tabio 6.15.Oksidasyona ugrayan NIAI-34Cr-IFe alaşımının EDS analizi degerleri (%at.).											
Element		800)°C			900)°C			100	0°C	
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
0	59,4	41,4	36,7	43,4	55	51,1	64,8	54,3	65	56,3	49,3	51,9
Al	3,7	26,6	13,9	30,5	27,2	44,9	7,9	43,2	3,4	36,9	41,7	34,8
Cr	29,6	13,3	27,1	23	13,2	2	19,8	1,7	23,3	6,2	8,2	13,0
Fe	5,6	1,5	17	0,9	0,2	0,3	4	0,1	7,7	0,2	0,2	0,1
Ni	1,7	17,2	5,4	2,3	4,5	1,7	3,6	0,8	0,6	0,5	0,6	0,2

- 1

Şekil 6.26 ve Tablo 6.16'da farklı sıcaklıklarda oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Fe alaşımının SEM-EDS mikroyapı ve analizleri verilmiştir. Buna göre, alaşım elementi olarak ilave edilen demirin altlık malzemesinin fazlarında biri olan krom katı çözeltisinin oksitlenmesini teşvik ettiği ve kromca zengin oksitlerde tercihli olarak bulunduğu tespit edilmiştir. NiAl-34Cr (Şekil 6.21) ile NiAl-34Cr-3Fe oksitlenen yüzey görüntüleri karşılaştırıldığında, krom zengin oksitli bölgelerin 800°C de dahi daha fazla bölgeyi kapladığı görülmektedir.



×100 100µm

100



800°C









Şekil 6.26.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Fe alaşımının SEM görüntüleri.

Element		800°C			900°C				1000°C			
	1	2	3	1	2	3	4		1	2	3	4
0	41,5	41,2	45,9	57,6	51,3	64,2	54,0		32,0	34,3	33,1	31,6
Al	42,6	9,3	42,3	36,1	29,3	1,9	15,6		40,6	42,5	11,0	34,8
Cr	3,0	48,3	8,8	5,7	6,9	24,0	17,0		7,8	21,6	54,1	22,5
Fe	0,5	0,5	0,3	0,2	1,1	5,9	3,6		1,0	1,0	0,7	1,9
Ni	12,5	0,7	2,6	0,5	11,4	4,2	9,8		18,7	0,7	1,1	9,3

Tablo 6.16.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Fe alaşımının EDS analizi değerleri (% at.).

NiAl-34Cr-5Fe numunesinin oksidasyonu sonucu yüzey mikroyapı SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları Şekil 6.27 ve Tablo 6.17'de verilmiştir. % 1 ve 3 Fe içerikli numuneler ile karşılaştırıldığında krom zengin fazın daha yoğun bir şekilde oksitlendiği görülmektedir.



1000°C

Şekil 6.27.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Fe alaşımının SEM görüntüleri.

Element	800°C					900°C				1000°C		
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	
0	39,4	45,4	52,3	41,8	48,5	53,4	39,9	42,6	55,2	60,2	65,8	
Al	51,0	48,4	8,7	34,5	48,7	35,4	15,9	32,9	10,8	36,0	2,2	
Cr	4,8	3,9	34,2	7,6	1,9	7,4	36,1	7,0	29,2	2,4	10,5	
Fe	0,3	0,7	2,1	2,8	0,1	3,3	4,6	1,9	1,0	0,2	3,2	
Ni	4,5	1,6	2,7	13,3	0,8	0,5	3,5	15,6	3,8	1,2	18,4	

Tablo 6.17.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Fe alaşımının EDS analizi değerleri (%at.).

NiAl-34Cr ötektik alaşımına at.%1, 3 ve 5 oranında Fe ilave edilerek üretilen numunelerin 800, 900 ve 1000°C'de 165 saat boyunca oksidasyona maruz bırakılan numunelerin XRD paternleri Şekil 6.28 (a-c)'de verilmiştir. Numunelerde 800°C'de ana matris fazın pikleri (NiAl) ile birlikte minor faz olarak Cr₂O₃ ve Al₂O₃ tespit edilmiştir. 900°C ve 1000°C'de oksidasyona uğrayan numunelerde ise bu fazlara ilave olarak NiO ve (Al_{0.9}Cr_{0.1})₂O₃fazı bulunmaktadır. Ayrıca 900°C ve 1000°C'de Ni₃Al fazı da tespit edilmiştir. Sinterleme sonrası ve düşük sıcaklıklarda okidasyona maruz bırakılan numunelerde bu faz tespit edilmemis ancak yüksek sıcaklık oksidasyonun sonunda tespit edilmiştir. Bu durumun muhtemel sebebi olarak, oksidasyon sıcaklığının artışıyla birlikte yüzeyde Al'ca zengin oksit tabakanın büyümesi ile birlikte nikelce zenginleşen ortamda 2Ni+NiAl→Ni₃Al reaksiyonu sonucunda Ni₃Al fazının olustuğu düşünülmektedir. Şekil 6.28 (a)'da, ilk olarak 900°C'de tespit edilen Ni₃Al piklerinin 1000°C'de güçlendiği görülmektedir. Ayrıca artan oksidasyon sıcaklığı ile birlikte matris fazı NiAl'in yanında Ni_{1.1}Al_{0.9} pikleri gözlenmiştir. 1000°C'de bu piklerin şiddeti zayıflarken Ni₃Al piklerinin güçlendiği görülmüştür. % at. 5 Fe içeren alaşımın XRD analizinde (Şekil 6.28c) ise Ni₃Al ve NiO pik şiddetlerinin arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.28. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının XRD analizi a)1Fe, b)3Fe, c)5Fe.



165 saat oksidasyona uğramış NiAl-34Cr-xFe (% at. x:1, 3,ve 5) alaşımın süre ve sıcaklığa bağlı olarak birim alandaki ağırlık değişimleri Şekil 6.29a-c'de verilmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte diyagramlarda parabolik eğilimin arttığı görülmüştür. Eşitlik 5.3'e göre çizilen grafiğin eğiminden hesaplanan parabolik hız sabitleri, ilave edilen demir elementi miktarına bağlı olarak Tablo 6.18'de listelenmiştir. Arrhenius eşitliği esas alınarak çizilen hız sabitinin zaman ile değişimi grafikleri Şekil 6.30'ta ve eğimiden hesaplanan –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri ise Tablo 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.29.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişim grafikleri a)1Fe, b)3Fe ve c)5Fe.

Tablo 6.18. Oksidasvor	na maruz kalan NiAl-	34Cr-xFe alasimini	n sıcaklıkla değisen	parabolik hız sabitleri.
14010 0.10. Onbiduby0	ia maraz naran i m	5 TOT AT C ataşınının	n bioannina acgigen	paraoonin me suoriteri.

Malzeme	Parabolik hız sabiti, kp (gr ² /cm ⁴ .sn) Sıcaklık (°C)					
	800	900	1000			
NiAl-34Cr-1Fe	$1,7x10^{-12}$	$1,3x10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-11}$			
NiAl-34Cr-3Fe	$3,5 \times 10^{-12}$	$1,3x10^{-11}$	$2,4x10^{-11}$			
NiAl-34Cr-5Fe	$4,6x10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$2,3x10^{-11}$			



Şekil 6.30. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının Ln kp ve 1/T bağlı olarak çizilen Arrhenius eğrileri a)1Fe, b)3Fe ve c)5Fe.

Tablo 6.19. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri.

		k I/mol
NiAl-34Cr-1Fe	18746,5	155,9
NiAl-34Cr-3Fe NiAl-34Cr-5Fe	13136,1 11011,5	109,2 91,6

165 saat çevrimsel oksidasyona maruz kalmış NiAl-34Cr-xFe (% at. x:1, 3 ve 5) alaşımların hesaplanan aktivasyon enerji değerleri NiAl-34Cr alaşımı ile (178,5kJ/mol) karşılaştırıldığında aktivasyon enerjisinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuca göre alaşım elementi olarak Fe, oksit oluşumu teşvik etmektedir.

6.5.3. NiAl-34Cr-xNb (% at.x:1, 3, 5) Alaşımı

NiAl-34Cr-1Nb numunesi 165 saat farklı sıcaklıklarda oksidasyona maruz bırakılan numunelerin SEM-EDS mikroyapı görüntüleri ve analiz sonuçları Şekil 6.37 ve Tablo

6.24'te verilmiştir. At. %1 Niyobyum ilave edilen numunenin oksidasyonu sonucu yüzeyinde, alaşımsız ve Fe alaşımlı numunelerden farklı olarak 800°C'deki mikroyapıda partikül şeklindeki dördüncü bir oksit oluştuğu ve sıcaklık artışına bağlı olarak da büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.31). Niyobyum, krom içerisinde çözünürlüğü 1620°C'de max. %10 ve nikel içinde 1200°C'de max. %18,2 iken Aluminyum ile bileşik oluşturma eğilimindedir (Okamoto, 2016). 800°C ve 1000°C deki oksitlenmiş yüzeylerin SEM-EDS mikroyapıları karşılaştırıldığında koyu renkte gözlenen fazın sürekli matris yapı şekline dönüştüğü görülmüştür (Şekil 6.31). Oksidasyon sonrası yüzeyde oluşan matris fazı şeklindeki fazdan alınan noktasal EDS analizine göre (1000°C de 3 nolu nokta) Aluminyum-zengin oksit faz, açık renkte gözlenen fazın ise krom-zengin oksit (1000°C'de 1 nolu nokta) ve partiküller şeklinde bulunan fazın niyobyum-zengin oksit (1000°C'de 2 nolu nokta) olduğu tespit edilmiştir (Tablo 6.20).





900°C

Şekil 6.31. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Nb alaşımının SEM görüntüleri.



1000°C Şekil 6.31. (Devamı).

Tablo 6 20 Oksidasy	ona maruz kalan	NiAl-34Cr-1Nh a	alasımının EDS a	nalizi değerleri (%at)
1 u010 0.20.0 Roluus y	ond maraz Kalan	THE STOL HOU	anaşınının LDS a	numen accontent (70at.).

Element		800)°C		 900°C				1000°C			
	1	2	3	4	1	2	3		_1	2	3	
0	41,4	38,6	43,7	74,6	53,3	65,2	74,2	/	67,5	72,8	47,3	
Al	45,0	15,8	34,5	8,7	44,3	4,8	3,9		0,7	5,2	44,7	
Cr	3,2	44,9	13,9	4,5	1,9	29,8	8,7		31,4	8,5	2,6	
Ni	10,3	0,6	7,8	1,6	0,4	0,1	0,5		0,3	1,4	5,3	
Nb	0,1	0,1	0,1	10,6	0,1	0,1	12,7		0,1	12,1	0,1	

NiAl-34Cr-3Nb alaşımının 165 saat farklı sıcaklıklarda oksidasyona maruz bırakılması sonucunda numune yüzeyinden alınan SEM-EDS mikroyapı ve analiz sonuçları Şekil 6.32 ve Tablo 6.21'de verilmiştir. Nb alaşım elementinin artışı ile birlikte niyobyum oksit olarak tanımlanan partiküllerin miktarının ve boyutunun arttığı görülmektedir. 900°C'de oksitlenen numunede niyobyum oksit partikülünün etrafında kılcal çatlaklar olduğu görülmektedir. Pilling-Bedworth oranı 2.69 olan niyobyum oksit tabakası oksidasyona karşı dirençli değildir. Buna göre kılcal çatlakların, hacim uyumsuzluğundan (V_{oksit}/V_{metal}) kaynaklandığı düşünülmektedir.



800°C

Şekil 6.32.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Nb alaşımının SEM-görüntüleri.









1000°C Şekil 6.32. (Devamı).

Tablo	6.21.Oksidasy	vona maruz	kalan I	NiAl-3	4Cr-3Nh	alasımının	EDS	analizi	değerleri (%at)
1 4010	0.21.0131003	yona maruz	Karan I	n_{n-2}	401-5140	araşımının	LDD	ananzi	ucgenteri	/ out. j

Element		800°C				900°C					1000°C			
	1	2	3	4	1		2	3	4		1	2	3	
0	70,2	26,4	41,5	47,1	68	,7 6	54,3	38,1	58,4		58,4	47,3	61,6	
Al	0,7	42,1	16,9	43,0	0,8	3 1	0,9	39,1	2,8	4	4,8	1,7	33,4	
Cr	6,9	3,2	35,9	5,9	3,4	- 7	7,3	14,9	38,2	-	35,9	19,9	3,6	
Ni	0,7	28,0	5,4	3,8	0,8	S (),9	6,6	0,5	(),6	2,4	1,2	
Nb	21,5	0,3	0,3	0,2	26	,3 1	6,6	1,3	0,1	(),3	28,7	0,2	

NiAl-34Cr-5Nb numunesinde Nb oksit partikülleri, Nb içeriğinin artışına paralel olarak daha fazla artığı Şekil 6.33'te görülmektedir (Tablo 6.22). Ayrıca Nb oksitin, P-B oranının yüksekliğine bağlı olarak matris yapısı şeklindeki Al-zengin oksitte ki çatlaklar net olarak görülmektedir. Buna göre Nb elementinin alaşım içeriğinin artışıyla birlikte oksit tabakasının koruyucu karakterini olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir.



1000°C

Şekil 6.33.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Nb alaşımının SEM görüntüleri.

	~			** *			(a ()
Table 6.22	Oksidasvona	maruz kalan	$Ni \Delta I_3 4 Cr_5$	Nh alasiminin	FDS analı	zı değerleri	(%at)
1 4010 0.22.	OKSIGasyona	maruz Karan	1 1 1 1 - J - CI - JI	vo alaşınınını	LDD anan	Li degenteri	(/ uui.).

Element		800°C				9	00°C		1000°C			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	
0	67,6	34,8	44,6	47,0	58,	7 63,7	61,1	54,1	58,1	72,6	58,7	
Al	2,7	43,9	30,4	5,7	30,	5 6,3	4,1	42,4	15,2	1,6	37,2	
Cr	1,5	4,6	7,2	46,5	5,4	- 28,0) 14,1	1,8	23,6	25,5	3,1	
Ni	1,4	16,4	17,5	0,7	3,1	1,4	1,6	1,5	2,9	0,2	0,8	
Nb	26,8	0,3	0,3	0,1	2,3	0,6	19,1	0,2	0,2	0,1	0,2	

NiAl-34Cr-xNb (% at.1, 3 ve 5) bileşimine uygun olarak üretilen numuneler 800°C, 900°C ve 1000°C'de 165 saat boyunca oksidasyon maruz kalmaları sonucunda yüzeylerinde oluşan oksit fazlarının tespit edilmesi için yapılan XRD analizi sonucunda elde edilen paternleri Şekil 6.34 (a-c)' de verilmiştir. NiAl-34Cr-1Nb numunede 800 ve 900°C'de NiAl, Al_{0.9}Ni_{1.1} Cr₂O₃, Al₂O₃, NiO, (Al_{0.9}Cr_{0.1})₂O₃ve Nb₂O₅ fazları tespit edilmiştir. 1000°C de ayrıca Ni₃Al pikleri de tespit edilmiştir. Daha öncede ifade edildiği gibi oksit tabakasında Al₂O₃ faz miktarının artışıyla birlikte önce Al_{0.9}Ni_{1.1} pikleri sonra Ni₃Al pikleri gözlenmeye başlamaktadır. NiAl-34Cr-3Nb alaşımında %1 Nb ilaveli alaşıma benzer fazları içermekle ancak Ni₃Al piki bu numunede 900°C de tespit edilmekte ve 1000°C de en güçlü pik (sayım:100) şeklinde gözlenmektedir (Şekil 6.34b). 800°C ve 900°C'de Al_{0.9}Ni_{1.1} piklerinin oluştuğu tespit edilmektedir. Bunun muhtemel sebebi olarak alüminyum zengin oksit fazının yüzeyde artışıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 1000°C'de Al_{0.9}Ni_{1.1} fazının yerine Ni₃Al (Ni+NiAl \rightarrow Ni₃Al) fazının oluştuğu görülmüştür. NiAl-Cr-5Nb alaşımında ise %3 Nb ilaveli alaşıma benzer fazları içermektedir.



Şekil 6.34. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının XRD analizi a)1Nb, b)3Nb, c)5Nb.



165 saat oksidasyona uğramış NiAl-34Cr-xNb alaşımların süre ve sıcaklığa bağlı olarak birim alandaki ağırlık değişim grafikleri Şekil 6.35a-c'de verilmiştir. Şekil 6.35b'de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte grafiklerde parabolik eğilim artmaktadır. Eşitlik 5.3'e göre çizilen grafiklerin eğiminden (Şekil 6.35b) hesaplanan parabolik hız sabitleri Tablo 6.23'te verilmiştir. Arrhenius eşitliği esas alınarak çizilen hız sabitinin zaman ile değişimi grafikleri Şekil 6.36'da verilmiştir. Grafiklerin eğiminiden hesaplanan –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri Tablo 6.24'te listelenmiştir.



Şekil 6.35.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişim grafikleri a)1Nb, b)3Nb ve c)5Nb.

Tablo	6.23.Oksidasyona	maruz kalan	NiAl-34Cr-xNl	ə alaşımının	sıcaklıkla	değişen	parabolik hı	z sabitleri

	Paral	bolik hız sabiti, kp (gr²/cı	m ⁴ .sn)
Malzeme		Sıcaklık (°C)	
	800	900	1000
NiAl-34Cr-1Nb	$2,4x10^{-12}$	$1,2x10^{-11}$	$2,1x10^{-11}$
NiAl-34Cr-3Nb	$5,0x10^{-12}$	$1,7x10^{-11}$	$3,3x10^{-11}$
NiAl-34Cr-5Nb	$6,6x10^{-12}$	$2,2x10^{-11}$	$3,7x10^{-11}$



Şekil 6.36.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının Ln kp ve 1/T bağlı olarak çizilen Arrhenius eğrileri a)1Nb, b)3Nb ve c)5Nb.

Tablo 6.24.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının -Q/R ve aktivasyon enerji değerleri.

Malzeme	-Q/R	Aktivasyon enerjisi (Q), kJ/mol
NiAl-34Cr-1Nb	15315,8	127,3
NiAl-34Cr-3Nb	13027,5	108,3
NiAl-34Cr-5Nb	11888,5	98,8

165 saat çevrimsel oksidasyona maruz kalmış NiAl-34Cr-xNb (% at. x:1, 3 ve 5) alaşımların hesaplanan aktivasyon enerji değerleri NiAl-34Cr alaşımı ile (178,5kJ/mol) karşılaştırıldığında aktivasyon enerjisinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuca göre alaşım elementi olarak Nb, oksit oluşumu teşvik etmektedir.

6.5.4. NiAl-34Cr-xTi (% at. x:1, 3, 5) alaşımı

NiAl-34Cr-1Ti alaşımın 165 saat, farklı sıcaklıklarda çevrimsel oksidasyona maruz bırakılması sonucunda yüzey SEM-EDS mikroyapı görüntüleri ve analiz sonuçları Şekil

6.37 ve Tablo 6.25'te verilmiştir. 1000°C'de oksidasyona maruz kalan numune yüzeyinde üçüncü bir faz oluşumu gözlenmiş ve 1 nolu noktadan alınan EDS analiz sonucuna göre Ti-Ni-O fazı olduğu tespit edilmiştir (Tablo 6.25).



1000°C

Şekil 6.37.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Ti alaşımının SEM görüntüleri.

Element		800°C			90		1000°C				
	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4
0	44,2	46,7	28,2	57,7	46,6	44,1	73,8	57,6	47,8	42,8	60,8
Al	30,4	22,1	41,0	7,9	45,0	34,8	6,1	4,6	42,7	39,4	24,9
Ti	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,6	18,1	0,1	0,1	9,6
Cr	6,7	17,0	3,2	33,8	4,3	6,5	18,4	3,6	3,7	7,1	2,4
Ni	18,6	14,1	27,5	0,4	4,0	14,5	1,1	16,1	5,7	10,6	2,3

Tablo 6.25. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Ti alaşımının EDS analizi değerleri (at.).

%3 Ti içeren alaşım SEM yüzey görüntüleri (Şekil 6.38) %1 Ti alaşımına benzer bir yüzey morfolojisi gözlenmiştir. Ancak 1000°C de iğnesel şekilde yapılar gözlenmiştir. Bu bölgelerden alınan noktasal EDS analiz sonuçlarına (Tablo 6.26-1000°C-3. Nokta) göre Ti zengin oksit fazı olduğu görülmüştür.



1000°C

Şekil 6.38. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Ti alaşımının SEM görüntüleri.

Element		800°C			90		1000°C			
	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3
0	34,0	38,0	35,7	71,2	60,0	66,0	51,7	56,6	53,3	62,0
Al	35,7	16,8	29,0	0,4	32,2	13,8	45,0	21,2	33,1	7,0
Ti	0,2	0,2	0,3	26,5	0,2	0,3	0,3	0,4	2,7	25,0
Cr	5,1	43,0	17,6	1,7	7,1	19,1	2,4	21,5	10,6	5,2
Ni	25,0	2,0	17,4	0,2	0,5	0,8	0,6	0,3	0,3	0,8

Tablo 6.26. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Ti alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).

NiAl-34Cr-5Ti numunesinde yapılan incelemeler (Şekil 6.39 ve Tablo 6.27) sonucunda oksidasyon yüzey morfolojilerinin at.%3 Ti ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.39.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Ti alaşımının SEM görüntüleri.

Element		800°C				9	000°C		1000°C			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	
0	39,8	43,4	56,3	58,9	69	,8 50,1	67,6	34,8	69,5	47,9	61,9	
Al	41,5	28,9	10,5	6,6	9,2	46,8	8 11,9	24,0	5,5	36,9	18,5	
Ti	0,1	0,1	0,2	20,6	10	,0 0,2	5,2	0,3	21,8	0,2	0,3	
Cr	3,7	22,0	30,9	13,0	10	,3 2,0	14,4	37,5	2,8	11,4	18,1	
Ni	14,9	5,6	2,1	0,9	0,7	0,9	0,9	3,4	0,4	3,6	1,2	

Tablo 6.27. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Ti alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).

NiAl-34Cr-1Ti alaşımının oksidasyon yüzeyinden alınan XRD paternlerinde (Şekil 6.40(a)) 800°C de NiAl, Cr₂O₃, Al₂O₃, NiO ve $(Al_{0,9}Cr_{0,1})_2O_3$ fazları tespit edilmiştir. 900°C ve 1000°C'de farklı olarak TiO₂ fazı da görülmüştür. %3 Ti alaşım elementi içeren alaşımın XRD paternleri de (Şekil 6.40b) benzer olmakla birlikte 900°C de bu fazlara ek olarak Al_{0,9}Ni_{1,1} pikleri tespit edilmiştir. NiAl-34Cr-5Ti alaşımında tanımlanan fazlara ilave olarak (Şekil 6.40 c) 900°C de Ni₃Al pikleri tespit edilmiş olup 1000°C de bu piklerin güçlendiği gözlenmiştir. Ayrıca 1000°C'de NiO piki (Sayım:100) en güçlü pik olarak görülmektedir.



Şekil 6.40.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının XRD analizi a)1Ti, b)3Ti, c)5Ti.



165 saat oksidasyona uğramış NiAl-34Cr-xTi alaşımlarının süre ve sıcaklığa bağlı olarak birim alandaki ağırlık değişimleri Şekil 6.41a-c'de verilmiştir. Eşitlik 5.3'e göre çizilen grafiklerin eğiminden (Şekil 6.41a-c) hesaplanan parabolik hız sabitleri Tablo 6.18'de verilmiştir. Arrhenius eşitliği esas alınarak çizilen hız sabitinin zaman ile değişim grafikleri Şekil 6.42(a-c)'de verilmiştir. Grafiklerin eğiminden hesaplanan – Q/R ve aktivasyon enerji değerleri Tablo 6.29'da listelenmiştir.



Şekil 6.41. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık grafikleri a)1Ti, b)3Ti, c)5Ti.

Tablo 6.28. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız	sabitleri
---	-----------

	Parabolik hız sabiti, kp (gr ² /cm ⁴ .sn)					
Malzeme	ne Sıcaklık (°C)					
	800	900	1000			
NiAl-34Cr-1Ti	$1,1x10^{-12}$	6,3x10 ⁻¹²	2,1x10 ⁻¹¹			
NiAl-34Cr-3Ti	$9,1x10^{-13}$	$5,5x10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-11}$			
NiAl-34Cr-5Ti	$2,2x10^{-12}$	$2,0x10^{-11}$	$3,1x10^{-11}$			



Şekil 6.42. Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının Ln kp ve 1/T bağlı olarak çizilen Arrhenius eğrileri a)1Ti, b)3Ti ve c)5Ti.

Tablo 6.29.Oksidasyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri.

Malzeme	-Q/R	Aktivasyon enerjisi (Q), kJ/mol
NiAl-34Cr-1Ti	20272,6	168,6
NiAl-34Cr-3Ti	19338,2	160,8
NiAl-34Cr-5Ti	18296,5	152,1

Alaşım içerisindeki Ti miktarının artması ile aktivasyon enerjisinin azaldığı görülsede elde edilen değerler arasında fazla farkın olmadığı görülmektedir. 165 saat çevrimsel oksidasyona maruz kalmış NiAl-34Cr-xTi (% at. x:1, 3 ve 5) alaşımların hesaplanan aktivasyon enerji değerleri NiAl-34Cr ötektik alaşımı ile (178,5kJ/mol) karşılaştırıldığında düşük olmasına karşın alaşım elementi olarak ilave edilen Fe ve Nb'un ilave edilmesi ile hesaplanan aktivasyon enerji değerlerine göre daha yüksek veya diğer bir ifade ile oksidasyon direnci daha iyidir. Oksidasyona uğrayan malzemelerin yüzey fotoğrafları Ek A'da verilmiştir.

6.6. Korozyon Deneyleri

6.6.1. NiAl-34Cr Ötektik alaşımı

Numunelerin sıcak korozyon deneyleri, % ağ. 75 Na₂SO₄ + 25 cK_2SO_4 tuz karışım ortamında 800, 900 ve 1000°C'de cevrimsel olarak 165 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının yüzey SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.43'te ve oluşan korozyon ürünlerinin bileşimlerini tespit etmek için noktasal EDS analiz sonuçları Tablo 6.30'de verilmiştir.



Şekil 6.43.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının SEM-EDS analizi.

Tablo 6.30. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının EDS analizi sonuçları (at.%).

Element	nt 800°C			900°C				1000°C					
	1	2	3	4	1	2	3	4		1	2	3	4
0	48,5	42,3	40,8	40,0	50,7	64,0	58,8	43,2	5	2,2	49,3	57,1	56,8
Al	36,0	36,0	38,3	40,1	38,6	5,0	20,3	48,1	1	7,8	33,8	13,6	17,1
Cr	12,3	9,0	9,2	15,8	10,4	30,7	20,5	4,4	(),1	0,7	0,2	0,1
Ni	3,2	12,9	11,7	4,1	0,3	0,3	0,4	4,3	(),1	0,4	0,2	0,2
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0,5	6,0	9,2	10,6
Si	-	-	-	-	-	-	-	-	1	6,1	8,0	16,7	12,6
Κ	-	-	-	-	-	-	-	-		3,1	1,8	3,0	2,6

NiAl-34Cr ötektik alaşımının sıcak tuz korozyon yüzeyinden alınan XRD paternleri Şekil 6.44'te verilmiştir. 800°C de NiAl, Cr₂O₃, Al₂O₃, NiO ve (Al_{0.9}Cr_{0.1})₂O₃ fazları tespit edilmiş olup en güçlü pik, NiAl matris pikidir. Korozyon tabakasının yeterli kalınlığa ulaşmaması nedeniyle tespit edildiği düşünülmektedir. 900°C'de ise başlangıç malzemelerinde tespit edilmemiş Ni₃Al ve Al_{0.42}Ni_{0.58} fazların pikleri tespit edilmiştir. Korozyon sıcaklığının artışıyla birlikte Al₂O₃ şiddeti artmakta yani matris aluminyumca fakirleşmekte veya nikelce zenginleşmektedir. Bu nedenle Ni:Al stekiometriden sapmakta (Al_{0.42}Ni_{0.58}) ve Ni+NiAl→Ni₃Al reaksiyonuna göre Ni₃Al fazı oluşmaktadır. ayrıca Ni₃Al, en güçlü faz pikidir (sayım:100). 1000°C'de farklı olarak K(Na,K)₃Al₄Si₄O₁₆ fazı da tespit edilmiştir. Sıcak korozyonun her çevriminden sonra numunenin yüzeyine yapışan tuzu uzaklaştırmak için 5 dk kaynatılmıştır. Buna rağmen korozyon yüzeyinde alkali elementlerin bilesiği tespit edilmiştir. Bileşimdeki Si elementinin ise korozyon deneylerini yapmak için piyasadan temin edilen krozelerin iç yüzeyindeki sır tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca 1000 °C'de en güçlü pik NiAl matris fazıdır. Yüzeyden dökülmelerin olmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Task ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada döküm yöntemi ile üretilen Ni-36Al, Ni-36Al-5Co, Ni-36Al-5Pt, Ni-36Al-5Co-5Pt ve Ni-36Al-5Cr alaşımlarını Tip 1 (900°C) korozyonunda test etmiştir. Sıcak korozyon direncinin sağlanmasında kromun en etkili unsur olduğu ancak Co ve/veya Pt ilavesiyle performansta da ivilesmeler olduğu tespit edilmiştir. Bu elementlerin her birinin β-NiAl alaşımlarının sıcak korozyon direncini arttırdığını, bunun da Al₂O₃ ölçeğini hızlı bir şekilde oluşturma ve hasar durumunda bu ölçeği iyileştirme kabiliyetini artırdığını gösteren deneysel kanıtlar sunulmuştur (Task, Gleeson, Pettit & Meier, 2011). Leyens ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada Cr, Pt, Pd, Ir ve Ru alaşım elementi ilaveli NiAl alaşımlarını 950°C ve 1150°C'de 1 saatlik çevrimler (200 saat) ile sıcak korozyon

davranışlarını incelemişlerdir. Kromun korozyon direncin arttırdığı tespit edilmiştir (Leyens, Pint & Wright, 2000).



Şekil 6.44. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr alaşımının XRD analizi.

165 saat % ağ. 75Na₂SO₄ + 25K₂SO₄ tuz ortamında çevrimsel sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik malzemesinin süre ve sıcaklığa bağlı olarak birim alandaki ağırlık değişimleri Şekil 6.45a-b'de verilmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte grafiklerde parabolik eğilim artmaktadır. Eşitlik 5.3'e göre çizilen grafiğin eğiminden (Şekil 6.45b) hesaplanan parabolik hız sabitleri Tablo 6.31'de verilmiştir. Arrhenius eşitliği esas alınarak çizilen hız sabitinin zaman ile değişim grafikleri Şekil 6.46'da verilmiştir. Diyagramın eğiminiden hesaplanan -Q/R ve aktivasyon enerji değerleri Tablo 6.32'de verilmiştir.



Şekil 6.45. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımın süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi.



Tablo 6.31. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri.

Tablo 6.32. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ötektik alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri.

	Malzeme	-Q/R	Aktivasyon enerjisi (Q), kJ/mol			
_	NiAl-34Cr	15937,4	132,5			

165 saat sıcak korozyona uğramış NiAl-34Cr ötektik malzemesinin aktivasyon enerjisi 132,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

6.6.2. NiAl-34Cr-xFe (% at. x:1, 3, 5) alaşımı

NiAl-34Cr-1Fe alaşımı 165 saat, farklı sıcaklıklarda çevrimsel sıcak korozyona maruz bırakılması sonucunda elde edilen yüzeyin SEM-EDS mikroyapı görüntüleri ve analiz sonuçları Şekil 6.47 ve Tablo 6.33'te verilmiştir. İki fazlı yapıya sahip (NiAl ve Cr) altlık malzemesinin korozyon yüzeyi BES modundaki mikroyapı görüntülerinde genel olarak 2 fazlı oksit yapısı şeklinde gözlenmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak Cr bakımından zengin oksit fazın miktarı korozyon yüzeyinde artmaktadır. NiAl-Cr alaşımının oksidasyon çalışmalarında 2 katmanlı bir oksit tabakasının oluştuğu bildirilmiştir (Ulu, 2013). Dışta $Al_2O_3+Cr_2O_3$ ve içte baskın Cr_2O_3 fazlarından oluşmaktadır. Oksidasyon şartlarına göre daha agresif olan sıcak korozyon şartlarında 1000°C'de numune yüzeyinde EDS analiz sonuçlarına göre (Tablo 6.33) alkali elementleri de içeren sadece krom oksit içerikleri tespit edilmiştir. Alaşım elementi olarak ilave edilen Fe'in Cr içeriğinin yüksek olduğu fazda bulunduğu tespit edilmiştir. 1000°C'de numunenin yapısında Cr zengin oksit fazı içerisinde at.%7,86 Fe tespit edilmiştir (2 nolu nokta).



1000°C

Şekil 6.47.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Fe alaşımının SEM görüntüleri.
Element		800°C				900°C			1000°C		
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	
0	29,6	48,8	43,7	49,2	63,1	59,9	43,1	67,4	66,4	53,9	
Al	38,3	40,3	32,1	36,9	13,1	36,5	32,0	0,1	2,1	0,9	
Cr	2,2	2,4	10,6	9,3	22,8	3,2	24,2	31,3	16,0	41,8	
Fe	1,0	0,2	0,5	0,3	0,8	0,1	0,4	0,3	7,8	0,6	
Ni	28,9	8,3	13,1	4,3	0,2	0,3	0,3	0,9	7,7	2,8	

Tablo 6.33. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Fe alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).

%3 Fe ilave edilmiş numunenin tuz ortamında 165 saat sıcak korozyona maruz bırakılması sonunda BES modundaki SEM görüntülerinde (Şekil 6.48), 800°C'de çift fazlı oksit yapısı net olarak ayırt edilebilmektedir. Aynı şartlarda 1000°C'de yoğun olarak krom oksit içeriği gözlenmiştir (Tablo 6.34).



1000°C

Şekil 6.48. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Fe alaşımının SEM görüntüleri.

Tablo 6.34. Sicak kord	ozyona maruz kalan	NiAl-34Cr-3Fe alaşımının	EDS analizi değerleri	(at.%).
	-	1		· · · · · ·

Element		80	0°C			900°C			10	00°C	
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4
0	28,0	63,9	56,4	39,7	59,1	47,8	50,2	5,2	63,0	69,4	20,0
Al	41,2	13,4	24,7	21,1	29,8	41,5	43,1	0,2	0,8	0,2	0,5
Cr	3,0	21,0	14,6	33,4	10,5	9,5	5,8	7,8	29,3	27,6	65,0
Fe	0,4	0,4	0,4	0,8	0,3	0,4	0,2	86,4	1,4	0,7	0,9
Ni	27,4	1,3	3,9	5,0	0,3	0,8	0,7	0,4	5,5	2,1	13,6



1000°C

Şekil 6.49.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Fe alaşımının SEM-EDS analizi.

Tablo 6.35. Sıcak korozyona	maruz kalan NiAl-34Cr-5Fe a	alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).
-----------------------------	-----------------------------	--

Element		800)°C			900°C	100	1000°C		
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	
0	65,9	53,9	22,5	51,7	43,2	62,1	41,8	47,1	62,5	
Al	2,4	17,5	36,0	42,4	29,8	34,7	41,7	1,1	0,8	
Cr	10,5	21,8	3,4	1,1	8,4	2,9	15,7	7,4	3,3	
Fe	20,4	5,6	1,4	0,3	4,0	0,1	0,3	30,3	23,1	
Ni	0,8	1,2	36,7	4,5	14,6	0,2	0,5	14,1	10,3	

Şekil 6.49 ve Tablo 6.35'te üç farklı sıcaklıkta korozyona uğrayan NiAl-34Cr-5Fe numunesinin SEM-EDS mikroyapı ve analiz sonuçları verilmiştir. Alaşım elementi olarak ilave edilen Fe, 800°C'de Cr içeriği zengin oksit fazda, 1000°C'de ise Ni içeriği zengin oksit fazda tespit edilmiştir (Tablo 6.51). NiAl-34Cr-1Fe ve NiAl-34Cr-3Fe alaşımları ile karşılaştırdığında 1000°C'de, keskin köşeli partiküller gözlenmekte olup EDS analizinde (1 ve 2 nolu noktalar) bu partiküllerin, Fe'ce zengin oksit olduğu tespit edilmiştir.

NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımın 800, 900 ve 1000°C'de ağ.%75 Na₂SO₄ + ağ.%25 K₂SO₄ tuz karışımının içerisinde 165 saat boyunca korozyona maruz bırakılan numunelerin XRD paternleri Şekil 6.50'de verilmiştir. Numunelerde 800°C'de ana malzemenin pikleri NiAl ile birlikte minör faz olarak Cr₂O₃, Al₂O₃, NiO ve (Al_{0.9}Cr_{0.1})O₃ tespit edilmiştir. 900°C ve 1000°C'de Al₃Fe₅O₁₂ fazının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca 900°C'de Al_{0.9}Ni_{1.1}fazı ve 1000°C'de Ni₃Al fazı da tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak Al'ca zengin oksit faz miktarının artışıyla birlikte nikelce zenginleşen ortamda Al_{0.9}Ni_{1.1}ve Ni₃Al fazlarının oluştuğu düşünülmektedir. Ayrıca 1000°C'de Ni₃Al fazının, matris malzemenin pikinden (NiAl) daha yüksek sayıma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.50. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının XRD analizi a)1Fe, b)3Fe, c)5Fe.



Şekil 6.50. (Devamı).

165 saat tuz ortamında çevrimsel olarak sıcak korozyona uğramış NiAl-34Cr-xFe alaşımlarının süre ve sıcaklığa bağlı olarak birim alandaki ağırlık değişim grafikleri Şekil 6.51a-c'de verilmiştir. Eşitlik 5.3'e göre çizilen grafiklerin eğiminden (Şekil 6.51a-c) hesaplanan parabolik hız sabitleri Tablo 6.36'da ve Arrhenius eşitliği esas alınarak çizilen hız sabitinin zaman ile değişim grafikleri Şekil 6.52(a-c)'de verilmiştir. Grafiklerin eğiminden hesaplanan –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri Tablo 6.37'de listelenmiştir.



Şekil 6.51.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişim grafikleri a)1Fe, b)3Fe ve c)5Fe.

Tablo 6.36. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri.

	Para	bolik hız sabiti, kp (gr²/ci	m ⁴ .sn)
Malzeme		Sıcaklık (°C)	
	800	900	1000
NiAl-34Cr-1Fe	$2,3x10^{-12}$	$2,8x10^{-11}$	$1,4x10^{-10}$
NiAl-34Cr-3Fe	$8,5x10^{-12}$	$3,6x10^{-11}$	$5,3x10^{-11}$
NiAl-34Cr-5Fe	$3,0x10^{-11}$	$7,9x10^{-11}$	$1,3x10^{-10}$



Şekil 6.52.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının Ln kp ve 1/T bağlı olarak çizilen Arrhenius eğrileri a)1Fe, b)3Feve c)5Fe.

Tablo 6.37. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xFe (% at.) alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri.

Malzeme	-Q/R	Aktivasyon enerjisi (Q), kJ/mol
NiAl-34Cr-1Fe	13720,1	114,1
NiAl-34Cr-3Fe	12664,5	105,3
NiAl-34Cr-5Ti	10177,5	84,6

165 saat korozyona uğramış NiAl-34Cr-xFe alaşımlarında, demir içeriğinin artışıyla yüzey morfolojisinde kabalaşma gözlenmiş olup, hesaplanan aktivasyon enerji değerleri ile uyumlu bir sonuçdur. Alaşımdaki demir içeriğinin artışıyla birlikte 114,07 kJ/mol olan aktivasyon enerji değeri, 84,6 kJ/mol değerine düştüğü görülmüştür.

6.6.3. NiAl-34Cr-xNb (x:1, 3, 5) alaşımı

Şekil 6.53 ve Tablo 6.38'de üç farklı sıcaklıkta 165 saat tuz ortamında sıcak korozyona maruz bırakılan NiAl-34Cr-1Nb (% at.) alaşımının SEM-EDS mikroyapı ve analizleri verilmiştir. Numunenin korozyona maruz kalmış yüzeyinde, alaşımsız ve Fe alaşımlı numunelerden farklı olarak 800°C'de Nb içeren dördüncü bir oksit oluşumu ve yüksek büyütmede poroziteli bir tabaka gözlenmiştir. 900°C'de ise yüzeyde oluşan oksit tabakasında çatlak oluşumu tespit edilmiştir. 1000°C'de korozyon sonucunda ise BES modunda yapılan SEM incelemeleri sonucunda yüzeyde kaba, tek fazlı bir oksit tabakası görülmektedir. Noktasal EDS analiz sonucuna (Tablo 6.38) göre, bu tabakanın Al yoğun oksit tabaka olduğu tespit edilmiştir.



900°C

Şekil 6.53.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-1Nb alaşımının SEM görüntüleri.



1000°C Şekil 6.53. (Devamı).

Table (20 Creat lange	in a manuel lalar N: A1 240	The 1NIL algorithm ED	Conclini doxonloni (or 0/)
1 adio 0. 38. Sicak kofozy	/ona maruz kaian ini Ai-540	r-ind alasiminin ED	S analizi degerieri tai %).
ruere electioned			s ananzi acgenteri (ac. / o).

Element	800°C					900°C				1000°C			
	1	2	3	4		1	2	3		1	2	3	4
0	37,6	43,9	50,1	68,2		55,4	66,7	47,0		61,7	62,6	42,9	54,2
Al	36,5	41,9	26,7	20,1		25,9	28,0	40,1		32,1	30,8	37,3	36,5
Cr	3,5	2,8	20,0	1,2		18,2	5,0	3,6		3,2	3,6	13,0	6,3
Ni	22,3	11,3	3,1	2,1		0,1	0,1	8,8		2,9	2,9	6,6	2,7
Nb	0,1	0,1	0,1	8,4	- 2	0,4	0,2	0,5		0,1	0,1	0,2	0,3

Şekil 6.54 ve Tablo 6.39'da sıcak korozyona maruz bırakılan NiAl-34Cr-3Nb numunesinin SEM-EDS mikroyapı ve analizleri verilmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte yüzeydeki oksit tabakası daha kaba görüntüde olduğu görülmektedir. Niyobyum'un %3 oranında ilave edildiği için 800°C'de Nb-oksit bölgeciklerinin oranıda artmıştır. 1000°C' de ise sürekli Al oksit fazı içinde Cr ve Ni oksit oluşumları da tespit edilmiştir (Tablo 5.39). Ayrıca sıcaklık artışıyla porozite oluşumu da gözlenmiştir.



800°C

Şekil 6.54.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Nb alaşımının SEM görüntüleri.







1000°C Şekil 6.54. (Devamı).

Tablo 6.39. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Nb alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).

Element		800°C				900°C					1000°C		
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3		
0	67,3	36,7	42,0	61,4	47,4	42,5	56,0	61,1	45,1	56,8	51,7		
Al	0,8	42,6	26,4	14,5	28,5	37,0	39,7	20,1	13,6	6,9	39,7		
Cr	1,8	4,1	25,2	13,8	4,1	19,8	3,9	18,2	16,8	34,7	4,8		
Ni	1,2	16,5	5,8	1,8	19,8	0,4	0,3	0,4	24,1	1,4	3,6		
Nb	28,9	0,1	0,6	8,5	0,2	0,3	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2		

NiAl-34Cr-5Nb numunesinin sıcak korozyon sonucu yüzey SEM-EDS mikroyapı ve analizleri (Şekil 6.55 ve Tablo 6.40) incelendiğide beklendiği üzere Nb içeriğinin artışıyla birlikte 800°C'de Nb-Oksit faz miktarı artmıştır. Ayrıca bu oksitlerin genel olarak yüzeyde homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür. 900°C'de ise yüzeyde küçük dökülme boşlukları şeklinde oluşumlar dikkat çekmektedir. Bu boşlukların dağılımı ve büyüklükleri dikkate alındığında, Nb-Oksit partiküllerinin döküldüğü düşünülmektedir. Ayrıca bu yüzeyde Nb-Oksit partikülleri tespit edilememiş, sadece Al zengin ve Cr zengin oksit fazlarını içeren iki fazlı tabaka net olarak görülmüştür. 1000°C'de ise yüksek büyütmelerde elde edilen görüntülerde, küresel küçük nodül oluşumları tespit edilmiştir



Şekil 6.55. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Nb alaşımının SEM görüntüleri.

Tablo 6.40. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Nb alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).

Element		800	0°C			90	0°C			1000°C	1
Liement	1	2000	, C	4	1	2	00	4	1	1000 C	้า
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3
0	69,8	49,6	54,6	46,4	56,1	44,5	63,0	61,5	61,0	9,1	61,1
Al	4,1	42,7	7,6	21,4	33,7	47,3	6,0	7,7	17,6	5,8	34,9
Cr	5,3	1,3	35,1	31,4	9,6	3,6	29,7	30,2	19,8	75,2	2,3
Ni	4,0	6,3	2,2	0,6	0,3	4,4	0,8	0,2	1,5	9,8	1,5
Nb	16,8	0,1	0,5	0,2	0,3	0,2	0,5	0,4	0,1	0,1	0,2

NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımın 800, 900 ve 1000°C'de ağ.%75 Na₂SO₄ + ağ.%25 K₂SO₄ tuz karışımının içerisinde 165 saat boyunca korozyona maruz bırakılan numunelerin XRD paternleri Şekil 6.56'da verilmiştir. Numunelerde 800°C'de NiAl, Cr₂O₃, Al₂O₃ NiO, (Al_{0.9}Cr_{0.1})₂O₃, Nb₂O₅ve Al_{0.9}Ni_{1.1}fazları tespit edilmiştir. Diğer bileşimdeki numunelere benzer olarak 900°C'de matris malzemeye ait en güçlü pikin (NiAl) küçülerek, nikelce zengin Ni₃Al faz pikinin büyüdüğü tespit edilmiştir (Şekil 6.56).



Şekil 6.56. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının XRD analizi a)1Nb, b)3Nb, c)5Nb.



Sıcak korozyona uğramış NiAl-34Cr-xNb alaşımlarının süre ve sıcaklığa bağlı olarak birim alandaki ağırlık değişim grafikleri Şekil 6.57a-c'de verilmiştir. Eşitlik 5.3'e göre çizilen grafiklerin eğiminden hesaplanan parabolik hız sabitleri Tablo 6.41'de ve Arrhenius eşitliği esas alınarak çizilen hız sabitinin zaman ile değişim grafikleri Şekil 6.58(a-c)'de verilmiştir. Grafiklerin eğiminden hesaplanan –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri Tablo 6.42'de listelenmiştir.



Şekil 6.57.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişim grafikleri a)1Nb, b)3Nb, c)5Nb.



Tablo 6.41.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri

Malzeme	Para	bolik hız sabiti, kp (gr²/c Sıcaklık (°C)	m ⁴ .sn)
	800	900	1000
NiAl-34Cr-1Nb	$6,2x10^{-12}$	$2,1x10^{-11}$	4,9x10 ⁻¹¹
NiAl-34Cr-3Nb	$6,3x10^{-12}$	$2,0x10^{-11}$	$3,6x10^{-11}$
NiAl-34Cr-5Nb	9,0x10 ⁻¹²	$2,8x10^{-11}$	3,9x10 ⁻¹¹



Şekil 6.58. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xNb (% at.) alaşımının Ln kp ve 1/T bağlı olarak çizilen Arrhenius eğrileri a)1Nb, b)3Nb ve c)5Nb.

Tablo 6.42. Sıcak korozvona maruz	kalan NiAl-34Cr-xNb	(% at.) alasımının -	-O/R ve aktivasvor	n enerii değerleri.
		(

Malzeme	-Q/R	Aktivasyon enerjisi (Q), kJ/mol
NiAl-34Cr-1Nb	14178,8	117,9
NiAl-34Cr-3Nb	12042,2	100,1
NiAl-34Cr-5Nb	10234,3	85,1

NiAl-34Cr-xNb alaşımlarında, Nb içeriğinin artışıyla Nb-Oksit fazmiktarı artmış ancak sıcaklık yükseldiğinde görüntülerde küçük oyucuklar şeklinde dökülmeler gözlenmiştir. Dökülen fazın, Nb-Oksit olduğu düşünülmektedir. Niyobyum içeriğinin artışıyla birlikte 117,9 kJ/mol olan aktivasyon enerji değeri, 85,1 kJ/mol değerine düştüğü görülmüştür.

6.6.3. NiAl-34Cr-xTi (x:1, 3, 5) alaşımı

NiAl-34Cr-1Ti alaşımının 165 saat farklı sıcaklıklarda korozyona maruz bırakılması sonucunda numune yüzeyinden alınan SEM-EDS mikroyapı görüntüleri ve analiz sonuçları Şekil 6.59 ve Tablo 6.43'te verilmiştir.



1000°C

Şekil 6.59.Sıcak korozyona maruz kalmış NiAl-34Cr-1Ti alaşımının SEM görüntüleri.

Element		800°C			900	°C		100)0°C
	1	2	3	1	2	3	4	1	2
0	34,5	60,2	42,1	49,2	61,4	65,1	60,5	67,8	63,3
Al	39,6	29,2	28,8	42,4	25,3	3,7	19,4	1,7	13,9
Ti	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	2,5	0,7
Cr	1,6	9,2	25,4	8,0	13,0	30,5	19,1	27,8	21,8
Ni	24,2	1,3	3,6	0,2	0,2	0,4	0,9	0,2	0,3

Tablo 6.43. Sıcak korozyona maruz kalmış NiAl-34Cr-1Ti alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).

NiAl-34Cr-3Ti alaşımının korozyona maruz bırakılması sonucunda numune yüzeyinden alınan SEM-EDS mikroyapı görüntüleri ve analiz sonuçları Şekil 6.60 ve Tablo 6.44'te verilmiştir.



Şekil 6.60.Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Ti alaşımının SEM görüntüleri.

Element		800)°C			900)°C			1000°C	1
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3
0	38,7	43,4	33,1	56,5	48,4	66,7	30,6	63,3	53,9	65,4	46,5
Al	24,1	25,1	41,5	14,6	42,5	10,7	7,1	6,3	9,1	13,8	43,5
Ti	0,4	12,5	0,3	25,0	0,4	1,1	2,5	1,4	1,0	1,7	1,0
Cr	16,4	2,9	1,7	2,6	7,8	20,9	58,6	28,2	35,4	18,1	8,4
Ni	20,4	16,1	23,4	1,3	0,9	0,6	1,2	0,8	0,6	1,0	0,6

Tablo 6.44. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-3Ti alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).

NiAl-34Cr-5Ti alaşımının 165 saat farklı sıcaklıklarda korozyona maruz bırakılması sonucunda numune yüzeyinden alınan SEM-EDS mikroyapı görüntüleri ve analiz sonuçları Şekil 6.61 ve Tablo 6.45'te verilmiştir. 800°C'de yüzeyde dökülme şeklinde küçük oyukcuklar gözlenmiştir ve 900°C'de korozyona maruz kalan numunede bu oyukcukların oranının arttığı tespit edilmiştir. 1000°C'de ise yüzeyden ince bir film şeklindeki tabakanın döküldüğü görülmüştür.



900°Ū

Şekil 6.61. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Ti alaşımının SEM analizi.



Şekil 6.61. (Devamı).

Tablo 6.45. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-5Ti alaşımının EDS analizi değerleri (at.%).

Element	_	800	0°C	_		900°C		_		1000°C	
	1	2	3	4	1	2	3		1	2	3
0	49,3	54,2	38,2	55,1	45,6	52,8	67,9		72,1	53,0	50,8
Al	46,6	26,6	36,4	18,2	14,0	34,8	4,2		11,7	36,9	42,7
Ti	0,1	18,0	1,3	25,7	2,4	0,6	0,9		0,1	0,1	0,1
Cr	1,0	0,6	23,3	0,3	36,9	11,6	26,7		14,5	3,2	6,1
Ni	3,0	0,6	0,8	0,7	1,1	0,2	0,3		1,6	6,8	0,3

NiAl-34Cr-xTi (%at.) alaşımın 800, 900 ve 1000°C'de ağ.%75 Na₂SO₄ + ağ.%25 K₂SO₄ tuz karışımının içerisinde 165 saat boyunca korozyona maruz bırakılan numunelerin XRD paternleri Şekil 6.62'de verilmiştir. 800°C de korozyona maruz kalan numune yüzeyinden alınan XRD paterninde, NiAl, Cr₂O₃, Al₂O₃, NiO ve $(Al_{0,9}Cr_{0,1})_2O_3$ fazları tespit edilmiştir. 900°C ve 1000°C'de farklı olarak Ni₃(Al,Ti), Ni₃Al ve Al_{0.42}Ni_{0.58} fazları da tespit edilmiştir. Bu durum 900°C ve 1000°C'de aluminyum'un yoğun bir şekilde oksitlenerek matriste harcandığını ve stekiyometriden sapmaların gerçekleştiğini göstermektedir. Bu nedenle, nikelce zengin fazların oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 6.62. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının XRD analizi a)1Ti, b)3Ti, c)5Ti.



Sıcak korozyona uğramış NiAl-34Cr-xTi alaşımlarının süre ve sıcaklığa bağlı olarak birim alandaki ağırlık değişim grafikleri Şekil 6.63a-c'de verilmiştir. Eşitlik 5.3'e göre çizilen grafiklerin eğiminden hesaplanan parabolik hız sabitleri Tablo 6.46'da ve Arrhenius eşitliği esas alınarak çizilen hız sabitinin zaman ile değişim grafikleri Şekil 6.64(a-c)'de verilmiştir. Grafiklerin eğiminden hesaplanan -Q/R ve aktivasyon enerji değerleri Tablo 6.47'de listelenmiştir.



Şekil 6.63. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişim grafikleri a)1Ti, b)3Ti ve c)5Ti.

Tablo 6.46. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi alaşımının sıcaklıkla değişen parabolik hız sabitleri.

	Paral	bolik hız sabiti, kp (gr²/cı	m ⁴ .sn)
Malzeme		Sıcaklık (°C)	
	800	900	1000
NiAl-34Cr-1Ti	$1,3x10^{-12}$	9,3x10 ⁻¹²	2,0x10 ⁻¹¹
NiAl-34Cr-3Ti	$1,9x10^{-12}$	$1,7x10^{-11}$	$2,5x10^{-11}$
NiAl-34Cr-5Ti	$3,5x10^{-12}$	$2,0x10^{-11}$	$4,1x10^{-11}$



(c)

Şekil 6.64. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının Ln kp ve 1/T bağlı olarak çizilen Arrhenius eğrileri a)1Ti, b)3Ti, c)5Ti.

Tablo 6.47. Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr-xTi (% at.) alaşımının –Q/R ve aktivasyon enerji değerleri.

Malzeme	-Q/R	Aktivasyon enerjisi (Q), kJ/mol
NiAl-34Cr-1Ti	18641,6	155,0
NiAl-34Cr-3Ti	17851,8	148,4
NiAl-34Cr-5Ti	16963,9	141,1

Ti'un NiAl-34Cr ötektik malzemesine alaşım elementi olarak ilave edilen Fe ve Nb'a oranla aktivasyon enerjisini en az düşüren alaşım elementi olduğu görülmüştür.

Sıcak korozyona uğrayan malzemelerin yüzey fotoğrafları Ek B'de verilmiştir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, elektrik destekli akım sinterleme yöntemi ile NiAl-34Cr alaşımı üretilmiş ve bu alaşıma at.%1, 3, 5 oranında demir, niyobyum ve titanyum ilave edilerek ötektik alaşımın özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu ötektik alaşımlar 3500-4200A'de 47 dk sinterleme yapılarak üretilmiştir. ECAS ile üretilen NiAl-34Cr ötektik alaşımı ile demir, niyobyum, titanyumun bu ötektik alaşımlar üzerindeki etkisi taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS), X-ışınları difraksiyonu, mikro-sertlik, yoğunluk, sıcak korozyon ve oksidasyon testler yardımı ile incelenmiştir.

Metalografi incelemeleri sonucunda, faz dönüşümü tamamlanmış ötektik reaksiyona uygun olarak 2 fazlı numunelerin üretildiği tespit edilmiştir. İlave edilen alaşım elementlerinin (Fe, Nb, Ti) ötektik alaşım sistemini oluşturan ana elementler içerisindeki çözünürlüğüne bağlı olarak yapıda yer aldığı tespit edilmiştir. Demir ve titanyum, ötektik yapı içerisinde çözünmüş halde bulunurken niyobyum, düşük çözünürlüğünden dolayı 3. faz olarak yer aldığı gözlenmiştir. Bu numunelerin XRD analizleri sonucunda, NiAl-34Cr ötektik alaşımının NiAl (B2) ve αCr (A2) fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. Demir ilave edilmiş ötektik alaşımın XRD analizlerinde demir piklerinin ötektik NiAl ve αCr pikleri ile tamamen çakıştığı gözlenmiştir. Niyobyum ilave edilmiş ötektik alaşımlarda ise niyobyuma ait küçük pikler ayrıca tespit edilmiştir ve bu durum SEM-EDS analizleri ile uyumludur. Titanyum ilave edilmiş numunelerde ise 3. faz olarak eser oranda NiTi piki tespt edilmiştir. Mekanik özellikleri olumsuz yönde etkileyen porozite oluşumunu engelleyebilmek için uygulanan basınç, bu çalışmada sadece ön şekillendirme sırasında uygulanmış olup (50MPa) numune üretimi basınçsız üretim gerçekleştirilmiştir. Archimed prensibine göre ölçülmüş olan yoğunluklar, teorik yoğunluklarına oranlanarak üretilen numunelerin nispi yoğunlukları

hesaplanmıştır. NiAl-34Cr ötektik alaşımının nispi yoğunluğu %92,9 olarak hesaplanmış olup alaşım elementi ilave edilmiş ötektik alaşımlarda en düşük yoğunluk %91,4 ile NiAl-34Cr-3Fe, en yüksek yoğunluk %94,5 ile NiAl-34Cr-5Ti alaşımında elde edilmiştir. Vickers sertlik ucuyla 500 gramda yapılan 8 ölçümün ortalaması alınmıştır. Buna göre NiAl-34Cr ötektik alaşımının mikrosertliği 288±18 HV_{0,5} olarak ölçülmüştür. Alaşım elementi ilavesi sonrası en düşük sertlik NiAl-34Cr-3Fe alaşımı için 301±20 HV_{0,5} iken en yüksek NiAl-34Cr-5Ti alaşımı için 365±26 HV_{0,5} ölçülmüştür.

Üretilen numunelerin oksidasyon direnci 800, 900 ve 1000°C'de çevrimli oksidasyon deneyleri yapılarak incelenmiştir. Her bir çevrim 11 saat olup toplamda 15 çevrim (165 saat) deney işlemi gerçekleştirilmiştir. NiAl-34Cr ötektik alaşımının oksidasyon deneyi sonucunda süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi grafiğine göre (Şekil 6.23) 1. cevrimde hızla ağırlık artışı gözlenirken daha sonraki çevrimlerde daha düşük ağırlık artışı gözlenmiş olup ağırlık değişim eğrilerinde parabolik eğilim gözlenmiştir. Parabolik oksidasyon kinetiği çalışmaları sonucunda NiAl-34Cr ötektik alaşımı için 800° C'de kp 1,04x10⁻¹²gr²/cm⁴.sn iken 1000^{\circ}C'de kp 2,3x10⁻¹¹gr²/cm⁴.sn olarak hesaplanmıştır. Parabolik oksidasyon kinetiği çalışmaları sonucunda NiAl-34Cr-1Fe ötektik alaşımının 1000°C'de kp değeri 2,5x10⁻¹¹ gr²/cm⁴.sn iken NiAl-34Cr-3Fe ve NiAl-34Cr-5Fe ötektik alaşımlarının kp değerleri sırasıyla 2,38x10⁻¹¹gr²/cm⁴.sn ve 2,3x10⁻¹¹gr²/cm⁴.sn olarak hesaplanmıştır. NiAl-34Cr alaşımı ile karşılaştırıldığında demir ilave edilen malzemelerin kp değerlerinde fazla bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Nb ilave edilmiş numunelerin kp değerleri ötektik alaşım ile karşılaştırıldığında ise %5 Nb ilave edilmiş numunede bir miktar artış gözlenmiştir (%1 Nb için $2,1x10^{-11}$, %3 Nb için $3,3x10^{-11}$ ve %5 Nb için $3,7x10^{-11}$ gr²/cm⁴.sn). %3 titanyum ilave edilmiş ötektik alaşımda 1000°C'de kp değerinde (1,5x10⁻¹¹gr²/cm⁴.sn) düsme eğilimi gözlenirken %5 Ti ilave edilmiş alaşımda $(3.0 \times 10^{-11} \text{ gr}^2/\text{cm}^4.\text{sn})$ artış eğilimi tespit edilmiştir. Bu çalışmada Ti, diğer alaşım elementleri (Fe, Nb) ile kıyaslandığında oksidasyon direncini (800-1000°C) en az düşüren element olduğu tespit edilmiştir.

Korozyon deneyleri ağ.%75 Na₂SO₄+ağ.%25 K₂SO₄ ortamında 800, 900 ve 1000°C'de çevrimli korozyon deneyleri yapılarak incelenmiştir. Her bir çevrim 11 saat olup toplamda 15 çevrim (165 saat) deney işlemi gerçekleştirilmiştir. NiAl-34Cr ötektik alaşımının süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi (Şekil 6.63) incelendiğinde 1. çevrimde 800 ve 900°C'deki ağırlık değişimi oldukça benzer olmakla birlikte sonraki çevrimlerde aradaki farkın arttığı gözlenmiştir. Parabolik korozyon kinetiği çalışmaları sonucunda NiAl-34Cr ötektik alaşımının 800°C'de kp değeri 3,7x10⁻¹²gr²/cm⁴.sn iken 1000°C'de 3,7x10⁻¹¹ gr²/cm⁴.sn hesaplanmıştır.

Ötektik alaşım ile karşılaştırıldığında Fe ilave edilmiş alaşımın 1000°C'de kp değerlerinin (at.%5Fe için 1,3x10⁻¹⁰gr²/cm⁴.sn) yükseldiği tespit edilmiştir. %5 Fe içeren alaşımda 2. ve 3. çevrimde numunelerde çok küçük miktarda dökülmeler gözlenmiştir. Daha sonraki çevrimlerde ağırlık artışı devam etmiştir. Nb ilave edilmiş alaşımlarda 1000°C'de kp değerlerinde (at.%5Nb için 3,9x10⁻¹¹gr²/cm⁴.sn) düşük oranda artış tespit edilmiştir. at.%1 Ti ilave edilmiş alaşımda ise 1000°C'de en düşük kp değeri elde edilmiştir (2,0x10⁻¹¹gr²/cm⁴.sn). At.%3 Ti ilaveli ötektik alaşımda kp değeri 2,5x10⁻¹¹gr²/cm⁴.sn iken at.% Ti ilave edildiğinde kp değeri 4,1x10⁻¹¹gr²/cm⁴.sn hesaplanmıştır. Bu çalışmada alaşım elementi olarak seçilen Fe ve Nb'un tuz ortamında çevrimsel şartlarda 800-1000°C sıcaklık aralığında korozyon direncini düşürdüğü, Ti'un ise arttırdığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Ak, H. D. (2014). Geleneksel Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilen AISI 304 L ve AISI 316 L Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Özelliklerine Sinterleme Koşullarının Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Akça, S. (2013). Pirincin Sodyum Klorürlü Ortamdaki Korozyonuna Variamine Blue B Maddesinin İhibitör Etksinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Akgül, İ. (2011). Petro-Kimya Endüstrisinde Kullanılan CrMo Çeliğinin Korozyon Davranışının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Aktaş, H. (2007). Alüminyum Matrisli Al2O3 Parçacık Takviyeli Kompozitlerin Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Üretimi ve Kuru Aşınma Davranışlarının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Akyıldız, E. E. (2013). Hidroklorik Asit İçerisinde Yumuşak Çeliğin Korozyonuna Karşı İnhibitör Geliştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Albiter, A., Salazar, M., Bedolla, E., Drew, R. A. L., & Perez, R. (2003). Improvement of the mechanical properties in a nanocrystalline NiAl intermetallic alloy with Fe, Ga and Mo additions. *Materials Science and Engineering A*, 347(1–2), 154–164. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00563-4
- Alet, E. (2012). 4- Piperidin Karboksilikasitin Asidik Ortamda Bakırın Korozyon Davranışlarına Etkisinin Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Altun, H. (2004). Magnezyum Alaşımlarının Korozyonu ve FBB Kaplamaların Korozyon Davranışlarına Etkisi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Anatürk, B. (2012). Borlanmış AISI 1010 Çift Fazlı Çeliğin Korozyon Davranışının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Aslan, O. (2015). Plazma Sprey KaplamaYöntemiyle Tek ve Çift Katmanlı Kaplanan AISI 316 L Paslanmaz Çeliğinin Korozyon Davranışlarının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Avşarolu, A. (2018). Atık Isı Kazanlarında Akışla Hızlandırılmış Korozyon İçin Uygulama Esaslı Kritik Kalınlık Kestirimi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Aybarç, U. (2013). Pb Alaşımlarında Yaşlandırma İşleminin Mekanik ve Korozyon

Özelliklerine Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

- Aykan, E. (2018). AZ91 Magnezyum Alaşımının Aşınma Davranışının Farklı Malzemelerle Deneysel Karşılaştırılması ve Üzerine Yapılan Ark PVD Kaplamaların Korozyon Dayanımına Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Azaklı, Y. (2018). Ni-Al-Cr-X (X = Mg, Ca, Sr) Alaşımlarımlarının Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Davranışlarının İncelenmesi ve Karakterizasyonu (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Barut, N. (2018). Mikro Dalga Fırınında Borlanmış P20 Çeliğinin Elektrokimyasal Korozyon Davranışının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Bidabadi, A. R. S., Enayati, M. H., Dastanpoor, E., Varin, R. A., & Biglari, M. (2013). Nanocrystalline intermetallic compounds in the Ni-Al-Cr system synthesized by mechanical alloying and their thermodynamic analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 91–100. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.037
- Bochenek, K., & Basista, M. (2015). Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications. *Progress in Aerospace Sciences*, 79, 136–146. https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2015.09.003
- Brady, M. P., Bei, H., Meisner, R. A., Lance, M. J., & Tortorelli, P. F. (2014). Effect of Mo dispersion size and water vapor on oxidation of two-phase directionally solidified NiAl-9Mo in-situ composites. *Scripta Materialia*, 80, 33–36. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.02.011
- Cramer, S.D., Covino, B.S. (2003). ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection.
- Çakmakcı, İ. (2010). Bakır Üzerinde Pirol ve N-Metil Pirolün Kopolimeri İle Çift Kaplamalarının Sentezi ve Korozyon Performanslarının Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Çatar, R. (2013). Magnezyum Alaşımlarının Farklı Ortamlardaki Gerilmeli Korozyon Davranışının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Çelik, M. (2014). Az91 Magnezyum Alaşımlarında Soğuma Hızlarının Mekanik ve Korozyon Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Çelikkalp, S. (2011). Tarım Alet ve Makinelerinde Metallerin Birleştirilmesinde Kullanılan Malzemelerde Oluşan Korozyon Etkisinin Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Çelikyürek, İ. (2000). Vakumda Ergitme Yolu İle Bazı Düzenli Metallerarası Bileşiklerin Üretimi (Yüksek Lisans Tezi).https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Çetin, S. (2018). Alümiyum Esaslı Seramik Takviyeli Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Üretilmiş Kompozit Malzemenin Mikro Yapısının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Çiçek, B. (2011). Mg2Si Partikül Takviyeli Mg Alaşımlarının Aşınma ve Korozyon

Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

- Çolak, E. (2010). İyon Nitrürlenmiş AISI 5140 Çeliğinin Korozyon Davranışının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Coşkan, S. (2011). Üniform Korozyona Maruz Betonarme Binalarda Deprem Davranışının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Demir, F. (2014). Mekanik Alaşımlama Yöntemi İle FeCrC Takviyeli Ni Esaslı Kompozit Üretimi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Demirel, Ç. (2013). AISI 8640 ve GS 60 Çelik Malzemelerin Abrasif Aşınma ve Korozyon Davranışına Borlama İşleminin Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Demirtaş, H., (2015). Nikel Alüminyum Bileşiklerinin Mikroyapısını Kontrol Ederek Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Dey, G. K., & Atomic, B. (2003). *Physical Metallurgy of Nickel Aluminides*. 28(September 2003), 247–262. https://doi.org/10.1007/BF02717135
- Djajaputra, D., & Cooper, B. R. (2001). Oxygen impurities in NiAl: Relaxation effects. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 64(8), 851211– 851215. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.085121
- Djajaputra, D., & Cooper, B. R. (2002). Systematic first-principles study of impurity hybridization in NiAl. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 66(20), 2051081–2051088. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.205108
- Doğan, G. (2006). Atmosferik Korozyonun Metal Yapı Malzemelerine Etkisi Üzerine Deneysel Bir Çalışma ve Yapay Sinir Ağı İle Korozyon Hızı Tahmini (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Doğan, H. (2014). Farklı Kalitelerdeki Düşük C'lu Cr-Mo Çeliklerin Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Dutdibi, C. (2011). Mekanik Alaşımlama ve Sinterleme Süreçleriyle Al12Si-xSiC ve Al12Si-xB4C (X= Ağırlıkça %5,%10 ve %15) Kompozitlein Geliştirilmesi ve Karakterizasyon Çalışmaları (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Eken, T. Y. (2018). İkiz merdane sürekli döküm tekniği ile üretilen alüminyum alaşımlarının korozyon davranışı ve yüzey özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Elkoca, C. Ş. (2017). *Refrakter Metal Alaşımlarının Korozyon Dirençlerini Arttırıcı Yüzey İşlemlerinin Geliştirilmesi* (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Er, Ö. (2012). Bor Katkılı 316L Paslanma Çeliklerin Korozyon Davranışlarının Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

- Erçetin, A. (2015). Direnç Kaynağında Kullanılan W+Cu+(X) Elektrodun Toz Metalurjisi Yöntemi İle Üretimi, Karakterizasyonu ve Mikroişlenebilirliği (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Erek, H. B. (2016). Toz Metalurjisi Yöntemi İle Üretilen AA7075 Alüminyum Alaşımına Ti ve B4C İlavesinin Korozyon ve Elektrik İletkenliğine Etkisinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Ergin, N. (2007). Fe-Al İntermetalik Malzemenin Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi İle Üretimi ve Özelliklerinin İyileştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Ergin, N. (2019). Elektrik Akım Destekli Sinterleme Yöntemi İle Süperalaşım Üretimi (Doktora Tezi). Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Evecen, M. (2010). Atomların ve Moleküllerin NiAl Yüzeylerine Tutunmasının Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle İncelenmesi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Frommeyer, G., Rablbauer, R., & Schäfer, H. J. (2010). Elastic properties of B2-ordered NiAl and NiAl-X (Cr, Mo, W) alloys. *Intermetallics*, 18(3), 299–305. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.07.026
- Garip, Y. (2010). İndirgen Yanma Sentezi Yöntemi İle Ti-Al-B Esaslı Kompozit Üretimi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Gedevanishvili, S., & Deevi, S. C. (2002). Processing of iron aluminides by pressureless sintering through Fe + Al elemental route. *Materials Science and Engineering A*, 325(1–2), 163–176. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01442-3
- Gök, O. (2016). Farklı Yöntemlerle Titanyum Alüminyum İntermetalik Kaplama Oluşturulması (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Gökçe, H. (2013). Mekanik Alaşımlama Süreçleri İle Al-20Si Esaslı Toz ve Sinter Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyon Çalışmaları (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Grasso, S., Sakka, Y., & Maizza G. (2009) Electric Current Activated/ Assisted Sintering (ECAS): A Rewiew of Patents 1906-2008. *Science and Technology of Advanced Materials1. doi:10.1088/1468-6996/10/5/053001*
- Günen, A. (2012). Nano Bor Tozu İle Yüzeyi Alaşımlandırılan Östenitik Paslanmaz Çeliğin Mekanik Özellikler ve Korozyon Davranışının Araştırılması (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Guo, J. T., Huai, K. W., & Li, H. T. (2007). Significant improvement of mechanical properties in NiAl-Cr(Mo)/Hf alloy by suction casting and subsequent hot isostatic pressing. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 38(1), 35–43. https://doi.org/10.1007/s11661-006-9005-5
- Guo, Y. F., Wang, Y. S., Wu, W. P., & Zhao, D. L. (2007). Atomistic simulation of martensitic phase transformation at the crack tip in B2 NiAl. Acta Materialia, 55(11), 3891–3897. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.03.002
- Gürlek, Z. K. (2009). Asidik ve Bazik Akımsız Nikel Kaplamaların Korozyon Davranışlarının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi).

https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

- Haenschke, T., Gali, A., Heilmaier, M., Krüger, M., Bei, H., & George, E. P. (2010). Synthesis and characterization of lamellar and fibre-reinforced NiAl-Mo and NiAl-Cr. *Journal of Physics: Conference Series*, 240. https://doi.org/10.1088/1742-6596/240/1/012063
- Hagihara, K., Sugino, Y., Umakoshi, Y. (2006). The Effect of Ti-addition on Plastic Deformation and Fracture Behavior of Directionally Solidified NiAl/Cr(Mo) Eutectic Alloys. *Intermetallics*. 14, 1326-1331. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.11.029
- Hu, X. L., Zhang, Y., Lu, G. H., Wang, T., Xiao, P. H., Yin, P. G., & Xu, H. (2009).
 Effect of O impurity on structure and mechanical properties of NiAl intermetallics: A first-principles study. *Intermetallics*, 17(5), 358–364. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.11.010
- İpek, İ. (2008). Nikel ve Monel Malzemelerin Kaynağı (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Işık, E. (2014). SiC Takviyeli Al-12Si Matrisli Kompozitin Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretimi ve Aşınma Davranışının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Johnson, D. R., Chen, X. F., Oliver, B. F., Noebe, R. D., & Whittenberger, J. D. (1995). Processing and mechanical properties of in-situ composites from the NiAlCr and the NiAl(Cr,Mo) eutectic systems. *Intermetallics*, 3(2), 99–113. https://doi.org/10.1016/0966-9795(95)92674-O
- Joslin, S. M. (1995). *NiAl and NiAl-Based Composites Directionally Solidified by a Containerless Zone Process.* Retrieved from https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19950013376
- Kabadayı, E. (2013). Yüksek Krom ve Nikelli Dökme Çeliklerin Mekanik ve Korozyon Özelliklerine Yaşlandırma ve Borlama Isıl İşleminin Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Kaftan, M. A. (2006). Çelik Yapılarda Korozyon Oluşumu ve Korozyondan Korunma Yöntemlerinin Maliyet Açısından Karşılaştırılması (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Kalaycı, F. (2013). Çift Merdaneli Sürekli Döküm Tekniği İle Üretilmiş AZ31, AZ61 ve AZ91 Magnezyum Alaşımlarının Korozyon Davranışı Üzerine Isıl İşlemin Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Kara, S. (2011). Polipirol ve Nikel+Polipirol Kaplamalarin AISI 304 paslanmaz Çeliğin Korozyon Davranışı Üzerine Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Karabaş, M. (2009). Fe-Ti-Al İntermetalik Malzemelere Ni ve Co İlavesinin Etkisinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Karadirek, Ş. (2013). *AISI 316L Boyama Kazanlarındaki Çukurcuk Korozyonunun SO4-*- ve NO3- İnhibitörleri İle Önlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

- Karahan, B. (2012). İmalat Çeliğinin Nitrit İyonu ve Sarıkantaron İçeren Zayıf Asidik Ortamlardaki Korozyon Davranışları (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Karomatullozoda, L. (2018). Demir Alaşımı Parçaların Toz Metalurjisi Üretimi ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Kaya, B. (2014). Al7Si-xB4C ve Al7Si-xZrB2 (x= %5, %10 ve %15) kompoozitlerinin mekanik alaşımlama ve sinterleme süreçlerinin incelenmesi ve karakterizasyon çalışmaları (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Kayalı, Y. (2011). Borlanmış AISI 316 L Paslanmaz Çeliğin Korozyon ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Kaykılarlı, C. (2018). Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilen Grafen Katkılı Al-Cu Alaşımının Sertlik ve Aşınma Değerlerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Kellner, M., Sprenger, I., Steinmetz, P., Hötzer, J., Nestler, B., & Heilmaier, M. (2017). Phase-field simulation of the microstructure evolution in the eutectic NiAl-34Cr system. *Computational Materials Science*, *128*, 379–387. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.11.049
- Kim, Y.-S., & Kim, Y.-H. (1998). Sliding wear behavior of Fe3Al-based alloys. *Materials Science and Engineering:* A, 258(1–2), 319–324. https://doi.org/10.1016/s0921-5093(98)00951-4
- Kırık, İ. (2012). Sürtünme Kaynağı İle Birleştirilmiş AISI 1040/AISI 304L Çelik Çiftinin Elektrokimyasal Korozyon Davranışının Araştırılması (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Kovalev, A.I., Barskaya, R.A., Wainstein, D.L. (2003). Effect of Alloying on Electronic Structure, Strength and Ductility Characteristics of Nickel Aluminide. Surface Science, 532-535, 35-40. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00208-5
- Körpe, N. Ö. (2010). Cr ve Y Katkılı Fe-Al-W Esaslı Alaşımların Mekanik ve Yüksek Sıcaklık Gaz Korozyonu Özelliklerinin İncelenmesi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Küçükarslan, A. (2015). AISI 1030 Çelik Yüzeyine GTA Kaynak Yöntemiyle Ni3Al İntermetalik Bileşiğinin Kaplanabilirliğinin Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Leyens, C., Pint, B.A., Wright, I.G., Effect of Composition on The Oxidation and Hot Corrosion Resistance of NiAl Doped With Precious Metals. *Surface and Coatings Technology*. 133-134, 15-22. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00878-1
- Li, H., Guo, J., Ye, H., Wang, Q., He, J. (2008). Simultaneous Improvement of Strenght and Ductility in NiAl-Cr(Mo)-Hf Near Eutectic Alloy By Small Amount of Ti Alloying Addition. Materials Letters, 62, 61-64. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.069
- Liang, Y., Guo, J., Xie, Y., Zhou, L., & Hu, Z. (2009). High temperature compressive properties and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl-based eutectic alloy. *Materials and Design*, 30(6), 2181–2185.

https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.08.023

- Lilly, A. C., Deevi, S. C., & Gibbs, Z. P. (1998). Electrical properties of iron aluminides. *Materials Science and Engineering: A*, 258(1–2), 42–49. https://doi.org/10.1016/s0921-5093(98)00915-0
- Liu, C. T., George, E. P., Maziasz, P. J., & Schneibel, J. H. (1998). Recent advances in B2 iron aluminide alloys: Deformation, fracture and alloy design. *Materials Science and Engineering A*, 258(1–2), 84–98. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00921-6
- Mermer, M. (2009). Açık Devre Mekanik Tesisatlarda Korozyon Oluşumu ve Kontrolü (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Milli, A. (2017). Mekanik Alaşımlama Yöntemi İle (B4C+FeTi) Takviyeli Fe Esaslı Kompozit Üretimi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Morsi, K. (2001). Review; reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials. 299, 1–15.
- Murat, M.G. (2018). Savunma sanayinde kullanılan 420 ve 304L paslanmaz çeliklerin TIG kaynağı sonrası korozyon ve mekanik özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Nalbantoğlu, S. (2016). Mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemiyle kaplanmış AL2024 alüminyum alaşımının korozyon davranışının incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Nalçacıoğlu, C. (2017). Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen AA7075 alüminyum T6 ısıl işlem parametrelerinin elektrik iletkenliği ve korozyon özelliklerine etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Okamoto, H., Schlesinger, M.E., Mueller, E.M. (2016). ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams.
- Otsuka K., Ohba T., Tokonami M., Wayman C. (1993). New Description of Long Period Stacking Order Structures of Martensites in β-phase Alloys. *Scripta metallurgica et materialia*, 29 (10), 1359-136. https://doi.org/10.1016/0956-716X(93)90139-J
- Önal, E. (2012). Gazaltı Özlü Telle Birleştirilmiş Çift-Fazlı Çeliklerin Mekanik Özellikleri ve % 3,5 NaCl Çözeltisindeki Korozyonu (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Özaydın, D. (2015). Toz Metalurjisi İle Üretilen Demir Esaslı Malzemelerde Borlamanın Mekanik Özelliklere Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Özdemir, Ö. (2004). Basınç Destekli Yanma Sentezi İle Üretilen Ni-Al İntermetalik Malzemelere Kobalt İlavesinin Etkisinin İncelenmesi (Doktora Tezi). Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Özdemir, Ö. (2016). İntermetalik Malzemeler. Yayınlanmamış ders notu. İmalat Mühendisliği Bölümü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Özdemirler, D. (2017). Niyobyum (Nb) İle Güçlendirilmiş Demir (Fe) Matrisli Alaşımların Toz Metalurjisi Yöntemleriyle Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin

Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

- Özdoğru, E. F. (2002). CrCoNi Süperalaşımın Yüksek Sıcaklık Oksidasyon ve Karburizasyon Davranışı (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Özgün, E. C. (2008). Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Sentezlenen Al-TiC ve Al-Ti-C Toz ve Sinter Kompozitlerin Mikroyapısal ve Fiziksel Kaarakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Özgürlük, Y. (2016). Soğuk Gaz Dinamik Sprey (CGDS) Kaplama Yöntemiyle Üretilen Termal Bariyer Kaplamaların (TBC) Sıcak Korozyon (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Öztürk, U. (2009). Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polianilin Kaplama ve Nikel Kaplama Üzerine Polianilin Kaplamanın 304 Çeliğin Korozyon Davranışına Etkisinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Paidar, V. (1997). Mechanical properties of iron- and nickel-base aluminides. 236, 15–21.
- Pala, B. (2013). *TİP-304 Paslanmaz Çeliğin İletken Polimer Kaplamalar İle Korozyona Karşı Korunması* (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Pelit, Y. (2012). Mekanik Alaşımlama Yöntemi İle Alüminyum Esaslı Metalik Köpük Üretilebilirliğinin Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Peng, J., Fang, X., Qu, Z., Wang, J. (2019). Isothermal Oxidation Behavior of NiAl and NiAl-(Cr,Mo) eutectic alloys. *Corrosion Science*. 151, 27-34. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.02.011
- Peştreli, D. (2009). Mekanik alaşımlama yönteminin WC-Co sert metal sisteminin sinterleme davranışı üzerine etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Ray, P.K., Akinc, M., Kramer, M.J. (2014). Formation of Multilayered Scale During The Oxidation of NiAl-Mo Alloy. Applied Surface Science. 301, 107-111. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.148
- San, N. O. (2012). Aerobik Bakterilerin Nikel Alaşımlarının Korozyonuna Etkisinin Araştırılması (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Sarıköse, S. (2015). Fe Esaslı Süperalaşımın Tuz Banyosunda Korozyon Davranışının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Solak,N. (2002) Nitrür Esaslı Sert Seramik İnce Film Kaplamaların Oksidasyon Davranışları (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Şelte, A. (2012). Mekanik Alaşımlama Yönteminin Sızdırma Tekniğiyle Üretilen WC-Cu Sisteminin Yoğunlaşma Davranışına Etkileri (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Şen, M. (2010). AISI 304 Tipi Östenitik Paslanmaz Çeliklerde Soğuk Şekillendirme Miktarının Korozyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

- Shang, Z., Shen, J., Wang, L., Du, Y., Xiong, Y., & Fu, H. (2015a). Effect of microstructure morphology on the high temperature tensile properties and deformation in directionally solidified NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy. *Materials Characterization*, 109, 152–159. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.09.018
- Shang, Z., Shen, J., Wang, L., Du, Y., Xiong, Y., & Fu, H. (2015b). Investigations on the microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy. *Intermetallics*, 57, 25–33. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.09.012
- Sheng, L. Y., Nan, L., Zhang, W., Guo, J. T., & Ye, H. Q. (2010). Microstructure and mechanical properties determined in compressive tests of quasi-rapidly solidified NiAl-Cr(Mo)-Hf eutectic alloy after hot isostatic pressure and high temperature treatments. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 19(5), 732–736. https://doi.org/10.1007/s11665-009-9526-3
- Sheng, Li Yuan, Yang, F., Xi, T. F., Zheng, Y. F., & Guo, J. T. (2013). Microstructure and room temperature mechanical properties of NiAl-Cr(Mo)-(Hf, Dy) hypoeutectic alloy prepared by injection casting. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 23(4), 983–990. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62556-X
- Şimşek, İ. (2017). Toz Metalurjisi İle Üretilen Titanyum Alaşımı Biyomalzemelerin Korozyon ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Sipahi, M. L. (2016). Toz Metalurjisi Yöntemi İle AlSi12-CuAl2 Metal Matrisli Kompozit Üretimi ve CuAl2 Oranının Özelliklere Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Song, C., Lu, W., Xie, K., Zhang, Y., Xia, W., Han, K., & Zhai, Q. (2014). Microstructure and mechanical property of directionally solidified NiAl-Cr(Mo)-(Hf,Dy) alloy at different withdrawal rates. *Materials Science & Engineering A*, 610, 145–153. https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.05.033
- Sönmez, S. (2011). Biyoseramik Kaplamanın MA8M ve AA6061-T4 Alaşımlarında Korozyon Direncine Etkisi (Fırat Üniversitesi). Retrieved from https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Söyler, A. U. (2008). Mekanik Alaşımlama Yöntemleri İle Üretilmiş Al-Fe Tabanlı SiC ve Y2O3 Pekiştiricili Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Söyler, A. U. (2014). Fe-Mn-Si Esaslı Şekil Bellek Alaşımların İleri Toz Metalurjisi Yöntemleri İle Üretimi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Staloff, N. S., Liu, C. T., & Deevi, S. C. (2000). Emerging applications of intermetallics. *Intermetallics*, 8(9–11), 24–27. https://doi.org/10.1039/9781849739153-00263
- Sundar, R. S., Baligidad, R. G., Prasad, Y. V. R. K., & Sastry, D. H. (2002). Processing of iron aluminides. *Materials Science and Engineering: A*, 258(1–2), 219–228. https://doi.org/10.1016/s0921-5093(98)00937-x
- Tabrızı, A. F. (2012). Aerobik Bakterilerin Korozyona Etksinin İncelenmesi (Doktora

Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

- Tanattı, K. (2015). Sıcak Ekstrüzyon İle Üretilen AA7075 Alüminyum Matrisli Kompoztlerin Aşınma ve Korozyon Dayanımına Isıl İşlemlerin Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Tang, B., Cogswell, D. A., Xu, G., Milenkovic, S., & Cui, Y. (2016). The formation mechanism of eutectic microstructures in NiAl-Cr composites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(29), 19773–19786. https://doi.org/10.1039/c6cp01921h
- Task, M.N., Gleeson, B., Pettit, F.S., Meier, G.H. (2011). Compositional effect on The Type I Hot Corrosion β-NiAl Alloys. Surface & Coating Technology. 206, 1552-1557. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.06.025
- Taşlıçukur, Z. (2010). Si3N4 / SiC kompozitlerinin spark plazma sinterleme (SPS) prosesi ile üretimi ve karakterizasyonu (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Tekin, M. (2009). Alüminyum-Titanyum Alaşımlarının Aşınma ve Korozyon Davranışlarına Yaşlandırma Isıl İşleminin Etkisinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Tiltil, F. (2011). Düşük Karbonlu Çeliğin Çevreci ZnFe/Polianilin İletken Polimer İle Kaplanması ve Kaplanan Çeliğin Korozyon Davranışının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Tozar, A. (2012). Düşük Karbonlu Çeliğin Çevreci ZnNi/Polianilin İletken Polimer İle Kaplanması ve Kaplanan Çelğin Korozyon Davranışının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Tuncer, R. (2018). HVOF Yöntemiyle Kaplanmış Küresel Grafitli Dökme Demirin Sıcak Korozyon Davranışının Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Turhan, A. (2012). İmalat çeliğinin nitrit iyonu ve yaban mersini içeren zayıf asidik ortamlardaki korozyon davranişlari (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Türkoğlu, T. (2017). Borlanmış AISI 304, AISI 420 ve AISI 430 Paslanmaz Çeliklerin İçyapı, Sertlik ve Korozyona Dayanıklılık Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Ulaş, M. (2015). Mermi Kovanlarının Dip Tablalarında Oksidasyon Sonucu Oluşan Korozyonun Kimyasal Yöntemlerle Giderilmesi (Yüksek Lisans Tezi).https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Ulu, R. (2013). Alaşım Elementlerinin NiAl Alaşımlarının Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerine Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Ulutaş, A. (2014). Bor Takviyeli Bakır Kompozitinin Toz Metalurjisi Yöntemi İle Üretimi ve Mekanik-Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Uyanık, M. (2012). SiC Nanopartikül İlaveli Asitli Çinko Kaplama Banyolarında Yapılan Kaplamaların Malzemenin Korozyon Direnci ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi).
https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

- Varol, S. (2012). Alüminyum-Bakır Alaşımlarının Korozyon Davranışına Tane Boyutunun Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Wang, L., & Shen, J. (2016). Effect of withdrawal rate on the microstructure and room temperature mechanical properties of directionally solidified NiAl-Cr(Mo)-(Hf, Dy)-4Fe alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 663, 187–195. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.024
- Yalçın, Ö. F. (2015). Toz Metalurjisi Üretim Parametrelerinin Gözeneklilik, Mikrosertlik ve Isıl Genleşme Katsayısına Etkileri (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Yanardağ, T. (2011). Çinko ve Çinko Alaşımların Korozyonunun İnorganik ve Organik Maddelerle Önlenmesi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Yang, J.M., Jeng, S.M., Bain, K., Amato, R.A. (1997). Microstructure and Mechanical Behavior of İn-situ Directional Solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic Composite. Acta Materialia. 45, 295-308. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00124-3
- Yavaş, B. (2014) Monolitik ve Takviyeli Borkarbür Seramiklerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Yıkmaz, F. E. (2013). Bazı Aminoasitlerin Asidik Çözeltilerde Alümiyum Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Yıldırım, M. (2016). Mekanik Alaşımlama Yöntemi İle AA7075-Karbon Nanotüp Takviyeli Metal Matrisli Kompozit Üretimi Karakterizasyonu ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Yılmaz, O. (2017). Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Üretilmiş Volfram Esaslı Kompozitlerin Karakterizasyon Çalışmaları ve Gama Radyasyon Davranışlarının İncelenmesi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Yılmaz, T. A. (2013). AA 2014/Al2O3 Metal Matrisli Kompozitin Mekanik Alaşımlama Yöntemi İle Üretimi ve Yaşlandırılabilme Özelliklerinin Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Yörük, G. (2010). Yanma sentezi kullanılarak intermetalik malzeme esaslı kaplama üretimi ve yüzey özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Yu, D., An, K., Chen, X., & Bei, H. (2016). Phase-specific deformation behavior of a NiAl-Cr(Mo) lamellar composite under thermal and mechanical loads. *Journal of Alloys* and *Compounds*, 656, 481–490. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.265
- Yüce, A. ongun. (2011). kükürt içeren bazı organik maddelerin asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonuna etkilerinin incelenmesi (Doktora Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Yüce, M. (2014). Mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemi ile kaplanmış AZ91 magnezyum

alaşımının korozyon davranışının araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/

- Yun, K. S., Lee, J. H., & Won, C. W. (2000). Effect of current application methods on the preparation of Fe-Al intermetallic compounds by field-activated combustion synthesis. *Materials Research Bulletin*, 35(10), 1709–1716. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00364-0
- Yurtsever, Ö. (2014). Ni-Ti sistemindeki farklı bileşimlerin mekanik alaşımla yöntemi ile toz halde sentezi ve sinter sonrası karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/
- Zhang, J. F., Shen, J., Shang, Z., Wang, L., & Fu, H. Z. (2013). Directional solidification and characterization of NiAl-9Mo eutectic alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 23(12), 3499–3507. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62894-0

EKLER

- **EK A:** Oksidasyona uğrayan malzemelerin yüzey görüntüleri **EK B:** Korozyona uğrayan malzemelerin yüzey görüntüleri

EK A:

MALZEME	SICAKLIK		
	800°C	900°C	1000°C
NiAl-34Cr	Boo uni	Bound	500 µm
NiAl-34Cr-1Fe	ESO INT	500 µm	E COLORIZA
NiAl-34Cr-3Fe		Eco prime	500 µm
NiAl-34Cr-5Fe	5 <u>00 µmj</u>	500 µm	1500 µm
NiAl-34Cr-1Nb	00 Jm	The second second second second second second second second second second second second second second second se	
NiAl-34Cr-3Nb		50 µm	500 pm

Tablo A.1. Oksidasyona uğrayan malzemelerin yüzey görüntüleri.



MALZEME	SICAKLIK		
	800°C	900°C	1000°C
NiAl-34Cr	500 µm	E00 pm	KO IN
NiAl-34Cr-1Fe		500 µm	<u>Boo pro</u>
NiAl-34Cr-3Fe		ED IN	Example 1
NiAl-34Cr-5Fe	500 µm	500 µm	Боо ут
NiAl-34Cr-1Nb	90 JPT	BOIpt	
NiAl-34Cr-3Nb	Eto pri	500 µm	Eco pm

Tablo B.1. Korozyona uğrayan malzemelerin yüzey görüntüleri.



ÖZGEÇMİŞ

Cihan ÇEPER, 10/05/1991'de Bursa'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2009 yılında Avcılar Lisesi'nden mezun oldu. 2010 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2015 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi İmalat Mühendisliği ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Sakarya Üniversitesi'nde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

