

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAVA TAŞITLARINA UYGULANABİLİR
YÜKSEK SICAKLIK KOROZYONUNA
DAYANIKLI KAPLAMALARIN
GELİŞTİRİLMESİ

Pınar KÖYMEN ÇAĞAR

Şubat, 2020

İZMİR

**HAVA TAŞITLARINA UYGULANABİLİR
YÜKSEK SICAKLIK KOROZYONUNA
DAYANIKLI KAPLAMALARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

Pınar KÖYMEN ÇAĞAR

Şubat, 2020

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

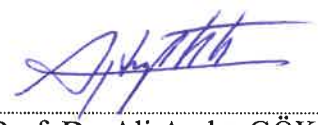
PINAR KÖYMEN ÇAĞAR, tarafından PROF. DR. A. BÜLENT ÖNAY yönetiminde hazırlanan “HAVA TAŞITLARINA UYGULANABİLİR YÜKSEK SICAKLIK KOROZYONUNA DAYANIKLI KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. A. Bülent ÖNAY

Yönetici


Prof. Dr. Hasan YILDIZ

Tez İzleme Komitesi Üyesi


Prof. Dr. Ali Aydın GÖKTAŞ

Tez İzleme Komitesi Üyesi


Doç. Dr. Osman GÜLHA

Jüri Üyesi


Prof. Dr. M. Özgür Seydibegova

Jüri Üyesi


Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana yol gösteren değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. A. Bülent ÖNAY'a, jüri üyelerim Sayın Prof. Dr. Hasan YILDIZ ve Sayın Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, yayın sürecinde desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Hasan SELİM'e, Yrd. Doç. Dr. Onur ERTUĞRUL'a ve tez savunma sınavı jüri üyesi hocalarıma teşekkür ederim. Tez çalışmamın finansmanı 111M652 No'lu TÜBİTAK 1001 projesi ile sağlanmıştır. TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her aşamasında ve tez çalışmalarımda bana sonsuz destek olan aileme çok teşekkür ederim.

Pınar KÖYMEN ÇAĞAR

HAVA TAŞITLARINA UYGULANABİLİR YÜKSEK SICAKLIK KOROZYONUNA DAYANIKLI KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZ

Hava ve uzay araçlarıyla ilgili konular ülkemizde önem kazanan araştırma ve geliştirme alanlarıdır. Hava ve uzay araçlarında kullanılacak malzemelerin seçimi, üretimi ve ömürlerinin uzatılması, çalışılabilecek araştırma konularındandır.

Havacılıkta verimin artırılması, yakıt tasarrufu nedenleriyle, mekanik dayanımına rağmen metalik malzeme kullanımı sınırlı kalmış, hafif kompozitlerin kullanımı artmıştır. Fakat motor gibi yüksek sıcaklık sistemlerinde yüksek ergime sıcaklıklı metal alaşımlarından vazgeçilememektedir. Hava aracı tasarımında yüksek sıcaklık korozyonu hızlı ilerleyen bir tehdittir. Gaz türbinleri, sıcak akışkan taşıyan boru hatlarında sık görülen bu durum; bakım- onarım sıklığını arttırarak, parça değiştirerek veya parçayı alaşımlandırıp korozyona dayanıklı hale getirerek önlenmektedir.

Günümüzde enerji ve havacılık alanlarında kullanılan Nikel süper alaşımları yaklaşık 1200°C sıcaklıkta çalışma sınırına gelmiş ve mevcut alaşımları geliştirme gereksinimi artmıştır. Ergime sıcaklıklarının 2000°C'nin üzerinde olması nedeniyle refrakter metaller gelecek nesil yüksek sıcaklık alaşım malzemeleri olarak düşünülmektedir. Fakat bunlar, hava ortamında koruyucu oksit tabakası oluşturamazlar. Korozyon dirençlerini artırmak amacıyla üzerlerine yüksek sıcaklığa da dayanan kaplamalar yapılması gerekmektedir.

Tezin amacı, havacılıkta kullanılan sistem ve taşıtların metalik parçalarının yüksek sıcaklıktaki hava gibi oksitleyici ortamlarda oksidasyon hasarını geciktirecek, ömrünü artıracak kaplamaların üretilmesidir. Bu çalışmada; yüksek sıcaklık oksidasyonuna dayanımı bilinen alaşımların, metal yüzeyine kaplanma yöntemleri

araştırılmıştır. Niyobyum refrakter metali üzerine sementasyon yöntemiyle, belirlenen kompozisyonlarda kaplamalar yapılmış, kısa ve uzun süreli oksidasyon testleri uygulanmıştır. Geliştirilen kaplamalar karakterizasyon cihazlarıyla incelenmiştir. Tüm kaplamalarda niyobyum alüminat fazı ve ortak biriktirmeli kaplamalarda, niyobyum silikat meydana gelmiştir. Elde edilen tüm kaplama bileşimleri, niyobyumun oksidasyon direncini arttırmıştır.

Anahtar sözcükler: Refrakter metaller, oksitlenme, sementasyon, hava araçlarında yüksek sıcaklık malzemeleri



DEVELOPMENT OF HIGH TEMPERATURE CORROSION RESISTANT COATINGS APPLICABLE TO AIR VEHICLES

ABSTRACT

The subjects related to air and space vehicles are important research and development areas in our country. Selection of materials to be used in air and space vehicles, production and extension of their life, are among the research topics that can be studied.

Despite the mechanical strength, the use of metallic materials was limited and the use of light composites increased due to the efficiency and fuel saving in aviation. However, in high temperature systems such as motors, metal alloys with high melting temperatures are indispensable. In aircraft design, high temperature corrosion is a rapidly progressive threat. This is seen in gas turbines and pipelines carrying hot fluids; It can be prevented by increasing the frequency of maintenance and repair, changing parts or alloying the part and making it resistant to corrosion.

Nickel superalloys used in energy and aerospace fields have reached working limit at 1200°C and the need to develop alloys has increased. Due to the melting temperature above 2000°C, refractory metals are considered to be the next generation of high temperature alloy materials. However, they cannot form a protective oxide layer in the air. In order to increase the corrosion resistance, high temperature coatings should be applied on them.

The aim of the thesis; is the production of coatings which will delay the oxidation damage and increase the life of the metallic parts of the systems and vehicles used in aviation in oxidizing environments such as high temperature air. In this study; the methods of coating high temperature oxidation resistant alloys on metal surface were investigated. Coatings were made in the specified compositions on niobium refractory metal by cementation method and short - long term oxidation tests were

applied. The developed coatings were examined with characterization devices. In all coatings, niobium aluminate phase and in co-deposited coatings, niobium silicate phase was formed. All the coating compositions obtained increased the oxidation resistance of niobium.

Keywords: Refractory metals, oxidation, cementation, high temperature materials in air vehicles



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
BÖLÜM İKİ - LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	6
2.1 Yüksek Sıcaklık Korozyonu.....	6
2.2 Süper Alaşımlar.....	10
2.2.1 Demir Esaslı Süper Alaşımlar.....	12
2.2.2 Nikel Esaslı Süper Alaşımlar.....	12
2.2.3 Kobalt Esaslı Süper Alaşımlar.....	14
2.3 Refrakter Metaller.....	15
2.3.1 Niyobyum.....	20
2.3.1.1 Niyobyumun Oksitlenme Karakteri.....	21
2.4 Refrakter Metallerin Yüzey Modifikasyonu ile Oksidasyondan Korunması.....	25
2.4.1 Kutu Sementasyon Yöntemi.....	28
2.4.1.1 Kutu Sementasyon ile Alüminyumlama.....	31
2.4.2 Difüzyon Bariyer Kaplama.....	36
BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
3.1 Amaç.....	38
3.2 Yöntem.....	39
3.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	41

3.4 Numunelerin Hazırlanması.....	42
3.5 Kutu Sementasyon Yöntemi ile Kaplama.....	43
3.6 Sputter Yöntemi ile Kaplama.....	46
3.7 Isıl İşlem.....	48
3.8 Oksitleme Testleri.....	48
3.9 Karakterizasyon.....	49
3.9.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılım Spektrometresi (EDS)	49
3.9.2 X Işınları Difraktometresi (XRD)	49

BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....51

4.1 Saf Niyobyumun Dağlanması ve Oksidasyonu.....	51
4.2 Saf Niyobyumun Sputter Yöntemiyle Altın Kaplanması Çalışmaları.....	52
4.3 Sementasyon ile Alüminyumlama Çalışmaları.....	53
4.3.1 Saf Niyobyum Metalinin Sementasyonu.....	53
4.3.1.1 Saf Nb Metalinin %10 Al İçeren Toz Karışımı Ortamında Sementasyonu.....	53
4.3.1.2 Saf Nb Metalinin %15 Al İçeren Toz Karışımı Ortamında Sementasyonu.....	55
4.3.2 Altın Kaplanmış Niyobyumun Alüminyumlanması.....	57
4.3.3 Saf Niyobyumun Ortak Biriktirme Yöntemiyle Alüminyumlanması ve Silisyumlanması.....	59
4.4 Isıl İşlem Çalışmaları.....	61
4.5 Oksitleme Çalışmaları.....	63
4.5.1 Çıplak Niyobyumun Oksidasyonu.....	63
4.5.2 Nb-Au Numunesinin Oksidasyonu.....	64
4.5.3 Nb-Al Numunesinin Oksidasyonu.....	66
4.5.4 Nb-Au-Al Numunesinin Oksidasyonu.....	67
4.5.5 Nb-Al+Si ve Nb-Al Numunelerinin Çevrimsel Oksidasyonu.....	69
4.5.6 Nb-Al Numunesinin Uzun Süreli Oksidasyonu.....	70

BÖLÜM BEŞ - SONUÇLAR.....73

5.1 Sonuçlar.....73

5.2 Gelecek Dönem Çalışma Planları.....75

KAYNAKLAR.....76



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Metal-oksijen reaksiyonunun şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.2 Ellingham diyagramı.....	8
Şekil 2.3 Periyodik tablo üzerinde elementlerin süperalaşımlardaki işlevleri.....	11
Şekil 2.4 Gaz türbinli motorun kesit alınmış şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.5 Gaz türbinli motordaki sıcaklık ve basınç dağılımının şematik gösterimi..	19
Şekil 2.6 Nb- O ikili faz diyagramı.....	21
Şekil 2.7 Nb oksitlerin standart oluşum serbest enerjileri.....	24
Şekil 2.8 Isıl püskürtme yönteminin şematik açıklaması.....	26
Şekil 2.9 Bir gaz türbin kanatçığı ve üzerine uygulanmış termal bariyer kaplama kesiti.....	26
Şekil 2.10 Nb-Al ikili denge diyagramı.....	28
Şekil 2.11 Kutu sementasyon prosesi deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 2.12 Difüzyon yoluyla kaplamanın şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.1.a) Diskli kesici b) Zımparalama- parlatma cihazı c) Ultrasonik banyo.....	43
Şekil 3.2 a)Sementasyon için kullanılan sızdırmaz kaplar, b) Örnek numune ve toz yerleşimi.....	44
Şekil 3.3 Sementasyon ve oksidasyon deneylerinin yapıldığı Kaleo marka kutu fırın.....	44
Şekil 3.4 Nb altlık üzerine uygulanması hedeflenen kaplama tabakalarının şematize görüntüsü.....	46
Şekil 3.5 Polaron marka sputter kaplama cihazı.....	47
Şekil 3.6 Isıl işlemlerin gerçekleştirildiği Protherm markalı tüp fırın ve deney sistemi.....	48
Şekil 3.7 JEOL 6060 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılım Sprektrometresi (EDS).....	49
Şekil 3.8 Rigaku D/Max-2200/PC Model X Işını Difraktometresi (XRD).....	50
Şekil 4.1 Saf Nb'un tane yapısını gösteren optik mikroskop fotoğrafları a) 2 dakika, b) 4 dakika dağlama.....	51
Şekil 4.2 a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C'de 30 dakika oksitlenmiş saf Nb numuneleri.....	52

Şekil 4.3 Sputtering yöntemiyle 6 dakika altın kaplanmış Nb numunelerin fotoğrafı.....	52
Şekil 4.4 Sputtering yöntemiyle 6 dakika altın kaplanmış Nb numunelerin SEM fotoğrafı.....	52
Şekil 4.5 Aluminyumlanmış Nb numunesinin XRD analizi.....	54
Şekil 4.6 Aluminyumlanmış saf Nb numunesinin kesit a)SE, b) BEC modunda kaplama kalınlığı ve kontrast farkı görüntüleri.....	55
Şekil 4.7 Sırasıyla %10 ve %15 Alüminyumlanmış Nb altılığın sementasyon sonrası fotoğrafları.....	55
Şekil 4.8 %15 Al içeren tozla alüminyumlama sonrası Nb numunesinin XRD analizi.....	56
Şekil 4.9 %15 Al içeren tozla alüminyumlama sonrası Nb kesit SEM görüntüsü....	56
Şekil 4.10 %10 ve %15 Alüminyumlanmış Nb altılığın karşılaştırmalı XRD analizi.	57
Şekil 4.11 Au kaplı Nb numunenin alüminyumlama sonrası fotoğrafı.....	57
Şekil 4.12 6dk Au kaplandıktan sonra %10 Al tozunda 950°C’de 6 saat Alüminyumlanan Nb’un (Nb-Au_Al numunesi) SEM ve EDS analizi.....	58
Şekil 4.13 Au ile kaplandıktan sonra alüminyumlanmış Nb’un XRD analizi.....	59
Şekil 4.14 Ortak biriktirme işlemi yapılan Nb numunenin a) SEM / SE kesit fotoğrafı, b) SEM / BE kesit fotoğrafı.....	60
Şekil 4.15 Ortak biriktirme işlemi yapılan Nb numunenin XRD ince film analizi...	60
Şekil 4.16 Isıl işlem öncesi fotoğraflar a) Al’lanmış Nb, b) Au kaplı Al’lanmış Nb, c) Au kaplı, 500°C’de oksitlenen Nb.....	61
Şekil 4.17 Isıl işlem sonrası fotoğraflar a) Al’lanmış Nb, b) Au kaplı Al’lanmış Nb, c) Au kaplı, 500°C’de oksitlenen Nb.....	61
Şekil 4.18 Au kaplanan Nb altılığın 500°C’de 20 dk oksitlenmesinin ardından 500°C’de 3 saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.19 Au ve Al kaplanmış Nb altılığın 500°C’de 3 saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.20 Nb altılığın 950°C’de 6 saat %10Al’lanması ardından 500°C’de 3 saat ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri.....	62

Şekil 4.21 Saf Nb'un oksitlenme sonrası fotoğrafları (a) 500°C'de oksitlenme (b) 800°C'de oksitlenme (c) 1000°C'de oksitlenme.....	64
Şekil 4.22 a) 500°C'de 20 dakika oksitlenme sonrası Nb-Au numunesi fotoğrafı a) 800°C'de 20 dakika oksitlenme sonrası Nb-Au numunesi fotoğrafı.....	64
Şekil 4.23 Nb-Au numunesinin 500°C'de 20 dakika oksidasyon sonrası SEM fotoğrafları	64
Şekil 4.24 Au kaplanan Nb'ların 800°C'de oksitleme sonrası fotoğrafları a) kaplama yüzeyi b) kesit görüntüsü c) dökülen kabuk.....	65
Şekil 4.25 Alüminyumlanmış Nb numunelerin oksidasyon sonrası görüntüleri a) 500°C'de oksitlenen b)800°C'de oksitlenen c) 1000° C'de oksitlenen...	66
Şekil 4.26 Alüminyumlanmış Nb numunesinin 1000°C'de oksidasyon sonrası XRD analizi.....	66
Şekil 4.27 Nb-Au-Al numunesinin a)500°C'de, b) 800°C'de, c) ve d) 1000°C'de 20 dakika oksitlenmesi sonrası fotoğrafları.....	67
Şekil 4.28 Nb-Au-Al numunesinin 500°C'de 20 dakika oksitlenmesi sonrası SEM ve EDS analizi.....	67
Şekil 4.29 Nb-Au-Al numunesinin 800°C'de 20 dakika oksitlenmesi sonrası SEM ve EDS analizi.....	68
Şekil 4.30 Nb-Au-Al numunesinin 1000°C'de 20 dakika oksidasyon sonrasında SEM fotoğrafı.....	68
Şekil 4.31 Nb, Nb-Al ve Nb-Al + Si numunelerinin birer saat çevrimsel oksidasyonunun şematik gösterimi.....	69
Şekil 4.32 Alüminyumlamanın ardından 1000°C'de çevrimsel oksitlenen Nb numunesinin XRD analizi.....	70
Şekil 4.33 Alüminyumlanmış Nb'un 1300°C'de 4 saat oksitlenmesi sonrası a) SEM fotoğrafı b) EDS analizi.....	71
Şekil 4.34 Alüminyumlanmış Nb'un 1000°C'de 75 saat oksitlenmesi sonrası a) SEM fotoğrafı b) EDS analizi.....	72
Şekil 5.1 Deneysel çalışma akışı.....	73

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1 Bazı geleneksel Mo ve Nb alaşımlarının uygulama alanları	15
Tablo 2.2 Refrakter metallerin özellikleri.....	16
Tablo 2.3 Süper alaşımların yerini alabilecek bazı refrakter metallerin özellikleri...	17
Tablo 2.4 Niyobyum oksitlerin fizikokimyasal ve fiziksel özellikleri.....	21
Tablo 2.5 Niyobyumun oksidasyonunun karakteristik özellikleri.....	22
Tablo 2.6 Nb'un standart serbest enerji reaksiyonları.....	25
Tablo 3.1 Kutu Sementasyon için Toz Karışımları.....	43
Tablo 3.2 Nb altlık üzerinde çalışılan üç farklı işlem grubu.....	46
Tablo 4.1 Şekil 4.6 b'de belirtilen noktaların EDS analizi.....	55
Tablo 4.2 Şekil 4.9'da belirtilen noktaların EDS analizi.....	56
Tablo 4.3 Şekil 4.12.'de belirtilen noktaların EDS analizi (% ağırlık cinsinden)....	58
Tablo 4.4 Şekil 4.14.a'da belirtilen noktaların EDS analizi.....	60
Tablo 4.5 20 dakika oksitlenme testi sonrasında tüm numune gruplarının ağırlık değişimi (gr)	63
Tablo 4.6 Nb-Au numunesinin oksidasyon sonrası EDS analizleri.....	65
Tablo 4.7 Nb-Au-Al numunesinin oksidasyon sonrası EDS analizleri.....	68
Tablo 4.8 Kutu fırında çevrimsel oksidasyon sonucu ağırlık değişimleri	69
Tablo 4.9 Şekil 4.32.b'de belirtilen noktaların EDS analizi.....	71
Tablo 4.10 Şekil 4.33.b'de belirtilen noktaların EDS analizi.....	72

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Pek çok havacılık sisteminin yapısal bütünlüğü kullanılan malzemelerin optimum performansına ve yeni malzemelerin geliştirilmesine bağlıdır. İki temel gereksinim yeni malzeme araştırmalarını güdülemektedir. Bunlar; kullanılan motorların operasyon sıcaklıklarının artırılması ve hava taşıtlarındaki mühendislik bileşenlerinin ağırlığının azaltılmasıdır. Bu gereksinimleri karşılamadaki başarı yakıt tasarrufunu ve motor performansının artmasını sağlayacaktır.

Hava taşıtlarında en fazla sıcaklığın olduğu bölgeler motor bölgeleridir. Motorlar uçaklarda öne itki kuvveti oluşturur. Böylece kanatlar üzerinden hava akımı oluşturup kaldırma kuvveti meydana getirir. Uçak motorlarının ekonomik ve güvenilir olması, ağırlığı, gürültü miktarı ve sürüklenmesinin düşük olması istenir. Uçak motorlarında kullanılan metalik malzemelerin bozunması, mekanik olarak, yüksek dönme hızı ile oluşan tork etkisi ile ve / veya termal olarak, yakıt ile havanın birleşip yanması sonucu yüksek sıcaklığın açığa çıkması ile meydana gelir. Gaz türbinlerinde yer alan bıçaklar, maksimum zorlamaya uğrayan yapısal elemanlardır. Oluşan akış kuvvetleri nedeniyle 1100°C'ye varan sıcaklıklarda 200 MPa'a kadar boyuna gerilmeler altında kalıp bu yükleri taşımak zorundadır. Bu sırada türbin bıçağının kök kısmı yüksek sıcaklığa (700°C) ulaşmamamış olmasına rağmen, gerilme zorlaması 500 MPa'a ulaşır. Bıçaklar, fazlaca titreşim altında çalıştıkları ve ani değişen sıcaklıklara maruz kaldıkları için değişken termal zorlanmaya maruz kalırlar. Bu nedenle yüksek sıcaklık dayanımına ek olarak düktil olmaları ve ısı yorulmaya karşı dirençli olmaları gerekir. Yanma odalarında mekanik zorlanma azdır ancak sıcaklık 1100°C'nin üzerine çıkar. Bu sıcak yanma gazları korozyonu üstel olarak hızlandırır. Çünkü bol miktarda oksijenin yanısıra pek çok korozif madde içerebilir. Dolayısıyla yanma odalarında kullanılacak malzemenin hem korozyon direncinin hem ergime sıcaklığının yüksek olmasına ve daha sonra şekil alabilirliğine bakılır. Çok yüksek sıcaklıklar altındaki çalışma şartlarında; ergime sıcaklığının yüksekliği ile bilinen, V ve VI -A grubu (vanadyum, niyobyum, tantalum, krom, molibden, tungsten) refrakter metallere ihtiyaç duyulmaktadır.

Malzeme ve proseslerde yapılan iyileştirmeler türbinlerin dayanıklılığı ve güvenilirliği yanında daha iyi performans değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır. Ancak çalışma sıcaklıkları artmaya devam ederken operasyon koşulları gittikçe daha agresif olmaya başlamıştır. Bu nedenle buralarda kullanılacak yeni malzemelerin yalnızca mekanik özellikleri değil, oksidasyon dirençleri de dikkate alınarak tasarlanmalıdır. Özellikle enerji ve havacılık alanlarında günümüzde kullanılan Ni esaslı süperalaşımlar yaklaşık 1200°C sıcaklıkta çalışma sınırına gelip zorlanmaya başlamış ve böylelikle mevcut alaşımları geliştirme gereksinimi artmıştır (Bewlay ve diğer., 1997; Mandal ve diğer., 2004; Meetham ve Van de Voorde, 2000).

Metalik malzeme üzerine termal bariyer kaplamaların (TBK'lar) uygulanması ve / veya difüzyon yoluyla alüminyumlama kaplamaları, metalik altlığın ömrünü uzatır ve altlığı, çalışma ortamındaki yüksek sıcaklıktan izole eder. Böylece, kaplamaların yüksek sıcaklık oksidasyonunu azaltırken aynı anda çevrimsel termal zorlamanın da azaltılmasını sağlar (Gurappa ve Rao, 2006). Ancak süper alaşımların operasyon sıcaklıkları ergime sıcaklığının 0,9 katına ulaştığında TBK'ların başarılı olması zorlaşmaktadır. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıklara dayanabilen yeni malzemelerin keşfedilmesi bir zorunluluktur.

Bu durumda, yüksek ergime sıcaklıkları (2000 Santigrat derecenin üzerinde) nedeniyle refrakter metallerin (RM) kullanımı düşünülmektedir. Fakat hava gibi oksitleyici ortamlarda, refrakter metaller ve alaşımları koruyucu oksit tabakaları oluşturmadıkları için düşük olan korozyon dirençlerini arttırmak amacıyla yüzey modifikasyonları yapılmalıdır (Dokumacı, 2006). Bu gerekçe ile, türbin motorlarının en yüksek sıcaklıklı kısımlarında kullanılan Ni süper alaşımlarının yerine, refrakter metallerden oluşan yapılar çalışmaya başlanmıştır (Zhao ve Westbrook, 2003; Balsone ve diğer., 2001). Niyobyum RM altlığın kaplamaları, kompozitleri ile yapılan çalışmalarda, Ni süper alaşımlarına kıyasla hafif olmakla birlikte, ergime sıcaklığının 1750°C'leri aşmakta olduğu gözlenmiştir (Schlesinger ve diğer., 1993; Bewlay, Jackson, ve Gigliotti, 2002; Geng, Tsakiroopoulos, ve Shao, 2006; Zelenitsas ve Tsakiroopoulos, 2005; Mendiratta, Lewandowski ve Dimiduk, 1991; Bewlay ve diğer., 1999; Bewlay ve diğer., 2003; Kim ve diğer., 2001).

Kumon ve diğer., (1995), Nb refrakter metalini ergiyik Al içerisine daldırmış ve ardından yüzeyde yoğun Al_2O_3 filmi oluşturmak için anodik oksidasyon uygulamıştır. Daldırma sırasında difüzyonla meydana gelen $NbAl_3$ tabakası kaplamanın Nb altlık metaline kuvvetli yapışmasını sağlamıştır. Daha sonra gerçekleştirilen anodik oksidasyonla üst yüzeydeki Al tabakası amorf Al_2O_3 'e dönüşmüş, ardından vakum altında yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen uzun süreli tavlama sonucunda oksidasyona dayanıklı $\alpha-Al_2O_3$ elde edilmiştir. Böylece Nb refrakter metal altlığın $800^\circ C$ 'deki hava ortamında oksidasyon direncinin artırıldığı belirtilmiştir (Kumon ve diğer., 1995).

Nb RM'nin yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direncini arttıran Nb-silisit fazını daha koruyucu hale getirmek amacıyla Knittel ve diğer., (2013), HAPC yöntemiyle yüzeyde $Nb_4Fe_4Si_7$ bileşiğini oluşturmutur. Böylece, koruyucu nitelikteki Fe_2O_3 ve SiO_2 oksit tabakası oluşmuş ve $1300^\circ C$ 'de havadaki oksidasyon direnci yükselmiştir (Knittel ve diğer., 2013).

Saf Nb RM üzerinde borun yüksek sıcaklıktaki etkileri araştırılmış, Nb borlandıktan sonra $800 - 1000^\circ C$ aralığında ağırlık artışının saf Nb'a kıyasla çok daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu direncin sebebi olarak, bor bileşiklerinden meydana gelen sıvı fazın oksit tabakasının büyümesini engellediği ve altlığı termal ve mekanik yüklere karşı güçlendirdiği ifade edilmiştir (Dokumacı ve diğer., 2013).

Elkoca'nın çalışmasında (2017), Nb altlık üzerine hem kutu sementasyon yöntemi ile hem de plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi ile alüminyumlama yapılmış ve oluşan yüzey filminin Nb'un oksidasyonu bakımından koruyucu özellik gösterdiği ortaya konulmuştur (Elkoca, 2017).

Sözü edilen araştırmalardan da görüldüğü gibi, mühendislik malzemelerinin ömrünün uzatılması amacıyla kullanılan yöntemlerin başında, yüzeye istenen özelliklerdeki kaplamaların uygulanması gelmektedir. Tezin amacı, hava taşımacılığı ve uzay çalışmaları gibi alanlarda kullanılan sistem (gaz türbinleri) ve taşıtların (roketler gibi) metalik parçalarının yüksek sıcaklıktaki ($700 - 1300^\circ C$) hava gibi

oksitleyici ortamlarda kullanımları sırasında karşılaşacakları korozyon hasarlarını önleyecek veya geciktirecek, metalik aksamın ömrünü artıracak yüzey kaplamalarının üretilmesidir. Bunun yanında söz konusu mühendislik malzemelerinin üretimi ve uygulamaları konularında ülke içinde teknik bilgi birikimi sağlanması amaçlanmıştır. Malzemelerin uzun ömürlü, güvenilir ve ekonomik olarak yurtiçinde üretilmesi veya geliştirilmesi ekonomik katma değer yaratma açısından önemlidir.

Bu çalışmada; yüksek sıcaklıktaki oksitleyici ortamlara dayanıklı olduğu bilinen çeşitli alaşımlar üzerinde yapılan teorik çalışmalar ile bu tür malzemelerin özellikleri incelenmiş, aday malzemelerin kompozisyonları belirlenerek bunların kaplama olarak metal yüzeylerine uygulama yöntemleri araştırılmıştır. Altlık olarak, uçak motorları gibi yüksek sıcaklık bölgelerinde halihazırda kullanılmakta olan Ni süperalaşımları yerine, refrakter metaller arasında düşük yoğunluğundan ($8,56 \text{ g/cm}^3$) dolayı nispeten hafif olduğu için Nb refrakter metali kullanılmıştır. Nb'un dezavantajı, hava gibi oksitleyici ortamlarda korozyon direncinin düşük olmasıdır. Bunun nedeni, refrakter metal oksitlerinin koruyucu oksitler olmamasıdır. Örneğin, $700 - 1200^\circ\text{C}$ sıcaklıklarındaki atmosfer koşullarında oluşan Nb-oksitlerin hacmi, oksitlenen metalin hacminden daha fazla olduğu yani Pilling-Bedford oranı >2 olduğu için (Pilling ve Bedworth, 1923) oluşan oksit tabakaları, metal yüzeyinden kolayca dökülmektedir. Bu dezavantaj, sementasyon yoluyla kaplamalar yaparak, yüzey modifikasyonu ile giderilmeye çalışılmıştır. Sementasyon işleminin ardından, seçilen numunelere, yayınmayı kolaylaştırmak amacıyla, 950°C gibi yüksek sıcaklıktaki inert (Ar) gaz ortamında 4 ile 6 saat süresince ısıtım işlemi yapılmıştır. Belirlenen kaplama kompozisyonları üzerinde kısa ve uzun süreli yüksek sıcaklık korozyon deneyleri yapılmıştır. Ardından, kaplamaların içyapıları, özellikleri ile bozunma durumları modern karakterizasyon cihazlarıyla incelenmiştir. Sonuç olarak, XRD analizine göre, tüm kaplamalarda NbAl_3 faz yapısı görülmüştür. Ayrıca ortak biriktirme tipi kaplamalarda, Nb_5Si_3 ve Nb_3Si fazları meydana gelmiştir. Florürlü aktivatör kullanıldığı, klorürlü aktivatör kullanılmadığı için koruyucu NbSi_2 fazı görülmemiştir. Ortak biriktirme (co-deposition) yöntemiyle yapılan alüminyumlama ve silisyumlamamanın sonucunda, $800 - 1200^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında alüminyumlanmış

Nb'un oksidasyon direncinin ortak biriktirme uygulanan Nb'dan daha yüksek olduğu görölmüştür. Bu çalışmada uygulanan tüm kaplama bileşimleri, Nb'un oksidasyon direncini arttırmıştır. Fakat hedeflenen değ er olan “oksidasyondan 100 saat sonra 1300°C'de 25µm metal değ erinin kaybı”na sadece sementasyon alüminizasyon işlemi ile ulaş ılamadığ ı görölmüştür. Difüzyon bariyeri oluşturmak amacıyla, alüminyumlama öncesinde Nb yüzeyine yapılan Au kaplama ise, 500°C civarında korozyon direncini arttırmıştır. 800°C ve üzeri sıcaklıklarda ise koruyuculuk sağlamadığ ı gibi, alüminyumlama tabakasından kaynaklanan oksidasyon direncini de ortadan kaldırdığ ı, yüzeyin oksitlendiğ i görölmüştür.



BÖLÜM İKİ

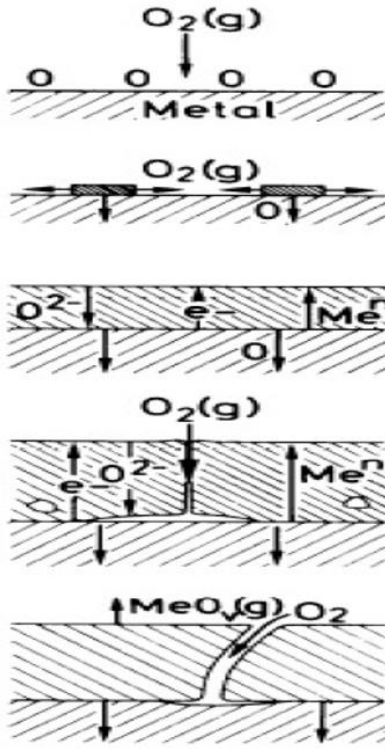
LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Yüksek Sıcaklık Korozyonu

Malzemelerin kimyasal veya elektro-kimyasal reaksiyona girerek özelliklerini kaybetmesi, tahrip olması ve hatta tamamen yok olmalarına korozyon denir. Yüksek sıcaklık, korozyonu tetikleyen ve hızlandıran bir etkidir. En çok görülen korozyon, oksidasyondur. Oksidasyon; metallerin havadaki oksijen ile tepkimeye girerek metal oksit kabukları oluşturması sonucunda meydana gelir ve genel olarak 2.1’de verilen denklem ile ifade edilir (Moricca, 2009). Yüksek sıcaklıkta en çok karşılaşılan kimyasal reaksiyon oksidasyondur. Oksidasyonun yanısıra, oda koşullarında metaller ve alaşımları üzerinde korozyon etkisi düşük olan kimyasallar, yüksek sıcaklıkta çok yüksek korozif davranış gösterebilir.



Kabuk-gaz veya metal-kabuk ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar ile katı elektrolit gibi davranan kabuk üzerinden, katyon ve anyon transferi sonucunda yüzeydeki oksit tabakası kalınlaşır. Sürekli ve gözeneksiz kabuk oluştuğu durumda, bu iyon transferi prosesin hızını kontrol eder. Malzemenin çalışma ortamına direnci ise termodinamik kararlılık, iyonik hata yapısı ve oluşan kabuğun morfolojik özelliklerine bağlıdır (Dokumacı, 2006). Şekil 2.1’deki gibi bir oksidasyon reaksiyonu, kalınlaşan tufalde oluşan iç gerilme, boşluk ve mikro çatlaklar nedeniyle metali koruyamayan, kalınlaşmaya devam eden bir oksit oluşumuna neden olabilir (Kofstad, 1988).



Oksijen, metal yüzeyine adsorbe olur.

Oksit çekirdeklenmesi, oksijen ve diğer gazların malzeme içinde çözünmesi

Kabuk büyümesi, film oluşumu, iç oksitlenme

Oyuklar, gözenekler, mikroçatlaklar oluşur. Bu nedenle oksit tabakası kararlı değildir, malzemeyi korumaz.

Makroçatlaklar, ergiyik oksit fazları, oksit buharlaşması

Şekil 2.1 Metal-oksijen reaksiyonunun şematik gösterimi (Kofstad, 1988)

Oksitlenmenin itici gücü, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ile tanımlanır.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

- ΔH ; reaksiyonun entalpi değişimi,
- ΔS ; reaksiyonun entropi değişimi,
- T ; mutlak sıcaklık
- $\Delta G < 0$, oksitlenme kendiliğinden meydana gelir.
- $\Delta G = 0$, Sistem dengededir.
- $\Delta G > 0$, Oksitlenme reaksiyonu termodinamik olarak mümkün değildir.

(Birks ve diğer., 2006; Khanna, 2002; Moricca, 2009)

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{a_{M_xO_y}}{(a_M)^x (a_{O_2})^{y/2}} \right] \quad (2.3)$$

Yukarıdaki eşitlikte “a” ürünlerin ve reaktantların aktivitesini, ΔG^0 reaksiyonun standart oluşum serbest enerji değişimini, R ise gaz sabitini ifade eder. Saf halde iken

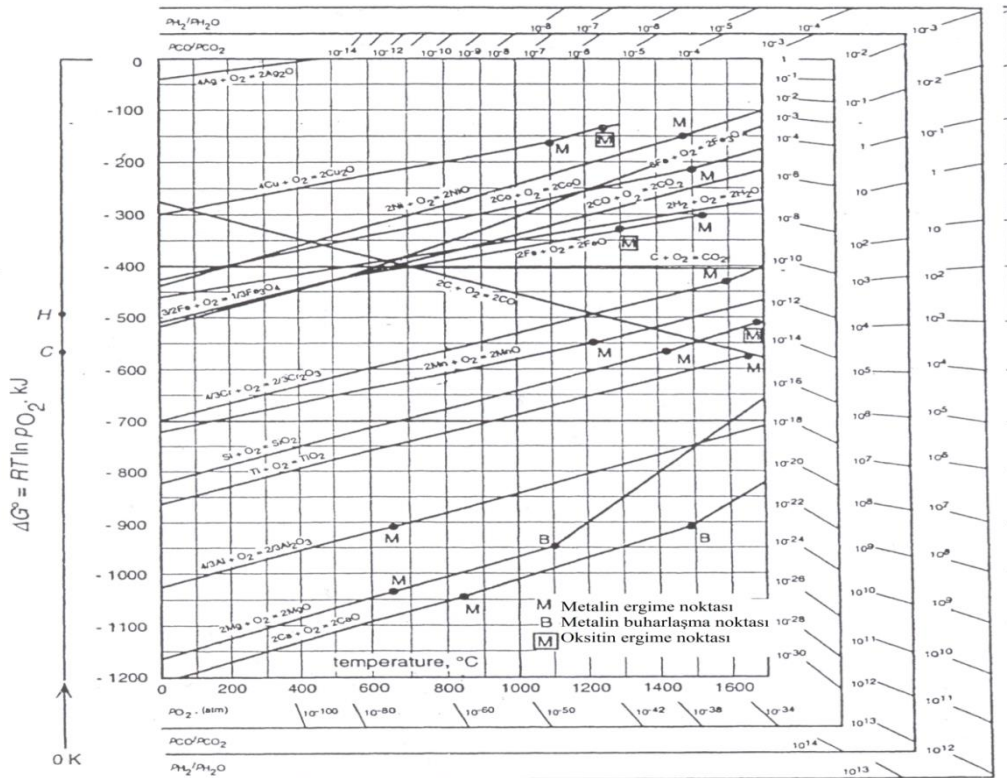
metal ve oksidin aktivitesi 1'dir. Gazların aktivitesini ise kısmi basınç değeri temsil etmektedir. Bu nedenle, yukarıda verilen 2.3 eşitliği, denge halinde iken aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\Delta G^0 = RT \ln P_{O_2} \quad (2.4)$$

$$P_{O_2}^{equ} = \exp [G / RT] \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'e göre; ortamdaki oksijen potansiyeli, oksit ile dengedeki oksijen kısmi basıncından büyük olduğunda, oksit oluşumu, termodinamik bakımdan mümkündür.

Şekil 2.2'de görülen Ellingham diyagramı; sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, metal oksitlerin standart oluşum serbest enerjilerini gösterir. Ellingham diyagramı yardımı ile metallerin farklı sıcaklıklarda oksitlerinin oluşumu için gereken oksijen denge kısmi basınçları hesaplanır. Ayrıca çeşitli oksitlerin kararlılıklarının karşılaştırılması da mümkündür. Diyagramın daha alt kısmında yer alan oksidin, kıyaslanan iki oksit arasında termodinamik açıdan daha kararlı olduğu bilinir (Moricca, 2009, Birks ve diğer., 2006).



Şekil 2.2 Ellingham diyagramı (Birks, Meirer ve Pettit, 2006)

Metal alaşımında, koruyucu oksit yapan elementlerin oranı arttıkça, tufalleşmenin hızlandığı sıcaklık da artar. Ortamda kükürt dioksit, hidrojen sülfür gibi kükürt içeren bileşikler varsa korozyon hızı artar. Sıcaklık 700- 900°C'ye ulaştığında metal etrafındaki gazda bulunan kükürt ile sodyum klorür arasındaki reaksiyon sonucunda yüzeyde sülfat birikimi nedeniyle sıcak korozyon meydana gelir (Hancock, 1987; Eliaz ve diğer., 2002). Koroziif ortamda az miktarda da olsa vanadyum varsa, V_2O_5 oluşup Na_2SO_4 ile reaksiyona girip, yüksek koroziif özelliğe sahip düşük ergime sıcaklıklı sodyum vanadat oluşur. Diğer tuzlar da hızlı korozyona sebep olur (Khanna, 2002).

Oksit oluşum hızı, yüksek sıcaklıklarda doğrusal ve parabolik artış göstermektedir. Parabolik oksidasyon kinetiğinde, metal yüzeyindeki oksit tabakasının kalınlığı arttıkça oksit tufalinden geçen iyonların difüzyon mesafesi de artacağı için oksidasyon hızı azalır. Oksit kabuğu dökülürse, hız artar (Khanna, 2002; Moricca, 2009).

Oda koşullarında oksijen basıncında reaksiyon hız sabiti k 'nın sıcaklık ile değişimi Arrhenius eşitliği ile açıklanmaktadır.

$$k = k_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2.6)$$

Burada, E_a = oksidasyon reaksiyonu için aktivasyon eneręisi

R = gaz sabiti

T = reaksiyonun mutlak sıcaklığıdır. Hızı kontrol eden mekanizma değişmedikçe aktivasyon eneręisi aynı kalır. Wagner'ın parabolik oksidasyon teorisine göre, hız sabiti, oksit kabuğunda bulunan iyonların difüzyon katsayısına bağlıdır (Kofstad, 1988; Khanna, 2002).

Metalin yüksek sıcaklık altında oksidasyona dirençli olması için yüzeyinde bir koruyucu oksit tabakasının varlığı gereklidir. Oksit tabakaları koruyucu olan ve olmayan tabakalar olmak üzere iki şekilde tanımlanmaktadır (Pilling ve Bedworth,

1923). Tabaka türü, metal yüzeyinde meydana gelen oksidin hacmine bağlıdır. Bunun hesaplanması için Piling-Bedworth oranı (PBR) kullanılır.

$$PBR = V_o/V_m = M_o \cdot \rho_m / n \cdot M_m \cdot \rho_o \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7’de V ; metale veya oksidin hacmini, M ; metal veya oksidin moleküler kütlelerini, ρ ; metal veya oksidin yoğunluğunu, n ise; oksidin bir molekülündeki metal atomu sayısını ifade eder. Eşitliğin hesaplanmasının sonucunda: $PBR < 1$ verisine ulaşırsa, metal yüzeyinde ince oksit tabakası oluşmuş demektir. Bu ince oksit tabakası koruyucu özellik göstermez. $PBR > 2$ çıkarsa, yüksek gerilmeler oluşur ve metal yüzeyindeki oksit tabakası çatlayıp dökülür. $1 < PBR < 2$ ise, metal yüzeyinde koruyucu oksit tabakası oluşmuştur. Bu durumda sadece katı hal difüzyonu ile oksidasyon devam edebilir (Pilling ve Bedworth, 1923).

2.2 Süper Alaşımlar

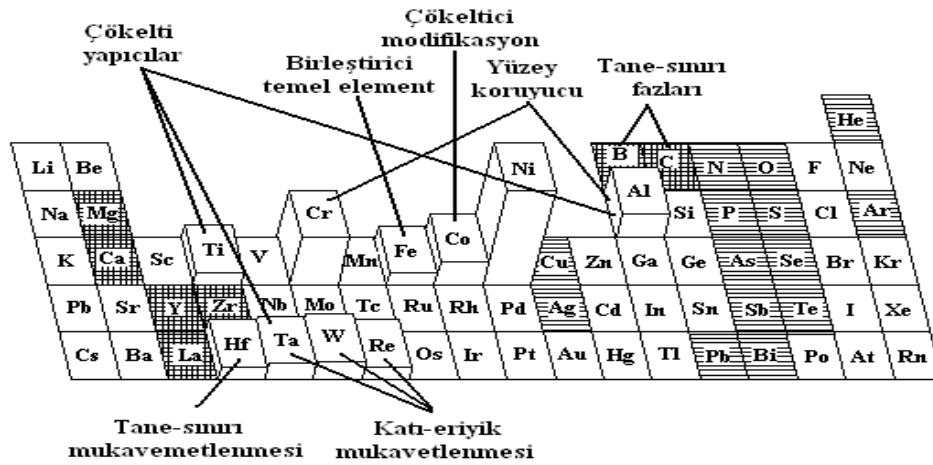
1970’li yıllardan başlayarak çeliklerin yerini Ni-esaslı metalik alaşımlar almaya başlamış, bu alaşımlara yapılan farklı element katkıları ve ısı işlemleri sonucunda “süper alaşımlar” olarak tanımlanan yeni nesil metalik mühendislik malzemeleri ortaya çıkmıştır. Bu alaşımlar vasıtasıyla, ısı - enerji dönüşümünün yapıldığı sistemlerinin çalışma sıcaklıkları 900°C’lere kadar çıkartılabilmektedir (Stringer, 1975). Bu tür sistemlere örnek olarak elektrik üretiminde kullanılan buhar ve gaz türbinleri, hava ve uzay araçlarının motorları, savunma sanayisi için geliştirilen roketler gösterilebilir (Koymen Cagar ve Onay, 2019).

Süper-alaşımların yukarıda bahsedilen amaçlar için kullanılması günümüzde de devam etmekteyse de, enerji dönüşüm sistemlerinde 80’li yıllardan beri gerçekleştirilen verimlilik artışları, bu alaşımlardan yapılan parçaların soğutulması için geliştirilen yöntemler ile hava ortamında parçaları oksitlenmeye dayanıklı yapacak kaplama tekniklerinin geliştirilmesiyle mümkün olmuştur (Perepezko, 2009). Tüm bu gelişmeler sonucunda metalik malzemelerin çalışma sıcaklıkları 1000°C üzerine çıkmışsa da verimlilik artışlarının devamı için 1200°C’ nin

üzerindeki sıcaklıklarda hem sürünme hem de oksitlenme hasarlarına dayanıklı malzemelerin ortaya çıkartılması gerekmektedir (Koymen Cagar ve Onay, 2019).

Geleneksel alaşımlara kıyasla süper-alaşımların dayanım/ağırlık oranı, yüksek sıcaklık, korozyon, erozyon direnci yüksektir. Yüzey kararlılığı ve nispeten yüksek mekanik gerilim özelliklerine sahiptir. 1000°C civarında mekanik dayanımlarını korur, yüksek sürünme ve kopma dayanımı gösterir. Süper alaşımların en iyi kullanım sıcaklık aralığı; ergime sıcaklığının 0.5- 0.8 katı olarak alınmalıdır. Süperalaşımlar; uçak, uzay, gemi, lokomotif ve enerji santrali gaz türbin motorlarında, roketlerde, nükleer reaktörlerde fırın kısımları, kimyasal taşıma ekipmanları ve rafineri, kimya, petrol tesisleri gibi yüksek sıcaklık ve basınç altında yüksek performans göstermesi gereken uygulamalarda özelliğini kaybetmediği için tercih edilen ve geliştirilen alaşımlardır. Uçaklar ve endüstriyel gaz türbinlerindeki uygulama alanları: Disk, civata, şaft, muhafaza kapları, pervane kanatçıkları, vanalar, yanma odalarıdır (Betteridge ve diğer., 1974; Motorcu, 2009).

Bu alaşımlar genellikle demir, nikel ve kobalt'ın ana element olarak kullanılması ve yüksek miktarlarda krom, az miktarda tungsten, tantalum, molibden, niyobyum, titanyum ve alüminyum ile VIII-A grubu elementlerinin bir araya getirilmesi ile üretilen alaşımlardır. Matriste ince dağılmış biçimde çeşitli karbürler ve intermetalik fazlar içerir (Çay ve Ozan, 2005; Bradley, 1979; Motorcu, 2009).



Şekil 2.3. Periyodik tablo üzerinde elementlerin süperalaşımlardaki işlevleri (Çay ve Ozan, 2005)

2.2.1 Demir Esaslı Süper Alaşımlar

Demir esaslı süper alaşımlar esas element olarak demir içermekle birlikte krom, nikel ve az miktarda tungsten ile molibden içerir. Yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncini sağlamak için yüksek oranda krom ilave edilir. Nikel ve mangan da oksidasyon direncini artırır. Karbon, kobalt, bor, zirkonyum, gibi elementler ile alaşımlandırılabilir. Demir esaslı süper alaşımların mekanik özelliklerinin belirlenmesinde, yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapılı matriste alaşım elementlerine bağlı olarak çökelen fazların rolü büyüktür. En etkili mukavemetlendirme nikel, titanyum, alüminyum, tantalyum ve niyobyum ile yapılır. Mukavemetlendirme aşamasında, molibden, tungsten gibi bazı elementler katı eriyik içerisine ilave edilir (Bradley, 1979). Ayrıca Al ve Ti içerdikleri için çökeltme sertleşmesi ile sertleştirilebilirler. İşlenmesi en kolay süper alaşımlardır.

Demir esaslı süper alaşımlara örnek vermek gerekirse, Discaloy, A-286, ASTM A297 verilebilir. Demir (Fe) esaslı süper alaşımlar çok yüksek sıcaklıklarda kullanılamaz, yaklaşık 650°C'ye kadar kullanılırlar ve dayanımları, Ni esaslılara göre daha düşüktür. Bu nedenle, ömrün daha uzun olması istenen ve aynı zamanda yüksek mekanik ve termal zorlamalar altında kalacak uygulamalarda nikel ve kobalt esaslı alaşımlar tercih edilir. Fe esaslı süper alaşımlar, diğer süper alaşımlara kıyasla daha ucuzdur (Motorcu, 2009; Çay ve Ozan, 2005).

2.2.2 Nikel Esaslı Süper Alaşımlar

Süper alaşımlar arasında özellikleri ve yapısı arasındaki ilişkisi en iyi bilinen malzemelerdir. Önemli miktarda Cr ile beraber Mo, Nb, Co, Fe, B, Zr ve diğer elementler ile alaşımlandırılmaktadırlar. Uçak ve uzay araçlarında, roket motorlarında, gaz türbinlerinde, termik santrallerde, nükleer reaktörlerde ve benzeri pek çok yüksek sıcaklık altında çalışan sistemlerde kullanılırlar. Hava aracı motorlarında kullanılan malzemelerin yaklaşık yarısı nikel esaslı süper alaşımlardan seçilmektedir.

Ni süper alaşımlarında yer alan alaşım elementleri, gama (γ) ve asal gama (γ') olarak adlandırılan iki fazlı bir içyapı oluştururlar. γ' fazı, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet ve iyi sünme dayanımı sağlar. Sıcaklığın artmasıyla artan ısıl aktivasyon enerjisi dislokasyonların hareketini kolaylaştırdığı için artan sıcaklık ile pek çok metalin çekme dayanımı ve akma sınırı azalır. Nikel süper alaşımlarda ise, intermetalik γ' fazı nedeniyle yüksek sıcaklıktaki mekanik dayanım yüksektir (Kovan, 2006). Nikel süper alaşımlarının pek çoğunda, γ' intermetalik $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ fazının oluşup çökelti sertleşmesi sağlamak için Al, Ti ve Nb kullanılır. Bunun sonucunda ise γ'' Ni_3Nb oluşur. Nb'lu alaşımlar (Inconel 718), çökelme-sertleşmesi sıcaklığını geciktirir. Bu alaşımların kaynak kabiliyeti yüksektir (Dye, ve diğer., 2001; Huang, ve diğer., 1996; Dalkılıç ve Tanatmış, 2009). Nikel esaslı alaşımlarda çekme dayanımı ve akma sınırı gibi mukavemet değerleri 600°C 'yi geçtikten sonra azalmaya başlar (Kovan, 2006). Bu sınırı aşmak için refrakter metaller umut vericidir. Inconel, Nimonic, Rene, Udimet, Pyromet, Astroloy, Hastelloy, Waspaloy, Unitemp, Cabot, Haynes adı verilen alaşımlar, Ni süper alaşımlarına örnekler. Inconel 718 yaygın kullanılan süper alaşımlardandır. Çökelme sertleştirilmesi yapılabilir. İçerdiği demir, niyobyum, molibden ve az miktarda alüminyum ile titanyum sayesinde yüksek korozyon direnci ve mukavemete sahip olduğu gibi kaynak yapılabilirliği de iyidir. Alaşım 700°C 'ye kadar mükemmel sürünme – kopma dayanımına sahiptir.

Kükürt; Ni alaşımlarının tane sınırlarına saldırarak buralarda gevrek nikel – nikel sülfür karışımı oluşturup çatlamayı hızlandırır. Ayrıca 643°C 'de ergiyip tane sınırlarından içe doğru nüfuz ederek metal çözülmesine neden olur. Nikel sülfür, oksitleyici ortamda, nikel okside dönüşür. Nikel oksit, metal yüzeyinde yarı koruyucu kaplama oluşturup korozyonu önler. Buna karşın, indirgeyici ortamda sülfür oluşumu korozyona neden olur. Ni alaşımlarının, kükürt etkisine karşı direncini arttırmak için içine krom (Cr), demir (Fe) ve magnezyum (Mg) ilave edilebilir. Bu direnci yüksek sıcaklıklarda koruyabilmek amacıyla alaşımın krom oranı arttırılıp ve nikel oranı azaltılabilir (Çay ve Ozan, 2005).

2.2.3 Kobalt Esaslı Süper Alaşımlar

Oda sıcaklığında hegzagonal sıkı düzen (HSD) yapısında olan Co, 417°C'de allotropik dönüşüm ile yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya dönüşür. Co esaslı süper alaşımlar; Cr, Ni, W, C, az miktarda Mo, Nb, Ta, Ti ve diğer alaşım elementleri ile alaşımlandırılır ve ısıtıl işlem uygulanmaz. Fakat kaynak yapmak veya talaşlı işlemek gerektiğinde ilave edilecek olan alaşım elementleri, amaca yönelik olarak değiştirilebilir. (Çay ve Ozan, 2005).

Kobalt süper alaşımlar; küçük sayılabilen gerilmelerde ve yüksek sıcaklıkta uzun ömür beklenen durağan parçalarda kullanılır. Ergime sıcaklıkları yüksek olduğu için, demir ve nikel esaslı süper alaşımlardan daha yüksek sıcaklıklara dayanım sağlar. İçerdiği krom miktarının yüksek olması nedeniyle sıcak korozyona çok iyi direnç gösterir. Bu nedenle gaz türbinlerinde kullanmak amacıyla tercih edilebilen malzemelerdir. Nikel esaslı süper alaşımlara göre, kobalt süper alaşımların termal yorulma direnci yüksektir. Kaynaklı işlemleri mümkündür. Fakat kesme sıcaklıkları arttıkça sıcak sertlik eğilimi de arttığı için, Co esaslı süper alaşımların şekillendirilmesi zordur (Motorcu, 2009).

Yaygın kullanılan bir kobalt alaşımı olan Haynes 25, türbinlerinin yüksek sıcaklık bölgelerinde, nükleer reaktörlerde, cerrahi malzeme ve implantlarda kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında işlenebilmesi, 1100°C de yüksek oksidasyon direnci ve sürünme direnci nedeniyle Haynes 188; tutuşturucularda, kanallarında ve gaz türbinlerinde kullanılır. UMCö-50 alaşımının sertliği düşüktür. Fırınlarda, karıştırıcılarda kullanılmaktadır. Yüksek dayanım, süneklik ve sertleşebilirlik istenilen yerlerde MP-35N ve MP-159 alaşımları kullanılır. Yüksek sıcaklık sertliği ve oksidasyon direncine sahip olan Stellite 6B ise buhar türbinlerinde kullanım alanı bulmaktadır.

Kobalt esaslı karbür faz dayanımlı süper alaşımlar, uçak motor türbinlerinde ve statik kanat uygulamalarında yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Örnek olarak X-40, WI-52, MAR-M302 ve MAR-M509 verilebilir. Kobalt esaslı karbür faz dayanımlı

süper alaşımlar, oksitlenmeye, yüksek sıcaklığa karşı dayanımlı ve kaynak edilebilme özelliğine sahiptir (Bradley, 1989; Çay ve Ozan, 2005).

2.3 Refrakter Metaller

Günümüzde, elektrik enerjisi üretim sistemlerinde, uçak ve uzay taşıtlarında, jet motorlarda, fırınlarda kullanılan yüksek mukavemete ve oksitlenme direncine sahip Nikel (Ni) ve Kobalt (Co) esaslı süper-alaşımlar, sıcaklık bakımından kullanım sınırlarına (~1200°C) yaklaştığı için daha yüksek sıcaklıklarda çalışacak, hem mekanik özellikleri hem de oksitlenme dirençleri artırılmış mühendislik malzemelerine gerek duyulmaktadır (Bewlay ve diğer., 1997; Mandal ve diğer., 2004; Meetham ve Van de Voorde, 2000). Bu özelliklerdeki yeni malzemeler, 1850°C ve üzerinde erime sıcaklıklarına sahip olan refrakter metallerdir. Refrakter metaller ile ilgili 60'lı yıllarda ABD'de başlayan çalışmalar, günümüzde birçok ülkede devam etmektedir fakat henüz istenen düzeyde teknik ve ticari değeri olan malzemeler yoktur. Bu grupta en düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle Niyobyum (Nb) metalini esas alan çalışmalar yakın zamanda daha ön plana çıkmıştır (Briant, 2000; Koymen Cagar ve Onay, 2019). Aşağıda, Tablo 2.1'de Mo ve Nb refrakter metallerinin havacılık alanında ve nükleer alanda kullanım yerlerine dair örnekler verilmiştir.

Tablo 2.1 Bazı geleneksel Mo ve Nb alaşımlarının uygulama alanları (Dokumacı, 2012)

Uygulama Alanları	Mo alaşımları	Nb alaşımları
Havacılık Sanayii ve Nükleer Endüstri	Roketler Bal peteği yapılar	Jet motoru komponentleri Roket nozulları Bağlantı elemanları Bal peteği yapıları Süperiletkenler

Refrakter kelimesi Latince “refractorius” kökeninden gelmekte ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı anlamı taşımaktadır. Nb, Mo, V, Ru, Rh, Ta, W, Re, Os, Ir, Zr ve Cr metalleri refrakter metal olarak isimlendirilmektedir. Ergime sıcaklıkları, oksitlerinin ergime noktalarından yüksektir. Hacim merkezli kübik (HMK)

yapıdadır. V, Nb ve Cr refrakter metalleri oldukça düşük yoğunluğa sahiptir. Bu metallere niyobyum (Nb), tantal (Ta), molibden (Mo) ve tungsten (W) elektronik, kimyasal ve nükleer uygulamalarda ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımları açısından çok iyi potansiyele sahiptir (Buckman, 1988; Lipetzky, 2002; Miller ve Cox, 1960). Tablo 2.2 'de bu dört refrakter metalin özellikleri verilmiştir. Bu tez çalışmasında Nb refrakter metali ile çalışmalar yapılmıştır.

Tablo 2.2 Refrakter metallerin özellikleri (Lambert ve Rausch, 1990).

Özellik	Niyobyum	Tantal	Molibden	Tungsten
Yapı ve atomik özellikler				
Atom numarası	41	73	42	74
Atom ağırlığı	92,90	180,95	95,94	183,85
Yoğunluk (20°C 'de g/cm ³)	8,5	16,5	10,2	19,2
Kristal Yapı	hmk	hmk	hmk	hmk
Termal özellikler				
Ergime sıcaklığı, °C	2468	2996	2610	3410
Kaynama sıcaklığı, °C	4927	5427	5560	5700
Buhar basıncı (2500K, mPa)	5,3	0,11	80	0,0093
Genleşme katsayısı (RT (25°C), µm/m K)	7,3	6,5	4,9	4,6
Özgül ısı (20°C, kJ/kg.K)	0,268	0,139	0,276	0,138
Termal iletkenlik, W/m.K				
20°C 'de	52,7	54,4	142	155
500°C 'de	63,2	66,6	123	130
Elektriksel Özellikler				
Elektriksel iletkenlik (18°C 'de)	13,2	13,9	33,0	30,0
Elektriksel direnç (20°C nΩ.m)	160	135	52	53
Ek Özellikler				
Poisson oranı (25°C 'de)	0,38	0,35	0,32	0,28
Elastisite modülü (GPa)	103	185	324	400

Avantajlarının yanında refrakter metallerin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin; V, Nb, Cr gibi refrakter metaller düşük yoğunluğa sahip olmasına rağmen W, Ta ve Re yüksek yoğunluğa sahiptir (Northcott, 1961). Refrakter metallerin tümü nispeten yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı düşük dayanım gösterir. Bu

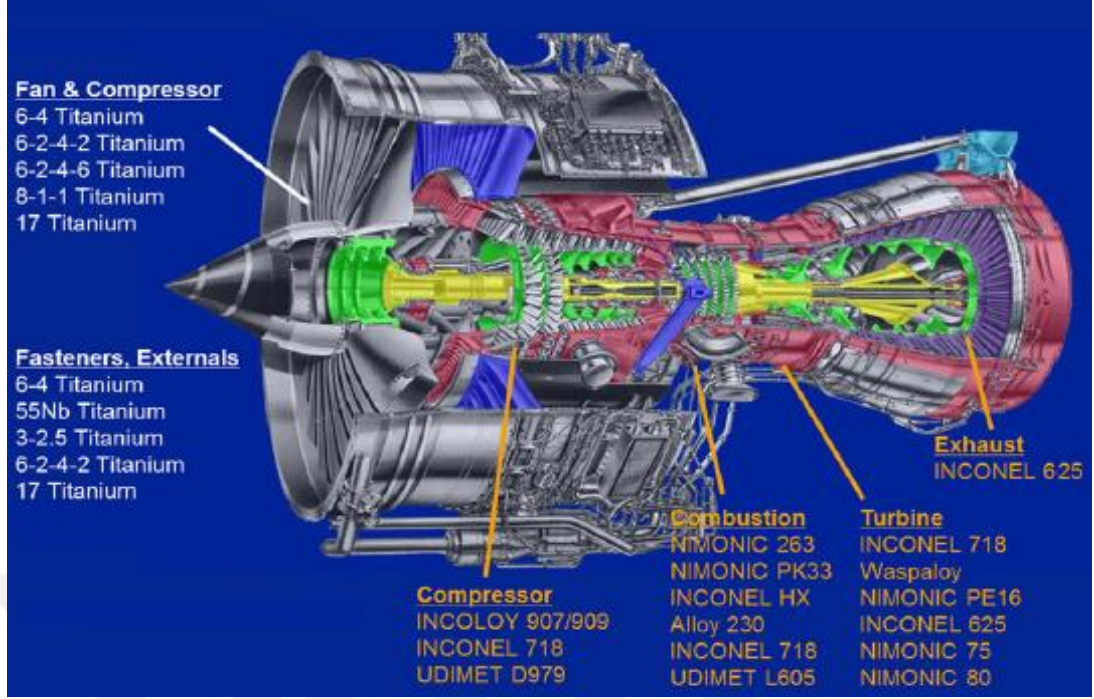
metallerin oluşturdukları oksidasyon ürünleri buharlaşır veya dökölürler, koruyucu değildir (Habazaki ve diğer., 1999; Briant, 2000). Çeşitli alaşım elementleri ilave edilerek yoğunluğun azaltılması, oksidasyon direncinin arttırılması, tokluk sağlanabilir. Ya da RM'ler üzerine koruyucu kaplamalar yaparak dezavantajların etkisi en aza indirilebilir (Briant, 2000).

Günümüzde, yaygın olarak Ni esaslı süper alaşımlar havacılıkta, gaz türbin motorlarında ergime sıcaklıklarının 0.8 – 0.9 katında kullanılmaktadır. Fakat 1200°C'nin üzerindeki çalışma koşulları için, özellikle de yeni nesil motorların en yüksek sıcaklık altında görev yapan yanma odasının tasarımında refrakter metallerin yer alması konusu çalışılmaktadır (Soboyejo, ve Srivatsan, 2007).

Tablo 2.3 Süper alaşımların yerini alabilecek bazı refrakter metallerin özellikleri (Briant, 2000)

Element	Ergime noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
V	1902	5,8
Nb	2468	8,6
Ta	2966	16,7
Cr	1907	7,2
Mo	2617	10,3
W	3422	19,3
Re	3180	21,0

Bu tezdeki çalışma amacı, halihazırda kullanılmakta olan süper alaşımlar yerine hava araçlarında yüksek sıcaklık malzemesi olarak refrakter metallerin kullanımının araştırılması ve RM'lerin oksidasyon dirençlerinin arttırılması için kaplamaların geliştirilmesidir. Uçaklarda gaz türbin motorlarında yanma odası kısımları en yüksek çalışma sıcaklığına sahip olan bölgedir. Bu bölgede Ni süper alaşımları kullanılmaktadır. Fakat dünya genelinde, hava araçlarında verimin ve hızın artırılmasına yönelik bilimsel araştırmalar göstermektedir ki, her ne kadar termal bariyer kaplamalar ve soğutma kanalları uygulansa da Ni süper alaşımları, kullanım sınırına gelmiştir. Aşağıdaki şekil 2.4'te gaz türbin motorunun kısımları ve kullanılmakta olan yüksek sıcaklık alaşımları görölmektedir.



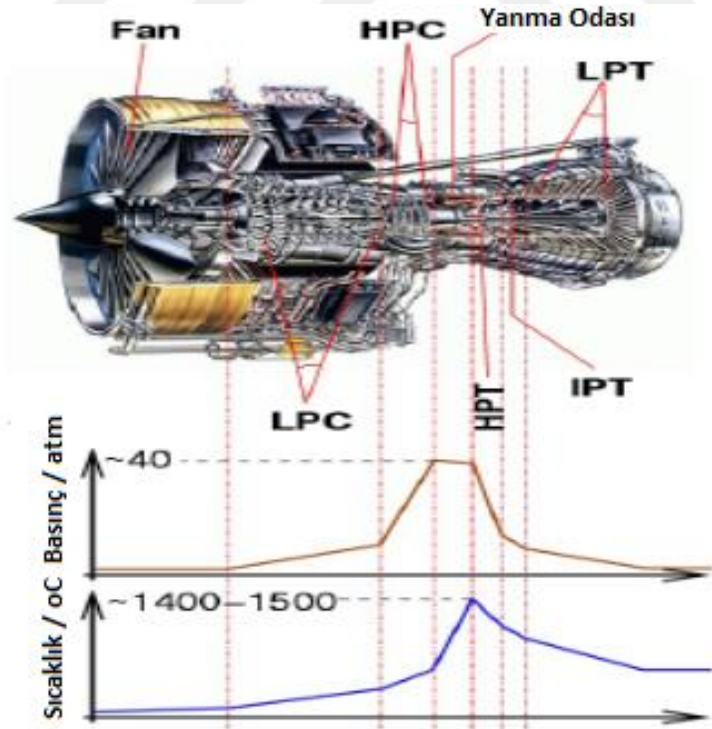
Şekil 2.4 Gaz türbinli motorun kesit alınmış şematik gösterimi (Tong, 2018)

Bir gaz türbin motoru; kompresör, yanma odası ve türbin adı verilen üç temel bölümden meydana gelir.

Bir gaz türbinli motorda, kompresör, türbin, yanma odası, basınçlı sıcak hava çıkış kısmı bulunmaktadır. Kompresör havayı emip, sıkıştırıp basıncını artırarak, yanma odasına iletir. Yanma odasında yakıt, basınçlı havaya püskürtülür ve yakıt sabit basınçta ve sürekli olarak yanar. Yanma ürünleri egzoz kısmındaki türbin ve nozulda genişler ve türbin kanatçıklarına çarparak iş meydana getirir. Sonra dışarıya atılır.

Kompresör, Ti-6Al-4V alaşımından veya Udimet, Inconel, Incoloy gibi alaşımlardan üretilen disk ve bıçaklardan oluşur. Görevi giren havayı sıkıştırarak basıncını arttırmaktır. Kompresöre ortam sıcaklığında hava girişi olduğu için giriş kısmı, düşük sıcaklık bölgesidir. Fakat yüksek basınç kademelerinde daha yüksek sıcaklıklar (disklerde basınçlandırma sonrası yaklaşık 600°C) ortaya çıkar. Kompresör ile sıkıştırılıp basınçlandırılan hava yanma odasına gönderilip yakıtla bir araya getirilir ve tutuşturulur. Türbin bıçaklarında sıcaklık yaklaşık 1200°C'ye ulaşır.

Şekil 2.5'te gaz türbinli motordaki sıcaklık ve basınç dağılımı şematize edilmiştir. Egzoz gazları daha yüksek sıcaklıkta olduğundan giren havanın hızlandırılması ve çıkış ile ilgili momentum değişimi sayesinde itme meydana gelir. Yanma odası ve türbindeki yüksek sıcaklıklar nedeniyle söz konusu kısımlarda Ni ve Co esaslı süper alaşımlar kullanılır. Bu alaşımların gaz türbinli motorlardaki yüksek çalışma sıcaklıklarında dayanımını sağlamak ve ömrünü arttırmak amacıyla üzerlerine termal bariyer kaplamalar uygulanır ve bıçaklar üzerine soğutma kanalları açılır. Mevcut alaşımlar yerine refrakter metallerin yanma odası ve türbin kısımlarında kullanılması, termal bariyer kaplama ihtiyacını ortadan kaldıracaktır. Bu da; hem kaplamanın olmamasından kaynaklanan ağırlık azalması hem de zamanla kaplamanın çatlaması ve dökülmesi sonucunda gerekli bakım onarım işlemlerinden kazanılan iş gücü ve zaman kazancı anlamına gelmektedir. Ayrıca RM'ler sayesinde yanma odasında daha yüksek sıcaklığa çıkılıp hava aracında daha yüksek hız elde edilebilecektir. Fakat bu avantajların gerçekleştirilebilmesi için RM'lerin oksidasyon - korozyon dirençlerinin artırılması çalışmaları yapılmalıdır. Bu amaçla RM'lerin alaşımlanması ve kaplanması çalışmaları son yıllarda literatürde fazlaca yer almaktadır.



Şekil 2.5 Gaz türbinli motordaki sıcaklık ve basınç dağılımının şematik gösterimi (Kushan ve diğer., 2012)

2.3.1 Niyobyum

Niyobyum metali; oda şartları altında katı halde ve metalik gri renkli olan, atom numarası 41, atom ağırlığı 92.9 g/mol, yoğunluğu 8,57 g/cm³ sembolü Nb olan D-blok elementidir. Ergime sıcaklığı 2470°C'dir. Elastisite modülü düşüktür. Oda sıcaklığında bile yüksek O, H, N çözünürlüğü kırılgenliğe sebep olur. Niyobyum 1801 yılında Charles Hatchett tarafından keşfedilmiştir. Doğada yaygın olarak, niyobit [(Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆], niyobit tantalit [(Fe, Mn)(Ta, Nb)₂O₆], mineralleri içerisinde bulunur. Minerallerinde aynı zamanda bulunan tantal ve niobyumun kimyasal özellikleri birbirine çok benzediği için ayrışması zordur. Niyobyum mineralinden önce alkali çözelti ile sonra da hidroflorik asit yardımı ile ekstrakte edilir (Wikipedia, b.t.).

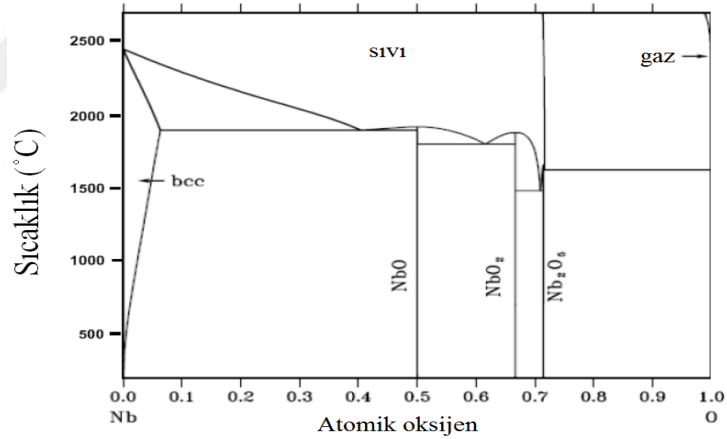
Düşük yoğunlukları, yüksek erime noktaları ve yüksek sıcaklıklarda yüksek mekanik dayanımları nedeniyle Nb alaşımları yüksek sıcaklık yapısal malzeme adayıdır. Ancak zayıf oksidasyon dirençleri, yüksek sıcaklık uygulamalarında ana engellerden biri olmuştur (Tian ve Guo, 2009). Niyobyum sahip olduğu düşük yoğunluktan ve kaplamalı alaşımlarının sahip olduğu oksidasyon direncinden dolayı havacılık uygulamalarında tercih edilir. Niyobyum yüksek sıcaklık kararlılığının yanı sıra süper iletkenlik özelliği de göstermektedir. Oda sıcaklığında tüm refrakter metallerden daha sünek davrandığı için kolay işlenip şekillendirilebilir (Buckman, 1988; Sheftel ve Bannykh, 1994).

Mekanik özellikler ile yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direnci arasındaki tatmin edici denge henüz Nb esaslı alaşımlarda alaşımlama ile sağlanamadığından, oksitleyici ortamlardaki yüksek sıcaklık uygulamaları için koruyucu bir kaplama gereklidir. Koruyucu kaplama, oksijen penetrasyonuna karşı bir engel görevi görmeli ve altlığa sıkıca yapışmalıdır. Difüzyon kaplamaları, altlığın en dış kısmını (yüzeyini) değiştirerek güçlü ve homojen bağlanmış kaplamaya dönüştürür (Tian ve Guo, 2009).

2.3.1.1 Niyobyumun Oksitlenme Karakteri

Saf Nb, oksijenli bir ortamda kaldığında, kimyasal bileşimi sabit olan veya olmayan çeşitli niyobyum oksitler (NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 , NbO_x) henüz çekirdeklenmeden önce, büyük oranda oksijen, Nb yüzeyinden içeriye doğru atak yapıp çözünür. Bunu takiben çeşitli Nb oksitler çekirdeklenmeye başlar (Bknz. Şekil 2.6). İnce tabakalar halinde oluşan değerliği düşük oksitler yüksek sıcaklık oksidasyonunda etkili değildir (Dokumacı, 2012).

Oksidasyon davranışı karmaşık olan Nb'un oksidasyon özelliklerini belirten Nb – O ikili faz denge diyagramı Şekil 2.6'da, Nb oksitlerin bazı fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri Tablo 2.4'te ve Nb'un oksidasyonuna ait karakter özellikleri Tablo 2.5'te verilmiştir (Dokumacı, 2012)



Şekil 2.6 Nb-O ikili faz diyagramı (Moricca, 2009)

Tablo 2.4 Niyobyum oksitlerin fizikokimyasal ve fiziksel özellikleri (Kubaschewski ve Hopkins, 1962)

Bileşik	Açıklama	Yapı	Molar Hacim (cm ³)	Hacim Oranı	Yoğunluk (g/cm ³)	E.n. (°C)	K.n. (°C)
Nb		hmk	10,9			2468	4400
Nb ₄ O		tetragonal					
NbO	25% latis boşluğu	kübik:NaCl	15,0	1,37	7,26	1945	

Tablo 2.4 Niyobyum oksitlerin fizikokimyasal ve fiziksel özellikleri devamı (Kubaschewski ve Hopkins, 1962)

NbO ₂		tetragonal	20,5	1,87	5,98	1915	
Nb ₂ O ₅ α	yarıkararlı	ortorombik			5,17		
Nb ₂ O ₅ β		monoklinik	58,3	2,68	4,95	1490	bozunma

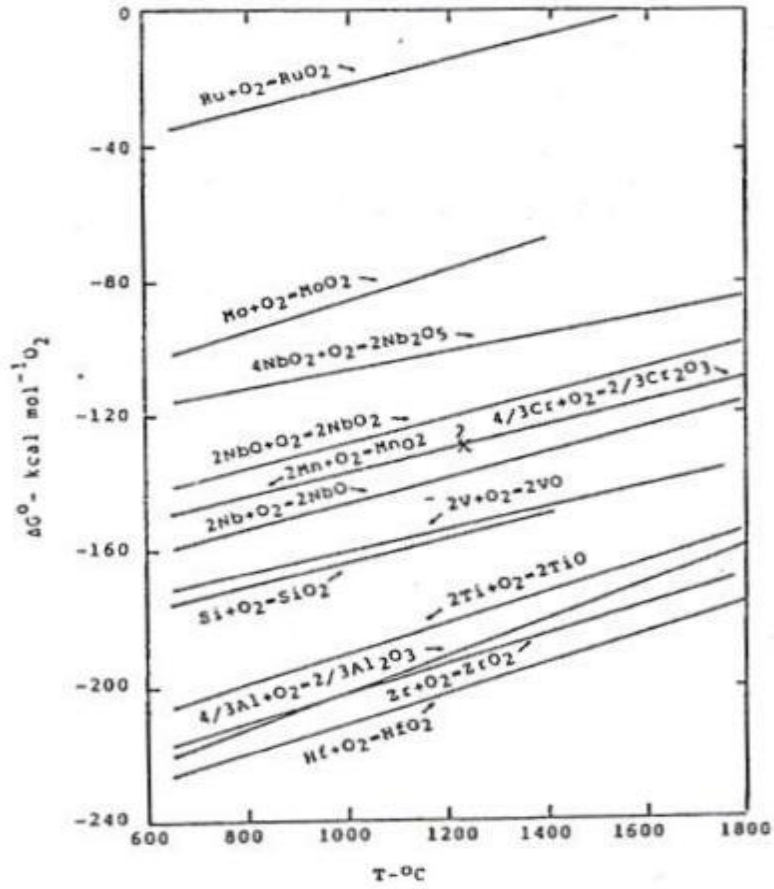
Tablo 2.5 Niyobyumun oksidasyonunun karakteristik özellikleri (Argent ve Phelps, 1960)

	Büyüme	Oksit tipi	Oksit Karakteri	Sitokiyometrik Sapma
250-400°C	parabolik	Amorf+ αNb ₂ O ₅	Temper renkli yapışık film.	Bilinmiyor
400-450°C	Parabolikten lineere değişim	Amorf+ αNb ₂ O ₅	Yapışık koyu film.	400°C `de anyon eksikliği, 450°C `ye kadar belirgin katyon eksikliği.
450-600°C	Parabolikten lineere değişim	αNb ₂ O ₅	Cream oksit. Küçük kabuk atmaları gözelenabilir.	450°C `de belirgin katyon eksikliği 550°C `de sitokiyometrik yaklaşımlar.
600-675°C	lineer	αNb ₂ O ₅	Cream oxide. Az dökülme.	Anyon eksikliğinin artışı.
675-850°C	lineer	αNb ₂ O ₅	Artan sıcaklıkla birlikte açık gri oksit koyugriye döner. Isıtma ya da soğutmada dökülme görülmez.	Anyon eksikliğine bağlı olarak 800°C `de sitokiyometri değişir.
850-1050°C	lineer	βNb ₂ O ₅	Cream oksit. Bu sıcaklıklarda dökülme görülmezken soğutma esnasında atma görülebilir.	Bilinmiyor.

Nb yüzeyindeki filmde farklı sıcaklıklarda farklı Nb₂O₅ modifikasyonlarının olduğu için filmde dokusal değişiklikler meydana gelir (Khanna, 2002). Cabrera-Mott-Hauffe-Ilshner mekanizmasına göre, 300°C'nin altında iken oksijen, Nb

yüzeyindeki ince oksit tabakasına absorbe olur. Elektronlar, metalden ayrılıp, yüzeydeki oksit filmine ulaşır. Böylece film etrafında güçlü bir elektrik alan oluşur. Yüzeye yapışma özelliği yüksek ve gözeneksiz Nb oksit filmleri 300°C civarında parlak temper rengindedir (Bknz. Tablo 2.5) (Kubaschewski ve Hopkins, 1962). 400°C civarında yarı kararlı ön oksitler parçalanmaya başlar. Yüzeyde oluşan gözenekli Nb₂O₅ filmi 600°C'ye kadar büyür, kalınlığı artar. Ardından Pilling Bedworth oranında açıklandığı üzere, oksit tabakasının hacim oranı arttığı için basma gerilmeleri artar ve oksit tabakası çatlar, kırılır. Ortamdaki oksijen, filmin çatlayıp kırıldığı bölgeden geçip metal yüzeyine tekrar atak yapar. Bu oksidasyon döngüsü sürekli tekrar eder (Stringer ve diğer., 1975). Yüzeydeki Nb₂O₅'in α-Nb₂O₅'e dönüşümü sırasında yoğunluk değeri (oda sıcaklığında 4.36'dan 5.17 g/cm³'e) arttığı için yüzeydeki oksit filmi toz biçiminde dökülür (Kubaschewski ve Hopkins, 1960; Stringer ve diğer., 1975; Argent ve Phelps, 1960).

600°C'nin üstüne çıkıldığında yarı kararlı oksitler kaybolur. Dıştaki Nb₂O₅ filminin altında, NbO ve NbO₂ gibi düşük değerlikli oksitler oluşur. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında oksidasyon reaksiyonu tekrar değişir. 700°C'de saf Nb yüzeyinde meydana gelen oksit filminin yüzeye tutunurluğu daha yüksek ve gözenek miktarı daha düşüktür (Khanna, 2002). 800-850°C'de meydana gelen Nb₂O₅'in γ-α faz dönüşümü, sıcaklık – oksitlenme reaksiyonu hızı ilişkisini düzensizleştirir. 850°C'nin üstünde, β-Nb₂O₅ oluşur ve oksitlenme hızının sıcaklığa bağımlılığı azalır. Brauer'ın çalışmasında elde ettiği verilere göre, yaklaşık 900°C'ye kadar T-Nb₂O₅ kararlı iken, bir ara form olan M-Nb₂O₅ 900 - 1100°C arasında ve yüksek sıcaklık bileşimi olan H-Nb₂O₅ 1100°C'nin üstünde kararlıdır (Dokumacı, 2012) .



Şekil 2.7 Nb oksitlerin standart oluşum serbest enerjileri (Grobstein ve Doychak, 1988)

Şekil 2.2’de geniş olarak verilen Ellingham diyagramı anlatılırken, diyagramın daha alt kısmında yer alan oksidin, kıyaslanan iki oksit arasında termodinamik açıdan daha kararlı olduğundan bahsedilmişti (Moricca 2009; Birks ve diğer., 2006). Şekil 2.7’de, Nb oksitlerin standart oluşum serbest enerjilerini (Bknz Tablo 2.6) hesaplamak için, standart serbest enerji reaksiyonlarını ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$) da gösteren bir Ellingham diyagramı verilmiştir. Şekil 2.7’ye göre diyagramda en alttaki çizgi ile verilen NbO, en negatif ΔG° oluşum serbest enerjisine sahip, düşük değerlikli oksittir. Nb’un iki düşük değerlikli oksidi olan NbO ve NbO₂ arasında krom oksit ve mangan oksit hatları görülmektedir. Bu, krom oksidin, niyobyum oksitten daha az kararlı olduğunu gösterir. Yine Şekil 2.7’ye göre, Nb₂O₅ ise Nb’un en az kararlı oksididir.

Tablo 2.6 Nb'un standart serbest enerji reaksiyonları ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$) (Türkdoğan, 1980)

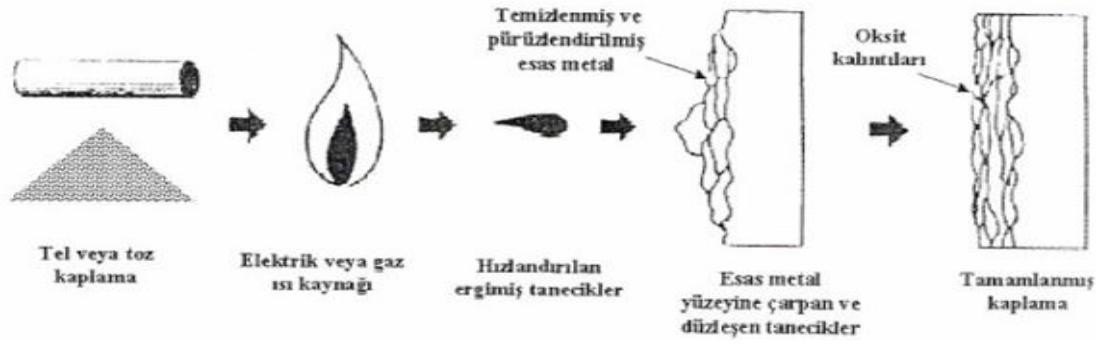
Reaksiyon	ΔH° (J)	ΔS° (J)	Hata($\pm$ kJ)	Aralık (°C)
$\langle \text{NbO} \rangle = \{ \text{NbO} \}$	83,7	38,5	20,9	1937m
$\langle \text{NbO} \rangle = \langle \text{Nb} \rangle + 1/2(\text{O}_2)$	414,4	86,6	20,9	25-
$\langle \text{Nb}_2\text{O}_5 \rangle = \{ \text{Nb}_2\text{O}_5 \}$	104,3	58,4	2,0	1512m
$\langle \text{Nb}_2\text{O}_5 \rangle = 2\langle \text{Nb} \rangle +$	1889,5	419,9	12,5	25-
$\langle \text{NbO}_2 \rangle = \{ \text{NbO}_2 \}$	92,1	42,2	20,9	2150m
$\langle \text{NbO}_2 \rangle = \langle \text{Nb} \rangle + (\text{O}_2)$	784,1	167,0	10,4	25-

2.4 Refrakter Metallerin Yüzey Modifikasyonu İle Oksidasyondan Korunması

Refrakter metallerin yüksek sıcaklıklar atındaki oksidasyon direnci, alaşımlama yaparak istenen seviyede arttırılamamıştır. Bu nedenle 1950'li yıllardan beri refrakter metalleri yüksek sıcaklık oksidasyonundan korumak amacıyla yüzey modifikasyonları uygulayarak çeşitli kaplama teknikleri çalışılmıştır (Bewlay ve diğer., 2003; Stringer ve diğer., 1975). Herhangi bir metal üzerine yapılan kaplama, başlıca iki temel prensip izlenerek gerçekleştirilir. Bunlar; kaplama ve metal arasında bir difüzyon bağı oluşturmak ve mekanik tutunma sağlamaktır.

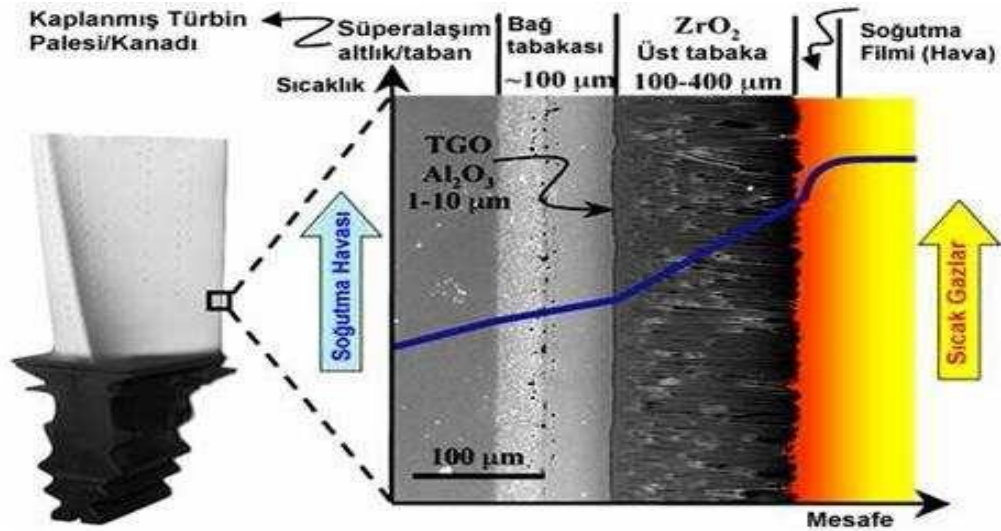
Isıl püskürtme yöntemleri, termal bariyer kaplama, fiziksel buhar depolama (PVD), kimyasal buhar depolama (CVD), sementasyon gibi yöntemler ile uygulanan çeşitli kaplamalar yüksek sıcaklığa dayanım göstermektedir.

Isıl püskürtmede (Termal sprey yönteminde) amaç, yüzeylere aşınma, ısı ve korozyona direnç gibi özellikler kazandırmaktır. Termal sprey yöntemleri, konvansiyonel malzemelerin ileri teknolojik malzemelerle birleştirilmesini mümkün kılar.



Şekil 2.8 Isıl püskürtme yönteminin şematik açıklaması (Sarı ve Yılmaz, 2005)

Termal bariyer kaplama (TBK) yöntemi günümüzde havacılık malzemelerinde çokça uygulanan bir yöntemdir. TBK sistemi, biri metalik diğeri seramik esaslı olmak üzere iki farklı tabakadan meydana gelir. Metalik tabaka, bağ tabakasıdır [MCrAlY (M: Co, Fe, Ni)]. Süper alaşım esaslı bağ tabakası, altlığı anti-oksidan olarak korur ve üstteki seramik tabakanın altlık yüzeyine yapışmasını sağlar. Seramik dış tabaka ise, ısı iletkenliği düşük, termal genleşme katsayısı nispeten yüksek, ajanlarla (Örn. Y_2O_3 , CaO , MgO) kimyasal kararlılığı sağlanmış ZrO_2 'tir. Havacılıkta kullanılan gaz türbin motorlarındaki TBK uygulamaları yanma odaları, yanma boruları, yakıt buharlaştırıcıları, nozul kılavuz kanatçık platformları gibi parçalardır (Örn; Pratt ve Whitney aircraft 265 kaplama sistemi) (Karaali, 2008)

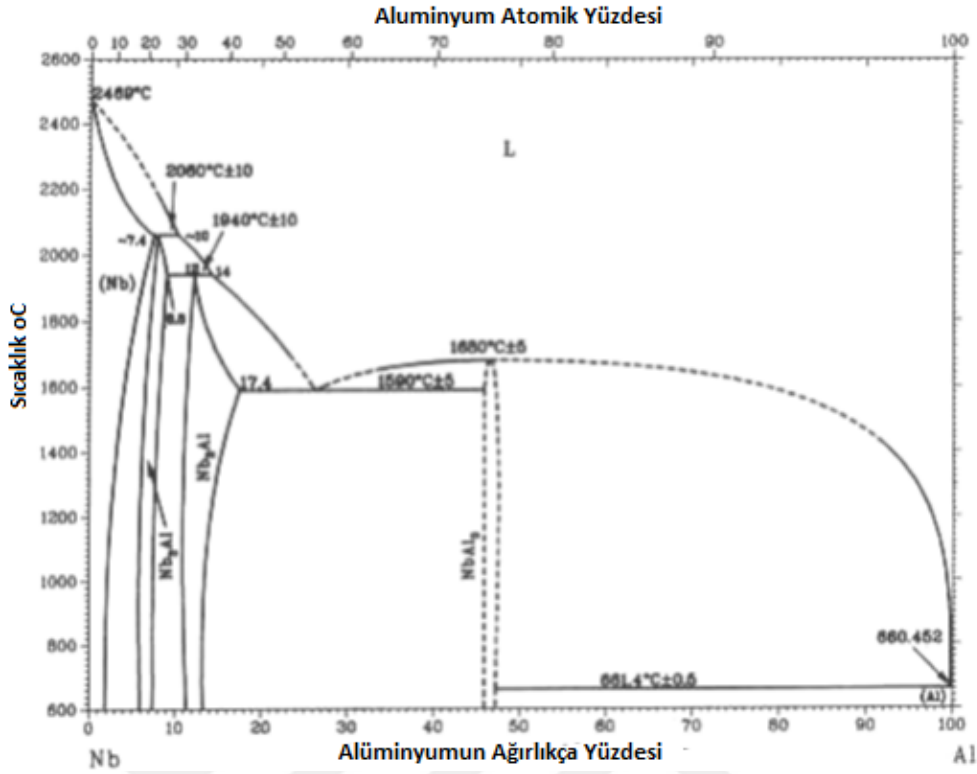


Şekil 2.9 Bir gaz türbin kanatçığı ve üzerine uygulanmış termal bariyer kaplama kesiti (Padture ve diğer., 2002)

Kimyasal buhar depolama (CVD) işleminde malzeme veya kimyasal bileşikler buharlaştırılır ve sıcak yüzeyler üzerinde kimyasal olarak birleştirilir veya ayrıştırılır. CVD ile üretilen filmler karmaşık şekilli parçalara uygulanabilir. Çok yüksek saflıkta kaplama depolama olanağı sağlar (Klabunde, 2001). Fiziksel buhar depolama (PVD) yönteminden farkı, buhar fazındaki malzemelerden farklı yeni bir ürün elde etmek için kimyasal tepkimeler kullanılır ve genellikle PVD prosesi kadar yüksek vakuma gerek duymaz.

Son yıllarda, yüksek sıcaklık oksidasyonundan koruma için alüminyum, silisyum ve bor ile yapılan kaplamalar, en çok çalışılan konulardandır. Fakat yapılan kaplamaların başarılı olabilmesi için; refrakter metal yüzeyine mekanik olarak uyumlu olması, kaplamada yer alan koruyucu oksit tabakası büyüme hızının yavaş olması, oksijenin metale ulaşmaması amacıyla bariyer görevi görmesi, buharlaşma hızının ve metal – kaplama yüzey reaksiyon hızının düşük olması, termal şok direnci, genleşme – büzülme değerlerinin altlık metal ile uyumlu olması gibi çeşitli özellikler sağlanmalıdır.

1980'lerden başlayarak günümüze kadar çoğunlukla Nb-Al ikili alaşımlarının üretimine ve koruyucu bir alümina (Al_2O_3) tabakası oluşumu ile Nb'nin oksidasyon direncini arttırmak için Al'ın bir alaşım elementi olarak kullanılmasına odaklanılmıştır. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi, Nb-Al ikili denge diyagramında üç intermetallik bileşim vardır; Nb_3Al , Nb_2Al ve $NbAl_3$. $1000^\circ C$ 'nin üstündeki yüksek sıcaklıklarda oksitlendiğinde Al_2O_3 'ü oluşturan tek intermetalik olduğu için $NbAl_3$ fazının oksidasyon özellikleri üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Ancak bu faz koruyucu bir oksit tabakasının büyümesini sürdürmez (Hebsur ve diğer., 1989).



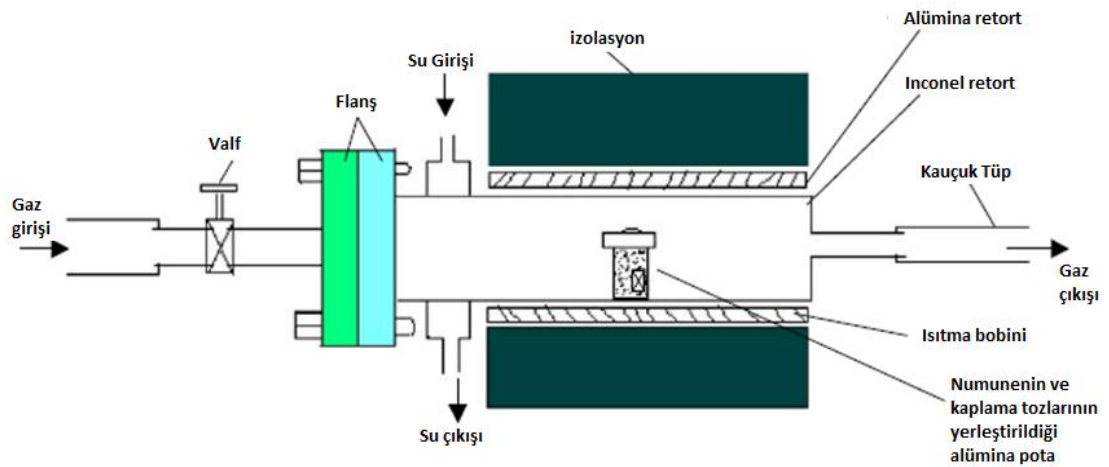
Şekil 2.10 Nb-Al ikili denge diyagramı (Baker, 1992)

2.4.1 Kutu Sementasyon Yöntemi

Sementasyon; içerdiği karbon (C) miktarı düşük olan malzemenin yüzeyine, difüzyon yoluyla katı, sıvı veya gaz ortamında C emdirilmesi ile elde edilen bir kaplama yöntemidir. Parça, östenitleme sıcaklığına (850-950⁰C) ısıtılır. Parçanın östenitleme sıcaklığında bekletilme süresi, istenen sertlik derinliğine göre belirlenir. Ardından su, yağ, tuz, polimer gibi çeşitli ortamlardan birinde soğutulur. Daha sonra, gerilim giderme ve menevişleme yapılır. Sonuçta parçanın orta kısmında, çekirdekte tok yapı meydana oluşurken, yüzeyde zengin karbon içeren, aşınma direnci yüksek yapı elde edilir.

Kutu sementasyonu ile ilgili ilk patent 1919'da çelik yüzeylerin kromlanması çalışmasıyla alınmıştır. Kromlama 1950'den itibaren düşük alaşımlı çeliklerin oksidasyon, korozyon direncini geliştirmek amacıyla kullanılmıştır. Bunun dışında,

borlama, silisyumlama örneklerinde olduğu gibi, pek çok element sementasyon yöntemiyle altlık yüzeyine yayındırılmaktadır. 1960'lı yıllarda Ni ve Co esaslı süper alaşımlardan imal edilen gaz türbin kanatçıkları Al ile sementasyon yöntemiyle kaplanmaya başlanmıştır. Pek çok malzeme grubuna başarı ile uygulanabilir. Bu, bir çeşit difüzyon esaslı kaplama yöntemidir. Difüzyon yoluyla yapılan kaplamalar, kompozisyonel derecelendirilmiş katmanlar sağlar ve altlık ile kaplama arasında güçlü bir bağ oluşturur. Verim / maliyet oranı yüksektir. Pek çok kaplama yöntemine kıyasla ve hatta sementasyon tozuna temas etmeyen kısımlarda bile, karmaşık geometrili olsa da, iş parçasının tüm yüzeyleri homojen olarak kaplanır (Park ve diğer., 2008). Geleneksel kutu sementasyon için dört bileşen gereklidir: Kaplanacak altlık metal, kaplama tabakasını oluşturacak kaynak malzeme, kaplama elementini altlığa taşıyacak aktivatör olarak halojen asitlerin tuzları (halid) ve göreceli inert dolgu maddesi. Halojenle aktifleştirilmiş kutu sementasyonu (HAPC) tekniği, malzemelere koruyucu kaplama uygulamak için en yaygın kullanılan difüzyon kaplama işlemlerinden biridir (Tian ve Guo, 2009). Yüzey stabilitesini geliştirir. İnert, vakum ve atmosfer koşullarında dahi uygulanabilir. Dezavantajlarına bakılacak olursa, işlem sıcaklığı genellikle yüksek ve kaplama süresi uzundur. Ayrıca, toz karışımının kütlesinin büyük ve özellikle inert dolgu maddesinin termal iletkenliğinin düşük olmasından dolayı, kutunun işlem sıcaklığına yükseltilmesi uzun sürer. Şekil 2.11'de kutu sementasyon yönteminin deney sisteminin şematik görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 2.11 Kutu sementasyon prosesi deney düzeneğinin şematik gösterimi (Majumdar ve diğer., 2010)

Sementasyon işlem kutusunun tasarımı ve toz karışımı içine yerleştirilen numune konumu, karışımda yer alan tozların tane boyutunun etkisi, difüzyon sıcaklığı ve süresinin etkisi, aktivatör cinsi kaplama kalitesini etkileyen proses parametreleridir. Elde edilen tabaka katı eriyik veya bileşik şeklinde olur.

Bir malzeme içinde atomların yayılım hızı, birim zamanda birim düzlem alanı boyunca geçen atom sayısı olarak tanımlanan akı “J” ile ölçülebilir. 1. Fick kanunu net atom akısını açıklar (Docplayer,b.t.).

$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

J : Atomal yayılım akısı (atom/(m²s))

D: yayılım katsayısı (m²/s)

c: atom konsantrasyonu

$\Delta c / \Delta x$: konsantrasyon gradyanı

(2.8)

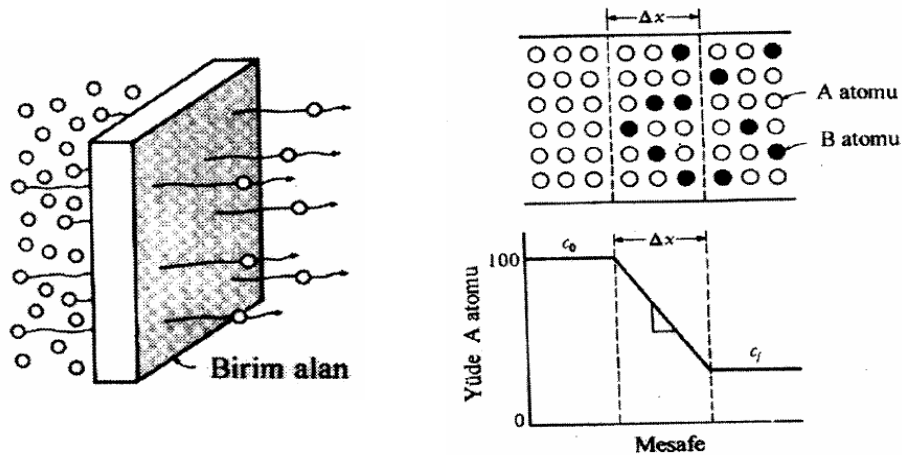
Yayılım olayı hacim, yüzey ve tane sınırı yayılımı olmak üzere üç çeşittir. Yayılım katsayısı sıcaklığa, yayılım sisteminin türüne ve yapısına bağlıdır (Docplayer,b.t.).

Yayılım katsayısı

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)}$$

(2.9)

Burada; Q aktivasyon enerjisi (kal/mol), R gaz sabiti (8,314 J / molK) ve T mutlak sıcaklıktır. D₀ ve Q yayılım sistemine bağlı sabitlerdir ve deneysel yolla ölçülebilirler (Docplayer,b.t.).



Şekil 2.12 Difüzyon yoluyla kaplamanın şematik gösterimi (Docplayer,b.t.)

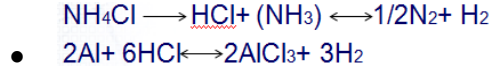
İkinci Fick kanunu atomların durağan olmayan hallerini tanımlar (Bknz. Denklem 2.10). Zamana bağlı bir denklemdir (Docplayer,b.t.).

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2.10)$$

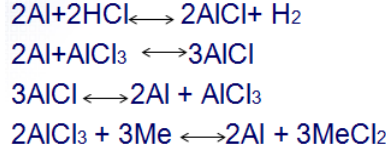
2.4.1.1 Kutu Sementasyon İle Alüminyumlama

Gaz türbünlerinde kullanım alanı bulan Nikel esaslı ve Kobalt esaslı süper alaşımlar, oksitlenmeye, korozyona dayanım amacıyla, kaplamalarla korunmaktadır. Yüksek sıcaklık altında, alaşıma bağlı olmak üzere üç farklı korozyon çeşidi görülür; sülfürizasyon, sıcak korozyon ve oksidasyon. Kutu sementasyon yöntemi yoluyla, halihazırda gaz türbinli motorlarda kullanılan termal bariyer kaplamalar ile altlık arasında kullanacağımız koruyucu bir difüzyon tabakası elde ederiz. Süper alaşımlar üzerinde difüzyon kaplaması, NiAl veya CoAl gibi intermetalik bileşikler halinde meydana gelir. Düşük alüminyum aktiviteli kutular altlık metalinin dışarıya doğru (kaplama tabakasına doğru) difüzyonuna sebep olurken yüksek alüminyum aktiviteli kutular alüminyumun altlığa doğru difüzyonuna yol açmaktadır. Yüksek aktiviteli proste Al, Ni esaslı süper alaşım altlığın içine doğru difüze olurken dış Ni₂Al₃ tabakası oluşur. Bu gevrek yüzey tabakasına ısı işlem uygulanır. Bu alüminyumlama yönteminde iş parçası yüzeyi 900°C civarındaki sıcaklıklarda Al ile doyurulur. Yüzeyde oksidasyon ve korozyona karşı güvenilir Al₂O₃ koruyucu filmi meydana gelir. Isıl direnç de artar. Konu ile ilgili daha ilerleyen çalışmalarda amaç ise termal bariyer kaplamaya gerek kalmaksızın refrakter metal altlık üzerine kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama ve benzeri elementlerin difüzyon kaplaması sonucunda yüksek sıcaklık oksidasyonuna dayanıklı kaplamalar geliştirmektir.

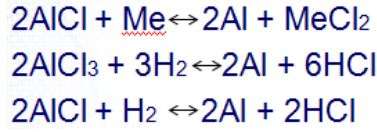
Kutu sementasyon yönteminde alüminyumlamanın korozyon direnci, metalik ve parlak görünüş, elektriksel iletkenlik ve ışığı yansıtma özelliğinden yararlanılır. Altlıklar 1000°C’de 6- 24 saat sürece Al tozu içinde bekletilirken meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



- Klorür oluşumu



- Al Ayrışması:



- Faz Oluşumu:



Tekil katmanlar dışında ortak biriktirilmiş (codeposition) kompozit niteliğindeki kaplamalar ve üst üste farklı tabakaların kaplanmasıyla oluşan çok katmanlı kaplamalar (alüminyumlama + silisyumlama) da üretilmektedir.

Houngninou ve ekibi kutu sementasyon yöntemiyle Fe-Cr / Fe/ Ni / Mo gibi farklı altlıklar üstüne NH_4Cl aktivatörü kullanarak, 3-5 saat 900°C 'de bekleterek alüminyumlama yapmışlardır. Elde ettikleri kaplamanın üst tabakasının FeAl , Fe_3Al – Ni_2Al_3 , NiAl ve Al_8Mo_3 gibi intermetalik fazlar içerdiğini ifade etmişlerdir (Houngninou ve diğer., 2004).

Xiang ve ekibi TiAl altlık üzerine aktivatörleri farklı olmak üzere (NH_4Cl ve AlCl_3) iki farklı toz karışımı kullanarak, 8 saat 1100°C 'de bekleterek Al+ Si codeposition yapmışlardır. Kaplanmış numuneleri 240 saat ve 3900 saat boyunca uzun süreli oksitlenme testine tabi tutup 850°C 'de oksitlenmeye dirençli, koruyucu tabaka elde etmişlerdir. Karışımdaki Al miktarı ağırlıkça yüzde 2'yi aştığında başarı oranının düştüğü belirlenmiştir. Kaplamada dış silisit tabakası ve iç alüminit tabakasının meydana geldiği belirtilmiştir (Xiang ve diğer., 2003).

Difüzyon yoluyla çok katmanlı kaplama üretiminin mekanizması Rapp tarafından açıklanmıştır (Rapp, 1993). İki elementi ortak biriktirme (codeposition) şeklinde aynı anda yüzeye kaplarken istenen kompozisyonu yakalamak tekil kaplamadan çok daha zordur. Rapp ve ekibi düşük alaşımlı çelik / paslanmaz çelik ve Rene 80 alaşımları üzerinde 6- 24 saat aralığında ve 1050-1150°C’lerde Cr+Si ve Cr+Al’lama çalışmışlardır (Rapp, 1993; Bianco ve diğer., 1991). Kromlama+ alüminyumlama için 0,92 Cr ile 0,08 Al ve aktivatör olarak NH₄Cl kullanılmıştır. Kaplanmış altlıkların yüzeyden derine doğru kompozisyonları değiştiği gözlenmektedir. Cr konsantrasyonu yüksek, Al konsantrasyonu düşük bir kaplama tabakası oluşmuştur. 304 çeliği ve 316 çeliği 95Cr- 5Al toz karışımı ve NaF aktivatörü ile 27 saat 1000°C’de kaplanmıştır. 200µm kalınlığında, Fe-26Cr matris içinde ince NiAl çökeltilerinden oluşan bir tabaka elde edilmiştir. Aynı koşullarda Incoloy 800 kaplandığında çift fazlı ferrit +NiAl tabakasının üstünde dış NiAl tabakası oluştuğu belirtilmiştir.

Bianco ve ekibinin çalışmasında Ni süperalaşımlarından üretilen türbin kanatçıklarının oksit direncinin genellikle kutu sementasyon yöntemiyle artırıldığı gösterilmiştir. Alüminat kaplamaların yüksek sıcaklık korozyonuna dayanımı erimiş alkali sülfatlar nedeniyle düşmektedir. Bunu önlemek için krom ile modifiye edilmiş alümina kaplamalar kullanılmaktadır. Ayrıca kaplamanın dayanımını arttırmak için toz karışımına zirkonyum veya yitriyum gibi reaktif elementlerden küçük miktarda ilave edilebileceği ifade edilmiştir. Cr+Al kaplamada Cr₂O₃ tabakası, altlıkta mevcut demirin hızlıca oksitlenmesini önlemiş ve çözünmeyi ortadan kaldırmıştır. Böylece oksijenin içe doğru difüze olması, iç alüminyum oksit tabakasının oluşması önlenmiştir. İç Al-O önlenince Al atomlarının, Cr₂O₃ ile altlık ara yüzeyine difüze olarak kararlı, yavaş büyüyen, daha koruyucu olan Al₂O₃ tabakası oluşturduğu ortaya koyulmuştur (Bianco ve diğer., 1991).

Majumdar ve ekibi Nb altlık üzerine 16saat 1000°C’de Al’lama ve Al+Si ortak biriktirme çalışmışlardır. Alüminyumlama için kaplama tozu olarak Al ile Al₂O₃ ve aktivatör olarak NH₄F 7:87:6 oranında kullanılmıştır. Al+Si için ise Al, Si, Al₂O₃ ve NH₄F 7:7:80:6 oranında kullanılmıştır. Yalnızca alüminyumlama yapılan kaplamada

NbAl₃ fazı; Al+Si kaplamasında NbSi₂ fazı ve Nb- Al- Si üçlü bileşikleri analiz etmişlerdir. NbSi₂ fazının oluşum enerjisinden dolayı NbAl₃ fazından daha kararlı olduğu ortaya konulmuştur. Ortak biriktirme sonucunda altlık yüzeyinde oluşan NbSi₂ iç tabakasının kalınlığının, dışta oluşan Nb-Si-Al tabakasına göre daha fazla olduğunu belirtmişlerdir (Majumdar ve diğer., 2010)

Majumdar ve diğer., bir başka çalışmasında Nb altlık üzerine NbSi₂ ve Nb-Si-Al tabakaları, Ta altlık üzerine TaSi₂ ve Ta-Al-Si tabakaları 6-16 saat aralığında 1100-1300°C’de kaplanmış. Üretilen kaplamaların oksitlenme testi sonucunda 8-10 saat 1300°C’ye dayandığı ifade edilmiştir (Majumdar ve diğer., 2006)

Smith ve ekibi Inconel 738 üzerine 1050°C’de 4,5 saat alüminyumlama yapmış, kaplamada β-NiAl fazı elde etmişlerdir (Smith ve diğer., 2000).

Yongkang ve ekibi bakır üzerine farklı süre ve sıcaklıklarda Al ve Fe ortak biriktirme yöntemiyle sementasyon uygulamışlardır. Deneysel çalışma sırasında fazlaca sıcaklık dalgalanmasına sebep olduğu, ısı transferi ve difüzyonu etkilediği için yüksek Al/Fe oranından kaçınılması gerektiğini belirtmişlerdir. NH₄Cl ve Al₂O₃ kütle oranının ise sıcaklık değişimi üzerine fazla etkisi olmadığını tespit etmişlerdir. Yüksek ısıtma hızının, altlık yüzeyinde bir kararsız bir sıcaklık değişikliğine neden olduğunu, bu sebeple ısıtma hızının saniyede 0.2°C’den yavaş olması gerektiğini belirtmişlerdir (Yongkank ve diğer., 2010).

Soliman ve ekibi düşük karbonlu çelik üzerine 2-19 saat aralığında 900°C’de Al+Fe kaplamışlardır. Kaplanmış numunelere 900°C’de oksitleme testi yapılmış, her 2 saatte bir kez fırından çıkarılıp ağırlık kaybı ölçülmüş böylece çevrimsel sıcaklığa da maruz bırakmışlardır. Proses parametrelerine ve çeliğin içerdiği C miktarına bağlı olmak üzere; alüminyumlanmış numunenin oksidasyon direncinin, düşük karbonlu çeliğe göre 900°C’de 15-65 kat daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Başarılı bir koruma sağlamak için Al oranının %15’ten az olması gerektiğini ifade etmişlerdir. Böylece dış tabakanın düktil ve adezyonu kuvvetli olan FeAl ve Fe₃Al intermetalik

fazlardan oluşacağı, Fe_2Al_5 ve FeAl_3 oluşumunun engelleneceği belirtilmiştir (Soliman ve diğer., 1996).

Yuan ve ekibi, NbSi kompozit altlığın üzerine $12\text{Cr}-6\text{Si}-5\text{NH}_4\text{Cl}-77\text{Al}_2\text{O}_3$ toz karışımı içinde, $1200-1300^\circ\text{C}$ 'lerde 10 saat Cr-Si ortak biriktirme uygulamışlardır. Elde ettikleri kaplama; $\text{Cr}_2(\text{Nb},\text{X})$, Nb_5Si_3 , $(\text{Nb},\text{Cr})_3\text{Si}$ olmak üzere 3 tabakadan meydana gelmiştir. Farklı aktivatörler denemiş, NH_4Cl ve NaF 'ın Cr-Si codeposition için en uygun aktivatörler olduğunu bulmuşlardır. 1250°C 'de 10 saat oksitlenmeden sonra birim alan başına ağırlık artışını $14,2 \text{ mg/cm}^2$ olarak ölçmüşlerdir. Elde edilen kaplamanın oksitlenme direnci iyi olarak yorumlanmıştır. Kaplamanın; Cr ve Si'un seçimli olarak içeriye doğru (inward) difüze olma mekanizması ile oluştuğu ve kaplama kalınlığının işlem sıcaklığına bağlı olduğu belirtilmiştir (Yuan ve diğer., 2013).

Gao ve ekibi çelik üzerine plazma spray ile kapladıkları NiCrAlY yüzeyini sementasyon yöntemiyle $1000, 1050$ ve 1100°C sıcaklıkta NH_4Cl aktivatörü kullanılarak %5- %15 arasında değişen oranlarda Al ve Ni içeren toz karışımı içinde 4 saat kaplamışlardır. Karışımdaki Al/Ni oranının ve sıcaklığın değişimi ile kaplama tabakalarının yapısının, katman sayısının, oluşan fazların değiştiğini ortaya koymuşlardır. İşlem sıcaklığına ve toz karışımı oranına bağlı olarak kaplama kalınlığını ve en üstteki kaplama tabakasının Al/Ni oranını incelemişlerdir. Yaptıkları gözlemin sonucuna göre; düşük sıcaklıklarda kaplamanın gelişimi Al'un içe doğru (inward) difüzyonu ile gerçekleşmiştir. Ni'in dışa doğru (outward) difüze olabildiği daha yüksek işlem sıcaklıklarında ise kaplama kalınlığının ve kaplamadaki Al/Ni oranının arttığını ifade etmişlerdir. Fakat daha da yüksek sıcaklıklara çıkılınca kaplama kalınlığı ve Al/Ni oranının azaldığını belirtmişlerdir (Gao ve diğer., 2014).

Hou ve ekibi poliüretan sünger üzerine elektrodepolama ile Fe kaplamış ve ardından bu Fe yüzey üzerine kutu sementasyon yöntemiyle alüminyumlama yapmışlardır. Üzerine elektrokimyasal kaplama yapmak için öncelikle poliüretan köpüğü, akrilik ve grafit içeren bir adezif çamura daldırılarak iletken hale getirmişlerdir. Nemi kurutmak için 60°C 'de 24 saat fırında bekletmelerinin ardından

iletken poliüretan köpük katot ve demir anot olmak üzere; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ içeren pH'ı 2-3 arasında olan çözelti içinde 30°C 'de 12 saat boyunca elektrokimyasal yöntemle kaplamışlardır. Fe ile kaplanan numunelerin 800°C 'de H_2 ortamında 1 saat ısıtılmasının ardından mukavemetlerinin arttığı tespit edilmiştir. Daha sonra %15 Al, %5 NH_4Cl ve %80 Al_2O_3 içeren toz karışımı içinde 1000°C 'de 40 dk bekleterek kutu sementasyon yöntemiyle kaplanmıştır. Sem analizinde alüminyumlamadan sonra köpüğün uniform koruyucu tabaka ile kaplandığı ve gözenek boyutunun küçüldüğünü, EDS analizi sonucunda ise yüzeyde ve dış tabakada Al oranının yüksek olduğu, iç tabakada ise Al oranının düştüğünü belirtmişlerdir. XRD analizi sonucunda elde edilen yapıda FeAl ve Fe_2Al_5 fazlarının olduğunu gözlemlemişlerdir. 1000°C 'de 10 dakika sementasyona maruz bırakılan numunenin 5, 15, 20 ve 30 dakika sementa edilen numunelere göre basma mukavemetinin daha çok arttığını ortaya koymuşlardır (Hou ve diğer., 2014).

2.4.2 Difüzyon Bariyer Kaplama

Günümüzde kullanılan gaz türbini sistemlerinin yüksek sıcaklıklı yanma odaları kısımlarında Ni süper alaşımların üzerine, daha yüksek sıcaklığa dayanımı sağlamak, malzeme ömrünü arttırmak amacıyla Termal Bariyer Kaplamalar (TBC) uygulanmaktadır. Hem bağ tabakanın hem de altlığın ömrünü uzatmak, oksidasyon direncini arttırmak için süper alaşım altlıklar üzerine Difüzyon Bariyer Kaplama (DBC) çalışmaları yapılmaktadır. Difüzyon bariyeri, iki metal arasına yerleştirilmiş genellikle mikrometre kalınlığında ince bir tabakadır. Yenilikçi bir çalışma olan DBC'nin görevi, TBC bozulup yüzeyden kalktığında altlığı korozyondan korumaya devam etmek ve inert yapısı sayesinde altlık ile TBC bağ tabakasının difüzyonunu önlemek içindir. Bölüm 3, Şekil 3.4'te de görüleceği gibi, DBC sistemi; altlık metal / difüzyon bariyer/ Al-rezervi olan kendiliğinden oluşan oksit tabakası (*Thermally Growing Oxide*) ve / TBC'nin en alt katmanı olan bağ tabakadan oluşmaktadır. Difüzyona karşı yüksek bariyer özelliği gösteren bir katman, her zaman altlık üzerindeki bağ tabaka ile ve dış yüzeydeki TBC tabakası ile iyi bir kimyasal bağ – ara yüz sağlayamaz. Bu durumda, bariyer tabakası olarak kullanılamaz.

Narita'nın çalışmasında iki basamaklı proses ile DBC kaplama yapılmıştır. Tek kristal Ni süper alaşımı üzerine elektrokaplama yöntemi ile sırasıyla Re ve Ni kaplanmıştır. Ardından 1373K ve 1623K sıcaklıklarında, Cr ve Al tozlarının kullanıldığı kutu sementasyon yöntemiyle bariyer tabaka kaplaması yapılmış ve Al ile Hf ortak biriktirme işleminden sonra Ni ve Pt filmler, elektrokaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Bariyer olarak, σ fazı yüksek uyuma ve düşük difüzyon hızına sahip olduğu için, σ -fazında Re esaslı alaşım kullanılmıştır. Al rezervi tabakası (bağ tabaka) β -NiAl ile Ni, 32%Al, 4%Cr içeren γ' - fazından oluşmuştur. Yeni oluşan γ' - fazı bariyer ile altlık arasında yer almış, altlıkta $\gamma + \gamma'$ - fazında bir miktar bozulma meydana geldiği görülmüştür. Sonuç olarak; DBC'nin, düşük difüzyon hızına sahip olması, altlık ile ve Al'ca zengin bağ tabakası ile uyumlu olması gerektiği belirtilmiştir. DBC sistemi tek kristal Ni süper alaşımlarına ve çeşitli ısıya dirençli alaşımlara başarıyla uygulanmıştır. Üçlü σ -fazlı bariyer, Pt ile modifiye edilmiş γ' -Ni3Al (+ β -NiAl) tabakalı DBC'nin, Ni süper alaşımlarda mükemmel oksitlenme direnci gösterdiği ifade edilmiştir. Güvenilir ve uzun ömürlü bir kaplama elde etmek, oksitlenme direncini, yapısal kararlılığı ve mekanik özellikleri optimize etmek için altlık alaşımı, kaplama ve dış tabakanın (oksit tabakası) toplam bir sistem olarak ele alınması gerektiği göz önüne serilmiştir. DBC sisteminin, Ni süper alaşımlara ek olarak Nb, Mo, W gibi refrakter metallere de uygulanabileceği ifade edilmiştir (Narita, 2011).

DBC olarak kullanacağımız malzemenin seçimi, çalışma sıcaklığı ve kullanım ömrü gibi kritik faktörler göz önünde bulundurularak seçilir. Alüminyum, oksijen reaktivitesi ve oksidinin kendi kendine pasivasyon özellikleri nedeniyle iyi elektriksel ve termal iletkenlik, yapışma ve korozyon direnci sağlar. Altın ise soy metal olduğu için reaksiyona girmez. Böylece korozyona direnç sağlarken bir yandan da altlık ile TBC'nin arasındaki difüzyonu önleyebileceği düşünülmektedir. Altının kaplama uygulaması kolay fakat maliyeti yüksektir. Krom, reaktifliği nedeniyle birçok malzemeye mükemmel yapışır. Kromun oksijene olan afinitesi, pasif, ince, stabil bir oksit tabakası oluşturur. Nikel, tantal, hafnium, niyobyum, zirkonyum, vanadyum ve tungsten, özel uygulamalar için difüzyon bariyerleri oluşturmak için kullanılan metal kombinasyonlarından birkaçıdır.

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar öncesinde, ulaşılması ve kıyaslanması planlanan hedefler belirlenmiştir. Söz konusu hedeflere yönelik deneysel çalışmalar Dokuz Eylül Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.1 Amaç

Bu çalışma; ergime sıcaklığı yüksek olan ancak yüksek sıcaklıkta oksidasyon dayanımı düşük olan saf Nb metalinin, 1000°C'den yüksek sıcaklıkta hava ortamında oksitlenme dirençlerinin artırılmasına yönelik kaplama yöntemlerinin incelenmesini ve laboratuvar ölçekli olarak, Nb altlık malzeme üzerine çeşitli yüzey modifikasyonları uygulanmasını, ardından yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı gösterdikleri dirençlerin karşılaştırılmasını amaçlamaktadır. Bu bağlamda;

- Öncelikle saf Nb oksitlenmiş, oksitlenme davranışı incelenmiştir.
- Daha sonra, Nb'un oksitlenme direncini arttırmak için kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama işlemi yapılmış, yüzeyde Nb alüminat difüzyon tabakası oluşturulmuştur.
- Yüzeydeki Nb alüminat tabakasına rağmen oksijenin içyapıya difüzyon davranışını incelemek, difüzyon bariyeri oluşturup oluşturmadığını görmek amacıyla saf Nb üzerine sputtering yöntemiyle Au kaplanmış ardından yine kutu sementasyon ile alüminyumlama yapılmıştır.
- Nb üzerinde oluşturulan tabakaların kararlılığı ısıtma işlemi ile artırılmıştır.
- Nb'un oksidasyon direncine etkisini karşılaştırmak amacıyla altlık yüzeyine ortak biriktirme yöntemiyle alüminyumlama+ silisyumlama işlemi yapılmıştır.

- Oksitlenme testleri yapıp ağırlık değişimleri incelenerek oksidasyon davranışı yorumlanmıştır.

Havacılıkta motor yanma odası gibi yüksek sıcaklık bölgelerinde kullanılan Ni esaslı süper alaşımların dayanım sınırına gelmesi “refrakter metaller kullanılabilir mi?” sorusunu akla getirmektedir. Fakat ilgili yüksek sıcaklık bölgelerinde refrakter metalleri kullanılabilir hale getirmek için oksidasyon direncini arttırmak gerekmektedir. Literatürde, saf Nb’un havacılık malzemesi olarak kullanılması ve altının difüzyon bariyer davranışı gösterip göstermeyeceğine dair çalışmaların bulunmaması bu tez çalışmasını güdülemiştir.

Kaplama işlemlerinden sonra numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kesit incelemeleri ve X-ışını difraktometresi (XRD) analizleri yapılmış kaplamaların istenilen bileşikler içerip içermediği belirlenmiştir. Ardından numunelerin oksidasyon dayanımları; kısa süreli çevrimsel ve uzun süreli izotermal testlerle belirlenmiştir. Uzun süreli izotermal oksidasyon testleri askılı tip teraziye sahip olan termogravimetrik analiz (TGA) cihazı ile yapılmıştır.

3.2 Yöntem

Sementasyon; bir altlık metal üzerinde istenen bir diğer metal veya alaşımın difüzyon tabakasını oluşturma yöntemidir. “Halojenle aktive edilmiş kutu sementasyon” (HAPC) olarak adlandırılan bu yöntemde, farklı toz hammaddeler ile yüzeyi kaplanacak metalik numunelerin sızdırmaz kap içerisinde bir arada istenen, belirli sıcaklıkta ve sürelerde bekletilmesi ile altlık yüzeylerinde difüzyon tabakası oluşturulur.

Bu çalışmada üç farklı deneysel metot uygulanarak saf Nb altlık üzerinde yüksek sıcaklık oksidasyonuna dirençli kaplamalar oluşturulmaya çalışılmıştır.

- Birinci metotta saf Nb altlık metali 950°C’de 6 saat boyunca kutu sementasyona maruz bırakılarak yüzeyine Al elementi yayındırılmış, difüzyon kaplama tabakası oluşturulmuştur.
- Alüminyumlanmış Nb’lar 500°C, 800°C ve 1000°C’de 20 dakika bekletilip oksitlenmiş, ağırlıktaki değişim miktarına bakılarak oksidasyon direncindeki değişim incelenmiştir. Ayrıca 1000 ve 1300°C’de uzun süreli oksidasyon testleri yapılmıştır.
- İkinci metotta bir soy element olan Au’nın oksitlenme direncini arttıracak ve servis sırasında Al difüzyon tabakasının Nb altlık üzerinden dökülme sürecini yavaşlatacak düşünülerek Nb altlık üzerine sputtering yöntemi ile 3, 6 ve 10 dakika süresince Au kaplanmıştır.
- Ardından Au kaplı Nb numunelere yine kutu sementasyon yöntemiyle 950°C’de 6 saat boyunca Al difüze ettirilmiştir.
- Kplama tabakalarının difüzyon davranışını incelemek amacıyla 500°C’de 3 saat Ar(g) atmosferinde ısıtım işlem yapılmıştır.
- Sadece Altın kaplanan Nb’lar ve Altın kaplanıp Alüminyumlanmış Nb’lar 500°C, 800°C ve 1000°C’de 20 dakika bekletilip oksitlenmiş, ağırlıktaki değişim miktarına bakılarak oksidasyon direncindeki değişim incelenmiştir.
- Böylece; hem Nb-Au numune sisteminin hem de Nb-Au-Al numune sisteminin oksidasyon direnci incelenmiş ve birinci metottaki Nb-Al sisteminde ve ikinci metottaki Nb-Al+Si sisteminde elde edilen numuneler ile karşılaştırılmıştır.
- Üçüncü metotta ise Nb altlıklar; karmaşık kompozisyonlu kaplamaların geliştirilmesini sağlayan ortak biriktirme yöntemi ile 950°C’de 6 saat alüminyum + silisyumlanmış. Ardından kutu fırın içinde, 800-1200°C’lerde çevrimsel oksidasyon testine maruz bırakılmıştır.
- Kplama işlemlerinin ardından karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Numunelerin kesitlerinden içyapı analizleri, difüzyon derinliği taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımı spektrometresi (EDS) ile gözlemlenmiş ve fotoğraflanmıştır.
- Faz analizleri X-ışını difraktometresi (XRD) analizleri yapıp kaplamaların istenen bileşikleri içerip içermediği belirlenmiştir.

3.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Deneysel çalışmalarda, Dokuz Eylül Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği alt yapısında mevcut cihazlar kullanılmıştır. Sarf malzemeler ise 111M652 No'lu TÜBİTAK 1001 projesinden sağlanan finansman ile satın alınmıştır. Aşağıda, kullanılan sarf malzemeler ve cihazların özellikleri ile ilgili bilgiler yer almaktadır.

- **Refrakter Metal Altlık / Alfa Aesar:** 6,1mm çapında %99,8 saflıktaki Nb çubuk altlık metali
- **Polyester bazlı sıvı reçine / Dewilux:** Metalografik numune hazırlama işleminde numunelerin gömüldüğü kalıp
- **HNO₃ nitrik asit / Merc:** Dağlama işlemi için %65 saflıkta
- **HF hidroflorik asit / Merc:** Dağlama işlemi için %40 saflıkta
- **H₂SO₄ sülfürik asit / Merc:** Dağlama işlemi için %95 saflıkta
- **Sementasyon ana elementi / Alfa Aesar:** -325 meş tane boyutuna sahip, %99,5 saflıkta Al toz.
- **Sementasyon dolgu malzemesi / Alfa Aesar:** -325 meş tane boyutuna sahip, %99,99 saflıkta Al₂O₃ toz.
- **Sementasyon dolgu malzemesi / Alfa Aesar:** -325 meş tane boyutuna sahip, %99,99 saflıkta SiO₂ toz.
- **Sementasyon aktivator tuzu / Alfa Aesar:** -325 meş tane boyutuna sahip, %99,99 saflıkta sodium florür (NaF).
- **Sementasyon kutusu:** Paslanmaz çelikten imal edilmiş, sıkı geçme kapağa sahip silindirik tüp ve bu tübü içine alan, ek sızdırmazlık amacıyla kullanılan, sıkı geçme kapağa sahip paslanmaz çelik küp kutu
- **Hassas terazi / AND GR-200:** Numune ağırlıklarını 0,0001g hassasiyetle ölçmek için
- **Kutu fırın / Kale Ø 27:** Sementasyon ve oksidasyon deneylerinin yapılması için

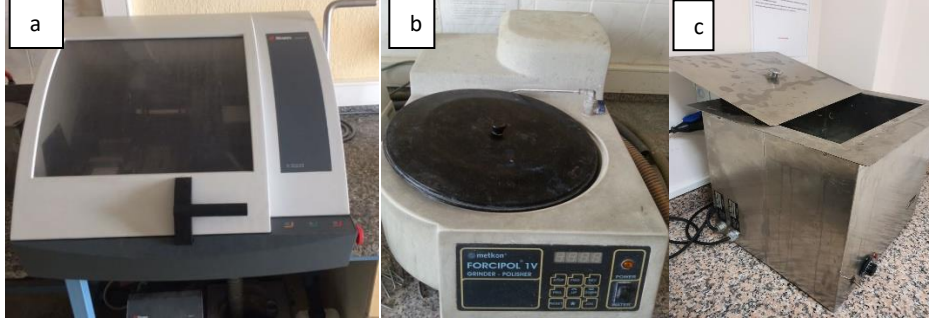
- **Tüp fırın / Protherm PTF 12/105/450:** Argon gazı atmosferinde ısıtılmasının gerçekleştirilmesi için.
- **Diskli Kesici / Struers Labotom-5:** Nb çubuktan istenen boyutta numune kesilmesi için.
- **Ultrasonik banyo / LC 130 H:** Kesim ve sementasyon işlemlerinin ardından numune yüzeylerinin temizlenmesi için.
- **Presi Mecapol P230 ve Metkon Forcipol 1V:** Numunelerin zımparalanması ve parlatılması için.
- **Altın Kaplama Sputter Cihazı / Polaron SC7620:** Nb altlık ile alüminyumlama tabakası arasındaki difüzyon davranışına etkisini incelemek üzere Nb yüzeyine altın kaplamak için.
- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometreleri (EDS) / JEOL 6060 ve IXRF Systems EDS2006:** Oksitlenme öncesi ve sonrası numunelerin yüzey ve kesit incelemeleri, fotoğraflanması ve elementel analizleri için.
- **X-Işınları Diffraktometresi (XRD) / Cu X Işın Tüplü Rigaku D/Max-2200/PC:** Kaplama sonrasında numune yüzeylerinden faz analizlerinin yapılması için.

3.4 Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada; diskli kesici kullanarak saf Nb silindirik çubuklardan 7mm yüksekliğinde numuneler kesilmiştir. Kesilen numunelerin yüzeyleri sırasıyla 120, 400, 800, 1000 ve 1200 gritlik zımpara kâğıtları ile zımparalanmış ve etanol içinde ultrasonik banyoda temizlendikten sonra saf su ile çalkalanıp kurutulup boyutları ve ağırlıkları kaydedilmiştir.

Ayrıca tane yapısını gözlemlmek ve buna bağlı olarak yüzey aktivitesini, difüzyon davranışını yorumlamak amacıyla; metalografik numune hazırlama işleminden geçirilen saf Nb altlığına dağlama işlemi yapılmıştır. Dağlama için, ASTM listesinde 160 no'lu dağlama çözeltisi olarak belirtilen 20ml HF, 15ml H₂SO₄, 5ml

HNO_3 , 50ml saf su içeren çözelti hazırlanmıştır ve numune 2 ve 4 dakika boyunca asit çözeltisi içinde dağlanmıştır.



Şekil. 3.1 a) Diskli kesici b) Zımparalama- parlatma cihazı c) Ultrasonik banyo (Kişisel arşiv, 2019)

3.5 Kutu Sementasyon Yöntemi ile Kaplama

Bu çalışmada kutu sementasyon yönteminde Nb altlık malzeme üzerine difüze ettirilecek ana element (master alloy) %99,99 saflıkta ve 325 meş tane boyutuna sahip Al (alüminyum) elementidir. Üçüncü deneysel yöntemde ise ana element olan Al'a, %99,99 saflıkta ve 325 meş tane boyutuna sahip Si (silisyum) elementi de karıştırılır. Bu proseste kullanılacak toz karışımı; yayındırılmak istenen element olan alüminyumun ve bazı uygulamalarda silisyumun yanında, bu elementleri buhar fazına taşıyan aktivatör tuzları (halide activator) sodyum florür (NaF) ve sementasyon sıcaklığında sinterleşmeyi önlemek için dolgu malzemesi alüminayı (Al_2O_3) içerir. Tablo 3.1, sementasyonda kullanılan toz karışımının içeriğini göstermektedir. Toz bileşenlerinin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla sementasyon testleri öncesi karışım 2 saat boyunca 150 rpm hızla döndürülerek karıştırılmıştır.

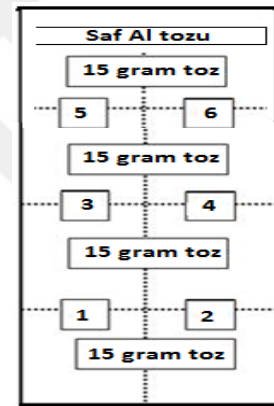
Tablo 3.1 Kutu Sementasyon için Toz Karışımları

Toz karışımı (% ağırlıkça)	Al	Al_2O_3	NaF	Si
Karışım 1: Alüminyumlamada kullanılan	10	85	5	—
Karışım 2: Ortak biriktirmede kullanılan	7	79	7	7

Söz konusu toz karışımı ve numuneler, paslanmaz çelikten imal edilen, sıkı geçme kapağına sahip olan silindirik tüp içine yerleştirilir. Silindirik tüp de, dışarıdan oksijen sızmasını önleyip koruyuculuğu bir kat daha arttırmak için Şekil 3.2 a'da görülen, sıkı geçme kapağına sahip paslanmaz çelik küp içerisine yerleştirilir. Şekil 3.2 (b) 'de ise kaplanması istenen deney numunelerinin ve hazırlanan toz karışımının silindirik kap içerisindeki yerleşimi görülmektedir. Bir sementasyon işleminde, bir kap içinde en fazla altı (6) adet numune yerleştirilebilmektedir. Ardından numuneler, Şekil 3.3'de yer alan kutu fırın içinde, 950°C'de 6 saat süre ile bekletilip sementasyona maruz bırakılır. Sementasyon işlemi esnasında sızdırmaz kap içerisinde oluşan metal-halit bileşiklerinin buharının numunelerin yüzeylerine yayılması sonucunda “alaşımlama” ve/veya “bileşik oluşturma” yoluyla numune yüzeylerinde kaplama tabakaları oluşturulmuştur.



(a)



(b)

Şekil 3.2 a)Sementasyon için kullanılan sızdırmaz kaplar, b) Örnek numune ve toz yerleşimi (Kişisel arşiv, 2019)



Şekil 3.3 Sementasyon ve oksidasyon deneylerinin yapıldığı Kaleo marka kutu fırın (Kişisel arşiv, 2019)

Alüminyum elementinin Niyobyum yüzeyine difüzyon yolu ile yayındırılması (alüminyumlama) deneylerinde literatür verilerine dayanılarak %10 ve %15 Al içeren iki ayrı toz karışımı hazırlanıp bu iki farklı toz ortamında sementasyon gerçekleştirilmiştir. Fakat hem deneysel çalışmalar hem de literatür taraması sonucunda %10 Al, %5 aktivatör tuzu NaF ve %85 dolgu malzemesi Al_2O_3 içeren toz karışımının sementasyon işleminin verimi açısından yeterli olduğu görülüp bu toz karışımı ile deneylere devam edilmesine karar verilmiştir. NaF'ın aktivatör tuzu olarak seçilmesi aşamasında şu bilgiler ışık olmuştur: Al, Si ve Cr 'un uçucu halojenürleri, termodinamik stabilitelerinden dolayı birbirlerinden oldukça farklıdır. Bu yüzden sementasyon işleminin gerçekleştirileceği kap içerisinde tek aktivator ve birden fazla taşınacak elementin bulunması halinde, uçucu halojenürün buhar basıncı sadece bir elementin taşınmasına yetecektir. Aynı termodinamik aktivitede, uçucu florürlerin bulunduğu ortamda en iyi Al elementi taşınabilirken, uçucu klorürlerin bulunduğu ortamda en iyi yayılımı gerçekleştirecek element Si 'dur (Rapp, 1993).

Üç farklı numune grubu üzerinde kutu sementasyon işlemi yapılmıştır. Numune grupları üzerinde yapılan işlemler Tablo 3.2'de görülmektedir. Sementasyona maruz bırakılacak birinci grup numune saf Nb metalinden oluşmaktadır ve üzerine sementasyon ile alüminyumlama yapılmıştır. İkinci grup numune, sputtering yöntemiyle altın kaplanmış Nb metalinden oluşmaktadır. Au kaplı Nb üzerine sementasyon ile alüminyumlama yapılmıştır. Üçüncü grup numune ise yine saf Nb metalinden oluşmaktadır ve üzerine ortak biriktirmeli sementasyon ile alüminyumlama+silisyumlama yapılmıştır.

Sementasyonun sonrasında numuneleri içeren koruyucu kaplar fırın içinde soğumaya bırakılmıştır. Ardından numuneler silindirik kaptan çıkarılmış, fırça ile temizlenmiş ultrasonik banyoda temizlenmiş, kurutulmuş ve ağırlık değişimlerini saptamak amacıyla son ağırlıkları kaydedilmiştir.

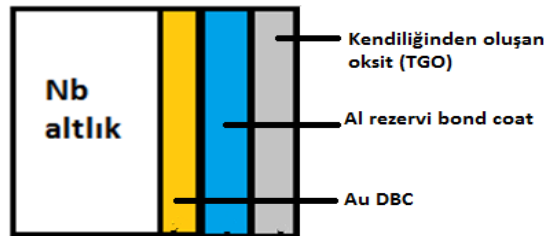
Tablo 3.2 Nb altlık üzerinde çalışılan üç farklı işlem grubu

Numune Grubu	Sırası ile Uygulanan İşlemler			
Kutu Sementasyon ile Alüminyumlama (I)	SEM + EDS	XRD	Oksitleme	XRD
Sputtering ile Altın kaplama üzerine Alüminyumlama (II)				
Ortak Biriktirme ile Alüminyumlama + Silisyumlama (III)			Oksitleme	XRD

3.6 Sputter Yöntemi ile Kaplama

Periyodik cetvelin 6. periyodunda, d bloğunda yer alan altın (Au), 1064°C ergime sıcaklığına sahip bir soy metaldir. Altın, kimyasal tepkimeye direnç gösteren, kararlı bir elementtir. Bu sebeple havanın ve suyun oksitleyici, korozif özelliğinden etkilenmez. Bu nedenle; Nb- Al kaplama sisteminde Nb ile Al arasına altın kaplandığında sistemin oksitlenme direncini arttıracığı, bariyer oluşturarak difüzyonu yavaşlatacağı düşünülerek çalışmalar yapılmıştır.

Literatürde pek çok çalışmada çeşitli metal altlıklar ile kaplama tabakaları arasında, difüzyon bariyeri davranışı göstermesi amacıyla çeşitli soy (noble) metaller kaplanmıştır. Bu tez çalışmasında saf Nb altlığın üzerine sputtering yöntemiyle Au kaplanmış ve bunun üzerine kutu sementasyon yöntemiyle alüminyumlama yapılmıştır. Böylece altlık ile Al bağ tabakası (bond coat) arasına Au tabakası kaplanınca altının difüzyon bariyer tabakası görevi görüp görmeyeceği incelenmiştir. Bunun yanında bu sistemde oksitlenme direncine ve Al tabakasının altlık yüzeyine tutunurluğuna altının etkisi irdelenmiştir.



Şekil 3.4 Nb altlık üzerine uygulanması hedeflenen kaplama tabakalarının şematize görüntüsü (Kişisel arşiv, 2016)



Şekil 3.5 Polaron marka sputter kaplama cihazı (Kişisel arşiv, 2017)

Nb yüzeyine altın kaplamak için Polaron marka, SC7620 model sputter kaplama cihazı kullanılmıştır. Sputter cihazı genel olarak kullanım amacı, iletken kaplama yapmaktır. Çünkü SEM’de analiz edilecek olan yalıtkan numunelerin, analiz öncesinde iletken bir malzeme ile kaplanması gerekmektedir. Yüksek negatif basınç (vakum) ortamında plazma oluşturulup Nb numuneler altın ve paladyum kaplanmıştır. Argon gazının bulunduğu ve inertliği sağladığı vakum ortamında voltaj yükseltildiğinde Ar gazı iyonlaşır. Bu Ar(g) iyonları, hedefte bulunan altın-paladyum atomlarını koparır. Hedeften ayrılan altın- paladyum atomları, numuneler üzerinde homojen kaplama tabakası oluşturur. Uygulanan kaplama süresine ve akıma bağlı olarak 0,005 ile 0,03 mikrometre aralığında kaplama kalınlığı elde edilmektedir. Sputter (saçılma) tekniği ile çoğunlukla altın ve platin, nadiren de nikel, krom ve bakır kaplamalar üretilir. Sputter tekniğinde kontrol edilen ana parametreler, argon basıncı ve voltajdır. Bu teknik, hem düz yüzeylerde hem de kırık yüzeyi gibi engebeli yüzeylerde homojen kalınlıklı kaplamalar elde edilmesini sağlar (Yorucu ve diğer., 1986). Nb numuneler; 3, 6 ve 9 dakika boyunca Polaron marka, SC7620 model sputter kaplama cihazında bekletilerek yüzeylerine altın kaplanmıştır. Ardından bu sürelerin altın kaplama kalınlığını değiştirmedeği gözlenerek diğer deneyler için optimize sonuç olarak belirlenen 6 dakika altın- paladyum kaplanmış numuneler kullanılmıştır. Ardından yapılan EDS analizleri sonucunda kaplamalarda eser miktarda Pd tespit edildiği için tez çalışması boyunca sputter ile yapılan kaplama türü “altın kaplama” olarak isimlendirilecektir.

3.7 Isıl İşlem

Sadece Au kaplanmış, sadece Al kaplanmış ve üzeri önce Au sonra Al kaplanmış olan Nb altlıklı üç farklı grup numuneye Şekil 3.6’da yer alan Protherm markalı tüp fırın içerisinde argon gazı ortamında 500°C’de 3 saat boyunca ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Isıl işlem uygulanmasındaki amaç, kaplama kararlılığının artırılması, kaplamanın atması (dökülmesi) eğiliminin azaltılması ve numunelerin oksijensiz koşullar altında belirli bir sıcaklıkta belirli süre bekletilip difüzyon ortamının oluşturulmasıdır.



Şekil 3.6 Isıl işlemlerin gerçekleştirildiği Protherm markalı tüp fırın ve deney sistemi (Kişisel arşiv, 2016)

3.8 Oksitleme Testleri

Oksidasyon davranışlarının belirlenmesi amacıyla Şekil 3.6.’da gösterilen tüp fırın içerisinde, I. Grupta yer alan alüminyumlanmış numunelerin kısa süreli oksitlenme deneyleri yapılmıştır. Oksitleme testleri hava ortamında 500°C, 800°C ve 1000°C’de 20 dakika süresince yapılmıştır. Fırında soğutulmasının ardından fırından çıkarılan numunelerin ağırlık değişimleri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Ardından, belirlenen numuneler TGA cihazında, 1000 ve 1300°C’lerde uzun süreli oksidasyon testine maruz bırakılmıştır.

3.9 Karakterizasyon

3.9.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılım Spektrometresi (EDS)

Kaplanmış numunelerin mikro yapıları ve yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL-JSM 6060) kullanılarak, ikincil elektron (SE) ve geri saçılmış elektron (BE) modlarında görüntüleme alınarak incelenmiştir.

İkincil elektron (SE) modu yardımıyla kaplama yüzeyinden ve parça kesitinden yüksek çözünürlükteki görüntüler alınmıştır. Geri saçılmış elektron (BEC) modu yardımıyla ise kesitten bakılarak kontrast farklılıklarından yararlanılarak kaplama kalınlığı belirlenmiştir. Yüksek atom numarasına sahip elementler bu modda daha çok saçınım göstereceğinden düşük atom numarasına sahip elementlere göre daha parlak görünecektir. Bu sayede daha düşük atom numarasına sahip olan kaplamada yer alan intermetalik bileşikler daha koyu görüneceğinden kaplama tespit edilmiş olacaktır. SEM cihazına bağlı IXRF System-500 Enerji Saçılım Spektrometre (EDS) dedektörü ile kaplama elementel analizi yapılmıştır.



Şekil 3.7 JEOL 6060 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılım Spektrometresi (EDS) (Kişisel arşiv, 2015)

3.9.2 X-Işını Difraktometresi (XRD)

X-ışını difraktometresi ile sementasyon yapılmış numunelerin ve yüksek sıcaklık oksidasyonuna maruz kalmış numunelerin içerdiği, kristalin intermetalik ve oksit

bileşiklerinin tespiti yapılmıştır. Analizlerde Rigaku D/Max-2200/PC Model XRD cihazı kullanılmıştır.



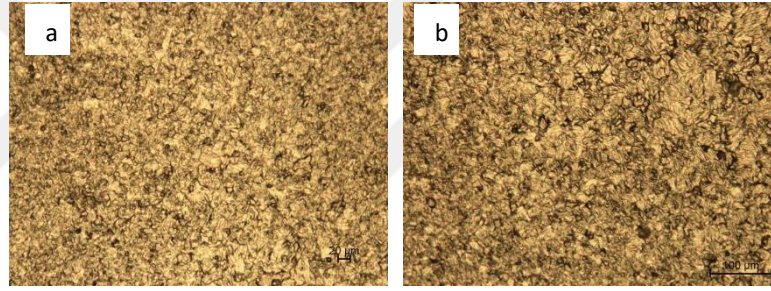
Şekil 3.8 Rigaku D/Max-2200/PC Model X Işını Difraktometresi (XRD) (Kişisel arşiv, 2015)

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Saf Nb'un Dağlanması ve Oksidasyonu

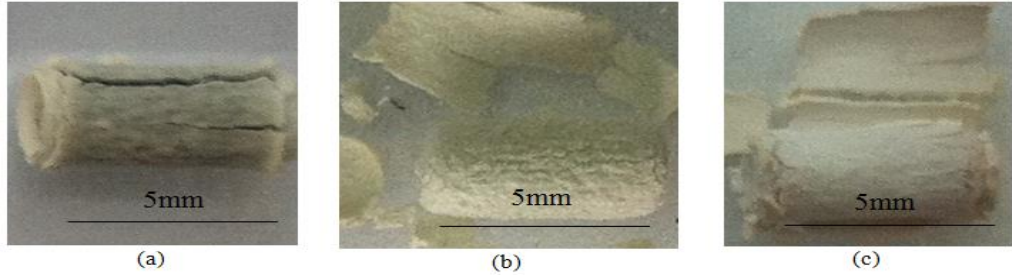
Deneyisel çalışmalarımızda altlık malzeme olarak kullanılan saf Nb'un tane yapısını gözlemlemek ve buna göre diğer metallerle kaplama ve difüzyon ilişkisini yorumlayabilmek amacıyla dağlama yapılmıştır. ASTM listesinde 160 no'lu dağlama çözeltisi olarak belirtilen 20ml HF, 15ml H₂SO₄, 5ml HNO₃, 50ml saf su içeren çözelti içinde 2 ve 4 dakika dağlanan saf Nb'un optik mikroskop ile görüntülenen tane yapısı Şekil 4.1'de yer almaktadır.



Şekil 4.1 Saf Nb'un tane yapısını gösteren optik mikroskop fotoğrafları a) 2 dakika, b) 4 dakika dağlama (Kişisel arşiv, 2014)

Nb'un küçük tane boyutlu içyapıya ve dolayısıyla fazla miktarda tane sınırına sahip olması, yüzey enerjisinin yüksek olduğunu gösterir.

Saf Nb meteline yapılan oksidasyon çalışmalarında 500°C'de ve üstü sıcaklıklarda oluşan oksitler malzeme yüzeylerinden pul pul atıp dökülmüştür. Bilindiği gibi oksit tabakasının atması, Pilling Bedworth oranının 2'den büyük olduğu, oksit kalınlığı kritik seviyeye ulaştığı zaman meydana gelir (Xu ve Gao, 2003; Wodjcik, 2001). Şekil 4.2'de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla birlikte oksitlerin dökülmesi çok yüksek seviyelere çıkmıştır.



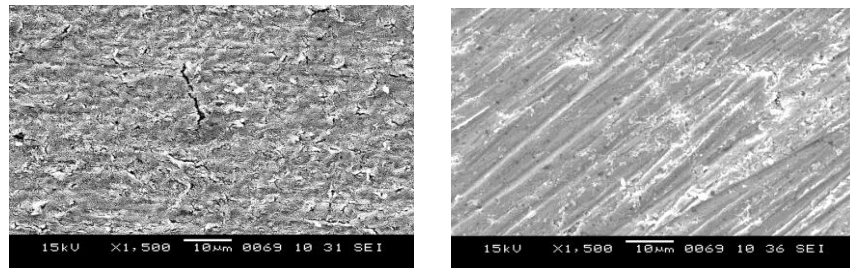
Şekil 4.2 a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C 'de 30 dakika oksitlenmiş saf Nb numuneleri (Dokumacı, 2012)

4.2 Saf Nb'un Sputter Yöntemi ile Altın Kaplanması Çalışmaları

Polaron marka, SC7620 model sputter kaplama cihazında kullandığımız hedef malzeme (target) Au:Pd 80:20 oranında altın (Au) ve paladyum (Pd) içerdiği için Nb altlıklar üzerine Au-Pd kaplanmıştır. Fakat EDS numunelerin analizleri sonucunda kaplamada ağırlıkça %0,5 ve 0,6 kadar Pd tespit edilmiştir. Bu nedenle yapıdaki Pd göz ardı edilmiş ve tez boyunca, söz konusu kaplama; “altın kaplama” olarak isimlendirilmiştir. Şekil 4.3’de 6 dakika boyunca altın kaplanan numunelerin fotoğrafı, Şekil 4.4’de ise söz konusu numunelerin SEM analizi fotoğrafı yer almaktadır.



Şekil 4.3 Sputtering yöntemiyle 6 dakika altın kaplanmış Nb numunelerin fotoğrafı (Kişisel arşiv, 2014)



Şekil 4.4 Sputtering yöntemiyle 6 dakika altın kaplanmış Nb numunelerin SEM fotoğrafı

Sputtering ile elde edilen Au kaplama kalınlığı 1 mikrondan daha ince olduğu için SEM analizinde farklı renkli bir kaplama bölgesi şeklinde gözlemlenemediği gibi XRD analizinde de bu hassasiyette tespit yapılamamaktadır.

4.3 Sementasyon ile Alüminyumlama Çalışmaları

Literatürde pek çok çalışmada refrakter metaller üzerine kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama gerçekleştirilmiştir. Bölüm 2’de yer alan literatür özetlerinde de verildiği gibi bazı sementasyon yöntemiyle alüminyumlama çalışmalarında, Al’un altlık ile yaptığı koruyucu intermetalik bileşikler elde edilmiştir.

Daha önce de belirtildiği gibi, bu tez çalışmasında alüminyumlama çalışmalarını üç grupta incelemek mümkündür. Birinci grup; saf Nb üzerine alüminyumlama, ikinci grup; saf Nb üzerine ortak biriktirmeli sementasyon yöntemi ile alüminyumlama+ silisyumlama, üçüncü grup ise sputtering yöntemiyle altın kaplanmış Nb üzerine alüminyumlama deneylerini içerir.

4.3.1 Saf Niyobyum Metalinin Sementasyonu

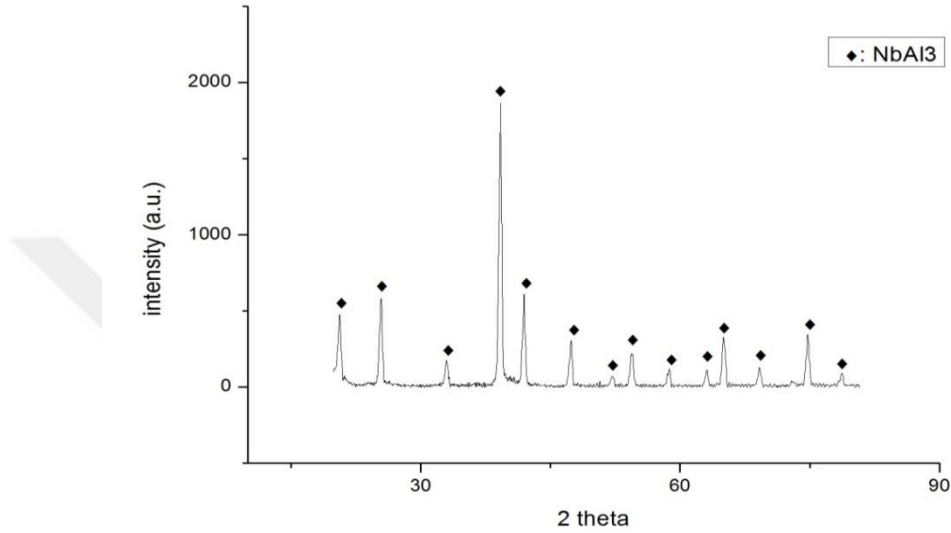
4.3.1.1 Saf Nb Metalinin % 10 Al İçeren Toz Karışımı Ortamında Sementasyonu

Saf Nb metali, %10 Al, %5 NaF ve %85 Al₂O₃ içeren toz karışımı ortamında paslanmaz çelik kutu içerisinde fırına yerleştirilmiştir. Kutu sementasyon yöntemi ile 950°C’de 6 saat süre ile alüminyumlanmış saf Nb metaline ait XRD analizi Şekil 4.5’te yer almaktadır. Yapılan alüminyumlama işlemi sonrası tartımlarda, numunelerde ortalama 0,03 gram ağırlık artışı ölçülmüştür.

Alüminyumlanmış saf Nb numunesine yapılan XRD analizine göre yüzeyde, oksidasyondan koruduğu, Bölüm 2’de yer alan Majumdar’ın çalışmalarında da

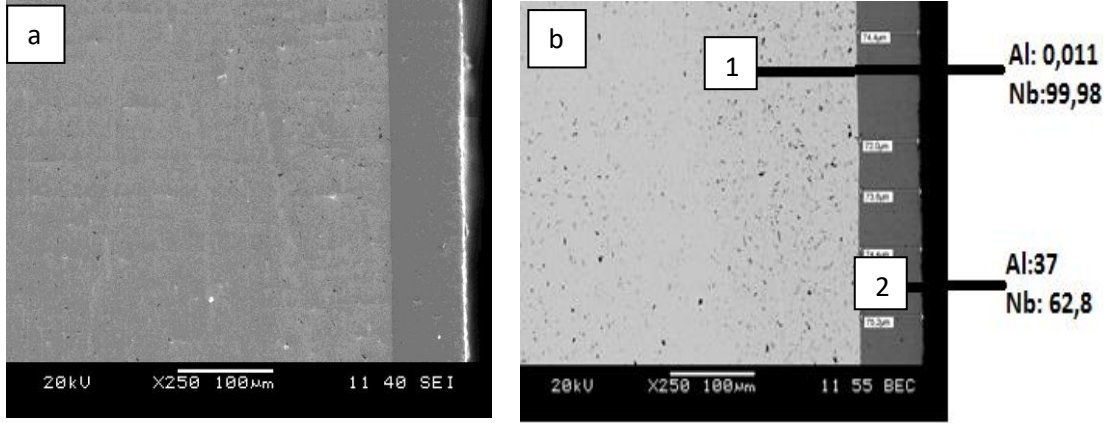
bilinen NbAl₃ fazının oluştuğu görülmektedir (Majumdar ve diğer., 2006; Majumdar ve diğer., 2010).

Oksidasyon testleri sonrasında da alüminyumlanmış Nb yüzeyinde Al, koruyucu oksit tabakası oluşturmuş ve altlık malzemeyi oksidasyon hasarından korumuştur.



Şekil 4.5 Alüminyumlanmış Nb numunesinin XRD analizi

Şekil 4.6`da alüminyumlanmış Nb`un kesit SEM görüntüleri yer almaktadır. XRD analizi, SEM fotoğrafları ve EDS analizleri incelendiğinde sementasyon işleminin başarıya ulaştığı söylenebilir. Kaplama bölgesi üzerinden yapılan EDS analizi sonuçları Tablo 4.1`de verilmiş ve ağırlıkça %37,1 Al ile ağırlıkça % 62,8 Nb bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kaplama kalınlığı yaklaşık 75 µm ölçülmüştür. Nb üzerine Al kaplamamızın avantajı, kaplama kalınlığı ölçümünde de gözler önüne serilmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi Nb metalinin Al ile intermetalik oluşturma eğilimi silisyuma olduğundan daha fazladır. Bu durum, kalın difüzyon tabakası elde edilmesini sağlar.



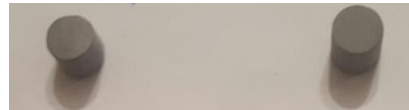
Şekil 4.6 Alüminyumlanmış saf Nb numunesinin kesit a)SE, b) BEC modunda kaplama kalınlığı ve kontrast farkı görüntüleri

Tablo 4.1 Şekil 4.6 b’de belirtilen noktaların EDS analizi

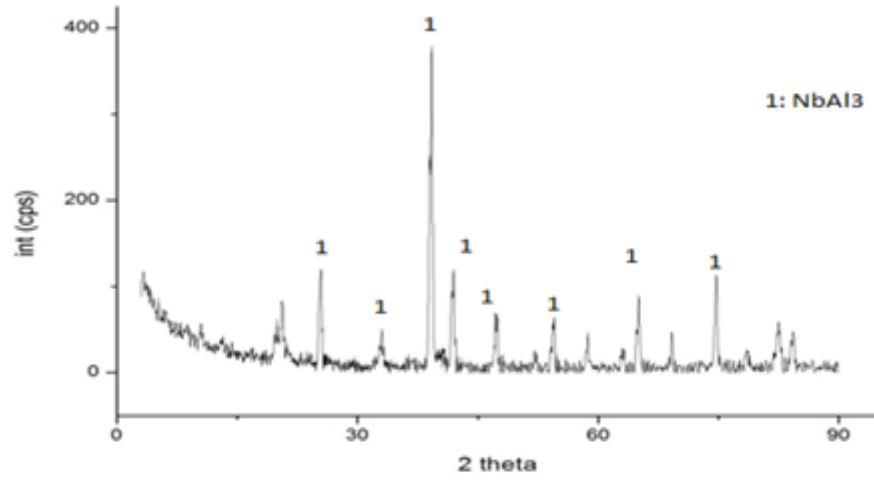
Elementler / Derinlik (% ağırlık)	1.	2.
Nb	99,98	62,8
Al	0.01	37

4.3.1.2 Saf Nb Metalinin % 15 Al İçeren Toz Karışımı Ortamında Sementasyonu

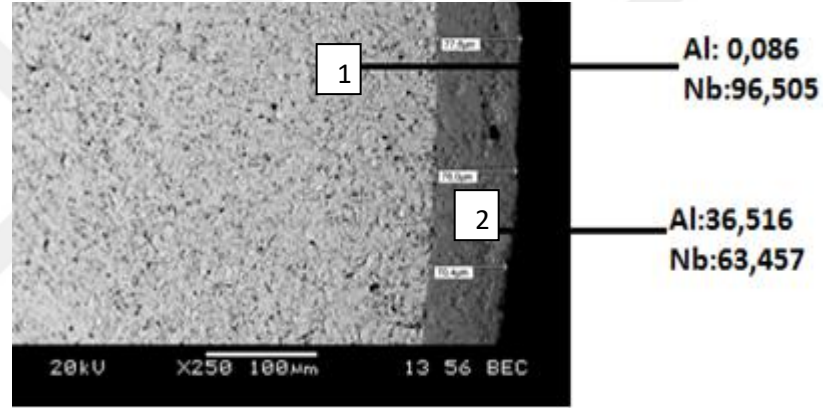
%15 Al, %5 NaF ve %80 Al_2O_3 içeren toz karışımı ortamında kutu sementasyon yöntemi ile $950^{\circ}C$ ’de 6 saat süre ile alüminyumlanmış ve sementasyon sonrası fotoğrafı Şekil 4.7’de verilmiştir. Saf Nb metaline ait XRD analizi yine yüzeyde oksidasyona karşı koruyucu $NbAl_3$ fazının oluştuğunu göstermektedir (Bknz, Şekil 4.8). Şekil 4.9’daki SEM analizinde yaklaşık $75 \mu m$ kalınlığında kaplama tabakası olduğu görülmüş, Tablo 4.2’deki EDS analizinde ise kaplama bölgesinde ağırlıkça %36,5 Al ve ağırlıkça % 63,45 Nb bulunmuştur.



Şekil 4.7 Sırasıyla %10 ve %15 Alüminyumlanmış Nb altlığın sementasyon sonrası fotoğrafları (Kişisel arşiv, 2014)



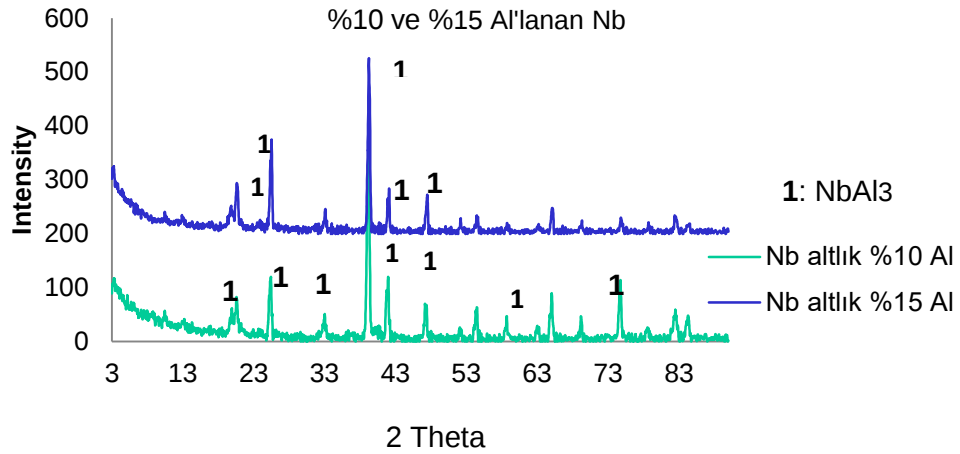
Şekil 4.8 %15 Al içeren tozla alüminyumlama sonrası Nb numunesinin XRD analizi



Şekil 4.9 %15 Al içeren tozla alüminyumlama sonrası Nb kesit SEM görüntüsü

Tablo 4.2 Şekil 4.9’da belirtilen noktaların EDS analizi

Elementler / Derinlik (% ağırlık)	1.	2.
Nb	96,505	63,457
Al	0,086	36,516



Şekil 4.10 %10 ve %15 Alüminyumlanmış Nb altlığın karşılaştırmalı XRD analizi

Şekil 4.10'daki XRD analizi karşılaştırmasında da görüldüğü gibi sementasyon tozunun % 10 veya % 15 Al içermesi faz analizi açısından bir değişime neden olmamıştır. Her iki toz karışımıyla yapılan alüminyumlama işleminde yüzeyde oksidasyondan koruyucu NbAl₃ fazı oluştuğu tespit edilmiştir. Bu nedenle ilerleyen çalışmalarda % 10 Al içeren toz karışımı ile deneylere devam edilmiştir.

4.3.2. Altın Kaplanmış Niyobyumun Alüminyumlanması

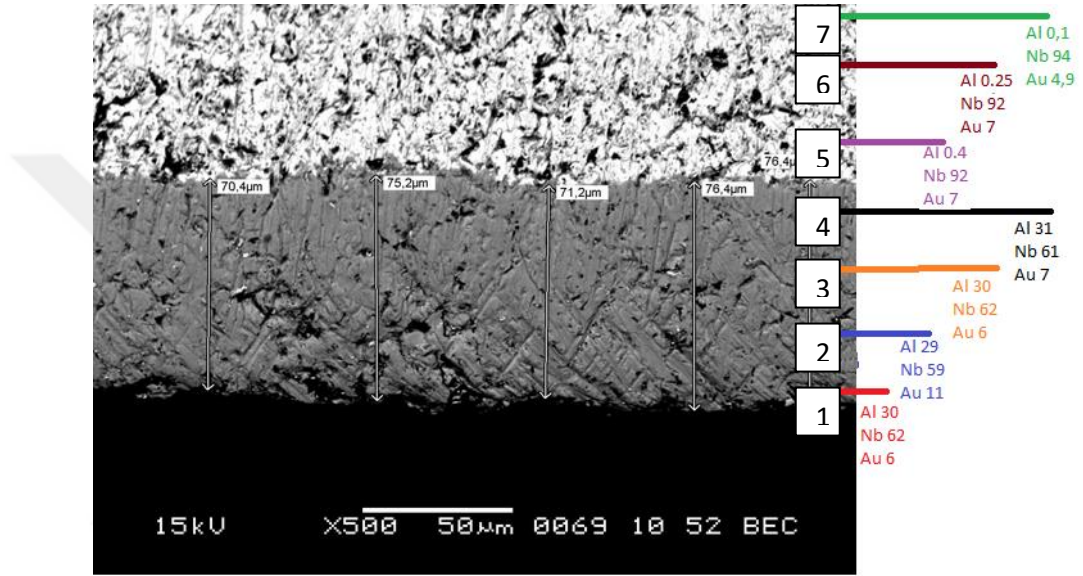
Nb altlık, sputtering cihazında 6 dakika boyunca altın kaplandıktan sonra %10 Al içeren toz karışımında 950°C'de 6 saat süre alüminyumlanmıştır. Bu işlemin ardından çekilen numune fotoğrafı Şekil 4.11.'de görülmektedir.



Şekil 4.11 Au kaplı Nb numunenin alüminyumlama sonrası fotoğrafı (Kişisel arşiv, 2015)

Şekil 4.12'de yer alan ve Sem analizi esnasında BEC modunda çekilen fotoğrafta kaplama (difüzyon tabakası) kalınlığı yaklaşık 73 mikrometre olarak ölçülmüştür. Au kaplanmayan Nb'da da Al kaplama derinliği yaklaşık 73 mikrometre olarak

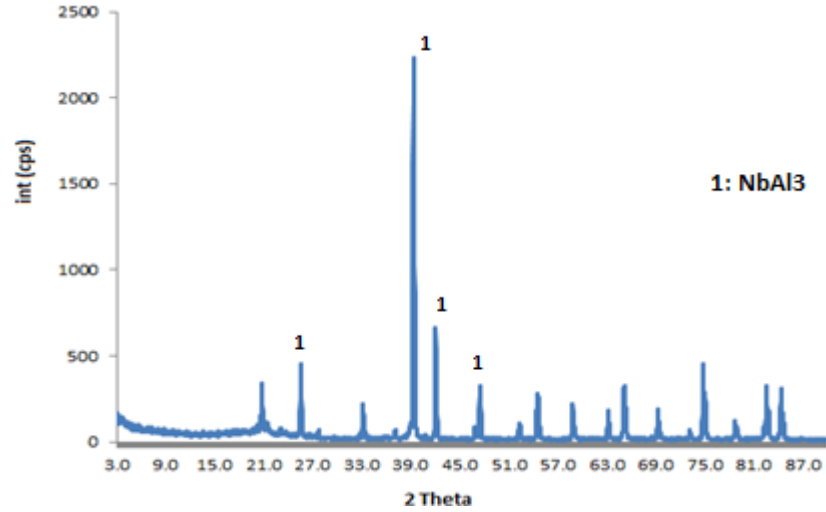
ölçülmüştür (Bknz Şekil 4.9.). Bu durum; Au'ın varlığının Al'un Nb'a doğru difüzyon kalınlığını değiştirmedigini göstermektedir. Numunenin çeşitli bölgelerinden alınan ve verileri Tablo 4.3'de yer alan EDS analizleri; yaklaşık 30 mikrometre derinlikte max miktarda Au içeren tabakanın bulunduğunu ve 950°C sıcaklıkta bu tabakada yer alan Au'nın her iki yöne doğru difüze olduğunu göstermektedir. Şekil 4.13'teki XRD analizi sonucunda yine koruyucu NbAl₃ fazı tespit edilmiştir.



Şekil 4.12 6dk Au kaplandıktan sonra %10 Al tozunda 950°C'de 6 saat Alüminyumlanan Nb'un (Nb-Au-Al numunesi) SEM ve EDS analizi

Tablo 4.3 Şekil 4.12'de belirtilen noktaların EDS analizi (% ağırlık cinsinden)

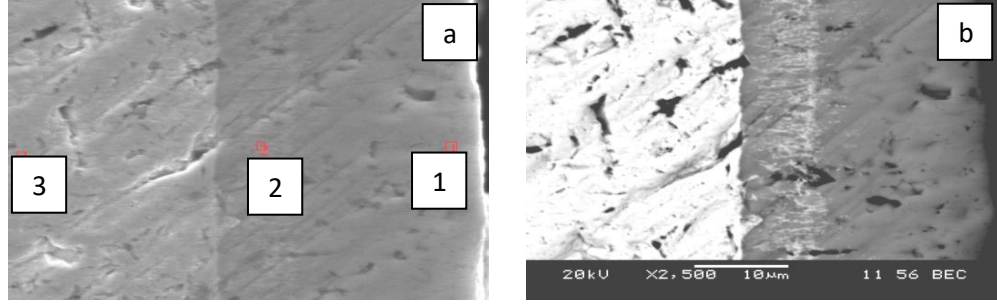
Elementler / Derinlik (% ağırlık)	1.	2	3	4	5.	6.	7.
Nb	62	59	62	61	92	92	94
Al	30	29	30	31	0,4	0,25	0.1
Au	6	11	6	7	7	7	4,9



Şekil 4.13 Au ile kaplandıktan sonra alüminyumlanmış Nb'un XRD analizi

4.3.3 Saf Niyobyumun Ortak Biriktirme Yöntemiyle Alüminyumlaması ve Silisyumlanması

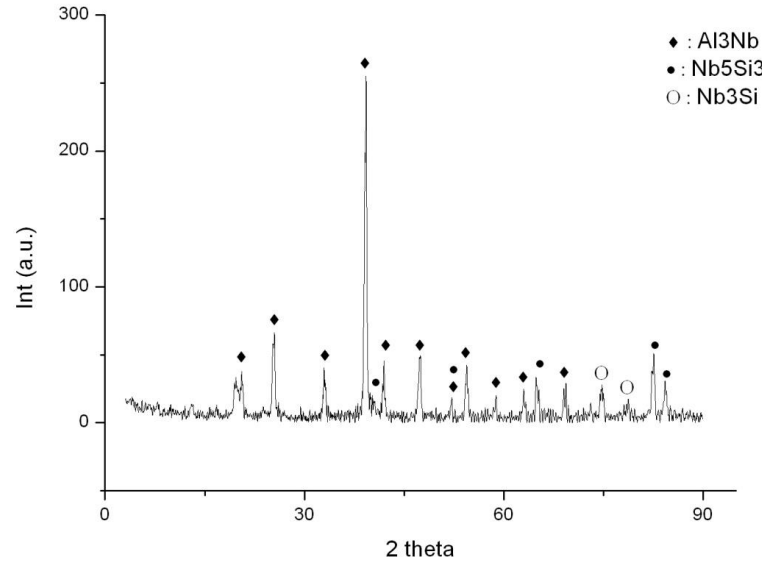
Şekil 4.14 ve Tablo 4.4'de, kutu fırın içinde, Nb metali üzerinde 950°C'de 6 saat Al ve Si ortak biriktirme (co-deposition) işleminin sırasıyla SEM ve EDS analiz sonuçları verilmiştir. Analizde, numunenin yüzeyinde zengin olmakla birlikte iç kısmına doğru azalan Al miktarına sahip bir kaplamanın olduğu görülmektedir. SEM fotoğrafında, difüzyon kaplama bölgesinde görülen açık renkli yapılar, kaplamaya doğru yayılan Nb atomları tarafından oluşturulan Nb bakımından zengin bölgelerdir. Ek olarak, EDS analizine (Bknz Tablo 4.4) göre, Nb numunesi bu bölgelerde az miktarda Si elementi içerir. Bunun sebebi, bu çalışmada kullanılan aktivatörün florürlü olması ve florürlü ortamda Nb yüzeyine Al'un yayılımının Si'dan daha fazla olmasıdır. Bu bulgu literatürdeki bilgiler ile örtüşmektedir. Rapp'in çalışmasında da belirtildiği gibi, Al ve Si'un uçucu halojenürleri, termodinamik stabilitelerinden dolayı birbirlerinden oldukça farklıdır. Bu yüzden sementasyon işleminin gerçekleştirileceği kap içerisinde tek aktivator ve birden fazla taşınacak elementin bulunması halinde, uçucu halojenürün buhar basıncı sadece bir elementin taşınmasına yetecektir. Aynı termodinamik aktivitede, uçucu florürlerin bulunduğu ortamda en iyi Al elementi taşınabilirken, uçucu klorürlerin bulunduğu ortamda en iyi yayılımı gerçekleştirecek element Si'dur (Rapp, 1993).



Şekil 4.14 Ortak biriktirme işlemi yapılan Nb numunenin a) SEM / SE kesit fotoğrafı, b) SEM / BE kesit fotoğrafı

Tablo 4.4 Şekil 4.14 a’da belirtilen noktaların EDS analizi

Elementler / Derinlik (% ağırlık)	1.	2.	3.
Nb	63,3	75,66	99,99
Al	36,4	19,3	-
Si	0,2	5	-

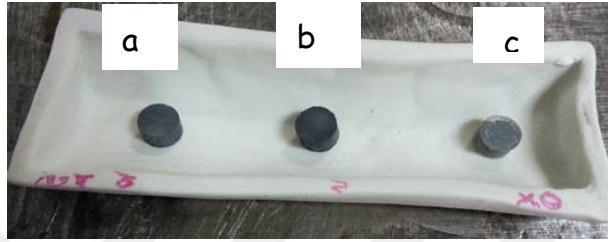


Şekil 4.15 Ortak biriktirme işlemi yapılan Nb numunenin XRD ince film analizi

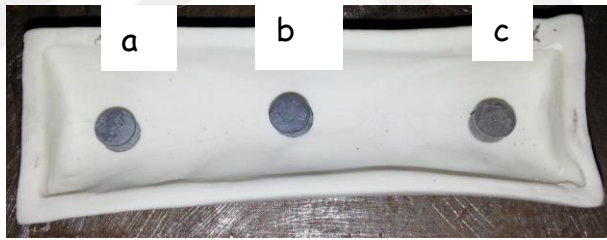
Şekil 4.15'deki XRD sonuçları, hem Al hem de Si ile Nb'nin oluşturduğu fazları göstermektedir. Burada yine koruyucu NbAl_3 fazı görülmektedir. Bunun yanında Nb_5Si_3 ve Nb_3Si fazları görülmekle birlikte, florürlü aktivatör kullanıldığı, klorürlü aktivatör kullanılmadığı için koruyucu NbSi_2 fazı görülmemiştir.

4.4. Isıl İşlem Çalışmaları

Kaplama kararlılığını arttırmak amacıyla, seçilen numuneler, Şekil 3.6’da görülen tüp fırın içinde, Argon gazı ortamında, 500°C’de 3 saat ısıtılma maruz bırakılmıştır. Isıl işlemin ardından numuneler fırın içinde bırakılarak yavaşça soğutulmuştur. Numunelerin ısıtılma öncesi ve sonrası fotoğrafları Şekil 4.16 ve 4.17’de görülmektedir.

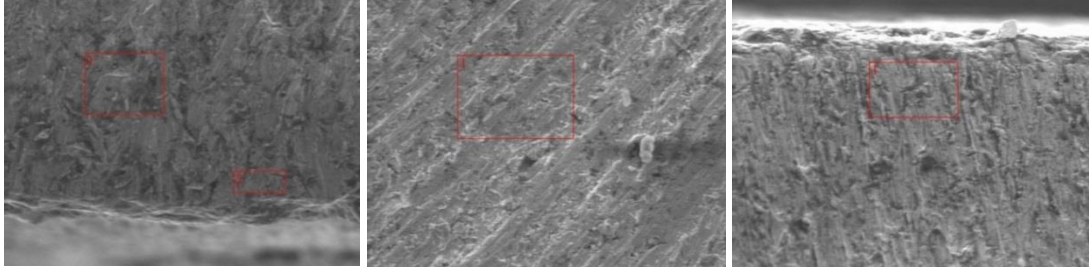


Şekil 4.16 Isıl işlem öncesi fotoğraflar a) Al’lanmış Nb, b) Au kaplı Al’lanmış Nb, c) Au kaplı, 500°C’de oksitlenen Nb (Kişisel arşiv, 2016)



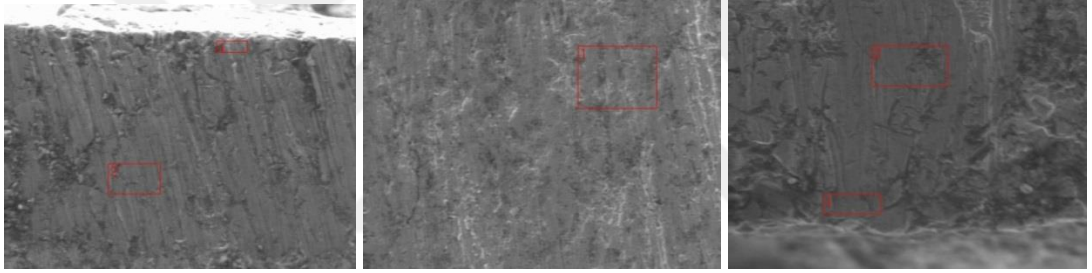
Şekil 4.17 Isıl işlem sonrası fotoğraflar a) Al’lanmış Nb, b) Au kaplı Al’lanmış Nb, c) Au kaplı, 500°C’de oksitlenen Nb (Kişisel arşiv, 2016)

Isıl işlem öncesi ve sonrası yapılan tartımlar, numune ağırlığının değişmediğini, tüp fırın içerisinden geçirilen Ar(g) ile ortamdan oksijenin tamamen uzaklaştırıldığını göstermiştir. Bunun yanında ısıtılma maruz kalan numunelerin hiçbirinde EDS analizi ile Au tespit edilememiştir. Isıl işlem sırasında Au tüm yapıya difüze olmuş ve EDS hassasiyeti, belli bir derinlikte inceleme yaparken söz konusu derinlikteki eser miktardaki altını belirlemekte yetersiz kalmıştır. Sem analizi fotoğrafları Şekil 4.18’de yer almaktadır.



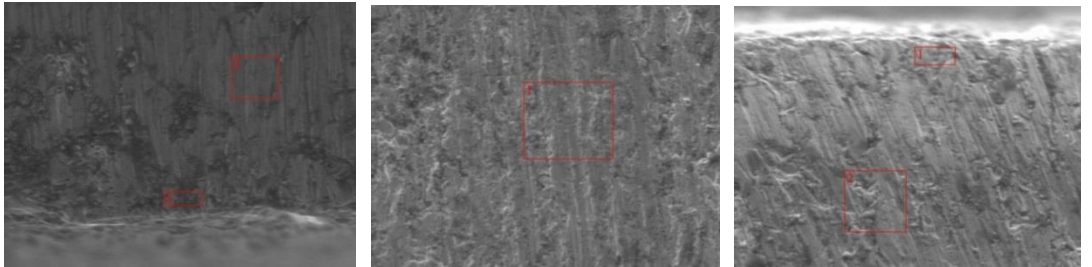
Şekil 4.18 Au kaplanan Nb altılığın 500°C’de 20 dk oksitlenmesinin ardından 500°C’de 3 saat ısıtıl işlem sonrası SEM görüntüleri

Nb altılığa Au sputter edilmesinin ardından 500°C’de 20 dakika oksitlenmiş olan bu numunede ısıtıl işlem öncesinde Nb %82, Au %7 tespit edilirken ısıtıl işlem sonrası EDS analizinde Nb %99,273 ve Au %0 ölçülmüştür. Numunenin SEM analizi görüntüleri Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.19 Au ve Al kaplanmış Nb altılığın 500°C’de 3 saat ısıtıl işlem sonrası SEM görüntüleri

Sputtering ile Au ve kutu sementasyon ile Al kaplamanın ardından EDS analizinde Nb %59, Au %11,3 ve Al %30 ölçülürken ısıtıl işlem sonrasında Nb %63,9 , Au %0 ve Al %35,8 ölçülmüştür. Numunenin SEM analizi görüntüleri Şekil 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.20 Nb altılığın 950°C’de 6 saat %10Al’lanmasının ardından 500°C’de 3 saat ısıtıl işlem sonrası SEM görüntüleri

Isıl işlem öncesinde Alüminyumca zengin tabakada Nb %62,8 ve Al %32,1 olarak ölçülmüştür. Şekil 4.20’de SEM fotoğrafı görünen numunede ısıtıl işlem sonrasında yine ortalama Nb %62,8 ve Al %32,1 olarak tespit edilmiştir.

500°C’de 3 saatlik ısıtıl işlem, Nb üzerindeki Al tabakasının difüzyon derinliğini ve belli derinlikteki EDS analizi ile tespit edilen ağırlıkça yüzde Al miktarını değiştirmemiştir. Altın kaplanan numunelerde ise, ısıtıl işlem sonrası EDS analizinde ağırlıkça yüzde “0” Au ölçülmesi nedeniyle, 500°C’de 3 saatlik ısıtıl işlem sonucunda altının difüze olduğu söylenebilir.

4.5 Oksitleme Çalışmaları

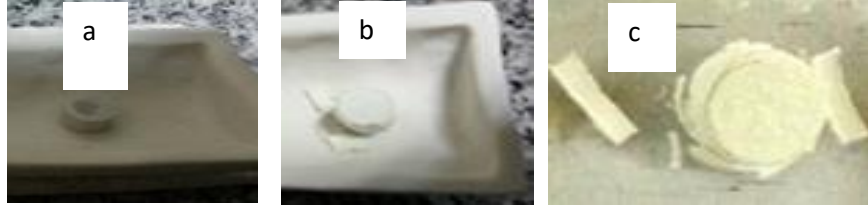
Çıplak Nb altlığa ve her üç numune grubuna yapılan oksitlenme testleri sonucunda ağırlık değişimleri hassas terazi ile tartılmış, elde edilen veriler Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5 20 dakika oksitlenme testi sonrasında tüm numune gruplarının ağırlık değişimi (gr)

	500 °C	800 °C	1000 °C
Saf Nb	- 0,0057	- 0,0925	- 0, 187
Nb-Al	0,0001	0,0006	0,0015
Nb-Au-Pd-Al	0	0,0008	- 0,2387

4.5.1 Çıplak Niyobyumun Oksidasyonu

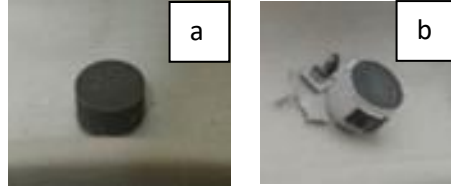
Saf Nb altlık, 500°C’de 20 dakika oksitlenmeye maruz bırakıldığında Şekil 4.21’deki gibi yüzeylerinde oksit tabakası meydana gelmiştir. Oksitleme sıcaklığı 500°C’nin üzerine çıktığında ise yüzeyde oluşan beyaz oksit tabakası, gözle görülür şekilde yüzeyden dökülmeye başlamış ve sıcaklık arttıkça dökülen kabuk miktarı da artmıştır.



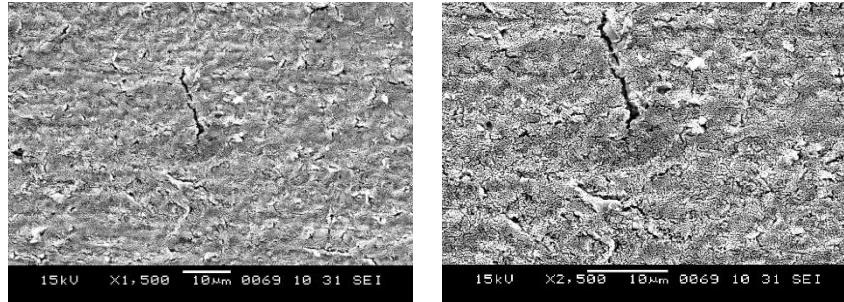
Şekil 4.21 Saf Nb'un oksitlenme sonrası fotoğrafları (a) 500°C'de oksitlenme (b) 800°C'de oksitlenme (c) 1000°C'de oksitlenme (Kişisel arşiv, 2016)

4.5.2 Nb- Au Numunesinin Oksidasyonu

Sputtering yöntemiyle Au kaplanmış saf Nb'un kutu fırında 500°C'de 20 dakika oksidasyonu sonrasında fotoğrafı Şekil 4.22'de, elde edilen SEM analizi sonucu Şekil 4.23 ve EDS analizi sonucu Tablo 4.6'daki gibidir. Numune 500°C'de oksitlenmeye karşı direnç göstermiş, yüzeyinde gözle görünür bir beyaz oksit tabakası oluşmamış ve dolayısıyla yüzeyden dökülmeler gerçekleşmemiştir. Bu nedenle, ilgili kaplama işlemlerinin ardından Nb'un 500°C'de oksitlenmeye dayanıklı hale geldiği söylenebilir. Au kaplanmış Nb numunesinin yüzeyinden yapılan EDS analizi sonucunda, oksidasyon sonrasında yüzeyin ağırlıkça % 7 altın içerdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.22 a) 500°C'de 20 dakika oksitlenme sonrası Nb-Au numunesi fotoğrafı a) 800°C'de 20 dakika oksitlenme sonrası Nb-Au numunesi fotoğrafı (Kişisel arşiv, 2016)

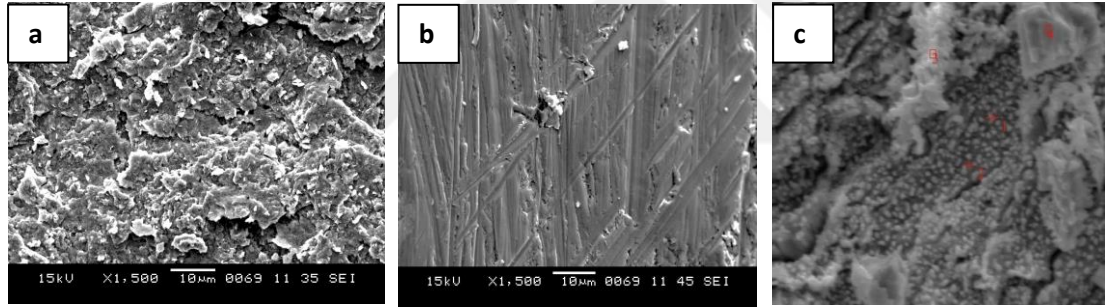


Şekil 4.23.Nb-Au numunesinin 500°C'de 20 dakika oksidasyon sonrası SEM fotoğrafları

Tablo 4.6. Nb-Au numunesinin oksidasyon sonrası EDS analizleri

Elementler	500°C’de 20 dakika oksidasyon	800°C’de 20 dakika oksidasyon	800°C’de oksidasyon, dökülen kabuk
Nb	% 82	80	% 71
Au	% 7	% 2,3	% 25

Sputtering yöntemiyle Au kaplanmış saf Nb’un kutu fırında 800°C’de 20 dakika oksidasyonu sonucunda elde edilen SEM ve EDS analizleri sonucu Şekil 4.24.’deki gibidir. Numune kesitine bakıldığında ağırlıkça %2,3 oranında Au belirlenmiştir. Oksitlenme sonucunda numunenin tüm yüzeylerinde pul pul atıp dökülen beyaz oksit tabakası meydana gelmiştir. Dökülen oksit kabukları ile birlikte metalik renkli bir tabakanın da döküldüğü gözlenmiştir. Dökülen metalik renkli kabuğun ağırlıkça % 25 oranında Au ve %71 oranında Nb içerdiği yapılan EDS (Bknz Tablo 4.6.) analizi sonucunda tespit edilmiştir.



Şekil 4.24 Au kaplanan Nb’ların 800°C’de oksitleme sonrası fotoğrafları a) kaplama yüzeyi b) kesit görüntüsü c) dökülen kabuk

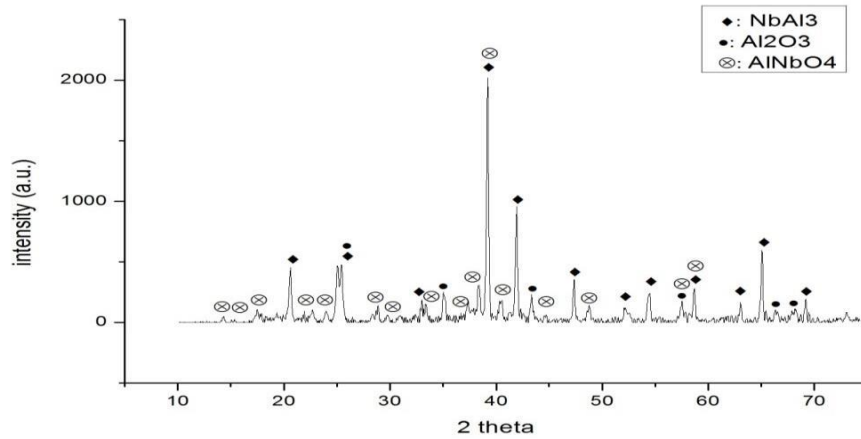
Nb-Au numunesi, 500°C’de 20 dakikalık oksitlenmeye dayanım gösterip beyaz kabuk oluşumu ve yüzeyden dökülmeler görünmediği için daha üst sıcaklık olan 800°C’de 20 dakikalık oksidasyon testi yapılmıştır. Fakat 800°C’de oksit kabuğu dökülmeleri meydana geldiğinden dolayı oksidasyon testinin 1000°C’de tekrar edilmesi gerekli görülmüştür.

4.5.3 Nb- Al Numunesinin Oksidasyonu

Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlanmış Nb numunelerin 500 – 800 ve 1000°C’lerde 20 dakika oksitlenmesinin ardından yüzeyde gözle görülür beyaz oksit tabakası oluşumu meydana gelmemiştir. Numune kayığı içerisinde de herhangi bir oksit kabuğu dökülmesi gözlenmemiştir (Bknz Şekil 4.25). Görülmektedir ki; sementasyon işlemi sonucunda yüzeyde meydana gelen koruyucu NbAl₃ fazı ve Al₂O₃ tabakası, alüminyumlanmış Nb numunenin oksidasyon direncini arttırmıştır. Şekil 4.26’da verilen XRD analizi de bu durumu doğrulamaktadır. Alüminyumlanmış Nb’un oksidasyonu sonucunda numunede ağırlık artışı meydana gelmemiştir (Bknz Tablo 4.5).



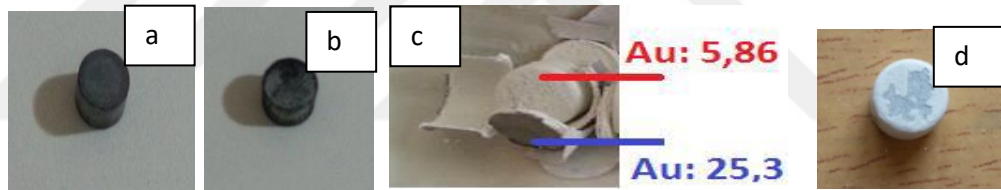
Şekil 4.25 Alüminyumlanmış Nb numunelerin oksidasyon sonrası görüntüleri a) 500°C’de oksitlenen b) 800°C’de oksitlenen c) 1000° C’de oksitlenen (Kişisel arşiv, 2016)



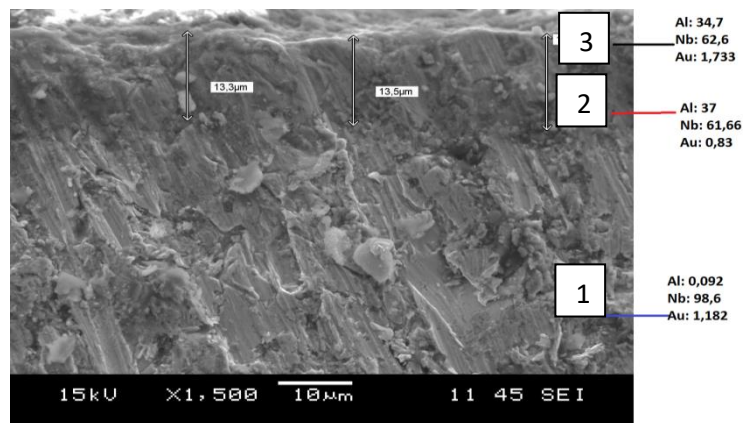
Şekil 4.26 Alüminyumlanmış Nb numunenin 1000°C’de oksidasyon sonrası XRD analizi

4.5.4 Nb- Au- Al Numunesinin Oksidasyonu

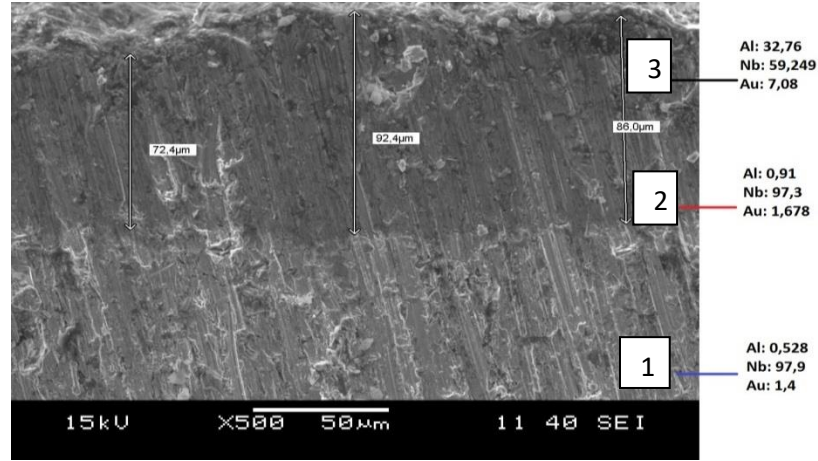
Önce sputtering yöntemi ile Au kaplanmış, ardından da alüminyumlama yapılmış olan Nb numuneler 500, 800 ve 1000°C’lerde kutu fırın içinde 20 dakika boyunca oksitlenmeye maruz bırakılmıştır. Oksidasyon sonrasında Nb-Au-Al numunesinin 500°C’de oksitlenmeye dayanım gösterdiği, yüzeyinde beyaz oksit tabakası oluşmadığı (Bknz Şekil 4.27.a) ve ağırlık artışı meydana gelmediği (Bknz Tablo 4.5) görülmüştür. Fakat 800°C’de oksitlenme sonucunda yüzeyde gözle görünür beyaz oksit tabakası oluşumu (Bknz Şekil 4.27.b) ve ağırlık artışı (Bknz Tablo 4.5) meydana gelmiştir. Bu durum 800°C civarında söz konusu numunelerin oksitlenme direncinin kırılmaya başladığını göstermektedir. 1000°C’de 20 dakika oksitlenme sonucunda ise numune oksitlenmiş (Bknz Şekil 4.27.c ve d) ve oksit tabakaları dökülerek numunede ağırlık azalması (Bknz Tablo 4.5) meydana gelmiştir. Oksidasyon sonrası EDS analizleri Tablo 4.7’de yer almaktadır.



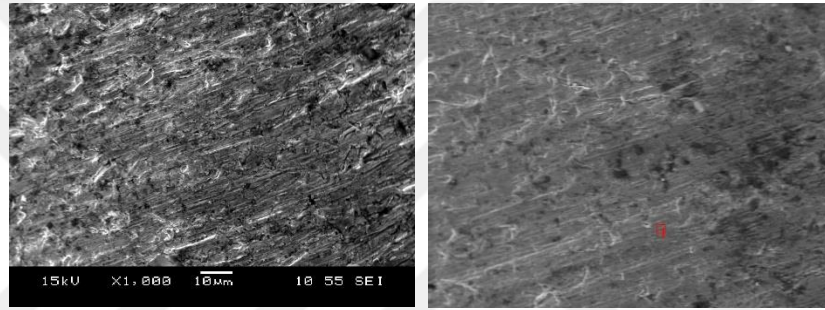
Şekil 4.27 Nb-Au-Al numunesinin a) 500°C’de, b) 800°C’de, c) ve d) 1000°C’de 20 dakika oksitlenmesi sonrası fotoğrafları (Kişisel arşiv, 2016)



Şekil 4.28 Nb-Au-Al numunesinin 500°C’de 20 dakika oksitlenmesi sonrası SEM ve EDS analizi



Şekil 4.29 Nb-Au-Al numunesinin 800°C’de 20 dakika oksitlenmesi sonrası SEM ve EDS analizi



Şekil 4.30 Nb-Au-Al numunesinin 1000°C’de 20 dakika oksidasyon sonrasında SEM fotoğrafı

Tablo 4.7 Nb-Au-Al numunesinin oksidasyon sonrası EDS analizleri

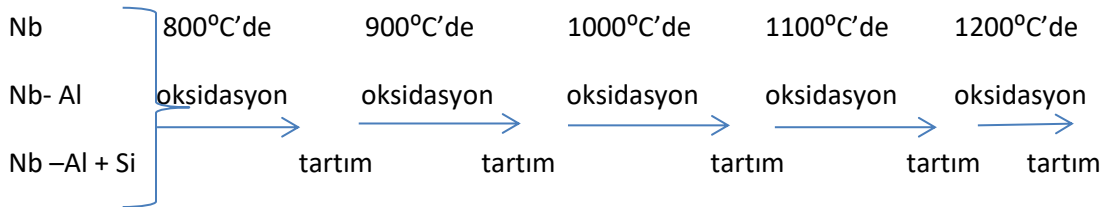
Nb-Au-Al	500°C’de oksidasyon			800°C’de oksidasyon		
	1	2	3	1	2	3
Nb	98,6	61,66	62,6	97,9	97,3	59,249
Au	1,182	0,83	1,733	1,4	1,678	7,08
Al	0,092	37	34,7	0,528	0,91	32,76

Alüminyumlanıp 1000°C’de oksitlenen Nb ile Nb-Au-Al numunelerinin SEM, EDS ve XRD sonuçlarına göre karşılaştırması yapılırsa; Au kaplama beklenen sonucu vermemiştir şeklinde yorumlanabilir. Nb-Al sistemi yüksek sıcaklıklarda dahi oksidasyon direnci gösterirken, Nb-Au-Al sisteminde oksidasyon direnci azalmıştır. Au tabakası; Nb ve Al arasındaki yüzey etkileşimlerini negatif yönde etkilemiştir. Au tabakası 800°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda her iki yöne doğru difüze olduğu için bariyer niteliği taşımamıştır. Ayrıca, alüminyum tabakasının Nb yüzeyinden

uzaklaşmasına neden olmuştur. 1000°C’de oksitlenen Nb-Au-Al numunelerinden dökülen kabuklar analiz edildiğinde; altının %25,3’ünün kabuk ile birlikte dökülerek numuneden uzaklaştığı tespit edilmiştir.

4.5.5 Nb-Al +Si ve Nb-Al Numunelerinin Çevrimsel Oksidasyonu

Yukarıda sözü edilen oksidasyon çalışmalarının ardından numunelerin çevrimsel oksidasyonları incelenmiştir. İnce Au tabakası içeren numunelerin 20 dakikalık oksidasyon testleri 800°C’den itibaren kabuk dökülmesi ile sonuçlandığı için Nb-Au-Al numuneleri çevrimsel oksidasyona tabi tutulmamıştır. Alüminyumlama ve ortak biriktirme gibi yüzey işlemi görmüş Nb numunelerin oksidasyon direncini belirlemek için, numuneler seramik potalara yerleştirilip kutu fırında, atmosfer ortamında, 800 ile 1200°C aralığında çevrimsel oksidasyon testine maruz bırakılmıştır. Numune 800°C’de 1 saat bekletildikten sonra tartım için fırından çıkartılmıştır. Numunenin ve varsa numuneden potaya dökülen tozların ağırlık ölçümü yapılırken fırın sıcaklığı 100°C daha arttırılmıştır. Tekrar numune fırına yerleştirilmiş söz konusu sabit sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Bu işlem basamakları 800°C’den 1200°C’ye kadar devam etmiştir.

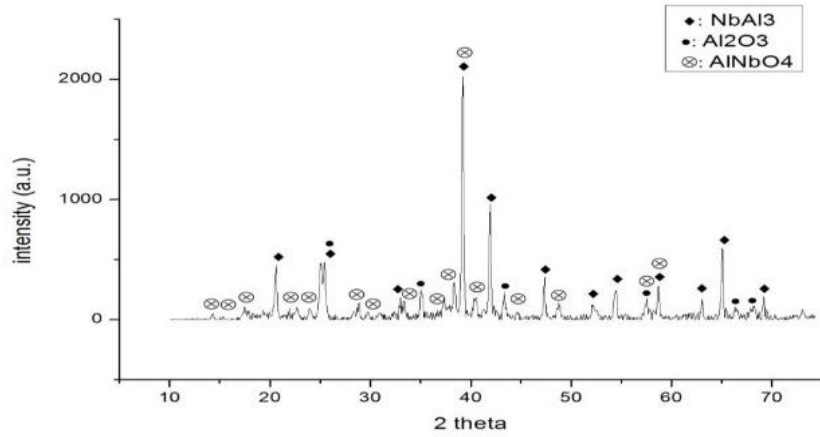


Şekil 4.31 Nb, Nb-Al ve Nb-Al + Si numunelerinin birer saat çevrimsel oksidasyonunun şematik gösterimi

Tablo 4.8 Kutu fırında çevrimsel oksidasyon sonucu ağırlık değişimleri

Oksidasyon sonrası normalize edilmiş ağırlık	Yüzey İşlemi	800° C	900° C	1000 ° C	1100 ° C	1200 ° C
	Saf Nb	-0,0222	-0,042	-0,0449	-0,0378	-0,0521
	Alüminyumlanmış Nb	0,0001	0,0002	0,0004	0,0001	0,0003
	Ortak biriktirmeli Nb analiz sonuçları	0,0001	0,0003	0,0007	0,0009	0,0029

Tablo 4.8, oksidasyondan sonra numunelerin ağırlık değişimlerini göstermektedir. Ağırlık değişimlerinin hesaplanmasında, oksidasyon sırasında dökülen kabukların ağırlıkları kullanılmamıştır. Saf Nb yüzeyinden oksit kabukları döküldüğü için ağırlık değişimleri negatiftir. Alüminyumlanmış Nb'ların çevrimsel oksidasyon testlerinde oksit kabukları dökülmemiş, ağırlığı yaklaşık olarak sabit kalmıştır. Tablo 4.8'deki verileri karşılaştırdığımızda, ağırlığının neredeyse sabit kalması, alüminyumlanmış Nb'un oksidasyon direncinin alüminyum+silisyumlanmış Nb'dan daha yüksek olduğunu gösterir. Bu sebeple aşağıda, sadece alüminyumlanmış Nb için yapılan çalışmaların sonuçları verilmiştir. Şekil 4.32'deki XRD sonuçları, alüminyumlanmış ve oksitlenmiş Nb'nin fazlarını göstermektedir. Koruyucu NbAl₃ fazının yanısıra çeşitli oksit fazları da gözlenmektedir.

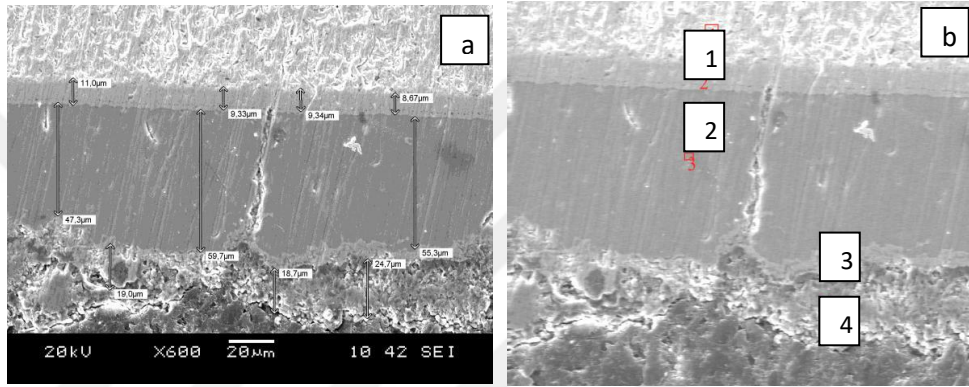


Şekil 4.32 Alüminyumlamanın ardından 1000°C'de çevrimsel oksitlenen Nb numunenin XRD analizi

4.5.6 Nb-Al Numunesinin Uzun Süreli Oksidasyonu

800 – 1200°C sıcaklıklarda Alüminyumlanmış Nb numunesinin test sonuçları, oksidasyona direnç kazandığını gösterdiği için bu numunenin oksidasyon testleri 1300°C'ye uzatılmıştır. Numunelerin daha yüksek sıcaklıklardaki davranışını görmek için, iki adet alüminyumlanmış Nb numunesi TGA cihazında hava ortamında oksitlenmiştir. Bu numunelerden ilki oda sıcaklığında TGA içerisine yerleştirilmiştir. Ardından sıcaklık 10°C / dak'lık artışlar ile 1300°C'ye yükseltilmiş ve numune 4 saat 1300°C'de bekletilmiştir. TGA analizi esnasında zamanla numune ağırlığının

doğrusal oranda arttığı gözlemlenmiştir. TGA analizinden sonra, numunenin iç yapısı Şekil 4.33'de gösterilmiş ve işaretlenen noktaların kimyasal analizleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.33'de, deney sırasında oluşan 50- 60µm kalınlığındaki sementasyon tabakasının üzerinde 20-30µm kalınlığındaki oksit tabakasının oluştuğu görülmektedir. Deney sırasında oluşan 20-30µm kalınlıktaki oksit tabakasının 4 saat içinde oluştuğu düşünülürse, çalışmada hedeflenen 1300°C'de, 100 saat sonrasında 25µm metal kaybı değerine yalnızca sementasyon alüminyumlama işlemiyle ulaşamadığı görülmüştür. EDS analizi ise yüzeyden derine doğru gittikçe Al ve O miktarının azaldığını göstermektedir.



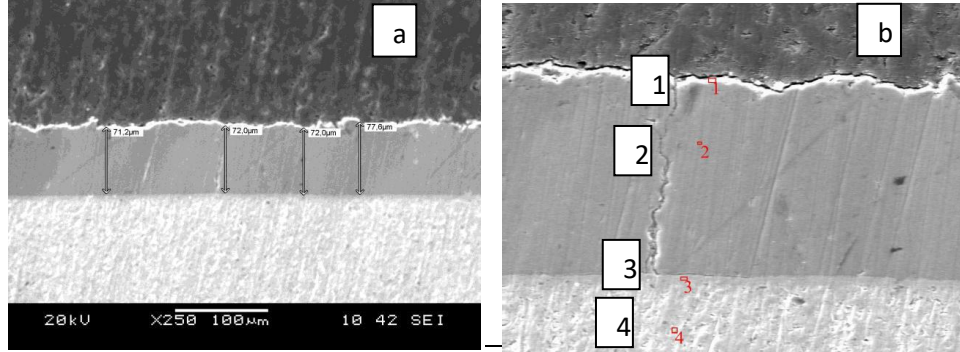
Şekil 4.33 Alüminyumlanmış Nb'un 1300°C'de 4 saat oksitlenmesi sonrası a) SEM fotoğrafı b) EDS analizi

Tablo 4.9 Şekil 4.33 b'de belirtilen noktaların EDS analizi

Elementler / Derinlik (% ağırlık)	1	2	3	4
Al	0,02	6,32	7,32	15,25
O	0	0,3	0	2,58
Nb	99,98	93,65	92,67	82,157

Alüminyumlanmış ikinci numune de oda sıcaklığında TGA'ya yerleştirilmiş, 10°C / dak hız ile sıcaklık 1000°C'ye yükseltilmiş ve 75 saat boyunca bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Şekil 4.34'deki SEM fotoğrafında, numune yüzeyinde 71- 77µm kalınlığında bir sementasyon tabakası ve belirgin olmayan fakat 10µm'den az kalınlıkta olduğu düşünülen oksit tabakası görülmektedir. Ağırlık artışının 1300°C'deki teste göre daha yavaş ilerlediği ve hatta parabolik bir davranış gösterdiği söylenebilir. Tablo 4.10'daki EDS analizi sonucunda da numune yüzeyinde oksijen saptanmıştır. Bu durum, çalışmanın B planı olarak hedeflenen

1100°C’de 100 saat sonrasında 100µm metal kaybı değerine ulaşmanın mümkün olabileceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.34 Alüminyumlanmış Nb’un 1000°C’de 75 saat oksitlenmesi sonrası a) SEM fotoğrafı b) EDS analizi

Tablo 4.10 Şekil 4.34 b’de belirtilen noktaların EDS analizi

Elementler / Derinlik (% ağırlık)	1	2	3	4
Al	33,3	32,53	3,51	0
O	2,21	0	0	0,14
Nb	64,54	67,46	96,48	99,86

Kısa ve uzun vadeli izotermal ve çevrimsel oksidasyon testi sonuçlarına göre; sementasyon yöntemiyle Nb numunelerinin oksidasyon dirençlerinin artırılabilceği gözlenmiştir.

TGA analizi sırasında oluşan 20- 30µm kalınlıktaki oksit tabakası 4 saat 1300°C’de oluşmuş ve oksit kabuğu dökülmeye başlamıştır. Buna göre; hedeflenen değer olan oksidasyondan 100 saat sonra 1300°C’de 25µm metal değerinin kaybına sadece sementasyon alüminize işlemi ile ulaşamadığı görülmüştür.

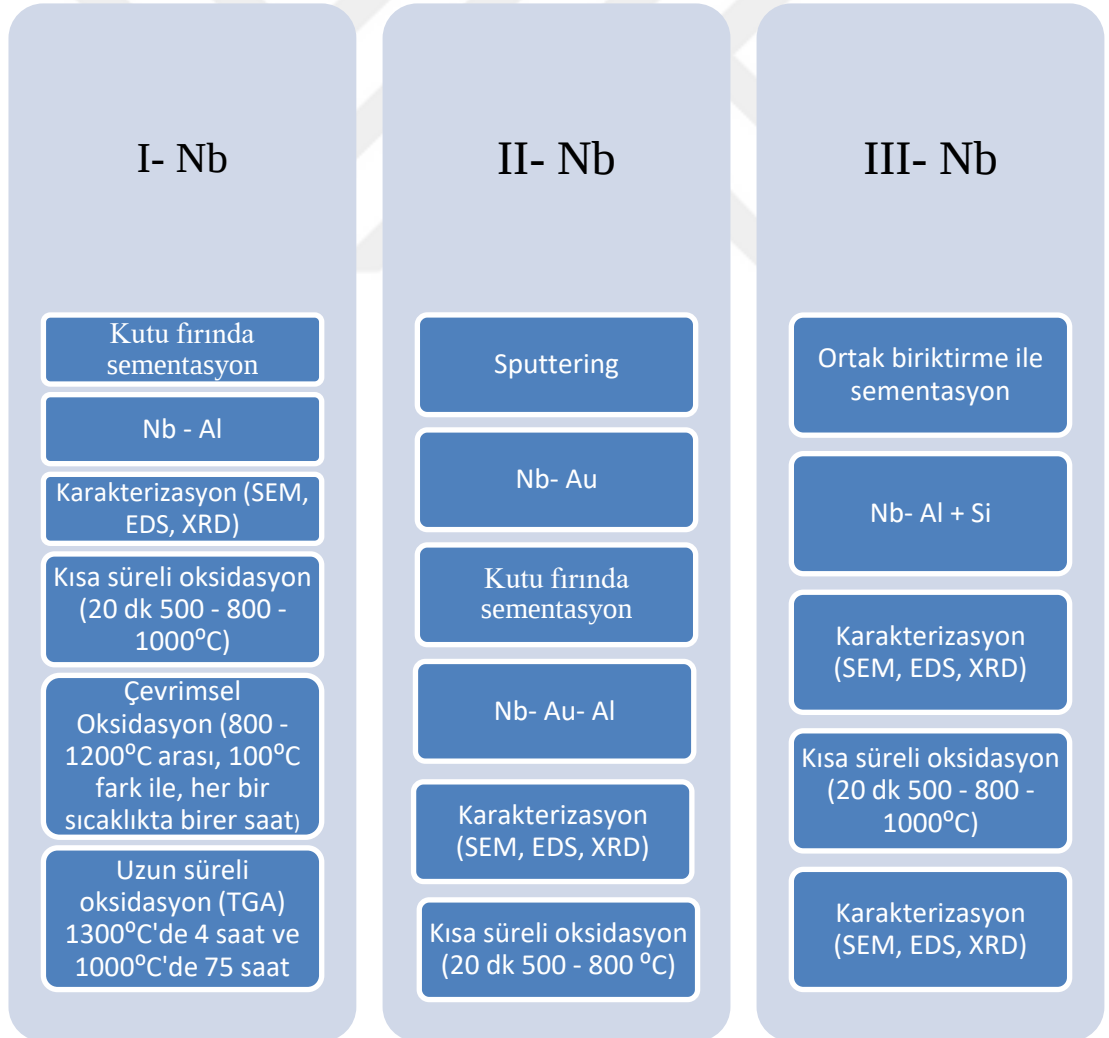
1000°C’de 75 saat boyunca oksidasyona maruz kalan numuneden oksit kabuğu dökülmesi meydana gelmemiştir. Bu durum, 1000°C’nin üzerinde, yüzeydeki oksit kabuğunun hızla arttığını göstermektedir. 1100°C’de 100 saat sonrasında 100µm metal kaybı değerine ulaşmanın mümkün olabileceğini düşündürmektedir.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR

5.1 Sonuçlar

Bir refrakter metal olan Niyobyum altlığın oksidasyon direncini arttırmak amacıyla, difüzyon esaslı yüzey işlemlerinden oluşan deneysel çalışmalar yapılmıştır. Farklı toz karışımları ortamında gerçekleştirilen sementasyon çalışmaları sonucunda altlığın oksitlenme direnci, çeşitli sıcaklık ve sürelerde oksidasyon testleri ile incelenmiş ve kıyaslanmıştır. Deneysel çalışmaların akışı Şekil 5.1’de şematize edilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda listelenmiştir.



Şekil 5.1 Deneysel çalışma akışı

- Niyobyum numune üzerine kutu sementasyon yöntemiyle uygulanan alüminyumlama sonucunda Niyobyumun oksidasyon direnci verimli şekilde arttırılmıştır. Kaplamasız altlık ile karşılaştırıldığında, yüksek sıcaklıklarda, alüminyumlanmış Niyobyumun oksidasyon hızı düşmektedir.
- Niyobyum altlık ile alüminat tabakasının ısı genleşme- büzülme davranışları uyumlu olmadığı için 800°C ve üzerindeki sıcaklıklarda ve çevrimsel sıcaklık değişimlerinde difüzyon kaplama tabakası bölgesinde çatlaklar meydana gelmektedir. Çatlaklar, oksijenin iç yapıya difüzyonunun devam etmesini sağlar ve oluşan oksit tabakasının koruyucu oksit tabakası şeklinde davranmasını engeller. Bu durum yüzeyden pullanarak dökülmeler ve oksitlenmeler ile sonuçlanmaktadır.
- Altın kaplandıktan sonra alüminyumlanmış Niyobyum numunesi üzerinde oksidasyondan koruyucu NbAl₃ ve Al₂O₃ fazları meydana gelmesine rağmen 800°C ve üzerindeki sıcaklıklarda oksitlenme direnci kırılmaktadır.
- Isıl işlem sırasında Altın tüm yapıya difüze olmuş ve EDS hassasiyeti, belli bir derinlikteki eser miktardaki altını belirlemekte yetersiz kalmıştır.
- Altın kaplanan ve kaplanmayan numunelerde Alüminyumlama sonucunda Alüminyum difüzyon tabakasının kalınlığı yaklaşık 73 mikrometre olarak ölçülmüştür. Bu durum; altın tabakasının, Alüminyumun Niyobyuma doğru difüzyon kalınlığını değiştirmediğini göstermektedir.
- Ortak biriktirme yöntemiyle elde edilen kaplamalarda, Nb₅Si₃ ve Nb₃Si fazlarının yanında NbAl₃ fazının olduğu görülmüştür. Kullanılan aktivatör florürlü olduğu için, aynı termodinamik aktivitede, uçucu florürlerin bulunduğu ortamda Alüminyum elementinin Niyobyum yüzeyine difüzyonunun Silisyumdan daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum XRD analizlerinde koruyucu NbSi₂ fazının ortaya çıkmamasını açıklamaktadır.

- Kısa ve uzun vadeli izotermal ve çevrimsel oksidasyon testi sonuçlarına göre; sementasyon yöntemiyle Niyobyum numunelerinin oksidasyon dirençlerinin artırılabilceği gözlenmiştir. TGA analizi sırasında oluşan 20- 30µm kalınlıktaki oksit tabakası 4 saat 1300°C’de oluşmuş ve oksit kabuğu dökülmeye başlamıştır. Buna göre; çalışmanın başında hedeflenen değeri olan oksidasyondan 100 saat sonra 1300°C’de 25µm metal kaybı değerine sadece sementasyon alüminize işlemi ile ulaşamadığı görülmüştür. 1000°C’de 75 saat boyunca oksidasyona maruz kalan numuneden oksit kabuğu dökülmesi meydana gelmemiştir. Bu durum, 1000°C’nin üzerinde, yüzeydeki oksit kabuğunun hızla arttığını göstermektedir. Sonuç olarak, çalışmanın başında belirlenen diğeri bir hedef olan 1100°C’de 100 saat sonrasında 100µm metal kaybı değerine ulaşmanın mümkün olabileceğini düşündürmektedir.

5.2 Gelecek Dönem Çalışma Planları

Konu ile ilgili doktora sonrası araştırmaları için aşağıdaki konu başlıklarının çalışılması planlanmaktadır.

Çeşitli yüzey modifikasyonlarının ardından oksidasyon davranışı kıyaslanan Niyobyum altlığın, bu modifikasyonların sonucunda meydana gelen mekanik davranış değişimi de incelenmelidir.

Altın kaplı numunelerin oksidasyon direncinin 800°C ve üzerindeki sıcaklıklarda düşmeye başlaması, söz konusu sıcaklıklarda iç yapı değişimi incelemesi yapılmasını güdülemektedir.

Çift aktivatör kullanarak ortak biriktirme yoluyla alüminyumlama ve silisyumlama çalışılıp hem oksidasyon hem de mekanik dayanım değişiminin incelenmesi hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

- Argent, B. B. ve Phelps, B. (1960). The oxidation of niobium-titanium and niobium-molybdenum alloys. *Journal of Less Common Metals*, 2 (4), 181-190.
- Baker, S. D. (1992). Binary alloy phase diagrams. *ASM Handbook: Alloy phase diagrams*, (3) 293, 306. Materials Park, OH: ASM International.
- Balsone, S. J., Bewlay, B. P., Jackson, M. R., Subramanian, P. R., Zhao, J. C., Chatterjee, A. ve Heffernan, T.M. (2001). Proceeding of the 2001 Intermetallics Symposium on Structural Intermetallics. K. J. Hemker ve diğer., (Ed.), *Materials beyond superalloys: exploiting high temperature composites* (99-108). Warrendale, PA: TMS.
- Betteridge, W. ve Heslop, J., (1974). *The nimonic alloys, and other nickel-base high-temperature alloys*. (2. Baskı) New York: Edward Arnold.
- Bewlay, B. P., Lewandowski, J. J. ve Jackson, M. R. (1997). Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines. *JOM*, 49 (8), 44 - 45.
- Bewlay B. P., Jackson M. R. ve Gigliotti M. F. X. (2002). Intermetallics Compounds: Principles and Practice. R. L. Fleisher, J. H. Westbrook, ve J. H. (Ed.), *Niobium silicide high temperature in situ composites*. (3. Baskı) 541-560. New York: John Wiley & Sons.
- Bewlay, B. P., Jackson, M. R. ve Subramanian P. R. (1999). Processing high-temperature refractory-metal silicide in-situ composites. *JOM* 51 (4), 32–36.
- Bewlay, B. P., Jackson, M. R., Zhao, J. C. ve Subramanian, P. R. (2003). A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34 A, 2043-2052.

- Bianco, R., Harper, M.A. ve Rapp, R.A. (1991). Codepositing elements by halide-activated pack cementation. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 43 (11) 20-25
- Birks, N., Meier, G. H. ve Pettit, F.S. (2006). Introduction to the high temperature oxidation of metals (2. Baskı) İngiltere: Cambridge University Press.
- Bradley, E.F. (1979). Source book on materials for elevated-temperature applications. *American Society for Metals*, Metals Park, OH. 29
- Briant, C.L. (2000). New applications for refractory metals. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 52 (3), 36.
- Buckman, R.W. Jr. (1988). Alloying. J. R. Walter, M.R. Jackson ve C. T. Sims (Ed.), *Alloying of refractory metals*. (419–421). Metals Park, OH: ASM International.
- Cay, V.V. ve Ozan, S. (2005). Süperalaşım ve uygulama alanları. *Fırat Üniversitesi, Doğu Araştırmaları Dergisi*, 3 (2), 178- 188
- Dalkılıç, S. ve Tanatmış, A. (2009). Termal bariyer kaplama sistemlerinde yüksek sıcaklıkta düşük çevrimli yorulma şartları altında oluşan hasarların incelenmesi. *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 4 (2), 15-27
- Docplayer.(b.t.). *Malzeme bilimi ve mühendisliği. Bölüm beş- Malzemelerde atom ve iyon hareketleri* 12 Mayıs 2018, <https://docplayer.biz.tr/8953035-Malzeme-bilimi-ve-muhendisligi-bolum-5-malzemelerde-atom-ve-iyon-hareketleri.html>
- Dokumacı, E. (2006). *Investigation of high and low temperature corrosion behaviour of nickel-base alloys*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Dokumacı, E. ve Önay, B. (2008). Oxidation behavior of Mo containing alloys. *Materials Science Forum*, 595, 959-966.

- Dokumaci, E., Ozkan, I., Ozyigit, M. B. ve Onay, B. (2013). Effect of boronizing on the oxidation of niobium. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41, 276-281.
- Dye, D., Hunziker, O., Roberts, S. M. ve Reed, R. C., (2001). Modelling of the mechanical effects induced by the tungsten inert gas welding of IN 718 superalloy. *Meallurgical and Materials Transactions*, 32A, 1713-1725.
- Eliaz, N., Shemesh, G. ve Latanision, R. M. (2002). Hot corrosion in gas turbine components. *Engineering Failure Analysis*, 9 (1), 31-43
- Elkoca C.Ş. (2017). *Refrakter metal alaşımlarının korozyon dirençlerini artırıcı yüzey işlemlerinin geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Erdem, M. S. ve Aydın K. (2006). Gaz türbinli uçak motorlarında titanyum alaşımlarının kullanımı. *Mühendis ve Makina*, 47, 558
- Gao, F., Huang, X., Liu, R. ve Yang, Q. (2014). A study of pack aluminizing process for NiCrAlY coatings using response surface methodology. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23 (1), 23: 83–91
- Geng, J., Tsakirooulos, P. ve Shao, G. (2006). The effects of Ti and Mo additions on the microstructure of Nb-silicide based in situ composites. *Intermetallics*, 14, 227-235.
- Geng, J., Tsakirooulos, P., ve Shao, G. (2006). Oxidation of Nb-Si-Cr-Al in situ composites with Mo, Ti and Hf Additions. *Materials Science and Engineering*, A441, 26-38.
- Grobstein, T. ve Doychak, J. (1988). *Oxidation of high- temperature intermetallic*. United States of America: TMS.

- Gurappa, I. ve Sambasiva Rao A. (2006). Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines. *Surface & Coatings Technology*, 201, 3016–3029.
- Habazaki, H., Hon-Yashiki, K., Ito, K., Mitsui, H., Kawasashima, A. ve Asami, K. (1999). Sulfidation and oxidation- resistant alloys prepared by sputter deposition. *Materials Science and Engineering*, A267, 267-276.
- Hancock, P. (1987). Vanadic and chlorite attack of superalloys. *Materials Science and Technology*, 3, 536-544
- Hebsur, M. G., Stephens, J. R., Smialek, J. L., Barrett, C. A. ve Fox, D. S. (1989). Minerals, Metals and Material Society. Grobstein and Doychak (Ed.). *Oxidation of high temperature intermetallics*. 171. Warrendale PA: Oak Ridge
- Houngninou, C., Chevalier, S. ve Larpin, J. P. (2004). Synthesis and characterisation of pack cemented aluminide coatings on metals. *Applied Surface Science* 236, 256–269
- Hou, G. Y., Wu, C. S., Tang, Y. P., Sun, L. Y., Cao, H. Z. ve Zeng, G. Q. (2014). Effects of surface aluminizing on structure and compressive strength of Fe foam prepared by electrodeposition. *Materials Science& Engineering*, A602 33–40
- Huang, X., Chaturvedi, M.C. ve Richards, N.L., (1996). Effect of homogenisation heat treatment on the microstructure and heat affected zone microfissuring in welded cast alloy IN718. *Metallurgical and Materials Transactions*, A, 27A, 785-790.
- Karaali, E. İ., (2008). *TBK kaplamaların termal şok özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek lisans tezi. Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

- Khanna, A. S. (2002). *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*. Ohio: ASM.
- Khanna, A. S. ve Jha, S. K. (1998). Degredation of materials under hot corrosion conditions. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 51 (5), 279
- Kim, W. Y., Tanaka, H., Kasama, A. ve Hanada, S. (2001). Microstructure and room temperature fracture toughness of Nbss/Nb5Si3 in situ composites. *Intermetallics*, 9 (9), 827-834.
- Klabunde, K. J. (2001). *Nanoscale Materials in Chemistry. Chapter – 1, Introduction to Nanotechnology*. USA: John Wiley & Sons, Inc
- Knittel, S., Mathieu, S. ve Vilasi, M. (2013). Nb4Fe4Si7 coatings to protect niobium and niobium suicide composites against high temperature oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 235, 144-154.
- Kofstad, P. (1988). *High temperature corrosion*. London/New York: Elsevier Applied Science
- Kovan, V. (2006). *Oksit dispersiyon sertleştirmesi yapılmış NiCr8020 Nikel esaslı süper alaşımının termomekanik yorulma davranışının belirlenmesi*. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli
- Koymen Cagar, P. ve Onay, A. B. (2019). The Effect of Aluminizing Nb Refractory Metal Surface on Increasing Oxidation Resistance. *International Journal of Scientific and Technological Research*, 5 (10), 88 – 95
- Kubaschewski, O. ve Hopkins, B. E. (1962). Oxidation of metals and alloys. *Niobium and tantalum*. (2. Baskı) (219-220). London: Academic Press Inc., Publishers.

- Kumon, T. F., Suzuki R. O. ve Ono, K. (1995). Oxidation resistant coating for niobium by combining hot dipping in molten aluminum coating and anodic oxidation. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 59 (9), 967–972.
- Kushan, M. C., Uzgur, S. C., Uzunonat, Y. ve Diltemiz F. (2012). Allvac 718 plus TM superalloy for aircraft engine applications. *Recent Advances in Aircraft Technology*. 29 Nisan 2019, www.intechopen.com
- Lambert, J. B.ve Rausch, J. J. (1990). ASM Handbook, Properties and selection: Nonferrous alloys and special purpose-materials. J. R. Davis (Ed.), *Refractory metals and alloys* (2. Baskı), 557-565. Materials Park, OH: ASM International.
- Lipetzky, P. (2002). Refractory metals: a primer. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 54 (3), 47-49.
- Majumdar, S., Arya, A., Sharma, I. G., Suri, A.K. ve Banerjee, S. (2010). Deposition of Aluminide and Silicide Based Protective Coatings on Niobium. *Applied Surface Science*, 257, 635-640
- Majumdar, S., Sengupta, P., Kale, G. B. ve Sharma, I. G. (2006). Development of Multilayer Oxidation Resistant Coatings on Niobium and Tantalum. *Surface & coating technology*, 200, 3713- 3718
- Mandal, P., Thom, A. J., Kramer, J. M., Behrani, V. ve Akinc, M. (2004). Oxidation behavior of Mo–Si–B alloys in wet air. *Materials Science and Engineering, A* 371, 335–342.
- Mendiratta, M. G. ve Dimiduk, D. M. (1993). Strength and toughness of a Nb/Nb₅Si₃ composite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 24A, 501-504.

- Meetham, G. W. ve Van de Voorde, M. H. (2000). *Materials for high temperature engineering application*. Berlin: Springer-Verlag.
- Miller, G. L., ve Cox, F.G. (1960). Development of oxidation resistance of some refractory metals. *Journal of Less Common Metals*, 2, 207-222.
- Moricca, M. D. ve Varma, S. K. (2008). High temperature oxidation characteristics of alloys from the Nb-W-Cr system with the C additions. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 60 (7), 66-69.
- Monicca, M. P. (2009). *High temperature oxidation characteristics of Nb-10W-xCr alloys*. Doktora Tezi, Paso Üniversitesi, Texas.
- Motorcu, A. R., (2009). Nikel esaslı süperalaşımların ve titanyum alaşımlarının işlenebilirliği, 1. bölüm: sinterlenmiş karbür takımların performanslarının değerlendirilmesi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25 (1-2), 302 - 330
- Narita, T. (2011). Compatible Coating System to Provide Long-Life and High-Reliability. *Materials Science Forum*, 696,12-27
- Northcott, L. (1961). Some features of the refractory metals. *Journal of Less Common Metals*, 3, 125-148.
- Padture, N. P., Gell, M. ve Jordan E. H. (2002). Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Engine Applications. *Science*, 296, 280 - 284
- Park, J. S., Kim, J. M., Kim, H. Y., Lee, J. S., Oh, I. H. ve Kang, C. S. (2008). Surface Protection Effect of Diffusion Pack Cementation Process by Al-Si Powders with Chloride Activator on Magnesium and Its Alloys. *Materials Transactions*, 49 (5), 1048 to 1051. Special Issue on Platform Science and

Technology for Advanced Magnesium Alloys, IV #2008 The Japan Institute of Metals

Perepezko, J. H. (2009). The hotter the engine, the better. *Science*, 326, 1068-1069.

Pilling, N. B. ve Bedworth, R. E. (1923). The oxidation of metals at high temperatures. *Journal of the Institute of Metals*, 29, 529-591.

Rapp R. A. (1993). The codeposition of elements in diffusion coatings by the pack cementation method. *Materials at High Temperatures*, 11, 1-4.

Sarı, N. Y. ve Yılmaz, M. (2005) Ni-esaslı kaplamaların abrazif+ erozif aşınma direncine ısıl püskürtme yönteminin ve WC ilavesinin etkisi. *Mühendis ve Makine*, 46, 541

Schlesinger, M. E., Okamoto, H., Gokhale, A. B. ve Addaschian, R. (1993). The Nb-Si (Niobium-Silicon) system. *Journal of Phase Equilibria*, 14, 502-509.

Sheftel, E. N. ve Bannykh, O. A. (1994). Niobium-base alloys. *International Journal of Refractory~ Metals & Hard Materials*, 12 (3), 303-314.

Smith, A. B., Kempster, A. ve Smith, J. (2000). High Temperature Surface Engineering. *Characterization of aluminide coatings formed on Nickel-base superalloys by vapour aluminising*. 13- 27, London: IOM Communications

Soboyejo, W.O. ve Srivatsan, T.S. (2007). *Advanced structural materials: properties, design optimization and applications*. Florida: CRC Press.

Soliman, H. M., Mohamed, K. E., El-azim, M. E. ve Hammad, F. H. (1996). Oxidation Resistance of the Aluminide Coating Formed on Carbon Steels. *Material Science Technology*, 13

- Stringer, J. F., Jaffee, R. I. ve Kearns T. F. (1975). Advisory group for aerospace research and development, North Atlantic Treaty Organizations AGARD-CP-120. *High temperature of aerospace alloys*. London: Technical editing and reproduction Ltd.
- Tian, X. ve Guo, X. (2009). Structure of Al- modified silicide coatings on an Nb-based ultrahigh temperature alloy prepared by pack cementation techniques. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, *China Surface & Coatings Technology* 203, 1161–1166
- Tong, C. (2018). Advanced materials enable energy production from fossil fuels. *Introduction to Materials for Advanced Energy Systems* 171- 230
- Türkdoğan, E. T. (1980). *Physical chemistry of high temperature technology*, US: Academic Press.
- Wikipedia, (b.t.). *Niyobyum*. 18 Ocak 2020 <https://tr.wikipedia.org/wiki/Niyobyum>
- Wodjcik, C. C. (2001). Proceedings of the International Symposium Niobium Orlando. *Thermomechanical processing and properties of niobium alloys*. 2-5. Florida, USA.
- Xiang, Z.D., Rose, S.R. ve Datta, P.K. (2003). Codeposition of Al and Si to form oxidation resistant coatings on γ -TiAl by the pack cementation. *Materials chemistry and physics*, 80 482-489
- Xu, C. ve Gao, W. (2003). Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys. *Material Research Innovations*, 3 231-235
- Yongkang, S., Guoxin, H., Zhengxia, X. ve Jianju, L. (2010). Characteristic of Temperature Change in Co-deposition of Al and Fe on Copper by Pack Cementation. *Thermochimica Acta*, 506, 67- 72

Yorucu H., Özkan O. T., Özen S., Mısırlı Z. ve Onurlu S. (1986). *Malzeme biliminde tarama elektron mikroskobu uygulamasına giriş*. TÜBİTAK-MBEAM, Proje No: 031202 8602, Gebze

Yuan, B., Li, Y., Qiao, M. ve Zhou, C. (2013). Vapor phase codeposition of Cr and Si on Nb-base in situ composites by pack cementation process. *Progress In Natural Science: Materials International*, 23(2),198–204

Zelenitsas, K. ve Tsakiroopoulos, P. (2005). Study of the role of Al and Cr additions in the microstructure of Nb–Ti–Si in situ composites. *Intermetallics*, 13 (2), 1079-1082.

Zhao, J. C. ve Westbrook, J. H. (2003). Ultrahigh temperature materials for jet engines, *MRS Bulletin*, 28 (9), 622-630.