

AISI 304 Paslanmaz eliğinin Kutu Sementasyonu İle Alüminizasyonu Sonrası
Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Direncinin İncelenmesi

Hüseyin Mert Kızıllarlan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2015

Examination Of High-Temperature Oxidation Resistance After Aluminizing Of
AISI 304 Stainless Steel With Pack Diffusion

Hüseyin Mert Kızılarıslan

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgical Engineering

June 2015

AISI 304 Paslanmaz Çeliğinin Kutu Sementasyonu İle Alüminizasyonu Sonrası
Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Direncinin İncelenmesi

Hüseyin Mert Kızıllarslan

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nedret Aydınbeyli

Haziran 2015

ONAY

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Hüseyin Mert Kızılarıslan'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "AISI 304 Paslanmaz Çeliğinin Kutu Sementasyonu İle Alüminizasyonu Sonrası Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Direncinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizece lisansüstü yönetmeliğın ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Nedret Aydınbeyli

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd.Doç.Dr. Nedret Aydınbeyli

Üye : Pof.Dr. Remzi Gürler

Üye : Prof.Dr. Bekir Karasu

Üye : Doç.Dr. Hakan Gaşan

Üye : Yrd.Doç.Dr. Neşre Öztürk Körpe

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Yrd.Doç.Dr. Nedret Aydınbeyli danışmanlığında hazırlamış olduğum “AISI 304 Paslanmaz Çeliğinin Kutu Sementasyonu İle Alüminizasyonu Sonrası Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Direncinin İncelenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 23/06/2015

Hüseyin Mert Kızıllarslan

İmza

ÖZET

Paslanmaz çeliklerin ve kromun iyi oksidasyon dirençleri yüzeylerinde oluşan koruyucu Cr_2O_3 tabakasından kaynaklanmaktadır. Fakat bu yüzey tabakası $1000^\circ C$ ve üzeri sıcaklıklarda kararsızlaşarak ana metali koruyamayacak hale gelir. Yapılan son araştırmalar, alüminyumlama işlemleri ile çeliklerin yüzeylerinde oluşturulan ve yüksek sıcaklıklarda Cr_2O_3 'ten daha kararlı olan Al_2O_3 tabakasının, malzemenin oksidasyon direncini arttırdığını göstermiştir. Kutu sementasyon işlemi metal ile kaplama arasında iyi yapışma gösteren alüminid tabakasının en iyi şekilde elde edildiği yöntemdir. Ancak, alüminyumlama işleminde alüminid tabakasının kırılabilirliğini arttıran ve oksidasyon direncinin azalmasına sebep olan yüksek Al içeren fazların ($FeAl_3$ ve Fe_2Al_5) oluşumundan kaçınılmalıdır. Alüminyumlama işlemi ile en yüksek oksidasyon direnci kaplama tabakasının yüzeyinde Fe_3Al ve $FeAl$ gibi intermetalik fazların oluşması ile elde edilebilir.

Bu çalışmada kutu sementasyon tekniği ile AISI 304 altlık malzemesine alüminyum kaplama uygulanmıştır. İşlem sıcaklığı ve süresinin alüminid kaplama tabakasının yapısı ve kalınlığına etkileri araştırılmıştır. Kaplanmış numunelerin mikroyapı görüntüleri optik mikroskop, SEM ve EDS kullanılarak araştırılmış ve fazlar XRD analizleri ile tanımlanmıştır. Sonuçlar kaplamanın iki tabakadan oluştuğunu göstermiştir. Birinci tabaka Fe-Al intermetalik fazlarından, ikinci tabaka ise Cr, Ni, Al, Fe elementlerinin ikili intermetalik bileşiklerini içeren arayüzey tabakasından oluşmuştur. Oksidasyon direnci açısından en uygun fazların ve kaplama tabakası kalınlığının elde edildiği numune seçilmiş ve bu numunenin oksidasyon direnci ve kinetiği araştırılmıştır. Alüminyum kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin oksidasyon dirençleri $700^\circ C$ ve $1000^\circ C$ sıcaklıklarda O_2 atmosferi altında termogravimetrik analizler ile araştırılmıştır. Bu sıcaklıklarda tüm numunelerde parabolik oksidasyon davranışları gözlemlenmiştir. Oksidasyon sonuçları alüminyum kaplanmış numunenin kaplanmamışa karşı daha yüksek oksidasyon direnci gösterdiğini, alüminyum kaplama tabakasının oksidasyon direncini arttırdığını ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Alüminyumlama, Kutu sementasyonu, Difüzyon, Oksidasyon

SUMMARY

Oxidation resistance of chromium and stainless steels is due to formation of Cr_2O_3 on the surface. But this surface layer will be destabilized above 1000°C and will not protect the metal. Recent investigations show that aluminizing process increases oxidation resistance of these steels by formation of Al_2O_3 which is more stable than Cr_2O_3 at high temperatures. The pack cementation process is ideally for the formation of well bonded diffusion aluminide coatings. However, formation of high Al concentration phases (FeAl_3 and Fe_2Al_5) during aluminizing should be avoided as they tend to embrittle the aluminide layer and reduce its oxidation resistance. The optimum oxidation resistance can be achieved with substrate when the intermetallic phases Fe_3Al and FeAl for the surface of the aluminide layer.

In this study, aluminum coatings were grown on AISI 304 substrates by the pack cementation method. The effect of process temperatures and time on the structure and thickness of the aluminide layer has been investigated. The microstructure of the coated samples was examined by optical microscopy, SEM, EDX and phases were identified by XRD. The results show that the coating consists of two layers. The first consists of Fe-Al intermetallic phases and the second one is an interdiffusion layer consists of Cr, Ni, Al, Fe elements binary intermetallic phases. For oxidation resistance, optimum phases and the thickness of the coating layer containing sample was chosen and then oxidation resistance and kinetic of this sample were examined. Oxidation resistances of samples with or without aluminization treatment were evaluated by conducting thermal gravimetric analysis in O_2 atmosphere at 700°C and 1000°C . At these temperatures, parabolic oxidation behavior was observed for all the specimens investigated. The oxidation results revealed that the application of a coating layer increased the oxidation resistance of the coated sample as opposed to the uncoated ones.

Keywords: Aluminizing, Pack cementation, Diffusion, Oxidation

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen ve her türlü olanağı sağlayan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Nedret Aydınbeyli'ye teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

Tez çalışmam esnasında bana çeşitli konularda yardımları dokunan sayın hocalarım Prof. Dr. Remzi Gürler, Doç. Dr. Hakan Gaşan ve Yrd. Doç. Dr. Neşe Öztürk Körpe'ye, öğrencisi olduğum ve çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalurji Enstitüsü personeline ve laboratuvar çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan teknisyen Akif Tutgun'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca desteklerini benden esirgemeyen ve bu aşamaya gelmemde en büyük paya sahip olan sevgili annem, babam ve ablama sonsuz teşekkür eder ve minnettarlığımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| ÖZET | vi |
| SUMMARY | vii |
| TEŞEKKÜR | viii |
| İÇİNDEKİLER | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xiii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xvii |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | xix |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| | |
| 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI | 4 |
| | |
| 3. METALSEL MALZEMELERE UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ | 11 |
| 3.1. Yüzey Mühendisliği | 11 |
| 3.2. Yüzey Kaplama Teknikleri | 13 |
| 3.2.1. Elektrolitik metal kaplama | 14 |
| 3.2.2. Termokimyasal işlemler | 15 |
| 3.2.3. Galvanizleme | 15 |
| 3.2.4. Emaye kaplama | 15 |
| 3.2.5. Isıl püskürtme ile kaplama | 15 |
| 3.2.6. Sol-jel süreci | 16 |
| 3.2.7. Fiziksel buhar biriktirme (FBB-PVD) | 16 |
| 3.2.8. Kimyasal buhar biriktirme (KBB-CVD) | 16 |
| | |
| 4. METALLER ARASI BİLEŞİKLER | 17 |
| 4.1. Metaller Arası Bileşiklerin Türleri ve Kullanım Alanları | 18 |
| 4.1.1. Elektrokimyasal bileşikler | 19 |
| 4.1.2. Boyut faktörü bileşikleri | 19 |
| 4.1.3. Elektron bileşikleri | 20 |
| 4.2. Alüminyum Esaslı Metaller Arası Bileşikler | 21 |

İÇİNDEKİLER (devam)

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 4.2.1. Nikel alüminidler | 23 |
| 4.2.1.1. Ni_3Al bileşiği | 23 |
| 4.2.1.2. $NiAl$ bileşiği | 24 |
| 4.2.2. Titanyum alüminidler | 25 |
| 4.2.2.1. Ti_3Al bileşiği | 26 |
| 4.2.2.2. $TiAl$ bileşiği | 27 |
| 4.2.3. Demir alüminidler | 28 |
| 5. DEMİR ALÜMİNİDLER | 29 |
| 5.1. Demir-Alüminyum Metaller Arası Bileşikleri | 30 |
| 5.1.1. Demir alüminyum tepkimesinde metaller arası bileşiklerin oluşum mekanizması | 32 |
| 5.2. Demir-Alüminyum Metaller Arası Bileşiklerinin Mekanik Özellikleri | 35 |
| 5.2.1. Gevreklik ve süneklik | 35 |
| 5.2.2. $FeAl$ alaşımlarında tane sınırlarının zayıflığı | 37 |
| 5.2.3. Boşluk sertleşmesi ve gevreklik | 39 |
| 5.2.4. Boşluk sertleşmesi ve anormalliği | 40 |
| 5.2.5. Yorulma özellikleri | 43 |
| 5.2.6. Aşınma direnci | 44 |
| 5.2.7. Oksitlenme ve korozyon direnci | 45 |
| 5.3. Demir Alüminid Kaplamalarda Termodinamik Yaklaşım | 47 |
| 5.4. Demir Alüminid Kaplamaların Uygulama Alanları | 48 |
| 6. YAYINIM | 49 |
| 7. ALÜMİNYUM KAPLAMA YÖNTEMLERİ | 53 |
| 7.1. Alüminyumlama Süreçleri | 53 |
| 7.1.1. Püskürtme ile alüminyumlama | 54 |
| 7.1.2. Vakum alüminyumlama | 54 |
| 7.1.3. Gaz alüminyumlama | 55 |
| 7.1.4. Fiziksel buhar çöktürme yöntemi ile alüminyumlama | 55 |

İÇİNDEKİLER (devam)

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 7.1.5. Giydirme tekniği ile alüminyumlama | 56 |
| 7.1.6. Elektrolitik alüminyumlama | 56 |
| 7.1.7. Elektroforez tekniği ile alüminyumlama | 57 |
| 7.1.8. Sıcak daldırma ile alüminyumlama | 58 |
| 7.1.9. Kutu alüminyumlama | 59 |
| 8. KUTU ALÜMİNYUMLAMA YÖNTEMİ | 60 |
| 8.1. Kutu Alüminyumlamadaki Temel Prensipler | 63 |
| 8.2. Kullanılan Malzemeler | 65 |
| 8.3. Kaplama Kutusu Tasarımı | 66 |
| 8.4. Kutu Alüminyumlama Yönteminin Üstünlükleri | 69 |
| 8.5. Kutu Alüminyumlama İşleminin Uygulama Alanları | 69 |
| 9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 71 |
| 9.1. Deneylerde Kullanılan Altlık Malzemesi ve Kimyasal Analizi | 72 |
| 9.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar | 73 |
| 9.3. Deneylerin Yapılışı..... | 80 |
| 9.3.1. Alüminyumlama işlemi | 81 |
| <u>9.3.1.1. Alüminyumlama potası</u> | 81 |
| <u>9.3.1.2. Alüminyumlama toz karışımı</u> | 82 |
| 9.3.2. Metalografik inceleme | 83 |
| 9.3.3. Optik mikroskop incelemeleri | 83 |
| 9.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri | 83 |
| 9.3.5. Oksitleme deneyleri (Termogravimetrik Analizler) | 84 |
| 10. DENEYSEL SONUÇLAR | 86 |
| 10.1. Metalografik İnceleme Sonuçları | 86 |
| 10.2. Kaplama Tabakası Kalınlık İncelemeleri | 90 |
| 10.3. Kaplama Tabakasının Büyüme Kinetiği | 92 |
| 10.4. Altlık Malzemesi Tane Boyutu İncelemeleri | 96 |
| 10.5. X-Işınlari Kırınım Analizleri | 99 |

İÇİNDEKİLER (devam)

| | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| 10.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Noktasal Analiz (EDS) İncelemeleri | 104 |
| 10.7. Oksitleme Deneyi Sonuçları | 121 |
| 10.8. Sonuçlar | 127 |
| 10.9. Öneriler | 129 |
| KAYNAKLAR DİZİNİ | 130 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 3.1. Yüzey mühendisliği bünyesinde yer alan yüzey işlemleri | 12 |
| 4.1. Hacim merkezli kübik (HMK) (a) ve yüzey merkezli kübik (YMK) (b) yapılarından türemiş bazı basit intermetalik kristal yapılar | 22 |
| 4.2. Al-Ni faz diyagramı | 23 |
| 4.3. Titanyum alüminidlerin kristal yapıları: a) L10, b) DO19 | 26 |
| 4.4. Fe-Al faz diyagramı | 28 |
| 5.1. (1.FeAl, 2.FeAl ₂ , 3.Fe ₂ Al ₅ , 4.FeAl ₃) Demir-alüminyum intermetalik bileşiklerinin serbest enerjileri ile sıcaklıkları arasındaki ilişki | 31 |
| 5.2. Katı demir-sıvı alüminyum etkileşiminin şematik diyagramı | 33 |
| 5.3. (η) fazı Fe ₂ Al ₅ kristal yapısı ve kristal simetrisi şematik | 34 |
| 5.4. Çeşitli ortamlarda oda sıcaklığında Fe-%36.5Al'nin gerilme genleşme davranışı ... | 36 |
| 5.5. Ultra vakum ortamında FeAl'ın gerilme sünekliği ve kırılma açısı | 39 |
| 5.6. FeAl ve NiAl için sertlik-bileşim ilişkisi | 40 |
| 5.7. FeAl'un oda sıcaklığında Al konsantrasyonuna göre sertliği | 41 |
| 5.8. Mikrosertlik ve boşluk konsantrasyonunun arasındaki ilişki | 42 |
| 5.9. Bileşimin aşaması olarak B2 intermetaliklerinin (FeAl, NiAl, AuZn) mukavemeti | 42 |
| 5.10. Al oranı artışıyla demir FeAl alaşımlarının sertlik ve aşınma oranı değişimi | 44 |
| 5.11. Üçlü alaşımların Fe ₃ Al aşınmasına etkisi ve Fe-Al-Ti alaşımına Ti ilavesinin etkisi | 45 |
| 5.12. Ferritik çelik üzerine Al çökmesinin gösterimi | 48 |
| 8.1. Kutu alüminyumlama işlemi yapılmış düşük karbonlu çeliğin yapısı | 61 |
| 8.2. Çeşitli çelik tiplerinin havada oksidasyona maruz bırakılmaları sonucu 10mg/cm ² den daha az korozyon gösterdikleri maksimum sıcaklıklar | 62 |
| 8.3. Alüminyum kaplanmış ve kaplanmamış 9Cr-1Mo çeliğinin %5 mol H ₂ S ortamında 3550Kpa basınç altında 300 saat sonunda korozyon oranlarının karşılaştırılması ... | 63 |
| 8.4. Kutu alüminyumlama da işlem sırası | 65 |
| 8.5. TRD Süreçlerinde kutu tasarımları | 67 |
| 8.6. Farklı durumlarda gömülmüş numuneler | 68 |
| 9.1. Numunelerin kesme işlemlerinde kullanılan cihaz | 74 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 9.2. Semantasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın düzeneği | 74 |
| 9.3. Enine kesiti alınmış numunelerin bakalite alınması işleminde kullanılan cihaz | 75 |
| 9.4. Numunelerin parlatma ve zımparalama işlemlerinde kullanılan cihaz. | 75 |
| 9.5. Mikroyapı çekimlerinin ve tabaka kalınlığı ölçümlerinin gerçekleştirildiği görüntü analizatörü | 76 |
| 9.6. X-ışınları analizlerinde kullanılan cihazın görüntüsü | 77 |
| 9.7. Numunelerin elementel kimyasal analiz işlemlerinde kullanılan x-ışınları spektrometresi(EDS) donanımlı taramalı elektron mikroskobu (SEM) | 78 |
| 9.8. Numunelerin çizgisel analiz ve haritalama işlemlerinde kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM)..... | 78 |
| 9.9. Yüksek sıcaklık gaz korozyonu özelliklerinin tespitinde kullanılan termogravimetri cihazı | 79 |
| 9.10. Alüminyumlama işlemlerinde kullanılan pota boş hali(solda), numune koyulup ağzı şamotlandıktan sonraki hali (sağda)..... | 82 |
| 9.11. Mevcut çalışmada kaplanmış malzemenin ağırlık değişimi – süre grafiklerinden tepkime kinetiğinin belirlenmesi (örnek olarak verilmiştir) | 85 |
| 10.1. 1000°C sıcaklıkta a) 6 saat b) 4 saat ve c) 2 saat sürelerde demir alüminid kaplanan AISI 304 çeliklerinin optik mikroyapı görüntüleri | 87 |
| 10.2. 900°C sıcaklıkta a) 6 saat b) 4 saat ve c) 2 saat sürelerde demir alüminid kaplanan AISI 304 çeliklerinin optik mikroyapı görüntüleri | 88 |
| 10.3. 800°C sıcaklıkta a) 6 saat b) 4 saat ve c) 2 saat sürelerde demir alüminid kaplanan AISI 304 çeliklerinin optik mikroyapı görüntüleri | 89 |
| 10.4. 1000°C’de, 2 saat alüminyum semantasyon işlemine tabi tutulmuş AISI 304 paslanmaz çeliğinin kaplama tabakası ölçümü | 91 |
| 10.5. Farklı işlem sıcaklıklarında tabaka kalınlıklarının zamana bağlı değişim grafiği | 92 |
| 10.6. AISI 304 paslanmaz çeliğinin 1073, 1173 ve 1273°K’de elde edilen kaplama tabaka kalınlıklarının karesinin kaplama zamanı ile değişimi | 93 |
| 10.7. AISI 304 çeliğinin yüzeyinde oluşan kaplamaya ait yayılım katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi | 94 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 10.8. Kaplanmamış (a) ve 800°C (b), 900°C (c), 1000°C (d) sıcaklıklarda 6 saat alüminyum kaplanmış numunelerin 200X büyütmede altlık malzeme mikroyapı görüntüleri..... | 97 |
| 10.9. 1000°C'de 6 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi | 99 |
| 10.10. 1000°C'de 4 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi | 100 |
| 10.11. 1000°C'de 2 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi | 100 |
| 10.12. 900°C'de 6 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi | 101 |
| 10.13. 900°C'de 4 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi | 101 |
| 10.14. 900°C'de 2 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi | 102 |
| 10.15. 800°C'de 6 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi | 102 |
| 10.16. 800°C'de 4 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi | 103 |
| 10.17. 800°C'de 2 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi | 103 |
| 10.18. 1000°C'de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları | 105 |
| 10.19. 1000°C'de 4 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları | 106 |
| 10.20. 1000°C'de 2 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları | 107 |
| 10.21. 900°C'de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları | 108 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 10.22. 900°C’de 4 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları | 109 |
| 10.23. 900°C’de 2 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları | 110 |
| 10.24. 800°C’de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları | 111 |
| 10.25. 800°C’de 4 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları | 112 |
| 10.26. 800°C’de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları | 113 |
| 10.27. 1000°C’de 6 saat kaplanmış numunenin çizgisel analiz sonucu (400X) | 115 |
| 10.28. 900°C’de 6 saat kaplanmış numunenin çizgisel analiz sonucu (400X) | 115 |
| 10.29. 800°C’de 6 saat kaplanmış numunenin çizgisel analiz sonucu (2500X) | 116 |
| 10.30. 1000°C’de 6 saat kaplanmış numunenin haritalama analizi sonucu | 117 |
| 10.31. 900°C’de 6 saat kaplanmış numunenin haritalama analizi sonucu | 118 |
| 10.32. 800°C’de 6 saat kaplanmış numunenin haritalama analizi sonucu | 119 |
| 10.33. 1000°C’de 6 saat kaplanmış numunenin 2500X büyütmedeki haritalama analizi sonucu | 120 |
| 10.34. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin farklı sıcaklıklardaki ağırlık değişimi-süre grafikleri | 122 |
| 10.35. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin farklı sıcaklıklardaki (ağırlık değişimi) ² -süre grafikleri | 124 |
| 10.36. Kaplanmamış AISI 304 çeliğinin 1000°C’de 72 saat oksitlenme işlemi sonrası yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi | 126 |
| 10.37. Kaplanmış AISI 304 çeliğinin 1000°C’de 72 saat oksitlenme işlemi sonrası yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi | 126 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>Cizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 3.1. Yüzey kaplama metotları, uygulandığı sıcaklıklar ve elde edilen tabaka kalınlıkları | 14 |
| 4.1. Metaller arası bileşiklerin uygulama alanları | 19 |
| 4.2. Metaller arası bileşiklerin kritik özellikleri | 21 |
| 4.3. Al-Ni faz diyagramındaki fazların bileşim ağırlığı ve Pearson sembolleri gösterimi | 22 |
| 5.1. Fe-Al faz diyagramındaki fazların bileşim ağırlığı ve pearson sembolleri gösterimi | 29 |
| 5.2. Demir-alüminyum sistemindeki intermetalik fazların oluşum serbest enerji değişimleri | 31 |
| 5.3. Demir alüminid intermetalik fazlarının bazı özellikleri | 32 |
| 5.4. Fe-40Al oda sıcaklığında çevresel testlerin incelenmesi | 38 |
| 5.5. FeAl 'de oda sıcaklığında boşluk konsantrasyonunun yüzde uzamaya etkisi | 40 |
| 5.6. Farklı kaliteleredeki alüminyum kaplı çeliklerin yorulma mukavemeti | 43 |
| 7.1. Alüminyum kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması | 58 |
| 8.1. Karbon çelikleri ve düşük alaşımlı çelikler için kutu alüminyumlama işleminin yapıldığı bazı ticari uygulamalar | 60 |
| 8.2. Kutu semantasyon işlemine tabi tutulan takımların uygulamaları | 70 |
| 9.1. AISI 304 paslanmaz çeliğinin kimyasal analiz değerleri | 73 |
| 9.2. Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazının özellikleri | 79 |
| 10.1. Kutu semantasyon işleminde uygulanan işlem sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak elde edilen kaplama tabakası kalınlıkları | 91 |
| 10.2. AISI 304 paslanmaz çeliği için işlem şartlarına göre aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve yayılım katsayısı değerleri | 95 |
| 10.3. ASTM tane büyüklüğü numarasına göre ortalama tane çapı değerleri | 98 |
| 10.4. 1000°C'de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları .. | 105 |
| 10.5. 1000°C'de 4 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları .. | 106 |
| 10.6. 1000°C'de 2 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları .. | 107 |

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

| <u>Cizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 10.7. 900°C’de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları .. | 108 |
| 10.8. 900°C’de 4 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları .. | 109 |
| 10.9. 900°C’de 2 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları .. | 110 |
| 10.10. 800°C’de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları .. | 111 |
| 10.11. 800°C’de 4 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları .. | 112 |
| 10.12. 800°C’de 2 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları .. | 113 |
| 10.13. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin farklı sıcaklıklardaki hesaplanan k_{p1} (doğrusal oksitlenme hız sabiti) ve k_p (parabolik oksitlenme hız sabiti) ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sn}^{-1}$) değerleri .. | 124 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler</u> | <u>Açıklama</u> |
|--------------------------------|---|
| A | Alan |
| AlCl | Alüminyum klorür |
| AlN | Alüminyum nitrür |
| Al ₂ O ₃ | Alümina |
| Cr ₂ O ₃ | Krom oksit |
| D | Difüzyon katsayısı |
| D ₀ | Frekans faktörü |
| FeAl | Demir alüminid |
| j | Difüzyon akısı |
| k _p | Parabolik hız sabiti |
| k _{p1} | Doğrusal hız sabiti |
| n | ASTM tane boyutu |
| N ₁₀₀ | 100X büyütmedeki 1 inç ² 'ye düşen tane sayısı |
| N ₂₀₀ | 200X büyütmedeki 1 inç ² 'ye düşen tane sayısı |
| NH ₄ Cl | Amonyum klorür |
| NiAl | Nikel alüminid |
| R | Gaz sabiti |
| T | Sıcaklık |
| t | Zaman |
| T _c | Kritik düzenleme sıcaklığı |
| T _m | Ergime sıcaklığı |
| TiAl | Titanyum alüminid |
| Q | Aktivasyon Enerjisi |
| x | Tabaka kalınlığı |
| 2θ | Kırınım açısı |
| ΔG | Serbest enerji |
| Δm | Ağırlık değişimi |
| σ _d | Yorulma mukavemeti |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**Kısaltmalar Açıklama**

| | |
|------|--|
| AISI | Amerikan çelik enstitüsü normu |
| AIM | Argon indüksiyon ergitmesi |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| CVD | Kimyasal buhar biriktirme |
| DSC | Diferansiyel taramalı kalorimetre |
| EDS | Enerji dağılım spektroskopu |
| ESR | Elektro cüruf arıtma |
| GBF | Tane sınırı kırılması, |
| GSP | Geometrik sıkı paket |
| HİP | Sıcak izostatik pres |
| HMK | Hacim merkezli küp |
| HSP | Sıkı paket hegzagonal yapı |
| OM | Optik mikroskop |
| PVD | Fiziksel buhar biriktirme |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskopu |
| TF | Taneler arası kırılma |
| TGA | Termogravimetrik analiz |
| TRD | Termoreaktif difüzyon |
| vd. | ve diğerleri |
| VHP | Sıcak vakum pres |
| VIM | Vakum indüksiyon ergitmesi |
| XRD | X-ışınları dağılım difraktometresi |
| YMK | Yüzey merkezli küp |

1. GİRİŞ

Teknolojideki gelişmelerle birlikte kullanım yeri ve çalışma şartlarına bağlı olarak malzemelerden dayanım, tokluk, hafiflik ve düşük maliyet gibi özellikler istenmektedir. Isıl işlemlerle malzemenin bazı dayanım değerleri iyileştirilse de aşınma, darbe dayanımı, korozyon direnci, kırılma tokluğu, hafiflik gibi özellikler aynı anda sağlanamamaktadır. Bu nedenle yeni malzeme üretmek veya değişik yöntemlerle çalışma koşullarına en uygun malzemeyi seçmek amaçlanmaktadır.

Aşınma ve korozyondan dolayı dünyada her yıl önemli kayıplar olmaktadır. Bu nedenden dolayı bilim adamları son yıllarda yüzey işlemleri ve korozyon konusu üzerinde önemli çalışmalar yapmaktadırlar. Yüzey işlemleriyle malzemenin sertlik, süneklik ve yorulma gibi mekanik özellikleri yanında sürtünme ve aşınma, oksitlenme ve korozyon özellikleri geliştirilmektedir. Sürtünerek çalışan makine elemanlarında belirli bir süre sonra ortaya çıkan aşınma problemlerini azaltmak için birçok yüzey iyileştirme teknikleri uygulanmaktadır. Malzeme tasarımında, korozyon ve aşınma gibi özelliklerin göz önünde bulundurulması gerekir. Amerikan Ulusal Teknoloji Enstitüsü'nün 1982 yılındaki araştırmasına göre korozyon ve aşınmadan dolayı meydana gelen zarar, gayri safi milli hâsılanın %6'sını (178,6 milyar dolar) teşkil ettiği görülmüştür. Ülkelerin korozyon nedeniyle kayıpları gayri safi milli hâsıllarının %3,5-5 arasında değişmektedir. Bu kadar yüksek kayıpların oluşu, dayanıklı ve kararlı malzemelere olan ihtiyacı arttırmıştır. Bu amaçla son yıllarda özellikle seramik esaslı malzemeler büyük ilgi toplamaktadır. Fakat bunlar da, tüm mekanik özelliklere, geleneksel malzemeler gibi cevap verememekte, hammadde üretimi ve şekillendirmedeki zorluklar fiyatın yüksek olmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla mümkün olduğu kadar ucuz ve gerekli yapısal özellikleri sağlayan, buna karşılık yüzey özellikleri gelişmiş malzemelerin üretilmesi ağırlık kazanmıştır (Yılmaz, 2008).

Çalışma ortamının etkisi ile metalik malzemelerin kimyasal yapıları ve mekanik özelliklerinde değişimler ortaya çıkmaktadır. Üretilen parçanın ömrünü ve kalitesini artırmak, çalışma ortamının olumsuz koşullarının etkilerini azaltmak ve bazı mekanik özelliklerini iyileştirmek için metalik ve metalik olmayan kaplama yöntemleri

geliştirilmiştir. Endüstride en çok kullanılan malzeme olan çelik üzerine kaplama metalleri (Cr, Ni, Zn, Al, vb.) değişik yöntemlerle (yayınım, sıcak daldırma, püskürtme, iyon implantasyonu, plazma, vb.) kaplanmaktadır. Bunlardan Al, Zn malzemelerinin sertliği az olmasına rağmen, Fe ile oluşturduğu intermetalik fazlar sert ve gevreklerdir (Drewolt, 1969; Hocking, 1993).

Yüksek dayanımlı, hafif malzemelerle beraber korozyona dayanıklı, refrakterlik özelliği olan malzemeler tercih edilmektedir. Dayanım değerleri iyi malzemelere uygun bir kaplama yöntemi ve ısı işlemleri özellikle korozyona dayanımlı parçaların üretimi gerçekleştirilebilir. Uçak endüstrisindeki bazı parçaların üzerinde yapılan alüminyum kaplamanın yüksek sıcaklık korozyonuna karşı daha yüksek dayanım sağladığı çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır (Bandareko ve Borodulin, 1985).

Özellikle uzay araçları ve uçaklar için devamlı olarak daha yüksek dayanım/ağırlık oranına sahip malzemeler aranmaktadır. Uçak yapımında kullanılan malzemelerde aranan ana özellikler, mukavemet, yoğunluk ve şekillendirilebilirlik. Uçak malzemelerini öncelikle, metal esaslı ve kompozit (karma) malzemeler olarak iki grupta incelemek mümkündür. Uçak motorlarında ana malzeme olarak alüminyum, magnezyum ve demir esaslı malzemeler kullanılır. Paslanmaz çelikler, nikel alaşımları, titanyum alaşımları ve alüminyum alaşımları yaygın olarak kullanılan metal esaslı uçak malzemeleridir.

Alüminyum; uçak, roket ve uzay aracı endüstrisinde birçok parçada kullanılır (Örneğin; kanatlarda, motorda, pervanelerde, yardımcı parçalarda ve sıvı yakıt tanklarında). Alüminyum korozyona direnci yüksek bir malzemedir. Doğada, yüzeyinde alüminyum oksit olduğu halde bulunur. Al alaşımları korozyondan korunmak veya dekoratif amaçlarla da kullanılmaktadır. Az karbonlu çeliklerde, yüzey oksitlenmesi ve çukurlaşma tipi korozyon oluşur ki, yüzeyler kızıl-kahverengi pas görünümündedir. Korozyona dayanıklı çeliklerde ise, uygun olmayan ısı transferinden dolayı taneler arası korozyon tipi görülür ve yüzey üzerinde bazen kızıl, bazen de kahverengi ya da siyah lekeler biçiminde görünüm oluşur. Bu nedenle yüzeyde oluşturulacak bir kaplama ile bu malzemelerin çalışma koşullarındaki olası sakıncaların giderilmesi araştırılmaktadır (Pasinli, 1992).

Teorik olarak, anodik bir metal olması dolayısıyla Al kaplama, uygulandığı metali korumak için harcanarak metalin koruması sağlanır. Uygulamada Al kaplamaların korozyondan koruma özellikleri yüzeylerinde oluşan oksit tabakasına bağlıdır. Al kaplama temiz sularda her sıcaklıkta, diğer sularda ise, yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir (Çakır, 1998).

Al kaplama yöntemleri olarak; yayımla ile kaplama (kutu sementasyonu), sıcak daldırma, püskürtme, elektrik ark püskürtme, akımsız metal kaplama, yayımla ile kaplama, vakum kaplama, katodik saçım, iyon kaplama gibi yöntemler uygulanmaktadır.

Bu çalışmada, AISI 304 tipindeki paslanmaz çeliğe kutu sementasyonu yöntemiyle değişik sıcaklık ve sürelerde Al elementi yayımla edilerek malzeme yüzeyi demir alüminid ile kaplanmıştır. Optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları analizleri kullanılarak en uygun kaplama tabakası kalınlığının ve demirce zengin Fe-Al intermetalik bileşik (Fe_3Al ve $FeAl$) oranının en fazla olduğu işlem şartları araştırılmıştır. Tespit edilen işlem şartlarında kutu sementasyon tekniği ile alüminyum kaplanan numuneye ve kaplanmamış numuneye termogravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle oksitlenme testi uygulanarak alüminyum kaplamanın AISI 304 paslanmaz çeliğinin yüksek sıcaklık oksitlenme direnci üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kutu alüminyum sementasyon işlemi bazı avantajlarından dolayı birçok araştırmacının dikkatini çekmiş bir yöntemdir ve bu yüzden üzerinde uzun yıllardır araştırmalar yapılmaktadır. Birçok araştırmacı tarafından farklı malzemelere, farklı işlem şartlarında kutu alüminyum sementasyon işlemi uygulanmış ve oluşan kaplama tabakası üzerinde başta oksitlenme ve korozyon direnci olmak üzere çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar da en çok alüminyum kaplama tabakasının korozyona karşı gösterdiği direnç üzerinde durulmuş olup çeşitli çalışmalarda kaplama tabakasının sertliği de araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada da alüminyum kaplama tabakasının oksitlenme direnci üzerinde durulmuş ve en yüksek oksitlenme direncinin elde edildiği deney şartları araştırılmıştır.

Davis (1997), kutu alüminyum sementasyonu (pack aluminising) işleminin yüksek sıcaklıklarda sade karbonlu çelik, paslanmaz çelik, Fe-Ni alaşımları vb. malzemelerin yüksek sıcaklıklarda ve çeşitli aşındırıcı ortamlarda oksitlenme dirençlerini geliştirmek için kullanılan bir yöntem olduğunu belirtmiştir. Bu yöntem ile malzeme yüzeyinde oluşturulan karmaşık alüminid intermetalik fazlar malzemeye üstün oksitlenme ve sülfidasyon dayanımı sağlar. Kutu alüminyumlama işlemi sonrası çelik malzeme paslanmaz çeliklere benzerlik gösterir. Paslanmaz çeliklerin oksitlenme dayanımı yüzeylerinde oluşan pasif oksit filmi (Cr_2O_3) sayesinde. Ancak $850^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda veya kükürt hidrokarbon içeren çeşitli aşındırıcı atmosferler altında bu tabaka kırılarak altındaki çeliği korozyona karşı koruyamaz. Kutu alüminyumlama işlemi ile malzemeye yayılarak çeşitli intermetalik fazlar oluşturan alüminyum elementi malzeme yüzeyinde paslanmaz çelikte olduğu gibi koruyucu pasif oksit filmi (Al_2O_3) oluşturur. Oluşan bu oksit filmi yüzeye çok iyi bir şekilde tutunur ve Cr_2O_3 'in aksine yüksek sıcaklıklarda ($1100-1200^{\circ}C$) veya çeşitli aşındırıcı ortamlarda yüzeyden ayrılmadan altındaki çeliği korozyona karşı korumaya devam eder.

Batani vd. (2013), poroz paslanmaz çelik malzemelere kutu alüminyumlama yöntemi ile alüminyum semente etmişlerdir. Bu çalışmada alüminyum buhar türlerinin gözeneklerden içeri girerek malzemeye yayınma olduğunu tespit etmişlerdir.

Alüminyumlama işlemini ticari poroz UNS 430 ve UNS 440 tipi iki farklı paslanmaz çelik malzemeye uygulamışlar ve kutu karışım bileşiminin, yayılım süresi ve sıcaklığının, çelik türünün kaplama tabakası üzerindeki etkilerini ayrı ayrı incelemişlerdir. Kaplama tabakasının karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopunu (SEM) kullanmışlardır. Bu çalışmada kaplamanın yapıldığı malzemenin porozitesinin artmasıyla alüminyumun altlık malzemeye yayılım miktarının arttığını buna ek olarak kutu alüminyumlama işleminde artan tepkime süresi ve sıcaklığı karşısında kaplama tabakasındaki alüminyumun daha homojen bir dağılım gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bateni ve arkadaşlarına göre kutu alüminyumlama yöntemi ile metal malzemelerin alüminyum kaplanması etkili ve cazip bir yöntemdir.

Sharafi ve Farhang (2006), paslanmaz çeliklerin oksitlenme dirençlerinin yüzeylerindeki Cr_2O_3 tabakası tarafından sağlandığı ancak bu tabakanın $1000^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda karasızlaşarak altında bulunan metali koruyamayacağını söylemişlerdir. Son araştırmalara göre alüminyumlama işlemi ile malzeme yüzeyinde oluşturulan Al_2O_3 filminin yüksek sıcaklıklarda Cr_2O_3 'e göre daha kararlı olduğunu ve oksitlenme direncini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada kutu alüminyumlama yöntemi ile alüminyum kaplanmış HH309 tipi paslanmaz çeliklerin yüksek sıcaklık oksitlenme dirençlerini incelemişlerdir. Numune mikroyapılarını incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS), ve mevcut fazları incelemek için de x-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) cihazlarından yararlanmışlardır. Araştırma sonuçlarına göre kaplamanın iki tabakadan oluştuğu görülmüştür. Bunlardan ilki Fe-Al intermetalik fazlarından oluşurken ikinci tabaka ferritle birleşen NiAl ve Ni_3Al çökeltilerinden meydana geldiği tespit edilmiştir. Alüminyum kaplanan numuneler $700^\circ C$ ve $1100^\circ C$ sıcaklıkta açık atmosferde oksitlenmeye maruz bırakılarak korozyon miktarları tespit edilmiştir. Alüminyumlama işlemi uygulanan numunelerin yüksek oksitlenme direncine sahip olduğu ve bu sıcaklıklarda da oksitlenme dirençlerini muhafaza ettikleri görülmüştür.

Yılmaz (2008), yaptığı çalışmada; termoreaktif yayılım yöntemi (kutu alüminyumlama) ile farklı oranlarda alaşım elementleri bulduran AISI 1010, AISI 4140, AISI M2, AISI D2 çeliklerinin yüzeylerine demir alüminid kaplama işlemi uygulamıştır. Bu çeliklerin her biri için $700^\circ C$, $800^\circ C$ ve $900^\circ C$ sıcaklıklarda 1, 3, ve 5 saat kaplama

işlemi uygulamıştır. Demir alüminid kaplanan numuneler metalografik olarak hazırlanarak mikroyapı, mikrosertlik ve tabaka kalınlıkları ölçümlerini yapmıştır. Aynı şekilde hazırlanan ve 3 saatte demir alüminid kaplanmış numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı çekimlerini gerçekleştirmiştir. Ayrıca kaplama tabakalarının içermiş olduğu fazları belirlemek üzere 800°C ve 3 saatte kaplanmış numunelerin yüzeylerinden x-ışınları kırınımalarını alarak faz analizlerini gerçekleştirmiştir. Her bir numune için kırılma tokluğu çalışmaları ve kinetik incelemeler gerçekleştirmiştir. X-ışınları analizleri sonucunda baskın faz olarak Fe₂Al₅ fazı bulunmuş ve bunun yanında AlN, FeAl₂ ve Al₂O₃ fazlarını tespit etmiştir. Sertlik ölçümleri sırasında kaplama tabakalarının sertliklerini 900-1178HV arası bulmuştur. Kaplama tabaka kalınlıklarının 13-364µm arasında değiştiğini, artan sementasyon sıcaklığı ve zamanı ile kaplama tabakası kalınlığının arttığını gözlemlemiştir.

El-Azim vd. (1994), kutu alüminyumlama işleminde altlık malzeme ile iyi yapışma gösteren kaplama tabakası için en uygun yayınım koşullarını araştırmışlardır. Düşük karbonlu çelik malzemeye farklı kutu karışım bileşimlerinde aktivatör olarak halojen tuzların (genellikle NH₄Cl), alüminyum kaynağı olarak da saf alüminyum ve ferroalüminyum (Fe-Al) tozlarının, sinterleşmeyi önlemek içinde Al₂O₃ tozlarının kullanıldığı, farklı kutu karışım bileşimlerinde yayınım işlemleri gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada araştırmacılar kutu karışım bileşimindeki alüminyum içeriğinin, alüminyumlama sıcaklığı ve süresinin, halojen tuz türü ve bileşiminin, alüminyum kaplama tabakasının yapısına ve kalınlığına etkilerini ayrı ayrı araştırmışlardır. Sonuçları gözlemek için x-ışını kırınımı (XRD) ve enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) analizlerine başvurmuşlardır. Araştırma sonuçlarına göre Fe-Al ferroalüminyum tozlarının kullanılması kırılğan FeAl₃ ve Fe₂Al₅ fazlarının oluşmasını önlemiş ve de yüzeye iyi tutunan Fe₃Al, FeAl intermetalik bileşiklerinin oluşumu sağlamıştır. Kutu bileşiminde artan alüminyum konsantrasyonunun kaplama tabakasındaki alüminyum konsantrasyonunu arttırdığı gözlemlenmiştir. Artan kutu alüminyumlama işlem sıcaklığı ve süresi ile belirli bir derinlikteki alüminyum konsantrasyonu artarken yüzey alüminyum konsantrasyonunun yaklaşık olarak değişmeden kaldığı tespit edilmiştir.

Soliman vd. (1997), düşük ve orta karbonlu çeliklere kutu alüminyumlama tekniğini kullanarak saf alüminyum ve ferroalüminyum tozları ile aktivatör olarak halojen tuzların kullanıldığı farklı kutu bileşimlerinde alüminyum yayınımlı gerçekleştirilmişlerdir. Araştırmacılar kutu karışım bileşiminin, alüminyumlama sıcaklığı ve süresinin, çelik malzeme karbon konsantrasyonunun, alüminid tabaka kalınlığı ve yapısı ile oksitlenme dirençlerini nasıl etkilediğini incelemiştir. Düşük ve orta karbonlu çeliklerde en uygun oksitlenme dirençlerini elde etmek için yüzeyde Fe_3Al ve $FeAl$ intermetalik fazlarının oluşturulması gerektiğini göstermişlerdir. Bunun için yüzeydeki alüminyum konsantrasyonunun ağırlıkça en az %15 olması gerektiğini bulmuşlardır. Kutu alüminyumlama işleminde alüminyumca zengin fazların ($FeAl_3$ ve Fe_2Al_5 vb.) oluşmasından kaçınılması gerektiğini belirtmişlerdir. Soliman ve arkadaşlarına göre alüminyumca zengin bu tür fazların bulunması durumunda alüminid tabakası gevrek, yüzeyle iyi yapışma göstermeyen ve kolayca dökülebilecek bir yapıda olacaktır. Bu da altlık malzemenin korozyon direncinin düşmesine neden olacaktır.

Bates vd. (2009), kutu alüminyumlama yöntemini kullanarak düşük sıcaklıkta ($700^{\circ}C$) %9 Cr içeren T91 tipi ferritik-martenzitik çeliğe alüminyum sementasyonu etmişlerdir. Araştırmacıların bu işlemi düşük sıcaklıkta (temperleme sıcaklığının altında) yapmalarının nedeni sıcaklığın ana metal ve kaplama tabakası üzerinde mekanik özelliklere zarar verebilecek potansiyel tehlikelerden kaçınmak istemeleridir. Kaplama tabakasında meydana gelen Fe_2Al_5 gibi alüminyumca zengin kırılmalı fazların oluşumunu minimuma indirmek için alüminyum kaynağı olarak saf alüminyum yerine Cr-Al ana alaşımını kullanmışlardır. Çalışmada ana alaşım elementleri olarak ağırlıkça %15 Al içeren Cr-15Al ve ağırlıkça %25 Al içeren Cr-25Al alaşımlarını kullanmışlardır. Araştırmacılar Cr-25Al ana alaşım elementini kullanarak $700^{\circ}C$ de yaptıkları kaplama işlemi sonrası kaplama tabakasının dış yüzeyinde $4\mu m$ kalınlığında Fe_2Al_5 fazından iç bölgesinin ise $12\mu m$ kalınlığında $FeAl$ fazından oluşan çift katmanlı kaplama tabakası elde etmişlerdir. Aynı şartlar altında Cr-15Al ana alaşım elementi kullanarak yaptıkları kaplama işlemi sonrası ise $12\mu m$ kalınlığında $FeAl$ fazından oluşan kaplama tabakası elde etmişlerdir. Kaplama işlemi sonrası elde ettikleri numuneleri hacimce %10 H_2O (su buharı) içeren atmosferde $650^{\circ}C$ ve $700^{\circ}C$ sıcaklıklarda oksitlenme testlerine tabi tutarak bu verileri CVD süreci ve $1050^{\circ}C$ sıcaklıkta kutu alüminyumlama işlemi uygulanarak kaplanmış numuneler ile karşılaştırmışlardır. Araştırmacıların elde ettikleri verilere göre $650^{\circ}C$ de uygulanan

korozyon işlemi sonrası düşük sıcaklıkta kaplanmış numuneler CVD ve yüksek sıcaklıkta alüminyum kaplanmış numuneler ile benzer oksitlenme dayanımları göstermişlerdir. Fakat 700°C sıcaklığında korozyon işlemine tabi tutulan malzemeler karşılaştırıldığında farklılıklar tespit edilmiştir. Araştırmacılara göre bu farklılıklar artan sıcaklık ile kaplama yüzeyinden iç bölgelere yayılan alüminyum elementi nedeniyle kaplama tabakasının dış yüzeyi alüminyumca fakirleşmiş bu da yüzeyde oluşan koruyucu oksit filmi Al_2O_3 'ün etkinliğinin azalmasına yol açmıştır.

Mao vd. (2010), 310 tipi paslanmaz çelik malzemeye yüksek alüminyum aktivitesine sahip kutu bileşiminde (saf Al kullanarak) 1050°C yayınım sıcaklığında kutu alüminyumlama işlemi uygulamışlardır. Yüksek alüminyum aktivitesinden dolayı kaplama tabakasında kırılğan δ - Fe_2Al_5 fazı elde edilmiştir. Araştırmacılar kutu alüminyumlama işlemi sonrası kaplama tabakasında sıkça karşılaşılan alüminyumca zengin kırılğan fazlar ile nasıl baş edileceğini araştırmışlardır. Bu çalışmada araştırmacılar kutu alüminyumlama işlemi uygulanarak kaplanmış malzemeye 900°C de 12 saat yayınım tavlama işlemi uygulayarak kırılğan δ - Fe_2Al_5 fazlarını daha yumuşak olan ve yüzeye iyi adhezyon gösteren β -FeAl fazına dönüştürmeyi hedeflemişlerdir. Tavlama işlemi sonrası numune mikroyapılarını SEM ve TEM ile ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Kaplama bölgesinin kalın dış tabakasının β -(Fe,Ni)Al matris fazı ile küp şeklindeki Cr_2Al kalıntılarından meydana geldiğini gözlemlenmiştir. Dış tabaka ile altlık malzeme arasında farklı kalınlıklarda ve farklı fazları içeren üç farklı tabaka tespit etmişler ve bu tabakaları ayrı ayrı incelemişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmada kutu alüminyumlama işlemi sonrası yayınım tavlama işlemi uygulayarak kaplama dış yüzeyindeki fazla alüminyum elementinin iç yüzeylere yayınma olmasını sağlamışlardır. Araştırmacılar bu sayede kaplama tabakasının dış yüzeyindeki kırılğan δ - Fe_2Al_5 fazının hem daha yumuşak olan ve yüzeye iyi yapışma gösteren β -FeAl fazına dönüşmesini sağlamışlar hem de toplam kaplama tabakası derinliğini arttırmayı başarmışlardır.

Batani vd. (2009), katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere UNS 430 tipi paslanmaz çelik malzemeyi kutu alüminyumlama yöntemi ile alüminyum kaplamışlardır. Yakıt hücreleri yakıt enerjisini bir kimyasal tepkime yardımı ile elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt olarak çeşitli hidrokarbonlar, bio-yakıtlar ve kömür gazları kullanılabilir ve bu tür hücrelerin çalışma sıcaklıkları

yaklaşık 1000°C -1100°C sıcaklıklara ulaşabilmektedir. Bateni ve arkadaşlarının yaptıkları araştırmalara göre UNS 430 tipi paslanmaz çelikler düşük sıcaklıkta ve doğal atmosferde korozyona karşı oldukça iyi direnç gösterebilirler de yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığında ve aşındırıcı atmosferinde korozyon dayanımları neredeyse sıfıra yaklaşmaktadır. Bu yüzden kutu alüminyumlama yönteminin diğer kaplama yöntemlerine göre bir çok avantajından dolayı UNS 430 tipi paslanmaz çelik malzemeyi bu yöntem ile alüminyum kaplamışlardır. Araştırmacılar kaplama işlemi sonrası kaplama tabakasının mikroyapı ve bileşimine etki eden farklı süreç parametrelerini incelemişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmada malzeme yüzeyinde yaklaşık 300µm kalınlığında Fe-Al intermetalik kaplama tabakası oluşturmayı başarmışlardır. Bu çalışmaya göre kaplama tabakası için en uygun ve hızlı işlem şartları %10 Al, %5 NH₄Cl ve %85 Al₂O₃ içeren kutu karışım bileşiminde 1000°C'de yapılan yayılım işlemi sonucu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca araştırmacılara göre kutu alüminyum sementasyonunda yüzeyde elde edilen intermetalik Fe-Al fazı sadece alüminyumun altlık malzeme yüzeyine yayılmasıyla değil aynı zamanda da altlık malzemedeki kaplama tabakasına demir yayılımıyla da gerçekleşmektedir.

Tsai ve Huang (2000), kutu sementasyon yöntemini kullanarak AISI 310 ostenitik paslanmaz çeliğinde Al'un yüzey alaşımları ile yüksek sıcaklık oksitlenme direncini arttırmaya çalışmışlardır. Alüminyumlama işleminden sonra mikroyapının çoğunlukla yüksek alüminyum içeren bir dış tabaka, bir ara tabaka ve bir ferritik paslanmaz çelik tabakasını takip eden ostenitik altlık malzemedeki oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin termogravimetrik analiz (TGA) testleri ile farklı sıcaklıklarda oksitlenme dirençlerini test etmişlerdir. Alüminyumlanmış numuneleri kaplanmamış numuneler ile karşılaştırmışlar ve artan Al içeriği ile altlık malzemenin oksitlenme direncinin arttığını tespit etmişlerdir.

Zandrahimi vd. (2012), AISI 304 tipi paslanmaz çelik malzemenin yüksek sıcaklık korozyon direncini geliştirmek için kutu sementasyon tekniğini kullanarak altlık malzemeye Al ve Ti elementlerini yayındırmaya çalışmışlardır. Araştırmacılar bu çalışmada altlık malzemeye Al ve Ti elementlerini ayrı ayrı ve bir de birlikte yayımlama ederek üç farklı kaplama işlemi uygulamışlar ve bu tabakaların yüksek sıcaklık korozyon dirençlerini test etmişlerdir. Kaplanmış ve kaplanmamış numuneleri oksitlenme testlerine tabi tutan araştırmacılar kaplama işleminin yüksek sıcaklık oksitlenme direncini bariz bir

şekilde arttırdığını gözlemlemişlerdir. Buna karşılık kaplama işlemleri arasında en yüksek oksitlenme direncini sadece alüminyum elementi yayınma edilerek gerçekleştirilen numunede elde etmişleridir.

Hu vd. (2006), Kutu sementasyon tekniğini kullanarak AISI 310 tipi paslanmaz çelik üzerinde alüminyum kaplama elde etmişler ve kaplama tabakasını geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanarak incelemişlerdir. Kaplama tabakasının bir kalın dış bölge ve bir ince arayüzey bölgesinden oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Arayüzey bölgesinin iki tabakadan oluştuğunu rapor etmişlerdir. Araştırmacılar arayüzey bölgesinde ve altlık malzemeye yakın kaplama/altlık malzeme arayüzeyinde yoğun dislokasyonlar olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, hiçbir arayüzey ve tabaka arasında kristallografik bir ilişki tespit edememişlerdir.

3. METALSEL MALZEMELERE UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ

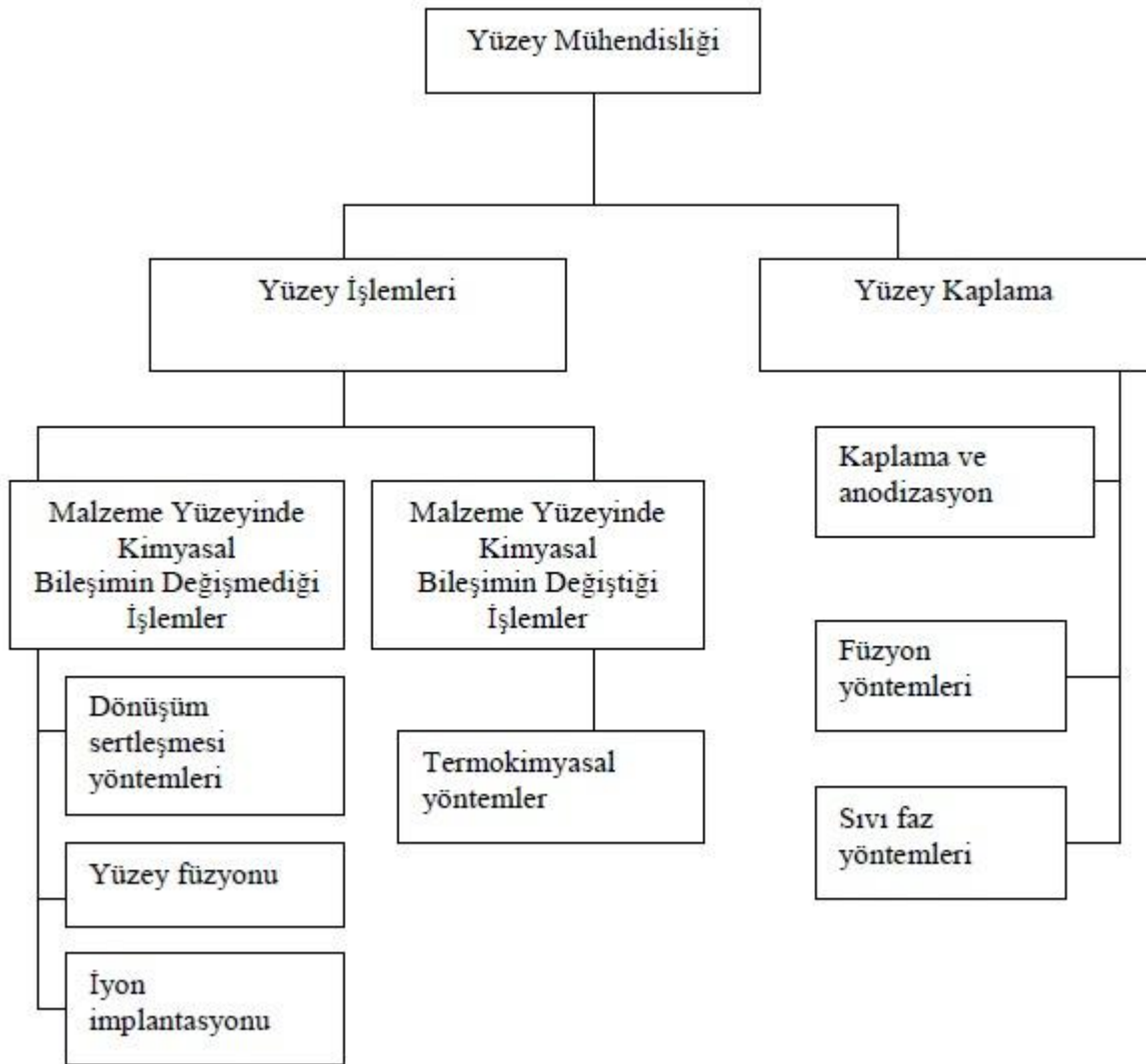
Yüzey mühendisliği ve yüzey işlem teknolojileri son yıllarda çok önemli bir duruma gelmiştir. Yüzey işlemleri ile malzemenin sertlik, süneklik ve yorulma gibi mekanik, sürtünme ve aşınma gibi tribolojik özelliklerinin yanı sıra oksitlenme ve korozyon özellikleri de geliştirilmektedir. Bunlardan tribolojik özelliklerin geliştirilmesi önem açısından ilk sırayı teşkil etmektedir. Yüzey işlemleri, daha ucuz ve daha kolay üretilen altlık malzemesinin yüzeyini çeşitli işlemlerle değiştirerek, istenilen özellikte malzeme elde etmek ve çok amaçlı kullanarak ekonomik fayda kazanılmasını da sağlamaktadır. Bu işlemlerin en önemli avantajı, ucuz bir altlık malzeme yüzeyine yapılacak işlemlerle yüzey-ortam etkileşimine dayanan optik, manyetik, elektriksel, ısıl, kimyasal, korozyon ve oksitlenme gibi mühendislik özelliklerinin istenilen şekilde değiştirilebilmesidir. Malzemeye uygulanan yüzey işlemleri altlık malzemenin özelliklerini;

- a) Kaplama yolu ile (metal-alaşım-bileşik-seramik kaplama, organik kaplama, boya vs., inorganik kaplama, cam, beton, emaye gibi),
- b) Bir başka maddenin yayılımı ve altlık malzeme ile bileşik oluşturulması yolu ile (borlama, nitrüleme, karbürleme ve karbonitrüleme, alüminyumlama gibi),
- c) Altlık malzemesinin kendinden kaynaklanan oksit tabakasını kalınlaştırmak (alüminyum ve titanyumun anodizasyonu gibi) ve başka maddelerle tepkimeye sokmak suretiyle (kromatlama ve fosfatlama gibi) değiştirmektedir (Şen, 2006).

3.1. Yüzey Mühendisliği

Malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirerek; yeni mühendislik özellikleri kazandırmak ya da dekoratif açıdan çekici kılmak, insanoğlunun eski çağlardan beri süregelen amaçlarından birisi olmuştur. Günümüzde malzeme özelliklerinin geliştirilmesine yönelik işlemler; yüzey ve altlık malzemenin tasarımını bir arada ele alan ve bu ikisinin tek başlarına sağlayamayacağı özellikleri ekonomik olarak sağlayabilen işlemler, olarak tanımlanır ve bilim olarak “Yüzey Mühendisliği” adını alır.

Yüzey mühendisliği teknolojilerinin avantajları; performans artışı, maliyet düşüşü, işlemsellikte iyileşme, mühendislik problemlerine çözüm getirme, nadir malzeme kaynaklarının dönüşümü, güç tüketiminde düşüş ve verim artışı sayılabilir. Yüzey mühendisliği kapsamında incelenen yüzey işlemleri şematik olarak Şekil 3.1.'de verilmektedir. Belirtilen yöntemlerin birçoğu çeliklere uygulanırken, bir kısmı da seramik ve polimerik malzemelere uygulanmaktadır (Şen, 2006).



Şekil 3.1. Yüzey mühendisliği bünyesinde yer alan yüzey işlemleri (Şen, 2006).

Yüzey sertleştirme işlemleri, malzeme yüzeyinin içyapısı ile birlikte kimyasının da değiştirilmesiyle yapılan ve yayınım (yayınma) ile yüzey özelliklerinin değiştirilmesi esasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemle malzeme yüzeyine azot, karbon, bor vb.

sertleştirme elemanları yayınma ile ilave edilerek sert, aşınma, sürtünme ve korozyona karşı dirençli bir yüzey elde etmek mümkün olur. Yönteme göre sertleştirme elemanlarının parça yüzeyine ihtiva edilmesi gaz, sıvı veya iyon şeklinde olabilir. Bu yöntem farklılıkları da doğal olarak birbirinden farklı tabaka kalınlıkları ve sertlikleri oluşturur. Kaplamalarla malzemelerin korunması, parça performansının artırılmasında, kullanılan en önemli yollardan biridir. Pek çok sert malzeme mevcut olduğu için belirli ihtiyaçların karşılanması amacıyla en uygun kaplama malzemesi seçiminde bir takım kriterlere gerek vardır. Altık/tabaka ilişkisinin çok karmaşık olmasından dolayı bu kolay değildir (Şen, 2006).

Burada her biri farklı özellikler gerektiren üç değişik bölge göze çarpar.

- a) Birinci bölge altlık yüzeyi olup burada yapışma tabaka ile altık etkileşimi ve ısıl genişleme uyumsuzluğundan doğan gerilme kritik noktaldır.
- b) İkinci bölge kaplama malzemesidir ve sertlik, mukavemet, iç gerilme, kırılma tokluğu, ısıl kararlılık, ısıl iletkenlik gibi bileşim ve mikroyapı özellikleri önemlidir.
- c) Üçüncü bölge kaplama yüzeyidir ve çalışma parçası veya çevre ile kaplama malzemesinin etkileşim eğilimi göz önüne alınmalıdır.

3.2. Yüzey Kaplama Teknikleri

Yüzey mühendisliği teknolojileri iki temel gruba ayrılabilir (Evcin, 2006);
 Yüzey işlemleri; Bir malzemenin yüzeyine başka bir malzemenin yayınımlı neticesinde yüzeyde bir bileşik tabakasının oluşturulması (nitürleme, karbürleme, borlama, vb.)
 Yüzey kaplamaları; Bir malzemenin yüzeyine başka bir malzeme katılması ya da çöktürülmesi (metal-alaşım-bileşik-seramik kaplama, boya-cam-beton-emaye kaplama vb.)

Yüzey kaplama yöntemleri fiziksel duruma göre; gazlı sistemler; kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), iyon demet destekli kaplama (IBAD), solüsyonlu sistemler; elektrokimyasal kaplama, kimyasal solüsyon kaplama (kimyasal redüksiyon, elektroliz kaplama, kimyasal dönüşüm), sol-jel, yarı eriyik ve ergimiş sistemler; lazer, ısıl püskürtme, kaynak, olarak üç grupta incelenir. Yüzey kaplama yöntemleri, uygulandığı sıcaklıklar ve elde edilen tabaka kalınlıkları bir arada Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir (Holmberg ve Matthews, 1994).

Kaplama süreçleri sonucunda üretilen işlemsel tabakaların kalınlığı 100 µm ve daha fazla ise bu süreç kalın kaplama yöntemi olarak tanımlanabilir. Kalın kaplama tabakasının ince tabakaya üstünlükleri; daha fazla ısı depolama hacmine sahip olması, ara yüzeyde gerilme profilinin net ve yüksek doğrulukta olması ve korozyon davranışlarına karşı uzun servis ömrü göstermesidir (Evcin, 2006).

Çizelge 3.1. Yüzey kaplama yöntemleri, uygulandığı sıcaklıklar ve elde edilen tabaka kalınlıkları (Holmberg ve Matthews, 1994).

| Kaplama Yöntemleri | Sıcaklık (°C) | Tabaka Kalınlığı(µm) |
|---|---------------|----------------------|
| İyon destekli kaplama (IAC), İyon demet destekli kaplama (IBAD) | 100-600 | 0.5-5 |
| PVD | 160-600 | 0.1-103 |
| Isıl püskürtme | 150-800 | 103-150 |
| CVD | 200-1000 | 1-104 |
| Elektrolitik Kaplama | 0-200 | 10-130 |
| Kaynak | 600-1000 | 103-104 |
| Sol-jel | 0-600 | 1-10 |
| Termokimyasal | 400-1000 | 10-104 |

3.2.1. Elektrolitik metal kaplama

Metalik veya metalik olmayan bir malzeme yüzeyine elektrokimyasal yöntemlerle metalik film oluşturulmasıdır. Günlük hayatımızda yüzeyi elektrolitik yöntemlerle kaplanmış pek çok ürün kullanılmaktadır. Saatlerde gümüş kaplama, gözlüklerde altın, araba ve uçak parçalarında çok çeşitli elektrolitik kaplama yöntemlerinin uygulandığı görülmektedir. Genel olarak korozyona ve aşınmaya karşı direnç özellikleri nedeniyle daha çok tercih edilmektedir (Evcin, 2006).

3.2.2. Termokimyasal işlemler

Termokimyasal yayınım işlemi kavramı; karbürleme, dekarbürleme, nitrürleme, borlama, vanadyumlama, alüminyumlama veya niyobyumlama gibi farklı yöntemleri kapsar. Bu yöntemlerin amacı yabancı elementlerin iş parçasına yayınımla malzemenin yüzeyini değiştirmektir. Bu suretle üretilen tabakalarla, malzemeler özel kullanım amacına uygun özellikler kazanır. Böylece düşük alaşımlı veya alaşımsız çelik yüzeyine alaşım elementi biriktirmek suretiyle uygulanabilir (Evcin, 2006).

3.2.3. Galvanizleme

Demir esaslı bir malzemenin sıvı çinko banyosu içerisine daldırılarak yüzeyinin koruyucu bir çinko tabakası ile kaplanması işlemidir. Bu yöntemle; uzun daldırma süreleri ya da alaşımlama tavı sırasında demir ve çinko arasında gelişen tepkimeler sonucunda kaplama içerisinde Fe-Zn faz diyagramında görülen fazlar oluşmaktadır (Evcin, 2006).

3.2.4. Emaye kaplama

Kaplanan yüzeyin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile uygulanan, süreç açısından diğer kaplama yöntemlerinden farklı özellikler gösterir. Emayenin mükemmel yapışması, dekoratif görünümü, fiziksel ve kimyasal açıdan dış etkilere dayanımı ve korozyon direnci sağlaması nedeni ile özellikle çeliğin emaye kaplanması alanında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Emaye kaplamaların kullanım alanları; dekoratif amaçlı eşyalar, endüstriyel kazan ve kaplar, mutfak eşya ve cihazlarının kaplanması, iş merkezlerinin bina-yapı dış yüzeyinde kullanılan çelik esaslı malzemelerin kaplanmasında uygulama alanı bulmaktadır (Evcin, 2006).

3.2.5. Isıl püskürtme ile kaplama

Mevcut kaplama yöntemleri arasında en yaygın endüstriyel kullanım alanı bulmuş ve çok sayıda farklı yöntemin oluşturduğu bir kaplama teknolojisinin genel adıdır. Bu yöntemde ana düşünce, metal ve alaşım yüzeylerinde ince ve koruyucu değeri yüksek, aşınmaya dayanıklı bir kaplama tabakası meydana getirmektir. Böylece kaplanmış

malzeme aynı anda metallerin tokluk ve şekilendirilebilme ile seramiklerin aşınma, korozyon, yüksek sıcaklık dayanımı özelliklerine bir arada sahip olmaktadır (Evcin, 2006).

3.2.6. Sol-jel süreci

Bir sıvı içerisinde bulunan katı taneciklerden oluşan koloidal asıtların (sol) oluşması ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir. Bu teknoloji çözelti formundan yola çıkılarak çok farklı uygulama alanına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit (karma) malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir (Evcin, 2006).

3.2.7. Fiziksel buhar biriktirme (FBB-PVD)

Katı haldeki bir malzemenin buharlaştırılıp veya sıçratılıp başka bir malzeme üzerine biriktirilmesi anlamına gelmektedir. FBB yönteminde fizikokimya kurallarının geçerli olduğu katılaşma mekanizmalarının geçerli olmaması dikkat çekicidir. Bu yüzden bu yöntemler denge dışı işlemler olarak bilinmektedir ve her türlü katı malzeme üzerine hemen hemen her malzemeyi kaplamaya imkân vermektedir (Evcin, 2006).

3.2.8. Kimyasal buhar biriktirme (KBB-CVD)

Ortalama kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal tepkime sonucu oluşan 'katı' bir malzeme ile kaplanması kimyasal buhar biriktirme yöntemi olarak tanımlanır. Bu yöntemle metalik elementler ve seramikler kaplanır (Evcin, 2006).

4. METALLER ARASI BİLEŞİKLER

Metaller arası bileşikler aynı zamanda intermetalik bileşikler olarak da isimlendirilmektedirler. Metaller ile seramikler arasında yer alan genellikle kimyasal açıdan birbirine benzemeyen iki veya daha fazla saf metalin dar bileşim aralıklarında ve basit oranlar çerçevesinde oluşturduğu kristal yapıları bileşiklerdir. Kritik düzenlenme sıcaklığında ($T_C < 700^\circ\text{C}$) uzun mesafede düzenli kristal yapıları oluşturan metalik bağları bir malzeme sınıfı olan metaller arası bileşikler, metalik karakterdedir. Örneğin; ışığı yansıtırlar ve iletkenlerdir. Stokiyometrik oranın dışında metaller arası bileşiği oluşturan metallerin birbiri içinde çözünürlüğü olmayan (tek bir bileşim noktası olan) metaller arası bileşiklerin, tek fazlı üretimleri oldukça zordur. Belli bir bileşim aralığında oluşan katı-hal faz dönüşümlü (birbiri içinde çözünürlüğü olan) metaller arası bileşiğin fazın tokluk özelliği malzemeye önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bununla birlikte, bazı metaller arası bileşikler sadece metalik bağ ile bağlanmazlar. Örneğin; NiAl bileşiğinde metalik bağın yanı sıra kovalent bağ da tespit edilmiştir (Özdemir, 2004).

Metaller arası bileşiklerin düzenli kafes yapıları ile mekanik davranışları ve dislokasyon yapıları arasındaki ilişki 1960'lerden beri detaylı olarak araştırılmaktadır. Bu bileşiklerin deformasyonu ikili dislokasyon veya süperlatis kayması ile kontrol edilir. Yüksek sıcaklıklarda süperlatis dislokasyonlarının hareketinin nispeten düşük olması akma davranışında yükselmeye neden olmakta ve artan test sıcaklığına paralel olarak akma mukavemetinde artış gözlenmektedir. Bu akma davranışı pek çok intermetalik bileşikte (Ni_3Al , Cu_3Au) gözlenmiştir (Özdemir, 2004).

Yüksek sıcaklık uygulamaları için, malzemenin yüksek mukavemeti ve tokluğunun yanı sıra mikro yapısal kararlılığı, oksitlenme ve sürenme direncinin de yüksek olması gerekmektedir. İntermetalik malzemeler yüksek ergime noktası, korozyon direnci, kararlılığı ve mukavemet özellikleri ile dikkat çekmektedir. Bu özelliklerinden dolayı birçok alanda metaller arası bileşiklerden faydalanılmaktadır fakat bu malzemenin kullanımını sınırlayan en önemli faktör gevrek karakteridir. İntermetaliklerin gevrekliğinin muhtemel nedenleri; yetersiz kayma sistemi, yüksek enerjili tane sınırları, safsızlık kaynaklı gevreklik, düşük kırılma mukavemeti veya düşük yüzey enerjisi,

deformasyon sertleşmesi, yüksek gerilim oranlarına hassasiyet ve çevre faktörü olarak sıralanabilir. Son yıllarda metaller arası bileşiklere olan ilgi giderek artmış ve bunun sonucu olarak üzerlerinde yapılan çalışmalar sonucu olarak bu yapılar daha iyi anlaşılmağa başlanmıştır (Özdemir, 2004).

Metaller arası bileşiklerin gevreklik özelliklerinden dolayı şekillendirilmeleri oldukça zordur. Ayrıca, düşük kırılma tokluğu, yüksek çentik hassasiyeti, aşırı yorulmadan kaynaklanan çatlak büyümesi ve düşük süneklik özellikleri bu malzemelerin kullanım alanlarını oldukça sınırlandırmaktadır. İntermetalik bileşiklerin mikroyapısal kontrolü sayesinde mukavemet özelliklerinde düşme olmadan sünekliği ve tokluğu geliştirilebilir. Mikroyapısal kontrol; tane boyutu kontrolü, çok fazlı yapı ve kristal yapı değişimi ile yapılmaktadır. Tane boyut kontrolü mikron altı seviyeden tane sınırlarının tamamen yok edilmesine kadar geniş bir aralıkta değişmektedir (örneğin; yönlü katılaştırma, tek kristal). İki veya çok fazlı mikroyapıların tokluğu, tek fazlı yapılara kıyasla daha yüksektir (örneğin; ötektoid çelikler, temperlenmiş martenzitik çelikler). İntermetalik malzemelerin bazı avantajları; yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet, yüksek oksitlenme ve korozyon direnci, birim yoğunluk başına yüksek mukavemettir. Dezavantajları ise; oda sıcaklığında düşük süneklik, 600°C'nin üstündeki sıcaklıklarda mekanik mukavemette ani düşüştür (Özdemir, 2004).

4.1. Metaller Arası Bileşiklerin Türleri ve Kullanım Alanları

Metaller arası bileşikler; elektrokimyasal bileşikler, boyut faktörü bileşikleri ve elektron bileşikleri formunda olabilir. Bu üç tip bileşiğin hangisinin oluşacağı kesin olarak açıklanamaz ve bileşikler birçok faktörden etkilenirler. Oluşan fazın karakteristiği bu çeşitli faktörlerin sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (Özdemir, 2007).

Kuvvetli metaller arası bileşiklerin gevrekliklerinden dolayı yapısal uygulamalar için şekillendirilmeleri oldukça zordur. Üretilseler bile; düşük kırılma tokluğu, yüksek çentik hassasiyeti, aşırı yorulmadan kaynaklanan çatlak büyümesi ve düşük süneklik özellikleri bu malzemelerin kullanım alanlarını oldukça sınırlandırmaktadır. Ayrıca, metaller arası bileşikler küçük bileşim değişikliklerine ve hidrojen içeren ortamlara karşı aşırı hassastırlar. 1970'li yıllarda fiziksel metalurji prensipleri kullanılarak alaşım tasarımı

ile metaller arası bileşiklerin üretilebilirliklerinde ve mekanik özelliklerinde gelişmeler sağlanmıştır. Bunun için yapı kontrolü, mikro alaşımlama ve makro alaşımlama yapılmaktadır. Metaller arası bileşiklerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ile pek çok uygulamalar için kullanılabilceği görülmüştür. Çizelge 4.1.'de metaller arası bileşiklerin uygulama alanları genel olarak verilmiştir (Özdemir, 2004).

Çizelge 4.1. Metaller arası bileşiklerin uygulama alanları (Özdemir, 2004).

| |
|--|
| Otomotiv, Uzay, Magnetik |
| Enerji depolama, Piller, Hidrojen depolama |
| Isıtıcı elemanlar, Fırın donanımı |
| Takımlar ve kalıplar |
| Aşındırıcı ortamlar, Kimya endüstrisi için borular |
| Klamlama, Kaplamalar, Elektronik devreler |

4.1.1. Elektrokimyasal bileşikler

Kimyasal valans kurallarına uygun olarak oluşurlar (örneğin; Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 ,...). Bu valans bileşikleri genellikle kuvvetli metalik kimyasal özelliklere sahip bir metal (Mg gibi) ile zayıf metalik kimyasal özellik gösteren metal (Sb, Bi, Sn gibi) arasında oluşmaktadır. Çoğunlukla bu bileşikler ana metallerden daha yüksek ergime sıcaklığına sahiptir (Örneğin; $Mg_2Sn \rightarrow Terg: 780^\circ C$; $Mg \rightarrow Terg: 650^\circ C$; $Sn \rightarrow Terg: 232^\circ C$) (Yılmaz, 2008).

4.1.2. Boyut faktörü bileşikleri

Her iki elementin atom çaplarının birbirine göre çok az farkı varsa elektron bileşikleri oluşmaktadır. Fakat bu fark fazla ise boyut faktörü bileşikleri arayer ve yeralan şeklinde olacaktır.

Birçok arayer katı çözeltilisinde arayer atomlarının latis köşelerindeki atomlara oranı 0,41 değerine sahiptir ve çarpılma olmaksızın latis içinde büyük oranlarda çözünür. 0,41R

$< r < 0,59R$ ise arayer bileşikleri oluşur. Hidrür, borürler, karbürler ve nitrürler geçiş elementlerinin ortak örnekleridir. Bu bileşikler kübik veya hegzagonal tipte basit yapıdadırlar. Bu durumda metal atomları normal latis köselerini, metalik olmayan atomlar ise arayerleri doldurur. Arayer'in R_{metal} 'e oranının $> 0,59$ 'a ulaşması ile çarpılma başlar ve çok karmaşık yapılar ortaya çıkar. Atomik boyut farkları % 20-30 mertebesinde ise ilave fazlar oluşmakta ve eğer ortak kristal yapılı ise atomlar etkili olarak paketlenmektedir (Yılmaz, 2008).

4.1.3. Elektron bileşikleri

Bu bileşikler normal valans kurallarına uymazlar. Söz konusu intermetalik bileşiklerin bir molekülünde atomların toplam sayısı ve bütün atomların valans bağlarının toplam sayısı (toplam valans sayısı/toplam atom sayısı) arasında sabit bir Hume-Rothery oranı vardır (Özdemir, 2004).

Genel olarak Hume-Rothery oranları 3'e ayrılır (Özdemir, 2004).;

- a) 3/2 oranı (21/14) \rightarrow β yapıları (HMK) (CuZn, Cu₃Al, Cu₅Sn, NiAl, FeAl...)
- b) 21/13 oranı \rightarrow γ yapıları (karmaşık kübik) (Cu₅Zn₈, Cu₉Al₄, Cu₃₁Sn₈, Ag₅Zn₈)
- c) 7/4 oranı (21/12) \rightarrow ϵ yapıları (HSD) (CuZn₃, Cu₃Sn, AgCd₃, Ag₅Al₃,...)

Bununla birlikte, pek çok metaller arası bileşik ne valans bileşiklerine ne de Hume-Rothery oranlarına uyar ve boyut faktörü veya topolojik olarak sıkı paketler oluştururlar (Özdemir, 2004).

Metaller arası bileşiklerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ile pek çok uygulamada kullanılabileceği görülmüştür. Metaller arası bileşiklerin kritik özellikleri ile fiziksel ve kimyasal karakteristikleri arasındaki ilişki Çizelge 4.2.'de verilmiştir (Özdemir, 2004).

Çizelge 4.2. Metaller arası bileşiklerin kritik özellikleri (Özdemir, 2004).

| Özellik | Karakteristik Tanım |
|------------------------|---|
| Sürtünme mukavemeti | Ergime sıcaklığı ve bağ yapısı |
| Oksitlenme direnci | Oksit oluşturan elementin yüksek aktivitesi |
| Süneklik | Kristal yapı, stokiometri |
| Isıl genleşme | Ergime sıcaklığı, bağ yapısı, kristal yapı |
| Elastik modül | Kristal yapı, bağ yapısı |
| Alaşımlama potansiyeli | Faz alanı genişliği |
| Yoğunluk | Elementler, kristal yapı |

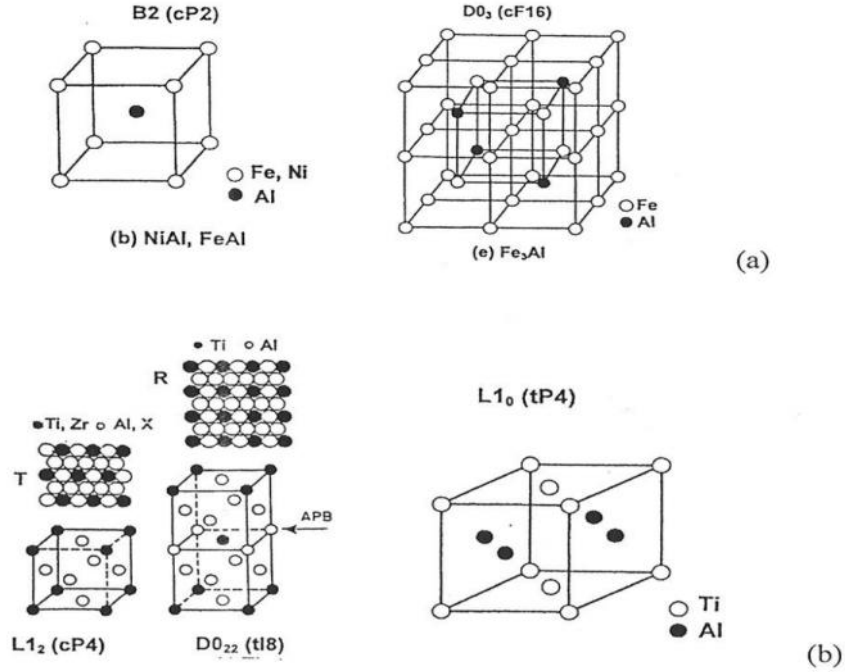
4.2. Alüminyum Esaslı Metaller Arası Bileşikler

Yüksek sıcaklık uygulamaları için oldukça elverişli olan Ti-, Fe- ve Ni- alüminidler üzerinde son yıllarda yapılan araştırmalarda, alaşımlama ve üretim işlemleri kontrol altında tutularak kristal yapıları, mikroyapısal oluşumları, tane yapıları ve bileşimleri geliştirilerek gevreklik problemleri giderilmeye çalışılmaktadır. Yeterli Al içeren bileşiklerde oksitleyici ortamda, yüzeyde, kompakt ve koruyucu alümina (Al_2O_3) oluşmaktadır. Bu malzemeler düşük yoğunluklu, oldukça yüksek ergime noktalı, yüksek mukavemet ve iyi korozyon dirençli malzemelerdir. Şekil 4.1.'de alüminid yapılarda atomların dağılımları gösterilmiştir. Burada yapı sembolleri, günümüzde kullanılan tanımlama şekline göre verilmektedir. Önce kristal yapı tipi tanımı sonra kristal yapı faz formülü yani prototip bileşik veya faz, daha sonra yapının Bravais latisi için Pearson sembolü ve en son olarak seçilen birim hücredeki atomların sayısı yazılmaktadır. Buna göre; L12(CP4) yapı gösterimi, A_3B formülü ile tanımlanan YMK esaslı yapıyı ifade eder ve kübik yapıda, atomlar kafes köşelerinde ve birim hücrede 4 atom içeriyor demektir. L10 (tP4) ise, AB formüllü tetragonal yapıda, atomlar kafes köşelerinde ve birim hücrede 4 atom içeriyor demektir. Benzer şekilde Çizelge 4.3.'de yer alan Al fazının cF4 Pearson sembolü kübik yapıda yüzey merkezli 4 atom içeren birim hücre demektir (Özdemir, 2004).

Çizelge 4.3. Al-Ni faz diyagramındaki fazların bileşim ağırlığı ve Pearson sembolleri gösterimi (Özdemir, 2004).

| Faz | Bileşim, Ağırlıkça %Ni | Pearson Sembolü |
|--------------------|------------------------|-----------------|
| Al | 0 - 0,24 | cF4 |
| Al ₃ Ni | 42 | oP16 |
| Al ₃ Ni | 55,9 - 60,7 | Hp5 |
| AlNi | 61 – 83 | cP2 |
| Al ₃ Ni | 79 – 82 | ... |
| AlNi ₃ | 85 – 87 | cP4 |
| Ni | 89 – 100 | cF4 |

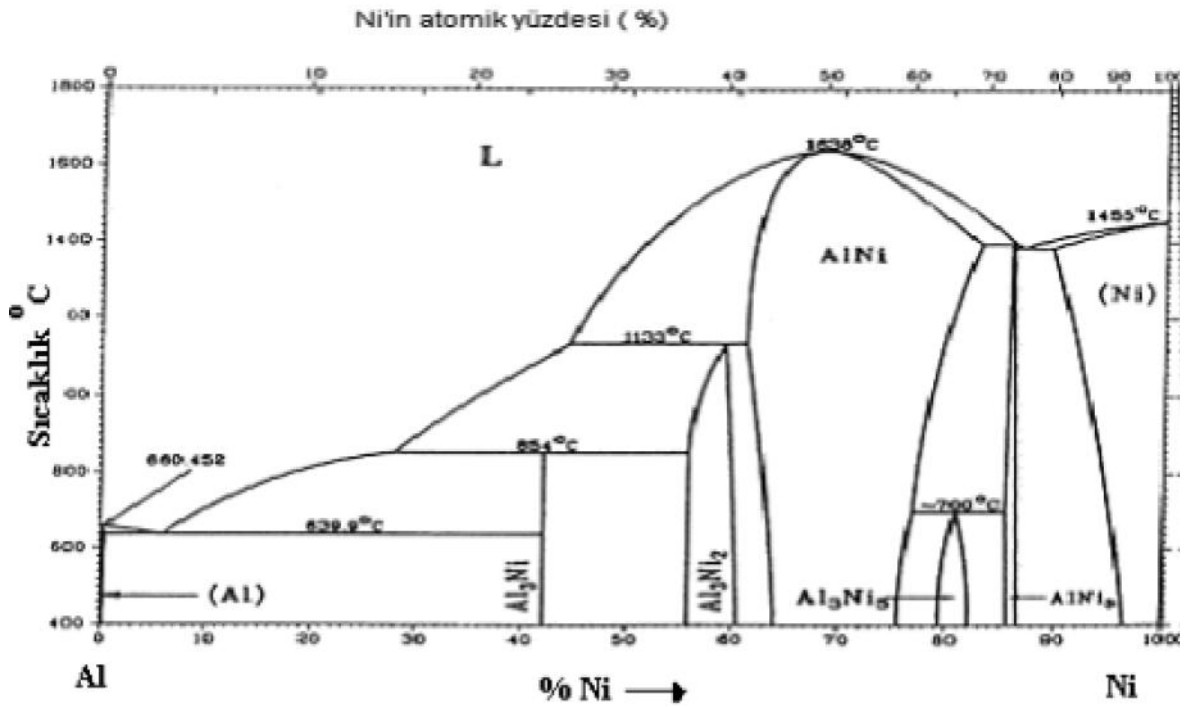
Ayrıca D022 yapısı geometrik sıkı paket bir yapıdır. Alüminidlerin çoğu belirtilen bileşim aralığının üzerinde oluşmakta ve stokiyometriden sapma artarken düzen oranı da düşmektedir. İlave edilen elementler yapıda herhangi bir düzensizlik oluşturmadan yerleşirler. Örneğin Ni₃Al'da Si atomları alüminyum konumlarına, Co atomları nikel konumlarına ve Fe atomu her iki konuma da yerleşebilmektedir (Özdemir, 2004).



Şekil 4.1. Hacim merkezli kübik (HMK) (a) ve yüzey merkezli kübik (YMK) (b) yapılarından türemiş bazı basit intermetalik kristal yapılar (Özdemir, 2007).

4.2.1. Nikel alüminidler

Nikel alüminidler, yüksek ergime derecesine, yüksek sıcaklıklarda oksijen içeren ortamlarda yüzeyde oluşan alümina (Al_2O_3), nikel oksit (NiO) ve nikel alüminat ($NiAl_2O_4$) olarak şekillenen koruyucu oksit tabakalarına ve iyi mukavemet özelliklerine sahiptir. Nikel alüminidler, mevcut özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarına ve kaplama işlemlerine aday malzemeler olarak gösterilmektedir. Ni-Al ikili faz diyagramında Al_3Ni , Al_3Ni_5 , Al_3Ni_2 , $NiAl$ ve Ni_3Al intermetalik bileşikleri bulunur (Şekil 4.2.). Bu intermetalik bileşiklerden L12 kristal yapısı ile Ni_3Al ve B2 kristal yapısı ile $NiAl$, nikel alüminidlerin en kararlı yapılarıdır (Özdemir, 2004).



Şekil 4.2. Al-Ni faz diyagramı (Özdemir, 2004).

4.2.1.1. Ni_3Al bileşiği

Ni_3Al bileşiği yüzey merkezli kübik (YMK) yapının bir türevi olan L12 kristal yapısına sahiptir. 7.5 gr/cm^3 yoğunluğu ile titanyum alaşımlarından ağır, süper alaşımlardan daha hafiftir. Ni ve Al saf elementlerinin ikisinden de daha yüksek ergime

derecesine (1395°C) sahip olup, 1380°C'de sıvı Ni-Al ve B2 fazına sahip NiAl ile ötektik eşitliğe sahiptir. Ni₃Al erime derecesine kadar kararlıdır. Akma gerilimi oda sıcaklığından 700°C'ye kadar sıcaklığın artması ile artar ve 700°C'den sonra yumuşama meydana gelir. Ayrıca, akma gerilimi tane boyutunun azalması ile artabilir. Çok kristalli Ni₃Al gevrekli ve taneler arası kırılma ile hasara uğrarken Ni₃Al tek kristalleri oldukça mukavemettir. Bu yüzden çok kristalli gevrekliği zayıf tane sınırının sonucu olarak yorumlanır (Özdemir, 2004).

Oda sıcaklığında, özellikle nemli havada hidrojen oluşumunun neden olduğu bölgesel gevrekleşme meydana gelir. Çok kristalli Ni₃Al gevrekliği; Cu, Co veya Pt ile makro alaşımlamayla azaltılabilir. Alternatif olarak, yetersiz Al içeriğine sahip Ni₃Al borla mikro alaşımlama ile ortadan kaldırılabilir. Ni₃Al'un sürünme direnci jet motor tribün ağızlarında kullanılan Ni-esaslı süper alaşımlarla karşılaştırılamasa da, birçok süper alaşımla kıyaslanabilir. Ni₃Al içindeki Al, 1200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda koruyucu, kararlı Al₂O₃ oluşumu için yeterlidir. Dolayısıyla, yüksek sıcaklıkta oksitlenme direnci yüksektir. Düzensiz alaşımlarda sürünme direnci, düşük sıcaklıklarda yüksektir ve dislokasyonların ısıl aktivasyon hareketi sonucu sıcaklığın artması ile düşerken, Ni₃Al tersine bir davranış sergilemektedir (Özdemir, 2004).

Ni₃Al alaşımları, iyi mukavemet, erozyon ve oksitlenme içeren aşınmaların ve iyi yorulma direncinin gerekli olduğu yerlerde; gaz, su ve buhar tribünlerinde, otomotiv parçalarında, uçaklarda bağlantı elemanı olarak ve sabit kalıp gibi uygulamalar için aday malzemelerdir. Vanalar, emniyet valfleri, piston başı, piston halkası, dizel motorlarında dönen parçalar gibi uygulamalar için umut vermektedirler. Son yıllarda endüstriyel kuruluşlarda ısıtıcı tel olarak, pompa pervanelerinde, aşındırıcı mekanizmalarda, sıcak presleme kalıplarında ve dizel motor uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Özdemir, 2004).

4.2.1.2. NiAl bileşiği

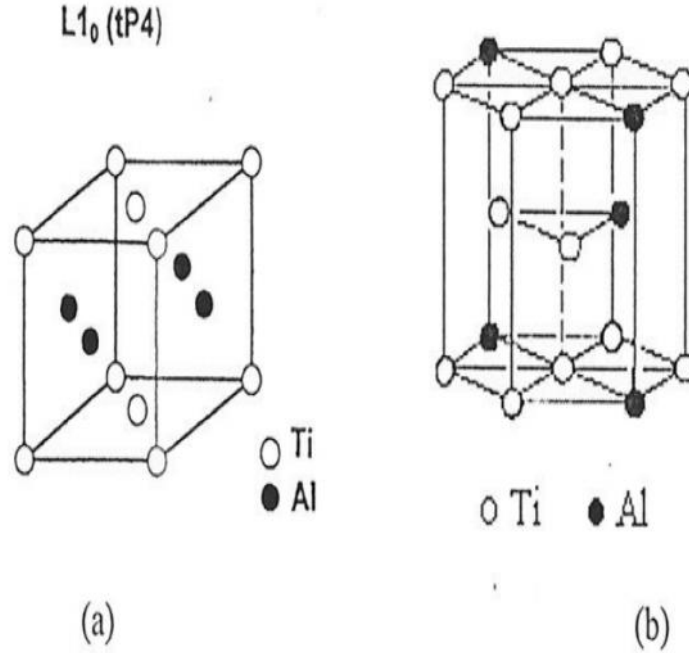
NiAl, en geniş intermetalik gruplardan biri olup, kübik B2 yapısı ile en iyi bilinen intermetalik bileşiktir. %50 Al içeriğine sahip NiAl bileşiklerinin ergime sıcaklığı 1640°C'dir. Stokiyometrik bileşimde 5,9 g/cm³ yoğunluğu ile Ni esaslı geleneksel

alaşımınla karşılaştırıldığında oldukça düşük bir değere sahiptir ve bu değer azalan Al ile artar. Stokiyometrik bileşimdeki çok kristalli NiAl'un oda sıcaklığındaki Young modülü 235 GPa civarındadır. Sürünme direnci düşük sıcaklıklarda nispeten yüksek olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda doğrusal olarak hızla düşmektedir (Özdemir, 2004).

Tam doymuş nikelce zengin (%60'dan fazla Ni içeren) NiAl'da martenzitik dönüşüm olabilir, ancak Ni_5Al_3 ve/veya Ni_3Al ayrışma ve çökmesinden düşük sıcaklıklarda hızlı su vermeyle yüksek sıcaklıklarda tavlama ile kaçınılabılır. Martenzitik dönüşüm sıcaklığı, %60 nikel için $-240^{\circ}C$ 'den %70 nikel için $1000^{\circ}C$ 'ye kadar nikelin doymuşluğunun artması ile doğrusal olarak artar. Nikelce zengin NiAl martenzitik dönüşümü, yüzeysel uygulama gerilimlerine neden olabilir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için düşünülen birçok alüminidden farklı olarak B2 yapısı ile NiAl, oksitlenme süresince kolayca oluşan koruyucu Al_2O_3 ile mükemmel oksitlenme direnci sergilemektedir. Bazı silisitlerden başka sadece gerçek intermetalik oksitlenme direnci, NiAl bileşiminde görülmektedir. Yüksek oksitlenme direncinin fiziksel sebebi, Al içeriğinin yeterince yüksek olmasıdır ve Al yayılımının, iç hacim oksitlenmesinden kaçınması ve tüm sıcaklıklarda yüzeyde kararlı alüminanın hızla oluşmasıdır. Oksitlenme direncinin Y, Zr, Hf gibi elementlerin mikro alaşımlaması ile artırıldığı bilinmektedir. NiAl intermetalik bileşikler; düşük sıcaklıklarda düşük kırılma tokluğu ve düşük sünekliğe sahip olmalarına rağmen düşük yoğunluk, yüksek ergime derecesi, $1300^{\circ}C$ 'ye kadar mükemmel oksitlenme direnci ve iyi ısı iletkenliği sayesinde gaz tribün motor pervaneleri ve sabit kanatlar gibi yüksek sıcaklık uygulamaları için potansiyel malzeme haline gelmiştir. NiAl'un uygulama alanlarını gıda, plastik, kimya, ilaç ve otomotiv endüstrisi olarak sıralayabiliriz. Ayrıca, sabit kalıp yapımı ve ısı bariyer kaplamalarda kullanılmaktadır (Evcin, 2006).

4.2.2. Titanyum alüminidler

Titanyum alüminidlerin, sıkı paket hegzagonal A3 yapısı ile α -Ti (Ti_3Al) ve HMK A2 yapısı ile γ -Ti ($TiAl$) bileşikler (Şekil 4.3) sahip oldukları üstün özelliklerle ilgi uyandırmaktadır (Medda vd., 2001).



Şekil 4.3. Titanyum alüminidlerin kristal yapıları: a) L10, b) DO19 (Medda vd., 2001).

4.2.2.1. Ti₃Al bileşiği

Ti₃Al, DO19 düzenli hegzagonal kristal yapısına sahip olup kafes parametreleri c ve a oranı (c/a) 0,8'dir. Genellikle yoğunluk için kabul edilen değer 4,2 gr/cm³tür. Oda sıcaklığında, %26 Al içeriği ile Ti₃Al için, Puason oranı 0,29, Young modülü 149 GPa, kayma modülü 58 GPa olarak bulunmuştur. Ti₃Al bazlı alaşımlar için Young modülü 100-145 GPa arasındadır, Ti bazlı geleneksel alaşımlar da ise bu değer 96-110 GPa arasındadır. Ti₃Al bileşikleri düşük yoğunlukları ve yüksek sıcaklık özellikleriyle dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, 600°C üzerindeki düşük sıcaklıklarda pratik olarak deformasyon kabiliyeti olmayışı ile gevrek karakterdedir. Yüksek sıcaklıklarda deformasyon kabiliyeti artmaktadır (Medda vd., 2001).

Kırılma mukavemeti 600°C üzerinde 600 MPa civarındadır. Yüksek sıcaklıklarda ısı olarak yumuşama meydana gelerek, muhtemel plastik deformasyondan sonra kırılma mukavemetinin altında akma mukavemeti meydana gelmektedir. Ti₃Al bazlı intermetaliklerin, mikroyapı kontrolü ve ilave alaşım elementi eklenmesiyle süneklik ve mukavemet özellikleri geliştirilmektedir. Sünekliğin geliştirilmesi için en etkili element Nb

olup alaşımlama ile birçok mekanik özellik geliştirilir ve Nb'un artması ile bu etki de artmaktadır. Yüksek sıcaklık uygulamaları için en önemli özellik sürünme direncidir. Mukavemeti geliştiren diğer alaşım elementleri Cr, Ta, B, Mn, V, Zr ve Mo'dir. Ti_3Al veya Ti_3Al esaslı alaşımlar yüksek sıcaklıkta oksijene maruz bırakıldığında bir yandan oksitlenme meydana gelirken diğer yandan alaşımdaki oksijen ayrışır. Oksitlenme direnci, seçili oksitlenmeyle oluşan koruyucu Al_2O_3 tabakası olarak düşünülebilir, ancak Al_2O_3 kararlılığı, TiO kararlılığından biraz daha yüksektir ve Ti_3Al içindeki titanyum alüminyumdan daha fazladır. Bu nedenle TiO , Ti_3Al ile temas ettiğinde kararlı oksittir ve TiO_2 olarak şekillenir. Bu özellikleri Ti_3Al 'un yüksek kullanım sıcaklıklarında oksitlenme direncini arttırarak, sürünme mukavemetinin yeterli seviyelerde tutulmasını sağlar (Medda vd., 2001).

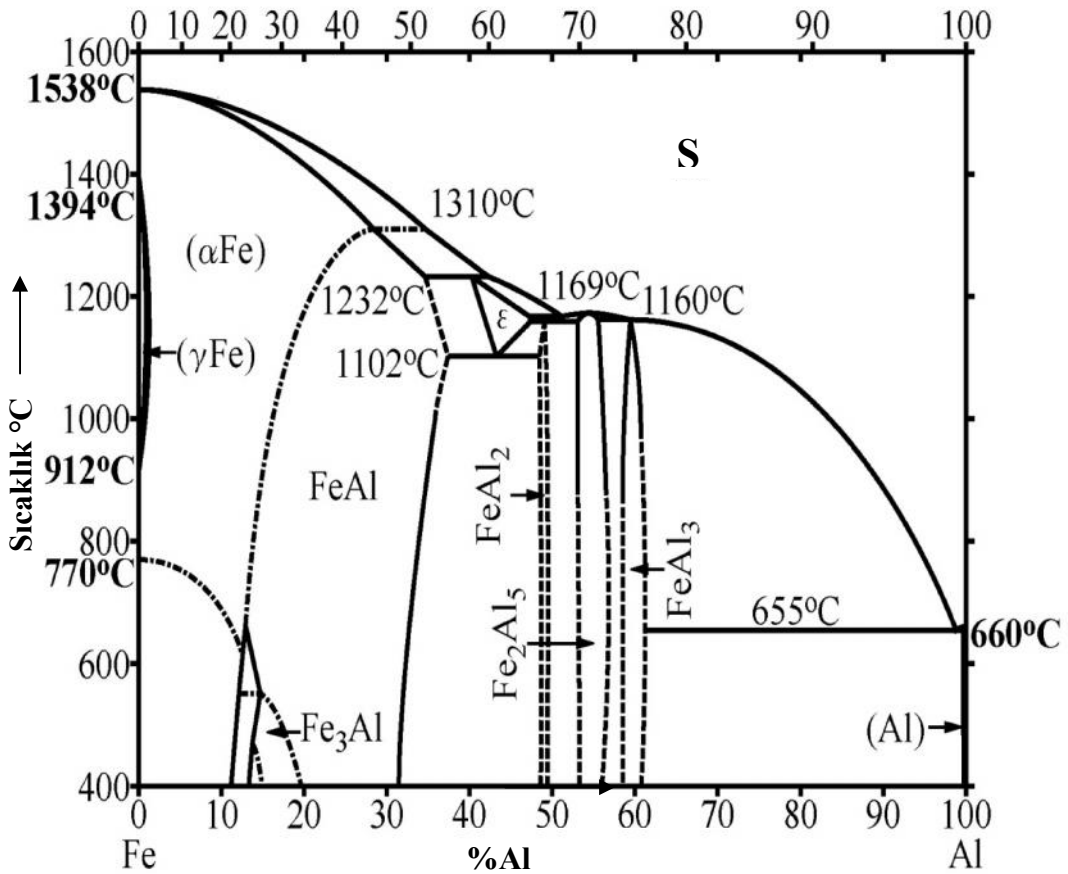
4.2.2.2. TiAl bileşiği

$TiAl$, tetragonal Llo kristal yapısına sahiptir. Kafes parametreleri c ve a oranı (c/a) 1,015'tir. $3,76 \text{ gr/cm}^3$ olan yoğunluk değeri ile Ti esaslı alaşımlardan ve Ti_3Al bileşiğinden daha düşük yoğunluğa sahiptir. Oda, sıcaklığındaki stokiometrik $TiAl$ için Puason oranı 0,23, kayma modülü 70 GPa, Young modülü 174 GPa olarak bulunmuştur. Ti_3Al ile karşılaştırıldığında elastik sabiti daha büyük, Puason oranı daha küçüktür. $TiAl$ geniş bileşim dağılımına sahip olup ergime noktasına kadar kararlıdır. Mukavemet ve süneklik özellikleri Ti_3Al alaşımları ile benzer özellik taşımaktadır, 700°C 'ye kadar pratik olarak deformasyon kabiliyeti olmayışı ile gevrektiler ve sadece yüksek sıcaklıklarda plastik deformasyon gözlemlenir (Medda vd., 2001).

700°C 'ye kadar, yaklaşık 500 MPa kırılma mukavemetine sahiptir. $TiAl$ alaşımının mekanik özellikleri ve korozyon davranışı Nb, Ta, Zr, W gibi alaşım elementleri ile geliştirilebilir. $TiAl$ 'un oksitlenme direnci, yüksek Al içeriği nedeniyle Ti_3Al 'dan daha yüksektir. Titanyum alüminidler, hafiflik ve diğer fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri ile uzay endüstrisinde yapısal malzemeler olarak kullanılabilen ideal yapılardır (Medda vd., 2001).

4.2.3. Demir alüminidler

Fe_3Al , $FeAl$, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 ve $FeAl_3$ bileşikleri Fe-Al ikili faz diyagramındaki intermetaliklerdir (Şekil 4.4.). Demir alüminidler; yüksek ergime noktasına, yüksek mukavemete, demir esaslı malzemelere göre düşük yoğunluğa, nispeten düşük malzeme maliyetine, yüksek sertliğe, mükemmel korozyon ve oksitlenme direncine, yüksek elastik modüle ve ticari metalik alaşımlardan farklı olarak yüksek elektrik direncine sahiptirler. Bununla birlikte bu alaşımların başlıca dezavantajları; zor elde edilmeleri, oda sıcaklığında düşük süneklığe ve kırılma tokluğuna sahip olmaları, 500-600°C civarındaki sıcaklıklarda mukavemetinin düşmesi, rutubete maruz bırakıldığında orta ve oda sıcaklığında bölgesel gevrekleşme hassasiyeti, atmosferik su buharı ve metaller arasında, hidrojenle kimyasal tepkime sonucu gevrekleşme meydana gelmesidir (Martinez vd., 2006). Bölüm 5’de demir alüminidlerden ayrıntılı bahsedilecektir.



Şekil 4.4. Fe-Al faz diyagramı (Ozaki ve Kutsuna, 2012).

5. DEMİR ALÜMİNİDLER

Fe-Al ikili faz diyagramında (Şekil 4.4.) Fe_3Al , $FeAl$, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 ve $FeAl_3$ intermetalik bileşikleri mevcuttur. Bu intermetalik bileşiklerden, Fe-Al faz diyagramının demirce zengin kısmında bulunan, B2 yapısı ile $FeAl$ ve DO3 yapısı ile Fe_3Al , Fe-Al sisteminin en kararlı yapıları olup; fiziksel, ısıl, elektrik ve mekanik yönden çekici özelliklere sahiptirler (Holmberg ve Matthews, 1994). Fe_3Al bileşiği DO3 yapısı cF16 pearson sembolüne sahiptir, bu kübik yapıda, atomlar yüzeylerde ve birim hücrede 16 atom olduğunu ifade eder. Bu alaşımların iyi oksitlenme dirençleri, mükemmel sülfidasyon dirençleri vardır (Nigam vd., 2006). Çizelge 5.1’de Fe-Al faz diyagramındaki farklı bazı intermetaliklerin ağırlıkça %Al değerleri ile Pearson sembolleri gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Fe-Al faz diyagramındaki fazların bileşim ağırlığı ve Pearson sembolleri gösterimi (Martinez vd., 2006).

| Faz | Bileşim, Ağırlıkça %Al | Pearson sembolü |
|-------------|------------------------|-----------------|
| αFe | 0 – 28 | c12 |
| γFe | 0 – 0,6 | cF4 |
| $FeAl$ | 12,8 – 37 | cP8 |
| Fe_3Al | 13 – 20 | cF16 |
| c | 40 – 47 | c116 |
| $FeAl_2$ | 48 – 49,4 | aP18 |
| Fe_2Al_5 | 53 – 57 | oC |
| $FeAl_3$ | 58,5 – 61,3 | mc102 |
| Al | 100 | cF4 |
| Meta Fazlar | | |
| Fe_2Al_9 | 68,5 | mP22 |
| $FeAl_6$ | 74,3 | oC28 |

Birçok yapısal yüksek sıcaklık metallerine göre maliyetleri daha düşüktür. Sınıfında düşük yoğunluğa sahiptirler ($5.4-6.7 \text{ g/ cm}^3$). Paslanmaz çelik, süper alaşımlar gibi yapısal

yüksek sıcaklık malzemelerinden %30 daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Bundan dolayı daha iyi yük/mukavemet oranına sahiptir. İlave olarak uygulamalar için, Cr gibi stratejik elementlerin kullanımını azaltma potansiyeline sahiptir. Bununla beraber işlem sıcaklıklarında sınırlı süneklik özelliği vardır. 873°K'nin üzerinde mukavemette keskin düşüş gösterirler. Bu yapısal uygulamalar için caydırıcı bir kabuldür. Yapısal uygulamalarda, yüksek gevreklik özelliği nedeniyle FeAl'i düşünmek, Fe₃Al'i düşünmekten daha zordur. Bu yüksek alüminyum içeriğinden ileri gelmektedir (Westbrook vd., 1995).

5.1. Demir-Alüminyum Metaller Arası Bileşikler

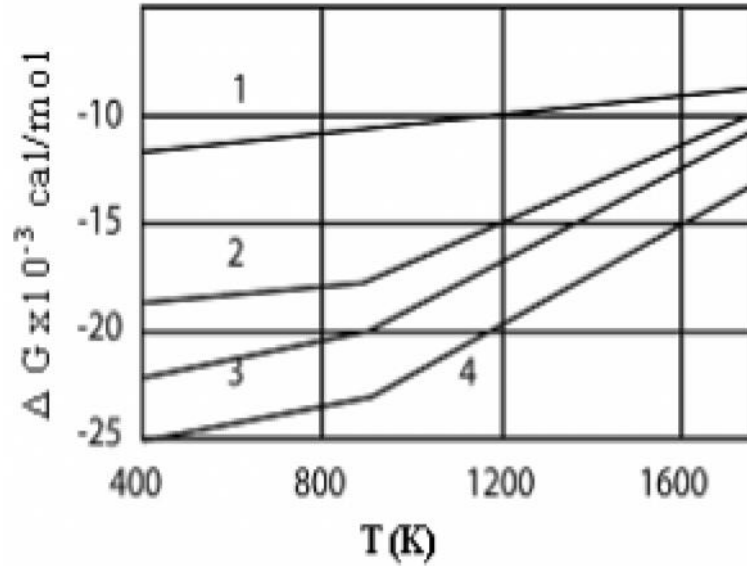
Şekil 4.4'deki demir-alüminyum denge diyagramında görüldüğü üzere alüminyum kaplama sıcaklıklarında üç intermetalik bileşik kararlıdır. %66.6 alüminyumda FeAl₂ olarak formüle edilen ve zeta (ξ) olarak isimlendirilen bileşik mevcuttur. Fe₂Al₅ ara fazı, eta (η), 1173°C'deki bir ergime tepkimesi sonucu oluşmaktadır ve %71.9 alüminyum içermektedir. 1160°C'de sıvı alüminyum ile Fe₂Al₅ arasındaki peritektik bir tepkime sonucu FeAl₃ (Q) üçüncü intermetalik bileşiği oluşmaktadır. Bu faz %74.3-77.2 alüminyum içermektedir ve monoklinik yapıdadır.

Yukarıdaki üç intermetalik bileşiğe ilave olarak alüminyum kaplama sıcaklıklarında, bu sistemde en az iki fazın daha olduğu belirtilmektedir. Fe₂Al₇ bileşiğinin herhangi bir kristallografik kanıt olmamasına rağmen kararlı olduğu sanılmaktadır. Bundan başka meta kararlı olarak tanımlanan FeAl₆ fazı da mevcuttur (Arabacı, 2006). Çizelge 5.2. ve Şekil 5.1.'de demir-alüminyum sistemindeki intermetalik fazların serbest enerji değişimleri verilmektedir.

Şekil 5.1.'de görüldüğü gibi termodinamik açıdan demir-alüminyum intermetalik bileşiklerinin oluşum ihtimali, içerdikleri alüminyum miktarı arttıkça artmaktadır. Bu nedenle oluşum ihtimali en yüksek olan bileşik FeAl₃'dur.

Çizelge 5.2. Demir-alüminyum sistemindeki intermetalik fazların oluşum serbest enerji değişimleri (Arabacı, 1994).

| Bileşik | Terg (°C) | ΔG (kal/mol) | |
|---------------------------------|-----------|----------------------|------------------|
| | | 933 K'e kadar | 933 K'nin üstü |
| FeAl ₃ | 1160 | -26800 + 4,04 T | -34300 + 12,08 T |
| Fe ₂ Al ₅ | 1173 | -23100 + 3,56 T | -29350 + 10,27 T |
| FeAl ₂ | 1158 | -19500 + 2,57 T | -24500 + 7,93 T |
| FeAl | 1103 | -12200 + 1,14 T | -14700 + 3,82 T |



Şekil 5.1. (1.FeAl, 2.FeAl₂, 3.Fe₂Al₅, 4.FeAl₃) Demir-alüminyum intermetalik bileşiklerinin serbest enerjileri ile sıcaklıkları arasındaki ilişki (Arabacı, 1994).

Çizelge 5.3.'te demir-alüminyum intermetalik fazlarının mikro sertlik değerleri, yoğunlukları, kristal yapıları ve Al atomik yüzdeleri verilmektedir. Fe₂Al₅ ve FeAl₂ fazlarının mikro sertlik değerleri 960-1150 kg/mm² arasında değişmekte, bileşiğin demir içeriği arttıkça, FeAl için 400-520 ve Fe₃Al için 250-350 kg/mm² değerlerine düşmektedir.

Çizelge 5.3. Demir alüminid intermetalik fazlarının bazı özellikleri (Yılmaz, 2008).

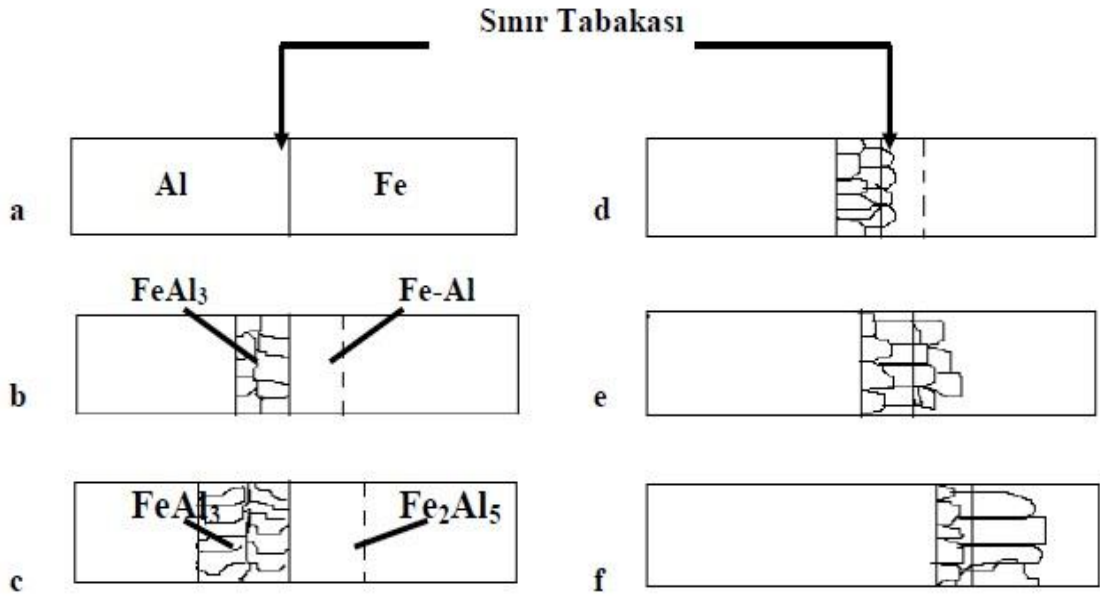
| Bileşik | Al içeriği atomik % | Yapı | Mikro Sertlik Kg/mm ² | Yoğunluk g/cm ³ |
|---------------------------------|---------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| Fe ₃ Al | 25 | Düzenli kübik DO3 | 250 – 350 | 6,67 |
| FeAl | 50 | Düzenli kübik BCC | 400 – 520 | 5,37 |
| Fe ₂ Al ₇ | 63 | Karmaşık kübik | 650 – 680 | Bilinmiyor |
| FeAl ₂ | 66 – 67 | Triklinik | 1000 – 1050 | 4,36 |
| Fe ₂ Al ₅ | 69,7 – 73,2 | Kübik ortorombik | 1000 – 1100 | 4,11 |
| FeAl ₃ | 74 – 76 | Karmaşık monoklinik-kübik | 820 – 980 | 3,95 |

5.1.1. Demir-Alüminyum tepkimesinde metaller arası bileşiklerin oluşum mekanizması

İki metalin birbiriyle etkileşmesi sonucu oluşan tepkimede hızı kontrol eden iki mekanizma vardır. Birincisi, reaktanların ara yüzeyde oluşturdukları kimyasal tepkime, diğer mekanizma ise reaktanların tepkime ürünü içersinden yayınımdır. Bu iki mekanizma için iki ayrı kinetik kanun söz konusudur. Ara yüzeydeki tepkimenin tepkime hızını kontrol eden adım olması durumunda ürün kalınlığının artışı zamana bağlı olarak lineerdir. Eğer yayılım, tepkime hızını kontrol eden adım ise, kaplama kalınlığının zamana bağlı olarak artışı parabolik hız kanununa uyar.

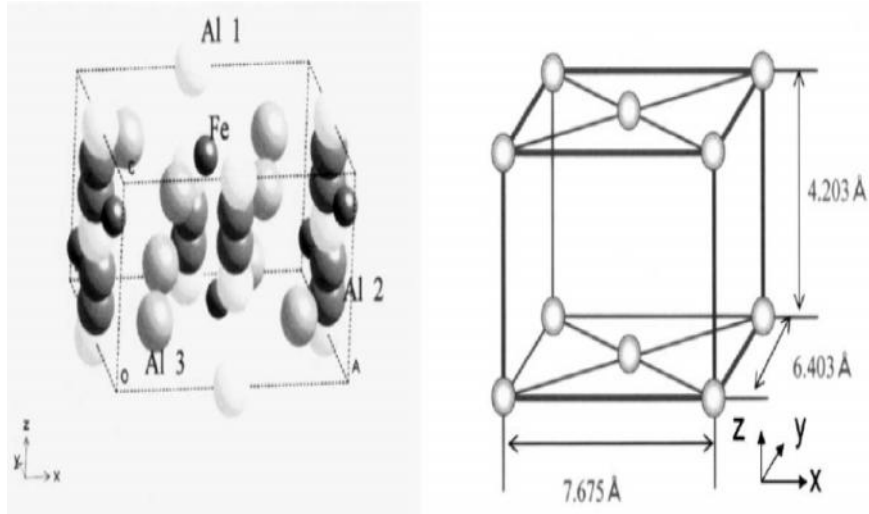
Yayılım tabakasının oluşumu; Katı demir sıvı alüminyum ile temas ettiği zaman, temas yüzeylerinde karşılıklı yayılım meydana gelir ve her iki metalde de yayılım tabakası oluşur (Şekil 5.2.). Alüminyum içersinde demir konsantrasyonu arttığı zaman FeAl₃ oluşur. Örneğin; daldırma işlemi düşündüğümüzde, ilk safhasında numune yakınında anlık bir sıcaklık düşüşü meydana gelir. Bu, oluşan bileşiğin sıvı alüminyuma doğru olan büyümesini durdurur ve bir miktar bileşik numune yüzeyinde kalır. Aynı anda demir içersinde alüminyum katı eriyiği belirir. Metallerin karşılıklı yayılımı sürerken tabaka belli bir kalınlığa erişir ve Fe₂Al₅ tipinde bileşik görünür (Şekil 5.2.c). Kendine özgü yapısından dolayı Fe₂Al₅ kristalleri c eksenini boyunca kolonsal kristal bölgesi oluşturarak çok hızlı bir şekilde büyümeye baslar. Fe₂Al₅ kolonsal kristallerinin demir

tabana doğru büyümesi meydana gelir ve $FeAl_3$ ara tabakasından yayınma olan demir, alüminyuma nüfuz eder. Demirin ilerleyen yayınım aşamasında, Fe_2Al_5 , $FeAl_3$ 'e dönüşür (Şekil 5.2.d). Fe_2Al_5 fazının büyümesi ve demirin alüminyum içerisindeki yayınım hızının artması sonucu demir içerisindeki alüminyum katı eriyiğinden oluşan bölge ortadan kaybolur (Şekil 5.2.e). Böylece, demir içerisinde alüminyumun yayınımı, iki metalin teması süresince hemen hemen tek başına görülen (η) fazı (Fe_2Al_5) tarafından belirlenir. Mikro sertlik ölçümleri sonucu ara tabaka kenarlarında, çok dar bir alanda başka bir faz tespit edilmiştir. Bu faz alüminyumun demir içerisindeki α katı eriyiğidir (Arabacı, 1994).



Şekil 5.2. Katı demir-sıvı alüminyum etkileşiminin şematik diyagramı (Arabacı, 1994).

(η) fazının kristallografik yapısı tespit edilerek intermetalik fazın büyüme anizotropisi açıklanmıştır. Bulgulara göre Fe_2Al_5 fazı ortorombik hücre yapısına sahiptir ve c eksenini alüminyum atomlarınca doldurulmuştur. Geri kalan alüminyum atomları ve bütün demir atomları hücre içerisinde veya yanal yüzeylerde yer almaktadır. Şekil 5.3.'de (η) fazını oluşturan birim kristal yapısı ve simetrisi görülmektedir. Bu zincir yapısında yapılan yoğunluk ölçümleri, c ekseninin %70'lik doluluğa sahip olduğunu göstermiştir. Bu denli yüksek orandaki boşluk alüminyum atomlarının tercihli kristallografik düzlemlerde seçimli olarak hareket kabiliyetini arttırmaktadır (Arabacı, 1994).



Şekil 5.3. (η) fazı Fe_2Al_5 kristal yapısı ve kristal simetrisi şematik gösterimi (Yılmaz, 2008)

Kristal kafesinin taban düzlemi, intermetalik (η) fazının kolonsal yapıdaki kristallerinin taban düzlemine rast gelmektedir. c eksenine de, kolonsal tek kristallerin boylamasına olan eksenine denk gelmektedir. Böylelikle, sıcak daldırma yönteminde oluşan fazların çok hızlı büyümelerinin ve belirli doğrultularda yönelmelerinin sebebi anlaşılmıştır. Kristalleşme sırasında belli bir miktarda intermetalik faz sıvı alüminyumdan ayrılmaktadır. Sıcaklığı $900-980^{\circ}C$ 'ye arttırmak, demir atomlarının intermetalik tabaka içerisindeki yayılım hızını, alüminyum atomlarına göre daha fazla artırır. İntermetalik fazın çözünürlüğü de artar. Alüminyum içerisindeki yoğun çözünmeden dolayı genelde tabaka kalınlığı artan temas süresiyle artmaz (hatta azalabilir). Toplam intermetalik faz miktarı artar, fakat belli bir kısmı kristalleşme sırasında sıvı alüminyum içerisinde kalır (Yılmaz, 2008).

Banyonun demir doygunluğunun $700^{\circ}C$ 'de %2.5 atomik demir seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. Bu orandan daha fazla demir bulunması durumunda banyoda ve bant yüzeyinde $FeAl_3$ 'ten ibaret bir çamur oluşmaktadır (Jones ve Thomas, 1975).

Alüminyumun, Fe_2Al_5 , $FeAl_2$, $FeAl$ ve demir içerisinde katı eriyik halinde demir içeren birçok fazı saptanmış ve tanımlanmıştır. $576^{\circ}C$ 'nin altında ana ürün fazı $FeAl_3$ 'tür, η fazı $532^{\circ}C$ 'nin üzerinde ortaya çıkmakta, $576^{\circ}C$ 'nin üzerinde yoğunluk kazanmaktadır, bu sıcaklıkta aynı zamanda küçük miktarda $FeAl_2$ fazı görünmeye başlamaktadır. Birçok

araştırmacı tarafından çok sayıda araştırma yapılmasına rağmen sıcak daldırmada, demir ile alüminyum arasındaki tepkimeyle ilgili olarak sadece tek bir durum ortaya çıkarılmıştır, bu da oluşan intermetalik tabakanın Fe-Al denge diyagramında gösterilen intermetalik bileşiklerin hepsini içermekte olduğudur (Jones ve Thomas, 1975). Fe_2Al_5 , görünen tek intermetalik bileşik değildir, ancak diğer fazların hepsinden daha büyük bir hacim oranına sahiptir.

5.2. Demir-Alüminyum Metaller Arası Bileşiklerinin Mekanik Özellikleri

Metaller arası bileşiklerin başlıca avantajları; yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet, yüksek oksitlenme ve korozyon direnci, birim yoğunluk başına yüksek mukavemettir. Dezavantajları ise; oda sıcaklığında düşük süneklik, 600°C'nin üstündeki sıcaklıklarda mekanik mukavemette ani düşüştür.

Bu bölümde en çok dikkat edilen mekanik özelliklerden biraz daha ayrıntılı bahsedilecektir. Bunlar başlıca; gevreklik ve süneklik, tane sınırlarının durumu, boşluk sertleşmesi ve gevreklik, boşluk sertleşmesi ve anormalliği, yorulma özellikleri, aşınma dirençleri, oksitlenme ve korozyon dirençleridir.

5.2.1. Gevreklik ve süneklik

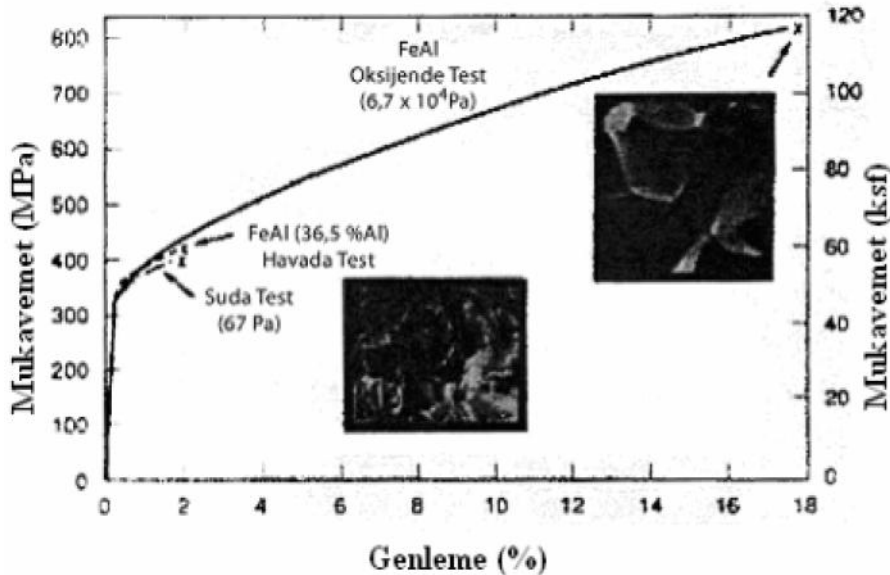
Demir alüminid metaller arası bileşiklerinde nemin neden olduğu çevresel gevrekleşmenin etkisi 1989 yılındaki keşfinden sonra demir alüminidlerin gevreklik ve süneklik özelliklerinin anlaşılması için yoğun çalışmalar yapılmıştır. Son araştırmalar 3 ana neden olduğunu göstermektedir.

Bunlar;

- 1) Çevresel gevreklik
- 2) Zayıf tane sınırları
- 3) Boşluk sertleşmesi ve gevrekleşmedir.

Havada nem içeren çevresel gevrekleşme Fe_3Al ve $FeAl$ 'ların düşük sünekliğin ana nedenidir. Çevresel gevreklik Fe_3Al alaşımlarının tek ana sebebiyken, tane sınırlarının zayıflığı ve boşluk sertleşmesi ağırlıkça %38 Al üzerinde alüminyum seviyesine sahip $FeAl$ bileşimindeki düşük sünekliğin nedenlerini oluşturur. $FeAl$ alaşımları için taneler arası kırılma hakim olduğunda oda sıcaklığındaki düşük süneklik tane büyüklüklerine de bağlı olmakta ve küçük taneli malzemeler daha iyi süneklik özelliğine sahip olmaktadır (Liu vd., 1998).

Fe_3Al ve $FeAl$ alaşımlarının kırılğan olduğu düşünölmekteydi. 1998'da Liu vd., %40'dan az Al içeren $FeAl$ alaşımlarının aslında oldukça sünek olduğunu ilk rapor eden kişiler olup düşük sünekliğe ve kırılma kırılmasına havadaki nemi içeren çevresel gerilmenin neden olduğunu belirtmiştir. Çevresel etki Şekil 5.4.'te gösterilmektedir. %36.5 Al içeren bir $FeAl$ alaşımı kırılarak ayırım göstermiş ve oda sıcaklığında havada test edildiğinde sadece %2.2 genişleme sergilemiştir. Aynı alaşım vakumda test edilmiş ve yaklaşık %8'lik bir süneklik ortaya koymuştur. Alaşım kuru oksijen ortamında test edildiğinde ise %18 daha yüksek bir süneklik göstermiştir. Aynı gevreklik etkisi tek kristalli $FeAl$ alaşımlarında da araştırılmıştır (Liu vd., 1998).



Şekil 5.4. Çeşitli ortamlarda oda sıcaklığında Fe -%36.5 Al 'nin gerilme genişleme davranışı (Liu vd., 1998).

Çevresel kılma işleyiş bakımından, havadaki nem ile Al atomlarının tepkimesini ve hidrojenin açığa çıkmasını kapsayan bir kimyasal tepkime ile izah edilmektedir. Hidrojen atomunun çatlak uçlarından girmesi FeAl alaşımlarında hidrojenin neden olduğu gevrekliğe yol açmaktadır.

Araştırmacılara göre gevreklik etkisinin; test ısı, gerilme oranı gibi aşamalarının sistematik araştırılması, gevrekliğin nem/alüminid tepkimesinin kinetiği ve alüminidteki hidrojenin yayılım oranı gibi iki kinetik parametreye bağlı olduğunu göstermektedir.

Gevreklik, test ortamını kontrol altında tutarak, gerilme oranını artırarak ve koruyucu gazları kullanarak önemli ölçüde azaltılabilir. Şekil 5.4.'de gösterildiği gibi, oda sıcaklığındaki düşük süneklik, ortam havasında %2.2'den kuru oksijen ortamında %18'e yükselmiştir (Liu vd., 1998).

5.2.2. FeAl alaşımlarında tane sınırlarının zayıflığı

Çevresel gevreklik FeAl alaşımlarındaki zayıf gevreklik ve sünekliğin tek sebebi değildir. Artan Al konsantrasyonu tane sınırı zayıflığına neden olmakta ve gerilme sünekliğini sınırlayan önemli bir faktördür.

FeAl alaşımlarındaki gerçek tane sınırı alaşımlarının daha iyi anlaşılabilmesi için boron ilavesinin %40 alüminyum ilavesi içeren FeAl'nin gerilme özelliği üzerine olan etkisini incelemek gerekir. Bor'un FeAl nin tane sınırlarını ayırma ve taneler arasındaki kırılmayı bastırma özelliği olduğu bilinir ancak Çizelge 5.4. de gösterildiği gibi, bor ilavesi sünekliği belli bir oranda artırmaktadır (%1.2 den %4,3'e) bunun nedeni, borun FeAl deki olumlu rolü esas olarak tane sınırlarının korozyonunun artmasıyla ilgili olmaktadır. Borun çevresel gevrekliğin baskılanması üzerinde az bir etkeni vardır. Çünkü gevreklik FeAl'de taneler dışında oluşur. Bu Ni₃Al dekine benzememekte çünkü burada gevreklik taneler arasında oluşmakta ve bu nedenle borun kırılmayı bastırma özelliği söz konusu olmaktadır. Sonuç olarak, Fe-40Al 'nin sünekliğini iyileştirmede bor nispeten etkisizdir. FeAl'in gevrek mekanik davranışları ultra yüksek vakumla test edilmiştir. Sonuçlar şekil 5.5'te özetlenmiştir (Liu vd., 1998).

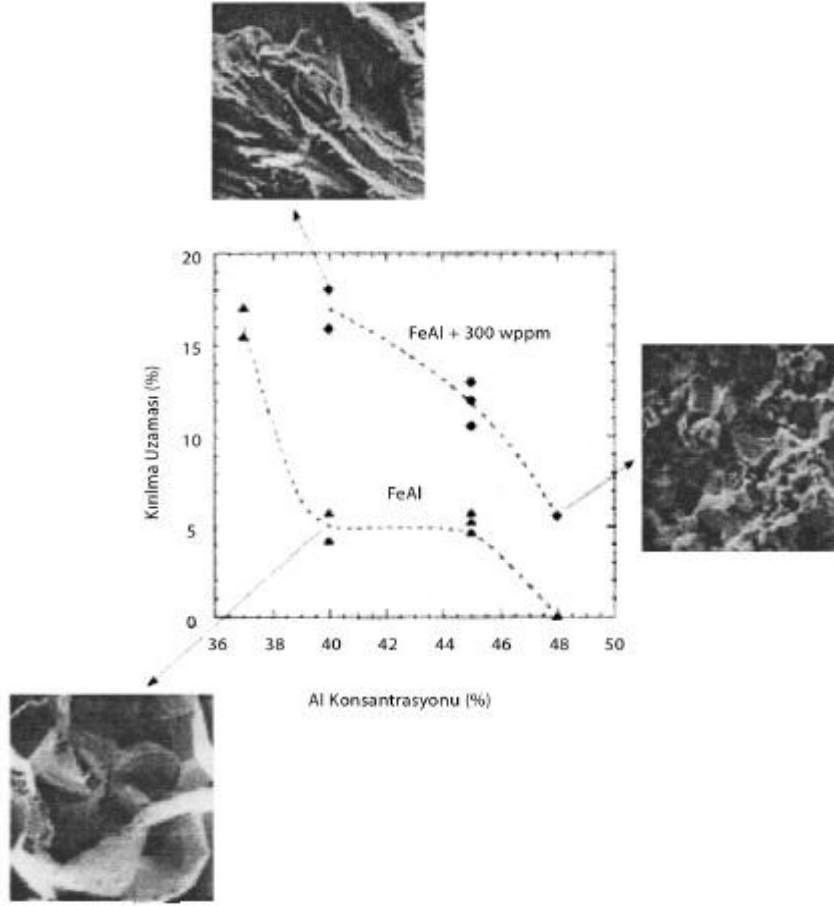
Çizege 5.4. Fe-40Al oda sıcaklığında çevresel testlerin incelenmesi (Liu vd., 1998).

| Alaşım | Çevresel | % Süneklik | Yük (MPa) | Kırılma Modu |
|--------|----------|------------|-----------|--------------|
| FeAl | Hava | 1,2 | 390 | GBF |
| FeAl | Oksijen | 3,2 | 402 | GBF |
| B | Oksijen | 16,8 | 392 | TF |

*GBF: Tane sınırı kırılması, TF: Taneler arası kırılma

Ultra yüksek vakumda, borsuz FeAl 'in gerçek sünekliği hızla düşmekte, Al konsantrasyonu ise %37'nin üstünde artmaktadır. Süneklik azalırken buna uygun olarak kırılma taneler dışından taneler arası moda dönüşmektedir. Bu gözlemler daha önceki bulguları doğrulamaktadır. Oksijenli ortamda yapılan testte FeAl'deki tane sınırları gerçek kırılma halini almakta, buna paralel Al konsantrasyonu da artmaktadır (Liu vd., 1998).

FeAl'a bor ilave edildiğinde taneler arası kırılma baskılanmakta ve süneklik gevreklik geçiş bileşimi yüksek Al seviyesine kaymaktadır (Şekil 5.5.). Borun olumlu etkisi, taneler arası korozyonunu arttırdığı düşünülen tane sınırlarında oluşan ayrışmadan kaynaklanmaktadır. Ancak artan Al konsantrasyonu ile borun FeAl'deki taneler arası kırılması baskılama kabiliyeti azalmaktadır. Benzer durum Ni_3Al 'da da gözlenmiştir. Ancak, burada Al konsantrasyonu arttıkça borun Ni_3Al 'daki tane sınırlarına olan ayrımı çok güçlü gerçekleşmemektedir. FeAl'da bunu tersi olarak borun parçalanması Al konsantrasyonundan bağımsız olmaktadır (Liu vd., 1998).



Şekil 5.5. Ultra vakum ortamında FeAl'ın gerilme sünekliği ve kırılma uzaması (Liu vd., 1998).

5.2.3. Boşluk sertleşmesi ve gevreklik

Ani soğuma ile yüksek sıcaklıklarda %38'den fazla Al içeren FeAl alaşımlarında atomik boşlukların oluşturulması kolay bir işlemdir.

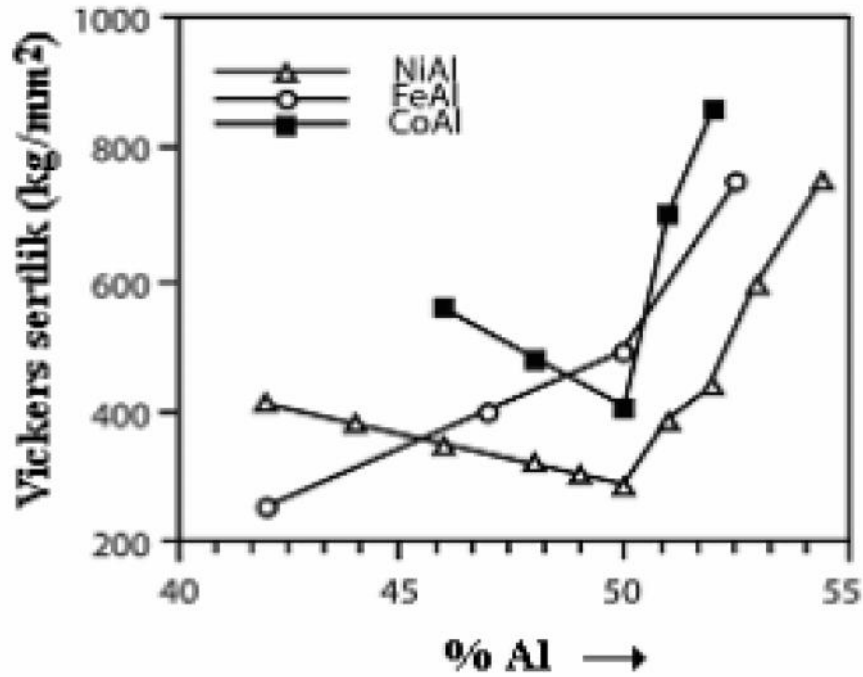
Çizelge 5.5. %40 Al içeren FeAl'in şiddetli kırılma uzamasını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda ani soğutma ile oluşturulan atomik boşluk konsantrasyonunun 1.3×10^{-2} den 62×10^{-2} değerine bir artış, oda sıcaklığındaki vakumda gerilme uzamasında %7.4'ten %2.9'a varan bir azalmaya neden olmaktadır. Benzer gevreklik etkisi havada da gözlenmiştir. Ancak alaşım havada çok daha düşük süneklik göstermiştir. Bunun nedeni havadaki nemin neden olduğu ilave gevrekliktendir. FeAl alaşımlarındaki ısıl boşluklar ve kayma düzlemleri boyunca meydana gelen çatlakların kırılmayı arttırdığı düşünülmektedir (Liu vd., 1998).

Çizelge 5.5. FeAl 'de oda sıcaklığında boşluk konsantrasyonunun yüzde uzamaya etkisi (Liu vd., 1998).

| Ortam | Boşluk Konsantrasyonları (%) | % Uzama | Kırılma yükü (Mpa) |
|----------------------|------------------------------|---------|--------------------|
| Vakum ortamı | $1,3 \times 10^{-2}$ | 7,4 | 734 |
| | 62×10^{-2} | 2,9 | 696 |
| Atmosfere açık ortam | $1,3 \times 10^{-2}$ | 0,7 | 420 |
| | 62×10^{-2} | 0,1 | 714 |

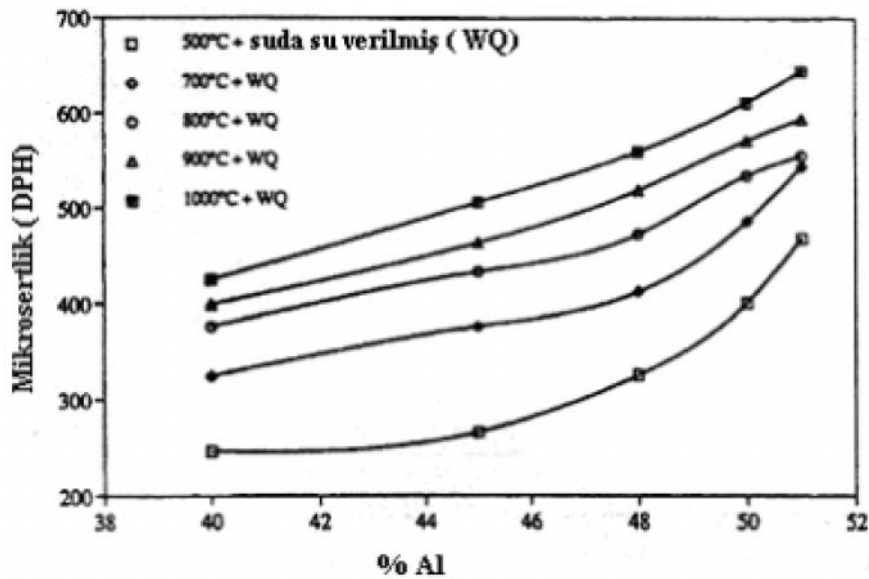
5.2.4. Boşluk sertleşmesi ve anormalliği

Westbrook 1956 yılında sertleşme kusuru davranışını B2 alaşımları için incelemiştir. Bu durum Şekil 5.6.'da gösterilmektedir. NiAl ve CoAl alaşımları stokiyoimetrik bileşimde minimum sertlik gösterirken, FeAl alaşımlarının artan Al konsantrasyonu ile birlikte sertliği düzenli bir artış sergilemiştir (Liu vd., 1998).



Şekil 5.6. FeAl ve NiAl için sertlik-bileşim ilişkisi (Liu vd., 1998).

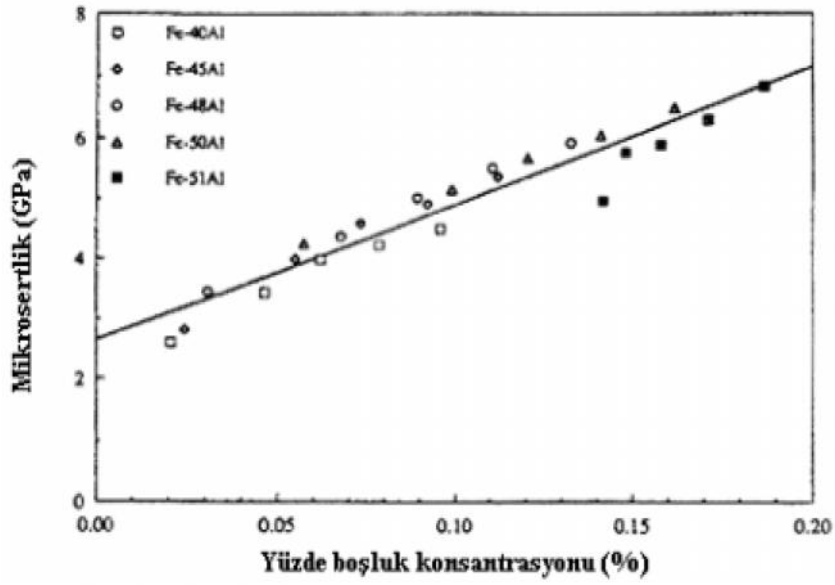
Nagpal ve Backer, yüksek Al konsantrasyonlu FeAl alaşımlarına kolayca dahil edilen ısı boşluklarının neden olduğu sıra dışı sertleşme davranışlarına dikkat çekmiştir. %40-51 alüminyum içeren FeAl alaşımlarının mikro sertliği üzerine ısı boşluklarının etkisini sistematik olarak araştırmıştır. Isıl boşluklar, farklı sıcaklıklarda alaşımların soğutulması ile ilave edilmektedir. Şekil 5.7. ve 5.8.'de bu çalışmalar özetlenmiştir. Şekil 5.7.'de gösterildiği gibi alaşımın oda sıcaklığındaki sertliği, ani soğutma ve Al konsantrasyonuna bağlı olarak artmaktadır (Liu vd., 1998).



Şekil 5.7. FeAl'un oda sıcaklığında Al konsantrasyonuna göre sertliği (Liu vd., 1998).

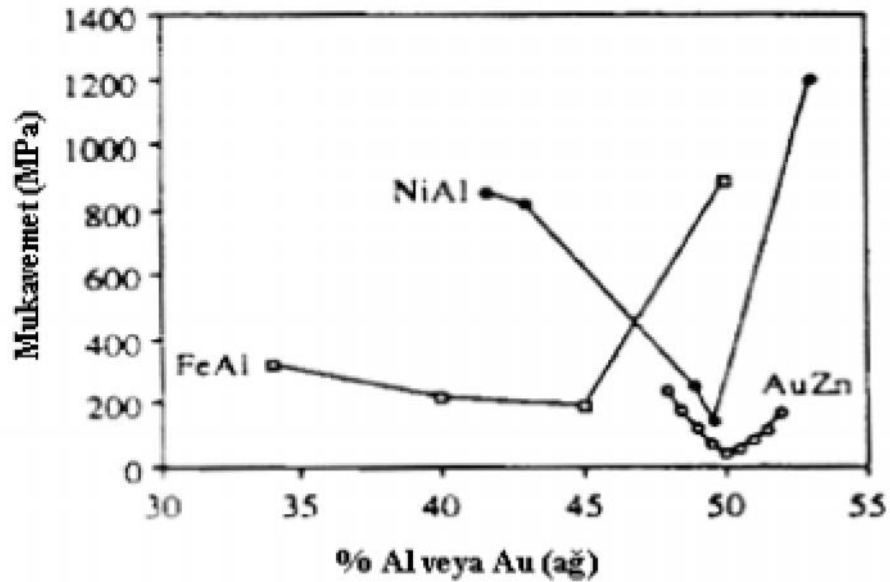
Sertlik, çözelti-sertlik ilişkisi kullanılarak tahmini boşluk konsantrasyonu ile çok iyi şekilde korelasyon sağlandığı (Boşluk konsantrasyonu)^{1/2} Şekil 5.8.'de açıkça gösterilmiştir. Bu ilişki, FeAl alaşımlarındaki oda sıcaklığında gözlenen artışın ısı boşluğundaki soğumadan ileri geldiğini göstermektedir.

Su vererek sertleştirme suretiyle ısı boşlukları azaltarak, FeAl alaşımlarındaki sertleşme davranışının diğer B2 intermetaliklerinden farklı olmadığı gösterilmiştir. FeAl alaşımları için minimum sertlik %45 alüminyumun bulunduğu oranda sağlanırken diğer B2 alaşımları için genel olarak % 50 oranında gerçekleşmektedir. (Liu vd., 1998).



Şekil 5.8. Mikrosertlik ve boşluk konsantrasyonunun arasındaki ilişki (Liu vd., 1998).

Ayrıca metaller arası bileşiğin bileşimi de mukavemete doğrudan etki ettiği bir çok çalışmada ispatlanmıştır. Şekil 5.9.'da bileşimin bir aşaması olan B2 tipi bazı metaller arası bileşiklerinin mukavemeti gösterilmektedir.



Şekil 5.9. Bileşimin aşaması olarak B2 intermetaliklerinin (FeAl, NiAl, AuZn) mukavemeti (Liu vd., 1998).

5.2.5. Yorulma özellikleri

Yüksek yorulma dayanımı daha uzun bir servis ömrü sağlar. Çizelge 5.6.'da verilen datalar oda sıcaklığında ve 500°C'de yapılan testlerde elde edilmiştir. %5 Cr içeren çelik hem oda sıcaklığında hem de 500°C'de en yüksek yorulma dayanımını göstermektedir. Bu çelik her iki sıcaklıkta da aynı yorulma dayanımını göstererek özel bir davranışa sahip olmaktadır. Diğer bütün çelik kaliteleri 500°C'de, oda sıcaklığındaki dayanımlarından daha düşük bir yorulma değerine sahiptir. %5 Cr'lu çeliğe ilaveten Ti mikro alaşımlı çelik alternatif gerilmeler altında her iki test sıcaklığında da en iyi davranışı göstermektedir. Ayrıca, 500°C'de Ti mikro alaşımlı çelikte mukavemet artışı gözlenmiştir. Bu durum alternatif gerilmeler altındaki malzemenin yorulma davranışını olumlu yönde etkilemektedir (Yılmaz, 2008)

Çizelge 5.6. Farklı kaliteleredeki alüminyum kaplı çeliklerin yorulma mukavemeti (Arabacı, 1994).

| Kalite | Kalınlık (mm) | σ_d (N/mm ²) | | $\sigma_d / R_{p0,2}$ | |
|-----------|------------------|---------------------------------|-------|-----------------------|-------|
| | | Oda sıcaklığı | 500°C | Oda sıcaklığı | 500°C |
| Bg | 1 | 250 | 140 | 1 | 1,2 |
| M | 1,9 | 300 | 170 | 1 | 1,1 |
| T | 0,9 | 260 | 185 | 1,3 | 1,5 |
| %5 Cr | 1,6 | 320 | 320 | 1,3 | 1,5 |
| %5Cr + Ti | 1,6 | 240 | 240 | 1,2 | 1,5 |

σ_d ; Yorulma mukavemeti

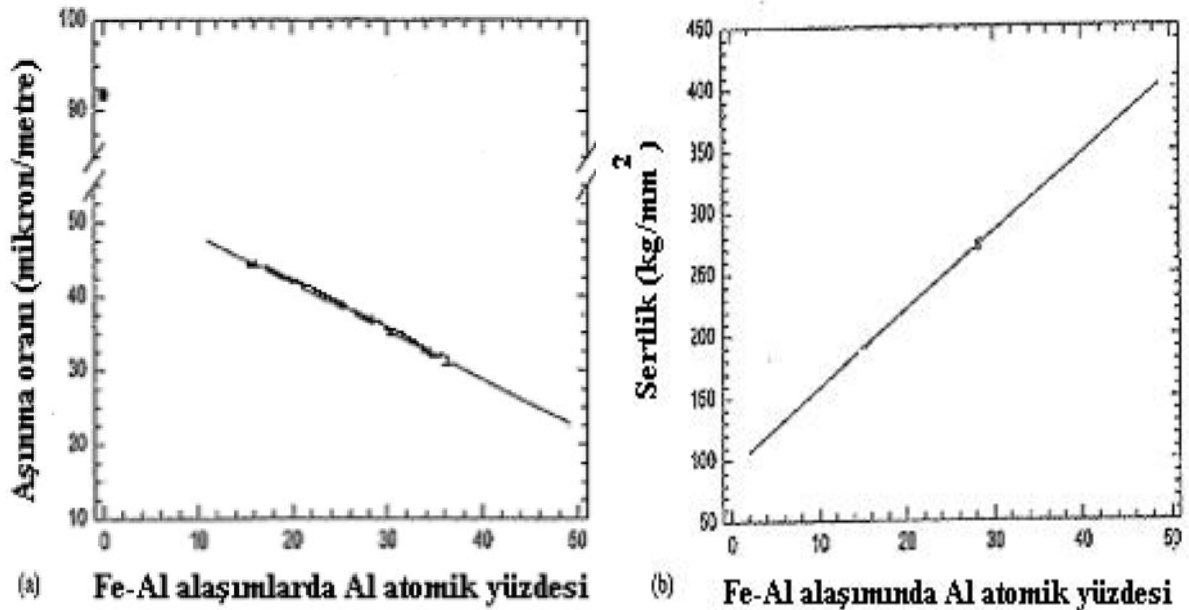
$\sigma_d / R_{p0,2}$; Yorulma mukavemeti - %0,2 akma mukavemeti oranı

Bg ; Alüminyum kaplı alaşımsız çelik

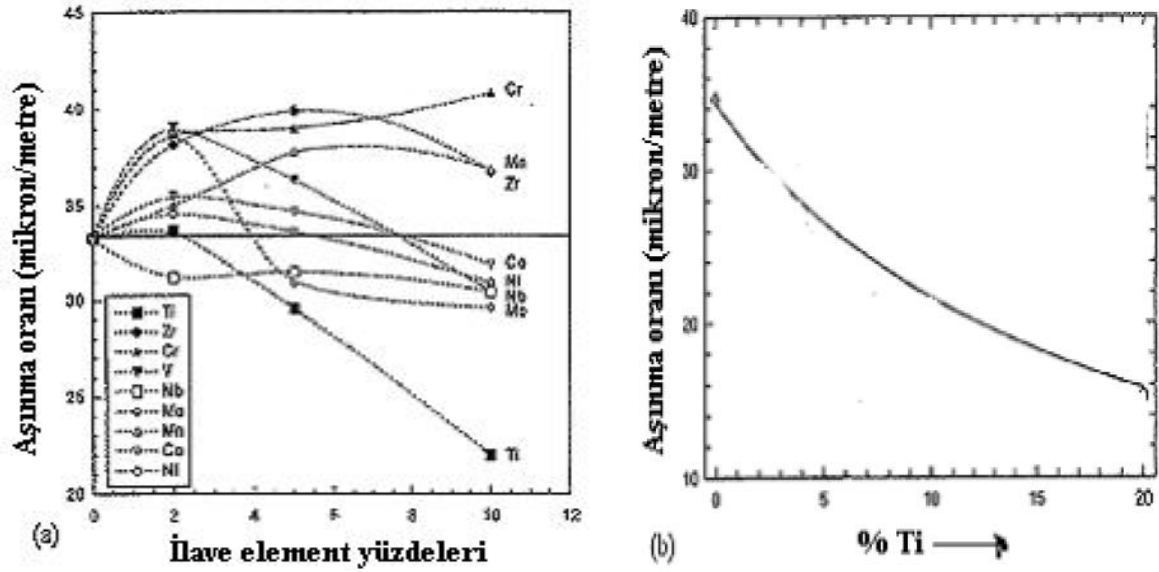
5.2.6. Aşınma direnci

Demir alüminid içerikli alaşımlar çevre şartlarında kullanım için çekici alaşımlardır. Bu bileşimlerdeki alaşımların çoğu, oksitleyici ve kükürt içeren çevre koşullarına karşı koruyucu oksit tabakası sayesinde etkilenmezler. Yüksek sertlik ve mukavemet özelliğine sahiptirler. Çeşitli aşınma ortamlarında iyi performans sergilerler. Demir alüminidler, çevreye karşı direncinden dolayı özellikle oksitleyici ve kükürtlü ortamlar için uygundur (Karakaş vd., 2006).

Fe_3Al ve $FeAl$ metaller arası bileşiklerinin çeşitli aşınma davranışları ele alındığında, $FeAl$ alaşımlarında Al içeriğinin artışıyla genelde aşınma direnci artar (şekil 5.10.). Saf demirde aşınma oranının en fazla olduğu ve Al içeriği arttıkça aşınma oranının düştüğü görünmektedir. Şekil 5.11.'de görüldüğü gibi aşınma direnci, kompozit (karma) yapıyla veya Ti gibi alaşım sertliğini arttıran element ilavesi ile arttırılabilir (Alman vd., 2000).



Şekil 5.10. Al oranı artışıyla demir $FeAl$ alaşımlarının sertlik ve aşınma oranı değişimi (Alman vd., 2000).



Şekil 5.11. Üçlü alaşımların Fe₃Al aşınmasına etkisi ve Fe-Al-Ti alaşımına Ti ilavesinin etkisi (Alman vd., 2000).

5.2.7. Oksitlenme ve korozyon direnci

Demir içerisinde çözülmüş olarak bulunan alüminyumun oksitlenme direncini arttırdığı uzun zamandan beri bilinmektedir. Ancak, alüminyum ilavesi kırılganlığa sebep olur. Alüminyum kaplı çeliklerin kullanımı, korozyon dayanımı sağlarken, çeliğe Al ilave edilmediği için kırılganlık problemini de ortadan kaldırmaktadır.

Bir kaplama olarak Al'un iyi korozyon dayanımı, havada doğal oksit filmi oluşturma eğiliminden kaynaklanmaktadır. Al atmosfere açık olarak bırakıldığında yüzeyinde çabucak bir Al₂O₃ filmi oluşur. Bu alümina filmi oldukça sağlamdır, kolayca parçalanmaz ve oksijenin matrise geçişine izin vermez. Demir, çinko ve alüminyumun standart elektrot potansiyelleri sırasıyla -0,44, -0,763 ve -1,66V'tur. Görüldüğü gibi alüminyumun çinkoya göre daha etkin olarak katodik koruma davranışı göstermesi gerekmektedir. Gerçekte bu böyle olmaz, çünkü Al₂O₃ filmi, Al'un kendisinden çok daha soy bir bölgededir ve Al'u ortamdaki yalıtır. Ancak taban metalinin atmosfere açık bölgelerinin korunmasını engellemiş olur. Katodik koruma ancak 1000 Å kalınlığındaki bu alümina filmin parçalanması durumunda rol oynamaya baslar. Bu durum tuzlu sulu ortamlarda halojen iyonlar nedeniyle meydana gelir. Sülfatlar veya nitratlar herhangi bir problem yaratmaz. Al kaplı çeliklerin atmosferik korozyonuna ait bilgiler galvanizli

çelikler kadar fazla değildir. Yine de eldeki bilgiler, birçok ortam için Al kaplı çeliklerin mükemmel korozyon dayanımına sahip olduklarını göstermektedir. Özellikle kükürt içeren ortamlarda mükemmel korozyon direncine sahiptirler. Al kaplı çeliklerin performansı asidik ortamlarda daha iyi iken, galvanizli çelik alkali ortamlarda daha iyi performans göstermektedir (Arabacı, 1994).

Demir alüminidlerin oksitlenme ve korozyon dirençleri, alümina miktarının oluşumuna bağlıdır. Düşük Al konsantrasyonlarında, Al'un iç (internal) oksitlenmesi meydana gelir. Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 bileşikleri alaşımların dış yüzeyinde oluşur. Orta dereceli Al konsantrasyonlarında, geçici alümina tabakaları oluşur ve bu tabakalar demir parçaları tarafından ayrılır. Oksitlenme esnasında devamlı Al_2O_3 tabakası üretimi için, demire yaklaşık olarak %15 Al'un ilave edilmesi gerekir. Düşük Cr ilavesi ile Al gereksinimi azaltılır. Fakat Ni ilavesi Al miktarının artmasını gerektirir. Fe'ce zengin oksitlerin oluşumundan kaçınılmalıdır, çünkü bu oksitler alüminanın ayrılmasına ve oksitlenmeye uğramasına sebep olur (Westbrook vd., 1995).

M.C. Garcia-Alonso ve arkadaşlarının farklı kristal yapılarıdaki Fe_3Al metallere arası bileşiğinin korozyon davranışını klorür ortamında incelemişlerdir ve bunun sonucunda 316L paslanmaz çeliğinden daha yüksek oyuklu korozyon direncine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Burada metalik olmayan inklüzyonların yüzeyde yer alması oyuklu korozyon direnci için olumsuz etki gösterir ve korozyon direncini yarı yarıya azaltır (Garcia-Alonso vd., 1999).

Al kaplı çeliklerin oksitlenme direnci yüksektir. Al kaplı çelik ısı dayanımı özelliğini, kaplama tabakasının Al ve Fe'den oluşan intermetalik bileşiğinden almaktadır. Bu sayede malzeme $700^{\circ}C$ ' ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilir. Buna ilaveten $450-500^{\circ}C$ arasındaki sıcaklıklarda alüminyum tabakası üzerinde oksit tabakası oluşur. Yayınım kontrollü bu dönüşümün hızlı oluşumu, kaplamada meydana gelecek ayrılma ve deliklerin oluşumunu önlemesi açısından önemlidir. Böylelikle oksijen girişi önlenerek çelik matrisin oksitlenmesi engellenmiş olur. Kaplanacak çeliği, ferrit fazında çözülmüş azot ve karbon atomlarını bağlayan Ti ile alaşımlandırmak yüksek yayınım hızları sağlar ve daha yüksek oksitlenme direnci elde edilir (Arabacı, 1994).

Zhaolin Zhan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, Fe-13Cr çeliğine alüminid kaplanması sonucunda kaplama tabakasını Fe_2Al_5 ve $FeAl_3$ 'ten oluşturmuşlardır. $900^\circ C$ 'de havada yapılan oksitlenme testine göre yüksek sıcaklıklarda yüksek oksitlenme direnci görülmüştür. Alüminid yüzeyindeki yoğun ve sürekli $\alpha-Al_2O_3$ tabakası oksitlenme direncini artırır. $900^\circ C$ 'de ve 200 saatte yapılan oksitlenme deneyi sonucunda alüminid kaplanmış örnekte $1,42 \text{ mg/cm}^2$ kütle artışı görünürken, kaplanmamış örnekte 79 mg/cm^2 kütle artışı gözlenmiştir (Zhan vd., 2007).

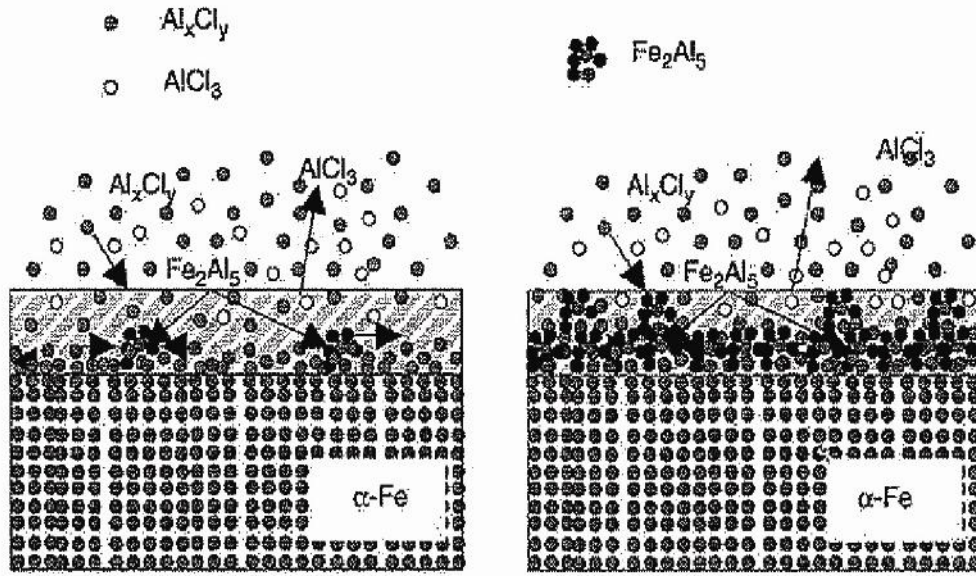
5.3. Demir Alüminid Kaplamalarda Termodinamik Yaklaşım

Termodinamik açıdan alüminyumlama işleminde halojen olarak klorürlerin kullanılması durumunda, alüminyum klorür için serbest enerjiler, eşitlik 5.1-5.3 de görülmektedir (Perez vd., 2006).



Bu tepkimeler gereği, $AlCl_3$ veya $AlCl_2$ gaz ürünleri eş zamanlı gerçekleşir Fe_2Al_5 formu kaplamalar için; gaz – metal ara yüzeyindeki olayların art arda geldiği şekil 5.12. ile açıklanır.

- a) Kaplamanın üzerinde alüminyum klorürün adsorbsiyonu
- b) Kaplamanın üzerinde alüminyum klorürün oransız tepkimesi
- c) Uçucuların terk etmesi ($AlCl_3$) ve gaz akıntısı yönünde taşınması
- d) Fe_2Al_5 fazının çekirdeklenmesi ve büyümesi.



Şekil 5.12. Ferritik çelik üzerine Al çökmesinin gösterimi (Perez vd., 2006).

5.4. Demir Alüminid Kaplamaların Uygulama Alanları

Demir alüminidler, karbürleme ve oksitlenme ortamında; $1200^{\circ}C$ 'ye kadar mükemmel direnç sergilerler ve $800^{\circ}C$ 'ye kadar iyi mekanik özellikler sergilerler. Bu sebeple birçok sanayi uygulamaları için kullanım alanı bulmaktadır (Liu vd., 1998).

Bu uygulamalar ;

1. Kömür enerji dönüşüm sistemlerindeki unsurlar
2. Isıtma elementleri (sanayi için)
3. Karbürize ortamında çalışan sanayi sistemleri için yapısal unsurlar
4. Gıda sanayisinde
5. Otomotiv parçaları için
6. Tren fırınları için
7. Korozyon direncini arttırmada kaplama malzemeleri için kullanılır (Liu vd., 1998).

6. YAYINIM

Yayınım ile kaplama, yayınım işlemlerinin geliştirilmesiyle başarılı bir yöntemdir. Metal veya metalik olmayan kaplama malzemesiyle altlık malzemesi arasında kimyasal etkileşim söz konusudur. Kaplama malzemesi alt yüzeyine yayınır ve bu arada altlık malzemesinin boyutlarında ya hiç değişiklik olmaz ya da çok küçük oranlarda değişiklik olur. Alaşım ve metallerde yayınının olabilmesi için atomların yeterli ısı hareketine sahip olması gerekir.

Altlığa kaplanacak metalin yayınımı atomik seviyededir. Farklı elementler altlık malzemeye yayınma edilerek belirli bir kalınlıkta kaplama tabakası oluşturulur. Yayınım işlemi farklı tekniklerle uygulanabilir. Sıcak daldırarak galvanizleme, alüminyumlama, nitrüleme ve karbürleme süreçlerinde yayınım prensiplerinden yararlanır.

Yayınım; malzeme içerisindeki atomların sıcaklığa bağlı olarak hareket ettirilmesi ile yer değiştirilmesi yayınım (difüzyon) olarak adlandırılır. Yayınım terimi özellikle katı malzeme içerisinde kütle taşınımını sağlayacak oranda gelişen atom hareketlerini tanımlar. Yayınım yönteminde malzeme yüzeyinin içyapısı, yüzeye nüfuz ettirilen yabancı atomlar ve ısı sayesinde gerçekleştirilir.

Metal malzemelerdeki yayınım işlemi, homojen ve homojen olmayan malzemelerde farklılıklar gösterir. Öyle ki, homojen malzemelerde tamamıyla eşit dağılmış ve birbirinin aynı olan atomların yer değiştirmesi kendi kendine gerçekleşir ki, bu yer değiştirme işlemine kendi kendine yayınım denir. Kendi kendine yayınım da genellikle kütle taşınması görülmez. Homojen olmayan malzemelerdeki yayınım işlemi ise teknik açıdan farklılıklar gösterir. Homojen olmayan malzemelerdeki konsantrasyon farklılıkları, atomların belirli yönde hareket etmelerine neden olur. Bu tür yayınım olayları, ısı işlemlerinin çoğunda büyük önem arz eder. Bu nedenle yayınım mekanizmalarının ve yayınım kanunlarının anlaşılması, nitrüleme, sementasyon, dekarbürleme ve tavlama gibi ısı işlemlerinin kavranmasını kolaylaştırır.

Çelik atomlarına oranla çok daha küçük boyutlu olan azot ve karbon atomları, kristal kafes içerisinde demir atomlarının aralarına yerleşerek arayer katı eriyiği oluşturur. Bu tür atomlara da arayer atomları denir. Koordinasyon sayısı oktahedral boşluklar için altı, tetrahedral boşluklar içinse dördür. HMK kristal kafesinde oktahedral boşluğa yerleşen bir arayer atomu yüzeyinin dört kösesindeki atomlarla, kafesin merkezindeki atom olmak üzere toplam altı atomla temas halinde olacaktır. Arayer atomları, boşlukların yardımı olmadan yayınma olurlar ki, bu yüzden yeralan atomlarına göre hızları daha da yüksektir. Bir kristal kafeste, örneğin YMK-Fe kristal kafesi içerisinde, demir atomlarıyla benzer konumlara yerleşebilecek kadar büyük çaplı alaşım atomları, kristal kafes içerisinde demir atomları tarafından doldurulmamış boş konumlara yerleşirler. Yer alan atomlarının hareket etmesini sağlayan mekanizma, boşluk mekanizması olarak tanımlanır.

Atomik yayınım, atomların ısı titreşimler etkisinde yer değiştirmeleri sonucunda oluşur. Önemli ölçüde yayınım, içyapı dolayısıyla özellik değişimine neden olur. Bir yayınım sistemi; bir ana kütle (çözen) ile onun içine yayılan elemanlardan (çözünen) meydana gelir. Çözünen atomların yayınım yönü yüksek konsantrasyon bölgesinden düşük konsantrasyon bölgesine doğrudur (Şen, 2006).

Metal içindeki yayınımının temel denklemi I. Fick kanunudur ve yayınımın konsantrasyon gradyanına bağlılığı bu kanunla verilmiştir.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (6.1.)$$

J= Yayınım akısı (yayınım yönüne dik bir düzlemin birim alanından birim zamanda geçen madde miktarı) (gr/cm² sn)

D= Yayınım katsayısı (cm²/sn)

C= Yayınan maddenin konsantrasyonu (gr/cm³)

X= Bir koordinat (yayınım mesafesi) (cm)

Denklemdaki negatif işareti, negatif bir yoğunluk gradyanının pozitif yönde bir yayınmaya sebep olmasındandır. I. Yayınım kanununa göre yayınım akısı (J) konsantrasyon gradyanı $\frac{\partial C}{\partial X}$ ile orantılıdır.

Metallerde yayının olaylarının çözümünde I.Fick kanunu genellikle yetersiz kaldığı için II. Fick kanunundan yararlanır. Sonsuz küçük bir hacim içindeki net atom kazancını dikkate almak şartıyla yapılacak bir türev alma işlemiyle II.Fick kanununu elde etmek mümkündür.

$$\frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6.2.)$$

Bu kanun yardımıyla tabaka kalınlıkları, yayının katsayıları hesaplanarak işlem den önce belirlenebilir. Buna göre;

$$x^2 = Dt \quad (6.3.)$$

x= tabaka kalınlığı (m)

t= zaman (sn)

D= yayının katsayısı (m²/sn)

Karbür tabakasının kalınlığı tutma süresinin kareköküyle orantılıdır. Yayının katsayısı (D), yayının sistemine ve sıcaklığa bağlıdır. D' nin sıcaklığa bağlılığı:

$$D = D_o \cdot e^{-Q/RT} \quad (6.4.)$$

Do= yayının sabiti (m²/sn)

Q= aktivasyon enerjisi (J/mol)

R= gaz sabiti (1.987 J/molK)

T= sıcaklık (K)

Denklemlerdeki, Q, R ve Do büyüklükleri sıcaklığa bağlı değildir. Do yayına uğrayan atomların titreşim frekansı için bir ölçü oluşturan yayının sabitidir (frekans faktörü). Hızlı titreşen atomlar büyük Do değerine sahiptir ve yavaş titreşenlerden daha hızlı yer değiştirirler. Q (aktivasyon enerjisi), R (gaz sabiti), Do (yayının sabiti) ve T (mutlak sıcaklık) değerleri kullanılarak elde edilen D, yayının katsayısı belirli bir atom türünün yayınma kabiliyetini veren bir ölçüdür ve malzemeye özgü bir değerdir.

Atomların yer değiştirmeleri (yayınabilmeleri) için aşmaları gereken bir enerji engeli vardır. Bu enerji engelini aşmaları için gereken enerjiye aktivasyon enerjisi denir. Aktivasyon enerjisi (Q), Arrhenius denkleminde hesaplanabilir. Boşluklar yardımıyla yayılım (yeralan yayılım mekanizması) çok küçük bir aktivasyon enerjisi gerektirir. Sıcaklık arttıkça atomların titreşim frekansı ve boşluk konsantrasyonu artar dolayısıyla yayılım kolaylaşır. Arayer mekanizmasında ise atomları kendilerinden daha büyük boyutlu, atomlar arasında hareket ettirmek için gerekli aktivasyon enerjisi, boşluk hareketine göre daha fazladır.

Azalan aktivasyon enerjisiyle yayılım kolaylaşır, aktivasyon enerjisinin azalması yayılım katsayısının (D) artması sonucunu doğurur. Yayılım katsayısı sıcaklık arttıkça artar, bu nedenle yüksek sıcaklıklarda yayılım kolaylaşır. Atomlar normal kafes yapısında çok zor yayınırlar, çünkü enerji engelini aşmak için gerekli aktivasyon enerjisi büyüktür. Diğer taraftan kafesin büyük ölçüde kusurlu olduğu tane sınırlarında ve dislokasyon yoğunluğu fazla olan kristal kafeslerde daha kolay, serbest yüzeylerde ise çok kolay yayınırlar (Kon, 2006).

Mevcut çalışmada kullanılan kutu sementasyon tekniğiyle altlık malzemenin alüminyum kaplanması yayılım ile gerçekteşmektedir. Bu yüzden bu çalışmada yukarıda verilen denklemlerden yararlanılarak kaplama tabakasının büyüme kinetiği araştırılmış, farklı işlem süresi ve sıcaklıklarının kaplama tabakası üzerindeki etkileri kinetik hesaplamalarla da desteklenmiştir.

7. ALÜMİNYUM KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Alüminyum elementi üzerinde en fazla araştırma yapılan metelsel malzemelerden biridir. Bunun başlıca nedenleri arasında iyi korozyon ve oksitlenme direnci göstermesi, nispeten düşük yoğunluğu, yüksek mukavemeti sıralanabilir. Ancak alüminyum elementi tek başına saf halde kullanıldığında bazı mühendislik uygulamalarına cevap verememektedir. Bu yüzden alüminyum elementinin kullanımına ilişkin olarak çalışmalar kompozit (karma) olarak başka bir malzeme ile birlikte kullanılması veya çelik gibi bazı metelsel malzemelerin üzerine kaplama yapılması şeklinde yoğunlaşmaktadır. Bu bölümde özellikle çelik malzeme üzerine yapılan alüminyum kaplama işlemler hakkında bilgi verilmektedir.

7.1. Alüminyumlama Süreçleri

Alüminyum kaplı çelik, alüminyumun iyi görünümünü, korozyon ve oksitlenme direncini, çeliğin ise mukavemetini birleştiren kompozit (karma) bir malzemedir. Çeliğin alüminyumla kaplanmasıyla ilgili olarak ilk patent 1893 yılında alınmıştır. Ancak geçen yüzyılda, alüminyumun yüksek kimyasal aktivitesinden kaynaklanan bazı güçlüklerle karşılaşmıştır. 20.yy'da bu problemler büyük oranda giderilmiş ve kaplama işlemi için birçok süreç önerilmiştir. Her birinin kendine özgü uygulama alanı ve pazarı bulunan bu süreçler şunlardır (Arabacı, 1994):

1. Püskürtme ile alüminyum kaplama,
2. Vakum alüminyum kaplama,
3. Gaz alüminyum kaplama,
4. Fiziksel buhar çöktürme yöntemi ile alüminyum kaplama,
5. Giydirme,
6. Elektrolitik alüminyum kaplama,
7. Elektroforez,
8. Sıcak daldırma ile alüminyum kaplama.
9. Kutu alüminyum kaplama (pack aluminising)

7.1.1. Püskürtme ile alüminyumlama

Bu yöntem, alüminyum veya alüminyum alaşımının ergitilmesi ve 2-4atm basınca sahip hava akımı ile kaplanacak yüzeye püskürtülmesini içerir.

Metal parçacıkları, alüminyum kaplanacak parça üzerine hareketleri sırasında hızla ısılarını kaybeder ve soğuk yüzeye çarptıkları zaman katılışrlar. Çelik ile kaplama arasında, mukavemeti zayıf basit bir mekanik bağ oluşur. Çelik ile kaplama arasındaki bağın mukavemetini arttırmak için çelik yüzeyinin kabalaştırılması tavsiye edilir. Bu işlem için çelik yüzey metal fırça ile fırçalanabilir. Bu yöntemle, bağlanma sadece çelik ile kaplama arasında değil, aynı zamanda bağımsız alüminyum tabaka ve partikülleri arasında da gerçekleşir. Sonuç olarak kaplama tabakası yüksek poroziteye sahiptir. Bağımsız taneciklerin birbiriyle bağlanması oksit filmleri ve adsorblanmış oksitlerden dolayı gerçekleşmez.

Alüminyum kaplama işleminden sonra kaplama ile demir-karbon alaşımları arasındaki bağın mukavemetini ve yoğunluğunu arttırmak için 950-1200°C'de uzun süre tavlama tavsiye edilir (Arabacı, 1994).

7.1.2. Vakum alüminyumlama

Bu süreç bir öncekinin benzeridir. Kaplama, alüminyumun buharlaştırılıp, parça üzerinde yoğunlaştırılması ile gerçekleştirilir. Kaplama kalitesi bu yöntemde daha iyidir (Arabacı, 1994).

Alüminyum, buhar basıncı çevre atmosfer basıncından fazla olacak bir sıcaklığa ısıtılır. Çelik parça alüminyum buharıyla temas ettirildiğinde, alüminyum buharı çeliğin soğuk yüzeyinde yoğunlaşır. Kaplama işlemi için 10-3 – 10-5mmHg basınçlı vakum odaları gereklidir. Kaplanmış alüminyumun iyi bir yüzeye sahip olması için çok yavaş buharlaşma ve yoğunlaşma hızları gereklidir. Alüminyumu 1400°C'ye ısıtmak için elektron süzme cihazları kullanılır. Elektron tabancası tarafından yaratılan yüksek enerjili elektron demeti iletilecek alüminyuma doğrultulur. Elde edilen kaplamanın kalınlığı (0.08- 2.5 µrn) işlem süresiyle orantılıdır. Kaplamanın görünüşü, kullanılan çeliğin yüzey kalitesiyle orantılıdır.

Bu yöntemle elde edilen alüminyum kaplama üniformdur, poroz değildir ve ferroalüminyum ara alaşım tabakası içermez.

Alüminyum kaplama ile çelik arasında kuvvetli bir bağ elde etmek için, bant veya parça 175-370°C'ye kadar ön ısıtma işlemine tabi tutulur. Çelik bandın veya parçanın yüzey hazırlama işlemi çok dikkatli yapılmalıdır. Yüzeyde herhangi bir film tabakası kalmamalıdır, aksi halde bağ mukavemeti azalabilir. Yüksek kalitesi ve alüminyum ile çelik arasındaki güvenilir bağdan dolayı, bu kaplama yöntemi kritik parçaların kaplanmasında kullanılır.

7.1.3. Gaz alüminyumlama

Bu süreçte, çelik yüzeyine, alüminyumklorür ($AlCl_3$) gaz fazını içeren ortamda alüminyum kaplanır. Alüminyum kaplama işlemi, bir tarafına %45 alüminyum, %45 alüminyumoksit ve %10 amonyumklorür içeren bir karışım yerleştirilmiş bir retortta gerçekleştirilir. Karışım 600°C'ye kadar ısıtılır. Kaplanacak parçalar retortun diğer ucuna yerleştirilir ve 900-1000°C'ye ısıtılır. Çeliğe alüminyum kaplama işlemi aşağıdaki tepkime gereğince gerçekleşir (Arabacı, 1994):



Elde edilen monoatomik alüminyum çelik içersine yayınrlar ve ince bir kaplama tabakası oluşturur. Karmaşıklığı ve önemli enerji tüketiminden dolayı bu yöntem endüstride kullanılmaz.

7.1.4. Fiziksel buhar çöktürme yöntemiyle alüminyumlama

Bu yöntem, uçak sanayinde iniş takımları gibi yüksek mukavemetli çelik parçaların korunması ve alüminyum yapı içersine yerleştirilen çelik bağlantı elemanlarının, galvanik etkiyi azaltmak için kaplanmasında kullanılır. Bu sürecin diğer yöntemlere göre birkaç avantajı vardır. Alüminyum tabakası çelik yüzeyine kuvvetlice yapışır, böylece bükme testinden kolayca geçer. Alüminyum tabaka, çeliğin mekanik özelliklerini etkilemez, çok çeşitli şekillerdeki parçalara, istenen kalınlıkta hassas bir kaplama yapılabilir. Kaplama ve

süreç toksik olmayıp çevre kirlenmesine neden olmaz. Bu avantajlarından dolayı, fiziksel buhar çöktürme yöntemi geniş bir uygulama alanına sahiptir ve özellikle kadmiyum kaplamalar yerine kullanımı etkili olmaktadır (Arabacı, 1994).

Bu yöntemde, kaplanacak parça ile buhar kaynağı arasına daha negatif bir potansiyel uygulanmasıyla daha yoğun ve daha sağlam bir kaplama elde edilebilir. Vakum sistemine inert bir gaz uygulanır ve iyonlaştırılır. Pozitif yüklü iyonlar, negatif yüklü parça yüzeyi tarafından çekilir ve bu iyonların bombardımanı sonucu son temizleme işlemi gerçekleşmiş olur. Temiz yüzeyler daha iyi bir yapışma sağlar. Bu işlemden sonra buharlaştırılan alüminyum iyonize olur ve parçaya doğru hızlanarak hareket eder. Böylece daha yoğun bir kaplama elde edilir. Ayrıca, iyonizasyon daha iyi bir atma gücü sağlar ve karmaşık şekilli parçaların uniform kaplanmasını sağlar. Uçak sanayinde kullanılan üç ayrı sınıf kaplama vardır. Sınıflara göre kaplama kalınlığı 8-25µm arasında değişmektedir.

7.1.5. Giydirme tekniği ile alüminyumlama

Bu yöntem, alüminyum ile çelik bantların beraberce haddelenmesinden ibarettir. Haddelene sırasında alüminyum ile çelik arasında metalik bir bağ oluşur. Çelik ile alüminyum arasındaki bağın mukavemeti, temperleme işlemi ile artırılır. Bu yöntem temel olarak bant, levha ve boru üretiminde kullanılır (Arabacı, 1994).

Alman üreticiler bu yöntemi şöyle uygulamaktadırlar ; %0.06C içeren çelik bant %0.7 Si içeren alüminyum levha ile 200°C'de %40 redüksiyonla haddelenir. Ara tav uygulanmaz, işlem sonunda 530-550°C'de kontrollü tav yapılır. Son yıllarda paslanmaz çeliklerin bu yöntemle alüminyum kaplanması yaygınlaşmaktadır.

7.1.6. Elektrolitik alüminyumlama

Bu tip kaplama, ya ergimiş alüminyumklorür tuzları ve alkali metallerin klorürlerinden oluşan karışımları içeren ergimiş elektrolitlerde ya da etilbromür ve benzen içersindeki alüminyum bileşiklerinden oluşan inorganik elektrolitlerde gerçekleştirilir. İlk elektrolitler daha ucuz ve daha basittir.

Elektrolit %80 AlCl_3 ve %20 NaCl 'den oluşabilir, bu taktirde süreç, 175°C 'de $1.6\text{A}/\text{dm}^2$ akım yoğunluğunda gerçekleştirilir. Eğer AlCl_3 ve NaCl moleküler oranı 3:2 alınırsa, sıcaklık $160\text{-}200^\circ\text{C}$, akım yoğunluğu da $1\text{A}/\text{dm}^2$ olmalıdır. Elektrolit %50 (mol) AlCl_3 içerirse işlem 380°C 'de, $1\text{ A}/\text{dm}^2$ akım yoğunluğunda gerçekleştirilir.

Kaplama öncesi parçalar tamamen temiz, yağı alınmış ve hidroklorik asit çözeltisinde dekape edilmiş olmalıdır. Kaplama oluşum hızı oldukça yavaş olup $1.94\text{A}/\text{dm}^2$ akım yoğunluğunda, $0.3\text{g}/\text{A.saat}$ değerine eşittir, bu ise 30 dakika içerisinde 0.01mm kalınlığa denk gelmektedir. Kaplama hızı olarak $25\text{-}50\mu\text{m}/\text{dak}$ kullanılır. Bazı uzmanlar 800°C 'de, ilave bir tavlama işlemini tavsiye ederek, böylece daha uniform bir kaplamanın elde edilebileceğini iddia etmektedirler. Ancak, tavlama işlemi, alüminyumun demir içersine yayınmasına ve kırılğan intermetalik bileşiklerin oluşumuna sebep olur. Düşük sıcaklıklarda galvanik kaplama yapmanın üstünlüğü, kaplama tabakası içersinde kırılğan fazın oluşmamasıdır (Arabacı, 1994).

Elektrolitik alüminyum kaplamanın birkaç dezavantajı vardır. Birincisi, alüminyum kaplama işleminin, kolayca buharlaşan, su sevmez, normal şartlar altında dahi bozunabilen alüminyumklorür ile yapılmasıdır. İkincisi, $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ karışımının eritilmesinin, alüminyumklorür ve hidrojen klorürün kolayca buharlaşmasından dolayı oldukça güç olması ve bu durumun elektrolit bileşiminin değişmesine neden olmasıdır. Üçüncüsü, bu yöntemin oldukça yavaş olması ve ekonomik olmamasıdır.

7.1.7. Elektroforez tekniği ile alüminyumlama

Alüminyum kaplamanın diğer bir yolu, alkol içersinde bulunan küresel alüminyum parçacıklarının toz şeklinde, kaplanacak çelik parçasının yüzeyinde çöktürülmesidir. Daha sonra bu toz tabakası, en az %7 redüksiyonla haddelemek suretiyle pekiştirilir, sonra 500°C 'de yavaşça ısıtılarak sinterlenir ve çeliğe bağlanması sağlanır (Arabacı, 1994).

7.1.8. Sıcak daldırma ile alüminyumlama

Esas olarak bu yöntem, yüzeyi temizlenmiş çelik parçaların sıvı alüminyum veya alüminyum alaşımı içersine daldırılması ve belirli süre tutulmasıyla gerçekleştirilir. Bu durumda yüzey tabakası alüminyum içinde çözünür, alüminyumla tepkimeye girerek Fe_nAl_m şeklinde intermetalik alaşımlar oluşturur. Geçiş tabakasının daha sonraki büyümesi alüminyumun demir içersine yayılımı ile gerçekleşir. Tepkime ve yayılım hızlı gerçekleşir, 1-15 dakika içersinde 0.02-0.010 mm kalınlığındaki alaşım tabakası meydana gelir (Arabacı, 1994).

Bu yöntemin temel avantajları, hızlı olması, nispi olarak düşük sıcaklıklarda (600 - 800°C) çalışılması ve basit olmasıdır. Sürekli olarak kaplanmış bant üretimi söz konusu olduğunda en ekonomik yöntem sıcak daldırma olmaktadır. Günümüzde sıcak daldırma ile alüminyum kaplama. NF A 36-340, Euronorm 154, ASTM A-463 ve ISO 5000 standartlarına uygun olarak yapılmaktadır. Çizelge 7.1'de alüminyum kaplama yöntemleri ile ilgili karşılaştırmalı bilgiler verilmektedir.

Çizelge 7.1. Alüminyum kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması (Arabacı, 1994).

| Süreç | Kalınlık (mm) | Nispi maliyet | Ara tabaka yokluğu | Kaplamanın devamlılığı |
|----------------|---------------|---------------|--------------------|------------------------|
| Sıcak daldırma | 0,013 – 0,076 | 1 | 2 | 2 |
| Giydirme | 0,010 – 0,127 | 2 | 3 | 1 |
| Elektrolitik | 0,003 – 0,051 | 3 | 1 | 3 |
| Püskürtme | 0,051 – 0,508 | 4 | 1 | 4 |
| Kutu yöntemi | 0,254 – 1,016 | 3 | 4 | - |

* 1; en iyi sonucu, 2; iyi, 3; kötü, 4; en kötü sonucu gösterir.

7.1.9. Kutu alüminyumlama

Kutu alüminyum kaplama yönteminde, ilk önce kaplanacak çeliğin yüzeyi oksit ve yabancı maddelerden temizlenir. Çelik parça, alüminyum veya ferroalüminyum tozları ve diğer bileşenleri içeren karışım ile beraber karbürleme kutularına yerleştirilir. Sinterleşmeyi önlemek için alüminyum oksit veya öğütülmüş kil, oksitlenmeyi önlemek için amonyumklorür ya da alüminyumklorür karışıma ilave edilir.

Alüminyum kaplama işlemi oldukça yüksek sıcaklıklarda (900-1080°C) uygulanır. Sıcaklık ve karışımın bileşimine bağlı olarak süreç süresi 4 ile 30 saat, oluşan kaplama derinliği ise 0.03 ile 1.5 mm arasında değişir. Kaplamanın dış bölgesi yüksek oranda alüminyum (%36-65) içerdiğinden oldukça kırılgandır. Bu nedenle kaplama işleminden sonra yüksek sıcaklıkta (815-1000°C) tavlama yapılır. Böylece, dış bölgenin alüminyum içeriği %20-30'a düşer ve toplam kaplama derinliği artar.

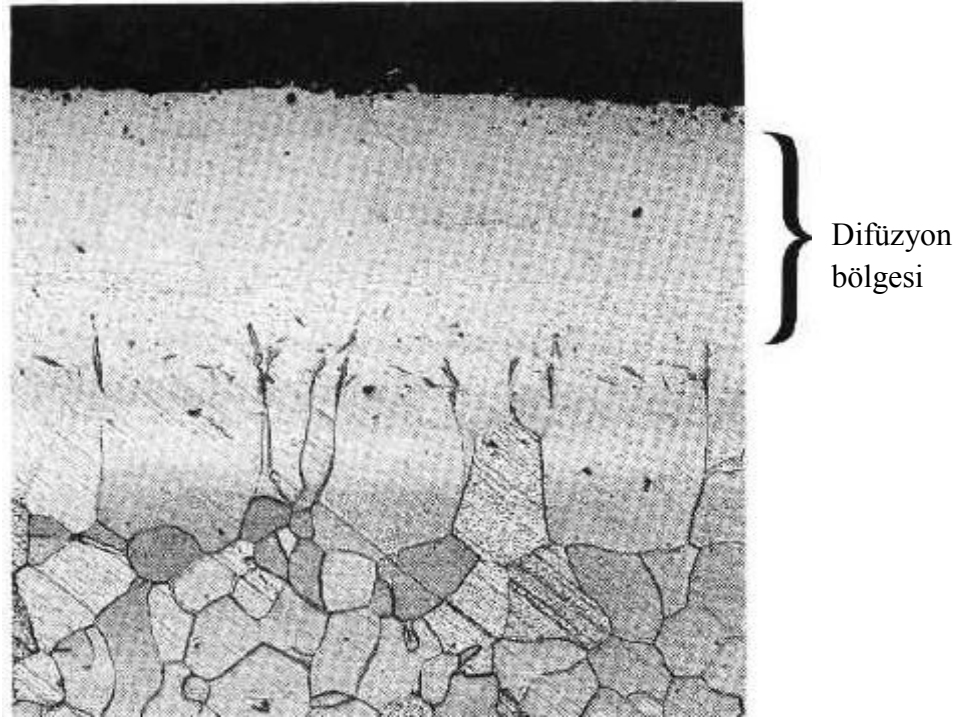
Kutu alüminyum kaplama yöntemi pahalı ve zor bir işlem olduğundan sadece karmaşık şekilli parçalar için tavsiye edilir (Arabacı, 1994).

8. KUTU ALÜMİNYUMLAMA YÖNTEMİ

Kutu alüminyumlama yüksek sıcaklıklarda ve çeşitli aşındırıcı ortamlarda çeliğin performansını geliştirmek için kullanılır. Karmaşık intermetalik alüminid kaplamalar işlem boyunca üstün oksitlenme, karbürleme ve sülfidasyon dayanımı gösterirler. Çizelge 8.1.'de kutu alüminyumlama işleminin kullanıldığı bazı ticari uygulamalar gösterilmiştir. Şekil 8.1.'de düşük karbonlu çeliğin kutu alüminyumlama işlemi sonrası yayılım bölgesini de içeren yapı gösterilmiştir (Davis, 1997).

Çizelge 8.1. Karbon çelikleri ve düşük alaşımlı çelikler için kutu alüminyumlama işleminin yapıldığı bazı ticari uygulamalar (Davis, 1997).

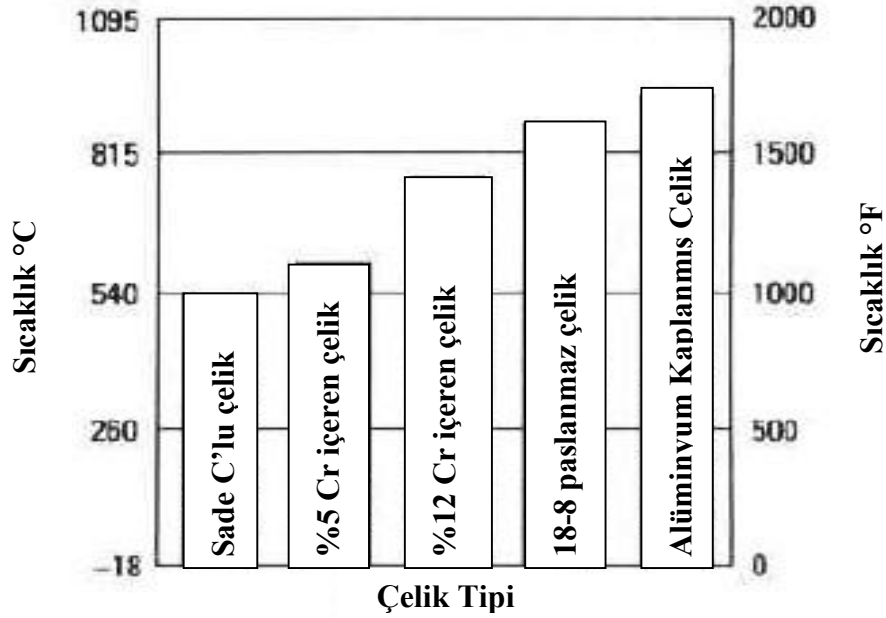
| Endüstri | Bileşen | Alüminyumlanan Malzeme |
|----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| Hidrokarbon İşlemleri | Rafineri ısıtıcı borular | %2½ Cr-%1 Mo çelik |
| | Hidrosülfür fırın boruları | %2½ Cr-%1 Mo çelik |
| | Gecikmeli fırın boruları | %9 Cr-%1 Mo çelik |
| | Katalizör reaktör ızgaraları | Karbon Çeliği |
| Kükürtik asit | Gaz-Gaz eşanjör boruları | Karbon Çeliği |
| Endüstri Fırın Bileşenleri | Alüminyum fabrikaları fırın parçaları | Karbon Çeliği |
| | Ergitme potaları | Karbon Çeliği |
| | Yapısal bileşenler | Yüksek nikel alaşımlı çelik |
| | Isıl çiftler | Karbon ve paslanmaz çelik |
| Buhar Gücü | Waterwall boruları | %2½ Cr-%1 Mo çelik |
| | Akışkan yataklı yakıcı boruları | %2½ Cr-%1 Mo çelik |
| | Isı kazanı boruları | Karbon Çeliği |
| | Hava ön ısıtıcı boruları | %2½ Cr-%1 Mo çelik |
| | Kızdırıcı Boruları | %2½ Cr-%1 Mo çelik |



Şekil 8.1. Kutu alüminyumlama işlemi yapılmış düşük karbonlu çeliğin yapısı (Davis, 1997).

Kutu alüminyumlama işlemi sonucu çelik malzeme paslanmaz çeliklere benzerlik gösterir. Paslanmaz çeliklerin oksitlenme dayanımı yüzeylerinde oluşan kromca zengin ince oksit filmi (Cr_2O_3) sayesinde sağlanır yüzeyde oluşan krom oksit filmi altındaki çeliği korozyona karşı korur. Benzer şekilde bir korumada alüminyumlama ile sağlanır, hatta kaplama tabakasındaki alüminyum tarafından daha iyi bir koruyucu oksit filmi oluşur (Al_2O_3). Bu oksit Cr_2O_3 'e oranla daha düşük bir büyüme gösterir ve Cr_2O_3 ten farklı olarak yaklaşık 927°C (1700°F) sıcaklığın üzerinde ortamdaki oksijenle birleşerek uçuculuk göstermez. 304 tipi paslanmaz çelik yüzeyindeki oksit filmi 870°C (1600°F)'ın üzerindeki sıcaklıklarda aşırı bir bozunma gösterirken alüminyumlama işlemi uygulanmış çeliğin yüzeyinde sadece çok az bir bozunma meydana gelmiştir. Şekil 8.2.'de alüminyumlama işlemi uygulanmış karbon çeliği ile sade karbonlu çelik, %5Cr içeren çelik, %12Cr içeren çelik ve %18Cr-%8Ni içeren çelik havada oksitlenme maruz bırakılmış ve $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 'den daha az korozyon gösterdikleri sıcaklıklar karşılaştırılmıştır (Davis, 1997).

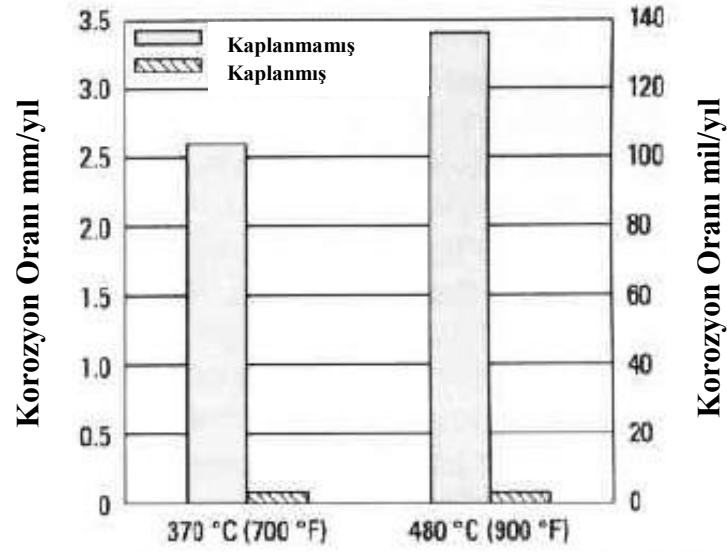
Yüksek mukavemetli, yüksek alaşımlı paslanmaz çeliklerin yüksek sıcaklık uygulamalarında korozyon direncini arttırmak için alüminyumlama işlemi uygulanır (Davis, 1997).



Şekil 8.2. Çeşitli çelik tiplerinin havada oksitlenmeye maruz bırakılmaları sonucu $10\text{mg}/\text{cm}^2$ den daha az korozyon gösterdikleri maksimum sıcaklıklar (Davis, 1997).

Kutu alüminyumlama işlemi uygulanmış çelikler 230°C (450°F)'yi aşan sıcaklıklarda hidrojenkükürt (H_2S), kükürdioksit (SO_2) ve kükürttrioksit (SO_3) gibi aşındırıcı gaz atmosferlerinde ve diğer birçok kükürt içeren atmosferde iyi korozyon direnci gösterirler (Davis, 1997).

Yayınım bölgesi genellikle minimum %20Al içerirken alaşım yüzeyi yaklaşık %50Al içerir ve yüksek sıcaklıklarda kükürt korozyon dirençleri %28Cr içeren paslanmaz çeliklerden daha iyidir. Kükürt içeren çevrelerde bu malzemelerin kullanılabileceği maksimum sıcaklık temel çeliğin yüksek sıcaklıklardaki mekanik özellikleri tarafından sınırlanır. Şekil 8.3.'de H_2S ortamında %9Cr-1Mo çeliği ve bu çeliğin alüminyum kaplanmış hallerinin korozyon oranları karşılaştırılmıştır (Davis, 1997).



Şekil 8.3. Alüminyum kaplanmış ve kaplanmamış 9Cr-1Mo çeliğinin %5 mol H₂S ortamında 3550Kpa basınç altında 300 saat sonunda korozyon oranlarının karşılaştırılması (Davis, 1997).

Alaşımli çelikler yüksek sıcaklıklarda karbonca zengin ortamlara maruz kaldıkları zaman karbürize olarak aşırı kırılgan hale gelirler ve sıcaklık korozyon dirençlerini kaybederler. Belirli çevrelerde karbürleme ile metal tozları birleşerek çeliği hızlı bir şekilde hasara uğrattırlar. Ancak kutu alüminyumlama işlemi uygulanmış çelikler için yüksek sıcaklıklarda karbonca zengin atmosferde karbürleme ya da metal tozları ihmal edilebilir, bu yüzden bu tür çevrelerde kutu alüminyumlama işlemi uygulanmış çeliklerin servis ömrü büyük ölçüde uzar (Davis, 1997).

8.1. Kutu Alüminyumlamadaki Temel Prensipler

Genellikle çelik malzemeler, mekanik etkileşimler sonucu aşınma, kimyasal tepkimeler sonucu korozyon türü hasarlarla servis dışı kalarak, ülke ekonomilerinde büyük kayıplara yol açmaktadırlar. Aşınma ve korozyonun neden olduğu hasarın, ülke ekonomilerine bu denli yük getirmesi bilimsel ve endüstriyel çevreleri harekete geçirmiş ve daha dayanıklı malzemeler arayışına itmiştir. Bu amaçla endüstride yoğun olarak kullanılan çelik malzemeler üzerine, yayınımla ve/veya kimyasal ve fiziksel çökeltme ile kaplama teknikleri geliştirilerek 2-10 µm kalınlığında sert tabakalar elde edilmiştir. Seramik karakterli olan bu tabakalar, aşınmaya, korozyona ve yüksek sıcaklık

uygulamalarına karşı oldukça dirençlidir. Bundan dolayı, sert yüzey kaplama yöntemleri, hem bilimsel hem de endüstriyel çevrelerde önem kazanmıştır.

Kutu alüminyumlama yönteminde iş parçasının içine gömüldüğü toz karışımları ana olarak üç bileşenden oluşmuştur: Kaplama element kaynağı (verici malzeme, örn. Fe-Cr, Fe-V, Cr), karışım tozlarının birbirleriyle sinterleşmesini önlemek için inert bir dolgu maddesi (Al_2O_3 veya SiO_2) ve bir aktivatör (genellikle NH_4Cl) (İpek, 1996).

Termo reaktif yayınım yöntemi gibi termokimyasal yayınım yöntemleri birçok değişkenden etkilenir. Her defasında problemlerin en uygun çözümleri, parametrelerin birbirine göre ayarlanması deneysel çalışmalar sonucu olmaktadır. Bu parametreler aşağıda sıralanmışlardır.

- 1) Yayınım sıcaklığı
- 2) Yayınım süresi
- 3) Verici malzemenin miktarı
- 4) Aktivatör miktarı
- 5) Numune malzemesinin yapısı (alaşım elementleri, karbon içeriği)
- 6) Son işlemler (ısıtma işlemi)

Yayınımsal kaplama işlemleri bir kutu içerisinde $900-1000^{\circ}C$ 'deki bir fırında genellikle 2 ila 5 saat süre ile uygulanır. Bu süre ve sıcaklıklar üretilecek tabaka cinsi ve tabaka kalınlığına bağlı olarak değiştirilebilir. Numunenin soğuması genellikle kutu tozları içinde olmaktadır. Ayrıca, fırın dışında soğutma şeklinde yapılan çalışmalar da mevcuttur.

Kutu alüminyumlama işleminde verici (kaynak) olarak genellikle bulunması kolay ve ucuz olan ferro alaşımlar kullanılmaktadır. Ferro alaşımları mümkün olan en yüksek tenöre sahip olanları seçilir. Ayrıca ferro alaşımlara nazaran daha pahalı fakat saflığı yüksek metal tozları ile çalışmak da mümkündür (Şen, 2006).

Karışım bileşenlerinin önemli bir elemanı da aktivatördür. Aktivatör; izoısıtma esnasında ferro alaşım elementi ile tepkimeye girer ve uçucu metalik halojenürleri oluşturur. Bu şekilde aktif gaz ortamı sağlanmış olur. Aktivatör olarak muhtelif halojenür

tuzları (NaF,-Cl,-Br,-I; MgF, -Cl, -Br, -I; NH₄Cl-Cl, -Br,-I) kullanılır, Aktivatör seçiminde, kullanılan altlık malzemesinin cinsi ve aktif gaz ortamını oluşturacak ferro alaşım elementinin kısmi basıncı rol oynar (Şen, 2006).

Süreçte kullanılan altlığın karbon içeriğine bağlı olarak, düşük karbon miktarında metalik tabakalar (alüminyum, krom, titanyum, silisyum), yüksek karbon içeriğinde ise kullanılan ferro alaşımın cinsine bağlı olarak da seramik esaslı tabakalar (krom karbür, titanyum karbür, vanadyum karbür vb.) elde edilir. Ortamdan gelen alaşım elementlerine bağlı olarak, karbon, azot içeriğinin fazla olmasına rağmen var olan intermetalik bileşiklerde oluşmaktadır (Fe₂Al₅ gibi).

Kutu alüminyumlama işlemi ile fırında soğutularak üretilen kaplamalar, altlığın mukavemetinin artırılması amacıyla ısıl işleme tabi tutulur. Isıl işlemler tuz banyosunda 800°C -850°C arasında yapılır. Kutu sementasyonu tekniğinin genel akım şeması Şekil 8.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 8.4. Kutu alüminyumlama da işlem sırası (Yılmaz, 2008).

8.2. Kullanılan Malzemeler

Karbon içeren birçok malzeme altlık malzeme olarak kullanılabilir. Çelikler, dökme demirler, kobalt alaşımları, sementit karbürler, karbür ve metal esaslı sermetler, karbür seramikler ve karbon, karbür kaplama için altlık malzeme olarak kullanılmaktadır. Karbon seviyesi düşük olan demir ve nikel alaşımları önce sementasyon işlemine sonra karbür kaplama işlemine tabi tutulabilmektedir. Karbonitrür kaplamalar öncelikle nitrürlenmiş çeliklere uygulanabilmektedir.

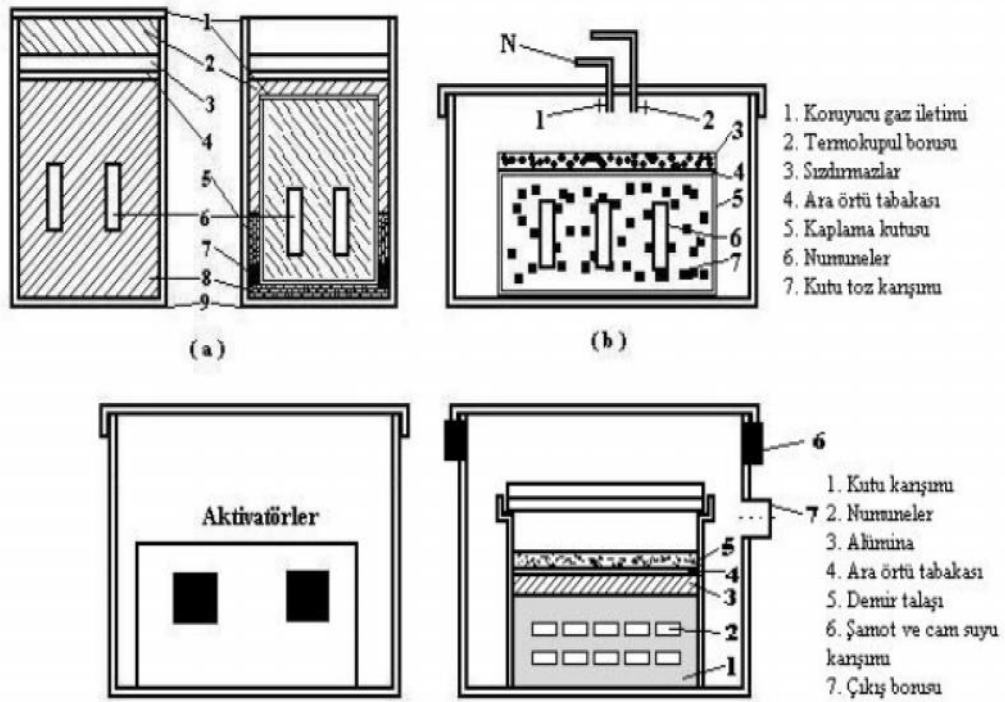
Çeşitli takım çelikleri çoğu zaman talaşlı imalatla şekillendirilmektedir. Düşük ve orta karbonlu yapısal çelikler talaşlı imalat elemanı olarak kullanılmaktadır. Kaplamanın bileşimi ve özellikleri genellikle altlık malzemenin kimyasal bileşiminden bağımsızdır. Bu sebeple pahalı olmayan ve kolayca işlenebilen malzemeler seçilmektedir (Şen, 2006).

8.3. Kaplama Kutusu Tasarımı

Kutu alüminyumlama işleminde toz bileşimi, altlığın kimyasal bileşimi, yayılım sıcaklığı ve süresi gibi işlem parametreleri yanında, numunenin karışıma gömülme şekli ve pozisyonu da önemlidir. Süreç, geleneksel olarak bir kutu içerisinde gerçekleştirildiği için, oksijen girişine karşı kutu sızdırmazlığının çok iyi bir şekilde sağlanması önemlidir. Kutu karışımı içinde bulunan veya dışarıdan içeriye giren oksijen demir esaslı numuneler üzerinde bölgesel oksitlenmeler meydana getirir. Bu şekilde kısmi oksitlenmiş yüzeylerde herhangi bir kaplama tabakası ya oluşmaz ya da yeterli adhezyon göstermeksizin oluşabilir (Şen, 2006).

Kutu sızdırmazlığının sağlanması için çeşitli kutu tasarımları geliştirilmiştir (Şekil 8.5.). Bazı kutu tasarımlarında sızdırmazlık, "akışkan ventil" üzerinden sağlanırken, bazı uygulamalarda NaSiO_4 'la karıştırılan şamotun kullanılmasıyla sağlanır. Karışım ve bileşenlerinin üstü cam ile örtülür Bunun altında bulunan demir talaşı veya odun kömürü sürecin başlangıç aşamasında oksijeni bağlar. Diğer mümkün bir uygulama da, işlem kutusunu koruyucu bir gaz atmosferi ile çevrelemektir. Bu işlem, birbiri içine geçen iki kutu ile kolayca gerçekleştirilebilir.

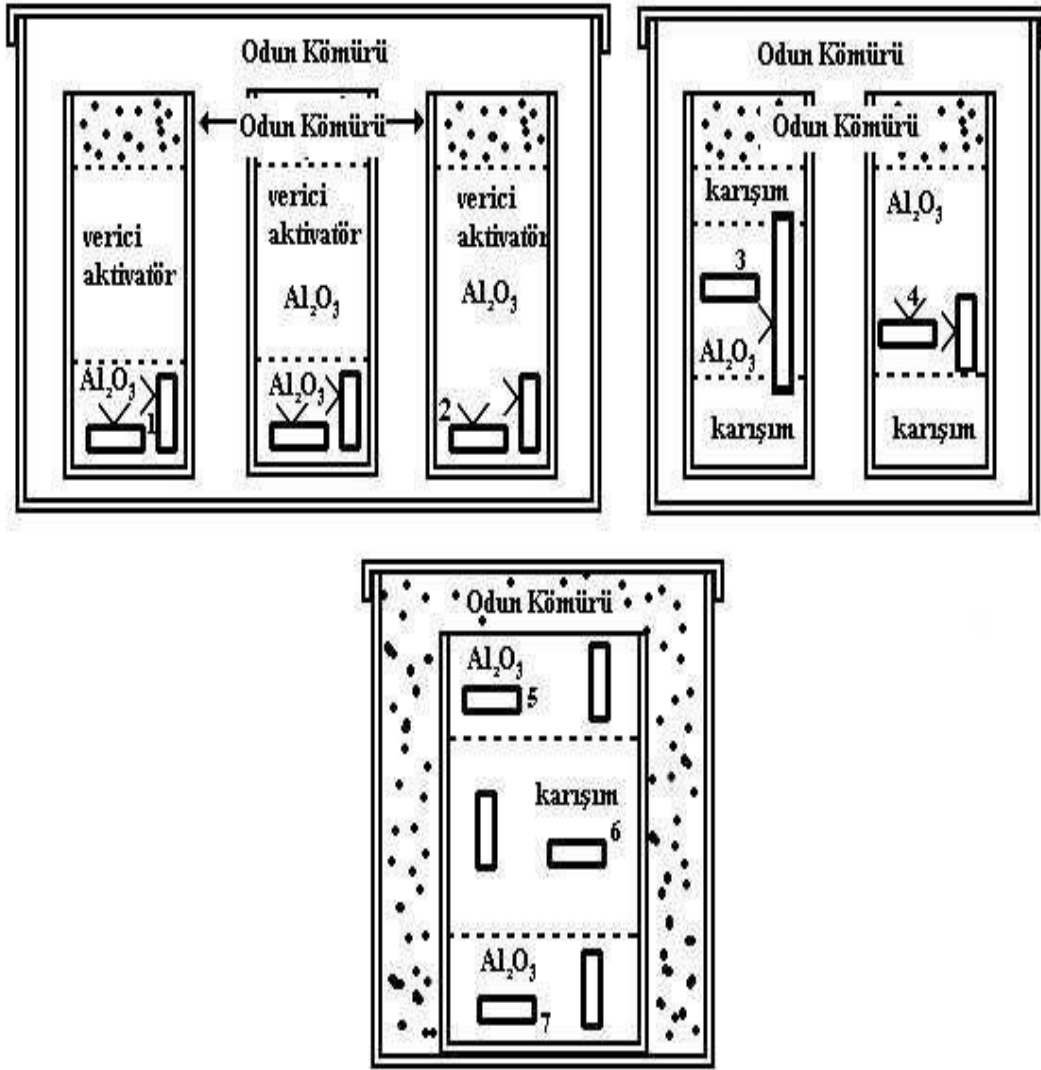
Harterei Enstitüsü tarafından sıkça kullanılan kutu tasarımları Şekil 7.5.'te gösterilmiştir. Asıl sementasyon kutusu bir başka kutunun içine konulmuştur. Özellikle aktivatörün sürecin başlangıcında buharlaşmasıyla kutu içindeki oksijen dışarı çıkar ve dıştaki kutudan bir akışkan ventil üzerinden tahliye borusu vasıtasıyla dışarıya verilir Bu tahliye borusu tek yönlü ventil gibi davranır ve işlem kutusu içinde sabit bir basınç sağlar.



Şekil 8.5. TRD Süreçlerinde kutu tasarımları (Şen, 2006).

Kutu sızdırmazlığının sağlanmasında şamot tozu ve cam suyunun kullanılması, zaman ve emek harcanması gereken bir iştir ve özel hazırlanmış kutular gerektirir. Sürecin başlangıcında buhar fazına geçen aktivatör, kutu içinde bulunan oksijeni dışarı taşır. İşlem sırasında kutu içerisinde küçük bir basınç oluşur. Ergime noktası yayılım sıcaklığının altında olan ($T_e: 100-500^\circ\text{C}$) sızdırmazlık malzemesi oksijenin kutu dışına çıkarılmasından sonra katılır; böylece oksijenin içeri girişi engellenir. Bundan dolayı daha basit tasarımlar araştırılmıştır. Diğer bir yol da numunenin sert folyo içindeki karışıma gömülmesidir (Şekil 8.6.). Burada folyonun katlamalar sırasında hasar görmemesi gerekir; oksijenin numuneye ulaşmaması için folyo kutucuğunun üzeri odun kömürü ile örtülmüştür.

Numunelerin kutudan çıkarılmasından sonra, numune yüzeylerinde parçaların birbirine sürtülmesiyle veya fırçalamayla temizlenen sinterleşmeler görülür. Bu sinterleşmeler parçaların görünüşüne zarar verir ve yüzeylerin pürüzlülüğünü artırır. Yüzeyde yapılan EDS analizleri bu yapışan partiküllerin verici metal tozları olduğunu ve yüzeye soğuma sırasında kaynaklandığını göstermiştir. Fakat yayınan elementlerin gaz fazından yüzeye taşındığı bilinmektedir. Bu, karışım tozlarının numuneye temas etmesinin zorunlu olmadığını gösterir. Daha sonra ifade edileceği gibi, numunenin bir Al_2O_3 katmanı arasına gömülerek muamele edilmesiyle yüzey sinterleşmeleri ortadan kaldırılabılır (Şen, 2006).



Şekil 8.6. Farklı durumlarda gömülmüş numuneler (Şen, 2006).

8.4. Kutu Alüminyumlama Yönteminin Üstünlükleri

Kutu sementasyon yönteminin üstünlükleri şöyle sıralanabilir;

- 1) Basit donanım
- 2) Kolay operasyon
- 3) Seçici karbür kaplama
- 4) Düşük maliyet
- 5) Girintili çıkıntılı bölgelerde üniform kaplama
- 6) Uzun banyo ömrü
- 7) Malzemeye yapışan tozun kolay temizlenmesi
- 8) Koruyucu atmosfer gerektirmemesi
- 9) Kolay su verebilme (göbek sertliği)
- 10) Atık ve zehirli gaz olmaması, çevreye zarar vermemesi
- 11) Kalıp ömrünün artması
- 12) Kalıp parlatılmasında kullanılan işçilikten tasarruf
- 13) Yağlayıcıdan tasarruf
- 14) Yüzey işlemlerindeki ve boyutsal hassasiyetteki artıştan ötürü, ürün kalitesinin artması
- 15) Daha az kalıp malzemesi kullanılarak, kalıp malzemesi ve üretim maliyetlerinde azalma (Atik, 2001)

8.5. Kutu Alüminyumlama İşlemi Uygulama Alanları

Kutu alüminyumlama işlemi için en iyi uygulamalar yüksek aşınma ve kazıma problemlerine sahip takımlardadır. Bu durumda olan takımlara örnekler Çizelge 8.2.'de görüldüğü gibi çoğu şekillendirme ve kesme takımları ve kalıp bileşenleridir. Yumuşak çelik, HSS, kaplanmış, çelikler, paslanmaz çelik ve demir dışı metaller, plastikler ve kauçuk ile çalışılabilir. Altlık malzemenin sertliği bazı uygulamalar için normal değerlerle aynı veya daha düşük olabilmektedir. Takımların öğünmesi veya kırılma problemlerinin olması durumunda düşük altlık malzeme sertliği tokluğu artırıcı etkisi sebebi ile kullanılmaktadır. Sert karbür kaplamalar, yüzeysel aşınma direnci sağlamaktadır. Sertleştirilme işlemine uğratılmadan yüksek hız takım çelikleri altlık malzeme tokluğuna ihtiyaç duyulması durumunda kullanılabilir. Ekstrüzyon kalıpları ve soğuk dövme kalıpları gibi yüksek seviyelerde yüzey basınçlarının olduğu uygulamalarda karbür

tabakaları sert altlık malzemelerle desteklenmektedir. Yüksek hız takım çelikleri öncelikle sementasyon işlemi ile sertleştirilmelidir. Bazı tozlaştırılmış kobalt içeren yüksek hız takım çelikleri maksimum sementasyon sıcaklıklarında (1050°C) 60-65HRC sertliği elde etmek amacıyla işleme tabi tutulabilmektedir (Şen, 2006).

Çizelge 8.2. Kutu sementasyon işlemine tabi tutulan takımların uygulamaları (Şen, 2006).

| Uygulama | Takım |
|--------------------------|---|
| Saç metal şekillendirme | Derin çekme kalıpları, bükme kalıpları, sürücüler, iticiler, şekillendirme merdaneleri, iz çekiçleri, düzeltme çekiçleri, folyo merdaneleri, kesme bıçakları, pimler v.s. |
| Boru ve tüp ürünleri | Çekme kalıpları, sıkıştırma haddeleri, frenleyici merdaneler, boş merdaneler ve yardımcı merdaneler v.s. |
| Boru ve tüp işleri | Bükme kalıpları, basma kalıpları, mandal genişletme çekiçleri, sıvama ve yayma kalıpları v.s. |
| Tel üretim | Çekme kalıpları, doğrultma merdanesi, oksit kaldıracı, merdane, besleme merdaneleri, yardımcı merdaneler ve kesme takımları v.s. |
| Tel çekme işlemleri | Bükme kalıbı, yardımcı plaka, yardımcı merdane, besleme merdanesi, sıyırma bıçağı v.s. |
| Soğuk ve ılık dövme | Prete dövme kalıpları, hadde kalıpları, yığma kalıpları, döner sıvama kalıpları, kapalı dövme kalıbı v.s. |
| Döküm (alüminyum, çinko) | Gravite döküm maça pimi, basınçlı döküm maça pimi, maça besleyiciler v.s. |
| Kauçuk Şekillendirme | Şekillendirme kalıbı, ekstrüzyon kalıbı, ekstrüzyon itici sonsuz vidası, torpido, silindir kolları, nozullar, giriş v.s. |
| Plastik şekillendirme | Şekillendirme kalıpları, enjeksiyon vidası v.s. |
| Cam şekillendirme | Şekillendirme kalıbı, pompalar, yanma nozulları, makine parçaları v.s. |
| Toz kompaktlama | Şekillendirme kalıpları, maça çubukları, ekstrüzyon kalıpları, vida v.s. |
| Kesme ve işleme | Kesme takımları, kesme bıçakları, matkap, tapa, germe pimi, takım tutucular, yardımcı plakalar v.s. |

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Literatürde yapılan birçok çalışmada belirtildiği gibi, paslanmaz çelikler yüzeylerinde oluşan ve altlık malzemeyle iyi yapışma gösteren koruyucu oksit film tabakasından (Cr_2O_3) dolayı iyi oksitlenme ve korozyon direnci gösterirler. Fakat yüzeylerinde oluşan bu koruyucu oksit filmi yüksek sıcaklıklarda (1000°C ve üzeri) karasızlaşarak CrO_3 tabakasına dönüşür ve ana metali koruyamaz hale gelir. Bu yüzden bazı özel ortamlarda (kükürt, hidrokarbon içeren) ve yüksek sıcaklıklarda paslanmaz çelikler istenen oksitlenme ve korozyon direncini gösteremezler. Son yıllarda bu sorunu ortadan kaldırmak için alüminyum elementinin oksitlenme ve korozyon direncine başvurulmuştur. Alüminyum elementinin malzemeye sağladığı bu yüksek oksitlenme ve korozyon direnci krom elementinin sağladığı Cr_2O_3 tabakasına benzer fakat ondan daha kararlı olan ve Cr_2O_3 'ün karasızlaştığı şartlarda da malzeme yüzeyinde kalarak ana metali korumaya devam eden Al_2O_3 tabakasından kaynaklanmaktadır. Bu sebepten dolayı paslanmaz çeliğin karşı koyamadığı yüksek sıcaklıklarda ve farklı aşındırıcı ortamlarda paslanmaz çeliğin alüminyum kaplanarak Al_2O_3 tabakasının üstün oksitlenme ve korozyon direncinden yararlanılması giderek önem kazanan bir uygulama haline gelmiştir. Paslanmaz çelik yüzeyine kutu sementasyon yöntemiyle yayındırılan alüminyum elementi demir ile birleşerek çeşitli demir-alüminyum intermetalik bileşiklerini meydana getirmektedir. Fe-Al denge diyagramında alüminyumca zengin kısımda yer alan fazlar (Fe_2Al_5 , FeAl_3 vb.) altlık malzemesiyle genleşme katsayısı farklılıklarından dolayı iyi yapışma göstermeyerek yüzeyden kolayca dökülürler. Demirce zengin kısımda yer alan fazlar (Fe_3Al ve FeAl) ise altlık malzeme yüzeyi ile iyi yapışma göstererek kompakt bir kaplama tabakası oluştururlar.

Kutu sementasyon ile alüminyum kaplama esnasında kullanılan işlem şartları (kaplama sıcaklığı, süresi ve kutu toz karışım bileşimi) oluşacak Fe-Al intermetalik bileşiklerini ve elde edilecek kaplama tabakası kalınlığını dolayısıyla oksitlenme direncini etkilemektedir.

Bu çalışmanın amacı, kutu sementasyon yöntemiyle alüminyumlama işlemine tabi tutulan AISI 304 paslanmaz çeliğin yüzeyinde Fe-Al faz diyagramının demirce zengin kısımda yer alan (Fe_3Al ve $FeAl$) intermetalik bileşiklerin en fazla olduğu ve korozyon direnci açısından en uygun kaplama tabakası kalınlığının elde edildiği işlem şartlarını tespit etmektir.

Literatürde yapılan çalışmalar dikkate alınarak AISI 304 ostenitik paslanmaz çeliğine kutu sementasyon tekniğiyle $800^{\circ}C$, $900^{\circ}C$ ve $1000^{\circ}C$ sıcaklıklarda 2, 4 ve 6'şar saat alüminyum kaplama işlemi uygulanmıştır. Demir alüminid kaplanan numuneler metalografik olarak hazırlanarak optik mikroskop yardımıyla kaplama tabaka kalınlıkları ölçümleri yapılmış ve kaplama tabakasının büyüme kinetiği incelenmiştir. Kaplama tabakalarının içerdiği fazları belirlemek üzere kaplanmış numunelerin yüzeylerinden x-ışınları kırınimleri alınarak faz analizleri yapılmış ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı çekimleri gerçekleştirilmiştir. En uygun kaplama tabakası kalınlığının ve Fe-Al intermetalik bileşiklerinin elde edildiği şartlar belirlenerek kaplanmış ve kaplanmamış numuneler için oksitlenme direnci testleri termo gravimetrik analizler (TGA) ile incelenmiştir.

9.1. Deneyleerde Kullanılan Altlık Malzemesi ve Kimyasal Analizi

Deneysel çalışmalarda AISI 304 ostenitik paslanmaz çeliği kullanılmıştır. Ostenitik paslanmaz çelikler içerisinde minimum %10.5 krom(Cr) ve değişen miktarlarda nikel(Ni) içeren kimyasal aşınmaya (korozyon) ve yüksek ısıya dayanımı olan gruptur. Manyetik özelliği yoktur, ancak soğuk işleme şekillendirilebilirler. İçerdiği düşük karbon(C) sebebiyle ısı işleme tabi tutulamazlar. Bu grubun içerisinde bulunan AISI 304 ostenitik paslanmaz çeliği yaklaşık $800^{\circ}C$ 'ye kadar yüksek sıcaklık oksitlenmesine karşı dayanıklı olup çok iyi mekanik ve sürtünme dayanıklılığına sahiptir. Kaynak yapılabilirler fakat iç yapısı bozulabilir. Bükülebilir ve genişletilebilir. Başlıca kullanım alanları; kimya, petrokimya, kazan ve ısı değiştirgeçleri, ev aletleri, endüstriyel mutfaklar ve otomotiv sanayinde geniş kullanım alanlarına sahiptir.

Bu çalışmada altlık malzemesi olarak AISI 304 paslanmaz çeliğinin seçilmesindeki nedenler; endüstrinin bir çok alanında kullanılıyor olması, maliyetinin diğer paslanmaz çelik türlerine göre düşük olması, 800°C ve üzeri sıcaklıklarda oksitlenme direncindeki ani düşüş nedeniyle bazı uygulamalarda kullanılamıyor oluşu, içerdiği Cr ve Ni elementlerinin alüminyum ile oluşturduğu intermetalik bileşiklerin kaplama tabakasında alüminyumca zengin Fe-Al intermetalik bileşik oluşumunu azaltmasıdır. Çalışmada kullanılan AISI 304 paslanmaz çeliği Eskişehir Şeker Makine Fabrikası Bölümün'den 4mm'kalınlığında levha olarak temin edilmiş olup daha sonra bu levha sementasyon deneyleri için uygun boyutlara kesilmiştir. Numunenin kimyasal analizi aynı fabrikada bulunan Magellan marka spektral analiz cihazı ile yapılmış ve elde edilen değerler Çizelge 9.1.'de verilmiştir.

Çizelge 9.1. AISI 304 paslanmaz çeliğinin kimyasal analiz değerleri.

| Çeliğin Cinsi | Bileşim (% Ağırlıkça) | | | | | | |
|---------------|-----------------------|-------|-------|------|-------|-------|--------|
| | C | Cr | Mn | Ni | P | Si | Fe |
| AISI 304 | 0.050 | 18.02 | 1.413 | 8.02 | 0.025 | 0.368 | 72.104 |

9.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Numune hazırlanmasında ve deneylerin gerçekleştirilmesinde büyük ölçüde Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalurji Enstitüsü laboratuvarında bulunan cihazlardan yararlanılmış olup, görüntü analizatörüyle kalınlık ölçülmesinde Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Makine Mühendisliği laboratuvarından, SEM analizlerinde ise Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarında bulunan cihazlardan faydalanılmıştır.

4mm kalınlığında temin edilen AISI 304 paslanmaz çelik levhadan Metkon marka Micracut 151 model kesme cihazı kullanılarak bor kaynaklı soğutma sıvısı altında, 0.2mm hassasiyetinde kesme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kesme işleminde kullanılan Metkon marka Micracut 151 model kesme cihazının görüntüsü Şekil 9.1.'de verilmiştir.



Şekil 9.1. Numunelerin kesme işlemlerinde kullanılan cihaz.

Uygun boyutlara kesilen numunelerin alüminyumlama işlemleri dakikada 10°C hızla 1200°C 'ye çıkabilen Metalurji Enstitüsü laboratuvarında bulunan $\pm 5^{\circ}\text{C}$ hassasiyetli vakum ve koruyucu gaz atmosferi donanımlı fırın ile gerçekleştirilmiştir. Sementasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın düzeneğinin görüntüsü Şekil 9.2.'de verilmiştir.



Şekil 9.2. Sementasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın düzeneği.

Kaplamadan sonra; mikroyapı ve tabaka kalınlığı incelemesi için kesilen numunelerin bakalit kalıba alınması işleminde kullanılan Struers marka LaboPress-3 model sıcak kalıplama cihazı Şekil 9.3.'te gösterilmiştir.



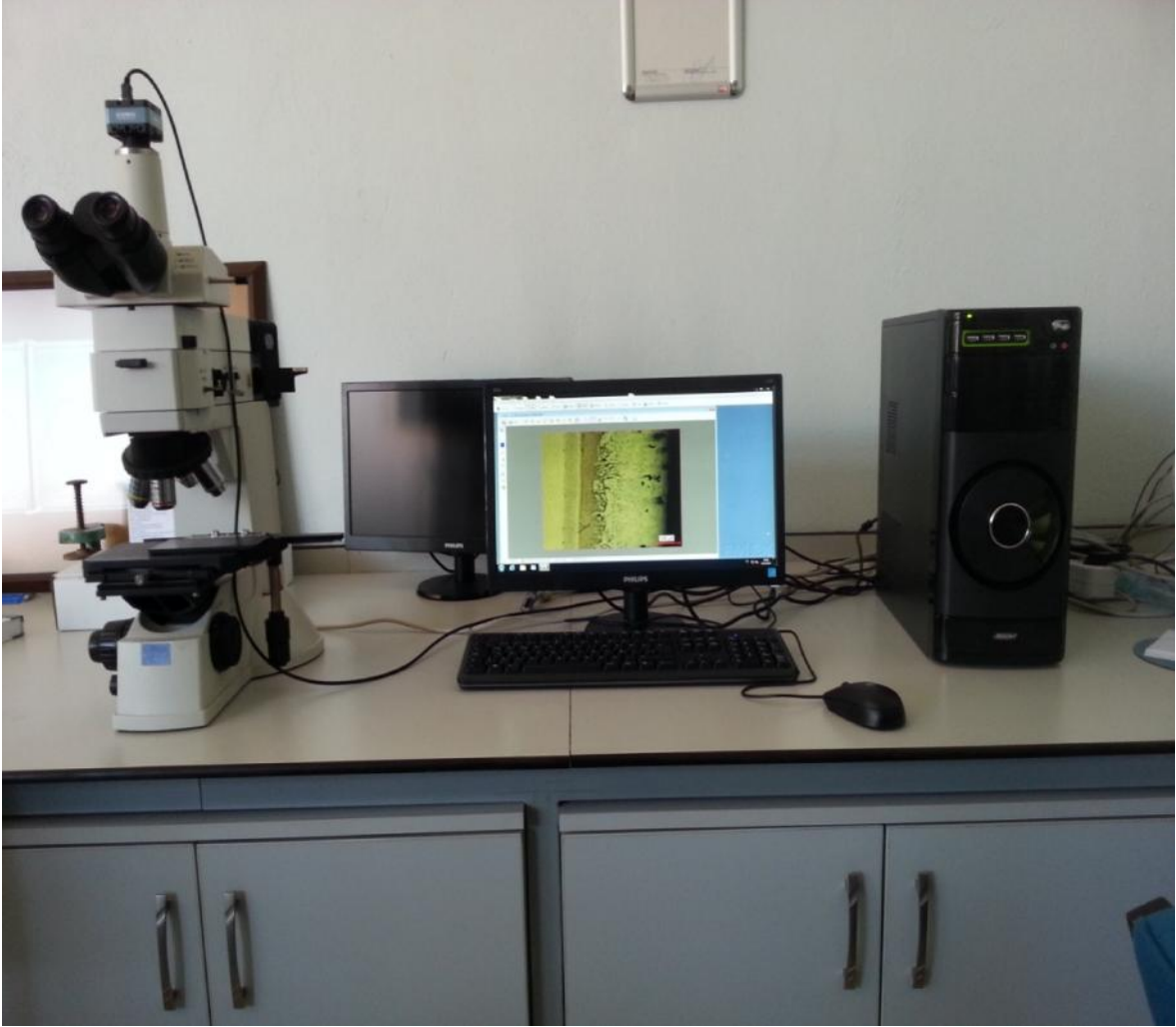
Şekil 9.3. Enine kesiti alınmış numunelerin bakalit kalıba alınması işleminde kullanılan cihaz.

Kalıba alınmış numunelerin zımparalama ve parlatma işlemlerinde kullanılan Struers marka Metasery 2000 model zımparalama/parlatma cihazının görüntüsü Şekil 9.4.'te verilmiştir.



Şekil 9.4. Numunelerin parlatma ve zımparalama işlemlerinde kullanılan cihaz.

Metalografik olarak hazırlanan numunelerin mikroyapı görüntülenmesi ve tabaka kalınlıklarının ölçüm işlemleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Nikon Eclipse L150 marka görüntü analizatöründe Clemex Pro. programı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.5.'te kullanılan görüntü analizatörünün fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 9.5. Mikroyapı çekimlerinin ve tabaka kalınlığı ölçümlerinin gerçekleştirildiği görüntü analizatörü.

Numunelerin x-ışınları kırınım analizleri Şekil 9.6.'da gösterilen Bruker AXS D8 marka x-ışınları difraktometresinde yapılmıştır.



Şekil 9.6. X-ışınları analizlerinde kullanılan cihazın görüntüsü.

Metalografik olarak hazırlanmış numunelerin çizgisel analiz, haritalama ve elementel kimyasal analizleri için Anadolu Üniversitesi'ndeki elektron mikroskopları kullanılmıştır. Numunelerin elementel kimyasal analizleri için; ZEISS marka SUPRA 50VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) kullanılmıştır (Şekil 9.7.). Çizgisel analiz ve haritalama işlemleri için; ZEISS marka EVO 50EP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 9.8.).



Şekil 9.7. Numunelerin elementel kimyasal analiz işlemlerinde kullanılan x-ışınları spektrometresi(EDS) donanımlı taramalı elektron mikroskobu (SEM).



Şekil 9.8. Numunelerin çizgisel analiz ve haritalama işlemlerinde kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM).

Kaplanmış numunelerin oksitlenme deneylerinde Perkin Elmer Diamond marka termogravimetrik / diferansiyel ısı analizör cihazı kullanılmıştır. Cihazın görüntüsü Şekil 9.9.'da verilmiş olup bu cihazın özellikleri çizelge 9.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 9.9. Yüksek sıcaklık gaz korozyonu özelliklerinin tespitinde kullanılan termogravimetri cihazı.

Çizelge 9.2. Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazının özellikleri.

| | |
|------------------------------|---|
| Sıcaklık Aralığı | Ortam sıcaklığı - 1500°C |
| Otomatik Soğutma Ünitesi | Hava soğutma |
| Soğutma Süresi | 1000°C - 50°C 15dk içinde |
| TG Ölçüm Oranı (duyarlılığı) | 200mg (0.2µg) |
| Programlanabilir Hız | 0.01 - 100°C/dk |
| Numune Kefe Malzemesi | Platin, Alüminyum, Alümina |
| Numune Kefe Hacmi | 45µl ve 90µl seçimli |
| Atmosfer | Hava, soygaz, vakum (10 ⁻² Torr) |
| Gönderilen Gaz Akış Hızı | 0 – 1000 ml/dk |

9.3. Deneylerin Yapılışı

AISI 304 paslanmaz çelik levhadan 10 mm uzunluğunda 10mm genişliğinde 4 mm kalınlığında numuneler Metkon marka Micracut 151 model kesme cihazı kullanarak kesilmiştir. Üretim esnasında levhalarda oluşmuş olabilecek iç gerilmeleri ortadan kaldırmak için numuneler 950°C'de 1 saat gerilim giderme tavlmasına tabi tutulmuştur. Tavlanan numunelerin yüzeyleri sırasıyla 400, 800 ve 1200 meş'lik SiC zımpara kâğıtları kullanılarak zımparalanmış ve 0,3 µm'luk alümina pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Zımparalanıp parlatılan numuneler, yüzeylerindeki yağdan ve kalıntılardan arındırılmak için etil alkol içerisinde ultrasonik temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Temizlenme işlemi tamamlanmış numune ağırlıkça %10 Al, %5 NH₄Cl ve %85 Al₂O₃ kutu toz karışımını içeren alümina pota içerisine yerleştirilerek potanın ağzı alümina kapakla kapatılıp sızdırmazlığın sağlanması için şamot çamuru ile birleşim yerleri şamotlanmıştır. Şamot çamurunun kuruması için alümina pota oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiş ve etüvde 100°C'de 1 saat tutulmuştur. Bu işlemden sonra alümina pota etüvden alınarak sementasyon işleminin gerçekleştirileceği fırına yerleştirilmiştir. Alümina pota yerleştirilip ağzı kapatılan fırının oksijenden arındırılması için üç defa peş peşe vakuma alınarak argon gazıyla süpürülmüş, son olarak fırın içerisine argon gazı basılarak farklı sıcaklık ve sürelerde yayınım işlemleri gerçekleştirilmiştir.

AISI 304 ostenitik paslanmaz çeliğine kutu sementasyon tekniğiyle ağırlıkça %10 Al, %5 NH₄Cl ve %85 Al₂O₃ tozlarını içeren ortamda, 800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6'şar saat alüminyum yayınım işlemi uygulanmıştır. Kullanılan toz karışımı bileşimi, işlem sıcaklık ve süreleri yapılan literatür çalışmalarında elde edilen fazlar ve kaplama tabakası kalınlıkları dikkate alınarak seçilmiştir. Kutu toz karışım bileşimi yapılan deneylerde sabit tutularak yayınım sıcaklığı ve süresi değiştirilmiş bu şekilde kaplama tabakasının büyüme kinetiği incelenmiştir. Alüminyum yayındırma işlemi yapılan numuneler metalografik olarak hazırlanarak optik mikroskop yardımıyla mikroyapı görüntüleri belirlenmiş ve kaplama tabaka kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Kaplama tabakalarının içerdiği fazları belirlemek üzere kaplanmış numunelerin yüzeylerinden x-ışınları kırınımları alınarak faz analizleri yapılmış ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı çekimleri gerçekleştirilmiştir. En uygun kaplama tabakası kalınlığının ve Fe-Al intermetalik bileşiklerinin elde edildiği şartlar belirlenerek

oksitlenme testleri için Al yayındırma işlemi bu sıcaklık ve sürelerde tekrarlanmıştır. Kaplanan numune yüksek sıcaklık oksitlenme testi için termogravimetrik analiz (TGA) test cihazında 100ml/dak O₂ akış hızında, 1000°C'de 72 saat oksitlenme testine tabi tutulmuştur. Oksitlenme testleri aynı şartlar altında 1000°C ve 700°C sıcaklıklarda kaplanmamış numunelere de uygulanarak paslanmaz çeliğin oksitlenme direncinin yüksek sıcaklıkta ne şekilde değiştiği ve alüminyum kaplamanın oksitlenme direncinde ne şekilde bir değişim meydana getirdiği yapılan deneylerle ve kinetik hesaplamalarla gösterilmiştir.

9.3.1. Alüminyumlama işlemi

Kutu sementasyon ile alüminyumlama işleminde, öncelikle kutu toz karışımı ağırlıkça %10 saf Al (ana element kaynağı), ağırlıkça %85 alümina (topaklanmayı önlemek amaçlı dolgu malzemesi) ve ağırlıkça %5 NH₄Cl (aktivatör) tozlarının homojen olarak karıştırılması ile elde edilmiştir. Her bir kaplama için alümina potanın yarısına kadar kutu toz karışımı konulup numune yerleştirildikten sonra potanın kalan kısmı da ağzına kadar toz karışımı ile doldurularak potanın ağzı alümina kapakla kapatılmış ve şamotlanmıştır. Aynı işlem her bir numune için tekrar edilerek hazırlanan potalar 800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6'şar saat argon gaz atmosferi altında fırın içerisinde tutulmuştur. İşlem sonlandıktan sonra numunelerin oda sıcaklığına soğuması tekrar aynı fırın içerisinde bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

9.3.1.1. Alüminyumlama potası

Alüminyumlama işlemlerinde 40mm derinliğinde, 40mm üst çapa, 20mm alt çapa sahip 50ml hacminde kesik koni biçimli 1600°C sıcaklığa dayanıklı alümina pota kullanılmıştır. Şekil 9.10.'da kullanılan potanın resmi ve numune içerisine yerleştirilip şamotlandıktan sonraki hali gösterilmiştir.



Şekil 9.10. Alüminyumlama işlemlerinde kullanılan pota boş hali(solda), numune koyulup ağzı şamotlandıktan sonraki hali (sağda).

9.3.1.2. Alüminyumlama toz karışımı

Kutu sementasyon yönteminde iş parçasının içine gömüldüğü toz karışımları ana olarak üç bileşenden oluşmaktadır: Kaplama element kaynağı (verici malzeme, örn. Saf Al), karışım tozlarının birbirleriyle sinterleşmesini önlemek için inert bir dolgu maddesi (Al_2O_3 veya SiO_2) ve bir aktivatör (genellikle NH_4Cl).

Batani vd. (2009) ve El-Azim vd. (1994), yaptıkları çalışmalarda farklı kutu toz karışım bileşenlerinin ve bileşimlerinin, Fe alaşımlarının alüminyum sementasyon işleminde yüksek sıcaklık oksitlenme direncine etkisini araştırmışlar ve en uygun fazları ağırlıkça %10 Al, %5 NH_4Cl ve %85 Al_2O_3 içeren kutu bileşiminde elde etmişlerdir. Bu sebeple yapılan mevcut çalışmada kutu toz karışım bileşenleri ve bileşimi belirtilen değerlerde alınmış ve sabit tutulmuştur.

Kaplama karışımı; Ankara Gazi Fişek Fabrikası'ndan alınan %99,9 luk saf alüminyum, Silkem'den alınan alfa-tab30 kodlu %99,5 saflıkta alümina (inert dolgu malzemesi) ve amonyum klorürden (aktivatör) oluşmaktadır. Bu tozlar belirlenen oranlarda karıştırılmış ve homojen karışım elde edilmiştir.

9.3.2. Metalografik inceleme

Al yayıdırma işlemleri yapılan her bir numune metalografik inceleme için kesilerek sıcak kalıplama cihazı ile şeffaf bakalit kalıba alınmış ve daha sonra sırasıyla 400, 800 ve 1200 mesh'lik zımpara kağıtları kullanılarak zımparalanıp, 0.3µm alümina pasta kullanılarak parlatma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerde oluşmuş alüminid kaplama tabakalarının optik mikroskop altında tespit edilebilmesi için dağlama işleminde %33 HNO₃, %33 CH₃COOH, %33 H₂O ve %1 HF karışımından oluşan dağlayıcı kullanılmıştır.

9.3.3. Optik mikroskop incelemeleri

Metalografik olarak hazırlanıp dağlanmış numunelerin optik mikroskop incelemeleri Nikon Eclipse L150 marka görüntü analizatörü kullanılarak Clemex Pro programı ile gerçekleştirilmiştir. Görüntü analiz cihazında belirlenen mikroyapılarda her bir numunenin kaplama tabakası kalınlıkları ölçülmüştür. Yapılan incelemelerde her bir numune için kaplama tabakası kalınlıkları birden fazla noktadan ölçüm yapılarak ve bu ölçümlerin ortalaması alınarak bulunmuştur (Şekil 10.4.). Elde edilen kaplama kalınlıklarından kaplama tabakasının büyüme kinetiği araştırılmıştır. Eşitlik 6.3. yardımıyla çizilen (x^2-t) diyagramlarından her bir sıcaklık için yayılım katsayısı (D) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen yayılım katsayısı değerleri kullanılarak eşitlik 6.4. yardımıyla frekans faktörü (D₀) ve aktivasyon enerjisi (Q) değerleri tespit edilmiş ve bu değerler literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

9.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı çekim işlemlerinde iki farklı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Bunlardan ilki numunelerin elementel kimyasal analizleri için kullanılan; enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDS) donanımlı ZEISS marka SUPRA 50VP model taramalı elektron mikroskobudur. Bu mikroskop ile yapılan analizler 20 kV hızlandırma voltajında, 8mm çalışma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Her bir numuneye, kaplama tabakasının farklı bölgelerinden ve altlık malzemedan, EDS analizleri uygulanmıştır.

Yapılan EDS analizlerinden sonra 800, 900 ve 1000°C 'de 6 saat kaplama işlemi uygulanmış her bir numune için çizgisel analiz ve haritalama işlemleri uygulanmıştır. Numunelerin iletkenliğinin artırılması için numuneler 15 saniye altın (Au) – Paladyum (Pd) alaşımı ile kaplanmıştır. Çizgisel analiz ve haritalama işlemleri için; ZEISS marka EVO 50EP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Bu mikroskop ile yapılan analizler 20 kV hızlandırma voltajında, 10mm çalışma mesafesinde gerçekleştirilmiştir.

9.3.5. Oksitlenme deneyleri (Termogravimetrik Analizler)

Alüminyumlama işleminden sonra yapılan XRD ve SEM analizleri sonucu en uygun fazların ve kaplama tabakasının elde edildiği şartlar belirlenerek, oksitlenme deneyleri için özel olarak kesilmiş numuneler ultrasonik olarak temizlendikten sonra belirlenen şartlarda kaplanmıştır. Daha sonra bu kaplanmış numune TGA cihazı kullanılarak farklı sıcaklıklarda izoısıl olarak termogravimetrik analizler gerçekleştirilmiştir. Kaplanmamış numune ile aradaki farkın görülebilmesi için aynı şartlarda oksitlenme deneyleri kaplanmamış numunelere de uygulanmıştır.

Oksitlenme işlemi için numuneler, 72 saat boyunca 50°C/dk hız ile çıkılan 700°C ve 1000°C sıcaklıklarında 100ml/dk akış hızına sahip saf O₂ gazına maruz bırakılmışlardır. Termogravimetrik analiz sonuçlarından, ağırlık değişimi (Δm), oksitlenme işleminde elde edilen ağırlık değerlerinden $m(t_2)$, başlangıçtaki ağırlık değeri $m(t_1)$ çıkarılarak elde edilmiştir [$\Delta m = m(t_2) - m(t_1)$].

Oksitlenme deneylerinden elde edilen termogravimetrik verilerden Şekil 9.11.'de gösterildiği gibi parabolik hız sabitleri hesaplanmıştır. Parabolik korozyon hız sabitlerinin hesaplanmasında Eşitlik 9.1. kullanılmıştır;

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p t \quad (9.1)$$

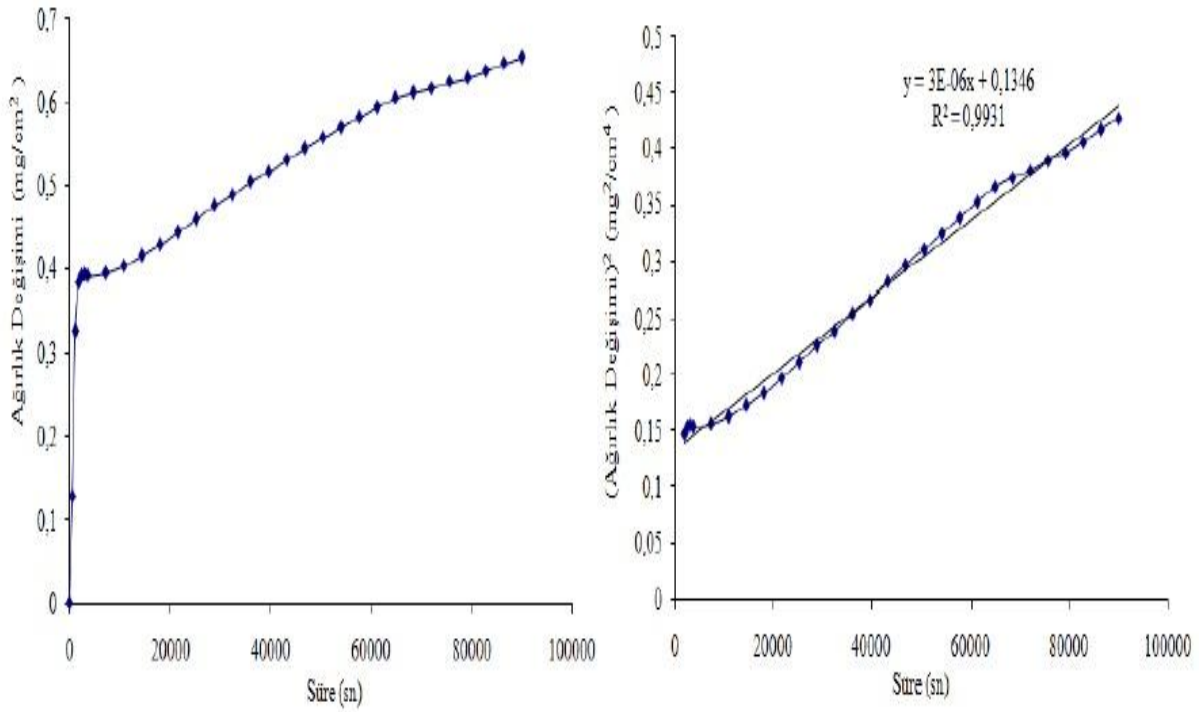
Burada;

Δm : numunenin ağırlık değişimi,

A: yüzey alanı,

k_p : parabolik hız sabiti,

t: işlem süresi.



Şekil 9.11. Mevcut çalışmada kaplanmış malzemenin ağırlık değişimi – süre grafiklerinden tepkime kinetiğinin belirlenmesi (örnek olarak verilmiştir).

10. DENEYSEL SONUÇLAR

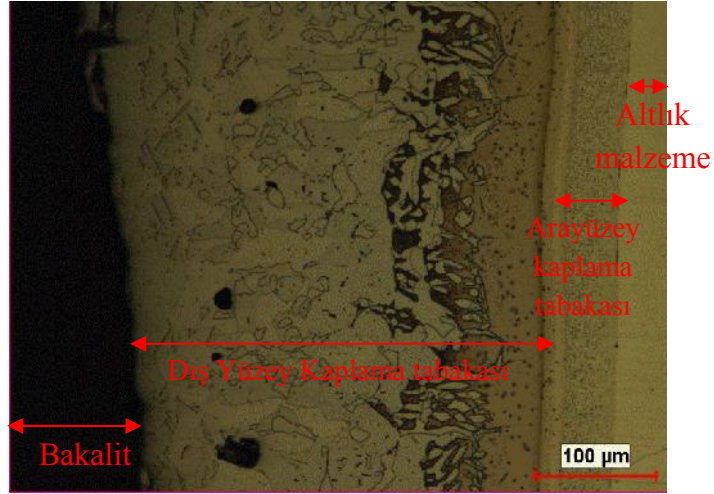
Bu çalışmada 4mm kalınlığındaki AISI 304 ostenitik paslanmaz çelik levhalar temin edilip, 10mm uzunluğunda, 10mm genişliğinde kare numuneler kesilmiş ve metalografik hazırlama işlemlerinden sonra 800, 900 ve 1000°C'lerde 2, 4 ve 6 saat sürelerinde, saf alüminyum, alümina ve amonyum klorürden oluşan toz karışımında argon gazı atmosferi altında kutu sementasyon işlemine tabi tutulmuş ve demir alüminid kaplamaları gerçekleştirilmiştir.

Alüminyum kaplanan numunelerin yüzey tabakaları, tabaka kalınlıkları, kaplama – altlık malzeme ara yüzeyleri; görüntü analizatörü, x-ışını kırınım analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) ile incelenerek yüksek sıcaklık oksitlenme direnci açısından en uygun kaplama tabakası kalınlığının ve fazların elde edildiği şartlar belirlenmeye çalışılmıştır.

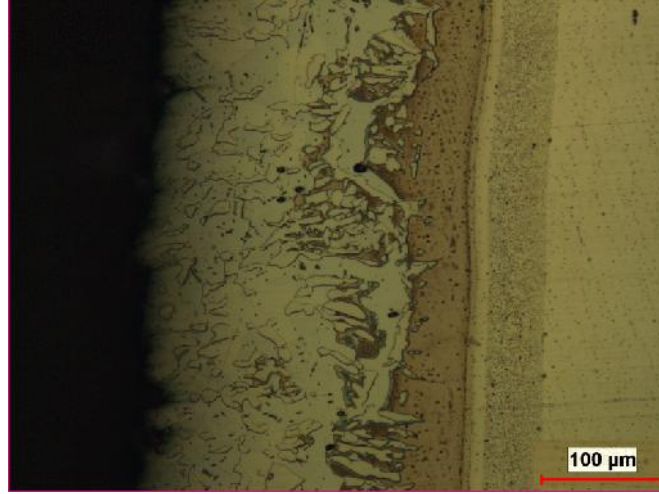
Belirlenen bu şartlarda tekrar kutu alüminyum sementasyon işlemi uygulanarak kaplanmış ve kaplanmamış numuneler 700°C ve 1000°C sıcaklıklarda 72 saat oksitlenme testine tabi tutulmuş ve kutu alüminyum sementasyon işleminin AISI 304 ostenitik paslanmaz çeliğinin yüksek sıcaklık oksitlenme direnci üzerindeki etkisi incelenmiştir.

10.1. Metalografik İnceleme Sonuçları

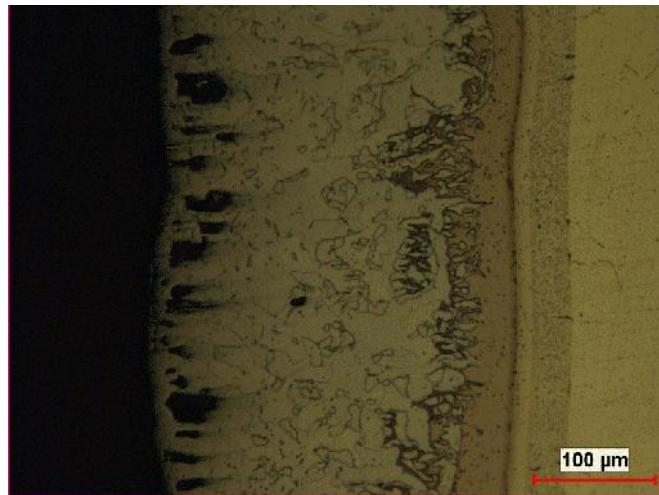
Klasik metalografi teknikleri ile hazırlanan numuneler üzerinde yapılan optik mikroskop incelemeler neticesinde, kaplama işlemine tabi tutulan bütün numunelerde kaplama tabakası, kaplama – matris ara yüzeyi ve matris açık bir şekilde görülmektedir. AISI 304 ostenitik paslanmaz çeliğine farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde uygulanan kaplama işlemi neticesinde elde edilen kaplama tabakası kalınlığı ve içerdiği fazlar değişmiştir. 1000°C'de 6, 4 ve 2 saat sürelerinde kaplanan AISI 304 çeliği mikroyapıları Şekil 10.1.'de verilmiştir. 900°C'de 6, 4 ve 2 saat sürelerinde kaplanan AISI 304 çeliği mikroyapıları Şekil 10.2.'de verilmiştir. 800°C'de 6, 4 ve 2 saat sürelerinde kaplanan AISI 304 çeliği mikroyapıları Şekil 10.3.'de verilmiştir.



(a)

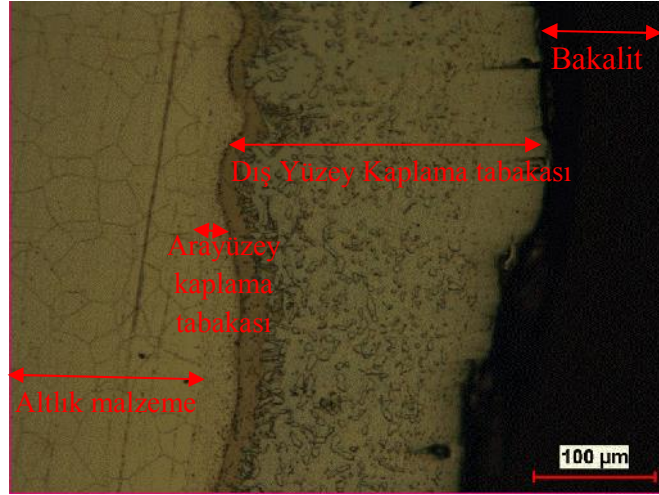


(b)

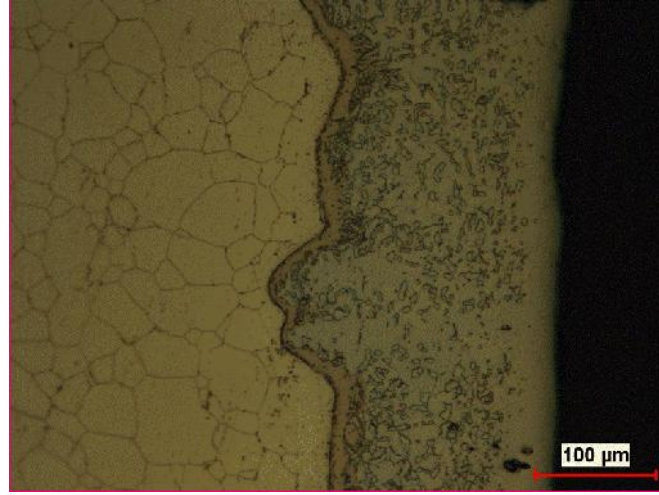


(c)

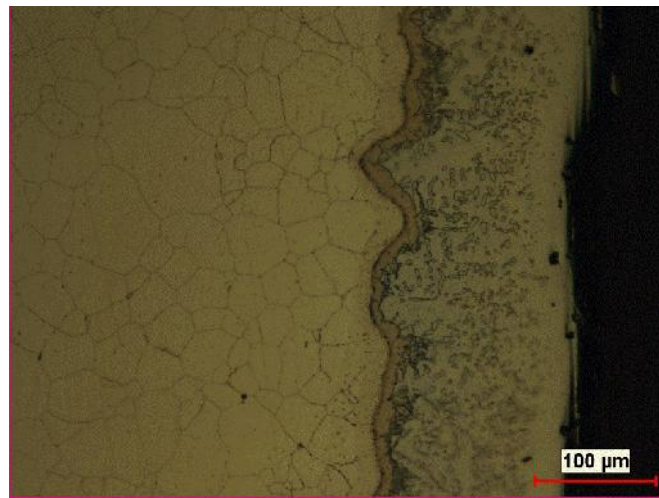
Şekil 10.1. 1000°C sıcaklıkta a) 6 saat b) 4 saat ve c) 2 saat sürelerde demir alüminid kaplanan AISI 304 çeliklerinin optik mikroyapı görüntüleri.



(a)

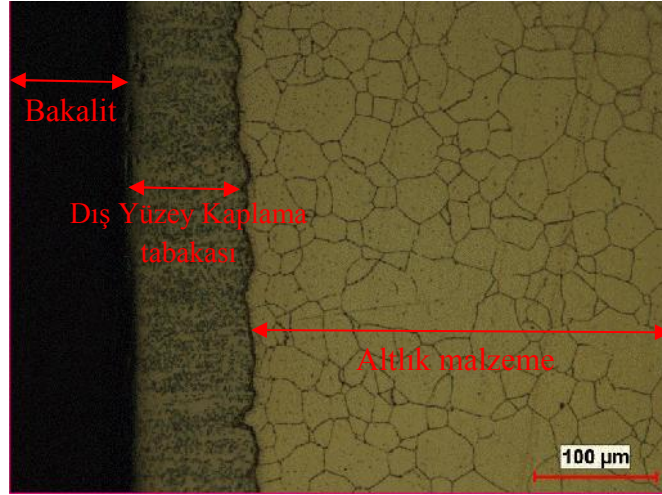


(b)

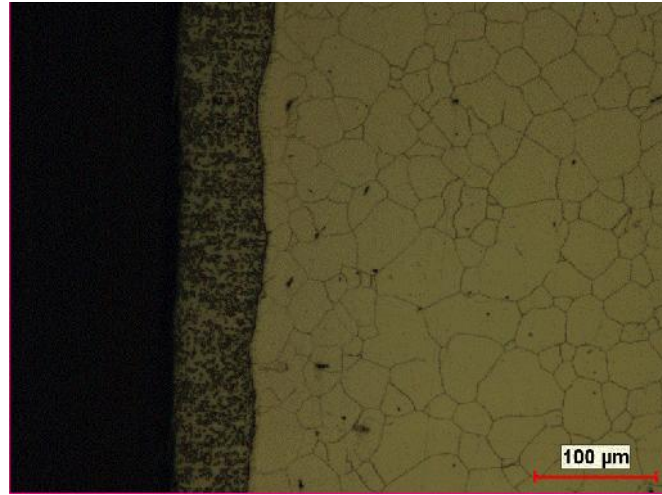


(c)

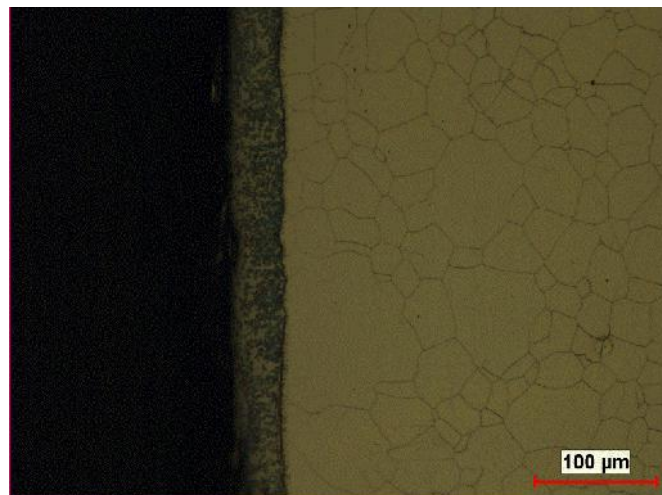
Şekil 10.2. 900°C sıcaklıkta a) 6 saat b) 4 saat ve c) 2 saat sürelerde demir alüminid kaplanan AISI 304 çeliklerinin optik mikroyapı görüntüleri.



(a)



(b)



(c)

Şekil 10.3. 800°C sıcaklıkta a) 6 saat b) 4 saat ve c) 2 saat sürelerde demir alüminid kaplanan AISI 304 çeliklerinin optik mikroyapı görüntüleri.

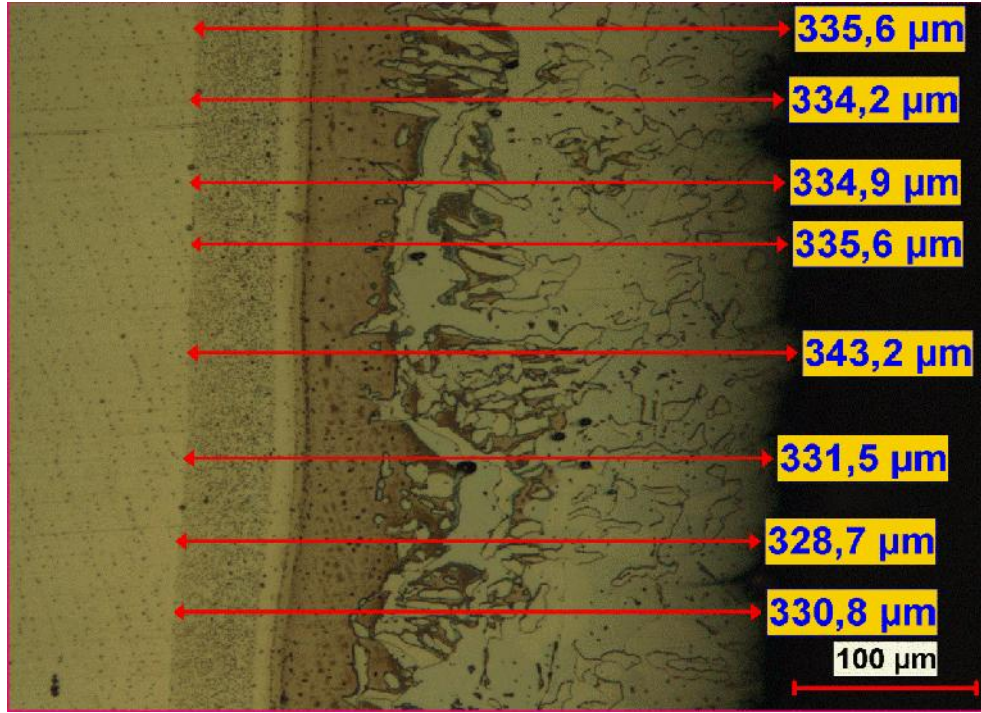
Kaplama tabakasının optik mikroskoptaki görüntülerinden, işlem sıcaklık ve süresini artmasıyla tabaka kalınlığının arttığı belirlenmiştir.

Yüksek sıcaklıkta yapılan kutu sementasyon işlemlerinin hepsinde (özellikle 1000°C) süreye bağlı olarak kaplama kalınlığı değişmekle birlikte kaplama tabakası bölgesinde belirgin bir şekilde farklı tabakalar görülmektedir. Sementasyon sıcaklığı düştükçe kaplama tabakaları arasındaki fark giderek kapanmış ve 800°C’de yapılan kaplama işlemlerinin hepsinde tek bir tabakadan oluşan kaplama tabakası görülmektedir.

Elde edilen bu farklı kaplama tabakalarının her birinin kimyasal bileşimleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak enerji dağılımlı X-ışını spektrometri (EDS) analizleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, 800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarının her birinde 6 saatte yapılan kaplama işlemlerinin her biri için taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak kaplama tabakasının çizgisel analizleri yapılmıştır. Bölüm 10.5.’te elde edilen analiz sonuçları verilmiş ve farklı kaplama tabakalarının oluşum nedenleri açıklanmıştır.

10.2. Kaplama Tabakası Kalınlık İncelemeleri

Kaplanan her bir numunenin farklı bölgelerinden yapılan incelemeler ve ölçümlerde, tabaka kalınlıklarının sıcaklık ve süreye bağlı olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir. Kaplama tabakalarının ölçüm işlemlerinde mikroyapı çekimi gerçekleştirilen bölgeden çok sayıda ölçüm alınarak bu ölçümlerin ortalaması o numune için ortalama kaplama tabakası kalınlığı olarak kabul edilmiştir. Şekil 10.4.’te Nikon Eclipse L150 marka görüntü analizatörü kullanılarak dijital ortamda Clemex Pro programı ile kaplama tabakası kalınlığı ölçümünün nasıl yapıldığı gösterilmiştir.

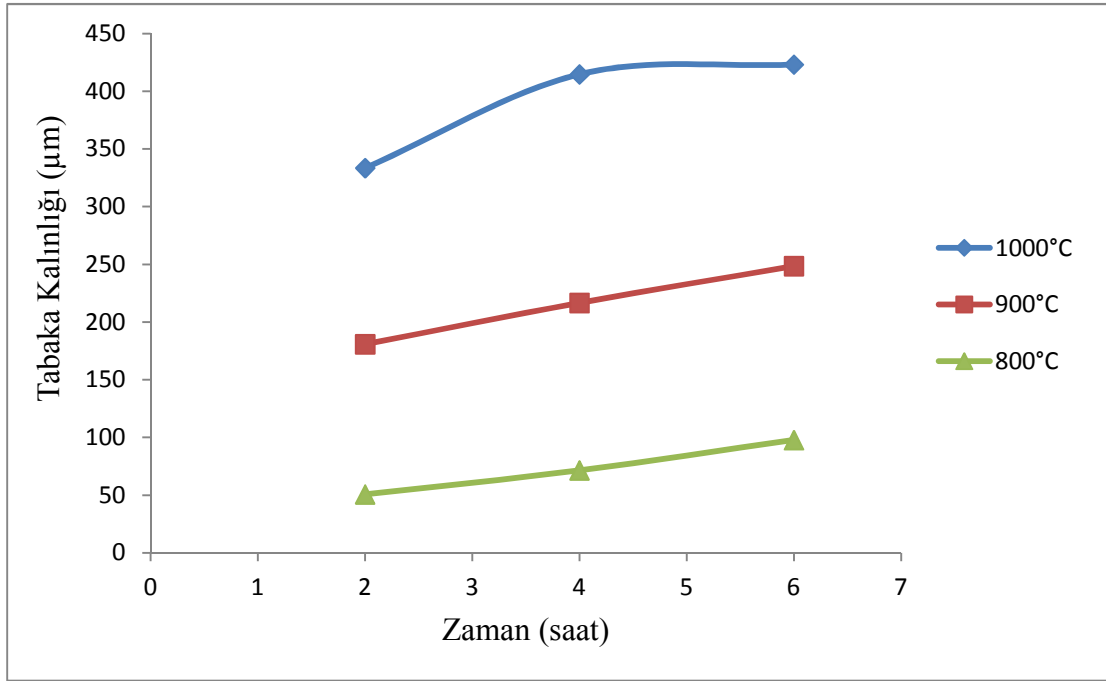


Şekil 10.4. 1000°C’de, 2 saat alüminyum sementasyon işlemine tabi tutulmuş AISI 304 paslanmaz çeliğinin kaplama tabakası ölçümü.

Çizelge 10.1. Kutu sementasyon işleminde uygulanan işlem sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak elde edilen kaplama tabakası kalınlıkları.

| Numune No | Sıcaklık (°C) | Süre (saat) | Tabaka Kalınlığı (μm) |
|-----------|---------------|-------------|-----------------------|
| 1 | 1000 | 6 | 423.1 |
| 2 | 1000 | 4 | 414.6 |
| 3 | 1000 | 2 | 333.5 |
| 4 | 900 | 6 | 248.5 |
| 5 | 900 | 4 | 216.0 |
| 6 | 900 | 2 | 180.8 |
| 7 | 800 | 6 | 97.81 |
| 8 | 800 | 4 | 71.54 |
| 9 | 800 | 2 | 50.81 |

Kaplanan her bir numunenin farklı bölgelerinden yapılan incelemeler ve ölçümlerde, tabaka kalınlıklarının sıcaklık ve süreye bağlı olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu özellik yayınıma dayalı kaplamalarda beklenen bir sonuçtur. Uygulanan işlem sıcaklıkları ve sürelerine bağlı olarak elde edilen kaplama tabakası kalınlık değerleri Çizelge 10.1.'de, grafiği ise Şekil 10.5.'te gösterilmiştir.



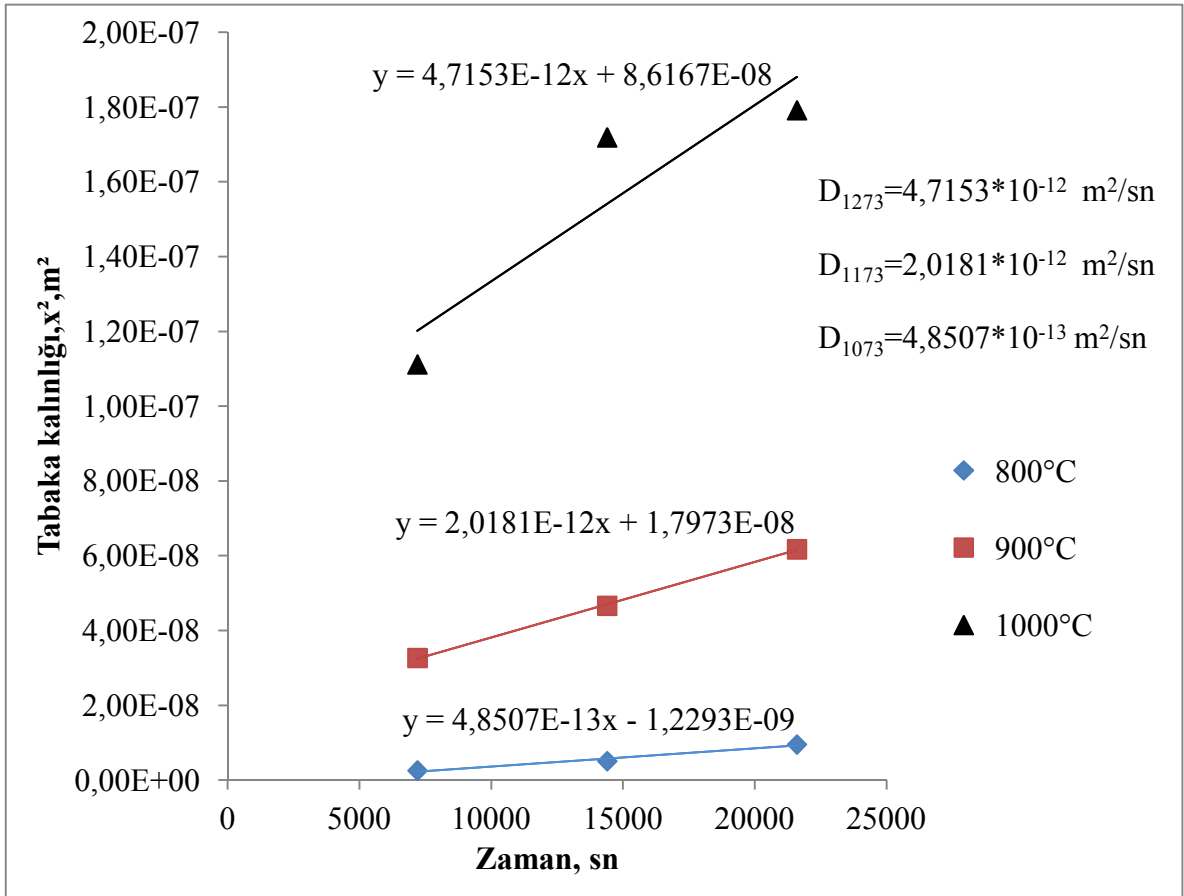
Şekil 10.5. Farklı işlem sıcaklıklarında tabaka kalınlıklarının zamana bağlı değişim grafiği.

10.3. Kaplama Tabakasının Büyüme Kinetiği

Sırasıyla 800°C, 900°C ve 1000°C'lerde 2, 4 ve 6 saat sürelerle kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin yüzeyinde oluşan kaplama tabaka kalınlıkları farklılıklar göstermiştir ve kaplama tabaka kalınlığının zamana bağlı olarak değişiminden yola çıkılarak kinetik incelemeler gerçekleştirilmiştir. Buradan hareketle AISI 304 paslanmaz çeliği için farklı sıcaklıklardaki yayınım katsayılarının hesaplanmasında Eşitlik 6.3.'den yararlanılmış olup burada yayınım katsayısı D , tabaka kalınlığı x ve kaplama süresi t ile ifade edilmiştir.

$$x^2 = Dt \quad (6.3.)$$

Bu eşitliğe göre elde edilen ($x^2 - t$) diyagramından elde edilen eğrilerin eğimleri, yayılım katsayılarını vermektedir. AISI 304 paslanmaz çeliği için; kaplama tabaka kalınlığının karesi ile kaplama süresi ($x^2 - t$) arasındaki diyagram ve elde edilen yayılım katsayısı değerleri Şekil 10.6.'da verilmiştir.

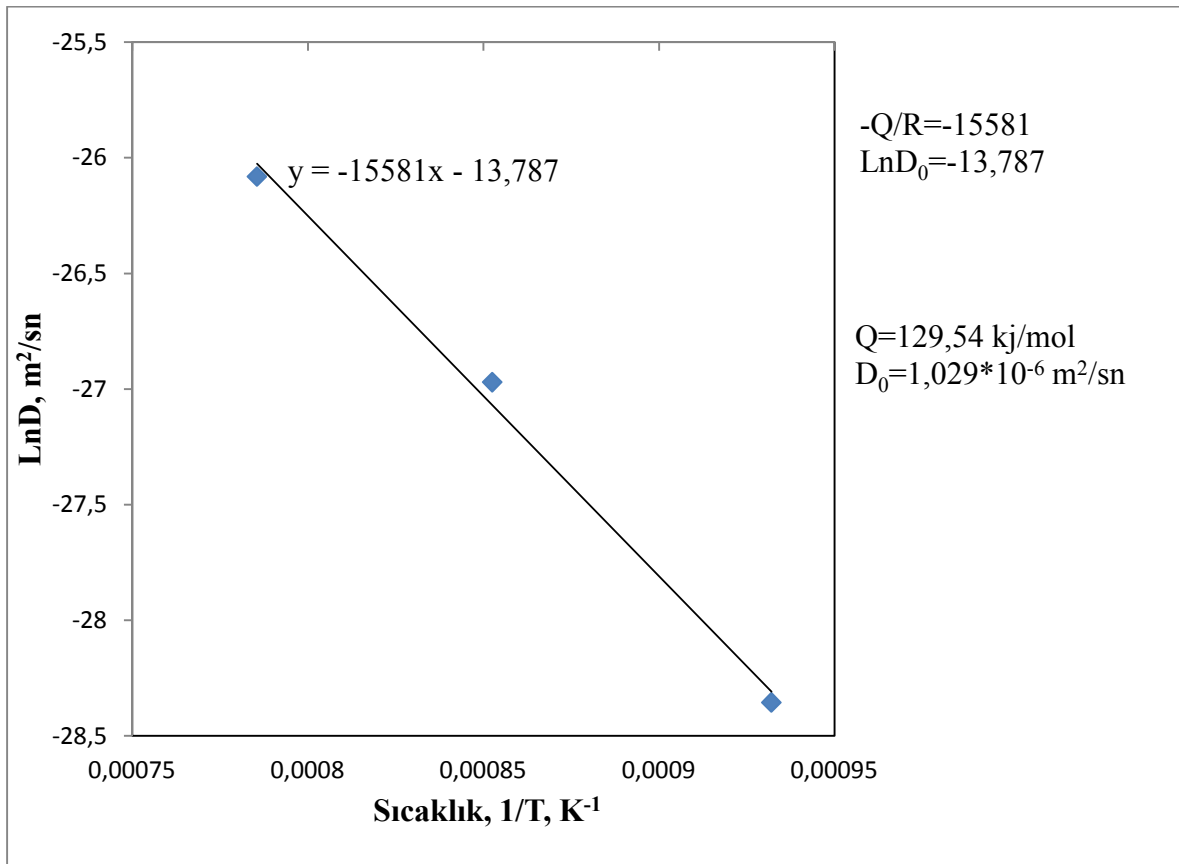


Şekil 10.6. AISI 304 paslanmaz çeliğinin 1073, 1173 ve 1273 °K'de elde edilen kaplama tabaka kalınlıklarının karesinin kaplama zamanı ile değişimi.

Şekil 10.6.'da gösterilen diyagramdan elde edilen yayılım katsayısı değerleri kullanılarak Eşitlik 6.4. yardımıyla frekans faktörü (Do) ve aktivasyon enerjisi (Q) değerleri tespit edilmiştir.

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/RT} \quad (6.4.)$$

Bu eşitlikten faydalanarak $\ln D$ ve $1/T$ arasında çizilen diyagram yardımıyla D_0 ve Q değerleri tespit edilmiştir. Diyagramda elde edilen eğrinin ordinatı kesim noktası frekans faktörü değerini (D_0), eğrinin eğimi ise aktivasyon enerjisinin gaz sabitine oranını (Q/R) vermektedir. Deneysel çalışma şartları için ($\ln D - 1/T$) diyagramı Şekil 10.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 10.7. AISI 304 çeliğinin yüzeyinde oluşan kaplamaya ait yayılım katsayısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

AISI 304 paslanmaz çeliğinin kutu sementasyonu tekniği ile alüminyumlanması sonucunda elde edilen tabaka kalınlıklarının zaman ve sıcaklığın fonksiyonu olarak değişiminden kinetik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. AISI 304 çeliğinin yüzeyinde oluşan demir alüminid tabakalarının, tabaka kalınlıklarının karesi ile kaplama zamanı

arasında çizilen grafiklerin eğiminden (Eşitlik 6.3.) yayınım katsayıları (D) (m^2/sn) hesaplanmıştır. 800, 900 ve 1000°C sıcaklıkları için grafiklerin eğiminden elde edilen yayınım katsayısı değerleri sırasıyla; $4,8507 \cdot 10^{-13} m^2/sn$, $2,0181 \cdot 10^{-12} m^2/sn$ ve $4,7153 \cdot 10^{-12} m^2/sn$ 'dir. Sıcaklığın artışıyla yayınım katsayısının arttığı gözlemlenmiştir. Naoi ve Kajihara (2007), Fe_2Al_5 kaplama tabakasının kinetiği üzerinde yaptığı çalışmada demir alüminid kaplamasının yayınım katsayısının sıcaklıkla arttığını belirlemiştir. Ayrıca, John vd. (2004), demir alüminidlerin kinetiği üzerine yaptığı çalışmada yayınım katsayılarını 1000°C ve 1050°C'leri için sırasıyla $4,138 \cdot 10^{-12} m^2/sn$ ve $6,554 \cdot 10^{-12} m^2/sn$ bulmuşlardır. Bu çalışmada belirlenen yayınım katsayısı değerleri belirtilen çalışmalardaki değerler ile uyum içerisinde dir.

AISI 304 paslanmaz çeliğinin 800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda ve 2, 4 ve 6 saat sürelerde demir alüminid kaplanmasında elde edilen aktivasyon enerjisi, Şekil 10.6.'da gösterilen diyagramdan elde edilen yayınım katsayıları kullanılarak, eşitlik 6.4. yardımıyla LnD ve $1/T$ arasında çizilen Şekil 10.7.'den bulunmuştur. AISI 304 paslanmaz çeliği için aktivasyon enerjisi 129,54 kJ/mol olarak bulunmuştur. Çizelge 10.2.'de AISI 304 paslanmaz çeliği için elde edilen yayınım katsayısı değerleri, frekans faktörü ve aktivasyon enerjisi değeri verilmiştir.

Çizelge 10.2. AISI 304 paslanmaz çeliği için işlem şartlarına göre aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve yayınım katsayısı değerleri.

| Numune | Yayınım Katsayıları (m^2/sn) | | | Frekans Faktörü (m^2/sn) | Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol) |
|----------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | 800°C | 900°C | 1000°C | | |
| AISI 304 | $4,8507 \cdot 10^{-13}$ | $2,0181 \cdot 10^{-12}$ | $4,7153 \cdot 10^{-12}$ | $1,029 \cdot 10^{-6}$ | 129,54 |

10.4. Altlık Malzemesi Tane Boyutu İncelemeleri

Yapılan çalışmada kaplanmamış ve 800°C, 900°C, 1000°C sıcaklıklarda 6 saat alüminyum kaplanmış numunelerin altlık malzemelerinin tane boyutlarındaki değişimler incelenmiştir. Tane boyutlarının hesaplanmasında karşılaştırma yöntemi kullanılarak ASTM tane büyüklüğü numaraları bulunmuş ve bunlara karşılık gelen ortalama tane çapları belirlenmiştir. ASTM tane büyüklüğü numaralarının hesaplanmasında Eşitlik 10.1.'den yararlanılmıştır.

$$N_{100} = 2^{n-1} \quad (10.1.)$$

Burada;

N_{100} = 100X büyütmedeki 1 inç²'ye düşen tane sayısını,

n = ASTM tane büyüklüğü numarasını ifade etmektedir.

Altlık malzemesindeki tanelerin daha iyi görüntülenerek sayılabilmesi için numunelerin optik mikroskop görüntüleri 200X büyütmede incelenmiştir. 200X büyütmede 1 inç²'de yer alan tane sayısı bulunarak Eşitlik 10.2. yardımıyla 100X büyütmede 1 inç²'de yer alan tane sayısı belirlenmiştir.

$$N_{100} = \left(\frac{X}{100}\right)^2 \cdot N_{200} \quad (10.2.)$$

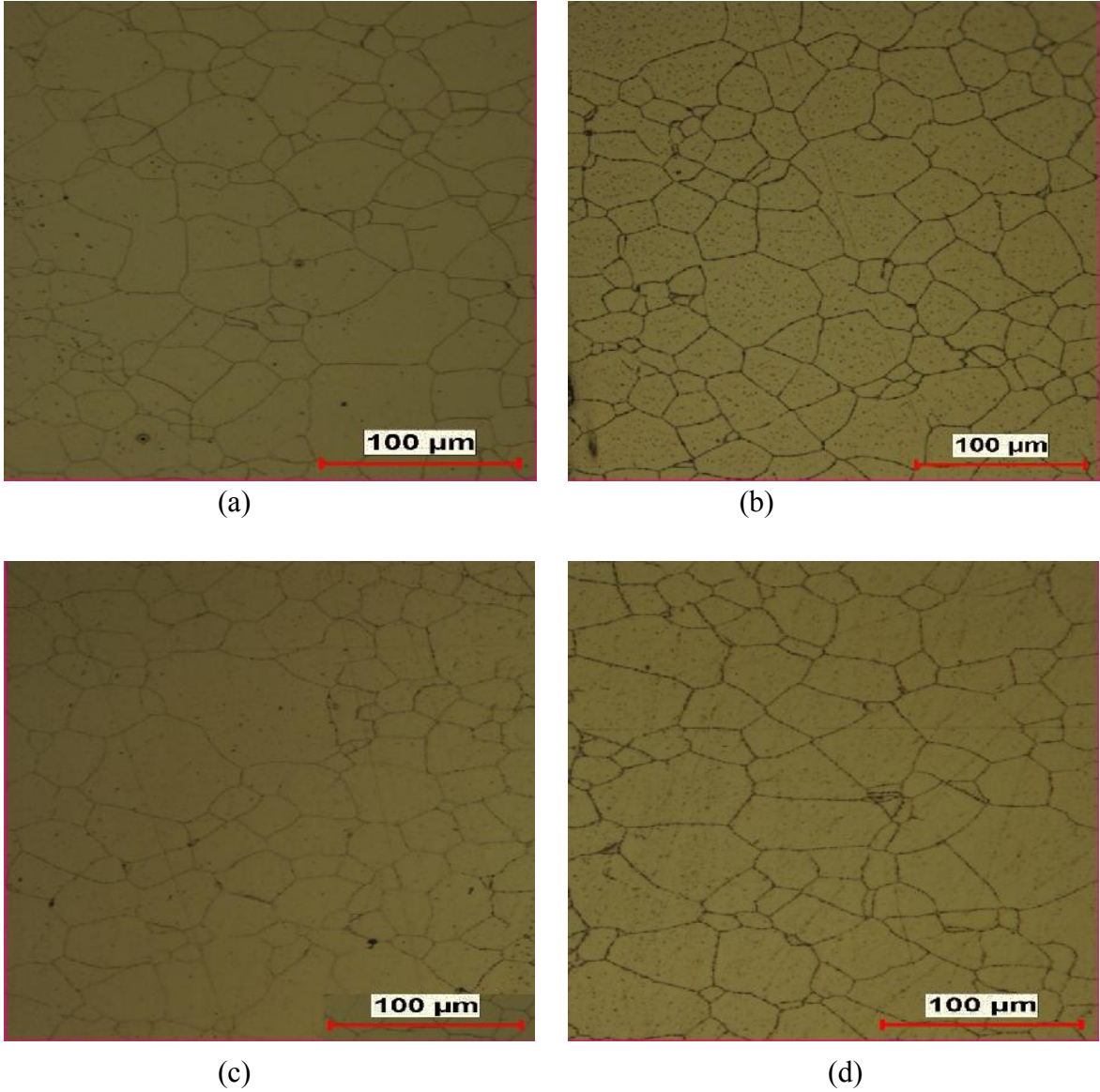
Burada;

N_{100} = 100X büyütmedeki 1 inç²'ye düşen tane sayısını,

N_{200} = 200X büyütmedeki 1 inç²'ye düşen tane sayısını,

X = Büyütme miktarını ifade etmektedir.

Kaplanmamış ve 800°C, 900°C, 1000°C sıcaklıklarda 6 saat alüminyum kaplanmış numunelerin tane sayımlarının gerçekleştirildiği 200X büyütmedeki altlık malzemesi mikroyapı görüntüleri Şekil 10.8. (a), (b), (c) ve (d)'de verilmiştir.



Şekil 10.8. Kaplanmamış (a) ve 800°C (b), 900°C (c), 1000°C (d) sıcaklıklarda 6 saat alüminyum kaplanmış numunelerin 200X büyütmede altlık malzeme mikroyapı görüntüleri.

Kaplanmamış ve 800°C, 900°C, 1000°C sıcaklıklarda 6 saat alüminyum kaplanmış numunelerin Şekil 10.8.'de yer alan mikroyapı görüntülerinden tane sayımları gerçekleştirilmiş, Eşitlik 10.1. ve 10.2.'den yararlanılarak ASTM tane büyüklüğü numaraları hesaplanmıştır. Hesaplanan ASTM tane büyüklüğü numaralarına ve 1 inç²'de yer alan ortalama tane sayısına göre tespit edilen ortalama tane çapı değerleri Çizelge 10.3.'te gösterilmiştir.

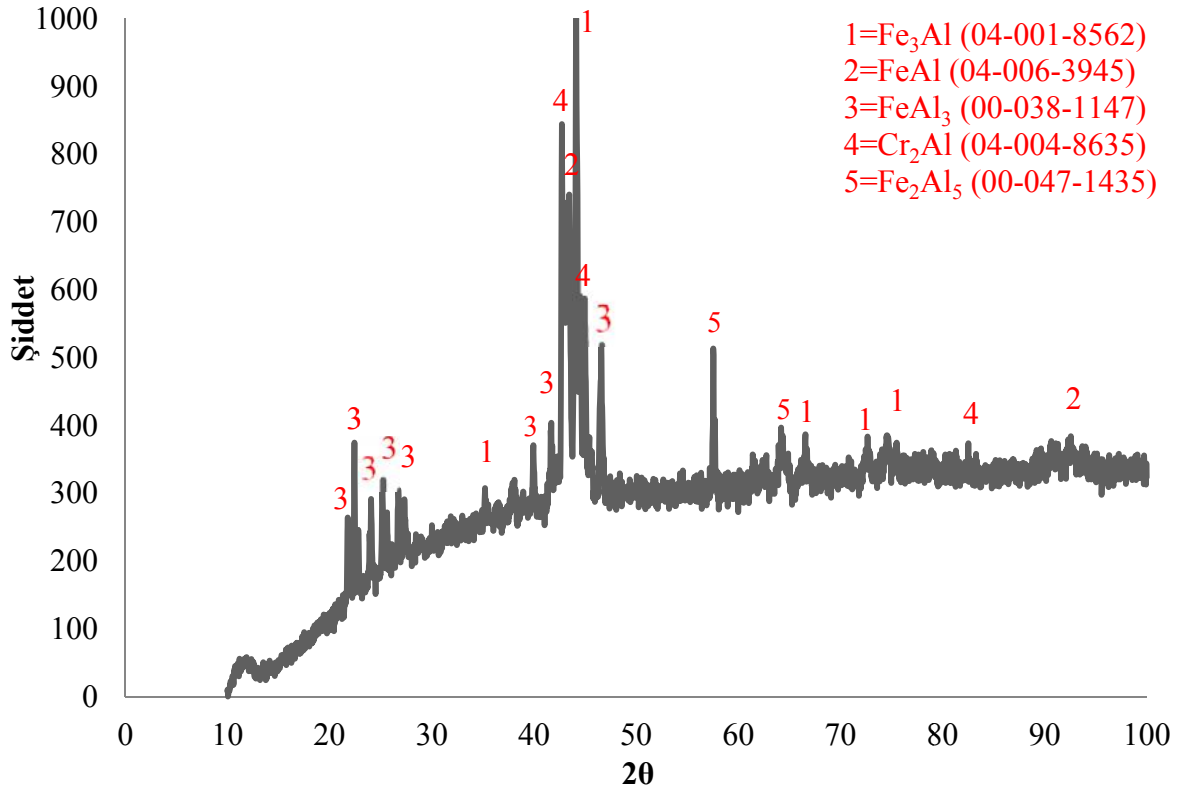
Çizelge 10.3. ASTM tane büyüklüğü numarasına göre ortalama tane çapı değerleri (Çanakçı, 2008).

| ASTM tane büyüklüğü | X100 büyütmede in^2 'deki tane sayısı | | |
|---------------------|--|---------------------|-------------------------|
| No (n) | Ortalama (N) | Alt ve üst sınırlar | Ortalama tane çapı (mm) |
| -3 | 0,06 | | 1 |
| -2 | 0,12 | | 0,75 |
| -1 | 0,25 | | 0,75 |
| 0 | 0,5 | | 0,35 |
| 1 | 1 | | 0,25 |
| 2 | 2 | 1,5-3,0 | 0,18 |
| 3 | 4 | 3-6,0 | 0,125 |
| 4 | 8 | 6-12 | 0,091 |
| 5 | 16 | 12-24 | 0,062 |
| 6 | 32 | 24-48 | 0,044 |
| 7 | 64 | 48-96 | 0,032 |
| 8 | 128 | 96-192 | 0,022 |
| 9 | 256 | 192-384 | 0,016 |
| 10 | 512 | 384-768 | 0,011 |
| 11 | 1024 | 768-1536 | 0,008 |
| 12 | 2048 | 1536-3072 | 0,006 |

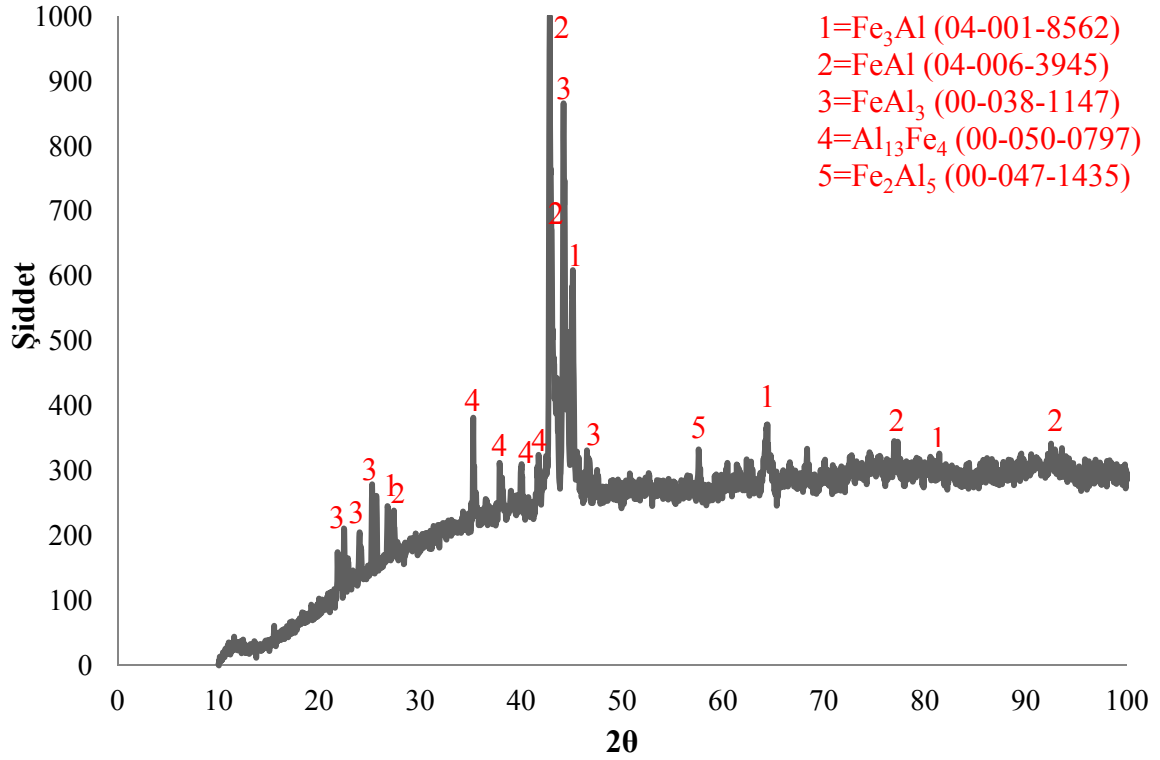
Yapılan hesaplamalar sonucunda altlık malzemesi için ASTM tane büyüklüğü numaraları kaplanmamış numunede 9,966, 800°C'de 6 saat kaplanmış numunede 9,954, 900°C'de 6 saat kaplanmış numunede 9,615, 1000°C'de 6 saat kaplanmış numunede 9,392 bulunmuştur. ASTM tane büyüklüğü numaralarına ve 1 in^2 'de yer alan ortalama tane sayısına göre Çizelge 10.3.'ten kaplanmamış, 800°C ve 900°C'de 6 saat kaplanmış numunelerde ortalama tane çapı 11 μm , 1000°C'de 6 saat kaplanmış numunede ortalama tane çapı 16 μm olarak belirlenmiştir. 6 saatlik yayınım sürelerinde yayınım sıcaklığının artması altlık malzemesi tane boyutunda artışa sebep olmuştur.

10.5. X-Işınları Kırınım Analizleri

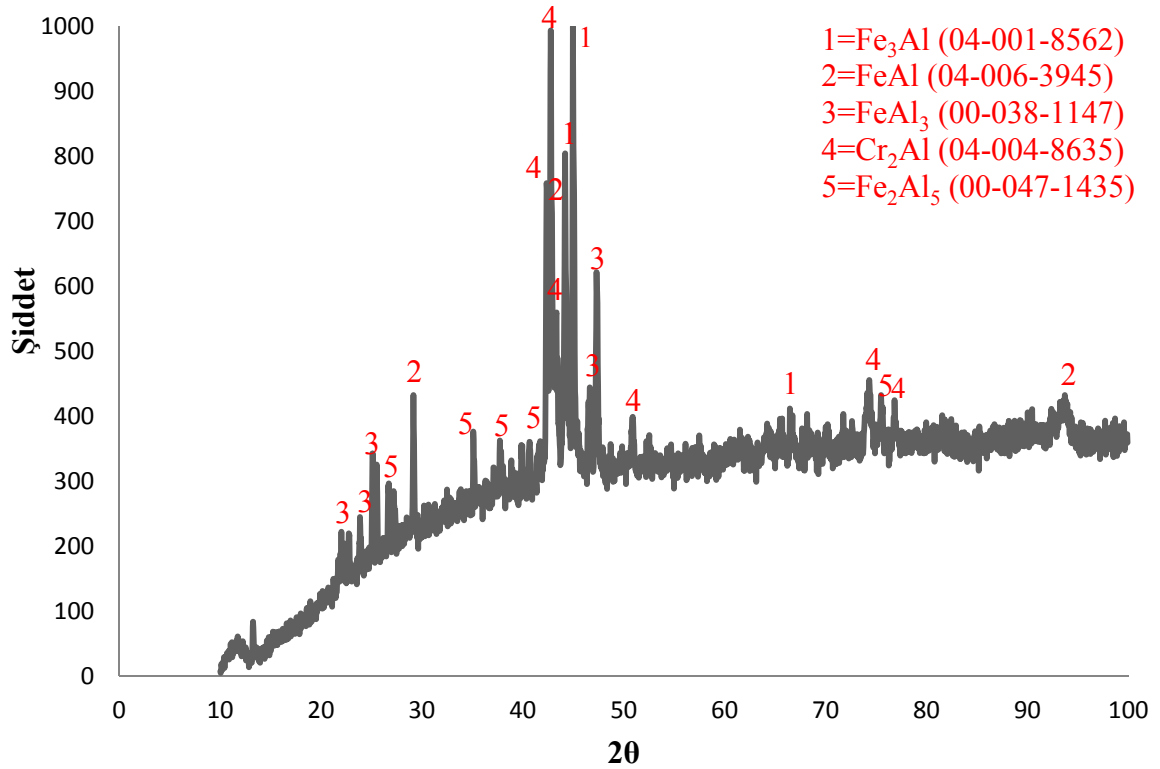
800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6 saat süre ile alüminyum yayınımu yapılan AISI 304 paslanmaz çeliğinin x-ışını kırınım desenleri Şekil 10.9.-10.17.'de verilmiştir. X-ışınları analizlerinde fazların belirlenmesinde bilgisayar programı ve JCPDS kartlarından yararlanılmıştır.



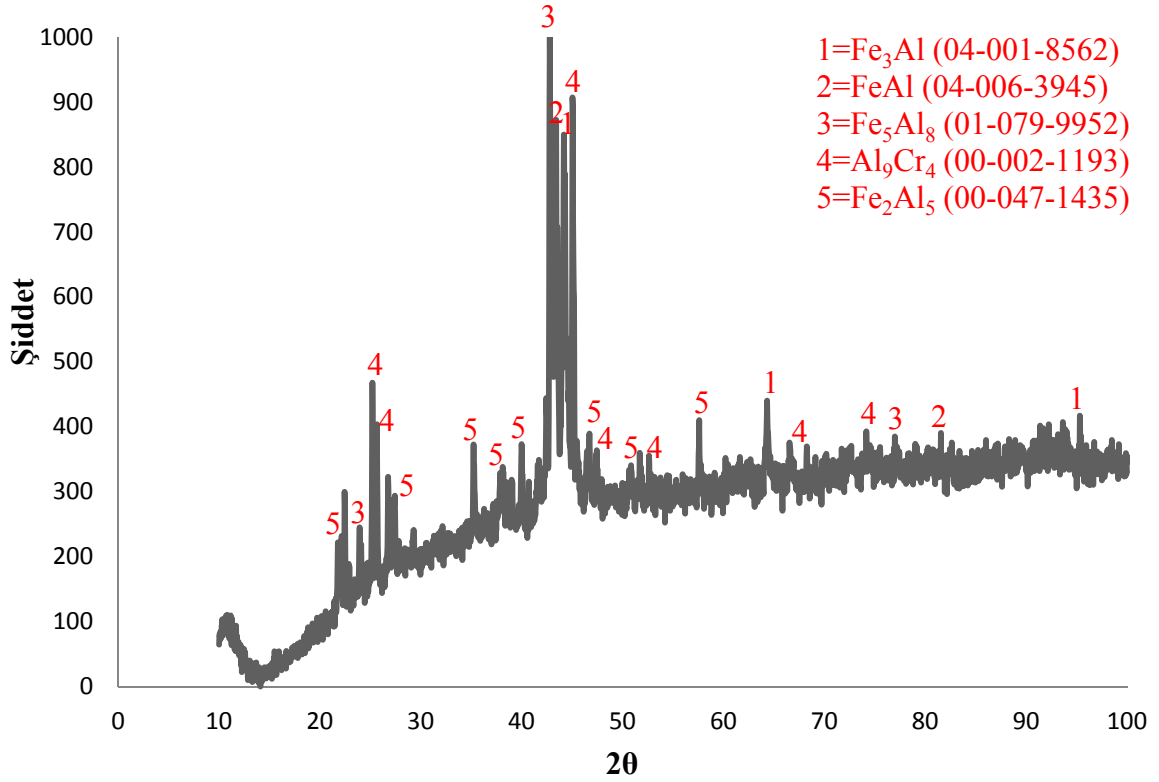
Şekil 10.9. 1000°C'de 6 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi.



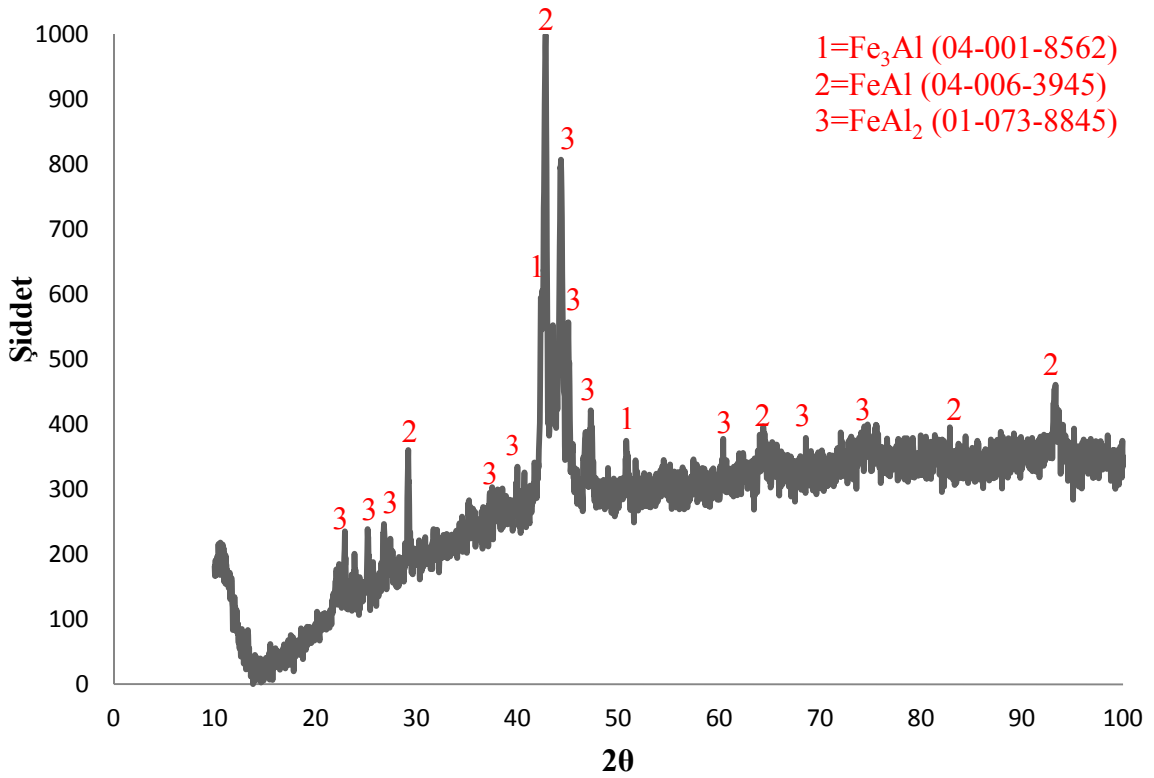
Şekil 10.10. 1000°C’de 4 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi.



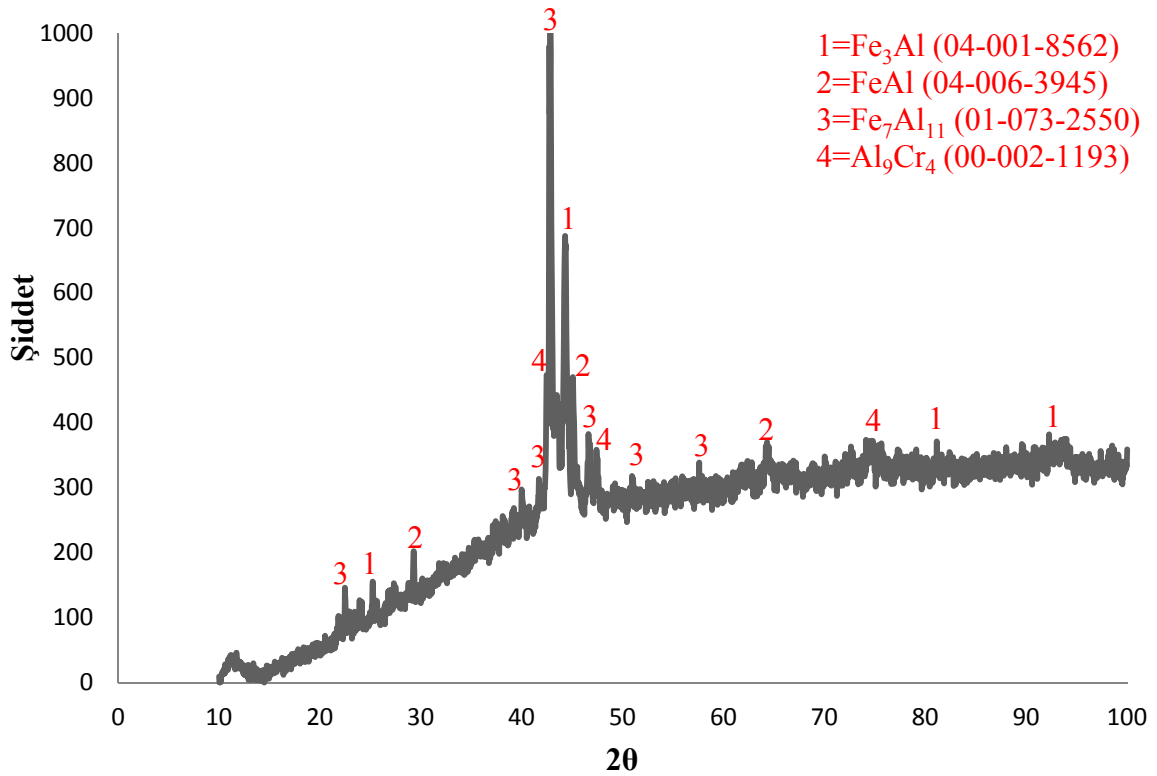
Şekil 10.11. 1000°C’de 2 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi.



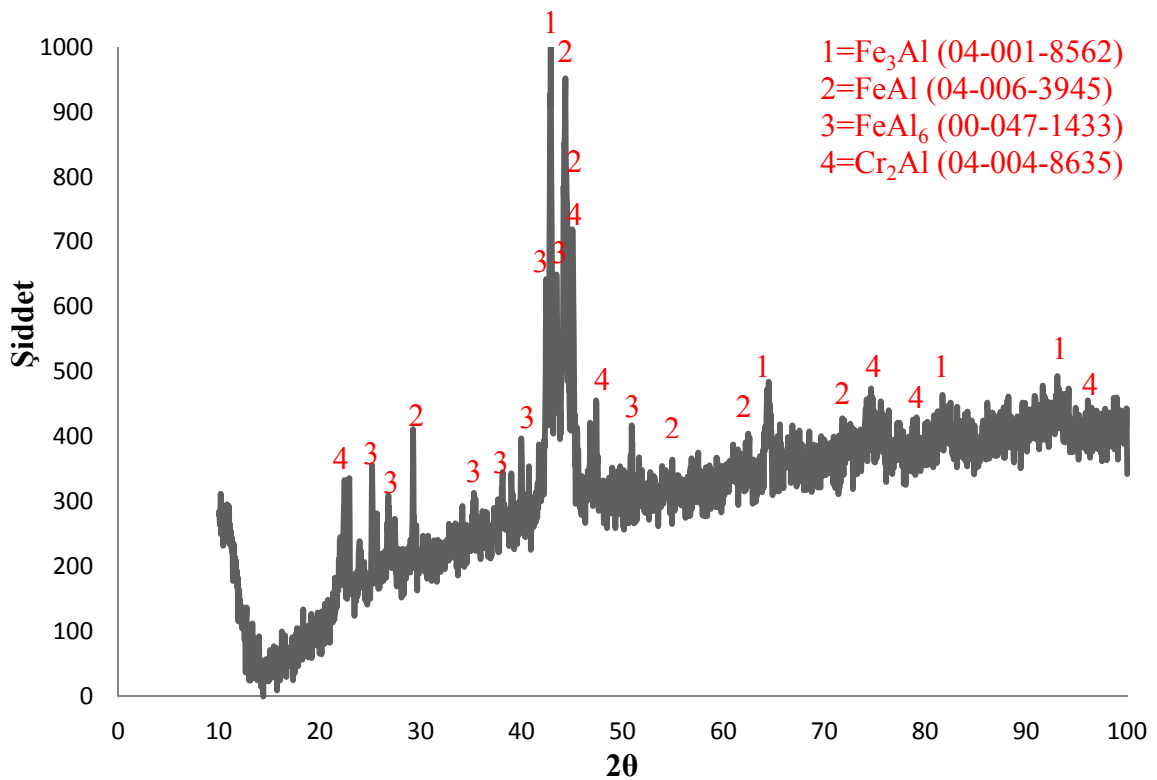
Şekil 10.12. 900°C’de 6 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi.



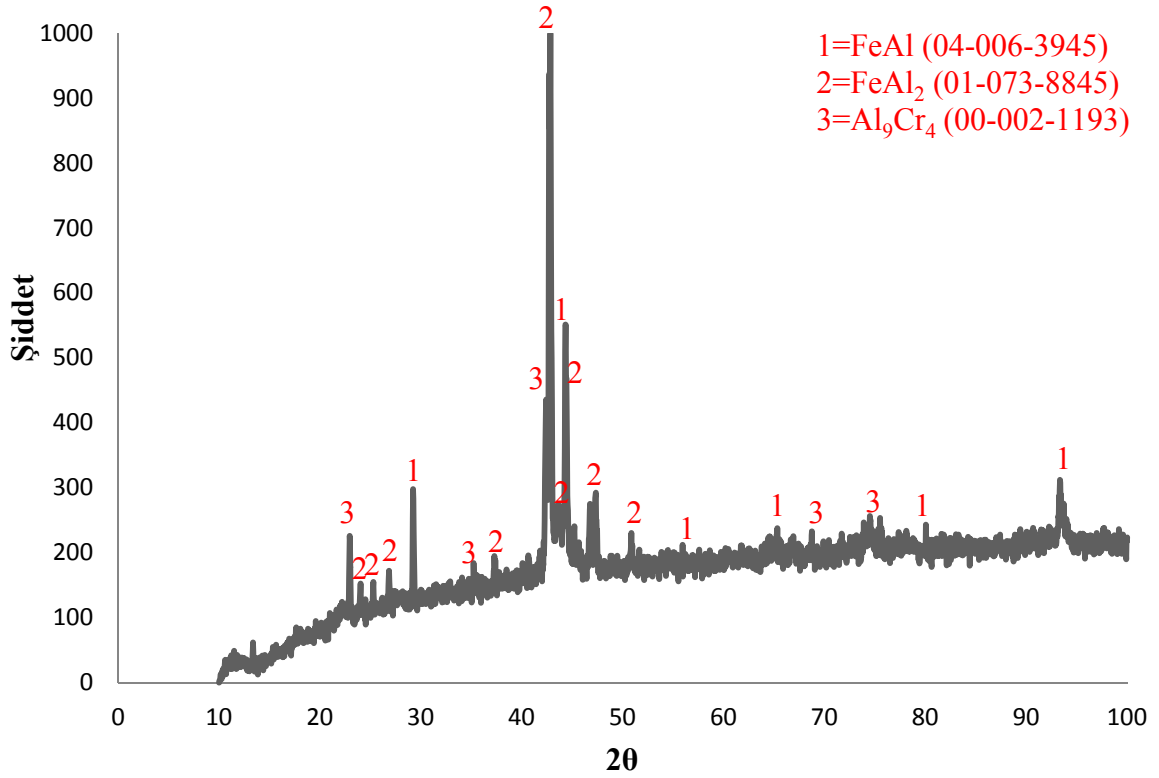
Şekil 10.13. 900°C’de 4 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi.



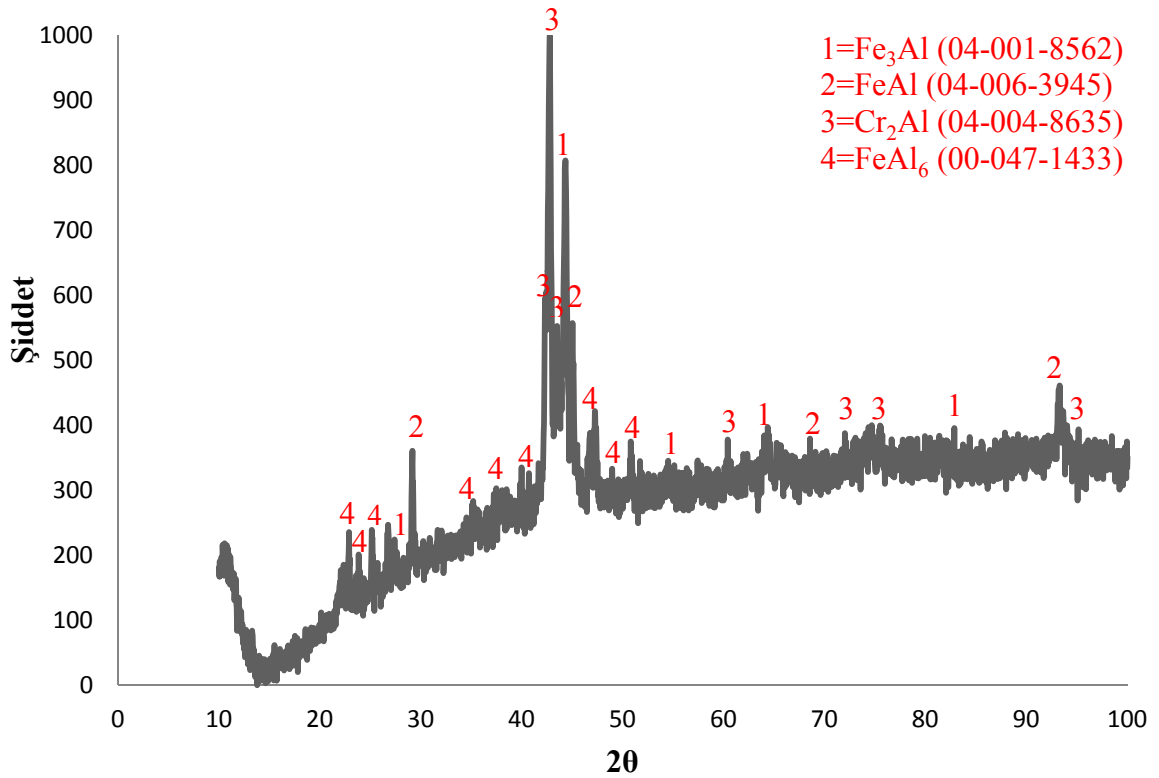
Şekil 10.14. 900°C'de 2 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi.



Şekil 10.15. 800°C'de 6 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi.



Şekil 10.16. 800°C’de 4 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi.



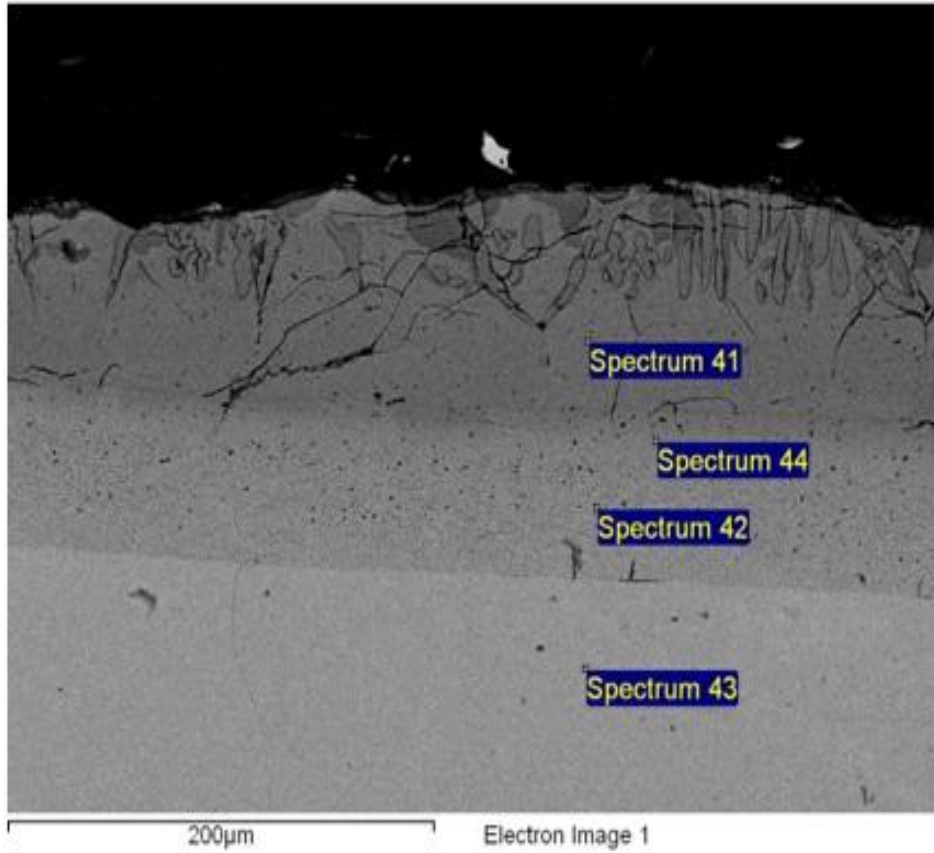
Şekil 10.17. 800°C’de 2 saat süre ile alüminyum kaplanmış AISI 304 çeliğinin yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi.

Yapılan incelemeler sonucunda farklı süre ve sıcaklıklarda alüminyum kaplanmış AISI 304 paslanmaz çeliklerine x-ışını kırınım analizi uygulanmasıyla süres ve sıcaklığa bağlı olarak baskın fazların farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. XRD analizleri sonucu başlıca Fe-Al, Cr-Al ve az miktarda Ni-Al bileşikleri tespit edilmiştir.

Kutu sementasyon ile alüminyum kaplama işleminde oluşması arzu edilen fazlar Fe-Al denge diyagramında demirce zengin kısımda bulunan FeAl ve Fe₃Al fazlarıdır. Yapılan çalışmaların neredeyse her birinde arzu edilen bu fazlar görülmekle birlikte bu fazların yanında oluşması arzu edilmeyen alüminyumca zengin fazlar da gözlemlenmiştir. Bunun ana sebeplerinden biri alüminyumca zengin bu fazların özellikle Fe₂Al₅ fazının aktivasyon enerjisinin çok düşük olması ve alüminyumlama işlemi esnasında kolayca oluşabilmesidir (Naoi ve Kajihara, 2007). Diğer bir neden ise alüminyumlama işleminde kullanılan toz karışımındaki yüksek saflıktaki Al elementidir. Yapılan birçok çalışmada alüminyumca zengin oluşması istenmeyen bu fazlara rastlanmıştır. Levin vd. (1998) yapmış oldukları 700-900°C sıcaklıklarda ve 1,5-2,5 saat işlem sürelerinde x-ışınları analizinde Fe₂Al₅ bileşiğini ana faz olarak elde etmişlerdir. Xiang ve Datta (2006)'nın (9-12)Cr-1Mo içeren çelik üzerinde yaptıkları kutu sementasyonu ile alüminyumlama çalışmasında; 550-700°C işlem sıcaklıklarında Fe₂Al₅ fazını kaplama yüzeyinde elde etmiş olmaları, yapılan x-ışınları analiz çalışmalarımızı desteklemektedir.

10.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Noktasal Analiz (EDS) İncelemeleri

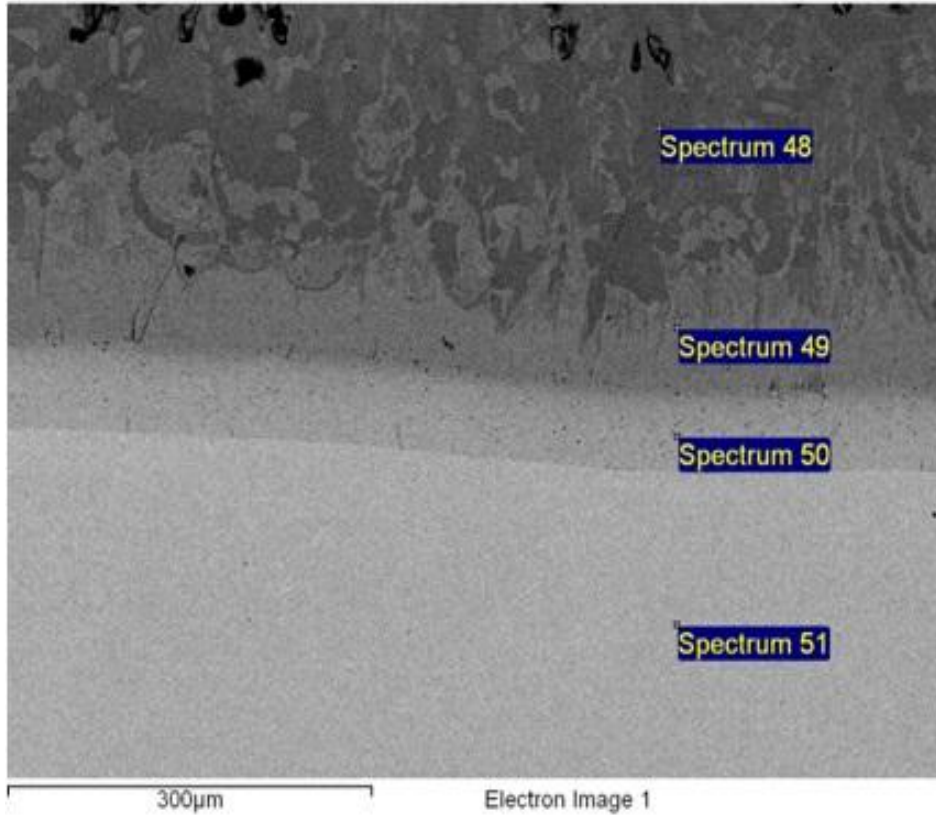
AISI 304 paslanmaz çeliğinin 800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda 6 saat süreyle kaplanan numunelerinin en dış kaplama tabakasından altlık malzemenin içerisine kadar çizgisel analiz ve haritalama işlemleri yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobunda çeşitli büyütmelemlerde ve 20 kV enerjide ikincil elektronlardan faydalanarak incelenen numunelerde bakalitli bölge, kaplama tabakası ve matris açıkça görülmektedir. Ayrıca, her bir numunenin kaplama tabakalarının farklı noktalarından ve matristen EDS analizleri alınmıştır. Metalografik inceleme sonuçlarında da açıkça belli olan kaplama bölgesinde yer alan tabakaların içeriklerinin farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, matrise doğru ilerlendiğinde Al oranının azaldığı görülmektedir. EDS analiz görüntüleri Şekil 10.18.-10.26.'de, analiz sonuçları Çizelge 10.4.-10.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 10.18. 1000°C’de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları.

Çizelge 10.4. 1000°C’de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları.

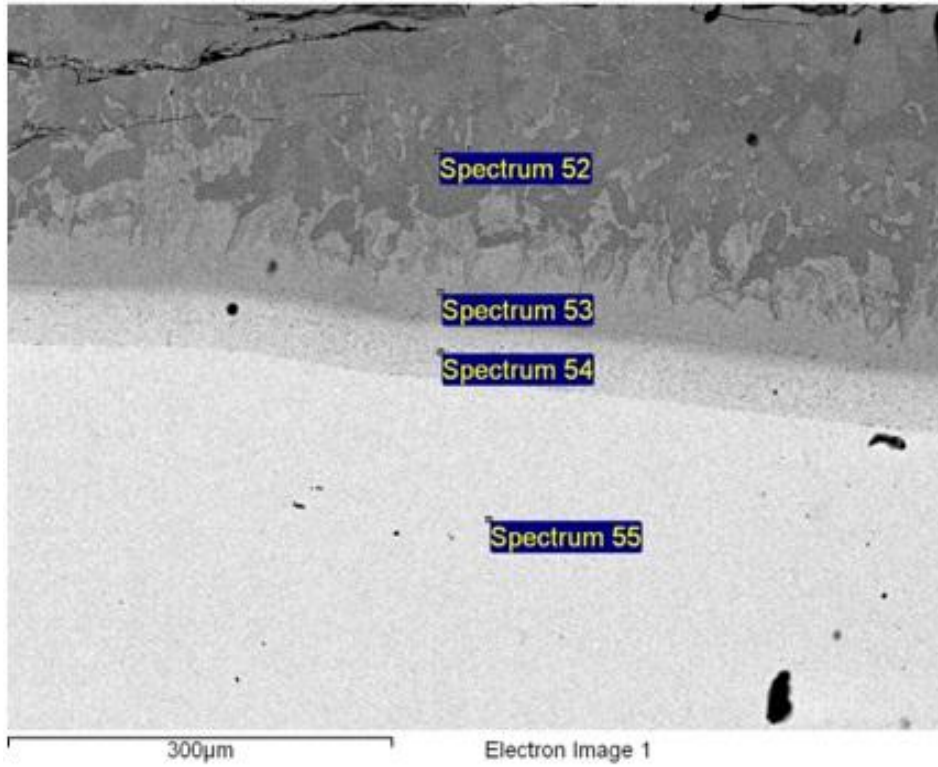
| | O %Ağırlık | Al %Ağırlık | Si %Ağırlık | Cr %Ağırlık | Fe %Ağırlık | Ni %Ağırlık |
|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Spektrum 41 | 0.54 | 28.66 | - | 12.28 | 51.11 | 7.41 |
| Spektrum 44 | - | 11.60 | 0.34 | 23.30 | 56.21 | 8.56 |
| Spektrum 42 | - | 5.86 | 0.60 | 20.11 | 63.35 | 10.09 |
| Spektrum 43 | - | - | 0.50 | 19.13 | 69.96 | 10.42 |



Şekil 10.19. 1000°C’de 4 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve matris EDS analiz noktaları.

Çizelge 10.5. 1000°C’de 4 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları.

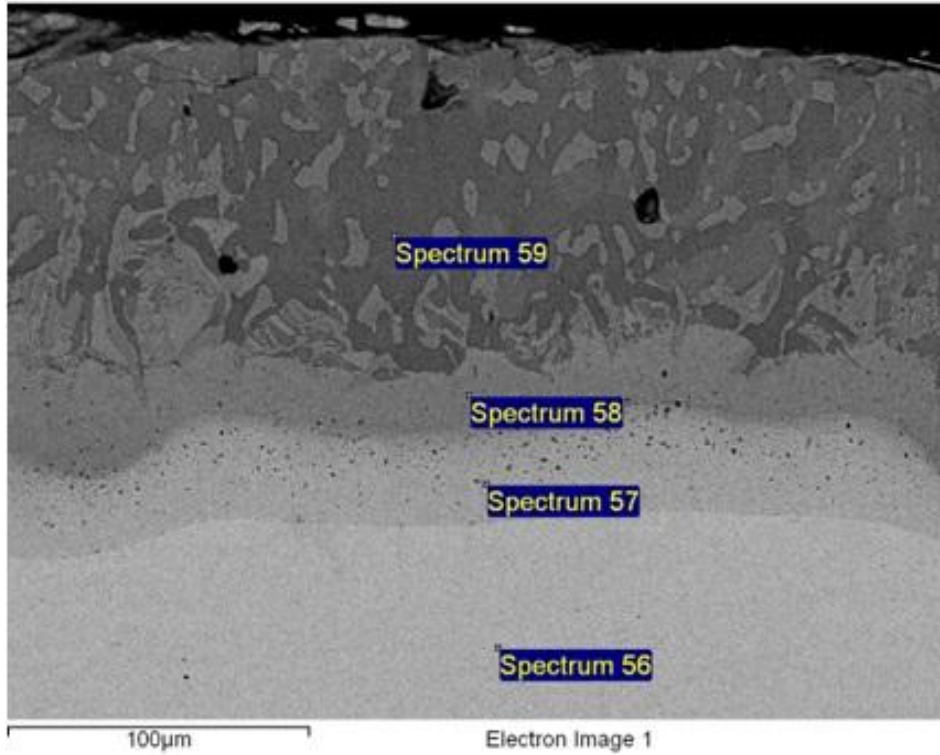
| | O %Ağırlık | Al %Ağırlık | Si %Ağırlık | Cr %Ağırlık | Fe %Ağırlık | Ni %Ağırlık |
|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Spektrum 48 | - | 44.89 | - | 7.82 | 46.02 | 1.27 |
| Spektrum 49 | 1.10 | 31.04 | - | 7.89 | 50.79 | 9.18 |
| Spektrum 50 | - | 4.84 | 1.00 | 20.89 | 68.29 | 4.99 |
| Spektrum 51 | 0.64 | - | 0.39 | 17.48 | 69.34 | 12.16 |



Şekil 10.20. 1000°C’de 2 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları.

Çizelge 10.6. 1000°C’de 2 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları.

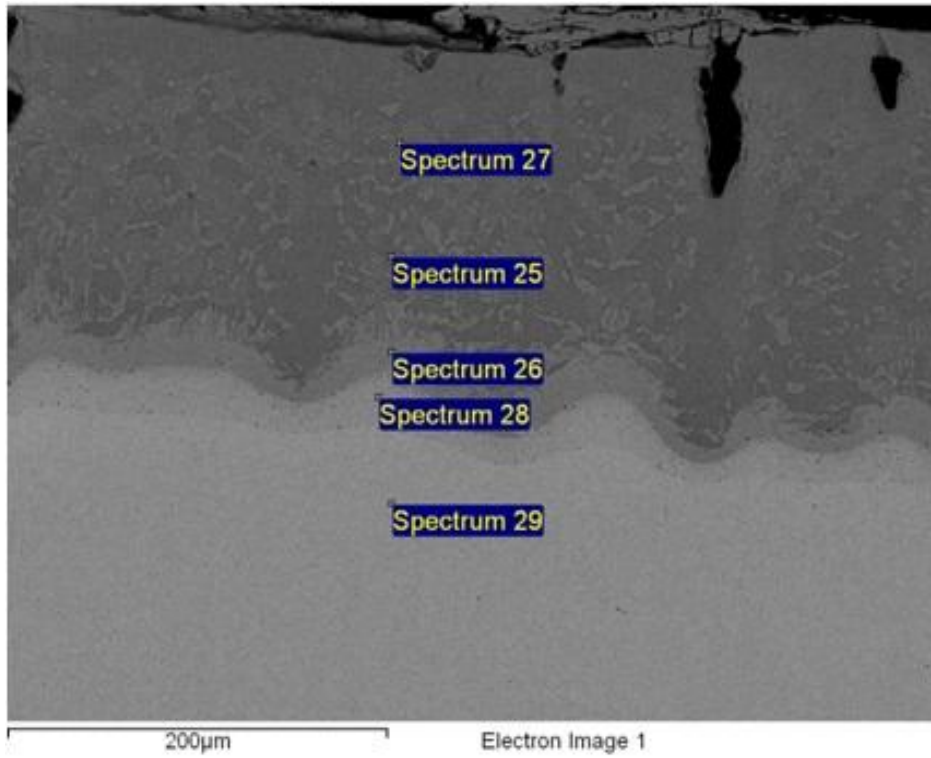
| | O %Ağırlık | Al %Ağırlık | Si %Ağırlık | Cr %Ağırlık | Fe %Ağırlık | Ni %Ağırlık |
|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Spektrum 52 | 0.87 | 43.62 | - | 5.86 | 47.63 | 2.03 |
| Spektrum 53 | - | 28.99 | - | 12.25 | 50.65 | 8.11 |
| Spektrum 54 | - | 4.36 | 0.83 | 21.91 | 69.91 | 2.99 |
| Spektrum 55 | - | - | 0.43 | 19.19 | 69.90 | 10.49 |



Şekil 10.21. 900°C’de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları.

Çizelge 10.7. 900°C’de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları.

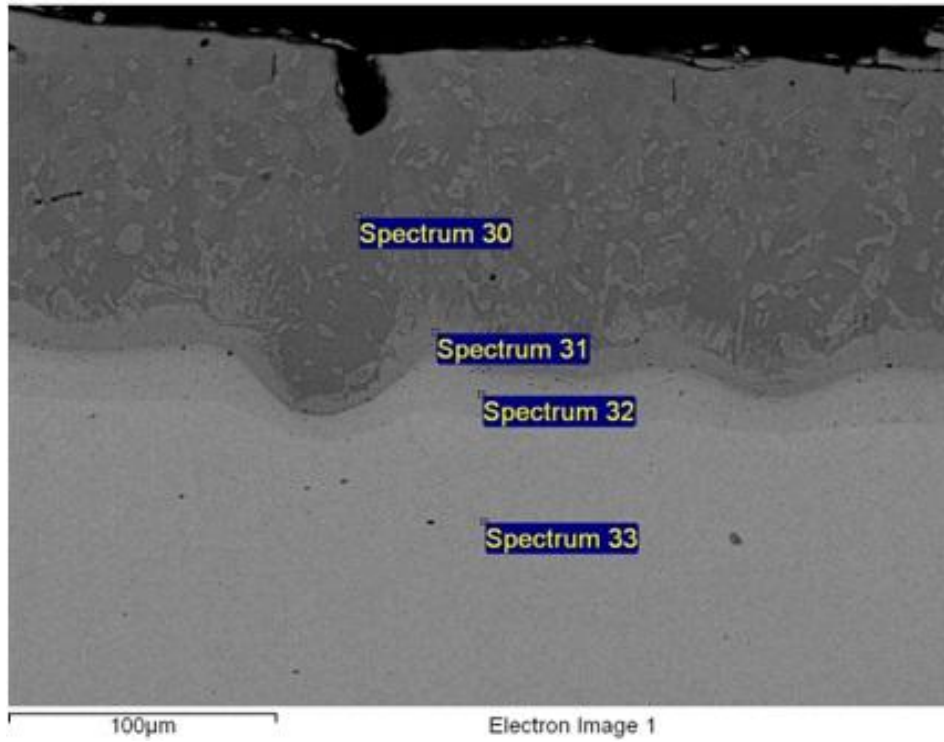
| | O %Ağırlık | Al %Ağırlık | Si %Ağırlık | Cr %Ağırlık | Fe %Ağırlık | Ni %Ağırlık |
|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Spektrum 59 | 0.76 | 45.35 | - | 4.87 | 47.20 | 1.82 |
| Spektrum 58 | - | 27.79 | 0.18 | 12.45 | 48.23 | 11.35 |
| Spektrum 57 | - | 5.08 | 0.98 | 21.98 | 69.39 | 2.56 |
| Spektrum 56 | 0.56 | - | 0.35 | 17.35 | 70.40 | 11.33 |



Şekil 10.22. 900°C’de 4 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları.

Çizelge 10.8. 900°C’de 4 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları

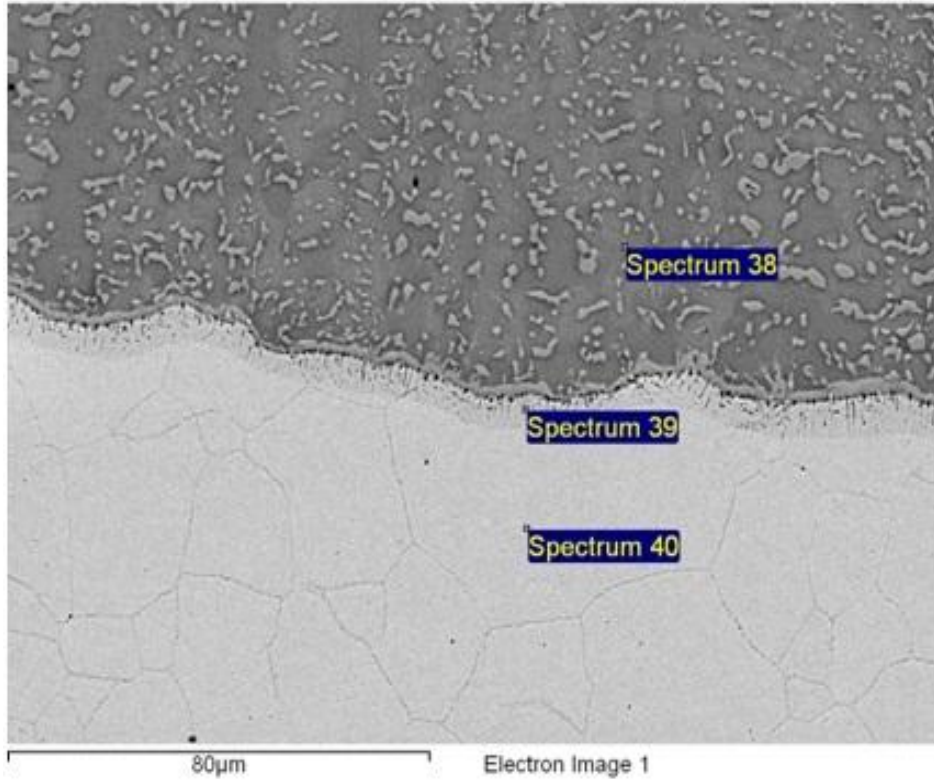
| | O %Ağırlık | Al %Ağırlık | Si %Ağırlık | Cr %Ağırlık | Fe %Ağırlık | Ni %Ağırlık |
|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Spektrum 27 | - | 43.48 | - | 8.47 | 37.34 | 10.71 |
| Spektrum 25 | 0.67 | 44.78 | - | 5.13 | 47.58 | 1.84 |
| Spektrum 26 | 0.99 | 29.34 | - | 10.51 | 50.97 | 8.18 |
| Spektrum 28 | 0.80 | 5.49 | 0.96 | 20.76 | 68.86 | 3.13 |
| Spektrum 29 | 0.68 | - | - | 16.31 | 70.44 | 12.57 |



Şekil 10.23. 900°C’de 2 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları.

Çizelge 10.9. 900°C’de 2 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları.

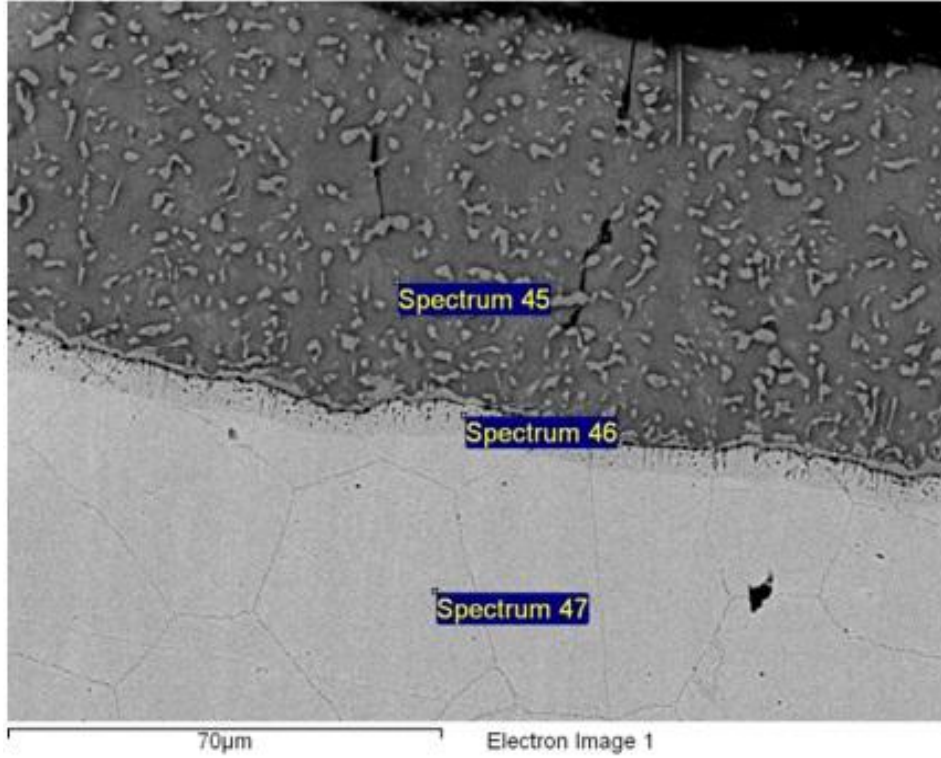
| | O %Ağırlık | Al %Ağırlık | Si %Ağırlık | Cr %Ağırlık | Fe %Ağırlık | Ni %Ağırlık |
|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Spektrum 30 | 0.61 | 44.14 | - | 6.64 | 47.01 | 1.61 |
| Spektrum 31 | 0.58 | 29.43 | - | 10.82 | 51.45 | 7.72 |
| Spektrum 32 | 0.79 | 5.36 | 1.15 | 18.08 | 66.80 | 7.82 |
| Spektrum 33 | 0.54 | - | 0.60 | 14.61 | 72.89 | 11.36 |



Şekil 10.24. 800°C’de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları.

Çizelge 10.10. 800°C’de 6 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları.

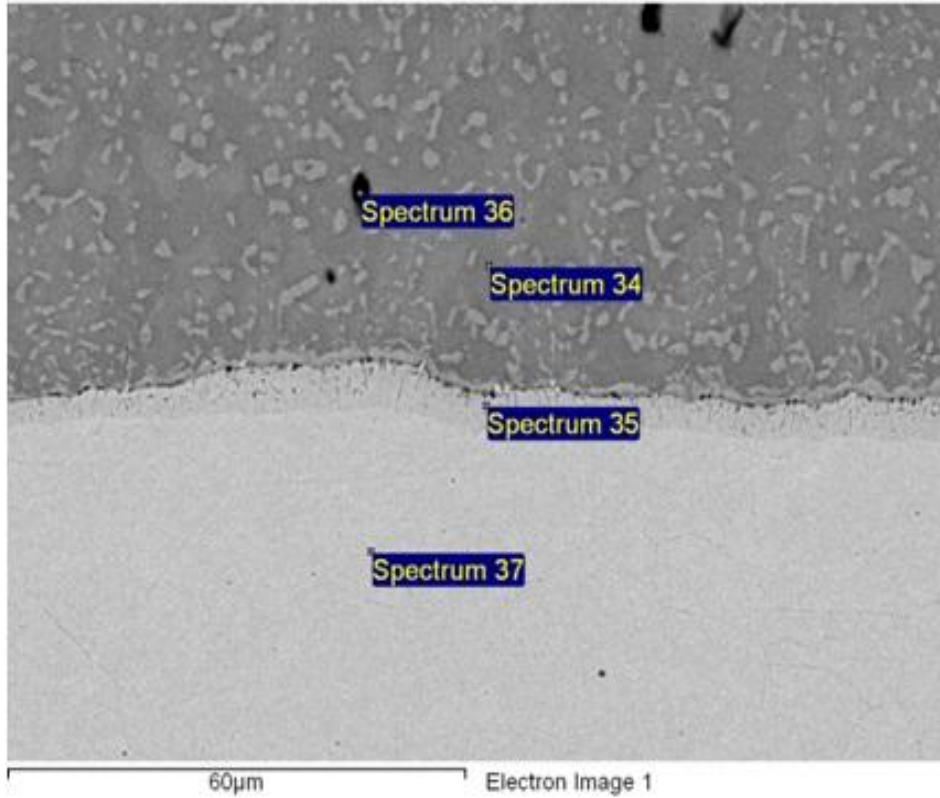
| | O %Ağırlık | Al %Ağırlık | Si %Ağırlık | Cr %Ağırlık | Fe %Ağırlık | Ni %Ağırlık |
|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Spektrum 38 | 0.91 | 46.21 | - | 4.77 | 44.35 | 3.76 |
| Spektrum 39 | - | 10.31 | 1.10 | 22.73 | 61.41 | 4.45 |
| Spektrum 40 | 0.73 | - | 0.26 | 17.29 | 72.41 | 9.32 |



Şekil 10.25. 800°C’de 4 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları.

Çizelge 10.11. 800°C’de 4 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları.

| | O %Ağırlık | Al %Ağırlık | Si %Ağırlık | Cr %Ağırlık | Fe %Ağırlık | Ni %Ağırlık |
|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Spektrum 45 | 0.78 | 44.54 | - | 5.46 | 36.38 | 12.85 |
| Spektrum 46 | - | 5.85 | 1.44 | 24.14 | 68.57 | - |
| Spektrum 47 | 0.60 | - | 0.16 | 17.09 | 70.11 | 12.05 |



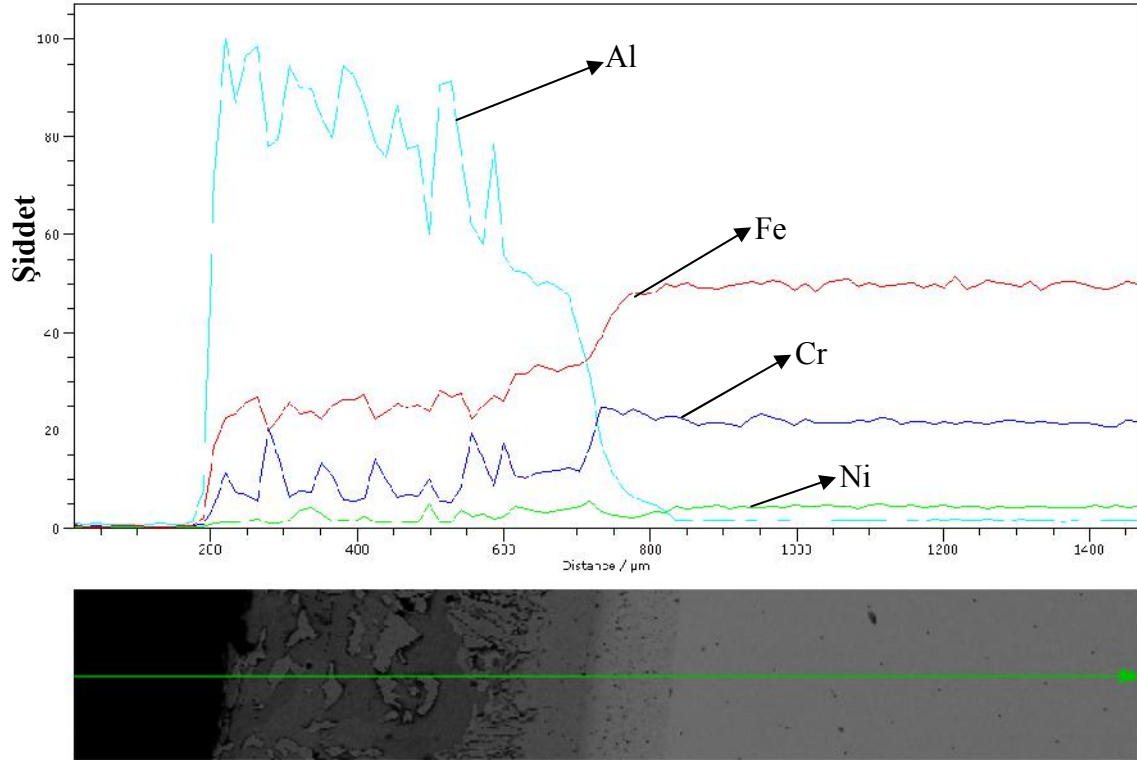
Şekil 10.26. 800°C’de 2 saat alüminyum kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları.

Çizelge 10.12. 800°C’de 2 saat alüminyum kaplanan AISI 304 çeliğinin SEM görüntüsü, matris ve kaplama tabakasının farklı bölgelerinden alınan EDS analiz sonuçları.

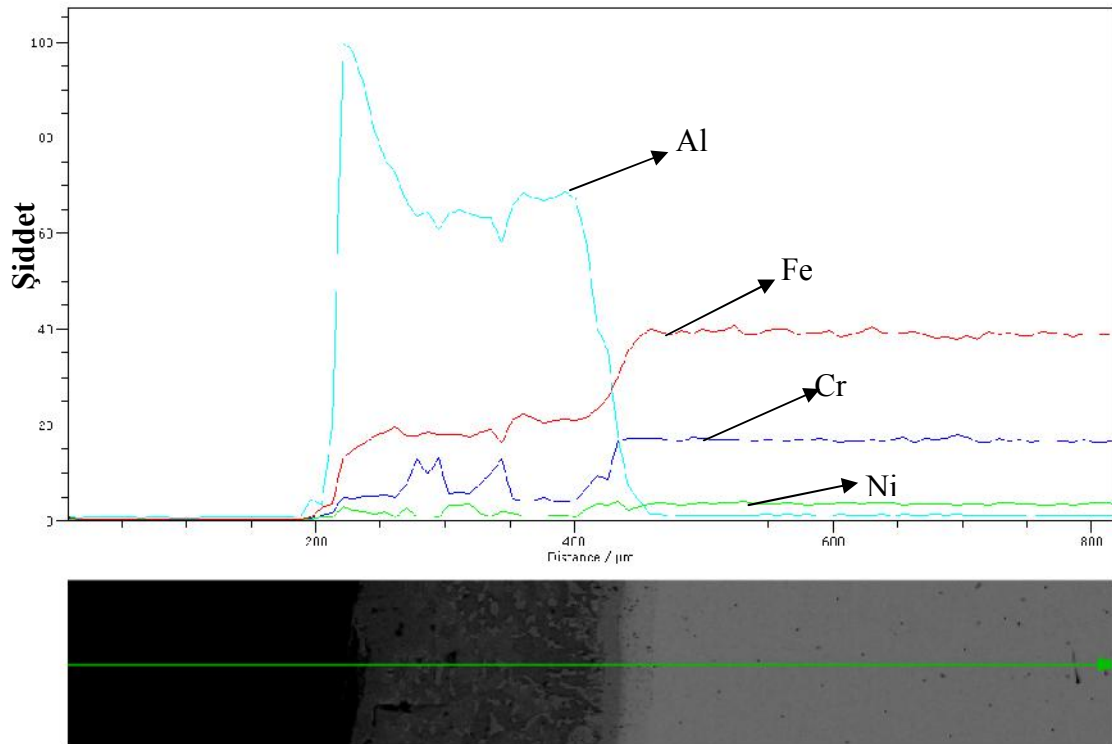
| | O %Ağırlık | Al %Ağırlık | Si %Ağırlık | Cr %Ağırlık | Fe %Ağırlık | Ni %Ağırlık |
|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Spektrum 36 | 7.81 | 54.77 | 1.35 | - | 36.08 | - |
| Spektrum 34 | 0.91 | 44.10 | - | 5.77 | 49.21 | - |
| Spektrum 35 | - | 14.66 | 0.56 | 18.27 | 44.58 | 21.93 |
| Spektrum 37 | 0.62 | 1.17 | 0.34 | 17.30 | 69.49 | 12.09 |

Taramalı elektron mikroskobundan alınan görüntülerde bakalit tabakası, iki farklı kaplama tabakası ve altlık malzeme açıkça görülmektedir. Elde edilen EDS sonuçlarından sementasyon işlemi sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kaplama tabakası kalınlığının ve bileşimin değiştiği açıkça görülmektedir. Kutu sementasyon tekniği ile alüminyum kaplama işleminde Al elementinin altlık malzemeye yayılımı başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bateni vd. (2009), yaptıkları çalışmada belirttikleri gibi yayılım ile kaplama işleminde kaplama tabakası oluşumu, kutu toz karışımından altlık malzemeye sadece alüminyum elementinin içe yayılımı ile değil, aynı zamanda da altlık malzemedeki kaplama tabakasına Fe, Cr ve Ni gibi elementlerin dışa yayılımıyla gerçekleşmektedir.

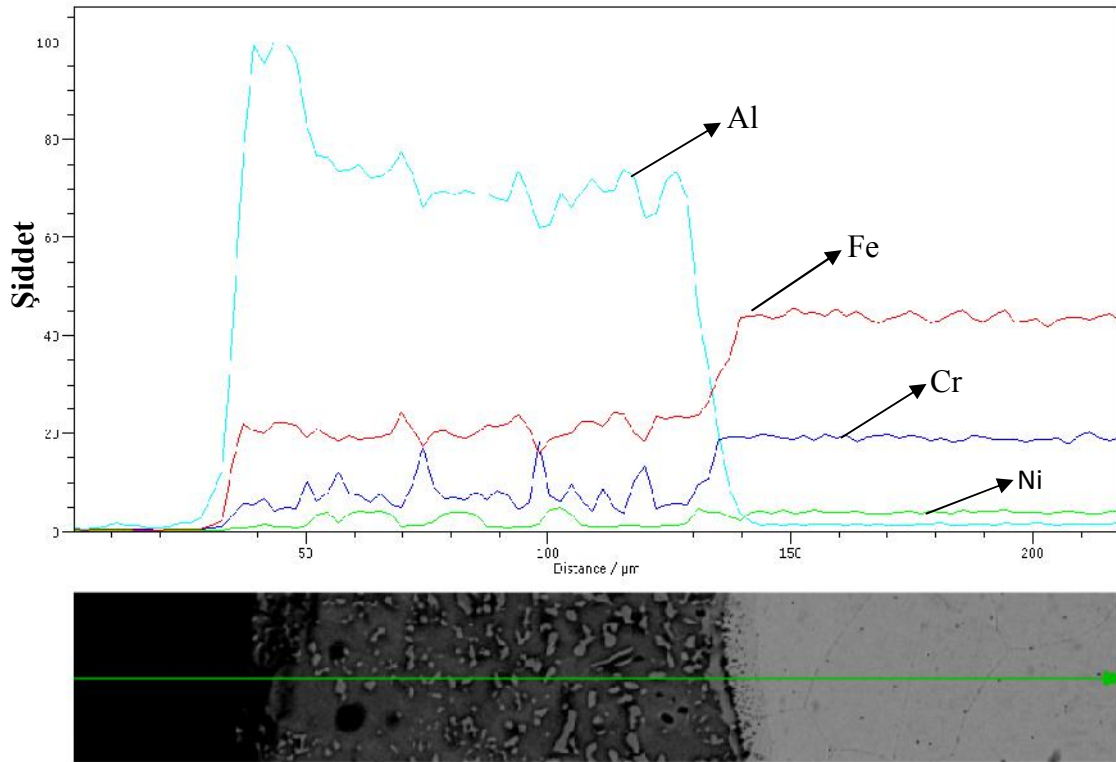
Elde edilen EDS analiz sonuçlarına göre farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan kaplama işlemlerinin her birinde alüminyum miktarının kaplama tabakasının en dışından altlık malzemeye doğru gittikçe azaldığı tespit edilmiştir. Kaplama işlemlerinde dışta alüminyumca zengin ve çoğunlukla Fe-Al intermetalik bileşiklerinden oluşmuş bir dış tabaka ve bu tabaka ile altlık malzeme arasında oldukça homojen kalınlıkta Fe-Ni ve Fe-Cr çökeltileri ile Fe-Al intermetalik bileşiklerinden oluşan arayüzey yayılım tabakası elde edildiği görülmüştür. Dış yüzey kaplama tabakasında koyu gri ve açık gri bölgeler görülmektedir, EDS sonuçlarına göre koyu gri olan ve çoğunlukla kaplama tabakasının en dış yüzeyinde yer alan bu bölgeler alüminyum yönünden oldukça zengindir. Yapılan hesaplamalara göre koyu gri olan bu bölgelerin alüminyumca zengin ($FeAl_2$, $FeAl_2$ ve $FeAl_3$) intermetalik bileşikleri içermeye ihtimali oldukça yüksektir. Daha çok dış yüzey kaplama tabakasının iç tarafında, arayüzey yayılım tabakasının hemen üzerinde yer alan açık gri bölgelerin oluşması arzu edilen demirce zengin (Fe_3Al ve $FeAl$) intermetalik bileşikleri içermeye ihtimali yüksektir. Yüzey kaplama tabakasında yer alan demirce zengin bu açık gri bölge oranının kaplama sıcaklığı ve süresi arttıkça arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca kaplama tabakasının daha iyi anlaşılabilmesi için $1000^{\circ}C$, $900^{\circ}C$ ve $800^{\circ}C$ de 6 saat kaplanmış numunelere çizgisel analiz ve haritalama işlemleri uygulanarak Al, Fe, Cr ve Ni elementlerinin kaplama tabakası ve altlık malzemedeki ne şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. Şekil 10.27-29 arasında $800^{\circ}C$, $900^{\circ}C$ ve $1000^{\circ}C$ 'lerde 6 saat kaplanmış numunelerin çizgisel analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 10.27. 1000°C’de 6 saat kaplanmış numunenin çizgisel analiz sonucu (400X).

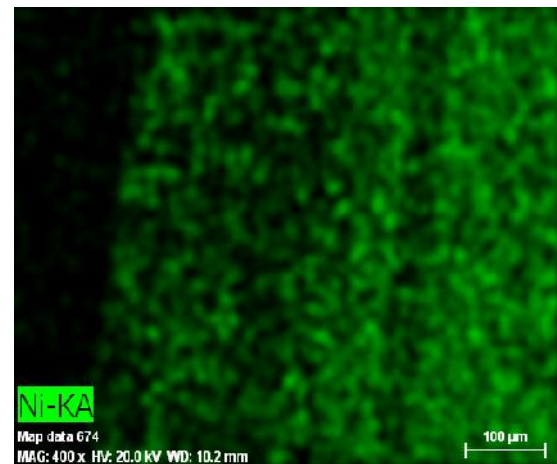
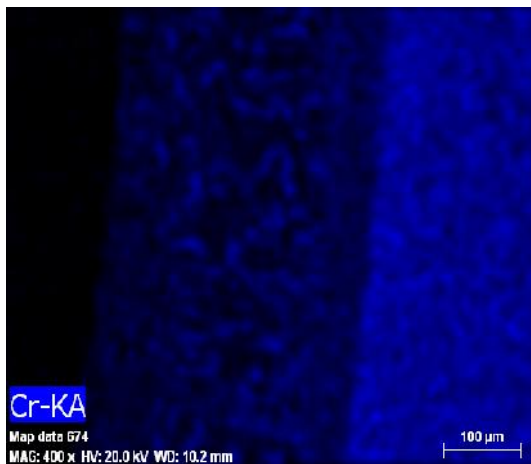
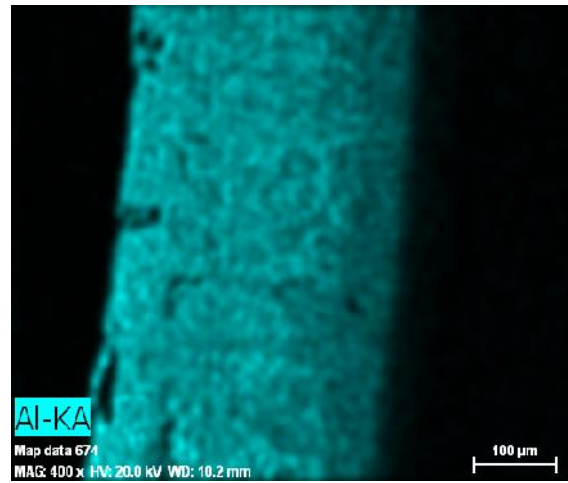
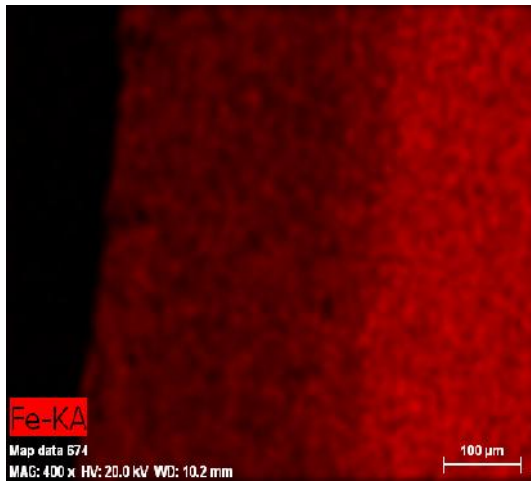
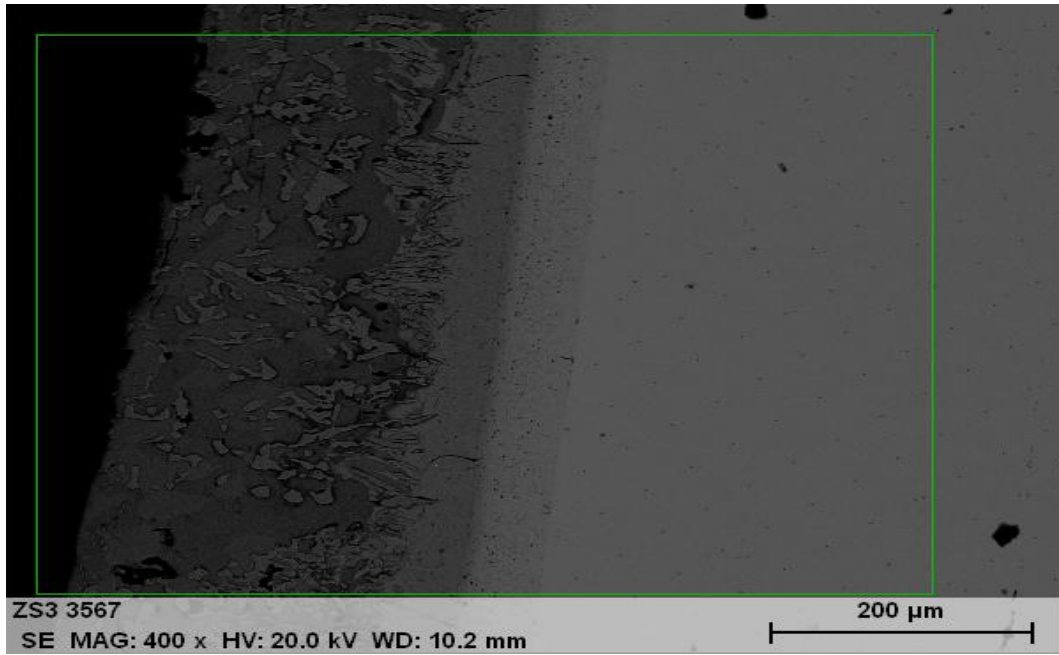


Şekil 10.28. 900°C’de 6 saat kaplanmış numunenin çizgisel analiz sonucu (400X).

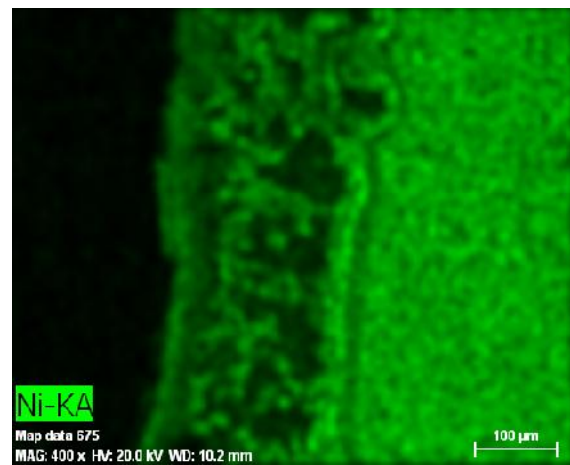
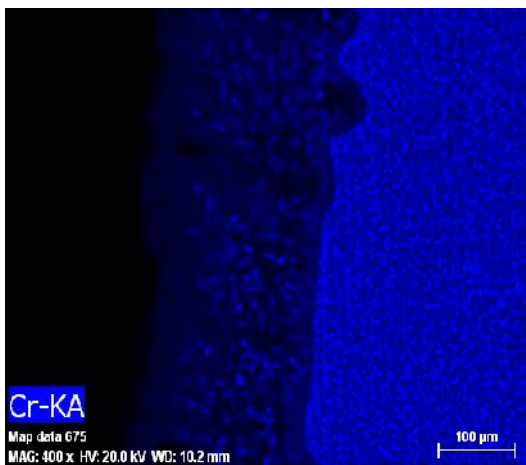
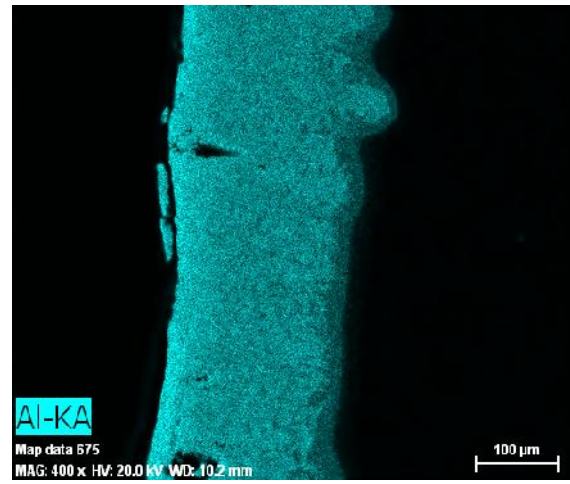
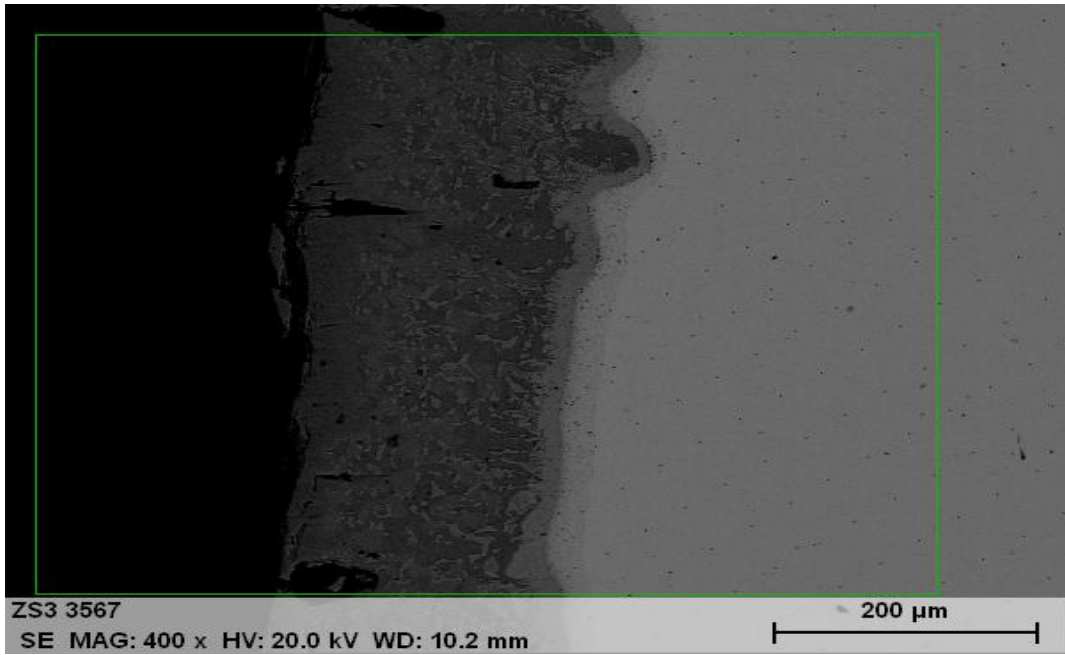


Şekil 10.29. 800°C’de 6 saat kaplanmış numunenin çizgisel analiz sonucu (2500X).

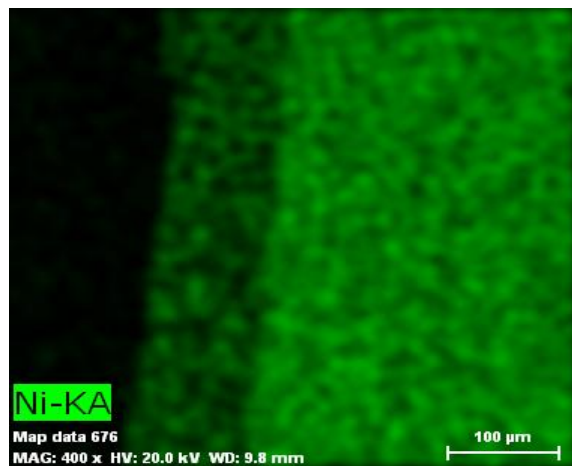
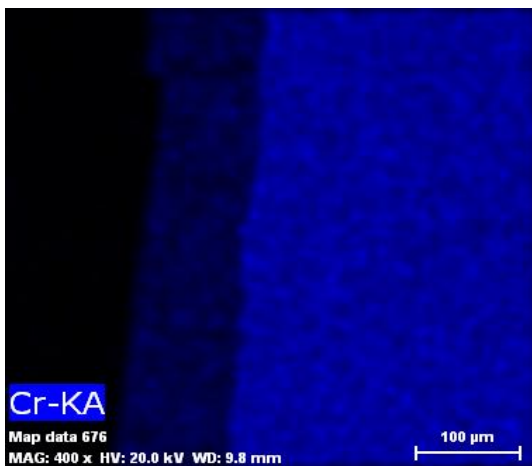
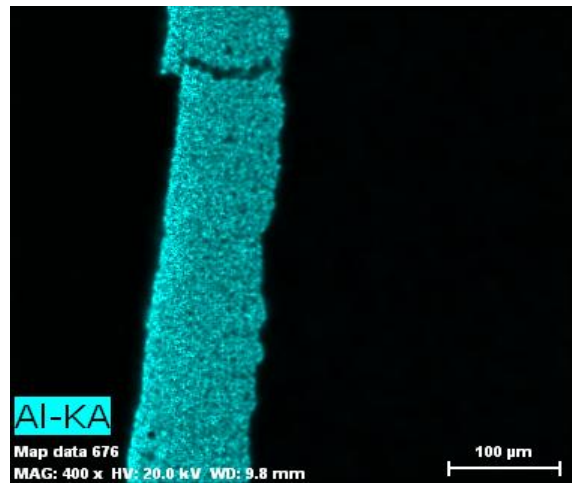
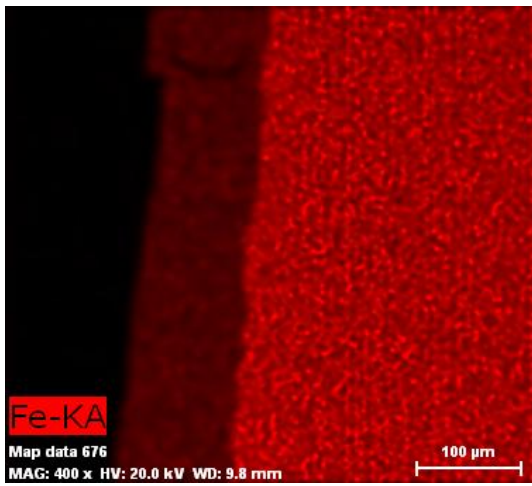
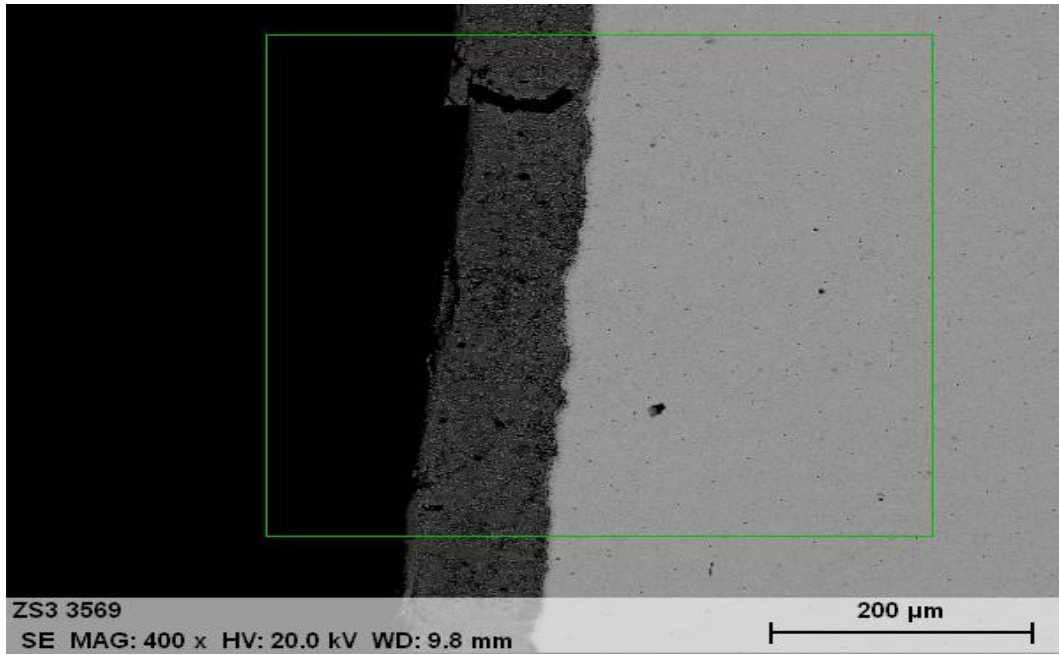
Elde edilen çizgisel analiz sonuçlarından her bir sıcaklıkta 6’şar saat kaplanan numuneler için Al, Fe, Cr ve Ni elementlerinin konsantrasyonlarının kaplama tabakasının en dışından altlık malzemesinin iç yüzeylerine kadar ne şekilde değiştiği açıkça görülmektedir. Al elementi konsantrasyonunun kaplama tabakasının en dış yüzeyinden altlık malzemeye doğru gittikçe azaldığı, kaplama tabakasında yer yer yoğunlaştığı görülmektedir. Al elementinin yoğunlaştığı bu kısımlar EDS analiz sonuçlarında da belirtilen koyu gri bölgeler olduğu görülmektedir. Fe ve Cr elementleri konsantrasyon piklerinin bir birleriyle zıtlık gösterdiği görülmektedir. Bunun ana sebeplerinden biri Fe ve Cr elementlerinin ikili bileşik oluşturmamasıdır. Bu yüzden Fe elementinin pik yaptığı yerlerde Cr’un azaldığı, Cr elementinin pik yaptığı yerlerde ise Fe’in azaldığı açıkça görülebilmektedir. Ni elementinin konsantrasyonu ise kaplama tabakasında homojene yakın bir dağılım göstermekle birlikte arayüzey yayılım tabakasında yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Elde edilen çizgisel analiz sonuçları Tsai ve Huang’ın (2000) yılında yaptıkları çalışmayla benzerlik göstermektedir. Ayrıca, elde edilen çizgisel analiz sonuçları EDS analizlerinde elde edilen sonuçlarla da uyumaktadır. Şekil 10.30-33. arasında 6 saat kaplama işlemi uygulanmış numunelerin haritalama analizi sonuçları gösterilmiştir.



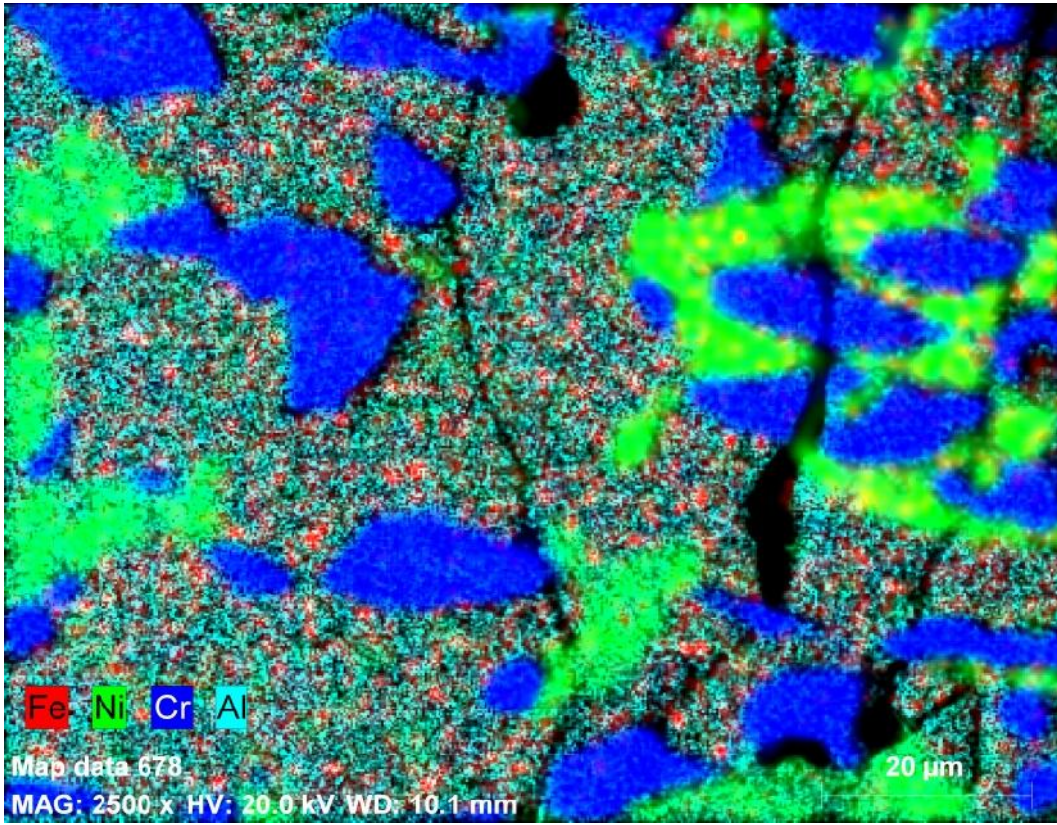
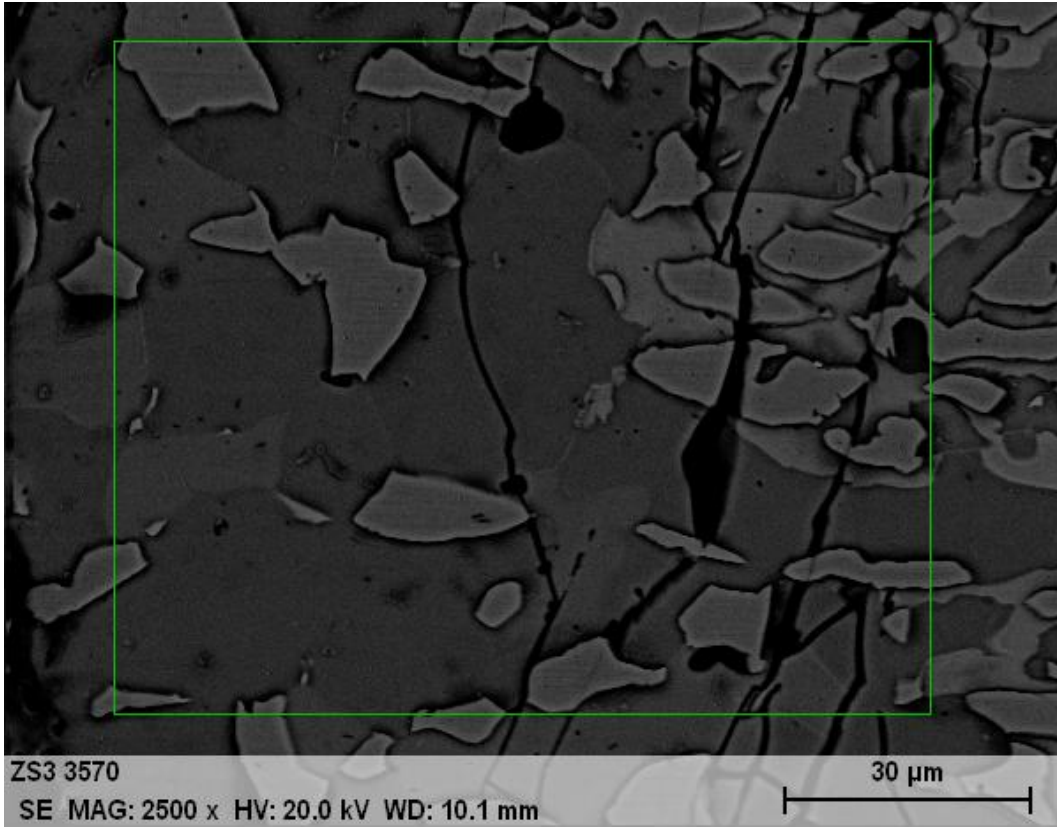
Şekil 10.30. 1000°C'de 6 saat kaplanmış numunenin haritalama analizi sonucu.



Şekil 10.31. 900°C’de 6 saat kaplanmış numunenin haritalama analizi sonucu.



Şekil 10.32. 800°C’de 6 saat kaplanmış numunenin haritalama analizi sonucu.



Şekil 10.33. 1000°C'de 6 saat kaplanmış numunenin 2500X büyütmedeki haritalama analizi sonucu.

Şekil 10.30-32. arasında verilen haritalama analiz sonuçlarında Fe, Al, Cr ve Ni elementlerinin her birinin kaplama tabakasında ve altlık malzemedeki dağılımları ayrı ayrı verilmiştir. Haritalama analizi sonuçlarından da Al elementinin kaplama tabakasının dışında en yoğun olduğu altlık malzemeye doğru ilerledikçe azaldığı açıkça görülmektedir. Ayrıca, Al elementinin arayüzey yayılım tabakasında da yoğunluğunun azaldığı açıkça görülebilmektedir. Sıcaklığın düşmesiyle yayılım miktarı azaldığı için 800°C’de yapılan kaplama işleminde toplam kaplama tabakası kalınlığıyla beraber arayüzey yayılım tabakası kalınlığı da azalmıştır. Bu yüzden 800°C’de yapılan kaplama işleminde, diğer sıcaklıklarda açıkça görülebilen arayüzey yayılım tabakasındaki Al yoğunluğundaki bu düşüş çok net görülememektedir.

Şekil 10.33.’de 1000°C’de 6saat kaplanmış numunenin 2500X büyütmedeki yapısı ve haritalama analizi sonucu verilmiştir. Çizgisel analiz ve EDS sonuçlarından elde edilen veriler bu şekil ile birlikte çok daha net anlaşılabilir. 2500X büyütmede yapılan haritalama analizine göre; kaplama tabakasında yer alan keskin köşeli çokgenler şeklindeki kısımlar kromun yoğunlaştığı bölgeler, çoğunlukla bu bölgelerin etrafında yer alan açık gri kısımlar nikelin yoğunlaştığı bölgeler, koyu gri olan kısımlar ise alüminyum elementinin artış gösterdiği bölgelerdir. Şekil 10.33’de görülen siyah kısımlar ise kaplanmış numunenin kesit görüntüsü için kesimi sırasında ya da zımparalama ve parlatma işlemi esnasında oluşmuş olabilecek çatlak ve porozitelerdir. Elde edilen bu haritalama analiz sonuçları yapılmış olan EDS ve çizgisel analiz sonuçlarıyla da uyumaktadır. Ayrıca, Tsai ve Huang (2000) yapmış oldukları çalışmada kutu sementasyon tekniği ile elde ettikleri alüminyum kaplama tabakasının şematik kesit görüntüsünü resmetmişler ve burada bulunan fazları belirtmişlerdir. Elde ettiğimiz sonuçlar bu çalışmayla benzerlik göstermektedir.

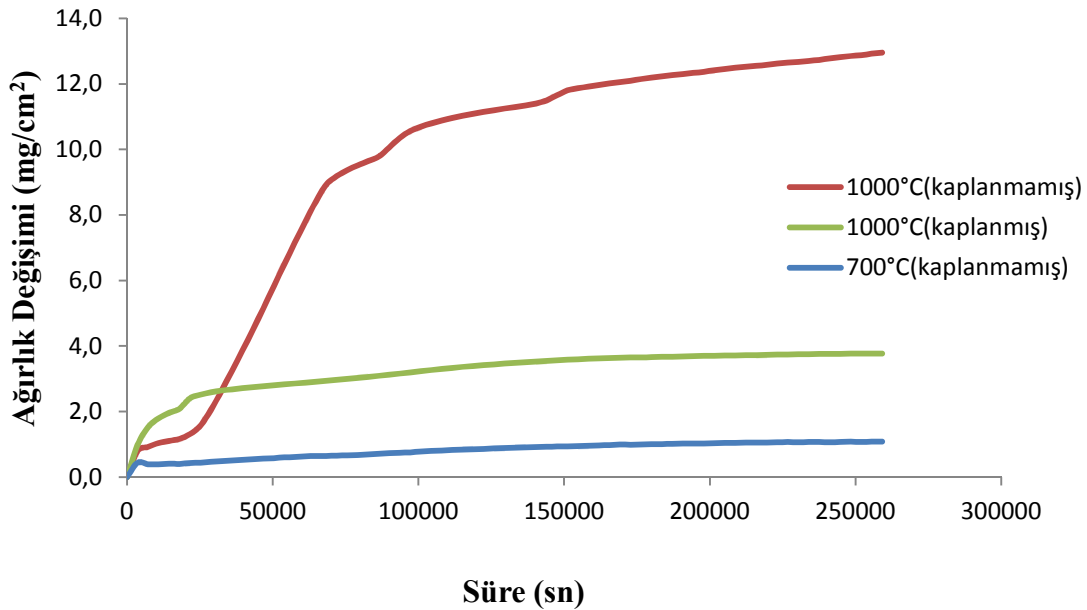
10.7. Oksitleme Deneyi Sonuçları

Yapılan incelemeler sonucu, en kaplama tabakasında demirce zengin ikili Fe-Al intermetalik bileşiklerinin (Fe_3Al ve $FeAl$) en fazla mevcut olduğu numune (1000°C’de 6 saat kaplanmış numune) seçilerek bu numunenin oksitlenme direnci test edilmiştir. Kutu sementasyon tekniği ile elde edilen demiralüminat kaplama tabakasının yüksek sıcaklıklardaki oksitlenme özelliklerine etkilerini belirlemek üzere termogravimetrik analiz verilerinden faydalanılmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerden elde edilen

termogravimetrik analiz verilerine göre ağırlık değişimi-süre grafikleri çizilmiş ve Fe-Al alaşımları için literatürde rapor edildiği gibi (Natesan, 1985; Tortorelli ve Natesan, 1998; Babu vd., 2001; Chevalier vd., 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 kaplanmış ve kaplanmamış tabaka üzerindeki etkisini kinetik olarak karşılaştırılmasına imkân sağlamaktadır.

Deneylerde kullanılan numunelerde, doğrusal oksitlenme bölgesi ve parabolik oksitlenme bölgesi şeklinde literatürde de belirtilen iki oksitlenme bölgesine rastlanmıştır (Babu vd., 2001). Bu nedenle numunelerin her birinde bu bölgelerde farklı oksitlenme hızları bulunmuştur. Mevcut çalışmada elde edilen doğrusal oksitlenme hızı sabiti k_{p1} , parabolik oksitlenme hızı ise k_p şeklinde belirtilmiştir.

Saf oksijen ortamında kaplanmamış numune ayrı ayrı 700°C ve 1000°C sıcaklıklarda 72 saat, kaplanmış numune 1000°C sıcaklıkta 72 saat süre ile oksitlenmeye maruz bırakılarak zamana bağlı ağırlık değişimleri incelenmiştir. Mevcut numuneler için ağırlık değişimi-süre grafiği şekil 10.34.'de verilmiştir.



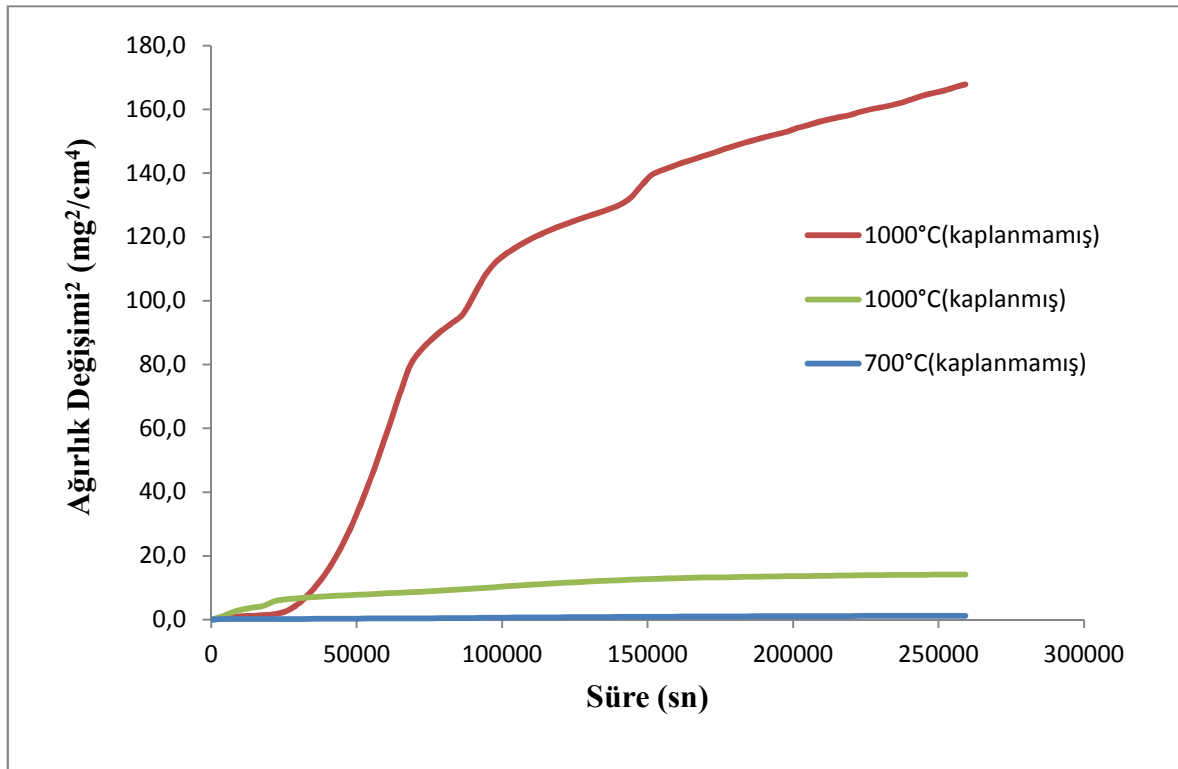
Şekil 10.34. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin farklı sıcaklıklardaki ağırlık değişimi-süre grafikleri.

Şekil 10.34.'den de görüldüğü gibi en düşük oksitlenme miktarı 700°C'de kaplanmamış numunede elde edilmiştir. Yapılan literatür çalışmalarına göre (Soliman vd., 1997) kaplanmış numune için de 700°C 'de yapılan oksitleme işleminde benzer sonuç elde edilmektedir. 700°C 'de yapılan oksitlenme işleminde paslanmaz çelik üzerinde oluşan koruyucu Cr₂O₃ tabakası kararlı haldedir ve altlık malzemeyi bu sıcaklıkta oksitlenmeden koruyabilmektedir. Ancak Sharafi ve Farhang'ın (2005), yapmış oldukları çalışmada belirttikleri gibi yüksek sıcaklıklarda (1000°C ve üzeri) Cr₂O₃ koruyucu oksit tabakası kararsızlaşıp uçucu CrO₃ fazına dönüşmekte ve metal malzemenin oksitlenme hızının artmasına sebep olmaktadır. Yapılan mevcut çalışma da bunu doğrular niteliktedir. 1000°C'de kaplanmamış numunede yapılan oksitleme sonucunda, 700°C'de kaplanmamış numunede yapılan oksitleme sonucuna göre 72 saat sonunda, yüksek sıcaklıkta yapılan işlemde oniki katın üzerinde bir ağırlık artışı söz konusudur.

Kaplanmış numunede yapılan 1000°C 'deki oksitleme işlemi sonucunda, başlangıçta hızlı bir ağırlık artışı söz konusudur. Bunun sebebi literatürde yapılan çalışmalara göre (Grabge, 1999; Montealegre vd., 2000; Babu vd., 2001; Lee vd., 2003; Pöter vd., 2005) yarı kararlı düzensiz alüminaların (γ -, δ - ve θ - Al₂O₃) oluşmasıdır. Oluşan bu yarı kararlı düzensiz alüminalar oksitlenme deneyinde başlangıçta doğrusal eğrinin görülmesine yol açar. Ancak, daha sonra kararlı alüminanın (α -Al₂O₃) oluşması ile ağırlık artışı azalır ve doğrusal olan eğri parabolik eğriye dönüşür.

1000°C 'de kaplanmış ve kaplanmamış numune için yapılan 72 saatlik oksitleme işlemleri karşılaştırıldığında, kaplanmamış numunede kaplanmış numuneye göre bu süre zarfında dört katın üzerinde bir ağırlık artışı söz konusudur. Ağırlık değişimi-süre grafiğinden de görüleceği üzere kaplanmış numune yüzeyinde oluşmuş kararlı α -Al₂O₃ tabakası sayesinde bu işlem şartlarında ilerleyen sürelerde de kaplanmış numunedeki ağırlık artışı yok denecek kadar az olacak yani ana metal korunmaya devam edecektir. Ancak, kaplanmamış numunede 1000°C'de işleme devam edildiği takdirde yüzeyde oluşan Cr₂O₃ tabakası ana metali koruyamayacak ve ağırlık kazanımı düzenli olarak artacaktır.

Elde edilen ağırlık değişimi-süre verilerinden yararlanarak (ağırlık değişimi)²-süre grafiği çizilerek doğrusal ve parabolik hız sabitleri (k_{p1} ve k_p) değerleri hesaplanmış ve oksitlemenin kaplanmış ve kaplanmamış tabaka üzerindeki etkisi kinetik olarak gösterilmiştir. Şekil 10.35.'te doğrusal ve parabolik hız sabitleri (k_{p1} ve k_p) değerlerinin hesaplandığı (ağırlık değişimi)²-süre grafiği gösterilmiştir. Çizelge 10.13.'de hesaplanan doğrusal ve parabolik hız sabitleri (k_{p1} ve k_p) değerleri verilmiştir.



Şekil 10.35. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin farklı sıcaklıklardaki (ağırlık değişimi)²-süre grafikleri.

Çizelge 10.13. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin farklı sıcaklıklardaki hesaplanan k_{p1} (doğrusal oksitlenme hız sabiti) ve k_p (parabolik oksitlenme hız sabiti) ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sn}^{-1}$) değerleri.

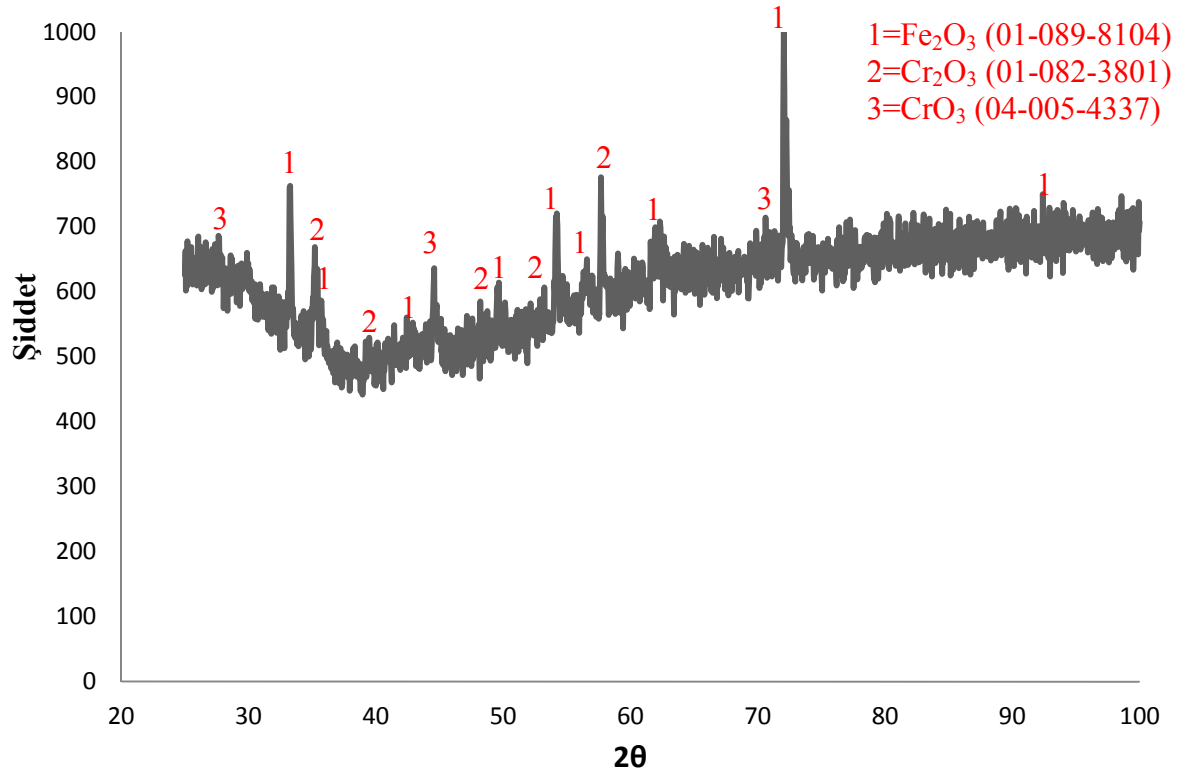
| | k_{p1} ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sn}^{-1}$) | k_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sn}^{-1}$) |
|--------------------|--|---|
| 700°C kaplanmamış | $5 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| 1000°C kaplanmış | $2 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| 1000°C kaplanmamış | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ |

Kaplanmış ve kaplanmamış numuneler için elde edilen doğrusal ve parabolik hız sabitleri bir birleriyle ve diğer numunelerle karşılaştırılmıştır. Her bir numune için doğrusal oksitlenme hız sabitinin parabolik oksitlenme hız sabitinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni her bir numunede başlangıçta hızlı bir şekilde oluşan koruyucu oksit tabakalarıdır. Oluşan bu koruyucu oksit tabakaları başlangıçta oksitlenme hızını arttırsa da kararlı hale geldikten sonra oksitlenme hızları azalmıştır. Kaplanmamış numunenin 700°C ve 1000°C'deki k_p ve k_{p1} değerleri karşılaştırıldığında, sıcaklığın artmasıyla her iki değer de arttığı belirlenmiştir. Özellikle k_p değerindeki artışa metal yüzeyinde oluşan koruyucu Cr_2O_3 tabakasının bu sıcaklıkta kararlı halde kalamaması neden olmuştur. Sıcaklıkla beraber kaplanmamış numunenin oksitlenme hızının arttığı kinetik olarak da açıkça görülebilmektedir.

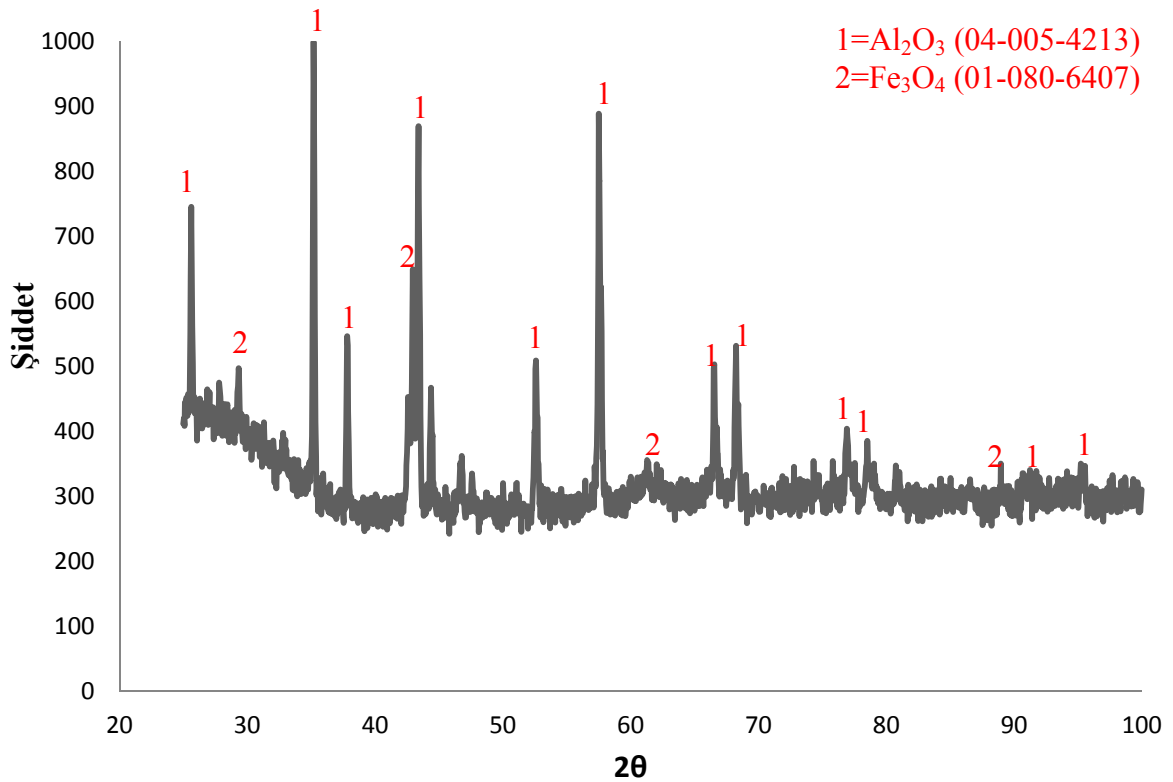
1000°C'de kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin k_{p1} ve k_p değerleri karşılaştırıldığında kaplanmamış numunede kaplanmış numuneye göre daha yüksek oksitlenme hız sabitleri elde edilmiştir. Bunun anlamı kaplanmamış numunenin daha hızlı oksitlenmeye uğradığıdır.

Mevcut çalışmada, elde edilen verilere göre kutu sementasyon tekniği ile alüminyum kaplanmış AISI 304 paslanmaz çeliğinde k_{p1} ve k_p değerlerinin kaplanmamış numuneye göre azaldığı yani oksitlenme hızının yavaşladığı kinetik olarak da belirlenmiştir.

1000°C'de kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin oksitlenme dirençleri arasındaki farkın sebebinin daha iyi anlaşılabilmesi için oksitlenme işlemi sonrası bu numunelere XRD analizleri uygulanarak mevcut fazlar tanımlanmıştır. Elde edilen XRD analiz sonuçları Şekil 10.36. ve 10.37.'de gösterilmiştir.



Şekil 10.36. Kaplanmamış AISI 304 çeliğinin 1000°C’de 72 saat oksitlenme işlemi sonrası yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi.



Şekil 10.37. Kaplanmış AISI 304 çeliğinin 1000°C’de 72 saat oksitlenme işlemi sonrası yüzeyinden alınan x-ışını kırınım analizi.

XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi 1000°C’de kaplanmamış numuneye yapılan oksitlenme testi sonrası paslanmaz çelik yüzeyindeki Cr₂O₃ tabakası yeterli direnç gösteremeyerek kırılmış ve ana metalin oksitlenmesine sebep olmuştur. Kaplanmamış numunede çoğunlukla Fe₂O₃ fazları tespit edilmiş olup bunun yanında Cr₂O₃ fazı ve literatürde belirtildiği gibi yüksek sıcaklıklarda Cr₂O₃ fazının kararsızlaşması sonucu meydana gelen CrO₃ fazları tespit edilmiştir. Sharafi ve Farhang’ın (2005), yapmış oldukları çalışmada belirttikleri gibi 700°C’de yapılan oksitlenme işleminde paslanmaz çelik üzerinde oluşan koruyucu Cr₂O₃ tabakası kararlı haldedir ve altlık malzemeyi bu sıcaklıkta oksitlenmeden koruyabilmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda (1000°C ve üzeri) Cr₂O₃ koruyucu oksit tabakası kararsızlaşıp uçucu CrO₃ fazına dönüşmekte ve metal malzemenin oksitlenme hızının artmasına sebep olmaktadır. Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar da bunu doğrular niteliktedir.

1000°C’de kaplanmış numuneye yapılan oksitlenme testi sonrası ise XRD sonuçlarına göre kaplanmış malzeme yüzeyinde Al₂O₃ tabakası oluşmuştur. Oluşan bu Al₂O₃ koruyucu oksit tabakası son derece kararlı bir yapıdadır ve ana metali oksitlenmeye karşı korumaya devam etmektedir. Yapılan oksitlenme deneyleri sonucu kaplanmış numunede oksitlenme hızının azalmasını malzeme yüzeyinde elde edilen koruyucu oksit Al₂O₃ tabakasının sağladığı düşünülmektedir.

10.8. Sonuçlar

- 1) Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama işlemine tabi tutulan AISI 304 paslanmaz çeliğinin yüzeyinde demir alüminid tabakası başarıyla oluşturulmuştur.
- 2) 800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6 saat sürelerde kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin XRD, SEM ve EDS analizleri sonucunda kaplama tabakalarının farklı miktarlarda Al, Cr, Ni, Fe elementlerini içerdiği, oluşan fazların sıcaklık ve süreye bağlı olarak farklılık gösterdiği tespit edilmiştir.
- 3) Kaplama tabakası oluşumunun sadece kutu toz karışımından altlık malzemeye (iç) Al elementi yayılımı ile değil, aynı zamanda altlık malzemedan kaplama tabakasına (dış) Fe,

Cr ve Ni elementi yayınımla gerçekteştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, artan sementasyon sıcaklığı ve/veya süresi ile birlikte yayınım miktarının arttığı görülmüştür.

4) 800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6 saat sürelerde kaplanan AISI 304 paslanmaz çeliğinin kaplama tabakası kalınlıklarının artan işlem sıcaklığı ve/veya süresi ile arttığı tespit edilmiştir. Dış yüzey kaplama tabakası ve arayüzey yayınım tabakası olmak üzere iki farklı kaplama tabakası elde edilmiş ve elde edilen kaplama tabakası kalınlıklarının 50,81-423,1µm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

5) 800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda AISI 304 paslanmaz çeliğine alüminyum yayınım katsayısı değerleri sırasıyla $4,8507 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{sn}$, $2,0181 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{sn}$ ve $4,7153 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{sn}$ bulunmuştur. AISI 304 paslanmaz çeliği için bu işlem şartlarında aktivasyon enerjisi 129,54kJ/mol ve frekans faktörü $1,029 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{sn}$ olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değerler literatür ile uyumludur.

6) Yapılan XRD, SEM, EDS analizleri ve hesaplamalar sonucu en uygun kaplama tabakası kalınlığının ve demirce zengin Fe-Al intermetalik bileşikler (Fe₃Al ve FeAl) oranının en yüksek olduğu işlem şartları; 1000°C sıcaklıkta 6 saat süre ile yapılan kaplama işlemi sonucu elde edildiği belirlenmiştir.

7) Korozyon kinetiği, Tortorelli ve Natesan (1998)'nin yaptıkları çalışmaya benzer şekilde doğrusal korozyon bölgesi ve parabolik korozyon bölgesi göstermektedir.

8) Ağırlık değişimi-süre grafiğinin başlangıç aşamasındaki hızlı artışa, oluşan Fe₂O₃, Cr₂O₃, Al₂O₃ bileşiklerinin yol açtığı literatüre benzer şekilde belirlenmiştir.

9) 1000°C'de 72 saat yapılan oksitleme işlemleri sonucu çizilen (ağırlık değişimi)²-süre grafiklerinden, kaplanmış numunede kaplanmamış numuneye göre daha düşük doğrusal oksitlenme hızı sabiti (k_{p1}) ve parabolik oksitlenme hızı sabiti (k_p) değerleri tespit edilmiştir.

10) Kutu sementasyon tekniği ile AISI 304 paslanmaz çeliğini alüminyum kaplamanın yüksek sıcaklık (1000°C ve üzeri) oksitlenme direncini arttırdığı termogravimetrik analiz testleri sonucu çizilen grafikler ile gösterilmiş ve kinetik hesaplamalar ile desteklenmiştir.

10.9. Öneriler

- 1) Kutu sementasyonu ile alüminyumlama işlemleri farklı sıcaklıklarda (700-750°C) ve sürelerde yapılabilir.
- 2) Kutu sementasyon işlemindeki toz karışımı bileşenleri (aktivatör veya ana element kaynağı) veya bileşim oranı değiştirilerek alüminyumlama işlemleri uygulanabilir.
- 3) İçerisinde farklı oranlarda alaşım elementi bulunan farklı türdeki çelikler ve alaşımlar kutu sementasyon tekniği ile demir alüminid kaplanabilir.
- 4) Kutu sementasyon tekniği ile elde edilen demir alüminid kaplamaların daha yüksek sıcaklıklarda ve farklı ortamlardaki (kükürt, hidrokarbon içeren) korozyon dirençleri test edilebilir.
- 5) Kutu sementasyon tekniği ile elde edilmiş alüminyumca zengin Fe-Al intermetalik bileşiklerini (Fe_2Al_5 , Fe_3Al vb.) içeren kaplama tabakalarına yayılım tavlama işlemi uygulanarak bu tabakaların demirce zengin Fe-Al intermetalik bileşiklerini (Fe_3Al ve $FeAl$) içeren tabakalara dönüşümü incelenebilir.
- 6) Alüminyumlama işlemi farklı yöntemler kullanılarak (sıcak daldırma vb.) uygulanabilir.
- 7) Kutu sementasyon yöntemiyle numunelerin yüzeylerinde elde edilen demir-alüminid tabakalarının sertlikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alman, D.E., Hawk, J.A., Tylczak, J.H., Doğan, C.P., Wilson, R.D., 2000, Wear of Iron-Aluminide Intermetallic-Based Alloys and Composites by Hard Particles, *Wear* 251USA, p.875-884.
- Arabacı E., 1994, Çelik Bantların Sıcak Daldırma Yöntemiyle Alüminyum Kaplanması, Yüksek lisans tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 90s.
- Atik, E., 2001, Farklı Bir Yüzey Sertleştirme Yöntemi: Borlama, *Makine-Metal*, Sayı 117, s.416.
- Babu, N., Balasubramaniam, R., Ghosh, A., 2001, High-Temperature Oxidation of Fe₃Al-Based Iron Aluminides in Oxygen, *Corrosion Science*, 43, p.2240.
- Bateni, M.R., Wei, P., Kesler, O., Petric, A., 2013, Characterization of Aluminium Coatings Formed on Porous Ferritic Stainless Steels by Pack Cementation, *Materials and Manufacturing Processes*, 28, p.1314-1321.
- Bateni, M.R., Shaw, S., Wei, P., Petric, A., 2009, Deposition of Fe-Al Intermetallic Coatings on Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Interconnects by Pack Cementation *Materials and Manufacturing Processes*, 24, p.626-632.
- Bates, B.L., Wang, Y.Q., Zhang, Y., Pint, B.A., 2009, Formation and Oxidation Performance of Low-Temperature Pack Aluminide Coatings On Ferritic-Martensitic Steels, *Surface and Coating Technology*, 204, p.766-770.
- Bondareko, G., Borodulin I.N., 1985, Improving the Heat Resistance of Austenitic Steels by Thermomechanical Treatment Method, *Metal Science and Heat Treatment*, p.624-627.
- Chevalier, S., Houngniou, C., Paris, S., Bernard, F., Goffet, E., Munir, Z.A., Lorpin, J.P., Borchart, G., 2003, Oxidation Study of Alumine-Forming Alloys, *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, Vol 6, p.11.
- Çakır, A., 1998, Korozyon Açısından Tasarım ve Malzeme Seçimi, 6. korozyon sempozyumu, 4-7 kasım, İzmir.
- Çanakçı, A., 2008, Kantitatif Metalografi Ders Notları, KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- Davis, J.R., 1997, Heat-Resistant Materials, *ASM International Handbook*, p.156-157.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Drewolt, R., 1969, Diffusion Coatings for the Protection of Iron and Steel, Anti Corrosion, p.11-15.
- El-Azim, M.E.A., Mohamed, K.E., Soliman, H.M., Hammad, F.H., 1994, 'Pack Diffusion Aluminizing of Carbon Steel, Metallurgical Science and Technology, Volume 12(1), p.3-10.
- Evcin A., 2006, Kaplama Teknikleri Ders Notları, SAÜ Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü.
- Garcia-Alonso, M.C., Lopez, M.F., Mescudero, M.L., Gonzalez, Morris, D.G., 1999, Corrosion Behavior of an Fe₃Al-Typ Intermetallic in a Chloride Containing Solution, Intermetallics, Volume 7, p.185-191.
- Grabke, H.J., 1999, Oxidation of NiAl and FeAl, Intermetallics, Volume 7, Issue 10, p.1153-1158.
- Hocking, M.G., 1993, Surface and Coating Technology, p.460-466.
- Holmberg, K., Matthews, A., 1994, Coating Tribology, Elsevier Pres, p.8-9.
- Hu, T.L., Huang H.L., Gan, D., Lee, T.Y., 2006, The Microstructure of Aluminized Type 310 Stainless Steel, Surface and Coating Technology, 201, p.3502-3509.
- İpek, M., 1996, Kutu Sementasyon Yöntemiyle Çelik Yüzeylerin TiC Kaplanması, Yüksek lisans tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 83s.
- John, J.T., Srinivasa, R.S., De, P.L., 2004, A Kinetic Model For Iron Aluminide Coating by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition Part 1. Deposition Kinetics, Thin Solid Films, 466, p.339-346.
- Jones, S.G., Thomas, R.D., 1975, Hot Dip Aluminising of Steel Strip, Iron and Steel International, p.241-252.
- Karakaş, Y., Soykan, H.Ş., Mahmutoğlu, M.Z., 2006, Çelik Yüzeylerin Kaplanması, Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi, Bölüm 5, s.95-96.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kon, Ö., 2006, Termo-Reaktif Yayınım (TRD) Yöntemiyle TiBCN Kaplanmış WC-Co Kesici Takımların ve Çeliklerin Aşınma Özellikleri, Yüksek lisans tezi, SAÜ Metal Eğitimi, 197s.
- 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 A339, p.109-114.
- Levin, L., Ginzburg, A., Klinger, L., Werber, T., Katsman A., Schaaf, P., 1998, Controlled Formation of Surface Layers by Pack Aluminization, Surface and Coating Technology, 106, p.209-213.
- Liu, C.T., George, E.P., Maziasz, P.J., Schneibel, J.H., 1998, Recent Advances in B2 Iron Aluminide Alloys; Deformation Fracture and Alloy Design, Materials Science and Engineering A258, p.84-98.
- Mao, S.W., Huang, H.L., Gan, D., 2010, Microstructure of Aluminized Stainless Steel 310 After Annealing, Surface and Coating Technology, 205, p.533-539.
- Martinez, M., Virguer, B., Maugis, P., Lacaze, J., 2006, Relation Between Composition Microstructure and Oxidation in Iron Aluminides, Intermetallics, 14, p.1214-1220.
- Medda, E., Delogu, F., Cao, G., 2001, Combination of Mechanochemical Activation and Self-Propagation Behaviour for The Synthesis of Ti Aluminide, Materials and Oxidation in Iron Aluminides, Intermetallics, 14, p.1214-1220.
- Montealegre, M.A., Gonzalez-Carrasco, J.L., Morris-Munoz, M.A., Chao, J., Morris, D.G., 2000, The High Temperature Oxidation Behaviour of on ODS FeAl Alloy, Intermetallics, Volume 8, Issue 4, p.439-446.
- Naoi, D., Kajihara, M., 2007, Growth Behaviour of Fe₂Al₅ During Reactive Diffusion Between Fe and Al at Solid-State Temperatures, Materials Science and Engineering A459, p.375-382.
- Natesan, K., 1985, High Temperature Corrosion In Coal Gasification Systems, Corrosion, 41, p.646-655.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Nigam, A., Balasubramaiaam, R., Bhargava, S., Baligheid, R. 2006, Electromechanical Impedence Spectroskopy and Cyclic Voltammery Study of Carbon Alloyed Iron-Aluminides in Sulfiric Acid, Corrosion Science, Volume 48, p.1666-1678.
- Ozaki, H., Kutsuna, M., 2012, Dissimilar Metal Joining of Zinc Coated Steel and Aluminum Alloy by Laser Roll Welding, Chapter 2, p.35.
- Özdemir, Ö., 2004, Ni-Al İntermetalik Malzemeler, Metalurji Mühendisleri Odası Yayın Organı, Sayı 137, s.57-63.
- Özdemir, Ö., 2007, İntermetalik Bileşikler Ders Notu, SAÜ Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü.
- Pasinli, A., 1992, Aluminium Coating on Steel, Master Thesis, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 146s.
- Perez, F.J., Hierro, M.P., Trilleros, J.A., Capintero, M.C., Sanchez, L., 2006, Iron Aluminide Coating on Ferritic Steels by CVD-FBR Technology, Intermetallics, Volume 14, p.811-817.
- Pöter, P., Stein, F., Wirth, R., and Spiegel M., 2005, Early Stage of Protective Oxide Layer Growth on Binary Iron Aluminides, Z. Phys. Chem., 219, p.1489-1503.
- Sharafi, S., Farhang, M.R., 2006, Effect of Aluminizing on Surface Microstructure of an HH309 stainless steel, Surface and Coating Technology, 200, p.5048-5051.
- Soliman, H.M., Mohamed, K.E., El-Azim, M.E.A., Hammad, F.H., 1997, Oxidation Resistance of the Aluminide Coationg Formed on Carbon Steels, J.Mater. Sci. Technol., Volume 13, p.383-388.
- Şen, Ş., 2006, Termokimyasal Kaplama Teknikleri Ders Notları, SAÜ Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü.
- Tortorelli, P.F., Natesan, K., 1998, Critical Factors The High-Temperature Corrosion Performance of Iron Aluminides, Materials Science and Engineering, A258, p.115-125.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Tsai, W., Huang, K., 2000, Microstructural Aspect and Oxidation Resistance of an Aluminide Coating on 310 Stainless Steel, Thin Solid Filös, 366, p.164-168.
- Westbrook, J.H., Fleischer, R.L., Vedula, K., 1995, Intermetallic Compounds Structural Applications of Intermetallic Compounds, Iowa University USA, Chapter 9, p.203-212.
- Xiang, Z.D., Datta, P.K., 2006, Shot Speening Effect on Aluminide Diffusion Coating Formation on Alloy Steels at Low Temperatures, Scripta Materialia, 55, p.1151-1154
- Yılmaz, E., 2008, Termoreaktif Yayınım Yöntemiyle Çeliklerin Demir Alüminid Kaplanması, Yüksek lisans tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 129s.
- Zandrahimi, M., Vatandoast, J., Ebrahimifar, H., 2012, Pack Cemantation Coatings For High-Temperature Oxidation Resistance of AISI 304 Stainless Steel, Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 21(10), p.2074-2079.
- Zhan, Z., He, Y., Wang, D., Gao, W., 2007, Aluminide Coating Formed on Fe-13Cr Steel at Low Temperature and Its Oxidation Resistance, Oxid Met, p.243.