



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Fe-Ti-Cr ESASLI ALAŞIMLARIN YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN VE OKSİDASYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Sayid HAS

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı

Ekim-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Sayid HAS tarafından hazırlanan “Fe-Ti-Cr Esaslı Alaşımların Yapısal Özelliklerinin Ve Oksidasyon Davranışlarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 03/10/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Volkan KALEM

Danışman

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 211019017 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Sayid HAS

Tarih: 03.10.2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fe-Ti-Cr ESASLI ALAŞIMLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN VE OKSİDASYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Sayid HAS

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

2022, 61 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM
Doç. Dr. Volkan KALEM
Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI

Ferritik alaşımlar, Ni esaslı süperalaşımlar ve östenitik paslanmaz çeliklere kıyasla üstün termal iletkenlikleri, daha düşük termal genleşme katsayısı, orta oksidasyon direnci ve düşük malzeme maliyeti nedeniyle fosil yakıtlı enerji santralleri gibi yüksek sıcaklık yapısal uygulamaları için potansiyel malzemelerdir. Bununla birlikte, 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yetersiz sürünme direnci, uygulama alanlarını büyük ölçüde engellemektedir. Olumsuz özelliklerini ortadan kaldırmak ve servis sıcaklıklarını arttırmak için alaşım tasarımı ve geliştirme gibi çeşitli girişimlerde bulunulmuştur.

Bu çalışmada, üçlü model Fe-10Ti-nCr (n= atomik % 4, 7 ve 10) alaşımlarının mikroyapıları, faz ilişkileri, sertlikleri ve oksidasyon davranışları döküm ve ısıtma işlem durumları için detaylı olarak incelenmiştir. Döküm numuneler sırasıyla çözeltiye alınarak suda soğutulmuş (1 saat boyunca 1000 °C) ve yaşlandırma ısıtma işlemlerine (8, 16 ve 24 saat 800 °C) maruz bırakılmıştır. Mikroyapıları ve faz ilişkileri, sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve x-ışını kırınımı (XRD) teknikleri ile araştırılmıştır. Oksidasyon davranışları ise laboratuvar ortamında 500 °C'de gerçekleştirilen çevrimsel (döngüsel) oksidasyon testleri ile incelenmiştir.

İncelenen alaşımların mikroyapıları, α -Fe matris fazı ve Fe₂Ti parçacıklarından oluşmuştur. Yaşlandırma ısıtma işleminden sonra Fe-10Ti-4Cr ve Fe-10Ti-7Cr alaşımları için, ince Fe₂Ti parçacıkları, eş eksenli ve kaba α -Fe tanelerinin hem tane sınırları boyunca hem de tane içlerinde homojen olarak dağılmıştır. Alaşımların ortalama mikrosertlik değerleri artan Cr miktarı ve yaşlandırma süresi ile artmıştır.

Artan Cr miktarı ile oksit tabaka kalınlığı ve kütle kazancı azalması oksidasyon direncinin arttığını göstermektedir. İncelenen alaşımlar için yüzey oksit tabakası Fe₂O₃ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, incelenen alaşımlar arasında en yüksek miktarda Cr içeren Fe-10Ti-10Cr yüzey tabakasının altında karma Fe-Cr-Ti oksitleri oluşmuştur.

Anahtar Kelimeler: Ferritik alaşım, Mikroyapı, Çökelme sertleşmesi, Laves fazı, Oksidasyon

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURAL PROPERTIES AND OXIDATION BEHAVIOR OF Fe-Ti-Cr BASED ALLOY

Sayid HAS

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Metallurgy and Materials Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Mehmet YILDIRIM

2022, 61 Pages

Jury

**Assoc. Prof. Dr. Mehmet YILDIRIM
Assoc. Prof. Dr. Volkan KALEM
Assist. Prof. Dr. Gökhan ARICI**

Ferritic alloys are potential materials for structural applications at high temperatures such as fossil fuel power plants due to their outstanding thermal conductivity, lower thermal expansion coefficient, moderate oxidation resistance and low material cost compared to Ni-based superalloys and austenitic stainless steels. However, their inadequate creep resistance at temperatures above 600 °C strongly hinders their potential applications. Several attempts such as alloy design and development have been performed in order to improve insufficient properties and service temperatures.

In this study, the microstructures, phase relationships, hardness and oxidation behavior of model ternary Fe-10Ti-nCr (n= 4, 7 and 10 at. %) alloys were investigated in detail for as-cast and heat-treated states. The cast specimens were subjected to quenching after solutionizing (1000 °C for 1 h) and aging treatments (800 °C for 8, 16 and 24 h), respectively. The microstructures and phase relationships were investigated with scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD) techniques. The oxidation behavior were examined with cyclic oxidation tests carried out at 500 °C in laboratory air.

The microstructures of the investigated alloys were composed of α -Fe matrix phase and Fe₂Ti particles. For Fe-10Ti-4Cr and Fe-10Ti-7Cr alloys, fine Fe₂Ti particles were distributed uniformly along the grain boundaries and within the grains of equiaxed and coarse α -Fe grains after aging treatments. The mean microhardness values were increased with increasing Cr amount and aging time.

With increasing Cr amount, the oxide scale thickness and mass gain were decreased which implies the improved oxidation resistance. The surface oxide layer was Fe₂O₃ for investigated alloys. In addition, mixed Fe-Cr-Ti oxides were formed beneath the surface layer of Fe-10Ti-10Cr, containing the highest amount of Cr among investigated alloys.

Keywords: Ferritic alloy, Microstructure, Precipitation hardening, Laves phase, Oxidation.

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sürecinde yardımlarını ve deneyimlerini benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM' a, karşılaştığım sorunları hiçbir zaman çözümsüz bırakmayan ve tez çalışmamda çok büyük katkıları olan bölümümüz Arş. Gör. Dr. Mehmet Şahin ATAŞ' a, tez sürecinde desteklerini sürekli yanımda hissettiğim değerli meslektaşlarım Rabia CENGİZ, Ali KELEŞ ve eşi Elif KELEŞ' e teşekkürlerimi sunarım. Tüm eğitim-öğretim hayatım boyunca oldukları gibi eğitimimin bu aşamasında da bana destek olan sevgili aileme ve sevgili eşime sonsuz teşekkür ederim.

Sayid HAS
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Ferritik Alaşımlar	3
2.1.1. α -Ferrit.....	4
2.1.2. $M_{23}C_6$ karbür ve MX karbonitrid fazı	5
2.1.3. Laves fazı	6
2.1.4. Topolojik sıkı paket (TSP) fazı.....	9
2.2. Ferritik Alaşımları Güçlendirme Mekanizmaları	10
2.2.1. Çökelme sertleşmesi	10
2.2.2. Katı çözelti sertleşmesi.....	11
2.2.3. Oksit dağılımı ile güçlendirme	12
2.3. Ferritik Alaşımların Kompozisyonları.....	12
2.3.1. Titanyum ilavesi	13
2.3.2. Krom ilavesi	14
2.3.3. Niyobyum ilavesi.....	15
2.3.4. Molibden ilavesi	15
2.3.5. Tungsten ilavesi	16
2.4. Ferritik Alaşımların Mekanik Özellikleri	16
2.4.1. Sertlik özellikleri.....	16
2.4.2. Sürünme direnci.....	16
2.4.3. Korozyon direnci	17
2.5. Ferritik Alaşımların Oksidasyon Özellikleri.....	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Alaşım Elementleri	20
3.2. Vakum Ark Ergitme Yöntemi ile Numune Üretimi	20
3.3. Isıl İşlem.....	21
3.4. Karakterizasyon.....	22
3.4.1. X-ışınları kırınımı (XRD).....	22
3.4.2. Mikroyapı analizleri.....	22
3.4.3. Mikro sertlik ölçümleri	23
3.4.4. Çevrimsel oksidasyon deneyi	23
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	24

4.1. Faz Analizi	24
4.2. Mikroyapı Analizleri.....	26
4.2.1. Döküm haldeki alaşımlar.....	26
4.2.2. Yaşlandırma ısıt işlemleri sonrası alaşımlar	28
4.3. Mikro Sertlik Değerleri.....	32
4.4. Çevrimsel Oksidasyon Testleri	33
4.4.1. Yüzey incelemesi.....	34
4.4.2. Enine kesit incelemesi.....	38
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	44
5.1 Sonuçlar	44
5.2 Öneriler	45
KAYNAKLAR	46
EKLER.....	51

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

α : Alfa

GPa: Giga paskal

λ : Lamda

n: Kırınım indisi

a: Kafes parametresi

Kısaltmalar

Al₂O₃: Alümina

Fe₂Ti: Demir (II) Titan

C14: Hexagonal laves faz modeli

HMK: Hacim merkesli kübik

SPH: Hexagonal sıkı paket

HV: Vickers sertliği

As-cast: Döküm hali

XRD: X ışını kırınımı

SEM: Taramalı elektron mikroskopu

EDS: Enerji dağılımlı spektroskopi

ODS : Oksit dağılımı ile sertleştirilmiş



1. GİRİŞ

Ferritik alaşımlar yüksek sıcaklık dayanım özellikleri ile günümüzde yoğun ilgi çeken alaşımlar arasındadır. Östenitik çeliklere kıyasla bu malzemeler düşük maliyetlerinin yanında iyi oksidasyon direnci, düşük termal genleşme katsayısı ve çok iyi termal iletkenlikleri ile yüksek sıcaklık uygulamalarında en çok tercih edilen malzemeler arasında bulunmaktadır. (Sung ve ark., 2020). Geleneksel ferritik alaşımların uygulamaları sürünme direnci 600 °C' ye kadar olan kullanımlar ile sınırlıdır (Stallybrass ve ark., 2005; Stallybrass ve Sauthoff, 2004; Chen ve ark., 2015). Günümüzde yüksek sıcaklık direnci yüksek ferritik alaşımlar/çelikler termal enerji santralleri, buhar türbinleri gibi yüksek sıcaklık yapısal uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alaşımların yüksek sıcaklık uygulamalarında özelliklerini kaybetmeden çalışabilmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Knezevic ve ark., 2008; Harris ve ark., 1999). Bu alaşımların yüksek sıcaklık dayanımlarını artırmak için bilinen en iyi yöntem, oksit veya çökelti dispersiyonudur. Daha önce yapılan çalışmalar, oksitlerin dağılımının ve uyumlu veya uyumsuz çökeltilerin oluşumu, ısıya dayanıklı ferritik çelikleri güçlendirmek için yaygın olarak kullanılan yöntemler olduğu görülmektedir (Stallybrass ve Sauthoff, 2004; Morris ve ark., 2008; Stallybrass ve ark., 2005; Hkdh, 2001). Oksit parçacıklarının dağılımı oldukça etkili bir süreç olmasına rağmen, üretim maliyeti hala önemli bir dezavantaj olmaktadır (Stallybrass ve Sauthoff, 2004). Bu sebeple çökeltme sertleşmesi yöntemi daha uygun bir yöntemdir.

Ferritik alaşımların çökelti dispersiyonu ile güçlendirilmesinde α -demir ile çökelti oluşturabilecek ilave bir element olmalıdır. Yapılan işlem sonucunda oluşan bu çökelti yapıdaki metallerin oluşturduğu intermetalik çökeltilerdir. İntermetalik fazın avantajı; yüksek sıcaklık uygulamalarına uygun olmaları ile beraber düşük yoğunluğa sahip olup oksidasyon direncinin ise yüksek olmasıdır. Dezavantajları ise; oda sıcaklığında düşük kırılma tokluğu, düşük süneklik ve 600 °C üzerindeki kullanımlarda düşük dayanım ve düşük dislokasyon hareketine sahip olmasıdır (Bei ve George, 2005).

Bu çalışmada, Fe-10Ti-nCr (n= at. % 4, 7 ve 10) alaşımlarında çökelti dispersiyonu ile oluşacak Fe₂Ti Laves fazının farklı yaşlandırma sürelerinde mikroyapısal, sertlik ve oksidasyon özelliklerine etkisini incelemek amaçlanmıştır. Tez kapsamında belirlenmiş farklı alaşım oranları ile üretilip incelemesi yapılacak bu yeni ferritik alaşımların gelecekteki yüksek sıcaklık malzemesi ihtiyaçlarına cevap verecek uygulamalarda hem daha yaygın kullanım alanı bulmasına imkan sağlayacak hem de

literatüre katkı sağlanacaktır. Uygulama alanlarında uzun süre yüksek sıcaklık altında çalışan bu alaşımların yapısal kararlılık, korozyon direnci ve sürünme dirençlerinde problemlerle karşılaşmaktadır. Farklı oranlarda ilave edilecek alaşım elementi oranları ile optimum alaşım ve mekanik özelliklerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Tez kapsamında incelenecek 3 farklı alaşımın nasıl üretileceği, karakterize edileceği ve farklı yaşlandırma sürelerine bağlı mikroyapı, mekanik ve oksidasyon direnci özelliklerindeki değişimler incelenecektir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ferritik Alaşımlar

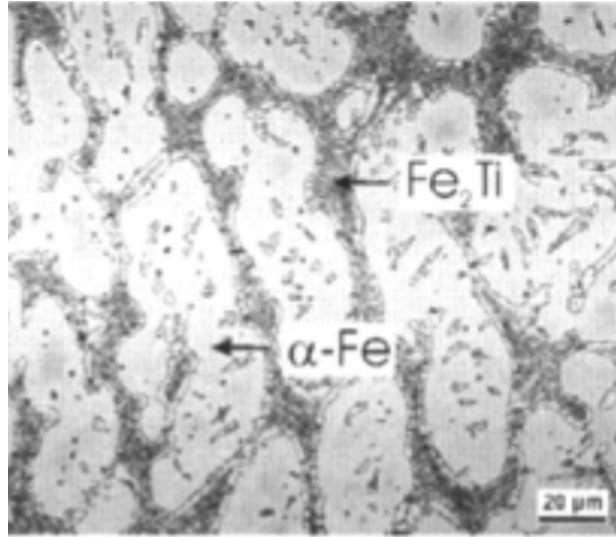
Ferritik çelikler, karbon içeriği genellikle ağ. % 0,1' den daha az olan ve ana alaşım elementi olarak ağ. % 30'dan daha az krom içeren alaşımlardır. Ferritik çelikler manyetik özellik gösterirler ayrıca yeterince karbon içermediklerinden sertleştirilemezler (Weman., 2012).

Hacim merkezli kübik yapısına sahip ferritik çelikler; östenitik çeliklere kıyasla daha düşük mukavemete sahiptir. Soğuk çalışma koşullarında veya tavlınmış olarak kullanılırlar. Ferritik çeliklerde artan karbon içeriği ile birlikte mukavemet artsa da darbe tokluğu düşmektedir. Ferritik çeliklerin 650 °C'nin üzerinde temperlemesi ile darbe tokluğu artırılmaktadır. Ancak ferritik çeliklerin 399-482 °C sıcaklık aralığında uzun süreler boyunca ısıtılması çentik tokluğunu azaltmaktadır. Ferritik çeliklere ilave edilecek molibden ve tantal ile korozyona karşı direnç artırılmasına rağmen bu alaşımların atmosferik korozyona karşı direnci östenitik çelikler kadar iyi değildir. Şekillendirilme kabiliyetleri de östenitik çelikler kadar iyi olmayan ferritik çeliklerin kaynaklanabilirliği kolay değildir ve kaynak sonrası çatlamayı önlemek için ısıl işlem gereklidir (Ahmad, 2006). Ferritik çelikler östenitik çeliklere göre daha açık yapıya sahip olduğundan difüzyonla atomik taşınma östenitik alaşımlardan çok daha hızlıdır. Ferritik çeliklerde boşluk-arayer çiftlerinin rekombinasyon oranlarının çok daha hızlı olması, bu alaşımların östenitik paslanmaz çeliklere göre daha üstün şişme direnci sergilemesini sağlamaktadır (Rodriguez, 2001).

Karbonun östenit fazı içindeki çözünürlüğünün ferritten daha yüksek olması nedeniyle; hassaslaştırma aralığında ısıtma sırasında tane sınırlarında östenit oluştuğu bilinmektedir. Tane sınırlarındaki karbon açısından zengin hale gelen östenit fazı, soğuma sırasında, krom karbür vermek üzere ayrışmaktadır ve bu karbürler taneler arası korozyona sebep olmaktadır. Krom tükenmesi teorisine dayanan bu duyarlılık titanyum veya niyobyum ilavesiyle azaltılmaktadır (Ahmad, 2006).

2.1.1. α -Ferrit

Ferritik alaşımların matris yapısını oluşturan temel α -demirdir (ferrit). Genel olarak yapıda oluşan ferrit fazı mukavemet ve mükemmel korozyon direnci sağlamaktadır. Açık deniz, denizcilik, kimya ve petrokimya endüstrileri gibi agresif ortamlardaki uygulamalarda başarıyla kullanılmıştır (Yılmaz ve ark., 2020). Bu alaşımların yapısı α -Fe esaslı olup mukavemet artırıcı etki yapan bazı alaşım elementlerinin takviyesi ile mekanik özellikleri iyileştirilmektedir. HMK yapıya sahip bu alaşımların mekanik özellikleri YMK yapıya sahip östenitik çeliklerden daha düşüktür. Bu nedenle yapılan çalışmalar mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine yöneliktir. α -Fe' in kafes parametresi 0,28665 nm'dir (Stallybrass ve ark. , 2005). Ferritik çeliklerde pek çok ince parçacık ferrit fazında çökelmektedir (Hosoi ve ark. , 1986). Fe-Ti-Si iki fazlı üçlü alaşımlarının Si içeriği %2 ila 16, Ti içeriği %2 ila 28 olarak değiştiği çalışmada alaşımların oda sıcaklığındaki sertlik, kırılma gerinimi, oda ve daha yüksek sıcaklıklarda akma gerilmesi özellikleri incelenmiştir. Şekil 2.1.' de yapıda oluşan α -Fe matrisi ve Fe_2Ti Laves çökelti fazlarına ait mikroyapı örneği verilmiştir (Löffler ve ark., 2004).

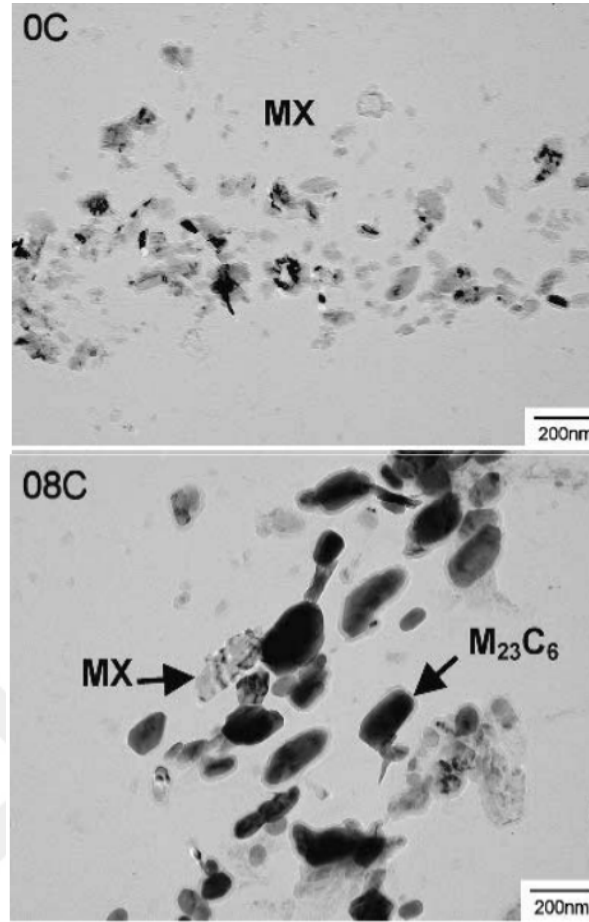


Şekil 2.1. Döküm haldeki alaşımların α -Fe matris ve çökelti Fe_2Ti Laves fazını içeren optik mikroskop görüntüsü (Löffler ve ark., 2004)

2.1.2. $M_{23}C_6$ karbür ve MX karbonitrid fazı

Çeliklerin mikroyapılarında çökelti fazları olarak en sık $M_{23}C_6$ ve MX tipi karbonitridler gözlemlenmektedir. $M_{23}C_6$ karbürler esas olarak östenit tane sınırları ve martensitin blok ve paket sınırları gibi geniş açılı sınırlar boyunca çökelmektedir. $M_{23}C_6$ karbürler, sınırların göç etmesine engel olarak hareket ettiğinden, sınırları güçlendirmede etkili oldukları varsayılmaktadır. Bununla birlikte, $M_{23}C_6$ 'nın ana bileşenleri olan demir ve kromun çözünürlüğü büyük olduğundan sürünme sırasında kolayca kabalaşma eğilimi gösterirler. Buna göre, $M_{23}C_6$ karbürlerin kabalaşmasının önlenmesi, sürünme mukavemetini iyileştirmek için önemli olduğu görülmektedir. (Abe, 1999). Tungsten içeren $M_{23}C_6$ karbürlerin kabalaşmasının, tungstenin düşük difüzyon katsayılarına sahip olması nedeniyle daha yavaş gerçekleştiğini ve dolayısıyla sürünme ömrünün uzadığını göstermiştir. Farklı bir çalışmada ise $M_{23}C_6$ karbürlere bor eklenmesinin, östenit mikro yapısını stabilize ettiğini öne sürülmüştür (Horiuchi ve ark. , 2002).

MX karbonitritleri çoğunlukla martenzitik matris içerisinde dislokasyonlar boyunca çökelmektedir. MX karbonitritlerinin boyutu yaklaşık 2 ila 20 nm'dir, $M_{23}C_6$ 'nın boyutu ise yaklaşık 200 ila 300 nm'dir. MX çökeltileri matristeki dislokasyonların hareketine engel olacak mekanizma ile çalıştığı kabul edilmektedir. MX karbonitridler esas olarak ferrit matrisinde çözünürlüğü oldukça düşük olan niyobyum ve vanadyumdan oluştuğundan, yüksek sıcaklık sürünme sırasında kolayca büyümezler. Şimdiye kadar, $M_{23}C_6$ karbürleri güçlü sınırlar ve karbürlerin sınırlar boyunca çökeldiğinden ve MX esas olarak matriste çökeldiğinden, MX karbonitridlerin dislokasyonların hareketine engel olarak hareket ederek matrisi güçlendirdiği düşünülmüştür. Çalışmaya ait 0C ve 08C alaşımlarının mikroyapı incelemesi Şekil 2.2.'de verilmiştir (Taneike ve ark. , 2004).



Şekil 2.2. 0C ve 08C iki farklı alaşımına ait mikroyapıda matris ve sınırlar boyunca oluşan çökeltilerin ince dağılımı (Taneike ve ark. , 2004).

2.1.3. Laves fazı

Ferritik çeliklerin mikroyapısı temperlenmiş martenzit matris ve MC karbür veya MX karbonitrür partiküllerin çökelme sertleştirilmesi ile oluşmaktadır (Keisuke ve ark., 2002). Yüksek sıcaklıklarda karbür çözünümünün düşük olması mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir. Diğer yandan Laves fazı sürünme direnci ve yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini artırdığına inanılan topolojik olarak sıkı paket yapı ve AB_2 sitokiyometrilik termodinamik olarak kararlı bir intermetalik bileşiktir (Takata ve ark., 2016; Takeyama ve ark., 2004; Tarigan ve ark., 2011). Laves fazının oluşumu önemli ölçüde ortam sıcaklığındaki çelik ve alaşımların sünekliğini ve tokluğunu düşürmektedir (Yamamoto ve ark., 2002; Takeyama ve ark., 2004, Machon ve Sauthoff, 1996). Kromlu ferritik çeliklerde Mo, W ve Ti ilavesiyle sürünme kopma mukavemetindeki artış Laves fazlarının (Fe_2Mo , Fe_2W ve Fe_2Ti) çökmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda Fe_2Nb , Fe_2W , Fe_2Ti Laves fazlarının oluşumuyla da ısıya dayanıklı ferritik çeliklerin sürünme direncinin geliştirildiği görülmüştür. (Keisuke

ve ark., 2002; Machon ve Sauthoff, 1996; Yamamoto ve ark., 2003). Son yapılan çalışmalarda belirli miktarda Laves fazı içeren yeni bir karbonsuz östenitik ısıl dirençli Fe-20Cr-30Ni-2Nb alaşımı da mükemmel uzun zamanlı sürünme direnci göstermiştir. Öte yandan bu alaşımların içerdikleri ince faz partiküllerinin yüksek sıcaklıkta kabalaşması sürünme direnci ve mekanik özellikleri önemli ölçüde etkilemektedir. Bu bağlamda 9Cr-1W temperlenmiş martenzitik çeliklerdeki ince Fe₂W Laves fazı çökeltilerinin kabalaşmasının geçici bölgede sürünme direncini azalttığı görülmüştür (Takata ve ark., 2016; Abe, 2005).

Laves fazının sürünme direncine olan etkisi tane sınırlarında çökelen faz yapılarının büyümesi ile son yapılan çalışmalarda karbür ve karbonitrür etkilerini ortadan kaldırmak için C ve N ilaveleri içermeyen Fe-9Cr-3Co-3W (ağırlıkça %) alaşımında laves fazının hacim oranı ve parçacık boyutları analiz edildiğinde Laves fazının çökmesi dengeye ulaşmadan önce sürünme kopma mukavemetini düşürmüştür. İncelenen bu ferritik alaşımın matrisinde çökelen laves fazlarının homojen olmayışı sürünme kopma mukavemetinin azaldığını göstermektedir (Zhu ve ark. , 2014). Laves fazının tane sınırları üzerinde çökmesi çökme sertleşmesine olumlu yönde etki etmemiştir. Sürünme deformasyonunun Laves fazının çökme hızı ile tane irileşmesinin üzerine etkisi bulunmamaktadır. Laves fazlarının çökelmeyi kuvvetlendirici etki yapabilmesi için matriste bu fazların homojen çökmesine uygun orana sahip alaşımlar gerekmektedir. Ayrıca oluşan Laves fazlarının çökelmeyi kuvvetlendirici etkisinin korunması için kabalaşma süresi geciktirilmelidir (Zhu ve ark., 2014).

Yapılan çalışmalarda enerji santrallerinin akış hatları için kullanılan tungsten alaşımlı martenzitik 9Cr çeliklerdeki tungsten 600 °C civarındaki servis sıcaklıklarında uzun süre çalışmasıyla intermetalik Laves fazlarını çökmesine neden olmaktadır. 9CrW çeliği için Laves fazlarının yaşlandırma ve 600 °C veya 650 °C' de 59.000 saat gerçekleştirilmiş ve sürünme davranışları incelenmiştir. 600 ve 650 °C' de Laves faz partiküllerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi ilk 10.000 saat boyunca gerçekleşmiştir. Bu süreden sonraki tane büyümelerinin yavaş olduğu gözlemlenmiştir. (Leona ve ark. , 2001).

Yamamoto ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ana güçlendiricinin Fe₂Nb Laves fazı olduğu, Fe-Cr-Nb ve Fe-Cr-Nb-Ni sistemlerinde yeni bir ısıya dayanıklı ferritik çelik sınıfı araştırılmıştır. Laves fazı ile güçlendirilmiş ferritik çeliklerin mükemmel yüksek sıcaklık dayanımı göstermesinin yanısıra Laves fazının

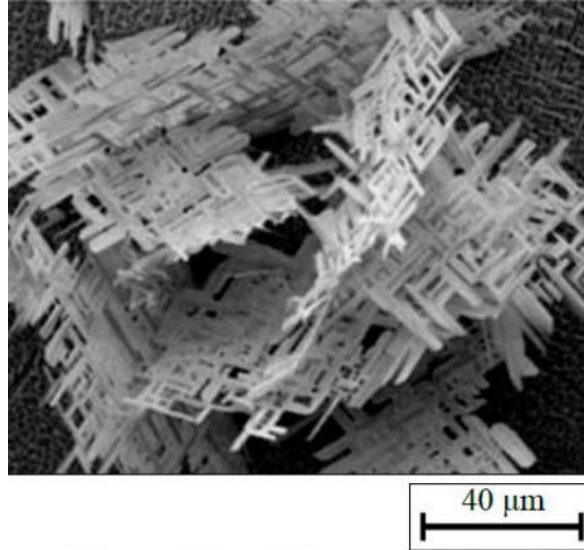
gevrekliđi alařımın tokluđunu dūřurebildiđi belirtilmiřtir. Bu durumun oluřmaması adına α -Fe/Fe₂Nb iki fazlı mikro yapı, Laves fazının hacim oranını ve morfolojisini deđiřtirerek mekanik özellikleri iyileřtirmek için seçilmiřtir. Artan Nb içeriđi ile oda sıcaklıđında sūnekliđin azaldıđı, % 1.0–1.5 Nb'ye sahip alařımların, oda sıcaklıđında sūneklik ve yūysek sıcaklık dayanımı arasında iyi bir denge sergilediđi grūlmūřtır (Yamamoto ve ark., 2002).

Bir diđer Laves fazının rolūnū arařtıran çalıřma ise Tarigan ve arkadařları tarafından gerçekleřtirilmiřtir. Fe-20Cr-30Ni-2Nb (%at.) stenitik ısıya dayanıklı çeliđin sūrūnme direnci ve mukavemeti ūzerinde tane sınırı (GB) Fe₂Nb Laves fazının çeliđin sūrūnme direncini arttırmada önemli bir etkiye sahip olduđu model çeliđin içerisine %0.03 oranında boron katılarak (GB) Fe₂Nb Laves fazının çökelmesinin artması sađlanmıřtır. GB Laves fazının alan fraksiyonu artırılarak tane sınırı alanının %90'ı Laves fazı tarafından kapsansa bile çeliđin yine de sūrūnme kopma gerilmesinin %77'sine ulařabileceđi bulunmuř, Laves fazı tarafından kapsanmayan tane sınırı alanının GB Laves yakınındaki alana kıyasla çok daha yūysek deformasyona uđradıđını ortaya konularak GB Laves fazının, tane sınırları etrafındaki yerel deformasyonu bastırarak sūrūnme özelliklerini arttırdıđını önerilmiřtir (Tarigan ve ark., 2012; Tarigan ve ark., 2011).

Nabiran ve arkadařları tarafından yapılan bir çalıřmada ise yūysek Cr içeren ferritik çeliđin yūysek sıcaklık dayanımını arttırmak amacıyla Metaller arası Fe₂Nb tipi Laves fazını içeren ū yeni malzeme tasarlanmıř ve incelenmiřtir. Çalıřma sonucunda Laves fazının oluřumunun yūysek sıcaklıkta tavlama sırasında önemli tane būyūmesini önlediđi böylece yūysek sıcaklık dayanımının uzun bir sūre boyunca korunduđu belirtilmiřtir (Nabiran ve ark., 2015).

Niu ve ark., ađırlıkça % 15 ve % 30 Nb içeren iki Ni–Nb alařımının oksidasyon davranıřlarını saf oksijende 600–800 °C'de incelemiřlerdir. Niyobyumun, dūřūk zūnūrlūđe sahip en dıř NiO tabakası ve NiO/NiNb₂O₆ karıřımından oluřan bir iç tabaka ile çift (dubleks) oksidasyon ūrūnlerinin oluřtuđu grūlmūřtır bu nedenle oksijene karřı korozyon direncinin iyileřtirilmesinde yararlı olmadıđı sonucuna varılmıřtır (Niu ve ark., 1995).

Yapılan çalıřmada ısıl iřlem grmūř tip 444 (%18Cr-%0.4Nb-%0.1Ti-%0.5Si-%2.0 Mo) ferritik paslanmaz eliđin Mo, Nb ve Si içeren Laves faz çökeltilerinin bileřimi, morfolojisi ve çekirdeklenmesi incelenmiřtir. 1050 °C'de zūndūrme ve ısıl iřlem uygulaması yapılmadan 650 °C'de 120 saate kadar tūm Laves fazlarının



Şekil 2.4. 1000 saat boyunca 1100 °C ye maruz kalma sonucu oluşan TSP fazının çökmesine ait FESEM görüntüsü (Hobbs ve ark., 2008).

2.2. Ferritik Alaşımları Güçlendirme Mekanizmaları

Ferritik alaşımlar östenitik çeliklere güçlü bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu alaşımlar öncelikle termal uygulamalarda yüksek sıcaklık dirençleri, düşük maliyetli ve termal genleşmeye sahip olmaları ile öne çıkmaktadır. Ancak 600 °C üzerindeki sürünme dirençlerinin düşük olması kullanımlarını sınırlamaktadır (Masuyama ve ark., 2004). Bu çeliklerin ısı dirençlerini artırabilmek, sürünme dirençlerini geliştirebilmek için bazı çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan en yaygın olarak kullanılan yöntemler çökelti oluşumu ve oksit dağılım yöntemleridir. Çökeltme sertleşmesi yönteminin maliyet olarak düşük ve en çok uygulanan yöntem olduğu görülmektedir (Stallybrass ve Sauthoff, 2004).

2.2.1. Çökeltme sertleşmesi

Yüksek sıcaklıklı materyalleri güçlendirmek adına kullanılan yöntemlerden olan çökeltme sertleşmesi ikinci fazın homojen bir şekilde dağılımının gerçekleştirilmesidir (Stallybrass ve ark. 2004). Çökeltme sertleşmesi bir metali plastik şekil değişimine dirençli hale getirmek için uygulanan yöntemlerden biridir. Çökeltme sertleşmesi mekanizmasında Ni, Al, Ti, Mo, Cr, Nb gibi alaşım elementleri kullanılmaktadır. Titanyum, α -Fe içerisinde belirli bir oranda çözünmektedir. Çökeltme sertleşmesi

işleminin gerçekleşmesi için alaşım elementleri arasında sağlanması gereken bazı şartlar bulunmaktadır (Yaylacı, 2010). Bunlar;

- Alaşım denge diyagramı solvüs eğrisi içermeli,
- Bir elementin diğer alaşım elementi içerisinde belirli bir oranda çözünebilmesi,
- Yüksek sıcaklıkta yüksek, düşük sıcaklıkta düşük çözünürlük olmalı,
- Çözünen ve çözen atom yarıçapları yakın, kristal yapıları benzer olmalıdır.

Belirtilen ilk iki şartın kesin sağlanması gerekirken diğer şartlar çökelme sertleşmesinin etkilerini artırıcı rol oynamaktadır.

Yapılan çalışmalarda Stallybrass ve Sauthoff Fe–Ni–Al alaşımının yüksek sıcaklık dayanımı ile ferritik Fe–Cr–Al alaşımlarının mükemmel oksidasyon direncini birleştirilmeyi amaçlamıştır. Fe–Al–Ni–Cr dördü sistemini güçlendirecek etken olarak belirtilen homojen dağılımın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği gösterilirken yüksek sıcaklık seviyelerinde dikkat çekici bir akma gerilimi gösterdiği belirtilmiştir (Stallybrass ve ark. 2004).

2.2.2. Katı çözelti sertleşmesi

Alaşım içerisine ara yer veya yer alan katı çözeltisi yapan elementlerin ilavesi ile yapılan sertleştirme işlemi olarak bilinmektedir. Yapılan işlem malzemenin saf haline oranla mukavemet özelliklerini geliştirmek için Cu, Ni, Si gibi alaşım elementlerinin ilavesi ile yapılmaktadır. İlave edilen alaşım elementinin yapıda oluşturduğu empürite konsantrasyonu arttıkça çekme ve akma dayanımları artmaktadır. Katı çözelti yapan bu empürite atomları çevrelerindeki matris atomlarının oluşturduğu kafeste yol açtığı şekil değişimine bağlı dayanımları artmaktadır. Bu kafes şekil değişimleri ile dislokasyon hareketleri kısıtlanmaktadır. Matristen küçük olan yeralan atomları çevresindeki kristal kafeste çekme, büyük olan yer alan atomları ise çevrelerinde basma şekil değişimleri oluşturmaktadır. Çözünen bu atomlar yayınarak dislokasyonların etrafında birikir ve empürite atomlarının dislokasyon etrafında birikmesi ile dislokasyonları harekete geçirmek için gerekli gerilme enerji miktarını arttırmaktadır. Bu nedenle katı çözelti oluşturan alaşımların saf metallerin aksine plastik deformasyonun başlaması ve sürdürülebilmesi için uygulanan gerilmenin büyük olması gerekmektedir. Bu

mekanizmaya bağılı dayanım ve sertlikte ise artış meydana gelmektedir (Ardell, 1985; Wang ve ark., 2014).

2.2.3. Oksit dağılımı ile güçlendirme

Dispersiyon sertleşmesi olarak da bilinen güçlendirme yönteminin prensibi çökelme sertleşmesi ile aynıdır. Çökelme sertleşmesinde ikinci fazın katı eriyikten çökerek oluşması, dispersiyon sertleşmesinde ise ikinci faz ince taneler halinde matris fazı içinde dağıtılması esasına dayanmaktadır. Matris içinde dağılan ince tanelerin mukavemet artırıcı etkisi engellenen dislokasyon hareketi ile gerçekleşmektedir. Oksit dağılımı ile güçlendirilmiş ferritik çelikler %10-13 Cr içeren martenzitik çeliklere kıyasla 550 °C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda daha iyi mukavemet özellikleri sunar; bu alaşımlar bu nedenle gelişmiş reaktör tasarımlarında yaygın kullanım alanı bulmaktadır (E.A. ve ark., 1991).

Yapılan çalışmalarda Al ve Ti'nin 14Cr oksit dağılımı ile sertleştirilmiş alaşımlarının mikroyapısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. 14Cr-Al ODS alaşımının 14Cr-Ti ODS alaşımına kıyasla çok daha büyük tanelere sahip olduğu görülmüştür. 14Cr-Al ODS alaşımı 14Cr-Ti ODS alaşımına göre daha düşük mukavemet özelliği göstermiştir. Ancak 14Cr-Ti ODS alaşımının diğer alaşıma göre çok daha iyi uzama özelliğine sahip olduğu görülmüştür (Guangming ve ark., 2016).

2.3. Ferritik Alaşımların Kompozisyonları

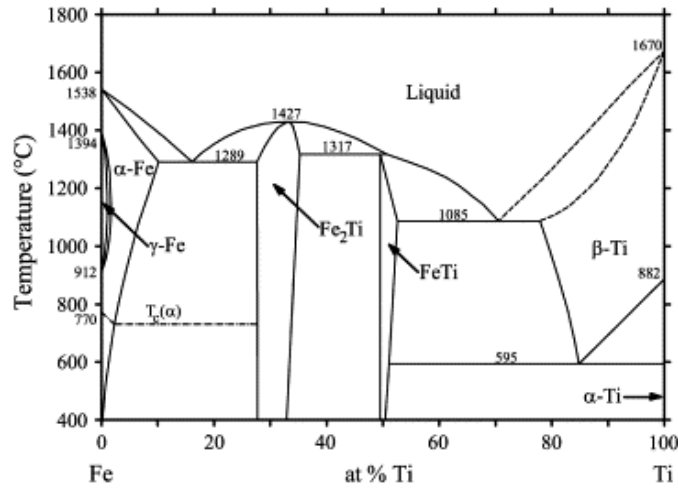
Çökelme sertleşmesi ile güçlendirilen alaşımlar için seçilen alaşım elementlerinin α -Fe ile benzer kristal yapıda olması beklenmektedir. Ferritik alaşımlar için bu elementler Ti, Ta ve Al gibi çökelti oluşturuvcu ilavelerdir. İlave edilen bu alaşım elementleri yapıda mukavemet artırıcı ve intermetalik fazlarının oluşumuna bağılı sürünme direncinin artmasında önemli rol oynamaktadır (Tarigan ve ark., 2011; Yamamoto ve ark., 2002).

2.3.1. Titanyum ilavesi

Alaşımlarda titanyum intermetalik çökeltilerin oluşumunu sağlayarak sürünme dirençlerinin arttırılmasında ve tane sınırı sertleşmesine etki ederek mukavemet arttırıcı rol oynamaktadır. Fe ile Ti atom yarıçapları birbirine yakın olup kristal yapıları farklıdır. Ti, α -ferrit içerisinde ağırlıkça %10,1 oranında çözünebilmektedir. Titanyum bu çalışmada da Fe_2Ti çökeltilerini oluşturmaktadır (Wu ve ark., 2013).

Fe_2Ti hekzagonal kafes yapısına sahiptir. Kristal yapısı (Type C14), tetrahedral boşlukların yarısının Ti diğer yarısının Fe atomunun tetrahedronları tarafından kaplandığı bir yapı ve tetrahedronların içinde Ti bulunan yapıya sahip olduğu görülmektedir (Wu ve ark., 2013). İntermetalik bileşimler iki metalik faz arasında oluşan sıralı bir faz olarak tanımlanmaktadır. Yapıda bulunan sıralı intermetalik fazlar yüksek sıcaklıklarda difüzyonu ve dislokasyon hareketliliğini azaltıcı etkiler yapmaktadır. Fe_2Ti yaklaşık 1527 °C (1800 K) ergime noktasına sahip, mikrosertlik değeri 8 GPa olan intermetalik bir fazdır (Wu ve ark., 2013). Çizelge 2.1. 'de Fe, Cr ve Ti için atom yarıçapları, ergime sıcaklıkları ve kristal yapıları verilmiştir.

Fe-Ti sisteminde bu durumların çoğu görülmektedir (Yamane ve ark., 1999). İkili Fe-Ti faz diyagramı Şekil 2.5.' de verilmiştir.

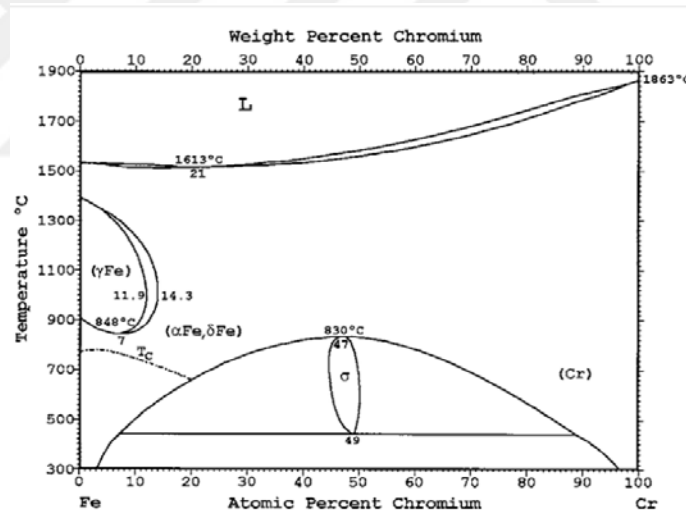


Şekil 2.5. Fe-Ti Faz Diyagramı (Yamane ve ark., 1999)

2.3.2. Krom ilavesi

Krom, malzemelerin yüksek sıcaklıklarda sürünme özelliklerini iyileştirir ve çökeltilerin irileşmesini geciktirmektedir. (Reed, 2008). Krom ilavesi, süneklik etkisine ilaveten Cr_2O_3 koruyucu oksit tabakaları oluşturarak oksidasyon-korozyon özelliklerini iyileştirdiği bilinmektedir (Pollock ve Tin, 2006; Reed, 2008). Isıya dayanıklı ferritik alaşımlarda maliyetinin düşük olması nedeniyle Ni yerine sıklıkla Cr tercih edilmektedir. İlave edilecek Cr miktarı α -ferrit içerisinde çözünebilecek kadar olmalıdır. (Dubiel ve Cieslak, 2011).

Fe-Cr alaşımlarının yüksek sıcaklıktaki korozyon önleyici davranışı, üzerlerinde oluşan oksit tabakasının koruyucu doğasından büyük ölçüde etkilenmektedir. Mükemmel oksidasyon direnci ve oksijenin daha fazla difüzyonunu engelleyen iç oksidasyon bölgesinde oluşan Ti bakımından zengin oksitler ferritik çeliklerdeki yüksek sıcaklık korozyon direncini artırmaktadır (Wei ve ark., 2019).



Şekil 2.6. Fe-Cr Faz Diyagramı

Çizelge 2.1. 'de Fe, Cr ve Ti için atom yarıçapları, ergime sıcaklıkları ve kristal yapıları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Fe, Cr ve Ti için atom yarıçapı, kristal yapı ve ergime sıcaklıkları (Eriş ve ark., 2019; Frommeyer ve ark., 2006)

	Atom Yarıçapı (Å)	Kristal Yapı	Ergime Sıcaklığı (°C)
Fe	1.260	HMK	1538
Cr	1.256	HMK	1875
Ti	1.450	SPH	1668

α -ferrit ferromanyetik bir malzemedir. Manyetik alana maruz kaldıklarında kalıcı manyetik momente sahip hale gelirler. α -ferrit içerisinde çözünen Ti ve Cr elementlerinin maruz kaldıkları manyetik alana verdikleri tepkileri α -ferrit'e göre farklıdır. Ti ve Cr ile oluşan katı çözelti doyma manyetizasyonunu düşürür ve malzemenin manyetik alana daha kolay doymasına sebep olmaktadır.

2.3.3. Niyobyum ilavesi

Niyobyum alaşımların sürünme özelliklerini iyileştirir ve tane irileşmesini engelleyici etki yapmaktadır. Aynı zamanda oksidasyon özelliklerini de iyileştirmektedir. Yapılan bir çalışmada TiO_2 'deki Nb katkısının, oksijen boşluklarındaki azalma ve oksijenin içe doğru yayılmasını engellemesi nedeniyle Ti-Ni-Al-Nb alaşımlarının oksidasyon direncini iyileştirmede daha etkili olduğu görülmüştür (Xu ve ark., 2007). Yapılan çalışmalarda Fe-Cr-Nb(Ni) ısıya dayanıklı ferritik çeliklerinde oluşan Fe_2Nb Laves fazının ortam-yüksek sıcaklık arasındaki sıcaklıklardaki mekanik özelliklerde optimum bir denge olduğunu göstermiştir (Keisuke ve ark., 2002).

2.3.4. Molibden ilavesi

Molibden alaşımların sürünme özelliklerini arttırıcı, tane kabalaşmasını geciktirici etki yapmaktadır (Reed, 2008). Korozyon direncini arttırıcı etki yaptığı bilinmektedir. Ağırlıkça yüzde 10 molibden ilavesi, Fe15Cr' ye kıyasla korozyon direncinin iyileşmesine yol açtığı görülmüştür (Armin ve ark., 2000).

2.3.5. Tungsten ilavesi

Tungsten ilavesi, çökelti hacim oranlarını arttırmakta ve çökelti boyutlarını azaltıcı etki yapmaktadır. Düşük difüzyon katsayılarına sahip olmasıyla tane kabalaşmasını geciktirir ve sürünme direncini geliştirici etki yapmaktadır (Horiuchi ve ark., 2002).

2.4. Ferritik Alaşımların Mekanik Özellikleri

2.4.1. Sertlik özellikleri

Sertlik malzemelerin mekanik özelliklerinin tayininde incelenen en önemli tayin metotları arasındadır. Ferritik alaşımların sertliği yapısına ilave edilen alaşım elementlerinin türü, miktarı, boyutu, bu elementlerin matris yapısı içerisindeki dağılımı ve hacim oranı ile değişmektedir. Mikrosertlik değerleri ve mukavemet artışı çökelen parçacıkların matris içerisindeki dağılımı ile ilişkilidir. Ayrıca mikrosertlik değerleri çökelen parçacıkların boyutu ve miktarına da bağlıdır. Yapılan çalışmalarda Ni esaslı süper alaşımların mikrosertlik değerlerinin artışında da çökelti boyutu ve hacim oranının önemli olduğu görülmüştür. (Ataş ve Yıldırım., 2019). Çökelen parçacıkların sertlik üzerindeki etkisini iyileştirmek için malzemelere farklı ısı işlemler uygulanmaktadır. Döküm sonrası uygulanan ısı işlemler ikinci faz parçacıklarının çökmesini ve dağılımını etkileyen çözeltiye alma, yaşlandırma ısı işlemleridir. Yapılan çalışmalarda yaşlandırma sürelerine bağlı olarak ikinci faz parçacıklarının miktarına ve homojen dağılımlarına önemli etkileri olduğu görülmüştür (Ataş ve Yıldırım., 2020).

2.4.2. Sürünme direnci

Termik santrallerdeki buhar türbinleri ve gelecekteki enerji gereksinimlerine yanıt olarak yüksek sıcaklıklarda ve streslerde sürünmeye dayanıklı ve güçlendirilmiş malzemeler geliştirmek için birçok çalışma yapılmaktadır. Ferritik alaşımların sürünme dirençleri mikroyapısal kararsızlıkları nedeniyle uygulamaları 600 °C ile sınırlı kalmıştır.

Isıya dayanıklı ferritik çelikler, ultra süper kritik enerji santrallerinin kazanları ve türbinleri gibi uygulamalarda büyük ilgi görmektedir. 10 yıldan daha uzun çalışma süresi gerektiren bu çelikler için en önemli özellik sürünme mukavemetidir. Çeliğin mikro yapısı yüksek sıcaklıklarda kademeli olarak değiştiğinden, sürünme mukavemeti uzun süreli kullanımlarda azalmaktadır. Uzun vadeli sürünme mukavemetinin iyileştirilmesi, çelik mikro yapısındaki değişikliklerin kontrol altına alınması sürünme direncini geliştirebilir. Sürünme mukavemetindeki düşüşün önlenmesi için çökeltilerin aglomerasyonu ve kabalaşması, uzun vadeli sürünme mukavemetinin azalması üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

Katı oksit yakıt hücre ara bağlantılarında kullanılan 2 farklı yüksek kromlu ferritik çelikler için 700 ila 800 °C aralığındaki sıcaklıklardaki sürünme davranışı ve mikroyapıları incelenmiştir. Bileşimini temel olarak Laves fazı oluşturan ve miktarlarında farklılık olan Nb, W ve Si elementlerinin bu ferritik çelikler 700-800 °C aralığında yüksek saflıktaki diğer çeliklerden çok daha yüksek sürünme direnci sergilediği görülmüştür. Sıcaklığa maruz kalma süresi arttıkça Laves fazı oluşumu, tane sınırı çökeltilerinin boyutunun ve taneler içi ve arası geçişin arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle 800 °C'deki uzun maruz kalmalar sonucunda tane içi çökeltileri neredeyse yok olmuş yalnız taneler arası çökeltilerin kaldığı gözlemlenmiştir. Bu değişiklik sürünme direnci azalmaya sebep olmuştur ancak Laves fazı içeren çelik bu şartlara rağmen hala diğer yüksek saflıktaki çeliklerle kıyaslandığı takdirde daha yüksek sürünme direnci göstermiştir (Kuhn ve ark. 2011).

2.4.3. Korozyon direnci

Karbonlu ve karbonsuz demir krom alaşımları koruyucu krom oksit katmanları oluşturmaktadır. Klor içeren oksitleyici atmosferlerde korozyon sürecinde karbonun rolü henüz tam olarak anlaşılamamıştır ancak alaşımlardaki karbonun bu ortamlarda saldırıyı hızlandırdığını gözlemlenmiştir (Michael ve Hans Jürgen, 1995). Çalışmaların sayısına rağmen, alaşım elementlerinin özel rolü göz önüne alındığında, korozyon süreçlerinin mekanizmaları oluşturulmamıştır. Bunun bir nedeni, davranışın karmaşıklığıdır. Hem oksijen hem de klor içeren bir ortamda hem uçucu hem de yoğunlaştırılmış reaksiyon ürünleri üretilir. Malzemelerdeki alaşım elementlerinin sayısı arttıkça davranış çok karmaşık hale gelir ve her elementin kendine özgü rolünü ayırt etmek zorlaşır. Literatürdeki gözlemlerin çoğu 600 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda

yapılmıştır, oysa klor içeren oksitleyici atmosferlerde 600 °C'ye kadar olan sıcaklık aralığında sadece birkaç çalışma vardır. Korozyon davranışı, uçucu ürünlerin buhar basınçlarındaki büyük değişiklikler nedeniyle sıcaklıktaki küçük değişikliklerle bile önemli ölçüde değişmektedir.

Alaşım elementlerinin demir-krom alaşımlarının korozyon davranışı üzerindeki etkisi klor içeren oksitleyici atmosferlerde araştırılmıştır. Alaşım elementlerinin ferritik Fe-15Cr model alaşımların korozyon davranışı üzerindeki etkisinin incelendiği bu çalışmada ağ. %5 Ti, ağ. %10 Mn veya ağ. %10 Mo ilavesiyle Fe-15Cr, Fe-35Cr ve Fe-15Cr için büyük kütle kazanımları gözlemlenmiştir. Aktif oksidasyon, gözlemlenen ana korozyon mekanizmasıdır ve sadece birkaç metal klorür, buharlaşma yoluyla numuneyi terk eder. Bu nedenle, gözlemlenen kütle kazancı yaklaşık olarak korozyon saldırısının boyutuna karşılık gelir (Zahs ve ark., 2000).

2.5. Ferritik Alaşımların Oksidasyon Özellikleri

Oksidasyon özelliği ferritik alaşımların yüksek sıcaklık uygulamalarındaki kullanımları için önemli bir özellik olarak değerlendirilmektedir. Oksidasyon direnci alaşımların aşınma korozyonuna, yüzey dayanım kaybına ve buna bağlı hataların artmasında önemli rol oynamaktadır. Oksidasyon kinetiğinde; sıcaklık, atmosfer, oksidasyon ürünlerinin bileşimi ve var olan çatlaklar gibi çeşitli iç ve dış faktörler etkilidir (Babu ve ark., 2001).

Oksidasyon özelliklerinin incelenmesinde uygulanan çevrimsel oksidasyon testi; malzemelerin yüksek sıcaklık ortamındaki davranışlarını ve yapısal değişimlerini incelemek için yapılan oksidasyon testlerindendir. Çevrimsel oksidasyon malzemenin ani sıcaklık değişimlerine maruz bırakılması ile gerçekleştirilen kütle değişim analiz testidir. Belirlenen oksidasyon sıcaklığına ısıtılan ortamda belirlenen sürede bekletilen numunelerin ardından oda sıcaklığında soğutulması işlemlerinin sırası ile gerçekleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Belirlenen sayı ve sıcaklıkta gerçekleştirilen testlerde numunede kütle kaybı veya kazanımı gibi değişimler beklenmektedir. Malzemelerin belirlenen yüksek sıcaklıkta bekletilmesi sonucu malzeme yüzeyinde oksit tabakasının oluşumu beklenmektedir. Oluşan bu oksit tabakasının yüzeye tutunması ile kütle kazancı, dökülmesi ile kütle kaybı sonucu elde edilmektedir.

Yapılan çalışmalarda Ti-Nb ile stabilize edilmiş ferritik paslanmaz çeliklerde 650 C'de Laves fazı üzerindeki oksidasyon direnci elektron mikroskobu ve

spektroskopi yöntemleri ile incelenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda Nb ve Si'un farklı ayrışma oranlarından etkilenen oksit-metal ara yüzeyinde arayüzey oksidasyonu için Nb ve Si arasında güçlü bir davranış olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle yığın haline Si içeren Laves (FeNbSi)-tipi intermetalik fazların oluşumu ara yüzeyde Si oksitin dağılımının düzgün olmamasına sebep olmuştur. Bu sonuçlar; yüksek sıcaklık oksidasyonu üzerindeki Laves gibi ikincil fazların rolünün daha iyi anlaşılmasını sağlamaktadır (Harri ve ark., 2012).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Alaşım Elementleri

Fe-10Ti-nCr (n= atomik. % 4, 7 ve 10) alaşımlarının üretiminde Alfa Aesar firmasından temin edilen yüksek saflıktaki alaşım elementleri kullanılmıştır. Alaşım elementlerinin saflık değerleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Yüksek saflıktaki elementler kullanılarak üç farklı bileşime sahip Fe-10Ti-4Cr, Fe-10Ti-6Cr ve Fe-10Ti-10Cr alaşımları üretilmiştir.

Çizelge 3.1. Alaşım elementlerinin saflık değerleri (ağırlıkça%).

Alaşım Elementleri	Saflıkları (Ağ. %)
Cr	99,92
Ti	99,9
Fe	99,97

3.2. Vakum Ark Ergitme Yöntemi ile Numune Üretimi

Fe-10Ti-nCr (n= at. % 4, 7 ve 10) alaşımlarına ait numunelerin üretiminde ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü İleri Alaşımlar Tasarım ve Geliştirme Laboratuvarı'nda bulunan Edmund Bühler AM500 ark eritme ünitesi (Şekil 3.1.) kullanılmıştır. 15 gram ağırlığa sahip düğme şeklindeki numuneler su soğutmalı bakır tabla üzerinde yüksek saflıkta tungsten elektrot kullanılarak üretilmiştir. Eritme işleminden önce ilk olarak hazne 10^{-5} mbar değerine vakuma alınmış ve sonrasında hazneye yüksek saflıktaki argon (Ar) gazı verilmiştir. Eritme esnasında alaşımların oksitlenmesini engellemek için vakuma alma-Ar doldurma işlemi 3 kere tekrar edilmiştir. Sonrasında yüksek saflıkta Ar gaz atmosferi altında eritme işlemi gerçekleştirilmiştir. Alaşımlarda homojenliği sağlamak amacıyla, numuneler ters-düz edilerek en az üç defa tekrar tekrar eritilmiştir. Ark-eritme işlemi sonrasında numunelerde ağırlık kaybı yaklaşık % 0,2 civarındadır.



Şekil 3.1. Numune üretimi için kullanılan Edmund Bühler AM500 ark ergitme ünitesi.

3.3. Isıl İşlem

Üretimleri tamamlanan numunelere iki aşamalı ısıtma işlemi uygulanmıştır. İlk olarak numunelere tek fazlı α -Fe (ferrit) bölgesinde 1000 °C’ de 1 saat çözeltiye alındıktan sonra suda soğutma işlemi sonrasında 800 °C’ de (α -Fe+Fe₂Ti) çift fazlı bölgesinde 8, 16 ve 24 saat yaşlandırma ısıtma işlemi uygulanmış ve oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Çalışma kapsamındaki tüm ısıtma işlemleri Şekil 3.2’de gösterilen kamara tipi ısıtma işlem fırınında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Isıtma işlem ve çevrimsel oksidasyon deneylerinde kullanılan kamara fırını

3.4. Karakterizasyon

3.4.1. X-ışınları kırınımı (XRD)

Döküm ve ısıtıl işlem görmüş Fe-10Ti-nCr (n= at. % 4, 7 ve 10) numunelerinin faz analizleri, $2\theta=40^\circ-100^\circ$ aralığında Bruker D8 Advance model difraktometre ile Cu-K α x-ışını kullanılarak ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) 2 °/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

3.4.2. Mikroyapı analizleri

Mikroyapı analizleri için döküm ve ısıtıl işlem görmüş numuneler standart metalografik hazırlama teknikleri kullanılarak hazırlanmıştır. Öncelikle numuneler Metkon Micracut 201 model hassas kesim cihazı (Şekil 3.3) ile 2 mm kalınlığında dilimlenmiştir. Elde edilen dilimler, 2000 grite kadar SiC zımpara kâğıtları ile zımparalanmış, sonrasında 1 μm 'lik alümina süspansiyonu (Al_2O_3) kullanılarak parlatılmış ve % 2 nital ve pikrik asit karışımı ile 10-45 saniye boyunca dağlama işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.3. Numune hazırlığında kullanılan hassas kesim cihazı

Numunelerin mikroyapı analizleri Nikon Eclipse MA100 model ters metal mikroskobu ve Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan SM Zeiss LS-10 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca mikroyapılarda bulunan fazların kimyasal analizleri de

elektron mikroskopunda bulunan enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) ile belirlenmiştir.

Mikroyapılarda bulunan çökelti boyutları, çökelti kesit alanını bir elips, dikdörtgen veya başka bir çokgene uydurularak Image J görüntü analiz programı kullanılarak ölçülmüştür. Ortalama çökelti yarıçapı değerleri, dairesel alan eşdeğer yarıçap yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.6'da verilmiştir (Sudbrack ve ark., 2008; Eriş ve ark., 2019). Tek bir çökeltinin dairesel alan eşdeğer yarıçapı, Denklem 3.1 kullanılarak elde edilmiştir:

$$< R > = \sqrt{A/\pi} \quad (3.1)$$

3.4.3 Mikro sertlik ölçümleri

Döküm ve ısıtıl işlem görmüş numunelerin Vickers mikro sertlik ölçümleri Microbul 1000D model mikro sertlik test cihazı kullanılarak 0,5 kg'lık (4,905 N) yük altında, 10 saniye beklenerek gerçekleştirilmiştir. Ortalama sertlik değerleri, her bir numunede birbirinden bağımsız 10 ölçüm alınarak hesaplanmıştır.

3.4.4. Çevrimsel oksidasyon deneyi

Çevrimsel oksidasyon testleri için 6x9x1,5 mm³ boyutlarında dikdörtgene benzer kesitli numuneler Şekil 3.3'te gösterilen hassas kesme cihazında kesildikten sonra yüzeyleri 2000 grite kadar SiC zımpara kâğıtları ile zımparalanmış, 1 µm alümina (Al₂O₃) süspansiyonu ile parlatılmıştır. Son olarak numune yüzeyleri aseton ile temizlenip oda sıcaklığında kurutulmuştur.

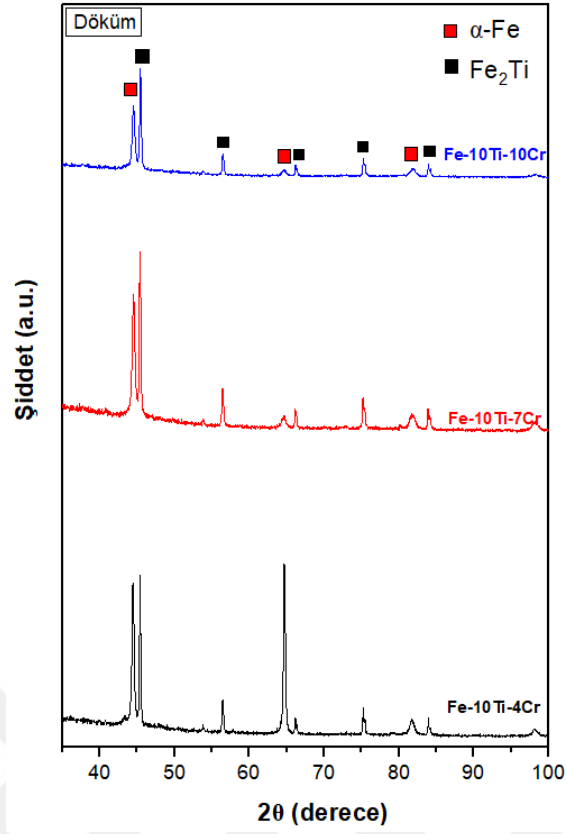
Çevrimsel oksidasyon deneyleri, Protherm marka kamara tipi fırında (Şekil 3.2) 500 °C sıcaklıkta 5 saat tutulmuş ve oda sıcaklığına soğutularak toplamda 25 çevrim uygulanmıştır. Numuneler her çevrim sonucunda 0,0001 gram hassasiyete sahip elektronik terazi ile tartılarak kütle kayıpları ve/veya kazanımları belirlenmiştir. Çevrimsel oksidasyon testlerinden sonra numunelerin yüzeyinde oluşan oksitler XRD analizi ile yüzey oksidinin morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Ayrıca yüzey oksit tabakadan başka iç/ara kısımlarda oluşabilecek oksitlerin belirlenmesinde EDS çizgisel analiz kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

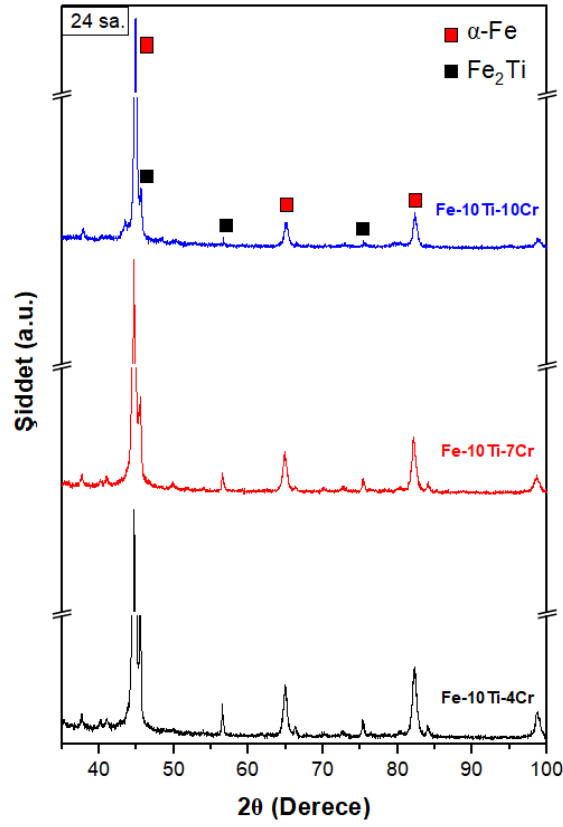
4.1. Faz Analizi

Döküm ve 24 saat yaşlandırma ısıtıl işlemine maruz bırakılmış Fe-Ti-Cr alaşımlarının XRD eğrileri Şekiller 4.1 ve 4.2’de verilmektedir. Hem döküm haldeki hem de 24 saat yaşlandırılmış tüm numunelerin XRD eğrilerinde α -Fe (ferrit, JCPDS Kart Numarası: 89-4186) ve Fe_2Ti (JCPDS Kart Numarası: 006-0696) fazlarına ait kırınım pikleri bulunmaktadır. Şekil 2.5’te verilen Fe-Ti ikili faz diyagramına göre Ti α -Fe içerisinde sınırlı çözünürlüğe sahiptir bu yüzden tüm bileşimlerde Fe_2Ti fazı oluşmuştur. Fe-Cr ikili faz diyagramında (Şekil 2.6) Cr’un α -Fe içerisinde oldukça yüksek çözünürlüğe sahip olmasından ötürü Cr’a veya Cr içeren herhangi ikili/üçlü metallerarası bileşiğe ait piklere rastlanılmamıştır.

Dökülmüş haldeki alaşımların XRD eğrileri dikkate incelendiğinde Cr miktarı arttıkça α -Fe fazına ait piklerin şiddetinde azalma meydana gelirken Fe_2Ti Laves fazının kırınım şiddetinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi olarak, alaşımın kimyasal bileşimindeki Cr oranının artması ile birlikte Fe oranının azalmasına bağlı α -Fe fazının miktarının azalması olarak açıklanmaktadır. 24 saat yaşlandırma ısıtıl işlemi sonrasında Fe_2Ti Laves fazına ait kırınım piklerinin sayısında ve şiddetinde belirgin azalma meydana gelmiştir. Azalmanın sebebi olarak ısıtıl işlem sonrasında Fe_2Ti parçacık boyutlarının döküm haldekine kıyasla önemli biçimde azalması düşünülmektedir. Bu konu ile ilgili daha detaylı bilgi bir sonraki başlık mikroyapı analizlerinde verilmektedir.



Şekil 4.1. Döküm haldeki Fe-Ti-Cr alaşımlarının XRD eğrileri



Şekil 4.2. 24 saat yaşlandırılmış Fe-Ti-Cr alaşımlarının XRD eğrileri

Döküm ve 24 saat yaşlandırma ısıtma işlemine maruz bırakılmış Fe-Cr-Ti alaşımlarında bulunan α -Fe matris fazına ait kafes parametre değerleri Bragg Kanunu'na göre hesap edilmiş ve Çizelge 4.1'de verilmiştir. Hesaplamada α -Fe fazına ait (110), (200) ve (211) kırınım pikleri dikkate alınmıştır. Hesaplanan kafes parametresi değerlerine göre şu sonuçlar çıkarılmaktadır: (i) Cr miktarı artınca kafes parametresi azalmaktadır ve (ii) yaşlandırma ısıtma işlemi neticesinde kafes parametresinde azalma meydana gelmiştir. Cr, Fe ve Ti'un atomik yarıçapları kıyaslandığında (Çizelge 2.1), Cr'un en düşük Ti'un ise en yüksek atomik yarıçapa sahip olduğu bilinmektedir. Aralarında en küçük yarıçapa sahip Cr miktarının kademeli artışı kafes parametresinin azalmasına sebep olmaktadır. Yaşlandırma ısıtma işleminden sonra kafes parametresinden meydana gelen azalmanın sebebi olarak Ti atomlarının yaşlandırma sonrasında Fe_2Ti Laves fazında çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer bir durum daha önce yayınlanan Fe-Al-Y (Yıldırım ve ark., 2022) ve Fe-Al-Hf (Yıldırım ve ark., 2021) alaşımlarında da görülmüştür. Ayrıca hesap edilen tüm kafes parametresi değerlerinin saf α -Fe'in kafes parametresi (2.860 Å) değerinden (Demirel ve ark., 2022) yüksek olduğu görülmüştür. Demirel ($r_{\text{Fe}} = 1.260$ Å) kıyasla daha yüksek atomik yarıçapa sahip Ti'un ($r_{\text{Ti}} = 1.450$ Å) az da olsa çözünmesinin α -Fe fazının kafes parametresini arttırdığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. α -Fe matris fazına ait kafes parametre değerleri

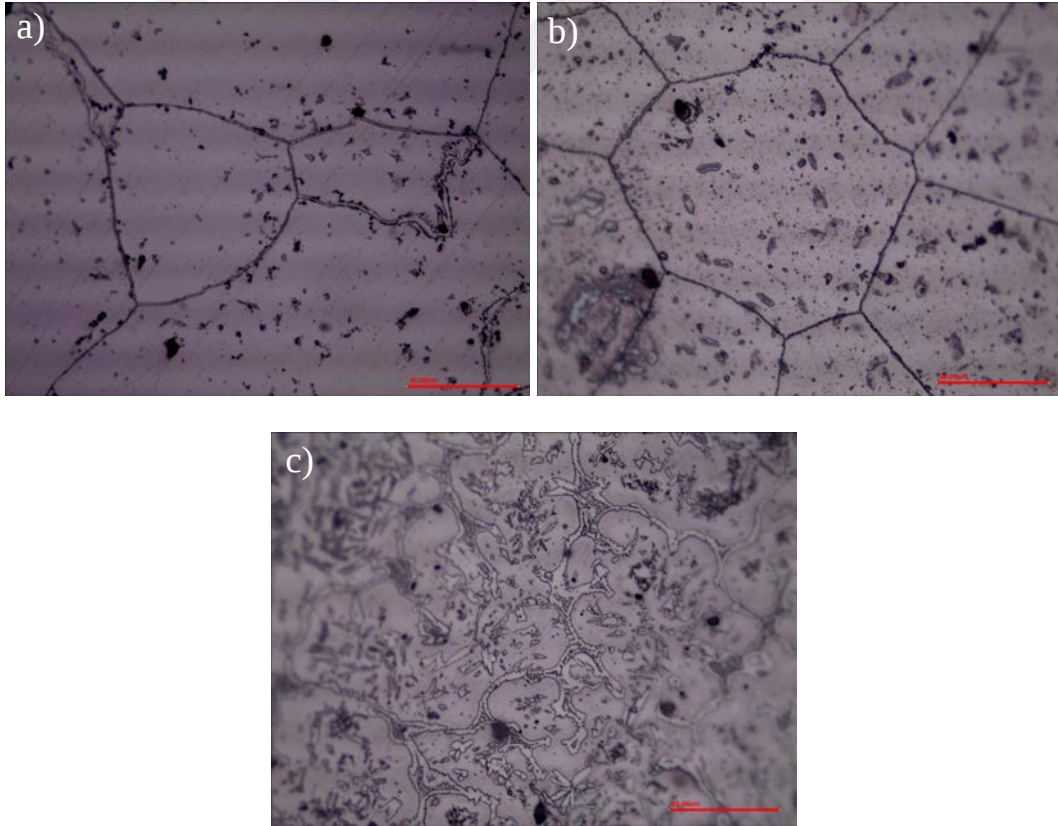
Alaşım	α -Fe fazı kafes parametresi (Å)	
	Dökülmüş hal	24 saat yaşlandırılmış
Fe-10Ti-4Cr	2,8819	2,8707
Fe-10Ti-7Cr	2,8802	2,8686
Fe-10Ti-10Cr	2,8765	2,8638

4.2. Mikroyapı Analizleri

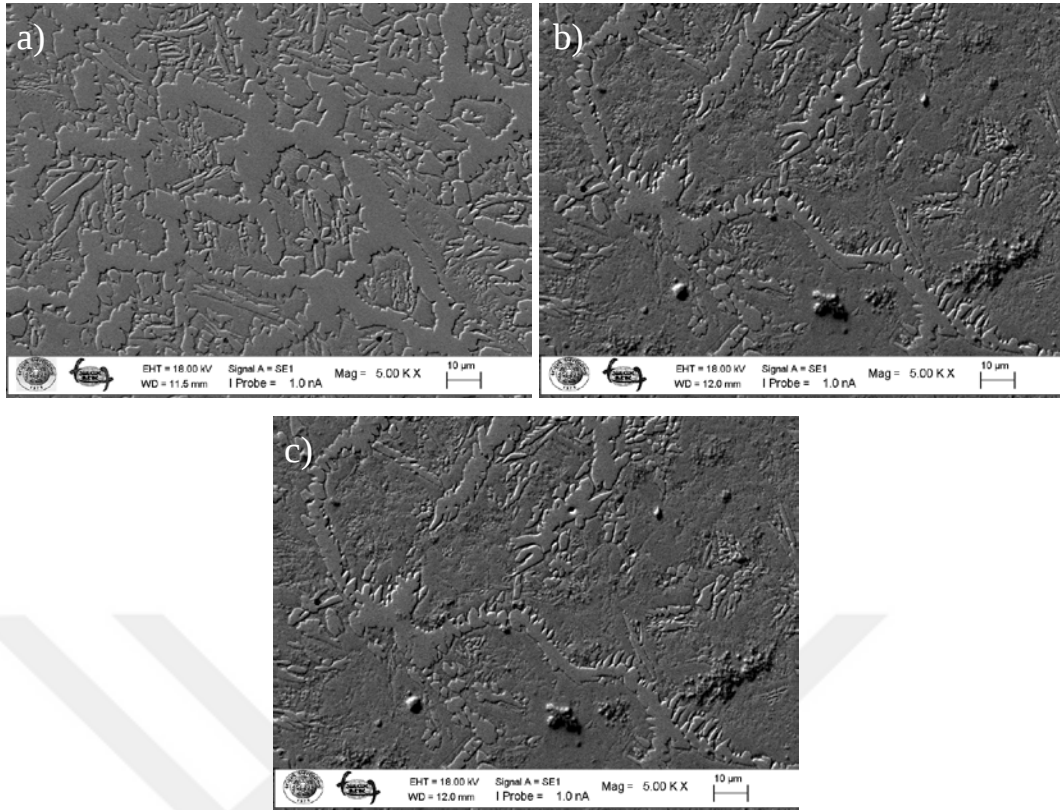
4.2.1. Döküm haldeki alaşımlar

Dökülmüş haldeki Fe-Ti-Cr alaşımlarına ait optik mikroskop ve SEM mikroyapı fotoğrafları sırasıyla Şekiller 4.3 ve 4.4'te verilmektedir. 4 Cr ve 7 Cr içeren alaşımların döküm (katılaşma) mikroyapılarında bölgesel farklılıklar bulunmaktadır. Soğumadan

kaynaklı meydana gelen bu farklılıklara göre döküm 4 Cr ve 7 Cr içeren alaşımlarda iki farklı mikroyapı gözlemlenmiştir. Şekil 4.3 (a)-(b)'de verilen optik mikroyapı resimlerinde iri α -Fe taneleri ve çoğunlukla tane sınırlarında çökelmiş Fe_2Ti parçacıkları bulunmaktadır. Taneli hücreli mikroyapıların SEM görüntülerinde yeteri düzeyde karşıtlı-parlaklık sağlanamadığı için optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. 4 Cr ve 7 Cr içeren alaşımların hızlı katılaşıp (bakır tablaya temas eden) bölgelerinde dendritik demirce zengin α -Fe fazı ve nispeten yüksek Ti içeren dendritler arası bölgeler mevcuttur (Çizelge 4.2). Ferritik alaşımlarda oluşması istenen Fe_2Ti fazı döküm haldeki alaşımlarda istenilen boyutta ve morfolojide değildir. Fakat uygulanan ısıtma işlemi neticesinde katılma farklılıkları ve segregasyonlar (kimyasal bileşim farklılığı) ortadan kalkmıştır. 10 Cr içeren alaşımların döküm (katılma) mikroyapısı birincil kristalleşmiş α -Fe esaslı dendritler ve dendritler arası bölgede ötektik karışımdan meydana gelmiştir. 10 Cr alaşımlarının diğer alaşımlara göre farklı mikroyapı sergilemesinin temel nedeni soğuma sırasında Fe-Ti ikili faz diyagramının (Şekil 2.5) demirce zengin bölgesinde bulunan 1289 °C sıcaklıktaki ötektik reaksiyondur.



Şekil 4.3. Döküm haldeki Fe-Ti-Cr alaşımlarının optik mikroskop görüntüleri, 500x büyütme; a) 4Cr, b) 7Cr ve c) 10Cr



Şekil 4.4. Döküm haldeki Fe-Ti-Cr alaşımlarının SEM görüntüleri; a) 4Cr, b) 7Cr ve c) 10Cr

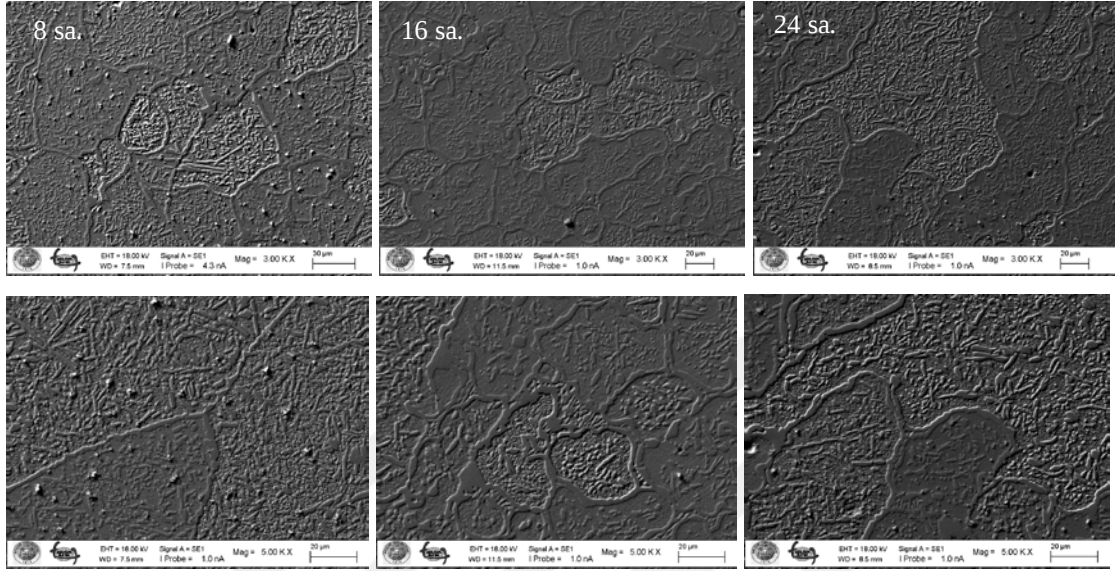
Çizelge 4.2. Fe-Ti-Cr alaşımlarının matris fazı ve 2. faza ait EDS analizleri

Alaşım	Matris fazı (at.%)			2. faz (at.%)		
	Fe	Ti	Cr	Fe	Ti	Cr
Fe-10Ti-4Cr	87,2 ± 2,5	6,6 ± 0,3	6,2 ± 0,3	72,4 ± 2,2	23,0 ± 0,6	4,6 ± 0,2
Fe-10Ti-7Cr	83,8 ± 2,4	7,2 ± 0,3	9,0 ± 0,3	74,2 ± 2,5	16,3 ± 0,6	9,5 ± 0,5
Fe-10Ti-10Cr	77,8 ± 2,3	6,1 ± 0,2	16,1 ± 0,5	82,8 ± 2,6	7,1 ± 0,3	10,0 ± 0,5

4.2.2. Yaşlandırma ısıt işleminin sonrasına ait alaşımlar

. Fe-Ti-Cr alaşımlarının 800 °C’ de 8, 16 ve 24 saat yaşlandırma ısıt işleminden sonraki SEM mikroyapı fotoğrafları Şekiller 4.5-4.7’de verilmiştir. Yaşlandırma sonrası mevcut fazların EDS analiz sonuçları ise Çizelgeler 4.3-4.5’te listelenmiştir. Yaşlandırma ısıt işlemi uygulanmış Fe-10Ti-4Cr alaşımının mikroyapıları (Şekil 4.5) detaylı incelendiğinde iri ve eş eksenli taneler ve bu tanelerin içerisinde ve tane sınırlarında çökelmiş parçacıklardan oluştuğu anlaşılmaktadır. EDS analiz sonuçlarına göre matris fazının α -Fe ve çökelen ikinci faz parçacıklarının ise Fe_2Ti olduğu

anlaşılmıştır. Yaşlandırma sonrası tane içi ve sınırlarında homojen dağılmış Fe_2Ti çökeltileri bulunmakta olup çökeltilerin bariz bir morfolojisi bulunmamaktadır. Ayrıca, yaşlandırma süresinin artışına bağlı olarak tane içlerinde bulunan Fe_2Ti çökeltilerinin boyut (yarıçap) ve miktarında artış gözlemlenmiştir (Çizelge 4.6.).



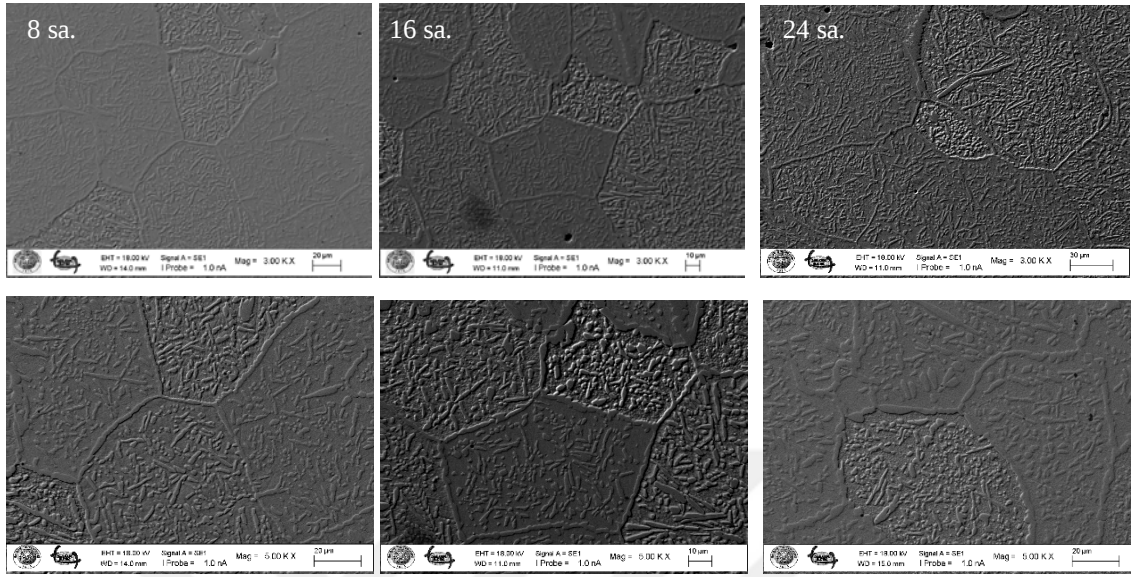
Şekil 4.5. Fe-10Ti-4Cr alaşımının 8, 16, 24 saat yaşlandırma sonucu SEM görüntüleri

Çizelge 4.3 Yaşlandırma sonrası Fe-10Ti-4Cr alaşımına ait EDS analiz sonuçları

Yaşlandırma süresi (saat)	Matris fazı (at.%)			2. faz (at.%)		
	Fe	Ti	Cr	Fe	Ti	Cr
8	96,1 ± 2,8	2,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	68,7 ± 2,2	29,5 ± 0,5	1,7 ± 0,2
16	95,3 ± 2,4	2,9 ± 0,1	1,8 ± 0,1	66,9 ± 1,7	32,1 ± 0,8	1,0 ± 0,1
24	94,3 ± 2,6	4,1 ± 0,4	1,6 ± 0,2	67,2 ± 2,1	31,6 ± 0,3	1,2 ± 0,1

Yaşlandırılmış Fe-10Ti-7Cr alaşımlarının mikroyapıları (Şekil 4.6) Fe-10Ti-4Cr alaşımının mikroyapısına çok benzer biçimde iri ve eş eksenli α -Fe taneleri ve bu tanelerin içerisinde ve sınırlarında oluşan nispeten ince Fe_2Ti parçacıklarından oluşmaktadır. İki alaşımın EDS analiz sonuçları da benzerlik göstermekte olup tek farkları 7 Cr içeren alaşımın matris fazının (α -Fe) bileşimdeki Cr oranının nispeten daha fazla olmasıdır. α -Fe fazının içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip Cr oranı alaşım bileşimindeki Cr miktarının artışına bağlı olarak artmıştır. 7 Cr içeren alaşımın mikroyapısında Fe_2Ti parçacıklarının boyut (yarıçap) ve miktarı (alan oranı) 4 Cr içeren alaşıminkine çok benzer bir şekilde yaşlandırma süresine bağlı olarak artmıştır (Çizelge

4.6). Alaşımın bileşimindeki Cr oranının artmasıyla Fe₂Ti parçacıklarının boyut ve miktarında yüksek olmasa da bir artış görülmüştür.



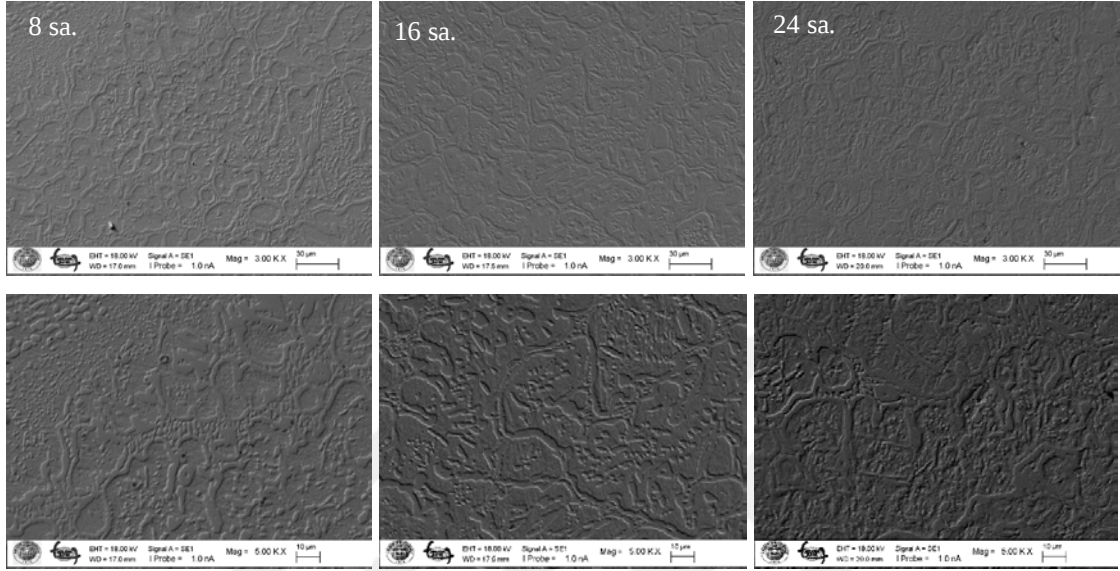
Şekil 4.6. Fe-10Ti-7Cr alaşımının 8, 16, 24 saat yaşlandırma sonucu SEM görüntüleri

Çizelge 4.4 Yaşlandırma sonrası Fe-10Ti-7Cr alaşımına ait EDS analiz sonuçları

Yaşlandırma süresi (saat)	Matris fazı (at.%)			2. faz (at.%)		
	Fe	Ti	Cr	Fe	Ti	Cr
8	92,3 ± 2,8	4,2 ± 0,3	3,4 ± 0,2	63,6 ± 1,9	34,0 ± 0,9	2,4 ± 0,1
16	92,3 ± 2,5	4,8 ± 0,2	2,9 ± 0,1	65,2 ± 1,7	33,1 ± 0,8	1,7 ± 0,1
24	92,5 ± 2,0	4,1 ± 0,1	3,4 ± 0,1	66,5 ± 1,8	32,5 ± 0,8	1,0 ± 0,1

Yaşlandırılmış Fe-10Ti-10Cr alaşımlarının mikroyapıları (Şekil 4.7) diğer iki alaşımının mikroyapısından farklı olarak eş eksenli α -Fe dendritleri ve dendritler arası bölgelerde bulunan nispeten ince Fe₂Ti parçacıklarından oluşmaktadır. Fe-Ti ikili faz diyagramında (Şekil 2.5) 1289 °C’de gerçekleşen ötektik reaksiyondan dolayı bu alaşımın mikroyapısı farklılık göstermektedir. Fe-10Ti-10Cr alaşımına ait EDS sonuçları incelendiğinde bileşimdeki Cr miktarının artışından ötürü (α -Fe) matris fazının Cr içeriğinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Diğer iki alaşım ile kıyaslandığında Fe-10Ti-10Cr alaşımındaki Fe₂Ti parçacıklarının boyut (yarıçap) ve miktarının (alan oranı) yaşlandırma süresine bağlı olarak çok değişmediği gözlemlenmiştir (Çizelge 4.6). Ortalama parçacık boyutu 836-851 nm, alan oranı ise %

13,5-13,7 olarak hesap edilmiştir. Bu durumun sebebi olarak ise Fe-10Ti-10Cr bileşiminin yüksek sıcaklıkta α -Fe faz bölgesinde bulunmaması ya da diğer bir deyişle bu bileşimin yaşlandırma ısısal işlemine uygun bir solvus eğrisi içermemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7. Fe-10Ti-10Cr alaşımlının 8, 16, 24 saat yaşlandırma sonucu SEM görüntüleri

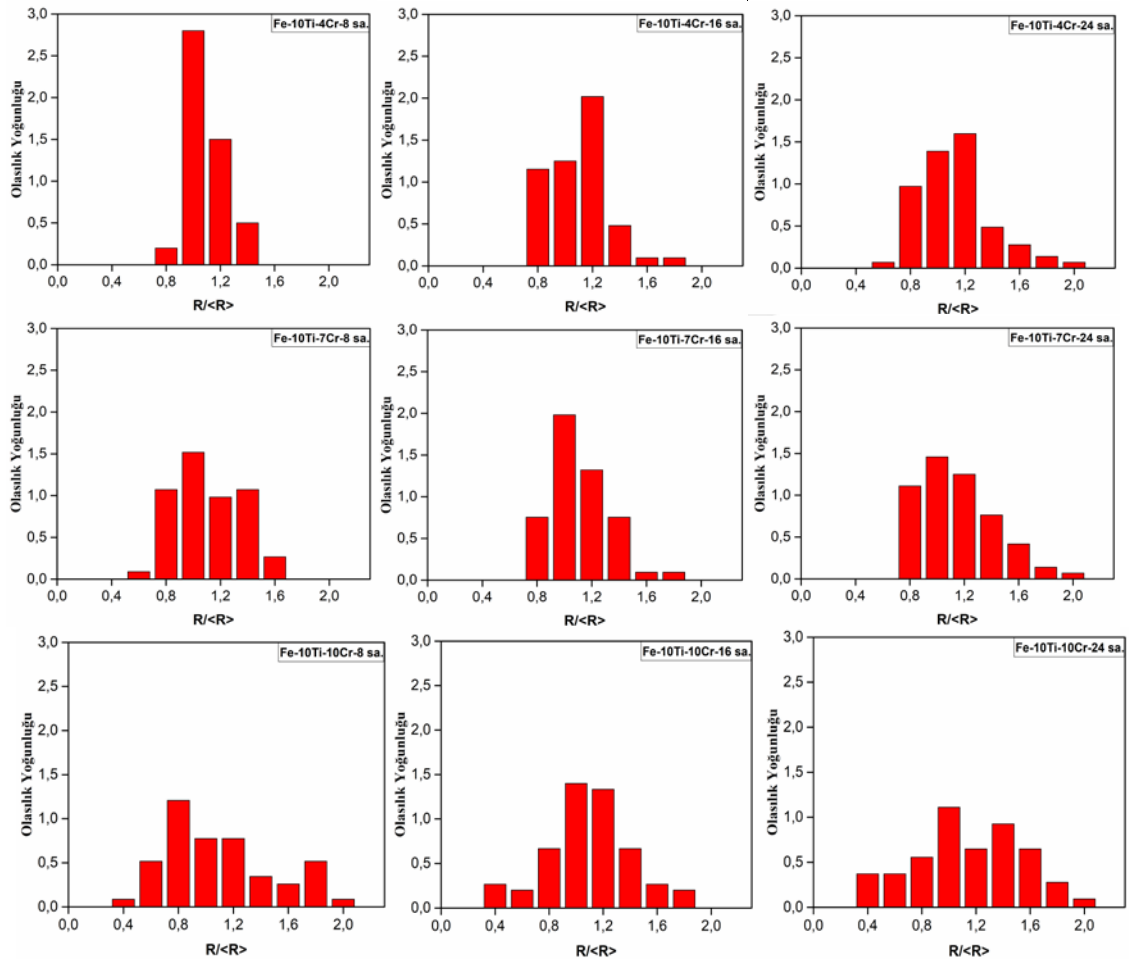
Çizelge 4.5. Yaşlandırma sonrası Fe-10Ti-10Cr alaşımına ait EDS analiz sonuçları

Yaşlandırma süresi (saat)	Matris fazı (at.%)			2. faz (at.%)		
	Fe	Ti	Cr	Fe	Ti	Cr
8	88,6 ± 2,4	4,4 ± 0,3	7,0 ± 0,3	68,0 ± 2,3	30,3 ± 1,0	4,7 ± 0,2
16	89,1 ± 2,9	3,7 ± 0,3	7,2 ± 0,4	68,2 ± 2,1	27,5 ± 0,8	4,3 ± 0,2
24	87,8 ± 2,5	4,8 ± 0,3	7,4 ± 0,4	62,4 ± 1,9	34,2 ± 1,0	3,4 ± 0,2

Çizelge 4.6. Yaşlandırma süresine bağlı olarak tane içerisinde oluşan Fe_2Ti çökeltilerinin ortalama parçacık boyutu ($\langle R \rangle$) ve alan oranları (A_f).

Yaşlandırma Süresi (saat)	Fe-10Ti-4Cr		Fe-10Ti-7Cr		Fe-10Ti-10Cr	
	$\langle R \rangle$ (nm)	A_f (%)	$\langle R \rangle$ (nm)	A_f (%)	$\langle R \rangle$ (nm)	A_f (%)
8	711 ± 14	10,6	770 ± 26	11,5	836 ± 44	13,5
16	795 ± 23	11,9	812 ± 21	12,1	841 ± 32	13,6
24	861 ± 24	13,9	881 ± 34	14,3	850 ± 44	13,7

Yaşlandırma ısı işlemine uğramış Fe-Ti-Cr alaşımlarının parçacık dağılım grafikleri Şekil 4.8’te verilmektedir. Yaşlandırma süresinin artması ile birlikte parçacıkların irileşmesinden kaynaklı dağılım eğrilerinin pik yüksekliği azalma ve dağılım yayvanlaşma eğilimindedir. Diğer iki bileşime kıyasla farklı katılaşma davranışı sergileyen Fe-10Ti-10Cr alaşımının parçacık dağılım eğrilerinin hem tepe noktaları düşük hem daha yayvandır. Ayrıca, yaşlandırma süresinin artması ile eğrilerin şeklinde ve yüksekliğinde önemli değişiklikler meydana gelmemiştir.



Şekil 4.8. Fe-Ti-Cr alaşımlarının 8, 16, 24 saat yaşlandırma sonucu parçacık dağılım grafikleri

4.3. Mikro Sertlik Değerleri

Dökülmüş haldeki ve 8, 16 ve 24 saat yaşlandırılmış alaşımların mekanik özellikleri Mikro Vickers sertlik testi ile incelenmiş ve ortalama sertlik değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en düşük sertlik değerlerinin döküm numunelere ait olduğu uygulanan ısı işlem ile birlikte tüm alaşımların sertlik değerlerinde bir artış meydana gelmiştir. Döküm numunelerin sertlik değerleri kendi

aralarında karşılaştırıldığında artan Cr miktarı ile döküm numunelerin sertlik değerlerinde önemli artışlar meydana gelmiştir. Döküm numunelerin sertlik değerinde Cr miktarı ile meydana gelen artışın iki temel etkene dayandığı düşünülmektedir: (i) artan Cr miktarına bağlı olarak α -Fe matris fazında meydana gelen katı çözeltili sertleşmesi ve (ii) azalan Fe miktarına bağlı Fe_2Ti intermetalik Laves fazının miktarındaki artış. Yaşlandırma ısı işlemi sonrasında meydana gelen artışın sebebi ise döküm numunelerdekine kıyasla nispeten ince ve homojen dağılmış Fe_2Ti Laves fazının ısı işlem sonrasında tane içerisinde ve tane sınırlarına çökelmiş olmasıdır.

Fe-10Ti-4Cr ve Fe-10Ti-7Cr alaşımları için artan yaşlandırma süresine bağlı olarak sertlik değerlerinde gözle görülebilir artışlar görülmüştür. Her iki alaşımda Fe_2Ti parçacıklarının ortalama boyutunun artmasına rağmen parçacık miktarında meydana gelen artış ortalama sertlik değerlerinin artmasına sebep olmuştur (Çizelge 4.6). Böylelikle incelenen alaşımların sertlik değerlerinde parçacık miktarının parçacık boyutuna kıyasla daha baskın olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte Fe-10Ti-10Cr alaşımının sertliği 16 saat yaşlandırma süresine kadar artmış daha sonra tekrar azalmıştır. 24 saat yaşlandırma süresi sonrasında sertliğin azalması yine Fe_2Ti parçacıklarının miktarına bağlanmaktadır. 4 ve 7 Cr içeren alaşımlardaki Fe_2Ti parçacık miktarındaki artışa kıyaslı 10 Cr içeren alaşımda yaşlandırma süresine bağlı olarak Fe_2Ti parçacık miktarında önemsenecek artışlar meydana gelmemiştir.

Çizelge 4.7. Döküm hali ve yaşlandırma sürelerine bağlı alaşımlara ait mikro sertlik değerleri

HV0,5	Fe-10Ti-4Cr	Fe-10Ti-7Cr	Fe-10Ti-10Cr
Döküm	240,2 $\pm$ 3,4	284,9 $\pm$ 4,8	293,6 $\pm$ 8,6
8 s	245,9 $\pm$ 4,1	295,8 $\pm$ 8,1	299,7 $\pm$ 8,8
16 s	259,9 $\pm$ 3,1	301,5 $\pm$ 5,1	308,1 $\pm$ 8,0
24 s	262,7 $\pm$ 8,9	302,1 $\pm$ 5,9	298,9 $\pm$ 10,2

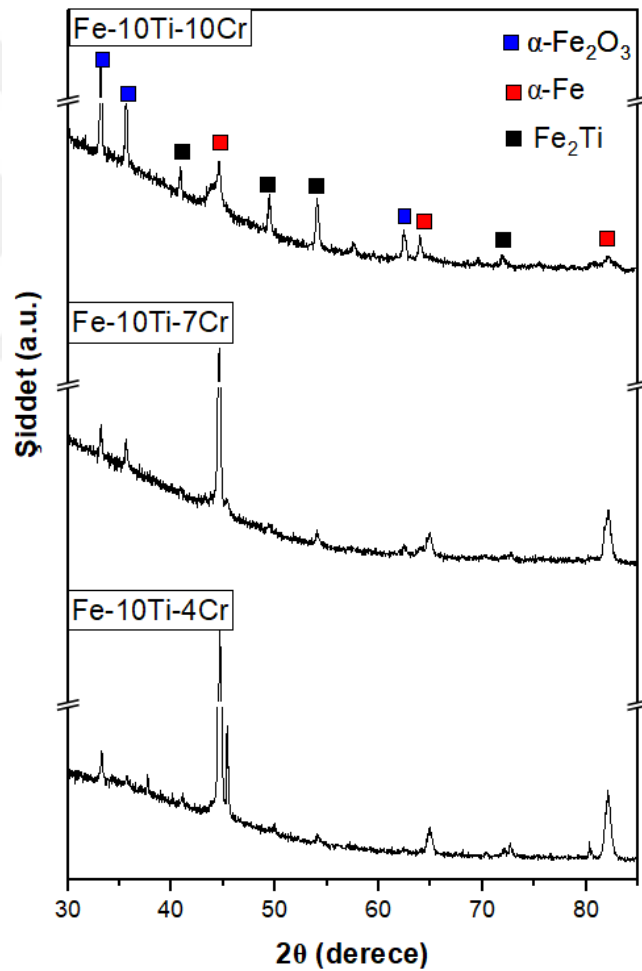
4.4. Çevrimsel Oksidasyon Testleri

Çalışma kapsamında incelenen alaşımların döküm haldeki numunelerine 500 °C’ de 5 saat çevrim süreli toplam 25 çevrimlik oksidasyon testi yapılmıştır. Çevrimsel oksidasyon testi sonrası numunelerin birim alanına düşen kütle kazancı/kaybı elektronik terazi ile ölçülmüştür ve elde edilen grafikler Ek-1’de verilmiştir. İncelenen tüm alaşımların kütle kazancı-çevrim sayısı eğrilerinde artan çevrim sayısı ile birlikte kütle kazancında bir artış eğilimi olsa da oksidasyon kinetikleri parabolik davranış sergilememektedir. Parabolik kinetik kuralına uygun olmayan oksidasyon davranışının

temel sebebi oksitlenme esnasında oluşan oksit tabakalarının bir kısmının yüzeye iyi tutunamayıp pul veya toz şeklinde dökülmesinden kaynaklanmaktadır. Parabolik kinetik kuralına uygun olmadığı için parabolik hız sabiti de hesaplanmamıştır.

Kütle kazanım eğrilerinden şu çıkarımlar yapılabilmektedir: (i) artan çevrim sayısı ile birlikte kütle kazanımında artış eğilimi ve (ii) Cr miktarının artması ile oksidasyon direncinde belirgin artış. Çevrimsel oksidasyon testi sonrasında oluşan oksitlerin karakterizasyonu hem yüzey hem de enine kesit incelemeleri ile detaylıca araştırılmıştır.

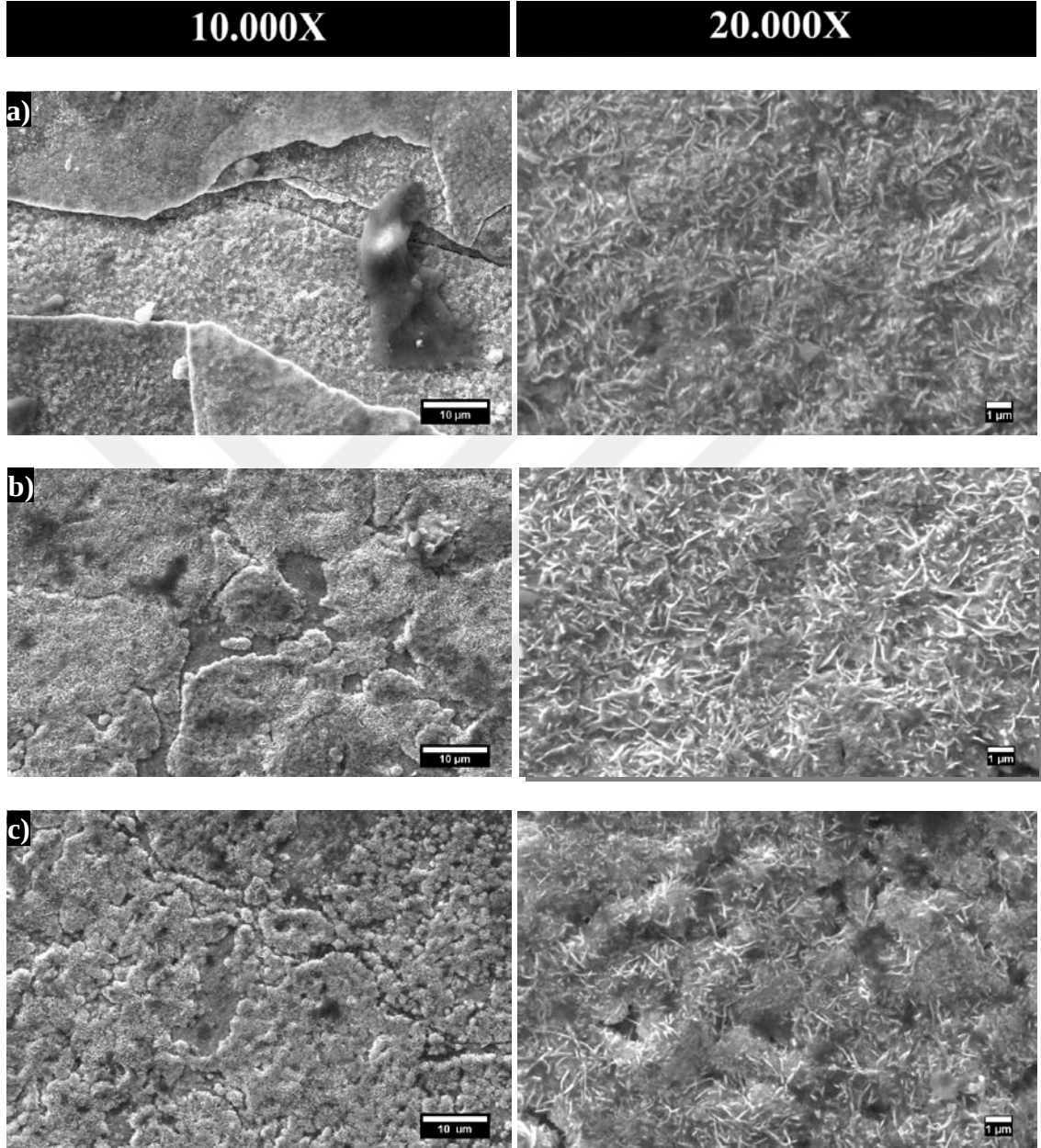
4.4.1. Yüzey incelemesi



Şekil 4.9. Döküm haldeki Fe-Cr-Ti alaşımlarının yüzey oksit XRD eğrileri

Fe-Ti-Cr alaşımlarına ait döküm numunelerinin yüzey faz analizleri XRD tekniği ile incelenmiştir (Şekil 4.9). Oluşan oksidasyon ürünün $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit, JCPDS No: 33-0664) olduğu görülmüştür. XRD analizi sonucunda başka bir oksit

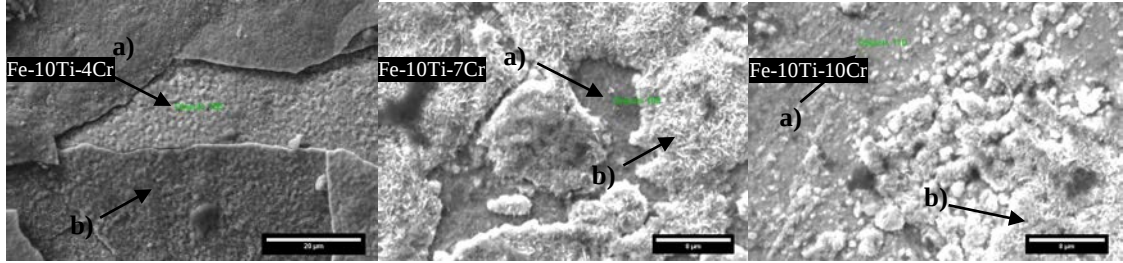
pikine rastlanmamış olup α -Fe ve Fe₂Ti fazlarına ait pikler gözlemlenmiştir. Altlık metal alaşımdan kaynaklı piklerin varlığı yüzeyde oluşan oksit tabakasının inceliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.10. Fe-Ti-Cr alaşımı döküm numunesinin oksidasyon sonrası yüzey yapısı (sol taraf) ve yüzey oksit morfolojileri (sağ taraf); a) Fe-10Ti-4Cr, b) Fe-10Ti-7Cr ve c) Fe-10Ti-10Cr

Şekil 4.10’da döküm haldeki Fe-Ti-Cr alaşımların çevrimsel oksidasyon testleri sonucunda yüzey oksit morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde de görüleceği üzere yüzeyde 2 farklı yapıdan oluşmaktadır. Bu yapılardan ilki Şekil 4.10(a)’da orta kısımda ve Şekiller 4.10(b-c)’de nispeten daha koyu renkli

olan yüzeydeki oksit tabakanın bölgesel olarak döküldüğü bölgelerdir. Diğer yapı ise oluşan oksit tabakanın yüzeye yapıştığını gösterir alanlardır. Bu alanlar tüm alaşımlar Şekil 4.10'da sağ tarafta gösterilmiştir. Yüzeyde oluşan Fe_2O_3 pul (flake) morfolojiye sahiptir.



Şekil 4.11. Döküm Fe-Ti-Cr alaşım numunelerinin yüzey oksitlerinden EDS alınan bölgeler

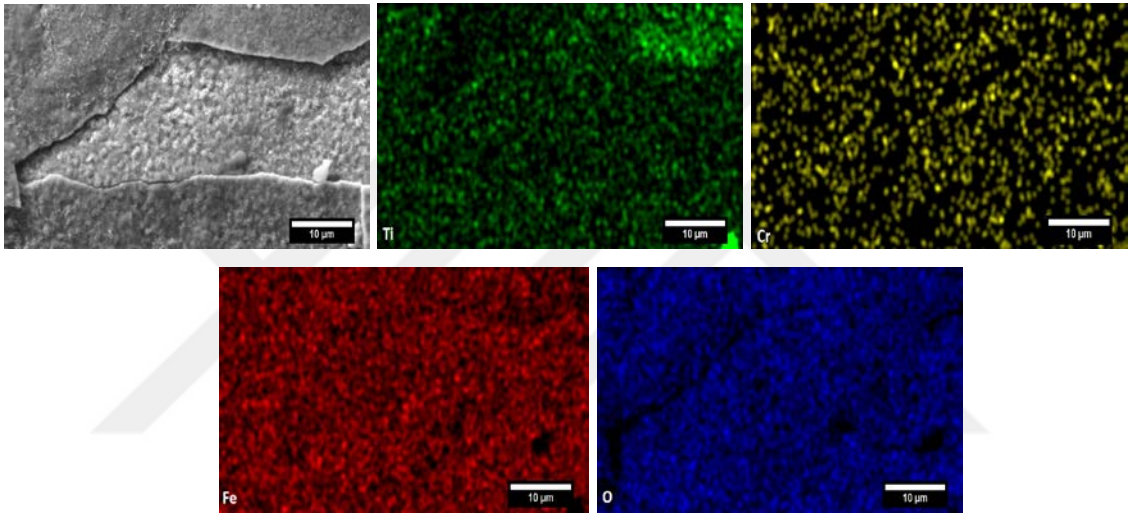
Çizelge 4.8. Döküm Fe-Ti-Cr alaşımlarının yüzey oksitlerinin EDS analizleri

	Fe-10Ti-4Cr				Fe-10Ti-7Cr				Fe-10Ti-10Cr			
	a)		b)		a)		b)		a)		b)	
	Ağ. %	At. %	Ağ. %	At. %	Ağ. %	At. %	Ağ. %	At. %	Ağ. %	At. %	Ağ. %	At. %
Fe	72,06	45,86	75,59	49,73	60,43	45,14	73,90	45,90	88,35	81,70	71,70	42,19
O	22,60	50,21	20,64	47,41	11,85	30,98	24,41	52,92	2,84	9,17	24,91	51,17
Ti	4,68	3,48	3,25	2,49	25,08	21,85	1,05	0,76	4,51	4,87	2,41	5,85
Cr	0,65	0,45	0,51	0,36	2,64	2,12	0,64	0,43	4,30	4,27	1,25	0,79

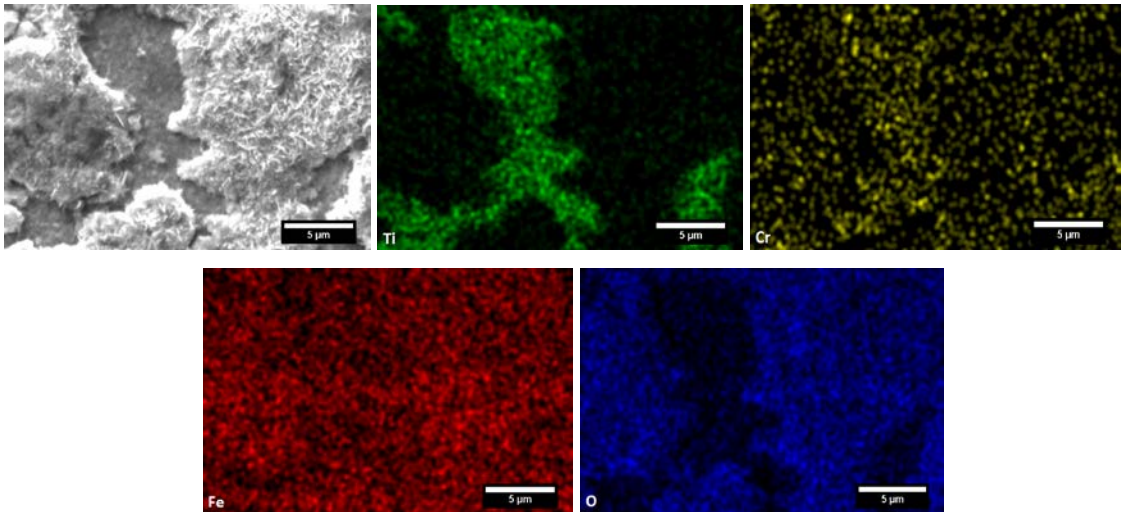
Şekil 4.11'de tüm alaşımların dökülen ve tutunan yüzeylerinden EDS analizi alınmış bölgeleri ve Çizelge 4.8'de ise analiz sonuçları verilmektedir. Analizlerde oksitlerin döküldüğü kısımlar (a), oksitlerin yüzeye tutunduğu kısımlar (b) ile belirtilmiştir. Fe-10Ti-4Cr alaşımı için oksit kütle kazancı ve oksit kalınlığı fazla olduğu için her iki bölgede benzer kimyasal bileşim görülmüştür. Diğer bir deyişle yüzeyde dökülen kısımların alt tarafında metal altlık yerine Fe_2O_3 tabakası mevcuttur. Diğer incelenen Fe-10Ti-7Cr ve Fe-10Ti-10Cr alaşımları için durum farklıdır. Her iki alaşımın oksitlerinin dökülmüş bölgeleri nispeten demirce zengin oksijen zayıf iken, oksitlerin tutunduğu bölgelerde oksijen konsantrasyonlarında önemli artışlar gözlemlenmiştir.

Tüm alaşımlar için Şekil 4.10'da verilen 20.000 büyütmedeki görüntülerde oluşan oksit morfolojilerinin kırık pul yapısında olduğu görülmektedir. Oluşan bu yüzey yapısının çevrimsel oksidasyon testlerinde sıklıkla görüldüğü bilinmektedir. Oluşan oksidasyon ürünü olan parçalanmış oksitlerin yüzeye zayıf bir şekilde bağlandığı ve artan oksidasyon süresi ile yüzeyden kolayca dökülmüş olması muhtemeldir (Vojtech ve ark., 2011). Oluşan oksit tabakası ve alt tabaka arasında termal genleşme farklılıkları

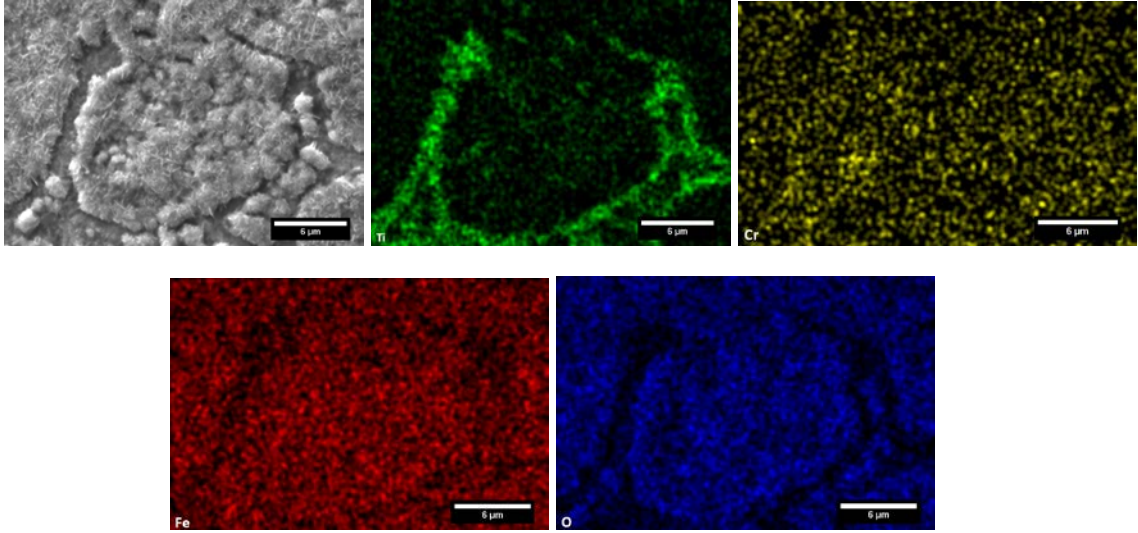
oluşmaktadır. Oksit tabakası kalınlığı ve sıcaklık farklılıkları oksit tabakasının pullanmasını etkileyen ana faktörlerdir (Vojtech ve ark., 2008; Grabke ve Schütze, 2008). Oluşan termal genleşme farklılıklarına bağlı oksit tabakası ve ana metal arasında soğutma sırasında tabakalar arası basınç gerilmeleri oluşur. Oluşan bu basınç gerilmeleri sonucunda oluşan oksit tabasında parçalanmalar meydana gelir (Quadackers ve ark., 2005; Montealegre ve ark., 2001; Tortorelli ve Natesan, 1998). Bu nedenle oksidasyon sonrası soğuma sırasında oluşan termal genleşme farklılıklarına bağlı tabakalar arası basınç gerilmeleri sonucunda oluşan oksit tabakalarının parçalandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.12. Fe-10Ti-4Cr numunesinin oksidasyon sonrası EDS alan taraması



Şekil 4.13. Fe-10Ti-7Cr numunesinin oksidasyon sonrası EDS alan taraması



Şekil 4.14. Fe-10Ti-10Cr numunesinin oksidasyon sonrası EDS alan taraması

Oksidasyon sonrası alaşımların yüzey oksitleri aynı zamanda EDS elemental haritalama analizi ile de doğrulanmıştır. Şekiller 4.12-4.14'te verilen haritalama görüntülerine göre 4 Cr (Şekil 4.12) alaşımı için kalın oksit yapısından kaynaklı elemental farklılıklar görülmezken, 7 (Şekil 4.13) ve 10 Cr (Şekil 4.14) alaşımlarında Fe, Ti ve O yoğunluğunun nispeten az veya fazla olduğu bölgeler gözlemlenmiştir. Fe ve Ti'un fazla bulunduğu yerler dökülmenin olduğu bölgeler olup her iki elementin yoğunluğu da altlık metalden gelmektedir.

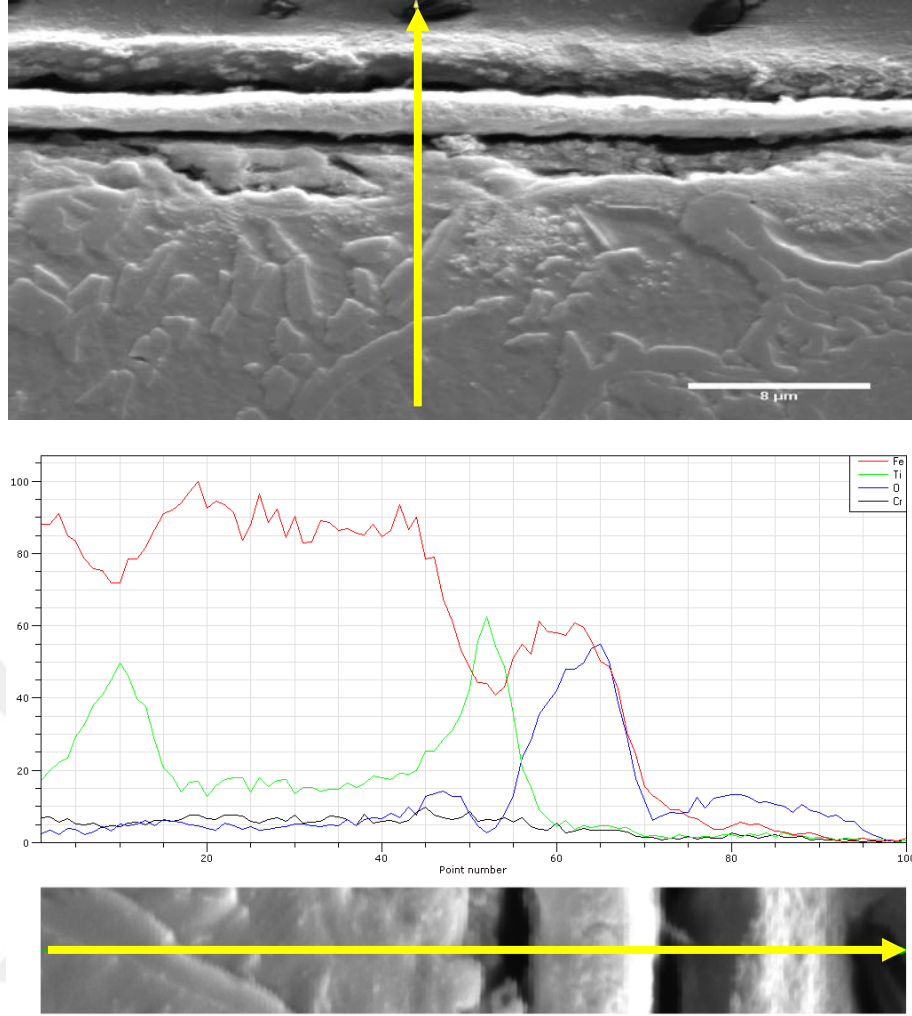
4.4.2. Enine kesit incelemesi

Oksidasyon davranışının belirlenmesinde sadece yüzey oksitlerinin incelenmesi çoğu durumda oksidasyon mekanizmasının tamamını yansıtmamaktadır. Yüzey oksitlerinden başka oksitler yüzey oksidinin altında veya altlık metalin hemen üzerinde iç oksidasyon sonucu oluşabilmektedirler. Bu amaçla döküm Fe-Ti-Cr alaşımlarının oksidasyon sonrası enine kesit incelemeleri EDS çizgi analizleri ve elemental alan tarama (haritalama) yöntemleri (Şekiller 4.15-4.17) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Enine kesit incelemeleri ile oksidasyon sonrası oksit kalınlıkları hesap edilmiş ve Çizelge 4.9'da listelenmiştir. Bileşimdeki Cr miktarının artmasıyla özellikle 10 Cr'a çıkması ile oksit kalınlığında belirgin azalma meydana gelmiştir.

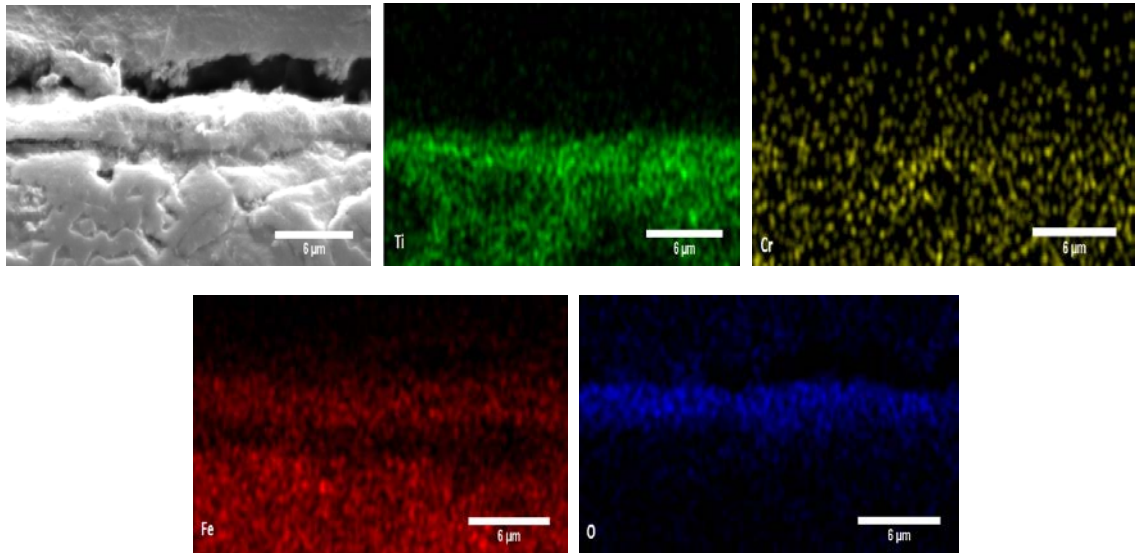
Çizelge 4.9. Fe-Ti-Cr alaşımlarının oksit kalınlıkları

Alaşım	Oksit kalınlığı (μm)
Fe-10Ti-4Cr	$2,71 \pm 0,5$
Fe-10Ti-7Cr	$2,59 \pm 0,25$
Fe-10Ti-10Cr	$0,55 \pm 0,14$

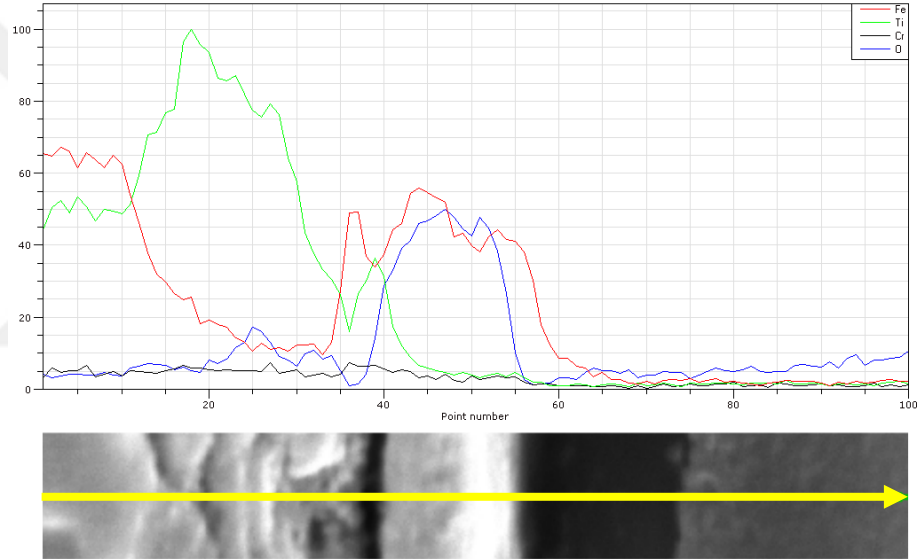
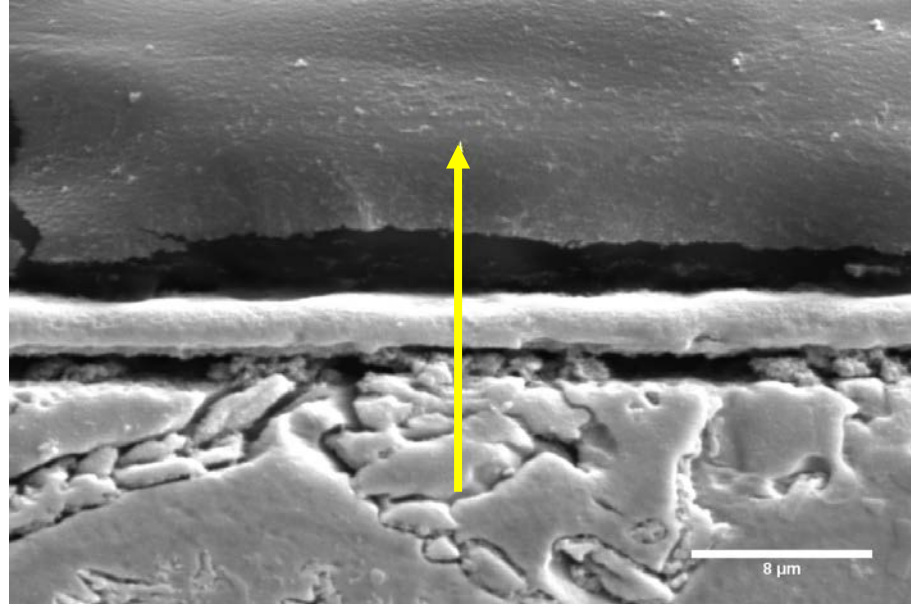
Oksidasyon sonrası döküm Fe-10Ti-4Cr (Şekil 4.15) ve Fe-10Ti-7Cr (Şekil 4.16) numunelerinin enine kesit EDS çizgi ve alan analizlerinde oksit tabakanın Fe ve O elementlerinden oluştuğu görülmüş olup oluşan tabakanın Fe_2O_3 olduğu hem XRD (Şekil 4.9) analizlerinde hem de enine kesitten alınan EDS nokta analizinden (Şekil 4.18 ve Çizelge 4.10) belirlenmiştir. Oluşan oksit tabakasının alt kısmında Fe ve Ti elementlerinin yoğun olduğu özellikle de Fe_2Ti parçacıklarına denk gelen yerlerde Ti konsantrasyonunun yüksek olduğu görülmektedir. Cr elementinin ise Ti gibi oksit tabaka içinde bulunmadığı, metal içerisinde homojen dağılım gösterdiği görülmüştür. Döküm Fe-10Ti-4Cr ve Fe-10Ti-7Cr alaşımlarında sırasıyla ortalama $2,71 \pm 0,5$ ve $2,59 \pm 0,25 \mu\text{m}$ kalınlığa sahip oksit tabakaları oluşmuştur.



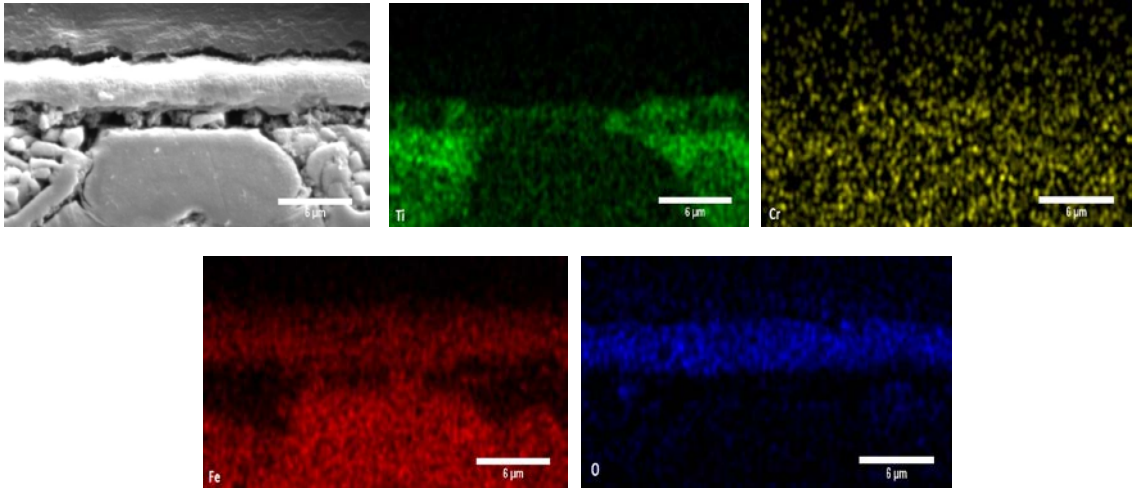
Şekil 4.15. (a) Döküm Fe-10Ti-4Cr oksidasyon numunesinin kesitsel EDS çizgi taraması



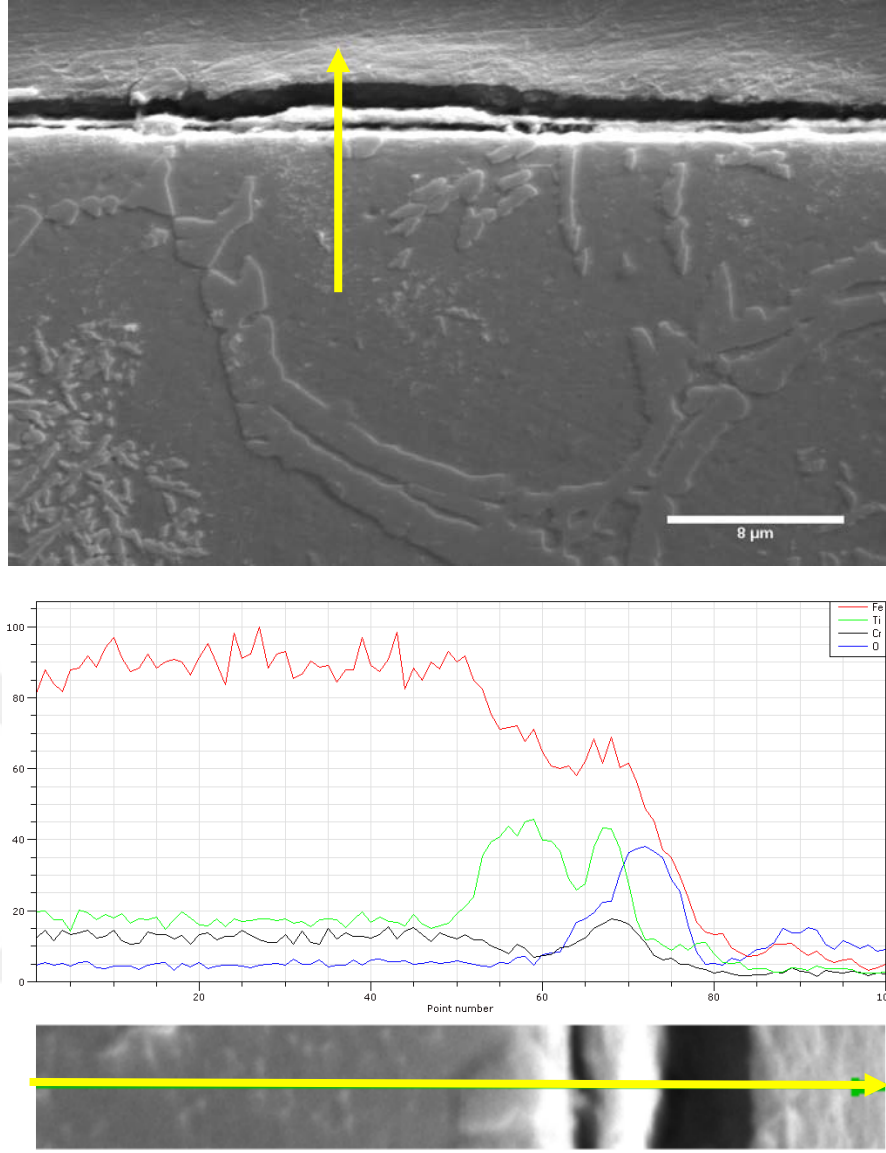
Şekil 4.15. (b) Döküm Fe-10Ti-4Cr oksidasyon numunesinin kesitsel EDS alan taraması



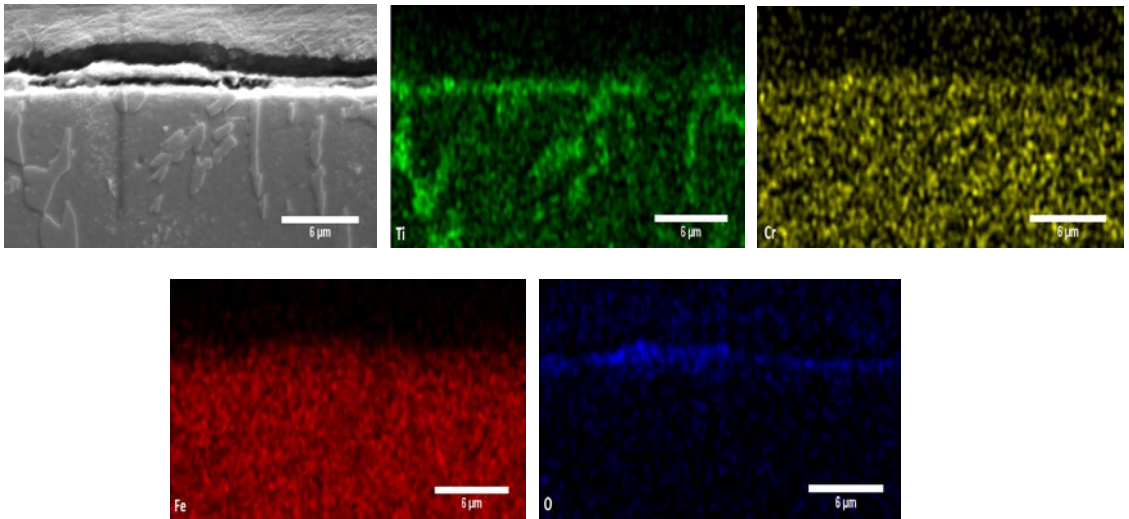
Şekil 4.16. (a) Döküm Fe-10Ti-7Cr oksidasyon numunesinin kesitsel EDS çizgi taraması



Şekil 4.16. (b) Döküm Fe-10Ti-7Cr oksidasyon numunesinin kesitsel EDS alan taraması

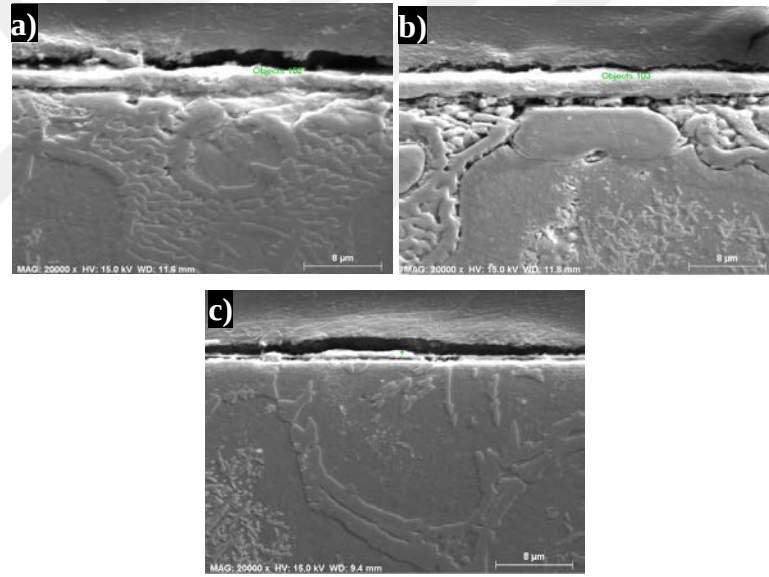


Şekil 4.17. (a) Döküm Fe-10Ti-10Cr oksidasyon numunesinin kesitsel EDS çizgi taraması



Şekil 4.17. (b) Döküm Fe-10Ti-10Cr oksidasyon numunesinin kesitsel EDS alan taraması

Oksidasyon sonrası döküm Fe-10Ti-10Cr numunesinin enine kesit EDS çizgi ve alan taramaları Şekil 4.17’de verilmiştir. 4 ve 7 Cr içeren numunelerin oksidasyon davranışından farklılıklar gözlemlenmiştir. İlk olarak oksit kalınlığı önemli ölçüde azalmış ve ortalama $0,55 \pm 0,14 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. İkincisi yüzey oksit tabakasında Fe ve O elementlerinin varlığının yanı sıra belli miktarda Ti ve Cr da olduğu gözlemlenmiştir. Tarama analizleri dikkatlice incelendiğinde en dış yüzeyde yüksek oranda Fe ve O elementleri bulunduğu oluşan oksit tabakasının diğer bileşimlerde olduğu gibi Fe_2O_3 olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, yüzey oksit tabakası ile metal ara yüzey arasında Fe, Ti, Cr ve O elementlerinin bulunduğu karma bir oksit tabakanın var olduğu da düşünülmektedir. Çizelge 4.10’da verilen Fe-10Ti-10Cr alaşımına ait noktasal analiz verileri diğer iki alaşımın verilerinden oldukça farklı olup yüzey tabakasında Fe ve O elementlerinin varlığı ile birlikte Cr ve Ti elementlerinin varlığı da doğrulanmıştır.



Şekil 4.18. Döküm Fe-Ti-Cr alaşımlarının enine kesit incelemesinden alınan EDS noktasal analiz yerleri; a) Fe-10Ti-4Cr, b) Fe-10Ti-7Cr ve c) Fe-10Ti-10Cr

Çizelge 4.10. Döküm Fe-Ti-Cr alaşımlarının enine kesit incelemesinden alınan EDS noktasal analiz sonuçları

Alaşım	Matris fazı (at.%)			
	Fe	O	Cr	Ti
Fe-10Ti-4Cr	$30,9 \pm 1,2$	$67,4 \pm 21,5$	$0,2 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$
Fe-10Ti-7Cr	$32,7 \pm 1,3$	$66,5 \pm 20,9$	$0,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
Fe-10Ti-10Cr	$32,6 \pm 2,3$	$51,9 \pm 18,7$	$5,1 \pm 0,2$	$10,4 \pm 0,3$

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın bu bölümünde elde edilen sonuçlar maddeler halinde verilmiştir. Çalışma kapsamında yapılmamış ve sonrasında yapılması planlanan çalışmalar ile ilgili öneriler sunulmaktadır.

5.1 Sonuçlar

Tez kapsamında üçlü model Fe-10Ti-nCr (n= atomik % 4, 7 ve 10) alaşımlarının üretilmesi, mikroyapısal inceleme, faz analizleri, mikrosertlik ve oksidasyon özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Ark eritme tekniği ile üretilen alaşımlara sonrasında çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıtma işlemi uygulanmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda listelenmiştir.

- Alaşımların mikroyapıları 2 fazlı olup α -Fe ve Fe₂Ti fazlarından meydana gelmektedir.
- Fe-10Ti-4Cr ve Fe-10Ti-7Cr alaşımlarının mikroyapıları α -Fe eş-eksenli iri taneler ve tane sınırı ile tane içlerinde ısıtma işlem sonrası çökelen ince Fe₂Ti parçacıklarından oluşmaktadır.
- Fe-10Ti-10Cr alaışının mikroyapısı diğer alaşımların mikroyapılarından farklı olup α -Fe esaslı dendritler ve dendritler arası bölgede bulunan Fe₂Ti parçacıkları elde edilmiştir.
- Cr miktarının artması ile Fe₂Ti parçacıklarının miktarında artış meydana gelmiştir.
- Artan yaşlandırma süreleri ile birlikte Fe₂Ti parçacıklarının boyutlarında artış meydana gelmiştir.
- Cr miktarı ve yaşlandırma süresinin artmasıyla alaışının sertlik değerleri artmıştır.
- Alaşımlara uygulanan çevrimli oksidasyon testlerinde, alaışındaki Cr oranının artması ile kütle kazanımı ve oksit kalınlığının azalması oksidasyon direncinin arttığını göstermektedir.
- Alaşımların yüzey oksit ürünü Fe₂O₃ olup, Fe-10Ti-10Cr alaışının yüzey tabakasının altında karışık Fe-Cr-Ti oksitleri oluşmuştur.

- Çalışılan alaşımlar arasında çalışmada amaçlanan oksidasyon direnci ve sertlik değerleri Fe-10Ti-10Cr alaşımı ile elde edilmiştir.

5.2 Öneriler

- Farklı yaşlandırma sıcaklıkları uygulanarak yapısal, sertlik ve oksidasyon özellikleri incelenebilir.
- Fe_2Ti parçacıklarının irileşme kinetiği araştırılabilir.
- Çevrimsel oksidasyon testleri farklı sıcaklıklarda yapılarak oksidasyon kinetiği üzerine çalışmalar yapılabilir.
- Yüzey ve ara tabaka oksitlerin varlığı x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemi ile incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abe F. (1999) 4th Int. Conf. on Recrystallization and Related Phenomena, The Japan Institute of Metals, Sendai, p. 289.
- Abe, F. (2005). Effect of fine precipitation and subsequent coarsening of Fe₂W Laves phase on the creep deformation behavior of tempered martensitic 9Cr-W steels. *Metallurgical and materials Transactions A*, 36(2), 321-332.
- Ahmad, Z. (2006). Principles of corrosion engineering and corrosion control. Elsevier. S. 164-165, 178-179.
- Ardell, A. J. (1985). Precipitation hardening. *Metallurgical Transactions A*, 16(12), 2131-2165.
- Ali-Löytty, H., Jussila, P., Juuti, T., Karjalainen, L. P., Zakharov, A. A., & Valden, M. (2012). Influence of precipitation on initial high-temperature oxidation of Ti-Nb stabilized ferritic stainless steel SOFC interconnect alloy. *international journal of hydrogen energy*, 37(19), 14528-14535.
- Zahs, A., Spiegel, M., & Grabke, H. J. (2000). Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400–700 C. *Corrosion Science*, 42(6), 1093-1122.
- Ataş, M. S., & Yildirim, M. (2019). Temporal evolution, coarsening behavior and oxidation resistance of Ni–15Al superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 809, 151784.
- Ataş, M. S., & Yildirim, M. (2020). Morphological development, coarsening, and oxidation behavior of Ni-Al-Nb superalloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(7), 4421-4434.
- Baik, S. I., Rawlings, M. J., & Dunand, D. C. (2020). Effect of aging on coarsening-and creep resistance of a Ti-modified Fe–Ni–Al–Cr–Mo ferritic steel with L21/B2 composite precipitates. *Materials Science and Engineering: A*, 776, 138987.
- Babu, N., Balasubramaniam, R., & Ghosh, A. (2001). High-temperature oxidation of Fe₃Al-based iron aluminides in oxygen. *Corrosion Science*, 43(12), 2239-2254.
- Bei, H., & George, E. P. (2005). Microstructures and mechanical properties of a directionally solidified NiAl–Mo eutectic alloy. *Acta Materialia*, 53(1), 69-77.
- Chen, J., Liu, H., Pan, Z., Shi, K., Zhang, H., & Li, J. (2015). Carbide evolution and service life of simulated post weld heat treated 2.25 Cr–1Mo steel. *Materials Science and Engineering: A*, 622, 153-159.
- Demirel, A., Çetin, E. C., Karakuş, A., Atas, M. Ş., & Yildirim, M. (2022). Microstructural Evolution and Oxidation Behavior of Fe-4Cr-6Ti Ferritic Alloy with Fe₂Ti Laves Phase Precipitates. *Archives of Metallurgy and Materials*, 827-836.

- Dubiel, S. M., & Cieślak, J. (2011). Sigma-phase in Fe-Cr and Fe-V alloy systems and its physical properties. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 36(4), 191-208.
- Eriş, R., Akdeniz, M. V., & Mekhrabov, A. O. (2019). Atomic size effect of alloying elements on the formation, evolution and strengthening of γ' -Ni₃Al precipitates in Ni-based superalloys. *Intermetallics*, 109, 37-47.
- Frommeyer, G., & Brück, U. (2006). Microstructures and Mechanical Properties of High-Strength Fe-Mn-Al-C Light-Weight TRIPLEX Steels. *Steel research international*, 77(9-10), 627-633.
- Genel, K., Bindal, C., Demirkol, M., Artır, R., Bakkal, M., & Parasız, A. (2014). Malzeme bilimi ve mühendisliği. *Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara*, 971s.
- Grabke, H. J., & Schütze, M. (Eds.). (2008). Oxidation of intermetallics. John Wiley & Sons.
- Harris, V. G., Fatemi, D. J., Hathaway, K. B., Huang, Q., Mohan, A., & Long, G. J. (1999). Atomic structure and magnetism of ordered and disordered Al_{0.5}Fe_{0.5-x}Mn_x alloys. *Journal of applied physics*, 85(8), 5181-5183.
- HKDH, B. (2001). Design of ferritic creep-resistant steels. *ISIJ international*, 41(6), 626-640.
- Horiuchi, T., Igarashi, M., & Abe, F. (2002). Improved utilization of added B in 9Cr heat-resistant steels containing W. *ISIJ international*, 42(Suppl), S67-S71.
- Hosoi, Y., Wade, N., Kunimitsu, S., & Urita, T. (1986). Precipitation behavior of laves phase and its effect on toughness of 9Cr-2Mo Ferritic-martensitic steel. *Journal of Nuclear materials*, 141, 461-467.
- Juuti, T., Rovatti, L., Mäkelä, A., Karjalainen, L. P., & Porter, D. (2014). Influence of long heat treatments on the laves phase nucleation in a type 444 ferritic stainless steel. *Journal of alloys and compounds*, 616, 250-256.
- Knežević, V., Balun, J., Sauthoff, G., Inden, G., & Schneider, A. (2008). Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650 C with supporting thermodynamic modelling. *Materials Science and Engineering: A*, 477(1-2), 334-343.
- Kuhn, B., Jimenez, C. A., Niewolak, L., Hüttel, T., Beck, T., Hattendorf, H., ... & Quadakkers, W. J. (2011). Effect of Laves phase strengthening on the mechanical properties of high Cr ferritic steels for solid oxide fuel cell interconnect application. *Materials Science and Engineering: A*, 528(18), 5888-5899.
- Korcakova, L., Hald, J., & Somers, M. A. (2001). Quantification of Laves phase particle size in 9CrW steel. *Materials Characterization*, 47(2), 111-117.

- Little, E. A., Mazey, D. J., & Hanks, W. (1991). Effects of ion irradiation on the microstructure of an oxide-dispersion-strengthened ferritic steel. *Scripta metallurgica et materialia*, 25(5), 1115-1118.
- Löffler, F., Palm, M., & Sauthoff, G. (2004). Iron-Rich Iron-Titanium-Silicon Alloys with Strengthening Intermetallic Laves Phase Precipitates. *steel research international*, 75(11), 766-772.
- Masuyama, F., & Komai, N. (2004, January). Creep Failure Behavior of Creep-Strength Enhanced Ferritic Steels. In *ASME Pressure Vessels and Piping Conference* (Vol. 46717, pp. 107-114). Yamane T. , Hisayuki K. , Nakao R. , Araki H. , 1999, Partial Fe-Ti alloy phase diagrams at high pressure, 3,1.
- Ma, B. M. (1983). *Nuclear reactor materials and applications*. Iowa State Univ.
- Machon, L., & Sauthoff, G. (1996). Deformation behaviour of Al-containing C14 Laves phase alloys. *Intermetallics*, 4(6), 469-481.
- Montealegre, M. A., González-Carrasco, J. L., & Munoz-Morris, M. A. (2001). Oxidation behaviour of Fe40Al alloy strip. *Intermetallics*, 9(6), 487-492.
- Morris, D. G., Gutierrez-Urrutia, I., & Muñoz-Morris, M. A. (2008). High temperature creep behaviour of an FeAl intermetallic strengthened by nanoscale oxide particles. *International Journal of Plasticity*, 24(7), 1205-1223.
- Nabiran, N., Klein, S., Weber, S., & Theisen, W. (2015). Evolution of the Laves phase in ferritic heat-resistant steels during long-term annealing and its influence on the high-temperature strength. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(1), 102-114.)
- Niu, Y., Gesmundo, F., Viani, F., Rizzo, F. C., & Oliveira, J. F. (1995). The corrosion of two Ni□Nb alloys under 1 atm O₂ at 600–800° C. *Corrosion science*, 37(12), 2043-2058.
- Pollock, T. M. ve Tin, S., 2006, Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties, *Journal of propulsion and power*, 22 (2), 361-374.
- Quadakkers, W. J., Ennis, P. J., Zurek, J., & Michalik, M. (2005). Steam oxidation of ferritic steels—laboratory test kinetic data. *Materials at high temperatures*, 22(1-2), 47-60.
- Reed, R. C., 2008, *The superalloys: fundamentals and applications*, Cambridge university press, p.
- Sudbrack, C. K., Ziebell, T. D., Noebe, R. D. ve Seidman, D. N., 2008, Effects of a tungsten addition on the morphological evolution, spatial correlations and temporal evolution of a model Ni–Al–Cr superalloy, *Acta Materialia*, 56 (3), 448-463.

- Stallybrass, C., & Sauthoff, G. (2004). Ferritic Fe–Al–Ni–Cr alloys with coherent precipitates for high-temperature applications. *Materials Science and Engineering: A*, 387, 985-990.
- Stallybrass, C., Schneider, A., & Sauthoff, G. (2005). The strengthening effect of (Ni, Fe) Al precipitates on the mechanical properties at high temperatures of ferritic Fe–Al–Ni–Cr alloys. *Intermetallics*, 13(12), 1263-1268.
- Spiegel, M., & Grabke, H. J. (1995). Hochtemperaturkorrosion des 2.25 Cr-1Mo-Stahls unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen. *Materials and Corrosion*, 46(3), 121-131.
- Takata, N., Ghassemi-Armaki, H., Takeyama, M., & Kumar, S. (2016). Nanoindentation study on solid solution softening of Fe-rich Fe₂Nb Laves phase by Ni in Fe–Nb–Ni ternary alloys. *Intermetallics*, 70, 7-16.
- Takeyama, M., Gomi, N., Morita, S., & Matsuo, T. (2004). Phase equilibria and lattice parameters of Fe₂Nb Laves phase in Fe–Ni–Nb ternary system at elevated temperatures. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 842.
- Tarigan, I., Takata, N., & Takeyama, M. (2012, May). Grain boundary precipitation strengthening mechanism by Fe₂Nb Laves phase in creep of Fe-20Cr-30Ni-2Nb austenitic heat resistant steel. In *Proceedings of the 12th international conference on creep and fracture of engineering materials and structures*, Kyoto, Japan. Japan Institute of Metals, Sendai, Japan (pp. 55-58).
- Tarigan, I., Kurata, K., Takata, N., Matsuo, T., & Takeyama, M. (2011). Novel concept of creep strengthening mechanism using grain boundary Fe₂Nb Laves phase in austenitic heat resistant steel. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1295.
- Taneike, M., Sawada, K., & Abe, F. (2004). Effect of carbon concentration on precipitation behavior of M₂₃C₆ carbides and MX carbonitrides in martensitic 9Cr steel during heat treatment. *Metallurgical and materials Transactions A*, 35(4), 1255-1262.
- Tortorelli, P. F., & Natesan, K. (1998). Critical factors affecting the high-temperature corrosion performance of iron aluminides. *Materials Science and Engineering: A*, 258(1-2), 115-125.
- Vojtech, D., Popela, T., Kubásek, J., Maixner, J., & Novák, P. (2011). Comparison of Nb-and Ta-effectiveness for improvement of the cyclic oxidation resistance of TiAl-based intermetallics. *Intermetallics*, 19(4), 493-501.
- Vojtěch, D., Čížkovský, J., Novák, P., Šerák, J., & Fabián, T. (2008). Effect of niobium on the structure and high-temperature oxidation of TiAl–Ti₅Si₃ eutectic alloy. *Intermetallics*, 16(7), 896-903.
- Wang, X. P., Zhao, A. M., Zhao, Z. Z., Huang, Y., Geng, Z. D., & Yu, Y. (2014). Precipitation strengthening by nanometer-sized carbides in hot-rolled ferritic steels. *Journal of Iron and Steel Research International*, 21(12), 1140-1146.

- Wu, Y., Wu, X., Qin, S., & Yang, K. (2013). Compressibility and phase transition of intermetallic compound Fe₂Ti. *Journal of alloys and compounds*, 558, 160-163.
- Wei, L., Chen, L., Liu, H., Han, L., Gong, N., & Misra, R. D. K. (2020). Precipitation behavior of Laves phase in the vicinity of oxide film of ferritic stainless steel: Selective oxidation-induced precipitation. *Oxidation of Metals*, 93(1), 195-213.
- Weman, K. (2011). *Welding processes handbook*. Elsevier.
- Xu, J., Zhao, X. ve Gong, S., 2007, The influence of Nb diffusion on the oxidation behavior of TiNiAlNb alloys with different Ti/Ni ratio, *Materials Science and Engineering: A*, 458 (1), 381-384.
- Yamamoto, K., Kimura, Y., Wei, F. G., & Mishima, Y. (2002). Design of Laves phase strengthened ferritic heat resisting steels in the Fe–Cr–Nb (–Ni) system. *Materials Science and Engineering: A*, 329, 249-254.
- Yamamoto, K., Kimura, Y., & Mishima, Y. (2003). Effect of matrix substructures on precipitation of the Laves phase in Fe-Cr-Nb-Ni system. *ISIJ international*, 43(8), 1253-1259.
- Yaylacı E. , 2010, Malzemelerde Çökeltme Sertleşmesi, <https://eyupyaylaci.com/>
- Yildirim, M., Atas, M. S., Akdeniz, M. V., & Mekhrabov, A. O. (2022). Effect of Y Addition on the Structural Properties and Oxidation Behavior of Fe₆₀Al₄₀-nYn Alloys (n= 1, 3, and 5 at.%). *Materials at High Temperatures*, 1-11.
- Yildirim, M., Çetinbakış, N., Culu, A., Akdeniz, M. V., & Mekhrabov, A. O. (2021). Microstructure, phase relationships and microhardness of Fe₆₀Al₄₀-nHfn alloys (n= 1, 3, and 5 at.%). *International Journal of Materials Research*, 112(4), 280-287.
- Yilmaz, H., Williams, C. J., & Derby, B. (2020). Size effects on strength and plasticity of ferrite and austenite pillars in a duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 793, 139883.
- Zahs, A., Spiegel, M., & Grabke, H. J. (2000). Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400–700 C. *Corrosion Science*, 42(6), 1093-1122.
- Zhu, S., Yang, M., Song, X. L., Tang, S., & Xiang, Z. D. (2014). Characterisation of Laves phase precipitation and its correlation to creep rupture strength of ferritic steels. *Materials characterization*, 98, 60-65.
- Zhang, G., Zhou, Z., Mo, K., Miao, Y., Li, S., Liu, X., ... & Stubbins, J. F. (2016). The comparison of microstructures and mechanical properties between 14Cr-Al and 14Cr-Ti ferritic ODS alloys. *Materials & Design*, 98, 61-67

EKLER

EK-1 Çevrimsel oksidasyon testine ait grafikler

