

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK SİLİSYUM, ALÜMİNYUM VE MOLİBDEN İÇEREN DÖKME
DEMİRLERİN OKSİDASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alphan BERKEM

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ARALIK 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK SİLİSYUM, ALÜMİNYUM VE MOLİBDEN İÇEREN DÖKME
DEMİRLERİN OKSİDASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Alphan BERKEM
(506151428)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK

ARALIK 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506151428 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Alphan BERKEM, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “YÜKSEK SİLİSYUM, ALÜMİNYUM VE MOLİBDEN İÇEREN DÖKME DEMİRLERİN OKSİDASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd.Doç. Dr. Nuri SOLAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Derya Dışpınar**
İstanbul Üniversitesi

Yrd.Doç. Dr. Şeref Sönmez
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 17 Kasım 2017
Savunma Tarihi : 19 Aralık 2017





Aileme,



ÖNSÖZ

Eğitici ve yorucu tez süreci boyunca bilgisiyle, tecrübesiyle ve sabrıyla bana destek olan; tez çalışmamda maddi manevi desteğini esirgemeyen Saygıdeğer Hocam Yard. Doç. Dr. Nuri SOLAK’a teşekkürü borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım ve analizlerin uygulanmasında yardımcı olan Yük. Müh. Rıfat YILMAZ, Yük. Müh. Emin KONDAKÇI, Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Araş. Gör. Ali Sabri BERKEM’e ve tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım Berhan ŞENER, Fatih KURT, Sena DAYIOĞLUGİL, Anıl DEMİRKESEN, Efe YARIŞ, Cem KINCAL, Kübra SADE, Çağrı ÖZTÜRK ve Araş. Gör. Gizem SOYDAN’a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans eğitimim sırasında da her türlü desteklerini esirgemeyen aileme destekleri ve fedakârlıkları için teşekkür ederim.

Aralık 2017

Alphan BERKEM
(Kimya Mühendisi &
Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY.....	xxv
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. MANİFOLD MALZEMELERİ.....	5
2.1 Egzoz Manifoldlarında Kullanılan Dökme Demirler	6
2.1.1 Gri dökme demirler	6
2.1.2 Küresel grafitli dökme demirler	7
2.1.3 Vermiküler grafitli dökme demirler	9
3. OKSİDASYON TEORİSİ	11
3.1 Termodinamik Yaklaşım	12
3.2 Oksidasyon Kinetiği	15
3.3 Pilling–Bedworth Teorisi	20
4. CALPHAD YAKLAŞIMI	21
5. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	25
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
6.1 Numune Hazırlama	29
6.2 Oksidasyon Deneyi	30
6.3 Numunelerin Karakterizasyonu.....	30
6.3.1 Optik mikroskop analizi.....	30
6.3.2 XRD analizi.....	31
6.3.3 DSC analizi	31
6.3.4 Oksidasyon modeli.....	31
6.3.5 SEM ve EDS analizi	31
7. DENEYSEL SONUÇLAR.....	33
7.1 DSC Analizi Sonuçları	34
7.2 Oksidasyon Deneyi Sonuçları	35
7.2.1 400°C’de oksidasyona maruz kalmış numuneler.....	35
7.2.2 600°C’de oksidasyona maruz kalmış numuneler.....	42
7.2.3 700°C’de oksidasyona maruz kalmış numuneler.....	50
7.2.4 800°C’de oksidasyona maruz kalmış numuneler.....	58
7.2.5 900°C’de oksidasyona maruz kalmış numuneler.....	65
8. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	75
KAYNAKLAR	85

ÖZGEÇMİŞ.....	89
---------------	----



KISALTMALAR

DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDS	: Enerji Dağılımı Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işınları Difraktometresi





SEMBOLLER

a	: Aktivite
K	: Denge Sabiti
G	: Gibbs serbest enerjisi
k_p	: Parabolik Hız Sabiti
k_l	: Lineer Hız Sabiti
k_a, k_b	: Logaritmik Hız Sabitleri
D_O	: Oksijenin Difüzyon Katsayısı
Z_M	: Metalin Valans Değeri
Z_O	: Oksijenin Valans Değeri
D_M	: Metalin Difüzyon Katsayısı
μ_O''	: Oksit tabaka-gaz arayüzeyindeki kimyasal potansiyel
μ_O'	: Metal-Oksit tabaka arayüzeyindeki kimyasal potansiyel
L_{AB}^v	: İkili etkileşim Parametresi



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Yüksek Silisyum ve Molibden katkılı dökme demirin ağırlıkça yüzde kompozisyonu	8
Çizelge 5.1 : Park ve arkadaşlarının kullandığı küresel grafitli dökme demirlerin kimyasal bileşimi.....	26
Çizelge 7.1 : Numunre isimleri ve alüminyum içerikleri	33
Çizelge 7.2 : HSM, AL3, AL4 dökme demirlerin bileşimleri	33



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Avrupa egzoz gaz emisyon standartlarına ait PM ve NO _x değerleri.....	2
Şekil 2.1 : Manifold üretiminde kullanılmakta olan demir alaşımları ve çalışma sıcaklıkları.	5
Şekil 2.2 : Lamelli yapıya sahip dökme demire ait mikroyapı.	6
Şekil 2.3 : Dağlanmamış küresel grafitli dökme demire ait SEM görüntüsü.	7
Şekil 2.4 : Yüksek Silisyum ve Molibden katkılı Dökme Demir mikroyapısı.	8
Şekil 3.1 : Oksidasyon Sürecinin Şematik Gösterimi.....	12
Şekil 3.2 : Ellingham Diyagramı	14
Şekil 3.3 : Kontrollü gaz atmosferinde yüksek sıcaklık reaksiyonu sonucu oluşan ağırlık artışını ölçmeye yarayan termogravimetrik deney düzeneği.	16
Şekil 3.4 : Oksit tabakası kalınlığının zamana bağlı fonksiyonları.	16
Şekil 3.5 : Parabolik hız denkliğine uyan oksidasyon sürecinin şematik gösterimi..	20
Şekil 4.1 : Calphad Metodunun Şematik Gösterimi.	22
Şekil 5.1 : 300 saat oksidasyon testi sonrası ağırlık değişimi.....	27
Şekil 6.1 : Tez çalışmasına ait akış şeması	29
Şekil 6.2 : Oksidasyon testi yapılan kül fırını	30
Şekil 7.1 : HSM'ye ait DSC analizi sonucu.....	34
Şekil 7.2 : AL3'e ait DSC analizi sonucu	34
Şekil 7.3 : AL4'ye ait DSC analizi sonucu	35
Şekil 7.4 : HSM400'e ait oksidasyon modeli	36
Şekil 7.5 : HSM400 oksidasyon sonrası kesit görüntüsü.....	36
Şekil 7.6 : HSM400'e ait XRD spektrumu	37
Şekil 7.7 : HSM400'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu	37
Şekil 7.8 : AL3400'e ait oksidasyon modeli.....	38
Şekil 7.9 : AL3400'e ait olan optik görüntüsü.....	39
Şekil 7.10 : AL3400'e ait XRD spektrumu	39
Şekil 7.11 : AL3400'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.....	40
Şekil 7.12 : AL4400'e ait oksidasyon modeli.....	40
Şekil 7.13 : AL4400'e ait optik görüntüsü	41
Şekil 7.14 : AL4400'e ait XRD spektrumu	41
Şekil 7.15 : AL4400'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.....	42
Şekil 7.16 : HSM600'e ait oksidasyon modeli	43
Şekil 7.17 : HSM600'e ait optik görüntüsü	43
Şekil 7.18 : HSM600'e ait XRD spektrumu	44
Şekil 7.19 : HSM600'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu	44
Şekil 7.20 : AL3600'e ait oksidasyon modeli.....	45
Şekil 7.21 : AL3600'e ait optik görüntüsü	46
Şekil 7.22 : AL3600'e ait XRD spektrumu	46
Şekil 7.23 : AL3600'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.....	47
Şekil 7.24 : AL4600'e ait oksidasyon modeli.....	47
Şekil 7.25 : AL4600'e ait optik görüntüsü	48
Şekil 7.26 : AL4600'e ait XRD spektrumu	49

Şekil 7.27 : AL4600'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.....	50
Şekil 7.28 : HSM700'e ait oksidasyon modeli	51
Şekil 7.29 : HSM700'e ait optik görüntüsü	51
Şekil 7.30 : HSM700'e ait XRD spektrumu	52
Şekil 7.31 : HSM700'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu	52
Şekil 7.32 : AL3700'e ait oksidasyon modeli.....	53
Şekil 7.33 : AL3700'e ait optik görüntüsü	54
Şekil 7.34 : AL3700'e ait XRD spektrumu	54
Şekil 7.35 : AL3700'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.....	55
Şekil 7.36 : AL4700'e ait oksidasyon modeli.....	56
Şekil 7.37 : AL4700'e ait optik görüntüsü	56
Şekil 7.38 : AL4700'e ait XRD spektrumu	57
Şekil 7.39 : AL4700'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.....	57
Şekil 7.40 : HSM800'e ait oksidasyon modeli	58
Şekil 7.41 : HSM800'e ait optik mikroskop görüntüsü	59
Şekil 7.42 : HSM800'ün XRD spektrumu.....	59
Şekil 7.43 : HSM800'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu	60
Şekil 7.44 : AL3800'e ait oksidasyon modeli.....	60
Şekil 7.45 : AL3800'e ait optik mikroskop görüntüsü	61
Şekil 7.46 : AL3800'e ait XRD spektrumu	61
Şekil 7.47 : AL3800'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.....	62
Şekil 7.48 : AL4800'e ait oksidasyon modeli.....	63
Şekil 7.49 : AL4800'e ait optik mikroskop görüntüsü	63
Şekil 7.50 : AL4800'e ait XRD spektrumu	64
Şekil 7.51 : AL4800'e ait SEM görüntüsü	64
Şekil 7.52 : AL4800'e ait EDX spektrumu.....	65
Şekil 7.53 : HSM900'e ait Oksidasyon Modeli	66
Şekil 7.54 : HSM900 Optik Görüntüsü	67
Şekil 7.55 : HSM900'e ait XRD Spektrumu	67
Şekil 7.56 : HSM900'e ait SEM-EDS sonuçları.....	68
Şekil 7.57 : AL3900'e ait oksidasyon modeli.....	68
Şekil 7.58 : AL3900'e ait Optik Görüntüsü.....	69
Şekil 7.59 : AL3900'a ait XRD spektrumu	69
Şekil 7.60 : AL3900'e ait SEM görüntüsü	70
Şekil 7.61 : AL3900'e ait EDS-MAP görüntüsü	70
Şekil 7.62 : AL4900'e ait oksidasyon modeli.....	71
Şekil 7.63 : AL4900'e ait optik görüntüsü	71
Şekil 7.64 : AL4900'e ait XRD spektrumu	72
Şekil 7.65 : AL4900'e ait SEM görüntüsü	72
Şekil 7.66 : AL4900'e ait EDX spekturumu.....	73
Şekil 8.1 : HSM malzemesinde oluşan oksit fazlarının sıcaklığa ve oksijen kısmi basıncına bağlı gösterimi.....	76
Şekil 8.2 : AL3 malzemesinde oluşan oksit fazlarının sıcaklığa ve oksijen kısmi basıncına bağlı gösterimi.....	78
Şekil 8.3 : AL4 malzemesinde oluşan oksit fazlarının sıcaklığa ve oksijen kısmi basıncına bağlı gösterimi.....	80
Şekil 8.4 : HSM, AL3, AL4 malzemesinde oluşan oksit fazlarının sıcaklığa ve oksijen kısmi basıncına bağlı gösterimi.....	80
Şekil 8.5 : a)Düşük sıcaklıkta ve b)Yüksek sıcaklıkta HSM oksidasyonu için önerilen oksidasyon modeli.....	81

Şekil 8.6 : a)Düşük sıcaklıkta ve b)Yüksek sıcaklıkta AL3 oksidasyonu için önerilen oksidasyon modeli.....	82
Şekil 8.7 : a)Düşük sıcaklıkta ve b)Yüksek sıcaklıkta AL4 oksidasyonu için önerilen oksidasyon modeli.....	83





YÜKSEK SİLİSYUM, ALÜMİNYUM VE MOLİBDEN İÇEREN DÖKME DEMİRLERİN OKSİDASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüzde, otomotiv endüstrisinde egzoz gaz emisyon miktarlarıyla konusunda yapılan kanuni düzenlemeler ve standartlar (Euro 5, Euro 6) nedeniyle otomotiv sektöründe çevreci mühendislik uygulamaları artmıştır ve yüksek sıcaklıkta çalışan daha yüksek verime sahip sistemlerin tasarımına ağırlık verilmiştir. Kullanılan malzemeler yüksek sıcaklığa ve değişen periyotlarda zorlayıcı şartlara maruz kalmaktadırlar. Bu nedenle günümüzde yüksek sıcaklığa maruz kalan parçalarda geleneksel dökme demirler bu tür zorlayıcı şartlar karşısında yetersiz kalmışlardır. Yüksek Si-Mo dökme demirler bu ihtiyacı belirli oranda karşılamıştır, ancak son yıllarda bu malzemenin geliştirilme ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu sebepten dolayı, artan sanayi ihtiyaçları doğrultusunda yüksek sıcaklık korozyonu ve termomekanik yorulma dayanımı yüksek olan alüminyum ile alaşımlandırılmış dökme demir geliştirilmektedir. Bu çalışmada, bu doğrultuda geliştirilen yüksek molibden ve silisyum içeren dökme demirlerin(HSM) ve iki farklı bileşimdeki alüminyum ile alaşımlandırılmış yüksek Si-Mo dökme demirlerin(AL3 ve AL4); 400°C, 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C’deki oksidasyon davranışları incelenmiştir. Her bir sıcaklık için 48 saat süreyle oksidasyon deneyi yapıldıktan sonra numunelerin karakterizasyonu gerçekleştirildi. Numunelerin; faz analizleri X-ışını Difraktometresi (XRD), kesitten oksit film görüntüleri optik ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), oksit filmlerine ait elementel analiz Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS), faz dönüşüm ve oksidasyon sıcaklıkları ise Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yardımıyla gerçekleştirildi. Bilgisayar ortamında, termodinamik oksidasyon modelleri TermoCalc yazılımıyla SGTE ve TCFE6 veritabanları kullanılarak hesaplandı. Bu modelde, belirli bir bileşimdeki malzemenin oksijen kısmi basıncı değişimine bağlı olarak denge fazlarının ağırlık fraksiyonları hesaplanmıştır. Hesaplamalar atmosferik şartlar hesaba katılarak 0.21 atm oksijen kısmi basıncına göre hesaplanmıştır. Numunelerin yüzeyinden iç kısımlarına doğru gidildikçe oksijen kısmi basıncı düştüğü varsayılarak olası fazların dış yüzeyden içeriye doğru dizilimi modeller yardımıyla belirlendi ve deneysel bulgularla karşılaştırılmıştır.

Yapılan DSC analizleri sonucunda alüminyum miktarı arttıkça oksidasyon pikinin şiddetinin düştüğü ve AL4 numunesinin en düşük oksidasyon pikine sahip olduğu görülmüştür. A1 faz dönüşüm sıcaklığının HSM numunesinde 852.1°C, AL3 numunesinde 931.1°C ve AL4 numunesinde ise 1000°C’nin üzerinde olduğu belirlenmiştir.

HSM numuneleri için yapılan 400°C’den 900°C’ye kadar olan oksidasyon modellerine göre en dış katmanda hematit yapısının olduğu bir alt katmanda ise manyetit ve fayalit oluşabileceği görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla birlikte oksit fazların oluşabilmesi için gerekli olan oksijen kısmi basınçlarının daha yüksek seviyelere ötelendiği model ile belirlendi. 400°C’de oksidasyona maruz kalan

HSM400 numunesinin XRD analizi sonuçlarında hematit piklerine ilave demir pikleri de gözlemlendi. SEM-EDS ve optik mikroskop analizlerinde sıcaklık arttıkça hematitin miktarca arttığı görüldü. XRD analizlerinde hematit piklerinin belirginleştiği ve demir piklerinin sıcaklıkla kaybolduğu görülmüştür. 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarında ise, hematit piklerinin kuvvetlendiği ve demir piklerinin kaybolduğu gözlemlenmiştir. SEM-EDS sonuçlarına göre tüm sıcaklıklarda da ilk tabakanın demirce ikinci tabakanınsa demir ve silisyumca zengin olduğu görüldüğünden dolayı üst tabakada hematit, alt tabakada ise manyetit(Fe_3O_4) ve fayalit($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{SiO}_2$) olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçların XRD ve model sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

AL3 numuneleri için yapılan oksidasyon modellerinde de HSM numunesine benzer şekilde dış tabakada hematit olduğu saptanmıştır. Modelleme sonuçlarına göre oksit tabakasının iki katmandan meydana geldiği ve alaşım içerisindeki demirin miktarca fazla olması sebebiyle, yüksek oksijen kısmi basıncı içeren dış katmanda hematitin olduğu görülmüştür. Bu oksidasyon modeline göre alt katmanda manyetit ve alüminyum silikat yapılarının da oluşacağı tespit edilmiştir. Bu sonuçlarla uyumlu olarak, SEM-EDS analiz sonuçlarına göre, dış katmandaki oksit yapısının hematit ve bir alt katmandaki oksit yapılarının demir ve silisyumca zengin alüminyum silikat ve manyetit olduğu gözlemlenmiştir. Optik mikroskop görüntülerine göre 700°C'den itibaren oksit tabakasının sabit kalınlıkta olmadığı ve adacıklar halinde oksit yapılarının olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin de, alüminyumca zengin koruyucu oksit tabakasının yüzeyi tam olarak kaplayamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Silisyumun ve alüminyumun difüzyonunun neticesinde alt katmanda alüminyum silikat yapısını oluşturduğu ve böylece hematit tabakasının ilerlemesini engellediği düşünülmektedir.

AL4 numunesi için oluşturulan termodinamik modellerine göre AL3 numunesine benzer bir şekilde en dış katmanda hematit tabakasının, alt katmanda alüminyum silikattan ve manyetitten oluşan bir tabakanın olduğu görülmüştür. XRD analizlerine bakıldığında demir piklerinin kaybolmadığı görülmektedir ve hematitin yanısıra alüminyum silikat ve manyetit piklerinin de olduğu görülmektedir. 600°C'den itibaren oksit tabakasının incelendiği gözlemlenmiştir. Alüminyumun ve silisyumun sıcaklıkla birlikte difüzyon hızlarının artması sonucu oluşan alüminyum silikat katmanı, demirin dışarı, oksijenin ise içeri olan difüzyonuna karşı bir bariyer oluşturduğu düşünülmektedir.

Gerçekleştirilen oksidasyon modeline göre sıcaklığın artmasıyla birlikte her üç alaşımda da oksit fazlarının daha yüksek oksijen kısmi basınçlarında olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin, alüminyum, silisyum ve demirin oksijen affinitelerinin sıcaklık arttıkça azalmasıdır.

Termodinamik hesaplamalar ve deneysel sonuçlar ışığında her üç malzeme için oksidasyon modeli önerildi. Üç alaşımda da demir miktarca fazla olduğunda dolayı oksidasyon reaksiyonu, yüzeyde hematit oluşumuyla başlamaktadır. HSM alaşımında silisyumun difüzyonuyla birlikte hematitin altında manyetit ve fayalitten oluşan bir tabaka oluşur. Yüksek sıcaklıklarda, oluşan oksit tabakası düşük sıcaklıktakine göre daha kabadır. AL3 ve AL4 alaşımlarında alüminyum ve silisyumun difüzyonuyla alüminyum silikat yapıları hematit tabakasının altında oluşur ve oksidasyona karşı koruyucu bir tabaka oluştururlar. AL3 alaşımında yüksek sıcaklıklarda oksit tabakası oluşurken nispeten düşük alüminyum içeren alaşımda oksit tabakası adacıklar

halinde oluşurken yüksek alüminyum içeren AL4 numunesinde oksit tabakasının göreceli olarak daha düzgün ve sürekli bir oksit tabakası oluşurmaktadır.

Sonuç olarak, alüminyum ve silisyum miktarının artmasıyla birlikte oksit miktarının azaldığı ve AL4 alaşımının en yüksek oksidasyon direncine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kurulan termodinamik modelin deney sonuçlarıyla uyumlu olduğu grlmştir. Alüminyum içeren alaşımlarda düşük sıcaklıklarda kalın bir oksit tabakasının oluşmasını önlenmek amacıyla, malzemelerin imalat sonrasında önce ısıtılarak yüzeyde koruyucu oksit tabakası oluşturulmasının, oksidasyon dayanımını arttırıcağı dşnlmektedir.





INVESTIGATION OF OXIDATION BEHAVIOUR OF HIGH SILICON, MOLIBDENUM AND ALUMINIUM CONTAINING CAST IRONS

SUMMARY

Nowadays, green engineering applications in the automotive sector have increased and emphasis has been placed on the design of more efficient systems operating at high temperatures due to legislative regulations and standards (Euro 5, Euro 6), which are relevant to gas emission quantities. The materials used in automotive applications are subject to challenging conditions such as high temperature and high fluctuations of temperature. Therefore, traditional cast irons have been inadequate in response to these challenging conditions and the high silicon molybdenum containing cast iron being used is reached to its oxidation resistance limits due to these compelling operating conditions. Hence, iron alloys which are resistant to corrosion and thermomechanical fatigue at high temperatures are being developed in line with the demands of the industry. In this study, oxidation behaviors of two different compositions of aluminium alloyed SiMo cast iron (AL3 and AL4) and high molybdenum and silicon containing cast iron (HSM) are investigated at 400°C, 600°C, 700°C, 800°C and 900°C. After performing the oxidation test for 48 hours for each temperature, the alloys were subjected to phase analysis by X-ray diffractometer (XRD). The cross-sections of the alloys were examined by optical microscope and Scanning Electron Microscope (SEM), and elemental analysis was performed along the cross-sections of the alloys via Energy Dispersive (EDS). Phase transformation temperatures and oxidation temperatures were investigated by using Differential Scanning Calorimeter (DSC). Thermodynamic oxidation models were calculated by using ThermoCalc software with the SGTE and TCFE6 databases. In this model, weight fractions of the phases that can form in equilibrium are shown with the oxygen partial pressure change for each alloy composition. When the calculations were made, it was assumed that the oxygen partial pressure was 0.21 atm, due to open atmosphere condition, and sequence of the oxide phases were determined with the oxidation model by considering the decrease of oxygen partial pressure from the surface of the alloy to the inside. The thermodynamic oxidation models were validated by the experimental results.

As a result of the DSC analysis, it was observed that the oxidation peak diminished with the increase of aluminum content and AL4 alloy had the smallest oxidation peak. The A1 phase transformation temperatures were determined to be 852.1°C for HSM alloy, 931.1°C for AL3 alloy and above 1000°C for AL4 alloy. It is determined that oxidation resistance and high temperature fatigue resistance of AL4 alloy is higher than other alloy compositions.

By using the oxidation models for HSM alloys from 400°C to 900°C, it has been observed that hematite formation occurs in the first layer and magnetite and fayalite form in the second layer. By using oxidation model, it is determined that the oxygen partial pressure required for the formation of oxide phases with the increase in temperature was shifted higher levels. XRD analysis results of HSM400 alloys exposed to oxidation at 400°C shows iron peaks as well as hematite peaks. In the SEM-

EDS and optical microscope analyzes, it was seen that as the temperature increased, the hematite layer increased in quantity. XRD analyzes show that the hematite peaks became clear and the iron peaks disappeared with increasing temperature. At 600°C, 700°C, 800°C and 900°C, it was observed that the hematite peaks became intensified and the iron peaks disappeared. The reason for this, according to the optical microscope images, it is thought that the oxide layer formed on the surface is caused by the thickening. According to the SEM-EDS results, it is thought that the first layer is rich in iron and the second layer is iron and silicon rich in all temperatures, thus it is thought that hematite is formed in the upper layer and magnetite (Fe_3O_4) and fayalite ($\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{SiO}_2$) are formed in the lower layer. It was observed that the results of this analysis confirm the oxidation model which shows the order in the oxide layer.

In the oxidation models for AL3 alloys, hematite formation was observed in the upper layer like HSM alloys. The model graphs show that the oxide layer is formed in two layers, and due to the large amount of iron in the alloy, hematite is likely to form in regions containing high oxygen content. According to the oxidation model, magnetite and aluminium silicate structures were formed in the lower layer. According to the SEM-EDS analyzes, it is observed that the oxide structure in the upper layer is hematite and lower layer which is rich in aluminium, iron and silicon is aluminum silicate and magnetite. Examination of optical microscope images revealed that after 700°C the oxide layer was not uniform and thick oxide layers were formed as the nodules. Since, It is thought that the aluminium rich oxide layer can not completely cover the surface. It is thought that aluminum silicate formation occurs in the lower layer of scale by diffusion of silicon and aluminum and this silicate layer prevents the progression of the hematite layer.

As for the thermodynamic models for AL4 alloy, it is seen that the hematite layer is in the upper layer and the aluminum silicate and magnetite layer is in the lower layer like AL3 alloy. XRD analysis shows that iron peaks were not lost with increasing temperature and that aluminum silicate and magnetite peaks are formed as well as hematite. It has been observed that the oxide layer become thinner after 600°C. It is thought that increase in the rate of aluminum and silicon diffusion with increasing temperature cause to reduce the oxidation rate by preventing the thickening of the hematite with forming aluminum silicate, thus the oxide layer becomes thinner with increasing temperature.

When the oxidation models of HSM, AL3 and AL4 alloys are calculated, it is seen that the expected oxide phases are formed at higher oxygen partial pressures with increasing temperature. It is clear that the reason is that the oxygen affinities of aluminum, silicon and iron decrease with increasing temperature.

Oxidation mechanism for three alloys was proposed with the obtained results and thermodynamic calculations. For three alloys, hematite is formed first because iron content is much larger in three alloys. In the HSM alloy, a layer of magnetite and fayalite are formed under the hematite with the diffusion of silicon. At high temperatures, the formed oxide layer is rougher than that of low temperatures. In AL3 and AL4 alloys, aluminum silicate structures form by diffusing aluminum and silicon below the hematite layer and these silicate layers form a protective layer against oxidation. At high temperatures in the AL3 alloy, the oxide layer forms as nodules. In AL4 alloy, aluminum and silicon increase diffusion rate and prevent the progress of hematite layer and form a protective layer against oxidation. It is thought that nodules can not form, since AL4 alloy contains more aluminum and silicon than AL3 alloy. Therefore, It is thought that the protective layer covers the surface of the alloy.

As a result, it was observed that the calculated oxide formation sequence was consistent with the oxide layers formed in the experiments. With increasing amounts of aluminum and silicon, it was observed that the amount of oxides was relatively reduced and it is observed that the material with the best oxidation resistance was AL4 alloy. It is thought that pre-oxidation of AL4 alloy at low oxygen partial pressures is predicted to increase the material lifetime by providing a protective layer of silicate, before using in high temperature applications.



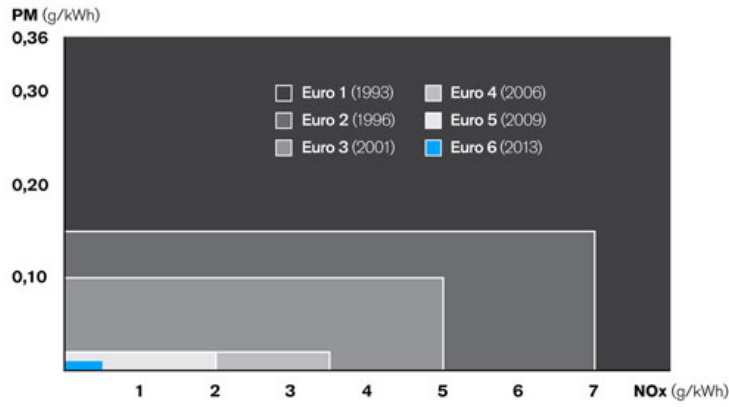


1. GİRİŞ

Dökme demirler yüzyıllardır kullanılmakla birlikte, 17. yüzyılda döküm teknolojisinin ivmelenerek gelişmesiyle son derece önemli bir malzeme haline gelmiştir ve birçok makinanın yapımında kullanılmıştır. 18. yüzyıla gelindiğinde sanayi devriminin etkisiyle gri dökme demirler buharlı makinalarda, tren yapımında yoğun olarak kullanılmıştır. 1950'li yıllara gelindiğinde ise, yüksek sıcaklık mukavemeti, yüksek tokluk, yüksek yorulma ve korozyon dirençleri gibi özelliklerin gerekli olduğu mühendislik uygulamalarında kullanılmak üzere küresel grafitli dökme demirler geliştirilmiştir [1].

Günümüzde, dökme demirler performans/fiyat oranı yüksek malzemelerden olmaları sebebiyle otomotiv endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Döküm kabiliyetinin yüksekliğine ek olarak ısı iletim ve titreşim sönümleme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle; gri, vermiküler ve küresel grafitli dökme demirler silindir bloğu, egzoz manifoldu, direksiyon mili, burç, braket ve birçok gövde parçasının yapımında kullanılmaktadırlar[2]. Özellikle, Otomotiv sektöründe turbo gövdesi, egzoz manifoldları gibi yüksek sıcaklık uygulamalarının bulunduğu parçalarda küresel grafitli dökme demir olan yüksek silisyum ve molibden katkılı dökme demirler kullanılmaktadırlar [1].

Günümüzde, Avrupa egzoz gaz emisyon standartları olan Euro 5 ve Euro 6 standartlarıyla birlikte egzoz gazı emisyon miktarları Euro 4 ve önceki standartlara göre çok daha yüksek oranlarda düşürülmüş olduğu şekil 1.1'de görülmektedir. Bu standartlar sayesinde daha çevreci motor üretme ve düşük yakıt tüketimiyle yüksek güç elde etme ihtiyaçları ortaya çıkmıştır. Bu talepleri karşılamak amacıyla otomobil firmaları yanma basıncını artırma ve ısı kayıplarını azaltma yoluna gitmişlerdir. Bu stratejiler egzoz gazı sıcaklığının artmasına sebep olmuştur. Bu nedenle, egzoz manifoldları gün geçtikçe daha yüksek sıcaklığa ve değişen periyotlarda zorlayıcı şartlara maruz kalmıştır[3,4]. Egzoz sıcaklıkları benzinli araçlarda 1050°C'ye, dizel araçlarda ise 850°C'ye kadar ulaşabilmektedir [5].



Şekil 1.1 : Avrupa egzoz gaz emisyon standartlarına ait PM ve NO_x değerleri [6].

Yüksek sıcaklıklarda dökme demir, A1 faz dönüşümü sonucu olarak hacim merkezli kübik (HMK) yapıdan yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya geçmesi ve oda sıcaklığında tekrar eski haline dönmesi termomekanik yorulmaya neden olmaktadır. Alüminyum katkısı, A1 faz dönüşüm sıcaklığını değiştirerek; çalışılan sıcaklık aralığındaki faz dönüşümünden dolayı meydana gelen yorulma kaynaklı kırılmaları engellemektedir. Ayrıca, alüminyum katkısı demirler üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturarak oksidasyon direncini arttırmaktadır ve günümüzde bu konuyla ilgili çalışmalara devam edilmektedir [7].

Günümüzde manifold malzemesi olarak kullanılan yüksek silisyum molibden içeren dökme demirlerin giderek ağırlaşan zorlayıcı çalışma şartları sebebiyle, oksidasyon dirençleri yetersiz kalmıştır. Bu nedenle, yüksek oksidasyon direncine sahip malzemelerin geliştirilmesi ve oksidasyon davranışlarının incelenmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır[8-10]. Bu tez çalışmasında, bahsi geçen ihtiyaca yönelik geliştirilmiş olan alüminyum katkılı yüksek silisyum molibden içeren dökme demirlerin oksidasyon davranışı incelenmiştir.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada, egzoz manifoldlarında kullanılmak üzere tasarlanmış yüksek molibden ve silisyum içeren dökme demirlerin(HSM) ve iki farklı bileşimdeki alüminyum ile alaşımlandırılmış yüksek Si-Mo dökme demirlerin(AL3 ve AL4); 400°C, 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C'deki oksidasyon mekanizmalarının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla oksidasyon sonrası numunelerde;

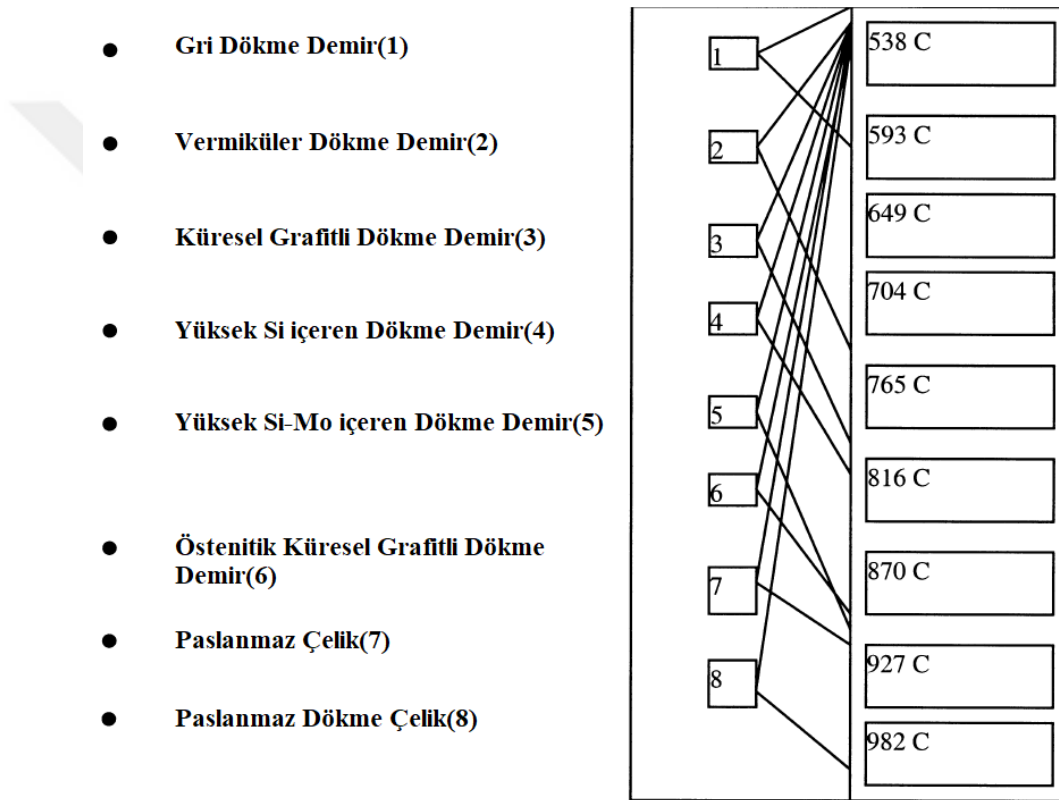
- SEM ve optik görüntülerinin kullanılmasıyla oksit film morfolojisinin belirlenmesi
- XRD ve EDS analizleriyle oluşan oksit yapılarının incelenmesi
- DSC ile oksidasyon başlangıç ve faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi
- Termodinamik oksidasyon modelinin kurulması, sabit difüzyon katsayısı kabul edilerek, farklı oksijen kısmi basınçlarında ve farklı sıcaklıklarda oluşacak oksit fazların tabaka içerisindeki dağılımının belirlenmesi hedeflenmiştir.





2. MANİFOLD MALZEMELERİ

Egzoz manifoldları, silindir kafasından aldığı egzoz gazını egzoz borusuna yönlendirmektedir. Bu nedenle, yüksek sıcaklığa ve korozyif egzoz gazına maruz kalan bir motor parçasıdır. Günümüzde, manifold üretiminde kullanılmakta olan demir alaşımları ve bu alaşımların çalışma sıcaklıkları şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1 : Manifold üretiminde kullanılmakta olan demir alaşımları ve çalışma sıcaklıkları [11].

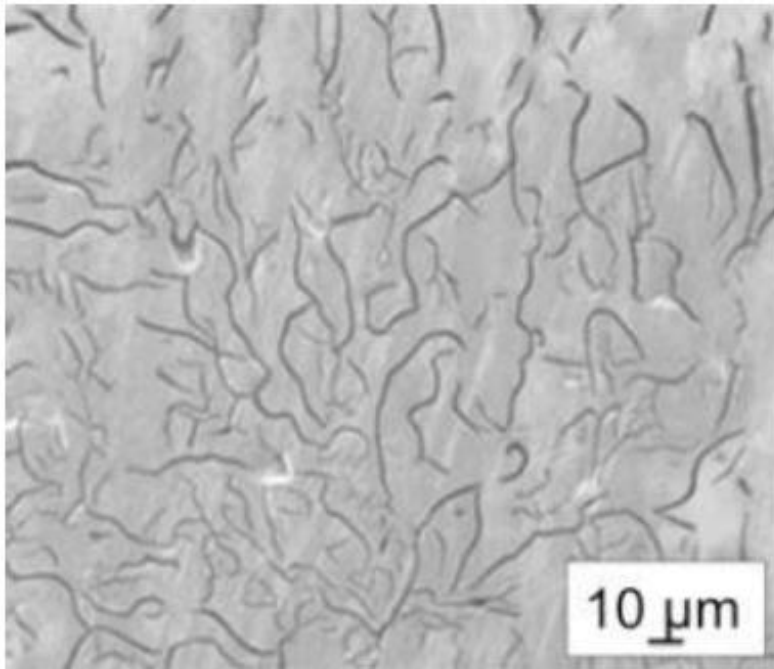
Yüksek sıcaklık oksidasyonu dayanımı, sürünme direnci, mekanik ve termomekanik yorulma direnci ile A1 dönüşüm sıcaklığının yüksek olması manifoldlarda aranan önemli özelliklerdendir. Bütün bu özelliklere ilave olarak maliyetinin düşük olması ve döküm kabiliyetinin yüksek olması nedeniyle dökme demirler manifold üretiminde tercih sebebidir [12].

2.1 Egzoz Manifoldlarında Kullanılan Dökme Demirler

Dökme demirler, ağırlıkça %2'den fazla karbon içeriğine sahip demir alaşımlarıdır. Diğer bir deyişle, yüksek karbon içeriğine sahip olan, serbest grafit ve onu çevreleyen matris olmak üzere iki primer komponentten oluşan malzemelerdir. Dökme demirler, ferritik, perlitik ya da ferrit ve perlit karışımı yapıya sahip olabilirler. Ayrıca, östenit yapıcı elementlerin uygun miktarlarda katkısıyla beraber tamamıyla östenitik yapıda olabilirler. Dökme demirler uzun yıllardan beri egzoz manifoldu tasarımında kullanılmaktadırlar. Yüksek sıcaklıkta oksitleyici bir ortam oluşturan egzoz gazı sebebiyle gri dökme demirlere çeşitli katkıları yapılarak özelliklerini geliştirme yoluna gidilmiştir. Bu sebepten dolayı, farklı tiplerdeki dökme demirlere alaşım elementleri eklenmiştir. Yüksek silisyum oranına sahip küresel grafitli dökme demirler ve östenitik küresel grafitli dökme demirler kullanılmıştır. Günümüzde manifold üretimi için gri dökme demirler, vermiküler dökme demirler ve küresel grafitli dökme demirler kullanılmaktadır [13].

2.1.1 Gri dökme demirler

Gri dökme demirler kimyasal kompozisyon bakımından %2.5-%4 karbon içeriğine sahip olan grafit morfolojileri sebebiyle de lamel yapılı dökme demirler olarak adlandırılan bir dökme demir çeşididir [13].



Şekil 2.2 : Lamelli yapıya sahip dökme demire ait mikroyapı [15].

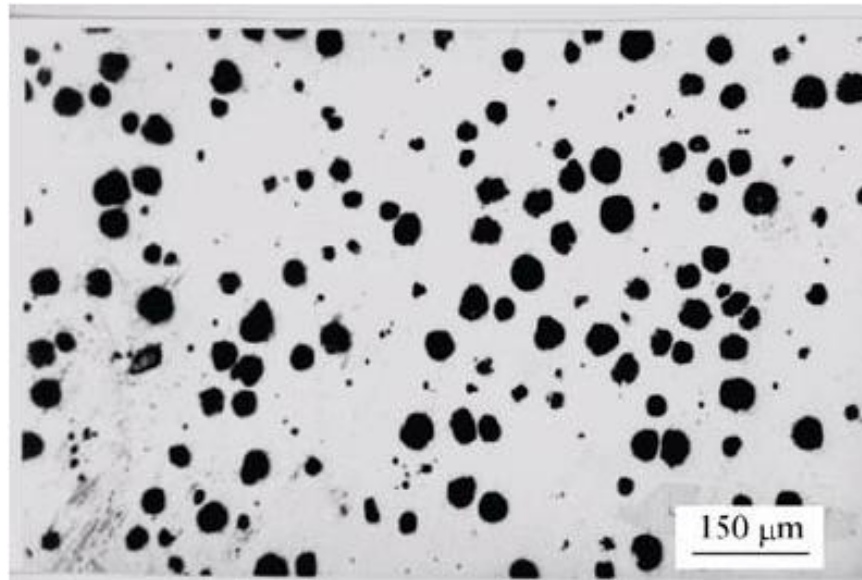
Gri dökme demirler, düşük maliyeti, kolay dökülebilirliği ve değişik mekanik özelliklerde üretilebilmesi sebebiyle endüstride pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Gri dökme demirlerin mikroyapısı kimyasal kompozisyona, döküm prosesine ve aşılama türüne ve soğutma şekline bağlıdır. Kimyasal kompozisyonu çeşitli özellikleri sağlayacak şekilde seçilir ve bunlar grafit dağılımı ve şekli, karbür içermeyen yapı ve temel matristir.

Gri dökme demirlerde, grafit lamelleri demir esaslı bir matris içerisine dağılmış halde bulunur. Grafit taneleri, mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir [14].

Şekil 2.1’de lamelli yapıya sahip bir dökme demirin mikroyapısı görülmektedir.

2.1.2 Küresel grafitli dökme demirler

Küresel grafitli dökme demirler, demir esaslı matrisin içerisine küresel halde dağılmış olan grafitlerden oluşur. Küresel yapıdaki grafitleri elde etmek amacıyla döküm esnasında Magnezyum veya Seryum gibi aşılama ilave edilir. Ayrıca küresel geometrideki grafitler dökme demire süneklik kazandırmaktadır. Bu nedenle, ingilizcede “ductile iron” olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde, küresel grafitli dökme demirler, otomobil süspansiyonlarında, fren parçalarında, hidrolik parçalarda, rüzgar türbinlerinin gövdelerinde kullanılmaktadırlar [16]. Şekil 2.3’te küresel dökme demirlere ait SEM görüntüsü görülmektedir.



Şekil 2.3 : Dağılanmamış küresel grafitli dökme demire ait SEM görüntüsü [17].

Otomotiv sektöründe kullanılmak üzere, küresel grafitli dökme demirlere, yüksek sıcaklık korozyonunun iyileştirilmesi açısından silisyum molibden ilavesi yapılmıştır.

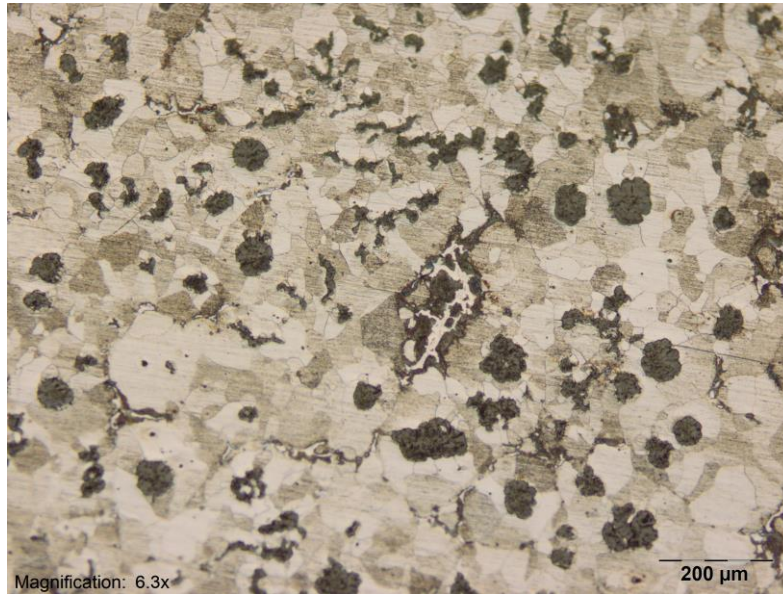
Yüksek Silisyum Molibden katkılı küresel grafitli dökme demirler yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaktadır. Örneğin, 750°C'ye kadar ulaşabilen egzoz sıcaklığına sahip olan dizel araçlarda kullanılabilen bir malzemedir. Yüksek Silisyum ve molibden katkılı dökme demirler ferritik demir matrisi içerisinde dağılmış olan küresel grafit ve tane sınırlarında kararlı halde bulunan M_6C karbürlerinden oluşmaktadır. Silisyum içeriği, yüzeyde oluşan SiO_2 katmanı sayesinde korozyona karşı direnç kazandırmaktadır. Molibden ve demir ise karbür oluşturarak mekanik özelliklerin geliştirilmesinde rol oynamaktadır [4].

Yüksek silisyum molibden katkılı dökme demire ait olan kimyasal kompozisyon tablo 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1 : Yüksek Silisyum ve Molibden katkılı dökme demirin ağırlıkça % kompozisyonu [4].

Elementler	C	Si	Mo	Ni	Mg	Cr	Mn
Yüksek Si-Mo katkılı Dökme Demir	3.17	4.15	0.86	0.04	0.04	0.1	0.4

Şekil 2.4'te Yüksek Silisyum ve Molibden katkılı dökme demirlerde grafit yapısı net bir şekilde görülmektedir.

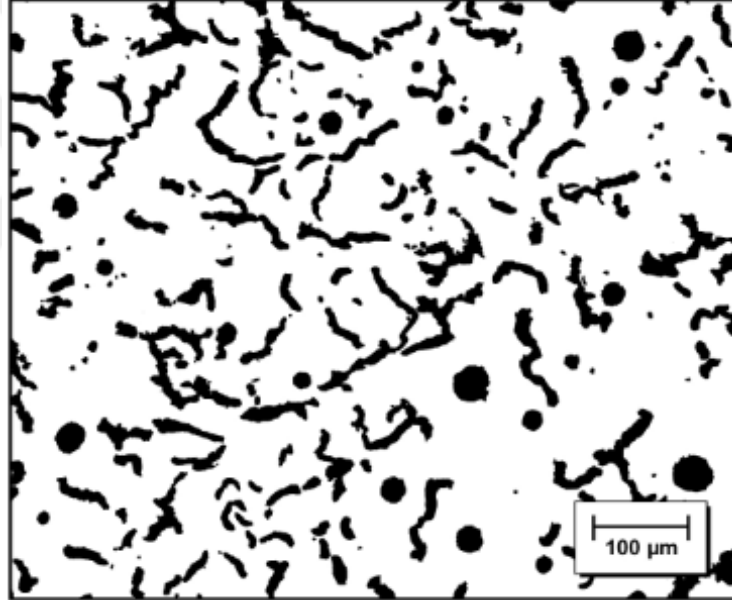


Şekil 2.4 : Yüksek Silisyum ve Molibden katkılı Dökme Demir mikroyapısı.

2.1.3 Vermiküler grafitli dökme demirler

1940'lı yıllarında sonunda küresel grafitli dökme demirler, döküm sanayinde ilk dikkatleri üzerine çekmesine rağmen 1960'lı yıllarda vermiküler grafitli dökme demirler üzerine yoğunlaşmıştır. Vermiküler Grafitli Dökme Demirler, otomotiv sektöründe, egzoz manifoldlarında, fren disklerinde, motor karterlerinde kullanılmıştır.

Vermiküler dökme demirlerde, grafit fazı vermiküler yapının içerisine dağılmıştır. Gri dökme demirler kıyaslanacak olursa, grafit tanelerinin yapı içerisinde daha kısa, kalın ve yuvarlanmış kenarlara sahip şekilde olduğu söylenebilir. Ayrıca, küresel yapıda grafitlere de sahiptirler. %10 küresel yapıda grafitte sahip vermiküler yapıli grafitler Şekil 2.2'de görülmektedir [18].



Şekil 2.2 : %10 küresel yapıda Grafitte Sahip Vermiküler Dökme Demirin Mikroyapısı [18].



3. OKSİDASYON TEORİSİ

Oksidasyon, oksijen varlığında, metal ve metal alaşımları yüzeyinde meydana gelen iyonik kimyasal bir reaksiyondur ve yüksek sıcaklık uygulamalarında malzeme seçimi açısından önemli bir yere sahiptir. Oksit oluşumunu ve oksidasyonu minimize etmek amacıyla literatürde birçok çalışma yapılmaktadır. Farklı alaşım elementlerinin katkısıyla malzeme yüzeyinde koruyucu tabaka oluşumu sağlanmaktadır. Silisyum, krom ve alüminyumun belirli oranlarda alaşıma eklenmesi sayesinde malzemeyle oksitleyici çevre arasında koruyucu oksit katmanlarının oluştuğu bilinmektedir [19,20].

Oksidasyon süreci beş adımda incelenebilir.

- Gaz fazındaki oksitleyicinin oksit-gaz arayüzeyine kütle transferiyle taşınması
- Oksijenin oksit tabakasına yerleşmesi
- Reaktif metalin alaşımdan alaşım-oksit yüzeyine taşınması
- Metalin oksit yüzeyiyle birleşmesi
- Metal ve oksijenin oksit tabakasına taşınması

Toplam oksidasyon hızının hesaplanabilmesi için yukarıda belirtilen her aşamanın hesaplanması gerekmektedir. Bunlar; gaz fazının kütle transferi, oksit yüzeyine ve alaşıma katı-hal kütle transferinin ya da difüzyonunun ve yüzeyde meydana gelen redoks reaksiyonunun hızının hesaplanmasıdır.

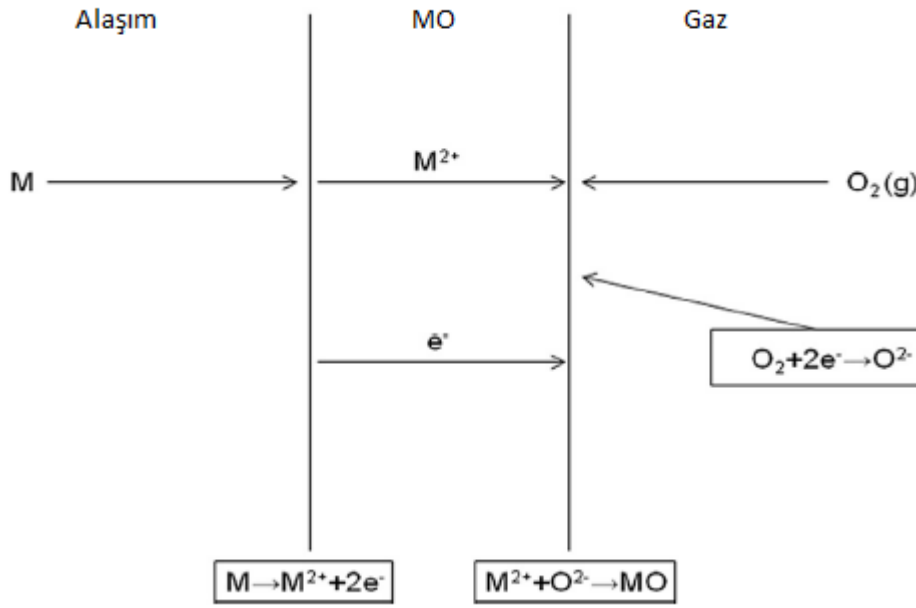
Demir için yüzeyde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu denklem 3.1 ve 3.2’de gösterilmektedir.



Burada e^{-} reaksiyona ürünü ya da reaksiyona giren elektronları n ise demirin değerliğini belirtmektedir. Redoks reaksiyonu çok hızlı gerçekleşmesi sebebiyle

oksidasyon hızı hesaplanırken hesaba katılmamaktadır. Oksit tabakası-gaz etkileşimi yüzey kimyası yardımıyla belirlenmektedir. Gaz fazın kütle transferi akışkanlar mekaniğine dayalı metotlarla, katı haldeki kütle taşınımı ise difüzyon teorisiyle hesaplanabilir [20].

Oksidasyon sürecini gösteren kesit alanının şematik gösterimi Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : Oksidasyon Sürecinin Şematik Gösterimi [20].

3.1 Termodinamik Yaklaşım

Termodinamik, bir malzemenin oksitlenebileceği koşullar hakkında bilgi veren en önemli araçlardan biridir. Fakat oksidasyon reaksiyonunun derecesi hakkında tek başına herhangi bir bilgi veremez. Bunun için gerekli olan zaman, sıcaklık, malzeme yüzey alanı, kütle transferi gibi unsurlar kimyasal kinetik tarafından tanımlanmaktadır.

Oksidasyon ilk olarak metal ve metal alaşımlarının yüzeyinde oluşur. Bu oksit tabakası bazı durumlarda koruyucu ve kararlı iken bazı durumlarda malzeme yüzeyinde parçalanarak yeni oksit tabakasının oluşmasına sebep olur ve kararsızdır.

Metal yüzeyinde oluşan oksidasyon reaksiyonun genel gösterimi denklem 3.3’deki gibidir [21,22].



Bu denklikte M_xO_y , M metalinin oksidasyon ürününü temsil etmektedir.

Bu reaksiyon yüksek sıcaklıktaki oksidasyonun en basit gösterimidir ve reaksiyon davranışı birçok faktöre bağlıdır. Sabit sıcaklıkta, aynı malzeme bulunduğu atmosferin bileşimine göre farklı oksidasyon profili gösterebilir.

Denge koşulları altında denklem 3.1 için denge sabiti denklem 3.4'deki gibi yazılabilir.

$$K = \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} a_{O_2}} \quad (3.4)$$

Burada $a_{M_xO_y}, a_M, a_{O_2}$ metal, oksijen ve oksidasyon ürünün aktivitelerini belirtmektedir. Standart koşulların kabulünün yapılması durumunda metal ve metaloksit aktivite değerleri bir olarak alınabilir. Oksitleyici gaz ideal olarak kabul edilmesiyle de gazın aktivite değeri, yaklaşık olarak, kısmi basıncı kadardır. Bu durumda denklem 3.4 aşağıdaki forma dönüşür [22].

$$K = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (3.5)$$

Denklem 3.1'deki reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için faydalı iş olan Gibbs serbest enerjisi değişiminin hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Sistemin yani reaksiyonun gerçekleşebilmesi sistemin iş yapması anlamına gelir. Bu sebepten Gibbs serbest enerjisinin değişiminin negatif olması gerekir [23,24]. Sabit basınçta Gibbs serbest enerjisi değişimi denklem 3.6'te gösterilmektedir.

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln K \quad (3.6)$$

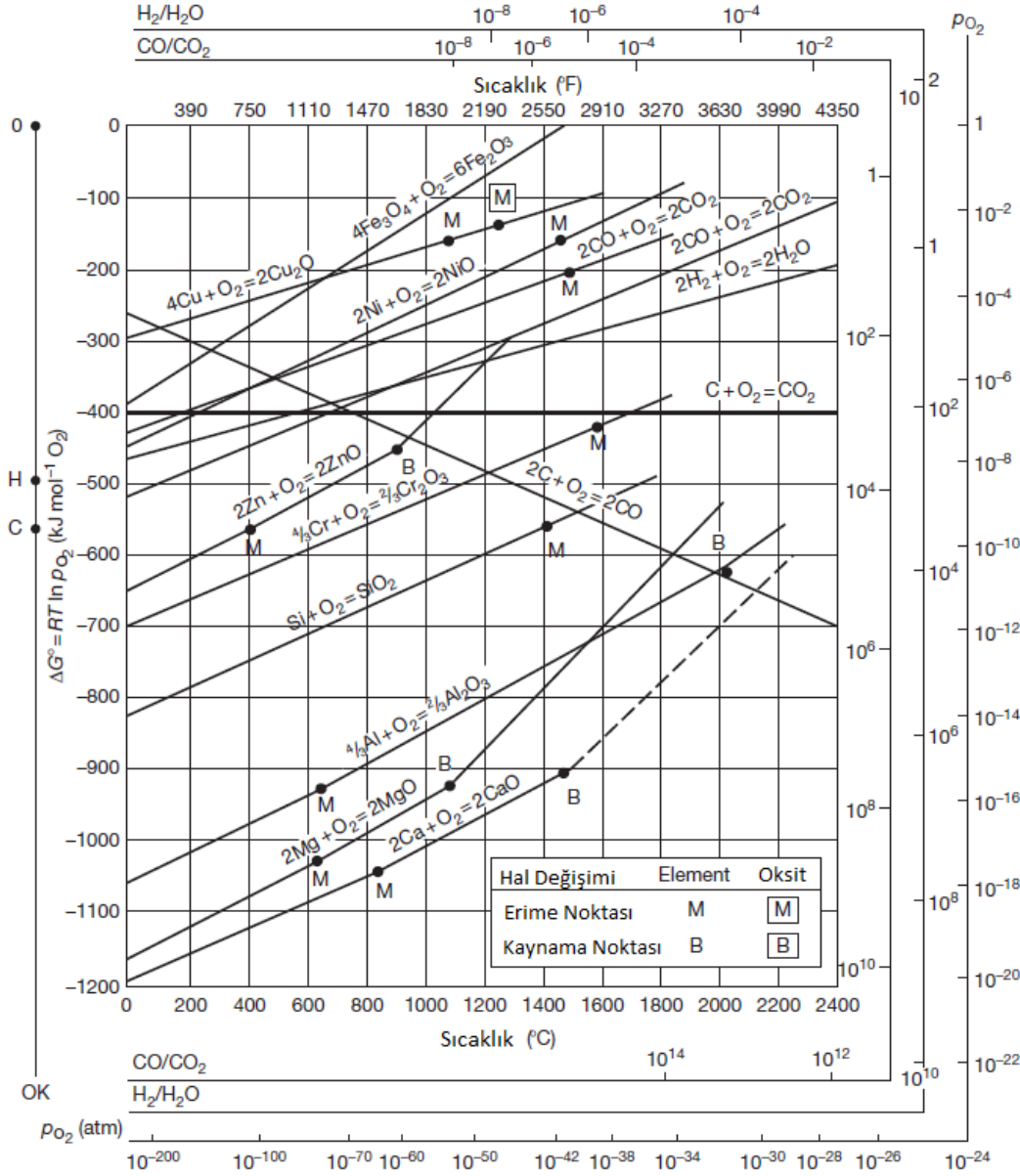
Bu denklemde ΔG^o Gibbs oluşum enerjisini, T reaksiyon sıcaklığını, R gaz sabitini temsil etmektedir.

Denge koşullarında, denklem 3.1'deki gibi, bir metalin oksidasyon reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ortamdaki kısmi oksijen basıncının disosiyasyon basıncından büyük olması gerekir. Disosiyasyon basıncı denklem 3.7'te verilmiştir [22].

$$p_{O_2}^{dis} = \exp\left(\frac{\Delta G^o}{RT}\right) \quad (3.7)$$

Denge durumunda Denklem 3.4 kullanılarak ΔG^0 ve T 'nin grafiği çizidirlirse, elde edilecek grafiğin lineer olduğu görülür. Gibbs serbest enerjisi-Sıcaklık diyagramını Ellingham diyagramı olarak adlandırılır. Ellingham diyagramı bazı temel oksidasyon reaksiyonlarının standart koşullar için standart Gibbs serbest enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi gösterir [22].

Şekil 3.2’de Ellingham diyagramı gösterilmektedir.



Ellingham diyagramına göre diyagramda aşağıya doğru ilerledikçe Gibbs serbest enerjisi daha negatif olacağından oluşan oksit tabakası daha kararlı haldedir. Örneğin,

Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 doğruları FeO , NiO ve CoO doğrularının altında kaldığı için daha kararlı oksitler olduğu söylenebilir [22].

3.2 Oksidasyon Kinetiği

Bir metalin oksitleyici gaz ile reaksiyonu sonucu oksit oluşumu sebebiyle ağırlık artışı meydana gelir. Oksidasyon hızı ağırlık değişimiyle belirlenebileceği gibi oksit kalınlığı değişimiyle de ölçülebilir. Oksit kalınlığı(x) değişimiyle ağırlık değişimi(ΔW) arasındaki bağıntı aşağıdaki gibidir.

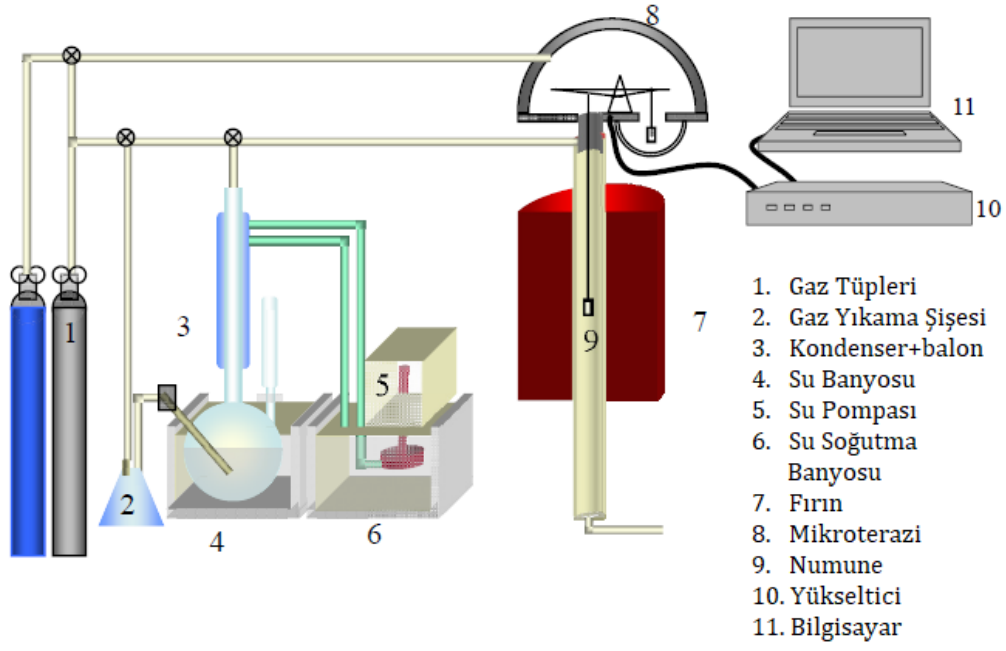
$$x = \frac{V_{\text{oksit}}}{yM_o} \Delta W \quad (3.8)$$

Burada V_{oksit} oksidin molar hacmi ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$), y oksit içerisindeki oksijenin sitokiyometrik miktarı, M_o oksijenin atomik ağırlığını göstermektedir [22].

Deneysel olarak oksidasyon hızını ölçmek için farklı yöntemler kullanılabilir. En temel yöntemlerden biri termogravimetrik yöntemdir. Bu yöntemde göre, oksit oluşumunun zamana bağlı olarak ölçülmesiyle belirlenir. Bir fırının içerisine eklenecek olan hassas bir ağırlık ölçüm cihazıyla birlikte oksijen ortamında ısıtılan metal numunedeki ağırlık değişimine bakılır. Bu ölçüm tekniği için gerekli deney düzeneği şekil 3.3'te gösterilmiştir.

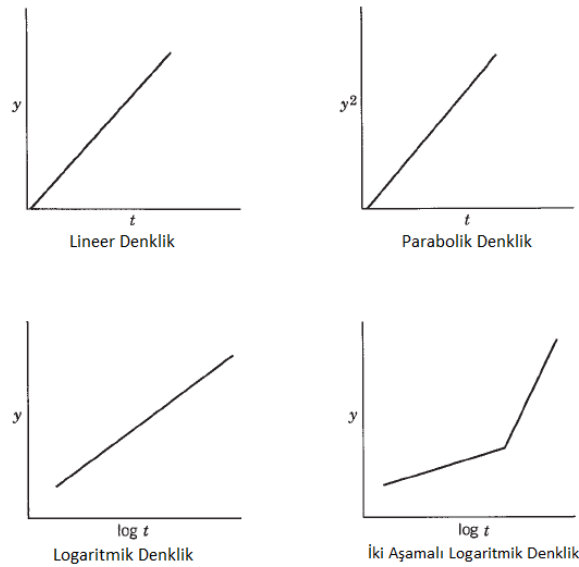
Bir diğer yöntem ise oksidasyon reaksiyonu sonrası oluşan oksit tabakasının kalınlığının ölçülmesidir. Bu oksit kalınlığının değişiminden faydalanılarak oksidasyon hızı belirlenir. Bu ölçüm yöntemlerinin, direkt olarak fırın içerisinde sürekli ölçüm yapıldığı metoda göre, en büyük dezavantajı kinetik bir grafik oluşturabilmek için çok sayıda numune kullanılmasıdır.

Bunların yanı sıra oksit tabakasının kaldırılarak hız ölçümünün yapıldığı bir yöntem daha bulunmaktadır. Bu yöntemde, belirli bir sıcaklıkta farklı sürelerde numuneler oksidasyona tabi tutulur. Ardından üzerindeki oksit tabakası kaldırılır ve ağırlık değişimi sayesinde ağırlık değişimi ve zaman grafiği çizdirilir. Fakat oksit tabakası kaldırılırken alt taraftaki metale zarar verilmemelidir. Bu sebepten, bu yöntemde hata yapma olasılığı çok yüksektir [20,25].



Şekil 3.3 : Kontrollü gaz atmosferinde yüksek sıcaklık reaksiyonu sonucu oluşan ağırlık artışını ölçmeye yarayan termogravimetrik deney düzeneği[20].

Yüksek sıcaklıkta oksidasyon kinetiği için üç tip denklem bulunmaktadır. Bu eşitlikler oksit tabakası kalınlığının zamana bağlı fonksiyonlarıdır. Bunlar; lineer, parabolik ve logaritmik hız denklemleridir [18,19]. Şekil 3.4’te bu kinetik fonksiyonlar gösterilmiştir [19].



Şekil 3.4 : Oksit tabakası kalınlığının zamana bağlı fonksiyonları[21].

Yüksek sıcaklıklarda oksit tabakasının ilerlemesi çok hızlı gerçekleşmektedir. Yaklaşık 0.5 μm sonrasında hız yavaşlar ve difüzyon kontrollü hale gelir. Bu durumlarda oksit oluşum kinetiği parabolik bir profil göstermektedir. Parabolik hız profilinde difüzyon kontrolünden dolayı oksidasyon hızıyla oksit tabakası kalınlığı ters orantılıdır. Denklem 3.9 ve 3.10'da parabolik kinetik davranışın formülü ve integre edilmiş hali aşağıda verilmiştir [20].

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} \quad (3.9)$$

$$X^2 = 2k_p t + C \quad (3.10)$$

Burada k_p , hız sabitini, t zamanı, X ise oksit tabakasının kalınlığını göstermektedir.

Tek boyutta difüzyon hızı Fick'in birinci yasası ile açıklanır. Bu yasanın gösterimi denklem 3.11'deki gibidir.

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (3.11)$$

Burada J akıyı, D difüzyon katsayısını, C konsantrasyonu temsil etmektedir. Denklem 3.11 integre edildiği zaman denklem 3.12'deki lineer bir profil elde edilir.

$$-D \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{-D(C_2 - C_1)}{X} \quad (3.12)$$

Reaksiyon difüzyon kontrollü olduğu için arayüzey reaksiyonları çabuk gerçekleşir ve bu etkileşimlerin bölgesel olarak dengede olduğu söylenebilir. Bu sebepten dolayı, konsantrasyonlar zamandan bağımsızdır. Bu durumda, denklem 3.9 ile denklem 3.12'nin benzer formda olduğu görülmektedir. İki denklik birleştirildiğinde ilk olarak Wagner tarafından türetilmiş olan denklem 3.13 elde edilir [20].

$$k_p = \Omega D (C_1 - C_2) \quad (3.13)$$

Eğer parabolik hız denklemi ağırlık için yazılacak olursa denklem 3.14'teki eşitlik elde edilir.

$$\Delta W^2 = 2k_p t + C \quad (3.14)$$

Kolaylık olması açısından $2k_p$ değerleri k_p' olarak alınabilir.

Genellikle, parabolik hız denkliği yüksek sıcaklık uygulamalarının analizi için kullanılmaktadır. Difüzyon kontrollü oksidasyon prosesi termal olarak aktive olmaktadır. Bu yüzden hız sabiti denklem 3.15'teki Arrhenius eşitliğine uymaktadır.

$$k'_p = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3.15)$$

Bu denklemde k_0 , oksit bileşimine ve gaz basıncına bağlı olan bir sabittir. Q ise aktivasyon enerjisini göstermektedir [22].

Parabolik kinetikten sapmalar genellikle difüzyon prosesine etki eden kimyasal ve metalurjik etkilerden kaynaklanır. Oksit tabakası belirli bir kalınlığa sahip olmadan önce parabolik kinetik denkliğine uymamaktadır [22].

Bazı koşullarda, oksidasyon hızı oksit kalınlığından bağımsızdır. Bu durumda oksidasyon davranışı denklem 3.16 ve 3.17'deki lineer oksidasyon denkliğine uyar.

$$\frac{dX}{dt} = k_l \quad (3.16)$$

$$X = k_l t \quad (3.17)$$

Burada k_l lineer hız sabitini göstermektedir. Seyreltik oksijen atmosferinde meydana gelen yüksek sıcaklıkta oksidasyon buna örnek verilebilir. Bu durumda, oksidasyon hızını sırlayacak herhangi bir etken yoktur. Oksijenin oksit tabakasına difüzyonu hızlı şekilde gerçekleşebilir. Fakat oksijenin atmosfer içerisindeki difüzyonu yavaş olabilir [21,22].

Lineer hız denkliğine bir diğer örnek ise, çatlayan ve dökülen oksit tabakalarıdır. Böyle bir durumda hız parabolik modeldeki gibi yavaşlamaz. Koruyucu oksit tabakasına sahip olmayan ve sürekli oksit kırılması meydana gelen Nb ve Ta bu modele örnek metallerdir.

Oksidasyon sürecinin ilk anlarında ince bir oksit tabakasının oluşumuna kadar lineer oksidasyon modeli geçerlidir. Oksit tabakasının kalınlaşmasıyla oksidasyon hızı düşer ve parabolik oksidasyon modeli daha baskın hale gelir. Öte yandan, oksit tabakasında mikroçatlak oluşumu ve porozite oksit tabakasının kalınlaşmasına sebep olabilir. Bu durumda parabolik kinetik modelin baskınlığını kaybolur ve sistem tekrardan lineer hale gelebilir. Bu özel durumda, parabolik kinetik model oksit kırılması ve

yenilenmesi sayesinde lineer modellerle birleşir ve bu kinetik modele parolineer kinetik model denir [22].

300-400 °C'nin altındaki oksidasyon süreçlerinde oksidasyon hızı zamanla ters orantılıdır. Matematiksel eşitlik denklem 3.18'deki gibi kurulabilir.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{t} \quad (3.18)$$

Bu eşitliğin integrali alındığında denklem 3.19 elde edilir.

$$x = k_a \log(k_b t + 1) \quad (3.19)$$

Carl Wagner'in metal oksidasyonu teorisi yukarıda bahsedilen yüksek sıcaklıkta oksidasyonun temel özelliklerini açıklamaktadır. Wagner oksidasyon teorisinin kabulleri aşağıdaki gibidir [20,25].

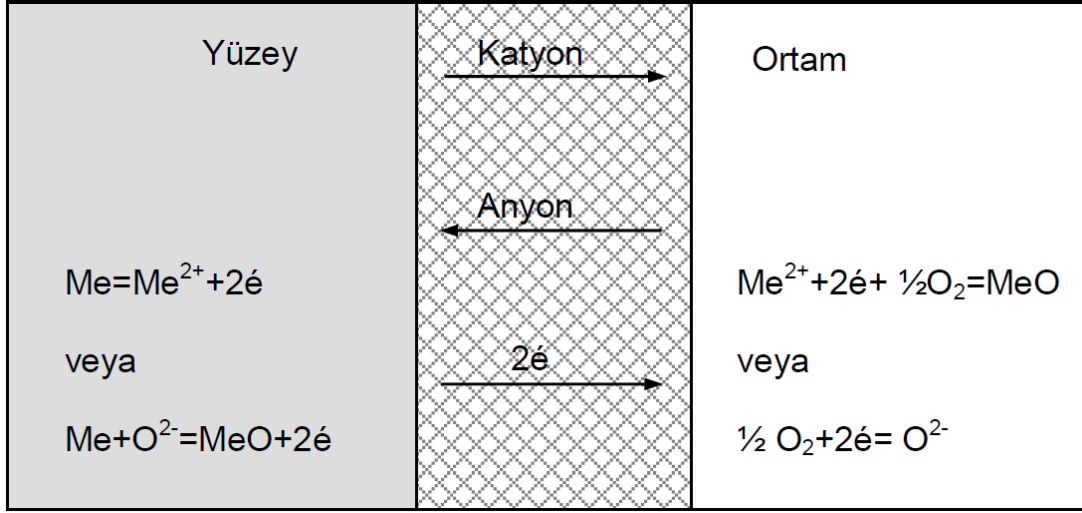
- Oksit tabakası yoğun ve rijit bir tabakadır.
- Elektron ve iyonların oksit tabakası boyunca transferi hız belirleyici adımdır.
- Metal-oksit arayüzeyi ve oksit-gaz arayüzeyi termodinamik olarak dengededir.
- Oksit sitokiyometrisindeki sapma çok azdır.
- Oksijenin metal içerisindeki çözünürlüğü ihmal edilebilir.
- Oksit tabakası kalınlığı elektriksel çift tabakanınkinden daha fazladır.

Wagner, oksidasyon teorisinde parabolik hız denkleğinden faydalanmıştır. Oksit tabakasının kalınlaşmasıyla difüzyon azalmaktadır. Dolayısıyla, oksidasyon difüzyon kontrollü gerçekleşir. Denklem 3.10'daki k_p hız sabiti aşağıdaki gibi gösterilebilir [26].

$$k_p = \frac{1}{RT} \int_{\mu_o'}^{\mu_o''} \left[D_O + \frac{Z_M}{Z_O} D_M \right] \cdot d\mu_O \quad (3.20)$$

Oksijen, halojen ve sülfürler tarafından meydana gelen oksidasyon reaksiyonlarında teorik hız sabitleri deneysel sonuçlarla uyumludur. Wagner oksidasyon teorisinin başarısız olduğu oksidasyon süreçleri bulunsa da parabolik kinetik modele uygun birçok sistemde kullanılabilmektedir [26].

Parabolik hız denkleğine uyan oksidasyon süreçleri yukarıda da belirtildiği gibi difüzyon kontrollüdür. Wagner oksidasyon teorisine göre parabolik denkleğe uygun oksidasyon sürecinin şematik gösterimi Şekil3.5 'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5 : Parabolik hız denkleğine uyan oksidasyon sürecinin şematik gösterimi[26].

3.3 Pilling–Bedworth Teorisi

Bir oksit filmin oksidasyona karşı koruyucu olup olmadığı oksit ve onu oluşturan metalin rölatif spesifik hacmiyle alakalıdır. Oksidasyon gerçekleştiğinde oksit oluşumu sebebiyle hacim değişimi meydana gelir. Bu hacim değişimi Pilling-Bedworth oranıyla gösterilir. Denklem 3.20 ile gösterilmektedir.

$$PB = \frac{A_O \rho_M}{A_M \rho_O} \quad (3.21)$$

Burada A_O , A_M sırasıyla oksit ve metalin molekül ağırlığını ρ_M ve ρ_O ise metal ve oksidin yoğunluklarını göstermektedir. $PB < 1$ olduğu durumlarda okside çekme gerilimi etkisinde kalır ve dökülme eğilimindedir. $PB > 2$ durumunda ise oksit basma gerilimi etkisinde kalır ve bu gerilmeler dolayısıyla oksit filmin büyümesine neden olur. Oksit film, gerinim enerjisini azaltmak için metal oksit arayüzeyindeki bağlarını koparır. Koruyucu bir tabaka oluşabilmesi için $1 < PB < 2$ olması gerekmektedir. Örneğin WO_3 ($PB=3.39$) tungsten üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturmaz. Al_2O_3 ($PB=1.29$) ise alüminyum üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturur [27,28].

4. CALPHAD YAKLAŞIMI

Faz stabilitelerine ve denge koşullarına bağlı olan malzemenin yapısal özellikleri, malzemelerin kullanım alanlarının belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu özellikler hakkında bilgi edinmenin en kolay yolu faz diyagramlarını kullanmaktır. Geleneksel olarak, faz diyagramları deneysel metotlarla oluşturulmaktadır. Faz diyagramlarının deneysel olarak belirlenmesi uzun zaman alan ve yorucu bir süreçtir. Faz dengeleri ve termodinamik özellikler genellikle birbirinden bağımsız deneyler ile belirlenmektedir. Bu sonuçların tutarsız olması da olasıdır [29].

Calphad (Calculation of Phase Diagrams) olarak bilinen hesaplamalı termodinamik yöntemi faz diyagramlarının oluşturulmasında yapılacak deney sayısını azaltarak çok bileşenli faz diyagramlarının hesaplanmasında kolaylık sağlamaktadır [29].

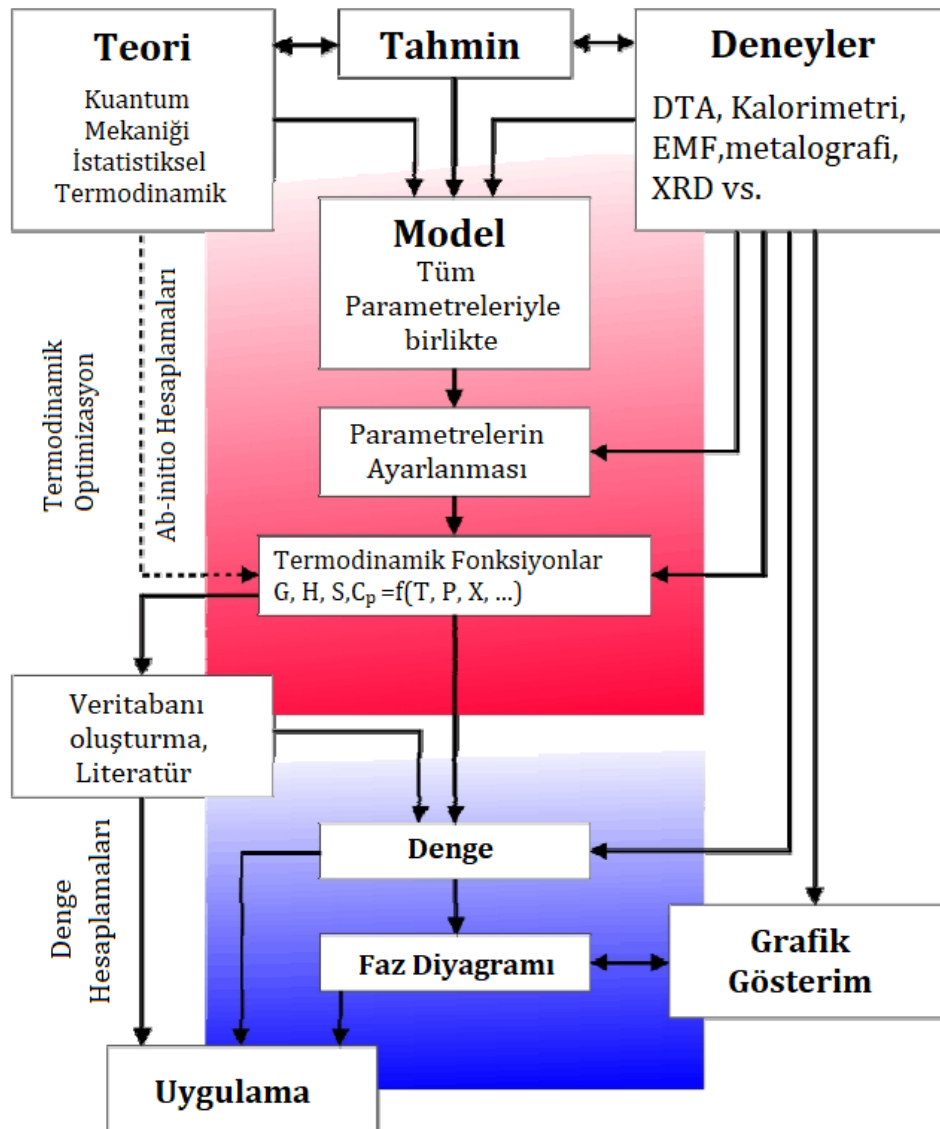
Calphad metodu, matematik formülasyonlarla temel termodinamik kanunlarını birleştirerek farklı fazların termodinamik özelliklerin hesaplanmasını sağlar. Calphad yaklaşımının temeli Van Laar'a kadar dayanmaktadır. Fakat gerekli nümerik dataları cebrik eşitlikler kullanarak, gerçek sistemlerin faz diyagramlarını elde edememiştir. Bununla birlikte, calphad metodunun ilk tanımı Larry Kaufman tarafından Zaman içerisinde farklı fazlar ve malzemeler için birçok model geliştirilmiştir. Bu konudaki akademik çalışmalar halen devam etmektedir [30].

Günümüzde Calphad metodu, deneysel çalışmaların yanı sıra kuantum mekaniği ve istatistiksel termodinamik ile ilgili hesaplamalarla karmaşık bir hal almıştır. Ayrıca kinetik ve difüzyon ile ilgili uygulamalarda calphad metodunun birer kolu haline gelmiştir[28]. Calphad metodu, şekil 4.1'deki blok diyagramda kısaca gösterilmiştir.

Calphad metodunda her faz için kompozisyona ve deneysel verilere bağlı birer Gibbs serbest enerjisi denkliği yazılmaktadır. Gibbs enerji fonksiyonu fazların doğasına göre farklılık göstermektedir. Örneğin, Metalik sıvılarda, düzensiz katı çözeltilerde, iyonik sıvılarda farklı Gibbs enerji modelleri kullanılmaktadır [29].

Compound Energy Formalism olarak adlandırılan metot sayesinde farklı Gibbs enerji modelleri matematiksel olarak ifade edilebilmektedir [29,30,32]. Bu fonksiyonların

nümerik olarak hesaplanması sonucu faz diyagramı oluşturulabilmektedir[32,33]. Günümüzde bilgisayar teknolojisinin gelişmesiyle birlikte iterasyon işlemleri çeşitli yazılımlar sayesinde hızlı bir şekilde yapılabilmektedir. ThermoCalc yazılımı, bu hesaplamaları yapmak amacıyla kullanılan ve en bilinen araçlardan biridir[30,34].



Şekil 4.1 : Calphad Metodunun Şematik Gösterimi [31].

Calphad metodunda, tüm fazların Gibbs serbest enerjileri hesaba katılır ve sistemin Gibbs Enerjilerinin minimizasyonu ile denge hesaplamaları yapılır. Böylelikle Gibbs serbest enerjisi her komponentin kimyasal potansiyelinin bilinmesiyle hesaplanabilir. Bu durumda Gibbs serbest enerjisi Aşağıdaki gibi yazılabilir [30].

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (4.1)$$

Burada G Gibbs serbest enerjisini, n_i komponent miktarı, μ_i ise kimyasal potansiyeli göstermektedir. Aynı eşitlik komponentler yerine fazlar(ϕ) içinde yazılabilir ve denklik aşağıdaki gibi olur.

$$G = \sum_{\phi} N^{\phi} G_m^{\phi} \quad (4.2)$$

Bir fazın Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir [29,32].

$$G^{\phi} = {}^{ref}G^{\phi} + {}^{id}G^{\phi} + {}^{ex}G^{\phi} + {}^{mag}G^{\phi} \quad (4.3)$$

Denklem 4.3'teki terimler sırasıyla referans, ideal karışım, artık, manyetik Gibbs Enerjisini göstermektedir. Saf maddeler için ideal karışım ve artık Gibbs enerjileri kullanılmaz. Dolayısıyla aşağıdaki forma dönüşür [29].

$$G^{\phi} = {}^{ref}G^{\phi} + {}^{mag}G^{\phi} \quad (4.4)$$

Herhangi manyetik etkinin olmaması halinde saf bir maddenin Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki kuvvet serisiyle hesaplanır.

$$G = a + bT + cT \ln(T) + \sum dT^n \quad (4.5)$$

Bu eşitlik yardımıyla diğer termodinamik fonksiyonlar da yazılabilir. a katsayısı entalpiye, b katsayısı entropiye, c ve d katsayısı ise ısı kapasitesinin sıcaklığa olan bağımlılığını tanımlar. Bu katsayılardan faydalanılarak bulunabilen fonksiyonlar aşağıdaki gibidir.

$$S = -b - c - c \ln(T) - \sum n d T^{n-1} \quad (4.6)$$

$$H - H^{SER} = a - cT - \sum (n-1) d T^n \quad (4.7)$$

$$C_p = -c - \sum n(n-1) d T^{n-1} \quad (4.8)$$

Entropi haricindeki diğer termodinamik fonksiyonların mutlak değerinin bilinmesi olanaksızdır. Bu sebepten bir referansa göre hesaplamalar yapılır. Denklem 4.7'deki H^{SER} ifadesi elementin karalı olduğu haldeki entalpisinin göstermektedir [31,35].

Manyetik etkileşimleri gösteren terim $^{mag}G^\phi$ aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$^{mag}G^\phi = RT \cdot f(\tau) \ln(\beta(x) + 1) \quad (4.9)$$

Burada β 1 mol atom başına düşen manyetik momenti göstermektedir. τ T/T_c oranını (T_c: manyetik dizilim için kritik sıcaklık) $f(\tau)$ manyetik ısı kapasitesini hesaplamaya yarayan polinomu belirtmektedir.

$^{id}G^\phi$ ideal çözeltinin Gibbs serbest enerjisine katkısını gösterir.

$$^{id}G^\phi = RT \sum x_i \ln x_i \quad (4.10)$$

Son olarak, çözeltilerin aşırı serbest enerjisi Redlich-Kister yaklaşımıyla hesaplanmaktadır. Denklem 4.11'de bu yaklaşımla elde edilen $^{ex}G^\phi$ terimi gösterilmiştir [30,37].

$$^{ex}G^\phi = x_A x_B \sum L_{AB}^v (x_A - x_B)^v \quad (4.11)$$

Bu denklemde, L_{AB}^v terimi ikili etkileşim parametresidir. v terimi 0 alınması durumunda düzgün çözelti modeli elde edilmiş olunur [36].

5. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Yüksek silisyum ve molibden katkılı dökme demirler dizel motorlu araçlarda egzoz sistemlerinde kullanılmakta olup gelişen teknolojiyle artan çalışma sıcaklıklarına adapte edilmeye çalışılmıştır. Yüksek sıcaklıkta oksidasyon sebebiyle oluşacak oksit tabakasını azaltmak amacıyla içerisine alaşım elementleri katarak oksidasyon direncini arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların yanı sıra, malzemelerin oksidasyon davranışlarını belirlemek amacıyla farklı sıcaklıklardaki korozyon dirençleri, korozyon kinetikleri hakkında çalışmalar yapılmıştır.

Chandra-ambhorn ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada, otomotiv endüstrisi için geliştirilmiş olan ağırlıkça % 5.45 alüminyuma sahip yüksek silisyum ve molibden katkılı küresel grafitli dökme demir üzerinde oksidasyon çalışması yapmıştır. Geleneksel dökme demir ve SiMo dökme demire 850°C’de periyodik oksidasyon testlerine tabi tutulmuştur. %5CO₂+%12O₂+%83N₂ ve %10CO₂+%12O₂+%78N₂ olmak üzere iki farklı atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon yapmak amacıyla XRD, SEM-EDS kullanılmıştır. SiMo dökme demiri için oksit tabakasının hematit, manyetit ve silika içerdiği gözlemlenmiştir. Alüminyum katkılı SiMo dökme demir de ise oksit tabakasının hematit, manyetit ve alümina içerdiği ve alüminanın oksidasyon direnci kazandırdığı gözlemlenmiştir [8].

Dawi ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada, SiMo dökme demiri 300 ila 600°C arası N₂, O₂, SO₂, CO₂ ve H₂O içeren kompleks bir atmosferde oksidasyon testine tabi tutulmuştur. SEM, XRD ve EDX birlikte korozyon ürünleri analiz edilmiştir. SO₂ ve H₂O’nin hava içerisindeki miktarları ve sıcaklık parametreleriyle çalışma yürütülmüştür. Korozyon ürünlerinin metalik sülfatlar, sülfürler ve oksitler olduğu gözlemlenmiştir. Metalik sülfatların koruyucu olmadığı gözlemlenmiştir. Gaz fazın içerisinde su miktarı arttıkça sülfür içeren fazın azaldığı gözlemlenmiştir. 600°C’ye kadar bu etki devam etmiştir [37].

Tholence ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada, Silisyum Molibden katkılı dökme demir ve nikel katkılı dökme demir olmak üzere iki farklı küresel grafitli dökme demir

yapay egzoz gazına 650 ve 1050°C arası sıcaklıklarda 50 saat boyunca maruz bırakılmıştır. Fe-Si oksitlerinin üzerinde demir oksit fazı olduğu gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda silika tabakası azalmıştır. 850°C ve daha yüksek sıcaklıklarda dekarburizasyonla birlikte östenit olduğu görülmüştür [5].

Ghosh ve arkadaşları(1996) yaptıkları çalışmada, ağırlıkça %5-%15 alüminyuma sahip olan dökme demirlerin izotermal oksidasyon karakteristiklerini çalışmışlardır. Sadece alüminyum katkılı olan dökme demirlerin oksidasyonu sonucu oluşan oksit tabakasının döküldüğü ve kırılğan olduğu gözlemlenmiştir. Al-Si içeren dökme demirlerde alüminyum ve silisyumun oksit tabakasına difüzyonu sayesinde kompleks Alüminyum ve silisyumca zengin oksitlerin oluşmasını sağlamaktadır. Alüminyumun sadece silisyum varlığında koruyucu bir oksit tabakası oluşturduğu gözlemlenmiştir [9].

Park ve arkadaşları (2005) yaptığı çalışmada, hâlihazırda kullanılan Si-Mo katkılı dökme demirle yeni geliştirdikleri dökme demirleri karşılaştırmışlardır. Aşağıda kullanılan alaşımların bileşimleri gösterilmektedir.

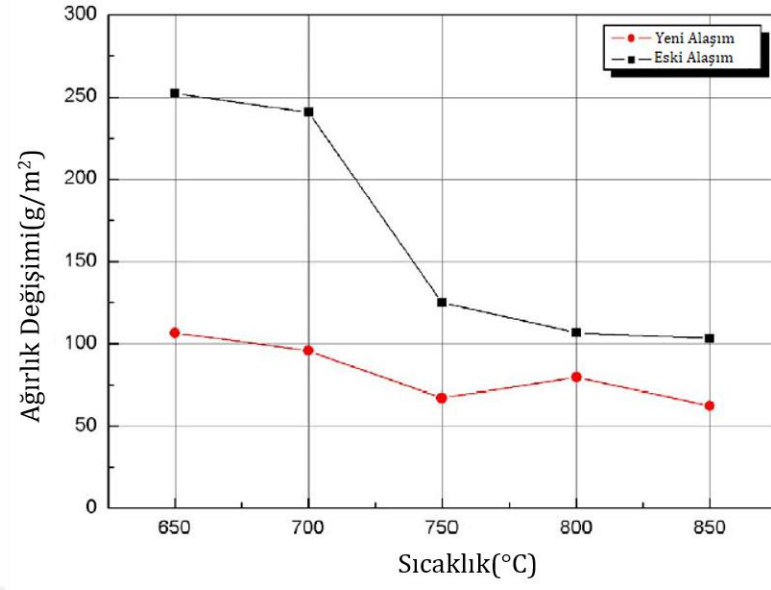
Çizelge 5.1 : Park ve arkadaşlarının kullandığı küresel grafitli dökme demirlerin kimyasal bileşim [38].

Elementler	C	Si	Mn	Mo
Eski Si-Mo katkılı dökme demir	3.3-3.8	3.4-3.8	Maks. 0.6	0.4-0.6
Yeni Si-Mo katkılı dökme demir	2.8-3.7	4.0-4.5	Maks. 0.3	0.8-1.0

300 saat açık atmosferde oksidasyon testi uygulandığında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Daha yüksek olduğu daha düşük ağırlık değişimine sahip olması nedeniyle yeni alaşımın korozyon direncinin yüksek olduğu söylenebilir [38].

Mohammed ve arkadaşları(2010) yaptıkları çalışmada, Al içeren dökme demirleri 700 ila 1000°C arasında oksidasyon testine tabi tutularak oksidasyon karakteristiği hakkında araştırma yapılmıştır. 800°C'nin altındaki sıcaklıklarda oksidasyon direnci Al ile birlikte artmıştır. Oksit tabakasında dökülme gözlemlenmemiştir. Oksit tabakası kalınlığı artan alüminyum miktarıyla birlikte azalmıştır. Oksidasyon kinetikleri parabolik bir davranış göstermiştir [10].

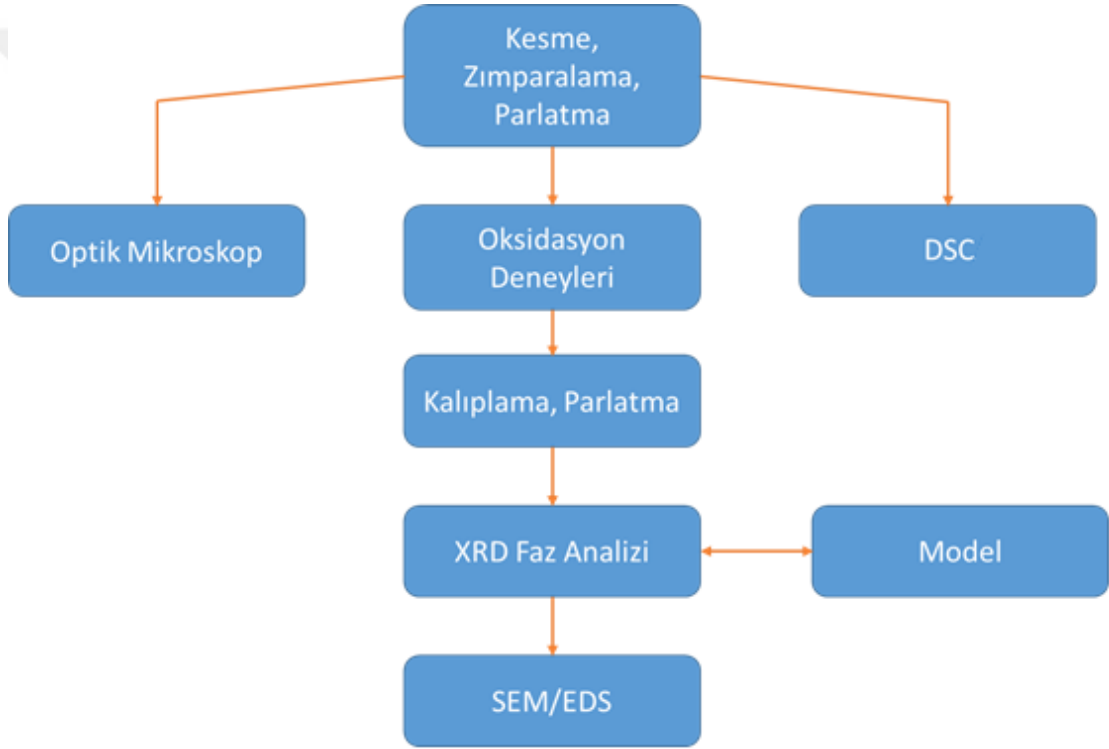


Şekil 5.1 : 300 saat oksidasyon testi sonrası ağırlık değişimi [10].



6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada yapılan hesaplama, numune hazırlama ve karakterizasyon işlemlerinin akış şeması aşağıdaki gibidir. Yüksek Si-Mo dökme demirleri ile Al-Si-Mo dökme demirlere farklı sıcaklıklarda oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Oksit kalınlığından yola çıkarak yapılan karakterizasyon işlemleriyle birlikte ThermoCalc yazılımında oluşturulan model ile kıyaslama yapılmıştır.



Şekil 6.1 : Tez çalışmasına ait akış şeması

6.1 Numune Hazırlama

Oksidasyon öncesinde, ağırlıkça %3.5 (AL3) ve %4.5 (AL4) Alüminyum içeren küresel grafitli dökme demir ve yüksek silisyum ve molibden içeren küresel grafitli dökme demirler parçalardan 45 adet numune kesildi ve 240, 600 ve 800 gridlik zımparalar kullanılarak numunelerin üzerindeki oksit tabakaları kaldırıldı.

6.2 Oksidasyon Deneyi

Kaba parlatma yapılan numuneler, 400, 600, 700, 800, 900°C’de 48 saat boyunca kül fırını içerisinde okside edildi. Numuneler fırına yerleştirilmeden önce, fırınlar gerekli sıcaklıklara 10°C/dk ile çıkarıldı. Numuneler çıkarıldıktan 48 saat sonra havada hızlı soğutma yapıldı. Şekil 6.2’de kullanılan fırın gösterilmektedir.



Şekil 6.2 : Oksidasyon testi yapılan kül fırını

6.3 Numunelerin Karakterizasyonu

Oksidasyon işlemi sonrasında oluşan oksit tabakasının kaybetmemek amacıyla numuneler soğuk kalıplamayla epoksi reçine içine gömüldü. Numune kesitlerini ortaya çıkarmak amacıyla kalıplar 60 gridlik zımpara ile 3 mm kadar zımparalandı. Ardından 80, 120, 240, 600, 800 1000, 1200, 2500 gridlik SiC zımparalarla zımparalama işlemi gerçekleştirildi. Son olarak, numuneler 0,3 µm alümina solüsyon ile çuhada parlatılarak hazır hale getirildi.

6.3.1 Optik mikroskop analizi

Hazırlanan numunelerin kesitleri OLYMPUS SZ 61 optik mikroskopuyla incelenerek oksit kalınlıkları ölçülmüş ve incelenmiştir.

6.3.2 XRD analizi

Oksidasyon sonrası yüzeyde oluşan oksit fazlarını incelemek amacıyla numunelere Philips 3710 XRD cihazıyla faz analizi yapıldı. Tarama işlemi Cu K α radyasyonu ile, $2\theta=10-90^\circ$ arasında, gonio modunda, Bragg-Brentano geometrisiyle gerçekleştirilmiştir. Akım değeri 40 mA ve voltaj değeri 40 kV'tur. Ayrıca ince kaplamaya sahip olan Al-6900 numunesine ince film XRD analizi yapılmıştır.

6.3.3 DSC analizi

Faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek amacıyla 100 mg numune hazırlandı ve Netzsch DSC 404 C Pegasus cihazıyla analiz gerçekleştirildi. Oda sıcaklığından 1000°C 'ye kadar $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ile tarama işlemi gerçekleştirildi.

6.3.4 Oksidasyon modeli

Thermo-Calc 4.1 yazılımıyla oluşabilecek oksit katmanları belirlendi. Demir tabanlı malzeme veri tabanı olarak TFCE6 ve oksitler için SUBB4 kullanıldı [39]. Bu oksidasyon modelinde oksijen kısmi basıncına göre oluşabilecek oksit yapılarının denge koşullarındaki yüzde miktarları hesaplanmıştır. Malzemenin yüzeyinden iç bölgelere doğru ilerledikçe oksijen kısmi basıncı azalacağından oksijen kısmi basıncı yüzeyden uzaklığı temsil etmektedir. Yüzeyden iç kısımlara doğru ilerledikçe oksijen kısmi basıncının azalmasıyla oluşan oksit yapıları yüzeyden uzaklaştıkça oluşabilecek fazları göstermektedir. Fakat oluşturulan modeller denge koşullarında geçerlidir.

6.3.5 SEM ve EDS analizi

5 farklı sıcaklıkta oksidasyon deneyi yapılmış olan Yüksek Si-Mo dökme demir ve Al-Si-Mo dökme demir numuneler epoksi reçineyle kalıplandıktan sonra kesit yüzeyi Jeol 5410 taramalı elektron mikroskobu ile görüntülendi ve oksit kalınlıklarına bakıldı. Ayrıca, Noran EDS dedektörüyle noktasal ve çizgisel elementel analiz yapılmıştır.



7. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışmada kullanılan numuneler oksidasyon sıcaklıklarına ve malzeme bileşimine göre gruplandırılmıştır. Çizelge 7.1’de Alüminyum içeriğine ve oksidasyon sıcaklığına göre verilen numune isimleri gösterilmiştir.

Çizelge 7.1 : Numunre isimleri ve alüminyum içerikleri.

Malzeme adı	Sıcaklık(°C)	Al (Ağırlıkça%)	Numune ismi
HiSiMo	400	0	HSM400
HiSiMo	600	0	HSM600
HiSiMo	700	0	HSM700
HiSiMo	800	0	HSM800
HiSiMo	900	0	HSM900
AlSiMo	400	3.5	AL3400
AlSiMo	600	3.5	AL3600
AlSiMo	700	3.5	AL3700
AlSiMo	800	3.5	AL3800
AlSiMo	900	3.5	AL3900
AlSiMo	400	4.5	AL4400
AlSiMo	600	4.5	AL4600
AlSiMo	700	4.5	AL4700
AlSiMo	800	4.5	AL4800
AlSiMo	900	4.5	AL4900

Yukarıda belirtilen HSM, AL3 ve AL4 numune gruplarının bileşimleri Çizelge 7.2’de gösterilmiştir.

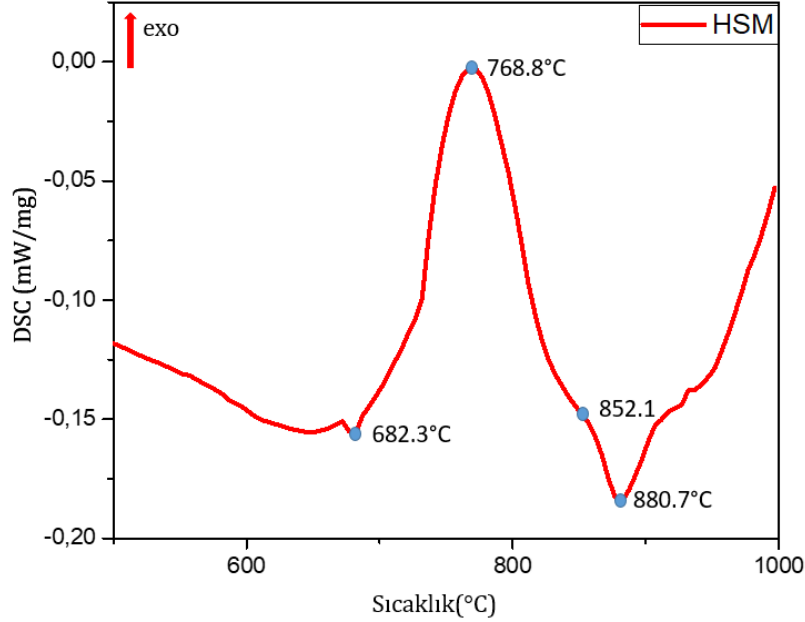
Çizelge 7.2 : HSM, AL3, AL4 dökme demirlerin bileşimleri.

Ağırlıkça %	Al	Mo	Si	C
HSM	0	0.8	3.8	4
AL3	3.5	0.2	3.6	3.6
AL4	4.5	0.2	4.5	3.6

AlSiMo dökme demir numuneleri hâlihazırda dökülmüş olan manifoldlardan HiSiMo dökme demirleri ise kütüklerden kesildi.

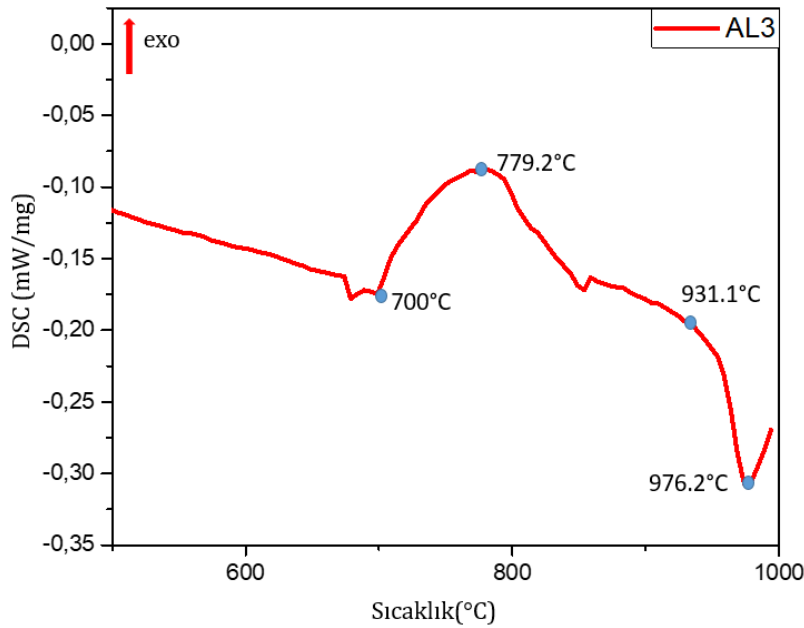
7.1 DSC Analizi Sonuçları

Her malzeme için 100 mg DSC numunesi hazırlanmıştır. HSM için yapılan DSC analizi sonucu şekil 7.1’de gösterilmiştir.



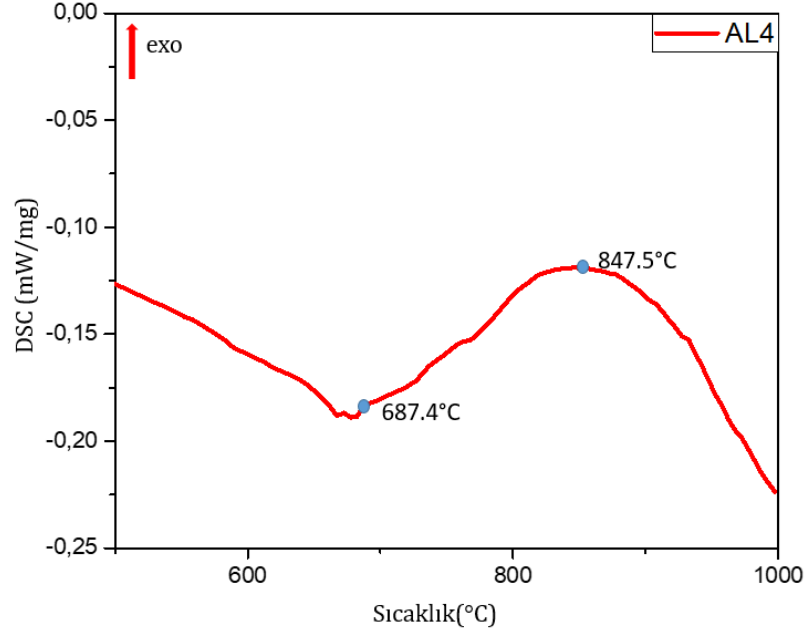
Şekil 7.1 :HSM’ye ait DSC analizi sonucu.

Yukarıya doğru yükselen 768.8°C’deki pik ekzotermik oksidasyon pikidir. Oksidasyon reaksiyonu 682.3°C’de başlamıştır. HMK’den YMK’ye dönüşümü 852.1°C’de başlamıştır. AL3’e ait DSC analizi şekil 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.2 :AL3’e ait DSC analizi sonucu.

Yukarıya doğru yükselen 779.2°C'deki pik ekzotermik oksidasyon pikidir. Oksidasyon reaksiyonu 700°C'de başlamıştır. HMK'den YMK'ye dönüşümü 931.1°C başlamıştır. AL4'e ait DSC analizi şekil 7.3'de verilmiştir.



Şekil 7.3 :AL4'ye ait DSC analizi sonucu.

Yukarıya doğru yükselen 847.5°C'deki pik ekzotermik oksidasyon pikidir. Oksidasyon reaksiyonu 687.4°C'de başlamıştır. HMK'den YMK'ye dönüşümü sıcaklığı 1000°C'nin üzerindedir. Analiz 1000°C'ye kadar yapıldığı için, AL4 alaşımına ait A1 faz dönüşüm sıcaklığı tespit edilememiştir.

7.2 Oksidasyon Deneyi Sonuçları

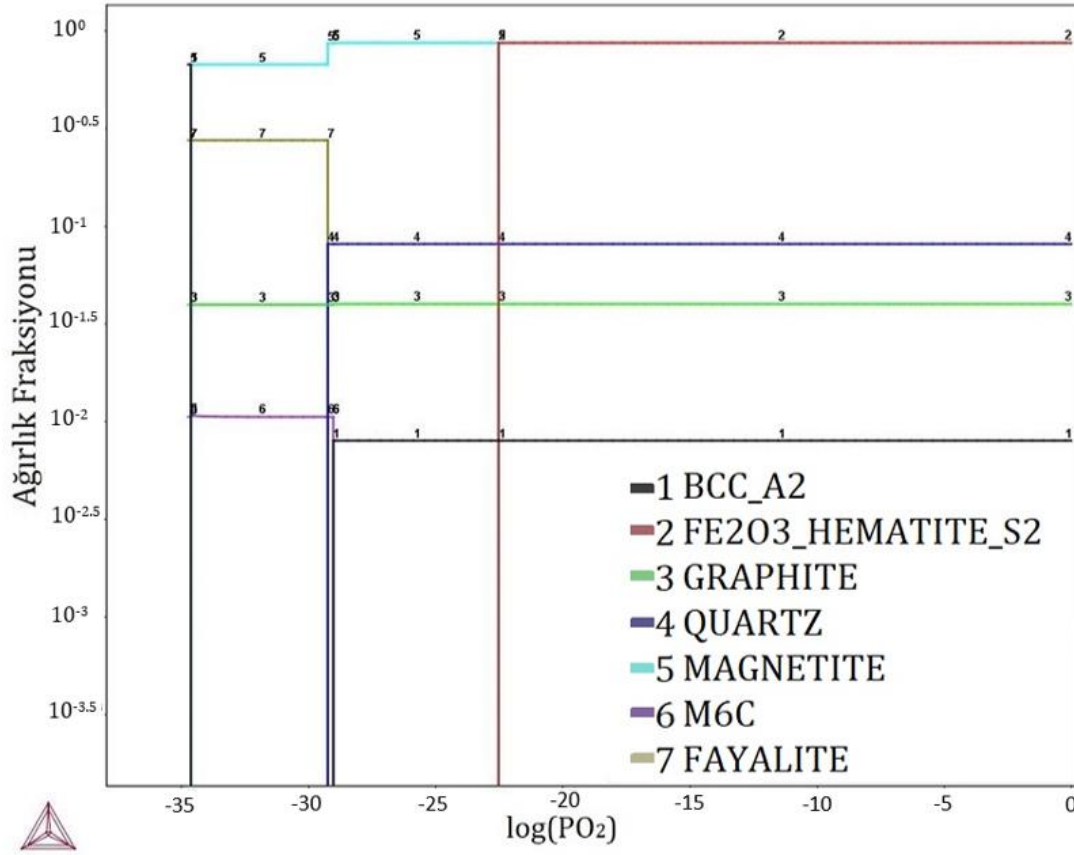
Bu bölümde, 400°C, 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklığında oksidasyona maruz kalan numunelerin XRD, SEM, EDS analizi sonuçları ve gerçekleştirilen termodinamik oksidasyon modelleri gösterilmiştir.

7.2.1 400°C'de oksidasyona maruz kalmış numuneler

HSM, AL3 ve AL4 numuneleri kül fırınında 48 saat boyunca 400°C'de tutulmuştur. Oksidasyon açık atmosferde gerçekleştirilmiştir.

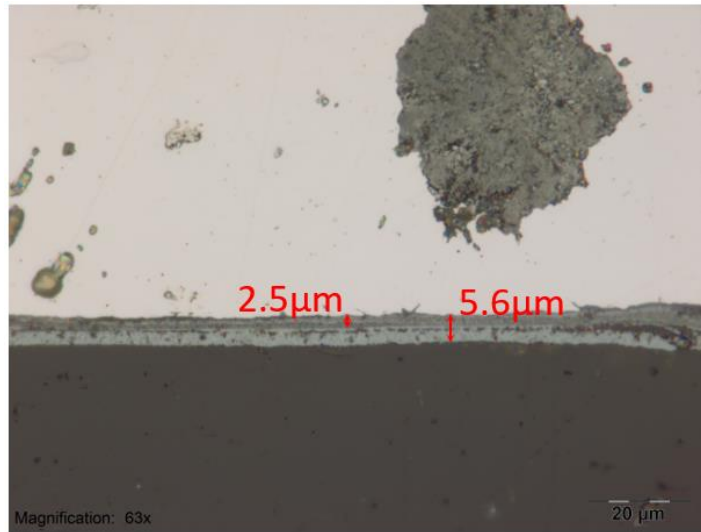
SiMo dökme demirlerin 400°C'de oksidasyonu sonucu oluşabilecek oksit bileşimlerini belirlemek amacıyla Thermocalc 4.1 yazılımıyla oksit modeli oluşturulmuştur. Modelde oksijen kısmı basıncıyla oluşabilecek fazların ağırlıkça

yüzdeleri hesaplanmıştır. Açık atmosferde %21 oksijen olduğu kabulü yapıldı. Şekil 7.4’de oluşturulan modelin grafiği gösterilmiştir.



Şekil 7.4 : HSM400’e ait oksidasyon modeli.

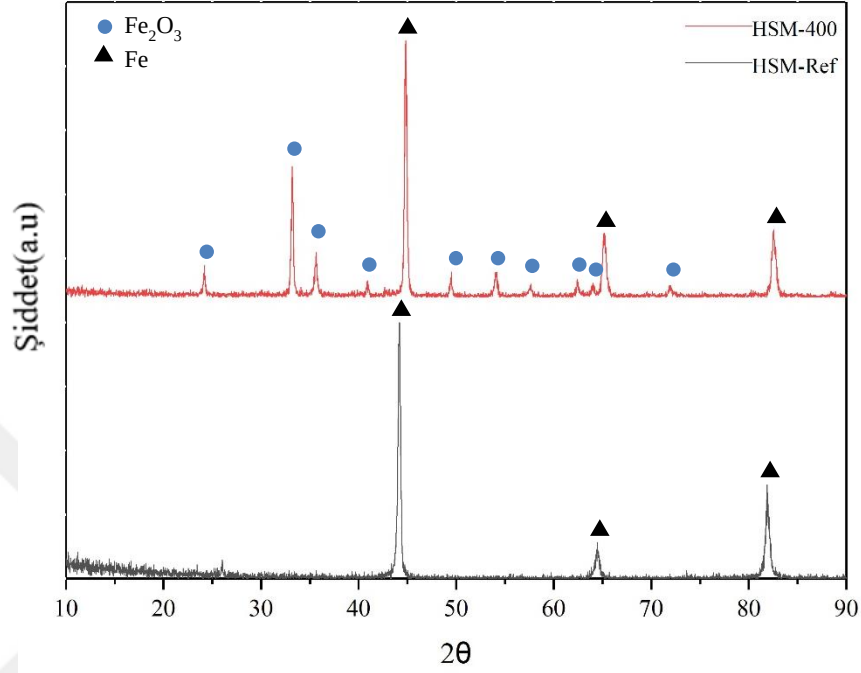
Burada oksijen kısmi basıncı, alaşım yüzeyden daha derinlere inildikçe, artacağından üstteki tabakada hematit oluşma ihtimalinin en yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 7.5 : HSM400 oksidasyon sonrası kesit görüntüsü.

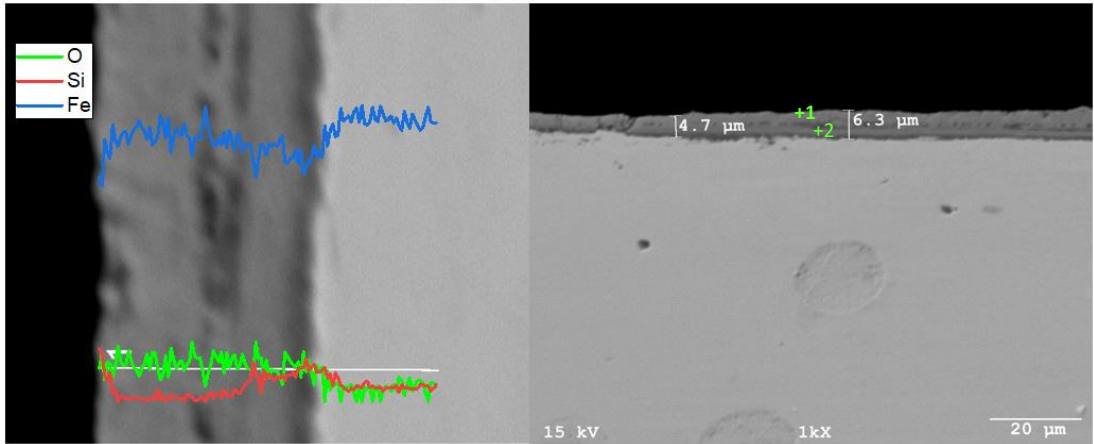
HSM400'e ait olan optik mikroskop görüntüsü şekil 7.5'te verilmiştir. Genel itibariyle düzenli bir oksit tabakası olduğu görülmüştür. Toplam kalınlık 5.6 μm alt tabakanın kalınlığı 2.5 μm olarak ölçülmüştür.

HSM400'ün 10-90° arası XRD ölçümü şekil 7.6'de verilmiştir.

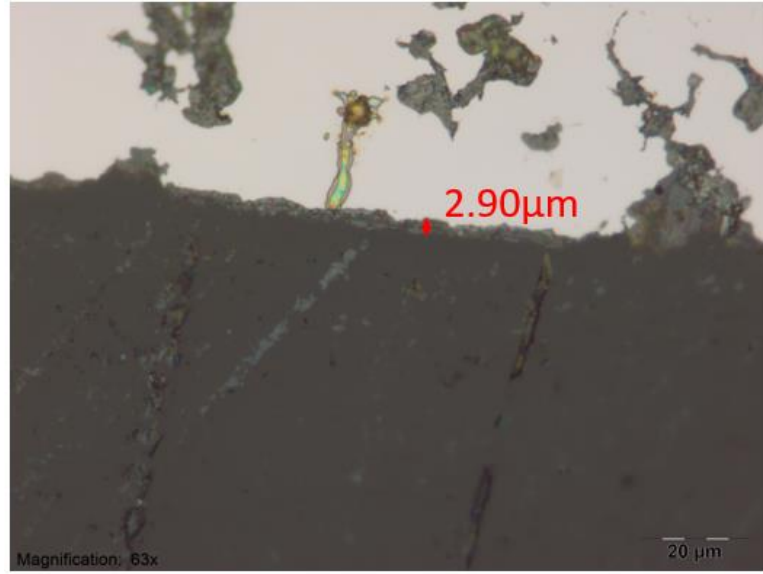


Şekil 7.6 :HSM400'e ait XRD spektrumu.

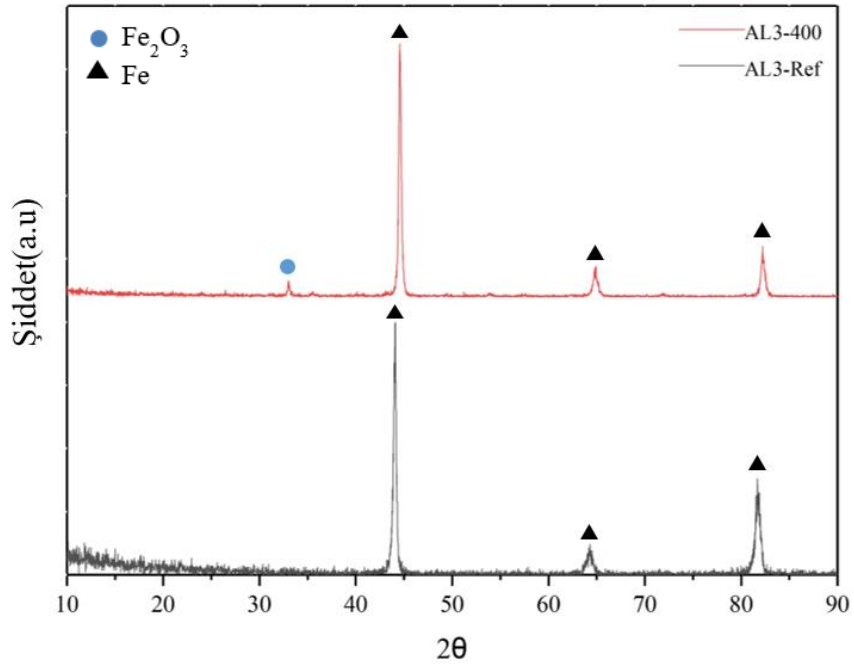
Burada, HSM400 numunesi referans SiMo dökme demirler karşılaştırıldığında, 400°C'de dökme demirin yüzeyinde oksit tabakasının varolduğu görülmüştür. Yapılan XRD analiz sonucunda hematit ve demir pikleri elde edilmiştir. HSM400'ün oksidasyon modelini doğrulayıcı bir sonuç elde edilmiştir.



Şekil 7.7 :HSM400'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.



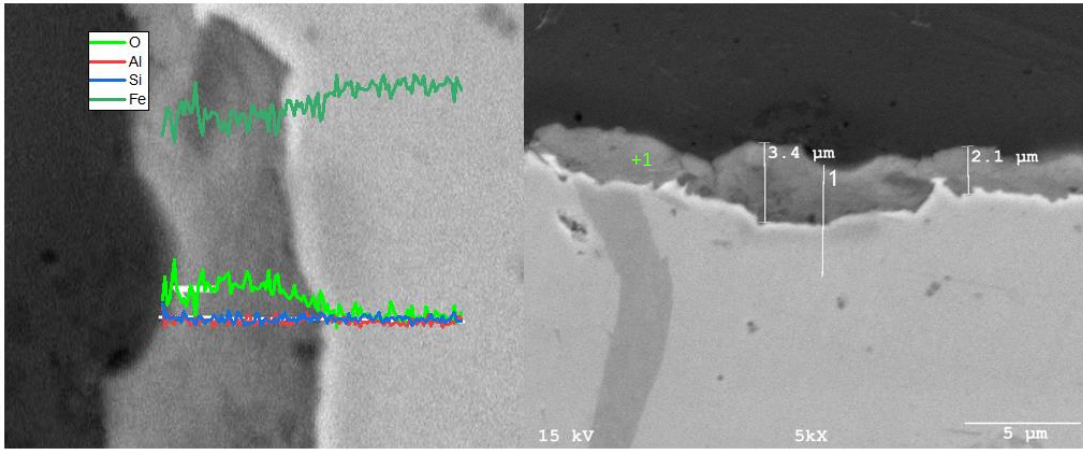
Şekil 7.9 : AL3400'e ait olan optik görüntüsü.



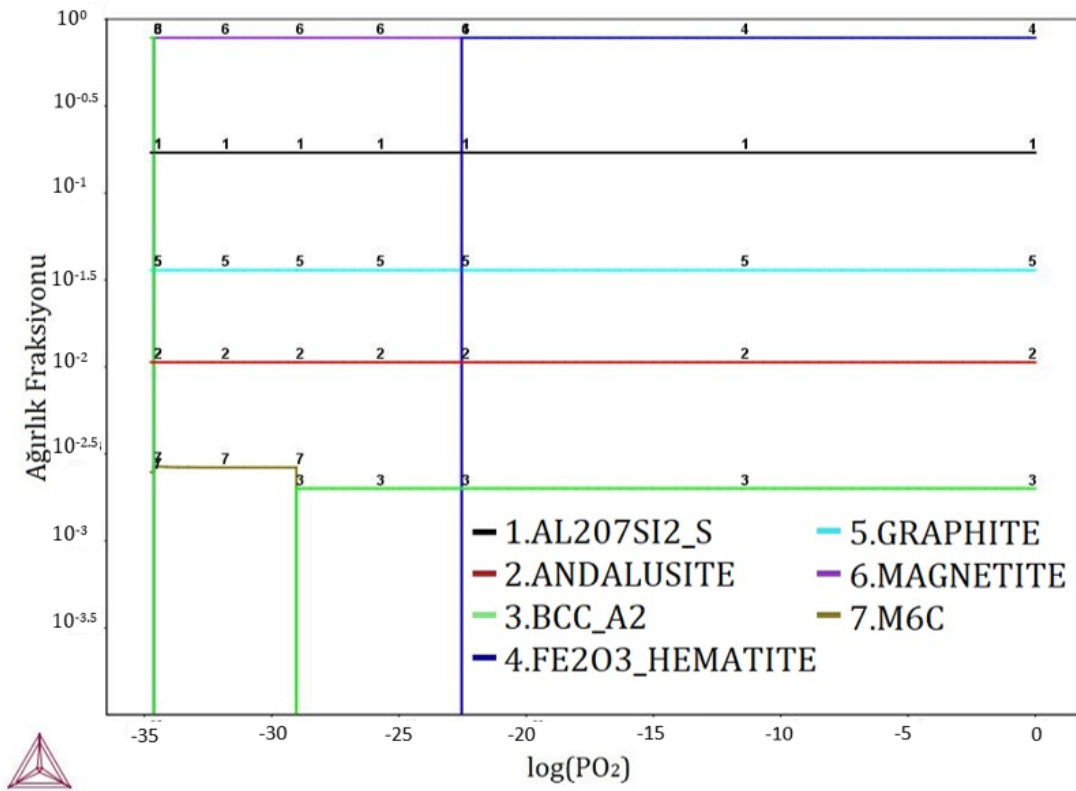
Şekil 7.10 : AL3400'e ait XRD spektrumu.

AL3400 referans AL3 ile karşılaştırıldığında 400°C AL3 yüzeyinde demir ile birlikte hematit olduğu görülmüştür. Fakat oluşan hematitin karakteristik pikinin şiddetinin HSM400'deki hematit piklerinin şiddetlerine oranla daha küçük olduğu ve daha ince bir oksit tabakasının olduğu görülmüştür. Şekil 7.8'deki model incelendiğinde hematitin olduğu görülmüştür.

Kaplama içeriğinin belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır. Kullanılan SEM görüntüleri şekil 7.11'de verilmiştir.



Şekil 7.11 :AL3400'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.



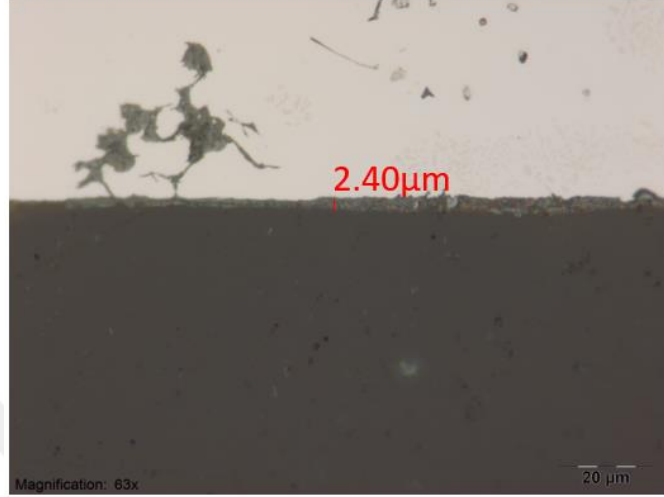
Şekil 7.12 :AL4400'e ait oksidasyon modeli.

Şekil 7.11'de görüldüğü gibi tek noktadan EDS sonucu elde edilmiştir. Atomik olarak % 35.35 oksijen, %10.94 Alüminyum, %15.65 silisyum tespit edilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre oksit katmanı için XRD, EDS ve model sonuçları göz önüne alındığında, Fe ve O bakımından zengin olan bu tabakanın hematit olduğu ve içerisinde Si ve Al çözündüğü görülmüştür.

SiMo dökme demir ve AL3 numunesi için yapılan oksidasyon modelinin aynısı AL4 numunesi için uygulandığında şekil 7.12'deki model elde edilmiştir. AL3400

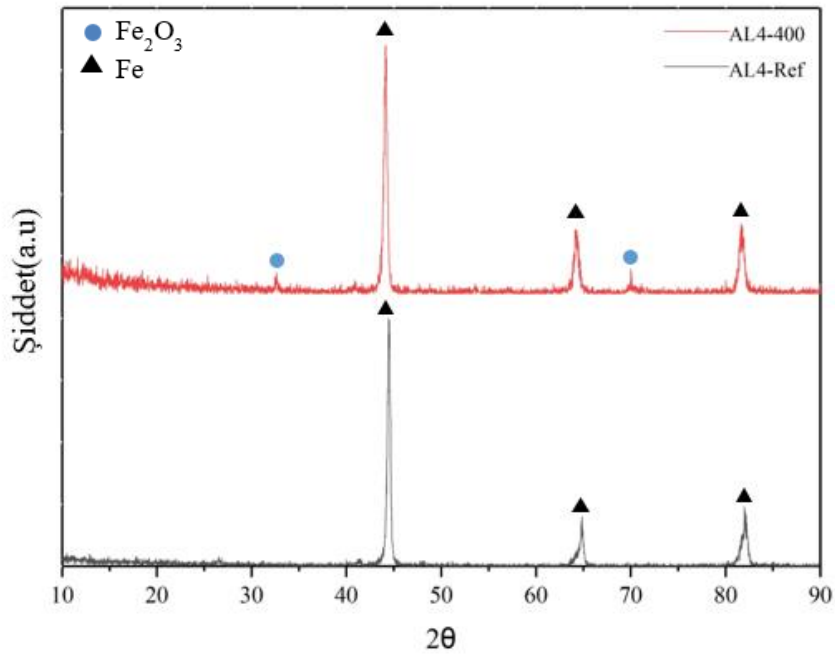
numunesindeki gibi AL4400 numunesinde de hematit oluşma ihtimalinin yüksek olduğu AL4400 numunesine ait oksidasyon modeline göre tespit edilmiştir.

Oksit fazlarının kalınlıklarını ölçmek amacıyla optik mikroskop görüntüleri incelenmiştir. AL3400 numunesine ait olan optik grntş şekil 7.13'te verilmiştir.



şekil 7.13 : AL4400'e ait optik grntş.

AL4400'n ve oksitlenmemiş referans AL4'n XRD lm şekil 7.14'te gösterilmiştir.

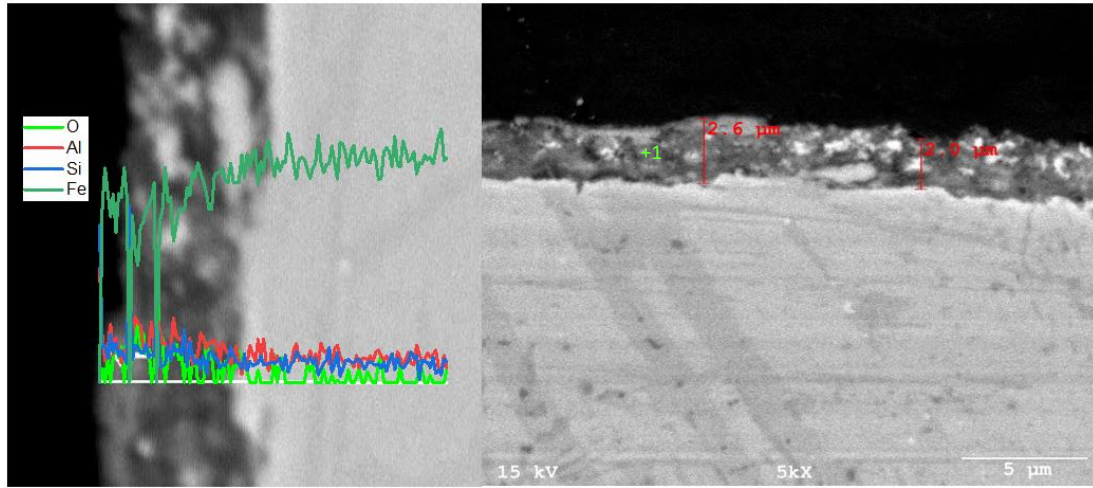


şekil 7.14 : AL4400'e ait XRD spektrumu.

Bu XRD analizine göre AL4400 ile referans AL4 karşılaştırıldığında 400°C AL4, AL3400'e benzer şekilde, demir ile birlikte hematit piklerinin de bulunduğu

görülmüştür. HSM400'e ait XRD paterniyle karşılaştırıldığında, hematit piklerinin şiddetlerinin demir piklerinininkine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, HSM400'de oksit miktarının daha fazla olduğu anlaşılmıştır.

Şekil 7.12'deki, AL4400'e ait oksidasyon modeli incelendiğinde, AL4400'e ait olan XRD sonuçlarıyla tutarlı olarak, 400°C'de hematit oluştuğu görülmüştür. Oksit içeriğinin belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır. Kullanılan SEM görüntüleri şekil 7.15'de verilmiştir.



Şekil 7.15 :AL4400'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.

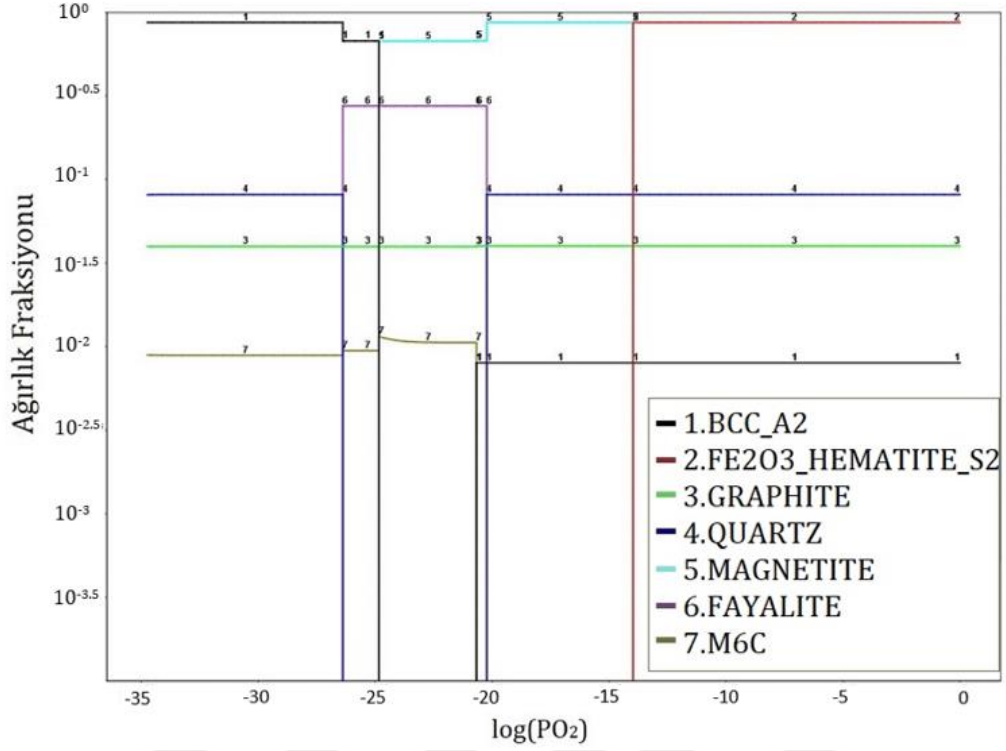
Şekil 7.15'te görüldüğü gibi bir numaralı noktadan EDS sonucu elde edilmiştir. Atomik olarak, % 29.90 oksijen, %26.88 Alüminyum, %14.66 silisyum tespit edilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre XRD, EDS ve model sonuçları göz önüne alındığında, Fe ve O bakımından zengin olan bu tabakanın hematit olduğu ve içerisinde Si ve Al çözündüğü görülmüştür.

7.2.2 600°C'de oksidasyona maruz kalmış numuneler

HSM, AL3 ve AL4 numuneleri kül fırınında 48 saat boyunca 600°C'de tutulmuştur. Oksidasyon açık atmosferde gerçekleştirilmiştir.

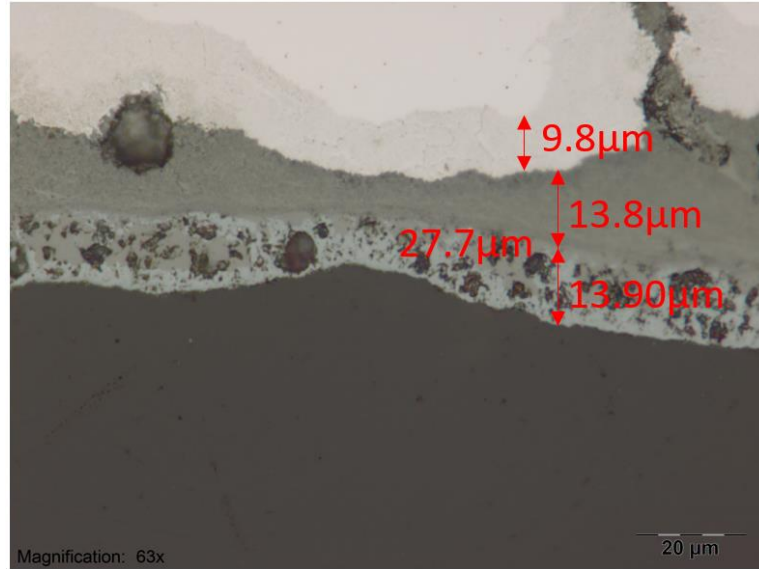
Yüksek silisyum ve molibden içerikli dökme demirlerin 600°C'de oksidasyonu sonucu oluşabilecek oksit bileşimlerini belirlemek amacıyla Thermocalc 4.1 yazılımıyla oksit modeli oluşturulmuştur. Modelde oksijen kısmı basıncıyla oluşabilecek fazların ağırlıkça yüzdeleri hesaplanmıştır. Açık atmosferde %21 oksijen olduğu kabulü yapılmıştır. Şekil 7.16'de oluşturulan modelin grafiği gösterilmiştir.

400°C’de olduğu gibi, HSM600’de de hematit oluşma ihtimalinin yüksek olduğu oksidasyon modelinde de görülmektedir.



Şekil 7.16 : HSM600’e ait oksidasyon modeli.

HSM600’e ait optik mikroskop görüntüleri şekil 7.17’de verilmiştir.

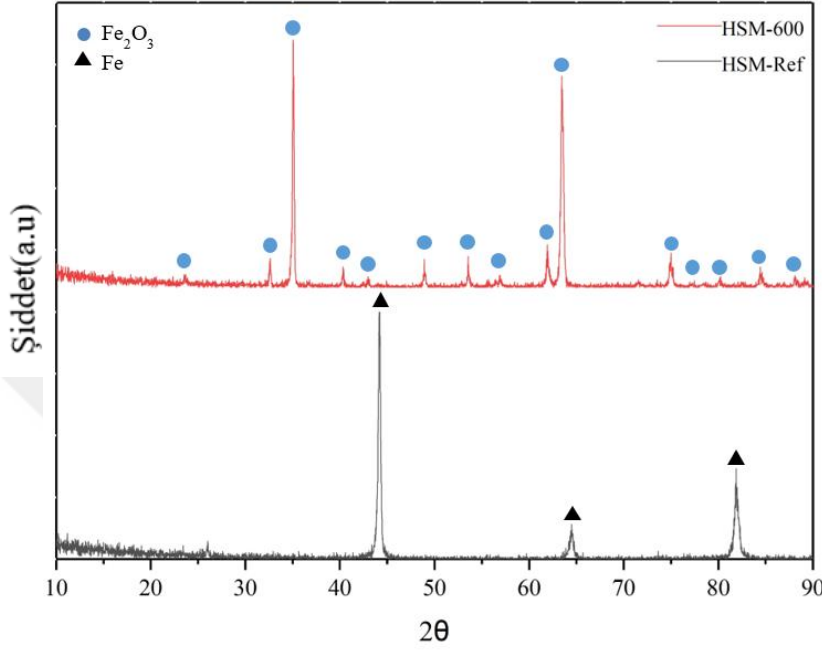


Şekil 7.17 :HSM600’e ait optik görüntüsü.

Bu optik mikroskop görüntüsü incelendiğinde, yüzeyde üç farklı fazın olduğu gözlemlenmiştir. Üst katmandaki oksit kalınlığı 13.90 μm , orta katmanın kalınlığı 13.8

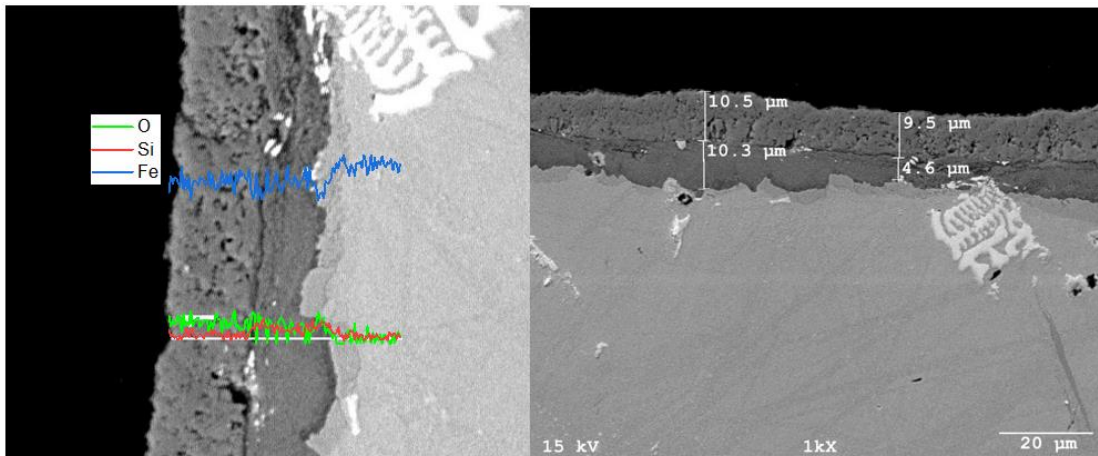
μm , alttaki katmanın kalınlığı $9.8 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Oksit içeriğinin belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır.

HSM600'ün oksitlenmemiş HSM ile karşılaştırmalı olarak XRD ölçümü şekil 7.18'de gösterilmiştir.



Şekil 7.18 :HSM600'e ait XRD spektrumu.

HSM600 ile referans HSM karşılaştırıldığında, HSM600'e ait XRD paterninde hematit pikleri görülmüştür. 600°C 'deki hematit piklerinin, 400°C 'dekilere göre daha belirgin olduğu görülmüştür ve demir pikleri kaybolmuştur.

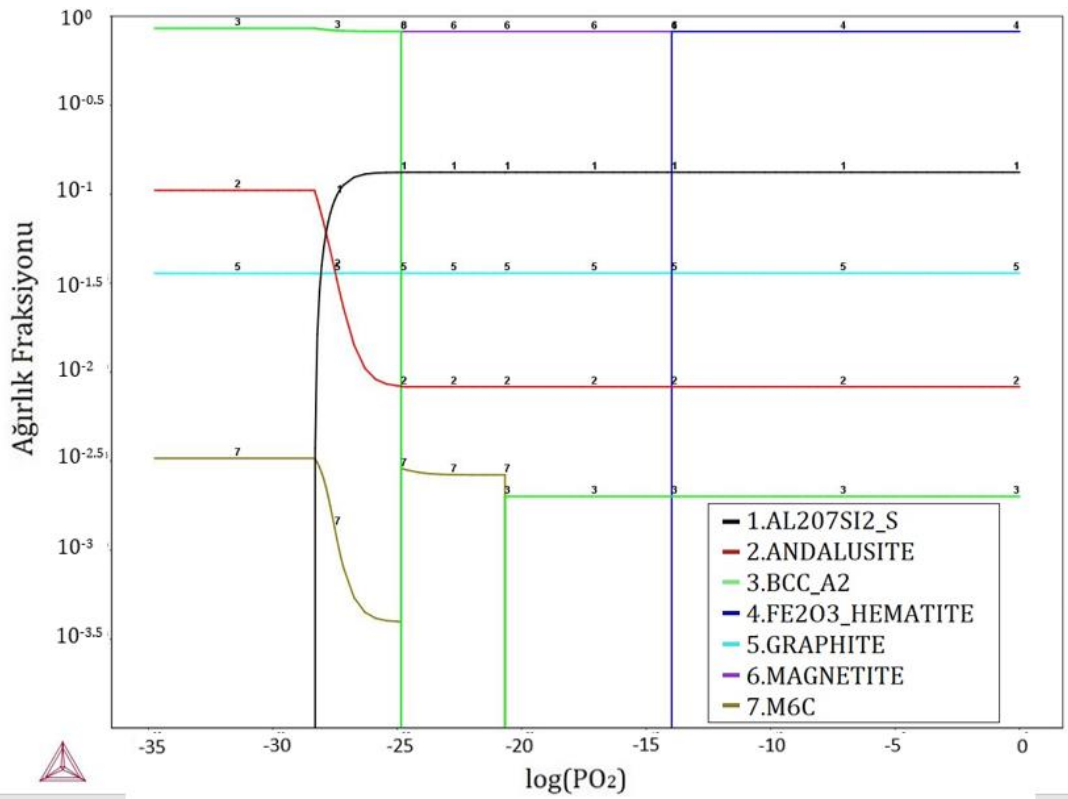


Şekil 7.19 :HSM600'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.

HSM'nin oksidasyon modeline bakıldığında aynı şekilde XRD sonuçlarına uygun olarak 600°C 'de hematit oluştuğu görülmüştür.

Elde edilen SEM görüntüleri şekil 7.19’da verilmiştir. Burada görüldüğü gibi üç farklı noktadan EDS sonucu elde edilmiştir. Atomik olarak 1. noktada % 32.09 oksijen, %1.04 silisyum, 2. noktada %25.08 O, %14.00 Si, 3. noktada ise %15.33 O, %9.34 Si tespit edilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre üst katman için XRD, EDS ve model sonuçları göz önüne alındığında, Fe ve O bakımından zengin olan bu tabakanın hematit olduğu görülmüştür. Orta katmanda ise aynı şekilde bulan Fe, Si ve O bakımından zengin olan tabakanın da fayalit olduğu görülmüştür. Alt Katmanın ise EDS verilerine göre demir ve silisyumca zengin katı eriyik olduğu görülmüştür.

AL3 numuneler için 600°C’deki oksidasyon modeli şekil 7.20’de verilmiştir.

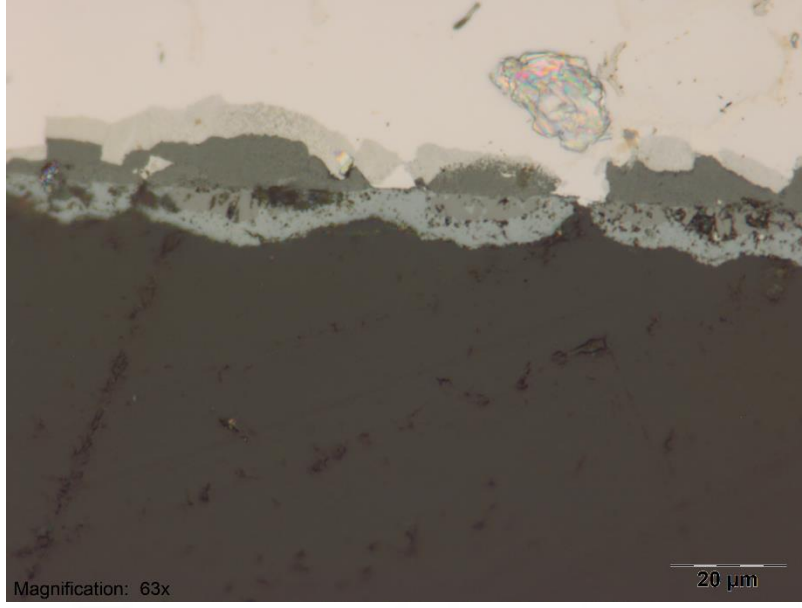


Şekil 7.20 :AL3600’e ait oksidasyon modeli.

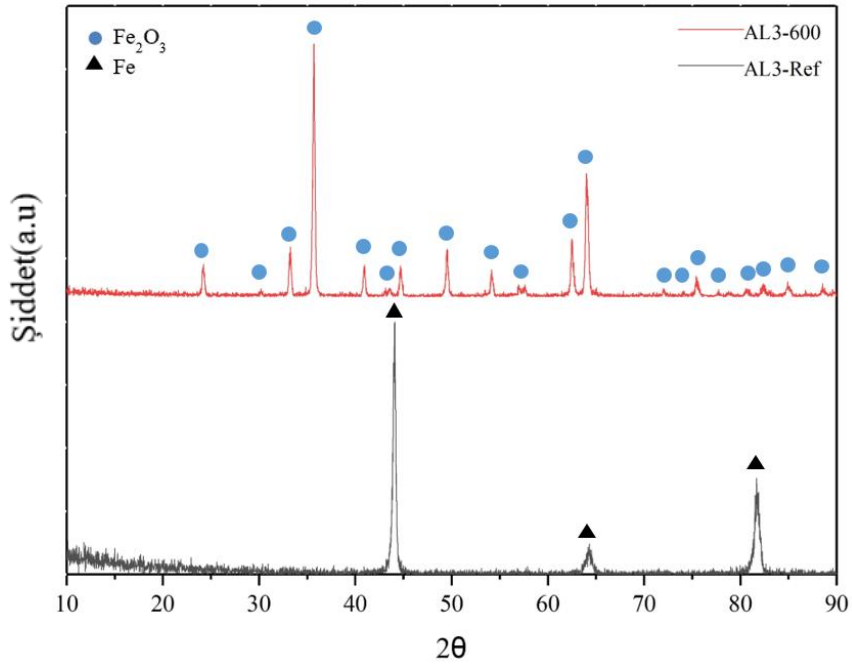
Bu modele göre AL3600’ün yüzeyinde hematitin üst katmanda oluşacağı görülmüştür.

AL3600’e ait optik görüntüsü şekil 7.21’de görülmektedir. Burada AL3600’de düzenli bir oksit tabakasının oluşmadığı görülmüştür. Oksit tabakaları nodüller halinde oluşmuşlardır.

AL3600 ile referans AL3 numunesinin karşılaştırmalı olarak XRD ölçümü şekil 7.22’de gösterilmiştir.



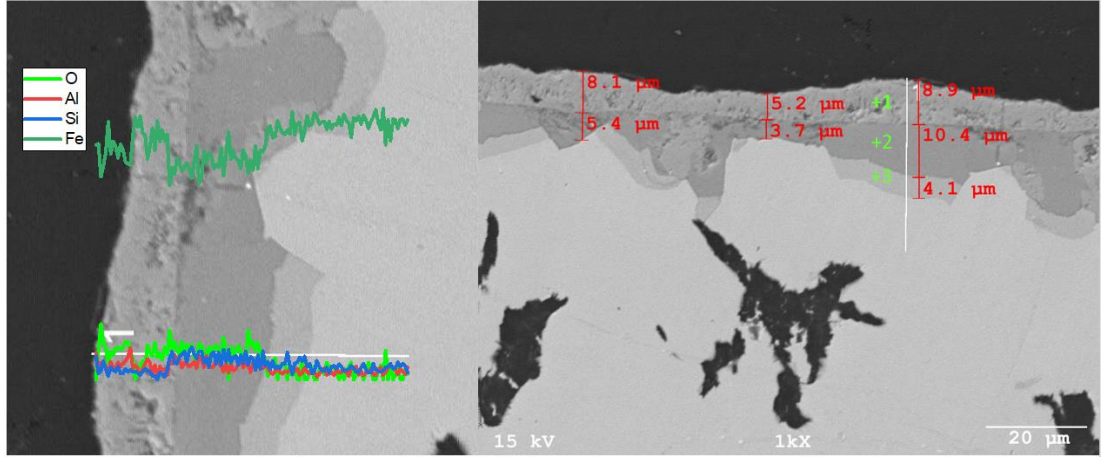
Şekil 7.21 :AL3600'e ait optik görüntüsü.



Şekil 7.22 :AL3600'e ait XRD spektrumu.

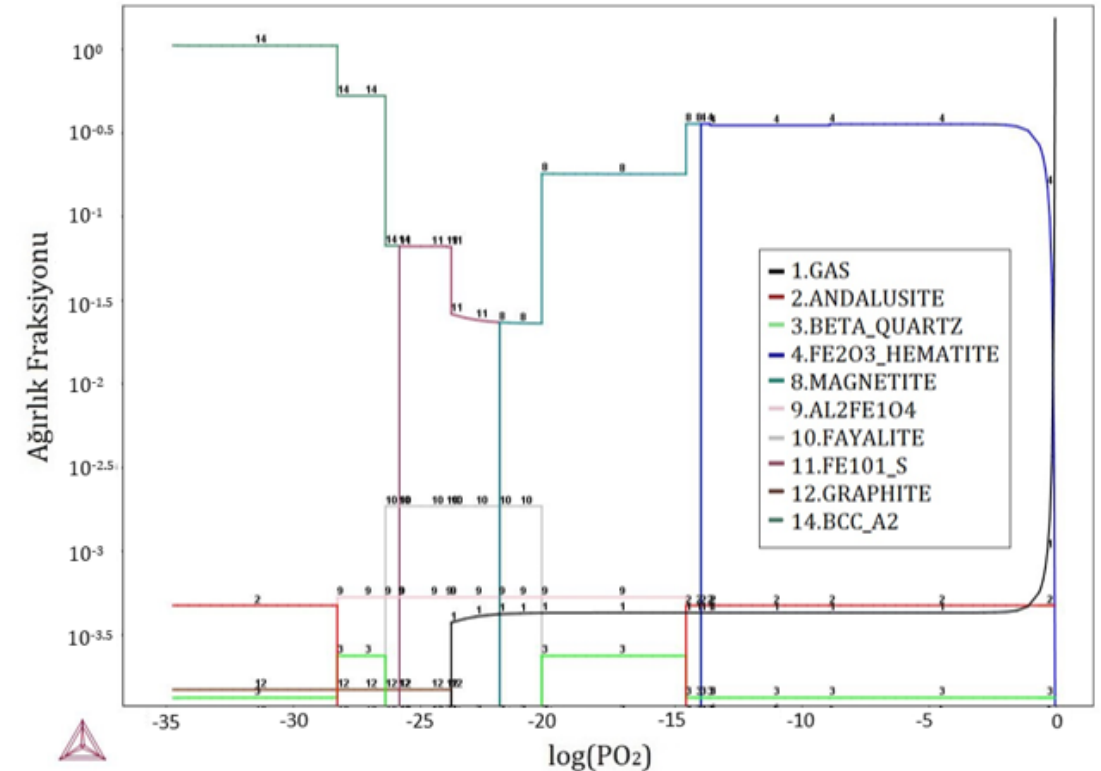
AL3600 referans AL3 ile karşılaştırıldığında, AL3600'e ait XRD spektrumunda hematit pikleri olduğu tespit edilmiştir. Hematit piklerinin, 400°C'deki XRD paternine göre daha belirgin olduğu görülmüştür ve demir pikleri kaybolmuştur. Bu sebepten dolayı, oksit kalınlığının arttığı söylenebilir. AL3'ün oksidasyon modeli XRD sonuçları incelendiğinde 600°C'de numune yüzeyinde hematit olduğu görülmüştür. Kaplama kalınlığının ve kaplama içerisindeki alüminyum silisyum ve demir

miktarlarının belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır. Kullanılan SEM görüntüleri şekil 7.23'te görülmektedir.



Şekil 7.23 :AL3600'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.

SEM görüntüsüne göre üç katmanlı bir kaplama oluşmuştur. Toplam oksit kalınlığı yaklaşık olarak 13.9 µm olarak ölçülmüştür. Düzenli bir kaplama kalınlığı oluşmadığı için farklı bölgelerden alınan ölçümlerin ortalama kalınlığı kullanılmıştır.



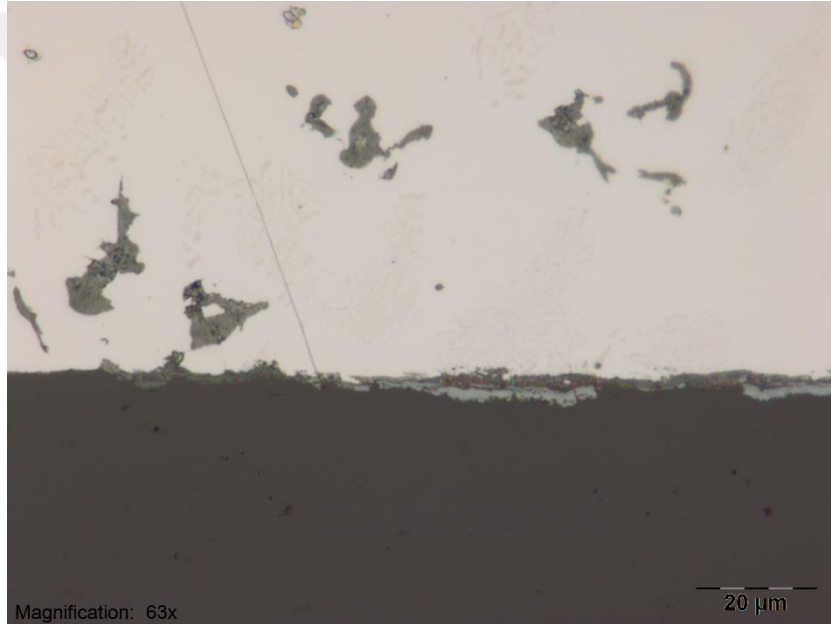
Şekil 7.24 :AL4600'e ait oksidasyon modeli.

Şekil 7.23'te görüldüğü gibi üç farklı noktadan EDS sonucu elde edilmiştir. Atomik olarak, 1. noktada % 32.11 oksijen, %9.19 Alüminyum, %12.81 silisyum, 2. noktada

%31.15 O, %1.84 Al, %1.41 Si, 3. noktada ise %11.99 O, %6.77 Al, %11.07 Si tespit edilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre üst katman için XRD, EDS ve model sonuçları göz önüne alındığında, Fe ve O bakımından zengin olan bu tabakanın hematit olduğu görülmüştür. Orta katmanda ise Fe ve O bakımından zengin olan tabakanın manyetit olduğu düşünülmektedir. 3. Katmanın ise EDS verileri ve oksidasyon modeline göre andaluzit (Al_2SiO_5) olduğu düşünülmektedir.

AL4600 için oksidasyon modeli şekil 7.24'te verilmiştir. Bu oksidasyon modeline göre oksijen kısmi basıncının yüksek olduğu üst tabakada hematit oluşabilme ihtimalinin yüksek olduğu görülmüştür.

AL4600'e ait optik görüntüsü şekil 7.25'te verilmiştir.

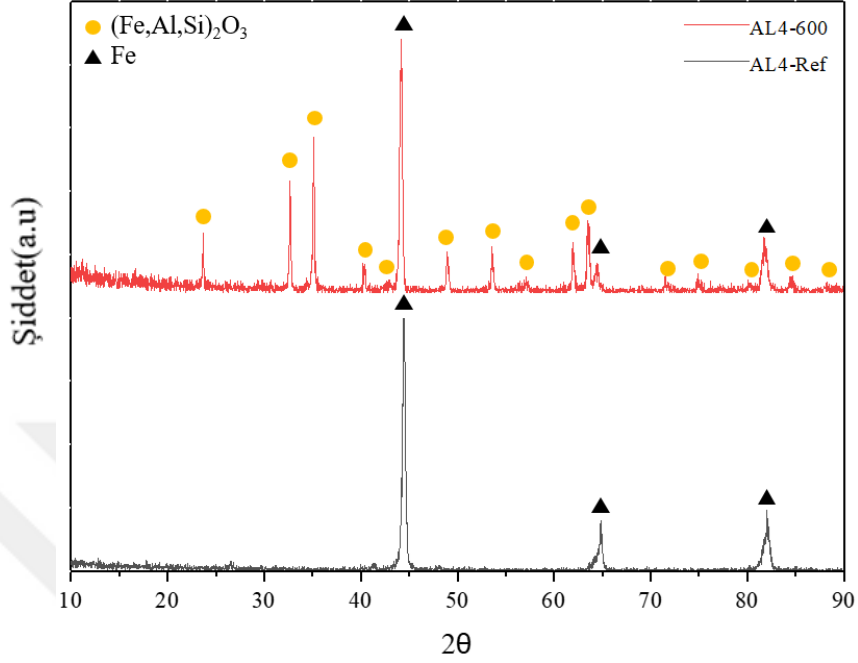


Şekil 7.25 :AL4600'e ait optik görüntüsü.

Bu optik görüntüsüne göre düzenli bir oksit tabakasının oluşmadığı görülmüştür. Bazı bölgelerde iki katmanlı yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir.

AL4600 ve referans AL4 numunesinin XRD ölçümü şekil 7.26'da gösterilmiştir. AL4600 referans AL4 ile karşılaştırıldığında, AL4600'e ait XRD sonucunda hematit pikleri tespit edilmiştir. Oluşturulan modele göre yüzeyde diğer numunelerdeki gibi hematit oluşma ihtimalinin yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca, hematit piklerindeki kaymalar ve şiddet değişimleri göz önünde bulundurulduğunda, alaşım içerisindeki alüminyumun hematitin içerisine difüze olduğu düşünülmektedir. Üst tabakada model ve EDS sonuçlarına göre, andaluzit oluştuğu görülmüştür. Kaplama kalınlığının ve

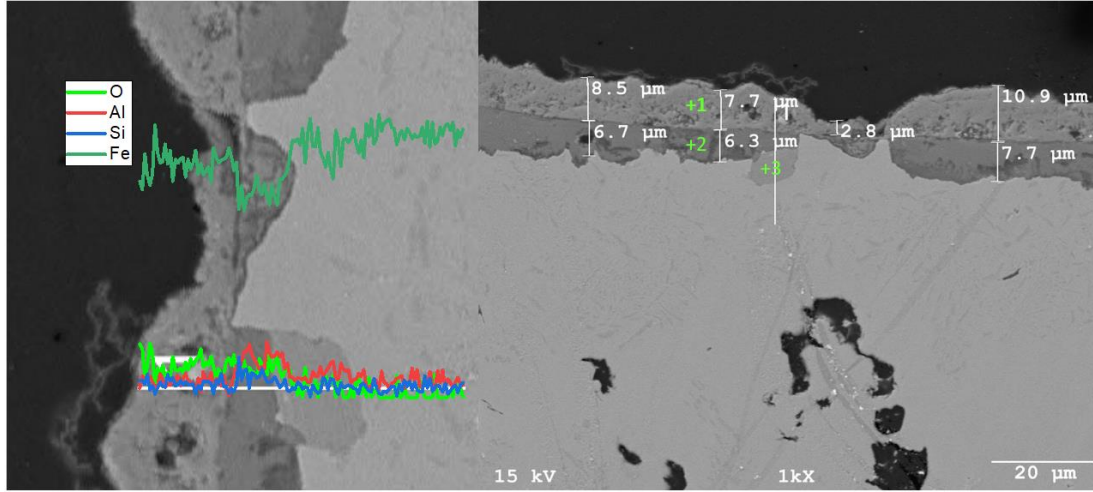
kaplama içerisindeki alüminyum, silisyum ve demir miktarlarının belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri şekil 7.27’de görülmektedir.



Şekil 7.26 :AL4600’e ait XRD spektrumu.

SEM görüntüsüne göre iki katmanlı bir oksit tabakası oluşmuştur. Fakat bazı bölgelerde alt katmanın da altında bir fazın varolduğu görülmüştür. Toplam oksit kalınlığı yaklaşık olarak 16 µm olarak ölçülmüştür. Düzenli bir kaplama kalınlığı oluşmadığı için farklı bölgelerden alınan ölçümlerin ortalama kalınlığı kullanılmıştır.

Şekil 7.27’de görüldüğü gibi üç farklı noktadan EDS sonucu elde edilmiştir. Atomik olarak 1. noktada % 34.08 oksijen, %10.37 Alüminyum, %1.80 silisyum, 2. noktada %28.67 O, %22.51 Al, %11.24 Si, 3. noktada ise %13.88 O, %16.20 Al, %8.86 Si tespit edilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre üst katman için XRD, EDS ve model sonuçları göz önüne alındığında, Fe ve O bakımından zengin olan bu tabakanın hematit olduğu görülmüştür. Ayrıca, EDS sonuçlarına göre hematit içerisinde Al ve Si çözündüğü gözlemlenmiştir. Orta katmanda ise Fe ve O bakımından zengin olan tabakanın da manyetit ve alüminyum silikat yapısının oluştuğu düşünülmektedir. Alt katmanda ise oksidasyon modeline ve EDS sonuçlarına göre Al ve Si bakımından zengin olan andaluzit fazının oluştuğu görülmüştür.



Şekil 7.27 :AL4600'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.

7.2.3 700°C'de oksidasyona maruz kalmış numuneler

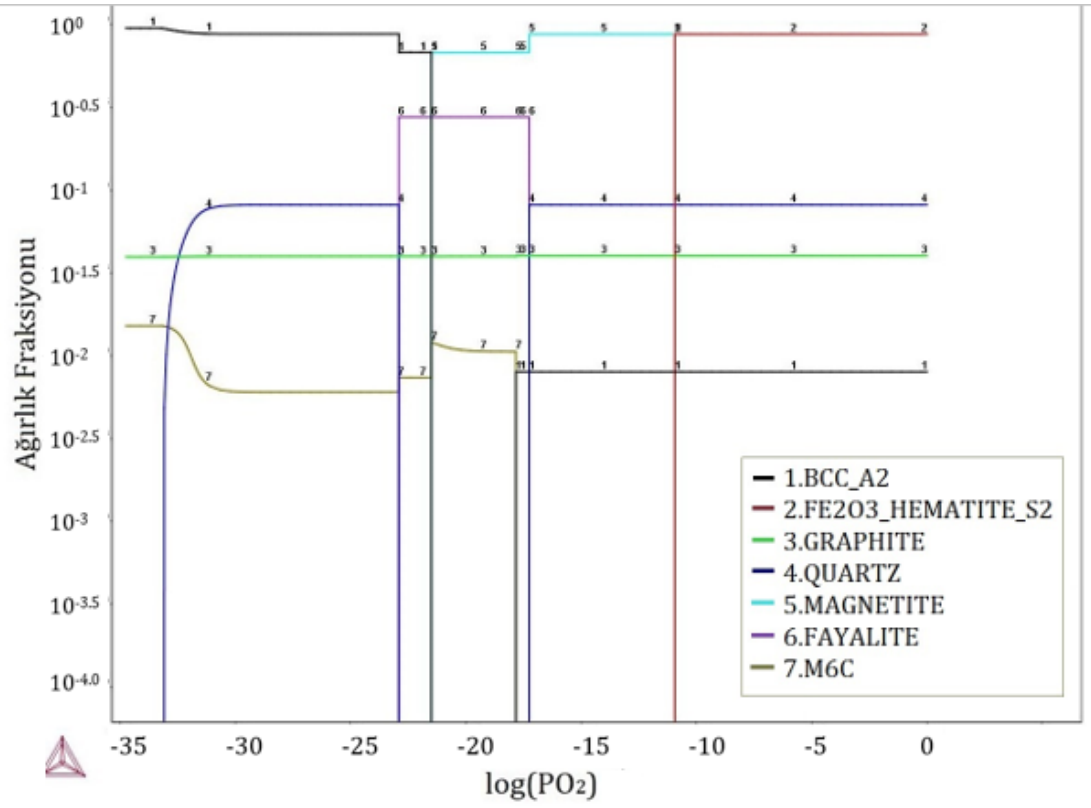
HSM, AL3 ve AL4 numuneleri kül fırınında 48 saat boyunca 700°C'de tutulmuştur. Oksidasyon açık atmosferde gerçekleştirilmiştir.

Yüksek silisyum ve molibden içerikli dökme demirlerin 700°C'de oksidasyonu sonucu oluşabilecek oksit bileşimlerini belirlemek amacıyla Thermocalc 4.1 yazılımıyla oksit modeli oluşturuldu. Modelde oksijen kısmı basıncıyla oluşabilecek fazların ağırlıkça yüzdeleri çizdirildi. Açık atmosferde %21 oksijen olduğu kabulü yapılmıştır. Şekil 7.28'de oluşturulan modelin grafiği verilmiştir.

400°C'de olduğu gibi, HSM700'de de hematit oluşma ihtimalinin yüksek olduğu şekil 7.28'deki oksidasyon modelinde görülmektedir. HSM700'e ait optik görüntüsü şekil 7.29'de gösterilmektedir. Burada, 700°C'deki HSM numunesinin HSM600 numunesine göre düzensiz ve çok daha kaba bir oksit tabakasına sahip olduğu görülmüştür.

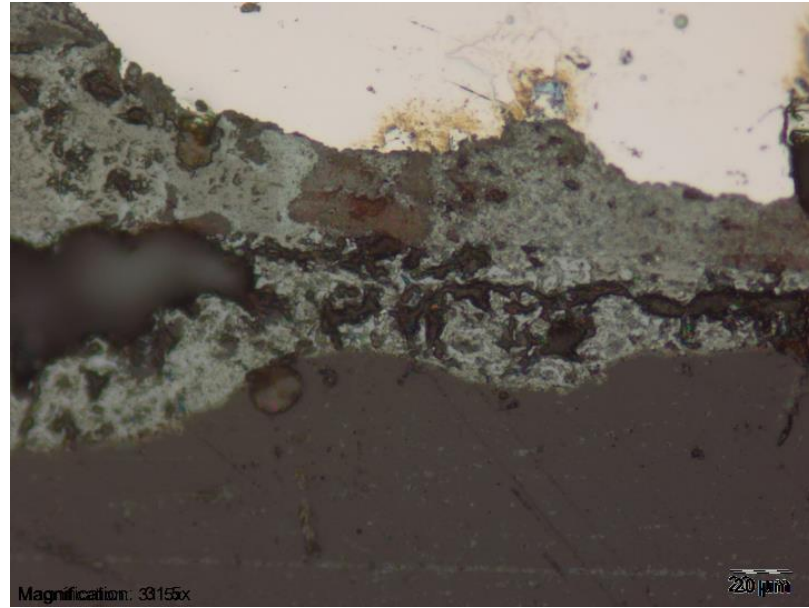
HSM700 ve referans HSM numunesine ait XRD ölçümü şekil 7.28'de verilmiştir.

HSM600 referans HSM ile karşılaştırıldığında, HSM600'e ait XRD paterninde hematit pikleri görülmüştür. Oluşturulan modele görede yüzeyde diğer numunelerdeki hematit olduğu tespit edilmiştir. Kaplama kalınlığının ve kaplama içerisindeki silisyum ve demir miktarlarının belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri şekil 7.31'de verilmiştir.



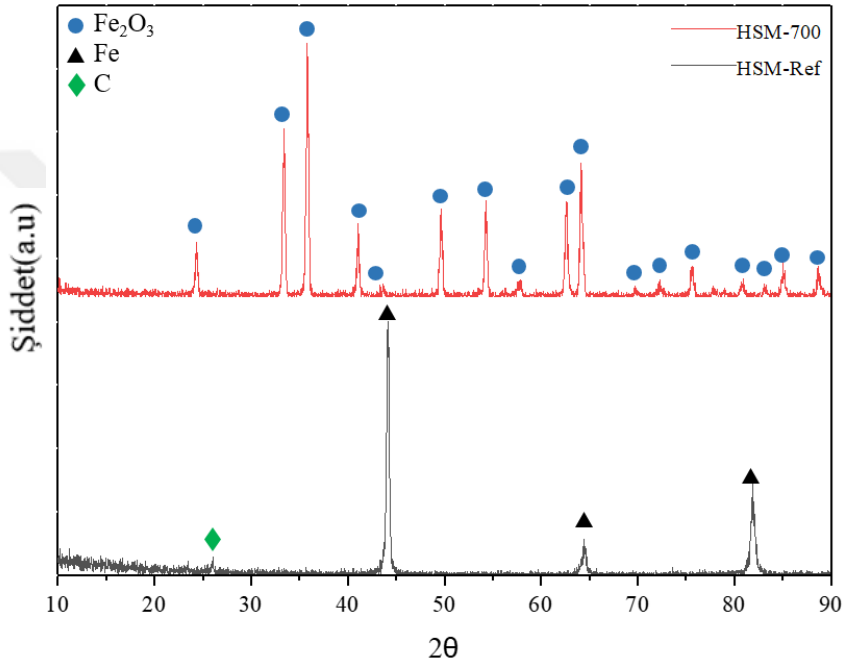
Şekil 7.28 :HSM700'e ait oksidasyon modeli.

SEM görüntüsüne göre iki katmanlı bir kaplama oluştuğu görülmüştür. Toplam oksit kalınlığı yaklaşık olarak 137.35 μm olarak ölçülmüştür. Düzenli bir kaplama kalınlığı olmadığı için farklı bölgelerden alınan ölçümlerin ortalaması kullanılmıştır.

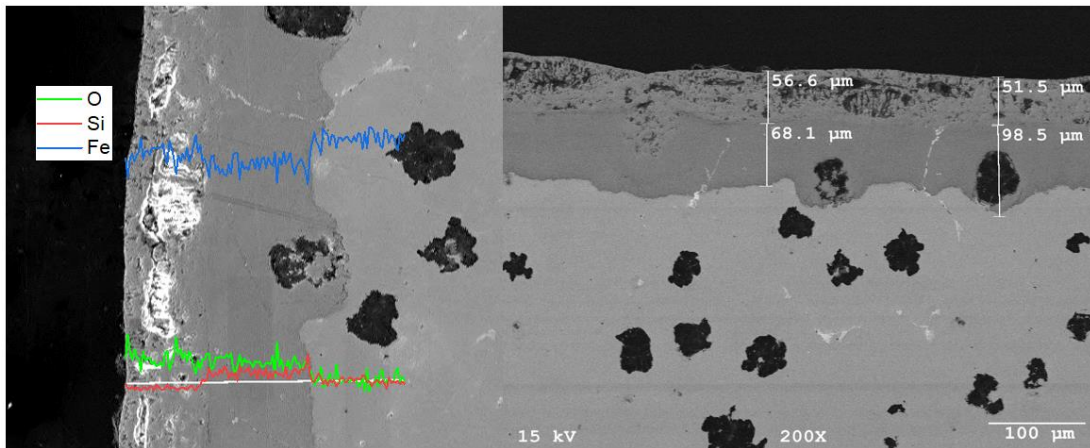


Şekil 7.29 :HSM700'e ait optik görüntüsü.

Şekil 7.31’de görüldüğü gibi üç farklı noktadan EDS sonucu elde edilmiştir. Atomik olarak 1. noktada % 36.44 oksijen, %0.72 silisyum, 2. noktada %32.22 O, %10.70 Si tespit edilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre üst katman için XRD, EDS ve model sonuçları göz önüne alındığında, Fe ve O bakımından zengin olan bu tabakanın hematit olduğu görülmüştür. Çizgisel analizde ise alt katmanda Si bakımından zenginleşme tespit edilmiştir. Oksidasyon modeli göz önüne alındığında alt katmanlara inildikçe fayalit (Fe_2SiO_4) oluştuğu görülmüştür. Bu nedenle, EDS sonuçları da gözönüne alındığında, alt katmanın fayalit olduğu görülmüştür.

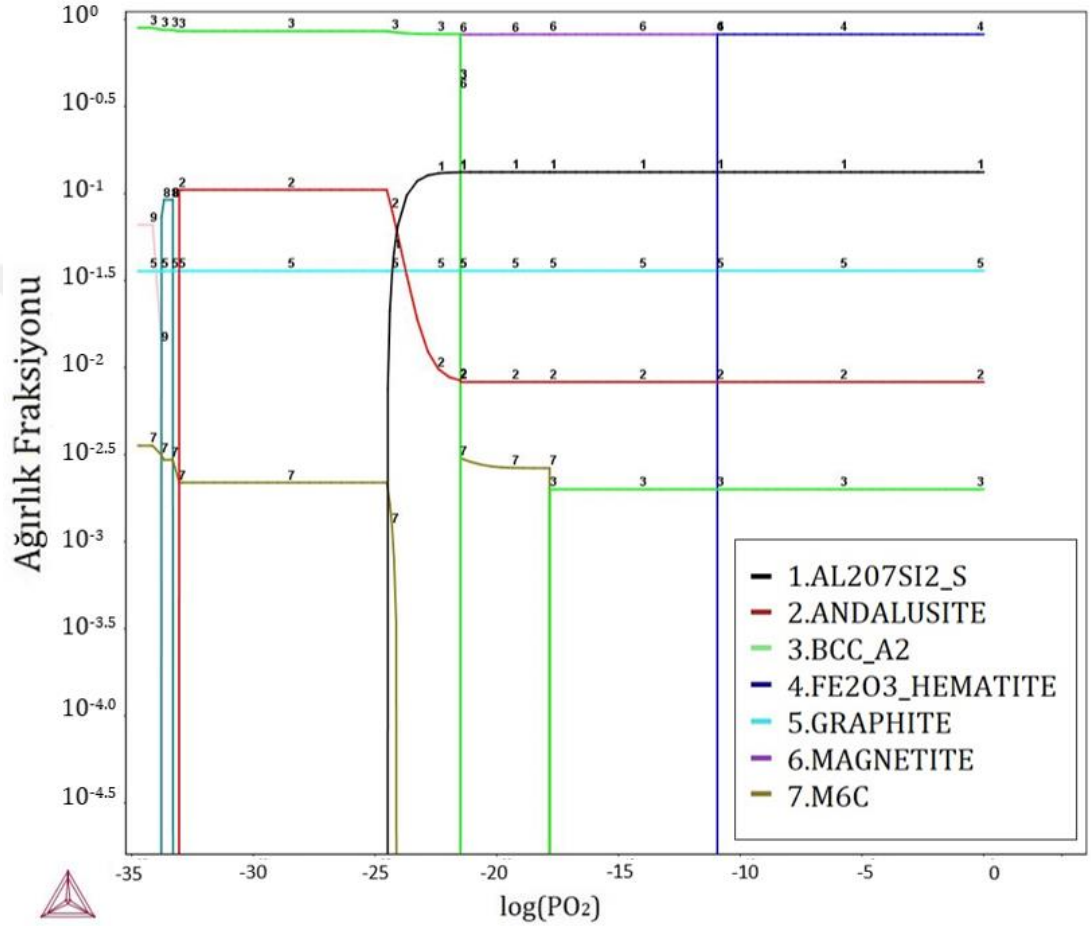


Şekil 7.30 :HSM700’e ait XRD spektrumu.



Şekil 7.31 :HSM700’e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu

AL3700 için oksidasyon modeli şekil 7.32’de AL3700’e ait optik mikroskop görüntüsü şekil 7.33’te verilmiştir. AL3700 ‘e optik mikroskop görüntüsü ile 700°C’nin altındaki sıcaklıklarda oksidasyona maruz kalmış numunelere ait optik görüntüleri karşılaştırıldığında, oluşan oksit tabakasının artan sıcaklıkla kabalaştığı görülmüştür. AL3700’e ve oksitlenmemiş AL3 numunesine ait XRD ölçümü şekil 7.34’te gösterilmiştir.



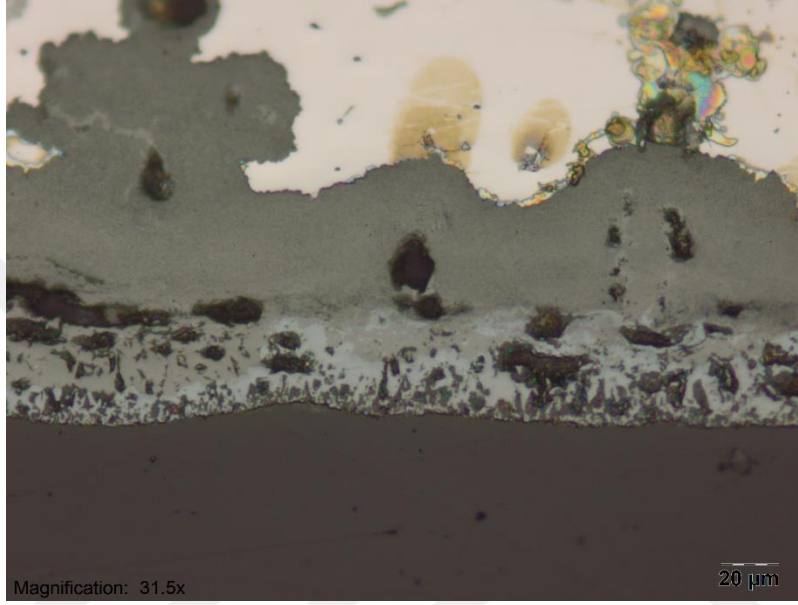
Şekil 7.32 :AL3700’e ait oksidasyon modeli.

AL3700 referans AL3 ile karşılaştırıldığında, AL3700’e ait XRD spektrumunda hematit pikleri görülmüştür. Oluşturulan modele göre yüzeye yakın olan bölgede diğer numunelerdeki gibi hematit oluşması beklenmektedir. Fakat hematit piklerindeki kaymalar ve şiddet değişimleri göz önünde bulundurulduğunda alaşım içerisindeki alüminyumun hematitin içerisinde çözündüğü düşünülmektedir. Ayrıca XRD sonucunda manyetit piki de tespit edilmiştir.

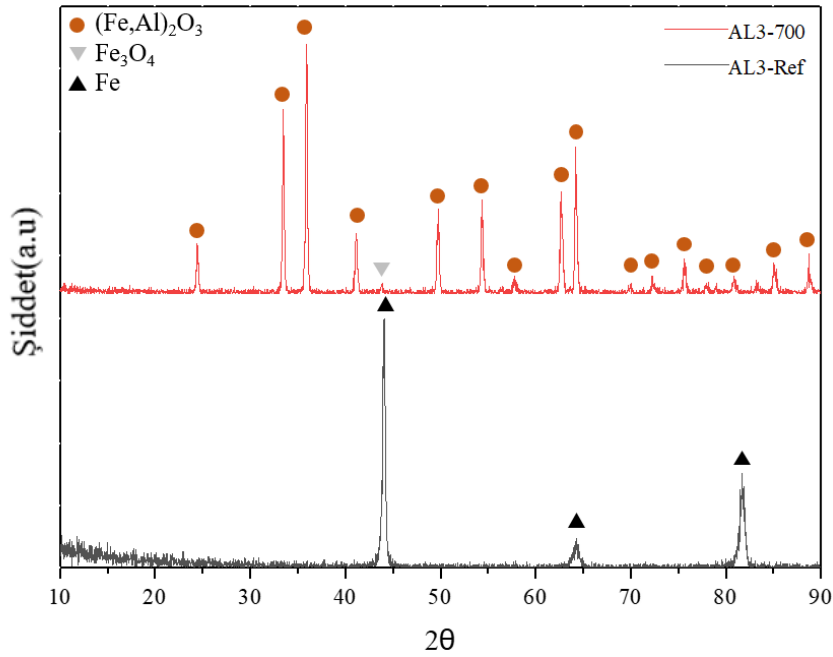
Kaplama kalınlığının ve kaplama içerisindeki alüminyum silisyum ve demir miktarlarının belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır. AL3700’e ait SEM

görüntüleri şekil 7.35'te görülmektedir. SEM görüntüsüne göre iki katmanlı bir kaplama oluşmuştur. Fakat bazı bölgelerde alttaki katmanın da altında bir faz daha bulunmaktadır.

Toplam oksit kalınlığı yaklaşık olarak 92.1 μm olarak ölçülmüştür. Düzgün bir kaplama kalınlığı oluşmadığı için farklı bölgelerden alınan ölçümlerin ortalaması kullanılmıştır.

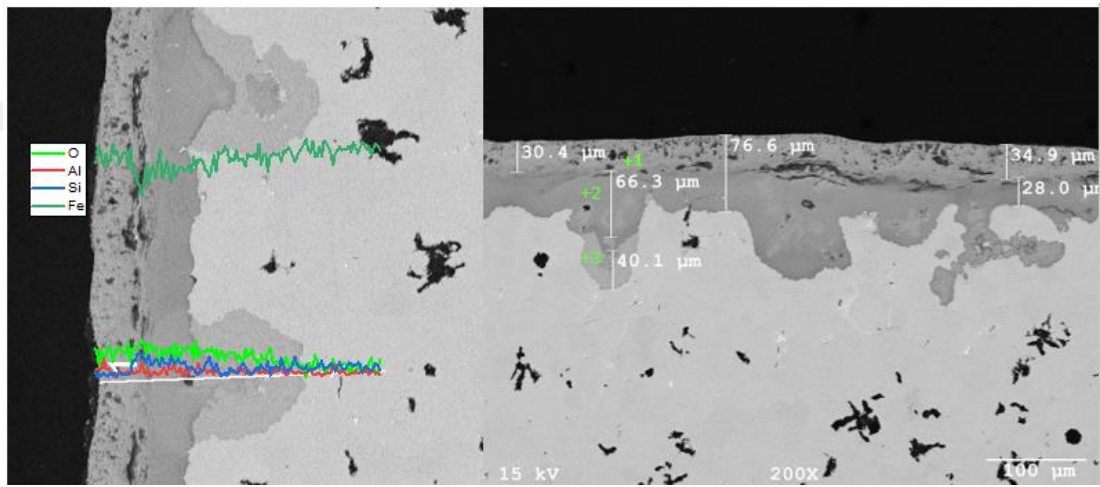


Şekil 7.33 :AL3700'e ait optik görüntüsü.



Şekil 7.34 :AL3700'e ait XRD spektrumu

Şekil 7.35'te görüldüğü gibi üç farklı noktadan EDS sonucu elde edilmiştir. Atomik olarak 1. noktada % 34.05 oksijen, %8.93 alüminyum, %0.69 silisyum, 2. noktada %32.31 O, %14.03 Si, %8.92 Al, 3. noktada %17.30 O, %10.01 Si, %6.45 Al tespit edilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre üst katman için XRD, EDS ve model sonuçları göz önüne alındığında, Fe ve O bakımından zengin olan bu tabakanın hematit olduğu görülmüştür. Alt katmanın oksidasyon modeline, çizgisel analiz ve EDS sonuçlarına göre manyetit ve andaluzit karışımı bir oksit tabakası olduğu görülmüştür. Üçüncü noktadan elde edilen EDS sonucuna göre Si bakımından zengin bir faz olduğu görülmüştür.



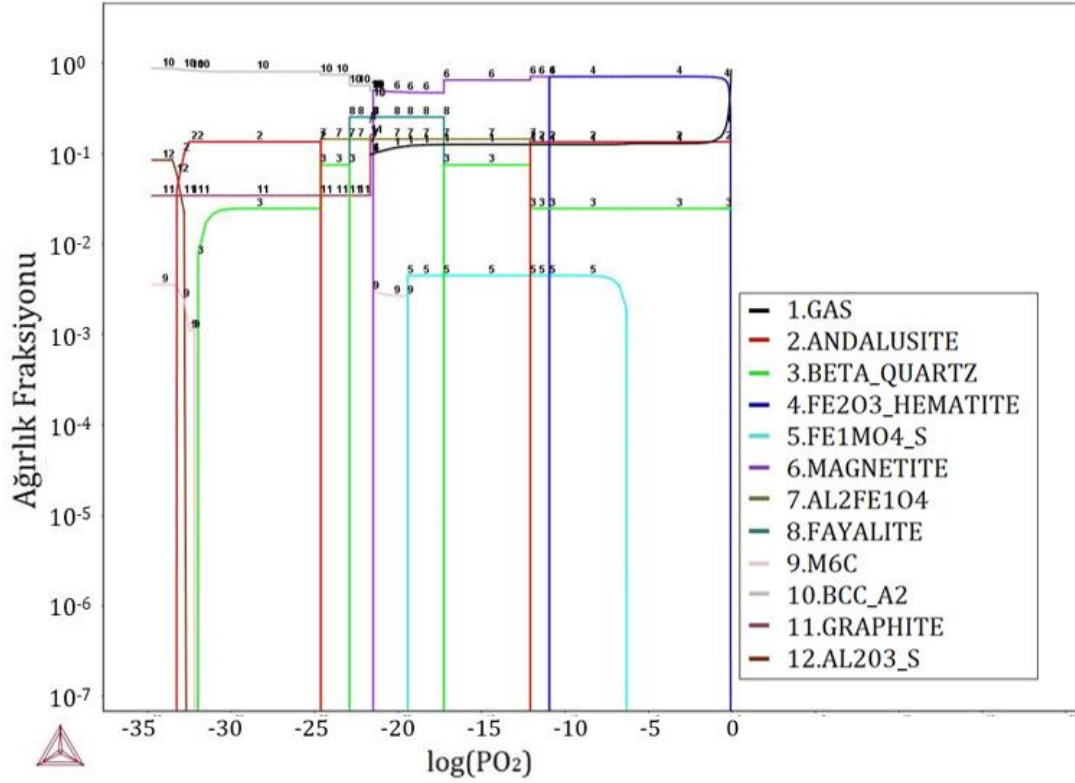
Şekil 7.35 :AL3700'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.

AL4700 için oksidasyon modeli şekil 7.36'da gösterilmektedir.

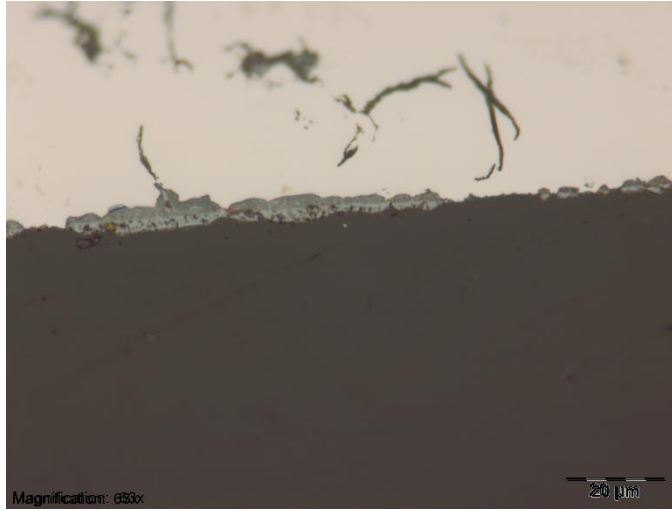
600°C'deki oksidasyon modelindeki gibi, yüzeye yakın bölgelerde, AL4700'de hematit oluşma ihtimalinin yüksek olduğu AL4700'e ait oksidasyon modelinde de görülmüştür. Ayrıca yüzeye yakın bölgelerde Al ve Si bakımından zengin fazların olduğu da görülmüştür. AL4700'ün optik mikroskop görüntüsü şekil 7.37'de verilmiştir.

AL4700'ün optik mikroskop görüntüsüne bakıldığında sürekli ve sabit kalınlıkta bir oksit tabakasının oluşmadığı görülmüştür. AL4700'e ait XRD spektrumu şekil 7.38'de gösterilmiştir. AL4700 ve referans AL4 numunesi ile karşılaştırıldığında 700°C'deki XRD sonuçlarında hematit pikleri tespit edilmiştir. Oluşturulan oksidasyon modeline göre, daha düşük sıcaklıklarda oksidasyona maruz kalan numunelerde olduğu gibi, yüzette hematit oluşması beklenmektedir. Ayrıca, hematit piklerindeki kaymalar göz önünde bulundurulduğunda alaşım içerisindeki alüminyum ve silisyumun hematit

içerisinde çözündüğü düşünülmektedir. Oksit içeriğinin belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır. AL3700'e ait SEM görüntüleri şekil 7.39'da görülmektedir.



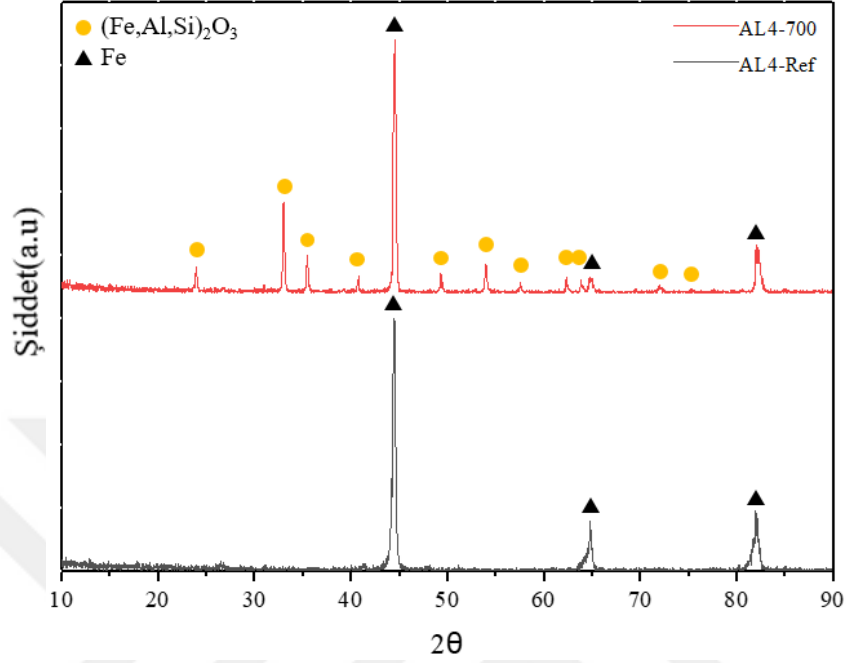
Şekil 7.36 :AL4700'e ait oksidasyon modeli.



Şekil 7.37 :AL4700'e ait optik görüntüsü.

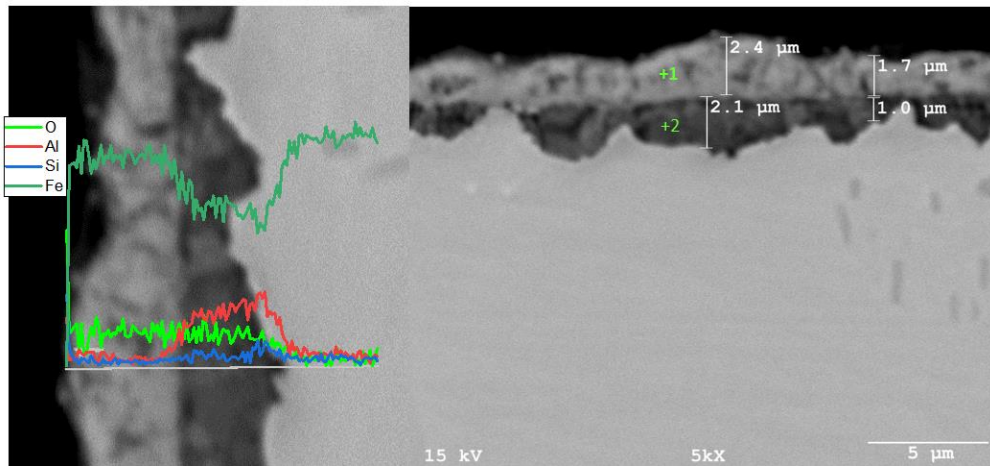
SEM görüntüsüne göre iki katmanlı bir kaplama oluşturmuştur. Toplam oksit kalınlığı yaklaşık olarak 3.6 µm olarak ölçülmüştür. Düzenli bir kaplama kalınlığı oluşmadığı için farklı bölgelerden alınan ölçümlerin ortalaması kullanılmıştır.

Şekil 7.39’da görüldüğü gibi üç farklı noktadan EDS sonucu elde edilmiştir. Atomik olarak 1. noktada % 41.03 oksijen, %3.61 alüminyum, %1.11 silisyum, 2. noktada %32.69 O, %10.77 Si, %20.04 Al tespit edilmiştir.



Şekil 7.38 :AL4700’e ait XRD spektrumu .

Bu analiz sonuçlarına göre üst katman için XRD, EDS ve model sonuçları göz önüne alındığında, Fe ve O bakımından zengin olan bu tabakanın hematit olduğu görülmüştür. Model ve EDS sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, alt tabakanın manyetit, andaluzit karışımı bir oksit tabakası olduğu söylenebilir.



Şekil 7.39 :AL4700’e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.

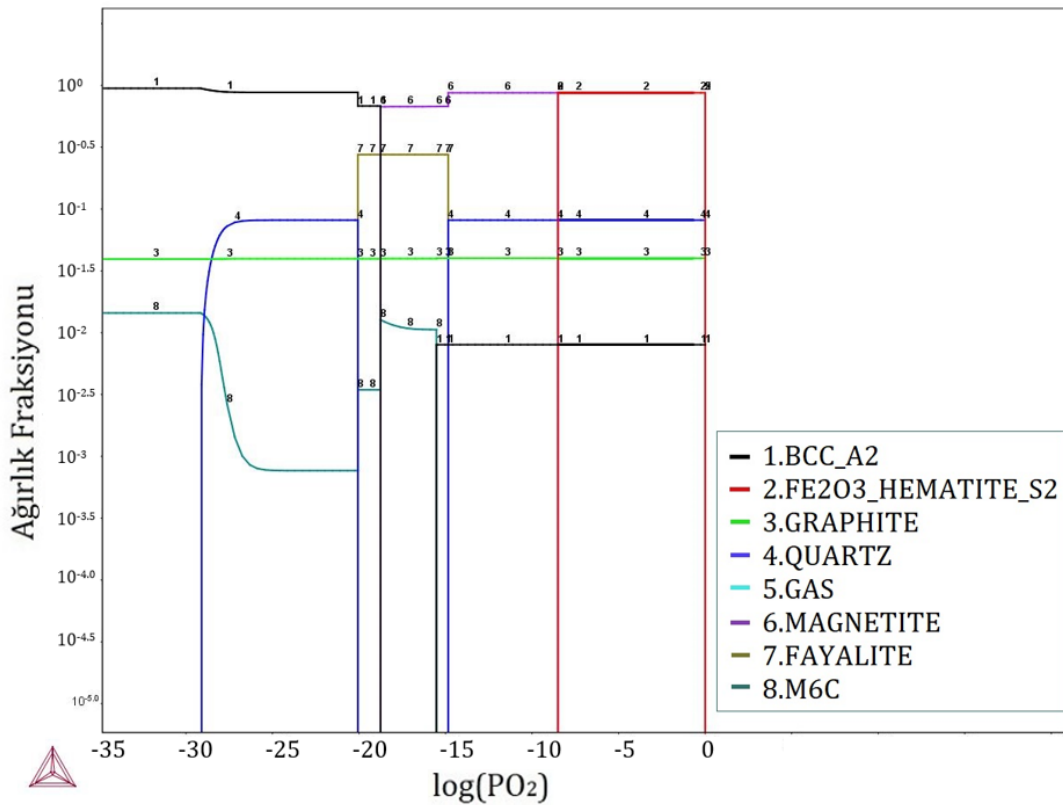
7.2.4 800°C’de oksidasyona maruz kalmış numuneler

HSM, AL3 ve AL4 numuneleri kül fırınında 48 saat boyunca 800°C’de tutulmuştur. Oksidasyon açık atmosferde gerçekleştirilmiştir.

Yüksek silisyum ve molibden içerikli dökme demirlerin 800°C’de oksidasyonu sonucu oluşabilecek oksit bileşimlerini belirlemek amacıyla Thermocalc 4.1 yazılımıyla oksit modeli oluşturuldu. Açık atmosferde %21 oksijen olduğu kabulü yapılmıştır.

Şekil 7.40’ta oluşturulan modelin grafiği gösterilmiştir. Oksidasyon modeline göre 800°C’de SiMo dökme demirin oksidasyonu sonucu hematit oluşma ihtimalinin en yüksek olduğu görülmüştür.

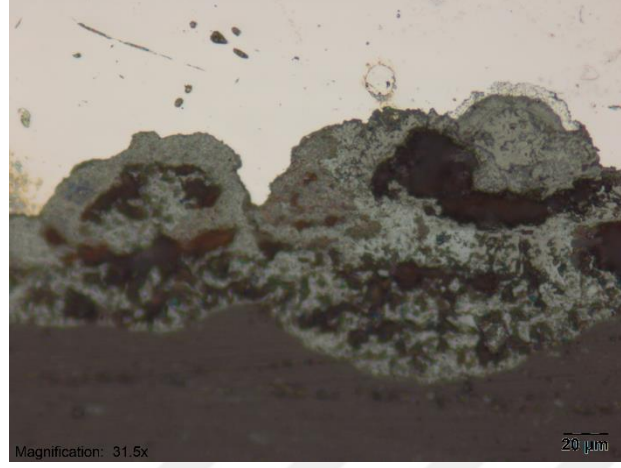
HSM800’e ait optik görüntüsü şekil 7.41’de görülmektedir. Bu optik mikroskop görüntüsüne göre kaplama kalınlığının daha da düzensizleştiği ve kabalaştığı görülmüştür.



Şekil 7.40 :HSM800’e ait oksidasyon modeli.

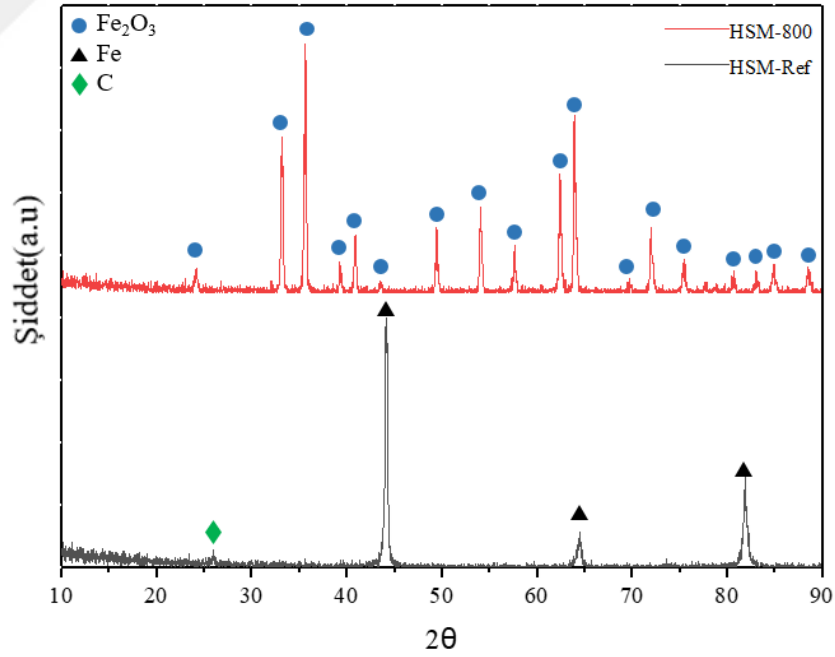
HSM800’ün referans HSM numunesiyle karşılaştırıldığı XRD ölçümü şekil 7.42’te gösterilmiştir. HSM800 referans HSM ile karşılaştırıldığında, HSM800’e ait XRD paterninde hematit piklerinin oluştuğu ve demir piklerinin kaybolduğu görülmüştür. Oluşturulan modele göre yüzeyde gibi hematit oluşması beklenmektedir. Kaplama

kalınlığının ve kaplama içerisindeki silisyum ve demir miktarlarının belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır. HSM800'e ait SEM görüntüleri şekil 7.43'te görülmektedir.



Şekil 7.41 :HSM800'e ait optik mikroskop görüntüsü.

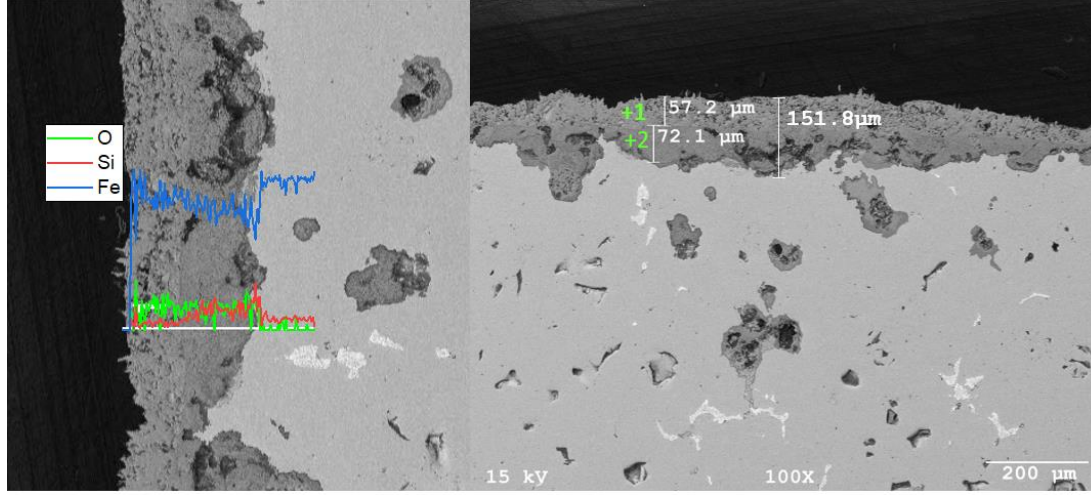
SEM görüntüsüne göre iki katmanlı bir kaplama oluşmuştur. Toplam oksit kalınlığı yaklaşık olarak 151.8 μm olarak ölçülmüştür. Düzgün bir kaplama kalınlığı oluşmadığı için ortalamaya yakın bir noktadan ölçüm alınmıştır.



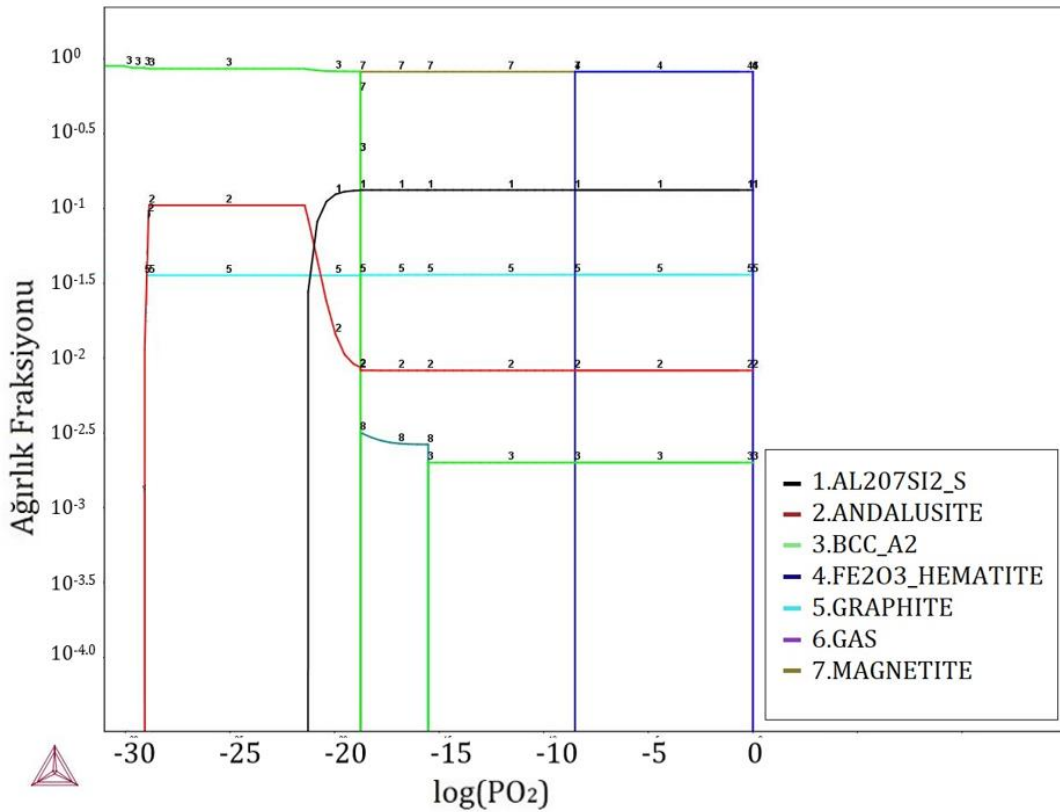
Şekil 7.42 :HSM800'ün XRD spektrumu.

aŞekil 7.27'de görüldüğü gibi iki farklı noktadan EDS sonucu elde edilmiştir. Atomik olarak 1. noktada % 40.31 oksijen, %0.39 silisyum, 2. noktada %35.84 O, %17.01 Si tespit edilmiştir. Üst katman için XRD, EDS ve model sonuçları göz önüne

alındığında, Fe ve O bakımından zengin olan bu tabakanın hematit olduğu görülmüştür. Alt katmanın ise oksidasyon modeli ve EDS sonuçları göz önünde bulundurulduğunda manyetit, fayalit karışımı bir oksit tabakası olduğu tespit edilmiştir.

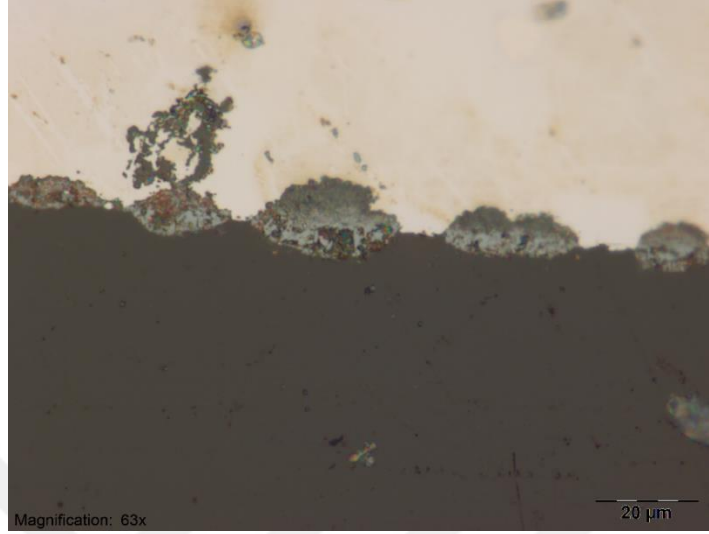


Şekil 7.43 :HSM800'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.



Şekil 7.44 :AL3800'e ait oksidasyon modeli.

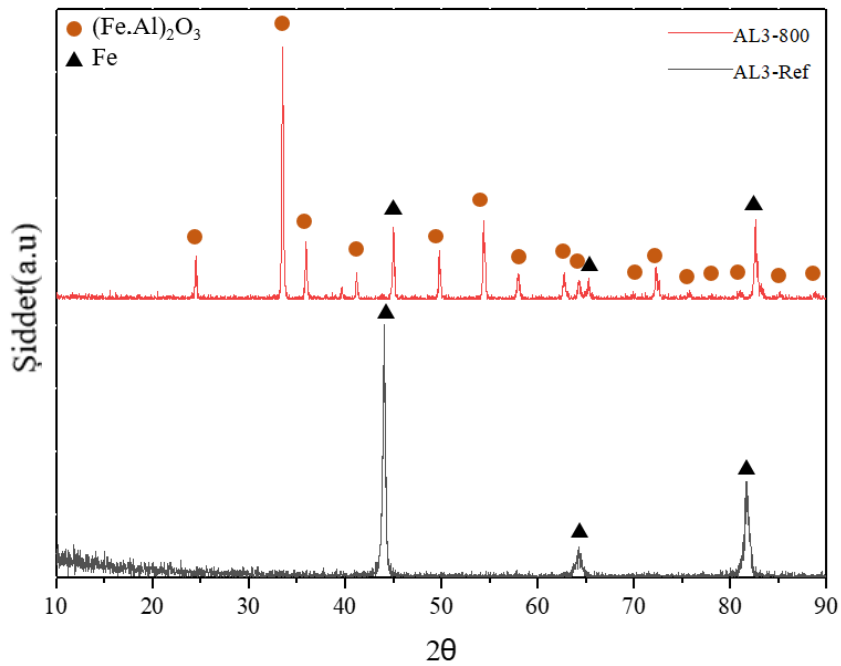
AL3800 için oksidasyon modeli şekil 7.44’te gösterilmektedir. Bu oksidasyon modeline göre AL3 malzemesinin 800°C’deki oksidasyonu sonucu, yüzeye yakın olan bölgede hematitin oluşma ihtimalinin yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 7.45 :AL3800’e ait optik mikroskop görüntüsü.

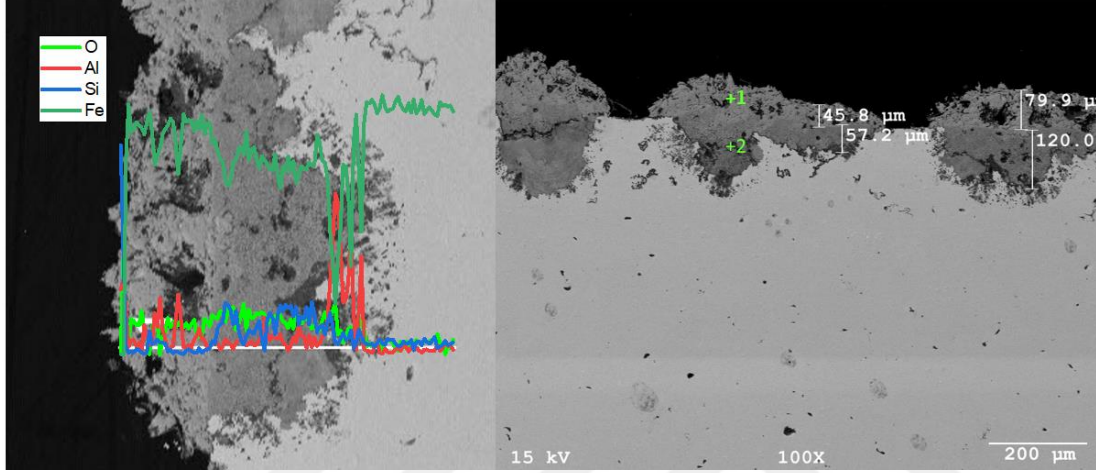
AL3800’e ait optik mikroskop görüntüsü şekil 7.45’te verilmiştir. Bu optik mikroskop görüntüsünde kaplamanın daha düşük sıcaklıklara göre daha değişken bir oksit kalınlığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, oluşan oksit tabakasının adacıklar halinde meydana geldiği görülmüştür.

AL3800’ün ve referans AL3 nunesinin olarak XRD ölçümü şekil 7.46’te gösterilmiştir



Şekil 7.46 :AL3800’e ait XRD spektrumu.

AL3800 referans AL3 ile karşılaştırıldığında, AL3800'e ait XRD spektrumunda hematit pikleri görülmüştür. Hematit içerisinde Al çözünmesi nedeniyle hematit piklerinin sağa doğru kaydığı düşünülmektedir. Oluşturulan modele göre yüzeye yakın olan bölgede, diğer numunelerdeki gibi, hematit oluşması beklenmektedir. Kaplama kalınlığının ve kaplama içerisindeki silisyum, alüminyum ve demir içeriğinin belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır. AL3800'e ait SEM görüntüsü şekil 7.47'de verilmiştir.



Şekil 7.47 :AL3800'e ait SEM ve çizgisel analiz sonucu.

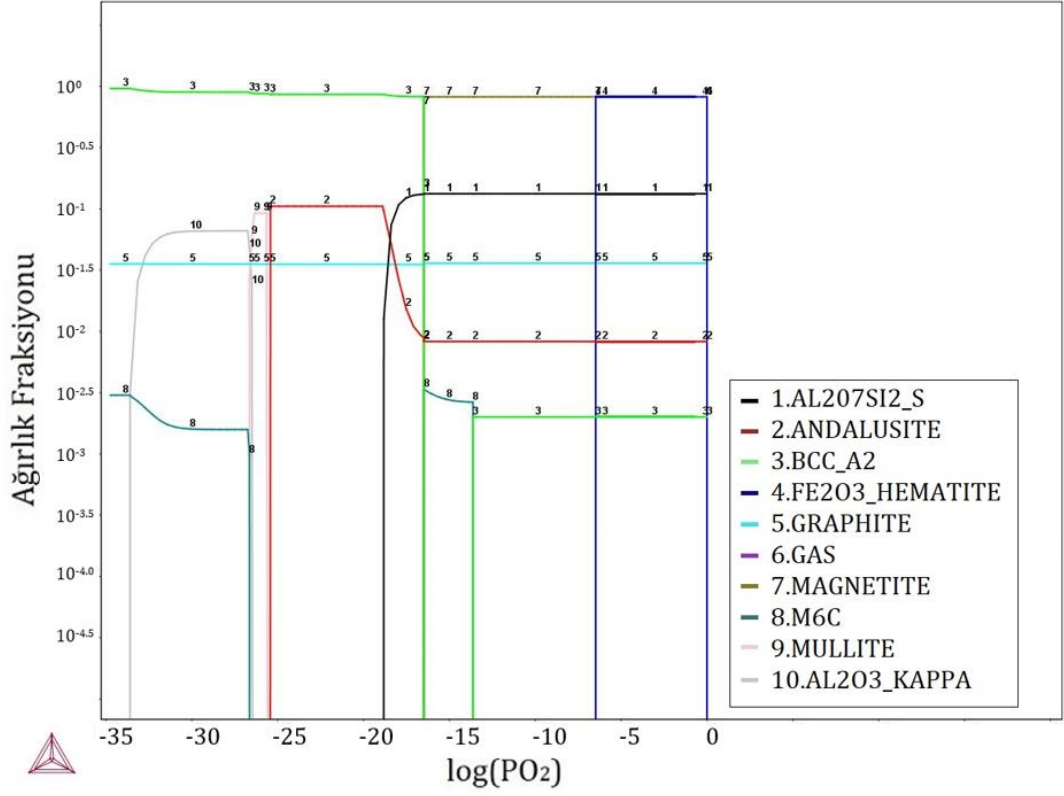
SEM görüntüsüne göre iki katmanlı bir kaplama oluşmuştur. Toplam oksit kalınlığı yaklaşık olarak 151.45 μm olarak ölçülmüştür. Düzensiz bir oksit tabakası olduğundan dolayı, farklı yerlerden alınan ölçümlerin ortalaması kullanılmıştır. Bu numunede diğerlerine göre oksit tabakasındaki adacıkların daha kalın olduğu görülmüştür.

Şekil 7.47'de görüldüğü gibi 2 farklı noktadan EDS sonucu elde edilmiştir. Atomik olarak 1. noktada % 36.15 oksijen, %0.70 silisyum, %13.62 alüminyum 2. noktada %35.66 O, %17.04 Si, %10.08 Al tespit edilmiştir. Üst katman için XRD, EDS ve model sonuçları göz önüne alındığında, Fe ve O bakımından zengin olan bu tabakanın hematit olduğu görülmüştür. Oksidasyon modeli ve EDS sonuçları göz önünde bulundurularak, alt katmanın manyetit, andaluzit karışımı bir oksit tabakası olduğu görülmüştür.

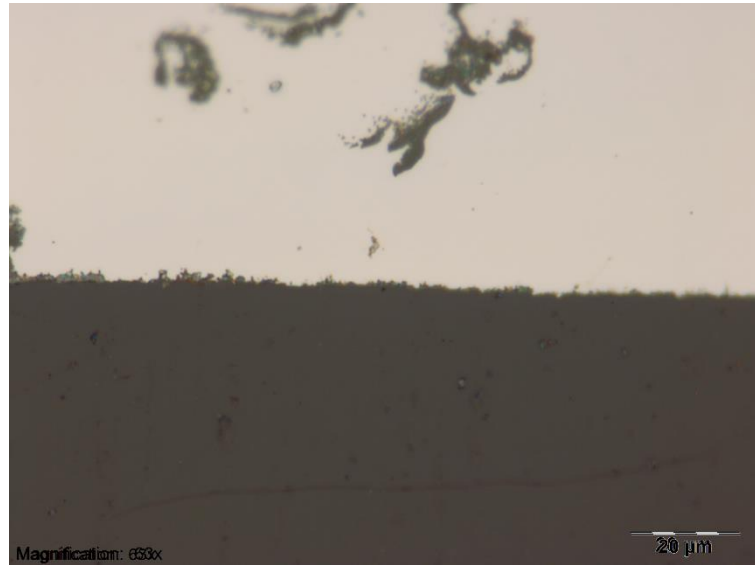
AL4800 için oksidasyon modeli şekil 7.48'te gösterilmektedir. Bu oksidasyon modeline göre AL4 malzemesinin 800°C'deki oksidasyonu sonucu hematit oluşma ihtimalinin en yüksek olduğu görülmüştür.

AL4800'e ait optik görüntüsü şekil 7.49'da gösterilmiştir. Bu görüntüde oksit tabakasının daha düşük sıcaklıklarda elde edilen oksit tabakalarına göre incelmiştir görülmüştür ve oksit tabakasının düzgün olmadığı gözlemlenmiştir.

AL4800'e ve referans AL3 numunesine ait XRD ölçümü şekil 7.50'de gösterilmiştir.

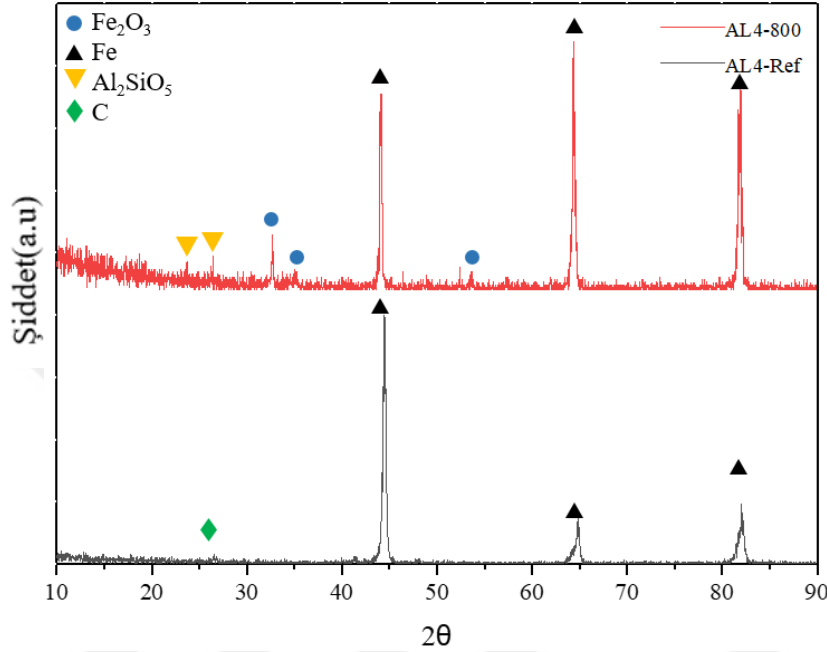


Şekil 7.48 :AL4800'e ait oksidasyon modeli.



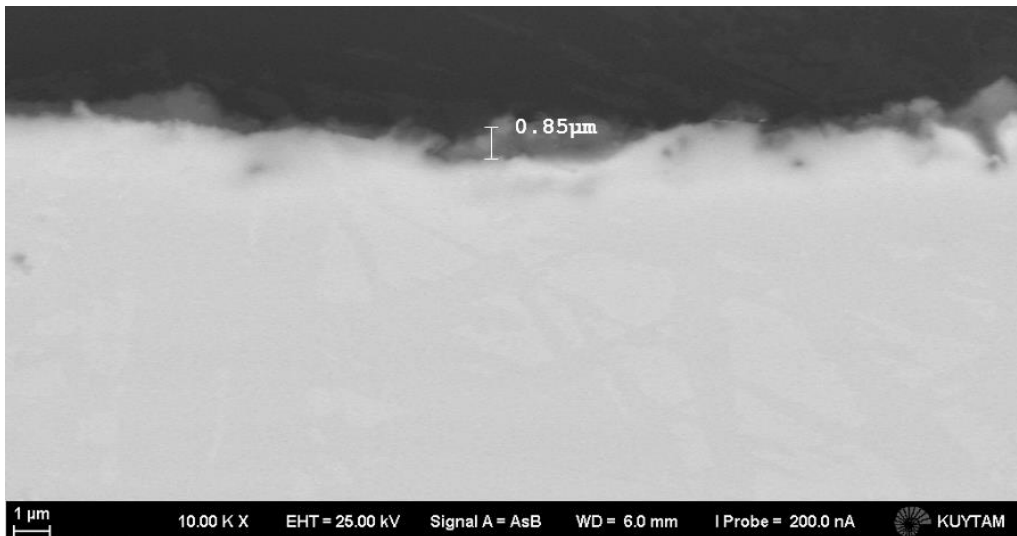
Şekil 7.49 :AL4800'e ait optik mikroskop görüntüsü.

AL4800 referans AL3 ile karşılaştırıldığında 800°C'deki XRD paterninde hematit, andaluzit pikleri görülmüştür. Oluşturulan modele göre yüzeyde andaluzit, hematit, alüminyum silikat oluşmaktadır. Kaplama kalınlığının ve kaplama içerisindeki silisyum, alüminyum ve demir içeriğini belirlemek için SEM-EDS analizi yapılmıştır. AL4800'e ait SEM görüntüsü şekil 7.51'de verilmiştir.



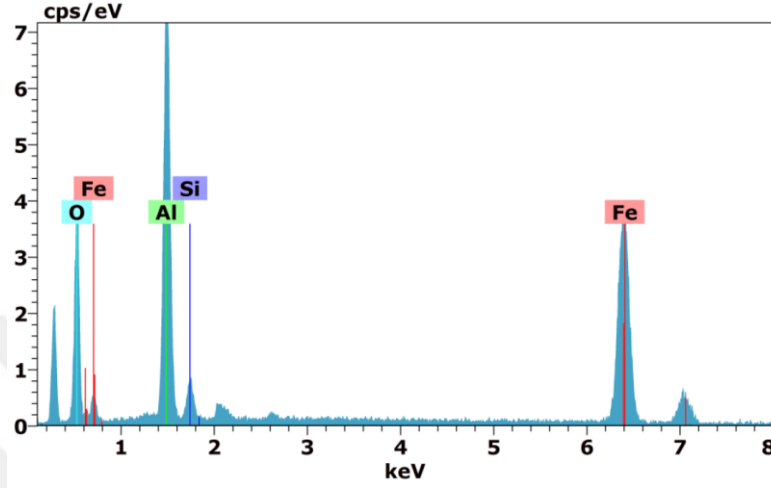
Şekil 7.50 :AL4800'e ait XRD spektrumu.

SEM görüntüsü incelendiğinde diğer numunelere oranla çok daha ince bir oksit tabakası görülmüştür. Toplam oksit kalınlığı yaklaşık olarak 0.85 μm olarak ölçülmüştür. Oksit tabakasının içeriğini görmek amacıyla EDX analizi yapıldı.



Şekil 7.51 :AL4800'e ait SEM görüntüsü.

Şekil 7.52'deki EDX spektrumunda Fe, Al ve Si pikleri görülmüştür. Oksidasyon modeli incelendiğinde oluşan tabakanın alüminyum silikattan oluştuğu görülmüştür. Camsı yapıya sahip olan alüminyum silikatlar oksit tabakasının alaşıma doğru olan oksijen difüzyonunu ve yüzeye doğru olan demir difüzyonunu engellediği için modelde bulunan diğer fazların oluşamadığı düşünülmektedir.



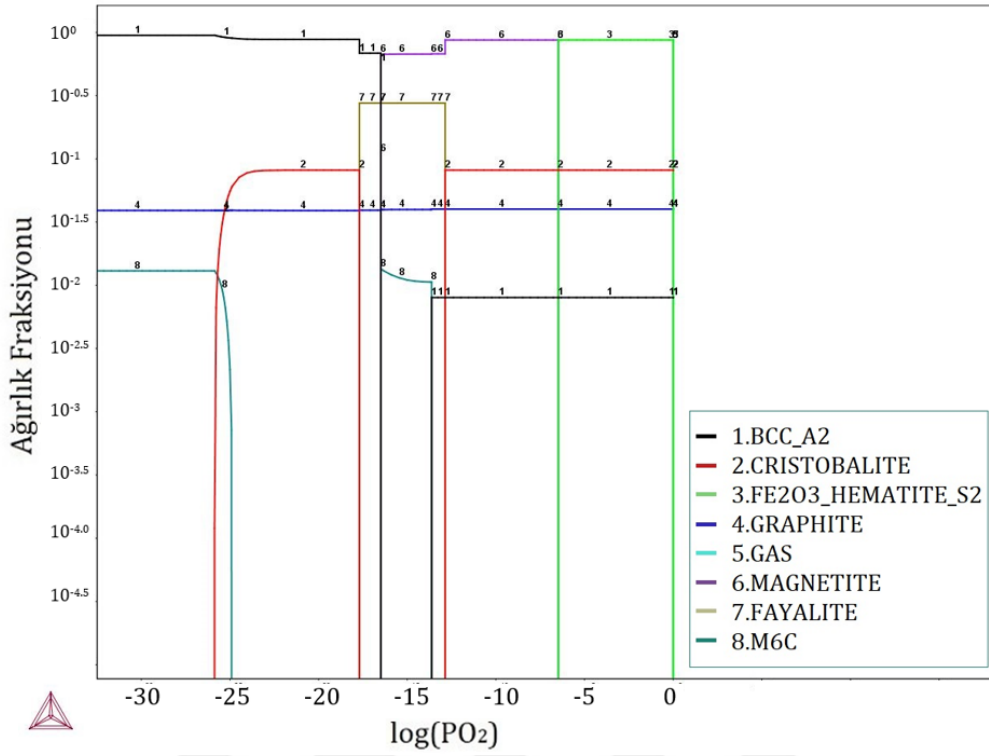
Şekil 7.52 :AL4800'e ait EDX spektrumu.

7.2.5 900°C'de oksidasyona maruz kalmış numuneler

HSM, AL3 ve AL4 numuneleri kül fırınında 48 saat boyunca 900°C'de tutulmuştur. Oksidasyon açık atmosferde gerçekleştirilmiştir. Yüksek silisyum ve molibden içerikli dökme demirlerin 900°C'de oksidasyonu sonucu oluşabilecek oksit bileşimlerini belirlemek amacıyla Thermocalc 4.1 yazılımıyla oksit modeli oluşturuldu. Modelde oksijen kısmı basıncıyla oluşabilecek fazların ağırlıkça yüzdeleri çizdirildi. Açık atmosferde %21 oksijen olduğu kabulü yapılmıştır. Şekil 7.53'te oluşturulan modelin grafiği gösterilmiştir.

Oksidasyon modeline göre 900°C'de SiMo dökme demirin oksidasyonu sonucu hematit oluşma ihtimalinin yüksek olduğu görülmüştür. İkinci bir tabaka oluşma durumunda ise fayalit ve manyetit yapılarının oluşabileceği görülmüştür.

Şekil 7.54'te HSM900'e ait optik görüntüsü görülmektedir. Bu optik görüntüsü, düşük sıcaklıklarda maruz kalan HSM numunelerinin optik görüntüleriyle karşılaştırıldığında, HSM900'e ait olan oksit tabakasının daha kalın ve kaba olduğu görülmüştür.

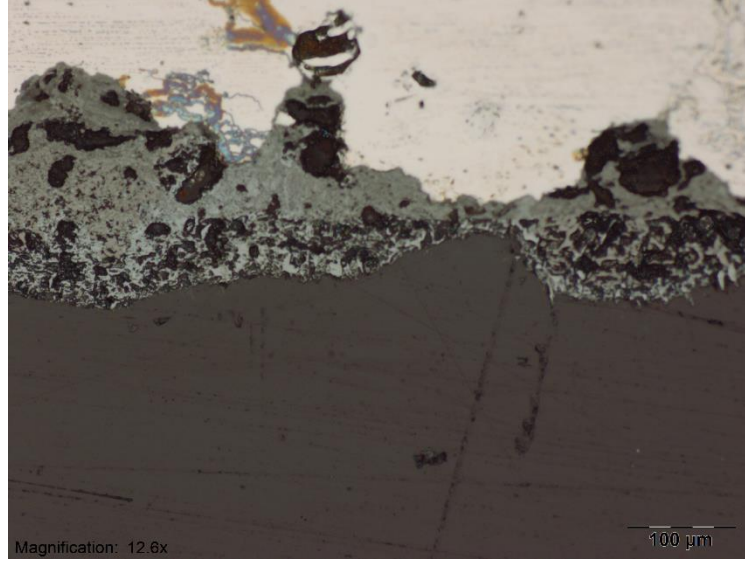


Şekil 7.53 : HSM900'e ait Oksidasyon Modeli.

HSM900 ve referans HSM numunesine ait XRD ölçümü şekil 7.55'te gösterilmiştir. HSM800 referans HSM ile karşılaştırıldığında 900°C'deki HSM numunesine ait XRD paterninde hematit pikleri görülmüştür. Oluşturulan modele göre de yüzeyde diğer numunelerde olduğu gibi hematit oluşması beklenmektedir. Oksit kalınlığının ve oksit içeriğinin belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır. HSM900'e ait SEM görüntüleri şekil 7.56'da verilmiştir.

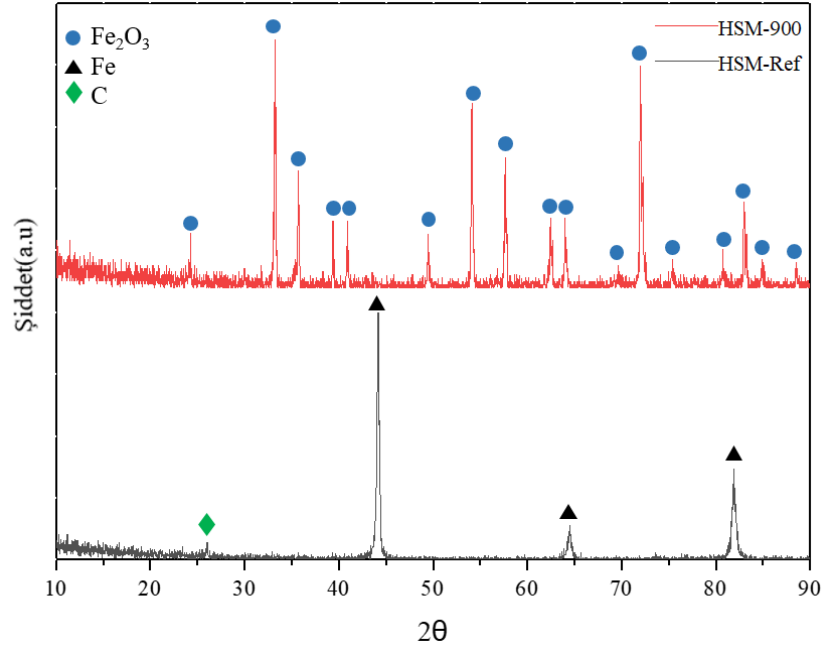
Şekil 7.56'daki SEM görüntüsünde toplam oksit kalınlığı yaklaşık olarak 163.5 µm olarak ölçülmüştür. Düzenli bir oksit tabakası oluşmadığından dolayı farklı yerlerden alınan ölçümlerin ortalaması kullanılmıştır..

Şekil 7.33'de görüldüğü gibi 2 farklı noktadan EDS sonucu elde edilmiştir. Atomik olarak 1. noktada % 32.310 oksijen, %1.569 silisyum 2. noktada %29.62 O, %7.185 Si tespit edilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre üst katman için XRD, EDS ve model sonuçları göz önüne alındığında, Fe ve O bakımından zengin olan bu tabakanın hematit olduğu görülmüştür. Oksidasyon modeli ve EDS sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, alt tabakanın manyetit ve fayalitten oluşan bir oksit tabakası olduğu görülmüştür.

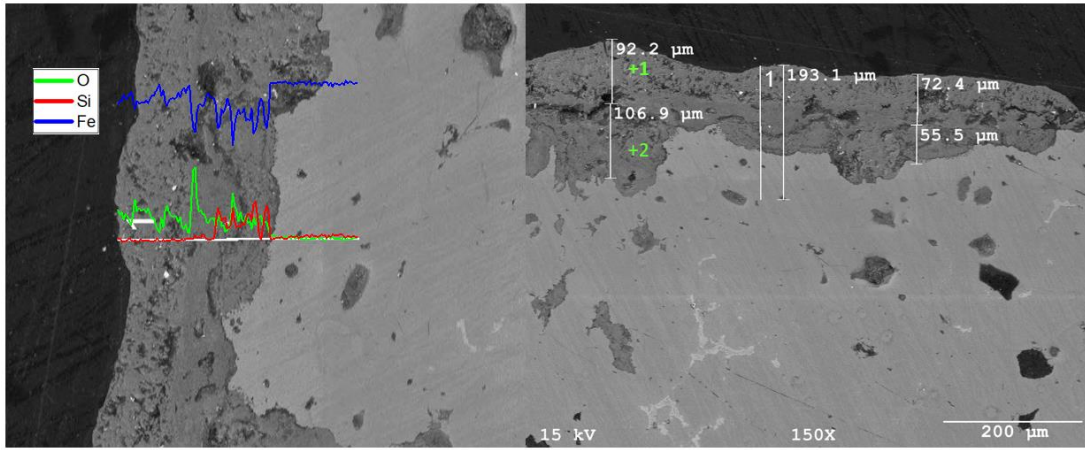


Şekil 7.54 :HSM900 Optik Görüntüsü.

Al3900 için oksidasyon modeli şekil 7.57’de gösterilmektedir. Bu oksidasyon modeline göre AL3 malzemesinin 900°C’deki oksidasyonu sonucu hematit oluşma ihtimalinin en yüksek olduğu görülmüştür. Alt tabakanın oluşma durumunda ise manyetit ve alüminyum silikat yapılarının oluşabileceği görülmüştür. Şekil 7.58’de AL3900’e ait optik görüntüsü görülmektedir.

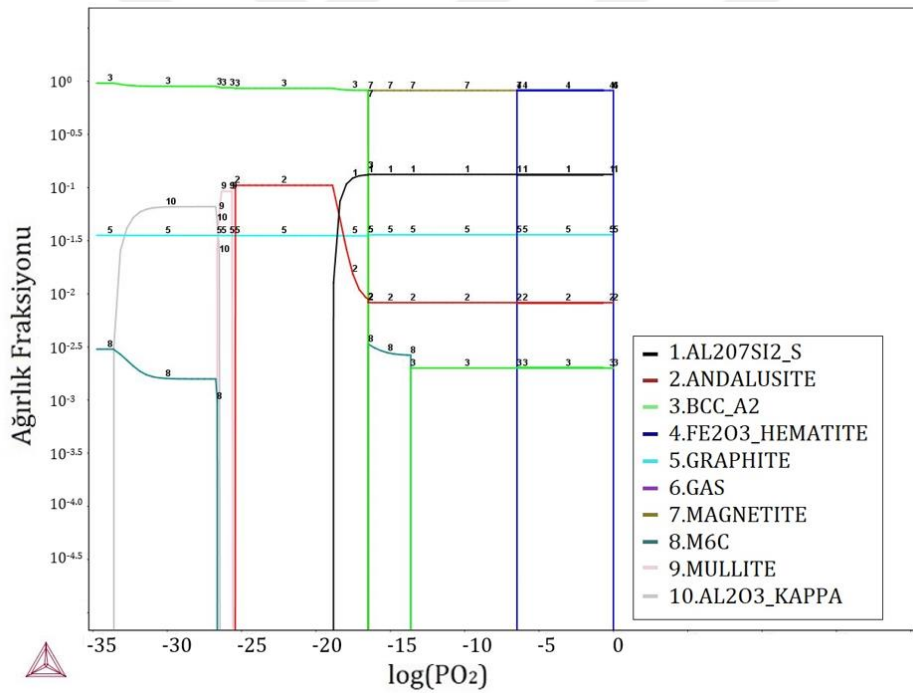


Şekil 7.55 :HSM900’e ait XRD Spektrumu.



Şekil 7.56 :HSM900’e ait SEM-EDS sonuçları.

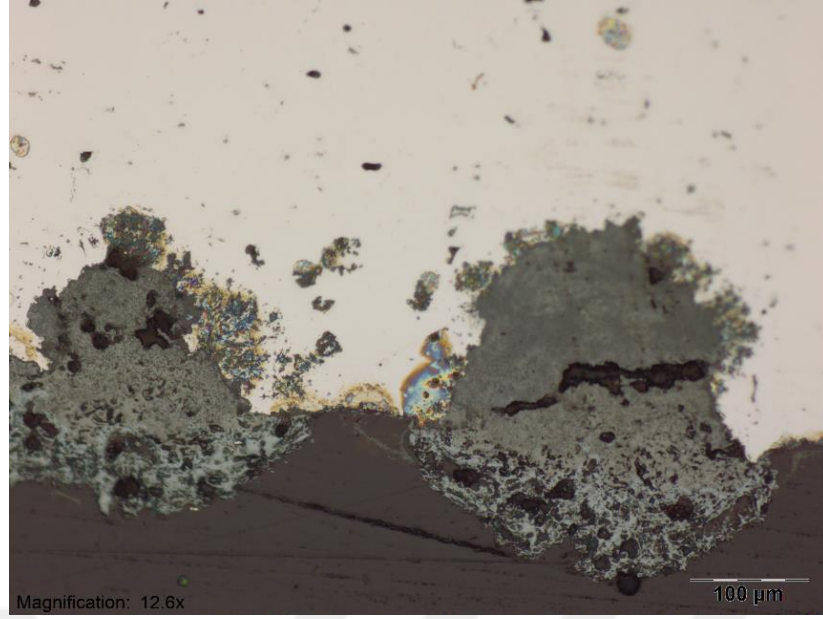
Optik görüntüsüne göre düzgün bir oksit tabakası oluşmamıştır. Oksit tabakasının adacıklar halinde olduğu görülmektedir. Sabit bir oksit kalınlığı oluşmadığı için oksit kalınlığı ölçülememiştir.



Şekil 7.57 :AL3900’e ait oksidasyon modeli.

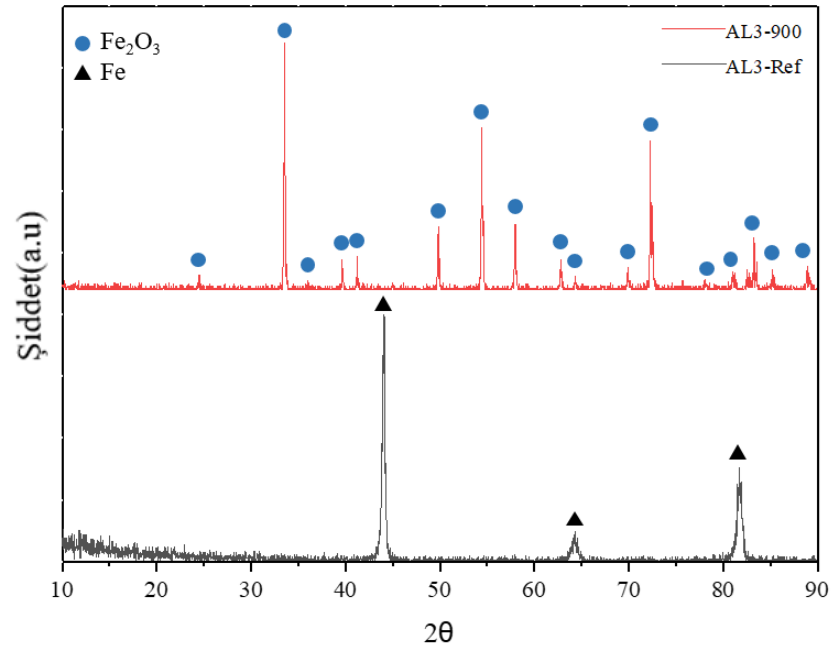
AL3900’e ve referans AL3’e ait olan XRD ölçümü şekil 7.59’da gösterilmiştir.

Oluşan oksit içeriğini görmek amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır. Şekil 7.60’da AL3900’e ait SEM görüntüsü verilmiştir ve AL3900 optik görüntüsüyle karşılaştırıldığında, çok daha küçük oksit adacıklarının oksit tabakası içerisinde bulunduğu görülmüştür. Bu oksit adacıklarından alınan EDS-map ölçümü şekil 7.61’de görülmektedir.

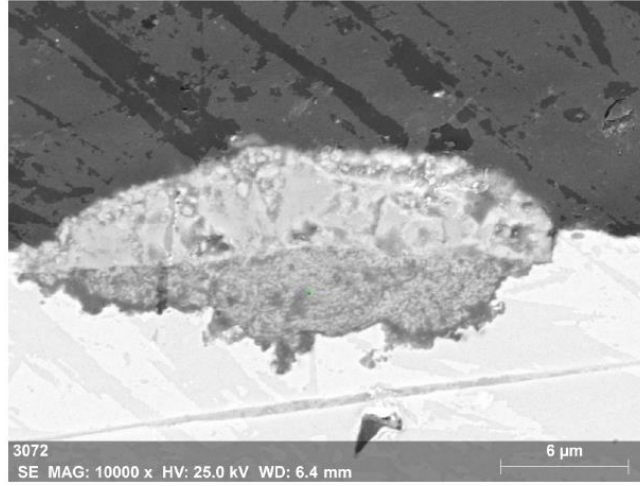


Şekil 7.58 :AL3900'e ait Optik Görüntüsü.

Burada silisyumun alt tabakada yoğunlaşırken, alüminyumun oksit tabakasının alt kısmında üst kısma oranla daha fazla bulunmakta olduğu görülmüştür. Oksijenin yumru şeklindeki yapı içerisinde yoğunlaştığı görülmüştür. Ayrıca, demirin hem alt hem de üst tabakada bulunduğu görülmüştür.

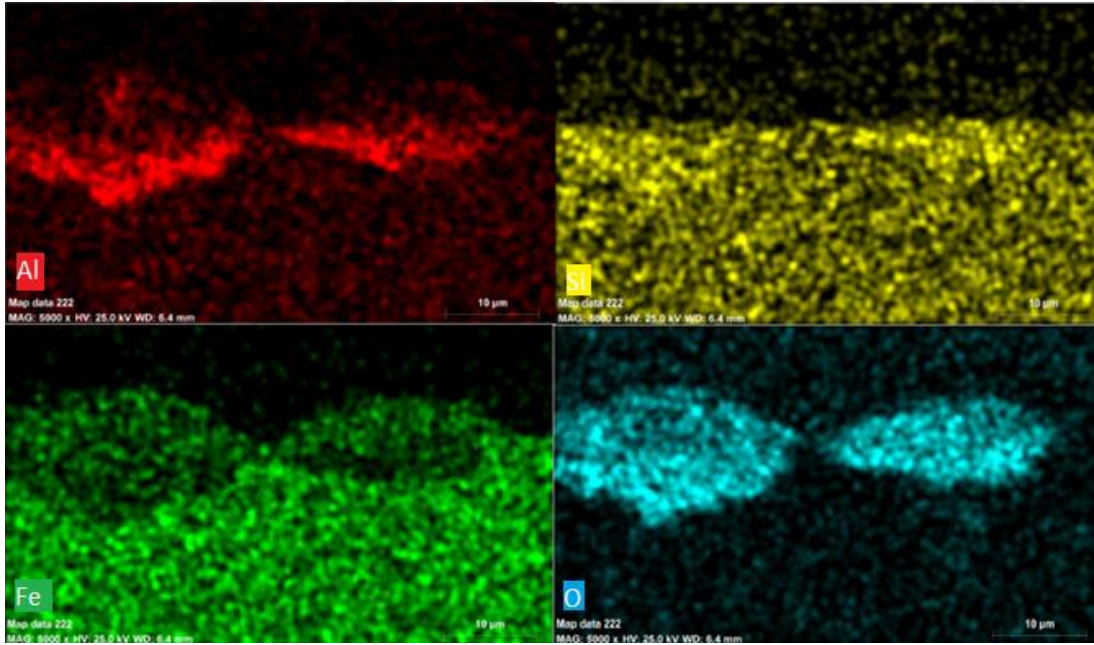


Şekil 7.59 :AL3900'a ait XRD spektrumu.



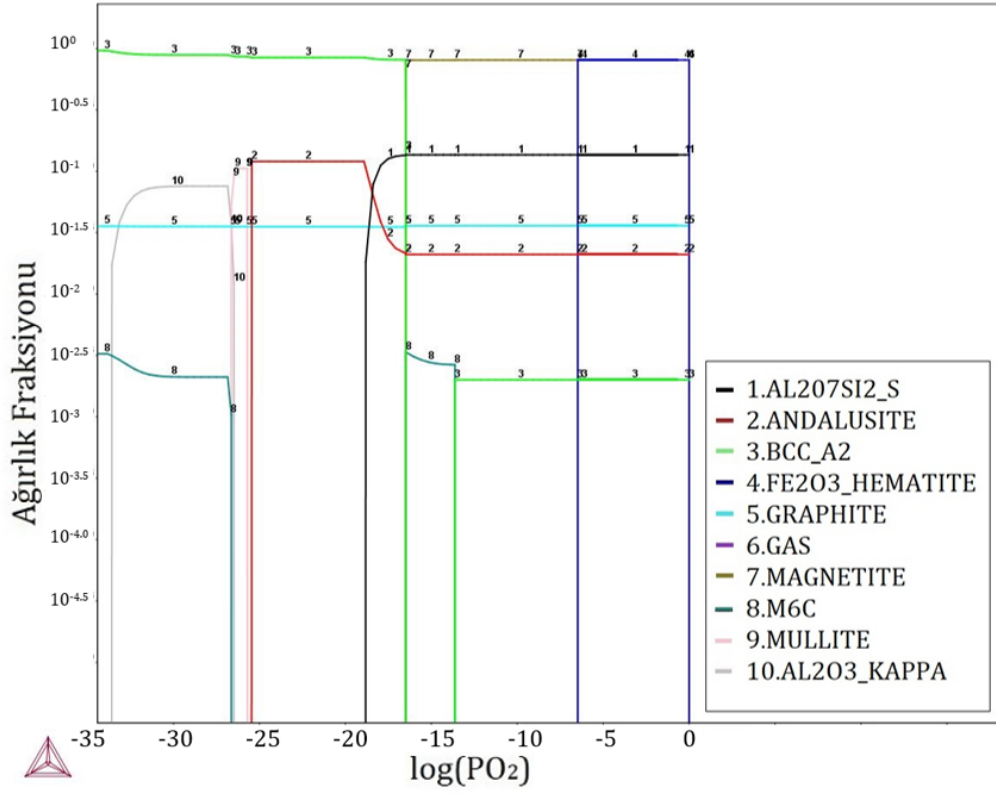
Şekil 7.60 :AL3900'e ait SEM görüntüsü.

Bu sebepten dolayı, EDS, XRD ve oksidasyon modeli sonuçları göz önüne alındığında üst tabakada hematit olduğu ve içerisinde az miktarda alüminyum çözündüğü görülmüştür. Alt tabakada ise alüminyum ve silisyumca zengin bir oksit tabakası olduğu ve bir miktar demir oksit olduğu görülmüştür. Oksidasyon modeli EDS sonuçları göz önüne alındığında alt tabakada alüminyum silikat ve manyetitin oluşturduğu bir oksit karışımının olduğu görülmüştür.

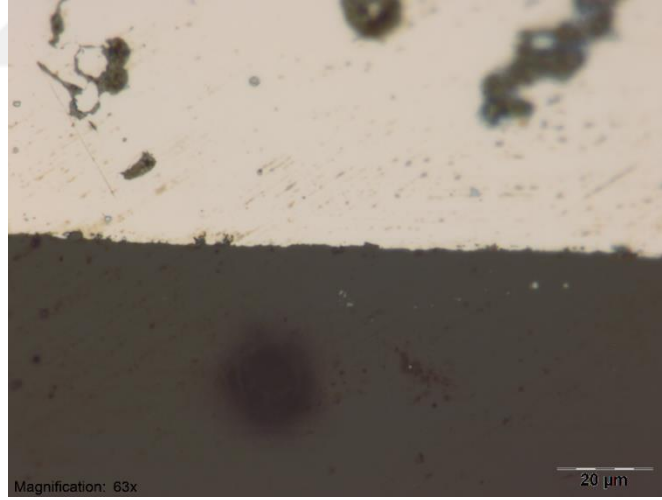


Şekil 7.61 :AL3900'e ait EDS-MAP görüntüsü.

AL4900'e ait oksidasyon modeli şekil 7.62'de verilmiştir. Bu oksidasyon modeline göre AL4 malzemesinin 900°C'deki oksidasyonu sonucu hematit, alüminyum silikat oluşma ihtimalinin çok yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 7.62 :AL4900'e ait oksidasyon modeli.

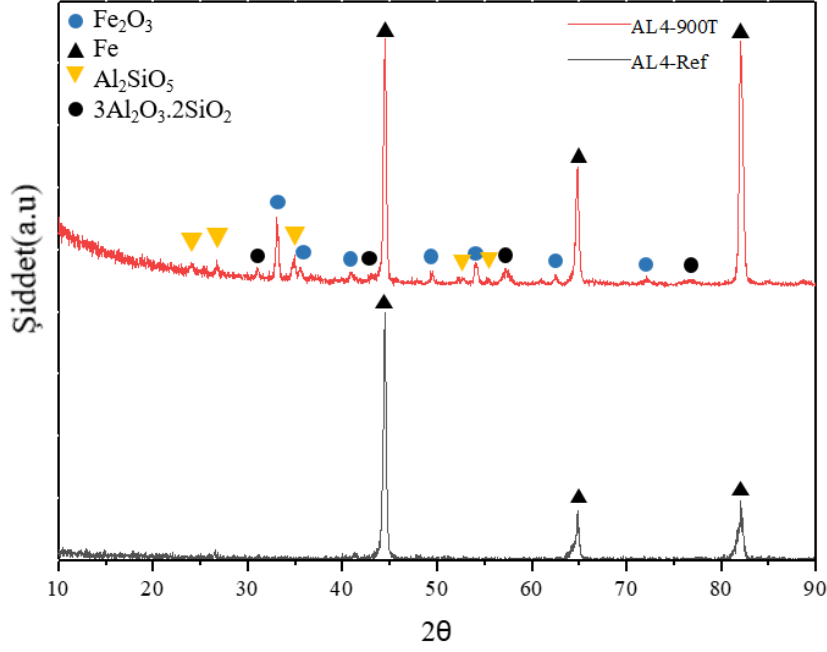


Şekil 7.63 :AL4900'e ait optik görüntüsü.

AL4900'e ait optik görüntüsü şekil 7.63'te görülmektedir. Burada oksit tabakasının daha düşük sıcaklıklarda elde edilen oksit tabakalarına oranla daha ince olduğu görülmüştür ve oksit tabakası kalınlığı 1 μm 'nin altında olduğu tespit edilmiştir. Bu sebepten dolayı, optik mikroskopla herhangi bir ölçüm alınamamıştır.

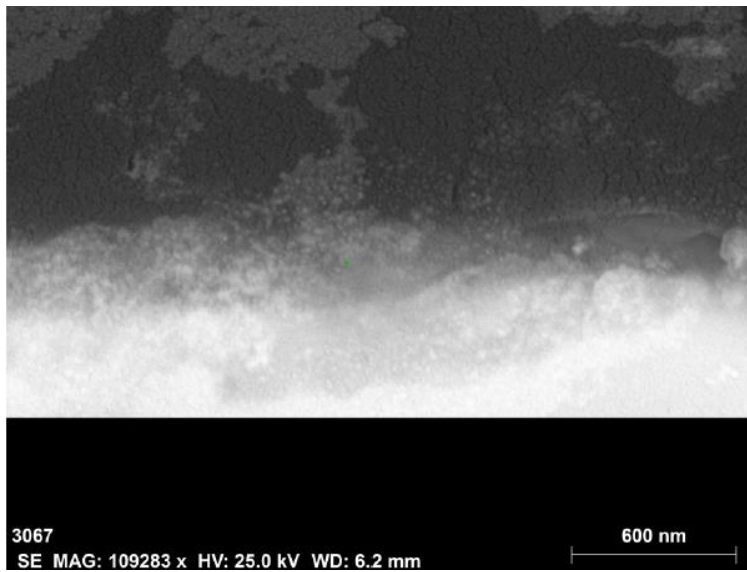
AL4900'ün karşılaştırmalı olarak XRD ölçümü şekil 7.64'te gösterilmiştir. AL4900 referans AL4 ile karşılaştırıldığında 900°C'de yüzeyde hematit ve alüminyum silikat

yapılarından oluştuğu görülmüştür. Oksit kalınlığının ve oksit içeriğinin belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizi yapılmıştır. AL4900'e ait SEM görüntüsü şekil 7.65'te görülmektedir.

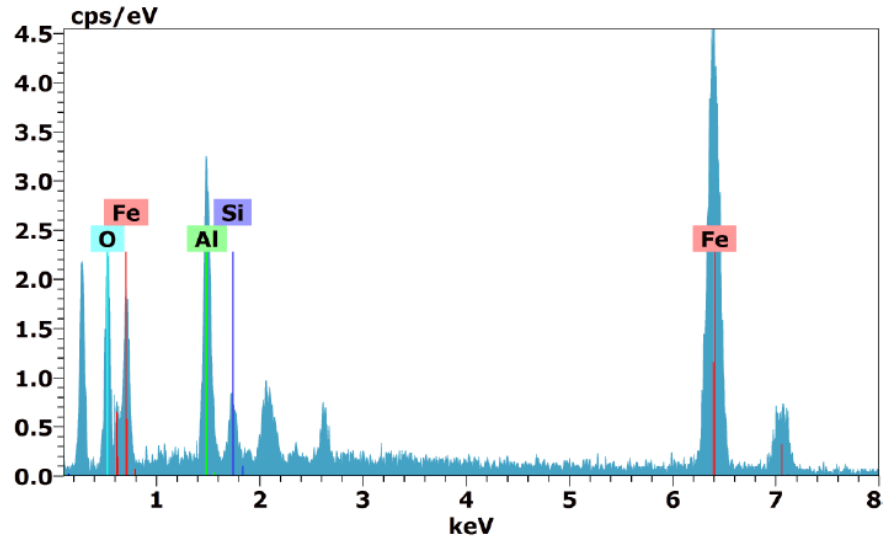


Şekil 7.64 :AL4900'e ait XRD spektrumu.

Burada, oksit kalınlığının 600 nm'nin altında olduğu görülmüştür. Bu tabaka için yapılan EDS analizi sonucu şekil 7.66'da verilmiştir. Yüzeyde oluşan ince tabakanın XRD ve oksidasyon modeli göz önünde bulundurulduğunda hematit, müllit, andaluzit karışımı bir tabaka olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7.65 :AL4900'e ait SEM görüntüsü.



Şekil 7.66 :AL4900'e ait EDX spekturumu.

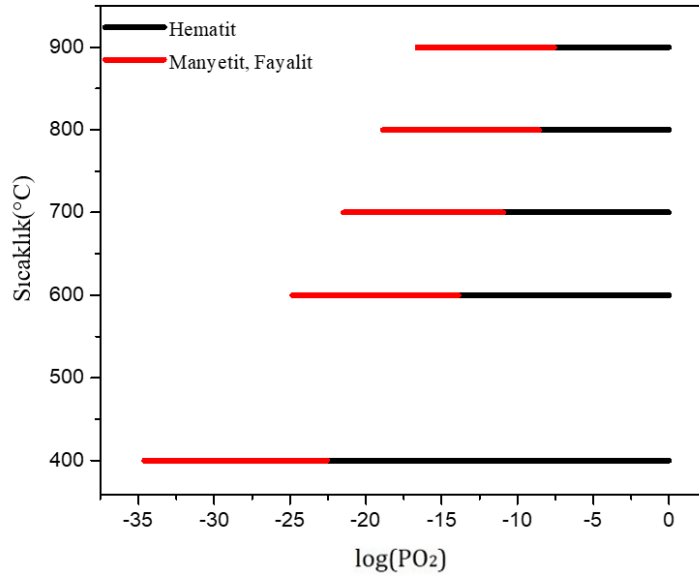


8. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

400°C, 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C için HSM, AL3 ve AL4 malzemelerinin oksidasyon modelleri oluşturulmuştur. Bu modelde termodinamik bir yaklaşım olan calphad metodunu kullanan ThermoCalc 4.1 yazılımıyla termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Bu termodinamik hesaplamalar oluşabilecek oksit fazların oluşma sıraları ve bu fazların matris boyunca stabiliteleri hakkında öngörü sağlamıştır[40]. Hesaplanan oksit tabakalarının sırası alaşım üzerinde oluşan oksit tabakasıyla tutarlı olduğu görülmüştür.

HSM malzemesi için yapılan 400°C'den 900°C'ye kadar olan oksidasyon modelleri incelendiğinde oksijen kısmi basıncının yüksek olduğu ve üst tabakada yüksek miktarda hematit olduğu görülmüştür. Demirin alaşım içerisinde silisyuma oranla fazla olmasının, demirin önce oksitlenmesine sebep olduğu hem yapılan XRD ve SEM-EDS analizleriyle hem de oluşturulan modellerle gözlemlenmiştir. Şekil 7.4, şekil 7.16, şekil 7.28, şekil 7.40 ve şekil 7.53'teki SiMo dökme demirlerin oksidasyon modelleri SEM-EDS sonuçlarıyla birlikte incelendiğinde iki katmandan oluşan oksit tabakası görülmüştür. XRD sonuçlarında hematit pikleri görülmüştür. SEM-EDS sonuçları incelendiğinde ise üst tabakanın demirce alt tabakanınsa demir ve silisyumca zengin olduğu görülmüştür. Ayrıca, ikinci tabakada manyetit(Fe_3O_4) ve fayalit($\text{Fe}_3\text{O}_4.\text{SiO}_2$) oluşumları gözlemlenmiştir. Bu oluşumların sebebinin, literatürde de görülebileceği gibi, hematite doğru olan demir difüzyonunun, manyetite doğru olan demir difüzyonundan fazla olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir [41]. Şekil 8.1'de oksidasyon modellerinden elde edilen verilerle oluşturulmuş, HSM malzemesi için oluşan hematit, manyetit ve fayalit yapılarının farklı sıcaklıklarda, oluşabilecekleri oksijen kısmi basıncı aralığını gösteren bir grafik gösterilmiştir. SiMo dökme demirlerde sıcaklık arttıkça hematit, manyetit ve fayalit oluşumu için daha yüksek oksijen kısmi basınçlarına ihtiyaç duyulduğu görülmüştür. Modelden elde edilen bu davranışın sebebi, ellingham diyagramına göre sıcaklık arttıkça demir ve silisyumun oksijene olan affinitesinin azalması olduğu düşünülmektedir [22].

Şekil 7.6, Şekil 7.18, şekil 7.30, şekil 7.42 ve şekil 7.55'teki XRD paternlerine bakıldığında hematit piklerinin daha belirginleştiği ve demir piklerinin ise 400°C'nin üzerinde kaybolduğu görülmüştür. Bunun sebebi, optik mikroskop görüntülerine de bakılacak olursa, yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlaşması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, 400°C'deki demir piklerinin referans numuneye göre sağa kaydığı gözlemlendi. Bu kaymanın yapılan ısıtma işlem sonrası iç gerilmelerin azalması sebebiyle olduğu düşünülmektedir[42].

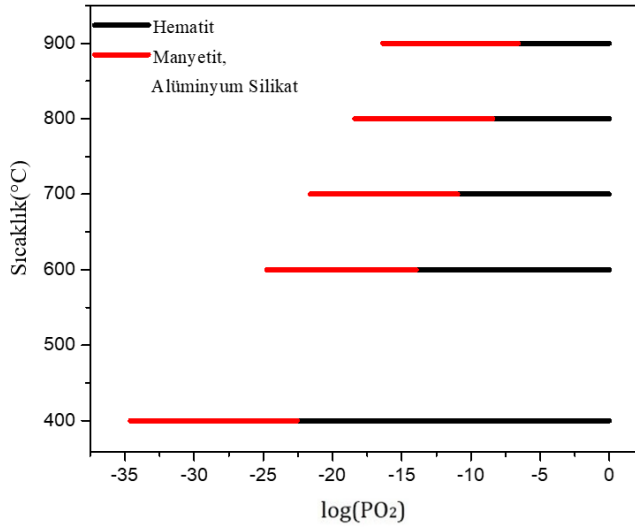


Şekil 8.1 :HSM malzemesinde oluşan oksit fazlarının sıcaklığa ve oksijen kısmi basıncına bağlı gösterimi.

AL3 numunesinin model grafikleri incelendiğinde, HSM numunesine benzer şekilde üst tabakada hematit oluştuğu görüldü. Termodinamik olarak alüminyum ve silisyumun oksijen afinitesinin demire oranla yüksek olmasına rağmen üst yüzeyde hematit oluşmasının sebebinin alaşımın içerisinde demirin miktarca fazla olmasından kaynaklı olduğu görülmüştür. Şekil 7.8, şekil 7.20, şekil 7.32, şekil 7.44 ve şekil 7.57'deki AL3'ün farklı sıcaklıklardaki oksidasyon modellerine bakıldığında iki katmanlı bir oksit tabakasının oluştuğu görülmüştür. AL3400'ün SEM-EDS analizinde tek bir oksit fazının oluştuğu görülmüştür ve XRD paternine bakıldığında ise demir pikleriyle küçük hematit pikleri de tespit edilmiştir. Fakat AL3400'e ait modelde ikinci bir oksit tabakası görülmüştür. Modelde elde edilen ikinci tabakanın XRD ve SEM'de görülememesinin sebebinin, ikinci katman oluşması için gereken yeterli zaman olmadığı dolayısı olduğu kanısına varılmıştır. 400°C'den yüksek sıcaklıklarda ise alüminyum ve silisyumun difüzyon hızlarının artmasıyla ikinci tabakada alüminyum,

demir ve silisyumca zengin alüminyum silikat ve manyetit yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 7.45 ve şekil 7.58’de görüldüğü gibi 700°C’den itibaren oksit tabakasının düzgün olmadığı ve kalın oksit adacıklarının oluştuğu gözlemlendi. Literatürde alüminyum-demir alaşımlarında bu tip nodül oluşumları oksidasyon esnasında oluşan geçici oksitlerle açıklanmıştır. Bu nodüller oksidasyon hızının lokal olarak artmasıyla alakalıdır. FeO ve Al₂O₃ oksidasyon sırasında geçici olarak oluşurlar. Al₂O₃ tabakası alaşım yüzeyinde FeO’yu alaşımdan ayıracak şekilde oluşur. Al₂O₃ tabakasının yüzeyi tam olarak kaplayamamsından kaynaklı meydana gelen çatlaklardan alaşım yüzeyine doğru oksijenin difüzyonuyla birlikte oksitlenme başlar ve FeO etrafında nodüller oluşur. Nodülün üst katmanında hematit tabakası ve alt katmanda ise alüminyumca zengin faz oluşur [43,44]. Oluşan adacıkların oluşumunun, bu mekanizmayla alakalı olduğu düşünülmektedir. Şekil 7.47 ve şekil 7.61’deki çizgisel analiz ve EDS-MAP sonuçları incelendiğinde alt katmana alüminyum ve silisyum yerleştiği üst katmanda ise demir oksit yapısının oluştuğu görülmüştür. Yapıda alüminyumla beraber silisyum bulunması sebebiyle alt katmanda alüminyum silikat yapısı oluşmuştur. Ayrıca alüminyumun yüksek sıcaklıkla beraber difüzyon hızının artmasıyla EDS-MAP analizinde, üst katmanda alüminyumun hematit içerisinde çözündüğü tespit edilmiştir ve bu çözünmenin AL₃’ün 800°C’deki ve 900°C’deki XRD paternlerinde hematit piklerinin kaymasına neden olduğu düşünülmektedir. AL₃ numunesine ait SEM-EDS analizi sonuçları incelendiğinde alt katmanda alüminyum silikat yapılarından oluşan koruyucu bir tabaka tespit edilmiştir. Oluşan bu yapıların oksijenin demire, demirin oksit tabakasına doğru olan difüzyonunu engellediği düşünülmektedir [9]. Bu nedenle oksidasyon modelindeki hematit ve manyetit haricindeki diğer oksit fazların oluşamadığı düşünülmektedir.

Şekil 8.2’de oksidasyon modellerinden elde edilen verilerle oluşturulan AL₃ malzemesi için oluşan hematit, manyetit ve alüminyum silikat yapılarının farklı sıcaklıklarda oluşabilecekleri oksijen kısmi basıncı aralığını gösteren bir diyagram gösterilmektedir. AL₃’e ait oksidasyon modellerinden elde edilen bu diyagrama bakıldığında sıcaklık arttıkça hematit, manyetit ve alüminyum silikat yapılarının oluşmaları için daha yüksek oksijen kısmi basınçlarına ihtiyaç duyulduğu görülmüştür. Bunun sebebinin yukarıda bahsedildiği gibi sıcaklık arttıkça demir, alüminyum ve silisyumun oksijene olan affinitesinin azalması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 8.2 :AL3 malzemesinde oluşan oksit fazlarının sıcaklığa ve oksijen kısmi basıncına bağlı gösterimi.

Şekil 7.27 ve şekil 7.39’da verilen AL3’e ait XRD paternlerine bakıldığında hematit ve düşük şiddete sahip manyetit piklerinin oluştuğu görülmüştür. Daha yüksek sıcaklıklarda ise hematit pikleri elde edildi ve piklerde kayma olduğu gözlemlenmiştir. SEM-EDS analizi sonuçlarına bakıldığında hematit tabakasında alüminyum ve silisyuma rastlanmıştır. Elde edilen SEM-EDS analizi sonuçları gözönünde bulundurularak, XRD paternlerinde hematit piklerindeki kayma nedeninin hematit yapısı içinde çözünen silisyum ve alüminyum kaynaklı olduğu düşünülmüştür.

AL4 numunesine ait oksidasyon modeli grafiklerine bakıldığında diğer modellerdeki gibi üst tabakada hematit oluştuğu görülmüştür. Diğer numunelerdeki gibi demirin yapıda miktarca fazla olması sebebiyle ilk oluşan oksit tabakasının hematit olduğu düşünülmektedir. Şekil 7.12, şekil 7.24, şekil 7.36, şekil 7.48 ve şekil 7.62’deki oksidasyon modelleri incelendiğinde üst katmanda yüksek miktarda hematit alt katmanda ise manyetit ve alüminyum silikatlar görülmüştür.

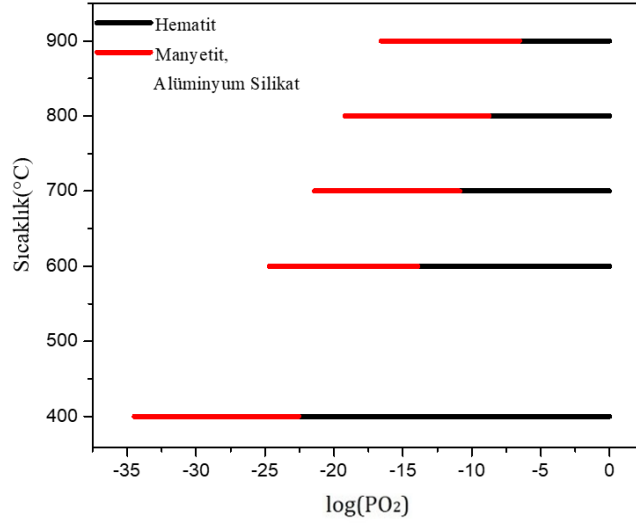
AL3400’de olduğu gibi AL4400’ün SEM görüntüsünde de tek bir oksit tabakası görüntülenmiştir ve XRD paternine bakıldığında ise demir pikleriyle beraber küçük hematit pikleri de görülmüştür. Bu sonuçlar AL3400’e benzer bir şekilde ince bir oksit tabakasının oluştuğu, fakat modelde oluşması gereken ikinci katman için kinetik olarak yeterli zaman olmadığı düşünülmektedir. AL4 alaşımının XRD paternlerine bakıldığında tüm sıcaklıklarda demir pikleri görülmüştür. 400°C’den 600°C’ye kadar hematit piklerinin belirginleştiği görülmüştür. 600°C itibarıyla, oluşan hematit miktarı azaldığından dolayı hematit piklerinin şiddetlerinin düştüğü görülmüştür. AL4

alaşımının SEM ve optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde oluşan oksit miktarının azaldığı görülmüştür. AL4800 ve AL4900'e ait optik mikroskop görüntülerinde oksit tabakasının çok ince olduğu görülmüştür. Şekil 7.51'deki SEM görüntüsüne bakıldığında düzensiz bir oksit tabakasına rastlanmıştır ve ortalama 0.85 µm kalınlığa sahip olduğu görülmüştür. Şekil 7.65'teki AL4900'e ait SEM görüntüsünde oksit kalınlığının 600 nm'nin altında olduğu görülmüştür. Bu sebepten dolayı, AL4900 numunesine ince film XRD'si ile faz analizi yapılmıştır. Demir ve hematit piklerinin yanı sıra, oksidasyon modellerinde meydana gelen alüminyum silikat pikleri de görülmüştür. Oksidasyon modellerinde, XRD sonuçlarıyla tutarlı olarak, alüminyum silikat yapılarının da oluştuğu görülmüştür. Bu sonuçlardan hareketle yüksek sıcaklıkta alüminyumun ve silisyumun difüzyon hızının artmasıyla birlikte alüminyum ve silisyumun yüzeye doğru difüze olarak hematit tabakasının altında alüminyum silikat yapılarını oluşturduğu ve oksidasyon hızını azalmasına sebep olduğu sonucuna varılmıştır.

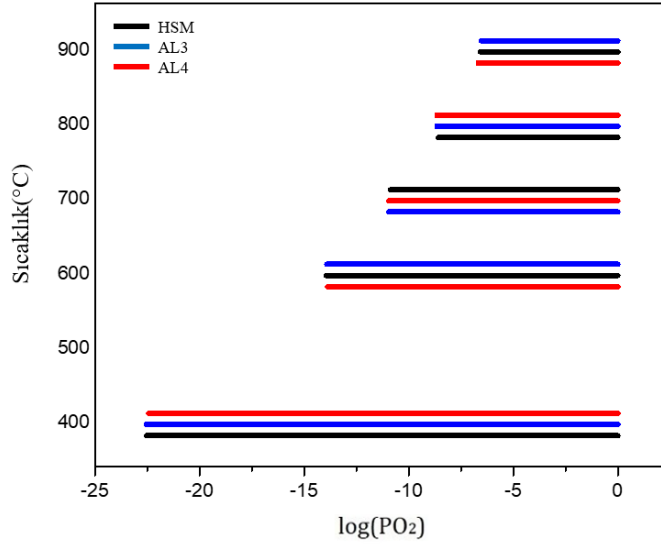
Şekil 8.3'de oksidasyon modellerinden elde edilen verilerle oluşturulan AL4 malzemesi için oluşan hematit, manyetit ve alüminyum silikat yapılarının farklı sıcaklıklarda oluşabilecekleri oksijen kısmi basıncı aralığını gösteren bir diyagram gösterilmektedir. AL4'e ait oksidasyon modellerinden elde edilen bu diyagram incelendiğinde sıcaklık arttıkça hematit, manyetit ve alüminyum silikat yapılarının oluşmaları için daha yüksek oksijen kısmi basınçlarına ihtiyaç duyulduğu görülmüştür. Bunun sebebi yukarıda bahsedilgi gibi sıcaklık arttıkça demir, alüminyum ve silisyumun oksijene olan affinitesinin azalmasıdır.

Oksidasyon modellerindeki hematit tabakalarının oluşması için gerekli olan kısmi basınçların karşılaştırılması şekil 8.4'te gösterilmektedir. Oksidasyon modelleri termodinamik bir model olduğundan dolayı herhangi bir difüzyon katsayısı kullanılmamıştır. Bu nedenle, denge halinde hematit oluşabilmesi için gerekli olan oksijen kısmi basınçları birbirlerine yakındır.

Şekil 7.1, şekil 7.2 ve şekil 7.3'teki DSC verilerine göre alüminyum miktarı arttıkça ekzotermik oksidasyon piklerinin şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. SEM ve optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde Alüminyum miktarının artmasıyla oksit tabakasının incelendiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, alüminyum ve silisyum miktarının artmasının oksidasyon direncini arttırdığı düşünülmüştür.



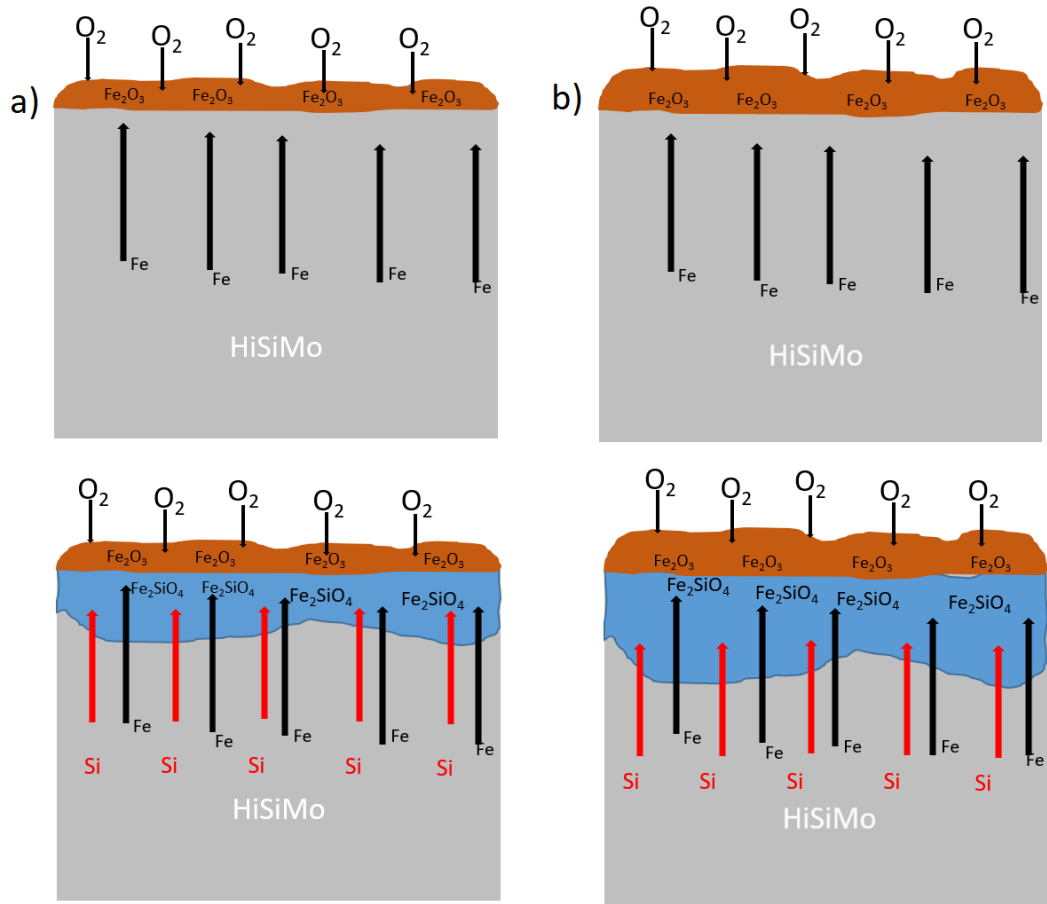
Şekil 8.3 :AL4 malzemesinde oluşan oksit fazlarının sıcaklığa ve oksijen kısmi basıncına bağlı gösterimi.



Şekil 8.4 :HSM, AL3, AL4 malzemesinde oluşan oksit fazlarının sıcaklığa ve oksijen kısmi basıncına bağlı gösterimi.

Ayrıca, alüminyum miktarının artmasıyla A1 faz dönüşüm sıcaklığının yüksek sıcaklıklara ötelendiği belirlendi. A1 faz dönüşüm sıcaklığının HSM numunesinde 852.1°C, AL3 numunesinde 931.1°C ve AL4 numunesinde ise 1000°C'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Faz dönüşüm sıcaklıkları yüksek olan AL3 ve AL4 alaşımlarının, yüksek sıcaklık uygulamalarında termomekanik yorulmaya karşı daha dirençli olduğu daha yapılmış olan çalışmalarda gösterilmiştir [12].

Elde edilen sonuçlarla birlikte üç malzeme için üç farklı oksidasyon davranışı önerilmiştir. HSM için önerilen oksidasyon modeli şekil 8.5'te görülmüştür.

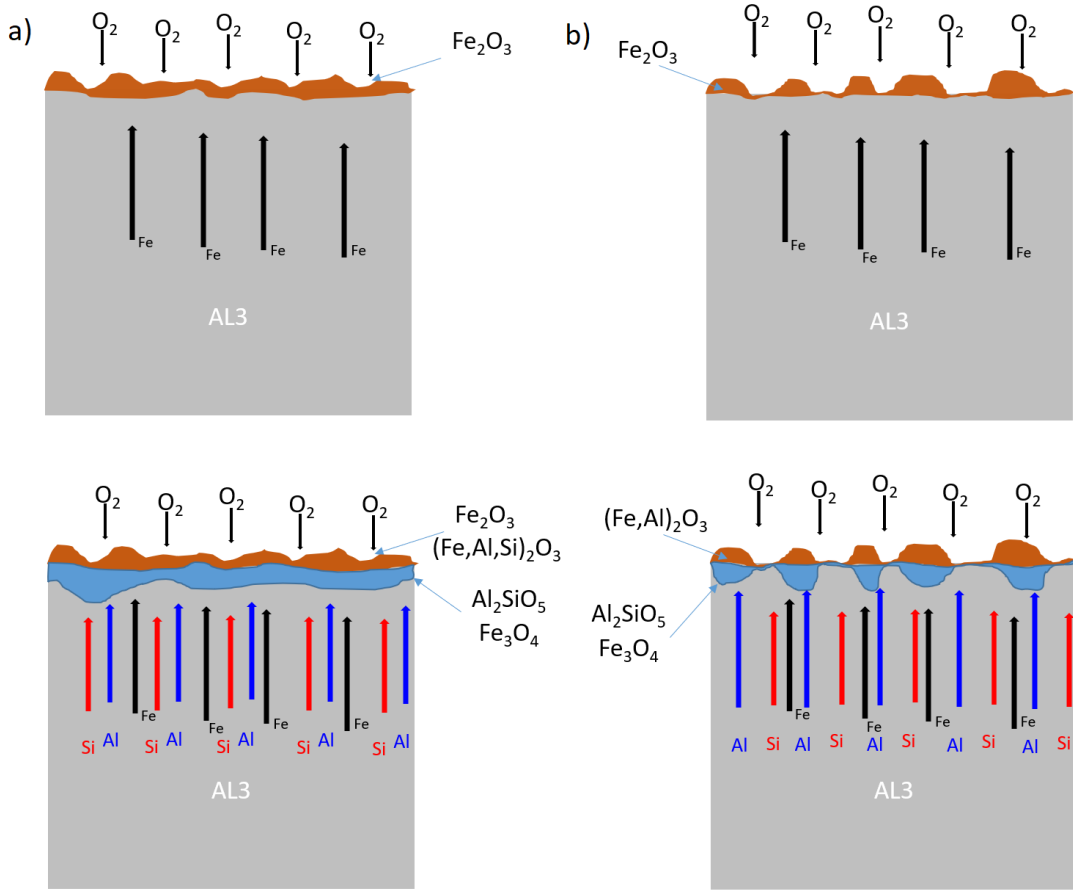


Şekil 8.5 : a) Düşük sıcaklıkta ve b) Yüksek sıcaklıkta HSM oksidasyonu için önerilen oksidasyon modeli.

Şekilde görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda ($T < 600^{\circ}\text{C}$) demir miktarca alaşım içerisinde silisyuma oranla fazla olduğu için yüzeyde hematit tabakası oluşturur. Silisyumunda difüzyonuyla birlikte hematit tabakasının altında fayalit tabakası oluşur. Fayalit tabakası koruyucu bir tabaka oluşturarak hematitin ilerlemesine engel olur. Yüksek sıcaklıklarda ise aynı mekanizma gerçekleşir. Fakat oluşan oksit tabakası düşük sıcaklıktakine göre daha kabadır.

AL3 için önerilen oksidasyon modeli şekil 8.6’da verilmiştir. Bu modele göre HSM’de olduğu gibi öncelikle malzemede miktarca fazla bulunan demir, metal-gaz arayüzeyine difüze olur ve oksitlenerek yüzeyde hematit tabakası oluşturur. Alüminyum ve silisyumun da difüzyonuyla birlikte hematit tabakasının altında hematitin ilerlemesine engel olacak olan Al_2SiO_5 tabakası oluşur. Yüksek sıcaklıklarda ($T > 700^{\circ}\text{C}$) ise aynı şekilde yüzeyde hematit tabakası oluşur. Fakat alüminyumca ve silisyumca zengin koruyucu oksit tabakası, yüzeyi tam olarak kaplayamadığı için nodüller halinde oksit yapıları oluşur. Alt tabakada alüminyum ve

silisyumunda difüzyonuyla birlikte hematit tabakasının altında hematitin ilerlemesine engel olacak olan Al_2SiO_5 tabakası oluşur. Ayrıca, alt katmanda oksijenin metal yüzeyine difüzyonuyla birlikte manyetit yapısı da oluşur.

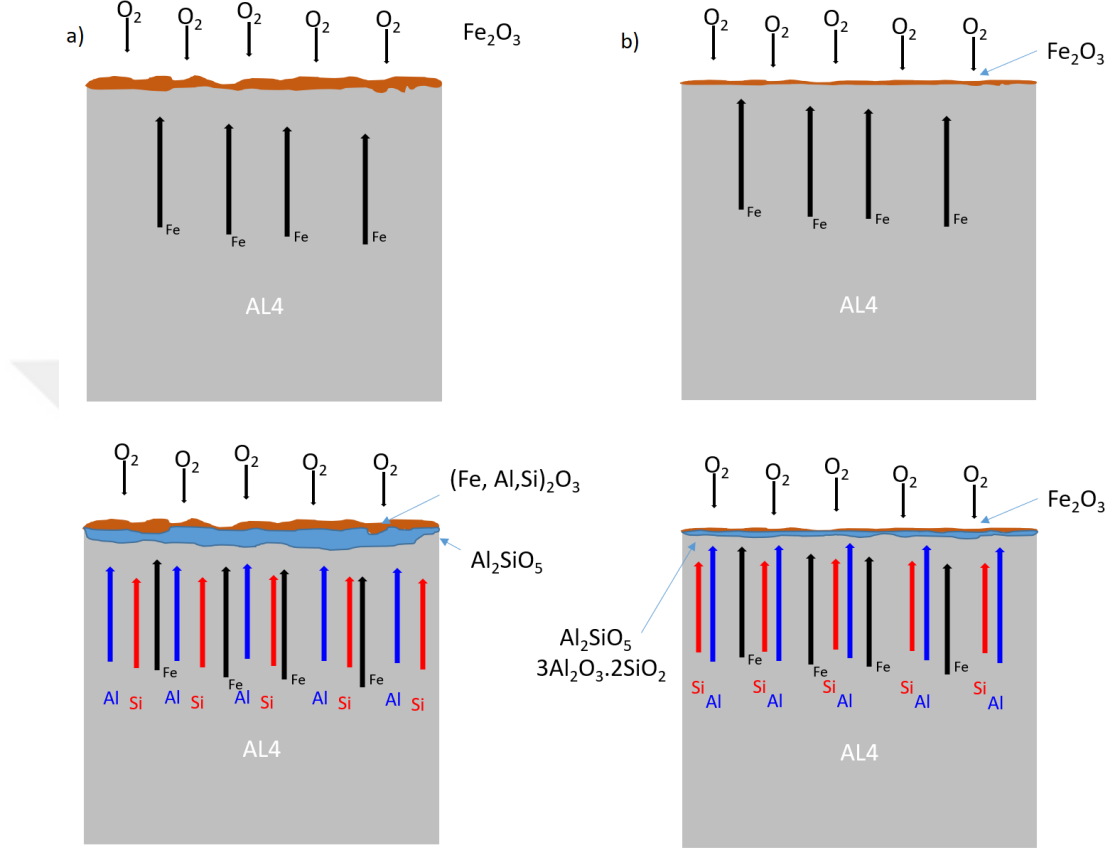


Şekil 8.6 : a) Düşük sıcaklıkta ve b) Yüksek sıcaklıkta AL3 oksidasyonu için önerilen oksidasyon modeli.

AL4 için önerilen oksidasyon modeli şekil 8.7’de gösterilmektedir. Bu modele göre düşük sıcaklıklarda ($T < 700$) öncelikle yapıda en çok demir bulunduğu için oksijenle reaksiyona girerek yüzeyde hematit tabakası oluşturur. Alüminyum ve silisyumun da difüzyonuyla hematitin altında alüminyum silikat tabakası oluşur. Ayrıca, hematit tabakasına alüminyum ve silisyum difüzyonu gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklarda ($T > 700$) ise alüminyum ve silisyumun difüzyon hızları arttığı için hematit tabakası çok fazla ilerleyemeden, ince oksit tabakasının altında alüminyum silikatlar oluşur ve hematitin oluşma hızını yavaşlatır.

Sonuç olarak, alüminyum ve silisyum miktarının artmasıyla birlikte oksit miktarının azaldığı ve AL4 alaşımının en yüksek oksidasyon direncine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kurulan termodinamik modelin deney sonuçlarıyla uyumlu olduğu

görülmüştür. Alüminyum içeren alaşımlarda düşük sıcaklıklarda kalın bir oksit tabakasının oluşmasını önlenmek amacıyla, malzemelerin imalat sonrasında önce ısıtılarak yüzeyde koruyucu oksit tabakası oluşturulmasının, oksidasyon dayanımını arttırıcıcağı düşünülmektedir.



Şekil 8.7 : a) Düşük sıcaklıkta ve b) Yüksek sıcaklıkta AL4 oksidasyonu için önerilen oksidasyon modeli



KAYNAKLAR

- [1]N. S. Tiedje (2010) Solidification, processing and properties of ductile cast iron, Materials Science and Technology, 26:5, 505-514, doi: 10.1179/026708310X126684155336497
- [2]Özdemir, A. (2016). *Östemperlenmiş Yüksek Si-Mo ve Al-Si-Mo Katkılı, Küresel ve Vermiküler Grafitli Dökme Demirlerin Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3]Rajadurai, S., Afnas, M., Ananth, S., & Surendhar, S. (2014). Materials for Automotive Exhaust System. International Journal of Recent Development in Engineering and Technology, 2(3), 82-89.
- [4]Ekström, M. (2011). *Development Of A Ferritic Ductile Cast Iron For Increased Life In Exhaust Applications* (Yüksek Lisans Tezi). Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- [5]Tholence, F. and Norell, M. (2008). High Temperature Corrosion of Cast Alloys in Exhaust Environments I-Ductile Cast Irons, Oxid Met, 13–36.
- [6]Url 1< <http://www.soe.org.uk/resources/technical-articles/the-challenges-of-reduction/> > (Erişim tarihi 10.07.2017)
- [7]Perrin, A. R., Burger, G. B., & Liao, G. (2003). *U.S. Patent No. US 6,508,981 B1*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [8]Chandra-Ambhorn, Somrerk (2013)High Temperature Oxidation of Al-Alloyed SiMo Cast Iron in CO₂-Containing Atmospheres. Advanced Materials Research, vol. 813, pp. 132–135., doi:10.4028/ www.scientific.net/amr.813.132.
- [9]Ghosh, S., Prodhan, A., Mohanty, O. N., & Chakrabarti, A. K. (1996). A study on the oxidation characteristics of cast irons containing aluminum. Oxidation of Metals, 45(1-2), 109-131. doi:10.1007/bf01046822
- [10]Kadhim, M. J., Abood, A. N., & Toama, H. Z. (2010). Microstructure and High Temperature Oxidation Behavior of Aluminum Alloyed Cast Irons. Modern Applied Science, 4(12). doi:10.5539/mas.v4n12p130
- [11]SAE-J2515 (1999). High Temperature Materials for Exhaust Manifolds, Society of Automobile Engineers.
- [12]Yılmaz, R. (2014). *Egzoz Manifold Uygulamaları İçin Yeni Nesil Al - Si-Mo Alaşımlı Dökme Demirlerin Geliştirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [13]**Kurt, F.** (2017). *Yüksek Silisyum Ve Molibden İçeren Dökme Demirlerin Kutu Alüminizasyonu Ve Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Davranışının İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14]**Collini, L., Nicoletto, G., & Konečná, R.** (2008). Microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron. *Materials Science and Engineering: A*, 488(1-2), 529-539. doi:10.1016/j.msea.2007.11.070
- [15]**Oloyede, O., Bigg, T.D., Cochrane, R.F. & Mullis, A.M.** (2016). Microstructure evolution and mechanical properties of drop-tube processed, rapidly solidified grey cast iron, *Materials Science and Engineering:A* 654 143e150
- [16]**Odabaşı, A.** (2014). *Kokil Ve Kum Kalıba Döküm Yöntemleriyle Üretilen Yüksek Kromlu Beyaz Dökme Demirlerin X-Işınları Ve Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışmalarıyla Karakterize Edilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [17]**Abdollahi, Payam & Amirsadeghi, Alborz & Kheirandish, Shahram & Mirdamadi, Sh.** (2012). Formation kinetics of austenite in pearlitic ductile iron. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 19. . 10.1007/s12613-012-0587-1.
- [18]**Dawson, S., & Schroeder, T.** (2004). Practical applications for compacted graphite iron. *AFS Transactions*, 47(5), 1-9.
- [19]**Url** 2 < <https://www.thebalance.com/what-is-the-definition-of-oxidized-metal-2340018> > (Erişim tarihi 15.07.2017)
- [20]**Young, D.J.**(2008). *High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys*, Elsevier, Cambridge, 1. edition.
- [21]**Revie, R. W., & Uhlig, H. H.** (2008). *Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering*.
- [22]**Gleeson, B.** (2010). Thermodynamics and Theory of External and Internal Oxidation of Alloys. *Shreir's Corrosion*, 180-194. doi:10.1016/b978-044452787-5.00012-3
- [23]**Gaskell, D.,** (2003). *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, Taylor and Francis, New York, 4. edition.
- [24]**Berkem, A. R. & Baykut, S.** (1977). *Fizikokimya*, İ. Ü. Yayınları, İstanbul
- [25]**Birks, N., Meier, G. H., & Pettit, F. S.** (2009). *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [26]**Solak, N.** (2002). *Nitrür Esaslı Sert Seramik İnce Film Kaplamaların Oksidasyon Davranışları* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [27]**Xu, C., & Gao, W.** (2000). Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys. *Materials Research Innovations*, 3(4), 231-235. doi:10.1007/s100190050008

- [28]**Karagoz, A., Craciun, V., & Basim, G. B.** (2014). Characterization of Nano-Scale Protective Oxide Films: Application on Metal Chemical Mechanical Planarization. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(2), P1-P8. doi:10.1149/2.0151412jss
- [29]**Cacciamani, G.** (2016). An Introduction To The Calphad Method And The Compound Energy Formalism (CEF). *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, 13(1), 16-24. doi:10.4322/2176-1523.1048
- [30]**Saunders, N. & Miodownik, A.P.,** (1998). *CALPHAD Calculation of Phase Diagrams*, Pergamon Materials Series, New York, 1. edition.
- [31]**Solak, N.** (2007). *Interface Stability in Solid Oxide Fuel Cells for Intermediate Temperature Applications*, (Doktora Tezi), Max-Planck Institute, Stuttgart.
- [32]**Lukas, H. L., Fries, S. G., & Sundman, B.** (2007). *Computational thermodynamics: The CALPHAD method*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [33]**Hillert, M.** (1981). Some viewpoints on the use of a computer for calculating phase diagrams. *Physica B+C*, 103(1), 31-40. doi:10.1016/0378-4363(81)91000-7
- [34]**Andersson, J., Helander, T., Höglund, L., Shi, P., & Sundman, B.** (2002). Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad*, 26(2), 273-312. doi:10.1016/s0364-5916(02)00037-8
- [35]**Dinsdale, A.** (1991). SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15(4), 317-425. doi:10.1016/0364-5916(91)90030-n
- [36]**Hack, K.** (2008). Institute of Materials, & Minerals and Mining (Grande-Bretagne). *The SGTE casebook: Thermodynamics at work*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [37]**Dawi, K., Favergeon, J., & Moulin, G.** (2008). High Temperature Corrosion of the Si-Mo Cast Iron in Exhaust Atmosphere. *Materials Science Forum*, 595-598, 743-751. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.595-598.743
- [38]**Park, S. H., Kim, J. M., Kim, H. J., Ko, S. J., Park, H. S., & Lim, J. D.** (2005). Development of a Heat Resistant Cast Iron Alloy for Engine Exhaust Manifolds. *SAE Technical Paper Series*. doi:10.4271/2005-01-1688
- [39]**Url 3** < http://www.thermocalc.com/media/19854/materialcorrosion_pfs_jb_20130830.pdf > (Erişim tarihi 11.08.2017)
- [40]**Klein, L., Zendegani, A., Palumbo, M., Fries, S., & Virtanen, S.** (2014). First approach for thermodynamic modelling of the high temperature oxidation behaviour of ternary γ' -strengthened Co–Al–W superalloys. *Corrosion Science*, 89, 1-5. doi:10.1016/j.corsci.2014.08.016
- [41]**Mackwell, S.** (1992). Oxidation kinetics of fayalite (Fe₂SiO₄). *Physics and Chemistry of Minerals*, 19(4). doi:10.1007/bf00202311
- [42]**Schaum, J. H.** (1948). *Stress relief of gray cast iron*. Washington, DC: Naval Research Laboratory.
- [43]**Prescott, R., & Graham, M. J.** (1992). The oxidation of iron-aluminum alloys. *Oxidation of Metals*, 38(1-2), 73-87. doi:10.1007/bf00665045

- [44]**Tomaszewicz, P., & Wallwork, G. R.** (1983). Observations of nodule growth during the oxidation of pure binary iron-aluminum alloys. *Oxidation of Metals*, 19(5-6), 165-185. doi:10.1007/bf00666643



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Alphan BERKEM
Doğum Tarihi ve Yeri : 06.03.1992/İstanbul
E-posta : berkema@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü