

Fe-Al-Zr Esaslı Alaşımların Yüksek Sıcaklık Oksidasyon
Özelliklerinin Belirlenmesi

Gürkan Çolak

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım 2007

Determination of High Temperature Oxidation Behaviors of
Fe-Al-Zr Based Alloys

Gürkan Çolak

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgical Engineering

November-2007

Fe-Al-Zr Esaslı Alaşımların Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Özelliklerinin
Belirlenmesi

GÜRKAN ÇOLAK

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji Mühendisliği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Remzi GÜRLER

Kasım 2007

Gürkan ÇOLAK' ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Fe-Al-Zr Esaslı Alaşımların Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Özelliklerinin Belirlenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Prof. Dr. Remzi GÜRLER

Üye: Prof. Dr. Orhan Şerif KOMAÇ

Üye: Doç. Dr. Mustafa ANIK

Üye: Yrd. Doç. Dr. Nedret AYDINBEYLİ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Necmi GÖNEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek sıcaklıklarda yüksek akma dayanımı değerlerine sahip Fe-Al-Zr üçlü sisteminden iki fazlı yapıya sahip $Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$, $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$, $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ ve $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_{2,5}Y_{0,1}$ (% atomik) alaşımları vakumda ark ergitme tekniğiyle Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalurji Enstitüsü laboratuvarlarında üretilmiştir. Bu alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon özellikleri, döküm halleri ve 1000°C’ de 100 saat ısıtılma işlemi görmüş halleri için; 700, 800, 900 ve 1000°C’ de termogravimetrik analiz yöntemi ile incelenmiştir. Alaşımlar 24 saat süre ile belirtilen sıcaklıklarda saf oksijen akış ortamında oksitlenmiş ve daha sonra oksitlenme deneyinden elde edilen veriler kullanılarak alaşımların parabolik hız sabitleri belirlenmiştir. Üretilen alaşımların 900°C’ ye kadar olan oksitlenmede koruyucu bir oksit tabakası oluşturduğu bulunmuştur. Diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında 1000°C’ deki oksitlenmeye karşı en dayanıklı alaşımın $Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$ alaşımının döküm hali olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Demir alüminatlar, Fe-Al-Zr alaşımları, Oksitlenme

SUMMARY

$Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$, $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$, $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ and $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_{2,5}Y_{0,1}$ (% at.) alloys which have high oxidation resistance and yield strength at high temperatures have been produced by arc melting at the laboratories of Metallurgical Institute of Eskisehir Osmangazi University. High temperature properties of these alloys were studied by thermogravimetric analysis for as-cast and heat treated states at temperatures of 700, 800, 900 and 1000°C. Alloys have been oxidized for 24 hours in the flowing pure oxygen atmosphere and then using the experimental data, parabolic rate constants for the alloys were determined. It's seen that the alloys were found to form protective scales up to 900°C. The results showed that the most resisting alloy to oxidation was as-cast $Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$ alloy.

Keywords: Iron aluminides, Fe-Al-Zr alloys, oxidation

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarında, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Prof. Dr Remzi GÜRLER'e, deneysel çalışmalarım boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşarak deneylerimi yapmamda bana yardımcı olan Arş. Grv. Dr. İbrahim ÇELİKYÜREK başta olmak üzere, Yrd. Doç. Dr. Bedri BAKSAN'a, Arş. Grv. Neşe ÖZTÜRK KÖRPE'ye ve değerli arkadaşım Murat YAĞAN'a, her ihtiyacım olduğunda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve her aşamada bana destek olan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. METAL VE ALAŞIMLARIN OKSİTLENMESİ	4
2.1. Metallerin Oksitlenmesi	4
2.1.1. Termodinamik bakış	4
2.1.2. Tufal oluşumunun kinetiği ve mekanizması	5
2.1.2.1. Parabolik Yasa	5
2.1.2.2. Doğrusal hız yasası	11
2.2. Alaşımların oksitlenmesi	12
2.2.1 Dış oksit oluşumu	12
2.2.2. Alaşım elementlerinin etkisi	13
2.2.3. İç oksitlenme	15
2.3. Karışık gazlarda oksitlenme	16
3. AĞIRLIK-KAZANIM EĞRİLERİNİN BÖLGESEL ANALİZİNDEN PARABOLİK HIZ SABİTİNİN BELİRLENMESİ	19
3.1. Tufal Kinetiğinin Analizi	20

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.1. Metal ve Alaşım Oksitlenmesi için Hız Eşitlikleri ve Kinetik Yasalar	20
3.1.2. Görünen ve Gerçek Parabolik Hız Sabitleri	24
3.2. Deneysel Verinin Analizi ve Ayarlama İşlemi	25
4. DEMİR ALÜMİNATLARIN OKSİDASYONU.....	28
4.1. Alümina Tabakasının Oluşumu	28
4.2. Alümina Tabakasının Yapışkanlığını Etkileyen Faktörler	29
4.3. Demir Alüminatların Hava veya Oksijen Koşullarındaki Yüksek Sıcaklık Korozyon Performansları	32
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
5.1. Alaşımların Üretimi	47
5.2. Mikro Yapı Çalışmaları.....	49
5.3. Termogravimetri Deneyleri	50
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	52
6.1. Mikro Yapı	52
6.2. Termogravimetri Sonuçları	54
6.3. Sonuçlar	66
7. KAYNAKLAR DİZİNİ	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 800°C' de eş sıcaklık Fe–ZrFe ₂ –ZrAl ₂ –Al faz diyagramı kesiti	2
1.2 Demir-alüminyum faz diyagramı	3
2.1 Ellingham diyagramı-Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak seçilen oksitlerin standart Gibbs serbest enerji dönüşümleri	6
2.2 Ana olgunun şematik diyagramı ve tek oksitleyici ile örneğin oksijen gibi, metalin tepkimesinin yer aldığı kısmi süreçler	7
2.3 Yayınım kontrollü oksidasyonun basitleştirilmiş modeli	8
2.4 İkili alaşımında (B daha az asal element) dış tufal oluşumunun şematik diyagramı	13
2.5 M metalinin iki oksitleyicili X ₂ +Y ₂ ortamında varsayılan termodinamik denge diyagramı	17
3.1 “bölgesel parabol uydurma” işleminin şematik gösterimi. Zaman penceresi bütün veri seti boyunca ötelenmişti	27
4.1 Fe-37Al ve Fe-37Al-0.1Y alaşımlarının 1000°C'de 120 saat havada izotermal oksidasyon testleri sonuçları.....	39
4.2 1100°C farklı zaman periyotları için Fe-37Al'nin oksidasyonunda tabaka dökülmesi davranışı gösteren kütle değişimi	40
4.3 FA129, FA180 ve FAL alaşımlarının 1300°C'de havadaki periyodik oksidasyon kinetiklerinin karşılaştırılması.....	42
4.4 Takviyeli ve takviyesiz Fe-37Al alaşımının izotermal oksidasyonu için kütle kazanımı-süre değişimi	45
5.1 Alaşımların hazırlanmasında kullanılan sistemin şematik gösterimi	48
6.1 Fe _{77,5} Al ₂₀ Zr _{2,5} alaşımının mikro yapı fotoğrafları, keller ile dağlanmış: a) Döküm mikro yapısı, b) 1000°C' de 100 saat ısıtılmış işlemli	52

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.2 Fe _{75,5} Al ₂₀ Zr _{2,5} Cr ₂ alaşımının mikro yapı fotoğrafları, keller ile dağlanmış: a) Döküm mikro yapısı, b) 1000°C’ de 100 saat ısıtılı işlemli	53
6.3 Fe _{77,4} Al ₂₀ Zr _{2,5} Y _{0,1} alaşımının mikro yapı fotoğrafları, keller ile dağlanmış: a) Döküm mikro yapısı, b) 1000°C’ de 100 saat ısıtılı işlemli	53
6.4 Fe _{75,4} Al ₂₀ Zr _{2,5} Cr ₂ Y _{0,1} ve Fe _{75,5} Al ₂₀ Zr _{2,5} Cr ₂ alaşımlarının döküm hallerinin mikro yapı fotoğrafları, keller ile dağlanmış: a) Fe _{75,4} Al ₂₀ Zr _{2,5} Cr ₂ Y _{0,1} alaşımı, b) Fe _{75,5} Al ₂₀ Zr _{2,5} Cr ₂ alaşımı.....	54
6.5 Fe _{77,4} Al ₂₀ Zr _{2,5} Y _{0,1} alaşımının SEM görüntüleri. a) 800°C, b)1000°C...	55
6.6 Fe _{75,4} Al ₂₀ Zr _{2,5} Cr ₂ Y _{0,1} alaşımının SEM görüntüleri. a) 800°C, b) 1000°C	57
6.7 Fe _{77,5} Al ₂₀ Zr _{2,5} döküm alaşımının ağırlık değişimi ve anlık oksitlenme hız sabitleri (k _i), a)700°Cde, b) 800°Cde, c)900°Cde ve d)1000°Cde	58
6.8 Fe _{77,5} Al ₂₀ Zr _{2,5} alaşımının 1000°C’ de 100 saat ısıtılı işlemli halinin ağırlık değişimi ve anlık oksitlenme hız sabitleri (k _i), a)700°Cde, b) 800°Cde, c)900°Cde ve d)1000°Cde	59
6.9 Fe _{77,4} Al ₂₀ Zr _{2,5} Y _{0,1} döküm alaşımının ağırlık değişimi ve anlık oksitlenme hız sabitleri (k _i), a)700°Cde, b) 800°Cde, c)900°Cde ve d)1000°Cde	60
6.10 Fe _{77,4} Al ₂₀ Zr _{2,5} Y _{0,1} alaşımının 1000°C’ de 100 saat ısıtılı işlemli halinin ağırlık değişimi ve anlık oksitlenme hız sabitleri (k _i), a)700°Cde, b) 800°Cde, c)900°Cde ve d)1000°Cde	61
6.11 Fe _{77,4} Al ₂₀ Zr _{2,5} Cr ₂ alaşımının 1000°C’ de 100 saat ısıtılı işlemli halinin ağırlık değişimi ve anlık oksitlenme hız sabitleri (k _i), a)700°Cde, b) 800°Cde, c)900°Cde ve d)1000°Cde	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.12 $Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$ ve $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ alaşımlarının döküm ve $1000^{\circ}C$ ' de 100 saat ısıtılma işlemi görmüş hallerinin ve $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$ alaşımının $1000^{\circ}C$ ' de 100 saat ısıtılma işlemi görmüş halinin $700, 800, 900$ ve $1000^{\circ}C$ ' deki parabolik hız sabitleri	64
6.13 $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ alaşımının SEM görüntüleri. a) $800^{\circ}C$, b) $1000^{\circ}C$	65
6.14 $Fe_{75,4}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2Y_{0,1}$ alaşımının SEM görüntüleri. a) $800^{\circ}C$, b) $1000^{\circ}C$.	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

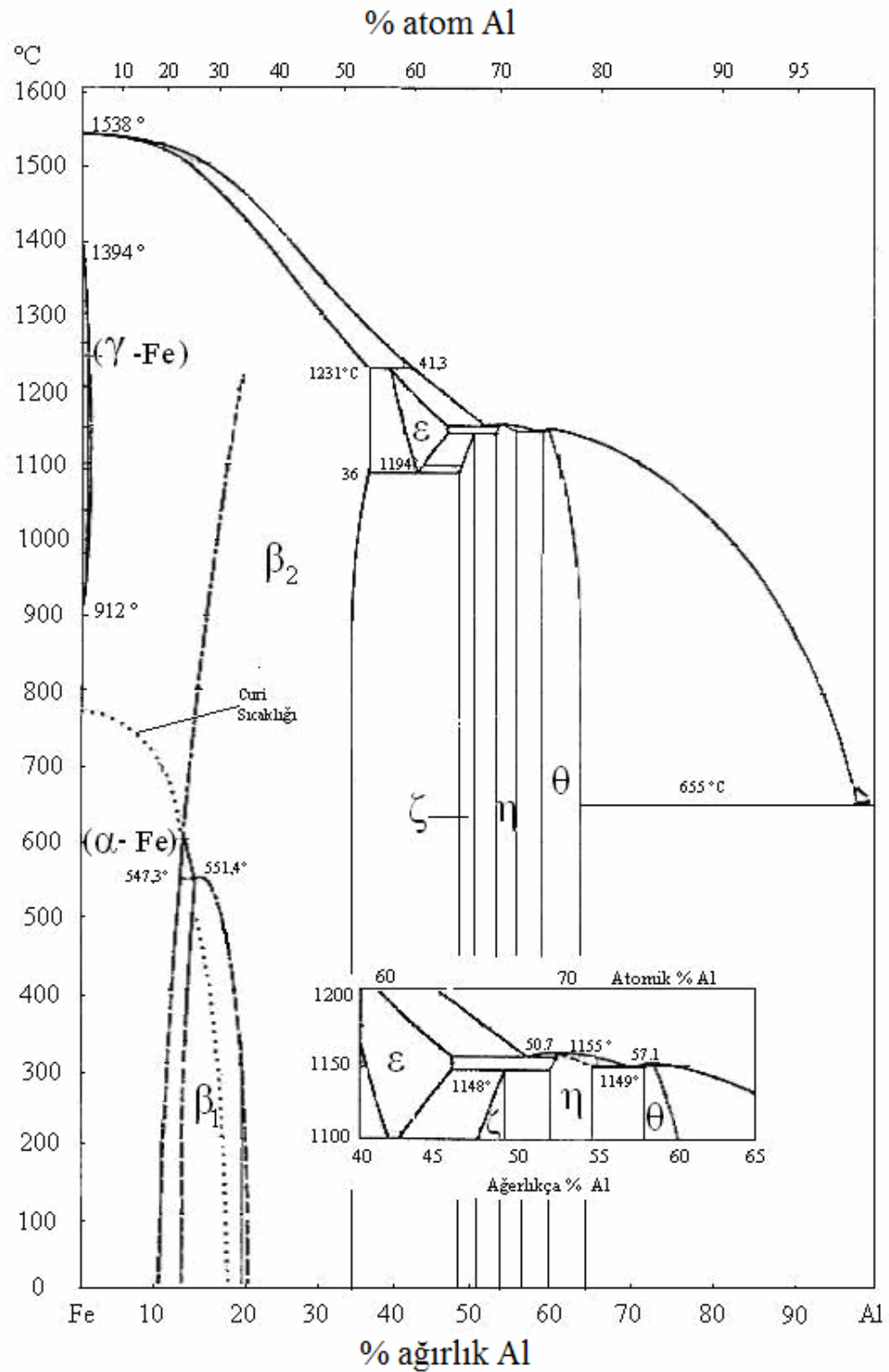
<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Metal veya alaşım oksitlenmesi için kinetik yasalar ve genel hız denklemleri	23
3.2 Oksidasyon sürecindeki durumlar için (bkz. Çizelge 3.1.) k_p 'nin k_p^{app} 'ye oranı	24
3.3 Kinetik parametreler (k_p , k_l) ve parabolik sabitler (A, B, C) arasındaki bağıntılar	26
4.1 Alaşım bileşimleri (w/o)	41
5.1. Hazırlanan alaşımların ağırlıkları	49
6.1 Alaşımların 100 saat ısıtılı işlemleri ve döküm halleri için parabolik hız sabiti (k_p) değerleri	62

1. GİRİŞ

Fe-Al alaşımları yüksek sıcaklık uygulamaları için aday malzemeler olarak yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Fe-Al esaslı metallerearası bileşikler eşsiz özellikleri nedeniyle çekici yapısal malzemelerdir Diğer Fe esaslı alaşımlara karşılaştırıldığında Fe-Al alaşımlarının temel üstünlüğü, oksitleyici ve sülfürleyici ortamlardaki mükemmel yüksek sıcaklık korozyon dayanımına ve düşük yoğunluğa (5.76–6.32 g cm⁻³) sahip olmalarıdır. Bununla birlikte, ikili Fe-Al alaşımlarının yüksek sıcaklık dayanım ve sürünme özellikleri yapısal uygulamalar için yeterli değildir (Stein, et al., 2005) .

Kömür gazlaştırma, düşük NO_x sistemleri ve magnetohidrodinamik sistemlerinin tasarımında yüksek sıcaklığa maruz kalan malzemelerin yüksek sıcaklık dayanımı yanında, yanma ve gazlaştırmadan dolayı maruz kaldıkları gazların korozyonuna karşı da dirençli olmaları gerekmektedir. Bu aşamada gaz akışı yönündeki yanma bölümünde metaller kullanılmaktadır. Demir alüminatlar yüksek korozyon direncine sahip yüksek sıcaklık malzemeleri olarak bu sistemlerde kullanılabilecek çekici malzeme grubu haline gelmişlerdir.

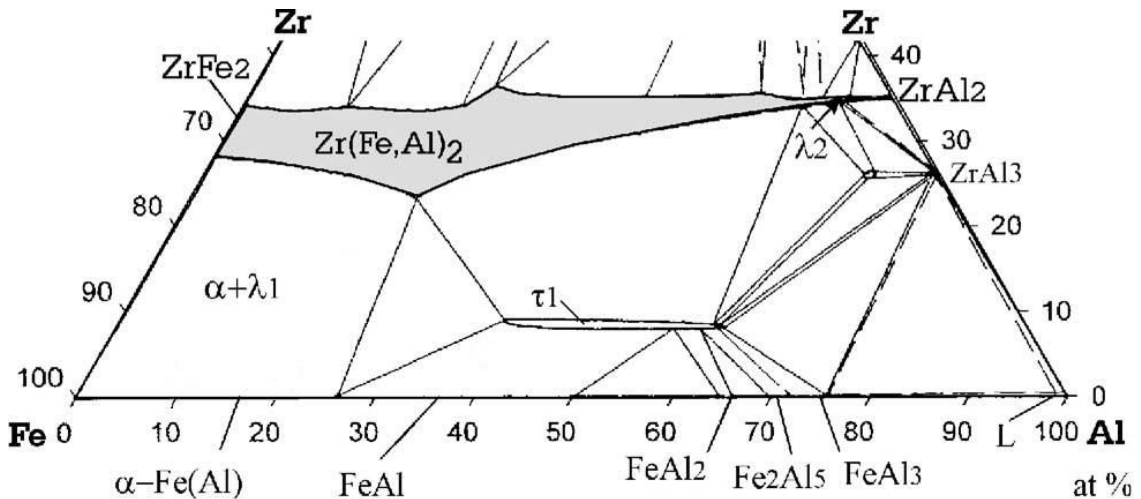
Demir alüminatların oksidasyon direnci, maruz kaldığı oksidasyon şartına göre yüzeyde oluşturduğu kimyasal olarak kararlı bir Al₂O₃ tabakasına bağlıdır. Fe-Al-O sistemleri üzerine yapılan faz kararlılığı çalışmaları, Al₂O₃'ün düşük kısmi oksijen basıncında (P_{O_2}) demir alüminat sınıfı alaşımlarında oluşabileceğini göstermiştir. Demir alüminatlarda sürekli alümina tabakasının oluşumu için gerekli kritik alüminyum içeriği mevcuttur (Fe₃Al ve FeAl alaşımlarında ağırlık %15,9 ve %20–30). Bununla birlikte daha düşük sıcaklıklarda geçiş alümina oksitleri oluşacak ve termodinamik olarak kararlı alümina çok uzun süre maruz kalma durumundan sonra sürekli tabaka oluşturabilecektir (Natesan, 1998).



Şekil 1.1. Demir-alüminyum faz diyagramı (Metals Handbook 8th ed.).

Demir alüminatlar atomca %25 –50 Al bileşiminde hacim merkezli kübik düzenli kristal yapıdadır (Şekil 1.1). Fe_3Al alaşımları 540 °C'ye kadar düzenli DO_3 yapısında, 540–760 °C arasında B2 yapısında bulunur. 760 °C' nin üzerinde düzensiz yapıya sahiptir. DO_3 -B2 dönüşüm sıcaklığı at. %25 Al' nin üzerindeki alüminyum bileşimlerinde Al artışı ile düşer ve B2 düzenlenme sıcaklığı yükselir. B2 yapısı sadece at. %36 Al' nin üzerindeki alüminyum bileşimlerinde kararludur ve tek faz bölgesi at % 50 Al' ye kadar uzanır (Liu, et al,).

Fe-Al-Zr üçlü faz diyagramının 800°C' deki kesiti Şekil 1.2' de verilmiştir. Deneylerimizde kullanılan alaşımlar demirce zengin köşe olan Fe(Al)-Zr(Fe,Al)₂ bölgesinden seçilmiştir. Çalışmamızın amacı son zamanlarda geliştirilmeye çalışılan ve yüksek sıcaklıklarda yüksek akma değerleri veren FeAl fazı yanı sıra Zr(Fe,Al)₂ fazı da içeren alaşımların ve Cr ile Y elementlerinin etkilerini yüksek sıcaklıklardaki saf oksijen atmosferinde incelemektir.



Şekil 1.2. 800°C' de eş sıcaklık Fe-Zr-Al faz diyagramı kesiti (Wasilkowska, et al., 2004).

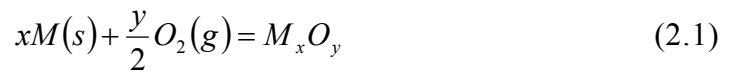
2.METAL VE ALAŞIMLARIN OKSİTLENMESİ

Metal ve alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyonu metal tüketen bir süreçtir. Oksit oluşumunun hızı ortamdaki reaktif gazın kısmi basıncına ve tepkime sıcaklığına bağlıdır (Xu, 2002).

2.1. Metallerin Oksitlenmesi

2.1.1. Termodinamik bakış

Bir M metali yüksek sıcaklıklarda O_2 gibi bir oksitleyiciye maruz kalınca, metal oksit aşağıdaki tepkime ile oluşacaktır:



Termodinamiğin ikinci yasasına göre bu tepkimenin itici gücü şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}}{a_M^x P_{O_2}^{\frac{y}{2}}} \right) \quad (2.2)$$

Burada ΔG Gibbs serbest enerji değişimi ve ΔG^0 standart serbest oluşum enerjisidir. R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, $a_{M_xO_y}$ metal oksidin, a_M 'de metalin aktivite ve P_{O_2} oksijenin kısmi basıncıdır. $\Delta G < 0$ olduğunda tepkimenin kendi kendine olması beklenir.

M ve M_xO_y ' nin aktiviteleri birçok oksitlenme tepkimesinde 1 olarak alınabilir ve denklem (2.2) denge halinde ($\Delta G = 0$) oksidin parçalanma kısmi basıncını ifade etmek için kullanılabilir:

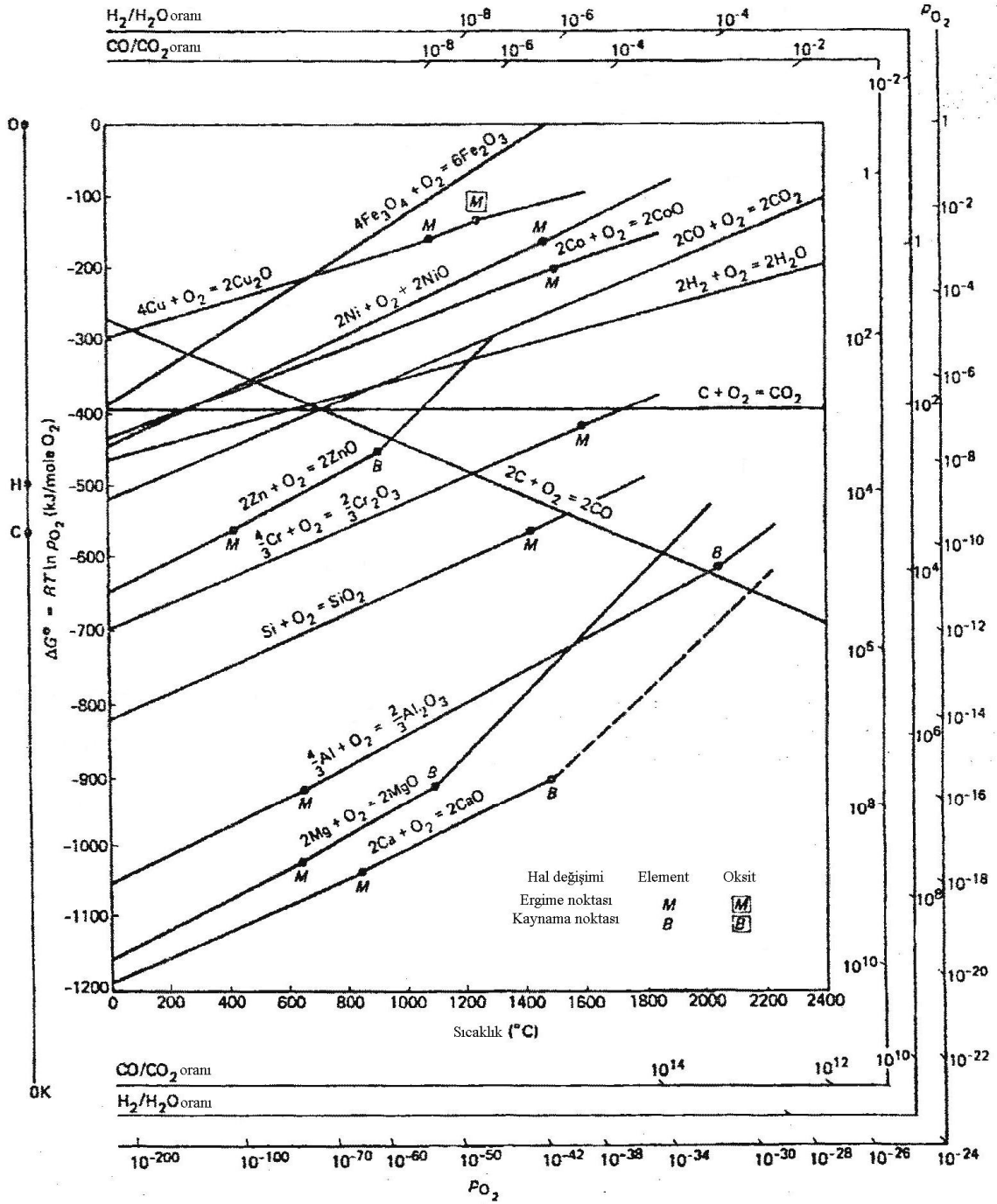
$$P_{O_2} = \exp\left(\frac{2\Delta G^0}{yRT}\right) \quad (2.3)$$

Eğer ortamdaki oksitleyici kısmi basıncı, oksidin parçalanma kısmi basıncından daha yüksekse M metali oksitlenecektir. Ellingham diyagramında (Şekil 2.1) düz çizgiler seçilmiş oksitlerin standart serbest oluşum enerjilerini sıcaklığın fonksiyonu olarak göstermek için çizilmiştir. Diyagramda tepkime çizgisi daha aşağıda olan oksit daha kararlıdır. Örneğin, Cr_2O_3 , Al_2O_3 ' den daha kararsızdır ama Fe_2O_3 ' den daha kararlıdır.

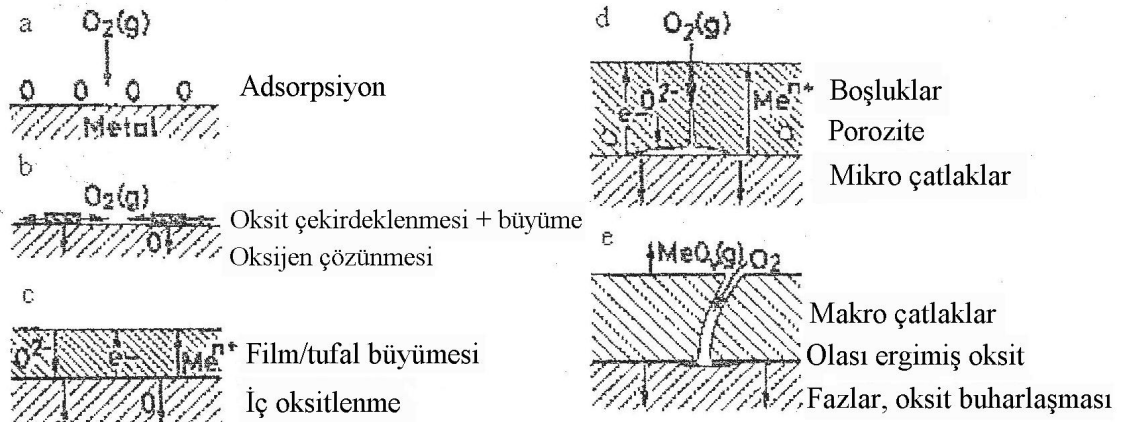
2.1.2. Tufal oluşumunun kinetiği ve mekanizması

2.1.2.1. Parabolik Yasa

O_2 gibi bir oksitleyiciye maruz kalan bir M metalinin tufal oluşum süreci; metal üzerine oksijen adsorpsiyonu, O_2 ' nin atomik hale geçmesi ve bir oksidin M_xO_y oluşması gibi çeşitli aşamalar içerir. İlk oksit çekirdekçisi metal yüzeyinde belirli yerlerde oluşacaktır. Bu süreç Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Reaktantlar gözenek veya çatlak gibi fiziksel süreksizlikler içermeyen tufal ile metalden ayrıldığı zaman, reaktantların biri ya da her ikisinin latis ve tane sınırı boyunca yayılımı daha fazla reaksiyon görülmesini destekleyecektir. Kimyasal ve elektriksel potansiyel gradyanlarının her ikisi de katı hal yayılımının itici gücünü sağlar.



Şekil 2.1. Ellingham diyagramı-Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak seçilen oksitlerin standart Gibbs serbest enerji dönüşümleri (Xu, 2002).

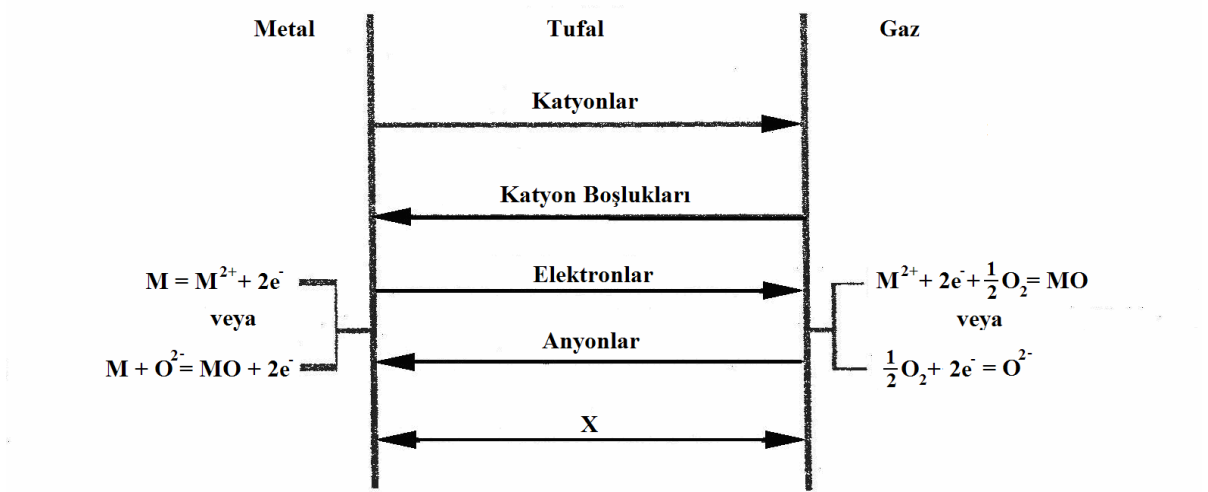


Şekil 2.2. Ana olgunun şematik diyagramı ve tek oksitleyici ile örneğin oksijen gibi, metalin tepkimesinin yer aldığı kısmi süreçler (Xu, 2002).

Eğer gelişen oksit tabakası boyunca iyonik taşınım oksitlenme hızını kontrol ediyorsa ve bütün yüzeylerde termodinamik denge sağlanmışsa, dışarıya doğru katyon akısı, buna ters yönde, içeriye doğru katyon boşluğu akısına eşittir. Şekil 2.3 yayılım kontrollü oksitlenme için basitleştirilmiş bir modeli gösterir. İlk yaklaşıma göre:

$$j_{M^{+2}} = -j_{V_M} = D_{V_M} \left(\frac{C_{V_M}'' - C_{V_M}'}{X} \right) \quad (2.4)$$

Burada X , oksidin kalınlığı, D_{V_M} katyon boşlukları için yayılım katsayısı C_{V_M}'' ve C_{V_M}' sırasıyla tufal-gaz ve tufal-metal ara yüzeylerindeki boşluk derişimleridir.



Şekil 2.3. Yayınım kontrollü oksidasyonun basitleştirilmiş modeli (Xu, 2002).

Her bir ara yüzeyde termodinamik dengeye ulaşıldığında $C_{V_M}'' - C_{V_M}'$ sabit olur ve böylece denklem (2.4) Aşağıdaki eşitliği elde etmek için kullanılabilir:

$$\frac{dX}{dt} = VJ_{V_M} = VD_{V_M} \frac{C_{V_M}'' - C_{V_M}'}{X} \quad (2.5)$$

Burada V birim akı başına oluşan oksidin hacmini ve t de zamanı gösterir. $k' = VD_{V_M} (C_{V_M}'' - C_{V_M}')$ olarak tanımlanırsa aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k'}{X} \quad (2.6)$$

Denklemin integrali alınır:

$$X^2 = k_p' t + C \quad (2.7)$$

Burada k_p' parabolik hız sabiti (yani $k_p' = 2k \text{ cm}^2 \cdot \text{sn}^{-1}$ birimleri ile) ve C bir sabittir.

Denklem (2.7) kütle kazanımı açısından da ifade edilebilir:

$$(\Delta W / A)^2 = k_p t + C \quad (2.8)$$

Burada $\Delta W/A$ birim alan başına oksitlenme ağırlık kazanımı ve k_p de $\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{sn}^{-1}$ birimi ile ifade edilen parabolik hız sabitidir. Oksit boyunca reaktantın yayınıminin hızı kontrol eden basamak olduğu durumlarda yukarıdaki eşitliğe başvurulur. 1000 °C ve 1 atm'de demirin oksitlenmesi için parabolik hız sabiti $4,8 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \text{cm}^{-4} \text{sn}^{-1}$ 'dir.

Düşük sıcaklıklarda hava veya oksijen ortamında demirin oksitlenmesi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Yaklaşık olarak 673K'in altında demirin oksitlenmesi için farklı kinetik teoriler öne sürülmüştür, burada iki aşamalı oksitlenme olduğu termogravimetri ile gözlemlenmiştir. İlk basamağı tanımlamak için logaritmik, çifte-logaritmik ve parabolik gibi birçok hız yasası kullanılmıştır. Bununla birlikte, ikinci basamaktaki oksitlenme tam olarak anlaşılammıştır. Demirin oksitlenme hızının oksijen kısmi basıncı ve ısıl işlem gibi birçok faktör tarafından etkilendiği de bulunmuştur. 673K'in hemen altında demirin yavaş oksitlenmesi için Sakai ve arkadaşları, havada 523 ve 673K arasında demirin oksitlenmesinin ikinci basamağını oluşan tufalin kalınlığını ölçerek çalışmak için Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), Rutherford geri saçınım spektrometresini kullanmışlardır. 673K'de tek aşamalı oksitlenme görülürken 648K'in altında iki aşamalı oksitlenme görülmüştür. Bir saat oksitlenme sonunda 648K'de oluşan tufalin kalınlığı 673K'de oluşan tufalin kalınlığından daha fazladır. Bu durum 673K'de tepkimenin hemen başında hematit ve magnetitin eş zamanlı büyümesi ile açıklanmıştır. 648K'in altında hematit magnetitin yüzeyini

kaplayana kadar magnetit ilk aşamada hızla büyür. Magnetitin 648K'de büyümesi magnetit ve hematitin eş zamanlı büyümesinden daha hızlıdır çünkü yoğun hematitin oluşması toplam oksitlenme hızını yavaşlatmıştır.

Bakırın yüksek sıcaklık oksitlenmesi iyi çalışılmış bir konudur. Bakırın yüksek sıcaklık oksitlenme kinetiği paraboliktir ve ortamdaki kısmi oksijen basıncına ve sıcaklığa bağlıdır. Oksit tabakası Cu_2O veya $\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ ' dan oluşur. CuO ' daki yayılım Cu_2O ' daki yayımdan daha yavaş olduğundan Cu_2O iki tabakalı tufalin ana kısmıdır.

Parabolik hız sabitinin hesaplanmasını sağlayan oksitlenme teorisi ilk olarak Wagner tarafından geliştirilmiştir. k_r için aşağıdaki denklem doğrudan oksidin hata özellikleri ile ilgilidir:

$$k_r = \frac{1}{2} \int_{P_{O_2}''}^{P_{O_2}' } \frac{Z_c}{Z_a} (D_M + D_O) d \ln P_{O_2} \quad (2.9)$$

Burada k_r oransal parabolik hız sabiti ($\text{cm}^2\text{sn}^{-1}$), Z_c ve Z_a katyon ve anyon yükleri, D_M ve D_O metal ve oksijenin öz yayılım katsayıları ($\text{cm}^2\text{sn}^{-1}$) P_{O_2}'' ve P_{O_2}' dış ve içte ölçülen tufal yüzeyleridir. k_r ve k_p arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilir:

$$k_r = \frac{1}{2} \left[\frac{VZ_x}{M_x} \right]^2 k_p \quad (2.10)$$

Burada V tufalin eşdeğer hacmi, Z_x X' in değerliği ve M_x de oksijen ve sülfür v.b gibi metal olmayan X' in bağıl atomik kütlesi.

Wagner'in teorisi aşağıdaki varsayımlara dayanır:

- Oksit tabakası iyi yapışmış ve sıkıdır;

- Tabaka boyunca elektronların veya iyonların yayılımı hızı kontrol eden basamaktır;
- Metal-tufal ve tufal-gaz ara yüzeylerinde termodinamik denge sağlanmıştır;
- Oksit bileşimi stokiyo-metriden sadece ihmal edilebilir bir sapma gösterir;
- Tufalin kalınlığı boşluk şarj etkilerinin (elektriksel çift katman) görüldüğü uzaklıktan daha büyüktür;
- Tufal boyunca yerel olarak termodinamik denge sağlanmıştır.

Bu teori kobaltın oksitlenmesi ve demirin sülfürlenmesi için ölçülen deneysel sonuçlarla kanıtlanmıştır.

2.1.2.2. Doğrusal hız yasası

Faz sınırı süreci tepkime için hız belirleyici basamak olduğu zaman metal oksitlenmesi doğrusal yasaya uyar.

$$X = k_1 t \quad (2.11)$$

Burada k_1 doğrusal hız sabitidir ve birimi cm sn^{-1} dir. Doğrusal hız yasası genellikle oksidasyonun, aktif olmayan veya inert gazla seyreltilmiş atmosferde ya da oluşan oksidin koruyucu olmadığı durumda gerçekleştirildiği zaman görülür. İlk durumda tufalde oksijen dağıtımı veya adsorpsiyon süreci çok yavaştır, bu nedenle hız belirleyici basamak tufal boyunca yayılım değil, oksijenin adsorpsiyonudur. İkinci durumda sınır tepkimesi, hızı belirleyen basamaktır. Burada herhangi bir kütle taşınımı hız sınırlayıcı basamak değildir.

2.2. Alaşımların oksitlenmesi

Alaşımların oksitlenmesi pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Saf metallerin oksitlenmesi için geliştirilmiş tufal büyüme tanımının büyük bir kısmının alaşımların oksitlenmesi için de kullanılabil-diği gösterilmiştir fakat alaşımların oksitlenmesi daha karmaşıktır. Alaşım elementleri:

- Oksit oluşumunun farklı serbest enerjileri nedeniyle oksijen için farklı ilgiye sahip olabilirler;
- İekli veya daha çok bileşenli oksitlerin oluşmasına neden olabilirler;
- Alaşımda farklı yayınabilirliğe ve oksit fazlarında farklı katyon hareketliliklerine sahip olabilirler;
- Bir veya daha fazla alaşım elementinin oksitlerinin yüzey-altı okelmesine neden olabilirler (i oksitlenme).

2.2.1. Dış oksit oluşumu

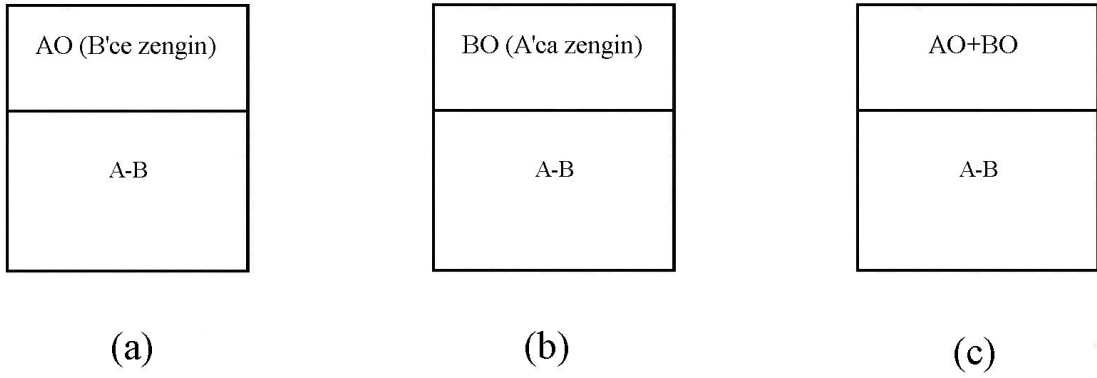
İekli alaşımlarda tufal oluşumunun çeşitli olası morfolojileri Bastow ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Alaşım bileşimlerinin etkisi ve bileşimlerin tepkime mekanizmaları ile birlikte dış tufalin mikro yapısı da incelenmiştir.

İekli bir AB alaşımının (B znen ve A'dan daha az asal) yüksek sıcaklıkta oksitleyici bir ortama maruz kaldığı varsayılırsa, alaşımın farklı özelliklerde tufal oluşturması mümkündür (şekil 2.4):

- Alaşım yüzeyinde tamamen AO tufali ile alaşımdaki A derişiminin azalmasından kaynaklanan ara yüzeyde B zenginleşmesi;
- B elementi derişimi yeterince yüksek olduğunda alaşım yüzeyinde düzenli BO tufali
- Aşağıdaki tepkimenin oluşması ile AO ve BO içeren tufal



Ayrıca elementlerin özelliğine ve çözünürlüğüne bağlı olarak, A_xB_yO üçlü bileşiği, (A,B)O katı çözeltisi, iç ve dış oksitler de oluşabilir.



Şekil 2.4. AB ikili alaşımında (B daha az asal element) dış tufal oluşumunun şematik diyagramı (Xu, 2002).

2.2.2. Alaşım elementlerinin etkisi

Krom, nikel ve molibden gibi elementler, dayanım tokluk ve korozyon direncinin özel gereksinimlerine ulaşmak için çeşitli bileşimlerde alaşımlı çeliklere eklenirler. Birkaç elementin çeliğin tufal oluşturmasına olan etkisi incelenmiştir:

Karbon: Karbon çeliklerdeki en yaygın elementtir ve oksitlenme üzerindeki etkisi çok iyi incelenmiştir. Karbon, CO gazı oluşturmak için, tufal/alaşım ara yüzeyinde demir oksitle tepkimeye girer. Demir veya oksijen iyonlarının taşınmasını engelleyip engellemediğine göre, tepkime hızını yavaşlatabilir ya da yavaşlatmaz. Düşük saflıktaki argon atmosferi altında (100 ppm oksijen içeren) 760°C de Fe-%3,4C alaşımında oluşan oksit yumrularının kökeni Merchant tarafından çalışılmıştır. Oksit yumrularının oksidasyonun başlangıç aşamalarında, grafit inklüzyonları tarafından oluşturulan boşlukların içinde ve etrafında olduğu

bulunmuştur. İleriki oksitlenmede yeni yumrular boşlukların üzerinde görülürken, eskiler boşlukların enine veya boyuna doğru büyümüşlerdir. Sonuç olarak boşluklar tamamen tufal ile kaplanmıştır. Daha sonra numune yüzeyindeki oksitlenme yumrular birbirleri ile bağlantılı olana kadar devam etmiştir. Fe-C temelli alaşımlarda oksit yumrularının çekirdeklenmesinin, grafit tarafından oluşturulan boşlukların kenarına yakın gerilim birikmesinden kaynaklandığına inanılırdı. Fe-C temelli alaşımların oksidasyon kinetiğinin, başlangıç aşamasında karbonun ve demirin oksidasyonunun bir birleşimi olduğu bulunmuştur. Karbonun oksitlenmesi karbon içeriği ile artsa da grafit yapısı da karbonun oksitlenmesinde etilidir. Eğer grafit oksijenle doğrudan temas ederse oksitlenme kolayca gerçekleşir, bununla birlikte karbon metalik matriste çözüldüğü zaman daha yavaş oksitlenme hızları görülmüştür.

Krom: Krom sertleşebilirliği ve çekme dayanımını artırır. Cr_2O_3 demir oksitlere göre daha fazla termodinamik kararlılığa sahip olduğu için ağırlıkça % 1,25'den daha yüksek oranlarda eklendiği zaman çeliğin oksitlenme hızını düşürebilir. Çelikteki krom içeriği yeterince yüksek olduğu zaman $570^\circ C$ 'nin üzerinde vüstit (FeO) oluşumu engellenebilir. Oksitlenme hızının düşmesinin nedeninin ana metalin yanında Fe-Cr spinelin ($FeCr_2O_4$) oluşması ve gelişmesi sonucu olduğu kabul edilir.

Alüminyum: Demire alüminyum eklenmesinin düzenli bir alümina tabakasından dolayı oksidasyon direncinde önemli bir artışa neden olduğu çok iyi bilinmektedir. Bu tabakaların yapısının farklı çelik alüminyum seviyeleri, sıcaklık ve oksitleyici aktivitesinde farklı olduğu görülmüştür.

Nikel: Nikel demirden daha kararludur ve demir oksit tufalinin önünde çeliğin içine itilir. Nikelin çelik içerisinde yayılım hızı yavaş olduğu için çelik/oksit ara yüzeyinde birikme eğilimi gösterir. Özel bir ortam için (örneğin, sıcaklık, zaman ve nikel içeriği) alaşım yüzeyinde kritik nikel seviyesine ulaşıldığında FeO oluşumu termodinamik olarak elverişsiz hale gelir ve temel oksit Fe_3O_4 olur. Sonuç olarak oksitlenme hızı azalır. Demirin dışarıya doğru düşük

yayınım hızının FeO tabakasının büyümesini sağlayamadığı ve böylece demir oksitlenmesinin Fe₃O₄ şeklinde oluştuğu düşünülmektedir.

2.2.3. İç oksitlenme

Oksijen bir alaşıma ve bir veya daha fazla alaşım elementinin neden olduğu oksitlerin alt yüzey çökeltilerine yayınırsa iç oksidasyonun oluştuğu söylenir. İç oksidasyon Wagner, Swisher ve Rapp tarafından yeniden incelenmiştir. Aşağıdaki ölçütler iç oksitlenmenin oluşabilmesi için gerekli koşulları önermektedir:

- Çözünen metal oksidin oluşumunun (bir mol O₂ için) standart serbest enerji değişimi ana metalden daha negatif olmalıdır;
- Çözünen metal oksitlerin oluşumunda ΔG negatif olmalıdır, ana metalde oksitleyici çözünürlüğü ve yayıncılırlığı, tepkimenin önünde gerekli oksitleyici aktivitesini sağlayacak kadar yeterli olmalıdır;
- Alaşımın çözelti derişimi iç oksitlenmeden dış oksitlenmeye geçişi sağlayacak derişimden daha düşük olmalıdır;
- Oksitlenmenin başlangıcında, hiçbir yüzey tabakası oksijenin ana alaşımda çözünmesini engellememelidir.

İç oksitlenme tepkimesi oksitleyicinin metalin dış yüzeyine veya alaşım-tufal arayüzeyine (eğer dış tufal varsa) adsorpsiyonu ile başlatılır. Daha sonra oksitleyici metal matriksten içeriye doğru yayınır ve çözünmüş alaşım elementiyle oksit çökeltilerini oluşturmak için tepkimeye girer.

İçeriye oksijen ve dışarıya reaktif alaşım elementinin yayınımasının bir sonucu olarak oksidin önü içeriye doğru hareket edecektir. Hızı kontrol eden basamak oksijenin alaşımın içerisine yayınmasıdır ve bu nedenle iç oksitlenme kinetiği paraboliktir.

Çözünenin dışarıya, alaşım yüzeyine doğru akışı, oksitleyici ile tepkimeye girmeye ve kararlı bir oksit tabakası oluşturmaya yeterli ise iç oksitlenmeden dış oksitlenmeye geçiş görülür. Bu dış oksidasyona geçiş kararlı ve koruyucu bir oksit tabakası oluşturacak ve böylece metal matriksin oksitlenmesini önleyecek kadar yüksek derişimli bir çözünen (Al, Cr veya Si gibi) sahip Fe ve Ni esaslı alaşımlar için ana prensiptir. Yukarıdaki süreç seçici oksitlenme olarak bilinir. Dış veya iç oksitlenmenin oluşumu, hem içeriye yayılan oksijenin hem de dışarıya yayılan çözünenin bir fonksiyonu olduğu için dış tufal oluşumu, tane sınırları ve dislokasyon çekirdekleri boyunca çözünenin dışarıya yayılımının arttırılmasıyla veya oksijen akışının azaltılmasıyla arttırılabilir.

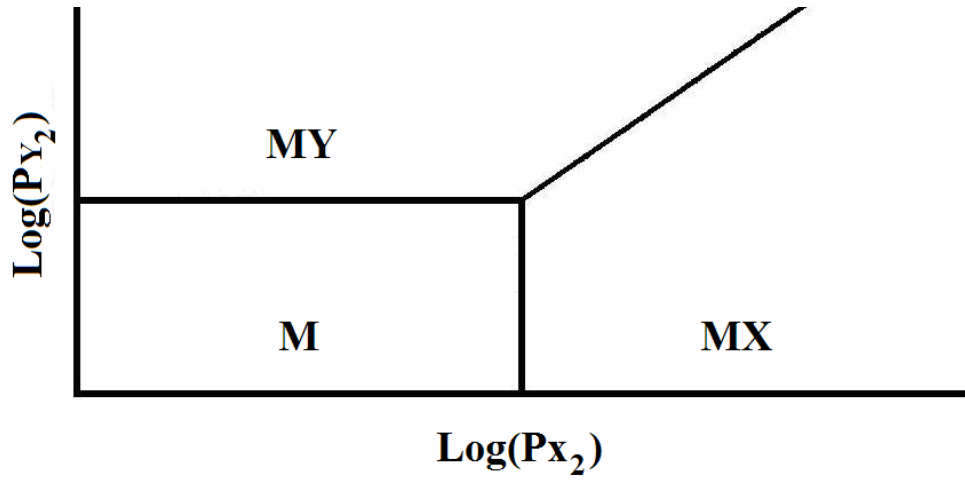
Dış tufal oluşumunun bir sonucu olarak, iç oksitlenme bölgesinin kalınlığı dış kabuk olmadan ki haline göre daha az olabilir. İç oksitlenme genellikle istenmez ancak her zaman değil. Yüzey tufalinin alt-tufal ile alaşıma daha sıkı geçmesi ve böylece kavlamaya karşı duyarlılığının azaltılarak yüzey tufalinin daha koruyucu olması beklenebilir.

2.3. Karışık gazlarda oksitlenme

Çoklu oksitleyici ortamında, alaşımlar karışık bir birincil oksitleyici faz oluşturabilir ve farklı bir ürün oluşturmak için ikinci bir oksitleyiciyle bile tepkimeye girebilirler. İkinci oksitleyicinin oksitlenme sürecinde etkisi aşağıdaki gibi açıklanabilir:

- İkinci oksitleyici tufal alaşım ara yüzeyi boyunca yayınabilir ve alaşımda iç çökeltiler oluşturabilir;
- İkinci oksitleyici oksit tane sınırlarına çökerek tufal taşınma özelliklerini de değiştirebilir ve;
- İkinci oksitleyici kendi tepkime ürünlerini oluşturmak için oksit latisine girebilir, katyon taşınımı için kısa devre yolu gibi davranarak tufalin taşınma özelliklerini değiştirebilir.

Alaşım yüzeyinde oluşan oksitlenme ürünü veya ürünleri, dengedeki olası fazların kararlı bölgelerini ortamdaki gaz karışımıyla gösteren bir denge diyagramı kullanılarak anlaşılabilir. Şekil 2.5 M metalinin iki oksitleyicili X_2+Y_2 ortamında şematik denge diyagramını göstermektedir.



Şekil 2.5. M metalinin iki oksitleyicili X_2+Y_2 ortamında varsayılan termodinamik denge diyagramı (Xu, 2002).

Bu diyagramda MX ve MY korozyon ürünleridir. MX ve MY faz alanları arasındaki sınır aşağıdaki yer değiştirme türü tepkimeye karşılık gelir.



M, MX ve MY' nin katı fazlarında birim aktivite varsayılırsa farklı faz sınırlarındaki oksitleyici gazların aktivite/kısmi basınç oranı aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$a_x = P_{x_2}^{\frac{1}{2}} = \exp\left(\frac{\Delta G_{MX}^0}{RT}\right) \quad (2.14)$$

$$a_y = P_{y_2}^{\frac{1}{2}} = \exp\left(\frac{\Delta G_{MY}^0}{RT}\right) \quad (2.15)$$

$$\frac{a_y}{a_x} = \left[\frac{P_{y_2}}{P_{x_2}}\right]^{\frac{1}{2}} = \exp\left(\frac{\Delta G_{MY} - \Delta G_{MX}}{RT}\right) \quad (2.16)$$

Yukarıdaki denge diyagramları sadece bir başlangıç noktasında veya olası ürünleri tahmin etmede bir rehber olarak kullanılabilir. Pratikte termodinamik özelliklere ek olarak, tepkime kinetiği de tepkime sürecini ve böylece tufal ürünlerini etkileyebilir (Xu, 2002).

3. AĞIRLIK-KAZANIM EĞRİLERİNİN BÖLGESEL ANALİZİNDEN PARABOLİK HIZ SABİTİNİN BELİRLENMESİ

Herhangi bir malzemenin yüksek sıcaklık oksitlenmesinin veya korozyonunun çalışılmasında önemli bir adım, o malzemenin genel oksidasyon kinetiğinin belirlenmesidir. Oksitlenme kinetiği, genellikle reaktif elementlerin dış oksit kabuğu boyunca ve/veya altındaki metal ya da alaşımdaki difüzyonu ile kontrol edilir. Difüzyon kontrollü oksitlenme kinetiği, genellikle parabolik bir hız sabiti, k_p ile tanımlanan parabolik kinetiğe neden olur. Bununla birlikte, anlık k_p 'nin ve zamanla değişiminin tanımlanması, tam parabolik büyüme kinetiği ve deneysel gözlem arasında görülen açık tutarsızlığın açıklanması amacıyla pek çok yazar tarafından incelenmiştir (Monceau and Bernard, 1998). Bu tutarsızlıklar genellikle tufal oluşma kinetiğini etkileyebilecek birçok faktör için kısa süreli maruz kalma durumunda gözlemlenir. Bu faktörlerden bazıları, tufal bileşimi ya da oksit tane boyutunun bir fonksiyonu olarak tufaldaki difüzyon sabitlerinin değişimi gibi, tufal büyümesi ile uyumlu değildir, fakat ısıtma süreci, yüzey hazırlanması ve numunenin işlenmesinin tufal büyümesinin ilk aşamasında önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Örneğin bu faktörler, alaşımların oksitlenmesinde en kararlı oksidin (örneğin, alüminanın yarı kararlı halinin kararlı α -alüminaya dönüşümü veya oksit tabakasının altında alaşım bileşiminin değişimi) sürekli tufalinin kararlı halde büyümesinden önce geçici aşama görülen alaşımların oksitlenmesinde büyük öneme sahiptir. Ayrıca, gaz-tufal ve/veya tufal-alaşım ara yüzeylerindeki kütle ya da boşluk transferi ile ilgili ara yüzey tepkime basamakları, en azından kısmi olarak, tufal büyümesinin kontrolüne katkıda bulunabilir, böylece büyüme kinetiği en az iki hız sabiti, k_p ve k_l ile tanımlanır. Bu nedenle, ara yüzey tepkimelerinin rolünün ve doğrusal hız sabiti k_l 'nin ihmal edilmesi zamanla değişen açık bir parabolik sabitin, k_p (örneğin, ısıl ağırlık analiz, thermal gravimetric analysis TGA, verilerinin bazı bölgesel eğimi olarak tanımlanan) bulunmasını sağlar. Böylece, deneysel verilerin daha hassas analizine izin veren herhangi bir yöntem bu verilerin daha güvenilir bir şekilde yorumlanmasına yardımcı olabilir.

TGA uzun zaman aralıklarında sürekli ve daha hassas ölçümlere izin verir ve böylece oksitlenme kinetiğinin integral veya türev biçiminin hassas bir şekilde belirlenmesini sağlar. Ayrıca, bilgisayarların artan hesaplama ve depolama kapasiteleri, tekrar edilebilirlik, hassasiyet ve doğruluğa bağlı olarak ısı dengelerinin otomatik kayıt performansının geliştirilmesi avantajını sağlar. Günümüzde hızlı kişisel bilgisayarlar sürekli kütle kazanım kaydının hassas olarak sistematik analizinin yapılmasına izin verir (Monceau and Bernard, 1998).

3.1. Tufal Kinetiğinin Analizi

3.1.1. Metal ve Alaşım Oksitlenmesi için Hız Eşitlikleri ve Kinetik Yasalar

Tammann, Pilling ve Bedworth'un klasik çalışmalarından beri metal ve alaşımların termogravimetriden belirlenen oksitlenme kinetiği genellikle parabolik bir yasa ile tanımlanır.

$$\Delta m^2 = k_p t \quad (3.1)$$

Burada Δm , t zamanında birim alanda oluşan kütle kazanımı ve k_p parabolik hız sabitidir. Wagner'in metal oksitlenme teorisi bunun gibi parabolik kinetiğin hacim veya latis difüzyonu ile tufal büyümesinin kontrolünden kaynaklandığını gösterir, böylece k_p tufal boyunca katyon veya anyonların difüzyon katsayıları ile ilişkilidir. Ancak, bu parabolik yasa sadece sınırlı sayıda saf metallerin yüksek sıcaklıklardaki oksitlenme kinetiğinde tatmin edici bir şekilde uygulanabilir. Sapmalar genellikle saf metallerin (örneğin saf nikel) veya alaşımların oksitlenmesinde, özellikle orta seviyedeki sıcaklıklarda, örneğin $0,5 T_m(K)$ 'den daha düşük sıcaklıklarda (burada T_m büyüyen oksidin ergime sıcaklığıdır) görülür ve literatürde belirtilir.

Tufal büyüme mekanizmalarındaki herhangi bir değişimden bağımsız olarak (zamana ve/veya sıcaklığa bağlı olabilir) " $\Delta m^2 = k_p t$ " eşitliğinin kullanımında hız

denkleminin integrali alınırken başlangıç koşullarından kaynaklanan genel bir yanlış yorumlama vardır. Genel hız denkleminin integrali “ $t = 0$ ’da $\Delta m = 0$ ve sabit sıcaklık” başlangıç koşulları altında şu şekilde ifade edilir;

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_p}{2\Delta m} \quad (3.2)$$

Bu koşulların deneysel olarak sağlanması oldukça zordur. Örneğin, deney sıcaklığına ulaşıp bu sıcaklığın kararlı hale gelmesinden önce deney numuneleri ilk ısıtma sürecince oksitlenebilir. Numune ısıtılmasının oksitleyici veya indirgeyici bir atmosfer altında yapılması durumunda bile ki bu her zaman mümkün değildir, oksitleyici gazın verilmesi, sıcaklığın ve kütle değişiminin birkaç dakika boyunca etkilenmesine ve kütle-kazanım eğrisinin başlangıç noktasında sistematik bir hatanın oluşmasına neden olur.

Yukarıdaki denklem alaşımların oksitlenme kinetiği için de kullanılır. En çok karşılaşılan zorluk, daha az asal olan ve daha fazla koruyucu bileşenlerle (örneğin, kromat veya alümina oluşturan alaşımlar) daha asal olan bileşenlerin eş zamanlı olarak oksitlenmesinin görüldüğü geçici oksitlenme döneminin ortaya çıkmasıdır.

Geçici oksitlenme saf metallerin oksitlenmesinin ilk aşamasında da görülür. Bu durumda, başlangıçtaki yüksek tepkime hızları, yerel ısıl dengesizlikler (ısı yayımı), mikro yapısal dengesizliklere yol açan oksit tanelerinin hızlı çekirdeklenme kinetiği veya başlangıçtaki ince oksit tufali boyunca kimyasal potansiyeldeki yüksek gradyan ile ilgili olabilir. Bu nedenle, genellikle başlangıç koşulu $t=0$ da $\Delta m=0$ uygulanamaz. Parabolik olmayan kinetiğin geçici oksitlenme süresi için başlangıç koşulu $t=t_i$ de $\Delta m=\Delta m_i$ olabilir; bu koşul altında denklem (3.2)’nin integrali;

$$\Delta m^2 - \Delta m_i^2 = k_p(t - t_i) \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, $t > t_i$ deki oksit kabuğu büyümesinin, $t < t_i$ deki başlangıç kabuk büyümesininki ile aynı koruyucu özelliklere sahip olduğu kabul edilmiştir. Örneğin, denklem (3.3) NiAl’de alümina tufalinin büyüme kinetiğine uygulanırsa, daha az koruyucu yarı kararlı alümina ve bunun sonradan ortaya çıkan koruyucu α -alümina tufaline dönüştüğü görülür. Ancak, eğer başlangıçtaki oksit kabuğu koruyucu değil veya $t > t_i$ de büyüyen kararlı oksit kabuğundan çok daha az koruyucu ise, aşağıdaki hız denklemi

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_p}{2(\Delta m - \Delta m_i)} \quad (3.4)$$

“klasik” denklemden daha uygundur. Denklem (3.4)’de, Δm_i kararlı oksit kabuğunun parabolik büyümesi ile ilgili kinetik rejimin sağlanmasından önceki anlık kütle değişimidir.

Önceki denklemlerde, (3.2)’den (3.4)’e kadar, oksitlenme kinetiğinin yalnız tufalin içindeki difüzyonla kontrol edildiği varsayılmıştır, örneğin bir hipotez, tufalin içindeki reaktif türlerin difüzyonunun, genel oksitlenme sürecinde hız-sınırlayıcı basamak olduğunu ortaya koyar. Bununla birlikte, eğer bir oksit kabuğunun oluşması ve büyümesi ile ilgili seri tepkime basamaklarından biri, doğrusal bir ara yüzeysel basamak göz ardı edilemeyecek kadar yavaşsa reaksiyon süreci aşağıdaki hız denklemleri ile tanımlanır:

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{1}{(1/k_i) + (2\Delta m/k_p)} \quad (3.5)$$

veya

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{1}{(1/k_i) + [2(\Delta m - \Delta m_i)/k_p]} \quad (3.6)$$

Burada k_p ve k_l sırasıyla teorik difüzyon ve teorik reaksiyon basamakları için hız sabitleridir. Çizelge 3.1 'de listelenen kinetik yasalar ve hız denklemlerinden görüldüğü gibi, integrale göre, bu hız denklemleri geçici oksitlenme süresince oluşan tufalin karakterinin koruyucu veya koruyucu olmayan karakterine ve başlangıç koşullarına bağlı olan kinetik yasalara sebep olur.

Denklem (3.4) ve (3.6) özel olarak, genellikle daha az koruyucu oksit tabakasının büyümesi ile ilgili önceden oluşturulan bir başlangıç hızlı-oksitlenme rejimi görülen bir alaşımın seçici oksidasyonunun kinetiğini tanımlamaya uyarlanmıştır.

Burada, C katsayısının sabit olmadığı zaman aralığında bir k_p değerinin verilmesinin anlamsız olduğu dikkate alınmalıdır. Çizelge 3.1 'de verilen bütün hız denklemleri ve analitik çözümleri (Çizelge 3.1'in kinetik yasaları) k_p ve k_l ' nin sabit değerleri için geçerlidir; eğer k_p ve k_l ' nin zamanla değiştiği düşünülürse, hız denklemleri ve integrali farklı olurdu (Monceau and Bernard, 1998).

Çizelge 3.1. Metal veya alaşım oksitlenmesi için kinetik yasalar ve genel hız denklemleri (Monceau and Bernard, 1998).

Durum	Hız denklemi	Başlangıç koşulları	Kinetik yasa
1	$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_p}{2\Delta m}$	$t = t_i$ $\Delta m = \Delta m_i$ Aynı ilk oksit	$\Delta m^2 - \Delta m_i^2 = k_p(t - t_i)$
2	$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_p}{2(\Delta m - \Delta m_i)}$	$t = t_i$ $\Delta m = \Delta m_i$ Koruyucu olmayan ilk oksit	$(\Delta m - \Delta m_i)^2 = k_p(t - t_i)$
3	$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{1}{(1/k_l) + (2\Delta m/k_p)}$	$t = t_i$ $\Delta m = \Delta m_i$ Koruyucu ilk oksit	$t - t_i = \frac{\Delta m^2 - \Delta m_i^2}{k_p} + \frac{(\Delta m - \Delta m_i)}{k_l}$
4	$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{1}{(1/k_l) + [2(\Delta m - \Delta m_i)/k_p]}$	$t = t_i$ $\Delta m = \Delta m_i$ Koruyucu olmayan oksit	$t - t_i = \frac{(\Delta m - \Delta m_i)^2}{k_p} + \frac{(\Delta m - \Delta m_i)}{k_l}$

3.1.2. Görünen ve Gerçek Parabolik Hız Sabitleri

Herhangi bir termogravimetrik verinin “ $\Delta m^2=k_p t$ ” denkleminde uyarlanması, görünen anlık parabolik hız sabiti k_p^{app} ’nin denklem (3.2)’den (3.6)’ya kadar olan denklemlerdeki teorik parabolik hız sabiti k_p ’nin yerini almasına sebep olur (teorik k_p ’nin belirlenmesi daha sonra açıklanmıştır). Verilen bir t zamanında k_p^{app} , $(\Delta m^2, t)$ eğrisinin eğimi olarak düşünülebilir, yani $2\Delta m(d\Delta m/dt)$ ’nin değeri, bazen parabolik hız sabitinin zaman değerlendirmesini tanımlamak için yorumlanabilir. Çizelge 3.2’de k_p^{app} ve k_p ’nin arasındaki oranın ifadesiyle gösterildiği gibi, görünen hız sabiti k_p^{app} gerçek hız sabiti k_p ’den oldukça farklı olabilir.

Çizelge 3. 2. Oksidasyon sürecindeki durumlar için (bkz. Çizelge 3.1) k_p ’nin k_p^{app} ’ye oranı (Monceau and Bernard, 1998).

Durum	Hız Denklemi	k_p / k_p^{app}
1	$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_p}{2\Delta m}$	$\frac{k_p}{k_p^{app}} = 1$
2	$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_p}{2(\Delta m - \Delta m_i)}$	$\frac{k_p}{k_p^{app}} = 1 - \frac{\Delta m_i}{\Delta m}$
3	$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{1}{(1/k_l) + (2\Delta m/k_p)}$	$\frac{k_p}{k_p^{app}} = 1 + \frac{k_p}{2\Delta m k_l}$
4	$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{1}{(1/k_l) + [2(\Delta m - \Delta m_i)/k_p]}$	$\frac{k_p}{k_p^{app}} = 1 + \frac{k_p}{2\Delta m k_l} - \frac{\Delta m_i}{\Delta m}$

Ayrıca, k_p^{app} ’nin zamanla değişimi oksit kabuğunun özelliklerinde bir değişimi içermek zorunda değildir, fakat sadece kısa bir geçici-oksitleme süresi ve/veya

yavaş tepkime basamaklarının görülmesi ile açıklanabilir. Bu zaman değişimi çoğunlukla geçici kütle kazanımı Δm_i ' nin büyüklüğüne ve lineer hız sabiti k_1 ' ye bağlıdır.

Bundan dolayı, termogravimetrik verinin analizi k_p^{app} ' nin belirlenmesi yerine, oksitlenme mekanizmalarındaki difüzyon süreciyle tam anlamıyla ilişkili tek parametre olan teorik hız sabiti k_p ' nin hassas bir şekilde belirlenmesini sağlamalıdır. Daha sonra, eğer uzun bir zaman aralığında k_p ' nin zamanla değişimi gözlenirse, o zaman bu hız sabitinin değişiminin oksitlenme gidişatı sırasında büyüme mekanizmalarında veya difüzyon sabitinde meydana gelen bir değişimle ilişkilendirilmesi için verinin daha detaylı bir analizi gerekli olabilir (Monceau and Bernard, 1998).

3.2. Deneysel Verinin Analizi ve Ayarlama İşlemi

Çizelge 3.1'de verilen kinetik yasalardan görüldüğü gibi, zamana karşı kütle kazanımı değişimi görülen bütün kinetik uygulamalar bir parabole uydurulabilir;

$$t = A + B\Delta m + C\Delta m^2 \quad (3.7)$$

Çizelge 3.3 böyle bir uyarlamadan elde edilen A, B ve C sabitlerinden hangi kinetik parametrelerin bulunabileceğini gösterir. En önemli özellik, ikinci derece sabit C, daima “teorik” parabolik hız sabitinin tersidir. Deneysel verilerin tam bir parabole uydurulması, k_p 'nin etkili oksitlenme mekanizmalarından ve/veya geçici oksitlenmenin görülmesinden bağımsız bir biçimde doğru olarak belirlenmesine izin verir. Ayrıca k_p , hız yasasının integralini almak için başlangıç koşulunu belirleyen Δm_i ve t_i ' nin değerlerine bağlı değildir. Tersine, A ve B katsayıları bazı özel durumlar için k_1 ' nin ve geçici sürenin karakteristik öğeleri olan Δm_i ve t_i ' nin belirlenmesine izin verir. Geçici bir süre boyunca bir reaksiyon basamağı ve difüzyonun ortaklaşa kontrol ettiği en genel durumda, k_1 , Δm_i , ve t_i belirlenemez. Bununla birlikte, denklem (3.7)'ye uyarlamada olduğu gibi, geçici aşama ve ara

yüzey reaksiyonunu gibi dikkate alınan bütün durumları kapsadığı için, deneysel verilerin “ $\Delta m^2 = k_p t$ ” denklemi yerine denklem (3.7)’ye uydurulması her zaman daha iyi olabilir.

Çizelge 3.3. Kinetik parametreler (k_p , k_l) ve parabolik sabitler (A, B, C) arasındaki bağıntılar (Monceau and Bernard, 1998).

Durum	Kinetik Yasa	A	B	C
1	$\frac{\Delta m^2 - \Delta m_i^2}{k_p} = t - t_i$	$t_i - \frac{\Delta m_i^2}{k_p}$	0	$\frac{1}{k_p}$
2	$\frac{(\Delta m - \Delta m_i)^2}{k_p} = t - t_i$	$t_i + \frac{\Delta m_i^2}{k_p}$	$-\frac{2\Delta m_i}{k_p}$	$\frac{1}{k_p}$
3	$t - t_i = \frac{\Delta m^2 - \Delta m_i^2}{k_p} + \frac{(\Delta m - \Delta m_i)}{k_l}$	$t_i - \frac{\Delta m_i}{k_l} - \frac{\Delta m_i^2}{k_p}$	$\frac{1}{k_l}$	$\frac{1}{k_p}$
4	$t - t_i = \frac{(\Delta m - \Delta m_i)^2}{k_p} + \frac{(\Delta m - \Delta m_i)}{k_l}$	$t_i - \frac{\Delta m_i}{k_l} + \frac{\Delta m_i^2}{k_p}$	$\frac{1}{k_l} + \frac{2\Delta m_i}{k_p}$	$\frac{1}{k_p}$

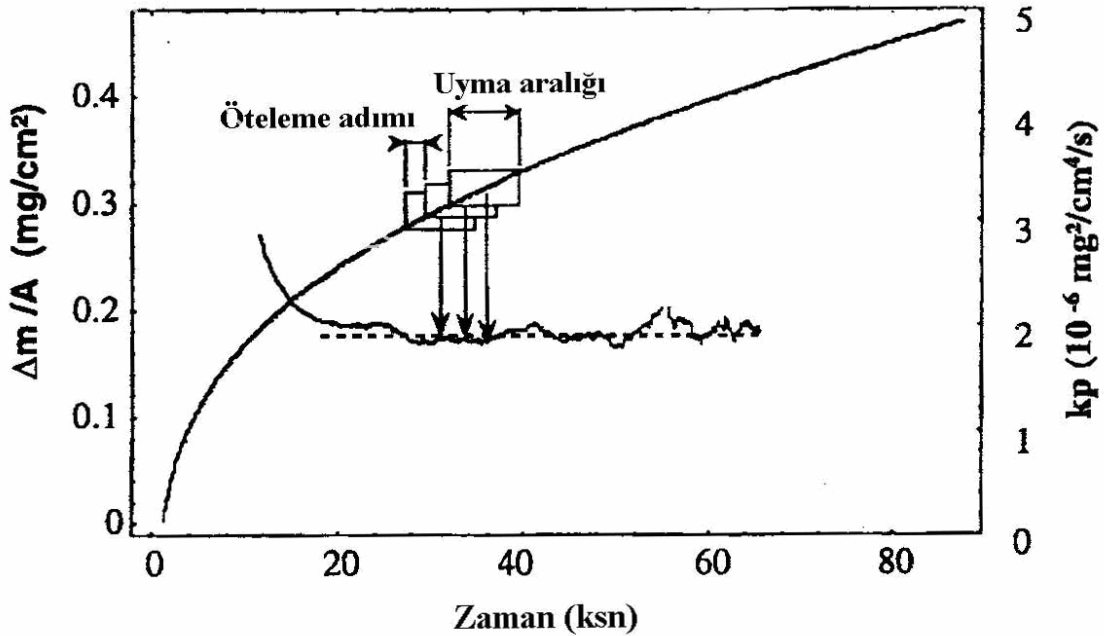
Deneysel verinin genel bir parabole uydurulması, bütün deney verilerine veya sadece bir aralığa karşılık gelen verilere uygulanabilir. Böyle bölgesel bir hesaplama kullanılırken parabolik hız sabitindeki değişim zamanın bir fonksiyonu olarak bulunabilir. Bu nedenle kısa bir zaman aralığı için, en küçük kareler yöntemi ile elde edilen verilerin (Δm , t) bir parabole uydurulmasıyla parabolik hız sabitinin hesaplanmasını sağlayan sayısal bir yöntem geliştirilmiştir. Bu bölgesel uydurma incelenen zaman aralığı için parabolik hız sabitinin belirlenmesine olanak tanır. Zaman aralığı hesaplamasının bütün test süresini kapsayacak şekilde tekrarlanması, zamanın fonksiyonu olarak parabolik hız “sabitinde” herhangi bir değişimin olup olmadığının belirlenmesini ve incelenmesini sağlar (Monceau and Bernard, 1998).

Bu “bölgesel parabol uydurma” işlemi şekil 3.1 de gösterilmiştir. Analizin doğruluğu üç faktöre dayanır:

1. Zamanın bir fonksiyonu olarak, kütle kazanımları doğru kaydedilmeli ve maksimum sayıda (Δm , t) çiftlerini kaydedebilecek nitelikte bir aygıt kullanılmalıdır.

2. Zaman aralığının ölçüsüne birbirine ters düşen iki durum arasındaki uyumla karar verilir. Bu iki karşıt koşul, deney verilerinden gelen hatalarının azaltılması ve zaman hassasiyetindeki artıştır. Bu şartların sağlanmaya çalışılması tipik bir düzeltme işlemidir. Çok fazla kütle kazanımı olan durumlarda zaman aralığının boyu daha iyi zaman hassasiyeti sağlamak için azaltılabilir.

3. Zaman aralığının ötelenmesinin seçilmesi. Bu öteleme miktarının ne olacağı, zaman hassasiyetine karşılık hesaplama zamanı sorusunun cevabıdır, günümüzde basit bir algoritma için bir sorun değildir.



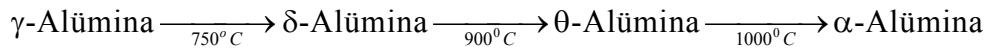
Şekil 3.1. “bölgesel parabol uydurma” işleminin şematik gösterimi. Zaman penceresi bütün veri seti boyunca ötelenmiştir (Monceau and Bernard, 1998).

4. DEMİR ALÜMİNATLARIN OKSİDASYONU

Demir alüminatların oksidasyon direnci, maruz kaldığı oksidasyon şartına göre yüzeyde oluşturduğu kimyasal olarak kararlı Al_2O_3 tabakasına bağlıdır. Fe-Al-O sistemleri üzerine yapılan faz kararlılığı çalışmaları, Al_2O_3 'ün düşük kısmi oksijen basıncında (P_{O_2}) Fe alüminat sınıfı alaşımlarında oluşabileceğini göstermiştir. Demir alüminatlarda sürekli alümina tabakasının oluşumu için gerekli kritik alüminyum içeriği mevcuttur (Fe₃Al ve FeAl alaşımlarında ağırlık %15.9 ve %20-30). Bununla birlikte daha düşük sıcaklıklarda geçiş alümina oksitleri oluşacak ve termodinamik olarak kararlı alümina çok uzun sürede sürekli tabaka oluşturabilecektir (Natesan, 1998)

4.1. Alümina Tabakasının Oluşumu

Birçok çalışmanın sonucu farklı alüminallerin sıcaklık dengesini aşağıdaki şekilde göstermiştir;



1000°C'nin üzerinde yavaş büyüyen α -alümina oluşur. Diğer taraftan daha düşük sıcaklıklarda γ - δ - θ şeklindeki alümina oluşur ve bunlar daha hızlı büyüyen, daha hacimli, daha poroziteli ve daha az koruyucu alümina tipleridir (Natesan, 1998).

Geçiş alüminalleri özellikle θ alümina bazı araştırmacılar tarafından oksidasyonun geçiş basamaklarında ve ortalama sıcaklıklarda rapor edilmiştir. Düşük sıcaklıklardaki oksidasyon kinetiğinin hızlı olması bu alüminanın oluşumuna bağlanmıştır. Gerçek oksidasyon mekanizmasının kabulünde tartışmalar mevcuttur. Örneğin; Al'un dışa difüzyonunun yoksa oksijenin içeri tane sınırlarına difüzyonunun hızı kontrol ettiği şeklindedir. Literatürde her iki mekanizmayı da destekleyen eşit derecede iyi kanıtlar mevcuttur (Babu, et al.,

2001). Demir alüminatlar oksijen gazlarına maruz kaldığında saf alümina tabakası oluşturmaktadır. Bunun için bu alaşımda minimum Al bileşiminin aşılması gerekmektedir. Döküm ikili Fe-Al alaşımı için yaklaşık olarak at.%16-19 Al 800-900°C'de alüminyum oksidin büyümesi için gereklidir. Cr ilavesi bu kritik Al bileşimini azaltmaktadır. İkili ingot ve oksit dispersiyonuyla serleştirilmiş (ODS) alaşımlarının karşılaştırılmasında, ikinci alaşımın 900°C'de alümina oluşturabilmesi için gerekli kritik Al içeriği (yaklaşık olarak at.%4 Al) daha düşüktür. Bu azalma oksit dispersiyonları ile sertleştirilmiş alaşımların ince tane boyutuna bağlanmıştır. Uygun Al içeriğine sahip alaşımlar oksidasyon ortamında 500°C'nin üzerinde alümina tabakası oluşturmaktadırlar. Cr, Fe₃Al alaşımlarında koruyucu alüminanın oluşumunu hızlandırmaktadır. İlk oluşan yüzey ürünü olarak 600-800°C'de γ -alümina rapor edilmiştir. Ancak θ -alümina ve diğer şekillerin de bulunma ihtimali vardır. Daha yüksek sıcaklıklarda prensip olarak durağan-hal koruyucu ürünü α -alüminadır. Diğer tip alüminallardan daha yavaş büyüyen alüminaya dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 900°C olduğu görülmektedir. Demir alüminatlar için koruyucu alümina olan α -alüminanın olduğu bölge daha düşük sıcaklıklara genişletilebilir. Fe₂O₃ veya Cr₂O₃, Fe₃Al alaşımları üzerinde α -alüminanın büyümesini sağlıyor olabilir (Tortorelli and Natesan, 1998)

4.2. Alümina Tabakasının Yapışkanlığını Etkileyen Faktörler

Uzun süredir kükürdün zararlı etkisi bilinmektedir. Hou'nun yaptığı çalışmada 1000°C'de kükürt Fe-28Al-5Cr alaşımında alümina metal arayüzeyine segregasyon olmakta ancak Fe-28Al-5Cr-0.1Zr alaşımında benzer ortama maruz kaldığında ara yüzeysel kükürde rastlanmamaktadır. Reaktif elementlerin (RE), tabaka yapışkanlığına etkisi birçok çalışmada anlatılmış ve Fe-28Al-5Cr alaşımındaki tabakaya Zr'un etkisi birçok kez çalışılmıştır. Pint yaptığı çalışmalarda, dökülme direncini artırarak Al tüketim oranını (Fe₃Al'deki) düşüren birçok sayıda oksijen-aktif elementlerin (alaşım elementi olarak veya oksit dispersoidler şeklinde katıldığında) bulunduğunu saptamıştır. RE'lerin demir alüminatlardaki varlıkları birincil kolonsal tane yapısına sahip alümina

oluştururken, RE'siz durumda benzer alaşımda büyük eşeksenli taneler oluşur. RE iyonları bünyeden oksit metal arayüzeyine taşınır. Demir alüminatların yüksek sıcaklık korozyon dirençleri farklı çevrelerdeki ve farklı malzeme modifikasyonlarındaki yüzey alüminasının büyüme ve dengesine bağlı olduğu için bu faktörlerin geliştirilmesi bu sınıf malzemelerin performansını arttıracaktır. Cr ilavesi metal kirliliği direncini artırır ve belki muhtemel erimiş tuz uygulamalarında kullanılabilir. Cr aynı zamanda alüminanın hızlı büyümesini sağlar, bu da birçok çevre için özellikle düşük sıcaklıklarda uygun olabilir. Fe_3Al alaşımına %2'den fazla Cr ilavesinin yüksek P_{S_2} ve düşük P_{O_2} li gaz karışımı H_2S ortamındaki korozyon direncine zararlı etkisi vardır. Çünkü krom sülfürlerin oluşumu, koruyucu sürekli alümina tabakasının elde edilmesini güçleştirir. Demir alüminatlar için yüksek alüminyum içeriği ile birlikte yüksek krom seviyeleri bu tür çevre koşullarında mükemmel sülfürlenme direnci eldesi için kullanılabilir. İlave olarak, alaşımın ince tane boyutunun demir alüminatlardaki alümina oluşumunu desteklediği yönünde bazı kanıtlar bulunmaktadır. Diğer faktörler performansı önemli derecede etkilemedikleri durumda korozyon direnci alaşımlandırma ve ince tane boyutu eldesiyle geliştirilebilir.

Alüminanın yüksek sıcaklık çevre koşullarında korozyon direncini ve ömrünü kontrolünde gözlenen durum, alüminyum içeriğinin artmasıyla alüminanın oluşmaya devam ettiği zaman korozyon direncinin artmakta olmasıdır. Bununla birlikte böyle bir yaklaşım diğer malzeme özelliklerinin optimizasyonu ve faktörlerin işleme tabi tutulmasıyla çelişkili olabilir. Bu özellikle demir alüminatların %20-25'ten büyük alüminyum konsantrasyonlarında tortuların soğuk olarak çatladıkları kaynak kaplamalarıyla ilgilidir. Demir alüminatların oksitlenme ömrünün maksimuma getirilmesinin en iyi yolu alüminyum tüketim oranının azaltılmasıdır. Yukarıda tartışıldığı gibi bu durum, alüminanın demir alüminatların üzerindeki katman bağlılığının geliştirilmesi ile sağlanabilir. Demir alüminatlardaki alüminanın parçalanma dayanıksızlığı diğer alümina oluşturuculardan daha yüksektir. Parçalanma direnci küçük oranlarda RE ilavesi ile geliştirilebilir. RE'lerin(Y ve Zr gibi) küçük oranlarda ilavesinin, oksit-metal

arayüzeyine kükürt segregasyonunun kötü etkisini bastırıldığı görülmektedir. Ne yazık ki, RE katkılı demir alüminatlar özellikle sıcaklık 1100°C'yi aştığında en iyi alümina oluşturucularının oksidasyon performansını geliştirememektedirler. Demir alüminatlara RE-oksit dispersiyonlarının ilavesi, yüksek sıcaklıklarda daha az karışık tabakalar vererek ana metal mukavemetinin artmasıyla parçalanma direncini geliştirir. ODS alaşımları için tabaka-metal arayüzeyinde daha çok boşluk gözlenmiştir. 900-1000°C'lerde RE ilaveli demir alüminatların oksidasyon ömürleri yüksektir ve 900°C'nin altındaki demir alüminatların alüminası için küçük bir çalışma yapılmıştır. Al₂O₃-esaslı reaksiyon ürünlerinin bu sıcaklıklarda uzun korozyon koruması sağladığı bulunmuştur.

Sonuç olarak demir alüminatlar üzerindeki alüminanın kontrolü için önemli faktörler aşağıda sıralanmıştır (Tortorelli and Natesan, 1998);

1. Alümina büyümesini sağlayan uygun alaşımlandırma elementleri ve mikroyapıları
2. Alaşımdaki kükürt seviyesi ve bunun tabaka-alaşım arayüzeyine segregasyon olabilmesi(reaktif elementler tarafından kontrol edilebilen)
3. Reaktif element ilavelerinin çeşidi ve konsantrasyonu
4. Tabaka ve ara yüzey hatalarının doğası
5. Alaşım mukavemeti.

Tekli oksitleyici koşullarında Fe alüminatların oksidasyon oranları düşüktür ve tabaka yeniden oluşabilir. Çoklu-oksitleyici çevre koşullarındaki uygulamalar için alaşım tutarlı ise tabaka daha uzun zaman periyodunda kararlı olabilir. Alümina tabakasının kırılmasında iki kırılma şekli tanımlanabilir;

Birincisi; Demirin tabaka boyunca ana metalden gaz-oksit ara yüzeyine taşınımına bağlı. Böylelikle tabaka yüzeyinde demir oksit nodülleri oluşmakta ve bu nodüller sonunda birleşerek yüzeyi kaplamaktadır. Natesan'ın yaptığı çalışma Zr, Nb gibi elementlerin ilavesinin Fe taşınımını engelleyici etkisini göstermiştir. Düşük sıcaklıklardaki diğer bir kaygı uzun maruz kalma süresinde Fe, Cr ve diğer

elementler, korozyon ürünü olarak tabakada bulunabileceklerinden alüminanın tabaka oluşturma hızı çok yavaş olabilir.

İkinci tür kırılma; tabakanın mekanik olarak ana metalden ayrılması. Alümina tabakasında en sık görülen problemlerden biri olan mekanik dengenin olmaması demir alüminatlar için de geçerlidir. Literatürde alümina tabakasının kırılması üzerine birçok mekanizma mevcuttur. Bunlar;

- Termal genleşmelerin uyumsuzluğu
- Oksit büyümesi süresince oluşan gerilim
- Zayıf tabaka/ana metal adhezyonu
- Empüritenin (örn. Kükürt) tabaka/metal arayüzeyine segragasyonu
- Boşlukların oluşumu ve bunların birleşerek ara yüzeyde delikler oluşturması.

Çoklu oksitleyici koşullarında korozyon direnci için alümina aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır; Yavaş büyüme, Sağlamlık, Ana metale bağlılığı. Bunun dışında oksit içeren veya geliştiren kaplamaların depolanması ile de direnç sağlanabilir.

4.3. Demir Alüminatların Hava veya Oksijen Koşullarındaki Yüksek Sıcaklık Korozyon Performansları

Fe_3Al ve $FeAl$ alaşımları üzerinde oksitleyici gazlara maruz kaldıkları sürede Al_2O_3 tabakası oluşturduklarından benzer sıcaklık aralıklarında alümina veya silisid oluşturmayan demir esaslı veya diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında oldukça düşük oksidasyon oranı göstermektedirler.

At. %2-5 Cr ve az miktarda oksijen aktifleyici elementler içeren Fe_3Al alaşımları 1000 ve 1100°C'de $FeCrAlY$ alaşımları ve $NiAl$ ile karşılaştırılabilecek şekilde en yüksek uzun süreli oksidasyon performanslarını göstermişlerdir (Tortorelli and Natesan, 1998).

Fe-25Al, Fe-24Al-5Cr, Fe-24Al-5Ti, Fe-28Al, Fe-28Al-2Cr ve Fe₃₀Al-4Cr alaşımlarına Babu ve arkadaşları tarafından Fe-25Al için 1225, 1330, 1425 ve 1530 K diğerleri için 1330 K'de 24 saat oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Bu çalışma, literatürde elde edilen demir alüminat oksidasyon hızlarının alüminyum içeriği arttıkça azaldığını göstermiştir. Buna uygun olarak bu çalışmada da Fe-28Al alaşımı Fe-25Al alaşımına göre daha düşük oksidasyon hızları göstermiştir. Bununla birlikte her iki alaşımda da 1330 K'de tabaka dökülmesi gözlenmiştir. SEM ile görüntülenen tabaka şekilleri benzerdir. Alüminyum içeriğinin artışı aynı zamanda Cr ilave edilmiş alaşımların da oksidasyon davranışını geliştirmektedir. Fe-30Al-4Cr alaşımı Fe-24Al-5Cr alaşımına göre daha iyi korozyon direnci göstermektedir. Bu alaşımlarda elde edilen sonuçlara göre Cr içeriği arttıkça oksidasyon direnci düşmektedir ve Cr'un oksidasyonun başlangıcında oksidasyonu etkilediği bulunmuştur. Tortorelli ve DeVan'da yaptıkları bir çalışmada Cr içeren Fe₃Al alaşımının oksidasyonunun başlangıç basamağındaki kütle kazanımının alaşımın Cr içeriğine bağlı olduğunu rapor etmişlerdir. Fe₃Al esaslı alaşımlarında Cr ilavesi ile 873 K üzerindeki oksidasyon dirençlerinde düşme gözlenmiştir. DeVan yaptığı bir çalışmada Fe₃Al esaslı alaşımların Cr içeren alaşımlara göre oksidasyon ve sülfürlenmeye daha çok dirençli olduğunu rapor etmiştir. Örneğin 1073 K'de kuru havada Fe-28Al'nin oksidasyonunda parabolik hız sabiti Fe-28Al-4Cr'dan daha düşüktür. Tomaszewic ve Wallwork %3 ile / arasında Al ve %5'in üzerinde Cr içeren demir alüminatların oksidasyon davranışını araştırmışlar ve alüminanın kromoksitten önce oluşabilmesi için alüminanın düşük oksijen potansiyeline sahip olması gerekir. Bu yüzden başlangıç aşamasında Cr etkilidir. Bu basamakta oksit oluşturmak üzere elementler demirin olduğundan daha aktiftir. Alüminyumun daha aktif olması ile öncelikli olarak oksijeni toplayacak ve oksit oluşturacaktır. Krom daha sonra kromoksit çekirdeklerini oluşturacaktır. Sürekli alümina tabakası elde edildikten sonra bu kromoksit alümina tabakası içinde çözünecek veya ara yüzeydeki oksijen kısmi basıncı kromoksitin ayrışma basıncının altına düşerse buharlaşacaktır. Bu çalışmada Cr'un iyileştirici etkisi buna bağlanabilir. Kromoksit oluşturucu kinetikler alümina kinetiğinden yüksek olduğunda daha yüksek oksidasyon hızı elde edilir. Diğer bir muhtemel neden de hegzagonal kromoksitin hızlı θ - α alümina dönüşümünü sağlamasından dolayı α -

alümina oluşumunun gerçekleşmesidir. Metallerarası bileşiklerde Ti'un varlığı oksidasyonun başlangıç basamağını etkilemektedir. Ti'un oksit oluşturma serbest enerjisi Fe ve Al arasındadır. Bu yüzden Al_2O_3 oluşmadan önce oksijeni alabilir. Ti'un varlığı bu çalışmada oksidasyon hızını arttırmıştır. Daha önce yapılan bir çalışmada Fe-Al alaşımlarına %0,5 Ti ilavesinin tabaka adhezyonunu geliştirdiği ve dökülme direncini arttırdığı bulunmuştur. Bu da Fe-Al-Ti tipi oksidin oluşumuna bağlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen tabaka adhezyonu Fe-25Al ve Fe-28Al'ye göre daha iyidir (Babu, et al., 2001).

Chan, Huvier ve Dinhut (2001) yaptıkları çalışmada ikili ve ODS FeAl alaşımlarını 750 ve 1000°C'de oksitlemişler ve bu sıcaklık aralığında ODS FeAl alaşımlarının 48 saatten az işlem sürelerinde oksidasyon hızının ikili FeAl alaşımından daha düşük olduğunu bulmuşlardır. Her iki alaşımın oksidinin üst kısmının düşük sıcaklıklarda sigara-şekilli, artan sıcaklıkla birlikte iğnesel şekilli olduğu saptanmıştır. SEM ile her iki alaşımın alaşım ve tabaka ara yüzeyinde geometrik boşlukların varlığına kanıtlar elde edilmiştir. Bu sıcaklık aralıklarında iki alaşımda da α -alümina saptanmıştır. 950°C'de yarı kararlı θ -fazı oluşmuşken yüksek sıcaklıklarda yeniden α -fazı θ -fazının yerini almaktadır. Bu değişim alümina tabakasındaki boşluk hareketinin yavaşlamasına neden olmakta ve böylelikle oksidasyon hızı düşmektedir. Bu çalışmada Y'un iki rolü saptanmıştır; katyon hareketliliğinde ve oksit tabakası dökülmesinde çifte azalma. Çalışılan ODS alaşımlarında katyon hareketliliği tamamen engellenmiş görünmekte ve düşük sıcaklıklarda oksit film oluşumu yardımcı sağlanmıştır (Chan, et al., 2001).

FA186(Fe-28Al-5Cr) alaşımı Fe-Cr-Al içeren alaşımdır. FA129(Nb) alaşımı yüksek oda sıcaklığı sünekliği gösterirken düşük yüksek sıcaklık mukavemeti göstermektedir. FAL(Fe-28Al-5Cr-Zr) alaşımı Zr ilavesi ile oksidasyon direnci için geliştirilmiştir. Mo ilavesi ile FAS alaşımı sülfürlenme direnci için geliştirilmiştir. Bu alaşımlar 800-1000 ve 1200°C sıcaklıklarında 100 saat oksitlenmişler ve 800°C'de oksitlenen numunelerde 0.007 ve 0.012 değerleri arasında değişen gerinim değerleri bulunmuştur. 1000°C'de FA186 ve FAS için

önemli tabaka dökülmesine işaret eden düşük gerinim değerleri bulunmuştur. FA129 ve FAL için tabaka dökülmesine rastlanmayan yüksek değerler elde edilmiştir. 1200°C'deki deneylerde FAL(0.01–0.016 aralığında) dışındaki tüm numunelerde düşük gerinim oranları saptanmıştır. Bu alaşımdaki daha yüksek gerinim oranlarının nedeni olarak karışık, kıvrımlı olmayan tabaka ve bu alaşımın diğerleriyle karşılaştırıldığında ana metal deformasyonunun olmaması gösterilmektedir. Termal olarak büyüyen tabakanın yüzeye adhezyonunu araştırmak üzere Natesan tabakayı yüzeyden ayırmak için çekme uygulamasıdır. Bu teknik uygulanırken, epoksi kaplı pin uygun sıcaklıkta epoksinin yüzeye yapışmasını sağlayacak şekilde yüzey tabakasına iliştilir. Sonradan oda sıcaklığında pine çekme yükü uygulanarak pin numuneden ayrılır. Daha sonra çekilmiş pinlerin yüzeyleri, tabakada gerçekleşen yeniden bağlanmanın kendiliğinden mi yoksa tabaka metal arayüzeyinden mi gerçekleştiğinin belirlenmesi için incelenir. Epoksinin mukavemeti ve buna bağlı olarak işlem tarafından maksimum mukavemet ölçülür. İlave edilen yük ve temas eden pin alanı biliniyorsa yüzeyden tabakanın çekilmesi için gereken gerilim hesaplanabilir. Birçok numune için (örneğin oksit dökülmesi eğilimi göstereler için), oksit epoksi kaplı pin arasındaki tamamlanmamış bağdaki oksit tabakasının şeklinde boşluk veya değişimler ile sonuçlandığına inanılır. Ayrıca bazı numunelerde pin ve oksit arasında, oksit/ alaşım arayüzeyinde olduğundan daha çok oksitte kendinde ayrılma olur. 800, 1000, 1200 °C'de oksitlenmiş alaşımlar için tabakaların maksimum değerleri ölçülmüş ve FAL alaşımı için maksimum gerilim değerlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğu görülmüştür. FAL'nin çekme gerilimi değerlerindeki farklılık tabakanın kimyasının değişimine ve temel alaşımın ilk bileşimi ile doğrudan etkilenen tabaka/alaşım ara yüzey kimyasının değişimine bağlı olmalıdır. Sonuçlar, Zr(FAL'deki) ve Nb(FA129) ilavelerinin 1000-1200°C'de (α -alümina tabakasının kararlı olduğu) benzer etkilere sahip olduğunu göstermiştir. 800°C'de oksitlendikten sonra bu iki alaşımdan elde edilen sonuçların karşılaştırılması, alaşım yüzeyinde alümina tabakasını Zr'un Nb ilavesinden daha çok dengeleyebildiğini (örn. Geçici oksitleri minimize ederek) göstermiştir (Natesan and Tortorelli, 1997).

Fe-28Al-5Cr(at.%) ve Fe-28Al-5Cr-Zr(at.%) içeren alaşımlar 900, 1000, 1100 ve 1200°C sıcaklıklarında hava, O₂ ve Ar-%20 O₂ gaz karışımında oksitlenmiş. 900°C'de su buharı, azot ve Zr'un oksidasyon üzerine çok az bir etkisi görülmüş. Kütle kaybı takviyesiz demir alüminat için yavaş bir şekilde düşmüştür. Değişimler bu sıcaklıkta gerçekleşen θ - α alümina fazının değişmesinden kaynaklanıyor olabilir. Yarı kararlı θ -alümina fazının α -alüminadan daha hızlı büyümektedir ve bunun toplam kütle kazanımı üzerine büyük bir etkisi olabilir. Zr ve su buharının her ikisinin de θ 'dan α fazına geçişi engellediği bilinmektedir. 1000 ve 1100°C'lerde geçiş alüminasının çok az ve hiç bulunmaması beklenir ve çevrenin etkisi daha çok olarak ortaya çıkmaya başlar. Zr'un ilavesi açıkça ilavesiz alaşıma göre toplam kütle kazanımını azaltmaktadır. Bu etki çevreden bağımsızdır. Bu durum iki faktöre bağlanmaktadır;

1. Takviyesiz alaşımda kıvrımlı oksit tabakası elde edilirken takviyeli alaşımda düz tabaka oluşmuştur.
2. Zr α -alümina tane sınırlarına segregasyon olmuş ve tabaka boyunca Al'nin dışa taşınımını engellemiştir.

RE'nin bu tip etkisi geniş aralıktaki alümina oluşturucular için görülmüştür. 1000 ve 1100 °C'lerde O₂ veya Ar-O₂ hava koşullarına karşılaştırıldığında takviyesiz alaşımlar için en önemli etki iki veya daha çok kütle kazanımı olmuştur. Takviyesiz alaşım üzerinde alüminyum nitürler saptanmıştır. Daha önce yapılan Fe-28Al-2Cr alaşımında (periyodik olarak 10, 100 saat 1200°C havada gerçekleştirilen oksidasyonda) yüksek kütle kazanımları elde edilmiştir. Geçiş bölgesinde alümina tabakası altında AlN bölgesine rastlanmıştır. Bu birçok takviyesiz alaşım için benzerdir. Termodinamik olarak, AlN ile ilişkili alüminanın düşük serbest enerjisine bağlı olarak nitridasyon olası değildir ancak bu etki mevcuttur. Bu nitrid oluşumu iki olasılığı göstermektedir; birincisinde oksidasyon reaksiyonu ve AlN'in Al₂O₃ dönüşümüyle eş zamanlı olarak nitridasyonun oluşmasıdır. Bu alaşım içine nitrid ile derin bölgelerdeki oksit penetrasyonunu açıklamaktadır. Alternatif olarak, nitrid, oksit üzerinde oluşabilir,

çünkü azot, henüz oluşmuş alümina tabakasına difüze olur ve Al/Al₂O₃ dengesi ile oksijen basıncının oluşturulduğu metal tabaka arayüzeyinde birikir. Yüksek N basıncı ile düşük O basıncı birleşerek nitridasyona neden olur. Takviyesiz alaşımların tersine takviyeli alaşımlarda azotun oksidasyon üzerine çok az etkisi görülmüştür. Takviyeli alaşım için 1000°C'de kütle kazanımı O₂'de havada olduğundan biraz daha yüksektir. 1100°C için bunun tersi geçerlidir. Bu sıcaklıklarda su buharının etkisi her iki alaşım için de çok az olmuştur. Azotun takviyesiz alaşımdaki etkisinin daha büyük olmasının nedeni takviyeli alaşımdaki düz ve alaşıma yapışık tabakanın bulunması olabilir. Zr'suz, Fe₃Al alaşımı üzerindeki α-alümina büyük oranda kıvrımlı ve zayıf bir şekilde bağlantı içermektedir. Kıvrımların kırılması veya azotun girmesine izin vermesi muhtemeldir. Çok sıkı bağlı tabaka içeren Fe₃Al+Zr'da tabaka boyunca çok yavaş katı hal difüzyonu ile azot sınırlanmıştır. 1200°C'de 96 saatten sonra azotun zararlı bir etkisi görülmemiştir. Takviyesiz Fe₃Al'nin kütle kazanımı O₂'de havada olduğundan çok az yüksektir ve Ar-O₂'de nadir yüksek oksidasyon hızı görülmüştür. Tekrar toplam kütle kazanımı üzerine su buharının önemli bir etkisi görülmemiştir. Fe₃Al+Zr için kütle kazanımı O₂'de havada olduğundan çok az yüksektir ve takviyesiz alaşım ile karşılaştırıldığında kütle kazanımının 2'den 3 faktöre daha düşük olması Zr'un büyüme hızına faydalı etkisi olduğunu göstermektedir (Pint, et al., 2001).

Fe-20Al-0.1Zr, Fe-20Al-2.5Zr, Fe-32Al-0.8Zr, Fe-40.5Al-0.8Zr 800, 900 ve 1000°C'lerde sentetik havada(%20,5 O₂, %79,5 N₂) oksitlenmiştir. Çok küçük oranlardaki Zr ilavesi bile koruyucu α-alümina tabakasının oluşumunda yararlı etki sağlamıştır. Ancak büyük oranlardaki Zr içeriğinin oksidasyon davranışı üzerine zararlı etkisi olmuştur. Zr içeriği arttıkça oksidasyon direnci azalmış, Al içeriği arttıkça oksidasyon direncinin arttığı bulunmuştur (Stein, et al., 2005).

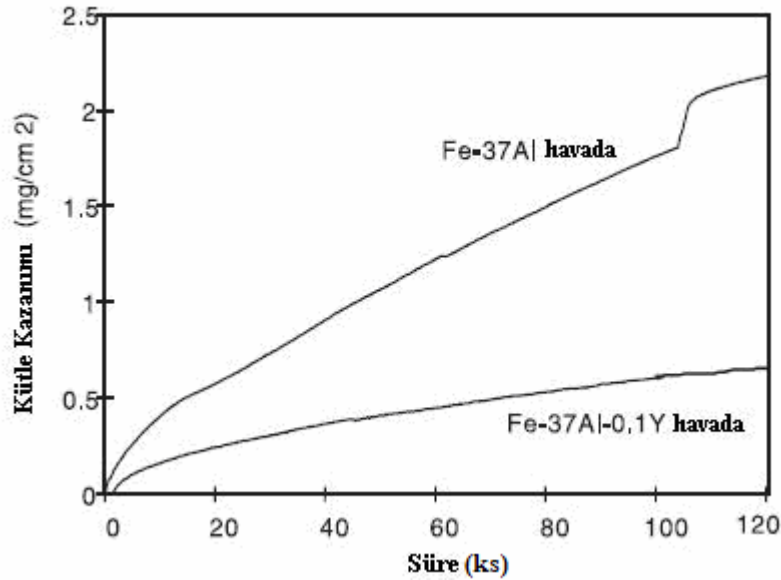
ALUSI I (Fe-20Al-12Cr-1Y₂O₃-(10-15)ppm S-0.014C), ALUSI 2 (Fe-25Al-12Cr-1Y₂O₃-8 ppm S- (<0.010)C), ALUSI 3(Fe-20Al-8Cr-1Y₂O₃-(11-13) ppm S- 0.017C), ALUSI 4 (Fe-20Al-8Cr-0.3Y₂O₃-(12-18) ppm S- 0.012C), Fe-

40Al-Grade 3 (Fe-24Al-1Y₂O₃-(4-7) ppm S-(<0.010)), PM 2000 (Fe-5.5Al-19Cr-0.5Y₂O₃-40 ppm S- (≤ 0.010)C) alaşımları 900 ve 1100°C’lerde oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu deneylerde yuğsek Al içerikli ALUSI alaşımlarının az miktarda Cr ve Fe içeren en dıştaki önemsenmeyen tufal tabakasından ayrı olarak yalnız aluğmina tabakası oluştuğu görülmektedir. Fe40Al-grade 3 ve PM2000 ile karşılaştırıldığında ferritik alaşım, yeni ODS FeAlCr metallerasası bileşiği 1100°C’de daha yavaş oksidasyon hızı göstermektedir. Bununla birlikte 900°C’de yarı-kararlı aluğmina fazları (muhtemelen θ -fazı) oluşumuna bağlı olarak daha yuğsek oksidasyon kinetikleri göstermektedirler. Al bileşiminde aė.%20’den %25’e artış 1100°C’deki oksidasyon hızını önemli derecede azaltmıştır. 900°C’de bu fark çok kcktr. Cr ilavesinin Al içerikli metallerasası bileşiklerin oksidasyon dirençlerinde sıcaklığa bağlı olarak çift etkisi vardır. 1100°C’de Cr fark edilebilir oranda oksidasyon hızını azaltmaktadır. 900°C’de Cr içeren metallerasası bileşikler θ -aluğminadan α -aluğminaya dönüşüm sıcaklığının düşmesiyle ilişkili olarak daha yuğsek oksidasyon oranları göstermektedir. ALUSI alaşımları üzerindeki oksit tabakası soğuma sırasında dökülmektedir. Aė.%1 veya %0,3 Y ilavesi tabaka adhezyonunu iyileştirmede ODS FeCrAl esaslı alaşımlardaki kadar etkili değildir. FeAlCr alaşımları 1100°C’de tabakalar arasındaki hızlı boşluk oluşumuna bağlı olarak tabaka yapışkanlığı hasar görmektedir. Dispersoidlerin aynı tane boyutu ve hacim kesrine sahip Cr içermeyen Fe40Al-Grade 3 alaşımında bu boşlukların bulunmaması Cr’un zararlı etkisine dikkati çekmektedir (Montealegre, et al., 2005).

800 ve 1000 °C’lerde Fe32Al19Mo alaşımı için havada gerçekleştirilen oksidasyon testlerinde molibdentrioksitin buharlaşmasını içeren alaşım azalması gerçekleşmiş ve çoğunlukla hematit (Fe₂O₃) içeren süreksiz tabaka oluşmuştur. Benzer şartlarda Fe41Al4Mo aluğmina ve biraz hematit içeren yapışkan olmayan bir tabaka oluşturmuş ve 1000°C’deki termal periyodik testlerde Fe47Al4Mo alaşımı ikili Fe-Al alaşımı ile karşılaştırıldığında bölgesel saldırıya bağlı olarak daha yuğsek ağırlık değişimleri göstermiştir. FeAlMo alaşımlarında molibdentrioksitin buharlaşmasından dolayı oksit tabakası hasar görmüştür. Bu yüzden Fe-Al-Mo

alaşımaları 800-1000°C sıcaklıklarında koruyucu tabaka oluşturamamış ve katı oksidasyon ürünü olarak Fe₂O₃ ve/veya Al₂O₃ oluşmuştur (Godlewska, 2006).

Fe-37Al ve Fe-37Al-0.1Y alaşımlarının izotermal oksidasyon testleri 1000°C'de 120 saat havada termal analizörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). 105 saate kadar (oksit kırılması olana kadar) Fe-37Al alaşımı parabolik hız kanununu izlemiştir. Fe-37Al-0.1Y alaşımı ise oksit kırılması olmaksızın 120 saatin üzerine oksitlenmiştir.



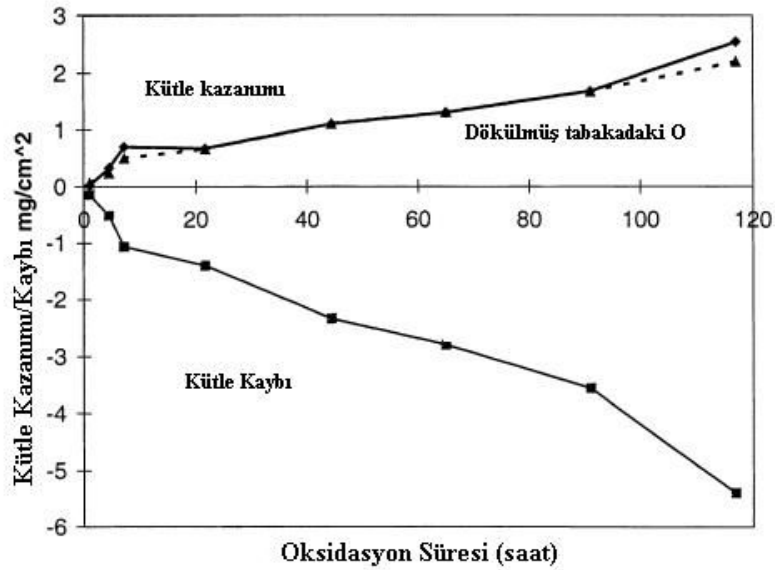
Şekil 4.1. Fe-37Al ve Fe-37Al-0.1Y alaşımlarının 1000°C'de 120 saat havada izotermal oksidasyon testleri sonuçları (Xu, et al., 2001).

Fe-37Al alaşımının 1100°C'de farklı zaman periyotlarında periyodik oksidasyon kinetikleri eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.2). Kütle kazanımı numune içine oksijen absorpsiyonunu göstermektedir. Kütle kaybı tabaka dökülmesinden kaynaklanmaktadır. Oksidasyon ürünü çoğunlukla Al₂O₃ olduğundan dökülen tabakadaki oksijen ağırlığı;

$$W_o = (48/102) W_{Al_2O_3} \quad (4.1)$$

Denklemleri ile hesaplanabilir.

20 saatten az oksitleme periyotlarından sonra dökülen alümina tabakası içindeki hesaplanan oksijen içeriğinden daha yüksek kütle kazanımı bulunması, oksit tabakasının kısmi dökülmesini göstermektedir. 20-90 saat arasındaki oksidasyon periyotlarından sonra dökülen tabakadaki oksijen içeriğine benzer seviyedeki kütle kazanımı toplam tabaka dökülmesini göstermektedir.



Şekil 4.2. 1100°C farklı zaman periyotları için Fe-37Al'nin oksidasyonunda tabaka dökülmesi davranışı gösteren kütle değişimi. Kütle kazanımı dökülen tabakayı içeren numunenin kütle değişimini, kütle kaybı ise potada biriken dökülmüş tabakanın ağırlığını ifade etmektedir (Xu, et al., 2001).

90 saatten sonra kütle kazanımı yine dökülen alümina tabakasındaki oksijen miktarından yüksektir. Kısa zamanlı oksidasyondan sonra (<20 saat) FeAl numunelerinde kısmi tabaka dökülmesi, 20-90 saat sonrasında ise toplam tabaka

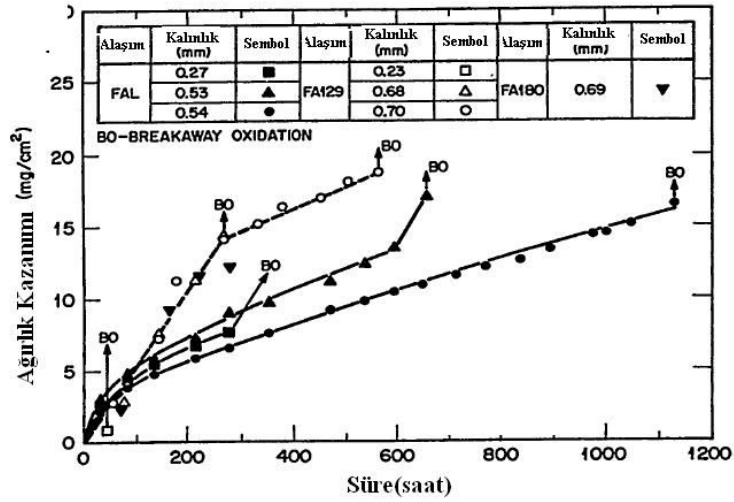
dökülmesi saptanmıştır. Her iki alaşımda da büyük oranda α -alümina görülmüştür (Xu, et al., 2001).

FAP, FA129, FA180 ve FAL demir alüminyum alaşımları 1300°C’de 60 ile 200 saat değişen aralıklarda hava ve oksijende oksidasyona uğratılmıştır. Alaşım bileşimleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. Alaşım bileşimleri (w/o). (Bennet, et al., 1996).

Alaşım	Cr	Al	Zr	Nb/Mo	C	B	S(ppm)
FAP	5,5	8,4	0,18	2,0Mo	0,02		
FA129	5,5	15,8		0,1Nb	0,05		
FA180	5,5	15,8	0,05	0,1Nb, 1,6Mo	0,10	0,01	
FAL	5,5	15,8	0,20			0,01	50

FAL oksidasyon kinetiği paraboliktir ve koruyucu oksidasyon düzeni ve yüzeyinde α -alümina içermektedir. FA129 ve FA180 50 saatin üzerine kadar FAL ile karşılaştırılabilir şekilde oksidasyon göstermişler ancak bundan sonra bu alaşımların oksidasyon kinetikleri etkili bir şekilde lineer olduğundan ilerlemeleri daha büyüktür (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. FA129, FA180 ve FAL alaşımlarının 1300°C’de havadaki periyodik oksidasyon kinetiklerinin karşılaştırılması (Bennet, et al., 1996).

Oda sıcaklığına soğutmada tüm alaşımlarda oluşan oksit dökülmesinde FA129 ve FA180 alaşımlarında FAL’de olduğundan büyük bir farklılık mevcuttur. Bu alaşımlardaki tabaka bükülmüş ve gevreklerdir. Kritik toplam ağırlık kazanımında numune kalınlığı ile artan FA129, FA180 ve FAL’in oksidasyon hızları koruyucu oksidasyon tipinden koruyucu olmayan oksidasyon tipinin bir sonucu olarak birdenbire hızlanmaktadır (bkz. Şekil 4.3). En düşük Al içerikli FAP hemen koruyucu olmayan oksidasyon geliştirdiği için bu sıcaklıkta (1300°C) en kötü davranışı göstermektedir. Tüm bu demir-alüminyum alaşımları 1300°C’de oksitleme şartlarındaki verileri Zr ve Al içeriğinin bunların oksidasyon davranışını önemli derecede etkilediğini göstermiştir. Zr içermeyen FA129 alaşımının alümina tabakası bükülmekte ve sadece bölgesel saldırılarda alaşımdan ayrılmaktadır. 0,2 w/o Zr içeren FAL’de tersine kompakt ve tamamen yapışık bir yapı gözlenmiştir. Elektron mikroprob analizleri tabakanın gaz arayüzeyine yakın bölgede konsantrasyonunun en yüksek olan ve tabakanın derinliğine inildikçe azalan Zr’ca zengin olduğunu göstermiştir. Zr’un 0,5-1,5µm çapında ZrO₂ (monoklinik) yapı şeklinde bulunduğu tespit edilmiştir. Zr’un oksit tane sınırları boyunca segregasyon olduğu düşünülmektedir. 1300°C’de FA129’da oluşan bükülmüş

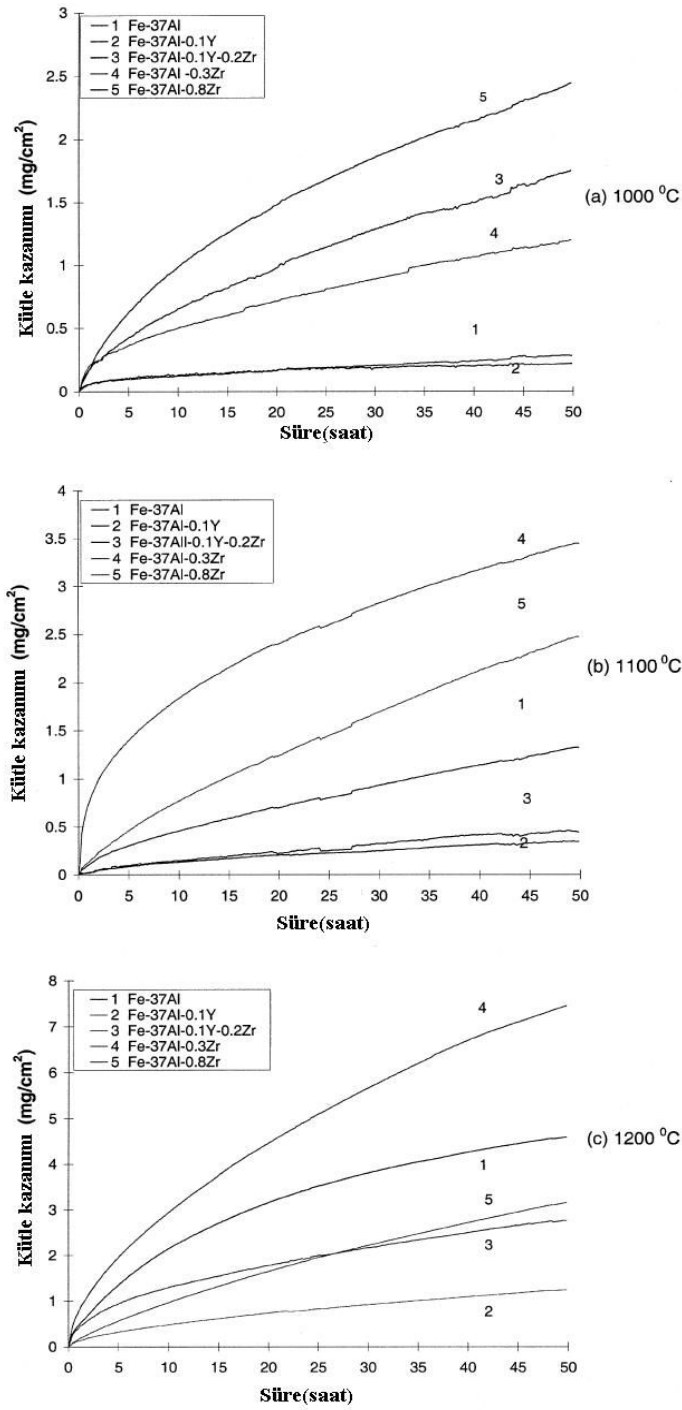
alümina tabakasının metal-tabaka arayüzeyinde katyonların dışa ve oksitleyicilerin içe taşınımıyla boşluk oluşumu, alüminyumun hızlı yüzey difüzyonu ve muhtemelen Al'un buharlaşması ile geliştiği farz edilmektedir. Soğutmada, bu tabaka çekme kırılmasına ve dökülmeye maruz kalmaktadır. Maruziyetin devam aşamasında Al'un kritik bileşimi altına düşene kadar yeniden tabaka oluşur. FAL'deki Zr tabakayı korumakta, tabakanın mekanik ve kimyasal kırılmasını azaltmaktadır. Zr'un oksit tane sınırlarına segragasyonu sonucu FAL üzerindeki tabakada öncelikli olarak içeriye anyon taşınımı ile dışa katyon taşınımı engellenir. İç tabakadaki oksit taneleri, dışa hareket ile ilişkili olan kolonsal bir yapı göstermektedir. Böylece FAL'deki dökülmenin süresi, alaşımın deformasyonu (sıcaklıktaki oksit büyümesinden ve fırın soğutması sırasında tabaka ve alaşım arasındaki termal genleşme katsayısının farkından kaynaklanan) ile oluşan kalıntı gerilimlere bağlı olarak daha azdır. Fe₃Al alaşımlarında 0,2 w/o Zr konsantrasyonu etkili olurken 0,05 w/o Zr bileşimi etkili olamamaktadır. Daha önceki demir alüminyum alaşımlarında krom içeriği 5,5 w/o ile sınırlandırılmıştır. FeCrAl alaşımlarında koruyucu alümina tabakası oluşturulmasında bir etkileşim mevcuttur. 5,5 w/o Cr içeriğinde 1300°C'de FAP'de görüldüğü gibi 0,2 w/o Zr içerdiği halde 8 w/o Al içeriği koruyucu tabaka oluşturmak için yeterli değildir. 1300°C'de 15,8 w/o'dan daha yüksek Al içeriğinde koruyucu tabaka oluşmaz. Al içeriği kritik değerlerin altında olduğunda ara oksidasyon gerçekleşir. Bunun yarattığı gerilimlerde alümina tabakasının mekanik hatasına neden olur. Oluşan demir zengini oksit kristaloitleri ile alümina tabakası bu dışa büyüyen oksit tabakası nedeniyle içinde kaybolmaktadır. Tabakanın ayrılması birçok kritik faktöre bağlıdır. Bunlar;

- Alüminyumun bulunma süresi(alaşımın alüminyum içeriği ve numune kesit kalınlığı)
- Oksidasyon süresinde Al'un tüketim hızı(dökülme ile etkilenen)
- Alaşımdan oksitlenen yüzeye alüminyumun difüzyon hızı
- Kırılmadan önceki alaşımda kalmış Al içeriği (Kırılmadan önceki ağırlık kazanımından bu hesaplanabilir).

Sonuç olarak demir alüminyum alaşımlarının 1300°C’de oksidasyon davranışı en az 15,8 w/o Al içeriği ve 0,2 w/o (0,05 w/o’dan daha etkili) Zr içeriği ile sağlanmaktadır. Bu da oksidasyon hızını düşürmektedir (Bennet, et al.,1996).

Fe-37Al alaşımı 1000°C’de oldukça düşük oksidasyon hızı göstermiştir, ancak 1100 ve 1200°C sıcaklıklarında bu oran hızla artmıştır. Zr ilaveli alaşım ilavesiz alaşıma göre daha hızlı oksidasyon göstermiştir. Yapılan X-ışınları difraktometresi (X-Ray Diffractometer XRD) sonuçlarında oksidasyondan sonra tabakada ZrO₂ ve Zr₃O saptanmıştır. Tane sınırlarında görülen bu oksitler daha hızlı büyüme gösterdiklerinden hızlı oksitlenmeden sorumlu tutulmaktadır. Fe-37Al alaşımının Y, Zr ve Y+Zr ile takviyesinin oksidasyon kinetiği üzerine oldukça etkisi olmuştur. Y ilavesi Fe-37Al alaşımının 1100 ve 1200°C sıcaklıklarındaki oksidasyon hızını düşürmüştür. Fe-37Al-0,1Y-0,2Zr Fe-37Al alaşımına göre 1100 ve 1200°C sıcaklıklarında düşük oksidasyon hızı gösterirken 1000°C’de aynı özelliği göstermemektedir (bunun sebebi olarak 1000°C’de oluşan θ -alümina gösterilmektedir). Fe-37Al-0,1Y-0,2Zr 1100° ve 1200°C’lerde Fe-37Al-0,1Y’den daha hızlı oksidasyon göstermiştir. Çünkü oksidasyon süresince Zr oksitler oluşmaktadır. Fe-37Al-0,8Zr alaşımı 1100 ve 1200°C sıcaklıklarında Fe-37Al-0,3Zr alaşımına göre daha düşük oksidasyon hızı göstermişlerdir. Bunun nedeni: 1000°C’de alüminanın oluşum serbest enerjisi ZrO₂’nin oluşum serbest enerjisinden daha düşüktür. Ancak bu 1100 ve 1200°C’ler için geçerli değildir. Diğer bir oksit olan Zr₃O %0-35 oksijen konsantrasyonu ile O’nin Zr içindeki katı çözüldür. Bu yüzden daha çok Zr içeren alaşım daha fazla Zr₃O oluşturacaktır ve oksidasyon hızını arttıracaktır. Bununla birlikte 1100°C ve 1200°C’lerde Zr₂O’in oluşumu Al₂O₃’den daha kolaydır. Burada daha az Zr içeren alaşım daha çok Zr₃O oluşturmuştur ve Zr₂O oluşumu yüksek sıcaklıklarda daha kolay iken daha düşük sıcaklıklarda Zr₃O oluşumu daha kolaydır. Reaktif elementlerin Fe-37Al alaşımının izotermal oksidasyonu üzerine etkisi farklı görüşlerle sınıflandırılabilir. Takviyeli Fe-37Al alaşımında kompakt oksit (çatlaksız) oluşumu oksidasyon hızını düşürmektedir. Reaktif elementler Al oksitlerin

büyüme hızından daha hızlı büyüyen özel oksitler oluşturmaktadırlar. Ayrıca, Y veya Y+Zr gibi reaktif elementler θ -alüminadan α -alüminaya dönüşüm sıcaklığını arttırmaktadır (Xu, et al., 2000).



Şekil 4.4. Takviyeli ve takviyesiz Fe-37Al alaşımının izotermal oksidasyonu için kütle kazanımı-süre değişimi (Xu, et al., 2000).

Takviyesiz FeAl alaşımında tabaka büyümesi katyon ve anyon kısa-devre difüzyonu ile gerçekleşir. Takviyelilerde ise tabaka büyümesi büyük oranda anyon kısa-devre difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Takviyeli ve takviyesiz Fe-Al'deki etkili oksijen difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Takviyesiz Fe-37Al üzerinde oluşan tabakanın etkili difüzyon katsayısı üzerine oksit tane boyutunun önemli etkisi görülmüştür. Y takviyeli alaşımda bu etki görülmemiştir (Xu, et al., 2000).

Fe-28Al-2Cr, Fe-28Al-2Cr-0,1Hf ve Fe-28Al-2Cr-0,05Hf alaşımları ile 1200°C'de O₂'de izotermal oksidasyon, 1000-1300°C'de 100-500 saat arasında uzun süreli periyodik testler gerçekleştirilmiştir. %0,05Hf içeren Fe-28Al-2Cr iyi oksidasyon direnci göstermektedir. Bunun nedeni 1100-1200°C'de görülen daha düşük izotermal α -alümina tabakası büyüme hızıdır. Bununla birlikte Hf katman dökülmesini engellemektedir (DO₃ fazının yüksek termal genleşme katsayısından dolayı) (Pint, et al.,).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

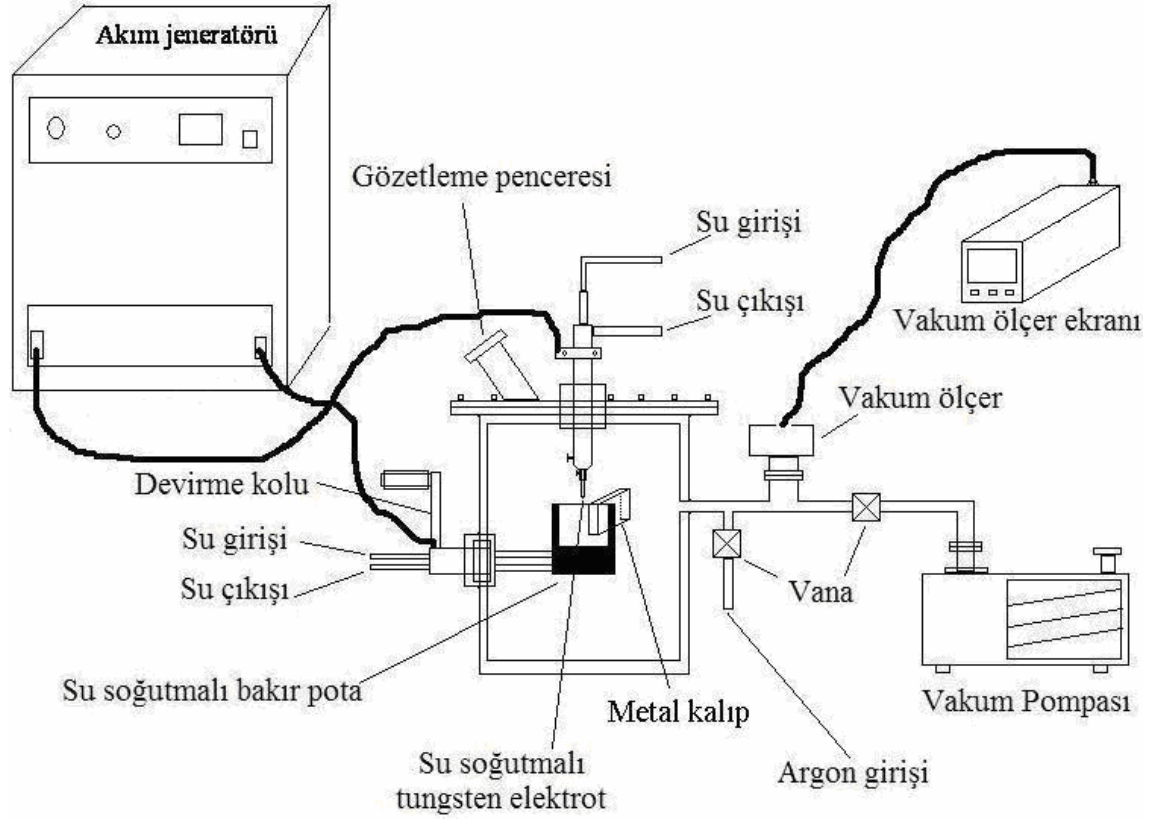
Bu çalışmada $Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$, $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$, $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ ve $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2Y_{0,1}$ (% atomik) alaşımlarının üretilmesi ve yüksek sıcaklık oksidasyon özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Çalışmada esas alaşım olarak seçilen $Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$ alaşımının atomik % 77,5 olan demir içeriği % 75,5'e indirilerek yerine %2 Cr konulması ile $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$ alaşımı ve demir içeriği % 77,4' e indirilerek yerine %0,1 Y eklenerek $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ alaşımı hazırlanmıştır. Son olarak esas alaşımın % atomik demir içeriği %75,4'e düşürülüp yerine %2 Cr ve %0,1 Y eklenmesi ile $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2Y_{0,1}$ alaşımı üretilmiştir.

Alaşımlar vakumda ark ergitme tekniğiyle ESOGU Metalurji Enstitüsü laboratuvarlarında üretilmiştir. Daha sonra bu alaşımlardan hazırlanan numuneler ile termogravimetri (TGA) deneyleri yapılmıştır. TGA deney verileri kullanılarak alaşımların k_p değerleri belirlenmiş ve genel olarak yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı gösterdikleri tepkiler incelenmiştir.

5.1. Alaşımların Üretimi

Deneylerde kullanılan alaşımlar ESOGU Metalurji Enstitüsü laboratuvarlarında bulunan vakum ark ergitme fırınında üretilmiştir. Alaşımlar ergitilmeden önce fırın 5×10^{-2} mbar seviyesinde vakuma indirilmiş ve içerisine yüksek saflıkta argon gazı verilerek basıncın tekrar 1 atmosfere gelmesi sağlanmıştır. İçeriye verilen argon gazı tekrar vakumlanarak basınç 5×10^{-2} mbar' a indirilmiş ve son olarak sisteme tekrar argon verilerek basıncın 1 atm olması sağlanmıştır. Böylece sistemdeki oksijen miktarı teorik olarak 250 ppm' in altına indirilmiştir. Üretilen alaşımların bileşim açısından homojenliğini sağlamak için her alaşım iki kere ergitilmiş ve üçüncü ergitme sonrasında döküm gerçekleştirilmiştir. Ergitmeler ve döküm 1 atm basıncında yüksek saflıktaki argon atmosferi altında yapılmıştır. Ergitilen alaşım su soğutmalı bakır potaya bağlı

metal kalıba dökülmüştür. Alaşımların hazırlanmasında kullanılan sistem Şekil 5.1' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Alaşımların hazırlanmasında kullanılan vakum ark ertirme fırınının şematik gösterimi.

Alaşımların hazırlanmasında %99,97 saflıkta Fe, %99,7 saflıkta Al, %99,6 saflıkta Zr, %99,99 saflıkta Cr ve %99,9 saflıkta Y kullanılmıştır. Alaşımlar için gereken element miktarları hassas terazide tartılarak potaya konulmuş ve her ertirme sonunda alaşım tartılarak ağırlıktaki değişim kontrol edilmiştir. Hazırlanan alaşımların ertirmeden önce, birinci ve ikinci ertirme sonundaki ağırlıkları Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Dökümden sonra metal kalıptan çıkarılan alaşımdan döküm yapısını temsil eden numuneler hazırlanmış ve kalan parçalara ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlemler

ESOGU Metalurji Enstitüsü laboratuvarlarında bulunan Heraus marka elektrikli fırında yapılmıştır. 100 saat ısıtım sonunda 1000°C’ deki numuneler fırından çıkarılarak havada soğutulmuştur.

Çizelge 5.1. Hazırlanan alaşımların nominal bileşimleri ve ergitme sonrası ağırlık değişimleri

Alaşımların bileşimi (% at)	Başlangıç (gr)	I. Ergitme	II. Ergitme	Ağırlık kayı (%)
Fe _{77,5} Al ₂₀ Zr _{2,5}	100,0064	99,9262	99,8862	0,1202
Fe _{75,5} Al ₂₀ Zr _{2,5} Cr ₂	100,0077	99,9600	99,9323	0,0754
Fe _{77,4} Al ₂₀ Zr _{2,5} Y _{0,1}	73,3072	73,2672	73,0234	0,3871
Fe _{75,4} Al ₂₀ Zr _{2,5} Cr ₂ Y _{0,1}	78,3758	78,3281	78,2969	0,1007

5.2. Mikro Yapı Çalışmaları

Mikro yapı çalışmaları ESOGU Metalurji Enstitüsü laboratuvarlarında bulunan Olympus GX51 optik mikroskop ve buna bağlı MSQ 6.1 görüntü analizörü ile tamamlanmıştır. Görüntü analizörü ile mikro yapı fotoğrafları çekilmiştir. Silindirik çubuk şeklindeki döküm parçasından kesme diski ile kesilerek alınan numuneler sıcak kalıplanmıştır. 180 grid zımpara ile yeterli bir derinliğe inildikten sonra numune yüzeyi 400, 800 ve 1000 grid zımparalar ile zımparalanmıştır. Daha sonra zımparalanmış numuneler 3 ve 1 mikronluk elmas pasta ile parlatılmıştır. Bu şekilde hazırlanan numunelerin döküm ve 1000°C’ de 100 saat ısıtım işlemi görmüş yapıları Keller ayracı ile dağlanmıştır.

Üretilen alaşımların oksitlenme deneylerinden sonra yüzeylerinde oluşan oksit tabakası taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope SEM) ve X-ışınları difraksiyonu (XRD) çalışmalarıyla incelenmiştir.

5.3. Termogravimetri Deneyleri

$Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$, $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$, $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ ve $Fe_{75,4}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2Y_{0,1}$ alaşımlarından hazırlanan numunelerle termogravimetri deneyleri ESOGU Metalurji Enstitüsü laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazı ile Pyris yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Deneyler için hazırlanan numuneler kesme diski ile ince levhalar halinde kesildikten sonra kalıplanmış ve zımparalanarak inceltirilmiştir. İnceltile levha yüzeyi parlatıldıktan sonra kalıp kırılarak numune çıkarılmış ve diğer yüzeyin parlatılması için tekrar kalıplanmıştır. Bu şekilde parlatılarak hazırlanan ince levhalardan, iç çapı 5 mm ve derinliği 3 mm olan alümina potalara sığacak ölçülerde dikdörtgen şeklinde numuneler kesilmiştir. Numunelerin kalınlıkları yaklaşık olarak 0,1 milimetredir. Kesilen bu numuneler içerisinde saf metanol bulunan plastik kaba konularak ultrasonik temizleme cihazında temizlenmiştir.

Hazırlanan numuneler için deneyler sırasıyla 700, 800, 900 ve 1000°C’de, 100 ml/dak debi ile akan saf oksijen atmosferi altında 24 saat süreyle yapılmıştır. Deney sonucunda elde edilen veriler kullanılarak alaşımların oksitlenme için parabolik hız sabitleri belirlenmiştir.

Oksitlenme deneylerinde; oksitlenmenin yaklaşık olarak parabolik kurala uyduğu, numunelerin oksitlenme miktarının ilk saatlerde fazla olduğu ve artan süreyle oksitlenmenin azaldığı görülmüştür. Bu çalışmada verilerin değerlendirilmesi ve sonuçların yorumlanmasında parabolik yasa kullanılmıştır. Parabolik hız sabiti (k_p) numunenin birim alanındaki ağırlık artışının karesinin oksitlenme süresine bölümüyle elde edilmiştir. Numunelerdeki ağırlık artışının karesinin oksitlenme süresi ile değişim grafiği çizildiğinde, bu eğriler birer doğrudur ve bu doğruların eğimleri k_p değerlerini verir.

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = k_p t \quad (5.1)$$

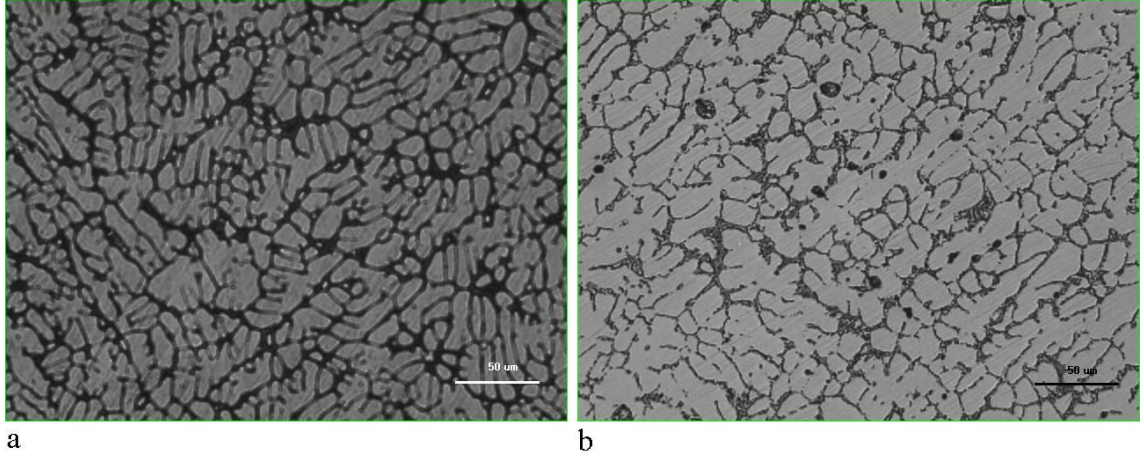
Burada, k_p : parabolik hız sabiti ($\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$), $\Delta W/A$: birim alandaki ağırlık artışı (mg/cm^2) ve t : süre (saniye)'dir

Anlık oksitlenme hız sabitleri (k_i) deneysel olarak elde edilen, numunenin birim alanındaki ağırlık artışının karesinin süreyle değişim grafiğine 4. dereceden polinom uydurularak bu polinomun türevi alınarak bulunmuştur.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

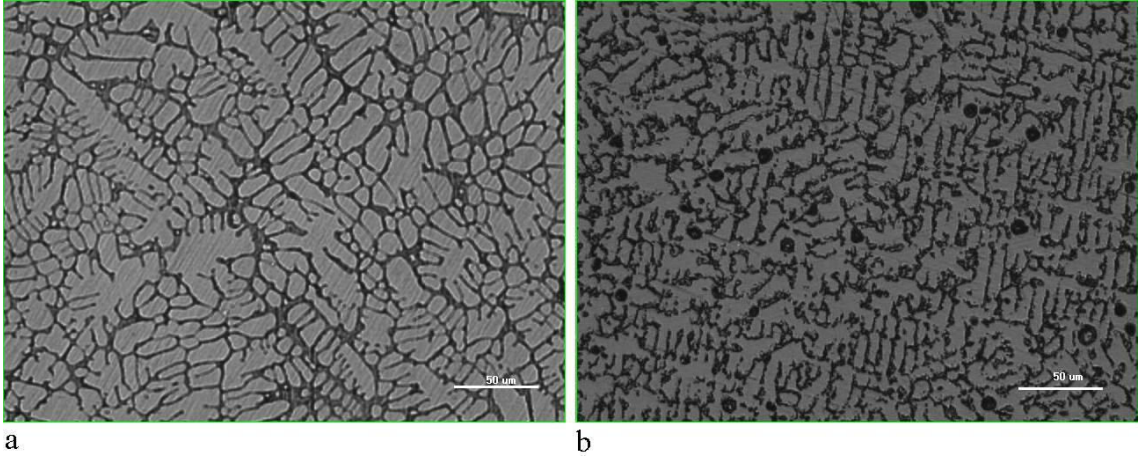
6.1. Mikro Yapı

Vakumda ark ergitme ile üretilen $Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$, $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$ ve $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ alaşımlarının döküm ve $1000^{\circ}C$ ' de 100 saat ısıl işlem görmüş hallerinin mikro yapı fotoğrafları sırasıyla şekil 6.1, 6.2 ve 6.3' de görülmektedir.



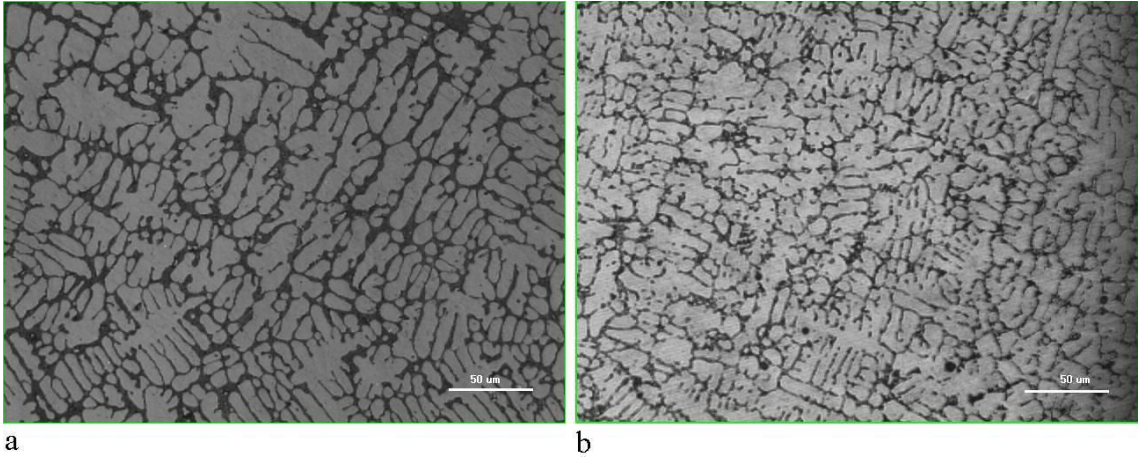
Şekil 6.1. $Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$ alaşımının mikro yapı fotoğrafları, keller ile dağlanmış: a) Döküm mikro yapısı, b) $1000^{\circ}C$ ' de 100 saat ısıl işlemlisi.

Şekil 6.1a' daki mikro yapıda görülen açık renkli bölgelerin Zr' nin çok az olduğu Fe-Al fazı ve koyu renkli bölgelerin ise Lave fazı ve Fe-Al tarafından oluşturulan ötektik faz olduğu F. Stein et al.'in yaptıkları çalışma (Stein, et al, 2005) ile karşılaştırılarak söylenebilir. $Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$ alaşımının döküm ve ısıl işlemlisi halinin mikro yapıları karşılaştırıldığında ısıl işlem görmüş alaşımda ötektik fazın azaldığı görülmektedir.



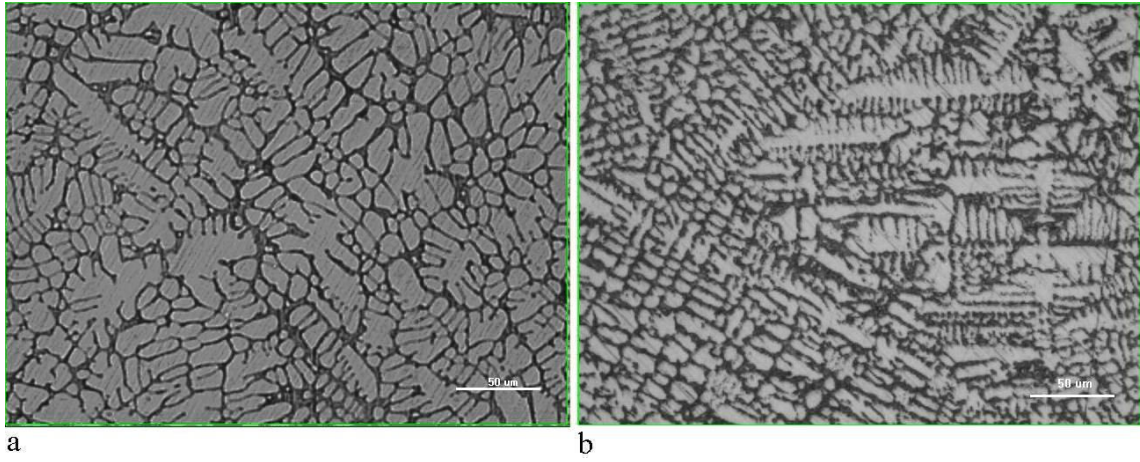
Şekil 6.2. $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$ alaşımının mikro yapı fotoğrafları, keller ile dağlanmış: a) Döküm mikro yapısı, b) $1000^{\circ}C$ ' de 100 saat ısıl işlemlidir.

Şekil 6.2a'da koyu renkli bölgeler olarak görülen $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$ alaşımının döküm mikro yapısındaki ötektik fazın ısıl işlem sonunda Fe-Al matriksinde çözündüğü Şekil 5.2b'den görülebilir.



Şekil 6.3. $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ alaşımının mikro yapı fotoğrafları, keller ile dağlanmış: a) Döküm mikro yapısı, b) $1000^{\circ}C$ ' de 100 saat ısıl işlem uygulanmış

Şekil 6.4’de $Fe_{75,4}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2Y_{0,1}$ ve $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$ alaşımlarının döküm hallerinin mikro yapı fotoğrafları bir arada görülmektedir. Bu iki mikro yapı karşılaştırıldığında $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$ alaşımına Fe oranı azaltılarak %0,1 (atomik) Y elementi eklenmesinin alaşımın tane boyutunda meydana getirdiği değişim açıkça görülmektedir.

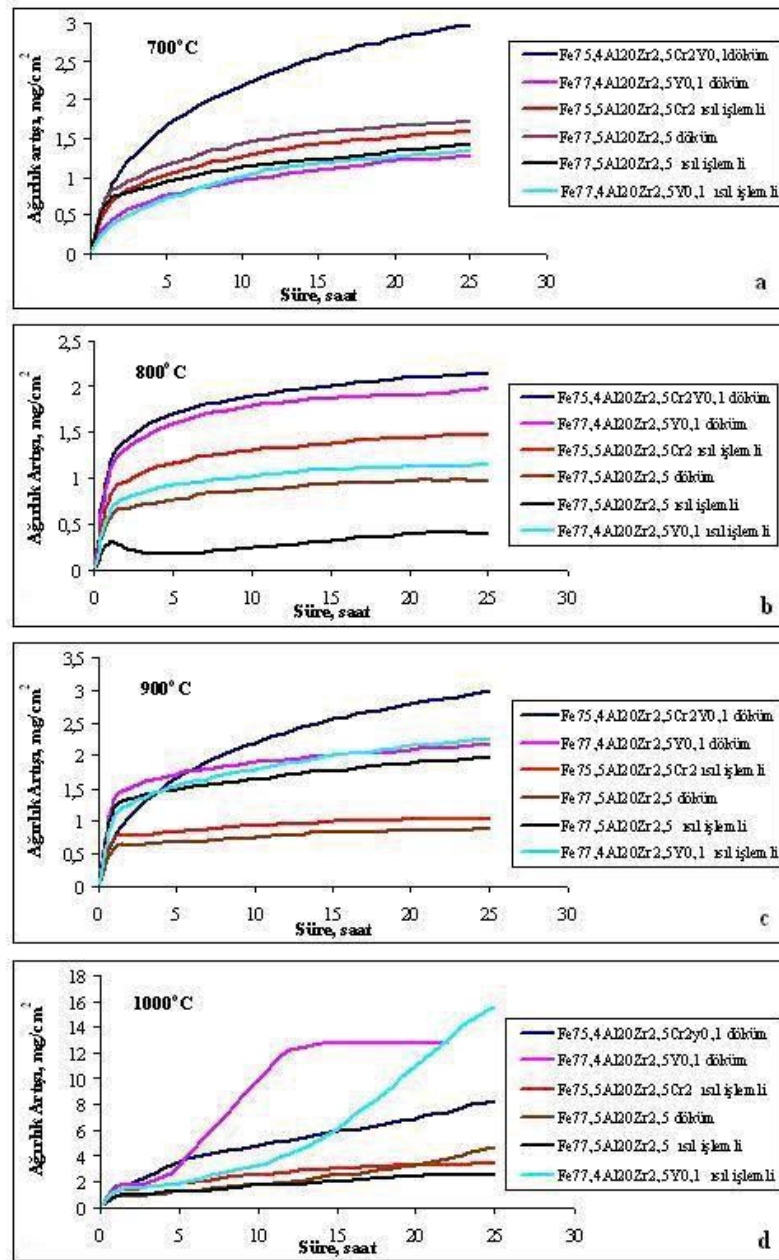


Şekil 6.4. $Fe_{75,4}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2Y_{0,1}$ ve $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$ alaşımlarının döküm hallerinin mikro yapı fotoğrafları, keller ile dağlanmış: a) $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$ alaşımı, b) $Fe_{75,4}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2Y_{0,1}$ alaşımı

6.2. Termogravimetri Sonuçları

Oksitlenme deneylerinden elde edilen, numunelerin birim alanındaki ağırlık artışının süreyle değişimleri şekil 6.5’de verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi oksitlenme ilk saatlerde hızlıdır, daha sonra oksitleme yavaşlayarak devam etmektedir. Oksitlenmenin başladığı ilk anlarda oksijen numune yüzeyindeki henüz oksitlenmemiş metalle kolaylıkla tepkimeye girebilmektedir ve bu nedenle ağırlık artışı hızlı olmaktadır. Fakat oksitlenme devam ettikçe yüzeyde oluşan oksit veya oksitlerin tabaka kalınlığı artmakta ve oksijen ile metal arasında bir engel oluşturmaktadır. XRD çalışmalarında oksit tabakalarının genelde $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ fazlarından oluştuğu görülmüştür (Şekil 6.12). Artık oksitlenmenin devam edebilmesi için oksijenin bu oksit

tabakasını aşması gerekmektedir. Böylece oksit tabakasının kalınlığı artıkça oksitlenme hızı yavaşlar ve bu nedenle de ağırlık artışının hızı düşer. Ağırlık artışındaki bu düşüş, yüzeyde oluşan oksit tabakasının numunenin oksitlenmesini yavaşlattığını gösterir. Bu şekilde oksitlenmenin görüldüğü alaçımlarda yüzeyde oluşan oksit tabakasının koruyucu olduğu söylenebilir.

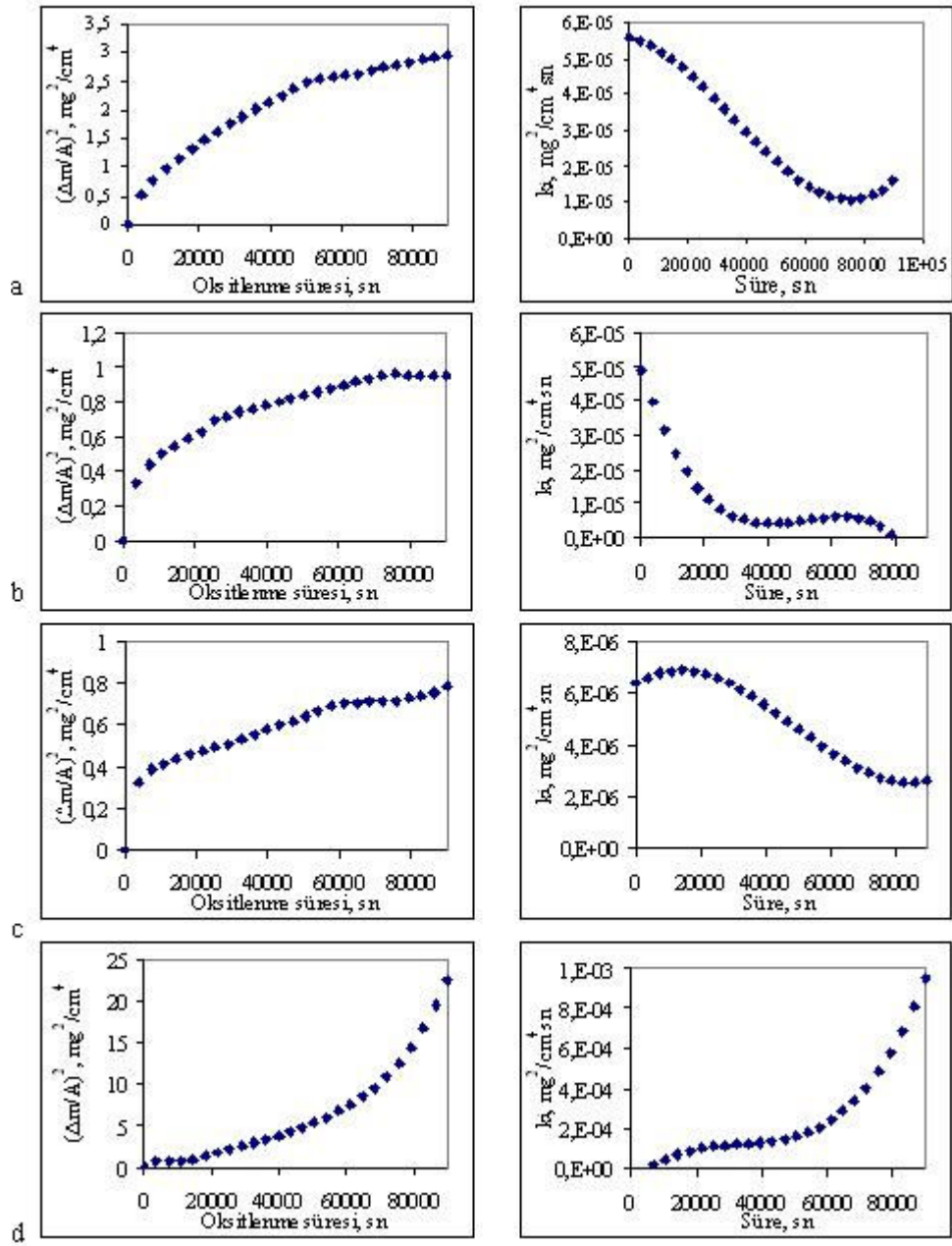


Şekil 6.5. Farklı sıcaklıklar için ağırlık artışının süreyle değişimi. a) 700°C, b) 800°C, c) 900°C ve d)1000°C

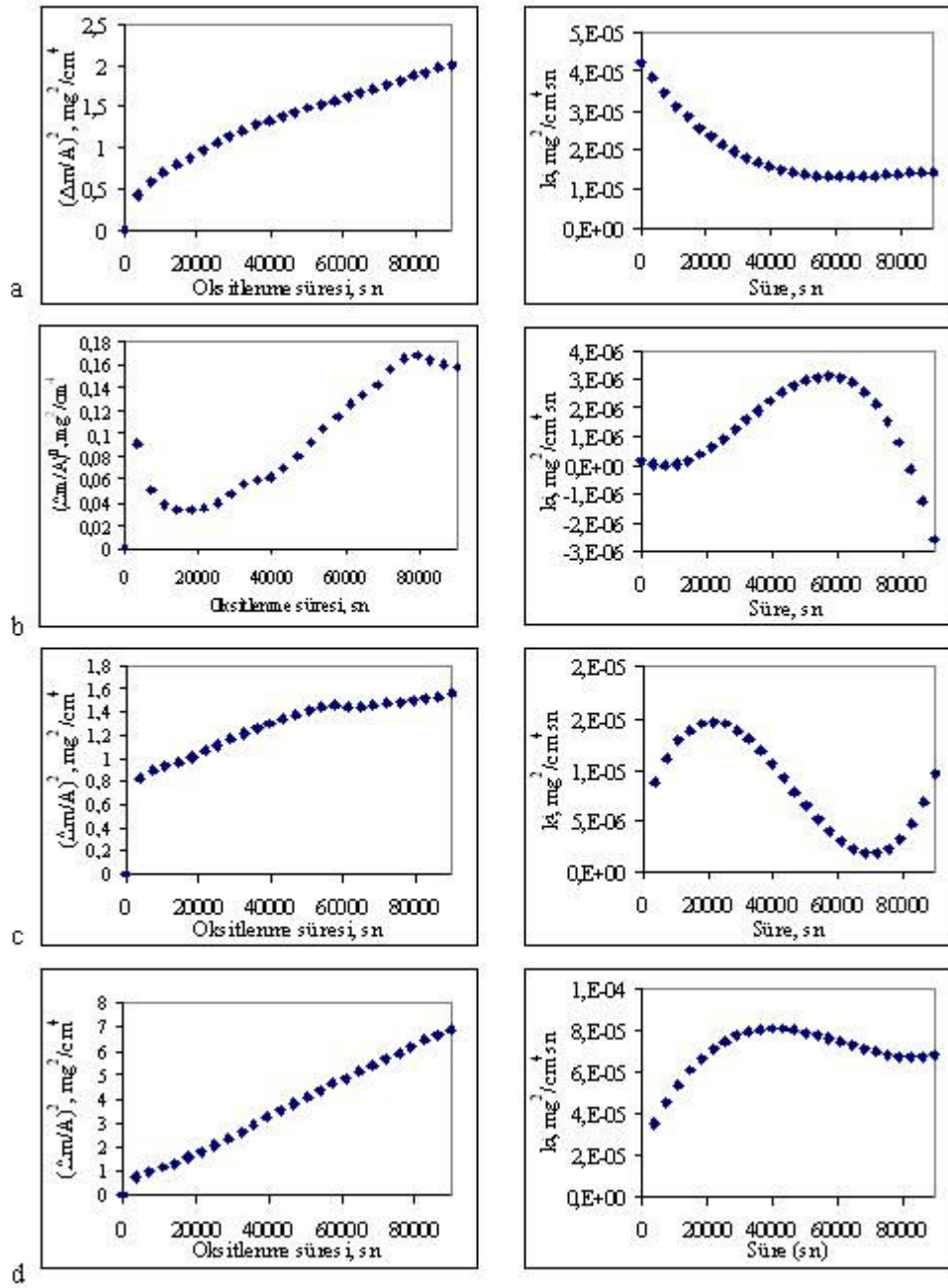
Alaşımların Şekil 6.5' de verilen farklı sıcaklıklar için ağırlık artışının sũreyle değişimi grafikleri incelendiğinde genel olarak 900°C' ye kadar olan sıcaklıklarda ağırlık artışının dũřuk seviyelerde kaldığı, 1000°C' de yapılan oksitlenme deneylerinde ise ağırlık artışının yũksek olduğu gũrũlmektedir. $Fe_{77.5}Al_{20}Zr_{2.5}$ ve $Fe_{77.4}Al_{20}Zr_{2.5}Y_{0.1}$ alaşımlarına uygulanan ısıl işlemin oksitlenmeye olan etkisi incelendiğinde 700, 800 ve 1000°C' de ısıl işlemin oksitlenme direncini arttırdığı gũzlenmektedir.

Termogravimetri deneylerinden elde edilen verilerle, alaşımların dũkũm hali ve ısıl işlemlili halleri için 700, 800, 900 ve 1000°C sıcaklıklara ait hız sabitleri (k_p) ve anlık oksitlenme hız sabitleri (k_i) belirlenmiştir. Tũm alaşımların dũkũm ve ısıl işlem gũrmũř hallerinin farklı sıcaklıklarda 24 saat sũre ile oksitlenmesi sonucu oluşan ağırlık değişimleri Şekil 6.6, 6.7, 6.8, 6.9 ve 6.10'da verilmiştir.

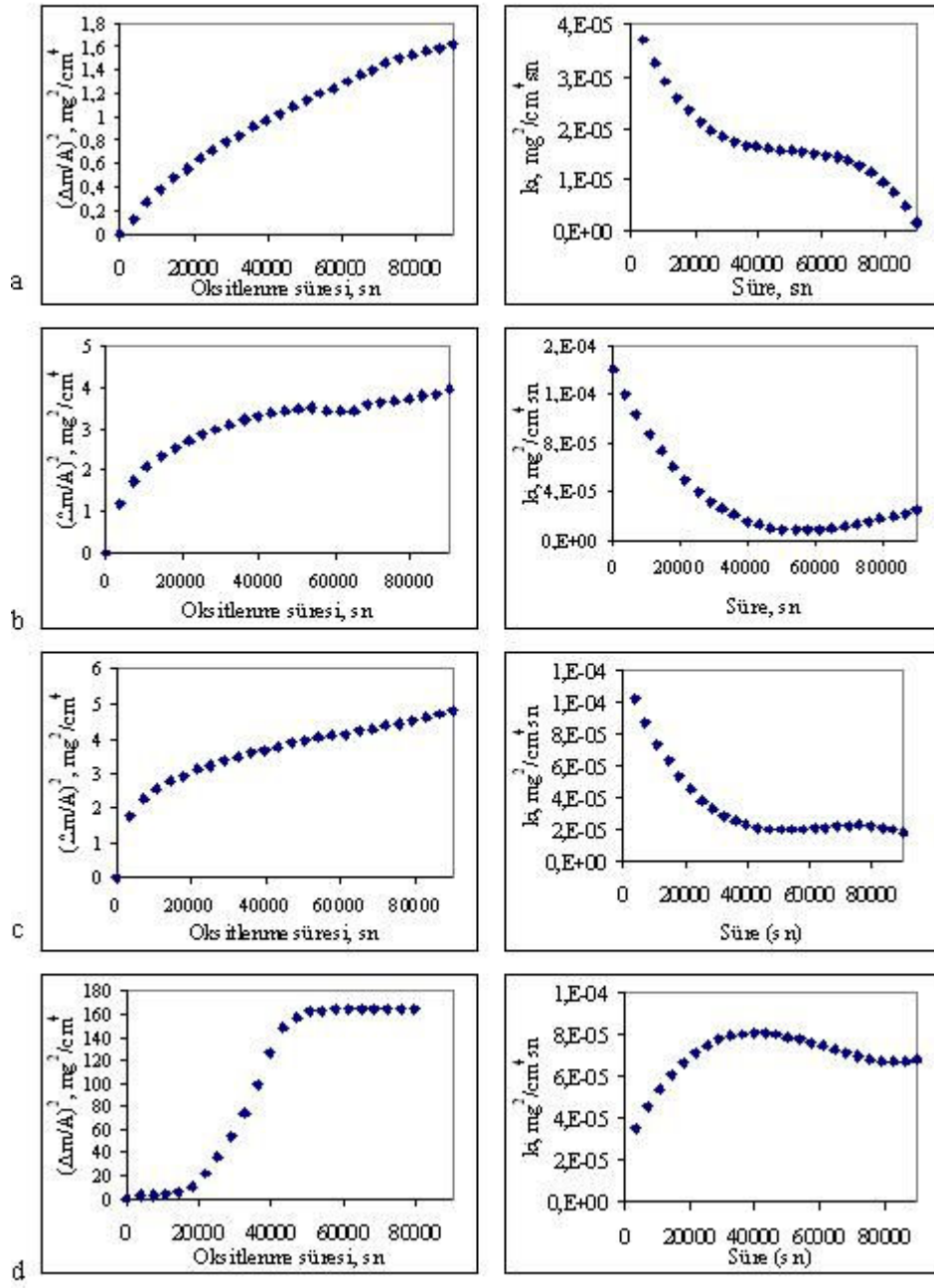
Anlık oksitlenme hız sabitlerine bakıldığında 700-900°C sıcaklıklarında ilk başlarda genelde oksitlenmenin hızlı olduğu daha sonra ise yavaşladığı gũrũlmektedir.



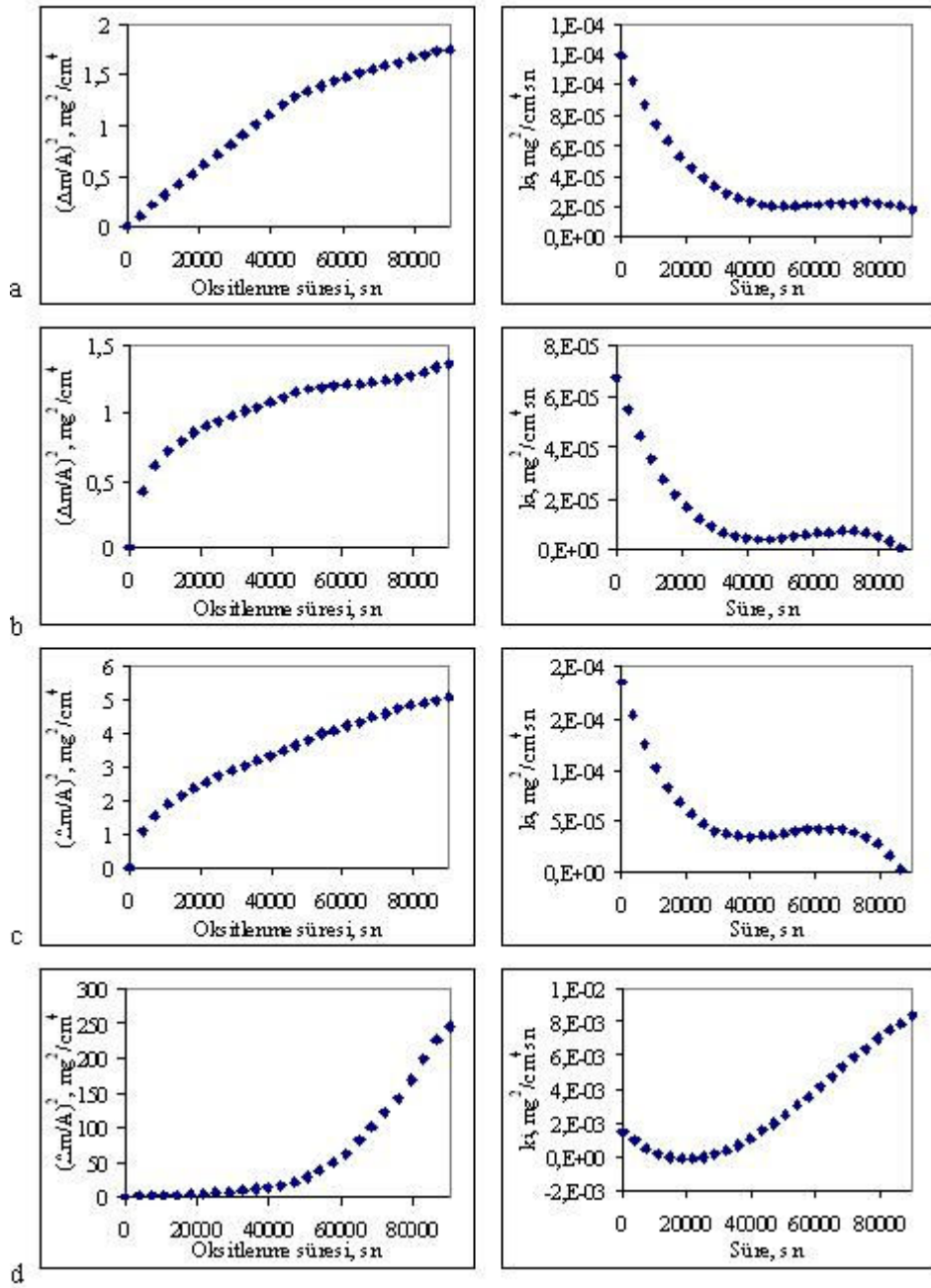
Şekil 6.6. $\text{Fe}_{77.5}\text{Al}_{20}\text{Zr}_{2.5}$ döküm alaşımının ağırlık değişimi ve anlık oksitlenme hız sabitleri (k_i), a) 700°Cde, b) 800°Cde, c) 900°Cde ve d) 1000°Cde.



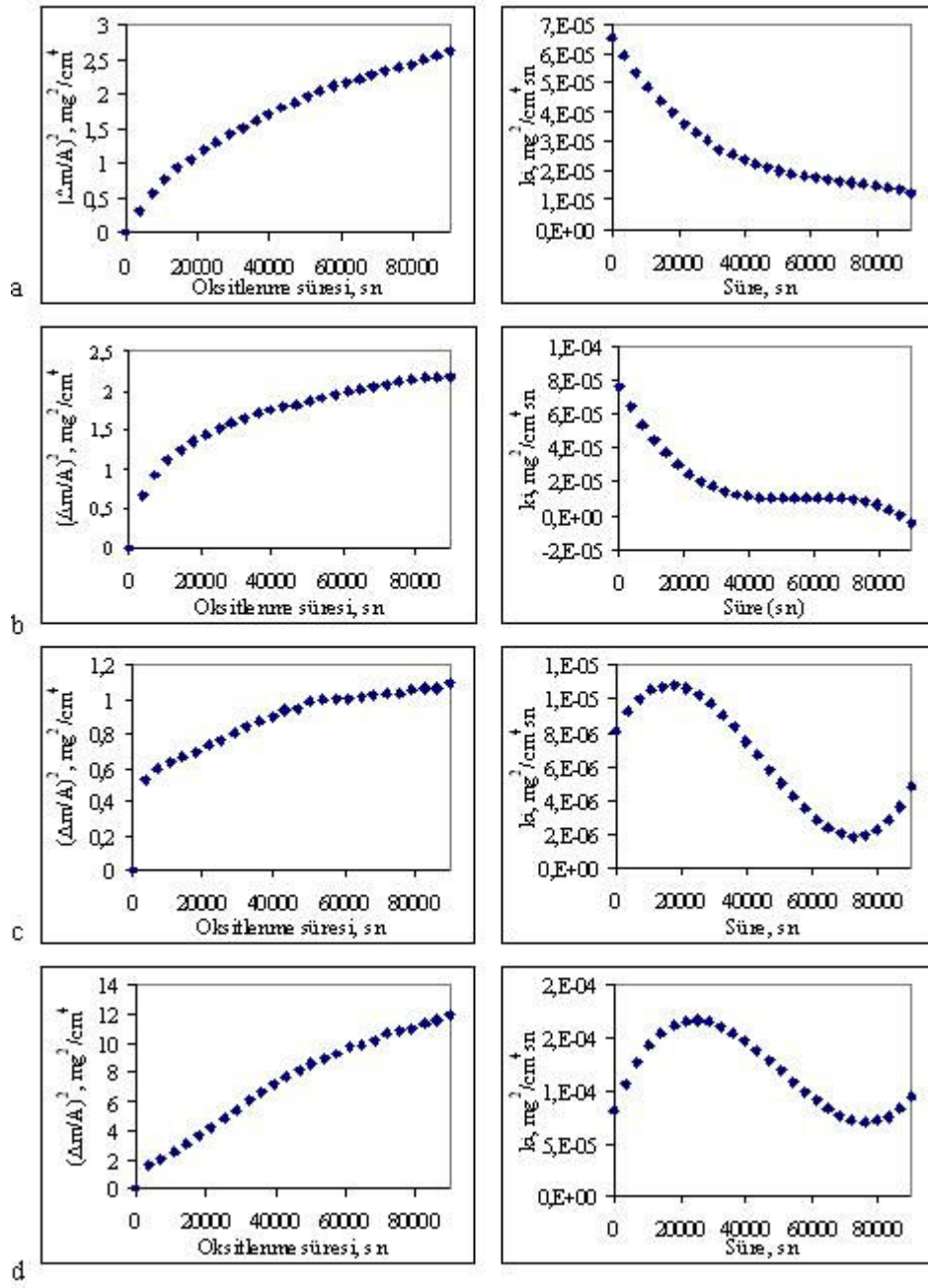
Şekil 6.7. $\text{Fe}_{77.5}\text{Al}_{20}\text{Zr}_{2.5}$ alaşımının 1000°C ' de 100 saat ısıl işlemlili halinin ağırlık değişimi ve anlık oksitlenme hız sabitleri (k_p), a) 700°C de, b) 800°C de, c) 900°C de ve d) 1000°C de.



Şekil 6.8. $\text{Fe}_{77.4}\text{Al}_{20}\text{Zr}_{2.5}\text{Y}_{0.1}$ döküm alaşımının ağırlık değişimi ve anlık oksitlenme hız sabitleri (k), a)700°Cde, b) 800°Cde, c)900°Cde ve d)1000°Cde.



Şekil 6.9. $\text{Fe}_{77.4}\text{Al}_{20}\text{Zr}_{2.5}\text{Y}_{0.1}$ alaşımının 1000°C ' de 100 saat ısıtılmış halinin ağırlık değişimi ve anlık oksitlenme hız sabitleri (k_i), a) 700°C de, b) 800°C de, c) 900°C de ve d) 1000°C de.



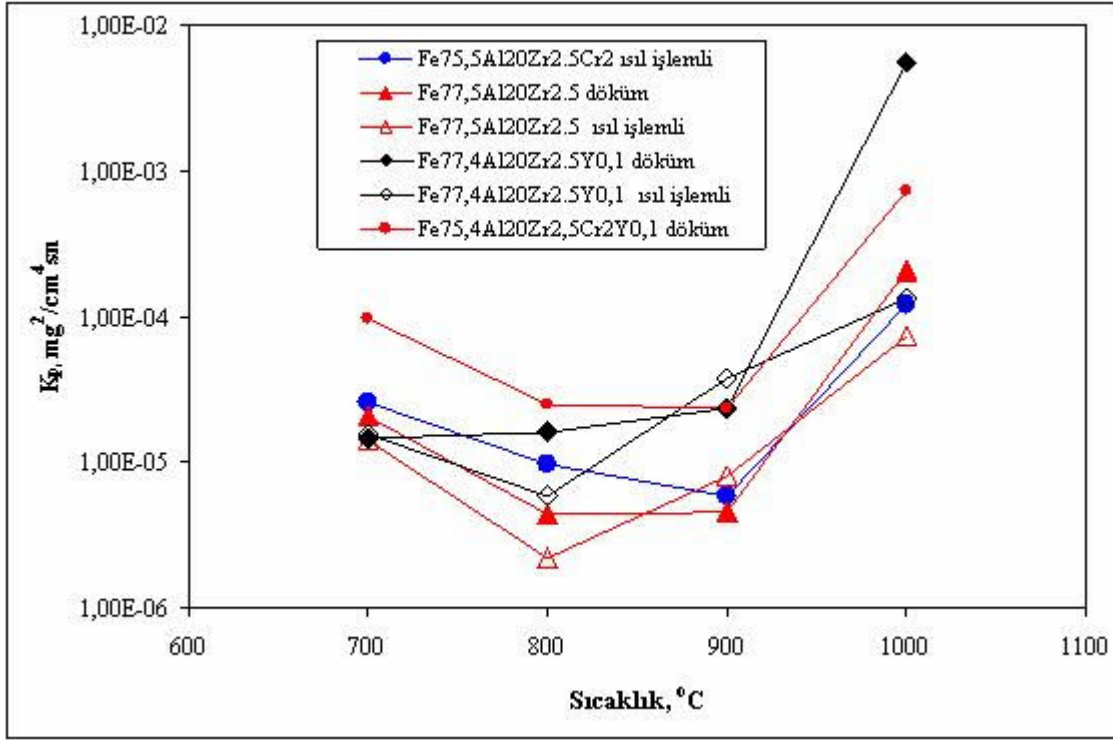
Şekil 6.10. $\text{Fe}_{77.4}\text{Al}_{20}\text{Zr}_{2.5}\text{Cr}_2$ alaşımının 1000°C ' de 100 saat ısıtılı halinin ağırlık değişimi ve anlık oksitlenme hız sabitleri (k_i), a) 700°C de, b) 800°C de, c) 900°C de ve d) 1000°C de.

Hazırlanan alaşımların TGA deneylerinden elde edilen verilerden hesaplanan k_p değerleri Çizelge 6.1' de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Alaşımların 100 saat ısıtılmalı ve döküm halleri için parabolik hız sabiti (k_p) değerleri.

Alaşım	700°C	800 °C	900 °C	1000 °C
Fe _{75.5} Al ₂₀ Zr _{2.5} Cr ₂ ısıtılmalı iş.	2,5645E-05	9,6498E-06	5,7932E-06	1,2238E-04
Fe _{77.5} Al ₂₀ Zr _{2.5} döküm	2,0394E-05	4,3661E-06	4,5892E-06	2,0872E-04
Fe _{77.5} Al ₂₀ Zr _{2.5} ısıtılmalı iş.	1,3951E-05	2,2191E-06	8,1301E-06	7,3706E-05
Fe _{77.4} Al ₂₀ Zr _{2.5} Y _{0.1} döküm	1,4408E-05	1,5955E-05	2,3690E-05	5,4950E-03
Fe _{77.4} Al ₂₀ Zr _{2.5} Y _{0.1} ısıtılmalı iş.	1,5358E-05	5,8307E-06	3,7645E-05	1,3420E-04
Fe _{75.4} Al ₂₀ Zr _{2.5} Cr ₂ Y _{0.1} döküm	9,6794E-05	2,5285E-05	2,3154E-05	7,1828E-04

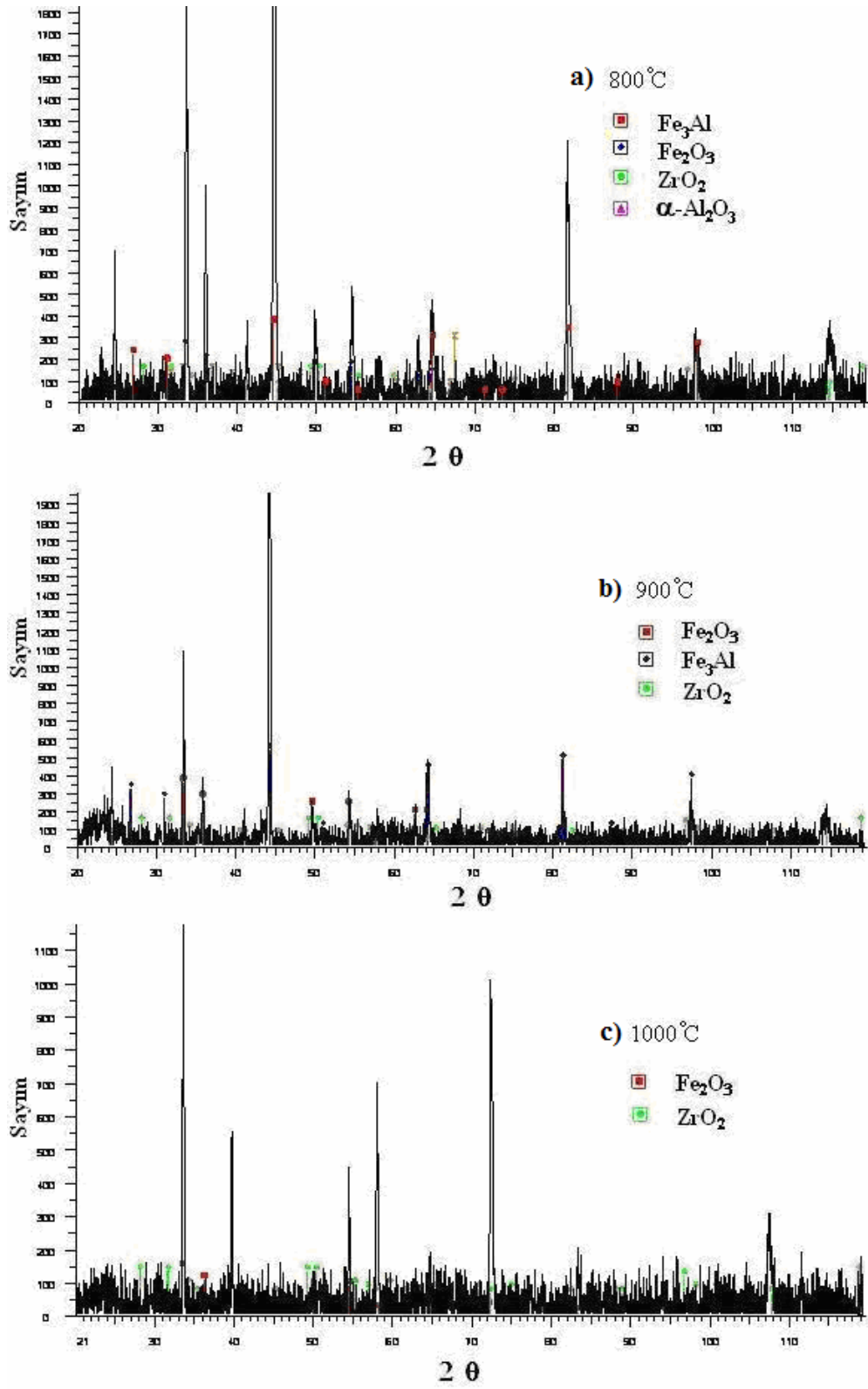
Parabolik hız sabitlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.11'de görülmektedir. Alaşımların k_p değerlerinin artması oksitlenmenin arttığını göstermektedir. Yapılan TGA deneyleri sonucunda görülen genel izlenim oluşan oksit tabakalarının 900°C' ye kadar koruyucu olduğudur. Fe_{77.4}Al₂₀Zr_{2.5}Y_{0.1} alaşımına krom eklendiğinde genel olarak daha düşük k_p değerleri elde edilmiştir. 900°C' den sonra oksidasyon hızı oldukça artmaktadır. 1000°C'de Fe_{77.5}Al₂₀Zr_{2.5} alaşımının ısıtılmalı hali için parabolik oksitlenme hız sabiti diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında en düşük değere sahiptir. Fe_{77.4}Al₂₀Zr_{2.5}Y_{0.1} alaşımının döküm ve ısıtılmalı hallerinin k_p değerleri 1000°C için karşılaştırıldığında ise ısıtılmalı alaşımın döküm alaşımına göre çok daha küçük k_p değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum alaşıma uygulanan ısıtılmalı işlemin daha homojen iki fazlı yapı oluşturması ile açıklanabilir.



Şekil 6.11. Alaşımların parabolik hız sabitleri.

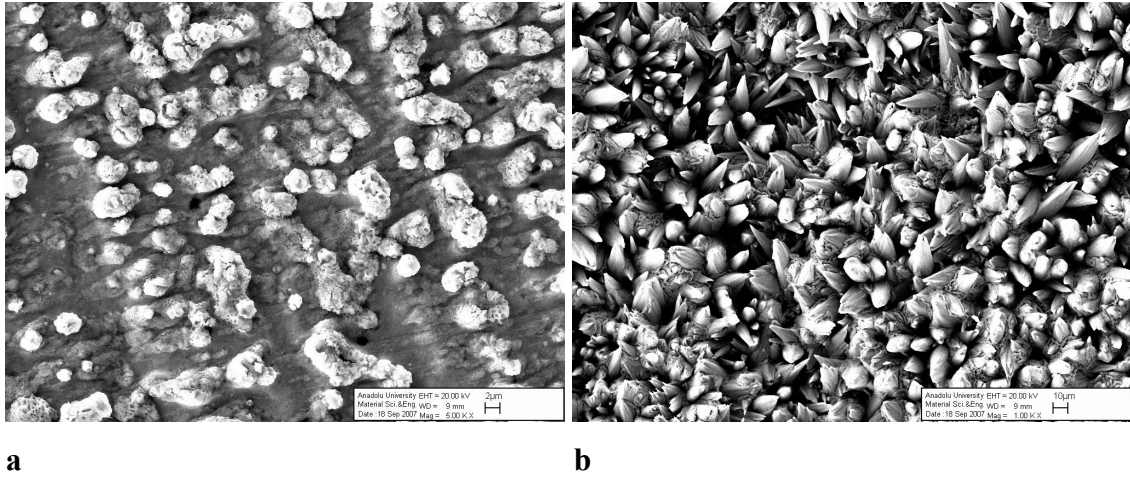
İtriyum içeren alaşımların hem döküm, hem de ısııl işlemli halleri yüksek k_p değerleri göstermektedir. Bunun nedeni itriyum oksidin alüminadan daha yüksek olan oksitlenme hızı olabilir.

$Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ alaışımının döküm halinin 800, 900 ve 1000°C' de 24 saat süreyle oksitlenmiş yüzeylerinden alınan XRD faz analizlerinde 800°C' de Fe_2O_3 , ZrO_2 ve $\alpha-Al_2O_3$ oksitleri bulunmuştur. 1000°C' de ise sadece Fe_2O_3 ve ZrO_2 oksitleri bulunmuştur (Şekil 6.12).

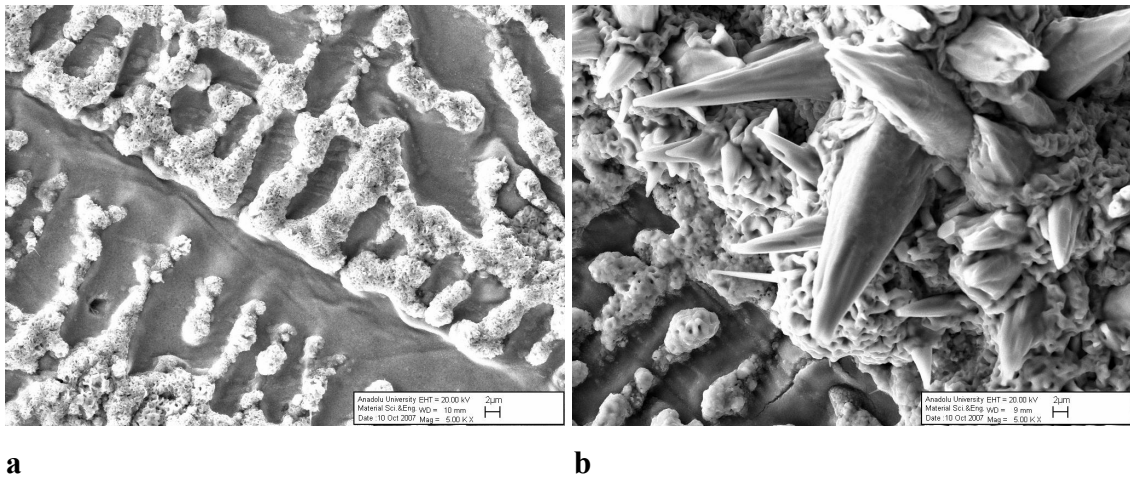


Şekil 6.12. $\text{Fe}_{77.4}\text{Al}_{20}\text{Zr}_{2.5}\text{Y}_{0.1}$ alaşımının döküm halinin a) 800, b)900 ve 1000°C’ de 24 saat süreyle oksitlenmiş yüzeylerinden alınan X-ışınları difraksiyon paternleri.

$Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ ve $Fe_{75,4}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2Y_{0,1}$ alaşımlarının 800 ve 1000°C’ de 100 ml/dak debi ile akan saf oksijen atmosferi altında 24 saat boyunca oksitlenmesi sonucunda yüzeylerinde oluşan oksit tabakaları SEM ile incelenmiştir. Oksit yüzeylerinden elde edilen görüntüler şekil 6.12 ve 6.13’ de verilmiştir. Ötektik faz karışımının seçici olarak şiddetli bir şekilde oksitlendiği alaşımların SEM fotoğraflarından görülebilir. Bu tarz bir oksitlenmenin nedeni zirkonyum oksit ve itriyum oksidin zirkonyum içermeyen Fe-Al fazından daha yüksek olan büyüme hızıdır.



Şekil 6.13. $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ alaşımının SEM görüntüleri. a) 800°C, b) 1000°C



Şekil 6.14. $Fe_{75,4}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2Y_{0,1}$ alaşımının SEM görüntüleri. a) 800°C, b) 1000°C

Numunelerin yüzeyinde oluşan oksit tabakası bileşime ve oksitlenme sıcaklığına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Daha fazla oksidasyona uğrayan beyaz renkli bölgeler Lave fazı ve Fe-Al' den oluşan ötektik faz ve koyu renkli bölgeler Zr içermeyen Fe-Al fazıdır.

6.3. Sonuçlar

Bu çalışmada üretilmesi hedeflenen $Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$, $Fe_{75,5}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2$, $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Y_{0,1}$ ve $Fe_{77,4}Al_{20}Zr_{2,5}Cr_2Y_{0,1}$ (% atomik) alaşımları istenilen özelliklerde üretilmiştir. Saf oksijen atmosferi altında yapılan oksidasyon çalışmalarında oksidasyona en dirençli alaşım olarak $Fe_{77,5}Al_{20}Zr_{2,5}$ alaşımı bulunmuştur. Y ilavesinin bu çalışmada oksitlenme hızını arttırdığı görülmüştür. Cr ilavesinin de Y kadar olmamakla birlikte benzer etkiye sahip olduğu bulunmuştur.

700 °C' de Cr' un fazla miktarda hızlı oksitlenmesi ile k_p değerleri en yüksek çıkmaktadır. Sadece Zr içeren alaşımlarda ise Zr' un hızlı oksitlenmesine bağlı olarak k_p değerleri yüksek çıkmakla beraber Cr' lu alaşımlarınkinden yinede düşüktürler. Bu sıcaklıkta oluşan Al_2O_3 koruyucu değildir (Babu, et al., 2001).

800 °C' de k_p değerleri 700 °C' de elde edilenlerden daha düşük çıkmıştır. Bu durum γ' ya göre daha koruyucu olan θ fazının varlığına bağlanabilir. 1000 °C' de k_p değerlerinin aniden yükselmesi Zr' ca zengin olan fazdaki Fe iyonlarının yüzeye çıkarak oksitlenmesinden kaynaklanmıştır.

Isıl işlem yapılan alaşımlar ısıl işlem yapılmayan alaşımlara göre daha yüksek oksidasyon direnci göstermiştir.

Oksit tabakalarının genelde Al_2O_3 ve Fe_2O_3 fazlarından oluştuğu belirlenmiştir. Çalışılan iki fazlı alaşımlarda $Zr(Fe,Al)_2$ fazını içeren ötektik karışımların tercihli oksidasyona uğradığı görülmüştür.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Babu, N., Balasubramaniam, R., Ghosh, A., 2001, High temperature oxidation of Fe₃Al-based iron aluminides in oxygen, *Corrosion Science*, 43, 2239-2254
Chan, Huvier and Dinhut (2001).
- Bennet, M.J., Devan J.H., Tortorelli, P.F., 1996, The oxidation behaviour of iron aluminides at 1300°C, Oak Ridge National Laboratory
- Chan, C.D. N., Huvier, C., Dinhut J.F., 2001, High temperature corrosion of some B2 iron aluminides, *Intermetallics* 9, 817–826.
- Godlewska, E., 2006, Effect of molybdenum on high-temperature corrosion of Fe–Al intermetallics, *Intermetallics*, 14, 280–286.
- Liu, C.T., Stiegler, J.O., and Fores, F.H., *Metals Handbook*, 10th ed. Vol 2, pages 913–942.
- Natesan K., 1998, Corrosion performance of iron aluminides in single- and multioxidant environments, Energy Technology Division Argonne National Laboratory Argonne.
- Natesan, K., Tortorelli, P.F., 1997, High temperature corrosion and applications of nickel and iron aluminides in coal-conversion power systems, *Proceedings of the International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications*, 265-279.
- Metals Handbook*, 8th, ed. Vol 8, p. 252-338.
- Monceau, D., 1998, Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves, *Oxidation of Metals*, 50, 477-493.
- Pint, B.A., Regina1, J.R., Prüßner, K., Chitwood, L.D., Alexander, K.B., Tortorelli, P.F, 2001, Effect of environment on the oxidation of ingot-processed iron aluminides, *Intermetallics* 9, 735–739.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pint, B.A., More, K. L., Tortorelli, P. F., Porter W. D., and Wright I. G., Optimizing the imperfect oxidation performance of iron aluminides, Oak Ridge National Laboratory.
- Stein, F., Palm, M and Southoff, G., 2005, Mechanical properties and oxidation behaviour of two-phase iron aluminum alloys with $Zr(Fe,Al)_2$ laves phase or $Zr(Fe,Al)_{12}$ τ_1 phase, *Intermetallics*, 13, 1275-1285.
- Tortorelli, P.F, Natesan, K., 1998, Critical factors affecting the high-temperature corrosion performance of iron aluminides. , *Materials Science and Engineering*, A258, 115-125.
- Wasilkowska, A., Bartsch, M., Stein, F., Palm, M., Sztwiertnia, K., Southoff, G and Messerschmidt, U., 2004, Plastic deformation of Fe-Al polycrystals strengthened with Zr containing laves phases I. microstructure of undeformed materials , *Materials Science and Engineering*, 380, 9-19.
- Xu, N., 2002, Corrosion behaviour of aluminised steel and conventional alloys in stimulated aluminum smelting cell environments, Ph. D. thesis, The University of New South Wales, 260 p.
- Xu, C.H., Gao, W., Li, S., 2001, Oxidation behaviour of FeAl intermetallics the effect of Y on the scale spallation resistance, *Corrosion Science*, 43, 671-688.
- Xu, C.H., Gao , W., Gong, H., 2000, Oxidation behaviour of FeAl intermetallics, The effects of Y and/or Zr on isothermal oxidation kinetics, *Intermetallics* 8, 769-779.

