

Cr ve Y Katkılı Fe-Al-W Esaslı Alaşımların Mekanik ve Yüksek Sıcaklık Gaz
Korozyonu Özelliklerinin İncelenmesi

Neşe Öztürk Körpe

DOKTORA TEZİ

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran, 2010

Investigation of Mechanical and High Temperature Gas Corrosion Properties of Cr and
Y added Fe-Al-W base alloys

Neşe Öztürk Körpe

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Metallurgical Engineering

June, 2010

ONAY

Metaller Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi NeŒe Öztürk Körpe'nin DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Cr ve Y Katkılı Fe-Al-W Esaslı AlaŒımların Mekanik ve Yüksek Sıcaklık Gaz Korozyonu Özelliklerinin İncelenmesi" baŒlıklı bu çalıŒma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiŒtir.

DanıŒman : Prof. Dr. Remzi GÜRLER

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Remzi GÜRLER

Üye : Prof. Dr. Orhan Œerif KOMAÇ

Üye : Doç. Dr. Necmi GÖNEN

Üye : Doç.Dr. Recep ARTIR

Üye : Yrd.Doç.Dr. Nedret AYDINBEYLİ

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Demir alüminatlar, iyi oksitlenme ve kükürtlenme dirençlerine bağlı olarak ilgi çeken yüksek sıcaklık malzemeleri olmuşlardır. Ancak bu malzemeler, yüksek sıcaklıklarda düşük mukavemet ve oda sıcaklığında hidrojen kırılgenliğine bağlı olarak düşük süneklik göstermektedirler. Fe₃Al alaşımlarının yüksek sıcaklık mukavemeti ve sünekliği alaşımlandırma işlemleriyle geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmada, atomik olarak at.%0,5; 1,0; 1,5 oranlarında tungsten ilavesinin Fe₃Al(Fe-at.%28Al) alaşımının gaz korozyonu, oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık basma mukavemeti özelliklerine etkisi ile oksit tabakası direncini arttıran itriyum ve oda sıcaklığı sünekliğini iyileştirdiği saptanan krom elementlerinin bu üçlü alaşımın oksitlenme, oksitlenme/sülfürlenme ve basma mukavemeti özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Oksitleme deneylerinde alaşımlar, 500°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda 24 saat boyunca saf O₂ gazına maruz bırakılmışlardır. Oksitleme/sülfürleme işlemleri ise 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda hacimce %6CO₂, %80.6N₂, %13O₂, 4000 ppm SO₂ içeren gaz karışımında 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Alaşımların oksitlenme ve oksitlenme/sülfürlenme özellikleri, numunelerin deney sırasındaki ağırlık değişimlerinin kaydedildiği termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Daha sonra enerji dağılım spektroskopuna (EDS) sahip bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile X-ışınları difraktometresi (XRD) kullanılarak, deneyler sonrasında numune yüzeylerinde oluşan oksit tabakalarının şekilleri, kimyasal bileşimleri ve kristal yapıları incelenmiştir. Alaşımlardaki dönüşüm sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri ile bulunmuştur. Mekanik testlerde numunelere, oda sıcaklığı ve 400, 500, 550, 600, 700°C sıcaklıklarda basma testleri uygulanmıştır. Tungsten elementinin ilavesiyle mukavemet ve süneklikte artış sağlanmışken, en iyi süneklik değerleri ise Cr ve Y elementlerinin ilavesinde elde edilmiştir. Alaşımlarda katastrofik korozyona rastlanmamış ve genel olarak Y elementi ile tabaka direnci sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Demir alüminat, yüksek sıcaklık korozyonu, mukavemet.

SUMMARY

Iron aluminides are in interest of high temperature materials with the good oxidation and sulphidation properties. However, they show low strength at high temperatures and low ductility at room temperatures due to the hydrogen embrittlement. High temperature strength and room temperature ductility properties of Fe₃Al alloys have being tried to improve.

In this study, effect of 0.5, 1, 1.5 at% tungsten addition on the gas corrosion, room and high temperature compression strength properties of Fe₃Al (Fe-28Al at.%) are investigated. Also the effect of Yttrium, which increases the resistance of oxide layer, on the oxidation, oxidation/sulphidation and compression strength of ternary alloy is studied. In addition, gas corrosion experiments of chrome including alloys are conducted and corrosion properties are investigated by addition of yttrium to increase the resistance of oxide layer. Chrome is determined to improve the room temperature ductility in literature.

In experiments alloys are subjected to pure oxygen gas for 24 hours at 500°C, 900°C, and 1000 C. oxidation/sulphidation experiments are conducted for 24 hours 9000 and 1000 in gas mixture of 6% CO₂, 80.6%N₂, 13%O₂ and 4000 ppm SO₂ volume. Thermogravimetric analyse instrument is used in determination the oxidation and oxidation/sulphidation properties of alloys. Weight changes of the samples are recorded during the experiments by this instrument. The shapes, chemical composition and crystal structures of the oxide layers formed on the samples are determined by SEM/EDS and XRD analysis. Phase transformation temperatures of the alloys are studied by DSC analysis. Compression tests are performed at room temperature, 400°C, 500°C, 550°C, 600°C, and 700°C. As a result of the experiments, it is determined that tungsten addition is increased the strength and ductility and the highest ductility values are obtained with the additions of Cr and Y. Catastrophic corrosion is not observed in alloys and layer resistance is increased with Y addition.

Keywords: Iron aluminide, high temperature corrosion, strength.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, çok severek çalıştığım çalışma konumu öneren, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr. Remzi Gürler'e, çalışmanın her aşamasında yardımlarıyla beni cesaretlendiren Sayın Yrd. Doç.Dr. İbrahim Çelikyürek hocama, birçok deney sırasında büyük desteğini gördüğüm Sayın Yrd. Doç.Dr. Bedri Baksan Hocama, tez izleme sınavlarında bilgilerinden faydalandığım ve beni yönlendiren sayın hocalarım Sayın Prof.Dr. Orhan Şerif Komaç ve Sayın Yrd. Doç.Dr. Nedret Aydınbeyli'ye, ESOGU Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ndeki mesai arkadaşlarıma, laboratuvarlarından faydalandığım Metalurji Enstitüsü öğretim üyeleri ve personeline, SEM/EDS çalışmalarını gerçekleştirdiğim ESOGUSTEM ve Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü SEM/EDS çalışanlarına ve çalışmamda yardımları dokunan herkese sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

Varlıklarından ilham aldığım, beni güçlü kılan Anneme, Babama, Cemileme, Burçinime ve biricik Kızım Ayşe Meyrama...

Ve tabii ki görüşlerinden faydalandığım, sabrını sınadığım yine de ilgisini, sevgisini ve desteğini esirgemeyen eşim Erhan'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
2. METALLERARASI BİLEŞİKLER	3
2.1 Genel.....	3
2.2 Düzenlenmiş Kafes.....	6
2.3 Faz Dışı Bölgeler, Faz Dışı Sınırlar ve Süper Kafes Dislokasyonları.....	7
2.4 Düzenin Mekanik Özelliklere Etkisi.....	10
2.5 Süper Kafes Dislokasyonlarının Hareketliliği.....	11
3. Fe-Al ALAŞIM SİSTEMLERİ	14
3.1 Demir Alüminatların Özellikleri.....	14
3.2 Fe ₃ Al (DO ₃) Alaşımları.....	16
3.3 Demir Alüminatlarda Hidrojen Kırılgnlığı.....	17
4. YÜKSEK SICAKLIK KOROZYONU	19
4.1 Yüksek Sıcaklık Oksitlenmesi.....	19
4.1.1 Yüksek sıcaklık oksitlenmesine termodinamik bakış.....	20
4.1.2 Alaşımların oksitlenmesi.....	27
4.1.2.1 Dış oksit oluşumu.....	27
4.1.2.2 İç oksitlenme.....	28
4.1.2.3 Seçici oksitlenme.....	30
4.2 Karışık Gazlarda Oksitlenme ve Sülfürlenme.....	32

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3 Korozyon Kinetiği.....	36
4.3.1 Doğrusal korozyon.....	36
4.3.2 Parabolik korozyon.....	37
4.3.3 Logaritmik korozyon	37
4.4 Fe-Al Alaşımlarının Oksitlenmesi.....	37
4.5 Fe-Al Alaşımları: Karışık Atmosfer.....	48
4.6 Tungsten ve Kromun Oksitlenmesi.....	56
4.7 Reaktif Elementin Yüksek Sıcaklık Oksitlenmesine Etkisi.....	58
5. DEMİR ALÜMİNATLARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİ.....	65
5.1 Akma Mukavemeti ve Süneklik.....	65
5.2 Fe ₃ Al Alaşımlarında Akma Mukavemeti ve Süneklik Davranışı.....	70
6.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	81
6.1 Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	81
6.2 Mikroyapı.....	83
6.3 Oksitleme ve Oksitleme/Sülfürleme Deneyleri Prosedürleri.....	83
6.4 Malzeme Karakterizasyonu.....	86
6.5 Termodinamik Hesaplamaların Yapılması.....	87
6.6.Mekanik Testler.....	88
7. DENEYSEL SONUÇLAR.....	89
7.1 Optik Mikroyapı Sonuçları.....	89
7.2 Oksitleme Sonuçları.....	92
7.2.1 Fe-28Al-(0;0,5;1,0;1,5)W Alaşımları.....	92
7.2.2 Fe-28Al-(0,5-1,5)W-0,1Y Alaşımları.....	104
7.2.3 Fe-28Al-5Cr -(0,5-1,5)W ve Fe-28Al-5Cr -(0,5-1,5)W-0,1Y Alaşımları.....	114
7.3. Oksitleme/Sülfürleme Sonuçları.....	123

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
7.3.1 Fe-28-(0;0.5;1.0;1.5)W Alaşımları.....	123
7.3.2 Fe-28Al-(0,5-1,5)W-0,1Y Alaşımları.....	132
7.3.3 Fe-28Al-5Cr -(0,5-1,5)W ve Fe-28Al-5Cr -(0,5-1,5)W-0,1Y Alaşımları.....	137
7.4 Termodinamik Hesaplamalar.....	151
7.5 Mekanik Testler.....	155
7.5.1 Deneysel Sonuçlar.....	155
8. İRDELEME.....	163
8.1 Oksitleme ve Oksitleme/sülfürleme Deneylerinin Değerlendirilmesi...	163
8.1.1 Fe-28Al-(0,5;1,0;1,5)W.....	165
8.1.2 Fe-28Al-(0,5;1,0;1,5)W-0,1Y Alaşımları.....	168
8.1.3 Tungsten ilaveli Fe-28Al-5Cr ve Fe-28Al-5Cr-0,1Y Alaşımları..	169
8.2 Mekanik Testler.....	170
9. GENEL SONUÇLAR.....	174
10. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	176
ÖZGEÇMİŞ.....	185

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 B2 ve DO ₃ birim hücrelerin şematik gösterimi	7
2.2 Düzenli bir alaşımda birim dislokasyonun neden olduğu düzensizlik bölgesi	8
2.3 B2 düzenli kafesindeki süper kafes dislokasyonu	9
2.4 DO ₃ düzenli kafesindeki dört kollu süper kafes dislokasyonu.....	10
3.1 Fe-Al faz diyagramı	15
3.2 Fe-Al faz diyagramının düzenli Fe ₃ Al bölgesi.....	16
4.1 Ellingham diyagramı-Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak seçilen oksitlerin standart Gibbs serbest enerji dönüşümleri	23
4.2 Oksidin büyüme prosesinin şematik gösterimi a) Oksidin adsorbsiyonu b) Oksidin çekirdeklenmesi ve daha sonra büyümesi c) Oksit büyümesi	24
4.3 Oksit yapısının üç şekilde oksit büyüme tipleri a) p-tipi b) n-tipi (arayer katyonu) c) n-tipi (anyon boşluğu)	26
4.4 AB ikili alaşımında (B daha az asal element) dış tabaka oluşumunun şematik diyagramı	28
4.5 a) Demir ve b) Alüminyum için 600 °C'deki faz kararlılığı diyagramları.	33
4.6 Varolma çizgilerinin üzerinde termodinamik ve kinetiğe bağlılığı gösteren termodinamik denge diyagramlarında kinetik sınırların şematik gösterimi	35
4.7 Nodül oluşumu ve büyümesinin şematik gösterimi	39
4.8 Fe-37Al ve Fe-37Al-0.1Y alaşımlarının 1000°C'de 120 saat havada izotermal oksitlenme testleri sonuçları	44
4.9 24 saat boyunca saf oksijen gazına maruz bırakılan Fe-25Al alaşımının yüzeyindeki tabaka şekli a)1225 K'de b)1330 K'de	46
4.10 7 saat boyunca saf oksijen gazına maruz bırakılan Fe-24Al-5Cr alaşımının yüzeyindeki tabaka şekli	47

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.11 Bilinen alaşımlar ile karşılaştırıldığında çok zorlu şartlarda mükemmel sülfürlenme direnci gösteren demir alüminatların ağırlık değişimi-süre şekli	49
4.12 Fe ₄₁ AlMo ve Fe ₃₂ Al ₁₉ Mo alaşımlarının 1273 K ve pS ₂ =10 ⁻¹ Pa'daki kükürtlenme kinetikleri	50
4.13 Birçok metal için 650°C metal sıcaklığında hesaplanan oksijen/kükürt termokimyasal diyagramları.....	52
4.14 Fe-40Al'nin N 1000°C'deki N ₂ -11.2 hacim.% O ₂ -7.5 hacim.% CO ₂ (100, 500 ve 2000 ppm)SO ₂ gaz ortamında elde edilen kütle kazanımı/yüzey alanı-süre parabolik eğrileri.....	53
4.15 Fe-40Al levhasının literatürle karşılaştırılan Arrhenius doğruları.....	54
4.16 Atmosferdeki SO ₂ 'nin teşvikiyle tabakanın dökülmesi mekanizması	55
4.17 1050 °C'de oksijen basıncının bir fonksiyonu olarak tungstenin oksitlenmesi.....	56
4.18 1250 K'de W-O sistemi için uçucu ürünler diyagramı	57
4.19 Cr üzerindeki tabaka buruşmasının şematik gösterimi	58
5.1 Fe ₃ Al esaslı alaşımlar için test sıcaklıklarındaki tipik akma gerilimi değişimleri	67
5.2 FeAl ve Fe ₃ Al alaşımlarında gerçekleşen dislokasyon işlemlerinde akma gerilimi-sıcaklık değişiminin şematik gösterimi	68
5.3 a) Gerilim pikinin sıcaklığa bağlı değişimi b) Fe-Al alaşımlarında Al içeriği değişikçe dislokasyon Burger vektörünün <111>'den <100>'a dönüşümü.....	69
5.4 Küçük oranlardaki alaşım elementlerinin Fe ₃ Al'nin oda sıcaklığı çekme sünekliğine etkisi	71
5.5 Kristolografik dizilimlerin gösterildiği DO ₃ düzenli yapısı.....	76

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.6 Üçüncü ilavenin dönüşüm sıcaklığına etkisi.....	77
6.1 Alaşımların hazırlanmasında kullanılan vakum ark ergitme fırınının şematik diyagramı	82
6.2 Tane boyutu ölçümünün örnek gösterimi	83
6.3 Yüksek sıcaklık gaz korozyonu özelliklerinin tespitinde kullanılan termogravimetri cihazı	84
6.4 Mevcut çalışmada alaşımın ağırlık değişimi-süre grafiklerinden reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi	85
6.5 Alaşımların incelenmesinde kullanılan X-ışınları difraktometresi	86
6.6 Numune karakterizasyonunda kullanılan SEM/EDS cihazları	86
6.7 DSC analizlerinin gerçekleştirildiği cihaz.....	87
6.8 Basma testlerinin gerçekleştirildiği cihaz	88
7.1 a)Fe-28Al'nin, b)Fe-28Al-1,0W'nin, c) Fe-28Al-1,0W-0,1Y'nin d) Fe-28Al-1,5W-0,1Y'nin 25x büyütmedeki optik mikroyapıları.....	89
7.2 a) Fe-28Al-5Cr-0,5W'nin, b) Fe-28Al-5Cr-1,5W'nin c) Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y'nin, d) Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y'nin 25x büyütmedeki optik mikroyapıları.....	90
7.3 İkili Fe-Al ve Fe-Al-W alaşımlarının 500 °C'deki ağırlık değişimi- Süre grafikleri	93
7.4 İkili Fe-Al ve Fe-Al-W alaşımlarının 900 °C'deki ağırlık değişimi- Süre grafikleri	94
7.5 İkili Fe-Al ve Fe-Al-W alaşımlarının 1000 °C'deki ağırlık değişimi- Süre grafikleri	94
7.6 İkili Fe-Al ve Fe-Al-W alaşımlarının k_p değerleri.....	95
7.7 900 °C'de oksitlenmiş Fe-28Al alaşımının SEM görüntüleri	96
7.8 900 °C'de oksitlenmiş a) Fe-28Al-0,5W b) Fe-28Al-1,0W c) Fe-28Al-1,5W alaşımlarının SEM görüntüleri.....	97

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.9. 900 °C’de oksitlenen Fe-28Al-1,0W alaşımının XRD sonucu.....	98
7.10. 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al alaşımının SEM görüntüleri.....	99
7.11 1000 °C’de oksitlenmiş a) Fe-28Al-0,5W b) Fe-28Al-1,0W c) Fe-28Al-1,5W alaşımlarının SEM görüntüleri.....	100
7.12 1000 °C’de oksitlenen Fe-28Al-0,5W alaşımının XRD sonucu	101
7.13 1000 °C’de oksitlenen Fe-28Al-1,5W alaşımının kesitinden alınan SEM görüntüleri	102
7.14 1000 °C’de oksitlenen Fe-28Al-1,5W alaşımının kesitinden alınan çizgisel EDS analiz sonucu.....	102
7.15. Fe-28Al-1,0W alaşımına uygulanan 30 dk, 2 saat ve 24 saatlik oksitleme deneylerinin sonuçları.....	103
7.16 Fe-Al-W-Y alaşımlarının 500 °C’deki ağırlık değişimi- süre grafikleri...	104
7.17 Fe-Al-W-Y alaşımlarının 900 °C’deki ağırlık değişimi- süre grafikleri...	105
7.18 Fe-Al-W-Y alaşımlarının 1000 °C’deki ağırlık değişimi- süre grafikleri..	105
7.19 Fe-Al-W-Y alaşımlarının k_p değerleri	106
7.20 500 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüsü..	107
7.21 500 °C’de oksitlenen Fe-28Al-1,0W-0,1Y alaşımının XRD sonucu	108
7.22 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüleri.	109
7.23 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüleri	109
7.24 900 °C’de 48 saat oksitlenen Fe-28Al-1,0W-0,1Y alaşımının XRD sonucu.	110
7.25 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüsü..	111
7.26 1000 °C’de oksitlenmiş a)Fe-28Al-1,0W-0,1Y b) Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımlarının SEM görüntüleri	111
7.27. 1000 °C’de oksitlenen Fe28Al0,5W0,1Y alaşımının XRD sonucu.....	112

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.28 1000 °C’de oksitlenen Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımının kesitinden alınan SEM görüntüleri	113
7.29 1000 °C’de oksitlenen Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımının kesitinden alınan çizgisel SEM/EDS analiz sonucu	113
7.30 a) Fe-Al-W-Cr ve b)Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının 500 °C’deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.....	114
7.31 a)Fe-Al-W-Cr ve b)Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının 900 °C’deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.....	115
7.32 Fe-Al-W-Cr ve Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının 1000 °C’deki ağırlık değişimi- süre grafikleri	116
7.33 Fe-Al-W-Cr alaşımlarının k_p (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	117
7.34 Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının k_p (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	118
7.35 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımının SEM görüntüsü ve EDS noktaları.....	118
7.36 1000 °C’de oksitlenmiş a)Fe-28Al-5Cr-1,0W b) Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımlarının SEM görüntüleri.....	119
7.37 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüleri.....	120
7.38 900 °C’de oksitlenen Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y alaşımı üzerinde 1 noktasından alınan SEM/EDS sonucu.....	120
7.39 1000 °C’de oksitlenmiş a)Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y, b) Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y alaşımlarının SEM/EDS görüntüleri.....	121

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.40 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y alaşımının EDS sonuçları.....	121
7.41 1000 °C’de oksitlenen Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının XRD sonucu.....	122
7.42 Fe-28Al ve üçlü Fe-Al-W alaşımlarının 900 °C’deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.....	123
7.43 İkili Fe-Al ve Fe-Al-W alaşımlarının 1000 °C’deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.....	124
7.44 Alaşımların 900-1000 °C’deki korozyon kinetikleri a)İkili Fe-Al ve Fe-Al-W	125
7.45 Tungsten içeriğinin Fe-28Al esaslı alaşımlarının korozyon hızı üzerine etkisi.....	125
7.46 a) 900 °C’de b) 1000 °C’de korozyona uğratılmış Fe-28Al alaşımının SEM görüntüleri/ EDS noktaları.....	126
7.47 900 °C’de sülfürlenmiş a)Fe-28Al-0,5W b) Fe-28Al-1,0W alaşımlarının SEM görüntüleri.....	127
7.48 900 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-1,0W alaşımının EDS sonucu.....	128
7.49 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-0,5W alaşımının SEM görüntüleri.....	128
7.50 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-0,5W alaşımında 1 bölgesinden alınan EDS sonucu.....	129
7.51 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-0,5W alaşımında 2 bölgesinden alınan EDS sonucu.....	129
7.52 1000°C’de sülfürlenmiş a)Fe-28Al-1,0W b)Fe-28Al-1,5W alaşımlarının SEM görüntüleri.....	130
7.53 Fe-28Al-1,5W alaşımına uygulanan 15 dk, 2 saat ve 24 saatlik oksitleme/sülfürleme deneylerinin TGA ve SEM/EDS sonuçları.....	131

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.54 Fe-Al-W-Y alaşımlarının a) 900 °C ve b)1000 °C'deki ağırlık değişimi - süre grafikleri.....	132
7.55 Fe-Al-W-Y alaşımların 900-1000 °C'deki korozyon kinetikleri	133
7.56 Tungsten içeriğinin 0,1Y içeren Fe-28Al alaşımlarının korozyon hızı üzerine etkisi.....	134
7.57 900 °C'de sülfürlenmiş a) Fe-28Al-0,5W-0,1Y b) Fe-28Al-1,0W-0,1Y alaşımlarının SEM görüntüleri	134
7.58 900 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al-1,0W-0,1Y alaşımı yüzeyinden alınan SEM/EDS sonucu.....	135
7.59 1000 °C'de oksitlenmiş a)Fe-28Al-0,5W-0,1Y b) Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımlarının SEM görüntüleri.....	135
7.60 1000 °C'de oksitleme/sülfürleme uygulanmış Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımının XRD sonucu.....	136
7.61 Fe-Al-W-Cr ve Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının 900 °C'deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.....	137
7.62 Fe-Al-W-Cr ve Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının 1000 °C'deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.....	138
7.63 Fe-Al-Cr-W alaşımlarının 900-1000 °C'deki korozyon kinetikleri.....	139
7.64 Fe-Al-Cr-W-Y alaşımlarının 900-1000 °C'deki korozyon kinetikleri....	140
7.65 900 °C'de korozyona uğramış a)Fe-28Al-5Cr-0,5W b)Fe-28Al-5Cr-1,0W c)Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımının SEM görüntüleri.....	140
7.66 900 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımının üzerindeki 1 noktasından alınan EDS sonucu.....	141
7.67 1000 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W alaşımının SEM görüntüsü.....	142

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.68 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W alaşımının 1 noktasından alınan EDS sonucu.....	142
7.69 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W alaşımının 2 noktasından alınan EDS sonucu.....	143
7.70 1000 °C’de sülfürlenmiş a)Fe-28Al-5Cr-1,0W b) Fe-28Al-5Cr- 1,5W alaşımalarının SEM görüntüleri.....	143
7.71 900 °C’de sülfürlenmiş a) Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y b) Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y alaşımının SEM görüntüleri.....	144
7.72 900 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y alaşımının üzerindeki 1 noktasından alınan EDS sonucu.....	144
7.73 900 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüleri.....	145
7.74 900 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının üzerindeki 1 noktasından alınan EDS sonucu.....	145
7.75 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüleri.....	146
7.76 1000 °C’de 24 saat boyunca oksitleme/sülfürleme uygulanan Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y alaşımının XRD sonucu.....	147
7.77 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüleri.....	148
7.78 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının üzerindeki 1 noktasından alınan EDS sonucu.....	148
7.79 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının üzerindeki 2 noktasından alınan EDS sonucu.....	149
7.80 1000°C’de 48 saat boyunca oksitleme/sülfürleme uygulanan Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının XRD sonucu	150

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.81 Seçilmiş oksitlerin standart oluşum serbest enerjilerinin sıcaklık ile değişimleri.....	151
7.82 Seçilmiş sülfürlerin standart oluşum serbest enerjilerinin sıcaklık ile değişimleri.....	152
7.83 900 °C’de Fe-O-S, Al-O-S, Cr-O-S, W-O-S, Y-O-S faz kararlılığı diyagramları	153
7.84 1000 °C’de Fe-O-S, Al-O-S, Cr-O-S, W-O-S, Y-O-S denge diyagramları	154
7.85 Alaşımlara oda sıcaklığında uygulanan basma testi sonucunda elde edilen basma mukavemeti-% uzama diyagramlarından örnekler.....	156
7.86 Alaşımlara uygulanan basma testi sonucu elde edilen 0.2Akma mukavemeti değerlerinin karşılaştırılması.....	157
7.87 Alaşımlara uygulanan basma testi sonucu elde edilen toplam akma uzama değerlerinin karşılaştırılması.....	157
7.88 a)Fe-at.%28Al ve Fe-at.% 28Al-at.%(0,5-1,5)W b) Fe-at.% 28Al-at.%(0,5-1,5)W –at% 0,1Y alaşımlarına 600 °C’de uygulanan yüksek sıcaklık basma testi sonucunda elde edilen akma mukavemeti-%uzama diyagramları.....	159
7.89 a)Fe-at.%28Al ve Fe-at.% 28Al-at.%(0,5-1,5)W b) Fe-at.% 28Al-at.%(0,5-1,5)W –at%0,1Y alaşımlarına uygulanan yüksek sıcaklık basma testi sonucunda elde edilen akma mukavemeti-sıcaklık diyagramları.....	160
7.90 Fe-at.%28Al ve Fe-at.% 28Al-at.%(0,5-1,5)W alaşımlarının DSC eğrileri a)20 °C/dk b) 5 °C/dk hızla ısıtma.....	161
7.91 Fe-at.% 28Al-at.% 5 Cr-at.%(0,5-1,5)W alaşımlarının DSC eğrileri (20 °C/dk hızla ısıtma.....	162

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Demir, nikel ve titanyum alüminatların özellikleri	5
3.1. Pratik uygulamalarda ilgi çeken Fe ₃ Al alaşımları	16
4.1 Farklı tabakalardaki D _{Me} katyonlarının kendiliğinden-difüzyon katsayıları	32
4.2 Demir-alüminyum alaşımı üzerindeki nodüler büyümeyi engellemek için gerekli alüminyum içeriği ve minimum sıcaklık	40
4.3 Çoğunlukla görülen alümina tabakasının Termal Kararlılığı.....	40
4.4 Bazı Fe ₃ Al esaslı alaşımların oksitlenme verileri.....	42
5.1 Fe-28Al ve W ilaveli alaşımların çekme testi verileri ve tane boyutları	79
5.2 Alaşımların çekme testi verileri ve tane boyutları	79
6.1 Deneilerin uygulandığı alaşımların kimyasal bileşimleri (at.%).....	82
6.2 Perkin Elmer Diamond TG/DTA özellikleri.....	84
7.1 Kullanılan alaşımların tane boyutu ve şekli.....	91
7.2 İkili Fe-Al ve Fe-Al-W alaşımlarının hesaplanan k _{p1} (doğrusal oksitlenme hız sabitleri) ve k _p (parabolik oksitlenme hız sabiti)(mg ² .cm ⁻⁴ .sn ⁻¹) değerler.....	95
7.3 a) 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al alaşımında 1 Bölgesinden alınan SEM/EDS sonucu b)900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al alaşımında 2 Bölgesinden alınan SEM/EDS sonucu	96
7.4 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al alaşımında dökülen tabaka üzerinden alınan SEM/EDS analizi sonucu	99
7.5 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-1,5W alaşımının EDS sonuçları.....	100
7.6 Fe-Al-W-Y alaşımlarının k _{p1} (doğrusal oksitlenme hız sabiti) ve k _p (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerleri.....	106
7.7 500 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımında kabarcıklardan alınan SEM/EDS sonuçları.....	107
7.8 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımının EDS sonuçları.....	109
7.9 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımında 1 bölgesinden alınan SEM/EDS sonuçları.....	111

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.10 Fe-Al-W-Cr ve Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının k_{p1} (doğrusal oksitlenme hız sabiti) ve k_p (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerleri.....	117
7.11 a)900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımında 1 bölgeden alınan SEM/EDS sonucu b) 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımında 2 bölgeden alınan SEM/EDS sonucu	119
7.12 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,0W alaşımında 1 bölgeden alınan SEM/EDS sonucu.....	120
7.13 Alaşımların k_p ($mg^2/cm^4.sn$) (parabolik korozyon hız sabiti) değerleri.....	124
7.14 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al alaşımının EDS sonuçları.....	126
7.15 Alaşımların k_p ($mg^2/cm^4.sn$) (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerleri....	133
7.17 Alaşımların k_p ($mg^2/cm^4.sn$) (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerleri....	139
7.18 2 mm/dk deformasyon hızında uygulanmış oda sıcaklığı basma testi sonuçları.....	155
7.19 0,5 mm/dk deformasyon hızında uygulanmış yüksek sıcaklıklarda basma testi 0,2 akma mukavemeti sonuçları.....	158
9.1 Mevcut çalışmada kullanılan alaşımların belirlenen özelliklerinin karşılaştırılması.....	175

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
T	Sıcaklık
T_m	Ergime sıcaklığı
T_c	Kritik düzenlenme sıcaklığı
W	Etkileşim enerjisi
a	Kafes sabiti
G	Gibbs serbest enerjisi
H	Entalpi
S	Entropi
a	Kimyasal aktivite
R	Gaz sabiti
N	Konsantrasyon
D	Difüzyon katsayısı
V	Molar hacim
g^*	Kritik hacim kesri
Z	Valans değeri
M_A	Atomik ağırlık
k_p	Parabolik hız sabiti
P	kısmi basınç
x	Tabaka kalınlığı
t	Süre
k_L	Doğrusal hız sabiti
c	İntegrasyon sabiti
k_{log}	Logaritmik hız sabiti
appm	Atomca milyonda
A	Alan
c	Konsantrasyon
D	Difüzyon katsayısı
E	Elastisite modülü

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
EDS	Enerji dağılım spektroskopu
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
XRD	X-ışınları difraktometresi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
YMK	Yüzey merkezli küp
HMK	Hacim merkezli küp
HSP	Sıkı paket hegzagonal yapı
APD	Faz-dışı bölge
APB	Faz-dışı sınır
NNAPB	En yakın komşu faz dışı sınır
NNNAPB	Bir sonraki en yakın faz dışı sınır
ESOGU	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
et al	ve diğerleri
O.R.N.L	Donanma levazım araştırma laboratuvarları

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Demir alüminatlar, oksitlenme dirençlerinin saptandığı 1930'lu yıllardan bu yana ilgi çeken malzemeler grubunda yer almışlardır. Bunlar, aynı zamanda paslanmaz çeliklere göre düşük maliyete ve düşük yoğunluğa sahiptirler. Bu avantajlarından dolayı yapısal eleman olarak yüksek sıcaklıklarda kullanımları önem kazanmıştır (Deevi et al, 1997).

Yüksek sıcaklıklarda kullanılan malzemeler, işlem koşullarından dolayı artan mekanik ve kimyasal aşındırmaya karşı dirençli olmalıdırlar. Yüksek sıcaklıklarda, metal ve oksijen arasındaki reaksiyondan dolayı metal bileşen yüzeyinde oksit tabakası oluşmaktadır. Oksit tabakaları, yüksek sıcaklık uygulamaları için yararlıdırlar, çünkü kimyasal olarak kararlıdırlar ve difüzyona bariyer olarak davranırlar. Bununla birlikte birçok pratik uygulamada bu koruyucu tabaka, oksit ve ana malzeme arasındaki ısıl genişleme katsayısının farklılığından dolayı oksit tabakasının buruşmasına, çatlmasına ve dökülmesine neden olan büyüme ve ısıl gerilimlere maruz kalır (Lai, 1990) .

Yüksek sıcaklık uygulamaları için en uygun alaşımlar, SiO_2 , Cr_2O_3 , ve Al_2O_3 tabakalarının koruyuculuğuna sahip Fe, Ni, ve Co alaşımlarıdır. Tüm bu oksitler, termodinamik olarak çok kararlıdırlar ve yüksek ergime noktasına, düşük büyüme hızlarına sahiptirler. Bu bakımdan demir alüminatlar da, yüksek sıcaklık uygulamaları için potansiyel malzeme özelliklerine sahip görünmektedirler (Kim, 1999). Ancak yukarıda belirtildiği üzere bunların yüksek sıcaklıklarda kullanımındaki büyük zorluklardan biri de alüminanın ana malzemeye zayıf bağlanmasıdır.

Demir alüminatların yüksek sıcaklık korozyon dirençleri, farklı çevreler ve farklı malzeme modifikasyonlarındaki yüzey alüminasının büyüme ve dengesine bağlı olduğu için bu faktörlerin geliştirilmesi alüminatların performansını arttıracaktır. Krom ilavesi alüminanın hızlı büyümesini sağlar, bu da birçok çevre için özellikle düşük sıcaklıklarda uygun olabilir. 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 (Tortorelli and Natesan, 1998).

Yüksek sıcaklık enerji sistemlerinde reaktif gazların reaksiyonundan kaynaklanan korozyon ve zararlı çevresel etkiler, malzemenin performansını olumsuz etkilemektedir. Malzemelerin bu reaksiyonlardan korunması, en iyi şekilde malzeme yüzeyinde oluşan koruyucu, yavaş büyüyen, sürekli ve yoğun oksit tabakanın oluşumu ile gerçekleşmektedir (Tortorelli and Natesan, 1998).

Cr ve Y katkılı Fe-Al-W esaslı alaşımların mekanik ve yüksek sıcaklık gaz korozyonu özelliklerinin incelenmesi konulu bu doktora tezinde, literatürde demir alüminatların çekme mukavemeti, süneklik ve sürünme özellikleri üzerine etkisi araştırılmış olan tungsten ile literatür bilgilerine göre oksit tabakası direncini arttıran Y ve oda sıcaklığı sünekliğini arttıran Cr ilavesinin demir alüminatların korozyon, oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklarda basma mukavemeti özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2

METALLERARASI BİLEŞİKLER

2.1. Genel

Metallerarası bileşikler, yapısal malzemeler olarak birçok istenen özelliklere sahiptirler. Düzenlenmiş alaşımlardan istenen üç temel karakteristik; iyi mekanik özelliklere, düşük difüzyon hızlarına ve matrisle uyumlu 2-fazlı alaşımlara sahip olmalarıdır (Cantagna and Stolof, 1995).

Havacılık ve türbin teknolojisi gibi birçok endüstride, yüksek sıcaklıkta işlem görebilen yapısal malzemelere ihtiyaç duyulur. Uçak türbin malzemelerinin işlem sıcaklıkları 1100 °C'yi aşabilmektedir. Metallerarası bileşiklerin düzenli kafes yapısı oluşturma eğilimleri, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet istenen yerlerde bunları aday malzeme yapan, bu alaşımların birçoğunun sahip olduğu yüksek ergime sıcaklıklarıdır. Birçok metallerarası bileşik, ergime sıcaklığının önemli bir bölümünde mukavemetlerini kaybetmezler (Cantagna and Stolof, 1995).

Düşük kritik düzenlenme sıcaklıkları ile (<700 °C) düzenli metallerarası bileşikler, 1950 ve 1960'larda oldukça geniş çalışılmıştır. Düzenli kafesleriyle açıklanan dislokasyon yapıları ve mekanik davranışları belirlenmiştir. Düzenli alaşımlardaki deformasyon, bir AB bileşimine sahip iki boyutlu düzenli kafes için, süper kafes kayması veya dislokasyon çiftleşmesiyle kontrol edilir. Süper kafes dislokasyonlarının yüksek sıcaklıklarda düşük hareket edebilirliği test sıcaklığının artışıyla akma mukavemetinde düşme yerine artma gösterir. Farklı akma, Ni₃Al ve Cu₃Au alaşımları gibi birçok düzenli metallerarası bileşiklerde gözlenmiştir (Çelikyürek, İ., 1999).

Bileşiklerde karşılaşılan birçok kırılma problemi nedeniyle 1960'ların sonlarında düzenli metallerarası bileşiklere ilgi azalmıştır. Çok kuvvetli ve düzenli metallerarası bileşikler çok kırılmandır, kullanışlı yapısal bileşenler olarak üretilmemiştir. Üretilebilir bile bu bileşikler düşük bir kırılma tokluğuna sahiptirler ki bu da, mühendislik malzemeleri olarak kullanımlarını büyük oranda sınırlandırır. Fakat 1970'lerin sonlarında düzenli metallerarası bileşiklerin süneklik ve üretilebilirliğinin fiziksel metalurji prensipleri kullanılarak alaşım tasarımı ile bir miktar geliştirilebileceğini gösteren sonuçlar açıklanmıştır. Co_3V 'in sünekliği ortalama elektron konsantrasyonunu düşüren ve düzenli kristal yapısını hegzagonaldan kübik yapıya dönüştüren Fe ilavesiyle makro alaşımlandırma suretiyle büyük oranda artırılmıştır. $(Fe,Co,Ni)_3V$ alaşımları oda sıcaklığında %40'tan daha fazla sünekliğe sahiptir. Polikristalin Ni_3Al 'nin sünekliği tane sınırlarını ayıran ve gevrek tanelerarası kırılmayı hafifleten bor ilavesi mikro alaşımlandırma ile bir miktar artırılmıştır. Her iki durum kuvvetli düzenli metallerarası alaşımlarda yüksek çekme sünekliğine ulaşmanın mümkün olabileceğini ispatlamıştır (Çelikyürek, İ., 1999).

Yapılan çalışmalarda, düzenli metallerarası bileşiklerin, gevrek kırılma ve düşük süneklik göstermesinin muhtemel nedenlerinin şu etkenler olduğu saptanmıştır (Çelikyürek, İ., 1999);

- Yetersiz sayıdaki çoklu kristallerin kayma sistemleri, dislokasyon hareketlerine direnç gösterir ve tane sınırlarında homojen deformasyon yayılımını önler.
- Çapraz kayma sınırlıdır; süper kafes dislokasyonlarının çapraz kayması genellikle çok zordur.
- Etkili dislokasyon kaynakları yetersizdir.
- Dekohezyon nedeniyle tane sınırları zayıflığı veya tane sınırlarında düzensiz yerleşim tanelerarası kırılmaya neden olur.
- Zararlı tane sınırı segregasyonu
- Tane sınırlarında ve dislokasyonlarda kalıntı segregasyonlar ve kusurlar
- Tane sınırlarının yapısı
- Çevresel etkiler

Bazı durumlardaki gevreklik, dislokasyonların hareketine kuvvetli direncin sonucudur. Gevreklik, rasgele deformasyona olanak sağlayacak, yeterli bağımsız kayma sistemleri olmayan, düşük simetri kristal yapılarından veya çatlakların yayılmasına direnç göstermek için çok zayıf olan tane sınırlarının bulunmasından kaynaklanır. Son zamanlarda demir alüminatlar gibi bazı düzenli metallerarası bileşiklerin düşük sıcaklıklarda çevresel kırılmalık gösterdiği bulunmuştur. Kırılmalık, havadaki su buharı ile metallerarası bileşiklerdeki reaktif elementlerin (örneğin Al) reaksiyonu ile atomik hidrojen oluşturan reaksiyonu içerir. Bu atomik hidrojen, metal içerisinde yayılır ve kırılmaya neden olur (Çelikyürek, İ., 1999).

Son on yılı aşkın zamanda demir, nikel ve titanyum alüminatların üzerinde yüksek sıcaklık özellikleri nedeniyle yoğun olarak durulmuştur. Özellikle diğer geleneksel alaşımlarla karşılaştırıldıklarında, yüksek ergime noktasına, yüksek korozyon özelliklerine, daha düşük yoğunluğa ve yüksek sıcaklıklarda önemli mukavemete sahiptirler. Bu ileri özellikleri nedeniyle son yıllarda araştırmacıların en gözde malzemeleri olmuşlardır (Tortorelli and Natesan, 1998). Çizelge 2.1.'de bu alüminatların çeşitli özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Demir, nikel ve titanyum alüminatların özellikleri (Cantagna and Stolof, 1995).

Alaşım	Kristal Yapı	Kritik Dönüşüm Sıcaklığı, T_c (°C)	Ergime Sıcaklığı, T_m (°C)	Yoğunluk, gr/cm^3	Elastik Modül, GPa
Ni ₃ Al	Ll ₂ (düzenli YMK)	1390	1390	7,50	179
NiAl	B2 (düzenli HMK)	1640	1640	5,86	294
Fe ₃ Al	DO ₃ (düzenli HMK)	540	1540	6,72	141
	B2 (düzenli HMK)	760	1540		
FeAl	B2 (düzenli HMK)	1250	1250	5,56	261
Ti ₃ Al	DO ₁₉ (düzenli HSP)	1100	1600	4,20	145
TiAl	Ll ₀ (düzenli tetragonal)	1460	1460	3,91	176
TiAl ₃	DO ₂₂ (düzenli tetragonal)	1350	1350	3,40	

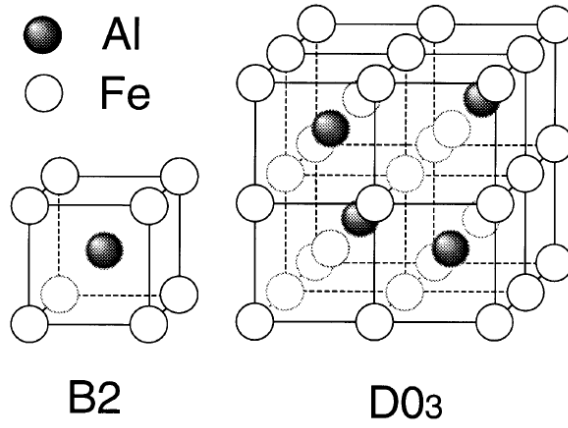
Birçok metallerearası bileşik örneğın alüminatlar, çelikler ve süperalaşımrlarla karşılaştırıldığında düşük yoğunluğa sahiptirler. Nikel-esaslı süperalaşımrların (Inconel, Udimet, Nimonic ve Hastelloy serileri) yoğunlukları yaklaşık 8,0-8,5 g/cm³, Haynes-188 gibi kobalt-esaslı süperalaşımrların yoğunlukları 9 g/cm³'den büyüktür. Birçok alüminat koruyucu alümina kaplamasının oluşumuna bağılı olarak mükemmel korozyon direnci göstermektedirler (Cantagna and Stoloff, 1995).

2.2. Düzenlenmiş Kafes

Metallerearası bileşikler, düzenli kristal yapı gösterme eğilimi kuvvetli olan katı çözeltileri gösteren metalik bileşikleridir. Bir düzenlenmiş kafeste, temel bileşen atomları, ikili durumunda A tipi ve B tipi atomlar, birim hücre kafesinde belirli bölgeler işgal etmektedirler. Düzenlenmiş bileşikler AB, A₂B, A₃B şeklinde atomik oranlarında bulunurlar. Bazı düzenli metallerearası bileşikler, demir alüminatlarda olduğu gibi düzenin bulunduğu geniş bir çözünebilirlik sınırı içerirler. Çoğu metallerearası bileşikler, altında tek tip düzenin bulunduğu, üstünde ise düzensiz bir duruma veya farklı bir düzen şekline geçişin olduğu kritik düzenlenme sıcaklığına sahiptirler (Cantagna and Stoloff, 1995).

Etkileşim enerjisi, W, düzenli alaşımların A ve B atomları ile alakalıdır. Etkileşim enerjisi, atomların kafesteki dizilimine bağılıdır ve belirli bir dizilim için en az değerdedir. Örneğın, W, A-A ve B-B en yakın komşu atom çiftlerinin sayısı en aza indirildiğinde minimumdur. Bu A ve B atomları boyutları arasında önemli bir fark olduğu durumlarda söz konusudur ve A-B bağlarının sayısı arttığında kafes deformasyon enerjisi azalır. Diğer alaşımlarda, W'yi azaltan dizilim birim hücredeki elektron/atom oranına bağılıdır ve A-B atomlarının sayısının azaltılmasına gerek yoktur. Belirli alaşım sisteminde W'yi azaltan atomik dizilim, düzenli kristal yapının şeklini belirler. Düzenli kristal yapıların değişimleri, en yakın komşu atomik bağlarının sayısı ve şekli gibi durumları içerir. Bu, genellikle büyük ve karışık birim hücrelerle sonuçlanır. Üç tane genel kristal yapı tipi sıkı-paket, HMK türevleri ve topolojik sıkı pakettir. HMK türevi yapısı, ilgilenilen birçok alaşımı içerir örneğın, FeAl(B₂) ve Fe₃Al(DO₃). B₂ ve DO₃ birim hücreleri şekil 2.1'de gösterilmektedir.

B2 yapısı, A atomlarının altkafes I'de, B atomlarının altkafes II üzerinde bulunduğu iki tane iç içe geçmiş basit kübik kafesleri içermektedir. DO₃ yapısı A atomlarının altkafes I, II ve III'de B atomlarının altkafes IV üzerinde bulunduğu dört tane iç içe geçmiş yüzey merkezli kübik kafesleri içermektedir (Cantagna and Stoloff, 1995).

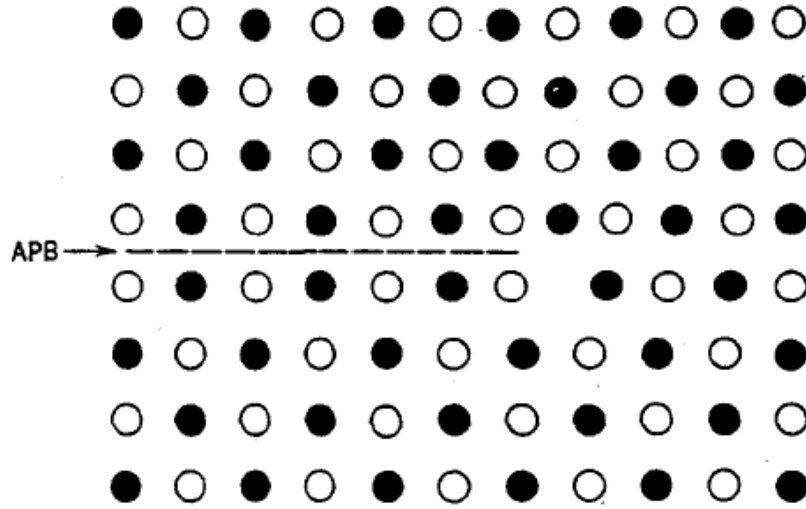


Şekil 2.1. B2 ve DO₃ birim hücrelerin şematik gösterimi (Ikeda et al., 2001).

2.3. Faz Dışı Bölgeler, Faz Dışı Sınırlar ve Süper Kafes Dislokasyonları

Düzenli bir kafesteki atomların periyodik dizilimi, kusursuz tek kristal bir malzemede tüm kristal boyunca veya kusursuz birçok kristalli malzemede, tüm taneler boyunca mükemmel bir şekilde yayılmıştır. Birim dislokasyonlarla oluşan plastik deformasyon, yeni atom düzlemlerinin oluşumu ya da yok olması neticesinde periyodik dizilimi bozar. Düzenlilik birim dislokasyonların herhangi bir yanında mevcuttur, fakat düzenliliğin bu iki bölgesi birbiriyle uyumsuzdur. Şekil 2.2'de gösterilen basit bir ikili AB alaşımı için, her düzenli bölge sadece benzer olmayan en yakın komşu A-B bağlarını içerir. İki bölgenin birleştiği sınırdaki yapı bozulur ve A-A ve B-B bağlarını içerir. Düzenli bölgelerin her biri faz-dışı bölgeler, APD ve APD'ler arasındaki sınır faz-dışı sınırlar, APB olarak adlandırılır (Cantagna and Stoloff, 1995).

Şekilde gösterilen APB tipi B2 düzenli kafesinde de görülmektedir ve en yakın komşu APB, NNAPB olarak adlandırılır. En yakın komşu olarak B atomuna sahip A atomları, şimdi en yakın komşu olarak A atomlarına sahiptir. DO₃ tipi gibi daha karışık sistemler, bir sonraki en yakın komşuluğa NNNAPB denir (Cantagna and Stolof, 1995).

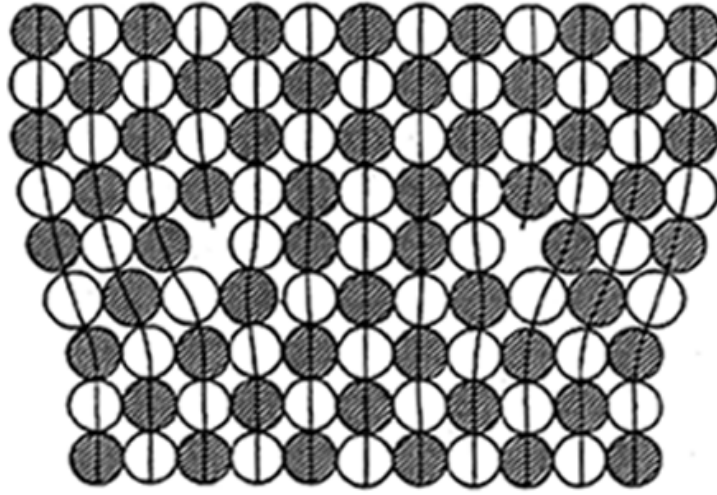


Şekil 2.2. Düzenli bir alaşımda birim dislokasyonun neden olduğu düzensizlik bölgesi (Cantagna and Stolof, 1995)

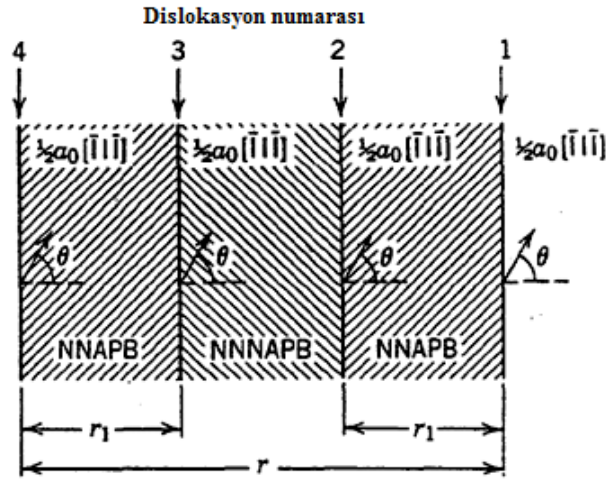
Birim dislokasyon düzenli kafes boyunca hareket ederken, atomsal düzen sürekli olarak tahrip edilmektedir ve bir APD komşu bir APD'den yararlanarak büyümektedir. Düzenli dizilime ait etkileşim enerjisi, düzensiz dizilim enerjisine çıkması gerektiğinden, bu tip bir dislokasyon hareketi enerji açısından elverişli değildir. Faz-dışı sınır enerjisi, benzer olmayan A-B bağlarının etkileşim enerjileri ile A-A ve B-B bağlarının ortalama etkileşim enerjileri arasındaki fark olarak tanımlanır. APB enerjisi, atomsal düzenin bozulmasındaki zorluk açısından göreceli bir ölçüt verir. APB'ler oluşturmak ve düzenli kafes boyunca dislokasyonları hareket ettirmek için gerekli enerji ya da gerilim değeri, düzensiz yapıdaki aynı alaşım için gerekli değerden genelde daha yüksektir (Cantagna and Stolof, 1995).

Çiftler şeklinde hareket eden aynı işaretli dislokasyonlar, arkalarında hiçbir APD bırakmadan düzenli kafes boyunca hareket ederler. Bir önceki dislokasyon tarafından bozulan düzen, takip eden dislokasyon tarafından tamir edilir. Atomsal düzendeki tek karışıklık, çiftler arasındaki APD şeridi ve düzenli yapının bozulmasından kaynaklanan kafesteki enerji artışıdır. Bu dislokasyon çiftleri **süper kafes dislokasyonları** olarak adlandırılır. B2 düzenli kafeste görülen bir süper kafes dislokasyon tipi şekil 2.3'te gösterilmiştir (Cantagna and Stolof, 1995).

İki dislokasyon arasındaki mesafe APB enerjisi ile belirlenir ve APB enerjisi arttıkça artar. Bazı düzenli yapılarda, süper kafes dislokasyonlarından her birinin iki ayrı dislokasyona ayrılması dört katlı(kollu) süper kafes dislokasyonlarının oluşması enerji açısından mümkündür. Bu durumda çiftin ayrılan her bir üyesi arasında paketlenme hatası veya NNNAPB ve iki çift arasında bir APB şeridi vardır (şekil 2.4) (Cantagna and Stolof, 1995).



Şekil 2.3. B2 düzenli kafesindeki süper kafes dislokasyonu (Cantagna and Stolof, 1995).



Şekil 2.4. DO_3 düzenli kafesindeki dört kollu süper kafes dislokasyonu (Cantagna and Stolof, 1995).

Düzensiz bir alaşım, düzenli halindeki bir sıcaklıkta tavlendiğinde, düzenli küçük bölgeler çekirdeklenir ve malzeme boyunca büyür. Bu bölgeler, tane sınırı ya da başka bir düzenli bölge tarafından durdurulana kadar büyür. İki düzenli bölge birbiriyle çarpıştığında, birbiriyle genelde uyumsuz olurlar ve bir APB oluşur. Bunlar ısıl APB'lerdir ve dislokasyon hareketi içermezler. Bazı alaşımlar ve tavlama şartları için, daha küçük bölgeler daha büyük bölgelerle birleşerek ısıl APB'leri yok ederler (Cantagna and Stolof, 1995).

2.4. Düzenin Mekanik Özelliklere Etkisi

Metallerarası bileşiklerde atomik dizilimin mekanik ve elektriksel özelliklere oldukça büyük bir etkisi vardır. Bunlar; akma mukavemeti, çekme mukavemeti, süneklik, deformasyon sertleşmesi, tokluk, yorulma direnci, sürünme direnci, difüzyon, korozyon, çevresel kırılma ve elektrik direncidir. Bu özellikler üzerine, düzenlenmenin etkisi öncelikle dislokasyon yapısı, kayma yapısı ve difüzyon oranlarındaki değişimlere bağlanabilir. Dislokasyon yapısı ve kayma olayı; akma, yorulma direnci ve süneklik gibi plastik deformasyonu içeren mekanik özellikleri etkiler. Difüzyon oranları, sürünme ve bazı durumlarda korozyon ve kırılmanın oluşabileceği oranları kontrol eder. Difüzyon oranları aynı zamanda difüzyon etkili tırmanma ve çapraz kayma süresince dislokasyon hareketlerini etkiler (Cantagna and Stolof, 1995).

2.5. Süper Kafes Dislokasyonlarının Hareketliliği

Düzenli yapının, alaşımın plastik deformasyonu üzerine en büyük etkisi, çapraz kayma ve kayma sistemlerinin sınırlanmasına bağlıdır. Düzenli kafeste oluşan iki-kollu veya dört-kollu süper kafes dislokasyonların çapraz kaymaya uğraması oldukça güçtür. Bir süper dislokasyonu izleyen dislokasyon, iki kayma düzleminin kesiştiği bölgeye ulaştığında, uygun yükleme koşulu altında ikinci düzleme çapraz kayma gösterebilir. Bununla birlikte, eğer izleyen dislokasyon orijinal düzlem üzerinde kalırsa, bu bir kez ikinci düzlem üzerinde uzantısız olabilir. Kayma düzlemi kesişme noktalarında, vakitsiz kırılmaya neden olan gerilim miktarları ve bölgeleri ile sonuçlanan dislokasyon yığınları oluşur. Birçok düzenli alaşımların düşük difüzyon oranları ile çapraz kayma engellenir. Metallerarası bileşikler de düzenli yapıya dönüştüklerinde, difüzyon oranlarının düştüğü bulunmuştur (Ni_3Pt ve Ni_3Fe 'de olduğu gibi). Belirli bir düzlem üzerinde uzantısız olan bir dislokasyon, hareket halindeki bir dislokasyona ulaşmak için difüzyon-destekli tırmanma gösterebilir. Düzenli alaşımlarda, uzantısız dislokasyonların tırmanma olasılığı azdır. Birçok düzenli alaşımlar, yüksek sıcaklıklarda çok sünek olurlar çünkü ısı olarak aktif edilmiş tırmanma yığınları azalmıştır (Cantagna and Stoloff, 1995).

Dislokasyon hareketliliği, APB enerjisi ile çok yakından ilgilidir. APB enerjisinin yüksek olması ile oluşan dislokasyonlar, birbirlerine çok yakın olduklarında, süper kafes dislokasyonlarının çapraz kaymasının oluşması daha muhtemeldir. Bunun yanı sıra, APB enerjisi düşük, dislokasyonlar arasındaki boşluk yüksektir ve bunlar arasında daha büyük düzenlenmemiş malzeme içeren bölge vardır. Bu dislokasyonları hareket ettirmek için daha çok enerji gerekir (Cantagna and Stoloff, 1995).

Düzenli alaşımların APB enerjileri stokiyometriye ve alaşım bileşimlerindeki değişikliğe çok duyarlıdır. Fe_3Al alaşımlarındaki APB enerjisi ve kayma mekanizmasının sonuçlanması örneğin, alaşımın alüminyum oranına çok bağlıdır. Alüminyum miktarı, %25'ten %35'e artırıldığında, NNAPB enerjisi hızla 101'den 152 dyn/cm'ye kadar artar (Cantagna and Stoloff, 1995).

Aynı oranların üzerinde NNNAPB'leri 115'ten 36 dyn/cm'ye azalır. %31'in altındaki alüminyum oranlarında, mükemmel DO₃ tipi dört-kollu süper kafes dislokasyonlarında istenen NNNAPB'leri oluşturmak için gerekli gerilim, sıradan dislokasyonların çekirdeklenmesi için gerekenden daha yüksektir. Bu nedenle Al içeriği %28'in altında olduğunda, çekirdeklenme ve birim dislokasyonların hareketi ile kayma oluşur. Al içeriği %31'in üzerinde olduğunda alaşımda süper kafes dislokasyonları çekirdeklenebilir ve eşleşmiş süper kafes dislokasyonların hareketi ile deformasyon oluşur (Cantagna and Stolof, 1995).

Bu etki, deforme olmuş Fe₃Al'nin yüzeyindeki kayma düzlemleri incelenerek kolaylıkla görülebilir. %31 Al'un altında çapraz kayabilen sıradan dislokasyonlar ile kayma gösteren kayma çizgileri dalgalıdır. %31 Al'un üzerinde belirli bir kayma düzlemini engelleme eğilimindeki süper kafes dislokasyonlarını gösteren kayma çizgileri kaba ve düzdür. Düzenli veya düzensiz yapı oluşturmak üzere tavlanabilen düzenli yapılarda da kayma çizgileri görüntüsü arasındaki ilişki ve sıradan veya süper kafes dislokasyonları hareketi görülür. FeCoV'de düzensiz durumda dalgalı kayma çizgileri görülürken, düzenli yapıda düz kayma çizgileri gözlenir (Cantagna and Stolof, 1995).

Sıcaklık düzenli yapıların APB enerjisini de etkiler ve bu düzenli alaşımlardaki farklı çekme davranışının nedenidir. Birçok metallerearası düzensiz alaşımlarda genellikle görüldüğü gibi mukavemeti sıcaklıkla azalmaya başlamadan önce sıcaklık arttığında akma mukavemeti artış ve pik gösterir. Akma mukavemeti piki düzenli ve düzensiz yapılar arasındaki veya iki farklı düzenli yapı arasındaki geçiş sıcaklığı ile uyuşmaktadır. Farklı alaşımlar için değişik akma davranışının sorumlusu farklı mekanizmalardır. Fe₃Al'de etkinin süper kafes dislokasyon tipinin değişimine bağlı olduğunu ileri sürmüştür. Sıcaklık oda sıcaklığının üzerine çıkmaya başladığında 2-kollu B2 tipi süper kafes dislokasyonları 4-kollu DO₃ tipi görünümünde çekirdeklenmeye başlar (Cantagna and Stolof, 1995).

Süper kafes dislokasyonları, DO_3 düzenli kafesinde daha az hareketlidirler ve B2 yapısının oluşmaya başladığı ve 2-kollu dislokasyonların daha özgürce hareket edebildiği dönüşüm sıcaklığı, T_c sıcaklığına yaklaştıkça akma gerilimi artar. Diğer teorilerde Fe_3Al 'deki akma gerilimi piki T_c 'nin altında 2 fazlı $DO_3 + \alpha$ bölgesinin ve T_c 'nin üzerinde 2 fazlı $B2 + \alpha$ bölgesinin varlığına bağlanmıştır (Cantagna and Stoloff, 1995).

Düzenli malzemedeki dislokasyonların etkileşimi birçok düzenli alaşımlarda yüksek deformasyon sertleşmesi oranlarından da sorumludur (özellikle $L1_2$, B2 ve DO_3 yapıları). Deformasyon sertleşmesi tipik olarak dislokasyonların normalde plastik deformasyon sonucu oluşan yığınlarından çapraz kayma gösterememesinden kaynaklanır. Fe_3Al alaşımlarında Al bileşimi yüksek olduğunda yüksek oranda deformasyon sertleşmesi olur ve süper kafes dislokasyonları çekirdeklenebilir. Düşük Al bileşiminde ve sıradan dislokasyonlar etkin olduğunda düşük deformasyon sertleşmesi oranları oluşur. Düzenli metallerrarası bileşiklerdeki yüksek deformasyon sertleşmesi oranı, tane içi kırılma veya tane sınırlarındaki hatalar düzenli alaşımların önemli süneklik göstermesinin nedenleri arasındadır (Cantagna and Stoloff, 1995).

BÖLÜM 3

Fe-Al ALAŞIM SİSTEMLERİ

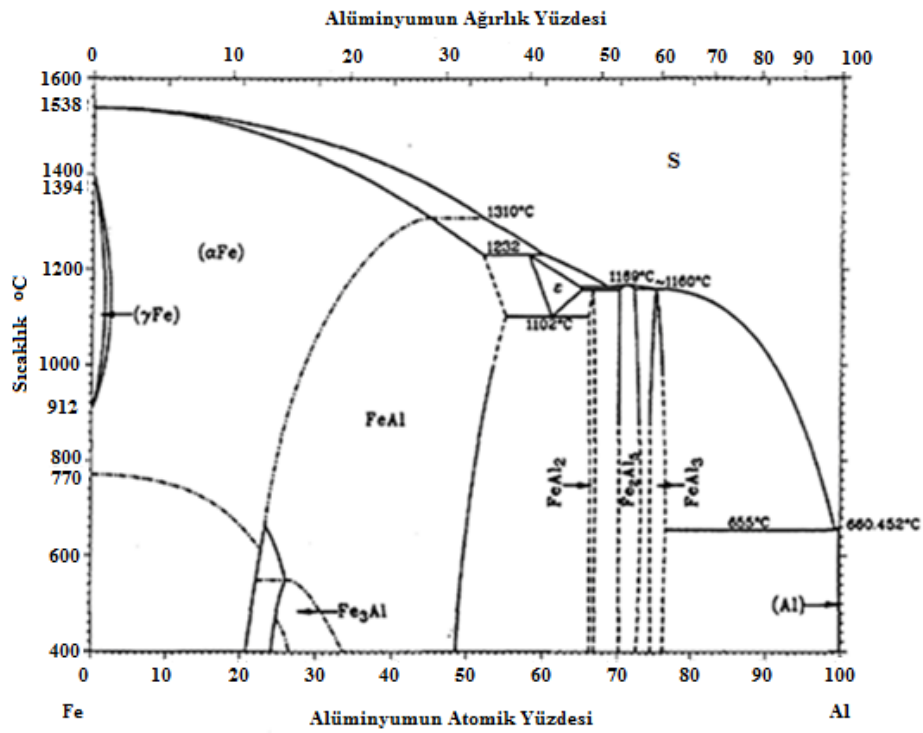
3.1. Demir Alüminatların Özellikleri

Demir alüminatlar, çok iyi sülfürlenme direnci göstermektedirler ki bu da onları fosil esaslı enerji değişim sistemleri için kullanılabilir hale getirmektedir. Diğer kullanım alanları (Balasubramaniam, 2002);

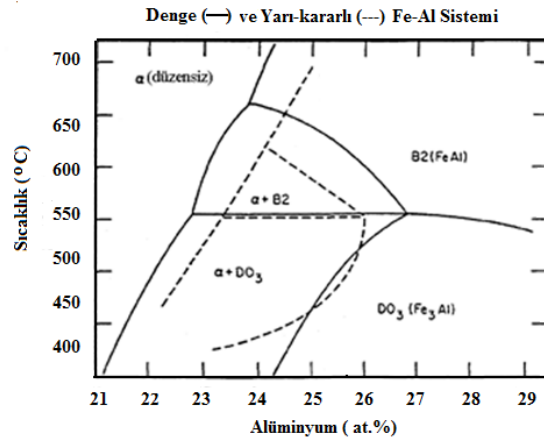
- Jet motoru kompresör bıçakları
- Koruma parçaları
- Uçaklardaki yapısal elemanlar
- Isıtma elementleri
- Fırın fişstürleri
- Isı değiştiricileri
- Otomotiv ekipmanları
- Yiyecek saklama ekipmanları
- Kimyasal işlem ekipmanları
- Magnetik ve elektronik parçaları
- Nükleer reaktör bileşenleri

İkili Fe-Al sisteminin faz diyagramına göre 0'dan at.%54 Al bileşimine kadar ki bileşim aralığında dört katı faz bulunmaktadır. Al'ın YMK -Fe içindeki çözünürlüğü at.%1,3 ile sınırlıdır. Düzensiz HMK α -Fe'de sıcaklığa bağlı olarak çözünürlük at.%45 Al'a kadar yükselmektedir DO₃ düzenine sahip Fe₃Al 552 °C'nin altında yaklaşık at.%27 Al içeriği civarında dengededir. B2 düzenine sahip FeAl, at.%23-54 Al aralığında yine sıcaklığa bağlı olarak (552-800 °C aralığında) oluşmaktadır (Şekil 3.1). Düzenin bulunduğu alan şekildeki faz diyagramında ayrıntılı olarak gösterilmiştir. 800 °C sıcaklığının üzerinde bu düzen bozulmakta ve düzensiz α fazı oluşmaktadır. Düzensiz α fazından B2 yapısına faz dönüşümünün kinetiği yeterli derecede hızlıdır (Cantagna and Stolof, 1995).

Sadece T_c 'nin üzerinde hızlı su verme ile B2 içinde çok küçük yüzde oranlarında α kalabilir. B2 yapısının DO_3 'e dönüşümü çok yavaştır. Oda sıcaklığında sadece B2 yapısının baskın olması 560 °C'nin üzerinde su verme ile sağlanabilir. Uygun alüminyum miktarlarında $\alpha + DO_3$ çift fazlı yapı elde edilebilir (şekil 3.2) (Cantagna and Stolof, 1995).



Şekil 3.1. Fe-Al faz diyagramı (Cantagna and Stolof, 1995).



Şekil 3.2. Fe-Al faz diyagramının düzenli Fe₃Al bölgesi (Cantagna and Stolof, 1995).

3.2. Fe₃Al (DO₃) Alaşımları

Fe₃Al dzenli metallerası bileşiklerin kristal yapısı, DO₃ olup, yksek potansiyelleri nedeniyle son yıllarda oldukça ilgi çekmişlerdir. Fe₃Al alaşımlarının, yksek korozyon direncine ve nıspeten diğer alaşımlara göre düşük maliyete ve düşük yoğunluğa sahip olması, bu alaşımlara olan ilgiyi daha da arttırmıştır. Fe₃Al alaşımlarının uygulanabilir yapı malzemesi olmasını güçleştiren en önemli etkenler, oda sıcaklığı sünekliği <%5 ancak 200 C'nin üzerinde >%20 olması (McKamey, et al., 1989) ve yksek sıcaklık mukavemetidir (Ikeda et al., 2001). Yapıda Cr, Mo, Zr, Nb, C ve B gibi nc elementin bulunması, DO₃ yapısına faz dönüşümünü bastırabilmektedir. Fe₃Al alaşımlarında, bileşim ve mikro yapının kontrolü ile oda sıcaklığı sünekliği ve yksek sıcaklık mukavemet özelliği geliştirilebilir (Raabe and Kerchel, 1996). Pratik olarak incelenen ve ticarileşmek üzere olan Fe₃Al alaşımları izelge 3.1'de verilmiştir (<http://www.springermaterials.com>, Mart 2010).

Çizelge 3.1. Pratik uygulamalarda ilgi çeken Fe₃Al alaşımları
(<http://www.springermaterials.com>, Mart 2010).

Markalama	Bileşim (at.%)	Bileşim (ağ.%)
FAS	Fe-28Al-2Cr-0,05B	Fe-15,9Al-2,2Cr-0,01B
FAL	Fe -28Al-5Cr-0,1Zr-0,05B	Fe-15,9Al-5,5Cr-0,1Zr-0,01B
FA-129	Fe-28Al-5Cr-0,5Nb-0,2C	Fe-15,9Al-5,5Cr-1,0Nb-0,05C
FAH	Fe-28Al-5Cr-0,5Nb-0,5Mo-0,1Zr-0,2B	Fe-15,9Al-5,5Cr-1,04Nb-1,0Mo-0,15Zr-0,04B

3.3. Demir Alüminatlarda Hidrojen Kırılğanlığı

Demir alüminatın sünek doğasından dolayı birçok araştırmacı, alaşımlandırma ve kaplama gibi metodlarla demir alminatdaki kırılma mekanizmasını çalışmışlardır. Oak RNC'de gerçekleştirilen araştırmada Fe₃Al'deki baskın kırılğanlık mekanizmasının hava ve alüminyumun su buharı ile kimyasal reaksiyonunu içerdiği bulunmuştur. Bununla birlikte hidrojen gazında da kırılğanlık olabilir.

Hidrojen yüzeyde geliştikten sonra neler olduğu ile ilgili birçok teori bulunmaktadır. Ancak bunların birinin veya birkaçının bileşiminin doğru olduğuyla ilgili çok az mutabakat vardır (Cantagna and Stolof, 1995).

Çekme altında %20'nin üzerinde Al içeren demir alüminatdaki kırılma, nemli hava şartında kuru hidrojen gazında olduğundan daha çok serttir. İlave olarak, saf oksijen gazı ortamındaki deneylerde kırılma etkili olarak durdurulmuş ve vakum altında elde edilen süneklik değeri aşılmıştır. Farklı gaz ortamlarında çekme testine tabi tutulan B2 düzenine sahip Fe-%36,5 Al alaşımında laboratuvar havasında (%2,2) ve su buharında (%2,4) en düşük süneklik elde edilmiştir. Argon-hidrojen karışımında (%5,5) ve vakum 10^{-4} Pa (%5,4) daha yüksek süneklikler elde edilirken en iyi süneklik %11,3 ile oksijen ortamında ölçülmüştür. Su buharı ve gaz her ikisinde de demir alüminat kırılma eğilimi iken, su buharı daha çok zararlıdır. $H_2O + Al$ reaksiyonu ile oksijenin, hidrojen kırılma eğilimine karşı engelleyici şekilde davrandığı sonucuna varılmıştır (Cantagna and Stolof, 1995).

Mevcut açıklamalar, oksijenin yüzeydeki alüminyum oksitlediği ve böylelikle H_2O reaksiyonunu engellediği veya malzeme yüzeyini etkili olarak kaplayan oksijenin H_2O moleküllerinin alüminyuma ulaşmasını engellediği şeklindedir. Oksijen, aynı zamanda metal numunesinin yüzeyindeki hidrojen atomlarının malzeme içine çözünmesini engelleyici şekilde davranır. Çevrenin demir alüminatın sünekliği ve kırılma tokluğu üzerine büyük bir etkisi varken akma gerilimi ve deformasyon sertleşmesi oranına çok az bir etkisi vardır veya hiç yoktur. Bu parametreler stokiometri veya alaşım bileşimlerindeki değişikliklere çok duyarlıdır (Cantagna and Stolof, 1995).

Çeşitli bileşimlerde ve çevre şartlarında Fe_3Al 'nin kırılma yüzeyi görüntüsü kırılma mekanizmasının göstergesi olabilir. Demir alüminatın kırılma yüzeyi, alüminyum miktarına çok ancak çevreye çok az duyarlıdır. Birçok çalışmada hava ortamında demir alüminatlar test edildiğinde farklı alüminyum bileşimleri için farklı kırılma yüzeyi çeşitleri (taneici, tanelerarası veya karışık) rapor edilmiştir (Cantagna and Stolof, 1995).

McKamey ve Liu, Fe-28Al-4Cr alaşımının çekme sünekliğinin, yüzeyde koruyucu kaplama olduğunda arttırılabildiğini bulmuşlardır. İnceledikleri kaplama, yüzeyi parlatılarak ve havada tavlama ile oluşturulan ince bir oksit tabakası ve malzeme haddelenirken oluşturulan ince bir oksit ve kaba bir oksit cüruf tabakasıydı. İkili Fe-28Al alaşımında benzer işlem Şartlarında süneklikte bir artış görölmediğinden, alaşıma Cr ilavesi kaplamanın etkinliği açısından önemlidir. Belirlenen teoriye göre, Cr kırılğan maddelerin difüzyonunu daha kontrolü altına alacak Şekilde kaplama kimyasını modifiye etmekte ya da kırılmaya karşı direnci arttırmaktadır (Cantagna and Stolof, 1995).

Benzer bir etki, demir alüminatın yüzeyinin yağ ya da başka bir bariyerle kaplanmasıyla da elde edilebilir. Örneğin, yüzeye yağ tabakası kaplanarak Fe-%36,5Al alaşımının havadaki çekme sünekliğinin %2,2'den %5,6'ya çıktığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, oksijen içinde ölçülen süneklik %11,3 olduğundan dolayı yağ kırılğan ortamı tam olarak etkin değildir (Cantagna and Stolof, 1995).

Su ortamında yüzey Şartları, korozyon direnci ve kırılğanlık üzerinde önemli rol oynar. Yüzeyde pasif bir film oluşursa korozyon hızı düşecektir ve pasif filmi daha kararlı yapan alaşım elementleri, korozyon ve kırılma direncine olumlu etki yapacaktır. Demir alüminatın sulu ortamlardaki pasifleştirme bozulma potansiyelini arttırmada Cr ve Mo'nin iki önemli ilave elementi olduğu görölmüştür (Cantagna and Stolof, 1995).

BÖLÜM 4

YÜKSEK SICAKLIK KOROZYONU

4.1. Yüksek Sıcaklık Oksitlenmesi

Genel olarak saf metallerin ve alaşımların oksitleyici atmosferde kullanımı, oksijen ve termodinamik olarak kararsız metal ve alaşımlar arasındaki reaksiyon nedeniyle yüzeyde metal oksitlerin oluşumuna neden olacaktır. Düşük sıcaklıklarda oksitlenme hızı düşüktür. Bununla birlikte daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyon hızla artar. Bu nedenle metallerin uygulaması, malzemenin azalmasına bağlı olarak büyük oranda sınırlanmaktadır. Bu tür problemlere birçok alanda rastlanmaktadır (Kim, 1999);

- Kimyasal endüstride yüksek sıcaklık işlemleri, örneğin, amonyak üretimi, petrokimyasal endüstri, vb.
- Metal üretimi ve işlenmesi, örneğin, ısıl işlemler ve sıcak çalışma işlemleri, vb.
- Yanma içeren işlemler, örneğin, dizel motorları, gaz türbini, yakma fırınları, vb.

Oksit tabakasının yüksek sıcaklıklarda zararlı çevre koşullarına direnç sağlaması için aşağıdaki özellikleri taşıması gerektiği genel olarak bilinmektedir:

- Termodinamik kararlılık
- Yavaş büyüme hızı
- Ana malzeme ile iyi bağlantısı

Metalin yüzeyinde yoğun ve alt tabaka ile iyi bağ yapmış oksidin oluşumu, oksit difüzyonunu engelleyerek ileriki oksijen saldırısından koruduğundan, malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamaları için yararlı olabilir (Kim, 1999).

4.1.1. Yüksek sıcaklık oksitlenmesine termodinamik bakış

Metalin gaz ile reaksiyonunun itici kuvveti Gibbs Serbest Enerji değişimidir, ΔG . Normal şartlarda sabit sıcaklık ve basınç için ΔG , Termodinamiğin İkinci Kanunu ile açıklanmıştır;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.1)$$

ΔH , reaksiyonun entalpisi, T , mutlak sıcaklık, ΔS , entropi değişimini göstermektedir. ΔG negatif olmadıkça reaksiyon kendiliğinden ilerlemez. $\Delta G=0$ olduğunda sistem dengededir. ΔG pozitif ise reaksiyon termodinamik olarak uygun değildir, tersine reaksiyon kendiliğinden oluşur.



Şeklindeki bir reaksiyon için itici kuvvet ΔG , standart serbest enerji değişimi, ΔG° ile tanımlanır.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (4.3)$$

a , kimyasal aktivite, R ise gaz sabitidir. Örneğin aşağıdaki reaksiyon ile bir metalin oksitlenmesi;



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

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}}{a_M^x P_{O_2}^{\frac{y}{2}}} \right) \quad (4.5)$$

Burada ΔG Gibbs serbest enerjisi ve ΔG° standart serbest oluşum enerjisidir. R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, $a_{M_xO_y}$ metal oksidin, a_M 'de metalin aktiviteleri ve P_{O_2} oksijenin kısmi basıncıdır. Reaksiyon dengede ise $\Delta G=0$ olduğunda;

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_{ürün}}{a_{giren}} \cong \frac{y}{2} RT \ln P_{O_2} \quad (4.6)$$

Gaz ile korozyon sırasında çoğunlukla termodinamik olarak kararlı olmayan oksitler oluşmaktadır. Oksidin oluşması için Gibbs serbest enerjisi, ΔG , kararlı oksit için gerekenden daha az negatiftir ancak gerçekte kararlı olmayan oksit ölçülemeyen dönüşümü ile belirsiz şekilde oluşacaktır.

Sıcak haddelenmiş çelikte oluşan vüstit yaygın bir örnektir. Termodinamik olarak, 570 °C'nin altında kararsızdır ancak oda sıcaklığında tabakanın temel elementi olarak kalır çünkü çözünme kinetiği çok düşüktür. Diğer bir örnekte, hızlı kinetik alaşım üzerinde daha az kararlı oksidin oluşmasına neden olabilir. Bir AB alaşımı AO ve BO oksitlerini oluşturmak üzere oksitlenebilir ancak BO, AO'dan daha kararlı olduğunda B ile temasta olan AO teorik olarak aşağıdaki reaksiyon ile BO'ya dönüşecektir;



Ancak AO, BO ile karşılaştırıldığında daha hızlı büyüyor ise dönüşüm reaksiyonu çok düşük olacak ve böylelikle AO temel oksit olarak alaşım üzerinde bulunacaktır. Bazen de oksitlerin termodinamik olarak kararlı olmayan kristal yapıları da bulunabilir. Oksit tabakasının büyümesi büyüdüğü ana malzeme ile birlikte kristal yapısını düzenleme çabası içinde olabilir. Bundan dolayı ana malzemeye en çok uyan kararsız yapı oluşabilir. Örneğin, alüminyum alaşımları üzerinde kararlı rombohedral Al_2O_3 (α -alümina) yerine kübik alüminyum oksidin (θ -alümina) oluşması (Bradford, 1987).

Sıcaklık yükseldikçe metal oksitler daha az kararlı hale geleceklerdir. Oksitlerin göreceli kararlılıkları genellikle Ellingham diyagramı olarak adlandırılan Gibbs Enerjisi-sıcaklık diyagramları (Şekil 4.1) şeklinde düz çizgiler seçilmiş oksitlerin standart serbest oluşum enerjilerini sıcaklığın fonksiyonu olarak göstermek için çizilmiştir. Diyagramda tepkime çizgisi daha aşağıda olan oksit daha karardır. Örneğin, Cr_2O_3 , Al_2O_3 ' den daha kararsızdır ama Fe_2O_3 'den daha karardır.

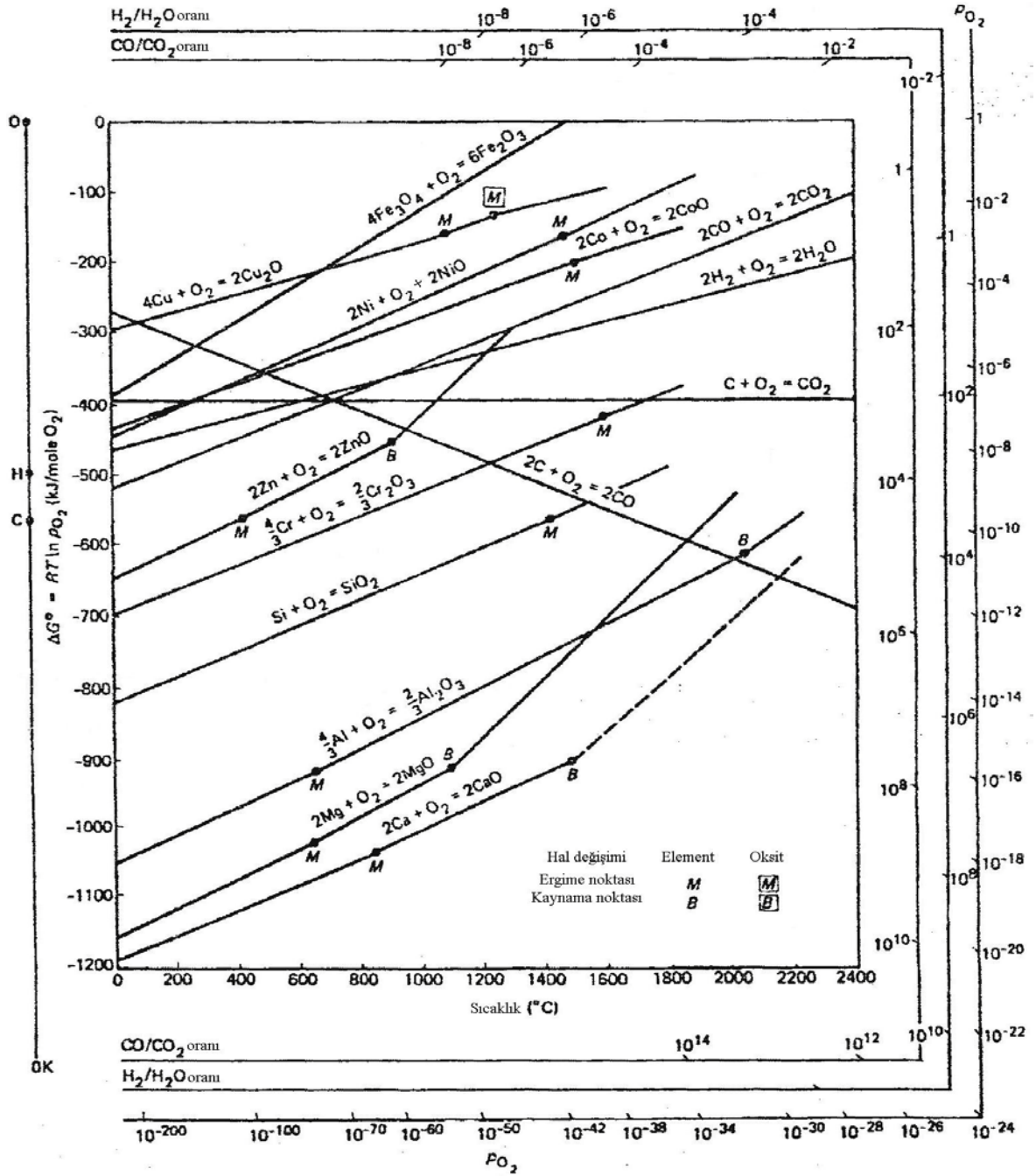
Her bir durum için oluşan reaksiyon;



Her zaman 1 mol O_2 gazı tepki verendir;

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2} \quad (4.9)$$

Örneğin, 1000 °C'de Al_2O_3 'ün şekilden okunan 2/3 mol Al_2O_3 için Gibbs oluşum serbest enerjisi -840 kJ'dür.

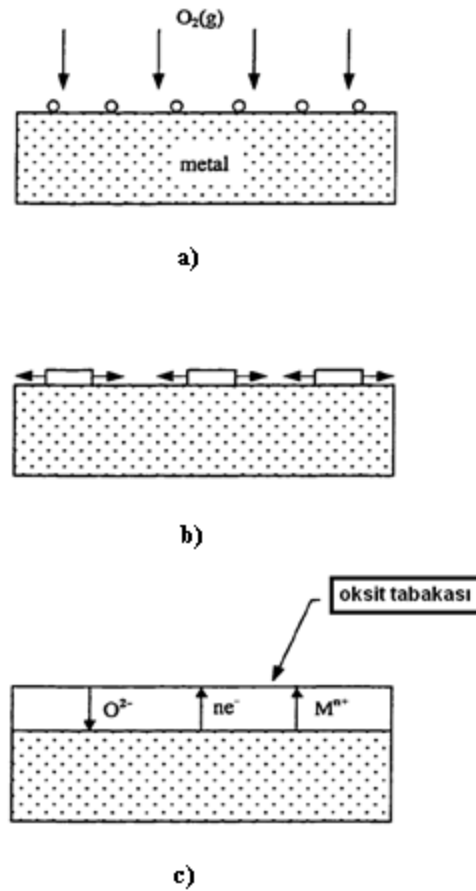


Şekil 4.1. Ellingham diyagramı-Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak seçilen oksitlerin standart Gibbs serbest enerji dönüşümleri (Gaskell, 1981).

Oksitleme süreci sırasıyla aşağıdaki adımları takip edebilmektedir;

- 1) Oksijenin başlangıç adsorpsiyonu (şekil 4.2-a)
- 2) Oksit çekirdeklenmesi, büyümesi ve oksijenin çözünmesi(şekil 4.2-b)
- 3) Tabakanın büyümesi (şekil. 4.2-c)

Adsorpsiyon basamağında oksijenin atomik oksijen şeklinde metal yüzeyine kimyasal olarak tutunmasıdır. Oksijenin tutunmasından sonra tane sınırları, empürite parçacıkları ve dislokasyonlar gibi uygun bölgelerde oksit çekirdeklenmektedir. Bu çekirdekler yanal olarak üç boyutlu oksit şeklinde büyüyerek ince film oluşumunu tamamlamaktadır. Daha sonra oksit, oksidin tipine bağlı olarak çeşitli büyüme mekanizmaları ile yanal ve dikey olarak büyümektedir (şekil 4.2).



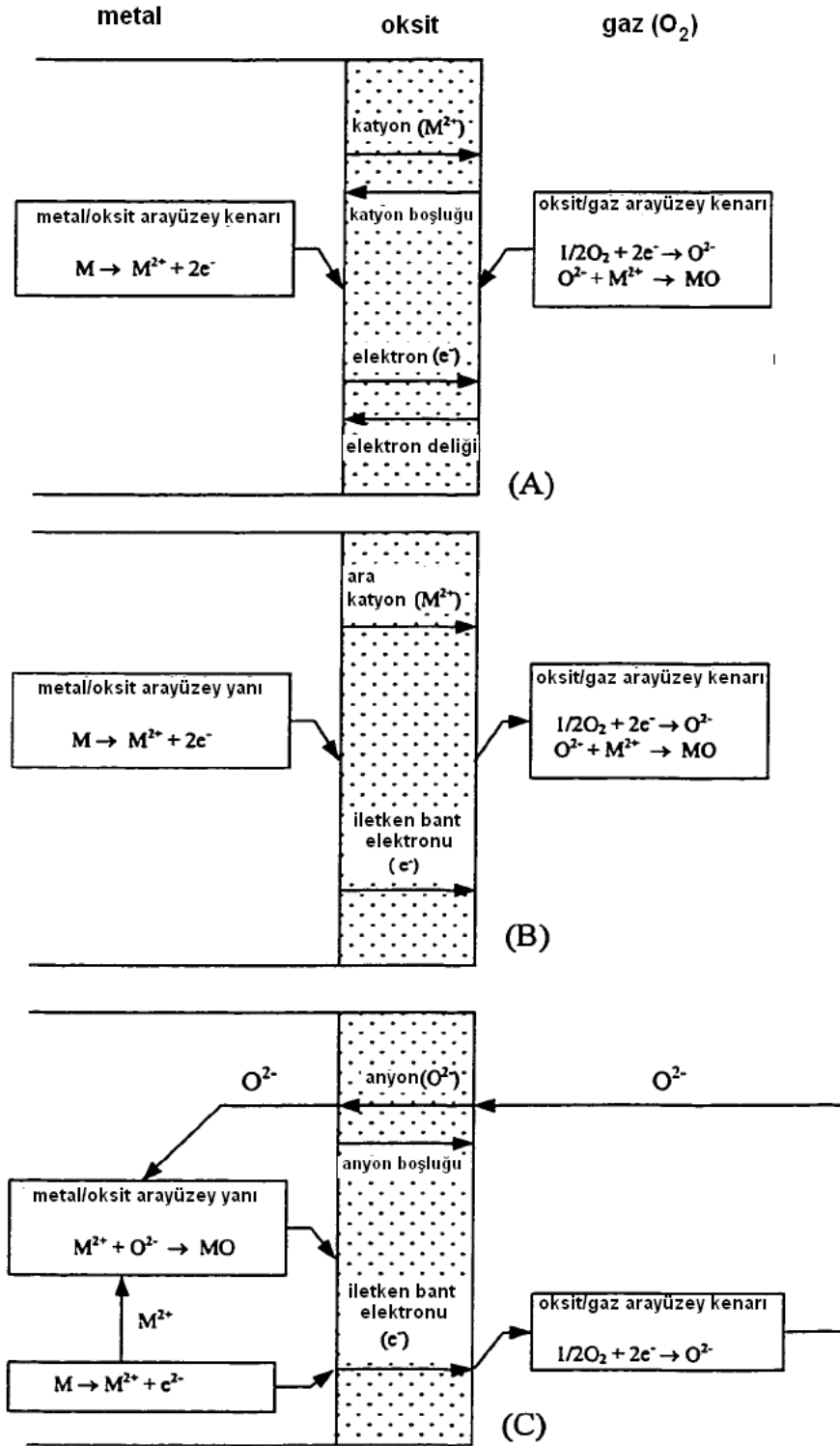
Şekil 4.2. Oksidin büyüme prosesinin şematik gösterimi a) Oksidin adsorpsiyonu, b) Oksidin çekirdeklenmesi ve daha sonra büyümesi, c) Oksit büyümesi (Kim, 1999).

Metal yüzeyinde oluşan oksitler, ince film tabakası boyunca iyonları taşıyan elektronik yarıiletkenlerdir. Metal oksitleri nadiren tam olarak stokiyometriklerdir. Bunların genellikle metal fazlalığı, oksijen eksikliği ya da metal eksikliği, oksijen fazlalığı vardır. Bu yüzden p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler şeklinde sınıflandırılabilirler ve oksit tabakası oksit tipine bağlı olarak farklı büyüme mekanizmaları ile büyürler (Kim, 1999).

p-tipi oksitler metal eksikliği içerdiklerinden katyon boşluğuna sahiptirler ve katyonlar ana malzeme/oksit arayüzeyinden şekilde gösterildiği gibi katyonların, absorbe olmuş oksijen ile reaksiyona girdiği oksit/gaz arayüzeyine oksit tabakası boyunca difüze olabilirler. Sonuç olarak tabaka kalınlaştıkça katyon boşlukları birleşme eğilimi göstererek ana malzeme/tabaka arayüzeyinde daha büyük boşluklar oluştururlar (Kim, 1999).

n-tipi yarıiletken oksitlerin temel şarj taşıyıcı şeklinde negatif olarak şarj olmuş serbest elektronları vardır. Çünkü oksitler, katyon fazlalığı ya da anyon eksikliğine sahiptirler. Oksit kafesindeki ara boşluklara yerleşecek kadar küçüklüğe sahip ara katyonlar difüzyon süresince bir ara boşluktan diğerine atlarlar. Gaz fazındaki oksijen metal oksit yüzeyine absorbe olur ve absorplanmış O^{2-} oluşturmak üzere metal oksitten serbest elektronları alır. Daha sonra fazla metal iyonları ile reaksiyona girer. Şekilde gösterildiği gibi katyonlar tabaka boyunca dışa difüze olduğundan, katyon fazlalığı içeren n-tipi oksitler oksit/gaz arayüzeyinde büyürler (Kim, 1999).

n-tipi yarıiletken oksitlerin başka bir grubu eksik anyon içerenlerdir. Bu durumda oksijen anyonları metal/oksit ara yüzeyine anyon boşlukları boyunca göç ederler. Bu yüzden şekilde gösterildiği gibi oksit, O^{2-} 'nin oksitteki anyon boşlukları boyunca içe difüzyonu ile metal/oksit ara yüzeyinde büyür (Kim, 1999).



Şekil 4.3. Oksit yapısının üç şekilde oksit büyüme tipleri a) p-tipi b) n-tipi (arayer katyonu) c) n-tipi (anyon boşluğu) (Kim, 1999).

4.1.2. Alaşımların oksitlenmesi

Alaşımların oksitlenmesi pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Saf metallerin oksitlenmesi için geliştirilmiş tabaka büyüme tanımının büyük bir kısmının alaşımların oksitlenmesi için de kullanılabilirdiği gösterilmiştir fakat alaşımların oksitlenmesi daha karmaşıktır. Alaşım elementleri (Birks et al., 2006):

- Oksit oluşumunun farklı serbest enerjileri nedeniyle oksijen için farklı ilgiye sahip olabilirler;
- İkili 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).

4.1.2.1. Dış oksit oluşumu

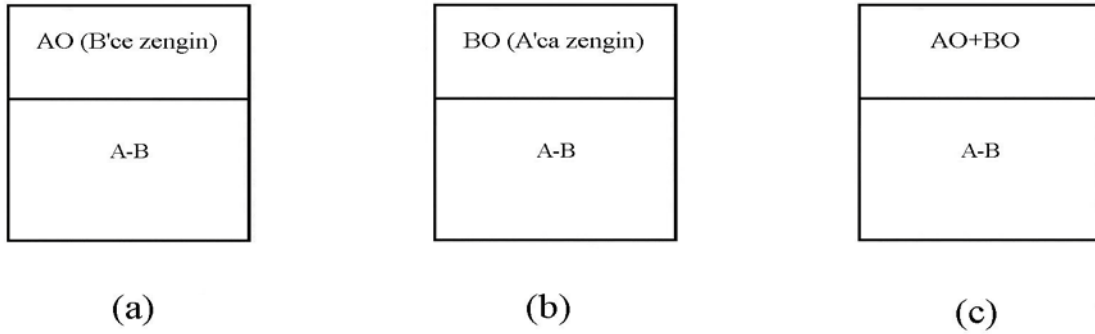
İkili alaşımlarda tabaka oluşumunun çeşitli olası şekilleri, alaşım bileşimlerinin etkisi ve bileşimlerin tepkime mekanizmaları ile birlikte dış tabakanın mikroyapısı da incelenmiştir (Birks et al., 2006).

İkili bir AB alaşımının (B znen ve A'dan daha az asal) yüksek sıcaklıkta oksitleyici bir ortama maruz kaldığı varsayılırsa, alaşımın farklı özelliklerde tabaka oluşturması mümkündür (Birks et al., 2006) (şekil 4.4):

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



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



Şekil 4.4. AB ikili alaşımında (B daha az asal element) dış tabaka oluşumunun şematik diyagramı (Birks et al., 2006).

4.1.2.2. İç oksitlenme

Oksijen bir alaşıma ve bir veya daha fazla alaşım elementinin neden olduğu oksitlerin alt yüzey çökeltilerine yayırsa iç oksitlenmenin olduğu söylenir. Aşağıdaki ölçütler iç oksitlenmenin oluşabilmesi için gerekli koşulları önermektedir (Birks et al, 2006):

- Çözünen metal oksidin oluşumunun (bir mol O_2 için) standart serbest enerji değişimi ana metalden daha negatif olmalıdır;
- Çözünen metal oksitlerin oluşumunda ΔG negatif olmalıdır, ana metalde oksitleyici çözünürlüğü ve yayılabirliği, 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-tabaka arayüzeyine (eğer dış tabaka varsa) adsorpsiyonu ile başlatılır. Daha sonra oksitleyici metal matristen içeriye doğru yayılır ve çözünmüş alaşım elementiyle oksit çökeltilerini oluşturmak için tepkimeye girer.

İçeriye oksijen ve dışarıya reaktif alaşım elementinin yayılımının bir sonucu olarak oksidin öne içeriye doğru hareket edecektir. Hızı kontrol eden basamak oksijenin alaşımın içerisine yayılmasıdır 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 oksitlenmeye geçiş kararlı ve koruyucu bir oksit tabakası oluşturacak ve böylece metal matrisin oksitlenmesini önleyecek kadar yüksek derişimli bir çözüne (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 tabaka oluşumu, tane sınırları ve dislokasyon çekirdekleri boyunca çözünenin dışarıya yayılımının artırılmasıyla veya oksijen akışının azaltılmasıyla artırılabilir.

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

4.1.2.3. Seçici oksitlenme

İsminden de anlaşılacağı üzere seçici oksitlenme bir alaşım bileşenlerinin tercihli olarak oksitlenmesidir. Bu sadece aktif elementlerin kritik bileşimleri üzerinde gerçekleşmektedir (Hance, 2005).

Bir A-B alaşım sisteminde etkili olarak yüksek N_B 'ye sahip alaşım sisteminde (B'nin daha az soy olduğu) sürekli BO_v tabakasının oluşması beklenir. Bu reaksiyon süresince A, alaşım/tabaka arayüzeyinden alaşımın içine difüze olur. Sonuç olarak tabaka A ile zenginleşir. Ortalama sürede alaşımdaki B bileşimi düşer. Bununla birlikte, eğer alaşım sistemindeki B bileşimi B'nin seçici olarak oksitlendiği N_B 'den daha az ise o zaman tabaka A ve B oksitlerini içerecektir. Aşağıdaki eşitlik iç oksitlenmeden dış oksitlenmeye geçiş için şartları tanımlamaktadır (Hance, 2005);

$$N_B^{(o)} > \{(\pi g^* / 2v) N_O^{(y)} [(D_O V_m) / (D_B V_{ox})]\}^{1/2} \quad (4.11)$$

$N_B^{(o)}$ hacim içinde B'nin başlangıç bileşimi, $N_O^{(y)}$ oksijenin yüzey bileşimidir. D_O ve D_B oksijen ve B'nin difüzyon katsayılarıdır. V_m ve V_{ox} alaşım ve oksidin molar hacimleridir. g^* , BO_v 'nin sonraki büyümesinin gerçekleştiği oksidin kritik hacim kesridir ($g=f(V_{ox}/V_m)$).

Bir A-B sisteminde dış oksit tabakasını elde etmek için gerekli B bileşimi Wagner tarafından aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$(4.12)$$

N_B , B'nin kritik bileşimi, V alaşımın molar hacmi, Z_B , B atomlarının valansı M_O oksijenin atomik ağırlığı, D , B'nin alaşımdaki difüzyon katsayısı ve k_p BO_v tabakasının büyümesi için parabolik hız sabitini göstermektedir. Modelde tabakanın yapışkan ve gözeneksiz olduğu kabul edilmektedir (Hance, 2005).

Alaşım sistemindeki Cr, Al, ve Si gibi elementlerin seçici oksitlenmesi ile Cr_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 şeklinde sürekli tabakalar oluşmaktadır. Bu oksitler düşük büyüme hızlarının bir sonucu olarak ticari alaşımlarda oksitlenme direnci sağlamaktadırlar. Seçici oksitlenmenin kapsamını ve iç oksitlenme bölgesinin kalınlığını belirlemedeki anahtar faktörler oksijenin alaşımdaki çözünürlüğü ve difüzyon hızı, aktif metalin derişimi ve altlıktaki hareketliliğidir. Sıcaklık arttıkça oksijen ve diğer alaşım elementlerinin difüzyon hızları ve çözünürlükleri değişecektir. Bu değişimler, seçici oksitlenme için kritik bileşimleri etkileyecektir. Bu durum için en iyi örnek olarak Al ve Cr’u bir arada içeren sistemler verilebilir (Hance, 2005).

Yüksek sıcaklıklar genellikle alüminyumun seçici oksitlenmesine neden olacaktır. Düşük sıcaklıklarda iç alümina ile koruyucu kromoksit tabakası geliştiren alaşımın oksit tabakası karakteristikleri, yüksek sıcaklıklarda değişebilir. Alümina uzun süre içte çökelmez; daha sonra dışta sürekli tabaka oluşturur. Alümina oluşumu ile maksimum koruma, genellikle 1000–1200 °C sıcaklık aralığında oluşur. Bu yüzden 1000 °C’de ve üzerindeki sıcaklıklarda alümina oluşturucular tercih edilir. Bununla birlikte 1300 °C civarında alümina boyunca difüzyonal taşınımından dolayı alümina hızlanacaktır. Bu da Al’un hacimdeki azalmasına bağlı olarak ana malzemenin hızlı azalmasına neden olacaktır. Reaksiyon hızı, alaşımdaki bileşim değişimlerine çok duyarlıdır. Krom oksit ile karşılaştırıldığında alümina daha yavaş büyüdüğünden oksit büyüme hızındaki yavaşlamaya bağlı olarak iç çökmeden sürekli alümina tabakasının oluşumu desteklenecektir (Hance, 2005).

Tane boyutu seçici oksitlenmeyi etkileyen diğer bir faktördür. Çalışmalar, farklı tane boyutlarındaki aynı bileşime sahip alaşımların seçici oksitlenme için farklı element bileşimlerine ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Alaşım yüksek sıcaklıklarda hava, oksijen ve buhara maruz kaldığında ve tane boyutu düştüğünde seçici oksitlenme düşük bileşimlerde gerçekleşmektedir. Aynı sonuç, maruz kalmadan önce soğuk işlenmiş alaşımlar için de bulunmuştur. Büyük oranda kabul gören ortak açıklama, yüzeyin daha kolay koruyucu tabaka ile kaplanmasını sağlayan tane sınırlarının ve kısa devre yollarının hızlı katyon taşınımını sağlaması şeklindedir (Hance, 2005).

4.2. Karışık Gazlarda Oksitlenme ve Sülfürlenme

Oksitlenme ve sülfürleme koşullarında öncelikli olarak oksitlerle karışık olarak sülfür fazları oluşur (Banovic, 1999).

(4.22)

Bu sülfürler oksitlere göre daha çok stokiyometriden sapma (daha yüksek hata konsantrasyonu) gösterirler. Bundan dolayı reaktif türlerinin difüzyon hızı yüksektir (çizelge 4.1).

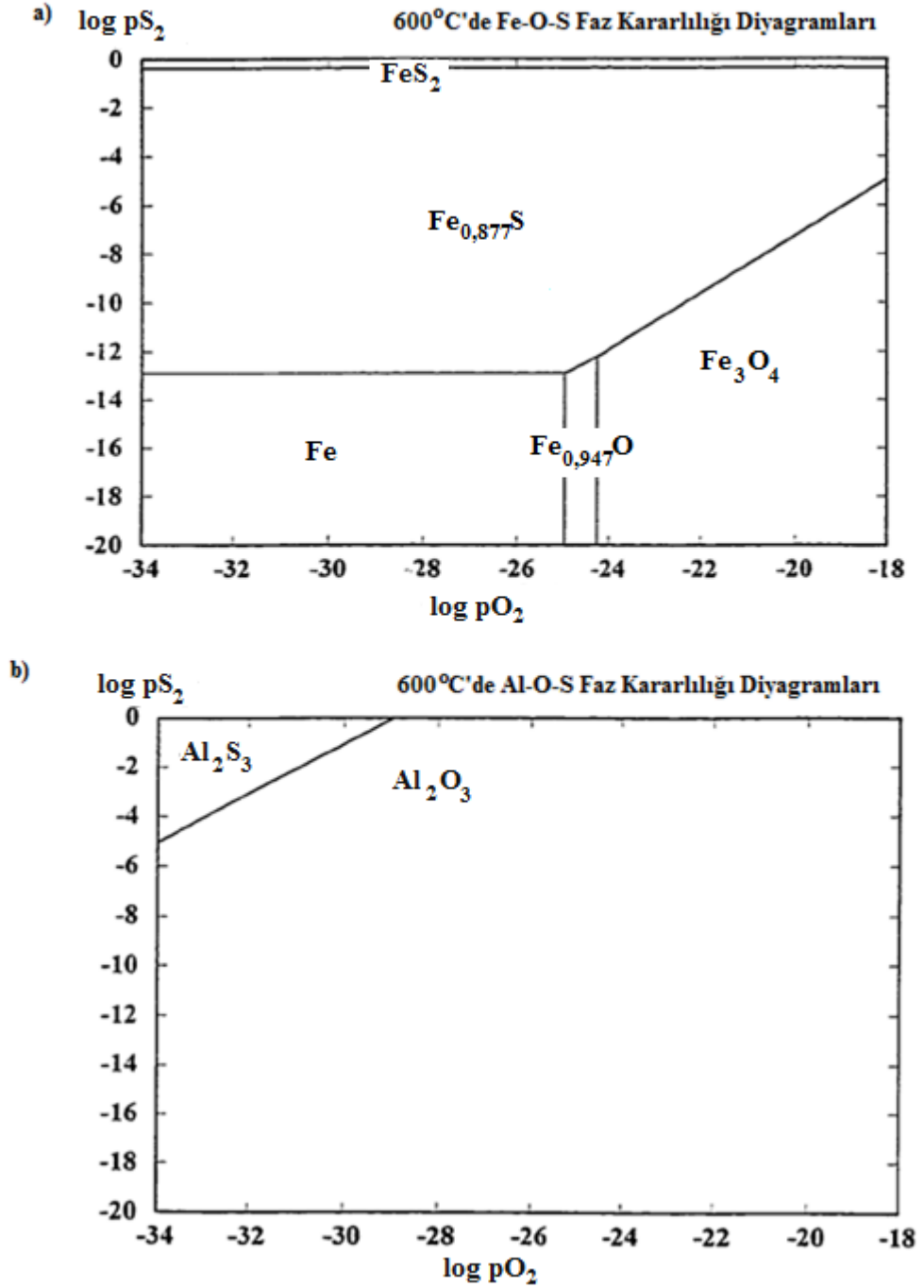
Çizelge 4.1. Farklı tabakalardaki katyonların kendiliğinden-difüzyon katsayıları (D_{Me}) (Banovic, 1999).

Tabaka	Sıcaklık (°C)	$D_{Me}(cm^2/sn)$
$Fe_{1-x}O$	800	$1,3 \times 10^{-8}$
$Fe_{1-x}S$	800	$3,5 \times 10^{-7}$
Cr_2O_3	1000	$1,0 \times 10^{-12}$
Cr_2S_3	1000	$1,0 \times 10^{-7}$
Al_2O_3	1000	$1,0 \times 10^{-15}$
Al_2S_3	600	$1,0 \times 10^{-13}$

Sülfürler oksit tabakası boyunca hızlı taşınımı izleyen sürekli difüzyon yolu oluşturabilirler. Bu tip “kısa devre” koruyucu kaplama etkisi ana malzemede sürekli azalmaya neden olabilir. Bu yüzden verilen ortamda termodinamik olarak hangi reaksiyon ürünlerinin uygun olduğunu belirlemek önemlidir (Banovic, 1999).

Hangi yüzey tabakasının öncelikle oluşacağını termodinamik kararlılık diyagramları ile belirleyebiliriz. Bu diyagramlar altında diğer faz ile dengesindeki veya yoğun fazın kendisi veya başka bir fazla izotermal koşullarında diğer bir faz ile dengesindeki gaz bileşimleri sınırlarını vermektedir (Banovic, 1999).

Demir ve alüminyum ile alâkalı 600 °C'deki diyagramlar her bir reaksiyon ürününün termodinamik olarak tahminini göstermektedir (şekil 4.5).



Şekil 4.5. a) Demir ve b) Alüminyum için 600 °C'deki faz kararlılığı diyagramları (Banovic, 1999).

Farklı fazlar arasındaki varolma çizgileri denge eşitlikleri kullanılarak (Gaskell) ve termodinamik veriler, JANAF çizelgelerinden bulunabilir. Örnek olarak FeS ve Fe₃O₄'ü hesaplarsak;

İki yoğun faz ile iki gaz faz arasındaki denge aşağıdaki şekildedir;

$$- \quad (4.23)$$

Denge sabiti (K);

$$\text{-----} \quad (4.24)$$

a_x , aktivite

P_y , gazın kısmi basıncı

Reaksiyon için toplam serbest enerji değişimi (ΔG_T);

$$(4.25)$$

R, gaz sabiti

T, mutlak sıcaklık

K için bu sıcaklığı düzenlersek;

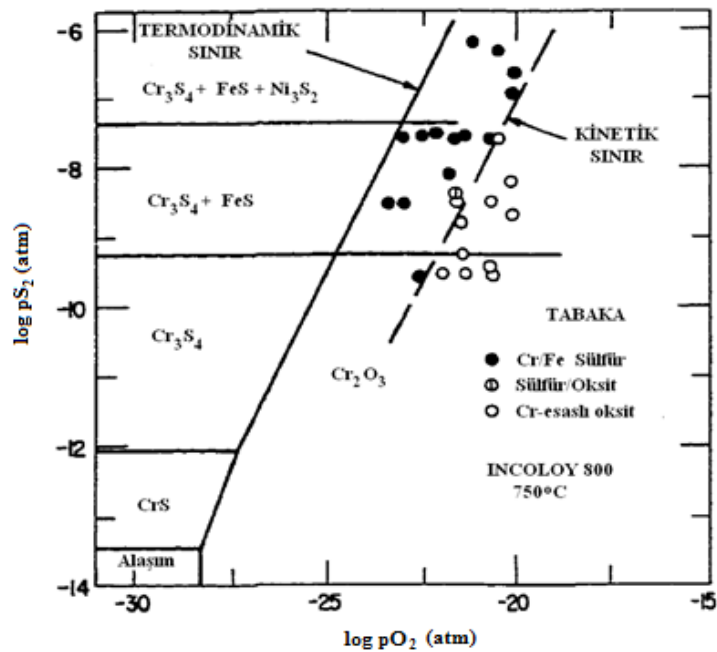
$$(4.26)$$

$$(4.27)$$

A, termodinamik veri ve sabitlerin toplamı. Buradan, $p(S_2)$ ile oksit ve sülfürün dengede olduğu (tek faz alanları arasında çizgi çeken) $p(O_2)$ 'nin farklı değerleri bulunabilir. Denge diyagramı üzerinde deneysel çevre şartlarına maruz kalınan bölge incelendiğinde beklenen reaksiyon ürünü ana malzeme yüzeyinde görülebilir. Oksijen kısmi basıncı arttıkça oksit tabakası, aynı şekilde kükürt basıncı arttıkça sülfür tabakası termodinamik olarak dengede bulunacaklardır (Banovic, 1999).

Denge diyagramları termodinamik olarak hangi tabakanın dengede olduğunu gösterirler. Ancak iki nedenden dolayı bunlara dikkat etmek gerekir. Birincisi bu diyagramlarda alaşım yüzeyindeki oksit ve sülfürler arasındaki termodinamik ilişki hesaba katılır, böylelikle termodinamik olarak hangi fazların dengede olduğu görülebilir.

Uygulama sıcaklıklarındaki, alaşımın bölgesel yüzey alanı kimyasının veya gaz bileşiminin değişimi makroskobik koşullarda olması beklenmeyen reaksiyon ürünlerinin oluşumuna neden olabilir. İkincisi, denge diyagramlarının termodinamik verilerine dayanan hesaplamaları tutarsız ve yetersizdir. Şekil 4.6'da denge diyagramları üzerinde "kinetik sınırları" tanımlanmıştır. Bu sınırlar termodinamik ve kinetik faktörlerin etkili olduğu oksitlenme ve sülfürleme reaksiyonları arasındaki çekişmeye dayanır. Bunlar, çeşitli ortam koşullarında deneysel olarak hangi tabakaların oluşacağını ve genellikle değer sınırları üzerinde beklenen fazların deneysel gözlemler ile uyuşmadığını göstermektedirler. Bu tartışmaları takiben denge diyagramları sadece oluşabilecek muhtemel fazlar için bir rehber olarak kullanılabilir (Banovic, 1999).



Şekil 4.6. Varolma çizgilerinin üzerinde termodinamik ve kinetiğe bağlılığı gösteren termodinamik denge diyagramlarında kinetik sınırların şematik gösterimi (Banovic, 1999).

4.3.Korozyon Kinetiği

Metallerin gaz korozyonu hızı sıcaklık, gaz basıncı, reaksiyon süresi, yüzey hazırlanması, metale uygulanan ön işlemler gibi birçok sayıdaki faktöre bağlıdır. Her ne kadar hız eşitlikleri gaz korozyonu mekanizmasını açıklamada yeterli olmamakla birlikte bu eşitlikler, metallerin ve alaşımların korozyon davranışının sınıflandırılmasında kullanılabilir. Tabaka oluştuğunda korozyon ürünü boyunca reaktantların taşınımı nihai tabakanın koruyuculuğunu belirlemede önemli rol oynamaktadır. Reaksiyon süresini, reaktantların hareketini ve de metal tüketiminin derecesini ilişkilendiren birçok matematiksel denklem geliştirilmiştir (Kofstad, 1988). Genellikle gaz korozyonunda en çok karşılaşılan hız eşitlikleri doğrusal, parabolik ve logaritmik olarak sınıflandırılabilir (Banovic, 1999).

4.3.1. Doğrusal korozyon

Doğrusal oksitlenme aşağıdaki şekilde tanımlanabilir;

(4.28)

(4.29)

x oluşan tabakanın kütle veya kalınlığı, t korozyonun süresi, k_L doğrusal hız sabitidir. Doğrusal oksitlenme, oksit uçucu veya erimiş olduğunda ya da tabaka dökülmesi, iç gerilime bağlı olarak çatlakların veya gözenekli, koruyucu olmayan oksidin oluşumunda beklenir. Oksitlenme hızı sabit kalır.

4.3.2. Parabolik korozyon

Yüksek sıcaklıklarda birçok metalin oksitlenmesi parabolik oksitlenme kinetiğini izler. Parabolik hız eşitliğinin diferansiyel ve integral şekli aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir;

$$(4.30)$$

$$(4.31)$$

k_p , parabolik hız sabiti, x , oluşan oksit kütle veya kalınlığı, c , integrasyon sabitidir. Oksidin parabolik büyümesi, oksitlenme için difüzyon sürecinin hız kontrollü adım olduğu anlamına gelmektedir. Bu tür süreçler, metal iyonlarının veya gaz tepki verenlerinin (örn. oksijen) oksit tabakası boyunca homojen difüzyonunu içerirler.

4.3.3. Logaritmik korozyon

Parabolik oksitlenme aşağıdaki şekilde tanımlanabilir;

$$(4.32)$$

x oluşan oksidin kütle veya kalınlığı, t oksitlenmenin süresi, k_{log} hız sabiti ve bir sabittir. Düşük sıcaklıklarda (genellikle 400 °C'nin altı) reaksiyon başlangıçta çok hızlıdır daha sonra yavaşlar.

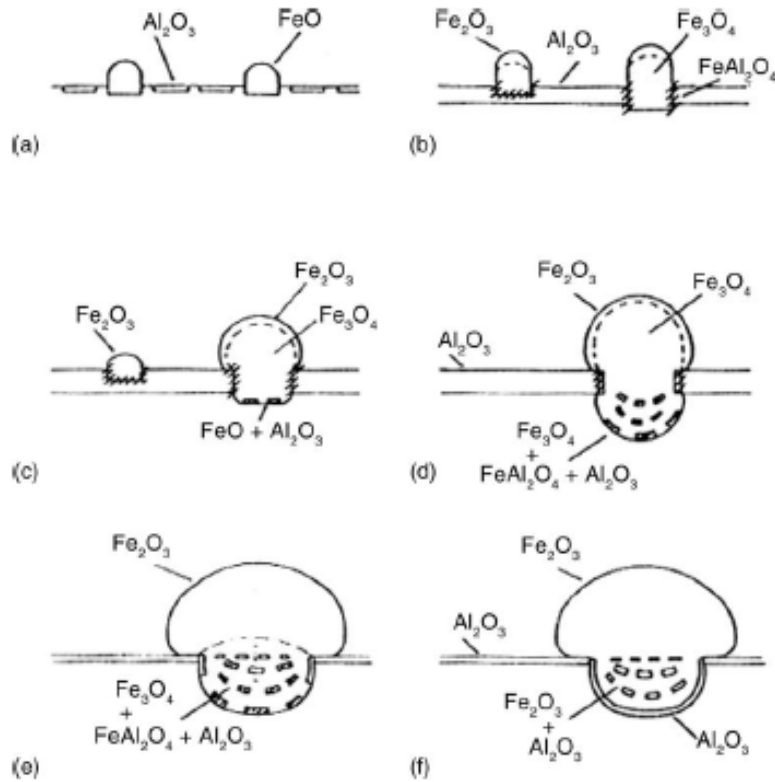
4.4. Fe-Al Alaşımlarının Oksitlenmesi

Endüstriyel uygulamalarda malzeme olarak kullanım için korozyon dirençli alaşımların geliştirilmesi devam eden bir süreçtir. Kritik elementlerin ilavesi ile bilinen malzemelerin bileşimlerinin değiştirilmesi temel tasarım planını oluşturmaktadır.

Yavaş reaksiyon hızına sahip ürünün oluşturulması veya ilaveler ile koruyucu oksit tabakasının büyümesinin geliştirilmesi ile korozyon hızının azaltılacağı öne sürülmektedir. İlk olarak, kritik elementlerin reaksiyon ürününün öncelikle oluştuğundan emin olmak için esas malzeme reaksiyon ürünü ile karşılaştırıldığında oluşum serbest enerjisinin daha negatif olması gerekir. İkinci olarak, ilave elementlerin reaksiyon ürünü yavaş büyümelidir. Üçüncü olarak ise bu reaksiyon ürününün yapışkan olması gereklidir (Banovic, 1999).

Alüminyum ile alaşımlandırılmış demirde seçici oksitlenme boyunca koruyucu alümina oluşur. Bununla birlikte sürekli alüminyum oksit tabakasının büyümesi garanti değildir. Çekirdeklerin çekirdeklenmesi ve büyümesi arasındaki rekabet tabaka oluşumunu yönetmektedir. Daha hızlı büyüyen demir oksit, eğer yüzey alümina kaplanmamışsa erken basamaklardaki alümina çekirdeklerini içine alarak ortadan kaldıracaktır. Bu, ağırlık %1'den az alüminyum içeren alaşımlarda görülür (Banovic, 1999).

Düşük alüminyum içeriklerinde yüksek korozyon hızı nodül oluşumu ile açıklanmıştır. Nodül oluşumu ile korozyon ürünü homojen olmadığından veya tamamen kaplanmadığından kütle kazanımı numunenin yüzey alanı ile normalleştirilemeyecektir. Genellikle nodül oluşumları ve ağırlık kazanımlarının alüminyum içeriği ve sıcaklık arttıkça azaldığı bulunmuştur (Banovic, 1999).



Şekil 4.7. Nodül oluşumu ve büyümesinin şematik gösterimi (Banovic, 1999).

Bu tanımlama sadece oksitlenme için geçerlidir ve ilk olarak sürekli Al_2O_3 tabakasının oluşumu için yeterli alüminyum olması gerektiğini ileri sürmektedir. Alümina (Al_2O_3) ve demir oksit(FeO) numunenin yüzeyinde kendiliğinden çekirdeklendiğinde, proses oksitlenmenin ilk adımı ile başlar(şekil 4.7a). Demir oksit nodülleri rasgele bölgelerde kalıp alaşım içinde büyümeye devam ederken, homojen Al_2O_3 tabakası numuneyi kaplayana kadar devam eder (şekil 4.7b).

FeO nodülleri alaşımın dışına doğru büyür ve farklı demir oksit türleri oluşturur (şekil 4.7c). Nodül-gaz arayüzeyinde demir, Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 içine oksitlenmeye devam ederken nodül alaşım arayüzeyinde alümina spinel $FeAl_2O_4$ oluşturmak üzere demir ile reaksiyona girer. Oksitlenme nodüller boyunca devam eder ve oksijen kısmi basıncının düşük olduğu yerde nodül-alaşım arayüzeyinde alümina daha dengeli hale gelir (şekil 4.7d-e). Sonuçta nodül-alaşım arayüzeyinde oksijen kısmi basıncı herhangi bir demir-oksit bileşikler oluşturmak için çok düşebilir ve nodülde sürekli Al_2O_3 tabakası, nodül büyümesini engelleyecek şekilde oluşabilir.

Nodül altında alümina tabakasının oluşumu herhangi bir ilave korozyonu önleyecek şekilde difüzyon bariyeri şeklinde davranabilir. Nodüler büyümenin tamamen giderilmesi için gerekli alüminyum miktarı sıcaklığa bağlıdır (Çizelge 4.2) (Banovic, 1999).

Çizelge 4.2. Demir-alüminyum alaşımı üzerindeki nodüler büyümeyi engellemek için gerekli alüminyum içeriği ve minimum sıcaklık (Banovic, 1999).

Sıcaklık (°C)	Ağırlık %Al
600	10
600	10-12
800	6,9-7,3
800	~7,8
1000	5
1150	4,4

Bu miktarlar hızlı ve sürekli kaplanmış alümina tabakasının başlangıcını ve demir oksit nodüllerinin hızlı büyümesini engelleyen alümina tabakasının oluşumunu desteklemektedir.

Alümina fazlarının termal kararlılığı çok iyi açıklanmamıştır. Bu fazların teorik kararlılığı için genel sıcaklık aralığı aşağıdaki Çizelge 4.3'te verilmiştir (Banovic, 1999);

Çizelge 4.3. Çoğunlukla görülen alümina tabakasının Termal Kararlılığı (Banovic, 1999).

Kristal Faz	Termal Kararlılık (°C)
Gama (γ)	500-750
Delta (δ)	750-900
Teta (θ)	900-1000
Alfa (α)	1000 ve üzeri

Bu fazlar genellikle şekilleri ile ayırt edilebilirler. Gama küçük kübik kristaller şeklinde ve teta iğnesel veya visker şeklinde bulunmaktadır. Alfa ise genellikle yarı-kararlı yapılar üzerinde çekirdeklenmiş küçük eşksenli taneler şeklindedir. Alfa en yavaş büyüyen alümina olarak bilinse de yarı kararlı alüminalar da korumayı sağlayabilir. Bununla birlikte, yarı-kararlıdan kararlı faza dönüşüm sıcaklığın artmasıyla (~800 °C'nin altından 1000 °C'nin üzerine) veya 800 °C sıcaklığın üzerinde uzun süre kalınca gerçekleşir (McKamey et al., 1990; Tortorelli and Natesan, 1998).

Faz dönüşümü kinetik değerlerden tipik olarak görülebilir. Kübik kristal yapısına sahip gamadan iğnesel/visker şeklindeki tetaya dönüşüm yüksek k_p değerleri verir. Tam tersi olarak gama veya tetadan eşksenli alfaya dönüşüm reaksiyon hızında azalma gösterir. Bu bulgular alümina tabakasının büyüme hızının tabakanın büyüme şekli (hata yapısında olduğu gibi) ile ilişkili olabileceğini göstermektedir (Banovic, 1999).

Fe_3Al ve $FeAl$ alaşımları üzerinde oksitleyici gazlara maruz kaldıkları sürede Al_2O_3 tabakası oluşturdıklarından benzer sıcaklık aralıklarında alümina veya silisid oluşturmeyen demir esaslı veya diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında oldukça düşük oksitlenme oranı göstermektedirler. Döküm ikili Fe-Al alaşımı için yaklaşık olarak at.% 16-19 Al, 800-900 °C'de alüminyum oksitin büyümesi için gereklidir. Cr ilavesi bu kritik Al bileşimini azaltmaktadır. Uygun Al içeriğine sahip alaşımlar, oksitlenme ortamında 500 °C'nin üzerinde alümina tabakası oluşturmaktadırlar. Cr, Fe_3Al 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 θ -alüminadır. Diğer tip alüminalardan daha yavaş büyüyen alüminaya dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 900 °C olduğu görünmektedir. Demir alüminatlar için koruyucu alümina olan θ -alüminanın olduğu bölge daha düşük sıcaklıklara genişletilebilir. Fe_2O_3 veya Cr_2O_3 , Fe_3Al alaşımları üzerinde α -alüminanın büyümesini sağlıyor olabilir (Tortorelli and Natesan, 1998). Aşağıdaki çizelgede bazı Fe_3Al esaslı alaşımların oksitlenme verileri verilmiştir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. Bazı Fe₃Al esaslı alaşımların oksitlenme verileri.

Alaşım	Ortam	Sıcaklık	Kp (Hız Sabiti)	Kaynak
Fe-25Al	Oksijen	1057 °C	0,583x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Babu et al, 2001
Fe-28Al	Oksijen	1057 °C	0,143 x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Babu et al, 2001
Fe-28Al-2Cr	Oksijen	1057 °C	0,770 x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Babu et al, 2001
Fe-24Al-5Cr	Oksijen	1057 °C	0,692 x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Babu et al, 2001
Fe-24Al-5Ti	Oksijen	1057 °C	1,019 x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Babu et al, 2001
Fe-30Al-4Cr	Oksijen	1057 °C	0,306 x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Babu et al, 2001
Fe-28Al-2Cr	Hava	605 °C	1,56x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Lee et al, 1999
Fe-28Al-2Cr	Hava	800 °C	4,86x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Lee et al, 1999
Fe-28Al-5Cr	Hava	605 °C	1,06x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Lee et al, 1999
Fe-28Al-5Cr	Hava	800 °C	1,08x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Lee et al, 1999
Fe-28Al-2Cr	%1 SO ₂ /hava	605 °C	1,01x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Lee et al, 1999
Fe-28Al-2Cr	%1 SO ₂ /hava	800 °C	3,04x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Lee et al, 1999
Fe-28Al-5Cr	%1 SO ₂ /hava	605 °C	1,38x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Lee et al, 1999
Fe-28Al-5Cr	%1 SO ₂ /hava	800 °C	1,52x10 ⁻⁹ g ² /cm ⁴ sn	Lee et al, 1999
Fe-28Al	hava	1000 °C	4,5x10 ⁻¹³ g ² /cm ⁴ sn	Kai et al, 2002

Düşük sıcaklıklarda Fe oksitler oluşacaktır ve termodinamik olarak kararlı alümina daha uzun maruziyet durumunda oluşacaktır. Fe₃Al alaşımı için gerçekleştirilen Raman Spektrometresi testlerinden elde edilen verilere göre, 500 °C'de Fe₂O₃ tabakada görülürken sıcaklık 1000 °C'nin üzerinde iken bunun yerini alümina almaktadır. 950 °C sıcaklığın üstünde tabakadaki basma gerilimlerinin arttığı belirlenmiştir. Bu artışın sebebinin muhtemelen çatlak oluşumu olduğu düşünülmektedir (Natesan and Tortorelli, 1997) .

At. %2-5 Cr ve az miktarda oksijen aktifleyici elementler içeren Fe₃Al alaşımları 1000 ve 1100 °C'de FeCrAlY alaşımları ve NiAl ile karşılaştırılabilecek derecede en yüksek uzun süreli oksitlenme performanslarını göstermişlerdir (Tortorelli and Natesan, 1998).

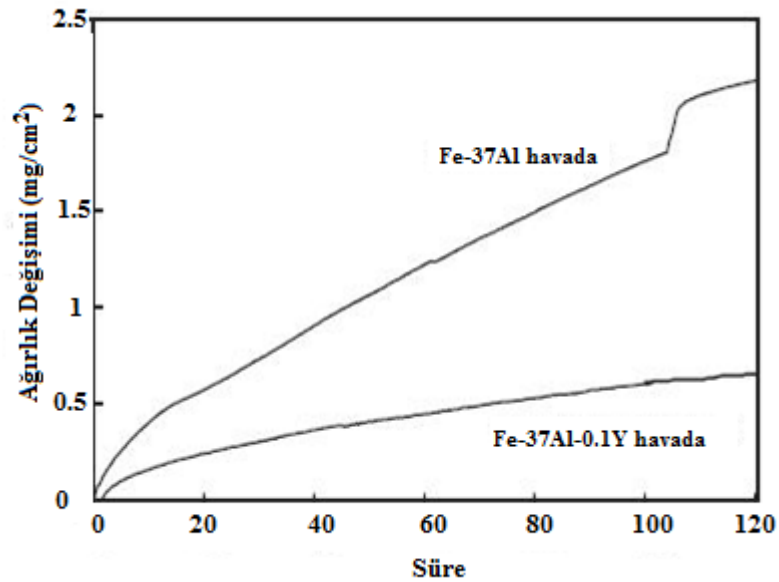
Fe-28Al-5Cr(at.%) ve Fe-28Al-5Cr-Zr(at.%) içeren alaşımlar 900, 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarında hava, O₂ ve Ar-%20 O₂ gaz karışımında oksitlenmiş ve 900 °C'de su buharı, azot ve Zr'un oksitlenme üzerine çok az bir etkisi görülmüştür. Kütle kaybı takviyesiz demir alüminat için yavaş bir şekilde 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 iki faktöre bağlanmaktadır;

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

Reaktif elementlerin bu tip etkisi geniş aralıktaki alümina oluşturuçular için görülmüştür. 1000 ve 1100 °C'lerde O₂ veya Ar-O₂ hava koşullarına karşılaştırıldığında takviyesiz alaşımlar için en önemli etki daha çok kütle kazanımı olmuştur. Takviyesiz alaşım üzerinde alüminyum nitrürler saptanmıştır. 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. Takviyesiz alaşım ile karşılaştırıldığında kütle kazanımınının 2'den 3 faktöre kadar daha düşük olması Zr'un büyüme hızına faydalı etkisi olduğunu göstermektedir (Pint et.al.,2001).

800 ve 1000 °C’lerde Fe32Al19Mo alaşımı için havada gerçekleştirilen oksitlenme testlerinde molibdentrioksitin buharlaşmasını içeren alaşım azalması gerçekleşmiş ve çoğunlukla hematit (Fe₂O₃) içeren süreksiz tabaka oluşmuştur. Benzer şartlarda Fe41Al4Mo alümina ve biraz hematit içeren yapışkan olmayan bir tabaka oluşturmuştur. 1000 °C’deki ısıl periyodik testlerde Fe47Al4Mo alaşımı ikili Fe-Al alaşımı ile karşılaştırıldığında bölgesel saldırıya bağlanan daha yüksek ağırlık değişimleri göstermiştir. FeAlMo alaşımlarında molibdentrioksitin buharlaşmasından dolayı oksit tabakası hasar görmüştür. Bu yüzden Fe-Al-Mo alaşımları 800-1000 °C sıcaklıklarında koruyucu tabaka oluşturamamış ve katı oksitlenme ürünü olarak Fe₂O₃ ve/veya Al₂O₃ oluşmuştur (Godlewska, 2006).

Fe-37Al ve Fe-37Al-0,1Y alaşımlarının izotermal oksitlenme testleri 1000 °C’de 120 saat havada termal analizörde gerçekleştirilmiştir. 105 saate kadar (oksit kırılması olana kadar) Fe-37Al alaşımı parabolik hız kanununu izlemiştir (şekil 4.8) . Fe-37Al-0,1Y alaşımı ise oksit kırılması olmaksızın 120 saatin üzerine oksitlenmiştir (Xu, et.al.,2001).



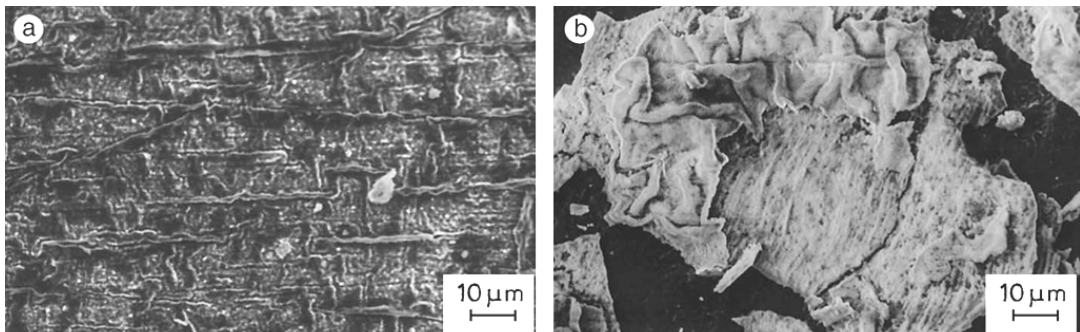
Şekil 4.8. Fe-37Al ve Fe-37Al-0,1Y alaşımlarının 1000 °C’de 120 saat havada izotermal oksitlenme testleri sonuçları (Xu, et.al.,2001).

Fe-37Al alaşımının Y, Zr ve Y+Zr ile takviyesinin oksitlenme kinetiği üzerine oldukça etkisi olmuştur. Y ilavesi Fe-37Al alaşımının 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarındaki oksitlenme hızını dūřürmüřtür. Fe-37Al-0,1Y-0,2Zr Fe-37Al alaşımına göre 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarında dūřük oksitlenme hızı gösterirken 1000 °C’de aynı özelliği göstermemektedir (bunun sebebi olarak 1000 °C’de oluşan θ - alümina gösterilmektedir). Reaktif elementlerin Fe-37Al alaşımının izotermal oksitlenmesi üzerine etkisi farklı görüşlerle sınıflandırılabilir. Takviyeli Fe-37Al alaşımında kompakt oksit(atlaksız) oluşumu oksitlenme hızını dūřürmektedir. Reaktif elementler Al oksitlerin büyüme hızından daha hızlı büyüyen özel oksitler oluşurmaktadırlar. Ayrıca, Y veya Y+Zr gibi reaktif elementler θ -alüminadan α -alüminaya dönüşüm sıcaklığını arttırmaktadır. 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. 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).

Chan, Huvier ve Dinhut yaptıkları çalışmada ikili ve oksit (itriyumoksit) dispersiyonu ile güçlendirilmiş(ODS) FeAl alaşımlarını 750 ve 1000 °C’de oksitlemişler ve bu sıcaklık aralığında ODS FeAl alaşımlarının 48 saatten az işlem sürelerinde oksitlenme hızının ikili FeAl alaşımından daha dūřük olduğunu bulmuşlardır. Her iki alaşımın oksidin üst kısmının dūřük sıcaklıklarda sigara-şekilli, artan sıcaklıklarda ise iğnesel şekilli olduğu saptanmış. SEM ile her iki alaşımın alaşım ve tabaka ara yüzeyinde geometrik boşlukların varlığına kanıtlar elde edilmiş. Bu sıcaklık aralıklarında iki alaşımda da α -alümina saptanmış. 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 oksitlenme hızı dūřmektedir. Bu alışmada Y’un; katyon hareketliliğine ve oksit tabakası dökülmesinde ifte azalmaya yol açtığı saptanmıştır. Çalışılan ODS alaşımlarında katyon hareketliliği tamamen engellenmiş, dūřük sıcaklıklarda ise oksit film oluşumu sağlanmıştır (Chan et al., 2001).

Bir çalışmada, 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 -alümina tabakasının oluşumunda yararlı etki sağlamıştır. Ancak büyük oranlardaki Zr içeriğinin oksitlenme davranışı üzerine zararlı etkisi olmuştur. Zr içeriği arttıkça oksitlenme direnci azalmıştır. Al içeriği arttıkça oksitlenme direncinin arttığı bulunmuştur (Stein et al., 2005). Reaktif elementlerin bu etkisi literatürde “aşırı yükleme” etkisi olarak tanımlanmıştır. Benzer şekilde bir diğer çalışmada, Fe-28Al-2Cr, Fe-28Al-2Cr-0,1Hf ve Fe-28Al-2Cr-0,05Hf alaşımları 1200 °C’de O₂’de izotermal olarak oksitlenmiş, 1000-1300 °C’de 100-500 saat arasında uzun süreli periyodik testler gerçekleştirilmiştir. %0,05Hf içeren Fe-28Al-2Cr iyi oksitlenme direnci gösterirken, fazla Hf tabaka dökülmesini engelleyememiştir (Pint et al.,2001).

Babu ve arkadaşları, farklı sıcaklıklarda 24 saat boyunca oksitledikleri Fe-25Al alaşımlarında 1225 K’de bölmeler ve tepeler içeren bir tabaka şekli görüntülemekle birlikte 1330 K’de tabaka buruşması görüntülemiştirlerdir (Şekil 4.9). Fe-24Al-5Cr alaşımında 1330 K’de 7 saat boyunca saf oksijen içeren ortamda oksitleme sonucunda numune yüzeyinde oldukça kalın ve kırışmış bir oksit tabakası elde etmişlerdir (şekil 4.10). Bu hücre ve şekiller içeren tabakanın -alümina olduğunu XRD ile saptamışlardır.



Şekil 4.9. 24 saat boyunca saf oksijen gazına maruz bırakılan Fe-25Al alaşımının yüzeyindeki tabaka şekli a)1225 K’de b)1330 K’de (Babu et al.,2001).



Şekil 4.10. 7 saat boyunca saf oksijen gazına maruz bırakılan Fe-24Al-5Cr alaşımının yüzeyindeki tabaka şekli (Babu et al.,2001).

Babu ve arkadaşları, kromun bu alaşımlar için oksitlenmenin başlangıç basamağında etkili olduğunu bulmuşlardır. Başlangıç basamağında kromoksit oluşumu ile oksitlenme direncinin geliştirildiği düşünülmektedir. Demir alüminatlarda krom oluşturan kinetik alümina oluşturucularla karşılaştırıldığında yüksektir ve kromoksit başlangıçta oluştuğunda oksitlenmenin hızlanması beklenir. Başlangıçtaki oksitlenmede XRD alınamamış, oksitlenme tamamlandıktan sonra alınan XRD'lerde ise bu Cr içeren alaşımlarda sadece α -alümina saptanmıştır. Başlangıçta hegzagonal kromoksit oluşumunun α -alümina oluşumunu desteklediği ve $\theta \rightarrow \alpha$ dönüşümünü hızlandırdığı düşünülmektedir (Babu et al.,2001).

4.5. Fe-Al Alaşımları: Karışık Atmosfer

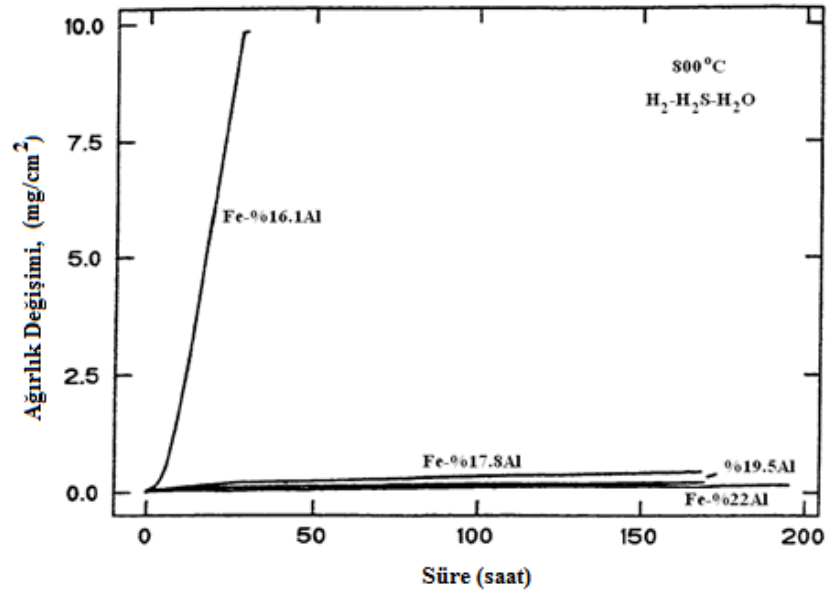
SO₂ içeren çoğu korozyon çalışmaları, SO₂ veya SO₂-O₂ gaz karışımlarını içermektedir. Bu şartlara (yanma atmosferi; örneğin akışkan yatak ve pulverize kömür ateşlemeli sistemler) maruz kalan metaller ve alaşımlar genellikle oksitler ve/veya sülfürler şeklinde korozyon ürünleri oluştururlar. Korozyon ürünleri ve korozyon hızı büyük oranda sıcaklığa bağlıdır. Reaksiyon hızı genellikle belirli bir sıcaklıkta pik vermektedir ve daha sonra artan sıcaklıkla düşmektedir. En yüksek korozyon hızı normal olarak sülfürlerin oluşumu ile ilişkilendirilmiştir (Lai, 1990).

Sülfürler, hızlı korozyon saldırısı ile sonuçlanan, nikel, demir, krom ve benzeri metallerin dışa hızlı difüzyonuna imkân sağlayan yollar sağlamaktadır. SO₂ içeren çevre koşullarında gerçekleştirilen korozyon çalışmalarındaki SO₂ seviyeleri kömür veya yağ gibi kükürt içeren yakıtların yanmasında beklenen değerlerden çok yüksektir. Kömür ateşlemeli kazanlarda oluşan yakıt gazının yanması örneğin %0,25 SO₂ içermektedir. Bu düşük seviyelerde SO₂ içeriği(örn, %1'den az) çok az çalışmada yer almıştır (Lai, 1990).

Fe-Al alaşımlarının korozyonu, hem kükürt hem de oksijen içeren karışık atmosferde çalışılmış ve oksit ve sülfürlerin (farklı katyonlar) oluşumuyla sonuçlanmıştır. Alüminyum ile alaşımlandırılmış demirde bu ortamda demirin sülfürlenmesinden önce tercihli olarak alüminyum oksitlenecek ve yoğun, yavaş büyüyen alümina tabakası oluşturacaktır. Alüminyum oksidin daha büyük negatif serbest enerjisi, çok düşük kısmi oksijen basıncında oluşabilmesi ile birlikte yüksek kükürt/oksijen oranındaki çevre koşullarında alaşımın korunmasını sağlamaktadır (Banovic, 1999).

Bu koruma metallerearası bileşikler için yaygın olarak yüksek sıcaklıkta görülmektedir. DeVan ve Tortorelli Fe-ağ.%15,8Al alaşımının H₂-H₂S-H₂O (p(S₂) 10⁻⁶ ve p(O₂) ≤ 10⁻²⁰,ye eşit) atmosferinde 800 °C'de bilinen FeCrNi ve FeCrAl alaşımları ile karşılaştırıldığında mükemmel korozyon direnci gösterdiklerini bulmuşlardır (Tortorelli and DeVan, 1992).

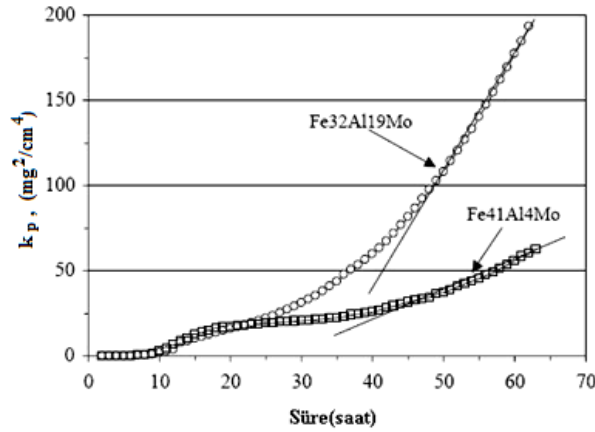
Bu düşük parabolik hız (10⁻⁵ mg² /cm⁴.sn) düşük hata oranına sahip ince gama alümina tabakasının oluşumuna bağlıdır. Bu şartlar için sülfür fazları büyümeksizin tamamen alümina kaplamasını sağlamak için ağ. %9,6Al içeriğinin gerekli olduğu bulunmuştur (Şekil 4.24). Aynı sıcaklıkta oksijen ve havadaki değerlerle karşılaştırıldığında karışık ortamlarda oluşan tabaka için ağırlık kazanımı daha fazla olmuştur. Ancak halen ölçülebilir sülfür içermemektedir (Banovic, 1999).



Şekil 4.11. Bilinen alaşımlar ile karşılaştırıldığında çok zorlu şartlarda mükemmel sülfürlenme direnci gösteren demir alüminatların ağırlık değişimi-süre şekli (Banovic, 1999).

800 °C'de H₂S-H₂-H₂O-Ar gaz karışımı atmosferinde oksit dağılımı ile sertleştirilmiş (ODS) Fe₃Al-at.%2Cr alaşımı benzer bileşime sahip ingot metalurji tekniği ile üretilen alaşımdan daha iyi korozyon direnci göstermektedir. Yanma atmosferinde demir alüminatların korozyon davranışı yüksek oksijen kısmi basıncı ve düşük kükürt kısmi basıncına sahip hava ve oksijen şartlarındakine benzerdir. Fe₃Al ve FeAl alaşımlarının oksitlenme oranları en az %1 SO₂ içeren koşullardakiyle yaklaşık olarak eşit bulunmuştur (Tortorelli and Natesan, 1998).

Godlewska'nın yaptığı çalışmada, gravimetrik ölçümlere göre FeAlMo alaşımlarının sülfürlenmesi basit parabolik hız kanununa uymamaktadır (şekil 4.12). 10² Pa'ı geçmeyen düşük kükürt basınçlarında ilk basamaktan sonra daha önceki çalışmalarda rapor edilen Fe₄₀Al alaşımına benzer olarak zamana bağlı olarak ağırlık kazanımı hızla düşmüştür. 10⁻¹ Pa kükürt basıncında reaksiyon başlangıçta yavaş ilerlemekte daha sonra hızlanmaktadır. Parabolik hız sabitleri sırasıyla ilk basamakta 10⁻⁹-10⁻⁸ kg²/m⁴.dk iken ikinci basamakta 10⁻⁷-10⁻⁶ kg²/m⁴.dk'dır. İncelenen her iki FeAlMo alaşımındaki sülfür tabakası yapışkan değildir ve alüminyum sülfür, Al₂S₃ ve demir alüminyumsülfospinel, FeAl₂S₄ içermektedir (her ikisi de buharlaşmaya duyarlıdır) (Godlewska, 2006).



Şekil 4.12. Fe41AlMo ve Fe32Al19Mo alaşımlarının 1273 K ve $p_{S_2}=10^{-1}$ Pa'daki kükürtleme kinetikleri (Godlewska, 2006).

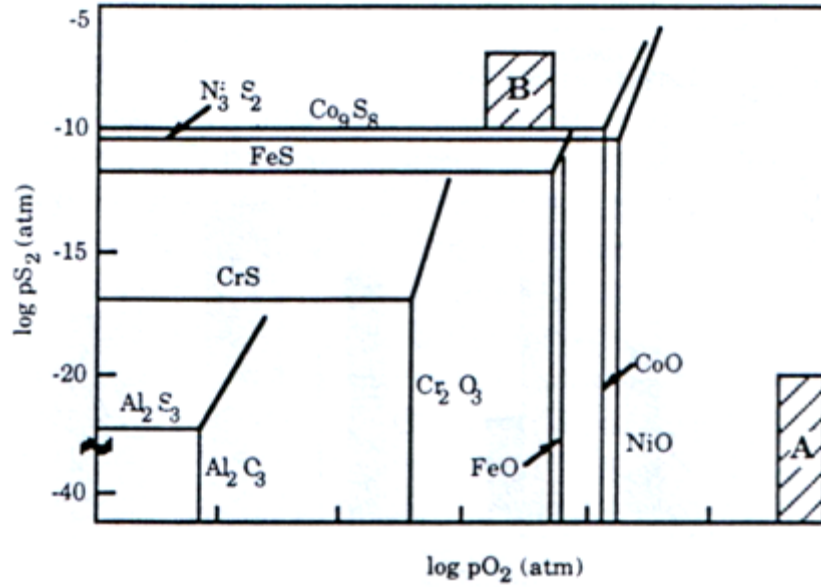
Fe32Al19Mo ve Fe41Al4Mo alaşımlarının 1000 °C'de H_2/H_2S gaz karışımındaki kükürtlemede tek fazlı Fe41Al4Mo ve iki fazlı Fe32Al19Mo alaşımı iyi kükürtleme direncine sahiptir ancak kükürt basınçları FeS'nin ayrılma basıncından daha düşüktür. Kükürtleme ürünleri genellikle Al_2S_3 ve biraz $FeAl_2S_4$ 'ten oluşmaktadır. İki fazlı Fe32Al19Mo alaşımı $(Mo,Fe)_3Al$ çökeltilerinden dolayı pratikte koruyucu görünmemektedir. FeAlMo alaşımları demir alüminatların kükürtlemede koruyucu α -alümina oluşmamıştır (Godlewska, 2006).

Çoklu ortamda ikili Fe-Al alaşımlarının korozyon davranışını birçok araştırmacı çalışmıştır. Kai ve arkadaşları ağırlık %2,5 -24,4Al içeren alaşımların 700–900 °C'de korozyon kinetiklerini incelemişler ve alüminyum içeriği arttıkça ve sıcaklık azaldıkça hızların azalmasıyla birlikte iki basamaklı kinetiğin oluştuğunu bulmuşlardır. Demir sülfürün kendini ortaya koymada ne kadar hızlı olduğuyula ilişkili başlangıç parabolik basamağının süresi sıcaklık arttıkça ve alüminyum içeriği azaldıkça azalmaktadır. Düşük alüminyum içerikli alaşımlar için (metallerarası bileşiklerin bileşimlerinin altında) düşük sıcaklıklarda parabolik hız sabitleri ($1,8 \times 10^{-9} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{sn}$) saf demir ($5,95 \times 10^{-8} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{sn}$) ile karşılaştırıldığında 1,5 kat büyüklükte daha düşük olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça korozyon direnci üzerine alüminyum ilavesinin etkisi demir ile karşılaştırıldığında yüksek alüminyumlu alaşım için sadece iki kat değişen k_p değerler ile düştüğü bulunmuştur. Bununla birlikte 900 °C'nin altındaki sıcaklıklarda tabakanın alfa olduğunu belirtilmiştir (Banovic, 1999).

Banovic yapmış olduğu bir çalışmada at.%2 Cr'un altındaki ilaveler 700-800 °C sıcaklık aralığında bu alaşımların (ağ.%24,4Al içeren) direncini ters olarak etkilediğini ortaya koymuştur. (Fe,Cr) sülfürlerin oluşumuna bağlı olarak korozyon hızının artışı koruyucu tabakanın kısa devre etkisine izin vermektedir. Alümina tabakası üzerinde plaka şekilli Fe(Cr,Al) sülfürün kalın, gözenekli tabakası oluşmaktadır. Bu da iç sülfürlenme tabakasına yol vermektedir. Yüksek Cr içeriklerinde daha yüksek ağırlık kazanımlarını engellemek ve kaplı bir alümina tabakası elde etmek için ağ.%24,4Al'dan yüksek alüminyum içeriği gerekmektedir. Bu kritik miktarın altında at.%2Cr içeriği etkili alümina tabakasının elde edilmesine yardımcı olur (Banovic, 1999).

Ni ve Fe alüminatları korozyon ve çevresel etkilerden koruyan (çoklu gazların reaksiyonundan) (yavaş büyüyen, metale yapışık) tabaka ile veya benzer karakteristiğe sahip oksitler geliştiren veya içeren kaplamalarla sağlanır. Bu özellikle birleşmiş çevrimli kömür gazlaştırma, düşük NO_x sistemleri ve gaz türbin çevreleri fosil enerji sisteminin gelişimini ilgilendiren sistemlerde kullanılır.

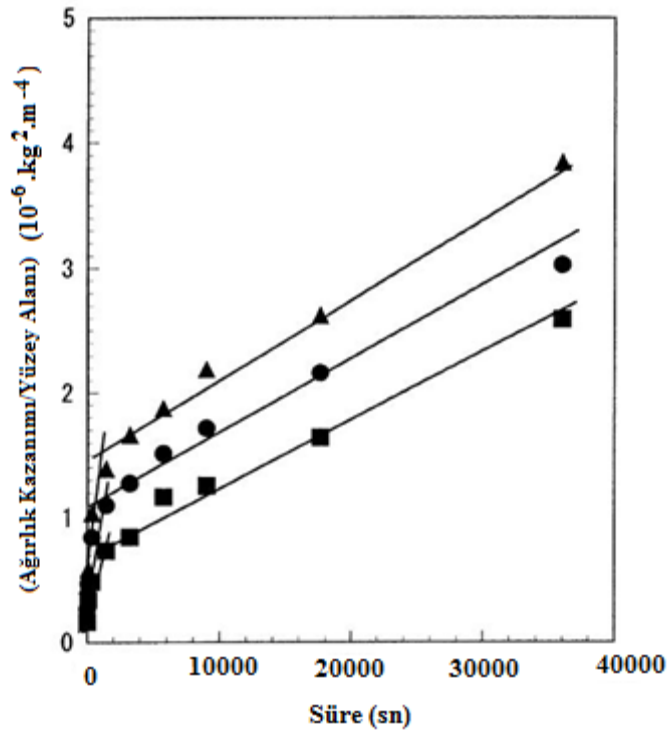
Kömür gazlaştırma ve düşük NO_x sistemlerinde ve magnetohidrodinamik sistemlerin ilk basamağında gaz çevresi düşük pO₂ ve ortadan yükseğe S kısmi basıncı (pS₂) ile karakterize edilir ve S, H₂S şeklinde bulunur (şekil 4.13'te B bölgesi olarak gösterilmiştir). Gaz türbin çevresinin ve atmosferinin yanmasında, pO₂ genellikle yüksektir, pS₂ düşüktür ve şekil 4.13'te A bölgesi olarak gösterilen bölgede S, SO₂ şeklinde bulunur. Gaz kimyasallarının yapısal malzemelerin korozyonu üzerine etkisi şekil 4.13'te 650 °C metal sıcaklığı için gösterilen pO₂-pS₂ termokimyasal diyagramı ile araştırılabilir. Bu alaşımların tabakaları Al oksittir ve çok az kükürt içermektedir. Bu sonuçlara göre, Fe alüminatlarda bulunan %10 kritik Al içeriğinin fazlası tipik kömür gazlaştırma sistemlerinde alaşım yüzeyinde alümina oluşumu için gereklidir. (Natesan and Tortorelli, 1997).



Şekil 4.13. Birçok metal için 650 °C metal sıcaklığında hesaplanan oksijen/kükürt termokimyasal diyagramları (Natesan and Tortorelli, 1997).

Demir alüminatların düşük oranda SO₂ gazına maruz bırakılması ile ilgili olarak literatürde sadece Lang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalara rastlanmıştır. Bu çalışmada toz metalurjisi ve sıcak ekstrüzyon ile üretilmiş levha Fe-40at.%Al alaşımını 1273 K (1000 °C)'de N₂-11,2hacim.%O₂-7,5 hacim.%CO₂ (100, 500 ve 2000 ppm)SO₂ gaz ortamında korozyona maruz bırakmışlardır. Şekil 4.14'te birim yüzey alanındaki kütle kazanımının korozyon kazanımına bağlı değişim grafiği verilmiştir.

Başlangıç basamağında korozyon miktarı hızla artmaktadır (yaklaşık 3,6 ks içinde), ve daha sonra yavaş bir şekilde artmaktadır. 100, 500 ve 2000 ppm SO₂ için korozyon miktarları (4,0;5,3 ve 6,5)x10⁻⁴ kg/m² olarak ölçülmüştür (Lang et al., 2003).

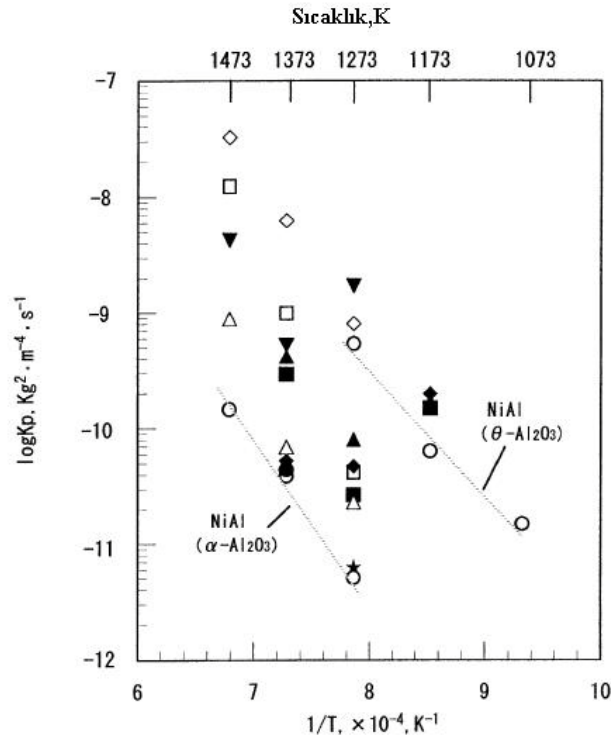


Şekil 4.14. Fe-40Al'nin 1000 °C'deki N₂-11,2 hacim.% O₂-7,5 hacim.% CO₂ (100, 500 ve 2000 ppm) SO₂ gaz ortamında elde edilen ağırlık kazanımı/yüzey alanı-süre parabolik eğrileri (■ 100 ppm SO₂; ● 500 ppm SO₂, ▲ 2000 ppm SO₂) (Lang et al., 2003).

Alaşımın hızlı olarak oksitlendiği başlangıç basamakta tabakada hem θ -alümina hem de α -alümina oluşmaktadır ve oksit tabakasına ilave olarak sülfürler SO₂ gaz moleküllerinin alaşım elementleriyle direkt reaksiyonu ile oluşabilecekleri ileri sürülmektedir. Başlangıç, hızlı oksitlenmenin hem θ -alümina hem de sülfürlerin oluşumuna bağlı olduğu görülmektedir. Alaşım-tabaka arayüzeyindeki sülfür veya çözülmüş kükürt dış tabakanın dökülmesine yardımcı olmuş olabilir. Bir sonraki oksitlenme ile oksit tabakasında sadece α -alümina bulunmaktadır ve parabolik hız kanununa göre büyür (Lang et al., 2003).

Parabolik hız sabitine göre ($5,5 \times 10^{-12} \sim 7,2 \times 10^{-12} \text{ kg}^2/\text{m}^4/\text{dk}$) SO₂ içeriğinden bağımsızdır ve SO₂'nin miktarının devam eden korozyon davranışı üzerine çok az bir etkisi vardır. Demir alüminatlarda oksit tabakasının dökülmesi sorunu ile karşılaşılır. Dolayısıyla bu sorunun giderilmesi için reaktif elementlerin ilavesi geniş olarak çalışılmıştır (Lang et al., 2003).

Bir çalışmada ingot ve toz metalurjisi ile hazırlanan Zr, B, Y ve Y_2O_3 takviyeli Fe-40Al alaşımlarının oksitlenme davranışı araştırılmıştır. Şekil 4.15'te bu çalışmada rapor edilen parabolik hız sabitlerinin logaritması gösterilmektedir. Karşılaştırma amaçlı olarak NiAl alaşımının parabolik hız sabitleri de verilmiştir (Lang et al., 2003).

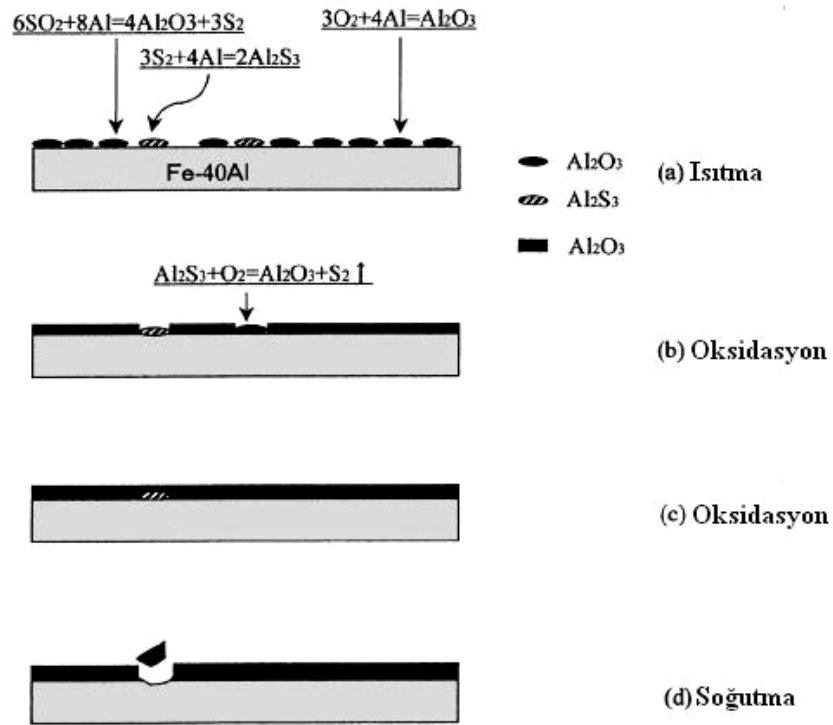


Şekil 4.15. Fe-40Al levhasının literatürle karşılaştırılan Arrhenius doğruları (■ FeAl (Hf,B); ◆ FeAl(Hf); ○ FeAl(Zr,B); □ NiAl(Zr); △ FeAl; ◇ FeAl(Y); ▼ FeAl(Zr); ● FeAl(Zr,Y); ▲ FeAl(ODS) (Lang et al., 2003).

Parabolik hız sabitlerinin sıcaklık bağımlılığı 1000 °C civarında iki bölgeye ayrılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda α -alümina, düşük sıcaklıklarda θ -alümina oluşmaktadır. α -alümina, θ -alümina'ya göre daha yavaş büyümektedir. Çalışmada elde edilen parabolik hız sabiti ★ ile işaretlenmiştir.

Şekilde α -alümina oluşumu ile NiAl için elde edilen hız sabitine yakın bir değer elde edilmiştir. Şekil 4.38'de görüldüğü gibi Fe-40Al levhasının oksitlenme davranışı iki bölgeye ayrılmıştır. α -alümina oluşumuna bağlı olarak parabolik oksitlenme gerçekleşmektedir. Parabolik hız sabitleri üzerinde atmosferdeki SO_2 'nin çok az bir etkisi görülmektedir (Lang et al, 2003).

Diğeri ise her iki alümina tabakasının oluşumuna bağlı (θ -alümina daha az koruyucu) sülfür oluşumunun eşlik ettiği başlangıç, hızlı oksitlenmedir. Oksit tabakasının dökülmesi ısıtma süresince başlangıç, hızlı oksitlenme basamağında görülmüştür. Oksit tabakasının dökülmesi CO_2 , N_2 veya O_2 'den değil SO_2 'den kaynaklanmaktadır. Şekil 4.16, atmosferdeki SO_2 gazına bağlı olarak oksit tabakasının dökülmesini açıklayan şematik modeli göstermektedir.

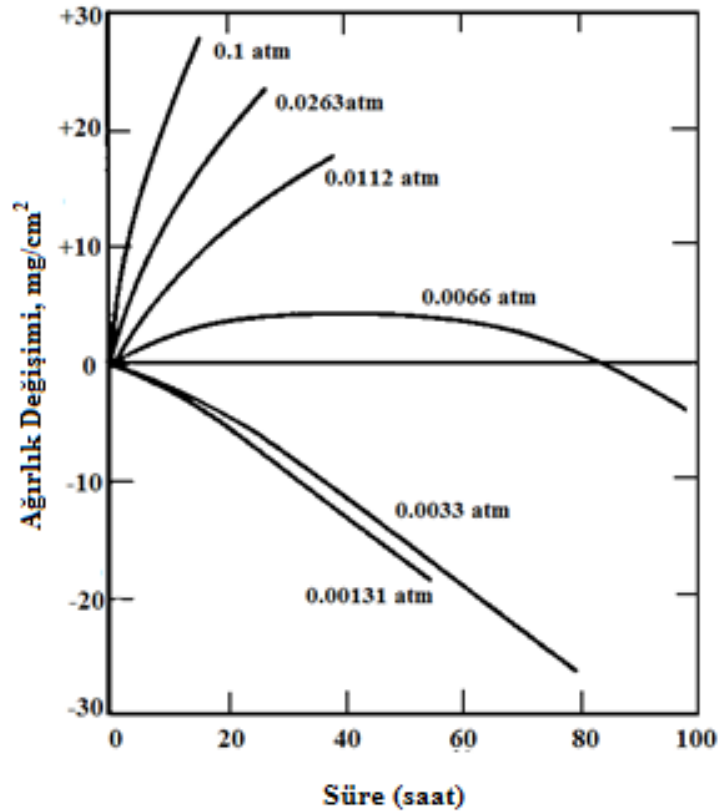


Şekil 4.16. Atmosferdeki SO_2 'nin teşvikiyle tabakanın dökülmesi mekanizması (Lang et al., 2003).

Korozyon sıcaklığına ısıtma süresince, akan gaz karışımında Fe-40Al levhası O_2 ve CO_2 gazlarına ilave olarak SO_2 gazı ile de reaksiyona girmesi hızlı oksitlenme ile sonuçlanmaktadır. Bu hızlı oksitlenmesine bağlı olarak SO_2 gazı molekülleri Fe-40Al ile sülfür ve oksitleri oluşturmak üzere reaksiyona girer. Daha sonraki oksitlenme ile Al_2O_3 şeklindeki oksitler üzerinde büyür ve alaşım ile dış tabaka arasında bir miktar sülfür kalır (çoğu sülfürler onların oksitlerini değiştirmiş olabilir). Sülfür veya çözülmüş kükürt (alaşım/tabaka ara yüzeyindeki) oksit tabakasının dökülmesine neden olmaktadır (Lang et al, 2003).

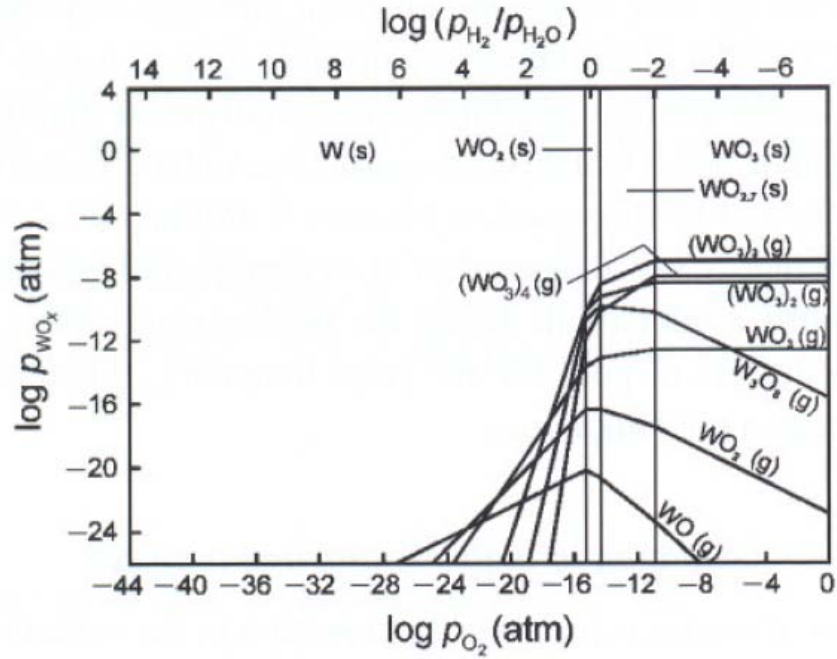
4.6. Tungsten ve Kromun Oksitlenmesi

Tungsten 2000 °C'nin üzerine kadarki sıcaklıklarda oksitlenme hızı ölçülen tek metaldir. Bu yüzden diğer metallere göre daha geniş sıcaklık aralıklarında çalışılmıştır. Tungstenin davranışı göz önüne alındığında sıcaklık ve oksijen basıncına bağlı olarak bir metalin oksitlenmesinin hız kontrollü oksitlenme mekanizmasının nasıl değişebileceğine dair ilginç ve aydınlatıcı bir örnek teşkil etmektedir. Tungsten'in oksitlenmesinde 1000 °C'nin altında katı oksit oluşmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda oksit buharlaşması artan oranda önem kazanmaktadır. Tungsten oksitlerin buharlaşması büyük oranda su buharı varlığında uçucu hidratların oluşumuna bağlıdır. 1000°C'nin üzerinde oksijen basıncının azalması ile ağırlık kaybının yaşandığı bulunmuştur (şekil 4.17) (Kofstad, 1966).



Şekil 4.17. 1050 °C'de oksijen basıncının bir fonksiyonu olarak tungstenin oksitlenmesi (Kofstad, 1966).

W'nin yüksek sıcaklıklarda ve yüksek basınçta oksitlenmesinde uçucu oksitlerin oluşumu önemlidir. W-O sistemi için elde edilen 1250 K sıcaklıkta buharlaşan ürünler diyagramı şekil 4.18'de gösterilmiştir. Uçucu oksidin oluşumunda reaksiyon hızı katastrofikdir (Birks et al., 2006).



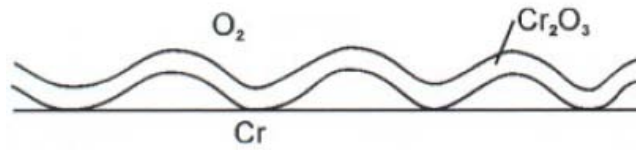
Şekil 4.18 .1250K'de W-O sistemi için uçucu ürünler diyagramı (Birks et al., 2006).

Saf Cr'un oksitlenmesinde prensipte tek oksit, Cr_2O_3 oluşmaktadır. Bununla birlikte maruz kalınan şartlara bağlı olarak birçok istenmeyen durumlar oluşmaktadır. Bunlardan en önemli iki tanesi CrO_3 'ün buharlaşması ile tabaka incelmesinin oluşması ve basma gerilimlerinin gelişmesine bağlı olarak tabaka kırışmasının oluşmasıdır (Birks et al., 2006).

Eşitlikteki (4.33) reaksiyon ile gösterilen CrO_3 'ün oluşumu yüksek sıcaklıklar ve yüksek oksijen kısmi basıncında önem kazanmaktadır;

$$(4.33)$$

Cr'un oksitlenmesinde görülen bir diğer önemli özellik şekil 4.19'da gösterildiği gibi oluşan tabakanın kırışmasıdır. Polikristalin oksit büyümesi katyonların dışa taşınımı ve anyonların içe taşınımı ile gerçekleşmektedir. Bir sonraki taşınım oksit tane sınırlarında gerçekleşmekte ve tabaka metal arayüzeyindeki veya tabaka içinde oksit oluşumu basma gerilimlerine neden olmaktadır (Birks et al 2006).



Şekil 4.19. Cr üzerindeki tabaka buruşmasının şematik gösterimi (Birks et al 2006).

4.7. Reaktif Elementin Yüksek Sıcaklık Oksitlenmesine Etkisi

İtriyum, seryum, lantanyum ve diğer nadir elementler gibi oksijene ilgisi yüksek olan reaktif elementlerin, yüksek sıcaklık alaşımlarının oksitlenme davranışını iyileştirdiği bilinmektedir. Reaktif elementlerin faydalı etkisi ilk kez 1937'de Griffith ve Pfei tarafından gözlemlenmiştir. Onlara göre periyodik çizelgede IIIB, IVB ve VB gruplarına ait ilave elementlerin farklı oranlarında bu etki görülebilmektedir (Kim, 1999).

Alaşımlarda reaktif elementlerin varlığının oksitlenmelerine etkisi çoğaltılmıştır. Genellikle, reaktif elementin alaşıma ilavesine bağlı olarak özellikle kromoksit oluşturuculara görülen etkisi aşağıda sıralanmıştır (Kim, 1999);

- Tabaka yapışkanlığının geliştirilmesi
- Oksitlenme hızının azalması
- Oksit büyüme mekanizmasının değişmesi
- Oksit tane boyutunun azalması

Reaktif element ilavesine bağlı olarak yapışkanlık gelişiminin mekanizmasını açığa çıkarmak üzere birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bunlara göre reaktif elementin etkisi sekiz grup ile sınıflandırılabilir (Kim, 1999);

- Çıkıntı oluşturma mekanizması
- Boşluk havuzu mekanizması
- Büyüme mekanizmasının değiştirilmesi
- Kükürt etkisi
- Tabaka plastisitesinin geliştirilmesi
- Derecelenmiş dalga etkisi
- Arayüzeydeki bağ mukavemetinin geliştirilmesi
- Isıl gerilim

Çıkıntı mekanizması oksit tabakasının yapışkanlığının geliştirilmesinde geniş olarak çalışılmış bir mekanizmadır. Oksit tabakası, alaşımda reaktif elementlerin oksit parçacıkları etrafında oluşan birçok sayıdaki çıkıntılar geliştirir. Bu çıkıntı, oksit tabakasının alaşım yüzeyine sıkıca bağlanmasını sağlayarak oksit tabakasının bağlılığını geliştirir. Bir çalışmada Fe-10Al ve Fe-10Al-1Hf alaşımlarının 1200 °C’de havada iki haftalık dönemler için oksitlenme davranışları incelenmiştir. Hf içermeyen alaşımdan farklı olarak, oksitlenmiş alaşımda alaşım/tabaka arayüzeyi büyüyen çıkıntuların gelişimine bağlı olarak büyük oranda düzensizdir (Kim, 1999).

Fe-25Cr-4Al, Fe-25Cr-4Al-0.01Y ve Fe-25Cr-4Al-0.2Hf oksitlenmiş numuneler ile yapılan bir çalışmada, küçük oranlarda reaktif element ilave edilmiş bu alaşımlarda, oksit tabakası yapışkan olduğu halde çıkıntılara rastlamamışlardır. Yapılan bir çalışmada da Fe-25Cr-4Al alaşımının kuru oksijen ile 1100-1200 °C sıcaklık aralığında itriyumun etkisini saptanmak istenmiş ancak çıkıntılara rastlanmamıştır. Bu da çıkıntuların varlığının oksit tabakasının yapışkanlığını geliştirmekle birlikte itriyum ilaveli alaşımlarda alümina tabakasının yapışkanlığının geliştirilmesi için çıkıntuların varlığının her zaman gerekmediğini göstermektedir (Kim, 1999).

Boşluk havuzu mekanizmasına göre, alaşımdaki nadir element oksit parçacıkları, oksitlenme süreci ile gelişen boşlukların olduğu bölgeler şeklinde davranırlar. Boşluklar tabaka/metal ara yüzeyinde birleşmezler böylelikle oksit tabakası yapışkanlığı geliştirilir. İtiryum veya skandiyum ilaveli Fe-25Cr-4Al alaşım üzerine yapılan bir çalışmada deneysel olarak boşluk havuzu mekanizması ispatlanmaya çalışılmıştır. FeCrAl matrisinin bileşimini değiştirmeden boşluk havuzlarının kasıtlı olarak yerleştirildiği FeCrAl oksit tabakasının yapışkanlığını araştırmışlardır. 1200 °C’de oksitlenmede oksit tabakası dökülmesine ve oksit/alaşım arayüzeyinde boşluklara rastlamamışlardır. Bir ODS alaşımı MA956 ile yapılan bir çalışmada ise alaşımlarda oksit tabakasının metal ve oksijen birlikte taşınımı ile büyüdüğünü ve oksit dispersiyonlarının tabakanın dışı büyümesini engellediğini göstermişlerdir. Katyon taşınımının azalmasının tabaka/metal arayüzeyindeki por oluşumunu azalttığı ve böylelikle kıvrımlı zayıf tabaka oluşumunu engellediği sonucuna varmışlardır (Kim, 1999).

Büyüme mekanizmasının değişmesi mekanizmasına göre, oksitlenme süresince metalin metalokside dönüşümüne bağlı olan hacim değişiminden büyüme gerilimleri artar. Diğer bir değişle, metal oksijenin içe difüzyonu ile oksitlendiğinde metalin hacminin metal okside oranı uyumlu değilse oksit içinde gerilimler oluşacaktır. Pilling ve Bedworth oksidin metale hacim oranı ile oksit yapışkanlığının tahmininde yardımcı olacağını savunmuşlardır. Pilling-Bedworth (PB) oranı aşağıda verilmiştir (Kim, 1999);

$$\frac{V_{\text{oksit}}}{V_{\text{metal}}} = \frac{W}{D} \cdot \frac{d}{w} \cdot n \quad (4.34)$$

W moleküler ağırlık, D oksidin yoğunluğu, d ve w saf metalin yoğunluğu ve atomik ağırlığı, n ise oksit molekülü içindeki metal atomlarının sayısını göstermektedir. PB oranı, 1’den çok az büyükse oksit içinde orta dereceli basma gerilimleri oluşacak ve oksidin metale bağlılığı iyi olacaktır. Çok yüksek PB oranları aşırı basma gerilimlerine neden olarak oksit filminin yapışkanlığına zarar verebilir (Kim, 1999).

Büyüme gerilimlerinin öneminden dolayı reaktif elementin, oksit büyümesi süresince difüzyon prosesi üzerine etkisi hakkında birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Kromoksit oluşturan alaşımlarda oksit büyümesinin taşınım mekanizması çalışılmıştır. Kromoksit oluşturuvcu alaşımlara reaktif elementin ilavesi oksijenin içe difüzyonunu arttırıp, kromun dışa difüzyonunu engellemektedir. Böylelikle tabaka-alaşım arayüzeyinde yeni kromoksit oluşumu sağlanmaktadır. Alümina oluşturuvcu alaşımlarda ise reaktif elementlerin alüminanın büyüme mekanizması üzerine etkisi tartışılabilir ve aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır (Kim, 1999);

- Baskın içe oksijen difüzyonu
- Baskın dışa alüminyum difüzyonu
- Ters akım ile eşzamanlı Al ve O'nin difüzyonu

Baskın içe oksijen difüzyonunda, birçok araştırmacıya göre alümina oluşturuvcu alaşımlara reaktif elementlerin ilavesi içe oksijen difüzyonunu arttırmakta dışa alüminyum difüzyonunu engellemektedir. İlavesiz, Y ilaveli ve Zr ilaveli β -NiAl ve FeCrAl alaşımlarında α -Al₂O₃'ün büyümesi süresince oluşan taşınım prosesini araştırıldığında, ilavesiz alaşımlar üzerindeki α -Al₂O₃'ün eşzamanlı Al ve O taşınımını içeren karışık difüzyon şekli ile büyüdüğünü ve hem metal oksit hem oksit gaz arayüzeyinde yeni oksit oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Diğer yandan Zr ilaveli alaşımlar içe oksijen difüzyonu ile α -Al₂O₃'ü oluşturmaktadırlar (Kim, 1999).

İlaveli alaşımlarda tane sınırlarında bulunan itriyum veya zirkonyum oksitlerin oksit tabakasının büyümesinde içe oksijen difüzyonunu arttırdığı düşünülmektedir. Y ilaveli β -NiAl'de alümina tabakasının alüminyumun dışa difüzyonu ile büyüdüğünü bulunmuştur. Bir başka çalışmada, Y ilaveli NiAl'nin 1000 °C'de oksitlenmesinde, saf NiAl ve %0,07 Y içeren NiAl'nin alüminyumun dışa difüzyonunu, %0,5Y içeren NiAl'nin Al ve O'nin eşzamanlı difüzyonu ile oksitlendiğini bulunmuştur (Kim, 1999).

Demir ve nikel esaslı alaşımların tane sınırlarında kükürdün varlığında kırılma oldukları bilinmektedir. Kükürt eğer tabaka/metal arayüzeyinde bulunuyorsa metal/oksit bağlantısını zayıflatabilir. Reaktif elementler güçlü sülfür oluşturuca olduklarından oksit tabakası/metal arayüzeyine kükürt segregasyonunu azaltabilir. Bir çalışmada, 1273K'de Fe-Cr alaşımlarının oksitlenmesinde kükürdün zararlı etkisinin Ce ilavesi ile azaltıldığını bulunmuştur (Kim, 1999).

Alaşımların yüksek sıcaklık oksitlenmesi süresince gelişen büyüme gerilmeleri oksit tabakasının sürünme, kayma ve tane sınırları kayması şeklindeki plastik deformasyonlar ile etkili bir şekilde yatıştırılabilir. Oksit polikristalleri yüksek sıcaklıklar dışında ($T > 0,6T_m$) genellikle kırılmalıdır. Bu şartlarda ($T < 0,6T_m$), dislokasyon beşten büyük kayma sistemleri sayısında kayabilir veya kayma düzlemlerinden atlayabilir (işlem difüzyon ile alakalıdır) (Kim, 1999).

Deformasyon dislokasyon hareketi içermeyen taşınım (saf difüzyonel sürünme) ile başarılıdır. Eğer alaşım arayüzeyinde veya oksit tabakasında tabakanın büyümesi süresince plastik deformasyon oluşuyor ise bunun büyüme gerilimini azaltması beklenmektedir. Bir çalışmada ince taneli alümina polikristallerinin (tane boyutu 1-15 μm) plastik deformasyonunu çalışılmış, tane sınırları mükemmel kaynak ve boşluklar için yerler oluşturduğunda Al_2O_3 gibi seramikler için deformasyon oranı aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Kim, 1999);

$$\frac{\epsilon}{d} = \frac{D_b}{D_l} \frac{\delta}{\Omega} \frac{kT}{d} \quad (4.35)$$

ϵ , uygulanan çekme gerilimindeki (σ) çekme gerinim oranı, D_l ve D_b kafes ve tane sınırı difüzyon hızları δ tane sınırı difüzyonunun gerçekleştiği tane sınırı bölgesinin kalınlığı, d tane boyutu, Ω atomik hacim, k Boltzman sabiti ve T sıcaklıktır. Reaktif elementlerin ilavesi ile eşitlikteki difüzyon hızları ve tane boyutu gibi parametreler değişebilir ve böylelikle alümina tabakasının plastik deformasyonu değişebilir (Kim, 1999).

Nadir toprak elementi oksit parçacıkları temel oksit tabakası ile reaksiyona girer ve tabaka alaşım arasında karışık oksit tabakası oluştururlar. Karışık oksit tabakası ısı çevrim şartlarında oksit tabakasının dengesini sağlarlar. Bu oksit tabakası tabaka-metal arasındaki termo-mekaniksel özellik farklılığını azaltarak oksit tabakasının yapışkanlığını geliştiriyor olabilir. Yapılan bir çalışmada %0,1-1 Ti içeren Fe-6Al alaşımının yüksek sıcaklık oksitlenmesinde α -alümina ve alaşım ara yüzeyinde Ti(C,O) tabakasına rastlanmıştır. Oksit karbürlerin varlığının, ferrit-oksikarbür ve oksikarbür alümina arasındaki epitaxial ilişkilere bağlı olarak α -alüminanın yapışkanlığını geliştirdiği sonucuna varılmışlar (Kim, 1999).

Bir başka çalışmada, α -alüminanın nikel, alüminyum ve itriyum yüzeylerine bağlantısı incelenerek, Al_2O_3 'ün nikel alüminyum alaşımlarına bağlanma enerjisini hesaplanmış ve alümina ve itriyum arasında çok güçlü bir bağ oluştuğunu bulunmuştur. α -alümina /metal arasında oluşan bağlanma tipi ile ilgili bir model oluşturulan bir diğer çalışmada bağlanma enerjisini hesaplanmıştır. Buna göre Ti ve Zr gibi reaktif elementlerin yüksek bağlanma enerjilerine sahip olduğunu bulunmuştur. Bu da eğer reaktif elementler alaşım-oksit arayüzeyine segregel olurlarsa bağlanma enerjisini geliştirerek oksit tabakasının yapışkanlığını iyileştirebildiğine işaret etmektedir (Kim, 1999).

Sıcaklık değişimi süresince malzemedeki ısı genleşme uyumsuzluğuna bağlı olarak ısı gerilimleri oluşabilir. Isı gerilimlerin kaynağı iki malzeme arasında ısı genleşme katsayısı uyumsuzluğu, malzemedeki homojen olmayan sıcaklık dağılımı ve tek fazlı malzemelerde ısı genleşme anizotropisi içermesidir. Bu kaynaklar arasında alaşım-tabaka ara yüzeyindeki termal genleşme katsayısı uyumsuzluğu ısıtma veya soğutma süresince kaplanmış malzemedeki termal gerilimlerin en büyük nedenidir. Oksit tabakasının termal gerilimi aşağıdaki şekilde hesaplanabilir;

$$\sigma = \frac{E \Delta T}{1 + \nu} \quad (4.36)$$

E elastik modül, δ ısı genleşme katsayısı, y kalınlık ve o ve m oksit ve metali göstermektedir. Reaktif elementlerin ilavesinin ısı gerilimlerin değişimi ile sonuçlanan elastik modülü veya oksit tabakasının ya da alaşımın ısı genleşme katsayısını değiştirmesi beklenir (Kim, 1999).

BÖLÜM 5

DEMİR ALÜMİNATLARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİ

5.1. Akma Mukavemeti ve Süneklik

Fe_3Al alaşımları at%25–30 Al aralığında meydana gelirler. Bu aralıkta oluşan Fe_3Al (DO_3) alaşımlarının en büyük dezavantajı, düşük oda sıcaklığı sünekliği ve aniden düşen yüksek sıcaklık mukavemetidir. Sadece Fe_3Al alaşımları değil at. %25–50 aralığındaki tüm alaşımlar oda sıcaklığında kırılmalık gösterirler (Bahadur et al., 1995).

Fe_3Al alaşımları $\{110\} \langle 111 \rangle$ ana kayma sistemi ile süneklik için gerekli olan beş bağımsız kayma sisteminden daha fazla kayma sistemine sahiptir. Bu karakteristiğe göre Fe_3Al alaşımlarının sünekliğinin iyi olması gerekir fakat iyi değildir. Bu alaşımlarda kırılmalığın en önemli etkenlerinin şunlar olabileceği belirtilmiştir (Bahadur et al., 1995);

- Tane sınırlarının taneler arası kırılmaya neden olması veya tane sınırlarında düzensiz yerleşimin taneler arası kırılmaya neden olması,
- Zararlı tane sınırları segregasyonu,
- Çevresel etki; düşük sünekliğin sebebinin çevresel gevreklik olduğu tespit edilmiştir. Su buharı ile Al reaksiyona girerek atomik hidrojen oluşturur. Atomik hidrojen malzemede dislokasyon hareketlerinin değişimine neden olur ve tane sınırları kohezyon mukavemetini azaltır. Kırılmalık aşağıda verilmiş olan metal yüzeyindeki kimyasal reaksiyonu içerir (Liu et al., 1990);

(5.1)

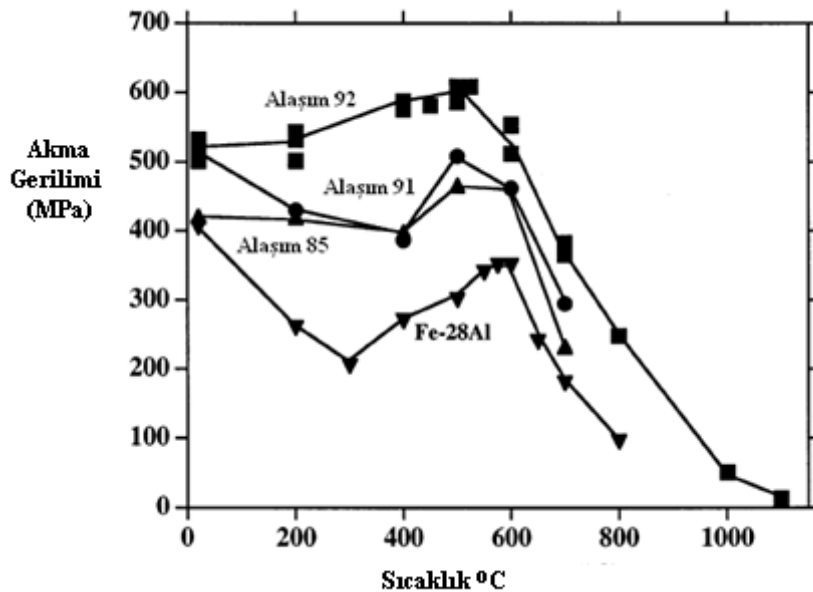
Diğer metallere arası bileşikler dahil olmak üzere Fe₃Al alaşımlarının sünekliğini geliştirmek için şu yöntemler uygulanabilir (Bahadur et al., 1995);

- Katı çözültü elementleri ile alaşımlayarak, kayma sistem sayılarını arttırılabilir.
- Kristal yapının makro alaşımlama ve işleme değiştirilerek daha fazla çekme sünekliğinin sağlanması. Fe₃Al (DO₃) ve FeAl (B2) hacim merkezli kübik yapıya sahiptir ve yüzey merkezli kübik yapıya nazaran daha az istenen bir yapıdır. L₁₂ tipi düzenli yapı, elektron miktarı kontrolü yoluyla kararlıdır ve alaşım bileşimi mükemmel süneklikle sonuçlanır.
- Mikro alaşımlama ile tane sınırları bileşiminin ve mukavemetini kontrol ederek mukavemetlendirme; ilave elementlerle çökeltme yoluyla kükürt gibi zararlı kalıntıları bağlayarak zararsız şekle getirmek ve bor gibi elementler katarak atomik bağlanma mukavemetini arttırarak, tane sınırları kohezyon mukavemetini arttırmak. Bor tane sınırlarında segregasyon eğilimine sahiptir fakat yüzeylerde değildir. Böylece tane sınırları kohezyonu geliştirilir ve taneler arası kırılma bastırılır.
- Tane boyutunu inceltme; yüksek alaşımlı ferritik alaşımlarda tane içi ve taneler arası kırılmada her iki tipte de kırılma, tane boyutuna bağlıdır. Bu yüzden döküm alaşımında sıcak işleme ve ısıtma işleme tane sınırlarının kontrolü esastır. Süneklik, hızlı katılaştırma yoluyla tane inceltmeyle de mümkündür.
- Minimum mikro segregasyon ve tane sınırı segregasyonu ile süneklik arttırılır.
- Kusurların ve kalıntı içeriklerin kontrolü ile istenilen tokluğu ve mukavemeti sağlamak için kırılma faz yerine daha sünek faz geliştirme; Şöyle ki kompozit malzemeler süper alaşımlar gibi yönlendirilmiş katılaşmayla üretilebilir.
- Tek kristal yaklaşımı; Bileşiklerin üretilmesi için yönlendirilmiş katılaşmayı izleyerek tek kristal oluşturmak yönlendirilmiş katılaşmayla geliştirilen uzamış tane biçimi çevresel etkilere karşı direnç arttırır.

Fe_3Al alaşımlarının 500–600 °C test sıcaklıkları aralığında mukavemet piki gösterdikleri uzun zamandır bilinmektedir (McKamey et al., 1991). Benzer mukavemet değişimi, FeCo ve β CuZn gibi birçok düzenli HMK kafes yapısına sahip alaşımlar için de saptanmıştır. Uzunca bir süre araştırmacılar, FeAl alaşımlarının gerilim piki göstermediğini düşünmeleri Fe_3Al 'deki gerilim anormalliğini 550 °C civarında oluşan DO_3 'den B2'ye dönüşüm ile ilişkilendirmesine neden olmuştur.

Ancak ilerleyen zamanda Fe_3Al 'ye göre az miktarda da olsa FeAl alaşımlarının da mukavemet piki gösterdiği bulunmuştur. Bu tür alaşımlarda mukavemet pikinin görülmesinin nedeni boşlukların kalması ve bu boşlukların toplanması olabilir. Piki oluşturan gerilim artışı boşluk sertleşmesi düştüğünde biraz yumuşama ile dengelenir. Başlangıç malzemesinde boşluk sertleşmesinin giderildiği uzun ve dikkatli tavlamalardan sonra gerilim piki görülmez (Morris and Morris, 1997).

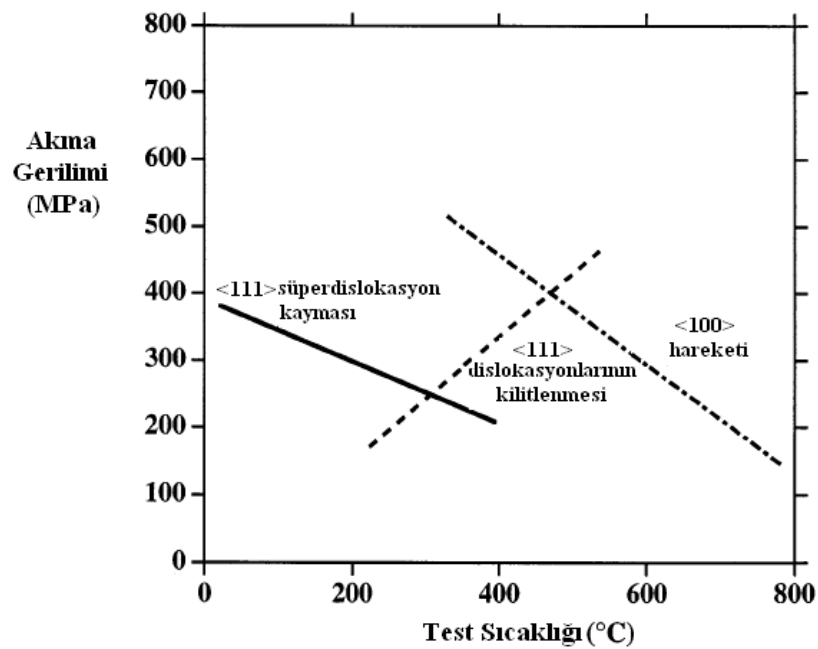
Bugün yaklaşık %25Al içeriğinden itibaren DO_3 düzenine sahip Fe_3Al ve %45Al içeriğine kadar B2 düzenine sahip FeAl'lerde gerilim piki görüldüğü açıktır. 10^{-6} - 10^{-3} sn⁻¹ deformasyon hızları aralığında mekanik testleri gerçekleştirilmiş alaşımların, tipik akma gerilimleri şekil 5.1'de gösterilmiştir (Morris and Morris, 1997).



Şekil 5.1. Fe_3Al esaslı alaşımlar için test sıcaklıklarındaki tipik akma gerilimi değişimleri (Alaşım 85, 91 ve 92 az oranlarda Cr, Nb ve Si içeren alaşımlardır) (Morris and Morris, 1997).

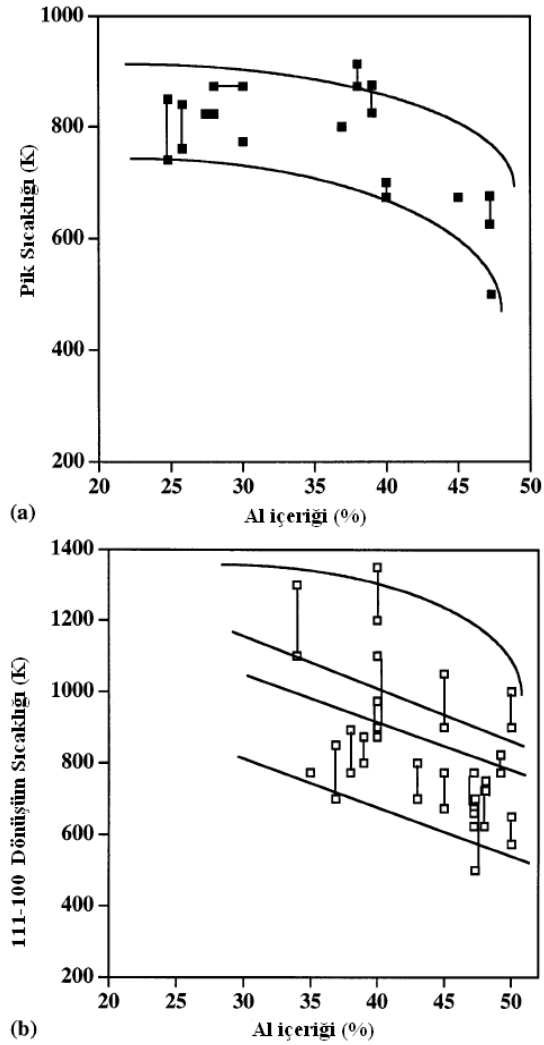
Şekil 5.1’de 500–600 °C pik sıcaklığına kadar 100–150 MPa oranında gerilimin arttığı görülmektedir. Şimdilerde genellikle gerilim pikinin yakınındaki sıcaklıkta dislokasyon tipinin, düşük sıcaklıklardaki $\langle 111 \rangle$ Burger vektörüne sahip süperdislokasyonlarının gerilim pikinin üzerindeki sıcaklıklarda mükemmel $\langle 100 \rangle$ dislokasyonlara dönüştüğü kabul edilmektedir (Morris and Morris, 1997).

Düşük sıcaklıklarda bulunan ve B2 için $1/2\langle 111 \rangle$ iki parçalı, DO₃ için $1/4\langle 111 \rangle$ dört parçadan oluşan süperdislokasyonların Burger vektörü $\langle 111 \rangle$ ’e paraleldir. Bu parçalar daha çok deformasyon süresince ayrılırlar. Böylelikle akma geriliminin sıcaklık ile değişim nedenleri olarak üç farklı bölge gösterilebilir (şekil 5.2) (Morris and Morris, 1997).



Şekil 5.2. FeAl ve Fe₃Al alaşımlarında gerçekleşen dislokasyon işlemlerinde akma gerilimi-sıcaklık değişiminin şematik gösterimi (Morris and Morris, 1997).

I. bölge $\langle 111 \rangle$ süperdislokasyonların kaymasının, II. bölge $\langle 111 \rangle$ süperdislokasyonlarının kilitleme mekanizmasının, III. bölge ise mükemmel $\langle 100 \rangle$ dislokasyonunun kontrolü altındadır. Al içeriğinin tam oranları üzerinde (%25’den %40’ın üzerine) pikin bulunduğu sıcaklıkta veya $\langle 111 \rangle$ ’den $\langle 100 \rangle$ ’a dislokasyon tipinin değiştiği sıcaklıkta pikin gerilim büyüklüğünde çok az bir değişim mevcuttur (şekil 5.3) (Morris and Morris, 1997).



Şekil 5.3. a) Gerilim pikinin sıcaklığa bağlı değişimi b) Fe-Al alaşımlarında Al içeriği değiştikçe dislokasyon Burger vektörünün $\langle 111 \rangle$ 'den $\langle 100 \rangle$ 'a dönüşümü.

Sabit mukavemetin ani düşme davranışı, bu Al içeriklerinde benzer dislokasyon mekanizmasına işaret ediyor olabilir. Gerilimdeki bu ani değişimi açıklama amaçlı birçok mekanizma öne sürülmüştür. Bunlar aşağıda sıralanmıştır (Morris and Morris, 1997);

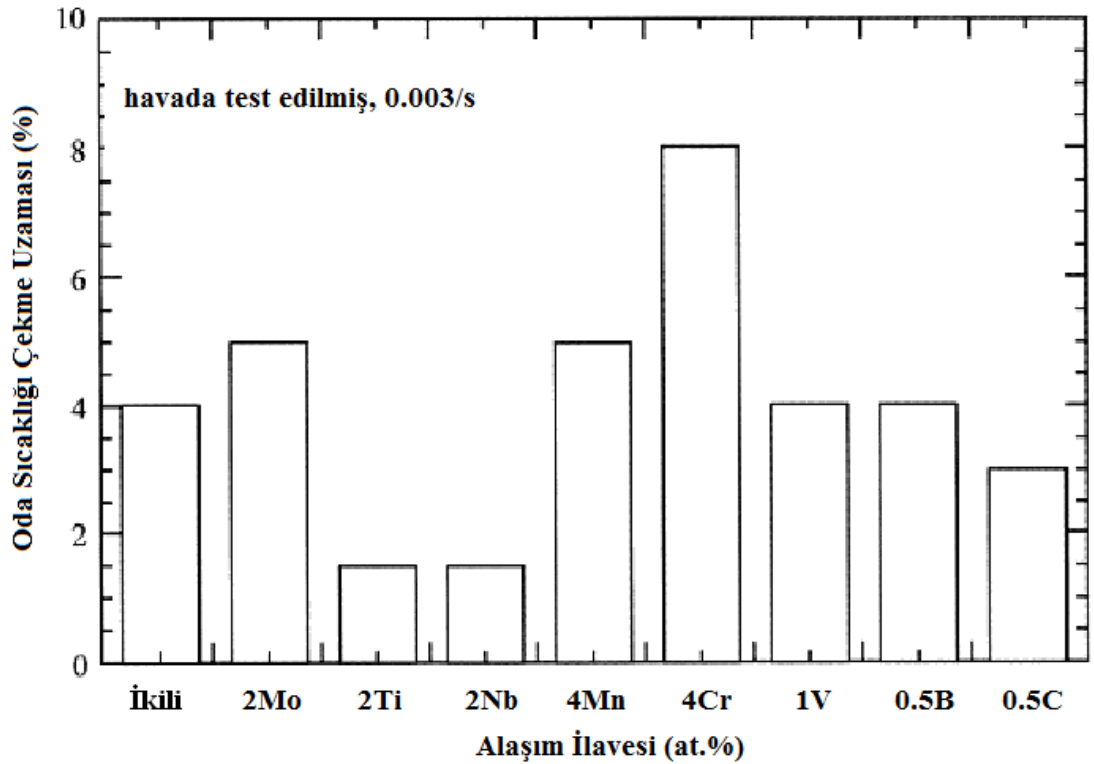
- Süperdislokasyonların basit dislokasyonlara dönüşümü
- Dislokasyon odak etkisi ve $\{110\}$ - $\{112\}$ kayma düzlemi dönüşümü
- $\langle 111 \rangle$ süperdislokasyonların sıçrama kilitlenmesi
- APB gevşemesi ile süperdislokasyon sınırlanması
- Farklı gerilim davranışının bir nedeni olarak boşluk sertleşmesi

5.2. Fe₃Al Alaşımlarında Akma Mukavemeti ve Süneklilik Davranışı

%20'den az Al içeren Fe-Al alaşımları sünektirler. Soy evre koşullarında %15-20 plastik deformasyon tipik olarak görülmektedir. Bu düşük Al alaşımları, faz diyagramında düzenli bölgelerin dışında yer almaktadırlar. Bunlar çoğunlukla kırılğan davranışın sebebi olarak gösterilen DO₃ fazından yoksundurlar. Al içeriği %20 ila %27 arasında artış gösterdiğinde soy ortamda süneklik %6 veya daha altına düşer. Düzenli fazın görünmesiyle sünekliğin düşmesi çoğunlukla aynı zamana denk gelmektedir. %20-27 Al içeren demir alüminatlar genellikle iki fazlı malzemelerdir ve düzenli DO₃ fazı ve dzensizα fazını içerirler. Çekirdeklenme ve dislokasyonların hareketleri , iki fazlı yapı tarafından engellenmektedir. Baskın dislokasyon çeşidi, düzenli bölgeler boyunca ilerlediğinde APB'yi izleyen olağan basit dislokasyondur (Cantagna and Stolof, 1995).

Stolof ve Duquette (1993)'den sonra Balasubramaniam da (1995), demir alüminatların zayıf oda sıcaklığı sünekliğinin hidrojen kırılğanlığına bağlı olduğu görüşünü savunmuştur. Oda sıcaklığı sünekliğini geliştirmede Cr elementinin ilavesinin çok etkili olduğunu bunun yanı sıra Mo, Ti ve Nb gibi elementlerle yüksek sıcaklık mukavemetinin, Hf gibi elementlerle oksitlenme direncinin, B ve C gibi elementlerle de tane sınırı mukavemetinin arttırılabileceğini belirtmiştir (Balasubramaniam, 1995).

Birçok araştırmacı demir alüminatların sünekliği ile ilgili olarak farklı kontrollü evre koşullarını içeren çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Ancak hidrojenin hasar mekanizması ve alaşımlandırmanın kırılğanlığa etkisi ile ilgili net bir açıklama bulunamamıştır. Şekil 5.4'te bazı elementlerin Fe₃Al'nin oda sıcaklığı sünekliğine etkisi gösterilmiştir. Buna göre en yüksek etki %4 Cr ilavesiyle elde edilmiştir (Judkins and Rao, 2000).



Şekil 5.4. Küçük oranlardaki alaşım elementlerinin Fe_3Al 'nin oda sıcaklığı çekme sünekliğine etkisi (Judkins and Rao, 2000).

McKamey ve Liu'nun Fe-28Al ve Fe-28Al-4Cr ile yaptıkları çalışmada havada ve vakumda yapılan tavlama işlemlerinden sonra üçlü sistemler için %3,6 ile %5,6 arasında süneklik değerleri elde etmişlerdir. İkili Fe_3Al ve Cr ilaveli üçlü alaşımlar arasındaki farkların nedenleri aşağıdaki şekilde açıklanmıştır (McKamey et al., 1990);

- Akma mukavemeti çok az bir azalma göstermiştir,
- Cr içeren alaşımlardaki ince dalgalı kayma çizgilerinin varlığı (kaba düz çizgilerin tersine) ile birinden diğerine çapraz kayma görülmüştür,
- Dört kollu süper dislokasyonların arasındaki dislokasyonların artması ile APB enerjisi azalmıştır,
- Cr ilavesi ile kırılma şekli yaklaşık %100 taneici kırılmadan karışık kırılmaya değişmiştir. Shan and Lin de, (1992) benzer sonuçlara varmışlardır.

McKamey, Horton ve Liu, 1989, düzenli DO_3 Fe-%28 Al alaşımının oda sıcaklığındaki sünekliğini %2 Cr ekleyerek %3,7'den %9,4'e çıkarmışlardır. Süneklikteki artış, çapraz kaymaya izin veren APB enerjisindeki değişime bağlanmıştır. Dönüşüm sıcaklığı değerindeki ufak bir artış dışında düzenlilik derecesinin herhangi bir etkisi görülmemiştir. Katı eriyik yumuşaması etkisinden dolayı Cr ilavesi, akma mukavemetini çok az düşürmüştür (279 MPa'dan 247 MPa'a). Alaşım üzerindeki Cr'un etkisi, kırılma mukavemetindeki artış ve kayma özelliklerindeki değişime bağlanmıştır. Kayma bandındaki işaretler, Cr içermeyen alaşımdaki kaba düzgün bantlardan Cr içeren alaşımdaki ince dalgalı kayma düzlemlerine doğru değiştiği görülmüştür (Cantagna and Stolof, 1995).

Bu da dört-kollu süper kafes dislokasyonlarının her dislokasyonları arasındaki uzaklığı arttırmaktadır. Süperdislokasyonlar ayrılmaya daha eğimlidirler ve bu da çapraz kayma oluşmasını mümkün kılmaktadır. APB enerjisine benzer bir etki FeCo sisteminde de görülmektedir. Bu sistemde de V ilavesi APB enerjisini azaltır ve çapraz kaymayı kolaylaştırır. Günümüzde, gelecek vaat eden en önemli demir alüminyum alaşımları %5'e kadar Cr ilaveli %28-30 Al içeren alaşımlardır. Bu alaşımların çekme özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çabalar, tane yapısını, dislokasyon yapısını ve alaşımın düzenlilik özelliklerini etkileyebilecek alaşımın üretim ve tavlama parametreleri üzerindeki çalışmaları esas almaktadır (Cantagna and Stolof, 1995).

Yapılan bir çalışmada Hf, Mo ve Ti'un karışık olarak %3 ile 8,5 oranlarında olduğu DO_3 yapısındaki alaşıma %8'in üzerinde Cr ilavesi ile basma akma mukavemetinin azaldığı gösterilmiştir (Kratochvil et al., 1999).

Bor ilavesiyle demir alüminatların sünek hale getirilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Fe-25Al'ye %0,24 B ilave edilmiş, fakat havadaki süneklik değerinde (%3'den az) ve kırılma yüzeyinin görünümünde(taneii olan) hiçbir değişim görülmemiştir. Bununla birlikte, diğer araştırmalar Fe-40Al üzerinde borun sünekliğe az bir etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir (Cantagna and Stolof, 1995).

Yapılan iki çalışmada toz işlenmiş Fe-40 Al alaşımına %0,5 B ilavesiyle sünekliğin %0,8'den %2,8'e ve döküm Fe-40 Al'ye %0,12 B ilavesiyle sünekliğin %1,2'den %4,3'e arttığı belirtilmiştir. Her iki çalışmada da kırılma yüzeyi görünümünde bor ilavesizde tanelerarasıdan, bor ilavesiyle tane içine doğru kayma olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda Ni_3Al 'de olduğu gibi borun Fe_3Al 'de de tane sınırlarına segregasyon olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgular borun tane sınırı kohezif mukavemetini arttırdığını ve Fe-25Al'de hiçbir etkisinin olmadığı gerçeği borun süneklik mekanizmasının tane sınırındaki alüminyum miktarına bağlı olduğunu göstermektedir (Cantagna and Stoloff, 1995).

Borun Fe-Al alaşımlarının sünekliğine etkisi Ni_3Al alaşımlarına olan etkisi kadar büyük değildir, çünkü Fe-Al alaşımları kırılma düzlemlerine hücum eden nemli hava tarafından kırılma maruz kalırlar. Bor, havadaki tane sınırı kohezif mukavemetini önemli oranda arttırmasına karşın, iyileştirilmiş tane sınırı mukavemetine ulaşılmasından önce kırılma mukavemeti aşıldığından dolayı tane sınırı kohezif mukavemetinin artması çok az faydalı olmaktadır. Demir alüminatların sünekliğinde daha fazla iyileştirme saflık arttırılarak gerçekleştirilebilir. Yüksek miktarda safsızlık içeren Fe_3Al 'nin tanelerarası veya karışık şekilde kırılacağı, buna karşın alaşımda yüksek saflıkta elementler kullanıldığında sünekliğin iyileştiği ve tane içi kırılmanın olacağı bulunmuştur (Cantagna and Stoloff, 1995). Fe_3Al 'nin saflığının arttırılmasıyla oda sıcaklığındaki kırılma şekli tanelerarasından tane içi kırılmaya dönüşür ki bu da süneklikte küçük bir artış sağlar (McKamey et al, 1989).

Fe-28Al-4Cr-0,1Ce vakumda dökülmüş ve daha sonra sıcak işlenmiş alaşımda sıcak ekstrüzyon ve 700 °C'de 2 saat tavlandıktan sonra %0,5 olan süneklik %4,3'e ulaşmıştır. Metallerarası bileşiklerde uniform tane yapısı elde etmek için sıcak ekstrüzyon uygun bir işlemdir. DO_3 ' den B2'ye geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda tavlandıktan sonra düşük sıcaklık yumuşatması dislokasyon hareketini engelleyen antifaz tane sınırları alanını azaltır. Ce ile mikroalaşımlandırma hem yüksek sıcaklık mukavemetini hem de oda sıcaklığı sünekliğini iyileştirir. Ce ilavesi oda sıcaklığı sünekliğini tane boyutu iyileştirmesi ile artırır (Kratohvil et al., 1999).

%0,15Ce ilavesi süneklik geliştirmede önemli artışlar sağlamıştır. Ce ilavesi ince tane oluşumu sağlar ve üstelik hareketsiz film tabakası bileşimini değiştirir. Ce ilavesiyle, Fe-28Al-2Cr'lu Ce ilavesiz alaşıma göre yüzey filmi daha büyük miktarda Al_2O_3 , Cr_2O_3 ve daha az miktarda Fe_2O_3 içerir. Bu yüzden küçük miktarda aktif oksijen elementle bile hareketsizlik özellikleri geliştirilebilir. Cr alaşımlı demir alüminatlarda, Ce ilavesinin hidrojen pasifliğine önemli katkısı olduğu açıkça görülmektedir (Balasubramaniam, 2002).

Fe-(10-27.5) at%Al-(10-30) at%Ti ile yapılan çalışmalarda alfa-Fe, Fe_2Ti ve Fe_2AlTi fazları görülmektedir. Alaşımda iki veya daha fazla faz bulunursa sertlik ve mukavemette önemli artış gözlemlenmektedir (Prakash and Sauthoff, 2001). Fe_3Al alaşımlarında, Ti gibi hareketli bir çözelti tanelerarası kırılmaya baskı yapar ve DO_3 -B2 sıcaklığını arttırır. Aynı zamanda katı çözelti mukavemetini arttırır. Fe_3Al 'de TiB_2 dispersiyonu, sıkıştırılmış toz atomizasyonunda tane boyutunu (1-2 μm) düşürür ve kararlı hale getirir ve yeniden kristalleşmiş malzemelerin sünekliğini arttırır (Bahadur et al, 1995).

Mo, Tc sıcaklığını yükseltir, APB enerjisini arttırır ve difzivitelyi azaltır ve böylelikle Fe_3Al 'nin yüksek sıcaklık srnmesini ve akma mukavemetini arttırır (Stolof, 1998). Ancak oda sıcaklığı sünekliğini düşürür (Kratochvil et al, 1999).

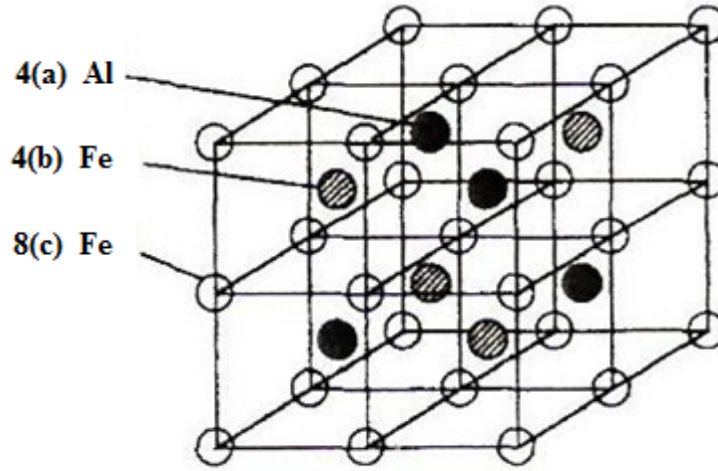
1950 ve 1960'larda yapılan çalışmalarda %2 Mo ve %1'in altında Zr ve C içeren Fe-28Al alaşımının yüksek sıcaklıklar için mükemmel korozyon direnci, iyi çekme mukavemeti bazı Ni-esaslı alaşımlardaki gibi yumuşak manyetik karakterler ve yüksek elektrik direncine sahip olduğu saptanmıştır. Ancak ticari kullanımı, zayıf oda sıcaklığı sünekliği, işlem ve mikroyapının kontrol güçlüğü nedeniyle sınırlıdır. Toz metalurjisi ile hazırlanan alaşımlardan %2,3 Mo içeren alaşımda 600 $^{\circ}C$ 'de akma mukavemetinde önemli bir artış belirlemişler ancak %5 süneklik gösteren Fe_3Al alaşımına kıyasla oda sıcaklığı sünekliği önemli bir düşüş göstermiştir. McKamey ve Horton, Fe-28Al-1 TiB_2 alaşımına Mo'nin ilavesini incelediklerinde Mo ilavesi sıcak haddelenmiş ve yeniden kristallenmiş numunelere benzer şekilde tane boyutu azalması ile sonuçlanmıştır (McKamey and Horton, 1989).

DO₃'ten B2'ye geçiş sıcaklığının artışının %6'ya kadar Mo bileşimi ile doğrusal bir ilişkisi olduğunu bulmuşlardır. Fe-28Al-1TiB matrisinde maksimum Mo çözünebilirliği %6 olarak hesaplanmıştır. 800 °C test sıcaklıklarında %2 Mo ilavesi ile akma mukavemeti, 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ortalama mukavemeti artmıştır. Bu artış katı eriyik mukavemetlendirmesinin bir sonucudur. %2'nin üzerindeki Mo ilavesi tane boyutu küçülmesinden dolayı oda sıcaklığı sünekliğini azaltmıştır. Mo ilavesi ile kırılma şekli değişmemiştir (McKamey and Horton, 1989).

Fe-25Al alaşımına Ti ilavesinin basma mukavemeti üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada ve Ti'un DO₃↔B2 dönüşüm sıcaklığını arttırdığını böylelikle yüksek sıcaklıklarda dengeli DO₃ düzenine sahip alaşımın elde edildiğini rapor edilmiştir. DO₃ yapısının B2 yapısına göre daha zayıf deforme edilebilirliğe sahip olduğu bilinmektedir. Ti ilavesi Fe₃Al alaşımında çekme sünekliğini azaltmaktadır. Böylelikle özellikle yüksek sıcaklıklarda akma mukavemeti büyük oranda artmaktadır. Sınırlı çekme sünekliğinin Fe₃Al alaşımlarında yüzey çatlamasının nedeni olduğuna inanılmaktadır. Ti içermeyen alaşımda akma davranışı ve tane sınırı kaymasının olmamasının ele alınması sürekli tane sınırı göçü mekanizmasının, tane iyileştirmesi için baskın olduğu görünmektedir. 10Ti alaşımlarında ise iyileştirilmiş tanelerin dinamik yeniden kristalleşmenin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Yeniden kristalleşme sadece tane iyileşmesine neden olmamakla birlikte aynı zamanda akma yumuşamasına da neden olmaktadır. Bu yumuşama 900 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda deforme edilen 10Ti alaşımlarda görülmüştür (Zhu et al., 2000).

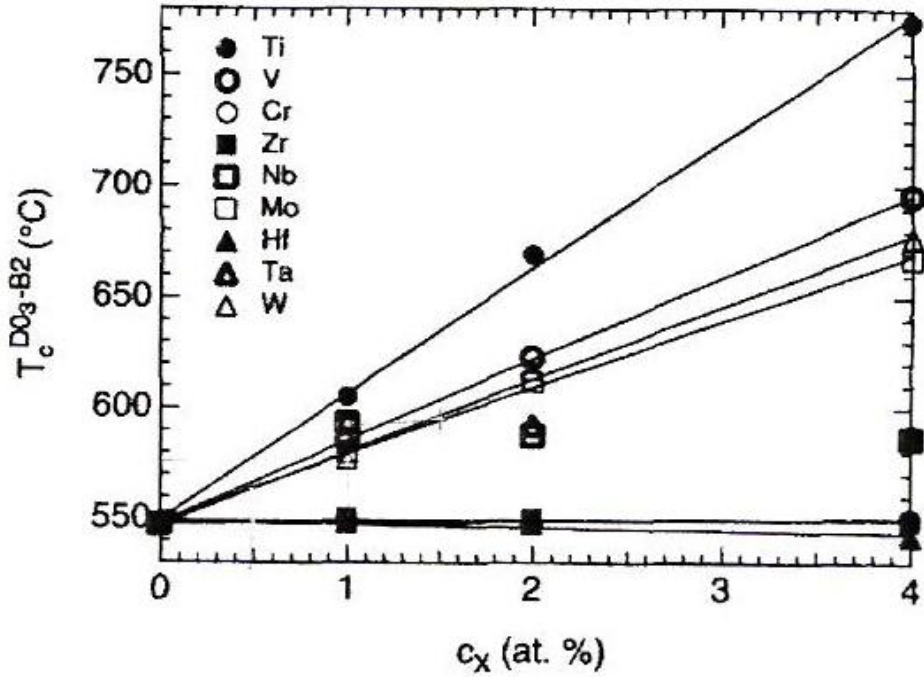
1960'lardan bu yana üçüncü element ilavesi olarak Ti ve Si'un Fe₃Al'ye ilavesinin yüksek sıcaklık mukavemetini arttırdığı bilinmekteydi. Bugün birçok alaşım elementinin, 550 °C'nin (ikili Fe₃Al alaşımı için DO₃-B2 dönüşüm için kritik sıcaklığı, T_c^{DO₃-B2}) üzerindeki sıcaklıklarda DO₃ düzenli yapıyı dengelenmesine yardımcı olarak yüksek sıcaklık mukavemeti üzerinde önemli etkisi olduğu bilinmektedir. En yüksek artış Ti, Si ve Mo bulunmuştur. Ti'un 50 °C/at. %Ti, Si için 60 °C/at. %Si ve Mo ilavesi ile 35 °C/at.%Mo bulunmuştur (Anthony and Fultz, 1995).

Şekil 5.5'te DO_3 düzenli yapısı gösterilmiştir. Çözünen atomun dönüşüm sıcaklığına etkisinin kristolografik dizilimdeki yer seçimi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ti, Mn, Mo 4(b) Fe bölgelerine yerleşmektedir. Co ve Ni 8(c) bölgelerine, Cu, Ge, ve Si 4(a) Al bölgelerine yerleşmektedir (Anthony and Fultz, 1995).



Şekil 5.5. Kristolografik dizilimlerin gösterildiği DO_3 düzenli yapısı (Anthony and Fultz, 1995).

Bununla birlikte Ta ve W'nin de DO_3 düzenli yapısında 4(b) bölgelerini tercih ettiği bulunmuştur. Bu 4(b) bölgelerinde yerleşmiş elementlerin bu dönüşüm sıcaklığı etkisi çözünen metalin metalik çapı ile ilgili olduğu düşünülmektedir (W'nin 1,37Å, Al 1,43 Å, Fe 1,24 Å, Cr 1,25 Å). Bileşimlerin dönüşüm sıcaklığına etkisi şekil 5.6'da verilmiştir (Anthony and Fultz, 1995).



Şekil 5.6. Üçüncü ilavenin dönüşüm sıcaklığına etkisi.

Fe-26Al-4Ti-2X alaşımında $X=V, Cr, Nb, Mo$ ilavelerinin %0,2 akma gerilimine etkisini inceleyen Stein ve arkadaşları Nb ilavesinde mikroyapıda Fe_2Nb Lave fazlarına rastlamışlardır. Bu fazların sağladığı çökeltme mukavemetlenmesi Ti, V, Cr, ve Mo'nin sağladığı katı eriyik mukavemetlenmesinden daha etkilidir. Nb çözünebilirlik sınırı Ti içeriğinden bağımsız olarak $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de at.%0,9 olduğundan at.%2 veya 4 Nb ilaveli alaşımda görülen ilave mukavemetlenme bu çökeltilerin üstün yükleme ve çözelti etkisidir. Bu alaşım elementini içeren alaşımdaki en az anormal gerilim artışı da yine bu çökeltilere bağlanmıştır (Stein et al., 2003).

Akma geriliminin maksimum noktasına ilavelerden Ti ve Nb'un etkisi yok denecek kadar az olmakla birlikte Cr, Mo, ve V'un dördüncü element olarak ilavelerinde 50K kadar piki kaydırmışlardır. Alaşımın $DO_3 \leftrightarrow B2$ dönüşümü alaşım elementleri ile önemli oranda artmıştır. Fe-26Al-Ti alaşımına ilave elementlerle elde edilen değişim Ti içermeyen alaşıma etkileri ile aynıdır. En güçlü etki Nb ve Ti ilavesi ile (yaklaşık 62-57K/at.%) elde edilmiştir (Stein et al., 2003).

V ve Mo (34-36K/at.%) daha az etkilemiş olmakla birlikte Cr'un neredeyse hiçbir etkisi olmamıştır. Bu da Anthony ve Fultz'un açıklamış olduğu atomik boyut etkisi ile açıklanabilir. Cr, Fe ile yaklaşık atomik boyuta sahiptir. Dönüşüm metalleri Ti, V, Cr, Nb ve Mo Fe₃Al'ye ilave edildiklerinde Fe_I bölgelerine yerleşeceklerdir. Akma gerilimi maksimumu ile ölçülen dönüşüm sıcaklığı arasında herhangi bir ilişki yoktur. Örneğin Fe-26Al-4Ti-2Mo alaşımının dönüşüm sıcaklığı maksimum akma gerilimi pikinden 250 °C yüksektir. Bundan da görülen mukavemet davranışının nedeninin basitçe düzensizlik olduğu sonucuna varılabilir (Stein et al., 2003). Diğer yandan Fortnum ve Mikkola, 1987, dönüşüm sıcaklığındaki büyük artışa, çözünen atomun seçici yerleşiminin neden olduğu DO₃ süper kafesinin düzenlenme enerjisindeki artışın neden olduğunu belirtmişlerdir.

Fe₃Al alaşımlarının kafes konumlarının kısmi yoğunluklarının hesaplanmasına göre şarj nötrlüğü iki Fe atomik hücresi şeklinde bulunmaktadır; Fe_I elektropozitif ve Fe_{II} elektronegatifdir. Buna göre Fe_I ve Fe_{II}, Fe'e elektropozitif veya elektronegatif olan M elementinin yerini alması ile (Fe_{1-x}M_x)₃Al sisteminin Coulumb enerjisi azalır. Bu serbest enerjideki ilave azalma, bölge seçiminde muhtemel sebep oluşturmaktadır ve aynı zamanda DO₃ süper kafesinin kohezyonunu da geliştirmektedir. Sonuç olarak DO₃ fazının kararlılığı elektron konsantrasyonunun değişimine bağlı olduğu söylenebilir. Buna göre atomik boyut etkisi yanında elektron konsantrasyon etkisi de geçiş sıcaklığı değerinin belirlenmesinde önemli rol oynayabilir. Çözünenin dönüşüm sıcaklığına etkisi atomik boyut uyumsuzluğu ve elektron konsantrasyonu değişimine bağlı olabilir (Nishino et al., 2001).

Fe-28Al (at.%) alaşımlarına tungsten ilavesi etkisinin araştırıldığı bir çalışmada alaşımlar öncelikle homojenizasyon için 1000 °C'de 15 saat tutulduktan sonra yeniden kristalleşme için 850 °C'de 1 saat bekletilerek yağda su verme işlemine tabi tutulmuştur Çizelge 5.1'de bu alaşımların çekme özellikleri ve tane boyutları verilmiştir. Buna göre tungstenin ilavesi ile alaşımların mukavemeti artırılmış, tane boyutu küçültülmüş ancak oda sıcaklığında az bir düşüş gözlenmiştir (Yangshan et al., 1998-a)

Çizelge 5.1. Fe-28Al ve W ilaveli alaşımların çekme testi verileri ve tane boyutları (Yangshan et al., 1998-a).

Alaşım	Oda Sıcaklığı Çekme Özellikleri		600 °C Çekme Özellikleri		Tane Boyutu (µm)
	σ_{akma} (MPa)	e (%)	σ_{akma} (MPa)	e (%)	
Fe-28Al	360	8	267	53,5	90
Fe-28Al-0,5W	467	7,5	338	48,2	80
Fe-28Al-1,0W	499	7,2	366	45,0	60
Fe-28Al-1,2W	510	6,5	381	43,5	40
Fe-28Al-1,5W	526	6,0	403	38,5	30

Fe-28Al-5Cr (at.%) alaşımı için yapılan bir başka çalışmada Çizelge 5.2'deki veriler elde edilmiştir. Tüm alaşımlar homojenizasyon için 1000 °C'de 15 saat tutulduktan sonra 750 °C'de 1 saat bekletilerek yağda su verme işlemine tabi tutulmuştur (Yangshan et al., 1998-b).

Çizelge 5.2. Alaşımların çekme testi verileri ve tane boyutları (Yangshan et al., 1998-b).

Alaşım	Oda Sıcaklığı Çekme Özellikleri		600 °C Çekme Özellikleri		Tane Boyutu (µm)
	σ_{akma} (MPa)	e (%)	σ_{akma} (MPa)	e (%)	
Fe-28Al-5Cr	430	13,2	325	45	90
Fe-28Al-5Cr-0,5W	472	10,5	356	52,0	45
Fe-28Al-5Cr-0,8W	502	9,6	402	45	40
Fe-28Al-5Cr-1,0W	527	9,6	422	33,1	35
Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,5Mo	567	11,7	430	54,1	30
Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,5Nb	616	12,8	544	34,2	20
Fe-28Al-5Cr-0,5Mo-0,5Nb	571	11,5	500	46,0	30

Çizelge 5.2'deki verilere göre W ilavesi miktarının artışı ile oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık akma mukavemetinin arttığı ancak sünekliğin azaldığı görülmektedir. W ve Nb birlikte ilavesinin veya W ve Mo birlikte ilavesinin mukavemeti arttırdığı, W ve Nb birlikte ilavesinin oda sıcaklığı sünekliğini çok fazla düşürmediği gözlenmektedir (Yangshan et al., 1998-b)

BÖLÜM 6

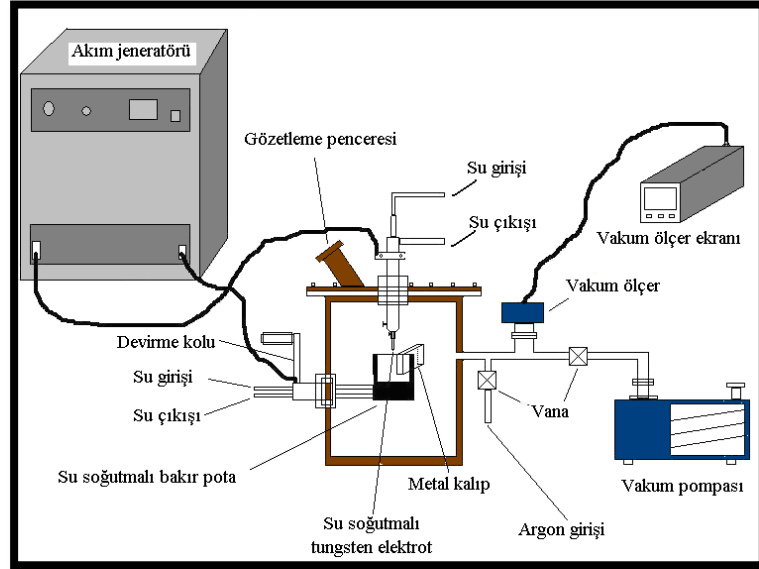
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, Fe-at%28Al demir alüminat alaşımına tungsten ilavesi ile alaşımın yüksek sıcaklık gaz korozyonu ve mekanik özelliklerine etkisinin yanı sıra oda sıcaklığı basma testi sonucu özellikleri incelenmiş ve bu üçlü alaşıma krom ve itriyum elementlerinin ilavesinin alaşımın yüksek sıcaklık korozyonu ve oda sıcaklığı mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

6.1. Deney Numunelerinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan tüm alaşımlar, ESOGÜ Metalurji Enstitüsü laboratuvarlarında bulunan ark ergitme ocağında üretilmiştir. Alaşımların üretilmesinde kullanılan ark ergitme ocağı, Şekil 6.1' de şematik olarak gösterilmiştir. Alaşımların hazırlanmasında %99,97 saflıkta Fe, %99,7 saflıkta Al, %99,5 saflıkta W, %99,9 saflıkta Cr ve %99,9 saflıkta Y elementleri kullanılmıştır. Çizelge 6.1'de bileşimleri verilen 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 gazı atmosferi altında yapılmıştır. Ergitilen alaşım su soğutmalı bakır potaya bağlı metal kalıba dökülmüştür. Döküm sonrası ağırlık miktarındaki değişimler kontrol edilmiştir. Hazırlanan alaşımlara 1000°C'de 17 saatlik homojenizasyon işlemi, ESOGÜ Metalurji Enstitüsü laboratuvarlarında bulunan Heraus marka elektrikli fırında yapılmıştır. Homojenleştirme işlemini takiben, seçilen birkaç alaşımın SEM-EDS analizleri yapılmış ve sonuçlar ağırlık kaybının çok az olduğunu göstermiştir.

SEM-EDS analizlerinde Fe-15Al-6Cr-2W alaşımı, ağı.%77,48 Fe, %5,79 Cr, %14,83 Al ve %1,9W, Fe-15Al-6Cr-5,5W-0,2Y alaşımı, ağı.%75,79 Fe, %5,08 Cr, %13,7 Al ve %5,42 W alaşımı için bileşim değerleri tespit edilerek değerler doğrulanmıştır.



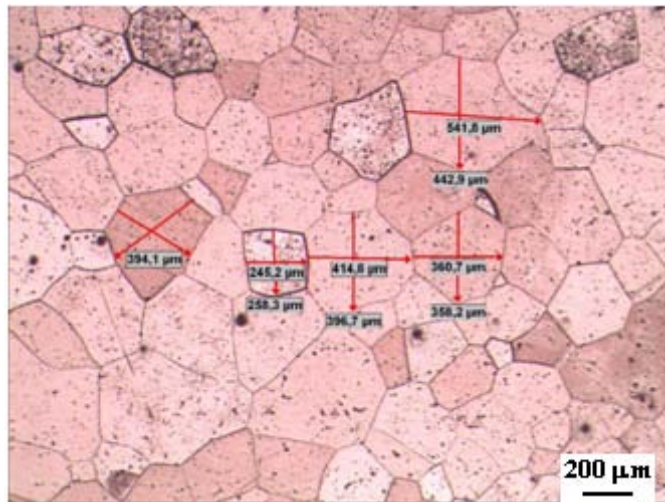
Şekil 6.1. Alaşımların hazırlanmasında kullanılan vakum ark ertitme fırınının şematik diyagramı.

Çizelge 6.1. Deneyle uygulandığı alaşımların kimyasal bileşimleri (at.%).

Alaşımlar	Al	Cr	W	Y	Fe
Fe-28Al	28	-	-	-	Kalan
Fe-28Al-0,5W	28	-	0,5	-	Kalan
Fe-28Al-1,0W	28	-	1,0	-	Kalan
Fe-28Al-1,5W	28	-	1,5	0,1	Kalan
Fe-28Al-0,5W-0,1Y	28	-	0,5	0,1	Kalan
Fe-28Al-1,0W-0,1Y	28	-	1,0	0,1	Kalan
Fe-28Al-1,5W-0,1Y	28	-	1,5	-	Kalan
Fe-28Al-5Cr-0,5W	28	5	0,5	-	Kalan
Fe-28Al-5Cr-1,0W	28	5	1,0	-	Kalan
Fe-28Al-5Cr-1,5W	28	5	1,5	-	Kalan
Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y	28	5	0,5	0,1	Kalan
Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y	28	5	1,0	0,1	Kalan
Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y	28	5	1,5	0,1	Kalan

6.2. Mikroyapı

Homojenleştirme uygulanan alaşımlardan kesilen parçalar, bakalite alınarak, sırasıyla 180, 600 ve 1000 meşlik SiC zımparalarla zımparalanmış, 3 ve 1 μm 'lik elmas pastalar kullanılarak parlatılmıştır. Numunelerin dağlanması işleminde %33 HNO_3 , %33 CH_3COOH , %33 H_2O , %1 oranında HF içeren bir dağlayıcı ve Keller kullanılmıştır. Mikroyapı görüntüleme çalışmaları, ESOĞÜ Metalurji Enstitüsü laboratuvarlarında bulunan Olympus GX51 optik mikroskop ve buna bağlı MSQ 6.1 görüntü analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiş ve alaşımların tane boyutları ölçülmüştür (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. Tane boyutu ölçümünün örnek gösterimi.

6.3. Oksitleme ve Oksitleme/Sülfürleme Deneyleri

Oksitleme ve oksitleme/sülfürleme deneyleri için kullanılmak üzere alaşımlardan alınan numuneler, SiC zımparalarda zımparalanarak inceltilmiş, yüzeyi parlatılmış ve dikdörtgen kesite sahip olacak şekilde kesilmiştir. Kesilen numuneler, ultrasonik olarak asetonda temizlenmiştir. Termogravimetrik analizler farklı sıcaklıklarda izotermal olarak TGA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.3). Perkin Elmer Diamond marka termogravimetrik/ diferansiyel termal analizör cihazının özellikleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.3. Yüksek sıcaklık gaz korozyonu özelliklerinin tespitinde kullanılan termogravimetri cihazı.

Çizelge 6.2. Perkin Elmer Diamond TG/DTA özellikleri.

Sıcaklık Aralığı	Ortam sıcaklığı-1500 °C
Otomatik Soğutma Ünitesi	Hava soğutma
Soğutma Süresi	1000 °C-50°C 15 dk içinde
TG Ölçüm Oranı (duyarlılığı)	200 mg (0,2 µg)
Programlanabilir Hız	0,01-100 °C/dk
Numune Kefe Malzemesi	Platin, Alüminyum, Alümina
Numune Kefe Hacmi	45 µl veya 90 µl seçimli
Atmosfer	Hava, Soygaz, vakum (10 ⁻² Torr)
Gönderilen Gaz Akış Hızı	0-1000 ml/dk

Oksitleme işlemi için numuneler, 24 saat boyunca, 50 °C/dk hız ile çıkılan 500-900-1000 °C sıcaklıklarında 100 ml/dk akış hızına sahip saf O₂ gazına, oksitleme/sülfürleme işlemleri için ise 40 °C/dk hız ile çıkılan 900-1000 °C sıcaklıklarında hacimce %6 CO₂, %80,6 N₂, %13 O₂, 4000 ppm SO₂ içeren gaz karışımına maruz bırakılmışlardır. Termogravimetrik analiz sonuçlarından, ağırlık değişimi (Δm), elde edilen ağırlık değerlerinden $m(t_2)$, başlangıçtaki ağırlık değeri $m(t_1)$, çıkarılarak elde edilmiştir [$\Delta m = m(t_2) - m(t_1)$].

Oksitleme ve oksitleme /sülfürleme deneylerinden elde edilen termogravimetrik verilerden şekilde gösterildiği gibi parabolik hız sabitleri hesaplanmıştır (Şekil 6.4). Parabolik korozyon hız sabitlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır;

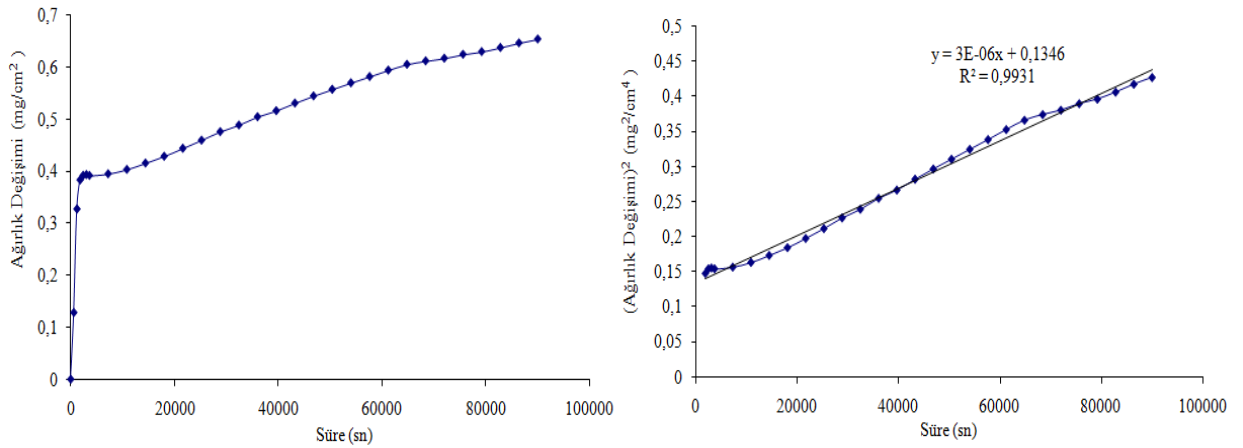
$$\Delta m = k_p \sqrt{A t} \quad (6.1)$$

Δm , numunenin ağırlık değişimi,

A , yüzey alanı,

k_p , parabolik hız sabiti,

t , işlem süresi.



Şekil 6.4. Mevcut çalışmada alaşımın ağırlık değişimi-süre grafiklerinden reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi (örnek olarak verilmiştir).

6.4. Malzeme Karakterizasyonu

Oksitlenen ve oksitleme/sülfürleme uygulanan numunelerin, yüzeyinde oluşan fazların tayini Metalurji Enstitüsü laboratuvarındaki Bruker AXS D8 marka X-ışınları difraktometresi (XRD)(Şekil 6.5) ile saptanmıştır.



Şekil 6.5. Alaşımların incelenmesinde kullanılan X-ışınları difraktometresi.

Yüzeysel ve numune kesit incelemesi ve elementel kimyasal analizleri için JEOL JSM 5600LV marka Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'ne ve ZEISS EVO 50 EP markalı Anadolu Üniversitesi'ne ait taramalı elektron mikroskopları (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektrometreleri (EDS) kullanılmıştır (Şekil 6.6).



Şekil 6.6. Numune karakterizasyonunda kullanılan SEM/EDS cihazları.

Tungsten, krom ve itriyum elementlerinin Fe-28Al alaşımının dönüşüm sıcaklığına (T_c) etkilerini belirlemek üzere Perkin Elmer marka diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.7). DSC analizleri, argon gazı altında yaklaşık 20 mg ağırlığındaki numuneler kullanılarak, 5 ve 20 °C/dk hızla ısıtma ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.7. DSC analizlerinin gerçekleştirildiği cihaz.

6.5. Termodinamik Hesaplamaların Yapılması

Alaşım korozyona uğrayan birçok elementten oluştuğunda, kararlı korozyon ürünlerinin belirlenmesi gereklidir. Termodinamik hesaplamalar uygulama sıcaklıklarında mevcut fazların kimyasının belirlenmesi için yapılmıştır. Mevcut çalışmada oluşabilecek oksit ve sülfürleri içeren Ellingham diyagramları ve kararlı faz diyagramları HSC Chemistry 6.1 programı kullanılarak çizilmiştir.

6.6. Mekanik Testler

Alaşımların oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklardaki mekanik özelliklerinin tespiti için basma testleri uygulanmıştır. Oda sıcaklığında 7 mm çapında 12 mm uzunluğundaki dairesel kesitli numunelere 2 mm/dk hızında basma testi Şekil 6.8’de gösterilen Shimadzu AG-IS cihazı kullanılarak uygulanmıştır. Yüksek sıcaklık basma testleri ise aynı cihaza ilave edilen fırın aparatına uygun olarak 4 x 2 x 2 mm boyutlarında hazırlanan dikdörtgen kesitli numunelere 400, 500, 550, 600, 700 °C sıcaklıklarda ve 0,5 mm/dk deformasyon hızında gerçekleştirilmiştir.



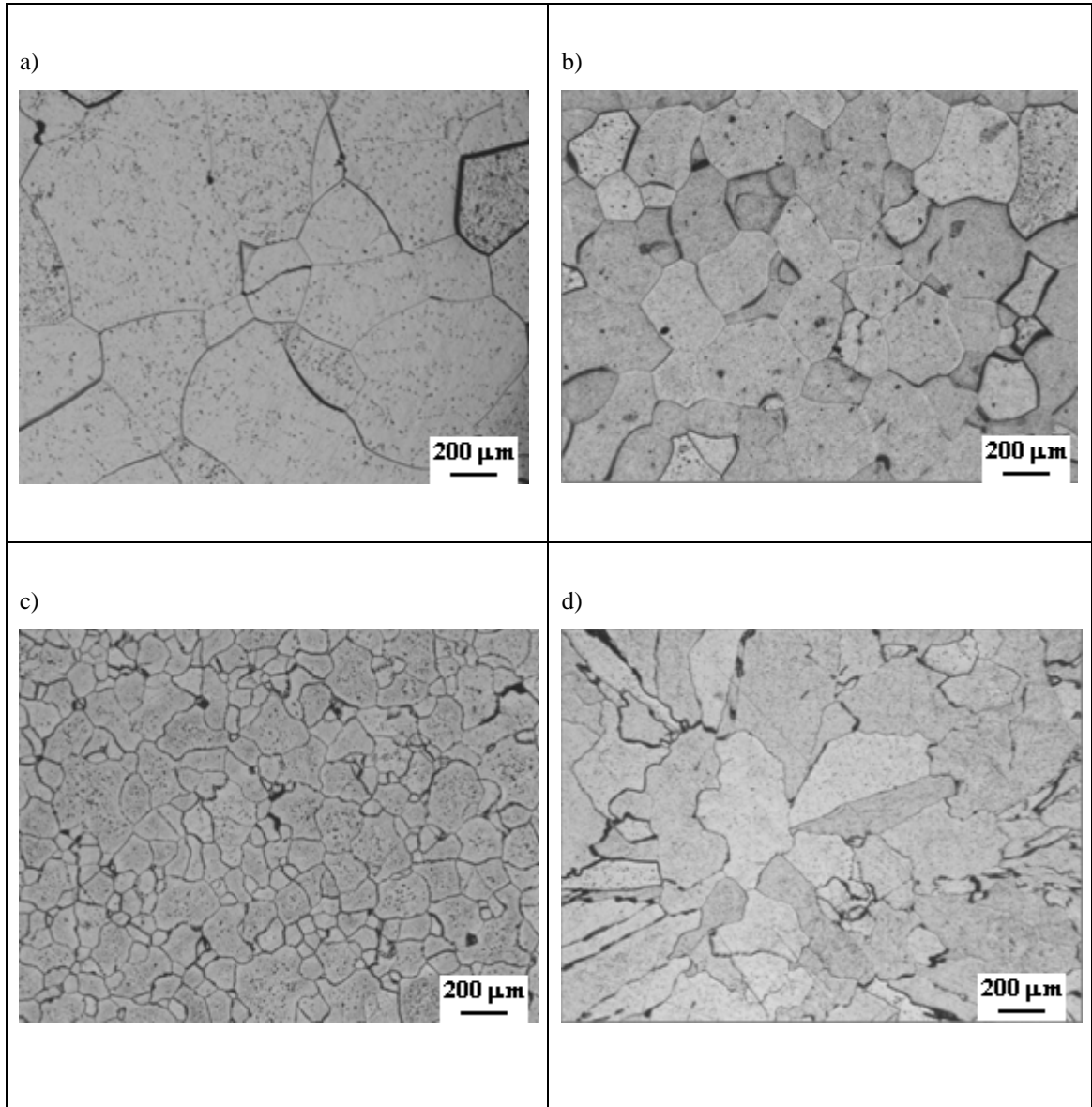
Şekil 6.8. Basma testlerinin gerçekleştirildiği cihaz.

BÖLÜM 7

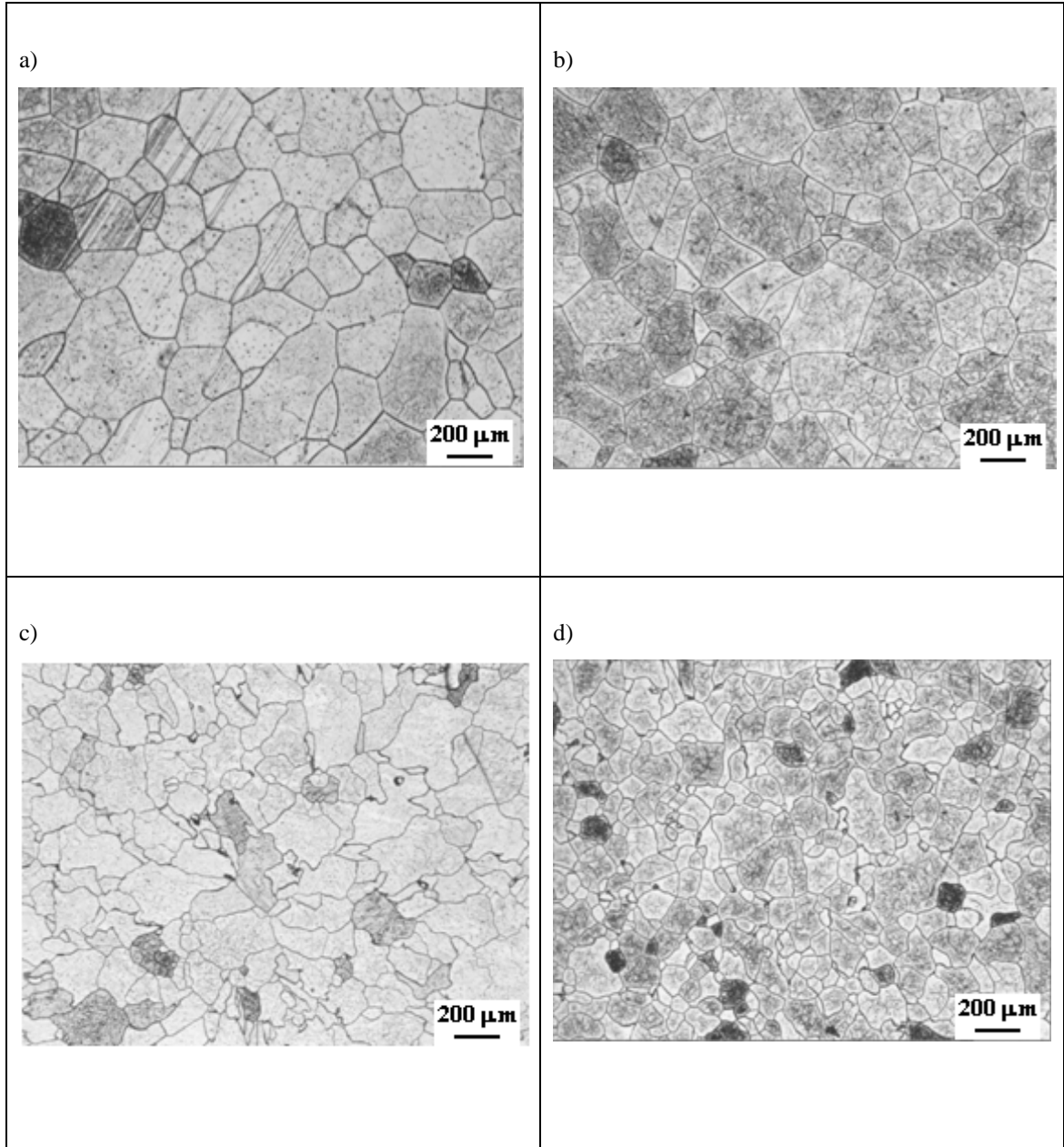
DENEYSEL SONUÇLAR

7.1. Optik Mikroyapı Sonuçları

Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’de bazı alaşımların mikroyapıları verilmiştir.



Şekil 7.1. a) Fe-28Al, b) Fe-28Al-1,0W, c) Fe-28Al-1,0W-0,1Y, d) Fe-28Al-1,5W-0,1Y'nin optik mikroyapıları.



Şekil 7.2. a) Fe-28Al-5Cr-0,5W, b) Fe-28Al-5Cr-1,5W, c) Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y, d) Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y'nin optik mikroyapıları.

Alaşımların tane boyutlarının ölçümünde Şekil 6.2’de gösterildiği gibi en az on adet ölçümün ortalaması alınmıştır. Alaşımların ölçülen ortalama tane boyutları ve görüntülenen tane şekilleri bilgisi Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Kullanılan alaşımların tane boyutu ve şekli.

ALAŞIM	TANE BOYUTU (μM)	TANE ŞEKLİ
Fe-28Al	650	eşeksenli
Fe-28Al-0,5W	341,27	eşeksenli
Fe-28Al-1,0W	195,67	eşeksenli
Fe-28Al-1,5W	832,6x206,4	kolonsal
Fe-28Al-0,5W-0,1Y	164,48	eşeksenli
Fe-28Al-1,0W-0,1Y	187,2	eşeksenli
Fe-28Al-1,5W-0,1Y	374,1x277,13	kolonsal
Fe-28Al-5Cr-0,5W	350,122	eşeksenli
Fe-28Al-5Cr-1,0W	319,35	eşeksenli
Fe-28Al-5Cr-1,5W	459,7	eşeksenli
Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y	160	eşeksenli
Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y	150	eşeksenli
Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y	-	eşeksenli

Literatürde Fe_3Al alaşımlarının iri, eşeksenli taneler oluşturduğu belirtilmiş ve Fe-27,6Al alaşımı için döküm halinde 520 μm tane boyutu elde edilmiştir (Sundar et al., 1998). Çizelge 7.1 ile Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’de görüldüğü gibi tungsten elementinin ilavesi ile ikili alaşıma göre tane boyutu azalırken, itriyum elementi tane boyutunu oldukça küçültmüştür. İtriyum elementinin ilavesi ile tane sınırı şekillerinde de değişiklikler gözle çarpılmaktadır.

7.2. Oksitleme Sonuçları

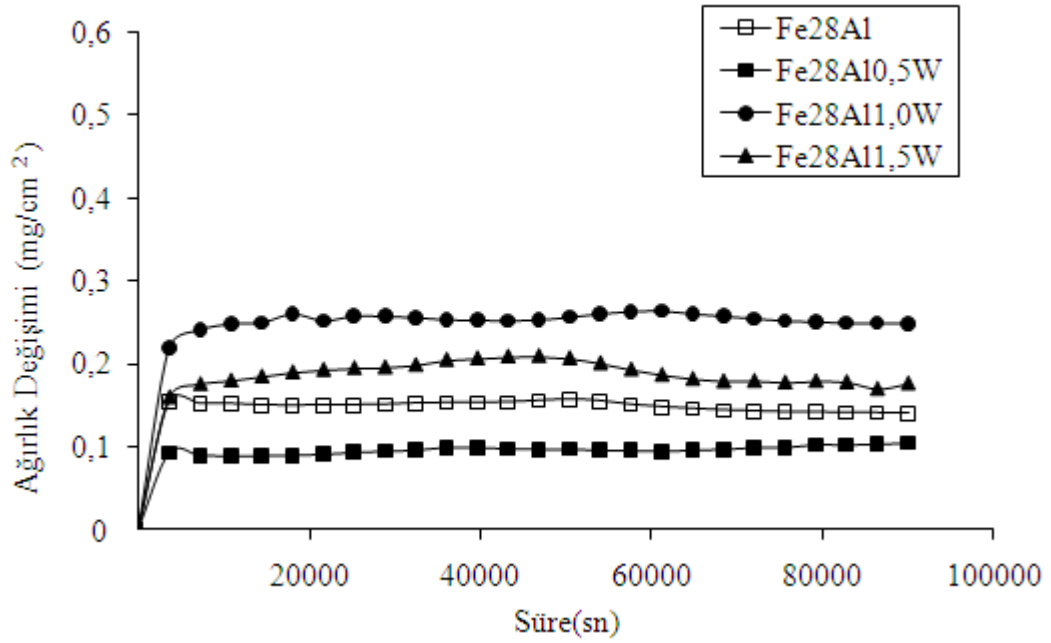
İkili Fe-Al alaşımına ilave edilen elementlerin, alaşımın yüksek sıcaklıklardaki oksitlenme özelliklerine etkilerini belirlemek üzere termogravimetrik analiz verilerinden faydalanılmıştır. Alaşımlardan elde edilen termogravimetrik analiz verilerine göre ağırlık değişimi-süre grafikleri şeklinde çizilmiş ve Fe₃Al alaşımları için literatürde rapor edildiği gibi (Natesan, 1985; Kai and Douglas, 1993; Seetharama, 1996; Tortorelli and Natesan, 1998; Banovic et al., 1998; Lee and Lin, 1999; Babu et al., 2001; Chevalier et al., 2003) bu grafiklerde doğrusal korozyon bölgesi ve parabolik korozyon bölgesi olmak üzere iki bölge görülmüştür. Oksitleme işleminden sonra parabolik olarak gelişen oksitlemenin kinetiğinin belirlenmesi için ağırlık değişiminin karesinin zamana göre çizilen grafiğinde, eğrinin eğimi parabolik hız sabitini vermektedir. Bu değerler, oksitlemenin alaşımlar üzerindeki etkisinin kinetik olarak karşılaştırılmasına imkân sağlamaktadır.

7.2.1. Fe-28Al-(0;0,5;1,0;1,5)W Alaşımları

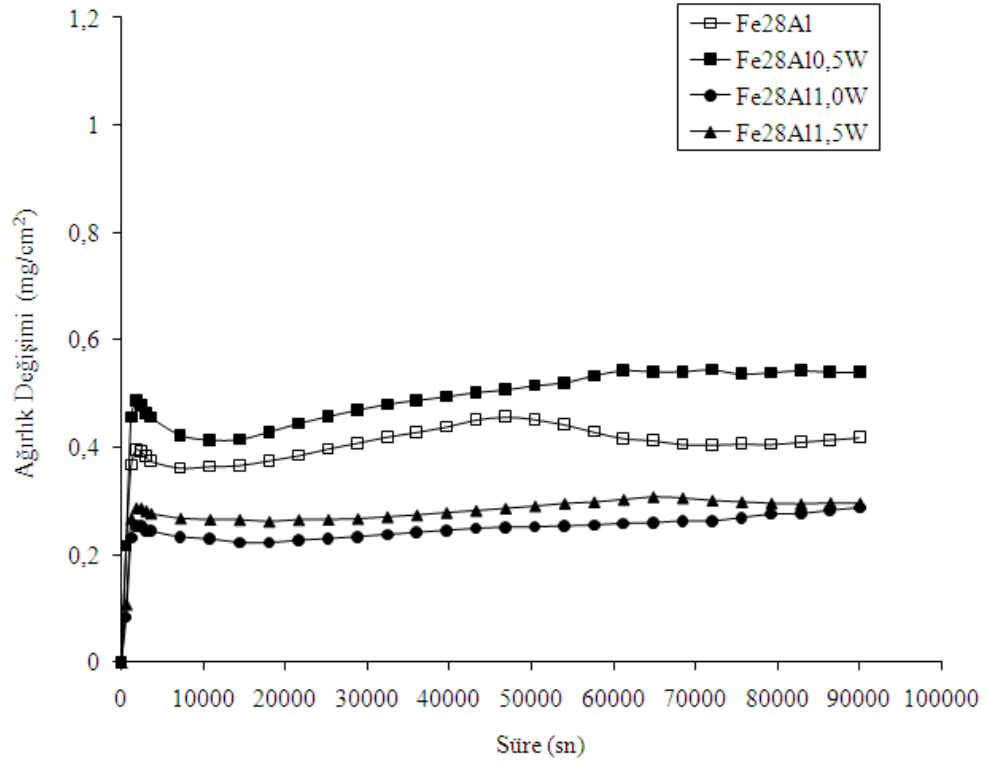
Deneylerde kullanılan alaşımlarda, doğrusal oksitlenme bölgesi ve parabolik oksitlenme bölgesi şeklinde literatürde de belirtilen iki oksitlenme bölgesine rastlanmıştır (Tortorelli and DeVan, 1992; Babu et al, 2001). Bu nedenle alaşımlar için bu bölgelerde farklı oksitlenme hızları bulunmuştur. Mevcut çalışmada elde edilen doğrusal oksitlenme hız sabiti k_{p1} , parabolik oksitlenme hızı ise k_p (Kofstad, 1966) şeklinde belirtilmiştir.

Saf oksijen ortamında 500 °C, 900 °C ve 1000 °C sıcaklıklarda 24 saat süre ile oksitlenen Fe-28Al, Fe-28Al-0,5W, Fe-28Al-1,0W ve Fe-28Al-1,5W alaşımlarına ait ağırlık değişimi-süre grafikleri Şekil 7.3, Şekil 7.4 ve Şekil 7.5'te verilmiştir. Fe-28Al alaşımında başlangıçta yarı kararlı düzensiz alüminaların (γ -, δ - ve θ - Al₂O₃) oluşması ile doğrusal ve daha sonra kararlı alüminanın (α -alümina) oluşması ile birlikte parabolik eğri elde edilmiştir. Literatürde de benzer eğriler elde edilmiştir (Babu et al, 2001; Pöter et al, 2005; Grabke, 1999; Montealegre et al, 2000; Lee et al., 2003).

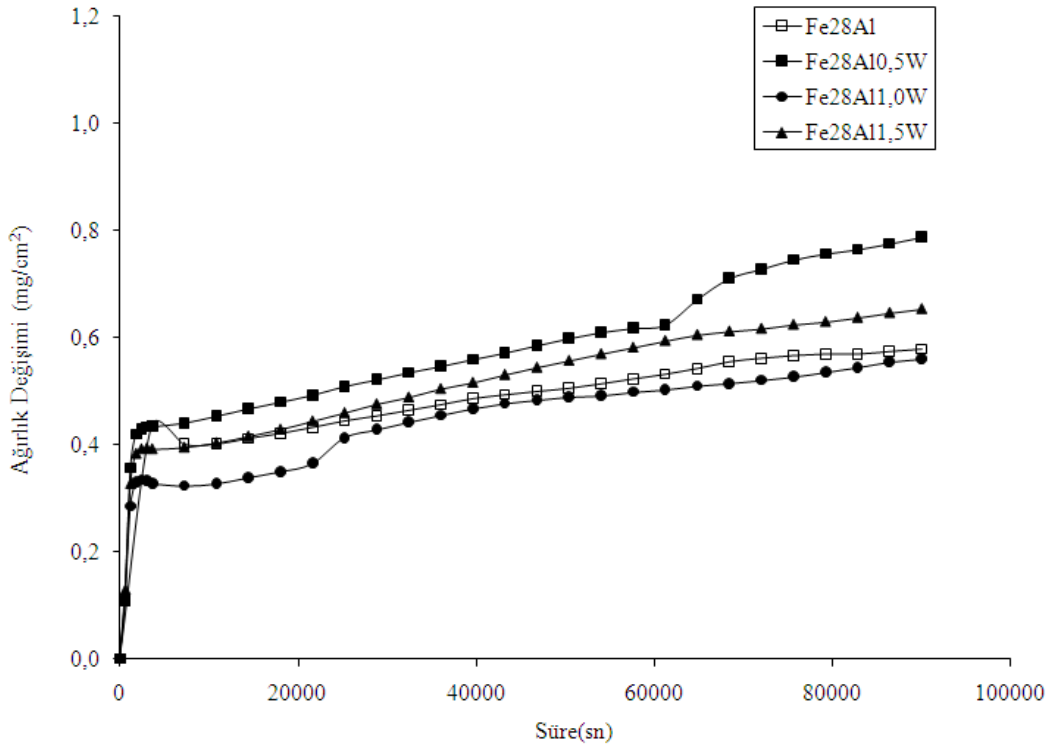
Tungsten elementinin ilavesi ile de başlangıç basamağında geçiş alüminaları olarak tanımlanan yarı kararlı alüminalar (γ -, δ - ve θ - Al_2O_3) ile element oksitlerinin hızlı büyümesine bağlı olarak doğrusal eğriler vermişlerdir. Başlangıç basamağından sonra yarı kararlı dönüşümler koruyucu α - Al_2O_3 'ya dönüşmekte ve eğri parabolik olmaktadır.



Şekil 7.3. Fe-Al ve Fe-Al-W alaşımlarının 500 °C'deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.



Şekil 7.4. İkili Fe-Al ve Fe-Al-W alaşımlarının 900 °C'deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.

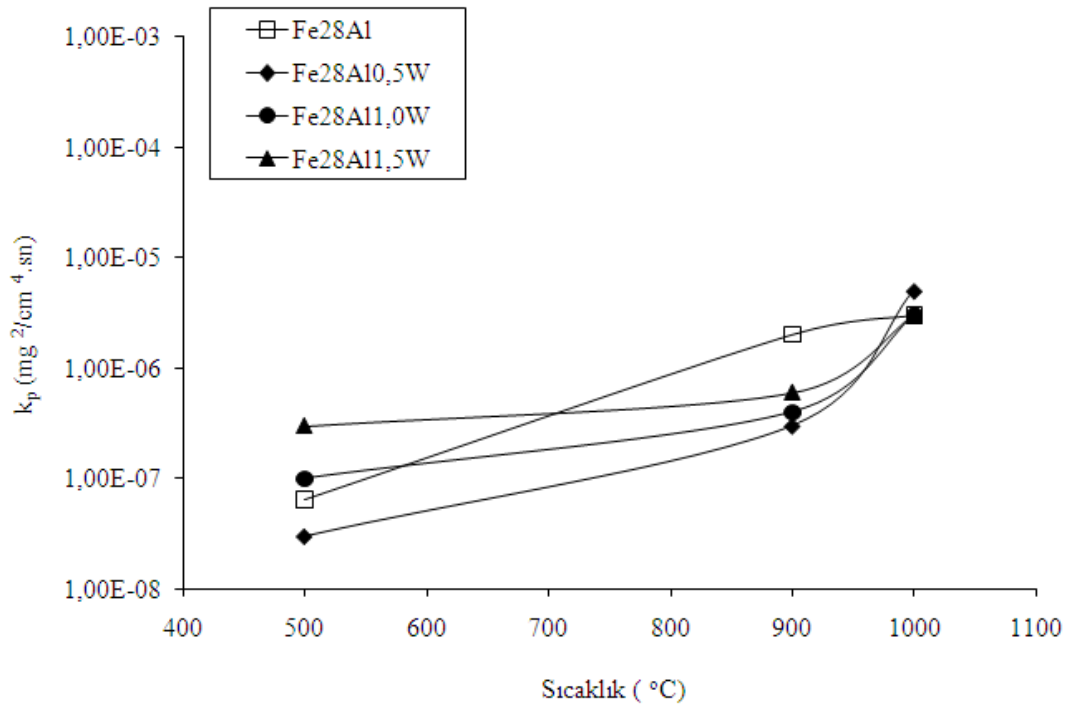


Şekil 7.5. Fe-Al ve Fe-Al-W alaşımlarının 1000 °C'deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.

500, 900, 1000 °C sıcaklıklarında oksitlenen alaşımlar için hesaplanan k_{p1} (doğrusal oksitlenme hız sabitleri) ve k_p değerleri Çizelge 7.2’de verilmiş, Şekil 7.6’da da k_p değerleri grafik olarak gösterilmiştir. k_{p1} değerlerinde tungstenin de oksitlenmesine bağlı olduğu düşünülen artış görülmüştür.

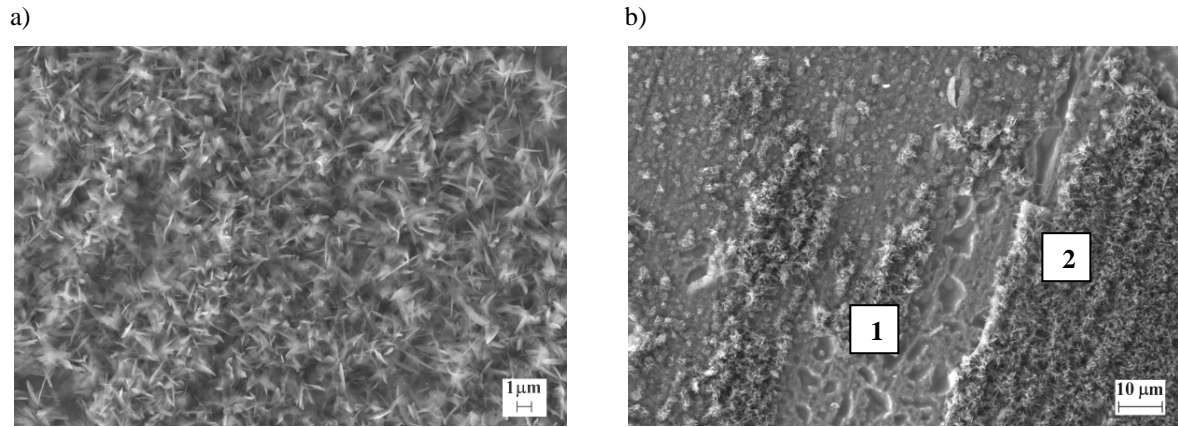
Çizelge 7.2. Fe-Al ve Fe-Al-W alaşımlarının hesaplanan k_{p1} (doğrusal oksitlenme hız sabitleri) ve k_p (parabolik oksitlenme hız sabiti) ($\text{mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{sn}^{-1}$) değerleri.

	500 °C		900 °C		1000 °C	
	k_{p1}	k_p	k_{p1}	k_p	k_{p1}	k_p
Fe28Al	1,00E-05	6,45E-08	1,00E-04	2,00E-06	3,00E-04	3,00E-06
Fe28Al10,5W	7,00E-06	3,00E-08	3,00E-04	3,00E-07	2,00E-04	5,00E-06
Fe28Al11,0W	1,00E-05	1,00E-07	8,00E-05	4,00E-07	1,00E-04	3,00E-06
Fe28Al11,5W	2,00E-05	3,00E-07	1,00E-04	6,00E-07	2,00E-04	3,00E-06



Şekil 7.6. Fe-Al ve Fe-Al-W alaşımlarının k_p değerleri.

İkili alaşım için elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında, tungsten elementinin ilavesi ile Fe-28Al alaşımında 900 °C için reaksiyon hızında azalma tespit edilmiştir. Bu da Fe-28Al alaşımında görüntülenen (Şekil 7.7a), literatürde iğnesel olarak tanımlanmış ve daha hızlı büyüdüğü bilinen alümina tabakasıdır (-alümina) (Babu et al, 2001) tungsten içeren alaşımlarda görülmemesi ile ilişkilendirilmiştir (Şekil 7.8). Fe-28Al için 900 °C’de bulunan reaksiyon hızı literatürdeki (Babu et al, 2001) değere yakındır ($1,5 \times 10^{-6} \text{ mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{sn}$). 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al alaşımına ait SEM görüntüsüne göre tabaka dökülmesi görülmüştür (Şekil 7.7b). Bu görüntüden alınan SEM/EDS sonuçlarına göre ise dökülen tabakanın Al_2O_3 esaslı oksit tabakası olduğu görülmüştür (Çizelge 7.3).



Şekil 7.7. 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al alaşımının SEM görüntüleri.

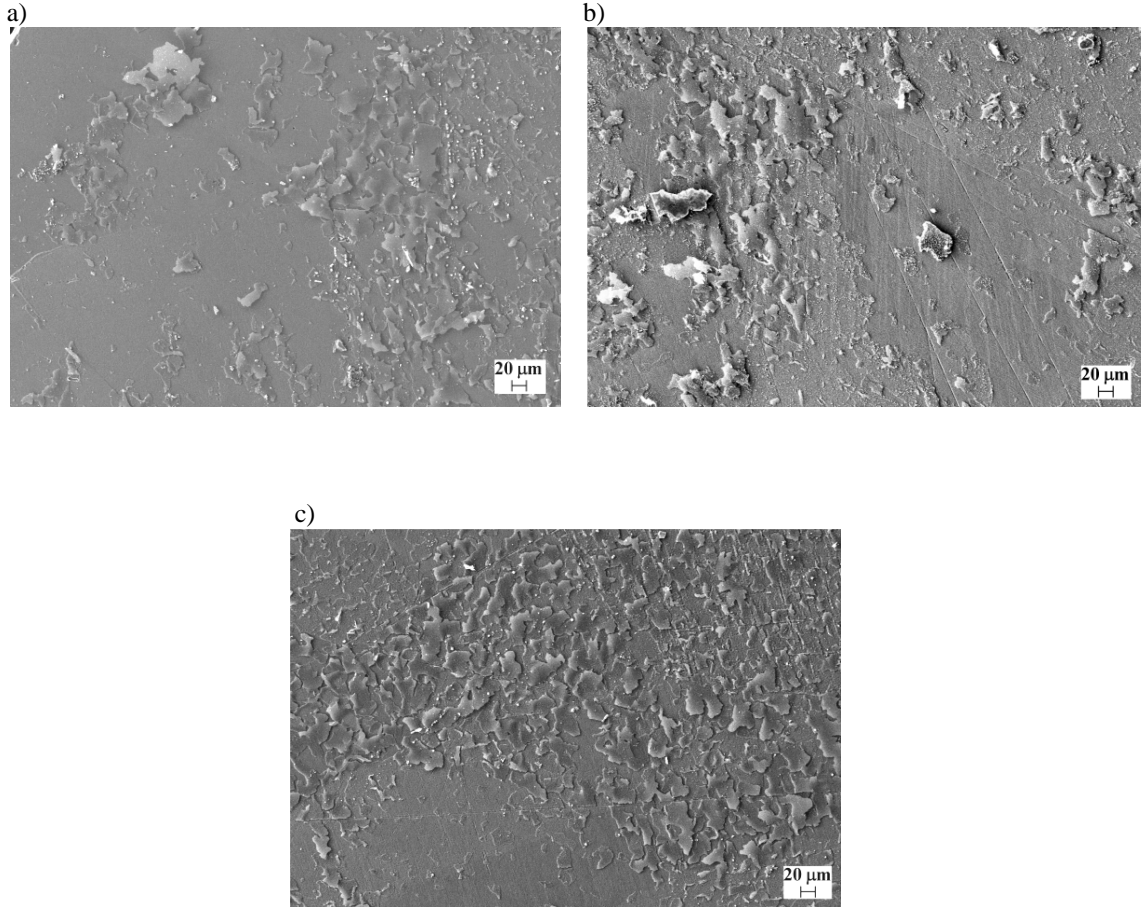
Çizelge 7.3. a) 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al alaşımında 1 Bölgesinden alınan SEM/EDS sonucu.

Element	Ağırlıkça%	Atomik%
O	1,54	4,46
Al	15,38	26,47
Fe	83,08	69,07

b) 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al alaşımında 2 Bölgesinden alınan SEM/EDS sonucu.

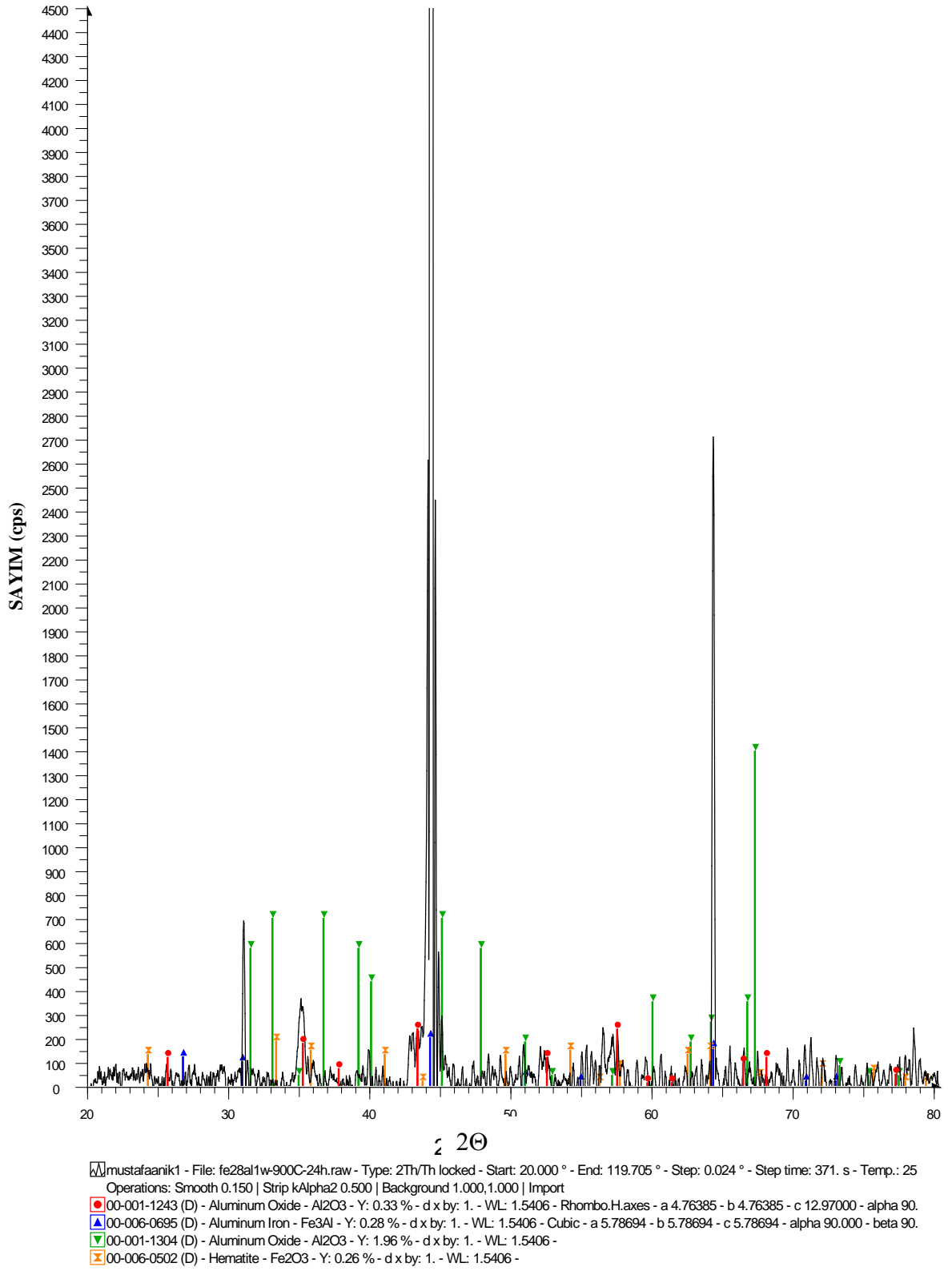
Element	Ağırlıkça%	Atomik%
O	46,31	61,08
Al	46,10	36,05
Fe	7,59	2,87

900 °C’de oksitlenmiş tungsten içeren alaşımlarda da tabaka dökülmesi görüntülenmiştir (Şekil 7.8).



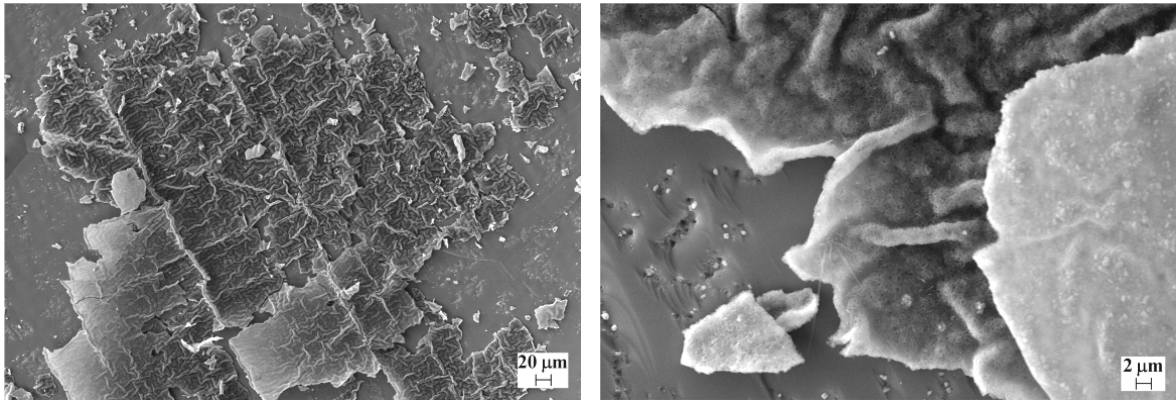
Şekil 7.8. 900 °C’de oksitlenmiş a) Fe-28Al-0,5W b) Fe-28Al-1,0W c) Fe-28Al-1,5W alaşımlarının SEM görüntüleri.

900 °C’de oksitlenmiş 1,0W içeren alaşımın yüzeyinden alınan XRD sonucuna göre yüzeyde α -alümina ile birlikte θ -alümina, WO_3 ve Fe_2O_3 fazları mevcuttur (Şekil 7.9).



Şekil 7.9. 900 °C’de oksitlenen Fe-28Al-1,0W alaşımının XRD sonucu.

Fe-28Al alaşımının 1000 °C’de oksitleme uygulanan deney numunelerinin Şekil 7.10’daki SEM görüntülerinde tabaka kırışması ve bu kırışan tabakanın döküldüğü gözlemlenmiştir. Çizelge 7.4’te verilen SEM/EDS sonuçlarına göre dökülen tabakanın oksit tabakası olduğu belirlenmiştir.

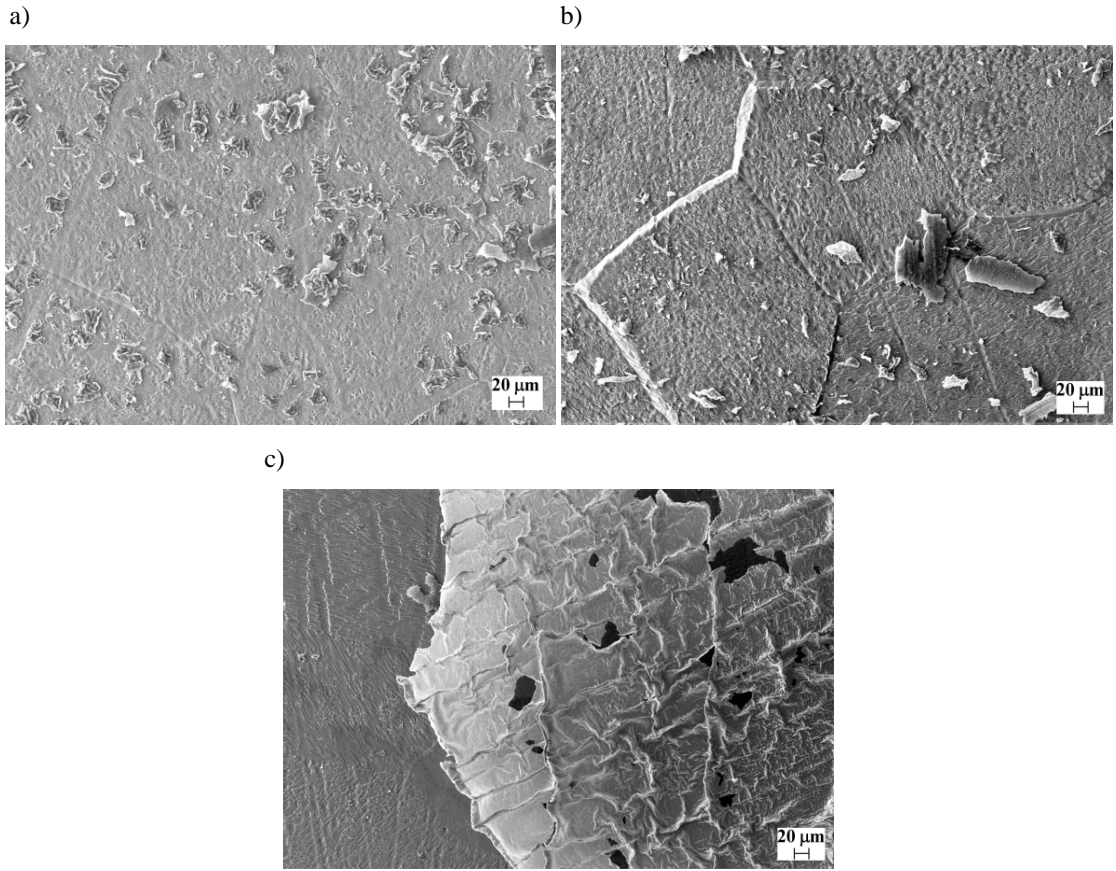


Şekil 7.10. 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al alaşımının SEM görüntüleri.

Çizelge 7.4. 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al alaşımında dökülen tabaka üzerinden alınan SEM/EDS analizi sonucu.

Element	Ağırlık%	Atomik%
O	29,89	49,46
Al	34,14	33,49
Fe	35,96	17,05

1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-(0,5;1,0;1,5)W alaşımlarının SEM görüntülerinde de (Şekil 7.11) ikili alaşıma benzer olarak kırışmış tabakalar görüntülenmiştir. Bu tabakaların da döküldüğü tespit edilmiştir.

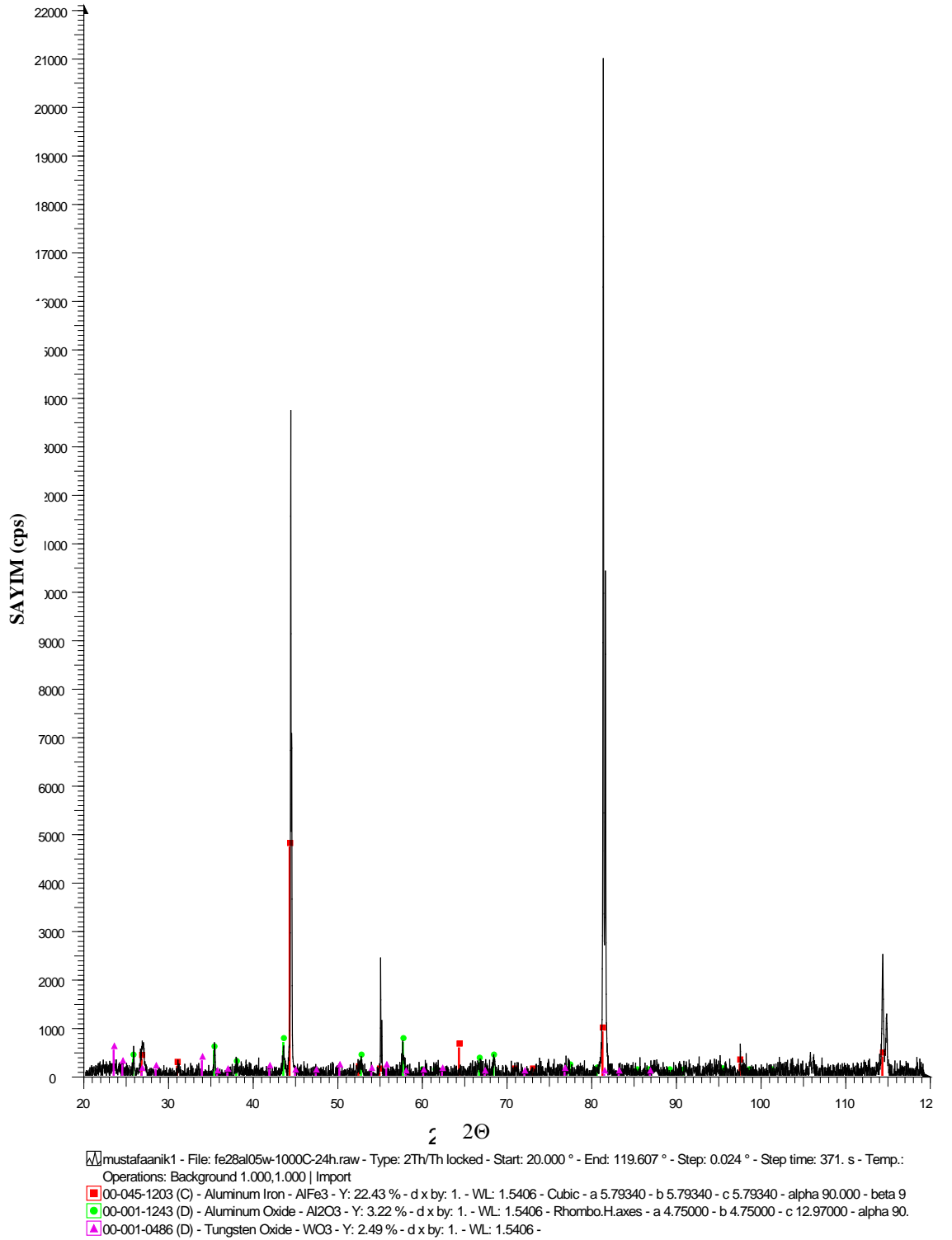


Şekil 7.11. 1000 °C’de oksitlenmiş a) Fe-28Al-0,5W b) Fe-28Al-1,0W c) Fe-28Al-1,5W alaşımlarının SEM görüntüleri.

Yine dökülen tabakanın SEM/EDS sonucuna göre oksit tabakası olduğu belirlenmiştir (Çizelge 7.5). Bu alaşımlardan 0,5W alaşımından alınan XRD sonucuna göre büyük oranda tabaka dökülmesine rağmen alümina (α -alümina) tabakasının varlığı tespit edilebilmiştir (Şekil 7.12).

Çizelge 7.5. 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-1,5W alaşımının EDS sonuçları.

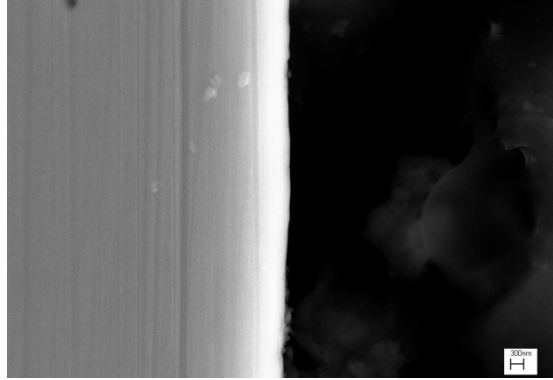
Element	Ağırlık%	Atomik%
O	31,68	51,30
Al	34,95	33,56
Fe	32,35	15,00
W	1,02	0,14



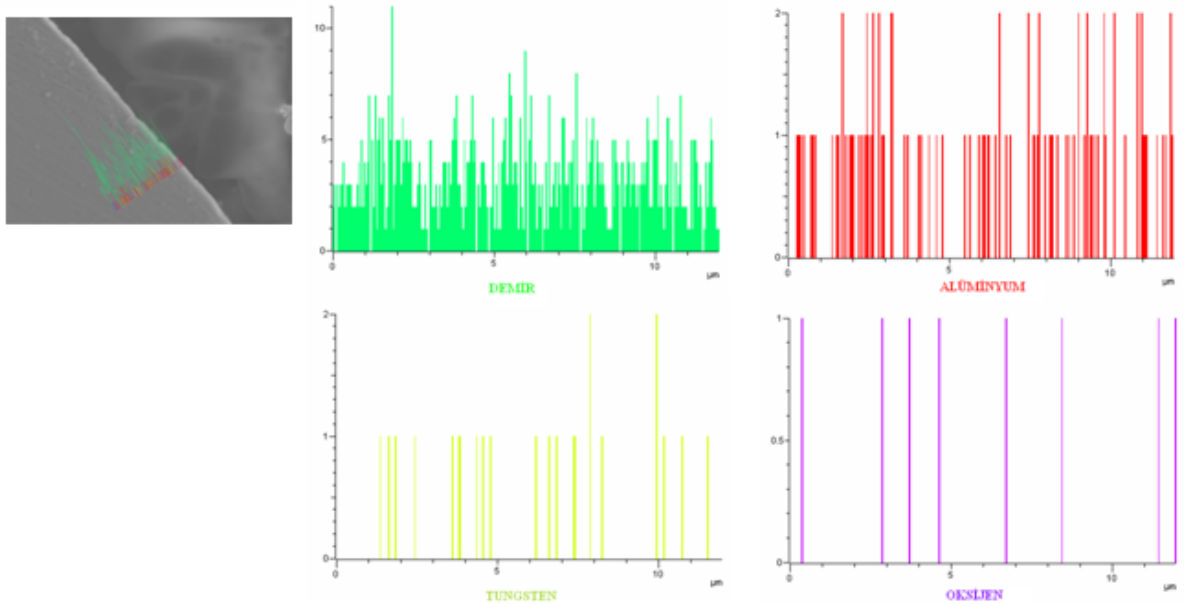
Şekil 7.12. 1000°C'de oksitlenen Fe-28Al-0,5W alaşımının XRD sonucu.

Elde edilen XRD sonuçlarında Al_2O_3 ve WO_3 fazları bulunmuştur.

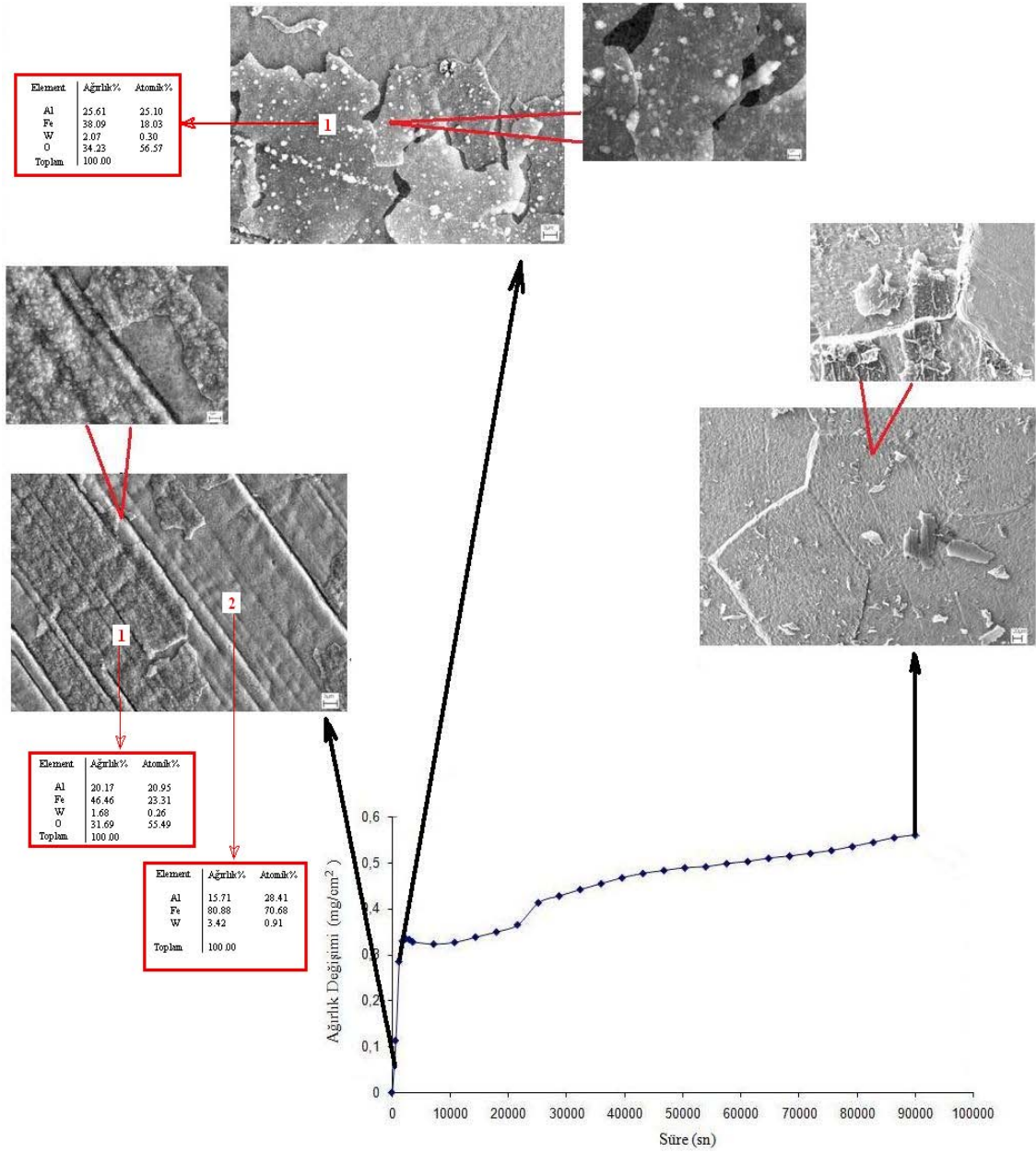
1000 °C’de oksitlenmiş 1,5W içeren Fe-28Al alaşımının kesitinden alınan SEM görüntülerinde, tabaka döküldüğünden dolayı tabaka görüntüsü elde edilememiş (Şekil 7.13) ve SEM/EDS analizinde tabaka bileşimi analiz edilememiştir (Şekil 7.14).



Şekil 7.13. 1000°C’de oksitlenen Fe-28Al-1,5W alaşımının kesitinden alınan SEM görüntüleri.



Şekil 7.14. 1000 °C’de oksitlenen Fe-28Al-1,5W alaşımının kesitinden alınan çizgisel EDS analiz sonucu.

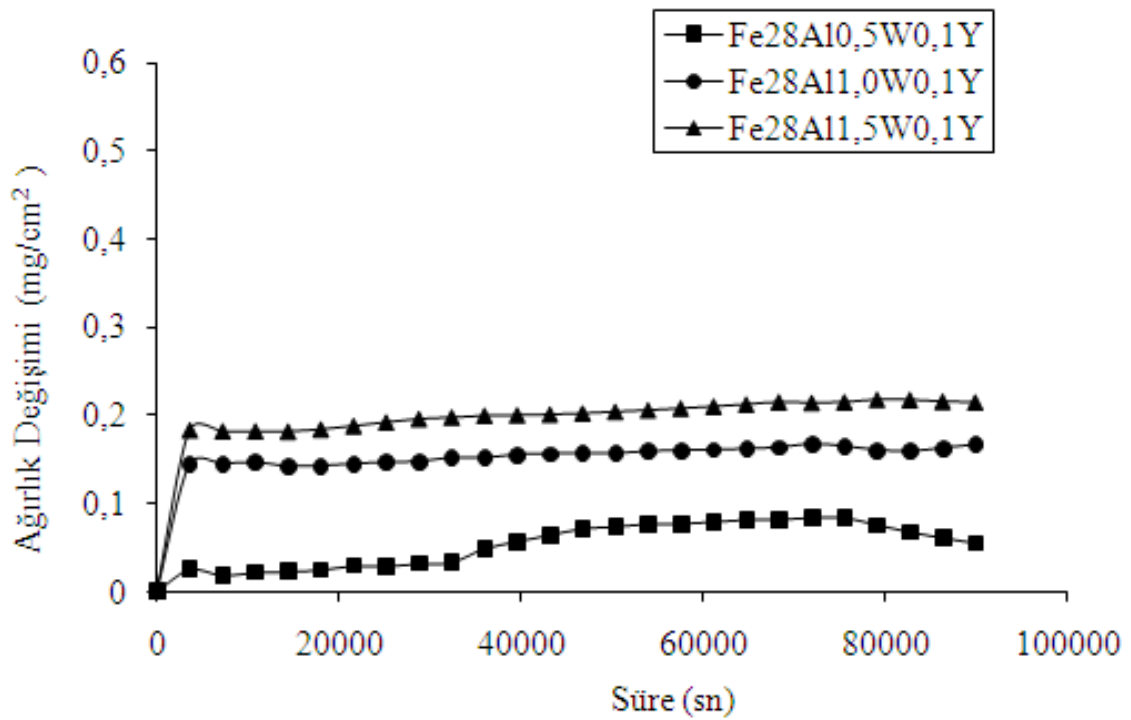


Şekil 7.15. Fe-28Al-1,0W alaşımına uygulanan 30 dk, 2 saat ve 24 saatlik oksitleme deneylerinin sonuçları.

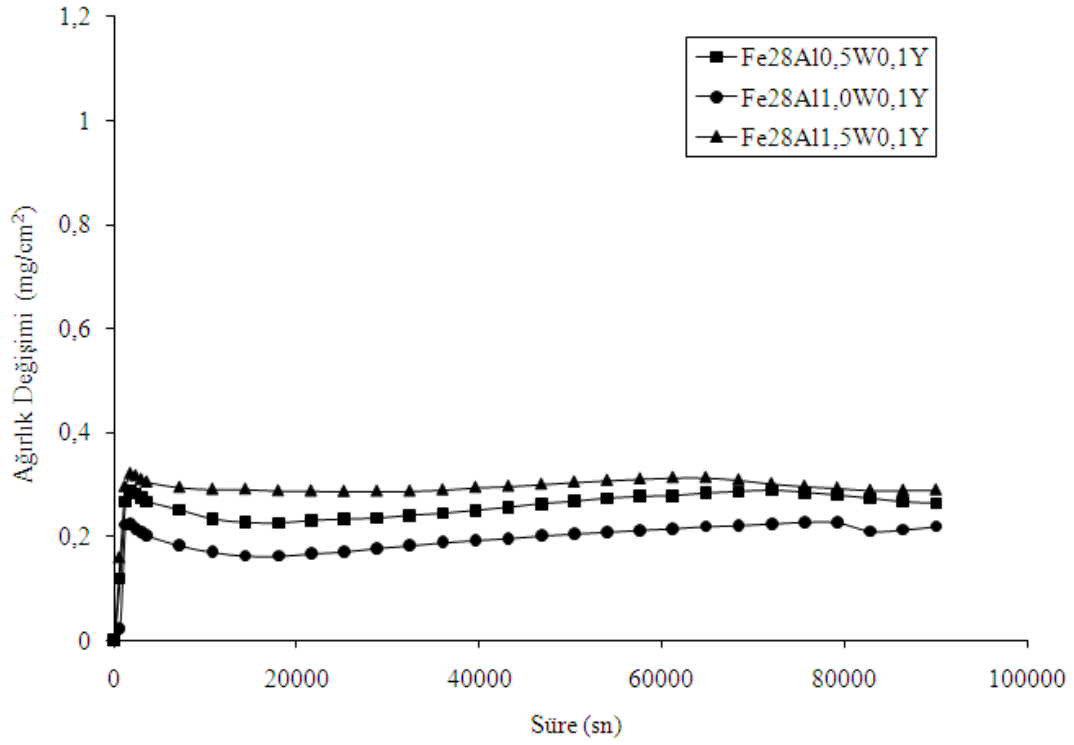
Oksitlemenin başlangıç basamağındaki gelişmelerin tespiti için 30 dk ve 2 saatlik kısa süreli oksitleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. 30 dk'lık işlem sonucunda Şekil 7.15'te görüldüğü gibi numune yüzeyinde zımparalama izleri görüntülenmiştir. 2 saatlik oksitleme işleminden sonra ise numunenin tamamen oksit tabakası ile kaplandığı ve bu tabakanın döküldüğü saptanmıştır. SEM/EDS analizleri sonuçlarına göre oksit tabakasının başlangıçtan itibaren varlığı tespit edilmiş ancak yapılan XRD analizinde numune tabakası ile ilgili bilgi edinilememiştir.

7.2.2. Fe-28Al-(0,5-1,5)W-0,1Y Alaşımları

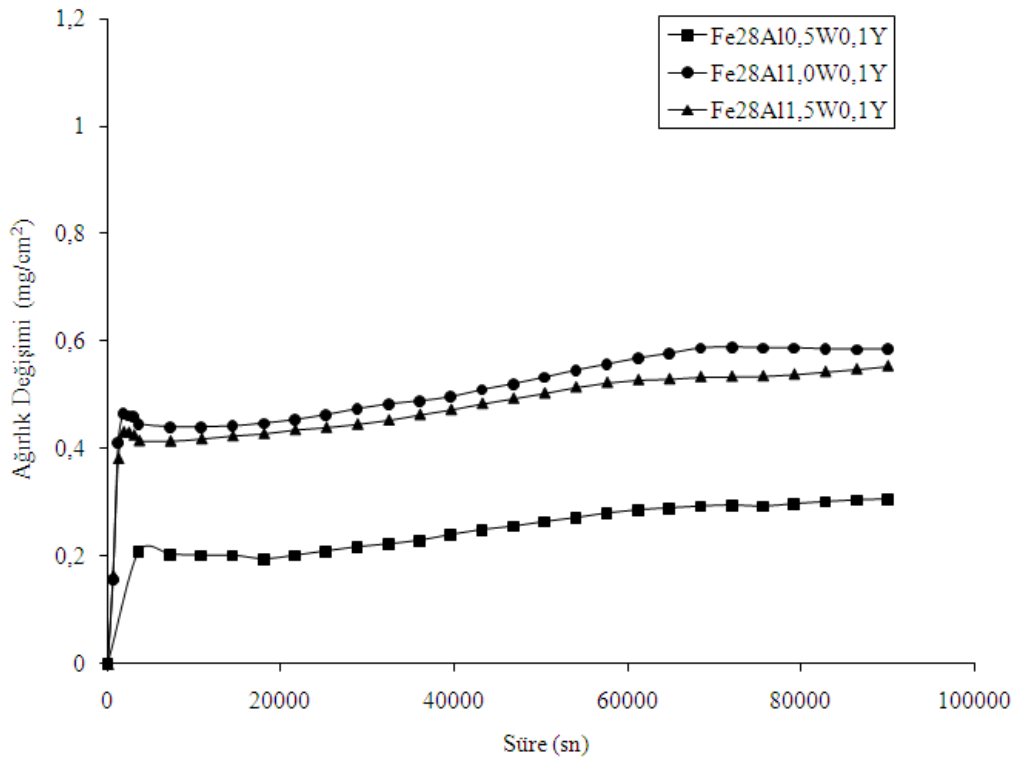
Literatürde oksitlenme direncini arttırdığı belirlenmiş olan nadir toprak elementlerinden (Kofstad, 1989; Stringer, 1989) itriyum ilaveli alaşımların oksitlenmesinde de doğrusal oksitlenme bölgesi ve onu takip eden parabolik oksitlenme bölgesine rastlanmıştır (Şekil 7.16, Şekil 7.17, Şekil 7.18).



Şekil 7.16. Fe-Al-W-Y alaşımlarının 500°C'deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.



Şekil 7.17. Fe-Al-W-Y alaşımlarının 900°C'deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.

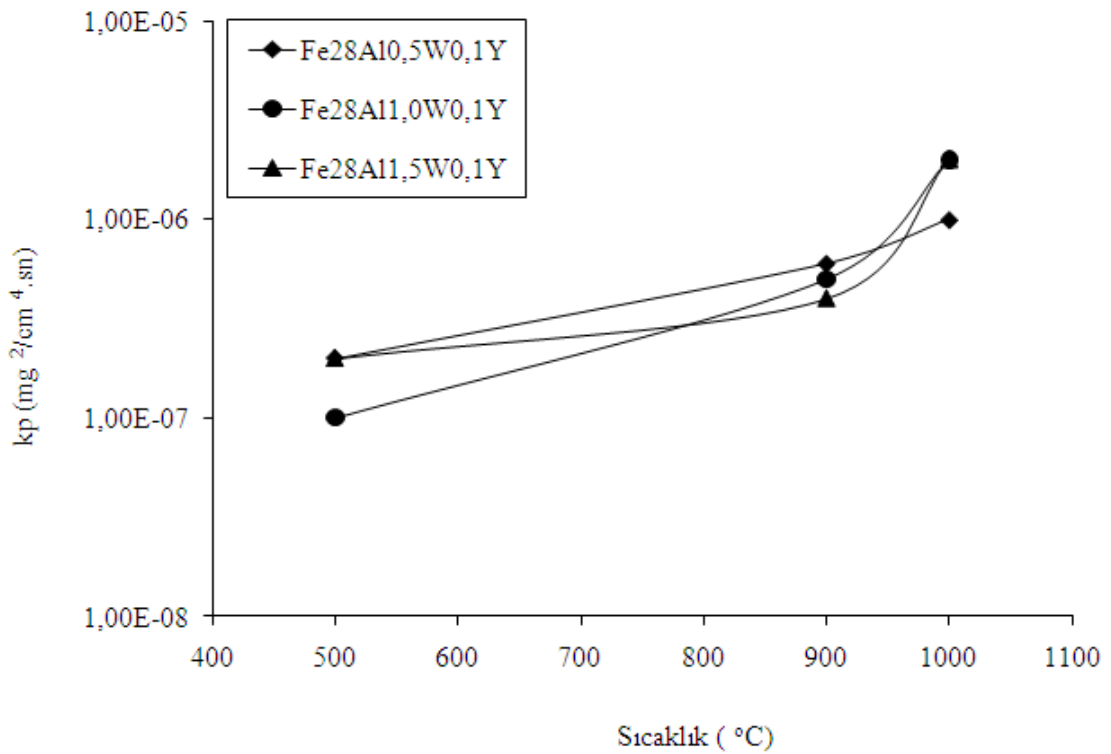


Şekil 7.18. Fe-Al-W-Y alaşımlarının 1000 °C'deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.

Çizelge 7.6'da Fe-Al-W-Y alaşımlarının k_{p1} (doğrusal oksitlenme hız sabiti) ve k_p (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerleri verilmiştir. Doğrusal oksitlenme bölgesinde Y elementinin ilavesi ile reaksiyon hızında çok fazla bir değişim olmamıştır. Sıcaklık arttıkça oksitlenme hızı artmış olmakla birlikte itriyum elementinin ilavesi ile oksitlenme hızı ikili ve üçlü alaşımlara göre azalmıştır (Şekil 7.19).

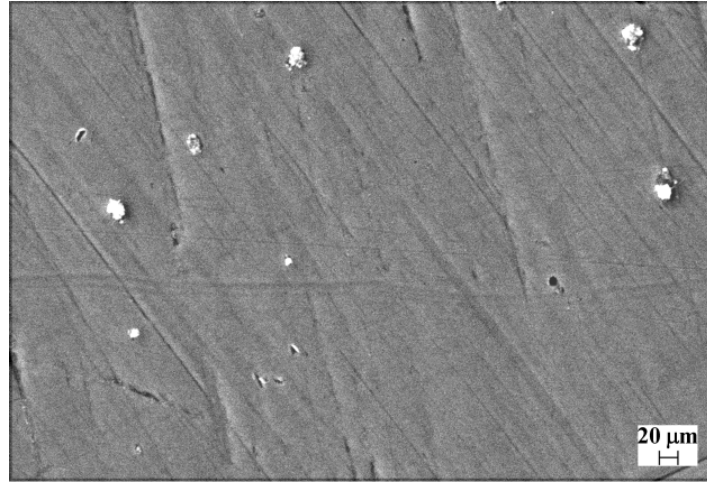
Çizelge 7.6. Fe-Al-W-Y alaşımlarının k_{p1} (doğrusal oksitlenme hız sabiti) ve k_p (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerleri.

Alaşım	500 °C		900 °C		1000 °C	
	k_{p1}	k_p	k_{p1}	k_p	k_{p1}	k_p
Fe28Al10,5W0,1Y	8,00E-06	2,00E-07	9,00E-05	6,00E-07	1,00E-04	1,00E-06
Fe28Al11,0W0,1Y	1,00E-05	1,00E-07	8,00E-05	5,00E-07	2,00E-04	3,00E-06
Fe28Al11,5W0,1Y	1,00E-05	2,00E-07	1,00E-04	4,00E-07	2,00E-04	2,00E-06



Şekil 7.19. Fe-Al-W-Y alaşımlarının k_p değerleri.

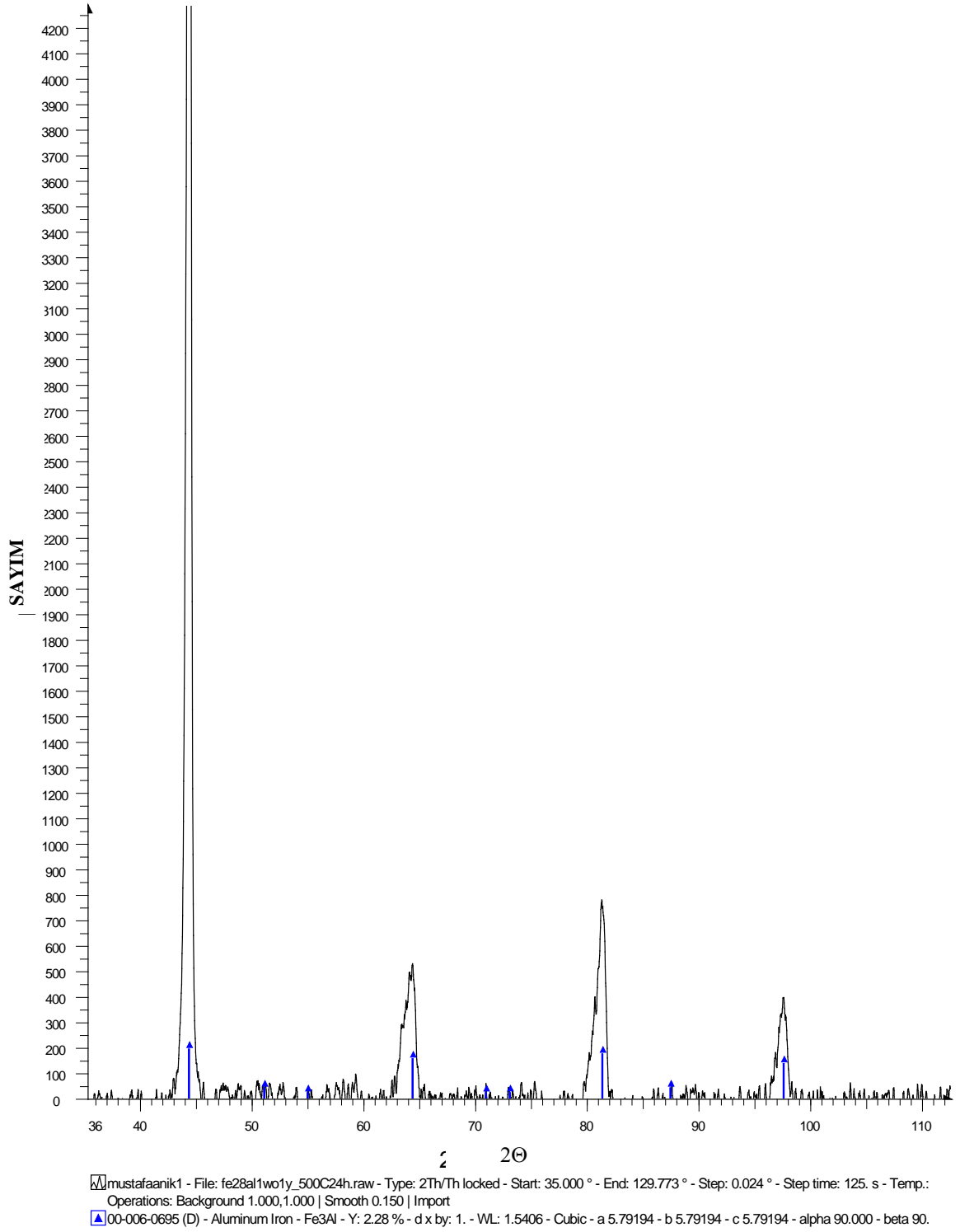
500 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen oksitleme işlemlerinde çok ince bir oksit tabakası elde edilmiştir (Şekil 7.20). Bu alaşımdan alınan SEM/EDS analizinde açık renkli kabarcıkların itriyum içeren oksit olduğu saptanmıştır (Çizelge 7.7). Ancak XRD analizinde Fe-28Al-1,0W-0,1Y alaşımı için tabaka fazları belirlenememiştir (Şekil 7.21).



Şekil 7.20. 500 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüsü.

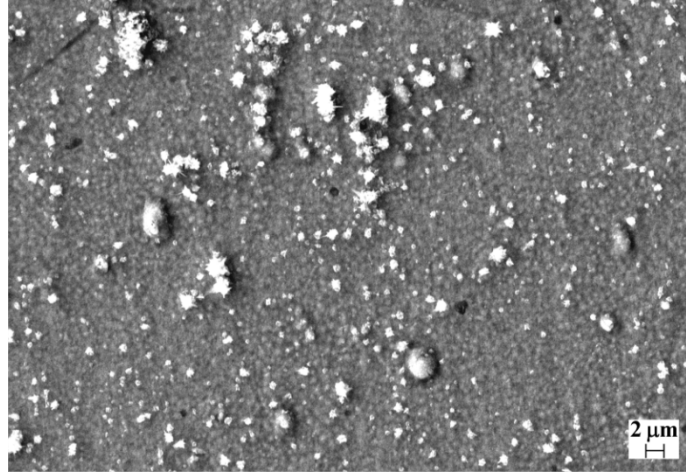
Çizelge 7.7. 500 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımında kabarcıklardan alınan SEM/EDS sonuçları.

Element	Ağırlık%	Atomik%
O	28,13	55,42
Al	10,40	12,15
Fe	52,00	29,35
Y	7,96	2,82
W	1,52	0,26



Şekil 7.21. 500 °C’de oksitlenen Fe-28Al-1,0W-0,1Y alaşımının XRD sonucu.

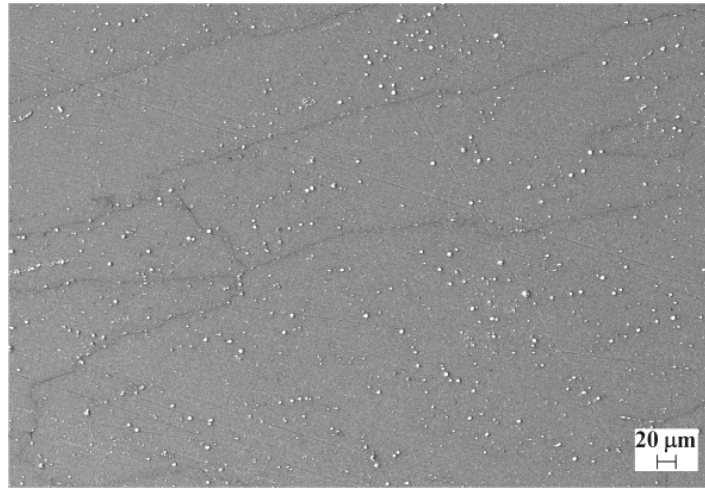
900 °C (Şekil 7.22-7.23) ve 1000 °C'de (Şekil 7.25-7.26) oksitlenen W ve Y'lu alaşımlarda herhangi bir tabaka dökülmesine rastlanmamıştır. SEM görüntülerinde açık renkli olarak görülen kabarcıkların SEM/EDS analizinde itriyum içeren oksitler olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 7.8-7.9).



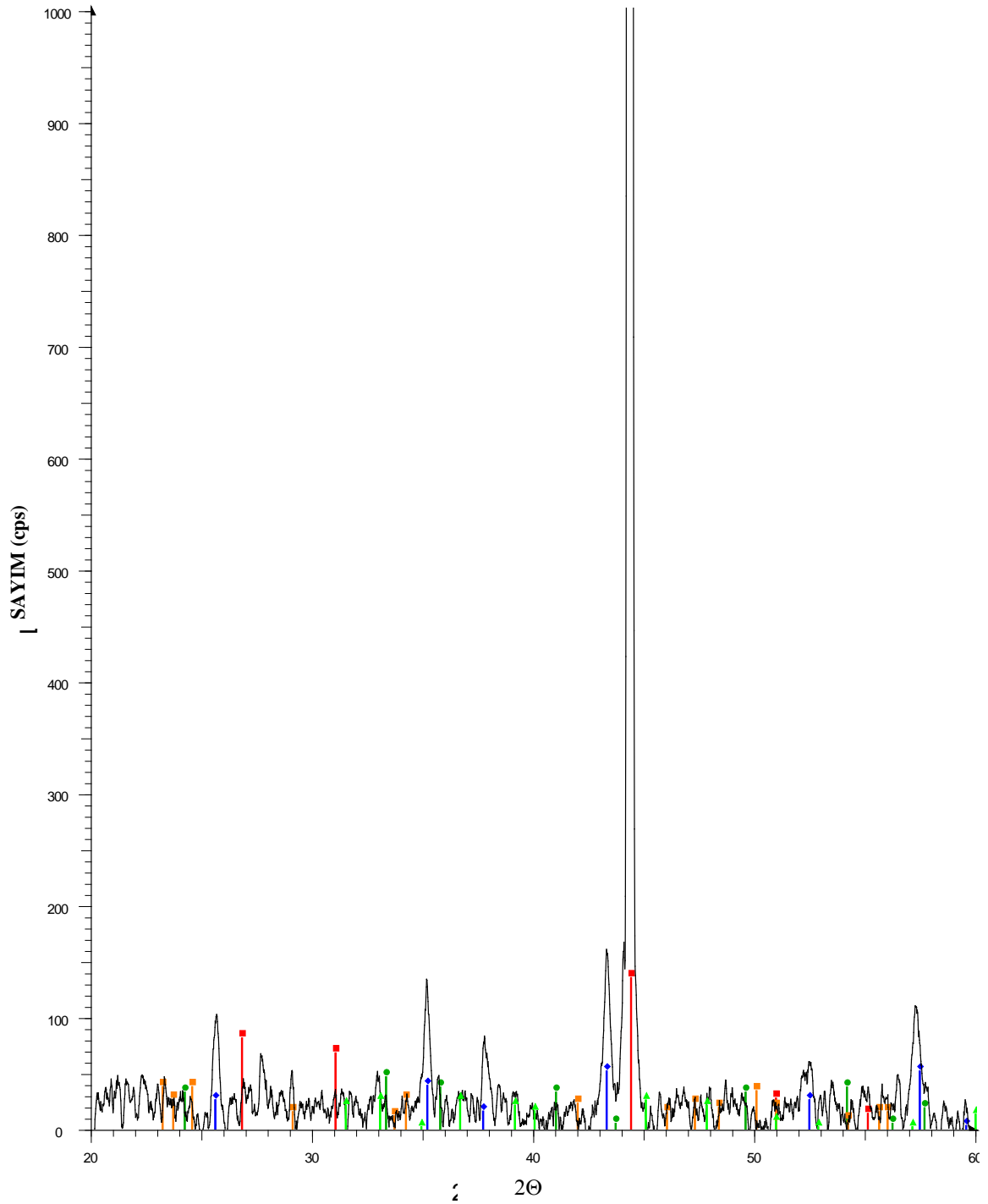
Şekil 7.22. 900 °C'de oksitlenmiş Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüleri.

Çizelge 7.8. 900 °C'de oksitlenmiş Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımının EDS sonuçları.

Element	Ağırlık%	Atomik%
O	20,66	40,77
Al	24,00	28,09
Fe	54,88	31,03
Y	0,15	0,05
W	0,32	0,05



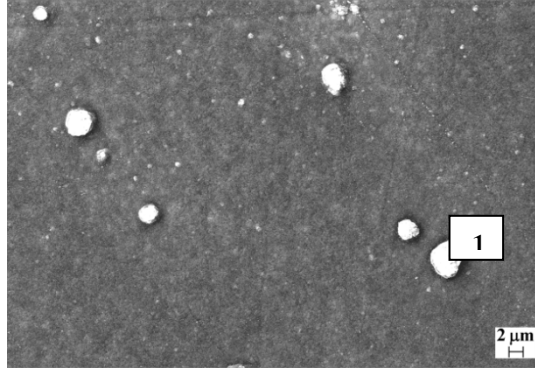
Şekil 7.23. 900 °C'de oksitlenmiş Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüleri.



mustafaanik1 - File: fe28al1w01y900C-48hok.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 60.038 ° - Step: 0.016 ° - Step time: 125. s - Temp.
 Operations: Smooth 0.150 | Background 1.000,1.000 | Import
 ■ 00-006-0695 (D) - Aluminum Iron - Fe₃Al - Y: 1.84 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 5.76555 - b 5.76555 - c 5.76555 - alpha 90.000 - beta 90.
 ◆ 00-001-1243 (D) - Aluminum Oxide - Al₂O₃ - Y: 0.70 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.76949 - b 4.76949 - c 12.97000 - alpha 90.
 ● 00-006-0502 (D) - Hematite - Fe₂O₃ - Y: 0.63 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
 ▲ 00-001-1304 (D) - Aluminum Oxide - Al₂O₃ - Y: 0.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
 ■ 00-002-0308 (D) - Tungstite - WO₃ - Y: 0.51 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -

Şekil 7.24. 900 °C'de 48 saat oksitlenen Fe-28Al-1,0W-0,1Y alaşımının XRD sonucu.

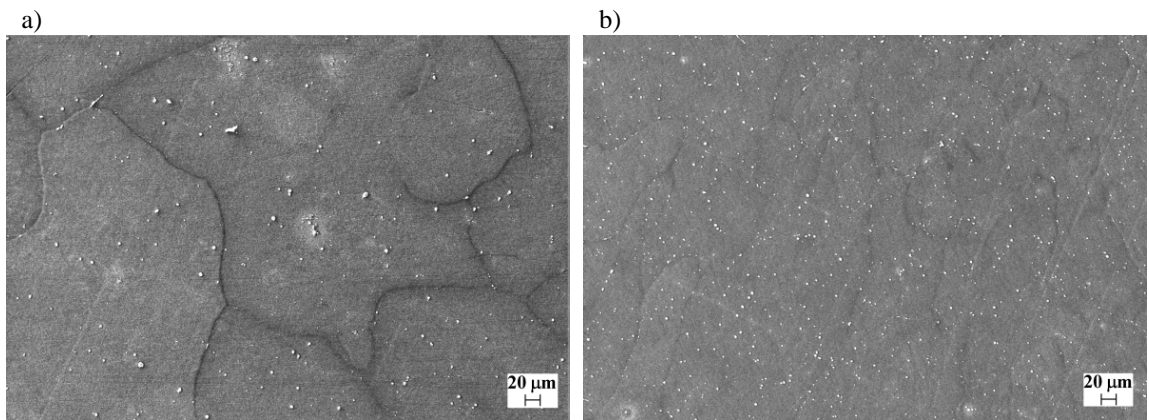
Fe-28Al-1,0W-0,1Y alaşımının XRD analizi sonucunda α -alümina, θ -alümina, Fe_2O_3 , WO_3 fazları bulunmuştur (şekil 7.24).



şekil 7.25. 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüsü.

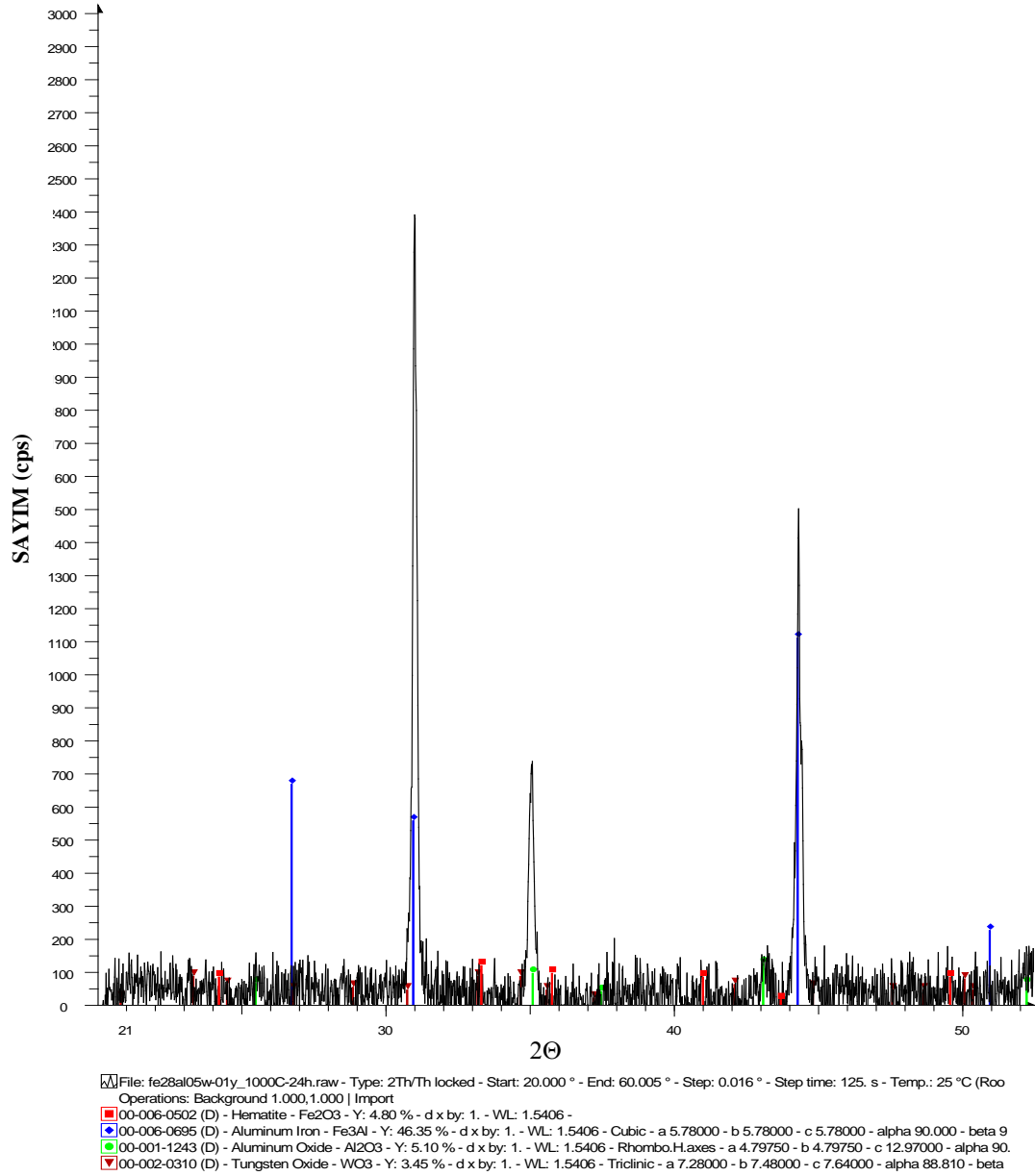
Çizelge 7.9. 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımında 1 bölgesinden alınan SEM/EDS Sonuçları.

Element	Ağırlık%	Atomik%
O	34,74	53,33
Al	40,44	36,81
Fe	19,27	8,48
Y	4,49	1,24
W	1,06	0,14



şekil 7.26. 1000 °C’de oksitlenmiş a)Fe-28Al-1,0W-0,1Y b) Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımlarının SEM görüntüleri.

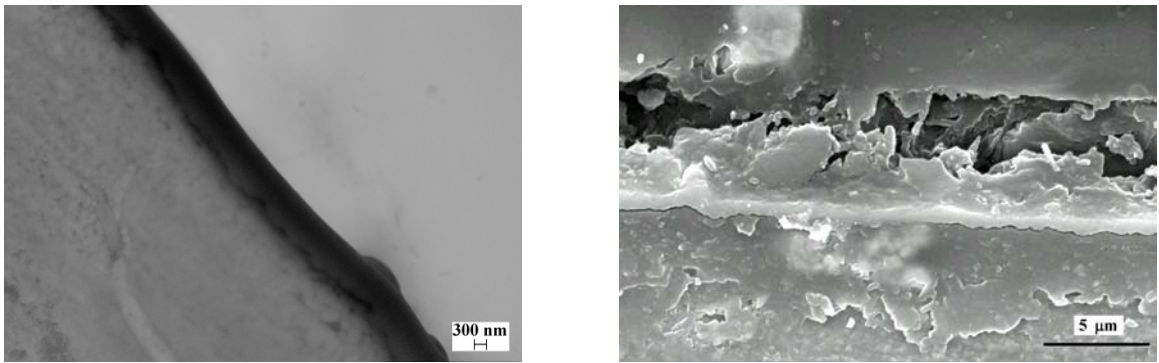
Alaşımlarda tüm sıcaklıklarda tabaka direnci sağlanmış ve yüksek sıcaklıklarda korozyon hızı düşmüştür.



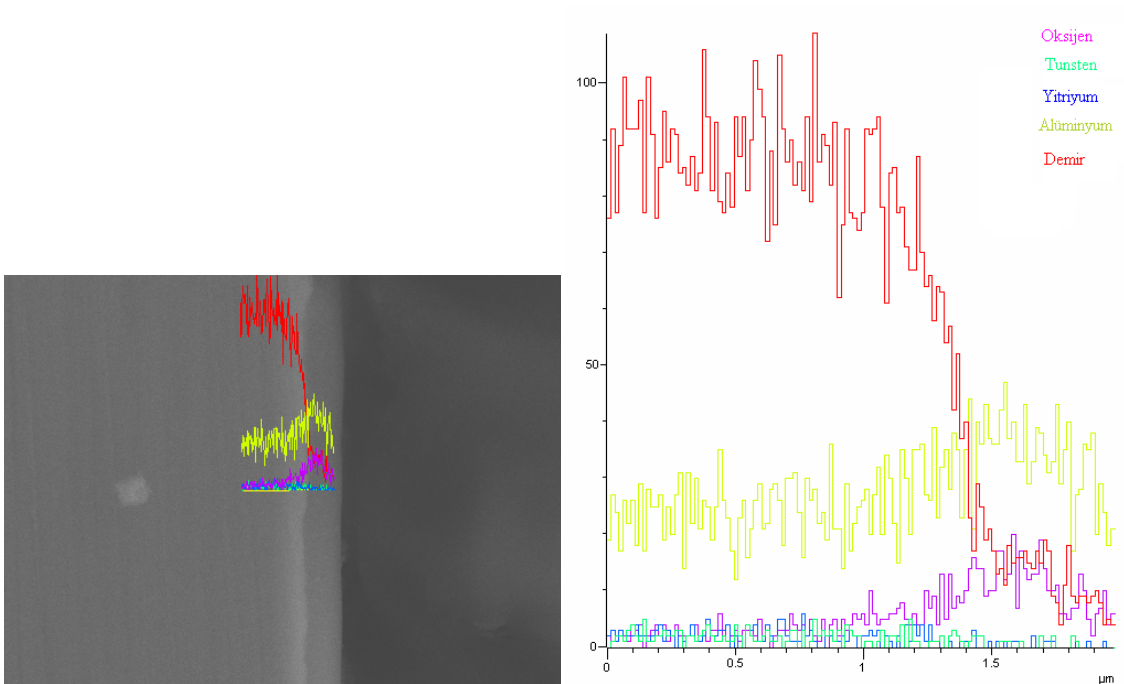
Şekil 7.27. 1000 °C'de oksitlenen Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımlarının XRD sonucu.

1000 °C’de oksitlenen Fe-28Al-0,5W-0,1Y alaşımının XRD sonucunda - alümina ve Fe₂O₃ fazları (Şekil 7.27).

1000 °C’de oksitlenmiş olan itriyum elementi ilaveli 1,5W’li Fe-28Al alaşımının kesitinden alınan, SEM görüntülerindeki (Şekil 7.28) tabakanın varlığı SEM/EDS analizi ile de desteklenmiştir (Şekil 7.29). Tabakanın kalınlığı yaklaşık 1 µm civarında ölçülmüştür.



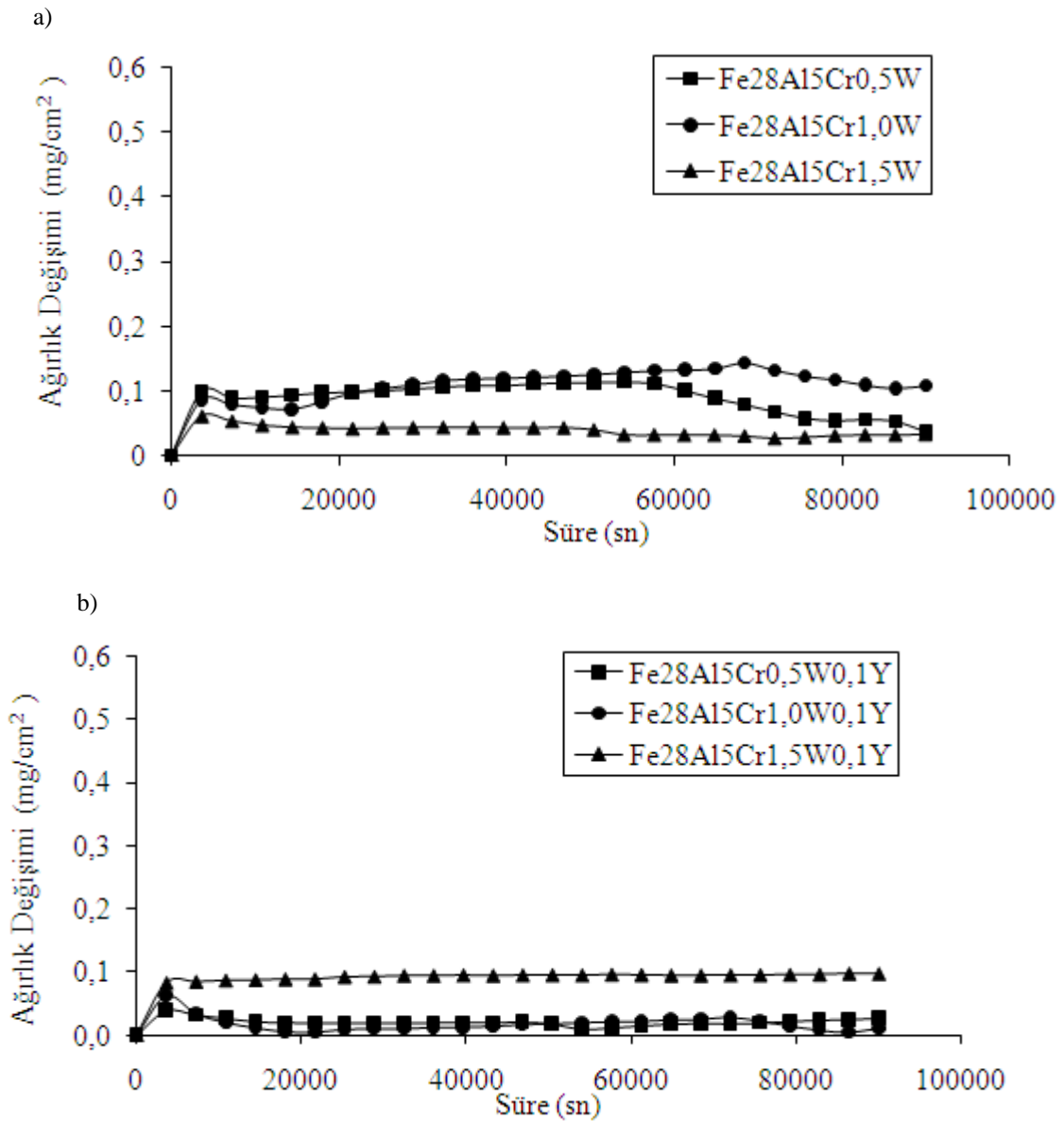
Şekil 7.28. 1000 °C’de oksitlenen Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımının kesitinden alınan SEM görüntüleri.



Şekil 7.29. 1000 °C’de oksitlenen Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımının kesitinden alınan çizgisel SEM/EDS analiz sonucu.

7.2.3. Fe-28Al-5Cr -(0,5-1,5)W ve Fe-28Al-5Cr -(0,5-1,5)W-0,1Y Alaşımları

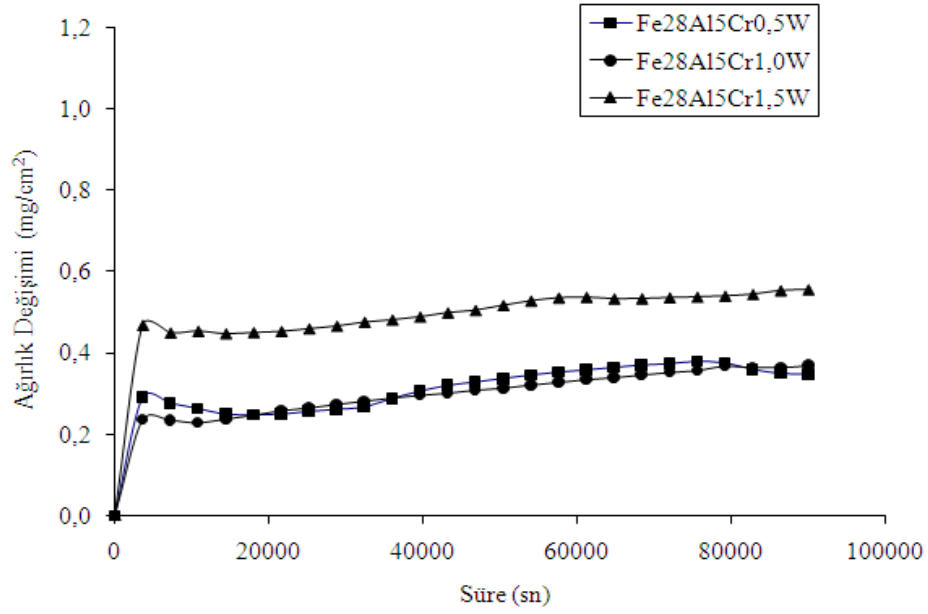
Fe₃Al alaşımlarında %5 Cr ilavesi ile oda sıcaklığında en iyi suneklik elde edilmektedir (McKamey et al., 1988). Fe-28Al-5Cr-0,5W, Fe-28Al-5Cr-1,0W, Fe-28Al-5Cr-1,5W ve Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y, Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y, Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımları için elde edilen ağrlık değişimi süre grafiklerinde diğer alaşımlarda olduğu gibi doğrusal oksitlenme bölgesi ve parabolik oksitlenme bölgesi saptanmıştır (şekil 7.30, şekil 7.31, şekil 7.32).



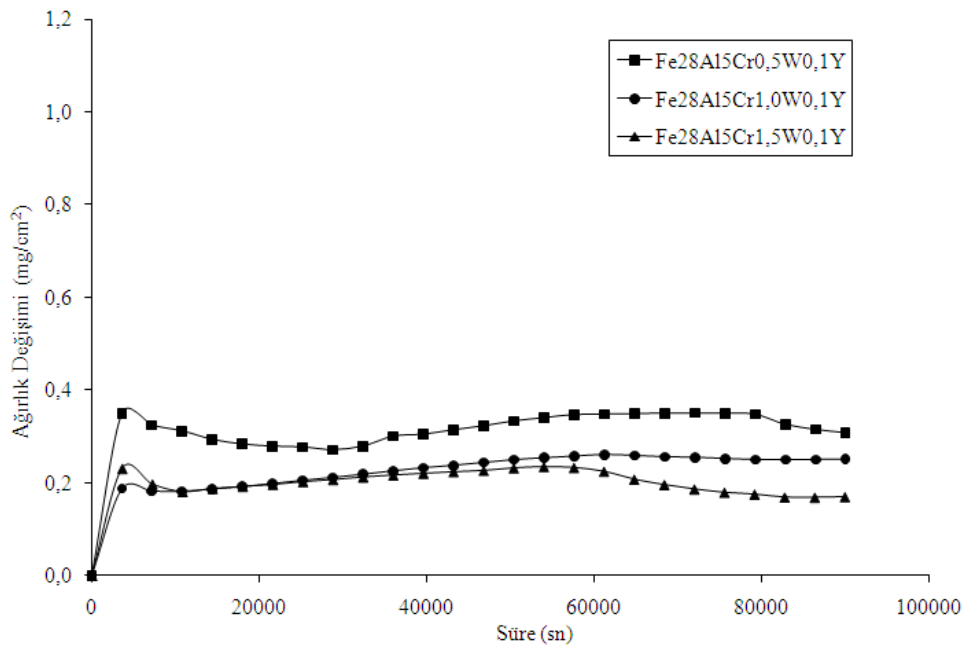
şekil 7.30. a)Fe-Al-W-Cr ve b)Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının 500 °C'deki ağrlık değişimi- süre grafikleri.

500 °C'deki ağırlık değişimleri (Şekil 7.30) çok az olmakla birlikte, artan sıcaklıkla birlikte ağırlık artışı artmıştır (Şekil 7.31, 7.32). 1000 °C'de itriyum elementinin ilavesinin olumlu etkisi daha çok olmuştur (Şekil 7.32).

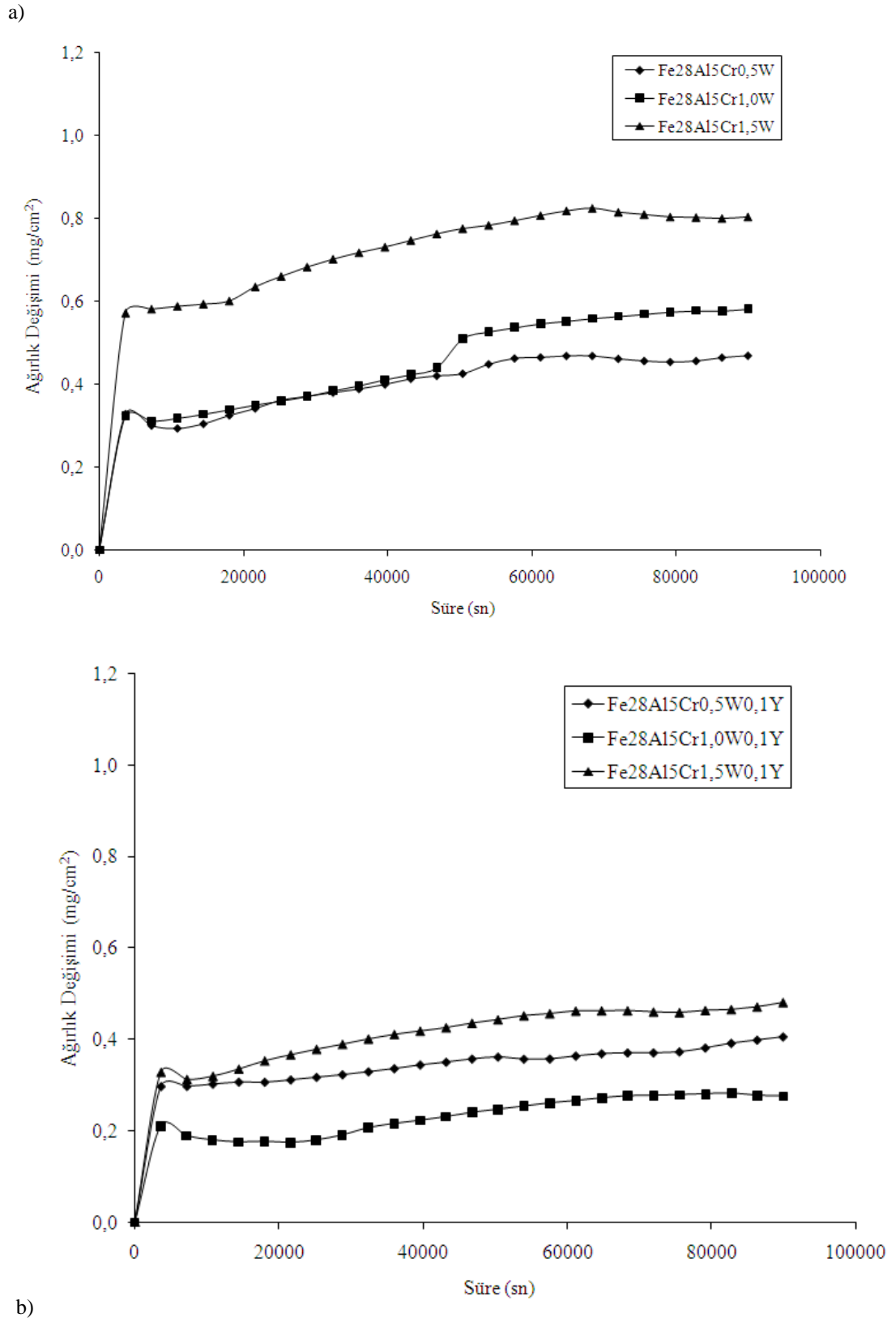
a)



b)



Şekil 7.31. a)Fe-Al-W-Cr ve b)Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının 900 °C'deki ağırlık değişimi-süre grafikleri.

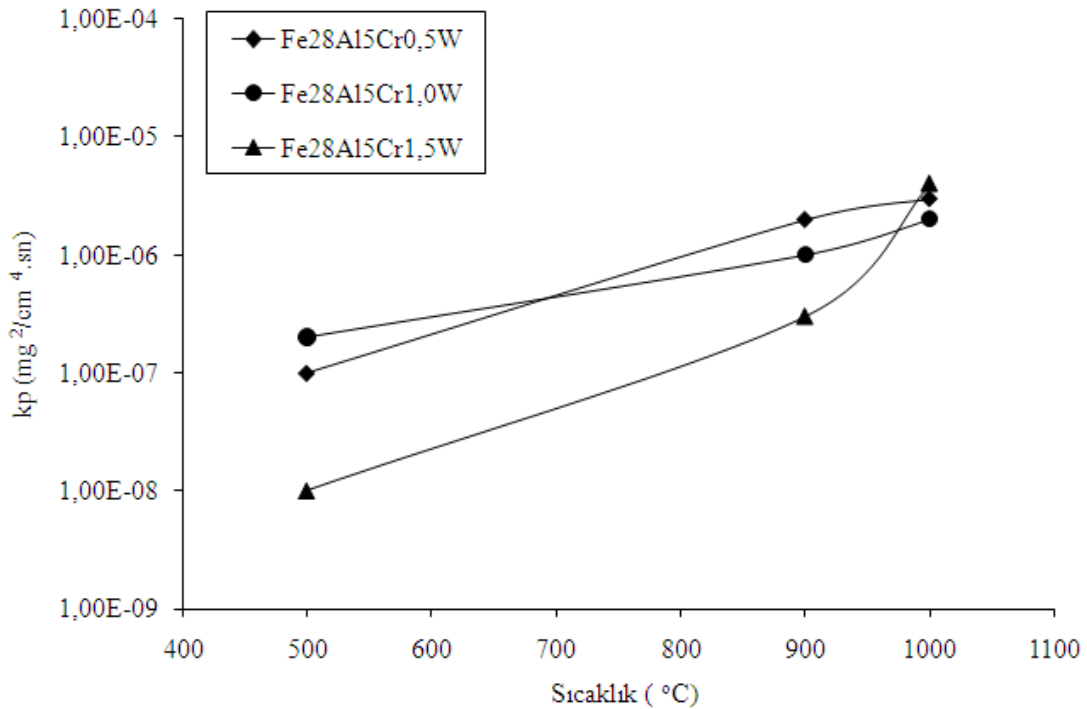


Şekil 7.32. Fe-Al-W-Cr ve Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının 1000 °C'deki ağırlık değişimi-süre grafikleri.

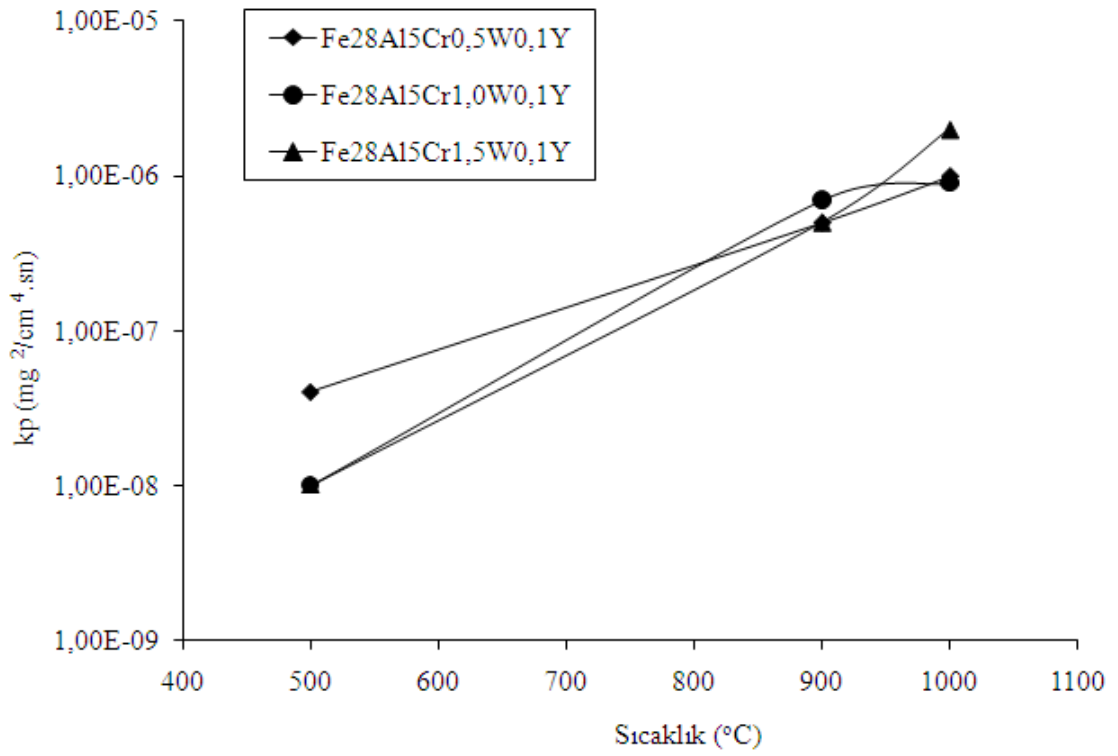
Çizelge 7.10. Fe-Al-W-Cr ve Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının k_{p1} (doğrusal oksitlenme hız sabiti) ve k_p (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerleri.

	500 °C		900 °C		1000 °C	
	k_{p1}	k_p	k_{p1}	k_p	k_{p1}	k_p
Fe28Al5Cr0,5W	8,00E-06	1,00E-07	2,00E-05	2,00E-06	3,00E-05	3,00E-06
Fe28Al5Cr1,0W	5,00E-06	3,00E-07	1,00E-05	1,00E-06	4,00E-05	2,00E-06
Fe28Al5Cr1,5W	5,00E-06	1,00E-08	2,00E-05	3,00E-07	2,00E-05	6,00E-06
Fe28Al5Cr0,5W0,1Y	7,00E-06	2,00E-08	2,00E-05	1,00E-06	3,00E-05	1,00E-06
Fe28Al5Cr1,0W0,1Y	3,00E-06	1,00E-08	3,00E-05	7,00E-07	3,00E-05	9,00E-07
Fe28Al5Cr1,5W0,1Y	7,00E-07	1,00E-08	2,00E-05	5,00E-07	3,00E-05	2,00E-06

Çizelge 7.10’da verilen doğrusal oksitlenme hızları Cr içermeyen alaşımlarla karşılaştırıldığında daha düşük hızlar elde edildiği görülmüştür. Çizelge 7.10’da hesaplanmış olarak verilen parabolik oksitlenme hızları kullanılarak, bu değerlerin sıcaklıkla değişim grafikleri çizilmiştir (Şekil 7.33, Şekil 7.34). Saf O₂ ortamında oksitlenen Fe-Al-W-Cr alaşımlarında itriyum elementinin ilavesi ile oldukça düşük oksitlenme hızları elde edilmiştir. Oksitlenmenin hızlı olduğu geçiş basamağında, Cr ilavesi ile ikili ve üçlü alaşımlara göre oksitlenme miktarı düşmüştür.

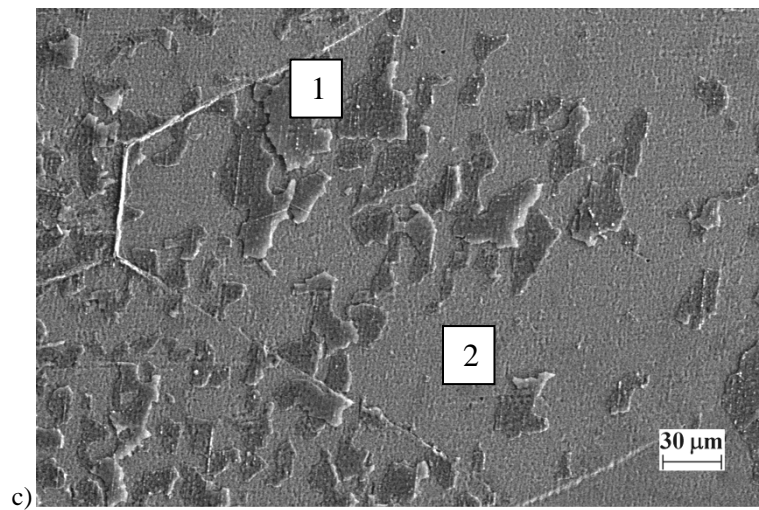


Şekil 7.33. Fe-Al-W-Cr alaşımlarının k_p (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.



Şekil 7.34. Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının k_p (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.

900 °C'de gerçekleştirilen oksitleme işlemlerinde alaşımların yüzeyinde tabaka dökülmesi görüntülenmiştir (Şekil 7.36).



Şekil 7.35. 900 °C'de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımının SEM görüntüsü ve EDS noktaları.

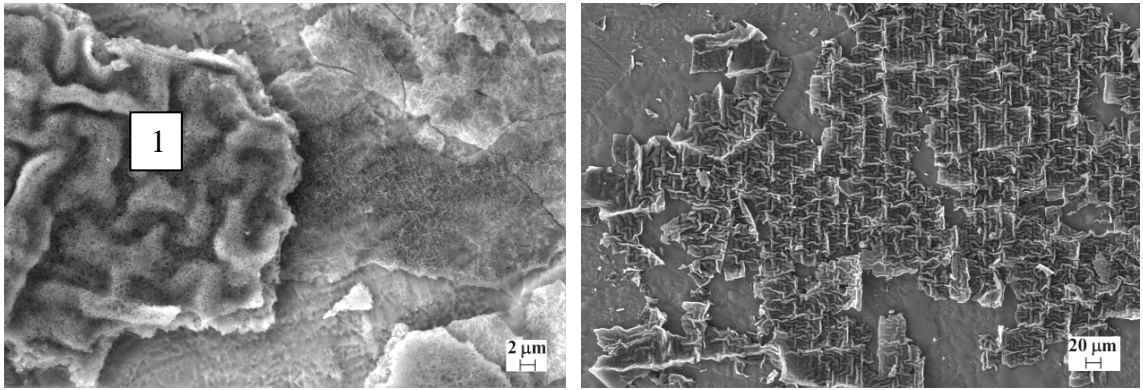
900 °C’de oksitlenen Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımının yzeyinde, oksit tabakası oluşmuş (Çizelge 7.11), ancak yine soğuma esnasında bu tabaka dökülmüştür (şekil 7.35).

Çizelge 7.11. a) 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımında 1 bölgesinden alınan SEM/EDS sonucu.

Element	Ağırlık%	Atomik%
Al	20,98	21,52
Cr	3,24	1,72
Fe	40,65	20,15
W	2,65	0,40
O	32,49	56,21

b) 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımında 2 bölgesinden alınan SEM/EDS sonucu.

Element	Ağırlık%	Atomik%
Al	15,02	27,69
Cr	5,49	5,25
Fe	73,41	65,41
W	6,09	1,65



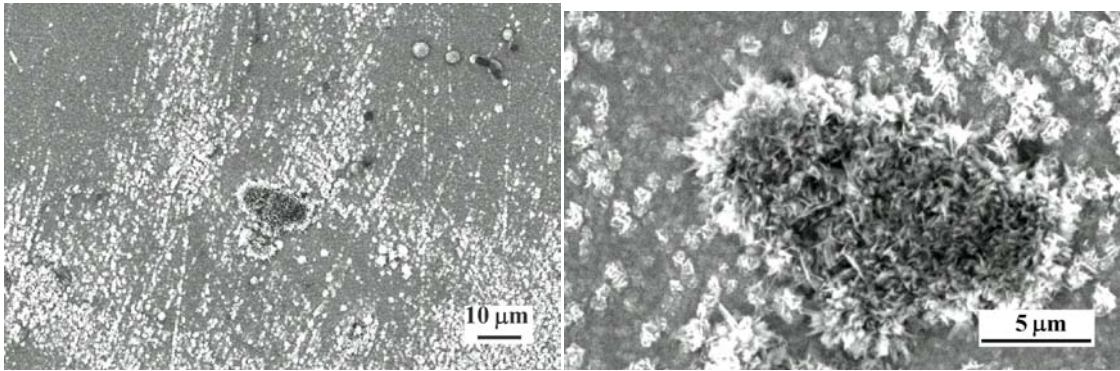
şekil 7.36. 1000 °C’de oksitlenmiş a) Fe-28Al-5Cr-1,0W, b) Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımlarının SEM görüntüleri.

1000 °C’de oksitlenmiş tüm alaşımlarda alaşımların dökülen tabakalarının kırıldığı gözlemlenmiştir (şekil 7.36). Yine dökülen bu tabakanın SEM/EDS sonuçlarına göre büyük oranda Al içeren oksit tabakası olduğu bulunmuştur (Çizelge 7.12).

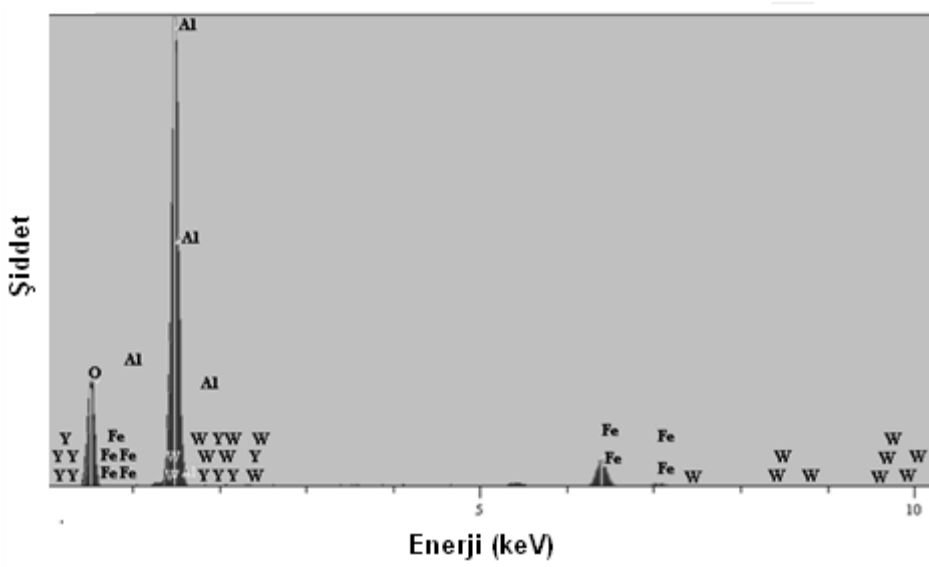
Çizelge 7.12. 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,0W alaşımında 1 bölgesinden alınan SEM/EDS sonucu.

Element	Ağırlık%	Atomik%
Al	51,26	39,26
Cr	0,29	0,12
Fe	2,11	0,78
W	0,00	0,00
O	46,33	59,84

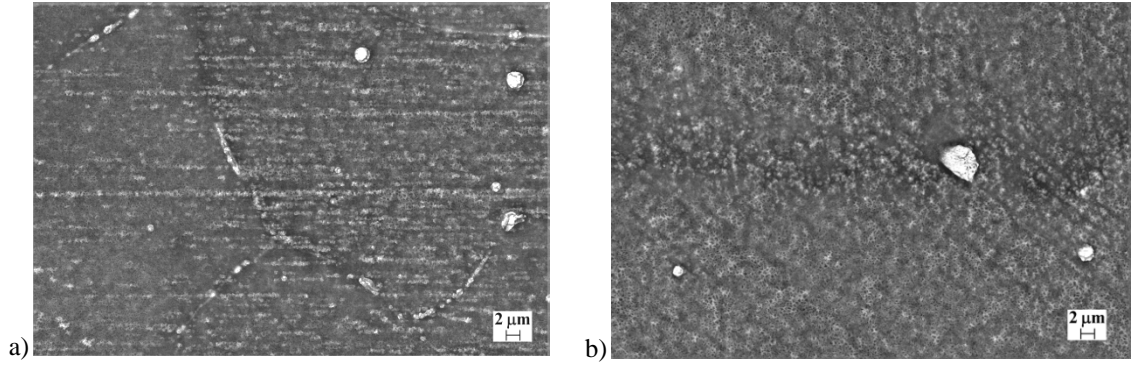
900°C sıcaklıkta oksitlenen Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarında da tabaka direnci sağlanmış ve tabaka dökülmesi görülmemiştir (Şekil 7.37). 900 °C’de oksitlenen Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y alaşımında görüntülenen (Şekil 7.37) iğnesel yapının SEM/EDS sonucuna göre büyük oranda Al içeren oksit tabakası olduğu bulunmuştur (Şekil 7.38).



Şekil 7.37. 900 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüleri.

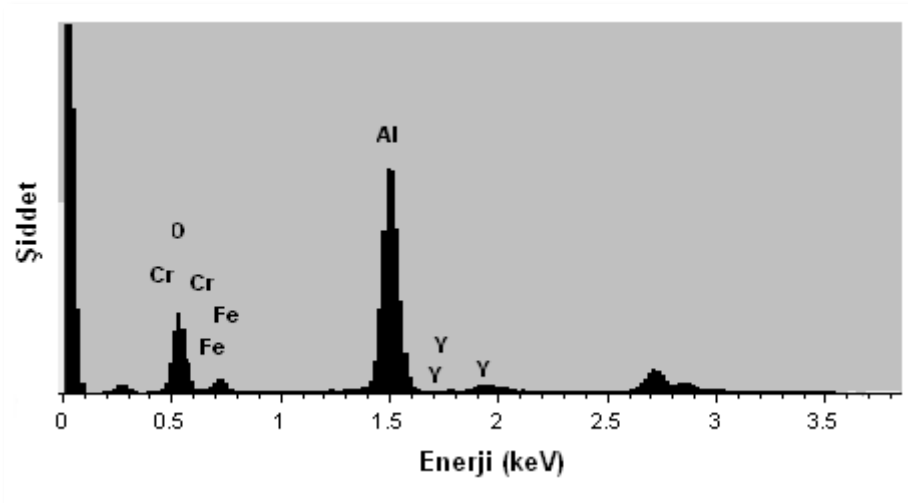


Şekil 7.38. 900 °C’de oksitlenen Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y alaşımı üzerinde 1 noktasından alınan SEM/EDS sonucu.



Şekil 7.39. 1000 °C’de oksitlenmiş a)Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y, b) Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y alaşımlarının SEM/EDS görüntüleri.

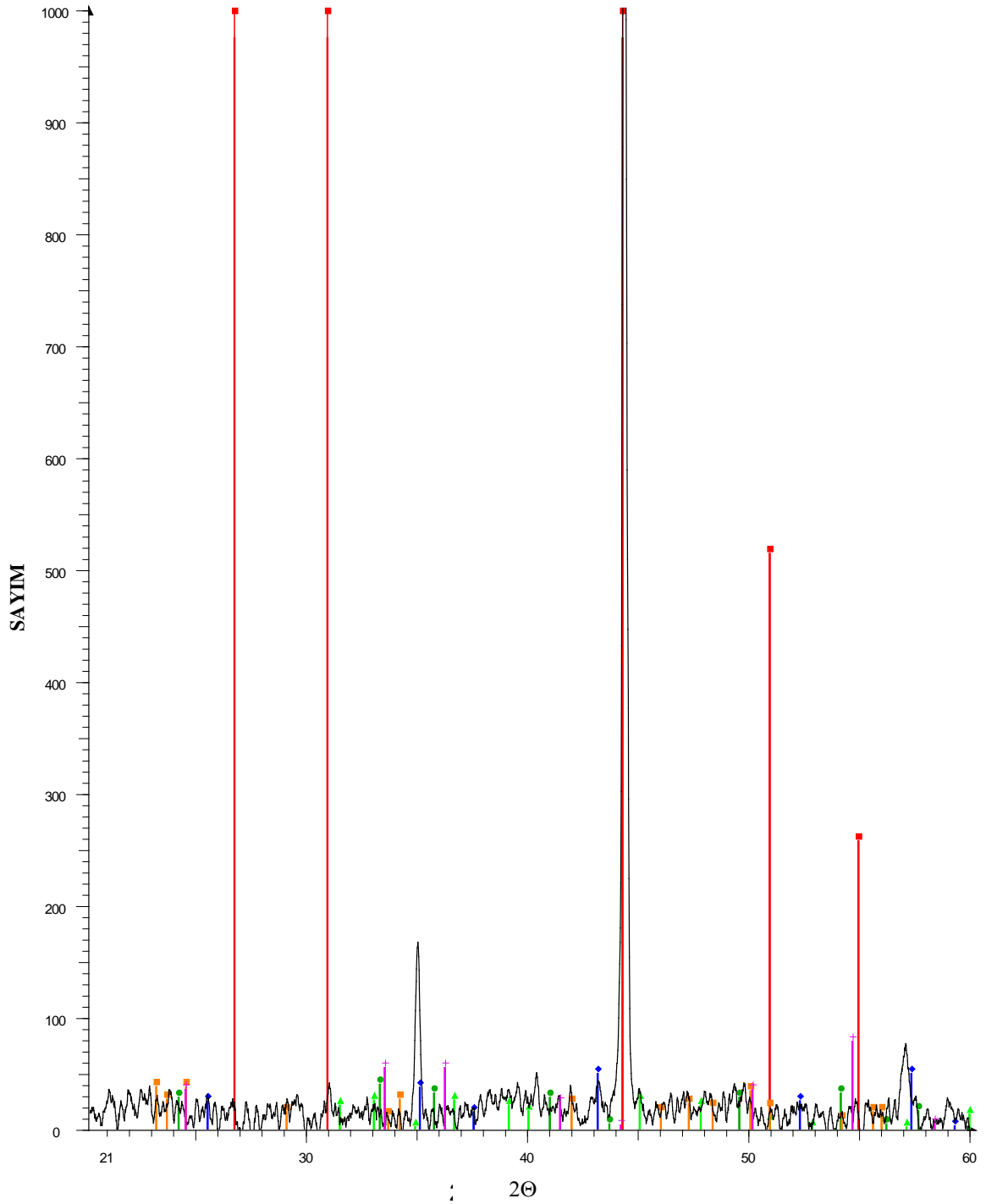
1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntülerinde görülen kabarcıkların (Şekil 7.39) yine itriyum içeriğine sahip oksitler oldukları SEM/EDS analizi sonucu belirlenmiştir (Şekil 7.40).



Şekil 7.40. 1000 °C’de oksitlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y alaşımının EDS sonuçları.

1000 °C’de oksitlenmiş Cr içeren Fe-Al-W alaşımlarında da tabaka buruşması ile birlikte görülen tabaka dökülmesi itriyum elementinin ilavesi ile giderilmiştir (Şekil 7.39).

1000 °C’de oksitlenen Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının XRD sonucunda α -alümina, θ -alümina ve Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 fazları saptanmıştır (Şekil 7.41).



mustafaanik1 - File: fe28al-5c15wr01y1000c-24hO2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 60.038 ° - Step: 0.016 ° - Step time: 125. s -
 Operations: Smooth 0.150 | Background 1.000,1.000 | Import
 ■ 00-006-0695 (D) - Aluminum Iron - Fe3Al - Y: 35.03 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 5.78000 - b 5.78000 - c 5.78000 - alpha 90.000 - beta 9
 ◆ 00-001-1243 (D) - Aluminum Oxide - Al2O3 - Y: 0.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.78760 - b 4.78760 - c 12.97000 - alpha 90.
 ● 00-006-0502 (D) - Hematite - Fe2O3 - Y: 0.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
 ▲ 00-001-1304 (D) - Aluminum Oxide - Al2O3 - Y: 0.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
 □ 00-001-1294 (D) - Chromium Oxide - Cr2O3 - Y: 1.06 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.95400 - b 4.95400 - c 13.66000 - alpha 90
 ■ 00-002-0308 (D) - Tungstite - WO3 - Y: 0.51 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -

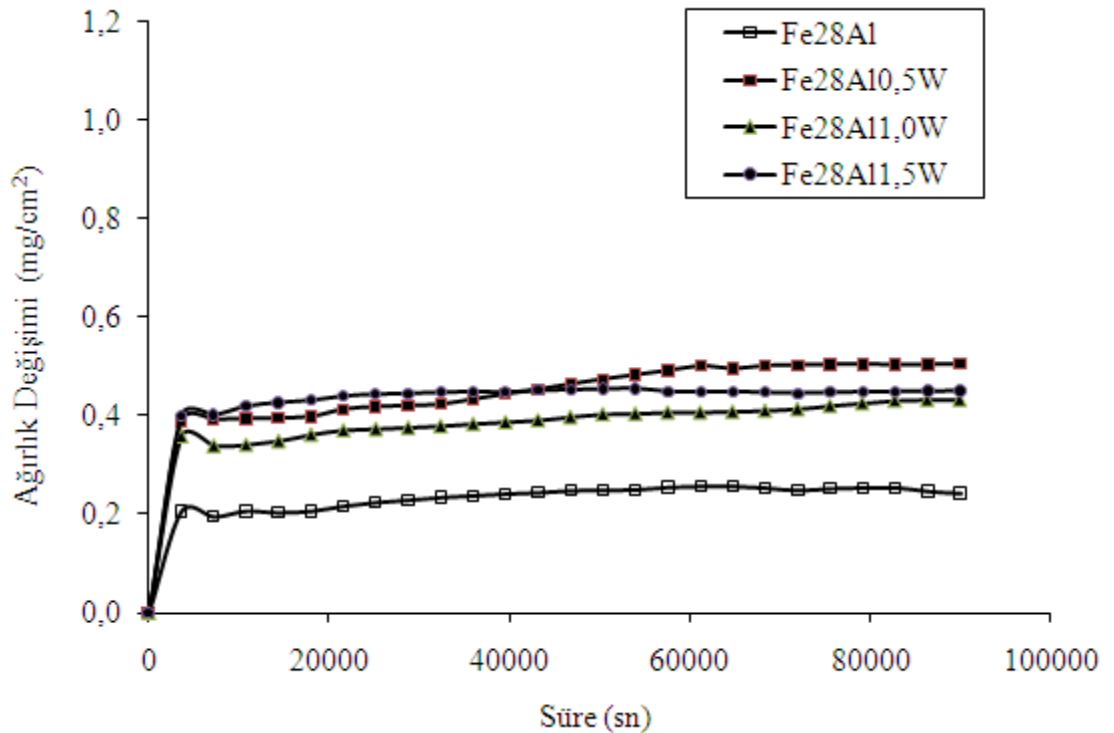
Şekil 7.41. 1000 °C’de oksitlenen Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının XRD sonucu.

7.3. Oksitleme/Sülfürleme Sonuçları

24 saat boyunca 100 ml/dk akış hızına sahip, hacimce %6 CO₂, %80,6 N₂, %13 O₂, 4000 ppm SO₂ gaz karışımına maruz bırakılmış alaşımlara, 900–1000 °C sıcaklıklarında oksitleme/sülfürleme işlemi uygulanmıştır. Deneylede kullanılan alaşımlarda doğrusal korozyon bölgesi ve parabolik bölgesi şeklinde literatürde de belirtilen iki korozyon bölgesine rastlanmıştır (Cantagna and Stolof, 1995; Kai et al., 2002). Buna göre parabolik korozyon gösteren bölgeler için k_p , parabolik hız sabitleri hesaplanarak karşılaştırma yapılmıştır.

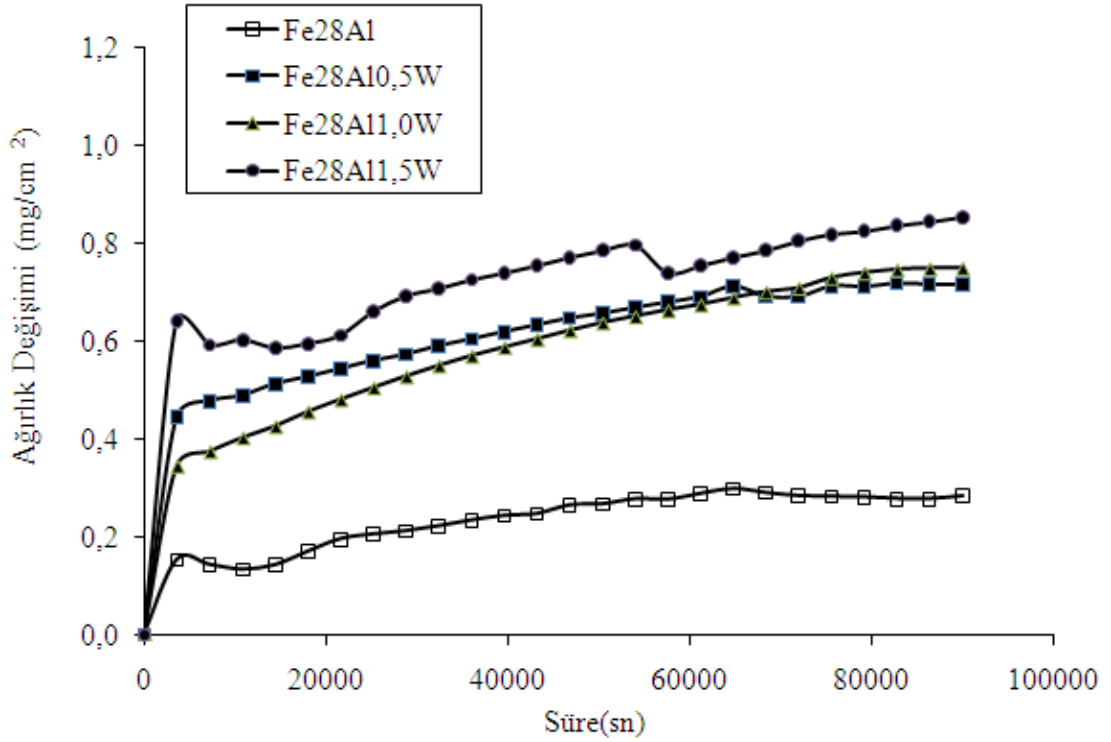
7.3.1. Fe-28-(0;0,5,1,0;1,5)W Alaşımları

Fe-28Al ve Fe-Al-W üçlü alaşımlar için 900 °C'deki ağırlık kazanımı değerleri Şekil 7.42'de verilmiştir. İkili alaşımda en düşük ağırlık kazanımı saptanmıştır.



Şekil 7.42. Fe-28Al ve üçlü Fe-Al-W alaşımlarının 900°C'deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.

Üçlü alaşımlarda 1000 °C için ikili alaşıma göre daha yüksek ağırlık değişimi bulunmuştur (Şekil 7.43).

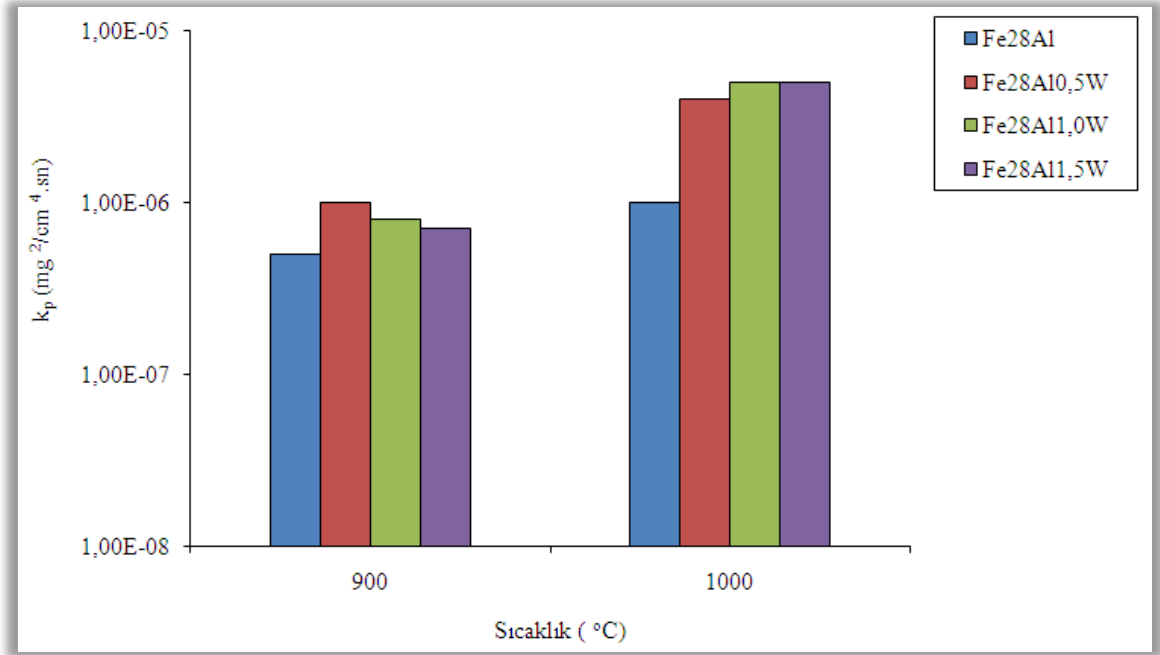


Şekil 7.43. İkili Fe-Al ve Fe-Al-W alaşımlarının 1000 °C'deki ağırlık değişimi- Süre grafikleri.

900 ve 1000 °C'de sülfürlenen alaşımlar için hesaplanan k_p (parabolik korozyon hız sabitleri) Çizelge 7.13'te verilerek bu değerler Şekil 7.44'te grafikler şeklinde gösterilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü üzere üçlü alaşımlarda, ikili alaşıma göre korozyon hızı artmıştır.

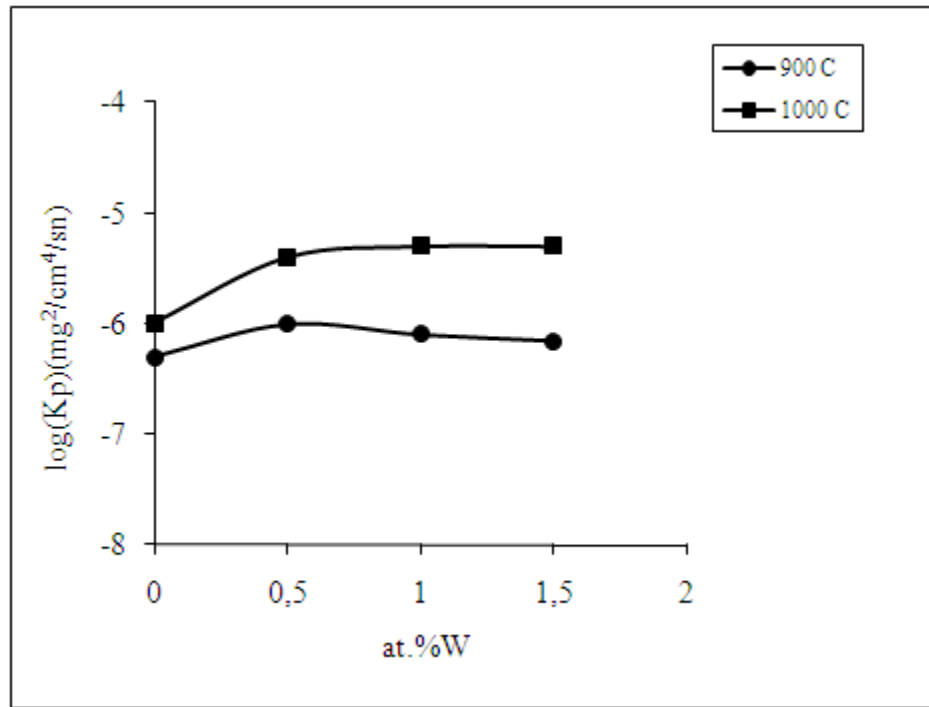
Çizelge 7.13. Alaşımların k_p ($\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{sn}$) (parabolik korozyon hız sabiti) değerleri.

	900°C	1000°C
Fe28Al	5,00E-07	1,00E-06
Fe28Al0,5W	1,00E-06	4,00E-06
Fe28Al1,0W	8,00E-07	5,00E-06
Fe28Al1,5W	7,00E-07	5,00E-06



Şekil 7.44. Alaşımların 900-1000 °C'deki korozyon kinetikleri a)İkili Fe-Al ve Fe-Al-W.

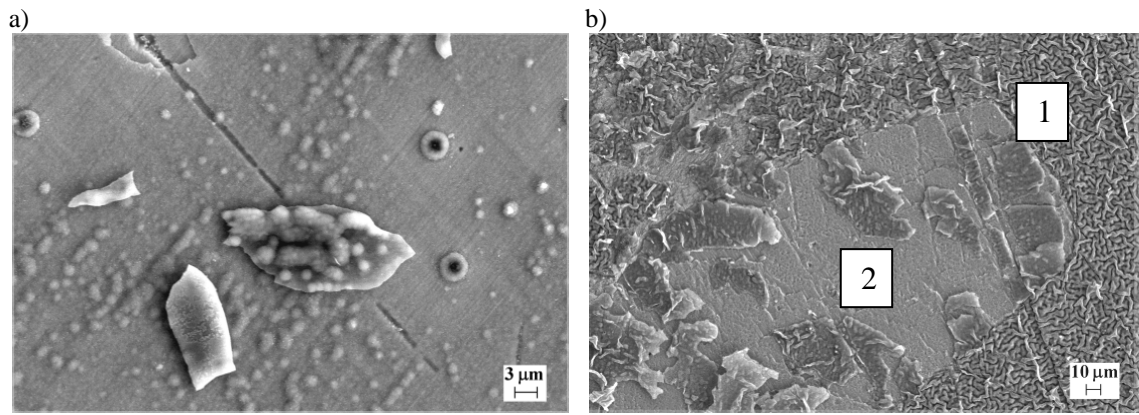
W içeriğinin korozyon hızı sabiti üzerine etkisi ise Şekil 7.45'de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça korozyon hızının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.45. Tungsten içeriğinin Fe-28Al esaslı alaşımlarının korozyon hızı üzerine etkisi.

Fe-28Al esaslı alaşımların üzerinde oluşan tabakaların özellikleri büyük oranda sıcaklığa ve W içeriğine bağlıdır. Alaşımlardan alınan SEM/EDS analizleri tabakaların Al, Fe ve oksijen içerdiğini göstermiştir.

900 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al alaşımına ait SEM görüntüleri Şekil 7.46a’da verilmiştir. 1000 °C’deki Fe-28Al alaşımında ise tabaka kırışması ile birlikte tabaka dökülmesi gözlenmiştir (Şekil 7.46b). Kantitatif analiz sonuçlarına göre dökülen tabakanın büyük oranda Al, içeren oksit tabakası olduğu bulunmuştur (Çizelge 7.14).



Şekil 7.46. a) 900 °C’de b) 1000 °C’de korozyona uğratılmış Fe-28Al alaşımının SEM görüntüleri/EDS noktaları.

Çizelge 7.14. 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al alaşımının EDS sonuçları.

a) Spektrum 1

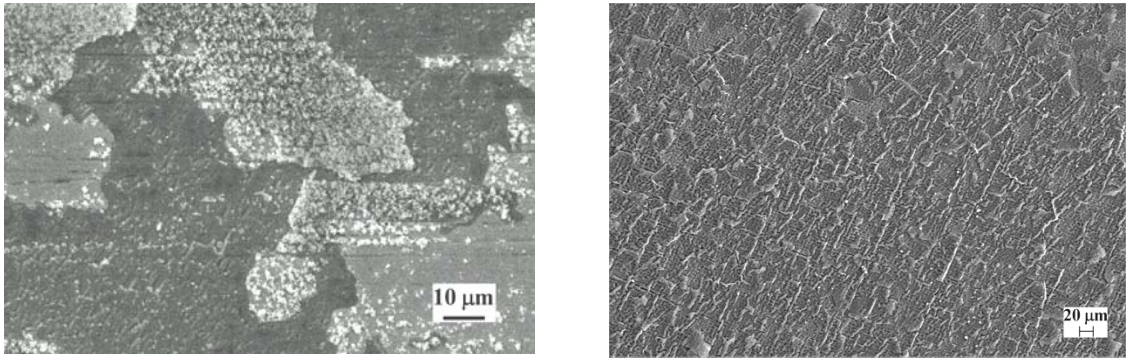
Element	Ağırlık%	Atomik%
O	21,302	38,93
Al	34,555	37,42
S	0,787	1,00066
Fe	43,356	22,64
Toplam	100,00	

Çizelge 7.14. 1000 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al alaşımının EDS sonuçları (devamı).

b)Spektrum2

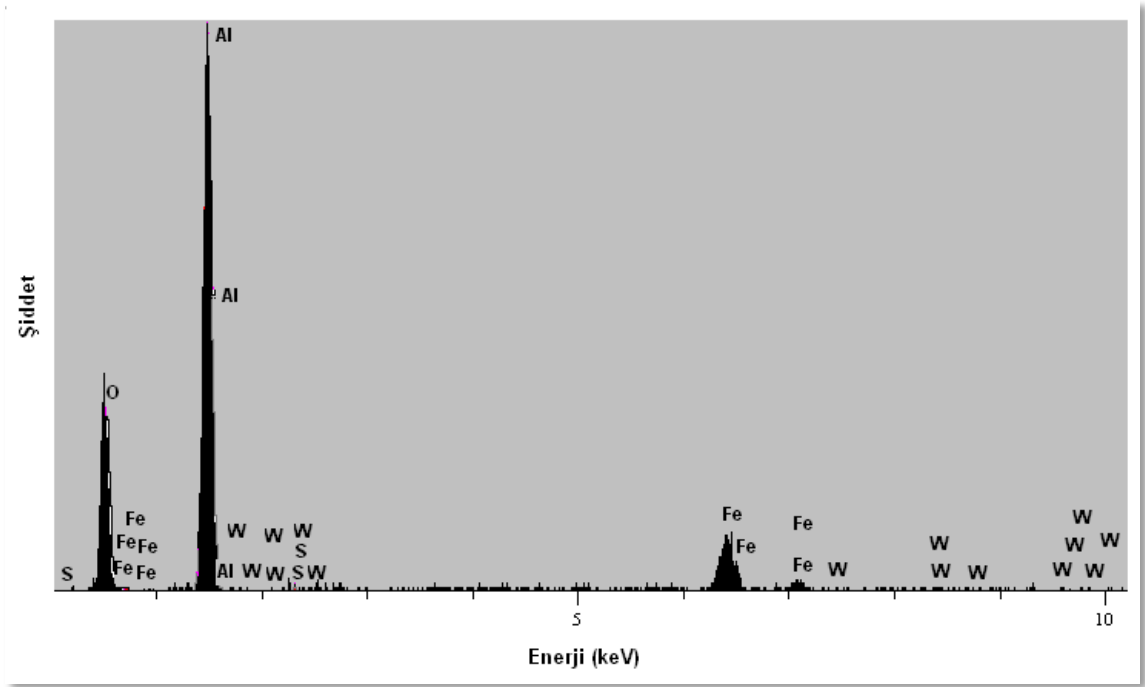
Element	Ağırlık%	Atomik%
O	4,504	11,29
Al	25,595	38,04
S	1,095	1,38
Fe	68,806	49,29
Toplam	100,00	

Şekil 7.47, 900 °C'de sülfürlenmiş 0,5 ve 1,0W içeren üçlü alaşımların yüzeyini göstermektedir ve bu görüntülerde oluşan tabakanın döküldüğü gözlemlenmiştir.



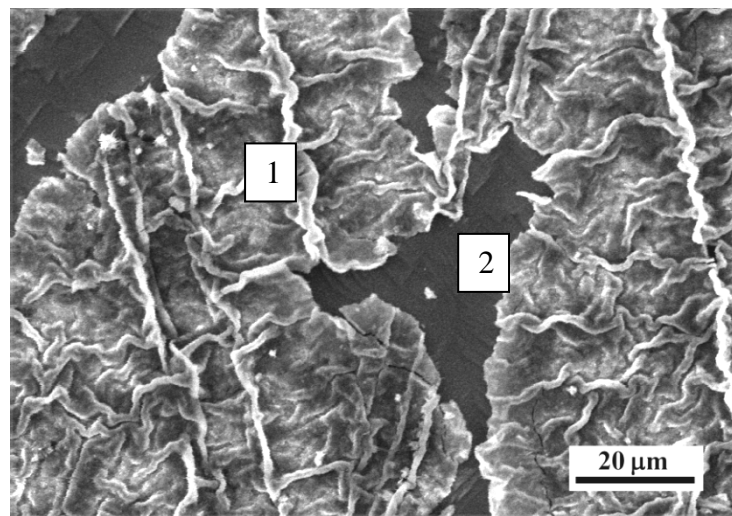
Şekil 7.47. 900 °C'de sülfürlenmiş a)Fe-28Al-0,5W b) Fe-28Al-1,0W alaşımlarının SEM görüntüleri.

900 °C'de oksitleme/sülfürleme uygulanan Fe-28Al-1,0W alaşımından alınan EDS analizine göre oksit tabakası ve az oranda kükürt tespit edilmiştir (Şekil 7.48).

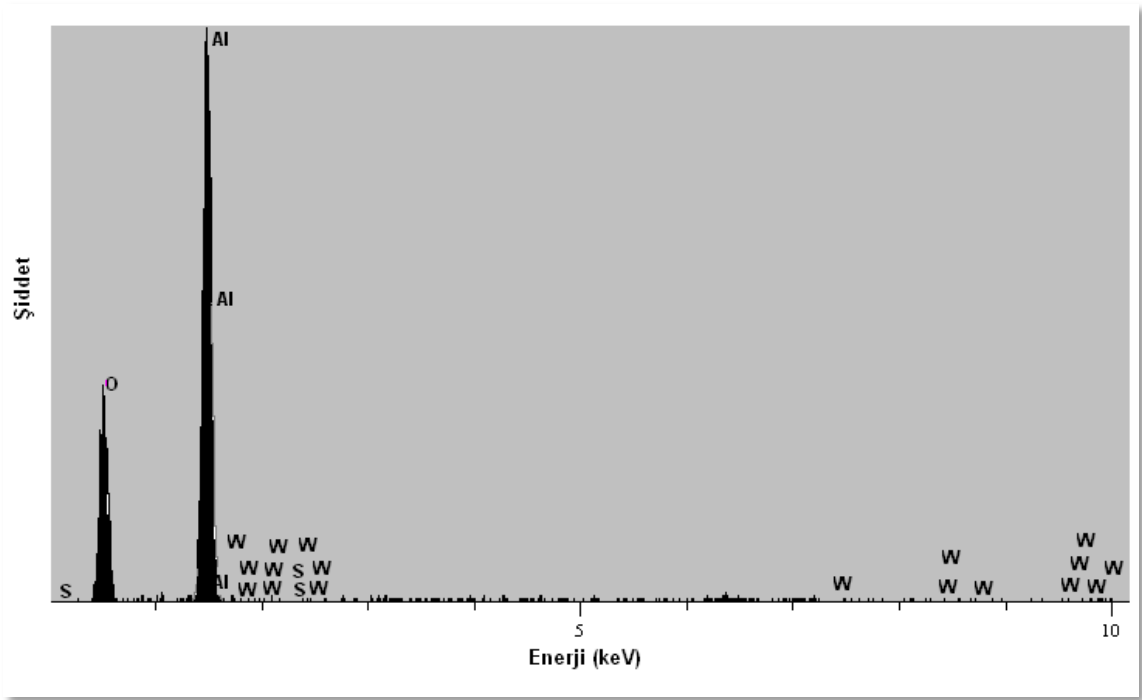


Şekil 7.48. 900 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-1,0W alaşımının EDS sonucu.

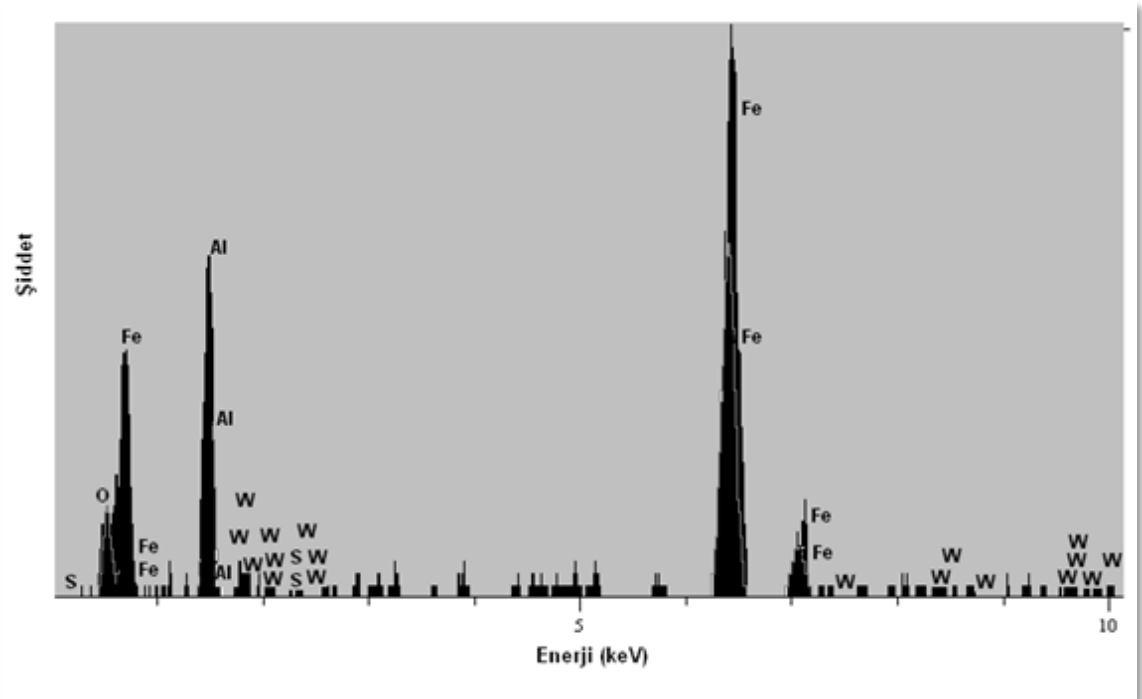
1000 °C’de oksitleme/sülfürleme uygulanan Fe-28Al-0,5W alaşımının SEM analizinde görüntülenmiş olan (Şekil 7.49) dökülen tabaka üzerinden ve dökülen kısımdan alınan SEM/EDS analizleri sonucunda dökülen oksit tabakasının büyük miktarda alümina içerdiği görülmektedir (Şekil 7.50, Şekil 7.51). Yine bu sonuçlarda çok az miktarda kükürte de rastlanmıştır.



Şekil 7.49. 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-0,5W alaşımının SEM görüntüleri.

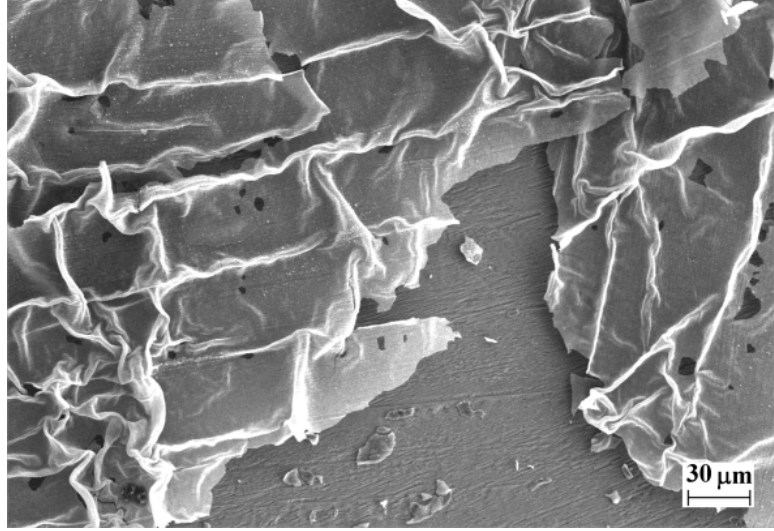


Şekil 7.50. 1000 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al-0,5W alaşımında 1 bölgesinden alınan EDS sonucu.

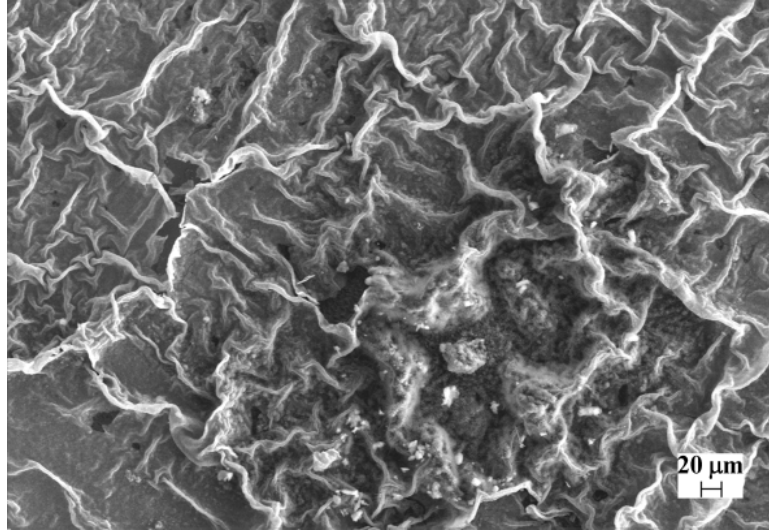


Şekil 7.51. 1000 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al-0,5W alaşımında 2 bölgesinden alınan EDS sonucu.

a)



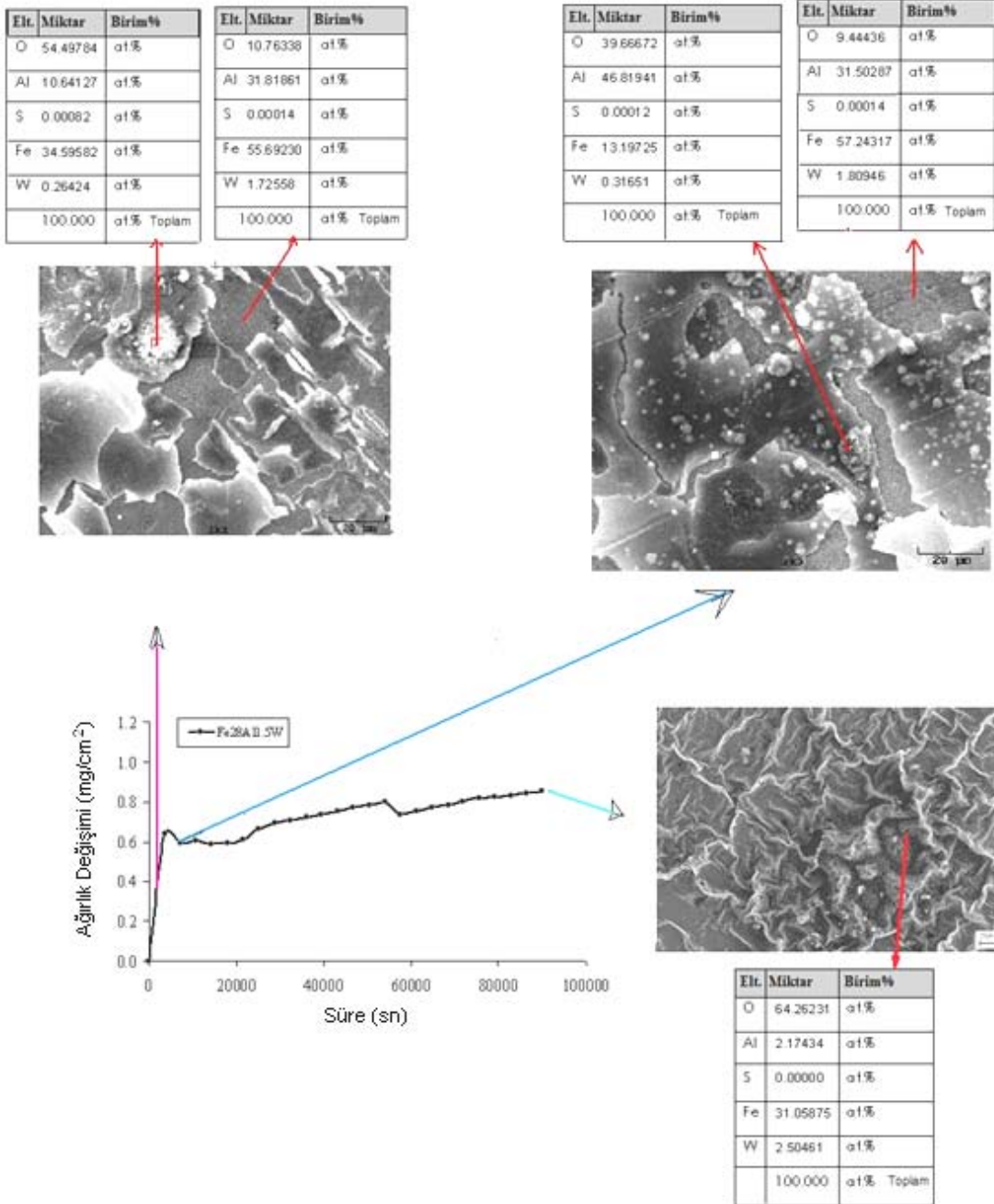
b)



Şekil 7.52. 1000 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al-1,0W, b)Fe-28Al-1,5W alaşımlarının SEM görüntüleri.

1000 °C sıcaklıkta işlem gören tüm alaşımlarda tabaka buruşması ile birlikte soğumaya bağlı olarak tabaka dökülmesi görülmüştür (Şekil 7.52).

Oksitleme ve sülfürleme deneylerinin başlangıcında alaşımın yüzeyinde gerçekleşen değişikliklerin belirlenebilmesi açısından numunelere 15 dakika ve 2 saatlik kısa süreli korozyon uygulanmıştır. Bunların sonucunda elde edilen SEM görüntüleri ve EDS sonuçları Şekil 7.53'te verilmiştir.



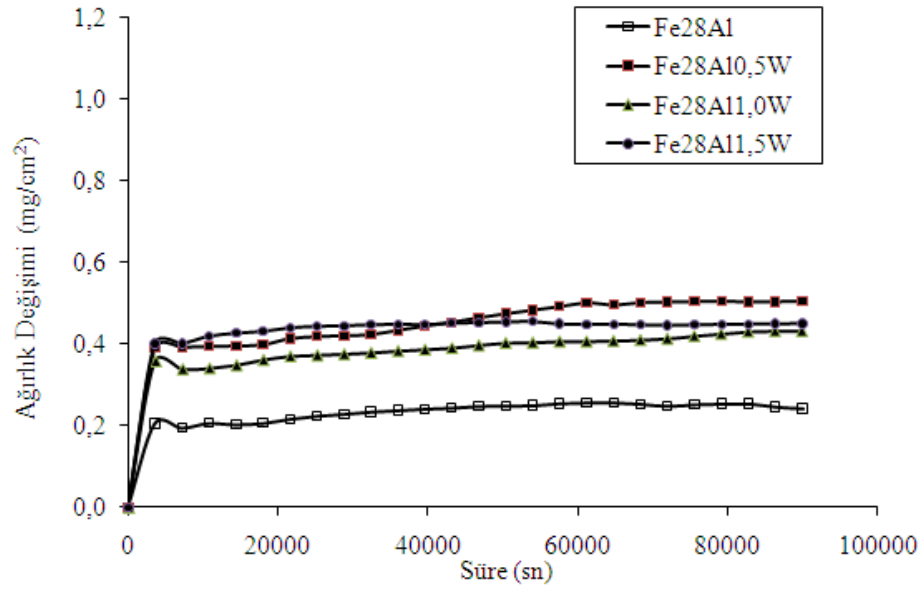
Şekil 7.53 . Fe-28Al-1,5W alaşımına uygulanan 15dk, 2 saat ve 24 saatlik oksitleme/sülfürleme deneylerinin TGA ve SEM/EDS sonuçları.

Buna göre EDS sonuçlarından oksit tabakası olabileceğini söyleyebileceğimiz tabaka tüm işlem süreleri için çok az oranda da olsa kükürt içermektedir. 15 dakikalık işlem sonucunda büyük oranda demir ve oksijen içeren bölgelere rastlanmıştır. 24 saatlik işlem sonucunda da yine aynı şekilde bulunan bölgelere rastlanmıştır.

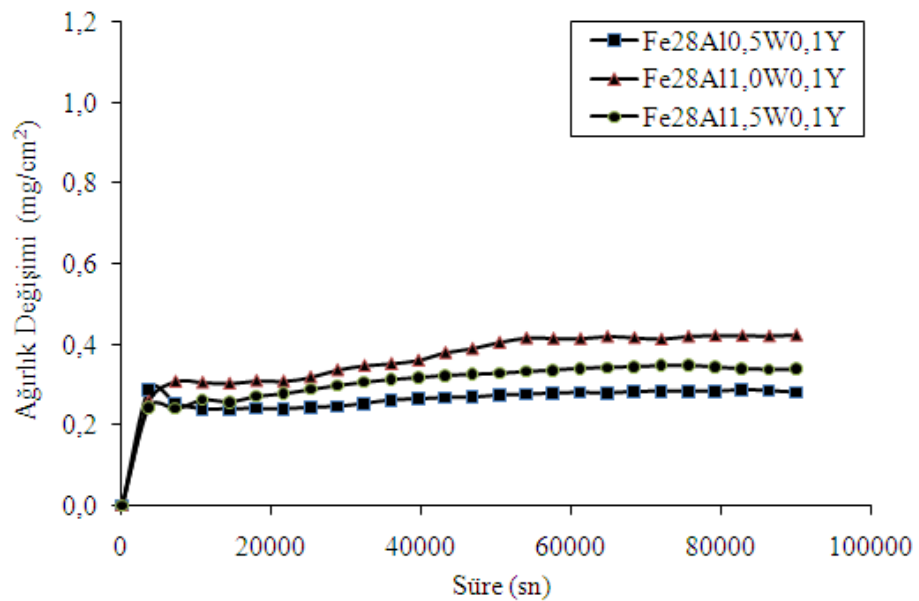
7.3.2. Fe-28Al-(0,5-1,5)W-0,1Y Alaşımaları

900 ve 1000 °C sıcaklıklarda karışık gaz ortamında 24 saat süresince bulundurulan Y ilaveli Fe-28Al-W alaşımlarının TGA sonuçları önceki sonuçlara benzer şekilde doğrusal ve parabolik korozyon bölgelerinin varlığı dikkat çekmektedir (Şekil 7.54).

a)



b)

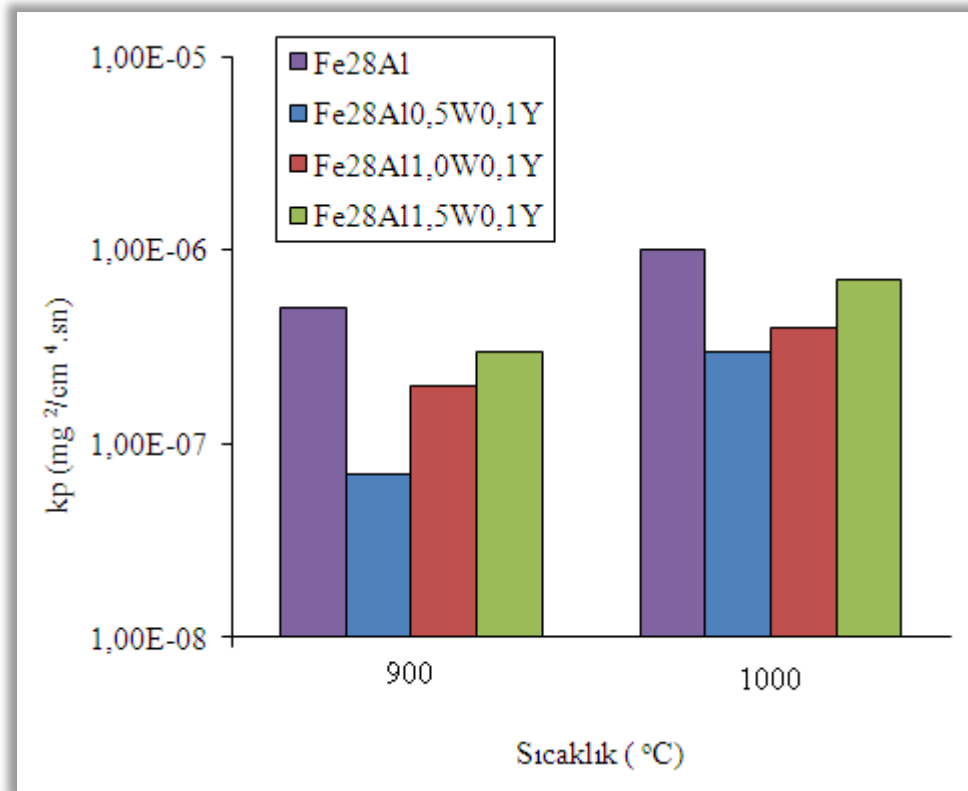


Şekil 7.54. Fe-Al-W-Y alaşımlarının a) 900 °C ve b) 1000 °C'deki ağırlık değişimi - süre grafikleri.

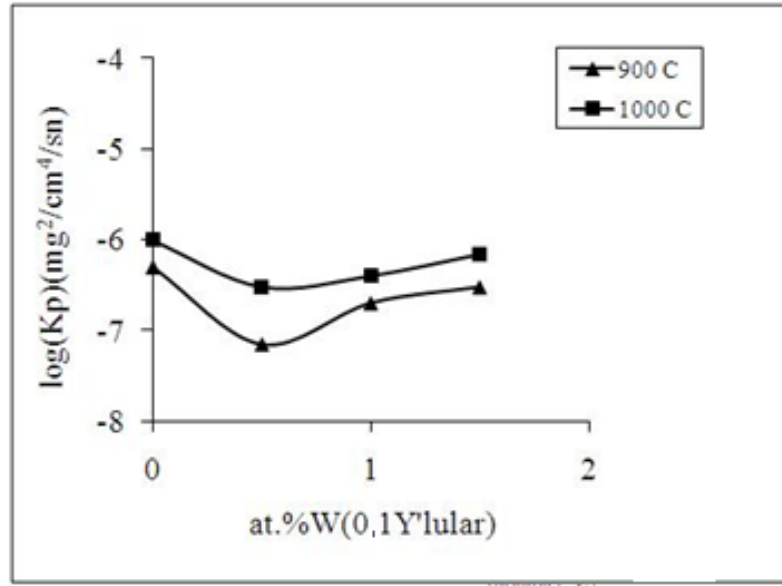
Artan tungsten miktarına bağılı olarak korozyon dirençleri artmıştır (Çizelge 7.15, Şekil 7.55). W içeriğinin korozyon hızı üzerine etkisi Şekil 7.56'da daha net olarak görülebilmektedir. Buna göre ikili alaşımla karşılaştırıldığında korozyon hızında az bir artış gözlenmiştir.

Çizelge 7.15. Alaşımların k_p ($\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{sn}$) (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerleri.

	900 °C	1000 °C
Fe28Al0,5W0,1Y	7,00E-08	3,00E-07
Fe28Al1,0W0,1Y	2,00E-07	4,00E-07
Fe28Al1,5W0,1Y	3,00E-07	7,00E-07

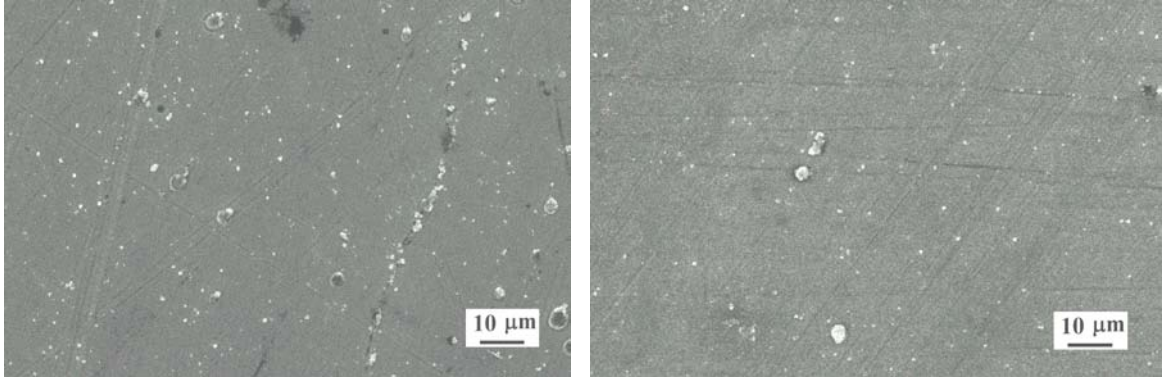


Şekil 7.55. Fe-Al-W-Y alaşımların 900-1000 °C'deki korozyon kinetikleri.

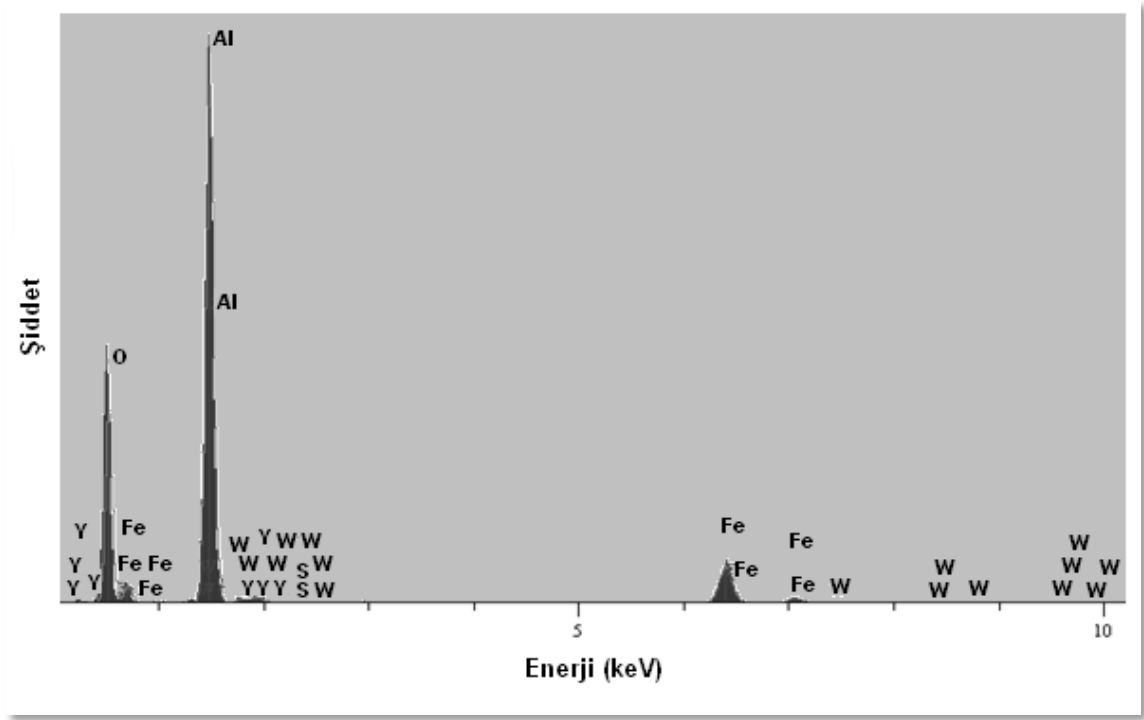


Şekil 7.56. Tungsten içeriğinin 0,1Y içeren Fe-28Al alaşımlarının korozyon hızı üzerine etkisi.

900 °C'de alaşımlara uygulanan oksitleme ve sülfürleme işlemlerinden sonra alınan SEM görüntülerinde tabaka dökülmesi görülmemiştir (Şekil 7.57). Yapılan SEM/EDS analizinde ise alümina tabakasına rastlanmıştır (Şekil 7.58).



Şekil 7.57. 900 °C'de sülfürlenmiş a) Fe-28Al-0,5W-0,1Y b) Fe-28Al-1,0W-0,1Y alaşımlarının SEM görüntüleri.

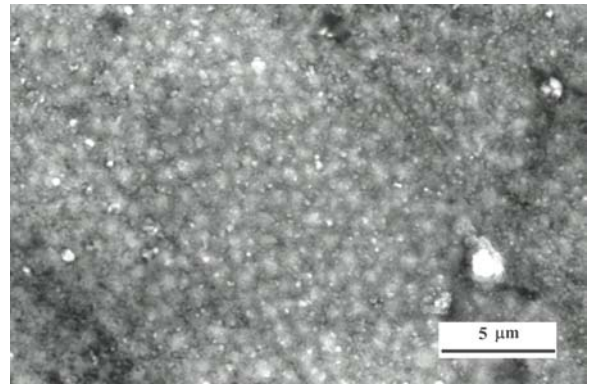
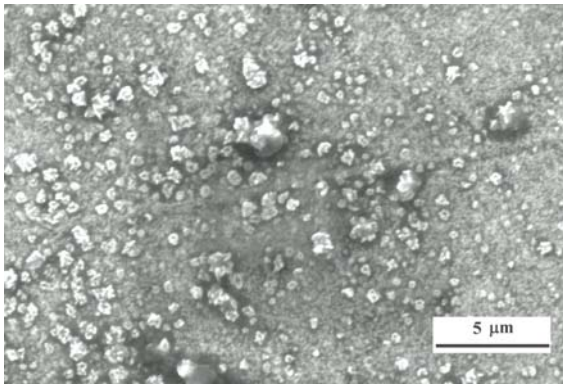


Şekil 7.58. 900 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-1,0W-0,1Y alaşımı yüzeyinden alınan SEM/EDS sonucu.

1000 °C’de alaşımlara uygulanan oksitleme ve sülfürleme işlemlerinde %0,5(Şekil 7.59a) ve %1,5(Şekil 7.59b) oranında W bileşimine sahip alaşımlarda tabaka direnci sağlanmıştır.

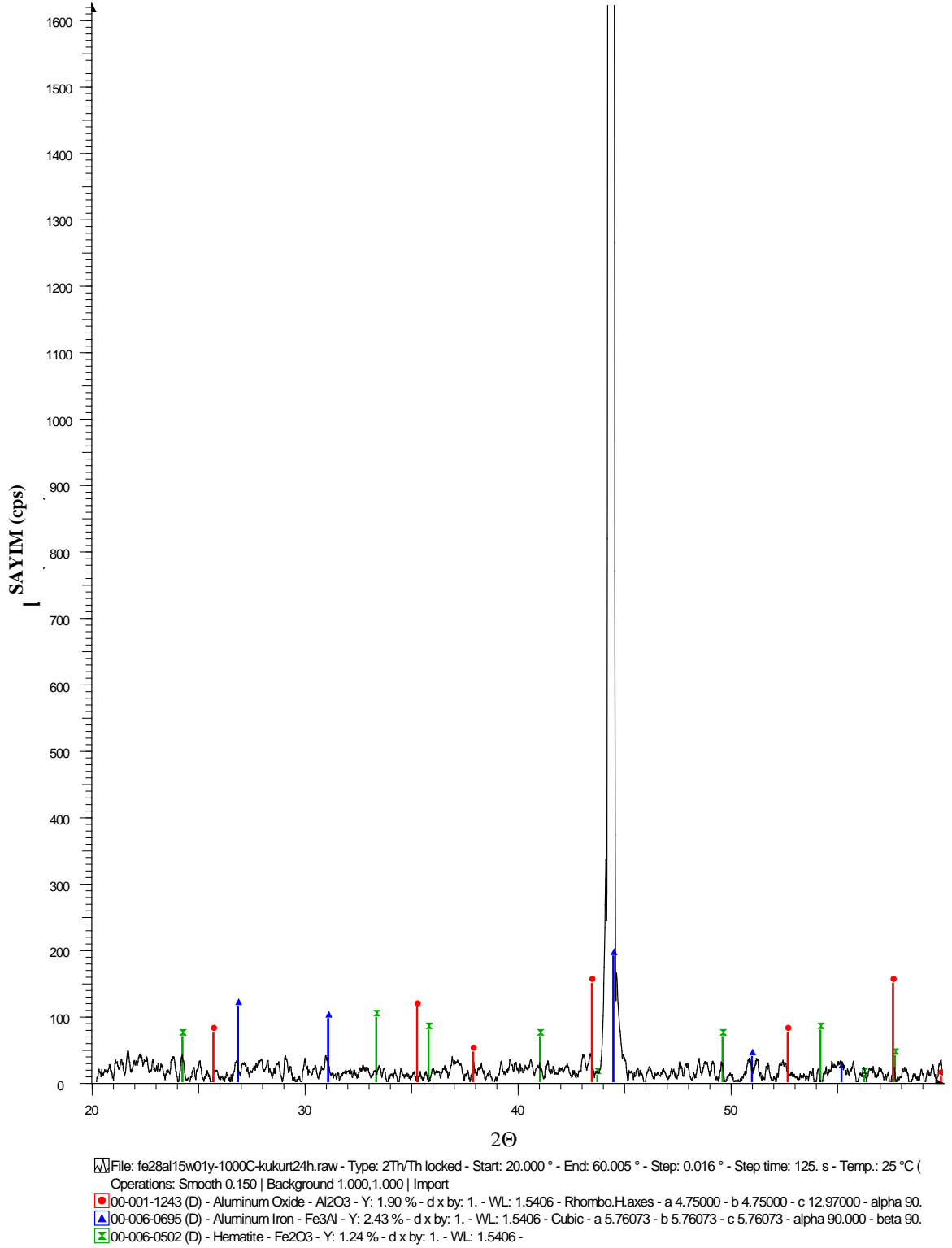
a)

b)



Şekil 7.59. 1000°C’de oksitlenmiş a) Fe-28Al-0,5W-0,1Y, b) Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımlarının SEM görüntüleri.

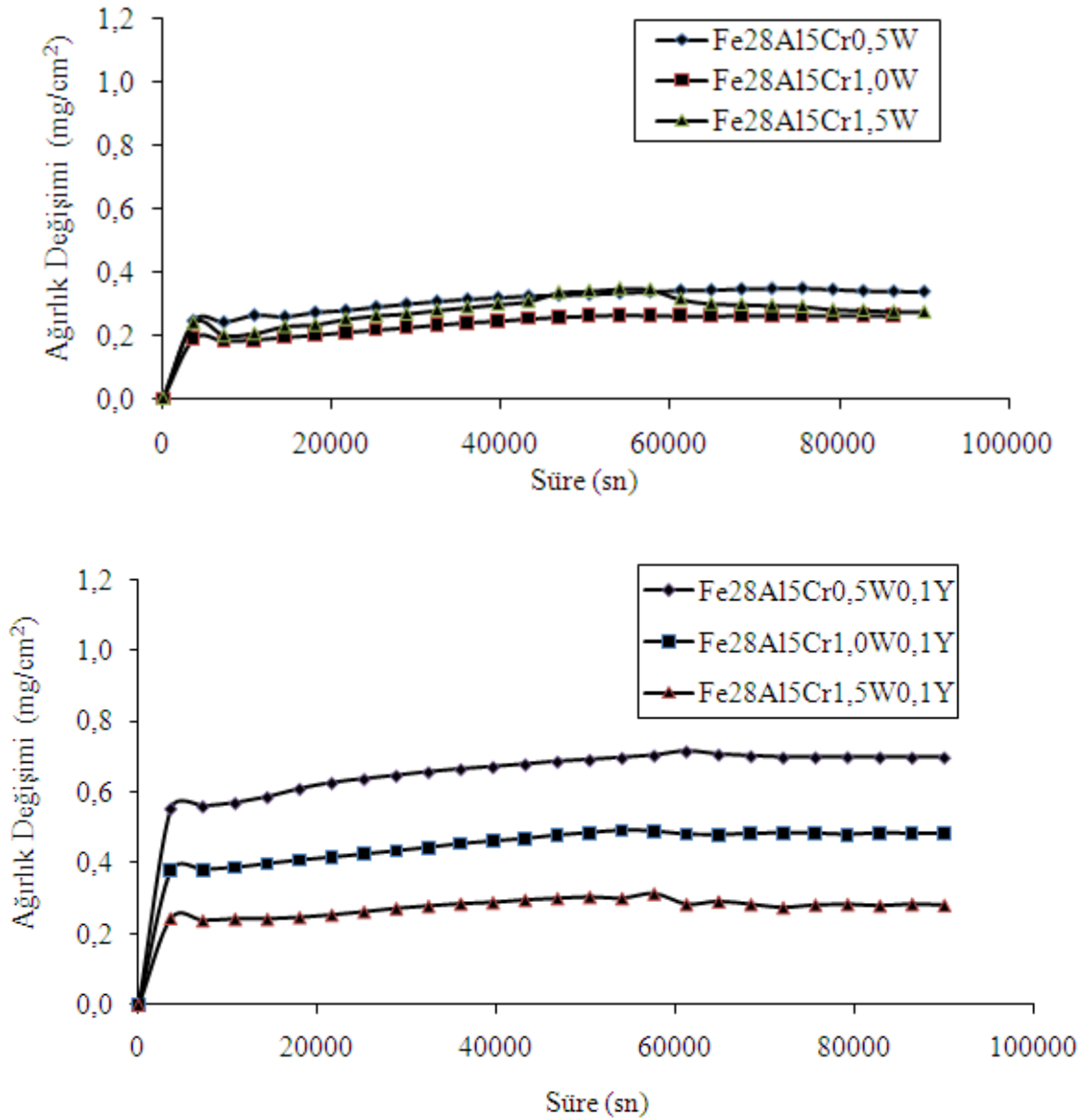
Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımına yapılan XRD analizi sonucunda Al_2O_3 ve Fe_2O_3 fazlarına rastlanmıştır (Şekil 7.60).



Şekil 7.60. 1000°C'de oksitleme/sülfürleme uygulanmış Fe-28Al-1,5W-0,1Y alaşımının XRD sonucu.

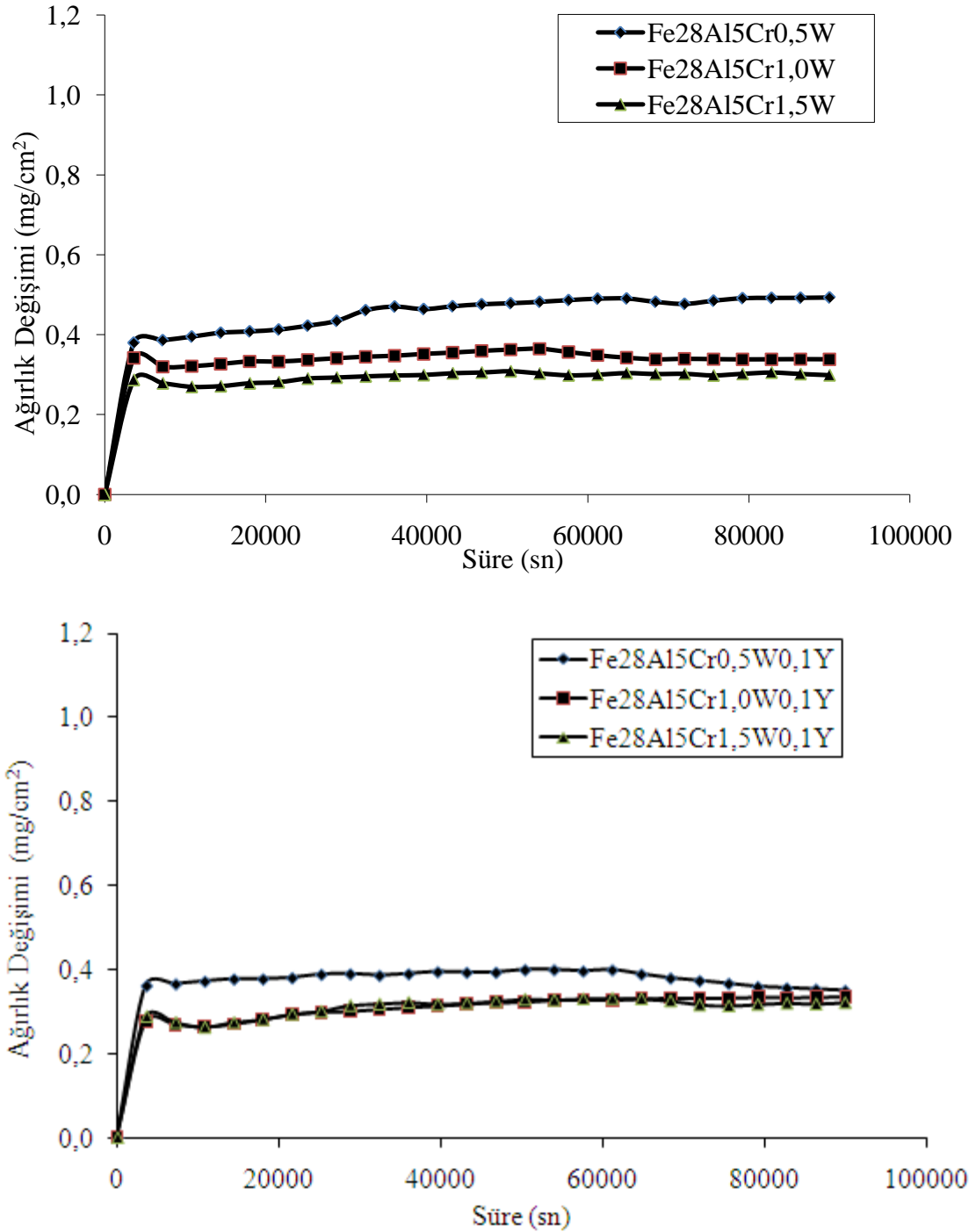
7.3.3. Fe-28Al-5Cr-(0,5-1,5)W ve Fe-28Al-5Cr-(0,5-1,5)W-0,1Y Alaşımları

900 °C'deki oksitleme/sülfürleme işlemlerinde Cr ilavesi ile ağırlık değişiminde Y ilaveli Fe-Al-W alaşımlarına yakın değerler elde edilmiştir. Cr'lu alaşımlara Y elementinin ilavesinde artan W elementinin bileşimine bağlı olarak ağırlık değişimi azalmıştır, ancak itriyum elementinin bulunmadığı alaşımlara göre daha yüksek korozyon oranı tespit edilmiştir (şekil 7.61).



şekil 7.61. Fe-Al-W-Cr ve Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının 900 °C'deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.

Cr içeren alaşımlarda ise düşük korozyon hızlarının yanı sıra bu alaşımlara Y ilavesi ile 1000 °C'deki değerlerin 900 °C'dekilere göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Y ve Cr içeren alaşımlarda 900 °C'den daha iyi sonuçlar saptanmıştır (Şekil 7.62).

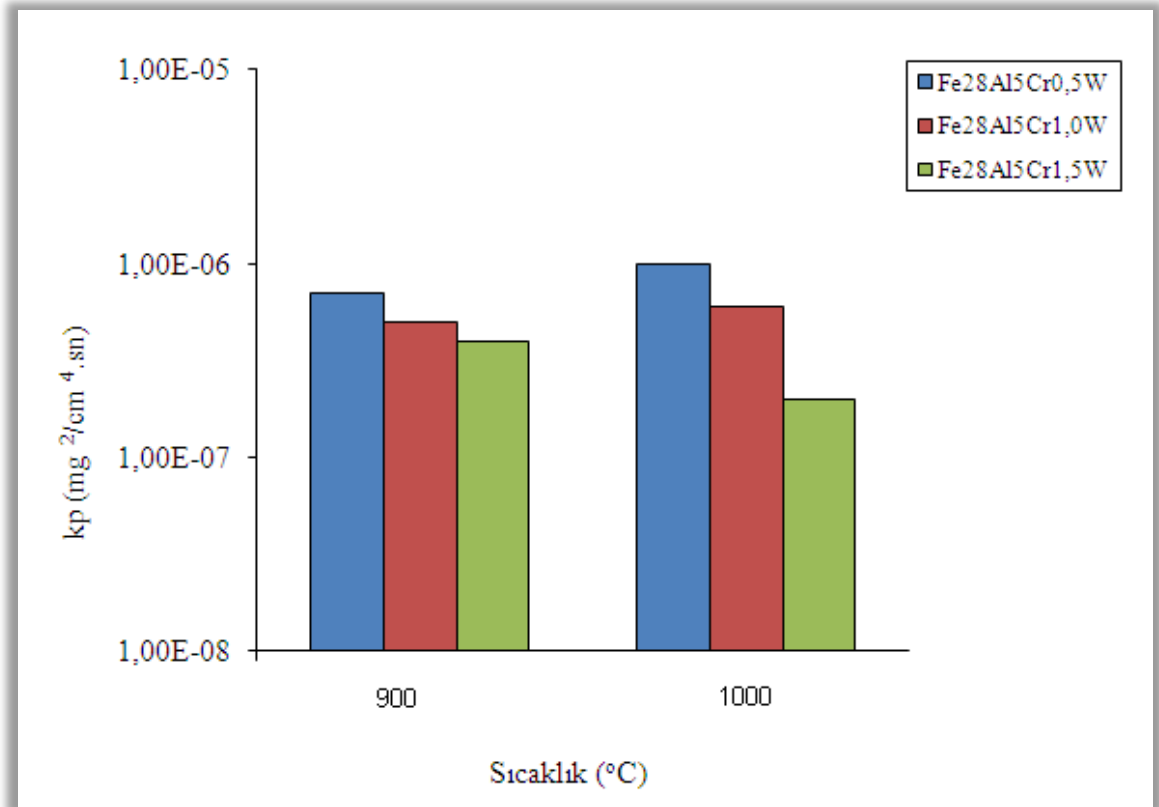


Şekil 7.62. Fe-Al-W-Cr ve Fe-Al-W-Cr-Y alaşımlarının 1000 °C'deki ağırlık değişimi- süre grafikleri.

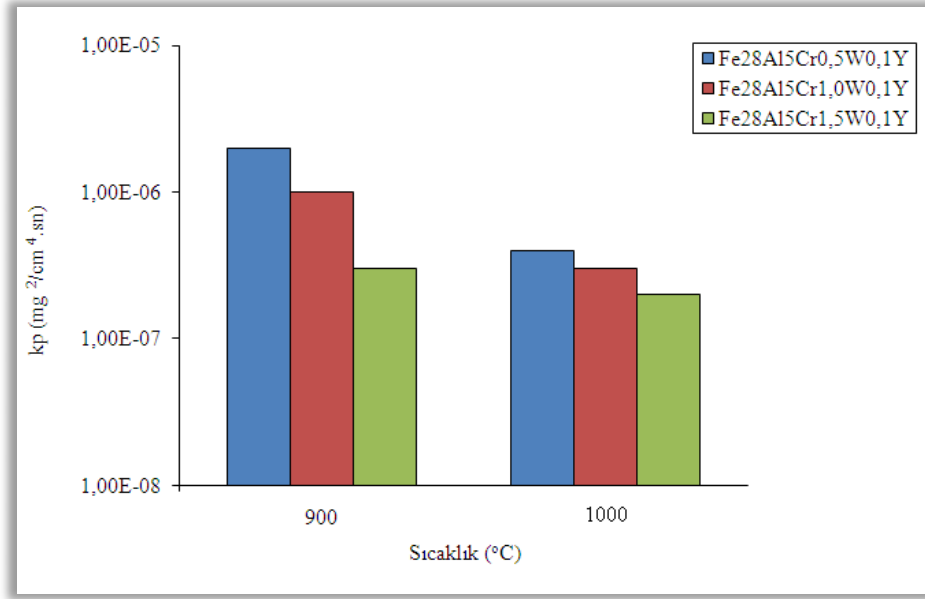
Alaşımların hesaplanmış k_p değerleri verilen çizelgeden (Çizelge 7.16) faydalanılarak hız sabitlerinin sıcaklıkla değişimi çizilmiştir. Bu değerlere göre oksitleme/sülfürleme işlemleri uygulanan alaşımlarda en iyi korozyon direnci 1000 °C için Y içeren alaşımlarda elde edilebilmiştir (Şekil 7.63).

Çizelge 7.16. Alaşımların k_p ($\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{sn}$) (parabolik oksitlenme hız sabiti) değerleri.

	900°C	1000°C
Fe28Al5Cr0,5W	7,00E-07	1,00E-06
Fe28Al5Cr1,0W	5,00E-07	6,00E-07
Fe28Al5Cr1,5W	4,00E-07	2,00E-07
Fe28Al5Cr0,5W0,1Y	2,00E-06	4,00E-07
Fe28Al5Cr1,0W0,1Y	1,00E-06	3,00E-07
Fe28Al5Cr1,5W0,1Y	3,00E-07	2,00E-07

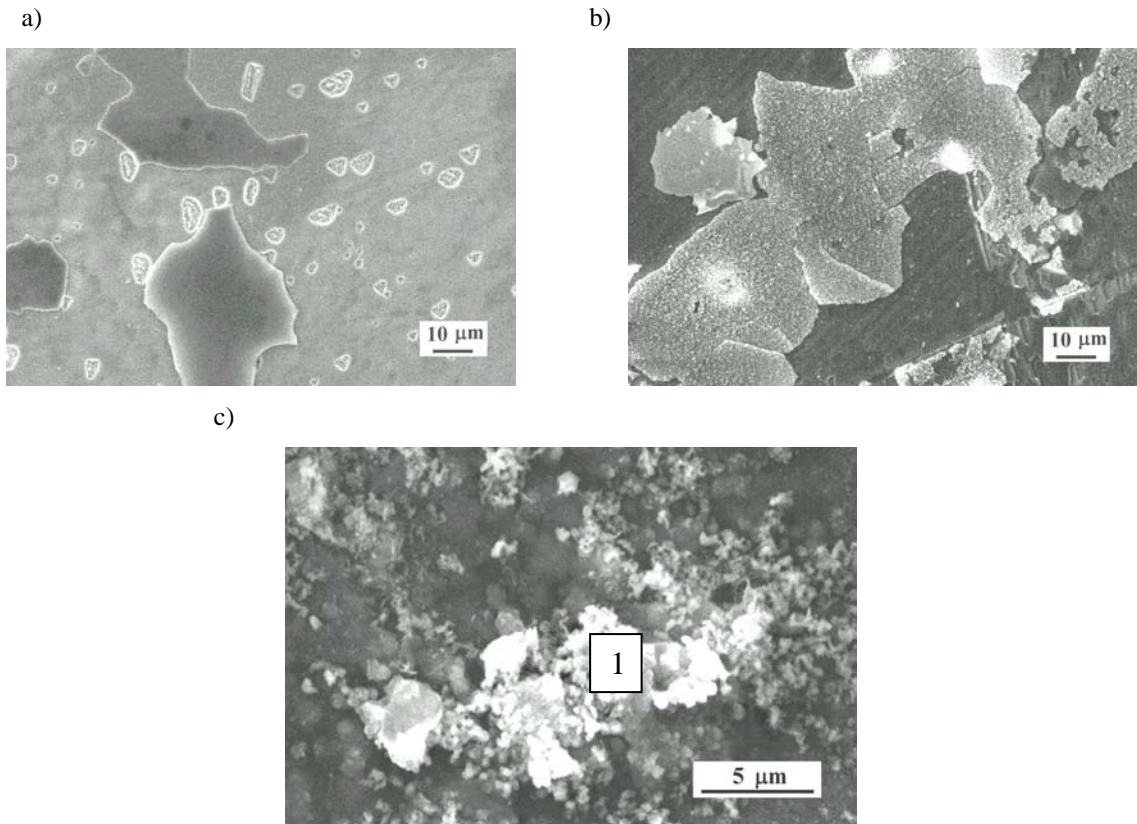


Şekil 7.63. Fe-Al-Cr-W alaşımlarının 900-1000 °C'deki korozyon kinetikleri.



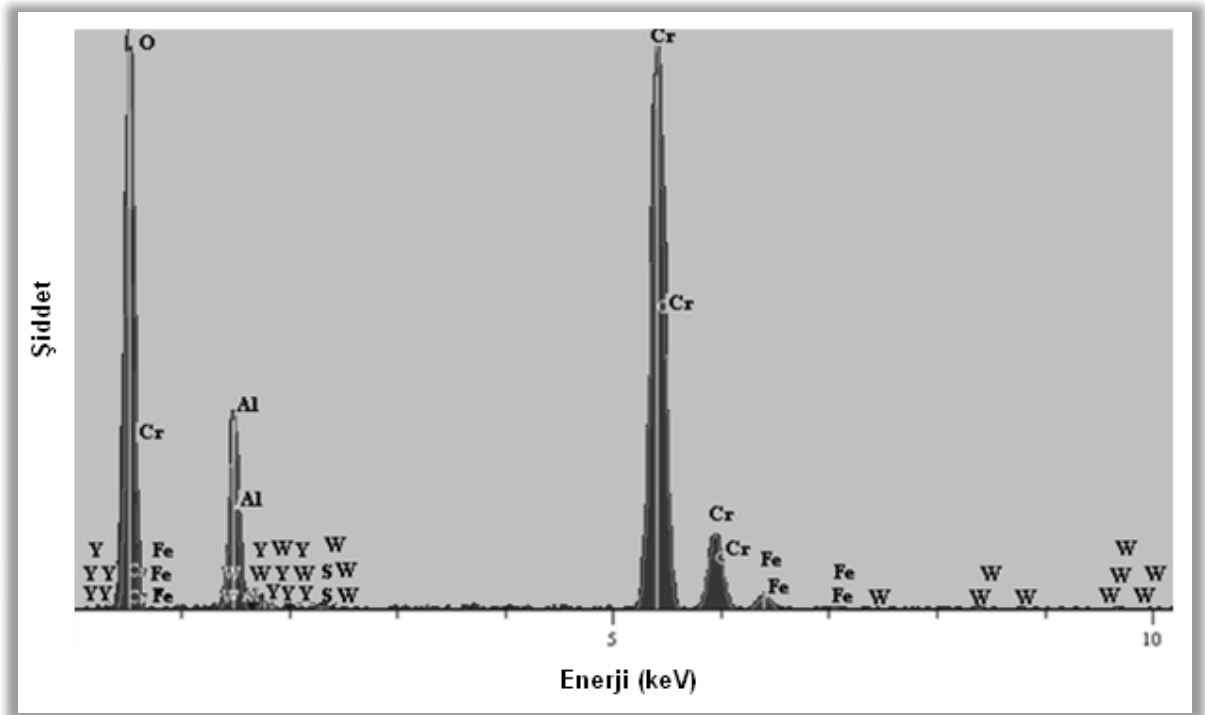
Şekil 7.64. Fe-Al-Cr-W-Y alaşımlarının 900-1000 °C'deki korozyon kinetikleri.

900 °C sıcaklıkta oksitleme/sülfürleme gazına maruz kalmış Fe-Al-W-Cr alaşımlarında SEM incelemeleri sonucu tabaka dökülmesi görüntülenmiştir (Şekil 7.65).



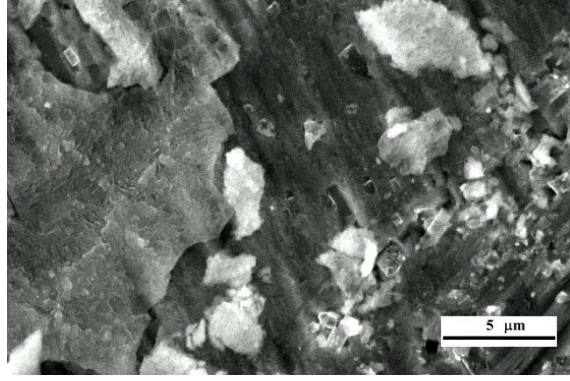
Şekil 7.65. 900°C'de korozyona uğramış a)Fe-28Al-5Cr-0,5W b)Fe-28Al-5Cr-1,0W c)Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımının SEM görüntüleri.

Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımı üzerindeki parlak alandan alınan EDS analizine göre bu alanın büyük oranda krom içeren oksit tabakası olduğu söylenebilir. Çok az miktarda da kükürt içeriği tespit edilmiştir (şekil 7.66).

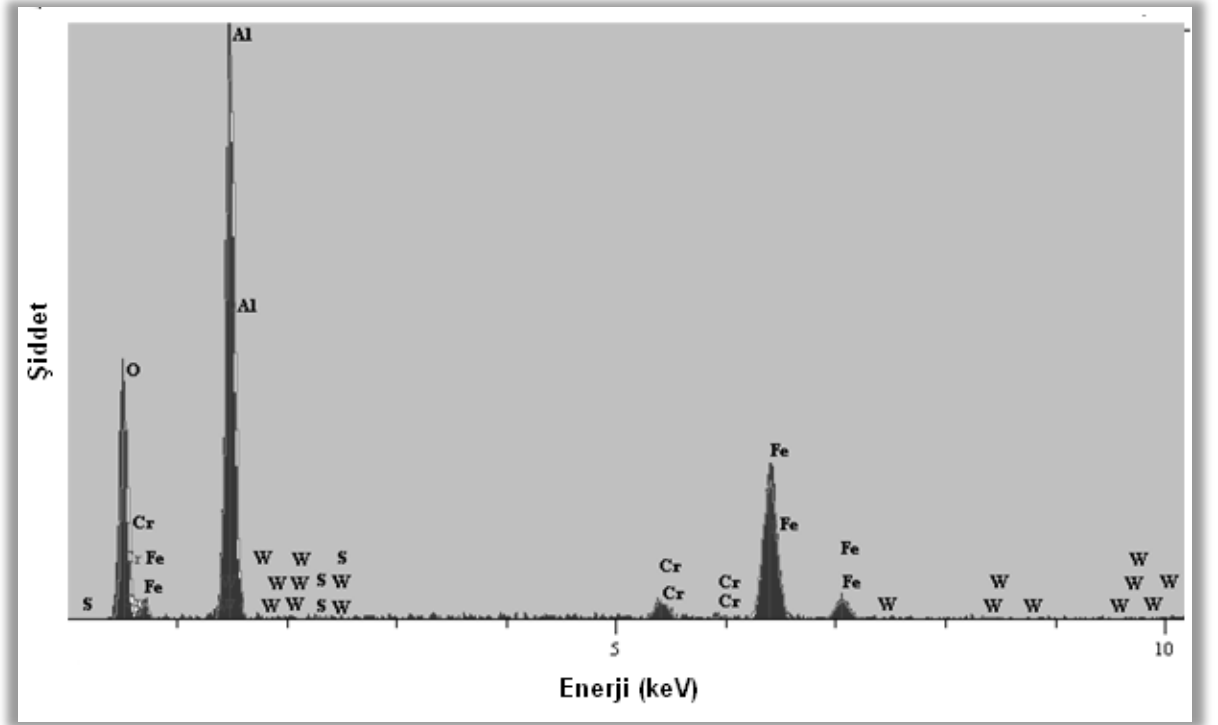


şekil 7.66. 900 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımının üzerindeki 1 noktasından alınan EDS sonucu.

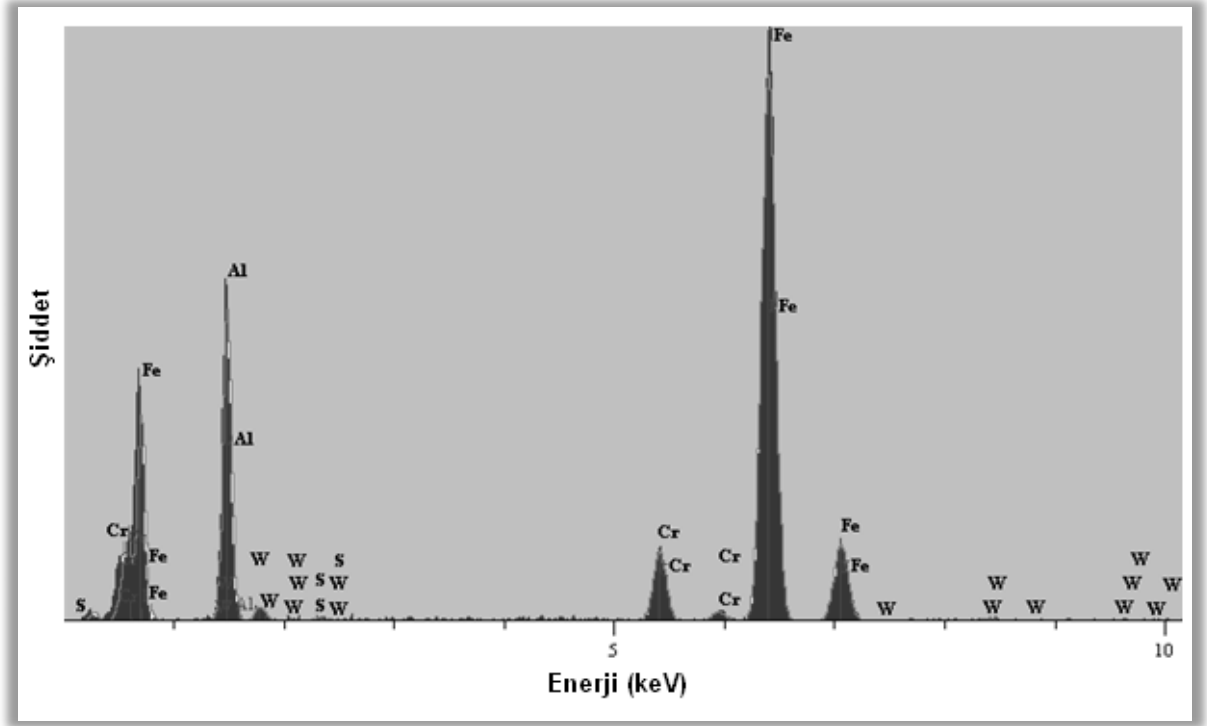
1000 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W alaşımının SEM görüntülerinde EDS noktaları gösterilmiştir (şekil 7.67) . Bu SEM/EDS sonuçlarına göre dökülen tabaka oksit tabakasıdır (şekil 7.68) ve dökülen kısımda altlık malzemenin bileşimi tespit edilmiştir (şekil 7.69). SEM/EDS analizlerinde çok az miktarda kükürde de rastlanmıştır.



Şekil 7.67. 1000 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W alaşımının SEM görüntüsü.

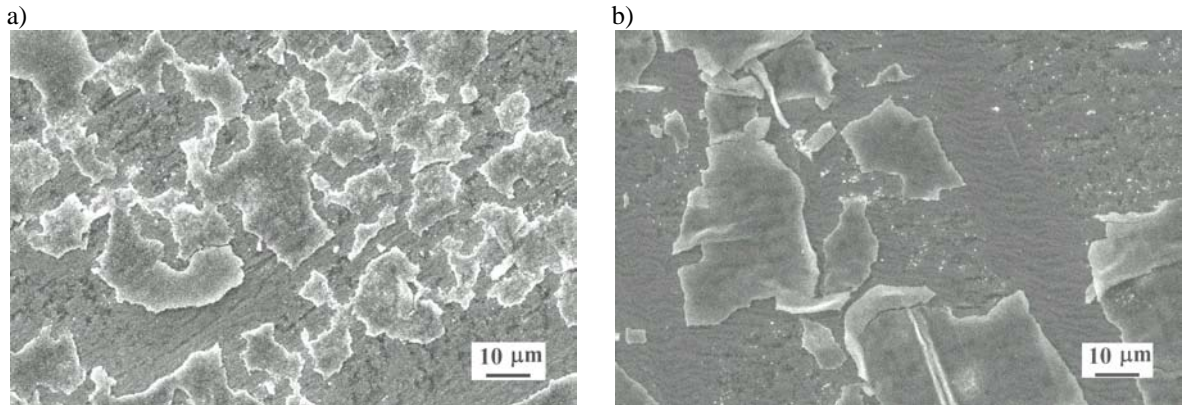


Şekil 7.68. 1000 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W alaşımının 1 noktasından alınan EDS sonucu.



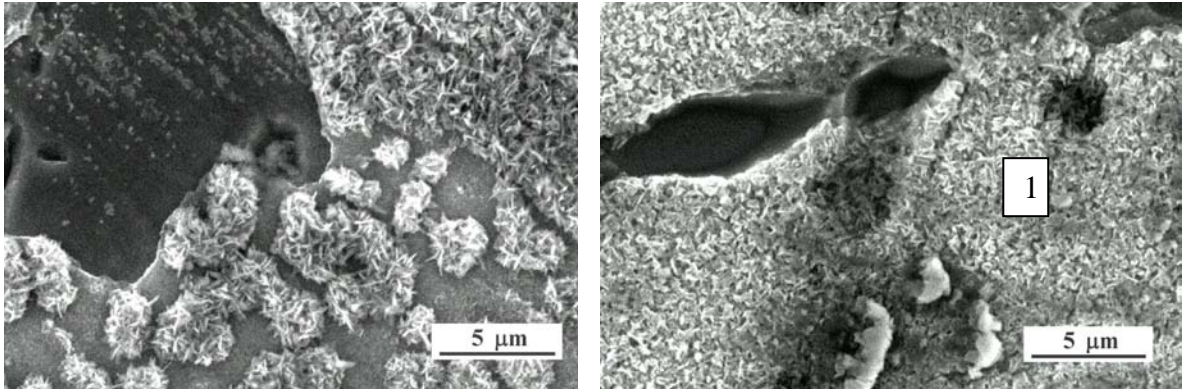
Şekil 7.69. 1000 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W alaşımının 2 noktasından alınan EDS sonucu.

1000 °C'de korozyona uğratılmış 1,0W ve 1,5W içeren Fe-Al-Cr alaşımlarında da 0,5W'li alaşıma benzer şekilde tabaka dökülmesi gerçekleşmiştir (Şekil 7.70).



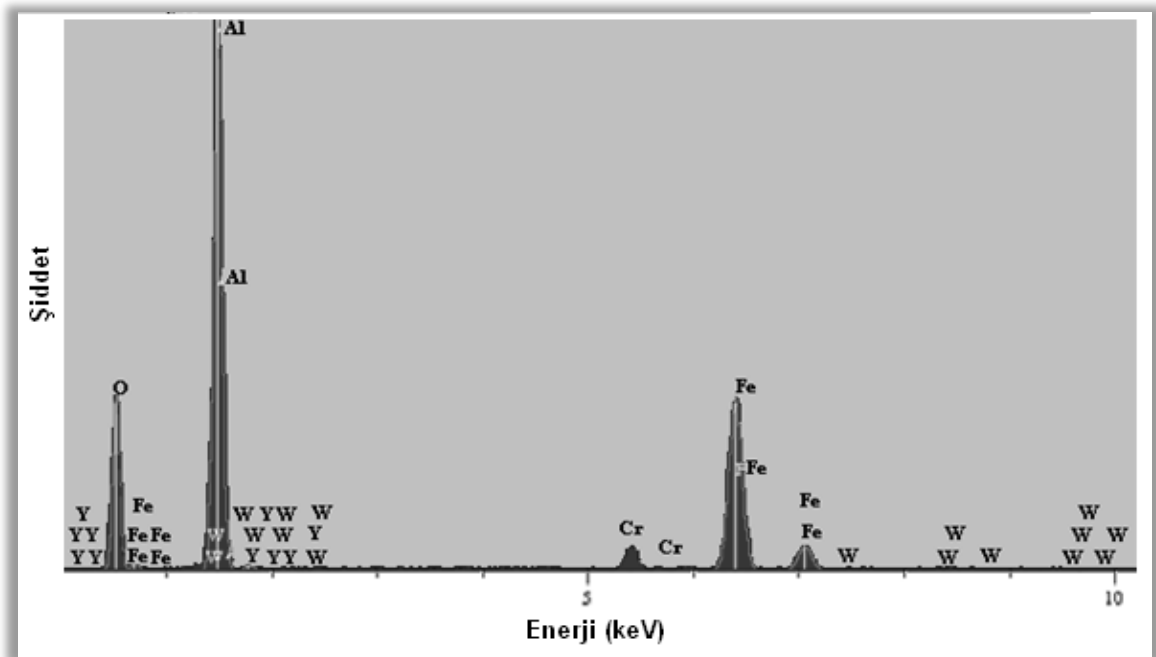
Şekil 7.70. 1000 °C'de sülfürlenmiş a) Fe-28Al-5Cr-1,0W , b) Fe-28Al-5Cr-1,5W alaşımlarının SEM görüntüleri.

İtriyum elementi içeren alaşımlarda 900 °C’de gerçekleştirilen oksitleme/ sülfürleme işlemlerinde tabaka direnci sağlanamamış ve tabaka dökülmesi görülmüştür (Şekil 7.71).



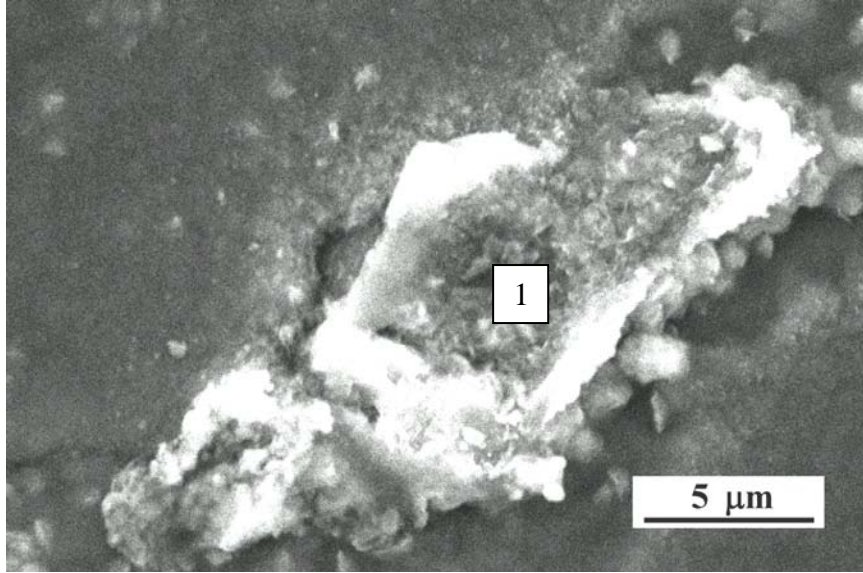
Şekil 7.71. 900 °C’de sülfürlenmiş a) Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y b) Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y alaşımlarının SEM görüntüleri

Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y alaşımının 900 °C’deki korozyonu sonucu oluşan tabaka da yer yer bölgesel dökülmeler gözlemlenmiştir (Şekil 7.71). Dökülen tabakanın ise büyük oranda Al içeren oksit tabakası olduğu SEM/EDS analizi sonucu ile söylenebilir (Şekil 7.72).

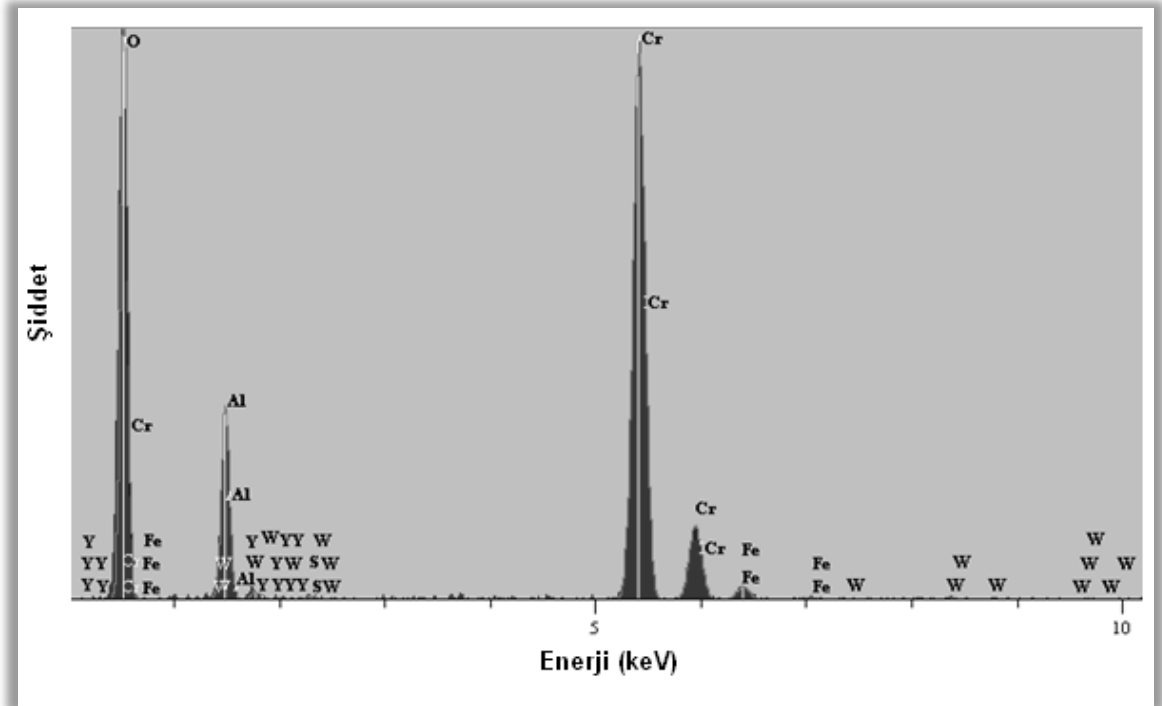


Şekil 7.72. 900 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y alaşımının üzerindeki 1 noktasından alınan EDS sonucu.

Şekilde SEM görüntüsü (Şekil 7.73) verilen Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının yüzeyinde yer yer görülen farklı bölgelerin EDS analizine göre büyük oranda Cr içeren oksitler olduğu söylenebilir (Şekil 7.74).

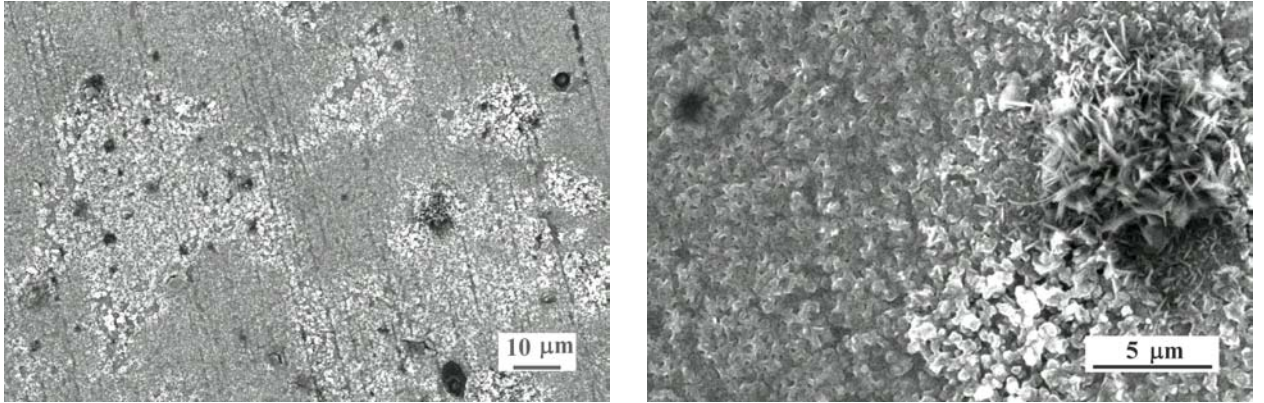


Şekil 7.73. 900°C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüleri.



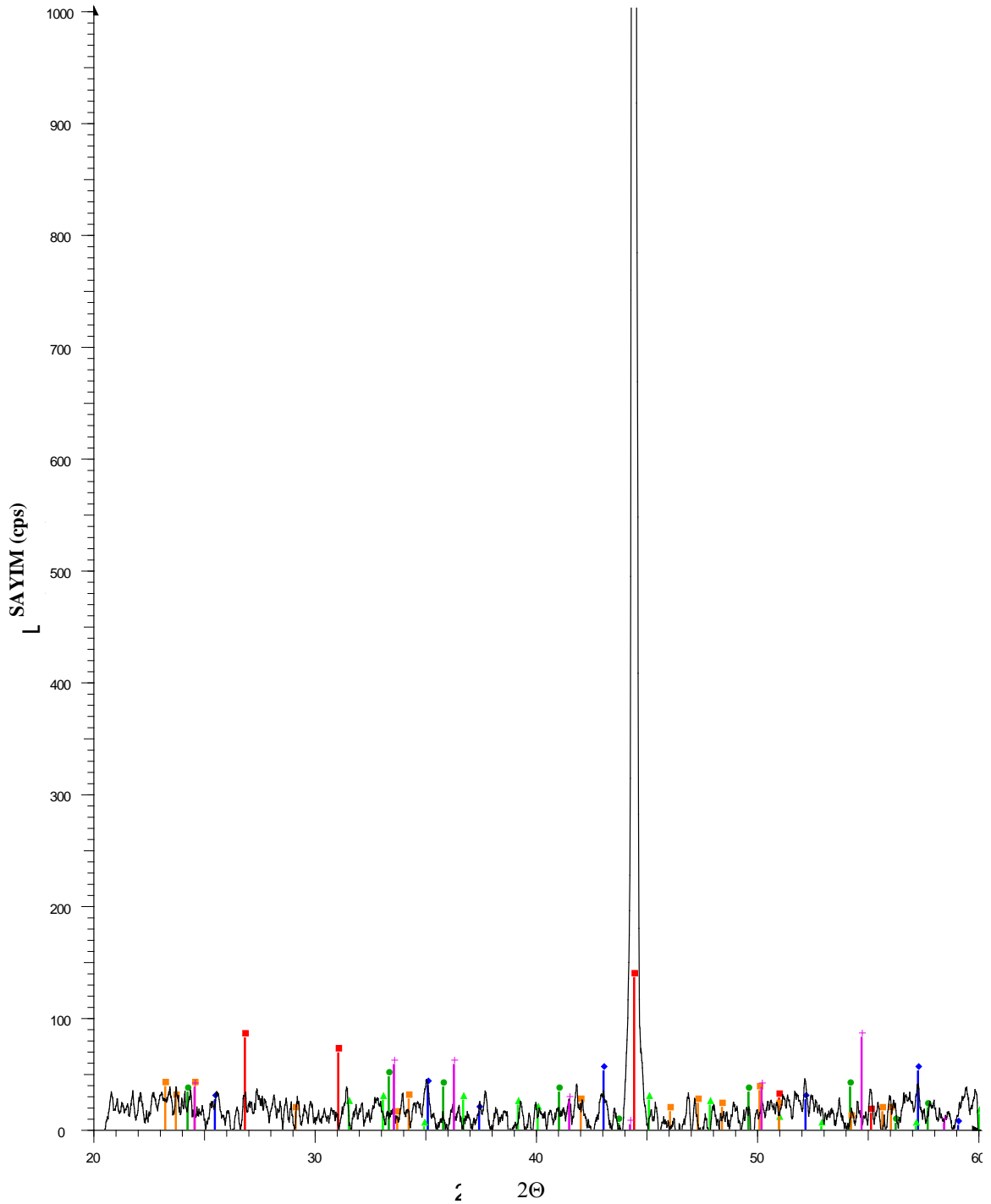
Şekil 7.74. 900 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının üzerindeki 1 noktasından alınan EDS sonucu.

1000 °C’de gerçekleştirilen işlemlerde ise bölgesel farklılık gösteren tabakalar görüntülenmekle birlikte tabaka dökülmesine rastlanmamıştır (Şekil 7.75).



Şekil 7.75. 1000 °C’de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-0,5W-0,1Y alaşımının SEM görüntüleri.

24 saat boyunca oksitleme ve sülfürleme uygulanan numunelerden Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y alaşımı için alınan XRD analizi sonucuna göre α -alümina, θ -alümina ve Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , WO_3 fazları bulunmuştur (Şekil 7.76).

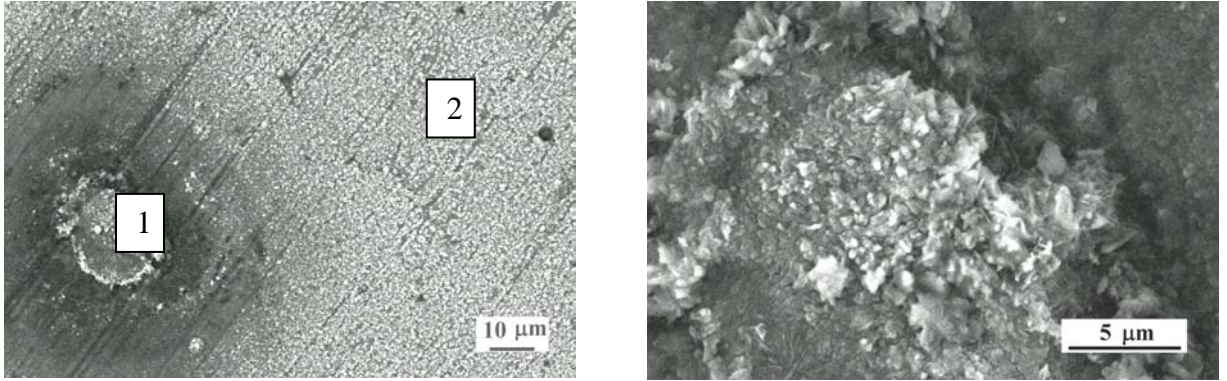


File: fe28al5cr1w01y_1000C-24hso2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 60.005 ° - Step: 0.016 ° - Step time: 125. s - Temp.: 25 °C (Operations: Smooth 0.150 | Background 1.000,1.000 | Import

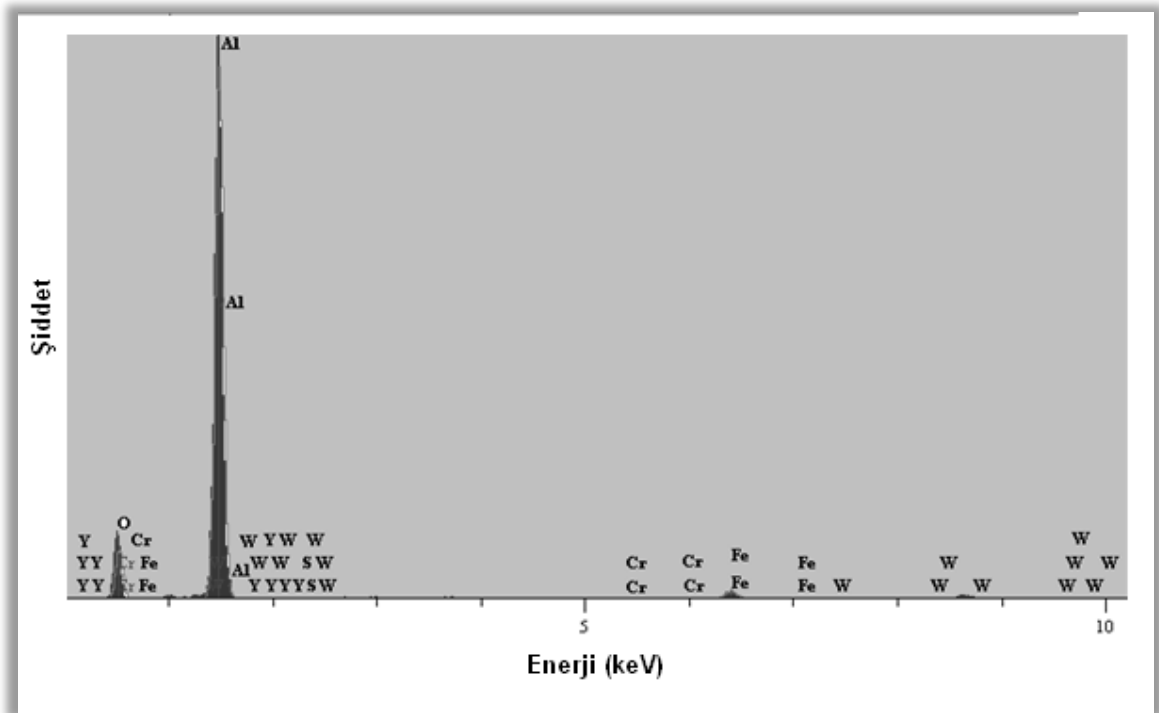
- 00-006-0695 (D) - Aluminum Iron - Fe₃Al - Y: 1.84 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 5.76555 - b 5.76555 - c 5.76555 - alpha 90.000 - beta 90.
- ◆ 00-001-1243 (D) - Aluminum Oxide - Al₂O₃ - Y: 0.70 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.80755 - b 4.80755 - c 12.97000 - alpha 90.
- 00-006-0502 (D) - Hematite - Fe₂O₃ - Y: 0.63 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
- ▲ 00-001-1304 (D) - Aluminum Oxide - Al₂O₃ - Y: 0.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
- 00-001-1294 (D) - Chromium Oxide - Cr₂O₃ - Y: 1.11 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.95400 - b 4.95400 - c 13.66000 - alpha 90
- 00-002-0308 (D) - Tungstite - WO₃ - Y: 0.51 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -

Şekil 7.76. 1000 °C'de 24 saat boyunca oksitleme/sülfürleme uygulanan Fe-28Al-5Cr-1,0W-0,1Y alaşımının XRD sonucu.

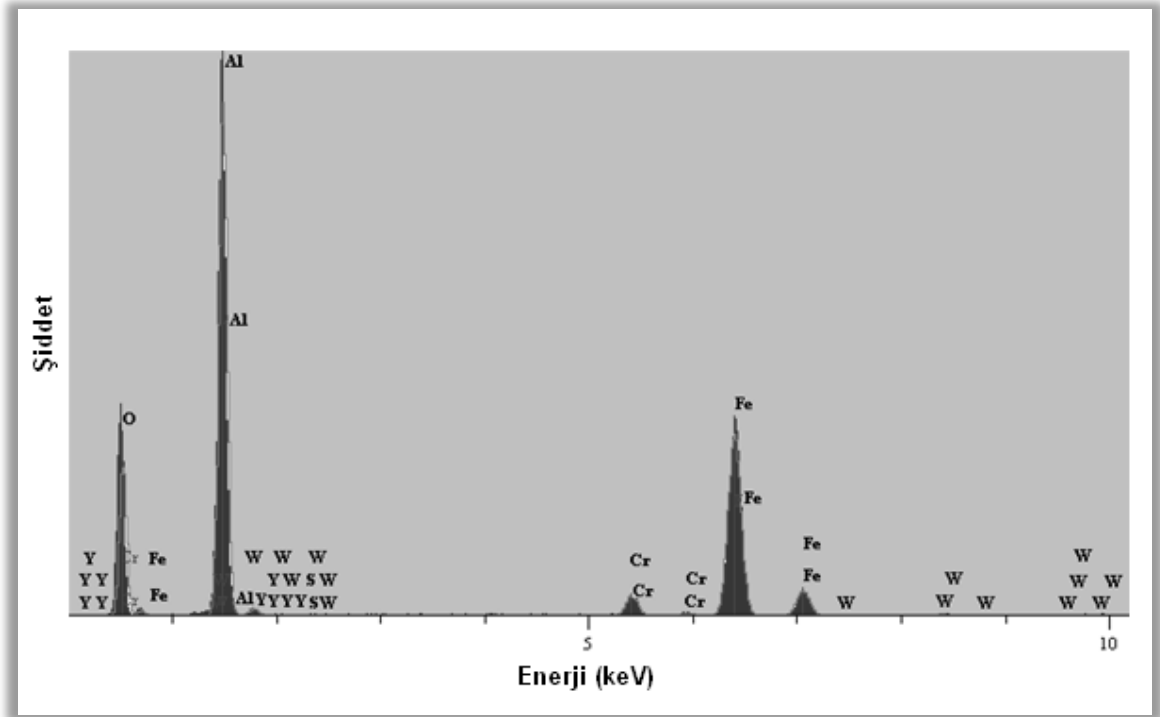
Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımı yzeyinden alınan SEM/EDS analizlerinde (Şekil 7.77) farklı bđlgelerde bđyđk oranda Al (Şekil 7.78), geri kalan kısımda ise bđyđk oranda Al olmak zere Fe, oksijen ve çok az Cr ve W elementleri içeren bir tabaka saptanmıştır (Şekil 7.79).



Şekil 7.77. 1000°C’de sđlfzrlenmiř Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının SEM gđruntzleri.

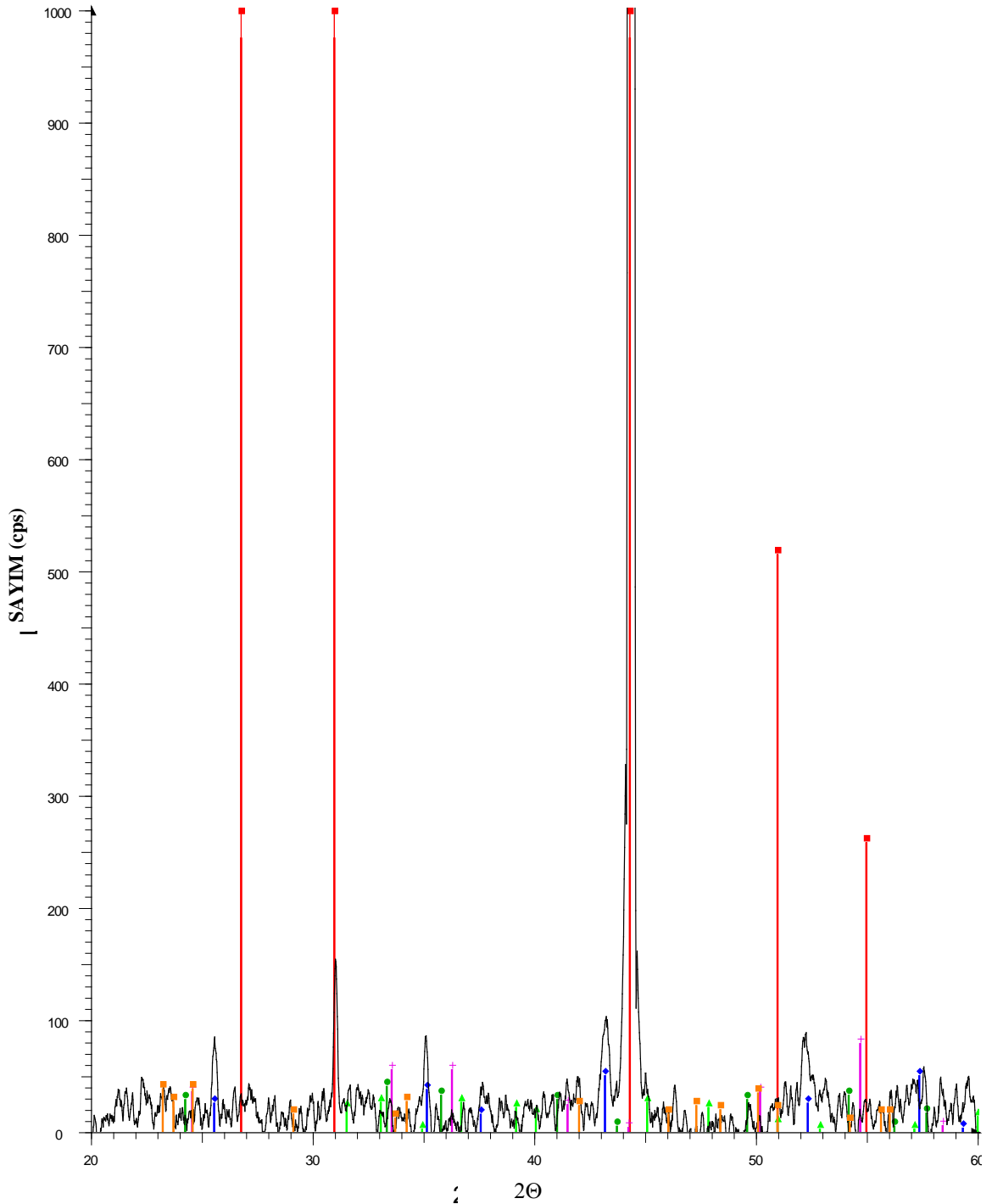


Şekil 7.78. 1000 °C’de sđlfzrlenmiř Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının zzerindeki 1 noktasından alınan EDS sonucu.



Şekil 7.79. 1000 °C'de sülfürlenmiş Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının üzerindeki 2 noktasından alınan EDS sonucu.

1000 °C'de Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımına 48 saat süresince oksitleme ve sülfürleme işlemi uygulanmıştır. Bu alaşımdan alınan XRD analizi sonucunda α -alümina, θ -alümina ve Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , WO_3 fazları saptanmıştır (Şekil 7.80).



mustafaanik1 - File: fe28al-5cr15w01y1000c-48hSO2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 60.038 ° - Step: 0.016 ° - Step time: 125. s
 Operations: Smooth 0.150 | Background 1.000,1.000 | Import
 ■ 00-006-0695 (D) - Aluminum Iron - Fe₃Al - Y: 35.03 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 5.78000 - b 5.78000 - c 5.78000 - alpha 90.000 - beta 9
 ■ 00-001-1243 (D) - Aluminum Oxide - Al₂O₃ - Y: 0.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.78760 - b 4.78760 - c 12.97000 - alpha 90.
 ■ 00-006-0502 (D) - Hematite - Fe₂O₃ - Y: 0.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
 ■ 00-001-1304 (D) - Aluminum Oxide - Al₂O₃ - Y: 0.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
 ■ 00-001-1294 (D) - Chromium Oxide - Cr₂O₃ - Y: 1.06 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.95400 - b 4.95400 - c 13.66000 - alpha 90
 ■ 00-002-0308 (D) - Tungstite - WO₃ - Y: 0.51 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -

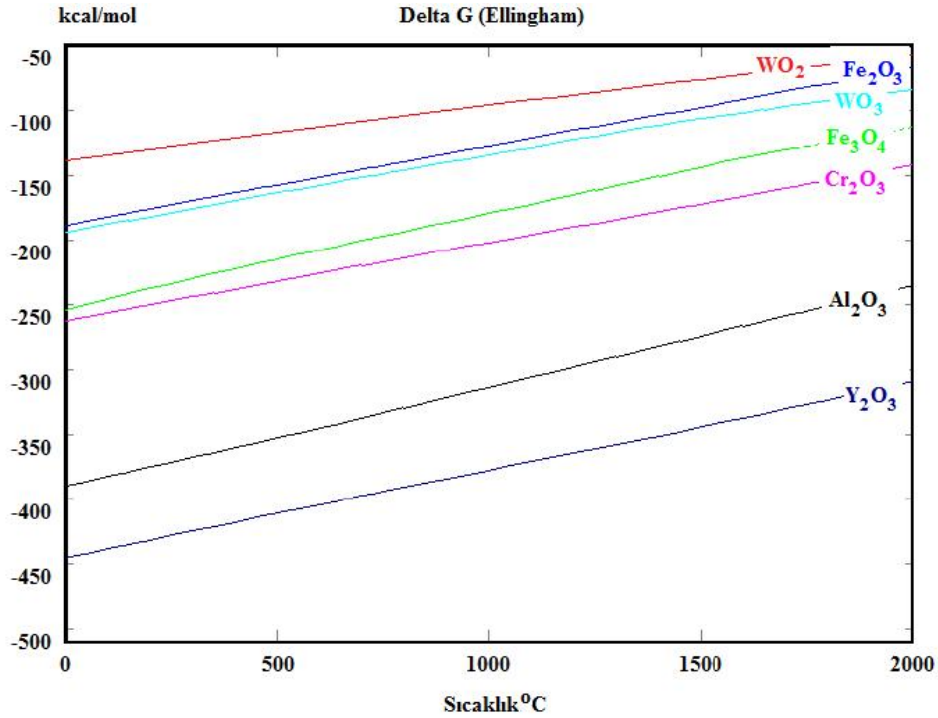
Şekil 7.80. 1000 °C’de 48 saat boyunca oksitleme/sülfürleme uygulanan Fe-28Al-5Cr-1,5W-0,1Y alaşımının XRD sonucu.

7.4. Termodinamik Hesaplamalar

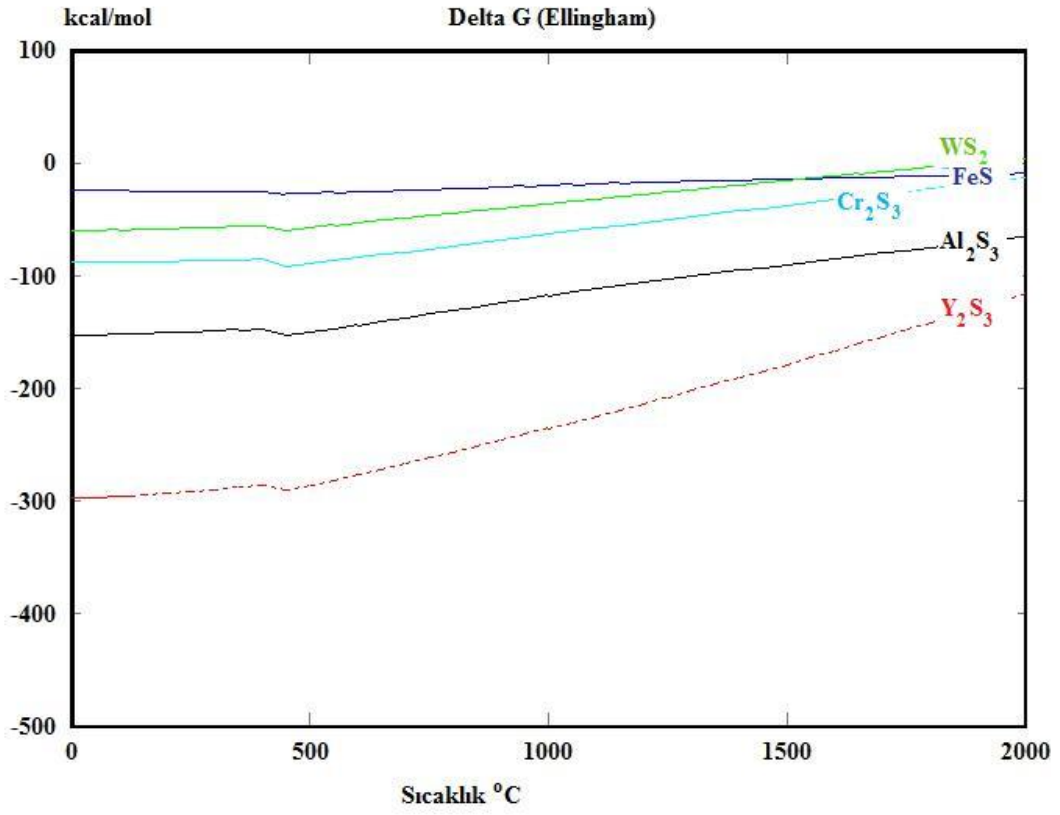
HSC Chemistry 6.1 yazılımı kullanılarak çizilen oluşabilecek oksit ve sülfürleri içeren Ellingham diyagramları (Şekil 7.81) ve faz kararlılığı diyagramları (Şekil 7.82) aşağıda verilmiştir.

Denge diyagramları, alaşım üzerinde oluşan fazların tahmininde etkili olabilirler. Dönüşüm serbest enerjilerine göre bilgisayar programı kullanılarak 900 °C ve 1000 °C sıcaklıkları için Fe-O-S, Al-O-S, Cr-O-S, W-O-S ve Y-O-S faz kararlılığı diyagramları çizilmiştir. %6 CO₂, %80,6 N₂, %13 O₂, 4000 ppm SO₂ gaz karışımında dengede olan fazların Fe₃O₄, Al₂O₃, WO₃, Cr₂O₃ ve Y₂O₃ oldukları şekillerden görülmektedir. Bu gaz karışımı için aşağıdaki reaksiyon (7.1) kullanılarak pO₂ (0,13 atm) ve pS₂ (kükürdün denge kısmi basıncı 900 °C için 8,06x10⁻²⁸ atm, 1000 °C için ise 6x10⁻³⁰ atm) değerleri elde edilmiştir;

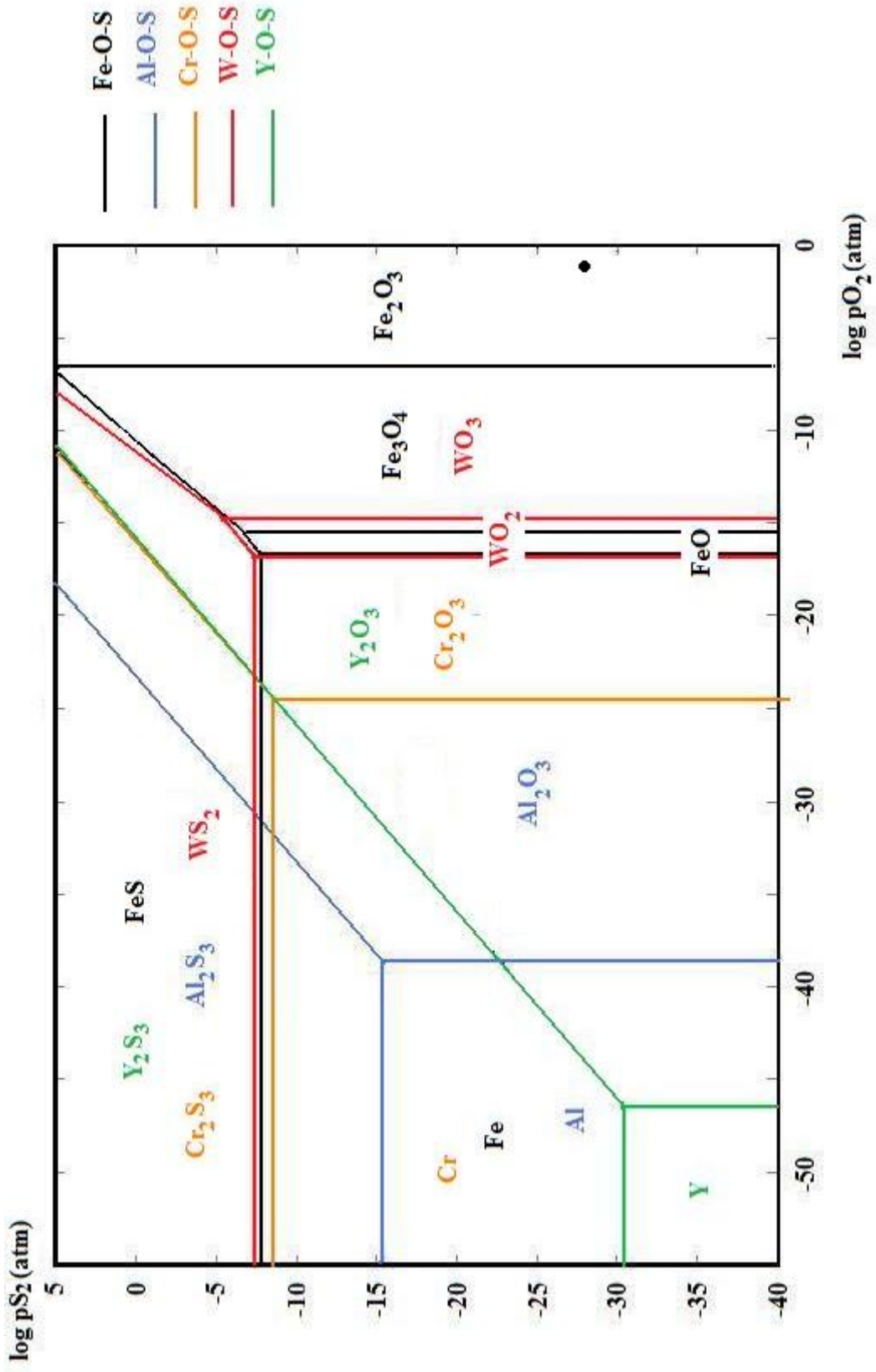
(7.1)



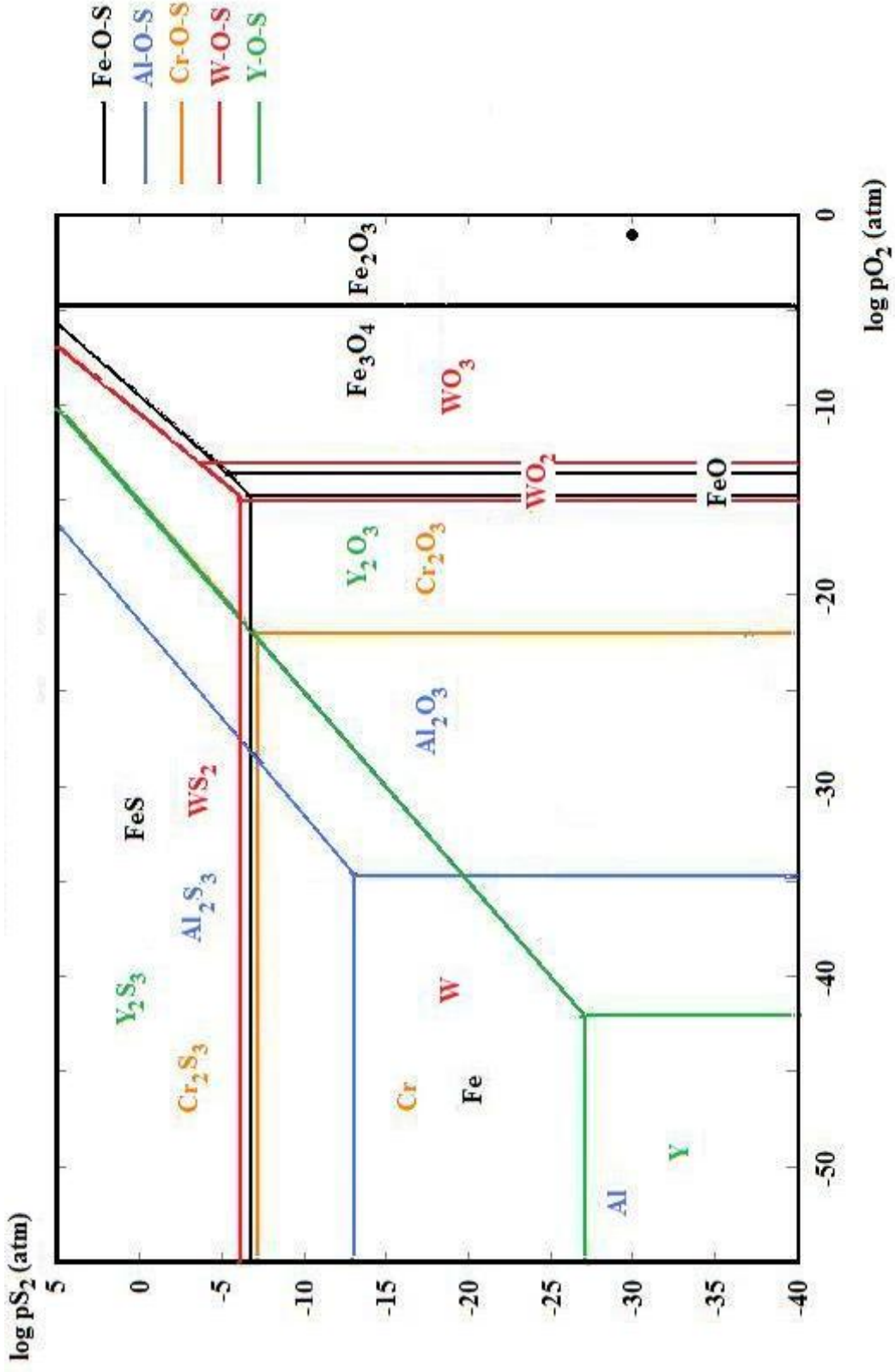
Şekil 7.81. Seçilmiş oksitlerin standart oluşum serbest enerjilerinin sıcaklık ile değişimleri.



Şekil 7.82. Seçilmiş sülfürlerin standart oluşum serbest enerjilerinin sıcaklık ile değişimleri.



Şekil 7.83 . 900°C'de Fe-O-S, Al-O-S, Cr-O-S, W-O-S, Y-O-S faz kararlılığı diyagramları (çalışılan gaz karışımındaki O₂ ve S₂'nin denge kısmi basınçları nokta ile gösterilmiştir).



Şekil 7.84 . 1000°C'de Fe-O-S, Al-O-S, Cr-O-S, W-O-S, Y-O-S denge diyagramları (çalışılan çalılışan gaz karışımındaki O₂ ve S₂'nin denge kısmi denge kısmi basınçları nokta ile gösterilmiştir).

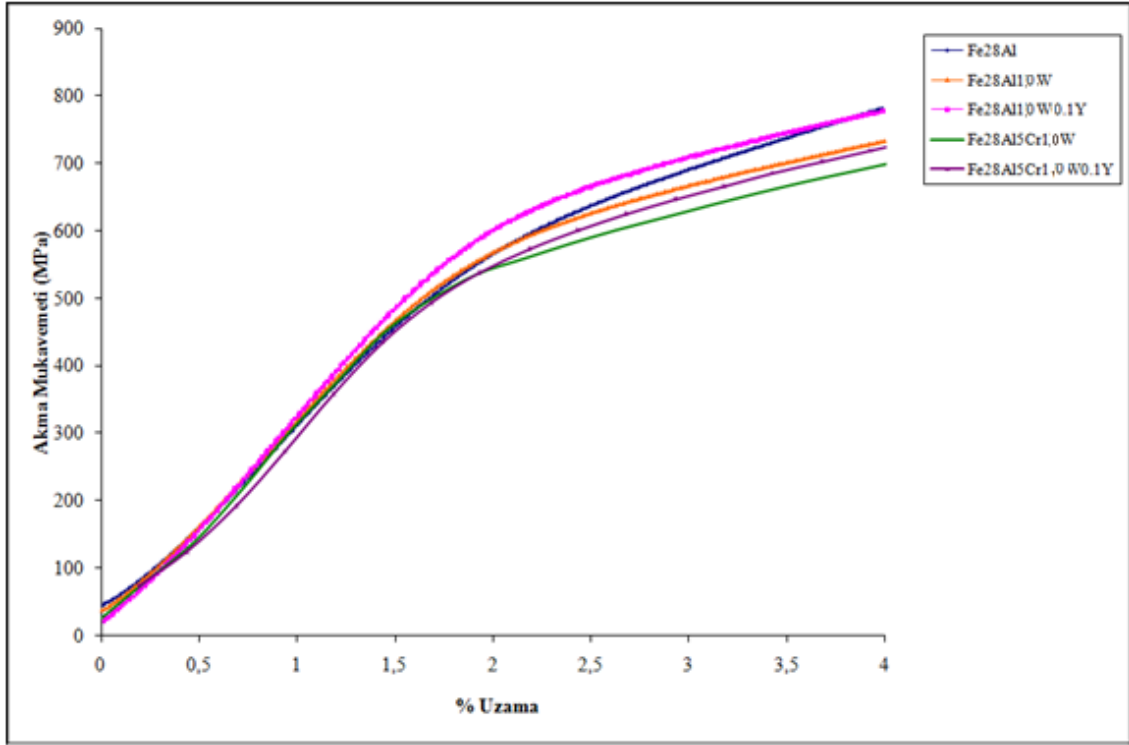
7.5. Mekanik Testler

7.5.1. Deneysel Sonuçlar

Fe-28Al, Fe-28Al-(0,5; 1,0; 1,5)W, Fe-28Al-(0,5; 1,0; 1,5)W-0,1Y, Fe-28Al-(0,5; 1,0; 1,5)W-5Cr ve Fe-28Al-(0,5; 1,0; 1,5)W-5Cr-0,1Y alaşımlarına oda sıcaklığında 2 mm/dk deformasyon hızında uygulanan basma testinin sonuçları Çizelge 7.18'de verilmiştir. Herbir alaşım için ikişer tane numune test edilmiş ve ortalama değerler alınmıştır. Şekil 7.85'te, hesaplanan akma mukavemeti ve % uzama diyagramlarına bazı alaşımlardan örnekler gösterilmiştir.

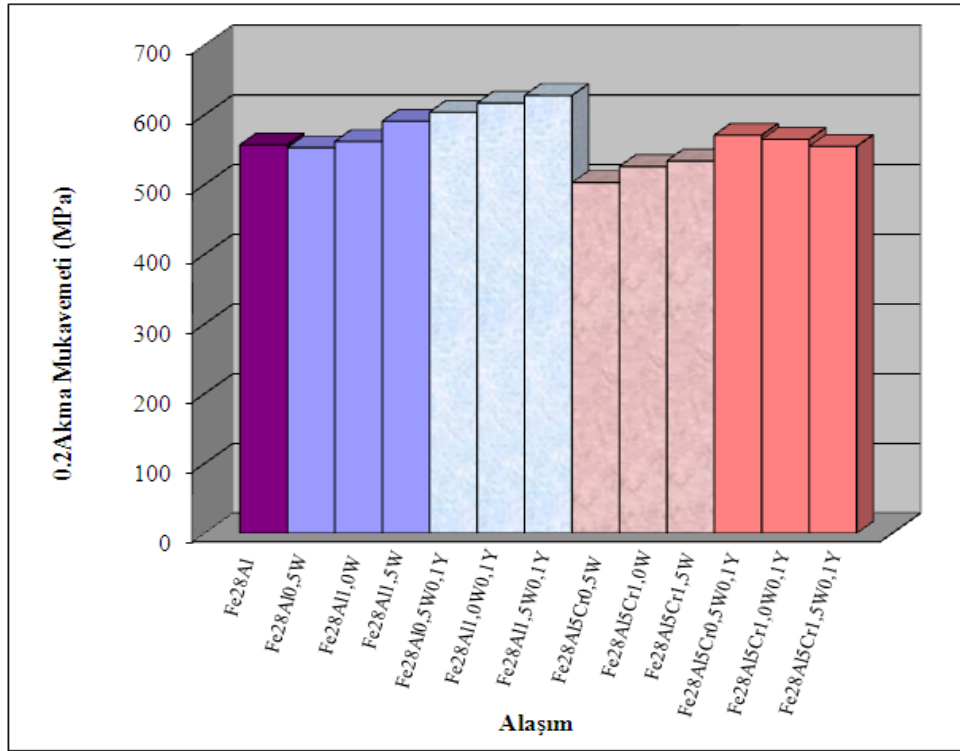
Çizelge 7.18. 2 mm/dk deformasyon hızında uygulanmış oda sıcaklığı basma testi sonuçları.

Alaşım	Oda Sıcaklığı Basma	
	ϵ_{toplam} (%)	$\sigma_{\text{akma}(0,2)}$ (MPa)
Fe28Al	2	557
Fe28Al0.5W	1,8	553
Fe28Al1W	1,97	562
Fe28Al1.5W	2,06	591
Fe28Al0.5W0.1Y	1,94	604
Fe28Al1W0.1Y	2,11	617
Fe28Al1.5W0.1Y	2,23	628
Fe28Al5Cr0.5W	2,1	503
Fe28Al5Cr1W	2	520
Fe28Al5Cr1.5W	1,9	534
Fe28Al5Cr0.5W0.1Y	2,19	571
Fe28Al5Cr1W0.1Y	2,22	565
Fe28Al5Cr1.5W0.1Y	2,25	555

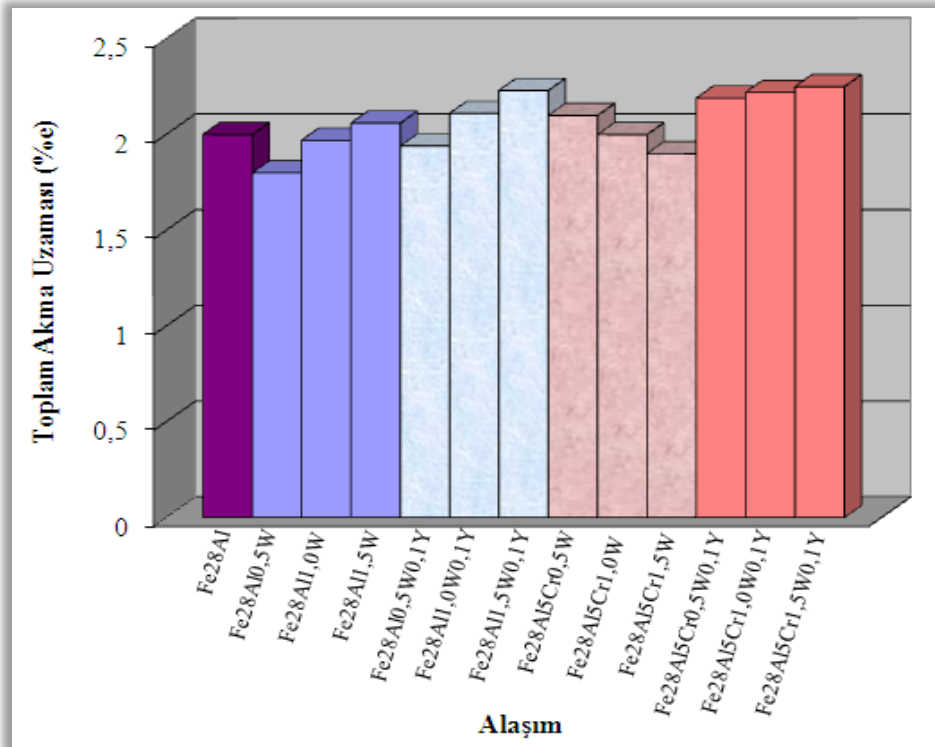


Şekil 7.85. Alaşımlara oda sıcaklığında uygulanan basma testi sonucunda elde edilen basma mukavemeti-% uzama diyagramlarından örnekler.

Alaşımlara uygulanan basma testi sonucu, 0,2 akma mukavemetleri karşılaştırıldığında tungsten elementinin ilavesi ile mukavemet artarken itriyum elementinin ilavesiyle bu mukavemet değerlerinin artışının daha fazla olduğu görülmektedir. W ve Cr içeren ikili alaşımda ise literatürdekine benzer olarak mukavemette azalma gözlenmiştir (Yangshan et al., 1998-b). Bu alaşımlara Y elementinin ilavesi ile mukavemette iyileşme sağlanırken, W elementinin miktarının artması ile mukavemette çok az bir düşüş görülmüştür (Şekil 7.86).



Şekil. 7.86. Alaşımlara uygulanan basma testi sonucu elde edilen 0.2Akma mukavemeti değerlerinin karşılaştırılması.



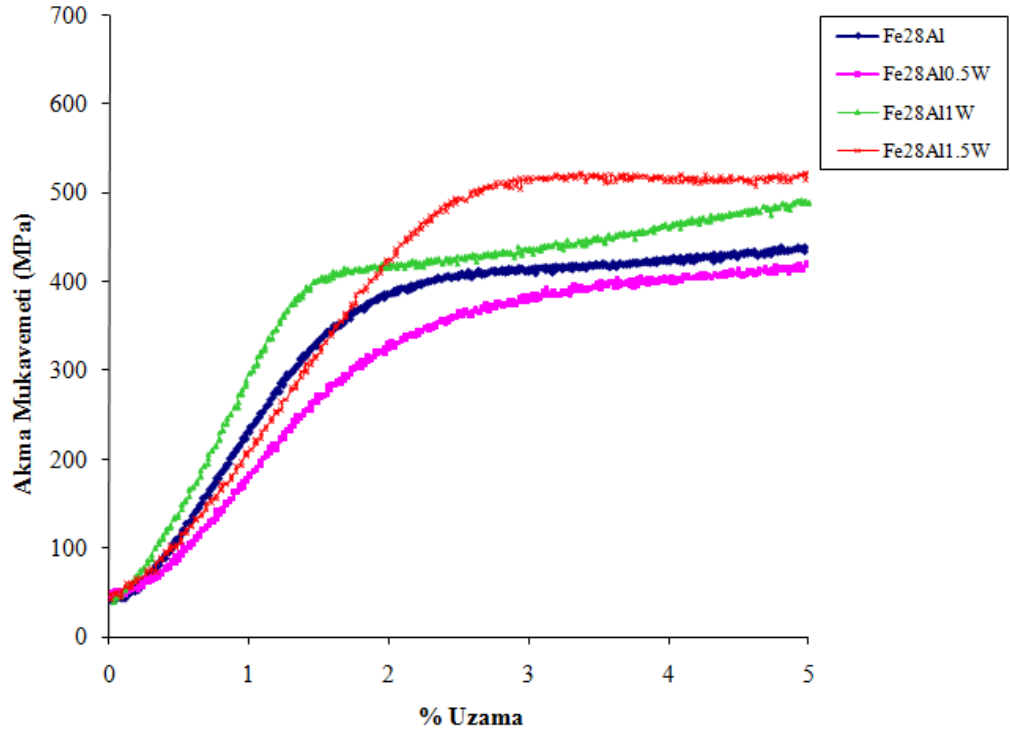
Şekil 7.87. Alaşımlara uygulanan basma testi sonucu elde edilen toplam akma uzama değerlerinin karşılaştırılması.

Toplam akma uzaması değerleri karşılaştırıldığında W ilavesi ile 0,5W ve 1,0W içeren Fe28Al alaşımlarında literatürdekine benzer olarak süneklikte azalma görülürken 1,5W ilavesi ile artış gözlenmiştir (Yangshan et al,1998-b). Cr içeren alaşımlarda yüksek süneklik Y elementinin ilavesi ile sağlanabilmiştir (Şekil 7.87).

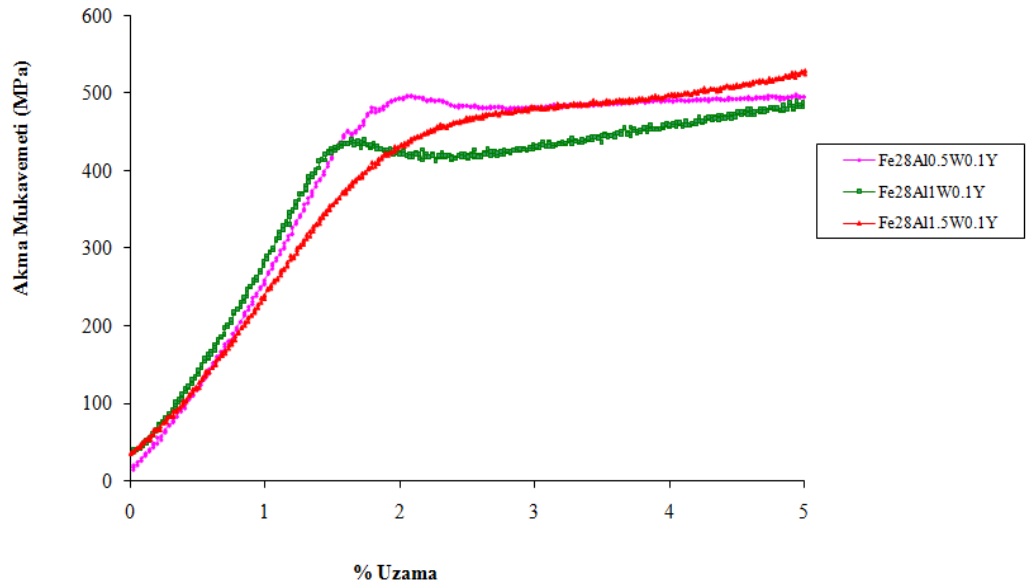
Yüksek sıcaklık basma testi verilerine göre, Şekil 7.88'te verilen akma mukavemeti-%uzama diyagramları elde edilmiştir. Bu diyagramlar kullanılarak hesaplanmış olan Çizelge 7.19'daki 0,2 Akma mukavemeti değerleri ile çizilen akma mukavemeti-sıcaklık diyagramlarından (Şekil 7.89), W ilavesindeki artışla orantılı olarak ikili alaşımda yüksek sıcaklıklar için 0,2 Akma mukavemetlerinde artış olduğu görülmektedir. Elde edilen diyagram literatürdeki diyagramlarla benzer karakteristikler göstermekte yani akma mukavemeti piki (550°C) içermektedir.

Çizelge 7.19. 0,5 mm/dk deformasyon hızında uygulanmış yüksek sıcaklıklarda basma testi 0,2 akma mukavemeti sonuçları.

Alaşım	$\sigma_{akma(0,2)}$ (MPa)				
	400 °C	500 °C	550 °C	600 °C	700 °C
Fe28Al	340	359	370	350	200
Fe28Al0,5W	338	360	365	332	210
Fe28Al1,0W	347	415	420	408	187
Fe28Al1,5W	348	425	458	467	214
Fe28Al0,5W0,1Y	334	420	494	460	198
Fe28Al1,0W0,1Y	326	418	458	440	193
Fe28Al1,5W0,1Y	336	391	455	434	219

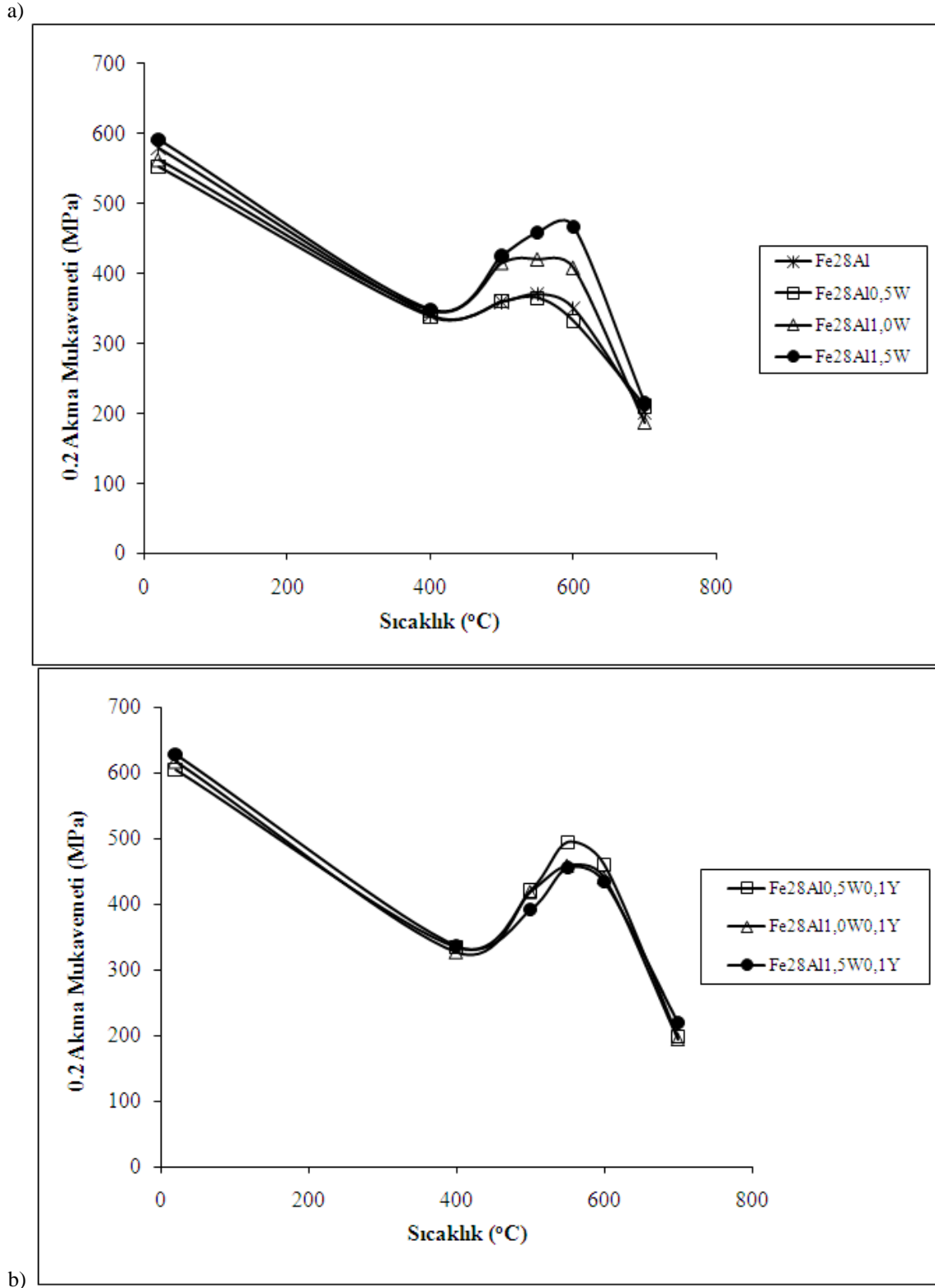


a)



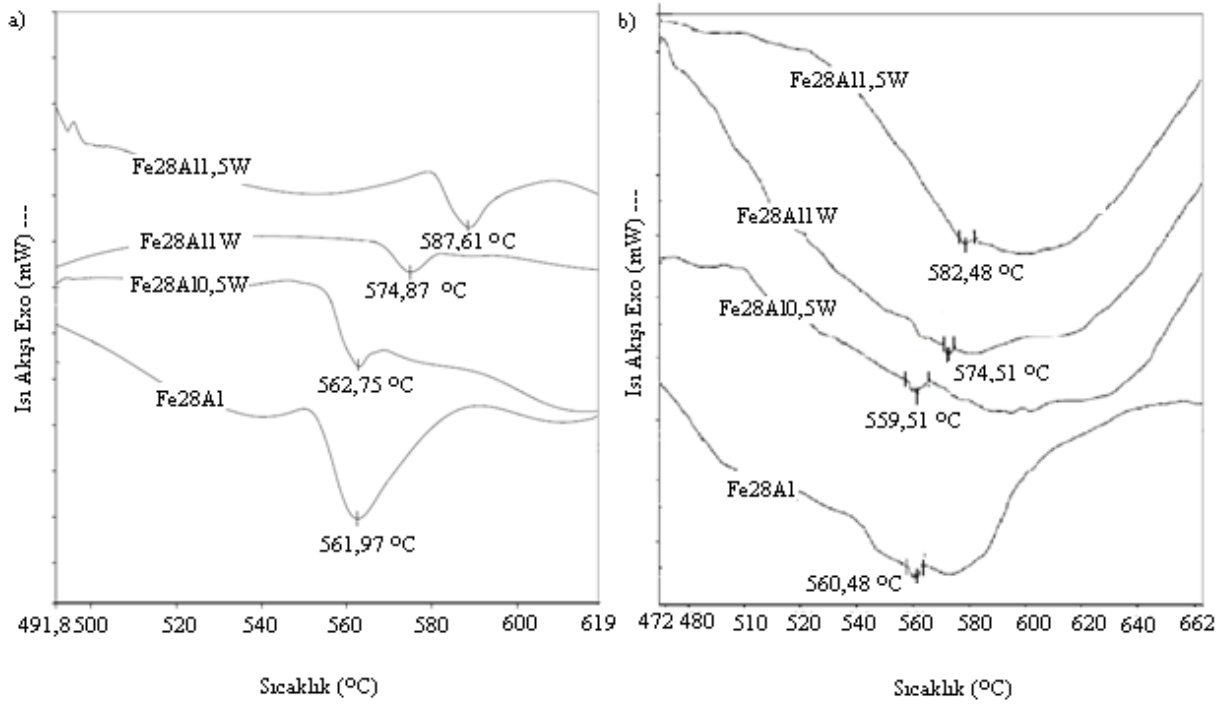
b)

Şekil 7.88. a) Fe-at.%28Al ve Fe-at.% 28Al-at.%(0,5-1,5)W b) Fe-at.% 28Al-at.%(0,5-1,5)W -at%0,1Y alaşımlarına 600 °C'de uygulanan yüksek sıcaklık basma testi sonucunda elde edilen akma mukavemeti-%uzama diyagramları.

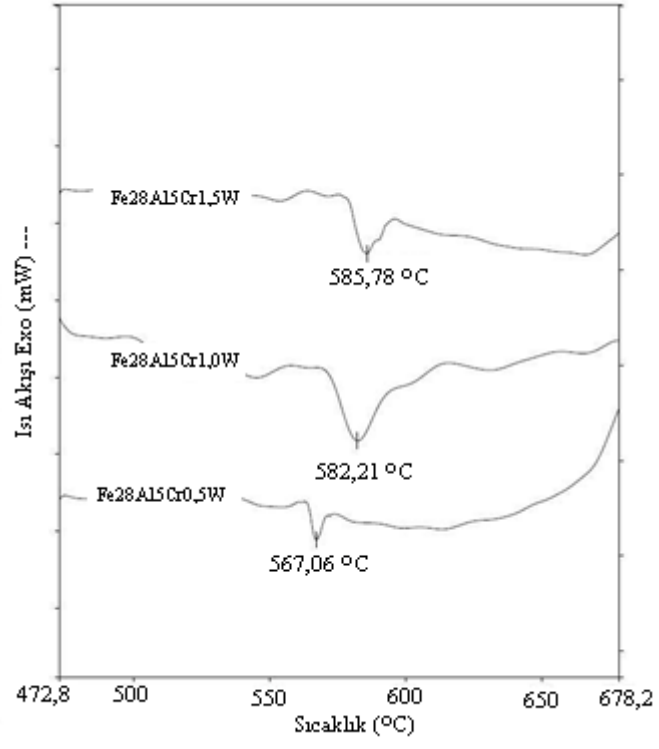


Şekil 7.89. a) Fe-at.%28Al ve Fe-at.% 28Al-at.%(0,5-1,5)W b) Fe-at.% 28Al-at.%(0,5-1,5)W -at%0,1Y alaşımlarına uygulanan yüksek sıcaklık basma testi sonucunda elde edilen akma mukavemeti-sıcaklık diyagramları.

Yüksek sıcaklık mukavemetinde etkili olduğu düşünülen ve faz diyagramında da (Şekil 2.2) görülen faz dönüşümünün (DO_3 -B2 faz dönüşümü) tespiti için uygulanan DSC analizlerinde literatürdekine benzer olarak W elementinin dönüşüm sıcaklığını arttırdığı (Şekil 7.90), Cr elementinin ilavesinin de yine literatürdekine benzer olarak dönüşüm sıcaklığını değiştirmedığı ya da çok az bir değişime neden olduğu görülmektedir (Şekil 7.87). Farklı ısıtma hızlarında (5 °C/dk ve 20 °C/dk) gerçekleştirilen DSC analizlerinde ısıtma hızının artmasıyla dönüşüm sıcaklığı da az bir değerde artış göstermiştir.



Şekil 7.90. Fe-at.%28Al ve Fe-at.% 28Al-at.%(0.5-1.5)W alaşımlarının DSC eğrileri a) 20 °C/dk, b) 5°C/dk hızla ısıtma.



Şekil 7.91. Fe-at.% 28Al-at.% 5 Cr-at.%(0,5-1,5)W alaşımlarının DSC eğrileri (20 °C/dk hızla ısıtma).

BÖLÜM 8

İRDELEME

Pratik olarak incelenen ve ticarileşmek üzere olan Fe₃Al alaşımlarından Nb ve Mo elementlerini içeren alaşımlara alternatif olarak daha ekonomik olan W elementinin alaşımın özelliklerine etkisi araştırılmış ve mukavemetlendirmede olumlu etkisi elde edilmiştir. Bunun yanı sıra yüksek sıcaklık korozyon özelliklerinde de olumsuz denebilecek etkilere rastlanmamıştır. Yüksek sıcaklıklardaki oksitlenme ve oksitlenme/sülfürleme özelliklerinin yanı sıra oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklardaki basma testindeki davranışları da araştırılmış ve sonuçlar aşağıdaki şekilde yorumlanmıştır.

8.1. Oksitleme ve Oksitleme/sülfürleme Deneylerinin Değerlendirilmesi

Fe₃Al esaslı alaşımlar yeterli alüminyum içeriğine (at.%14 Al) sahip olduklarında dışta tabaka oluştururlar ve bu oluşan tabaka genelde alüminadır. Bu alüminanın özellikleri yüksek sıcaklık oksitlenme ve korozyon davranışını belirler (Babu et al, 2001). Kofstad(1989), yüksek sıcaklıktaki gaz korozyonunda reaksiyon mekanizmasının ve davranışının temel görüşlerinin aşağıdakileri kapsadığını belirtmiştir;

- a) Tabaka yüzeyinde adsorbsiyon mekanizması,
- b) Reaktant maddelerin tabaka boyunca taşınım mekanizması,
- c) Tabakadaki mikroyapı değişimleri, tane büyümesi, tabaka içinde boşlukların, porozitenin ve mikrokanalların gelişimi,
- d) Tabaka ve ana malzemede gerilimlerin oluşumu ve bunu takiben tabakanın deformasyonu veya kırılarak dökülmesi.

İkili demir alüminat alaşımına öncelikli olarak tungsten daha sonra tungsten içeren ikili alaşımlara krom ve itriyum elementinin ilavesinin gaz korozyonu özelliklerine etkisinin incelendiği bu çalışmada yukarıdaki temel görüşlere bağlı kalınarak oluşan tabakanın özellikleri doğrultusunda açıklama yapılmaya çalışılmıştır.

Oksitleme ve oksitleme/sülfürleme termogravimetrik analiz verilerinden elde edilen diyagramlara göre tüm alaşımlar, iki basamaklı korozyon kinetiği izlemektedirler. Literatürde de Fe_3Al esaslı alaşımların bu tip korozyon özelliğine sahip oldukları sık sık belirtilmiştir. Bunlardan birincisi literatürde başlangıç basamağı olarak, bu basamağı takip eden basamakta parabolik olarak tanımlanmıştır. Alaşımlar ikinci basamakta parabolik hız kanununa göre korozyona uğramışlardır. Smialek(1987)'de Wagner'in(1931) teorisinin gelişimi ile ilgili olarak geniş bir bilgi vermiştir. Buna göre reaksiyon ürünlerinin film veya tabakası yoğun ve sürekli kalıyorsa reaksiyon hızlarının reaksiyon ürünleri tabakası boyunca reaktant veya elektronların difransiyel taşınımı ile kontrol edilmektedir. Difüzyon yolları zamanla tabaka kalınlığının artması ile uzadığında reaksiyon hızı azalmaktadır. Bu yüzden prosesin kinetiği parabolik hız kanunu ile tanımlanabilir (Liu, 1997). Daha öncede belirtildiği üzere alümina tabakasının özellikleri kapsamında korozyon davranışı belirlenmektedir. Buna göre düşük sıcaklıklarda tabaka geçiş alüminalarını (γ -, δ - ve θ - Al_2O_3) içerirken yüksek sıcaklıklarda α -alümina olarak adlandırılan alümina tabakasını içermektedir. Geçiş alüminaları özellikle θ - Al_2O_3 'nın düşük sıcaklıklarda ve başlangıç basamağında yer aldığı birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Babu et al, 2001; Pöter et al, 2005, Grabke, 1999; Montealegre et al, 2001). Mevcut çalışmada başlangıç basamağı ile ilgili olarak kısa süreli korozyon testleri yapılmış ancak oluşan tabakanın varlığı sadece SEM görüntüleri ve EDS ölçümleri ile belirtilebilmiştir. Yapılan XRD testlerinde tabakanın inceliğinden dolayı faz tespiti yapılamamıştır. Ancak EDS sonuçlarına göre başlangıçta element oksitlerinin çekirdeklenme ve oluşumunun etkili olduğu söylenebilir.

Çizilen diyagramlarla bulunması muhtemel fazlar saptanmaya çalışılmıştır. Bu fazların varlığı XRD sonuçları ile de desteklenmiştir. Ancak bu diyagramlarda sadece dengedeki termodinamik ilişkiler göz önüne alınır ve tabakanın oluşum kinetik hızları ihmal edilir. Bu nedenle hızlı büyüyen daha az dengeli faz tabakada oluşabilir veya tabaka oluşturabilir. Mesela demir alüminatlar üzerinde yapılan kısa süreli korozyon işlemlerinde Fe_2O_3 'ün başlangıç basamağında oluştuğu ve daha sonra alümina oluşumunu destekleyerek ve ilerleyen zamanda kaybolduğu veya azaldığı belirlenmiştir (Babu et al, 2001; Pöter et al, 2005). Renusch ve arkadaşları bunun α -alümina ve α - Fe_2O_3 'ün aynı kristal yapıyı göstermesine bağlamışlardır. Bu yüzden α - Fe_2O_3 'ün öncü faz olarak davrandığı ve α -alüminanın çekirdeklenmesi için gerekli enerji seviyesini düşürdüğü belirtilmiştir (Pöter et al, 2005). Faz kararlılığı diyagramlarına göre %6 CO_2 , %80,6 N_2 , %13 O_2 , 4000 ppm SO_2 gaz karışımındaki kükürt kısmi basıncı sülfür oluşumu için yeterli değildir. Oksitleme/sülfürleme uygulanan alaşımların XRD analizlerinde de sülfürler saptanmamıştır. Herhangi bir sülfür oluşumu saptanamamış olmakla birlikte EDS sonucuna göre kükürtün tabakada varlığı tespit edilmiştir. Buna göre kükürdün yüzeye adsorbe olduğu veya elementlerin doğrudan SO_2 ile reaksiyona girerek sülfürler oluşturduğu ve bunun literatüre göre başlangıç basamağında gerçekleştiği (Lang et al, 2003) söylenebilir.

8.1.1. Fe-28Al-(0;0,5;1,5)W

Fe-28Al ve 0,5W, 1,0W ve 1,5W alaşımları 500 °C, 900 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında 24 saat süresince saf oksijen gazı akışında oksitlenmeye maruz bırakılmışlardır. Oksitleme çalışmalarından elde edilen sonuçlar bu alaşımların tüm test sıcaklıklarında kararlı-hal şartlarında iki farklı mekanizma ile oksitlendiğini göstermektedir. Bu oksitlenme mekanizmaları alaşım tarafından oksijenin hızla alınmasına bağlı olarak gerçekleşen az difüzyon ile oksit tabakasının oluşumunu içeren başlangıç basamağı ile başlamaktadır. Bir sonraki basamak oksit fazlarının gelişimini içermektedir. Oksitlenmenin geçiş basamağı Fe-esaslı intermetalik alaşımların çoğu için çok kısa sürede (yaklaşık 1 saat veya yüksek sıcaklıklarda daha kısa sürede) tamamlanmaktadır (Kim, 1999; Tortorelli, 1998; McKamey, 1989; Lai, 1990).

Mevcut çalışmadaki grafiklerde başlangıç basamağı olarak tanımlanmış kısmında hızlı bir ağırlık artışı sonrasında daha yavaş ağırlık artışı olmaktadır. Bu başlangıç basamağındaki artışa Fe_2O_3 , WO_3 ve $\theta-Al_2O_3$ şeklinde hızlı büyüyen oksitlerin yol açtığı düşünülmektedir. İlerleyen basamakta daha kararlı ve koruyucu olduğu bilinen $\alpha-Al_2O_3$ oluşumu arttığından daha yavaş ağırlık kazanımı görülmüştür.

Fe-28Al alaşımına W ilavesi ile $900^\circ C$ 'de gerçekleştirilen oksitleme işleminde ikili alaşıma göre oldukça düşük oksitlenme hızları elde edilmiştir. Literatürde iğnesel olarak tanımlanan alümina($\theta-Al_2O_3$) yapısına sahip tabaka içeren ikili alaşımda W ilavesi ile SEM ve XRD sonuçlarında (şekil 7.7) da tespit edildiği üzere büyük oranda kararlı $\alpha-Al_2O_3$ içeren karışık oksit tabakası elde edilmiştir (şekil 7.9). $\theta-Al_2O_3$ tabakası oluştuğunda metal-oksit ara yüzeyinde boşluk oluşumu artmaktadır. $\theta-Al_2O_3$ oluşumu ile metal-oksit ara yüzeyinde metal içine doğru büyüdüğü için tabakanın yapışkanlığını sağlamaktadır. Bu yüzden daha yüksek oksitlenme direnci elde edilmektedir (Lai, 1990). Tungsten ilavesi ile bu dönüşümün hızlandırıldığı söylenebilir. Oksitlenme direnci W içeriği arttıkça düşmektedir, bu da artan WO_3 miktarına bağlanabilir. Alaşımlarda, soğuma sırasında olduğu düşünülen tabaka dökülmesi gerçekleşmiştir. Oksit tabakasının mekanik bütünlüğünü bozan gerilimler, dört temel kaynaktan türemektedir; büyüme gerilimi, geometrik kısıtlamalar, servis gerilimleri, termal dönüşümler (Evans, 1989). Pasif alüminanın dönüşümü karmaşıktır. Koruyucu olmayan yarı-kararlı γ -, δ - veya $\theta-Al_2O_3$ fazları kararlı $\alpha-Al_2O_3$ tabakasının oluşumunu teşvik ederler (Tortorelli, 1998; Prescott, 1992). Başlangıçtaki yarı kararlı alümina tabakasının farklı hacmi ve gözenekliliğine bağlı olarak oluşan $\alpha-Al_2O_3$ tabakası yapısal kusurlar içermektedir. Bununla birlikte alümina ve altlık malzemesi demir alüminatların termal genleşme katsayılarındaki büyük fark daha fazla tabaka dökülmesine neden olmaktadır (Pint, 2004), Wright, 2001). İçeri difüze olan oksijen dışa difüze olan alüminyum ile reaksiyona girdiğinde Al_2O_3 tabakasındaki bir sonraki büyümeden dolayı büyüme gerilimi artıyor olabilir. Alüminyum difüzyonu ikincil bileşen olduğundan taşınımı, önemli büyüme gerilimine neden olabilir. Teorik çalışmalar basma büyüme geriliminin 1 GPa gibi yüksek bir değere sahip olduğunu göstermiştir (Yang, 2005).

900 °C ve 1000 °C sıcaklıklarda %6CO₂, %80,6N₂, %13O₂, 4000 ppm SO₂ gaz karışımında 24 saat boyunca gerçekleştirilen oksitleme/sülfürleme işlemlerinde, korozyon kinetiği literatürdekine benzer şekilde doğrusal korozyon bölgesi ve parabolik korozyon bölgesi göstermektedir (Natesan et al, 1997; Banovic et al, 1998; Kai et al, 2002; Lang, 2003a-b; Godlewska, 2006). Bununla birlikte artan W miktarına göre bu üçlü alaşımlarda korozyon direncinde azalma görülmüştür. Yapılan XRD çalışmalarında tabakanın çok ince olmasından dolayı sonuç elde edilememiştir. SEM/EDS sonuçlarına göre ise az oranda kükürde rastlanmıştır. Oksitleme/sülfürleme gaz karışımı akışına maruz bırakılan alaşımların hiçbirinde katastrofik korozyon görülmemiştir. Lang ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda başlangıçta oluşan sülfürlerin veya adsorbe olmuş kükürdün, alümina tabakası altında kalarak soğuma sırasında pul pul dökülmeye neden olduğunu ileri sürmüşlerdir (Natesan et al., 1995, Lang et al., 2005). SEM görüntülerinde görülen dökülmenin nedeni, kükürdün başlangıçta alaşım yüzeyine daha sonra alaşım/tabaka ara yüzeyine segregasyonu olabileceği düşünülmektedir. Bu şekilde tabakanın sağlam bağlanması engelleniyor görünmektedir. Literatürde de benzer dökülme bu şekilde açıklanmıştır (Natesan et al, 1995, Lang et al, 2005).

Mevcut çalışmada alaşımlar üzerinde oluşan tabakanın görüntüsü sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Korozyon işlemlerinden sonra alınan SEM görüntüleri bunun açık kanıtıdır. 900 °C gerçekleştirilen deneylerden sonra tabakanın genel olarak pul pul döküldüğü, fakat 1000 °C'de işlem görmüş alaşımlarda ise literatürde tabaka "kırışması" olarak tanımlanan şekilde tabakanın döküldüğü görüntülerden saptanmıştır. Buna neden olarak artan sıcaklıkla birlikte basma gerilimlerinin artması gösterilebilir. Alaşım tabakasının altındaki alüminyum miktarı kritik değer altına düştüğünde iç oksitlenme oluşur ve bu da alümina tabakasında mekanik hatalara neden olur. Daha sonra demirin dışa hızlı difüzyonu ile demir esaslı oksit kristalleri oluşur. Koruyucu oksit tabakası zamanla bu dışa büyüyen oksit tabakası tarafından yutulur (Bennet et al, 1996). Fe-28Al-1,5W alaşımında EDS ölçümü ile tabaka üzerinde noduller şeklinde, büyük oranda demir içeren oksit oluşumu saptanmıştır. Yine bu saptama yüksek sıcaklıkta iç oksitlenmenin göstergesi olabilir.

Tüm alaşımlar için tabaka dökülmesinin büyük oranda tabaka ve altlık alaşım arasındaki termal genleşme katsayısı farklılığına bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Çünkü test sırasında büyük oranda tabaka dayanıksızlığına bağlı olabilecek katastrofik korozyona rastlanmamıştır. N_2 , CO_2 , O_2 ve SO_2 gaz karışımını içeren sistemlerde tabaka dökülmesi SO_2 içeriğine bağlı olarak alaşım/tabaka arasında oluşan sülfür veya çözünmüş kükürtten kaynaklandığı belirtilmiştir (Lang et al, 2003-a). Bu dökülme, yine aynı araştırmacılar tarafından önceden oksitleme ile giderilmiştir (Lang et al, 2003-b).

8.1.2. Fe-28Al-(0,5;1,0;1,5)W-0,1Y Alaşımları

Fe-28Al-(0.5,1,1.5)W alaşımlarında oksitlenme işlemi sonrası gözle görülür bir şekilde ve daha sonra yapılan SEM/EDX incelemelerinde gözlemlenen tabaka dökülmesi literatürde tabaka direncini arttırdığı söylenen itriyum elementinin % 0.1 ilavesi ile giderilebilmiştir. Literatürdekine benzer şekilde elde edilen ağırlık değişimi-süre grafiğinin başlangıç aşamasındaki hızlı artışa oluşan Y_2O_3 , Fe_2O_3 , WO_3 ve $\theta-Al_2O_3$ oksitlerinin yol açtığı, daha sonra yavaşlayan artışın ise daha kararlı ve koruyucu olan $\alpha-Al_2O_3$ oluşumuna bağlı olduğu SEM/EDS sonuçları ile desteklenmiştir. Üçlü demir alüminyum alaşımlarına Y ilavesi ile tabakanın adhezyonu geliştirilmiş ve daha düşük oksitlenme hızları elde edilmiştir. Bu etki literatürde “reaktif element etkisi” olarak bilinmektedir (Kofstad, 1989; Stringer, 1989). SEM/EDS sonuçlarına göre itriyumun tabakada Y_2O_3 şeklinde bulunduğu söylenebilir. İtiryum oksit tane sınırlarına segregasyon olmaktadır (Kofstad, 1989). İtiryum elementinin ilavesine bağlı olarak tabaka direncindeki gelişmeye göre tabakanın öncelikli olarak tane sınırı difüzyonu ile büyüdüğü söylenebilir. Bu da itriyum elementinin varlığında öncelikli dışa katyon taşınımının öncelikli içe oksijen taşınımı şeklinde değişmesi olarak açıklanabilir (Kofstad, 1989; Stringer, 1989). Bu difüzyonal özelliklerin değişiminde önemli bir diğer faktör katyonlar dışa difüze olduğunda metal-oksit arayüzeyinde kolaylıkla boşluk ve gözenekler oluşurken, oksijen difüzyonu baskın olduğunda oksit büyümesi metal-oksit arayüzeyinde gerçekleşir. Bu da kalitatif olarak itriyum elementinin varlığında tabakanın adhezyonunun gelişimini açıklamaktadır (Kofstad, 1989).

Y ilaveli alaşımlarda tabakanın yapışkanlığının gelişimi büyüme mekanizmasının gelişimine bağlanmıştır. Büyüme mekanizmasının değişmesi ile Y ilavesi çinkıntıların oluşumunu, büyüme gerilimini ve boşluk oluşumunu azaltarak alümina tabakasının altlığa iyi yapışmasına neden olur. Al_2O_3 oluşturan alaşımlarda birçok yazara göre alümina büyümesi anyonik difüzyonu ile kontrol edilmektedir ve oksit içe büyümektedir (Kim, 1999; Gao, 2008).

Oksitleme/sülfürleme uygulanan alaşımlarda ikili alaşıma göre Y ilavesi ile genel olarak korozyon direncinde artış sağlanmıştır. Y ilavesi ile tabaka direnci geliştirilerek tabaka dökülmesi de giderilmiştir (şekil 7.58, şekil 7.60). Yapılan XRD analizlerinde Al_2O_3 ve Fe_2O_3 oksit fazlarına rastlanmıştır (şekil 7.61). Bu da koruyucu tabakanın varlığını ispatlamaktadır.

Bu alaşımların korozyon davranışı ve mekanizmasının daha net belirlenmesi için yüzey, arayüzey ve tane sınırı atomik yapısının ayrıntılı bilgisi ve ayrıntılı yapılarının ve hata yapılarının segregasyon olayının ve bunların taşınımı ne derece etkilediğinin araştırılması gerekmektedir.

8.1.3. Tungsten ilaveli Fe-28Al-5Cr ve Fe-28Al-5Cr-0,1Y Alaşımları

Oksitlenmenin hızlı olduğu geçiş basamağında Cr ilavesi ile oksitlenme miktarı düşmüştür. Düşük geçiş oksitlenme hızı oksitlenmenin erken basamakları süresince Cr_2O_3 ve Al_2O_3 oluşumunu ilerleten Al ve Cr'un oksit/metal arayüzeyine hızlı tane sınırı taşınımı ile ilişkilendirilmiştir (Babu et al, 2001). Cr içeren alaşımlarda bu etkinin fazla olması aynı zamanda “oksijen tutucu etkisi” ne de bağlanabilir. Böylelikle kararlı alüminanın oluşumu artmıştır. Oksit alaşım ara yüzeyinde oksijen aktivitesini azaltan yüzey oksit filminin hızlı gelişiminin olduğu mekanizma “oksijen tutucu etki (oxygen getter effect)” olarak adlandırılmaktadır. Bu çözünen elementin dışa taşınımına yardım eder, böylelikle sürekli tabaka oluşabilir (Mikkelsen, 2003, Klöwer, 2000). Fe-Al-W-Cr alaşımlarında başlangıç oksitlenmesi süresince Cr_2O_3 çökmesi yüzeyden içe oksijen taşınımını engelliyor görünmektedir.

Tomaszewic ve Wallwork, Cr içeren Fe₃Al esaslı alaşımlar ile yaptıkları çalışmada alüminanın temelinde oksijen potansiyelinin kromoksitin kararlılığı için gerekenin altında olduğundan kararlı alümina oluştuğunu belirtmişlerdir.

Oksitleme ve sülfürleme uygulanan Cr ve Y içeren alaşımlarda özellikle 1000°C için 900°C'ye göre daha iyi korozyon direnci saptanmıştır. Bununla birlikte 1000°C işlem görmüş alaşımlarda tabaka dökülmesi görülmezken, 900°C'deki alaşımlarda tabaka dökülmesi görüntülenmiştir. Bu literatürde sülfür oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. Kükürdün termodinamik aktivitesi yüksek sıcaklıklarda düşmektedir (Lang et al, 2003; Gao et al, 2008). Yüksek sıcaklıklarda SO₂ içeren gazlara maruz kalan alaşımlar, korozyon ürünü olarak genellikle oksitler ve/veya sülfürler oluştururlar. Korozyon ürünleri ve korozyon hızları büyük oranda sıcaklığa bağlıdır. Korozyon hızı genellikle belirli bir sıcaklıkta pik vermekte ve artan sıcaklıkla düşmektedir. En yüksek korozyon hızı sülfürlerin oluşumu ile ilişkilendirilir. Sülfürler, nikel, demir, krom gibi metallerin dışa hızlı difüzyonu için yollar sağlamakta bu da korozyon saldırısına neden olmaktadır (Lai, 1990).

Bu alaşımların XRD analizlerinde α -alümina, θ -alümina ve Fe₂O₃, Cr₂O₃, WO₃ fazları bulunmuştur ancak herhangi bir sülfür fazına rastlanmamıştır.

8.2. Mekanik Testler

Cu ve Cr gibi stratejik metallerin yerini alabilecek malzeme bulma gereksinimi ve enerji verimi için daha hafif ve güçlü parçalara duyulan gereksinim, yapısal ihtiyaçlar için düzenlenmiş alaşımların gelişimine ilginin artmasına neden olmuştur. Düzenlenmiş metallerarası bileşiklerin kritik düzenlenme sıcaklığının altında atomların daha sıkı bağlanmasını sağlayan uzun sıralı düzene sahiptir. Sınırlandırılmış atom hareketliliği genellikle işlemlere bağlı olarak daha yavaş difüzyona neden olur. Böylelikle yüksek sıcaklıklarda düzenlenmiş kafeste daha iyi sürünme ve yorulma direnci elde edilir (Bahadur et al., 1995).

Demir alüminatlarda görülen yüksek sıcaklıktaki ani mukavemet düşüşü atomik olarak %25Al ve %50 Al içeriğine sahip alaşım bileşimi, 450-550 °C sıcaklık değerleri aralığında görülmüştür. Bu davranışın literatürde mevcut açıklamaları ile ilgili olarak bazı mekanizmalar aşağıdaki şekilde özetlenmiştir (Marcinkovski and Brown, 1961; Morgand et al, 1968, Yoo et al, 1988, Morris, 1996),

- ✓ {110}-{112} uzayan çapraz kaymanın segment uzunluğunu azaltması
- ✓ APB gevşemesinin dislokasyon kilitlemesine neden olması
- ✓ <111> dislokasyonlarının <110> ve <100> dislokasyonlarına dönüşmesi
- ✓ Süperdislokasyonun sıçrama kilitlemesi

Mevcut literatürde yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen mukavemet testlerinde elementlerin daha çok DO₃-B2 faz dönüşümüne etkisi ile yüksek sıcaklık mukavemetini etkiledikleri yönünde çalışmalara yer verilmiştir (Stolof and Davies, 1964, Mendiretta and Lipsit, 1985; Fortnum and Mikkola, 1987; McKamey and Horton, 1989; Bahadur, 1991; Prakash, 1991; Kratochvil et al, 1997; Nishino et al, 1998). Literatürde yeniden kristalleşme uygulanan Fe₂₈Al ve Fe-28Al-W(at.%0,5-1,5) alaşımlarına uygulanan çekme testinde artan tungsten miktarı ile birlikte oda sıcaklığı çekme mukavemetinde ikili alaşıma göre artış sağlanmıştır. %1'e kadar tungsten ilavesinde katı eriyik sertleşmesi, %1,5W içeren alaşımda ise katı eriyik sertleşmesi ile birlikte M₆C tipi çökeltilere bağlı olarak çökelti sertleşmesi ile mukavemet artışı olduğu belirtilmiştir. Mevcut çalışmada yeniden kristalleşme uygulanmamış ancak homojenizasyon ısıl işlemine tabi tutulan alaşımlar ile karşılaştırma yapılmıştır. Fe₂₈Al alaşımına göre W içeren alaşımlarda tane boyutu küçülmesinin de mukavemeti arttırdığı düşünülmektedir (şekil 2.39). Y ilavesi ile tane boyutu küçülmesi elde edilmiş buna bağlı olarak mukavemet daha da iyileşmiştir (şekil 2.40). Buna göre çalışılan alaşımların mukavemet mekanizmasının katı eriyik sertleşmesi ve tane boyutuna bağlı olduğu söylenebilir.

Liu ve arkadaşları 1990 yılındaki yayınlarında Fe_3Al alaşımlarının oda sıcaklığındaki çevresel kırılmalıklarının ortamdaki su buharına bağlı olduğunu göstermişlerdir. Su buharı çatlak uçları ile reaksiyona girerek, metal içine nüfuz eden ve çatlak ilerlemesine neden olan atomik hidrojenin oluşumuna neden olmaktadır. Oksijenin varlığında yüzeyde doğrudan Al_2O_3 tabakasının oluşumu ile su buharı reaksiyonu azalmaktadır (Liu et al, 1990). Demir alüminatların sünekliğinin geliştirilmesi için çeşitli element ilaveleri yapılmıştır. Mc Kamey Horton ve Liu 1988'de yaptıkları çalışmalarda en iyi sünekliği sağlayan element olarak Cr'u göstermişlerdir. Düzenli DO_3 Fe-%28 Al alaşımının oda sıcaklığındaki sünekliğinin %2 Cr ekleyerek %3,7'den %9,4'e çıkarmışlardır. Cr ilavesi ile süneklikteki artış, süperkafes dislokasyonlarının çapraz kaymasına izin veren APB enerjisindeki değişime(azalma) bağlanmıştır (McKamey et al, 1988, Yoshimi et al, 1995). Dönüşüm sıcaklığındaki ufak bir artış dışında düzenlilik derecesinin herhangi bir etkisi görülmemiştir. Cr'un sadece klivaj mukavemetini geliştirmesi değil aynı zamanda hidrojen girişini engelleyen pasif tabaka oluşturmasının da sünekliği geliştirdiği düşünülmektedir. Katı eriyik yumuşaması etkisinden dolayı Cr ilavesi, akma mukavemetini düşürdüğü bulunmuştur. İlave olarak Morris ve arkadaşları da Fe-%28Al alaşımına Cr ilavesinin akma gerilimini düşürdüğü ve tane boyutundan bağımsız olarak çekme uzamasını arttırdığını bulmuşlardır (Morris et al, 1993). Mevcut çalışmada üçlü alaşımlara Cr ilavesi ile literatüre benzer olarak katı eriyik yumuşamasına bağlı olduğu düşünülen mukavemet düşüşü görülmekle birlikte süneklikte az oranda tungsten içeren alaşımda iyileşme saptanmıştır. Bu da Cr'un sünekliği iyileştirici etkisinin W ilavesinin artışı ile azaldığına işaret etmektedir. Bunun nedeni için kırılma şeklinin belirlenmesi gibi ileri çalışmalar gerekmektedir. Shan ve arkadaşları Cr'un Fe-28Al alaşımına ilavesi ile kırılma şekli tane içinden karışık (tane içi + tanelerarası) olarak değiştiğini ve bu değişimin tane sınırı kohezif mukavemetindeki azalmaya bağlı olabileceğini göstermişlerdir. Süneklikteki artışı ise akma mukavemetindeki azalmaya bağlamışlardır. Deformasyon hızı düşük olduğunda erken kırılma ve düşük süneklikle sonuçlanan, atomik hidrojenin metal içine difüze olarak çatlak ucuna kümelenmesi için yeterli zaman olacaktır (Shan et al, 1992).

İtiryum elementinin ilavesi ile tane sınırlarında elde edilen değışikliklere bağlı olarak Fe-Al-W-Cr alaşımlarında süneklikte gelişme elde edildiği düşünölmektedir (şekil 2.41). Tane boyutunun küçölmesi ve tane şeklinin kontrolü demir alüminatların oda sıcaklığında çevresel kırılğanlığın azaltılması için önemlidir (Liu et al, 1997). İtiryum elementinin ilavesi ile geliştirilen yüzey kimyasının da süneklikte etkili olduğu düşünölmektedir.

Çalışılan alaşımlardaki faz dönüşümü tespitinde at.%1,5W elementinin ilavesiyle dönüşüm sıcaklığında yaklaşık 27 °C'lik bir artış sağlanmışır. Literatürde W'nin DO₃ düzenli yapısında şekil 5.5'te gösterilen 4(b) bölgelerini tercih ettiği bulunmuştur (Anthony and Fultz, 1995). Bu 4(b) bölgelerinde yerleşmiş elementlerin bu dönüşüm sıcaklığı etkisi çözünen metalin metalik çapı ile ilgili olduğu düşünölmektedir (W'nin 1,37 Å, Al 1,43 Å, Fe 1,24 Å, Cr 1,25 Å). Buna göre Cr elementinin etkisinin önemsiz olması gerektiği görölmektedir (Stein et al., 2003). Mendiratta ve Lipsitt, Cr ilavesi ile çok az bir artış olduğunu rapor etmişlerdir (Nishino et al, 1996). Elde edilen Cr'un dönüşüm sıcaklığına etkisi verileri de bunu doğrulamaktadır. Literatürde Fe₂₈Al alaşımını için dönüşüm sıcaklığı 550 °C civarında verilmiştir. ±5 °C verilen hata payı ile mevcut çalışmada da yaklaşık değer bulunmuştur. Literatürde halen tartışılan dönüşüm sıcaklığının akma mukavemeti ile ilgisi halen buna ilave birçok mekanizma ile tartışılmaya devam etmektedir. W elementi katı eriyik mukavemetlenmesi ve daha mukavemetli olduğu bilinen DO₃ yapısının bulunma süresini artırmasına bağlı olarak yüksek sıcaklık mukavemetini yükseltiyor görönmektedir. Demir alüminatların hidrojen kırılğanlığının pasiflik sağlayan Cr, Ni, Mo, W, V, Nb, Ta, Si, Ti, Zr ve Al gibi elementlerle azaltılabileceği söylenmiştir (Balasubramaniam, 1995). Buna bağlı olarak W elementinin ilavesinde oda sıcaklığında malzemenin sünekliğindeki olumlu etkisinin pasiflik sağlayan element olması ile ilgili olabileceği düşünölmektedir. Yine literatürde Mo, Nb ve Ti elementlerinin katı eriyik mukavemetlendirmesi sağlamaları ile birlikte oda sıcaklığı sünekliğini de artırmalarının nedeni olarak pasiflik sağlayan element olmalarına bağlanmışır (McKamey and Horton, 1989). W elementinin de benzer şekilde katı eriyik mukavemetlenmesi ile birlikte sünekliği arttırdığı düşünölmektedir.

BÖLÜM 9

GENEL SONUÇLAR

- Korozyon kinetiği literatürdekine benzer şekilde doğrusal korozyon bölgesi ve parabolik korozyon bölgesi göstermektedir (Lang et al., 2003; Tortorelli et al., 1992).
- Literatüre benzer şekilde elde edilen ağırlık değişimi-süre grafiğinin başlangıç aşamasındaki hızlı artışa oluşan element oksitlerinin (Y_2O_3 , Fe_2O_3 , WO_3 ve Al_2O_3) yol açtığı, daha sonra yavaşlayan artışın ise daha kararlı ve koruyucu olan $\alpha-Al_2O_3$ oluşumuna bağlı olduğu SEM/EDS sonuçları ile desteklenmiştir.
- Korozyon çalışmalarında malzemelerin tabaka dökülmesinin önlenmesi nadir toprak elementlerinden itriyumun ilavesi ile sağlanmıştır.
- W ve W-Y içeren alaşımlara yapılan XRD ve SEM/EDS incelemeleri sonuçlarına göre herhangi bir sülfür varlığı tespit edilememiştir. Cr içeren alaşımlarda özellikle $1000^\circ C$ için Y içeren alaşımlarda $900^\circ C$ 'ye göre daha iyi korozyon direnci saptanmıştır. Bu literatürde sülfür oluşumu veya kükürtün başlangıçta yüzeye adsorbsiyonu ile ilişkilendirilmiştir. Bunun için ileri çalışmalar yapılması gerekmektedir.
- Saf O_2 ortamına ve %80,6 N_2 -%13 O_2 -%6 CO_2 -4000 ppm SO_2 gaz karışımı akışına maruz bırakılan alaşımların hiçbirinde katastrofik korozyon görülmemiştir.
- W içeren alaşımlarda katı eriyik mukavemetlenmesi ve tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak mukavemet artmıştır.
- W elementi katı eriyik mukavemetlenmesi ve daha mukavemetli olduğu bilinen DO_3 yapısının bulunma süresini artırmasına bağlı olarak yüksek sıcaklık mukavemetini yükseltmektedir.
- Yapılan DSC incelemelerine göre Fe28Al alaşımına W ilavesi ile literatürdekine benzer olarak dönüşüm sıcaklığı artarken, Cr ilavesi ile yine literatürdeki gibi çok az bir artış olmuştur.

- Çizelge 9.1’de mevcut çalışmada kullanılan alaşımların belirlenen özellikleri karşılaştırılmıştır. Buna göre Cr ve Y içeren alaşımlarda genel olarak en iyi korozyon direnci ve oda sıcaklığında en iyi süneklik değerleri sağlanmıştır. W ve Y ilaveli Fe-28Al alaşımında ise oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda en iyi mukavemet değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 9.1. Mevcut çalışmada kullanılan alaşımların belirlenen özelliklerinin karşılaştırılması.

Özelliği en iyi olan alaşım “+” ile işaretlenmiştir.

	Oksitlenme Direnci			Sülfürlenme Direnci		Oda Sıcaklığında Basma Mukavemeti	Süneklik (Oda sıcaklığındaki)	Yüksek Sıcaklıkta Basma Mukavemeti
	Sıcaklık (°C)			Sıcaklık (°C)				
	500	900	1000	900	1000			
Fe28Al0,5W								
Fe28Al1,0W								
Fe28Al1,5W								
Fe28Al0,5W0,1Y				+				+
Fe28Al1,0W0,1Y								
Fe28Al1,5W0,1Y						+		
Fe28Al5Cr0,5W								
Fe28Al5Cr1,0W								
Fe28Al5Cr1,5W		+						
Fe28Al5Cr 0,5W0,1Y	+							
Fe28Al5Cr 1,0W0,1Y	+		+					
Fe28Al5Cr 1,5W0,1Y	+				+		+	

KAYNAKLAR DİZİNİ

Anthony, L., and Fultz, B., 1995, Effects of early transition metal solutes on the $\text{DO}_3\text{-B2}$ critical temperature of Fe_3Al , *Acta Metal. Mater.*, Vol.43, No.10, 3885-3891.

Babu, N., Balasubramaniam, R., Ghosh, A., 2001, High-temperature oxidation of Fe_3Al - based iron aluminides in oxygen, *Corrosion Science* 43, 2240.

Bahadur, A., Kumar, B.R., Mohanty, O.N., 1995, Ductility improvement in iron aluminides, *Journal of Materials Science*, 30, 3690-3696.

Balasubramaniam, R., 1995, On the role of chromium in minimizing room temperature hydrogen embrittlement in iron aluminides, *Scripta Materialia*, Vol. 34, No. 1, p 127-133.

Balasubramaniam, R., 2002, Hydrogen in iron aluminides, *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332, pages 506-510.

Banovic, S.W., DuPont, J.N. and Marder, A.R., 1998, High temperature sulfidation behavior of low Al iron-aluminium compositions, *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 12, pp. 1763–1767.

Banovic, S.W., 1999, Investigation of weldable iron-aluminum alloys for corrosion protection in high temperature oxidizing-sulfidizing environments, PhD Thesis, Lehigh University.

Bennet, M.J., Devan, J.H., Tortorelli, P.F., 1996, The oxidation behavior of iron aluminides at 1300 °C, Oak Ridge National Laboratory.

Birks, N. and G.H. Meier, 1983, Introduction to high temperature oxidation of metals. Edward Arnold Ltd.

Birks, N., Meier, G.H., Pettit, F.S., 2006, Introduction to the high-temperature oxidation of metals, Cambridge University Press, 2th ed, New York.

- Bradford, S.A., 1987, Fundamental corrosion in gases, *Corrosion*, Vol.13, p 61-76.
- Cantagna, A., Stolof, N.S., 1995, Moisture-induced embrittlement of iron aluminides, Rensselaer Polytechnic Institute, Materials Engineering Department, Report, April 1, 19-45.
- Chan, C.D.G., Huvier, C., Dinhut, J.F., 2001, High temperature corrosion of some B2 iron aluminides, *Intermetallics* 9, 817-826.
- Chevalier, S., Houngrinou, C., Paris, S., Bernard, F., Gaffet, E., Munir, Z.A., Larpin, J.P., Borchardt, G., 2003, Oxidation study of alumina-forming alloys, *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, Vol. 6, 11.
- Çelikyürek, İ., 1999, Vakumda ergitme yolu ile bazı düzenli metallerarası bileşiklerin üretimi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Deevi, S.C., Sikka, V.K., and Liu, C.T., 1997, Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides, *Materials Science*, Vol. 42, 177-192.
- Evans, H.E., 1989, Cracking and spalling of protective oxide layers, *Materials Science and Engineering*, 139.
- Fortnum, R.T., and Mikkola, D.E., 1987, Effects of molybdenum, titanium and silicon additions on the $\text{DO}_3 \leftrightarrow \text{B2}$ transition temperature for alloys near Fe_3Al , *Mater.Sci. Eng*, 91,223.
- Gao, W. And Li, Z., 2008, *Developments in high-temperature corrosion and protection of materials*, Woodhead publishing, Cambridge, England.
- Gaskell, D.R., 1981, *Introduction to metallurgical thermodynamics*, 2nd. Edition, McGraw-Hill Book Co., New York.
- Godlewska, E., 2006, Effect of molybdenum on high-temperature corrosion of Fe–Al intermetallics, *Intermetallics* 14 , 280–286.

Grabke, H. J., 1999, Oxidation of NiAl and FeAl, *Intermetallics*, Volume 7, Issue 10, 1153-1158.

Hanada, S., Watanabe, S., Sato, T., and Izumi, O., 1981, Deformation of Fe₃Al single crystals at high temperatures, *Scripta Metallurgica*, Vol. 15, 1345-1348.

Hance, K.O., 2005, Effects of water vapor on the oxidation behavior of alumina and chromia forming superalloys at temperatures between 700 °C and 1000 °C, PhD Thesis, University of Pittsburgh.

Ikeda, O., Ohnuma, I., Kainuma, R., Ihsida, K., 2001, Phase equilibria and stability of ordered bcc phase in the Fe-rich portion of the Fe-Al system, *Intermetallics*, 9, 755-761.

Judkins, R.R. and Rao, U.S., 2000, Fossil energy applications of intermetallic alloys, *Intermetallics*, Volume 8, Issues 9-11, 1347-1354.

Kai, W., Chang, M.T., Liu, C.D., Chiang D.L., Chu, J.P., 2002, The high temperature corrosion of Fe-28Al base alloys containing Cr and Y additions in H₂-H₂S-H₂O mixed gases, *Materials Science and Engineering*, A329-331, 734-744.

Kai, W. and D.L., Douglas, 1993, The high-temperature corrosion behavior of Fe-Mo-Al alloys in H₂/H₂O/H₂S mixed-gas environments, *Oxidation of Metals*, Volume 39, Numbers 3-4, 281-316.

Kim, I., 1999, High temperature oxidation of Fe₃Al and Fe₃Al-Y alloys, PhD Thesis, The University of Utah, U.S.A.

Klöwer, J., 2000, Factors affecting the oxidation behaviour of thin Fe-Cr-Al, *Materials and corrosion*, 382.

Kofstad, P., 1966, *High-temperature oxidation of metals*, Wiley, New York.

Kofstad, P., 1988, *High temperature corrosion*, New York: Elsevier Science Publishing Co., Inc.

Kofstad, P., 1989, Fundamental aspects of corrosion by hot gases, *Materials Science and Engineering*, A120, 25-29.

Kratochvil, P., Kopeček, J., Pešička, J., 1997, Order of Fe₃Al alloys and their yield stress, *Materials Science and Engineering A* 234-236, 142-144.

Kratochvil, P., Karlik, M., Hausild, P., Cieslar, M., 1999, Influence of annealing on mechanical properties of an Fe₂₈Al-4Cr-0.1Ce alloy, *Intermetallics* 7, 847-853.

Lai, G.Y., 1990, High-temperature corrosion of engineering alloys, Kokomo, Indiana, 138.

Lang, F., Yu, Z., Gedeonishvili, S., Deevi, S.C., Hayashi, S., Narita, T., 2003 a, Corrosion behavior of Fe-40Al sheet in N₂-11.2O₂-7.5 CO₂ atmospheres with various SO₂ contents at 1273 K, *Intermetallics* 11, 135-141.

Lee, D.B. , Kim, G.Y., Kim, J.G., 2003, The oxidation of Fe₃Al-(0, 2, 4, 6%)Cr alloys at 1000 °C, *Materials Science and Engineering A* 339 , 109-114.

Lee, W.H., and Lin, R.Y., 1999, Oxidation, sulfidation and hot corrosion of intermetallic compound Fe₃Al at 605°C and 800°C, *materials Chemistry and Physics*, 58, 231-242.

Liu, C.T., McKamey, C.G., and Lee, E.H., 1990, Environmental effects on room-temperature ductility and fracture in Fe₃Al, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol.24, 385-390.

Liu, C.T., Stringer, J., Mundy, J.N., Horton, L.L., Angelini, P., 1997, Ordered intermetallic alloys. An assessment, *Intermetallics* 5, 585.

Marcinkowski, M.,J., and Brown, N., 1961, Effects of molybdenum, titanium and silicon additions on the DO₃ ⇌ B2 transition temperature for alloys near Fe₃Al, *Acta Metallurgica*, Vol.9, 764-786.

McKamey, C.G., Horton, J.A., and Liu C.T., 1988, Effect of chromium on room temperature ductility and fracture mode in Fe₃Al, *Scripta Metallurgica*, Vol.22, 1679-1681.

McKamey, C.G., Horton, J.A., and Liu, C.T., 1989, Effect of chromium on properties of Fe₃Al, *Journal of Materials Research*, Vol. 4, No.5, 1156-1163.

McKamey, C.G., Horton, J.A., and Liu C.T., 1990, Chromium addition and environmental embrittlement in Fe₃Al, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 24, pages 2119-2122.

McKamey, C.G., Devan, J.H., Tortorelli, P.F., Sikka, V.K., 1991, *J. Mater. Res.* 6, 1779.

Mendiretta, M.G., and Lipsitt, H.A., 1985, High-temperature ordered intermetallic alloys, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 39, 155.

Mikkelsen, 2003, High temperature oxidation of Iron-chromium alloys, PhD Thesis, University of Southern Denmark, Denmark.

Montealegre, M. A., González-Carrasco, J. L., Morris-Muñoz, M. A., Chao, J., Morris, D. G., 2000, The high temperature oxidation behaviour of an ODS FeAl alloy, *Intermetallics*, Volume 8, Issue 4, 439-446.

Morris, D.G., Dadras, M.M., and, Morris, M.A., 1993, The influence of Cr addition on the ordered microstructure and deformation and fracture behaviour of a Fe-28%Al intermetallic, *Acta Metall. Mater.*, 41, 97.

Morris, D.G., 1996, Overview of Iron-Aluminide Research in Europe: Organization and Examples, In: *International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications*, Proceedings from Materials Week, Cincinnati, Ohio, 213-222.

Morris, D.G. and Morris, M.A., 1997, Strengthening at intermediate temperatures in iron aluminides, *Materials Science and Engineering*, A239-240, 23-38.

Morgand, P., Mouturat, P., et Sainford, G., 1968, Structure et proprietes mecaniques des allages fer-aluminium, *Acta Metallurgica*, vol. 16,867-875.

Natesan, K., 1985, High-temperature corrosion in coal gasification systems, *Corrosion* 41, 646-655.

Natesan, K., Veal, B.W., Grimsditch, M., Renusch, D., and Paulikas, A.N., 1995, Mechanically reliable surface oxide for high temperature corrosion resistance, Ninth Annual Conference on Fossil Energy Materials, Oak Ridge Laboratory Report.

Natesan, K., Klug, K., Renusch, D., Veal, B.W., and Grimsditch, M., 1996, Microstructural and mechanical characterization of alumina scales thermally developed on iron aluminide alloys, Report of Argonne National Laboratory 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois, p.1-2.

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.

Nishino, Y., Makino, Y., 2001, Effect of vanadium substitution on strength properties of Fe₃Al-based alloys, *Materials Science and Engineering* A319-321, 368-371.

Pint, B.A., Reginal, 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.

Pint, B.A. and Wright, I.G., 2004, The oxidation behavior of Fe–Al alloys, *Mat Sci Forum* 461–464 ,799–806.

- Prakash, U., Buckley, R.A., Jones, H., and Sellars, C.M., 1991, Structure and properties of ordered intermetallics based on the Fe-Al system, *ISIJ International*, Vol. 31, No 10, 1113-1126.
- Prescott, R., Mitchell, D. F., Sproule, G. I., Graham, M. J., 1992, Transport in α -Al₂O₃ scales on Fe-Al and Ni-Al alloys at 1100°C, *Solid State Ionics*, Volumes 53-56, Part 1, 229-237.
- Pöter, B., Stein, F., Wirth, R., and Spiegel, M., 2005, Early stage of protective oxide layer growth on binary iron aluminides, *Z. Phys. Chem.*, 219, 1489-1503.
- Raabe, D., Kerchel, J., 1996, Microstructure and crystallographic texture of rolled polycrystalline Fe₃Al, *Journal of Materials Science*, 31, pages 339-344.
- Seetharama, C.D., Sikka, V.K., Maziasz, P.J., Chan, R.W., 1996, International symposium on nickel and iron aluminides: processing, properties and application, Cincinnati, Ohio,
- Shan, A., and Lin, D., 1992, Effects of strain rate and chromium addition on room temperature ductility and fracture mode in Fe₃Al, *Scripta Metalurgica et Materialia*, Vol. 27, 96.
- Stein, F., Schneider, A., Frommeyer, G., 2003, Flow stress anomaly and order-disorder transitions in Fe₃Al-based Fe-Al-Ti-X alloys with X= V, Cr, Nb, or Mo, *Intermetallics* 11, 71-82.
- Stoloff, N.S., and Davies, R.G., 1964, *Acta Metall.*, 12, 473.
- Stoloff, N.S. and Duquette, D.J., 1993, Moisture and hydrogen-induced embrittlement of iron aluminides, *JOM*, Vol. 45, No. 12, 30–35.
- Stoloff, N.S., 1998, Iron aluminides: present status and future prospects, *Materials Science and Engineering*, A258, 1-4.

Stringer, J., 1989, The reactive element effect in High-temperature corrosion, *Materials Science and Engineering*, A120, 129.

Tortorelli, P.F., DeVan, J.H., 1992, Behavior of iron aluminides in oxidizing and oxidizing/sulfidizing environments, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 153, Issues 1-2, 573-577.

Tortorelli, P.F., Natesan, K., 1998, Critical factors affecting the high-temperature corrosion performance of iron aluminides, *Materials Science and Engineering*, A258, 115-125.

Tortorelli, P. F., Pint, B. A., Regina, J. R., Prübner, K., Chitwood, L. D., Alexander, K. B., 2001, Effect of environment on the oxidation of ingot-processed iron aluminides, *Intermetallics*, Volume 9, Issue 8, 735-739.

Wright, I.G., Pint, B.A. and Tortorelli, P.F., 2001, High temperature oxidation behaviour of ODS Fe₃Al, *Oxid Met* 55 , 333–357.

Xu, C.H., Gao, W., Gong, H., 2000, Oxidation behavior of FeAl intermetallics, the effect of Y and/or Zr on isothermal oxidation kinetics, *Intermetallics* 8, 769-779.

Xu, C.H., Gao, W., Li, S., 2001, Oxidation behavior of FeAl intermetallics the effect of Y on the scale spallation resistance, *Corrosion Science*, 43, 671-688.

Yang, Z.G., Hou, P.Y., 2005, Wrinkling behavior of alumina scales formed during isothermal oxidation of Fe-Al binary alloys, *Materials Science and Engineering A*, 391, 1-9.

Yoo, M.,H., Horton, J.A., and Liu, C.T., 1988, Micromechanisms of yield and flow in ordered intermetallic alloys, *Acta Metallurgica*, Vol. 36, No. 11, 2935-2946.

Yoshimi, K., terashima, H., Hanada, S., 1995, Effect of APB type on tensile properties of Cr added Fe₃Al with DO₃structure, *Material Science and Engineering*, A194, 60.

Yangshan, S., Zhonghua, Z., Feng, X., Xingquan, Y., 1998 a, Tensile and creep properties of Fe₃Al-based alloys containing tungsten, *Materials Science and Engineering A*, 258, 167-172.

Yangshan, S., Feng, X., Jun, G., 1998 b, Tensile and creep resistance of Fe₃Al-based alloys with tungsten addition, *Journal of Materials Science Letters*, 17, 181-184.

Zhu, S.M., Sakamoto, K., Tamura, M. and Kunihiko, I., 2000, A comparative study of the high temperature deformation behavior of Fe-25Al and Fe-25Al-10Ti alloys, *Scripta Materialia*, 42, 905-910.

<http://www.springermaterials.com>, Mart, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Neşe Öztürk Körpe, 09.12.1977 yılında Eskişehir’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Eskişehir’de, lise öğrenimini Kütahya Anadolu Öğretmen Lisesi’nde tamamladı. 1996-2000 yılları arasında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimini aldıktan sonra 2000 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Yüksek Lisansını Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim dalında Prof.Dr. Remzi Gürler danışmanlığında tamamladı. 2003 yılında Prof. Dr. Remzi Gürler danışmanlığında başladığı doktora eğitimine ve Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’ndeki Araştırma Görevliliğine devam etmektedir.