

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATODİK ARK FBB YÖNTEMİ KULLANILARAK ÇELİK YÜZEYLERİN
ALÜMİNYUMLANMASI**



DOKTORA TEZİ

Tuğba ÇELİKEL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

MART 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATODİK ARK FBB YÖNTEMİ KULLANILARAK ÇELİK YÜZEYLERİN
ALÜMİNYUMLANMASI**

DOKTORA TEZİ

**Tuğba ÇELİKEL
(506122409)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa K. ÜRGEN

MART 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506122409 numaralı Doktora Öğrencisi Tuğba ÇELİKEL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “KATODİK ARK FBB YÖNTEMİ KULLANILARAK ÇELİK YÜZEYLERİN ALÜMİNYUMLANMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. M. Kürşat KAZMANLI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Fatih ÜSTEL
Sakarya Üniversitesi

Teslim Tarihi : 5 Şubat 2020
Savunma Tarihi : 11 Mart 2020





Kendime,



ÖNSÖZ

Doktora tezi süresince bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür ederim.

Tez İlerleme Kurulu'nda yer alan hocalarım Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU ve Dr. Öğr. Üy. Nuri SOLAK'a, teze yaptıkları kıymetli katkılarından ötürü teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarımnda bana her daim yardımcı olan, tüm sorularımı cevaplayıp, her problemime çözüm bulan ve benim için önce arkadaş olan Araş. Gör. Erkan KAÇAR'a, sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında benimle birlikte bu süreci yaşayan, paylaşan ve destek olan, kıymetli eşim Fatih ÇELİKEL'e her şey için çok teşekkür ederim.

Mart 2020

Tuğba ÇELİKEL
(Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. DEMİR ALÜMİNYUM İKİLİ SİSTEMİ	5
2.1 Fe-Al İkili Sitemi	5
2.2 Fe-Al İkili Faz Diyagramı	8
2.3 Fe-Al İkili Fazların Kullanım Alanları	12
3. DEMİR ALÜMİNİTLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	15
3.1 Kitlesel Demir Alüminit Üretim Yöntemleri	15
3.2 Demir Alüminit Yapıların Doğrudan Kaplamayla Üretim Yöntemleri	15
3.2.1 Fiziksel buhar biriktirme	16
3.2.2 Manyetik alanda sıçratma	17
3.3 Demir Alüminit Yapıların Difüzyon Yoluyla Üretim Yöntemleri	18
3.3.1 Giydirme	18
3.3.2 Sıcak daldırma	19
3.3.3 Kimyasal buhar biriktirme (KBB)	20
3.3.4 Paket sementasyonu (alüminyumlama)	21
3.3.5 Şlam (slurry) füzyonu	23
3.3.6 Katodik ark elektron metal iyon prosesi (KA-EMİP)	24
3.3.6.1 Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yönteminin İlkeleri	25
3.3.6.2 Katodik Arkta Plazma Oluşumu	26
3.3.6.3 Hızlandırma Potansiyelinin Etkisi	27
3.3.6.4 İyon-Yüzey Etkileşimleri	28
3.3.6.5 Katodik Ark Elektron Metal İyon Prosesi (KA-EMİP)	30
4. Fe-Al SİSTEMİNDE DİFÜZYON	33
4.1 Alaşım Elementlerinin Etkisi	40
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
5.1 Katodik Ark FBB Temelli Difüzyon Yöntemi ile Alüminyumlama İşlemi	43
5.2 Deney Sonuçları	46
5.2.1 Düşük sıcaklıklarda uygulanan alüminyumlama işlemi sonuçları	47
5.2.1.1 600°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler	47
5.2.1.2 700°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler	49
5.2.1.3 800°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler	50
5.2.1.4 900°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler	52

5.2.1.5 600, 700, 800, 900°C’de yapılan alüminyumlama sonuçlarının irdelenmesi 900°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler	53
5.2.2 Yüksek sıcaklıklarda uygulanan alüminyumlama işlemi sonuçları	54
5.2.2.1 1000°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler.....	55
5.2.2.2 1100°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler.....	59
5.2.2.3 1200°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler.....	64
5.2.2.4 1100°C’de 30, 60 dakika ve 1200°C’de işlem görmüş numunelerde gözlenen FeAl+Fe ₃ Al ikili faz bölgelerinin niteliğinin doğrulanması çalışması	67
5.2.2.5 1000, 1100 ve 1200°C’de yapılan alüminyumlama işlemi sonuçlarının irdelenmesi 1200°C’de yapılan alüminyumlama sonuçlarının irdelenmesi...	69
6. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ	71
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ	83



KISALTMALAR

FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımlı X ışınları Spektrometresi
XRD	: X Işınları Difraktometresi
KA-FBB	: Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme
AC	: Alternatif Akım
KA	: Katodik Ark
DC	: Doğru Akım
HV	: Vickers Sertliği
FIB	: Odaklamalı İyon Demeti
HMK	: Hacim Merkezli Kübik Kafes
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik Kafes
At	: Atomik Oran
KA-EMIT	: Katodik Ark Elektron Metal İyon Prosesi
SEI	: İkincil Elektron Görüntüsü
BEI	: Geri Saçılan Elektron Görüntüsü
HızV	: Hızlandırma Voltajı (Bias)



SEMBOLLER

Ar	: Argon
μm	: Mikrometre
B2	: FeAl
D0₃	: Fe ₃ Al
A2	: α -Fe
T_c	: Kritik sıcaklık
ΔH	: Entalpi
W	: Düzenlilik derecesi
ϵ	: Bağ enerjisi
P	: Bağ sayısı
E	: İç enerji



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Fe-Al ikili sistemindeki fazlar ve kafes yapıları.	9
Çizelge 2.2 : Fe-Al ikili sisteminde oluşan reaksiyon tipleri.	9
Çizelge 4.1 : Farklı yöntemler kullanılarak üretilen Fe-Al ikili alaşımları	34
Çizelge 4.2 : Kararlı Fe-Al fazların oluşma entalpi değerleri [63].....	39
Çizelge 5.1 : Kaplamalarda kullanılan düşük alaşımlı karbon çeliğinin kimyasal bileşimi.....	44
Çizelge 5.2 : KA-EMIT Proses Parametreleri	45



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Katı çözeltilerin şematik gösterimi a) düzenli altkafes, b) kümelenme, c) rastgele arayer [16].	6
Şekil 2.2 : Isıl işlem gören $D0_3$ 'ün manyetik faz diyagramı [18].....	8
Şekil 2.3 : A_2 , B_2 ve $D0_3$ atom yerleşim yerleri	8
Şekil 2.4 : Demirce zengin bölgeye ait Fe-Al faz diyagramı [24].....	10
Şekil 2.5 : A_2 , B_2 ve $D0_3$ atom yerleşim yerleri [28].....	11
Şekil 2.6 : Faz diyagramında $B32$ fazının var olduğu belirtilen bölge [25]	12
Şekil 3.1 : FeAl kaplama morfolojisi üzerinde hızlandırma voltajının etkisi a) -75 V, 85 A, 213°C, b) -100 V, 85 A, 288°C, c) 150 V, 85 A, 371°C [34]. ..	17
Şekil 3.2: Manyetik alanda sıçratma şematik gösterimi [39]	17
Şekil 3.3 : Manyetik alanda sıçratma tekniği ile yapılan FeAl kaplamalara ait SEM görüntüsü, a) yüzey görüntüsü, b)kesit görüntüsü [39]	18
Şekil 3.4 : Giydirme yapılmış ve ardından 630°C sıcaklıkta 120 dakika boyunca ısıtıl işlem uygulanmış numuneye ait GSE-SEM görüntüsü [42].....	19
Şekil 3.5 : 775 °C ve 975°C sıcaklıktaki difüzyona ait kesitten alınmış SEM görüntüleri. ●,▲, ve Δ sembolleri sırasıyla Fe_2Al_5 ($FeAl_2$ içeren), FeAl ve $\alpha(Fe)$	20
Şekil 3.6 : Kimyasal buhar biriktirme reaktörünün şematik diyagramı [46].....	20
Şekil 3.7 : Paket sementasyonu yöntemi şematik gösterimi [48]	21
Şekil 3.8 : Elde edilen Fe-Al kaplamaların kesitten alınan SEM görüntüleri a) 650°C b) 750°C [47]	22
Şekil 3.9 : P92 üzerine uygulanan şlam füzyonu ile yapılan kaplamanın a) 650°C sıcaklıkta 4600 saat, b) 17000 saat boyunca buhar oksidasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki SEM görüntüleri [53].....	24
Şekil 3.10 : Katodik ark çalışma prensibi [58] ve katodik ark FBB düzeneği şematik gösterimi	25
Şekil 3.11 : İyon-yüzey etkileşimleri şematik gösterimi [61].....	29
Şekil 3.12 : Kinetik enerji-yapışma olasılığı grafiği [61]	29
Şekil 3.13 : KA- EMIP yöntemi şematik gösterimi [61]	31
Şekil 4.1 : Fe-Al çiftinde oluşan gerçek zamanlı görüntüler [79]	35
Şekil 4.2 : Üst üste dizilmiş Fe_2Al_5 kafesi (siyah: Al, beyaz: Fe) [80].....	36
Şekil 4.3 : Katı demir-gaz alüminyum sisteminde difüzyon şematik gösterimi.....	37
Şekil 4.4 : Alüminyum aktivitesine bağlı alüminyum difüzyon katsayısı a, alüminyuma bağlı aktivasyon enerjisi b	38
Şekil 5.1 : İşlem görmemiş IF çeliği XRD deseni	46
Şekil 5.2 : IF çeliğinin yüzeyden ~150 µm derinliğe kadar HV sertlik BEI-SEM görüntüsü	47
Şekil 5.3 : 600°C numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) çizgisel EDS grafiği.	47

Şekil 5.4 : 600°C, 700°C, 800°C, 900°C numunelerine ait üst yüzeyden 2° açıyla alınmış XRD desenleri.	48
Şekil 5.5 : 700°C numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) çizgisel EDS grafiği, c) sertlik izleri BEI-SEM görüntüsü	49
Şekil 5.6 : 800°C numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) çizgisel EDS grafiği, c) 5000X büyütmedeki BEI-SEM görüntüsü, d) sertlik izleri BEI-SEM görüntüsü	51
Şekil 5.7 : 900°C numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) çizgisel EDS grafiği, c) 5000x büyütmedeki BEI-SEM görüntüsü, d) sertlik izleri BEI-SEM görüntüsü	52
Şekil 5.8 : 1000/30 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış yüzeye ait SEI-SEM görüntüsü, c) sertlik izleri SEM görüntüsü.....	55
Şekil 5.9 : 1000°C sıcaklıkta 30 dk, 60 dk, 90 dk süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere ait derinliğe bağlı Al konsantrasyonu grafiği.....	56
Şekil 5.10 : 1000°C sıcaklıkta 30 dk, 60 dk, 90dk süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere ait XRD desenleri.....	56
Şekil 5.11 : 1000/60 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü..	57
Şekil 5.12 : 1000/60 numunesine ait kesitten alınmış mikrosertlik iz görüntüsü (BEI-SEM).....	58
Şekil 5.13 : 1000/90 numunesine ait kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü (a), Dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü (b).....	58
Şekil 5.14 : 1000/90 numunesine ait 100 gf yükle kesitten alınmış mikrosertlik iz görüntüsü (BEI-SEM).....	59
Şekil 5.15 : 1100/30 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü, c) sertlik izleri SEM görüntüsü.....	60
Şekil 5.16 : 1100°C sıcaklıkta 30 dk, 60 dk, 90dk süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere ait derinliğe bağlı Al konsantrasyonu grafiği.....	61
Şekil 5.17 : 1100°C sıcaklıkta 30 dk, 60 dk, 90dk süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere ait XRD desenleri.....	61
Şekil 5.18 : 1100/60 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü, c) sertlik izleri SEM görüntüsü.....	62
Şekil 5.19 : 1100/60 numunesine ait kesitten 1kx büyütmede alınmış BEI-SEM görüntüsü.....	62
Şekil 5.20 : 1100/90 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü.	63
Şekil 5.21 : 1100/90 numunesine ait kesitten 1500x büyütmede alınmış BEI-SEM görüntüsü.....	64
Şekil 5.22 : 1200/30 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü, c) sertlik izleri SEM görüntüsü.....	64
Şekil 5.23 : 1200°C sıcaklıkta 30 dk, 60 dk, 90dk süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere ait derinliğe bağlı Al konsantrasyonu.	65
Şekil 5.24 : 1200°C sıcaklıkta 30, 60 ve 90 dk süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere ait XRD desenleri.....	66
Şekil 5.25 : 1200/60 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü	66

- Şekil 5.26 :** 1200/90 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü. **67**
- Şekil 5.27 :** 1200/90 numunesine ait 60 derece eğilerek elde edilen iyon uyarılmış ikincil elektron görüntüsü **68**
- Şekil 5.28 :** 1200/90 numunesine ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası XRD desenleri..... **69**
- Şekil 5.29 :** 1200/90 numunesine ait dağlanmış kesit SEI-SEM görüntüleri; a, ısıtıl işlem öncesi; b, 500°C sıcaklıkta 15 saat uygulanan ısıtıl işlem sonrası **69**





KATODİK ARK FBB YÖNTEMİ KULLANILARAK ÇELİK YÜZEYLERİN ALÜMİNYUMLANMASI

ÖZET

Fe-Al alaşımları, çeliğe göre hafif olmaları, yer kabuğunda en çok bulunan iki elementten oluşmaları, alüminyumun demir içerisindeki yüksek çözünürlüğü ve düzenli yapılar oluşturabilmeleri nedenleri ile çok ilgi çekmiş bir alaşım grubudur. Ayrıca yapılarında bulunan yüksek alüminyum içeriği, bu alaşımları özellikle kükürtlü gazlar içeren ortamda gerçekleşen yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı dirençli kılmaktadır. Ancak bu alaşımların söz konusu avantajları göz önüne alınarak yapılan geliştirme çalışmaları (1980’li yıllardan itibaren) ne yazık ki bu alaşımların yeterli sürünme direnci göstermemeleri, şekil alma kabiliyetlerinin iyi olmaması ve hidrojen gevrekliğine çok hassas olmaları nedenleri ile başarılı olamamış ve bu alaşımların kitlesel halde kullanımı yaygınlaşamamıştır. Hâlihazırda bu malzeme döküm yolu ile üretilmekte ve değişik yüksek sıcaklık uygulamalarında (kömür gazlaştırma sistemleri, ısıtma elemanları, sıcak gaz filtreleri, gibi) alanlarda kullanılmaktadır.

Kitlesel olarak üretimleri sınırlı olan bu alaşımların, değişik yöntemler kullanılarak çeliklerin üzerine kaplanması yaygın bir uygulamadır. Kaplama yöntemleri ise iki grup altında toplanabilir. Bunlar; difüzyon gerçekleşmeyen doğrudan kaplama ve difüzyon yoluyla yapılan kaplamalardır. Doğrudan kaplama yöntemleri, fiziksel buhar biriktirme, manyetik alanda sıçratma yöntemleridir. Bu yöntemlerin ortak yönü, belli bir bileşimde olan Fe-Al fazların taban malzeme üzerinde biriktirilmesidir. Difüzyon gerçekleşerek fazların oluşturulması aşamaları gerçekleşmediğinden elde edilen kaplamanın yüzeye adezyonu da nispeten düşük olmaktadır. Difüzyon yolu ile gerçekleştirilen kaplama yöntemleri ise giydirme, sıcak daldırma, paket sementasyonu, şlam (çamur) füzyonu, kimyasal buhar biriktirme ve katodik ark fiziksel buhar biriktirme temelli difüzyon yöntemleridir. Sıcak daldırma uygulama kolaylığı sebebiyle endüstride en yaygın kullanılan yöntemdir. Çamur füzyonu kaplama için bir hazne gerektirmediğinden büyük ve karmaşık parçaların kaplanmasına olanak sağlamaktadır. Paket sementasyonu ve kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinin çalışma prensipleri benzerdir.

Katodik ark metal iyon prosesi (KA-EMIT) bu tezin konusunu oluşturan bir fiziksel buhar biriktirme yöntemidir. Yöntemde oluşturulan iyonların taban malzeme yüzeyine doğru hızlandırılması amacıyla altlık malzemeye bir hızlandırma potansiyeli (bias, HızV) uygulanır.

Altığa uygulanan bu akım doğru akım veya darbeli akım gibi çeşitlerde olabilmektedir. Ancak bu çevrimler esnasında taban malzemenin sıcaklığı sürekli olamamaktadır. Bu sebeple taban malzemeye doğru akım (DC) yerine alternatif akım uygulanması yöntemi geliştirilmiş ve bu sayede alternatif akımın (AC) pozitif çevriminde tabanı sürekli olarak ısıtılırken negatif çevrimde kaplama gerçekleştirilmiştir. Hızlandırma potansiyeline uygulanan akımın büyüklüğü ile

malzemenin yüzey sıcaklığının kontrolü sağlanmaktadır. Öncel ve Ürgen, bu yöntemi katodik ark elektron metal iyonu prosesi (KA-EMİT) olarak adlandırmıştır [59,60]. Yöntemin en önemli avantajı, geri sıçratma etkisinin ortadan kaldırılarak istenilen kaplamaların yapılabilmesine olanak sağlamasıdır. Bu tez çalışmasında da KA-EMİT yöntemi kullanılarak Fe-Al fazların taban malzeme üzerinde difüzyon yoluyla oluşturulması amaçlanmıştır. Çalışmanın bu konuda yapılan diğer çalışmalardan farkı, bu yöntemin düşük karbonlu çelik (Fe)-Al sistemine ilk defa uygulanacak olmasının yanında geniş bir sıcaklık aralığında Fe ve Al arasındaki difüzyon süreçlerinin kontrollü olarak gerçekleştirme olanağını sağlamasıdır.

Bu tez çalışmasında düşük sıcaklıklardan başlayarak yüksek sıcaklıklara kadar farklı sürelerde difüzyon işlemleri yapılarak katodik ark FBB yöntemi ile elde edilen fazların şeması çıkarılmıştır. Seçilen sıcaklıklar oluşturduğu fazlara bağlı olarak, düşük sıcaklıklarda uygulanan alüminyumlama işlemleri (600, 700, 800, 900°C) ve yüksek sıcaklıkta uygulanan alüminyumlama işlemleri (1000, 1100, 1200°C) olarak iki başlıkta incelenmiştir. Elde edilen kaplamaların özellikleri XRD, SEM, EDS ve sertlik ölçümü ile karakterize edilmiştir. Kaplamada oluşan ikili faz bölgelerindeki fazları ayırtmak amacıyla FIB analizi kullanılmıştır.

900°C'ye kadar yapılan tüm düşük sıcaklık difüzyon (yayındırma) işlemleri 30 dk boyunca uygulanmış ve elde edilen kaplama yapısı esas olarak Fe_2Al_5 fazından oluşmuştur. Bu sıcaklıklarda oluşan yapıların üzerinde metalik alüminyuma da rastlanmaktadır, ancak işlem sıcaklığının artışı ile alüminyum katmanının kalınlığı azalmakta ve 1000°C sıcaklıkta oluşmamaktadır. Demir alüminit fazların oluşumunda difüzyon çiftinin fiziksel hali anahtar rol oynamaktadır. Difüzyon çifti her durumda katı olan IF çeliğinin yüzey sıcaklığına göre alüminyumun katı, sıvı ve gaz halde olmasına göre açıklanmıştır.

Literatür çalışmaları incelendiğinde katı-katı ve katı-sıvı sistemlerinde ısınma ve sıcaklıkta tutma esnasında ilk olarak Fe_2Al_5 fazı oluşmaktayken, katı-gaz sisteminde demirce zengin fazlar elde edilmektedir. Katı-katı ve katı-sıvı sistemlerinde ısınma esnasında Fe_2Al_5 fazının oluşması parmaklı olarak çeliğin içerisine doğru büyümesi şeklindedir. Bu faz parmaklı şekilde oluşmaya devam ederken demir-alüminyum arayüzeyinde Fe_2Al_5 fazının tamamen oluşup birleştiği andan itibaren difüzyon sınırlanmaktadır.

Soğuma esnasında alüminyum tabakası varlığında difüzyon yön değiştirir ve Fe_2Al_5 fazı alüminyuma doğru çözünerek $FeAl_3$ oluşturur. Bu tez çalışmasında yapılan deneylerde, düşük sıcaklık numunelerinde difüzyon sınırlandığı için oluşan kaplamanın kalınlığı artırılmamıştır. Ancak arayüzey varlığında oluşması beklenen $FeAl_3$ fazları bu tez çalışmasında 800°C ve 900°C sıcaklıklarında noktacıklar halinde yapının içerisine dağılmıştır. Elde edilen katmanların sertlik değerleri düşük sıcaklık numuneleri için karşılaştırıldığında Fe_2Al_5 fazı üzerinden ortalama 1280 HV sertlik değeri ölçülürken, yapıya dağılmış halde $FeAl_3$ fazı içeren Fe_2Al_5 fazının sertliği ortalama 1050 HV olmuştur. Dağılmış halde bulunan $FeAl_3$ fazının, daha sert olan Fe_2Al_5 fazının sertliğini düşürdüğü görülmektedir.

1000°C'de 30 dakika boyunca yapılan difüzyon işlemi sonrası difüzyon sistemi katı-gaz olmuştur. En üst katman olarak boşluklu $FeAl+FeAl_2$ ikili faz bölgesi elde edilmiştir. Bu katmanın altında sırası ile kimyasal bileşim olarak Fe_3Al , $Fe_3Al+\alpha-Fe$ ve $\alpha-Fe$ fazlarına tekabül eden katmanlar gözlenmiştir. Toplam katman kalınlığı ortalama 15µm'dir. Katmanların kalınlığı ortalama birkaç µm mertebesinde. Ancak süre 60 dakikaya çıkarıldığında en üstte oluşan kalın (30 µm) bir

$\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_3$ katmanının altında $\alpha\text{-Fe}$ yapısı gözlenmiştir. Süre 90 dakikaya çıkarıldığında ise 45 μm kalınlığında $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_3$ 'den oluşan üst katmanının altında $\text{Fe}_3\text{Al}+\alpha\text{-Fe}$ ve $\alpha\text{-Fe}$ katmanları oluşmuştur. Toplam kalınlıkta artış olmuş ve bununla beraber $\text{Fe}_3\text{Al}+\alpha\text{-Fe}$ katmanı görülebilir olmuştur.

Difüzyon sıcaklığı 1100°C'ye çıkarıldığında yapıda 30 dakikada birkaç μm kalınlığında FeAl fazını takiben Fe_3Al , $\text{Fe}_3\text{Al}+\alpha\text{-Fe}$ ve $\alpha\text{-Fe}$ katmanları oluşmuştur. Toplamda 1000/60 numunesi ile benzer kalınlıkta (40-45 μm) kaplama elde edilmiş ancak, farklı olarak Fe_2Al_5 yapıda yer almamıştır. Süre 60 dakikaya çıkarıldığında toplam kalınlık ~80 μm olmuş, fazlar sırasıyla FeAl , $\text{FeAl}+\text{Fe}_3\text{Al}$, $\text{Fe}_3\text{Al}+\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}$ olmuştur. FeAl fazının kalınlığı artarken $\text{FeAl}+\text{Fe}_3\text{Al}$ ikili faz bölgesi de kalın bir katman oluşturmuştur. 90 dakika tutma süresinde ise yapıda kalınlığı 55 μm 'yi bulan $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_3$ fazı oluşmuştur. Ardından sırasıyla $\text{Fe}_3\text{Al}+\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}$ oluşmuştur.

1200°C sıcaklık Fe_2Al_5 ergime sıcaklığı üzerindedir. Yapılan deneylerde $\text{FeAl}+\text{FeAl}_2$ faz bölgeleri ve FeAl fazı elde edilmiştir. Bu nedenle, 1200°C sıcaklık demirce zengin FeAl ve Fe_3Al fazlarının oluşturulabilmesini daha mümkün kılmıştır. 30 dakika boyunca yapılan deneylerde toplamda 65 μm derinliğinde sırasıyla $\text{FeAl}_2+\text{FeAl}$, FeAl , $\text{FeAl}+\text{Fe}_3\text{Al}$, $\text{Fe}_3\text{Al}+\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}$ fazları oluşmuştur. Alüminyumlama süresi 60 dakikaya çıkarıldığında toplam 100 μm derinliğinde olan kaplamanın en üstünde yer alan $\text{FeAl}_2+\text{FeAl}$ tabakasının kalınlığı birkaç mikrometre artarken altındaki FeAl tabakası kaybolmuş ve $\text{FeAl}+\text{Fe}_3\text{Al}$ tabakasının kalınlığı artmıştır. Sırasıyla yer alan diğer fazlar $\text{Fe}_3\text{Al}+\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}$ olmuştur.

90 dakika boyunca yapılan deneyde ise en üstteki tabaka çok ince bir FeAl tabakası olmuştur. Toplamda elde edilen kaplama kalınlığı 150 μm olmuştur. FeAl tabakasının altında $\text{FeAl}+\text{Fe}_3\text{Al}$ tabakası yer almış, altındaki $\text{Fe}_3\text{Al}+\alpha\text{-Fe}$ bölgesinin genişlediği görülmüştür.

Dağlama yapılarak incelenen numunelerde kimyasal kompozisyon olarak bakıldığında tek fazlı olması gereken bölgelerde yapıda çift fazlı bölgeler oluşmuştur. Faz diyagramına göre, soğuma sırasında FeAl fazından dönüşerek oluşan Fe_3Al fazına dönüşüm yavaş olduğu için yapıda FeAl kalmaktadır. Yapıda oluşan Fe_3Al fazı ise düzenli olarak elde edilememiştir. Bu sebeplerle Fe_3Al fazını hem ayrıştırarak kararlı hale getirmek hem de düzenli yapıya dönüştürmek amacıyla ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi Fe_3Al dönüşümüne uygun olarak 500°C sıcaklık ve 15 saat sürede yapılmıştır. Isıtma işlemi sonrası yapının düzenli hale getirildiği ve homojen olarak elde edilebildiği XRD deseni ve dağlama sonrası SEM görüntüleri ile belirlenmiştir.

Elde edilen fazlar neticesinde oluşum mekanizması değerlendirildiğinde, alüminyumun fiziksel halinin difüzyon ve oluşan fazlar üzerinde önemli etkisi olduğu görülmüştür. Demir katı haldeyken alüminyum katı veya sıvı halde olduğunda demirin alüminyuma doğru difüzyonu yüksek olmakta bu sebeple alüminyumca zengin fazlar oluşmaktadır.

Alüminyum gaz olduğunda ise demire difüzyonu kolaylaştığından difüzyon yönü değişerek demire doğru difüzyon gerçekleşir. Bu sayede demirce zengin fazların oluşumu mümkün olabilmektedir. Vakum ortamda yüzeye gelen alüminyum 600°C sıcaklıkta katı olmuş 700,800 ve 900°C sıcaklıklarında sıvı olmuştur. Deney koşullarında 10^{-4} Torr basınç ile 1000°C seviyelerinde alüminyum gaz haldedir. Bu sebeple 1000, 1100 ve 1200°C sıcaklıklarda katı-gaz difüzyonu gerçekleşmiştir.



ALUMINISING OF STEEL SURFACES BY USING CATHODIC ARC PVD METHOD

SUMMARY

Fe-Al alloys are a very interesting alloy group that are lighter than steel, they consist of the two most abundant elements in the earth's crust, are able to form ordered structures with changing aluminum content in them. Furthermore, the high aluminum content of these structures makes these alloys resistant to high temperature oxidation, especially in the presence of sulfurous gases.

Significantly efforts has been put for developing commercial use of these alloys, however, their low creep resistance, bad forming capabilities, sensitivity towards hydrogen embrittlement hindered their extended industrial use. Currently, this material is mainly produced by casting and used in various high temperature applications (coal gasification systems, heating elements, hot gas filters, etc.).

Contrary to bulk alloy production, producing of these alloys on steels with diffusion based processes or coatings is a common practice. Direct coating methods are physical vapor deposition, magnetron sputtering deposition and cladding. The common aspect of these methods is the deposition of Fe-Al phases with a significant composition on to the substrate material.

Since the formation of phases is not realized by diffusion, the adhesion of the coating to the surface is also relatively low. The diffusion coating methods are hot dipping, pack cementation, slurry fusion, chemical vapor deposition and cathodic arc physical vapor deposition. Hot dipping is the most widely used method in the industry due to its ease of application. The slurry fusion does not require a chamber for coating, thus allowing the coating of large and complex parts. The working principles of pack cementation and chemical vapor deposition methods are similar.

Cathodic arc deposition method is a physical vapor deposition method that constituent the subject of this thesis. In the method, a bias potential is applied to the substrate in order to accelerate the ions formed towards the substrate surface. This current (bias) applied to the substrate can be in different types such as direct current or pulsed current.

However, the temperature of the substrate during these cycles is not continuous. For this reason, instead of using direct current for biasing the substrate, the method of applying alternating current has been developed and in this way, during the positive cycle of the alternating current, the substrate is continuously heated while the negative cycle coating is performed.

With the magnitude of the current applied to the bias, the surface heat control of the material is ensured. This method is named as the cathodic arc electron metal ion process (CA-EMIT).

The most important advantage of the method is to eliminate the resputtering effect and allow the desired coatings to be made. The method is very efficient in for obtaining desired phases with desired thicknesses in short process times. In this thesis, it was aimed to form Fe-Al phases by diffusion on the substrate by using CA-EMIT method.

The difference of the study from the other studies on this subject is that this method will be applied for the first time to the low carbon steel-Al binary couple. Temperature of the process that can be tuned with a high precision was selected as the major variable. Since the one of major driving force of the diffusion processes is the temperature, by changing the temperature during the process, it is expected to produce different, solid solutions, intermetallics and mixture of them is possible.

In this thesis, the process of diffusion is started from low temperatures to high temperatures and the phases obtained by CA-EMIT method have been determined. Depending on the phases formed, the selected temperatures were examined under two headings as aluminization processes applied at low temperatures (600, 700, 800, 900°C) and aluminization processes applied at high temperatures (1000, 1100, 1200°C). The properties of the obtained coatings were characterized by XRD, SEM, EDS and hardness measurement. FIB analysis was also used to separate the phases in the FeAl + FeAl₃ binary phase regions.

All low temperature processes, up to 900°C, the process duration was 30 minutes and the resulting coating structure consisted mainly of Fe₂Al₅ phase. Metallic aluminum was also present as a top layer but the thickness of the aluminum layer decreases considerably with increasing process temperature. The Fe₂Al₅ phase plays a key role in the formation of other iron aluminates. The formation of this phase during heating is in the form of a finger-like growth into the steel. While this phase continues to be finger-shaped, diffusion is limited from the moment that Fe₂Al₅ phase. During cooling, if a molten layer of aluminum was present, the diffusion changes direction and the Fe₂Al₅ phase dissolves into aluminum to form whisker shaped FeAl₃ phases.

In the experiments conducted for this thesis, the thickness of the coating could not be increased because diffusion was limited in low temperature samples. However, FeAl₃ phases that are expected to form at the interface are dispersed in the structure as dots at 800°C and 900°C temperatures in this thesis.

When the hardness values of the obtained layers were compared for low temperature samples, the average hardness value of 1280 HV was measured over Fe₂Al₅ phase, while the hardness of Fe₂Al₅ phase containing FeAl₃ phase dispersed to the structure was 1050 HV. It is seen that the dispersed FeAl₃ phase decreases the hardness of the harder Fe₂Al₅ phase. After the diffusion process at 1000°C for 30 minutes, the porous FeAl + FeAl₂ dual phase region was obtained as the top layer. Below this layer, respectively, layers corresponding to the stoichiometry of Fe₃Al, Fe₃Al + α -Fe and α -Fe phases were observed. Total layer thickness is approximately 15 μ m. The thickness of each layer is a few microns in average. However, when the time was increased to 60 minutes, α -Fe structure was observed under a thick (30 micron) Fe₂Al₅ + FeAl₃ layer formed at the top. When the time was increased to 90 minutes, Fe₃Al + α -Fe and α -Fe layers were formed under the upper layer of Fe₂Al₅ + FeAl₃, which is 45 microns thick. The total thickness increased and the Fe₃Al + α -Fe layer became visible.

When the diffusion temperature was increased to 1100°C, a few micron thick FeAl phase followed by Fe₃Al, Fe₃Al + α -Fe and α -Fe layers were formed in the structure within 30 minutes. A total thickness of 1000/60 samples was obtained with a similar thickness (40-45 μ m), but unlike Fe₂Al₅. When the time was increased to 60 minutes, the total thickness was $\sim$ 80 μ m and the phases were FeAl, FeAl + Fe₃Al, Fe₃Al + α -Fe, α -Fe respectively. FeAl + Fe₃Al formed a thick layer while the thickness of FeAl phase increased. In 90 minutes retention time, Fe₂Al₅ + FeAl₃ phase was formed in the structure with a thickness of 55 μ m. Then Fe₃Al + α -Fe, α -Fe were formed respectively.

The temperature of 1200°C should not allow formation of Fe₂Al₅ phase according to the phase diagram and as expected, FeAl + FeAl₂ phase regions and FeAl phase were obtained even after 90 minutes of processing. Therefore, the temperature of 1200°C has made it possible to form iron-rich FeAl and Fe₃Al phases. In the experiments carried out for 30 minutes, FeAl₂ + FeAl, FeAl, FeAl + Fe₃Al, Fe₃Al + α -Fe, α -Fe phases were formed at a total depth of 65 μ m respectively. When the aluminization time was increased to 60 minutes, depth increased to 100 μ m, the thickness of the FeAl₂ + FeAl layer, which is at the top of the coating, increased by a few micrometers, the FeAl layer disappeared and FeAl + Fe₃Al layer thickness increased. Other phases were Fe₃Al + α -Fe, α -Fe respectively. In the 90-minute experiment, the top layer was a very thin FeAl layer. Total coating thickness obtained was 150 μ m. FeAl + Fe₃Al layer was located under FeAl layer and Fe₃Al + α -Fe region was enlarged below it.

When the structure of the samples examined after etching, presence of double phase structures was observed in the regions where chemical composition addresses to single phase. This has been explained by the sluggish conversion of FeAl to Fe₃Al during cooling. For double-checking this explanation, samples were heat treated for 15 hours at 500°C. After this heat treatment process, it was observed that FeAl phase that was retained in the structure was converted to Fe₃Al that is verified with both XRD measurements and SEM investigation of the etched samples after this heat treatment. When the chemical composition of the samples examined by etching is considered, the two-phase regions are formed in the regions which should be single phase. According to the phase diagram, FeAl remains in the structure since the conversion to Fe₃Al phase formed by converting from FeAl phase during cooling is slow. The Fe₃Al phase formed in the structure could not be obtained regularly. For these reasons, Fe₃Al phase was applied heat treatment in order to both stabilize and convert it to a regular structure. Heat treatment was carried out at 500°C temperature and 15 hours in accordance with Fe₃Al conversion. It was determined by XRD pattern and post-etching SEM images that the structure was smoothed and obtained homogeneously after heat treatment.

When the formation mechanism is evaluated as a result of the obtained phases, it is seen that the physical state of aluminum has a significant effect on the diffusion and formed phases. When the iron is in the solid state and the aluminum is in the solid or liquid state, the diffusion of the iron into the aluminum is high, so that aluminum-rich phases are formed. In the case of aluminum gas diffusion to the iron is easier because the diffusion direction changes to the iron diffusion occurs. Thus, the formation of iron-rich phases is possible. Aluminum which came to the surface in vacuum was solid at 600°C and liquid at 700,800 and 900°C. In the experimental conditions, aluminum is in the form of gas at 1000°C levels thanks to 10⁻⁴ Torr pressure. Therefore, solid-gas diffusion has been realized at 1000, 1100 and 1200°C.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çoğu metalik malzemeler bir başka metal ile alaşımlandırıldığında, kristal yapılarına, elektonegativite farklarına, atom çapları arasındaki farklara bağlı olarak, katı eriyikler, metallerarası bileşikler (intermetalikler) ve bunların karışımından olan yapılar sergileyebilirler. İntermetalikler basit olarak, iki veya daha fazla metalik element arasında oluşan düzenli faz olarak tanımlanmaktadır. Bu malzemeler kendisini oluşturan metalik komponentlerden farklı kristal yapıya sahiplerdir ve uzak düzen süperkafes özelliği sergileyebilirler. Bu özellik intermetaliklere, çok farklı nitelikler (yüksek sertlik, oksidasyon ve sürünme direnci gibi) kazandırabilir. Örneğin düzenli dizilimli intermetaliklerde yüksek sıcaklıklarda dislokasyon hareketliliğinin ve difüzyonun düşük hızda gerçekleşmesi nedenleri ile çok iyi sürünme dayancı görülür.

Geçiş metallerinin (Fe, Ni, Ti, Co gibi) alüminyum ile oluşturdukları alaşımlar ve intermetalikler, yüksek sıcaklık uygulamalarında yaygın olarak kullanılmakta ve 1000°C sıcaklık üzerinde bile çok iyi oksidasyon ve korozyon dayanımı gösterebilmektedirler.

Geçiş metallerinden olan demir ile yer kabuğunda en çok bulunan diğer bir metal olan alüminyum sistemi üzerinde 1920'li yıllardan itibaren çeşitli çalışmalar yapılmıştır [1]. Fe-Al fazları (demir alüminitler), yüksek ergime noktasına ve mukavemete sahip olmakla beraber çelik malzemelere göre daha düşük yoğunluğa, yüksek sertliğe, korozyon-oksidasyon direncine ve elektrik direnci gibi özelliklere sahiptirler [2,3].

Demir alüminyum ikili faz diyagramı geniş aralıklarda değişen, kararlı ve yarı kararlı fazlar içermektedir [4]. Kubaschewski topladığı veriler ile Fe-Al ikili faz diyagramı oluşturmuştur. Daha sonra bu diyagram, Kattner ve Burton tarafından kapsamlı bir şekilde gözden geçirilerek, en güncel Fe-Al faz diyagramını elde edilmiştir [1]. Basit bir ayırım ile Fe-Al ikili faz diyagramındaki fazlar, demirce zengin ve alüminyumca zengin olarak tanımlanabilir. Genel olarak alüminyumca zengin fazlar, düşük

toklukları sebebiyle kırılgan bir yapıya sahiptirler. Bu sebeple kitlesel olarak kullanımları mümkün olamamaktadır. Demirce zengin fazların ise sahip oldukları daha yüksek tokluk özellikleri sayesinde, kitlesel olarak kullanımları mümkün olabilmektedir. Bu yapılar kitlesel olarak üretilebilmelerinin yanı sıra difüzyon yolu ile demir içerisine yayındırılarak kaplama olarak da kullanılmaktadır. Difüzyon yolu ile alüminyum içeren kaplama elde edilmesi işlemi genellikle alüminyumlama olarak tanımlanmaktadır. Uygulanan çeşitli yöntemler ile demirce zengin yapılar oluşturulabildiği gibi, alüminyumca zengin yapılar da oluşturulabilmektedir.

Fe-Al ikili faz diyagramında; demirce zengin olan Fe(Al) katı eriyiği, Fe₃Al ve FeAl düzenli katı eriyikler ve alüminyumca zengin olan FeAl₂, Fe₂Al₅, FeAl₃ (Fe₄Al₁₃) intermetalikleri bulunmaktadır. FeAl₃, Fe₄Al₁₃ fazının literatürde yaygın olarak kullanılan halidir, ancak Fe₄Al₁₃ yapının asıl sitokiyometrisini ifade eder [5]. Bunların dışında ε-Fe₅Al₈ ve γ(Fe) ise sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır [6, 7]. Alüminyumca zengin olan FeAl₂, Fe₂Al₅, FeAl₃ gibi intermetalikler, FeAl ve Fe₃Al fazlarından daha düşük yoğunluğa sahiptirler, ancak homojenlik aralıkları dardır ve kırılgandırlar [8, 9]. Faz diyagramında yüksek sıcaklıkta yer alan kristal yapısı HMK Cu₅Zn₈ tipi olarak belirlenmiş olan Fe₅Al₈ (ε) fazı ise literatüre çok ayrıntılı açıklanamamakla beraber, soğuma esnasında hızlı bir ötektoid reaksiyonla ayrılmaktadır ve oda sıcaklığında kararlı değildir [1].

Demirce zengin Fe-Al ikili yapılarından FeAl ve Fe₃Al fazları düzenli (order) yapıya sahipken, γ(Fe) ve α(Fe) fazları ise düzensiz yapıya (disorder) sahiptirler [10]. Fe₃Al ve FeAl düzenli HMK yapıda kristallenirler ve yapıları sırasıyla D0₃ ve B2 olarak adlandırılır. Alüminyum içeriğinin yüksek olması nedeni ile FeAl fazının oksidasyon ve korozyon direnci Fe₃Al ile kıyaslandığında daha iyidir ve daha düşük yoğunluğa sahiptir. Bu ikili bileşiklerin mekanik özellikleri genel olarak, mikroyapı kontrolü, alaşımlama veya ikincil alaşım eklenmesi gibi yöntemlerle geliştirilebilir. Örneğin Fe₃Al ve FeAl intermetaliklerinin tokluk ve süneklik özellikleri Mo, Zr, B gibi elementlerin ilavesiyle artırılabilir [11, 12]. Aynı şekilde bu elementlerin ilavesi ile tane boyutu küçültülerek sıcak şekil alabilirlikleri de artırılabilir [13].

Demir alüminit yapıların, yukarıda bahsedilen pek çok avantajının yanı sıra kullanımları sırasında oluşan bazı sorunları da olabilmektedir. Örneğin, oda sıcaklığındaki düşük süneklik ve kırılma toklukları, sulu ortamda gelişebilecek

hidrojen kırılgenliğine duyarlı olmaları başlıca dezavantajlarıdır. Demir içerisinde alüminyum konsantrasyonu artışı, mekanik özellikleri geliştirir, yoğunluğu düşürür ve yüksek sıcaklık korozyon direncini artırır. Ancak alüminyum miktarının yüksek olması negatif etkiler de doğurabilmektedir. Yapıda alüminyumun yüksek olması hidrojen gevrekliğine neden olarak, Fe-Al esaslı alaşımların düşük süneklik göstermesine sebep olabilmektedir [8]. Alüminyumlanmış metallerin yüksek sıcaklıkta kullanımı sırasında alüminyumun taban malzemeye doğru difüzyona uğraması, korozyondan koruma ve taban malzemenin sürünme ömrü üzerinde kısıtlayıcı etkiler yapmaktadır. Yüzeyde gevrek intermetaliklerin oluşumu halinde ise, kaplama ile taban malzeme arasındaki termal genleşme katsayısının farklı olması, gevrek katmanlarda mekanik hasara sebep olabilmektedir [14].

Demir alüminit yapılar sağladıkları bu avantaj veya dezavantajlar göz önünde bulundurularak, uygulama alanına ve ihtiyaca göre hem kitlesel ürün olarak hem de kaplama olarak üretilmektedir. Bu malzemelerin, kitlesel olarak üretimlerinde döküm, toz metalürjisi yöntemi veya mekanik alaşımlama yöntemleri kullanılmaktadır. Kaplama olarak üretimleri ise ikiye ayrılmaktadır. Bunlar, (1) difüzyon gerçekleşmeyen doğrudan kaplama ve (2) difüzyon yoluyla kaplama yöntemleridir. Doğrudan kaplama için kullanılan yöntemler, manyetik alanda sıçratma, fiziksel buhar biriktirme gibi yöntemlerdir. Difüzyon yoluyla kaplama (alüminyumlama) için kullanılan yöntemler ise giydirme, sıcak daldırma, kimyasal buhar biriktirme, paket alüminyumlama, çamur füzyonu, katodik ark fiziksel buhar biriktirme v.b. yöntemleridir. En yaygın kaplama yöntemi daha ucuz ve pratik olan, sıcak daldırma yöntemidir.

Doğrudan kaplama yöntemlerinde istenilen bileşim hazır kullanılarak kaplanabilmektedir. Ancak dezavantajı taban malzeme ile kurulan bağın düşük olabilmesidir. Bu durum ürünün kullanımı sırasında problem olabilmektedir. Sıcak daldırma, giydirme, paket sementasyonu (alüminyumlama), şlam (çamur) füzyonu gibi difüzyon yolu ile üretilen kaplamaların ise taban malzeme ile bağı daha kuvvetli olmaktadır. Ancak bu yöntemler ile elde edilen fazlar, genellikle alüminyumca zengin fazlar olmaktadır. Alüminyumca zengin fazların kırılgen yapıya sahip olmaları kullanımlarında zorluk getirmekle beraber, oksidasyon direnci gereken yerlerde kullanılabilmektedir [15].

Alüminyumlama yolu ile alüminyumca zengin yapıların kaplama olarak elde edilmesi için kullanılan yöntemler ile demirce zengin kaplamalar elde etmek için kullanılan yöntemler farklıdır. Bu farklılığı sağlayan temel parametreler, uygulama sıcaklığı, süre, yüzeye birim zamanda ulaşan alüminyum miktarıdır. Bu tez çalışmasında hem sıcaklığı ve hem de yüzeye taşınan alüminyum miktarını kontrol etmeyi sağlayan tek bir yöntem kullanılarak, hem alüminyumca zengin hem demirce zengin alüminitlerin elde edilebilmesi amaçlanmıştır. Tez çalışmasında kullanılan katodik ark FBB temelli difüzyon yöntemi ile hem taban malzemenin sıcaklığı hem de yüzeye gelen alüminyum miktarı ayrı ayrı kontrol edilebildiğinden, oluşumları bu parametrelere bağlı olan değişik Fe-Al ikili bileşiklerini aynı sistem kullanılarak elde etmek mümkündür. Bu yöntemin genel olarak kullanılan katodik ark FBB yöntemlerinden farkı, hızlandırma voltajı olarak alternatif akım (AA) kullanılmasıdır. Alternatif akım sayesinde pozitif ve negatif hızlandırma voltajları art arda çelik yüzeye uygulanır. Pozitif çevrimde elektronlar, çelik yüzeyini ısıtırken, negatif çevrimde birikme gerçekleşir. Oluşturulmak istenilen fazlar için sıcaklık önemli bir faktördür ve bu yöntemde alternatif akım sayesinde, yüzeyde yapılacak ısıtma kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Isıtma kontrolü alternatif akımın pozitif çevrimi ile sağlanmaktadır. Negatif çevriminde ise birikme ve dolayısıyla kaplama gerçekleşmektedir. Katodik ark elektron metal iyon prosesi (KA-EMIT) olarak tanımlanan yöntem ile bu sayede farklı oranlarda alüminyum içeren difüzyon tabakaları oluşturulabilmektedir.

Bu tez çalışmasında açıklanan sebeplerle katodik ark elektron metal iyon prosesi tercih edilerek IF çeliği (Interstitial Free) üzerine difüzyon yolu ile demir-alüminyum ikili faz yapılarının çeşitli parametreler kullanılarak oluşturulması ve incelenmesi amaçlanmıştır. Oluşabilecek karbürleri önlemek amacıyla Fe-Al katı çözelti alaşımları elde etmek için düşük karbon içerdiğinden IF çeliği kullanılmıştır. Katodik ark elektron metal iyon prosesi ile 600°C sıcaklığından başlayarak 100°C artırılarak en yüksek 1200°C sıcaklığında ve 30, 60 ve 90 dakika boyunca çeşitli deneyler yapılmıştır. Alüminyumlama sonrası oluşan yapılar SEM, EDS, XRD, FIB kullanılarak karakterize edilmiştir. Kaplamalardaki katmanların sahip olduğu sertlik değerleri mikrosertlik cihazı ile ölçülmüştür. Oluşan fazların değerlendirilmesinde karakterizasyon sonuçlarıyla birlikte Fe-Al ikili faz diyagramı ve literatürde yer alan bilgiler kullanılmıştır.

2. DEMİR ALÜMİNYUM İKİLİ SİSTEMİ

2.1 Fe-Al İkili Sitemi

Fe-Al ikili sisteminde farklı düzende bir araya gelmiş yapılar oluşabilir. Bunlar katı eriyikler (düzenli veya düzensiz) ve intermetaliklerdir. Bu nedenle bu bölümde söz konusu yapıların oluşumu üzerine bilgiler verilecektir.

Ergime derecesine (T_m) kadar olan sıcaklıklar için katı faz en düşük serbest enerjiye sahiptir ve bu nedenle kararlı denge fazıdır, T_m 'nin üstünde ise sıvı faz, sistemin denge fazıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda, gaz fazının serbest enerjisi sıvınınkinden daha düşük hale gelir ve sıvı bir gaza dönüşür. Sabit sıcaklık ve basınçta meydana gelen dönüşümler ve sistemin kararlılığı Gibbs serbest enerjisi ile belirlenir.

Atomların gerçek düzenlenmesi, minimum serbest enerjiyi elde etmek için yeterli entropi veya rastgelelikle tutarlı en düşük iç enerjiyi elde edecek şekilde gerçekleşir. Denklem 2.1, 2.2 ve 2.3'te verildiği gibi; ϵ , A - B bağ enerjisi ile A - A ve B - B bağ enerjilerinin ortalaması arasındaki farktır. Karışım entalpisi (ΔH_{mix}) işlem sırasında hacim değişikliklerini göz ardı ederek yalnızca karışım öncesi ve sonrası iç enerjideki farkı temsil eder. P türüne göre bağ sayısıdır ve E iç enerjidir.

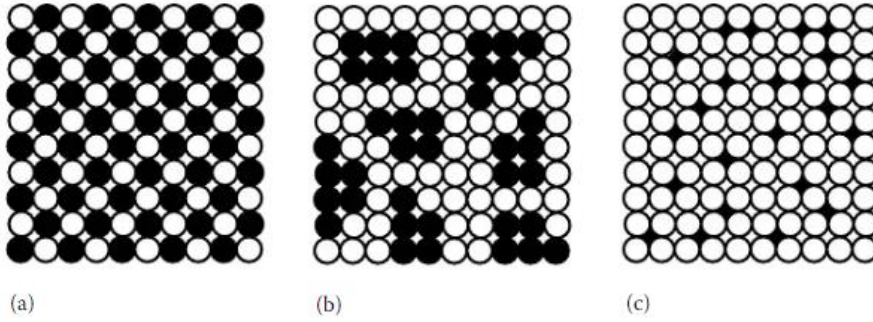
$$\epsilon = \epsilon_{AB} - 1/2(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \quad (2.1)$$

$$E = P_{AA}\epsilon_{AA} + P_{BB}\epsilon_{BB} + P_{AB}\epsilon_{AB} \quad (2.2)$$

$$\Delta H_{mix} = P_{AB}\epsilon \quad (2.3)$$

$\epsilon < 0$ olan sistemlerde, A - B bağlarının sayısı artırılarak, yani atomlar düzenli (ordered) hale gelerek sistemin iç enerjisi azalır. Eğer $\epsilon > 0$ ise, A - A ve B - B bağlarının sayısı artırılarak, yani atomların A ve B bakımından zengin kümeler halinde toplanması ile iç enerji azaltılabilir. Bununla birlikte, entropi nedeniyle sıcaklık arttıkça düzen veya kümelenme derecesi düşecektir.

$\epsilon=0$ çözelti ideal şarttır ve rastgele dizilim vardır (düzensiz yapı) (Şekil 2.1). Atomlar arasındaki boyut farkı çok büyük olduğunda, arayer katı çözeltileri oluşur. Atomlar arasında güçlü kimyasal bağın olduğu sistemlerde (iyonik veya kovalent bağ), intermetalik fazlar oluşur.



Şekil 2.1 : Katı çözeltilerin şematik gösterimi a) düzenli altkafes, b) kümelenme, c) rastgele arayer [16].

Başka bir anlatımla atomların kafesteki yerlerinin rastgele doldurdukları durumda düzensiz katı eriyikler oluşur. Atomlar düzenli olarak ve kafesin belirli bölgelerinde yerleşim gösterdiklerinde yapıya düzenli katı eriyik denir ve bu şekilde oluşup tekrar eden her bir birim kafese de süperlatis denir. Burada her bir element kristal yapı içinde belli bir pozisyon tercih etmektedir. Bu pozisyonlar alt kafes olarak (sublatis) olarak isimlendirilir ve iki veya daha fazla alt kafesin birleşmesiyle süperkafes oluşur.

Atomların dağılımında düzen yalnızca birbirlerine en yakın atomlar arasında olduğunda kısa mesafe düzeni (short range order) olarak tanımlanır. Atomların dağılımında düzen daha uzun atom mesafelerinde dizildiğinde uzak mesafe düzeni (long range order) olur. Düşük sıcaklıklarda kristal yapıdaki uzun mesafe düzenini sitokiyometrik kompozisyona sahip olmaları durumunda tanımlamak kolaydır. Bu, tüm atomların, birkaç alt küme halinde sıralanabilen bu tür kristalografik konumlarda bulunduğu anlamına gelir.

Her alt kafes sadece bir tip atom ile tamamen dolar. Sitokiyometrik olmayan kompozisyonlarda ise uzun mesafe düzeni genellikle düşük olur. Bunun sebebi bazı alt kafeslerin farklı tiplerde atomları içermesidir.

Sıcaklığın artışıyla ilgili olarak yapının düzenlilik derecesi (W), kritik sıcaklığa (T_c) çıkıldıkça düşer ve sıfıra ulaşır. Kritik sıcaklığın üzerinde uzun mesafe düzenine

sahip yapıların bölünmesi ile benzer ve benzer olmayan kısa mesafe düzenine sahip yapılar ortaya çıkmaktadır.

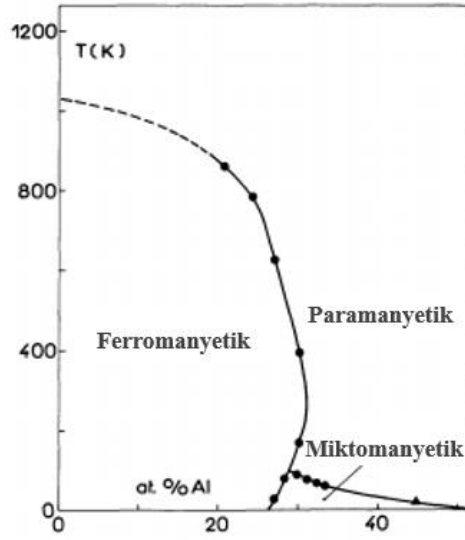
Kritik sıcaklığın üzerindeki yüksek sıcaklıklarda A ve B atomları rastgele dağılır ve sıcaklığın düşmesi ile beraber düzensiz yapı içerisinde küçük bölgeler halinde düzenli yapılar oluşmaya başlar. Kritik sıcaklığa ulaşıncaya bu küçük bölgeler birbiri ile bağ kurarlar ve birleşirler, birbirlerini absorbe ederler ve tane büyümesi gerçekleşir.

Genellikle, karışımdan sonra minimum serbest enerjiye sahip atomların düzeni, saf bileşenlerin her ikisiyle aynı kristal yapıya sahip değildir. Küçük kompozisyon sapmaları negatif serbest enerjide hızlı bir yükselmeye neden olduğunda, faz intermetalik bir bileşik olarak adlandırılır, genellikle sitokiyometriktir. İntermetalik bileşikler farklı elektronegatifliğe sahip elementler arasında olur. Kovalent ya da iyonik bağlarla oluştukları için kolay şekil değiştirememekte ve kırılgan yapıya sahip olmaktadır. Formülleri m ve n'nin tamsayı olduğu bir A_mB_n şeklindedir [16].

Düzensiz yapıdan düzenli hale geçiş manyetik malzeme uygulamalarında önemlidir. Düzenli yapının morfolojisi ve düzenlilik derecesi, düzensiz yapıya göre kafesin genişlemesine neden olmakta ve manyetik alan sınırlarını hareket ettirerek manyetik özellikleri etkilemektedir [16,17].

Demirce zengin Fe-Al alaşımları üzerinde yapılan çalışmalara göre, $0 \leq c \leq 0.5$ için (c: yapı içerisindeki Al oranı) manyetik faz diyagramı paramanyetik, ferromanyetik düzenlerini göstermektedir. Bu dönüşümlere karşılık gelen geçiş çizgileri $c = 0.30$ konsantrasyonunda kritik bir noktada birleşir. Manyetik davranış, faz haline, atomik düzenlemesine yani düzenli, kısmen düzenli veya düzensiz olmasına bağlıdır. Alaşımların tümü $0 \leq c \leq 0.20$ konsantrasyon aralığında ise ferromanyetiktir ve Al içeriği arttıkça mıknatıslanma azalır. Bu durum seyreltme kanunu (dilution law) ile M içeriği, $M = M_{Fe} (1 - c)$ hesaplanır. M_{Fe} demir başına manyetik moment, C impürite konsantrasyonudur. Aralık $0.20 \leq c \leq 0.50$ olduğunda artık seyreltme kanunu geçerli olmamaktadır. Isıl işlem görmüş veya yüksek sıcaklıktan soğutulmuş numunelerin aynı manyetik davranışı gösterdiği fark edilmiştir. $D0_3$ düzenli yapısına ısıtıl işlem uygulandığında üç manyetik durum göstermektedir.

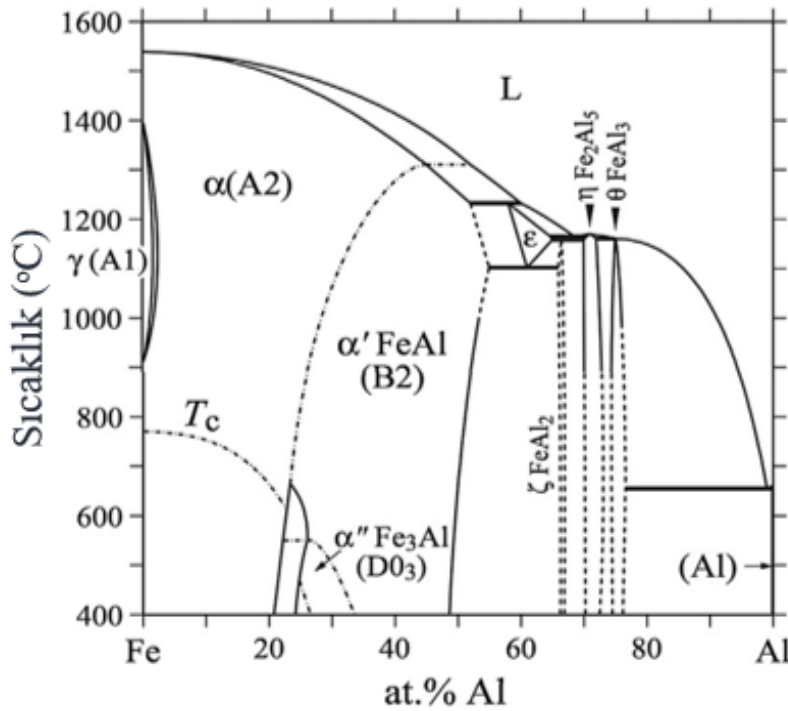
Paramanyetik, ferromanyetik ve miktomanyetik durumlar soğutma sırasında art arda gözlenir (Şekil 2.2) [18].



Şekil 2.2 : Isıl işlem gören D0₃'ün manyetik faz diyagramı [18].

2.2 Fe-Al İkili Faz Diyagramı

Fe-Al faz diyagramları, dilatometrik ölçüm, elektriksel direnç, spesifik ısı ölçümleri, elastik modül ölçümleri, manyetik özellikler, X-ray difraksiyon yöntemleri ve son zamanlarda TEM gibi pek çok farklı teknik kullanılarak çalışılmıştır. İlk genel kabul gören ikili Fe-Al faz diyagramı 1982'de rapor edilmiştir. Günümüze en yaygın kabul gören faz diyagramı ise Kattner ve Burton tarafından yayınlanmıştır (Şekil 2.3) [19].



Şekil 2.3 : Kattner ve Burton tarafından düzenlenen Fe-Al ikili faz diyagramı [19].

Diyagram 400°C sıcaklığa kadar verilmektedir. Oda sıcaklığına kadar verilen diyagramlarda 400°C altı sıcaklıklar kesikli çizgilerle verilmektedir. Bunun sebebi verilerin üzerinde hala çalışılmakta olduğu ve sonuçların kesinleştirilememesidir.

Fe-Al ikili faz diyagramında yer alan kararlı fazlar; eriyik (L), α -Fe katı çözeltisi, γ -Fe, α -Fe yapısının düzenli hale geçmesiyle FeAl (B2), FeAl fazının ikinci-düzen faz dönüşümüyle oluşan Fe₃Al (D0₃), ϵ (Fe₅Al₈) fazı, dar bir çözünürlük alanında FeAl₂, Fe₂Al₅, FeAl₃ ve %0.04 at. Fe çözebilan Al katı çözeltisidir. Fazlar, alüminyumca zengin ve demirce zengin fazlar olarak genellenmektedir. Fe-Al ikili sistemindeki fazlar ve kafes yapıları Çizelge 2.1’de verilmiştir [20, 21]. Çizelge 2.2’de ise Fe-Al sisteminde oluşan reaksiyon tipleri ve sıcaklıkları verilmiştir [19, 21, 22].

Çizelge 2.1 : Fe-Al ikili sistemindeki fazlar ve kafes yapıları.

Fazlar	Kristal Yapı	Kararlı olduğu aralık (at. %)	Vickers Sertliği (9.8N)
α -Fe	Hmk	0-45	-
γ -Fe	Ymk	0-1.3	-
FeAl	Hmk (B2)	23.3-55	470-667
Fe ₃ Al	Hmk (D0 ₃)	23-34	330-368
FeAl ₂	Triklinik	66-66.9	1058-1070
Fe ₅ Al ₈	Hmk	58-65	-
Fe ₂ Al ₅	Ortorombik	70-73	1000-1158
FeAl ₃ (Fe ₄ Al ₁₃)	Monoklinik	74.5-76.6	772-1017
Al	Ymk	99.998-100	-

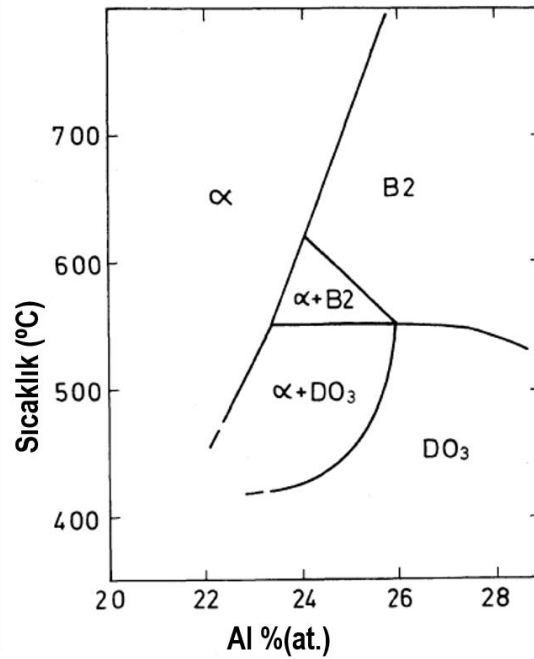
Çizelge 2.2 : Fe-Al ikili sisteminde oluşan reaksiyon tipleri.

Reaksiyon	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Tipi
$L + FeAl \leftrightarrow \epsilon$	1232	Peritektik
$L \leftrightarrow \epsilon + Fe_2Al_5$	1165	Ötektik
$L + Fe_2Al_5 \leftrightarrow FeAl_3$	~1160	Ötektik veya peritektik
$L \leftrightarrow FeAl_3 + Al$	655	Ötektik
$\epsilon + Fe_2Al_5 \leftrightarrow FeAl_2$	1156	Peritektoid
$\epsilon \leftrightarrow FeAl + FeAl_2$	1102	Ötektoid
$L \leftrightarrow Fe_2Al_5$	1169	Eş dönüşüm
α -Fe $\leftrightarrow$ FeAl	660	Üçlü kritik
γ -Fe $\leftrightarrow$ α -Fe	912	Allotropik

Burada B2 ve D0₃ tanımlamaları Strukturbericht tasarımı olarak adlandırılır. Farklı bir sınıflandırma sistemidir. Fe-Al sistemi kompleks bir denge diyagramına sahiptir ve yarı kararlı pek çok faz içermektedir. Bunun en önemli sebebi Fe ve Al atom

yarıçapları arasındaki büyük farktır. Bir diğer sebebi ise demir hacim merkezli kübik kafese sahipken, alüminyum yüzey merkezli kübik kafese sahip olmasıdır. Kafes özelliklerine göre Fe kafes içerisinde % 20 at. mertebelerine kadar Al çözebilirken, Al kafesinde sadece % 0.04 at. Fe çözebilmektedir [23].

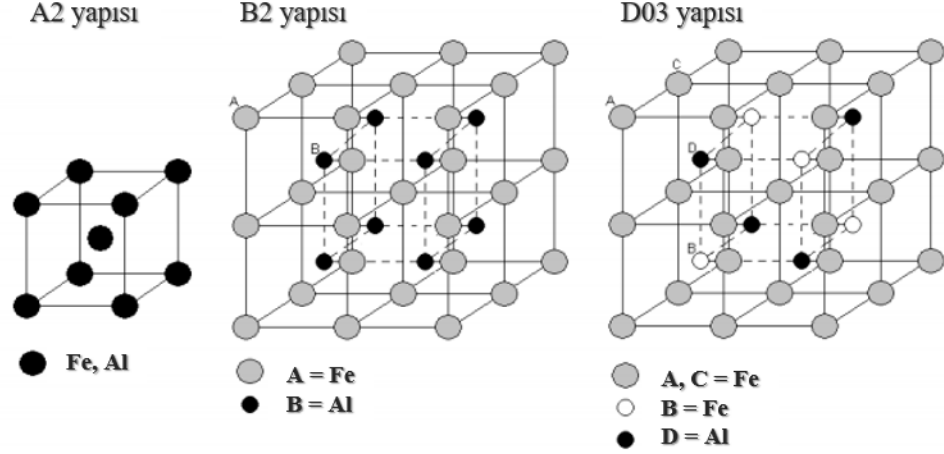
Demirce zengin faz bölgeleri faz diyagramında ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Demirce zengin bölgeye ait ayrıntılı faz diyagramı Şekil 2.4'de verilmiştir. Faz diyagramında demirce zengin bölgede α -Fe, FeAl ve Fe₃Al fazlarının yanı sıra α -Fe+ FeAl ve α -Fe+ Fe₃Al ikili faz bölgeleri yer almaktadır [24]. Yüksek sıcaklıklarda, alüminyum demir içerisinde %45 at. Al değerine kadar çözünmektedir. Oda sıcaklığına inildiğinde bu bölge farklı fazlara ayrılmaktadır. Yaklaşık %20 at. Al'ye kadar düzensiz α -Fe, ~%25 at. Al bölgesinde ve 550°C'nin altında Fe₃Al fazı kararlıdır. Bu bölgeden daha yüksek sıcaklıklarda artan Al konsantrasyonu ile FeAl düzenli fazına geçilmektedir [8, 11, 25, 26].



Şekil 2.4 : Demirce zengin bölgeye ait Fe-Al faz diyagramı [24].

FeAl (B2) ve Fe₃Al (DO₃) fazlarının X-ray difraksiyon desenleri aynı derecelerde pik verdiğiinden ayırt edilmesi zor olmaktadır. FeAl ve Fe₃Al kristal yapıları hacim merkezli kübik kafestir ancak Fe ve Al atomlarının yerleşim yerleri farklıdır.

Süperlatis özelliği gösteren Fe₃Al pikleri sayesinde birbirinden ayırt edilebilmektedir [24]. Şekil 2.5'de α (Fe) (A2), FeAl (B2) ve Fe₃Al (DO₃) yapılarının atom yerleşimleri verilmiştir [28].



Şekil 2.5: A2, B2 ve D0₃ atom yerleşim yerleri [28].

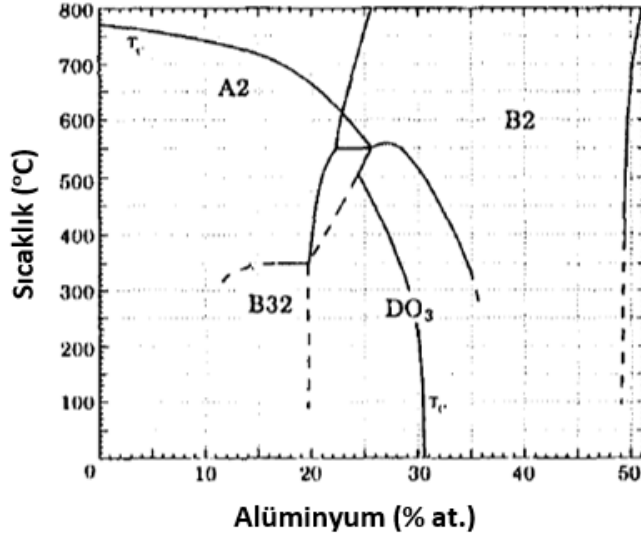
Düzen→düzensizlik dönüşümleri dikkate alındığında, örneğin $\beta' \rightarrow \beta$ (CuZn) dönüşümündeki uzun mesafe düzenin kaybı, yapının sıcaklıktaki artışla kademeli düzensizliğine sebep olmaktadır.

Tc'de ani bir değişiklik olmaz ve bunun sonucunda iç enerji ve entalpi (H) Tc boyunca sürekli olur. $\beta' \rightarrow \beta$ dönüşümü bu nedenle ikinci dereceden (second order) bir dönüşümdür. Cu₃Au durumunda ise, Tc'de aralıksız olarak önemli bir değişiklik meydana gelir. Düzensiz hal, düzenli halden atom bağları gibi daha yüksek enerjiden dolayı daha yüksek iç enerji ve entalpiye sahip olduğu için, Tc'de ve H'de süreksiz bir değişim olacaktır, yani dönüşüm ilk derecedir (first order). Fe-Al sisteminde ise A2-B2 geçişi ikinci derecedendir. A2-D0₃ geçişi ise birinci derecedendir. Fe₃Al fazı 552°C sıcaklıkta birinci dereceden dönüşüm ile FeAl'den oluşmaktadır [16, 27,29].

FeAl ve Fe₃Al fazının faz diyagramı üzerinde, ideal stokiometrisinden geniş bir aralıkta sapma gösteren, geniş bir varyasyon aralığı vardır. FeAl yapısı ideal olarak atomik %50 Fe-%50 Al içeriğindedir. Fe₃Al süper yapısı ise %25 Fe- %75 Al değerinde ideal sitokiyometrik yapıya sahiptir.

Fakat boşluk gibi kafes hataları, sitokiyometrik kompozisyonun geniş aralıkta sapmaların olmasına sebep olur [8]. Literatürde demirce zengin fazlar olarak bahsedilen A2, B2 ve D0₃ fazlarının yanı sıra bazı çalışmalarda B32 adı verilen 350°C'nin altında %20 at. Al içeren bir faz gözlenmiştir (Şekil 2.6).

Yapılan çalışmada numunelere ısıtıl işlem uygulandığında ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) düzlemi varlığında B32 fazının oluştuğu görülmüştür [25].



Şekil 2.6 : Faz diyagramında B32 fazının var olduğu belirtilen bölge [25].

Alüminyumca zengin yapılarda sıvı fazdan katılaşma sırasında FeAl_2 , Fe_2Al_5 ve FeAl_3 kararlı intermetalik fazları ve bunların yanı sıra iki adet yarı kararlı faz oluşmaktadır. Bunlar FeAl_6 ve Fe_2Al_9 fazlarıdır [21]. Faz diyagramında oda sıcaklığında bulunabilen alüminyumca zengin fazların homojen halde bulunduğu aralıklar çok dardır. Kattner-Burton faz diyagramına göre bu aralıklar alüminyum hattı boyunca FeAl_2 fazı için $\sim 66-66,9$ at. (% 0,9), Fe_2Al_5 fazı için $\sim 70-73$ at. (% 3) ve FeAl_3 fazı için ise $\sim 74,5-76,6$ at. (% 2,1)'dir. Faz diyagramlarında çizgileri noktalı olarak gösterilen bölgeler hala yapıları tamamen kesinleşmemiş bölgelerdir [1].

Yüksek sıcaklık fazı olan Fe_5Al_8 oluşumu için literatürde genel bir kabul vardır. Bu faz için, eriyik+ FeAl fazından peritektik reaksiyonla oluştuğu ve ötektoid reaksiyon ile FeAl ve FeAl_2 'ye dönüştüğü belirtilmektedir, ancak reaksiyon tipleri ile ilgili kesin bir sonuca henüz ulaşılamamıştır [1, 19].

2.3 Fe-Al İkili Fazların Kullanım Alanları

Fe-Al ikili bileşikler sergiledikleri pek çok özellik sebebiyle endüstriyel uygulamalar için ilgi çekmektedir. Bazı alanlarda uygulama potansiyeline sahipken bazı alanlarda çoktan kullanılmaya başlanmışlardır. Kitlesel halde kullanılabildikleri gibi kaplama olarak da kullanılmaktadırlar. Bu yapılar, hâlihazırda güç, kimya, petrokimya, denizcilik, gıda endüstrisi gibi pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır [4, 13].

Demir alüminitler, karbon çeliği veya paslanmaz çelik ile karşılaştırıldığında, düşük yoğunluğa sahip olmaları, mükemmel oksidasyon, korozyon dirençleri, elektriksel direnç, daha iyi aşınma ve sürtünme direnci gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadır [3, 4, 30]. Demir alüminitler 300 ve 400 seri paslanmaz çeliklerin, bazı nikel esaslı alaşımların yerlerine kullanılabilirler ve üretim maliyetleri, nikel alüminit ve titanyum alüminitlerden daha düşük olabilmektedir [31].

Alüminitlerin yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı dirençli olmalarının nedeni, yapılarındaki alüminyumun hızla oksitlenerek yüzeyde koruyucu alüminyum oksit katmanları oluşturmalarıdır. Bu oksit tabakası metalik yapının bozulmasını engellemekte ve SO₂, O₂, buhar içeren atmosferik endüstriyel gaz ortamlarında kullanılabilmesini sağlamaktadır [32]. Örneğin sıcak gaz filtreleri Fe₃Al'den imal edilebilmektedir. Bu filtreler sinterleme metoduyla üretilirler ve yüksek kükürt içeren (kömür gazlaştırma prosesi gibi) proseslerde kullanılmaktadır.

Demir alüminitlerin bir diğer kullanımı alanı, fırın veya kurutucularda ısıtma elemanı (direnç) olarak kullanımıdır. Bu dirençler, 1000°C sıcaklıklara kadar dayanım göstermelerinin yanı sıra mükemmel oksidasyon direnci sağlamaktadır. Demir alüminitler katalitik konvertörlerde taban sacı, gaz türbin motorunda ısı değiştiricisi ve eriyik tuz kabı olarak da kullanılabilir. Diğer uygulama alanları, güç üniteleri ve yakma fırın boruları, piston valfi, egzoz manifoldları ve petrokimya tesislerinde yüksek sıcaklık korozyonun olduğu metalik aksamdır [11, 33, 34].



3. DEMİR ALÜMİNİTLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1 Kitlesel Demir Alüminit Üretim Yöntemleri

Metal alüminitlerin kitlesel olarak üretimi için pek çok yöntem vardır. Geleneksel olan üretim yöntemi ergitmedir. Farklı bir yöntem olarak ergitmeden sonra gaz veya su atomizasyonu ile toz halinde üretimleri de yapılabilmektedir. Bir başka toz üretme yöntemi ise saf demir ve alüminyumun mekanik alaşımlanmasıdır. Bu tozlar, farklı toz metalürjisi yöntemleri kullanılarak kitlesel parçalar haline dönüştürülebilir.

Ergitme yöntemi en ekonomik yöntem olmasına karşın, demir ve alüminyum arasındaki yüksek ergime sıcaklığı farkı kontrolü, zor bir süreçtir. Bunlara ek olarak ergitme esnasında kullanılan girdilerin nemli olması, hidrojen gevrekliğine de neden olmaktadır [11].

Ergime dereceleri arasında büyük fark olan Fe-Al fazların mekanik alaşımlama yöntemi ile üretimi, klasik yöntemlerle üretimine göre daha kullanışlı olabilmektedir. Mekanik alaşımlama ile üretimde genellikle saflık derecesi yüksek olan (%99.8 – 99.9) Fe ve Al tozları veya bunların alaşımları kullanılmaktadır. [35, 36, 37].

3.2 Demir Alüminit Yapıların Doğrudan Kaplamayla Üretim Yöntemleri

Demir alüminit kaplamaların üretimi iki başlık altında toplanabilir. Bu başlıklar doğrudan kaplama ve difüzyona dayalı kaplamadır.

Doğrudan kaplamada, kaplanacak malzeme difüzyon süreçlerine uğramadan sadece taban malzeme üzerine kaplanır daha sonra ek bir işlemle difüzyon işlemine tabii tutulur.

Difüzyona dayalı kaplamalarda ise kaynak olarak alüminyum kullanılır ve taban malzemeden içeriye doğru difüzyonu yoluyla kaplama oluşturulur. Genellikle difüzyon yoluyla kaplama ile elde edilen yapı farklı fazları içeren katmanlardan oluşmaktadır.

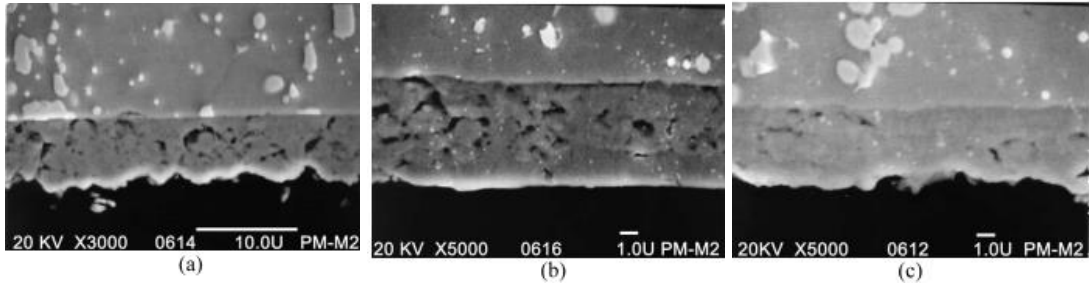
3.2.1 Fiziksel buhar biriktirme

Fiziksel buhar biriktirme, katı bir kaynağın vakum altında atomizasyonu veya buharlaştırılması ve bu maddenin kaplama oluşturabilmek için taban malzeme üzerine biriktirilmesi prosesidir.

Gelişen teknoloji ile farklı FBB yöntemleri oluşmuştur. Plazma destekli FBB yöntemleri sayesinde, kaplanacak malzemenin ısıtma esnasında sıçratma ile temizlenmesi, yüksek birikme hızları, düşük sıcaklıklarda bile iyi bir kaplama yapısı oluşturulabilmesi, yüzeye iyi yapışan daha yoğun kaplamaların elde edilebilmesi mümkün olmuştur. Fiziksel buhar biriktirme yönteminin en önemli avantajlarından biri kimyasal biriktirme yöntemine göre daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesidir. Proseste kararlı maddelerin kaplama malzemesi olarak kullanılmasının yanında yarı kararlı maddelerin kaplamada kullanılmasına imkân sağlar. Kaplama bileşimi çok geniş aralıklarda değişebilmektedir.

Yöntemde üretilen metal buharı, yüksek hıza sahip, yüksek enerjili parçacıkları içeren plazmadır. Belirli bir hızlandırma voltajı altında iyonize olmuş metal buharı ile yapılan kaplamalar genel olarak iyon kaplaması olarak adlandırılmaktadır. İyon kaplama işleminde kullanılabilecek üç buharlaştırma yöntemi vardır. Bunlar; elektron ışını ile plazma oluşturma, sıçratma ve katodik ark buharlaştırma yöntemleridir. Açıklanan yöntemler arasında en yüksek iyonlaştırma derecesi oluşturulabilen yöntem katodik ark buharlaştırma yöntemidir. Katodik ark ve manyetik alanda sıçratma teknikleri farklı ergime derecesine sahip metallerin buharlaştırmasına imkân sağlanmaktadır [38].

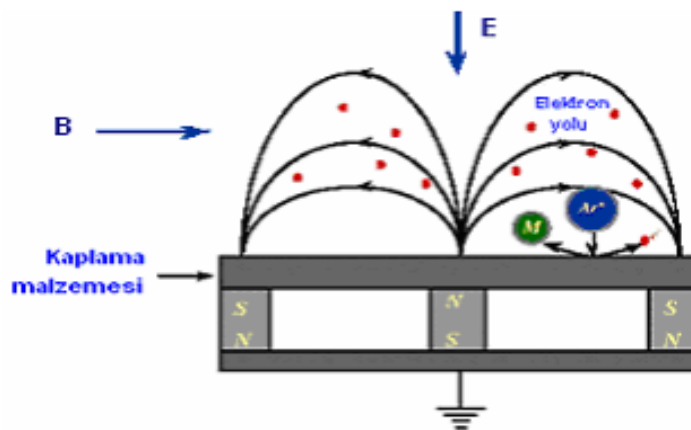
Yapılan bir çalışmada katodik ark biriktirme yöntemi ile FeAl kaplamalar elde edilmiştir. Katot olarak %40 ve 45 Al içeren FeAl alaşımları kullanmışlardır. 65, 85 ve 100 amper katot akımı ile -75, -100 ve -150 taban malzeme voltajında 213, 288, 371°C sıcaklıklarda kaplama yapılmıştır. Şekil 3.1'de yapılan çalışmaya ait SEM görüntüleri verilmiştir. -75V değerinde yapılan kaplamanın porozitesi yüksek olmuştur. Hızlandırma voltajı artırıldığında porozitenin azaldığı görülmüştür. Değişen argon basıncının ise poroziteyi etkilemediği belirtilmiştir. Ayrıca EDS analizlerinde katotun içerdiğinden daha az Al içeren FeAl kaplamalar elde edilmiştir. Birikim esnasında Al kaybı, yazarlar tarafından tabanın üzerindeki negatif hızlandırma voltajı ile ilişkilendirilmiştir [34].



Şekil 3.1: FeAl kaplama morfolojisi üzerinde hızlandırma voltajının etkisi a) -75 V, 85 A, 213°C, b) -100 V, 85 A, 288°C, c) 150 V, 85 A, 371°C [34].

3.2.2 Manyetik alanda sıçratma

Manyetik alanda sıçratma, kaplanacak malzemenin buharlaştırılması yerine sıçratılarak taban malzemeye taşınması esasına dayanan bir fiziksel buhar biriktirme yöntemidir. Sıçratma işlemi, kaplama malzemesinin yüksek enerjili iyonlarla veya nötr atomlar ile bombardımanı sonrası oluşan momentum transferi ile atomların yüzeyden sıçratılmasıdır. Yöntemde kaplama malzemesi mıknatıs veya elektromıknatıslardan oluşan bir tutucunun üzerine koyulmaktadır. Kaplama malzemesine uygulanan voltaj ile plazmayı oluşturan Ar gazının pozitif iyonları yeterli enerjiyle kaplanacak malzemenin yüzeyine çarparsa momentum transferi ile atom sıçratılır. Elektronlar hem elektrik alana (E) hem de manyetik alana (B) dik yönde Şekil 3.2’de verildiği gibi hareket ederler. Kaplanacak malzemeden sıçrama, manyetik alan çizgileri boyunca oluşmakta ve kaplama bu elektronlarla taban malzeme üzerinde oluşturulmaktadır [39].



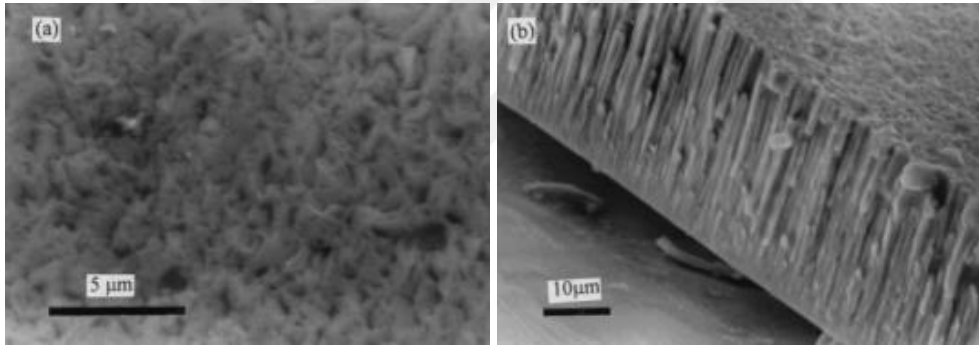
Şekil 3.2: Manyetik alanda sıçratma şematik gösterimi [39].

Kaplanacak malzemeye çarpan iyonlar ikincil elektronların da saçılmasına sebep olmaktadır. Saçılan ikincil elektronlar manyetik alan sayesinde plazma dışına çıkamazlar ve böylece plazmanın kararlılık süresi artmaktadır.

Manyetik alanda sıçratma yöntemi dengeli ve dengesiz olarak iki sistemde olabilmektedir. Dengeli sistemde plazma kaplanacak malzemeye çok yakındır ve plazma bölgesi az olduğundan üniform ve büyük parça kaplamalarının elde edilmesi zor olmaktadır. Dengesiz sistem ile plazmanın alanı artırılarak daha büyük parçaların üniform kaplanması sağlanabilmektedir [40].

Bu amaca yönelik olarak yapılan bir çalışmada yüksek saflıktaki Fe ve Al malzemelerinden, öncelikle vakum ergitme ve döküm yöntemiyle %45 Al içeren FeAl alaşımları elde etmişlerdir. Üretilen FeAl alaşımı hem taban olarak hem sıçratma kaynağı olarak kullanılmıştır.

Şekil 3.3'te 6 saatlik manyetik alanda sıçratma sonrasında, tabanın her iki tarafı kaplanarak toplam 28 μm kalınlık elde edilen numunenin SEM görüntüleri verilmiştir [41]. Manyetik alanda sıçratma yöntemi ile elde edilen kaplama bölgelerinde genellikle kolonsal yapı oluşmaktadır.



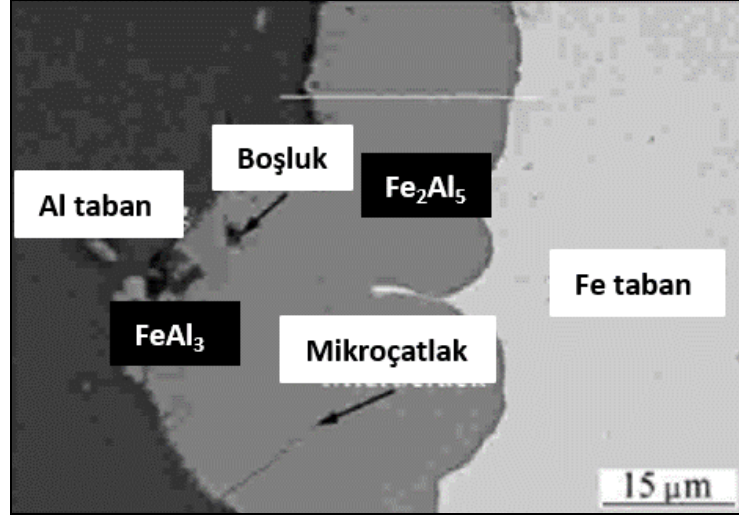
Şekil 3.3: Manyetik alanda sıçratma tekniği ile yapılan FeAl kaplamalara ait SEM görüntüsü, a) yüzey görüntüsü, b)kesit görüntüsü [41].

3.3 Demir Alüminit Yapıların Difüzyon Yoluyla Üretim Yöntemleri

3.3.1 Giydirme

Demir alüminitlerin üretilbildiği bir diğer yöntem giydirme yöntemidir. Yöntemde saflık derecesi yüksek Fe ve Al plakalar kullanılmaktadır. İki plaka haddeden geçirilir fakat bu esnada arayüzeyde herhangi bir Fe-Al fazı oluşmamaktadır. Haddeme sonrasında numune belirlenen sıcaklığa çıkarılır, belirlenen süre kadar tutulur.

Daha sonra ısıtıl işlem uygulanarak intermetalik fazlar oluşturulur. Şekil 3.4'te giydirme yapılmış ve sonrasında 630°C sıcaklıkta 120 dakika boyunca ısıtıl işlem uygulanmış bir çalışmada elde edilen fazlara ait SEM görüntüsü verilmiştir [42].



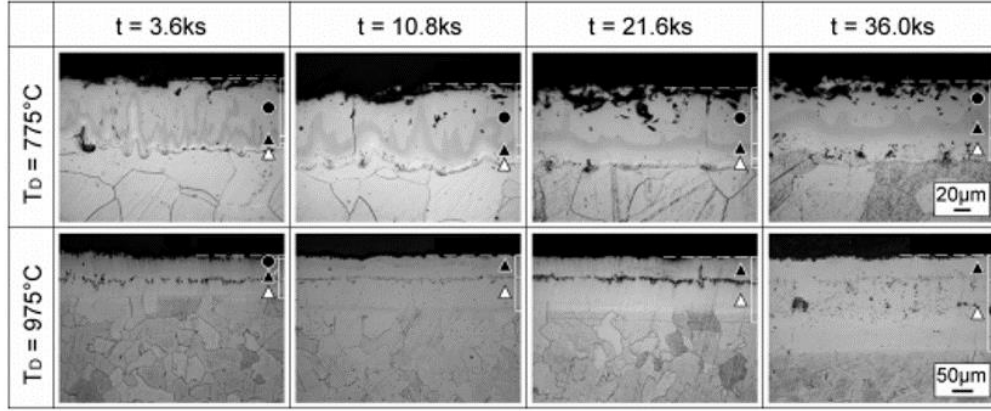
Şekil 3.4: Giydirmeye yapılmış ve ardından 630°C sıcaklıkta 120 dakika boyunca ısıtılma işlemi uygulanmış numuneye ait GSE-SEM görüntüsü [42].

3.3.2 Sıcak daldırma

Sıcak daldırma prosesi demir ve çeliklerin korozyon direncini geliştirmek amacıyla çoğunlukla çinko kaplanması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu proses ile alüminyum kaplanması da mümkündür ve alüminyumlama yöntemleri arasında en çok tercih edilen yöntemdir [43]. Yöntemin uygulanması, çeliğin ergimiş alüminyum veya alüminyum alaşımı içerisine daldırılarak belli bir sıcaklıkta ve belli bir süre bekletilmesi şeklinde gerçekleşir. Oluşan kaplama yapısı, işlem sıcaklığı, süre, alaşım türüne bağlı olarak genellikle FeAl_2 , Fe_2Al_5 ve FeAl_3 fazlarından oluşmaktadır [43, 44, 45]. Oluşan alüminyumca zengin intermetalikler kırılgan oldukları için, plastik şekil verme sırasında veya termal şoka maruz kalma durumunda çatlayıp kırılma eğilimindedir. Bu nedenle bu koşullar altında çalışacak sistemlerde olabildiğince ince olmaları tercih edilmektedir.

DeneySEL olarak yapılan bazı çalışmalarda 900°C sıcaklığın üzerinde "yüksek sıcaklık alüminyumlama" olarak adlandırılan işlem geliştirilerek, demirce zengin FeAl veya $\alpha\text{-(Fe)}$ fazlarını içeren tabakalar elde edilebilmiştir. Yöntemde çelik üzerine, yüksek saflıktaki alüminyum, folyo şeklinde kesilip koyulduktan sonra ısıtılarak difüzyon sağlanmakta ve demirce zengin katmanlar elde edilebilmektedir. Şekil 3.5'te, 0.02 C içeriğindeki demire uygulanmış folyo alüminyumlama şeklindeki çalışmaya ait kesitten alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. Uygulanan 775°C ve 975°C sıcaklıklarındaki folyolama işlemi sonrası elde edilen yapıların zamanla değişimi görülmektedir. Buna göre artan süreyle birlikte 775°C sıcaklıkta; Fe_2Al_5 fazının kalınlığının azaldığı ve FeAl ile $\alpha\text{-(Fe)}$ faz alanlarının arttığı görülmektedir.

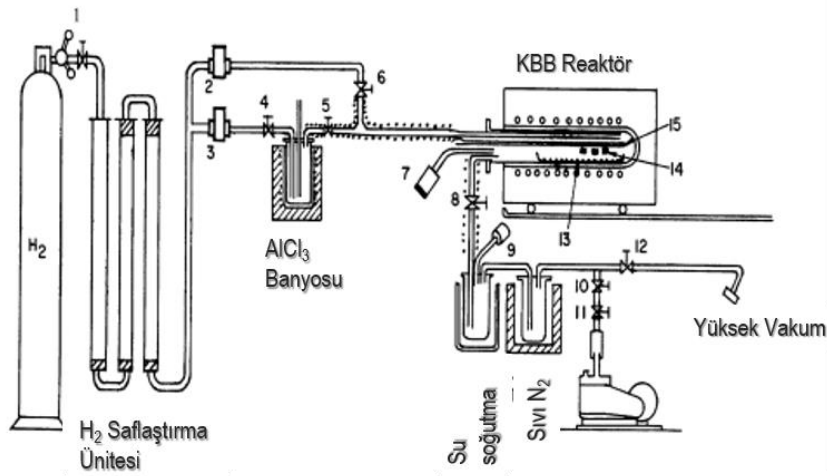
975°C sıcaklıkta ise Fe_2Al_5 fazı artan süreyle tamamen yok olmuş ve Kirkendall boşlukları içeren FeAl ve $\alpha\text{-(Fe)}$ fazları oluşmuştur [43].



Şekil 3.5: 775 °C ve 975°C sıcaklıktaki difüzyona ait kesitten alınmış SEM görüntüleri. ●,▲, ve Δ sembolleri sırasıyla Fe_2Al_5 (FeAl_2 içeren), FeAl ve $\alpha\text{-(Fe)}$ [43].

3.3.3 Kimyasal buhar biriktirme (KBB)

Demir alüminit kaplamaların üretilmesinde kullanılan yöntemlerden biri de kimyasal buhar biriktirme yöntemidir. Yöntemde HCl , Cl_2 gibi halojen gazlar alüminyum peletlerin içerisinde geçirilerek metal halojenürler (Alüminyum klorür) elde edilir. Bazı sistemlerde hazır AlCl_3 banyoları da kullanılır. Alüminyum klorürlerin yanında sisteme H_2 ve Ar içeren taşıyıcı gaz da beslenir. H_2 gazı geçirildiğinde AlCl_3 buharı daha çok Al ile reaksiyona girerek AlCl oluşturur. AlCl taban malzemeye ulaştıktan sonra reaksiyona girerek intermetalik fazları oluşturur. Kimyasal buhar biriktirme yöntemine ait şematik bir diyagram Şekil 3.6’da verilmiştir [46].



Şekil 3.6: Kimyasal buhar biriktirme reaktörünün şematik diyagramı [46].

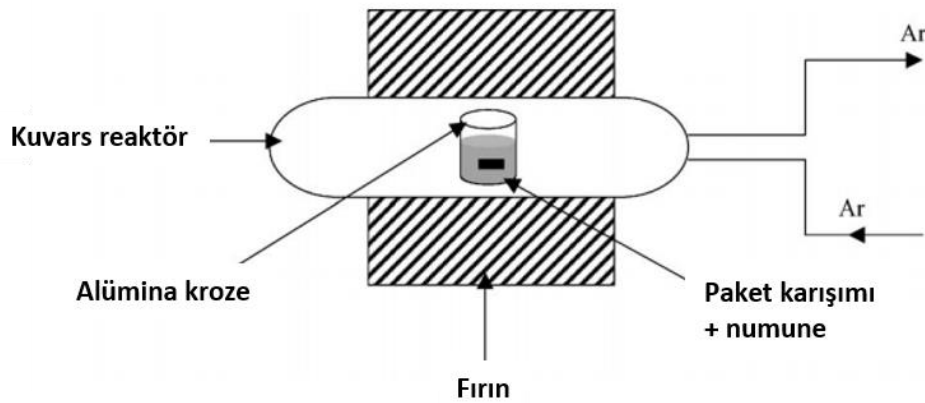
Akışkan yatak kullanılan KBB ile difüzyon çalışmaları da yapılmaktadır. Akışkan yatak KBB yönteminde, üniform kaplamalar elde edilmektedir. Akışkan yatak teknolojisinin en önemli avantajları homojen ısı dağılımı, reaksiyon hızlarının arttırılabilmesi ve yüksek verim olarak özetlenebilir.

Özellikle karmaşık parçaların ısıl işleminde akışkan içlerine iyi nüfuz ettiğinden karmaşık şekilli parçaların kaplanmasında avantaj sağlamaktadır [33, 46].

3.3.4 Paket sementasyonu (alüminyumlama)

Paket sementasyonu yöntemi, istenilen elementleri çelik taban malzemeye biriktirmek için kullanılan bir prosestir [47]. Bu yöntem, maliyeti düşük olan bir yöntemdir ve yüksek sıcaklık oksidasyon ve sülfidasyon direncini artırabilmek için çeliklere ve süperalaşımlara yaygın olarak uygulanmaktadır. Ancak yöntemin kaplama kalınlığı ve bileşiminde sınırlamalar vardır. Ayrıca kaplanan malzemeden parçaların, kaplama içine hapsolme ihtimali vardır ve bu da kaplamanın yapısını olumsuz etkilemektedir.

Yönteme dair şematik bir gösterim Şekil 3.7’de verilmiştir. Bu proseste alüminyum, alümina ve amonyum klorür tozları hammadde olarak kullanılmaktadır. Kullanılan hammadde oranları, sıcaklık, süre gibi parametrelere göre kaplama kompozisyonu ve özellikleri değişmektedir.



Şekil 3.7: Paket sementasyonu yöntemi şematik gösterimi [48].

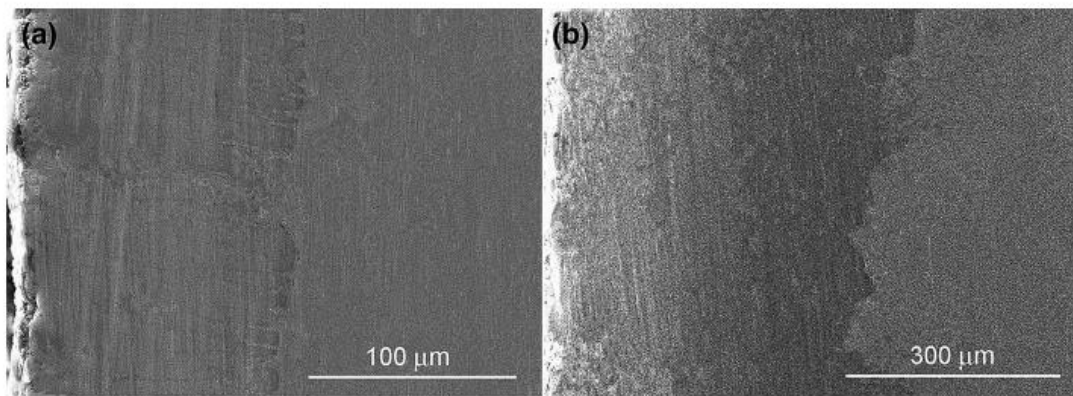
Paketin içeriği, Al tozu, aktivatör (NH_4Cl , vb.) ve Al_2O_3 kullanılarak oluşturulmaktadır. Al_2O_3 porozite oluşturarak oluşan metal halojenürlerin kaplanacak yüzeye ulaşmasını sağlar ve paket karışımının uzun süre yüksek sıcaklıkta kalarak sinterlenmesini önlemektedir [48]. Taban malzeme bu karışımın içerisine gömülür.

Karışım yaklaşık 100 mm uzunluğa sahip olan, sabit sıcaklıktaki yatay fırına koyulur. Alüminyumlama işlemi, oksidasyonu önlemek için Ar atmosferi altında yapılır ve istenilen süre kadar numune fırında tutulur. Sıcaklıkla beraber NH_4Cl bozunur ve HCl buharı oluşturur ve oluşan HCl buharı Al tozu ile reaksiyona girer. Bu reaksiyondan alüminyum klorürler (AlCl_x) oluşur. Alüminyum klorürlerin metalik taban ile reaksiyonu sonucu kaplamalar oluşmaktadır.

Alüminyumlama işlemi bittikten sonra numune fırından çıkarılır ve Ar atmosferinde, oda sıcaklığına soğutulur. Kullanılan paket içerisindeki Al tozu yüzdesi artırıldıkça, elde edilen kaplama kalınlığı da artmaktadır [48, 49].

Şekil 3.8’de paket sementasyonu ile elde edilen kaplamalara ait SEM görüntüleri verilmiştir. 650 ve 750°C sıcaklıklarda paket sementasyonu ile yapılan kaplamalarda çatlak, porozite içermeyen Fe_2Al_5 ve FeAl_3 fazlarından oluşan kaplama elde edilmiştir. Deniz suyu ile korozyon testi uygulandığında her iki numune de çelik numuneden daha iyi korozyon dayanımı göstermiştir [47].

Paket alüminyumlama ile yapılan başka bir çalışmada saf demir veya çelik durumunda, kullanılan paketlerin kimyasal bileşimi veya biriktirme koşullarına bakılmaksızın kaplamaların büyük ölçüde içe doğru Al difüzyonu yoluyla oluştuğu belirtilmiştir. Kullanılan P92 çeliğindeki Cr çökelti oluşturmuştur ve Fe_2Al_5 fazı elde edilmiştir. Bu çökeltilerin oluşumu Fe_2Al_5 ’teki Cr’nin sınırlı çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır [50].



Şekil 3.8: Elde edilen Fe-Al kaplamaların kesitten alınan SEM görüntüleri a) 650°C b) 750°C [47].

Yüksek sıcaklıkta paketleme prosesi uygulandığında sıcaklık, taban çeliğin özelliklerini de negatif yönde etkileyebilmektedir. Bu sebeple düşük sıcaklık paket

alüminyumlama çalışmaları da yapılmaktadır. Paket sementasyonu yönteminde, paketleme sıcaklığı ve süresi oluşan kaplamanın kalınlığı üzerinde etkiliyken, faz kompozisyonunu değiştirmemektedir [51]. Yöntemde, yüzey alüminyumca zenginleşirken taban malzemenin konsantrasyonu değişmeden kalmaktadır [52].

3.3.5 Şlam (slurry) füzyonu

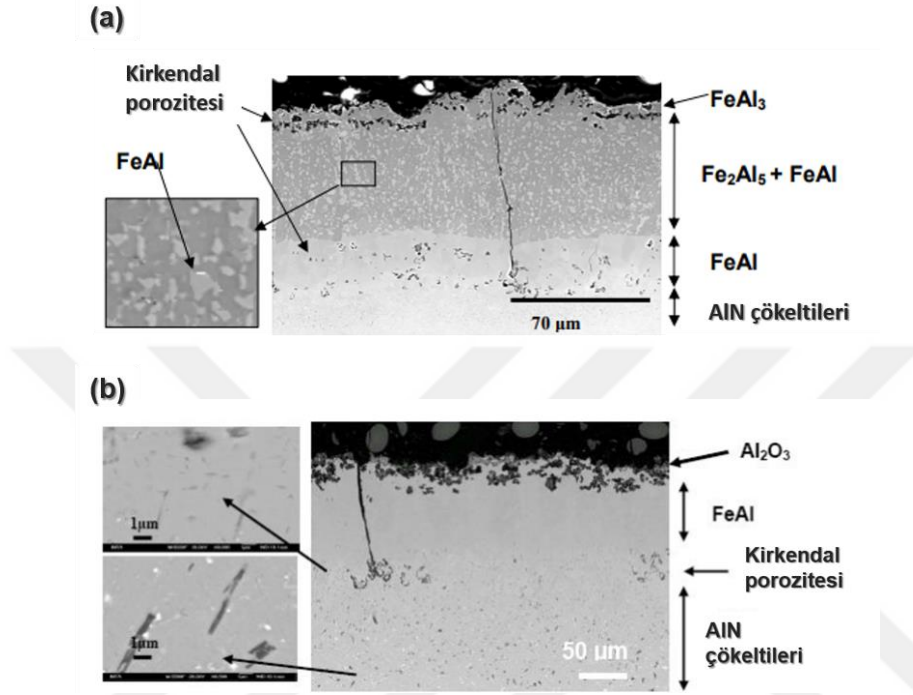
Oksidasyona dirençli yüksek sürünme dayanımlı çeliklerin (buhar türbini) geliştirilmesi için dünya çapında kapsamlı çalışmalar yürütülmektedir. Buhar ortamında ferritik ve östenitik çelikler 550°C üzerindeki sıcaklıklara çıkıldığında oksidasyona daha dayanıksız olmaktadır. Bu sebeple yüksek sıcaklığa çıkabilen ve oksidasyon direnci yüksek kaplamaların üretilmesine çalışılmaktadır. Bu amaçla şlam füzyonu, büyük buhar türbinlerinin kaplamasında kullanılabilecek ve aynı zamanda ekonomik olması beklenen bir yöntemdir. Bu yöntemde parçaların kaplanması için bir hazne gerekmemesi, büyük parçalar üzerine kaplama yapılabilmesine imkân sağlamaktadır [53, 54].

Yöntemde alüminyum şlamı kullanılmaktadır ve metalik Al tozu veya silikat bileşikler halinde, Cr, organik bağlayıcı ve solvent içermektedirler [55]. Ticari alüminyum şamlarında kullanılan asidik fosfat/kromat bağlayıcılar Cr^{6+} sebebiyle kanser tehlikesi yaratmaktadır. Bu sebeple su bazlı doğal silikat bağlayıcılı Al şamları da hazırlanmaktadır. Fakat Cr^{6+} içermeyen şamlar genellikle ticari değil, daha çok şahıs üretimleri olmaktadır.

Şlamla çelik taban malzemenin yüzeyi fırça veya spreyleme ile kaplanır. Ticari olarak kullanılan şamların geneli bir kürleştirme ısı işlemi gerektirmektedir. Laboratuvar ortamında 350°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca kürleşme sağlanır. Daha sonra 700°C sıcaklıkta belirlenen süre boyunca Ar atmosferinde difüzyon gerçekleştirilir. Yöntemde çoğunlukla Fe_2Al_5 esaslı kaplamalar elde edilmektedir. Üretilen bu kaplamaların, buhar atmosferinde, ince koruyucu bir Al_2O_3 tabakası oluşturması beklenmektedir. Şekil 3.9'da ferritik çelik olan P92 üzerine yapılmış kaplamaya uygulanan oksidasyon sonrası SEM görüntüsü verilmiştir.

Kaplamada, buhar oksidasyonu öncesi; Cr_4Al_9 çökelteleri içeren kalın bir Fe_2Al_5 tabakası, ince bir FeAl tabakası bulunurken, oksidasyon sonrasında Fe_2Al_5 içerisinde FeAl fazının büyüdüğü, porozitenin arttığı görülmüştür. FeAl ile taban malzeme arasında boşluklar oluşmuştur. Bu durum demirin dışarıya doğru difüzyon hızının,

alüminyumun içeriye doğru difüzyon hızından daha yüksek olması olarak açıklanmıştır. Oksidasyon süresi 17000 saate çıktığında yapıdaki alüminyumun bulunma derinliği azalmış, alüminyumca zengin tabaka yok olmuş ve yüzeyde Al_2O_3 oluşmuştur [53, 54].



Şekil 3.9: P92 üzerine uygulanan şlam füzyonu ile yapılan kaplamanın a) 650°C sıcaklıkta 4600 saat, b) 17000 saat boyunca buhar oksidasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki SEM görüntüleri [53].

3.3.6 Katodik ark elektron metal iyon prosesi (KA-EMIT)

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan difüzyon yöntemi katodik ark temellidir. Bu nedenle tez çalışmasının bu bölümünde katodik ark yöntemi, katodik ark buharlaştırma sırasına oluşan plazmanın özellikleri, taban malzemeye uygulanan hızlandırma voltajının altlık malzeme üzerindeki etkileri tanıtılacaktır. Daha sonra ise katodik ark plazmasının yüksek oranda iyonizasyonundan yararlanılarak geliştirilen KA-EMIT yöntemi ve bu yöntem kullanılarak yapılan daha önceki çalışmalar özetlenecektir.

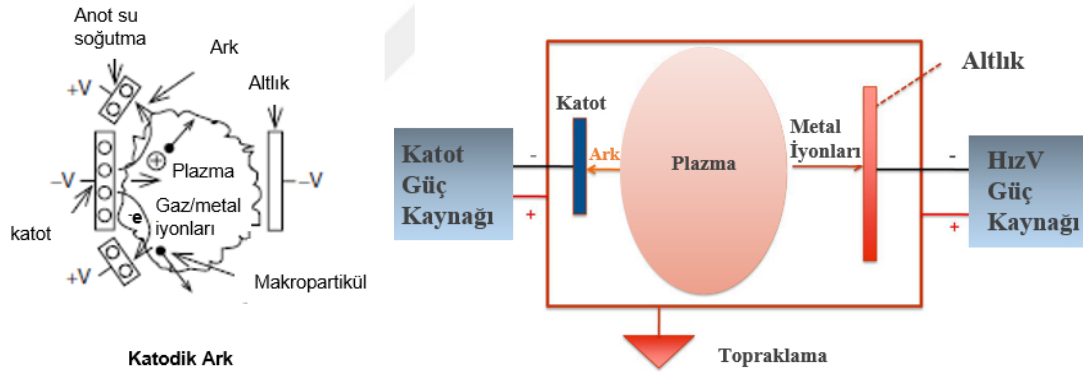
Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri (FBB), katı veya sıvı malzemenin atom veya molekül halinde buharlaştırılması ve oluşan buharın vakum veya düşük basınçlı gaz ortamında taban malzeme üzerine taşınması esasına dayalıdır. FBB yöntemleri ile nanometre düzeyinden mikrometre düzeyine kadar, elementel, alaşım, katmanlı kaplama, değişken kompozisyonlu film ve polimerik yapıda ince filmler üretilebilir.

FBB yöntemleri iki temel grup altında toplanabilir: 1- buharlaştırmaya 2- sıçratmaya dayalı teknikler. Buharlaştırmaya dayalı teknikler, termal buharlaştırma, elektron ışıması ile buharlaştırma, katodik ark ile buharlaştırma, lazer ile buharlaştırma teknikleridir. Sıçratmaya dayalı teknikler ise diyet, triod, manyetik alanda sıçratma ve iyon demeti ile sıçratmadır. Bu yöntemler içerisinde elde edilen buhar fazını en fazla iyonize etme yeteneğine sahip olan yöntem katodik ark FBB'dir.

3.3.6.1 Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yönteminin ilkeleri

Katodik ark buhar biriktirme, vakum ortamda tamamen iyonize plazma oluşturmak için yüksek akım, düşük voltaj deşarjı kullanan bir fiziksel buhar biriktirme yöntemidir [56]. Yöntemde, buharlaştırılacak olan elektrot negatif potansiyelde olduğunda katodik ark olarak tanımlanmaktadır. [57].

Buharlaşma temel olarak ark erozyonu yoluyla katot yüzeyinden geliyorsa, sistem katodik ark olarak adlandırılır. Şekil 3.10'da katodik ark çalışma prensibi [58] ve katodik ark FBB düzeneği şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.10 : Katodik ark çalışma prensibi [58] ve katodik ark FBB düzeneği şematik gösterimi.

Katodik ark sürekli veya darbeli olabilir. Kararlı bir ark oluşturmak için güç kaynağından beslenen akım minimum bir değere sahip olmalıdır. Minimum ark akımları, bakır ve titanyum gibi düşük ergime sıcaklığına sahip malzemeler için yaklaşık 50–100 A arasında, tungsten gibi refrakter malzemeler için ise 300–400 A arasında değişmektedir. Ark voltajı, katottan anota (hazne gövdesi) elektron hareketinin kolaylığına bağlı olarak yaklaşık 15 ila 100 volt arasında olabilir. Arktaki enerji dağılımı yaklaşık olarak; ısı %34, elektron emisyonu %21, buharlaşma (atom ve makroparçacıklar) %3, iyonizasyon (tek ve çok değerlikli) %7, iyonlara geçen enerji %23, elektronlara geçen enerji %10 şeklindedir.

Ark voltajı gaz veya buharın iyonizasyon potansiyeline yakın olmalıdır. Bu değer 25 voltun üzerindedir. Yüksek elektron yoğunluğu sebebiyle, buharlaştırılan atomlar yüksek oranda iyonize olur. Ark, elektrot malzemesinin bir kısmını buharlaştırmak suretiyle, katot yüzeyinde yüksek basınçlı bir gaz ortamı oluşturarak vakum ortamında sürekli olamayacak arkın katot yüzeyinde sürekli olmasına aracılık eder.

Arkın sürekliliği ve özellikleri kaplamanın özelliklerini etkilemektedir. Arkı başlatmak için genellikle elektrotlar (katot ve gövdeye bağlı elektrot (anot)) birbirine anlık olarak dokundurulur (tetikleme) ve arkın başlaması ile ayrılır. Katot üzerinde, 10^4 - 10^6 A / cm² akım yoğunluğuna sahip “katot noktası” oluşur. Bu akım yoğunluğu ergitme veya buharlaşma ile ark erozyonuna ve katı veya eriyik parçaların dışarı çıkmasına sebep olur. Buharlaşan katot metali, ark içerisinde yüksek oranda iyonize olur. İyonlar elektronlardan daha yavaş hareket ettiğinden, plazmada pozitif bir boşluk yükü üretilir ve pozitif iyonlar plazmadan uzağa doğru (haznenin içine) yönlendirilir. Bu süreçte iyonların enerjileri yüklerine bağlı olarak 50-150 eV'ye çıkar. Taban malzemeye uygulanan negatif potansiyelin büyüklüğüne bağlı olarak iyonlar hızlandırılarak, enerjileri daha da arttırılabilir. [58].

KA plazması oluşumu sırasında büyük oranda iyonize olmuş metal buharları birlikte makro parçacıklar oluşabilmektedir. Bu parçacıkların boyutları katodun ergime sıcaklığına bağlı olarak 0,1–10 µm arasında değişebilir. Bu parçacıklar katot üzerinde ergimenin olduğu noktada oluşan ergimiş metal havuzcuklarından sıvı metalin püskürmesi nedeni ile oluşur. Ergime sıcaklığı düşük metallerde bu havuzun daha hacimli olması nedeni ile oluşan makro parçacık sayısı ve boyutları daha fazladır. Katottan püsküren bu parçacıkların bir kısmı taban malzeme üzerine vararak yapışır. Makro parçacık oluşumu KA-FBB yönteminin en önemli dezavantajıdır [59].

3.3.6.2 Katodik arkta plazma oluşumu

Plazma, içerisinde elektron ve negatif iyon, yüklü yüksüz atom ve molekülleri içeren bir gaz bulutu olarak tanımlanmaktadır. Plazmanın içerisinde artı (+) ve eksi (–) yük sayısı eşittir. Katodik ark buharlaştırması sırasında akım bazı noktalarda yoğunlaştırılarak katot noktası adı verilen alanlar oluşur. Katot noktalarının oluşumu, vakum ark deşarjının temel bir özelliğidir. Nokta boyutu yaklaşık olarak 1-10 µm ve noktadaki akım yoğunluğu 10^6 - 10^8 Acm⁻²'dir. Bir noktanın ömrü (kalma süresi)

yaklaşık 10 nanosaniye ile bir mikrosaniye arasındadır. Bir katot noktası tarafından taşınan akım, metale bağlı olarak tipik olarak bir ila birkaç 10 amperdir. Katottan geçen akımın arttırılması ve arkın daha yüksek bir toplam akım oluşturmaları durumunda, daha fazla katot noktası oluşur. Bu nedenle, birkaç 100 amper ark akımına sahip bir katot ark boşalması, onlarca katot noktası içerebilir. Katot noktalarının bir araya gelmesiyle yoğun bir katot plazması oluşur ve plazma katottan uzaklaşır [56, 57].

Katodik ark buharlaştırması sırasında oluşan yüksek iyonizasyon derecesi nedeni ile, manyetik alanda sıçratma ve elektron ışını buharlaştırma teknikleri kullanılarak elde edilen kaplamalardan farklıdır [60]. Plazmanın iyonizasyon derecesi (f_i), elektron yoğunluğunu (n_e) elektron yoğunluğu ile nötr parçacık yoğunluğunun (n_0) toplamına bölerek hesaplanır. İyonizasyon derecesi katodik ark FBB yönteminde % 95'e kadar çıkabilmektedir [58, 61].

Katot noktalarından dışarı yayılan plazma tamamen iyonizedir. Plazma içerisinde, özellikle refrakter metaller için (Mo, Ta vb) 3, 4'e ve hatta daha yükseğe ulaşan değerlikli çoğul iyonları içerir. Üretilen iyonlar, yoğun ve yüzeye iyi tutunan kaplamalar oluşturmak için optimal kinetik enerjiye sahiptir [60]. İyonlar, tipik olarak yaklaşık 10^4 m/sn'lik yüksek bir hıza sahiptir ve iyon akısı katottan uzağa doğru yönelir [56, 60].

3.3.6.3 Hızlandırma potansiyelinin etkisi

Plazma içerisindeki denge hali sürekli değişkenlik gösterir. Elektronlar iyonlardan daha hareketlidirler ve yüzeye yakın bölgelerde iyon yoğunluğu düşüktür. Bu sebeple iyonları altlığın yüzeyine çekebilmek amacıyla numuneye negatif elektriksel potansiyel (Hızlandırma voltajı, HızV) uygulanmaktadır. Uygulanan bu HızV (bias), doğru akım (DC), darbeli doğru akım (pulsed DC), alternatif akım (AC) veya (rf) radyo frekanslı alternatif akım şeklinde olabilmektedir [62].

HızV altlık malzemenin yüzeyini temizleme, kaplama özelliklerini geliştirmek amaçlarıyla uygulanabilir. Ayrıca kaplanacak olan altlık malzemenin ısıtılmasında kullanılabilir. Yüksek HızV kullanarak altlık malzeme ısıtılabilirdiği gibi metal iyon dağılması ile yüzeyin temizlenmesi de sağlanabilmektedir. Yüzey temizliği için genellikle 800 V değerinin üzerinde bir hızlandırma voltajı uygulanarak metal iyonları altlık malzemeye doğru hızlandırılırlar. Yüzeye çarpan metal iyonları da

enerji transferi ile yüzeyi ısıtırken, momentum transferi ile yüzeydeki kir, oksit vb. yapıları temizler [57].

Hızlandırma voltajı uygulaması ile katodik ark plazması ve altlık arasında bir elektrik alanı oluşur. Elektrik alan içerisinde başka bir etkileşim olmadığı takdirde HızV büyüklüğüne ve iyonların iyonizasyon derecesine bağlı olarak iyonların kinetik enerjileri de artar (denklem 3.1). KA plazması çoklu yüklü iyonlar içerdiğinden, 100 V'lık bir hızlandırma voltajının uygulanması halinde 400-500 eV'den daha fazla kinetik enerji oluşmasını sağlanmaktadır.

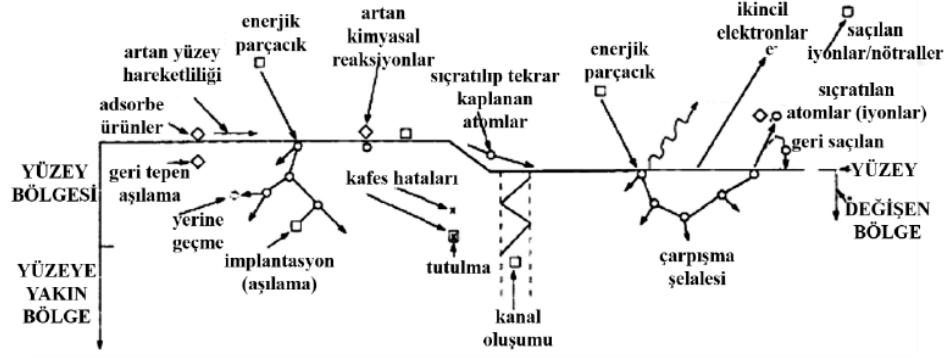
$$E_{kin(Q,t)} = E_{kin,0} + QeV(t) \quad (3.1)$$

Burada, Q pozitif yüklü metal iyonunun iyonizasyon derecesi, $E_{kin,0}$ iyonun elektrik alana girme enerjisi, $E_{kin(Q,t)}$ hızlanarak altlığa ulaştığında enerjisidir. Bu bombardıman sırasında, bir enerjik iyon yüzey üzerinde tutulabilir, implante edilebilir, yansıtılabilir ve/veya iyonun toplam enerjisine ve altlığın yüzey durumuna bağlı olarak yüzey üzerindeki darbe yönünde uzun mesafede difüzyona uğrayabilir ve ayrıca altlık ve/veya birikmiş atomların sıçramasına neden olabilir [63].

HızV'nin genliğine bağlı olarak, farklı etkiler oluşabilir. Çok yüksek hızlandırma voltajında (kV) iyonlar, iyon implantasyonu olarak bilinen bir işlem olan, yüzeyin derinliklerine nüfuz etmelerini sağlayan kinetik enerjilere hızlandırılır. İyon kaynağı veya iyon hızlandırıcısı bulunmadan, biaslanmış altlık plazma içine girer ve bu işleme Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu veya PIII (Plasma Immersion Ion Implantation) adı verilir [64].

3.3.6.4 İyon-yüzey etkileşimleri

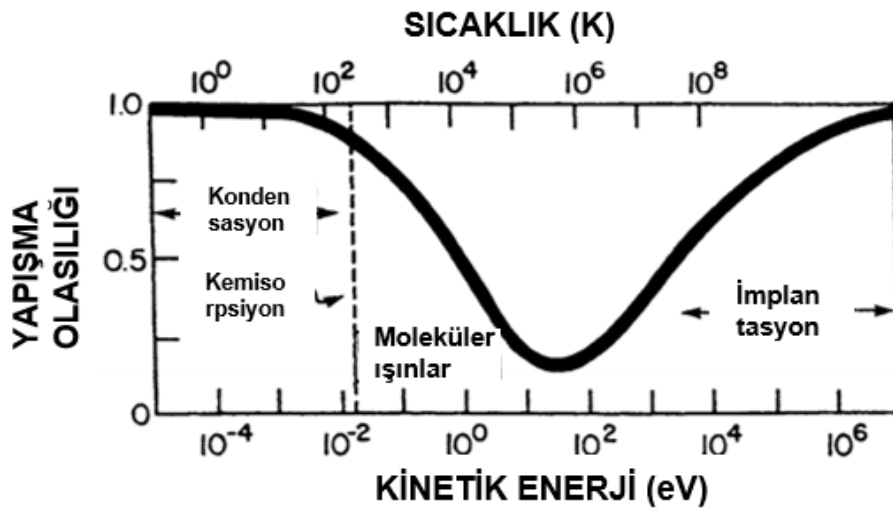
İnce film oluşturulması, elde edilen filmlerin karakterizasyonu ve özelliklerinin modifiye edilebilmesi için iyon-yüzey etkileşimleri önemlidir. Plazmada kalan veya çarpışan iyonlara maruz kalan filmler ve yüzeyler, Şekil 3.11'de şematik olarak gösterilen etkileşimlerin bir veya daha fazlasına maruz kalmaktadır. Yüzeyi bombalayan iyonlar hem plazmadan hem de iyon ışınlarından çıkmaktadır. Yüzey bombardımanı için gelen iyonlar 1) geri yansıyabilir, 2) yapışır ve adsorbe olabilir, 3) saçılabilir veya yüzey atomlarını sıçratabilir, 4) yüzeyin altındaki tabakalara gömülebilir (iyon aşılama). Bunlara ek olarak, yüzey ısıtması, kimyasal reaksiyonlar, atom karışımı ve yüzey topografyasının değiştirilmesi gerçekleşen diğer süreçlerdir.



Şekil 3.11 : İyon-yüzey etkileşimleri şematik gösterimi [61].

İyon ışını enerjisi, filmlerin yüzey yapışması ve reaksiyon olasılığını değiştirerek, yüzeylerle etkileşimin doğasını tanımlamada kritik öneme sahiptir. $\sim 10^{-2}$ eV'den daha düşük kinetik enerjilerde, yüzeye gelen buharın kondense olma olasılığı %100'dür. Bu nedenle kimyasal tutunma (kemisorpsiyon) ve yoğunlaşma (kondensasyon) gibi olaylar kolayca gerçekleşir [61].

Şekil 3.12'de verildiği gibi kinetik enerji, $\sim 10^{-2}$ eV ila $\sim 10^4$ eV arasında ise iyonun yapışma olasılığı düşer, 20 eV'de yapışma ~ 0.2 'ye ulaşır, ancak bundan sonra artan enerji ile yaklaşık 0.6'ya yükselir; Bu iyon-enerji aralığında sıratma işlemleri meydana gelir. İyonların kinetik enerjisi 10^4 eV ve üzerinde ise, iyonlar yüzeyin altına gömüldükçe yapışma olasılığı tekrar yükselir ve %100'e çıkar (iyon aşılama). Bu enerji aralığında sıratma olasılığı azdır. İyon enerjisine ek olarak, iyon tipi (kütle, yük), yüzeyin altında yatan atomlar ve film veya altlık kristalografisi ve yapısı da iyon-yüzey etkileşiminde önemlidir.



Şekil 3.12 : Kinetik enerji-yapışma olasılığı grafiği [61].

Yüksek iyon enerjilerinde, bir veya daha fazla çarpışma ile çarpışma şelalesi olur. Yüksek enerjili iyon ışınları iyon aşılama için kullanılır. Düşük enerjili olanlar ise yüzey modifikasyonu ve film biriktirme için kullanılır.

3.3.6.5 Katodik ark elektron metal iyon prosesi (KA-EMIT)

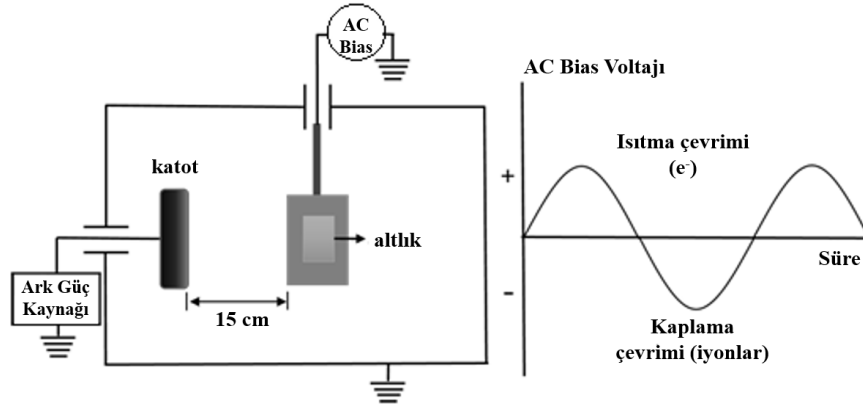
Katodik ark plazmasında iyonizasyonun yüksek olmasının özellikle kaplama süreçleri sırasında yarattığı katkılar daha önceki bölümlerde anlatılmıştır. Özetle tekrarlanırsa, katodik ark prosesi ile oluşturulan kaplama özelliklerinin geliştirilebilmesi için altlık malzemenin belirli bir sıcaklığa çıkarılabilmesi ve reaksiyonlar için sıcaklığın sabit kalabilmesi önemlidir. Standart teknolojiye, altlığın ısıtma ve sıçratma temizleme adımları katodik arkta üretilen metal iyonlarıyla bombalanarak gerçekleştirilmektedir [57].

Grubumuzda geliştirilen uygulamalarda ise katodik ark plazmasının bu özelliklerinden yararlanılarak bu sürecin difüzyon temelli uygulamalar için kullanılabilme potansiyeli araştırılmıştır. Bu çalışmalarda öncelikle yüksek HızV uygulamasının malzeme üzerinde yarattığı ısıtma etkisinden yararlanılarak farklı ikili sistemlerde difüzyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu sistemler Fe-Cr [65], Al-Cu [63,66,67], Cu-Al [63,68,69], WC-Co-Cr [70] sistemleridir. Yapılan çalışmalarda yüksek HızV ve düşük HızV'lerinin malzemeye çevrimsel olarak uygulanması ile yüksek HızV sağladığı ısıtma etkisinden yararlanılarak farklı sıcaklıklarda difüzyon çalışmaları başarı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sırasında difüzyonun katı eriyik sınırları içerisinde kalması durumunda oldukça hızlı olarak yüzey alaşımlamanın gerçekleşebildiği gözlenmiştir. Çalışmalar sırasında yüksek HızV kullanılmasının yarattığı sıçratma etkisinin özellikle yüksek sıcaklık gerektiren durumlarda (yüksek sıcaklıklara ulaşabilmek için yüksek hızlandırma voltajı uygulama sürelerinin uzaması, sıçratmanın etkinliğini arttırması nedeni ile) süreç üzerinde olumsuz etkiler yapabileceği ve difüzyon katmanının büyümesini sınırlayabileceği gözlenmiştir.

Bu dezavantajın ortadan kaldırılması amacı ile Öncel ve Ürgen [57] Ni-Al sistemi üzerinde yaptıkları çalışması sırasında taban malzemeye alternatif akım şeklinde HızV uygulaması fikrini geliştirmişlerdir. Bu uygulamada kullanılan hipotez, taban malzemeye pozitif potansiyel uygulaması sırasında yüzeye elektronların yönlendirilebileceği ve elektron malzeme etkileşimi sayesinde ısıtma

gerçekleştirilebileceğidir. Elektronlar, iyonlardan farklı olarak sıçratma etkisi yaratmadan malzemeyi ısıtabilme özelliğine sahiptir.

Bu süreçte gerçekleşen ısıtma etkisi jul ısıtması (joule heating) şeklindedir. Jul ısıtması, elektrikte, bir devrede direncin elektrik enerjisini ısı enerjisine dönüştürdüğü oranın matematiksel tanımıdır. Akım taşıyan bir malzemede oluşan saniyedeki ısı miktarı, malzemenin elektrik direnci ve akımın karesi ile orantılıdır. Bu yöntem uygulanarak yapılan çalışmalarda taban malzemeye uygulanan AC HızV büyüklüğüne bağlı olarak malzeme üzerine gönderilen elektron yoğunluğunu değiştirilebildiği ve bu sayede taban malzeme sıcaklığının sabit tutulabildiği belirlenmiştir. Yöntem Katodik Ark Elektron Metal İyon Prosesi (KA-EMIT) olarak adlandırılarak patentlenmiştir [57,71]. Ni-Al sisteminde alınan başarılı çalışmalar sonrasında aynı yöntem Ti-Al [72], Nb-Ti [73] ve Ni-Ti [62] sistemlerine de başarı ile uygulanmıştır. Şekil 3.13’de KA-EMIT yönteminin şematik resmi verilmiştir.



Şekil 3.13 : KA-EMIT yöntemi şematik gösterimi [62].

Geliştirilen yöntemin en önemli avantajı, plazma içerisindeki iyon ve elektron yoğunluğu özelliğinden yararlanmak sureti ile katodik ark FBB yöntemini bir difüzyon aracı olarak kullanılabilmesidir. Dolayısı ile malzemeye uygulanan AC HızV büyüklüğü ile sıcaklığın ve yüzeye gelen difüzyon elementinin miktarının ayarlanması (katot akımı) ile akıyı kontrol etmeye elveren bir yöntem ortaya çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasının konusu olan Fe-Al ikili fazların üretilmesi konusunda literatürde kullanılan çeşitli proseslerde genellikle sadece demirce zengin veya sadece alüminyumca zengin fazların elde edilebildiği görülmüştür. Tek bir yöntem ile üretilmesi çalışmaları yapılmakla beraber, hem alüminyumca hem demirce zengin

fazların üretim prosesi için optimize edilmiş bir sistem bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan Katodik ark elektron metal iyon prosesi (KA-EMIT), sürekli ark ve taban malzeme sıcaklığının kontrol edilebilirliği ile demirce ve alüminyumca zengin fazların tek bir sistemde üretilmesine imkân sağlayabileceği düşüncesi ile çalışma kapsamında KA-EMIT yöntemi kullanılmıştır.



4. Fe-Al SİSTEMİNDE DİFÜZYON

Bir önceki bölümde anlatıldığı üzere demirin alüminyumlanması en yaygın olarak kullanılan yöntemler difüzyon temellidir. Bu bölümde Fe-Al ikili sistemin difüzyon süreçleri, yapılan çalışmalar ışığında açıklanacaktır.

Çizelge 4.1’de farklı yöntemler ve parametreler kullanılarak oluşturulan Fe-Al ikili bileşiklerine ait örnekler verilmiştir. Burada yer alan çalışmalardan görüldüğü üzere sıcaklığa bağlı olarak oluşan fazlar değişkenlik göstermektedir. Dolayısıyla bu süreçlerdeki difüzyon proseslerinin anlaşılması önemlidir.

Yapılan çalışmalarda FeAl, Fe₃Al, Fe₂Al₅, FeAl₂ ve FeAl₃ fazlarının artan sıcaklıkla beraber oluşum mekanizmalarına dair literatürde açıklamalar yapılmıştır. 910°C’nin üzerinde oluşan γ fazı, Al’nin γ fazında düşük çözünürlüğü ve bu fazdaki düşük difüzyon katsayısı, ölçülen kinetik enerji üzerinde göz ardı edilebilir bir etki yarattığı için [74] bu bölge üzerinde durulmamıştır.

Fe ve Al çifti difüzyon amacıyla bir araya getirildiğinde sıcaklığa bağlı olarak üç farklı sistem oluşabilir. Demirin katı olduğu sıcaklıklarda, alüminyum katı, sıvı ve gaz halinde olabilmektedir. Burada Fe_(k)-Al_(k), Fe_(k)-Al_(s) ve Fe_(k)-Al_(g) sistemleri gözönünde bulundurulduğunda, alüminyum demir yüzeyine geldiğinde karşılaşacağı sıcaklık difüzyon sistemi için önemlidir. Örneğin buhar fazında üretilip kaplanmak için yönlendirilen alüminyum demirin yüzeyinde 700, 800 ve 900°C sıcaklıkla temas ettiğinde sıvı hale geçecek ve katı-sıvı sistemi difüzyonu gerçekleşecektir. Bu nedenle üretilen alüminyumun fiziksel olarak bulunduğu hale ek olarak altlık malzemenin sıcaklığı difüzyonda önem kazanmaktadır.

Katı-Katı difüzyon sistemine mekanik alaşımlama ve giydirme yöntemleri örnek verilebilir. Endüstride kaplama üretimi amacı ile çok kullanılan bir yöntem değildir. Toz metalürjisi ile yapılan işlemle Fe₂Al₅ fazı 520°C sıcaklıkta katı-katı difüzyon ile oluşturulmuş, daha sonra sıcaklığın arttırılması ile Fe+Fe₂Al₅ reaksiyonu ile oluşmaya başlayan FeAl fazı ve 1000°C’de tamamen FeAl’ye dönüşmüştür.

Yüksek ısıtma hızı uygulandığında ise Fe ve Al arasındaki hızlı ekzotermik reaksiyonun işlem sıcaklığını, alüminyumun erime noktasından (660°C) daha yükseğe çıkardığına ve bunun sonucunda sıvı alüminyumun, kılcal hareket yoluyla hızlı bir şekilde demire difüze olduğu belirtilmiştir [35, 42, 75, 76, 78].

Çizelge 4.1 : Farklı yöntemler kullanılarak üretilen Fe-Al ikili alaşımları.

Yöntem	Sıcaklık (°C)	Süre	Faz	Referans
Giydirme	500 ısıt işlem	300 sn + 10-240 dk	Fe ₂ Al ₅	[75]
Giydirme	630 ısıt işlem	120 dk	Fe ₂ Al ₅ FeAl ₃	[42]
Mekanik alaşımlama	-	1-10 saat	FeAl ₂ , Fe ₂ Al ₅	[76]
Mekanik alaşımlama (FeAl, Fe ₃ Al oranlarında toz)	-	1-100 saat alaşımlama sonrası 550 ısıt işlem	Fe ₃ Al FeAl	[35]
Kıta (Fe) + Kıta (Al)	Sıcak Daldırma	700, 800, 10-60 sn 900,1000	Fe ₂ Al ₅ , FeAl ₃	[77]
	Şlam Füzyonu	350 30 dk (ısıt işlem) 10 s 700	Fe ₂ Al ₅ , FeAl	[53]
Kıta (Fe) + Gaz (Al)	Kimyasal buhar biriktirme	900-1200 2 saat	FeAl Fe ₃ Al	[33]
	Paket alüminyumlama	650-750 20 saat	Fe ₂ Al ₅ FeAl ₃	[47]

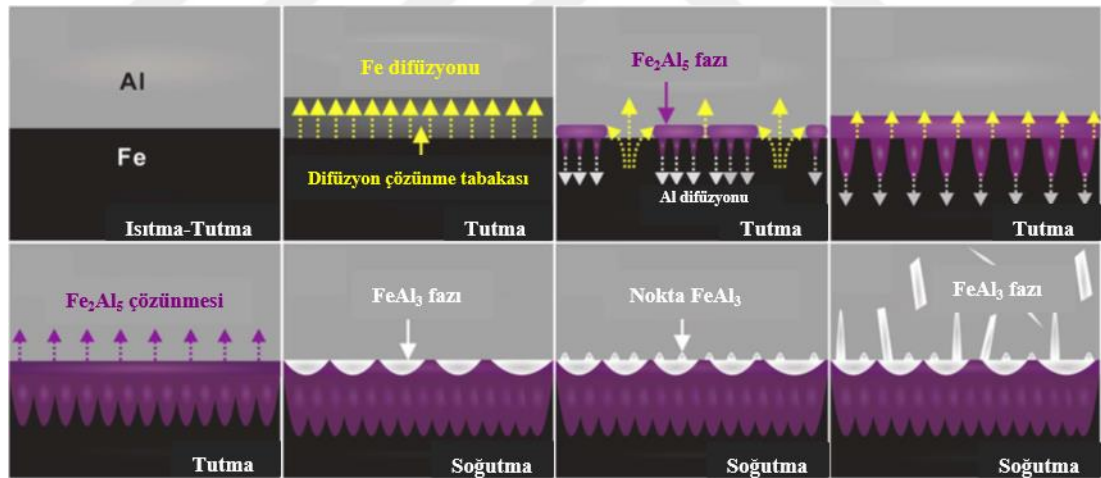
Kıta-sıvı difüzyon sisteminde sıcak daldırma yöntemi en yaygın kullanılan yöntemdir. Alüminyumca zengin fazlar için, Fe-Al arayüzeyinde gerçekleşen

difüzyon yönü ve fazların oluşumunu açıklayabilmek amacıyla yapılan çok sayıda çalışma vardır. Sürekli temas halindeki ikili yapının difüzyonu sonucu Fe_2Al_5 ve FeAl_3 fazları elde edilmiştir [45, 53, 77, 79].

2018 yılında Ding [79] tarafından yapılan çalışma ile bu olayın gelişimi hakkında çok açıklayıcı temel bilgilere ulaşılmasını sağlamıştır. Araştırmacılar ergimiş alüminyum demir çifti arasındaki difüzyon davranışını sinknotronda üretilen X-ışınları kaynağı kullanarak gerçek zamanlı radyografik olarak takip etmişlerdir.

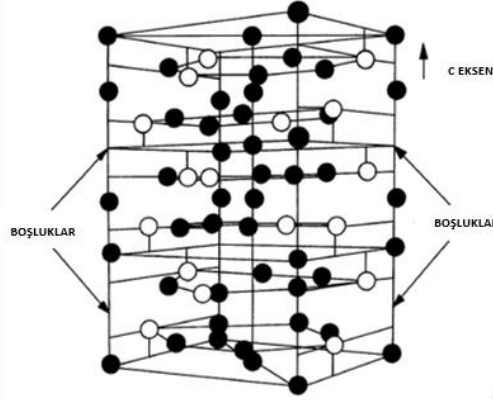
Sisteme entegre edilen CCD kamera ile de ısıtma ve soğutma sırasında oluşan yapısal değişiklikleri de kaydetmişlerdir. Deneyler sırasında çift 850°C sıcaklığa kadar ısıtılmış ve 0.6 saat sürecince gerçek zamanlı görüntüler alınmıştır (Şekil 4.1). Numunenin bu sıcaklıktan soğuması sırasında da görüntü kaydına devam edilmiştir.

Şekil 4.1 b,c'den görüldüğü gibi öncelikle arayüzeyde demir sıvı alüminyuma doğru difüze olur ve bir difüzyon çözünme tabakası oluşur. Artan süre ile difüzyon tabakasının kalınlığı artar. Yaklaşık 3. dakikada katı Fe tabakasına doğru büyüyen girintili çıkıntılı Fe_2Al_5 yapısı oluşmaya başlar.



Şekil 4.1 : Fe-Al çiftinde oluşan gerçek zamanlı görüntüler [79].

Fe_2Al_5 fazının ile demir arasında girintili-çıkıntılı yapı oluşturmaları hakkında pek çok çalışma vardır [80-84]. Bunlardan en genel kabul göreni; Fe_2Al_5 'in ortorombik kafes yapısının c eksenini boyunca yüksek boşluk içermesi nedeni ile bu yönde difüzyonun kolaylaşmasıdır (Şekil 4.2). Bu açıklama ile ilintili bir diğer görüş ise Fe_2Al_5 yapısındaki kafes bozuklukları sebebiyle demir atomları tercihen dikey doğrultuda difüzyona uğraması buna karşın alüminyum atomlarının ise tercihen $[001]$ yönünde difüzyona uğramasıdır [79].



Şekil 4.2: Üst üste dizilmiş Fe_2Al_5 kafesi (siyah: Al, beyaz: Fe) [80].

Fe-sıvı Al arayüzeyinde Fe_2Al_5 fazının oluşumu ve süreklilik kazanmasını, demir bu intermetalik yapı içerinden difüzyonunun çok zorlaşması nedeni demir için difüzyon mesafesi uzamaktadır ve ergiyik alüminyuma doğru tabaka büyümesi sınırlanmaktadır (Şekil 4.1 e ve f). Soğutma aşamasına geçildiğinde ise Fe_2Al_5 ve sıvı Al arasındaki reaksiyonun sonucunda Fe_3Al yapısı sıvı Al ile Fe_2Al_5 arayüzeyinde çekirdeklenmeye başlar ve süreç ilerledikçe bu fazlar plaka halinde kabalaşır (Şekil 4.1 g-i) [79].

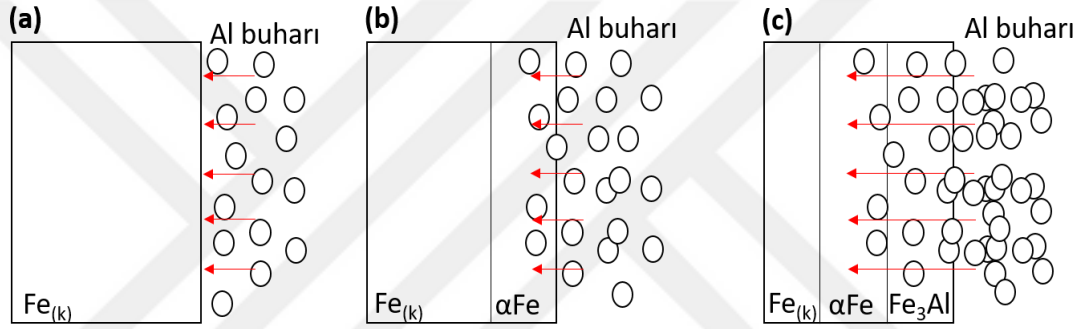
Aynı grup, benzer bir sistem olan Ni-Al sistemini incelediklerinde, Katı-sıvı difüzyon mekanizması gerçekleştiğinde nikelin de dışarıya alüminyuma doğru difüze olduğu tespit edilmiştir. Katı-gaz sistemine geçildiğinde ise gaz fazındaki alüminyum aktivitesi, Al'in alaşımın içine girmesini kolaylaştıracak kadar yüksektir. Bu sebeple alüminyumun nikelde doğru difüzyonu gerçekleşmiştir [85]. Fe-Al sisteminde gerçekleşen difüzyon mekanizması da benzer şekildedir.

Katı-gaz sisteminde difüzyon gerçekleşen yöntemler kimyasal buhar biriktirme, paket sementasyonu ve KA-EMIT'tir. Katı-Katı ve Katı-Sıvı sistemlerinde demir ve alüminyum yüzeyleri sürekli temas halinde bulunabilmektedir. Yüzeyde bir sıvı bir alüminyum tabakası oluştuğunda demir alüminyuma doğru difüzyon olmaktadır. Katı-gaz difüzyon sisteminde ise alüminyum eğer yüzey sıcaklığı alüminyumun kondensasyonuna elvermeyecek kadar yüksekse yüzeyde katı veya sıvı olarak birikme olanakları yoktur.

Katı-gaz sisteminde katı yüzeyine buhar halinde alüminyum taşınmaktadır. Gelen alüminyum demirin içerisine difüzyon olmaktadır. Bu difüzyon demir yüzeyinde alüminyum birikmediği için, Fe-Al ikili faz diyagramının demir bölgesi tarafından fazların oluşumu şeklinde ilerlemektedir. Şekil 4.3'te şematik olarak gösterildiği gibi

ilk anda %100 katı demir ve %100 buhar alüminyum bulunmaktadır. Burada difüzyon, ilk anda alüminyum buharının yüzeye geliş hızı ile ikinci safhada alüminyumun demir içerisinde difüzyon hızı ile üçüncü aşamada ise alüminyumun oluşan Fe-Al alaşımları içerisindeki difüzyon hızıyla kontrol edilmektedir.

Difüzyon başlangıcında alüminyum demir içerisine belli bir derinliğe kadar difüze olmakta, yayınamayan alüminyum ise buharlaşarak uzaklaşmaktadır. Buhar fazında gelmeye devam eden alüminyum demir içerisine difüzyonu devam ederek demir alüminyum katı eriyiğini (α -Fe) oluşturmaya başlamaktadır. Devam eden difüzyon ile alüminyum konsantrasyonuna bağlı olarak Fe_3Al ve FeAl fazları sırasıyla oluşur. Burada oluşmaya başlayan Fe-Al fazları difüzyon hızını düşürmektedir.



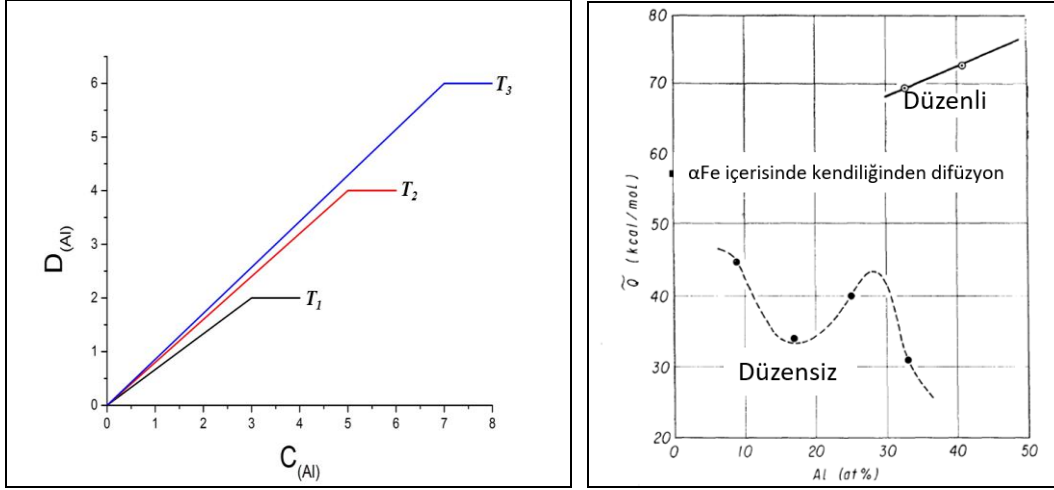
Şekil 4.3 : Katı demir-gaz alüminyum sisteminde difüzyon şematik gösterimi.

Katı-gaz sisteminde difüzyonu kontrol eden parametreler i) alüminyumun yüzeydeki konsantrasyonu (aktivite), ii) sıcaklık, iii) zamana bağlı olarak Fe içerisinde biriken alüminyumun difüzyon üzerindeki etkisidir.

Şekil 4.4a’da verildiği gibi sıcaklıklar $T_1 > T_2 > T_3$ olmak üzere, demir yüzeyinde olan alüminyumun aktivitesi arttıkça alüminyumun difüzyonu artmakta ve belli bir doyma noktasından itibaren sabit olmaktadır. Sıcaklığın artması durumunda alüminyum aktivitesi ve buna bağlı olarak difüzyon katsayısı artacaktır.

Zamana bağlı olarak yapı içerisinde alüminyumun zenginleşmesi ile birlikte difüzyon yavaşlamaktadır. Burada üçüncü aşama olarak tanımlanan, düzensiz yapıdan düzenli yapıya geçiş söz konusudur.

Düzenli-düzensiz faz geçişlerinin difüzyon üzerindeki farklı etkisi olduğu birçok çalışmada tespit edilmiştir. Düzenli ve düzensiz fazlar için gereken aktivasyon enerjileri Hirono [86] tarafından hesaplandığında difüzyonun yavaşladığı tespit edilmiştir (Şekil 4.4b).



Şekil 4.4 : Alüminyum aktivitesine bağlı alüminyum difüzyon katsayısı a, alüminyuma bağlı aktivasyon enerjisi b.

Difüzyon için Fe-Al sisteminin aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında, α -Fe düzensiz fazında 30-45 kcal/mol olarak değişirken, düzenli fazlarda 70 kcal/mol olmuştur. Bu durumda gaz fazdaki alüminyum atomları demir atomlarından daha hızlı difüze olmaktadır [86, 87, 88].

Fazların oluşumunda artan sürenin difüzyon üzerindeki etkisi ise, demir içerisinde oluşan katı ergiyik içerisinde alüminyum konsantrasyonu arttığı için, alüminyumun hareketinin azalması şeklindedir. Bu sebeple zamanla demirden içeriye doğru difüzyonu gerçekleştiremeyen alüminyum zenginleşmeye devam ederek Fe_2Al_5 fazını oluşturmaya başlamaktadır. Burada ikili faz diyagramına göre oluşması beklenen faz $FeAl_2$ 'dir, fakat yerine oluşan Fe_2Al_5 fazı diğer fazlardan daha negatif Gibbs serbest enerjisine sahip olduğundan, daha kolay oluşmaktadır [89].

Hesaplanan oluşma entalpi değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. En düşük negatif enerjiye sahip olan yapı önce oluşmakta ve daha kararlı kristal yapıya sahip olmaktadır [90]. Matsuoka [91], paket alüminyumlama ($1080^\circ C$ 0,5-4 saat) ile gaz haldeki AlF ve AlF_2 kullanılarak difüzyonu incelemiştir. Burada alüminyumun aktivitesi, difüzyona bağlı olarak açıklanmıştır. Alüminyumun aktivitesi arttığında alüminyum konsantrasyonu artmış buna bağlı olarak demirde birikme oranı da artmıştır [91]. Başka bir çalışmada $1000^\circ C$ sıcaklıkta buhar halinde $FeAl$ fazı ile yapılan difüzyon sonucu, koyulan işaretleyicinin (marker) pozisyonunun yüzeye doğru çekildiği ve bu tür bir davranışın demir atomlarının difüzyonunun alüminyum atomlarından çok daha yavaş olduğu anlamına geldiği belirtilmiştir.

Difüzyon katsayılarını hesapladıklarında yüksek sıcaklıkta Al atomları, Fe atomlarının difüzyonundan daha hızlı bir oranda yayılmış, Al'in difüzyon katsayısı, Fe'den yaklaşık 1.4 ila 2.0 kat daha yüksek çıkmıştır [87].

Çizelge 4.2: Kararlı Fe-Al fazların oluşma entalpi değerleri [90].

Fazlar	Oluşma Entalpisi (eV/atom)
Fe ₂ Al ₅	-8.385
FeAl ₃	-3.923
FeAl ₂	-0.286
FeAl	-0.390
Fe ₃ Al	-0.217

Oluşan demir alüminit içerisindeki difüzyon katsayısına bakıldığında, FeAl içerisindeki Al difüzyon katsayısı Fe difüzyon katsayısının 10 katıdır. John [30], 900-1200°C sıcaklıklar arasında kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yaptığı çalışmada, FeAl oluşuktan sonra üst katmanın kalınlaşmama sebebi olarak bu difüzyon katsayısı farkını göstermiştir. Kolonsal büyümeyi ise demir alüminitlerin bir karakteristiği olarak tanımlamıştır [33,92].

Literatür çalışmalarında katı-katı ve katı-sıvı sistemlerinde demirin alüminyuma doğru difüzyon olduğu açıklanırken katı-gaz sisteminde difüzyonun yön değiştirdiği ve artan aktivitesi ile alüminyumun demire doğru difüzyona uğradığı çeşitli çalışmalarla tespit edilmiştir. Bu durumun oluşan Fe-Al ikili fazları üzerinde önemli etkisi vardır. Bu durum deney sonuçları tartışılırken karşılaştırmalı olarak açıklanacaktır.

Bu tez çalışmasında kullanılan KA-EMIT tekniği ile yüzeye gelen alüminyum buhar fazındadır. Düşük sıcaklıklarda 600°C'de difüzyon katı-katı sisteminde olurken 700-900°C sıcaklıklarında yüzey ile buluşan alüminyum katı-sıvı difüzyonu ile fazları oluşturmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda ise ($\geq 1000^{\circ}\text{C}$) katı-buhar difüzyonu gerçekleşmektedir. Bölüm 5'te açıklanacak olan tüm deneyler 10^{-4} Torr basınç altında gerçekleştirilmiştir ve alüminyum 10^{-4} Torr basınç altında yaklaşık 1010°C sıcaklıkta yüksek hızda buhar fazına geçmektedir [93].

4.1 Alaşım Elementlerinin Etkisi

Demir alüminitlerin mekanik, termal veya elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için alaşım elementi ilavesi yapılmaktadır. Bazı elementler çeliğin standart bileşiminde yer alırken bazı elementler alüminitlerin oluşturulması esnasında ilave edilmektedir. İlave etme yöntemleri genellikle sıcak daldırma esnasında banyoya ilave veya mekanik alaşımlama yöntemleri ile yapılmaktadır. Bu elementlerden bazıları alüminit sistemine girerek üçlü alaşım oluştururken bazıları alüminit yapısına girememekte, demir veya alüminyum ile ikili bileşikler oluşturarak yapıda yer almaktadır.

Arayer atomlarından C, B ve yeralan atomlarının ($X = \text{Ni, Co, Ti, Si, Mn, Cr}$), etkileri farklı çalışmalarda incelenmiştir. Karbonun altlıkta çözünmesi ve intermetalik fazların oluşumuna etkisi, intermetalik tabaka oluşum hızını düşürme yönündedir. [94]. Oluşturulan Fe_3Al alaşımına karbon ilavesi ise sünekliği düşürmektedir. Yapısında %40-50 Al içeren alaşımlara bor ilavesi çatlak ilerlemesini taneler arasından tane içine yönlendirmektedir.

Yeralan atomları incelendiğinde; FeAl fazı için homojenizasyondan sonra üçlü Fe-Al-X alaşımlarını oluşturabilen elementler Ni, Co, Ti, Si, Mn ve Cr'dir. Uzun homojenizasyon tavlamalarından (175 saat) sonra yüksek sıcaklıkta (1252°C) FeAl 'de tam çözünürlük gösteren elementler Zr, Hf, Nb, Ta ve Re'dir. FeAl 'de önemli bir çözünürlük göstermediği görülen elementler Mo ve W'dir. Burada üçlü alaşımlar katı çözelti sertleşmesi sağlarken diğer grup elementler ikincil faz sertleşmesi sağlamaktadır.

Difüzyon tabakasına etkileri incelendiğinde Al atomlarının aktivite katsayısını azaltan $X = \text{Si, Ti, Ge, Sb, Mg, Cu, Ca, Ag, Cd}$ ve Cr elementleri Fe-Al intermetalik difüzyon tabakasının kalınlığını azaltmaktadır [95, 96, 97]. Al atomlarının aktivite katsayısını artıran $X = \text{Co, Zn, Mn, Ni, Pb}$ ve Bi, Fe-Al arayüzündeki difüzyon tabakasının kalınlığını artırma eğilimindedir [98, 99].

$\text{Fe}_3\text{Al} \rightarrow \text{FeAl}$ veya düzenli-düzensiz faz dönüşümü sırasında mekanik özellikleri bozucu zararlı etkiler oluşabilmektedir. Bu sebeple geçiş sıcaklığını yükseltmek amacıyla alaşım elementleri eklenmektedir. Geçiş sıcaklığının artması demir altkafesindeki yeralan alaşım elementleri ile açıklanmaktadır. Ti, Si, Zr, Hf, Nb, Ta, Re, Mo, W elementleri tercihen Fe altkafesine yerleşir. Nb, Cu, Ta, Mn, Ni ve Si elementleri Fe_3Al -FeAl geçiş sıcaklığında artışa neden olmaktadır. Fe_3Al yapısına Ti ilavesi ise $\alpha\text{Fe} + \text{D0}_3$ bölgesini genişletmektedir [100].

Fe-Al sistemine Si ilavesi oksidasyon direnci ve termal kararlılığı artırmaktadır. Silisyum ilavesi faz oluşumunu yavaşlatıcı rol oynamaktadır. Bu sebeple Si ilavesi yapıldığında uzun alaşımlama süresi gerektirmektedir [101]. Mo ilavesi sıcak haddelenmiş ve yeniden kristallendirilmiş FeAl'de tane boyutunu küçültmektedir. Ce, Hf, La, Y, Zr vb. gibi elementlerin az miktarda eklenmesi demir alüminitlerin oksidasyon direncini önemli ölçüde artırmaktadır [102].

Cl^- içeren çözeltilerde korozyon oluşabilmesi ve hidrojen gevrekliği ikili demir alüminitlerin kullanımını sınırlayabilmektedir. Alüminyumun korozyonu sırasında oluşan hidrojen metale girerek, çatlak ilerlemesi, süneklikte düşüş gibi negatif etkiler yaratmaktadır. Oda sıcaklığında sünekliği arttırmak için, özellikle FeAl ve Fe_3Al içeren alaşımlara, krom gibi bazı alaşım elementleri eklenmektedir. Zamanzade [103] Fe_3Al 'de Cr etkisini araştırmış ve artan Cr ilavesi ile daha koruyucu p-tipi pasif katman oluşturulabilmiş ve hidrojen gevrekliğini azaltabilmiştir [103, 104].



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, oluşan Fe-Al fazlarını ve oluşum aşamalarını artan sıcaklık ve süre ile açıklayabilmek amacıyla saf demire çok yakın bileşime sahip IF çeliği yüzeyine saf alüminyumun difüzyonu (yayındırılması, alüminyumlama) işlemi yapılmıştır. Yapılan deneylerde değişen parametreler tutma süresi ve sıcaklıktır. Deneyler için 600°C sıcaklık başlangıç sıcaklığı olarak belirlenmiş ve 100°C artırılarak 1200°C sıcaklığa kadar çıkılmıştır. Fazların oluşum mekanizmalarını süreye bağlı olarak da belirleyebilmek amacıyla 30, 60 ve 90 dakikalık alüminyumlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslanarak, Fe-Al fazların oluşum mekanizmaları sıcaklık ve süreye bağlı olarak tartışılmış ve açıklanmıştır.

5.1 Katodik Ark FBB Temelli Difüzyon Yöntemi ile Alüminyumlama İşlemi

Bu tezde kullanılan katodik ark fiziksel buhar biriktirme işleminin proses koşulları (KA-EMIT) Öncel ve Ürgen tarafından geliştirilmiş, patentlenmiş [71] ve daha önce açıklandığı gibi farklı ikili sistemlerde kullanılmıştır.

Yöntemin geleneksel yöntemlerden farkı, hızlandırma voltajı için doğru akım (DC) yerine alternatif akım (AC) kullanılmasıdır. İşlem görececek olan taban malzemelere hızlandırma voltajı bir alternatif akım kaynağı ile uygulanır. Böylece, elektron bombardımanı ve metal iyon işlem çevrimi ile taban malzeme işlem görerek kaplanacaktır.

Bu yöntemde daha önce de açıklandığı gibi kullanılan alternatif hızlandırma voltajı, hem yüzeyde metal iyonlarının biriktirilmesini ve hem de elektronlarla yüzeyin ısıtılmasını sağlamaktadır.

Alternatif akımın pozitif değerlerinde elektronlar yüzeye ulaşarak Jul ısıtması ile yüzeyi ısıtmakta, negatif değerlerinde ise iyonlar yüzeye ulaşarak yüzeyin kaplanmasını sağlamaktadır. Çeliğin sıcaklığı, uygulanan alternatif akım hızlandırma

voltajının büyüklüğü ile kontrol edilerek istenilen fazın elde edilmesine olanak sağlamaktadır. [57, 71].

Al kaynağı olarak, 100 mm çapında yüksek saflıkta Al katot seçilmiştir. Deneylerde kullanılan IF çeliğinin kimyasal bileşimi Çizelge 5.1’de verilmiştir. Çelik numuneler kaplamaya başlamadan önce yaklaşık 4x4 cm büyüklüklerinde kesilerek hazırlanmıştır. Daha sonra numunelerin yüzeyleri 1000 ve 1200 numaralı SiC zımparalar ile zımparalanmıştır. Zımparalanmış numuneler etanol içerisinde oda sıcaklığında ultrasonik banyoda temizlenmiş ve kurutulmuştur.

Çizelge 5.1: Kaplamalarda kullanılan düşük alaşımlı karbon çeliğinin kimyasal bileşimi.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Fe
0,0361	0,0082	0,249	0,0014	0, 0053	0,0188	0,0412	0,0341	99,6

Alüminyumlama prosesi için standart bir fiziksel buhar biriktirme ünitesi kullanılmıştır (Novatech NVT 12 KA FBB). Hızlandırma güç kaynağı olarak 50 Hz frekanslı alternatif akım kaynağı kullanılmıştır. Vakum sistemi kaplama öncesinde 5×10^{-5} Torr mertebelerine kadar vakuma alınmış, kaplama ve difüzyon aşamalarında ise arkın devamlılığını sağlamak üzere Argon gazı verilerek basınç yaklaşık 6×10^{-4} Torr değerinde tutulmuştur. Tüm deneyler boyunca sabit katot akım değeri (80 A) kullanılmıştır.

Taban malzemenin sıcaklığı, uygulanan AC voltajının genliği ile hassas olarak ayarlanabilmektedir. Isıtma ve kaplamalar sırasında numune yüzeyinin sıcaklığı DIAS Pyrospot IR 10 optik infrared pirometre ile ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Hazırlanan çelikler numune tutucusuna Al katodun tam karşısına vida ile sabitlenmiştir. Katot ve kaplanacak numune arasında bırakılan mesafe yaklaşık 15 cm’dir.

Çalışmada kullanılan numunelere ön işlem veya ön ısıtma uygulanmamıştır. Uygulanan proses parametreleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. Burada bahsedilen sıcaklıklar alüminyumlama işlemi sırasında çelik numune ön yüzeyinin sahip olduğu sıcaklıktır. Kaplama süresi bittikten sonra numuneler oda sıcaklığına kadar vakum ortamında hazne içerisinde soğutulmuştur.

Elde edilen kaplamaların özellikleri SEM, SEM-EDS, XRD ve mikrosertlik ölçümleri ile belirlenmiştir. İkili faz bölgelerinin bulunduğu düşünülen numunelerde, bu durumu doğrulamak ve yapıyı daha net görüntüleyebilmek amacıyla FIB analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.2: KA-EMIT Proses Parametreleri.

Numune Adı	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
600/30	30	600°C
700/30	30	700°C
800 /30	30	800°C
900/30	30	900°C
1000/30	30	1000°C
1000/60	60	1000°C
1000/90	90	1000°C
1100/30	30	1100°C
1100/60	60	1100°C
1100/90	90	1100°C
1200/30	30	1200°C
1200/60	60	1200°C
1200/90	90	1200°C

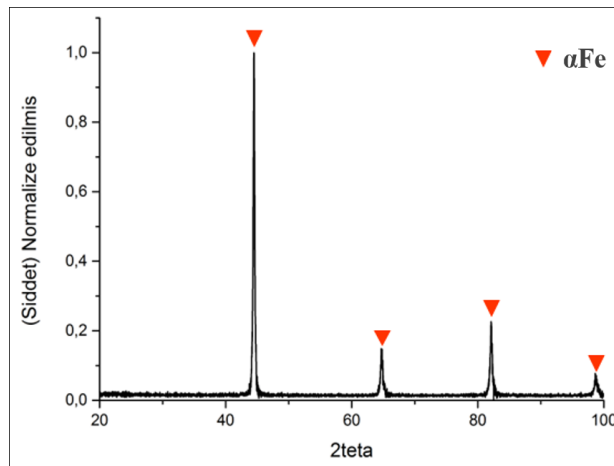
XRD analizleri için, Philips PW 3710 MPD cihazı kullanılmıştır. Faz tayinlerinde 40kV ile 40mA’de üretilen CuK α radyasyonu kullanılmıştır. 20-100° arası 2 θ ince film analizleri yapılmıştır.

SEM analizleri yapabilmek için, kullanılan taban çelik malzeme ve her bir kaplama, kesitten bakalite alınmıştır. Bakalit yüzeyleri 1200 SiC ile zımparalanmış ve daha sonra 3 μ m ve 1 μ m koloidal alümina kullanılarak parlatılmıştır.

Kaplamaların bileşim ve mikro yapılarının belirlenmesi için EDS (Noran 2100) ve SEM (Jeol JSM-5410) analizleri yapılmıştır. SEM cihazında görüntülenmiş ikili faz bölgelerinde fazları ayırmak amacıyla bazı numunelere dağlama işlemi yapılmıştır. Dağlama çözeltisi olarak HCl, HNO₃, asetik asit ve su sırasıyla hacimce 22:20:50:8 oranlarında [33] hazırlanmıştır. Dağlama çözeltisi 30 sn boyunca kesite uygulanmış ardından %3'lük Nital çözeltisi ile 30 sn dağlamaya devam edilmiştir. Alüminyum kaplanmış çelik numunelerin Vickers sertlikleri 100gf, 10gf ve 5gf yük uygulanarak Vickers Micro Indenter sertlik cihazında ölçülmüştür. İz köşegenlerin ölçümü BEI-SEM görüntüsü üzerinden alınmış ve faz sertlikleri belirlenmiştir.

5.2 Deney Sonuçları

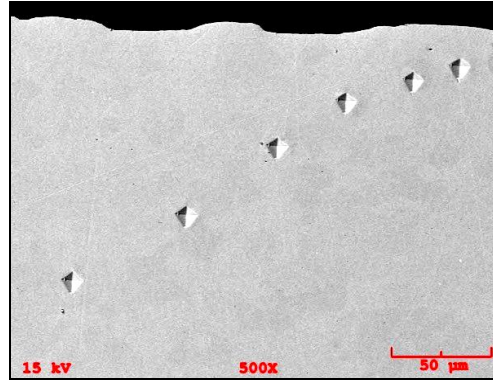
Bu tez çalışmasında yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Bölüm 5.2.1 'de "Düşük sıcaklıkta uygulanan alüminyumlama deney sonuçları" (1000°C'ye kadar olan numuneler) ve Bölüm 5.2.2'de "Yüksek sıcaklıkta uygulanan alüminyumlama deney sonuçları" (1000°C ve üstü sıcaklıktaki numuneler) olarak iki başlık altında incelenecektir. Alüminyumlama işlemlerinde kullanılan taban malzeme olan çeliğin işlem görmemiş halinin X-ışınları deseni Şekil 5.1'de verilmiştir. Pik şiddetlerini karşılaştırmak amacıyla en yüksek pik şiddeti 1 birim kabul edilerek XRD deseni çizilmiştir (normalize edilmiş şiddet). Fazların belirlenmesinde α Fe için kart no: 00-006-0696, Al kart no: 00-004-0787, Fe₂Al₅ kart no: 01-073-8846, FeAl kart no: 00-033-0020, FeAl₂ kart no: 00-033-0019, Fe₃Al kart no: 00-050-0955 kullanılmıştır.



Şekil 5.1: İşlem görmemiş IF çeliği XRD deseni.

Hiçbir işlem görmemiş IF çeliği ile alüminyumlama işlemi yapılan numunelerin sertliklerinin karşılaştırılabilmesi için, işlemsiz çeliğin mikrosertlik ölçüm sonuçları

Şekil 5.2’de verilmiştir. Taban çeliğin ortalama sertlik değeri 131 ± 10 HV değerindedir.



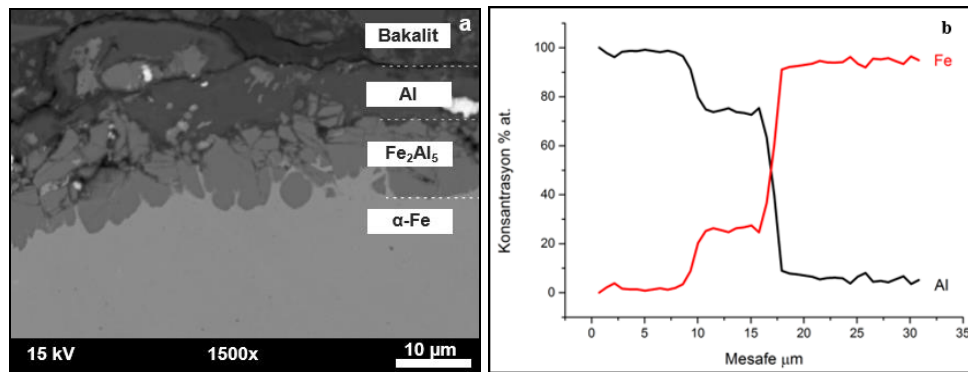
Şekil 5.2: IF çeliğinin yüzeyden ~ 150 μm derinliğe kadar HV sertlik BEI-SEM görüntüsü.

5.2.1 Düşük sıcaklıklarda uygulanan alüminyumlama işlemi sonuçları

Tezin bu bölümünde 600, 700, 800 ve 900°C sıcaklıklarda yapılmış alüminyumlama işlemlerine ait alüminyumca zengin kaplamaların karakterizasyon işlemleri yer almaktadır. Düşük sıcaklık numunelerine 30 dakika süreyle alüminyumlama işlemi uygulanmıştır.

5.2.1.1 600°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler

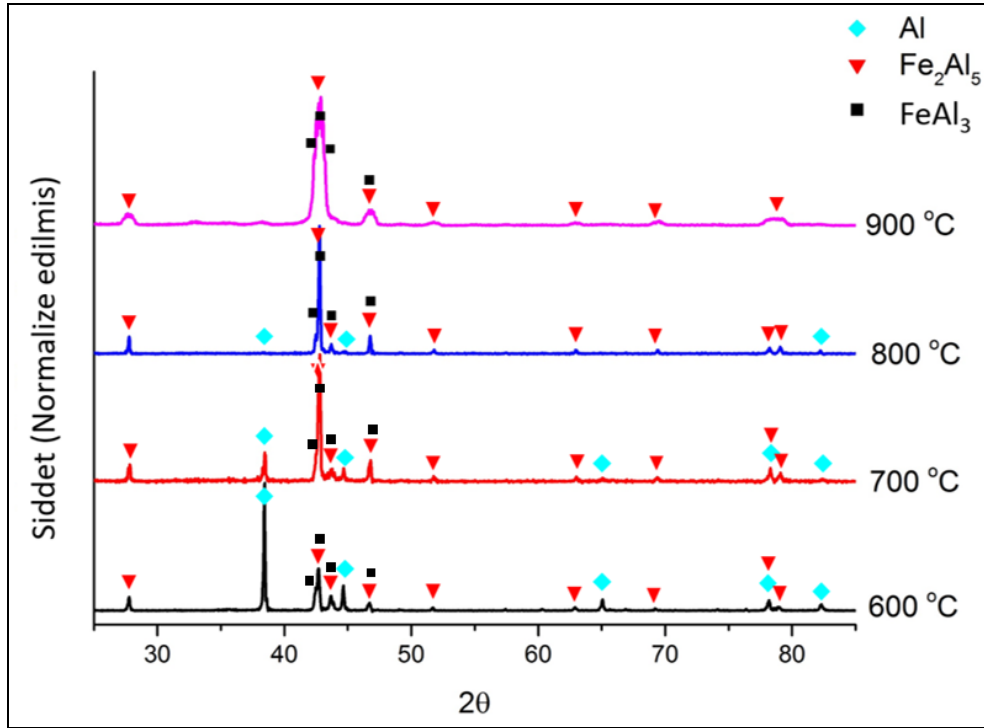
Numunenin yüzeyine 600°C sıcaklıkta 30 dakika süre boyunca alüminyumlama işlemi uygulanmıştır. Numunenin kesitinden alınmış SEM görüntüsü Şekil 5.3.a’da verilmiştir. Bu numunede elde edilen toplam tabakanın homojen olmadığı ve kalınlığının 16 ± 3 μm olduğu görülmektedir. Tabakanın genel görüntüsüne bakıldığında süreksizlik içermektedir.



Şekil 5.3: 600°C numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) çizgisel EDS grafiği.

Oluşan fazlar incelendiğinde, en üst katmanda yaklaşık 10 µm kalınlığında bir alüminyum tabakası bulunmaktadır. Bu sıcaklıkta difüzyon hızı görece düşük olduğu için bir miktar Al yüzeyde birikmiştir. Alüminyum tabakasının hemen altında Fe_2Al_5 fazı yer almaktadır. Şekil 5.3.b’de 10 µm kalınlığındaki alüminyum tabakasından sonra yaklaşık 6 µm kalınlığındaki Fe_2Al_5 faz bölgesi oluşumu görülmektedir. Bu bölgenin hemen altında ise keskin bir Al düşüşü ile $\alpha\text{-Fe}$ yer almıştır.

Düşük sıcaklık numunelerine ait XRD desenleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.4’te verilmiştir. 600/30 numunesinin üst yüzeyinden yapılan XRD analizi sonucunda tabaka yüzeyinde Al (PDF card no: 00-004-0787) ve Fe_2Al_5 (PDF card no: 01-073-8846) fazlarının olduğu doğrulanmıştır.



Şekil 5.4 : 600°C, 700°C, 800°C, 900°C numunelerine ait üst yüzeyden 2° açıyla alınmış XRD desenleri.

KA-EMIT ile 600°C sıcaklıkta uygulanan alüminyumlama işleminde çelik yüzeyine ulaşan buhar halindeki alüminyum katı hale geçmiştir. Gelen alüminyumun yoğun olması sebebiyle yüzeyde de birikerek çelik ile sürekli temas halinde olabilen bir arayüzey oluşmuştur. Bu sebeple numunelerde katı-katı difüzyonu gerçekleşmiştir. Bu koşullarda demirin alüminyuma doğru difüzyona uğraması ile ara yüzeyde oluşum entalpisinin düşük olması sebebiyle alüminyumca zengin Fe_2Al_5 oluşmuştur. Yüzeyde biriken katı alüminyum tabakası da üst yüzeyde kalmıştır. Elde edilen

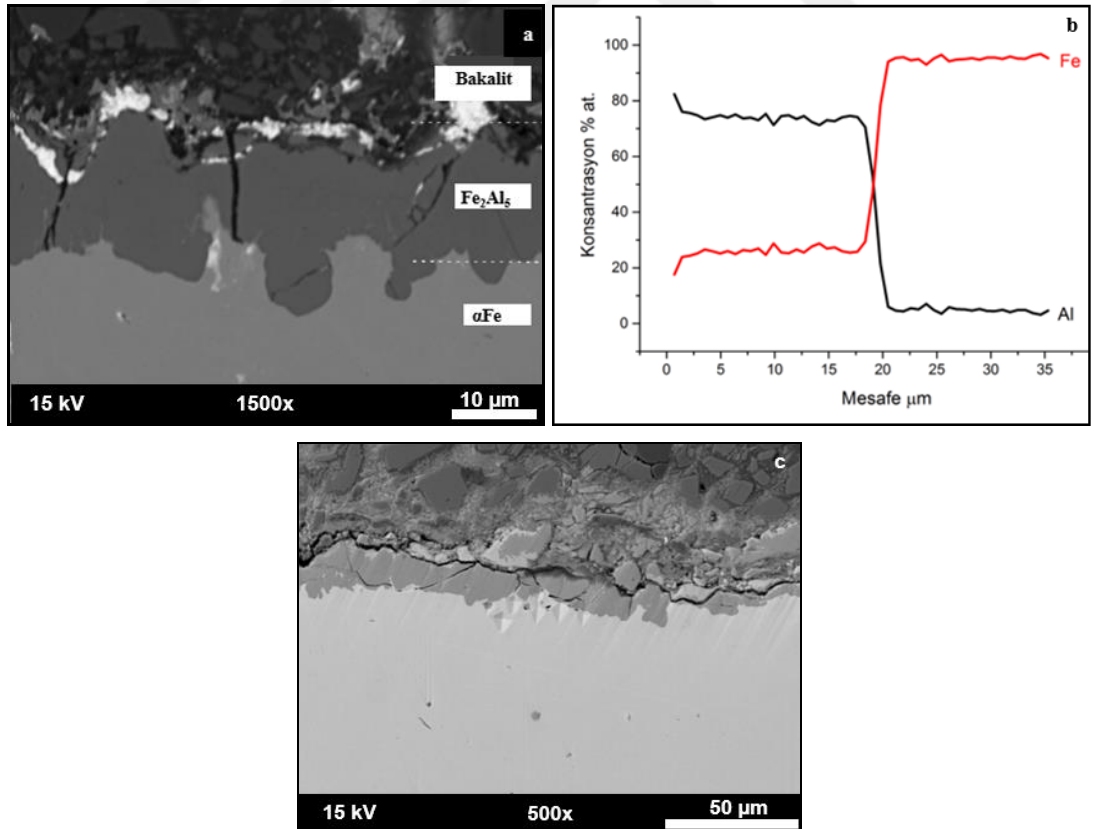
difüzyon katmanının homojen olmaması nedeni ile hem kesit hem de yüzeyden alınan sertlik değerleri çok fazla dağılım göstermiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde benzer sıcaklıklarda yapılan alüminyumlama işlemleri ile benzer sonuçlar vermiştir.

Örneğin, Li ve arkadaşları [47] paket alüminyumlama yöntemi kullanarak yaptıkları çalışmada, 20 saat süre ile 650⁰C sıcaklıkta yaptıkları alüminyumlama sonucunda yüzeyde Fe₂Al₅ ve FeAl₃ yapılarının oluştuğunu saptamışlardır.

5.2.1.2 700°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler

Bu sıcaklıkta yapılan alüminyumlama işleminde, ortalama 20 µm tabaka kalınlığı elde edilmiştir. Numunenin kesitten alınan SEM görüntüsü Şekil 5.5.a’da verilmiştir. EDS analizi sonucunda yapının ortalama 71,95 at.% Al içermesi yapının Fe₂Al₅ bileşiminde olduğunu göstermektedir.

Fe₂Al₅ fazındaki süreksizlik, 600/30 numunesine göre daha az olmuştur. Bu tabaka boyunca kompozisyonun sabit kaldığı Şekil 5.5.b’deki çizgisel EDS analizinden görülmektedir. Bu fazın hemen altında ise ince bir α-Fe fazı bölgesi yer almaktadır.



Şekil 5.5: 700°C numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) çizgisel EDS grafiği, c) sertlik izleri BEI-SEM görüntüsü.

700°C yapılan alüminyumlama işleminde yüzeyde biriken Al tabakasının kalınlığı birkaç µm mertebesine inmiştir. Bu sonuç, 600°C’de yapılan işlemle karşılaştırdığında, yüzeye gelen alüminyum sıvı halde kalması nedeni ile difüzyonun hızlandığını göstermektedir.

Bu numunenin XRD deseninde de 600°C ye göre daha düşük şiddette alüminyum pikleri yer almaktadır. XRD desenlerinde FeAl₃ yapılarının varlığı da tespit edilmiştir.

Numune yüzeyinde oluşan katman daha kalın ve homojen olduğundan kesit üzerinde 10 gf yük kullanılarak yapılan mikro sertlik ölçümleri bir birleri ile tutarlı sonuçlar elde edilebilmiştir (Şekil 5.5c). Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen sertlik değeri 1281 HV’dır. Bu değer literatürde Fe₂Al₅ fazı için verilen sertlik değerleri ile uyumludur.

Literatürde farklı yöntemler ile benzer sıcaklıkta yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sıcak daldırma ile yapılan bir çalışmada 700°C sıcaklıkta 10-60 saniye boyunca numune banyoda tutulmuştur. Uzun parmaklı yapıda 30-40 µm kalınlıkta Fe₂Al₅ tabakası ve üst yüzeyde FeAl₃ fazı tespit edilmiştir. FeAl₃ fazı çok ince ve 1-2 µm kalınlığındadır [77].

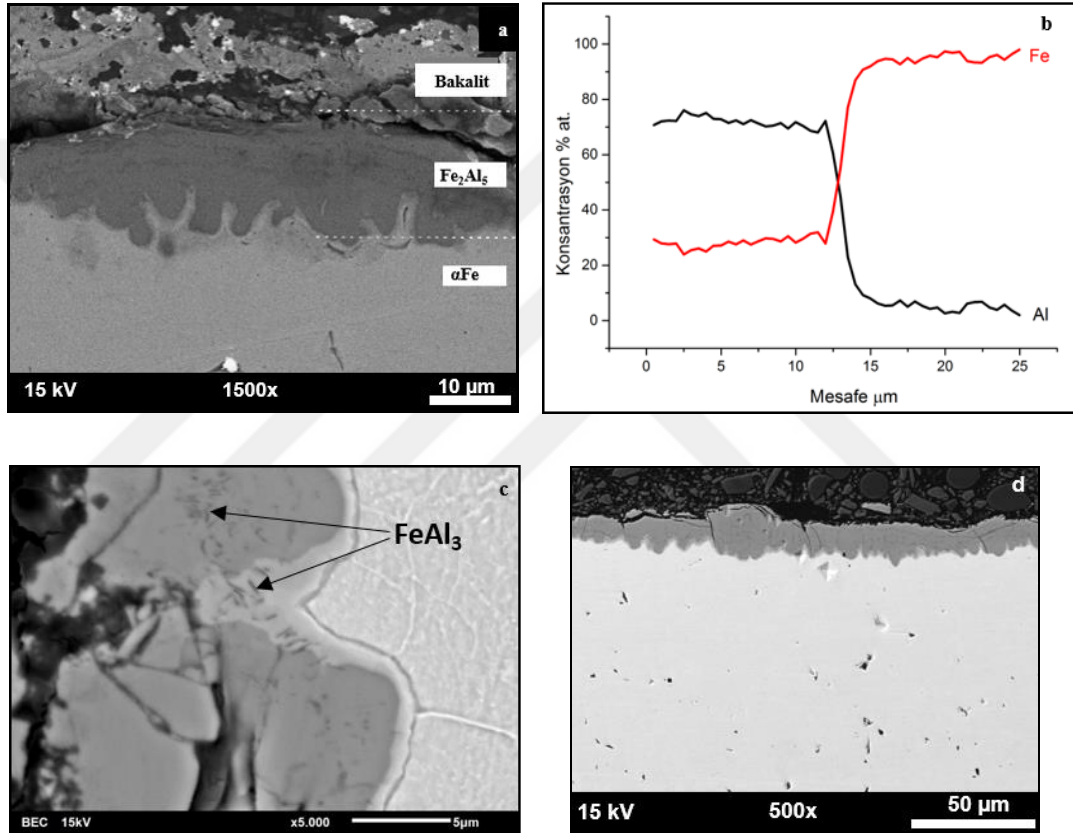
Paket alüminyumlama ile 20 saat ve 750°C sıcaklıkta yapıda yine Fe₂Al₅ ve FeAl₃ elde edilmiştir. 650°C sıcaklıkta elde ettikleri miktardan daha fazla Fe₂Al₅ içeren bir yapı elde etmişlerdir. 740 HV ölçtükleri sertlik değeri de 650°C numunesinden daha düşük olmuştur [47].

5.2.1.3 800°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler

800’de 30 dakika alüminyumlama işlemine tabii tutulan numunede çeliğe doğru girintili çıkıntılı parmaklı yapıların oluşumu belirginleşmeye başlamıştır. Yaklaşık 12±3 µm kalınlığında fazı yer almaktadır. Ancak literatürde yeralan Fe₂Al₅ parmaklı yapılarından daha kalındır. Kırılgan yapıya sahip olma ve parmaklı şekilde oluşma Fe₂Al₅ fazının özellikleridir.

800°C’de alüminyumlanan numuneye ait SEM görüntüleri ve çizgisel EDS analizi Şekil 5.6a ve b’de verilmiştir. Buna göre numune yüzeyindeki difüzyon katman kalınlığı 12±3 µm’dur. Katman kalınlığı 600 ve 700°C’de işlem gören numunelerdeki difüzyon katman kalınlığına yakındır. EDS analiz sonuçları bu katmanı Fe₂Al₅

kompozisyonundan daha yüksek alüminyum içerdiğini göstermektedir. Dolayısı ile sıcaklığın artışı difüzyon katman kalınlığını artırma etkisi sınırlı kalmıştır. Bu sıcaklıkta yapılan işlem sonucu sıcak daldırma ile yapılan alüminyumlama işlemlerinde gözlenen ince bir FeAl katmanı ile çevrelenen tipik parmaklı büyüme morfolojileri de belirgin hale gelmektedir. 5000x’de alınan geri saçınımlı (BSI) görüntüleri de bu oluşumu desteklemektedir (Şekil 5.6.c). Aynı görüntü içerisinde çizgisel karakterde koyu siyah çökelti olduğu görülmektedir. Bu çökeltilerin koyu renkte olması alüminyum içeriklerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.6: 800°C numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) çizgisel EDS grafiği, c) 5000X büyütmedeki BEI-SEM görüntüsü, d) sertlik izleri BEI-SEM görüntüsü.

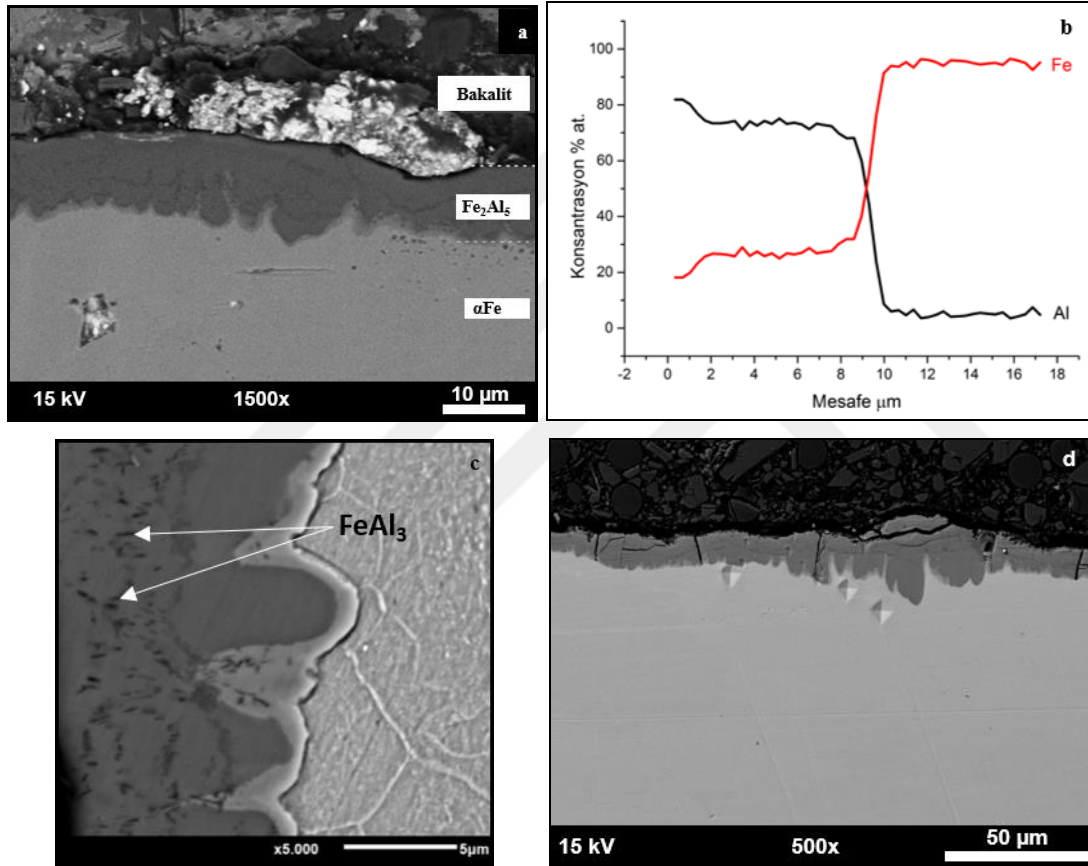
Numunelerden alına XRD desenleri yapının ağırlıklı olarak Fe₂Al₅ fazından oluştuğunu, yapıda bu fazların yanında FeAl₃ ve Al fazlarının da bulunduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak bu sıcaklıkta yapılan işlem sonucunda Fe₂Al₅ fazının oluştuğu, bu faz içerisinde FeAl₃ yapılarının ince çizgisel çökelti halinde dağıldığı ve tipik FeAl fazı ile çevrelenen parmaklı yapıların belirgin hale gelmeye başladığı saptanmıştır. Numunenin kesiti üzerinden 10 gf kullanılarak alınan mikrosertlik ölçümleri

sonucunda katman sertliğinin 700°C de elde edilen sertlik değerinden daha düşük olan 1045 HV değerinde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç yapıdaki daha düşük sertlikteki FeAl_3 fazının varlığına bağlanabilir.

5.2.1.4 900°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler

Bu sıcaklıkta yapılan alüminyumlama işleminde elde edilen yapı 800°C sıcaklıktaki yapılara çok benzerdir. Difüzyon bölgesinin kalınlığı yaklaşık 10-12 μm ’dir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7: 900°C numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) çizgisel EDS grafiği, c) 5000x büyütmedeki BEI-SEM görüntüsü, d) sertlik izleri BEI-SEM görüntüsü.

Bu yapıda FeAl_3 fazlarının yoğunluğu daha fazladır ve ikili faz bölgesinin sertliği 800°C’deki yapılara benzeş olarak 1050 HV değerindedir. Çelik ile ikili faz bölgesi arasında oluşan parmaklı Fe_2Al_5 fazını çevreleyen FeAl fazı kalınlaşarak 1-5 μm civarına çıkmıştır. Bu sıcaklıkta yapılan işlemde parmaklı faz oluşumunun düzleşmeye başladığı da gözlenmektedir. Chen ve arkadaşları sıcak daldırma ile yaptıkları çalışmada benzer sıcaklıklar için benzer sonuçları elde etmişlerdir. Sıcaklık 700°C’den başlayarak 1000°C çıkarıldığında parmaklı yapının düz hale

geldiğini, ancak artan sıcaklıkla kaplamanın kalınlığını artıramadıklarını, Fe_2Al_5 kalınlığının azaldığını görmüşlerdir [77].

800 ve 900°C’de elde edilen XRD desenleri birbirleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 5.4) $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_3$ piklerinin birbirlerine oldukça yakın konuma yer aldığı 42.5 derece civarındaki pikin genişlediği gözlenmiştir. Bu genişlemenin nedeninin yapı içerisindeki FeAl_3 oranının (5.7 c) artışı ile orantılı olduğu düşünülmektedir.

5.2.1.5 600, 700, 800, 900°C’de yapılan alüminyumlama sonuçlarının irdelenmesi

600-900°C aralığında KA-EMIT yöntemi kullanılarak yapılan işlemler sonucunda literatür ile benzer şekilde yüzeylerde oluşan ana fazın Fe_2Al_5 olduğu gözlenmiştir. 600°C’de katı-katı üzerinden yürüyen difüzyon süreci sırasında homojen olmayan bir katman oluşumu gözlenmiştir.

Bu süreçte oluşan Fe_2Al_5 katmanı beklenildiği üzere düzensiz şekilde büyümüştür. Sıcaklığın 700°C’ye çıkarılması ile difüzyon çifti sıvı alüminyum katı çelik arasında gerçekleşmeye başlamıştır. Bu sıcaklıkta yapılan işlem sıcak daldırma ile alüminyumlamaya benzer şekilde ilerlemektedir. Özetle yüzeyde biriken sıvı halde alüminyumun içerisine demirin difüzyonu sonucu [Bölüm 4] gerçekleşmektedir. Sıcaklığın 900°C’ye kadar artırılması ile yapılarda parmaklı şekilde çeliğe doğru oluşan Fe_2Al_5 fazının tüm arayüzeyi kaplaması nedeni ile difüzyonun sınırlanması sonucu tabaka kalınlıklarında artış elde edilememiştir [77].

Özellikle 800°C ve 900°C sıcaklıklarda yapılan işlemler sonucunda Fe_2Al_5 katmanı içerisinde FeAl_3 çökeltilerinin oluşması (Şekil 5.6-5.7) literatürde kullanılan farklı yöntemler kullanılarak benzer sıcaklıklarda yapılan alüminyumlama sonucu elde edilen yapılarla arasındaki en önemli farklılıktır. Alüminyumlama sırasında FeAl_3 yapılarının oluşabileceği daha önceki çalışmalarda ortaya konmuştur.

Ancak bu çalışmalar, bu fazların soğutma sırasında yüzeyde var olan sıvı alüminyum içerisinde çözülmüş durumda olan katı haldeki çözünme sınırının üzerinde olan fazla demir çökmesi ile oluştuğunu göstermektedir. Dolayısı ile Fe_3Al fazı Fe_2Al_5 fazının üzerinde yer alan alüminyum katmanının içerisinde yer almaktadır [79]. KA-EMIT işlemi ise bu fazların Fe_2Al_5 fazının içerisinde yer almasına neden olmaktadır. Bu gözleme yönelik literatürde herhangi bir veriye rastlanmamıştır.

Gözlenen bu farklılığın alüminyumun sürekli olarak sıvı fazda yüzeyde sonsuz bir kaynak olarak yer almamasından ve KA ile oluşturulan Al plazmasının yüksek enerjili olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. KA-EMIT yönteminde buhar fazında yüzeye gelen alüminyumun yüzeyde kondense olarak sıvılaşması ve sıvı alüminyum ile katı demir arasında gerçekleşen difüzyon sonucu fazlar oluşmaktadır. İşlem sıcaklığının artışı ile yüzeyde biriken alüminyum miktarı azalmakta difüzyon katmanı kalınlığı artmamaktadır.

Yüksek enerjili alüminyum iyonları yüzeyde oluşan Fe_2Al_5 katmanı içerisinde difüzyonu hızlandırıcı etkiler (hatalar) oluşturabilirler. Yüksek enerjili iyonların katı yüzeylerde bu tür etkiler yarattığı bilinmektedir (Bölüm 3.3.6). Alüminyumun Fe_2Al_5 'in kararlı yapısına bu şekilde sokulması ile denge diyagramında gözlenen $Fe_2Al_5+FeAl_3$ ikili faz bölgesine bileşim açısından ulaşılmış olma olasılığı yüksektir.

Düşük sıcaklık numunelerinde elde edilen sertlik değerleri karşılaştırıldığında Fe_2Al_5 fazı 1280 HV değerinde ve kırılmış bir yapı sergilemektedir. İçerisinde dağılmış halde $FeAl_3$ fazını içeren Fe_2Al_5 fazı ise 1050 HV sertliğinde olmuş ve kırılmış yapısı kaybolmuştur. Fe_2Al_5 fazının sertliği literatürde 1000-1158 HV aralığında, $FeAl_3$ fazı ise 772-1017 HV aralığında tanımlanmaktadır. Yapının içerisinde noktacıklar halinde dağılmış olan daha düşük sertlikteki $FeAl_3$ fazı, Fe_2Al_5 fazının sertliğini düşürmüştür.

5.2.2 Yüksek sıcaklıklarda uygulanan alüminyumlama işlemi sonuçları

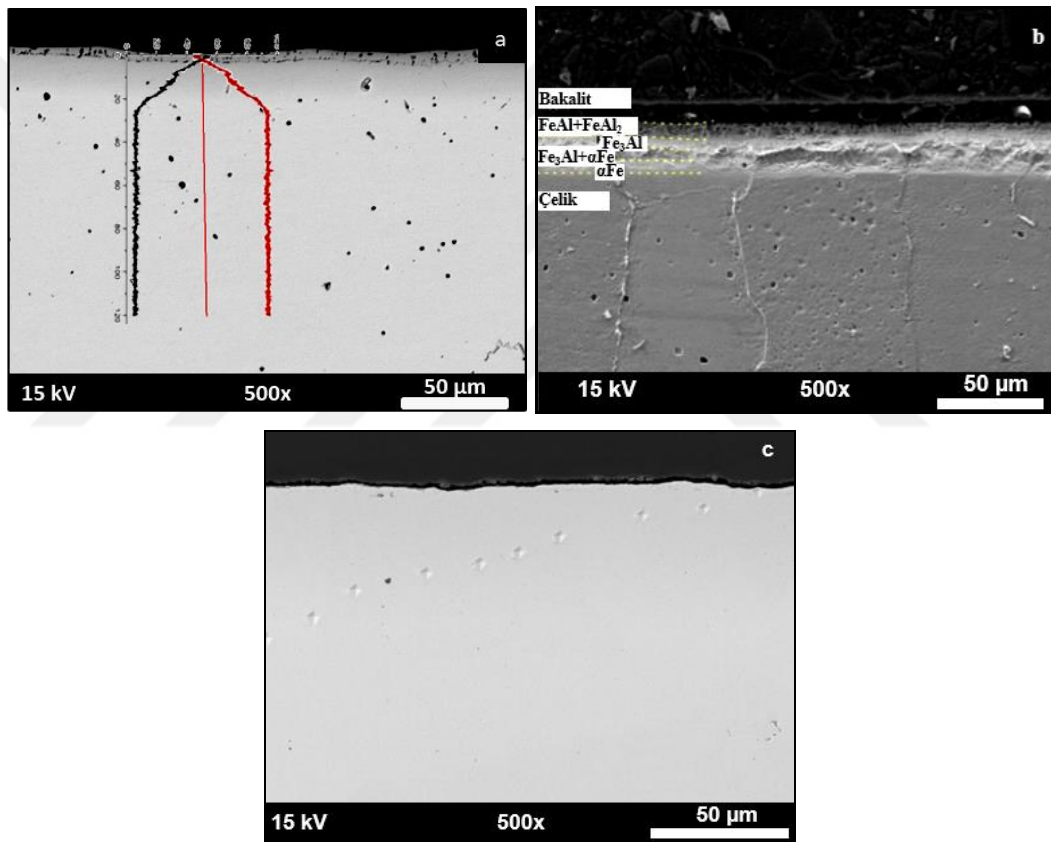
Tezin bu bölümünde 1000°C, 1100°C ve 1200°C sıcaklıklarında 30 dk, 60 dk ve 90 dk'lık alüminyumlama işlemleri sonucunda elde edilmiş olan fazlar açıklanacaktır. Düşük sıcaklık numunelerinde $FeAl_3$, Fe_2Al_5 ve $FeAl$ oluşturulurken, Fe_3Al yapısı elde edilememiştir. Düşük geçiş sıcaklığında ve kısa zamanda oluşması sebebiyle, düzen oranı ve hacmi de oldukça az olduğundan bu fazı homojen bir halde oluşturmak zor olmaktadır [33].

Difüzyon sıcaklığının artırılması ile difüzyon çiftinin katı demir-sıvı alüminyum çiftinden katı demir-gaz alüminyum çiftine dönüştürülmesi ile bu yapıların elde edilebildiği bilinmektedir. Taban malzeme sıcaklığının alüminyumun yüzeyde sıvı faz olarak kalamayacağı bir düzeye erişmesi difüzyonu alüminyumun demire difüzyonu şekline dönüştürmesi sonucunu doğurmaktadır.

5.2.2.1 1000°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler

Bu bölümde 1000°C sıcaklıkta 30 dk, 60 dk ve 90 dk boyunca alüminyumlama işlemi yapılmış numunelere ait sonuçlar verilmiştir.

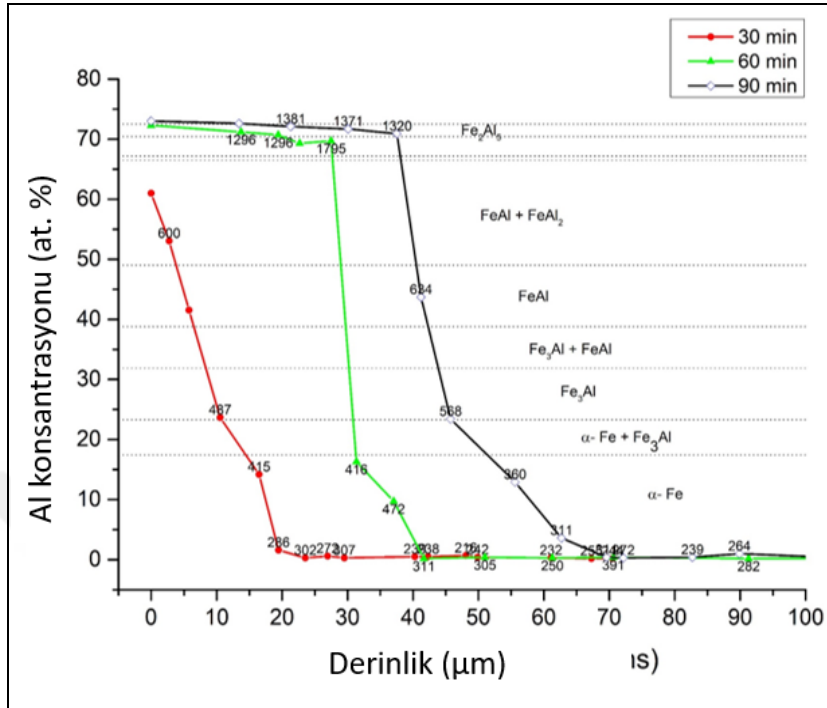
1000/30 numunesinin yüzeyindeki toplam difüzyon katmanı kalınlığı 20-25 mikron arasında değişmektedir. Numunenin en üst yüzeyinde boşluklu ince bir katman (4-6 μm) vardır. Bu katman EDS analizlerine göre $\text{FeAl}+\text{FeAl}_2$ bileşim aralığındadır (Şekil 5.8a, 5.9). Bu katmanın altında sırası ile bileşim açısından Fe_3Al , $\text{Fe}_3\text{Al}+\alpha\text{Fe}$ ve αFe ’e tekabül eden fazlar sıralanmıştır. Bu katmanların kalınlıkları yaklaşık 5’er μm civarındadır.



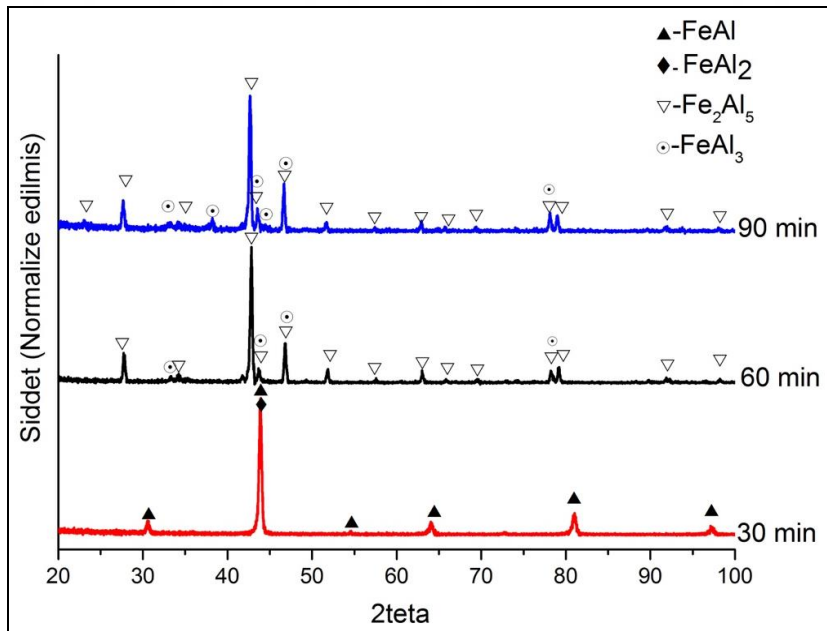
Şekil 5.8: 1000/30 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış yüzeye ait SEI-SEM görüntüsü, c) sertlik izleri SEM görüntüsü.

Numunenin XRD deseni incelendiğinde piklerin FeAl ve Fe_3Al fazlarının pikleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu iki fazın XRD desenleri (Şekil 5.10) birbirlerine çok benzeş olduğundan ayırt edilebilmeleri çok zordur [27]. Bu nedenle oluşan fazların katman boyunca ayırt edilebilmesi için ağırlıklı olarak EDS analizlerinden ve alüminyumca zengin fazları daha çok etkileyen bir dağlama çözeltisi kullanılarak yapılan metalografik incelemelerden yararlanılmıştır. Şekil 5.10 üzerinde belirtilen

fazların her biri Al konsantrasyonuna bağlı Fe-Al faz diyagramında (termodinamik olarak kararlı) yer alan fazlardır.



Şekil 5.9: 1000°C sıcaklıkta 30 dk, 60 dk, 90 dk süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere ait derinliğe bağlı Al konsantrasyonu grafiği.



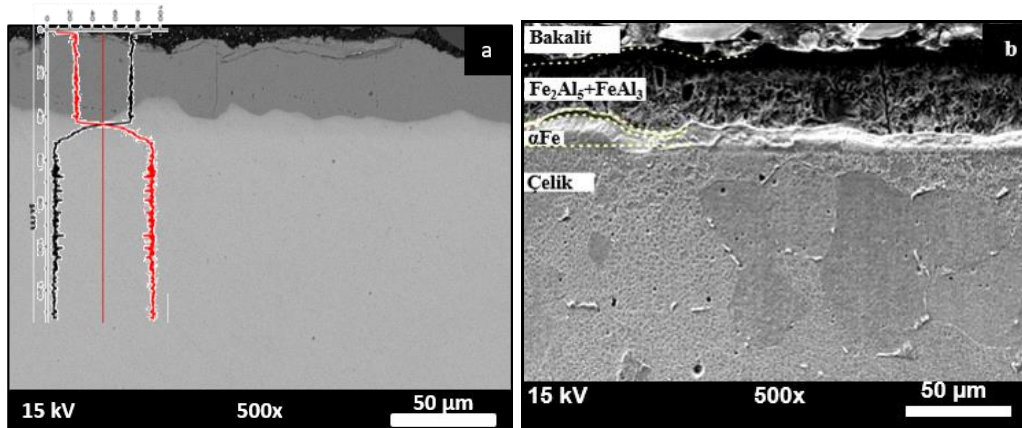
Şekil 5.10: 1000°C sıcaklıkta 30 dk, 60 dk, 90dk süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere ait XRD desenleri.

Bu katmanlı yapının en üstünde yer alan FeAl+FeAl₂ tabakasının difüzyon işleminin başlatılması sonucu oluşan ilk faz olduğu, ilerleyen difüzyon sürecinin bu katmanın

içerisinden alüminyumun geçiş hızı ile kontrol edildiği ve FeAl fazının öncelikli oluşum nedeninin ise oluşum serbest enerji değerinin çok negatif olması olduğu şeklinde açıklanmaktadır [90]. Yüzeydeki boşluklu yapının (Kirkendall boşlukları) ise, FeAl katmanı içerisinde Fe ve Al difüzyon katsayısı arasındaki büyük fark (FeAl içerisindeki Al difüzyon katsayısı Fe difüzyon katsayısının 10 katıdır [33]) nedeni ile oluşması ile ilintilendirilmiştir [45].

1000/30 numunesinin FeAl+FeAl₂ bölgesinde sertlik değeri yaklaşık olarak 600 HV, bu tabakanın altında kalan Fe₃Al+α-Fe bölgesindeki ortalama sertlik değeri ise 487-415 HV olarak bulunmuştur. Daha alt katmandaki ortalama sertlik değeri 220 HV ölçülmüştür. Burada sertlik değerinin artışıdaki temel etken, demir kafesinin içinde alüminyum atomunun çözünmesi ile α-Fe fazının oluşmasıdır. Hiçbir işlem görmemiş taban karbon çeliği numunesinin sertliği 110-150 HV aralığındadır.

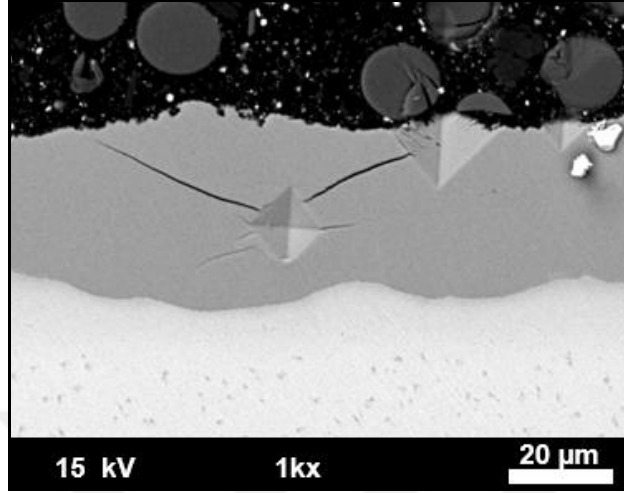
1000°C ve 60 dakika süre ile gerçekleştirilen alüminyumlama işlemi sonrası elde edilen kesit SEM görüntüsü, Şekil 5.11'de verilmiştir. Alüminyumun yüzeyden derine difüzyona uğradığı toplam kalınlık 40-45 µm civarında olmuştur (Şekil 5.9). Üst yüzeyde 30 µm kalınlığında Fe₂Al₅ fazı oluşmuştur Şekil 5.9'daki konsantrasyon grafiğine bakıldığında Fe₂Al₅ fazından sonra ani bir düşüş olduğu görülmektedir. XRD deseni (Şekil 5.10) incelendiğinde Fe₂Al₅ fazının yanısıra FeAl₃ varlığına dair pikler de görülmektedir.



Şekil 5.11 : 1000/60 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü.

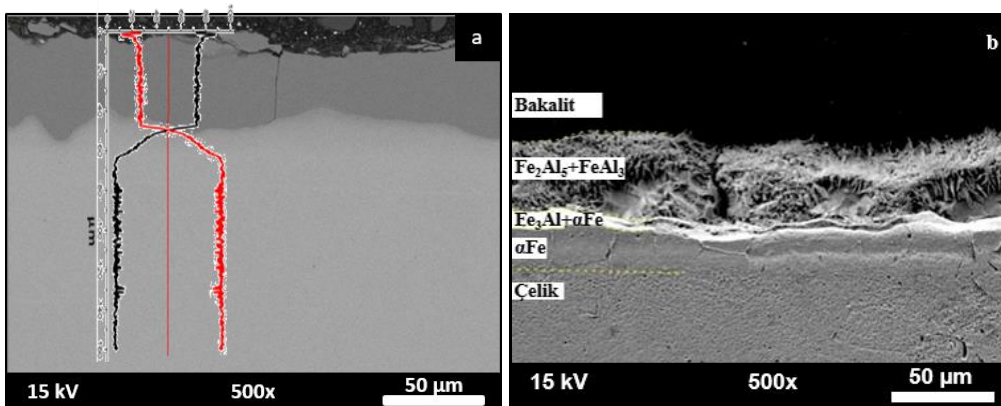
Mikrosertlik analizleri incelendiğinde en üst yüzeydeki Fe₂Al₅+FeAl₃ bölgesinin sertliği 1296 HV olmuştur. α-Fe bölgesinde sertlik değeri 220-200 HV mertebelerindedir.

Daha fazla yük uygulandığında (100 gf) üst katmanda bulunan Fe_2Al_5 tabakasında kırılma oluşmuştur. Yüzeyden derine doğru 100 gf yük ile oluşan kırığın görüntüsü Şekil 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.12: 1000/60 numunesine ait kesitten alınmış mikrosertlik iz görüntüsü (BEI-SEM).

Difüzyon süresinin 90 dakikaya çıkarılması ile 1000/60 numunesine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Toplam difüzyon mesafesinde artış olmuş ve tabaka kalınlığı 65-70 μm değerine ulaşmıştır (Şekil 5.9). Şekil 5.13’de verilen 1000/90 kesiti incelendiğinde; en üst tabakada yaklaşık 45 μm kalınlıkta $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_3$ ikili bölgesi vardır. Şekil 5.13b’de verilen dağlanmış SEM fotoğrafında ikili faz bölgesinde belirgin bir iğneli yapı görülmektedir.

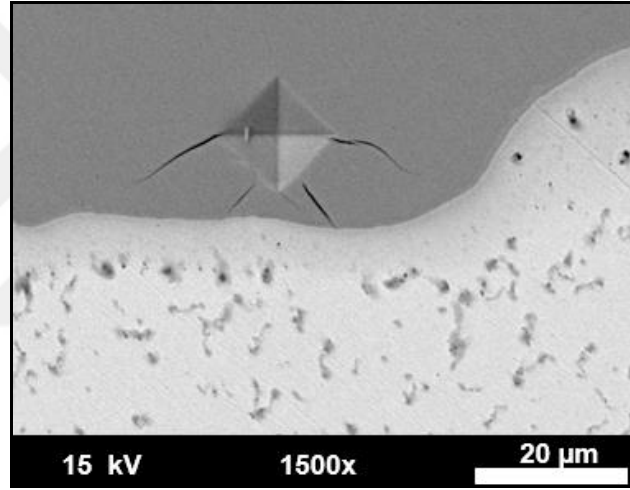


Şekil 5.13: 1000/90 numunesine ait kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü (a), Dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü (b).

Numunelerin dağlama sonrası gösterdikleri iğneli morfoloji genellikle ikili faz bölgelerini işaret etmektedir.

Kullanılan dağlama çözeltisi alüminyumca zengin fazlar üzerinde daha etkili olduğundan alüminyumca zengin $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_3$ faz karışımında çözünmenin çok daha fazla olduğu, demirce zengin bölgede çözünmenin daha az olduğu görülmektedir. Bu bölgenin altında yine bir ikili faz bölgesi ($\text{Fe}_3\text{Al} + \alpha\text{-Fe}$) oluşmuştur. Çeliğe komşu yüzeyde ise $\alpha\text{-Fe}$ yer almaktadır. XRD analizleri sonucunda Fe_2Al_5 ve FeAl_3 pikleri saptanmıştır (Şekil 5.10).

1000/90 numunesindeki ikili faz bölgesinde 1380 HV sertlik elde edilmiştir. Altındaki $\text{Fe}_3\text{Al} + \alpha\text{-Fe}$ bölgesinde sertlik 684-568 HV aralığında değişmektedir. Aynı isimlendirilen fazların içerdiği alüminyum ve demir yüzdelерinin değışkenlik göstermesi aynı fazlar için farklı sertlik değерlerinin oluşmasına sebep olmaktadır. 100 gf yük altında $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_3$ bölgesinde oluşan çatlak Şekil 5.14'te verilmiştir.



Şekil 5.14: 1000/90 numunesine ait 100 gf yükü kesitten alınmış mikrosertlik iz görüntüsü (BEI-SEM).

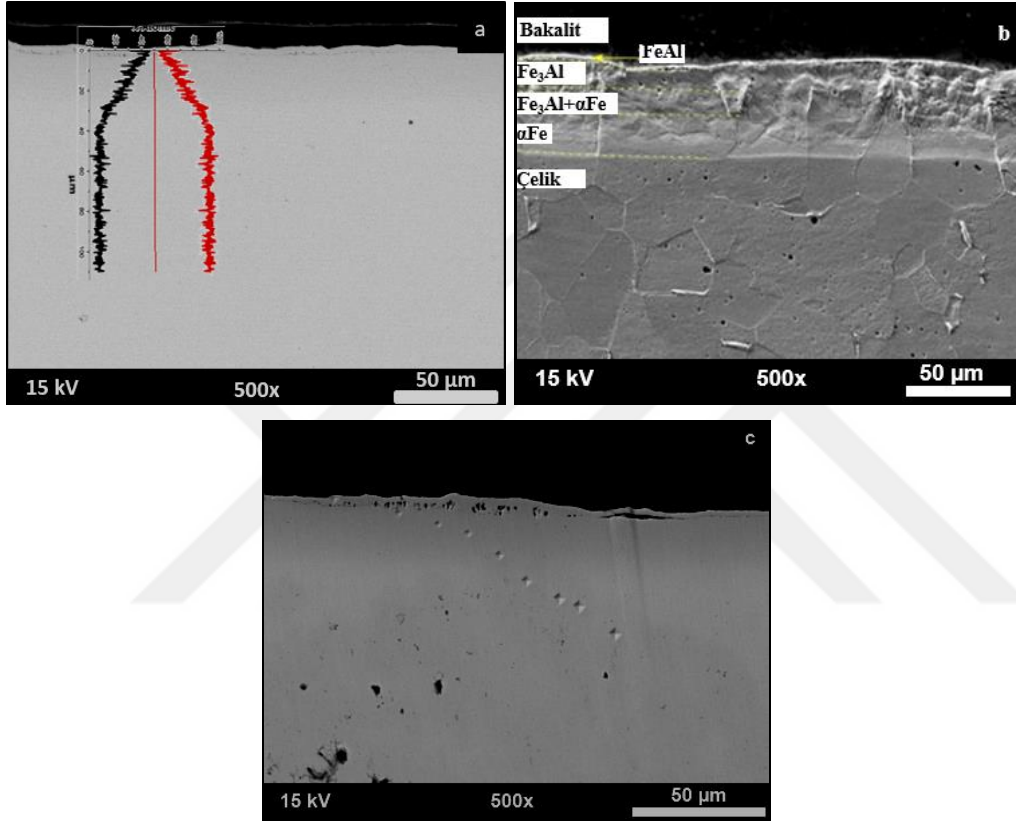
5.2.2.2 1100°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler

1100°C’de 30 dakika boyunca çelik yüzeyinde alüminyumlama gerçekleştirildiğinde, FeAl fazı ve bunun hemen altında Fe_3Al fazı tespit edilmiştir (Şekil 5.15). Bu sıcaklıkta yapılan işlemde FeAl katmanındaki boşlukların 1000/30 numunesine göre daha az olduğu görülmektedir. Boşlukların hemen altında FeAl fazından soğuma esnasında oluşan, yaklaşık 10 μm kalınlığında Fe_3Al fazı vardır.

Dağlanmış yapılarda gözlenen ikili faz yapısı Fe_3Al bölgesinin içinde ayrıca FeAl fazının da bulunduğu ve bu durumun FeAl ’nin Fe_3Al ’ye yavaş dönüşümüyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu fazı takiben yaklaşık 10 μm kalınlığında $\text{Fe}_3\text{Al} + \alpha\text{-Fe}$ ikili faz bölgesi yer almıştır.

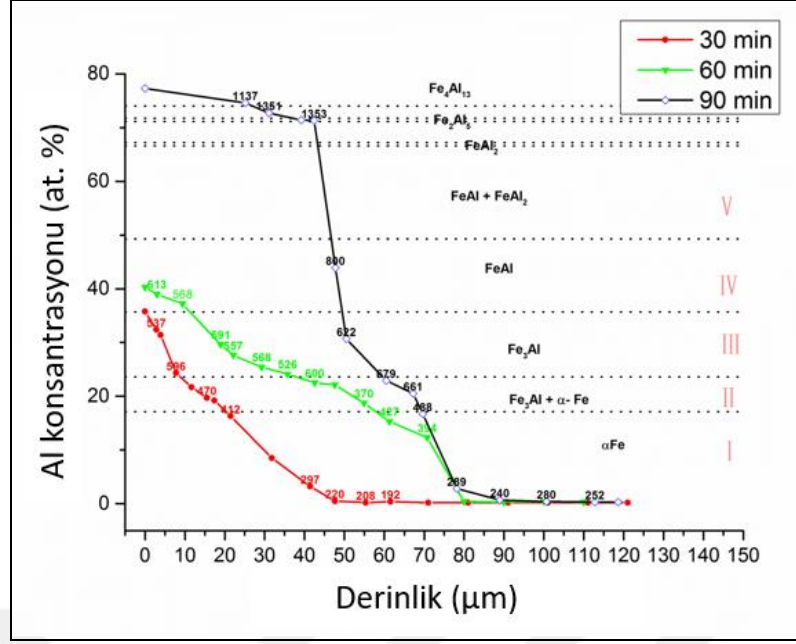
Şekil 5.15b’de verilen dağlanmış numune SEM görüntüsünde α -Fe fazı ve hemen bitişiğindeki çeliğin tane yapısı görülebilmektedir. Oluşan fazlar çeliğin tane yönelmesine göre oluşmuştur.

Toplam difüzyon kalınlığı Şekil 5.16’da verildiği gibi yaklaşık 45-50 μm ’dir. Sıcaklığın artırılmış olması beklenildiği gibi difüzyon hızını artırmıştır ve tabaka kalınlığı 1000/30 numunesinden farklı olarak daha kalın olmuştur.

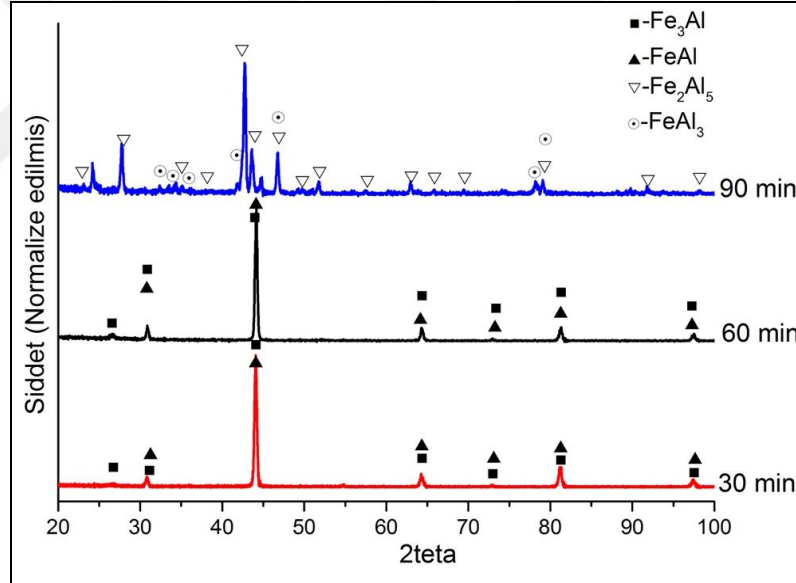


Şekil 5.15: 1100/30 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü, c) sertlik izleri SEM görüntüsü.

1100/30 numunesinin yüzeyden alınmış XRD deseni Şekil 5.17’de verilmiştir. FeAl ve Fe₃Al (PDF card no: 00-050-0955) ana pikleri aynı açıda olduğu için birbirinden ayırmak zor olmaktadır [14, 105]. Ancak Fe₃Al’ye ait süperlatis pikleri ile bu iki faz birbirinden ayrılabilir. XRD deseninde yer alan $\sim 27^\circ$ düşük şiddetli pik Fe₃Al süperlatis piklerinden biridir. Konsantrasyon-derinlik grafiğinden de görülebileceği gibi fazlar geniş konsantrasyon aralıklarında yer alabilmektedir. XRD piklerin keskin değil, geniş olarak çıkmasının sebebi farklı konsantrasyonlardaki Fe₃Al fazının piklerinin birleşimi olmasıdır. Farklı alüminyum içeriklerinde aynı fazın oluşabilmesi sertlik değerleri üzerinde de etkilidir.



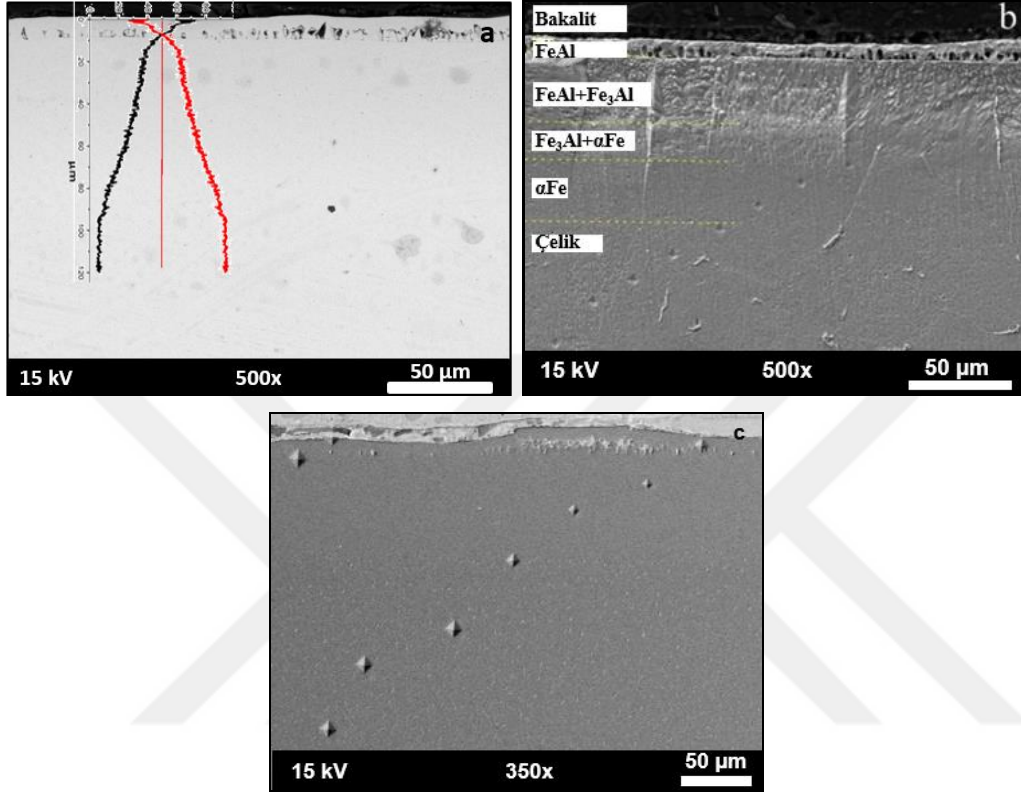
Şekil 5.16 : 1100°C sıcaklıkta 30 dk, 60 dk, 90dk süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere ait derinliğe bağlı Al konsantrasyonu grafiği.



Şekil 5.17: 1100°C sıcaklıkta 30 dk, 60 dk, 90dk süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere ait XRD desenleri.

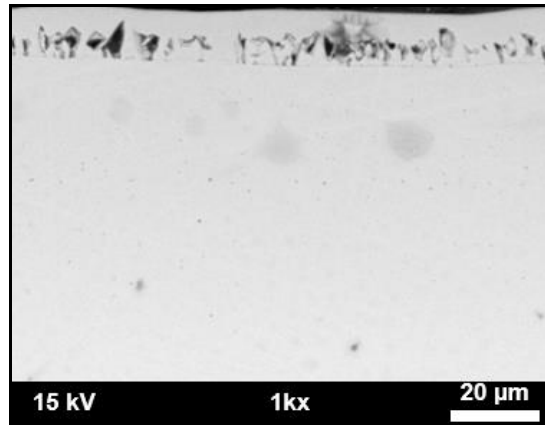
İnce bir tabaka olması sebebiyle FeAl fazının sertliği ölçülememiştir. Hemen altında kalan Fe₃Al bölgesinde sertlik 537-596 HV, α-Fe bölgesine inildiğinde sertlik yine 220-230 HV mertebelerinde olmuştur. 30 dakika süre 1100°C’de yapılan difüzyon işlemi sonucu oluşan katman yapıları 1000/30 numunesi ile benzeştir ancak toplam katman kalınlığı artmıştır. Kalınlık artışı özellikle 2. ve 3. katmanlarda gözlenmiştir. Alüminyumlama süresi artırıldığında, 1100/60 numunesinde toplam difüzyon kalınlığı ve FeAl faz bölgesinin kalınlığı artmıştır (Şekil 5.18).

Şekil 5.18b’de verilen dağlanmış görüntüler incelendiğinde tek fazlı bir yapı değil, FeAl+Fe₃Al ikili faz yapısı gözlenmektedir. Toplam difüzyon derinliği 80 µm olurken, FeAl fazı yüzeyden itibaren ortalama 10 µm kalınlığındadır ve boşluklu yapı daha belirgin bir şekilde oluşmuştur (Şekil 5.16).



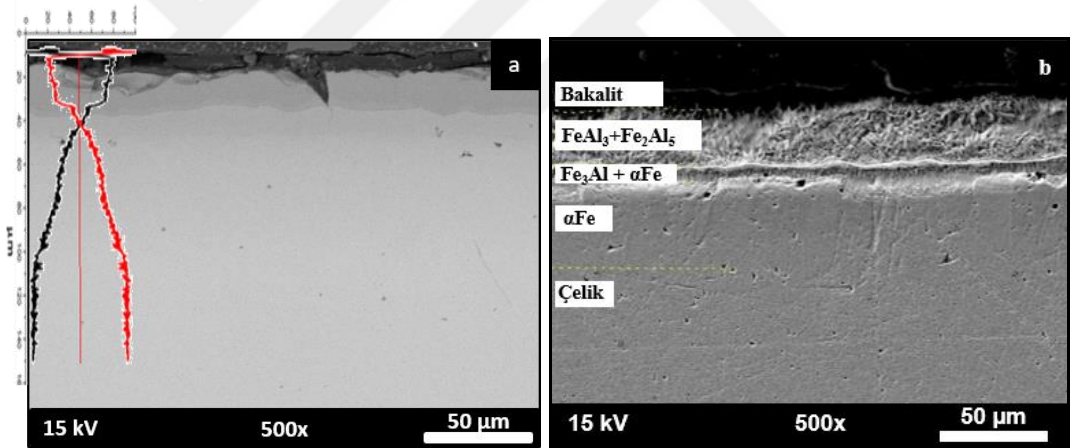
Şekil 5.18 : 1100/60 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü, c) sertlik izleri SEM görüntüsü.

Şekil 5.19’da boşluklu yapılar 1kx büyütmede daha ayrıntılı görülmektedir. Bazı boşlukların büyüklükleri yaklaşık 10 µm’dir.



Şekil 5.19 : 1100/60 numunesine ait kesitten 1kx büyütmede alınmış BEI-SEM görüntüsü.

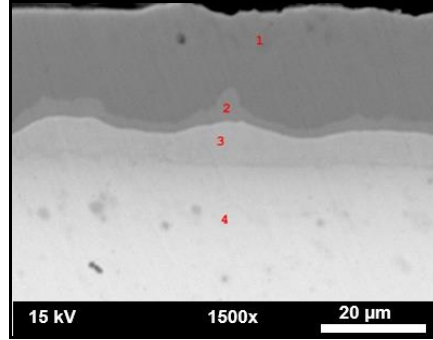
Şekil 5.17’de verilen XRD deseni incelendiğinde yapıda FeAl ve Fe₃Al fazlarına ait pikler görülmektedir. Fe₃Al fazı 54° civarındaki süperlatis pikinin varlığı ile belirlenmiştir. İkili faz bölgesi ve FeAl fazı boyunca sertlikte önemli bir farklılık olmamıştır ve sertlik değerleri 600-500 HV aralığında değişmektedir. Bu sonuçlar 1000/60 numunesi ile karşılaştırıldığında 1000°C’de gözlenen Fe₂Al₅ fazının bu koşullar altında oluşmadığı ve FeAl, Fe₃Al+αFe katman yapısının kalınlaştığını göstermektedir. 1100°C sıcaklıkta alüminyumlama süresi 90 dakikaya çıkarıldığında oluşan fazlar ve kalınlıkları Şekil 5.16 ve Şekil 5.20’de verilmiştir. Toplam kalınlık 90 µm’ye kadar ulaşmıştır. Üst tabakada alüminyumca zengin ve kalınlığı 55 µm bulan Fe₂Al₅+FeAl₃ ikili faz bölgesi oluşmuştur. Difüzyonun zamana bağlı etkisi 1000/60 ve 1000/90 numunelerine benzer şekilde Fe₂Al₅ oluşması şeklinde gerçekleşmiştir. Bu tabakanın altında kalınlığı düşük olan demirce zengin Fe₃Al+α-Fe bölgesi yer almıştır. Şekil 5.17’de verilen 1000/90 numunesi XRD deseni, fazları doğrulamaktadır.



Şekil 5.20 : 1100/90 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü.

Geri saçılan elektronların görüntüsünde alüminyum konsantrasyonu farklı fazların katmanlar halinde yer aldığı görülebilmektedir (Şekil 5.21). Yapının katmanlar halinde alüminyumca zengin fazları içerdiği görülebilmektedir. İkili faz bölgesinin (1) altında ~4 µm kalınlığında ince bir tabaka Fe₂Al₅ fazı (2) mevcuttur. Hemen altında yaklaşık 7 µm kalınlığında FeAl₂ fazı (3) vardır. Alüminyum miktarı azaldıkça demirce zengin fazlar (4) yer almıştır. Yapılan sertlik analizlerinde Fe₂Al₅+FeAl₃ ikili faz bölgesinin sertliği 1137-1353 HV aralığındadır. Altındaki tabakada yaklaşık 840 HV sertlik değeri elde edilmiştir. FeAl₂+FeAl sınırına denk

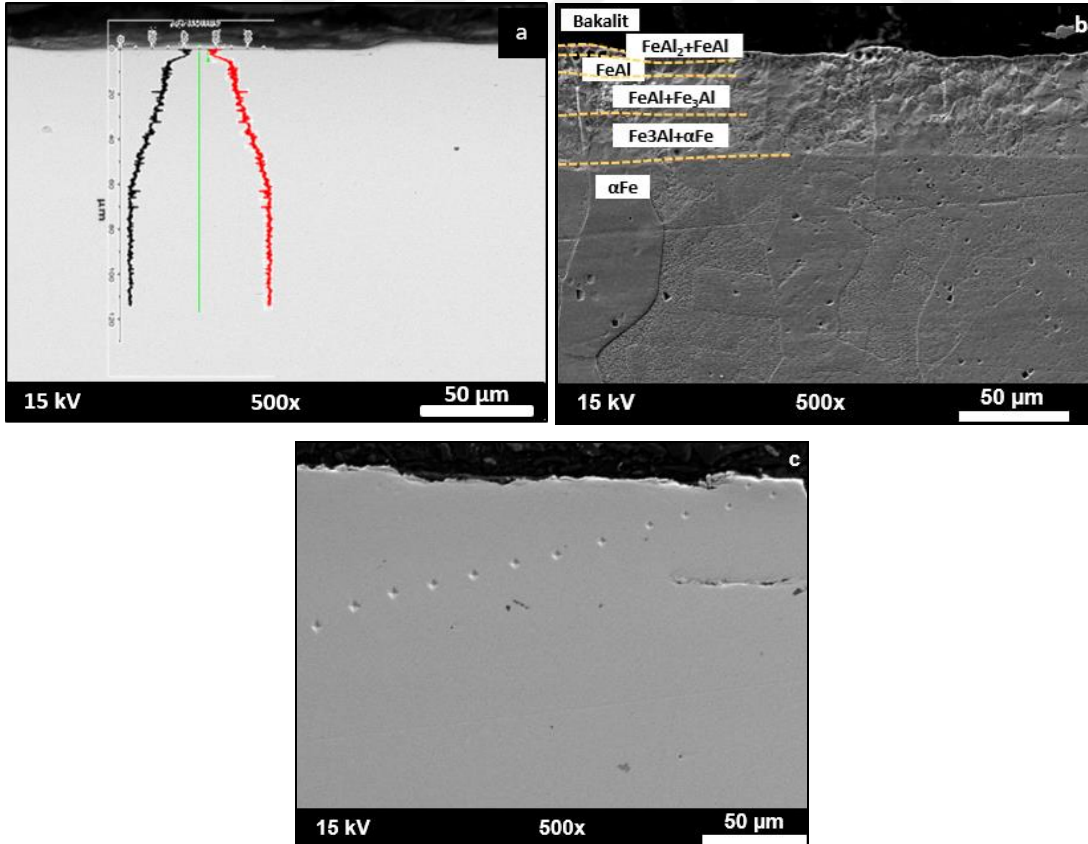
geldiği düşünülmektedir. Demirce zengin bölgede yine 622-488 HV değerlerinde sertlik ölçümleri alınmıştır. α -Fe bölgesinde ~ 220 HV sertlik ölçülmüştür.



Şekil 5.21: 1100/90 numunesine ait kesitten 1500x büyütmede alınmış BEI-SEM görüntüsü.

5.2.2.3 1200°C’de alüminyumlama işlemi yapılan numuneler

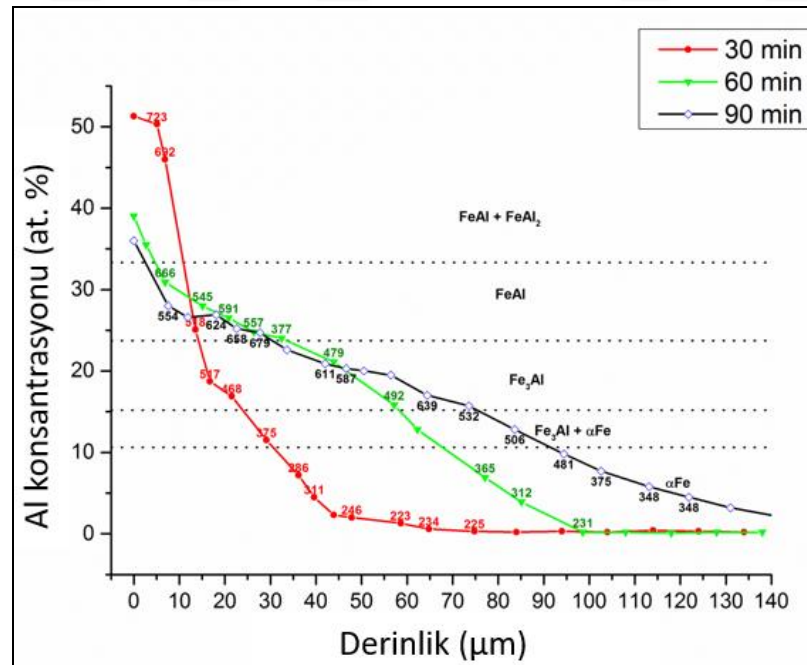
Sıcaklık 1200°C’ye çıkarılarak aynı sürelerde çelik numuneye alüminyumlama işlemleri gerçekleştirilmiş, çalışmaların 1200/30 numunesine ait SEM görüntüleri Şekil 5.22’de verilmiştir.



Şekil 5.22 : 1200/30 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü, c) sertlik izleri SEM görüntüsü.

30 dakikalık işlem sonucunda toplam difüzyon derinliği 65 μm 'ye ulaşmıştır (Şekil 5.23). 1200/30 numunesinde EDS analizleri neticesinde üst tabakada ince bir $\text{FeAl}+\text{FeAl}_2$ ikili faz bölgesi olduğu görülmektedir. 1200/30 numunesinde de diğer 30 dakika numunelerinde olduğu gibi FeAl fazı ile ilintili boşlukların oluştuğu görülmektedir.

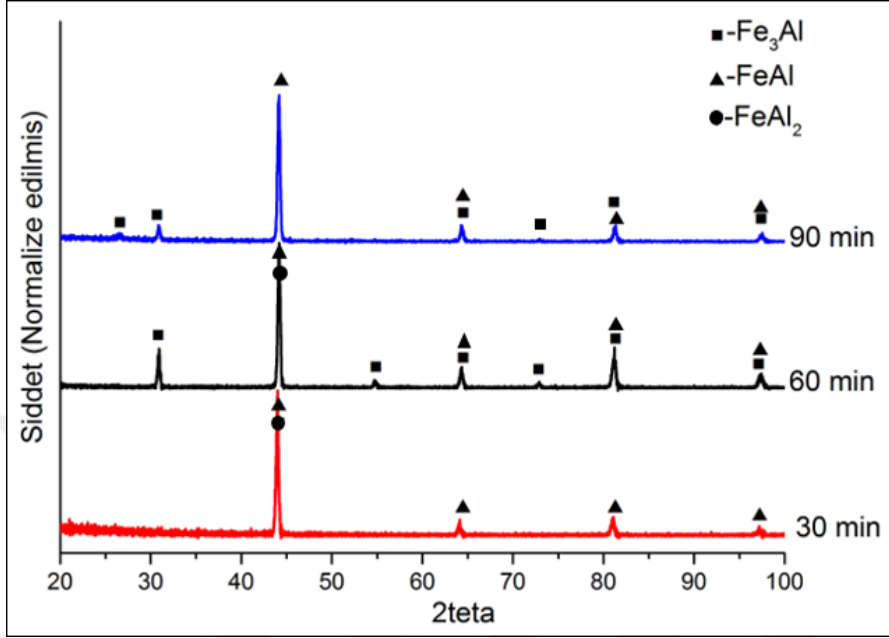
Faz diyagramında 1200°C sıcaklık Fe_2Al_5 , FeAl_2 , FeAl_3 fazlarının kararlı olduğu bölgenin üzerinde olan bir sıcaklıktır. Yapıda bu fazlar oluşmadan bir difüzyon gerçekleşmiş ve demirce zengin fazlar oluşmuştur. En üst katmanda FeAl_2 fazının oluşma nedeni olarak, hızlı soğuma esnasında birkaç μm mertebesinde oluşup yapıda kaldığı düşünülmektedir. İkili faz bölgesinin altında $\sim 6 \mu\text{m}$ kalınlığında FeAl fazı yer almaktadır. Üçüncü katman olan $\text{Fe}_3\text{Al}+\text{FeAl}$ ikili bölgesi $\sim 10 \mu\text{m}$ kalınlığındadır. Yapının EDS ile belirlenen alüminyum konsantrasyonuna göre bu bölgedeki bileşim aralığı ikili denge diyagramındaki tek fazlı Fe_3Al alanındadır. Ancak daha önce 1100/30 ve 1100/60 numunelerinde de gözlemlendiği üzere bu yapının FeAl 'den soğuma esnasında dönüşen Fe_3Al 'nin bu dönüşümü tamamlayamaması sebebiyle FeAl yapıda varlığını sürdürmesidir. $\text{Fe}_3\text{Al}+\alpha\text{-Fe}$ ikili bölgesi ve altında 35 μm kalınlığında geniş bir alanda $\alpha\text{-Fe}$ oluşmuştur.



Şekil 5.23 : 1200°C sıcaklıkta 30 dk, 60 dk, 90dk süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere ait derinliğe bağlı Al konsantrasyonu.

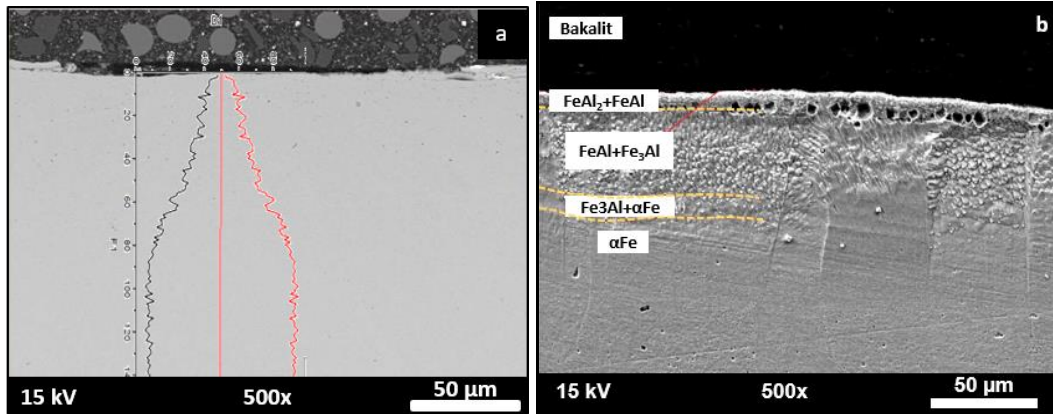
Yapının XRD deseni (Şekil 5.24) incelendiğinde FeAl tabakasına ait pikler görülmektedir. FeAl_2 fazına ait pik, FeAl esas faz pikinin altında yer almaktadır.

Numunenin sertlik değerleri incelendiğinde, en üst tabakada 723-692 HV değerlerinde sertlik elde edilmiştir. Diğer faz bölgelerinin sertlik değerleri, diğer sıcaklıklarda bahsedilen fazlarda elde edilen değerler ile uyuşmaktadır.



Şekil 5.24 1200°C sıcaklıkta 30, 60 ve 90 dk süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere ait XRD desenleri.

Alüminyumlama süresi 60 dakikaya çıkarıldığında toplam tabaka derinliği 100 µm ulaşmıştır. Üst tabakada boşluklu FeAl+FeAl₂ ikili faz bölgesi oluşmuştur (Şekil 5.25). Bu katmanın altında Şekil 5.25b’de verilmiş dağlanmış SEM görüntüsünden de izlenebileceği gibi geniş bir FeAl+Fe₃Al ikili faz bölgesi vardır. Bu katman içerisindeki ikili faz yapısı daha önceden de bahsedildiği üzere FeAl fazının soğuması sırasında yapıda dönüşmeden kalan FeAl kaynaklıdır.

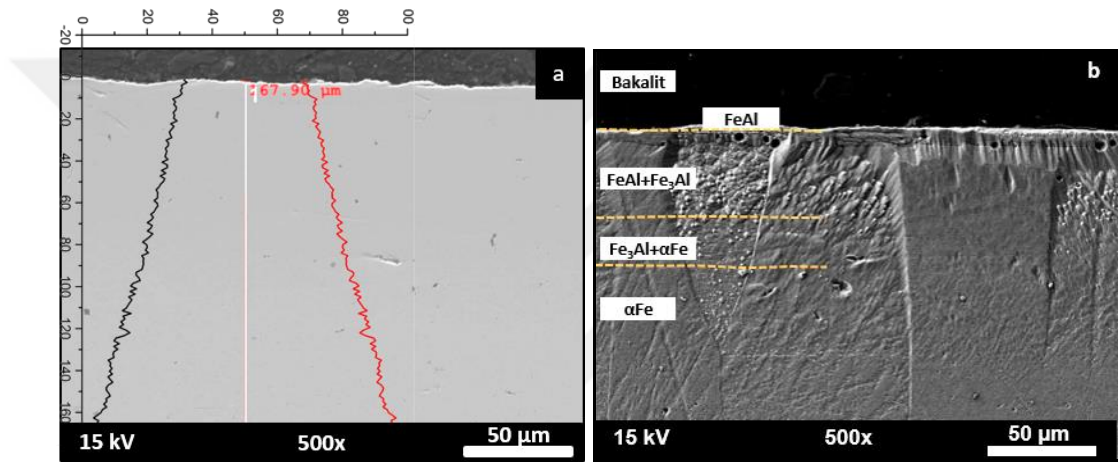


Şekil 5.25 : 1200/60 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü.

Numunenin faz yapısı 1200/30 numunesine benzerdir ve alınan sertlik ölçüm sonuçları da benzeştir.

Difüzyon süresi 90 dakikaya çıkarıldığında toplam difüzyon kalınlığı yaklaşık 150 μm olmuştur. Şekil 5.26a’da verilen 1200/90 numunesi SEM görüntüsünde homojen bir yapı yer almaktadır.

Dağlanmış görüntüleri konsantrasyon-derinlik grafiği (Şekil 5.23) ile beraber incelendiğinde en üstte ince bir FeAl tabakası bu katmanın altında yaklaşık 40 μm kalınlığında bir FeAl+Fe₃Al tabakası ve Fe₃Al+ α -Fe tabakası vardır ve yapıdaki homojen α -Fe bölgesinin kalınlığı yaklaşık 55 μm olmuştur.



Şekil 5.26 : 1200/90 numunesine ait a) kesitten alınmış BEI-SEM görüntüsü, b) dağlanmış kesite ait SEI-SEM görüntüsü.

Yapıya ait XRD deseni ana fazlar olan FeAl ve Fe₃Al’ye ait piklerden oluşmaktadır. Fazların sertlik değerleri FeAl ve Fe₃Al faz bölgelerinde 550-700 HV arasında değişmektedir.

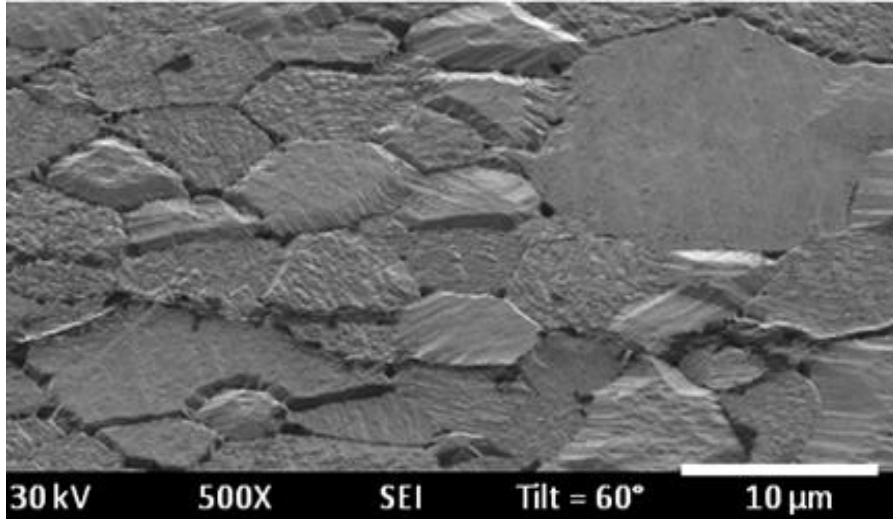
5.2.2.4 1100°C’de 30, 60 dakika ve 1200°C’de işlem görmüş numunelerde gözlenen FeAl +Fe₃Al ikili faz bölgelerinin niteliğinin doğrulanması çalışması

EDS analiz sonuçlarına 1100/30 1100/60, 1200/30/60/90 numunelerinin tümünde, FeAl tabakası altındaki katmanın termodinamik olarak kararlı halinin Fe₃Al olması gerektiği ancak yapılan dağlama sonucu yapının iki fazlı olduğu gözlenmiş ve bu oluşumun nedenini yapıda dönüşmemiş FeAl varlığına bağlanmış idi. Bu konunun doğrulanması amacı ile bir seri yeni deney yapılmıştır.

Öncelikle, ikili faz bölgelerini daha ayrıntılı inceleyebilmek amacıyla 1200/90 numunesinin üst katmanındaki FeAl zımparalanarak kaldırıldıktan sonra dağlanan

numunenin yüzeyi iyon uyarımlı elektron (FIB) mikroskobu ile incelenmiş ve yüzeyde de kesitte olduğu üzere iki fazlı yapının varlığı tespit edilmiştir (Şekil 5.27). Bu görüntü incelendiğinde yapıdaki alüminyumca daha zengin olan FeAl'nin dağlama sırasında çözündüğü (dağlama çözeltisinin özelliği nedeni ile) görülmektedir.

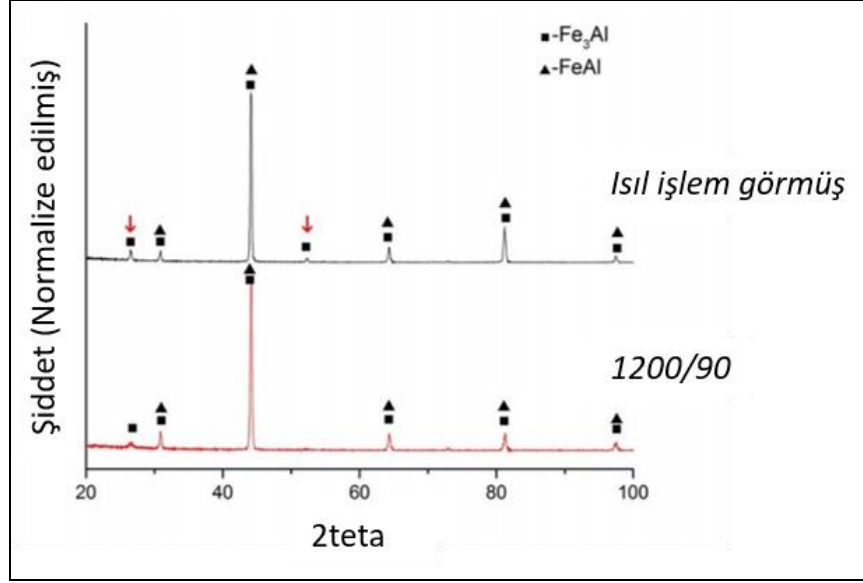
Kesit görüntülerine benzer şekilde ikili faz yapıları, farklı tanelerde farklı şekillerde gözlenmektedir (Şekil 5.29a). Bu gözlem, farklı yönlenmiş taneler içerisinde FeAl kalıntılarının farklı şekilde yer aldığını göstermektedir. Ayrıca bazı tanelerde bu ayrımı yapmak nerede ise imkânsız hale gelmektedir. FeAl'nin Fe_3Al 'ye dönüşümü sırasında tane yönlenmelerine bağlı olarak FeAl kalıntılarının oluşumu konusu farklı çalışmalara konu olabilecek niteliktedir.



Şekil 5.27 : 1200/90 numunesine ait 60 derece eğilerek elde edilen iyon uyarılmış ikincil elektron görüntüsü.

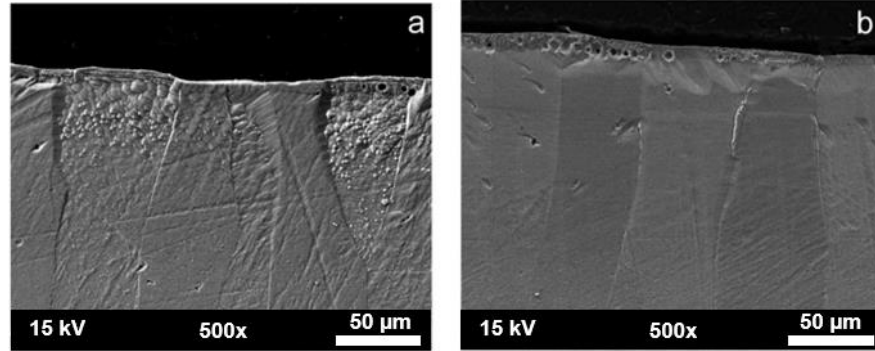
Bu gözlemlerin doğrulanması amacı ile yani yapıdaki kalıntı FeAl'nin termodinamik olarak kararlı faz yapısı olan Fe_3Al 'ye dönüştürülmesi (tek fazlı Fe_3Al) için ısıtma işlemi uygulanmıştır. Buna göre 1200/90 numunesine alüminyumlama işleminden sonra 500°C sıcaklıkta 15 saat süreyle vakum altında ısıtma işlemi uygulanmıştır.

Şekil 5.28'de ısıtma işlem öncesi ve sonrası XRD desenleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Isıtma işlem sonrası numunenin XRD deseninde yer alan 26 ve 52 derecelerindeki iki pik D0_3 - Fe_3Al fazının karakteristik pikleridir.



Şekil 5.28 : 1200/90 numunesine ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası XRD desenleri.

Isıl işlem sonrası dağlanmış kesit görüntüleri incelendiğinde iki fazlı yapının neredeyse tamamen yok olduğu görülmektedir (Şekil 5.29b). Bu sonuçlar FeAl (B2) ve Fe₃Al (D0₃) fazlarının alüminyumlama işlemi sonrası yapıda ikili şekilde yer aldıklarını da ispatlar niteliktedir.



Şekil 5. 29: 1200/90 numunesine ait dağlanmış kesit SEI-SEM görüntüleri; a, ısıtıl işlem öncesi; b, 500°C sıcaklıkta 15 saat uygulanan ısıtıl işlem sonrası.

5.2.2.5 1000, 1100 ve 1200°C’de yapılan alüminyumlama işlemi sonuçlarının irdelenmesi

Bu sıcaklıklarda yapılan alüminyumlama işlemlerinin tümü çelik yüzeyine gelen alüminyumun gaz halinde kaldığı taban malzeme sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Daha önce de belirtildiği üzere alüminyumlama sırasındaki vakum düzeyi 10⁻⁴ Torr olduğundan 900°C’nin üzerindeki taban malzeme sıcaklıklarında alüminyum buhar olarak kalmaktadır.

Alüminyumun yüzeyde sıvı faz olarak kalamaması, beklenildiği üzere demirin yüzeyde difüzyon gerçekleşebilecek bir katman olmasını engelleyerek difüzyonun yönünü değiştirmekte ve yapılarda öncelikle demirce zengin fazları oluşturmaktadır. Bu fazların kalınlıkları, oluşum sıralaması, işlem sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

1000°C’de 30 dakika süre ile yapılan deneylerin sonuçları irdelendiğinde, bu sıcaklıkta oluşumun alüminyumun demir içerisine difüzyonu ile başladığı, yüzeyde FeAl stokiyometrisine ulaşılması ile çok yüksek negatif oluşum entalpisine sahip FeAl fazı olduğu, bu oluşum sonrası difüzyonun bu katman içerisinden geçebilecek alüminyum tarafından kontrol edildiği ve yüzeyde, yüzeyden içeriye doğru demir içeriği artan katmanlı yapının olduğu gözlenmektedir. Difüzyon süresinin 60 ve 90 dakikaya çıkartılması sonucu ise yüzeylerde Fe₂Al₅ fazının oluşmaya başladığı gözlenmektedir. Bu fazın oluşum nedeni bu sıcaklıkta yüzeydeki FeAl katmanından içeriye difüze olan alüminyumun yapı içerisindeki hareketinin sınırlı olması nedeni ile Fe₂Al₅ stokiyometrisine ulaşılmasıdır. Bu faz (Bölüm 5.2.1) belirtildiği üzere oluşum entalpisi çok negatif olmasının yanında hem demir hem de alüminyumun içerisinde difüzyonunun çok zor olduğu bir yapıdır. Bu fazın yapı içerisinde oluşumu ile difüzyon bu faz tarafından kontrol edilir hale gelerek düşük sıcaklıkta gerçekleşen difüzyon süreçlerine benzer hale gelmektedir. Fe₂Al₅ fazı içerisinden geçerek yapıya difüzyonu gerçekleştiremeyen alüminyum ise yapıda FeAl₃ fazları halinde yer almaktadır.

Sıcaklığın 1100°C’ye çıkarılması durumunda alüminyumun çelik matris içerisinden difüzyon hızının artması nedeni ile (α Fe ve Fe₃Al zonlarının genişlemesi ile kendini gösteren (bkz şekil 5.17)), Fe₂Al₅ fazının oluşabilmesi için gerekli süre 90 dakikaya çıkmaktadır. Bu sürenin altında oluşan yapı ise en üst FeAl katmanı içerisinden difüze olan alüminyum tarafından kontrol edilen ve süre arttıkça FeAl+Fe₃Al katmanının belirgin olarak kalınlaşması ile kendini gösteren bir yapı halindedir. Bu bölgelerde oluşan ve dağlama ile ortaya çıkan yapıların oluşum nedenleri bir sonraki paragrafta açıklanacaktır. Bu sonuçlar sıcaklığın 1000°C’den 1100°C’ye çıkartılması ile aynı alüminyum akısı altında yapı içerisinde Fe₂Al₅ stokiyometrisine ulaşmak için difüzyon süresinin 30 dakika daha arttırılması gerektiğini ortaya koymaktadır.

1200°C’de yapılan deneylerde ise yapılar sadece demirce zengin fazlardan oluşmaktadır. Bu sıcaklıkta, işlem sıcaklığının Fe₂Al₅ fazının kararlı olduğu

sıcaklıktan yüksek olması ve/veya difüzyon sırasında Fe_2Al_5 stokiyometrisine ulaşamamış olması nedenleri ile Fe_2Al_5 fazı oluşmamıştır. Difüzyon süresi artışı ile özellikle αFe zonu genişlemiş, bu katmanın üzerinde EDS analizlerine $\text{Fe}_3\text{Al}+\alpha\text{Fe}$, Fe_3Al , FeAl sıralamasını takip eden bir yapı oluşmuştur. Ancak bu yapının kesiti üzerinden yapılan dağlama tek fazlı Fe_3Al stokiyometrisine uygun bölgenin iki fazlı olduğunu göstermektedir. Daha sonra yapılan ısıtıl işlemle (Bölüm 5.2.6.4) bu iki fazlı yapının ortadan kalkması ve tamamen Fe_3Al 'ye dönüşmesi, yapıda gözlenen ikincil fazın dönüşmemiş FeAl olduğunu göstermiştir.

Özetle, KA-EMIT difüzyon yöntemi kullanılarak 1000°C üzerindeki sıcaklıklarda süre ve sıcaklığa bağlı olarak farklı demirce zengin faz sıralamasına sahip katmanlı yapıların veya Fe_2Al_5 fazının hakim olduğu yapıların kontrollü bir şekilde elde edilebileceği ortaya konmuştur.



6. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında KA-EMIT yöntemi ile çeliklerin alüminyumlanması için kullanılma potansiyeli araştırılmıştır. Çalışmanın amacı, KA-EMIT yöntemi kullanılması durumunda, farklı taban malzeme sıcaklıklarında ve sürelerde alüminyum ve demir arasında gerçekleşen difüzyon sonucu oluşan Fe-Al ikili bileşiklerinin oluşum kinetiklerini belirlemek ve alüminumlama için kullanılan diğer yöntemlerle benzer koşullarda elde edilen yapıları karşılaştırmaktır. Bu amaca yönelik olarak farklı sıcaklık ve sürelerde vakum altında, düşük karbonlu çelik altlık malzeme üzerine alüminyumun difüzyonu deneyleri yapılmıştır.

Deneyler düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık deneyleri olmak üzere iki grup altında toplanmıştır. 600-700-800 ve 900°C’de yapılan ve düşük sıcaklık olarak tanımlanan deneyler, taban malzeme sıcaklıkları, alüminyum buharının yüzeye kondense olduğunda yarı katı ve sıvı olduğu durumu temsil etmektedir. Taban malzeme sıcaklıkları uygulanan AC HızV’nın büyüklüğü ile +/-20°C hassasiyetle kontrol edilebilmiştir. 600°C sıcaklıkta difüzyon yarı katı Al-katı Fe arasında oluşurken 700, 800, 900°C sıcaklıklarda ise katı Fe-sıvı-Al arasında gerçekleşmiştir. İşlem yüksek vakum altında (10^{-4} Torr) gerçekleştirildiğinden ortamda bulanabilecek gazların kirletici ve oksitleyici etkilerinden arındırılmıştır. Yüzeye taşınan alüminyum buharının akısı, katot akımı büyüklüğü ile kontrol edilmiş ve tüm deneylerde 80 A olarak sabit tutulmuştur

30 dk süreli 600, 700, 800, 900°C sıcaklıklarda ve sabit alüminyum akısında yapılan difüzyon işlemlerinde oluşan temel faz alüminyumca zengin Fe_2Al_5 fazıdır. Elde edilen sonuçlar bu açıdan benzer sıcaklık aralıklarında farklı yöntemler kullanılarak yapılan alüminumlama sonuçları ile özdeştir. Buna göre süreç, yüzeye biriken alüminyumun içine demirin difüzyonu ile gerçekleşmekte ve oluşum entalpisi en negatif olan Fe_2Al_5 ikili bileşiğinin oluşumu ile difüzyon bu faz içerisinde gerçekleşebilecek difüzyonla sınırlı hale gelmektedir. 700-800 ve 900°C sıcaklıklarda yapılan işlemlerde ortalama 15-20 μm kalınlık elde edilmiştir. Fe_2Al_5 fazının difüzyonu sınırlandırıcı etkisi nedeni sıcaklık artışı ile tabaka kalınlaşması

sınırlı kalmıştır. Bu sıcaklıklarda işlem gören numunelerin XRD desenlerinde Fe_2Al_5 yanında az miktarda da olsa FeAl_3 fazının varlığı tespit edilmiştir. Bu faz literatürde de [79] net olarak ortaya konulduğu üzere soğuma sırasında en üst yüzeyde bulunan sıvı alüminyum içerisinde çözünen demirin soğuma sırasında çözünürlüğünün düşmesi sonucu FeAl_3 halinde ayrışması ile oluşmaktadır. Ancak bu çalışma kapsamında yapılan incelemeler bu fazın özellikle 800 ve 900°C de işlem gören numunelerde üst alüminyum katmanı içerisinde kalmayıp Fe_2Al_5 yapısının içerisinde dağıldığını göstermiştir (bkz Bölüm 5.3.6.4 Şekil 5.7). Literatürde bu bulguya benzer sonuçlara rastlanmamıştır. Bu oluşumun uygulanan difüzyon yöntemine özgü olduğu ve katodik ark ile oluşturulan Al buharının yüksek oranda yüksek enerjili iyon içeriği ile ilintili olduğu düşünülmektedir. Yüksek enerjili alüminyum iyonları yüzeyde oluşan Fe_2Al_5 katmanı içerisinde difüzyonu hızlandırıcı etkiler (hatalar) oluşturabilirler. Yüksek enerjili iyonların katı yüzeylerde bu tür etkiler yarattığı bilinmektedir (Bölüm 3.3.6). Alüminyumun Fe_2Al_5 'in kararlı yapısına bu şekilde sokulması ile denge diyagramında gözlenen $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_3$ ikili faz bölgesine bileşim açısından ulaşılmış olma olasılığı yüksektir.

Düşük sıcaklıklarda alüminyumlanan numunelerin yüzeyinde oluşan Fe_2Al_5 katmanlarının sertlikleri karşılaştırıldığında, 600°C sıcaklıkta işlem gören numunelerde katman ince ve süreksiz olduğu için sertlik alınamamıştır. 700°C sıcaklıkta Fe_2Al_5 fazının sertlik değeri 1280 HV'dir. Fe_2Al_5 fazları çok gevrek bir katman olarak kendini göstermektedir ve keserken çatlamaktadır. 800-900°C sıcaklıklarındaki yapılar ise daha yumuşak (1045-1050 HV) ve daha tok özellik göstermektedir. Yapı içerisindeki ikincil fazın (FeAl_3) varlığı bu düşüşün sebebi olarak düşünülmektedir.

Yüksek sıcaklık deneylerinde taban malzeme sıcaklığı 1000°C ve üzerine çıktığında yüzeye gelen alüminyum buharı sıvı olarak kondense olamamakta ve difüzyon gaz alüminyum üzerinden yürümektedir. Bu nedenle difüzyon sonucu oluşan fazlar bu kez düşük sıcaklıklardan farklı olarak Fe-Al ikili sistemindeki demir tarafındadır. Bu oluşum 1000°C'de 30, 1100°C'de 30 ve 60 ve 1200°C ise 30, 60 ve 90 dakika süre ile yapılan deney sonuçları ile doğrulanmaktadır. Bu süre ve sıcaklıklarda yapılan deneylerin tümünde demirce zengin fazlar oluşmuştur. Sıcaklık ve sürenin artışı katman kalınlıklarında beklenildiği üzere kalınlaşmaya neden olmuştur. Yapı en üst katmandaki bir $\text{FeAl}+\text{FeAl}_2$ katmanının altında sıralanan stokiometrik olarak Fe_3Al ,

$\text{Fe}_3\text{Al}+\alpha\text{Fe}$ ve αFe 'ye tekabül eden katmanlardan oluşmaktadır. Fe_3Al 'ye tekabül eden bileşimdeki yapıların dağılması sonucu yapının iki fazlı olduğu ve $\text{Fe}_3\text{Al}+\text{FeAl}$ 'den oluştuğu belirlenmiştir. Bu oluşumun nedeninin yüksek sıcaklıkta FeAl halinde olan yapının soğuma sırasında Fe_3Al 'ye tamamen dönüşmemesinden kaynaklandığı yapılan ısıtılma işlemi ile belirlenmiştir. Buna göre 1200°C 'de 90 dakika işlem gören ve FeAl katmanı altında iki fazlı yapı gösteren numunenin 15 saat 550°C 'de ısıtılma işlemi tabii tutulması sonucu iki fazlı yapı ortadan kalkmıştır. Bu dönüşüm ayrıca XRD ölçümleri ile de doğrulanmıştır. Deney sonuçları benzer sıcaklıklarda gerçekleştirilen KBB ve paket alüminyumlama sonuçları ile benzerdir.

1000°C 'de işlem süresinin 60 ve 90 dakikaya, 1100°C 'de ise 90 dakikaya çıkarılması halinde ise yapı Fe_2Al_5 'e dönüşmüştür. Bu fazın oluşumu ile kalınlık artışı, düşük sıcaklık deneylerine benzer şekilde, sınırlanmıştır. Bu sonuçlar gaz alüminyum ve demir arasında demir içerisine alüminyum difüzyonu ile gerçekleşen süreçlerde de alüminyumca zengin fazların oluşabileceğini göstermektedir. Ancak düşük sıcaklık işlemlerinden farklı olarak (yüzeyde biriken alüminyumun içerisinde demirin difüzyonu) bu yapıların oluşumunun demir içerisinde difüze olan alüminyumun stokiometrik olarak Fe_2Al_5 oluşturabilecek kompozisyona ulaşması ile gerçekleştiğini göstermektedir. Demirin içerisine difüze olan alüminyumun yapı içerisinde difüzyon hızı zamanla azalmakta, 1000°C 'de 60 dakika sonra, 1100°C 'de ise 90 dakika sonra Fe_2Al_5 oluşturabilecek kompozisyona ulaşılmaktadır. Bu fazın oluşumu ile diğer fazların oluşumu engellenerek tüm katman Fe_2Al_5 'e dönüşmektedir. Bu sıcaklık ve sürelerde oluşan Fe_2Al_5 faz bölgelerinin iki fazlı olduğu hem dağılmış yapılarından hem de XRD desenlerinden belirlenmiştir. 800 ve 900°C 'de gözlenen Fe_2Al_5 yapılarından farklı olarak FeAl_3 fazının yapı içerisindeki dağılımı ve miktarı daha yüksektir. Fe_2Al_5 fazının içerisindeki FeAl_3 fazının varlığının daha yüksek olması yapı içerisine alüminyumun daha hızlı difüzyonu ile açıklanabilir. Daha önceki çalışmalarda gözlenmeyen bu bulgunun oluşum mekanizmasının daha net olarak anlaşılabilmesi için, sadece bu oluşum üzerine yoğunlaşarak yapılacak yeni deneylere gereksinim vardır. Bu yapıların 1200°C 'de görülmemesi nedeni, hem sıcaklığın yüksek oluşu nedeni ile Fe_2Al_5 stokiometri sınırına ulaşmanın zorlaşması hem de işlem sıcaklığının alüminyumca zengin fazların kararlı olduğu sıcaklıkların üzerinde olması ile açıklanabilir.

Yüksek sıcaklıklarda işlem gören numunelerin kesitleri üzerinden alınan sertlik değerleri Fe_3Al ve FeAl içeren tabakaların sertliğinin 500-600 HV civarında olduğu, $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_3$ ikili faz bölgesinin ise 1137-1353 HV değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Aynı fazlar için 1000°C sıcaklıkta alüminyumlanmış numuneler ile benzeş sertlik sonuçları saptanmıştır. Hem düşük sıcaklık hem de yüksek sıcaklıklarda oluşan ve farklı morfolojik özellikler gösteren $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_3$ ikili yapılarının mekanik özelliklere yansımaları, üzerinde özgün çalışmalar yürütülebilecek bir çalışma konusu olma niteliğindedir.

Sonuç olarak KA-EMİT sistemi, taban malzeme sıcaklığının uygulanan AC HızV ile istenilen şekilde ayarlanabilmesi ve alüminyum akısının katot akımı ile ayarlama olanağını sağlaması nedenleri ile demirin alüminyumlanması kontrollü faz elde edilebilmesini sağlamıştır. Sistemde her zaman alüminyum kaynağı olarak katodik ark yöntemi ile oluşturulan Al buharının kullanılması, sadece taban malzeme sıcaklığının değiştirilerek difüzyonun kontrol edilebilmesine olanağı ile hem bilimsel hem de teknik anlamda, yukarıda sıralanan orijinal çıktıların elde edilmesini sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Li, X., Scherf, A., Heilmaier, M., Stein, F.** (2016). The Al-rich part of the Fe-Al phase diagram, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 37, 162-173.
- [2] **Checchetto, R., Tosello, C., Miotello, A., Principi, G.** (2001). Structural evolution of Fe-al multilayer thin films for different annealing temperatures, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 811-821.
- [3] **Pithawalla, Y.B., El-Shall, M.S., Deevi, S.C. et al.** (2001). Synthesis of magnetic intermetallic FeAl nanoparticles from a non-magnetic bulk alloy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (11), 2085-2090.
- [4] **Il'inskii, A., Slyusarenko, S., Slukhovskii, O., Kaban, I. & Hoyer, W.** (2002). Structure of liquid Fe-Al alloys, *Materials Science and Engineering A325*, 98-102.
- [5] **Alboom, A.V., Lemmens, B., Breitbach, B. et al.** (2017). Multi-method identification and characteriation of the intermetallic surface layers of hot-dip Al- coated steel: FeAl₃ or Fe₄Al₁₃ and Fe₂Al₅ or Fe₂Al₅+x, *Surface & Coatings Technology*, 324, 419-428.
- [6] **Mihalkovic, M., Widom, M.** (2011). Structure and stability of Al₂Fe.
- [7] **Novak, P., Michalcova, A., Marek, I., et al.** (2013). On the formation of intermetallics in Fe-Al system – An in situ XRD study, *Intermetallics*, 32, 127-136.
- [8] **Zamanzade, M., Barnoush, A., Motz, C.** (2016). A review on the properties of iron aluminide intermetallics, *Crystals*, 6 (1):10.
- [9] **Kobayashi, S., Yakou, T.** (2002). Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion- treatment, *Materials Science and Engineering A338*, 44-53.
- [10] **Palm, M.** (2005). Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Al-based alloys, *Intermetallics* 13, 1286-1295.
- [11] **Cinca i Luis, N.** (2008). *Study of the structure-properties relationship of Fe-Al Nb-Al and Ni-Ti intermetallic coatings obtained by thermal spray Technologies.* (Doktora Tezi), Universitat de Barcelona, Barcelona.
- [12] **Svec, M., Kejzlar, P.** (2016). The influence pf ternary alloying element in iron aluminides on coefficient of thermal expansion, *Kovove Mater.*, 54, 83-89.
- [13] **Bednarczyk, I., Kuc, D., Niewielski, G.** (2014). Influence of cumulative plastic deformation on microstructure of the FeAl intermetallic phase base alloy, *Archives of Metallurgy and Materials*, 59, 987-991.

- [14] **Zhang, Y., Pint, B.A., Cooley, K.M., Haynes, J.A.** (2008). Formation of aluminide coatings on Fe-based alloys by chemical vapor deposition, *Surface & Coatings Technology*, 202, 3839-3849.
- [15] **Awan, G.H., Hasan, F.** (2008). The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminized steels, *Materials Science and Engineering, A* 472, 157-165.
- [16] **Porter, D. A., Easterling, K. E., & Sherif, M. Y.** (2009). *Phase transformations in metals and alloys*, Nelson Thornes Ltd.
- [17] **Sima, V.** (2004). Order-disorder transformations in materials, *Journal of Alloys and Compounds* 378, 44-51.
- [18] **Kuentzler, R.** (1983). Ordering effects in the Fe-Al system, *J. Physique*, 44, 1167-1178.
- [19] **Han, K., Ohnuma, I., Kakinuma, R.** (2016). Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al-Fe binary system, *Journal of Alloys and Compounds*, 668, 97-106.
- [20] **Potesser, M., Schoeberl, T., Antrekowitsch, H., Bruckner, J.** (2006) The characterization of the intermetallic Fe-Al layer of steel- aluminum weldings, *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society, EPD Congress*.
- [21] **Massalski, T. B.** (1990). *Binary alloy phase diagrams, second edition, Vol 1*, 147-149, USA.
- [22] **Shahverdi, H.R., Ghomashchi, M.R., Shabestari, S., Hejazi, J.** (2002). Microstructural analysis of interfacial reaction between molten aluminium and solid iron, *Journal of Materials Processing Technology*, 124, 345-352.
- [23] **Hadef, F.** (2016). Solid-state reactions during mechanical alloying of ternary Fe-Al-X (X=Ni, Mn, Cu, Ti, Cr, B, Si) systems: A review, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 419, 105-118.
- [24] **Oki, K., Hasaka, M., Eguchi, T.** (1973). Process of order-disorder transformation in iron-aluminum alloys, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol 12(10), 1522-1530.
- [25] **Becker, M., Schweika, W.** (1996). B32 order in iron rich Fe-Al alloys, *Scripta Materialia*, Vol 35(11), 1259-1264.
- [26] **Ohnuma, I., Schön, C.G., Kainuma, R., Inden, G., Ishida, K.** (1998). Ordering and phase separation in the b.c.c. phase of the Fe-Al-Ti system, *Acta mater.* Vol 46 (6), 2083-2094.
- [27] **Oguma, R., Matsumura, S., Eguchi, T.** (2008). Kinetics of B2- and D0₃-type ordering and formation of domain structures in Fe-Al alloys, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol 20, 275225-275234.
- [28] **Plazaola, F., Apinaniz, E., Rodriguez, D.M.** (2012). *Fe-Al alloys' magnetism*, *Advanced Magnetic Materials*, Dr. Leszek Malkinski (Ed.).
- [29] **Swann, P.R., Duff, W.R., Fisher, R.M.** (1972). The electron metallography of ordering reactions in Fe-Al alloys, *Metallurgical Transactions*, Vol 3, 409-419.

- [30] **Jordan, J.L., Deevi S.C.** (2003). Vacancy formation and effects in FeAl, *Intermetallics*, 11, 507-528.
- [31] **Bhanumurthy, K., Krauss, W., Konys, J.** (2014). Solid-state diffusion reaction and formation of intermetallic phases in the Fe-Al system, *Fusion Science and Technology*, 65(2), 262-272.
- [32] **Cebulski J., Pasek, D.** (2018). FeAl intermetallic alloy: its heat-resistant and practical application, *Intermetallic Compounds-Formation and Applications*.
- [33] **John, J.T., Sundararaman, M, Dubey, V., Srinivasa, R.S.** (2013). Structural characterisation of iron aluminide coatings prepared by chemical vapour deposition, *Materials Science and Technology*, 29(3), 357-363.
- [34] **Paldey, S., Deevi, S.C.** (2003). Cathodic arc deposited FeAl coatings: properties and oxidation characteristics, *Materials Science and Engineering A355*, 208-215.
- [35] **Enayati, M.H., Salehi, M.** (2005). Formation mechanism of Fe₃Al and FeAl intermetallic compounds during mechanical alloying, *Journal of Materials Science, Vol 40*, 3933-3938.
- [36] **Gao, H., He, Y., Shen P. et. al.** (2009). Porous FeAl intermetallics fabricated by elemental powder reactive synthesis, *Intermetallics*, 17, 1041-1046.
- [37] **Canakci, A., Erdemir, F., Varol, T., Dalmış R., Ozkaya S.** (2014). Effects of a new pre-milling coating process on the formation and properties of an Fe-Al intermetallic coating, *Powder Technology*, 268, 110-117.
- [38] **Paldey, S., Deevi, S.C.** (2003). Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review, *Materials Science and Engineering A342*, 58-79.
- [39] **Bayraktaroğlu D.,** (2007). *Manyetik alanda sıçratma yöntemiyle polimer malzemelerin SiC ile kaplanması*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, İstanbul.
- [40] **Mohammadimoghajoughi, M.** (2013). *Alaşım (Mo-Cu), katot kullanarak (Mo-N-Cu) nanokompozit kaplamaların ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [41] **Liu, Z., Gao, W., Wang, F.** (1998). Oxidation behaviour of FeAl intermetallic coatings produced by magnetron sputter deposition, *Scripta Materialia*, Vol 39 (11), 1497-1502.
- [42] **Wang, Q., Leng, X., Yang T., Yan, J.** (2014). Effects of Fe-Al intermetallic compounds on interfacial bonding of clad materials, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol 24, 279-284.
- [43] **Sasaki, T., Yakou, T.** (2007). Effects of heat treatment conditions on formation of Fe-Al alloy layer during high temperature aluminizing, *ISIJ International Vol. 47*, 1016-1022.

- [44] **Yousaf, M., Iqbal, J., Ajmal, M.** (2011). Variables affecting growth and morphology of the intermetallic layer (Fe₂Al₅), *Materials Characterization* 62, 517-525.
- [45] **Mendil, S., Taibi, K., Azem, S., Harb, N.** (2012). Growth of intermetallic phases during interdiffusion between steel and aluminum, *IC-WNDT-MI'12*.
- [46] **John, J.T., Srinivasa, R.S., De, P.K.** (2004). A kinetic model for iron aluminide coatings by low-pressure chemical vapor deposition Part I. Deposition kinetics, *Thin Solid Films*, 466, 339-346.
- [47] **Ning Li, N., Zhi Wang, Min., Sheng Li, Y. et.al.** (2016). Corrosion behavior of Fe-Al coatings fabricated by pack aluminizing method, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* Vol 29(9), 813-819.
- [48] **Houngninou, C., Chevalier, S., Larpin, J.P.** (2004). Synthesis and characterization of pack cemented aluminide coatings on metals, *Applied Surface Science* 236, 256-269.
- [49] **Tong, L., Dengzun, Y., Chungen, Z.** (2010). Low-temperature formation of aluminide coatings on Ni-base superalloys by pack cementation process, *Chinese Journal of Aeronautics* 23, 381-385.
- [50] **Xiang, Z.D., Datta, P.K.** (2006). Relationship between pack chemistry and aluminide coating formation for low-temperature aluminisation of alloy steels, *Acta materialia*, 54, 4453-4463.
- [51] **Huang, M., Wang, Y., Zhang, M.X., Huo, Y.Q., Gao, P.J.** (2014). Effect of magnetron-sputtered Al film on low-temperature pack-aluminizing coating for oil casing steel N80, *Surface Review and Letters*, Vol 21 (4), 1450053-1450059.
- [52] **Juzon, P., Ziemnicka, M., Chevalier, S. et. al.** (2007). Improving Fe₃Al alloy resistance against high temperature oxidation by pack cementation process, *Applied Surface Science*, 253, 4928-4934.
- [53] **Agüero, A., Gutierrez, M., Gonzalez, V.** (2008). Deposition process of slurry iron aluminide coatings, *Materials at High Temperatures*, 25 (4), 257-265.
- [54] **Agüero, A., Gonzalez, V., Gutierrez, M.** (2009). Long term diffusion studies in Fe aluminide coatings deposited by slurry application on ferritic steel, *Defect and Diffusion Forum Vols.289-292*, 243-251.
- [55] **Gregoire, B., Bonnet, G., Pedraza, F.** (2019). Mechanisms of formation of slurry aluminide coatings from Al and Cr microparticles, *Surface and Coatings Technology*, Vol 359, 323-333.
- [56] **David A. Glocker and Shrirang V. Ranade (eds.)** (2016). *Medical Coatings and Deposition Technologies içinde Vergason, G. Cathodic arc vapor deposition.* Vergason Technology, Inc. Van Etten, New York, USA (553-579).
- [57] **Öncel, S.** (2013). *Aluminyum Katodik Ark Plazması ile Ni-Al Termal Bariyer Bağ Katmanlarının Üretilmesi.* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- [58] **Mattox, D.M.** (1998). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, New Jersey, USA: Noyes Publications.
- [59] **Brown, I.G.** (1998). Cathodic arc deposition of films, *Annu Rev. Mater. Sci.*, 28, 243-69.
- [60] **Sanders, D.M., A. Anders** (2000). Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium, *Surf. Coatings Technol.*, 133-134, 78-90.
- [61] **Ohring, M.** (2002). Discharges, Plasmas, and Ion-Surface Interactions, içinde: *Mater. Sci. Thin Film. Depos. Struct.*, New Jersey: Academic Press, 145-202.
- [62] **Sezgin, N.** (2018). *Katodik ark elektron metal iyon işlemi ile Ni-Ti sisteminde difüzyona bağlı faz oluşumlarının incelenmesi*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [63] **Çorlu, B.** (2010). *Alloying of aluminum surfaces with cathodic arc copper and copper surfaces with cathodic arc aluminum plasma*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [64] **Anders A.** (2002). Cathodic Arc plasma deposition, *Vacuum Technology & Coating*, Vol 3.
- [65] **Şireli, E.** (2005). *Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Krom Kaplanmış Düşük Karbonlu Çeliğe Uygulanan Krom iyonu Bombardımanının Etkileri*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [66] **Çorlu, B., ve M. Ürgen** (2009). Surface modification of iron containing aluminum alloys by treatment with copper plasma produced with cathodic arc, *Surf. Coatings Technol.*, 204, 872-877.
- [67] **Çorlu, B., ve M. Ürgen** (2010). Modification of copper surfaces with cathodic arc aluminum plasma, *Surf. Coatings Technol.*, 205, 540-544.
- [68] **Arpat, E., ve M. Ürgen** (2011). Production of free standing Cu-Al intermetallics by cathodic arc plasma treatment, *Intermetallics*, 19, 1817-1822.
- [69] **Arpat, E.** (2011). *Bakırın katodik ark alüminyum plazma işlemi ile Al-Cu bileşiklerinin üretimi*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [70] **Akkaya, Ş.S.** (2014). *Wc-Co Sertmetallerin Korozyon Dayancının Katodik Ark Plazma İşlemi İle Geliştirilmesi*. (Yüksek lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [71] **Öncel, S., Ürgen M.K.** (2013). *European Patent No. EP2829635 (B1)*. Retrieved from Scopus..
- [72] **Türütoğlu, T.** (2013). *Titanyum Yüzeylerin Katodik Ark Alüminyum Plazması İle Alaşımlanması*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- [73] **Kaçar, E., Ürgen, M.K., Öncel S.** (2014). Production of NbTi alloys with cathodic arc pvd using ac bias voltage, *2nd International Surface Treatment Symposium*, İstanbul/Türkiye, 25 Temmuz.
- [74] **Heckel R.W., Yamada, M., Ouchi, C. Hickl, A.J.** (1977). Aluminide coating of iron, *Thin Solid Films*, 45, 367-373.
- [75] **Jindal, V., Srivastava, V.C.** (2008). Growth of intermetallic layer at roll bonded IF-steel/aluminum interface, *Journal of Materials Processing Technology*, 195, 88-93.
- [76] **Romero-Romero, J.R., Lopez-Miranda, J.L., Esparza, R. et. al.** (2013). High-energy ball-milling of FeAl₂ and Fe₂Al₅ intermetallic systems, *Materials Science Forum*, Vol 755, 47-52.
- [77] **Chen, S., Yang, D., Zhang, M., Huang, J., Zhao, X.** (2016). Interaction between the growth and dissolution of intermetallic compounds in the interfacial reaction between solid iron and liquid aluminum, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47, 5088-5100.
- [78] **Gedevanishvili, S., et al.** (2003). *U.S. Patent No. 6,506,338 (B1)*. Retrieved from Scopus.
- [79] **Ding, Z., Hu, Q., Lu, W. Et. al.** (2018). Microstructural evolution and growth behavior of intermetallic compounds at the liquid Al/solid Fe interface by synchrotron X-ray radiography, *Materials Characterization*, 136, 157-164.
- [80] **Bahadur, A., Mohanty, O.N.** (1991). Structural studies of hot dip aluminized coatings on mild steel, *Materials Transactions, JIM*, Vol 32(11), 1053-1061.
- [81] **Bouche, K., Barbier, F., Coulet, A.** (1998). Intermetallic compound layer growth between solid iron and molten aluminium, *Materials Science and Engineering A249*, 167-175.
- [82] **Takata, N., Nishimoto, M., Kobayashi, S., Takeyama, M.** (2015). Crystallography of Fe₂Al₅ phase at the interface between solid Fe and liquid Al, *Intermetallics*, 67, 1-11.
- [83] **Bouayad, A., Gerometta, C., Belkebir, A., Ambari, A.** (2003). Kinetic interactions between solid iron and molten aluminium, *Materials Science and Engineering A363*, 53-61.
- [84] **Pasche, G., Scheel, M., Schaublin, R., Hebert C., Rappaz, M., Hessler-Wyser, A.** (2013). Time-resolved X-ray microtomography observation of intermetallic formation between solid Fe and liquid Al, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44, 4119-4122.
- [85] **Han, X.** (2011). *Diffusion coatings for high-temperature applications on Ni-base superalloys*. (Doktora Tezi). Politecnico Di Milano.
- [86] **Hirono, K., Hishinuma, A.** (1968). Interdiffusion in α -solid solution of the Fe-Al system, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, Vol 32, 6, 516-521.

- [87] **Nishida, K., Yamamoto, T., Nagata, T.** (1971). On the interdiffusion in α -solid solution of the Fe-Al system in Al vapor, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, Vol 34, 6, 591-596.
- [88] **Sohn, Y.H., Dayananda, M.A.** (1999). Interdiffusion, intrinsic diffusion and vacancy wind effect in Fe-Al alloys at 1000°C, *Scripta Materialia*, 40, 1, 79-84.
- [89] **Isiko, M.B.** (2012). *Aluminising of plain carbon steel- Effect of temperature on coating and alloy phase morphology at constant holding time.* (Yüksek Lisans Tezi), Norwegian University of Science and Technology.
- [90] **Liu, Y., Chong, X., Jiang Y., et.al.** (2017). Mechanical properties and electronic structures of Fe-Al intermetallic, *Physica B: Condensed Matter*, Vol 506, 1-11.
- [91] **Matsuoka, Y. Matsunaga, Y. Nakagawa, K. et. al.** (2006). Growth behavior of coatings formed by vapor phase aluminising using Fe-Al pellets of varying composition, *Materials Transactions*, 47 (9), 2341-2347.
- [92] **Mehrer, H., Eggersmann, A., Salamon, M., Sepiol, B.** (1997). Diffusion in intermetallic phases of the Fe-Al and Fe-Si systems, *Mater. Sci. Eng. A240*, 889-898.
- [93] **Vacuum engineering & Materials.** (2017). *Thin film evaporation guide*, USA.
- [94] **Kuruveri, U.B., Huilgol, P., Joseph, J.** (2013). Aluminising of mild steel plates, *ISRN Metallurgy*, 1-6.
- [95] **Yajiang, L., Juan, W., Yonglan Z. et.al.** (2002). Fine structures in Fe₃Al alloy layer of a new hot dip aluminized steel, *Bulletin of Materials Science*, Vol 25 (7), 635-639.
- [96] **Niinomi M., Ued, Y., Sano, M.** (1982). Dissolution of ferrous alloys into molten aluminum, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol 23 (12), 780-787.
- [97] **Springer, H., Kostka, A., Payton, E.J. et. al.** (2011). On the formation and growth of intermetallic phases during interdiffusion between low-carbon steel and aluminum alloys, *Acta Materialia*, 59, 1586-1600.
- [98] **Mekhrabov A.O., Akdeniz M.V.** (1999). Effect of ternary alloying elements addition on atomic ordering characteristics of Fe-Al intermetallics, *Acta. Mater.*, Vol 47 (7), 2067-2075.
- [99] **Akdeniz, M.V, Mekhrabov, A.O.** (1998). The effect of substitutional impurities on the evolution of Fe-Al diffusion layer, *Acta mater.*, Vol 46 (4), 1185-1192.
- [100] **Prakash, U., Buckley, R.A., Jones, H., Sellars, C.M.** (1991). Structure and properties of ordered intermetallics based on the Fe-Al system, *ISIJ International*, Vol 31 (10), 1113-1126.
- [101] **Nova, K., Novak, P., Prusa, F., et al.** (2019). Synthesis of intermetallics in Fe-Al-Si system by mechanical alloying, *Metals*, 9 (20), 1-14.

- [102] **Ramirez, A.L., Calderon, J.P., Solano, G.S. et. al.** (2013). Electrochemical performance of Fe-Al intermetallic alloys with addition of Li, Ni and Ce in NaVO₃ at 700°C, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 4641-4653.
- [103] **Zamanzade, M., Barnoush, A.** (2014). Effect of chromium on the electrochemical properties of iron aluminide intermetallics, *Corrosion Science*, 78, 223-232.
- [104] **Silverio R. B., Paredes, R.S.C., Monterio d'oliveira, A.S.** (2003). Iron aluminide alloy development using plasma transferred arc coating process, Proceedings of COBEM, *17th International Congress of Mechanical Engineering*, November 10-14, Sao Paulo.
- [105] **Tjong, S.C.** (1986). Some aspects of the aluminide coating on Fe- 18Cr alloy, *Mater Corros.* 37, 591-595.
- [106] **Basariya, M.R., Mukhopadhyay, N.K.** (2018). *Chapter 5, Structural and mechanical behaviour of Al-Fe intermetallics*, Intermetallic Compounds - Formation and Applications.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Tuğba ÇELİKEL
Doğum Tarihi ve Yeri : 26.03.1988 ESKİŞEHİR
E-posta : tugba.celikel@tubitak.gov.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek lisans** : 2012, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2011 yılından beri TÜBİTAK MAM Kimyasal Teknoloji Enstitüsü'nde çalışmaktadır.
- Kimyevi Maddeler ve Mamülleri Sektörü 2. Ar-Ge Proje Pazarı'nda Proje İnovasyon 3.lük ödülü kazanmıştır.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Çelikel, T.**, Kacar, E., Urgan, M. (2019). Aluminising of steel with a cathodic arc plasma based method, *Transactions of The IMF*. Vol 97 (3).
- Kaçar E., **İpeksaç T.**, Yelkarası Ç., Urgan M.K. (2017). Utilization of Cathodic Arc Aluminum Plasma for the Production of Iron Rich Aluminides on Carbon Steels. *The 4th. International Symposium on Hybrid Materials and Processing – HYMAP, 2017, Kore.*
- Kaçar E., **İpeksaç T.**, Urgan M.K. (2017). Microstructure, hardness and morphological investigation of iron aluminides produced by a CA-PVD based

diffusion process, 8. *International Advance Technologies Symposium*, Elazığ, Türkiye.

- **İpeksaç T.**, Kaçar E., Ürgen M.K. (2016). Aluminizing of steel surfaces at high temperatures by using cathodic arc PVD, *18th. International Metallurgy and Materials Congress*, İstanbul.

