

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VASIFSIZ ÇELİK VE REFRAKTER
METALLERİN SİLİSYUM İÇEREN
SERAMİK ÖZELLİKLİ KAPLAMALARLA
OKSİTLENMEYE KARŞI KORUNMASI**

Mehmet Bulut ÖZYİĞİT

Temmuz, 2015

İZMİR

**VASIFSIZ ÇELİK VE REFRAKTER
METALLERİN SİLİSYUM İÇEREN
SERAMİK ÖZELLİKLİ KAPLAMALARLA
OKSİTLENMEYE KARŞI KORUNMASI**

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

Mehmet Bulut ÖZYİĞİT

**Temmuz, 2015
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MEHMET BULUT ÖZYİĞİT, tarafından DOÇ. DR. ALİ BÜLENT ÖNAY yönetiminde hazırlanan “VASIFSIZ ÇELİK VE REFRAKTER METALLERİN SİLİSYUM İÇEREN SERAMİK ÖZELLİKLİ KAPLAMALARLA OKSİTLENMEYE KARŞI KORUNMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Ali Bülent ÖNAY

Yönetici


Doç. Dr. Osman GÜLHA

Jüri Üyesi


Yrd. Doç. Dr. Esra DOKUMACI

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Araştırmamın her aşamasında bilgi ve deneyimleriyle her zaman yanımda olan ve bana yol gösteren, yardım ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, iki yıllık çalışma sürecimiz boyunca güler yüzünü hiç eksik etmeyen değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. A. Bülent ÖNAY `a, yüksek lisans öğrenimim boyunca gerek teknik gerekse manevi desteğini hiç eksik etmeyen Sayın Yard. Doç. Dr. Esra DOKUMACI `ya, tüm üniversite hayatım boyunca desteğiyle yanımda olan Prof. Dr. Ümit CÖCEN `e teşekkürlerimi sunarım.

İki yıllık yüksek lisans eğitimim süresince birçok güzel anıyı paylaştığımız Sayın Yard. Doç. Dr. Mustafa EROL `a, Arş. Gör. Haydar KAHRAMAN `a, Arş. Gör. Dr. Onur ERTUĞRUL `a, Arş. Gör. K. Cihan TEKİN `e, Arş. Gör. Aslıhan SÜSLÜ `ye, Arş. Gör. Serhan KÖKTAŞ `a, Arş. Gör. Ramazan DALMIŞ `a, Arş. Gör. Çağrı KILINÇ `a, Metalurji ve Malzeme Mühendisi Hayri KESER, Bensu BAKIN, Onur BARDAKÇIOĞLU, Sıdika YILDIRIM, Batuhan ATICI, ve Taylan ERDEM `e, Seramik Mühendisi Utku TİRİÇ `e, teşekkürü bir borç bilirim.

Şu an çalışmakta olduğum ERDEMİR ARGE MERKEZİ `nde bulunan bütün yöneticilerim ve arkadaşlarıma yardım ve desteklerinden dolayı ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalışmasında kullanılan sarf malzemeler, TUBİTAK tarafından desteklenen 111M652 No `lu proje kapsamında temin edilmiştir. Desteklerinden dolayı TUBİTAK `a teşekkür ederim.

Elde edilen başarıların, havaya kaldırılan diplomaların, acıların, mutlulukların anlam kazanmasına vesile olan Dilara ÇİMEN `e sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak, ömrüm boyunca desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, ellerini hep omzumda hissettiğim aileme teşekkür ederim.

Mehmet Bulut ÖZYİĞİT

VASIFSIZ ÇELİK VE REFRAKTER METALLERİN SİLİSYUM İÇEREN SERAMİK ÖZELLİKLİ KAPLAMALARLA OKSİTLENMEYE KARŞI KORUNMASI

ÖZ

Havacılık ve uzay taşıtlarında, enerji dönüşüm sistemlerinde günümüzde kullanılmakta olan Nikel (Ni) ve Cobalt (Co) esaslı süper alaşımların kullanım sıcaklıkları limitlerine yaklaşmışlardır. Termodinamik açıdan incelendiğinde ısı enerjisinin işe dönüştürülmesinde, artan sıcaklıkla birlikte verimin ve performansın artacağı açıktır. Bu yüzden hem mekanik açıdan yüksek mukavemetlere sahip hem de yüksek sıcaklıklarda oksitlenme dirençleri artırılmış malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, yüksek sıcaklıktaki hava ortamında oksitlenme dirençleri düşük olan Niyobyum (Nb) ve Molibden (Mo) gibi refrakter metallerin, bu tür dirençlerini artırma amacıyla, yüzeylerine uygulanan, silisyum ve alüminyum içerikli kaplamalar incelenmiştir. Benzer türdeki kaplamalar, oksitlenme direnci düşük bir karbon çeliğine de (AISI 1040) uygulanmıştır. Kutu sementasyon yöntemiyle yapılan kaplamaların içyapıları ve oksitlenme davranışları bu tez kapsamında irdelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Refrakter metaller, çelik, oksitlenme, kutu sementasyon, silisyumlama, alüminyumlama.

PROTECTION OF CARBON STEELS AND REFRACTORY METALS AGAINST OXIDATION BY SILICON – CONTAINING CERAMIC - TYPE COATINGS

ABSTRACT

The nickel and cobalt-based super-alloys which are favored in applications related to space/aviation systems as well as the energy conversion systems are very close to their high-temperature limits. From the thermodynamic point of view, increases in temperature results in higher efficiencies for combustion systems. Thus, materials which are resistant to high temperatures with respect to strength as well as to oxidation are required.

In this study, application of silicon and aluminum-containing coatings to refractory metals such as niobium and molibdenum, which have low oxidation resistance, are investigated. Similar type of coatings are also applied to a carbon steel (AISI 1040) samples. Internal structures as well as the oxidation behaviours of the coatings, produced by the pack-cementation technique, are discussed in this Thesis work.

Keywords: Refractory metals, steel, oxidation, pack cementation, siliconizing, aluminizing.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
BÖLÜM İKİ - LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1 Yüksek Sıcaklık Korozyonu.....	5
2.1.1 Oksidasyon Kinetiği	8
2.1.1.1 Lineer Oksidasyon Kinetiği	9
2.1.1.2 Parabolik Oksidasyon Kinetiği	10
2.1.1.3 Logaritmik Oksidasyon Kinetiği.....	10
2.1.2 Oksidasyon ile Sıcaklık İlişkisi	11
2.2 Refrakter Metaller	11
2.3 Molibdenin Oksidasyon Davranışı	14
2.4 Niyobyumun Oksidasyon Davranışı	18
2.5 Karbon Çeliklerin Oksidasyon Davranışı.....	23
2.6 Kutu Sementasyon Yöntemi.....	24
2.6.1 Kaplama Kalitesine Etkiyen Proses Parametreleri	26
2.6.2 Altığa Elementel Taşınım ve Birikme	26
2.6.3 Kutu Sementasyonu Uygulamaları	27
2.6.3.1 Aluminyumlama	27
2.6.3.2 Silisyumlama.....	28
2.7 Sol-Gel Prosesi	28
BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30

3.1 Amaç	30
3.2 Deneysel Çalışmalar ve Kullanılan Malzemeler	31
3.2.1 Kutu Sementasyon	32
3.2.2 Sol-Gel Kaplama ve Plazma Elektrolitik Kaplama (PEO)	35
3.2.3 Oksitleme Testleri.....	36
3.2.4 Önoksitleme Deneyi	36
3.3 Karakterizasyon.....	37
3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılım Spektrometresi (EDS)	37
3.3.2 X-Işını Difraktometresi (XRD).....	38
BÖLÜM DÖRT - SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
4.1 Silisyumlama Çalışmaları.....	39
4.1.1 Saf Niyobyum Metalinin Sementasyonu	39
4.1.2 Saf Molibden Metalinin Sementasyonu	40
4.1.3 AISI 1040 Çeliğinin Sementasyonu	42
4.2 Alüminyumlama Çalışmaları	43
4.2.1 Saf Niyobyum Metalinin Sementasyonu	43
4.2.2 Saf Molibden Metalinin Sementasyonu	45
4.2.3 AISI 1040 Çeliğinin Sementasyonu	46
4.3 Al+Si Co-deposition Çalışmaları	50
4.4 Sol-Gel (SG)/PEO Çalışmaları.....	57
4.5 Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Testleri.....	58
4.5.1 Kısa Süreli Çevrimli Oksidasyon Testleri	60
4.5.2 Uzun Süreli İzotermal Oksidasyon Testleri.....	70
BÖLÜM BEŞ - SONUÇ VE ÖNERİLER.....	75
5.1 Sonuçlar.....	75
5.2 Öneriler.....	76
KAYNAKLAR.....	77

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Metal-oksijen reaksiyonunun şematik gösterimi..	6
Şekil 2.2 Ellingham Diyagramı.....	8
Şekil 2.3 Ağırlık artışının lineer, parabolik ve logaritmik oksidasyon hızları için zamanla değişimi.....	9
Şekil 2.4 Mo-O ikili faz diyagramı.....	15
Şekil 2.5 Molibden için 827°C sıcaklıkta uçucu fazlara ait diyagram.....	17
Şekil 2.6 Nb-O ikili faz diyagramı.....	19
Şekil 2.7 Nb oksitlerin oluşumunda standart serbest enerjileri.....	22
Şekil 2.8 Demir oksit fazlarının oluşum mekanizması.....	24
Şekil 2.9 Sol-jel işleminin genel basamakları gösterilmiştir.....	29
Şekil 3.1 (a)Sementasyonda kullanılan kaplar, (b) Örnek numune ve toz yerleşimi.	32
Şekil 3.2 Sol-Gel daldırarak kaplama basamakları.....	35
Şekil 3.3 Önoksitleme deneylerinin yapıldığı düzenek.....	37
Şekil 4.1 Silisyumlanmış Nb numunesinin XRD analizi.....	39
Şekil 4.2 Silisyumlanmış saf Nb numunesinin kesit a)SE modunda kaplama kalınlığı, b) BEC modunda kontrast farkı görüntüleri.....	40
Şekil 4.3 Silisyumlanmış Mo numunesinin XRD analizi.....	41
Şekil 4.4 Silisyumlanmış saf Mo numunesinin kesit a)SE, b) BC modunda kaplama kalınlığı ve kontrast farkı görüntüleri.....	42
Şekil 4.5 Silisyumlanmış AISI 1040 numunesi.....	42
Şekil 4.6 Aluminyumlanmış Nb numunesinin XRD analizi.....	43
Şekil 4.7 Aluminyumlanmış saf Nb numunesinin kesit a)SE, b) BC modunda kaplama kalınlığı ve kontrast farkı görüntüleri.....	44
Şekil 4.8 Aluminyumlanmış Mo numunesinin XRD analizi.....	45
Şekil 4.9 Aluminyumlanmış Mo numunesinin yüzey SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.10 AISI 1040 çeliğine %10 ve %15 aluminyum içeren toz karışımıyla yapılan sementasyon çalışmalarının XRD analizi.....	47
Şekil 4.11 AISI 1040 çeliğine, %5 aluminyum içeren toz karışımıyla yapılan sementasyon işleminin XRD analizi.....	48

Şekil 4.12 a, b) %5 alüminyum içeren toz karışımı; c, d) %10 alüminyum içeren toz karışımı; e, f) %15 alüminyum içeren toz karışımı ile yapılan sementasyon işlemine ait kesit SEM incelemeleri.	49
Şekil 4.13 Kesitten alınan EDS analizi sonuçları.....	50
Şekil 4.14 Mo metalinin NaF aktivatörüyle yapılan codeposition işlemine ait SEM görüntüleri.	51
Şekil 4.15 Mo metalinin NaF aktivatörüyle yapılan codeposition numunesine ait XRD analizi.....	52
Şekil 4.16 Nb metalinin NaF aktivatörüyle yapılan codeposition işlemine ait SEM görüntüleri.	52
Şekil 4.17 Nb metalinin NaF aktivatörüyle yapılan codeposition numunesine ait XRD analizi.....	53
Şekil 4.18 Mo metalinin NaF ve NH ₄ Cl aktivatörleriyle yapılan codeposition numunesine ait SEM görüntüleri.	54
Şekil 4.19 Mo metalinin NaF ve NH ₄ Cl aktivatörleriyle yapılan codeposition numunesine ait XRD analizi.	55
Şekil 4.20 Nb metalinin NaF ve NH ₄ Cl aktivatörleriyle yapılan codeposition numunesine ait SEM görüntüleri.	55
Şekil 4.21 Nb metalinin NaF ve NH ₄ Cl aktivatörleriyle yapılan codeposition numunesine ait XRD analizi.	56
Şekil 4.22 Nb numunesinin alüminyumlandıktan sonra sırasıyla PEO ve SG kaplanmış halinin a) yüzey SEM görüntüsü b) kesit SEM görüntüsü. .	58
Şekil 4.23 a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C `de 30 dakika oksitlenmiş saf Mo numuneleri (Dokumacı, 2012).	59
Şekil 4.24 a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C `de 30 dakika oksitlenmiş saf Nb numuneleri (Dokumacı, 2012).	60
Şekil 4.25 Sementasyon işlemi görmüş saf refrakter metallerin oksitlenme sonrası ağırlık değişim grafikleri.	61
Şekil 4.26 1100°C sonrası Nb numunelerinin formları.	61
Şekil 4.27 Alüminyumlanmış ve oksitlenmiş Nb numunesinin XRD analizi.....	62
Şekil 4.28 Oksitlenme testleri sonrasında Mo numunelerinin formu.	63
Şekil 4.29 Co-deposition numunelerinin oksidasyon davranışı.	64

Şekil 4.30 Çift ve tek aktivatör kullanılarak ortak biriktirme amacıyla sementede edilmiş Nb metalleri.....	64
Şekil 4.31 Çift ve tek aktivatör kullanılarak ortak biriktirme amacıyla sementede edilmiş Mo metalleri.	65
Şekil 4.32 Aluminyumlanmış AISI 1040 çeliklerine ait oksidasyon eğrileri.	66
Şekil 4.33 Aluminyumlanmış ve oksitlenmiş AISI 1040 numuneleri.	66
Şekil 4.34 %5 Aluminyum içeren toz karışımı ile sementede edilmiş ve ardından kısa süreli çevrimli oksidasyon testine tabi tutulmuş numunenin 1200°C sonrası XRD analizi.	67
Şekil 4.35 Aluminyumlanmış ardından PEO ve SG işlemine tabii tutulmuş Nb metalinin oksidasyon davranışları.	68
Şekil 4.36 Alüminyumlama, PEO ve SG işlemleri uygulanan Nb metalinin oksidasyon deneyi sonrası ölçülü SEI/SEM görüntüsü (a), BEC/SEM görüntüsü (b), genel SEI/SEM görüntüsü (c) ve kesit EDS analizi (d).	69
Şekil 4.37 Aluminyumlanmış, PEO ve sol-gel yöntemleri ile kaplanmış saf Nb numunesinin oksitlenme sonrası ağırlık değişim grafiği.	70
Şekil 4.38 Aluminyumlanmış Nb numunesinin uzun süreli oksitleme testi ağırlık değişim grafiği.	71
Şekil 4.39 Alüminyumlanmış Nb 1300°C` de 4 saat oksitlenme sonrası SEM kesit görüntüsü (a) ve EDS analizi (b).	71
Şekil 4.40 Alüminyumlanmış Nb TGA` da 1300°C` de 4 saat oksitlenme sonrası görüntüsü.	72
Şekil 4.41 Aluminyumlanmış Nb numunesinin uzun süreli oksitleme testi ağırlık değişim grafiği.	72
Şekil 4.42 Alüminyumlanmış Nb 1000°C` de 75 saat oksitlenme sonrası SEM görüntüsü (a) ve EDS analizi (b).	73
Şekil 4.43 Alüminyumlanmış Nb TGA` da 1000°C` de 75 saat oksitlenme sonrası görüntüsü.	73

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Bazı oksit-metal hacim oranları.....	2
Tablo 2.1 Saf refrakter metallerin özellikleri.....	12
Tablo 2.2 Molibden metalinin oksitlerinin fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri.....	15
Tablo 2.3 Standart serbest enerji reaksiyonları ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$).....	18
Tablo 2.4 Niyobyum oksitlere ait bazı kimyasal ve fiziko-kimyasal data lar.....	19
Tablo 2.5 Niyobyumun oksidasyonuna ait karakteristik özellikler.	20
Tablo 2.6 Standart serbest enerji reaksiyonları ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$).....	23
Tablo 3.1 Sementasyon toz karışımı içeriği.	34
Tablo 3.2 Sementasyon prosesinde kullanılan toz karışımları.....	34
Tablo 3.3 Önoksitleme testlerinin yapıldığı ortam.	37
Tablo 4.1 Sementasyon tozları karışımı.....	47
Tablo 4.2 Şekil 4.13`de görülen noktalardan alınan EDS analizleri.....	51
Tablo 4.3 Şekil 4.15 `te görülen noktalardan alınan EDS analizleri.....	53
Tablo 4.4 Şekil 4.17 `de görülen noktalardan alınan EDS analizleri.....	54
Tablo 4.5 Şekil 4.19 `da görülen noktalardan alınan EDS analizleri.....	56
Tablo 4.6 Yüzey EDS analizi.....	58
Tablo 4.7 Şekil 4.36(d) `de yer alan noktalardan alınan EDS analizi sonuçları.	69
Tablo 4.8 Şekil 4.39(b) `de görülen noktalardan alınan EDS analizi.	71
Tablo 4.9 Şekil 38b` de görülen noktalardan alınan EDS analizi.	73

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

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

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

Günümüzde, mekanik özellikleri bakımından bu ihtiyaca karşılık vereceği düşünülen metalik malzemelerin başında, ergime sıcaklıkları 2000°C` den yüksek olan, refrakter metaller gelmektedir. Bu grupta en düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle Niobiyum (Nb) metalini esas alan çalışmalar yakın zamanda daha ön plana çıkmıştır (Briant, 2000).

Metallerin oksitlenmesiyle meydana gelen oksit tabakalarındaki hacim artışları oksit tabakalarının koruyuculuğu ile ilgili ve önemli bir faktördür. Çünkü oluşan oksitin hacmi metal hacminden daha yüksek ise basma gerilmelerine bağlı kalacağından oksit tabakası çatlayacaktır. Bu durum da oksijenin sürekli olarak

metale ulaşmasına sebep olacaktır. Bahsedilen durumun tersi olması halinde ise oksit tabakası çeki kuvveti altında kalacak, dolayısıyla tabakanın metal yüzeyinden dökülmesi söz konusu olacaktır. Oksitlerin koruyuculuğunu belirlemek amacıyla, ilgili bu oksit hacminin/altlık metal hacmine oranı Pilling-Bedworth oranı olarak isimlendirilmiştir. Bu oranın 1 civarında bulunması oksitin koruyuculuğuna dair önemli veillerden biridir. Tablo 1.1 `de bazı oksit-metal hacim oranları verilmiştir (Fontana, 1987).

Tablo 1.1 Bazı oksit-metal hacim oranları.

Koruyucu Oksitler		Koruyucu Olmayan Oksitler	
Be	1,59	Li	0,57
Cu	1,68	Na	0,57
Al	1,28	K	0,45
Si	2,27	Ag	1,59
Cr	1,99	Cd	1,21
Mn	1,79	Ti	1,95
Fe	1,77	Mo	3,40
Co	1,99	Nb	2,61
Ni	1,52	W	3,40

Öte yandan refrakter metallerin hava gibi ortamlardaki oksitlenme dirençleri 1000°C `de bile düşüktür. Bunun temel nedeni, refrakter metal oksitlerinin koruyucu nitelikte olmamalarıdır. Örneğin, 700-1200°C sıcaklıklardaki hava ortamında oluşan Nb-oksitler farklı kristal yapılara sahiptirler ve hacimleri, oksitlenen metalin hacminden daha fazla olduğundan (Pilling-Bedford oranı >2) oksit tabakaları metal yüzeyinden kolayca dökülebilmektedir. Bir diğer refrakter metal Molibden (Mo) ise yaklaşık 700°C` deki hava ortamında oksitlenince sıvı fazında MoO₃ bileşimini oluşturur. Buharlaşma nedeniyle Mo yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakası oluşamaz ve metal sürekli ağırlık kaybeder (Dokumacı ve Önay, 2008).

Oksitlenme direncini artırmak amacıyla Nb 'ye Ti, V, Hf, Zr, Cr, Mn, Si ve Be gibi elementlerden bazılarını katarak alaşımlar üretilmişse de, bunların ergime sıcaklıklarının Nb 'un ergime sıcaklığından çok daha düşük olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, herhangi bir kaplama yapılmadan bu tür refrakter metal-esaslı alaşımların 1000°C 'yi aşan sıcaklıklarda enerji dönüşümü ve hava ulaşım sistemlerinde uzun süre kullanılmalarının mümkün olmayacağı öne sürülmüştür (Perkins ve Meier, 2008).

Bu alanda 1990'larda başlayan çalışmalarda Mo-Si sisteminde MoSi₂ gibi intermetalik bileşiklerin oluştuğu, bunların oksitlenmeleri sonunda yüzeylerinde koruyucu SiO₂ tabakasının oluşabildiği raporlanmıştır (Grabke ve Brumm, 1988). Ayrıca, içyapılarında silisit ve/veya alüminit gibi intermetalik fazların yanı sıra katı çözelti fazlarının da bulunduğu "kompozit"-yapıdaki refrakter metal alaşımları da ortaya çıkmıştır. Yapılan çalışmalar, bu tür refrakter malzemelerin gerek mekanik gerekse oksitlenme özelliklerinin daha iyi olabileceğini göstermiştir (Bewlay, 1999).

Dolayısıyla, günümüze kadar yapılan refrakter metallerin oksitlenme dirençlerinin artırılmasına yönelik çalışmalar iki grupta toplanabilir. Bunlardan bir tanesi, bu metallerin diğer elementlerle alaşımlandırılması, diğeri de bu metallerin yüzeylerine oksitlenmeye dirençli "yüzey işlemleri"nin uygulanmasıdır.

Bu Projede de uygulanan "sementasyon" yöntemi, genellikle, düşük karbonlu çeliklerin yüzeylerini sertleştirme amacıyla yapılan bir yöntem olarak bilinse de "kromlama", "alüminyumlama" gibi isimlerle de anılan, ferritik ve östenitik çeliklerin yüksek sıcaklıktaki hava ortamında oksitlenme dirençlerini artırmak için uygulanan bir "kaplama" işlemidir (Üstel, 2006). Rapp ve grubunun 1990'lı yıllarda başlayarak yaptığı çalışmalarla "sementasyon" yöntemi daha da geliştirilmiş, "kutu sementasyon" (Halide Activated Pack Cementation; HAPC) olarak da bilinen bu yöntemle birden fazla elementi, aynı anda, numune yüzeyine yayındırarak (co-deposition; "ortak depolama") karmaşık kompozisyonlardaki (alaşımlar, bileşikler) kaplamaların yapılması mümkün hale gelmiştir (Bianco, 1991). HAPC, günümüzde, basınçlı buharla elektrik üreten enerji santralleri ile petrokimya tesislerindeki su ve

buhar panelleri, kazanları ve borularının yüksek sıcaklıklardaki oksitlenmelerini önlemek amacıyla sıkça uygulanmaktadır (Rapp, 1993).

Majumdar ve grubu, HAPC yöntemiyle Ta ve Nb gibi refrakter metallerin aynı anda Al ve Si ile kaplanmasını çalışmışlardır (Majumdar, 2006; 2010). 1027°C `de 16 saat süren ilk çalışmada Ta numunesinin yüzeye yakın bölgelerinde Ta, Si ve Al elementlerinin, Nb numunesinde ise Nb, Si ve Al elementlerinin beraberce bulunduğu “ince tabakların” oluştuğunu görmüşlerdir. Bu tabakaların altında ise, iki metalin de kendi silisit fazlarının ($TaSi_2$ veya $NbSi_2$) yaklaşık 40 µm kalınlıklarda oluştuğu bölgeler bulunmuştur. 1300°C `de 10 saat hava ortamında yapılan oksitlenme deneylerinde numunelerin ağırlıklarında önemli bir değişiklik olmadığı, dolayısıyla oksitlenmeye dirençli oldukları, bunun nedeni olarak da en dış yüzeylerde oluşan ince oksit tabakaları gösterilmişse de, makalede yapılan değerlendirmelerin zayıf olduğu düşünülmektedir. Aynı yazarların, Nb bileşiklerinin kararlılığı üzerine yakın zamanda yaptıkları çalışmada da teorik modellemelere dayanarak, Nb metalinin, Al yerine Si ile bileşikler oluşturma eğiliminde olacağını belirtmişlerdir. Ukegawa grubu da Si elementinin Nb altlığına doğru olan difüzyonu sırasında $NbSi_2$ fazı oluştuğunu, fakat zamanla bu faz ile Nb arasındaki arayüzeylerde Nb_5Si_3 gibi karmaşık fazların oluştuğunu, bunun da Nb metalinin oksitlenmesini hızlandırdığı sonucuna varmışlardır. Bu çalışmada gözlenen bir başka sonuç da B elementinin Si difüzyonunu yavaşlattığıdır (Ukegawa, 2009).

Knittel grubu ise karmaşık silisit bileşikleri geliştirmiş ve bunları gene HAPC yöntemiyle Nb metali ve bazı alaşımlarının yüzeylerine uygulamışlardır. Daha sonra 1100 -1300°C `de hava ortamında yaptıkları oksitlenme deneylerinde yüksek sıcaklık oksidasyon dirençlerinin arttığını gözlemişlerdir (Knittel, 2013).

Checmanowski ve Szczygiel (2008) sol-jel ile yapılan seramik nitelikli ve SiO_2 - Al_2O_3 fazlarını içeren kaplamaların önemli özelliğinin, termal şoklara dayanıklı olmaması olduğunu raporlamıştır. Kaplamaların uzun süreli oksitlenme deneylerinde başarılı olabilmesinde de numunelere uygulanan sol-jel katmanlarının sayısı ile oksitlenme sıcaklığının etkili olduğunu belirtmişlerdir.

BÖLÜM İKİ

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Yüksek Sıcaklık Korozyonu

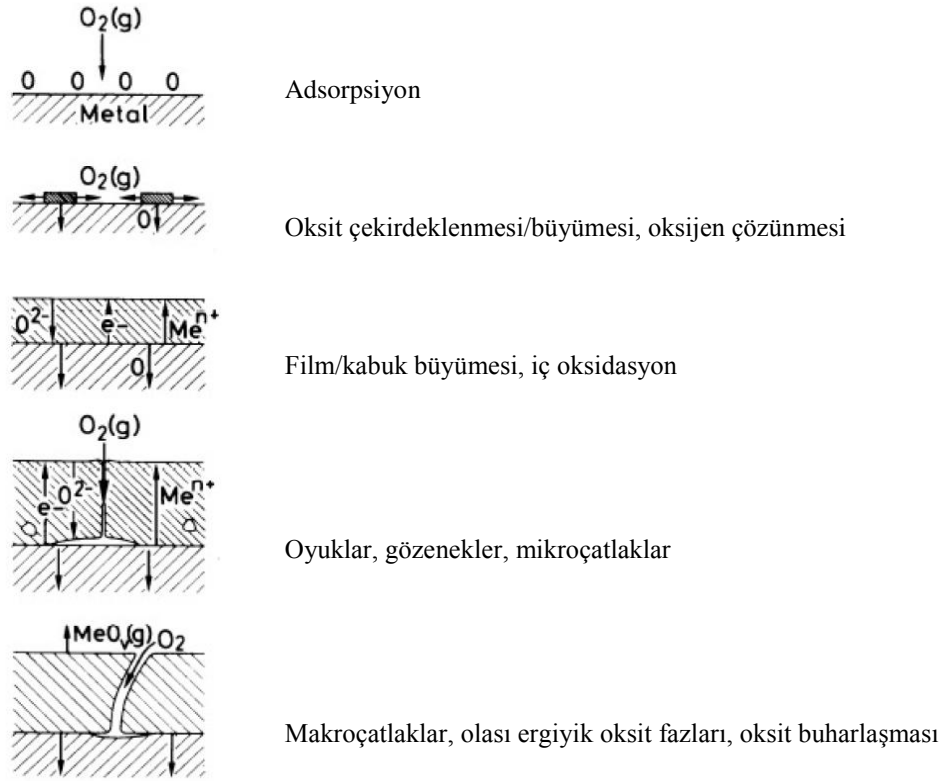
Çoğu element ve bileşik, hava veya daha agresif gazlara maruz bırakıldığında kimyasal reaksiyona uğrar. Bu reaksiyonların hızı genellikle sıcaklık arttıkça artış gösterdiğinden sıcaklığın da etkisi gözönüne alınmalıdır. Yüksek sıcaklık korozyonu, oda koşullarından yüksek sıcaklıklarda korozif ortamda bulunan bir malzemenin bozunmasını ifade eder. En sık karşılaşılan reaktant oksijen olup, oksijen içeren reaksiyonlar oksidasyon olarak adlandırılır. Oksidasyon reaksiyonlarında, malzemeler oksijen ile tepkime vererek oksitleri oluştururlar. Metaller için oksidasyon reaksiyonu şu şekilde ifade edilebilir (Moricca, 2009).



Bir metal, yüksek sıcaklıklarda, oksitleyici bir gaz ortamında gaz ile doğrudan reaksiyona girebilir. Bu tür korozyon yüksek sıcaklık korozyonu ya da kabuklaşma olarak adlandırılır. Yüzeyde oluşan tabaka, kabuk/gaz veya metal/kabuk arayüzeyindeki reaksiyonlar ile, katı elektrolit benzeri davranış gösteren kabuk üzerinden, katyon veya anyon transferi sonucu kalınlaşır. Sürekli ve gözeneksiz bir kabuğun oluşması söz konusu olduğunda, bu iyon transferi genel prosesin hızını kontrol eder. Malzemenin belirli bir ortama direnci ise termodinamik kararlılık, iyonik hata yapısı ve oluşan kabuğun belli başlı morfolojik özellikleri gibi faktörlere bağlıdır (Dokumacı, 2006).

Oksidasyon reaksiyonları, oksijenin metal yüzeyine adsorpsiyonu ile başlar. Termodinamik bakımdan tercih edilen birden fazla bölgede oksit çekirdeklerinin oluşumu ve büyüyerek bir film oluşturmalarıdır. Oksijen ya da diğer gazların, aynı zamanda malzeme içerisinde çözünmesi de mümkündür. İnce oksit tabakası büyüyerek, daha kalın ve koruyucu özellikte bir kabuk oluşturur. Yapıdaki gözeneklilik, oyuklar ve mikroçatlaklar ise oksidasyon mekanizmasında değişimlere

neden olacağından, sonuç olarak oluşan oksit, altlık malzemeyi koruyamayabilir. Şekil 2.1`de bir metalin oksidasyonu sırasında görülen aşamalar özetlenmiştir (Kofstad, 1988; Moricca, 2009).



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

Gibbs serbest enerjisinin azalması, oksidasyon reaksiyonlarının itici gücüdür. Yüksek sıcaklık reaksiyonlarında, sabit sıcaklık ve basınç, en sık karşılaşılan durumlardır. Bu durumda, ΔG şu şekilde ifade edilir:

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

Bu eşitlikte, ΔH , reaksiyonun entalpi değişimini, ΔS , entropi değişimini, T ise mutlak sıcaklığını temsil etmektedir. Oksidasyon reaksiyonu $\Delta G < 0$ olduğunda kendiliğinden gerçekleşirken, $\Delta G = 0$ olduğunda, sistemde denge söz konusudur, $\Delta G > 0$ olduğunda ise reaksiyon termodinamik olarak elverişsizdir. Eşitlik 2.1`de

verilen oksidasyon reaksiyonu için ΔG şu şekildedir (Birks ve Meier, 1988; Khanna, 2002; Moricca, 2009):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{M_x O_y}}{(a_M)^x (a_{O_2})^{y/2}} \right) \quad (2.3)$$

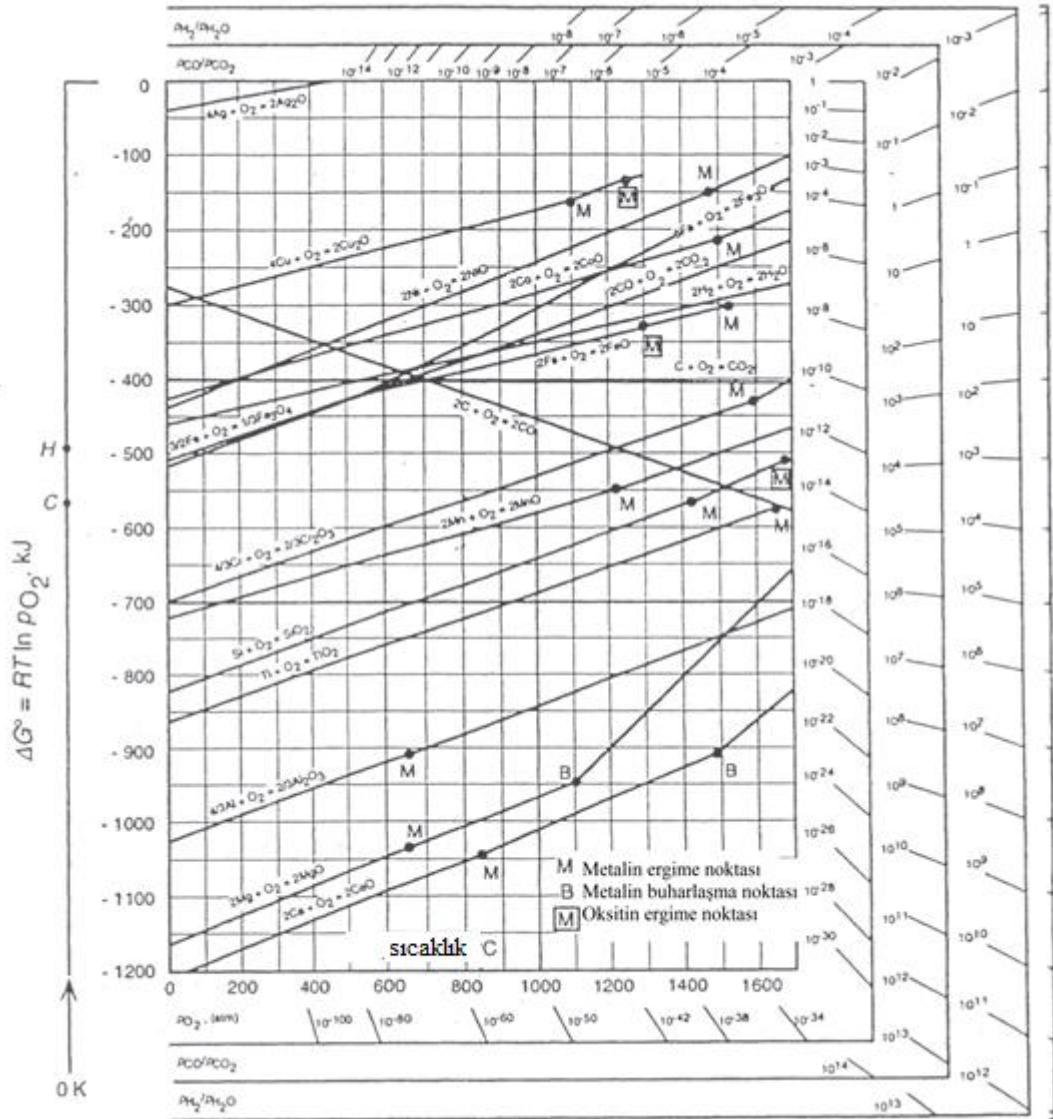
Burada “a”, reaktantlar ve ürünlerin aktivitesini, ΔG° , standart oluşum serbest enerjisini, R ise gaz sabitini temsil etmektedir. Saf halde iken metal ve oksidin aktiviteleri 1'e eşittir. Gazlar içinse kısmi basınç değeri aktivite değerini vermektedir. Bu nedenle denge halinde Eşitlik 2.3 şu şekilde yazılabilir:

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

$$P_{O_2}^{eq} = \exp \left(\frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (2.5)$$

$P_{O_2}^{eq}$ oksijenin denge kısmi basıncıdır. Termodinamik bakımdan, oksidin oluşması, ortamdaki oksijen basıncının, denge oksijen basıncından büyük olduğunda mümkündür.

Metal oksitlerin standart oluşum serbest enerjilerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösteren Ellingham diyagramı Şekil 2.2'de görülmektedir. Bu diyagram, oksitlerin değişik sıcaklıklardaki denge O_2 kısmi basınçlarını bulmakta kullanılabilir. Ayrıca oksitlerin termodinamik kararlılıklarının karşılaştırılması da mümkündür. İki oksitten, diyagramın daha alt kısmında olanının termodinamik bakımdan daha kararlı olduğu söylenilebilir (Moricca, 2009).

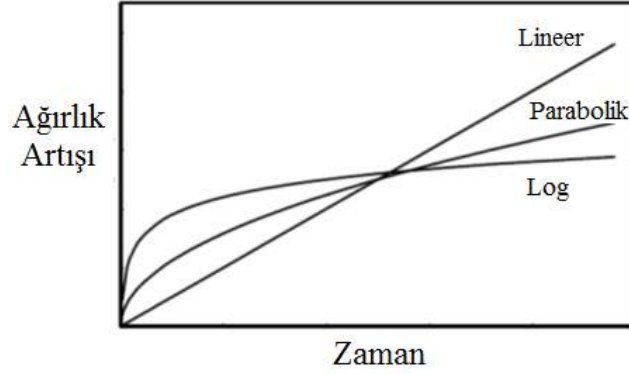


Şekil 2.2 Ellingham Diyagramı.

2.1.1 Oksidasyon Kinetiği

Oluşum serbest enerjilerinin yanında, oksidasyon reaksiyonlarının hızları da reaksiyonların oluşabilirliği bakımından önem taşımaktadır. Hız eşitlikleri baz alındığında, oksidasyon reaksiyonlarını lineer, parabolik ve logaritmik olarak sınıflandırmak mümkün olsa da, bu hızlardan sapmalar veya değişik kombinasyonlar da görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda lineer ve parabolik hızların kombinasyonları sıkça görülmektedir. Çoğu oksidasyon ürünü metal yüzeyinde oluştuğundan, oksidasyon hızı genellikle birim yüzey alan başına olan ağırlık artışı olarak

ölçülmektedir. Şekil 2.3'te ağırlık artışı ve zaman arasındaki ilişkiyi gösteren oksidasyon hızı eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerin eğimleri oksidasyon hızına eşittir (Khanna, 2002).



Şekil 2.3 Ağırlık artışının lineer, parabolik ve logaritmik oksidasyon hızları için zamanla değişimi.

2.1.1.1 Lineer Oksidasyon Kinetiği

Oksidasyon hızı zamanla sabit kalır ve reaksiyonda harcanan malzeme miktarından da bağımsızdır. Bu tür reaksiyonların hızı genellikle moleküllerin parçalanması ve difüzyon gibi yüzey reaksiyonları tarafından kontrol edilir. Ortaya çıkan ürün miktarı, aşağıdaki eşitliklerden de görüldüğü üzere zaman ile doğru orantılıdır (Moricca, 2009):

$$\frac{dx}{dt} = k_l \quad (2.6)$$

$$x = k_l t \quad (2.7)$$

Burada x , ürünün kalınlığını, t , reaksiyon süresini ve k_l lineer hız sabitini temsil etmektedir. Genel olarak bu tür prosesin ürünleri, oksit çatlaması, iç gerilimler, gözeneklilik, buharlaşma ve ergiyik fazların oluşumu gibi olaylar nedeniyle koruyucu özellikte değildir.

2.1.1.2 Parabolik Oksidasyon Kinetiği

Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bazı oksidasyon reaksiyonları parabolik kinetik eğrisi sergiler. Bu durumda reaksiyon, iyonik türlerin kabuk boyunca difüzyonu tarafından kontrol edilir. Kabuk kalınlaştıkça difüzyon mesafesi artar bu da reaksiyon hızının düşmesine sebep olur ve hız ürün kalınlığı ile ters orantılı olarak değişir.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} \quad (2.8)$$

$$x^2 = \frac{k_p}{t} \quad (2.9)$$

Bu eşitliklerde k_p parabolik hız sabitini temsil etmektedir (Khanna, 2002; Moricca, 2009).

2.1.1.3 Logaritmik Oksidasyon Kinetiği

Bu türdeki reaksiyonların hızı başta yüksek olur, zamanla azalır veya gözardı edilebilir seviyelere iner. Logaritmik oksidasyon, ince film benzeri ürünler için düşük sıcaklıklarda gözlemlenmektedir. Bu davranış için farklı açıklamalar mevcut olsa da, çoğu iyonların veya elektronların transferi ile ilgilidir. Logaritmik hız şu eşitlik ile ifade edilebilir:

$$x = k_e \log (at + 1) \quad (2.10)$$

Burada k_e logaritmik proses için hız sabiti olup, “a” ise sabit bir değerdir (Moricca, 2009).

2.1.2 Oksidasyon ile Sıcaklığın İlişkisi

Deneysel çalışmalar göstermiştir ki, reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimi Arrhenius türü bir eşitliği takip etmektedir.

$$k = k_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11`de,  $E_a$  oksidasyon reaksiyonu için aktivasyon enerjisini,  $R$  gaz sabitini,  $T$  ise reaksiyonun mutlak sıcaklığını belirtmektedir. Hız sabiti  $k$ `nin, değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş izotermal oksidasyon testleri ile elde edilmesi mümkündür. Logaritmik k değeri $1/T$ nin bir fonksiyonu olarak grafikte gösterildiğinde elde edilen düz çizginin eğimi $-E_a/R$ değerine eşittir. Aktivasyon enerjisi hızı kontrol eden mekanizma değişmedikçe aynı kalır. Wagner`ın parabolik oksidasyon teorisinde hız sabitinin, oksit kabuğunda bulunan iyonların özyayınım katsayısına bağlı olduğu belirtilmiştir.

2.2 Refrakter Metaller

Metaller ve alaşımları oda sıcaklığında olduğu kadar yüksek sıcaklıklardaki endüstriyel uygulamalarda da kullanılan önemli mühendislik malzemeleridir. Malzeme üretimi, enerji dönüşüm sistemleri ve havacılık sektörü gibi bir çok alanda çalışma ortamının yüksek sıcaklıklarda olması bu malzemelerin önemini daha da arttırmaktadır (Meetham ve Van de Voorde, 2000). Günümüzde fırınlarda, kazanlarda, güç istasyonlarındaki gaz tribünlerinde, jet ve çeşitli araçların motorlarında, uzay araçlarında ve askeri roketlerde kullanılan paslanmaz çelik, Nikel (Ni) ve Kobalt (Co) bazlı alaşımlar kullanım limitlerine ulaşmışlardır (Bewlay, Lewandowski, Jackson, 1997; Mandal ve diğer., 2004; Meetham ve Van de Voorde, 2000).

Refrakter metaller çeşitli şekillerde tanımlanmaktadırlar. “International Journal of Refractory Metals and Hard Metals” refrakter metalleri, ergime sıcaklıkları (T_m) 1850°C sıcaklığın üzerinde olan metaller olarak tanımlar. Bu tanımlamaya göre Nb,

Mo, V, Ru, Rh, Ta, W, Re, Os, Ir, Zr ve Cr metalleri refrakter metal olarak isimlendirilebilirler. Hacim merkezli kübik (HMK) yapıda ve ergime noktaları oksitlerinin ergime noktalarından yüksek olan metaller olarak da tanımlanabilirler. Bu metallerden niyobyum (Nb), tantal (Ta), molibden (Mo) ve tungsten (W) elektronik, kimyasal ve nükleer uygulamalarda kullanılabilecek özelliklere sahiptir (Buckman, 1988; Lipetzky, 2002). Bu dört baskın refrakter metalin özellikleri Tablo 2.1. 'de verilmiştir. Bu çalışmada Nb ve Mo metalleri ile çalışmalar yapılmıştır.

Tablo 2.1 Saf refrakter metallerin özellikleri (Lambert ve Rausch, 1990).

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

Diğer tüm refrakter metallere göre niyobyum ve molibden, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımları açısından çok iyi potansiyele sahiptirler (Miller ve

Cox, 1960). Niyobyum ve molibdenin diğer refrakter metallere göre avantajları şu şekilde özetlenebilir:

- Kaplamasız olarak kullanımı hala mümkün olmasa da, niyobyum sahip olduğu düşük yoğunluktan ve alaşımlarının sahip olduğu daha iyi oksidasyon direncinden dolayı havacılık uygulamalarında tercih edilir (Buckman, 1988).
- Niyobyum yüksek sıcaklık kararlılığının yanında süperiletkenlik özelliği de sergilemektedir (Sheftel ve Bannykh, 1994).
- Niyobyum oda sıcaklığında tüm refrakter metallerden daha sünektir.
- Molibden yüksek elastisite modülünden dolayı sunduğu rijitlikten dolayı çekici bir metaldir.
- Molibden yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme katsayısı ve düşük özgül ısısı sebebiyle termal şok ve yorulmaya karşı iyi direnç gösterir.
- Molibden bir çok kimyasal ortamda kararlıdır (Gritsch ve diğer., 2000).

Ergime sıcaklıkları bu metallerin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı için büyük bir avantajdır. Ancak bazı özellikleri kullanımlarını kısıtlar. Yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanımlarını kısıtlayan özellikler şöyle özetlenebilir:

- Nikel 8.9 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir. V, Nb ve Cr gibi refrakter metaller daha düşük yoğunluğa sahiptirler ancak, W, Ta ve Re metalleri yüksek ergime noktalarının yanında yüksek yoğunluklara sahiptirler (Northcott, 1961).
- Refrakter metallerin ve alaşımlarının dökümü yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olmalarından dolayı oldukça zordur.
- Bütün refrakter metaller kısmen yüksek sıcaklıklarda ve hava gibi oksijen içeren ortamlarda oksidasyona karşı düşük dirence sahiptirler. Bu metallerin oluşturdukları oksidasyon ürünleri koruyucu değildir ve buharlaşırlar ya da dökülürler (Habazaki ve diğer., 1999).

Vakum ocakları, ısıtma elemanları, ısı kalkanları gibi gereçler yüksek sıcaklığa sahip ortamlarda kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda, bu gibi gereçlerin üretiminde kullanılacak malzemelerin düşük yoğunluğa sahip olması istenir. Molibden, tungsten ve tantal gibi metaller bu ihtiyaçlara karşılık verebilmektedir. Ekonomik kısıtlamalar sebebiyle 2000°C sıcaklığa kadar molibden ilk tercih edilen refrakter metaldir. 3000°C civarlarında ise tungsten kullanılabilir. Tantalın ısı kapasitesi molibden ve tungstenin ısı kapasiteleri değeri arasındadır. (Dokumacı, 2012).

2.3 Molibdenin Oksidasyon Davranışı

Oksitleyici yokluğunda mineral asitlerine karşı gösterdiği iyi dirençten dolayı molibden birçok paslanmaz çelik ve Ni-bazlı alaşımlarda alaşımlama elemanı olarak kullanılır. Ayrıca iyodür, bromür ve klorür buharlarına ve bizmut, lityum, magnezyum, potasyum ve sodiyum gibi sıvı metallere karşı da yüksek direnç göstermektedir. Molibden 1100°C sıcaklığa kadar hidrojen, amonyum, azot ortamlarında inerttir (Johnson, 1990). Hidrat oluşumu söz konusu olmadığından hidrojen gevrekliği gibi bir durum yoktur. 1760°C sıcaklığa kadar inert ortamlarda alumina, zirkonya, berilya gibi refrakter oksitlerden etkilenmediği için cam üretim endüstrisinde yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu iyi korozyon davranışına rağmen hava gibi oksijen içeren ortamlarda ve düşük sıcaklıklarda (500°C) sahip olduğu düşük oksidasyon direnci en önemli kısıtlardan birisidir (Habazaki ve diğer., 1999).

Molibdenin oksijen çözünürlüğü kayda değer düzeylerde değildir (Stringer, Jaffe ve Kearns, 1975). Bu yüzden düşük oksijen basınçlarında bile molibden üzerinde yüzey oksitleri kolaylıkla oluşabilir. Yüksek sıcaklıklarda oluşan yüksek buharlaşma hızına sahip MoO_3 fazı sebebiyle oksidasyon davranışı karmaşıktır. Kararlı oksit tabakasıyla birlikte artan ağırlığı, oluşan oksitin düşük buharlaşma sıcaklığından dolayı eş zamanlı olarak azalmaya başlar (DiStefano, Pint ve DeVan, 2000).

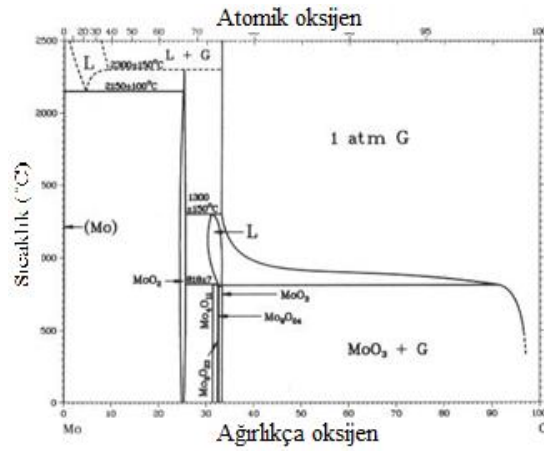
Daha düşük sıcaklıklarda (<700°C) ve yüksek oksijen konsantrasyonlarında molibden üzerine yapılan bazı çalışmalarda aşağıdaki davranışlar gözlemlenmiştir (Smolik, Petti ve Schuetz, 2000):

- 250-450°C arasında parabolik davranış,
- 400°C civarında lineer davranış,
- 450-650°C arasında MoO_2 ve diğer oksitler (MoO_z , $2 < z < 3$),
- 650°C civarında MoO_3 'ün yüksek buharlaşması ve ağırlık kaybı.

Molibden metalinin yüzeyi 200°C sıcaklığa kadar parlaktır ve 300°C civarlarında temper rengini (çelik mavisi) almaya başlar. Molibdenin sitokiyometrik olmayan oksitleri (MoO_2 ile MoO_3 arasındaki) 450°C ve 750°C arasında oluşur (Stringer, 1973). Molibden oksitlerin bazı özellikleri Tablo 2.2 'de verilmiştir.

Tablo 2.2 Molibden metalinin oksitlerinin fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri (Kubaschewski ve Hopkins, 1962).

Bileşik	Açıklama	Yapı	Molar Hacim (cm^3)	Hacim Oranı	Yoğunluk (10^{-3} kg/cm^3)	T_{erg} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{buh} ($^{\circ}\text{C}$)
Mo		hmk	9,4			2600	5550
MoO_2		monoklinik	19,7	2,10	4,11	1927	1977
Mo_4O_{11}		ortorombik	134,0	3,57			
Mo_9O_{26}	Kararlı < 650°C			3,50			
Mo_8O_{23}	Kararlı > 650°C						
MoO_3		ortorombik	31,3	3,3	4,69	795	1155



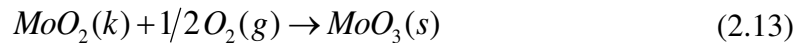
Şekil 2.4 Mo-O ikili faz diyagramı (Baker ve diğer., 1992).

MoO₃, 550°C civarında buharlaşmaya başlar. MoO₃ 795°C 'de ergir ve 778°C 'de ötektik tepkimeyle MoO₂-MoO₃ fazları oluşur (Davis, 1997; Johnson, 1990). MoO₃ süblimleşir ve buhar basıncı 700°C civarlarında kayda değer seviyeye ulaşır. Buharlaşmanın düşük olduğu sıcaklıklarda (700°C 'ye kadar) MoO₃ farklı davranışlar gösterir. 600°C 'de buharlaşma maximum düzeye çıkar. Yüksek sıcaklıklarda (725-770°C) oksit kabuğunun dökülmesiyle ağırlık değişim eğrisi zamana bağlı olarak lineer olmaya başlar. 770°C sıcaklıkta oksit limit kalınlığına ulaşır ve oluşum hızı, buharlaşma hızı tarafından dengelenir (Kubaschewski ve Hopkins, 1962).

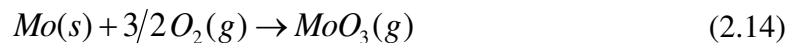
MoO₃ 'ün ergime sıcaklığı civarında oksidasyon sıvı fazda devam eder. Ancak yüksek sıcaklıklarda buharlaşma için sıvı varlığına gereklilik yoktur. Oksitlenme hızı oldukça dengelidir fakat sıvı varlığında biraz daha fazladır. MoO₃ 'ün oksitlenmeyi hızlandırıcı etkisi, 800°C civarında numunenin iç kısmında sıvı toplanması olarak karşımıza çıkar (Kubaschewski ve Hopkins, 1962). Şekil 2.5 molibdenin 827°C sıcaklıktaki buharlaşma davranışını göstermektedir. Diyagramda farklı fazların buhar basınçlarının, oksijen kısmi basıncıyla nasıl değiştiğini göstermektedir. Tablo 2.3 2te bu fazların termodinamik özellikleri verilmiştir. Ayrıca bu fazlar arasındaki tepkimeler aşağıda verilmiştir.



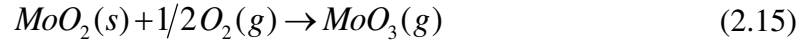
reaksiyonunda MoO₂ 'nin oluşumu gösterilmiştir. Bu fazın MoO₃ formuna dönüşebilmesi için aşağıdaki gibi oksijen gerekir:



Mo(s) üzerinde oluşan MoO₃(g) 'ün basıncını hesaplayabilmek için aşağıdaki reaksiyon;



$MoO_2(s)$ üzerinde oluşan $MoO_3(g)$ 'ün basıncını hesaplayabilmek için şu reaksiyon;

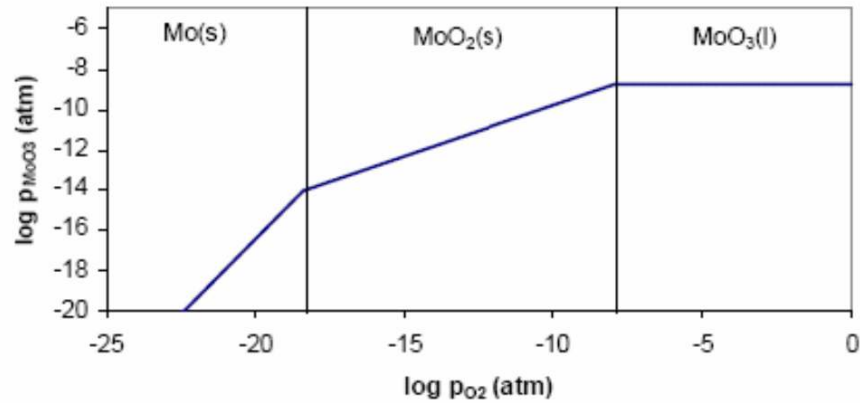


$MoO_3(l)$ üzerinde oluşan $MoO_3(g)$ 'ün basıncını hesaplayabilmek için gerekli reaksiyon da;



şeklinde yazılır.

Eğer $MoO_3(g)$ 'ün kısmi basıncı dengeye ulaşırsa yüzeyde yoğunlaşmış MoO_3 oluşabilir. Bunun anlamı $MoO_3(g)$ 'ün kısmi basıncının oksidasyondaki geçiş mekanizmalarını kontrol edebileceği anlamına gelir. Diğer yandan, eğer $MoO_3(g)$ 'ün kısmi basıncı denge durumunun altında kalırsa taşınım mekanizması metal yüzeyinde gaz fazdaki difüzyon olacaktır. Metal yüzeyindeki $MoO_3(g)$ 'ün kısmi basıncının kontrol edilmesiyle MoO_3 'ün yüzeyden buharlaşması kontrol edilecektir (Helmick, 2003).



Şekil 2.5 Molibden için 827°C sıcaklıkta uçucu fazlara ait diyagram (Helmick, 2003).

Tablo 2.3 Standart serbest enerji reaksiyonları ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$) (Türkdoğan, 1980).

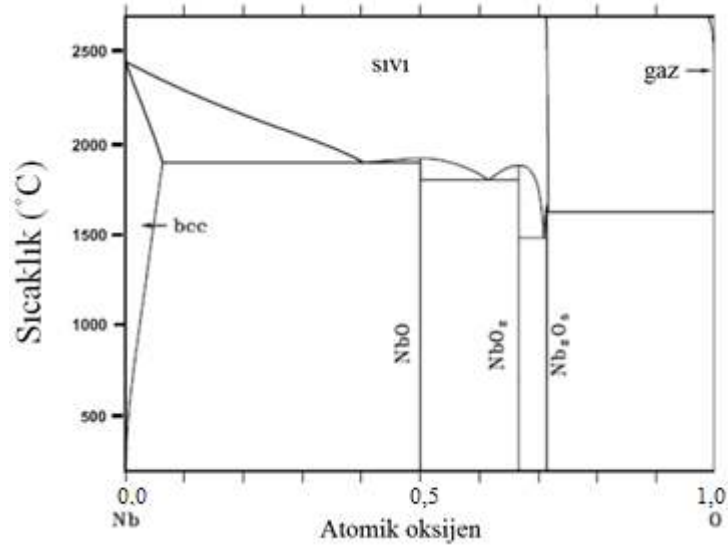
Reaksiyon	ΔH° (J)	ΔS° (J)	Hata ($\pm kJ$)	Aralık ($^\circ C$)
$<MoO_2> = <Mo> + (O_2)$	132,7	2,8	12,5	25-1412
$(MoO_2) = <Mo> + (O_2)$	578,6	166,6	12,5	25-2000
$<MoO_3> = \{ MoO_3 \}$	47,7	45,2	-	795m
$<MoO_3> = <Mo> + 3/2(O_2)$	740,6	246,8	12,5	25-795m
$(MoO_3) = <Mo> + 3/2(O_2)$	360,0	59,4	20,9	25-2000

<>: katı (): gaz { }: sıvı m: ergime

Sonuç olarak, molibden metalinin oksitlenmesiyle oluşturan MoO_3 fazının düşük sıcaklıklarda az da olsa koruyucu olduğu ve oksitlenme davranışının parabolik olduğu söylenebilir. Ancak yüksek sıcaklıklarda bu durum söz konusu değildir (Dokumacı, 2012).

2.4 Niyobyumun Oksidasyon Davranışı

Saf niyobyum yüzeyi oksijene ya da hava gibi oksijen içeren bir ortama maruz kaldığında, molibdene kıyasla, monooksit (NbO), dioksit (NbO_2) ve pentaoksit (Nb_2O_5) gibi kararlı oksitler (Şekil 2.6) ve yarı kararlı oksitlerin (NbO_x , NbO_y , Nb_yO , vb.) çekirdeklenmesinden önce kayda değer miktar oksijen gazı (1 a/o, $700^\circ C$ ve 9 a/o, $1915^\circ C$) metal içerisinde çözünür. Alt oksitler (NbO ve NbO_2) oldukça ince tabakalar oluşturur fakat yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon esnasında bu davranış kayda değer olmayabilir. Pentaoksit (Nb_2O_5) fazı tercihli yönelmiş $\alpha-Nb_2O_5$ ya da $\alpha-Nb_2O_5$ 'in dönüşümüyle oluşan $\beta-Nb_2O_5$ fazı gibi farklı formlara sahiptir; (Dokumacı, 2012). Tablo 2.4 'te bazı niyobyum oksitlerin özellikleri verilmiştir.



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

Niobyumun oksidasyon kinetiği oldukça karmaşıktır. Tablo 2.5 'te niobyumun oksidasyonuna ait karakteristik özellikler verilmiştir (Dokumacı, 2012).

Tablo 2.4 Niobyum oksitlere ait bazı kimyasal ve fiziko-kimyasal datalar (Kubaschewski ve Hopkins, 1962).

Bileşik	Açıklama	Yapı	Molar Hacim (cm ³)	Hacim Oranı	Yoğunluk (g/cm ³)	E.n. (°C)	K.n. (°C)
Nb		hmk	10,9			2468	4400
Nb ₄ O		tetragonal					
NbO	25% latis hosluğu	kübik:NaCl	15,0	1,37	7,26	1945	
NbO ₂		tetragonal	20,5	1,87	5,98	1915	
Nb ₂ O ₅ α	yarıkararlı	ortorombik			5,17		
Nb ₂ O ₅ β		monoklinik	58,3	2,68	4,95	1490	bozunma

Niobyumun 300°C sıcaklığın altındaki sıcaklıklardaki oksidasyonu Cabrera-Mott-Hauffe-Ilshner mekanizmasıyla açıklanmaktadır. Bu mekanizmaya göre, metal yüzeyindeki çok ince bir oksit film tabakası oksijenin yüzeyine adsorblanması ile oluşur ve elektronlar adsorblayan bu oksit tabakasını geçerek metale ulaşır. Bu yolla kation ve anyonları çeken güçlü bir elektriksel alan, film etrafında oluşur. Elektronların ya da iyonların geçitinin hız kısıtlayıcı olup olmadığı artan zamanla

artan kalınlık arasındaki logaritmik ya da parabolic ilişkiyle sağlanır. 300°C sıcaklığın altında por içermeyen ve iyi tutunma gösteren oksit filmler parlak temper renktedir (Kubaschewski ve Hopkins, 1962).

Tablo 2.5 Niyobyumun oksidasyonuna ait karakteristik özellikler (Argent ve Phelps, 1960).

	Büyüme	Oksit tipi	Oksit Karakteri	Sitokiyometrik Sapma
250-400°C	parabolik	Amorf+ $\alpha\text{Nb}_2\text{O}_5$	Temper renkli yapışık film.	Bilinmiyor
400-450°C	Parabolikten lineere değişim	Amorf+ $\alpha\text{Nb}_2\text{O}_5$	Yapışık koyu film.	400°C`de anyon eksikliği, 450°C`ye kadar belirgin katyon eksikliği.
450-600°C	Parabolikten lineere değişim	$\alpha\text{Nb}_2\text{O}_5$	Cream oksit. Küçük kabuk atmaları gözelenabilir.	450°C`de belirgin katyon eksikliği 550°C`de sitokiyometrik yaklaşımlar.
600-675°C	lineer	$\alpha\text{Nb}_2\text{O}_5$	Cream oxide. Az dökülme.	Anyon eksikliğin artışı.
675-850°C	lineer	$\alpha\text{Nb}_2\text{O}_5$	Artan sıcaklıkla birlikte açık gri oksit koyugriye döner. Isıtma ya da soğutmada dökülme görülmez.	Anyon eksikliğine bağlı olarak 800°C`de sitokiyometri değişir.
850-1050°C	lineer	$\beta\text{Nb}_2\text{O}_5$	Cream oksit. Bu sıcaklıklarda dökülme görülmezken soğutma esnasında atma görülebilir.	Bilinmiyor.

Yarı kararlı alt oksitler 400°C civarında oluşmaya başlar. Düşük oksijen basıncı altında 500°C sıcaklıkta 20 saatten sonra saf niyobyum metalinin üzerinde niyobyum içeren çözülmüş oksijen ve bazı alt oksitler oluşur. Bunlar, levhacıklar halinde metal/oksit arayüzeyinde bulunurlar. Bu esnada Nb_2O_5 (pentaoksit) `in çekirdeklenmesi gözlemlenmiştir. Yüksek oksijen basınçlarında Nb_2O_5 , metal yüzeyinde hızlıca büyüebilmektedir (Dokumacı, 2012).

400°C ve 600°C sıcaklıkları arasında koruyucu olmayan gözenekli Nb₂O₅ büyümeye devam eder ve artan sıcaklıkla birlikte oksit tabakasının kalınlığı artar. Oksit tabakası, üzerinde oluşan streslere dayanamadığı anda dökülür. Malzeme yüzeyinde sürekli alt oksit oluşumu devam eder ve bu alt oksit göreceli olarak oksijen penetrasyonunu engeller. Bu tür davranış kalın dış tabakanın gelişimiyle devam eder (Stringer, Jaffee ve Kearns, 1975).

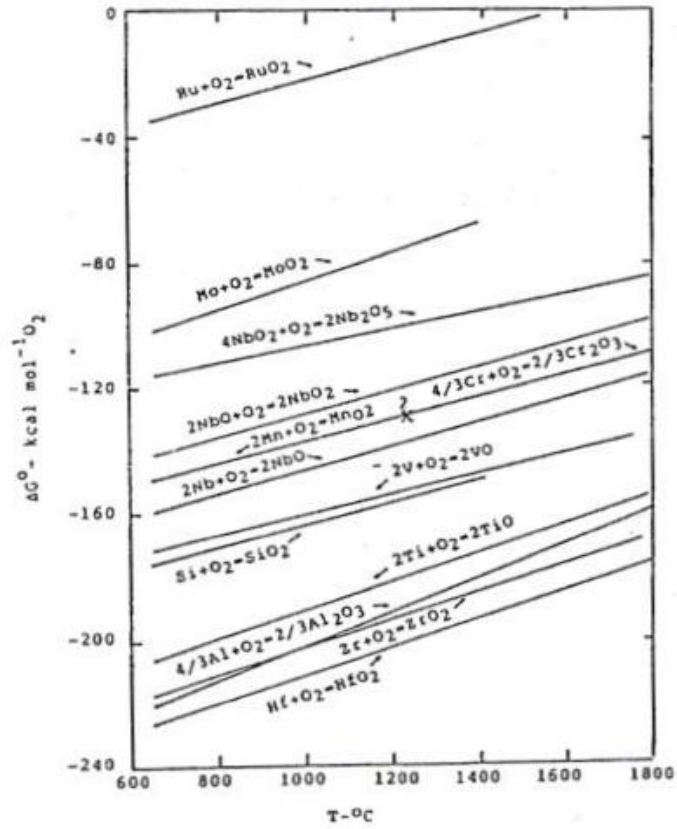
Bütün sıcaklıklarda oksijen metal içerisinde çözünür ve oksitin mekanik özelliklerine olumsuz etki yapar. 500°C civarlarında parabolik-lineer büyüme hızı geçiş aralığında, iyi tutunma gösteren pentaoksitte çatlak başlangıcına sebep olan yarı kararlı levhacıklardan dolayı çatlağa benzer küçük kabarcıklar oluşur. Amorf Nb₂O₅ formun α -Nb₂O₅ fazının dönüşmesi sebebiyle yoğunlukta meydana gelen büyük artış (oda sıcaklığında 4,36 `dan 5,17 g/cm³) dış tabakanın tamamıyla toz halindeki oksite dönüşmesine sebep olur (Kubaschewski ve Hopkins 1960; Stringer, Jaffee ve Kearns, 1975).

600°C sıcaklığın üstünde yarı kararlı alt oksitler levhacıklar halinde belirir ve pentaoksitin oluşturduğu tabakanın altında az miktarda kararlı alt oksitler (NbO ve NbO₂) bulunabilir. Bunların ayrık adacıklardan ziyade, sürekli bir oluşum gösterdiği belirlenmiştir. 650°C `nin üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon mekanizması değişmektedir. İlk olarak, büyümüş oksitler (NbO ya da NbO₂) düşük sıcaklıklarda yarı kararlı oksitlerden doğrudan oluşmaya başlar. Bu durum düşük sıcaklıklarda üniform olarak olumuş oksitlerin düzensiz olarak ya da bölgesel olarak dökülmesine sebep olur. Niyobyum üzerinde oluşmuş tabaka, 600°C `de lineer oksidasyon hızının maksimum değere ulaştığı duruma göre 700°C `de daha iyi tutunma özelliğine ve daha az poroziteye sahiptir. Niyobyumun oksitlerindeki bu yönelme farklılıkları, farklı sıcaklık rejimlerinde Nb₂O₅ formunun farklı modifikasyonlarının olması ve plastik deformasyon sonucu bu formun farklı davranışlar sergilemesinden kaynaklanmaktadır (Khanna, 2002; Stringer, 1973).

Nb₂O₅ formunun γ fazından α fazına dönüşümü 800-850°C sıcaklıkları arasında önemli ölçüde meydana gelir. 850°C `deki bu dönüşüm, lineer oksidasyon hızının

sıcaklığa olan bağımlılığında düzensizliği artırır. α -Nb₂O₅ formunun, tek kristal Nb₂O₅ olarak bulunduğu ortamlarda *whisker* büyümesi belirlenmiştir. 850°C `nin üzerinde β -Nb₂O₅ formu oluşmaya başlar ve oksidasyon hızının sıcaklığa olan bağımlılığı azalır (Stringer, 1973).

T-Nb₂O₅ fazı yaklaşık 900°C `ye kadar, M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fazı 900 ile 1100°C arasında ve H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formu 1100°C `nin üzerindeki sıcaklıklarda kararlıdır (Stringer, Jaffee ve Kearns, 1975).



Şekil 2.7 Nb oksitlerin oluşumunda standart serbest enerjileri (Dokumacı, 2012).

Tablo 2.6 Standart serbest enerji reaksiyonları ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$) (Türkdoğan, 1980).

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

$\langle \rangle$: katı (): gaz { }: sıvı m: ergime

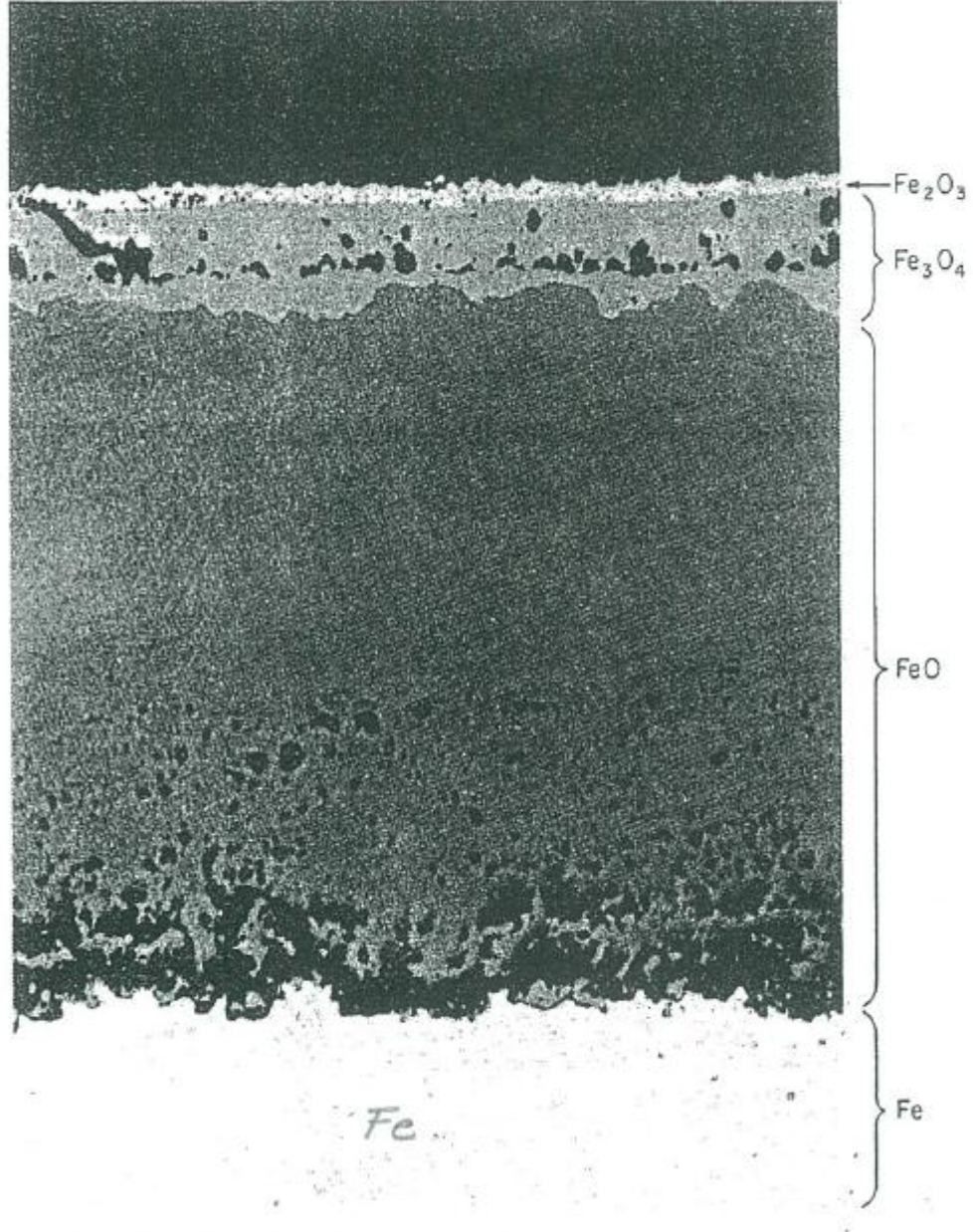
Şekil 2.7 'de verilen Ellingham diyagramına göre Nb 'un ilk alt oksiti, ΔG° değeri yüksek eksi değerine sahip NbO formudur. Nb 'un iki alt oksiti arasında (NbO ve NbO₂) diyagramda dah yüksekte yer almaktadır. Krom ve mangan oksitlerine ait ΔG° değerleri Nb oksitlerine benzerdir. Krom oksitin (Cr₂O₃), NbO'dan daha az kararlı olduğu diyagramdan anlaşılmaktadır. Niyobyumun en az kararlı olduğu oksiti Nb₂O₅ oksitidir. Ancak Nb₂O₅ 'in molibden oksitten (MoO₂) daha kararlı olduğu açıktır. Niyobyuma ait oksidasyon reaksiyonlarının termodinamik özellikleri Tablo 2.6 'da verilmiştir.

2.5 Karbon Çeliklerin Oksidasyon Davranışı

Bir çok metal-oksijen faz diyagramında ikili ve üçlü oksit fazları görülmektedir. Örneğin, demir için FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ oksit fazları, Fe-O faz diyagramında yer almaktadır. Bu fazların oluşumu, metal yüzeyinde, sırasıyla, kararlı oksitlerinin yer aldığı tabakalar şeklinde gözlenmiştir. Oksijen içeriği en yüksek olan en dış yüzeyde oluşur. Metal içeriği yüksek olan faz ise oksit tabakası-metal arayüzeyinde oluşur. Fe için bu durum, Şekil 2.8 'de görüldüğü gibi sırasıyla Fe/FeO/Fe₃O₄/Fe₂O₃/O₂ şeklinde meydana gelir (Fontana, 1987).

Şekil 2.8 'de de görüldüğü gibi FeO (wüstit) fazı göreceli olarak diğer demir oksit fazlarına göre oldukça kalın bir tabaka şeklinde meydana gelmiştir. Bu aşırı büyüme, wüstit fazının sitokiyometrisinden kaynaklanmaktadır. Bu fazdaki Fe boşluklarından

metal dış yüzeyine doğru Fe difüzyonun gerçekleşmektedir. Göreceli olarak Fe difüzyonu oksijen difüzyonundan daha hızlı gerçekleşmektedir.



Şekil 2.8 Demir oksit fazlarının oluşum mekanizması.

2.6 Kutu Sementasyon Yöntemi

Kutu sementasyonu, ucuz ve hassaslık gerektirmeyen metallerin seri olarak korozyona ve aşınmaya karşı kaplanmasında 75 yıldan uzun süredir kullanılan bir

“kimyasal buhar biriktirme” prosesidir. Sistemin bileşenleri temel olarak: 1) Altlık (kaplanacak parça), 2) Ön alaşım (master alloy), kaplamada kullanılacak elementlerin tozları, 3) Halojenür tuzu gibi aktifleştirici (NaCl, NaF, NH₄Cl vb.) ve 4) İnert bir dolgu tozudur (ör. Al₂O₃ veya SiO₂). Ön alaşım, aktifleştirici ve dolgu tozu karıştırılarak, kaplama yapılacak malzeme bu karışımın içerisine yerleştirilir. Sonrasında, inert ya da indirgeyici gaz atmosferinde sıcaklık artırılır (1000-1150°C) ve ön alaşım, aktifleştirici ile reaksiyona girerek uçucu metal - halojenürlerin buharlarını oluşturur. Bu buharlar altlık malzeme üzerine çökerek kaplamayı oluşturur (Rapp, 1993).

Kutu sementasyonu yöntemi ile ilgili ilk alınan patent ABD` de 1919 yılında krom difüzyonuna dayanan çalışmaları kapsamaktadır. İlk çalışmalarda işlemin oksitleyici atmosferde yapılamayacağı ve sinterleşme etkisini ortadan kaldırmak için yüksek sıcaklık dayanımı fazla bir malzeme ile karışımın gerekli olduğu sonucuna varılmıştır.

Yöntemin ayrıntılı açıklamalarında R.Samuel ve N.A. Lockington`un payı büyüktür.1927 yılına gelindiğinde Marshall, kullandığı CaOCl<sub>2</sub> aktivatör ile 1300 °C`lere varan proses sıcaklığını 1050 °C ye kadar düşürebilmiştir. 1960-1980 yılları arasında proses, Ni, Co ve Fe alaşımlarına uygulanmaya başlanmıştır. Sonraki dönemde ise yüksek sıcaklık uygulamalarında Si devreye girmiş, türbin kanatçıkları ile Ta, Nb, Mo ve Cr esaslı refrakter metaller de kaplanmaya başlanmıştır.

Kutu sementasyonunda, altlık yüzeyi ile toz karışımı arasında difüzyon olması sebebiyle altlık/kaplama arasında güçlü bağlar oluşur. Günümüze kadar yaygın bir şekilde yüksek sıcaklık kaplamalarının üretilmesinde başvuru bir yöntem olmasından dolayı, çeşitli avantajlara sahiptir. Etkin yüzey kararlılığı, proses öncesi herhangi bir vakum veya özel bir atmosfere ihtiyaç duymaması, pahalı altyapı çalışmaları gerektirmemesi, çok çeşitli malzemelere uygulanabilmesi prosesin başlıca avantajlarıdır. İşlem sıcaklığının yüksekliği, uzun kaplama süreleri ve inert dolgu malzemesinin termal iletkenliğinin düşük olması gibi dezavantajları da vardır.

2.6.1 Kaplama Kalitesine Etkiyen Proses Parametreleri

Birçok bileşeni içerisinde barındıran kutu sementasyonu yönteminde, prosesin başarısını etkileyen bir dizi parametre bulunur. Prosesin gerçekleştirileceği kutunun dizaynı, karışımda kullanılan tozların tane boyutları, kaplama sırasında difüzyon için geçen süre ve difüzyon sıcaklığı, kullanılacak aktivatör cinsi gibi parametreler kaplama kalitesini doğrudan etkiler.

Proses kutu içerisinde gerçekleştirildiği için sızdırmazlığın sağlanması çok önemlidir. Bu şekilde demir esaslı malzemeler üzerinde oluşacak oksitlenme engellenmiş olur. Kaplamanın adhezyonunun oluşmama riski böylece ortadan kalkar. Numune pozisyonlarının dolgu katmanına gömülmesi ve toz karışımının bu katmanın alt ve üst yüzeyine gelecek şekilde yerleştirilmesi, altlık yüzeyinde oluşacak kaplama kalınlığının homojenliğini sağlar. Kullanılacak kaynak tozlarının tane boyutunun küçüklüğü sinterleşme ihtimalini artırırken toz boyutunun aşırı büyük olması aktivatör bağlanarak buhar fazına geçen element miktarını azaltmaktadır. Aktivatörler; demir esaslı alaşım elementleri ile ısıtma sırasında reaksiyona girer ve açığa metalik halojenürler çıkar. Bu şekilde üretilen aktif gaz ortamının kısmi basıncı, kaplama oluşum kinetiğini doğrudan etkiler. Difüzyon sıcaklığı ve süresi, oluşturulmak istenilen kaplamanın derinliği ile doğru orantılıdır. Yani, difüzyon süresinin artırılması/ difüzyon sıcaklığının artırılması ile daha kalın koruyucu tabakalar elde edilir.

2.6.2 Altlığa Elementel Taşınım ve Birikme

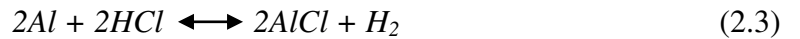
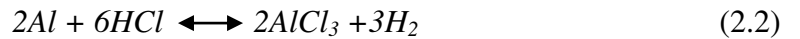
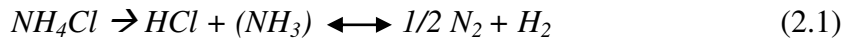
Kutu sementasyonu ile kaplama tekniğinde kaplanacak yüzeye birikimin gerçekleştirilmesi işlemi belli adımlardan oluşur. Buna göre öncelikle, kaplama malzemesi elementel olarak kaplama yüzeyine buhar fazında taşınır. Ardından kaplanacak yüzeyde birikme başlar ve son olarak, difüzyona bağlı element konsantrasyon karakteristiği değişir. Bu proses boyunca kaplama işlemleri koruyucu gaz atmosferi ve vakum altında gerçekleştirilerek, altlık yüzeyine elementel taşınımın mümkün olması sağlanır.

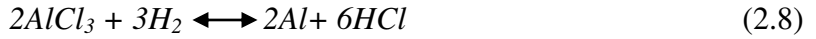
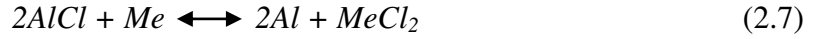
Proses sıcaklığı arttıkça işlemin gerçekleştiği sıcaklıktaki buhar basıncına bağlı olarak, buhar fazına geçen atom sayısı artmaktadır. Altlık malzemesindeki elementel birikim, yüzey kenarından altlık içine doğru azalmaktadır. Yüzeyde birikimi sağlanan elementin cinsine, atom çapına ve demir içerisindeki çözünürlüğüne bağlı olarak, yüzeydeki dağılım profili değişebilir.

2.6.3 Kutu Sementasyonu Uygulamaları

2.6.3.1 Alüminyumlama

Ni veya Co esaslı süper alaşımların yüzey işlemleri için intermetalik bileşikler veya MCrAlY alaşımları gibi kompleks alaşımlardan faydalanılır. Kutu sementasyonu yöntemi intermetalik bileşiklerin kaplamalarının üretildiği en yaygın tekniktir. Kutu sementasyonu ile gerçekleştirilen alüminyumlama işlemi, iş parçasının ısıl direncini sağlamak için 850-900 °C de, altlık yüzeyinin alüminyumun zengin buhar fazı ile etkileşiminin difüzyon mekanizması ile sağlanarak, doyurulması işlemidir. Kaplamada alüminyumdan yararlanılması, altlık metalin korozyona karşı direncinin artmasını, kaplama yüzeyinin parlak dış görünüşte olması ve iyi elektrik iletkenliğine sahip olmasını sağlamaktadır. Yüzeyde oluşan Al₂O₃ filmi oksidasyon ve korozyona karşı direnç sağlar. Kutu difüzyon prosesinde 1000°C`de farklı reaksiyonlar meydana gelir. Bunlar aşağıda gösterildiği gibi klorür oluşumu, alüminyumun ayrışması ve faz oluşumu şeklindedir:

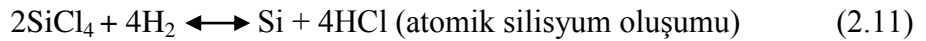




Kutu sementasyon prosesinde alüminyumlu toz karışım içerisindeki parçalar fırında, 6-24 saat boyunca, 1000 °C'de tutulur. Klorür oluşumu, alüminyum ayrışması ve faz oluşumu reaksiyonları sonrasında metal yüzeyinde alüminyum biriktirilmesi gerçekleştirilmiş olur.

2.6.3.2 Silisyumlama

Silisyumlamada, iş parçasının yüzeyleri asidik ortamlara direnç sağlaması amacıyla, silisyumla kaplanır. Bu kaplama intermetalik bir karaktere sahip oluşu için kutu sementasyonu prosesi ile üretimi uygundur. Silisyumlama işlemi, Mo, Ni ve Co esaslı süper alaşımlara, demir esaslı malzemelere, düşük alaşımlı çeliklere uygulanan kutu sementasyonu proseslerinden biridir. İşlem, SiC tozunun aktivatörler içinde bulunan klor ile 950-1000 °C'de reaksiyona girmesiyle gerçekleşir. Reaksiyonda öncelikle atomik silisyum oluşur. Ardından seçilen altlık yüzeyine difuze olan silisyum, yüzeyde birikmeye başlar. Biriken kaplamanın tabaka kalınlığı 100-250 µm arasındadır. Mo esaslı bir altlığın silisyumlanması aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir:

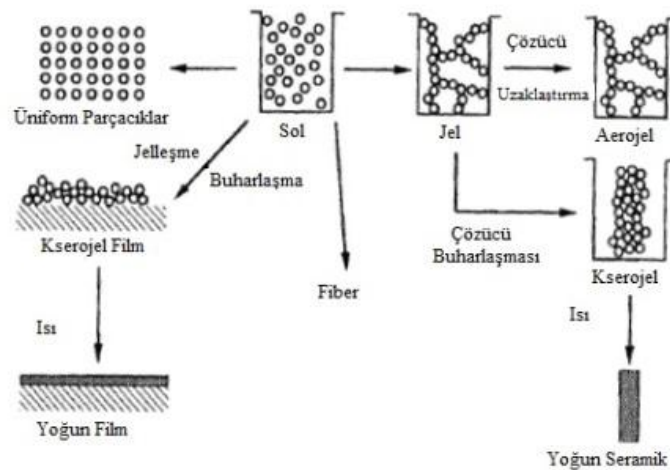


2.7 Sol-Jel Prosesi

Sol jel yönteminin temelleri belirlendikten sonra, uzun yıllardır, bilim insanlarının ilgisini çekmeye devam etmektedir. Sol-jel, basitçe bir dizi hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarından oluşur.

Bunlar, kolayca gerçekleştirilen, özel koşullara ihtiyaç duymayan ve yüksek sıcaklıklar istemeyen reaksiyonlardır. Bu reaksiyonları etkileyen faktörler şöyle sıralanabilir; asit katalizör miktarı, kullanılan su miktarı, ağ örgüsü düzenleyicisi ve çözücü türüdür.

Sol-jel yöntemiyle homojen, yüksek saflıkta inorganik oksitler ve camlar, konvansiyonel üretim yöntemlerinde gerek duyulan yüksek sıcaklıkların aksine, daha düşük sıcaklıklarda üretilebilir. Kalıba dökülmüş jeller, lifsi yapılar, ince filmler ve kserojeller, ve kaplamalar sol - jel yöntemiye elde edilebilen ürünler arasındadır. Sol-jel yöntemi aslında ismiyle kendi kendini tanımlayan yani kısaca bir solüsyonun jelleştirilmesi şeklinde açıklanabilecek bir yöntemdir. Sol, bir sıvı içerisinde koloidal olarak dağılmış küçük parçacıklardır. Jel ise, sürekli bir ağ yapısından oluşan ve sürekli bir sıvı fazı kapsayan yapılardır. Sol-jel reaksiyonları, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla bu koloidal parçacıkların büyümesini ve ağsı bir yapı oluşturmalarını sağlar. Bu kolloidlerin sentezlenmesinde kullanılan öncü-maddeler çeşitli reaktif ligandlar ile çevrili bir metal ya da metalimsi elementlerdir. Suyla kolayca reaksiyona girebilen metal alkoksitler en sık kullanılan başlangıç maddelerdendir. Şekil 2.9`da sol-jel işleminin aşamaları gösterilmiştir (Ertuğ, 2014).



Şekil 2.9 Sol-jel işleminin genel basamakları gösterilmiştir (Ertuğ, 2014).

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Amaç

Bu çalışma, saf haldeyken yüksek sıcaklık oksidasyon dayanımları oldukça düşük olan ancak ergime sıcaklıkları yüksek olan Nb ve Mo metalleri ile endüstriyel anlamda çok geniş kullanım alanına sahip olan vasıfsız çeliklerin, yüksek sıcaklık oksidasyon dayanımlarının artırılmasına yönelik kaplama metodlarının araştırılmasını ve altlık malzemeler üzerine uygulanmasını hedeflemektedir. Kaplama metodları laboratuvar ölçekli olarak numunelere uygulanmış ve performans testleriyle yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı göstermiş oldukları direnç belirlenmiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen kaplamalara ilaveten, farklı elementler ve yöntemler kullanılarak kaplamalar yapılmış ve kaplamaların yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı göstermiş oldukları direnç karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Sementasyon yöntemi daha önce de belirtildiği gibi “kutu (pack) sementasyon” olarak bilinen ve farklı toz hammaddeler ile yüzeyi kaplanacak metalik numunelerin sızdırmaz bir kap içerisinde bir arada belirli sıcaklık ve sürelerde bekletildiği bir yöntemdir. Çalışmanın asıl hedefi Si içerikli kaplamalarla malzemelerin oksidasyona karşı dayanımlarının artırılmasıdır. Si metalinin yanında Al ve Al-Si elementlerinin aynı anda yayındırıldığı (co-deposition) işlemi ile oksidasyon davranışları belirlenmiştir. Ayrıca sol-jel yönteminin, yüksek sıcaklık korozyonu için avantajlı bir yöntem olup olmadığı da değerlendirilmiştir.

Kaplama işlemlerinden sonra numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kesit incelemeleri ve X-ışını difraktometresi (XRD) analizleri yapılmış kaplamaların istenilen bileşikleri içerip içermediği belirlenmiştir. Ardından numunelerin oksidasyon dayanımları; kısa süreli çevrimsel ve uzun süreli izotermal

testlerle belirlenmiştir. Uzun süreli izotermal oksidasyon testleri askılı tip teraziye sahip olan termogravimetrik analiz (TGA) cihazı ile yapılmıştır.

3.2 Deneysel Çalışmalar ve Kullanılan Malzemeler

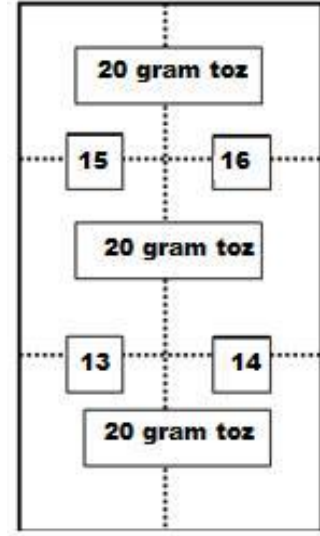
Bu tezde Alfa-Aesar`dan temin edilen, %99,9 saflıkta Nb ve Mo çubuklardan kesilen numuneler ve 1040 çeliği, kaplanacak ve oksidasyon davranışı incelenecek altlık malzemeler olarak kullanılmıştır.

Difüzyon temelli bir kaplama yöntemi olan kutu sementasyon yöntemi ile altlık malzemeler üzerine yayındırılacak elementler (master alloy) %99,99 saflıkta ve 325 meş tane boyutuna sahip Si (silisyum) ve Al (alüminyum) elementleridir. Kutu sementasyon prosesinde kullanılacak toz karışımı, daha önce de belirtildiği gibi yayındırılmak istenen elementi buhar fazına taşıyan aktivatör tuzları (halide activator) ve dolgu malzemesi içerir. %99,99 saflıkta ve 325 meş tane boyutuna sahip sodium florür (NaF) ve amonyum klorür (NH₄Cl) aktivatör tuzları Alfa-Aesar firmasından temin edilmiştir. Bilindiği gibi testler 950°C`de 6 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda tozlar arasındaki sinterleşmeyi önlemek için %99,99 saflıkta ve 325 meş tane boyutuna sahip SiO₂ (silika) silisyumlama testlerinde, yine aynı özelliklere sahip Al₂O₃ (alumina) alüminyumlama testlerinde dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Sementasyon işlemi paslanmaz çelikten imal edilmiş, sıkı geçme kapağına sahip olan silindirik tüp içinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Şekil 3.1`de yer alan ve işlem esnasında tüp içerisine oksijen sızmasını önlemek amacıyla yine paslanmaz çelikten imal edilmiş koruyucu küp kullanılmıştır.

Sol-jel yöntemiyle malzemeler üzerine SiO₂ kaplamaların oluşturulması amacıyla Alfa-Aesar firmasından temin edilen TEOS (tetraetilortosilikat) başlangıç malzemesi (precursor) ve sol-jel çözeltisinin hazırlanması aşamasında ise etanol ve hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.1 (a) Sementasyonda kullanılan kaplar, (b) Örnek numune ve toz yerleşimi.

3.2.1 Kutu Sementasyon

Çalışmalarda kullanılan sementasyon yöntemi toz hammaddeler ile yüzeyi kaplanacak metalik numunelerin sızdırmaz bir kap içerisinde yüksek sıcaklıklarda ve belirli sürelerde bekletildiği yöntemdir. Bu ortamda oluşan metal-halit bileşiklerinin buharının numunelerin yüzeylerine yayınması sonucunda “alaşımlama” ve/veya “bileşik oluşturma” yoluyla numune yüzeylerinde kaplama tabakaları oluşturulmuştur.

Şekil 3.1(a) `da sementasyon işlemi için kullanılan kaplar görülmektedir. Hazırlanan toz karışımı ve numuneler silindirik, paslanmaz çelik kabın içerisine yerleştirildikten sonra dışarıdan hava girişini önlemek amacıyla kübik yapıdaki, geniş bir diğer paslanmaz çelik kabın içine yerleştirilmiştir. Şekil 3.1(b) `de ise kaplanması istenen deney numunelerinin ve hazırlanan toz karışımının silindirik kap içerisindeki yerleşimi görülmektedir. Toz bileşenlerinin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla sementasyon testleri öncesi karışım 4 saat boyunca karıştırılmıştır.

Deneylerde kullanılan numunelerin yüzeyleri sırasıyla 120, 400, 800, 1000 ve 1200 gritlik zımparalarla hazırlanmış ardından etanol ile ultrasonik olarak temizlenerek boyutları ve ağırlıkları kaydedilmiştir.

Sementasyon deneyleri 950°C`de, 6 saat süre ile kutu fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Kutu sementasyon yöntemi ile silisyum elementinin metal yüzeyine yayındırılması (silisyumlama) deneylerinde, toz karışımındaki Si miktarı %5 ve %10 olarak seçilmişse de, yapılan ön değerlendirme çalışmaları sonrasında karışım içerisindeki Si`un %10, aktivatör tuzu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ `nin %5 ve dolgu malzemesi SiO_2 `in %85 olmasına karar verilmiştir.

Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyum elementinin metal yüzeyine yayındırılması (alüminyumlama) deneylerinde toz karışımındaki Al miktarı literatür verilerine dayanılarak %10 ve %15 olarak seçilmişse de, sementasyon işleminin verimi açısından %10`luk karışımın yeterli olduğu görülmüştür. Aktivatör tuzu  $\text{NaF}$ `ın %5 ve dolgu malzemesi Al_2O_3 `ün %85 olmasına karar verilmiştir.

Al, Si ve Cr`un uçucu halojenürleri, termodinamik kararlılıklarından dolayı birbirlerinden oldukça farklıdır. Bu yüzden sementasyon işleminin gerçekleştirileceği kap içerisinde tek aktivatör ve birden fazla taşınacak elementin bulunması halinde, uçucu halojenürün buhar basıncı sadece bir elementin taşınmasına yetecektir. Aynı termodinamik aktivitede, uçucu florürlerin bulunduğu ortamda en iyi Al elementi taşınabilirken, uçucu klorürlerin bulunduğu ortamda en iyi yayılımı gerçekleştirecek element Si`dur (Rapp, 1993).

Mo alaşımına yapılan bir kutu sementasyon çalışmasında %7 Si, %6 NH_4Cl ve %87 Al_2O_3 içerikli toz kullanılmıştır. Çalışma 1000°C`de 8, 12, 16 saat sürelerinde ayrı ayrı gerçekleştirilmiş, test süresinin artmasının Si`un difüzyon derinliğini arttırdığı belirlenmiştir (Chakraborty, 2010).

Saf Nb meteline yapılan alüminyumlama ve Al + Si içerikli sementasyon çalışmalarında Tablo 3.1 `de görülen toz karışımı içerikleri kullanılmış ve testler 1000°C `de 16 saat süre ile gerçekleştirilmiştir (Majumdar, 2010).

Tablo 3.1 Sementasyon toz karışımı içeriği (Majumdar, 2010).

	Al	Si	Al ₂ O ₃	NH ₄ F
Alüminyumlama	7	-	87	6
Al + Si ortak biriktirme	7	7	80	6

Çalışmalarda, Nb ve Mo numuneleri için silisyumlama ve alüminyumlama işlemlerinin aynı anda yapıldığı “ortak biriktirme” (codeposition) işlemi de gerçekleştirilmiştir. Bu işlem kaplanacak elementlerin ayrı ayrı olarak biriktirildiği işleme göre termodinamik açıdan çok daha karmaşık bir mekanizmaya sahiptir (Rapp, 1993). Ayrıca iki elementin beraberce numune yüzeyine yayınması için iki farklı aktivatörün de beraberce kullanılması gerekir. Bu durumun ispatlanması amacıyla testler hem çift aktivatörlü, hem de tek aktivatörlü olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.2 `te toz karışımlarının içerikleri ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

Tablo 3.2 Sementasyon prosesinde kullanılan toz karışımları.

	% Si	% Al	% NH ₄ Cl	% NaF	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂
Silisyumlama	10	-	5	-	-	85
Alüminyumlama	-	10	-	5	85	-
Al+Si Ortak Biriktirme	7	7	-	7	79	-
Al+Si Ortak Biriktirme	7	7	4	4	78	-

Sementasyon işlemi sonrasında kaplar fırından çıkarılmış ve hava ortamında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sonrasında numuneler silindirik kaptan çıkarılmış yumuşak bir fırça yardımıyla dikkatlice temizlenmiştir. Daha sonra tüm numuneler

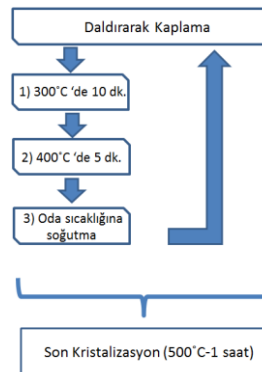
ultrasonik yıkayıcıda temizlenmiş ve ağırlık değişimlerini saptamak amacıyla son ağırlıkları kaydedilmiştir.

3.2.2 Sol-Jel Kaplama ve Plazma Elektrolitik Kaplama (PEO)

Solüsyon, ince film SiO₂ kaplamaların oluşturulması için kullanılan geleneksel bir reçete ile hazırlanmıştır. Önce 60 ml etanol içerisine 30 ml TEOS (tetraetil orto silikat) ilave edilmiştir. Bu işlem, havayla temas eden TEOS `un hızla kristalleştiği bilindiğinden şırınga yardımıyla direk olarak etanolün içine enjekte edilerek gerçekleştirilmiştir. Başlangıç malzemesinin eklenmesi esnasında manyetik karıştırıcı devrede tutulmuştur. Elde edilen karışımın üzerine jelleşme ajanı olarak 5 damla HCl asit damlatılmıştır. Daha sonra çözelti 60°C `de 15 dakika bekletilmiştir.

Çözelti hazırlandıktan sonra kaplamanın gerçekleştirilmesi ve ısıl işlemin (sinterleşme) uygulanması aşamasına geçilmiştir. Kaplama işlemi daldırarak kaplama metoduyla yapılmış, oluşturulan her kat kaplama tabakası için numune çözelti içinde 10 sn tutulmuş ve Şekil 3.2 `de görülen ısıl işlem basamakları uygulanmıştır.

Kaplamada istenilen kat kalınlığına ulaşıldığında, Şekil 3.2 `de görülen 3. basamaktan sonra numunelere son kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmıştır. Bunun için numuneler 500°C `ye ayarlanan fırında 1 saat bekletilmiş ve fırın içinde soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.2 Sol-jel daldırarak kaplama basamakları.

3.2.3 Oksitleme Testleri

Oksidasyon davranışlarının belirlenmesi amacıyla kısa süreli ve uzun süreli oksitlenme deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler yapılırken tüp fırın ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Kısa süreli oksitleme testleri hava ortamında 800°C`den başlayarak sıcaklığı her 1 saatlik çevrim sonrasında 100°C artış yapılarak numunede hasar meydana gelene kadar devam ettirilerek yapılmıştır. Her bir saatlik süre sonunda numune kayıkları fırından çıkarılarak soğumaya bırakılmış ve fırın sıcaklığı 100°C arttırılmıştır. Bu sırada çıkarılan numunelerin ağırlık değişimleri ölçülmüş ve fırın sıcaklığı istenilen dereceye geldiğinde numuneler kayıklar içerisinde tekrar fırına yerleştirilmiştir.

Uzun süreli oksidasyon deneyleri için TGA cihazı kullanılmıştır. Bu testlerde kısa süreli oksidasyon testlerinde yüksek performans göstermiş numuneler seçilmiş ve sıcaklık olarak da kısa süreli oksidasyon testlerinde uğradıkları hasardan yaklaşık 50°C düşük sıcaklıklar tercih edilmiştir.

3.2.4 Önoksitleme Deneyi

Önoksitleme genelde alaşımlar için kullanılan bir yöntem olarak bilinir (Stott, 1985). Malzeme içindeki elementlerin oksijenle tepkimeye girme yeteneği, elementin oksitlenme potansiyeli ile ilgilidir. Ellingham diyagramları bu tür bilgileri taşırlar. Pilling-Bedworth oranı açısından da incelendiğinde önemli olan, alaşımda bulunan ve ana metalden önce oksitlenip koruyucu oksit tabakası oluşturabilecek bir alaşım elemanın ana malzeme ile arasındaki ilişkidir. Refrakter elementlerin oksijeni hidrojen, karbon gibi elementleri çözündürmelerinden dolayı bu metaller ile düşük oksitlenme potansiyellerinde çalışılıyor olursa bile önoksitleme sırasında oluşan tabakalar kalıcı veya koruyucu olmamaktadırlar.

1040 çelik numuneleri üzerinde 900°C`de önoksitleme testi Şekil 3.3`de görülen kontrollü atmosfer fırın düzeneğinde yapılmıştır. Deney Tablo 3.3`de verilen gaz

karışımları ile ayrı ayrı her bir numune için bir saat olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3 Önoksitleme deneylerinin yapıldığı düzenek.

Tablo 3.3 Önoksitleme testlerinin yapıldığı ortam.

% Argon	% Kuru Hava
0	100
25	75
50	50
75	25

3.3 Karakterizasyon

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

Numunelerin yüzey morfolojileri ve mikroyapıları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL-JSM 6060) kullanılarak incelenmiştir. SEM

alışmalarında ikincil elektron (SE) ve geri saçılmış electron (BE) modlarında görüntüleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

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

3.3.2 X-Işıını Difraktometresi (XRD)

X-ışını difraktometresi ile sementasyon yapılmış numunelerin ve yüksek sıcaklık oksidasyonuna maruz kalmış numunelerin içerdiği, kristalin intermetalik ve oksit bileşiklerinin tespiti yapılmıştır. Analizlerde Rigaku D/Max-2200/PC Model XRD cihazı kullanılmıştır.

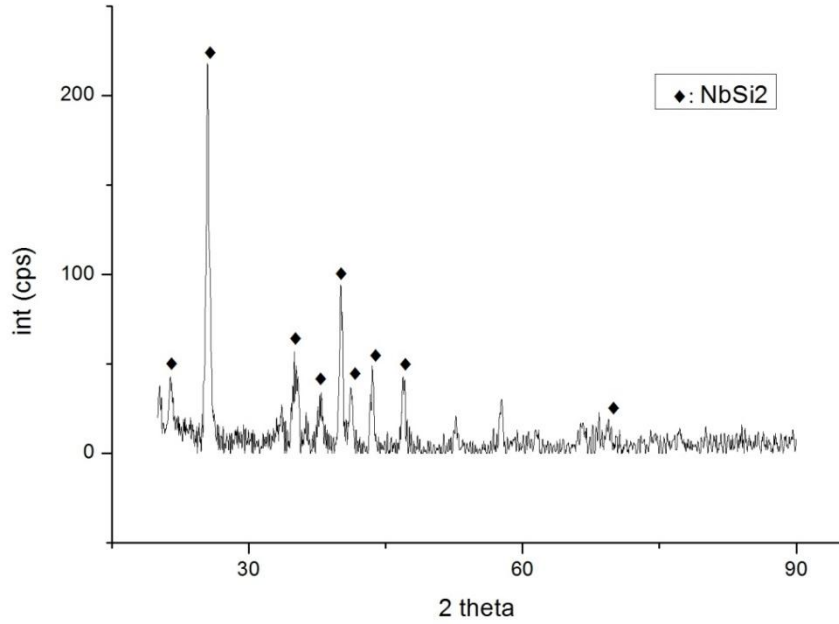
BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Silisyumlama Çalışmaları

4.1.1 Saf Niyobyum Metalinin Sementasyonu

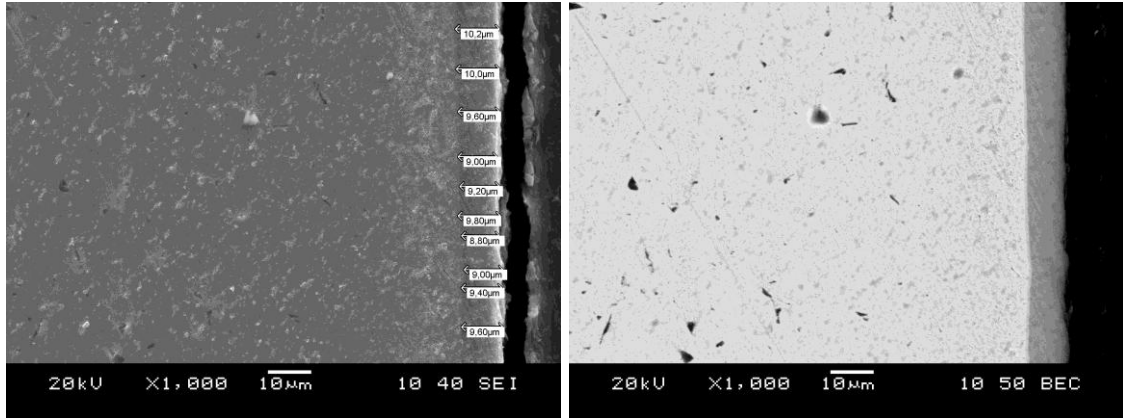
950°C `de 6 saat süre ile kutu sementasyon yöntemi ile silisyumlanmış saf Nb metaline ait XRD analizi Şekil 4.1 `de yer almaktadır. Yapılan silisyumlama işlemi sonrasında numunelerde ortalama 0,08 g artış görülmüştür. Bu ağırlık değişimi normalize edildiğinde 0,04 g/cm² ağırlık artışı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1 Silisyumlanmış Nb numunesinin XRD analizi.

Görüldüğü gibi sementasyon işlemi sonrası oluşan fazlar NbSi₂ fazıdır. Bu faz, sementasyon işleminin başarıya ulaştığını göstermektedir. Bu intermetalik fazın, yüksek sıcaklık oksidasyonu testlerinde Si aracılığıyla metal yüzeyinde koruyucu SiO₂ oksit tabakası oluşturarak, metalin yüksek sıcaklık korozyonuna karşı dayanımını arttıracakı düşünülmektedir. Şekil 4.2 `de silisyumlanmış Nb numunesine

ait kesit SEM incelemesi görüntüleri yer almaktadır. SEM/BE modunda alınan görüntüde daha karanlık görünen bölgelerde Nb metaline göre atomik ağırlığı daha düşük olan Si elementinin bulunduğu EDS analizleri ile de desteklenmiştir. Kaplama bölgesinden (koyu bölge) yapılan EDS analizinde ağırlıkça %28 Si ve ağırlıkça %72 Nb olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ortalama 10 µm kaplama kalınlığı olduğu görülmektedir. XRD analizleri ve SEM incelemeleri doğrultusunda kaplama tabakasının oluştuğu söylenebilir.



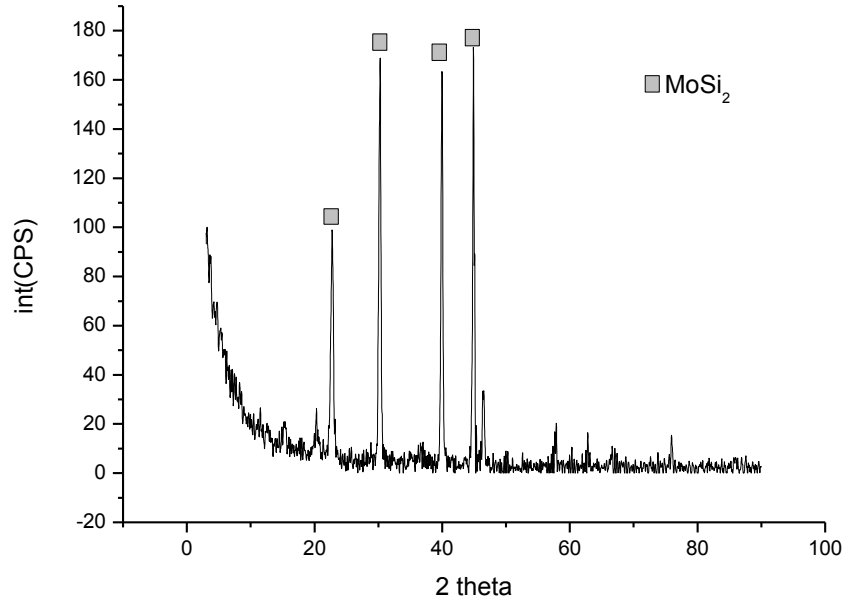
a

b

Şekil 4.2 Silisyumlanmış saf Nb numunesinin kesit a)SE modunda kaplama kalınlığı, b) BEC modunda kontrast farkı görüntüleri.

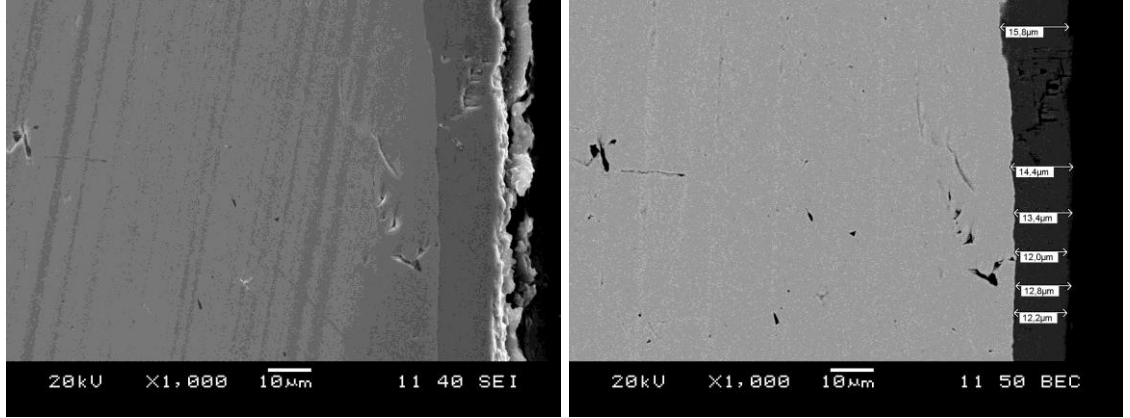
4.1.2 Saf Molibden Metalinin Sementasyonu

950°C `de 6 saat süre ile kutu sementasyon yöntemi ile silisyumlanmış saf Mo metaline ait XRD analizi Şekil 4.3 `te yer almaktadır. Yapılan silisyumlama işlemi sonrasında numunelerde ortalama 0,02 g artış görülmüştür. Bu ağırlık değişimi normalize edildiğinde 0,01 g/cm² ağırlık artışı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3 Silisyumlanmış Mo numunesinin XRD analizi.

Sementasyon işlemi görmüş saf Mo numunesi yüzeyinden yapılan XRD analizine bakıldığında MoSi₂ fazının oluştuğu görülmektedir. Aynı Nb numunesinde bahsedildiği gibi oksidasyon testleri sırasında Si `un koruyucu oksit tabakası oluşturacağı altlık malzemeyi oksidasyon hasarından koruyacağı düşünülmektedir. Şekil 4.4`te silisyumlanmış Mo numunesine ait kesit SEM incelemesi görüntüleri yer almaktadır. XRD analizi ve görüntüler incelendiğinde sementasyon işlemi başarıya ulaştığı söylenebilir. Bu kanı EDS analizleri ile desteklenmektedir. Kaplama bölgesi üzerinden yapılan analizde ağırlıkça %30 Si ve ağırlıkça %70 Mo bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yaklaşık 13 µm kaplama kalınlığına ulaşılmıştır.



a

b

Şekil 4.4 Silisyumlanmış saf Mo numunesinin kesit a)SE, b) BC modunda kaplama kalınlığı ve kontrast farkı görüntüleri.

4.1.3 AISI 1040 Çeliğinin Sementasyonu

950°C `de 6 saat süre ile kutu sementasyon yöntemi ile silisyumlama çalışmaları AISI 1040 çeliği üzerinde denenmiştir. Ancak yapılan tüm deneme çalışmalarında sementasyon tozlarının sinterleşme gösterdiği ve yapılan XRD analizlerinde numune yüzeylerinin oksit tabakasıyla kaplanmış olduğu tespit edilmiştir. Oksit tabakasının demir oksit olması ve çok küçük mekanik zorlamalarda dökülmesi sementasyon işleminin olumsuz sonuçlandığını göstermiştir. Sementasyon işlemi sonrası numunenin görüntüsü Şekil 4.5 `te verildiği gibidir.



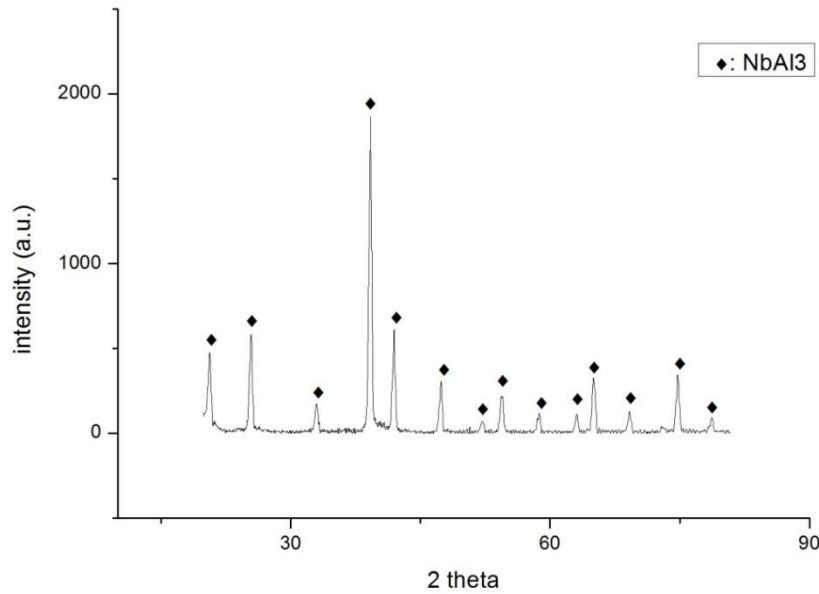
Şekil 4.5 Silisyumlanmış AISI 1040 numunesi.

4.2 Alüminyumlama Çalışmaları

Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama çalışmaları tıpkı silisyumlama çalışmaları gibi çoğu refrakter metalin kaplanması çalışmalarında kullanılmaktadır. Literatür özetlerinde de belirtildiği gibi bazı sementasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar, alüminyumlama işleminin kimi refrakter metallerin oksidasyon dirençlerine daha olumlu etki gösterdiği belirlenmiştir. Hem silisyumlama çalışmalarıyla kıyaslama yapabilmek hem de alüminyumlama çalışmalarında tecrübe kazanmak için bahsi geçen refrakter metallere ve AISI 1040 çeliğine kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama yapılmaya çalışılmıştır.

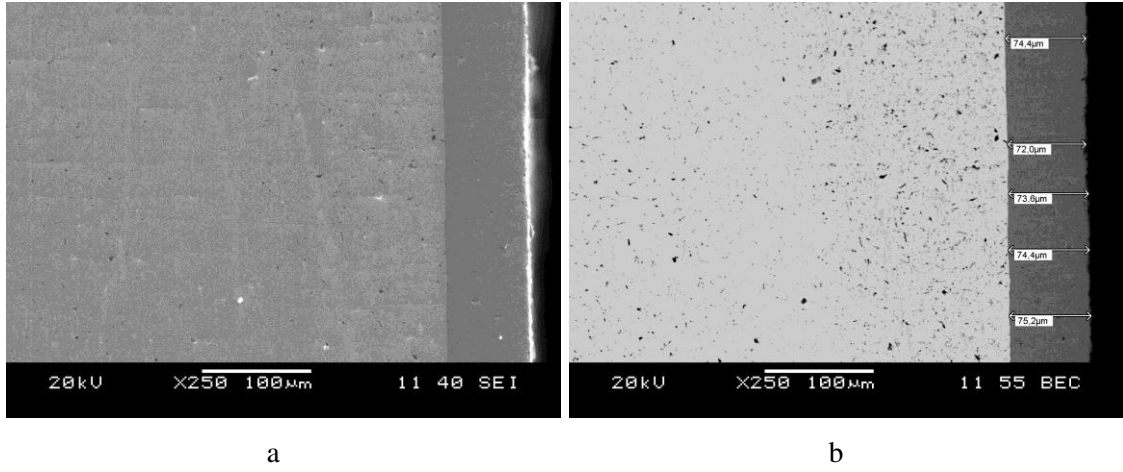
4.2.1 Saf Niyobyum Metalinin Sementasyonu

950°C`de 6 saat süre ile kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlanmış saf Nb metale ait XRD analizi Şekil 4.6`te yer almaktadır. Yapılan alüminyumlama işlemi sonrasında numunelerde ortalama 0.03 g artış görülmüştür. Bu ağırlık değişimi normalize edildiğinde 0,02 g/cm² ağırlık artışı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6 Alüminyumlanmış Nb numunesinin XRD analizi.

Sementasyon işlemi görmüş saf Nb numunesi yüzeyinden yapılan XRD analizine bakıldığında $NbAl_3$ fazının oluştuğu görülmektedir. Oksidasyon testleri sırasında Al'un koruyucu oksit tabakası oluşturacağı altlık malzemeyi oksidasyon hasarından koruyacağı düşünülmektedir. Şekil 4.7'da aluminyumlanmış Nb numunesine ait kesit SEM incelemesi görüntüleri yer almaktadır. XRD analizi ve görüntüler incelendiğinde sementasyon işlemi için başarıya ulaştığı söylenebilir. Bu kanı EDS analizleri ile desteklenmektedir. Kaplama bölgesi üzerinden yapılan analizde ağırlıkça %33 Al ve ağırlıkça % 67 Nb bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yaklaşık 73 μm kaplama kalınlığına ulaşılmıştır.

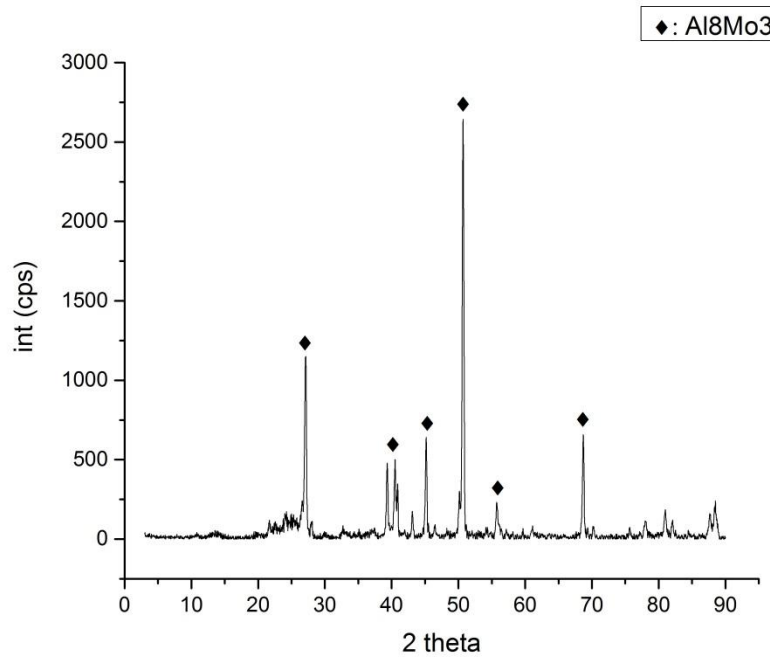


Şekil 4.7 Aluminyumlanmış saf Nb numunesinin kesit a)SE, b) BC modunda kaplama kalınlığı ve kontrast farkı görüntüleri.

Nb metalinin aluminyumlama ve silisyumlama SEM görüntüleri karşılaştırıldığında aluminyumlama işleminde çok daha kalın olduğu görülmektedir. Literatür çalışmaları kısmında da belirtildiği üzere Nb metalinin Al ile intermetalik oluşturma eğilimi silisyuma olduğundan daha fazladır. Aynı şekilde Mo metali de Si ile bileşik oluşturma eğilim daha yüksektir. Bu değerlendirmelerin tutarlılığı, bir sonraki bölümde bahsedilecek olan oksitleme çalışmalarının sonuçları ile desteklenecektir.

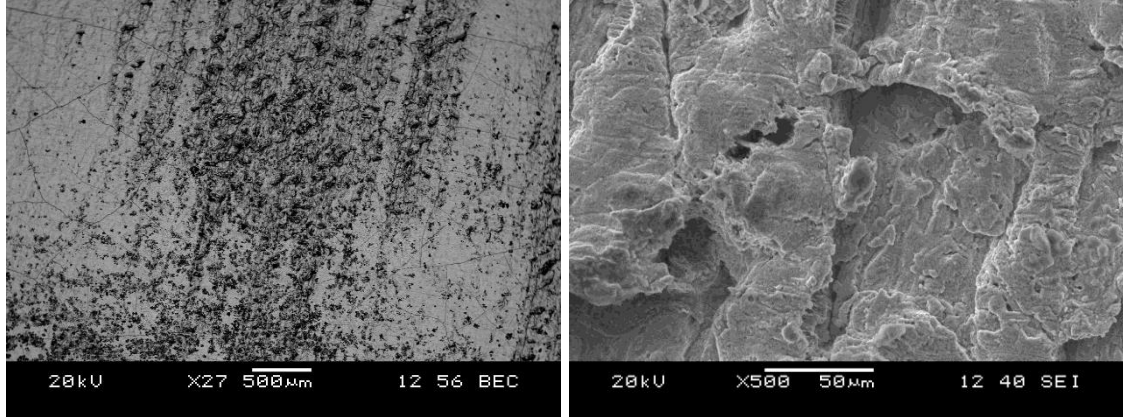
4.2.2 Saf Molibden Metalinin Sementasyonu

950°C`de 6 saat süre ile kutu sementasyon yöntemi ile aluminyumlanmış saf Nb metaline ait XRD analizi Şekil 4.8`de yer almaktadır. Yapılan aluminyumlama işlemi sonrasında numunelerde ortalama 0,03 g artış görülmüştür. Bu ağırlık değişimi normalize edildiğinde 0,02 g/cm² ağırlık artışı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8 Aluminyumlanmış Mo numunesinin XRD analizi.

Aluminyumlama yapılan Mo numunesine ait XRD analizine bakıldığında, Al₈Mo₃ fazının oluşmuş olduğunu görmekteyiz. Sementasyon işleminden sonra kutudan çıkarılan numuneler üzerinde görsel olarak yapılan incelemede, numune yüzeyinin kararmış ve hasarlı bir yapıya sahip olduğu farkedildiğinden ve Mo metalinin aluminyumlama işleminin çok başarılı bir çalışma olmadığı bilindiğinden yüzey SEM incelemesi yapılmıştır. İncelemeler Şekil 4.9`de verilmiştir.



Şekil 4.9 Alüminyumlanmış Mo numunesinin yüzey SEM görüntüleri.

Yüzey SEM incelemelerinden de görüldüğü gibi kaplama yüzeyi poroz ve kirli bir görünüme sahiptir. Kirliliklerin dolgu malzemesi olan alüminadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü EDS analizlerinde yoğun Al içeriğinin yanında oksijene de rastlanmıştır.

4.2.3 AISI 1040 Çeliğinin Sementasyonu

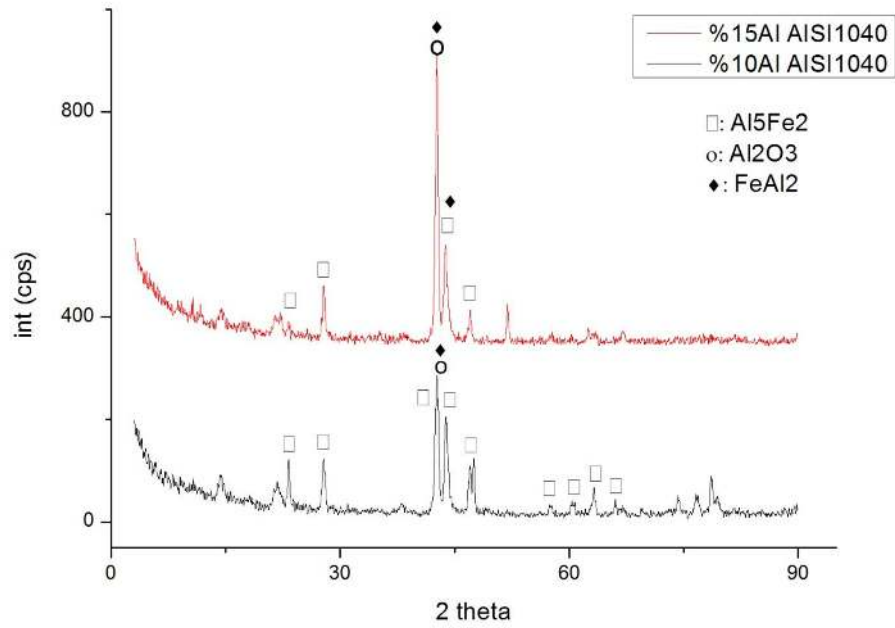
AISI 1040 çeliğinin kutu sementasyonu yöntemi ile alüminyumlanması, bu tez çalışmasının başlangıç dönemlerinde gerçekleşmiştir. Bilindiği gibi daha refrakter metallerin kutu sementasyonu yöntemi ile alüminyumlanması ya da silisyumlanması çalışmalarında, toz karışımı içerisinde bulunan metal yüzeyine yayındırılacak element (master alloy) oranı genellikle sabit tutulmuş ve %10 olarak belirlenmişti. Bu oranın tercih edilmesinde literatür verilerinin yanı sıra AISI 1040 çeliği ile yapılan çalışmaların sonucu da oldukça etkili olmuştur.

AISI 1040 çeliğinin kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlanması çalışmalarında 3 farklı toz karışımı ile testlere başlanmıştır. Bu toz karışımlarının içerikleri Tablo 4.1`de verilmiştir.

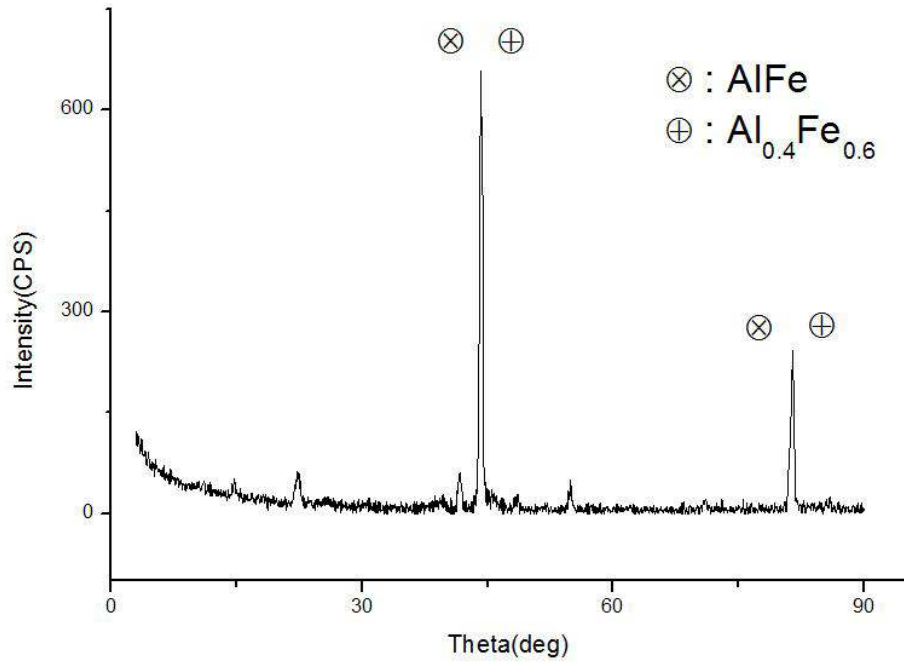
Tablo 4.1 Sementasyon tozları karışımı.

	Karışım 1 (%)	Karışım 2 (%)	Karışım 3 (%)
Al	5	10	15
NaF	5	5	5
Al ₂ O ₃	90	85	80

Tablo 4.1`de de görüldüğü gibi 3 farklı toz karışımı ile AISI 1040 numunelerine, 950°C`de 6 saat süre ile kutu sementasyon yöntemi yardımıyla alüminyum elementinin yayındırılması çalışmaları yapılmıştır. Deneyler sonucunda numunelerin yüzeylerinden yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 4.10 ve Şekil 4.11`da verilmiştir.

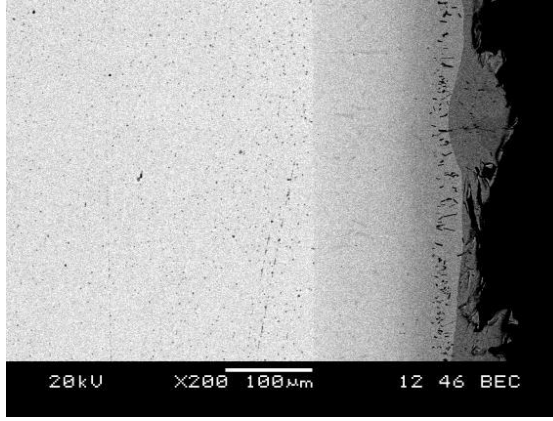


Şekil 4.10 AISI 1040 çeliğine %10 ve %15 alüminyum içeren toz karışımıyla yapılan sementasyon çalışmalarının XRD analizi.

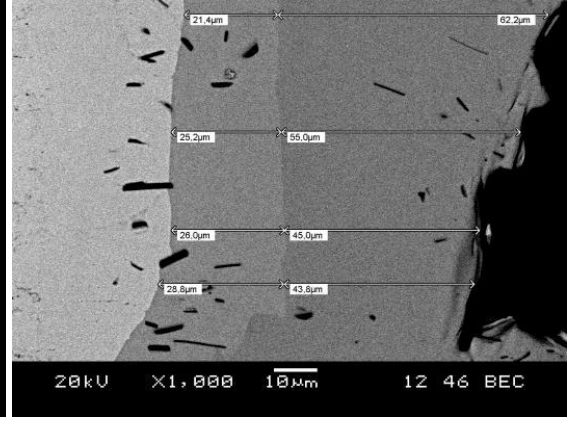


Şekil 4.11 AISI 1040 çeliğine, %5 alüminyum içeren toz karışımıyla yapılan sementasyon işleminin XRD analizi.

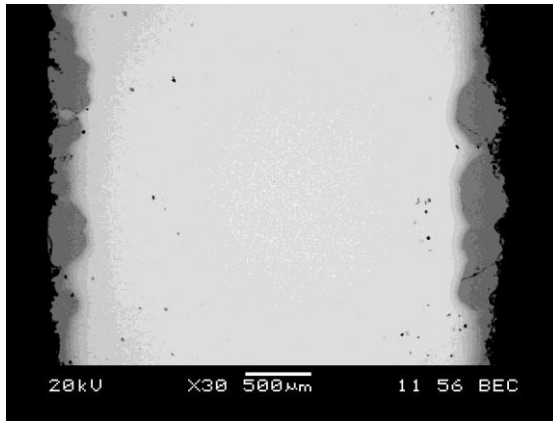
XRD analizlerinden de görüldüğü gibi, toz karışımı içerisinde farklı miktarlarda yayındırılacak element miktarının bulunması (master alloy) altlık malzeme yüzeyinde oluşacak intermetalik bileşiklerin farklılaşmasına sebep olmaktadır. Al₅Fe₂ fazına %5 alüminyum içeren toz karışımıyla yapılan testte karşılaşılmamıştır. Bu durum yeterli alüminyum miktarının ortamda bulunmamasıyla ilişkilendirilebilir. Şekil 4.12`de yapılan sementasyon işlemlerinin yapıldığı numunelerin kesit SEM incelemeleri yer almaktadır.



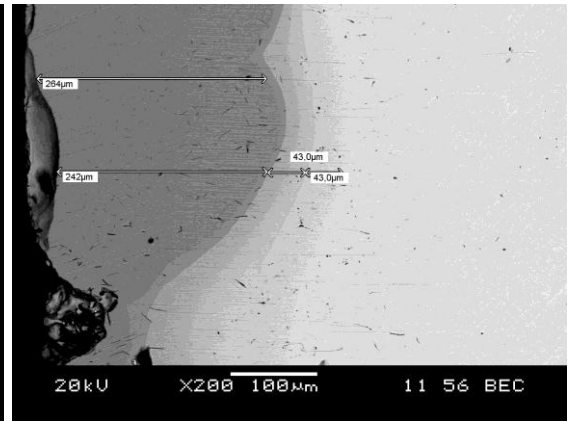
a



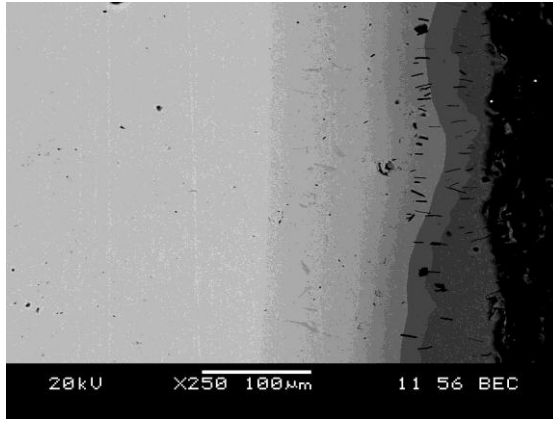
b



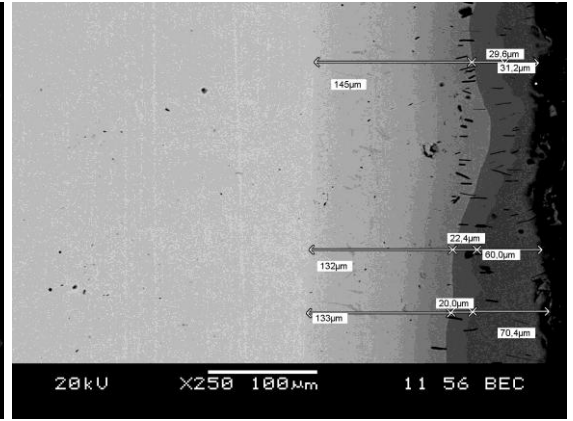
c



d



e

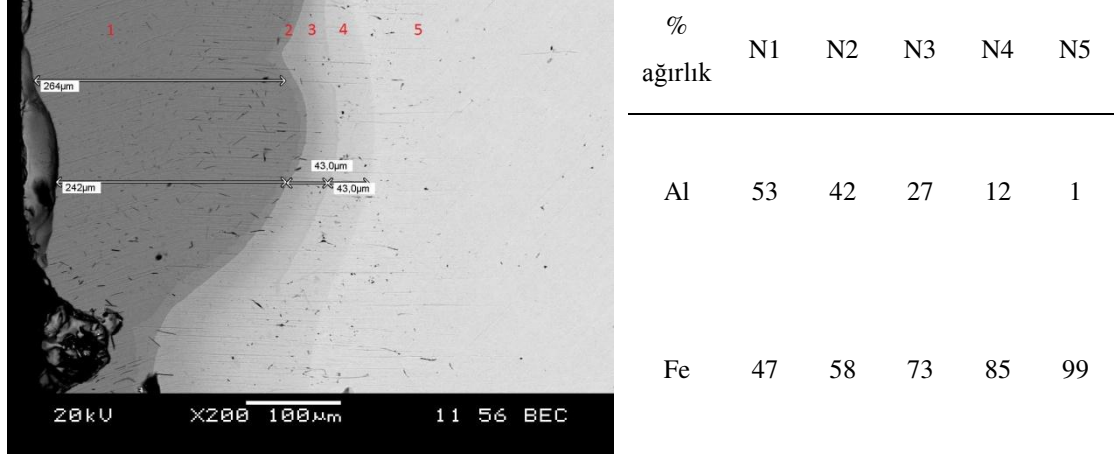


f

Şekil 4.12 a, b) %5 alüminyum içeren toz karışımı; c, d) %10 alüminyum içeren toz karışımı; e, f) %15 alüminyum içeren toz karışımı ile yapılan sementasyon işlemine ait kesit SEM incelemeleri.

Şekil 4.12`de görüldüğü üzere yapılan tüm sementasyon işlemlerinde çok yüksek (>120 μm) kaplama kalınlıkları elde edilmiştir. %5`lik karışım ile yapılan deneyde 2 farklı kaplama katmanı var iken, diğer deneylerde 3 farklı kaplama katmanı göze

çarpmaktadır. Bu üç farklı katmanın en dışında yer alan ve en koyu olan kaplamanın Al_5Fe_2 fazı olduğu düşünülmektedir. Özellikle %15 Al içeren karışım ile yapılan deneyde elde edilen numunenin kaplama kesiti EDS analizine bakıldığında çok yüksek Al içerdiği Şekil 4.13`de görülmektedir.



Şekil 4.13 Kesitten alınan EDS analizi sonuçları.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, üç toz karışımı ile de kaplama işleminin başarıya ulaştığı söylenebilir. Oksidasyon çalışmalarında en düşük Al miktarına ait 1. Karışımın numunelerinin oksidasyon performansı değerlendirilecektir.

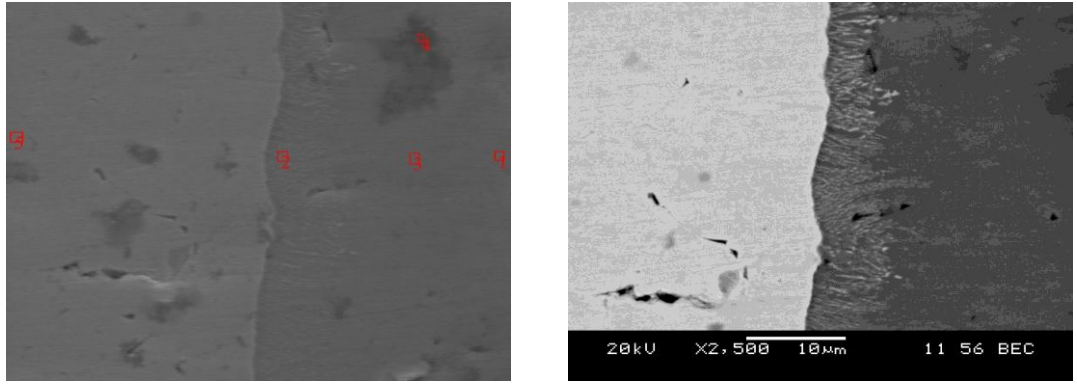
4.3 Al+Si Co-deposition Çalışmaları

Bu çalışmada Mo ve Nb metallerine alüminyum ve silisyumlama testlerinin yapıldığından bahsedilmiştir. Diğer yandan Mo ve Nb metalleri üzerine Alüminyum+Silisyum “*co-deposition*” çalışması yani iki elementin aynı anda altlık üzerine difüzyonunun gerçekleştirilmesi çalışması yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında literatürden alınan bilgiler değerlendirildiğinde, ortak biriktirme (co-deposition) işleminin bir tek elementin biriktirilmesine nazaran çok daha karmaşık bir mekanizmaya sahip olduğu bilinmektedir. Daha önce yapılan alüminyumlama ve silisyumlama uygulamalarında farklı aktivatörler kullanılmıştır. Bu kapsamda codeposition uygulamasında ortak biriktirmek istenen Al ve Si metalleriyle beraber, dolgu malzemesi olarak Al_2O_3 kullanılmıştır. Aktivatör olarak ise sırasıyla NaF ya

da NaF+NH₄Cl karışımları denenmiştir ve aktivatör etkisi gözlemlenmiştir. Toz karışımları Tablo 3.1`de verilmiştir.

Ortak biriktirme deneyleri de daha önceki sementasyon deneyleri gibi 950°C`de 6 saat süre ile yapılmıştır.

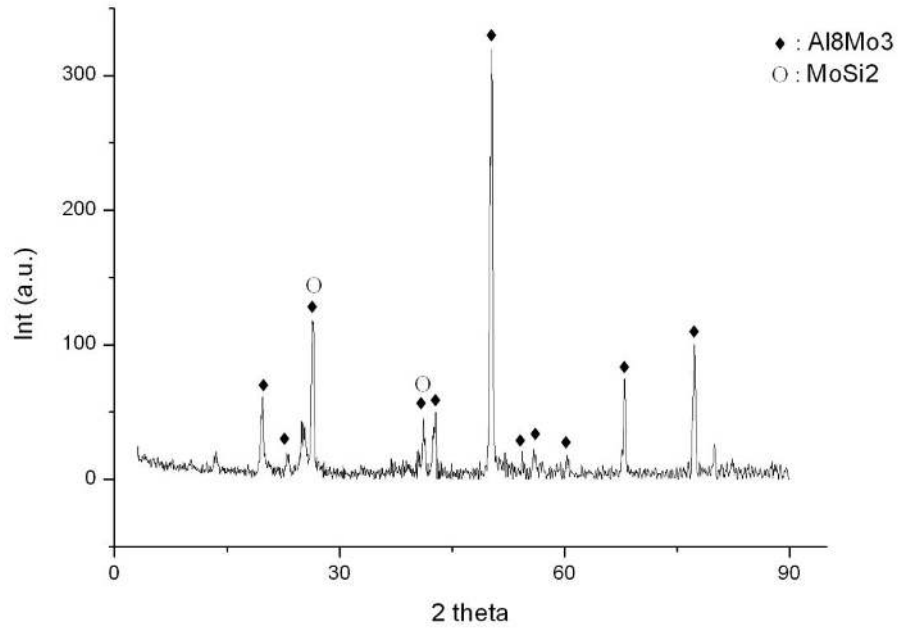
Şekil 4.14`de Mo metalinin NaF aktivatörüyle yapılan co-deposition taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, Tablo 4.2` de EDS analizi ile ilgili bilgiler yer almaktadır. Şekil 4.15`te ise XRD analizi yer almaktadır.



Şekil 4.14 Mo metalinin NaF aktivatörüyle yapılan codeposition işlemine ait SEM görüntüleri.

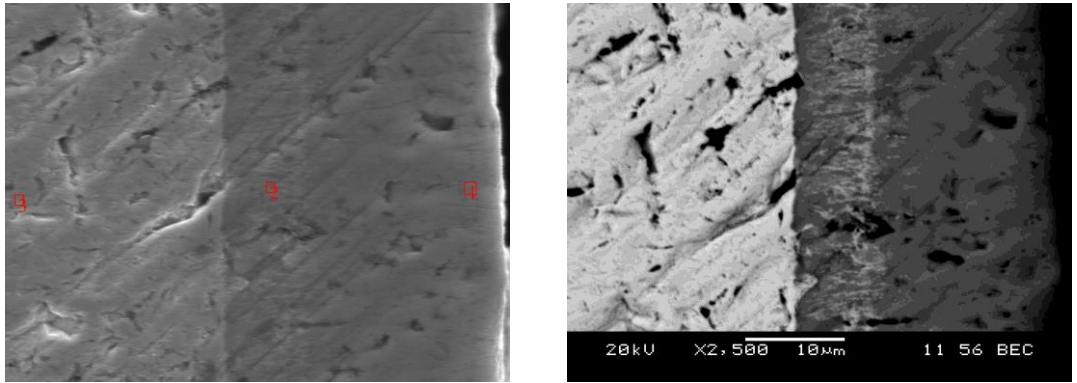
Tablo 4.2 Şekil 4.13`de görülen noktalardan alınan EDS analizleri.

1 (% ağırlık)			2 (% ağırlık)			3,4 (% ağırlık)			5 (% ağırlık)		
Mo	Al	Si	Mo	Al	Si	Mo	Al	Si	Mo	Al	Si
66,7	32,7	0,4	99,7	0,2	0,03	66,1	33,4	0,4	99,9	0,02	0,03



Şekil 4.15 Mo metalinin NaF aktivatörüyle yapılan codeposition numunesine ait XRD analizi.

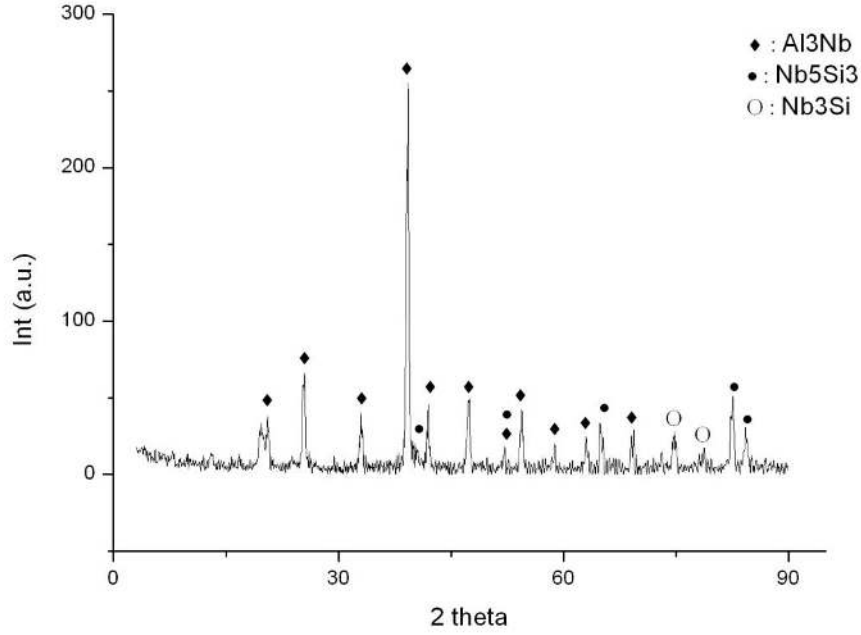
Şekil 4.16 `de Nb metalinin NaF aktivatörüyle yapılan co-deposition numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, Tablo 4.3 `te EDS analizi ile ilgili bilgiler yer almaktadır. Şekil 4.17 `da ise XRD analizi yer almaktadır.



Şekil 4.16 Nb metalinin NaF aktivatörüyle yapılan codeposition işlemine ait SEM görüntüleri.

Tablo 4.3 Şekil 4.15`te görülen noktalardan alınan EDS analizleri.

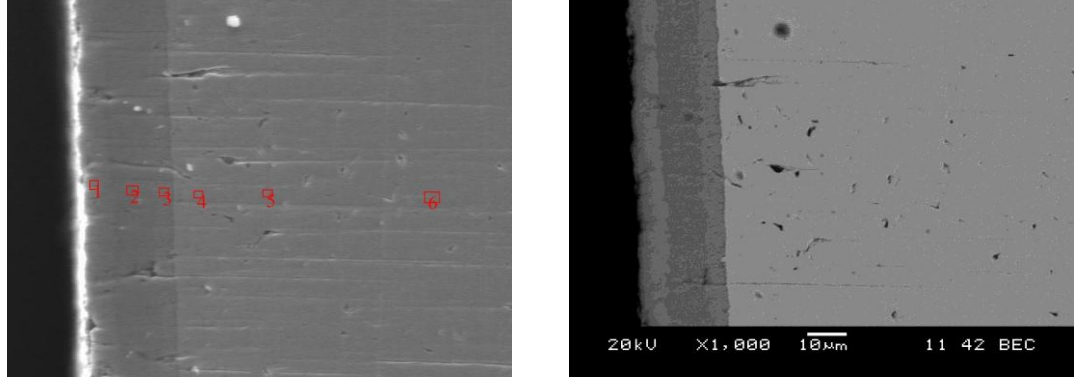
1 (% ağırlık)			2 (% ağırlık)			3 (% ağırlık)		
<i>Nb</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Nb</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Nb</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>
66,3	36,4	0,2	75,6	19,3	5,0*	99,9	-	-



Şekil 4.17 Nb metalinin NaF aktivatörüyle yapılan codeposition numunesine ait XRD analizi.

Hem Mo hem de Nb`un Al+Si co-deposition işleminde alüminyumlu fazların baskın, silisyumlu fazların ise seyrek olması taşıyıcı (aktivatör) olarak kullanılan sodyum florürden kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü florlu aktivatörler Al ve Si`un bulunduğu ortamlarda aktiviteden dolayı alüminyum daha iyi taşırlar (Rapp, 1993). Bu kanıyı desteklemek için toz karışımına hem florlu hem de klorlu aktivatör koyularak codeposition deneyi aynı şartlarda tekrar yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılıp, değerlendirilmiştir. Tüm bunların yanında XRD analizlerinde Si içerikli fazlar görülmüştür fakat daha önce de belirtildiği gibi Al içerikli fazlar daha baskındır. XRD analizlerinde Si içerikli fazların görülmesi ancak EDS analizlerinde silisyumun neredeyse yokmuş gibi çıkması, yapıda az bulunmasından dolayı sayımın sağlıklı yapılmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

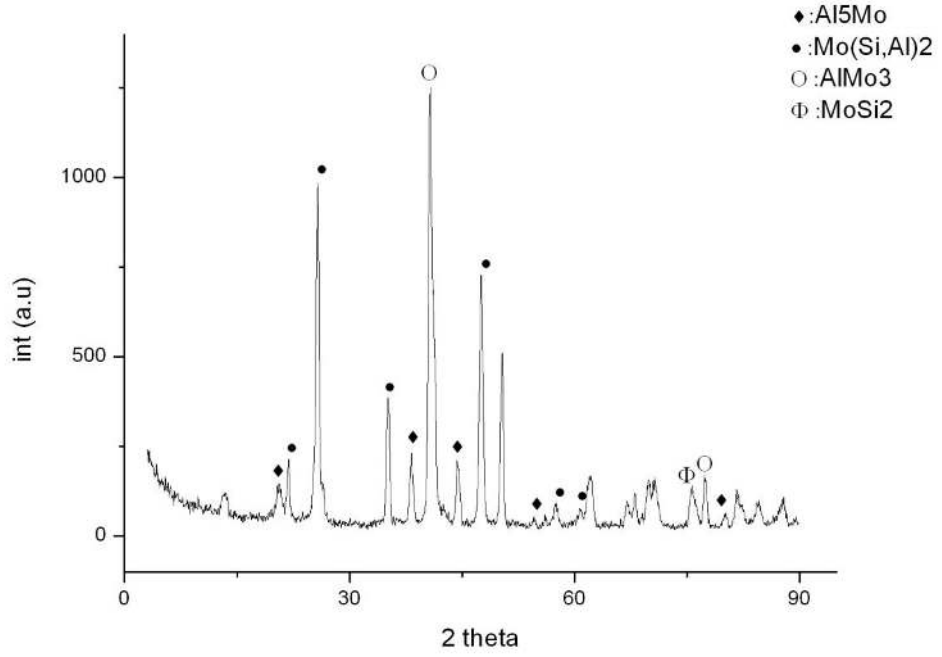
Şekil 4.18`de Mo metalinin NaF ve NH<sub>4</sub>Cl aktivatörleriyle yapılan codeposition numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, Tablo 4.4 `te taramalı elektron mikroskobu analizi ile ilgili bilgiler yer almaktadır. Şekil 4.19 `de ise XRD analizi yer almaktadır.



Şekil 4.18 Mo metalinin NaF ve NH₄Cl aktivatörleriyle yapılan codeposition numunesine ait SEM görüntüleri.

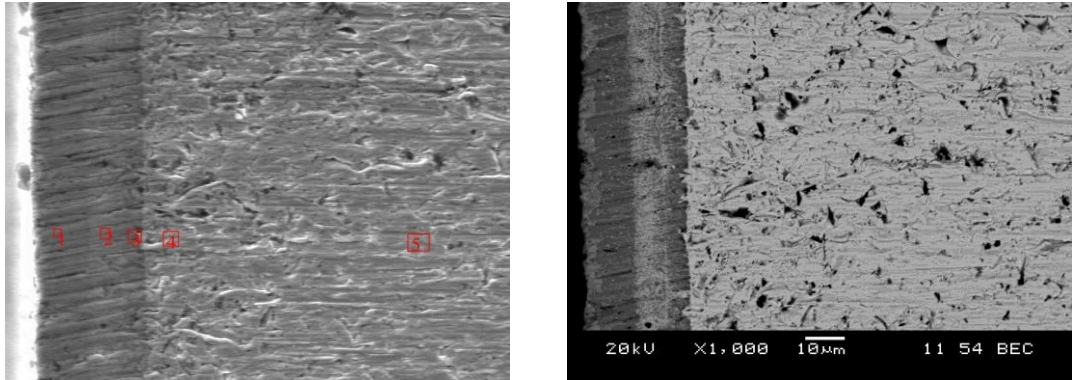
Tablo 4.4 Şekil 4.17 `de görülen noktalardan alınan EDS analizleri.

1 (% ağırlık)			2 (% ağırlık)			3 (% ağırlık)			4 (% ağırlık)		
<i>Mo</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Mo</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Mo</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Mo</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>
72,75	7,1	20,2	72,9	8,7	18,4	68,6	27,3	4,1	67,4	32,2	0,3



Şekil 4.19 Mo metalinin NaF ve NH₄Cl aktivatörleriyle yapılan codeposition numunesine ait XRD analizi.

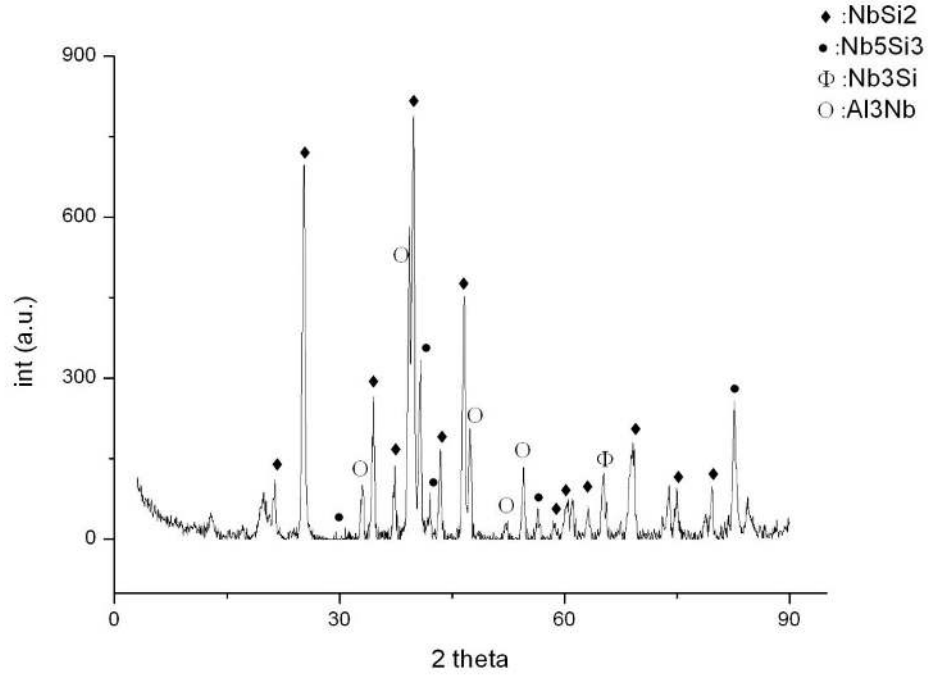
Şekil 4.20 `da Nb metalinin NaF ve NH<sub>4</sub>Cl aktivatörleriyle yapılan codeposition numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, Tablo 4.5 `te EDS analizi ile ilgili bilgiler yer almaktadır. Şekil 4.21 `de ise XRD analizi yer almaktadır



Şekil 4.20 Nb metalinin NaF ve NH₄Cl aktivatörleriyle yapılan codeposition numunesine ait SEM görüntüleri.

Tablo 4.5 Şekil 4.19`da görülen noktalardan alınan EDS analizleri.

1 (% ağırlık)			2 (% ağırlık)			3 (% ağırlık)			4 (% ağırlık)		
Nb	Al	Si	Nb	Al	Si	Nb	Al	Si	Nb	Al	Si
64,8	34,6	0,5	81,1	12,6	6,4	88,1	9,3	2,7	99,4	0,2	0,4



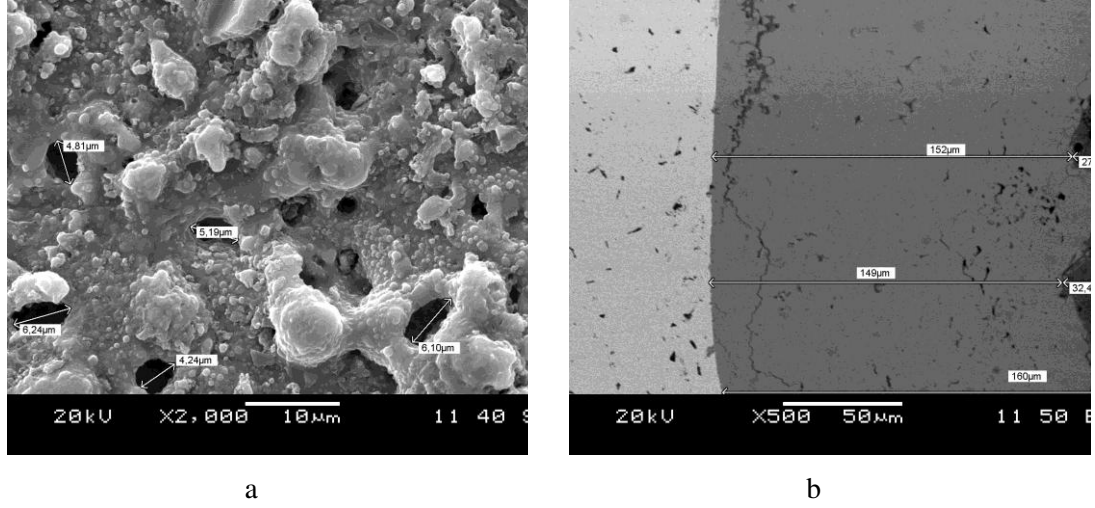
Şekil 4.21 Nb metalinin NaF ve NH₄Cl aktivatörleriyle yapılan codeposition numunesine ait XRD analizi.

Daha önce de belirtildiği gibi tek aktivatörle yapılan numunelerin kaplamalarından yapılan EDS analizinde, Si içeriğinin çok düşük Al içeriğinin ise oldukça yüksek olduğu saptanmıştı. Bu durumun aktivatörden kaynaklandığı düşünülerek Nb ve Mo numunelerine, çift aktivatör içerikli tozla sementasyon işlemi uygulandı. Bu numunelerden alınan EDS analizlerinde önceden elde edilen Al kompozisyonunun yanında, tatmin edici düzeyde Si`un da bulunduğu belirlendi. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda; florlu aktivatörün (NaF) Al`u daha iyi taşıdığı, Al+Si *codeposition* işleminde Si`un da difüzyonunu gerçekleştirebilmek için ikinci bir aktivatöre (NH₄Cl) ihtiyaç olduğu tespit edilmiştir.

4.4 Sol-Jel (SG)/PEO Çalışmaları

Refrakter metallerin yüksek sıcaklık oksidasyon davranışlarını iyileştirmek için kaplama metotlarından en önemlisi olan kutu sementasyon yöntemiyle yapılan kaplamaların oksidasyon davranışlarına bakıldığında, aluminyumlanmış Nb numuneleri ile silisyumlanmış Mo numuneleri kayda değer düzeyde oksidasyon direnci göstermişlerdir. Oksidasyon çalışmaları başlığı altında kantitatif verilerle bu sonuçlar desteklenecektir. Bu iki numuneden aluminyumlanmış Nb numunesi daha iyi yüksek sıcaklık oksidasyon direnci göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda yapılan testlerden en iyi sonuçların elde edildiği aluminyumlanmış Nb numunelerinin yüzeylerine daha farklı kaplama metotları kullanılarak oksidasyon direncinde artış elde edilebileceği düşünülmüştür. Bu yüzden aluminyumlanmış Nb numunelerinin yüzeyleri sol-gel metodu kullanılarak daldırma yöntemiyle ince film SiO_2 tabakası elde edilmiştir. Ancak yapılan kaplama işlemlerinde kaplamanın yüzeye tutunmadığı gözlemlenmiştir. Tutunma kabiliyetini arttırmak için numunelerin yüzeylerine gözenekli bir ara katman yapılmasına karar verilmiş ve PEO yöntemi kullanılarak gözenekli bir ara tabaka elde edilmiştir. 10 g/l silikat çözeltisi, 2 g/l KOH, 3 g/l Na pürofosfat karışımı içerisinde gerçekleştirilen PEO yöntemi ile kaplama tabakası 3 dk gibi kısa bir sürede elde edilmiştir. Bu işlemten sonra yapılan daldırarak kaplama işleminin başarısı yapılan SEM ve EDS analizleriyle Şekil 4.22 ve Tablo 4.6`da görüldüğü gibi desteklenmektedir.



Şekil 4.22 Nb numunesinin alüminyumlandıktan sonra sırasıyla PEO ve SG kaplanmış halinin a) yüzey SEM görüntüsü b) kesit SEM görüntüsü.

Tablo 4.6, Şekil 4.21(a) 'da verilen yüzeyden alınan EDS analizi sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 4.6 Yüzey EDS analizi.

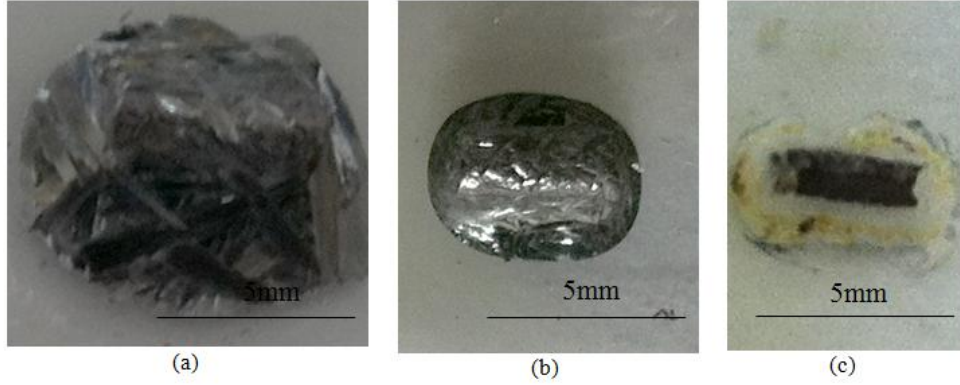
Element	% ağırlık
Nb	50,025
Si	30,67
Al	14,79
O	4,5

4.5 Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Testleri

Yüksek sıcaklık oksidasyon testlerinin başarısı elbetteki numunenin görsel muayenesi ve testler sonrası ağırlık değişimleri göz önüne alınarak yapılabilirse de sementasyon işlemi uygulanmamaış saf Mo ve Nb numunelerinin yüksek sıcaklık oksidasyon davranışı hakkında bilgi sahibi olmak, test sonuçlarının yorumlanmasını kolaylaştıracaktır.

Dokumacı (2012) yaptığı çalışmada 800°C, 900°C, 1000°C 'de 30 dakika süre ile saf Mo ve Nb metallerinin göstermiş oldukları oksidasyon davranışlarını ortaya

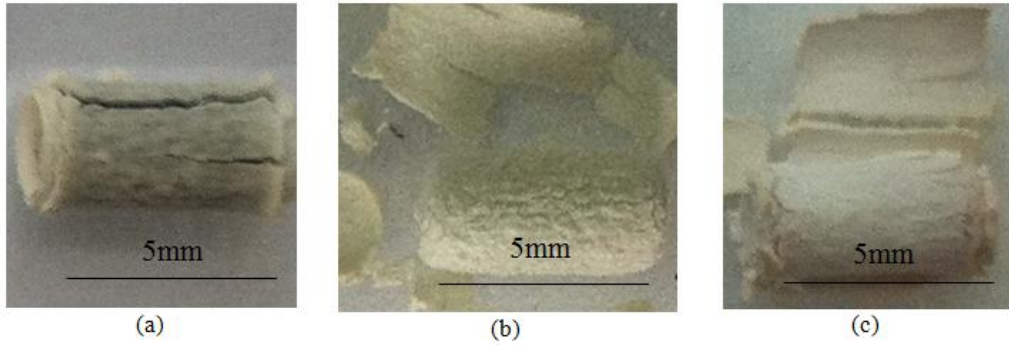
koymuştur. Test esnasında saf Mo metalinin boyutları sürekli değişim göstermiştir. şekil 4.23 `de görüldüğü gibi molibden metalinin oksiti ergimiştir. Mo-O faz diyagramında da görüldüğü gibi 795 C `de MoO₃ fazı ergir ve bu sıcaklıklarda katı MoO₂ fazı oluşmaya başlar.



şekil 4.23 a) 800 C, b) 900 C, c) 1000 C `de 30 dakika oksitlenmiş saf Mo numuneleri (Dokumacı, 2012).

1000 C `den sonra numune oldukça küçülmüş ancak yok olmamıştır. XRD analizleri ve EDS  alışmaları sonucunda 800 C `de ergimiş MoO₃ fazı tespit edilmiştir.

Saf Nb metaline yapılan oksidasyon çalışmalarında ise 600 C `de oluşan oksitlerin malzeme yüzeylerinden atma yaptığı gözlemlenmiştir. Bilindiğ i gibi oksit tabakalının atması, oksti kalınl ğ i kritik seviyeye ulaştığ i zaman meydana gelir. şekil 4.24 `de g r ld ğ i gibi artan sıcaklıkla birlikte oksitlerin dökülmesi çok yüksek seviyelere çıkmıştır.



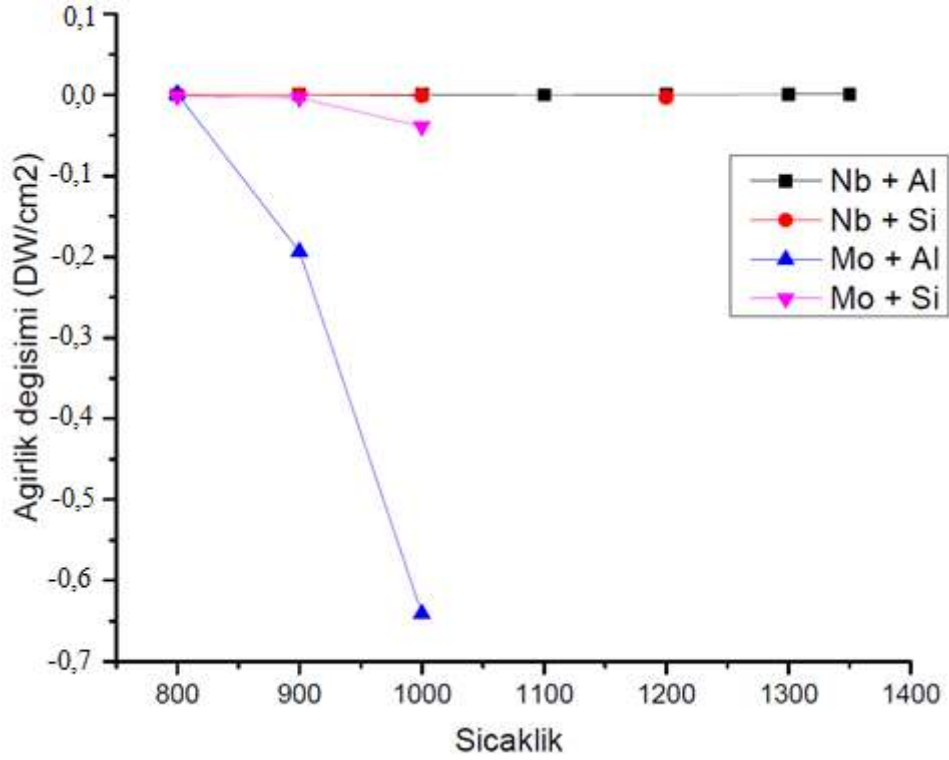
Şekil 4.24 a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C 'de 30 dakika oksitlenmiş saf Nb numuneleri (Dokumacı, 2012).

Mo metalinin oksitleri ile kıyaslandığında Nb metalinin oksitleri daha yüksek ergime sıcaklıklarına sahiptirler. Nb metalinin oksitlenme testleri esnasında buharlaşma ya da ergime gibi faz dönüşümlerine rastlanmamıştır (Dokumacı, 2012).

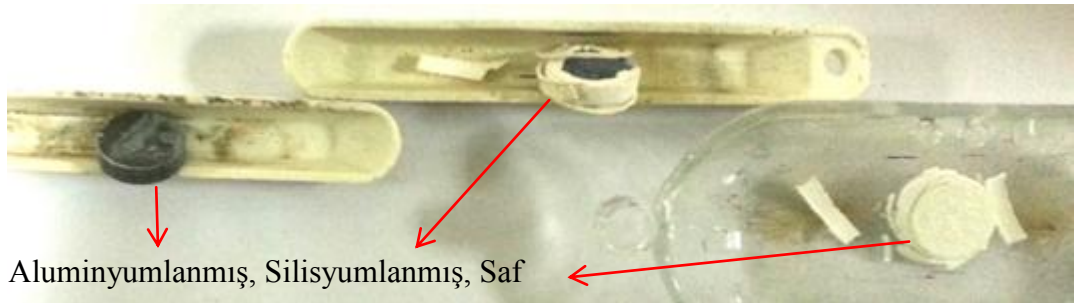
Bu başlık altında oksidasyon testleri iki bölümde incelenecektir. Birinci bölümde kısa süreli çevrimli oksitlenme testlerinin sonuçları, ikinci bölümde ise TGA cihazı ile gerçekleştirilen uzun süreli izotermal oksitlenme testlerinin sonuçları paylaşılacaktır.

4.5.1 Kısa Süreli Çevrimli Oksidasyon Testleri

Kısa süreli çevrimli oksidasyon testlerinde 800°C sıcaklıktan başlanarak numuneler 1 `er saat oksitlenmiş ve her 1 saatin sonunda, numunelerin ağırlık değişimleri kaydedilmiş, sıcaklık 100°C arttırılmıştır. Şekil 4.25 `te Alüminyumlanmış ve silisyumlanmış saf Nb ve Mo numunelerinin oksitlenme testleri sonrası ağırlık değişimlerinin yer aldığı grafik verilmiştir. Şekil 4.26 `da 1100°C sonrası alüminyumlanmış, silisyumlanmış saf Nb numunelerinin ve ön işlem görmemiş saf Nb numunesinin görünütüsü yer almaktadır.



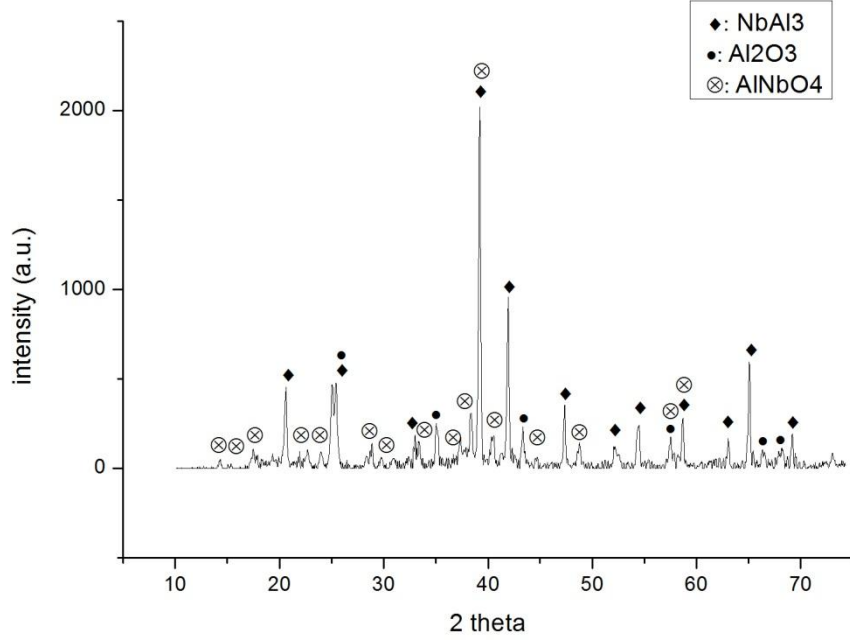
Şekil 4.25 Sementasyon işlemi görmüş saf refrakter metallerin oksitlenme sonrası ağırlık değişim grafikleri.



Şekil 4.26 1100°C sonrası Nb numunelerinin formları.

Deneyler sonunda saf Nb numunesi tamamen, silisyumlanmış Nb numunesi kısmen beyaz renkli kabukla kaplanmış haldedir. Bu numunelerden önemli miktarda kabuk döküldüğü de görülebilmektedir. Öte yandan %10 Al kullanarak aluminyumlanmış saf Nb numunesi en yüksek oksitlenme direncine sahiptir. Şekil 4.25 ve Şekil 4.26 bu sonucu desteklemektedir. Oksitlenme dayanımı yüksek olan aluminyumlanmış Nb numunesinin yüzeyleri koyu renklidir ve kayık içine dökülmüş kabuğa rastlanmamıştır. Yüksek oksidasyon direnci $NbAl_3$ fazının oluşması ve bu

fazın oksitlenerek koruyucu Al_2O_3 tabakasının meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum Şekil 4.27`de yer alan XRD analizi ile ispatlanabilir.



Şekil 4.27 Alüminyumlanmış ve oksitlenmiş Nb numunesinin XRD analizi.

%10 Si kullanarak silisyumlanan saf Nb numunesi için 800°C`deki ilk çevrimde ağırlık artışı gözlemlenmesine rağmen silisyumlanmış Nb numunelerinin yüksek sıcaklık oksidasyon dirençlerinin düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni olarak çevrimli oksidasyon testlerinde SiO_2 tabakasının termal şoklara karşı direnç gösterememesi belirtilebilir.

Nb metalinin silisyumlanması ve alüminyumlanması sonrasında oksidasyon testlerinde gözlenen değişimler Mo metalı için de yapılmıştır. Şekil 4.28`de oksitlenme testleri sonrası alüminyumlanmış ve silisyumlanmış Mo numunelerinin görüntüleri yer almaktadır. Silisyumlanmış ve alüminyumlanmış numuneler için Şekil 4.25`te görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla ağırlık kaybı gözlemlense de silisyumlanmış Mo numunesi daha yüksek sıcaklıklara çıkabilmiş ve formunu korumuştur.



(Oksidasyondan Önce)



(800°C Sonrası)



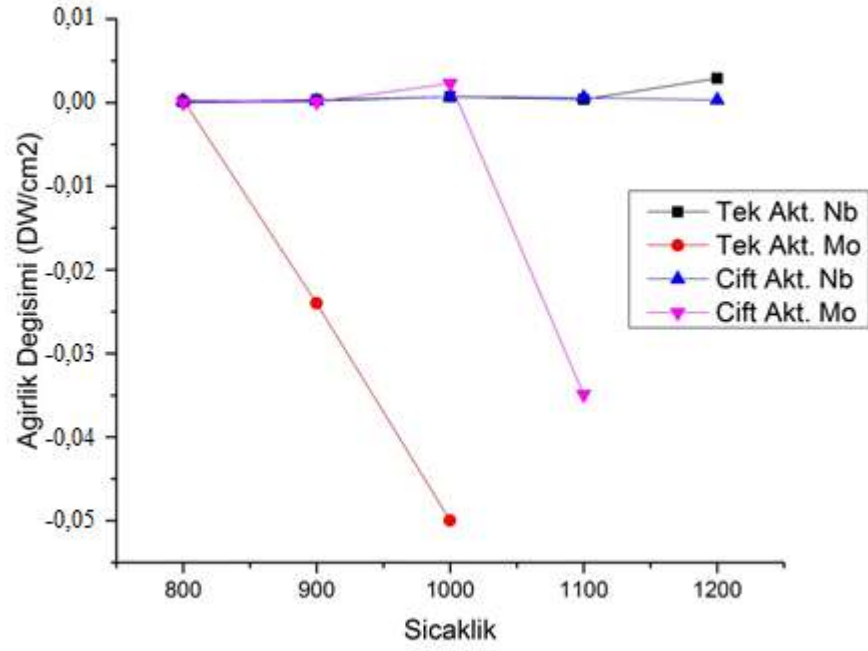
(900°C Sonrası)



(1000°C Sonrası)

Şekil 4.28 Oksitlenme testleri sonrasında Mo numunelerinin formu.

Deneyisel çalışmaların anlatıldığı bölümde çift ve tek aktivatör kullanılarak co-deposition deneyleri yapıldığı belirtilmişti. Şekil 4.29 `da bu numunelere yapılan çevrimli oksidasyon testi sonuçları yer almaktadır. Şekil 4.30 `da oksitlenme testinin yapıldığı Nb numunelerinin resimleri görülmektedir. Veriler incelendiğinde ortak biriktirme işlemi çift aktivatörle yapılan numunenin oksitlenme direncinin, tek aktivatörle yapılan numuneninkinden daha yüksek olduğu söylenebilir. Bu sonucun temel nedeni, çift aktivatör kullanılmasıyla, Al ve Si elementlerinin beraberce numune yüzeyinde koruyucu oksit tabakaları oluşturabilmeleridir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda her iki elementin oksitlerinden spinel yapı, termodinamik olarak daha kararlı oksitlerin oluşması da mümkündür.



Şekil 4.29 Co-deposition numunelerinin oksidasyon davranışı.



(800°C sonrası)



(900°C sonrası)



(1100°C sonrası)



(1200°C sonrası)

Şekil 4.30 Çift ve tek aktivatör kullanılarak ortak biriktirme amacıyla semente edilmiş Nb metalleri.

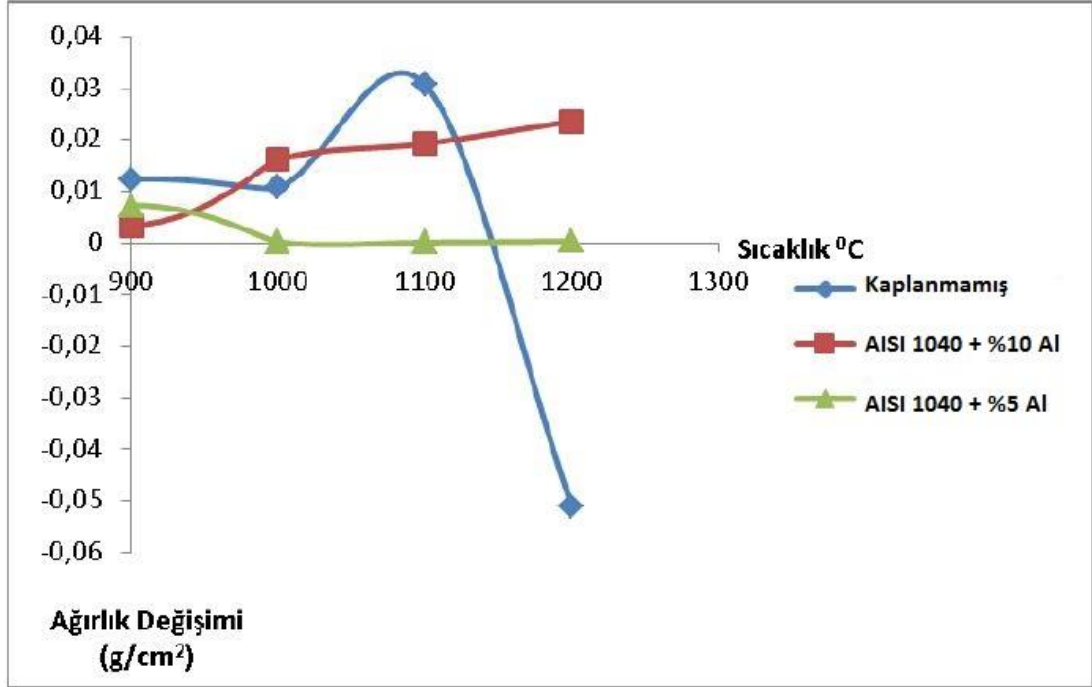
Saf Nb numunesine yapıldığı gibi saf Mo numunesinin de çift ve tek aktivatörlü sementasyon çalışmalarının başarısı oksitleme testiyle değerlendirilmiştir. Çift aktivatör kullanılarak Mo metalini, Al ve Si içerikli kaplamalarla 1100°C ve üzeri sıcaklıklarda oksidasyona karşı korumak mümkün olabilecektir. Test sonucunda numuneler Şekil 4.31 `de görüldüğü gibidir.



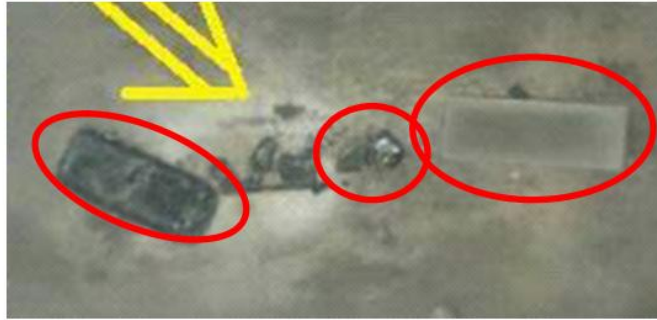
Şekil 4.31 Çift ve tek aktivatör kullanılarak ortak biriktirme amacıyla semente edilmiş Mo metalleri.

Bilindiği üzere AISI 1040 çeliğinin silisyumlama ve alüminyumlama çalışmaları yapılmış ancak silisyumlama testlerinde başarı elde edilemediği belirtilmişti. Bu yüzden alüminyumlanmış AISI 1040 çelikleri üzerinde kısa süreli çevrimli oksidasyon testleri yapılmış sonuçları değerlendirilmiştir. İki farklı oranda Al içeriğine sahip toz karışımıyla yapılan sementasyon testlerine ait numunelere yapılan oksidasyon testi sonuçları Şekil 4.32 `de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde, kaplanmamış numunenin ciddi ağırlık değişimlerine uğradığı ve 1100°C `de 1 saat oksitlenme testinin ardından ciddi şekilde ağırlık kaybettiği görülmektedir. %10 Al içeren tozla yapılan sementasyon işlemine ait numune 1200°C sıcaklığa kadar ağırlık değişimi göstermiş ancak numune yüzeyinden dökülen herhangi bir tabakaya rastlanmamıştır. %5 Al içeren tozla yapılan sementasyon işlemine ait numune ise

stabilitesini 1200°C `ye kadar korumuştur. Şekil 4.33 `te referans numune ve %5 Al içeren tozla alüminyumlanmış ve oksitlenmiş numunelere ait fotoğraf görülmektedir.

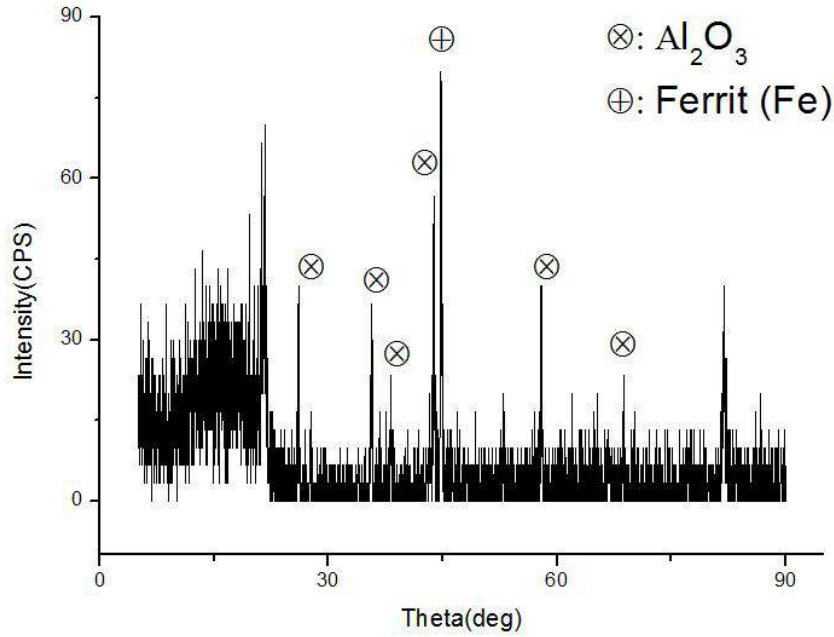


Şekil 4.32 Alüminyumlanmış AISI 1040 çeliklerine ait oksidasyon eğrileri.



Şekil 4.33 Alüminyumlanmış ve oksitlenmiş AISI 1040 numuneleri.

%5 alüminyum oranı içeren tozla semente edilen AISI 1040 numunesi en iyi oksitlenme direncini göstermiştir. 1000°C üzerinde kayda değer bir ağırlık değişimi olmamıştır. Şekil 4.34 `de yer alan XRD analizi de göz önünde bulundurulduğunda numune yüzeyinde koruyucu Al_2O_3 tabakasının oluştuğu ve oksitlenmeyi durdurduğu söylenebilir.



Şekil 4.34 %5 Alüminyum içeren toz karışımı ile sementle edilmiş ve ardından kısa süreli çevrimli oksidasyon testine tabi tutulmuş numunenin 1200°C sonrası XRD analizi.

Deneyisel çalışmalar kısmında en iyi korozyon direncinin elde edildiği alüminyumlanmış saf Nb numunesine PEO yöntemiyle gözenekli oksit tabakası oluşturulduğu ve bu numunenin daha sonra sol-gel yöntemi ile kaplandığı belirtilmişti. Bu çalışmada amaç oksitlenme direncini bir adım daha ileriye taşıyabilmek idi. Bunu değerlendirebilmek amacıyla numune 800°C - 1300°C arasındaki sıcaklıklarda, her bir saatte sıcaklığı 100°C arttıracak şekilde oksitlenmiştir. Numunenin deney aşamalarındaki durumu Şekil 4.35`te verilmiştir.

Numunenin yüzeyinde oluşan beyaz renkli bölgeler, PEO işlemi yapabilmek için numuneye açılması gereken delik bölgesinin aşırı oksitlenmesinden kaynaklanmıştır. Numunenin diğer bölgelerinde aynı derecede hasar yoktur. Sıcaklık artışıyla numunenin oksitlenmesi de artmasına rağmen 1300°C`de bile numune yüzeyinin rengi, deney öncesindeki renginden çok farklı değildir. Numunenin yüzeyine PEO`dan sonra uygulanan sol-gel işleminin de numunenin oksitlenme hızını azalttığı söylenebilir. Çünkü yapılan EDS analizlerinde numunenin en üst kısmında Si elementinin konsantrasyonu deney sonunda da yüksektir. Şekil 4.36`da yer alan

kesit SEM incelemelerinde sementasyon bölgesinde birkaç çatlığa rastlanmıştır. Bu hasarlara çevrimsel nitelikteki deneylerde oluşan termal şokların neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Tablo 4.7`de Şekil 4.36(d)`de yer alan noktalardan alınan EDS analizi sonuçları verilmiştir.



(Oksidasyondan Önce)



(800°C Sonrası)



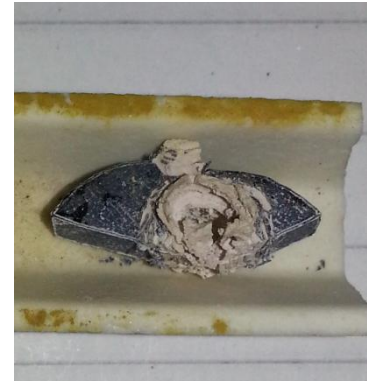
(900°C Sonrası)



(1000°C Sonrası)



(1100°C Sonrası)

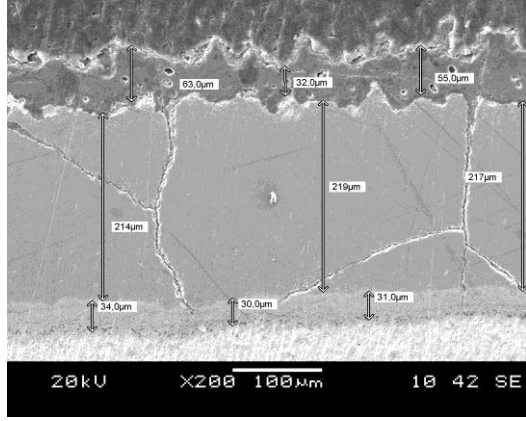


(1200°C Sonrası)

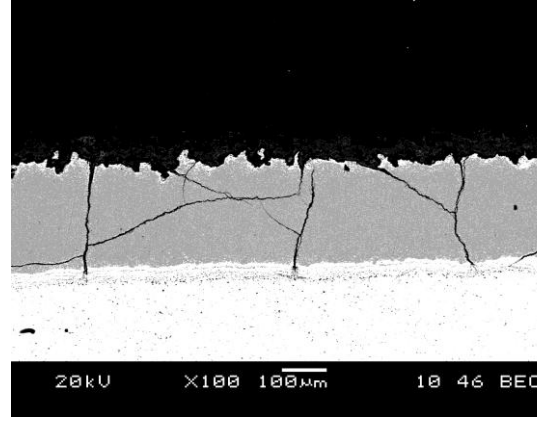


(1300°C Sonrası)

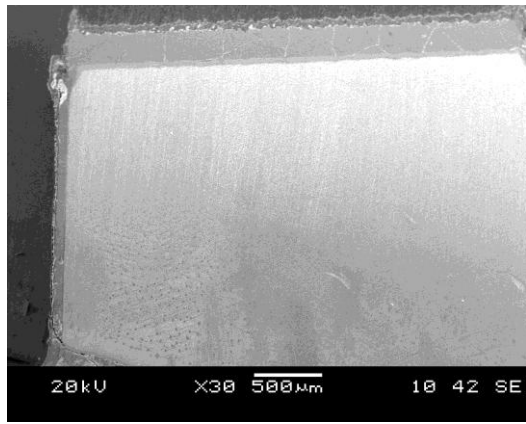
Şekil 4.35 Aluminyumlanmış ardından PEO ve SG işlemine tabii tutulmuş Nb metalinin oksidasyon davranışları.



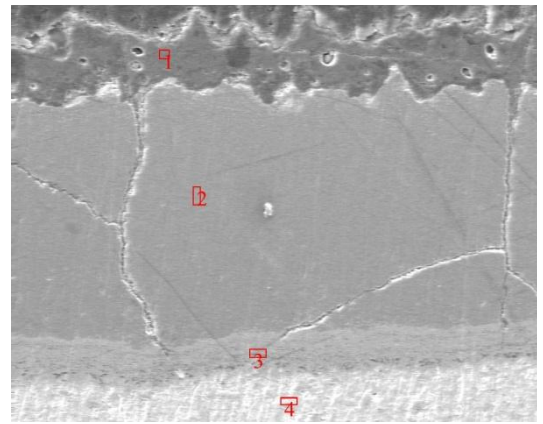
(a)



(b)



(c)



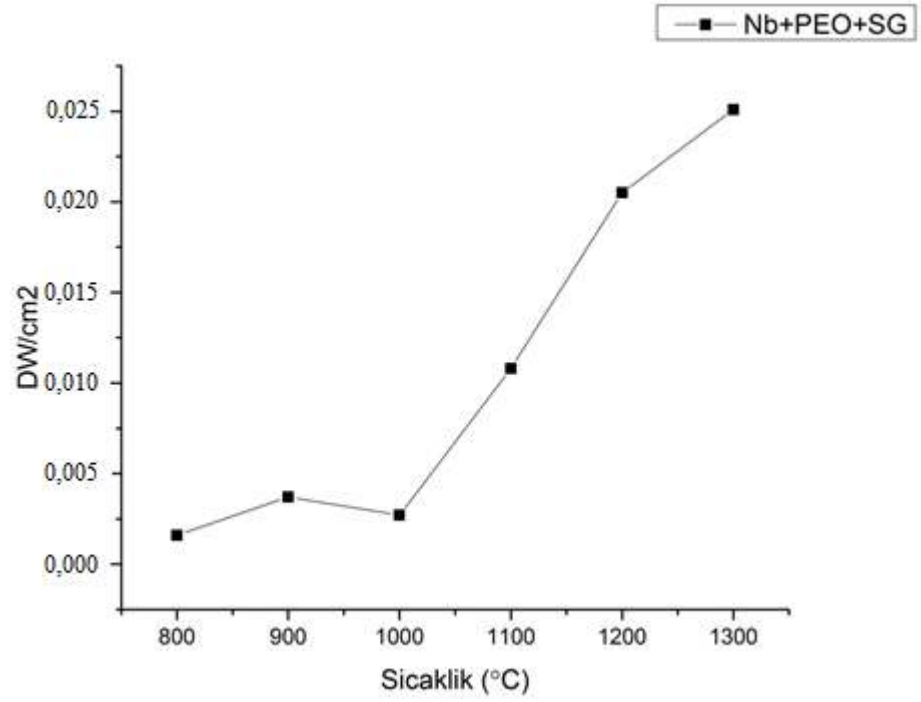
(d)

Şekil 4.36 Alüminyumlama, PEO ve SG işlemleri uygulanan Nb metalinin oksidasyon deneyi sonrası ölçülü SEI/SEM görüntüsü (a), BEC/SEM görüntüsü (b), genel SEI/SEM görüntüsü (c) ve kesit EDS analizi (d).

Tablo 4.7 Şekil 4.36(d) 'de yer alan noktalardan alınan EDS analizi sonuçları.

Elementler	N1 (% ağırlık)	N2 (% ağırlık)	N3 (% ağırlık)	N4 (% ağırlık)
Si	14,25	0,03	-	0,10
O	5,92	0,01	0,25	0,09
Al	24,71	32,15	11,97	-
Nb	55,09	67,83	87,77	99,80

Alüminyumlanmış, PEO yöntemi ile gözenekli oksit tabakası oluşturulmuş, sol-gel yöntemi ile kaplanmış ve ardından oksitlenmiş Nb numunesine ait ağırlık değişim grafiği, Şekil 4.37'de verilmiştir.

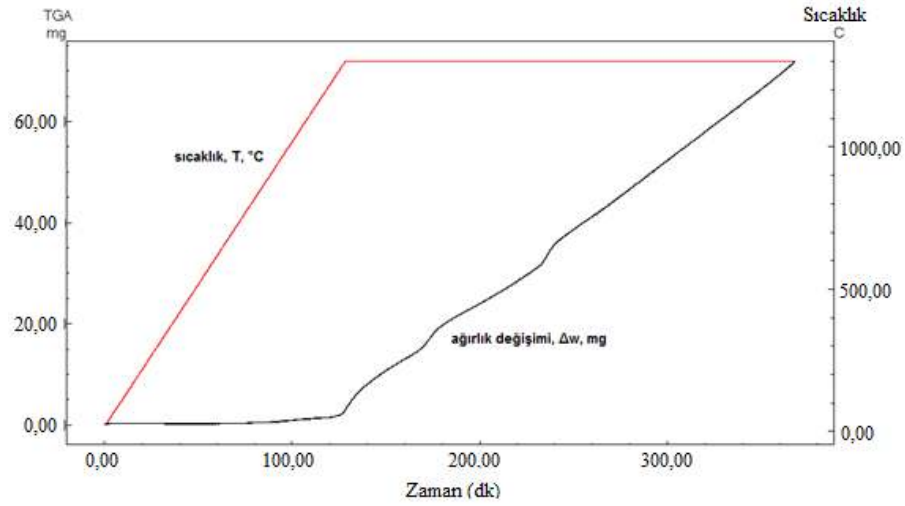


Şekil 4.37 Alüminyumlanmış, PEO ve sol-gel yöntemleri ile kaplanmış saf Nb numunesinin oksitlenme sonrası ağırlık değişim grafiği.

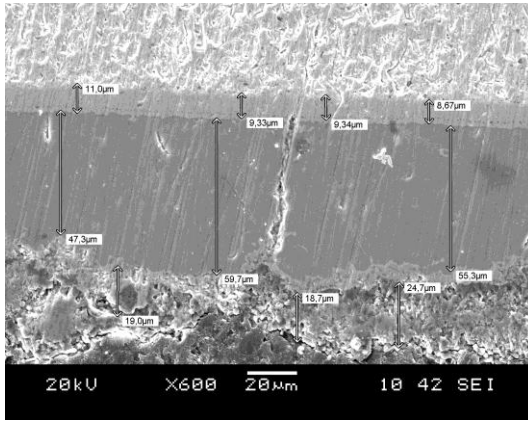
4.5.2 Uzun Süreli İzotermal Oksidasyon Testleri

Kısa süreli çevrimli oksidasyon testlerinde 1200°C gibi sıcaklıklarda oksidasyon direnci gösteren %10 alüminyum içeren toz karışımı ile alüminyumlanmış saf Nb numunesinin uzun süreli oksidasyon testlerindeki davranışlarının incelenmesi amacıyla TGA cihazında uzun süreli izotermal oksitlenme testleri yapılmıştır. Uzun süreli oksitlenme testleri 1300°C `de 4 saat ve 1000°C `de 75 saat olmak üzere iki farklı çalışma ile değerlendirilmiştir. İki testte de numuneler oda sıcaklığından itibaren hedef sıcaklığa 10°C/dk hızla çıkarılmıştır.

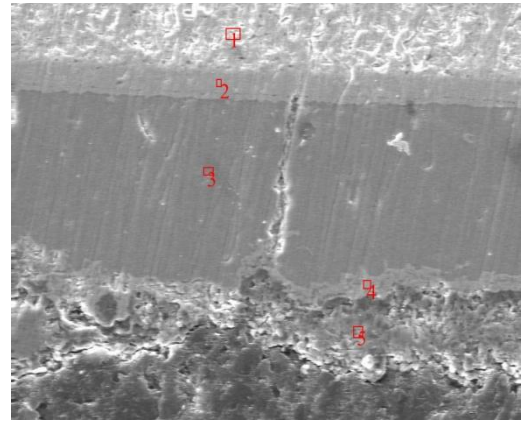
1300°C `de 4 saat yapılan teste ilişkin TGA grafiği Şekil 4.38 `de, oksitlenmiş numuneye yapılan kesit SEM görüntüleri Şekil 4.39 `da, Şekil 4.39(b) `de görülen noktalardan alınan EDS analizi sonuçları ise Tablo 4.8 `de verilmiştir.



Şekil 4.38 Alüminyumlanmış Nb numunesinin uzun süreli oksitleme testi ağırlık değişim grafiği.



(a)



(b)

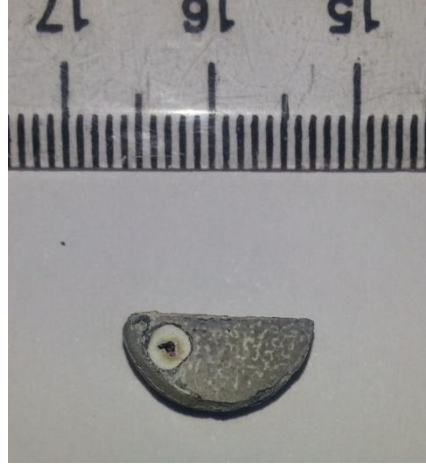
Şekil 4.39 Alüminyumlanmış Nb 1300°C` de 4 saat oksitlenme sonrası SEM kesit görüntüsü (a) ve EDS analizi (b).

Tablo 4.8 Şekil 4.39(b) `de görülen noktalardan alınan EDS analizi.

Elementler	1 (% ağırlık)	2 (% ağırlık)	3 (% ağırlık)	4 (% ağırlık)	5 (% ağırlık)
Al	0.02	6,32	32,52	7,32	15,25
O	0	0,03	0,064	0	2,58
Nb	99,98	93,65	67,40	92,67	82,157

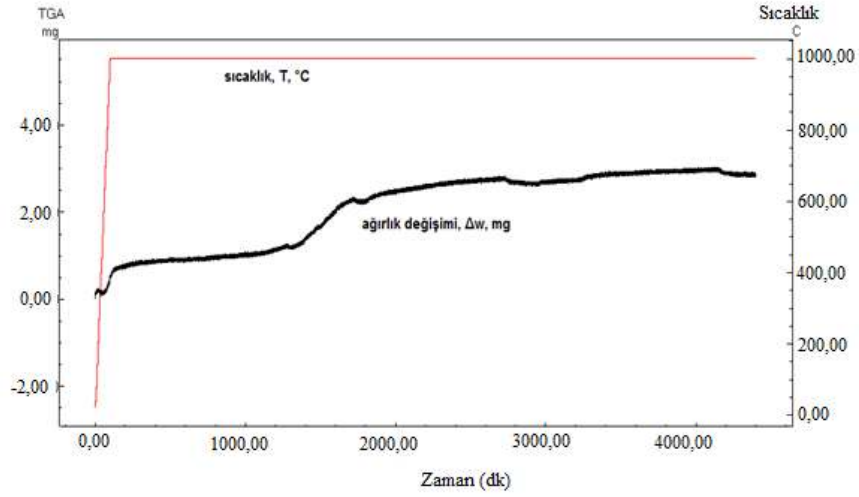
Deney sırasında meydana gelen oksit tabakasının altında kayda değer kalınlıkta sementasyon tabakası yer almaktadır. Hem oksit tabakası hem de altlık metalin alüminyumca zengin sementasyon tabakasına tutunmasında herhangi bir problem

olmadığı belirlenmiştir. Ancak 1300°C sıcaklıkta ağırlık artışının çok yüksek olduğu söylenebilir. Şekil 4.40`ta numunenin test sonrası durumu görülmektedir.

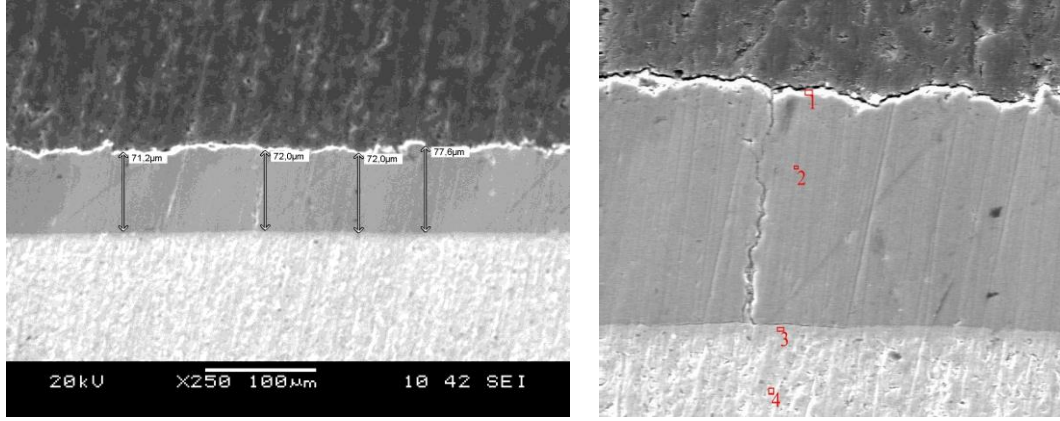


Şekil 4.40 Alüminyumlanmış Nb TGA`da 1300°C`de 4 saat oksitlenme sonrası görüntüsü.

1000°C`de 75 saat yapılan teste ilişkin TGA grafiği Şekil 4.41`de, oksitlenmiş numuneye yapılan kesit SEM görüntüleri Şekil 4.42`de, Şekil 4.42(b)`de görülen noktalardan alınan EDS analizi sonuçları ise Tablo 4.9`de verilmiştir.



Şekil 4.41 Alüminyumlanmış Nb numunesinin uzun süreli oksitleme testi ağırlık değişim grafiği.



a

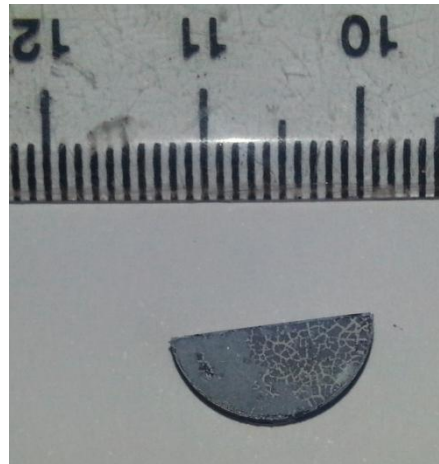
b

Şekil 4.42 Alüminyumlanmış Nb 1000°C` de 75 saat oksitlenme sonrası SEM görüntüsü (a) ve EDS analizi (b).

Tablo 4.9 Şekil 38b` de görülen noktalardan alınan EDS analizi.

Elememtlar	1 (% ağırlık)	2 (% ağırlık)	3 (% ağırlık)	4 (% ağırlık)
Al	33,23	32,53	3,51	0
O	2,21	0	0	0,14
Nb	64,54	67,46	96,48	99,86

10°C/dk ile oda sıcaklığından 1000°C`ye çıkarılmış ve 1000°C`de 75 saat bekletilmiş alüminyumlanmış saf Nb numunesinin test sonrası durumu Şekil 4.43`te görüldüğü gibidir.



Şekil 4.43 Alüminyumlanmış Nb TGA` da 1000°C` de 75 saat oksitlenme sonrası görüntüsü.

TGA grafiği incelendiğinde ağırlık artışının daha yavaş ilerlediği ve hatta parabolik bir kinetik davranış gösterdiği söylenebilir. SEM çalışmalarında belirgin bir oksit tabakası görülemese de sementasyon bölgesinin en dış kısmında oksijen saptanmıştır.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Saf Nb metali %10 Alüminyumlama işleminden sonra; 1000°C` de 75 saat ve 1300°C` de 4 saat oksitleme sonrasında numunede hasar yoktur ve kabuk dökülmesi olmamıştır.

Saf Nb metali %10 Alüminyumlama işleminden sonra; 800°C` den 1350°C` ye kadar çevrimli oksidasyon testi sonrasında numunede hasar yoktur ve kabuk dökülmesi olmamıştır.

Saf Nb metaline çift aktivatörle codeposition işlemi uygulandıktan sonra 800°C` den 1200°C` ye kadar çevrimli oksidasyon testi sonrasında numunede hasar yoktur ve kabuk dökülmesi olmamıştır.

Saf Nb metali %10 Alüminyumlama işleminden sonra PEO ve SG işlemi de sırasıyla uygulandıktan sonra kaplama kalınlığı diğer yaptığımız tüm kaplamalardan daha kalın olmuştur ve 800°C` den 1300°C` ye kadar çevrimli oksidasyon sonrasında numunede hasar yoktur ve kabuk dökülmesi olmamıştır.

Saf Mo metaline çift aktivatörle codeposition işlemi uygulandıktan sonra 800°C` den 1100°C` ye kadar çevrimli oksidasyon testi sonrasında numunede hasar yoktur ve kabuk dökülmesi olmamıştır.

Saf Mo metali %10 Silisyumlama işleminden sonra; 800°C` den 1350°C` ye kadar çevrimli oksidasyon testi sonrasında numunede hasar yoktur ve kabuk dökülmesi olmamıştır.

AISI 1040 çeliği alüminyumlama yöntemi ile 1100°C sıcaklıklardaki oksitleyici ortamlarda kısa süreli oksidasyon direnci gösterebilir.

5.2 Öneriler

Sementasyon çalışmalarında sementasyon kutusunun, dış ortam gazlarından hiçbirini kutu içine almayacak, kutu içi gaz reaksiyonlarını ise dışarıya sızdırmayacak kadar koruyucu olmalıdır.

Sementasyon çalışmalarında kullanmış olduğumuz paslanmaz çelik kutu ve koruyucu kaplar yerine, seramik esaslı ve korunaklı kutuların kullanılması sementasyon verimini arttıracaktır.

KAYNAKLAR

- Argent, B. B. ve Phelps, B. (1960). The oxidation of niobium-titanium and niobium-molybdenum alloys. *Journal of Less Common Metals*, 2 (2-4), 181-190.
- Baker, S. D. (1992). Binary alloy phase diagrams, In S. D. Baker (and others) (Eds.). *ASM Handbook: Alloy phase diagrams*, 3 (48, 161, 292, 293, 306). Materials Park, OH: ASM International.
- Bewlay, B.P., Lewandowski, J.J. ve Jackson, M.R. (1997). Refractory metal intermetallic in-situ composites for aircraft engines. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 44–67.
- Bewlay, B. P., Jackson, M. R. ve Subramanian P. R. (1999). Processing high-temperature refractory-metal silicide in-situ composites. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 32–36.
- Bianco, R., Harper, M. A. ve Rapp, R.A. (1991). Codeposition elements by halide-activated pack cementation. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 20-25.
- Birks, N. ve Meier, G. H. (1983). *Introduction to the high-temperature oxidation of metals*. London:Edward Arnold (Publishers) Ltd.
- Briant, C.L. (2000). New applications for refractory metals. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 52 (3), 36.
- Buckman, R.W. Jr. (1988). Alloying of refractory metals. In J .R.Walter, M.R. Jackson, & C. T. Sims (Eds.). *Alloying*. (419–421). Metals Park, OH: ASM International.

- Chackraborty, S.P., Banerjee, S., Sharma, I.G., ve Suri, A.k. (2010). Development of silicide coating over molybdenum based refractory alloy and its characterization. *Journal of Nuclear Materials*, 152-159.
- Chechmanowski, J.G. ve Szczygiel, B. (2008). High temperature oxidation resistance of FeCrAl alloys covered with ceramic SiO₂-Al₂O₃ coatings deposited by Sol-Gel method. *Corrosion Science*, 50, 3581-3589.
- Davis, J. R. (Ed.). (1997). *ASM speciality handbook, heat resistant materials* (361- 365). Metals Park, OH: ASM International.
- Ertuğ, E. B. (2014). *Production characterization and industrial applications of radar absorbing materials*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Fontana, M. G. (1987) *Corrosion engineering*. Mcgraw-Hill International Editions, Material Science and Engineering Series.
- DiStefano, J. R., Pint, B. A. ve DeVan, J. H. (2000). Oxidation of refractory metals in air and low pressure oxygen gas. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 18, 237-243.
- Dokumacı, E. (2006). *Investigation of high and low temperature corrosion behaviour of nickel-base alloys*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Dokumacı, E. ve Önay, B. (2008). Oxidation behavior of Mo containing alloys. *Materials Science Forum*, 595, 959-966.
- Gritsch, M., Piplits, K. H., Hutter, P., Wilhartitz, H., Wildner., H.P. ve Martinz (2000). Investigations on the oxidation behavior of technical molybdenum foils by means of secondary-ion mass spectrometry. *Surface Science*, 454–456, 284–288.

- Habazaki, H., Hon-Yashiki, K., Ito, K., Mitsui, H., Kawasashima, A., Asami, K. ve diğeri. (1999). Sulfidation and oxidation-resistant alloys prepared by sputter deposition. *Materials Science and Engineering*, A267, 267-276.
- Helmick, D. A. (2003). *High temperature oxidation behavior of Mo-Si-B base alloys (6-20)*. Doktora Tezi, Pittsburg Üniversitesi, Amerika Birleşik Devletleri.
- Johnson, W. A. (1990). Molybdenum, Properties and selection: Nonferrous alloys and special purpose-material. In Davis, J.R. (Ed.) *ASM Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose-Materials*, Volume 2 (574-577), Materials Park, OH: ASM International.
- Khanna, A. S. (2002). *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*. United States of America: ASM International.
- Knittel, S., Mathieu, S., Portebois, L., Drawin, S. ve Vilasi, M. (2013). Development of silicide coatings to ensure the protection of Nb and silicide composites against high temperature oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 235, 401-406.
- Kofstad, P. (1998). *High temperature oxidation corrosion*. England: Elsevier Yayınları.
- Kubaschewski, O. ve Hopkins, B. E. (1962). Niobium and tantalum. In *Oxidation of metals and alloys* (2nd Ed.) (219-220). London: Academic Press Inc., Publishers.
- Kubaschewski, O. ve Alcock, C.B. (1979). Thermodynamic data, The tabulation of data. *Metallurgical Thermo-Chemistry* (5th Ed.) (268-413). Pergamon Press.
- Lambert, J. B. ve Rausch, J. J. (1990). Refractory metals and alloys. In J. R. Davis (Ed.). *ASM Handbook, Properties and selection: Nonferrous alloys and special purpose-materials*, 2 (557-565). Materials Park, OH: ASM International.

- Lipetzky, P. (2002). Refractory metals: A primer. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 54 (3), 47-49.
- Mandal, P., Thom, A. J., Kramer, J. M., Behrani, V. ve Akinc, M. (2004). Oxidation behavior of Mo–Si–B alloys in wet air. *Materials Science and Engineering, A* 371, 335–342.
- Meetham, G. W. ve Van de Voorde, M. H. (2000). *Materials for high temperature engineering applications*. Springer.
- Miller, G. L. ve Cox, F.G. (1960). Development of oxidation resistance of some refractory metals. *Journal of Less Common Metals*, 2, 207-222.
- Monicca, M. P. (2009). *High temperature oxidation characteristics of Nb-10W-xCr alloys* (49-51). Doktora Tezi, Texas et al Paso Üniversitesi, Amerika Birleşik Devletleri.
- Northcott, L. (1961). Some features of the refractory metals. *Journal of Less Common Metals*, 3, 125-148.
- Perepezko, J. H. (2009). The hotter the engine, the better. *Science*, 326, 1068-1069.
- Perkins, R. A. ve Meier, G. H. (2008). The oxidation behavior and protection of niobium. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 17-21.
- Rapp, R.A. (1993). The codeposition of elements in diffusion coatings by the pack cementation method. *Materials at High Temperatures*, 11, 1-4.
- Sheftel, E. N. ve Bannykh, O. A. (1994). Niobium-base alloys. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 12 (3), 303-314.

Smolik, G. R., Petti, D. A. ve Schuetz, S. T. (2000). Oxidation and volatilization of TZM alloy in air, *Journal of Nuclear Materials*, 283-287, 1458-1462.

Stringer, J. (1973). *Are there new approaches to alloying which may produce oxidation- resistant refractory metal alloys?* Liverpool Üniversitesi, İngiltere: Defense Technical Information Center.

Stringer J. F., Jaffee R. I. ve Kearns T. F. (Eds.). (1975). *High temperature of aerospace alloys*, Advisory group for aerospace research and development, North Atlantic Treaty Organizations, AGARD-CP-120. London: Technical editing and reproduction Ltd.

Türkdoğan, E. T. (1980). *Physical chemistry of high temperature technology*, Academic Press.

Ukegawa, M., Yamauchi, A., Kobayashi, A. ve Kurokawa, K. (2009). Interfacial reactions in Nb/NbSi₂ and Nb/NbSi₂-B systems. *Vacuum*, 83, 157-160.

Üstel, F. (2006). *Termokimyasal Kaplama Yöntemleri*. Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi.