

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**YÜKSEK SICAKLIK KOROZYON VE OKSİDASYON
HASARLARININ YÜKSEK ENTROPİLİ BİR ALAŞIM
ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Onur Ahad ÇOKLUK

Danışman
Doç. Dr. Kadir Mert Döleker

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 123M946 proje numarası ile desteklenmiştir.

SAMSUN
2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Onur Ahad ÇOKLUK tarafından, **Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER** danışmanlığında hazırlanan “**YÜKSEK SICAKLIK KOROZYON VE OKSİDASYON HASARLARININ YÜKSEK ENTROPİLİ BİR ALAŞIM ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 29.1.2025 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER Ondokuz Mayıs Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Tuğba MUTUK Ondokuz Mayıs Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Azmi ERDOĞAN Bartın Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Faik Ahmet SESLİ
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

25/12/2024
Onur Ahad ÇOKLUK

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : YÜKSEK SICAKLIK KOROZYON VE OKSİDASYON HASARLARININ YÜKSEK ENTROPİLİ BİR ALAŞIM ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 25.12.2024 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 8

Tek kaynak oranı : % 4 çıkmıştır.

25/12/2024
Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER

ÖZET

YÜKSEK SICAKLIK KOROZYON VE OKSİDASYON HASARLARININ YÜKSEK ENTROPİLİ BİR ALAŞIM ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Onur Ahad ÇOKLUK

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Aralık/2024

Danışman: Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER

YEA'lar çeşitli çalışma koşullarına dayanacak korozyon direnci ve diğer özelliklerin kombinasyonuna sahip oldukları için malzeme grupları içerisinde üstün avantaja sahiptirler. Birçok özellik bakımından avantaja sahip olmaları da bu alaşımların daha çok tercih edilip geliştirilmesine imkan tanımaktadır.

Yapılan tez çalışması, yüksek entropili alaşımların mekanik alaşımlama tekniği kullanılarak tozlarının sentezi, tozların şekillendirilmesi, şekillendirilmiş tozların yani peletlerin basınçsız olarak sinterlenmesi ve üretimi tamamlanan peletlerin yüksek sıcaklıkta maruz kalabilecekleri oksidasyon ve korozyonlara karşı performanslarının incelenmesi işlemlerini kapsamaktadır. Tez kapsamında üretilen ve süper alaşımlara kıyasla ekonomik olan, AlCrFeNi(MoSi)_x alaşımının, yüksek sıcaklıklarda bu malzemelere alternatif olarak kullanılabilir olmasının ortaya konması temel amaçtır.

Çalışma sonucunda mekanik alaşımlama tekniği kullanılarak hazırlanan tozların, basınçsız olarak sinterlenmesi ile elde edilen AlCrFeNi(MoSi)_x ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) alaşımının mikroyapı ve faz yapıları, oksidasyon ve sıcak korozyon testleri sonrası alaşımda meydana gelen oksidasyon ve korozyon etkisi incelenmiştir. Çalışmadan sonucunda elde edilen bulgular ile AlCrFeNi(MoSi)_x alaşımı HMK, sigma ve B2 fazlarından meydana gelmiştir. Sıcak korozyon testleri sonrası yüzeyde Al_2O_3 , Cr_2O_3 yapılı korozyon ürünleri tespit edilmiştir. Sıcak korozyon testleri sonrası yapılan faz analizlerinde yüzeyde korozyon ürünü olarak ağırlıklı olarak Sülfatlı oksitlerin, spinel yapılı oksitlerin ve Cr_2O_3 , Al_2O_3 gibi oksitlerin varlığı gözlemlenmiştir. MoSi ilavesi ile alaşımın oksidasyon ve sıcak korozyon performansında iyileşme gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Yüksek entropili alaşım, Toz metalurjisi, Oksidasyon, Sıcak Korozyon

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF HIGH TEMPERATURE CORROSION AND OXIDATION DAMAGE ON A HIGH ENTROPY ALLOY

Onur Ahad ÇOKLUK

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master, December/2024

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Kadir Mert DÖLEKER

Because YEAs have a combination of corrosion resistance and other properties to withstand various operating conditions, they have superior advantages among material groups. The fact that they have advantages in many properties allows these alloys to be more preferred and developed.

The this project includes the synthesis of powders of high entropy alloys using mechanical alloying technique, shaping of powders, pressureless sintering of shaped powders, i.e. pellets, and investigation of the performance of pellets against oxidation and corrosion to which they may be exposed at high temperature. The main objective of this work is to demonstrate that the $\text{AlCrFeNi}(\text{MoSi})_x$ alloy, which is economical compared to superalloys, can be used as an alternative to these materials at high temperatures.

As a result of the study, the microstructure and phase structures of $\text{AlCrFeNi}(\text{MoSi})_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) alloy obtained by pressureless sintering of powders prepared by mechanical alloying technique, oxidation and hot corrosion tests, oxidation and corrosion effects occurring in the alloy after oxidation and hot corrosion tests were investigated. The results of the study showed that the $\text{AlCrFeNi}(\text{MoSi})_x$ alloy consists of HMK, sigma and B2 phases. After oxidation tests, corrosion products with Al_2O_3 , Cr_2O_3 structures were detected on the surface. In the phase analyses performed after hot corrosion tests, the presence of mainly sulfate oxides, spinel-structured oxides, and oxides such as Cr_2O_3 and Al_2O_3 was observed as corrosion products on the surface. Improvement in the oxidation and hot corrosion performance of the alloy was observed with the addition of MoSi.

Keywords: High entropy alloy, Powder metallurgy, Oxidation, Hot Corrosion

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın hazırlanmasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, değerli fikirleriyle her zaman yol gösteren danışmanım Sn. Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER 'e teşekkürlerimi sunarım.

Projedeki deneysel çalışmalarda verdiği destekten dolayı Pınar Ezgi BAT' a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen ve en zor zamanlarımda yanımda bulunan aileme teşekkür ederim.

1002 Destek programı kodlu 123M946 No'lu proje ile çalışmalarımda sağlamış olduğu finansal destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Onur Ahad ÇOKLUK

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Metal Alaşımlar	3
2.2. Yüksek Entropili Alaşımlar	4
2.2.1. Çoklu Ana Element Etkisi	5
2.3. Yüksek Entropili Alaşımlarda Katı Eriyikler	7
2.4. Yüksek Entropili Alaşımlarda İntermetalikler ve Arayer Bileşikleri	8
2.4.1. İntermetalikler	8
2.4.1.1. B2 Fazı	8
2.4.1.2. Sigma σ Fazı	9
2.4.1.3. Laves Fazı	9
2.4.1.4. Arayer Bileşikleri	9
2.5. Yüksek Entropi Alaşımların Üretim Yöntemleri	9
2.5.1. Ergitme-Döküm	9
2.5.2. Toz Metalurjisi	10
2.5.3. Biriktirme İşlemi	10
2.6. Mekanik Alaşımlama	10
2.7. Yüksek Sıcaklık Hasarları	11
2.7.1. Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu	12
2.7.2. Sıcak Korozyon	12
2.8. Yüksek Entropi Alaşımlarının Kullanım Alanları	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. Alaşımların Üretimi	15
3.1.1. Alaşımların Tasarlanması	15
3.1.2. Alaşımların Üretilmesi	16
3.2. Sıcak Korozyon Testi	19
3.3. Çevrimli Oksidasyon Testi	20
3.4. X-ışını Kırınımı Analizi	21
3.5. SEM Analizi	21
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	22
4.1. XRD Analizi	22
4.1.1. Sinterlenmiş Numuneler	22
4.1.2. Oksidasyon Numuneleri	23
4.1.3. Sıcak Korozyon Numuneleri	24
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDS Analizleri	25
4.2.1. Toz numunelerin Mikroyapıları	25
4.2.2. Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapıları	30
4.2.3. Oksidasyon Numunelerinin Mikroyapıları	37
4.2.4. Sıcak Korozyon Numunelerinin Mikroyapıları	49
4.2.5. Oksidasyon Numunelerinin Enine Kesit Mikroyapıları	62
4.2.6. Korozyon Numunelerinin Enine Kesit Mikroyapıları	77
4.3. Oksidasyon Kinetiği İncelemesi	93
4.4. Sıcak Korozyon Kinetiği İncelenmesi	95

5. TARTIŞMA	97
5.1. Oksidasyon Hasarının İrdelenmesi	97
5.2. Sıcak Korozyon Hasarının İrdelenmesi	100
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	104
6.1. Sonuçlar	104
6.2. Öneriler	104
KAYNAKÇA	106
ÖZGEÇMİŞ	110



SİMGELER VE KISALTMALAR

EDS	: Elektron Dağılım Spektroskopisi
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
MA	: Mekanik Alaşımlama
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
YEA	: Yüksek Entropili Alaşım
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
XRD	: X-Işını Difraktometresi



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. a) saf metalin b) iki elementli alaşımın c) yüksek entropili alaşımın kafes yapısının şematik gösterimi (Y. Zhang vd., 2008)	4
Şekil 2.2. Alaşımların entropi değerlerine göre sınıflandırılması (Murty vd., 2019a).....	5
Şekil 2.3. (a) Bir tamburlu bilyalı değirmenin şematik kesiti. (b) Bir atritörlü bilyalı değirmenin şeması (Nabarro, 1996)	10
Şekil 3.1. Mekanik alaşımlarda kullanılan vakumlanabilir paslanmaz çelik hazne	17
Şekil 3.2. OptoSense Marka Bilyalı Öğütücü	17
Şekil 3.3. Pres Makinesi (MSE Teknoloji)	18
Şekil 3.4. Tüp Fırın	18
Şekil 3.5. Sinterlenip zımparalama ve parlatma işlemi uygulanmış numune	19
Şekil 4.1. AlCrFeNi(MoSi) _x numunelerinin sinterlenme sonrası XRD paternleri	22
Şekil 4.2. Alaşımların 1000°C de 5 saat oksidasyon testi sonrası XRD paternleri.....	23
Şekil 4.3. Alaşımların 1000°C de 75 saat oksidasyon testi sonrası XRD paternleri.....	23
Şekil 4.4. Alaşımların 900°C de 5 saat sıcak korozyon testi sonrası XRD paternleri	24
Şekil 4.5. Alaşımların 900°C de 75 saat sıcak korozyon testi sonrası XRD paternleri	25
Şekil 4.6. AlCrFeNi alaşımının SEM görüntüsü ve EDS dataları	26
Şekil 4.7. AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımının SEM görüntüsü ve EDS dataları	27
Şekil 4.8. AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımının SEM görüntüsü ve EDS dataları.....	28
Şekil 4.9. AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımının SEM görüntüsü ve EDS dataları.....	29
Şekil 4.10. AlCrFeNi alaşımına ait üst yüzey SEM görüntüsü, elementel dağılım haritası ve EDS dataları	31
Şekil 4.11. AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımına ait üst yüzey SEM görüntüsü, elementel dağılım haritası ve EDS dataları	32
Şekil 4.12. AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımına ait üst yüzey SEM görüntüsü, elementel dağılım haritası ve EDS dataları	33
Şekil 4.13. AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımına ait üst yüzey SEM görüntüsü, elementel dağılım haritası ve EDS dataları	34
Şekil 4.14. AlCrFeNi(MoSi) _x (x=0, 0.05, 0.1, 0.2) alaşımlarına ait ImageJ programı ile elde edilen porozite ve oksit haritaları.....	36
Şekil 4.15. AlCrFeNi alaşımının 5 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları.....	37
Şekil 4.16. AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımının 5 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları.....	38
Şekil 4.17. AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımının 5 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları.....	39
Şekil 4.18. AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımının 5 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları.....	40
Şekil 4.19. AlCrFeNi alaşımının 25 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları.....	40

Şekil 4.20. AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımının 25 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	41
Şekil 4.21. AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımının 25 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	42
Şekil 4.22. AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımının 25 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	43
Şekil 4.23. AlCrFeNi alaşımının 50 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	44
Şekil 4.24. AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımının 50 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	45
Şekil 4.25. AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımının 50 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	45
Şekil 4.26. AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımının 50 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	46
Şekil 4.27. AlCrFeNi alaşımının 75 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	47
Şekil 4.28. AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımının 75 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	48
Şekil 4.29. AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımının 75 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	48
Şekil 4.30. AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımının 75 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	49
Şekil 4.31. AlCrFeNi alaşımının 5 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	50
Şekil 4.32. AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımının 5 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	51
Şekil 4.33. AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımının 5 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	52
Şekil 4.34. AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımının 5 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	53
Şekil 4.35. AlCrFeNi alaşımının 25 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	53
Şekil 4.36. AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımının 25 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	54
Şekil 4.37. AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımının 25 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	55
Şekil 4.38. AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımının 25 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	56
Şekil 4.39. AlCrFeNi alaşımının 50 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	57
Şekil 4.40. AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımının 50 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	57
Şekil 4.41. AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımının 50 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları	58

Şekil 4.42. AlCrFeNi(MoSi)0.2 alaşımının 50 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları.....	59
Şekil 4.43. AlCrFeNi alaşımının 75 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları.....	59
Şekil 4.44. AlCrFeNi(MoSi)0.05 alaşımının 75 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları.....	60
Şekil 4.45. AlCrFeNi(MoSi)0.1 alaşımının 75 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları.....	61
Şekil 4.46. AlCrFeNi(MoSi)0.2 alaşımının 75 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları.....	62
Şekil 4.47. 5 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	63
Şekil 4.48. 5 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları	64
Şekil 4.49. 5 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları	65
Şekil 4.50. 5 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları	66
Şekil 4.51. 25 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	67
Şekil 4.52. 25 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	68
Şekil 4.53. 25 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları	69
Şekil 4.54. 25 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları	70
Şekil 4.55. 50 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	71
Şekil 4.56. 50 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	72
Şekil 4.57. 50 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları	73
Şekil 4.58. 75 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	74
Şekil 4.59. 75 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	75
Şekil 4.60. 75 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları	76
Şekil 4.61. 75 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları	77
Şekil 4.62. 5 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	78
Şekil 4.63. 5 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	79

Şekil 4.64. 5 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	80
Şekil 4.65. 5 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	81
Şekil 4.66 25 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	82
Şekil 4.67. 25 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	83
Şekil 4.68. 25 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	84
Şekil 4.69. 25 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	85
Şekil 4.70. 50 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları	86
Şekil 4.71. 50 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	87
Şekil 4.72. 50 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	88
Şekil 4.73. 50 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	89
Şekil 4.74. 75 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları	90
Şekil 4.75. 75 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	90
Şekil 4.76. 75 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.1} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	91
Şekil 4.77. 75 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi) _{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları.....	92
Şekil 4.78. Oksidasyon testleri sonrası alaşımın birim kütle değişimine bağlı oksidasyon kinetiği grafikleri	93
Şekil 4.79. Sıcak Korozyon sürelerine bağlı birim kütle değişim grafiği.....	95

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Yüksek entropili alaşımlar için gerekli oluşum parametre değer aralıkları.	16
Tablo 3.2. Alaşım tasarımının teorik hesaplamalarında elde edilen veriler.....	16



1. GİRİŞ

Metaller sahip oldukları sertlik, mukavemet ve yüksek tokluk gibi özellikleri sayesinde yüksek basınç, darbelere ve deformasyonlara karşı direnç gösterebilmektedirler. Fakat metallerin korozyona karşı dirençleri çok yüksek değildir. Özellikle yüksek sıcaklık kullanılan çalışma ortamlarında yetersiz kalmaktadırlar. Korozyon, metallerin çevresiyle kimyasal veya elektrokimyasal olarak etkileşime girerek bozulması veya aşınması olayına verilen isimdir. Geleneksel alaşımlar sayesinde korozyon özelliklerinin zayıflığının önüne geçilmeye ve mekanik özellikleri arttırılmaya çalışılmıştır. Bu alaşımlar temelinde iki veya daha fazla elementin alaşımlama yöntemlerinden biri ile kimyasal olarak birleşimiyle oluşturulmuş olup kristal kafes yapılarına sahip metal malzemelerdir. Geleneksel kalıpların dışında düşünersek ve alaşımları bir ya da iki temel elementten değil de birden fazla elementten tasarlırsak ne elde ederiz sorusuna ilk olarak 1995 yılında önerilen bu yeni konseptte (KH Huang & JW Yeh, 1996) yüksek entropili alaşım (YEA) adı verilmiştir (J. -W. Yeh vd., 2004). Yüksek Entropili Alaşım kavramı temel olarak, geleneksel alaşımlardaki gibi yalnız bir element kullanılarak alaşımlama yapmak yerine en az 5 elementi bir arada yakın element oranları (%5-%35) ile kullanılması sonucunda elde edilen yeni nesil alaşım sistemidir. Element oranları ve sayısı karışım entropisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Yüksek entropili alaşımlar sahip oldukları yüksek mukavemet, sertlik, korozyon direnci, yüksek sıcaklık dayanımı gibi birçok üstün özelliğe sahiptir.

Yüksek entropili alaşımlarda yapının sahip olduğu faz malzemenin mekanik özelliğini belirlemede kullanılan en önemli özelliktir. Malzemede yapı eğer HMK (Hacim merkezli kübik) faza sahip ise; yapının düşük süneklik ve yüksek akma dayanımına sahip olması beklenirken, yapının YMK (Yüzey merkezli kübik) faza sahip olduğu durumda yapıda düşük akma dayanımı ve daha yüksek süneklik gibi özellikler beklenir. Yapıda birden fazla fazın aynı yapıda bulunması durumunda, bulunan farklı fazların kombinasyonu ile sahip oldukları iyi özellikler olan yüksek akma dayanımı ve yüksek süneklik bir arada bulunur. Yüksek entropili alaşımlar ile geleneksel alaşımlar da bir arada elde edilemeyen yüksek sertlik, mukavemet, korozyon direnci gibi özelliklere sahip olabilirler.

Yüksek sıcaklık korozyon metallerin yüksek sıcaklık ortamında oksijen, kükürt, klor, su buharı gibi gazlar, tuzlar, katranlar veya yakıt atıkları ile reaksiyona girmesi sonucu metalin aşınmasıdır. Termik santrallerde, kazanlarda, gaz türbinlerinde, havacılıkta jet motorlarında yüksek sıcaklık korozyonu etkileri görülmektedir. Bunun gibi korozyon direnci beklenen ortamlarda metal alaşımları yetersiz kalmaktadır. Yüksek entropili alaşımlar sahip oldukları yüksek mukavemet, sertlik, korozyon direnci, yüksek sıcaklık dayanımı gibi birçok üstün özellik sayesinde metal alaşımların yetersiz kaldığı ortamlarda kullanılmaya aday malzemelerdir.

Çalışma kapsamında üretilen $\text{AlCrFeNi}(\text{MoSi})_x$ alaşımının süper alaşımlara kıyasla ekonomik olan, yüksek sıcaklıklarda bu malzemelere alternatif olarak kullanılabilir olmasının ortaya konması temel amacımızdır. Ayrıca MCrAlY tipi alaşımlarla da mukayese edilebilir ve bu alaşımlara yeni alternatif sunmak da projenin amaçları arasındadır. Bu doğrultuda yüksek sıcaklığa maruz kalan metal ve alaşımlar da özellikle yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı üstün koruma sağlayan alümina oluşturuucu yüksek entropili alaşımların üretilmesi hedeflenmiştir. Yüksek entropili alaşımların tipik özelliği olan yavaş difüze olma özelliği sayesinde alaşım yapısında özellikle yüzey altı bölgelerde hızlı por oluşumlarının azalması hem oksidasyon hem de korozyon özellikleri yönünden gelişmiş, bu alaşımın yine ekonomik de bir yöntem olan toz metalurjisi tekniği kullanarak üretmek projenin bir diğer amacıdır. Bunların yanında üretilcek alaşımların yüksek sıcaklıkta karşılaşılabileceği korozif ataklara karşı olan dirençleri de incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Metal Alaşımlar

Alaşımlar en az biri metal olmak üzere iki ve daha fazla kimyasal elementin bir araya gelmesiyle meydana gelen ve metal özelliği gösteren malzemelerdir. Bakır alaşımları keşfedilen ilk metalik alaşım olarak bronz çağında kullanılmıştır (George vd., 2019). Metalik alaşımların gelişimi, daha iyi mekanik, elektriksel, manyetik, optik, termal, fiziksel ve kimyasal özelliklere talebin artması ile ilerlemiştir. Metalik alaşımların gelişiminde farklı element ve oranlarının kullanılmasını farklı alaşımlama tekniklerinin kullanılması takip etmiştir. En yaygın ve geleneksel olarak kullanılan alaşımlama tekniği demir, nikel, alüminyum ve benzeri ana elementlerin temel element olarak kullanılıp diğer elementlerle az miktarda alaşımlanması temeline dayanmaktadır (J. -W. Yeh vd., 2004).

Alaşımların sağladığı faydalar şu şekilde sıralanabilir;

- Mekanik özellikleri geliştirmek,
- Fiziksel özelliklerini geliştirmek,
- Birbirinden farklı özelliklere sahip çeşitli malzemeler üretmek,
- Isıl işlem uygulanabilir malzeme elde etmek
- Malzeme maliyetini düşürmek
- Korozyon dayanımını arttırmak

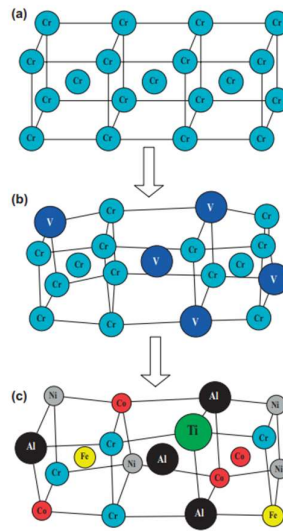
Alaşımlama sayesinde elde edilen diğer ve en büyük yarar, katkılanan elementlerin ana malzeme üzerinde oluşturabileceği etkilerin bilinmesi ile üstün özellikte yeni malzemelerin üretilebilmesi mümkün kılınmıştır. Bu sayede ihtiyaç bulunan uygulama yerine en uygun fiziksel ve mekanik özelliklere sahip malzemelerin üretilmesi sağlanmaktadır (Erdoğan Azmi, 2018).

Saf metaller yüksek sıcaklık, aşınma dayanımı, kimyasal ortam, yorulma vb. gibi etkiler karşısında yetersiz kalabilmektedirler. Bu gibi durumlarda ihtiyaç duyulan özelliklere sahip alaşımlar kullanılır. Örneğin alüminyum metaline eklenen silisyum veya magnezyum ile alüminyumun mukavemeti önemli ölçüde artmakta diğer bir örnek olarak demirin %0,02 ila %2,1 oranında karbon ile alaşımlanması sonucunda elde edilen çelik ile demire göre çok daha yüksek bir sertlik elde edilmektedir. Teknolojinin ve endüstrinin gelişmesi farklı ihtiyaçları da beraberinde

getirmektedir. Bu ihtiyaçlar neticesinde yeni nesil alaşım türlerinin tasarlanması ve geliştirilmesi son dönemlerde hayati bir rol oynamaya başlamıştır.

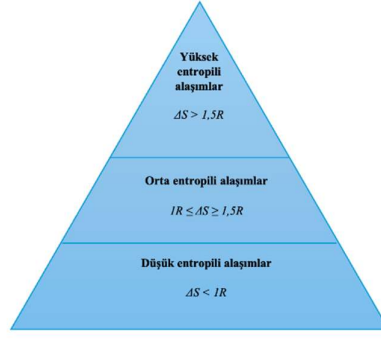
2.2. Yüksek Entropili Alaşımlar

Geleneksel alaşımlar bir ana elemente eklenen katkı elementi temeline dayanır. Ana elemente eklenen farklı türde alaşım elementleri ve oranları ile ana elemente bağlı alaşımlar oluşturulabilir. Huang ve Yeh tarafından 1995 yılında önerilen yeni kavram; birden çok ana element kullanılarak alaşım elde edilmesi, yüksek entropili alaşım olarak adlandırılmıştır (Huang & Yeh, 1996) (J. Yeh vd., 2004).



şekil 2.1. a) saf metalin b) iki elementli alaşımın c) yüksek entropili alaşımın kafes yapısının şematik gösterimi (Y. Zhang vd., 2008)

Yeh ve arkadaşları, yüksek entropili alaşımları, en az 5 elementin %5 ile %35 arasında bir orana sahip olarak bir araya getirilmesi olarak tanımlamışlardır (J. Yeh vd., 2004). Yüksek entropili bir alaşım oluşturacak katı bir  ozelti için intermetalik fazların bulunmaması gibi önerilen başka parametreler ve tanımlarda vardır (Otto vd., 2013). Bu malzemeler için yüksek entropi, eř molar metal alaşımları arasındaki karışım entropisinin yüksek değerini ifade eder. Genel olarak 1,5 R'den (R =gaz sabiti) fazladır. Bu değer metaller arası bileşikler veya segregasyon oluşturmak yerine katılaşma sırasında rastgele katı  ozelti oluşturma olasılığının yüksek olmasına neden olur. Benzer şekilde, bir orta entropi alaşımı (Gali & George, 2013), iki ila dört ana elementten oluşan veya R ve 1.5 R (Miracle vd., 2014) arasında bir karışım entropisine sahip bir malzeme olarak tanımlanır.



Şekil 2.2. Alaşımların entropi değerlerine göre sınıflandırılması (Murty vd., 2019a).

YEA'lar, yüksek karışım entropisi ile genellikle intermetalik bileşikler yerine YMK ve/veya HMK katı çözeltileri oluşturur (J. Yeh vd., 2004; Y. J. Zhou vd., 2007). YEA'lar, stabil ve çok güçlü bir katı çözeltilerdir. Alaşımda bulunan beş elementten hangilerinin çözücü hangilerinin çözünen atom olduğu bilinmemektedir. Çok bileşenli alaşımların faz diyagramları üzerine yalnızca birkaç çalışma yapılmıştır. Bu nedenle bu alaşımlar hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır.

Yüksek entropili alaşımların diğer alaşımlardan ayıran bazı farklı, üstün ve zayıf özellikleri şu şekilde sıralanabilir.

- Yüksek Sertlik: Birden fazla elementin karışımı, alaşımın sertliğini artırabilir.
- Yüksek Mukavemet: Element kombinasyonları sayesinde yüksek entropili alaşımlar yüksek mukavemet gösterebilir.
- İyi Korozyon Direnci: Bazı yüksek entropili alaşımlar yüksek korozyon direnci gösterebilir.
- İyi Termal Stabilite: Yüksek entropili alaşımlar, genellikle geniş sıcaklık aralıklarında mekanik özelliklerini koruyabilir.
- Potansiyel Fonksiyonel Özellikler: Yüksek entropili alaşımların elektriksel, manyetik ve termoelektrik özellikleri kontrol edilebilir ve özelleştirilebilir.

2.2.1. Çoklu Ana Element Etkisi

Yüksek entropili alaşımlarda 4 faktör bulunmaktadır. Bu 4 faktör malzemenin mekanik ve mikroyapısal açıdan özelliklerine etki etmektedir. Bunlar; Yüksek entropi etkisi, yavaş difüzyon etkisi, kafes distorsiyonu ve kokteyl etkisidir.

Yüksek entropi etkisi malzemede mikroyapıyı basitleştirme etkisi uygular. Bu durum malzemede YMK ve HMK katı eriyikleri oluşturmada en önemli rolü oynar. Malzemenin mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri kafes distorsiyonu ile etkilenmektedir. Yavaş difüzyon etkisi ile amorf veya nano kristalin yapıların oluşumu geliştirilir. Son olarak kokteyl etkisi ise bir araya gelen farklı elementlerin birbiri ile olan etkileşimi sayesinde kompozit etkisi oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Bahsedilen bu etkenlerin tamamı YEA'ların sayısız özellikte olmasına ve birçok uygulama için uygun olmasını sağlamaktadır (J.-W. Yeh, 2006; Y. Zhang vd., 2014a) .

- Yüksek entropi etkisi: Yüksek entropi alaşımlarının sahip olduğu yüksek karışım entropisi, katı çözümleri fazlarının serbest enerjisini azaltmakta ve özellikle daha yüksek sıcaklıklarda bunların oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Sistemi oluşturan elementler arasındaki artan karşılıklı çözünürlük nedeniyle, YEA'larda bulunan fazların sayısı belirgin bir şekilde azaltılabilir.(Tsai & Yeh, 2014)
- Yavaş difüzyon etkisi: Alaşım içerisinde bulunan her kafes bölgesindeki her bir atomun komşu atomu farklıdır. Bu sebeple her atom yanındaki boşluğa geçerken komşu atomu değişecektir. Bu da kafes içerisinde farklı yerel enerji seviyelerine yol açar. Sonuç olarak bu durum YEA'larda difüzyonu yavaşlatır.
- Kafes distorsiyonu: YEA'lar farklı atomik boyutlara sahip çeşitli elementlerden meydana gelmektedir. Bu boyut farklılıkları kafesde bozulmalara sebep olmaktadır. Daha büyük boyutlara sahip olan atomlar komşu atomları uzaklaştırırken küçük atomların etrafında fazladan boşluk oluşur. Gerinim enerjisi kafes distorsiyonu ile ilişkilidir ve gerinim enerjisi YEA'ların kafesinin serbest enerjisini yükselterek özelliklerine etki eder. Örnek olarak, kafes distorsiyonunun dislokasyon hareketlerini engellemesi ile belirgin katı çözümleri kuvvetlenmesi sağlar (Y. Zhang vd., 2014b).
- Kokteyl Etkisi: Tek bir element le elde edilemeyecek özellikleri çok sayıda element kullanılması ile elde edilmesi durumu kokteyl etkisi olarak adlandırılır. Alaşım elemanlarının ve kompozisyonun değişimi ile alaşım

özellikleri ayarlanabilmektedir. Örnek olarak alaşıma hafif element katkısı sayesinde yoğunluk azaltılabilmesi verilebilir (Erdoğan & Zeytin, 2019).

Karışım entalpisi, karıştırma entropisi, erime noktaları, atomik boyut farkı ve değerlik elektron konsantrasyonu gibi parametreler, yüksek entropili alaşımlar için faz oluşum kuralları olarak kullanılır. Bu kurallar ve parametreler, araştırmacıların, öngörülen uygulamalarına en uygun özelliklere sahip yüksek entropili bir alaşımı önceden tasarımlarına olanak tanır (Erdoğan & Zeytin, 2019).

YEA'lardaki geniş bileşim aralığı ve çok sayıda alaşım sistemi nedeniyle, YEA'nın mekanik özellikleri önemli ölçüde değişebilir. Sertlik/dayanım açısından en kritik faktörler şunlardır:

- (1) Alaşımda oluşan her fazın sertliği/dayanımı,
- (2) Oluşan her fazın göreceli hacim oranı,
- (3) Mevcut fazların morfolojisi/dağılımı.

Mekanik ve aşınma direnci, sertlik, akma dayanımı, elastisite modülü, aşınma, yorulma, sürünme gibi mekanik özellikler birkaç faktöre bağlıdır ve alaşımdaki her bir fazın sertlik/dayanım oranı, her bir fazın bağıl hacim oranı, alaşımdaki fazların dağılımı ve morfolojisi gibi faktörler alaşımın mekanik özelliklerini etkilemektedir.

Alaşımlar sahip oldukları faza göre farklı sertlik değerlerine sahip olabilmektedirler. Yapılan çalışmalar incelendiğinde YEA'lara karmaşık fazlar eklenmesi sonucunda mekanik özelliklerinin iyileştirilebileceği düşünülmektedir. İntermetalik fazların ikincil faz olarak kullanılması, tek fazlı basit yapıya YEA'ların sahip olduğu mekanik özellikleri iyileştirmektedir (Nordin, 2018).

2.3. Yüksek Entropili Alaşımlarda Katı Eriyikler

Yüksek entropili alaşımlar, intermetaliklerin aksine düzensiz ve kısmen düzenli HMK, YMK ve HSP katı eriyikleri oluşturma eğilimindedirler. Bu özellik karışım entropisine bağlanmaktadır. Eşatomik alaşımlarda karışım entropisi $\Delta S_{krş} = R \ln(n)$ formülünce belirlenir ve n element sayısı iken “R” ise gaz sabitidir. Yüksek karışım entropisi katı eriyiğin $\Delta G_{krş} = \Delta H_{krş} - T\Delta S_{krş}$ uyarınca serbest enerjisini düşürerek özellikle yüksek sıcaklıklarda katı eriyiklerin kararlı hale gelmesini sağlar (Murty vd., 2019a).

Yüksek dayanıma ihtiyaç duyan uygulamalar için HMK YEA'lar, YMK YEA'lara oranla daha yüksek akma dayanımı gibi daha iyi mekanik özellikler gösterirler. HMK yapısı, alaşımdaki ikili çiftlerin çoğunun HMK kafesinde kristalleştiğinde görülür. YMK YEA'ların sıkı paket yapıya sahip olması sayesinde yüksek sıcaklıklarda HMK YEA'lara göre daha uygundurlar.

Katı eriyikler için HMK oluşturan elementler olarak Al, Cr, Fe, Ti, Mo, Nb, Ta, V ve W'dan bahsedilebilir. Al, YMK yapısına sahip olduğu için bu elementler arasında ayırt edilebilir. Alüminyum, bugüne kadar çalışılan çoğu YEA'da alaşım elementi olarak kullanılmıştır. Alüminyum düşük konsantrasyonlarda YMK yapısını stabilize ederken, alaşım içinde yüksek miktarlarda bulunduğu HMK yapısını stabilize eder (Erdoğan Azmi, 2018).

Alüminyum'un HMK oluşturma etkisi, yeteri kadar katıldığında alüminyumun AlNi, AlFe, AlCo gibi kararlı HMK yapıları bileşikler oluşturmaya bağlanmaktadır. Co, Cu, ve Ni YMK yapı ve bu yapıyı stabilize edici yönde özellikler sergilerler. Nikel güçlü YMK stabilize edicidir. Molibden HMK stabilizesine veya sigma fazı oluşumuna yardım eder. Krom ise yine bir HMK stabilize edici elementtir ve Fe, Co ve Ni varlığında sigma fazı oluşumunu teşvik eder (Murty vd., 2019a).

2.4. Yüksek Entropili Alaşımlarda İntermetalikler ve Arayer Bileşikler

Yüksek entropili alaşımlar üzerine yapılan çalışmalar sonucunda bileşen elementleri arasında bulunan yüksek atomik ilgi ve yüksek atomik boyut farkı olduğu durumlarda karışım entropisinin basit katı eriyiklerin oluşumunu açıklamaya yetmediği düşünülmüştür. Bu durumda, işlem koşullarına göre bazı amorf veya intermetalik fazlar gözlemlenebilir. Oluşabilecek intermetalik fazlara örnek olarak B2, sigma(σ), Laves fazı gösterilebilir (Murty vd., 2019b).

2.4.1. İntermetalikler

2.4.1.1. B2 Fazı

Birçok YEA'da, B2 fazı birincil veya ikincil faz olarak görülür. Bazı durumlarda, ısıtma işlemi sırasında HMK fazından çökme olarak da gözlemlenebilir. B2 fazının gözlemlendiği hemen hemen tüm durumlarda, alaşımlar Al ile birlikte Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Cu gibi 3d geçiş elementleri içerir. Bu 3d geçiş elementleri arasında Al ve Fe, Co ve Ni, B2 fazı oluşumu için güçlü bir afiniteye sahiptir. B2 fazı gösteren alaşımların bileşenlerinin dikkatlice gözlemlenmesi, hepsinin Al ile birlikte

bu üç elementten (Fe, Co ve Ni) birine sahip olduğunu göstermektedir (Erdoğan & Zeytin, 2019).

2.4.1.2. Sigma σ Fazı

Çoğu Cr içeriğine sahip çeliklerde Sigma fazı (σ) görülmektedir ve eşit atomlu FeCr tetragonal yapıdadır. Sigma fazı eşit atomlu şekilde Co-Cr ve Fe-Mo ikili alaşımlarında da görülebilmektedir (Murty vd., 2019a). Yüksek entropi alaşımlarında sigma fazı çok bileşenli bir katı eriyiktir. Sigma fazının oluşumu, yüksek entropi alaşımlarında karışım entropisine ek olarak elementlerin birbirleri arasındaki etkileşime ve atomik boyut farklarına bağlı olarak farklı tiplerde katı eriyiklerin oluşabileceğini gösterir (Erdoğan & Zeytin, 2019).

2.4.1.3. Laves Fazı

Laves fazı, stokiyometrik AB₂ oranında oluşan ve atomik boyut farkı 1,05 ile 1,67 arasında olduğunda ortaya çıkan intermetalik bir bileşiktir. Üç tür Laves fazı vardır: kübik MgCu₂ (C315), hekzagonal MgZn₂ (C14) ve hekzagonal MgNi₂ (C36).

2.4.1.4. Arayer Bileşikleri

Arayer bileşikleri, yeterince küçük atomlar metal kafesindeki özel arayer boşluklarını doldurduğunda oluşur. Bunlara Högg fazları da denir. Örneğin geçiş metalleri genellikle hekzgonal sıkı paketlenme veya yüzey merkezli kübik yapıya sahiptir ve farklı noktalarda tetrahedral ve oktahedral boşluklar içerir. Bu bileşiklerin tipik stokiyometrik oranları MX, M₂X, MX₂, M₃X ve M₆X olup burada M, Zr, Ti, V, Cr, Fe gibi elementler olabilirken X, H, B, C, N elementleri olabilir (Murty vd., 2019a).

2.5. Yüksek Entropi Alaşımların Üretim Yöntemleri

YEA'lar ergitme döküm, toz metalurjisi ve ince film gibi farklı prosesler ile üretilmektedir (Y. Zhang vd., 2014c). En çok kullanılan ergitme prosesleri vakum ark ergitme ve vakum indüksiyon ergitmedir. Katı hal üretim yönteminde ise mekanik alaşımlama ve sonrasında sinterlemedir (Erdoğan & Zeytin, 2019).

2.5.1. Ergitme-Döküm

Vakum ark ergitme ve vakum indüksiyon ergitme en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Ark ergitme yöntemi, hammaddeleri eritmek için yüklü malzeme ile elektrot arasında ark oluşması sonucu gerçekleşir. Öte yandan, indüksiyon ergitme

yöntemi, metalde (genellikle iletken malzeme) metalin erime sıcaklığına kadar ısınmasına neden olan girdap akımının oluşmasına dayanır.

2.5.2. Toz Metalurjisi

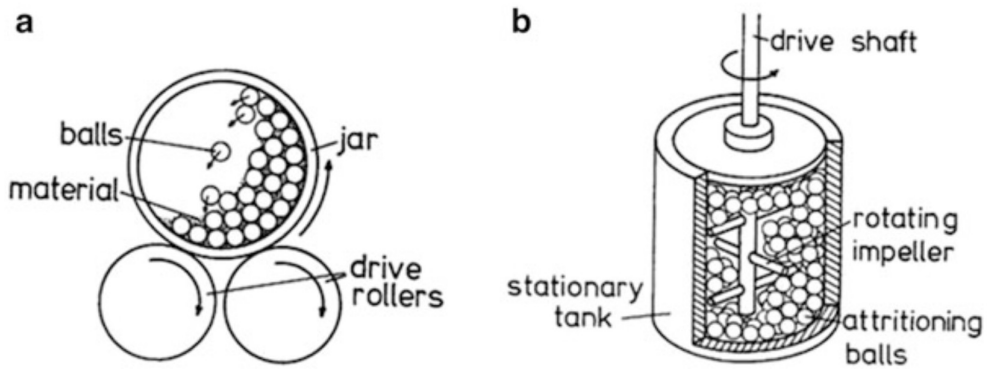
Katı halden en yaygın kullanılan üretim yöntemi mekanik alaşımlamadır (MA). Bu yöntem, malzemelerin tekrarlanan soğuk kaynak ve yüksek enerjili bilyalı değirmen ile kırılarak toz haline getirilmesini ve daha sonra yeniden kaynaklanmasını içeren bir işlem olarak tanımlanabilir (Murty vd., 2019a; Suryanarayana, 2001). Mekanik alaşımlama işlemi 3 adımdan oluşmaktadır. Öncelikle alaşım elementleri bilyalı öğütme yardımıyla ince tozlar haline getirilip tozlar preslenir ardından ise sinterleme işlemi uygulanır.

2.5.3. Biriktirme İşlemi

Yüzey kaplama yöntemi olan püskürtme biriktirme, gaz halinden YEA üretmek için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntem, iyon bombardımanı ile hedef malzeme üzerinde ikinci bir yüzey oluşturma işlemi olarak tanımlanabilir.

2.6. Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama yöntemi, kontrollü, son derece ince mikro yapılara sahip kompozit metal alaşımlı tozlar üreten kuru ve yüksek enerjili bir bilyalı öğütme işlemi olarak tanımlanmıştır. Mekanik alaşımlamada, elde edilen toz ve tozların son bileşimi, başlangıç durumundaki ilgili bileşenlerin yüzdesine karşılık gelene kadar tekrarlanan soğuk kaynaklama ve toz parçacıklarının kırılması yoluyla belirlenir.



Şekil 2.3. (a) Bir tamburlu bilyalı değirmenin şematik kesiti. (b) Bir atritörlü bilyalı değirmenin şeması (Nabarro, 1996)

Mekanik alaşımlama işlemi çok yönlü avantajlara sahiptir. Sünek metal alaşımları, kırılğan intermetalik bileşikler ve kompozitler dahil olmak üzere hemen

hemen her malzeme bu yöntemle üretilebilir. Tipik olarak oda sıcaklığında veya altında gerçekleştirilen mekanik alaşımlama, eritme ve döküm yöntemlerindeki olası sorunları ve sonraki yöntemlerin üretebileceği segregasyonu elemine etmektedir. Böylece, genellikle katılaştırma işlemi için sorun oluşturabilen çok farklı erime sıcaklıklarına veya buhar basınçlarına sahip alaşımlar sentezlenebilir. Öğütülmüş kristalin malzemeler tipik olarak çok ince tanelidir ve bu, nano kristal hatlı malzemeleri üretmek için kullanılan yöntemlerden biri yine mekanik alaşımlamadır. Mekanik alaşımlamanın bazı dezavantajları da bulunmaktadır, öğütme ortamından veya atmosferden kaynaklı olası oksitlenmeye sebep olabilmektedir. Öğütme ortamının (topların ve tankın bileşimi) uygun seçimi ve yüksek saflıkta inert gaz veya vakum ortamında öğütme yoluyla oksitlenme sorunu en aza indirilebilir veya ortadan kaldırılabilir (Gao vd., 2016). Bunun yanında kullanılan hazne ve bilyadan gelen parçacıklar da alaşımda safsızlığa neden olabilmektedir. Uzun süren mekanik alaşımlama işlemleri ekonomik açıdan engel teşkil etmese de süre olarak geç üretime sebep olması bir diğer dezavantajı olarak değerlendirilebilir.

Toz metalurjisinde bir diğer önemli adım ise sinterlemedir. Bu yolla elde edilen YEA'ların yoğun parça haline gelmesi için sinterleme işlemine ihtiyaç vardır. Genel olarak basınçlı, elektrik destekli ve basınçsız olarak uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında en etkili olanları fakat yatırım maliyeti yüksek olanlar basınçlı ve elektrik destekli sinterleme teknikleridir. Bu yöntemlerle daha yoğun, düşük poroziteli, düşük oksitli ve daha hızlı üretimler gerçekleştirilebilmektedir. Basınçsız sinterleme, toz metalurjisi yöntemiyle üretilen malzemelerin yüksek sıcaklıkta ve atmosfer basıncında sinterlenmesi işlemidir. Basınçsız sinterleme ile YEA tozları, yüksek sıcaklıkta ve koruyucu bir gaz atmosferinde ısıtılarak birbirine kaynaştırılır. Bu yöntem, YEA'ların mikroyapılarını ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için farklı sinterleme parametreleri (sıcaklık, süre, ısıtma hızı, soğutma hızı, gaz türü) uygulanabilir. Basınçsız sinterleme ile üretilen YEA'ların; düşük üretim maliyeti ve enerji tüketimi, homojen ve ince taneli mikroyapı, yüksek gözeneklilik ve süneklik, iyi korozyon direnci, geniş alaşım tasarımı gibi avantajları vardır.

2.7. Yüksek Sıcaklık Hasarları

Yüksek sıcaklıklarda kullanılan metal alaşımları, ortam koşullarının aşındırıcı etkilerine ve yüksek sıcaklıklarda metalurjik veya yapısal değişikliklere dayanıklı olmalıdır. Metalik malzemelerin ve alaşımların yaygın olarak maruz kaldığı iki

önemli yüksek sıcaklık hasar türü bulunmaktadır. Bunlardan birincisi yüksek sıcaklık oksidasyonu iken diğeri ise ortamda bulunan Na, K, S ve Cl gibi bileşenlerden kaynaklı sıcak korozyondur.

2.7.1. Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu

Yüksek sıcaklık oksidasyonunda metalik elementler oksitlenerek ana malzeme yüzeyinde oksit tabaka meydana getirerek zamana ve sıcaklığa da bağlı olarak zamanla ana malzemenin tükenmesine neden olmaktadır. Oluşan oksit tabakası ne kadar kararlı, dayanımlı ve yavaş büyüyen bir davranış sergilerse ana malzemedeki elementel tükenim de o oranda azalmaktadır. Bu bağlamda yüksek sıcaklıklarda yüzeyde oluşması en çok arzu edilen oksitler Cr_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 dir. Bu üç oksit de diğeri oksitlere kıyasla daha yavaş büyüyen ve kararlı oksitlerdir. Ayrıca ana malzeme ile olan adezyonlarının da iyi olması bu malzemelerin stres kaynaklı kopmalara karşı nispeten daha dirençli olmasını sağlamaktadır. Oksidasyon olayında yüzeyde ilk olarak tüm var olan serbest metalik tabaka oksitlenmektedir. Daha sonra ise daha reaktif olan oksitler yüzeyde oluşmaya başlamaktadır. Tabi ki burada elementel konsantrasyon da önem arz etmektedir. Zamana bağlı tükenen elementel konsantrasyondan kaynaklı yavaşlayan difüzyon hızları ile diğeri kararsız oksitlerin de yüzeyde oluşması hatta diğeri oksitlerle de reaksiyon oluşumu söz konusu olmaktadır.

Yukarda bahsedilen tüm bu bilgiler ışığında oksidasyon dirençli bir alaşımda Al, Cr ve Si içerikleri alaşım türüne ve şekline bağlı olarak belli oranlarda olması gerekmektedir. Termodinamik açıdan bakıldığında bu oksitler arasında en kararlıları sırasıyla Al_2O_3 , Cr_2O_3 ve SiO_2 şeklinde sıralanabilir.

2.7.2. Sıcak Korozyon

Yanma proseslerinin gerçekleştiği yüksek sıcaklık ortamlarında kullanılan malzemelerin yaygın olarak maruz kaldığı hasar türlerinden biri de sıcak korozyondur. Na_2SO_4 ve K_2SO_4 gibi tuzlar alaşımın sahip olduğu elementlerle sülfat reaksiyonu oluşturarak düşük sıcaklıkta ergiyen NiSO_4 ve CoSO_4 gibi bileşikler meydana getirmektedir. Sıcak korozyon oksidasyona kıyasla daha tahrip edici hasarlar vermektedir. Oksidasyonda yüzeyde oluşan pasif tabaka sayesinde yavaşlama söz konusu olurken sıcak korozyonda ergimiş tuzlara karşı oluşan pasif

tabaka aynı derecede malzemeye koruma sağlayamadığından ana malzemedeki kütle kaybı daha yüksek olmaktadır.

Korozyon direncinin etkilerini incelemek üzere yapılan çalışmalardan biri olan Zhao ve ark. 2023 yılında yapmış oldukları çalışmada Mn, Ti ve Mo alaşım elementlerinin FeCoNiCr bazlı yüksek entropili alaşımın korozyon davranışı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, Mo eklenmesi YEA'nın korozyon direncini artırmıştır. Buna karşılık, Ti ve Mn elementlerinin eklenmesi YEA'nın korozyon direncini azaltırken, Ti eklenmiş YEA için azalma hafif olmuştur (Zhao vd., 2023).

Yapılan diğer bir çalışmada $\text{Fe}_2\text{CoCrNi}_{0.5}$ alaşımına Cu ve Si ilavesi ile $850\text{ }^\circ\text{C}$ ' de %100 NaCl ortamında sıcak korozyon etkisi incelenmiştir (Garip, 2022). Sıcak korozyon testleri sonrası yalnızca Silisyum ilaveli olan alaşımda kütle kaybının daha az olduğu tespit edilmiştir. Sıcak korozyon testleri sonrası yüzeyde Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ve CoFe_2O_4 spinel fazları tespit edilmiştir. Normal koşullarda oksidasyona maruz kalmış olsaydı bu alaşım yüzeyinde baskın olarak Cr_2O_3 fazının görülmesi muhtemeldi. Fakat NaCl bu tabakanın oluşumunu yavaşlatarak diğer hızlı büyüyen kararsız oksitlerin oluşumuna da sebep olmuştur. NaCl ile oluşan metal oksitlerin reaksiyonu neticesinde sodyum metal oksitler kararlı oksit oluşumunu engellemiştir. Reaksiyonlar neticesinde açığa çıkan klor gazlarının ise ana malzeme ile ayrıca reaksiyona girmesi neticesinde metal klorürler meydana gelmektedir. Bu klorürlerinde tekrar oksijenle reaksiyonları sonrası ise tekrar metal oksit ve Cl gazlarının açığa çıkması tekrarlı bir döngü meydana gelmektedir.

2.8. Yüksek Entropi Alaşımlarının Kullanım Alanları

Gelişen teknoloji ile birlikte kullanılan malzemelerde yüksek sıcaklık ve basınç ortamlarında uzun ömür, daha fazla korozyon, oksidasyon ve aşınma direnci, düşük yoğunluk ve daha uygun maliyet gibi özelliklerin bir veya birçoğunun aynı anda bulunması istenir. Örnek olarak yüksek enerji koruma etkisi ile yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda çalışan parçalar enerji tüketimi, maliyeti ve kirliliği düşürebilirler (Murty vd., 2019a).

Tüm bunların yanı sıra düşük yoğunluklu malzemeler özellikle otomotiv ve havacılık sektörlerinde yakıt tasarrufuna katkı sağlamakta ve daha az çevre sorununa yol açmaktadır (Erdoğan Azmi, 2018).

YEA'lar sahip oldukları yüksek aşınma ve korozyon direnci sayesinde kaplama malzemesi olarak toz forma dönüştürülerek parça yüzeylerine termal spreyleme tekniği gibi yöntemlerle kaplanabilirler. Ayrıca yüksek sıcaklıklardaki kararlılıkları sayesinde refrakter metal olarak termal bariyer kaplama uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Y. Zhang vd., 2014c). Yüksek entropili alaşımlar sahip oldukları paramanyetik, ferromanyetik ve yumuşak manyetik özellikleri sayesinde elektronik sektöründe de kullanılabilme potansiyeline sahiptirler.

Yüksek entropili alaşımların bu ve bunlar gibi üstün özelliklere ihtiyaç duyulan durumlarda sahip oldukları özellikler sayesinde ihtiyaçları karşılayabileceği düşünülmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada $\text{AlCrFeNi}(\text{MoSi})_x$ ($x= 0, 0.05, 0.1, 0.2$) yüksek entropili alaşımının mekanik alaşımlama yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen alaşımlar yüksek entropili alaşımların mekanik alaşımlama tekniği kullanılarak üretilip; tozlarının sentezi, tozların şekillendirilmesi, şekillendirilmiş tozların basınçsız olarak sinterlenmesini ve üretimi tamamlanan peletlerin yüksek sıcaklıkta maruz kalabilecekleri korozyonlara ve oksidasyona karşı performansları incelenmiştir.

3.1. Alaşımların Üretimi

3.1.1. Alaşımların Tasarlanması

Yüksek entropili alaşımların tasarlarken öncelikli olarak karışım entropisi, karışım entalpisi, atomsal boyut farkı gibi etmenler göz önünde bulundurularak element seçimi ve oranlaması yapılmıştır. YEA’larda atomik boyut farkı, elementlerin birbirine olan elektron ilgisi yani karışım entalpi değerleri gibi etmenler, tek fazlı olarak üretilmesi istenen alaşımlarda üretim sonrası ikincil fazlar meydana gelmesine sebebiyet vermektedir. Ortalama ergime sıcaklığına bağlı olarak katı çözelti oluşabilirliği nedenini incelemek adına ergime sıcaklığı, karışım entropisi ve karışım entalpisi kullanılarak bulunan Ω değeri hesaplanmıştır. Elektron verme eğilimleri yüksek olan elementlerin elektronegativite farkı yüksektir. Bu farkın yüksek olmasından dolayı kolayca elektron alırlar ve intermetalik faz oluşumu kolaylaşabilmektedir. Alaşım sisteminin elektronegativite farkının hesaplanmasında alaşım elementlerinin ortalama Pauling ve Allen elektronegativite değerleri kullanılarak, atomik fraksiyona bağlı olarak hesaplanmıştır (Chanda & Das, 2018).

Bu faktörleri hesaplamak için gerekli parametreler Excel’de formüle edilerek belirlenen alaşımın karışım entalpisi, karışım entropisi, valans elektron konsantrasyonu, atomik boyut farkı, ortalama ergime sıcaklığı, ortalama pauling ve allen elektronegativite değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 3.1. Yüksek entropili alaşımlar için gerekli oluşum parametre değer aralıkları.

	Karışım entropisi (ΔS_{mix})	Karışım entalpisi (ΔH_{mix})	Atomsal boyut faktörü (δ)
Yüksek Entropili alaşımlar için	$(\Delta S_{\text{mix}}) > 1.5R$	$(-22) - (-7)$ aralığında	$\delta \leq 6,6$

Tablo 3.2. Alaşım tasarımının teorik hesaplamalarında elde edilen veriler

Alaşım Sistemi	δ (%)	ΔH_{mix}	VEC	ΔS_{mix}	Ω	T_m	ΔX_A	ΔX_p
		(kJ.mol ⁻¹)		(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)		(K)		
AlCrFeNi	6,2	-13,25	6,750	11,526	1,45	1664	2,47	0,122
AlCrFeNiMo _{0,05} Si _{0,05}	6,2	-14,37	6,708	12,329	1,44	1679	2,47	0,129
AlCrFeNiMo _{0,1} Si _{0,1}	6,2	-15,37	6,664	12,841	1,41	1693	2,47	0,136
AlCrFeNiMo _{0,2} Si _{0,2}	6,3	-17,51	6,579	13,514	1,33	1717	2,46	0,146

3.1.2. Alaşımların Üretilmesi

Çalışmada kullanılan alaşımların üretimi toz metalurjisi tekniği ile gerçekleştirilmiş olup, $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ olacak şekilde değiştirilerek 4 farklı alaşım üretimi yapılmıştır.

AlCrFeNi(MoSi) $_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) tozları mekanik alaşımlanması işleminde eksenel değirmen yardımı ile vakumlanabilir paslanmaz çelik hazne ve WC bilya kullanılarak üretimler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Mekanik alaşımlarda kullanılan vakumlanabilir paslanmaz çelik hazne

Toz:bilya oranı olarak 1:10, haznelerin dönme hızı 350 rpm ve 20 çevrimle mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik alaşımlama işlemi kuru ortamda yani ajan kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Hazneler 20 dakika saat yönü, 20 dakika saatin tersi yönünde hareket ederken, her dönme yönündeki süre sonunda 30 dakika aşırı ısınma ve sıvamayı engellemek için dinlendirilmiştir bu şekilde 1 çevrim tamamlanmış olmaktadır. Paslanmaz çelik hazne içerisine toz ve WC bilyeler eklendikten sonra çevrim esnasında ısınan tozların oksitlenmemesi için argon gazı verilip vakuma alınmıştır. Bu işlem her numune için 3'er defa uygulanmıştır.



Şekil 3.2. OptoSense Marka Bilyalı Öğütücü

OptoSense cihazında tekrarlanan soğuk kaynaklama ve toz parçacıklarının kırılması yolu ile istenen bileşimde tozlar elde edilmiştir. Elde edilen tozlardan pelet şeklinde numuneler oluşturmak için MSE Teknoloji Pres Makinesi ile vakum altında 1000 MPa basınç uygulanarak 13 mm çapında ve yaklaşık 3-4 mm kalınlığında peletler üretilmiştir.



Şekil 3.3. Pres Makinesi (MSE Teknoloji)

Üretilen peletler sinterlemenin sağlanması için Nevola marka tüp fırında 1225 C derecede 5 saat süre ile sinterlendikten sonra pelet üretimi tamamlanmıştır.



Şekil 3.4. Tüp Fırın

Elde edilen numuneler sıcak korozyon, oksidasyon, SEM ve EDS analizleri ile mikroyapısal faz dağılımları incelenmek üzere zımparalama ve parlatma işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.5. Sinterlenip zımparalama ve parlatma işlemi uygulanmış numune

Sinterlenmiş ve korozyon veya oksidasyon işlemine tabi tutulmamış numuneler mikroyapı incelemesi için bakalite alındıktan sonra sırasıyla 240, 320, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile zımparalanmıştır. Yüzeyi parlatmaya hazır hale gelen numuneler parlatma çuhası ve solüsyon kullanılarak mikroyapı incelemesi için parlatıldı. Parlatılan numuneler temizlenip, yüzeyleri alkol ile kurutulmuştur.

SEM ve XRD incelemeleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma Merkezi (KİTAM) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin farklı bölgelerinden farklı oranda büyütmelemlerle görüntüler alınmıştır. Bu görüntülerin genel mikroyapıyı temsil edebilir özellikte olmasına dikkat edilmiştir.

3.2. Sıcak Korozyon Testi

Çalışma kapsamında uygulanan sıcak korozyon testlerinde Na_2SO_4 ve NaCl birlikte kullanılmıştır. Gerçekleştirilen sıcak korozyon testlerinde ağırlıkça %75 Na_2SO_4 ve ağırlıkça %25 NaCl tuzları 30 dk homojen olarak karıştırılmıştır. Numuneler alümina krozenin içerisine yerleştirilen tuz karışımına gömülüp sıcak korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. 900 C de 5 saatlik sürelerle çevrimli olarak

toplam 75 saat uygulanmıştır. Her çevrim sonunda numuneler kaynar suda kısa süre bekletilip hassas şekilde fırça ile temizlenerek yüzeyde kalmış olan tuzlar uzaklaştırılmıştır. Bu işlemlerin ardından numuneler kurutulup kütle artışları ölçülmüştür. Ayrıca sıcak korozyon testlerinin 5, 25, 50 ve 75 saatlik çevrimleri sonrası üst yüzeylerinden SEM görüntüleri, EDS spektrumları ve XRD paternleri alınacaktır. Ayrıca aynı süreler sonrası numunelerin enine kesit SEM görüntüleri de incelenecektir.

3.3. Çevrimli Oksidasyon Testi

Oksidasyon testleri çevrimli olarak 5'er saatlik süre ile toplamda 75 saat süre 1000°C sıcaklıkta Protherm marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Bu test esnasında yüzeyden parçacık atması sonucu ölçümleri yanıltmamalı için alümina kroze içerisine alınıp kroze ile birlikte tartılıp işlemler yapılmıştır. Oksidasyon testlerinin her bir çevrimi sonrası meydana gelen kütle artışları ölçülüp karşılaştırmaya yapmak için not edilmiştir. Sıcak korozyon testinde de olduğu gibi gerçekleştirilen testin her 5, 25, 50 ve 75 saatlik çevrimleri sonrası üst yüzeylerinden SEM görüntüleri, EDS spektrumları, XRD paternleri ve enine kesit SEM görüntüleri alınmıştır.

Burada her iki testin aynı sıcaklıkta uygulanması durumunda sıcak korozyon etkisinin kıyaslanmayacak kadar alışıma zarar vermesinden dolayı seçilmemiştir. Hatta 900 °C' de uygulanan sıcak korozyon test sonuçları da, numunelere 1000 °C' de uygulanan oksidasyon testlerinden daha fazla tahrip vermiştir. Sıcak korozyon etkisi oksidasyonu hızlandıran, kararlı oksit oluşumunu baskılayan ve içerdiği S, Cl ve Na gibi aktif elementlerin varlığından kaynaklı hızlı şekilde ilerleyerek malzeme yüzeyinden iç kısımlara göz eden bir hasar türüdür. Bu elementlerin yüzeyde hem oksit stabilitesini bozması hem de oksit tabakasından kolayca difüze olarak alt kısımlara geç etmesi ve tane sınırlarından ilerleyerek malzemenin mekanik direncini de zayıflatarak ciddi zararlara neden olan bir korozyon türüdür. Bu nedenle sıcak korozyon testleri düşük sıcaklıklarda dahi daha yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon testlerinde daha tahrip edici sonuçlara neden olmaktadır. Mevcut çalışmamız da özellikle kesitten alınan SEM görüntülerinde (Şekil 4.61-4.76) sıcak korozyonun alışımlarda daha derinlere nüfus ederek ilerlediği görülmektedir. 5 saatlik sıcak korozyon testi sonrasında bile birçok görüntüde hasar derinliğinin 1000 °C' de 75 saatlik oksidasyon testlerinde daha fazla tahrip verdiği görülmektedir. Bunların haricinde sıcak korozyon olayı 2 tip olarak sınıflandırılmıştır. Tip-1 sıcak korozyon

800-950 °C uygulanırken, Tip-2 sıcak korozyon ise daha düşük sıcaklıklarda (600-750 °C) uygulanmaktadır (Prashar & Vasudev, 2020). Mevcut çalışmamız Tip-1 yani yüksek sıcaklıkta uygulanan sıcak korozyon testi sınıfına girmektedir. Sınıflandırma gereği de 1000 °C' lik sıcaklıkta uygulanması kategorize edilememektedir. Bu nedenle mevcut çalışmada sıcak korozyon sıcaklığı 900 °C olarak seçilmiştir.

3.4. X-ışını Kırınımı Analizi

Yüksek entropili alaşımlarda mikroyapıdaki faz dağılımının incelenmesi için X-ışını kırınımı analizi kullanılmıştır. XRD analizi ile x ışınları numune yüzeyine gönderilerek faz dağılımları hakkında bilgi edinilmiştir. Analiz için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Araştırma Merkezinde bulunan Rigaku, CuK α , DMAX 2200 (Japonya) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tarama hızı 2°/dk olarak 10 ve 90° aralıklarda XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

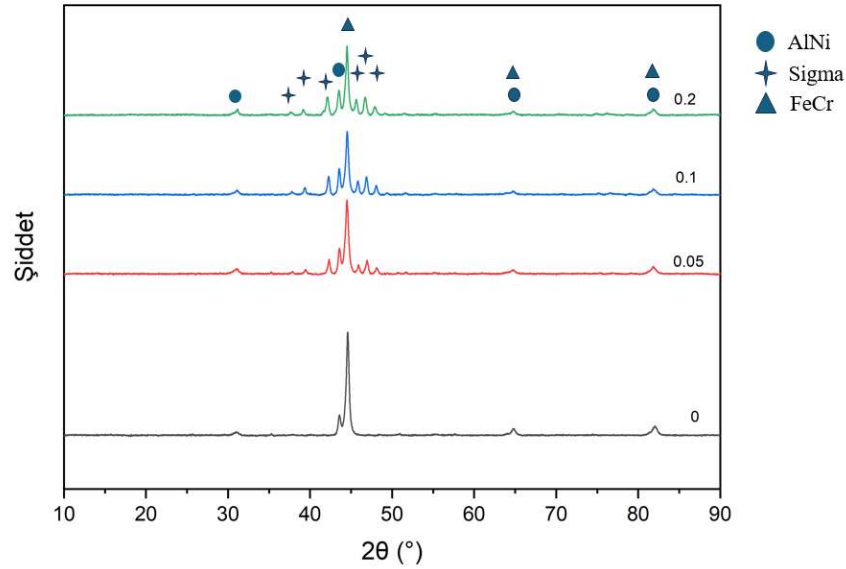
3.5. SEM Analizi

Uygulanan XRD analizlerinden sonra numunelerin mikroyapı kontrolü amacı ile taramalı elektron mikroskobu analizi yapılmıştır. Analiz için Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Araştırma Merkezinde bulunan JEOL JSM-7001F, (Japonya) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. XRD Analizi

4.1.1. Sinterlenmiş Numuneler



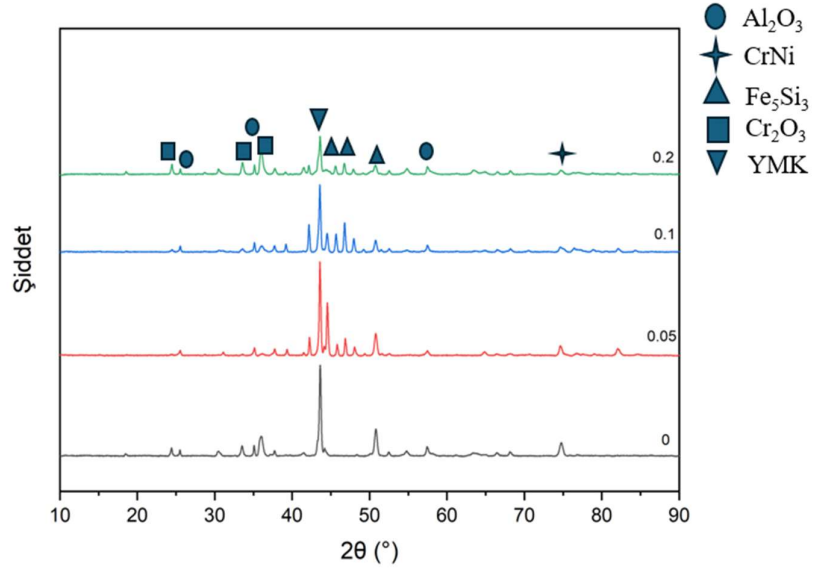
Şekil 4.1. AlCrFeNi(MoSi)_x numunelerinin sinterlenme sonrası XRD paternleri

Şekil 4.1’de elde edilen tozlar, vakum ortamında ve 850 MPa basınç altında peletlendikten sonra 1225 °C’ de 5 saat süre ile basınçsız sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu peletleme ve sinterleme işlemi sonrası XRD paternleri elde edilmiştir.

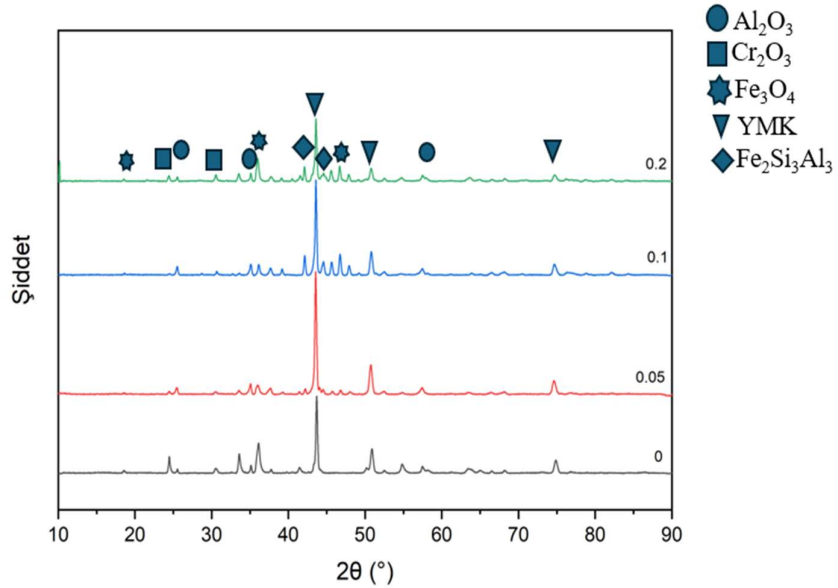
Şekil 4.1’de sinterlenmiş AlCrFeNi(MoSi)_x yüksek entropili alaşımlarının XRD paternleri verilmiştir. AlCrFeNi alaşımında üç farklı faza ait pikler belirlenmiştir. Bunlar HMK yapılı FeCr fazı, B2 yapılı AlNi ve tetragonal yapılı Sigma fazlarıdır. Bu fazlar benzer bileşimdeki çoğu yüksek entropili alaşımda görülmektedir. Sigma fazlarının oluşumları özellikle MoSi ilavesi ile oluşmaya başladığı gözlenmiştir. FeNiCr katkılı alaşımlarda Al miktarının düşük olması durumunda genellikle YMK fazı meydana gelir. Ancak Al miktarının yeterince olması durumunda hem yüksek atomik boyutu sebebiyle distorsiyon yaratması hem de Ni ile arasında yüksek negatif karışım entalpisi değeri nedeniyle B2 yapılı AlNi fazı oluşmaktadır. AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} olması durumunda ise aynı fazlar ile beraber bir de sigma fazı tespit edilmiştir. Tetragonal yapılı sigma fazı oluşumu, Cr, Fe, Ni gibi elementler varlığında Cr konsantrasyonunun yeterli olması şartıyla Mo ve V gibi

eklentilerle teşvik edilmektedir. Sigma fazı yüksek mekanik özellikleri sebebiyle çoğu zaman ikinci faz sertleşmesi için tercih edilmektedir. $\text{AlCrFeNi}(\text{MoSi})_{0.2}$ alaşımında da benzer şekilde AlNi , FeCr ve Sigma fazları belirlenmiştir.

4.1.2. Oksidasyon Numuneleri



Şekil 4.2. Alaşımların 1000°C de 5 saat oksidasyon testi sonrası XRD paternleri

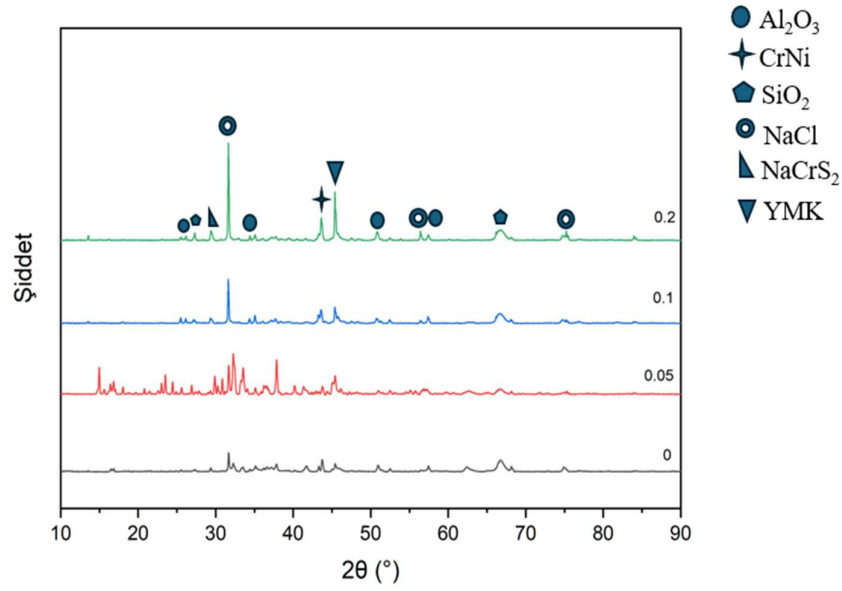


Şekil 4.3. Alaşımların 1000°C de 75 saat oksidasyon testi sonrası XRD paternleri

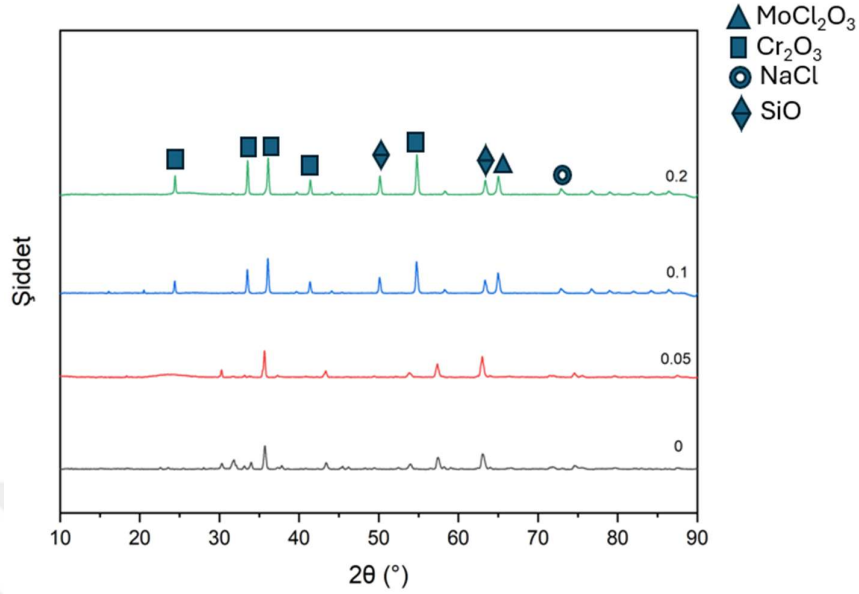
Şekil 4.2 ve 4.3' de 5 ve 75 saatlik oksidasyon numunelerinin XRD paternleri verilmiştir. Elde edilen oksitler 5 saatlik oksidasyon sonrası elde edilen piklere

oldukça yakındır. Hatta ana alaşım piklerinin şiddetlerinin de fazla değişmemesi oluşan oksitlerin dökülerek yeniden oluşum göstermiş olabileceğine işaret etmektedir. Çünkü 5 saatlik süreçte meydana gelen zayıf yapıli oksitlerin çevrimler esnasında özellikle soğuma aşamasında yüksek stresten kaynaklı kolayca dökülmesine neden olabilmektedir. Bu da dökülen tabakanın yerine yenisinin oluşacağını göstermektedir. 5 saatlik çevrimden farklı olarak Fe_3O_4 oluşumlarının da arttığı anlaşılmaktadır.

4.1.3. Sıcak Korozyon Numuneleri



Şekil 4.4. Alaşımların 900°C de 5 saat sıcak korozyon testi sonrası XRD paternleri



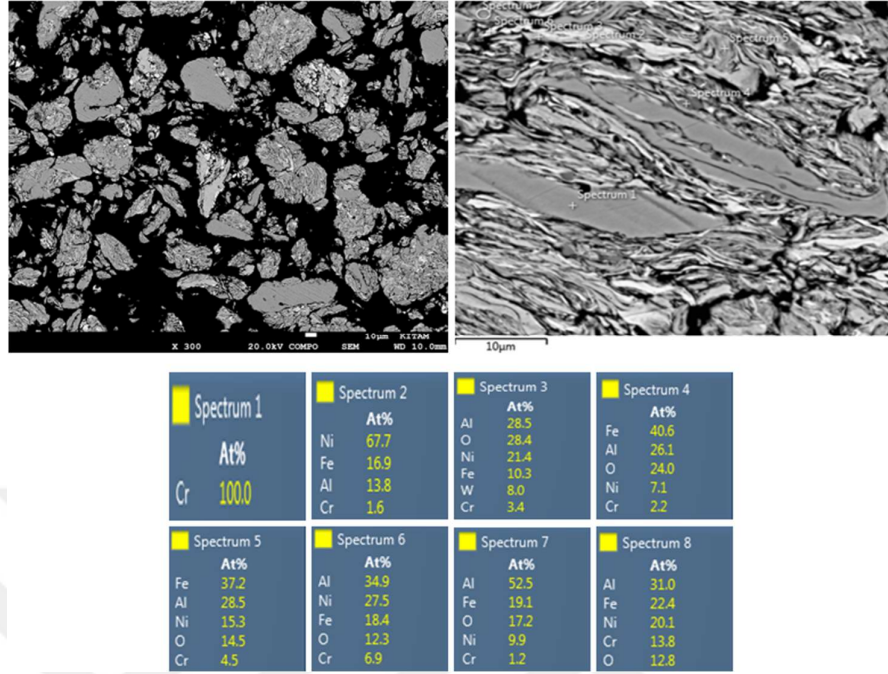
Şekil 4.5. Alaşımların 900°C de 75 saat sıcak korozyon testi sonrası XRD paternleri

Şekil 4.4, 4.5'te 5 ve 75 saatlik sıcak korozyon testi sonrası elde edilen XRD paterni verilmiştir. NaCrS₂ pikinin tespiti NaCl ve Na₂SO₄'ten ayrılan Na ve S ile yaptığı reaksiyonu ortaya koymaktadır. Bunun haricinde baskın korozyon ürününün ise Cr₂O₃ ile spinel oksitlerin olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen bulgular yapılan SEM-EDS verileri ile kısmen örtüşmektedir.

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDS Analizleri

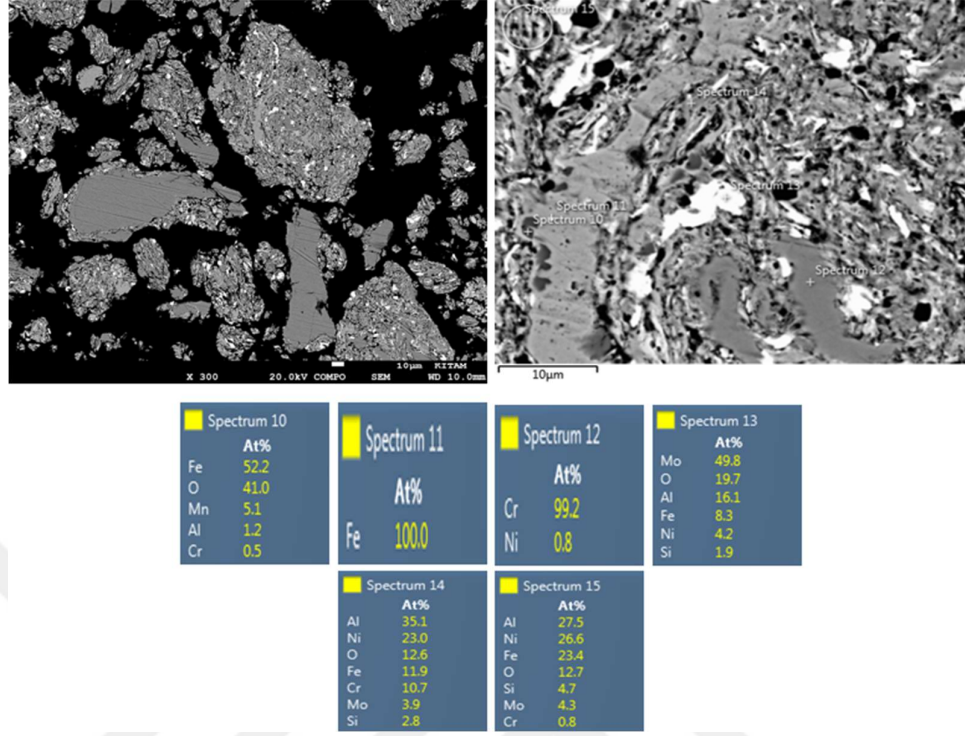
4.2.1. Toz numunelerin Mikroyapıları

AlCrFeNi(MoSi)_x toz numunelerinin tozlarının SEM görüntüsü ve tozlara ait EDS verileri verilmiştir. Molibden ve silisyum ilavesiz alaşımların Şekil 4.6'da ki mikroyapı görüntüsü incelendiğinde, yapıda kenetlenmiş tanelerin ve daha küçük tanelerin varlığı görülmektedir. Kenetlenmiş tanelerde difüzyon gerçekleşmemiş ve ezilerek birbiriyle temas kurarak kaynak oluşumu gözlemlenmiştir. Alaşımların yüksek ölçekli büyütme görseli incelendiğinde; koyu gri, gri, açık gri ve siyah renkler görülmektedir. Koyu gri olarak görülen bölgenin (spektrum 1) kromca zengin bölge olduğu, gri olarak görünen bölgenin demir ve alüminyumca zengin, açık gri bölgelerin nikelce zengin bölgeler olduğu EDS verileri ile görülmektedir. Siyah olarak görünen bölgeler ise sinterleme öncesi toz numunenin mikroyapısı olduğu için boşluk bölgeleridir.



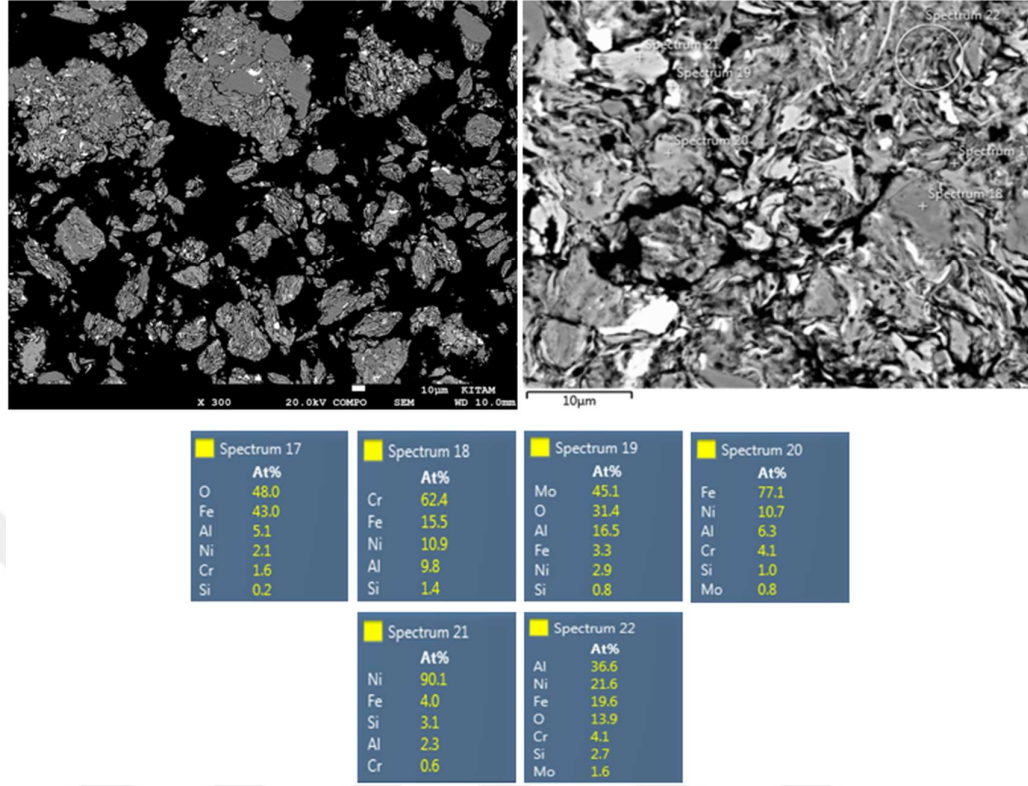
Şekil 4.6. AlCrFeNi alaşımasının SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.7’de ki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, kenetlenmiş taneler ve küçük tanelerin oluşumu burada da gerçekleşmiştir. Koyu gri bölgenin kromca zengin bölge (spektrum 12) ve açık gri renkli bölgenin ise demir elementinin (spektrum 11) yoğun olduğu bölgedir. Yapıda yer alan beyaz bölge ise molibden zengin (spektrum 13) yapıdan meydana gelmiştir.



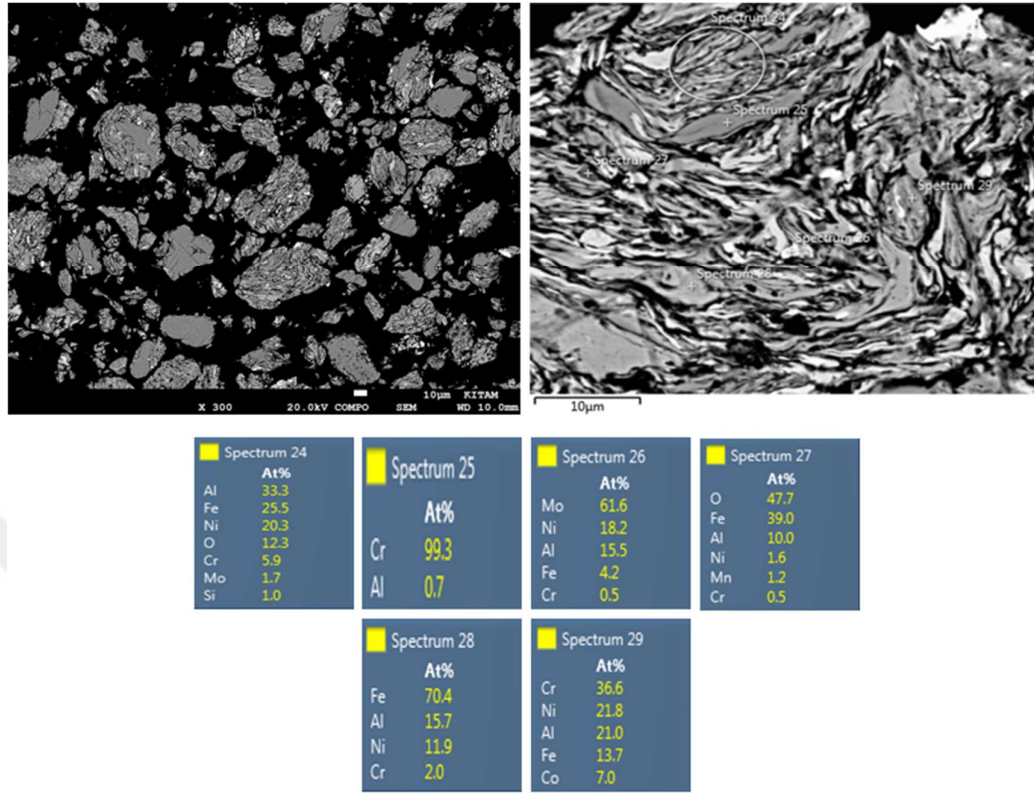
Şekil 4.7. AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşıminin SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.8’te ki alaşımın mikroyapısı incelendiğinde, kenetlenmiş taneler ve küçük kenetlenmemiş taneler mevcuttur. Alaşımın yakın ölçekli mikroyapı görüntüsü incelendiğinde beyaz olarak görülen bölgenin molibdene zengin (spektrum 19), açık gri olarak görülen bölgenin nikelce zengin (spektrum 21) gri olarak görülen bölgenin demirce zengin (spektrum 20), koyu gri bölgenin ise kromca zengin (spektrum 18) olduğu EDS verileri ile doğrulanmaktadır.



Şekil 4.8. AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaşımlarının SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.9.'da ki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, kenetlenmiş kısımlarda her elementin kaynaştığı görülmektedir. Bölge olarak alınan spektrum 24'ün alaşımın kompozisyonuna yakın sonuç verdiği görülmektedir. EDS analizinin kantitatif sonuç verdiği düşünüldüğünde içeriğin bu değerlerde çıkması normal olarak kabul görmektedir. Yapıda kromca zengin bölge (spektrum 25, 29), molibden zengin bölge (spektrum 26) ve demirce zengin bölgeler (spektrum 28) yer almaktadır.



Şekil 4.9. AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımlarının SEM görüntüsü ve EDS dataları

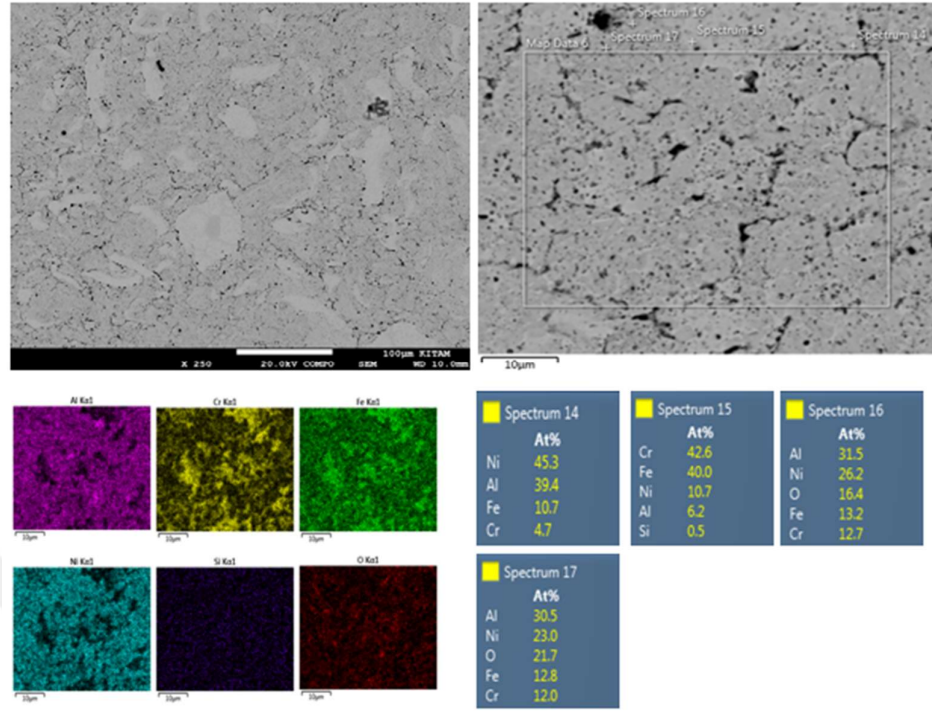
Tez kapsamında, toz üretiminde oksit miktarının %5 altında olması başarı ölçütü olarak belirlenmiştir. Sinterleme işlemi sonrası oksit oranının %10 altında ve porozite oranının da %10 altında olması belirlenmiştir. Burada mekanik alaşımlama sonrası elde edilen tozların metalografik hazırlandıktan sonra alınan SEM görüntülerinde farklı renk kontrastlardan alınan EDX verileri verilmiştir. Özellikle alüminyum içerikli verilerde oksitlenmelerin tespiti olurken diğer elementlerde oksitlenmelerin fazla yüksek olmadığı anlaşılmıştır. Toz üretimlerinde hazneler vakum altında mekanik alaşımlanmalarına rağmen az miktarda da olsa oksitlendikleri tespit edilmiştir. Fakat bu oranın %5 in altında olduğunun ölçülebilirliği özellikle sinterleme sonrası peletlerden alınan XRD analizlerinde daha net anlaşılmaktadır. Çünkü peletlerden alınan XRD analizlerinde oksit pikleri tespit edilmemiştir. Elde edilen piklerde B2 yapılı AlNi fazları, HMK yapılı FeCr içerikli katı çözelti fazı ile tetragonal yapıya sahip FeCr içerikli intermetalik sigma fazları tespit edilmiştir. Şayet tozlarda %5 üzeri oksit olsaydı, özellikle peletleme ve sinterleme sonrası da mevcut oksit miktarı ısı etkisi ile daha da artacağından belirgin XRD piklerine rastlanması muhtemel olacaktı. Ayrıca tozlardan alınan EDX verilerinde özellikle Al içeriğinin yüksek olduğu toz dağılımlarında oksijen spektrumları daha yüksek

tespit edilmesine rağmen sinterleme sonrası B2 fazlarının varlığı alüminyum içeriğinin yüksek oranlarda oksitlenmediğine de işaret etmektedir. Çünkü Al mevcut alaşımdaki elementler arasında oksijene afinitesi en yüksek elementtir. %5 üzeri oksitlenmelerde B2 fazlarının pik şiddetlerinin çok düşük veya olmaması beklenmektedir. Fakat tüm alaşımlarda B2 fazlarının pikleri özellikle $2\theta=31,7^\circ$ deki karakteristik piki üretim sonrası tespit edilmiştir. Kenetlenmiş tozlara Image J uygulaması ile yapılan oksit ölçümlerinde toz renklerindeki konsantrasyon farklılıklarının çok fazla olmasından dolayı net ayrımı yapılamadığından sayısal veri eklenememiştir. Fakat peletler üzerinde hem oksit hem de porozite ölçümleri yapılmıştır ve oksit dağılımlarının %10 un altında olduğu tespit edilmiştir.

4.2.2. Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapıları

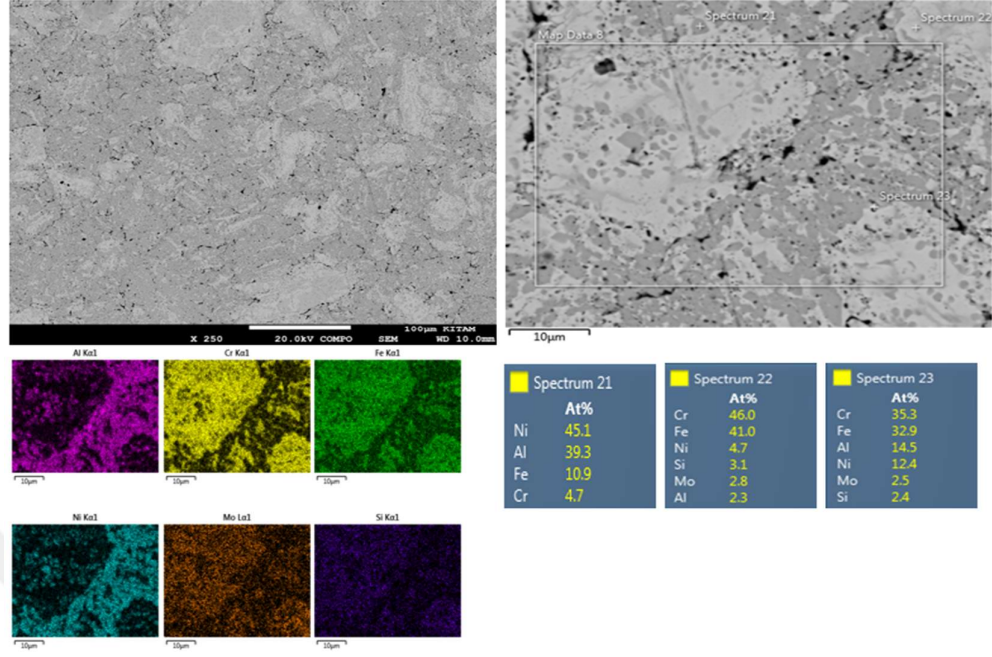
Elde edilen toz numuneler tozlar 850 MPa basınç ve vakum altında peletlenerek 1225 °C' de 5 saat süre ile basınçsız sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu peletleme ve sinterleme işlemi sonrası SEM ve EDS görüntüleri elde edilmiştir.

Sinterlenmiş alaşımın mikroyapısı Şekil 4.10'da incelendiğinde, yer yer lokal porozitelerin varlığı görülmektedir. Elementel haritalama incelendiğinde kromca zenginleşme ve demir krom bileşik (spektrum 15) oluşumu görülmektedir. Spektrum 14 ise NiAl fazının oluştuğunu göstermektedir.



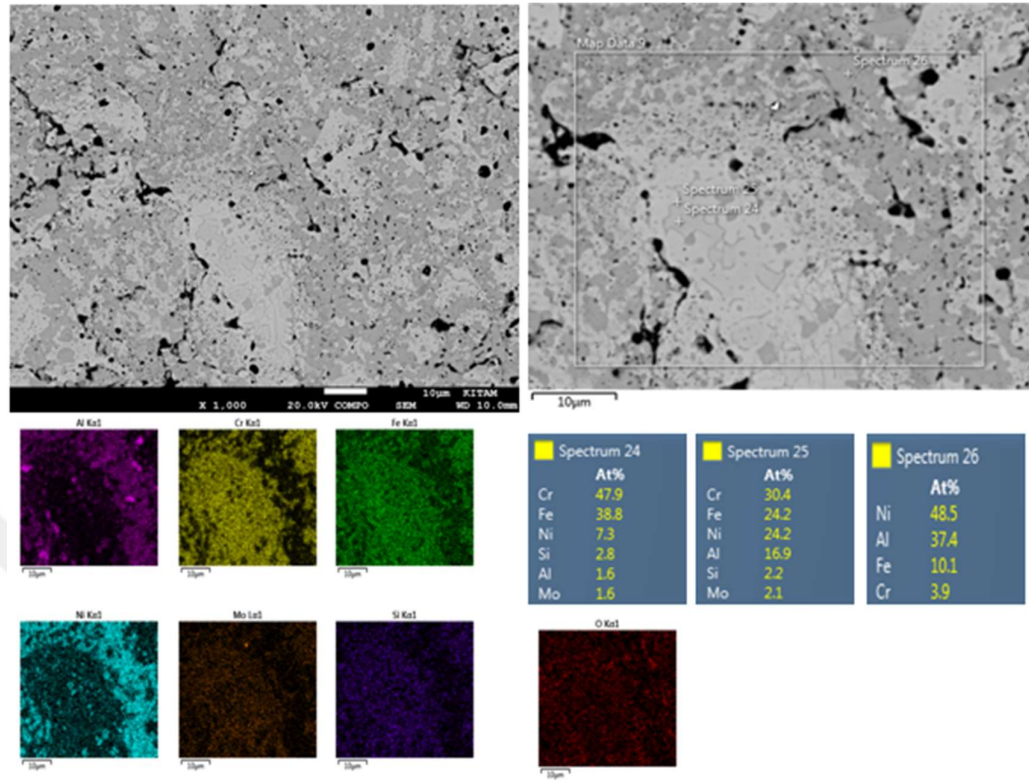
Şekil 4.10. AlCrFeNi alaşımına ait üst yüzey SEM görüntüsü, elementel dağılım haritası ve EDS dataları

Şekil 4.11’de verilen mikroyapı incelendiğinde, açık gri olarak görülen bölgenin kromca zengin faz (spektrum 22) olduğu ve öbek şekilinde yapıda yer aldığı görülmektedir. Koyu gri olarak görülen bölgenin (spektrum 21) nikel alüminyum olduğu görülmektedir. Silisyum ve molibden yapıda homojen bir şekilde dağıldığı elementel haritalama verileri ile görülmektedir. Ayrıca molibden ve silisyum içerikli bileşiklere rastlanmaması bu elementlerin katı çözelti yaptığını göstermektedir. Oluşan fazlardan; HMK yapı Fe-Cr içeriğinden meydana gelirken, Sigma fazları Fe-Cr içerikli fakat diğer elementleri de az miktarda çözebilen bir intermetalik fazdır. Mevcut çalışmada Sigma fazlarının artışı özellikle Mo varlığına atfedilmektedir. Mo tetragonal yapıda merkez atoma yerleşerek çözünme göstermektedir. B2 fazları ile yine intermetalik bir faz olan AlNi içerikli fazlardır.



Şekil 4.11. AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşımına ait üst yüzey SEM görüntüsü, elementel dağılım haritası ve EDS dataları

Şekil 4.12’de ki alaşımın mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, açık gri renkte sigma fazı (spektrum 24, 25) ve koyu gri renkte B2 fazı (spektrum 26) oluşumu görülmektedir. Yapıda porozitelerin varlığı gözlenmektedir. B2 fazının yapıda yoğun bir şekilde oluştuğu dikkat çekmektedir.

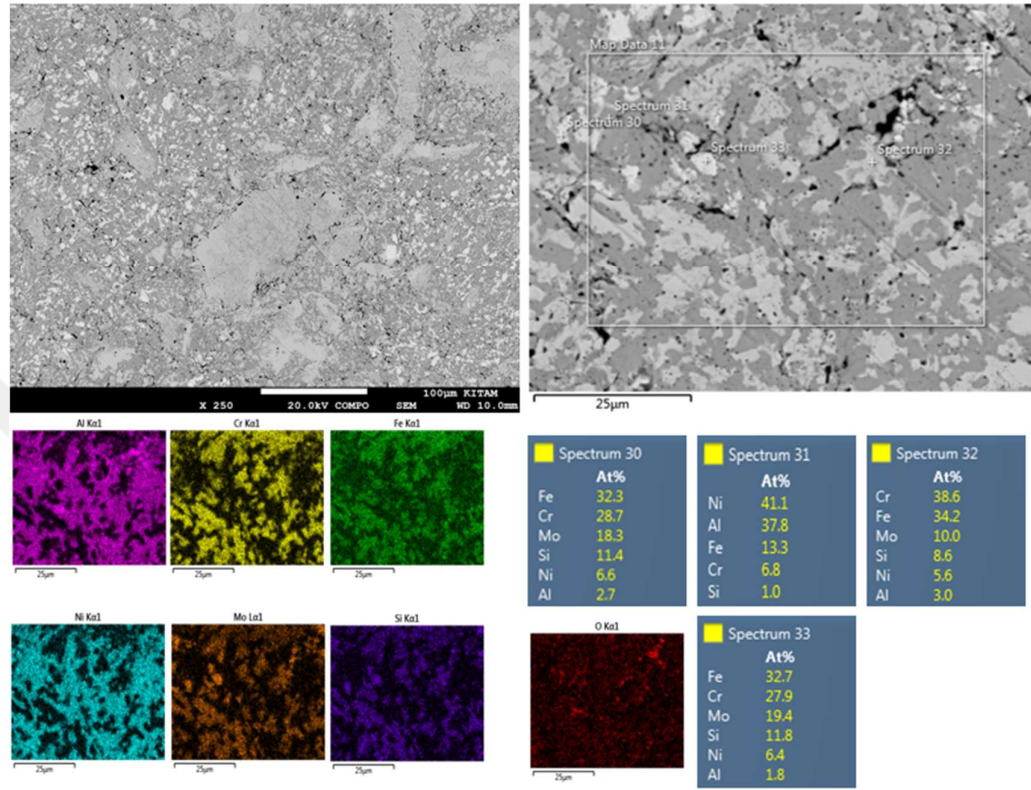


Şekil 4.12. AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaşıma ait üst yüzey SEM görüntüsü, elementel dağılım haritası ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla olduğu alaşımin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde 3 farklı fazın varlığı görülmektedir. Bulunan fazların molibden zengin olduğu EDS sonuçlarına bakıldığında anlaşılmaktadır. Yapıda Sigma fazı (spektrum 30, 32, 33) ve B2 fazı (spektrum 31) görülmektedir. Artan molibden ve silisyum ilavesi ile beraber bu elementler lokal olarak yapıda var olduğu görülmektedir yani artan içerikle beraber çözünürlükleri sınırlanmıştır.

Artan MoSi içeriğinin alaşımda sigma fazlarını artırdığı XRD analizlerinden anlaşılmaktadır. Bu elementlerinin ilavesinin B2 yapılı NiAl fazlarının miktarlarına ise belirgin bir etkisi olmamıştır. Çünkü Mo içeriği alaşımda Laves fazı yerine Sigma fazı oluşumuna teşvik edici göstererek yani FeCr içerikli intermetalik fazda çözünme göstermesi Ni ve Al elementlerin konsantrasyon dağılımlarında bir etki göstermemiştir. Benzer şekilde Si ilavesi ile silisit fazlarının oluşumu tespit edilememiştir. Bu durum bu elementin fazlar içerisinde az miktarda ilaveden dolayı çözündüğünü göstermektedir. Bu öngörümüz ayrıca literatür çalışmalarında da gözlenmiştir (Liu vd., 2021). Bir diğer çalışmada ise Si ilavesi ile benzer içerikli

alaşımında (AlCrFeNi) HMK fazlarının oluşumunu artırıcı etki ettiği de rapor edilmiştir (Kumar vd., 2020).

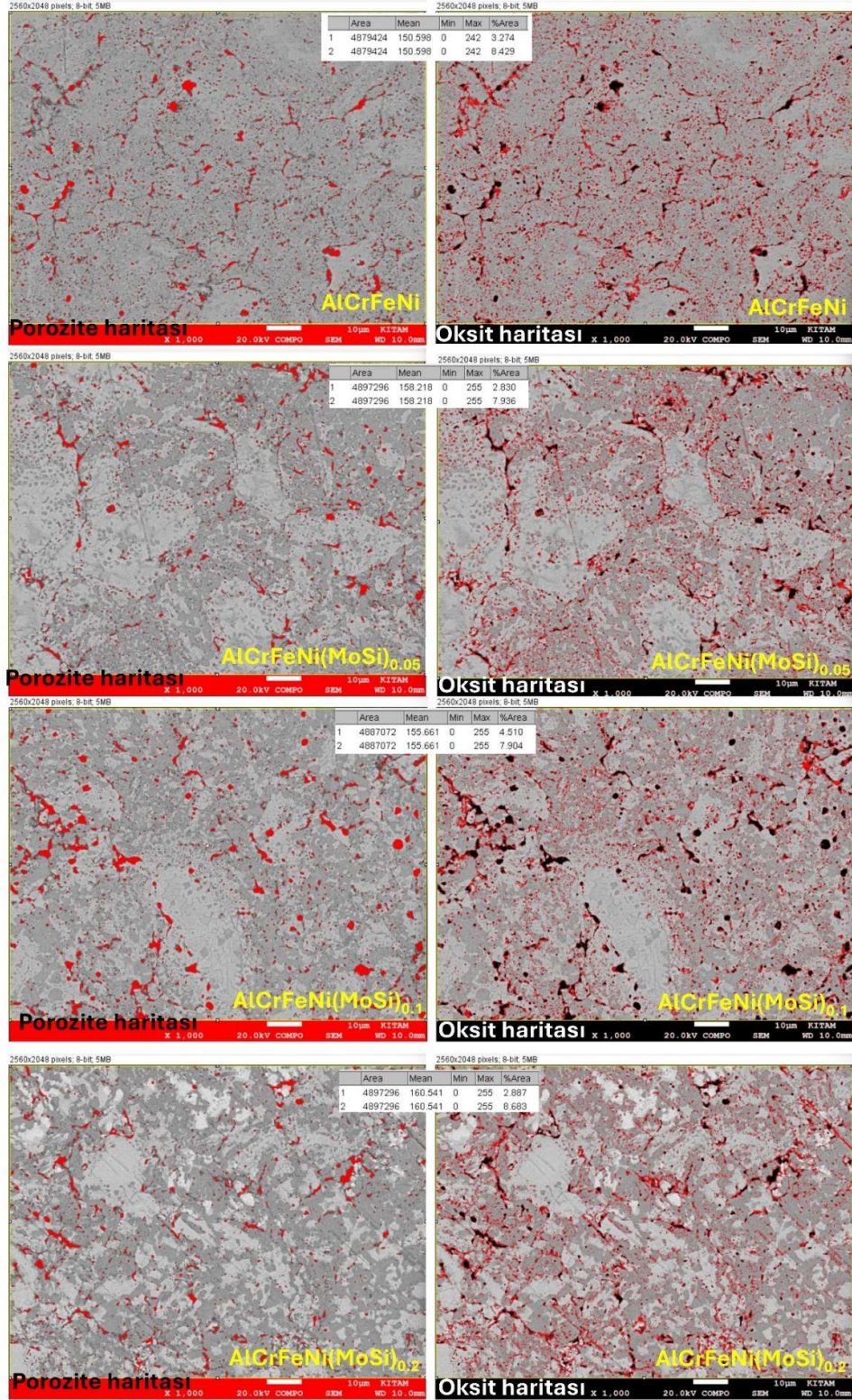


Şekil 4.13. AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımına ait üst yüzey SEM görüntüsü, elementel dağılım haritası ve EDS dataları

Şekil 4.14'te mikroyapılarda bulunan oksit miktarının ölçülmesi amacı ile ImageJ yazılım programı ile yapılan ölçümler verilmiştir. Peletlerdeki oksit miktarının %10 altında olması başarı ölçütü olarak belirlenmiştir. Oksit oranları ImageJ yazılım programı kullanılarak yapılan ölçümlerde hem porozite hem de oksitlerin varlığını yüzdesel olarak mikroyapı resimleri üzerinde yapılabilmektedir. Farklı SEM görüntülerinden alınan oksit ölçüm ortalamalarına ait görseller aşağıda her alaşım için ayrı ayrı örnek olarak verilmiştir. ImageJ programında koyu siyah renkler porozite renkleri olarak tanımlandıktan bu renklerin 1000x büyütmedeki 5 SEM resminden alınan ortalama değerleri AlCrFeNi, AlCrFeNi(MoSi)_{0.05}, AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} ve AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} için sırasıyla porozite değerleri 3,274, 2,83, 4,51 ve 2,89 olarak hesaplanmıştır. Oksitler ise koyu gri renkli olup ayrıca bu renk dağılımları elementel haritalardaki oksit izleride dikkate alınarak program üzerinde farklı fraksiyonlarla algılanabilmektedir. Oksit yüzdeleri yapılan ortalama

ölçümler sonrası 8,43, 7,94, 7,9 ve 8,68 olarak hesaplanmıştır. Bu değer her iki parametre için %10 verildiğinden bu başarı ölçütü sağlanmıştır. Ayrıca XRD analizleri gözlendiğinde oksitlerin şiddetleri net olarak tespit edilemediğinden bu oranın %10 un altında olduğuna işaret etmektedir.



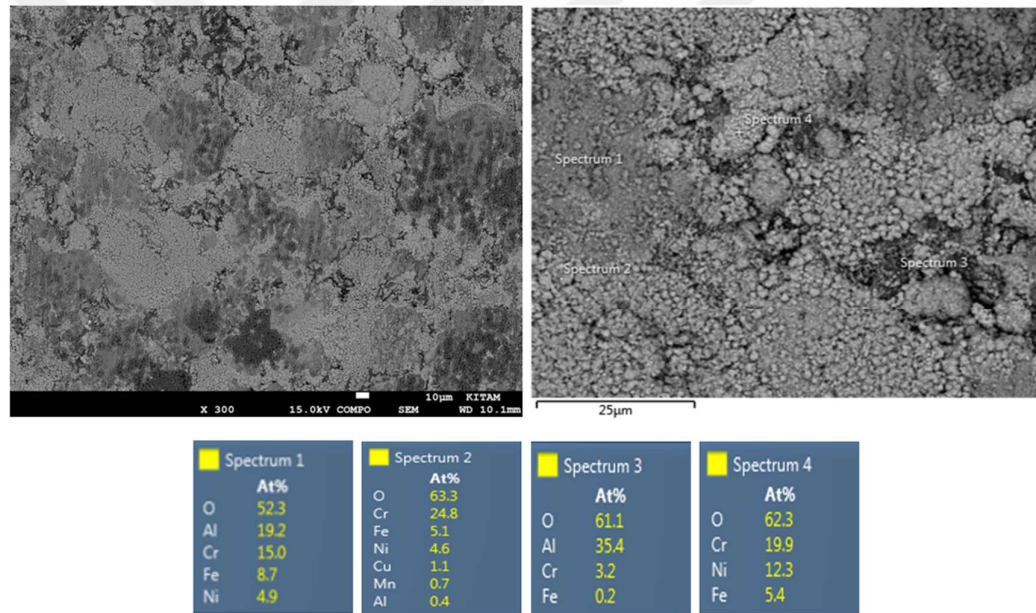


Şekil 4.14. AlCrFeNi(MoSi)_x (x=0, 0.05, 0.1, 0.2) alaşımlarına ait ImageJ programı ile elde edilen porozite ve oksit haritaları

4.2.3. Oksidasyon Numunelerinin Mikroyapıları

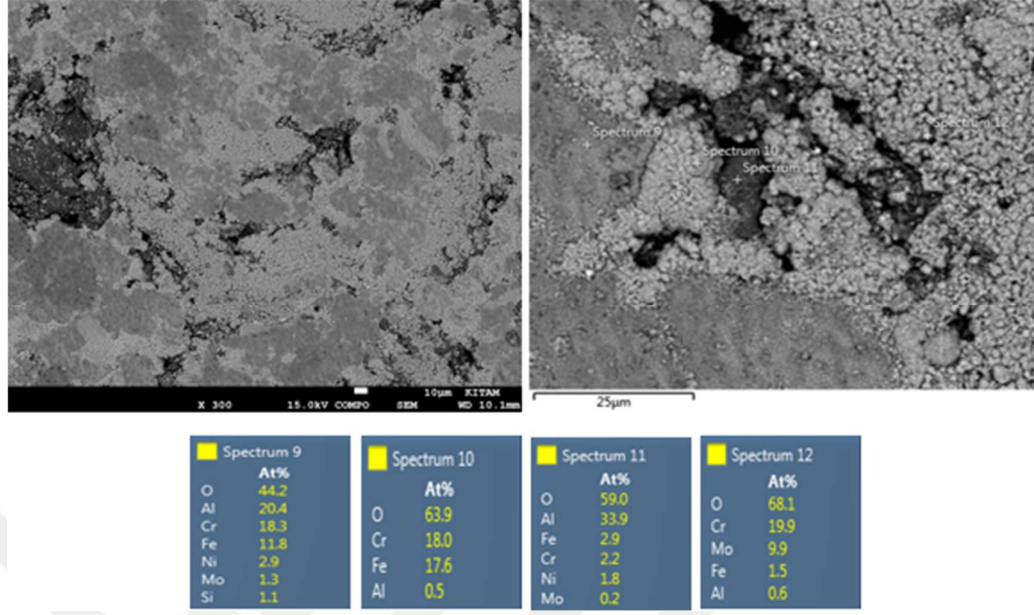
AlCrFeNi (MoSi)_x (x=0, 0.5, 0.1, 0.2) numuneleri 1000 °C'de 5-25-50-75 saat süre ile çevrimli olarak oksidasyona uğratılmıştır. Oksidasyon sonucunda numunelerin üst yüzeylerinden SEM ve EDS sonuçları elde edilmiştir.

Molibden ve silisyum katkısız alaşımın 5 saatlik oksidasyon çevrimi sonrası üst yüzey SEM görüntüsü incelendiğinde 4 farklı oksit bulunduğu görülmektedir. Spektrum 1 ile gösterilen bölgenin alüminyum ve krom oksit bakımından zengindir. Bunun yanında lokal olarak dağılmış krom oksit (spektrum 2) bölgesinin bulunduğu, alümina (spektrum 3) bölgesinin bulunduğu ve NiCr₂O₄ spinel oksidinin (spektrum 4) bulunduğu görülmektedir.



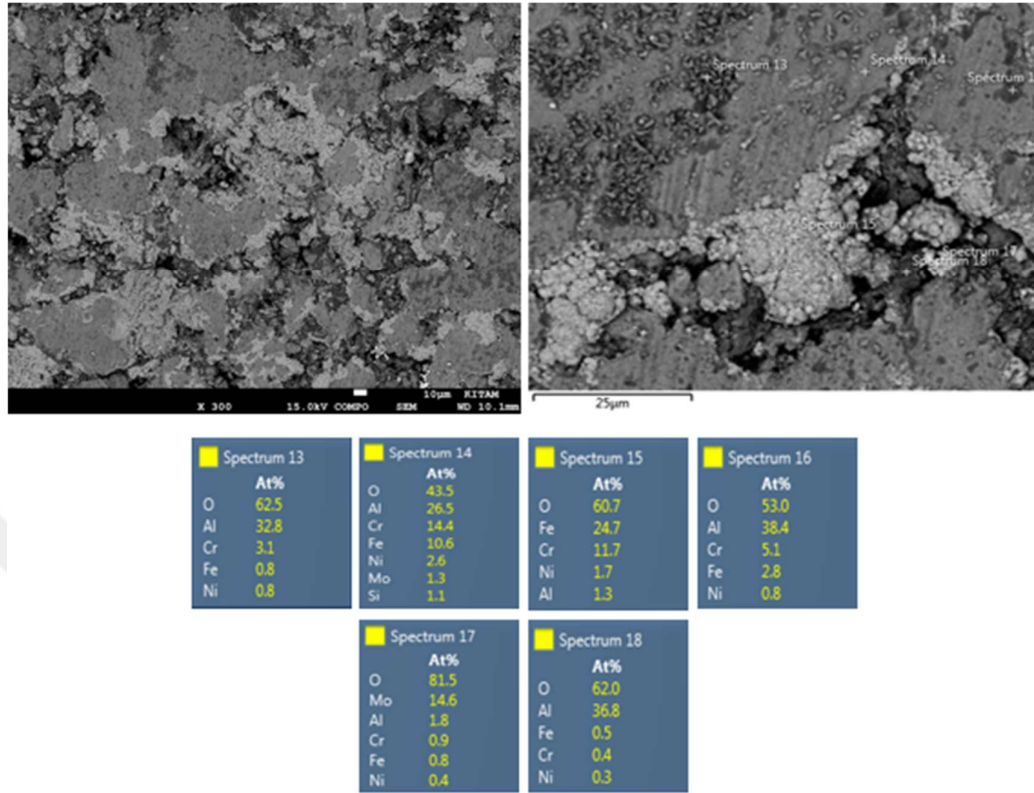
Şekil 4.15. AlCrFeNi alaşımlarının 5 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.16'te verilen mikroyapı görüntüsü incelendiğinde 3 farklı oksit bölgesinin bulunduğu ve ara yer bölgeleri arasında çatlakların olduğu görülmektedir. Yüzeyde alümina (spektrum 11) bölgeleri, FeCr₂O₄ (spektrum 10) bölgeleri ve krom oksit (spektrum 12) bölgesi bulunmaktadır.



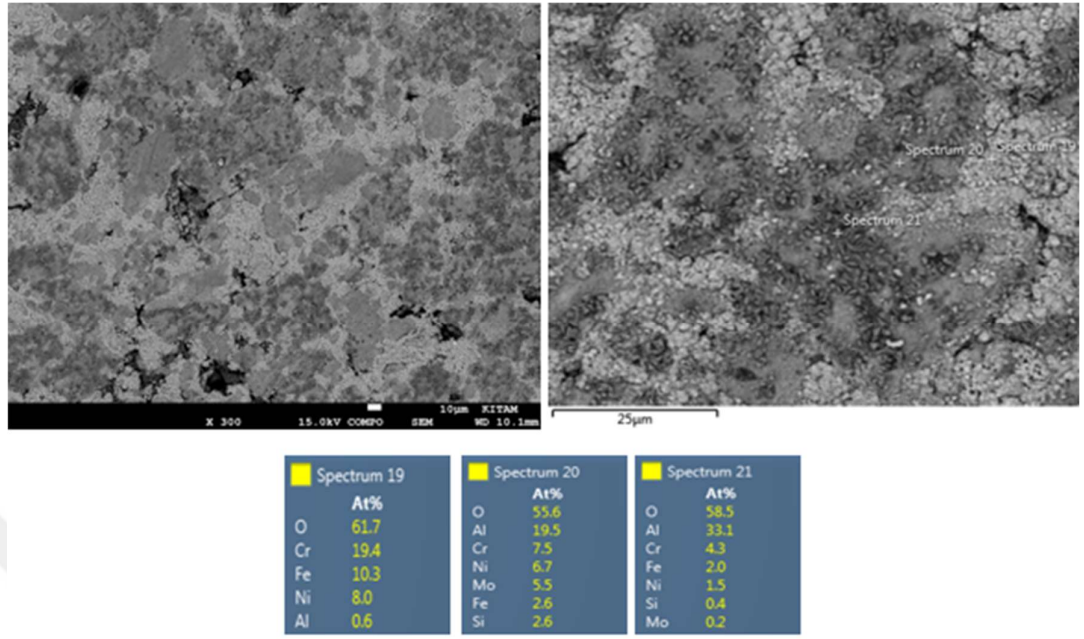
Şekil 4.16. AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşıımının 5 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.17’de verilen mikroyapı incelendiğinde yapıda lokal olarak iğnemsî yapıda alümina (spektrum 13, 16, 18) varlığı görülmektedir. Alüminanın iğnemsî yapıda büyüdüğü bilinmektedir (Chuang vd., 2011). Benzer büyüme buradaki görüntüde de elde edilmiştir. Spektrum 14’ün verilerine bakıldığında bölgede alümina ve krom oksitten oluşan karışık oksit görülmektedir. Spektrum 15’te demir ve kromca zengin oksit bulunmaktadır.



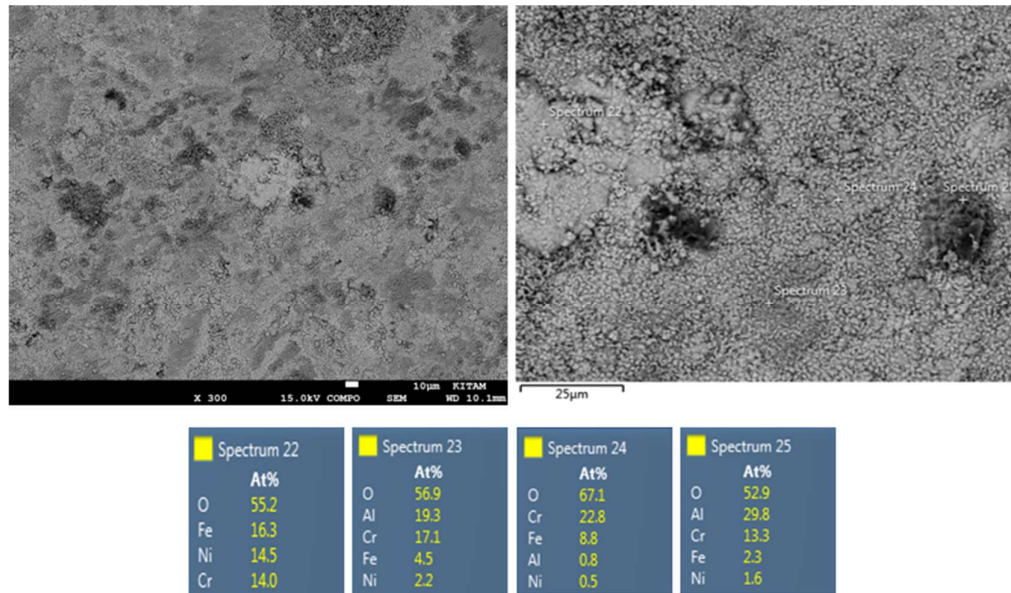
Şekil 4.17. AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaşımlarının 5 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesi en fazla bulunan alaşımların mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, yapıda alümina (spektrum 21), alümina ve kromdan oluşan karışık oksit (spektrum 20) ve FeCr₂O₄ spinel oksidinin bulunduğu görülmektedir. Genel olarak mikroyapıya bakıldığında ise homojen bir yapı söz konusudur.



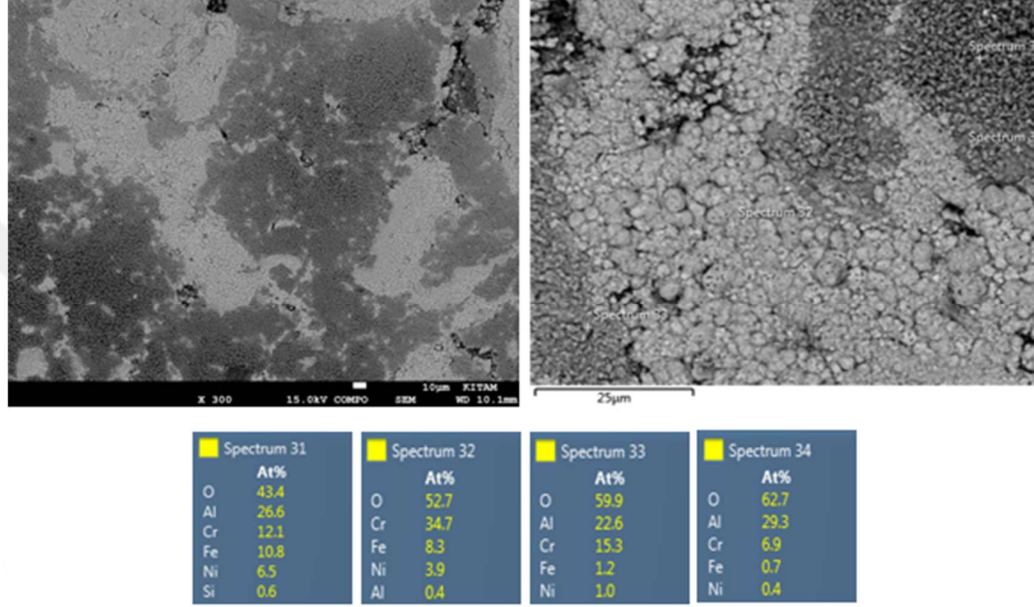
Şekil 4.18. AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımasının 5 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

1000°C’ de 25 saatlik oksidasyon sonrasında numunelerin SEM ve EDS analizleri verilmiştir. Şekil 4.19’da verilen mikroyapı görüntüsü incelendiğinde yapıda lokal olarak alümina (spektrum 25) varlığı görülmektedir. Krom oksit (spektrum 24) ve karışık oksit (spektrum 23) varlığı görülmektedir. Yapı yoğunlukla krom oksit ve karışık oksitten meydana gelmiştir.



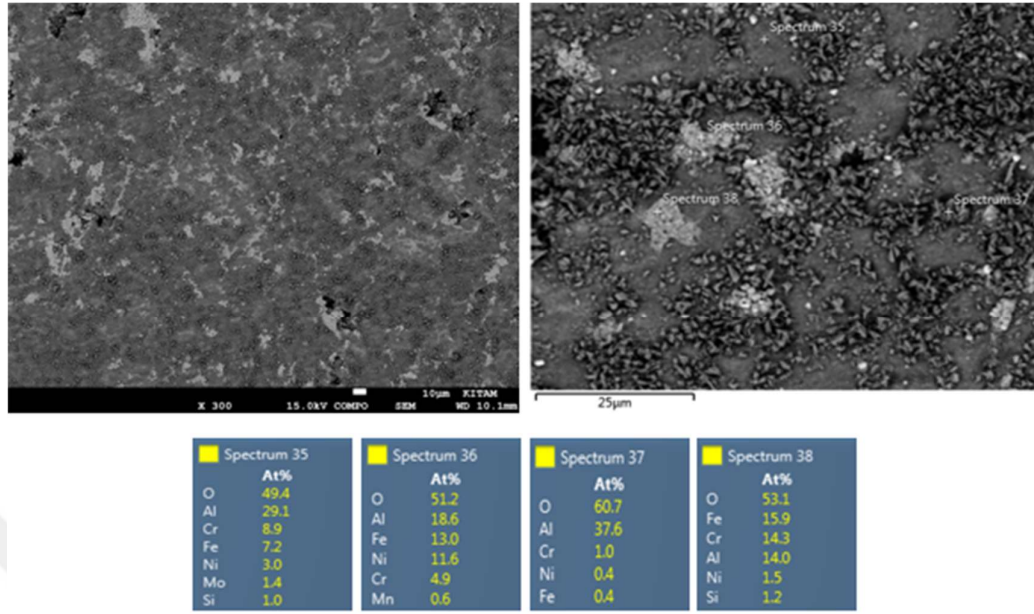
Şekil 4.19. AlCrFeNi alaşımasının 25 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.20’de verilen mikroyapı ve EDS görüntüleri incelendiğinde yapıda alümina oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. Yapıda 3 farklı oksitin bulunduğu bunların; alümina (spektrum 34), krom oksit (spektrum 32) ve karışık oksit (spektrum 31, 33) olduğu görülmektedir. Yapı yoğun olarak iğnemsî yapıda alüminadan oluşmuştur.



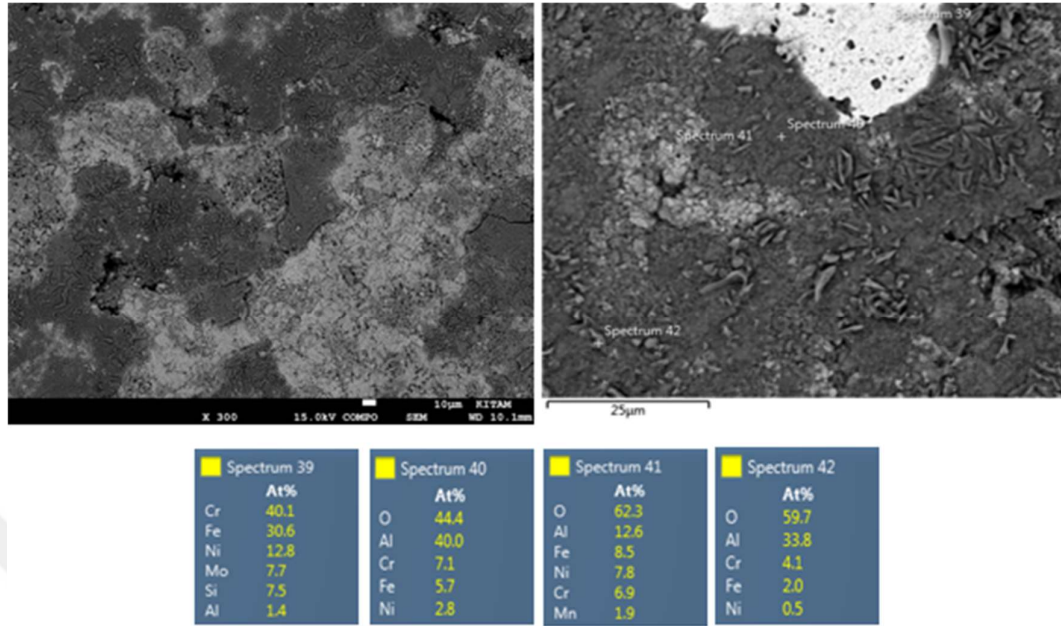
Şekil 4.20. AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşımının 25 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.21’de verilen mikroyapı ve EDS görüntüleri incelendiğinde, molibden ve silisyum ilavesinin artması ile iğnemsî büyüyen alümina oluşumunun arttığı görülmektedir. Yapının tamamına yakını alüminadan (spektrum 35, 37) oluşmuştur. İlk oksidasyon evresinde tabaka dökülmesi meydana gelmiştir ve bu dökülen tabakaların yerine spinel oksitler (spektrum 38) oluşmuştur.



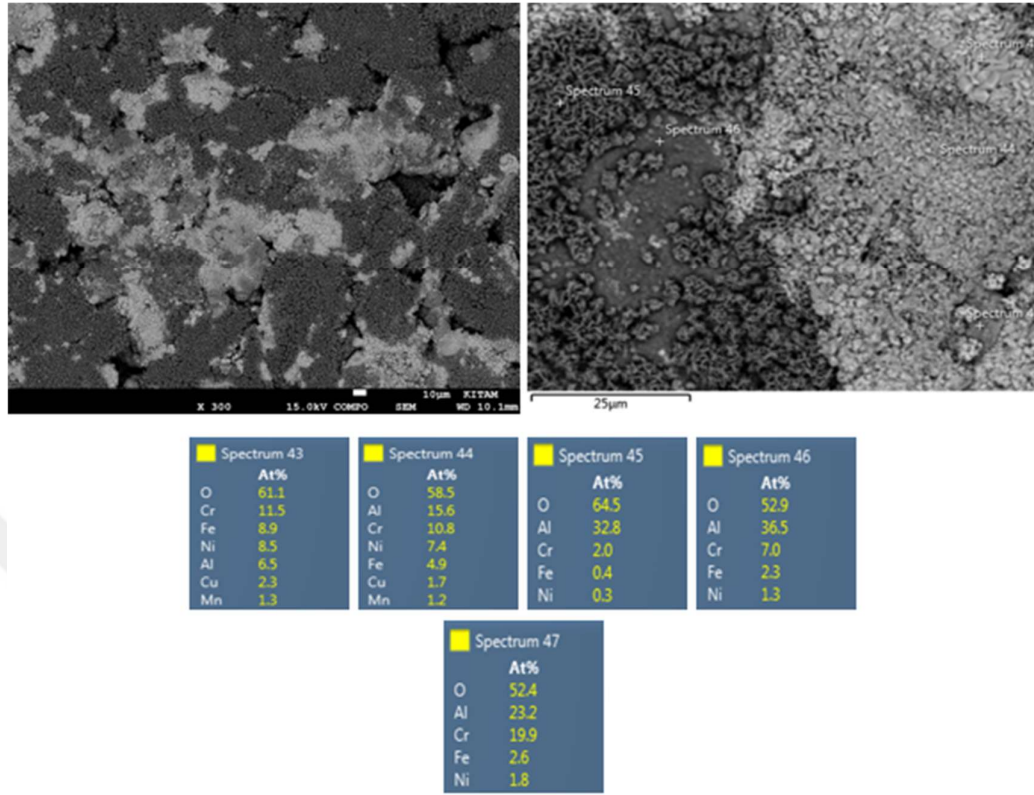
Şekil 4.21. AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaşımlarının 25 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla bulunduğu alaşımların 25 saatlik oksidasyon çevrimi sonrası verilen mikroyapı ve EDS verileri incelendiğinde, yapıda arayer bölgelerinde çatlak oluşumu mevcuttur. Yapının yoğun olarak alüminadan (spektrum 40, 42) meydana geldiği görülmektedir. Yüksek ölçekli büyütme uygulanmış mikroyapı görüntüsünün üst kısmında bulunan beyaz bölgede (spektrum 39) oksit tabakasının yüzeyden koptuğu ve altlık malzemesinin ortaya çıktığı ifade edilebilir.



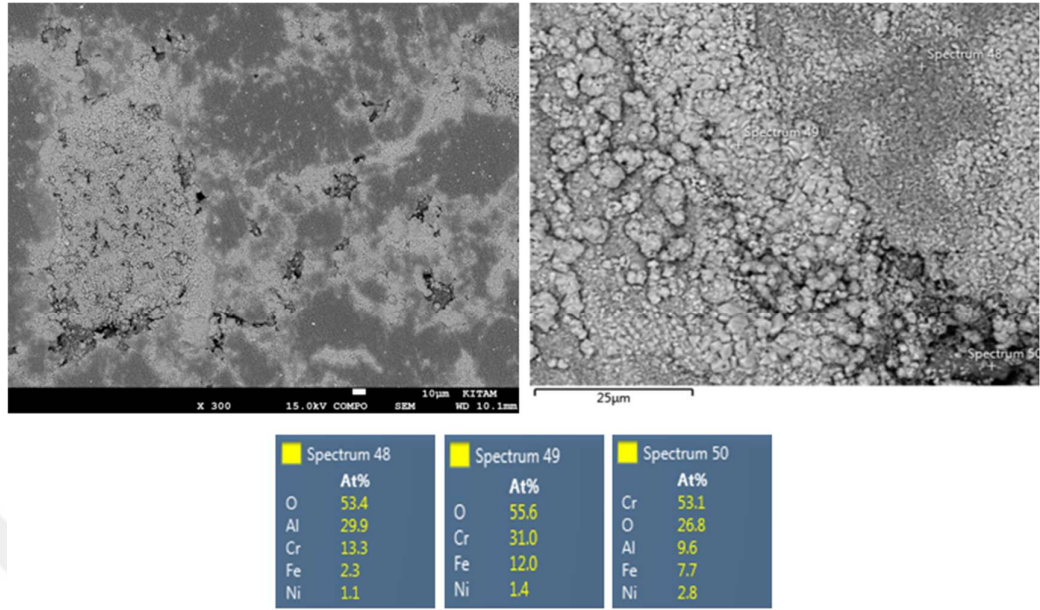
Şekil 4.22. AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımlarının 25 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

1000°C’ de 50 saatlik oksidasyon sonrasında numunelerin SEM ve EDS analizleri Şekil 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 da incelenmiştir. Molibden ve silisyum ilavesiz numunenin mikroyapı ve EDS görüntüleri incelendiğinde yapıda porozitelerin varlığı görülmektedir. Spektrum 45 ve 46 ile gösterilen bölge iğnemsî yapıda alüminadır. Spektrum 44 ile gösterilen bölgede ise alümina ve krom vardır. Yapıda ayrıca spinel oksitler (spektrum 43) de vardır.



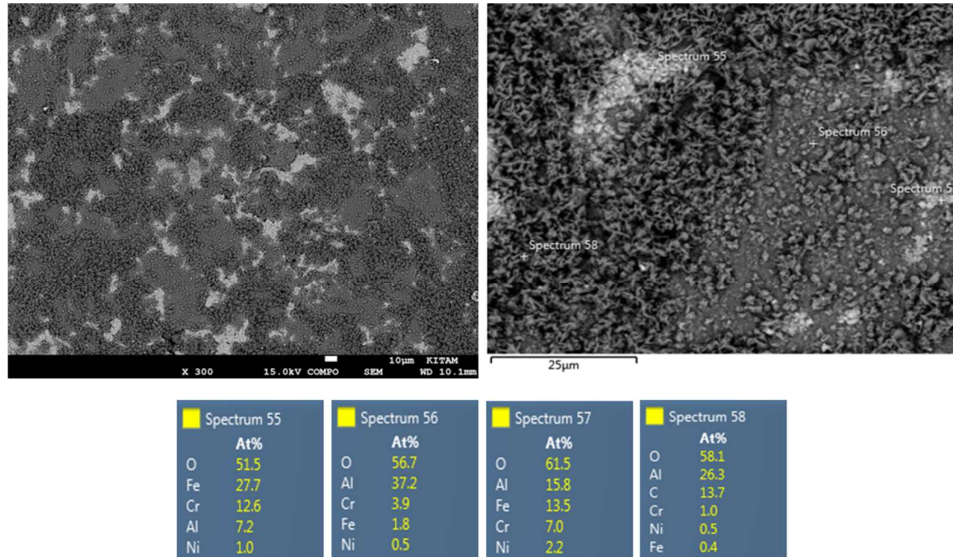
Şekil 4.23. AlCrFeNi alaşımlının 50 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.24'te verilen alaşımlının mikroyapı ve EDS görüntüleri incelendiğinde alümina oluşumunda azalma dikkat çekmektedir. Yapıda alümina (spektrum 48) ve krom oksit (spektrum 49) bulunmaktadır. Arayer bölgelerinde çatlaklar görülmektedir.



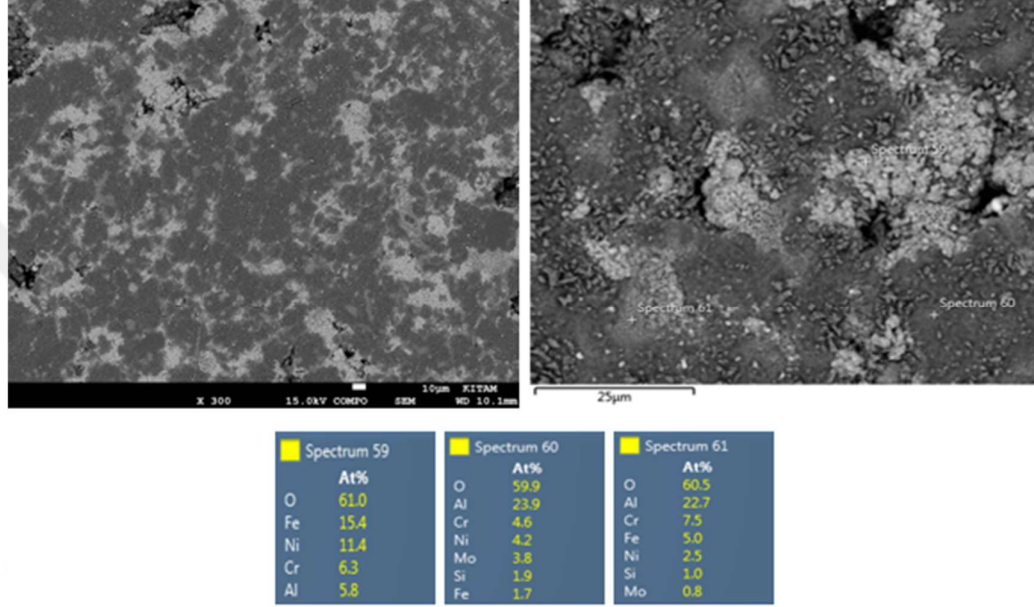
Şekil 4.24. AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşımlarının 50 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.25'te verilen alaşımların mikroyapı ve EDS görüntüleri incelendiğinde, yapıda yoğunluklu olarak alümina (spektrum 56, 58) oluşumu dikkat çekmektedir. Bu oluşan alüminanın homojen yapıda olduğu görülmektedir. Yapıda alüminanın dışında spinel oksit (spektrum 55) oluşumu da görülmektedir. Aslında yapının bütününün alüminadan oluşmuştur fakat açık gri renk ile görünen bölgelerde oksit katmanından kopmalar meydana gelmiştir.



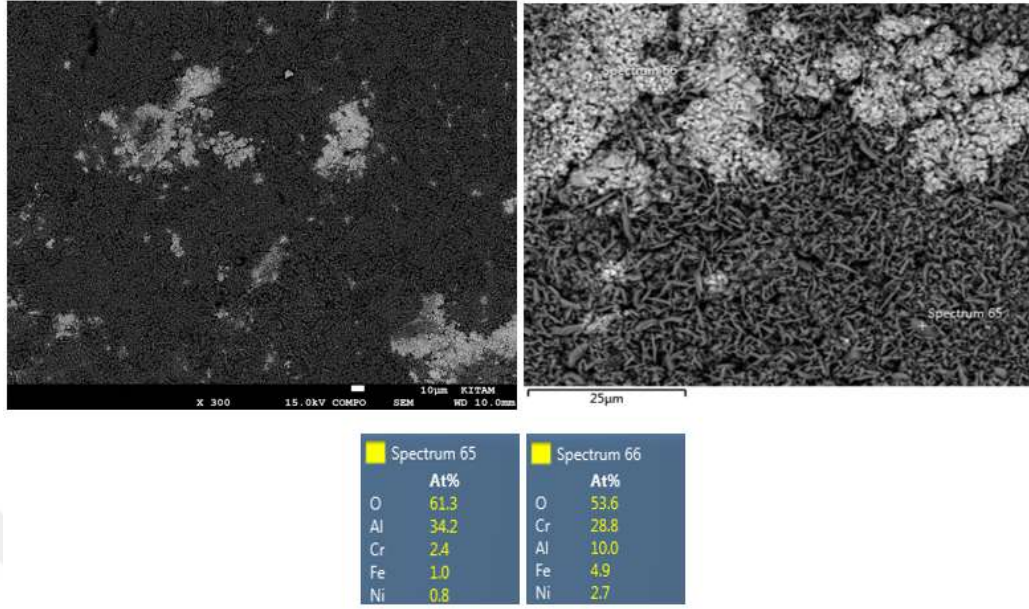
Şekil 4.25. AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaşımlarının 50 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla olduğu alaşımanın mikroyapı ve EDS görüntüleri incelendiğinde yapıda homojen olarak alüminanın (spektrum 60, 61) varlığı görülmektedir. Oluşan alüminanın dışında yapıda spinel oksitlerin (spektrum 59) varlığı da görülmektedir. Yer yer boşlukların oluştuğu, bu boşlukların özellikle karışık oksitlerin zengin olduğu yerlerde sıklaştığıdır.



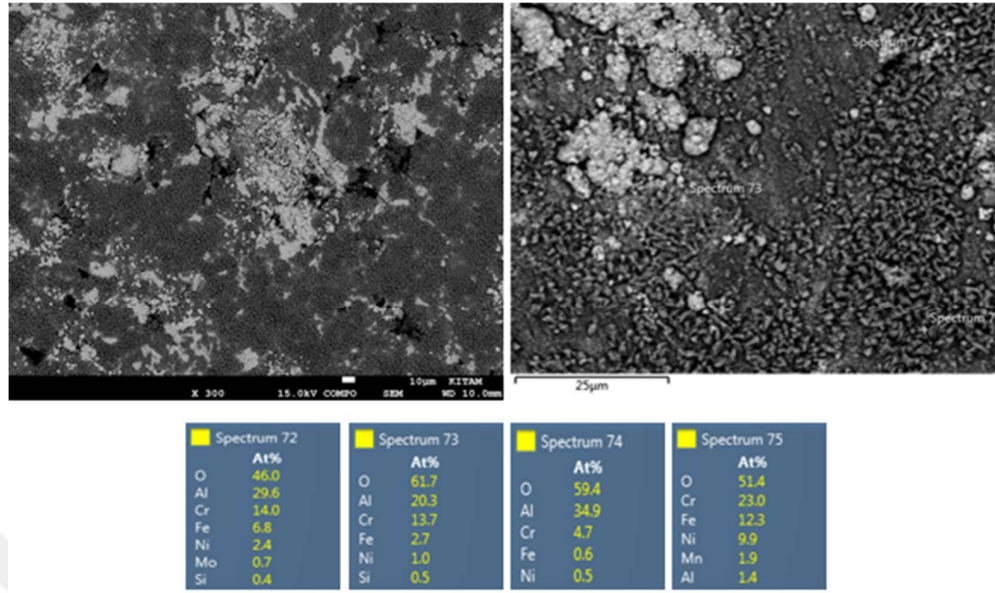
Şekil 4.26. AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımasının 50 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

1000°C’ de 75 saatlik oksidasyon testi sonrasında numunelerin SEM ve EDS analizleri 4.27, 4.28, 4.29, 4.30 da verilmiştir. Molibden ve silisyum ilavesiz numunenin mikroyapı ve EDS görüntüleri incelendiğinde artan oksidasyon süresiyle birlikte alümina (spektrum 65) oluşumunun da arttığı net bir şekilde görülmektedir. Yapının tamamına yakını alüminadan oluşurken alüminanın iğnemsî yapısında kalınlaşma gözlemlenmektedir. Yapıda ayrıca krom oksit (spektrum 66) varlığı da lokal olarak görülmektedir. Ayrıca yer yer açık gri renkli bölgelerde alüminaların döküldüğü anlaşılmaktadır.



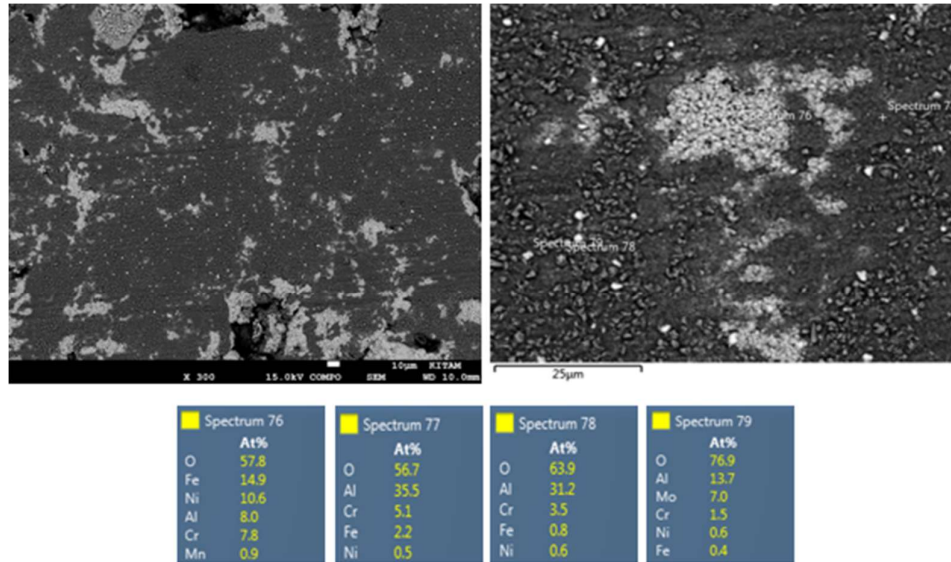
Şekil 4.27. AlCrFeNi alaşıminın 75 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.28’de verilen alaşımin mikroyapı ve EDS görüntüleri incelendiğinde yapıda kararlı oksitlerin (spektrum 72, 73) oluşmaya başladığı anlaşılmaktadır çünkü burada alüminyum ve oksijen verileri ile beraber bir miktar krom olması alüminanın ince yapıda olduğunu veya dökülüp/dökülüp tekrar oluştuğunu göstermektedir. Spektrum 74 ile gösterilen bölgenin alümina, spektrum 75 ile gösterilen bölgenin ise spinel oksit olduğu görülmektedir. Yer yer lokal porozite oluşumlarına rastlanmıştır. Yüksek büyütme görüntüde açık gri renklerin hızlı büyüyerek çevresindeki alümina tabakasında stres meydana getirerek dökülmelere neden olmuş olabilir.



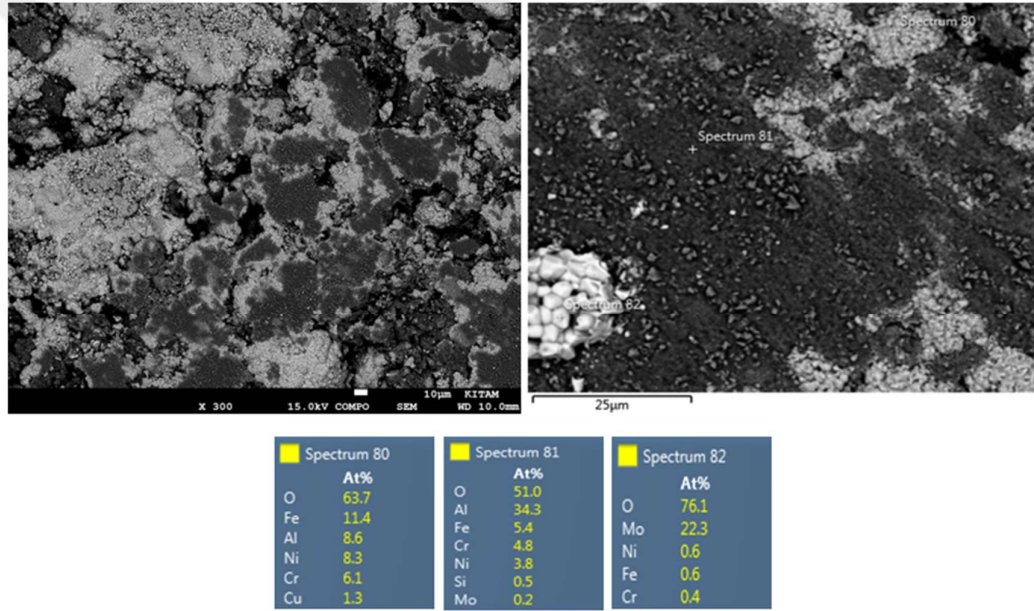
Şekil 4.28. AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaışımının 75 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.29'da verilen alaışımın mikroyapı ve EDS görüntüleri incelendiğinde yapının yoğun ve homojen olarak alüminadan (spektrum 77, 78) meydana geldiği görülmektedir. Yüzeyde alüminanın dışında spinel oksitler (spektrum 76) görülmektedir. Spektrum 79 verileri incelendiğinde molibden varlığı dikkat çekmektedir. Oksit büyümelerinin bu görüntüde daha homojen ve pürüzlerinin daha az olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.29. AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaışımının 75 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesi en fazla olan alaşımanın 75 saatlik oksidasyon çevrimi sonrası üst yüzey SEM ve EDS görüntüleri incelendiğinde ara yer bölgelerinde çatlakların oluştuğu görülmektedir. Yüksek ölçekli büyütülmüş görüntüde görünen beyaz renkte yüzeyden yukarı çıkan parçanın MoO_3 (spektrum 82) olduğu görülmektedir. Bu yapının oluşturduğu yükselti yine çevresindeki oksitlerde stres oluşumunu artırarak oksidasyon direncine zarar verici etkisi söz konusudur. Hatta düşük büyütmede alınan görüntülerdeki porların uçucu yapıya sahip MoO_3 oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Spektrum 81 ile gösterilen bölgenin alümina olduğu ve spektrum 80 ile gösterilen bölgenin spinel oksit olduğu görülmüştür.



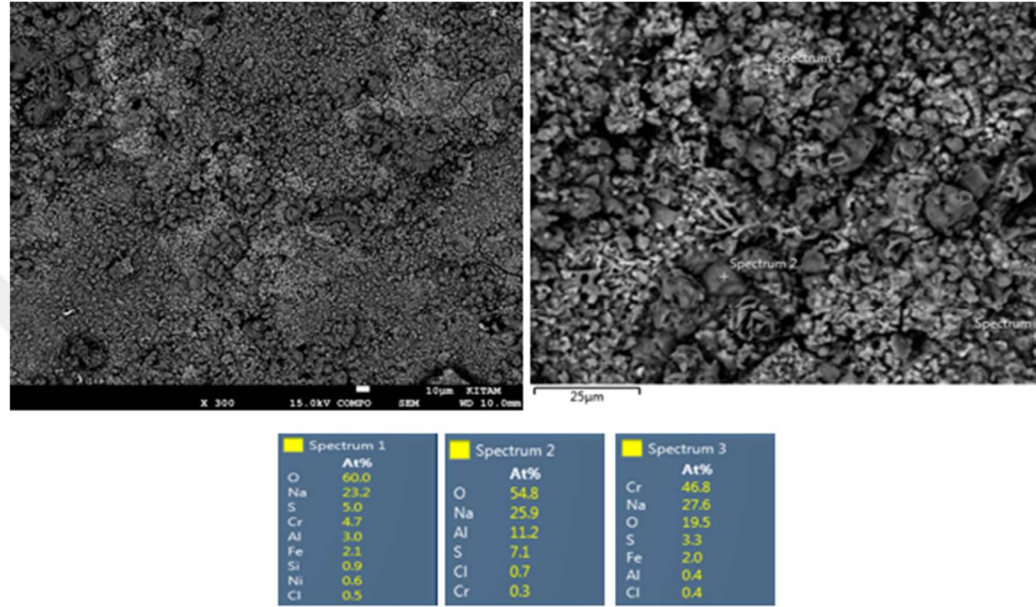
Şekil 4.30. $\text{AlCrFeNi}(\text{MoSi})_{0.2}$ alaşımasının 75 saatlik oksidasyon çevrim sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

4.2.4. Sıcak Korozyon Numunelerinin Mikroyapıları

$\text{AlCrFeNi}(\text{MoSi})_x$ ($x=0, 0.5, 0.1, 0.2$) numunelerine $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de çevrimli olarak 5-25-50-75 saat süre ile NaCl ve Na_2SO_4 tuzları ile sıcak korozyon testleri uygulanmıştır. Sıcak korozyon testleri sonucunda numunelerin üst yüzeylerinden SEM ve EDS sonuçları elde edilmiştir.

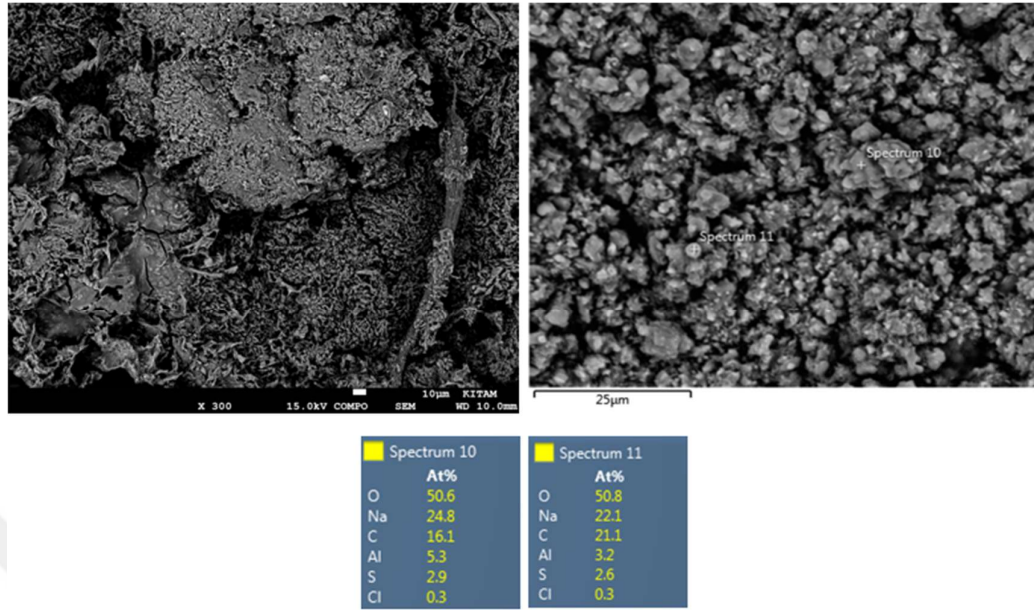
Molibden ve silisyum ilavesiz alaşımanın 5 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen SEM ve EDS görüntüleri Şekil 4.31'de verilmiştir. Mikroyapı incelendiğinde yapıdaki mevcut fazlarda sodyum varlığı dikkat çekmektedir. Sıcak korozyon sonrası

numune yüzeylerinde gerçekleştirilen temizliğe rağmen tuzun (spektrum 1) oksit tabakaya yapışması sebebiyle tuz yapıda mevcuttur. Ayrıca yapıda reaksiyonlar neticesinde meydana gelen Na₂O tipi oksitlerin de olduğu anlaşılmaktadır. Yapıda benzer şekilde kükürt verilerinin olması sülfür oluşumlarına işaret etmektedir.



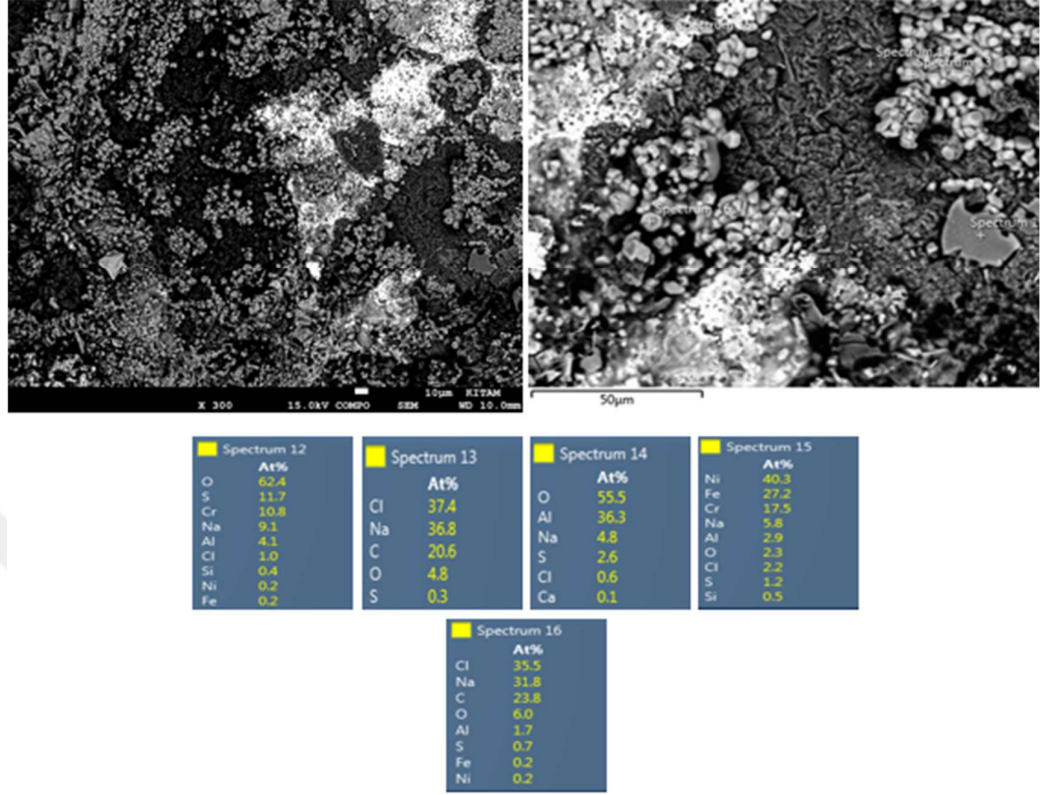
Şekil 4.31. AlCrFeNi alaşımlının 5 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilaveli alaşımların mikroyapısı Şekil 4.32’de verilmiştir. Mikroyapı incelendiğinde yapıda sodyum varlığı ve altında alüminanın oluşmaya başladığı görülmektedir. Az miktarda kükürt az miktarda sülfürlerin oluşmuş olabileceğine işaret ederken sodyum bakımından zengin oksitlerin ve karışık oksitlerin üst yüzeylerde baskın olduğu anlaşılmaktadır.



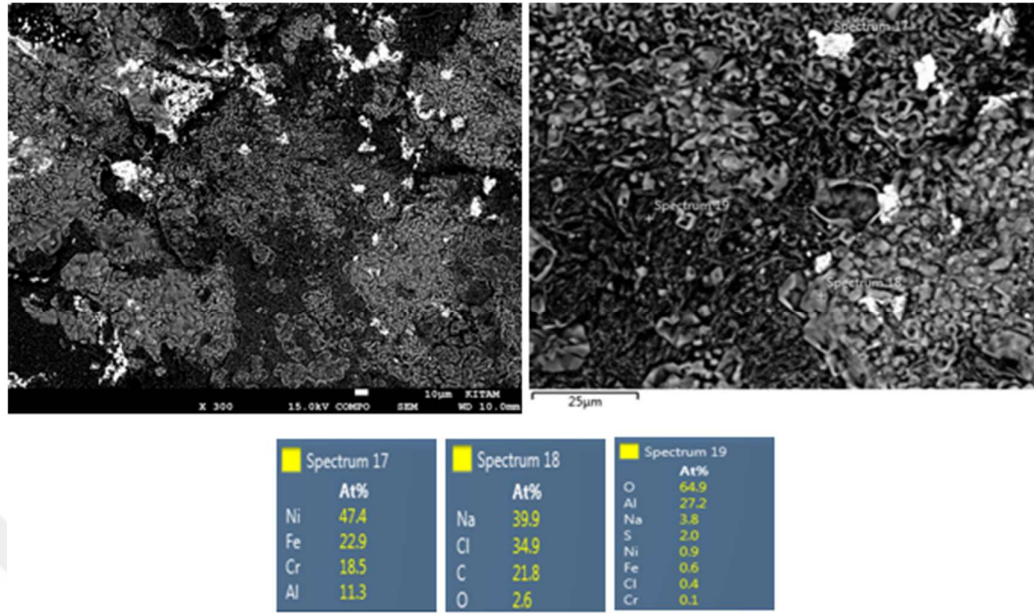
Şekil 4.32. AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşımının 5 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.33'te ki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, yapıda alümina (spektrum 14) oluşumunun tuz yapısından daha fazla olduğu ve oluşan alüminanın üzerinde lokal olarak tuzların yer aldığı görülmektedir. Spektrum 15 ile gösterilen bölge soğutma esnasında oluşan stresten kaynaklı olarak tabaka kopmasıdır. Spektrum 13 ve 16'da görülen beyaz renkli kısımlar tuz bölgeleridir. Spektrum 14 ise üst yapıda alümina oluşumlarına işaret etmektedir. Alüminanın dağılımı oksidasyondaki dağılımların aksine daha seyrek ve morfolojik olarak daha etkilenmiştir.



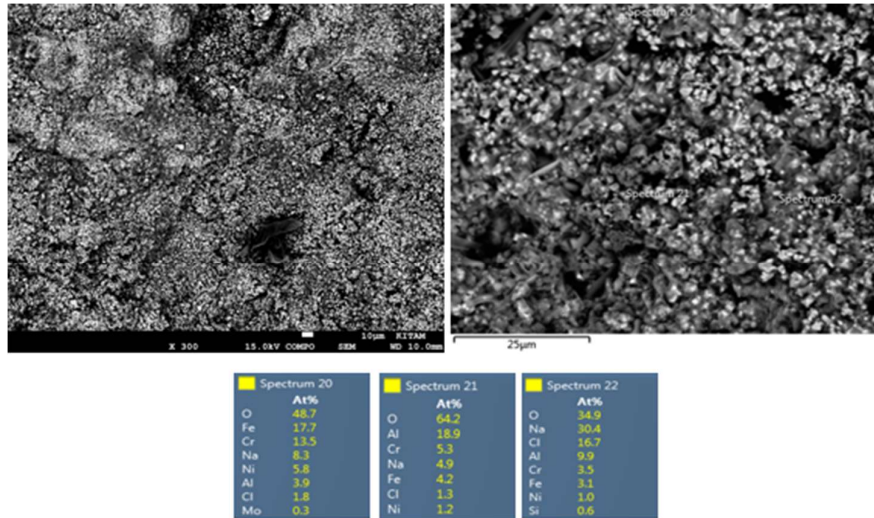
Şekil 4.33. AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaşımlarının 5 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum miktarının en fazla olduğu Şekil 4.34'te ki alaşımların mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, yapıda alümina (spektrum 19) miktarının yoğun bir şekilde arttığı görülmektedir. Spektrum 17 ile gösterilen bölge soğutma esnasında oluşan stresten kaynaklı olarak tabaka kopmasıdır. Spektrum 18 ise yapıda görülen açık gri renkli tuz bölgeleridir. Molibden ve silisyum miktarının artışı ile alümina oluşumunun kolaylaştığı anlaşılmaktadır.



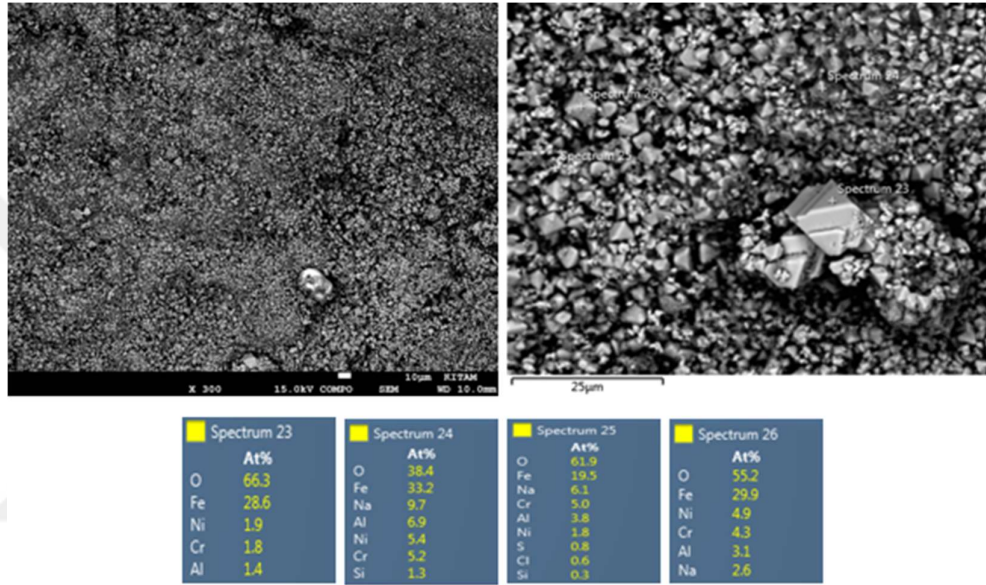
Şekil 4.34. AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımasının 5 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

900 °C’ de 25 saatlik sıcak korozyon testi sonrası alaşımın yüzeyinde meydana gelen korozyon tabakasının üst yüzey SEM görüntüsü ve EDS verileri görülmektedir. Molibden ve silisyum ilavesiz alaşımın mikroyapı görüntüleri incelendiğinde yapıda kararlı oksit ve alümina oluşumu gözlemlenirken uygulanan temizliğe rağmen üstlerinde tuz kalıntılarının varlığı görülmektedir. Spektrum 20 ve 21 verileri yüzeyde alümina ve spinel yapıli oksitlerin oluşumuna işaret etmektedir. Fakat oksit dağılımları tuzların yüzeydeki varlığından dolayı karmaşık bir hal almıştır.



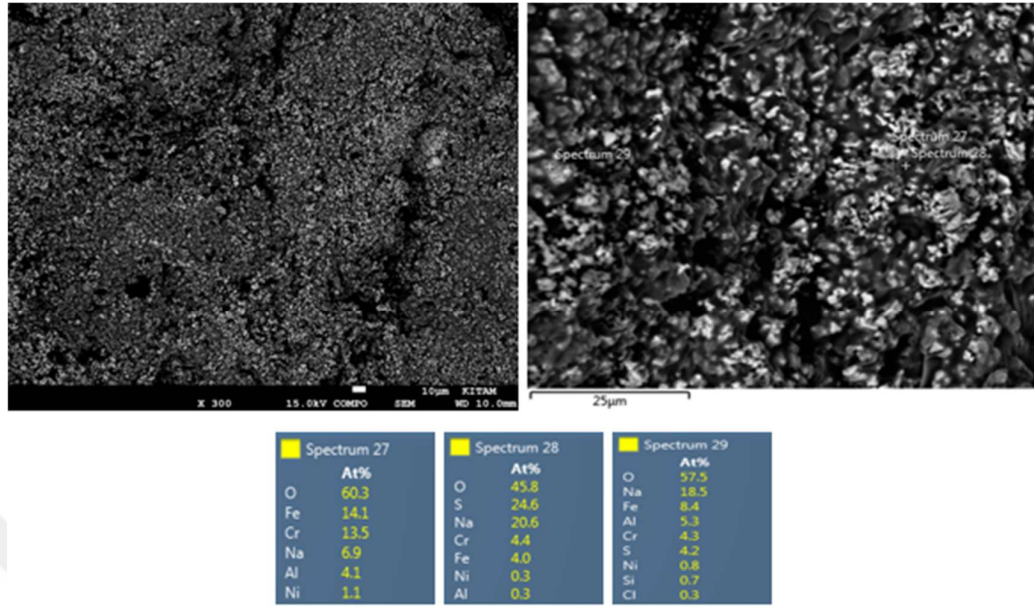
Şekil 4.35. AlCrFeNi alaşımasının 25 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilaveli alaşımin Şekil 4.36’da ki mikroyapı görüntüsü incelendiğinde, yapıda yoğun olarak Fe_2O_3 (spektrum 24, 26) oluşumu gerçekleşmiştir. Oluşan Fe_2O_3 yapısı ise çokgen (spektrum 23) şekilde olduğu görülmektedir. Fe_2O_3 oluşumu alümina oluşumunun önüne geçmiştir. Bu durum yapıda oluşan alüminaların dökülmesinden veya sıcak korozyon etkisi ile alümina oluşumunun baskılandığını göstermektedir.



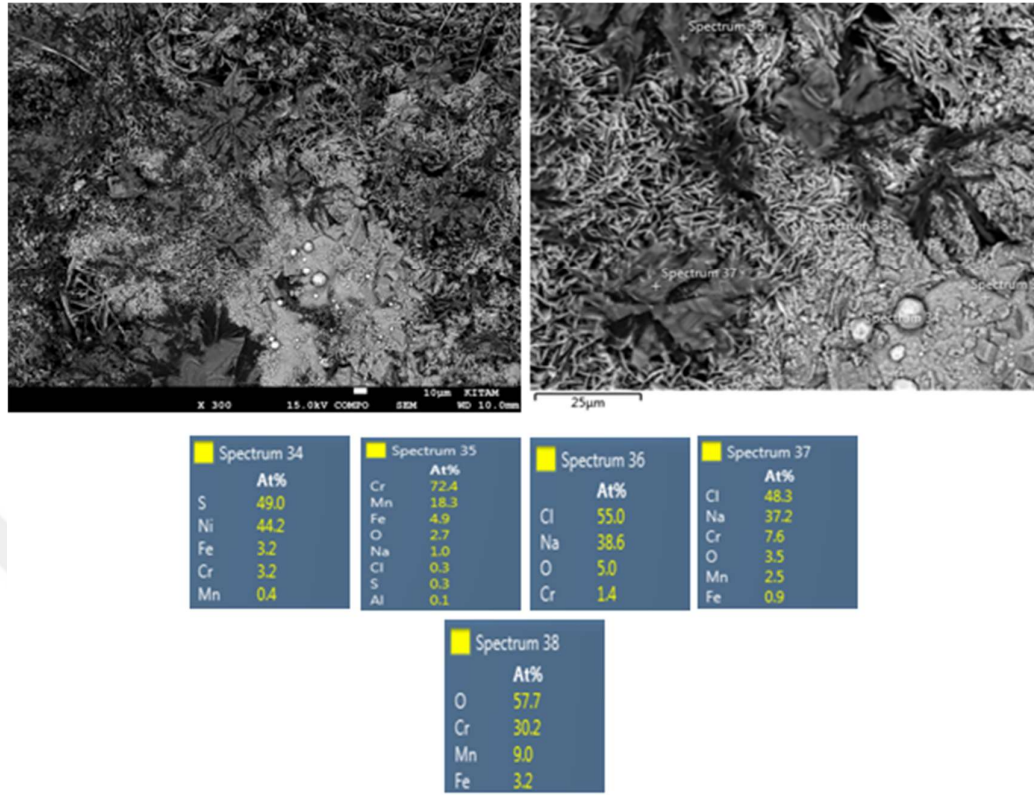
Şekil 4.36. AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşıminin 25 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesi 0.1 olan alaşımin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, korozyon testi sonrası uygulanan temizleme işlemine rağmen yüzeyde oksit tabakasına yapışmış olan tuzların (spektrum 28, 29) kaldığı ve temizlenemediği görülmektedir. Alümina oluşumu EDS sonuçlarında ve mikroyapıda tespit edilememiştir. Baskın olarak oluşan oksitlerin karışık oksit olduğu bunun yanında sülfatlı yapıların ve sodyum içerikli oksitlerin varlığı dikkat çekmektedir.



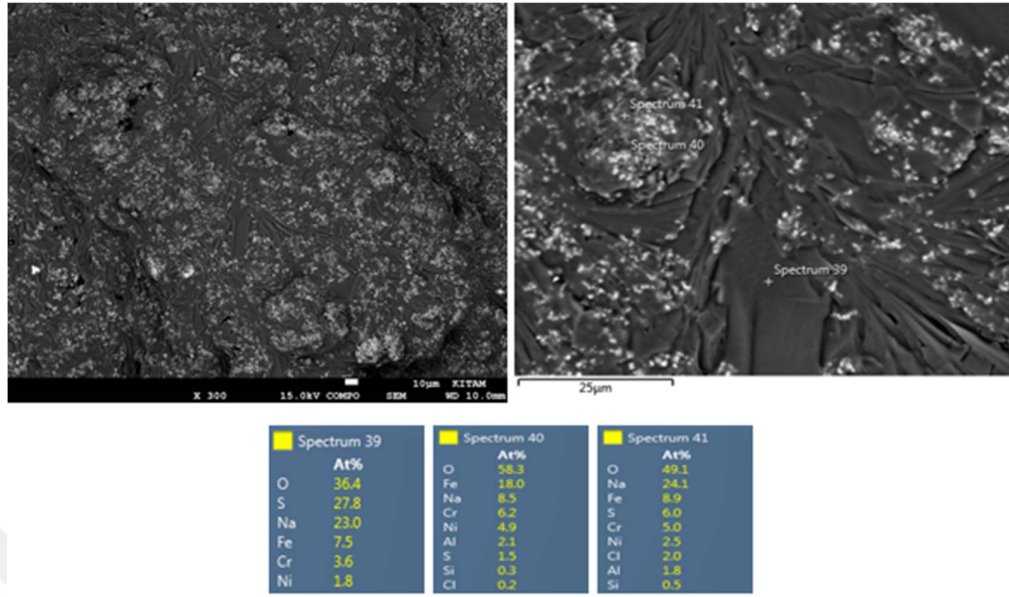
Şekil 4.37. AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaşımlarının 25 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla olduğu Şekil 4.38’ de verilen alaşımların mikroyapısı incelendiğinde ince çubuksu yapıların baskın olarak krom oksitten (spektrum 38) meydana gelmiştir. Spektrum 34 ile gösterilen bölgedeki küresel yapıların nikel sülfür olduğu EDS sonuçları ile desteklenmektedir. Çoklu oksit oluşumları görülmektedir.



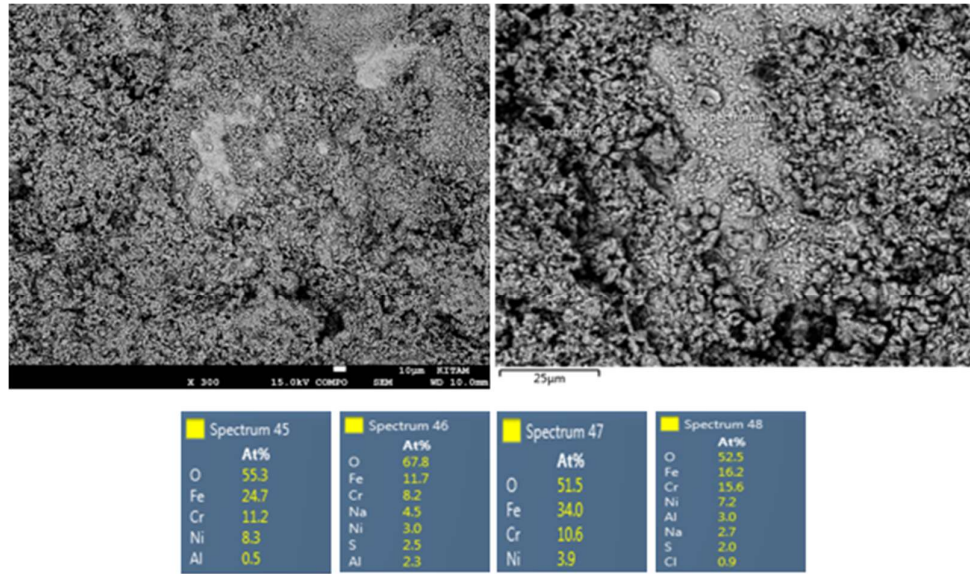
Şekil 4.38. AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımının 25 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyumsuz alaşımın 50 saatlik sıcak korozyon çevrimi sonrasında elde edilen mikroyapı ve EDS görüntüleri Şekil 4.39’da verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde yüzeyin sodyum sülfat (spektrum 39) ile kaplandığı ve yüzeye yapışıp kaldığı görülmektedir. Spektrum 41 yüzeyde temizlenmeden kalmış sodyum klorür tuzunu göstermektedir. Spektrum 40 da ise sodyum sülfat tuzunun altında kalan karışık oksitlerin büyüme göstermeden baskılandığı anlaşılmaktadır.



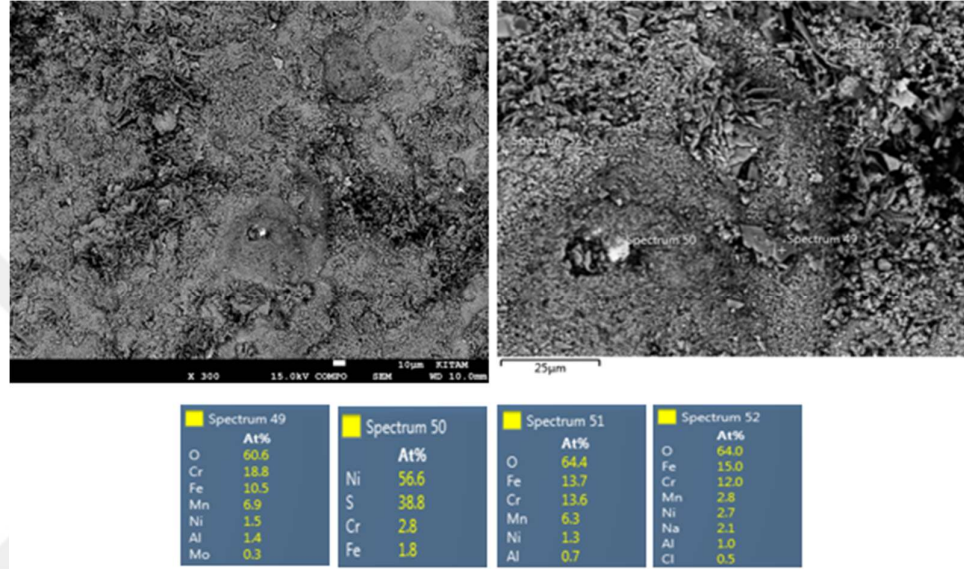
Şekil 4.39. AlCrFeNi alaşımasının 50 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.40'ta verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde üst yüzeyinde korozyon ürünü artık görünmemektedir, onun yerine oksitler bulunmaktadır. Mikroyapıda karışık oksitler (spektrum 45, 46, 47 ve 48) bulunmaktadır. Sıcak korozyon etkisi ile seçici bir oksitlenme yerine karışık oksit varlığı yüksek yapılar meydana gelmiştir.



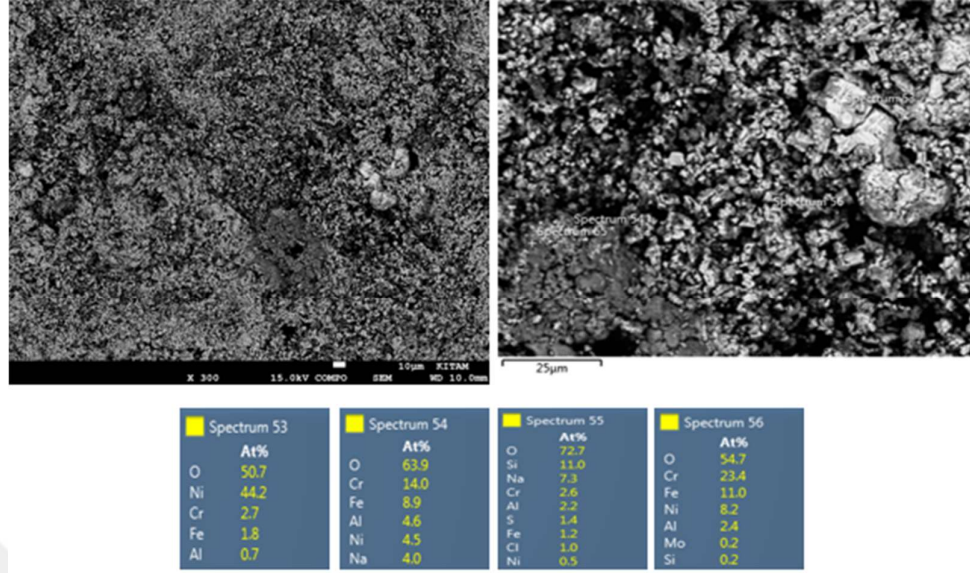
Şekil 4.40. AlCrFeNi(MoSi)0.05 alaşımasının 50 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.41’de verilen mikroyapı ve EDS görüntüleri incelendiğinde alüminanın diğer numunelerde oluşmadığı gibi bu numunede de oluşmadığı görülmektedir. Bunun yerine karışık oksitler (spektrum 49, 51, 52) oluşmuştur. Bunun yanı sıra mikroyapıda nikel sülfür içerikli korozyon ürünlerinin (spektrum 50) varlığı da görülmektedir.



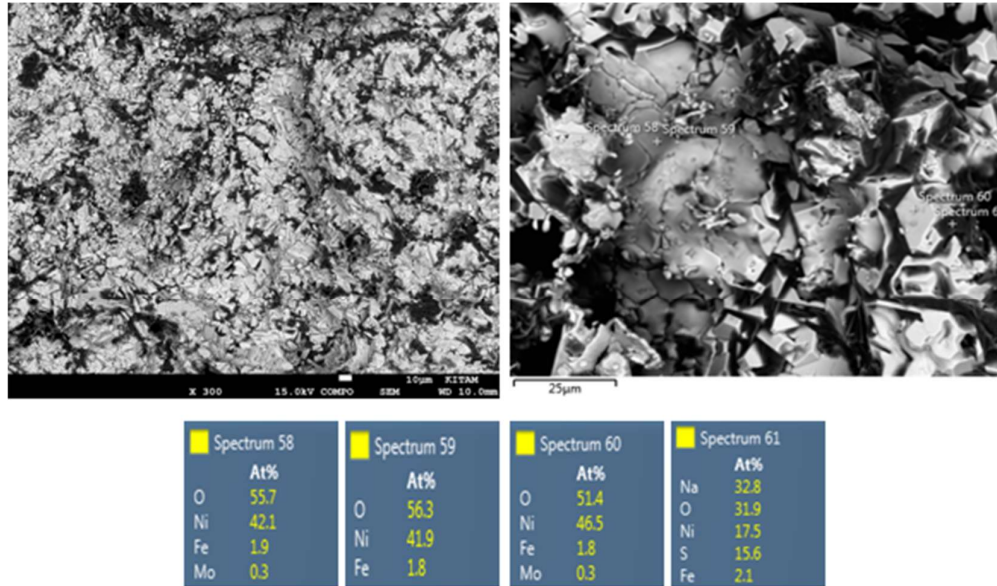
Şekil 4.41. AlCrFeNi(MoSi)0.1 alaşımlarının 50 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla olduğu alaşımların 50 saatlik sıcak korozyon çevrimi sonrası elde edilen mikroyapı ve EDS verileri Şekil 4.42’de verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde alümina bu alaşımda da oluşmamıştır. Yapıda karışık oksitler görülmektedir. Spektrum 53 ile gösterilen bölgede nikel oksit oluşumu görülmektedir.



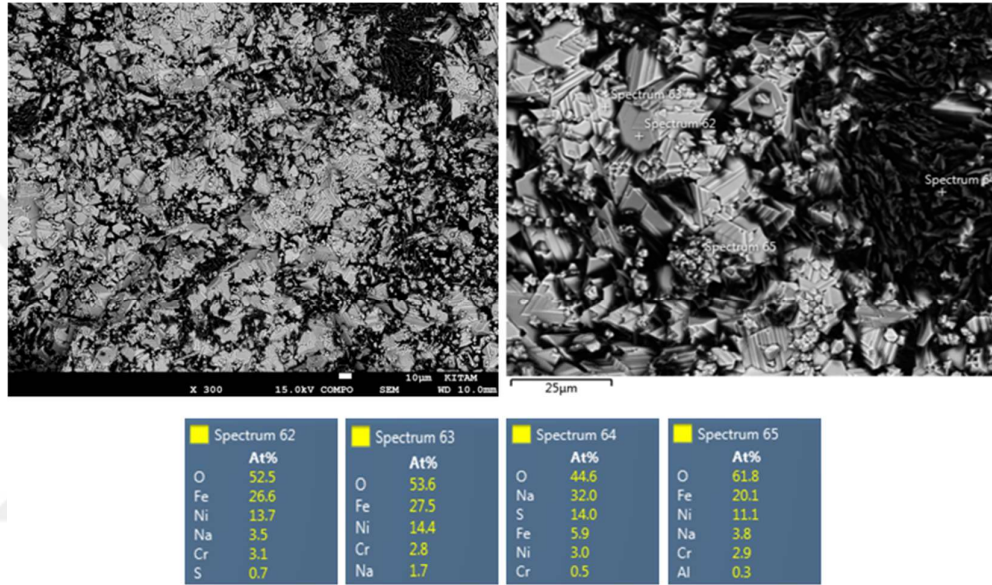
Şekil 4.42. AlCrFeNi(MoSi)0.2 alaşımlarının 50 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesiz alaşımların 75 saatlik sıcak korozyon çevrimi sonrası elde edilen mikroyapı ve EDS görüntüleri Şekil 4.43’de verilmiştir. Mikroyapı görüntüsü incelendiğinde yoğun şekilde nikel oksit (spektrum 58, 59, 60) oluştuğu görülmektedir. Artık alaşımların tamamının korozyona uğradığından dolayı stabil bir oksit tabakası oluşumu beklenemez. Daha önce rastlanmamış oksit tabakaları oluşmaktadır. Bu tabakalar da koruyuculuğunu yerine getirememektedir.



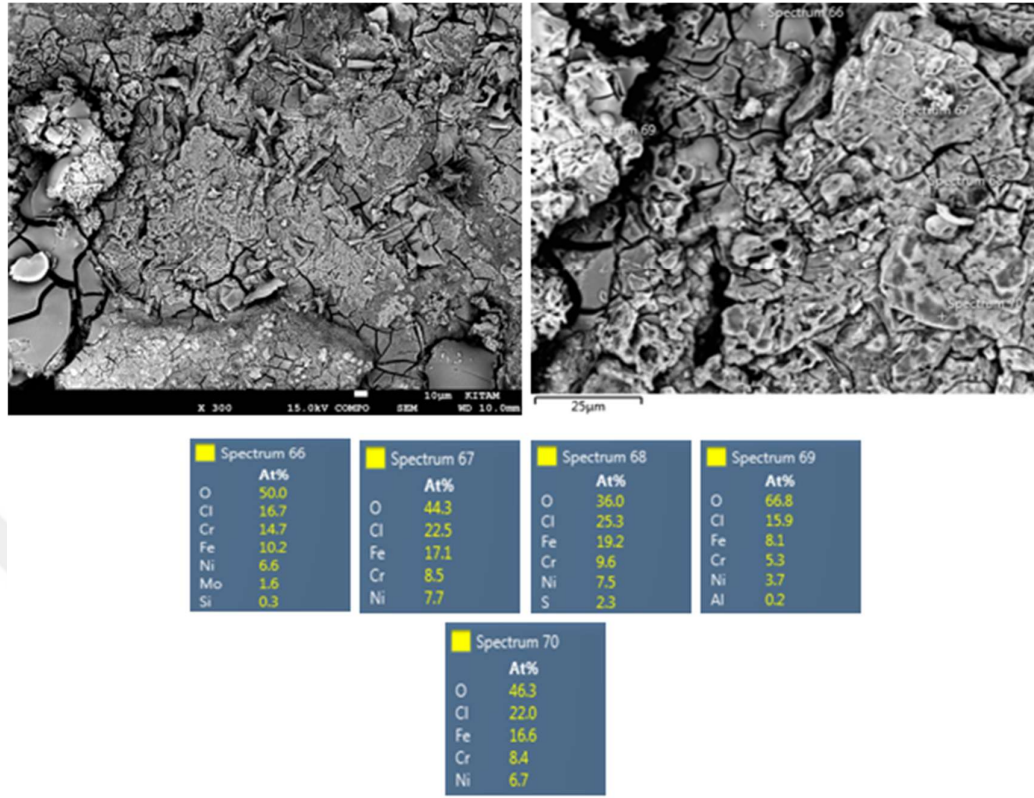
Şekil 4.43. AlCrFeNi alaşımlarının 75 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Şekil 4.44'te verilen mikroyapı ve EDS görüntüleri incelendiğinde köşeli yapıda $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Ni}$ (spektrum 62, 63) bulunduğu EDS verileri ile desteklenmektedir. Spektrum 64 ile gösterilen bölgede korozyon ürününün varlığı görülmektedir. Normalde kararlı yapıya sahip krom oksit ve alümina gibi fazların artık yüzeyde gözlenmediği bunun yerine hızlı büyüyen ve kararsız demir nikel içerikli karmaşık oksitler artmıştır.



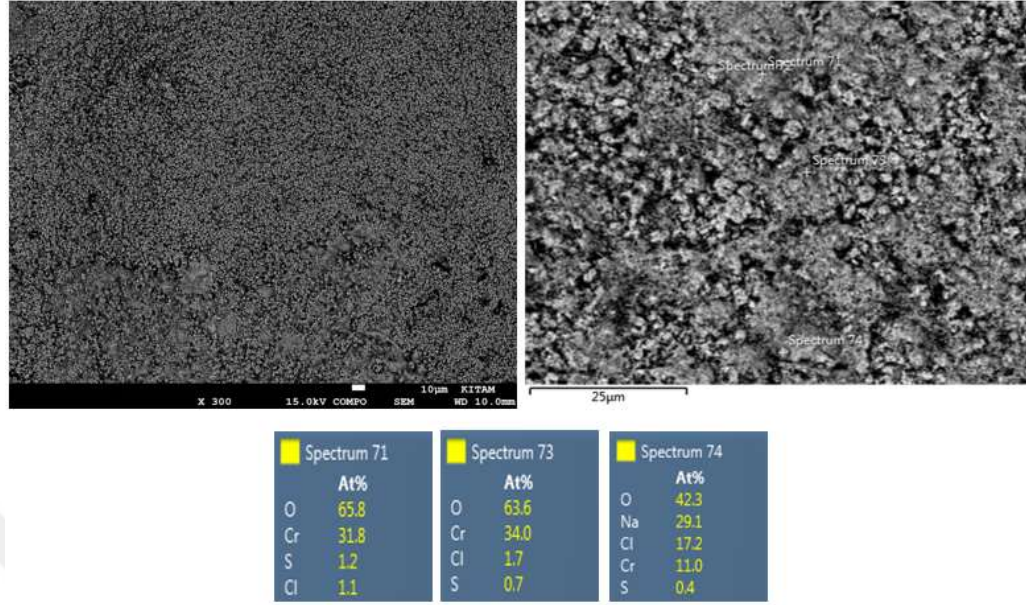
Şekil 4.44. AlCrFeNi(MoSi)0.05 alaşımlarının 75 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesi 0.1 olan alaşımların mikroyapı ve EDS görüntüleri Şekil 4.45'te incelendiğinde alaşımda katılaşma esnasında çatlama meydana geldiği görülmekte ve bunun nedeninin klor etkisi olduğu düşünülmektedir. Oluşan oksitlerin diğer elementlerin klorürleri (spektrum 66, 67, 68, 69 ve 70) olduğu görülmektedir. Yüzeyde kalan tuzlar soğuma esnasında çatlama göstererek morfolojik olarak karmaşık bir görüntüye sebep olmuştur. Aynı zamanda demir krom nikel içerikli klorürler oksit oluşumları yerine daha da artış göstermiştir.



Şekil 4.45. AlCrFeNi(MoSi)0.1 alaşımlarının 75 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla olduğu alaşımların mikroyapı ve EDS verileri Şekil 4.46’da verilmiştir. Mikroyapı görüntüsü incelendiğinde yapının homojen şekilde krom oksitten (spektrum 71, 73) meydana geldiği ve homojen olarak da korozyon tabakasının (spektrum 74) bulunduğu görülmektedir. Molibden ve silisyum ilavesinin artışı klorür miktarını azaltmış ve krom oksit oluşumuna katkı sağladığı anlaşılmıştır.

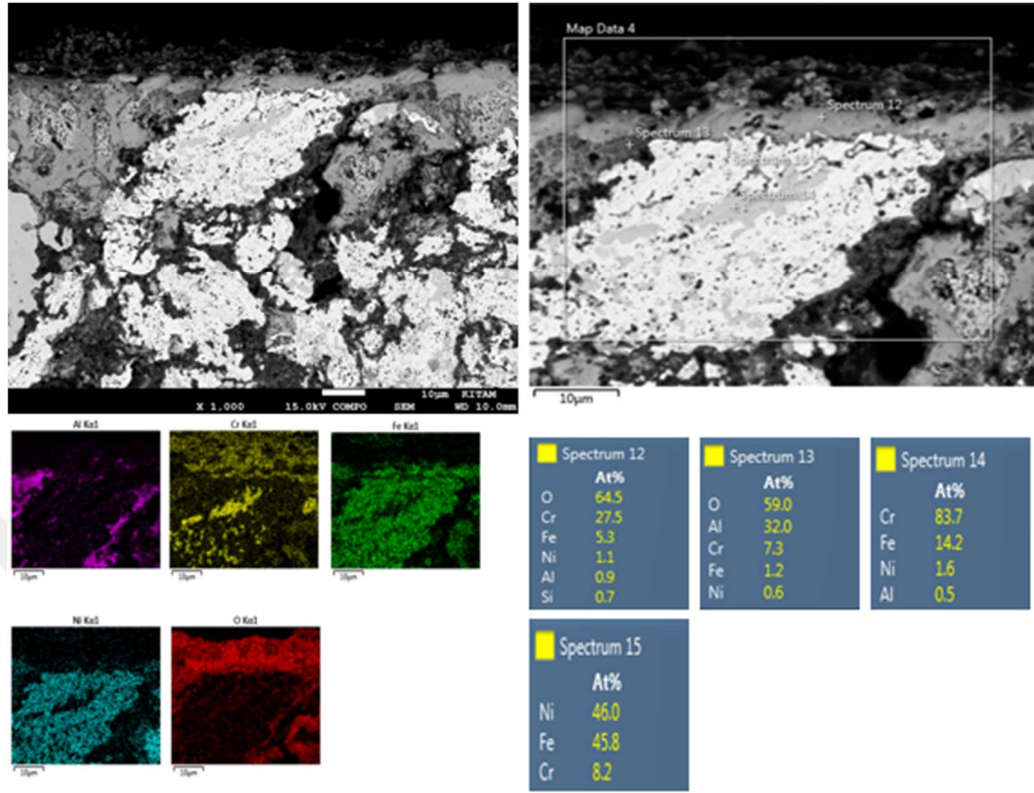


Şekil 4.46. AlCrFeNi(MoSi)0.2 alaşımlarının 75 saatlik sıcak korozyon sonrası SEM görüntüsü ve EDS dataları

4.2.5. Oksidasyon Numunelerinin Enine Kesit Mikroyapıları

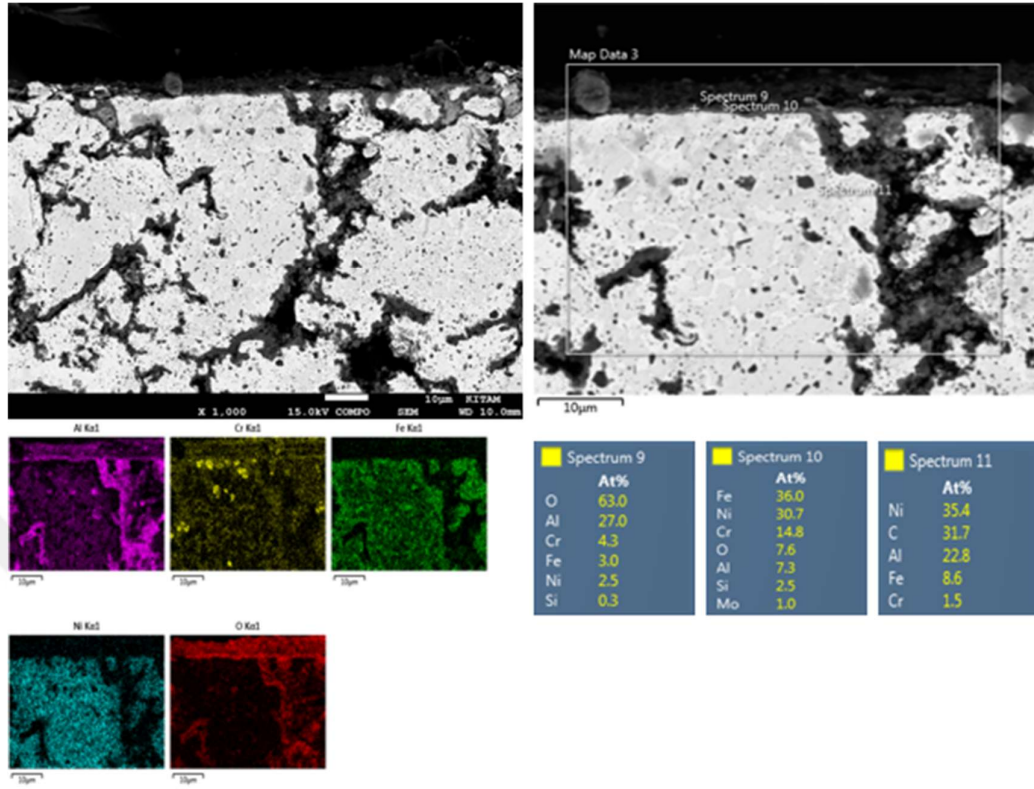
AlCrFeNi (MoSi)_x (x=0, 0.5, 0.1, 0.2) numuneleri 1000 °C'de 5-25-50-75 saat süre ile çevrimli olarak oksidasyona uğratılmıştır. Oksidasyon sonrasında numunelerin enine kesit alanlarından SEM, elementel haritalama ve EDS sonuçları elde edilmiştir.

Şekil 4.47'de AlCrFeNi alaşımlarının 5 saatlik oksidasyon sonrası enine kesit mikroyapısı, EDS verileri ve elementel haritalaması verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde üst yüzeyde oluşan oksidasyon tabakasının krom oksit (spektrum 12) ve alüminadan (spektrum 13) oluştuğu görülmektedir. Spektrum 14 ile gösterilen noktanın alfa kromca zengin bölge, spektrum 15 ile gösterilen noktanın ise YMK fazına sahip bölge olduğu görülmektedir.



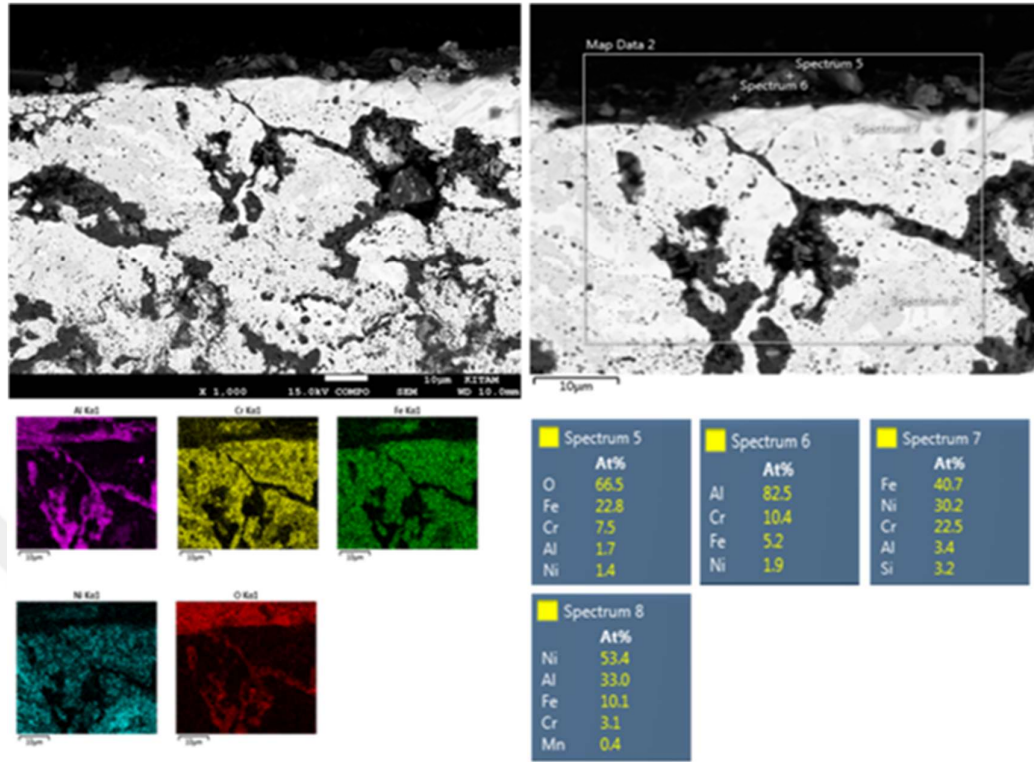
Şekil 4.47. 5 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.48’de verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde üst yüzeyde alümina (spektrum 9) katmanının oluştuğu alt katmanın YMK fazına (spektrum 10) sahip olduğu spektrum 11’in ise B2 fazına ait olduğu görülmektedir. Sinterleme sonrasında yeterince kenetlenemeyen boşluklar olduğu ve bu boşluklarda oksitlenme oluştuğu görülmektedir. Yüzeyde meydana gelen oksit tabakasının lokal olarak döküldüğü görülmektedir.



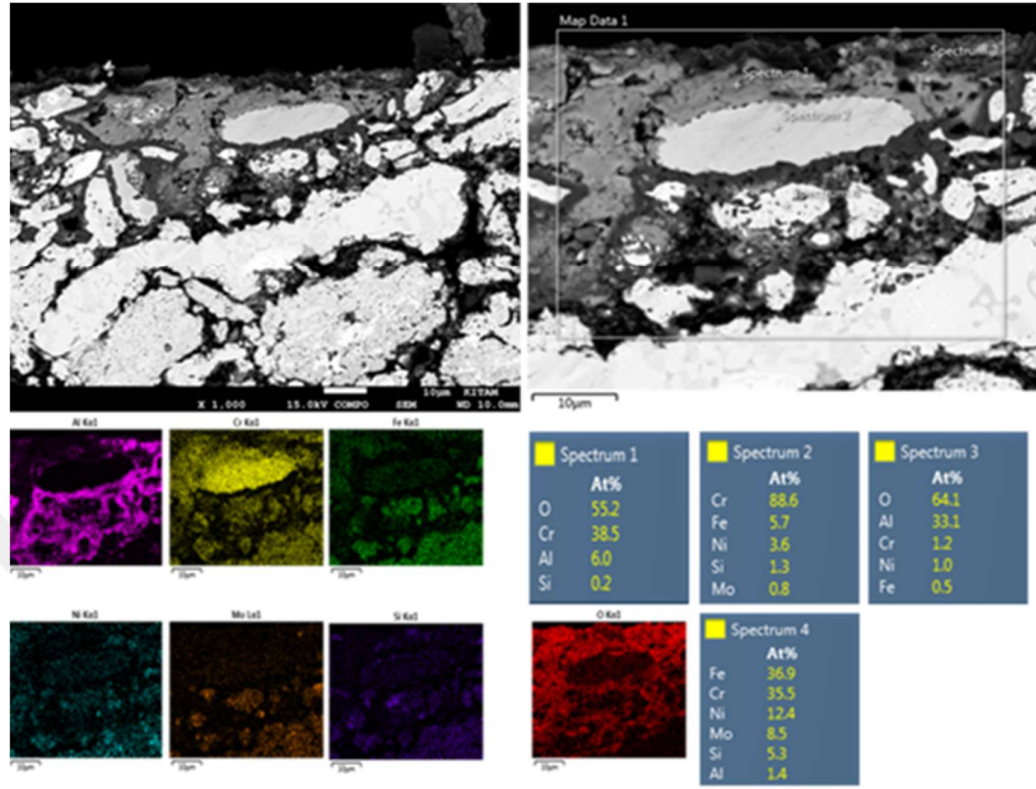
Şekil 4.48. 5 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.49 ile verilen mikroyapı, EDS ve elementel haritalama verileri incelendiğinde iç oksitlenmenin varlığı görülmektedir. Üst katmanda karışık oksit (spektrum 5) oluşumu görülmektedir. Elementel haritalama verileri incelendiğinde alümina oluşumu da görülmektedir. Yüzey altından alınan spektrumda YMK fazlarının daha baskın olduğu anlaşılmaktadır. Benzer şekilde bu alaşımda da iç boşluklardan kaynaklı dahili oksitler bulunmaktadır. Bu oksitler de alüminadan meydana geldiğinden dolayı alaşımda B2 fazları açısından fakirleşmeler mevcuttur.



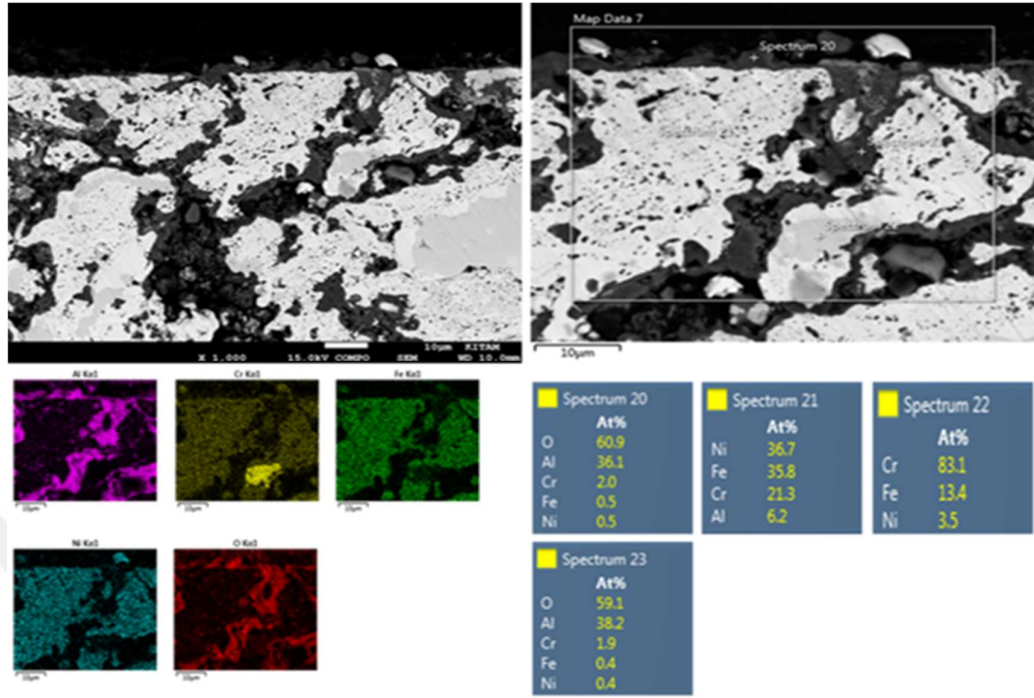
Şekil 4.49. 5 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.50’de verilen mikroyapı, EDS ve elementel haritalama verileri incelendiğinde, üst katmanda krom oksit (spektrum 1) ve alüminanın (spektrum 3) olduğu görülmektedir. Spektrum 2 ile gösterilen noktanın alfa krom olduğu EDS ve elementel haritalama verileri ile doğrulanmaktadır. Sinterleme sonrasında yeterince kenetlenemeyen boşluklar olduğu ve bu boşluklarda oksitlenme olduğu görülmektedir. Burada alfa krom fazının etrafında fazla çatlak ve boşluk olmasından kaynaklı iç oksitlenmenin yüksek olduğu görülmektedir. Üretim kaynaklı homojen olmayan iç yapı dağılımına bağlanabilir. Dahili oksitlenmelerin de yine alüminadan olduğu görülmektedir.



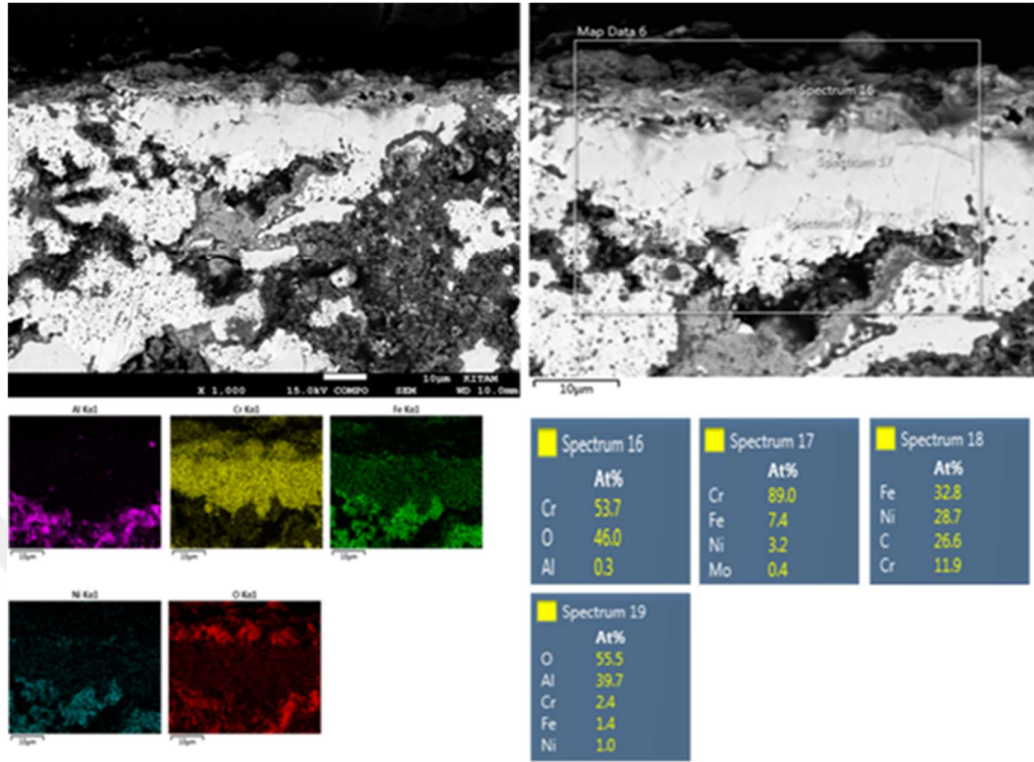
Şekil 4.50. 5 saatlik oksidasyon testi sonrası $\text{AlCrFeNi(MoSi)}_{0.2}$ alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.51’de verilen alaşımın mikroyapı görüntüleri incelendiğinde üst yüzeyde alümina (spektrum 20) katmanının oluştuğu, iç yapıda sinterlemenin yeterli gelmemesinden kaynaklı oluşan boşluklarda da alüminanın (spektrum 23) oluştuğu görülmektedir. Spektrum 22 ile gösterilen noktanın alfa kromca zengin bölge olduğu EDS verileri ve elementel haritalama ile görülmektedir. Burada da benzer şekilde yüzeyde meydana gelen oksitlerde kopmalar görülmektedir. Alınan EDS analizlerinde ise yüzey altı bölgelerde YMK fazları hakim iken iç oksitlenmeden kaynaklı B2 fazlarının yeterli düzeyde olmadığı anlaşılmaktadır.



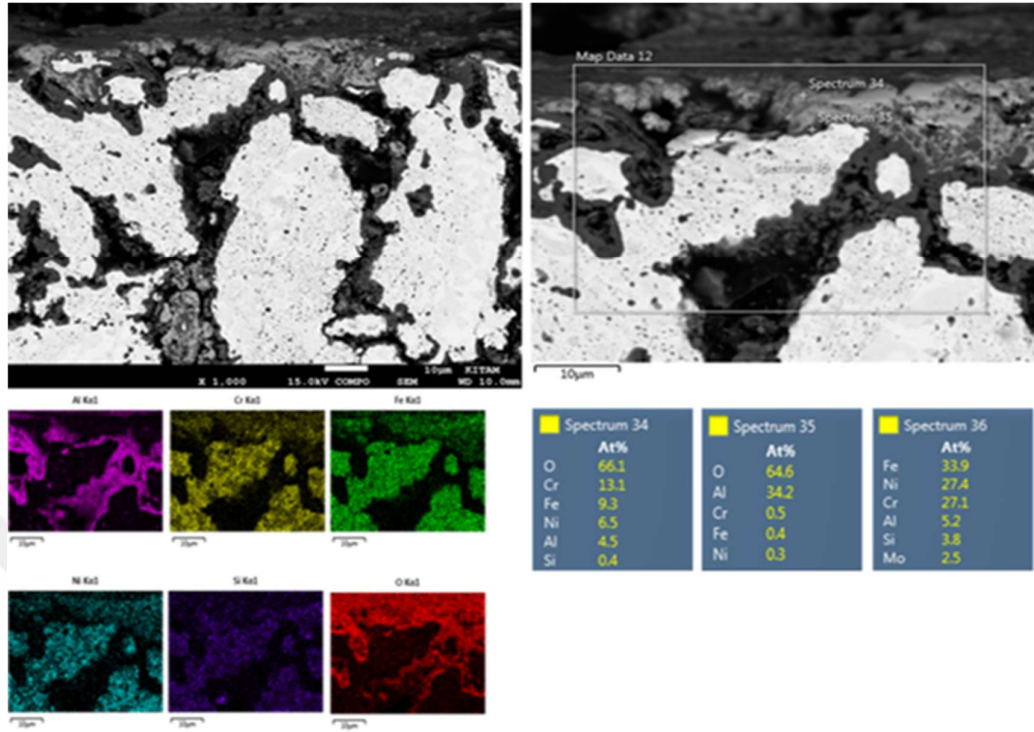
Şekil 4.51. 25 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.52’de verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde üst yüzeyin krom oksitten (spektrum 16) oluştuğu, alt bölgesinde ise alfa kromca zengin (spektrum 17) faz yapısına sahip olduğu görülmektedir. İç oksitlenmenin olduğu kısımlarda alümina (spektrum 19) oluşumu görülmektedir. Alaşımın yüksek porozite içeriği yüzeyde alümina oluşumunu engellemiştir. İç oksitlenme oranının bu alaşımda artan süre ile daha da arttığı görülmektedir.



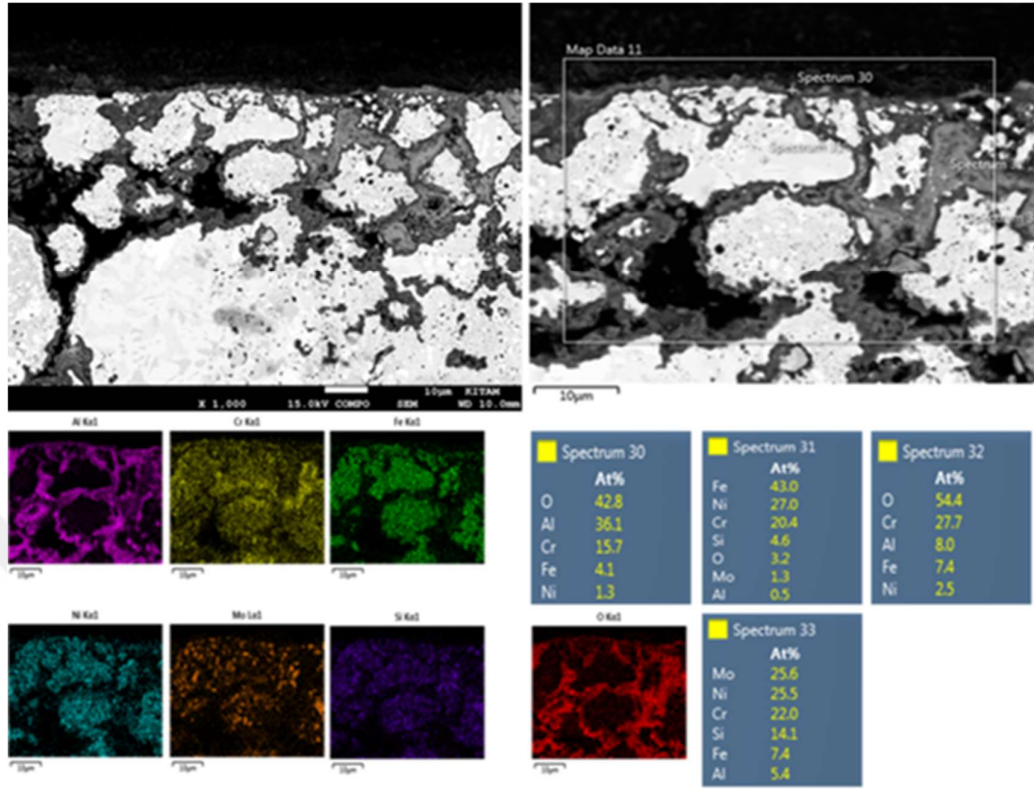
Şekil 4.52. 25 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.53'te verilen mikroyapı, EDS ve elementel haritalama verileri incelendiğinde, sinterleme sonrasında yeterince kenetlenemeyen boşluklar olduğu ve bu boşluklarda oksitlenme olduğu görülmektedir. Bu bölgelerde alümina (spektrum 35) oluşumu elementel haritalama verileri ile görülmektedir. Beyaz olarak görülen alanların YMK fazına (spektrum 36) sahip bölgeler olduğu görülmektedir. Burada da benzer şekilde yüksek iç oksitlenme B2 fazlarının tükenimine ve yüzeyde karışık oksit oluşumuna neden olmuştur.



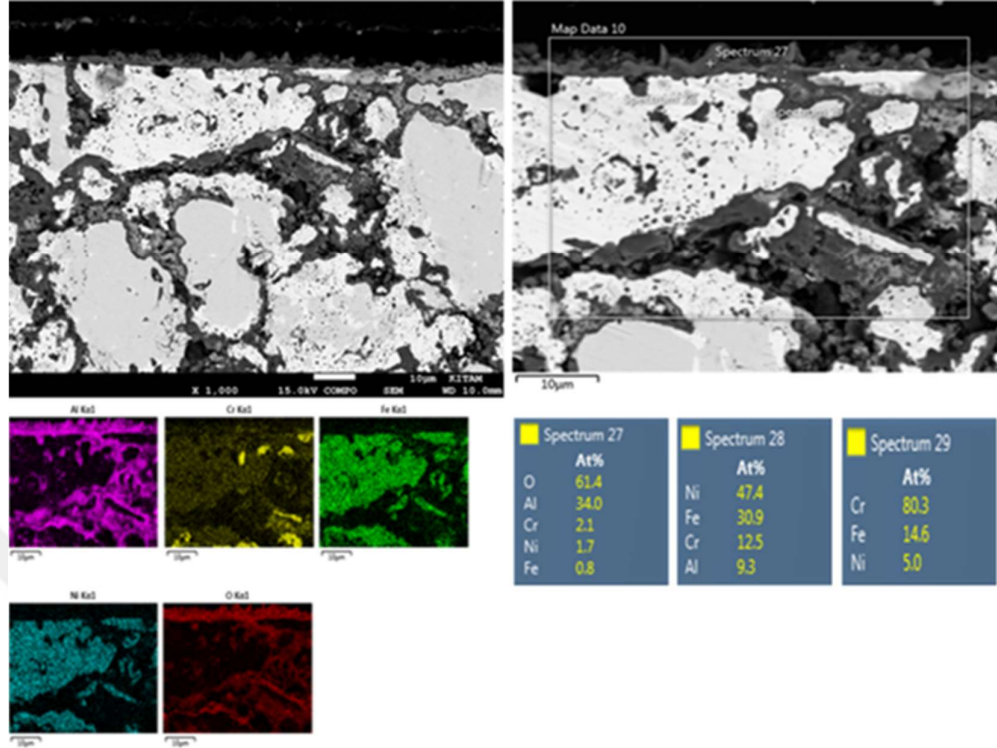
Şekil 4.53. 25 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla olduğu alaşıma ait mikroyapı, EDS ve elementel haritalama verileri Şekil 4.54'te verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, üst yüzeyde alümina (spektrum 30) oluşumu alt katmanda ise YMK fazına (31) ait bölgelerin olduğu görülmektedir. Spektrum 32 ile gösterilen noktanın krom oksit olduğu elementel haritalama verileri desteklenmektedir. İç oksitlenmelerin yüzeye yakın bölgelerde yoğunlaşması yüzeyde alümina oluşumunun da etkisi ile oksitlenme oranının düşük ve daha stabil olduğu anlaşılmaktadır.



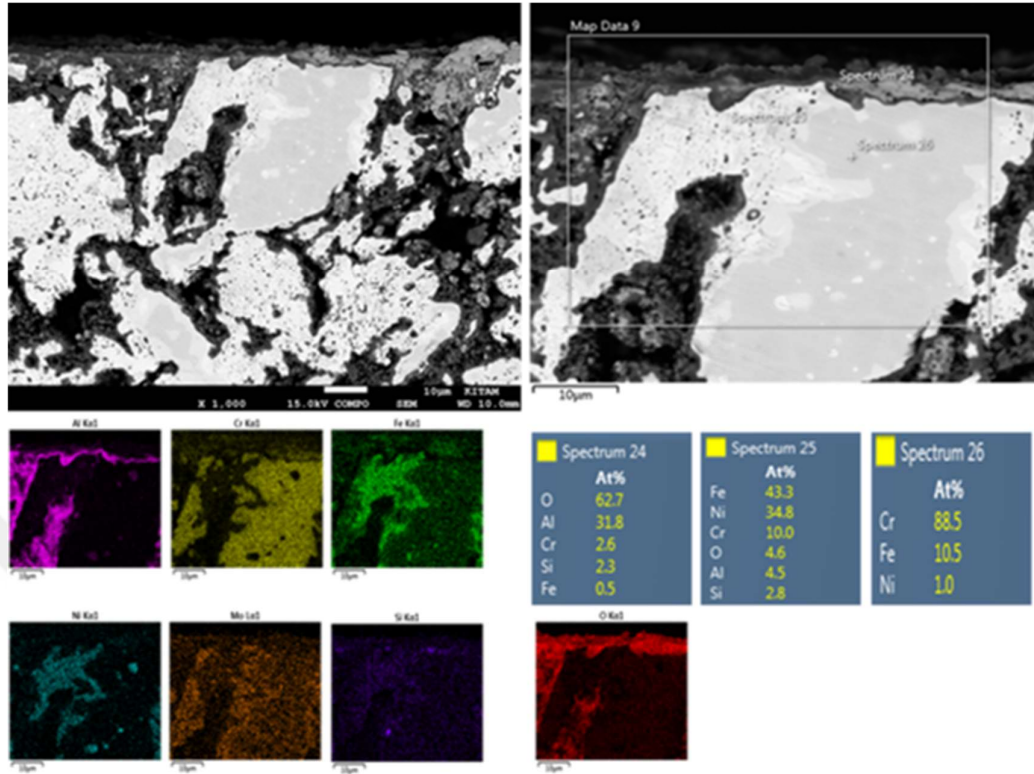
Şekil 4.54. 25 saatlik oksidasyon testi sonrası AICrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesiz alaşımın mikroyapı, EDS ve elementel haritalama verileri incelendiğinde, üst tabakanın alüminadan (spektrum 27) oluştuğu görülmektedir. Spektrum 29 ile gösterilen noktanın alfa kromca zengin bölge olduğu görülmektedir. İç yapıda boşluklar vardır bunun sebebinin üretim esnasında peletler içerisindeki boşluğun hava tutmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İç oksitlenmenin yüksek olmasına rağmen yüzeyde kompakt bir alümina tabakası meydana gelmiştir.



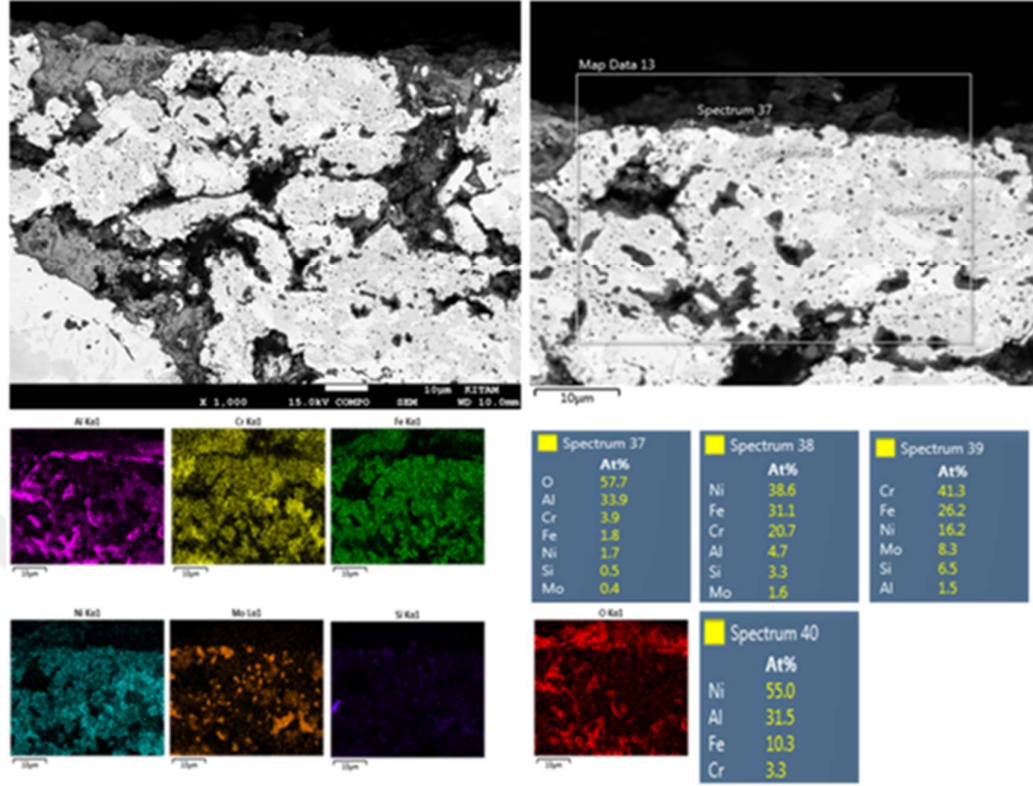
Şekil 4.55. 50 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.56’da verilen mikroyapı, EDS ve elementel haritalama verileri incelendiğinde, üst tabakanın alüminadan (spektrum 24) oluştuğu ve alt katmanda beyaz ile gösterilen bölgenin YMK fazına (spektrum 25) sahip olduğu görülmektedir. Gri renk ile gösterilen bölgenin alfa kromca zengin (spektrum 26) bölge olduğu elementel haritalama verileri ile desteklenmektedir. Yüzey altı bölgelerde sinterleşme etkisi artmıştır. Artan süre ile beraber iç oksitlenmenin de arttığı yüzeyde ise hem alümina hem de karışık oksit oluşumları gözlenmiştir.



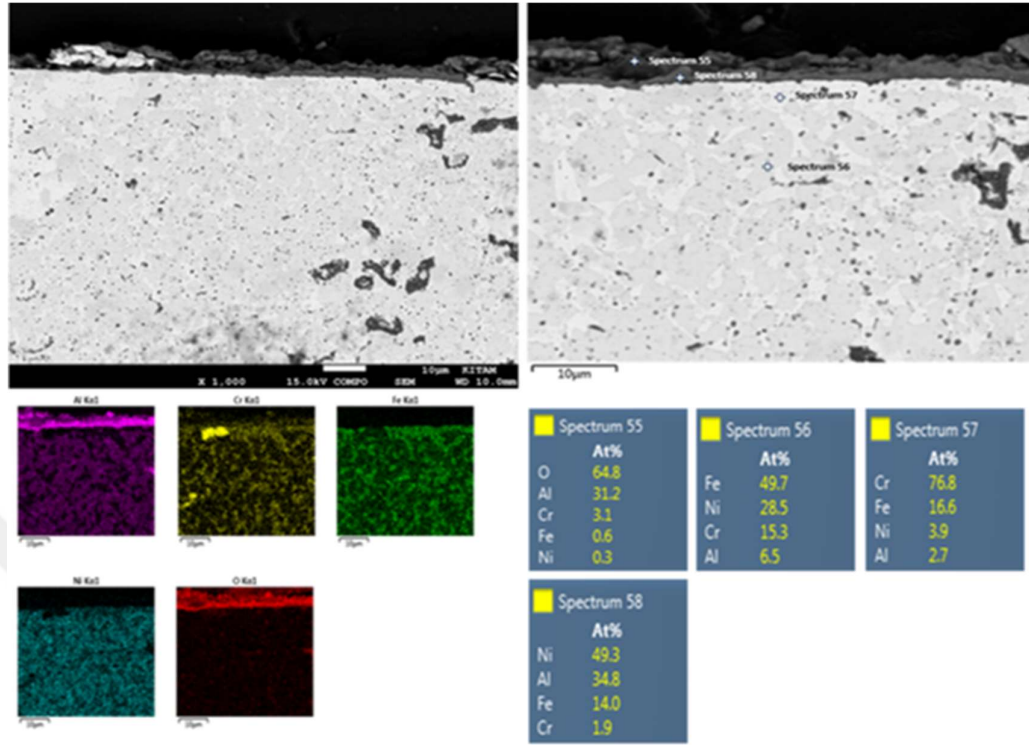
Şekil 4.56. 50 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla olduğu alaşımın mikroyapı, EDS ve elementel haritalama verileri Şekil 4.57’de verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, üst tabakanın alüminadan (spektrum 37) oluştuğu görülmektedir. Yapıda iç oksitlenmenin oluştuğu bu iç oksitlerde alümina oluştuğu görülmektedir. Kararlı alümina oluşumları yerine yüzeyde karışık oksitlerin hakim olduğu anlaşılmaktadır.



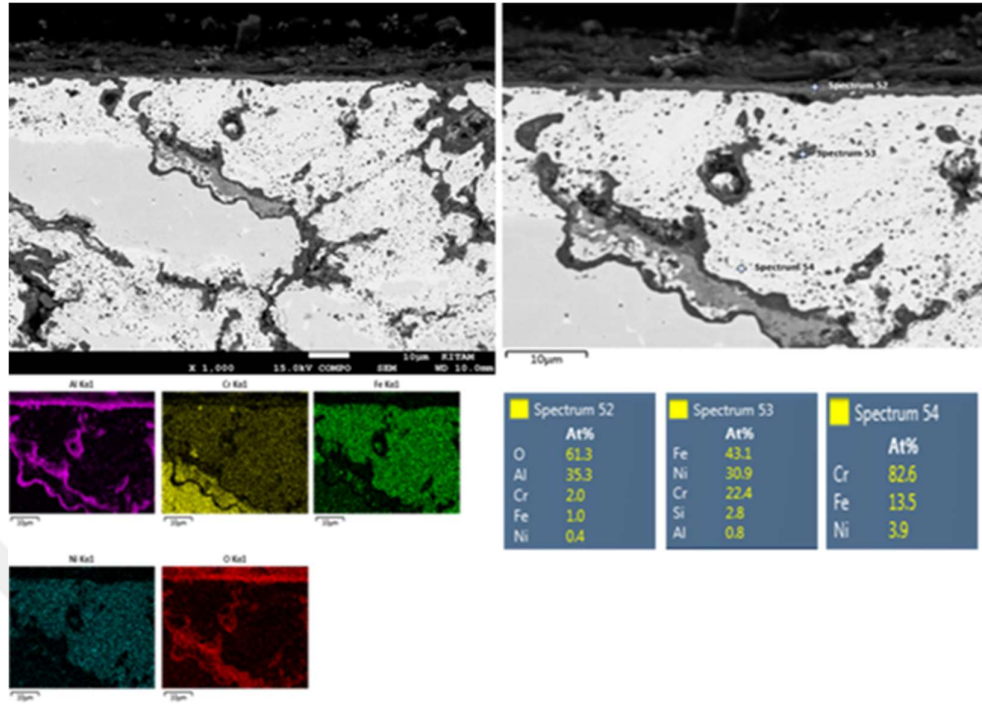
Şekil 4.57. 50 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesiz alaşımın Şekil 4.58’de ki mikroyapı, EDS ve elementel haritalama verileri incelendiğinde, iç oksitlenme oranının diğer alaşımlara oranla daha düşük olduğu görülmektedir. Üst tabakada alümina (spektrum 55) oluşumu ve alt tabakada NiAl fazı (spektrum 58) oluşumu gerçekleşmiştir. İç yapı YMK (spektrum 56) ve alfa kromca zengin fazlardan (spektrum 57) oluşmaktadır.



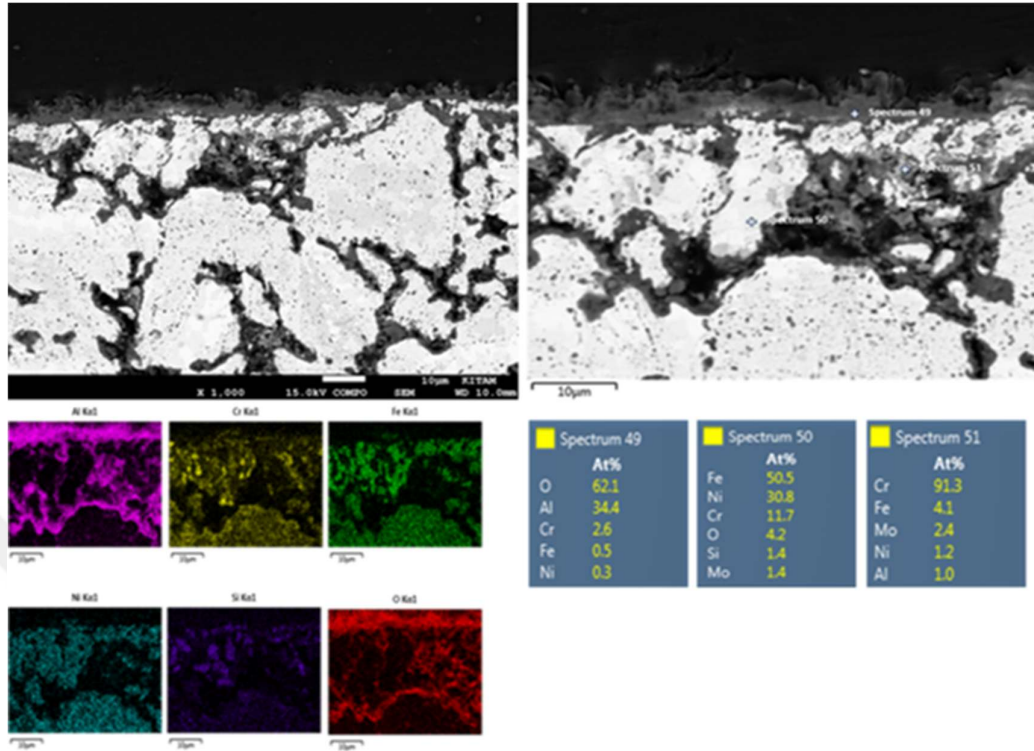
Şekil 4.58. 75 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.59’da verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, üst tabakanın alüminadan (spektrum 52) oluştuğu ve iç oksitlenmenin sinterleme sonrası yeterince kenetlenmeyen boşluklarda oluştuğu görülmektedir. İç yapıda YMK (spektrum 53) ve alfa kromca zengin fazlardan (spektrum 54) oluştuğu EDS ve elementel haritalama verileri ile görülmektedir. Lokal olarak bazı bölgelerde sinterleşme etkisinin arttığı görülmektedir.



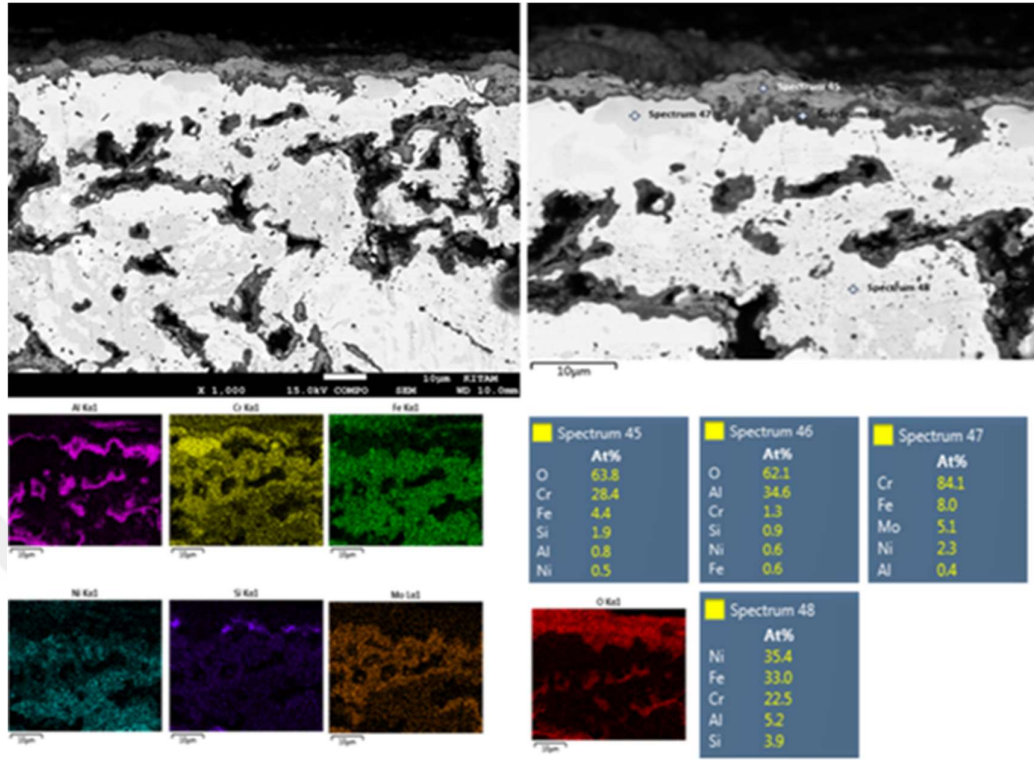
Şekil 4.59. 75 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.60’da verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, üst tabakada alümina (spektrum 49) oluşumu görülmektedir. İç yapıda sinterlemenin yetersiz kalmasından dolayı olduğu düşünülen boşluklar ve iç oksitlenme vardır. Spektrum 51 ile gösterilen bölgenin alfa kromca zengin faza sahip olduğu ve spektrum 50 ile gösterilen bölgenin ise YMK faz yapısına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.60. 75 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla olduğu alaşıma ait mikroyapı, EDS ve elementel haritalama verileri Şekil 4.61’de verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde yüzeyde krom oksit (spektrum 45) ve alüminanın (spektrum 46) oluştuğu görülmektedir. İç yapıda ise lokal olarak alfa kromca zengin bölgeler (spektrum 47) ve YMK fazı (spektrum 48) yer almaktadır. Yüzeydeki oksit oluşumunda SiO₂ fazlarının katmanlı bir oksit oluşumuna neden olduğu görülürken oksit tabakasının adezyonuna da katkı sağladığı anlaşılmaktadır.

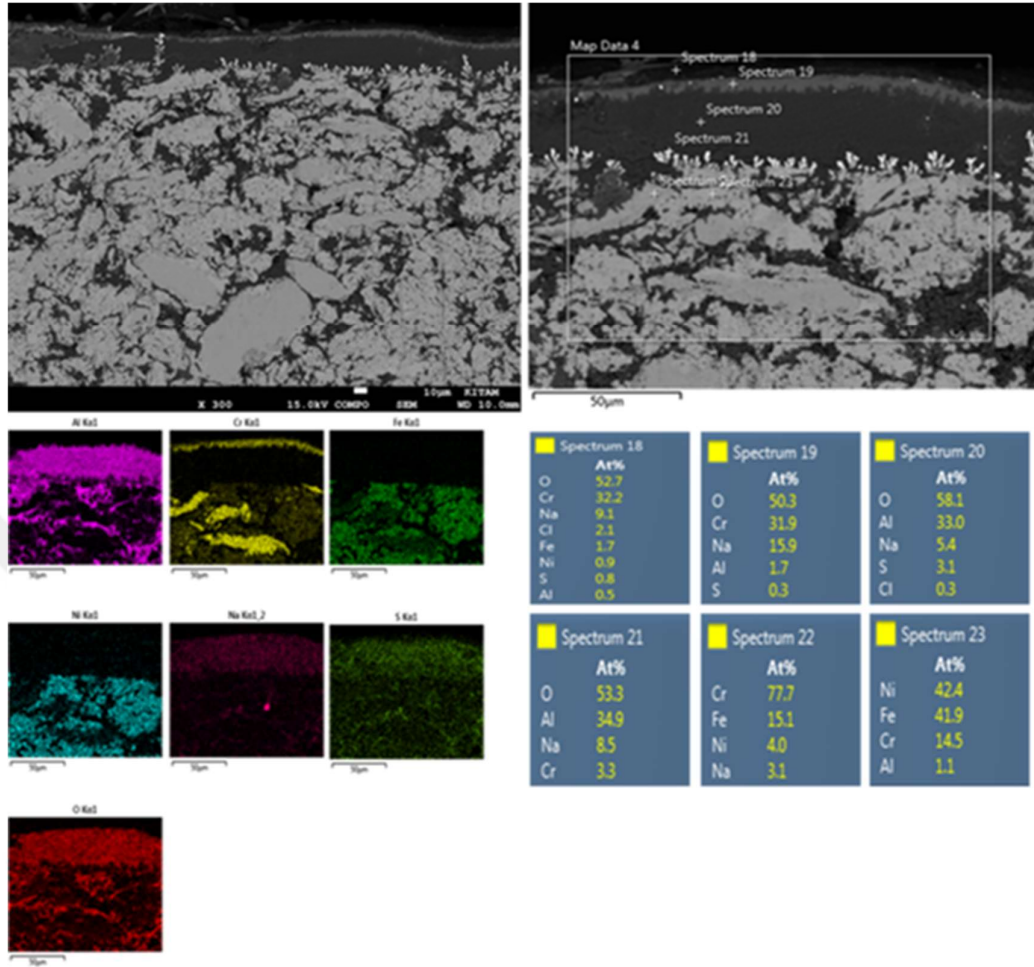


Şekil 4.61. 75 saatlik oksidasyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

4.2.6. Korozyon Numunelerinin Enine Kesit Mikroyapıları

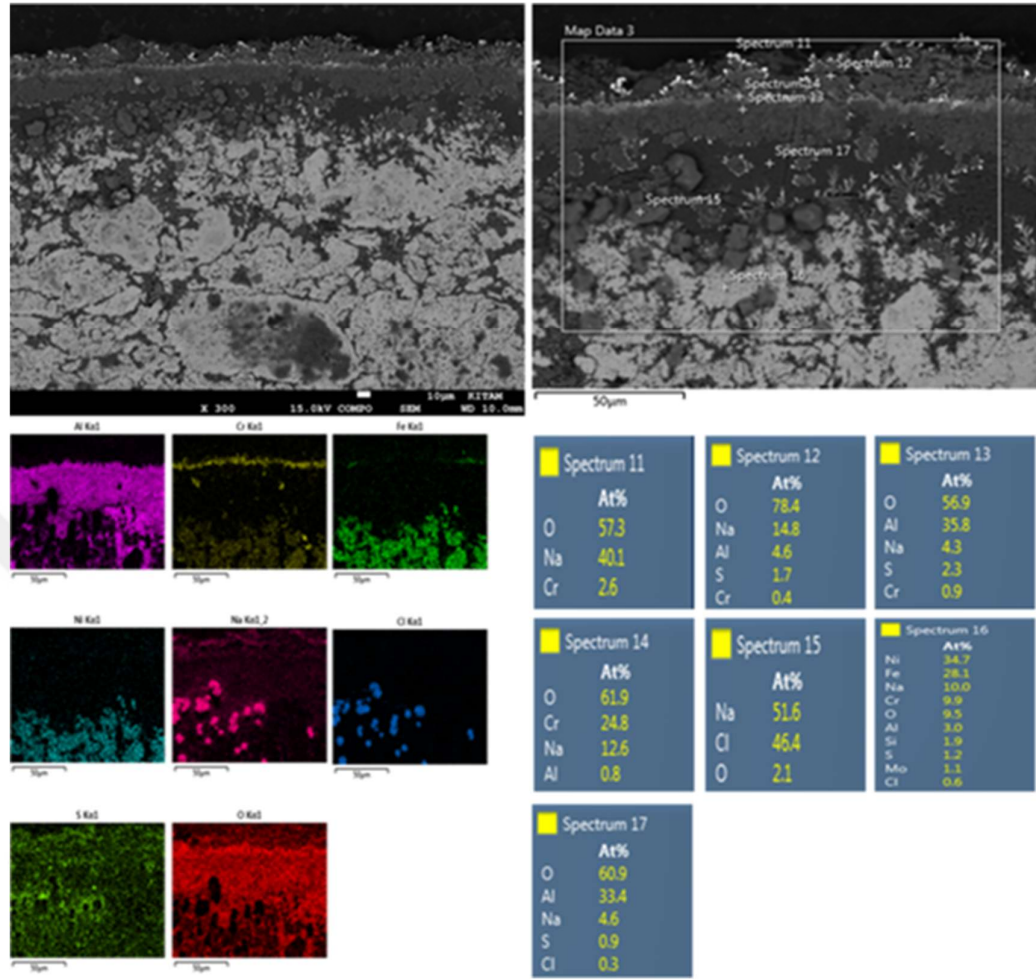
AlCrFeNi (MoSi)_x (x=0, 0.5, 0.1, 0.2) numunelerine 900 °C’de çevrimli olarak 5-25-50-75 saat süre ile NaCl ve Na₂SO₄ tuzları ile sıcak korozyon testleri uygulanmıştır. Sıcak korozyon testleri sonucunda numunelerin enine kesit yüzeylerinden SEM, EDS ve elementel haritalama sonuçları elde edilmiştir.

Şekil 4.62’de verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, üst tabakada kalın bir şekilde alümina (spektrum 20) oluşumu gerçekleşmiş olup üstünde ise krom oksit (spektrum 18, 19) oluşumu görülmektedir. Bu tabakanın altında ise NaCrS₂ fazının oluştuğu görülürken, daha derinlerde ise kalın bir alümina tabakası meydana gelmiştir. Sodyum ve kükürt iyonlarının difüze olarak alümina tabakasında çözünüp içeriye doğru difüze olarak özellikle oksitli bölgelerde birikmişlerdir. İç yapı alfa kromca zengin faz (spektrum 22) ve YMK fazından (spektrum 23) oluşmaktadır ve klor etkisi ile yapıda buz kristal şeklinde oluşumlar görülmektedir.



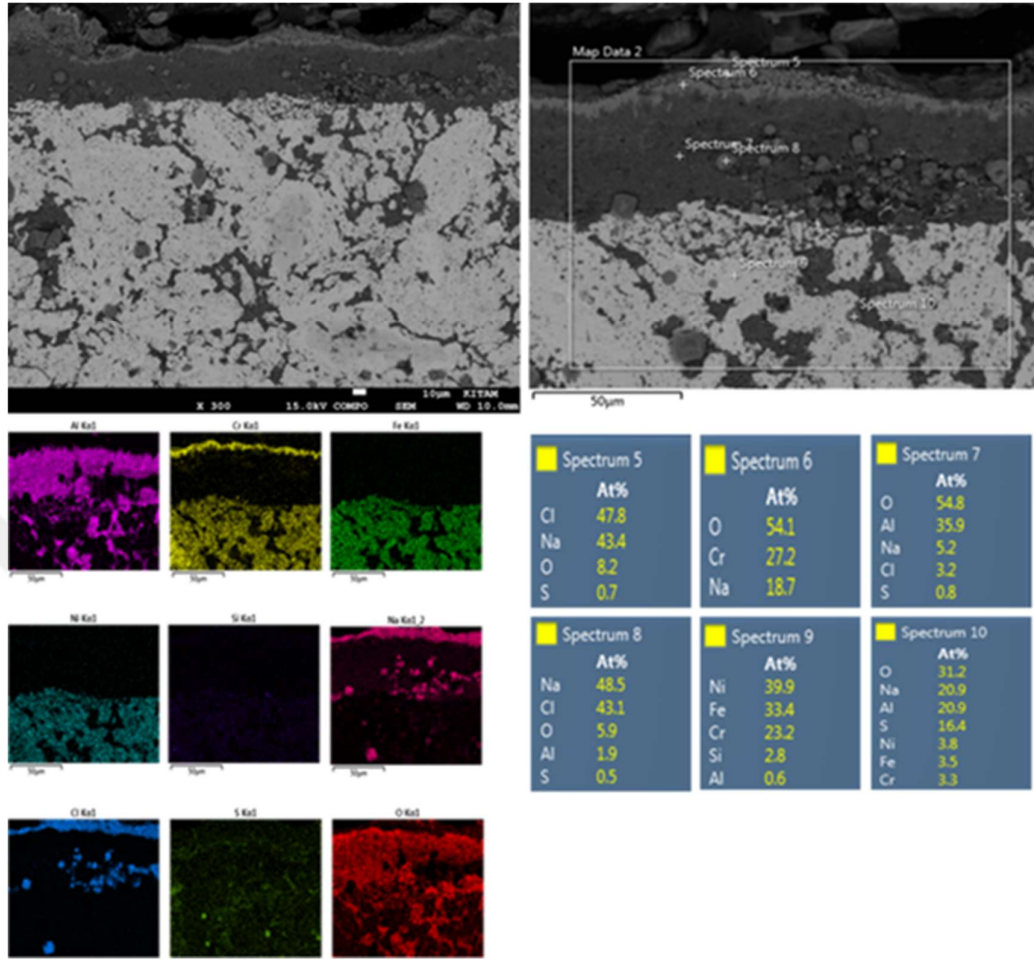
Şekil 4.62. 5 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.63'te verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, üst tabakada alümina (spektrum 13, 17) ve krom oksit (spektrum 14) oluşumu görülmektedir. Numunenin dışında katman olarak tuz kalıntısı kalmıştır (spektrum 11, 12) ve tuzların içeri penetre olduğu görülmektedir (spektrum 15). Elementel haritalama görüntüleri de dikkate alındığında, alümina tabakasında sodyum izleri görülmektedir. Yani yüzyden difüze olan sodyum katyonları alümina tabakasına geçerek iç kısımlara göç etmiştir. Burada katmanlı bir alümina oluşumu, alüminanın faz değişimi göstermiş olabileceğine işaret etmektedir.



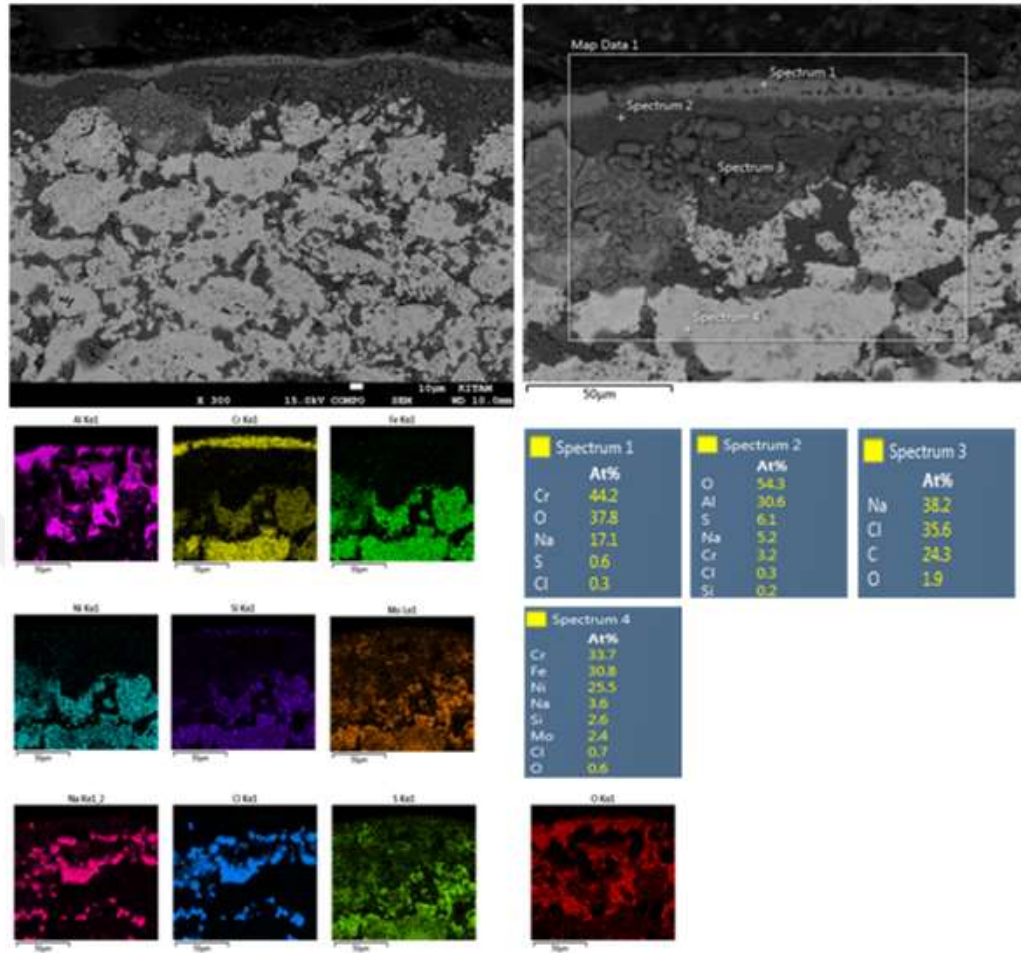
Şekil 4.63. 5 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.64'te alaşımın mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, en üst yüzeyde tuz kalıntıları (spektrum 5) yer almakta ve altında krom oksit (spektrum 6) ve alümina (spektrum 7) oluşumu görülmektedir. Sinterleme esnasında kenetlenmenin yeteri kadar gerçekleşmemesi sebebi ile iç yapıda yer alan poroziteli bölgelerden iç yapının derinlerine doğru tuz penetre olmuştur (spektrum 10). Yüzeyden difüze olan sodyum iyonları iç oksitlenme ile meydana gelen alümina bölgelerine göç ettiği görülmektedir (spektrum 10).



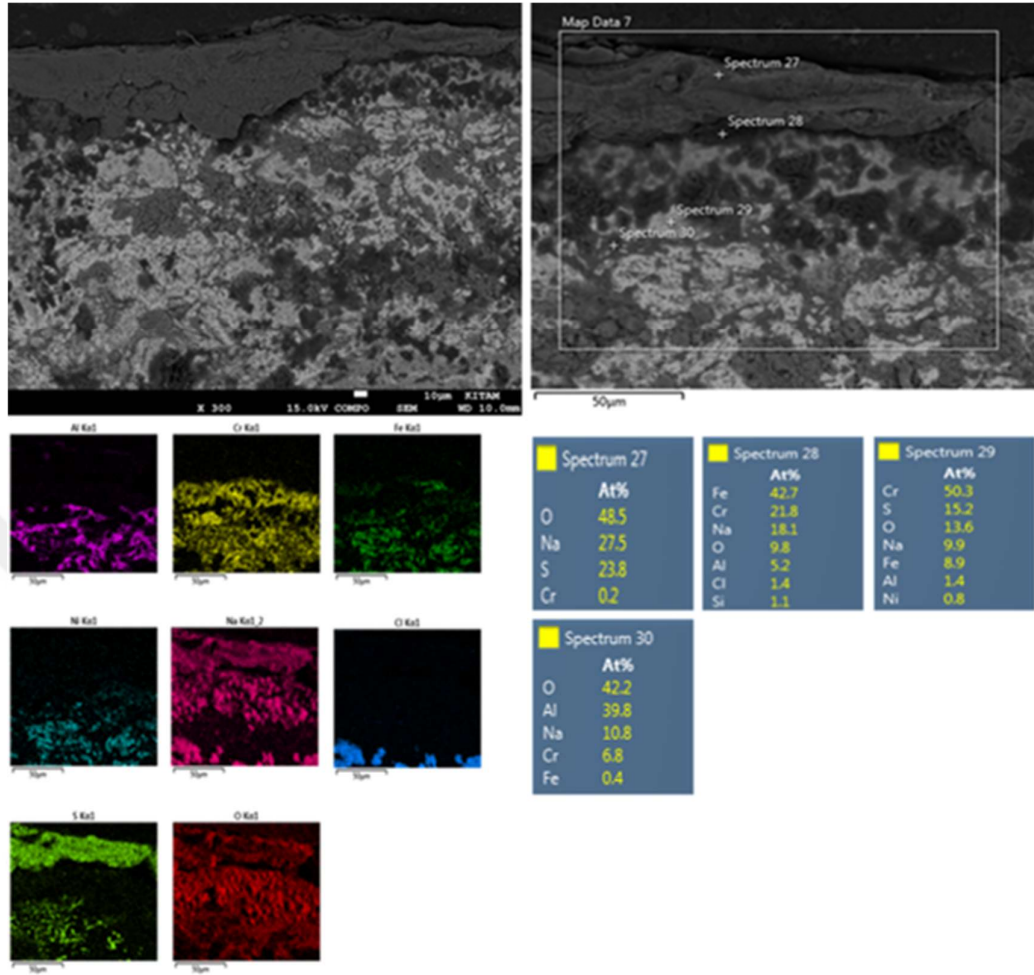
Şekil 4.64. 5 saatlik sıcak korozyon testi sonrası $\text{AlCrFeNi}(\text{MoSi})_{0.1}$ alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla olduğu alaşımın mikroyapı görüntüleri Şekil 4.65'te verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, üst yüzeyde alümina (spektrum 2) oluşumu görülmektedir. Sinterleme esnasında kenetlenmenin yeteri kadar gerçekleşmemesi sebebi ile iç yapıda yer alan poroziteli bölgelerden iç yapının derinlerine doğru kükürt katyonları penetre olmuştur bu durum elementel haritalama verileri ile desteklenmektedir. Spektrum 4 ile gösterilen bölgenin YMK faz yapısına sahip olduğu görülmektedir.



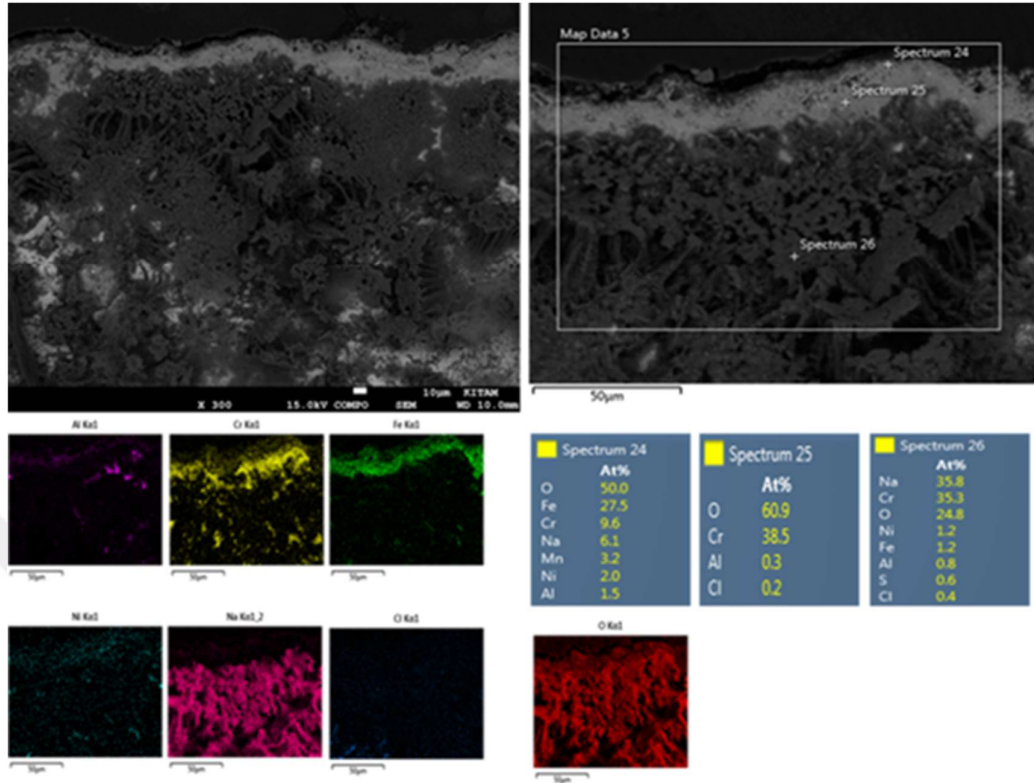
Şekil 4.65. 5 saatlik sıcak korozyon testi sonrası $\text{AlCrFeNi(MoSi)}_{0.2}$ alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.66’da verilen alaşımın mikroyapı görüntüsü incelendiğinde, üst yüzeyde korozyon ürününün (spektrum 27) varlığı ve iç tabakada lokal olarak alümina (spektrum 30) varlığı görülmektedir. Elementel haritalama verileri ile bu durum desteklenmektedir. 25 saatlik süre neticesinde sıcak korozyon etkisinin arttığı daha derinlere daha sık şekilde sodyum ve kükürt göçlerinin olduğu görülmektedir. Derinlerde meydana gelen fazların tespiti net olarak yapılamamaktadır.



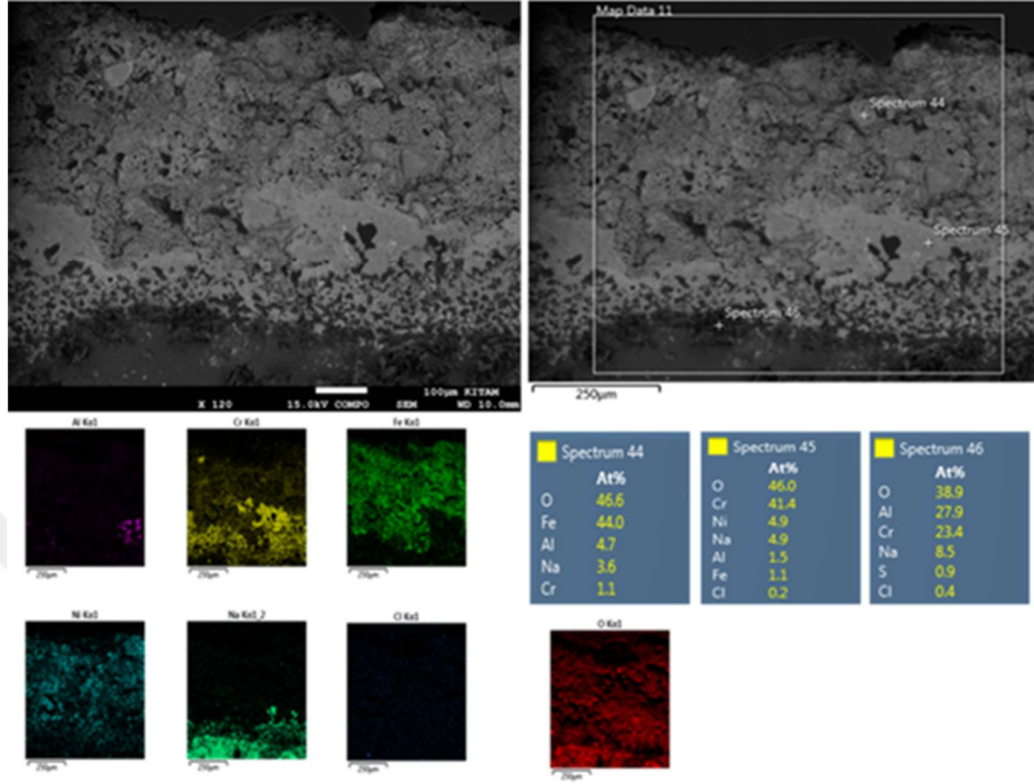
Şekil 4.66 25 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.67’de verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, en üst tabakanın spinel oksit (spektrum 24) ve altında kalan tabakanın krom oksitten (spektrum 25) oluştuğu görülmektedir. İç yapının ise sodyumca zengin (spektrum 26) ve korozyon tuzlarının içeriye penetre olduğu elementel haritalama verileri ile de görülmektedir. Sıcak korozyon etkisinin yüzeyin tamamına etki ettiği görülürken, metalik tabakanın neredeyse tamamen tükendiği anlaşılmaktadır.



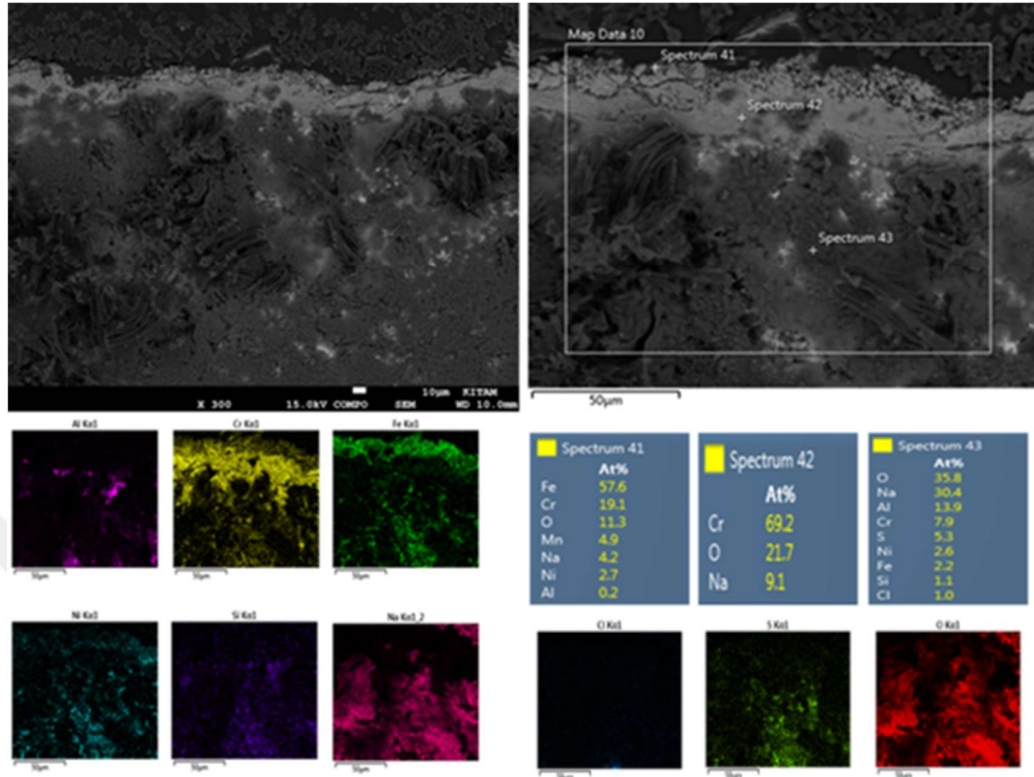
Şekil 4.67. 25 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.68’de verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, üst tabakanın yoğun olarak farklı oksitli yapılardan meydana geldiği görülmektedir. İç yapının hemen üstünde alümina (spektrum 46) tabakası onun üstünde krom oksit (spektrum 45) ve en üst tabakada ise demir oksit (spektrum 44) oluşumu görülmektedir. Artan süre ile beraber diğer elementlerin yüzeye doğru göç ederek karışık oksitler meydana getirdiği ve hızla büyüdüğü gözlenmiştir. Ayrıca bu oksitlerin de korozyon tuzlarının elementlerini kısmen çözmüş olduğu da anlaşılmaktadır.



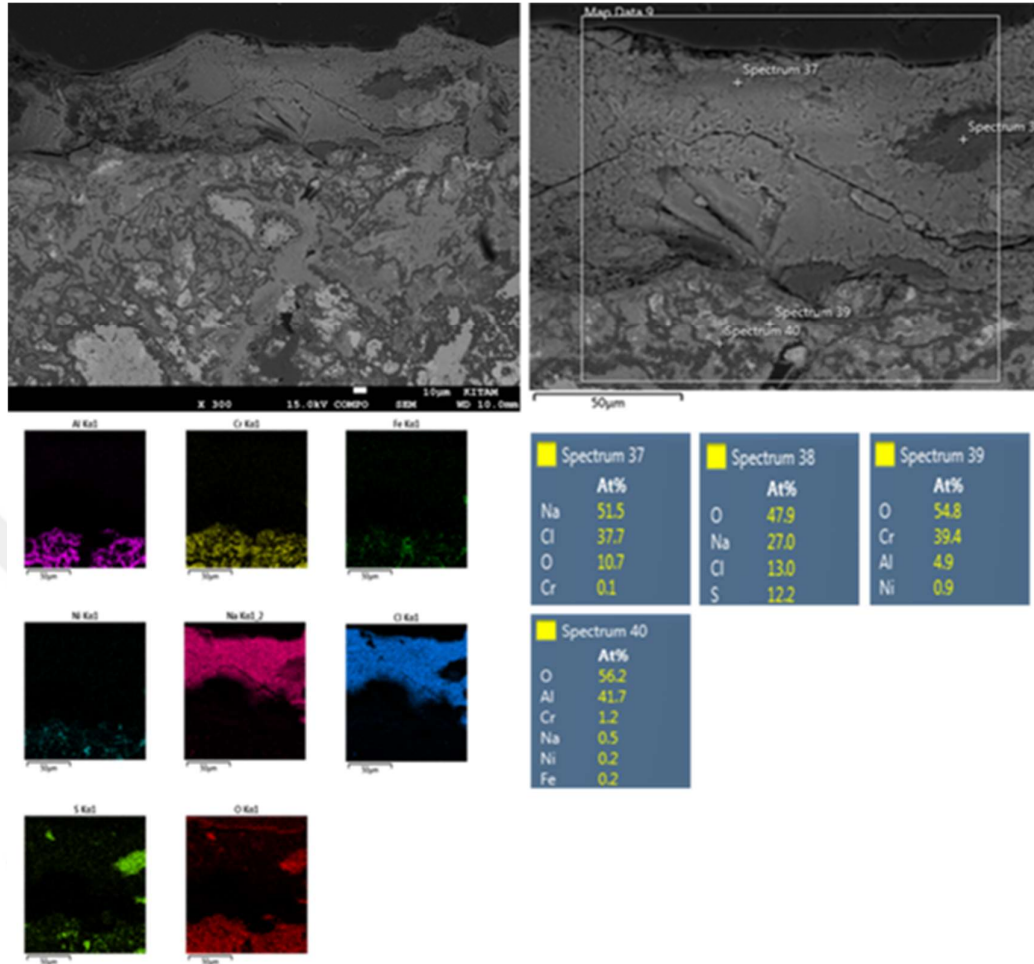
Şekil 4.68. 25 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla olduğu alaşımın mikroyapı görüntüsü incelendiğinde, üst yüzeyde krom ve demirin yoğunlukla bulunduğu, spektrum 41 ile verilen noktanın spinel oksit olduğu ve iç tabakada ise korozyon ürünlerinin (spektrum 43) bulunduğu görülmektedir. Elementel haritalama verileri incelendiğinde alüminanın lokal olarak bulunduğu görülmektedir.



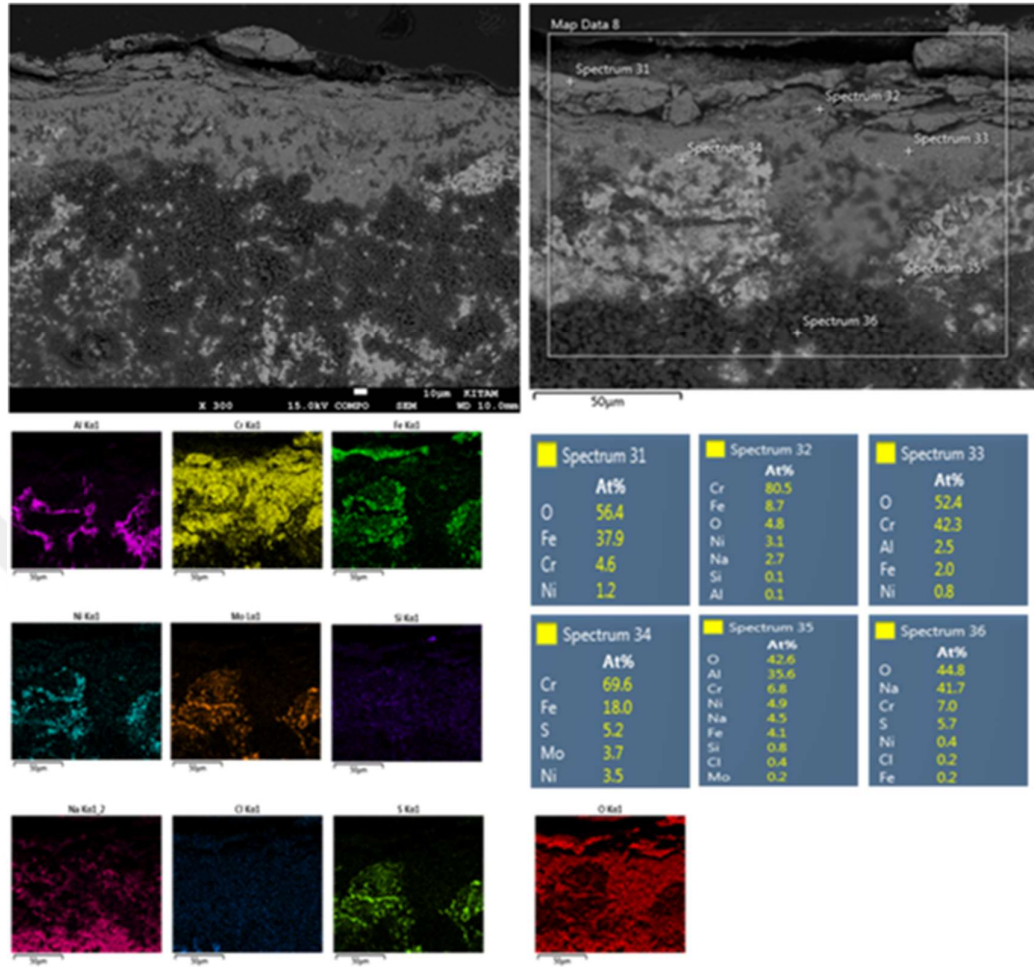
Şekil 4.69. 25 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.70’te verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, yapıda alümina (spektrum 40) ve krom oksit (spektrum 39) varlığı görülmektedir. Üst yüzeyde ise korozyon ürünü tuz varlığı ve lokal olarak sodyum oksit yapısı görülmektedir. Yüzeye tuzun yapışarak ayrılmadığı fakat korozyon tuzlarındaki iyonların da geçişine müsaade ederek yüzey altı bölgelerde oksidasyondan ve sıcak korozyondan ciddi şekilde etkilenildiği görülmüştür.



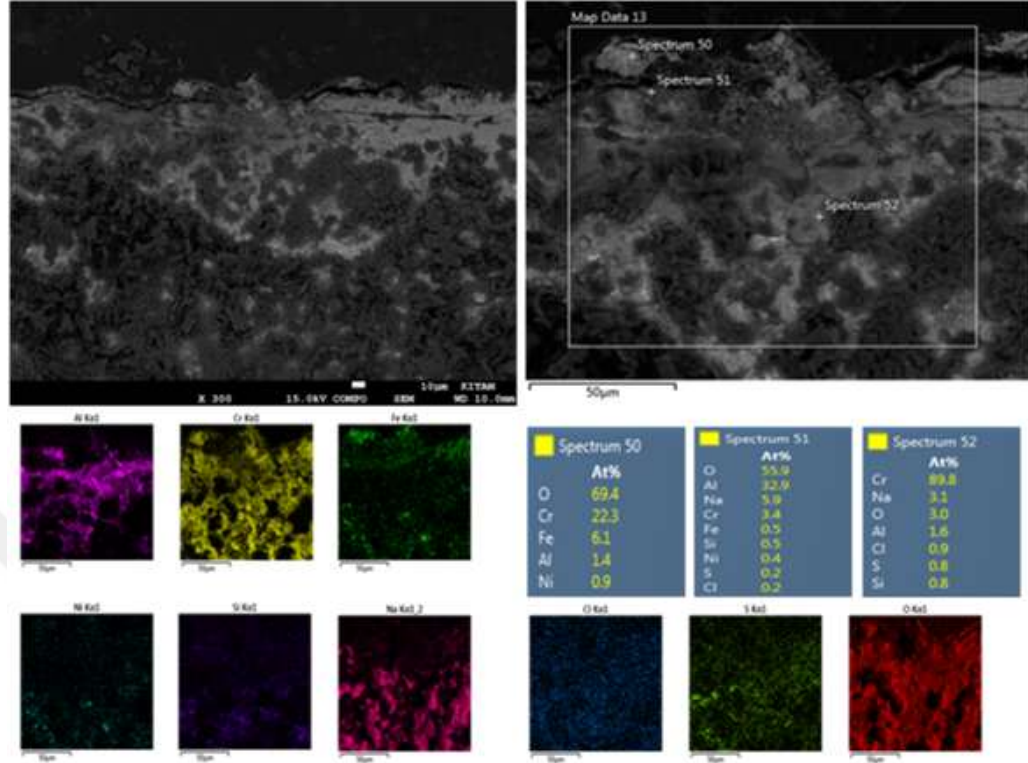
Şekil 4.70. 50 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.71’de verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, üst yüzeyde demir oksit (spektrum 31) ve krom oksit (spektrum 33) olduğu görülmektedir. İç yapıda ise alümina (spektrum 35) ve sodyum oksit (spektrum 36) yer almaktadır. Sıcak korozyon etkisinin numune yüzeyinden derin bölgelere etki ettiği ve yüzey altında alaşım elementleri ile reaksiyonu sonucu farklı içeriklere sahip oksit, sülfür ve klorürler meydana getirdiği görülmüştür.



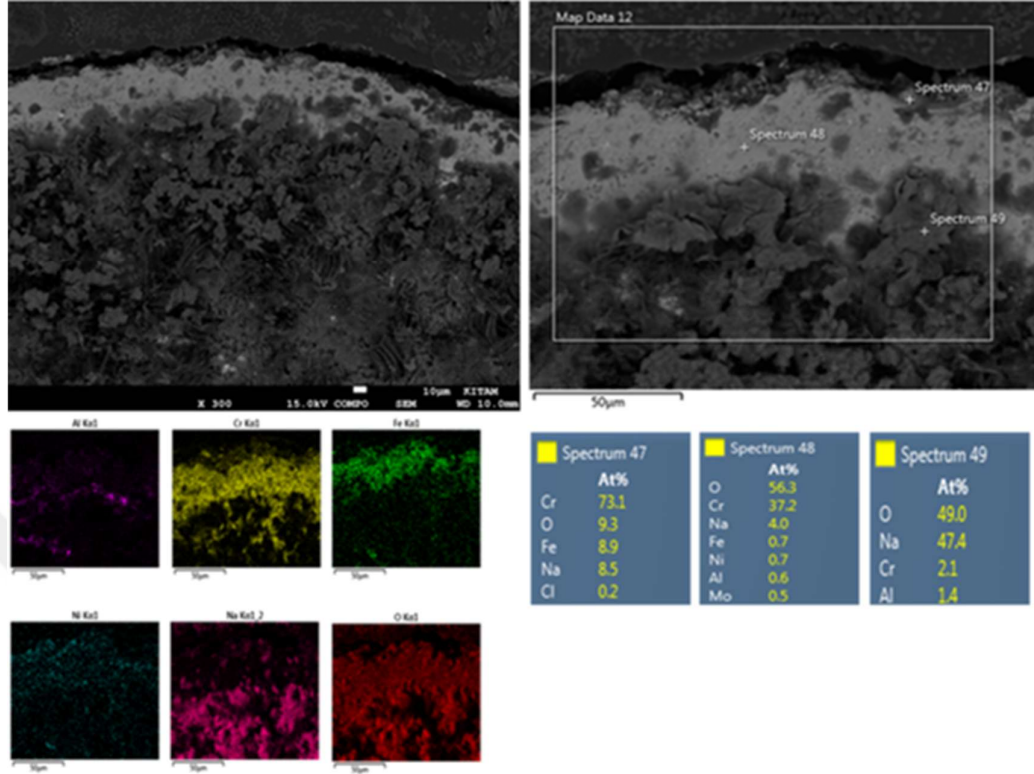
Şekil 4.71. 50 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.72’de verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, üst tabakada krom oksit (spektrum 50) ve alümina (spektrum 51) oluşumu görülmektedir. İç yapıda özellikle üst tabakanın altında kalan kısımlarda ise kromca zengin (spektrum 52) bölgelerin yoğun olarak bulunduğu görülmektedir. Yüzeyde meydana gelen korozyon ürünlerinin koparak ayrıldığı fakat yüzey altına derin mesafelere bu iyonların göç ettiği de görülmüştür. Yapılan spektrum analizlerinde iç kısımlarda benzer şekilde klorürlü ve sodyum içerikli korozyon ürünleri yoğun olarak dağılım göstermiştir.



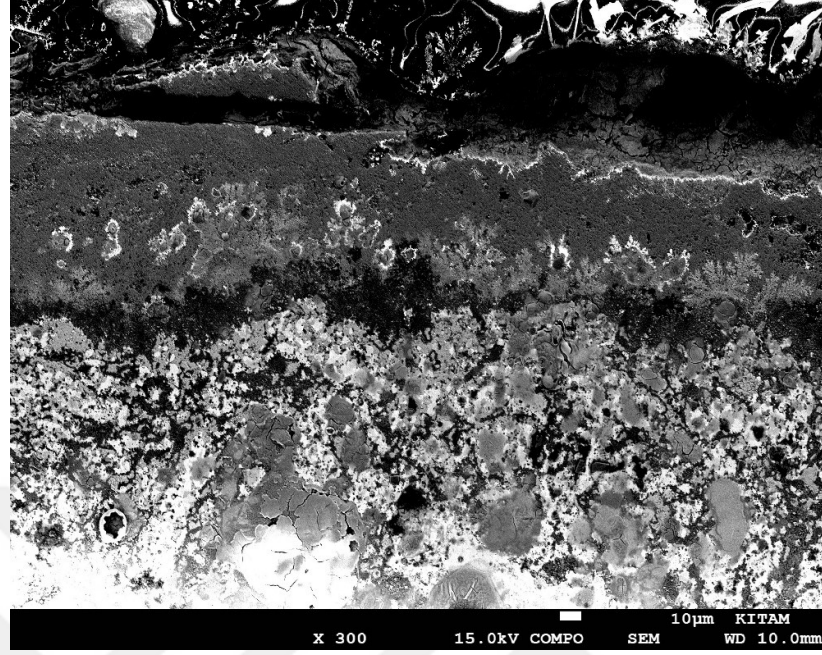
Şekil 4.72. 50 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.1} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla olduğu Şekil 4.73'te verilen alaşımın mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, alüminyum miktarının neredeyse tükendiği görülmekte ve bu sebeple yapıda alümina oluşumuna rastlanmamıştır. Üst tabakada krom oksit yer alırken iç yapıda ise korozyon ürünlerinin varlığı görülmektedir. Ayrıca en üst yüzeyde bulunmuş olan korozyon tuzlarını ve diğer korozyon ürünlerinin döküldüğü anlaşılmaktadır. Çünkü ilk korozyon süreçlerinde alümina oluşumları baskın iken ilerleyen süreçlerde bu oksitlere rastlanmaması korozyon çevrimleri esnasında döküldüğüne işaret etmektedir. Yani azalan alüminyum konsantrasyonu ile diğer elementlerin difüzyonları artmış ve krom oksit ve benzeri yapılar meydana gelmiştir.



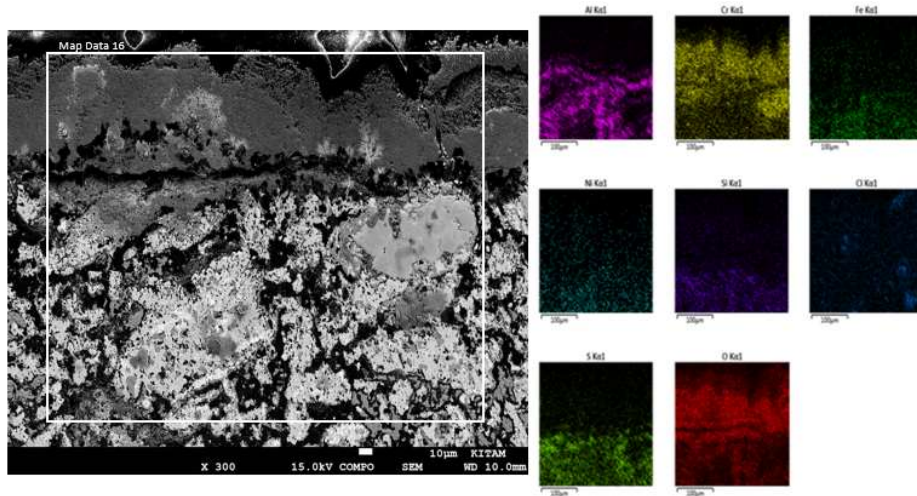
Şekil 4.73. 50 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.74'te verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde yapıda alaşım miktarının azaldığı, yapının büyük oranda korozyona uğradığı görülmektedir. Korozyon ürünlerinin üst bölgelerde yoğunlaştığı hatta yüzey altı bölgelerde çatlaklar meydana getirerek ayrılmaların başladığı görülmektedir. Nispeten daha derin bölgelerde ise ufalanmaların olduğu yani lokal kaviteasyonların olduğu dikkat çekmektedir.



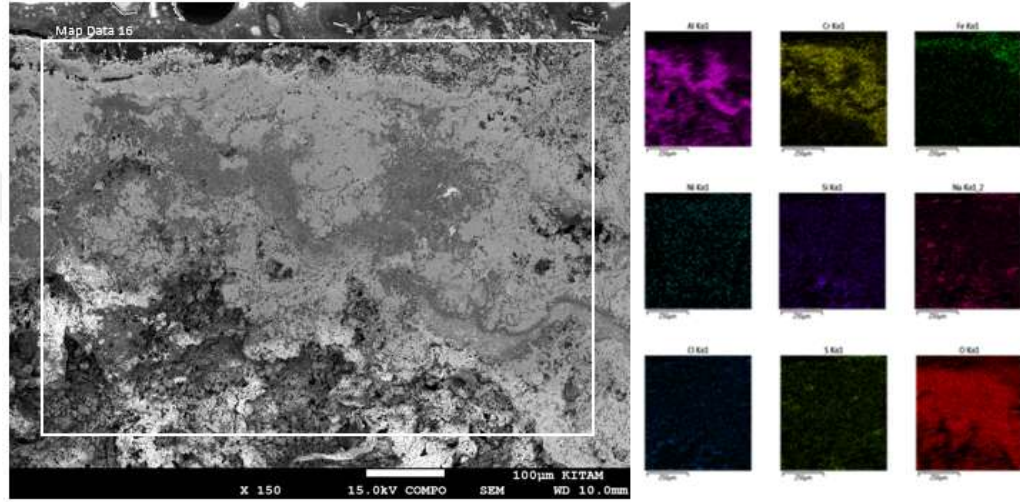
Şekil 4.74. 75 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.75'te verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde yapının korozyona uğradığı, üst tabakada krom oksit bakımından zengin ve korozyon ürünlerinin de bulunduğu yoğun bir tabaka görünmektedir. Yüzeyde yoğun bir korozyon tabakası oluşmuş, bu tabakanın hemen altında ise uzun çatlaklar meydana gelmiştir. İç bölgelerde de alümina oluşumları baskındır. Daha alt bölgelerde ise çukurcuklar meydana gelmiştir.



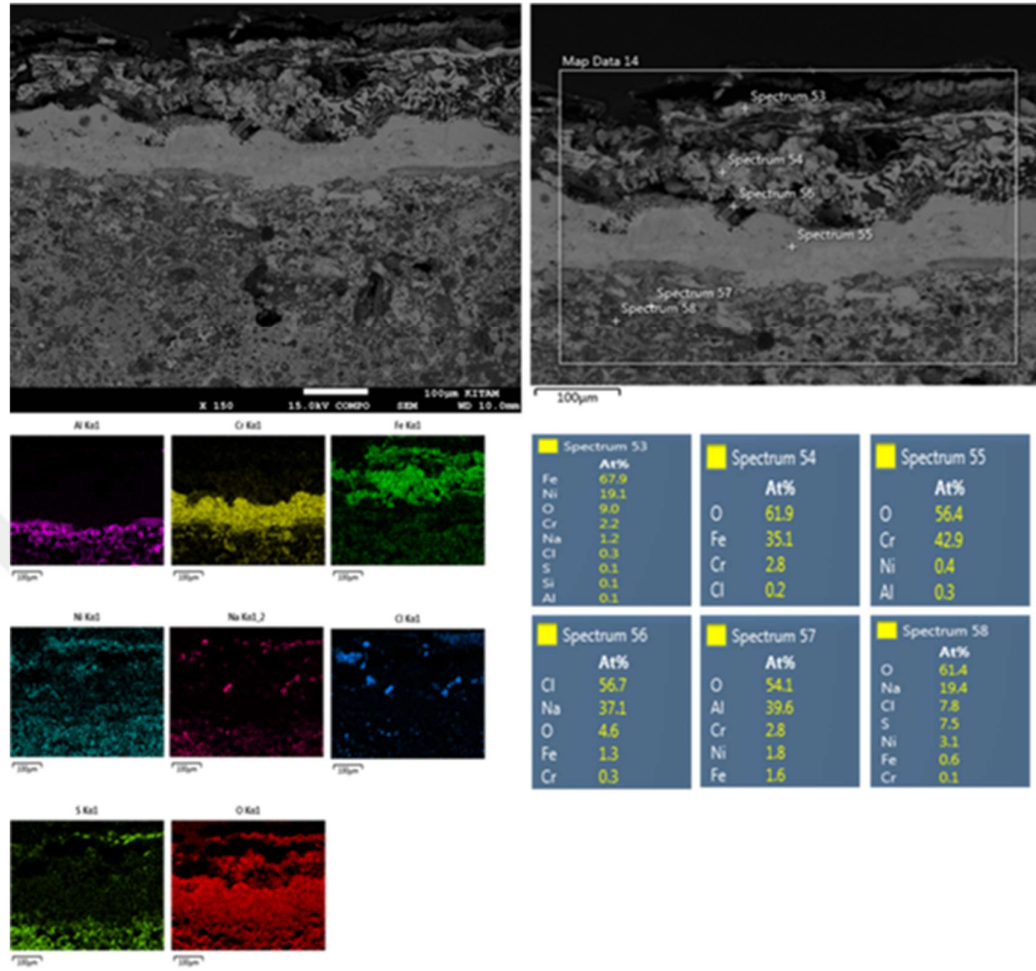
Şekil 4.75. 75 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.05} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Şekil 4.76’da verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde kalın bir oksit tabakasının meydana geldiği görülmektedir. Bu tabakanın üst yüzeylerinde spinel yapıların olduğu, orta bölge ve genelinde krom oksit bakımından zengin oksitlerin olduğu ayrıca lokal olarak alüminaların da izleri görülmektedir. Oksit tabakalarının altında kalan bölgelerde ise korozyondan kaynaklı tuz kalıntıları ve bu kalıntılar civarlarında dökülmelerin olduğu gözlenmiştir



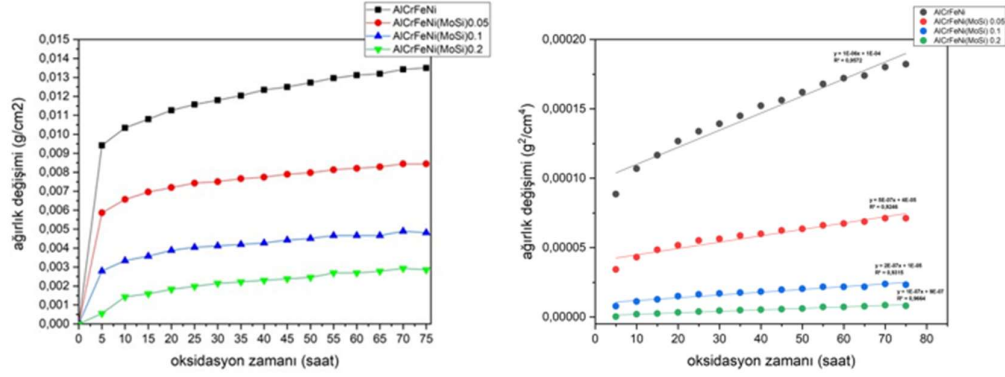
Şekil 4.76. 75 saatlik sıcak korozyon testi sonrası $\text{AlCrFeNi}(\text{MoSi})_{0.1}$ alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

Molibden ve silisyum ilavesinin en fazla olduğu alaşımın 4.77’de verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde üst tabakada demir oksit bakımından zengin karışık oksitlerin (spektrum 53, 54) ve NaCl tuzu (spektrum 56) bulunmaktadır. Bir alt tabakasında açık gri olarak görülen bölgenin yoğun ve kompakt şekilde krom oksitten (spektrum 55) oluştuğu, iç yapının ise alümina (spektrum 57) ve korozyon ürünlerinden (spektrum 58) oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.77. 75 saatlik sıcak korozyon testi sonrası AlCrFeNi(MoSi)_{0.2} alaşımına ait enine kesit SEM görüntüsü, elementel haritalama ve EDS dataları

4.3. Oksidasyon Kinetiği İncelemesi



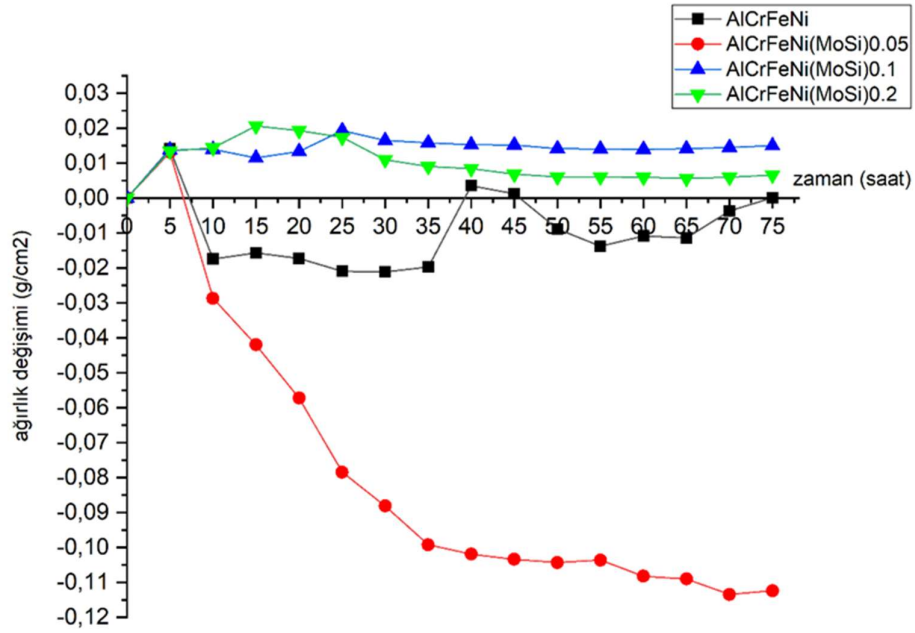
Şekil 4.78. Oksidasyon testleri sonrası alaşımın birim kütle değişimine bağlı oksidasyon kinetiği grafikleri

Şekil 4,78'de çevrimli oksidasyon testleri boyunca alaşımda meydana gelen kütle değişim grafikleri verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi oksidasyonun ilk safhasında en yüksek kütle kazanımı meydana gelmiştir. Daha sonraki çevrimlerde ise kütle artışının artarak artış gösterdiği görülmüştür. Zamana bağlı kütle artışının en yüksek olduğu numune MoSi ilavesiz iken, MoSi ilavesi ile kütle artışı azalmaktadır. En düşük kütle artışı göstermiş olan numune $0,1 \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ ile atomik olarak 0,2 MoSi ilaveli alaşım iken sırasıyla bunu $0,2$, $0,5$ ve $1 \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ değerlerine sahip atomik olarak 0.1, 0.05 ve katkısız AlCrFeNi alaşımları takip etmiştir.

MoSi ilavelerinin etkisinin en net açıklanacağı kısım kinetik verileri kullanarak yapmaktır. Burada elde edilen veriler mekanizmanın açıklanmasına kısmi olarak katkı sağlamaktadır. Fakat karakterizasyon testlerinde net bulguları gözlemlemek zor olmaktadır. Bu durumun daha net aydınlatılmasında kinetik verileri önem arz etmektedir. Katkılama ile beraber oksidasyon ve korozyon kinetiklerinde bariz iyileşmeler olduğu aşikardır. Bu durumu mikroyapı analizleri ile destelecek olursak, burada sigma faz oluşumu ile serbest Mo kalmaması sonucu bu fazların yüzeyden içeri difüze olacak oksijen iyonlarının ve korozyon tuzlarından difüze olacak Na, S, Cl ve O iyonlarının geçişine kısmi yavaşlatıcı etki gösterdiği düşünülmektedir. Aynı şekilde HMK yapının desteklenmesi ile de bu fazdaki yüksek entropi etkisinin artmasıyla yavaş difüzyon etkiye katkı sağladığı yorumu yapılabilir. Si ilavesinin Al_2O_3 oluşumuna teşvik edici rolü olduğu ve oksidasyon direncine belli oranlarda ilavesi literatürdeki çalışmalarda da vurgulanmıştır (Li vd., 2021) (J. Zhou vd., 2023). Si ilavesinin bu çalışmalarda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ faz dönüşümüne hızlandırıcı etkisi

olduğu tespit edilirken, Si ilavesinin ise özellikle mevcut çalışmamızdaki alaşıma benzer içerikli AlCoCrFeNiSix ($x=0, 0,2, 0,5, 0,8$ ve 1) alaşımında atomik olarak 0.5 e kadar ilavesinde silisit fazı oluşturmadağı HMK fazını desteklediğı rapor edilmiş, en iyi oksidasyon direncinin ise atomik olarak 0.2 Si ilavesinde gözleendiğı belirtilmiştir. Si ilavesinin HMK katı çözeltisindeki Al' nin seçici oksitlenmesi için gerekli kritik konsantrasyonu düşürücü etki göstererek Al_2O_3 oluşumunu kolaylaştırarak oksidasyon direncine pozitif katkı sağlaması mevcut çalışmanın kinetik verilerine yansımıştır. Çünkü Al_2O_3 oluşumu oksijen geçişine karşı bariyer vazifesi gördüğünden bu fazının oluşumunun artması ve kolaylaşması oksidasyon kinetiğini de iyileştirmektedir. Mo ilavesinin ise düşük miktarlarda olması durumunda oksidasyon direncine iyileştirici etki ettiğı literatürde $\text{Al}_{19}\text{Fe}_{20-x}\text{Co}_{20-x}\text{Ni}_{41}\text{Mo}_{2x}$ ($x = 0, 1, 2$) alaşımında gözlenmiştir (Peng vd., 2023a). Mo'nun fazla ilavesinin oksidasyon esnasında MoO_3 oluşumuna neden olarak oksit tabakasına zarar verdiğı fakat yine de ilavesize göre iyileştirdiğı belirtilirken, az oranda ilavesinde ise bu fazın oluşmadığı ve oksit tabakasının daha yoğun ve kompakt oluştuğı rapor edilmiştir. Silisyum ilavesine benzer şekilde az miktarda Mo ilavesi ile alümina oluşumuna teşvik edici rolü olduğı literatür çalışmasında da vurgulanmıştır. Kinetik açıdan bunun bizim sonuçlarımıza da yansıdığı görülmektedir. Proje çalışmasında da en iyi sonuç en yüksek oranda MoSi ilaveli alaşımda gözlenmiştir. Bu durum literatür çalışmalarını desteklemekle beraber Mo ile Si ilavesinin aynı anda yapılmasıyla ayrıca düşük oranlardan daha iyi fazla iyileşmesini sağlamıştır. Mo ve Si nin olası MoSi_2 fazı ise oksidasyon direncine mükemmel katkı sağlayan bir fazdır. Bu fazın varlığı mevcut çalışmamızda üretimler sonrası tespit edilememiştir. Fakat oksidasyon ve sıcak korozyon testlerinde bu fazın ayrışmasının olası olması ve kinetik açıdan alaşımların daha iyi direnç göstermesine katkı sağladığı düşünülmektedir.

4.4. Sıcak Korozyon Kinetiği İncelenmesi



Şekil 4.79. Sıcak Korozyon sürelerine bağlı birim kütle değişim grafiği

Şekil 4.79’da sıcak korozyon testleri boyunca alaşımda meydana gelen kütle değişim grafiği verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi sıcak korozyonun ilk safhasında en yüksek kütle kazanımı meydana gelmiştir. Daha sonraki çevrimlerde ise kütle artışının MoSi ilavesiz ile MoSi0.05 numunelerinin kütle kaybettiği görülmektedir. Özellikle 10 saatlik çevrimden sonra artışın devam ettiği anlaşılmaktadır. Yapılan mikroyapısal incelemeler ve özellikle enine kesit görüntüden de anlaşılabileceği gibi MoSi0.1 MoSi0.2 numunelerinde korozyon ürünlerinin yüzeyde diğerlerine kıyasla daha fazla tutunduğu fakat bunun yanında kopmaların da meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir.

5 saatlik sıcak korozyon testleri sonrasında özellikle (MoSi)0.1 içeriğinde S ve Cl ataklarının daha yüzeylerde kaldığı gözlenmektedir. Bu durum özellikle alaşımın fazlarında çözünen Mo ve Si elementlerinin bu atakların difüzyonuna yavaşlatıcı etki gösterdiğine işaret etmektedir. Kinetik açıdan ise oksidasyona benzer şekilde bu fazların pozitif katkı sağladığı gözlenmiştir. Bu durumun irdelemesi oksidasyona olan etkisi ile uyushmaktadır. Çünkü sıcak korozyon kinetik verilerinde kütle değişiminin en stabil olduğu alaşımlar MoSi içeriğinin atomik olarak 0,1 ve 0,2

ilaveliler de olduğu gözlenmiştir. Diğer iki alaşımda kütleel değişimler daha belirgin değişimler göstermiştir. Belirgin değişimler alaşımlardaki korozyon ürünlerinin koparak tekrar oluşumlarına işaret ederken, düşük değişimler bu etkinin daha olduğunu göstermektedir. Bunların yanı sıra Mo ve Si ilavesinin yapılan incelemelerde, sigma faz oluşumu Mo ilavesiyle olurken HMK fazları ise Si ilavesi ile desteklenmiştir. Bu durum HMK fazlarının stabilitesinin Si ilavesi ile arttığını gösterirken aynı şekilde bu faz da az miktarda Mo çözünürlüğü de mümkün olduğundan dolayı bu fazların yüksek entropi etkisi göstererek alaşımda yavaş difüzyon etkisine katkı sağlayarak daha geç korozyon ürünleri meydana getirerek kütle kazanımlarına pozitif katkı sağladığı düşünülmektedir. Bunların yanı sıra NiMoAlY alaşımına Mo ilavesi ile sıcak korozyonunun incelendiğı bir çalışmada Mo ilavesinin B2 fazlarının yani NiAl fazlarının oluşumunu artırıcı etkisi sayesinde Al₂O₃ koruyucu oksit tabaka oluşumunu artırmasından dolayı alaşımda sıcak korozyon direncinin iyileştiğı rapor edilmiştir (Wang vd., 2022a). Benzer etki yine NiTiAl alaşımına Mo ilavesi ile yapılan çalışmada da gözlenmiştir (Xu vd., 2007). Mo varlığı ile özellikle koruyucu oksit filmi oluşturan Al ve Cr elementlerinin yukarı difüzyonu baskılanarak hızlı tükenimleri azaltılarak kütle kaybının nispeten azalmasını sağlamıştır.

5. TARTIŞMA

5.1. Oksidasyon Hasarının İrdelenmesi

Yüksek sıcaklık oksidasyonu, metal elementlerin oksijen ile reaksiyona girerek yüzeylerinde meydana getirdiği bir korozyon ürünü olarak kabul edilmektedir. Bu reaksiyon neticesinde ana alaşımda kütlece kayıp varken toplamda ise kütlece artış olduğu kabul edilmektedir. Çünkü sisteme giren oksijen eğer ki dökülme, kırılma ve buharlaşma gibi durumlar söz konusu olmaz ise toplam kütlede artışa neden olmaktadır. Oksidasyonun ilk evresi yani başlangıcında malzemenin tüm yüzeyleri oksijenle temas ederek kendi oksitlerini meydana getirerek başlamaktadır. Bu reaksiyon neticesinde yüzeyde oluşan oksitler artık malzemenin daha pasif davranmasını sağlamaktadır. Fakat yüksek sıcaklık altındaki malzemelerde bu durum yine geçerli olsa da oksijenin iyonik iletkenliği ve elementlerin yüzeye göç hareketleri bu süreci devam ettirmektedir. Yüzeyde meydana gelen ilk oksitler çoklu alaşımlarda kararlı kararsız karışık bir oksit yapısı meydana getirmektedir. Bu nedenle ilk evrede meydana gelen oksitlerin kararlı bir şekilde büyümesi beklenmemektedir. Oluşan bu oksitler ile ana malzeme ve oksit tabakası arasındaki kısmi oksijen basıncının düşmesi ve yüzeydeki oksit tabakasının kısmi bariyer etkisi ile sonraki süreçte oksit büyümesinin hızlanarak artması yerine yavaşlayarak kalınlaşması beklenmektedir. Bu evreden sonra alaşım elementleri arasında oksijene afinitesi en yüksek olan veya oluşum serbest en enerjisi en düşük olan element yüzeyde oksitini meydana getirmektedir. Bu oksit ürününün kararlı olması oksidasyon direncini o derece geliştirecektir. Artan süre ile ayrıca baskın oluşacak oksitin belli süreye kadar büyümesi söz konusu iken mevcut konsantrasyonunun kritik bir değerin altına inmesi sonrası diğer afinitesi yüksek elementin oksidasyonu şeklinde reaksiyonlar devam edecektir. Ayrıca bu olaylar esnasında meydana gelecek oksit ürünlerinin de birbirleri ile olası reaksiyonları ise karışık yapılı oksitlerin oluşmasına neden olarak çözülmesi zor bir hal alabilmesi muhtemel olacaktır.

Mevcut çalışmamızda alaşım elementleri arasında oksijene afinitesi en yüksek olan element alüminyum olması nedeniyle alaşımda oluşması beklenen ilk kararlı oksitin alümina olması beklenmektedir. Alüminyumların yüzeye göçünü yani onların bir nevi rezervuarını sağlayacak fazların ise NiAl fazlarıdır. Buradan yüzeye göç edecek alüminyum katyonları, zamanla bu fazların tükenmesine neden olacaktır ve özellikle yüzey altı bölgelerde bu fazlarca fakirleşmeler gözlenecektir. Mevcut

çalışmamız da bu etki kısmi olarak gözlenirse de üretim esnasında yapıda var olan porların varlığı nedeniyle yüzeye göç edecek alüminyum elementlerinin birçoğunun iç oksitlenmesi gözlenmiştir. Bu durum bazı alaşımlarda yüzeyde alümina yerine Cr_2O_3 ve spinel yapılı oksitlerin varlığı şeklinde gözlenmiştir. Bazı düşük poroziteli alaşımlarda ise yüzeyde alümina oluşarak düşük kalınlıklı kompakt bir büyüme gösteren oksit yapıları şeklinde meydana gelmiştir. Yüzeyde alümina yerine meydana gelen karışık oksit ve spinel yapılı fazların hızlı büyümeleri ve gevrek yapılı olmaları bu tabakaların kırılma, çatlama ve dökülmelerine sebep olmuştur. Bu nedenle tekrardan hızla oksitlenme ile alaşımda kütle artışlarında hızlanmaya da neden olmuştur. Elde edilen birim yüzey alanı başına kütle artış grafiklerinde bu artışların parabolik olurken, alaşım içeriğindeki MoSi içeriğinin artışı ile oksidasyon direncinin arttığı, (MoSi)0.2 içerikli alaşımda ise (MoSi)0.1 içerikli alaşıma kıyasla az miktarda artış şeklinde gözlenmiştir. Mo ve Si ilavesinin bu etkiyi göstermesinin öncelikli nedenleri arasında alümina oluşumunu teşvik etmeleri referans olarak gösterilebilir. Mevcut çalışmamızdaki alaşıma yakın olan Al19Fe20Co20Ni41 alaşımına az miktarda Mo ilavesi ile yoğun ve kompakt bir alümina tabakası elde edilerek oksidasyon direncinin geliştirildiği rapor edilmiştir (Peng vd., 2023b). Mo içeriğinin fazla olması durumunda ise uçucu MoO_3 fazları nedeniyle ise bu defa oksidasyon direncine zarar verdiğide ayrıca belirtilmiştir. Mo ilavesiz alaşımda tabakalı $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oksit yapısı gözlenmesi Mo ilavesi ile alümina oluşumunun teşviğini göstermektedir. Mo ilavesinin az miktarda ilavesi ile alaşımda çözünmesi ve yeni bir faz meydana getirmemiş olması da bu iyileşmeye katkı sağladığı anlaşılmaktadır. Benzer şekilde bir başka çalışmada ise Si ilavesi ile AlCoCrFeNi alaşımının oksidasyon direncinin geliştirildiği rapor edilmiştir (X. Zhang vd., 2023). Atomik oranda 0.15 ve 0.3 Si ilavesi ile her iki durumda da oksidasyon direnci gelişirken 0.15 ilavede iyileşmenin daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Benzer durum mevcut çalışmamızda da MoSi miktarının atomik oranda 0.1 in 0.2 ye nazaran iyi olmasında rastlanılmıştır. Proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmamızda bunlardan farklı olan üretim kaynaklı iç kusurların yüksek olmasından dolayı oksidasyon mekanizması biraz daha karmaşık hal almıştır. Bunun ana nedeni oksidasyonun difüzyonla meydana gelen anyon katyon göçlerinin kusurlar üzerinden olmasından kaynaklanmaktadır. Az kusurlu bir üretimde metal katyonlarının yüzeye göçü, oksijen iyonlarının ise yüzeyden aşağı göçü şeklinde bir oksidasyon modeli beklenmektedir. Fakat iç kusurlar yani çatlak ve porozite gibi süreksizlikler yani yeni

arayüzeyler bu olayların içinde meydana gelmesi ile yüzeye göç ederek oluşacak kararlı alüminaların oluşumuna engel teşkil etmiştir. Bu nedenle numuneler arasında gözlenen bazı homojensizlikler mikroyapılarda da açıkça gözlenmiştir ve bu alışımlarda lokal bölgelerde oksidasyon davranışının kararsız yani iyon kontrollü şekilde olmasını da engellemiştir. Fakat homojen ve kusurun az olduğu bölgelerde ise oksidasyon kinetiğinin difüzyon kontrollü olduğu alınan enine kesit resimlerinde gözlenmiştir. Çalışmamızda MoSi ilavesi ile özellikle homojen bölgeler için konuşulacak olursa tane sınırlarının büyümesine engel teşkil ederek buraların alüminyumun yüzeye daha hızlı difüzyonuna olanak sağlayarak oksidasyon direncine pozitif katkı sağladığı düşünülmektedir. Literatür çalışmalarında da her iki elementin benzer etki gösterdiğinden bahsedilmiştir. Bunun yanında bu elementlerin çözünmesi ile yani yüksek entropi etkisinin artışı ve yavaş difüzyon etkisine olan pozitif katkısı da göz önüne alınırsa elde edilen sonuçların tutarlı olduğu anlaşılmaktadır.

Mo ve Si elementlerinin belli oranlarda ilavesinin literatür çalışmalarında oksidasyon testleri sonrası Al_2O_3 oluşumuna teşvik edici rol oynadığı bilinmektedir. Mevcut çalışmamızda artan içeriklerin ikili ilave etkisiyle daha pozitif ettiği oksidasyon kinetiklerinde de görülmektedir. Mo ilavesi ile sigma fazlarının artışı ise bu etkisinin zayıflatıcı tarafı olarak gösterilebilir. Çünkü yüksek entropili faz oluşumlarına yeterli katkı sağlamayarak yapı da ikincil fazların varlığı nedeniyle yüksek entropili alışımlarda gözlenen yavaş difüzyon etkisine kısmi de olsa negatif etkisi olduğu düşünülmektedir. Si ilavesinin ise ikincil faz yapmaması Al_2O_3 oluşumu için gerekli konsantrasyonu azaltıcı katkısı sayesinde negatif etkisinin yalnızca oksidasyon esnasında olası silisit faz ayrışmaları ile olacağı düşünülmektedir. Bu faz ayrışması mikroyapıda arayüzey etkisi yani tane sınır etkisi yaparak oksijen geçişleri için kanal vazifesi şeklinde olabilir. Fakat bu bulguya SEM analizlerinde net olarak ulaşılamamıştır. Bu nedenle kinetik verileri dikkate alındığında koruyucu oksit fazlarına genel olarak MoSi katkısının pozitif etkisinin daha fazla olduğu söylenebilir. Bunların yanı sıra hem Mo hem de Si ilaveleri Al_2O_3 oluşumunu teşvik edici rol oynamaları nedeniyle oksidasyona pozitif katkı sağlarken, olası negatif etki olarak MoO_3 fazının oluşması söylenebilir. Çünkü MoO_3 fazı test sıcaklıklarında uçucu bir faz olduğundan oluşan oksit tabakasını kırarak sistemden uzaklaşabilmektedir. Fakat mevcut çalışmada Mo elementinin serbest yani alaşım veya bileşiğe girmeden kalması ve oranının düşük olması nedeniyle böyle bir etkiye

rastlanmamıştır. Yapılan kinetik incelemeler ise MoSi ilavesinin oksidasyon direncine pozitif katkı vermesi buradaki mekanizmanın koruyucu oksit filmi oluşturmaya yönünde olmasını desteklemektedir.

5.2. Sıcak Korozyon Hasarının İrdelenmesi

Sıcak korozyon bir nevi hızlandırılmış oksidasyon gibi de düşünülebilir. Çünkü bu proses de sülfür ve klorür iyonları oksidasyon ile oluşan koruyucu tabakayı tahrip ederek, çatlak oluşumu ve bu oksit tabakasından aşağılara geçerek yüzey altı bölgelere ciddi zararlar vermektedir. Mevcut çalışmamızda kullanılan tuzun uygulanan test sıcaklıklarında ergidiği de düşünülürse daha fazla etkileşim ile korozyon etkisini artırmıştır. K_2SO_4 ün parçalanmasında SO_4 iyonları oksijen iyonları ve gazlarını, SO_2 ve SO_3 gazlarını meydana getirmektedir. Yüksek sıcaklık etkisi ile alaşım yüzeyinde alümina tabakası meydana gelmektedir. Bu oluşum ile nispeten de olsa O ve S elementlerinin difüzyonu yavaşlamaktadır. Fakat artan süre ile beraber bu iyonların oksit tabakasını geçmesi sonrası alaşımın diğer elementleri ile reaksiyonu gözlenmektedir. K_2SO_4 ün parçalanması sonrası meydana gelen oksijen iyonlarının artışı, Al_2O_3 tabakasında AlO_2 iyonlarını meydana getirebilmektedir. Bunun sonucu yüzeye ulaşan bu iyonlar tekrar Al_2O_3 ve O^{2-} iyonu meydana getirir. Devam eden süreçte tekrar alümina tabakasının benzer şekilde bozulması söz konusudur. Korozyon testlerinde NaCl varlığı, meydana gelen oksit tabakasının sürekli olarak klorürlenmesi ve oksitlenmesini teşvik etmektedir. Yüksek sıcaklık nedeniyle oksijen ve NaCl nin reaksiyonu neticesinde Na_2O ve Cl gazı açığa çıkarak Al ile reaksiyon girmektedir. Böylece $AlCl_x$ yapılı klorürler meydana gelir ve onların da oksijenle reaksiyonu neticesinde Al_2O_3 tekrar oluşurken Cl gazlarının tekrar açığa çıkması ile döngülü bir hasar çevrimi meydana gelmektedir. Uçucu klorürlerin varlığı oksit tabakasında kırabilir, hatta çukurcuklar meydana getirirler. Benzer senaryo diğer elementlerinde etkileşimi ile devam etmektedir. Mevcut çalışmamızda Si miktarının düşük konsantrasyonda olması ve Gibbs serbest enerji değerleri (Shang vd., 2024) de dikkate alınırsa SiO_2 yi (-401.928 kJ/mol) seçici olarak meydana getirmesi sınırlı olarak gözlenmiştir. Yu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Si ilavesi ile Ni esaslı süper alaşımda dalgalı oksit oluşumu ve çatlamlarını azaltıcı etki gösterdiği rapor edilmiştir. Lamelli silisit fazlarının faz dağılımları sıcak korozyon derinliğini azaltmıştır (Yu vd., 2023). Mevcut çalışmada iç oksitlenme meyilleri

arasında dramatik bir fark gözlenmemiştir. Burada üretim esnasında geleneksel sinterlemeden kaynaklı oksitli iç yapının varlığına bağlanabilir.

Alümina artan sıcaklıkla beraber 4 farklı polimorfik dönüşüm sergilemektedir. Bu dönüşümler arasında en kararlı olanı α -Al₂O₃' tür. 900 °C lik sıcaklık dikkate alındığında burada δ -Al₂O₃ yapısının gözlenmesi muhtemeldir (Lamouri vd., 2017). Çünkü sıcaklık ve bekleme süreleri göz önüne alındığında bu faz dönüşümü için yeterli süre yoktur. Mevcut çalışmada oksidasyona nazaran aşırı kalın alümina yapılarının gözlenmesi de α -Al₂O₃' lerin oluşmamasına ve sıcak korozyonda çevrimli olarak meydana gelen atakların bu büyümeyi hızlandırmasına atfedilebilir. Wang ve arkadaşları (Wang vd., 2022b) yapmış oldukları NiAlY alaşımına Mo ilavesi yapıldığında NiAl fazlarının oluşumunun arttığını ve yüksek sıcaklıkta oksidasyon etkisi ile α -Al₂O₃ oluşumuna teşvik edici etki gösterdiği bahsedilmiştir. Bunun yanında Mo ilavesi daha yoğun ve bir oksit tabakasının meydana gelmesi sayesinde dahili oksitlenmenin azaldığı gözlenmiştir. Yapılan bu çalışmada da benzer şekilde Mo içeriğinin artması meydana gelen kütleli değişimlere pozitif katkı sağlayarak alaşıma sıcak korozyon direnci kazandırmıştır. Yapılan bir literatür çalışmasında Ni-Cr-Al alaşımına ilave edilen Molibden içeriğinin sıcak korozyon direncine olan etkisi incelenmiştir. Artan molibden miktarları sıcak korozyon ataklarını yavaşlatırken düşük miktarda molibden içeriğinin etkisinin olmadığını gözlemlemişlerdir. Mevcut çalışmada da molibden ilavesiz ve 0.05 atomik oranda molibden ilaveli olan alaşımlarda sıcak korozyon kaynaklı kütle değişimlerin daha düzensiz olduğu tespit edilmiştir (Morrow vd., 1974).

Chen ve ark. yapmış oldukları çalışmada NiCrMox içerikli alaşımı 750 °C NaCl ortamında sıcak korozyona maruz bırakmışlardır. Testler sonrası meydana gelen reaksiyonlar incelendiğinde Na₂CrO₄ ve Na₂MoO₄ gibi tuz bileşenleri ile reaksiyona girmiş ürünlerin oluşabileceğini önermişlerdir ve XRD fazlarında bunları tespit etmişlerdir. Bunun sonucunda meydana gelen korozyon tabakası sırası ile ; Cr₂O₃, NiCr₂O₄ ve NiO katmanlarından meydana gelmiştir ayrıca sistemde molibden varlığı nedeni ile uçucu olan MoCl_x ve MoO₃ yapılarının buharlaşarak bu tabakada por oluşumuna neden olduğunu rapor etmişlerdir. Benzer şekilde mevcut çalışmamızda Cr₂O₃ ve spinal yapıli oksitlerin varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca SEM görüntülerinde klorür içerikli oluşumlar lokal olarak gözlenmiştir. Bunun yanında mevcut çalışmada NaCl ve Na₂SO₄ olması daha karmaşık ve tanımlanamayan

reaksiyonların meydana gelmesine neden olmuştur. Bu çalışmadan farklı olarak bizim çalışmamızda NaCrS_2 fazları Na_2SO_4 kullanımının etkisi olarak gözlenmiştir. Artan molibden içeriği ile sıcak korozyon direnci gelişmiş fakat en yüksek oranda (%13.5 atomik oranda) MoO_3 gibi uçucu fazların zarar verdiği tespit edilmiştir. Mevcut çalışmamızda ise molibden oranlarının daha düşük olmasından dolayı benzer etki gözlemlenmiştir (Chen vd., 2017). Anzini ve ark. yapmış oldukları çalışmada nikel bazlı polikristalin bir süper alaşımın (V207) sıcak korozyon davranışını incelemek için ~ 200 °C'ye kadar ısıtılmış numunelerin yüzeyine deniz tuzu püskürtmüşlerdir (Anzini vd., 2020). Ardından numuneleri 24 saat boyunca 750 °C'de hava ve SO_2/SO_3 gaz karışımına maruz bırakmışlardır. %0.5 Silisyum ilaveli alaşımın XRD paterninde ana alaşımın bir parçası olmayan ve ayrıca yüzeye de tuz olarak eklenmemiş olan Na_2SO_4 ün piklerini rastlamışlardır. Bu durumu ısıtma işlem sırasında meydana gelen reaksiyonların bir ürünü olarak yorumlamışlardır. Krom oksit katmanının alaşımda çözündüğüne ve tuz olmadan maruz kalan aynı alaşımla karşılaştırıldığında hasarı daha da genişlettiği rapor edilmiştir. Si ilavesi alaşım yüzeyinde katmanlı olarak meydana gelen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ tabakasının daha kompakt olmasını sağlayarak, hasar derinliğini azaltmıştır. Mevcut çalışmamızda da Si ilavesi ile yüzeyde oluşan katmanların kısmen daha dayanımlı olduğu gözlenmiştir. Bu durum zamana bağlı kütle değişim grafiklerinde de daha stabil davranış görülmesini sağlamıştır.

Sıcak korozyon testi sonrasında Si ilavesi ile desteklenen HMK yapılı fazlar ve Mo ilavesi ile de desteklenen Sigma faz oluşumlarının XRD analizlerinde tespit edilememiştir. Bu durumun en büyük nedeni ise meydana gelen korozyon tabakasının kalın olmasından kaynaklanmıştır. X ışınlarının alaşım içerisine yeterince penetre olamamasından dolayı bu fazlara ait veriler elde edilememiştir. Fakat burada sıcak korozyon testleri sonrası Si ve Mo içerikli korozyon ürün tespitleri yapılmıştır. Bu durum artan Mo ve Si içeriği ile sigma ve HMK yapılı fazların, Cl ve S iyonlarıyla reaksiyon verdiğini göstermektedir. Mikroyapı görüntülerinde bu fazların dağılımı özellikle partiküller arasındaki boşluklar ve tane sınırından penetre olan bu iyonların buradaki faz dağılımını etkileyerek yani dekompoze etkiye neden olduğunu göstermektedir. Bu durumu kinetik verilerle yorumlanırsa MoSi içerikli fazların varlığının daha HMK ve Sigma yapıyı nispeten de olsa iyileştirdiği yani daha kararlı hale getirdiği ya da bu elementlerin oluşturduğu

korozyon ürünlerinin diğer korozyon ürünlerine kıyasla yapıya kısmi stabilite sağladığı şeklinde yorumlamak doğru olacaktır. Literatür çalışmalarında sigma fazının sıcak korozyona olan etkisi üzerine etkin bir çalışma bulunmamaktadır. Daha doğrusu bu fazın varlığının sıcak korozyona pozitif veya negatif etki ettiğine dair bulgular gözlenmemiştir. Bu nedenle sigma fazının varlığının sıcak korozyon direncini artırdığı yorumu karakterizasyon sonuçlardan ziyade kinetik verilere dayanarak yapılmıştır. Yani burada bu fazın varlığından ziyade içerdiği Mo elementi ve HMK ve Sigma fazlarında da gözlenen Si elementinden kaynaklı sıcak korozyon özelliklerini iyileştirdiği düşünülmektedir. Çünkü Ding ve arkadaşları da 316L çelikte meydana gelen Sigma fazlarının yüksek sıcaklık korozyonunda stres korozyon çatlağı etkisine neden olarak zarar verdiğini raporlamışlardır (Ding vd., 2017). Sonuç olarak burada katkı oranları ile beraber intermetalik faz olarak sigma fazlarının oluşumu etkilenmiş ve HMK yapısının oluşumu desteklenmiştir. Yani YMK yapı oluşumu başlangıç aşamasında gözlenmemiş sonrasında ise katkılarla daha baskılanmıştır. Oksidasyon ve sıcak korozyon testleri sonrası ile oksidasyonda oksit tabaka altı pikleri YMK fazlarının varlığını göstermektedir. Bu oluşum tükenen B2 fazlarından difüze olan Ni elementinin YMK yapıcı olmasıyla ortaya çıkarken, Sigma fazlarının da zayıflamasına teşvik edici olmuştur. Benzer durumun sıcak korozyon testlerinde de olduğu düşünülmektedir. Çünkü orada da B2 fazlarının tükenmesi SEM mikroyapılarında gözlenebilmektedir. Fakat XRD analizlerinde oluşan korozyon ürünlerinin kalınlığı nedeniyle buralardan pik alınamamış ve bu yorum sadece SEM analizlerine dayanarak yapılmıştır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında mekanik alaşımlama tekniği kullanılarak hazırlanan tozların, basınçsız olarak sinterlenmesi neticesinde elde edilen $\text{AlCrFeNi}(\text{MoSi})_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$) alaşımının mikroyapı ve faz yapıları incelenmiş, oksidasyon ve sıcak korozyon testleri sonrası alaşımda meydana gelen oksidasyon ve korozyon etkisi incelenmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir.

- $\text{AlCrFeNi}(\text{MoSi})_x$ alaşımı HMK, sigma ve B2 fazlarından meydana gelmiştir.
- Oksidasyon testleri sonrası yüzeyde Al_2O_3 ve Cr_2O_3 gibi kararlı büyüyen oksitler gözlenirken, lokal olarak spinel ve karışık yapılu oksitlerin varlığında gözlenmiştir. Bu durum özellikle üretim esnasında fazla por içeren numunelerde gözlenmiştir.
- Sıcak korozyon testleri sonrası yapılan faz analizlerinde yüzeyde korozyon ürünü olarak ağırlıklı olarak yüzeye yapışan korozyon tuzları ve bu tuzlardan kaynaklı bileşiklerin yanı sıra karışık oksitler oluşmuştur.
- MoSi ilavesi ile kinetik olarak oksidasyon direncine pozitif katkı sağlanmıştır. Artan MoSi ilavesi alaşımlar da alümina oluşumuna teşvik edici rol oynayarak pozitif etki sağladığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde sıcak korozyon testleri sonrası kütleli değişimlerin daha kararlı olarak ilerlediği alaşımlar yine MoSi içeriği yüksek olan alaşımlar olmuştur.

6.2. Öneriler

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular doğrultusunda mevcut çalışmanın daha da iyileştirilmesi için aşağıda bazı önerilerde bulunulmuştur.

- Çalışmada kullanılan mekanik alaşımlama parametrelerinin optimizasyonu mikroyapısal olarak daha da iyileşme sağlayacaktır.
- Mekanik alaşımlama işlemi sonucunda elde edilen numunelerin sinterleme süre ve sıcaklıklarının değiştirilmesi ile daha yoğun ve homojen bir mikroyapı eldesi ile elde edilecek test sonuçlarında iyileşme sağlayacaktır.

- Sinterleme tekniği değiştirilerek, örneğin basınçlı sinterleme veya spark plazma sinterleme gibi tekniklerin kullanımı ile üretilen peletlerdeki porozite ve oksitlerin miktarı düşürölerek daha yoğun bir pelet sentezi tüm test sonuçlarına olumlu katkı verecektir. Ayrıca yüzeye uygulanacak ikincil işlemlerle (lazer yüzey ergitme, elektron ışını ile yüzey ergitme, bilyeli dövme vb.) yüzeysel meydana gelecek hasarlara karşı direncin artırılmasına pozitif katkı sağlayacak ve alaşımda özellikle yüzey bölgelerdeki homojensizlikleri ve kusurları elimine ederek daha başarılı sonuçların eldesine imkan sağlayacağı düşünülmektedir.
- Üretilen numunelerin ticari kullanılabilirliğinin anlaşılması için özellikle mekanik özelliklerinin ortaya konması bu alaşımda iyi yüksek sıcaklık dirençli alaşım olma potansiyelini sahip olup/olmadığını daha net ortaya koyacaktır.
- İleri karakterizasyon tekniklerinin kullanılması ile faz yapıları ve ilişkileri daha detaylı ortaya koyularak çalışma bilimsel olarak daha ileriye taşınabilir.

KAYNAKÇA

- Anzini, E., Glaenger, N., Mignanelli, P. M., Hardy, M. C., Stone, H. J., & Pedrazzini, S. (2020). The effect of manganese and silicon additions on the corrosion resistance of a polycrystalline nickel-based superalloy. *Corrosion Science*, 176, 109042. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2020.109042>
- Chanda, B., & Das, J. (2018). Composition Dependence on the Evolution of Nanoeutectic in CoCrFeNiNb_x (0.45 ≤ x ≤ 0.65) High Entropy Alloys. *Advanced Engineering Materials*, 20(4). <https://doi.org/10.1002/adem.201700908>
- Chen, L., Lan, H., Huang, C., Yang, B., Du, L., & Zhang, W. (2017). Hot corrosion behavior of porous nickel-based alloys containing molybdenum in the presence of NaCl at 750 °C. *Engineering Failure Analysis*, 79, 245-252. <https://doi.org/10.1016/J.ENGFAILANAL.2017.05.009>
- Chuang, M. H., Tsai, M. H., Wang, W. R., Lin, S. J., & Yeh, J. W. (2011). Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 59(16), 6308-6317. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2011.06.041>
- Ding, J., Han, E. H., Zhang, Z., Wang, S., & Wang, J. (2017). Influence of sigma phase on corrosion behavior of 316L stainless steel in high temperature and high pressure water. *Materials at High Temperatures*, 34(1), 78-86. <https://doi.org/10.1080/09603409.2016.1245470>
- Erdoğan, A., & Zeytin, S. (2019). Yüksek Entropili Alaşımlar: Prensipler ve Alaşım Tasarımı. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(2), 1160-1178.
- Erdoğan Azmi. (2018). *YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLARDA MİKROYAPI OLUŞUMU VE ALAŞIM ELEMENTLERİNİN YAPIYA ETKİLERİ* [Doctoral dissertation]. Sakarya Üniversitesi (Turkey).
- Gali, A., & George, E. P. (2013). Tensile properties of high-and medium-entropy alloys. *Intermetallics*, 39, 74-78.
- Gao, M. C., Yeh, J.-W., Liaw, P. K., & Zhang, Y. (2016). *High-entropy alloys: fundamentals and applications*. Springer.
- Garip, Y. (2022). An investigation on the corrosion performance of Fe₂CoCrNi_{0.5} based high entropy alloys. *Corrosion Science*, 206, 110497.
- George, E. P., Raabe, D., & Ritchie, R. O. (2019). High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*, 4(8), 515-534. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>

- Huang, K.-H., & Yeh, J. W. (1996). A study on the multicomponent alloy systems containing equal-mole elements. *Hsinchu: National Tsing Hua University, 1*.
- KH Huang, & JW Yeh. (1996). *A study on the multicomponent alloy systems containing equal-mole elements*. National Tsing Hua University.
- Kumar, A., Arora, A., Chandraker, R., Rao, K. R., & Chopkar, M. (2020). *Effect of silicon addition on AlCoCrFeNi high entropy alloys prepared by vacuum arc melting*. 050012. <https://doi.org/10.1063/5.0003829>
- Lamouri, S., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Belhouchet, H., Garnier, V., Fantozzi, G., & Trelkat, J. F. (2017). Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(2), 47-54. <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2016.10.001>
- Li, Y., Zhang, P., Zhang, J., Chen, Z., & Shen, B. (2021). Oxidation behavior of AlCoCrFeNiSix high-entropy alloys at 1100 °C. *Corrosion Science*, 190, 109633. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2021.109633>
- Liu, H., Sun, S., Zhang, T., Zhang, G., Yang, H., & Hao, J. (2021). Effect of Si addition on microstructure and wear behavior of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding. *Surface and Coatings Technology*, 405, 126522. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.126522>
- Miracle, D. B., Miller, J. D., Senkov, O. N., Woodward, C., Uchic, M. D., & Tile, J. (2014). Exploration and development of high entropy alloys for structural applications. *Entropy*, 16(1), 494-525.
- Morrow, H., Sponseller, D. L., & Kalns, E. (1974). The effects of molybdenum and aluminum on the hot corrosion (sulfidation) behavior of experimental nickel-base superalloys. *Metallurgical transactions*, 5(3), 673-683. <https://doi.org/10.1007/BF02644664>
- Murty, B. S., Yeh, J.-W., Ranganathan, S., & Bhattacharjee, P. P. (2019a). *High-entropy alloys*. Elsevier.
- Murty, B. S., Yeh, J.-W., Ranganathan, S., & Bhattacharjee, P. P. (2019b). *High-entropy alloys*. Elsevier.
- Nabarro, F. R. N. (1996). *Rafting in superalloys*. Springer.
- Nordin, N. H. (2018). *Phase transformation in High Entropy Bulk Metallic Glass (HE-BMG) and Lamellar Structured-High Entropy Alloy (HEA)*. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:104838713>
- Otto, F., Yang, Y., Bei, H., & George, E. P. (2013). Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(7), 2628-2638.
- Peng, Z., Sun, J., Luan, H., Chen, N., & Yao, K. (2023a). Effect of Mo on the high temperature oxidation behavior of Al₁₉Fe_{20-x}Co_{20-x}Ni₄₁Mo_{2x} high entropy alloys. *Intermetallics*, 155, 107845. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2023.107845>

- Peng, Z., Sun, J., Luan, H., Chen, N., & Yao, K. (2023b). Effect of Mo on the high temperature oxidation behavior of Al₁₉Fe_{20-x}Co_{20-x}Ni₄₁Mo_{2x} high entropy alloys. *Intermetallics*, 155, 107845. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2023.107845>
- Prashar, G., & Vasudev, H. (2020). Hot corrosion behavior of super alloys. *Materials Today: Proceedings*, 26, 1131-1135. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.02.226>
- Shang, S.-L., Lin, S., Gao, M. C., Schlom, D. G., & Liu, Z.-K. (2024). Ellingham diagrams of binary oxides. *APL Materials*, 12(8), 081110. <https://doi.org/10.1063/5.0216426>
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1-2), 1-184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- Tsai, M.-H., & Yeh, J.-W. (2014). High-entropy alloys: a critical review. *Materials Research Letters*, 2(3), 107-123.
- Wang, Q., Zhou, D., Yu, M., Shi, L., Li, X., & Sun, Q. (2022a). Oxidation and hot corrosion behaviors of Mo-doped NiMoAlY alloys at 750 °C. *Corrosion Science*, 201, 110262. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2022.110262>
- Wang, Q., Zhou, D., Yu, M., Shi, L., Li, X., & Sun, Q. (2022b). Oxidation and hot corrosion behaviors of Mo-doped NiMoAlY alloys at 750 °C. *Corrosion Science*, 201, 110262. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2022.110262>
- Xu, J., Zhao, X. Q., & Gong, S. K. (2007). Effect of Mo on the Oxidation Behavior of NiTiAl Alloy. *Materials Science Forum*, 546-549, 1481-1484. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.546-549.1481>
- Yeh, J., Chen, S., Lin, S., Gan, J., Chin, T., Shun, T., Tsau, C., & Chang, S. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced engineering materials*, 6(5), 299-303.
- Yeh, J. -W., Chen, S. -K., Lin, S. -J., Gan, J. -Y., Chin, T. -S., Shun, T. -T., Tsau, C. -H., & Chang, S. -Y. (2004). Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- Yeh, J.-W. (2006). Recent progress in high-entropy alloys. *European Journal of Control - EUR J CONTROL*, 31, 633-648. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648>

- Yu, H., Fan, Q., Li, J., Ma, D., Gong, J., & Sun, C. (2023). Effect of Si addition to improve the performance of type II and type I hot corrosion resistance of aluminide coating. *Corrosion Science*, 212, 110937. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2022.110937>
- Zhang, X., Zhang, N., Xing, B., Deng, C., & Wang, C. (2023). Oxidation behavior of AlCoCrFeNiSix high entropy alloy bond coatings prepared by atmospheric plasma spray. *Surface and Coatings Technology*, 462, 129489. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2023.129489>
- Zhang, Y., Zhou, Y. J., Lin, J. P., Chen, G. L., & Liaw, P. K. (2008). Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys. *Advanced Engineering Materials*, 10(6), 534-538. <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>
- Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., & Lu, Z. P. (2014a). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61, 1-93. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2013.10.001>
- Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., & Lu, Z. P. (2014b). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61, 1-93. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
- Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., & Lu, Z. P. (2014c). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61, 1-93. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2013.10.001>
- Zhao, Q., Huang, X., Zhan, Z., Zhou, S., Liu, J., Zhu, P., Wei, L., Li, X., Li, C., & Xie, Y. (2023). Effect of alloying elements (Mn, Ti, and Mo) on the corrosion behavior of FeCoNiCr-based high entropy alloy in supercritical water. *Corrosion Science*, 220, 111291.
- Zhou, J., Liu, Z., Peng, W., Wei, X., Luo, R., Deng, X., Tan, T., Liu, J., Luo, X., Xu, X., Wang, Y., & Peng, B. (2023). Contribution of Si to the precipitation of γ' -phase in high Al content IN718 coatings and the phase transformation of α -Al₂O₃ during high temperature oxidation. *Ceramics International*, 49(22), 34375-34386. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.07.060>
- Zhou, Y. J., Zhang, Y., Wang, Y. L., & Chen, G. L. (2007). Microstructure and compressive properties of multicomponent Al_x (TiVCrMnFeCoNiCu) 100– x high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 454, 260-265.

ÖZGEÇMİŞ

Onur Ahad ÇOKLUK, Samsun Canik İMKB Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden 27.06.2022 tarihinde mezun oldu. 2022 yılında OMÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi.

İletişim Bilgileri

ORCID ID : 0009-0003-7322-8727

Yayınlar:

1. Onur Ahad ÇOKLUK, Pinar Ezgi BAT, Kadir Mert DÖLEKER (25 – 27 Haziran 2024) “Characterization of AlCrFeNi Alloy Produced by Powder Metallurgy”, 7th Azerbaijan Congress On Life, Engineering, Mathematical, And Applied Sciences Proceedings Book, 308 – 317.
2. Pinar Ezgi BAT, Onur Ahad ÇOKLUK, Kadir Mert DÖLEKER (25 - 27 Haziran 2024) “Microstructural Investigation of Mechanically Alloyed and Sintered AlCoCrFeNi₂ Alloy”, 7th Azerbaijan Congress On Life, Engineering, Mathematical, And Applied Sciences Proceedings Book, 298 – 307.
3. Kadir Mert DÖLEKER, Onur Ahad ÇOKLUK (30 Kasım – 3 Aralık 2023) “Toz Metalurjisi ile Üretilmiş Bir Yüksek Entropili Alaşıma Tip 1 Sıcak Korozyon Etkisinin İncelenmesi” 4. Uluslararası Türk Dünyası Mühendislik ve Fen Bilimleri Kongresi, 435 – 443.
4. Azmi ERDOĞAN, Kadir Mert DÖLEKER, Onur Ahad ÇOKLUK (13 – 15 Ağustos 2024) “AlCrFeNi(MoSi)_x Yüksek Entropili Alaşımının Mikroyapı ve Aşınma Özelliklerinin Araştırılması” 6.International Mediterranean Congress, 108 – 116.

Kazanılan Ödüller, Teşvikler ve Burslar

1. TÜBİTAK 1002 kodlu destek programı 123M946 no’lu proje