

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUTU SEMENTASYON YÖNTEMİYLE ALÜMİNYUM
KAPLANMIŞ $Ti6Al4V$ ALAŞIMININ OKSİDASYON
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ferhat YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı	:	METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı	:	Doç. Dr. Tuba YENER
Ortak Danışmanı	:	Doç. Dr. Gözde Fatma ÇELEBİ EFE

Haziran 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUTU SEMENTASYON YÖNTEMİYLE ALÜMİNYUM
KAPLANMIŞ Tİ6Al4V ALAŞIMININ OKSİDASYON
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ferhat YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı

**: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 10/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

Prof.Dr. Sakin ZEYTİN'in kıymetli hatırasına saygıyla,

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ferhat YILMAZ

10.06.2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca değerli bilgilerinden yararlandığım, her zaman vakit ayırıp çalışmalarına yön, teşvik ve emek veren, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli danışman hocam sayın, Doç. Dr. Tuba YENER'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamda kendisinin yol gösterici yardımlarından ötürü, deneylerin planlaması ve yönteminin uygulanmasına kadar tüm aşamalarında yardımını esirgemeyen sayın, Prof. Dr. Sakin ZEYTİN'e gönülden saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ortak danışman hocam Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi öğretim üyesi sayın, Doç. Dr. Gözde F. ÇELEBİ EFE'ye, çalışmalarımda kullandığım Ti6Al4V alaşımının temini için TUSAŞ Genel Müdür danışmanı sayın, Prof. Dr. Ahmet Hikmet ÜÇİŞİK'a çok teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarımda kendisinin oksidasyon hakkındaki deneyimlerinden yararlandığım, Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi öğretim üyesi sayın, Dr. Öğretim üyesi Kadir Mert DÖLEKER'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmalarımда emekleri olan tekniker Murat KAZANCI'a, Uzman Fuat KAYIŞ'a ve Erkut TAŞ'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her şekilde yanımda olan, maddi ve manevi her türlü desteği veren, bugünlere gelmemde büyük emekleri olan babama ve anneme sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
Ti6Al4V ALAŞIMI.....	4
2.1. Ti6Al4V Alaşımının Mikroyapısı	6
2.2. Ti6Al4V Alaşımının Kullanım Alanları	8
BÖLÜM 3.	
İNTERMETALİK BİLEŞİKLER	9
3.1. Alüminyum Esaslı İntermetalikler.....	10
3.1.1. Nikel alüminidler.....	10
3.1.2. Demir alüminidler	11
3.1.3. Ti-Al intermetalikleri	11
BÖLÜM 4.	
KUTU SEMENTASYON.....	15
4.1. Kutu Sementasyon ile Kromlama	15
4.2. Kutu Sementasyon ile Silisyumlama	16
4.3. Kutu Sementasyon Alüminyumlama	17

BÖLÜM 5.	
OKSİDASYON.....	19
5.1. Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu Prosesi	19
5.1.1. Ti6Al4V alaşımının oksidasyon direnci.....	20
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
6.1. Numune Hazırlama İşlemleri.....	22
6.2. Toz Hazırlama İşlemi.....	22
6.3. Kutu Sementasyon Yöntemi ile Alüminyumlama İşlemi	24
6.4. Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu	24
6.5. Metalografik Çalışmalar	25
6.6. X-Ray Difraksiyon (XRD) Analizi.....	26
6.7. SEM ve EDS Analizleri	26
6.8. Sertlik Deneyleri	27
BÖLÜM 7.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	29
7.1. Ti6Al4V Alaşımının alüminyumlama sonrası karakterizasyonu.....	29
7.1.1. SEM-EDS analiz sonuçları	31
7.1.2. X-ışınları analizi	42
7.1.3. Sertlik sonuçları.....	44
7.2. Alüminyumlama İşleminin Ti6Al4V Alaşımının	
Oksidasyonuna Etkisi.....	46
7.2.1. Oksidasyon kinetiği.....	46
7.2.2. SEM-EDS analizi	59
7.2.3. X-ışınları analizi	77
BÖLÜM 8.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	84
KAYNAKÇA	86
ÖZGEÇMİŞ	91

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Alan
R	: Genel Gaz Sabiti
T	: Mutlak Sıcaklık
t	: Oksidasyon Süresi
CFRP	: Karbon Fiber Takviyeli Kompozit
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi
P-B	: Pilling Bedworth Oranı
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
XRD	: X-Ray Difraksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik Yapı
HSP	: Hegzagonal Sıkı Paket Yapı
Q	: Aktivasyon Enerjisi
K_p	: Parabolik Oksidasyon Hızı
β_t	: Beta geçiş sıcaklığı
k_0	: Sıcaklıktan Bağımsız Sabit
A_0	: Oksitin Molekül Ağırlığı
A_M	: Metalin Atom Ağırlığı
ρ_0	: Oksitin Yoğunluğu
ρ_M	: Metalin Yoğunluğu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Hegzagonal sıkı paket (hsp) kristal yapının hacim merkezli kübik (hmk) yapıya dönüşümü	5
Şekil 2.2. Ti6Al4V Faz Diyagramı	6
Şekil 2.3. Ti6Al4V alaşımlarında gözlemlenen üç tip mikro yapı. Beyaz α fazı, asitli siyah β fazı.....	7
Şekil 3.1. Ti-Al faz diyagramı.....	13
Şekil 5.1. Yüksek sıcaklıkta oksitlenen Ti6Al4V alaşımının oksidasyon ölçeğinin kesiti	20
Şekil 5.2. Titanyum bazlı alaşımın alüminyumlama sonrası oksit ölçeği	21
Şekil 6.1. RADWAG AS 220.R2 Hassas Terazî	23
Şekil 6.2. Pota içerisine koyulan tozların ve numunenin şematik gösterimi	23
Şekil 6.3. Oksidasyon testlerinde kullanılan Nabertherm fırın ve numune ölçümünde kullanılan AEK-Tech Dijital Kumpas	25
Şekil 6.4. Rigaku marka D/MAX 2000 model X-Işınları cihazı.....	26
Şekil 6.5. Jeol marka JSM 6060 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı	27
Şekil 6.6. Kutu Sementasyon Yöntemi ile Alüminyum Kaplama Hazırlık Aşamaları	28
Şekil 7.1. Kutu Sementasyon Şematik Gösterimi	31
Şekil 7.2. 700°C sıcaklıktaki alüminyumlanmış numunelerin SEM kesit görüntüleri a) 4 saat, b) 6 saat, c) 8 saat.....	34
Şekil 7.3. Ti6Al4V alaşımının 700°C sıcaklık 4 saat alüminyum kaplanmış numunenin SEM-EDS analizi	35
Şekil 7.4. Ti6Al4V alaşımının 700° sıcaklık 6 saat alüminyum kaplanmış numunenin SEM-EDS analizi	37

Şekil 7.5. Ti6Al4V alaşımının 700°C sıcaklık 8 saat alüminyum kaplanmış numunenin SEM – EDS analizi	38
Şekil 7.6. Ti6Al4V alaşımının 800°C sıcaklık a) 4 saat b) 6 saat alüminyum kaplanmış numunenin SEM – EDS analizi	39
Şekil 7.7. Ti6Al4V alaşımının 700°C sıcaklıktaki alüminyum kaplaması sonrası SEM-ÇİZGİ analizi a) 4 saat b) 6 saat.....	41
Şekil 7.8. İşlem görmemiş Ti6Al4V alaşımı, 700°C sıcaklıkta 4,6 ve 8 saat alüminyum kaplanmış numunelere ait sdasdsdasdXRD paterni	43
Şekil 7.9. İşlem görmemiş Ti6Al4V alaşımı, 700°C ve 800°C sıcaklıkta 4 ve 6 saatlerde alüminyum kaplanmış numunelere ait XRD paterni.....	44
Şekil 7.10. Ti6Al4V, 700°C 4 saat alüminyumlanmış, 700°C 6 saat alüminyumlanmış ve 700°C 8 saat sadasdasdalüminyumlanmış numunelerinin kaplamalarından alınan sertlik grafiği	45
Şekil 7.11. Ti6Al4V numunesine ait oksidasyon süresi ve sıcaklığına bağlı ağırlık değişimi grafikleri a) Kaplanmamış sTi6Al4V, b) 4 saat Kaplanmış Ti6Al4V, c) 6 saat Kaplanmış Ti6Al4V	49
Şekil 7.12. Ağırlık Artışlarının Sıcaklıklara Göre Karşılaştırılması a) 800°C b) 850°C c) 900°C.....	51
Şekil 7.13. Yüksek sıcaklıkta oksitlerin Arrhenius grafiği	53
Şekil 7.14. Oksidasyon numunelerinin oksidasyon hız sabiti (kp) için ağırlık değişiminin karesinin zamana bağlı grafikleri a) İşlem görmemiş Ti6Al4V Numunesi b) 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunesi c) 700°C 6 saat alüminyumlanmış.....	55
Şekil 7.15. Numunelerin aktivasyon enerjileri grafikleri a) Ti6Al4V b) Ti6Al4V 4 saat c) Ti6Al4V 6 saat	57
Şekil 7.16. 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunesine ait 800°C sıcaklık a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat SEM-EDS analizi.....	63
Şekil 7.17. 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunesin 800°C sıcaklıkta oksidasyon sonrası yüzeyler a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat	65
Şekil 7.18. 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunesine ait 800°C sıcaklık a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat SEM-EDS analizi.....	68

Şekil 7.19. 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin 800°C sıcaklıkta oksidasyon sonrası yüzeyler a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat	70
Şekil 7.20. 800°C sıcaklık 4 saat oksidasyon dış yüzey a) Ti6Al4V b) 700°C 4 saat alüminyumlanmış c) 700°C 6 saat alüminyumlanmış.....	72
Şekil 7.21. 800°C sıcaklık 20 saat oksidasyon dış yüzey a) Ti6Al4V b) 700°C 4 saat alüminyumlanmış c) 700°C 6 saat alüminyumlanmış.....	74
Şekil 7.22. 800°C sıcaklık 40 saat oksidasyon dış yüzey a) Ti6Al4V b) 700°C 4 saat alüminyumlanmış c) 700°C 6 saat alüminyumlanmış.....	76
Şekil 7.23. Ti6Al4V numunesinin 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat oksidasyon sonrası XRD paternleri.....	78
Şekil 7.24. 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunenin 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta oksidasyon a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat sonrası XRD paternleri.....	80
Şekil 7.25. 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta oksidasyon a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat sonrası XRD paternleri.....	82

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Ti6Al4V Alaşımının Kimyasal İçeriği	5
Tablo 2.2. Ti6Al4V Süperalaşımının Özellikleri	5
Tablo 3.1. İntermetalik Bileşiklerin Yapısına Göre Sağladığı Özellikler	9
Tablo 3.2. İntermetalik Bileşiklerin Uygulama Alanlar	10
Tablo 3.3. Ti-Al esas intermetalik bileşiklerin özellikleri	12
Tablo 7.1. 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıkta 4,6 ve 8 saat tutma sürelerinde Kutu Sementasyon Yöntemiyle Al kaplanmış numunelerin SEM kesit görüntüleri.....	33
Tablo 7.2. Ti6Al4V alaşımının 700°C sıcaklık 4 ve 6 saat alüminyum kaplaması sonrası SEM-MAP analizi	40
Tablo 7.3. İşlem görmemiş Ti6Al4V yüzeyi, 700°C 4saat alüminyumlanmış, 700°C 6 saat alüminyumlanmış, 700°C 8 saat alüminyumlanmış numunelerinin TiAl ₃ yüzeylerinden alınan sertlik tablosu	45
Tablo 7.4. Oksitlerin P-B oranları, yapıları ve Termal özellikleri	47
Tablo 7.5. Ti6Al4V alaşımının farklı sıcaklık ve sürelerdeki oksidasyon testleri sonucundaki ağırlık değişimleri.....	48
Tablo 7.6. 800, 850 ve 900°C sıcaklıktaki oksidasyon için numunelerin Kp değerleri	54
Tablo 7.7. Arrhenius eğrisinden elde edilen aktivasyon enerjileri.....	58
Tablo 7.8. 700°C 4 saat alüminyumlanmış 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta 4, 20 ve 40 saat oksidasyon sonrası SEM kesit görüntüleri.....	59
Tablo 7.9. 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunesinin 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta 4, 20 ve 40 saat oksidasyon sonrası SEM kesit görüntüleri.....	60
Tablo 7.10. 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunesine ait 800°C sıcaklık 4, 20 ve 40 saat oksidasyon SEM-MAP analizi	62

Tablo 7.11. 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunesine ait 800°C sıcaklık 4, 20 ve 40 saat oksidasyon SEM-MAP analizi.....	67
--	----



ÖZET

Anahtar Kelimeler: Ti6Al4V, Kutu Sementasyon, TiAl alaşımları, Alüminid esaslı kaplamalar, Oksidasyon

Titanyum bazlı alaşımlar üstün mekanik özellikleri hafif olmaları ve yüksek korozyon direncine sahip olmalarından dolayı havacılık, tıp ve savunma sanayii gibi alanlarda sıkça kullanılan bir malzemedir.

Titanyum alaşımlarından olan Ti6Al4V alaşımı, bir $\alpha+\beta$ alaşımıdır. Ti6Al4V alaşımı iyi mekanik özellikler sergilemesine rağmen 400°C sıcaklıktan sonra mukavemetinde azalma meydana gelmektedir. Bu yüzden havacılık gibi malzeme ömrünün çok önemli olduğu alanlarda kullanım ömrünü uzatmak amacıyla bazı yüzey işlemleri yapılması gerekmektedir.

Bu çalışmada Ti6Al4V titanyum alaşımına kutu sementasyon yöntemiyle Alüminyumlama yapılarak, kaplama tabakasının oksidasyon davranışı incelenmiştir. Kaplama işlemi 600 ve 800°C'de 4, 6 saat, 700°C'de 4, 6 ve 8 saatte gerçekleştirilmiştir. Kaplama sonrası yapılan sertlik ölçümlerinde, Ti6Al4V alaşımının 320 HV olan sertliğinin 600 HV değerine arttığı görülmüştür. Yüzeyde homojen ve sürekli alüminyumca zengin kaplama tabakasına, 700°C sıcaklık 6 saat tutma süresinde ulaşılmıştır.

Alüminyumlama yapılmış ve işlem görmemiş numunelere farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyon testlerine tabii tutulmuştur. Bu testler 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta 4, 20 ve 40 saat gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon testleri öncesi ve sonrası ağırlık tartımları yapıp, ağırlık kazançları karşılaştırılmıştır. En fazla ağırlık artışının işlem görmemiş numunede olduğu belirlenmiştir.

Al kaplanmış numunelerde oksidasyon sonrasında yüzeyinde Al₂O₃ oksit tabakası görülürken, işlem görmemiş numune üzerinde ise TiO₂ oksit tabakası oluşmuştur. Oksidasyon testinde 900°C'de sürenin artmasıyla beraber 4 ve 6 saat kaplanan her iki numunede de oluşan kaplama tabakasının döküldüğü görülmüştür. Oksidasyon yapılan numunelere gerçekleştiren karakterizasyon işlemleri sonucunda 6 saat alüminyumlanmış numunenin 4 saate göre oksidasyon direncinin daha fazla olduğu görülmüştür. Oksidasyon sonrası hesaplanan aktivasyon enerjileri işlem görmemiş numunenin 181,13 kJ/mol, 700°C 4 saat alüminyum kaplanmış numunenin 464,79 kJ/mol ve 700°C 6 saat alüminyum kaplanmış numunenin ise 530,93 kJ/mol şeklinde hesaplanmıştır.

INVESTIGATION OF THE OXIDATION BEHAVIOR OF ALUMINUM COATED Ti6Al4V ALLOY BY PACK CEMENTATION METHOD

SUMMARY

Keywords: Ti6Al4V, Pack Cementation, TiAl alloys, Aluminide based coatings, Oxidation

Titanium-based alloys are a material frequently used in areas such as aviation, medicine, and defense industries due to their superior mechanical properties, such as lightweight, and high corrosion resistance. Ti6Al4V alloy, which is one of these titanium alloys, is an $\alpha+\beta$ alloy. Although Ti6Al4V alloy exhibits good mechanical properties, however its strength decreases after 400°C. Therefore, some surface treatments are required to ensure its use in areas where material life is very important, such as aviation.

In this study, the oxidation behavior of the coating layer was investigated by aluminizing the Ti6Al4V titanium alloy with the pack cementation method. The coating process was carried out at 600, 800°C for 4, 6, and at 700°C for 4, 6 and 8. Hardness measurements of aluminised samples showed that the hardness values increased from 320 to 600 HV for the coating layer compared to the bare Ti6Al4V alloy. The homogeneous and continuous aluminum-rich coating layer on the surface was obtained for 700°C and 6 hours process time.

Aluminized and untreated samples were subjected to oxidation tests at different temperatures and times. These tests were carried out at 800, 850, and 900° for 4, 20, and 40 hours. Weights of the samples were determined before and after oxidation tests, and weight gains were compared. It was observed that the highest weight gain were obtained for the untreated sample.

Al₂O₃ oxide layer was observed on the surface of the Al-coated samples after oxidation, while an TiO₂ oxide layer was formed on the untreated sample. It was observed that the oxide layer formed in both of the samples, which were coated for 4 and 6 hours, was dramatically increased with the oxidation time. As a result of the characterization processes performed on the oxidized samples, it was observed that the oxidation resistance of the sample aluminized for 6 hours was higher than that of 4 hours. After oxidation process, calculated activation energies are 181,13kJ/mol for the bare sample, 464,79 kJ/mol for 4 hours aluminum coated at 700°C, 530,93 kJ/mol for 6 hours aluminum coated at 700°C respectively.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Titanyum alaşımları düşük yoğunluk, aşınma direnci ve termal yorulma direnci özellikleri nedeniyle titanyum alaşımları, havacılık ve uzay endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Titanyum alaşımlarından olan Ti6Al4V alaşımı da süneklik kırılma tokluğu, kaynaklanabilirlik, işlenebilirlik ve ısıl işlemle daha yüksek mukavemet sağlanabildiği için havacılık endüstrisinde gövde ve motor parçası olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda uçak motorunun verimliliğini arttırmak için yapılan çalışmalarla birlikte motor çalışma sıcaklığı da artmaktadır. Ancak Ti6Al4V alaşımının yüksek sıcaklık direnci düşük olmasından dolayı kullanım alanını sınırlanmaktadır. Bundan dolayı 300-400°C'den düşük sıcaklıklarda kullanılmaktadır. Titanyum intermetalik malzemelerin oksidasyon direncini arttıran elementlerle alaşım yapmak veya farklı yüzey modifikasyonları gibi işlemlere ihtiyaç vardır. Nitrürleme, termal püskürtme, kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme (CVD ve PVD) gibi yöntemler ile titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzey özelliklerinin iyileştiren bir kaplama teknolojilerindendir [1]–[3]. Yapılan araştırmalar sonucu yine yüzey kaplama teknolojilerinden biri olan kutu sementasyon yöntemi diğer yüzey işlemlerine göre daha az maliyetli olduğu, karmaşık şekilli parçaların üzerine biriktirme ve kaplamanın altlık malzemesine mükemmel bir şekilde yapışması gibi özelliklerinden dolayı araştırmalar bu yöntem üzerine yoğunlaşmıştır. Kutu sementasyon yöntemi, alaşımlı çelikler ve titanyum alaşımı gibi alaşım malzemeleri üzerine aşınma, korozyon direnci, sürtünme ve oksidasyon gibi yüzey özelliklerini iyileştirme amaçlı sert ve koruyucu alüminid gibi kaplamalar oluşturmak için alternatif bir tekniktir [4].

Alaşımlı çelikler, titanyum alaşımları ve nikel alaşımları gibi üzerine sert ve koruyucu Al ve Cr içerikli kaplamalar korozyon direncinin iyileştirilmesinde önemli bir rol oynar. Yüksek sıcaklıklarda çelik malzemelerin yüzeyinde oluşan Fe_2O_3 tabakasına göre Alümina (Al_2O_3) gibi koruyucu bir oksit oluşumu alüminyum kaplama prosesi ile

sağlanabilmektedir. Bu yolla daha stabil bir oksit tabakası oluşumu sayesinde korozyon direnci sağlanır. Altlık malzemesinin yüzeyine oksijenin difüzyonunu engellemek için Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , gibi ince oksit filmleri oluşturularak atmosferden yüzeyi korur [5]. Ancak, krom oksit (Cr_2O_3) tabakası 900°C üzerine çıkıldığı zaman, farklı ortamlara göre $800^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$ sıcaklara göre değişiklik gösterebilir, bu tabaka CrO_3 tabakasına dönüşür ve daha fazla oksitlenme nedeniyle krom ölçeği yetersiz hale gelir, altlık malzemesinin oksidasyon direncinde azalma meydana gelir. Alüminyum dioksit (Al_2O_3) ve silisyum dioksit (SiO_2) tabakası, krom oksit (CrO_3) tabakasına göre daha yüksek sıcaklara dayanır ve bu da oksidasyona karşı yüksek sıcaklarda direnci gösterir [6].

Bu kaplamaların temel özellikleri şunlardır:

- İstenilen servis koşullarında (korozyon, erozyon ve strese bağlı korozyon sorunları vb.)
- Kaplama- altlık malzemenin ara yüzünün bütünlüğünü (ideal bir arayüzey, sürekli ve gerilmelerinden arınmış yapı) sağlamak.
- Kaplamanın mekanik ve termal çevrimler altında alt tabakaya yapışması.

Çelik yüzeyini oksidasyon ve korozyondan dayanımlarını arttırmak ve yüksek sıcaklık kullanımında malzeme ömrünü korumak için yüzeyi kaplamaya ihtiyaç duyulmuştur. Yüzey kaplamasını kalitesini, kaplamanın kimyasal içeriği ve kalınlığı etkilemektedir.

Bu kaplamalar içinde en yaygın kullanılan teknikler fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), termal püskürtme ve plazma elektrolitik oksidasyonudur. Kutu sementasyon yöntemi de CVD yöntemine benzer olarak yüksek hacim, düşük maliyet, çeşitli şekil ve boyutlara, süperalaşım ve çeliklere başarı ile uygulanabilen bir yöntemdir. Bunun yanı sıra paket sementasyon yöntemi, kromlama, alüminyumlama gibi kaplama elde etmenin kolay ve maliyeti düşük bir yöntemdir. Özellikle alüminyumlama geleneksel çeliklerin kaplaması için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Paket sementasyon yöntemi etkili bir tekniktir. İçerik olarak, kaplanacak altlık metal kaynağı, karışım tozlarının sinterlenmesini önlemek için inert dolgu malzemesi (çoğunlukla Al_2O_3) ve aktivatör tozu (bu tozlar buhar fazı oluşturarak

kaplanması istenen altlık malzemesi yüzeyine kaplama tozlarının taşınmasını sağlar ve genellikle NH_4Cl kullanılır) [5].

Bu çalışmada altlık malzemesi olan titanyum alaşımlarından Ti6Al4V, dolgu malzemesi olarak Seydişehir Al_2O_3 içinde kutu sementasyon yöntemiyle farklı işlem süresi ve sıcaklıklarında altlık malzemesi yüzeyine alüminyum esaslı intermetalik kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış numuneler yüksek sıcaklık oksidasyon testlerine tabi tutulmuştur. Uygulanan farklı işlem süresi ve sıcaklıklarında yapılan bu testlerin alüminid kaplamaya mikroyapısal, sertlik ve oksidasyon yönüyle etkisi incelenmiştir.



BÖLÜM 2. Ti6Al4V ALAŞIMI

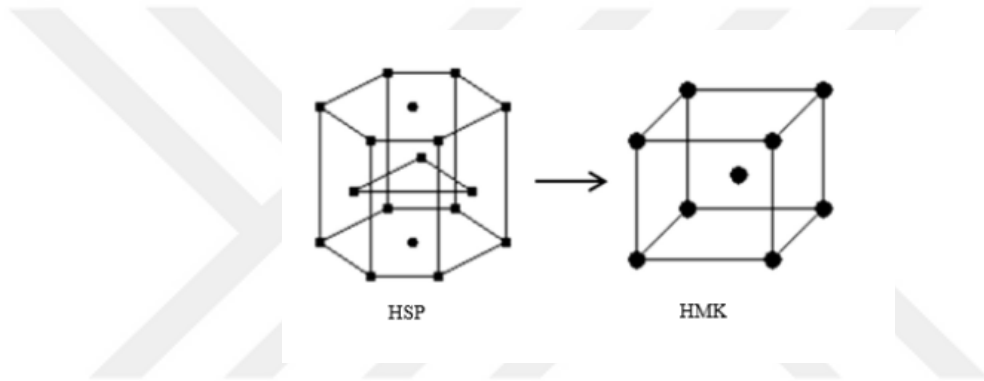
Titanyum alaşımlarının %45'ini oluşturan, α fazını stabilize eden ağırlıkça %6 alüminyum ve β fazını stabilize eden ağırlıkça %4 vanadyum içeren bir $\alpha+\beta$ alaşımı olan Ti6Al4V alaşımı, yüksek korozyon direnci, yüksek tokluk, yüksek mukavemet ve düşük yoğunluk gibi otomobil, havacılık ve biyomedikal gibi alanlarda arzu edilen özelliklerinden dolayı bu alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ti6Al4V alaşımlarının imalatı, yüksek üretim maliyeti gibi çeşitli dezavantajları da vardır [7]. $\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarında β_t sıcaklığı, $\alpha+\beta$ fazı %100 β fazına dönüştüğü ve bu sıcaklık üzerinde α 'nın dengede olmadığı en düşük sıcaklıktır. β_t sıcaklığında, α fazı kararsızlaşır ve Şekil 2.1.'de gösterilen hegzagonal sıkı paket yapıdan (hsp α), hacim merkezli kübik yapıya (hmk β)'ye dönüşüm meydana gelir [8].

Ti6Al4V alaşımları 400°C'ye kadar iyi bir oksidasyon ve sürünme direnci gösterirken 400°C üzerinde sürünme ve oksidasyon direncinde düşüş eğilimi göstermektedir. Bu nedenle Ti6Al4V alaşımı, havacılıkta yalnızca uçak motorlarının fan kanatları, birinci ve ikinci kanatlarının üretiminde kullanılır. Bu düşen sürünme ve aşınma direncini yükseltmek için alüminyumlama, kromlama, silikonlama gibi koyucu kaplamalar imal edilmektedir [9].

Tablo 2.1.'de Ti6Al4V titanyum alaşımının kimyasal içeriği verilmektedir.

Tablo 2.1. Ti6Al4V Alaşımının Kimyasal İçeriği [10]

Elementler	Kimyasal Bileşim
Ti	Denge
Al	5,89
V	3,93
H	0,00198
Fe	0,165
O	0,128
C	0,0017
N	0,005



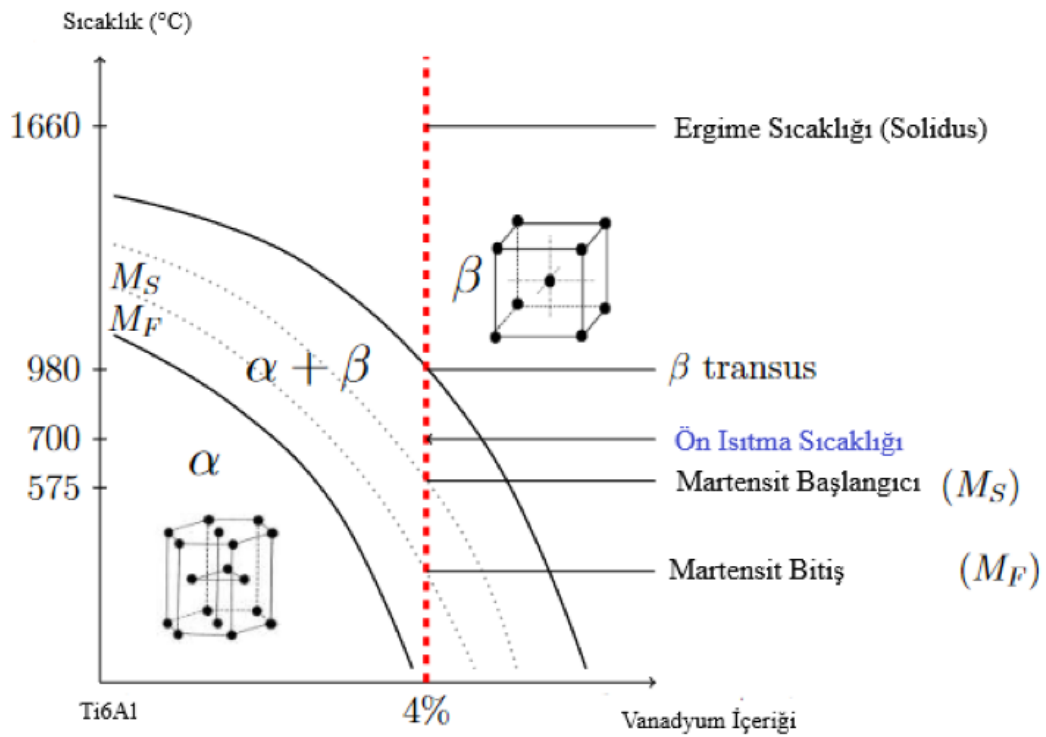
Şekil 2.1. Hegzagonal sıkı paket (hsp) kristal yapısını hacim merkezli kübik (hmk) yapıya dönüşümü[8]

Tablo 2.2. Ti6Al4V Süperalaşımının Özellikleri [11]

Özellik	Değer
β geçiş sıcaklığı	995°C
Ergime sıcaklığı	1621-1677 °C
Yoğunluk	4,42- 4,43 g cm ⁻³
Sertlik	36 HRC
Elastik Modül	110-140 GPa
Lineer termal genleşme katsayısı	9 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Termal iletkenlik	7 W m ⁻¹ K ⁻¹
Spesifik ısı kapasitesi	530 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Elektrik direnci	1,67 µΩm

2.1. Ti6Al4V Alaşımının Mikroyapısı

Ti6Al4V bir $\alpha+\beta$ alaşımdır. Oda sıcaklığında denge halindeki mikroyapı esas olarak β fazı hacim merkezli kübik yapı (hmk) ve α fazı hegzagonal sıkı paket (hsp)'den oluşur. Soğutma hızına ve yapılan ısıtma işlemlere bağlı olarak, mikro yapı ve bileşenler birkaç türe ayrılır: tane sınırı allotriomorfik α , küresel veya birincil α (küresel yapıdaki α Widmanstätten levhaları ile çevrelendiğinde çift mikro yapı olarak adlandırılır.) ve martensit yapısı. Widmanstätten yapısı, α levhaları arasında olan β fazının kendisinden daha ince olan ikincil α levhalarının içerdiği çift katmanlı bir yapıdır [12].

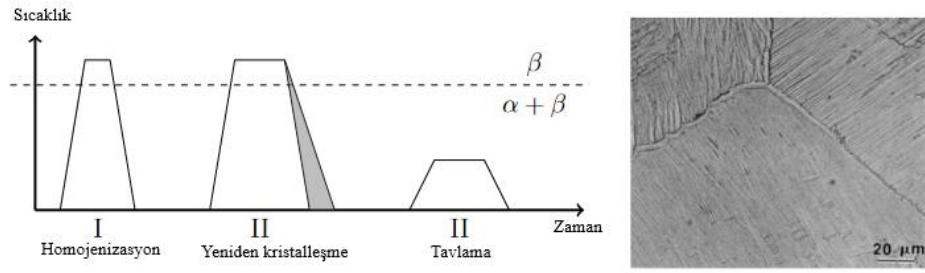


Şekil 2.2. Ti6Al4V Faz Diyagramı[13]

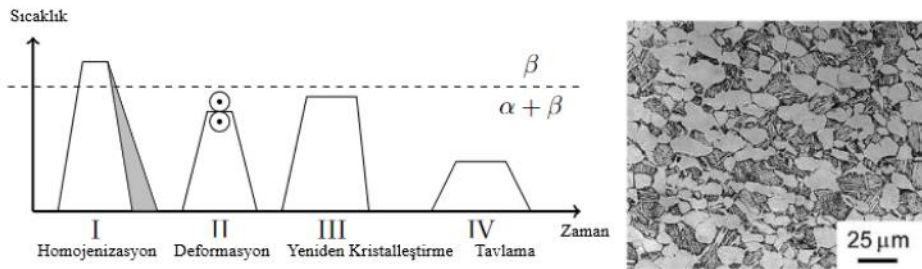
$\alpha+\beta$ bölgesinden veya β -geçiş sıcaklığının ($995^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$) üzerinden yavaş soğutma hızları için β fazı küresel olan α fazına dönüşüm gerçekleştirir. Soğutma hızları arttığında β fazının tane sınırlarında α çekirdeklenme oranı artar [12].

Ti6Al4V alaşımı için termo-mekanik işlemler, β -dönüşüm sıcaklığının altında veya üstünde bir deformasyon ve yeniden kristalleştirme aşaması gerekmektedir. Şekil 2.3.'de sıcaklığa, yeniden kristalleştirmeye ve soğutma hızına bağlı olarak Ti6Al4V alaşımının lamelli, eş eksenli ve dubleks yapıları göstermektedir.

Lamelli mikro yapılar β -dönüşüm sıcaklığının 30-50 °C yukarısında bir ısıtma işlemiyle elde edilir (Şekil 2.3.a). Soğutma hızı α fazının çeşitli özelliklerini kontrol etmek amacıyla ayarlanır. Dubleks (Şekil 2.3.b) ve eş eksenli (Şekil 2.3.c) mikroyapılar içinde benzer işlemler yapılır. Deformasyon ve yeniden kristalleştirme işlemleri β -dönüşüm sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta meydana gelmektedir. Yüksek soğutma hızlarında çift yönlü mikroyapı, yavaş soğutma hızında ise eş eksenli mikro yapısı α fazında meydana gelir [13].

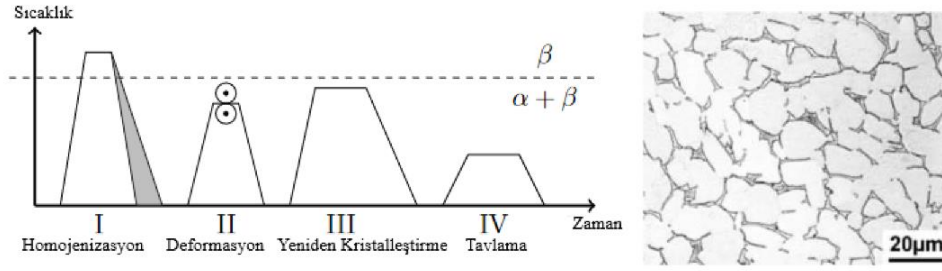


(a)



(b)

Şekil 2.3. Ti6Al4V alaşımlarında gözlemlenen üç tip mikro yapı. Beyaz α fazı, siyah β fazı [14]



Şekil 2.3. (devam)

2.2. Ti6Al4V Alaşımının Kullanım Alanları

Günümüzde endüstriyel alanda titanyum ve alaşımları geniş kullanım yelpazesine sahiptir. Bu alaşımların tercih edilmelerinin sebepleri; hafif olmaları, biyolojik uyumluluğu, yüksek sıcaklık direnci, yüksek mukavemetli olmaları ve yüksek korozyon direncine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu üstün özelliklerinden dolayı havacılık malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadırlar. En yaygın titanyum alaşımı, titanyum alaşımı üretiminin %50'sinden fazlasını oluşturan Ti6Al4V'dir. Ti6Al4V alaşımının kullanım alanları,

- Uçaklarda kokpit pencere çerçevesi,
- Havacılık endüstrisi için parçalar ve prototipler, Boeing 787 uçaklarında yaygın olarak kullanılmaktadır.
- Karbon Fiber Takviyeli Plastik kompozit (CFRP) kanatlarının titanyum hücum kenarında
- Uçak motorlarının düşük basınçlı kompresör kanatlarında
- İmplantlar ve protezler (dökme ve dövme yoluyla üretilen),
- Eklemeli imalat, ateşli silahların sustucuları,
- Jet motoru kompresör kanatları,
- Denizcilik uygulamaları,
- Kimyasal endüstri,
- Yarış araba ve motorlarında emme valfi olarak,
- Bazı markaların yarış arabalarının jant vidalarında,
- Bazı golf sopalarının uçlarında kullanılmaktadır [15], [16].

BÖLÜM 3. İNTERMETALİK BİLEŞİKLER

Metaller arası bileşikler olarak adlandırılan intermetalik bileşikler, değişik kristal yapıya sahip metallerin bileşerek oluşturduğu bir yapıdır. Oluşan ara fazların yapısı ana fazdan farklı bir yapıdadır. Metaller arası bileşiklerin atomik bağlanmada metal-kovalent bir bağ varken, katı çözelti alaşımlarında ise bağ metaliktir. İntermetalik malzemelerin yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması, oksidasyona ve düşük yoğunluğa sahip olmasından dolayı havacılık malzemelerinde tercih edilmektedir [17].

İntermetalik bileşiklerin ikili dislokasyonu ve süper latis parametresi ile deformasyon mekanizmaları kontrol edilir. Süper latis parametresinin yüksek sıcaklıklarda hareketi yavaşlar ve akma mukavemetinde artış gerçekleşir. İntermetalik malzemeler gevrek bir yapıya sahiptir ve bu yüzden şekillendirilmesi zordur. Aynı zamanda hidrojen ihtiva eden ortamlar bu bileşiklerin kullanımını sınırlamaktadır. İntermetalik bileşiklerin yapılarındaki değişiklikler ile bazı özellikleri değiştirilebilir. Örneğin NiAl bileşiklerinde tane yapısı inceltmesi sayesinde 400 °C üstü sıcaklıklarda süneklikliği arttırılmıştır [18]. Tablo 3.1.'de intermetaliklerin içerdiği karakteristik yapılara göre özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 3.1. İntermetalik Bileşiklerin Yapısına Göre Sağladığı Özellikler [18]

Özellik	Karakteristik Tanımlar
Sürünme Mukavemeti	Ergime Sıcaklığı, Bağ Yapısı
Oksidasyon Direnci	Oksit Elementlerinin Yüksek Aktivasyonu, Kristal Yapı
Süneklik	Kristal Yapı, Stokiometri
Termal Genleşme	Ergime Sıcaklığı, Bağ Yapısı
Elastik Modül	Kristal Yapı, Bağ Yapısı
Alaşımlama Potansiyeli	Faz Alanının Genişliği
Yoğunluk	Esas Element, Kristal Yapı

Tablo 3.2. İntermetalik Bileşiklerin Uygulama Alanlar [18]

Otomotiv	Uzay	Manyetik
Enerji Depolama	Piller	Hidrojen Depolama
Isıtıcı Elemanlar	Fırın Donanımı	Elektronik Devreler
Takımlar ve Kalıplar	Kimya Endüstrisi için borular	
Korozif Ortamlar	Kaplamalar	
Kladlama		

3.1. Alüminyum Esaslı İntermetalikler

Alüminyum esaslı intermetalik malzemeler yüksek mukavemet ve yüksek yoğunluğun gerektiği havacılık alanında yüksek devirde dönen gaz türbin bıçaklarının tasarımında kullanılmaktadır. İntermetalik bileşiklerin düşük yoğunluklu yapıda olması, mekanik ve oksidasyon direnci gibi özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla alüminyum esaslı intermetalik malzemelerin özellikleri geliştirilmektedir. İntermetalik bileşikler arasında γ -titanyum alüminidler mekanik mukavemet ve oksidasyon direnci özellikleri barındırmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda γ -TiAl esaslı alaşımlarda oksidasyon direnci Al içeriğine bağlı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte Nb, Cr gibi alaşımların ilavesiyle birlikte oksidasyon direncine etki yaptığı görülmüştür [19].

3.1.1. Nikel alüminidler

İntermetalik bileşikler arasında nikel alüminidler geniş bir yelpazeye sahiptir. Nikel alüminidler yüksek ergime sıcaklığına (1640°C) ve diğer alaşımlara nazaran daha düşük bir yoğunluğa ($5,9 \text{ g/cm}^3$) sahiptir. Ni-Al intermetalik bileşiklerinin sürünme direnci düşük sıcaklıklarda iyi bir performans sağlarken sıcaklığın yükselmesi ile bu özellikleri düşmeye başlamaktadır. Nikel alüminidler NiAl_3 , Ni_2Al_3 , Ni_5Al_3 , NiAl , Ni_3Al intermetaliklerden oluşmaktadır. NiAl ve Ni_3Al bileşikleri ergime sıcaklığı yüksek ve kararlı bir yapıya sahip intermetalik bileşiklerdir [20].

3.1.2. Demir alüminidler

Demir alüminid esaslı Fe_3Al ve FeAl düzenli bir yapıya sahip olan bu intermetalik bileşikler yüksek oksidasyona direnci, korozyon direnci ve diğer intermetalik bileşiklere göre daha düşük maliyetli olmasından dolayı dikkat çeken intermetalik bileşiklerdir. Fe_3Al intermetalik bileşiği diğer intermetalik bileşiklere göre oda sıcaklığında sünekliğini korur ve yüksek sıcaklıklarda kullanımı imkân sağlamaktadır. Fe-Al denge diyagramındaki demir alüminidler Fe_3Al , FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_5 ve FeAl_3 intermetalik bileşiklerinden içermektedir [20].

Demir alüminidler oksijen atmosferine maruz kaldıkları zaman içerdikleri yüksek alüminyum konsantrasyonlarından dolayı yüzeyde sürekli bir yapı olan alümina (Al_2O_3) tabakası oluşur ve bu da oksidasyon direnci sağlar [21].

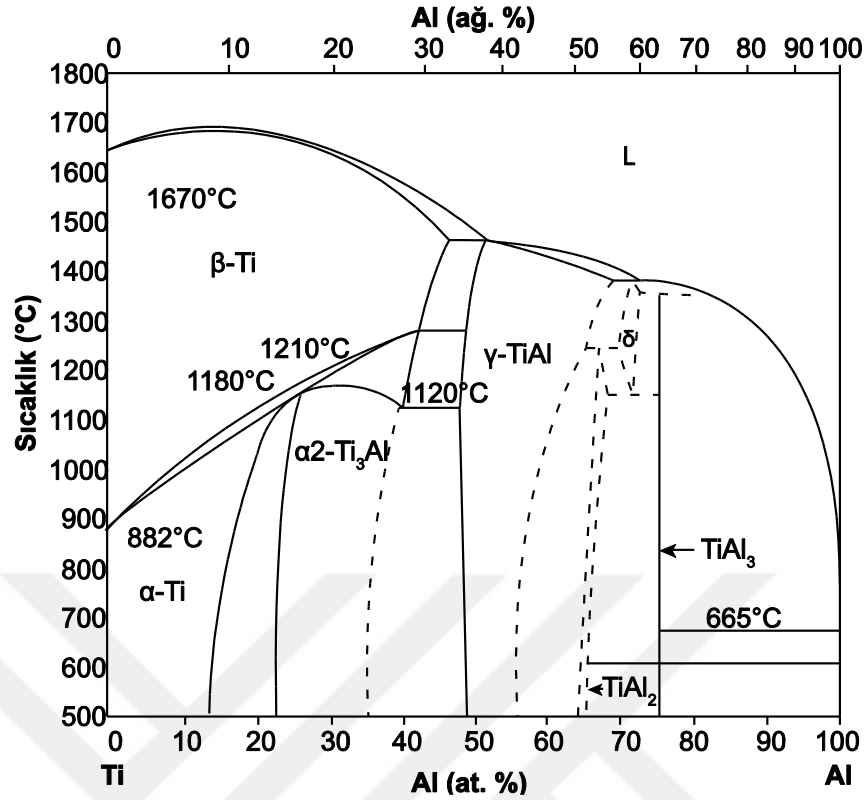
3.1.3. Ti-Al intermetalikleri

Ti-Al esaslı intermetalik bileşikleri yüksek sıcaklıkta kullanılma açısından en dayanıklı intermetalik bileşiklerdir. Bu bileşikler; TiAl_3 , TiAl (γ), TiAl_2 ve Ti_3Al (α_2) sertlik, yüksek ergime noktası gibi üstün özellikler taşımaktadır ve bu özellikleri sayesinde havacılık endüstrisi tarafından büyük ilgi görmüştür. Özellikle bu bileşiklerden TiAl_3 intermetalik bileşiği, en yüksek sertlik ve oksidasyon direncine sahiptir. Fakat TiAl_3 'ün düşük sünekliği nedeniyle havacılık uygulamalarında kullanımını sınırlamaktadır ve TiAl_3 alüminyum bakımından zengin bir tabakada düşük sıcaklıkta kolayca oluşmaktadır [22]. Ti-Al bileşiklerinin zayıf kırılma tokluğu, düşük gevreklik ve sünekliği sahiptirler. Bu düşük özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla üretimde alaşım elementleri ilave edilmektedir. Ti-Al esaslı intermetalik bileşiklerde, oksijen ile teması sonucunda yüzeyde Al_2O_3 tabakasının oluşumuyla bu bileşikler oksidasyon direncini arttırmaktadır [23].

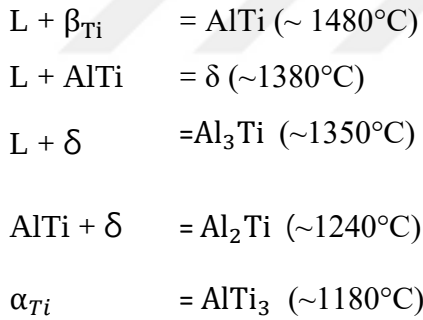
Tablo 3.3. Ti-Al esas intermetalik bileşiklerin özellikleri [23]

Özellik	Ti esaslı Alaşım	Ti ₃ Al Esaslı α_2 Alaşımları	TiAl esaslı γ alaşımları	Süper Alaşım
Yoğunluk (g/cm ³)	4,5	4,1-4,7	3,7-3,9	8,3
Elastik Modül (GPa)	96-115	120-145	160-176	206
Akma dayanımı (MPa)	380-1115	700-990	400-630	205-1310
Çekme dayanımı	480-1200	800-1140	450-700	620-1620
Yüksek sıcaklıkta sürünme dayanımı (°C)	600	750	1000	1090
Oksidasyon Sıcaklığı (°C)	600	650	900-1000	1090
Oda Sıcaklığı (%) sünekliği	10-20	2-7	1-3	3-5
Yüksek sıcaklıkta % uzama	Yüksek	10-20	10-90	10-20
Yapı	Hsp/Hmk	DO19	LI ₀	Ymk/LI ₂

Farklı türdeki alaşım elementleriyle (Ta, W, Cr, Mn, B ve Mo gibi) titanyum esaslı intermetalik malzemelerinin mukavemetini arttırmak mümkündür. Şekil 3.5.'de Ti-Al faz diyagramı incelendiğinde Ti₃Al (α_2), γ -TiAl, TiAl₂ ve TiAl₃ olmak üzere dört bileşen görülmektedir. Ti₃Al hegzagonal DO19 yapısına ve TiAl, LI₀ yapısına sahiptir. Her iki yapı da oda sıcaklığında sınırlı sünek yapı sergilerler. Alaşımlama ile bu süneklik ve kırılma tokluğunu iyileştirdiği görülmüştür [24].



Şekil 3.1. Ti-Al faz diyagramı [24]



Alüminyum en önemli stabilizatördür ve bu nedenle birçok titanyum alaşımında bulunur. İkili Ti-Al faz diyagramında artan alüminyum içeriği ile Ti₃Al (α_2) fazının olduğu ikili faz bölgesinde (α + Ti₃Al) yaklaşık 500°C'lik bir sıcaklıkta %5 Al'de başladığını göstermektedir. Ti₃Al'nin α fazında çökmesini önlemek için, birçok titanyum alaşımında alüminyum içeriği %6 ile sınırlıdır. Bu %6 alüminyum seviyesinde saf titanyumun 882°C'lik sıcaklık için α/β dönüşüm sıcaklığını, ikili faz bölgesine (α + β) yaklaşık 1000°C sıcaklığa yükselttiği görülebilmektedir [24].

Yine Ti-Al denge diyagramında yer alan TiAl_3 intermetalik bileşiminin oksidasyon direnci yüksek ve yoğunluğu Ti-Al denge diyagramında yer alan diğer intermetalik bileşiklere göre daha düşüktür [25].



BÖLÜM 4. KUTU SEMENTASYON

Kutu sementasyon yöntemi, metal yüzeylerini yüksek sıcaklıkta oksidasyon ve korozyon hasarından korumak için, koyucu kaplamaların uygulandığı sık kullanılan bir kaplama tekniğidir. Paket sementasyon prosesi, esasında kimyasal buhar biriktirme (CVD) kaplama işlemidir [26]. Paket içeriği dolgu malzemesini; ana alaşım, aktivatör tuzu ve kaplanacak altlık malzemesi oluşturmaktadır. Dolgu maddesi, ana alaşım ve aktivatörün tozları birlikte harmanlanır ve alt tabakanın içinde gömülü olduğu bir kaba yerleştirilir. Kaplama işlemi, altlık malzemesi yüzeyinde metal halojenür buharının indirgeme reaksiyonlarıyla metal tozları ile altlık malzemesi arasında katı hal difüzyonu ile gerçekleşir. Bu nedenle, bu işlem kullanılarak üretilen kaplamalara difüzyon kaplaması da denir [27]. Kutu sementasyon yöntemi, karmaşık şekilli parçalar üzerine biriktirme, kapama tabakalarının altlık malzemesine mükemmel bir şekilde yapışması ve nispeten basit olması gibi avantajlara sahip olduğundan kaplanacak malzemeyi koruması açısından umut verici bir yöntemdir [28]. Kutu sementasyon yönteminde en çok alüminyum, krom ve silikon elementleri kaplama için kullanılmaktadır. Bu yöntem aktive edilmiş iki farklı konfigürasyonda gerçekleştirilmektedir.

- Vakum altında çalışan kapalı bir ortamda,
- Argon gazı gibi kontrollü bir kapta veya H_2 (g) gibi bir indirgeyici gaz ortamında gerçekleştirilmektedir [29].

4.1. Kutu Sementasyon ile Kromlama

Jet motorlarının yanma odasının arkasında bulunan türbin kanatlarında, bazı endüstriyel makinelerinin sıcak bölgelerinde çalışan metal parçalarının yüksek sıcaklıkta oksidasyon direnci, aşınma direnci sağlaması ve korozyon direncin

sağlanması nedeniyle krom kaplamalar çelik bileşenlerinin yüzey özelliklerini iyileştirme amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom kaplamasını sağlamak amacıyla farklı teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında kutu sementasyon işlemi etkili ve maliyeti düşük bir yöntemdir [30] .

Kromlama işlemi içerik olarak Cr, NH_4Cl gibi aktivatörler ve Al_2O_3 dolgu malzemesi içeren karışımdan oluşmaktadır. Karbon çelikleri Ni veya Co bazlı süperlaşımlara kromize kaplamalar uygulanmaktadır. Çeliklerde kromlama işleminde kromun (Cr) karbür yapıcı etkisinden dolayı işlem esnasında dış yüzeyde dışa doğru büyüyen bir Cr_{23}C_6 karbürü oluşturur. Yüzeydeki karbürü oluşturma karbonun (C) altlık malzemedeki miktarı azalmakla kalmaz, aynı zamanda bu oluşan karbür, kromlama işlemi esnasında yüzeyde krom (Cr) zenginleşmesi için bir difüzyon bariyeri görevi görür. Bu yüzden kromlama işlemi 1050°C 'nin üzerinde gerçekleştirilir, Kaplama büyüme oranı altlığın içerdiği karbon (C) miktarına bağlıdır [31].

Oluşan metal halojenürlerin oluşumu, aktivatörün ayrışma ve kaplama esnasında bir demir altlık üzerine kromun taşınmasını gösteren reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



4.2. Kutu Sementasyon ile Silisyumlama

Yüksek sıcaklıklarda mükemmel kimyasal dirençli sert silisit tabakaları üreten bir kutu sementasyon yöntemlerinden biri olan silikonlaştırma, numuneyi silikonlaştırıcı toz karışımına gömerek ve vakum altında tavlamaktan oluşan en ucuz ve en basit yöntemdir. Yüksek sıcaklıkta otomotiv ve havacılık uygulamaları için kapsamlı olarak kullanılmaktadır. Kaplama sonrası alaşım yüzeyinde oluşan SiO_2 , oksidasyon direncinin iyileştirilmesinde aktif bir rol oynamaktadır. Aktifleyici olarak diğer yöntemlerde olduğu gibi halojenür tuzları (NaF , NaCl , NH_4Cl) kullanılır [32].

Bununla birlikte, silikonlaştırma kaplamalarda çeşitli sorunlar vardır. Silikonun alt tabakanın gevrekleşmesine neden olabileceği çeşitli çalışmalarda ortaya çıkmıştır. Ek olarak, silikon, demir ile düşük erime noktalı oksit ötektikleri ve nikel alt tabakalar ile düşük erime noktalı metalik ötektikler oluşturabilmektedir [33].

G. Celebi Efe ve ark. [32] yaptığı çalışmada; Ti6Al4V alaşımını kutu sementasyon yöntemiyle 1000°C’de 8, 10 ve 12 saatlerden oluşan periyotlarla açık atmosferli bir fırında silikonlama yapmıştır. Yapılan karakterizasyonu işlemleri sonucunda Ti-Si ve Ti-N intermetaliklerden oluşan Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ ve TiN fazlarını kaplamada görmüşlerdir. Kaplama süresinin artmasıyla birlikte kaplama tabakası kalınlığının 7,5 ila 9µm arası değerlerde arttığı gözlemlenmiştir. Kaplama yüzeyinde yapılan gözlemler sonucunda yüzeyde gözeneklerin var olduğu görülmüştür. Bu gözeneklerin oluşmaması için kaplamanın vakum ve kontrollü atmosferde yapılması gerektiği kanaatine ulaşmışlardır.



4.3. Kutu Sementasyon Alüminyumlama

Alüminyumlama yapılmadan önce kaplanacak altlık malzemesi yüzeyinin temizlenmesi gerekmektedir. Paket içeriği kaplanacak altlık malzemesi, alümina tozları ve aktifleyici olarak da halojenür tuzları (NaF, NaCl, NH_4Cl) kullanılır. Kullanılan aktivatörler ısıtma sırasında metal tozları ile reaksiyona girerek $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$ ve Al_2Cl_6 gibi bir dizi metal halojenür buharı oluşur ve aktif bir gaz ortamı sağlanmış olur. Bu buhar kaplanması istenen metalin yüzeyine kaplayıcı malzemeleri taşır. Metal halojenürlerin taşıdığı Alüminyum, altlık malzeme üzerinde birikir ve altlık malzeme ile Alüminyum katı hal difüzyonuna girerek Al atomu yüzeye difüze olur. Bu yöntem düşük maliyetlidir ve yüzey üzerine difüzyon reaksiyonu ile basit bir oksidasyona dirençli bir alüminid tabakası oluşturur [5]. Kaplamada kullanılan Al_2O_3 dolgu malzemesi, aktif paket bileşenlerinin (ana alaşım ve aktivatör tuzu) iyi

dağıtılmasına izin verir. Bu, halojenür buharlarının alt tabaka yüzeyine kolayca ulaşmasına izin vererek, genel olarak üniform bir kaplama ile sonuçlanır [33].

Süperalaşımları için düşük aktiviteli alüminyumlama işlemlerinde, azaltılmış kimyasal aktiviteye sahip ikili bir alüminyum toz karışımı (Örn. Ni-Al, Fe-Al, Cr-Al veya Ti-Al gibi) paket içeriği olarak kullanılırlar. Düşük etkinlikli paket karışımından oluşan alüminyum halojenürlerinin buhar basınçları düşüktür ve bu nedenle 1000-1050°C gibi yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Katı hal difüzyonu baskın bir hız kontrolü adımı olduğundan yüksek sıcaklıkta kaplamanın eş zamanlı büyümesini destekler. Düşük aktivite prosesinde ise, halojenür buharlarının taşınması ve kaplama büyümesi için gerekli kimyasal gradyanını sağlar, ancak kaynağın kimyasal aktivitesi azaldığından ortaya çıkan kaplama dışı doğru büyüyen bir hipo stokiometrik (Ni zengin bir β -NiAl) bir faz ortaya çıkar [31].

Oluşan metal halojenürlerin oluşumu, aktivatörün ayrışma ve kaplama esnasında Alüminyumun taşınmasını gösteren reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



BÖLÜM 5. OKSİDASYON

Yüksek sıcaklıklarda, çoğu metal çeşitli koşullarda oksitlenmektedir. Bu nedenle, malzemelerin kullanım ömürlerine, korozyondan korunma yöntemlerine ve oksidasyon hızının nasıl kontrol edilmesi gerektiğine odaklanmaktadır. Bu yüzden malzemelerin oksidasyonunu test etmek için bazı testler yapılmaktadır.

5.1. Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu Prosesi

Metal veya alaşımları oksijen ve yüksek yanma olaylarının gerçekleştiği atmosferler gibi yüksek oksitleyici ortamlarda yüksek sıcaklıklara ısıtıldıkları zaman oksitlenirler. Bu ortamlara ısıtım fırınları, petrokimyasal tesislerdeki fırın ısıtıcı boruları ve gaz türbinlerindeki yanma odaları gibi örnekler verilebilir. Bu gerçekleşen metal veya alaşımlarının yüksek sıcaklık oksidasyona karşı direncini artması için, koruyucu bariyerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu koruyucu oksit bariyeri iki faktörden etkilenmektedir. Bunlardan bir tanesi, oksidasyon işlemi esnasında gelişen büyüme gerilimi, bir diğer faktör ise koruyucu oksit bariyeri ile metal arasında oluşan termal genleşmeden kaynaklanan strestir [34].

Oksidasyon testi, yüksek sıcaklık şartlarında çalışan servis parçalarının (süperalaşım malzemeleri gibi) bu yüksek sıcaklıktaki oksidasyon direncini ölçmek için yapılan bir testtir. Numune veya numuneler test ortamına alınmadan önce hassas terazi yardımıyla ağırlıkları ölçülür. Testler H_2 ve CO_2 gibi gaz atmosferi altında veya açık atmosfer altında $800^{\circ}C$ - $1200^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilmektedir. İstenilen test süresine gelindiğinde numuneler fırından çıkarılıp havada soğutmaya bırakılır ve duruma göre tekrarlı bir şekilde bu işlem gerçekleştirilmektedir. Fırından çıkarılan numunelerin hassas terazi yardımıyla tekrar ağırlıkları ölçülür. Test öncesi ve test sonrası ağırlıkları mukayese

edilerek; malzemenin yüksek sıcaklıktaki oksidasyon ortamında ne kadar ağırlık değişimi yaşadığı hesaplanıp, kontrol edilmiş olur [35].

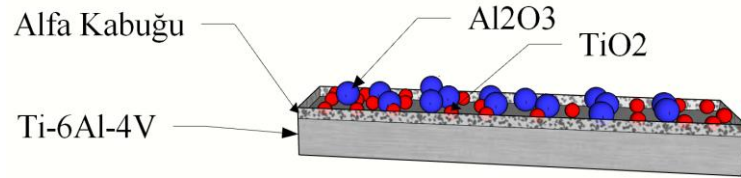
5.1.1. Ti6Al4V alaşımının oksidasyon direnci

Titanyum ve alaşımlarının iyi korozyon direnci, düşük yoğunluğu ve üstün mekanik özellikleri sayesinde havacılık, kimya, biyomedikal endüstrisi ve otomotiv sektöründe çeşitli uygulamaları yapılmaktadır. Oksijen afinitesi, yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman malzeme kullanımını sınırlamaktadır. Titanyumun yüksek oksijen afinitesi, oda sıcaklığı ortamında bile titanyum yüzeyinde ince bir oksit tabakası oluşmaktadır. Sıcaklık 200°C üzerinde oksit tabaka kalınlığı önemli miktarda artmakta ve sıcaklık, 600°C üzerine çıktığı zaman oksidasyon hızı artar ve oksijenin titanyum alaşımında difüzyonu kolaylaşır. Ti6Al4V gibi titanyum alaşımları yüksek sıcaklık ortamlarında oksijene maruz kaldığı zaman, yüzeyde oksijen difüzyon tabakası olan bir oksit tabakası (OL) oluşmasına yol açmaktadır. Titanyum alaşımlarında yaygın olarak TiO₂ tabakası görülmektedir. Oluşan bu oksit tabakası yaklaşık 550°C'den sonraki sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır. Oksijenin içe doğru difüzyonu sonucu alaşım malzemesi yüzeyinde oksijen çözünür, sert ve kırılgan bir oksit tabakası oluşur [36].

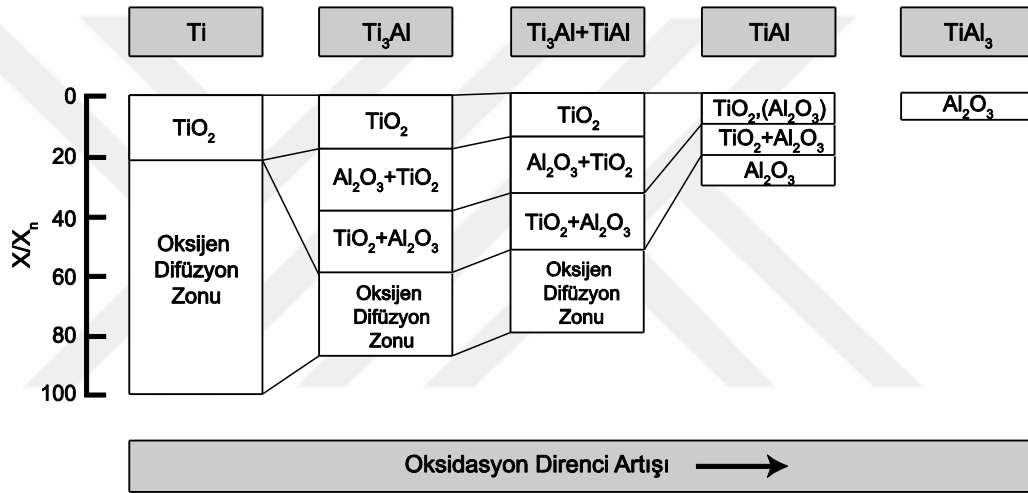
Ti6Al4V alaşımı üzerinde oksidasyon sonucunda Al₂O₃ ve TiO₂ içeren katmanlı bir oksit tabakası oluşmaktadır. Oksidasyon işlemi esnasında iki tür stres oluşmaktadır. Bunlardan biri: oksidasyon işlemi sırasında oksit tabakası ölçeğinin büyümesi sonucu oluşan strestir. Diğeri ise, altlık malzemesi ile oksit tabakası arasındaki termal genleşme ve büzülmeden meydana gelen termal strestir. Sonuç olarak, alaşım üzerinde oluşan bu oksit tabakaları, alaşıma bir sıkıştırma gerilimi oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalarla Ti bazlı alaşımların oksidasyon direncini arttırmak amacıyla alüminyumlama, kromlama ve silisyumlama gibi yüzey işlemleri uygulanmıştır [37].

Şekil 5.2.'de bir Ti alaşımının oksidasyon direnci gösterilmektedir. Alüminyum içeriği arttıkça Ti yüzeyinde oluşan TiO₂ skalasını ve oksijen difüzyon tabakasının kalınlığını önemli ölçüde azaltmaktadır. Bunun sebebi alüminyumun, titanyuma göre oksijen afinitesinin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Şekle bakıldığında ise

alüminyum içeriği en fazla olan TiAl_3 tabakasında TiO_2 tabakası kaybolurken geriye sadece Al_2O_3 tabakası kalmaktadır.



Şekil 5.1. Yüksek sıcaklıkta oksitlenen Ti6Al4V alaşımının oksidasyon ölçeğinin kesiti



Şekil 5.2. Titanyum bazlı alaşımın alüminyumlama sonrası oksit ölçeği [38]

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada biyolojik uyumluluğa sahip, yüksek mukavemetli, yüksek korozyon direncine sahip, havacılık, tıp ve kimya enstitüsünde kullanılan titanyum alaşımlarından olan Ti6Al4V alaşımının altlık malzemesi olarak kullanılarak kutu sementasyon yöntemiyle farklı sıcaklık ve sürelerde alüminyum ile kaplaması gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle, birçok üstün özelliğe sahip olan Ti6Al4V alaşımının yüzeylerinde Ti esaslı alüminid kaplaması sağlanmıştır ve bu yolla yüksek sıcaklıklara (800- 900°C) dayanıklı hale gelmesi hedeflenmiştir. Kaplama sonrasında alüminyumlanmış Ti6Al4V numuneleri mikroyapısal olarak incelenmiş ve oksidasyon dirençleri karşılaştırılmıştır. Oksidasyon testi ağırlık ölçümü metodu ile yapıp, test öncesi ve sonrası ağırlık ölçümü ve yüzey analizleri incelenmiştir.

6.1. Numune Hazırlama İşlemleri

Alüminyum kaplama öncesinde Ti6Al4V titanyum alaşımı abrasif diskli kesme cihazında 30 x 2 x 19,5 mm uzunluğunda kesilmiştir. Kesilen deney numunelerinin bütün yüzeyleri kaplama işlemi sırasında alüminyumun yüzeye daha iyi yapışmasını sağlamak amacıyla 60, 120, 240, 400, 600, 800 ve 1000 grit zımpara ile zımparalanmış ve ardından etil alkol ile temizlenip, kurutulmuştur ve bu sayede yüzeyleri oksit, kir ve yağlardan arındırılmıştır.

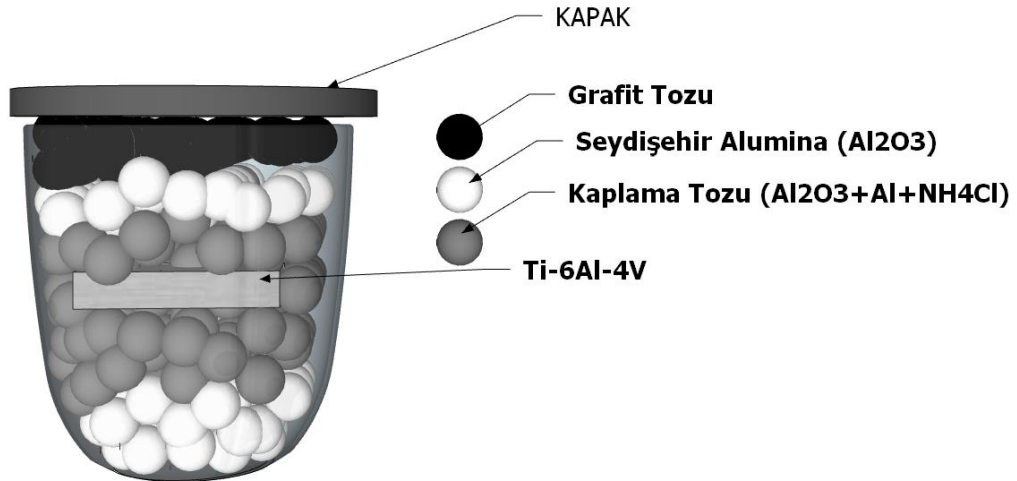
6.2. Toz Hazırlama İşlemi

Ti6Al4V alaşımının kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama işlemini gerçekleştirme amacıyla, amonyum klorür (NH_4Cl) tozu aktivatör olarak, 30-45 μm tane boyutuna sahip saf alüminyum (Al) tozu alüminyum kaplama kaynağı olarak ve 1 μm tane boyutuna sahip ticari saf alümina (Al_2O_3) tozları dolgu malzemesi olarak

kullanılmıştır. Toz karışımları Şekil 6.1.'de gösterilen 0,0001 mg hassasiyetli RADWAG AS 220.R2 marka hassas terazi ile karıştırma kabının darası alınarak tartılmıştır. Tartım sonrası tozlar homojen bir şekilde karıştırılmış, çelik bir pota içerisinde yatak malzemesi olarak kullanılan Seydişehir Al_2O_3 (alümina) tozları üzerine yerleştirilerek paketleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.2.'de pota içerisine gerçekleştirilen işleminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 6.1. RADWAG AS 220.R2 Hassas Terazi



Şekil 6.2. Pota içerisine koyulan tozların ve numunenin şematik gösterimi

6.3. Kutu Sementasyon Yöntemi ile Alüminyumlama İşlemi

Alüminyum kaplama işlemi, çelik potalarda $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 600°C ve 800°C 'de 4 ve 6 saat, 700°C 'de ise 4, 6 ve 8 saat tutma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Alüminyumlama süreleri tamamlandığında işlem görmüş numuneler fırın dışarısında soğutulmuştur.

Tüm işlemler açık atmosferli elektrik direnç fırınında gerçekleştirilmiştir ve oksidasyona engel olmak amacı ile numuneler paslanmaz çelik potada alümina tozu ve onun üzerine grafit tozu içerisine gömülmüştür.

6.4. Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu

Kaplama işlemi sonrası Ti6Al4V titanyum alaşımlarına oksidasyon deneyleri 800°C , 850°C ve 900°C 'de 4, 20 ve 40 saat süreyle açık atmosfer Nabertherm LC012H6DN fırını kullanılarak alüminyum kaplanmış numunelere uygulanmıştır. Oksidasyon deneyinde kullanılan fırın Şekil 6.3.'te gösterilmiştir. Numuneler fırına koyulmadan evvel Şekil 6.3.'te gösterilen kumpas yardımıyla ölçüleri ve Şekil 6.1.'de gösterilen 0,0001 mg hassasiyetli, hassas terazi yardımıyla ise ağırlıkları ölçülmüştür. Oksidasyon testleri gerçekleştirilen numunelerin yine hassas terazi yardımıyla ağırlık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Denklem (6.1)'deki formül kullanılarak her bir numunenin parabolik hız sabiti (k_p) değeri hesaplanış ve Arrhenius eşitliğinden Denklem (6.2) vasıtasıyla aktivasyon enerjileri hesapları (Q) bulunmuştur.



Şekil 6.3. Oksidasyon testlerinde kullanılan Nabertherm fırın ve numune ölçümlerinde kullanılan AEK-Tech Dijital Kumpas

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (6.1)$$

Burada, Δm , ağırlık farkını, A , numunenin yüzey alanını, t ise oksidasyon süresini ifade etmektedir.

$$k = k_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad (6.2)$$

Burada, k_0 sıcaklıktan bağımsız sabit, Q aktivasyon enerjisi, R genel gaz sabiti, T mutlak sıcaklıktır. Testler sonucu oluşan oksit tabakalarının incelemek için, 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 4, 20 ve 40 saat tutma sürelerinde oksitlenen numunelerin taramalı elektron mikroskobu ve X ışınları difraksiyon analizleri yapılmıştır.

6.5. Metalografik Çalışmalar

Al kaplaması yapılmış numunelere sıcak presleme yöntemiyle iletken bakalit kaplanmış, oksidasyon testi uygulanmış numunelere ise reçine ile soğuk bakalite alınmıştır. Kaplanmış numunelerin kesitleri sırasıyla 240, 320, 400, 600, 800 ve 1000 grit zımpara ile zımparalanmış ve ardından 1 μm elmas ile parlatma işlemi yapılmıştır. Parlatma işleminin ardından görüntüleme aşamalarında yüzeyde herhangi bir toz olmaması için yüzler alkol ile temizlenip, yüzey kurutma makinesi ile kurutulmuştur.

Kaplama yüzeylerini ve kesitlerini ayrıntılı incelemek için JEOL JSM-6060LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır. Elektron mikroskobu ile kaplanmış numunelerin morfolojileri, tabaka kalınlıkları ve kaplamadaki difüzyon tabakaları incelenmiştir. Numune kesitindeki bazı bölgelerden alınan SEM-EDS analizleri ile hakim bileşenler belirlenmiş ve bu bölgelerden alınan haritalama işlemi ile bölgedeki elementlerin /fazların dağılımı incelenmiştir.

6.6. X-Ray Difraksiyon (XRD) Analizi

Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumla işlemi ve yüksek sıcaklıkta oksidasyon işlemleri uygulanmış numunelerin yüzeylerindeki hakim bileşen ve fazların tespiti, XRD analizleri ile Şekil 6.4.'te gösterilen Rigaku marka D/MAX 2000 model XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4. Rigaku marka D/MAX 2000 model X-Işınları cihazı.

6.7. SEM ve EDS Analizleri

Kutu Sementasyon yöntemiyle alüminyum kaplaması yapılan numunelerde elde edilen kaplama tabası ve kaplanan bu numunelerin yüksek sıcaklık oksidasyonu uygulaması sonrasında elde edilen oksit tabakalarının yüzey kesit görüntüleri ve kaplama tabakası kalınlıkları Şekil 6.5.'de gösterilen Jeol marka JSM 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Alüminyumlama sonucu elde edilen kaplama tabakası ve yüksek sıcaklıkta oksidasyon sonucu elde edilen oksit

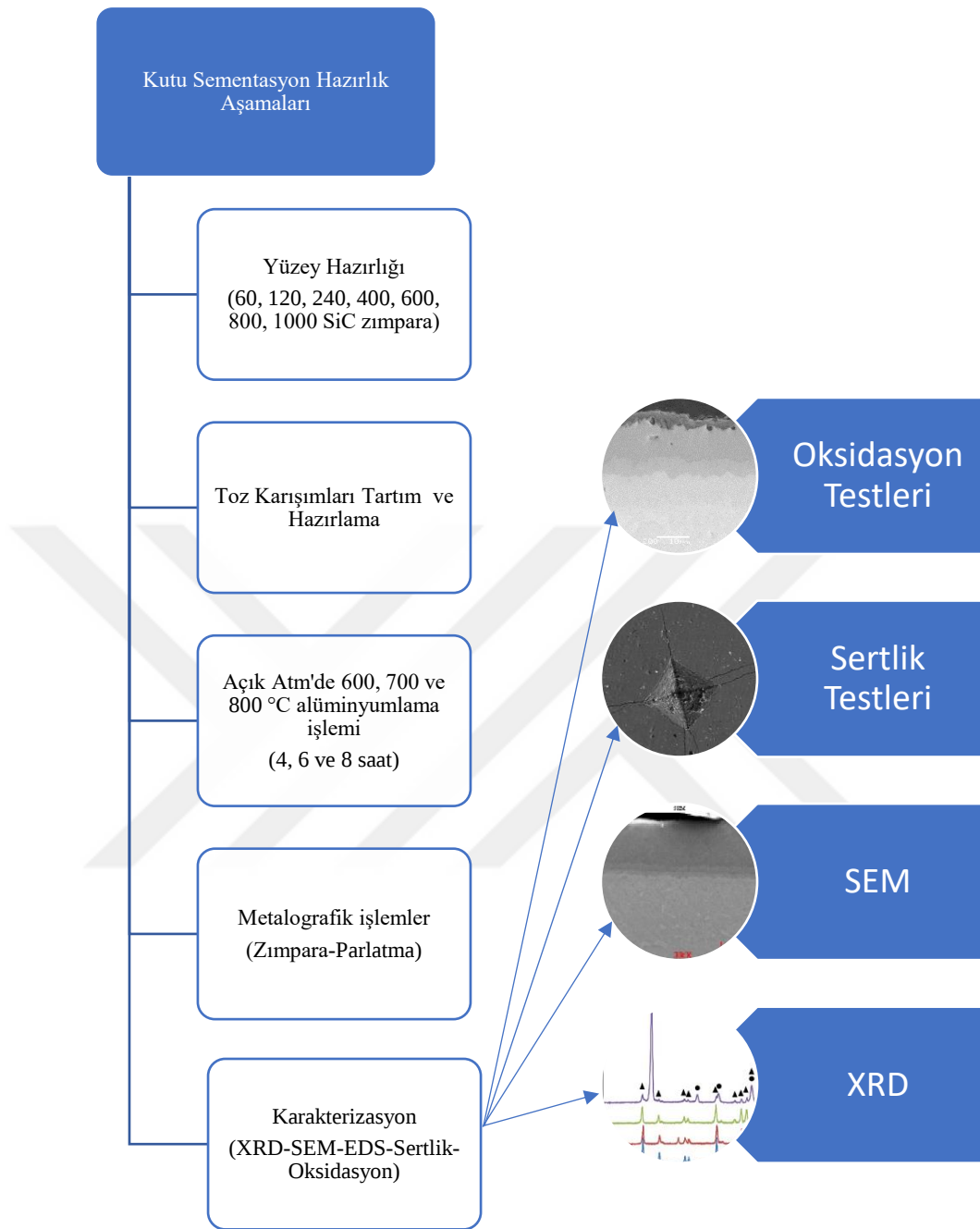
tabaklarının kimyasal kompozisyonlarının analizleri yine SEM cihazı içinde bulunan EDS ile yapılmıştır.



Şekil 6.5. Jeol marka JSM 6060 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı

6.8. Sertlik Deneyleri

Numunelerin parlatılmış yüzeyleri üzerine yapılan mikro sertlik ölçümleri Leica WMHT-Mod sertlik cihazında Vickers elmas piramit uç kullanılarak 15 saniye süre ile oluşturulan iz yardımı ile en az 4 farklı izin ortalaması alınarak belirlenmiştir.



Şekil 6.6. Kutu Sementasyon Yöntemi ile Alüminyum Kaplama Hazırlık Aşamaları

BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Ti6Al4V alaşımına kutu sementasyon yöntemiyle alüminyumlama işlemi uygulanmış ve sonrasında yüksek sıcaklık oksidasyonuna tabi tutulmuştur. Üretim sonrası numunelerin karakterizasyonu işlemleri ve oksidasyon sonrası yapılan kinetik çalışmalarının sonuçları bu kısımda irdelenmiştir.

7.1. Ti6Al4V Alaşımının alüminyumlama sonrası karakterizasyonu

Kutu Sementasyon işlemi sırasında kaplama tabakası, kutu karışımında bulunan aktivatörlerden (NH₄Cl) gelen halojenürlerin buhar faza geçmesiyle birlikte kaplama tozunun taşınmasıyla gerçekleştirilir. Alüminyumun ayrışması ve kaplama tozlarının birikimi, altlık malzemesi olan Ti6Al4V yüzeyinde meydana gelmektedir. Kimyasal reaksiyonlar ile kaplama tabakası ve altlık malzemesi arasında katı hal difüzyonu gerçekleşir ve sonucunda sıkı bir difüzyon bağı oluşur. Fırın içerisinde alüminyumlama esnasında potada gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibi meydana gelmektedir [39], [40].



HCl, Al tozu ile reaksiyona girer ve AlCl₃ buhar fazına geçer:



Gaz halindeki AlCl₃ numune yüzeyine taşınır ve 400°C üzeri sıcaklıklara çıktığında Ti alaşımı altlık malzemesinden gelen titanyum, alüminyum ile reaksiyona girer ve TiAl tabakası oluşur.



Alüminyumlama süresi arttıkça Al aktivitesi artar ve oluşan TiAl tabakasından gelen titanyum dışarı doğru difüze olarak aşağıdaki reaksiyonun gerçekleşmesini sağlar:

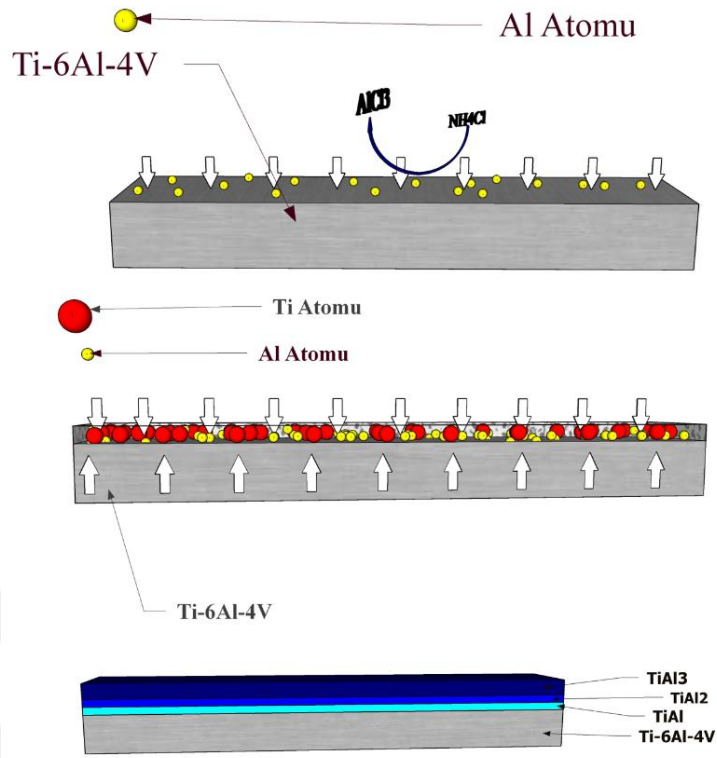


Yukarıdaki reaksiyon sonucu ortada TiAl₂ tabakası gelişir. Alüminyumun aktivitesi daha da artması ve titanyum alaşımından gelen titanyumun difüzyonu yavaşladığında aşağıdaki reaksiyon meydana gelir:



En dış tabakada TiAl₃ tabakası oluşur. Bu kısımdan sonra altlık malzemesi üzerinde üç katmanlı bir kaplama tabakası oluşmaktadır. Bu aşamalar tekrar tekrar meydana gelmektedir. Kaplama için hazırlanan toz karışımının içeriliğine ve tutma süresine bağlı olarak kaplama tabakasının kalınlığı değişmektedir.

Kutu sementasyon işlemi 600°C ve 800°C’de 4, 6, 700°C sıcaklıkta 4, 6 ve 8 saat açık atmosferik bir fırında gerçekleştirilmiştir. Alüminyumlama esnasında altlık malzemesi olan Ti6Al4V üzerinde gerçekleşen alüminid tabakasının oluşumu aşaması Şekil 7.1.’de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Kutu Sementasyon Şematik Gösterimi

7.1.1. SEM-EDS analiz sonuçları

Tablo 7.1.'de Ti6Al4V alaşımının kutu sementasyon 600°C ve 800° sıcaklık 4 ve 6 sürelerde, 700°C sıcaklık 4, 6 ve 8 saat sürelerde alüminyumlama işlemi sonrasındaki SEM görüntüleri verilmiştir. Açık tonlu gri bölgeler altlık malzemesi olan Ti6Al4V titanyum alaşımı, koyu gri bölgeler intermetalik kaplamayı ve siyah bölgeler ise iletken bakaliti göstermektedir.

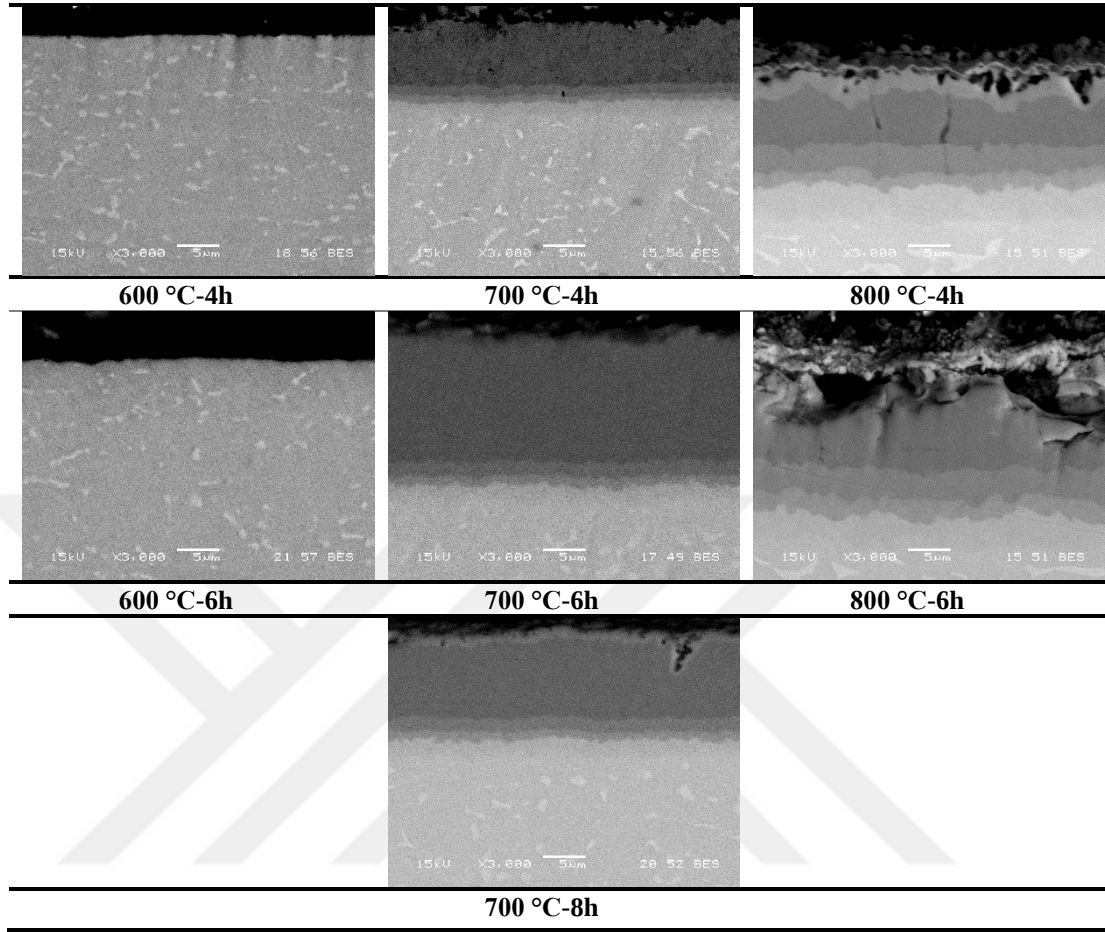
Tablo 7.1'de 600°C 4 ve 6 saat alüminyumlama süresindeki yapılara bakıldığında üstteki en parlak yapı iletken bakalitten kaynaklanmaktadır. İntermetalik kaplamalara bakıldığında çok ince bir tabaka veya birikmenin hemen hiç gerçekleşmediği görülmektedir. Kaplama tabakasının oluşması için 600°C'nin yeterli bir sıcaklık olmadığı görülmektedir.

700°C’de 4 saatlik tutma süresindeki yapıya bakıldığında ise sürekli ve homojen bir kaplama tabakası elde edilmiştir. En üstte yoğun bir şekilde $TiAl_3$ tabakası olduğu ve bu yoğun tabakanın altında $TiAl_2$ ve $TiAl$ den oluşan intermetalik bir geçiş tabakasının olduğu görülmüştür. Bu fazların tespiti EDS ve XRD analizleri ile yapılmıştır. Yine 700°C’de ve tutma süresi 6 saat olan kaplama tabakasına bakıldığında ise 4 saatlik kaplama gibi homojen ve sürekli bir yapı elde edilmiş ve kaplama tabakası kalınlığı biraz daha artarak 19.2 μm ’lik bir yapı elde edilmiştir. Tutma süresinin 8 saate çıkarttığımızda ise aynı şekilde homojen bir intermetalik kaplama elde edilmiş ve aynı zamanda ince bir oksit tabakası oluşmuştur. Fakat 700°C 6 saat tutma süresindeki kaplama tabakası kalınlığının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Her iki tutma (4 ve 6 saat) süresine bakıldığında kaplama tabakasının bazı bölgelerinde kırılma mevcuttur. Bu kırılmaların metalografik numune hazırlama esnasında kesme veya zımparalama aşamasında olduğu düşünülmektedir. Bu bölgeler bize intermetalik kaplama tabakasının kırılğan bir yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir.

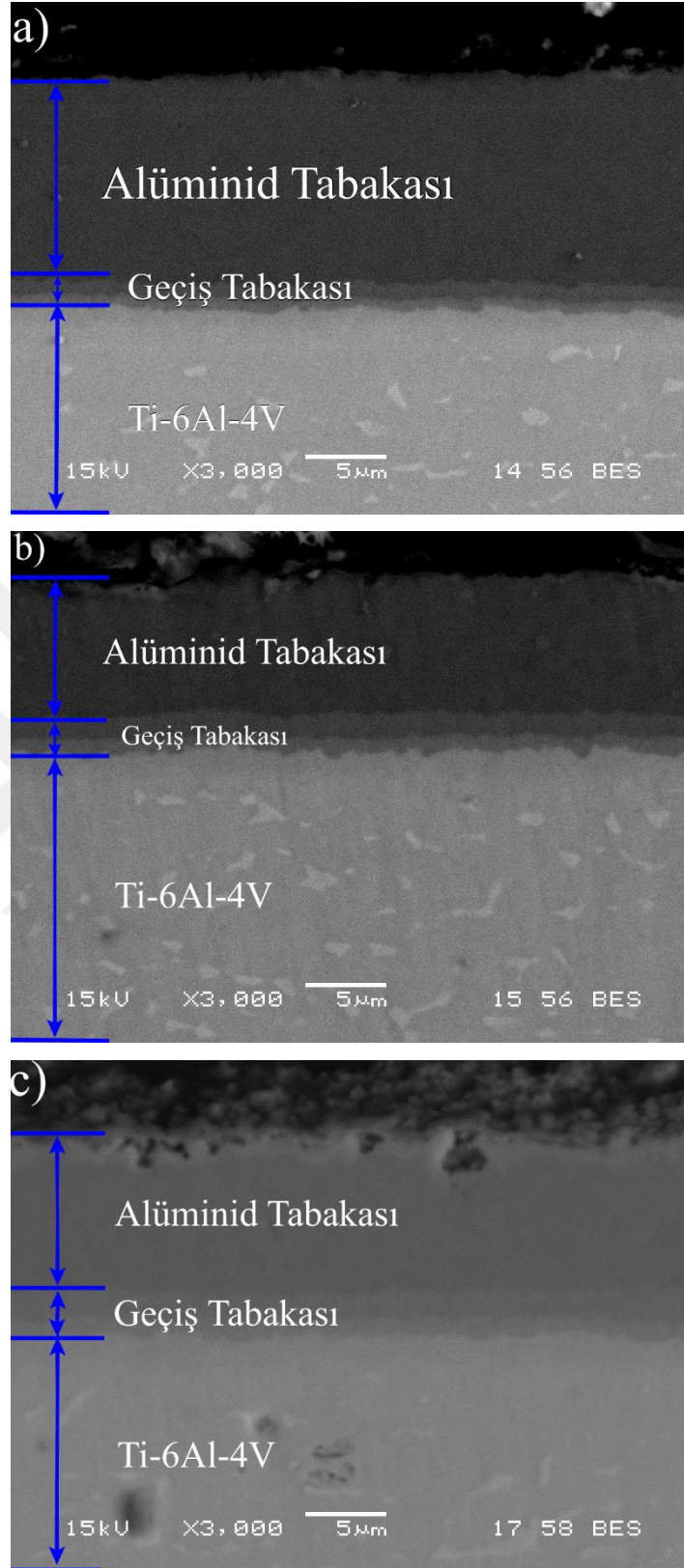
800°C’de üretilen numuneler incelendiğinde 700°C’de alüminyumlanmış yapıya yakın bir birikme gerçekleşmiştir. İntermetalik kaplamaya bakıldığında homojen ve sürekli olmayan bir yapı oluşmuştur. Özellikle bu homojen ve sürekli olmayan yapı 800°C sıcaklık 6 saat tutma süresinde alüminyumlanmış numunede gözükmekte ve kaplama tabakasının bazı kısımlarında çatlayıp parçalandığı ve oksit tabakası oluştuğu görülmektedir. Sıcaklık ve tutma süresinin artmasıyla birlikte kaplama tabakasında artış olması beklenmiştir fakat 700°C’deki gibi kaplama tabakası iyi bir yapışma sağlayamayıp parçalanmalar ve oksit tabakaları meydana gelmiştir. Bu sebeple oksidasyon testleri için 800°C’de üretilen numuneler tercih edilmemiştir.

700°C’deki üretim sürelerini (4, 6 ve 8 saat) karşılaştırdığımızda en homojen, gözeneksiz ve sürekli kaplama yapısı 700°C sıcaklık 6 saatteki numunede elde edilmiştir.

Tablo 7.1. 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıkta 4,6 ve 8 saat tutma sürelerinde Kutu Sementasyon Yöntemiyle Al kaplanmış numunelerin SEM kesit görüntüleri

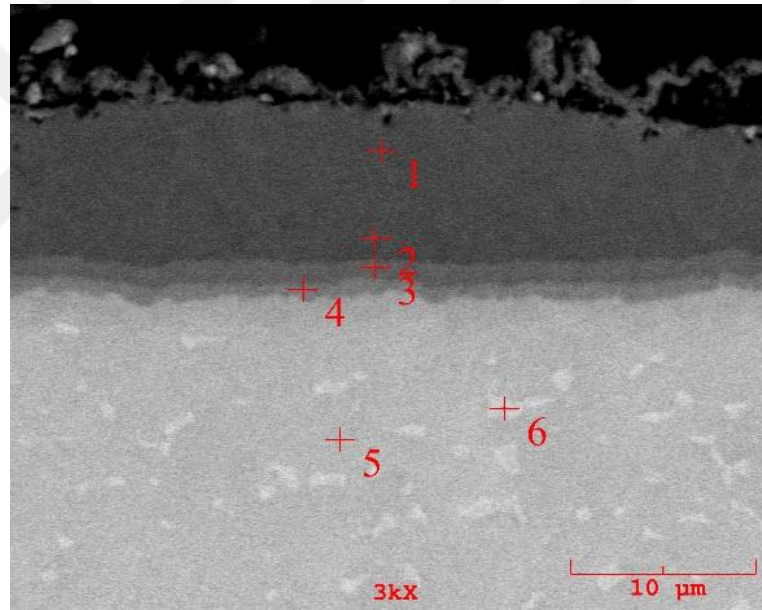


Şekil 7.2.'te 700°C sıcaklıkta sürelerle bağlı olarak, 4, 6 ve 8 saatlik tutma sürelerinde alüminyumlanmış numunelerin SEM kesit görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde siyah yapı iletken bakaliti, Ti6Al4V alaşımı, intermetalik geçiş tabakası ve alüminid tabakası yer almaktadır. 700°C sıcaklıkta süresinin artmasına bağlı olarak kaplama tabakasının kalınlığı artmaktadır. Fakat 8 saatlik tutma süresinde ise 4 ve 6 saat tutma süresine benzer bir şekilde alüminid tabakası ve geçiş tabakaları oluşmuş, diğerlerinden farklı olarak oksit tabakası oluşmaya başlamıştır. Geçiş tabakaları da tutma sürelerine bağlı olarak değişim göstermektedir.



Şekil 7.2. 700°C sıcaklıktaki alüminyumlanmış numunelerin SEM kesit görüntüleri a) 4 saat, b) 6 saat, c) 8 saat

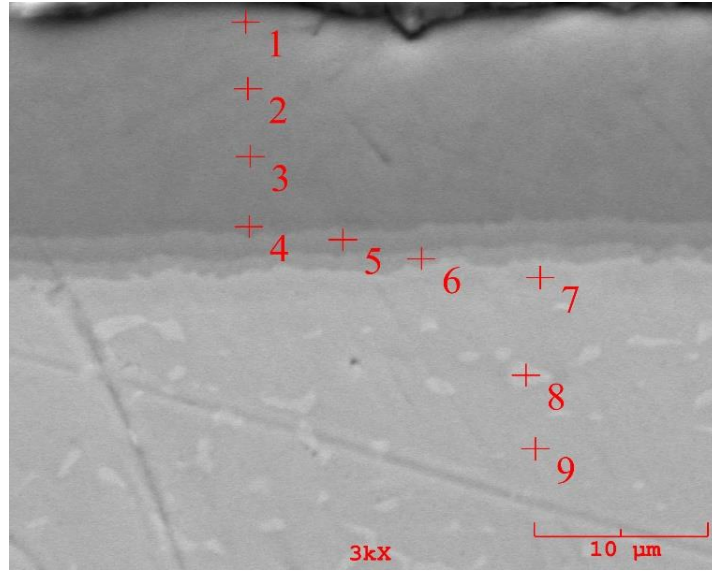
Şekil 7.4.'de 700°C sıcaklıkta 4 saat Alüminyum kaplanmış Ti6Al4V alaşımının EDS analizi yer almaktadır. Görüntülerde altlık malzemesinde yer alan açık gri renkli şekiller Ti6Al4V içerisindeki α -fazını göstermektedir. Görüntülerde, alüminyum kaplanmış tabaka üzerinde yer alan 1 ve 2 nolu EDS analiz bölgelerinde yaklaşık %68 oranında Al görülmektedir. Geçiş tabakaları üzerinde yer alan 3 nolu EDS analizinde Al oranı %59 ve altlık malzemesine yakın olan 4 nolu EDS nokta analizinde ise oranı azalarak %45'e düşmektedir. Altlık malzemesinden alınan 5 ve 6 nolu EDS nokta analizlerinde ise Al oranı iyice azalarak %5 seviyelerine kadar düşmekte ve Vanadyum içeriği artmaktadır. EDS nokta analiz sonuçlarına göre, kaplama tabakasının en üst noktasında Al içeriği yüksek, Ti içeriği düşük olması bize alüminyum içeriği yüksek, titanyum içeriği düşük bir alumid tabakasını varlığını göstermektedir.



No	ağ. %		
	Al	Ti	V
1	68,388	31,612	-
2	69,036	30,964	-
3	59,490	40,510	-
4	45,428	54,572	-
5	8,149	89,569	2,283
6	5,748	81,108	13,144

Şekil 7.3. Ti6Al4V alaşımının 700°C sıcaklık 4 saat alüminyum kaplanmış numunenin SEM-EDS analizi

Şekil 7.5.'te 700°C sıcaklıkta 6 saat Alüminyum kaplanmış Ti6Al4V alaşımının nokta EDS analizi yer almaktadır. Buna göre 1,2 ve 3 nolu bölgeler alüminid tabakası bölgesinde olup alüminyumca zengin ve yaklaşık %68 alüminyum içerdiği, yaklaşık %31 titanyum, 1 ve 2 nolu bölgelerde %0,22 ve %0,015 oranlarında oksijen varlığı tespit edilmiştir. Oksijenin varlığından dolayı ve oranın düşük olmasından dolayı kaplamanın üst kısımlarında kısmi oksit tabakası oluşumu tahmin edilmektedir. Geçiş tabakası üzerinde yer alan 4, 5 ve 6 nolu bölgelerde yaklaşık %57 Al- %48 Ti olduğu görülmüş ve kaplama tabakasından altlık malzemesine doğru gidildikçe Al oranı azaldığı, Ti oranının ise arttığı belirlenmiştir. Kaplama tabakasında üst kısımlara doğru gittikçe Al ile zengin bir alüminid tabakası, geçiş tabaklarına doğru gidildiğinde ise Ti ile zengin bir alüminid tabakası varlığı görülmüştür. 7,8 ve 9 nolu bölge ise yaklaşık %10 Al- %85 Ti-6 V içermektedir. Analiz sonuçlarına göre Ti6Al4V alaşımının kimyasal kompozisyonuna yakın sonuçlar çıkmıştır. 7 ve 9 numaralı bölgelerde V oranı düşükken, 8 nolu bölgede V oranı yüksek çıkmıştır. Ti6Al4V alaşımı üzerinden alınan SEM- EDS görüntülerine bakıldığında açık renkli bölgede vanadyum oranının yükseldiği açıktır.

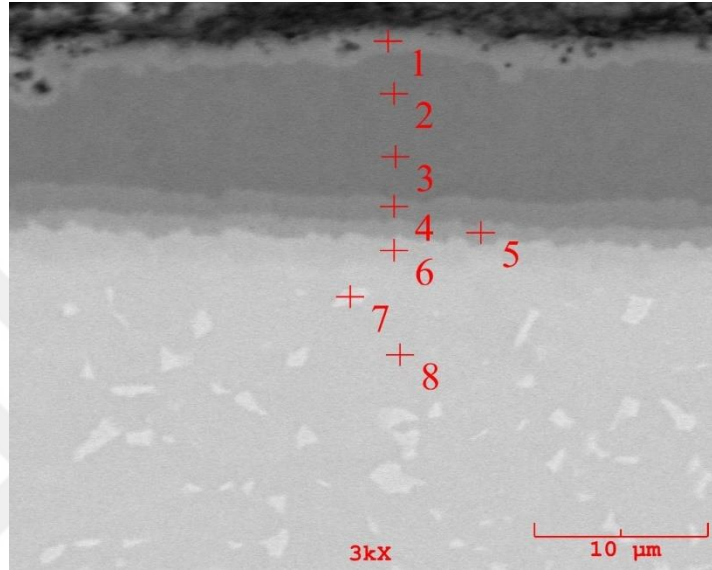


No	ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	31,160	68,616	0,224	-
2	31,415	68,570	0,015	-
3	32,063	67,935	-	-
4	33,363	66,637	-	-
5	42,050	57,950	-	-
6	59,735	40,265	-	-
7	82,112	15,712	-	2,176
8	80,715	4,484	-	14,801
9	88,721	8,469	-	2,810

Şekil 7.4. Ti6Al4V alaşımının 700° sıcaklık 6 saat alüminyum kaplanmış numunenin SEM-EDS analizi

Şekil 7.6.'te 700°C sıcaklıkta 8 saat Alüminyum kaplanmış Ti6Al4V alaşımının nokta EDS analizi yer almaktadır. Analiz sonuçlarına göre 1 nolu bölgede %61 Al- %38 Ti - %0,65 O içerdiği görülmüştür. 2 ve 3 nolu bölgeler yine kaplama tabakasının üst kısmında yer almakta olup yaklaşık %68 Al - %30 Ti yer almaktadır. En üst tabakada yer alan 1 nolu bölgenin, 2 ve 3 nolu bölgelere göre Al içeriğinin düşük olması göze çarpmaktadır. Bunun sebebinin kaplama süresi için, kaplama malzemesinin yetersizliği ya da oksidasyon sonucu kaplama tabakasından harcanan Al miktarından olduğu tahmin edilmektedir. 4 ve 5 nolu bölgeler geçiş tabakası üzerinde yer almakta olup, 4 nolu bölge yaklaşık %59 Al - %40 Ti içermekte, 5 nolu bölge ise yaklaşık %39 Al - %60 Ti içerdiği görülmektedir. 4 ve 5 nolu EDS analizlerine bakıldığında 5 numaralı bölgenin Al içeriğinin 4 numaraya göre düşük olduğu görülmektedir. 4 nolu bölge Al içeriği bakımından zengin bir alüminid yapısına, 5 nolu bölge ise Ti içeriği

bakımından zengin alüminid tabakası olduğu düşünülmektedir. Ti6Al4V alaşımı üzerinden alınan 6, 7 ve 8 nolu analizlerde aşağıya gidildikçe Ti miktarının arttığı, Al miktarının azaldığı görülmektedir. 7 nolu bölgedeki Vanadyum içeriğinin 6 ve 8 nolu bölgelerdeki miktara nazaran daha yüksek olduğu görülmektedir.

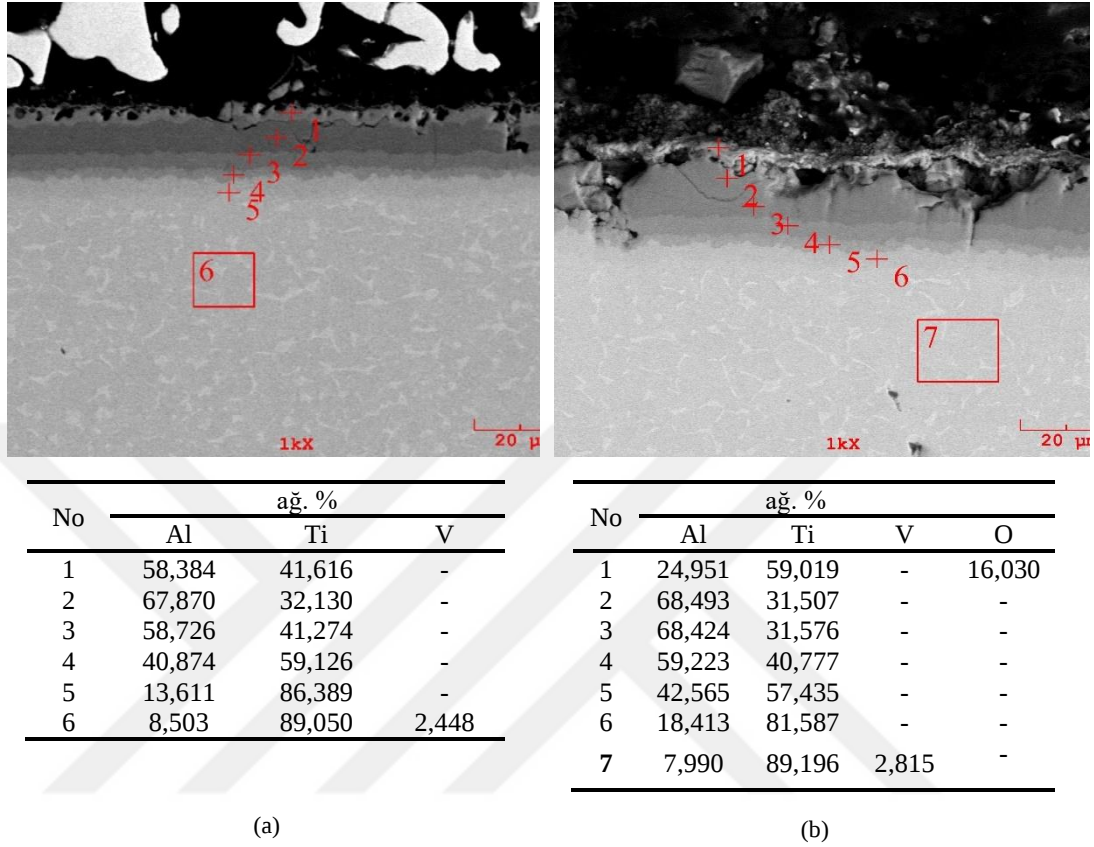


No	ağ. %			
	Ti	Al	V	O
1	38,030	61,288	-	0,651
2	30,393	68,784	-	1.323
3	30,312	69,688	-	-
4	40,401	59,598	-	-
5	60,903	39,097	-	-
6	78,026	18,666	3,308	-
7	77,734	5,465	16,801	-
8	88,797	8,313	2,890	-

Şekil 7.5. Ti6Al4V alaşımının 700°C sıcaklık 8 saat alüminyum kaplanmış numunenin SEM – EDS analizi

Şekil 7.7.'de 800°C sıcaklıkta 4 ve 6 saat Alüminyum kaplanmış Ti6Al4V alaşımının nokta EDS analizi yer almaktadır. 4 saat kaplanmış numunede 1 nolu bölge oksijen varlığına rastlanmazken, 6 kaplanmış numunede 1 nolu bölgeden alınan analiz sonuçlarında Oksijen varlığı gözükmemektedir. Bu durumda 6 saat kaplanmış numunenin yüzeyinde oksit olabileceğine işaret etmektedir. 2 nolu bölgeden alınan analizlerde her iki numunenin de Al ve Ti oranları hemen hemen birbirine yakın çıkmıştır. Fakat 3 nolu bölgedeki analizde ise 6 saat kaplanmış numunede Al oranı yüksek değerde 4 saat kaplanmış numunede düşmeye başlamıştır. Aynı şekilde her iki numunede de aşağıya

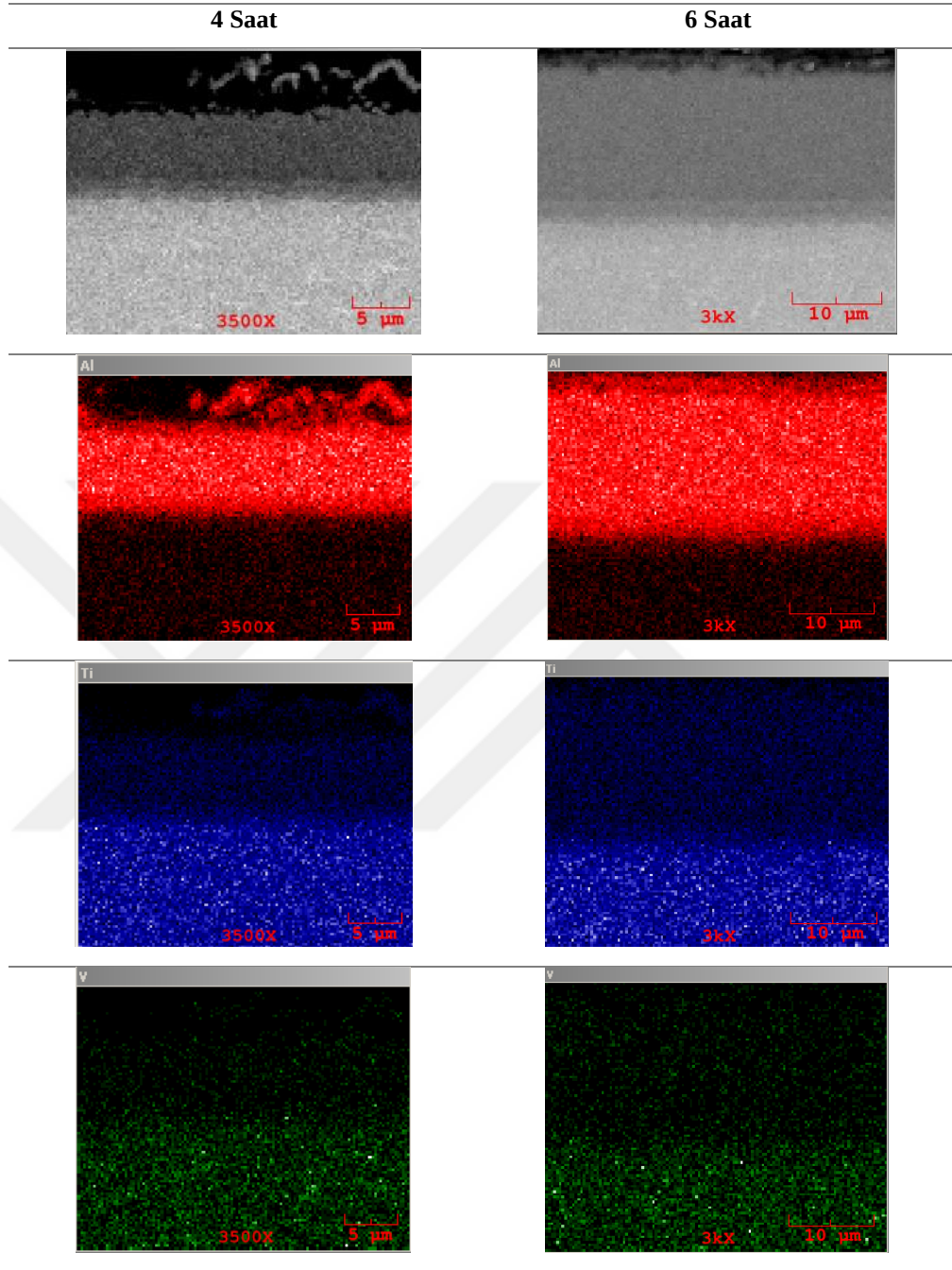
doğru gittikçe Al oranı düşerken Ti oranı artmaya başlamıştır ve Ti6Al4V numunesi üzerinden alınan analizlerde ise Vanadyum elementine rastlanmıştır.



Şekil 7.6. Ti6Al4V alaşımının 800°C sıcaklık a) 4 saat b) 6 saat alüminyum kaplanmış numunenin SEM – EDS analizi

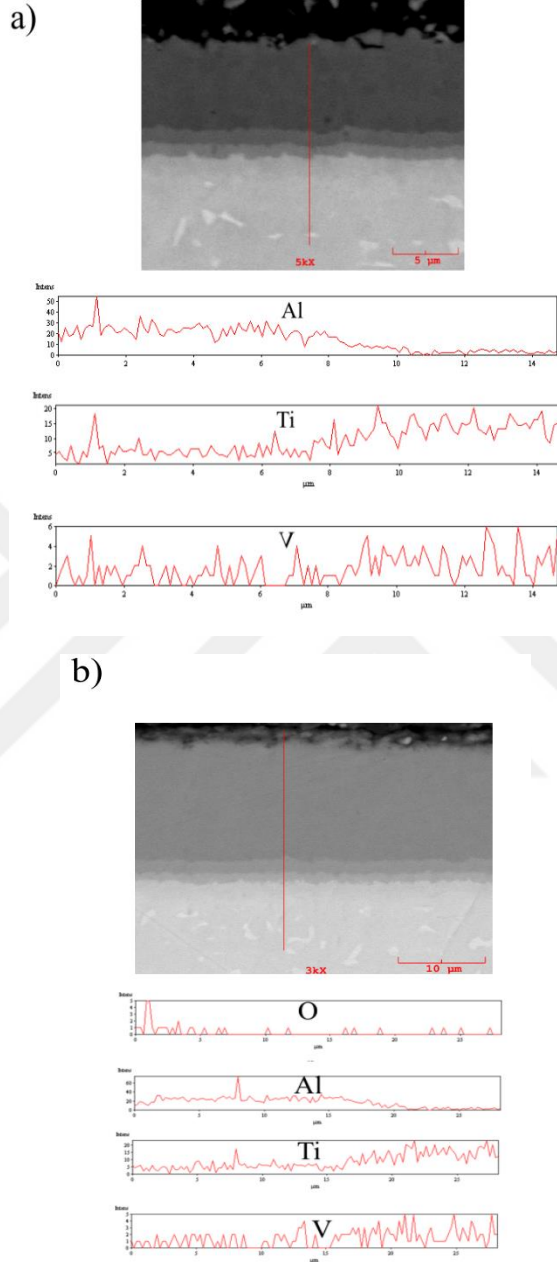
Tablo 7.3.’de Ti6Al4V alaşımının 700°C sıcaklıkta 4 ve 6 saat alüminyum kaplanması sonrası SEM-MAP analizi yer almaktadır. Kırmızı renkteki dağılımlar kaplama yüzeyindeki alüminyum dağılımını göstermektedir. 4 ve 6 saat kaplamaları karşılaştırdığımızda 6 saatteki alüminyum kaplaması daha yoğun gözükmetedir

Tablo 7.2. Ti6Al4V alaşımının 700°C sıcaklık 4 ve 6 saat alüminyum kaplaması sonrası SEM-MAP analizi



Şekil 7.7.'de Ti6Al4V alaşımının 700°C sıcaklıktaki 4 ve 6 saat alüminyum kaplaması sonrası çizgi analizi yer almaktadır. Her iki numunede de alüminyum içeriği yüzeyden içeriye doğru azalmaktadır. Aynı şekilde 6 saat kaplanmış numune de oksijen içeriği en üst kısımlarda gözüürken aşağılara gidildikçe azalmaktadır. Analizde aşağıya

doğru gidildikçe titanyum ve vanadyum oranı artmaktadır. Çizgi analizindeki bu sonuçlar EDS ve MAP analizlerini destekler niteliktedir.



Şekil 7.7. Ti6Al4V alaşımının 700°C sıcaklıktaki alüminyum kaplaması sonrası SEM-ÇİZGİ analizi a) 4 saat b) 6saat

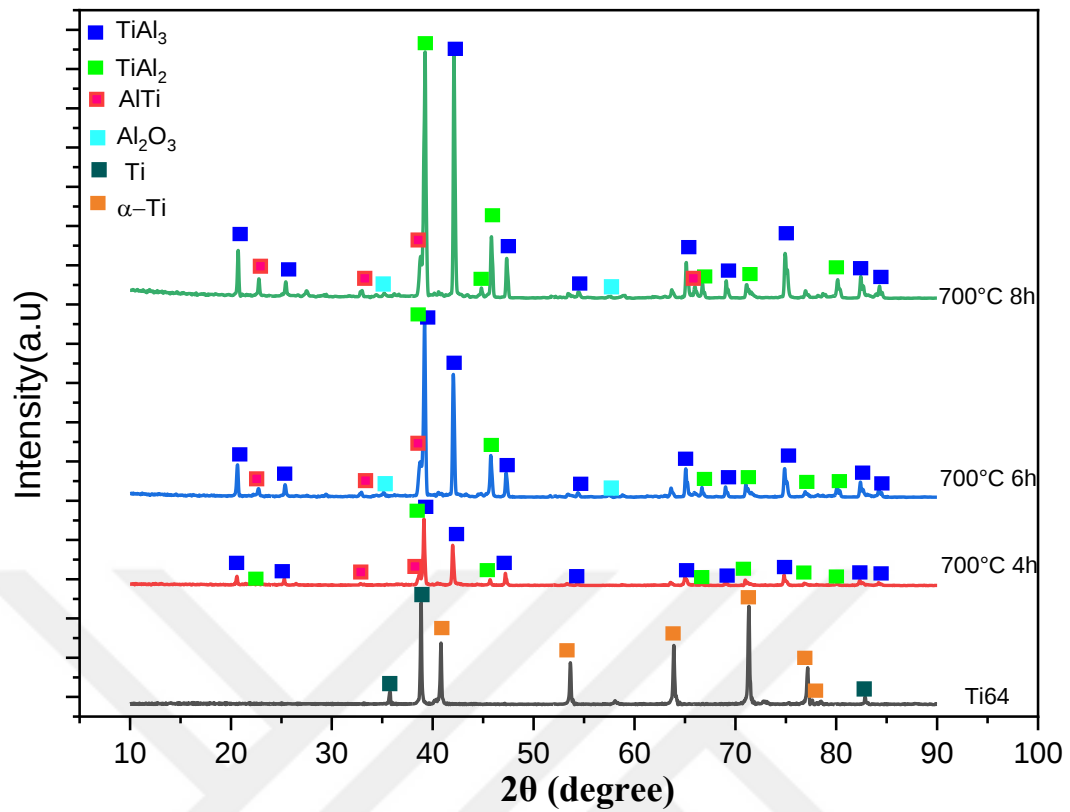
Chaia ve arkadaşları [41] yaptığı çalışmada, Beta 21-S titanyum alaşımını kutu sementasyon yöntemiyle 560-760°C sıcaklıkta 1-25 saat yaptığı $TiAl_3$ kaplaması çalışması, çizgi analizi sonuçlarında benzer olarak kaplamanın en üst kısmında

alüminyum miktarının fazla olduğu ve aşağıya doğru gidildikçe yine bu çalışmada olduğu gibi titanyum miktarının arttığı görülmüştür.

Yapılan SEM-EDS analizlerinde 700°C sıcaklık 4 saat alüminyumlanmış numunenin 1 noktasından alınan analizde ağ %68,38 Al-%31,61 oranı ile Şekil 3.1.'de yer alan Ti-Al denge diyagramında $TiAl_3$ kısmına, 700°C sıcaklık 6 saat alüminyumlanmış numunenin 1 noktasından alınan analizde ağ %68,61 Al-%31,16 Ti oranı ile $TiAl_3$ kısmına ve 700°C sıcaklık 8 saat alüminyumlanmış numunenin 1 noktasından alınan analizde ağ %61,28 Al- %38,03 Ti oranı ile $TiAl_2$ bölgesine denk gelmektedir. Şekil 3.1.'de yer alan Ti-Al denge diyagramında bakıldığında stokiyometrik olarak ağırlıkça yüzdelerin örtüştüğü görülmektedir.

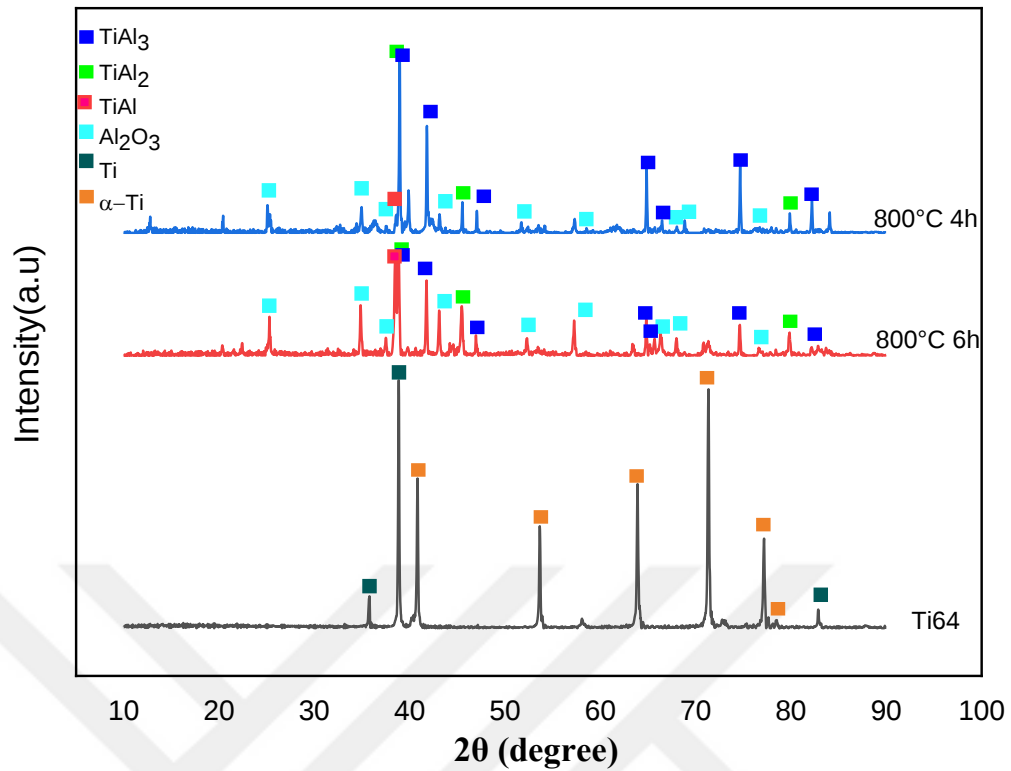
7.1.2. X-ışınları analizi

Şekil 7.8.'de 700°C'de farklı sürelerde Al kaplanmış ve işlem görmemiş numunelere ait XRD sonuçları verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında EDS sonuçlarını destekler nitelikte olduğu görülmüştür. İşlem görmemiş $Ti6Al4V$ numunesine bakıldığında sadece α -Ti ve Ti pikleri belirlenmiştir. Kaplama süresinin artmasıyla beraber $TiAl_2$ ve $TiAl_3$ piklerinin şiddetleri artmıştır. 6 ve 8 saat Al kaplanmış numunede eser miktarda Al_2O_3 ait pikler görülürken, 4 saat Al kaplanmış numunede Al_2O_3 'e ait pikler görülmemiştir. 6 ve 8 saatte oksit piklerinin görülmesinin sebebi çalışmanın açık atmosferde ve nispeten sürenin daha uzun olmasıdır.



Şekil 7.8. İşlem görmemiş Ti6Al4V alaşımı, 700°C sıcaklıkta 4,6 ve 8 saat alüminyum kaplanmış numunelere ait XRD paterni

Şekil 7.9.'da işlem görmemiş Ti6Al4V alaşımı ve 800°C sıcaklıkta 4 ve 6 saatlerde alüminyum kaplanmış numunelere ait XRD sonuçları verilmiştir. İşlem görmemiş Ti6Al4V numuneye bakıldığında sadece α -Ti ve Ti pikleri görülürken 800°C sıcaklıkta kaplama yapılan numunelerde, bu piklerin yerine kaplama malzemesi olan alüminyum tozlarının sıcaklık ve zamanın etkisiyle Ti6Al4V alaşımından gelen titanyum ile reaksiyona girmesi sonucunda sırasıyla TiAl, TiAl₂ ve TiAl₃ intermetalik bileşiklerinin oluşması sonucunda bu bileşiklere ait bazı pikler mevcuttur. 800°C'de üretilen numuneye ait XRD bakıldığında 6 saatte TiAl piki neredeyse TiAl₂ ve TiAl₃ pikleri ile şiddeti aynı iken sürenin artmasıyla birlikte 4 saatte TiAl 'ye ait olan bu pik şiddeti azalmış, TiAl₃ piklerinin şiddeti artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla beraber 800°C sıcaklıktaki yapılmış kaplamalarda Şekil 7.8.'de 700°C'deki numunelere kıyasla görülen düşük şiddetli Al₂O₃ piklerinin şiddeti ve adeti artmıştır.

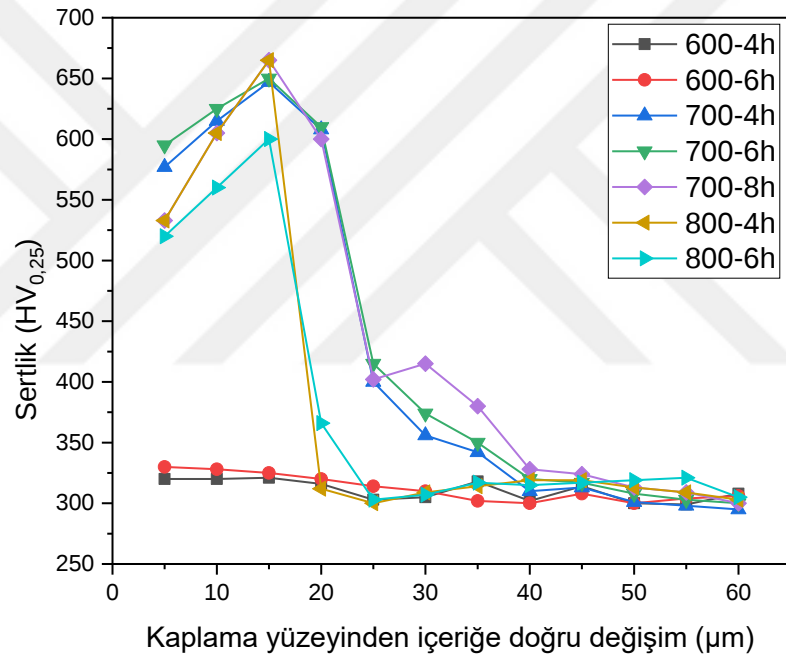


Şekil 7.9. İşlem görmemiş Ti6Al4V alaşımı, 700°C ve 800°C sıcaklıkta 4 ve 6 saatlerde alüminyum kaplanmış numunelere ait XRD paterni

7.1.3. Sertlik sonuçları

Numunelerin mikrosertlik ölçümleri Vickers elmas piramit uç kullanılarak yapılmıştır. Metalografik olarak hazırlanan numunelere 15 gr yük altında 10 saniye süresince ölçümler yapılmıştır. Elde edilen sertlik değerlerinin ortalaması alınarak, sonuçlar grafikte verilmiştir (Şekil 7.3.). 700°C sıcaklıkta 4,6 ve 8 saat alüminyumlanmış, TiAl₃ kaplamalardan alınan sertlik değerleri, Ti6Al4V titanyum alaşımının sertlik değeri olan 320 HV'den yüksek olup; 4 saatte 577 HV, 6 saatte 595 HV ve 8 saatte 533 HV olarak tespit edilmiştir. 700°C' de farklı sürelerde alüminyumlanan numunelerin kesitlerinin yüzeyden itibaren mesafeye göre sertlik değerlerinin değişimleri, 600°C'de alüminyumlanmış ancak kaplama oluşmamış Ti6Al4V'un sertlik değeri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 7.10.'da verilmiştir. En yüksek sertlik değeri 6 saat alüminyumlanma sonrası elde edilmiştir. Rastkar ve arkadaşları [41] Ti-45Al-2Nb-2Mn-1B titanyum alaşımını kutu sementasyon yöntemiyle 750°C sıcaklıkta alüminyum kaplaması sonucunda TiAl₃ ve TiAl₂ esaslı kaplama üretilen TiAl₃ yüzeyinden alınan sertlik değerleri benzer olarak altlık malzemeden (330 HV) yüksek

bir sertlik değeri olan 600 HV sertlik elde etmişlerdir. $TiAl_2$ yüzeyinden alınan sertlik değeri de ~ 610 HV sertlik değeri elde etmişlerdir. Aynı şekilde Gök [42] farklı yöntemlerle titanyum alüminyum intermetalik kaplama oluşturulması çalışmasında $TiAl_3$ alaşımının enine kesitinden aldığı sertlik değeri benzer şekilde 576 HV sertlik değerini bulmuştur. Masina ve arkadaşları [43] $Ti6Al4V$ alaşımı üzerine $TiAl$ tozlarıyla lazer ergitme yöntemiyle $TiAl$ kaplaması oluşturulması çalışmasında $TiAl$ üzerinden alınan sertlik değerleri bu çalışmadakine benzer bir şekilde 648-742 HV sertlik değerleri elde edilmiştir. Alınan sertlik değeri literatürdekine benzerlik göstermiştir. Tablo 7.3.'de Kaplama yüzeylerinden alınan sertlik değerleri verilmektedir.



Şekil 7.10. $Ti6Al4V$, $700^{\circ}C$ 4 saat alüminyumlanmış, $700^{\circ}C$ 6 saat alüminyumlanmış ve $700^{\circ}C$ 8 saat alüminyumlanmış numunelerinin kaplamalarından alınan sertlik grafiği

Tablo 7.3. İşlem görmemiş $Ti6Al4V$ yüzeyi, $700^{\circ}C$ 4 saat alüminyumlanmış, $700^{\circ}C$ 6 saat alüminyumlanmış, $700^{\circ}C$ 8 saat alüminyumlanmış numunelerinin $TiAl_3$ yüzeylerinden alınan sertlik tablosu

Numune	Sertlik (HV)
$Ti6Al4V$ ($600^{\circ}C$ 4 ve 6 saat Al kaplanmış)	320-330
$Ti6Al4V$ ($700^{\circ}C$ 4 saat Al Kaplanmış)	577
$Ti6Al4V$ ($700^{\circ}C$ 6 saat Al Kaplanmış)	595
$Ti6Al4V$ ($700^{\circ}C$ 8 saat Al Kaplanmış)	533

7.2. Alüminyumlama İşleminin Ti6Al4V Alaşımının Oksidasyonuna Etkisi

7.2.1. Oksidasyon kinetiği

Ti6Al4V alaşımı, iyi bir mukavemete sahip olmasına rağmen 300-400°C üzeri yüksek kullanım sıcaklıklarına çıkıldığında bu özelliklerinde düşüş yaşanmaktadır [2]. Alüminyum kaplama ile Ti6Al4V alaşımının yüksek sıcaklıklara (500-800°C) dayanımı artmaktadır. Bu amaçla Alüminyum kaplanmamış ve 700°C sıcaklıkta 4 ve 6 saat tutma sürelerinde alüminyum kaplanmış Ti6Al4V alaşımları, 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta ve 4, 20 ve 40 saat 10°C/dak ısıtma hızında açık atmosfer fırında oksidasyon testlerine tabii tutulmuştur. Oksidasyon testlerine tabii tutulan numunelerin oksidasyon dirençlerinin hesaplanmasında, birim alandaki ağırlık değişim yöntemi kullanılmıştır. Denklem (6.1)'de verilen formül yardımıyla numunelerin ağırlık değişimi verileriyle, oksidasyon testine tabii tutulan bütün numunelerin oksidasyon parabolik hız sabiti (k_p) değerleri bulunarak, Denklem (7.7)'de bulunan Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

$$k_p = k_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q}{R.T}\right)} \quad (7.7)$$

Formülde yer alan parametreler, k_0 ; gaz basıncı ve oksit kompozisyonu ile değişen sabiti, Q ; oksit büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi (J/mol), R ; gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve T ; sıcaklığı (K) tanımlamaktadır.

Denklem (7.7)' de yer alan formülün her iki tarafının logaritması alınarak Denklem (7.8) elde edilmiştir. Elde edilen Denklem (7.8), Denklem (7.9)'de verilen bir doğrunun denklemi formülündeki gibi aynı içerikte olduğu görülmüştür. Bu denklemde, apsis (x) değeri $1/T$, ordinat (y) ise $\ln k_p$ değerine karşılık gelmektedir. Bu noktalardan çizilen grafiğin eğimi ise $-Q/R$ değerini vermektedir. Eğim değerinden gelen R , ideal gaz sabiti değerini vermekte ve buradan da aktivasyon enerjisi (Q) değeri hesaplanmaktadır.

$$\ln k_p = -\left(\frac{Q}{R}\right) \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (7.8)$$

$$y = mx + n \quad (7.9)$$

Metal üzerinde oluşan oksit tabakasının metal malzemeyi koruyuculuğu, o oksit tabakasının kararlılığı ile bağlantılıdır. Eğer oluşan oksit tabakası kararlı bir tabaka ise daha az kararlı oksit tabakalarından daha düşük bir serbest enerjiye sahiptirlerdir [44]. Alüminyum elementinin 800°C sıcaklıktaki oksit oluşumu için standart serbest enerji değeri (ΔG) -890 kJ/mol'dür [33]. Titanyum elementi için 800°C sıcaklıktaki oksit oluşumu için serbest enerjisi değeri ise (ΔG) -720 kJ/mol'dür [45]. Bu değerlere bakıldığında negatif değer olarak en küçük olan alumina fazı daha önce oluşacağı görülmektedir. Oluşan oksit tabakasının kararlı olup olmadığını anlamak için bir başka yöntem de Pilling-Bedworth oranıdır. Bu oran denklem 7.10'te verilmiştir.

$$P-B = \frac{A_0 \rho_M}{A_M \rho_0} \quad (7.10)$$

Burada A_0 oksitin molekül ağırlığı, A_M metalin atom ağırlığı, ρ_0 oksitin, ρ_M ise metalin yoğunluklarıdır. P-B oranları, eğer $1 <$ ise oluşan oksit tabakası gözenekli ve koruyucu değildir. Eğer bu oran $1 >$ ise oluşan tabakada basma gerilmeleri oluşmaktadır. Oran 2-3 den daha büyük değerlerde ise oluşan oksit tabakasında çatlak oluşumu ve pul pul dökülmeler meydana gelerek metal tabakasının koruyuculuğunu sağlayamayacaktır [46]. Tablo 7.2.'de alüminyum oksidi ve titanyumun oksidinin P-B oranını yer almaktadır. Burada Al için 1,28, titanyum için ise 1,76'dır. Burada Al oksidi ve Ti oksidinin P-B oranları 1'den büyüktür, bu da oluşan oksit tabakalarının metal yüzeyini koruyucu olabileceğini göstermektedir. Titanyumun oksiti olan TiO_2 (rutile) tabakası sürekli oksidasyona karşı, alüminyumun oksiti kadar koruyucu ve kararlı değildir [47].

Tablo 7.4. Oksitlerin P-B oranları, yapıları ve Termal özellikleri [48]

Oksit	Yapı	Ergime Noktası (°C)	Molar Hacim (cm ³)	Hacim Oranı, (P-B Oranı)
$\alpha-Al_2O_3$	D5 ₁ (Korundum)	2015	25,7	1,28
TiO_2	C4 (Rutile)	1830	18,8	1,76

Kaplanmamış ve 700°C’ de 4 ve 6 saat alüminyum kaplanmış Ti6Al4V alaşımının 800°C, 850°C ve 900°C’de 4, 20 ve 40 saat tutma süresindeki oksidasyon testleri sonucundaki ağırlık değişimleri Tablo 7.5.’te verilmiştir. Sonuçlarda da görüldüğü gibi oksidasyon sıcaklığı ve tutma sürelerinin artmasıyla beraber ağırlık değişimi artmaktadır.

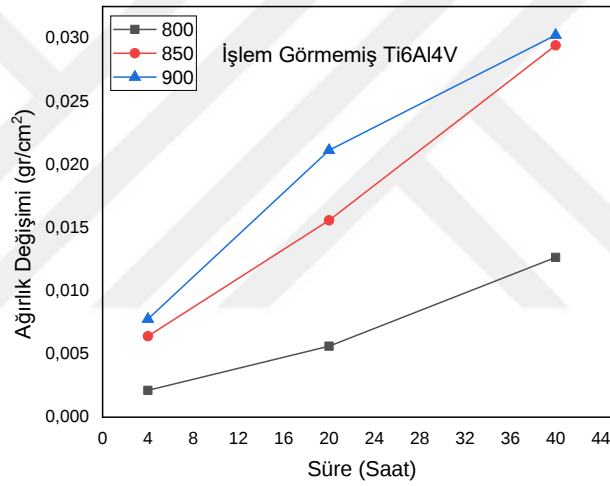
Tablo 7.5. Ti6Al4V alaşımının farklı sıcaklık ve sürelerdeki oksidasyon testleri sonucundaki ağırlık değişimleri

Malzeme	Süre (saat)	Ağırlık Değişimi ($\times 10^{-4}$ (gr/cm ²))		
		Sıcaklık (°C)		
		800	850	900
Ti6Al4V (Kaplanmamış)	4	21,20	64,08	77,62
	20	56,14	155,8	211,3
	40	126,5	294,3	302,4
Ti6Al4V (700°C 4 saat Al Kaplanmış)	4	0,383	0,864	13,77
	20	0,613	38,55	445,7
	40	2,076	481,5	1407
Ti6Al4V (700°C 6 saat Al Kaplanmış)	4	4,004	0,517	5,640
	20	12,88	27,45	557,7
	40	14,41	29,89	820,7

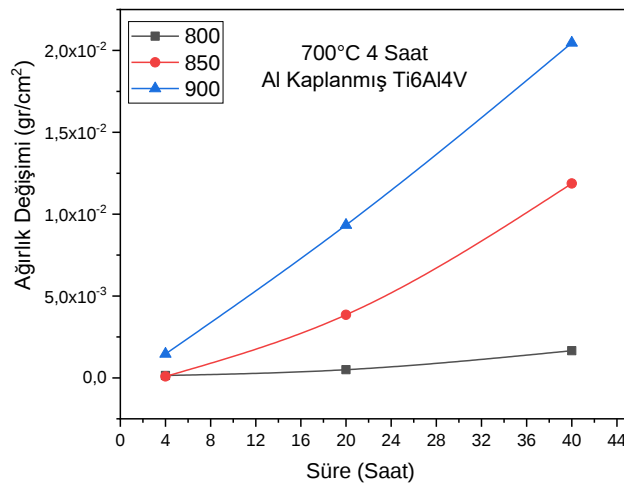
Tabloya 7.5.’e bakıldığında, kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının 800°C 4 saatteki ağırlık değişimi 21,20. 10^{-4} gr/cm² iken aynı oksidasyon süresinde sıcaklığın artmasıyla 900°C’de bu ağırlık değişimi 77,62. 10^{-4} gr/cm² değerine ulaştığı görülmektedir.

Alüminyum kaplanmamış ve Al kaplanmış numunelerin 800°C, 850°C ve 900°C’de 4, 20 ve 40 saat oksidasyona tabii tutulmuş numunelerin ağırlık artışı değerlerinin (ΔW) toplam yüzey alanlarına (A) bölünmesiyle gr/cm² biriminde hesaplanarak, zamana göre grafikleri Şekil 7.11. (a-c)’de verilmiştir. Şekil 7.11. (a) ya bakıldığında kaplanmış numunelere göre daha hızlı bir ağırlık artışı meydana gelmiştir. Gülerüz ve Çimenoglu [36] kaplanmamış Ti6Al4V alaşımın 600°C-800°C sıcaklık 0,5-72 saat yaptıkları çalışmada oksidasyon sıcaklığının artmasıyla benzer bir şekilde parabolik ve lineer bir ağırlık artışının olduğunu göstermişlerdir. Kong ve arkadaşlarının [49] yaptığı çalışmada, Ti₂AlNb titanyum alaşımı üzerine TiAl₃ ve Al’dan oluşan

kaplamanın 650, 800 ve 950°C sıcaklıktaki oksidasyon davranışlarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda benzer bir şekilde yüksek sıcaklıklardaki ağırlık artışının düşük sıcaklıktaki ağırlık artışına göre daha hızlı bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Şekil 7.11. b ve c deki grafiklere bakıldığında 4 ve 6 saat Al kaplanmış numunelerin 800°C'deki oksidasyon sonuçları karşılaştırıldığında ikisinde de ağırlık artışının çok az olduğu görülmektedir. Fakat 4 saat Al kaplanmış numunede 850°C sıcaklık 40 saat süresindeki verilere bakıldığında, 6 saat Al kaplanmış numuneye göre daha çok ve hızlı bir ağırlık artışı meydana gelmiştir. Bunun sebebinin, numune kaynaklı ya da oksit tabakaları erken kırılıp yeniden oluşmuş olabileceği ve kararlı bir oksit tabakasının oluşmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan bu çalışmada ağırlık artışlarında lineer ve parabolik artışı hâkim olduğu görülmüştür.

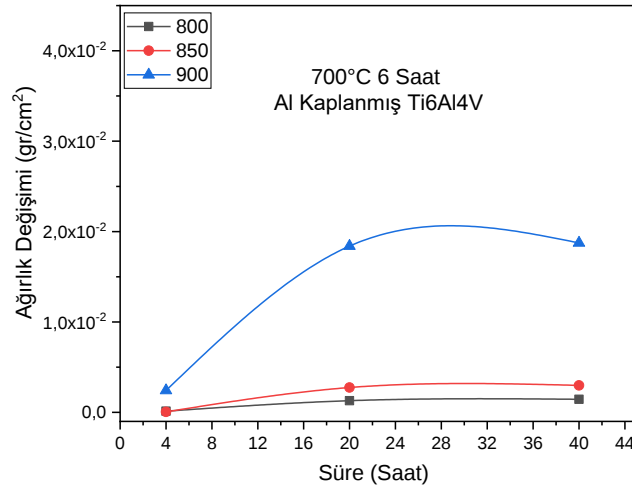


(a)



(b)

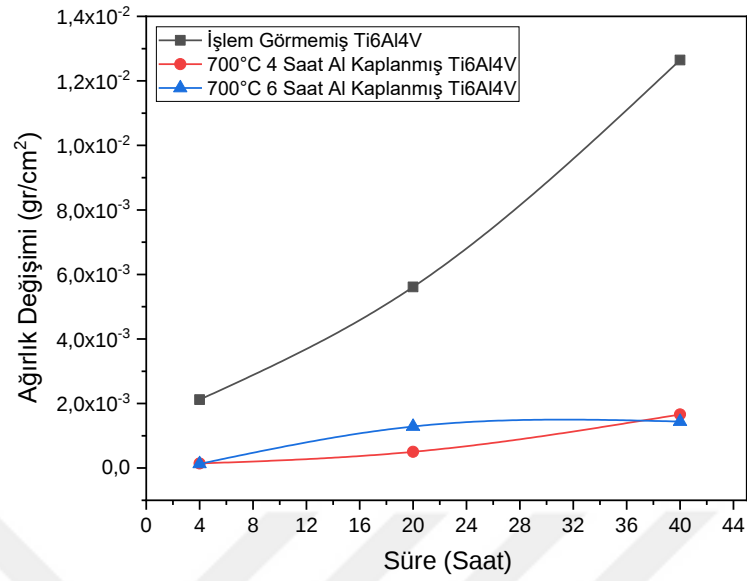
Şekil 7.11. Ti6Al4V numunesine ait oksidasyon süresi ve sıcaklığına bağlı ağırlık değişimi grafikleri a) Kaplanmamış Ti6Al4V, b) 4 saat Kaplanmış Ti6Al4V, c) 6 saat Kaplanmış Ti6Al4V



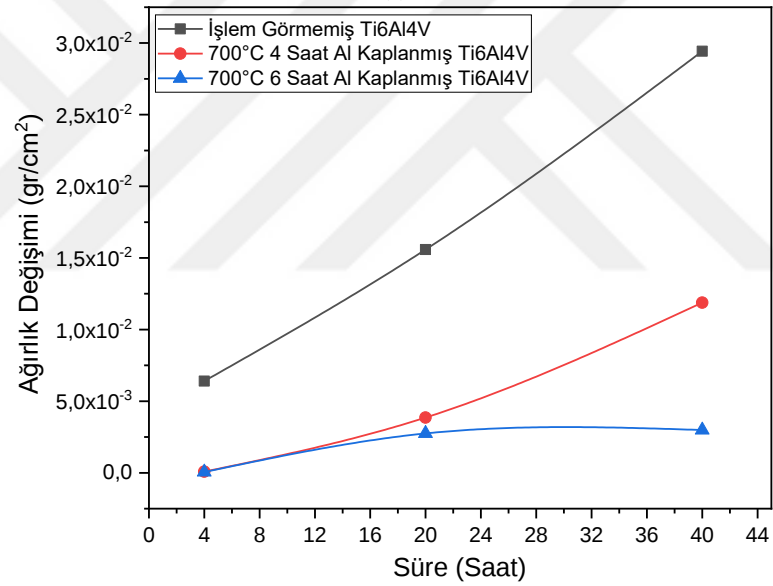
(c)

Şekil 7.11. (Devam)

Şekil 7.12.'de ağırlık artışlarının sıcaklıklara göre karşılaştırılması verilmiştir. 800°C sıcaklıkta kaplanmamış Ti6Al4V numunesinde beklenildiği gibi, 700°C 4 saat alüminyumlanmış Ti6Al4V numunesi ve 700°C 6 saat alüminyumlanmış Ti6Al4V numunelerine göre daha fazla ağırlık artışı meydana gelmiştir. 700°C 4 saat ve 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunelerdeki ağırlık artışı az olup, artış miktarı parabolik olarak devam etmiştir. 850°C sıcaklıkta ise yine işlem görmemiş Ti6Al4V numunesinde diğer numunelere nazaran daha fazla artış olmuş ve 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunenin kaplama tabakasının parçalanmasıyla birlikte 900°C 40 saatte ağırlık artışı 700°C 6 saat alüminyumlanmış numuneye göre daha fazla olmuştur. Bu durum 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunede titanyum alüminid kaplamanın 700°C 4 saat alüminyumlanmış numuneye göre iyi yapıştığını göstermektedir. 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin kaplama tabakası yüzeyinde oluşan koruyucu α -Al₂O₃ tabasının oluşmasıyla birlikte ağırlık artışı az miktarda olup, artış miktarı da beklenildiği gibi parabolik olarak artmıştır. 900°C'de en fazla ağırlık artışı aynı şekilde işlem görmemiş Ti6Al4V numunesinde gerçekleşmiştir. 700°C 4 saat ve 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunelerin 40 saattin sonundaki ağırlık artışları karşılaştırıldığında 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin ağırlık artışının parabolik olarak gerçekleştiği görülmüştür.

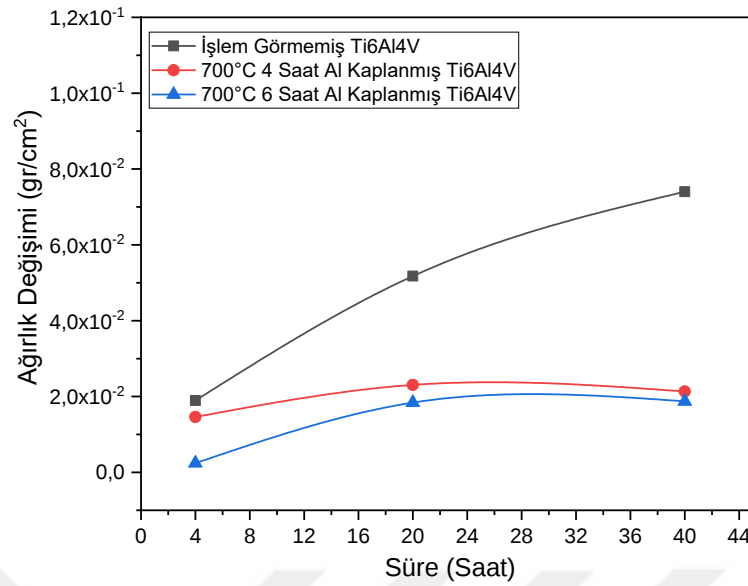


(a)



(b)

Şekil 7.12. Ağırlık Artışlarının Sıcaklıklara Göre Karşılaştırılması a) 800°C b) 850°C c) 900°C



(c)

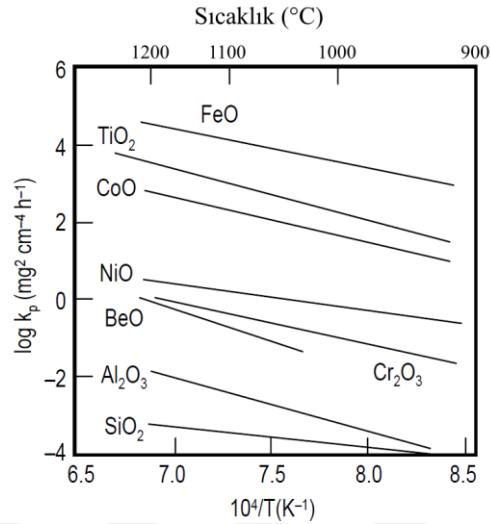
Şekil 7.12. (Devam)

Bir oksit ölçeği yüksek sıcaklık koşulları altında intermetalik bir alt tabaka üzerinde sürekli bir koruyucu tabaka sağlaması için dört temel gereksinim gereklidir: termodinamik kararlılık, yavaş büyüme hızı, alt tabakaya iyi yapışma ve oluşum ve yeniden oluşturma kolaylığı gibi şartları sağlaması gerekmektedir. Oluşan oksidin iyi bir termodinamik kararlılıkta olması için Gibbs serbest enerjisinin negatifçe büyük olması gerekmektedir. Kaplamalar üzerinde oluşan Al_2O_3 ve TiO_2 oksitleri oluşmuştur. Bu oksitlerden Al_2O_3 oksidi TiO_2 oksidinden negatifçe daha büyük olduğu için daha kararlı bir yapıdadır[50]. Bu sebepten ötürü kaplanmamış numunelerde kararlı bir oksit tabası oluşmadığı için ağırlık artışı fazla olmuştur.



Şekil 7.12.'de kaplanmış malzemelerin sıcaklık ve zamanın artmasıyla birlikte koruyucu ağırlık artışı artmakta olduğu görülmüş ve bu malzemelerin ağırlık tartımı sırasında, yüksek sıcaklık ve süredeki numunelerde kaplamalarda ayrılma ve dökülmeler meydana geldiği görülmüştür. Bunun sebebi titanyum alüminitler için Al_2O_3 ve TiO_2 oksitlerinin oluşum serbest enerjilerinin birbirine yakın olması

nedeniyle yüksek sıcaklıklarda, yüksek bir Al içeriği olsa bile alaşım yüzeyinde tek başına alümina tabakası oluşmaz. Oksidasyon esnasında Al_2O_3 ve TiO_2 aynı anda oluşur ve büyüme yönü boyunca bu durum devam eder. Bununla birlikte, TiO_2 oksidinin büyüme aktivasyon enerjisi Al_2O_3 'ün enerjisinden daha düşük olduğundan, TiO_2 oksidi Al_2O_3 'den daha hızlı büyür[38]. Şekil 7.13.'de TiO_2 ve Al_2O_3 'ün büyüme aktivasyon enerjisini göstermektedir.



Şekil 7.13. Yüksek sıcaklıkta oksitlerin Arrhenius grafiği [50]

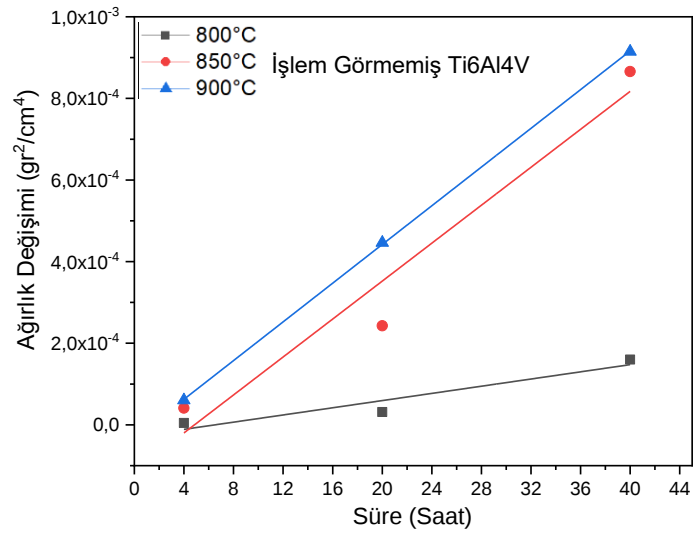
Bu şekilde çok katmanlı bir oksit tabakası oluşur. Oluşan bu katmanlı oksit tabakası kalınlaşarak alt tabakalarla olan bağ zayıflar ve zayıflayan bu bağlardan dolayı kaplamanın yüksek sıcaklıktaki oksidasyon direncinin düşmesine sebep olur. Aynı şekilde TiO_2 oksidinin yüksek büyüme hızı sebebiyle kararlı bir Al_2O_3 oksit tabakasının oluşmasını da engeller[38].

Her bir numunenin 4,20 ve 40 saat oksidasyon testlerine tabii tutulması sonrasında Denklem (6.1) de ağırlık artışı değerlerinin (ΔW) toplam yüzey alanının (A) karesinin oksidasyon süresine (t) karşı çizilen Şekil 7.14.'deki grafiğin eğiminden her bir numunenin parabolik hız sabiti olan k_p değeri hesaplanmıştır. Elde edilen bu k_p değerleri Tablo 7.6.'da görülmektedir. Tabloya bakıldığında işlem görmemiş Ti6Al4V numunesinin k_p değeri diğer numunelerinkine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Kaplanmış numunelerden 850°C sıcaklıktaki 700°C 4 saat ve 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunelerin k_p değerlerini karşılaştırdığımızda, 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunenin 11,15 gr²/cm⁴.sn olan k_p değeri 700°C 6 saat

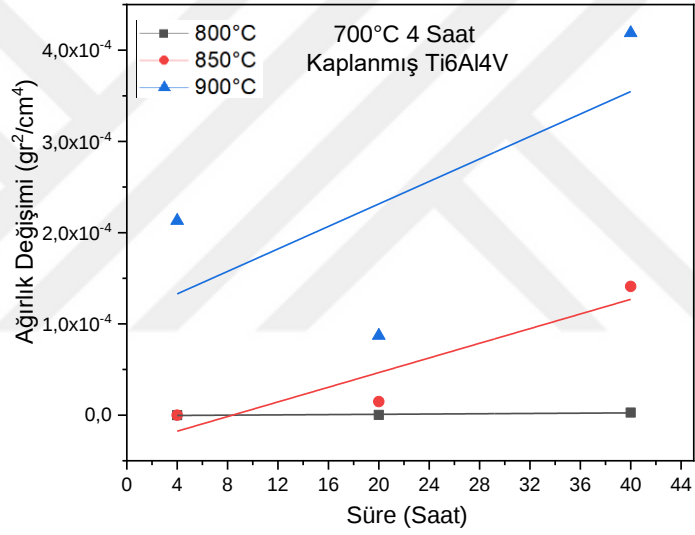
alüminyumlanmış numunesinin ise $0,668 \text{ gr}^2/\text{cm}^4.\text{sn}$ değeri olmuştur. Bu sonuçlar 850°C de sıcaklıkta 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunesi üzerinde oluşan alümina (Al_2O_3) tabakasının daha kararlı bir yapı sergileyerek daha az kütle artışına sebep olduğu düşünülmektedir. Yüksek sıcaklıkta oksidasyon sırasında, alüminyumun oksijene yüksek afinitesi sebebiyle alüminid kaplama tabakası belirli bir süre sonra tükenmesine yol açar ve yine oksidasyon ürünü olan alümina (Al_2O_3) tabakası oluşumuna neden olur. Alümina artan sıcaklıklara bağlı olarak dört farklı polimorfa sahiptir. Bu polimorflar sırasıyla γ , δ , θ ve α alüminadır. Oluşan polimorflar arasından en karalı ve yavaş büyüyen α - Al_2O_3 tabakasıdır [39]. Sıcaklığın artmasıyla beraber bütün numunelerde kp değerinde artış göstermiştir. Dong ve arkadaşlarının [51] yaptığı çalışmada, Ti6Al4V titanyum alaşımının 850°C ve 1100°C arası sıcaklıklarda 0.5 ve 3 saat sürelerde yapılan oksidasyon çalışmalarında da benzer olarak sıcaklığın yükselmesiyle beraber kp değerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 7.6. 800 , 850 ve 900°C sıcaklıktaki oksidasyon için numunelerin Kp değerleri

Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Kp ($\times 10^{-10}$) ($\text{gr}^2/\text{cm}^4.\text{sn}$)		
	Ti6Al4V	Ti6Al4V (700°C 4 saat Al Kaplanmış)	Ti6Al4V (700°C 6 saat Al Kaplanmış)
800	12,23	0,216	0,154
850	64,58	11,15	0,668
900	65,88	17,544	25,64

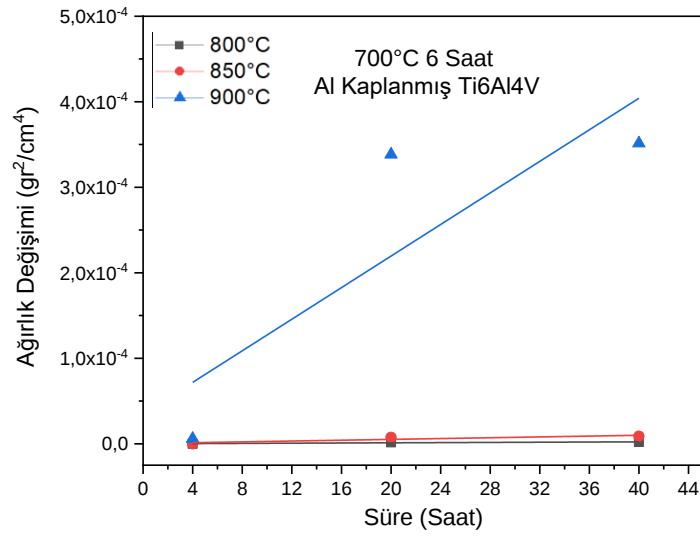


(a)



(b)

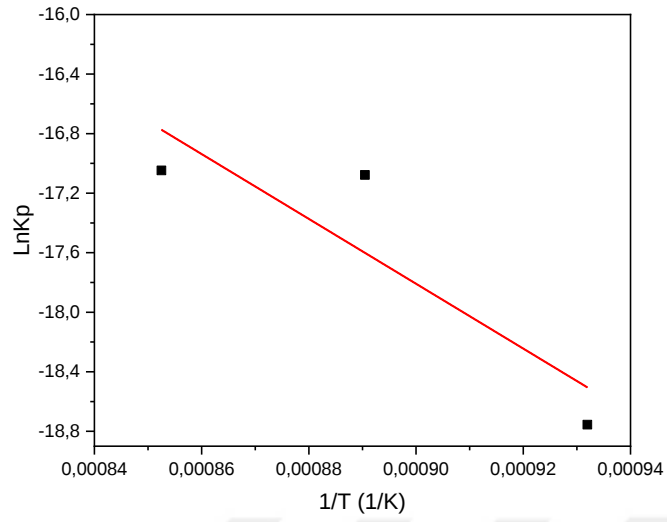
Şekil 7.14. Oksidasyon numunelerinin oksidasyon hız sabiti (k_p) için ağırlık değişiminin karesinin zamana bağlı grafikleri a) İşlem görmemiş Ti6Al4V Numunesi b) 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunesi c) 700°C 6 saat alüminyumlanmış



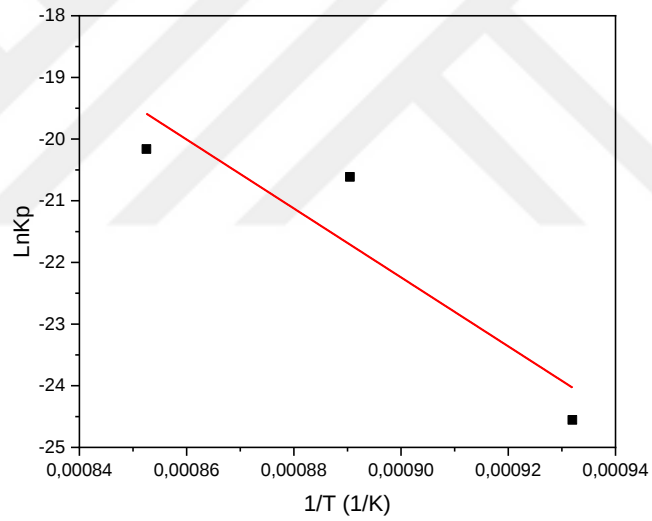
(c)

Şekil 7.14. (devam)

Her bir numune için hesaplamalar sonucu elde edilen K_p değerlerinin doğal logaritması alınmış ve bu numunelerin oksidasyon sıcaklıklarının Kelvin ($^{\circ}\text{K}$) cinsinden değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu sıcaklıkların çarpmaya göre tersi alınmıştır ($1/T$). Y eksenini $\ln K_p$ ve x eksenini $1/T$ olacak şekilde bir grafik çizilerek çizilen bu grafiğin eğimi yardımıyla Ti6Al4V, 700°C 4 saat ve 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunelerinin aktivasyon enerjileri tespit edilmiştir. Numunelerin 800, 850 ve 900°C sıcaklıktaki değerler sonucunda üç noktadan elde edilen değerler ile çizilen $\ln K_p$ - $1/T$ grafikleri Şekil 7.15.'te gösterilmiştir.

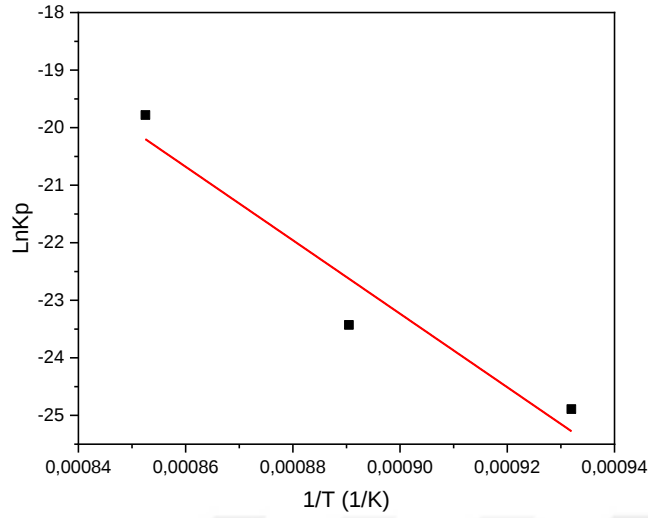


(a)



(b)

Şekil 7.15. Numunelerin aktivasyon enerjileri grafikleri a) Ti6Al4V b) Ti6Al4V 4 saat c) Ti6Al4V 6 saat



(c)

Şekil 7.15. (Devam)

Tablo 7.7.'de numunelerin Arrhenius eğrilerinden elde edilen aktivasyon enerjileri yer almaktadır. Tabloda yer alan aktivasyon enerjisi en büyük olan 530,90 kJ/Mol değeri ile 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin olduğu görülmektedir. Bu yüksek aktivasyon enerjisi, 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunesinin diğer numunelere göre yüksek sıcaklıklarda daha geç oksidasyona uğrayacağını göstermektedir. En düşük 181,13 kJ/Mol değeri ile işlem görmemiş Ti6Al4V numunesi olduğu görülmektedir. Güteryüz ve ark.[36] yaptığı çalışmada Ti6Al4V alaşımının 700°C-800°C sıcaklıklarda 0,5-72 saat yaptığı oksidasyon deneylerinde bu deneylerdekine yakın olarak 192 kJ/Mol aktivasyon enerjisi değerlerini bulmuştur. Zhang ve arkadaşlarının [52] yaptığı çalışmada TA15 alaşımının sıcak daldırma yöntemiyle TiAl₃ kaplama sonrası 700°C ve 900°C sıcaklıklarda 300 saate kadar yaptığı oksidasyon deneylerinde 323 kJ/Mol aktivasyon enerjisi bulmuştur.

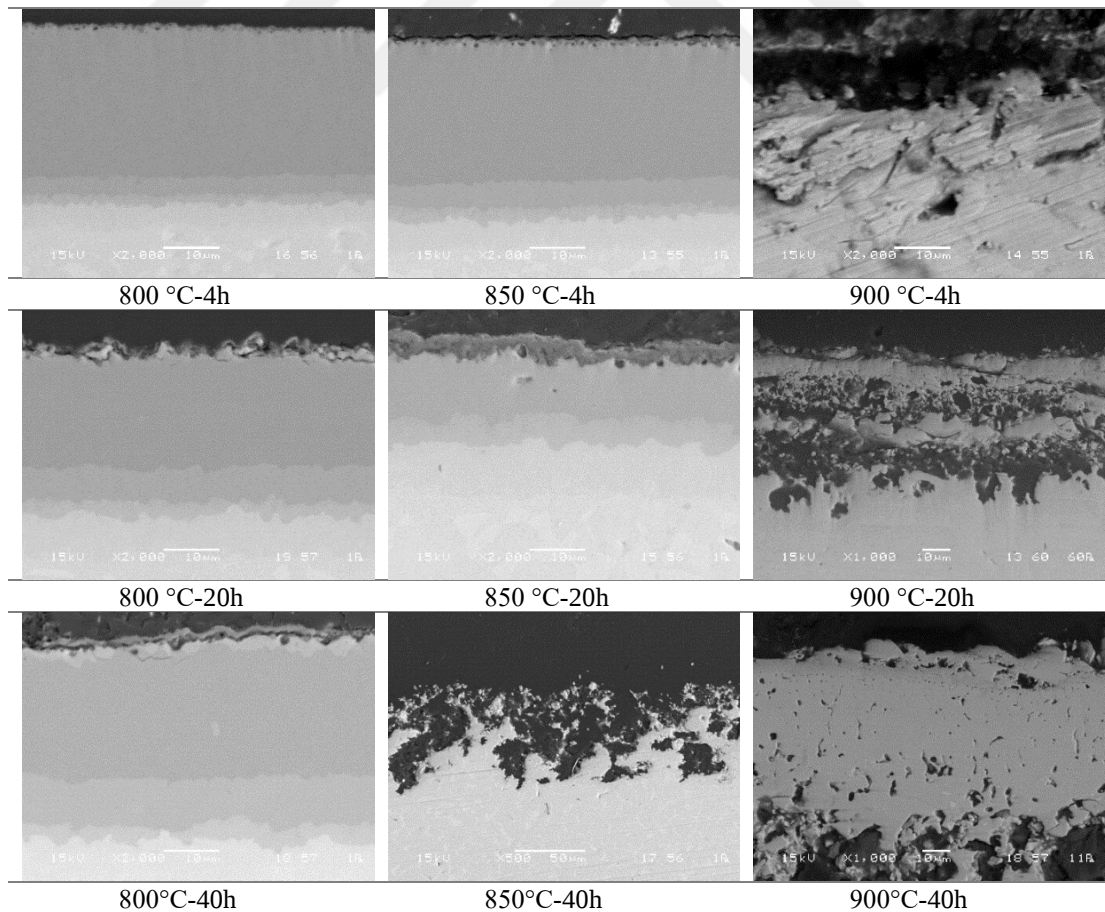
Tablo 7.7. Arrhenius eğrisinden elde edilen aktivasyon enerjileri

Numune	Q (kJ/Mol)
Ti6Al4V	181,13
Ti6Al4V (700°C 4 saat Al Kaplanmış)	464,79
Ti6Al4V (700°C 6 saat Al Kaplanmış)	530,93

7.2.2. SEM-EDS analizi

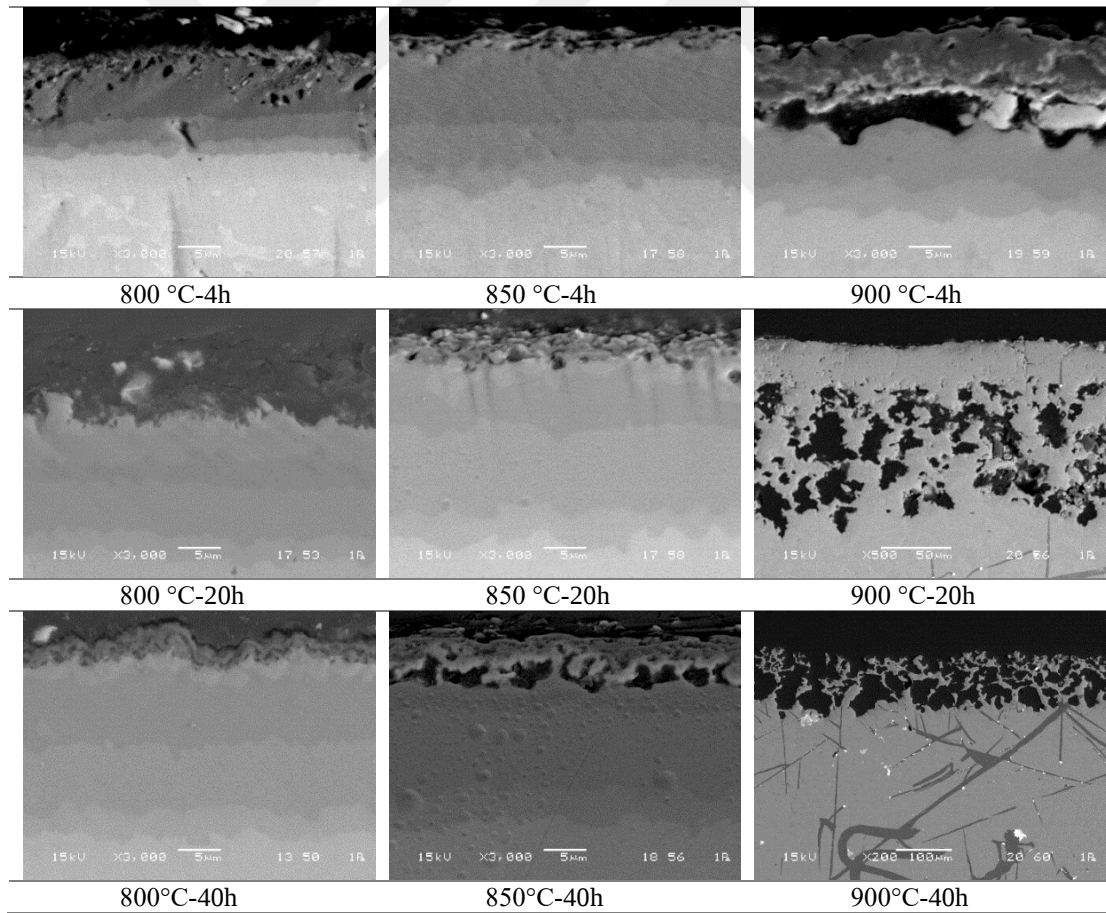
Tablo 7.8.'de 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunenin 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta 4, 20 ve 40 saat oksidasyon sonrası SEM kesit görüntüleri verilmiştir. Kesit görüntülerinden görüldüğü üzere yüzey koyu renk bir tabakadan oluşmaktadır. Şekil 7.16. SEM-EDS analizi bu tabakanın Al_2O_3 tabakası olduğunu göstermiştir. 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunenin 800°C'deki oksidasyon analizleri incelendiğinde sürenin artmasıyla beraber Al_2O_3 tabakası oluşmaya başlamış ve kaplama tabakalarının korunduğu açıktır. Bu görüntüler, ağırlık artışı ve kp değerleriyle uyusmaktadır. Aynı şekilde 850°C'deki görüntülerine bakıldığında sürenin artmasıyla beraber 20 saatte kadar Al_2O_3 tabakası kalınlaşmakta fakat 40 saate gelindiğinde kaplama tabakası Ti6Al4V alaşımından ayrılıp dökülmektedir. 900°C sıcaklıkta da benzer durum mevcuttur.

Tablo 7.8. 700°C 4 saat alüminyumlanmış 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta 4, 20 ve 40 saat oksidasyon sonrası SEM kesit görüntüleri



Tablo 7.9.'da 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta sürelerle bağlı olarak, 4, 20 ve 40 saatlik tutma sürelerinde oksidasyon numunelerinin SEM kesit görüntüleri verilmiştir. Yine 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunelerde olduğu gibi yüzey Al_2O_3 oksit tabakalarından oluşmaktadır. Tablo 7.8. ve Tablo 7.9. karşılaştırıldığında, 850°C 40 saat oksidasyon sonrası kesit görüntülerine bakıldığında, 700°C 6 saat alüminyumlanmış olan kaplamada kararlı bir Al_2O_3 tabakasının olduğu ve kaplama tabakalarının korunduğu belirlenmiştir. 700°C 4 saat alüminyumlanmış numuneye bakıldığında ise, kaplamada kayıplar olmuştur. Bu durum bize 850°C oksidasyon sıcaklığı için 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin daha kararlı ve koruyuculuğunun daha fazla olduğunu göstermektedir.

Tablo 7.9. 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunesinin 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta 4, 20 ve 40 saat oksidasyon sonrası SEM kesit görüntüleri



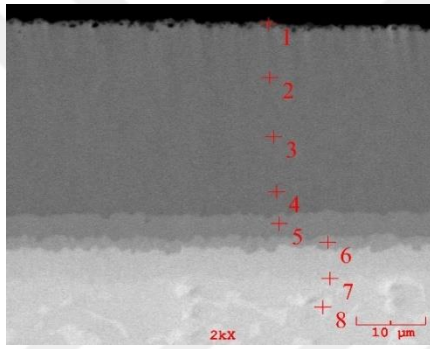
900°C oksidasyon sonrası alınan SEM analizlere bakıldığında, her tutma sıcaklığı için (4, 20 ve 40) kaplama tabakası koruyuculuğunu yitirip altlık alaşımından kaplamanın ayrıldığı belirlenmiştir. Her iki oksidasyon numunesi olan 700°C 4 saat alüminyumlanmış ve 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunelerde sıcaklık ve sürenin artmasıyla beraber oluşan Al_2O_3 oksit tabakaları koruyuculuğunu yitirip ayrılmalar ve dökülmeler meydana gelmiştir. Oluşan oksidasyon sonucu 20 ve 40 saatlik numunelerin kaplama tabakasının kalkmasıyla beraber Ti6Al4V alaşımında da dökülmeler meydana geldiği görülmüştür. Oluşan titanyum alüminid kaplamasının 900°C 4 saatte kadar oksidasyona dayanıklı olduğu ve 4 saatten sonra ise kaplama koruyuculuğunu yitirmiştir.



Tablo 7.10. 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunesine ait 800°C sıcaklık 4, 20 ve 40 saat oksidasyon SEM-MAP analizi

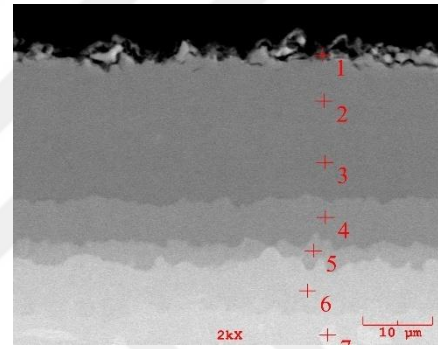
700°C 4 saat alüminyumlanmış		
800°C		
4 Saat	20 Saat	40 Saat

Tablo 7.10.'de 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunenin 800°C sıcaklık 4, 20 ve 40 saat oksidasyon sonucu elementel dağılım haritalama yöntemiyle, elementel dağılımın renkli alan analizi yapılmıştır. Kaplama bölgesinde Al yoğunluğunun fazla olduğu açıkça görülmektedir. Üst düzeyde ince bir oksit tabakası mevcuttur. İşlem süresinin artmasıyla beraber kırmızı renkle gösterilen oksit tabakasının arttığı tespit edilmiştir. EDS analizleri oluşan oksit tabakasının yoğun olarak Al_2O_3 den oluştuğunu göstermiştir. Şekil 7.16.'da aynı numunenin SEM-EDS analizi yer almaktadır. Sonuçlar MAP analizi doğrular niteliktedir. Oksidasyon süresi arttıkça, oksijen miktarları en üst bölgede artmıştır.



No	Ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	21,410	56,575	22,015	-
2	33,995	66,005	-	-
3	32,027	66,202	0,169	1,602
4	31,950	66,238	0,452	1,360
5	42,412	56,646	0,049	0,892
6	56,666	41,074	0,295	1,965
7	83,771	14,047	-	2,182
8	84,362	7,416	-	8,222

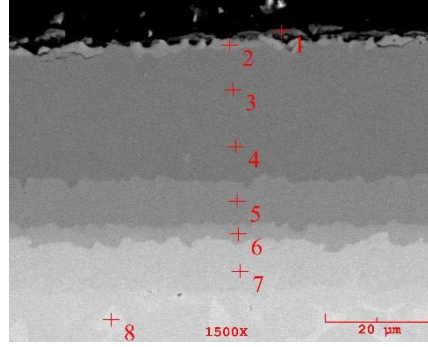
a)



No	Ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	19,213	52,961	27,826	-
2	32,460	66,812	0,728	-
3	32,806	67,194	-	-
4	43,928	55,684	0,388	-
5	55,455	43,876	0,669	-
6	80,949	17,922	-	1,128
7	84,014	7,112	-	8,874

b)

Şekil 7.16. 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunesine ait 800°C sıcaklık a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat SEM-EDS analizi

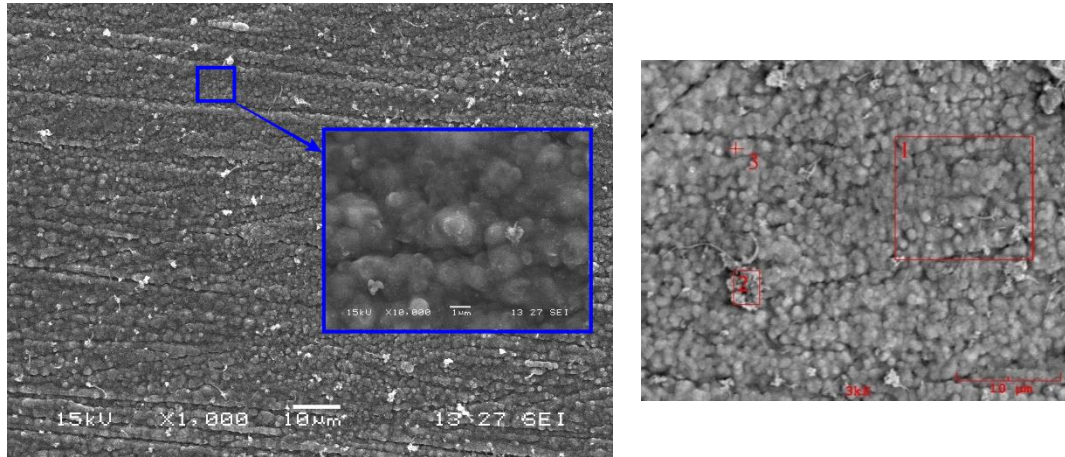


No	Ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	5,875	60,426	33,699	-
2	40,879	58,869	0,252	-
3	32,749	65,618	1,633	-
4	33,074	66,355	0,571	-
5	43,752	56,248	-	-
6	59,744	40,256	-	-
7	80,510	17,131	-	2,359

c)

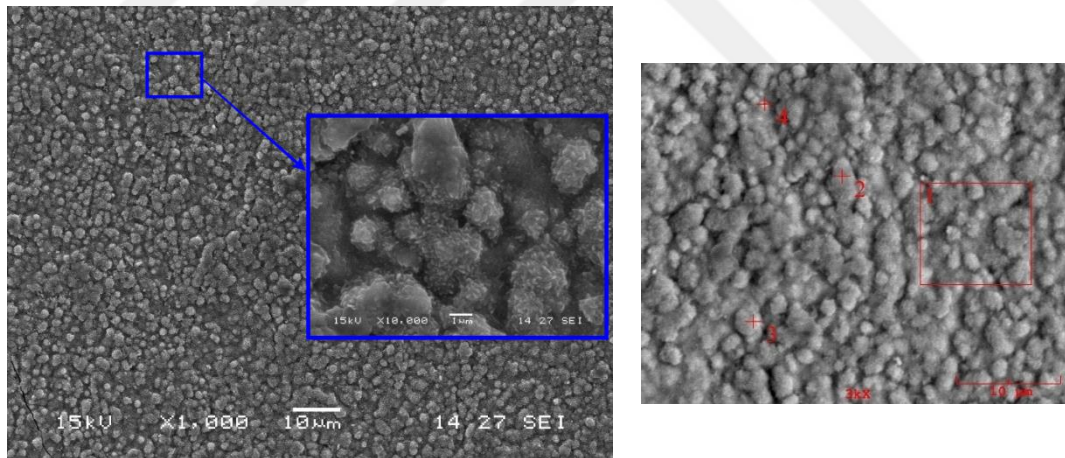
Şekil 7.16. (Devamı)

Şekil 7.17.'da 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunenin 800°C sıcaklık 4, 20 ve 40 saat oksidasyonu sonucunda yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Tutma süresinin artmasıyla beraber EDS sonuçlarıyla beraber bakıldığında yüzeydeki oksijenin arttığı görülmektedir. Aynı şekilde SEM görüntülerine bakıldığında sürenin artmasıyla beraber kararlı bir α -Al₂O₃ tabakası oluşarak ve bu tabaka yapısının iğnemsî ve plaka şeklinde bir yapıda olduğu görülmektedir.



No	Ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	18,515	54,546	26,939	-
2	13,285	56,814	29,901	-
3	14,804	56,975	28,221	-

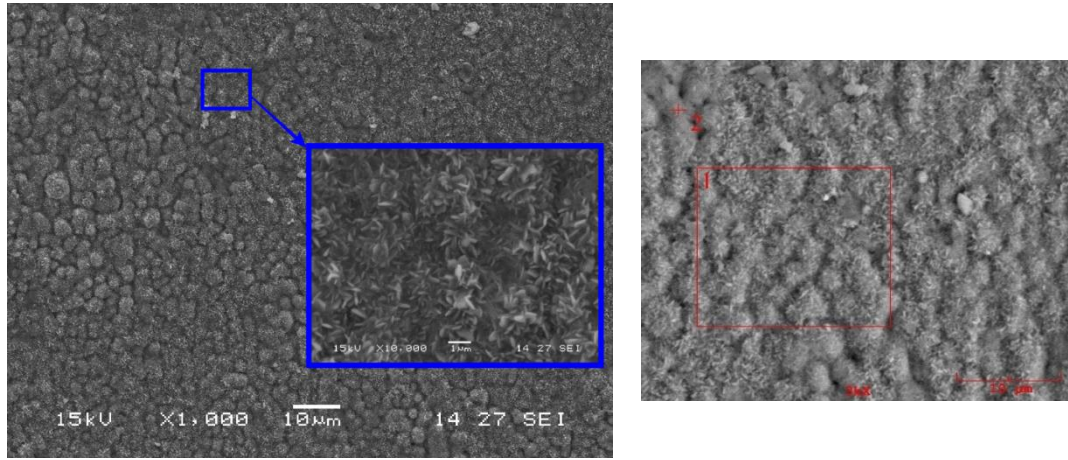
a)



No	Ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	17,572	54,809	27,619	-
2	5,265	57,996	36,740	-
3	11,581	49,129	39,290	-
4	19,676	47,448	32,876	-

b)

Şekil 7.17. 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunesin 800°C sıcaklıkta oksidasyon sonrası yüzeyler a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat

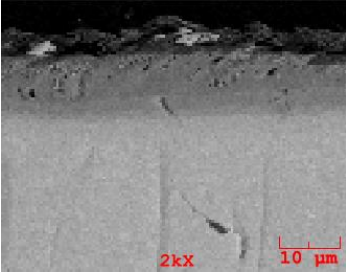
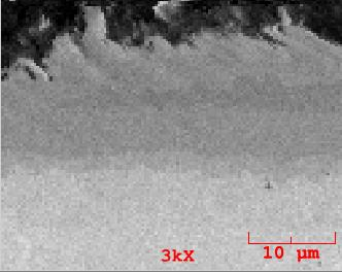
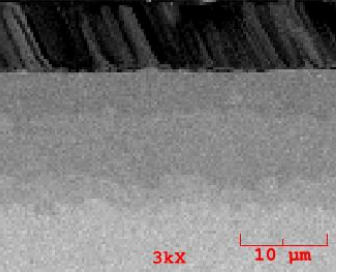
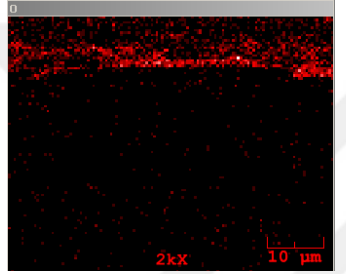
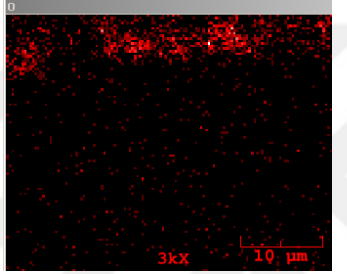
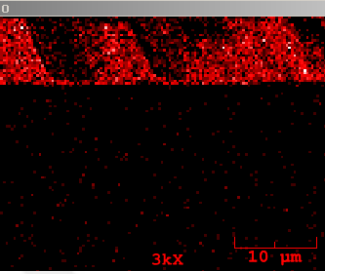
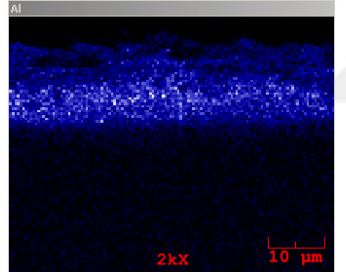
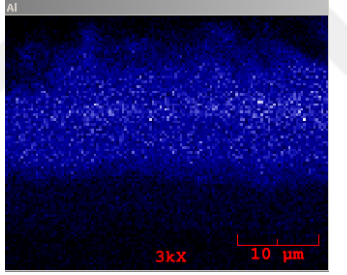
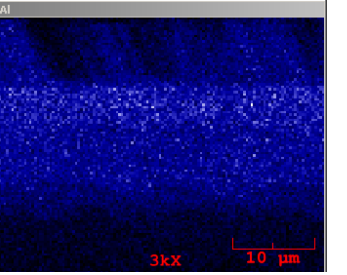
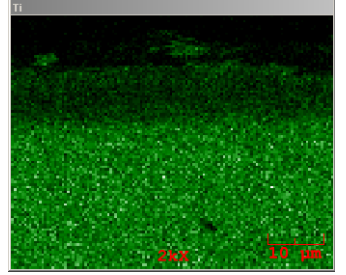
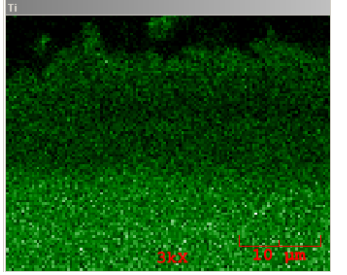
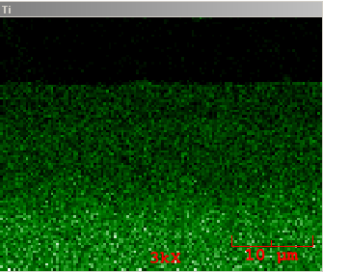
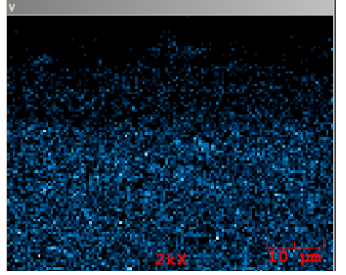
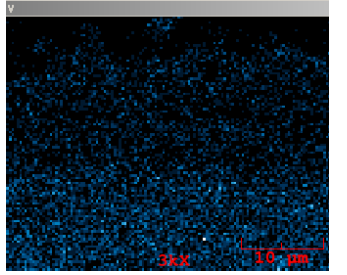
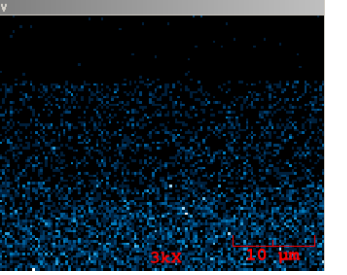


No	Ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	5,555	59,836	34,609	-
2	6,013	54,450	39,537	-

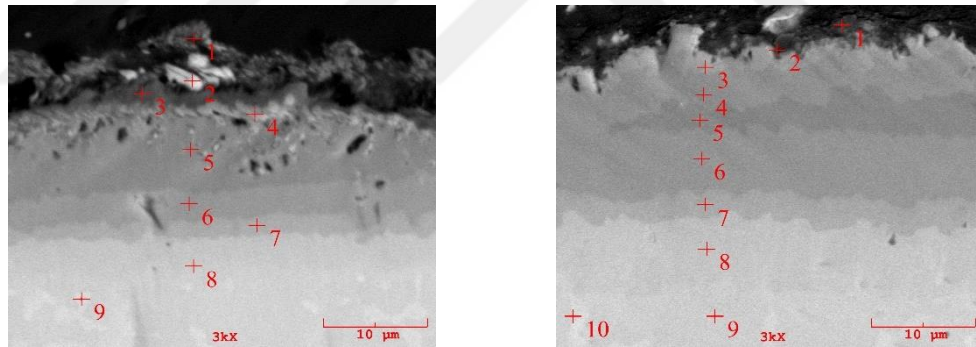
c)

Şekil 7.17. (Devamı)

Tablo 7.11. 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunesine ait 800°C sıcaklık 4, 20 ve 40 saat oksidasyon SEM-MAP analizi

700°C 6 saat alüminyumlanmış			
800°C			
4 Saat	20 Saat	40 Saat	
			
			
			
			
			

Tablo 7.11.'de 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin 800°C sıcaklık 4, 20 ve 40 saat oksidasyon sonucu elementel dağılım haritalama yöntemiyle, elementel dağılımın renkli alan analizi yapılmıştır. MAP görüntülerine bakıldığında tutma süresinin artmasıyla beraber oksijen oluşturduğu kırmızı alanlar artmıştır. Aynı şekilde kaplama tabakasında gözüken mavi renkli alüminyum da tabaka yüzeyinde de görülmeye başlamıştır. Mavi ve kırmızı renkler eş hemen hemen aynı oranda arttığı görülmekte, bu da bize kaplama yüzeyinde Al_2O_3 den oluşan bir oksit tabakasının oluştuğunu işaret etmektedir. 40 saatin sonunda 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunesine nazaran 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin yüzeyinde daha çok ve homojen bir oksit yapısının oluştuğu görülmektedir. Titanyuma bakıldığında ise yüzeyde yer yer gözükmektedir. Oluşan oksit tabakasının Al_2O_3 ve TiO_2 den oluşan bir oksit tabakasından meydana geldiği düşünülmektedir. Şekil 7.18.'de aynı numunenin SEM-EDS analizlerinde 1 noktalarından alınan veriler bize oluşan bu oksit tabakaların baskın bir α - Al_2O_3 tabakası hem de az bir miktarda TiO_2 tabakasından oluştuğunu doğrular niteliktedir.



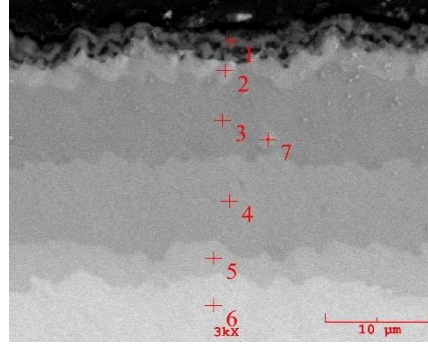
No	Ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	36,253	46,015	17,732	-
2	60,121	23,960	15,919	-
3	17,875	82,125	-	-
4	48,496	43,449	8,055	-
5	32,768	66,278	0,954	-
6	42,566	56,065	1,368	-
7	73,717	25,626	0,657	-
8	85,820	9,344	0,844	3,993
9	85,131	7,677	0,402	6,790

a)

No	Ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	13,596	52,502	33,902	-
2	29,926	44,882	25,192	-
3	52,577	31,729	15,695	-
4	44,406	52,897	2,697	-
5	38,640	59,306	2,054	-
6	40,158	57,646	2,196	-
7	57,526	41,462	1,013	-
8	77,886	20,704	1,409	-
9	88,651	9,252	2,096	-
10	85,794	8,279	1,110	4,817

b)

Şekil 7.18. 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunesine ait 800°C sıcaklık a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat SEM-EDS analizi

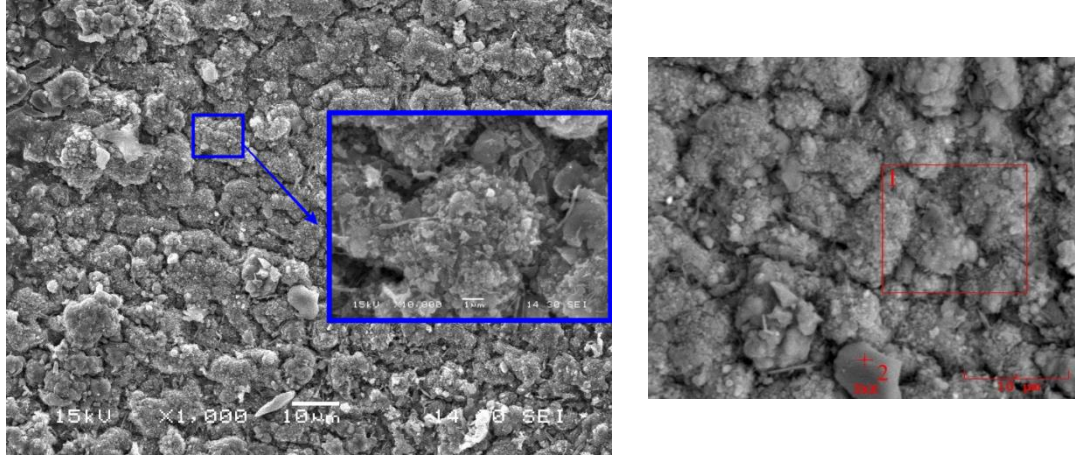


No	Ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	4,744	57,516	37,740	-
2	38,940	58,068	2,992	-
3	31,592	66,188	2,220	-
4	41,435	57,659	0,906	-
5	55,181	43,069	1,750	-
6	78,122	21,819	2,059	-
7	34,216	63,352	1,552	0,880

c)

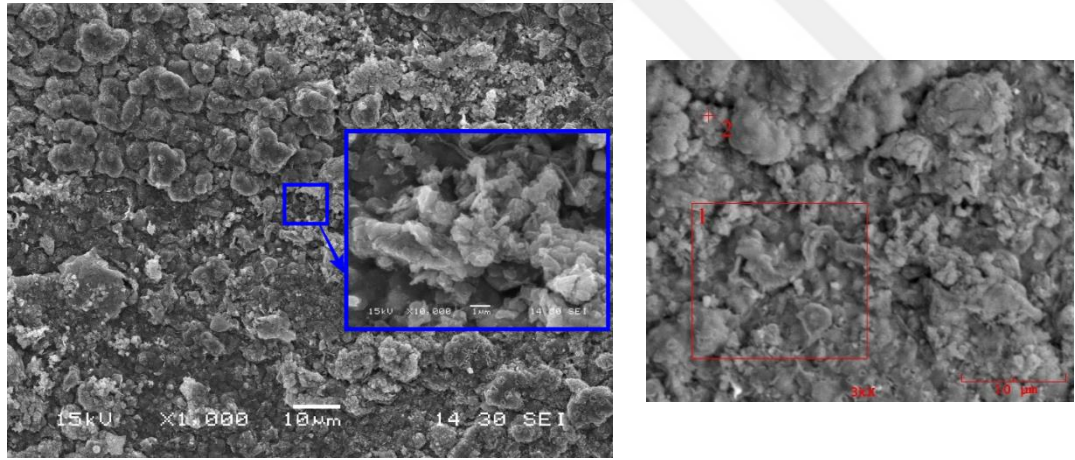
Şekil 7.18. (Devamı)

Şekil 7.19.'da oksidasyon sonrası yüzeylerden alınan SEM-EDS analizleri yer almaktadır. Şekil 7.20.'de 800°C sıcaklıkta 4 saat, Şekil 7.21.'de 20 saat ve Şekil 7.22.'de ise 40 saat oksidasyon sonrası SEM yüzey görüntüleri verilmiştir. Şekil 7.20-7.22 incelendiğinde, 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunede oksidasyon tutma süresinin artmasıyla α -Al₂O₃ oluşumu arttığı tespit edilmiştir. 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin 40 saat oksidasyon sonrası mikroyapı görüntüsünde ise, 700°C 4 saat alüminyumlanmış numuneden farklı olarak iğnemsî α -Al₂O₃ tabakasının daha yoğun olduğu görülmektedir. Aynı durum Şekil 7.19.'da yüzeylerden alınan EDS analizlerine de SEM görüntülerini doğrular nitelikte oksijen seviyelerinin arttığı görülmüştür.



No	Ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	20,314	48,106	31,580	-
2	6,641	55,900	37,459	-

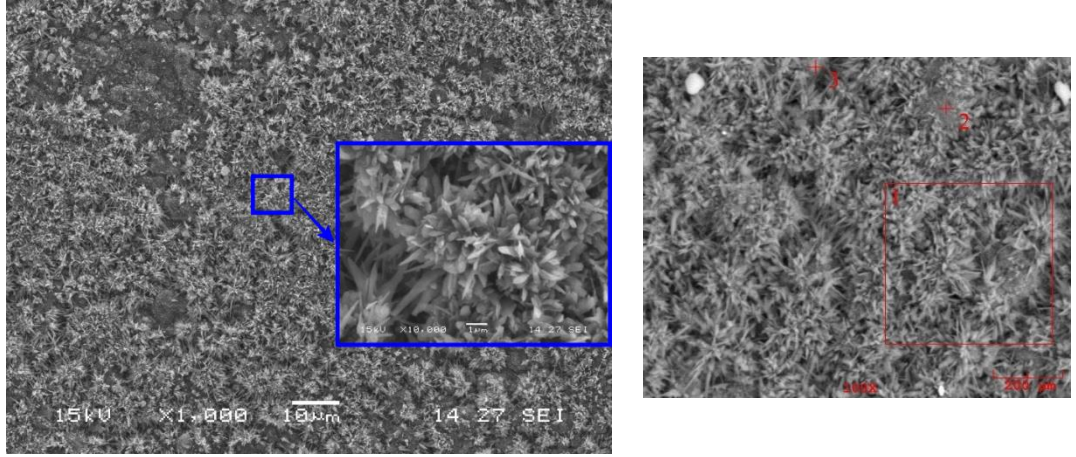
a)



No	Ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	2,950	63,511	33,539	-
2	14,214	46,251	39,535	-

b)

Şekil 7.19. 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin 800°C sıcaklıkta oksidasyon sonrası yüzeyler a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat

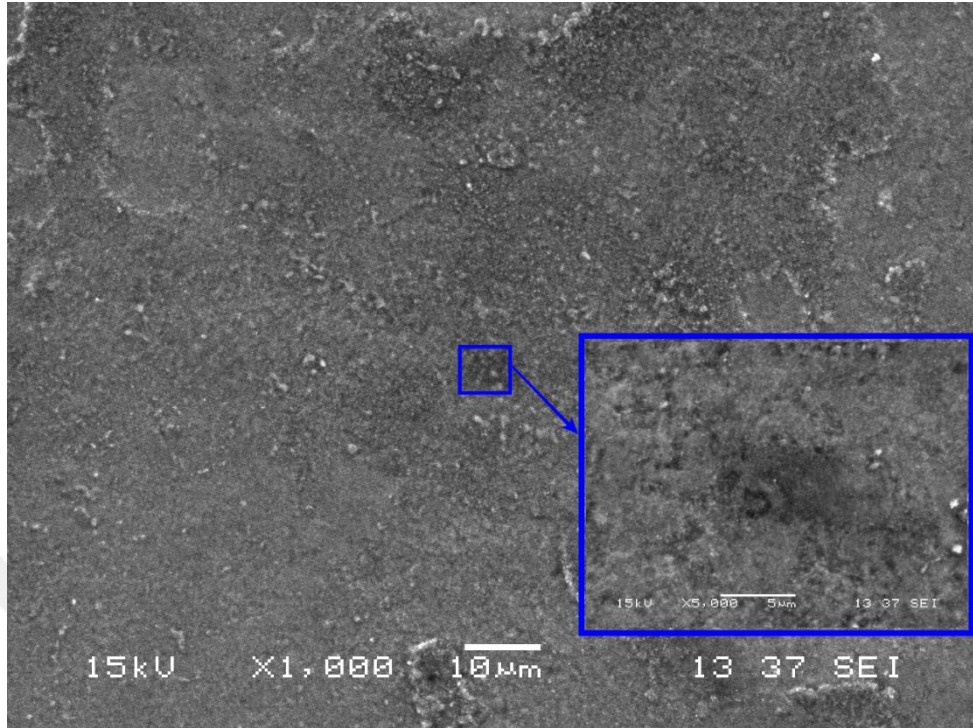


No	Ağ. %			
	Ti	Al	O	V
1	4,115	63,478	32,407	-
2	0,984	64,590	34,425	-
3	8,617	55,326	36,057	-

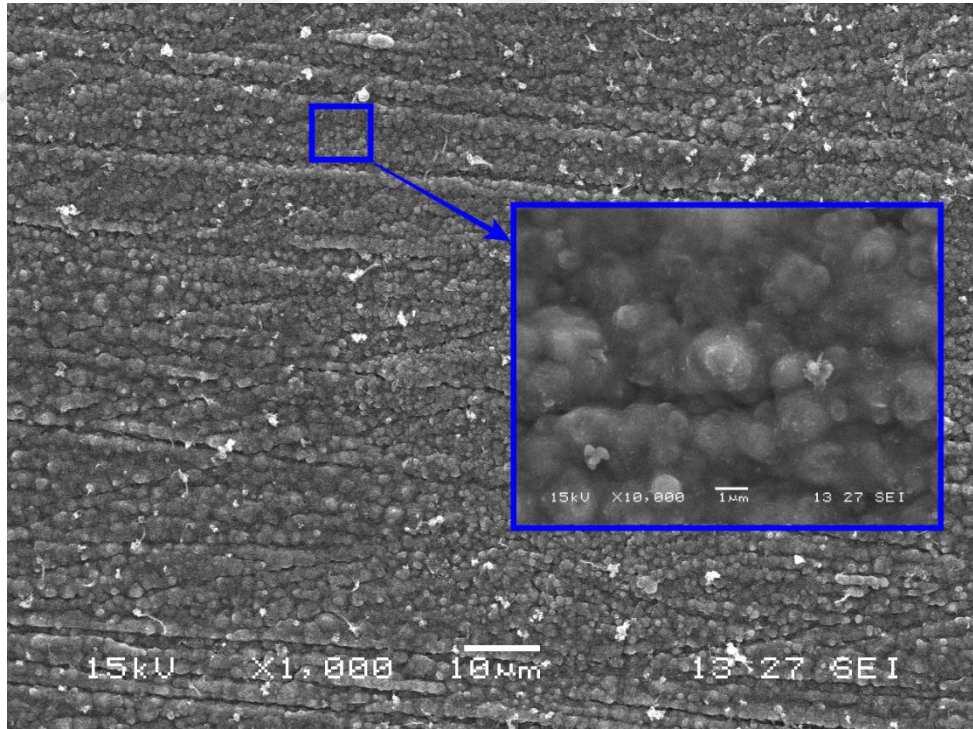
c)

Şekil 7.19. (Devamı)

800°C

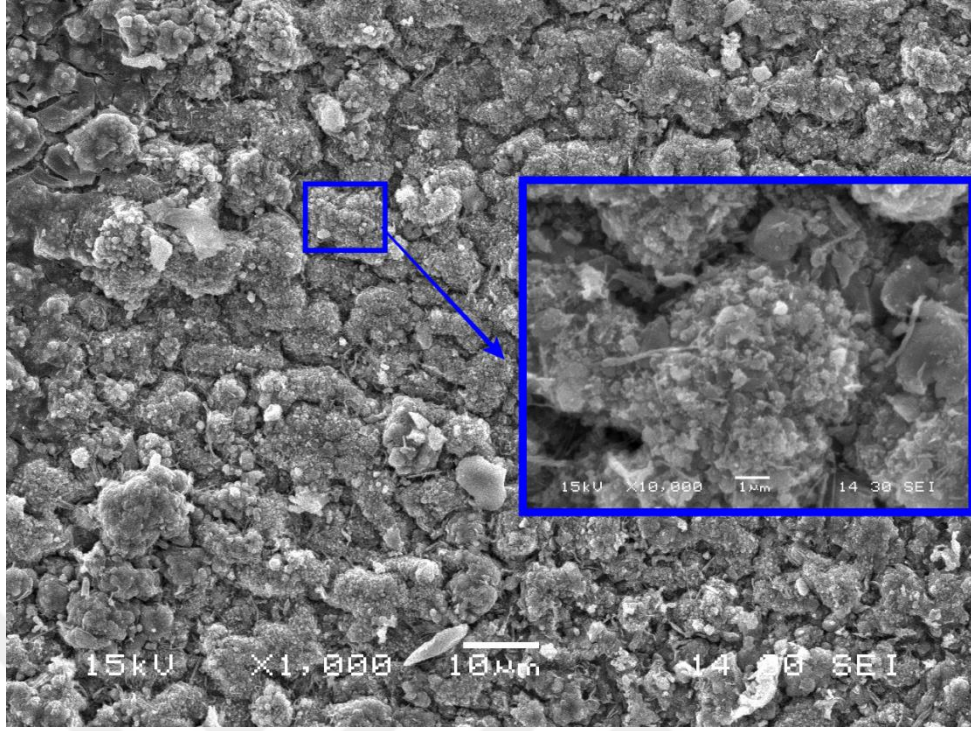


a)



b)

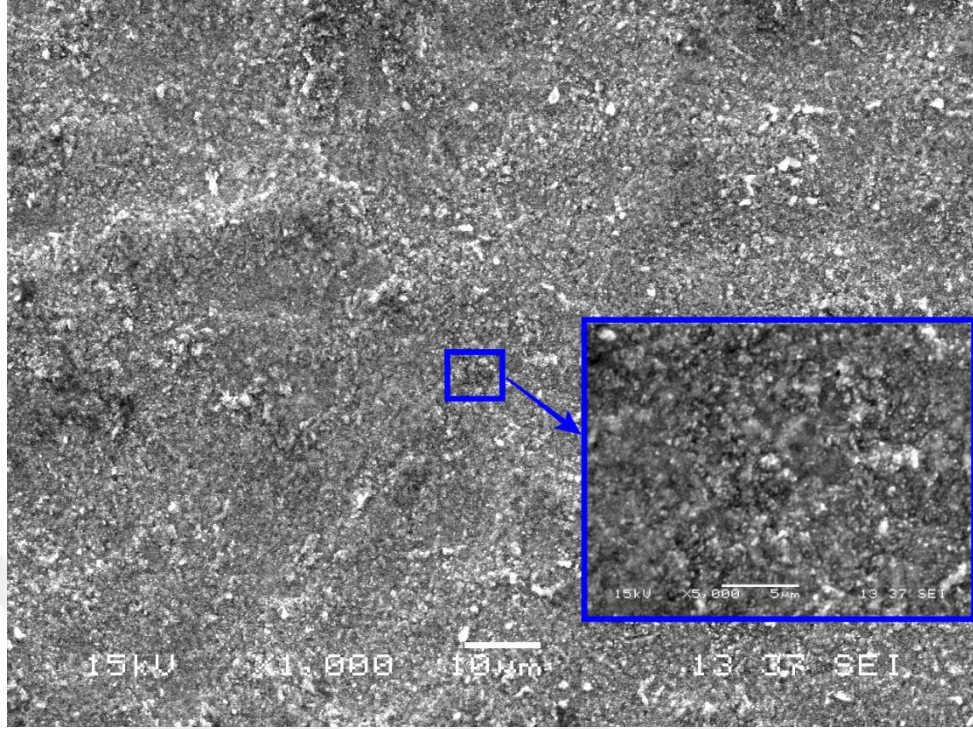
Şekil 7.20. 800°C sıcaklık 4 saat oksidasyon dış yüzey a) Ti6Al4V b) 700°C 4 saat alüminyumlanmış c) 700°C 6 saat alüminyumlanmış



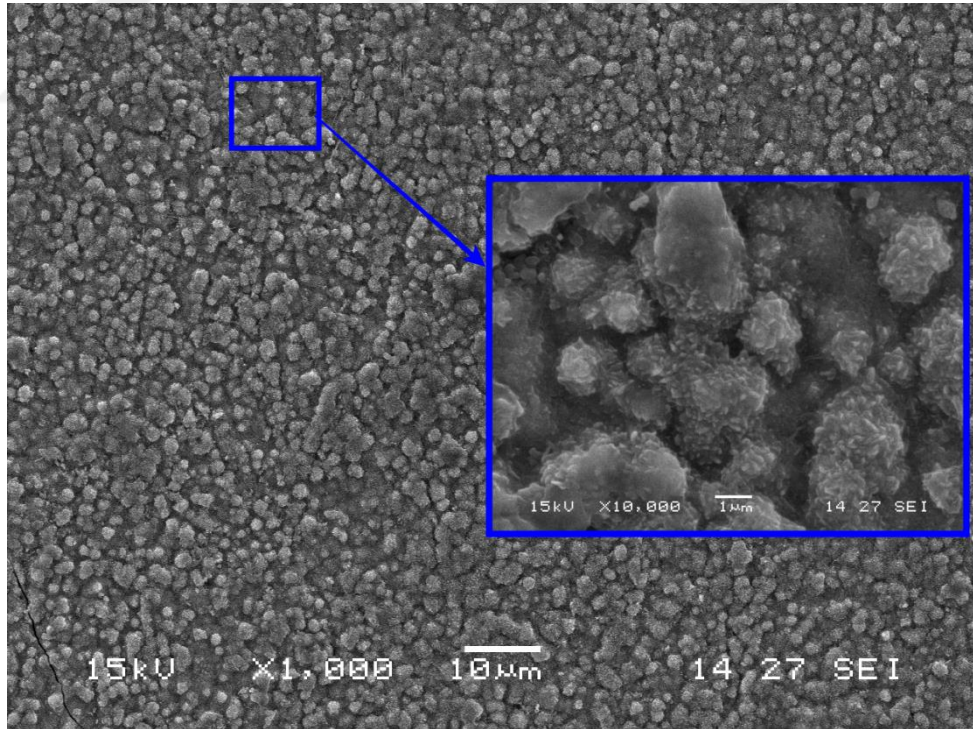
(c)

Şekil 7.20. (devam)

800°

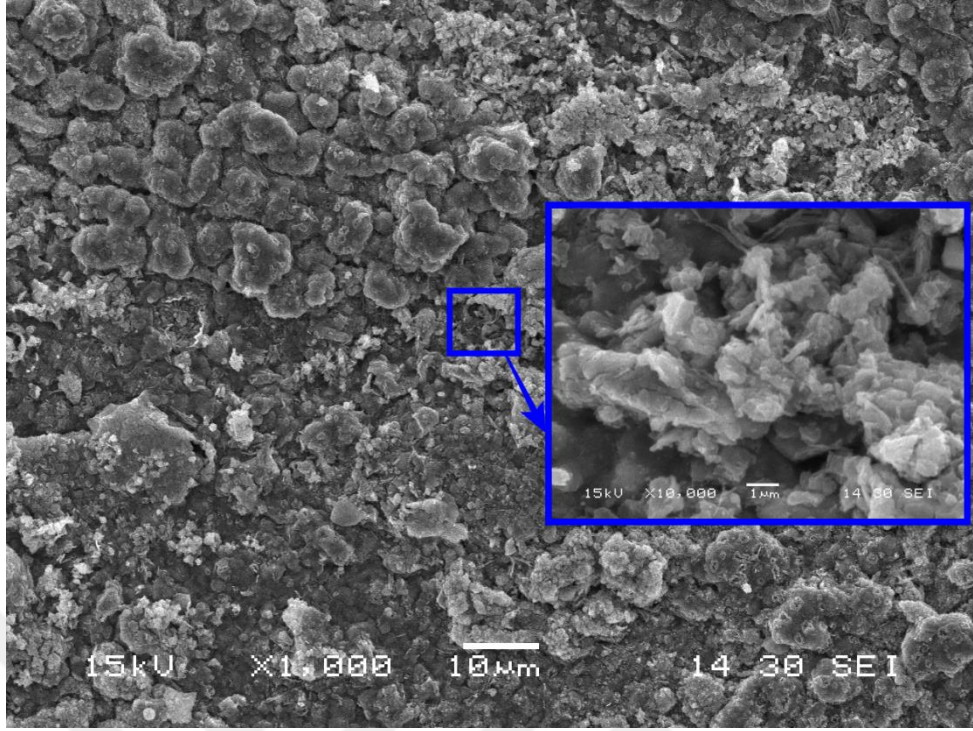


a)



b)

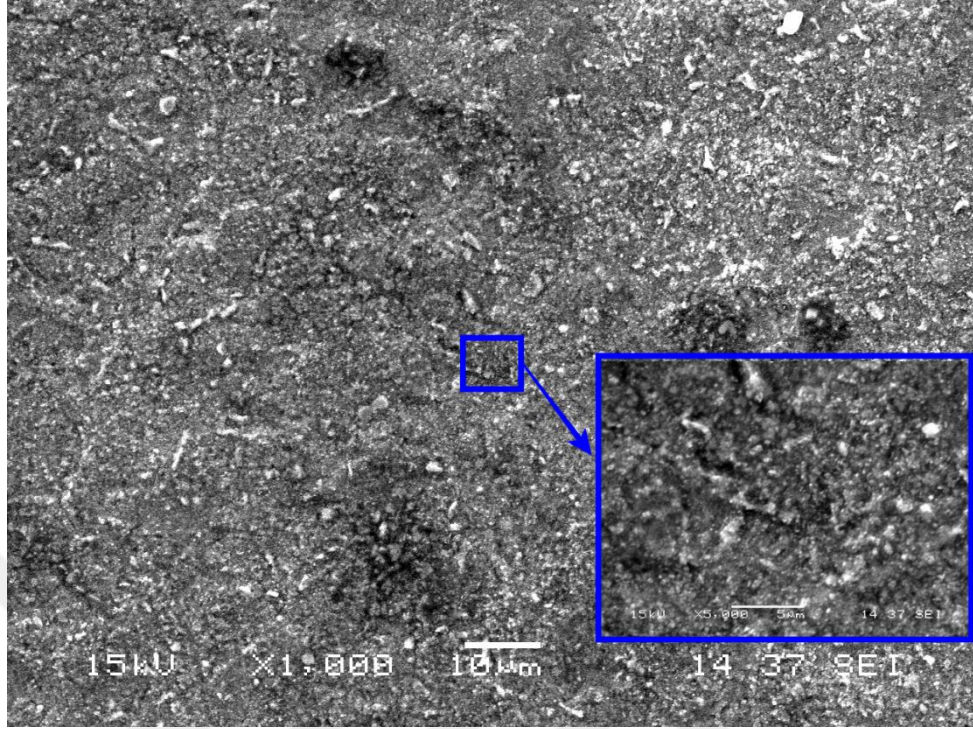
Şekil 7.21. 800°C sıcaklık 20 saat oksidasyon dış yüzey a) Ti6Al4V b) 700°C 4 saat alüminyumlanmış c) 700°C 6 saat alüminyumlanmış



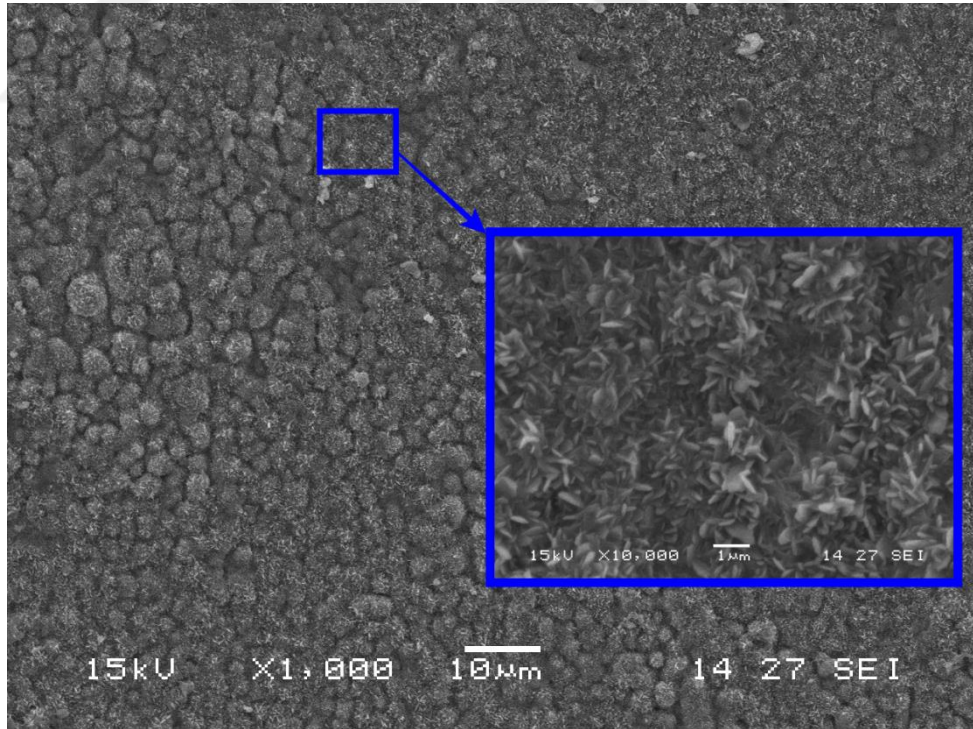
(c)

Şekil 7.21. (Devam)

800°C

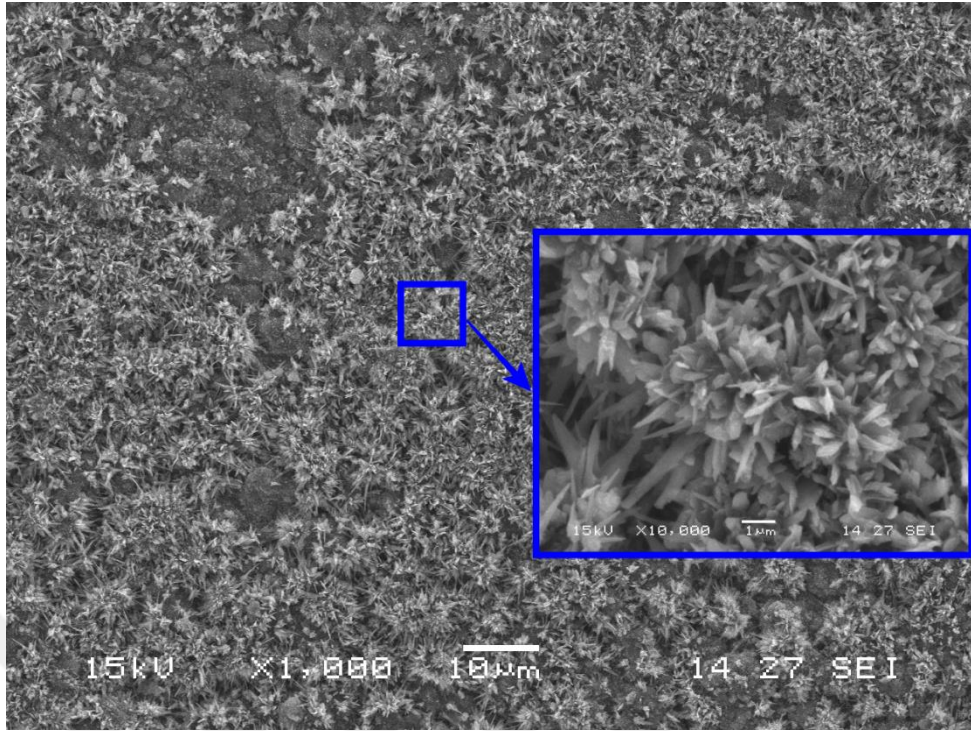


a)



b)

Şekil 7.22. 800°C sıcaklık 40 saat oksidasyon dış yüzey a) Ti6Al4V b) 700°C 4 saat alüminyumlanmış c) 700°C 6 saat alüminyumlanmış

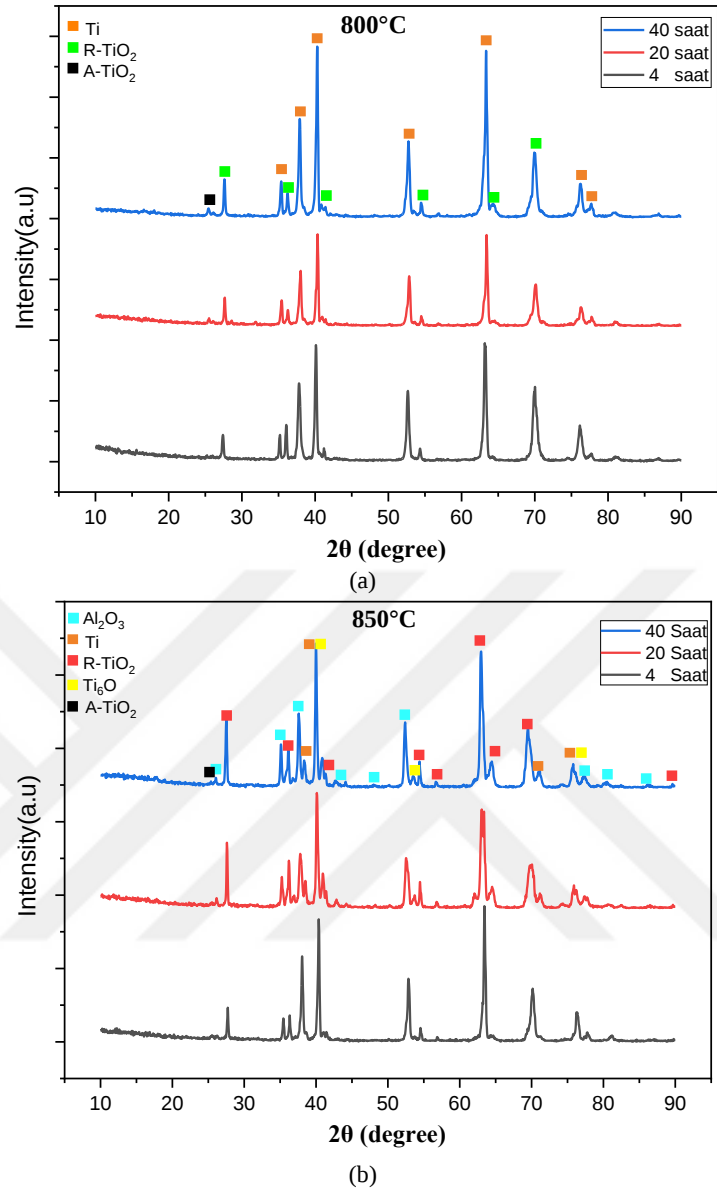


(c)

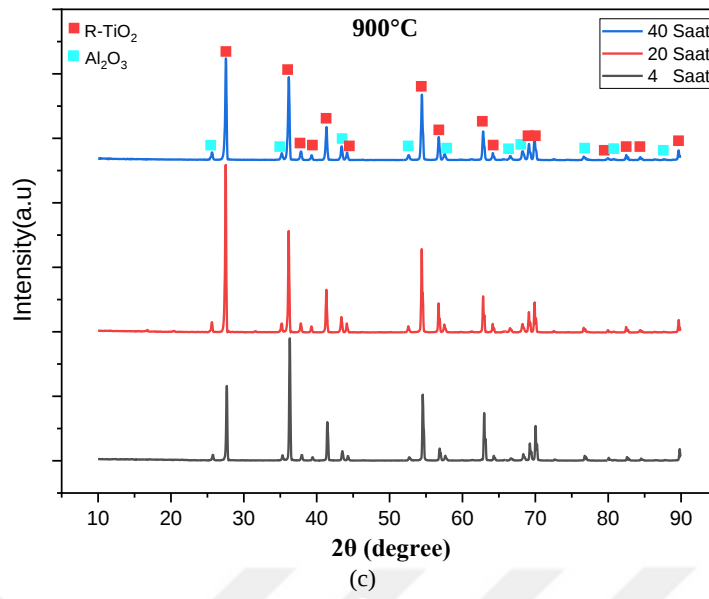
Şekil 7.22. (Devam)

7.2.3. X-ışınları analizi

Şekil 7.23.'de Ti6Al4V numunesinin 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 4, 20 ve 40 saat oksidasyon sonrası XRD paternleri yer almaktadır. 800°C ve 850°C'deki sonuçlara bakıldığında titanyum elementi ve titanyumdan oluşan TiO, TiO₂ ve Ti6Al4V alaşımındaki alüminyumdan oluşan Al₂O₃ oksidine ait pikler yer almaktadır. Sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte piklerin şiddetleri artmıştır ve 900°C gelindiğinde ise sadece oksitlere ait pikler mevcuttur. Li ve ark.[53] Ti6Al4V alaşımı üzerine SiO₂-Al₂O₃'den oluşan cam kompozit malzeme kaplamasının oksidasyon davranışı çalışmasında, kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının oksidasyon testinde benzer olarak oksidasyon sürenin artmasıyla birlikte sadece TiO₂ ve Al₂O₃ piklerinin kalmıştır.

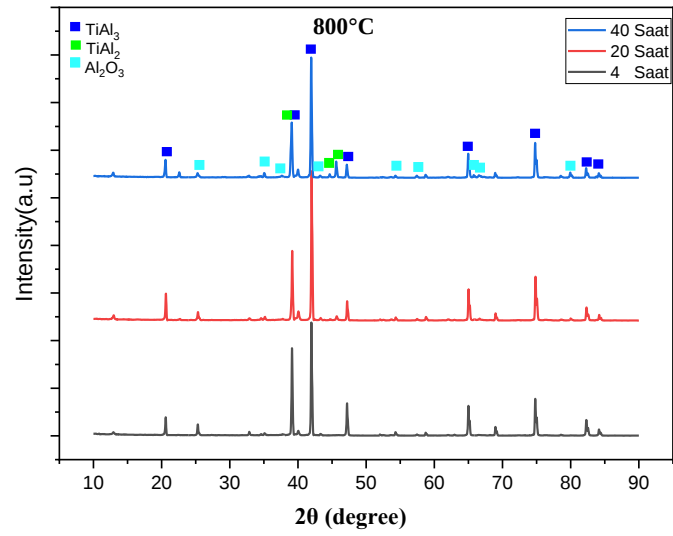


Şekil 7.23. Ti6Al4V numunesinin 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat oksidasyon sonrası XRD paternleri

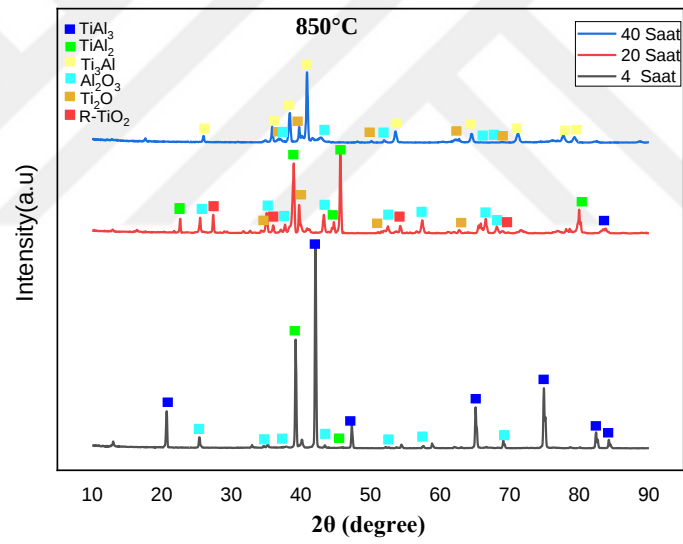


Şekil 7.23. (Devam)

Şekil 7.24.'te 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunenin 800, 850 ve 900°C sıcaklıktaki oksidasyonuna ait XRD paternleri yer almaktadır. 800°C'deki XRD sonuçlarında 40 saatin sonunda kaplama sonrasında oluşan TiAl_3 tabakasından, Al_2O_3 oksit tabakası oluşmuştur. Aynı şekilde 850°C'deki XRD sonuçlarına bakıldığında ise TiAl_3 piki tutma süresinin artmasıyla beraber kaybolmuştur. Bu durum TiAl_3 fazından Al_2O_3 oksit tabakasının oluşumu sonrasında Al içeriğinin azalmasıyla Ti_3Al fazının oluşumuna işaret etmektedir. 20 saat sonunda Al_2O_3 pikleriyle beraber TiO_2 ve TiO fazları görülmüş, 40 saatin sonunda sadece Al_2O_3 ve TiO pikleri kaldığı tespit edilmiştir. 900°C'deki XRD piklerine bakıldığında diğer sıcaklıktakilere nazaran 4 saatten itibaren Al_2O_3 pikleriyle beraber TiO_2 görülmüştür. Bu durum neticesinde de sürenin artmasıyla beraber Al_2O_3 pikleri tamamen yok olmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda Ti ve Al'nin oksijen afinitelerinin birbirine yakın olması sebebiyle TiO_2 ve Al_2O_3 oksitleri beraber büyümesi sonucunda sürekli ve koruyucu bir Al_2O_3 oksit tabakası yerine hem TiO_2 hem de Al_2O_3 tabakası oluşur. Böylece α - Al_2O_3 tabakası homojen bir şekilde büyüyemez ve Ti alaşımının yüksek sıcaklık oksidasyon direncini düşürür [54].

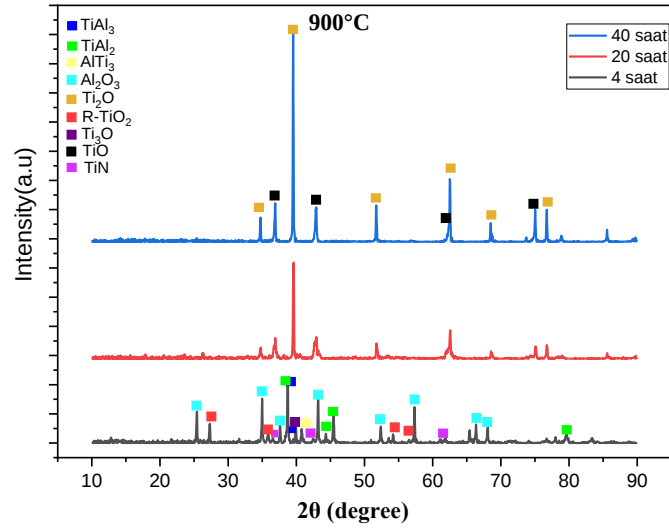


a)



b)

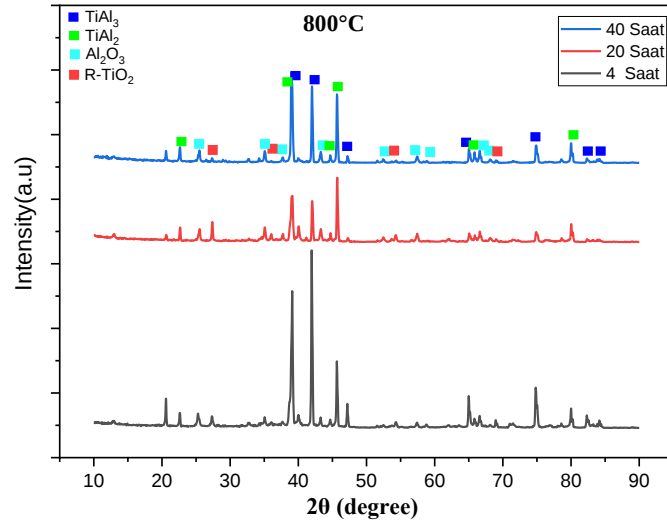
Şekil 7.24. 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunenin 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta oksidasyon a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat sonrası XRD paternleri



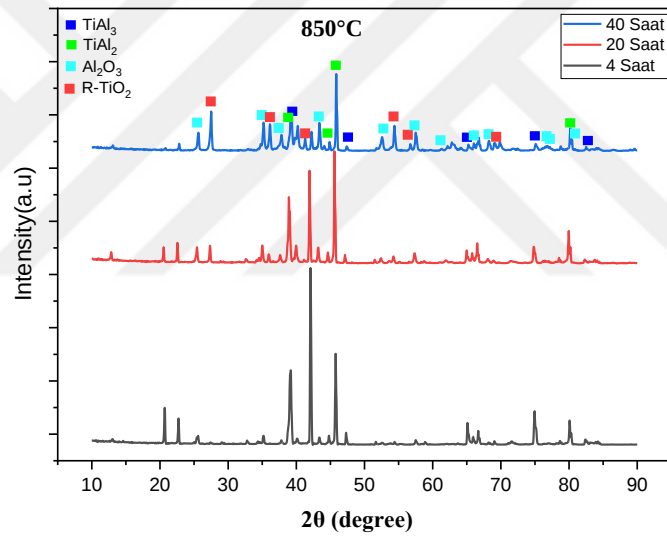
c)

Şekil 7.24. (Devamı)

Şekil 7.25.'de 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin 800, 850 ve 900°C sıcaklıktaki oksidasyonuna ait XRD paternleri yer almaktadır. 800°C sıcaklıkta 4, 20 ve 40 saatte XRD piklerine bakıldığında kaplama tabakasıyla oluşan TiAl_3 intermetalik kaplama koruyuculuk sağlamıştır. 850°C sıcaklık 4, 20 ve 40 saatteki piklere bakıldığında ise 800°C pik şiddeti az olan Al_2O_3 piklerinin şiddeti oksidasyon sürenin artmasıyla birlikte artmaya başlamıştır ve TiAl_3 pik şiddeti azalırken TiAl_2 şiddeti artmıştır. Bu durumu Al_2O_3 pikleri ile paralel bir şekilde irdelediğimizde TiAl_3 'teki alüminyumun oksitlenmesiyle birlikte TiAl_3 'teki alüminyum miktarının azalması sonucunda TiAl_2 ve Al_2O_3 piklerinin arttığı görülmektedir. 800°C sıcaklıktaki TiO_2 ait olan düşük pik şiddeti, 850°C sıcaklıkta 20 ve 40 saatte artmaya başlamıştır. Bu durum TiO_2 oksidinin büyüme aktivasyon enerjisinin Al_2O_3 ' den düşük [50] olmasından ve kaplamanın bazı noktalarda homojen olmamasından kaynaklanmıştır. 900°C sıcaklıkta 4, 20 ve 40 saat oksidasyon sonuçlarına bakıldığında 4 saatte kadar TiAl_3 intermetalik kaplaması koruyuculuk göstermiş ve yoğunlukla Al_2O_3 piklerinin sayısı 800°C ve 850°C sıcaklıklara göre daha fazla olduğu görülmektedir. Oksidasyon süresinin artmasıyla birlikte kaplama tabakasının atmasıyla birlikte geriye sadece TiO_2 piklerine rastlanmıştır.

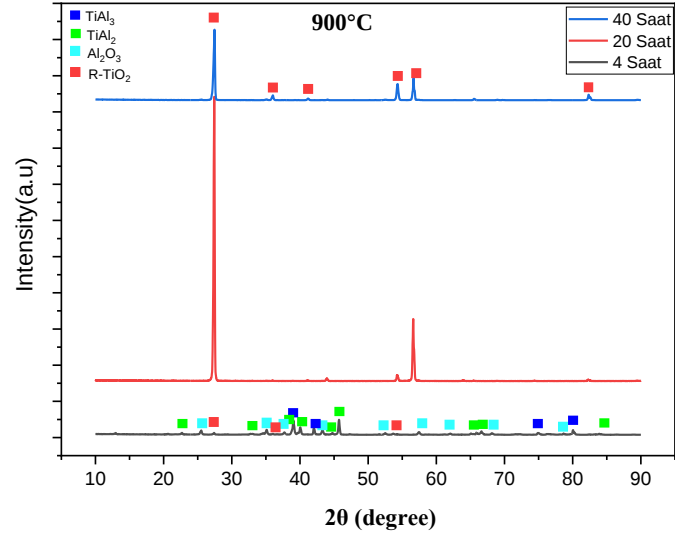


a)



b)

Şekil 7.25. 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunenin 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta oksidasyon a) 4 saat b) 20 saat c) 40 saat sonrası XRD paternleri



c)

Şekil 7.25. (Devam)

BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ti6Al4V alaşımının 600 ve 800°C sıcaklıkta 4, 6 saat, 700°C sıcaklıkta 4, 6 ve 8 saatte alüminyum kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplanmamış ve 700°C sıcaklık 4 ve 6 saat alüminyumlanmış numunelere 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta 4, 20 ve 40 saat oksidasyon testleri uygulanmıştır. Yapılan karakterizasyon işlemleri sonuçlarına göre:

600°C sıcaklıkta yapılan kaplama işlemlerinde yeterli düzeyde kaplama tabakası birikimi oluşmamıştır.

700°C sıcaklıkta yapılan kaplamalarda her iki süre için de Ti6Al4V alaşımı üzerinde birikme meydana gelmiştir. Yapılan sertlik ölçümleri neticesinde 4 saat ve 8 saat kaplanmış numunelerin sertliği düşük ve gözenekli bir yapı oluşurken 6 saat alüminyumlanmış numunede sertliği yüksek ve gözeneksiz bir kaplama elde edilmiştir.

800°C sıcaklıkta yapılan kaplamalarda Ti6Al4V alaşımı üzerinde birikme sağlanmıştır. Fakat kaplama yüzeyinde parçalanma ve ayrılmalar meydana gelmiştir.

Yapılan sertlik ölçümlerinde kaplama tabakası boyunca sertlik yukarıdan aşağıya doğru artmaktadır. Bunun sebebi kaplama tabakasının sırasıyla $TiAl_3$, $TiAl_2$ ve $TiAl$ gibi tabakalardan oluşmasıdır. En yüksek sertlik değeri kaplama tabakasının en alt noktasında olan $TiAl$ tabakasından elde edilmiştir.

700°C 4 saat, 700°C 6 saat alüminyumlanmış ve işlem görmemiş Ti6Al4V numunelerine 800, 850 ve 900°C sıcaklıkta 4, 20 ve 40 saat oksidasyon testleri sonucunda bütün numunelerde ağırlık artışı meydana gelmiştir. İşlem görmemiş

Ti6Al4V numunesinde kaplanmış numunelere göre daha fazla ağırlık artışı meydana gelmiştir.

Oksidasyon testlerinde 4 ve 6 saat alüminyum kaplanmış numunelerin yüzeyinde α - Al_2O_3 oksit tabakası oluşmuştur. Bu oksit tabakası 4 saat Al kaplanmış numunede 850°C 20 saate kadar dayanırken 6 saat Al kaplanmış numunede 900°C 4 saate kadar dayanmıştır.

Oksidasyon hız sabiti olan k_p değeri 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunede literatüre uygun olarak parabolik artış göstermiştir. Hesaplanan aktivasyon enerjilerinden en yüksek değer $530,93\text{ kJ/mol}$ ile 700°C 6 saat alüminyumlanmış numunede elde edilmiştir. 700°C 4 saat alüminyumlanmış numunenin aktivasyon enerjisi $464,79\text{ kJ/mol}$, işlem görmemiş numunenin $181,13\text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.

4 ve 6 saat Al kaplanmış numunelerinin her ikisinde de 900°C sıcaklıkta sürenin artmasıyla birlikte α - Al_2O_3 oksit tabakası koruyuculuğunu yitirip, parçalanma ve dökülmeler meydana gelmiştir. Bunun sebebi kaplama tabakasında çatlamlar meydana gelip TiO_2 ve Al_2O_3 oksitlerinin beraber oluşmasından kaynaklanmaktadır. TiO_2 Oksit tabakası oluştuğunda Al_2O_3 oksit tabakası homojen bir şekilde oluşamayıp Ti6Al4V alaşımının oksidasyon direncini düşürmektedir.

Bu çalışmada yapılanlara ek olarak şunlar önerilmektedir:

Alüminyum kaplama işleminde eser miktarda oksitlenmeyi engellemek için koruyucu atmosferli bir fırına işlem gerçekleştirilebilir. Kaplama işlemi sonrasında, kaplama tabakasında tek fazlı bir yapı için düşük bir sıcaklıkta ısıtılabilir. Oksidasyon testlerinde daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Oksidasyon başlangıç süresi olarak 4 saat yerine daha uzun bir süre seçilebilir. Koruyucu atmosferde yapılan kaplama işleminin oksidasyon testleri üzerine olan etkisi araştırılabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Mokgalaka, M. N., Pityana, S. L., Popoola, P. A. I., Mathebula, T., NiTi intermetallic surface coatings by laser metal deposition for improving wear properties of Ti-6Al-4V substrates. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014 2014.
- [2] Casadebaigt, A., Hugues, J., Monceau, D., High temperature oxidation and embrittlement at 500–600 °C of Ti-6Al-4V alloy fabricated by Laser and Electron Beam Melting. *Corros. Sci.*, 175 108875, 2020.
- [3] Zeng, X. et al., Microstructure and high-temperature properties of laser clad AlCoCrFeNiTi_{0.5} high-entropy coating on Ti 6Al-4V alloy. *Surf. Coatings Technol.*, 418 127243, 2021.
- [4] Yener, T., Chromium-Aluminide Coatings via Pack Cementation Method on Inconel 718 Alloy and Fe-Cr-Ni SuperAlloy. *Sak. Univ. J. Sci.*, 23(5) 817–823, 2019.
- [5] Yener, T., Low temperature aluminising of Fe-Cr-Ni super alloy by pack cementation. *Vacuum*, 162(September 2018) 114–120, 2019.
- [6] Pérez, F. J., Hierro, M. P., Pedraza, F., Carpintero, M. C., Gómez, C., Tarín, R., Effect of fluidized bed CVD aluminide coatings on the cyclic oxidation of austenitic AISI 304 stainless steel. *Surf. Coatings Technol.*, 145(1–3) 1–7, 2001.
- [7] Ju, J., Li, J., Yang, C., Wang, K., Kang, M., Wang, J., Evolution of the microstructure and optimization of the tensile properties of the Ti–6Al–4V alloy by selective laser melting and heat treatment. *Mater. Sci. Eng. A*, 802 140673, 2021.
- [8] Rogoff, E., Antony, M., Markle, P., Calculating Ti-6Al-4V β Transus Through a Chemistry-Based Equation Derived from Combined Element Binary Phase Diagrams. *J. Mater. Eng. Perform.*, 27(10) 5227–5235, 2018

- [9] Chen, C.,Feng, X.,Shen, Y., Microstructures and properties of TiCp/Al coating synthesized on Ti-6Al-4V alloy substrate using mechanical alloying method. *J. Alloys Compd.*, 813 152223, 2020.
- [10] Rahman, S. S.,Ashraf, M. Z. I.,Bashar, M. S.,Kamruzzaman, M.,Nurul Amin, A. K. M.,Hossain, M. M., Crystallinity, surface morphology, and chemical composition of the recast layer and rutile-TiO₂ formation on Ti-6Al-4V ELI by wire-EDM to enhance biocompatibility. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 93(9-12) 3285-3296, 2017.
- [11] Çalığülü, U., Ti6Al4V alaşımının gümüş aratabaka kullanılarak difüzyon kaynağı ile birleştirilebilirliği | TR Dizin. Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Derg., 7(3) 577-586, 2016.
- [12] Pederson, R., Microstructure and Phase Transformation of Ti-6Al-4V., 2002.
- [13] Suard, M., ees par EBM Characterization and Optimization of Lattice Structures made by Electron Beam Melting Caractérisation et Optimisation de structures treillis fabriquées par EBM. (November 2015) 2015..
- [14] https://www.researchgate.net/publication/286677530_Characterization_and_optimization_of_lattice_structures_made_by_Electron_Beam_Melting, Erişim Tarihi: 03.05.2021.
- [15] https://www.researchgate.net/publication/303844227_Study_on_influence_of_EDM_process_parameters_during_machining_of_Ti-6Al-4V, Erişim Tarihi: 02.06.2021.
- [16] Fujii, H.,Takahashi, K.,Yamashita, Y., Application of Titanium and Its Alloys for Automobile Parts., 2003.
- [17] Biliz, İ., Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemiyle Üretilen Kobalt Ve Krom Takviyeli Tabakalı Nikel Alüminyum Alaşımının Mikroyapı Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2019.
- [18] Özdemir, Ö., Ni-Al İntermetalik Malzemeler., Sakarya Üniversitesi, 2004.
- [19] Niewolak, L.,Shemet, V.,Thomas, C.,Lersch, P.,Singheiser, L.,Quadackers, W. J., Oxidation behaviour of Ag-containing TiAl-based intermetallics. *Intermetallics*, 12(12) 1387-1396, 2004.
- [20] Çakmakkaya, M., Demir Esaslı İntermetalik Malzemelerin Mikrodalga Sinterleme İle Üretimi Ve Difüzyon Kaynağı İle Birleştirilmesi., Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2010.

- [21] Cinca, N., Lima, C. R. C., Guilemany, J. M., An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings. *J. Mater. Res. Technol.*, 2(1) 75–86, 2013.
- [22] Wang, P. Y., Li, H. J., Qi, L. H., Zeng, X. H., Zuo, H. S., Synthesis of Al-TiAl₃ compound by reactive deposition of molten Al droplets and Ti powders. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 21(2) 153–158, 2011.
- [23] Yener, T., Ecas Yöntemiyle Üretilmiş Ti-Al Esaslı İntermetalik Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi., Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, 2015.
- [24] Lütjering, G., Williams, J., Fundamental Aspects., in *Titanium*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 15–52, 2007.
- [25] Rohatgi, A., Harach, D. J., Vecchio, K. S., Harvey, K. P., Resistance-curve and fracture behavior of Ti-Al₃Ti metallic-intermetallic laminate (MIL) composites. *Acta Mater.*, 51(10) 2933–2957, 2003.
- [26] Xiang, Z. D., Burnell-Gray, J. S., Datta, P. K., Aluminide coating formation on nickel-base superalloys by pack cementation process., 36 (23), 2001.
- [27] Xiang, Z. D., Burnell-Gray, J. S., Datta, P. K., Aluminide coating formation on nickel-base superalloys by pack cementation process. *J. Mater. Sci.*, 36(23) 5673–5682, 2001.
- [28] Yang, W. et al., Evaluation of growth kinetics of aluminide coating layers on Ti-6Al-4V alloys by pack cementation and the oxidation behaviours of the coated Ti-6Al-4V alloys. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 101 105642, 2021.
- [29] Chaia, N., Cury, P. L., Rodrigues, G., Coelho, G. C., Nunes, C. A., Aluminide and silicide diffusion coatings by pack cementation for Nb-Ti-Al alloy. 2020.
- [30] Lin, N., Xie, F., Wu, X., Tian, W., Influence of process parameters on thickness and wear resistance of rare earth modified chromium coatings on P110 steel synthesized by pack cementation. *J. Rare Earths*, 29(4) 396–400, 2011.
- [31] Bianco, R., Rapp, R. A., Pack cementation diffusion coatings., in *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*, Springer Netherlands, 1996, 236–260,.
- [32] Celebi Efe, G., Ipek, M., Bindal, C., Zeytin, S., Pack siliconizing of Ti6Al4V alloy., in *Acta Physica Polonica A*, Sep. 2017, 132(3), 760–762,.
- [33] ASM Handbook 13A Corrosion, Vol 13, 2003.

- [34] Xu, C., Gao, W., Pilling-bedworth ratio for oxidation of alloys. *Mater. Res. Innov.*, 3(4) 231–235, 2000.
- [35] Kalaycı, T., Sıcak Daldırma Yöntemiyle Alüminyum Kaplanmış Inconel 718 Süperalaşımının Oksidasyon Direncinin İncelenmesi., Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2018.
- [36] Guleryuz, H., Cimenoglu, H., Oxidation of Ti–6Al–4V alloy. *J. Alloys Compd.*, 472(1–2) 241–246, 2009.
- [37] Dong, E., Yu, W., Cai, Q., Cheng, L., Shi, J., High-Temperature Oxidation Kinetics and Behavior of Ti-6Al-4V Alloy. *Oxid. Met.*, 88, 719–732, 2017.
- [38] Dai, J., Zhu, J., Chen, C., Weng, F., High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review., *Journal of Alloys and Compounds*, 685. 784–798, 2016.
- [39] Döleker, K. M., Erdoğan, A., Yener, T., Karaoğlu, A. C., Uzun, O., Gök, M. S., Zeytin, S., Enhancing the wear and oxidation behaviors of the Inconel 718 by low temperature aluminizing. *Surf. Coatings Technol.*, 412, 127069, 2021.
- [40] Du, H., Tan, N., Fan, L., Zhuang, J., Qiu, Z., Lei, Y., Formation mechanism of aluminide diffusion coatings on Ti and Ti-6Al-4V alloy at the early stages of deposition by pack cementation. *Materials (Basel)*, 12(19) 2019.
- [41] Chaia, N., Cossu, C. M., Parrisch, C. J., Cotton, J. D., Coelho, G. C., Nunes, C. A., Growth Kinetics of TiAl₃ Diffusion Coating by Pack Cementation on Beta 21-S. *J. Phase Equilibria Diffus.*, 41(3) 181–190, 2020.
- [42] Gök, O., Farklı Yöntemlerle Titanyum Alüminyum İntermetalik Kaplama Oluşturulması Çalışması., Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2016.
- [43] Masina, B. N., Lengopeng, T., Pityana, S. L., Tlotleng, M., Microstructure and mechanical characterisation of TiAl coated on Ti64. *South African J. Ind. Eng.*, 28(3SpecialEdition) 172–177, 2017.
- [44] Yıldız, K., Malzeme Termodinamiği Ders Notu, 2016.
- [45] Jeffes, J. H. E., Ellingham Diagrams. *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, 2751–2753, 2001.
- [46] Callister, W. D., Wiley: Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition - William D. Callister, David G. Rethwisch. 2010.

- [47] Bose, S., High Temperature Coatings. High Temp. Coatings, 2007.
- [48] ASM Handbook 13B Corrosion, Vol 13, 2005.
- [49] Kong, L., Lu, B., Cui, X., Du, H., Li, T., Xiong, T., Oxidation behavior of TiAl₃/Al composite coating on orthorhombic-Ti₂AlNb based alloy at different temperatures. J. Therm. Spray Technol., 19(3) 650–656, 2010.
- [50] Okafor, I. C. I., Reddy, R. G., The oxidation behavior of high-temperature aluminides. JOM 1999 516, 51(6) 35–40, 1999.
- [51] Dong, E., Yu, W., Cai, • Qingwu, Cheng, L., Shi, J., High-Temperature Oxidation Kinetics and Behavior of Ti-6Al-4V Alloy.
- [52] Zhang, Z. G., Peng, Y. P., Mao, Y. L., Hou, C. M., Xu, L., Hot-dip aluminizing fabrication of TiAl₃ coating on TA15 alloy and its high temperature oxidation behaviors. High Temp. Mater. Process., 30(6) 519–525, 2012.
- [53] Li, W., Zhu, S., Wang, C., Chen, M., Shen, M., Wang, F., SiO₂-Al₂O₃-glass composite coating on Ti-6Al-4V alloy: Oxidation and interfacial reaction behavior. Corros. Sci., 74 367–378, 2013.
- [54] Ping, F. P., Hu, Q. M., Bakulin, A. V., Kulkova, S. E., Yang, R., Alloying effects on properties of Al₂O₃ and TiO₂ in connection with oxidation resistance of TiAl. Intermetallics, 68 57–62, 2016.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ferhat YILMAZ

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2022
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2018
Lise	Safranbolu Atatürk Anadolu Lisesi	2013

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2016	Kardemir A.Ş	STAJYER
2017	Kardemir A.Ş	STAJYER

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)