

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MONEL 400 ALAŞIMININ KUTU SEMENTASYON YÖNTEMİYLE
ALÜMİNYUMLANMASI, BÜYÜME VE OKSİDASYON
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alperen Refik Bilal ÖZSARI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

KASIM 2023

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MONEL 400 ALAŞIMININ KUTU SEMENTASYON YÖNTEMİYLE
ALÜMİNYUMLANMASI, BÜYÜME VE OKSİDASYON
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alperen Refik Bilal ÖZSARI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç Dr. Tuba YENER

KASIM 2023

Alperen Refik Bilal ÖZSARI tarafından hazırlanan “Monel 400 Alaşımının Kutu Sementasyon Yöntemiyle Alüminyumlanması, Büyüme ve Oksidasyon Kinetiğinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 08.11.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Doç. Dr. Tuba YENER (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Gözde Fatma ÇELEBİ EFE Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Dr. Öğr. Üyesi İbrahim ALTINSOY Sakarya Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Monel 400 Alaşımının Kutu Sementasyon Yöntemiyle Alüminyumlanması, Büyüme ve Oksidasyon Kinetiğinin İncelenmesi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(08 / 11 / 2023).

Alperen Refik Bilal ÖZSARI





Ailem ve Türk Milleti'ne...



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Tuba YENER'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarında emeği geçen Sakarya Üniversitesi Öğretim Görevlisi, M.Fatih KEKİK hocama teşekkürlerimi borç bilirim. Deneysel çalışmalarda yardımlarını esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Ferziye KARTBOĞA, Nergis KIRAL, Onurcan ATEŞ ve Baybora Tuna KILIÇ'a emekleri için teşekkür ederim. Ayrıca deneysel malzeme temininde ve bilimsel konulardaengin bilgilerini esirgemeyen, Bartın Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Azmi ERDOĞAN ve Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER hocalarıma teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarında emekleri olan tekniker Murat KAZANCI'a, Uzman Fuat KAYIŞ'a ve Erkut TAŞ'a teşekkür ederim. Her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Ferhat YILMAZ, Metalurji ve Malzeme Mühendisi Cemal Berk EKER ve Bilgisayar Mühendisi Faruk CAN ile Bilgisayar Öğretmeni Oğuz KEMAH arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

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

Alperen Refik Bilal ÖZSARI



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. SÜPER ALAŞIMLAR	5
2.1. Süper Alaşımların Özellikleri.....	6
2.2. Süper Alaşımların Sınıflandırılması.....	10
2.2.1. Demir esaslı (Fe bazlı) süper alaşımlar	12
2.2.2. Kobalt esaslı (Co bazlı) süper alaşımlar	13
2.2.3. Nikel esaslı (Ni bazlı) süper alaşımlar	13
2.3. Nikel Alüminid (Ni-Al) İntermetalikleri.....	15
2.3.1. Ni ₃ Al intermetalik bileşiği	19
2.3.2. NiAl intermetalik bileşiği.....	21
2.3.3. Ni ₂ Al ₃ intermetalik bileşiği.....	22
2.4. Monel 400	23
2.4.1. Monel 400'ün kimyasal bileşimi ve özellikleri.....	25
2.4.2. Monel 400 uygulamaları	27
3. ALÜMİNYUM KAPLAMA YÖNTEMLERİ	29
3.1. Alüminyum Kaplama Yöntemi Çeşitleri.....	31
3.1.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi	31
3.1.2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi	32
3.1.3. Elektroforez yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi.....	33
3.1.4. Elektrolitik yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi	33
3.1.5. Giydirme (Cladding) yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi	34
3.1.6. Sıcak daldırma yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi.....	35
3.1.7. Gaz yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi	35
3.1.8. Vakum yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi	36
3.1.9. Püskürtme yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi.....	37
3.1.10. Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi	37
3.2. Kutu Sementasyon Yöntemi.....	39
3.2.1. Kullanılan malzeme çeşitleri.....	41
3.2.2. Kutu sementasyon prosesi.....	42
3.2.3. Kutu sementasyon yönteminin üstün özellikleri.....	42
3.2.4. Kutu sementasyon yönteminin uygulama alanları	42
4. OKSİDASYON.....	45

4.1. Oksidasyon Mekanizması.....	45
4.2. Oksidasyon Oranları.....	47
4.2.1. Doğrusal oran yasası	48
4.2.2. Parabolik oran yasası.....	49
4.2.3. Logaritmik oran yasası	49
4.3. Oksit Tabakası Türleri ve Pilling Bedworth (P-B) Oranı.....	50
4.3.1. Dahili oksidasyon.....	51
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	53
5.1. Materyal.....	53
5.2. Yöntem	54
5.2.1. Kullanılan araç-gereçler	54
5.2.2. Numune hazırlama	54
5.2.3. Toz hazırlama.....	55
5.2.4. Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama	56
5.3. Analizler	56
5.3.1. Metalografik analizler	56
5.3.2. XRD (X-Ray difraksiyon) analizi	57
5.3.3. SEM ve EDS analizleri	58
5.3.4. Sertlik analizi.....	58
6. ARAŞTIRMA BULGULARI	63
6.1. Monel 400 Alaşımının Alüminyumlama Sonrası Karakterizasyonu.....	63
6.2. SEM-EDS Analiz Sonuçları	65
6.3. X-Işınları Analizi Sonuçları	88
6.4. Sertlik Analizi Sonuçları	91
6.5. Kaplama Kinetiği.....	94
6.6. DTA-TG Analizi	99
6.7. Oksidasyon Kinetiği	102
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	109
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ	119

KISALTMALAR

Al₂O₃	: Alümina
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
EDS	: Enerji Dağılımı Spektrometresi
HMK	: Hacim Merkezli Kübik Yapı
HSP	: Hegzagonal Sıkı Paket Yapı
MAP	: Haritalama
NiAl	: Nikel Alüminit
NH₄Cl	: Amonyum Klorür
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi
P-B	: Pilling Bedworth Oranı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TRD	: Termoreaktif Difüzyon Tekniği
XRD	: X-Işınların Difraksiyon Analizi
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik Yapı



SİMGELER

A	: Alan
R	: Genel Gaz Sabiti
T	: Mutlak Sıcaklık
t	: Oksidasyon Süresi
Q	: Aktivasyon Enerjisi
k_P	: Parabolik Oksidasyon Hızı
k₀	: Sıcaklıktan Bağımsız Sabit
A₀	: Oksitin Molekül Ağırlığı
A_M	: Metalin Atom Ağırlığı
ρ₀	: Oksitin Yoğunluğu
ρ_M	: Metalin Yoğunluğu
Al	: Alüminyum Elementi
cm	: Santimetre
Cu	: Bakır elementi
Co	: Kobalt elementi
Cl	: Klor elementi
gr	: Gram
H	: Hidrojen Atomu
ml	: Mililitre
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
Ni	: Nikel Elementi
N	: Azot Elementi
R	: Gaz Sabiti
sn	: Saniye
Si	: Silisyum Elementi
T	: Sıcaklık
°C	: Sıcaklık
μm	: Mikrometre



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Çeşitli süper alaşımlarda küçük element bileşimi.....	7
Tablo 2.2. Süper alaşım mikroyapısındaki elementlerin etkisi.	8
Tablo 2.3. Alaşım elementlerinin süper alaşım üzerindeki etkileri.....	11
Tablo 2.4. Ni-Al ikili faz diyagramında fazların bileşim oranları ve sembolleri.....	16
Tablo 2.5. Nikel ve demir alüminidlerin fazların karşılaştırılması.	17
Tablo 2.6. Ni ₃ Al ve NiAl fazlarının fiziksel özellikleri ve değerleri.	18
Tablo 2.7. Monel 400 süper alaşımının kimyasal bileşimi.....	26
Tablo 2.8. Monel 400 süper alaşımının özellikleri.....	26
Tablo 5.1. Altlık malzemesi olarak kullanılan Monel 400 süper alaşımının kimyasal bileşimi.....	53
Tablo 5.2. Altlık malzemesi olarak kullanılan Monel 400 süper alaşımının mekanik özellikleri.....	54
Tablo 5.3. Altlık malzemesi olarak kullanılan Monel 400 süper alaşımının özellikleri.....	54
Tablo 6.1. Monel 400 alaşımının 600°C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle alüminyumlama sonrası 1000X ve 2000X büyütmedeki SEM mikroyapıları.....	66
Tablo 6.2. Monel 400 alaşımının 650°C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle alüminyumlama sonrası 1000X ve 2000X büyütmedeki SEM mikroyapıları.....	67
Tablo 6.3. Monel 400 alaşımının 700°C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle alüminyumlama sonrası 1000X ve 2000X büyütmedeki SEM mikroyapıları.....	68
Tablo 6.4. Monel 400 alaşımının 750°C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle alüminyumlama sonrası 1000X ve 2000X büyütmedeki SEM mikroyapıları.....	70



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Alaşımların sıcaklık kapasitesi ve giriş yılı; DS yönlü katılaştırılmış, SC tek kristal.....	10
Şekil 2.2. Al-Ni sisteminin ikili faz diyagramı.....	15
Şekil 2.3. Cu-Ni denge diyagramı.....	23
Şekil 2.4. Sıcak haddelenmiş tavlanmış monel 400 alaşım çubuğunun tipik yüksek sıcaklık çekme özellikleri.....	27
Şekil 3.1. Alüminyumlanmış süper alaşım üzerinde koruyucu Al ₂ O ₃ tabakasının oluşumunun şematik gösterimi.	30
Şekil 3.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) mekanizması şematik gösterimi.	32
Şekil 3.3. Fiziksel buhar biriktirme işleminin (PVD) şematik gösterimi.	33
Şekil 3.4. Alüminyum elektrolitik hücresinin şematik çizimi.	34
Şekil 3.5. Giydirme (cladding) yönteminin şematik gösterimi.....	35
Şekil 3.6. Sıcak daldırma yönteminin a) önden kesit, b)enine kesit ve c) kaplanmış numunenin şematik gösterimi.	35
Şekil 3.7. Metal yüzeylerine vakum ortamında yapılan kaplama işlemlerini şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.8. Püskürtme işleminin şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.9. Kutu sementasyonu şematik gösterimi.	39
Şekil 4.1. Metallerin oksidasyonunun şematik olarak gösterimi.	46
Şekil 4.2. Doğrusal, parabolik ve logaritmik oksidasyon oranları için oksit tabakası büyüme eğrileri.	47
Şekil 5.1. RADWAG AS 220.R2 hassas terazi.	55
Şekil 5.2. Pota içerisine koyulan tozların ve numunenin şematik gösterimi.	56
Şekil 5.3. Rigaku marka D/MAX 2000 model X-Işınları cihazı.	57
Şekil 5.4. Jeol marka JSM 6060 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı..	58
Şekil 5.5. Lecia WMHT-Mod marka model sertlik ölçüm cihazı.	59
Şekil 5.6. NETZSCH STA 449F1 marka model termal analiz cihazı.	59
Şekil 5.7. Oksidasyon testlerinde kullanılan Nabertherm fırın.....	60
Şekil 5.8. Numune ölçümlerinde kullanılan AEK-Tech dijital kumpas.	61
Şekil 5.9. Kutu sementasyon yöntemi akış şemasının gösterimi.	62
Şekil 6.1. Kutu sementasyon işleminin numune üzerine etkisinin şematik gösterimi.	65
Şekil 6.2. 600°C sıcaklıkta 2 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.....	71
Şekil 6.3. 600°C sıcaklıkta 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.....	72
Şekil 6.4. 600°C sıcaklıkta 6 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.....	73
Şekil 6.5. 650°C sıcaklıkta 2 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.....	74

Şekil 6.6. 650°C sıcaklıkta 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.	75
Şekil 6.7. 650°C sıcaklıkta 6 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.	76
Şekil 6.8. 700°C derece 2 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.	77
Şekil 6.9. 700 °C derece 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.	78
Şekil 6.10. 700°C derece 6 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.	79
Şekil 6.11. 750 °C derece 2 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.	80
Şekil 6.12. 750 °C derece 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.	81
Şekil 6.13. 750 °C derece 6 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.	82
Şekil 6.14. 600°C’de 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM-EDS-MAP görüntüsü.	83
Şekil 6.15. 650°C’de 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM-EDS-MAP analizi.	85
Şekil 6.16. 700’de 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM-EDS-MAP analizi.	86
Şekil 6.17. 750°C’de 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM-EDS-MAP analizi.	87
Şekil 6.18. 600°C işlem sıcaklığında 2 ve 4 saat boyunca alüminyumlama işlemine tabii tutulan Monel 400 alaşımının XRD analizleri.	88
Şekil 6.19. 650°C işlem sıcaklığında 2 ve 4 saat boyunca alüminyumlama işlemine tabii tutulan Monel 400 alaşımının XRD analizleri.	89
Şekil 6.20. 700°C işlem sıcaklığında 2 ve 4 saat boyunca alüminyumlama işlemine tabii tutulan Monel 400 alaşımının XRD analizleri.	90
Şekil 6.21. 750°C işlem sıcaklığında 2 ve 4 saat boyunca alüminyumlama işlemine tabii tutulan Monel 400 alaşımının XRD analizleri.	90
Şekil 6.22. Sertlik değeri alma işlemi sırasında Vickers mikrosertlik cihazından fotoğraflanan numunenin optik görüntüsü.	92
Şekil 6.23. 600 ve 650°C’de alüminyumlanan Monel 400 süper alaşımının yüzeyden matrise doğru sertlik değişim grafiği.	93
Şekil 6.24. 700 ve 750 °C’de alüminyumlanan Monel 400 süper alaşımının yüzeyden matrise doğru sertlik değişim grafiği.	94
Şekil 6.25. Numunelerinin oksidasyon hız sabiti (kp) için ağırlık değişiminin karesinin zamana bağlı grafiği.	98
Şekil 6.26. Al kaplanmış numunelerin aktivasyon enerjileri grafiği.	99
Şekil 6.27. İşlem görmemiş Monel 400 alaşımına ait numunenin DTA-TG analizi grafiği.	101
Şekil 6.28. 600 °C’de 4 saat alüminyumlanmış Monel 400 alaşımının DTA-TG analizi grafiği.	101
Şekil 6.29. Oksidasyon numunelerinin oksidasyon hız sabiti (kp) için ağırlık değişiminin karesinin zamana bağlı grafiği.	104
Şekil 6.30. Alüminyumlanmış Monel 400 alaşımının 750 °C, 800 °C ve 850 °C oksidasyon sonrası kp değeri grafiği.	105
Şekil 6.31. Numunelerin oksidasyonun aktivasyon enerjisi grafiği.	106

MONEL 400 ALAŞIMININ KUTU SEMENTASYON YÖNTEMİYLE ALÜMİNYUMLANMASI, BÜYÜME VE OKSİDASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Nikel bazlı süper alaşımlar, üstün sürtünme direnci, yüksek sıcaklık direnci ve etkileyici gerilme mukavemeti gibi olağanüstü mekanik özelliklerinden dolayı çeşitli endüstrilerde oldukça tercih edilmektedir. Monel 400 alaşımları geniş bir sıcaklık aralığında mukavemet ve toklukları yüksek olup ayrıca birçok aşındırıcı ortama karşı da mükemmel dirence sahiptirler. Alaşım 400 de denen Monel 400 alaşımı, denizcilik, kimyasal işleme ve petrol başta olmak üzere birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Nikel esaslı süper alaşımlar olarak da isimlendirilmekte olup yüksek sıcaklıklara karşı üstün mekanik özelliklerini koruyabilen, yüksek sıcaklıklara karşı dirençli alaşımlardır. Monel 400 alaşımı yüksek oranda nikel ve bakır içermesinin yanı sıra, az miktarda karbon, silisyum, mangan, demir ve kükürt de ihtiva eder.

Bu tez çalışmasında Monel 400 nikel bakır temelli süperalaşımına kutu sementasyon yöntemiyle Alüminyumlama yapılarak, kaplama tabakasının oksidasyon davranışı incelenmiştir. 600, 650, 700 ve 750°C sıcaklıklarında, 2, 4 ve 6 saatlik süreler boyunca düşük sıcaklıkta kutu sementasyon yöntemi ile alüminyum kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Pota karışımı; metalik Al tozu, inert dolgu olarak Al_2O_3 ve aktivatör olarak amonyum Klorür (NH_4Cl) kullanılarak hazırlanmıştır. Alüminyumlama işlemi sonrasında yüzeyde oluşan intermetalik nikel alüminid tabakaların analizi, oluşan kaplamaların mikro yapıları SEM ve EDS analizleri ile karakterize edilmiş, XRD analizi ile faz analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM analizi, kaplama tabakalarının homojen, kompakt ve gözeneksiz olduğunu ve kaplama ile matris arasında sağlam bir bağlantı olduğunu ortaya koymuştur. Kaplama tabakasının kalınlığı yüzeyden matrise doğru ölçülmüş ve değerlerin 3 μm ile 40 μm arasında değiştiği gözlenmiştir. En düşük sıcaklık olan 600°C'nin alüminid tabakasının birikmesi için yeterli olduğu ve başarılı bir kaplama tabakasının elde edildiği tespit edilmiştir. Ayrıca, 750°C işlem sıcaklığı ve 6 saatlik işlem süresiyle gerçekleştirilen kutu sementasyon prosesi, en kalın kaplama tabakasını sağlamıştır. Yüzeyde homojen ve sürekli alüminyumca zengin kaplama tabakasına, 650°C sıcaklık 6 saat tutma süresinde ulaşılmıştır. Oluşan nikel alüminid intermetalik kaplamanın en dış yüzeyinden altlık matrisine kadar mikrosertlik tarama testi gerçekleştirilerek genel mekanik özellikler tayin edilmiştir. Yüzeyde oluşturulan alüminid tabakasının sertlik değerleri ölçülmüş ve artan işlem süresi ve sıcaklıkla birlikte sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Monel 400 alaşımının 230 HV olan sertliğinin, kaplamanın süre ve sıcaklığına bağlı olarak 1280 HV değerine kadar artış gösterdiği görülmüştür.

Kaplama sonrasında elde edilen kaplama kalınlıkları, sıcaklık ve süreler göz önünde bulundurularak, alüminyumlama kaplamasına ait oluşum kinetiğinin hesaplamaları yapılmıştır. Kaplama tabakası kinetiği 117,960 kJ/mol şeklinde hesaplanmıştır. DTA-TG termal analizleri yapılarak kaplamanın oksidasyon ve termal dayanım özellikleri tespit edilmiştir. Kaplamanın büyüme kinetiği, alüminid tabakasının derinliği

üzerinden zaman ve işlem sıcaklığıyla ilişkilendirilerek analiz edilmiştir. Alüminyumlama yapılmış numuneler 750, 800 ve 850°C sıcaklıklarda, 72 saat süre boyunca oksidasyon testlerine tabii tutulmuştur. Kaplanmış numuneleri oksidasyon analizi öncesi ve belirlenen sıcaklıklarda numunelerin ağırlık tartımları yapıp, ağırlık kazançları karşılaştırılmıştır. En fazla ağırlık artışının 850°C derecede oksidasyona tabi tutulan numunede olduğu belirlenmiştir. Oksidasyon analizinde 800 ve 850°C’de sürenin artmasıyla beraber numunelerde oluşan kaplama tabakasının döküldüğü görülmüştür. Oksidasyon sonrası hesaplanan aktivasyon enerjisi 176,121041 kJ/mol şeklinde hesaplanmıştır.



ALUMINISING OF MONEL 400 ALLOY BY PACK CEMENTATION MEDHOD; OBSERVATION OF GROWTH AND OXIDATION KINETICS

SUMMARY

Superalloys are metallic materials designed to exhibit exceptional properties, particularly under challenging operating conditions such as high temperature, pressure, and wear. These materials are commonly used in industrial applications where high strength, durability, corrosion resistance, and thermal stability are required. Superalloys are primarily composed of one or more base metals, typically transition metals such as iron, nickel, cobalt, or titanium. Alloying elements are added to the superalloy composition to enhance its properties. For instance, the addition of elements like molybdenum, tungsten, or chromium to cobalt-nickel alloys can improve their high-temperature strength. Superalloys exhibit high strength even under high temperature and pressure conditions. This property makes them preferred materials for applications that require high performance, such as aircraft engines, power generators, and rocket motors. Superalloys possess special structural characteristics that allow them to maintain their integrity at high temperatures. They are used in the production of components that operate at elevated temperatures, such as turbine blades and exhaust nozzles in jet engines. Superalloys demonstrate high resistance to corrosion. They are durable materials suitable for use in aggressive environments like seawater, acids, bases, and other corrosive substances. This property is crucial for applications such as submarines, oil platforms, and chemical processes. Superalloys exhibit thermal stability even at high temperatures, meaning they can withstand elevated temperatures without significant deformation or deterioration. This feature is essential for the long-term usage of components operating under high temperatures.

Developing and optimizing superalloys is often a complex process. Factors such as material composition, heat treatment, and manufacturing techniques play significant roles in determining the alloy's properties. Material engineers strive to precisely control the structure and composition of superalloys to achieve the desired characteristics. In conclusion, superalloys play a crucial role in applications requiring high-performance and durable materials. They find applications in industries such as aviation, energy generation, chemical engineering, and medical fields. Superalloys continue to be continuously improved and new application areas are being discovered as advancements in material science unfold.

Nickel-based superalloys are highly favored in various industries due to their exceptional mechanical properties, such as superior friction resistance, high temperature resilience, and impressive tensile strength. These alloys find extensive applications in demanding sectors, including aerospace, nuclear energy, marine, and automotive, where they are specifically utilized for high temperature applications. The inclination towards nickel-based superalloys stems from their outstanding corrosion resistance, lightweight nature, and remarkable stability at elevated temperatures. Additionally, these alloys possess notable attributes, such as low thermal conductivity, heightened chemical reactivity at high temperatures, high hardness, and low elastic

modulus. Consequently, they are regarded as inherently hard or challenging-to-machine materials.

Monel 400 is a nickel-based superalloy that has garnered commercial acceptance due to its chemical inertness, relatively low cost, and exceptional corrosion resistance. This alloy exhibits robust resistance to corrosion under reducing conditions while displaying diminished performance under oxidizing conditions. Notably, Monel 400 alloys showcase superior corrosion resistance in atmospheric settings compared to copper counterparts. Its remarkable suitability for challenging environments stems from its resilience and high-quality performance across a broad temperature range. Particularly, Monel 400 exhibits exceptional resistance to corrosive agents such as seawater, alkaline solutions, salt, and acidic mediums. Moreover, the alloy demonstrates high resistance to oxidation and wear, rendering it suitable for demanding applications like steam generator tubes and other components within conventional fossil-fuel-powered electricity generation plants operating at temperatures reaching up to 550°C. Owing to its exceptional characteristics, Monel 400 is extensively utilized in a wide range of industries including marine engineering, chemical processes, valves, pumps, tanks, electrical and electronic components, crude oil distillers, food processing, gasoline production, electric power generation, and heat exchangers.

Moreover, Monel 400 demonstrates the advantageous feature of maintaining its ductile behavior without undergoing brittle transition even at sub-zero temperatures. Furthermore, it exhibits excellent formability and machinability compared to other nickel-based superalloys. In addition that the application of surface hardening techniques can effectively increase the material's surface hardness, thereby imparting superior resistance to wear and scratches such as aluminizing, chromizing, siliconizing etc..

In this study, aluminum coating was applied to Monel 400 nickel-copper alloy through the pack cementation method to investigate the oxidation behavior of the coating layer. Aluminum coating was performed at low temperature using the pack cementation method at temperatures of 600, 650, 700, and 750°C for durations of 2, 4, and 6 hours. The pack mixture was prepared using metallic Al powder, Al₂O₃ as an inert filler, and Ammonium Chloride (NH₄Cl) as an activator. The microstructures of the resulting coatings were characterized using SEM and EDS analyses, and phase analyses were conducted using XRD analysis.

SEM analysis revealed that the coating layers were homogeneous, compact, and pore-free, and there was a strong bond between the coating and the matrix. The thickness of the coating layer was measured from the surface to the matrix, and values ranging from 6 μm to 20 μm were observed. It was determined that the lowest temperature, 600°C, was sufficient for the accumulation of an alumina layer and a successful coating layer was obtained. Additionally, the pack cementation process carried out at 650°C and a processing time of 6 hours provided the thickest coating layer.

The EDS analysis of a sample subjected to a 6-hour treatment at 600°C, resulting in the formation of a layer. The observations reveal varying stoichiometric ratios within the formed layer, indicating changes in the composition. Additionally, an increased presence of an oxygen-rich surface layer suggests a certain degree of oxidation. Specifically, upon closer examination of point 2, the presence of the nickel aluminide phase is evident. Furthermore, the analysis indicates the migration of copper towards the surface. As one moves towards the matrix of the layer, a decrease in the aluminum

content is observed. These findings provide valuable insights into the elemental distribution and composition of the formed layer during the 6-hour treatment.

X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on the samples that underwent the aluminisation process for 2 and 4 hours at a temperature of 600, 650, 700 and 750 °C in order to investigate the phase composition. The XRD analysis results indicate the presence of Ni_2Al_3 and Ni_3Al phases in the resulting coating layer formed through the aluminisation process. The XRD diffraction patterns corresponding to the materials treated with the aluminisation process for 2, 4 and 6 hours at 600, 650, 700 and 750 °C.

The growth kinetics of the coating were analyzed by correlating the depth of the alumina layer with time and process temperature. The hardness values of the alumina layer formed on the surface were measured, and an increase in hardness values was observed with increasing process time and temperature. The thickness of the aluminide layers resulting from the aluminum coating process on Monel 400 alloy was assessed, and the hardness measurements were conducted on multiple points within the metallographically prepared samples.

The measurements were performed at incremental distances from the surface to the matrix, allowing for the evaluation of hardness variations across the aluminide layer. The hardness measurements were continued until reaching the core hardness value of the material. The hardness values exhibited changes depending on the temperature and duration of the aluminum coating process. The initial hardness of the Monel 400 alloy was measured at 230 HV. Subsequently, the obtained aluminide layers displayed hardness values ranging from 450 to 700 HV, exhibiting an increasing trend with prolonged treatment durations.

The thickness of the coating layer was measured from the surface to the matrix and it was observed that the values varied between 3 μm and 40 μm . It was determined that the lowest temperature of 600°C was sufficient for the deposition of the aluminide layer and a successful coating layer was obtained. In addition, the box cementation process with a process temperature of 650°C and a process time of 6 hours provided the thickest coating layer. A microhardness scan test was performed from the outermost surface of the nickel aluminide intermetallic coating to the base matrix to determine the general mechanical properties. The hardness values of the aluminide layer formed on the surface were measured and an increase in hardness values was observed with increasing processing time and temperature. It was observed that the hardness of Monel 400 alloy, which was 230 HV, increased up to 1280 HV depending on the time and temperature of the coating. A homogeneous and continuous aluminium-rich coating layer on the surface was achieved at a temperature of 650°C and a retention time of 6 hours.

Considering the coating thicknesses, temperatures and times obtained after coating, the formation kinetics of the aluminium coating were calculated. The kinetics of the coating layer was calculated as 117,960 kJ/mol. DTA-TG thermal analyses were performed to determine the oxidation and thermal resistance properties of the coating. The growth kinetics of the coating was analysed in relation to time and process temperature over the depth of the aluminide layer. The aluminium coated samples were subjected to oxidation tests at 750, 800 and 850°C for 72 hours. The coated samples were weighed before the oxidation analysis and at the determined temperatures and the weight gains were compared. It was determined that the highest weight gain was in the sample subjected to oxidation at 850°C. In the oxidation analysis, it was observed that the coating layer formed on the samples fell off with the increase in time

at 800 and 850°C. The activation energy calculated after oxidation was calculated as 176,121041 kJ/mol.



1. GİRİŞ

Süper alaşımların tanımı, mükemmel mekanik dayanıklılık, iyi yüzey kararlılığı, yüksek sıcaklıkta agresif ortama karşı üstün direnç ile performansını sürdürme kabiliyetine sahip demir esaslı, kobalt esaslı ve nikel esaslı alaşımlı malzemeler olarak ifade edilebilir. Nikel esaslı süper alaşımlar, yüksek sıcaklığa maruz kalmasına rağmen oksidasyon ve korozyona karşı direncinin yanı sıra, çökmeye dayalı mükemmel mekanik direnç ve katı çözelti güçlendirme mekanizması nedeniyle havacılık ve uzay endüstrilerinde daha çok kullanılmaktadır[1]. Nikel esaslı süper alaşımlar daha çok motorların türbin parçalarında kullanılmakta ve ciddi mekanik yüklere, yüksek sıcaklığa ve korozyona maruz kalmaktadır. Çoğu durumda, bileşene zarar verebilecek ve sistemin kapanmasına neden olabilecek bozulmaları önlemek için süper alaşımlar koruyucu yüzey kaplamaları ile birlikte kullanılır [2]. Türbin kanadı olarak süper alaşımdan üretilecek bir parçanın 700 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda mekanik ve termal bozulma olmadan uzun ömür çalışması beklenir. Nikel bazlı süper alaşımlar, türbin ortamının dayattığı zorlu koşullar altında türbin motorlarının verimliliğini ve ömrünü artırmak için geliştirilmiştir. Termokimyasal yüzey işlemleri, bileşenlerin uzun ömürlü çalışması için oksidasyon ve aşınmaya dayanıklı yüzeyler sağlamak için kapsamlı bir şekilde uygulanmıştır [3].

Farklı çevre koşullarının gereksinimlerini karşılamak için süper alaşımlara farklı kaplama yöntemleri uygulanır [1, 2]. Yüksek sıcaklıktaki parçalar için kullanılan difüzyon kaplama yöntemlerinden biri olan alüminyumlama işlemi en çok tercih edilen kaplama yöntemlerinden birisidir. Alüminyumlama işleminde, oksidasyon direncini artırmak için bileşenin yüzeyinde koruyucu nikel alüminid bileşikleri oluşturulabilir. Bileşene ve uygulamaya bağlı olarak, termal bariyer kaplamaların uygulanmasından önce alüminid katman son kat veya bağ kat olarak kullanılabilir [2].

Alüminyum, korozyon direnci yüksek bir malzemedir ve uçak, roket ve uzay aracı endüstrilerinin birçok yerinde kullanılmaktadır. Yüzeyinde alüminyum oksit ile doğada bulunur. Korozyon koruması için genellikle “Al alaşımları” kullanılır. Korozyona dayanıklı malzemelerde yanlış ısı transferi nedeniyle taneler

arası korozyon tipi görülür ve yüzeyde bazen kırmızı, bazen kahverengi veya siyah noktalar oluşur. Bu nedenle yüzeyde oluşturulacak bir kaplama ile bu malzemelerin çalışma koşullarındaki olası dezavantajlarının giderilmesi araştırılmaktadır [3].

Alüminyum kaplama, difüzyon kaplamalar arasında oldukça yaygındır [3]. Alüminyum kaplama yöntemleri olarak; radyasyonla kaplama (kutu sementasyon), sıcak daldırma, püskürtme, elektrik ark püskürtme, akımsız metal kaplama, difüzyon kaplama, vakum kaplama, katodik yayma, iyon kaplama uygulanmaktadır [4]. Tüm bu teknikler arasında kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama oldukça ucuz bir difüzyon kaplamadır [3]. Bazı önemli avantajlarından dolayı araştırmacıların ilgisini çeken kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama prosesi üzerine yıllar içinde birçok araştırma yapılmıştır. Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama prosesi birçok araştırmacı tarafından farklı işleme koşulları altında farklı malzemelere uygulanmış ve kaplama tabakası üzerinde özellikle oksidasyon ve korozyon direnci olmak üzere çeşitli çalışmalar yapılmıştır [4].

Alüminyumlama için, kutu sementasyonu, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve sıcak daldırma gibi farklı yöntemler vardır. Uygulanabilirlik ve maliyet açısından her işlemin kendine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Sıcak daldırma, kolay uygulama, düşük sermaye ve işletme maliyetleri avantajıyla alüminyumlama için hala umut verici bir yöntemdir. Ek olarak, alüminyumlamadan sonra farklı sıcaklıklarda ve farklı bekletme sürelerinde difüzyon tavlama ile kaplamanın yapısı değiştirilebilir [2]. Ni-bazlı süper alaşımların tribolojik ve yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirmek söz konusu olduğunda, alüminyumlama her iki koşula karşı da etkili bir çözüm olarak öne çıkmaktadır [3].

Nikel esaslı süper alaşımlar, yüksek çekme mukavemeti, yüksek sürünme direnci ve yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık gibi üstün mekanik özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılmaktadır. Monel 400, nispeten düşük maliyetli, yüksek korozyon direncine ve kimyasal eylemsizliğe sahip nikel bazlı (Ni-Cu) bir süper alaşımdır. Ayrıca bakıra kıyasla daha yüksek atmosferik korozyon direnci sergiler. Özellikle deniz suyuna, alkali, tuzlu ve asidik ortamlara karşı üstün direnç gösterir. Göreceli oksidasyon ve sürünme dirençleri nedeniyle, buhar jeneratörü borularında ve 550 °C'ye kadar geleneksel fosil yakıtlı enerji santrallerinin diğer bileşenlerinde kullanılabilirler. Bu yönleriyle öncelikle deniz mühendisliği, kimyasal işlemler, vanalar, pompalar, tanklar, elektrikli ve elektronik bileşenler, ham petrol damıtma

ürünleri, gıda işleme, benzin üretimi, elektrik enerjisi üretimi ve ısı eşanjörleri gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu özelliklere ek olarak, Monel 400 sıfırın altındaki sıcaklıklarda sünek-kırılgan bir geçiş göstermez ve nikel bazlı süper alaşımlara kıyasla kolayca şekillendirilebilir ve işlenebilir [5].

Nispeten düşük sertliği nedeniyle Monel 400 alaşımı, yüksek sıcaklıktaki çalışma ortamlarında aşınma ve erozyona karşı yeterli direnç sağlayamaz. Yüzey sertleştirme işlemleri uygulanarak malzemelerin yüzey sertlik değerleri arttırılabilir ve böylece aşınma ve çizilmeye karşı üstün performans gösterebilirler. Bununla birlikte, Monel 400'ün sertliği, geleneksel ısı işlemlerle kolayca arttırılamaz. Borlama, nitrüleme, karbonlama veya alüminyumlama gibi teknikler yüzey modifikasyon teknikleridir. Bu termokimyasal yüzey işlemleri, Nikel bazlı süper alaşımların hem sertliğini hem de korozyon performansını iyileştirir. Bu özellikler proses tipine, zamana ve sıcaklıklara bağlı olarak değişir. Monel 400, stres korozyon çatlamasına karşı direnci nedeniyle yüksek sıcaklıklarda su içeren ortamlarda ve ayrıca ısı eşanjörü boru malzemesi olarak tercih edilebilir. Ayrıca yüksek sıcaklık uygulamaları için termal bariyer kaplama sistemlerinin altlık malzemesi olarak da seçilebilir. Monel 400 alaşımının özellikle içten yanmalı motor valfleri ve valf yuvalarında yaygın olarak tercih edildiği göz önüne alındığında, bu malzemenin kuru ortamlarda ve yüksek sıcaklıklarda sertlik performansının arttırılması gerekmektedir [5].

Bu tez çalışmasında, altlık malzemesi olarak süperalaşım malzeme olan nikel esaslı alaşımları sınıfında yer alan Monel 400 alaşımı, kaplama malzemesi olarak ise saf alüminyum, dolgu malzemesi olarak ise Seydişehir Al_2O_3 kullanılarak kutu sementasyon yöntemiyle farklı sıcaklık ve sürelerde altlık malzeme yüzeylerine alüminyum esaslı intermetalik kaplama prosesi gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış malzemelere daha sonra oksidasyon testi uygulanmıştır. Daha sonra bu numunelerin mikroyapısal karakterizasyonu yapıldıktan sonra mekanik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır.



2. SÜPER ALAŞIMLAR

Süper alaşımlar, yüksek sıcaklıkta (0,9 Tm'ye kadar) mekanik ve korozyona/oksidasyona dayanıklı özelliklerini koruyan, ticari olarak temin edilebilen tek malzeme olmaları nedeniyle, yüksek sıcaklıklar için kullanılan ana malzeme sınıfıdır [6]. Nikel esaslı süper alaşımlar, yüksek çekme mukavemeti, yüksek sürünme direnci ve yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık gibi üstün mekanik özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılmaktadır [5]. Nikel esaslı süper alaşımlar üstün özelliklerinden dolayı ağırlıklı olarak uzay havacılık, otomobil, savunma, enerji üretimi, denizcilik, gaz türbinleri, nükleer reaktörlerde, kimyasal işleme, kirlilik kontrolü, petrokimya, medikal, biyomedikal ve müzik aletleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır [7].

Jet motorlarının performans ve verimliliğine yönelik artan talepler karşısında jet motorlarına artan taleplerle birlikte, motor çalışma sıcaklığının artması kaçınılmaz hale gelmiştir. Ancak artan sıcaklıklar açısından sadece bir sınırlayıcı faktör vardır ve o da motor malzemesinin ısı direncidir. Bu gereksinimi karşılamak için süperalaşımlar malzeme olarak seçilmektedir. Bu süperalaşım malzemeleri, ticari olarak üretilen geleneksel mühendislik alaşımlarından daha fazla miktarda alaşım elementi içeren nikel, kobalt, demir bazlı bir grup metalik alaşımı tanımlamaktadır [8].

Geleneksel mühendislik alaşımları, bir ana alaşım elementine odaklanır ve o ana elementin mekanik ve kimyasal özelliklerini iyileştirmeyi amaçlarken, süper alaşımlar sadece ana element özelliklerini göstermekle kalmaz, aynı zamanda diğer alaşım elementlerinin mekanik ve/veya kimyasal özelliklerini aşağıdaki gibi göstermeyi de amaçlamaktadır [9].

Bu alaşımlar, çeşitli üretim ve ısıl işlem süreçleri ile yaklaşık 500°C ile 1400°C arasında değişen sıcaklıklara dayanacak şekilde tasarlanmıştır [10].

Genel olarak süper alaşımlar, yüksek korozyon direnci, iyi yorulma davranışı ve üstün yüksek sıcaklık sürünme direnci ile son derece zorlu mühendislik uygulamaları için tercih edilen alaşımlardır. Bu özellikler, üretim yönteminin değiştirilmesiyle farklılık

gösterebilir, örneğin, Nikel bazlı süper alaşımların döküm formları, sürünme deformasyonunun ana endişe kaynağı olduğu koşullarda kullanılabilir, ancak dövme alaşımlar, nispeten daha ince taneleri olan yorulma sınırlı türbin diski uygulamaları için uygun olabilir [11].

2.1. Süper Alaşımların Özellikleri

Başta havacılık olmak üzere çeşitli endüstrilerde yüksek sıcaklıklarda yüksek performanslı ürünlere yönelik talepler, süper alaşımların gelişmesine yol açmaktadır. Bu malzemeler, özellikle 650°C'den yüksek sıcaklıklarda statik ve dinamik mukavemetlerini korurlar. Bu nedenle turbo makine endüstrisinde hammadde olarak kullanılırlar [12]. Bu özellikler, esas olarak, fazlar oluşturarak malzemenin mikro yapısını düzenlemek için alaşımlama yöntemi kullanılarak elde edilir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda malzeme özelliklerini güçlendirmek için özel ısıtım işlemleri uygulanmaktadır. Süper alaşımların çoğu yüzey merkezli kübik (FCC) bir yapıya sahiptir ve Demir bazlı (Fe bazlı), Nikel bazlı (Ni bazlı), Kobalt bazlı (Co bazlı) gibi farklı gruplara ayrılabilir. Bu gruplar, karşılık gelen içeriğin en yüksek yüzdesine sahip kimyasal bileşime göre ayrılır. Nikel, Kobalt ve Demir, saf haldeki diğer metallerden daha yüksek bir erime sıcaklığına sahiptir. Ek olarak, alaşımların korozyon direncini, yorulma yaşam döngüsünü ve sürünme direncini arttırmak için Alüminyum (Al), Silikon (Si), Molibden (Mo) ve Krom (Cr) gibi diğer bazı elementler eklenir. Bu nedenle, metallerdeki alaşım elementi bileşim oranı değiştirilerek özellikler değiştirilebilir. Tablo 2.1'de farklı süper alaşımlardaki element bileşiminin yaklaşık aralıklarını göstermektedir [13].

Tablo 2.1. Çeşitli süper alaşımlarda küçük element bileşimi [13].

Element	% Aralık		
	Fe Esaslı	Co Esaslı	Ni Esaslı
Cr	5-25	19-30	5-25
Mo	0-12	0-11	0-12
Al	0-6	0-4	0-6
Ti	0-6	0-4	0-6
Ni	0-5	0-4	0-5
Ta	0-12	0-9	0-12
Rh	0-6	0-2	0-6

Bu küçük elementler, süper alaşımlar içinde ikincil bir çökelmiş faz veya katı bir çözelti sertleşmesi üretir. Ek olarak, karbür fazlar ve tane sınırı rafinerileri ile birleştirilen intermetalik bileşikler, malzemenin güçlenmesine neden olan dislokasyon hareketine gerekli bariyerleri ekler. Tablo 2.2’de yaygın alaşım elementlerini ve bunların süper alaşım üretim prosedüründeki uygulamalarını göstermektedir[13].

Tablo 2.2. Süper alaşım mikroyapısındaki elementlerin etkisi [13].

Etki (a)	Fe Esaslı	Co Esaslı	Ni Esaslı
Katı çözelti güçlendiriciler	Cr,Mo	Nb,Cr,Mo,Ni,W,Ta	Co,Cr,Fe,Mo,W,Ta,Re
FCC matris stabilizatörleri	C,W,Ni	Ni	
MC (metal karbür)	Ti	Ti	W,Ta,Ti,Mo,Nb,Hf
M ₇ C ₃ (metal karbür)		Cr	Cr
M ₂₃ C ₆ (metal karbür)	Cr	Cr	Cr,Mo,W
M ₆ C (metal karbür)	Mo	Mo,w	Mo,W,Nb
Karbonitridler: M(CN)	C,N	C,N	C,N
Karbürlerin genel çökelmesini teşvik eder	P		
Altıgen η oluşumunu geciktirir (Ni ₃ Ti)	Al,Zr		
γ' için solvus sıcaklığını yükseltir			Co

Tablo 2.2. (devamı) : Süper alaşım mikroyapısındaki elementlerin etkisi [13].

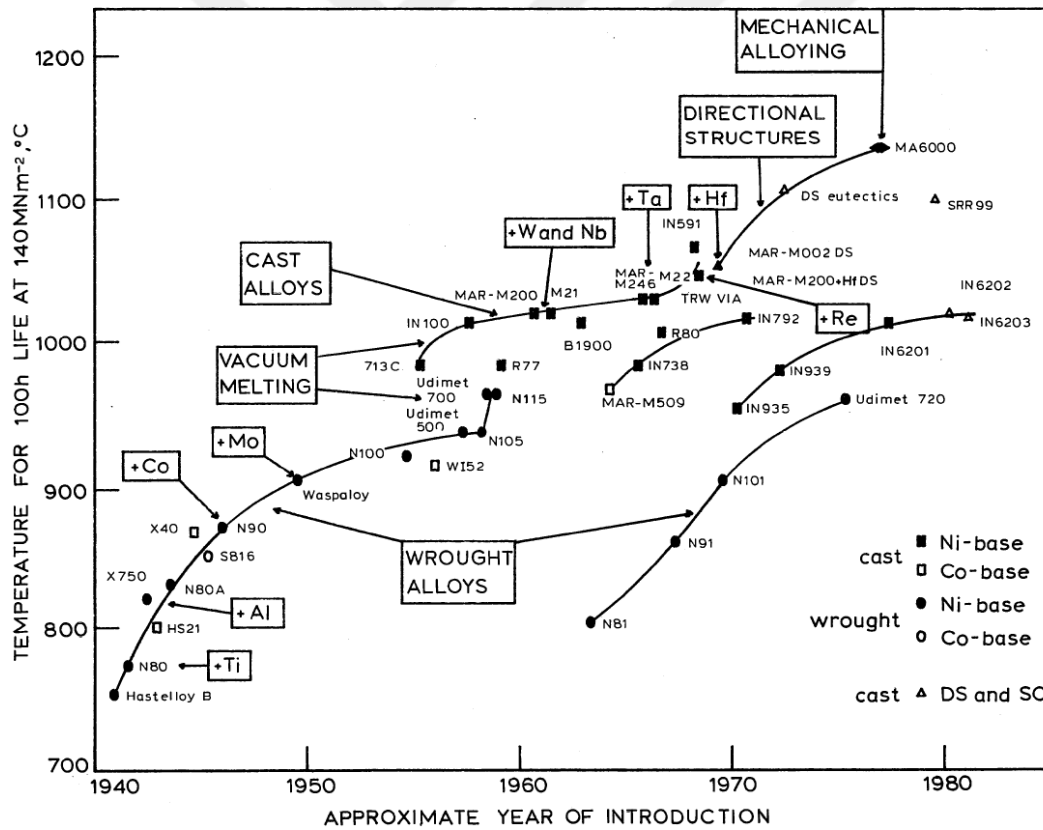
Sertleşme çökeltileri ve/veya intermetalikler	Al,Ti,Nb	Al,Mo,Ti(b),W,Ta	Al,Ti,Nb
oksidasyon direnci	Cr	Al,Cr	Al,Cr,Y,La,Ce
Sıcak korozyon direncini artırır	La,Y	La,Y,Th	La,Th
Sülfürlenme direnci	Cr	Cr	Cr,Co,Si
Sürünme özelliklerini iyileştirir	B		B,Ta
Kopma mukavemetini artırır	B	B,Zr	B(c)
Tane sınırı rafineri			B,C,Zr,Hf
İşlenebilirliği kolaylaştırır		Ni ₃ T,	
γ' kalınlaşmayı geciktirme			Re

(a) Tüm bu etkilerin belirli bir alaşımda olması gerekmez. (b) Ni₃Ti'nin çökeltilmesiyle sertleşme, yeterli Ni mevcutsa da meydana gelir. (c) Çok miktarda bulunursa borürler oluşur.

Süper alaşımların ısı iletkenlik ve ısı ıl genleşme katsayıları gibi fiziksel özellikleri diğer metal alaşımlarına göre daha düşüktür ve bu da ham uygulamalarında bazı sorunlara neden olur. Bunun nedeni, süper alaşımlarda geçiş elementlerinin eklenmesi ve refrakter metallerin bulunmasıdır [14].

2.2. Süper Alaşımların Sınıflandırılması

Uygulamaya bağılı olarak, farklı endüstrilerde kullanılan çok sayıda süper alaşım vardır. Süper alaşım uygulamaları için yüksek sıcaklık dayanımı ve yüzey kararlılığına en çok ihtiyaç duyulan ana endüstriler; hava motoru endüstrileri, enerji santralleri, nükleer enerji endüstrileri, kimya fabrikaları, vb. şeklinde örneklendirilebilir. Uygulama sahasının ve parçanın çalışacağı ortamın sıcaklığı ve agresif olması gibi çalışma koşullarının değiştirilmesiyle, süper alaşımlar aşağıda gösterildiğı gibi farklı şekillerde bulunabilir.



Şekil 2.1. Alaşımların sıcaklık kapasitesi ve giriş yılı; DS yönlü katılaştırılmış, SC tek kristal [15].

Modern süper alaşımlar, işletme ihtiyaçlarına bağılı olarak 15'e kadar alaşım elementinden oluşabilir. Ancak süper alaşımlar aşağıda belirtilen 3 ana grupta tanımlanabilir; [11].

i. Nikel Esaslı

ii. Demir Esaslı

iii. Kobalt Esaslı

Tablo 2.3. Alaşım elementlerinin süper alaşım üzerindeki etkileri.

Etki	Alaşım Elementleri											
	Cr	Al	Ti	Co	Mo	W	B	Zr	C	Nb	Hf	Ta
Matris	X			X	X	X						
Kuvvetlendirme												
γ' -oluşturucular		X	X							X		X
Karbür Oluşturucular	X		X		X	X				X	X	X
Tane Sınırlarının Güçlendirilmesi							X	X	X		X	
Oksit Ölçekli şekillendiriciler	X	X										

Seçilen elemanların yanı sıra, bu alaşımlar malzemenin ortam koşullarına karşı direncini arttırmak için farklı güçlendirme işlemlerine tabi tutulabilir. Bu süreçler aşağıdaki gibi özetlenebilir;

 Katı Çözelti Güçlendirme;

Süper alaşımlar, matris kafeslere oturabilecek birçok farklı boyutta eleman içerir, bu, kafeslerin yükleme altındaki davranışını değiştirerek güçlendirmeye neden olur.

 Çökeltme Güçlendirme;

Süper alaşımlar, Ti, Al gibi yüksek montajlı alaşım elementleri ile ana elemente dayanan bir çökeltme biçimi içerir. Katı çözelti kafeslere sahip bu çökelttiler, dislokasyon hareketi için elverişsiz bir ortam yaratır.

Tutarlılığın Güçlendirilmesi;

Matris kafesleri ve çökeltili kafesleri arasındaki fark, birbirleri arasında, dislokasyon hareketi üzerinde yaklaşan bir etkiye neden olan kafes uyumsuzlukları yaratır.

Tane Sınırı Güçlendirme;

Tane sınırları gibi yüksek enerjili bölgeler dislokasyon hareketine neden olabilir.

Bu dört güçlendirme mekanizmasının yanı sıra bazı uygulamalar veya bazı özel ihtiyaçlar (sürünme, yorulma vb.) için bazıları uygun olmayabilir ancak çökeltilme sertleştirme yöntemi süper alaşım üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [16].

Üretim için süperalaşımlarda çeşitli güçlendirme yöntemleri uygulanabilir. Ayrıca, çalışma koşulu ihtiyaçlarını karşılamak için malzeme form seçimi de önemlidir. Uygulamalarına bağlı olarak süper alaşımlar; çubuk, dövme (dövme), dökme, yönlü katılaşmış, tek kristal, 3 boyutlu baskılı vb. şeklinde bulunabilir.

2.2.1. Demir esaslı (Fe bazlı) süper alaşımlar

Demir bazlı süper alaşımlar, östenitik çeliklerin kimyasal ve faz bileşimindeki ilerlemelerle kurulmuştur. İkincil intermetalik çökeltilmiş faz parçacıkları ve katı çözeltili sertleştirme elemanları ile birleştirilmiş FCC kristal matrisi, malzemenin alt yapılarıdır. İkincil faz olarak çökelme, malzeme mukavemetini 750 °C'ye kadar tutan 'faz (Ni_3Al , Ni_3Ti) ve "faz (Ni_3Nb) olarak adlandırılır. Düşük miktarda Alüminyum, Titanyum ve Niyobyum ile yüksek Nikel yüzdesi ilave edilerek üretilir. Bu çökeltilmiş fazlar, Nikel ve Kobalt bazlı olanlara kıyasla, 540-700 °C sıcaklık aralığında Demir bazlı süper alaşımların daha yüksek sürünme mukavemeti ile sonuçlanır. Ayrıca mikro yapıya yaklaşık %20 oranında Krom eklenir. Kromun bu yüksek yüzdesi, östenitik matris içindeki katı çözeltili sertleştirme mekanizması ile ilgilidir [17].

Demir bazlı süper alaşımlar bazen Nikel-Demir bazlı süper alaşımlar olarak adlandırılır. Bunun nedeni, östenitik FCC matrisi içindeki yüksek Nikel yüzdesi (%25'ten fazla) ile ilgilidir. Malzemenin sıcaklığı 750 °C üzerine çıktığında, ' fazı - Ni_3Ti fazına dönüşür. Yeni faz, katmanlı ve altıgen bir kristal morfolojisine sahiptir. Kristal şeklinin bu dönüşümü, 900-1000 °C çalışma koşullarında malzemenin sürünme mukavemetinde bir azalmaya neden olur. Bu nedenle, metal karbür (MC) ve karbon nitrür (CN) parçacıkları, Demir bazlı süper alaşımlara güçlendirici ajanlar olarak yüksek sıcaklıklarda eklenir [17, 18].

Süper alaşım türleri arasında, Demir bazlı olanlar işleme sırasında en az kesme kuvvetini üretir. Bunun nedeni, bu alaşımların yüksek sıcaklıklarda diğer türlere göre daha düşük mukavemete sahip olmaları ile ilgilidir. Bununla birlikte, daha düşük sıcaklıklarda (540-700 °C), umut verici mukavemet, sürünme ve aşınma direnci gösterirler. Ek olarak, bu alaşımların düşük termal genleşme katsayısı onları miller, halkalar ve gövde parçaları için uygun bir malzeme yapar [19].

2.2.2. Kobalt esaslı (Co bazlı) süper alaşımlar

Diğer süper alaşımlar gibi, Kobalt süper alaşımının çekirdek yapısı, katı çözelti sertleştirme ve karbür fazlar ile güçlendirilmiş östenitik FCC matrisidir (faz). Nikel ve Demir bazlı süper alaşımlarla karşılaştırıldığında, Kobalt bazlı süper alaşımlarda intermetalik bileşiklerin (' ve " fazları) çöktürülmüş ikincil fazları aktif değildir. Ancak katı çözelti mekanizması Nikel bazlı süper alaşımlara benzer [20]. Aslında hem Nikel hem de Kobalt östenitleştirici maddelerdir, yani yüksek sıcaklıklardaki mukavemet ve korozyon direncine bağlı olarak birbirleriyle ikame edilebilirler. Genel olarak, Kobalt bazlı süper alaşımlar, 800 °C'nin altındaki sıcaklıklarda Nikel bazlı olanlara kıyasla daha düşük mukavemete sahiptir. Bununla birlikte, sıcaklık yükseldikçe, mukavemetlerini, yorulmalarını ve korozyon dirençlerini korurlar, bu da onları daha yüksek sıcaklık uygulamaları için daha çekici bir malzeme haline getirir [17]. Ek olarak, Kobalt bazlı süper alaşımların (Stellite 6B) daha yüksek aşınma direnci, onları yüksek sıcaklık uygulamaları için bir kaplama malzemesi yapar.

Diğer süper alaşım türlerine benzer şekilde, Kobalt bazlı süper alaşımlar zorlu koşullarda yüksek çekme ve korozyon direnci sağlar. Ancak işleme sürecinde iş parçasının düşük ısı iletkenliği ve kesme için gereken yüksek kesme kuvveti, takım ömrünün ve yüzey kalitesinin azalmasına neden olur. Ek olarak, kesme sıvılarının ve soğutma sıvılarının kesme kuvvetinin azaltılmasına yardımcı olarak kullanılması, difüzyon nedeniyle mikroyapı değişiklikleri, çevre kirliliği ve sağlık riskleri gibi çeşitli sorunlara neden olur. Bu problemler, araştırmacıları süper alaşımların işlenebilirliğini geliştirmek için diğer alternatifleri araştırmaya yöneltmektedir [11, 20].

2.2.3. Nikel esaslı (Ni bazlı) süper alaşımlar

Nikel bazlı süper alaşımlar, yüksek sıcaklıklarda üstün akma, yorulma ve sürünme mukavemetleri nedeniyle en çok kullanılan ve metalürjik olarak geliştirilmiş süper alaşımlar arasındadır [21]. Bu alaşımlar, mikro yapı içerisindeki güçlendirme

mekanizmalarına göre üç ana gruba ayrılabilir. Birinci sınıf, östenitik FCC matrisi (faz) içindeki intermetalik bileşiklerin ikincil çökelmiş faz parçacıkları ile güçlendirilir. Eklenen metalik elementlere göre iki çökeltilmiş ' ' ve ' ' fazı üretilir. Nikel-Titanyum/Alüminyum alaşımları "yi oluşturur ve Nikel-Niyobyum alaşımları" fazlarını başlatır.

İkinci sınıf, katı çözelti güçlendirme mekanizması kullanılarak geliştirilmiştir. Bu, alaşım elementlerinden atomlar alınarak ve metalin mukavemetini arttırmak için ana metalin kristal kafesine eklenerek yapılır. Katı çözelti sertleştirmesinde alaşımlama için kullanılan elementler, düşük difüzyon hızının yanı sıra nispeten yüksek sıcaklıklarda iyi kafes kohezyonunu destekleyen yüksek erime sıcaklıklarına sahiptir. Bu ana mekanizmaya ek olarak, bazıları yüksek sıcaklıklarda daha fazla dayanıklılık için küçük karbür/metaller arası çökeltilme kullanabilir. Karbür fazlarının optimize edilmiş yüzdesi, alaşımın kopma mukavemetini artırır. Ancak daha yüksek miktarları, parçacıkların gevrek özellikleri göz önüne alındığında çatlak ilerlemesini başlatır. Sonuç olarak, düşük süneklik ve kopma mukavemeti ile sonuçlanacaktır.

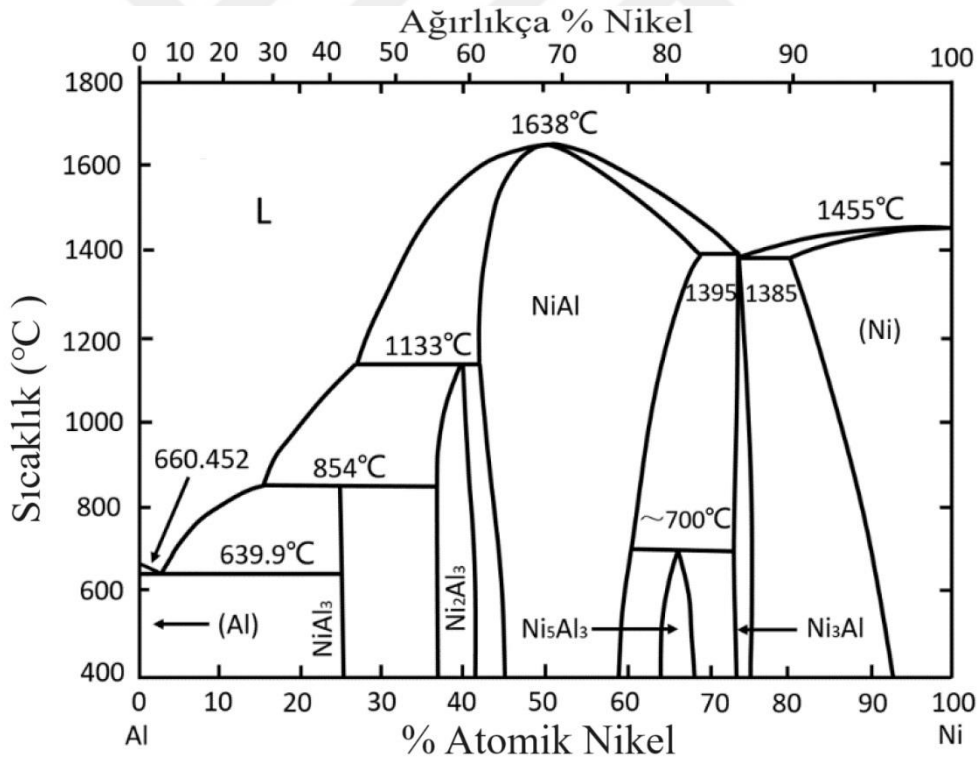
Son olarak, Nikel bazlı süper alaşımların diğer sınıfı, itriya oksit (Y_2O_3) gibi inert parçacıkların çökeltilmiş fazlar ile bağlanmak için mikro yapıya dağıtıldığı Oksit Dağılım Güçlendirme (ODS) yöntemi ile tasarlanmıştır [13, 22]. Mekanizma esas olarak mekanik alaşımlama ve çökeltilmiş fazda kaba ince uzun taneler oluşturan ikincil bir yeniden kristalleştirme ısı işlem yöntemi ile yürütülür. Bu modifikasyon, kararlı durum bölgesinde, malzemenin yüksek sıcaklıklarda sürünme performansını uzatan sürünme-kopma tepkisine bir transfere neden olur [23]. Nikel bazlı süper alaşımların mikro yapısı ve mukavemeti, sıcaklık ve gerinim oranı ile büyük ölçüde değişir [24]. Ek olarak, bu alaşımlar, düşük korozyon direnci nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamalarında umut verici yorulma, sürünme ve akma dayanımı göstermez. Bu kusur, uzay aracı roketlerinin yanma odalarında kullanılan Nikel-Krom bazlı olanlar gibi yeni bir süper alaşım kategorisinin geliştirilmesiyle sonuçlandı [25]. Ek olarak, bu alaşımların nispeten yüksek verim ve nihai çekme dayanımları, nükleer ve havacılık endüstrilerinde geniş bir uygulama fırsatı sunar [26].

Genel olarak Nikel bazlı süper alaşımlar yüksek sıcaklıklarda (metal kesme sıcaklıkları) mukavemetlerini korurlar. Bu nedenle diğer tiplere kıyasla sofistike bir işleme torna tezgahı ve kesici takım gereklidir. Ek olarak, optimum kesme performansı için, yüksek miktarda kesme ve sürtünme kuvveti, takım aşınması ve tırlama

titreşimlerini azaltmak için alışılmadık bir yaklaşım talep edilmektedir. Tüm bunlar göz önüne alındığında, iş parçasının ön ısıtılması ve malzemenin çekme ve kesme mukavemetinin azaltılması, optimal kesme işlemi için umut verici bir yaklaşımdır [27].

2.3. Nikel Alüminid (Ni-Al) İntermetalikleri

Nikel alüminid intermetalik bileşikler, yüksek ergime derecesi, iyi mukavemet ve yüksek sıcaklıkta oksijen bulunan yerlerde malzemenin yüzeyinde meydana gelen alümina (Al_2O_3), nikel oksit (NiO) ile nikel alüminad ($NiAl_2O_4$) olarak koruyucu oksit tabakasına sahiptir. Nikel alüminidler sahip oldukları özellikleri itibari ile yüzey kaplaması ya da yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilen intermetalik bileşiklerdir. $NiAl_3$, Ni_5Al_3 , Ni_2Al_3 , $NiAl$ ve Ni_3Al intermetalik bileşiklerler Ni-Al ikili faz diyagramında meydana gelen bileşiklerdir [33, 34]. Şekil 2.2’de Al-Ni ikili faz diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Al-Ni sisteminin ikili faz diyagramı [32].

Nikel bazlı süper alaşımların alüminyumlama işlemi sırasında, kaplamanın üst yüzeyinde koruyucu bir β -NiAl fazı oluşur. Şekil 2.2’de Al-Ni ikili faz diyagramı görülmektedir. Bu faz, yüzeyde koruyucu Al_2O_3 oluşumunu sağlayan β -NiAl’ın yüksek alüminyum içeriği nedeniyle Ni_3Al ve $NiAl$ fazlar diğer alüminid fazlara

kıyasla alüminid kaplamalar için en uygun fazdır. Ni_3Al ve NiAl fazlarının bazı dezavantajları vardır. Ni_3Al fazının en önemli dezavantajlarından biri, kararlı bir oksit oluşumu olmayan bir oksit üretmesidir. Ayrıca NiAl fazı oksidasyon sırasında gevrek davranış gösterir [31].

Şekil 2.2'den de anlaşılacağı gibi, β - NiAl fazı geniş bir aralıkta oluşabilmektedir. Dış katman (β NiAl) ve interdifüzyon bölgesi (IDZ) gibi iki katman alüminid kaplama vardır. IDZ, substrat ve alüminid kaplamanın bileşim farkı nedeniyle difüzyon mekanizması ile oluşturulur. Cr, Ni, Ti, Nb vb. gibi bazı substrat elementleri, alüminid kaplamanın çeşitli bölgelerindeki düşük çözünürlükleri nedeniyle IDZ boyunca çöker [32].

Ni-Al ikili fazlarından olan Ni_3Al intermetalik bileşiği yüzey merkezli kübik (YMK) yapısı türevi olan L_{12} yapısına, NiAl intermetalik bileşiği hacim merkezli kübik (HMK) yapısı türevi olan B_2 yapısı ile farklı kafes yapısı sistemlerine sahiptirler. Ni-Al bileşiminden oluşan intermetalik bileşiklerden Ni_3Al , L_{12} kristal yapısına, NiAl ise B_2 kristal yapısına sahip olmaları ile nikel alüminidler bileşikleri arasında en kararlı yapıya sahip olanlarıdır. Tablo 2.4'de NiAl ikili faz diyagramlarında oluşan fazlar, sembolleri ve bileşim ağırlık yüzdeleri verilmektedir[33, 34].

Tablo 2.4. Ni-Al ikili faz diyagramında fazların bileşim oranları ve sembolleri.

Faz Gösterimi	Ağ %Ni, Bileşim Oranı	Sembol
(Al)	0-0,24	cF4
NiAl_3	42	oP16
Ni_2Al_3	55,9-60,7	hP5
NiAl	61-83	cP2
Ni_5Al_3	79-82	---
Ni_3Al	85-87	cP4
(Ni)	89-100	cF4

Nikel alüminid bileşikler sahip oldukları özellikler sayesinde uzay-havacılık sektöründe, buhar ve gaz tribünleri endüstrisinde, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan iş parçaları endüstrisinde, tercih edilen mühendislik malzemeleri olarak tercih edilmektedirler. Ancak diğer intermetalik bileşiklerinde de karşılaşılan oda sıcaklığında düşük tokluk ve hasar toleransı gibi dezavantajları da vardır[33, 34].

Nikel alüminid bileşikleri sağladıkları düşük yoğunluk özelliklerin sayesinde türbin kanatları ve fren disklerinde %30'a yakın ağırlık kazanımı avantajı sağlamaktadırlar. Ayrıca yüksek termal iletkenliği özellikleri sayesinde ise termal granyat ve kanat profillerinde yüksek soğutma verimliliği sağlanmasında avantaj sağlamaktadırlar. Nikel ve demir elementlerinin nikel ile oluşturduğu intermetalik fazlarının alüminyum oranı, ergime sıcaklığı ve oluşum ısısı bakımından kıyaslanması Tablo 2.5'te görülmektedir[33, 34].

Tablo 2.5. Nikel ve demir alüminidlerin fazların karşılaştırılması [34].

İntermetalik	Alüminyum Oranı (%)	Oluşum Isısı (kcal/mol)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Ni ₃ Al	13,28	-66,6±1,2	1395
NiAl	31,49	-28,3±1,2	1639
Ni ₂ Al ₃	40,81	-67,5±4,0	1133
NiAl ₃	57,95	-36,0±2,0	854
Fe ₃ Al	13,87	-16,0	1502
FeAl	32,57	-12,0	1215

Ni-Al faz diyagramı incelendiğinde Ni₃Al, NiAl, Ni₂Al₃, NiAl₃ ve Ni₂Al₅ gibi intermetalik bileşikler meydana geldiği görülmektedir. NiAl intermetalik bileşiği yüksek ergime derecesi, düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci ve yüksek oksidasyon dayanımı gibi özellikleri sayesinde diğer intermetalik bileşiklere nazaran dikkat çekmektedir. Nikel içeriği bakımından zengin sistemlerde kararlı yapıları sayesinde Ni₃Al ve NiAl intermetalik bileşikleri ayrılmaktadır. Bu iki intermetalik bileşikler sergiledikleri bu kararlı yapı özellikleri sayesinde uzay-havacılık

sektöründe ve yüksek sıcaklık uygulamalarında yaygın olarak tercih edilen intermetalik bileşiklerdir[33, 34].

Nikel esaslı süperalaşımlarına yüksek mukavemet özelliği sağlayan intermetalik bileşiği Ni_3Al fazıdır. Geleneksel malzeme ya da alaşımlara kıyasla Ni_3Al intermetalik fazı içeren malzemeler artan sıcaklıkta akma mukavemetleri oldukça yüksektir. Tek kristal yapısına sahip olmasına rağmen Ni_3Al intermetalik bileşikler yüksek süneklilik özelliği sergilemektedir. NiAl fazlı intermetalikler içeren malzemelerin ise bir çok avantajları vardır. Nikel esaslı süperalaşımlara göre yüksek oksidasyon dayanımı, yüksek termal iletkenlik ve düşük yoğunluk gibi avantajlara sağlamaktadır. Tablo 2.6'de bu iki intermetalik bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri gösterilmiştir[33, 34].

Tablo 2.6. Ni_3Al ve NiAl fazlarının fiziksel özellikleri ve değerleri [34].

Fiziksel Özellik	Ni_3Al	NiAl
Elektriksel öz direnç ($10^{-8} \Omega\text{m}$)	32,59	8-10
Isıl iletkenlik değeri (W/m.K)	28,85	76
Isıl genleşme değeri ($10^{-6}/\text{K}^{-1}$)	12,5	13,2
Latis parametresi (nm)	0,357	0,2887
Elastik modülü (GPa)	169	188
Erime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	1395	1682
Spesifik ısı değeri (J/g.K)	0,54	0,64

Nikel alüminid intermetalik bileşikleri, yüksek sıcaklıklarda oluşan koruyucu oksit tabakaları olan alümina (Al_2O_3), nikel oksit (NiO) ve nikel alüminad (NiAl_2O_4) gibi yapılar sayesinde birçok farklı sektörde uygulama alanı bulmaktadır. Yüksek sıcaklık uygulamalarında ve kaplama proseslerinde sağladıkları özelliklerden dolayı tercih edilen malzemelerdir. NiAl intermetalik bileşiğine sahip malzemeler genellikle yüksek sıcaklık kaplamalarında, su ve gaz tribünlerinde, valflerde ve kesici takımlarda kullanılmaktadır. Ni_3Al intermetalik bileşikleri ise, çelik endüstrisinde; haddeleme merdanelerinde, yakma tüplerinde ve fırın rulolarında, dövme endüstrisinde; hasarlı

kalıpların onarımında, ısı dayanımı yüksek dövme kalıplarında, kimyasal sanayi endüstrisinde; tüp askılarında, fosfat kalsinasyonun proseslerinde kullanılan panetlerde, pompa türbinlerinde, yüksek sıcaklıkta çalışan reaksiyon hücrelerinde, uzay-havacılık endüstrisinde ise oksidasyon ve korozyon direnci istenilen parçalarda gibi bir çok farklı uygulama alanlarında en çok tercih edilen malzeme türlerindendir[33, 34].

2.3.1. Ni₃Al intermetalik bileşiği

Ni₃Al intermetalik bileşiği yüzey merkezli kübik (YMK) yapı türevi olan L₁₂ kristal yapıya sahip bileşik türüdür. Bileşik yoğunluğu 7.5 gr/cm³'dür bu yoğunluk oranı ile süperalaşımların yoğunluğundan daha hafifken, titanyum alaşımların yoğunluğundan daha ağırdır. Ni₃Al intermetalik bileşiği, nikel ve alüminyum elementlerinden daha yüksek bir erime derecesine ortalama olarak 1395 °C'ye sahip olmakla birlikte ayrıca 1380 °C'deki sıvı Ni-Al bileşimi ve B2 fazına sahip NiAl bileşiği ötektik eşiğe sahiptir. Ni₃Al intermetalik bileşimi erime derecesine kadar kararlı bir yapıya sahiptir. Oda sıcaklığı seviyesinden 700 °C'ye kadar sıcaklığın artması ile birlikte akma geriliminde artış meydana gelirken, 700 °C'den sonra ise yumuşama meydana gelmektedir. Bununla birlikte akma geriliminin artmasındaki bir başka etken ise tane boyutundaki azalmadan da kaynaklanabilmektedir. Ni₃Al intermetalik bileşiminin maksimum mukavemet özelliği, 600 ile 800 °C sıcaklık aralığındaki kayma bölgesinde meydana gelmektedir. Oda sıcaklığında gevrek davranış seğıilemesinde en büyük etkenin düşük polikristal yapısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Yapısal boşluklara sahip olmasına rağmen yüksek mekanik özellikler sergilemektedir. Ni₃Al intermetalik bileşiği Ni-bazlı süperalaşımlarda ikincil faz olarak tercih edilmektedir. Tek fazlı yapıdan farklı olarak Ni₃Al'ün sıcaklığın artmasıyla mukavemetinde değişiklik meydana gelmemesidir. Ni₃Al intermetalik bileşimi tek kristalli faz yapısında bulunması halinde sünek özellik sergilerken, çok kristalli faz yapısında ise kırılgan yapı özelliği seğıilemektedir. Çok kristalli Ni₃Al intermetalik bileşiği gevrek yapıya ve taneler arası kırılmadan meydana gelebilecek hasarlara uğrayabilme özelliklerine sahip iken, tek kristalli Ni₃Al intermetalik bileşimi yüksek mukavemet özelliği sergileyebilmektedir. Bundan dolayı çok kristalli yapıdaki Ni₃Al intermetalik bileşimindeki gevrek özelliği zayıf tane sınırının sonucu ile meydana geldiği şeklinde yorumlanmaktadır[33, 34].

Oda sıcaklığı koşullarında özellikle nemli ortamlarda hidrojen'den kaynaklı bölgesel gevşekleşme oluşabilmektedir. Çok kristalli Ni_3Al intermetalik bileşiğinin gevrekliği, Bakır (Cu), Kobalt (Co) ya da Platin (Pt) gibi alaşımlarla makro alaşımlama yapılarak azaltılabilir. Bir başka yöntem ise, yetersiz Al içeriğine sahip Ni_3Al intermetalik bileşiği Bor ile mikro alaşımlama yapılarak gevrekliği giderilebilir. Ni_3Al intermetalik bileşiğinin sürtünme direnci, jet motor tribün ağızlarında kullanılan Ni-bazlı süperalaşımlar ile kıyaslanamasa bile, bir çok süperalaşım ile kıyaslanabilir. Ni_3Al intermetalik bileşiğin içindeki Al miktarı, 1200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda koruyucu bir tabaka olan kararlı Al_2O_3 oluşmasında yeterli olmaktadır. Bu sebepten dolayı Ni_3Al intermetalik bileşiğinin yüksek sıcaklık derecelerinde oksitlenme direnci yüksektir. Sürtünme direnci, düzensiz alaşımlarda düşük sıcaklık derecelerinde yüksek olmasına karşın, dislokasyonların ısı aktivasyon hareketleri sonucu sıcaklık derecelerinin artması ile düşmektedir. Fakat Ni_3Al intermetalik bileşiminde bu davranış tam tersi şeklinde meydana gelmektedir[33, 34].

Ni_3Al intermetalik alaşımları, yüksek erozyon, mukavemet ve de oksitlenme direnci sonucu meydana gelen aşınmaların ve yüksek yorulma direnci gerektiren kullanım alanlarında; su, gaz ve buhar tribünleri, otomotiv parçaları ile uçakların bağlantı elemanı olarak kullanılan parçalarda ve sabit kalıp gibi uygulamalarda tercih edilen malzemelerdir. Vanalar, piston başı, piston halkası, emliyet valfleri ve dizel motorlardaki dönen parçalar gibi malzemelerin üretimi yapılan sektörlerin gelişen teknolojiyle özellikleri iyileştirilerek bu alanlar için uygulamalarda umut vermektedir. Son yıllarda ise farklı kullanım alanlarında tercih edilen intermetalik bileşiklerinden bir tanesi olmaya başlamıştır. Son zamanlarda pompa pervanelerinde, sıcak presleme kalıplarında, aşındırıcı mekanizmalarında, uzay havacılık sektöründe yüksek sıcaklık derecelerinde oksidasyon ve korozyon direnci sergileyen malzemelerde, içten yanmalı motorların hareketli parçaları ile yüksek sıcaklığa maruz kalan parçalarda, yüksek basınç altında çalışan pompa, elektronikler parçalarda, hidrolik sistemlerinde kullanılan yedek parça elemanlarında ve endüstriyel ısıtıcı tellerde yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır. Ni_3Al intermetalik alaşımları yüksek sürtünme direnci gerektiren yerlerde kullanılan jet motorların uç kısımlarında kullanılan süper alaşımlara aday malzeme olarak kullanılabilmektedir. Düzensiz kristal sistemine sahip alaşımların sürtünme direnci, düşük sıcaklık derecelerinde yüksektir ve dislokasyon

hareketi sonucu meydana gelen ısı enerjisi artışı nedeni ile düşüş göstermektedir, fakat Ni_3Al intermetalik bileşiğinde bu durum farklılık göstermektedir[33, 34].

2.3.2. NiAl intermetalik bileşiği

NiAl intermetalik bileşiği, en geniş intermetalik gruplardan bir tanesi olup, NiAl intermetalik bileşiği, HMK yapıya yapısının farklı çeşitlerinden olan kübik B_2 yapısı ile en iyi bilinen intermetalik bileşiklerden bir tanesidir. NiAl intermetalik bileşiği içeriğinde %50 Al ihtiva ettiği için $1640\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında ergime dercesine sahiptir. Stokiyometrik bileşim yoğunluğu $5,9\text{ gr/cm}^3$ olmakla birlikte nikel esaslı alaşımlara kıyasla oldukça düşük değere sahiptir bununla birlikte yoğunluk değeri azalan alüminyum miktarıyla artış gösterir. Ayrıca stokiyometrik bileşimdeki polikristal yapıya sahip NiAl intermetalik bileşiğinin elstatik modülü ortalama 235 GPa değere sahiptir. Düşük sıcaklık derecelerinde nispeten sürtünme direnci yüksek olmasına rağmen yüksek sıcaklık derecelerine lineer olarak azalmaktadır[33, 34].

NiAl intermetalik bileşiği tam doymuş olarak %60'dan fazla Ni içermesi ısı işlem prosesi olan martenzetik dönüşüm oluşabilir, lakin Ni_5Al_3 ya da Ni_3Al intermetalik bileşiklerinin çökmesi veya ayrışması esnasında yüksek sıcaklık derecelerinde tavlama ve ani su verme işlemleri sayesinde kaçınılabılır. Martenzit dönüşüm sıcaklığı, %60 Ni içerikli bileşikte $-240\text{ }^\circ\text{C}$ 'den %70 Ni içerikli bileşikte $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklara kadar bileşik içeriğindeki nikel miktarının doymuşluk seviyesinin artması ile doğrusal bir artış göstermektedir. NiAl intermetalik bileşiğinin martenzit dönüşüm uygulamalarında Ni elementinin zenginliği yüzeyde gerilimlere sebebiyet verebilmektedir. B_2 kristal yapısı ile NiAl intermetalik bileşiği, yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilen bir çok alüminidlerden farklı olarak, yüksek sıcaklık oksitlenme prosesinde meydana gelen koruyucu Al_2O_3 tabakası sayesinde mikemmel bir oksidasyon direnci göstermektedir. NiAl intermetalik bileşiği, bazı silisit bileşiklerinden başka gerçek intermetalik oksidasyon direnci göstermektedir. Yüksek oksidasyon direnci sergilemesinin fiziksel nedeni incelendiğinde, Al elementinin miktarının yeterince fazla olmasından kaynaklandığı ve Al elementinin yayılımının iç hacim oksitlenmesinden kaçınmasıyla tüm sıcaklık derecelerinde yüzeyde koruyucu bir Al_2O_3 tabakasının hızla oluşumundan kaynaklandığı anlaşılmaktadır[33, 34].

Oksidasyon direncinin Pt, Hf, Zr ve Y gibi elementlerinin mikro alaşımlanmasıyla arttırdığı bilinmektedir. NiAl intermetalik bileşiği düşük sıcaklık derecelerinde, düşük sünekliğe ve düşük kırılma tokluğuna sahip olmasına rağmen yüksek ergime

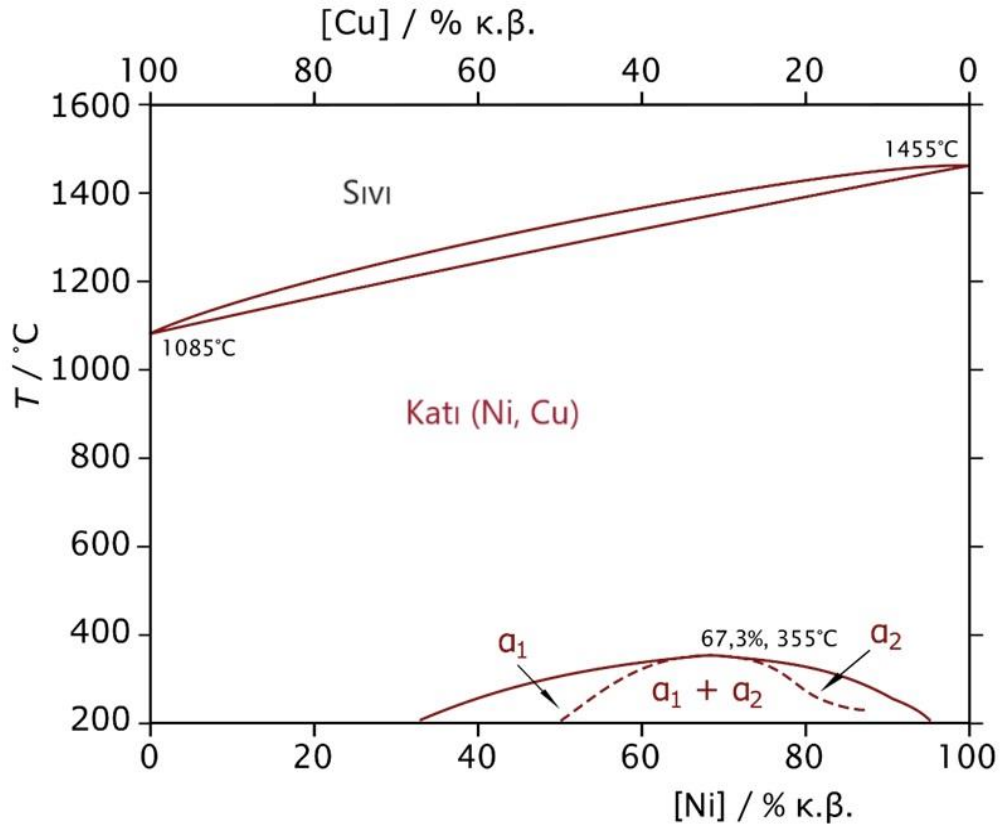
derecesine, yüksek korozyon, yüksek iletkenlik ve düşük yoğunluk ile plastik deformasyonu kolaylaştıran CsCI kübük yapısına sahip olması sebebiyle bir çok kullanım alanında yer bulabilmektedir. NiAl intermetalik bileşiklerinin kullanım alanları, vana ve yanma odası contalarında, ısı bariyer kaplamalarda, erozyon korozyonları ile çok karşılaşılan su, hava ve gaz tribünlerinde, fırın sabitleyecilerinde, yüksek sıcaklıklara dayanabilen kalıplarda, sürtünmesi yüksek olan kesici takımlarda, sabit kalıp yapımı, sürtünmesi yüksek olan kesici takımlarda, otomotiv turbolarında yarıiletken olarak, otomotiv ve gemi pistonlarında, fırın sabitleyicilerinde, ısıtma fırınlarında yer alan merdanelerde, gıda sektöründe, plastik sektöründe ve ilaç sektöründe olarak sıralanabilmektedir[33, 34].

2.3.3. Ni_2Al_3 intermetalik bileşiği

Nikel-alüminid intermetalik kompozit kaplamalar düşük yoğunluk, iyi oksidasyon direnci ve mükemmel yüksek sıcaklık dayanımı özelliklerine sahiptir. Belirli koşullar altında, $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , $NiAl$ ve Ni_3Al dahil olmak üzere metal Ni ve Al arasında bir dizi metallerarası bileşik oluşturulabilir. Ni-Al faz diyagramında, $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , $NiAl$, Ni_3Al gibi dört intermetalik bir denge dışı faz Ni_5Al_3 bulunmaktadır. Dar bir bileşim aralığına sahip $NiAl_3$ sıklıkla Al açısından zengin fazda görülür. Buna karşılık, Ni_2Al_3 'ün diğer üç kararlı fazı olan $NiAl$ ve Ni_3Al daha geniş bir aralığa sahiptir ve elde edilmesi kolaydır [35, 36]. Ayrıca Ni_2Al_3 , $NiAl$ ve Ni_3Al 'den oluşan intermetalik kaplamalar, farklı yöntemlerle hazırlanan diğer metal substratları korumak için kullanılır. Bu intermetalik bileşikler yalnızca metallerin dayanıklılığına ve seramiklerin yüksek sıcaklık direncine sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda düşük yoğunluk ve yüksek erime noktası özelliklerine de sahiptirler ve bu sayede yüksek sıcaklık alanında büyük uygulama potansiyeline sahiptirler. Ni_2Al_3 intermetalik bileşikler, yüksek sıcaklıkta oksidasyona ve korozyona karşı iyi bir dirence sahiptir ve yüksek sıcaklıkta koruma alanında geniş bir uygulamaya sahiptir. Bununla birlikte dezavantaj olarak, Ni_2Al_3 intermetalik bileşiklerinin oda sıcaklığında yüksek kırılma dayanıklılığına sahip olmasıdır, bunun nedeniyle intermetalik bileşiklerin oluşturulması ve işlenmesi zordur. Bu sebeplerle birlikte, bir alaşımın yüzeyine Ni_2Al_3 kaplamasının hazırlanması, mühendislik uygulamasını teşvik etmek için umut verici bir yaklaşımdır [36].

2.4. Monel 400

Süper alaşımlar, yüksek sıcaklıkta (0,9 Tm'ye kadar) mekanik ve korozyona/oksidasyona dayanıklı özelliklerini koruyan, ticari olarak temin edilebilen tek malzeme olmaları nedeniyle, yüksek sıcaklıklar için kullanılan ana malzeme sınıfıdır [6]. Nikel esaslı süper alaşımlar, yüksek çekme mukavemeti, yüksek sürünme direnci ve yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık gibi üstün mekanik özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılmaktadır [5]. Nikel esaslı süper alaşımlar üstün özelliklerinden dolayı ağırlıklı olarak uzay havacılık, otomobil, savunma, enerji üretimi, denizcilik, gaz türbinleri, nükleer reaktörlerde, kimyasal işleme, kirlilik kontrolü, petrokimya, medikal, biyomedikal ve müzik aletleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır [7]. Hem nikelin yüzey merkezli kübik (YMK) hemde bakırın YMK yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Nikel ($a=3.62 \text{ Å}$) ve bakır ($a=3.62 \text{ Å}$) çok yakın değerlere sahiptirler. Böylece nikel ve bakır her oranda katı çözelti oluşturmakta olup bunların tümü tek fazlı yapıya sahiptir. Nikel-bakır denge diyagramı Şekil 2.3'de verilmiştir [37, 38].



Şekil 2.3. Cu-Ni denge diyagramı [38].

Monel 400, özellikle nispeten düşük maliyetli, geniş bir sıcaklık aralığında yüksek dayanım, tokluk, sertlik, mukavemet, yüksek korozyon direncine ve kimyasal tepkimelere karşı dirençe sahip üstün özelliklerinden dolayı kimyasal işleme ve denizcilik sektörlerinde tercih edilen nikel bazlı (Ni-Cu) bir süperalaşımdır [5, 7].

Monel 400 süperalaşımının temel elementleri Ni-Cu karışımıdır ve 1901 yılında International Nickel Company (INCO) tarafından yapılan çalışmalar sonucunda bulunmuştur. Önceleri sac levha olarak üretilirken zaman geçtikçe 1920'lerde Monel 400'ün diğer formlarıda ortaya çıkmıştır [39, 40]. Bu alaşım altıgen, küresel, boru, boru, levha, şerit, levha ve kordonu içeren birkaç standart şekle sahip olmalıdır. Monel'i yapmak için kullanılan bakır ve nikel oranları, Ontario madenlerinde bulunan nikel cevherinde keşfedilen oranlara benzer [41]. Geniş bir sıcaklık çalışma aralığında gösterdiği yüksek kalitelilik ve dayanıklılığından dolayı, zarar verici koşullarda tercih edilen alaşımlardan bir tanesidir. Monel 400, birçok alanda geniş bir kullanım alanına sahiptir [39, 40]. Alaşım oda sıcaklığında biraz manyetiktir [41].

Ayrıca bakıra kıyasla daha yüksek atmosferik korozyon direnci göstermektedir. Özellikle deniz suyuna, alkali, tuzlu ve asidik ortamlara karşı üstün direnç gösterir [5]. Ayrıca, daha yüksek korozyon direnci, iyi süneklik ve kolay soğuk işleme, Monel 400 alaşımını çok çeşitli atmosferik, tuzlu su, asidik ve alkali ortam uygulamalarında destekler [42, 43].

Monel 400 ayrıca birçok korozif ortamda mükemmel direnç gösterir ve bu nedenle korozif ortama maruz kalan uygulamalarda kullanılır. Monel 400, özellikle kimyasal işleme ve denizcilik alanlarında birçok alanda yüksek oranda kullanılmaktadır [44]. Göreceli oksidasyon ve sürünme dirençleri nedeniyle, buhar jeneratörü borularında ve 550 °C'ye kadar olan geleneksel fosil yakıtlı enerji santrallerinin diğer bileşenlerinde kullanılabilirler. Bu yönleriyle öncelikle deniz mühendisliği, kimyasal prosesler, vanalar, pompalar, tanklar, elektrikli ve elektronik bileşenler, ham petrol damıtma ürünleri, gıda işleme, benzin üretimi, elektrik enerjisi üretimi ve ısı eşanjörleri gibi uygulamalarda kullanılabilirler. Bu özelliklere ek olarak, Monel 400 sıfırın altındaki sıcaklıklarda sünek-kırılgan bir geçiş göstermez ve nikel bazlı süper alaşımlara kıyasla kolayca şekillendirilebilir ve işlenebilir [5]. Bununla birlikte, bu alaşımların geleneksel olarak işlenmesi yoluyla yeterli yüzey kalitesi elde edilmesi, daha düşük termal iletkenlik, yüksek tokluk, düşük sürünme direnci ve daha az elastiklik modülü gibi içsel özellikleri nedeniyle son derece zordur [45].

Nispeten düşük sertliği nedeniyle Monel 400 alaşımı, yüksek sıcaklıktaki çalışma ortamlarında aşınma ve erozyona karşı yeterli direnç sağlayamaz. Yüzey sertleştirme işlemleri uygulanarak malzemelerin yüzey sertlik değerleri arttırılabilir ve böylece aşınma ve çizilmeye karşı üstün performans gösterebilirler. Bununla birlikte, Monel 400'ün sertliği, geleneksel ısı işlemlerle kolayca arttırılamaz. Borlama, nitrüleme, karbonlama veya alüminyumlama gibi yüzey modifikasyon teknikleri alaşımın aşınma özelliklerini iyileştirebilir. Bu termokimyasal yüzey işlemleri, Nikel bazlı süper alaşımların hem sertliğini hem de korozyon performansını iyileştirir. Bu özellikler proses tipine, zamana ve sıcaklıklara bağlı olarak değişir [5]. Monel 400, stres korozyon atlmasına karşı direnci nedeniyle yüksek sıcaklıklarda su içeren ortamlarda ve ayrıca ısı değiştirici boru malzemesi olarak tercih edilebilir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için termal bariyer kaplama sistemlerinin altlık malzemesi olarak da seçilebilir [5].

2.4.1. Monel 400'ün kimyasal bileşimi ve özellikleri

Monel 400, nikel ve bakır esaslı tek fazlı bir alaşımdır. Soğuk işlemle sertleştirilebilen katı bir eriyik alaşımdır. Monel 400, yüksek sıcaklıklarda deniz suyuna ve buharına karşı son derece dayanıklıdır. Ayrıca, nötr, alkali tuzlara ve alkalilere karşı da dirençlidir. Mekanik özelliklerini -200 ile +230 °C alışma sıcaklığı aralığında korur. Monel 400 alaşımının ergime aralığı 1300-1350 °C'dir. Tavlama işleminde geçmiş malzemelerin ortalama çekme dayanımı 400-600 N/mm², hem tavlama hem de yaşlandırma işlemi uygulanmış malzemelerin ise 850-1050 N/mm²'ye kadar çıkabilir. Ortalama sertlik değerleri ise 2300-250 HV'dir [38].

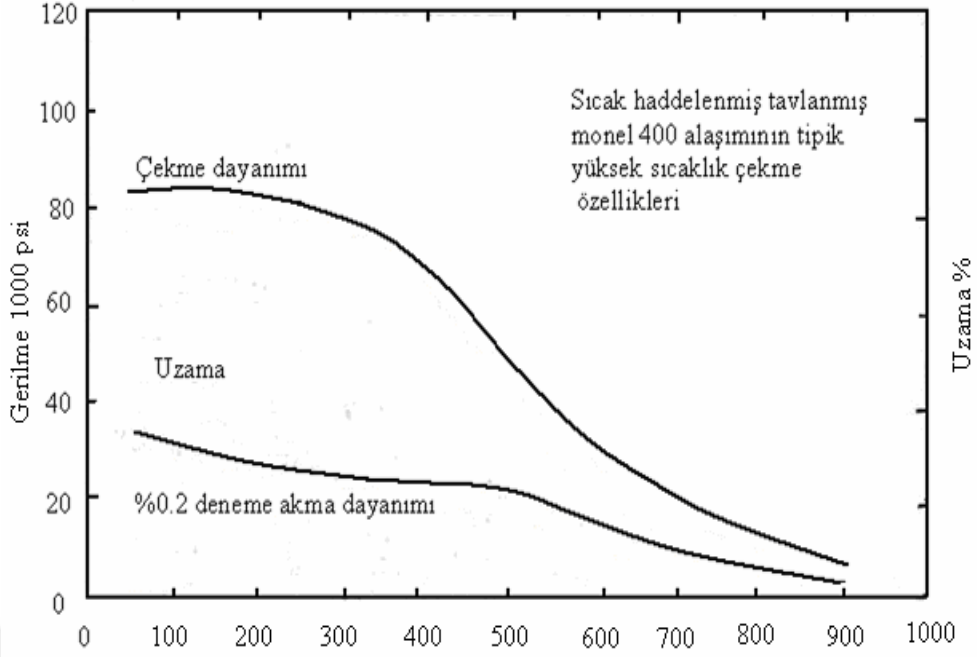
Monel 400, nikel esaslı en önemli alaşımlardan biridir ve nikelin kendisinden daha yüksek olan 540 °C alışma sıcaklığına sahiptir. Monel 400 alaşımı, indirgeyici ortamlarda ve oksitleyici atmosferlerde 538°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında mükemmel performans gösterir [37]. Nihai bileşiminde yer alan temel elementler Nikel %65-70, Bakır %28,0–34,0 iken diğer elementler Manganez %2,0, Demir %2,5, Karbon Silikon ve Kükürt küçük miktarlarda sırasıyla yaklaşık %0,3, %0,5 ve %0,024 oranındadır [39, 40]. Monel 400 süperalaşımının kimyasal bileşimi Tablo 2.7'de, fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.8'de, mekanik özellikleri ise şekil 2.4'de gösterilmektedir [37].

Tablo 2.7. Monel 400 süper alaşıminın kimyasal bileşimi.

	Ni	Cu	Fe	Mn	C	S	Si
Monel 400	63.0 min.	28.0-34.4	2.5 max	2.0 max	0.3 max	0.024 max	0.5 max

Tablo 2.8. Monel 400 süper alaşıminın özellikleri.

Monel 400	
Akma Mukavemeti (MPa) min-max	Min 240 Mpa
Çekme Mukavemeti (MPa) min-max	55 Mpa
Uzama (%50) min-max	Min %40
Sertlik (Rockwell) min-max	60-80
Özgöl Ağırlık	8.8 g/cm ³
Erime Noktası	1350°C
Öz Isı	427 J/kg (°C)
Enleşme Katsayısı	13.9 (21 – 93°C µm/m-°C)
Isı İletkenlik	21.8 W/m (°C)
Elektriksel Yalıtınlık	0.547 Ω mm ² (m)



Şekil 2.4. Sıcak haddelenmiş tavllanmış monel 400 alaşım çubuğunun tipik yüksek sıcaklık çekme özellikleri [37].

2.4.2. Monel 400 uygulamaları

Monel 400, İyi korozyon direnci Mülkiyet, kimyasal işleme ünitelerinde ve tuzlu su, tatlı su ve benzin dahil olmak üzere depolama işlemlerinde yaygın olarak kullanılmasına yol açar. Diğer kullanımlar denizcilikte denizcilik armatürleri ve bağlantı elemanları, valfler, pompalar ve pervane şaftları şeklinde bulunabilir. Asitlerden, çözünür bazlardan, deniz suyundan korumasının bir sonucu olarak ve bu daha başlangıç, Monel 400 erozyonun endişe kaynağı olabileceği uygulamalarda düzenli olarak kullanılmaktadır. Diğer ağır hizmet kurulumları, kurulumların, valflerin, sifonların ve kanal çerçevelerinin gerekli olduğu deniz durumlarını içerir. Farklı uygulamalar, bazen, sülfürik aşındırıcı ve hidroflorik aşındırıcı kullanan koşullar dahil olmak üzere, madde tesislerini içerir [39, 40].

Monel 400'ün iyi bilindiği bir diğer bölge de gözlük işidir. Ana hatlar için, açıkça kutsal alanlar ile birlikte bölümler ve burun uzantısı üzerinde kullanılan en yaygın malzemeler arasındadır. Eyecare Business tarafından belirtildiği gibi, dayanışma ve tüketimden korunma karışımı, onu ana hatlar için değerli kılıyor. Dezavantajı ise, şekillendirilmesinin zor olması ve belirli kenarlar için değerini kısıtlamasıdır [39, 40].

Monel 400 alaşımı, geniş bir kullanım alanına sahiptir. Özellikle gemi inşa sanayi, kimyasal ve hidrokarbon işleme ekipmanları, petrol ve tatlısu tankları, ham petrol siloları, kazan besleme suyu ısıtıcıları, eşanjörler, valf ve pompa bileşenleri, şaftlar,

bağlantı elemanları, klorlu solventler ve ham petrol damıtma depoları gibi çeşitli sektörlerde kullanılır. Monel 400, bu uygulama alanlarında yüksek dayanıklılık ve korozyona karşı direnç sağlamak için tercih edilen bir malzemedir [38].



3. ALÜMİNYUM KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Metalik esaslı malzemeler arasında iyi korozyon direnci ve yüksek oksidasyon direnci göstermesi yanı sıra düşük yoğunluk ve yüksek mukavemete sahip olması açısından alüminyum alaşımları ön plana çıkmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda en çok çalışma yapılan malzemelerin başında gelmektedir. Fakat alüminyum malzemelerin tüm bu üstün özelliklerine rağmen tek başına saf alüminyum elementinin bazı mühendislik uygulamalarında istenilen özellikleri gösterememektedir. Bu sebepten alüminyumla ilgili çalışmalar alüminyumun kompozit (karma) malzeme olarak başka bir malzemeyle birlikte kullanılması ya da özellikleri iyileştirilmek istenilen altlık malzeme olarak seçilen herhangi bir metal malzemelerin üzerine kaplaması üzerine yoğunlaşmaktadır [45–47].

Metaryallerin bulundukları ortamla etkileşimde olan bölümleri malzeme yüzeyleridir. Mühendislik kusurlarının birçoğu bu yüzeylerden ötürü kaynaklanmaktadır. Kullanılacak ortama göre tercih edilen malzemeler çalışma esnasında yorulma, korozyon, oksidasyon ve aşınma gibi hasarlara maruz kalmaktadır. Kullanılacak ortama göre tercih edilen malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için üzerine çeşitli metaller kaplanmaktadır. Seçilen altlık olarak seçilen metalik malzemelerin yüzeylerine Al kaplanması işlemine alüminyum kaplama prosesi denilmektedir [48].

Endüstri uygulamalarında kaplama malzemesi olarak alüminyum metali en çok tercih edilen metallere bir tanesidir. Tercih edilmesinde üretim maliyetinin nispeten düşük ve bulunabilirliğinin kolay olması ile düşük yoğunluğu ve yüksek korozyon dirence sahip olması etki etmektedir. Alüminyum intermetalik kaplamalar, yüksek sıcaklıklarda ve koroziv ortamlarda kullanılan metalik malzemeleri çevresel etmenlere karşı korumak için altlık malzeme yüzeylerinde meydana gelen intermetalik bileşim kaplamalardır. Alüminyum kaplı nikel esaslı süperalaşımlar yüksek sıcaklıklarda çalışan uçak motorları ve gaz türbinleri gibi alanlarda kullanılan süperalaşımlardır [49, 50].

Süper alaşımlar, diğer mühendislik metalik malzemeleri ile karşılaştırıldığında yüksek oksidasyon korozyon direnci özelliklerine sahip malzemelerdir. Oksidasyon ve

korozyona karşı çok dirençli olmalarına rağmen yüksek çalışma sıcaklıklarında oksitlenme eğilimindedirler. İşte burada alüminid kaplamaların önemini göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta bu alüminid kaplama oksitlenir. Bu sayede kaplamanın üst yüzeyinde koruyucu bir alüminyum oksit Al_2O_3 tabakası oluşur. Bu oksit tabakası, oksijenin süper alaşım yüzeyine difüzyonunu engeller. Şekil 3.1’de izotermal oksidasyon testi sonrası nikel bazlı bir süper alaşım üzerinde alüminid kaplamanın ve koruyucu oksit tabakasının mikro yapısı şematik olarak görülmektedir.



Şekil 3.1. Alüminyumlanmış süper alaşım üzerinde koruyucu Al_2O_3 tabakasının oluşumunun şematik gösterimi [28].

Alümina gibi oksitler, oksijenin metalik alaşımlara difüzyonunu yavaşlatarak oksidasyona karşı etkili bir şekilde çalışır. Kaplamanın alüminyum içeriği zamanla azaldığı için oksidasyon sırasında çok önemlidir. Alüminyum içeriği kritik seviyenin altına düştüğünde koruyucu oksit üretimi ve içeriye doğru difüzyon yavaşlamaya başlar. Bu sayede kaplanmış metalin ömrü önemli ölçüde azalır. Oksidasyon sırasında NiO , CoO , TiO_2 vb. gibi diğer koruyucu oksitler de oluşur. Bu diğer oksitlerin oluşumu ana metal bileşimine ve çalışma alanlarına doğrudan bağlıdır. Paketleme yöntemi, kimyasal buhar biriktirme vb. gibi endüstride alüminid kaplamalar üretmenin birçok yolu vardır. Alüminyumlama kaplamalar 1911’de Van Aller tarafından geliştirilmiştir [28].

Alüminyumlama işlemi ilk olarak buhar türbinleri için ısıtma elemanları ve bakır borular gibi demir teller için kullanılmıştır. Daha sonra 1942 yılında Almanya’da

yanma odaları için kullanılmıştır [29]. 1957'de kobalt türbin kanadı alaşımını korumak için alüminid kaplamalar kullanıldı [30]. Nikel bazlı süper alaşımların oksidasyon koruması için alüminyumlama kaplamalar ilk kez 1963 yılında Pratt ve Whitney tarafından kullanılmıştır [28].

3.1. Alüminyum Kaplama Yöntemi Çeşitleri

Akademik ve endüstriyel çalışmalar sayesinde alüminyum kaplama işlemi üzerine birçok kaplama tekniği geliştirilmiştir. Bu yöntemler;

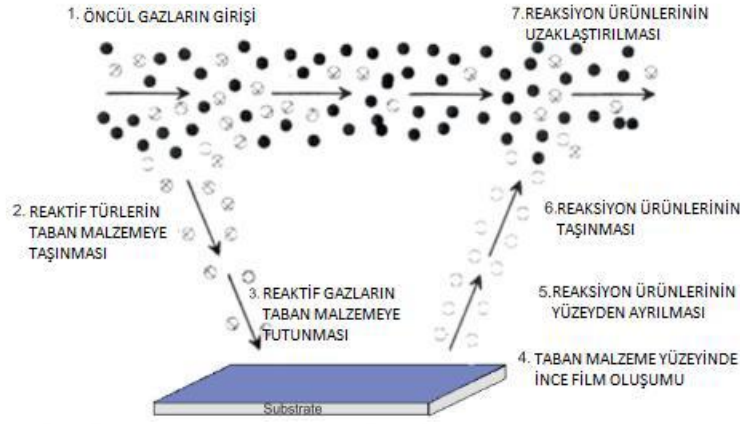
- Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle alüminyum kaplama,
- Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle alüminyum kaplama,
- Elektroforez yöntemiyle alüminyum kaplama,
- Elektrolitik yöntemiyle alüminyum kaplama,
- Giydirme yöntemiyle alüminyum kaplama,
- Sıcak daldırma yöntemiyle alüminyum kaplama,
- Gaz yöntemiyle alüminyum kaplama,
- Vakum yöntemiyle alüminyum kaplama,
- Püskürtme yöntemiyle alüminyum kaplama,
- Kutu sementasyon yöntemiyle alüminyum kaplama (Pack Aluminizing)

şeklinde sınıflandırılabilir.

3.1.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle alüminyum kaplama yöntemi endüstride türbin kanatları ve hatta kanatların iç kanallarının dahi kaplanmasına olanak vermektedir. Bu yöntemle karmaşık şekillere sahip olan malzemelerin üzerinde dahi üniform kaplamalar oluşturabilme ve hatta yabancı madde içermeyen pürüzsüz ve saf kaplamalar elde edilebilmektedir [50, 51]. CVD yönteminde alüminyum kaplama tabakası susuz alüminyum klorür ya da organoalüminyum bileşiminden elde edilebilmektedir. Saf Al ile $AlCl_3$ veya alaşımın yüksek ısılardaki tepkimelerin etkisiyle oluşabilecek alüminyum altklorürler yüksek sıcaklıklarda alt tabakalara indirgenir. İnterdifüzyon sayesinde altlık malzeme ile alüminyum arasında alüminid fazlar oluşturularak malzemenin kaplanması yağlanılır. CVD yöntemi ile alüminyum kaplama, hızlı kütle transferi ve düzgün birikimle oluşturulan akışkan yataklı CVD işlemleriyle de yapılabilir. Fakat bu yöntem prototip aşamasında olduğu için

300 °C ve üzeri sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır. Bu sebeplerden dolayı altlık malzeme duyarlılığıyla kısıtlanmış uygulamaların alüminyum kaplanmasına olanak sağlamamaktadır [50].



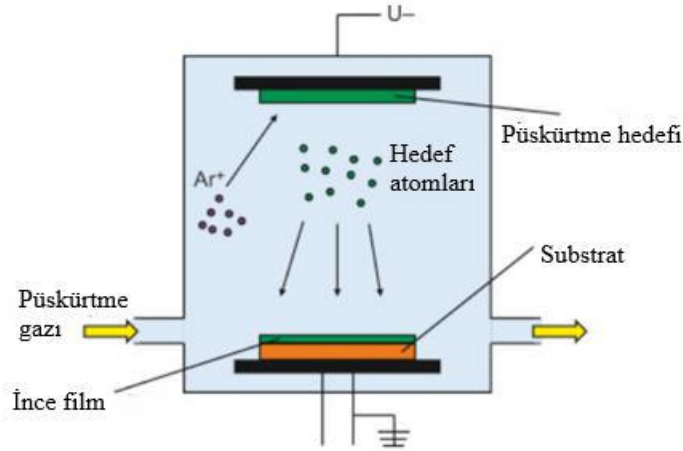
Şekil 3.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) mekanizması şematik gösterimi[34].

3.1.2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi, kaplama işlemi yapılacak olan bir malzeme yüzeyine, katı halde bulunan kaplama malzemesinin vakumlu bir ortamda atomizasyon edilmesi veya buharlaştırılarak çökeltilmesi yöntemidir [46, 47]. PVD yöntemi, fiziksel buharlaştırma ve plazma püskürtme yöntemi şeklinde iki farklı yöntem olarak uygulanabilmektedir [46].

Fiziksel buharlaştırma yöntemi, malzeme vakumlu ortamda yüksek sıcaklıklara çıkartılarak kaplamanın kaplanacak malzeme yüzeyine yoğunlaşması için gerekli olan yüksek buhar basıncı elde edilme işlemidir. Plazma püskürtme yönteminde katod görevi gören altlık malzemesiyken, anot görevini ise kaplama yapılacak malzeme görmektedir. İnert gaz ortamında yüksek enerjiye sahip taneciklerinin bombardımanı ile kaplama malzemesinden kopartılan plazma görevi gören iyonlar altlık malzeme yüzeyine püskürtülmesi yöntemine dayanmaktadır. Karmaşık yapıları parçaların kaplayabilme, hassas kaplama olanağı sağlaması ve ayrıca altlık malzemenin özelliklerini etkilememesi gibi avantajlardan dolayı en çok tercih edilen kaplama yöntemlerinden birisidir [46]. Kaplama kalınlığı 8 – 25 µm arasında istenilen kalınlıkta yapılabilmektedir. Bu yöntem mühendislik alanında kritik öneme sahip olan uçak iniş takımları gibi yüksek mukavemetli çelik parçaların korunması ve alüminyum yapılarındaki çelik bağlantı elemanlarının, galvanik etkiyi azaltmak için kaplanmasında tercih edilmektedir. Kritik noktalarda aktif olarak tercih edilmesinin sebebi diğer

yöntemlere göre avantajlarının olmasıdır [33, 47, 52, 53]. En önemli avantajı ise kaplama ve kaplama numunesi arasında güçlü bir bağ kurmasıdır [47].



Şekil 3.3. Fiziksel buhar biriktirme işleminin (PVD) şematik gösterimi [34].

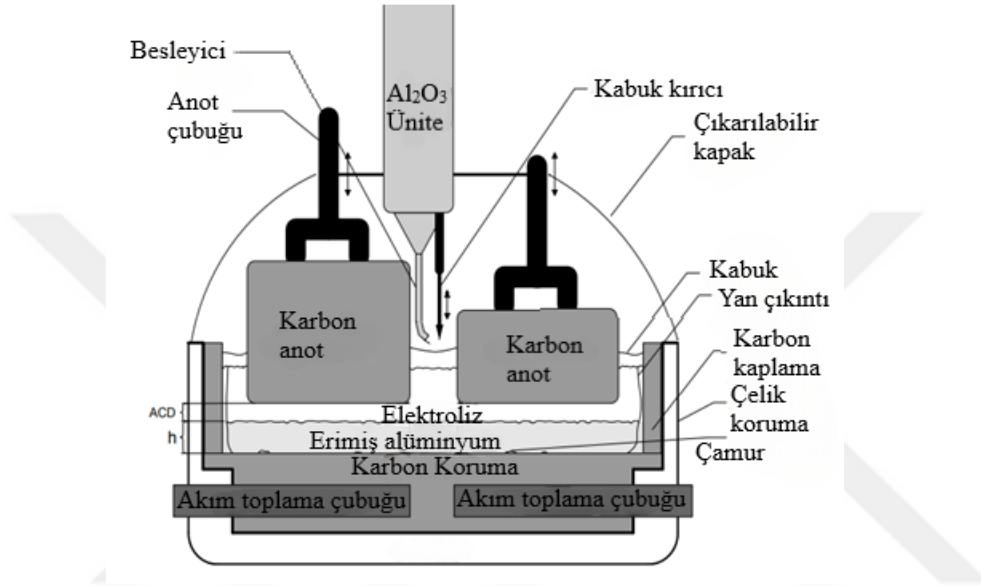
3.1.3. Elektroforez yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi

Elektroforez yöntemi alkol içindeki küresel alüminyum partiküllerinin kaplanacak altlık malzeme yüzeyine çökeltme işlemi yapılır. Yüzeye çökelen bu toz tabakası en az %7 oranında haddeleme işlemine tabi tutulur ardından oldukça yavaş bir şekilde 500°C kadar ısıtılarak sinterlenmesi sağlanır ve bu şekilde altlık malzeme yüzeyinin kaplanması işlemine dayanmaktadır [33, 47, 52, 53].

3.1.4. Elektrolitik yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi

Elektrolitik kaplama yöntemi, metalik ya da metalik olmayan herhangi bir malzemenin yüzeyi elektrokimyasal tekniklerle metalik film oluşturulması yöntemine dayanmaktadır. Bu teknikte iki farklı elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde kaplanacak olan altlık malzeme iyice temizlenmesi ve kir ile yağdan arındırılması gerektiğinden öncelikle kaplanacak malzeme yüzeyinin oksit kırıcı çözeltiyle ve ya HCl çözeltisine daldırılarak temizlenmesi gerekmektedir. Daha sonra ergitilmiş alüminyumklorür($AlCl_3$) tuzları ve alkali metal klorürler içeren elektrolitler veya etilbromür ve benzen içerisindeki alüminyum bileşikleri içeren inorganik elektrolitler kullanılarak yapılan kaplama işlemidir. Fakat bu kaplama yönteminin bazı dezavantajları vardır. Bunlardan bazıları, kaplama işleminde kullanılan $AlCl_3$ 'ün normal şartlar altında dahi kolayca buharlaşması ve bozulabilen bir yapıya sahip olması ayrıca su vermez özellik göstermesi, $AlCl_3$ -NaCl karışımının eritilmesi, $AlCl_3$ ve HCl'ün buharlaşmasından dolayı oldukça zor olması ve bu durumun elektrolit

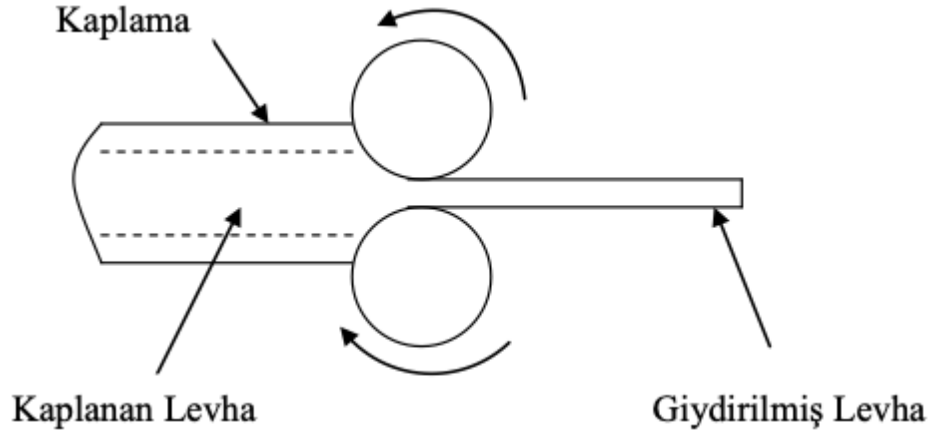
bileşimi değişimine sebebo olması ve prosesin yavaş gerçekleşmesi ayrıca çokta ekonomik olmaması olarak sıralanabilmektedir. Gündelik yaşamda yüzeyi elektrolitik yöntemlerle kaplanmış pek çok ürün kullanılmaktadır. Örneğin saatlerin gümüş kaplanması, gözlüklerin ise altınla kaplanması gibi araba ve uçak parçaların birçoğunun bu yöntemle kaplandığı görülmektedir. Bu yöntemin en çok tercih edilme sebebi ise aşınma ve korozyon karşı oldukça direnç göstermesidir [33, 46–48, 51, 52, 54–56].



Şekil 3.4. Alüminyum elektrolitik hücresinin şematik çizimi [34].

3.1.5. Giydirme (Cladding) yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi

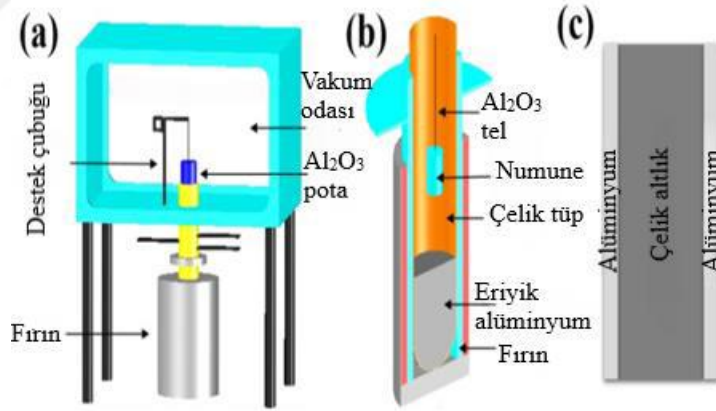
Giydirme yöntemi, iki farklı malzemenin birbirleriyle metalik bir bağ oluşturarak mekanik enerji ve yüksek basınç aracılığıyla haddelenme işlemiyle kaplanma esasına dayanmaktadır. Kaplama sonrası kaplama bağ mukavemetin artması için temperleme işlemi yapılmaktadır. Bu yöntemle levha, boru, bant ve bimetaik şeritlerin üretimi gerçekleştirilmektedir. Kaplama kalınlığı, malzeme kalınlığının %2 ile %5 oranında olabilmektedir [33, 46–48, 51, 52, 54, 57].



Şekil 3.5. Giydirme (cladding) yönteminin şematik gösterimi [48].

3.1.6. Sıcak daldırma yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi

Sıcak daldırma yöntemi, yüzeyi temizlenmiş altlık olarak seçilen malzeme sıvı alüminyum ya da alüminyum alaşımı içerisinde daldırılma ve burada bir süre bekletilmesi ile elde edilen kaplama türüdür. Altlık malzemenin temiz ve pürüzlü bir yapıda olması kaplama kalitesini arttırmaktadır. Kaplama kalınlığı sıcaklık ve süreye bağlıdır. En çok tercih edilen kaplama yöntemlerinden bir tanesidir [33, 52, 54].



Şekil 3.6. Sıcak daldırma yönteminin a) önden kesit, b) enine kesit ve c) kaplanmış numunenin şematik gösterimi [34].

3.1.7. Gaz yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi

Gaz yönteminde, altlık malzeme yüzeyine kaplanılmak istenilen malzeme gaz fazı halinde yüzeye emdirilmesi işlemine dayanmaktadır. Örneğin alüminyum kaplanmak istenildiğinde karışım;

% 45 saf alüminyum

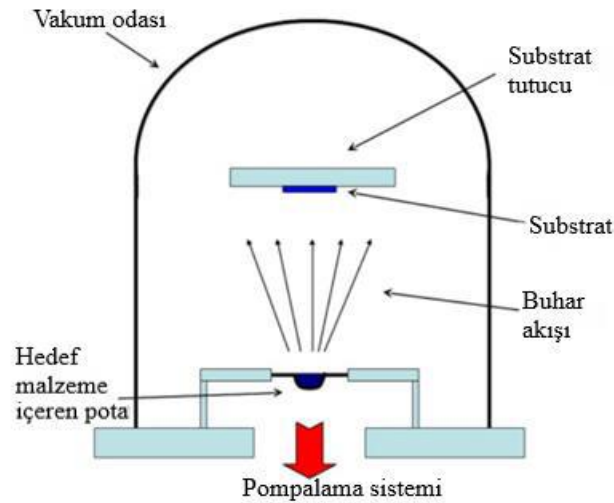
% 45 Al_2O_3

% 10 AlCl_3

oranından oluşur. Sonra altlık malzeme ısıtılarak yüzeyde kaplama işlemi gerçekleştirilir. Kaplama işlemi sonucunda ince bir kaplama tabakası elde edilmektedir. Bu prosesin uygulama zorluğu ve yüksek oranda enerjiye ihtiyaç duyulmasından dolayı endüstriyel açıdan yaygın olarak tercih edilen yöntemlerden değildir [47, 54, 57].

3.1.8. Vakum yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi

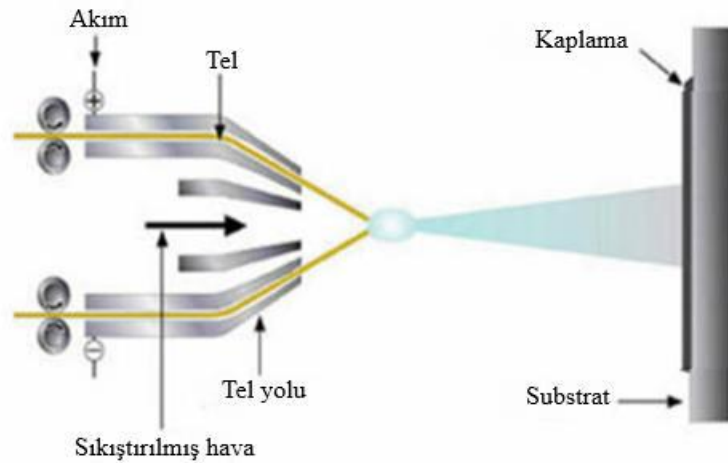
Vakum yöntemi, püskürtme yöntemiyle benzerlik göstermektedir. Genel açıdan kaplama olarak seçilen malzeme buhar fazı halin getirilerek kaplama yapılacak olan altlık malzeme üzerine yoğunlaştırılması ile kaplama işlemi uygulanmaktadır. Bu proses düşük basınçlı (10^{-3} - 10^{-5} mm-Hg) vakum odasında gerçekleştirilerek yaklaşık olarak 0,08-2,5 μm seviyelerinde kaplama kalınlığı elde edilmektedir. Proses sürecinde kaplama malzemesinin buhar basıncı atmosfer basıncından daha yüksek olacak sıcaklık şeklinde ısıtılır. Buhar fazı halindeki kaplama malzemesi soğuk olan altlık malzeme yüzeyiyle etkileşime geçtiğinde hemen yoğunlaşmaktadır. Proses süreci ne kadar yavaş bir şekilde gerçekleşirse kaplama işlemi o kadar stabil şekilde gerçekleşebilmektedir. Kaplama kalitesi yanı sıra kaplama-altlık arasında kuvvetli bağ oluşumu gibi avantajlarından dolayı kritik parçaların kaplanması işlemlerinde bu yöntem tercih edilebilmektedir [33, 46, 47, 51, 52, 54, 57].



Şekil 3.7. Metal yüzeylerine vakum ortamında yapılan kaplama işlemlerini şematik gösterimi [34].

3.1.9. Püskürtme yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi

Püskürtme ile kaplama yöntemi, kaplama olarak belirlenen malzeme ergitilerek 2 ila 4 atm (25 - 60 psi basınçta) arası hava basıncı altında yüzeyi iyice temizlenmiş kaplama malzemesi olarak seçilen altlık malzeme yüzeyine püskürtülmesi şekliyle uygulanmaktadır. Bu proses esnasında püskürtme hızından kaynaklı ergitme yapılan malzemenin sıcaklığında düşme gözlenmekte ve soğuk olan malzemeye çarptırılmaktadır. Altlık malzemesinin yüzey pürüzlülüğü artırılması sağlanılarak zayıf bağ oluşumu engellenmeye çalışılır. Bu yüzey pürüzlülüğü arttırmak için altlık malzeme fırçalama işlemine tabi tutulabilmektedir. Böylelikle yüzeyde istenilen pürüzlülük sağlanmış olunur. Bu proses sonucunda altlık malzemeyle kaplama arasında meydana gelen zayıf bağın dayanımı arttırmak için 850 ile 1200 °C sıcaklık arasında uzun süre tavlama işlemine tabi tutulması önerilmektedir [33, 46–48, 51, 52, 54, 57].



Şekil 3.8. Püskürtme işleminin şematik gösterimi [34].

3.1.10. Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyum kaplama yöntemi

Kutu sementasyon yöntemi, genellikle düşük karbonlu çelik yüzeyinin karbon zenginleştirilmesi için sıklıkla tercih edilen bir yöntem olmakla birlikte, demir-çelik esaslı veya süperlaşımların yüzeylerinin Al, Si ve ya Cr gibi tabakalarla kaplanması esasına dayanarak malzemelerin yüksek sıcaklıklarda oksidasyon ve sülfürizasyon dirençlerinin artmasına olanak sağlayan uygulanma yönteminin kolay olmasından dolayı endüstride tercih edilen yöntemlerden birisidir. Kutu sementasyon yöntemi aslında CVD yönteminin modifiye edilmiş halidir. Sistem prosesinde ilk olarak altlık malzeme yüzeyi oksit ve yabancı maddelerden temizlenir. Daha sonra kaplanacak malzeme, kapalı veya yarı kapalı karbürleme potaları içerisinde bulunan, alüminyum

ya da ferroalüminyum tozları ve diğer aktivatör, alümina gibi inert bileşenleri içeren karışım içerisine koyulur. Fırın içerisine yerleştirilen potalar kaplama işlemi gerçekleştirilene kadar koruyucu atmosferde yüksek sıcaklıklara ısıtılır. Kaplanacak altlık malzemeye kaplanacak olan kaynak, yüksek sıcaklıklarda sinterlenmekten korumak için genellikle bir halojenür tuzu olan aktivatör genellikle öğütülmüş kil ya da alüminadan(Al_2O_3) yapılan inert dolgu malzemesi ve oksitlenmeyi önlemek için alüminyumklorür ya da amonyumklorürün karışıma ilavesi yapılmaktadır. Kaynak ya saf alüminyum ya da alüminyum alaşımı(Cr-Al gibi) olması istenilen alüminyum aktivitesine bağlı olarak tercih edilebilmektedir. Kaplama en az 2 ile 6 saat arasında, 600 ile 1100 °C sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklık kaplamalarının üretimi için en yaygın kullanılan proseslerden bir tanesidir. Kutu sementasyon yönteminin bazı avantajları;

- Kaplama yöntemi için pahalı bir yatırıma gerek olmaması, daha çok küçük boyutlu numuneler için ekonomik cihaz parkuru yeterli olabilmektedir.
- İstenilen yüzey kararlılığı eldesi
- Numune istenilen şekilde kaplanabilir
- Kaplama inert, vakum veya açık atmosferde uygulanabilir
- Altlık ile kaplama arasında mükemmel bağlanma
- Bir çok malzeme grubu kaplamaları için uygun olması
- Proses kontrolünün kolay olması

olarak sıralanabilir.

Dezavantajları olarak;

- Kaplama süresinin uzun olması
- Yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulması

olarak sıralanabilir. Şekil 3.9'da kutu atamizasyon yönteminin şematik gösterimi verilmiştir [33, 46–49, 51–54, 56].

altlık malzeme ve toz karışımının kimyasına bağlı olarak belirli süre ve sıcaklıklarda bir fırında ısıtılır. Toz karışımı, altlık malzeme üzerine biriktirilecek metalik elementel metal tozlarının sinterlenmesini ve aglomerasyonunu önlemek için, bir aktivatör (klorürler, florürler, bromürler ...) ve inert bir dolgu maddesi (genellikle alümina) tarafından oluşturulur. Ek olarak, bu teknik, toz karışımının içine (paket içi) veya dışına (paket dışı) yerleştirilen alt tabaka ile uygulanabilir[61]. Kutu sementasyon yönteminde kaplama malzemesi olarak alüminyum, krom ve sikon elementleri tercih edilmektedir. Kutu sementasyon yöntemi iki farklı şekilde uygulanabilmektedir. Bunlar, vakum altında uygulanan kapalı ortam ve argon veya hidrojen gazı gibi indirgeyici gazlar altındaki ortam olarak sınıflandırılır [62].

Kutu sementasyon, demir alaşımlarına oksidasyon direnci kazandırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaynak olarak alüminyum ile paketleme işlemi sırasında genellikle nispeten pahalı alüminyum veya ikili alaşımlar dereceli reaktif kullanılır. Kutu sementasyon işlemleri arasında alüminyumlama, kromlaştırma ve silikonlaştırma yer alır. Bileşenler, sızdırmaz ısıya dayanıklı imbiclerde metal tozları içinde paketlenir ve hassas bir şekilde kontrol edilen sıcaklık-zaman profillerine kadar bir fırın içinde ısıtılır. Alüminyumlama işleminde, bir alüminyum kaynağı, gaz halinde bir bileşik (örneğin, AlF oluşturmak için NaF ile saf Al) oluşturmak için ısıtma sırasında kimyasal bir aktivatör ile reaksiyona girer. Bu gaz, alüminyumu bileşen yüzeyine taşıyan transfer ortamıdır. Gaz, alt tabaka yüzeyinde ayrışır, alüminyum biriktirir ve halojen aktivatörünü serbest bırakır. Halojen aktivatör potaya geri döner ve alüminyum ile tekrar reaksiyona girer. Böylece transfer işlemi potadaki alüminyumun tamamı kullanılana kadar veya soğutma ile işlem durdurulana kadar devam eder. Kaplama, birkaç saatlik bir süre boyunca 700 ila 1100°C arasında değişen sıcaklıklarda oluşur. Kutu sementasyon, difüzyon alüminid kaplamaları yapmak için en yaygın kullanılan işlemdir. Difüzyon kaplamalar, esas olarak alüminyum ve ana metalden oluşan alüminid kaplamalardır. Nikel bazlı bir süper alaşım, NiAl formülüne sahip kimyasal bir bileşik olan bir nikel-alüminid oluşturur. Kobalt bazlı bir süper alaşım, CoAl formülüne sahip kimyasal bir bileşik olan bir kobalt-alüminid oluşturur. Korozyon ve oksidasyon direncini iyileştirmek için kaplamaya platin eklemek yaygındır. Buna platin-alüminid kaplama denir. Difüzyon krom kaplamalar da mevcuttur. Difüzyon alüminid kaplamalar, kaplamanın daha fazla oksidasyonunu önleyen sürekli bir alüminyum oksit tabakası olan Al_2O_3 oluşturarak ana metali korur.

(Aslında, oksidasyon devam eder, ancak sürekli bir alüminyum oksit ölçeği olmadan olduğundan çok daha yavaş hızlarda.) [63].

Al_2O_3 ölçeğinin bir kısmı döküldüğünde, alttaki alüminid tabakası yeni bir Al_2O_3 ölçeği oluşturmak üzere açığa çıkar. Böylece kaplama kendi kendini onarır. Kutu sementasyon, krom modifiyeli alüminid kaplamalar üretmek için de kullanılabilir. Krom ilavesinin nikel bazlı alaşımların sıcak korozyon direncini iyileştirdiği bilinmektedir. Krom, tek aşamalı bir işlemde alüminyum ile birlikte biriktirilebilse de, kromla modifiye edilmiş alüminid oluşturmak için sıklıkla bir çift yönlü işlem kullanılır. Bileşen ilk önce ya kutu sementasyon ya da bir gaz fazı işlemi kullanılarak kromlaştırılır ve bunu daha sonra standart bir alüminyumlaştırma işlemi takip eder. Kaplamadaki kromun nihai dağılımı, düşük veya yüksek aktiviteli bir alüminyumlama işlemin kullanılmasına bağlı olacaktır. Bir platin-alüminid kaplama için, genellikle bir kaplama işlemi ile alt tabaka üzerine önce ince bir platin tabakası biriktirilir. İkinci adım, platin-alüminid kaplamayı oluşturmak için geleneksel dolgu sementasyon işlemi kullanılarak birkaç saat boyunca alüminyumlama etmeyi içerir. Geleneksel kutu sementasyon işlemleri, soğutma delikleri gibi iç yüzeyleri etkili bir şekilde kaplayamaz. Bu iç yüzeylerdeki kaplama kalınlığı, taşıyıcı gazın sınırlı erişiminden dolayı genellikle yüzeydekinden daha azdır. Erişim, taşıyıcı gazın pulslanmasıyla veya bir buhar fazı kaplama işleminin kullanılmasıyla iyileştirilebilir. Hem iç hem de dış yüzeyleri kaplamanın başka bir yöntemi, kaplama gazlarının, parçaların içinde bulunduğu kaptan ayrı bir reaktörde üretilmesini içerir. Kaplama gazları, iki farklı dağıtım ağı tarafından parçaların dış ve iç kısımlarına pompalanır. İç pasajlar pakette kullanılan toz ile doldurularak kaplanabilir [63].

3.2.1. Kullanılan malzeme çeşitleri

Kutu sementasyon kaplama yönteminde karbon içeren birçok malzeme çeşiti altlık malzemesi olarak kullanılabilir. Çelik, dökme demir, süperalaşımlar gibi malzemeler en çok tercih edilen altlık malzemelerdir. Kaplamanın bileşimi ve özellikleri genel olarak altlık malzemenin kimyasal bileşiminden bağımsız olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı kutu sementasyon yöntemi için pahalı olmayan ve kolay işlenebilen malzemeler seçilebilmektedir [33].

3.2.2. Kutu sementasyon prosesi

Kutu sementasyon yönteminde altlık malzeme ve toz karışımının bileşimleri ile proses süre ve sıcaklığı gibi işlem parametrelerinin yanı sıra, altlık malzemenin toz karışımına yerleşim şekli veya konumu da oldukça önem arz etmektedir. Proses genel olarak kutu olarak adlandırılan bir çelik pota içerisinde gerçekleştirilmektedir. Bu yüzden oksitlenmenin engellenmesi için oksijenin kutu içerisine girişine karşı pota sızdırmazlığının sağlanması gerekmektedir. Eğer ki dikkat bu sürece dikkat edilmezse pota içerisinde bulunan ya da dışarıdan pota içerisine sızan oksijen proses sürecinde oksitlenmeye sebep olabilir. Bunun sonucunda meydana gelebilecek herhangi bir oksitlenmiş yüzeyde kaplama tabakası işlemi meydana gelemeyebilir ya da yeterli miktarda kaplama oluşmayabilir [33].

Altlık malzeme, istenilen yüzey özelliklerine göre özel olarak hazırlanmış (örneğin alüminyum esaslı) bir toz karışımı içerisine gömülür. Toz karışımı alüminyum kaynakları için donör, halojenür aktivatörleri ve alümina gibi inert dolgu maddeleri içerir. Hazırlanan pota fırın içerisine yerleştirilerek 600-1100°C arasında 2 ila 24 saat arasında ısıtılır. Halojen, halojenür aktivatörünün ayrışması nedeniyle alüminyum halojenürler oluşturmak üzere alüminyum ile reaksiyona girer. Bu alüminyum halojenürler, alt tabakanın yüzeyine taşınır ve alt tabaka ile reaksiyona girer. Bu kaplama yöntemlerinin avantajları ucuz, tekrarlanabilir ve yüksek birikme oranlarıdır. Öte yandan, kaplama bileşimi, kalınlığı ve paket parçacıklarına göre sınırlaması vardır [1].

3.2.3. Kutu sementasyon yönteminin üstün özellikleri

Kutu sementasyon yönteminin, uygun maliyetli olması, basit donanımlara sahip olması, kolay uygulanabilir bir yöntem olması, karmaşık parçalarda dahi üniform kaplama kalınlığı, daha az kalıp malzemesi kullanılarak, kalıp malzemesi ve üretim maliyetlerinin düşük olması, proses sürecinde koruyucu gaz kullanma gereksiniminin isteye bağlı olması ve pota kullanımının uzun ömürlü olası üstün özellikleri olarak sıralanabilir [33, 64, 65].

3.2.4. Kutu sementasyon yönteminin uygulama alanları

Kutu alüminyumlama işlemi için en iyi uygulamalar olarak, otomobil parçaları, makine parçaları, uçak ve uzay araçları parçaları, karbür kaplı malzemeler, metal saçlar, karbürlerin mükemmel özellikleri nedeniyle, kalıplar, toz metalurjisi parçaları,

kesme takımları, bıçaklar, tekstil endüstrisinde yönlendirici olarak kullanılan parçalar olarak sıralabilir. Ayrıca bu yöntem aşınan veya yıpranan parçaların özelliklerini iyileştirmek içinde tercih edilmektedir. Kutu sementasyon yöntemiyle elde edilen yüzey kaplamasının korozyon, aşınma ve oksidasyon dayanımları oldukça yüksektir. Bu özellikler sayesinde oluşturulan yüzey kaplama katmanının iyi sonuçlar vereceği ortadadır [65].





4. OKSİDASYON

Metaller genellikle yüksek sıcaklıklarda farklı bir çok koşul altında oksitlenme eğilimi gösterirler. Bu nedenden ötürü malzemelerin kullanım ömürleri, korozyona karşı korunma yöntemleri ve oksidasyon hızının kontrol edilmesi gibi konular üzerinde odaklanılmaktadır. Bu bağlamda, malzemelerin oksidasyon davranışını değerlendirmek için çeşitli testler uygulanmaktadır.

Metallerin veya alaşımların oksidasyonu, hava veya oksijen gibi oldukça oksitleyici bir atmosferde ısıtıldıklarında meydana gelir. Temel olarak, oksidasyon, bir oksit oluşturan metal ve oksijen arasındaki bir etkileşimdir. Yüksek sıcaklıklarda malzeme bozunmaları, metalin çevre ile kimyasal etkileşimi ile sıcaklık arttığında ve ayrıca mekanik özelliklerdeki kayıp nedeniyle gerçekleşir [66]. Yüksek sıcaklıkta oksidasyon sırasında, gaz ortamında yüzeyde tufal oluşur ve yüksek sıcaklıklarda havadaki metal ile oksijen arasında korozyon olayı gerçekleşir [67].

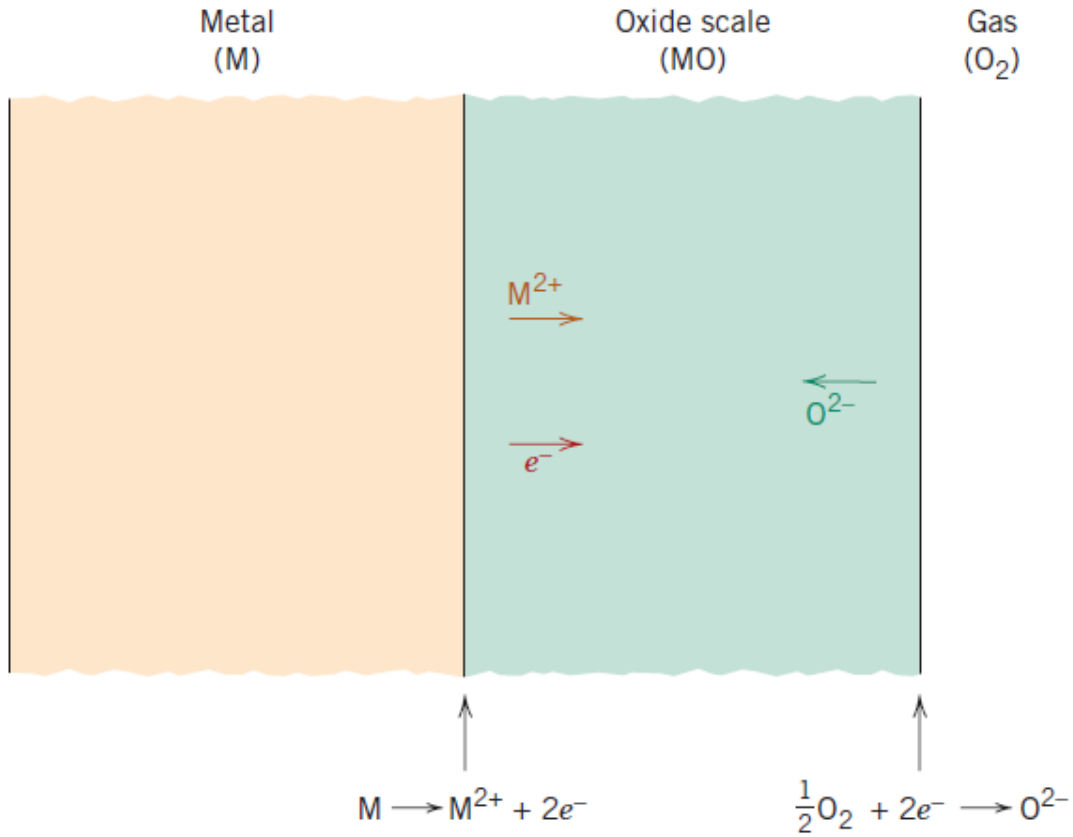
Yüzeydeki oksit pullarının yoğunluğu, süper alaşımların oksidasyon direncini artırabilir. Literatürlere göre, bu oksitleri oluşturması gereken oksidasyon işlemi sırasında termodinamik olarak kararlı Al_2O_3 , Cr_2O_3 ve SiO_2 'ye ihtiyaç duyulduğu açıktır [35]. Çalışma süresinin ve sıcaklığın artmasıyla, oksidasyona maruz kalan birçok oksit tortusu parçalanmaya yol açar. İç oksidasyon, yüksek sıcaklık oksidasyonu sırasında iğnemi morfoloji iç oksitler oluşturur. Bu nedenle, dahili oksidasyonun çatlak başlangıcına neden olduğu yaygın olarak bildirilmiştir [68, 69]. Sıcaklık arttıkça büyüme eğiliminde olan bazı oksitler, bağlanma kuvvetini azalttığı için tehlikeli olabilir.

4.1. Oksidasyon Mekanizması

Metallerin oksidasyonu, oksijen ve metalin reaksiyona girerek oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıkta metal yüzeyinde oksit tabakası oluşturması olarak tanımlanabilir. Metallerin oksidasyonunun şematik gösterimi Şekil 4.1'de görülebilir. Metallerin oksidasyonu, aşağıda sunulan oksidasyon ve indirgeme yarı reaksiyonlarından oluşur:



Oksidasyon ve indirgeme yarı reaksiyonlarının oluşumundan sonra, aşağıda sunulan ana oksidasyon reaksiyonu gerçekleşir:



Şekil 4.1. Metallerin oksidasyonunun şematik olarak gösterimi [28].

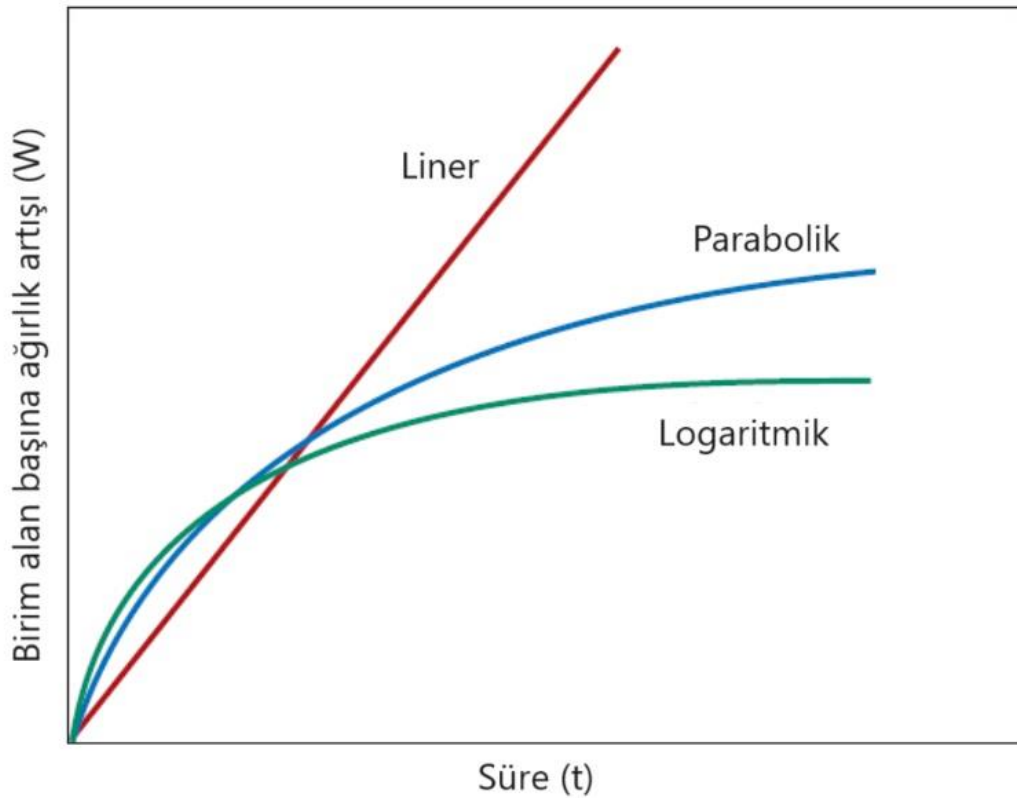
Sürekli oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları ile oksit tabakasının kalınlığı artar. İndirgeme reaksiyonları için, elektronlar kireç-gaz arayüzüne iletilmelidir. Ayrıca, pozitif metal iyonları metal ölçekli ara yüzeyden uzağa, negatif oksijen iyonları da bu aynı arayüze doğru yayılmalıdır. Oksit tabakası elektronların hareketi için elektrik devresine yönelir. Ayrıca oksit tabakası, iyonik difüzyona karşı bir bariyer görevi görürse, hızlı oksidasyon nedeniyle metal yüzeyi korur [28].

4.2. Oksidasyon Oranları

Oksidasyon hızı, sıcaklık, malzemenin bileşimi, metale oksijen erişimi, tane boyutu vb. gibi farklı değişkenlere bağlıdır. Oksijen ve metal iyonlarının difüzyon hızı, oksidasyon hızını kontrol eden faktördür. Oksijenin difüzyonu daha hızlı ise, oksidasyonun metal-oksit arayüzünde gerçekleşmesi beklenir. Metalin difüzyonu daha hızlı ise, oksit-gaz arayüzünde oksidasyon meydana gelir.

Wagner'in oksidasyon teorisi, saf metallerin oksidasyonu sırasında iyonların ve elektronların taşıma mekanizmasını açıklayabilir. Oksitlerin kısmi iyonik ve elektronik iletkenlikleri ve metal oksit konsantrasyonu oksidasyon oranını kontrol eder [70].

Tüm metaller farklı oksidasyon kinetikleri gösterir. Metallerin oksidasyon davranışını araştırmak için oksidasyon reaksiyon hızı, birim başına ağırlık artışı zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülerek belirlenmelidir. Şekil 4.2'de görülebilen doğrusal, parabolik ve logaritmik olmak üzere üç ana oksit tabakası oranı yasası gözlenir.



Şekil 4.2. Doğrusal, parabolik ve logaritmik oksidasyon oranları için oksit tabakası büyüme eğrileri [28].

Oksit tabakası gözeneksiz ise ve metal yüzeye yapışiyorsa parabolik hız gözlenir. İyonik difüzyon, aşağıdaki formülde ifade edilen parabolik oranda katman büyüme oranını kontrol eder:

$$W^2=K_1t+K_2 \quad (4.4)$$

burada K_1 ve K_2 belirli bir sıcaklıkta zamandan bağımsız sabitlerdir. W birim alan başına ağırlık artışı ve t zamandır.

Oksit tabakası gözenekliyse ve pul pul dökülürse doğrusal hız oluşur. Doğrusal oran şu şekilde ifade edilir:

$$W^2=K_3t \quad (4.5)$$

burada K_3 , belirli bir sıcaklıkta bir sabittir ve W , birim alan başına ağırlık artışı ve t , zamandır. Doğrusal hız için, oksijen her zaman reaksiyon için mevcuttur ve bu nedenle oksit tabakası koruyucu değildir.

Düşük sıcaklıklarda çok ince oksit tabakaları ($0,1 \mu\text{m}$) için logaritmik oran gözlenir. Logaritmik oran aşağıdaki formülle ifade edilir:

$$W=K_4\log(K_5t+K_6) \quad (4.6)$$

burada K_4 ve K_5 sabittir. Logaritmik oran koruyuculuk için en uygun orandır.

4.2.1. Doğrusal oran yasası

Bir metalin oksidasyonu sabit bir oranda gerçekleştiğinde, doğrusal oran yasasını takip ettiği söylenir.

$$X=k_1t \quad (4.7)$$

Denklem 4.7, x 'in ölçeğin kalınlığı, k_1 'in doğrusal hız sabiti olduğu doğrusal hız yasasının denklemini gösterir. k_1 'in birimleri yönteme bağlıdır. Oksit pul kalınlığı ölçülecekse, birim cm s^{-1} 'dir; kilo alımı ölçümleri ölçülecek olsaydı, denklemde $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ uygun birim olurdu[71].

Bir faz sınır işleminin hızı belirlediği koşullar altında, doğrusal hız yasası gözlenir. Oksijenin metale doğrudan serbest erişiminin olduğu gözenekli yüzeylerde veya oksit filmlerde çatlama olduğunda doğrusal oksidasyon hızı oluşur [72].

Yüzeyde oluşan oksit tufal koruyucu olmayacağından oksidasyon hızı sabit olacaktır, bu oksit çatlaması ve parçalanması, uçucu oksitler ve erimiş oksidasyon ürünleri nedeniyle oluşabilir.

4.2.2. Parabolik oran yasası

Oksit pulları ince olduğunda genellikle, sabit hız kinetiği gözlenir. İnce bir oksit tabakası oluştuğunda, bu ölçekte difüzyon hızı hızlı olacaktır, bu da metalin aktivite seviyelerinin yüksek olacağı anlamına gelir. Reaksiyon devam ettikçe ve oksit tortusu kalınlaştıkça, tortu-gaz arayüzünde metalin aktivitesi azalır ve sonunda atmosferle dengeye gelir. Kabuk kalınlaşmaya devam ederse, kaçınılmaz olarak iyonik akı ve reaksiyon hızı azalacaktır. Ölçek boyunca taşınan iyonlar hız kontrol adımı haline gelecek ve hız zamanla azalacaktır [72].

Daha önce de belirtildiği gibi, oran denklemini değerlendirmek için farklı yöntemler kullanılabilir. Denklem 4.8, ölçek kalınlığına göre hız sabitini gösterir, burada k' ölçeklendirme sabitidir ve birimleri $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 'dir;

$$x^2 = 2k't \quad (4.8)$$

Denklem 4.9, numunenin kütle artışının ölçümüne göre parabolik hız sabitini tanımlar.

$$\left(\frac{m}{A}\right)^2 = k''t \quad (4.9)$$

Burada A alan ve k'' ölçekleme sabitidir ve birimleri $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ 'dir.

4.2.3. Logaritmik oran yasası

Metaller, örneğin 400 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda oksitlendiğinde, oksit tortu oluşumu başlangıçta hızlı bir oranda gerçekleşir, ardından hızla çok düşük reaksiyon hızlarına düşer. Bu davranışlar logaritmik denklemlerle takip edilebilir:

$$x = k_{\log} \log(t + t_0) + A \quad (\text{direkt log yasası}) \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{x} = B - k_{il} \log t \quad (\text{ters log kanunu}) \quad (4.11)$$

Denklem 4.10 ve Denklem 4.11'de A , B , t_0 , $k_{\log}$ ve k_{il} sabit sıcaklıkta sabittir.

4.3. Oksit Tabakası Türleri ve Pilling Bedworth (P-B) Oranı

Koruyucu oksit, metal yüzeyi oluşturan ve iyonik difüzyon için bir bariyer oluşturma eğiliminde olan bir oksit olarak tanımlanabilir. Ayrıca koruyucu oksit ile metal arasındaki adezyon önemlidir. Oksit tabakasının koruyuculuğunu araştırmak için Pilling Bedworth (P-B) oranı 1923'ten beri kullanılmaktadır [73]. P-B oranı şu şekilde tanımlanabilir:

- $PBR = \text{Oksit molar hacmi} / \text{Metalin molar hacmi}$

Oksit M_xO_y içeren bir metal M için:

- $PBR = \text{Bir mol } M_xO_y \text{'nin molar hacmi} / x \text{ mol M'nin molar hacmi}$

P-B oranı 1'den küçük olan metallerde oksit tabakası metalin yüzeyini kaplamadığı için oksit tabakası gözenekli ve koruyucu değildir. Oran 1'den büyük olduğu sürece, metal yüzeyinde basınç gerilmelerinin olduğu anlamına gelir. Ancak, P-B oranı 2-3'ten büyükse, oksit tabakası çatlayabilir veya pul pul dökülerek korumasız metal yüzeye neden olabilir. İdeal P-B oranı 1-2 arası olarak kabul edilir. P-B oranı iyi bir gösterge olmasına rağmen gerçek koruma performansını garanti etmez. Koruyucu oksitlerin diğer önemli özellikleri oksit ve metal arayüzü arasında iyi yapışma, metal ve oksit arasında termal genleşme katsayısı uyumluluğudur. Oksit, yüksek erime noktasına ve yüksek sıcaklıkta plastisiteye sahipse, oksidin koruyuculuğu artar.

Pilling Bedworth oranı (P-B oranı), elementlerin oksidasyona maruz kaldıklarında nasıl tepki verdiklerini anlamak için temel bir orandır. Oksit hacminin metale oranı arasındaki basit bir orandır. P-B oranlarına bağlı olarak, oksitler koruyucu ve koruyucu olmayan oksitler olarak sınıflandırılabilir. Koruyucu oksit tufallar yapı olarak gözeneksizdir ve oksijenin metal yüzeye nüfuz etmesini engelleyebilirken, koruyucu olmayan oksit tufallar gözenekli yapıları sayesinde oksijen taşınması için kolay erişim sağlayabilirler. Basitçe, yapışkan ve gözeneksiz koruyucu oksit, metalin hacmi metalin oksit formunun hacminden fazla olmadığından ortaya çıkar. Bununla birlikte, oksit metalin iki katından daha fazla bir hacme sahip olduğunda, oksijenin hızlı bir şekilde nüfuz etmesine yol açabilen oksit yapısında çatlaklar oluşturmak için sıkıştırma gerilmeleri üretilebilir.

4.3.1. Dahili oksidasyon

Bir alaşımdaki bir elementin oksidasyonuna iç oksidasyon denir. İç oksidasyon, matris oksijen yayılımı, matris metalinden daha yüksek oksijen afinitesine sahip olan alaşım elementininkinden daha büyük olduğunda meydana gelir. İç oksidasyon, metaller, alaşımlar ve kompozitler gibi malzemelerin oksit ölçekli mikro yapılarını anlamak için önemlidir. İç oksidasyon, oksidasyon ürünlerini ve etkilerini tespit ederek malzeme ömrünü anlamak için kritik öneme sahiptir. Yüksek sıcaklıklı mühendislik uygulamaları için malzemeler geliştirmek ve elektriksel, mekanik ve diğer fonksiyonel özelliklerin kombinasyonunu optimize etmek amacıyla, malzeme tasarlamak analitiktir.





5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Materyal

Bu tez çalışmasında, altlık malzemesi olarak, savunma, denizcilik, enerji ve kimyasal işleme sektörlerinde kullanılan; yüksek sertlik, mukavemet, tokluk ve korozyona karşı mükemmel direnç gibi özellikler sergileyen nikel esaslı süperalaşımlardan bir tanesi olan Monel 400 alaşımına farklı sıcaklık ve sürelerde alüminyum kaplanması kutu sementasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle yüksek sıcaklık oksidasyon direncinin ve sertliğinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Monel 400 süper alaşımı ticari olarak temin edilmiştir. Tablo 5.1 ve Tablo 5.2’de altlık malzeme olarak kullanılan Monel 400 süper alaşımının kimyasal bileşimleri ve mekanik özellikleri verilmiştir. Kaplama işleminden sonra alüminyum kaplanmış Monel 400 numunelerinin mikroyapı karakterizasyonu, sertlik ve oksidasyon dayanımı analiz edilmiştir. Mikroyapı karakterizasyonu SEM, EDS ve XRD analizleriyle, oksidasyon analizi ise ağırlık ölçümü metoduyla yapılmış olup, test öncesi ile sonrasında ağırlık ölçümü yöntemiyle yüzey analizleri yapılmıştır.

Tablo 5.1. Altlık malzemesi olarak kullanılan Monel 400 süper alaşımının kimyasal bileşimi.

	Ni	Cu	Fe	Mn	C	S	Si
Monel 400	63 min.	28-34,4	2,5 max	2,0 max	0,3 max	0,024 max	0,5 max

Tablo 5.2. Altlık malzemesi olarak kullanılan Monel 400 süper alaşımının mekanik özellikleri.

	Akma Mukavemeti (MPa) min- max	Çekme Mukavemeti (MPa) min- max	Uzama (%50) min-max	Sertlik (Rockwell) min-max
Monel 400	Min 240 Mpa	55 Mpa	Min %40	60-80

Tablo 5.3. Altlık malzemesi olarak kullanılan Monel 400 süper alaşımının özellikleri

	Özgül Ağırlık	Erime Noktası	Öz Isı	Genleşme Katsayısı	Isı İletkenlik	Elektriksel Yalıtıcılık
Monel 400	8,8 g/cm ³	1350°C	427 J/kg (°C)	13,9 (21 – 93°C µm/m- °C)	21,8 W/m (°C)	0,547 Ω mm ² (m)

5.2. Yöntem

5.2.1. Kullanılan araç-gereçler

Bu tez çalışmada kullanılan başlıca ekipmanlar, metaografik analizler için Buehler marka Metaserv 2000 Grinder/Polisher model zımparalama ve Buehler marka Metaserv 2000 Grinder/Polisher model parlatma cihazı, mikroyapı karakterizasyonu için Jeol marka JSM 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu SEM-EDS analiz cihazı, XRD analizi için ise Rigaku marka D/MAX 2000 model XRD cihazı kullanılmıştır.

5.2.2. Numune hazırlama

Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyum kaplama işlemi öncesinde altlık malzemesi olan Monel 400 nikel esaslı süper alaşımı abrasif diskli kesme cihazında 2x2x4 mm ölçülerinde kesilmiştir. Kesim işlemi yapılan tüm numunelerin bütün yüzeyleri kaplama işlemi esnasında alüminyumun altlık malzemesinin tüm yüzeylerine daha iyi bir şekilde tutunabilmesi için 60, 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 grit zımpara ile zımparalama işlemlerine tabi tutulmuştur. Zımparalama işleminden sonra etil

alkolle temizlenerek kurutma işlemine tabi tutularak böylelikle numune yüzeylerinde oluşabilecek kir, yağ ve oksit arındırılmıştır.

5.2.3. Toz hazırlama

Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyum kaplama işlemini gerçekleştirmek için alüminyum kaplama kaynağı olarak 30-45 μm tane boyutuna sahip saf alüminyum tozu, aktivatör olarak amonyum klorür (NH_4Cl) tozu ve dolgu malzemesi olarak ise 1 μm tane boyutuna sahip ticari saf alümina (Al_2O_3) tozu kullanılmıştır. Şekil 5.1’de gösterilen 0,0001 mg hassasiyete sahip RADWAG AS 220.R2 marka hassas terazi cihazı ile toz karışımları kap darası alınarak tartılma işlemi yapılmıştır.



Şekil 5.1. RADWAG AS 220.R2 hassas terazi.

Tartılma işleminden sonra tozlar homojen şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra kutu sementasyon işlemi için kullanılacak çelik pota içerisine önce yatak malzemesi olarak kullanılan Seydişehir alümina (Al_2O_3) daha sonra bir miktar hazırlanan toz karışımı, daha sonra altlık malzeme, altlık malzeme üzerine tekrardan hazırlanan toz karışımı, daha sonrada yine yatak malzemesi olarak Seydişehir Al_2O_3 , onun üzerine ise grafit tozu koyularak paketleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2’de kutu sementasyon işlemi için hazırlanan çelik pota ve toz karışımının ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{NH}_4\text{Cl}$) şematik olarak şekli gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Pota içerisine koyulan tozların ve numunenin şematik gösterimi.

5.2.4. Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama

Monel 400 altlık malzemesinin alüminyum kaplama işlemi, 600, 650, 700 ve 750°C derecelerde 2, 4 ve 6 saat sürelerde 10°/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Alüminyumlama işleminden sonra numuneler fırından çıkartılarak, soğutulmuştur. Kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama işlemi açık atmosferli elektrik direnç fırınında gerçekleştirilmiş olup numuneler meydana gelebilecek herhangi bir oksidasyonu engellemek için çelik pota içerisi alümina tozları ve grafit tozu ile iyice örtülmüştür.

5.3. Analizler

5.3.1. Metalografik analizler

Bu tez çalışmasında kullanılan Monel 400 altlık malzemesine kutu sementasyon yöntemi ile alüminyum kaplanma yapılmış numunelere sıcak presleme yöntemiyle iletken bakalite alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon testi uygulanacak numunelere ise soğuk bakalite alma işlemi yapılmıştır. Bakalite alınan numuneler sırasıyla 240, 320, 400, 600, 800, 1000 grit zımparalar ile zımparalama işlemine tabi tutulmuş daha sonra 1 µm elmas ile parlatma işlemini gerçekleştirilmiştir. Parlatma işleminden sonra görüntüleme işlemi esnasında yüzeyde herhangi bir yabancı maddenin olmaması için numunelerin yüzeyleri alkol ile temizleme yapılarak ardından numune yüzeyleri kurutma makinesiyle kurutulmuştur. Mikroyapı karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve SEM cihazına entegre enerji dağılımı

spektrometresi (EDS) ve X ışınları difraksiyonu (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kaplama yüzeyini ve kalınlığını ayrıntılı olarak incelemek ve görüntülemek için JEOL JSM-6060LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır. SEM analizinde kaplama morfolojileri, tabaka kalınlıkları ve kaplama difüzyon tabakaları görüntüleri analiz edilmiştir. Numune kesitindeki belirli bölgelerinden alınan SEM-EDS analizleriyle yapıda oluşan bileşikler belirlenerek alınan haritalama yöntemiyle elementlerin/fazların dağılımları incelenerek analizi yapılmıştır.

5.3.2. XRD (X-Ray difraksiyon) analizi

Monel 400 altlık malzemesine kutu sementasyon yöntemi ile alüminyum kaplanma işlemiyle yüksek sıcaklıkta oksidasyon işlemi uygulanmış numunelerin yüzeylerinde oluşan hakim bileşenlerin/fazların tespiti için Şekil 5.3’de şekli verilen Rigaku D/MAX 200 marka model XRD cihazı kullanarak X-ışınları difraksiyonu analizleri yapılmıştır.



Şekil 5.3. Rigaku marka D/MAX 2000 model X-Işınları cihazı.

5.3.3. SEM ve EDS analizleri

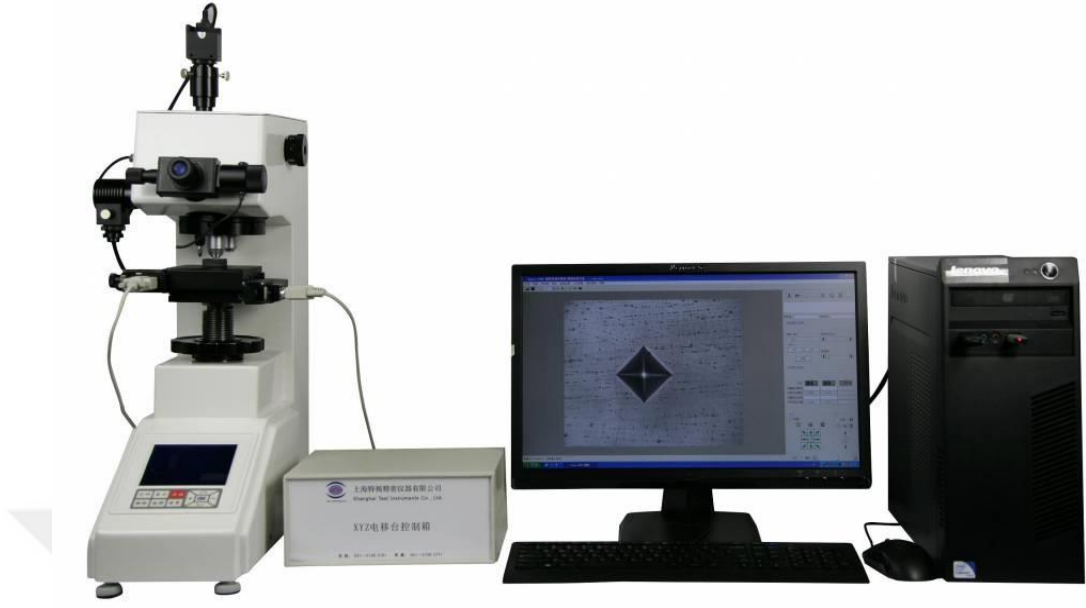
Monel 400 altlık malzemesine kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama işlemi ile elde edilen numunelerin kaplama tabakası ve kaplanan numunelerin yüksek sıcaklık oksidasyonu işlemi sonrasında meydana gelen oksit tabakalarının yüzey kesit görüntüleri ve kaplama tabakası kalınlıkları analizi için Şekil 5.4’de şekli verilen Jeol JSM6060LV marka model SEM mikroskobu kullanılarak analizleri yapılmıştır. Alüminyum kaplama sonucu meydana gelen kaplama tabakası ve yüksek sıcaklıkta oksidasyon sonucu elde edilen oksit tabakalarının kimyasal kompozisyonlarının analizleri SEM cihazına entegre olan EDS cihazı ile analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4. Jeol marka JSM 6060 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı.

5.3.4. Sertlik analizi

Monel 400 altlık malzemesine kutu sementasyon yöntemi ile alüminyum kaplanması yapılmış numunelerin parlatılmış yüzeyleri üzerine uygulanan mikro sertlik ölçüm işlemi Şekil 5.5’de şekli verilmiş Lecia WMHT-Mod marka sertlik cihazı kullanılarak Vikers elmas pramit uç kullanılarak 15 saniye süre ile oluşturulan en az 4 farklı izin iz ölçümü ortalamasının hesaplanması ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.5. Lecia WMHT-Mod marka model sertlik ölçüm cihazı.

Kaplama işlemi yapılmamış ve Monel 400 süperalaşımına alüminyumlama yapılmış numuneleri NETZSCH STA 449F1 Termal Analiz ekipmanı ile 1000°C muhtemel servis sıcaklığında, sistemde oluşabilecek değişiklikleri belirlemek için kaplama termal kararlılığı ve oksidasyon direnci analizleri tespit edilmiştir. DTA-TG analizleri açık atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızı ile 25°C'den 1000°C'ye kadar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.6. NETZSCH STA 449F1 marka model termal analiz cihazı.

Monel 400 alaşımlarına alüminyum kaplanması işleminden sonra oksidasyon işlemi Nabertherm LC012H6DN marka fırında açık atmosfer ortamında 750, 800 ve 850°C sıcaklıklarda, 72 saat süre boyunca uygulanmıştır. Şekil 5.7’de kullanılan oksidasyon fırınının şekli verilmiştir. Ayrıca numuneler fırına koyulmadan önce Şekil 5.4’de şekli verilen elektronik kumpas kullanarak boyut ölçümü ve Şekil 5.1’de şekli verilen 0,0001 mg hassasiyetli hassas terazide ise ağırlık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon işleminden sonra numunelerin tekrardan hassas terazide ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Denklem 5.1’de verilen formül yardımıyla her bir numunenin parabolik hız sabiti (k_p) değeri hesaplaması yapılmıştır ve Arrhenius eşitliği yöntemiyle Denklem 5.2’de verilen formül yardımıyla aktivasyon enerjisi (Q) değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.7. Oksidasyon testlerinde kullanılan Nabertherm fırın.



Şekil 5.8. Numune ölçümlerinde kullanılan AEK-Tech dijital kumpas.

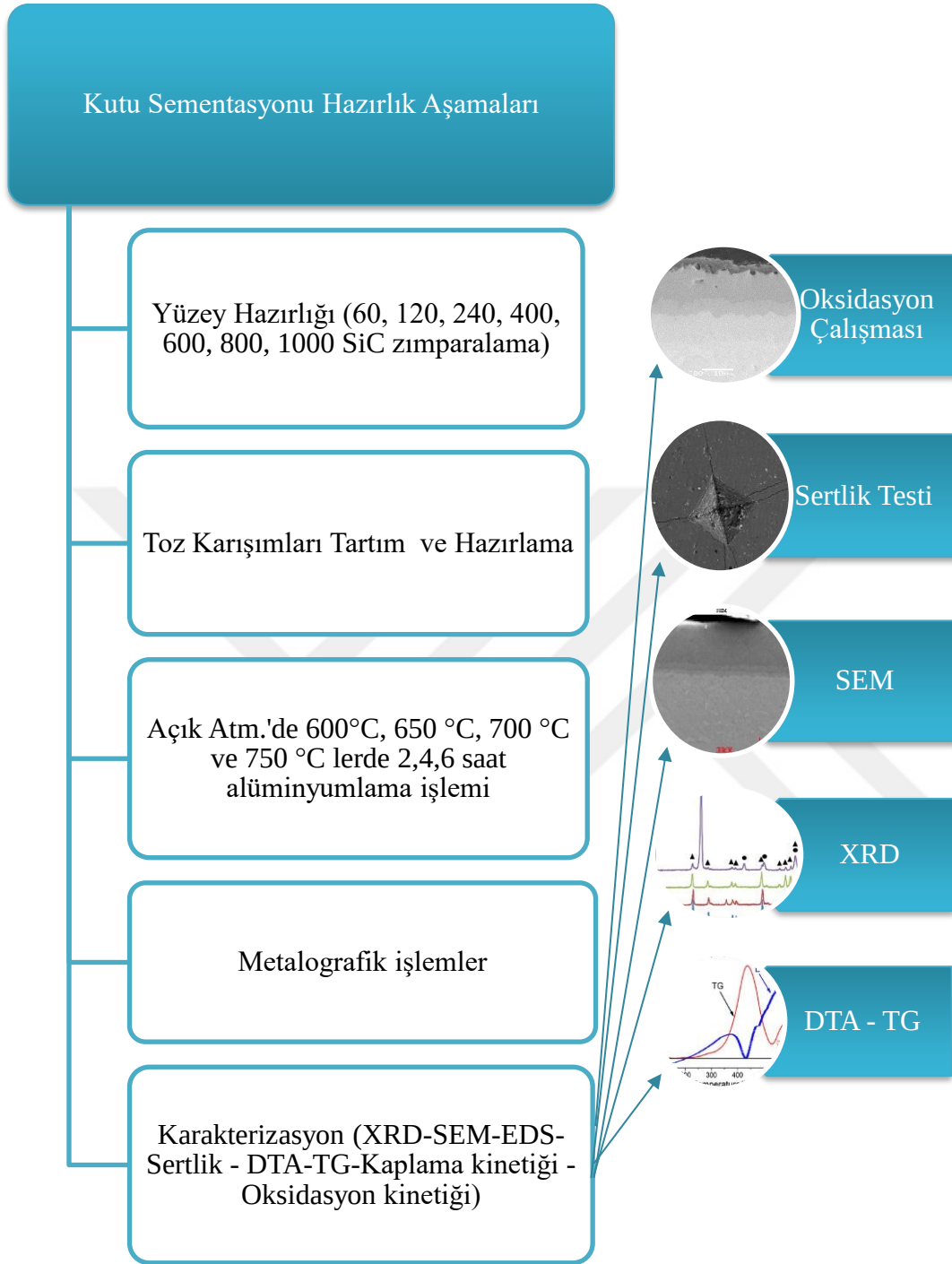
$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (5.1)$$

Bu denklemde, ağırlık farkı Δm ile, numune yüzey alanı A ile, oksidasyon süresi ise t ile ifade edilmiştir.

$$k_p = k_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad (5.2)$$

Bu denklemde, sıcaklıktan bağımsız sabit (k_0) ile aktivasyon enerjisi (Q) ile genel gaz sabiti (R) ile mutlak sıcaklık (T) ile ifade edilmiştir.

Oksidasyon analizi için numuneler üzerinde meydana gelen oksit tabakalarını incelemek için, 750°C, 800°C ve 850°C sıcaklıklarda, 72 saat boyunca oksidasyona tabii tutulan numunelerin, ağırlık değişimleri tespit edilmiştir.



Şekil 5.9. Kutu sementasyon yöntemi akış şemasının gösterimi.

6. ARAŞTIRMA BULGULARI

Monel 400 süperalaşımına kutu sementasyon yöntemiyle alüminyumlama işlemi uygulanmış ve bunu takiben yüksek sıcaklık oksidasyonuna maruz bırakılmıştır. Bu aşamada, üretim sonrası numunelerin karakterizasyonu işlemleri gerçekleştirilmiş ve ardından oksidasyon sonrası yapılan kinetik çalışmalarının sonuçları bu bölümde ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

6.1. Monel 400 Alaşımının Alüminyumlama Sonrası Karakterizasyonu

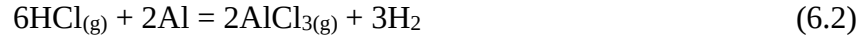
Bu tez çalışmasında, altlık malzemesi olarak tercih edilen, savunma, denizcilik, enerji ve kimyasal işleme sektörlerinde kullanılan; yüksek sertlik, mukavemet, tokluk ve korozyona karşı mükemmel direnç gibi özellikler sergileyen nikel esaslı süperalaşımlardan bir tanesi olan Monel 400 alaşımına farklı sıcaklık ve sürelerde alüminyum kaplanması kutu sementasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Monel 400 süper alaşımı ticari olarak temin edilmiştir. Tablo 5.2 ve Tablo 5.3’de altlık malzeme olarak kullanılan Monel 400 süper alaşımının kimyasal bileşimleri ve mekanik özellikleri verilmiştir. Kaplama işleminden sonra alüminyum kaplanmış Monel 400 numunelerinin mikroyapı karakterizasyonu, oksidasyon davranışları analiz edilmiştir. Mikroyapı karakterizasyonu SEM, EDS, faz analizi XRD tekniğiyle, oksidasyon analizi ise ağırlık ölçümü metoduyla yapılmıştır. Test öncesi ile sonrasında yüzey ölçümleri dijital kumpas ile hassas olarak yapılmıştır.

Kutu Sementasyon yönteminde kaplama tabakası oluşumu, pack karışımı içerisine eklenen NH_4Cl aktivatöründen gelen halojenürlerin buhar faza geçmesiyle birlikte kaplama tozunun taşınmasıyla gerçekleştirilir. Monel 400 alaşımı üzerinde kaplama oluşumu reaksiyonları aşağıda verilmiştir. Altlık malzemesi ve kaplama tabakası arasında kimyasal reaksiyonlarla birlikte katı hal difüzyonu gerçekleşerek işlem sonununda sıkı difüzyon bağları oluşur. Fırın içerisinde alüminyumlama esnasında potada gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibi meydana gelmektedir;

NH₄Cl ilk olarak 340 °C den daha yüksek sıcaklıkta NH₃ ve HCl ya ayrışır;



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



Gaz halindeki AlCl₃ alt tabaka yüzeyine yayılır ve atomik Al oluşturan Ni ile tepkimeye girer;

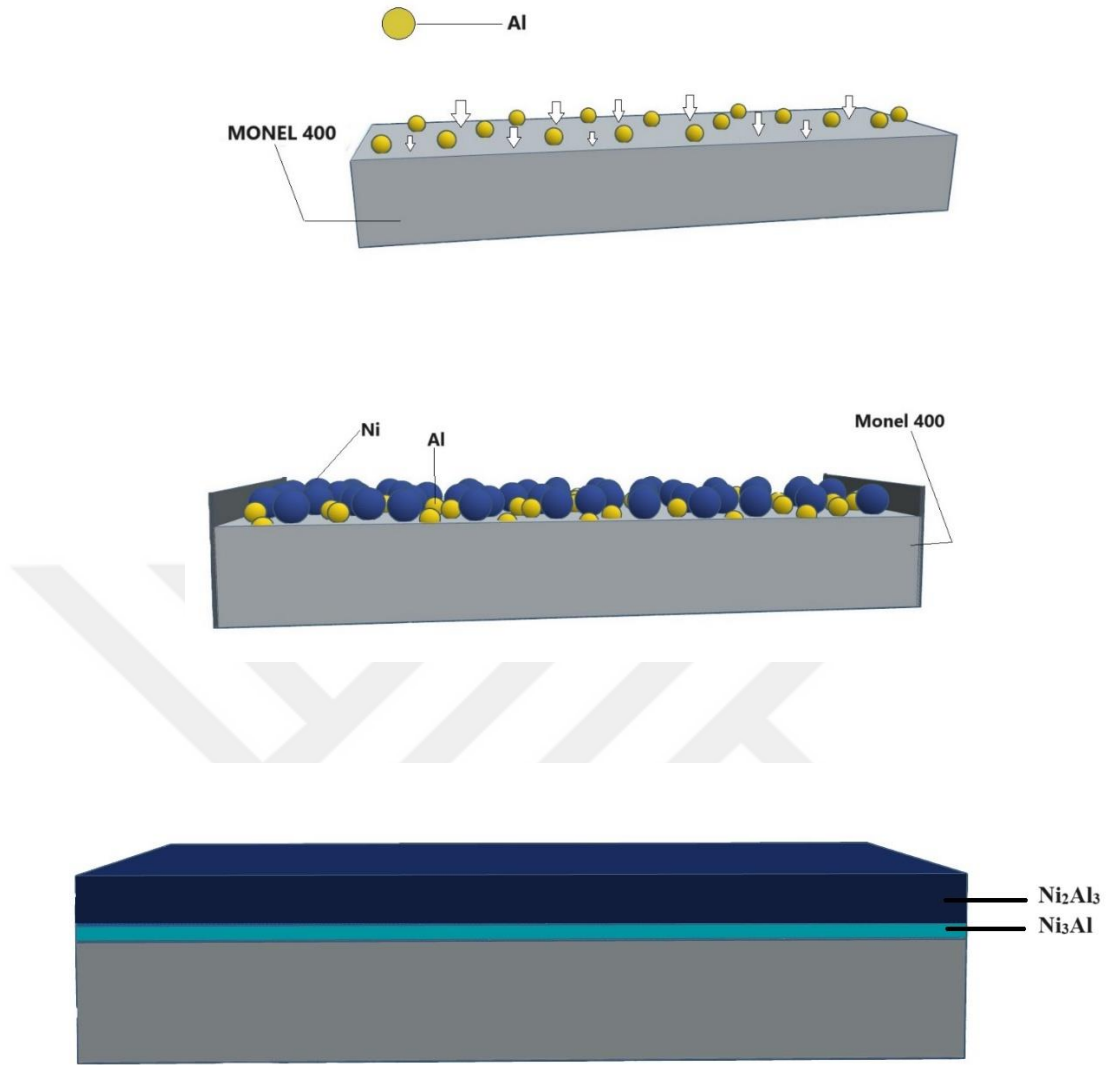


Böylece Al kaplama elamanının alt tabaka yüzeyinde katı hal difüzyonu meydana gelir ve toplam tepkime;



En dış tabakada Ni₃Al₂ tabakası meydana gelir. Bu reaksiyonlar sayesinde altlık malzemesi yüzeyinde katmanlı bir kaplama tabakası oluşmaktadır. Bu aşamalar tekrar tekrar meydana gelmektedir. Kaplama için hazırlanan toz karışımının içeriğine ve tutma süresine bağlı olarak kaplama tabakasının kalınlığı değişmektedir.

Kutu sementasyon işlemi 600, 650, 700 ve 750°C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6 saat açık atmosferik bir fırında gerçekleştirilmiştir. Alüminyumlama esnasında altlık malzemesi olan Monel 400 alaşımı üzerinde gerçekleşen alüminid tabakasının oluşumu aşaması Şekil 6.1'de gösterilmiştir.

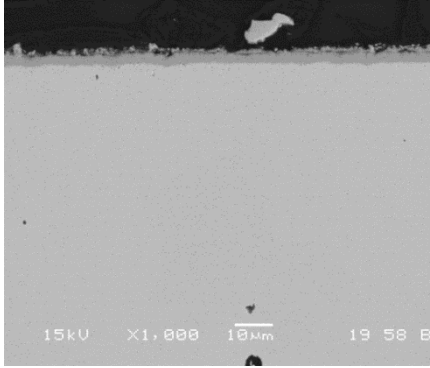
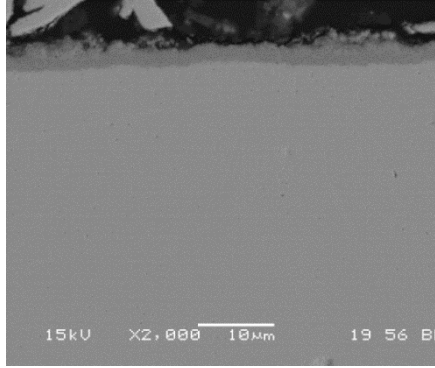
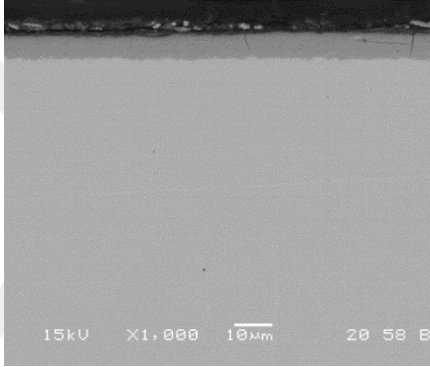
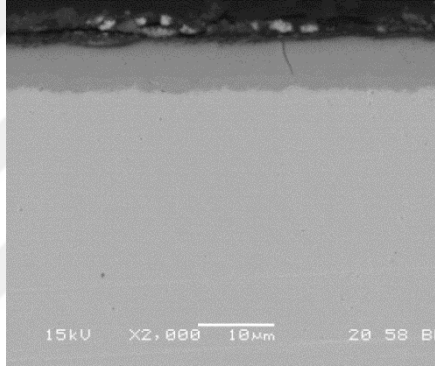
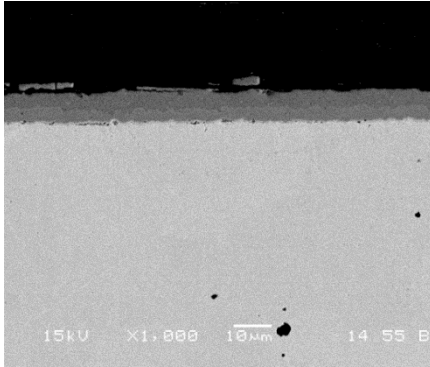
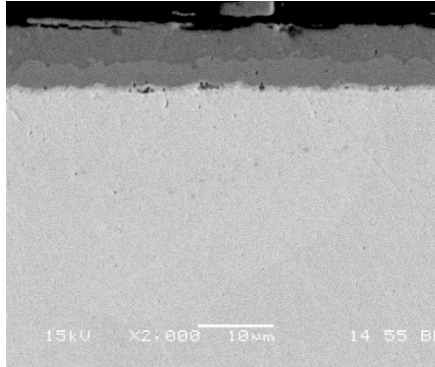


Şekil 6.1. Kutu sementasyon işleminin numune üzerine etkisinin şematik gösterimi.

6.2. SEM-EDS Analiz Sonuçları

Tablo 6.1'e göre, alüminyum kaplanmış Monel 400 alaşımlarının farklı büyütmelerdeki görüntülerine bakıldığında, 600°C sıcaklıkta 2, 4 ve 6 saat süreyle işlem görmüş örneklerin bulunduğu görülmektedir. (a-b) görsellerinde, yaklaşık 3-4 μm kalınlığında oldukça ince bir kaplama tabakası olduğu görülmektedir. Bu tabakanın homojen olduğu ve tüm yüzey boyunca devam ettiği anlaşılmaktadır. (c-d) görsellerinde ise 4 saatlik işlem süresiyle kaplama tabakasının kalınlığının 8 μm 'ye ulaştığı görülmektedir. (e-f) görsellerinde ise 6 saatlik işlem süresiyle kaplama tabakasının kalınlığının 10 μm 'ye ulaştığı gözlenmektedir.

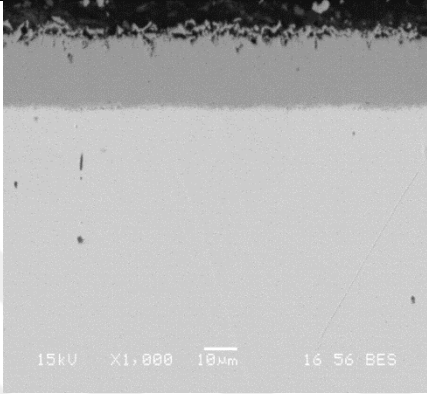
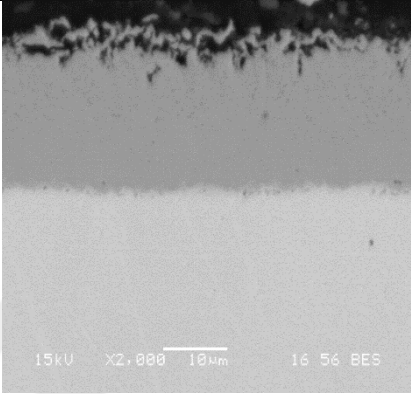
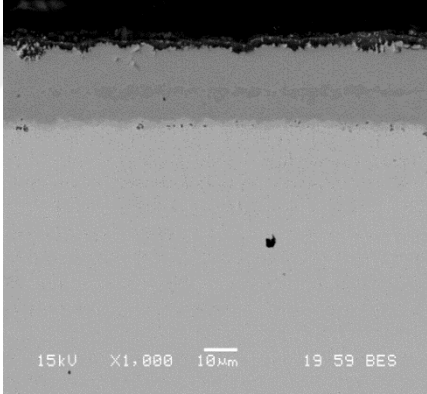
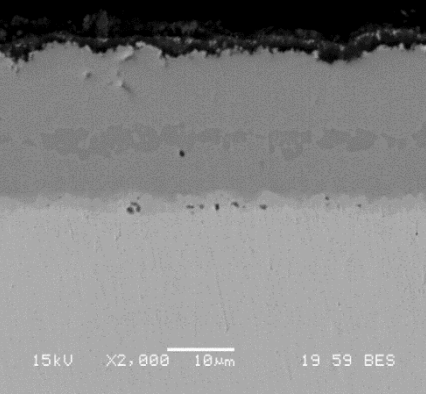
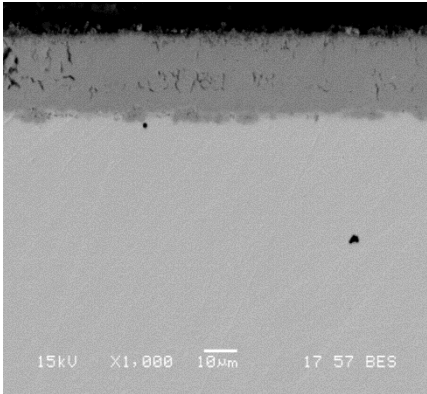
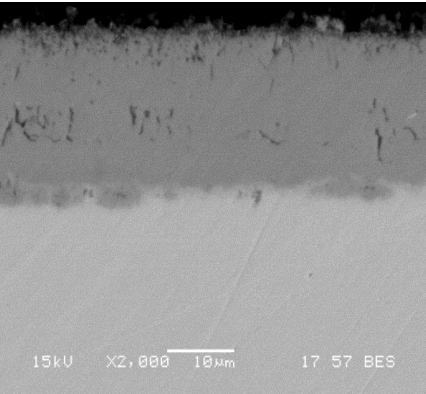
Tablo 6.1. Monel 400 alaşımlarının 600°C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle alüminyumlama sonrası 1000X ve 2000X büyütmedeki SEM mikroyapıları.

Alüminyumlama Süresi	Mikroyapılar	
2 saat		
	(a)	(b)
4 saat		
	(c)	(d)
6 saat		
	(e)	(f)

Tablo 6.2'ye göre, alüminyum kaplanmış Monel 400 alaşımlarının 650°C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle işlem görmüş örneklerinin farklı büyütme oranlarında görüntüleri bulunmaktadır. (a-b) görsellerinde, yaklaşık 15µm kalınlığında bir kaplama tabakası görülmektedir. Bu tabakanın homojen olduğu ve tüm yüzey boyunca devam ettiği anlaşılmaktadır. (c-d) görsellerinde ise 4 saatlik işlem süresiyle kaplama tabakasının

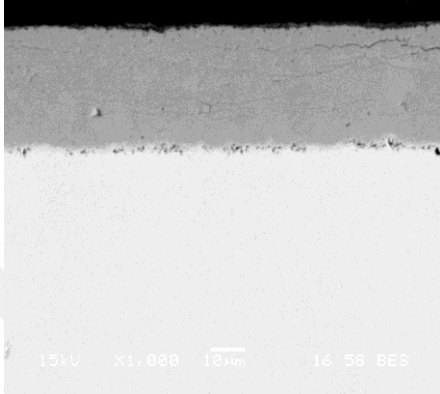
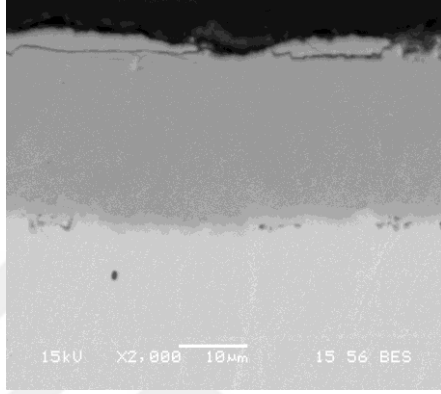
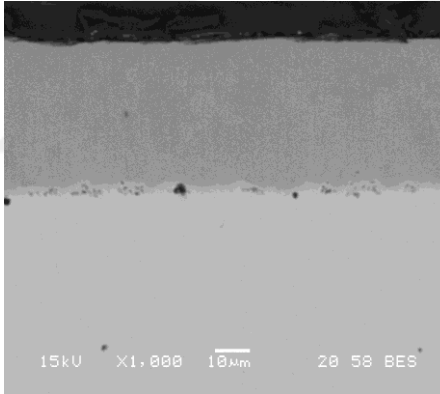
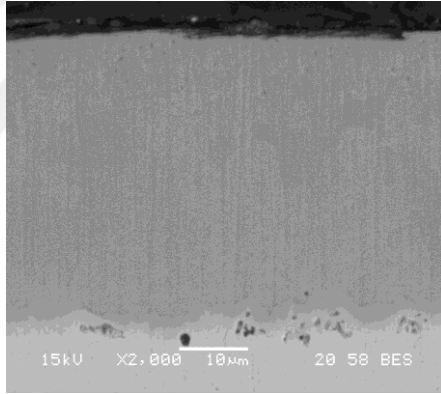
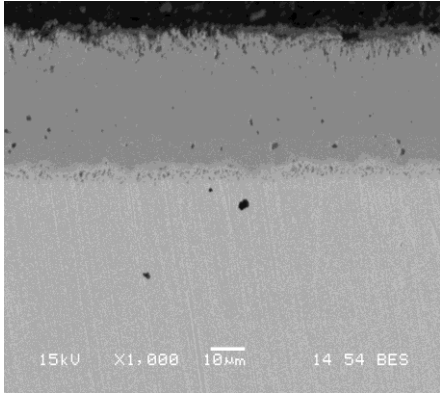
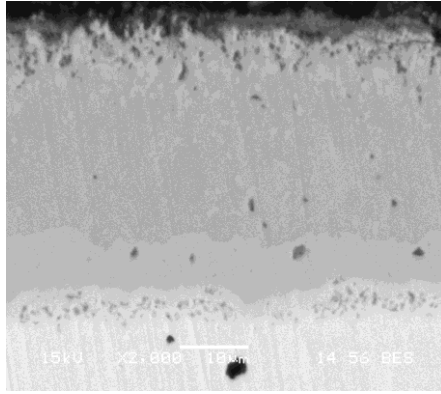
kalınlığının 17 μm 'ye ulaştığı görülmektedir. (e-f) görsellerinde ise 6 saatlik işlem süresiyle kaplama tabakasının kalınlığının 20 μm 'ye ulaştığı gözlenmektedir.

Tablo 6.2. Monel 400 alaşımının 650 C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle alüminyumlama sonrası 1000X ve 2000X büyütmedeki SEM mikroyapıları..

Al�min yumla ma Süresi	Mikroyapılar	
2 saat		
	(a)	(b)
4 saat		
	(c)	(d)
6 saat		
	(e)	(f)

Tablo 6.3'e göre, alüminyum kaplanmış Monel 400 alaşımlarının 700°C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle işlem görmüş örneklerinin farklı büyütme oranlarında görüntüleri bulunmaktadır.

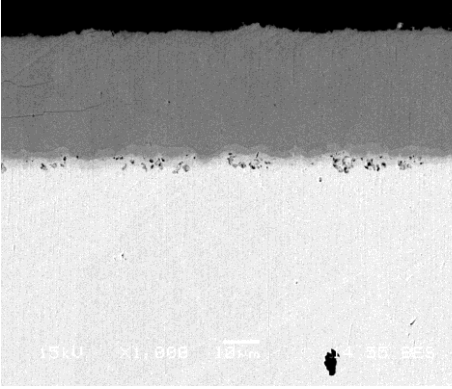
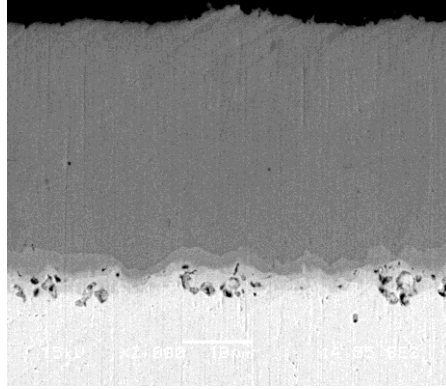
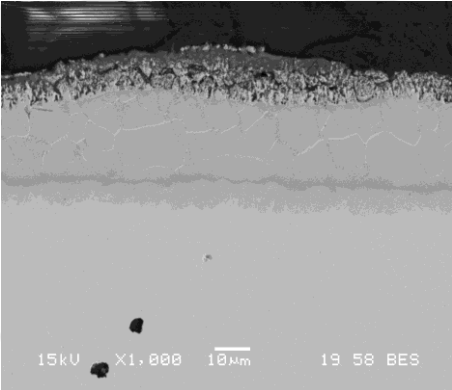
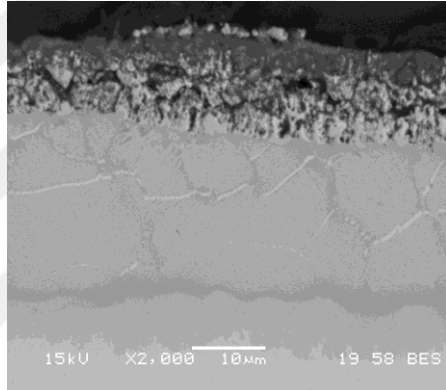
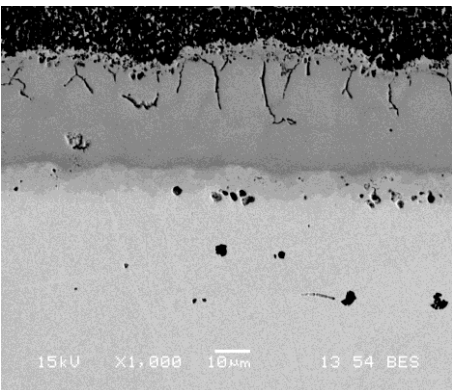
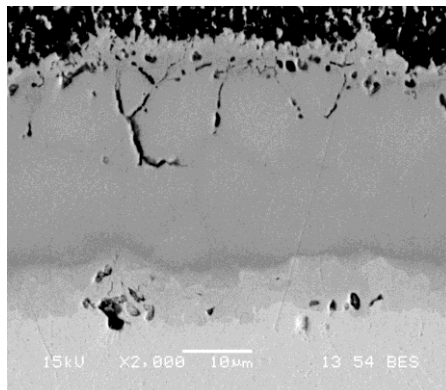
Tablo 6.3. Monel 400 alaışımının 700°C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle alüminyumlama sonrası 1000X ve 2000X büyütmedeki SEM mikroyapıları..

Alüminyumlama Süresi	Mikroyapılar	
2 saat		
	(a)	(b)
4 saat		
	(c)	(d)
6 saat		
	(e)	(f)

SEM analizinde Tablo 6.3’de (a-b) görsellerinde ortalama 25 μm kaplama tabakası kalınlığı elde edilirken sürenin artışına bağlı olarak kaplama tabakası 38 μm ye kadar artış sağlamıştır, (c-d) görsellerinde 4 saatlik işlem sonrasında kaplama tabakası kalınlığı 35 μm ’ye, (e-f) görsellerinde 6 saatlik işlem sonrasında ise 38 μm kaplama tabakası kalınlığına ulaştığı görülmektedir. Fakat 700°C 6 saatte yapılan çalışmada yüzeyde alümina tabakasının oluşumuda gözlenmektedir.

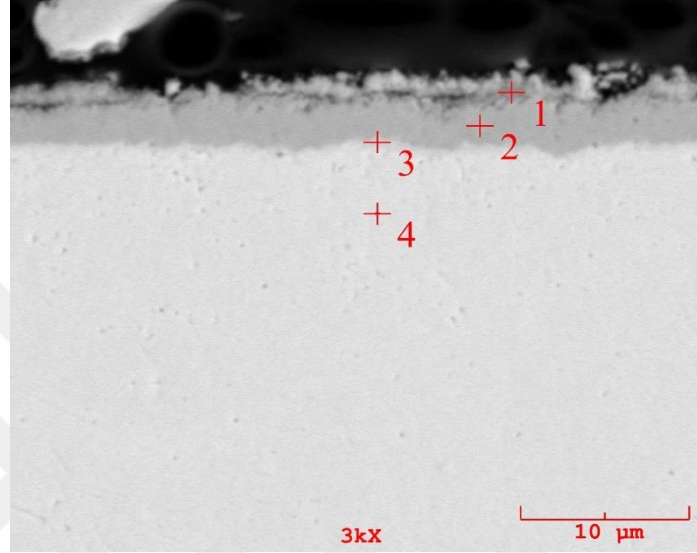
Tablo 6.4’e göre, alüminyum kaplanmış Monel 400 alaşımlarının 750°C’de 2, 4 ve 6 saat süreyle işlem görmüş örneklerinin farklı büyütme oranlarında görüntüleri bulunmaktadır. (a-b) görsellerinde, 2 saatlik işlem sonrasında yaklaşık 30 μm kalınlığında bir kaplama tabakası görülmektedir. (c-d) görsellerinde ise 4 saatlik işlem süresiyle kaplama tabakasının kalınlığının 37 μm ’ye ulaştığı görülmektedir. (e-f) görsellerinde ise 6 saatlik işlem süresiyle kaplama tabakasının kalınlığının 40 μm ’ye ulaştığı görülmektedir. SEM analizinde matris ile kaplama tabakası arasında boşluk oluşumu gözlemleniyor. Bu boşluklar Kirkendall boşlukları görülmektedir. Çalışmada 4 ve 6 saatlik SEM analizi görüntülerine bakıldığında yoğun bir oksit tabakası görüldüğü ve 750°C’de 6 saatte kaplama tabakasının parçalandığı görülmektedir.

Tablo 6.4. Monel 400 alaşımlarının 750°C’de 2, 4 ve 6 saat süreyle alüminyumlama sonrası 1000X ve 2000X büyütmedeki SEM mikroyapıları..

Alüminyumlama Süresi	Mikroyapılar	
2 saat		
	(a)	(b)
4 saat		
	(c)	(d)
6 saat		
	(e)	(f)

600°C’de 2 saat boyunca alüminyumlama işlemine tabi tutulan bir numunenin EDS analizi aşağıda sunulmuştur. Şekil 6.2’e bakıldığında, kaplama tabakasının yaklaşık olarak 3 µm kalınlığında olduğu görülmektedir. EDS analizine göre, yüzeyde biriken kaplamaya ek olarak az miktarda oksitlenme meydana geldiği görülmektedir. 1

numaralı bölgeye bakıldığında, nikel alüminid ve az miktarda bakır alüminidin mevcut olduğunu söylenebilir. 2. Noktaya baktığımızda, nikel alüminid miktarının aynı olduğunu ancak bakır oranının azaldığını söylenebilir. 3 numaralı bölge incelendiğinde, Ni_3Al fazına denk geldiği söylenebilir. Şekil 6.2’de, 600°C’de 2 saat süreyle işlem görmüş bir numunenin oluşturduğu tabakanın EDS analizi sunulmaktadır.

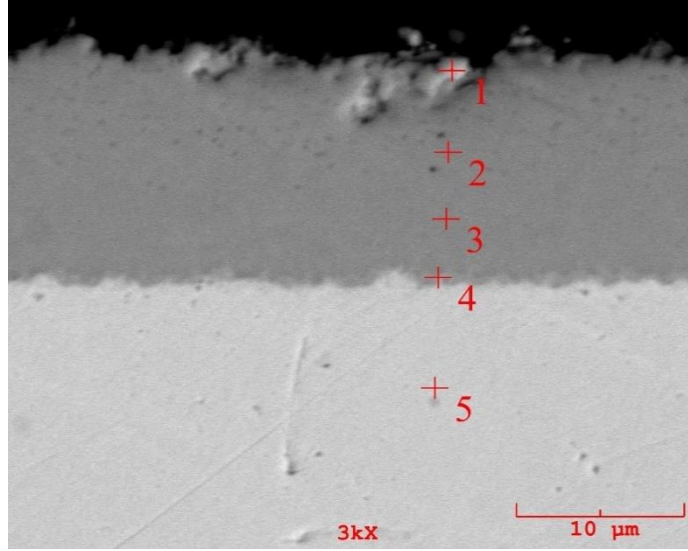


% Ağırlıkça

Elt.	1	2	3	4
O	8.928	0.251	0.323	0.481
Al	39.813	40.844	26.535	0.145
Ni	42.290	51.425	67.510	70.587
Cu	8.970	7.479	5.632	28.787

Şekil 6.2. 600°C sıcaklıkta 2 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.

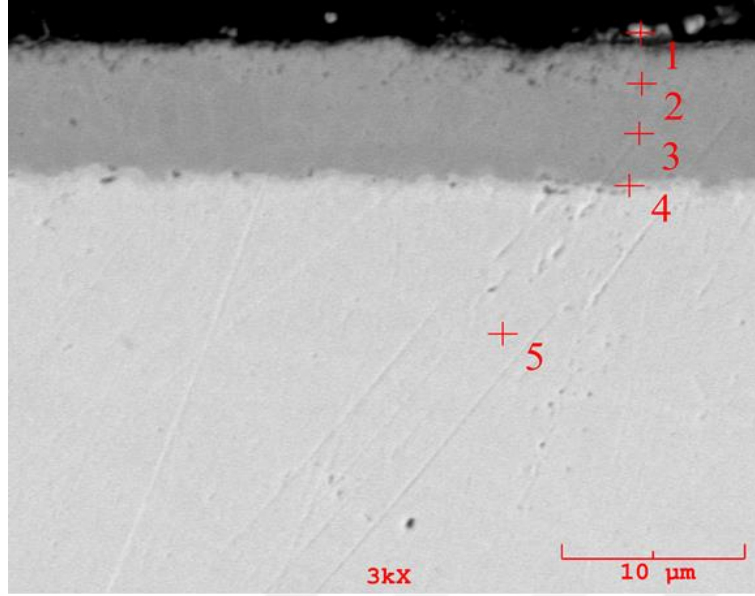
Şekil 6.3’de, 600°C’de 4 saat süreyle işlem görmüş bir numunenin oluşturduğu tabakanın EDS analizi sunulmaktadır. Yüzey analizi incelendiğinde, nikel alüminid fazına karşılık gelen stokiometrik bir kompozisyonun olduğu görülürken, altığa doğru ilerledikçe nikel ve bakır miktarının arttığı, alüminyum miktarının ise azaldığı görülmektedir.



% Ağırlıkça					
Elt.	1	2	3	4	5
O	1.497	0.102	1.060	0.000	0.103
Al	66.424	67.108	66.939	57.769	0.535
Ni	21.969	23.012	26.187	40.180	74.382
Cu	10.110	9.778	5.814	2.051	24.980

Şekil 6.3. 600°C sıcaklıkta 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.

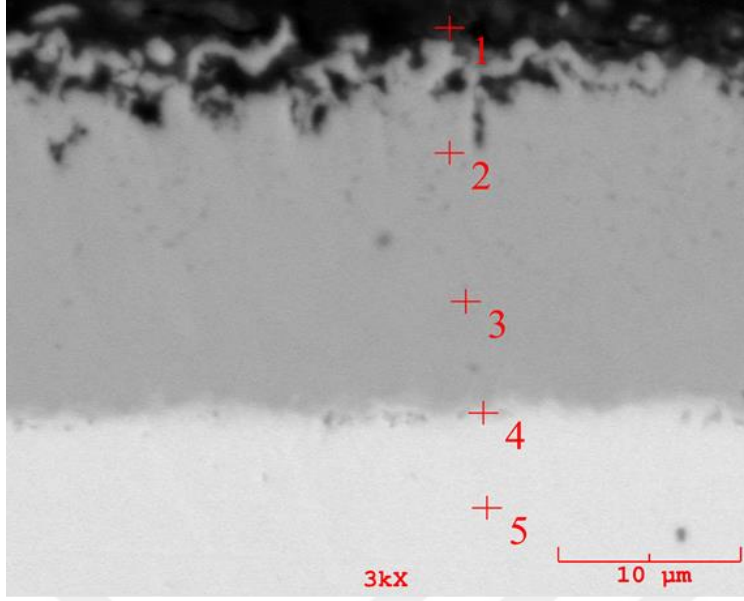
Şekil 6.4’de, 600°C’de 6 saat süreyle işlem görmüş bir numunenin oluşturduğu tabakanın EDS analizini içermektedir. Analiz sonuçlarına göre, 6 saatlik işlem süresinde oluşan tabakada stokiometrik oranlar değişmektedir ve yüzeyde daha fazla oksijen tabakası olduğu görülmektedir. Bu durum, bir miktar oksitlenme olduğunu göstermektedir. Özellikle, 2 numaralı noktaya odaklandığımızda, nikel alüminid fazının mevcut olduğu görülmektedir. Ayrıca, yüzeye bakır taşınımı gerçekleştiği görülmektedir. Tabakanın matrise doğru ilerledikçe alüminyum miktarının azaldığı da belirlenmiştir.



% Ağırlıkça					
Elt.	1	2	3	4	5
O	22.286	1.138	0.538	0.028	2.504
Al	49.086	55.111	58.242	23.116	0.707
Ni	23.534	32.616	30.146	60.809	66.786
Cu	5.094	11.135	11.073	16.047	30.002

Şekil 6.4. 600°C sıcaklıkta 6 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.

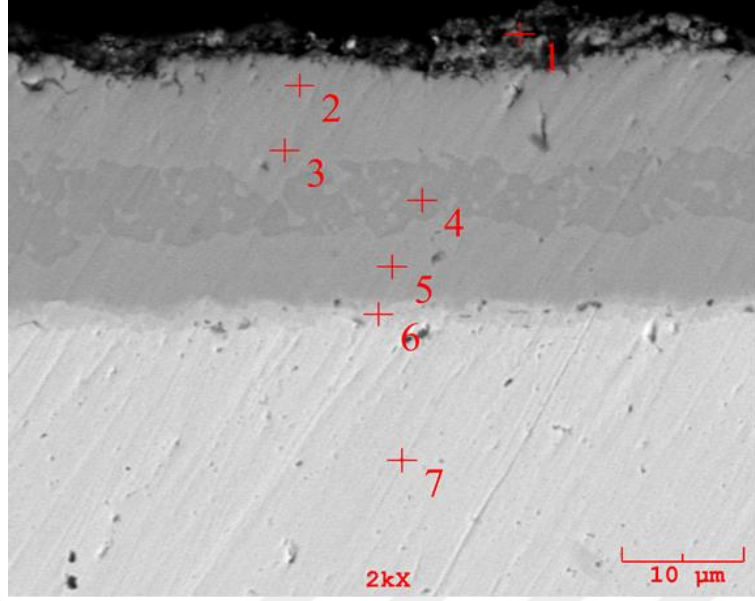
Şekil 6.5’de, 650°C’de 2 saat süreyle işlem görmüş bir numunenin oluşturduğu tabakanın EDS analizi yer almaktadır. Analiz sonuçlarına göre, 650°C’de 2 saatlik işlem süresi sonucunda, 600°C’ye kıyasla yaklaşık olarak iki katı kalınlığında bir tabaka oluşmuştur. Bu tabaka oldukça yoğun ve düzenli bir birikme göstermektedir. 2 numaralı noktaya bakıldığında, Ni_2Al_3 fazının ortaya çıktığı gözlenmektedir. Aynı zamanda, 2 numaralı bölgede bakırın altlıktan üst katmana taşındığı belirlenmiştir.



% Ağırlıkça					
Elt.	1	2	3	4	5
O	35.282	0.687	0.363	1.146	0.289
Al	57.370	65.251	66.283	38.822	0.615
Ni	5.846	24.899	24.531	51.078	71.137
Cu	1.502	9.162	8.824	8.955	27.959

Şekil 6.5. 650°C sıcaklıkta 2 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.

Şekil 6.6'da, 650°C'de 4 saat süreyle işlem görmüş bir numunenin oluşturduğu tabakanın EDS analizi yer almaktadır. Analiz sonuçlarına göre, 650°C'de 4 saatlik işlem süresi sonucunda tabakalı bir kaplama elde edilmiştir. Bu tabaka, 600°C'de 4 saatlik işlemle oluşan tabakaya kıyasla yaklaşık iki katı kalınlığa sahiptir. Özellikle, 4 numaralı bölgeye odaklandığımızda, daha önceki analizlerle karşılaştırıldığında yüzeye daha fazla bakır taşındığı görülmektedir.

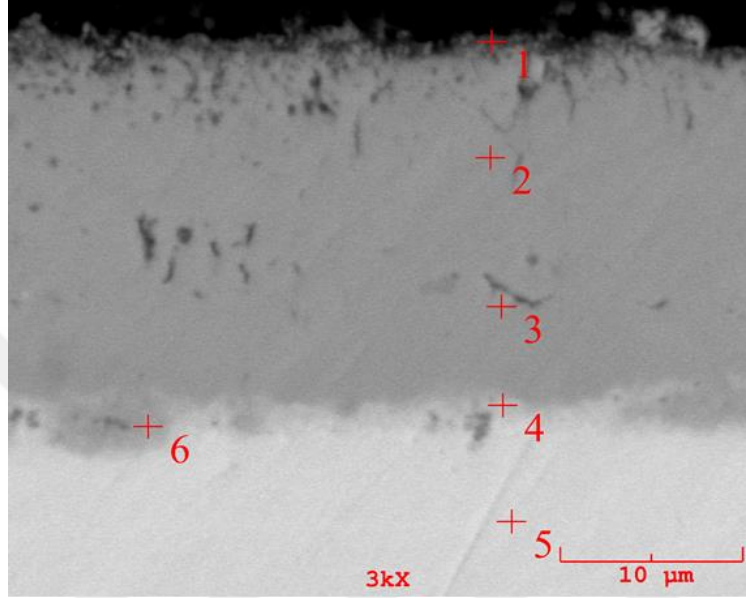


% Ağırlıkça							
Elt.	1	2	3	4	5	6	7
O	22.221	-	-	-	-	-	-
Al	20.311	42.313	42.250	47.218	42.113	28.079	0.261
Ni	-	37.666	36.804	38.817	42.262	66.842	70.592
Cu	-	20.021	20.946	13.966	15.625	5.079	29.146
C	25.182	-	-	-	-	-	-
Fe	32.286	-	-	-	-	-	-

Şekil 6.6. 650°C sıcaklıkta 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.

Şekil 6.7’de sunulan EDS analizinde, 650°C’de 6 saat boyunca işlem görmüş bir numunenin oluşturduğu tabakanın EDS analizi yer almaktadır. Analiz sonuçlarına göre, 650°C’de 6 saatlik işlem süresi sonucunda tabaka yüzeyinde belirgin bir oksit meydana gelmiştir. EDS spektrumlarındaki karakteristik piklerden yola çıkarak, 2 ve 3 numaralı noktalarda nikel alüminid fazının varlığı tespit edilmiştir. Elde edilen verilere dayanarak, tabakanın yoğun ve düzenli bir birikmeye sahip olduğu gözlenmektedir. Ayrıca, 650°C’deki 6 saatlik işlem süresi ile 4 saatlik işlem süresi

arasında bakır taşınımı açısından önemli bir fark görülmemiştir. Bu durum, işlem süresinin uzamasının, bakır taşınımı üzerinde sınırlı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Nikel alüminid fazının varlığı da dikkate alındığında, bu işlem koşullarının istenen kaplama özelliklerinin elde edilmesi için uygun olduğu söylenebilir.



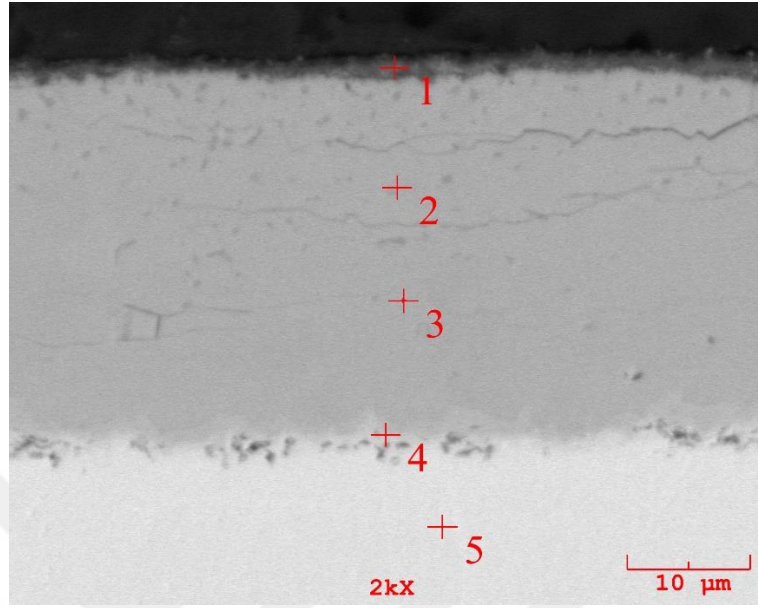
% Ağırlıkça

Elt.	1	2	3	4	5	6
O	18.431	0.566	1.224	0.986	1.330	1.111
Al	57.791	58.893	57.783	37.793	1.237	51.640
Ni	21.142	24.027	29.191	54.400	68.394	44.768
Cu	2.636	16.513	11.802	6.821	29.038	2.481

Şekil 6.7. 650°C sıcaklıkta 6 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.

Şekil 6.8’de sunulan EDS analizinde, 700°C’de 2 saat boyunca işlem görmüş bir numunenin oluşturduğu tabakanın EDS analizi yer almaktadır. Analiz sonuçlarına göre, 1 numaralı bölgede yüksek miktarda oksijen tespit edilmektedir. Bunun Al_2O_3 olduğu söylenebilir. 2 numaralı bölgeye bakıldığı vakit $NiAl_3$ fazına denk gelen sitokiyometrik kompozisyona ait numune. 4 numaralı bölgede $NiAl$ fazına denk gelen

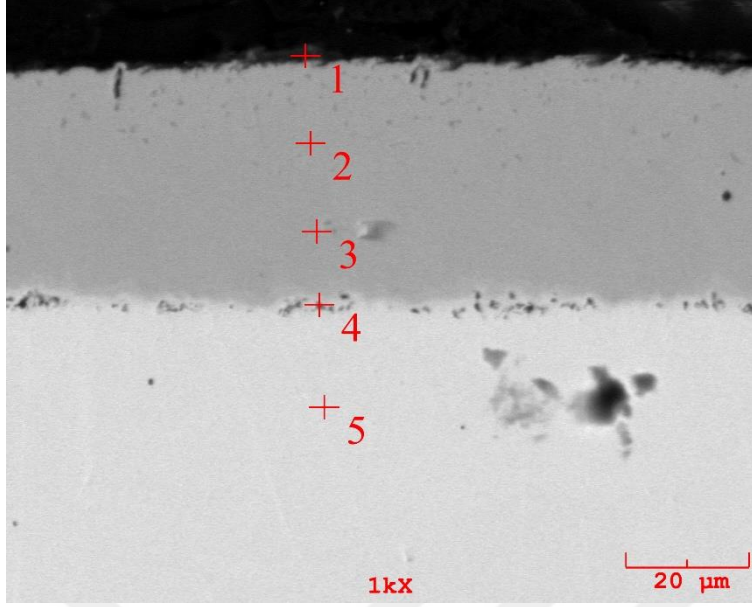
bir bölge görülmektedir. Bu bölgede Ni ve Al beraber hemen hemen aynı oranda gözükmemektedir.



Elt	Ağ%				
	1	2	3	4	5
O	17.968	0.678	0.768	0.272	1.512
Al	75.336	66.811	64.876	50.012	1.542
Ni	5.088	23.634	24.481	46.658	68.940
Cu	1.605	8.877	9.873	3.057	28.005

Şekil 6.8. 700°C derece 2 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.

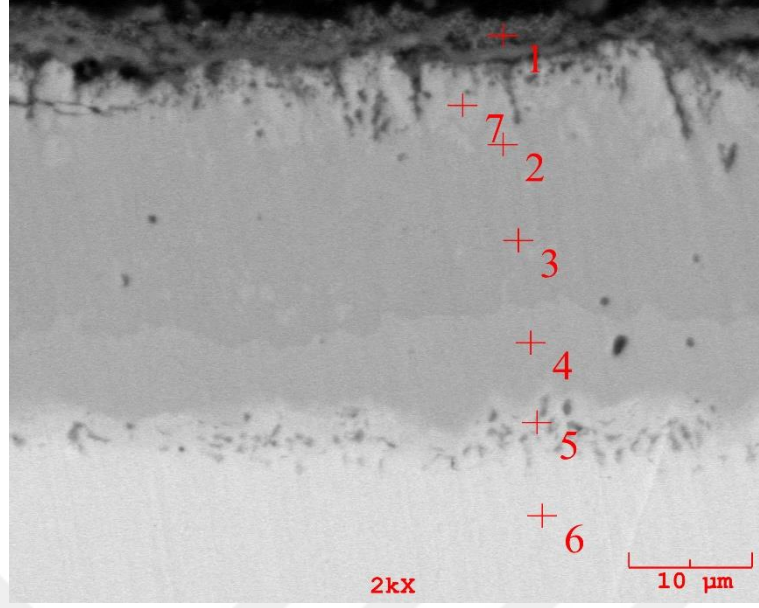
Şekil 6.9’da sunulan EDS analizinde, 700°C 4 saatlik EDS analizlerinde 1 numaralı bölgede yüzeyde oksitlenme görülmektedir. 2 saatlik yapılan çalışmaya nazaran yüzey oksit tabakası 4 saat yapılan çalışmada arttığı görülmektedir. 2 numaralı bölgede NiAl_3 fazına denk gelen bir faz olduğu düşünülebilir.



Elt	Ağ%				
	1	2	3	4	5
O	22.622	0.209	1.079	4.014	1.992
Al	73.525	66.514	65.022	30.488	0.949
Ni	2.267	21.980	24.924	55.572	68.800
Cu	1.556	11.297	8.976	9.926	28.529

Şekil 6.9. 700 °C derece 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.

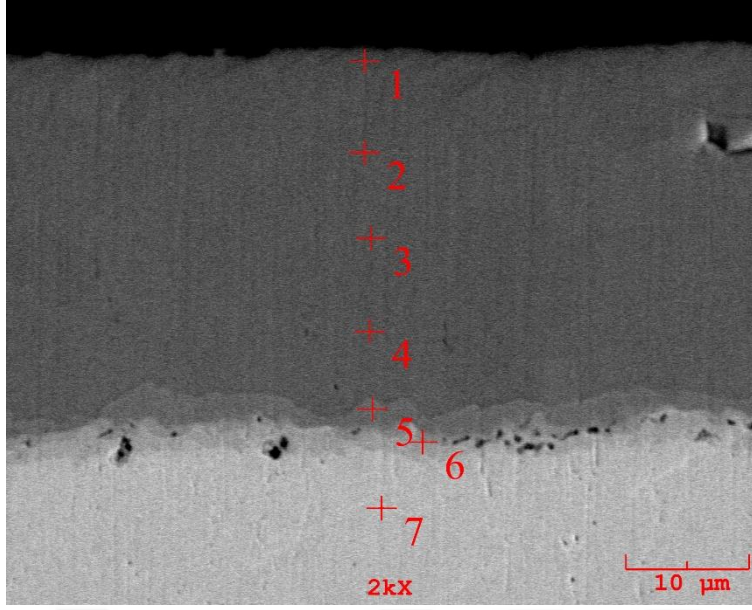
Şekil 6.10’da sunulan EDS analizinde, 700°C-6 saat süresince yapılan çalışmada 3 farklı zon ve yüzeyde ince bir oksit tabaka görülmektedir. Nispeten yüksek sıcaklık da yapılan bu çalışma sıcaklığında, tüm sürelerde oksit oluşumu gözlenmiş olup, çalışma şartlarının açık atmosferde yapıldığı göz önünde bulundurulduğunda bu durumun olağan sınırlar için de olduğu ifade edilebilir.



Elt	Ağ%				
	1	2	3	5	6
O	20.147	0.646	0.241	2.215	0.985
Al	56.835	62.952	63.997	22.835	2.003
Ni	18.663	23.440	25.574	68.797	68.652
Cu	4.354	12.959	10.208	6.154	28.359

Şekil 6.10. 700°C derece 6 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımasının SEM ve EDS analizi.

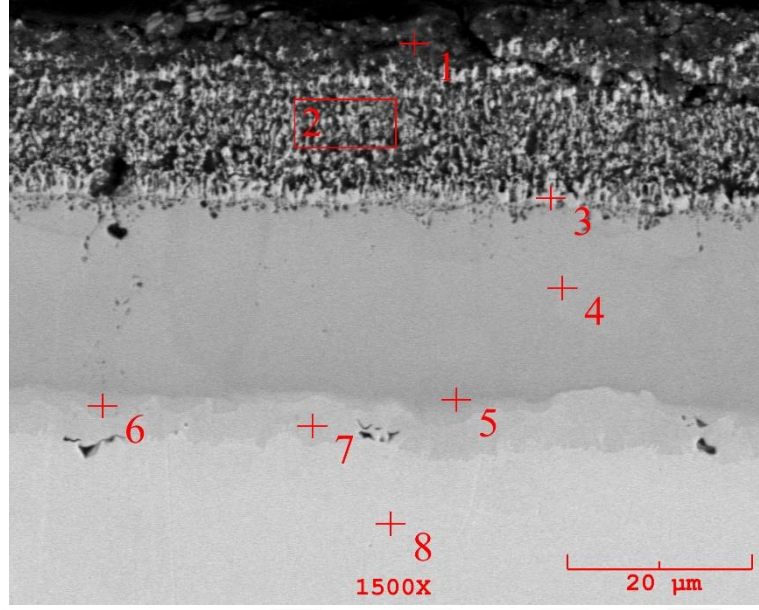
Şekil 6.11’de sunulan EDS analizinde, 750°C 2 saatlik çalışmada ortalama 30 μm bir kaplama tabakası elde edildiği görülmektedir. Farklı 5 noktadan alınmış analiz sonuçlarına göre mevcut fazın Ni_2Al_3 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar XRD analizi ile desteklenmektedir. 5 numaralı bölgeye geldikçe (matrise doğru gidildikçe) CuAl yoğun bir şekilde görülmektedir.



Elt	Ağ%				
	1	2	3	5	7
O	0.770	0.000	0.089	0.298	0.060
Al	51.266	67.598	50.479	45.383	0.441
Ni	28.759	33.091	34.958	33.987	68.464
Cu	19.205	18.652	14.474	20.333	28.140

Şekil 6.11. 750 °C derece 2 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.

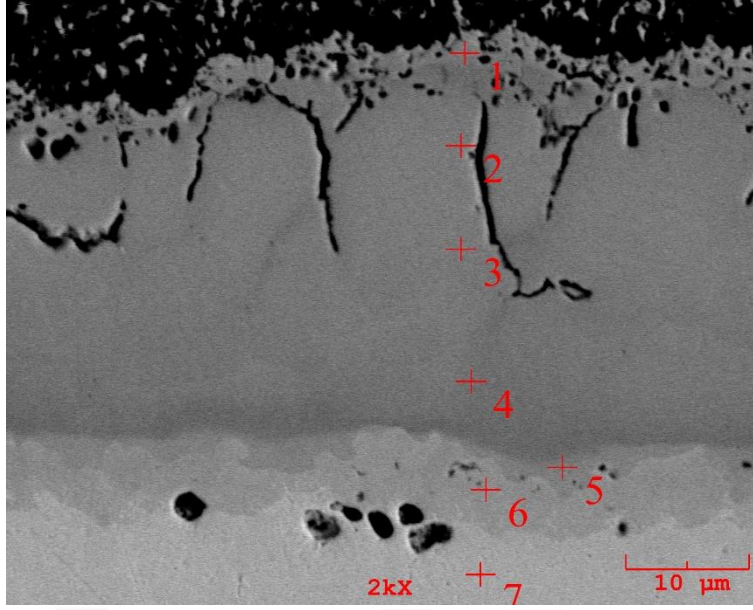
Şekil 6.12’de sunulan EDS analizinde, 750°C 4 saatlik çalışmaya bakıldığında ise yüzeyde kalın ve gözenekli oksit tabakası görülmektedir. Oksit tabakası 2 katman şeklinde görülürken, 1 numaralı bölgeye bakıldığında alüminyum oksit görülmektedir. 2 numaralı bölgede ise NiAl oluşmuş fakat oksitli bir intermetalik faz oluşumu gerçekleşmiştir.



Elt	Ağ%				
	1	3	4	7	8
O	13.073	1.600	0.065	0.490	0.216
Al	80.449	24.256	33.656	15.569	0.004
Ni	6.447	63.621	29.985	69.966	66.979
Cu	0	10.524	36.294	13.975	32.801

Şekil 6.12. 750 °C derece 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.

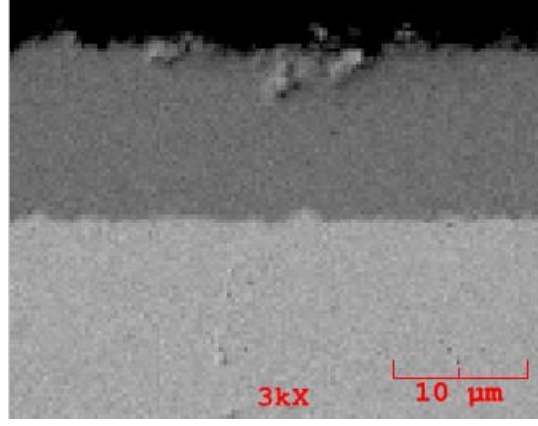
Şekil 6.13’de sunulan EDS analizinde, 750°C 6 saatlik çalışmada kaplamanın bozulmaya ve parçalanmaya başladığını görmekteyiz.



Elt	Ağ%				
	1	2	3	4	6
O	1.103	0.507	0.063	0.136	0.135
Al	31.798	35.433	32.636	36.396	17.423
Ni	62.879	37.789	35.268	43.588	67.079
Cu	4.220	26.271	32.304	19.876	11.899

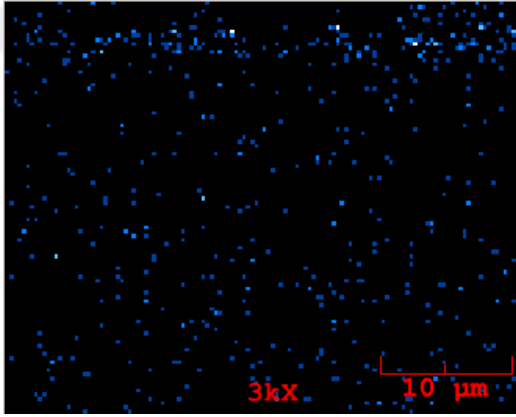
Şekil 6.13. 750 °C derece 6 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM ve EDS analizi.

Şekil 6.14’de sunulan SEM-MAP analizi, 600°C’de 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 numunesinin elementel dağılımını göstermektedir. Bu analiz, mevcut elementlerin kaplamanın farklı bölgelerinde ne kadar yoğun bir şekilde dağıldığı hakkında bilgi sağlamaktadır. Oksijen, mavi renkte; alüminyum, mor renkte; nikel, yeşil renkte ve bakır ise bakır renginde temsil edilmektedir. Analiz sonucunda, yüzeyde çok az miktarda oksijenin bulunduğu gözlenmektedir. MAP analizinde, yüzeyde alüminyumun yoğun bir şekilde biriktiği, nikel ve bakırın ise yüzeye doğru taşındığı açıkça görülmektedir. Bu bulgular, alüminyumlama işlemi sonucunda alüminyumun yüksek oranda kaplama tabakasında biriktiğini ve nikel ile bakırın da kaplama tabakasına taşındığını göstermektedir.

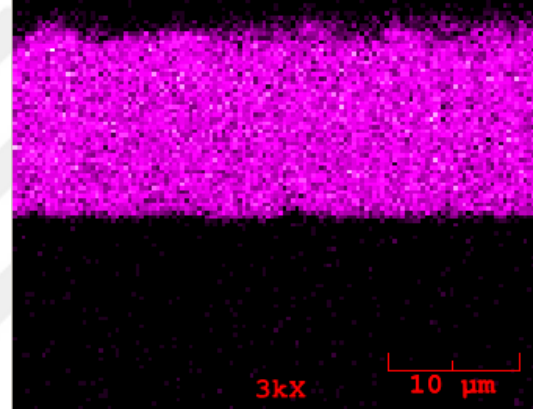


SEM

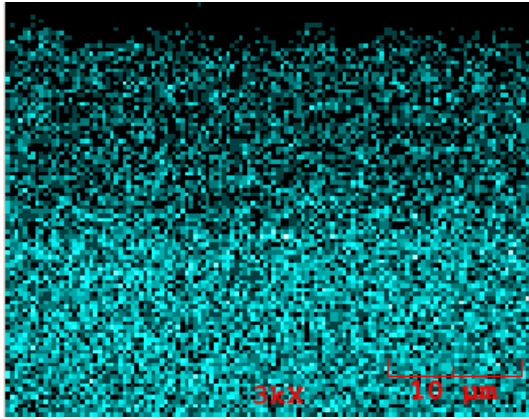
O



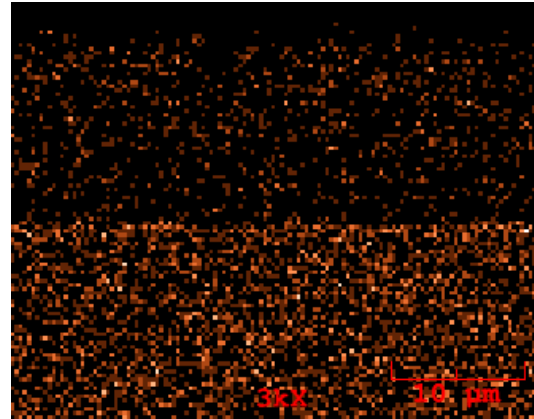
Al



Ni

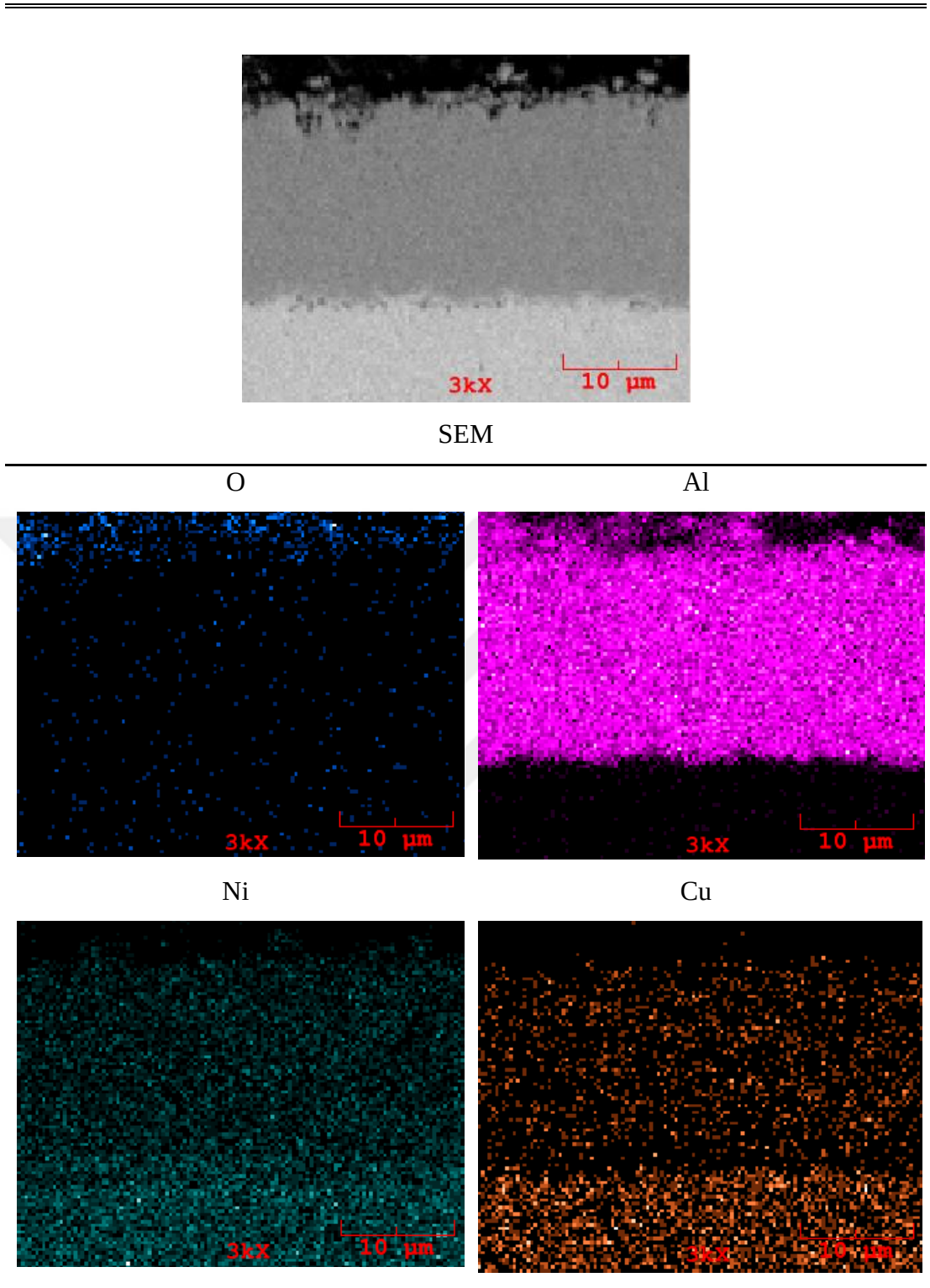


Cu



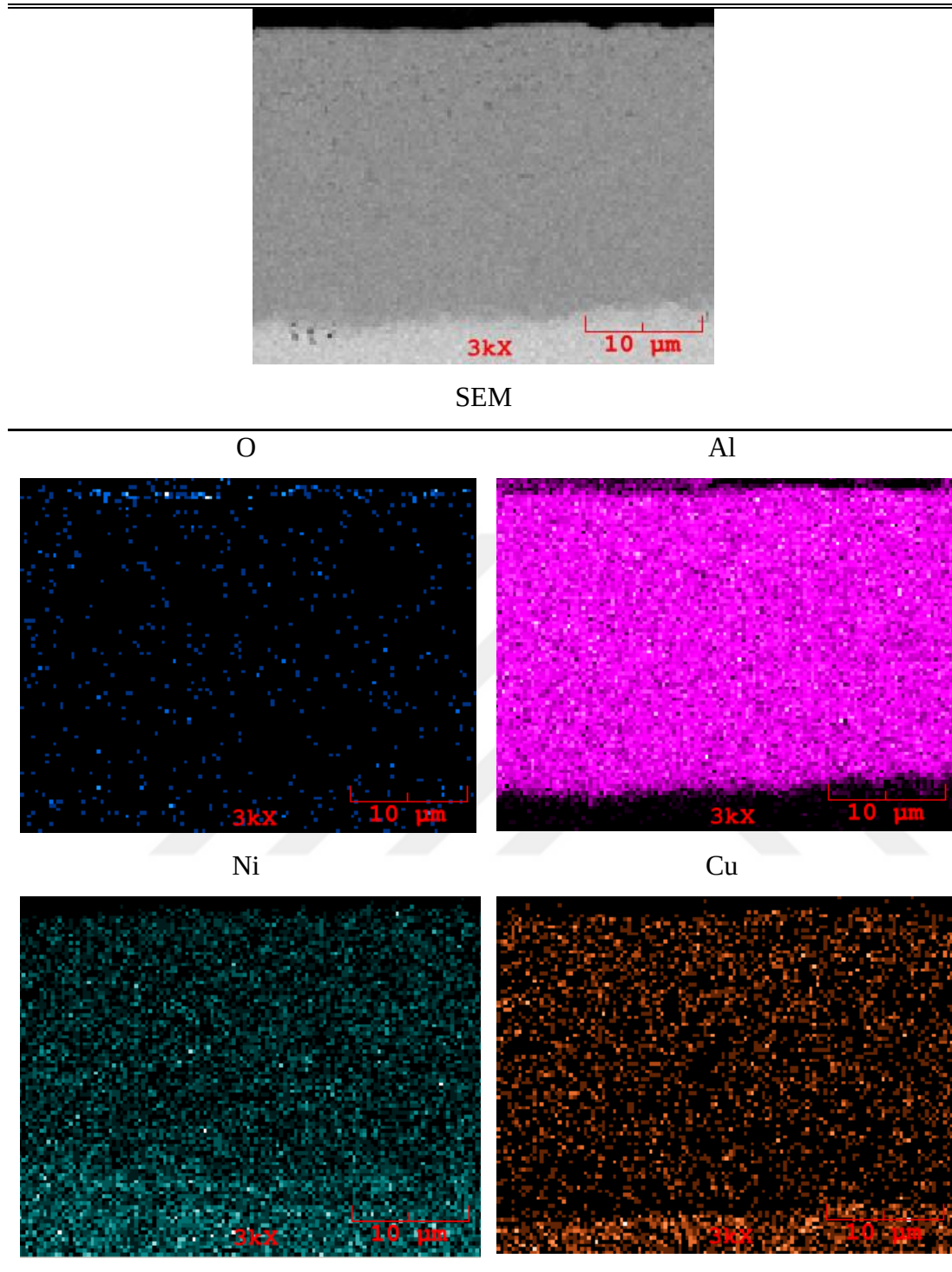
Şekil 6.14. 600°C’de 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM-EDS-MAP görüntüsü.

Tong ve arkadaşları, K3 adlı nikel bazlı süper alaşıma kutu sementasyon yöntemi ile alüminyum kaplama işlemi gerçekleştirilmişlerdir. Kaplamanın yaklaşık 30 mikron kalınlığındaki alt tabakası, yüksek yoğunluk, homojenlik ve alt tabakaya mükemmel yapışma ile karakterize edilmiş ve EDS ile ölçülen alt katmandaki elementlerin içeriği %50,42 Al ve % 39,29 Ni olarak tespit edilmiş; bu, alt katmanın ana bileşeninin Ni_2Al_3 olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir [74]. Şekil 6.15’de sunulan SEM-MAP analizi, 650°C’de 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 numunesinin elementel dağılımını göstermektedir. Analiz sonuçlarına göre, bu işlem şartlarında numunenin yüzeyinde belirli bir oksitlenme görülmektedir. Ara yüzeyde ise bakır birikimi tespit edilmemiş, ancak bakırın yüzeye taşındığı gözlenmiştir. Ayrıca, ara yüzeyde nikelce zengin bir faz birikimi gözlenmektedir. Bu durum, difüzyon zonunda belirgin bir değişimin olduğunu işaret etmektedir.

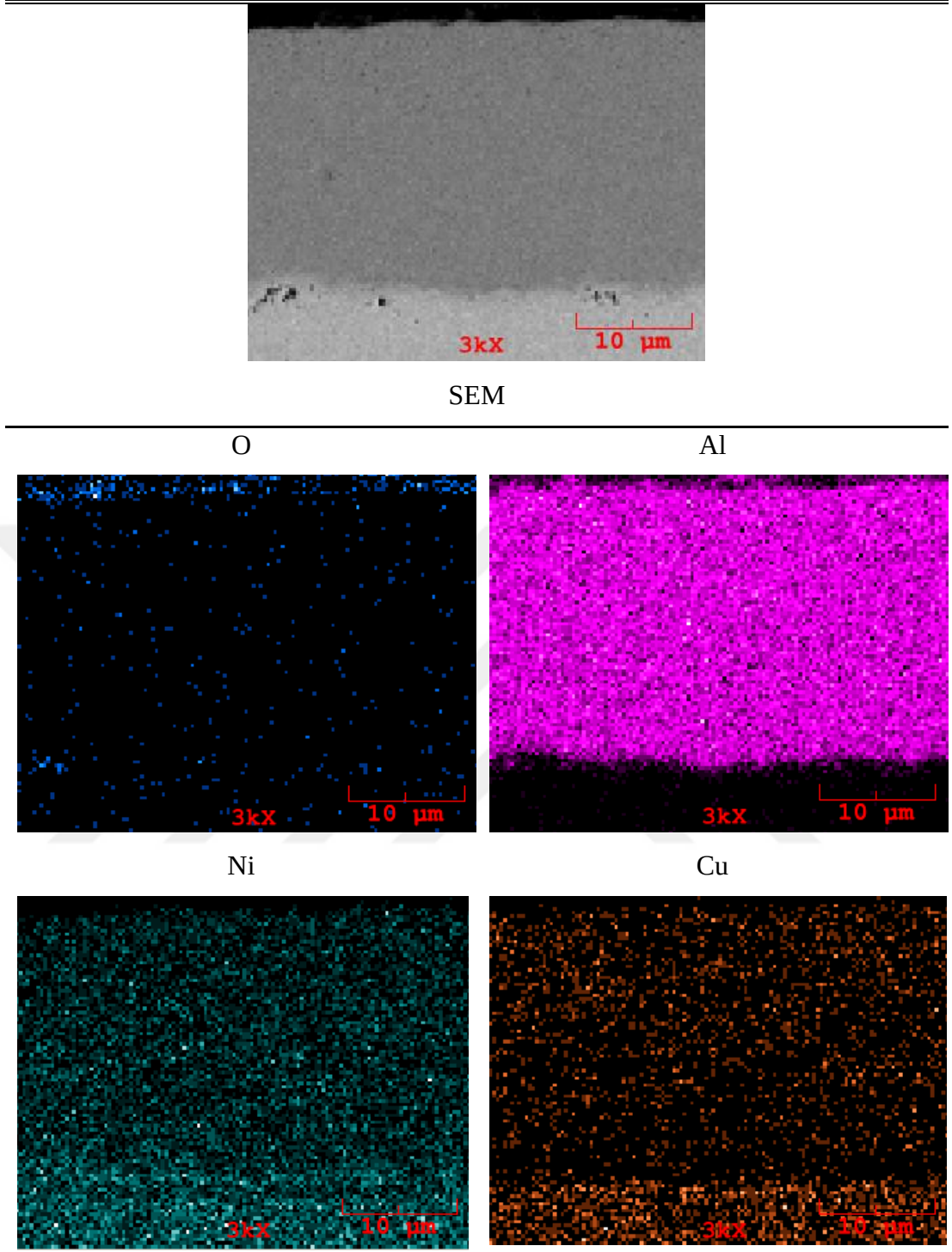


Şekil 6.15. 650°C’de 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaışımının SEM-EDS-MAP analizi.

Şekil 6.16 ve Şekil 6.17’de sunulan SEM-MAP analizlerinde, 700 ve 750°C’de 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 numunesinin elementel dağılımını göstermektedir. Yüzeyde oksijenin miktarının fazla olduğunu ve bölgesel olarak az miktarda oksijene rastlandığı alüminyum tabakasının yoğunca biriktiği görülmektedir.



Şekil 6.16. 700’de 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaşımının SEM-EDS-MAP analizi.

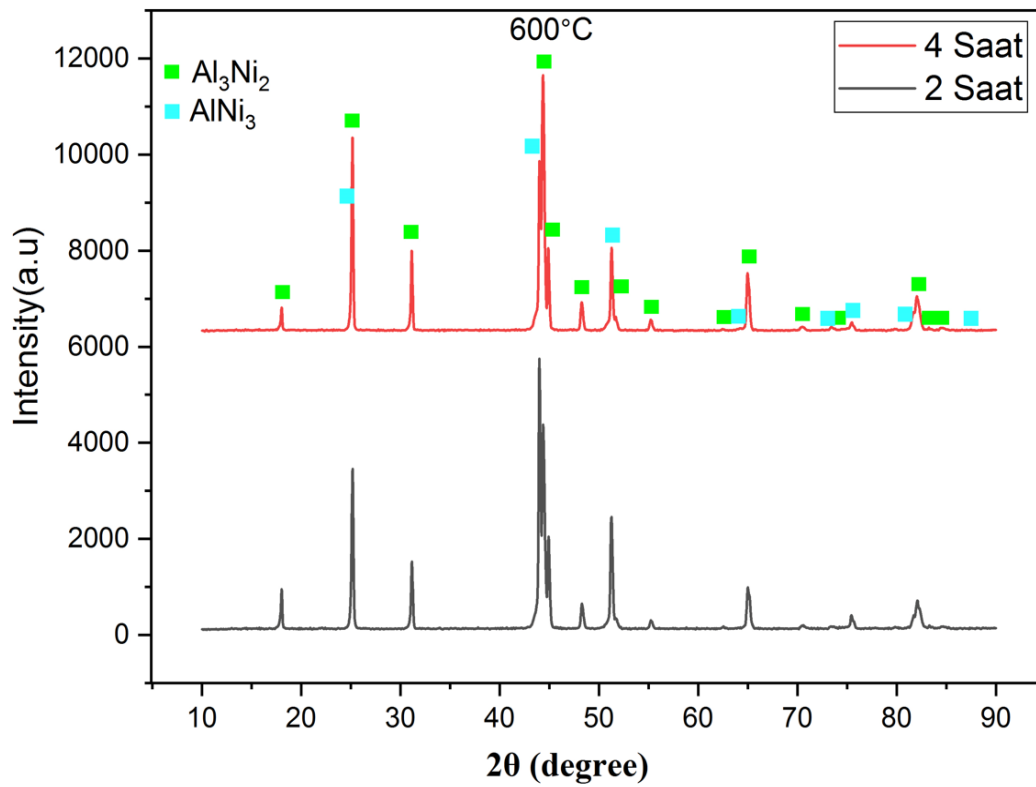


Şekil 6.17. 750°C’de 4 saat süreyle alüminyumlama yapılan Monel 400 alaışımının SEM-EDS-MAP analizi.

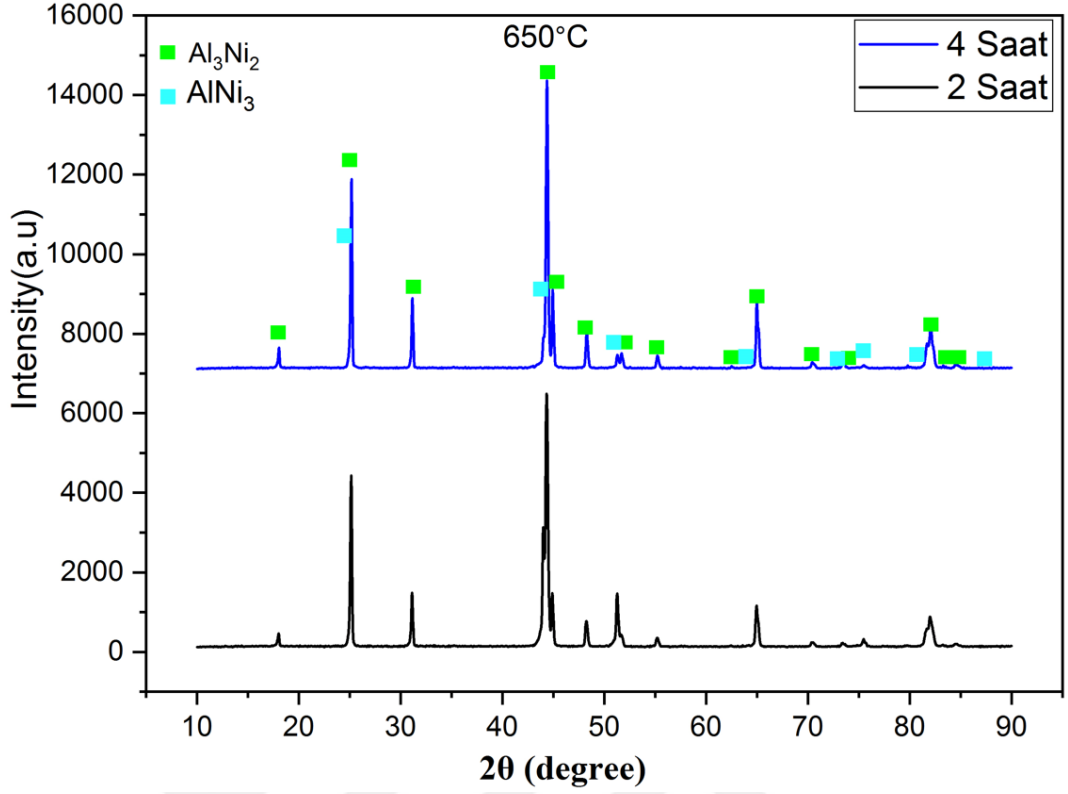
6.3. X-Işınlari Analizi Sonuclari

600 ve 650°C işlem sıcaklıklarında, 2 ve 4 saat süresince alüminyumlama işlemine tabi tutulan numunelerin, faz analizi amacıyla X-ışınlari difraksiyon (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analizi sonuçlarından, alüminyumlama işlemi sonucunda oluşan kaplama tabakasının Ni_2Al_3 ve Ni_3Al fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir.

şekil 6.18 ve şekil 6.19’da, 600 ve 650°C işlem sıcaklıklarında 2 ve 4 saat süreyle alüminyumlama işlemine tabi tutulan malzemelerin XRD analizi sonuçlarına ait difraksiyon paternleri görölmektedir.

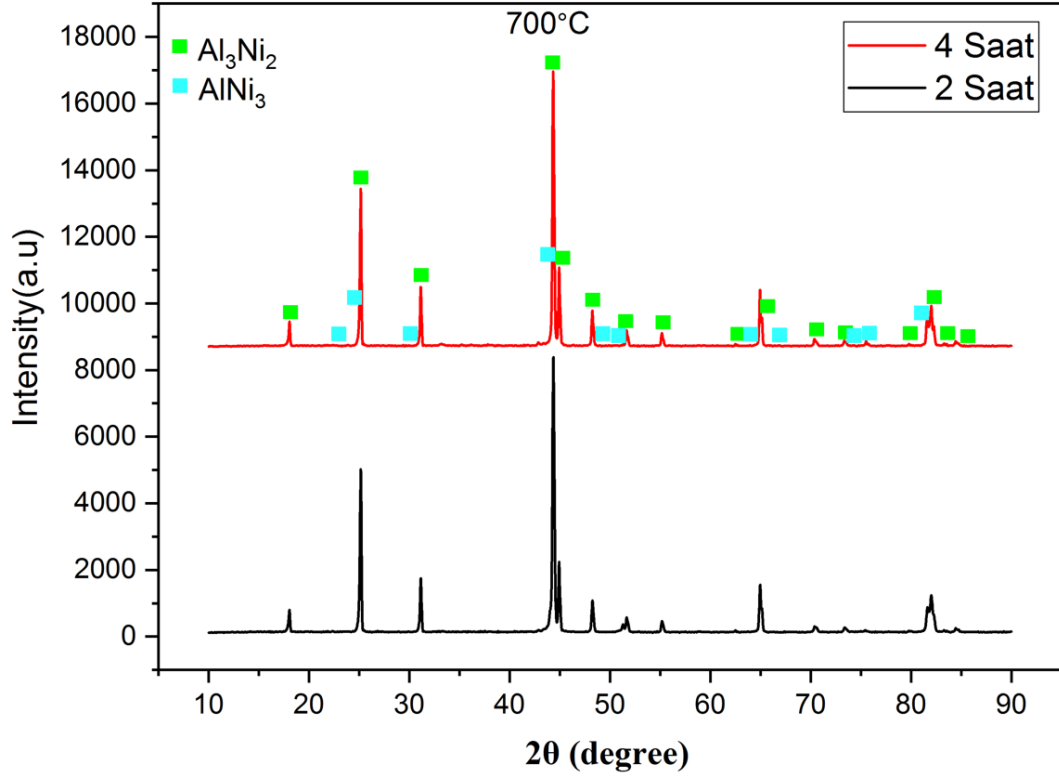


şekil 6.18. 600°C işlem sıcaklığında 2 ve 4 saat boyunca alüminyumlama işlemine tabii tutulan Monel 400 alaşımının XRD analizleri.

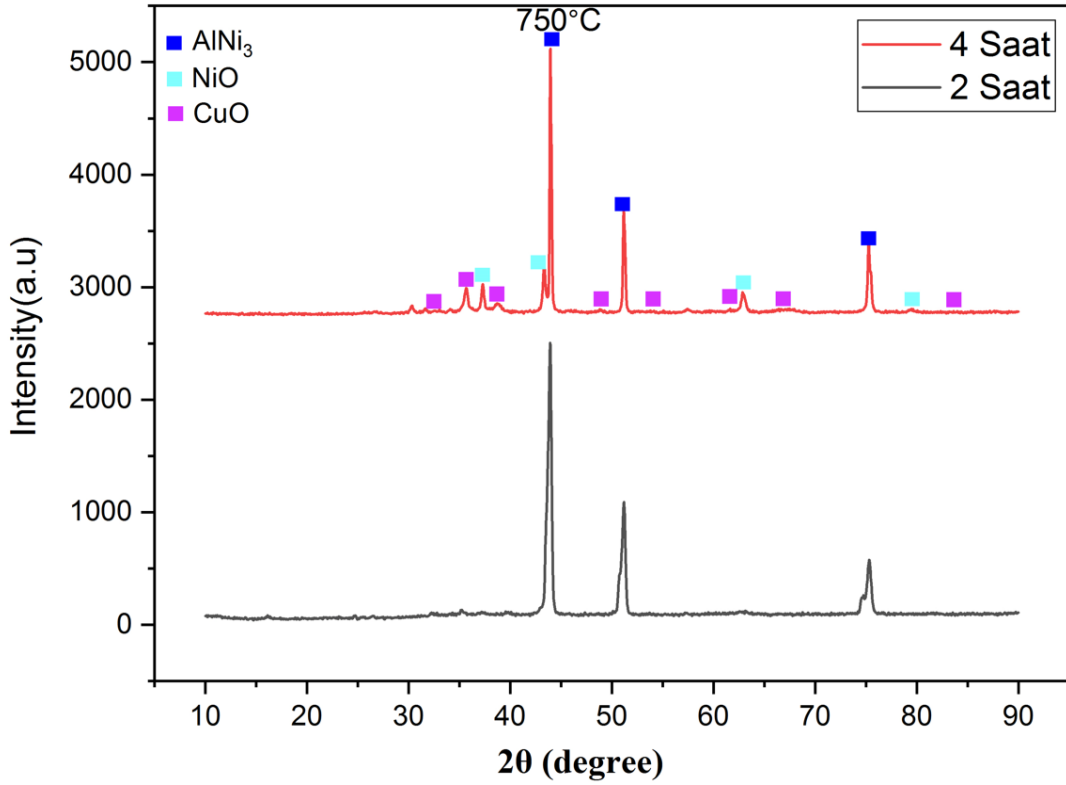


Şekil 6.19. 650°C işlem sıcaklığında 2 ve 4 saat boyunca alüminyumlama işlemine tabii tutulan Monel 400 alaşımının XRD analizleri.

Şekil 6.20 ve Şekil 6.21’de 700 ve 750°C’de gerçekleştirilen alüminyumlama işlemleri sonucunda oluşan fazları belirleyebilmek amacıyla, 2 ve 4 saat süresince alüminyumlanan numunelere XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarından kaplama tabakasının 700°C için Ni_2Al_3 ve Ni_3Al den oluştuğu, 750°C 6 saate gelindiğinde ise kaplamada oksitlenme gerçekleştiği ve nikelin ve bakırın oksitlerinin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 6.20. 700°C işlem sıcaklığında 2 ve 4 saat boyunca alüminyumlama işlemine tabii tutulan Monel 400 alaşımının XRD analizleri.

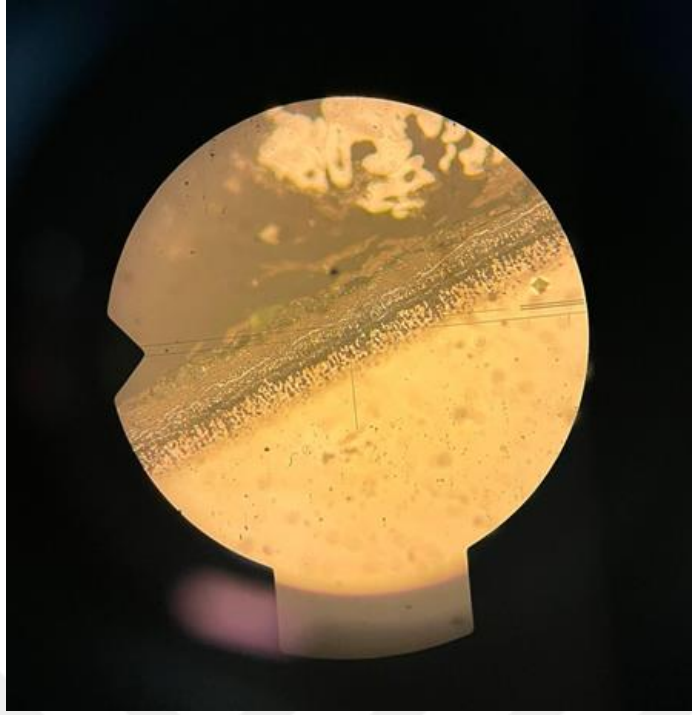


Şekil 6.21. 750°C işlem sıcaklığında 2 ve 4 saat boyunca alüminyumlama işlemine tabii tutulan Monel 400 alaşımının XRD analizleri.

Tong ve arkadaşları, K3 adlı nikel bazlı süper alaşıma kutu sementasyon yöntemi ile alüminyum kaplama işlemi gerçekleştirilmişlerdir. Alüminid kaplamanın, üst katmanı yaklaşık 90 µm kalınlığında olmak üzere iki katmanlı bir yapıya sahip olduğunu ve XRD analizlerinde, üst katmanın esas olarak Ni_2Al_3 ve $NiAl_3$ ile az miktarda Al-Cr intermetaliklerinden oluştuğunu belirtmişlerdir [74]. Ma ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, Monel 400 alaşımına kutu sementasyon yöntemiyle 900 °C’de 4 saat süre ile alüminyum kaplama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Kaplama işleminden sonra XRD analizlerinde Ni_2Al_3 fazını tespit etmişlerdir. Ve SAED modellerinden elde edilen tüm özellikler XRD sonuçlarıyla tutarlı olduğunu gözlemlenmişlerdir [75]. Glória ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, Mar-M246 üzerinde 700, 800, 900 ve 1000 °C’lerde biriken alüminid kaplamaların yüzeylerinde gerçekleştirilen XRD analizlerinde kaplama yapısındaki tüm sıcaklıklarda Ni_2Al_3 ’ün varlığını belirtmişlerdir. $NiAl_3$ bileşiği sadece düşük sıcaklıklarda, yani 700 ve 800 °C’lerde elde edilen kaplamalar için tespit etmişlerdir. Cr’nin matris fazında çözünmesine atfedilebilecek Al-Cr intermetaliklerine karşılık gelen pikler olduğunu bildirmişlerdir [61]. Elde edilen XRD analizleri ile literatür arasında bir uyum olduğu görülmüştür.

6.4. Sertlik Analizi Sonuçları

Monel 400 alaşımının alüminyum kaplama işlemi sonucunda oluşan alüminidlerin sıra sertlik ölçümleri, metalografik olarak hazırlanan numuneler üzerinde Leica WMHT-MOD model optik mikroskop destekli Vickers mikrosertlik cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri, yüzeyden merkeze doğru yapılmış olup Vickers indantasyon tekniği kullanılarak 15 g yük altında 10 saniye süresince uygulanmıştır. Şekil 6.12’de, mikro sertlik ölçümü sırasında Leica WMHT-MOD model optik mikroskop destekli Vickers mikrosertlik cihazından elde edilen numune optik görüntüsü bulunmaktadır.



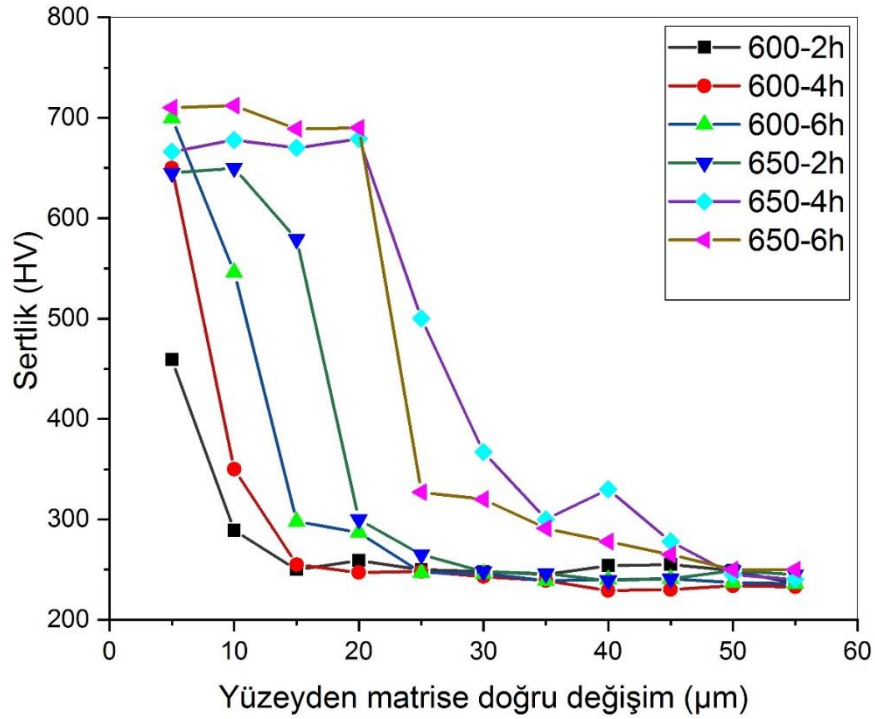
Şekil 6.22. Sertlik değeri alma işlemi sırasında Vickers mikrosertlik cihazından fotoğraflanan numunenin optik görüntüsü.

Sertlik değerleri, en az üç ayrı sertlik ölçümü alınarak ortalaması hesaplanmıştır. Ölçümler, alüminid tabakasının yüzeyinden matris bölgesine kadar bir alanda gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde, yüzeyde oluşan alüminidler ile matrisin sertlik değerleri arasında karşılaştırma yapılmıştır. Sertlik ölçümleri, çekirdek sertliği değerine ulaşılan kadar devam etmiştir. Alüminyumlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak sertlik değerlerinde değişiklikler gözlenmiştir. Şekil 6.23’de, 600 ve 650°C’lerde alüminyumlama işlemine tabi tutulmuş malzemelerin yüzeyden matrise doğru ilerledikçe sertlik değerindeki değişimi görsel olarak göstermektedir.

600 °C işlem sıcaklığında yapılan kaplama numunelerinin sertlik analizlerine bakıldığında matrisin sertlik değeri olan 250 HV değerden, 2 saat kaplama yapılmış numunenin 470 HV değerine kadar çıktığı, 4 saat kaplama yapılmış numunenin 650 HV değerine ulaştığı ve 6 saat kaplama yapılmış numunenin ise 700 HV değerine olduğu görülmüştür. Sertlik değerlerindeki bu artışın temel sebebi kaplama süresindeki artış ve kaplama prosesi esnasında oluşan Ni_2Al_3 ve Ni_3Al intermetaliklerinden kaynaklandığı belirlenmiştir.

650 °C işlem sıcaklığında yapılan kaplama numunelerinin sertlik analizlerine bakıldığında matrisin sertlik değeri olan 250 HV değerden, 2 saat kaplama yapılmış numunenin 650 HV değerine kadar çıktığı, 4 saat kaplama yapılmış numunenin 680

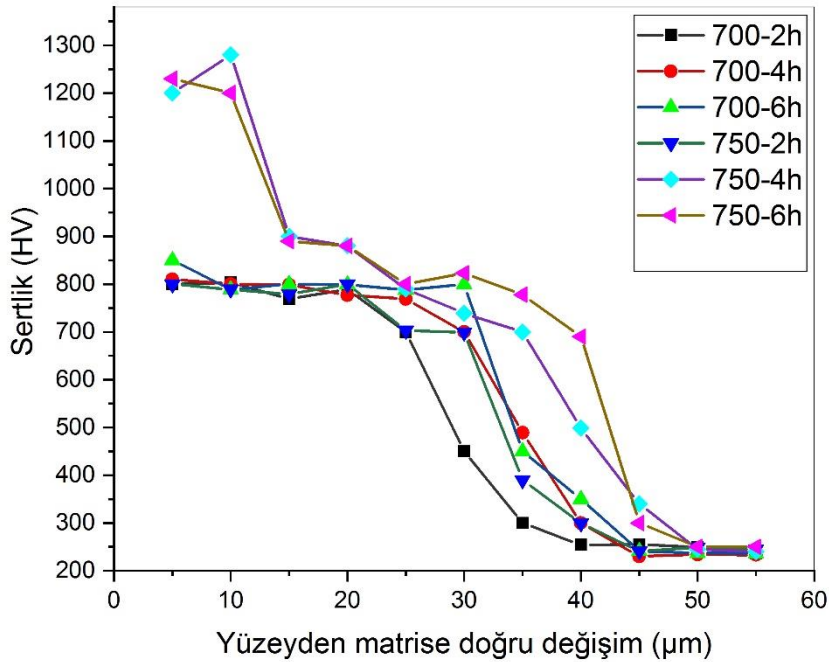
HV değerine çıktığı ve 6 saat kaplama yapılmış numunenin ise 720 HV değerine ulaştığı görülmüştür. 600 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen kaplama işlemlerinde olduğu gibi 650 °C sıcaklıktaki gerçekleştirilen kaplama işlemlerin sertlik değerlerindeki artışın temel sebebi kaplama süresindeki artış ve sıcaklık ve sürenin etkisiyle oluşan birikmenin yoğunluğuna atfedilebilir.



Şekil 6.23. 600 ve 650°C'de alüminyumlanan Monel 400 süper alaşımının yüzeyden matrise doğru sertlik değişim grafiği.

Sertlik grafiklerinden yüzey tabakasında sertliğin en yüksek değerde olup matrise doğru gidildikçe azaldığı görülmektedir. Kaplama tabakası bitiminde sertlik hızlıca matris sertlik değerine düşmektedir. İşlem sıcaklığı ve süresi arttıkça kaplama tabakasının sertlik değerleri artış göstermiştir. Yapılan işlemler sonucu görüldüğü üzere sıcaklık ile tabaka kalınlığı ve sertlik doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Kaplama tabakasında max.sertlik 1238 HV olarak tespit edilmiştir. Bu yüksek sertlik değerinin yüzeyde ince bir alümina tabakası oluşumuna uğradığına atfedilebilir. 700°C 2 saatlik çalışmanın sertlik değeri 800 HV görülmektedir. Bunun sebebi daha yoğun bir birikme gerçekleşmiş tabaka daha yoğun ve daha kalın olduğu ile açıklanabilir. 1000 ve 1250 HV sertliklerinin olmasının sebebi ise 750°C derecelerde alüminyumun oksitin varlığına işaret etmektedir. Şekil 6.24. 700 ve 750 °C'de alüminyumlanan

Monel 400 süper alaşımının yüzeyden matrise doğru sertlik değişim grafiği.'de 700 ve 750°C'lerde alüminyumlama işlemine tabi tutulmuş malzemelerin yüzeyden matrise doğru ilerledikçe sertlik değerindeki değişimi görsel olarak göstermektedir. Ma ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, Monel 400 alaşımına kutu sementasyon yöntemiyle 900 °C'de 4 saat süre ile alüminyum kaplama işleminden sonra Monel 400 alaşımının yüzey sertliğinin, 900°C'de alüminyumlanmasıyla 1062 HV'ye ulaştığını, bu da alüminize etmeden Monel 400 alaşımına kıyasla dört kat daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir [75]. Alınan sertlik değerleri literatürdekilere benzerlik göstermektedir.



Şekil 6.24. 700 ve 750 °C'de alüminyumlanan Monel 400 süper alaşımının yüzeyden matrise doğru sertlik değişim grafiği.

6.5. Kaplama Kinetiği

Difüzyon kinetiğinin mekanizması temel olarak iki kanuna dayanmaktadır. Bu kanunlar birinci Fick kanunu olarak adlandırılan kararlı hal difüzyonu ve kararsız hal difüzyonu olarak adlandırılan ikinci Fick kanunlarıdır. Difüzyon kinetiği mekanizması esnasında bileşim iki spesifik nokta arasında değişiklik gösterebilir ya da göstermeyebilir. 1. Fick kanunu olan kararlı hal durumunda kompozisyonun değişmediği

durumu ancak 2. Fick kanunu olan kararsız hal durumunda ise kompozisyon zaman ile değişmektedir [76].

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (6.5)$$

Denklem 6.5'e göre 1. Fick kanununda akı olarak nitelendirilen J, bileşimsel gradyana orantılıdır. Formüldeki D difüzyon katsayısıdır "x" mesafe ile kompozisyonun azalmasından kaynaklanmaktadır. Daha spesifik bir ifade ile difüzyon hızı, kısmi molar serbest enerjiye veya kimyasal bileşimine büyük ölçüde bağlıdır [76].

Kararsız durumda ise, difüze olacak atomların miktarı sınırlıdır ve eğer belirli bir süre içinde birikirlerse, difüze olan atomların çökelme yeteneği azalır. Bu, kimyasal potansiyel gradyanını ve bileşim gradyanını değiştirir. Kararlı durumda kompozisyon mesafe boyunca sabit kalır. Eğer bileşim zamanla değişirse, bu genellikle kararsız bir durumdur. Çözünmüş atomlar belirli bir süre içinde yeterince karışım sağlarsa sistem kararlı hale gelir ve bu durumda bileşim de kararlı hale gelir. Bunun klasik bir örneği 10 saatlik alüminyumlama prosesinin sonunda görülür. Parabolik artan birikim hızı bir süre sonra sabit konuma geçmektedir[76].

İkinci Fick yasası, difüzyon kinetiği mekanizması derinliği, bileşimi ve meydana geldiği süre hakkındaki bilgilere dayanarak analiz edilir. Karbon, nitrojen ve bor atomları küçük olduğundan kafeste boşluk veya hareket yaratmazlar. Alaşım kafeslerinde boşluklar vardır ve küçük çaplı atomlar bu boşluklardan geçerek hedeflerine ulaşabilmektedir. Burada önemli olan, küçük çaplı difüze olan atomların yarıçapının kafesteki atomlardan çok daha küçük olmasıdır, dolayısıyla arayer konumlarını bulmakta zorluk çekmemektedirler. Ancak arayer atomları genellikle arayer boşluklarından daha büyüktür ve bu durumda arayer atomlarının hareketi çevrelerinde gerilme gerilimi oluşturarak çözünmeyi daha da zorlaştırır[76].

Al,Si,Cr, Mn, Zn gibi yer alan elementlerin ise atom boyutları kafesteki atomların boyutları ile mukayese edilebilecek ebattadır. Burada ise farklı bir mekanizma işlemektedir. Buna "atomik boşluk değişimi" denilmektedir. Aslında atom bulunması gereken pozisyonun bir şekilde konumunu değiştirmesi ve yerinin boş kalması durumunda dışarıdan gelen atomun burada kendine yer edinmesi şeklinde oluşur. Dışarıdan difüzyonu sağlanacak bileşenler sıvı gaz veya hatta katı halde olabilir. Atom boş pozisyona geçerek burayı işgal etmekte ve bu şekilde boşluk oluşturarak yer

değiştirme sağlamakta. Bu proseslerde aktivasyon çok önemli yere sahiptir örneğin aktivasyon bariyeri genellikle Alüminyum silisyum krom gibi atomlar için işlem zorluğu karbon azot ve bordan daha fazladır [76].

Al, Si, Cr, Mn ve Zn gibi yer alan elementlerin atom boyutu kafesteki atomların boyutuyla karşılaştırılabilir. Burada "atomik boşluğun değişimi" mekanizması olarak isimlendiren mekanizma devreye girmektedir. Aslında bu durum, bir atomun bir şekilde konumunu değiştirmesi sonucu ortaya çıkar ve o konum boş kalırsa, dışarıdan gelen bir atom onun yerini alır. Dışarıdan difüze olan bileşenler sıvı, gaz veya katı olabilir. Atomlar hareket eder ve boş konumları işgal ederek alan yaratır ve yer değiştirmeye neden olur. Aktivasyon bu süreçte çok önemli bir rol oynar. Örneğin alüminyum, silikon ve krom gibi atomların aktivasyon bariyerlerinin genellikle karbon, nitrojen ve bora göre daha zordur [76].

$$Q_{\text{yeralan}} > Q_{\text{aray}}^{\text{er}}$$

$$k_{\text{aray}}^{\text{er}} > k_{\text{yeralan}}$$

Nikel bazlı süperalaşımların alüminyumlanması işlemi esas olarak yer alan atomların difüzyonu işlemine dayanmaktadır. Bu işlem sonucunda malzeme kaplama yüzeyinde dışarıdan içeriye doğru sırası ile işlemin gerçekleştiği ortama bağlı olarak, muhtemelen olarak bir oksit tabakasının oluşabilmesi, alüminyum içeriği yüksek olan Ni-Al intermetalik bileşiklerini içeren kaplama tabakasının oluşması ve altlık malzemeye doğru ilerledikçe derinliğin bir fonksiyonu olarak alüminyum oranı gittikçe azalan bir kaplama tabakasının oluşması öngörülmektedir. Meydana gelebilecek aşırı yüksek kaplama tabakası kalınlığından dolayı, çok sert ve gevrek bir kaplama tabakası meydana gelebileceğinden dolayı kaplama tabaka kalınlığı bu durumu engellemek amacı ile bilinçli olarak sınırlandırılabilir. Bu durumun en önemli temel bileşenleri termal genleşme katsayıları ve kaplama tabakasının kristal yapılarıdır. Kaplama tabakasının kalınlığı arttıkça gerilim artacağından dolayı, ara yüzeyde meydana gelen gerilim ile kaplama tabakalarında çatlaklar ve döküntüler meydana gelecektir [76].

Altlık malzeme yüzeyinde Difüzyon bazlı kaplama tabakalarının altlık malzeme yüzeylerinde oluşturulması ve kaplama işleminin kontrolü için kaplama işlemi süresi ve sıcaklık gibi bazı kinetik parametrelerin bilinmesi gerekmektedir. Daha önce yapılan alüminyumlama, kromlama, borlama ve silisleme gibi difüzyon kaplaması

çalışmalarında, işlem sıcaklığı ve süresinin intermetalik kaplama tabakasının büyüme kinetiği üzerine etkisi araştırılmıştır. Oluşan nikel alüminat, nikel borür, nikel kromat ve nikel silisit tabakalarının kalınlığı, kaplama işleminin yapıldığı sıcaklığa ve işlem süresine bağlı olduğu gibi alaşım elementlerinden büyük ölçüde etkilenmektedir [76].

Kaplama tabakası kinetik çalışmaları Denklem 6.6'da verilen Arrhenius denklemine göre analiz edilebilmektedir, yani kaplama kalınlığı, difüzyonel büyümeyle açıklanabilir.

$$D = D_0 \cdot \exp \left(-\frac{Q}{R} \right) \quad (6.6)$$

D_0 : Difüzyon sabiti (cm^2/sn)

Q: Aktivasyon enerjisi (j/mol)

T: Sıcaklık (K)

R: Ryberg ideal gaz sabiti (8.314 j/mol K veya 1,987 cal/mol K)

Öncelikle Denklem 6.6 yardımı ile çizilen (x^2 -t) grafiklerin eğiminden difüzyon katsayı hesaplanmaları yapılmıştır.

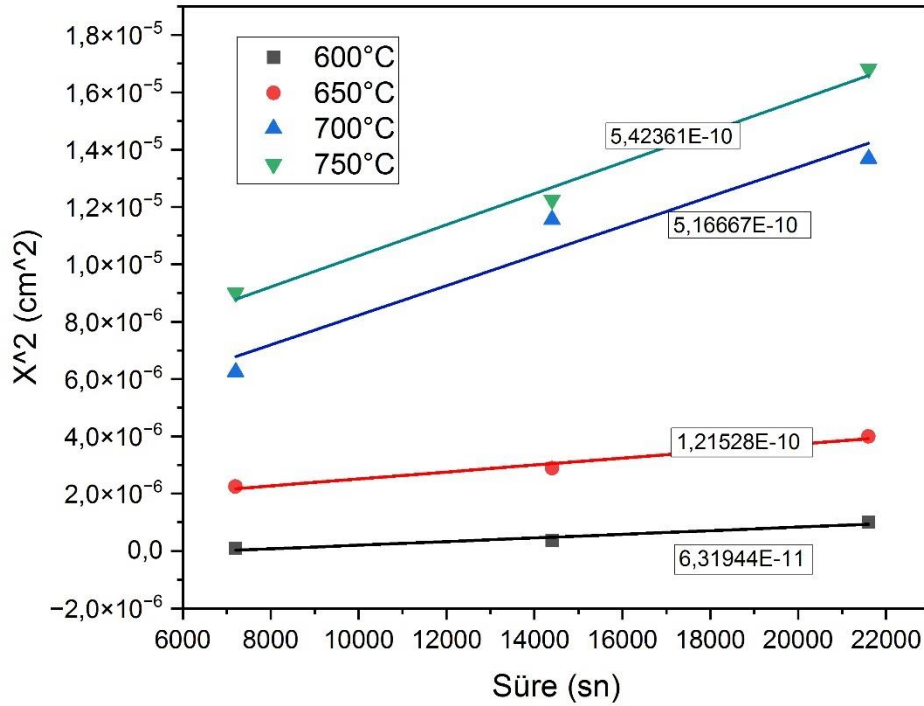
$$x^2 = D \cdot t \quad (6.7)$$

x: Kaplama tabaka kalınlığı (cm)

D: Difüzyon katsayısı (cm^2/sn)

t: Alüminyumlama işlem süresi

Yapılan bu çalışmada, 600 , 650, 700 ve 750 C'de 2,4 ve 6 saat süresince yapılan kaplamada elde edilen tabakası kalınlığı 3 ile 41 μm arasında değişmekte olup, artan sıcaklık ve sürenin tabaka kalınlığı artışında etkili olduğu görülmektedir. Tabaka kalınlığının süreye bağlı grafiği Şekil 6.25 eğimi alındığında elde edilen difüzyon katsayısı değerleri 600°C için $D = 6,31944 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sn}$, 650 °C için $D = 1,21528 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sn}$, 700 °C için $D = 5,16667 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sn}$, 750 °C için $D = 5,42361 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sn}$ 'dir. Artan sıcaklığa bağlı olarak difüzyon katsayısının arttığı görülmektedir.



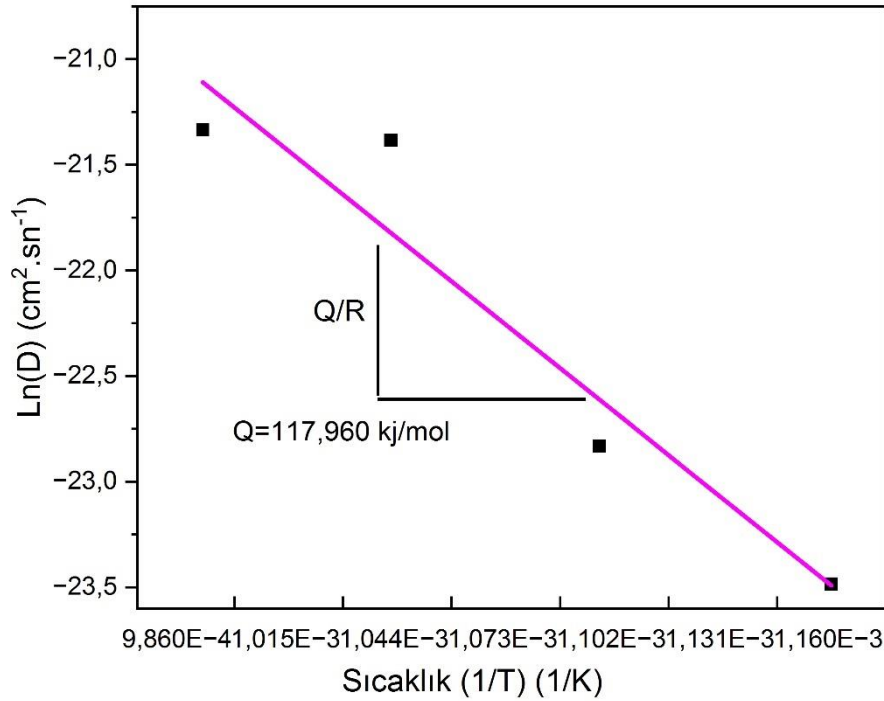
Şekil 6.25. Numunelerinin oksidasyon hız sabiti (k_p) için ağırlık değişiminin karesinin zamana bağlı grafiği.

Şekil 6.25 incelendiğinde süre arttıkça kaplama kalınlığının parabolik olarak arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca sıcaklıkta arttığında kaplama kalınlığının arttığı görülmüştür. Denklem 6.6' de yer alan formülün her iki tarafının logaritması alınarak Denklem 6.8 elde edilmiştir. Elde edilen Denklem 6.8, Denklem 6.9'da verilen bir doğrunun denklemi formülündeki gibi aynı içerikte olduğu görülmüştür.

$$\ln D = -\ln D_0 - \frac{Q}{T} \quad (6.8)$$

Bu eşitlikten faydalanılarak $\ln D$ ile $1/T$ arasında çizilen diyagramın eğiminden Q (Aktivasyon enerjisi) değerleri hesaplanmıştır.

Bu denklemde, apsis (x) değeri $1/T$, ordinat (y) ise $\ln D$ değerine karşılık gelmektedir. Bu noktalardan çizilen grafiğin eğimi ise $-Q/R$ değerini vermektedir. Eğim değerinden gelen R , ideal gaz sabiti değerini vermekte ve buradan da aktivasyon enerjisi (Q) değeri hesaplanmaktadır. Şekil 6.25'deki grafik kullanarak eğiminden difüzyon sabiti bulunur. Bulunan bu difüzyon sabitinin logaritması alınarak Şekil 6.26'daki grafik elde edilir.



Şekil 6.26. Al kaplanmış numunelerin aktivasyon enerjileri grafiği.

Şekil 6.26'daki $\ln(D)$ - $1/T$ grafiğinden yararlanarak kaplama kalınlığının aktivasyon enerjisi hesaplanmış olup eğim= $-Q/R$ denkleminde $Q=117,960$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Tong ve arkadaşları, K3 adlı nikel bazlı süper alaşıma kutu sementasyon yöntemi ile alüminyum kaplama işlemi gerçekleştirilmişlerdir. Bu çalışmada sıcaklığın kaplama büyümesi üzerindeki etkisini belirlemek için kullanılan paket bileşimi % ağırlıkça $10Al-80Al_2O_3-10NH_4Cl$ 'dur. Biriktirme sıcaklığı 500 °C ila 800 °C arasında 8 saat işlem süresi boyunca uygulanmıştır. Kaplama oluşum prosesinin aktivasyon enerjisini, incelenen sıcaklık aralıklarında $23,06$ kJ/mol olarak hesaplanmışlardır. Kaplama kalınlığı ile biriktirme süresi arasındaki parabolik ilişki, prosesin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu çalışmada, kaplama kalınlığı ile biriktirme sıcaklığı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu gözlemlemişlerdir [74].

6.6. DTA-TG Analizi

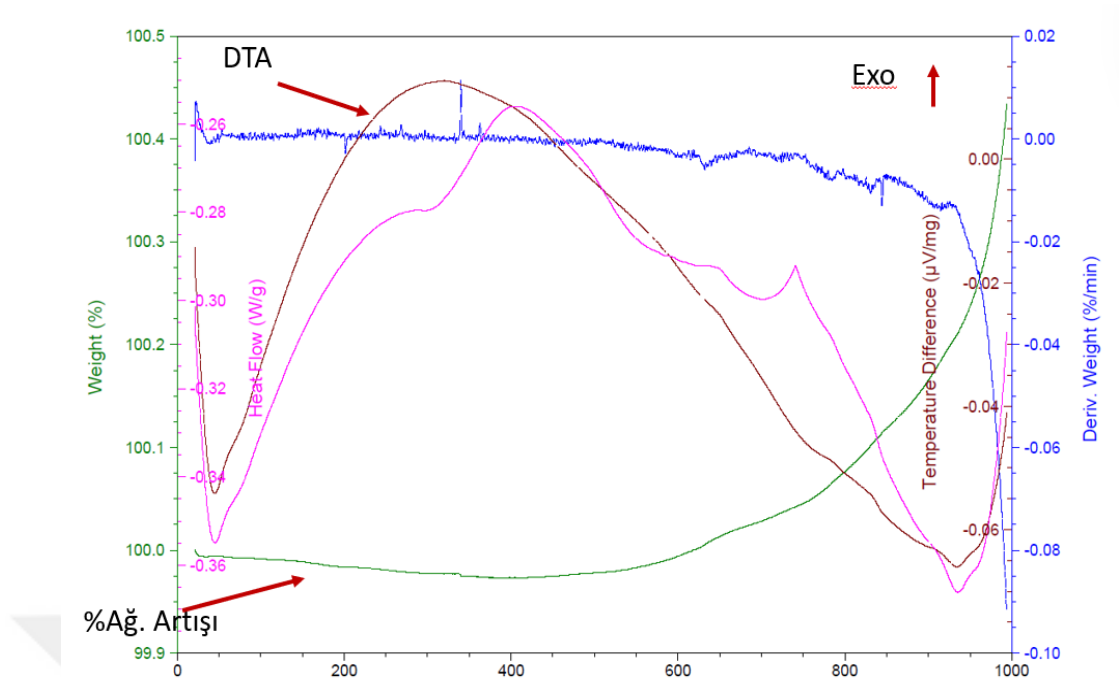
Monel 400 süperalaşımına ve kutu sementasyon yöntemi ile alüminyumlama ile numune yüzeylerinde oluşan intermetalik bileşiklerin NETZSCH STA 449F1 Termal

Analiz cihazı ile sistemde oluşabilecek değişiklikleri belirlemek için kaplama termal kararlılığı ve oksidasyon direnci analizi yapılmıştır. İşlem görmemiş Monel 400 süperalaşımı ve 600 °C’de 4 saat süre ile alüminyumlama işlemi yapılan Monel 400 alaşımının DTA-TG analizleri açık atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile 25 °C’den 1000°C’ye kadar gerçekleştirilmiştir.

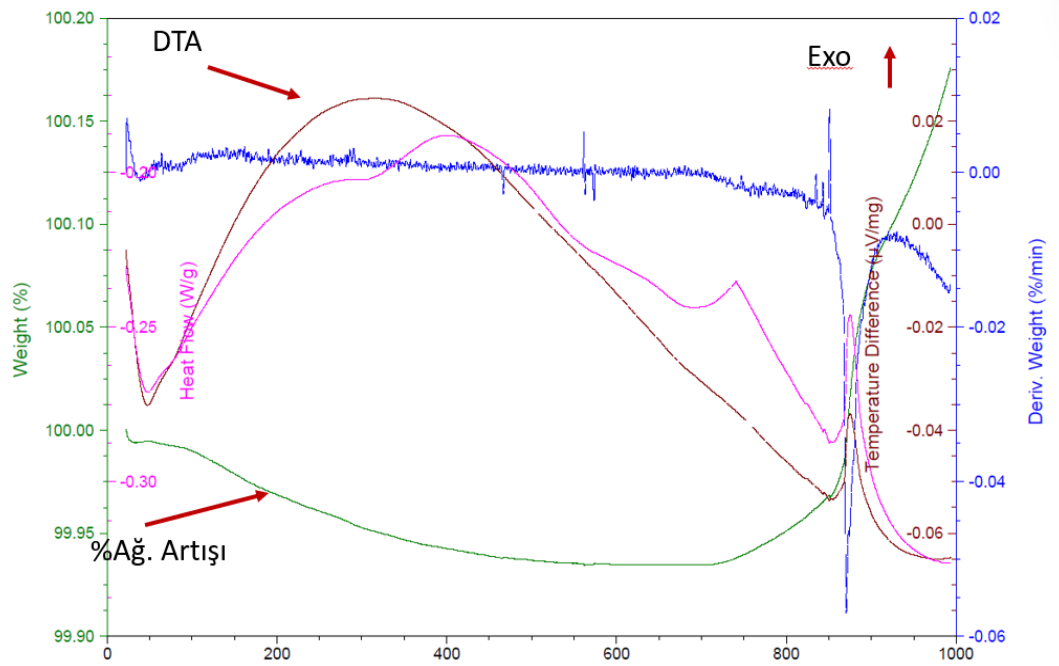
Şekil 6.27’de verilen grafiğe göre, Monel 400 alaşımı literatürle uyumlu olarak 600°C civarında TG’de hızlı bir ağırlık artışı meydana gelmiştir. Bu durum oksidasyon reaksiyonu açısından karakteristik bir davranış olarak gözlemlenmektedir.

Şekil 6.28’deki 600 C’de 4 saat süre ile alüminyumlanmış Monel 400 alaşımının DTA grafiği incelendiğinde, hem endotermik hemde ekzotermik pikler görülmektedir. 600 °C’lerde meydana gelen endotermik pikin alüminyumun ergimesine, yaklaşık 800°C’de meydana gelen ekzotermik pik oksitlenmeye işaret etmektedir. Aynı endotermik pik işlem görmemiş Monel 400 alaşımının DTA analizinde de 600 °C’lerde görülmektedir. DTA eğrisinde tespit edilen tek tepe, Al parçacıklarının 660°C’deki erimesiyle ilgili olduğu görülmektedir. Aynı sıcaklıkta TG grafiğinde de ağırlık artışı görülmüştür ve oksitlenmeyi desteklemektedir. DTA-TG analizi sonuçlarından alüminyumlanmış Monel 400 alaşımının minimum 800°C’ye kadar kararlı olduğunu söylenebilir.

Sarraf ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarında, nikel esaslı bir süper alaşımın (IN738LC) reaktif havayla alüminyumlanmış numunenin statik hava atmosferinde 5 °C·dak⁻¹ ile 700°C sıcaklıkta kurutulmuş Al-PVA bulamacının DTA ve TG eğrilerinin verilerini vermişlerdir. DTA eğrisinde tespit edilen tek tepe, Al parçacıklarının 660°C’deki erimesiyle ilgili olduğunu belirtmişlerdir. 500 °C’ye kadar daha düşük bir ağırlık kaybı gözlemişlerdir. Yüzeyde alüminyum oksit tabakasının oluşması nedeniyle numunenin ağırlığı 700 °C’ye kadar artış sergileyeceğini belirtmişlerdir [77].



Şekil 6.27. İşlem görmemiş Monel 400 alaşımına ait numunenin DTA-TG analizi grafiği.



Şekil 6.28. 600 °C'de 4 saat alüminyumlanmış Monel 400 alaşımının DTA-TG analizi grafiği.

6.7. Oksidasyon Kinetiği

Monel 400 alaşımı, iyi bir mukavemete sahip olmasına rağmen 300-400°C üzeri yüksek kullanım sıcaklıklarına çıkıldığında bu özelliklerinde düşüş yaşanmaktadır [78]. Alüminyum kaplama ile Monel 400 alaşımının yüksek sıcaklıklara (500-800 °C) dayanımı artmaktadır. Bu amaçla alüminyum kaplanmış Monel 400 alaşımları, 750, 800 ve 850 °C sıcaklıkta ve 72 saat boyunca 10°C/dak ısıtma hızında açık atmosferik fırında oksidasyon testlerine tabii tutulmuştur. Oksidasyon testlerine tabii tutulan numunelerin oksidasyon dirençlerinin hesaplanmasında, birim alandaki ağırlık değişim yöntemi kullanılmıştır. Her süre sonrasında numunelerin ağırlıklarının ölçümleri hassas terazi yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Ağırlık ölçümleri yapılan numunelerin kumpas yardımı ile alanları hesaplanarak birim alana düşen ağırlık ölçümleri tespit edilmiştir. Tablo 6.5'te birim alana düşen ağırlık değişimleri verilmektedir.

Denklem (5.1)'de verilen formül yardımıyla numunelerin ağırlık değişimi verileriyle, oksidasyon testine tabii tutulan bütün numunelerin oksidasyon parabolik hız sabiti (k_p) değerleri bulunarak, Denklem (5.2)'de bulunan Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

$$\ln k_p = -\left(\frac{Q}{R}\right) \times \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (6.9)$$

$$y = mx + n \quad (6.10)$$

Denklem (5.2)'de yer alan formülün her iki tarafının logaritması alınarak Denklem 6.8 elde edilmiştir. Elde edilen Denklem 6.9, Denklem 6.10'da verilen bir doğrunun denklemi formülündeki gibi aynı içerikte olduğu görülmüştür.

Denklem 6.9 yardımıyla daha sonra apsis (x) değeri $1/T$, ordinat (y) ise $\ln k_p$ değerine karşılık gelen $\ln k_p - 1/T$ grafiği çizilerek bu grafiğin eğim değerinden gelen R , ideal gaz sabiti değerini vermekte ve buradan da aktivasyon enerjisi (Q) değeri hesaplanmıştır.

Metal üzerinde oluşan oksit tabakasının metal malzemeyi koruyuculuğu, o oksit tabakasının kararlılığı ile bağlantılıdır. Eğer oluşan oksit tabakası kararlı bir tabaka ise daha az kararlı oksit tabakalarından daha düşük bir serbest enerjiye sahiptirlerdir. Alüminyum elementinin 800°C sıcaklıktaki oksit oluşumu için standart serbest enerji değeri (ΔG) -890 kJ/mol'dür [78]. Oluşan oksit tabakasının kararlı olup olmadığını

anlamak için bir başka yöntem de Pilling-Bedworth oranıdır. Bu oran denklem 6.11’da verilmiştir.

$$P - B = \frac{A_0 \rho_m}{A_m \rho_o} \quad (6.11)$$

A_0 : oksitin molekül ağırlığı

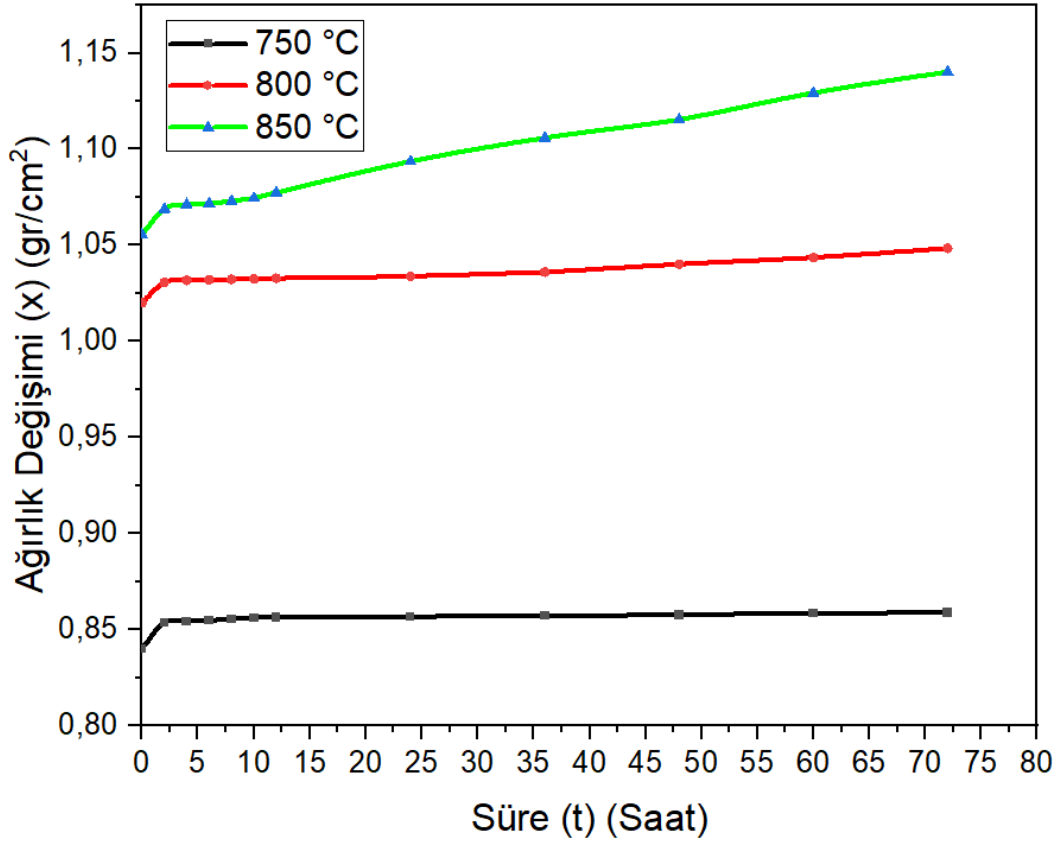
A_m : metalin atom ağırlığı

ρ_o : oksit yoğunluğu

ρ_m : metalin yoğunluğu

P-B oranları, eğer $1 <$ ise oluşan oksit tabakası gözenekli ve koruyucu değildir. Eğer bu oran $1 >$ ise oluşan tabakada basma gerilmeleri oluşmaktadır. Oran 2-3 den daha büyük değerlerde ise oluşan oksit tabakasında çatlak oluşumu ve pul pul dökülmeler meydana gelerek metal tabakasının koruyuculuğunu sağlayamayacaktır [78].

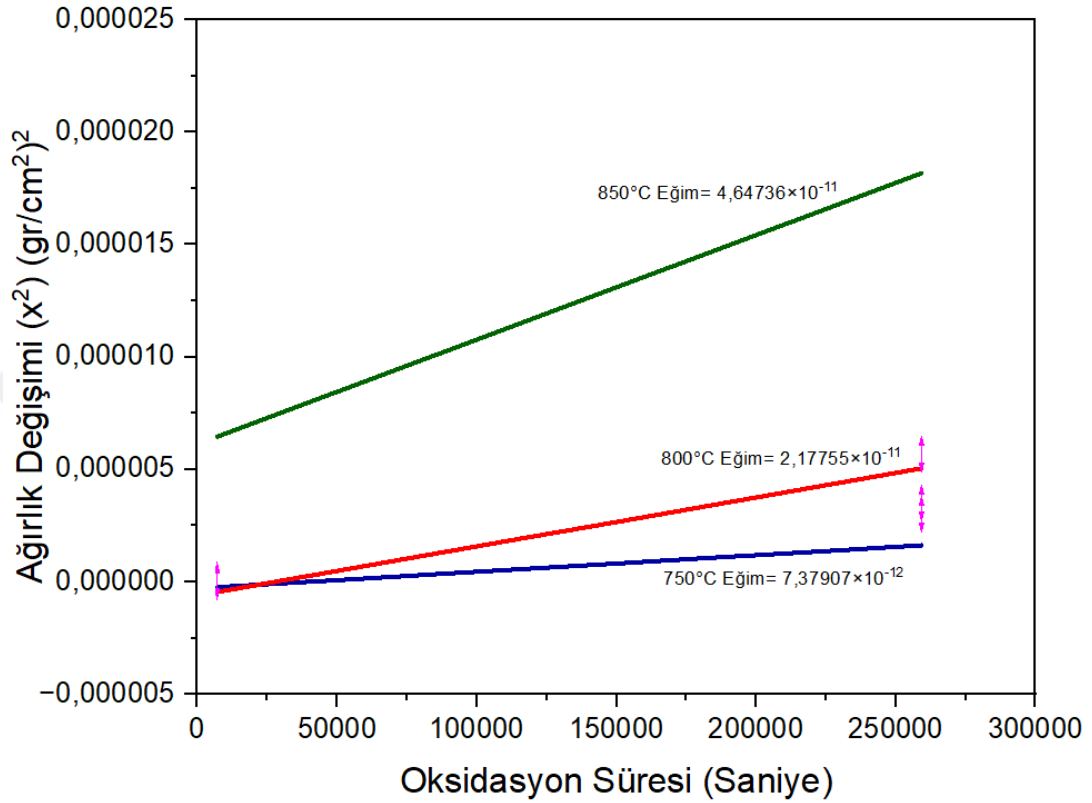
Alüminyum kaplanmamış ve Al kaplanmış numunelerin 750°C, 800°C ve 850°C’de 72 saat boyunca oksidasyona tabii tutulmuş numunelerin ağırlık artışı değerlerinin (ΔW) toplam yüzey alanlarına (A) bölünmesiyle gr/cm² biriminde hesaplanarak, zamana göre grafikleri Şekil 2.30’da verilmiştir.



Şekil 6.29. Oksidasyon numunelerinin oksidasyon hız sabiti (k_p) için ağırlık değişiminin karesinin zamana bağlı grafiği.

Şekil 6.29'daki grafiğe bakıldığında 600 °C'de 4 saat Al kaplanmış numunelerin 750 ve 800 ve 850°C'lerde oksidasyon sonuçları karşılaştırıldığında 750 ve 800°C'lerdeki numunelerin ikisinde de ağırlık artışının çok az olduğu görülmektedir. Fakat 850 °C'lerde oksidasyona tabi tutulmuş numunede diğer numunelere göre daha çok ve hızlı bir ağırlık artışı meydana gelmiştir. Bunun sebebinin, numune kaynaklı ya da oksit tabakaları erken kırılıp yeniden oluşmuş olabileceği ve kararlı bir oksit tabakasının oluşmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan bu çalışmada ağırlık artışlarında parabolik artışı hâkim olduğu görülmüştür. Şekil 6.29'a bakıldığında 750°C'deki grafik parabolik olarak artış gösterdiği bunun numunenin bekleme süresinde oksitlenme miktarlarının oldukça az olmasından meydana geldiği, aynı şekilde 800°C'deki grafiğinde benzer davranış sergilediği fakat 850°C'lerdeki grafikte ise yine parabolik bir artışın hakim olması ile birlikte lineer artışa benzer bir davranış sergilediği bunun sebebinin ise numunenin 850°C'deki numunenin oksitlenme davranışının bekleme süresi arttıkça artış göstermesinden kaynaklanmaktadır.

Her bir numunenin 72 saat boyunca oksidasyon testlerine tabii tutulması sonrasında Denklem (5.1) de ağırlık artışı değerlerinin (ΔW) toplam yüzey alanının (A) karesinin oksidasyon süresine (t) karşı çizilen Şekil 6.29'daki grafiğin eğiminden her bir numunenin parabolik hız sabiti olan k_p değeri hesaplanmıştır.

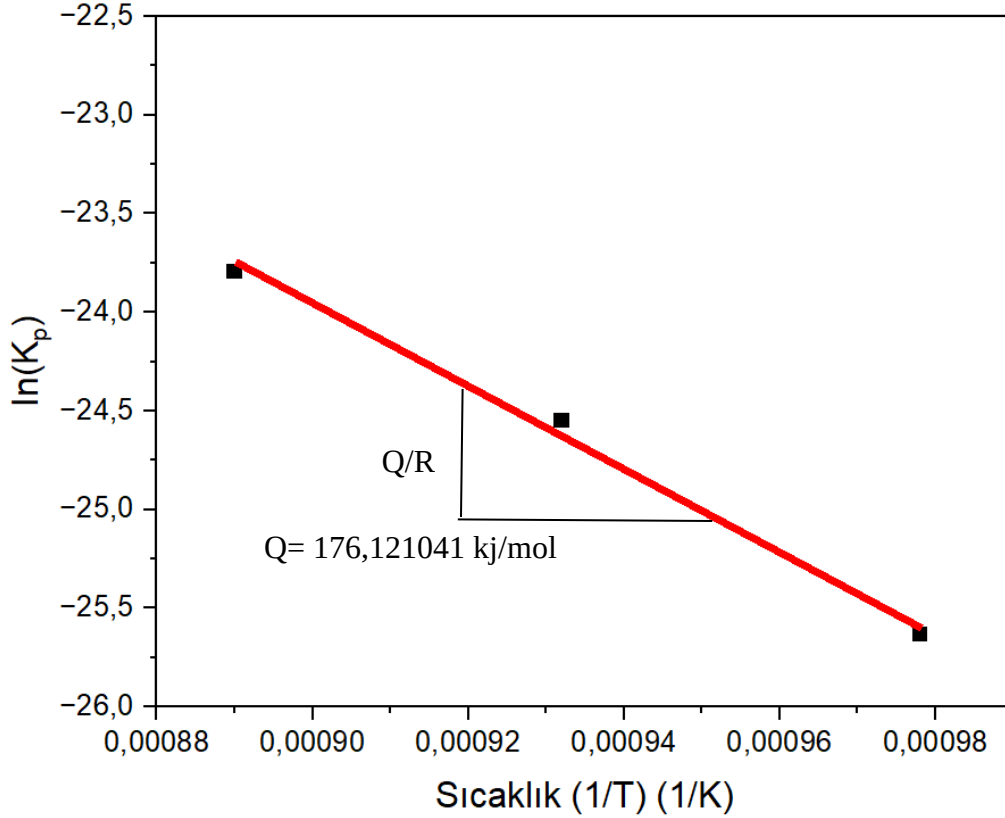


Şekil 6.30. Alüminyumlanmış Monel 400 alaşımının 750 °C, 800 °C ve 850 °C oksidasyon sonrası k_p değeri grafiği.

Şekil 6.30'a göre, 750 °C, 800 °C ve 850 °C sıcaklıklarda 72 saat süre boyunca oksidasyon deneyine tabi tutulmuş alüminyumlanmış Monel 400 alaşımının birim alandaki ağırlık değişiminin karesi ile belirlenen oksidasyon süresinden (saniye cinsinden) elde edilen grafikler görülmektedir. Elde edilen bu grafiklerin lineer eğimleri alınarak k_p (hız sabiti) değerleri elde edilmiştir. Sıcaklık değerinin artması ile k_p değerlerinde de artışlar meydana gelmektedir. 750 °C sıcaklıktaki $k_p=7,37907 \times 10^{-12}$ (gr/cm^2)²/sn, 800°C sıcaklıktaki $k_p=2,17755 \times 10^{-11}$ (gr/cm^2)²/sn ve 850 °C sıcaklıktaki $k_p=4,64736 \times 10^{-11}$ (gr/cm^2)²/sn değerleri elde edilmiştir. k_p değerleri karşılaştırıldığında en yavaş büyüme hızının 750°C en yüksek büyüme hızının ise 850 °C'de olduğu görülmüştür.

Her bir numune için hesaplamalar sonucu elde edilen k_p değerlerinin doğal logaritması alınmış ve bu numunelerin oksidasyon sıcaklıklarının Kelvin (°K) cinsinden değeri

hesaplanmıştır. Hesaplanan bu sıcaklıkların çarpmaya göre tersi alınmıştır ($1/T$). Y eksenini $\ln k_p$ ve x eksenini $1/T$ olacak şekilde bir grafik çizilerek çizilen bu grafiğin eğimi yardımıyla Monel 400, 600°C 4 saat saat alüminyumlanmış numunenin aktivasyon enerjisi tespit edilmiştir. Numunelerin 750, 800 ve 850° C sıcaklıktaki değerler sonucunda üç noktadan elde edilen değerler ile çizilen $\ln(k_p)$ - $1/T$ grafikleri **Şekil 6.31**'de gösterilmiştir.



Şekil 6.31. Numunelerin oksidasyonunun aktivasyon enerjisi grafiği.

Şekil 6.31'e göre diyagramdan elde edilen eğrinin eğimi aktivasyon enerjisini bulmamıza olanak sağlamaktadır. Eğim= $-Q/R$ denkleminde $Q=176,121041$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Mahmudi ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, Ni bazlı bir süper alaşımın (IN738) alüminyumlanmasının, oksidasyon davranışını incelemişlerdir, Alüminid kaplamaların büyüme aktivasyon enerjisinin, geleneksel alüminyumlama teknikleri için literatürde verilen değerlerden daha az olan yaklaşık 83 kJ/mol olduğu hesaplanmışlardır [79]. Zahang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, Nb-Si bazlı alaşım üzerindeki alüminid kaplamaların oksidasyon davranışını incelemişlerdir, Nb-

Si bazlı alaşım üzerindeki alüminid kaplamanın büyüme kinetiğinin aktivasyon enerjisini 116,5 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [80].





7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kutu sementasyon işlemi, temelde aktivatör olarak kullanılan halojenür tuzları tarafından uyarılan bir kimyasal buhar biriktirme (CVD) işlemidir. Bu tez çalışmasında, Monel 400 alaşımının üzerine kutu sementasyon yöntemiyle alüminyum biriktirmek amacıyla %35 Al içeren bir toz karışımı kullanılmış ve alüminyumlama 600, 650°C, 700°C ve 750°C sıcaklıkta, 2, 4 ve 6 saat sürede yapılarak uygulanmıştır. Sıcaklık ve zamanın Monel 400 alaşımı üzerinde oluşacak kaplamaya etkisi incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon işlemleri sonuçlarına göre şu sonuçlara ulaşılmıştır;

- Monel 400 alaşımının yüzeyine kutu sementasyon yöntemiyle başarılı bir şekilde alüminid tabakası oluşturulmuştur.
- Elde edilen kaplama tabakaları son derece düzgün, gözeneksiz ve sürekli yapıya sahiptir ve tabaka/altlık ara yüzeyinde belirgin bir sınır gözlenmiştir.
- Kaplama tabakasından alınan SEM-EDS analizlerinde Al, Ni, Cu ve eser miktarda O elementleri tespit edilmiştir. Alüminyum atomunun matrise difüzyonu gözlenmemiştir.
- 600 ve 650°C'de elde edilen alüminid tabakalarının kalınlığı 3-25 µm aralığında değişmektedir. Alüminid tabaka kalınlığı, sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte artış göstermektedir. 700 ve 750°C'de alüminid tabakalarının kalınlığının 25-40µm aralığında değiştiği belirlenmiştir.
- Yapılan çalışmada, malzeme yüzeyinde intermetalik esaslı bileşik oluşturmak için başlangıç sıcaklığı olarak 600°C'nin uygulanabileceği belirlenmiştir. 750°C işlem sıcaklığında 6 saatlik işlem süresinin kaplama tabakasının oluşumunu olumsuz yönde etkilediğini ve matris arayüzeyinde bozulmalara yol açtığı görülmüştür.
- XRD analiz sonuçları, kaplama tabakasının Ni_2Al_3 , Ni_3Al esaslı intermetaliklerden oluştuğu ancak sıcaklık artışının 750°C ye çıkmasıyla NiO ve CuO intermetalik bileşiklerinden oluştuğunu ortaya koymuştur. XRD analizleri ile SEM-EDS analizlerinin birbirleri ile örtüştüğü gözlemlenmiştir.

- Sertlik analizi sonuçlarına bakıldığında; matrisin sertlik değeri 250 HV iken, alüminyumlama işlemi sonrasında elde edilen alüminid tabakalarının sertlik değerleri 600-650°C sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda 720-800 HV aralığında iken ve işlem sıcaklığı ve süresinin artmasıyla sertlik değeri artarak 750°C için 1238 HVye yükselmiştir.
- Yapılan kaplama kalınlığı kinetiği hesaplaması sonucunda kaplama tabakası büyüme kinetiği türünün Arrhenius kuralına uyan parabolik özellikte olduğu tespit edilmiştir. Katman parabolik büyüme kuralına uygun bir şekilde gelişmiş olup, tabakanın büyüme kinetiği, zamanın ve işlem sıcaklığının bir fonksiyonu olarak alüminid tabakanın derinliği ölçülerek analiz edilmiştir. 750-800 ve 850 °C’de oksidasyon işlemine tabii tutulan çalışmada aktivasyon enerjisi 117,960 kJ/mol olarak belirlenmiştir.
- DTA-TG analizi sonucunda kaplanmamış Monel 400 süperalaşımının oksidasyon sıcaklığı 600°C olarak tespit edilirken 600°C’de 4 saat alüminyumlama işlemine tabii tutulan numunenin 800°C’den sonra oksidasyona uğradığı DTA-TG analizi ile tespit edilmiştir. Bu sıcaklıktan itibaren TG analizinde ağırlık artışı meydana geldiği görülmüştür.
- Yapılan kaplama işleminin oksidasyon kinetiği analizinde, Arrhenius denkleminde elde edilen aktivasyon enerjisi 176,121041 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Yapılan karakterizasyon işlemleri sonuçlarına göre şu sonuçlara göre şu önerilerde bulunulabilir;

- Monel 400 süperalaşımına uygulanan alüminyumlama işlemi farklı alüminyumlama yöntemleri (sıcak daldırma, püskürtme vb.) tercih edilerek yapılabilir.
- Nikel esaslı intermetalik tabakasının elde edilmesi için farklı süre ve sıcaklık değerleri belirlenerek yeni analizler yapılabilir.
- Alüminyumlanmış Monel 400 süperalaşımlarına aşınma, korozyon gibi analizler yapılabilir.
- Monel 400 alaşımına alüminyumlama işleminde oksitlenmeyi engellemek amacı ile koruyucu gazlar kullanılarak kaplama işlemi yapılabilir. Koruyucu atmosferde yapılan kaplama işleminin malzemenin oksidasyon analizine olan etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Kavukcu, A. (2021). *Investigating the oxidation and high temperature wear behaviour of hot-dip aluminized and diffusion annealed inconel 718 superalloy* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [2] Güleç, B. (2019). *Effect of diffusion annealing on the surface properties of hot dip aluminized inconel 718 superalloy* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [3] Yener, T., Doleker, K. M., Erdogan, A., Oge, M., Er, Y., Karaoglanli, A. C., & Zeytin, S. (2022). Wear and oxidation performances of low temperature aluminized IN600. *Surface and Coatings Technology*, 436(128295), 1-15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128295>.
- [4] Erdogan, A., Yener, T., Doleker, K. M., Korkmaz, M. E., & Gök, M. S. (2021). Low-temperature aluminizing influence on degradation of nimonic 80A surface: Microstructure, wear and high temperature oxidation behaviors. *Surfaces and Interfaces*, 25(101240), 1-12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.101240>.
- [5] Küçük, Y., Döleker, K. M., Gök, M. S., Dal, S., Altınay, Y., & Erdoğan, A. (2022). Microstructure, hardness and high temperature wear characteristics of boronized Monel 400. *Surface and Coatings Technology*, 436(128277), 1-12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128277>.
- [6] Elttayef, A. K., Abass, L. N., & Abd Al-Latif, L. G. (2019). Improvement mechanical properties of Inconel and Monel alloys synthesis by laser coating. *Optics and Laser Technology*, 109, 49-54. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.07.021>
- [7] Dhananchezian, M. (2021). Experimental investigation on dry turned Monel 400 alloy surface parameters with uncoated and coated tool. *Materials Today: Proceedings* 46(17), 8303-8306. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.264>
- [8] Yordu, N. B. (2022). *Investigation of the effect of dwell period in load controlled fatigue tests of inconel 718 superalloy* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [9] Meetham, G. W. (1984). Trace elements in superalloys - an overview. *Metals Technology*, 11(1), 414-418. <https://doi.org/10.1179/030716984803275188>
- [10] King, D., Inderwildi Oliver R, & Carey, C. (2009). Advanced aerospace materials: past, present and future. *Aviation and the Environment*, 22-27.
- [11] Donachie, M. J., & Donachie, S. James. (2002). *Superalloys : a technical guide*. (2th ed.) ASM International.

- [12] Prasad Rambabu, N. Eswara Prasad, V. V. K., & Wanhill, R. J. H. (2017). Aerospace materials and material technologies, volume 1: aerospace material technologies. *Aerospace Materials and Material Technologies* (1th ed., pp. 1-586). <https://doi.org/10.1007/978-981-10-2134-3>
- [13] Davis, J. R. (2000). *Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. ASM International.
- [14] Zielińska M., Yavorska M., Poreba M., & Sieniawski J. (2010). Thermal properties of cast nickel based superalloys. *Archives of Materials Science and Engineering*, 44(1), 35-38.
- [15] Betteridge, W., & Shaw, S. W. K. (2013). Development of superalloys. *Materials Science and Technology*, 3(9), 682-694. <https://doi.org/10.1179/MST.1987.3.9.682>
- [16] Goodfellow, A. J. (2018). Strengthening mechanisms in polycrystalline nickel-based superalloys. *Materials Science and Technology*, 34(15), 1793-1808. <https://doi.org/10.1080/02670836.2018.1461594>
- [17] Youssef, H. A. (2016). *Machining of stainless steels and super alloys : traditional and nontraditional techniques*. Wiley.
- [18] Lee, J. A. (2012). Hydrogen embrittlement of nickel, cobalt and iron-based superalloys. R. P. Gangloff and B. P. Somerday(Ed.), *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: The Problem, its Characterisation and Effects on Particular Alloy*, (pp. 624-667). Woodhead Publishing in Metaterials.
- [19] Ducki, K. J. and Ducki, K. J. (2015). Analysis of the precipitation and growth processes of the intermetallic phases in an Fe-Ni superalloy. Mahmood Aliofkhazraei (Ed.), *Superalloys* (pp. 111-139). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/61159>
- [20] Munir, T. (2021). *Heat assisted machining of superalloys* [Yüksek Lisans Tezi]. Alınbaş Üniversitesi.
- [21] Kitaguchi, H., (2012). Microstructure-property relationship in advanced Ni-based superalloys. Yogiraj Pardhi (Ed.). *Metallurgy - Advances in Materials and Processes* (pp. 19-42). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/52011>
- [22] Graybill, B. C., Li, M., Malawey, D., Manuel, J., Orozco, A., Graybill, B., Ma, C., Alvarado-Orozco, J.-M. & Martinez-Franco, E. (2018). Additive manufacturing of nickel-based superalloys. *Proceedings of the ASME 2018 13th International Manufacturing Science and Engineering Conference MSEC2018*, USA, 1, 1-17. <https://doi.org/10.1115/MSEC2018-6666>
- [23] Heilmaier, M., & Reppich, B. (1996). Creep lifetime prediction of oxide-dispersion-strengthened nickel-base superalloys: A micromechanically based approach. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 27(12), 3861-3870. <https://doi.org/10.1007/BF02595635/METRICS>
- [24] Zhang, Z., Liu, D., Yang, Y., Wang, J., Zheng, Y., & Zhang, F. (2019). Microstructure evolution of nickel-based superalloy with periodic thermal parameters during rotary tube piercing process. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 104(9-12), 3991-4006. <https://doi.org/10.1007/S00170-019-04126-X>

- [25] Razumovskiy, V. I., Scheiber, D., Razumovskii, I. M., Butrim, V. N., Trushnikova, A. S., Varlamova, S. B., & Beresnev, A. G. (2018). New Cr-Ni-base alloy for high-temperature applications designed on the basis of first principles calculations. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2018, 1-8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2018/9383981>
- [26] Tsai, Y. C., Hsieh, J. M., & Hsieh, J. M. (2004). An analysis of cutting-edge curves and machining performance in the Inconel 718 machining process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 25(3), 248-261. <https://doi.org/10.1007/S00170-003-1869-6>
- [27] Nickel Development Institute. (1995). *Machining nickel alloys*. A Nickel Development Institute (pp. 2-22).
- [28] Telbakiroğlu, Y. B. (2022). *Investigation of the high temperature oxidation behavior of CVD aluminized Inconel 718 and inconel 738LC superalloys* [Yüksek Lisans Tezi]. Atılım Üniversitesi.
- [29] Meher-Homji, C. B. (1998). The Development of the Whittle Turbojet. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 120(2), 249-256. <https://doi.org/10.1115/1.2818112>
- [30] Goward, G. W., & Cannon, L. W. (1988). Pack Cementation Coatings for Superalloys: A Review of History, Theory, and Practice. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 110(1), 150-154. <https://doi.org/10.1115/1.3240078>
- [31] Brady, M. P., Pint, B. A., Tortorelli, P. F., Wright, I. G., & Hanrahan, R. J. (2013). High-Temperature Oxidation and Corrosion of Intermetallics. *Materials Science and Technology* (pp. 331-338). Willey-CVH. <https://doi.org/10.1002/9783527603978.MST0408>
- [32] Massalski, T. B., Murray, J. L., and Bennet, L. H. (1986). *Binary alloy phase diagrams: Volume 1*(2th ed.). ASM International.
- [33] Kızılarıslan, H. M. (2015). *AISI 304 Paslanmaz çeliğinin kutu sementasyonu ile alüminizasyonu sonrası yüksek sıcaklık oksidasyon direncinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- [34] Mutlu, E. (2023). *Termoreaktif Difüzyon Yöntemi ile Nikel Alüminit Oluşturulması ve Özelliklerinin İncelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [35] Li, N., Wang, M., Zheng, G., Li, P., Li, Y., & Chen, G. (2018). Ni₂Al₃ intermetallic coating: microstructure and mechanical properties. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 4(2), 255-261. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2017.1414996>
- [36] Liu, Z., Jie, X., Wu, H., Shen, G., She, G., & Wang, D. (2023). The Preparation and Properties of Ni₂Al₃ Intermetallic Compound Coating. *Coatings 2023, Vol. 13, Page 1900*, 13(11), 1900. <https://doi.org/10.3390/COATINGS13111900>
- [37] İpek, İ. (2008). *Nikel ve monel malzemelerin kaynağı* [Yüksek Lisans Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [38] Esgin, U. (2014). *Monel (Ni-Cu) alaşımlarının aşınma davranışlarının incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Karabük Üniversitesi.

- [39] Nayan, N., Singh, G., Souza, P. M., Murty, S. V. S. N., Venkatesh, M., Shivram, B. R. N. V., Narayanan, P. R., Mohan, M. & Jha, S. K. (2021). Hot workability and microstructure control in Monel®400 (Ni–30Cu) alloy: An approach using processing map, constitutive equation and deformation modeling. *Materials Science and Engineering A*, 825(141855), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141855>
- [40] Kumar, R. (2020). Comparative study of TIG and MIG welding for Bi-metallic weld of AISI 304 and monel 400. *Materials Today: Proceedings*, 37(2), 3501-3504. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.395>
- [41] Nallusamy, M., Suriyaprakash, M., & Kiran, K. (2022). Experimental investigations on mechanical properties and microstructure of TIG welded monel 400 alloys. *Materials Today: Proceedings*, 62(4), 2261-2265. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.502>
- [42] Shanthos Kumar, G., Raghukandan, K., Saravanan, S., & Sivagurumanikandan, N. (2019). Optimization of parameters to attain higher tensile strength in pulsed Nd: YAG laser welded Hastelloy C-276–Monel 400 sheets. *Infrared Physics and Technology*, 100, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.05.002>
- [43] Shanthos Kumar, G., Saravanan, S., Vetriselvan, R., & Raghukandan, K. (2018). Numerical and experimental studies on the effect of varied pulse energy in Nd:YAG laser welding of Monel 400 sheets. *Infrared Physics and Technology*, 93, 184-191. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2018.08.002>
- [44] Mani, C., Karthikeyan, R., Kannan, S., & Periasamy, C. (2019). Optimization of tensile properties of 316L stainless steel and Monel 400 weld joints using genetic algorithm. *Materials Today: Proceedings*, 27(3), 2846-2851. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.250>
- [45] Ananthakumar, K., Rajamani, D., Balasubramanian, E., & Paulo Davim, J. (2019). Measurement and optimization of multi-response characteristics in plasma arc cutting of Monel 400™ using RSM and TOPSIS. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 135, 725-737. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.12.010>
- [46] Dede, A. (2018). *DP-800kalite çift fazlı çeliğin sıcak daldırma yöntemi ile alüminyum kaplanması* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [47] Taşlıçay, C. (2017). *Sıcak daldırma yöntemiyle alüminyum kaplanan 316Ti kalite paslanmaz çeliğin yüzey özelliklerinin mikro ark oksidasyon işlemiyle geliştirilmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [48] Bilim, B. (2021). *Sıcak daldırma yöntemiyle alüminyum kaplanmış toz metalurjisi ile üretilen takım çeliklerinin aşınma davranışlarının incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [49] Soydan, G. (2016). *Katodik ark destekli yayındırma yöntemi ile çeliklerin alüminyumlanması manganın etkisi* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [50] Kurt, F. (2017). *Yüksek silisyum ve molibden içeren dökme demirlerin kutu alüminizasyonu ve yüksek sıcaklık oksidasyon davranışının incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.

- [51] Kalaycı, T. (2018). *Sıcak daldırma yöntemiyle alüminyum kaplanmış inconel 718 süperalaşımının oksidasyon direncinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [52] Koçanoğulları, S. (2010). *Demir esaslı toz metalurjisi ile üretilmiş parçalarda alüminyum kaplamanın yüzey özelliklerine etkisi* [Yüksek Lisans Tezi]. Celal Bayar Üniversitesi.
- [53] Çeğil, Ö. (2012). *Termoreaktif difüzyon yöntemiyle çeliklerin yüzeyinde Ti-Al-N esaslı kaplamaların oluşturulması ve özelliklerinin incelenmesi* [Doktora Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [54] Açıksöz, M. (2017). *Sıcak daldırma yöntemi ile alüminyum kaplanan düşük karbonlu çeliğe uygulanan mikro ark oksidasyon işleminin karakterizasyonu* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [55] Yılmaz, E. (2008). *Termoreaktif difüzyon yöntemiyle çeliklerin demir alüminid kaplanması* [Yüksek Lisans Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [56] İnceyer, A. A. (2021). *Nikel esaslı süper alaşımlara kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile alüminit tabaka kaplanması* [Yüksek Lisans Tezi]. Gebze Teknik Üniversitesi.
- [57] Çalı, Ş. (2016). *İnşaat çeliğinin sıcak daldırma yöntemiyle alüminyum kaplanması ve korozyon özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Atatürk Üniversitesi.
- [58] Bai, C. Y., Luo, Y. J., & Koo, C. H. (2004). Improvement of high temperature oxidation and corrosion resistance of superalloy IN-738LC by pack cementation. *Surface and Coatings Technology*, 183(1), 74-88. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.011>
- [59] Qiao, M., & Zhou, C. (2012). Codeposition of Co and Al on nickel base superalloys by pack cementation process. *Surface and Coatings Technology*, 206(11-12), 2899-2904. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.019>
- [60] Qiao, M., & Zhou, C. (2013). Codeposition of Co-Al-Y on nickel base superalloys by pack cementation process. *Corrosion Science*, 75, 454-460. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.033>
- [61] Glória, R. F., Chaia, N., da Cruz, A. W., Alckmin, L. B., Nunes, C. A., & Rodrigues, G. (2021). Aluminide coating on Mar-M246 nickel superalloy by halide activated pack cementation (HAPC). *Surface and Coatings Technology*, 411(126999), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126999>
- [62] Chaia, N., Cury, P. L., Rodrigues, G., Coelho, G. C., & Nunes, C. A. (2020). Aluminide and silicide diffusion coatings by pack cementation for Nb-Ti-Al alloy. *Surface and Coatings Technology*, 389(125675), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125675>
- [63] Yılmaz, M. B. (2009). *Thermal sprayed and fused aluminium coatings* [Yüksek Lisans Tezi]. Marmara Üniversitesi.
- [64] Civil, M. (2019). *GGG70 dökme demir yüzeyinin kutu sementasyon tekniği ile CrVC kaplanabilirliğinin araştırılması* [Yüksek Lisans Tezi]. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi.

- [65] Özdoğan, L. (2017). *Takım çeliklerinin kutu sementasyon tekniği kullanılarak yüksek aşınma direncine sahip TiBC tabakasıyla kaplanması* [Yüksek Lisans Tezi]. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi.
- [66] Khanna, A. S. (2016). Fundamentals of high temperature oxidation/corrosion. *High Temperature Corrosion* (pp. 1-31). World Scientific Publishing Co. https://doi.org/10.1142/9789814675239_0001
- [67] Asokan, V., Eklund, J., Bigdeli, S., & Jonsson, T. (2021). The influence of Si on the primary protection of lean FeCrAl model alloys in O₂ and O₂+H₂O at 600 °C—A microstructural investigation. *Corrosion Science*, 179(109155), 1-10. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2020.109155>
- [68] Geng, L., Na, Y.-S., & Park, N.-K. (2007). Oxidation behavior of Alloy 718 at a high temperature. *Materials & Design*, 28(3), 978-981. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2005.11.020>
- [69] Cruchley, S., Taylor, M. P., Evans, H. E., Hardy, M. C., & Child, D. J. (2014). Characterisation of subsurface oxidation damage in Ni based superalloy, RR1000. *Materials Science and Technology*, 30(15), 1884-1889. <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.00000000541>
- [70] Birks, N., Meier, G. H., & Pettit, F. S. (2006). *Introduction to the high temperature oxidation of metals. Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*, (2th ed.). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139163903>
- [71] Young, D. J. (2016). *High temperature oxidation and corrosion of metals. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals* (2th ed.). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-00259-6>
- [72] Samal, S. (2016). High-temperature oxidation of metals. *High Temperature Corrosion* (pp. 101-121). InTech. <https://doi.org/10.5772/63000>
- [73] Xu, C., & Gao, W. (2016). Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys. *Materials Research Innovations*, 3(4), 231-235. <https://doi.org/10.1007/S1001900500087>
- [74] Tong, L., Dengzun, Y., & Chungen, Z. (2010). Low-temperature Formation of Aluminide Coatings on Ni-base Superalloys by Pack Cementation Process. *Chinese Journal of Aeronautics*, 23(3), 381-385. [https://doi.org/10.1016/S1000-9361\(09\)60231-4](https://doi.org/10.1016/S1000-9361(09)60231-4)
- [75] Ma, F., Gao, Y., Zeng, Z., & Liu, E. (2018). Improving the Tribocorrosion Resistance of Monel 400 Alloy by Aluminizing Surface Modification. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27(7), 3439-3448. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3453-0>
- [76] Tepe, E. F. (2022). *Ti6Al4V Alaşımının Silisyumlanması ve Silisit Kinetiğinin İncelenmesi* [Yüksek Lisans]. Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
- [77] Sarraf, S. H., Soltanieh, M., & Rastegari, S. (2023). Reactive air aluminizing of a nickel-based superalloy (IN738LC): Coating formation mechanism. *Surface and Coatings Technology*, 456. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129229>

- [78] Yılmaz, F. (2022). *Kutu Sementasyon Yöntemiyle Alüminyum Kaplanmış Tİ6Al4V Alaşımının Oksidasyon Davranışının İncelenmesi* [Yüksek Lisans]. Sakarya Üniversitesi.
- [79] Mahmoudi, H., Mehdi Hadavi, S. M., & Palizdar, Y. (2021). Characterization, growth kinetics and formation mechanism of aluminide coating by plasma paste aluminizing on IN738. *Vacuum*, 184. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109968>
- [80] Zhang, W., Qiao, Y., & Guo, X. (2022). Growth kinetics and isothermal oxidation behavior of aluminide coatings on Nb–Si based alloy. *Corrosion Science*, 199. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110201>





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Alperen Refik Bilal ÖZSARI

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : Devam ediyor, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Fen Bilimleri Ensiüsü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2015-2018 yılları arasında Uğurlu Dişçilik Ltd. Şti firmasında Metalurji ve Malzeme Mühendisi olarak çalıştı.
- 2023 yılında Türkiye Teknoloji Takımı firmasında Uşak İl Sorumlusu olarak çalışıyor.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Low temperature aluminisation effect on Monel 400 alloy produced by pack cementation method

DİĞER ESERLER: