T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ELEKTRİK AKIM DESTEKLİ SİNTERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN Ti-48Al ESASLI İNTERMETALİKLERE ALAŞIM ELEMENTİ İLAVESİNİN OKSİDASYON VE SICAK KOROZYON DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yiğit GARİP

Enstitü Anabilim Dalı : İMALAT MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR

Temmuz 2019

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ELEKTRİK AKIM DESTEKLİ SİNTERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN Ti-48Al ESASLI İNTERMETALİKLERE ALAŞIM ELEMENTİ İLAVESİNİN OKSİDASYON VE SICAK KOROZYON DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yiğit GARİP

Enstitü Anabilim Dalı : İMALAT MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 16/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR **Jüri Başkanı**	**Prof. Dr. Uğur ÖZSARAÇ** **Üye**	**Doç. Dr. Ayşe Şükran DEMİRKIRAN** **Üye**
Prof. Dr. Salim ASLANLAR **Üye**		**Prof. Dr. Şenol YILMAZ** **Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Yigit GARİP
16/07/2019

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması 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 ve kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım. Bu tez çalışmasının hazırlanması, yönlendirilmesi ve değerlendirilmesinde yaptıkları bilimsel katkı ve değerli görüşleriyle bana yol gösteren tez izleme jürimdeki değerli hocalarım Doç. Dr. A. Şükran DEMİRKIRAN ve Prof. Dr. Uğur ÖZSARAÇ'a teşekkür ederim. Ayrıca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Dr. Öğr. Üyesi Nuri ERGİN'e teşekkür ederim.

Görev yaptığım Şehit Hasan Keleş MTAL, Metal Teknolojisi alanı saygıdeğer çalışma arkadaşlarıma her türlü destekleri için teşekkür ederim.

Göstermiş olduğu sonsuz sabır ve destek için eşime yürekten teşekkür ederim. Tüm hayatım boyunca desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme minnet ve teşekkürlerimi ifade etmek isterim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR ..... **ii**
İÇİNDEKİLER ..... **ii**
KISALTMALAR VE SİMGELER ..... **v**
TABLOLAR LİSTESİ ..... **vi**
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **vii**
ÖZET ..... **xiv**
SUMMARY ..... **xv**

BÖLÜM 1.
GİRİŞ **1**

BÖLÜM 2.
TİTANYUM ALÜMİNİD **4**
2.1. Giriş 4
2.2. TiAl Esaslı İntermetaliklerin Tarihsel Gelişimi ve Uygulama Alanları 7
2.3. TiAl Esaslı İntermetaliklerin Mikroyapısı ve Özellikleri 13
2.4. Mikro Yapı Kontrolünün Etkisi 18
2.5. TiAl Esaslı İntermetaliklerin Mekanik Özellikleri 23
2.5.1. Süneklik 23
2.5.2. Çekme davranışı 23
2.5.3. Sürünme direnci 24
2.5.4. Kırılma tokluğu 26
2.6. Alaşım Elementi Etkileri 27
2.7. TiAl Esaslı İntermetaliklerin Üretim Yöntemleri 31
2.7.1. Elektrik akım destekli sinterleme yöntemi (ECAS) 33

BÖLÜM 3.
OKSİDASYON **37**
3.1. Oksit Oluşumu 37
3.2. Oksidasyon Reaksiyonlarının Termodinamiği 39
3.3. Oksit filminin büyümesi 42
3.3.1. Wagner'in oksidasyon teorisi 42

3.4. Oksidasyon Kinetikleri ve Hız Yasaları 44
3.4.1. Logaritmik hız yasası 45
3.4.2. Parabolik hız yasası 46
3.4.3. Lineer hız yasası 49
3.4.4. Kübik hız yasası 49
3.4.5. Oksidasyon hız yasalarının belirlenmesi 50
3.4.6. Reaksiyon hızı ile sıcaklık ilişkisi 50
3.5. Oksit Filmindeki Kusurlar 51
3.5.1. Kusurların oluşumu 53
3.6. Difüzyon 56
3.7. Oksit Filmindeki Gerilmeler 57
3.8. TiAl Esaslı İntermetaliklerin Oksidasyonu 60
3.8.1. Alaşım elementlerinin TiAl esaslı intermetaliklerin oksidasyon davranışına etkileri 64
3.8.1.1. Molibden ilavesinin etkisi 65
3.8.1.2. Tungsten ilavesinin etkisi 67
3.8.1.3. Niyobyum ilavesinin etkisi 68
3.8.1.4. Silisyum ilavesinin etkisi 70
3.8.1.5. Krom ve mangan ilavesinin etkisi 71
3.8.1.6. Diğer alaşım elementlerinin etkisi 74

BÖLÜM 4.
SICAK KOROZYON 76
4.1. Sıcak Korozyon Türleri 79
4.1.1. Yüksek sıcaklık sıcak korozyonu (Tip 1) 81
4.1.2. Düşük sıcaklık sıcak korozyonu (Tip 2) 82
4.2. Sıcak Korozyon Aşamaları 84
4.2.1. Sıcak korozyonun başlangıç aşaması 85
4.2.2. Sıcak korozyonun ilerleme aşaması 85
4.3. Sıcak Korozyon Mekanizması 85
4.3.1. Çözündürme reaksiyonları ve modelleri 86
4.3.1.1. Bazik ve Asidik çözünme modeli 86
4.3.1.2. Bazik çözünme için Goebel-Pettit Modeli 90
4.3.1.3. Rapp-Goto'nın oksit çözünme kriteri 91
4.4. Sıcak Korozyon Test Yöntemleri 99
4.4.1. Brülör testi 100
4.4.2. Fırın testi 100
4.4.3. Pota testi 101
4.4.4. Termogravimetrik test 101

BÖLÜM 5.
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 102
5.1. Giriş 102
5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tozlar Ve Kimyasal Kompozisyonlar 102
5.3. TiAl Esaslı İntermetalikler Numunelerin Üretimi 103
5.4. Metalografik Çalışmalar 105

5.5. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD) 105
5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri 105
5.7. Sertlik ölçümleri 106
5.8. Oksidasyon Deneyleri 106
5.9. Sıcak Korozyon Deneyleri 107

BÖLÜM 6.
BULGULAR VE İRDELEMELER 109
6.1. Giriş 109
6.2. Üretilen Numunelerin XRD Analizleri 111
6.3. SEM-EDS Analizleri 113
6.4. Yoğunluk Ölçümleri 117
6.5. Sertlik Ölçümleri 118
6.6. Oksidasyon Davranışları 119
6.6.1. Ti-48Al-(0,2,10) Cr intermetalik malzemeler 119
6.6.2. Ti-48Al-2Cr-(1,2)Mo-0.5Si intermetalik malzemeler 122
6.6.3. Ti-48Al-2Mn-(1,2)Mo intermetalik malzemeler 125
6.6.4. Oksit ürünlerinin faz analizi 134
6.6.5. Oksit ürünlerinin yüzey morfolojileri 138
6.6.6. Oksit filminin enine kesit incelemeleri 151
6.6.7. Termodinamik ve kinetik açıdan oksidasyon 167
6.7. TiAl Esaslı Intermetaliklerin Sıcak Korozyon Davranışları 170
6.7.1. % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ sıcak korozyon ortamı 170
6.7.1.1. Korozyon ürünlerinin faz analizi 178
6.7.1.2. Sıcak korozyona uğramış TiAl esaslı intermetaliklerin yüzey morfolojileri 183
6.7.1.3. Sıcak korozyona uğramış TiAl esaslı intermetaliklerin enine kesit mikro yapıları 207
6.7.2. % ağ. $75Na_2SO_4$-25NaCl sıcak korozyon ortamı 216
6.7.2.1. Korozyon ürünlerinin faz analizi 219
6.7.2.2. Sıcak korozyona uğramış TiAl esaslı intermetaliklerin yüzey morfolojileri 223
6.7.2.3. Sıcak korozyona uğramış TiAl esaslı intermetaliklerin mikro yapıları 228

BÖLÜM 7.
SONUÇLAR VE ÖNERİLER 234
7.1. Sonuçlar 234
7.2. Öneriler 237

KAYNAKLAR 238

ÖZGEÇMİŞ 254

KISALTMALAR VE SİMGELER

ΔG	: Gibbs serbest enerjisi
ΔH	: Entalpi
ΔS	: Entropi
ΔW	: Ağırlık değişimi
d	: Tane boyutu
ECAS	: Elektrik akım destekli sinterleme
Hv	: Vickers sertlik
K_p	: Oksidasyon hız sabiti
PBR	: Pilling-Bedworth oranı
Q	: Aktivasyon enerjisi
R	: Gaz sabiti
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
σ_y	: Akma mukavemeti

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1 : TiAl esaslı intermetalikler ile titanyum alaşımı ve süper alaşımların özelliklerinin kıyaslanması. 14
Tablo 2.2 : Çeşitli intermetalik bileşiklerin kristal yapı özellikleri. 15
Tablo 3.1 : Çeşitli metal oksitlere ait Pilling-Bedworth oranları. 59
Tablo 3.2 : Alaşım elementlerinin TiAl alaşımlarının oksidasyon direncine etkileri 65
Tablo 3.3: 900°C'de 100 saat süreyle oksidasyon sonrası oluşmuş oksit film kalınlıkları. 72
Tablo 4.1 : Gaz türbin yakıtlarında bulunan kirleticiler. 78
Tablo 4.2 : Deniz suyunun kompozisyonu. 79
Tablo 4.3 : Sıcak korozyon şartlarına bağlı olarak tuz filminde oluşabilecek çözünürlük türleri. 93
Tablo 4.4 : Sıcak korozyon test yöntemlerinin karşılaştırılması. 101
Tablo 5.1 : ECAS yöntemiyle üretilen TiAl esaslı intermetaliklerin kimyasal kompozisyonu (% at). 102
Tablo 5.2 : Üretimde kullanılan tozlar ve özellikleri 103
Tablo 6.1 : Şekil 6.4.'te işaretli noktaların EDS analiz sonuçları (% at.). 116
Tablo 6.2 : ECAS yöntemiyle üretilen numunelerin yoğunlukları. 117
Tablo 6.3 : ECAS yöntemiyle üretilen numunelerin sertlik değerleri. 118
Tablo 6.4 : Şekil 6.5.-6.7.'de ki ağırlık değişim eğrilerine ait denklemler ve korelasyon katsayıları. 127
Tablo 6.5 : TiAl esaslı intermetaliklere ait oksidasyon hız sabitleri ($mg^n\ cm^{-2n}\ h^{-1}$) ve n değerleri. 131
Tablo 6.6 : TiAl esaslı intermetaliklere ait aktivasyon enerji değerleri. 133
Tablo 6.7 : 700-900°C sıcaklık aralığında Al_2O_3 ve TiO_2 oluşturmak için gereken minimum Al ve Ti aktiviteleri. 169
Tablo 6.8 : Sıcaklığa bağlı olarak titanyum ve alüminyumun TiAl içinde difüzyon katsayıları 170
Tablo 6.9 : HSC Chemistry 6 programı kullanılarak olası reaksiyonlar için hesaplanmış Gibbs serbest enerji değerleri (kJ/mol) 221
Tablo 6.10 : Bazı tuzların ve klorürlü bileşiklerin ergime ve kaynama dereceleri . 228

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 : Atomik seviyede bimetalik, katı çözelti, alaşım ve intermetalik bileşiklerin oluşumunun şematik yapısal gösterimi. 5
Şekil 2.2 : TiAl esaslı alaşımların ve diğer yapısal malzemelerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak (a) kopma mukavemeti ve spesifik modül, (b) spesifik mukavamet ve süneklik özelliklerinin karşılaştırılması. 7
Şekil 2.3 : Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ikinci ve üçüncü nesil TiAl esaslı alaşımların spesifik akma mukavemetinin diğer alaşımlarla karşılaştırılması. 9
Şekil 2.4 : a) GEnx motorunda kullanılan TiAl alaşımından yapılmış düşük basınçlı türbin kanat fotoğrafı, (b) düşük basınçlı türbin kanatlarının montaj resmi. 11
Şekil 2.5 : Boeing 787'de kullanılan GEnx-1B uçak motorunun şematik resmi, (a) motorun tamamı, (b) türbinlerin bulunduğu kısım. Türbinlerin bulunduğu bölüm iki yüksek basınçlı kademeden ve 7 düşük basınçlı kademeden oluşmaktadır. 11
Şekil 2.6 : Howmet şirketi tarafından üretilmiş TiAl esaslı turbo şarj türbin çarkı. . 12
Şekil 2.7 : (a) Dört zamanlı bir motorun enine kesiti, (b) TiAl esaslı alaşımdan yapılmış valf. 12
Şekil 2.8 : Ti-Al faz diyagramı. 13
Şekil 2.9 : (a) (α_2)Ti_3Al fazının kafes yapısı (Hegzagonal), (b) (γ) TiAl fazının kafes yapısı (Yüzey Merkezli Tetragonal). 15
Şekil 2.10 : $TiAl_3$ fazının kristal yapısı 17
Şekil 2.11 : Isıl işlem sıcaklıklarına bağlı olarak oluşan temsili mikro yapılar. 18
Şekil 2.12 : TiAl esaslı intermetalik bileşiklere uygulanan ısıl işlem türleri. 19
Şekil 2.13 : Lamel ve eş eksen γ taneli mikro yapıya sahip TiAl esaslı intermetalik bileşiğin kırılma davranışı. 20
Şekil 2.14 : Farklı termo-mekanik işlemler sonucu oluşmuş α_2 (Ti_3Al) fazına ait mikro yapılar. a) Bimodal, b) eş eksenli ve c) lamel mikro yapı. 22
Şekil 2.15 : Alüminyum miktarına bağlı olarak $\alpha_2+\gamma$ ve γ fazlı alaşımların oda sıcaklığında uzama miktarları. 22
Şekil 2.16 : Lamel mikro yapılı malzemeler için, tane boyutu (d) ve lamel genişliği (γ) tasvir edilmekte. 24
Şekil 2.17 : Farklı mikro yapılara sahip TiAl esaslı intermetaliklerin zamana bağlı sürünme gerinim diyagramı. 25
Şekil 2.18 : a) İnce lamelli, b) kaba lamelli mikro yapıya sahip TiAl intermetalik bileşiğin TEM görüntüleri. 26
Şekil 2.19 : İkizlenme deformasyonun TiAl esaslı intermetaliklerin kırılma tokluğuna etkisi. 28

Şekil 2.20 : Bor ilavesiyle tanelerin inceldiğini gösteren optik resimler, (a) Ti-48Al-2Cr-Nb-1B, (b) Ti-48Al-2Cr-Nb. 29
Şekil 2.21 : Ti-47Al-2Mn-2Nb-1B –xC alaşımının 649°C'de ve 276 MPa yük altında sürünme özellikleri. 30
Şekil 2.22 : (a) Alaşım elementlerinin TiAl faz diyagramına etkileri, (b) 10 Nb (at.%) ilavesinin faz diyagramına etkisi. 31
Şekil 2.23 : Rolls-Royce için ekstrüzyon ve dövme yöntemi kullanılarak Ti-45Al-8Nb-0.5(B,C) (at.%) alaşımından üretilen türbin bıçakları. 31
Şekil 2.24 : Homojenizasyon işlemi uygulanan kaba sütunsal taneli TiAl ingotlar. . 32
Şekil 2.25 : Ülkelere göre ECAS yöntemiyle ilgili yayın sayısı. 34
Şekil 2.26 : ECAS yönteminin şematik gösterimi. 35
Şekil 3.1 : Metal yüzeyinde oksit filminin oluşumu, (a) yüzeyde oksijen adsorbsiyonu, (b) oksit çekirdeklerinin oluşumu, (c) oksit çekirdeklerinin yanal büyümesi, (d) oksit filminin büyümesi. 38
Şekil 3.2 : Oluşan çatlaklar sonucu oksit filminin koruyuculuğunu kaybetmesi. 39
Şekil 3.3 : Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bazı önemli oksitler için standart serbest enerji oluşumunu gösteren Ellingham-Richardson diyagramı. 42
Şekil 3.4 : (a) Taşınım işleminde metal katyonlarının baskın olduğu durum, (b) oksijen anyonlarının baskın olduğu durum resmi. 44
Şekil 3.5 : Farklı oksidasyon hızı yasaları için oksidasyon süresine bağlı olarak oksit kalınlığının değişiminin şematik gösterimi. 45
Şekil 3.6 : Bazı metal oksitlere ait parabolik hız sabitlerinin Arrhenius grafiği. 48
Şekil 3.7 : Çeşitli oksitlerin serbest oluşum enerjisine karşı parabolik hızın termo-kinetik haritası. 48
Şekil 3.8 : Kristal kafes içinde kusurların şematik gösterimi. 52
Şekil 3.9 : Alaşım ve oksit filmi boyunca gerçekleşen difüzyon prosesi. 57
Şekil 3.10 : a) Oksit filminin üstten görünüşü, bölgesel dökülmelerin oluşumu, b) oksit filminin kıvrılması ve dökülmesi. 58
Şekil 3.11 : Alüminyum içeriğine bağlı olarak değişen TiAl esaslı intermetaliklere ait oksit film yapıları. 62
Şekil 3.12 : (a) Farklı Al içeriğine sahip TiAl alaşımlarının farklı sıcaklıklarda 100 saat oksidasyon sonrasında elde edilen ağırlık değişim grafiği, (b) zamana bağlı olarak Al içeriğinin (% ağ.) ağırlık değişimine etkisi. 64
Şekil 3.13 : 800-1000°C sıcaklık aralığında 100 saat süreyle gerçekleştirilen oksidasyon testinde Ti-48Al (at. %) alaşımına farklı miktarlarda Mo içeriğinin etkisi. 66
Şekil 3.14 : Molibden ilaveli ve ilavesiz TiAl alaşımının oksit film yapısı. 67
Şekil 3.15 : Ti-48Al alaşımına ilave edilen farklı alaşım elementi ve miktarlarının ağırlık artışına etkileri. 67
Şekil 3.16 : Ti-48Al-2W, Ti-47Al, Ti-51Al, Ti-48Al-2Cr-2Nb (at. %) alaşımlarına ait ağırlık artışı eğrileri, (a) 1000 ve 1050°C'de gerçekleştirilmiş izotermal oksidasyon testi, (b) 900 ve 1000°C'de gerçekleştirilmiş döngüsel oksidasyon testi. 68
Şekil 3.17 : TiAl alaşımlara ait şematik oksit yapısı, (a) alaşım elementi ilavesiz TiAl, (b) Nb ilaveli TiAl. 69
Şekil 3.18 : Ti-49Al-xSi alaşımının 900°C'de zamana bağlı olarak ağırlık artışı. 71
Şekil 3.19 : Cr, Mn ve V ilavelerinin Ti-48Al alaşımına etkileri. 73

Şekil 3.20 : Ti-50Al ve Ti-50Al-10Cr (at. %) alaşımlarının farklı sıcaklıklarda zamana bağlı ağırlık değişim grafikleri. 74
Şekil 3.21 : Ti-50Al (at.%) alaşımına eklenmiş çeşitli nadir toprak elementlerinin 900°C'de alaşımın oksidasyon direncine etkileri. 75
Şekil 4.1 : Sıcak korozyon prosesine genel bakış. 78
Şekil 4.2 : Sıcak korozyon türleri ve oksidasyonun sıcaklığa bağlı olarak korozyon hızının karşılaştırmanın şematik gösterimi. 80
Şekil 4.3 : Sıcak korozyona maruz kalmış gaz türbin kanatçığının makroskobik görünümü. 82
Şekil 4.4 : Na_2SO_4-$NiSO_4$ faz diyagramı. 83
Şekil 4.5 : Sıcak korozyon sonrası oyukların oluşumu. 83
Şekil 4.6 : Sıcak korozyon aşamalarının şematik gösterimi. 84
Şekil 4.7 : 900°C'de Na-S-O sistemi için faz kararlılık diyagramı 87
Şekil 4.8 : 927°C'de bazikliğin bir fonksiyonu olarak (log a_{Na2O}) Na_2SO_4 içinde NiO'nun çözünürlüğü. 89
Şekil 4.9 : Şematik olarak saf nikelin Na_2SO_4 kaynaklı sıcak korozyon mekanizması, (a) Nikelin oksidasyonu sonucu oluşan oksijen aktivite gradyanı, (b) Kükürttün metalin içine difüze olması ve oksijen iyonlarının NiO ile reaksiyona girerek nikelat iyonlarını oluşturması, (c) Eriyik sülfat içinde koruyucu olmayan ve gözenekli NiO oluşumu. .. 91
Şekil 4.10 : Negatif çözünürlük gradyanı sonucu oluşan koruyucu olmayan MO'e ait şematik gösterim. 92
Şekil 4.11 : 900°C'de Na_2SO_4 tuzu içinde bulunan ön oksidasyona tabi tutulmuş nikelin ölçülen oksijen aktivitesi ve baziklik verileri. NiO'nun kararlılık alanında ki kesikli çizgi NiO'nun minumum çözünürlüğünü temsil etmektedir. 94
Şekil 4.12 : (a) Rapp-Goto kriteri esas alınarak uygulanan bazik çözünme sonrası oluşan konsantrasyon gradyanı, (b) Negatif çözünürlük gradyanın oluşması için, oksit/tuz ara yüzeyinde ki oksit çözünürlüğünün tuz/hava ara yüzeyindekinden yüksek olmalıdır. 95
Şekil 4.13 : a) Rapp-Goto kriteri esas alınarak uygulanan asidik çözünme sonrası oluşan konsantrasyon gradyanı, (b) Negatif çözünürlük gradyanın oluşması için, oksit/tuz ara yüzeyinde ki oksit çözünürlüğünün tuz/hava ara yüzeyindekinden yüksek olmalıdır. 96
Şekil 4.14 : Gradyanın oluşmaması nedeniyle oksit çözünürlüğünün gerçekleşmediğini gösteren şematik. 96
Şekil 4.15 : 927°C'de Na_2SO_4 içinde çeşitli oksitler için ölçülen çözünürlükler. 97
Şekil 4.16 : 900°C'de Na_2SO_4 ve $0.7Na_2SO_4$-$0.3NaVO_3$ içinde CeO_2'nin ölçülen çözünürlükleri. 99
Şekil 5.1 : Numune üretiminde kullanılan kalıplar. 104
Şekil 5.2 : ECAS yönteminin şematik olarak gösterimi. 104
Şekil 5.3 : Üretilen numunelerin şekil ve boyutları. 105
Şekil 5.4 : Oksidasyon ve sıcak korozyon testlerinin gerçekleştirildiği elektrik direnç fırını. 106
Şekil 5.5 : Tuz karışımı bulunan alümina pota içindeki numunenin şematik gösterimi. 107
Şekil 5.6 : Sıcak korozyon testinin 1 döngüsünün şematik gösterimi. 108

Şekil 6.1 : Elementel Ti ve Al tozlarının sinterlenme mekanizmasının şematik gösterimi, (a) $TiAl_3$, (b) TiAl ve (c) Ti_3Al'un oluşumu. 110
Şekil 6.2 : TiAl intermetalik fazların serbest oluşum enerjisindeki sıcaklığın bir fonksiyonu olarak. 110
Şekil 6.3 : ECAS yöntemiyle üretilen TiAl esaslı intermetaliklerin XRD analizleri. 112
Şekil 6.4 : ECAS yöntemiyle üretilmiş TiAl esaslı intermetaliklerin SEM fotoğrafları ve noktasal EDS analizleri. 114
Şekil 6.5 : Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-10Cr (% at.) intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel oksidasyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri, a) 700°C, b) 800°C ve c) 900°C..... 121
Şekil 6.6 : Ti-48Al-2Cr-1Mo, Ti-48Al-2Cr-2Mo ve Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si (% at.) intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel oksidasyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri, a) 700°C, b) 800°C ve c) 900°C.. 124
Şekil 6.7 : Ti-48Al-2Mn, Ti-48Al-2Mn-1Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo (% at.) intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel oksidasyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri, a) 700°C, b) 800°C ve c) 900°C. 126
Şekil 6.8 : Oksidasyon üssünü (n) belirleyebilmek için çizilen log (ΔW)-log (t) grafikleri (a) 700°C, (b) 800°C ve (c) 900°C. 129
Şekil 6.9 : TiAl esaslı intermetaliklerin aktivasyon enerjisini hesaplamak için çizilen 1/T'ye karşı ln (kp) grafiği. 132
Şekil 6.10 : 700°C'de 180 saat oksidasyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri. 134
Şekil 6.11 : 800°C'de 180 saat oksidasyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri. 136
Şekil 6.12 : 900°C'de 180 saat oksidasyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri. 137
Şekil 6.13 : 700°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 139
Şekil 6.14 : 700°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 141
Şekil 6.15 : 700°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri 142
Şekil 6.16 : 800°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 143
Şekil 6.17 : 800°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri Yatay tam sayfa şekil. 145
Şekil 6.18 : 800°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 147
Şekil 6.19 : 900°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 148
Şekil 6.20 : 900°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 150
Şekil 6.21 : 900°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 151
Şekil 6.22 : Ti-48Al bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C..... 152

Şekil 6.23 : Ti-48Al-2Cr bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 153
Şekil 6.24 : Ti-48Al-10Cr bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C 156
Şekil 6.25 : Ti-48Al-2Cr-1Mo bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 157
Şekil 6.26 : Ti-48Al-2Cr-2Mo bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 157
Şekil 6.27 : . Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C 159
Şekil 6.28 : Ti-48Al-2Mn bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 160
Şekil 6.29 : Ti-48Al-2Mn-1Mo bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 161
Şekil 6.30 : Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 162
Şekil 6.31 : 700-900°C'de oksidasyon reaksiyonları için HSC Chemistry 6.0 programı vasıtasıyla hesaplanan Gibbs serbest enerji diyagramı. 168
Şekil 6.32 : (% at.) Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-10Cr intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel sıcak korozyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri, a) 700°C, b) 800°C ve c) 900°C..... 171
Şekil 6.33 : (% at.) Ti-48Al-2Cr-1Mo, Ti-48Al-2Cr-2Mo ve Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel sıcak korozyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri, a) 700°C, b) 800°C ve c) 900°C. 174
Şekil 6.34 : Ti-48Al-2Mn, Ti-48Al-2Mn-1Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo (% at.) intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel sıcak korozyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri, a) 700°C, b) 800°C ve c) 900°C.. 177
Şekil 6.35 : 700°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri..... 178
Şekil 6.36 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri..... 179
Şekil 6.37 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri..... 182
Şekil 6.38 : 700°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 184
Şekil 6.39 : 700°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 186
Şekil 6.40 : 700°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 187
Şekil 6.41 : 800°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 189
Şekil 6.42 : 800°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 190
Şekil 6.43 : 800°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri. 192

Şekil 6.44 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 193
Şekil 6.45 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 194
Şekil 6.46 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 194
Şekil 6.47 : 900°C'de 180 saat % ağ. $75Na_2SO_4–25K_2SO_4$ ortamına maruz bırakılmış numunelerin yüzey görünümleri. 195
Şekil 6.48 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 196
Şekil 6.49 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 197
Şekil 6.50 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 197
Şekil 6.51 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 198
Şekil 6.52 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 198
Şekil 6.53 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 199
Şekil 6.54 : Al-O-S sistemine ait 900°C için faz kararlılık diyagramı. 201
Şekil 6.55 : Na_2SO_4 ortamına maruz bırakılmış numunelerin yüzeylerinde nodül oluşum sürecini açıklayan şematik resim. 206
Şekil 6.56 : Ti-48Al bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 208
Şekil 6.57 : Ti-48Al-2Cr bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 209
Şekil 6.58 : Ti-48Al-10Cr bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 210
Şekil 6.59 : Ti-48Al-2Cr-1Mo bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 211
Şekil 6.60 : Ti-48Al-2Cr-2Mo bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 212
Şekil 6.61 : Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 213
Şekil 6.62 : Ti-48Al-2Mn bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 214
Şekil 6.63 : Ti-48Al-2Mn-1Mo bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 215
Şekil 6.64 : Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C. 216
Şekil 6.65 : 800°C'de TiAl esaslı intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel sıcak korozyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafiği. 217

Şekil 6.66 : NaCl- Na_2SO_4 faz diyagramı 219
Şekil 6.67 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri..... 220
Şekil 6.68 : HSC Chemistry 6 programı kullanılarak belirlenen klorürlü bileşiklerin buhar basınçları..... 222
Şekil 6.69 : NaCl içeren bir ortamda sıcak korozyon mekanizmasının şematik gösterimi. 223
Şekil 6.70 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 224
Şekil 6.71 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 224
Şekil 6.72 : 800°C'de 180 saat % ağ. Na_2SO_4–25NaCl ortamına maruz bırakılmış malzemelerin yüzey görünümleri. 225
Şekil 6.73 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 226
Şekil 6.74 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri. 227
Şekil 6.75 : 800°C'de 180 saat % ağ. Na_2SO_4–25NaCl ortamına maruz bırakılmış malzemelerin yüzey görünümleri. 228
Şekil 6.76 : Ti-48Al bileşimli numunenin 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi. 229
Şekil 6.77 : Ti-48Al-2Cr bileşimli numunenin 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi. 230
Şekil 6.78 : Ti-48Al-2Mn bileşimli numunenin 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi. 231
Şekil 6.79 : Ti-48Al-2Cr-2Mo bileşimli numunenin 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi. 232
Şekil 6.80 : Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunenin 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi 233

ELEKTRİK AKIM DESTEKLİ SİNTERLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN Ti-48Al ESASLI İNTERMETALİKLERE ALAŞIM ELEMENTİ İLAVESİNİN OKSİDASYON VE SICAK KOROZYON DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, TiAl esaslı intermetalik malzemeler elektrik akım destekli sinterleme (ECAS) yöntemiyle üretilmiştir. Cr, Mn, Mo ve Si alaşım elementlerinin malzemenin oksidasyon ve sıcak korozyon davranışlarına etkileri incelenmiştir. Oksidasyon ve sıcak korozyon testleri döngüsel şartlar altında 700, 800 ve 900°C'de 180 saat süreyle atmosfere açık ortamda gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin sıcak korozyon testleri % ağ. Na_2SO_4-25K_2SO_4 ve Na_2SO_4-25NaCl tuz bileşimlerinden oluşan bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Üretilen TiAl esaslı intermetaliklerin Ti_3Al ve TiAl fazlarından oluştuğu XRD analizi vasıtasıyla tespit edilmiştir. % at. 10Cr ilaveli malzemede bu fazların yanı sıra nispeten düşük şiddete sahip $Al_{0.67}Cr_{0.08}Ti_{0.25}$ fazı da gözlenmiştir. Üretilen malzemelerin yoğunlukları Arşimet prensibine göre ölçülmüş olup düşük poroziteye sahip oldukları görülmüştür. Malzemelerin oksidasyon ve sıcak korozyon davranışları birim alandaki ağırlık değişim esasına göre değerlendirilmiştir. Mo ve Si ilaveleri malzemelerin oksidasyon hızını önemli derece azaltmıştır. % at. 2 Cr-Mn ilavelerinin ise oksidasyon hızını arttırdığı tespit edilmiştir. Oksidasyon için hesaplana aktivasyon enerji değerleri 50 ila 212 kJ mol^{-1} arasında değişmektedir. XRD analizleri, oksidasyon ürünlerinin TiO_2 ve Al_2O_3 fazlarından oluştuğunu göstermiştir. Sıcaklığın artışıyla birlikte yüzeyde oluşmuş TiO_2 tane boyutunun arttığı gözlenmiştir. Enine kesit SEM görüntüleri oksit film yapısının çok katmanlı olduğunu göstermiştir. Yüzeyden içe doğru oksit film yapısı TiO_2/Al_2O_3/TiO_2+Al_2O_3 tabakalarından oluştuğu SEM-EDS analizi ile tespit edilmiştir. 700 ve 800°C'de % ağ. Na_2SO_4-25K_2SO_4 ortamında 180 saat sıcak korozyon sonrası malzemelerin yüzeylerinde oluşmuş korozyon ürünlerinin TiO_2 ve Al_2O_3 fazlarından oluştuğu XRD analizleri ile tespit edilmiştir. Sıcaklığın 900°C'ye yükseltilmesiyle bu fazların yanı sıra XRD analiz sonuçlarında $Na_2Ti_3O_7$ fazı da gözlenmiştir. Üretilen malzemeler korozyon ortamına 700 ve 800°C'de daha yüksek direnç sergilediği fakat 900°C'de malzemelerin yüzeylerinde dökülmelerin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca 900°C'de korozyon sonrası yüzeyde oyukların ve gözeneklerin oluştuğu SEM görüntülerinden görülmüştür. Sodyum sülfata % ağ. 25 sodyum klorür ilavesiyle korozyon ortamının daha agresif olduğu bu nedenle malzemelerin daha şiddetli korozyona maruz kaldığı tespit edilmiştir. 800°C'de korozyon sonrası TiO_2, TiO, Al_2O_3, $Na_2Ti_9O_{19}$ ve $Na_4Ti_5O_{12}$ fazları tespit edilmiştir. SEM incelemeleri yüzeyde birçok çatlağın ve dökülmelerin olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte yüzeye paralel birçok çatlağın oluştuğu enine kesit SEM fotoğraflarından görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Elektrik akım destekli sinterleme (ECAS), TiAl, Oksidasyon, Sıcak korozyon, Alaşım elementi

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ALLOYING ELEMENTS ON OXIDATION AND HOT CORROSION BEHAVIOR OF THE Ti-48Al BASED INTERMETALLICS PRODUCED BY ELECTRIC CURRENT ACTIVATED SINTERING METHOD

SUMMARY

In this study, TiAl based intermetallic materials were produced by electric current activated sintering (ECAS) method. The effects of Cr, Mn, Mo and Si alloying elements on oxidation and hot corrosion behavior of materials were investigated. Oxidation and hot corrosion tests were carried out under cyclic conditions at 700, 800 and 900°C for 180 hours in the air. Hot corrosion tests of the materials were carried out in a medium composed of % wt. Na_2SO_4-25K_2SO_4 and Na_2SO_4-25NaCl salt compositions. XRD analysis revealed that the produced intermetallics consist of Ti_3Al and TiAl phases. İn the case of % at. 10 Cr added, it was also found that $Al_{0.67}Cr_{0.08}Ti_{0.25}$ phase with relatively low intensity. The density of the produced materials was measured according to the Archimedes principle and it was found to have low porosity. Oxidation and hot corrosion behaviors of materials were evaluated based on the weight change per unit area. The addition of Mo and Si significantly reduced the oxidation rate of the materials. İt was determined that the addition of % at. 2 Cr-Mn increase the oxidation rate of the materials. The activation energy values calculated for the oxidation ranged from 50 to 212 kJ mol^{-1}. XRD analyzes showed that oxidation products consisted of TiO_2 and Al_2O_3. With the increase in temperature, the size of TiO_2 grain formed on the surface increased. SEM images of the cross-section have shown that the oxide film structure was multi-layered. It was determined by using SEM-EDS analysis that oxide film structure developed on the surfaces consisted of TiO_2/Al_2O_3/TiO_2+Al_2O_3 from surface to inside. After 180 h corrosion at 700 and 800°C in % wt. Na_2SO_4-25K_2SO_4, the products of corrosion on the surface detected by XRD were TiO_2 and Al_2O_3. By increasing the temperature to 900°C, $Na_2Ti_3O_7$ phase also was observed in the XRD analysis results. Intermetallic materials at 700 and 800°C exhibited good corrosion behavior, but the corrosion rate of them at 900°C increased significantly. However, after at 900°C corrosion, the presence of pits and pores on the surface were seen from SEM images. It has been determined that the corrosion environment is more aggressive by adding % wt. 25 sodium chloride to sodium sulphate and therefore the materials are exposed to more severe corrosion. TiO_2, TiO, Al_2O_3, $Na_2Ti_9O_{19}$ and $Na_4Ti_5O_{12}$ phases were determined after corrosion at 800°C. SEM examinations showed that there were many cracks and exfoliation on the surface. Furthermore, the cross-sectional images indicated that many cracks parallel to the surface.

Keywords: Electric current assisted sintering (ECAS), TiAl, Oxidation, Hot corrosion, Alloying element

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Havacılık-uzay, gaz türbin, otomotiv ve enerji üretim endüstrisinin gelişmesiyle birlikte yüksek sıcaklık mühendislik malzemelerine olan ilgi giderek artmaktadır. Bu uygulama alanları yüksek mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek yorulma mukavemeti, yüksek sürünme direnci, yüksek kırılma tokluğu ve yüksek sıcaklıkta mükemmel oksidasyon ve korozyon direncine sahip malzemelere ihtiyaç duymaktadır.

Son yıllarda, intermetaliklerin yapısal malzeme olarak kullanılmasına büyük ilgi gösterilmektedir. İntermetalikler, kristal yapıları ve özellikleri bakımından ana malzemelerinden tamamen farklı olan metaller arası bileşiklerdir. İntermetalik bileşiklerde bağlar hem metalik hem de kovalent karakterdedir ve bu nedenle yüksek elastik modülün yanı sıra yüksek mukavemet, yüksek sürünme direnci, yüksek sıcaklıkta mikro yapı kararlılığı göstermektedir. Dolayısıyla intermetalik bileşikler yüksek sıcaklık malzemeleri olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler (Kothari, Radhakrishnan ve Wereley, 2012; Wang, 2014). Fakat intermetalik bileşikler metalik alaşımlardan farklı olarak uzun mesafeli düzenli kristal yapıya sahip oldukları için deformasyon modları sınırlandırılmıştır. Bu nedenle intermetalik bileşikler yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet ve oda sıcaklığında düşük süneklik ve kırılma tokluğuna sahiptirler (Dudziak, 2014).

TiAl esaslı intermetalikler düşük yoğunluk (3.9-4.2 g cm^{-3}), yüksek spesifik mukavemet, iyi sürünme direnci (500 saat sonrası % 1 şekil değiştirme), yüksek Young modülü, orta dereceli yüksek sıcaklıklara kadar iyi oksidasyon ve korozyon direnci, yüksek sıcaklıkta yüksek sertlik ve yüksek ergime noktası gibi üstün özelliklere sahip olduklarından dolayı otomotiv, havacılık ve gaz türbin endüstrisi uygulamaları için potansiyel aday malzemelerdir. Titanyum esaslı intermetalik bileşiklerin teknolojik açıdan en önemlileri üçlü veya dörtlü ilaveli Ti-48Al bileşime

sahip malzemeler olup iki fazlı Ti_3Al+TiAl ($\alpha_2+\gamma$) mikroyapı ile karakterize edilmektedir. Ayrıca bu malzemeler geleneksel titanyum alaşımlarından daha üstün oksidasyon ve korozyon direncine sahiptirler. TiAl esaslı intermetalikler, türbin motorlarında kullanılan ve yaklaşık iki kat daha fazla yoğunluğa sahip olan Nikel esaslı süper alaşımlara alternatif bir malzeme olduğu düşünülmektedir. Nikel esaslı süper alaşımdan yapılmış gaz türbinlerinin TiAl esaslı alaşımlarla değiştirilmesi sonucunda ağırlıkta (% 20-30), yakıt tüketiminde (% 20), gürültüde (% 50) ve NOx emisyonlarında (% 80) azalma meydana gelmektedir (Viswanathan, Kartikeyan, ve Mills, 2001; Haanappel, ve Stroosnijder,1998; Chang, 2007; Xiong, Guan, Zhu ve Wang, 2006; Hui-ren, Zhong-lei, Wen-shuai, Xiao-ran, Zi-qiang, Liang ve Yong, 2008; Wua, Hwang, Hagihara ve Umakoshi, 2006; Yao ve Marek, 1995; Cong-zhang, Yong, Lan, Bin, Wei, Yue-hui, ve Bai-yun, 2012; Shulong, Lijuan, Hongbao ve Yuyong, 2013;Bewlay, Nag, Suzuki, ve Weimer, 2016).

TiAl esaslı intermetalikler yapısal uygulamalar için büyük bir potansiyele sahip olmasına rağmen oda sıcaklığında sahip olduğu düşük süneklik (% 1-2) ve kırılma tokluğu (10-25 MPa $m^{1/2}$) özellikleri sorun teşkil etmektedir (Bewlay ve diğerleri, 2016; Brotzu, Felli ve Pilone, 2014). Ayrıca bu malzemelerin kullanım alanını sınırlayan diğer bir faktör ise, 800°C'nin üzerinde yüzeyde koruyucu olmayan TiO_2 veya TiO_2+$A1_2O_3$ karışımı bir oksit filminin oluşumu alaşımlarda yetersiz oksidasyon direncine yol açmaktadır (Wu, Song, Hou, Cao, Tang ve Zheng, 2018; Jung ve Kim, 2002).

Havacılık endüstrisinde kullanılan TiAl esaslı alaşımların sadece oksidasyona karşı dirençli değil aynı zamanda sıcak korozyona da karşı dayanıklı olması beklenmektedir (Tang, Wang ve Wu, 1999). Alaşımın yüzeyinde oluşmuş koruyucu oksit tabakaların hasarını hızlandırabilen Na_2SO_4, K_2SO_4, NaCl, V_2O_5 ve $NaVO_3$ gibi tuz içeren maddelerin varlığından dolayı sıcak korozyon gaz türbinlerinde ciddi bir sorundur. Na_2SO_4, yanma esnasında sodyum ve kükürdün reaksiyonu sonucu oluşmakta ve sıcak korozyonun en önemli etkenlerindendir. Özellikle deniz ortamında bulunan NaCl su buharı tarafından gaz türbin motoruna taşınabilmekte ve yakıtta impürite olarak bulunan sülfür ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesi sonucu TiAl esaslı alaşımlar sıcak korozyona maruz kalmaktadır (Qiao, Kong ve

Guo, 2018; Salehnasab, Poursaeidi, Mortazavi ve Farokhian, 2016; Eliaz, Shemesh ve Latanision, 2002; Zhao, Xu, Ma, ve Gong, 2011). Bu alaşımların sıcak korozyon davranışı yeterince iyi anlaşılamamıştır ve tuz ortamındaki korozyon davranışları deneysel şartlara bağlı olduğu birçok araştırmacı tarafından bildirilmiştir (Tang, Wang ve Wu, 1999; Zhang, Li ve Gao, 2002).

Ergitme-döküm ve toz metalürjisi, titanyum alüminidlerin üretiminde kullanılan popüler yöntemlerdendir. Ergitme çoğunlukla vakum ark ergitme fırınları ve indüksiyon ocaklarında gerçekleştirilmektedir. Döküm yönteminde karşılaşılan homojensizlik, bölgesel olarak değişen mikroyapı ile yoğunluk farklılıkları ve çekinti hataları gibi problemler toz metalürjisinde meydana gelmemektedir (Kothari ve diğerleri, 2012). Ekonomik açıdan toz metalürjisi, uçak, otomotiv, elektronik gibi çeşitli endüstriyel alanlarda uygulanarak karmaşık parçaların üretilmesine olanak sağlayan en avantajlı yöntemdir (Durejko, Ziętala ve Bojar, 2015). Geleneksel sinterlemeye alternatif bir sinterleme tekniği olan elektrik akım destekli sinterleme (ECAS) yöntemi bir kalıp içeresinde soğuk şekillendirilerek kompakt hale getirilmiş ya da şekillendirilmemiş tozların üzerinden geçen elektrik akımı ile birlikte mekanik basıncın uygulandığı bir yoğunlaştırma ya da sentezleme prosesidir. ECAS, sıcak presleme veya basınçsız sinterleme gibi geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında düşük sinterleme sıcaklığı, daha kısa sinterleme süresi, daha hızlı ısıtma hızı, düşük enerji tüketimi, koruyucu atmosfere ihtiyaç duyulmaması, başlangıç tozların özelliklerine daha az duyarlılık ve yüksek teorik yoğunluğa sahip malzemelerin üretilmesi gibi üstünlüklere sahiptir (Cordier, Kleitz ve Steil, 2012; Grasso, Sakka ve Maizza, 2009; Orru, Licheri, Locci, Cincotti ve Cao, 2009;Yurlova, Demenyuk, Lebedeva, Dudina, Grigoryev ve Olevsky, 2014). Söz konusu bu üstünlükler ECAS yöntemini teknolojik açıdan cazip hale getirmektedir. Bu çalışmada geleneksel sinterleme yöntemlerine göre üstün özellikre sahip olan elektrik akım destekli sinterleme yöntemiyle üretilen Ti-48Al esaslı intermetaliklerin oksidasyon ve sıcak korozyon özelliklerine alaşım elementlerinin etkisi araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. TİTANYUM ALÜMİNİD

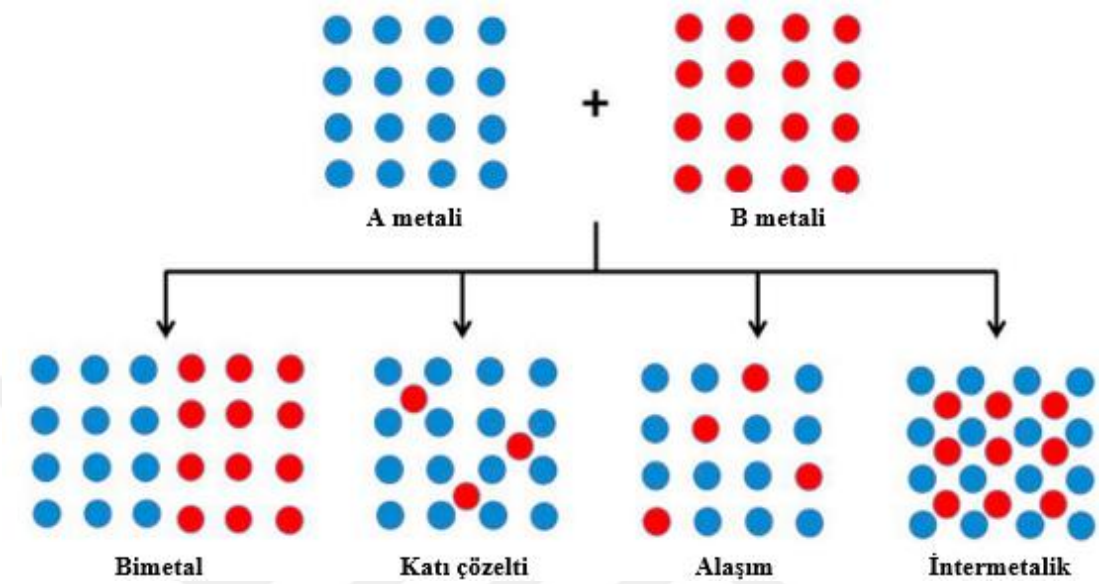
2.1. Giriş

İntermetalik bileşikler düzenli yapıda ve genellikle dar bir kompozisyon aralığında belirli stokiyometriye sahip iki veya daha fazla metal veya yarı metal element içeren katı fazlar olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca intermetalikler, karışık bağları (metalik ve kovalent) ve düzenli yapısından dolayı manyetik, süper iletkenlik ve kimyasal kararlılık gibi üstün özelliklere sahiptirler (Jiang, He, ve Liu, 2018).

İntermetalik fazlar 1950'li yılların başlarında klasik yapısal alaşımların küçük bir bileşeni olarak kabul edilmekteydi. Fakat 20. yüzyılın son on yılında intermetalik malzemeler üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Alüminyum ve geçiş metalleri arasında oluşmuş intermetalik fazların teknoloji-yapı-özellik ilişkisi üzerine çok fazla araştırma gerçekleştirilmiştir (Durejko ve diğerleri, 2015).

Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi A ve B gibi iki metal bir araya getirildiğinde dört farklı olasılık meydana gelebilir. İlk olasılık A ve B'nin ayrı fazlar olarak bulunduğu bimetalik yapıdır. Bu yapıda A, B'nin kristal kafesi içinde herhangi bir şekilde yer almaksızın A ve B ayrı fazlar olarak bulunmaktadır. Bimetalik için en iyi örnek çekirdek-kabuk (core-shell) yapısıdır. İkincisi, iki metal belirli bir bileşim aralığında katı bir çözelti oluşturabilir. Hume-Rothery kuralları sağlandığında A_B katı çözeltisinde çok düşük konsantrasyondaki B metali (çözünen), A metalinin (çözen) kristal kafesindeki ara yerlere yerleşebilir. Ayrıca A metalinin kristal yapısında değişiklik meydana gelmez. Üçüncü olasılıkta ise, A_xB_{1-x} olarak ifade edilebilecek bir alaşımda, A metali B metalinin kristal kafesinde gelişi güzel yerleşerek çözünürlük sınırları dâhilinde herhangi bir yapısal değişiklik meydana getirmeksizin katı çözelti oluşturabilir. Son olarak, A_xB_y olarak ifade edilebilecek olan intermetalik bileşik A ve B metalleri arasında oluşmuş ve bileşiği oluşturan elementlerden tamamen farklı olarak düzenli yapıya sahiptir. Örneğin, belirli reaksiyon koşullarında

YMK kristal yapıya sahip Pd ve Cu metalleri eşit oranlarda bir araya getirildiğinde, $Pd_{0.5}Cu_{0.5}$ (YMK) alaşımına kıyasla tamamen farklı kristal yapıya sahip (HMK) PdCu intermetalik bileşiği oluşturulabilir (Marakatti ve Peter, 2018).



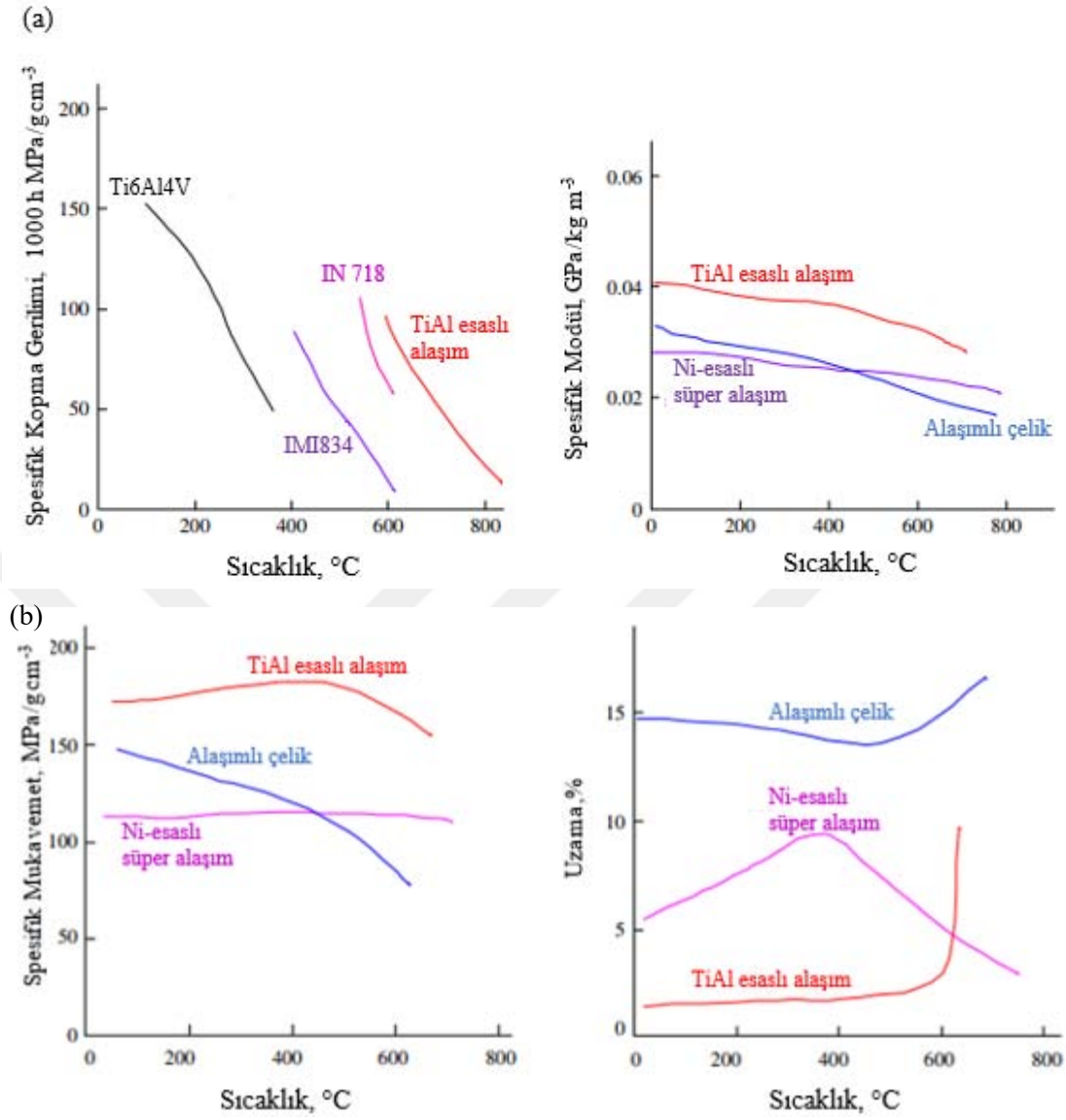
Şekil 2.1 : Atomik seviyede bimetalik, katı çözelti, alaşım ve intermetalik bileşiklerin oluşumunun şematik yapısal gösterimi (Marakatti ve Peter, 2018).

Bu tür bileşikler A_3B, AB, AB_2, AB_5 ve A_6B_{23} gibi belirli stokiyometrik kompozisyonlarla karakterize edilmektedir. A ve B atomları kristal yapıda gelişi güzel olmayacak şekilde kendilerine ait konumlara belirli bir düzen içiresinde yerleşirler. Alaşımlardan farklı olarak intermetalik bileşikler uzun mesafede düzenli kristal yapıya sahip olmakla birlikte dar kompozisyon aralıklarında ve bazı şartlarda tek bir kompozisyonda oluşmaktadır. İntermetaliklerin fiziksel özellikleri kendilerini oluşturan bileşenler ile aynı olması gerekmez. Örneğin iletken başlangıç malzemelerden oluşmuş bir intermetalik bileşik, yarı iletken özelliğe sahip olabilmektedir (Buschqw, 1977).

Farklı atomlar arasında güçlü metalik bağlarla karakterize edilen intermetalik bileşikler mekanik özellikleri bakımından süper alaşımlar ve seramikler arasında yer almaktadır. İntermetalik bileşiklerde bağ yapısının kurulmasıyla kristal yapı, düzenlenme, düşük ve yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet ve zayıf süneklik meydana gelmektedir. Karışık kristal yapıları, büyük Burgers vektörleri, yüksek kafes gerilmeleri, yetersiz kayma sistemleri, çapraz kaymanın teşvik edilmemesi ve

tane sınır uyumu eksikliği nedeniyle intermetalik malzemeler düşük kopma uzaması ve zayıf kırılma tokluğuna sahiptiler (Datta, Du ve Burnell, 2005).

Titanyum alüminidler, otomotiv endüstrisi, enerji üretim türbinleri ve uçak motorları gibi uygulama alanlarında kullanılan üstün fiziksel ve mekanik özellikleri bünyesinde bulunduran önemli bir alaşım sınıfını temsil etmektedir. Bu intermetalik malzemeler düzenli yapılarından dolayı yüksek ergime noktası, düşük yoğunluk, yüksek elastik modül, iyi oksidasyon ve korozyon özelliği, düşük difüzyon katsayısı ve üstün yapısal kararlılık gibi öne çıkan termo-fiziksel özelliklere sahiptirler (Lapin, 2009). Şekil 2.2.'de TiAl esaslı intermetalikler ile diğer yüksek sıcaklık malzemelerin özellikleri karşılaştırılmıştır. Şekil 2.2. (a) TiAl esaslı intermetalik alaşımın Ni-esaslı süper alaşıma, Ti alaşımına ve alaşımlı çeliğe göre daha üstün kopma mukavemeti ve spesifik modüle sahip olduğu görülmektedir. Şekil 2.2. (b), oda sıcaklığı ve 800°C arasındaki sıcaklığın bir fonksiyonu olarak malzemelerin çekme özelliklerini göstermektedir. Titanyum esaslı intermetalikler karşılaştırılan alaşımlara göre daha yüksek spesifik mukavemet özelliği sergilemektedir. Spesifik mukavemeti diğer malzemelerinkinden daha yüksek olmasına rağmen oda sıcaklığındaki süneklik özelliği iyi değildir ve TiAl esaslı alaşımlar için bu değer yaklaşık olarak % 1 dir. Düşük süneklik özelliği, TiAl esaslı alaşımların yapısal bileşenler olarak uygulanmasındaki en büyük problemdir, çünkü %1olan süneklik değeri genellikle minimum kabul edilebilir seviyedir. Döküm TiAl alaşımlar bile bu seviyeye nadiren ulaşmaktadır (Wu, 2006).



Şekil 2.2 : TiAl esaslı alaşımların ve diğer yapısal malzemelerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak (a) kopma mukavemeti ve spesifik modül, (b) spesifik mukavamet ve süneklik özelliklerinin karşılaştırılması (Wu, 2006).

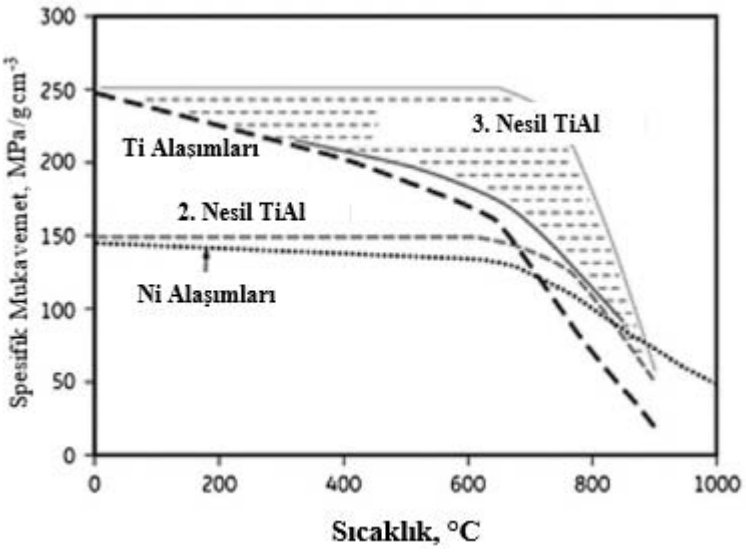
2.2. Tial Esaslı İntermetaliklerin Tarihsel Gelişimi ve Uygulama Alanları

TiAl alaşımlarının mekanik özellikleri üzerine yapılan ilk çalışma 1950'lere dayanmaktadır. O yıllarda McAndrew ve Kessler tarafından, döküm yöntemiyle üretilmiş TiAl alaşımlarının iyi oksidasyon direncine ve yüksek sıcaklık yüksek mukavemete sahip olduğu tespit edilmiştir (McAndrew ve Kessler, 1956). Bununla birlikte oda sıcaklığında düşük süneklik ve kırılma tokluğu nedeniyle bu alaşımlar endüstriyel uygulamalarda araştırmacılar tarafından uzun bir süre ilgi görmemiştir. Günümüze kadar üç nesil TiAl esaslı alaşımlar geliştirilmiştir (Appel, Clemens, ve

Fischer, 2016). 1960'lı yılların başlarında Ti_3Al esaslı alaşımla ilgili benzer araştırmalar McAndrew ve Simcoe tarafından yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Ti_3Al alaşımının yüksek sıcaklıkta üstün özelliklere sahip olduğunu fakat oda sıcaklığında düşük süneklik özelliği sergilediğini göstermiştir. İlk nesil TiAl esaslı alaşımlar, ABD Hava Kuvvetleri Malzeme Laboratuvarı ve Pratt &Whitney tarafından 1975 ve 1983 arasında geliştirilen Ti-48Al-1V-0.3C (% at.) alaşımıdır. Geliştirilen bu alaşımın sünekliği % 1.5'e ulaşmasına rağmen havacılık endüstrisi için gerekli olan performansı sağlayamamıştır. Dolayısıyla bu gelişme laboratuvar araştırmasıyla sınırlı kalmıştır (Blackburn ve Slmth, 1982) . 1980'li yılların sonlarında ikinci nesil bir alaşım olarak kabul edilen ve General Elektrik (GE) tarafından geliştirilen Ti-48Al-2Cr-2Nb alaşımı Ti-48Al-1V-0.3C alaşımından daha iyi oda sıcaklığı sünekliği, daha yüksek mukavamet ve oksidasyon direncine sahipdir. Fakat bu alaşım kaba taneli lamelli bir mikro yapıya göre oda sıcaklığında zayıf çekme özelliği sergilemiştir (Wang, 2014). İkinci nesil TiAl esaslı alaşımlar, γ-TAB: Ti-47Al-4(Nb, Mn, Cr, Si ve B) Alman Araştırma Merkezi GKSS tarafından ve γ-Met: Ti-46.5Al-4(Cr, Nb, Ta ve B) Avusturya'da bulunan Plansee şirketi tarafından geliştirilmiştir (Kothari ve diğerleri, 2012). Bu alaşımlar 760°C'de Ni esaslı süper alaşımlara kıyasla yüksek spesifik sertlik, yüksek sıcaklık mukavemeti, iyi sürünme direnci, iyi oksidasyon ve korozyon direnci gibi üstün özellikler sergilemiştirler (Appel, Oehring ve Wagner, 2000). On yıla yakın bir süre boyunca, alaşımın bileşimi, mikroyapı ve mekanik özellikleri arasındaki ilişki araştırılmıştır. Fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikler gibi bu alaşımların genel özelliklerinin kapsamlı bir incelemesi gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen alaşımlarda % 2 oda sıcaklığı sünekliği elde edilmesine rağmen hala mühendislik uygulamaları için yeterli değildi. Bu alaşımların düşük kırılma tokluğu ve sürünme direncine sahiptiler. Fakat TiAl esaslı alaşımların özelliklerini geliştirme çabaları dünya çapında sürdürülmekteydi (Huang, 2005).

TiAl esaslı alaşımların, alaşım tasarımı, üretimi ve işlenmesi üzerine yapılan araştırmalar sayesinde geliştirilen üçüncü nesil alaşımlar, daha yüksek sıcaklıklarda akma dayanımı, sürünme dayanımı ve oksidasyon direnci gibi üstün özelliklere sahiplerdir. Üçüncü nesil alaşımlar, γ-TNB: (Ti-45Al-(5-10)Nb-x(C,B) Alman Araştırma Merkezi GKSS tarafından ve γ-TNM: (Ti-(42-45)Al-(3-5)Nb-(0.1-2) Mo-

(0.1-0.2) B Montan Leoben Üniversitesinde geliştirilmiştir (Appel ve diğerleri, 2000; Wang, 2014). TNM alaşımlarında bulunan Nb ve Mo elementleri β fazını kararlı hale getirmektedir. Bu HMK yapıya sahip β fazı yüksek sıcaklıkta sıcak işlenebilirliği arttırmaktadır (Appel ve diğerleri, 2016). Hem TNM hem de TNB alaşımları, geleneksel ikinci nesil TiAl esaslı alaşımlarla kıyaslandığında daha üstün mukavemet özellikleri ve oksidasyon direnci sergilemektedirler. Örneğin, sıcak çekilmiş Ti-45Al-(5-10)Nb alaşımının oda sıcaklığındaki çekme mukavemetinin 800-1100 MPa aralığında ve sünekliğinin de % 2'den fazla olduğu bildirilmiştir (Wang, 2014). Nb ve Mo içeriğinin yüksek olması, bu alaşımlarda difüzyon prosesini engellemekte ve dislokasyonların tırmanma hızını azaltıcı bir etkiye sebep olmaktadır. Bu davranış sürünme ve ısıl kararlılık açısından faydalı olsa da, faz dönüşümlerinin kinetiği ve yeniden kristalleşme süreçlerini yavaşlatmaktadır. 0.2-0.4 (at.%) aralığındaki karbon ilaveleri Ti_3AlC perovskite çökeltilerinin oluşumuna neden olduğundan alaşımın sürünme direnci gelişmektedir (Appel ve diğerleri, 2016; Wang, 2014). Özellikle 600-800°C sıcaklık aralığında, TiAl esaslı alaşımlar, Ni-esaslı alaşımlar ve Ti alaşımları ile karşılaştırıldığında daha iyi spesifik bir mukavemet sergilediği Şekil 2.3.'te görülmektedir.



Şekil 2.3 : Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ikinci ve üçüncü nesil TiAl esaslı alaşımların spesifik akma mukavemetinin diğer alaşımlarla karşılaştırılması (Bewlay ve diğerleri, 2016).

TiAl alaşımları üzerine dünya çapında yapılan araştırmalar farklı eğilimler göstermektedir: (1) Nb, W, Mo ve Ta ilaveleri olmak üzere yaklaşık 900°C'ye kadar

olan uygulamalar için daha yüksek ergime noktasına sahip yeni TiAl intermetalik alaşımların geliştirilmesi (Appel ve diğerleri, 2000), (2) TiAl kompozitlerinin geliştirilmesi, TiAl matrisini geliştirmek için genellikle SiC, Al_2O_3 veya TiB_2 fiberleri ve TiC güçlendirici fazlar ilave edilmekte (Djanarthany,Viala ve Bouix 2001; Rao ve Du, 2000; Wu, Cui, Geng, Fan, Pang, ve Wei, 2013). (3) TiAl esaslı alaşımlarının mikro yapı ve mekanik özelliklerini optimize edilmesi (a) B gibi hafif elementler ekleyerek mikro yapıyı inceltmek (Hu, 2001), Si ve C eklenerek çökelme sertleşmesi ve katı çözelti sertleşmesi ile sürünme direncini arttırmak (Noda, Okabe, Isobea, ve Sayashi, 1995), (b) termo-mekanik işlemler (Liu, Schneibel, Maziasz, Wright, ve Easton, 1996; Huang, 2005), (4) metal enjeksiyon kalıplama (Gerling, Aust, Limberg, Pfuff ve Schimansky, 2006; Terauchi, Teraoka, Shinkuma ve Sugimoto 2000) ve elektrik akım destekli sinterleme (ECAS) (Garip, ve Ozdemir, 2018; 2019) gibi yeni üretim tekniklerinin geliştirilmesidir.

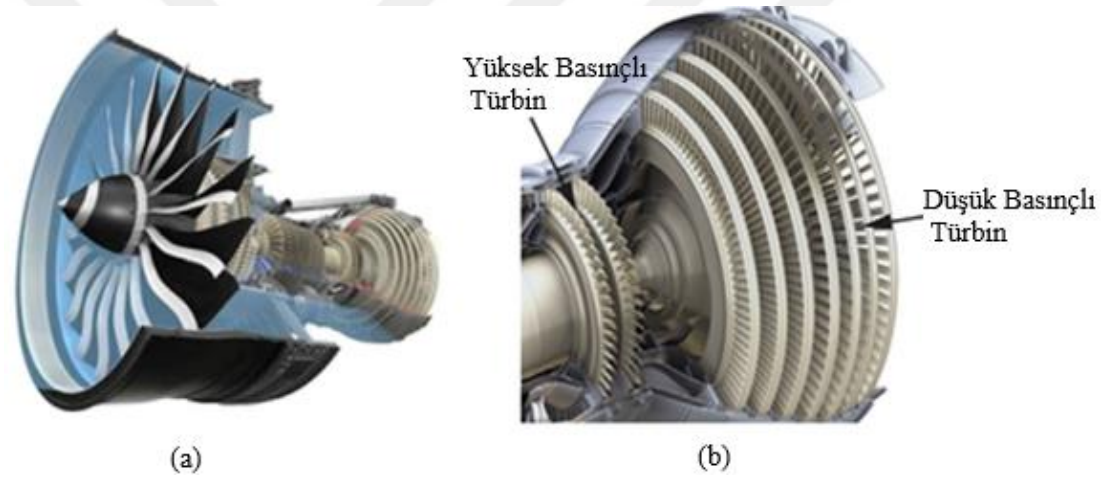
TiAl alaşımlarının performans özellikleri göz önünde bulundurulduğunda, bu alaşımların uçak motorlarında kullanılması gündeme gelmiştir. 1992 yılında MTU Aero Engines GmbH (Almanya), TiAl esaslı alaşımdan yapılmış türbin kanatının ilk döndürme testini 700°C'de ve 16000 rpm'de düşük basınçlı bir türbinde başarıyla gerçekleştirmiştir. 1993 yılında TiAl esaslı alaşımlarının kullanıldığı ilk motor testi General Elektrik tarafından yapılmıştır. Büyük ticari uçaklarda kullanılan CF-80C2 motoruna 98 adet düşük basınçlı türbin kanadı yerleştirilmiştir. Bileşimi 46.5Al-2Cr-2Nb (% at.) olan kanat Howmet tarafından üretilmiştir. Üretilen parçalara uygulanan test, TiAl alaşımlarının gelişiminde bir kilometre taşı olarak görülen normal bir dayanıklılık testinin parçası olarak 1000'in üzerinde simüle uçuş döngüsünden oluşmaktaydı (Wang, 2014). 2006 yılında General Elektrik Ti-48Al-2Cr-2Nb alaşımını GEnx^{TM} motorlarında bulunan düşük basınçlı türbin kanat yapımında kullanacağını açıklamıştır. Bu gelişme ile TiAl alaşımı ilk kez ticari bir uçak motorunda kullanılmıştır. Şekil 2.4. (a) da GEnx^{TM} motorlarında kullanılan TiAl alaşımından yapılmış düşük basınçlı türbin kanatlarından (LPT) biri gösterilmiştir. Şekil 2.4. (b), eski bir GE CF6 test motorunda kullanılan TiAl alaşımından yapılmış düşük basınçlı türbin kanatlarının montajını göstermektedir. GEnx^{TM} motorlarında TiAl alaşımını uygulama kararı, uzun yıllar süren özenli malzeme ve bileşen tasarımı, kapsamlı ve disiplinli araştırma geliştirme çalışmaları ve titiz testlerden

sonra alınmıştır. Şekil 2.5. (a), Boeing 787'de kullanılan GEnx^{TM} -1B uçak motorunu ve Şekil 2.5. (b), uçak motorunun türbin bölümünü göstermektedir.



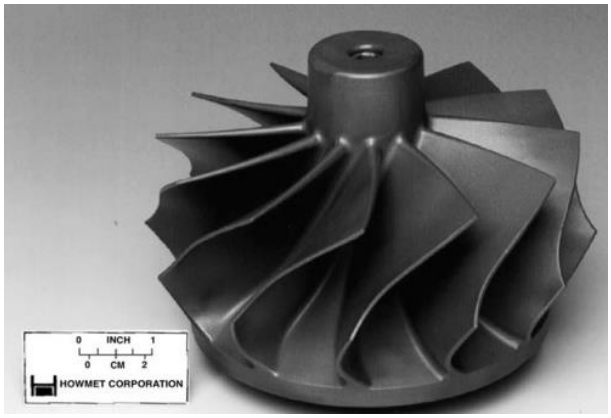
(a) (b)

Şekil 2.4 : (a) GEnx motorunda kullanılan TiAl alaşımından yapılmış düşük basınçlı türbin kanat fotoğrafı, (b) düşük basınçlı türbin kanatlarının montaj resmi (Bewlay ve diğerleri, 2016).

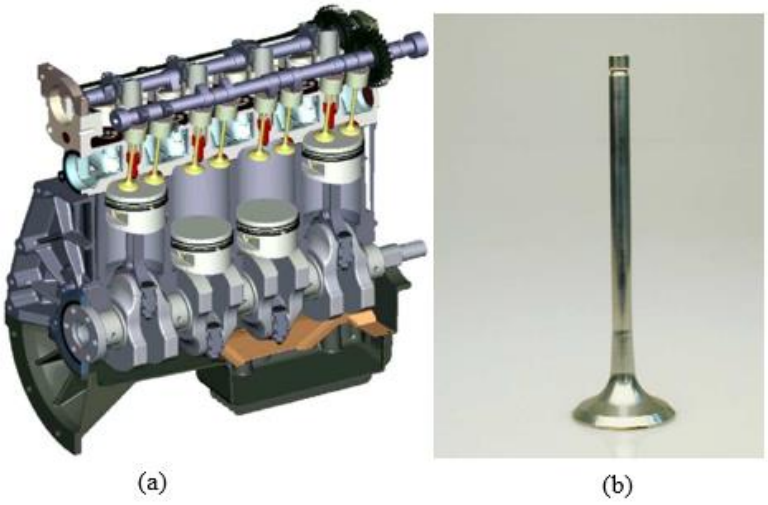


Şekil 2.5 : Boeing 787'de kullanılan GEnx-1B uçak motorunun şematik resmi, (a) motorun tamamı, (b) türbinlerin bulunduğu kısım. Türbinlerin bulunduğu bölüm iki yüksek basınçlı kademeden ve 7 düşük basınçlı kademeden oluşmaktadır (Bewlay ve diğerleri, 2016).

Dünya çapında 229 Boeing 787 ve 101 Boeing 747–8'e ait gaz türbin motorlarının yapımında yaklaşık olarak 190.000 TiAl esaslı kanat kullanılmıştır. Ayrıca TiAl esaslı alaşımları kullanılarak yapılmış GEnx motorlar diğer motorlara kıyasla yakıt tüketiminde %20, gürültüde %50 ve NOx emisyonlarında % 80 azalma sağladığı rapor edilmiştir (Bewlay ve diğerleri, 2016).



Şekil 2.6 : Howmet şirketi tarafından üretilmiş TiAl esaslı turbo şarj türbin çarkı (Kothari ve diğerleri,2012).



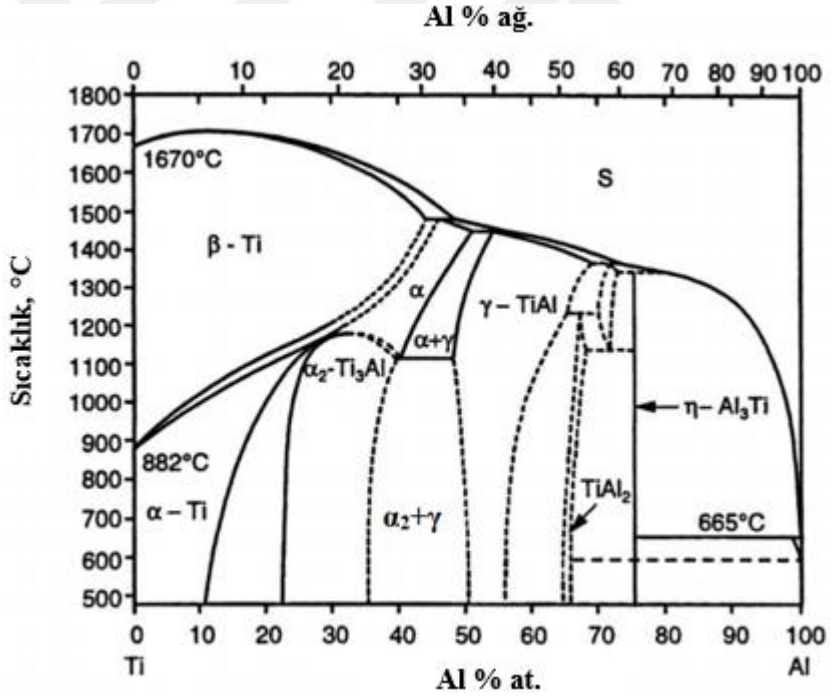
Şekil 2.7 : (a) Dört zamanlı bir motorun enine kesiti, (b) TiAl esaslı alaşımdan yapılmış valf (Gebauer, 2006).

TiAl alaşımları otomotiv alanında turbo şarj motorlarda türbin çarkları yapımında da kullanılmıştır (Kothari ve diğerleri, 2012; Wang,2014; Bewlay ve diğerleri, 2016; Tetsui, Kobayashi, Ueno ve Harada, 2012). Şekil 2.6.'da TiAl esaslı turbo şarj türbin çarkı gösterilmiştir. TiAl alaşımları kullanılarak ilk ticari turbo şarj uygulaması 1999 yılında Mitsubishi tarafından Lancer 6 model spor otomobil için gerçekleştirilmiştir. Turbo şarj uygulaması için geliştirilen TiAl alaşımı mükemmel sürünme direnci ve düşük üretim maliyetleri nedeniyle seri üretime geçilmiştir ve 2003 yılında 20 binden fazla araca uygulanmıştır (Kothari ve diğerleri, 2012; Bewlay ve diğerleri, 2016;, Wu, 2006). 2002 yılında yarış otomobilleri için yüksek performanslı valflerin üretimi TiAl esaslı alaşım kullanılarak yapılmıştır (Şek. 2.7.) (Appel ve diğerleri, 2016).

2.3. TiAl Esaslı İntermetaliklerin Mikroyapısı ve Özellikleri

TiAl esaslı intermetalikler havacılık, otomotiv ve ilgili endüstrilerde gelişmiş uygulamalar için çok önemli malzeme olarak kabul edilmektedir. Dünya çapında TiAl esaslı intermetalikler üzerindeki araştırma ve geliştirme faaliyetleri, alaşım bileşimi ve mikroyapının mekanik özellikler üzerindeki etkisinin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır (Appel ve diğerleri, 2016).

Şekil 2.8.'de gösterilen ikili Ti-Al faz diyagramı Ti_3Al (α_2), TiAl (γ), $TiAl_2$ ve $TiAl_3$ olmak üzere dört intermetalik fazı içermektedir (Chen, H., Li, X., Chen, Z., Zhang, R., Ma, X., Zheng, F., Ma, Pan ve Lin, 2019). Bu intermetalik fazlardan sadece Ti_3Al (α_2) ve TiAl (γ) mühendislik açıdan önemli olduğu bildirilmiştir (Kothari ve diğerleri, 2012). Tablo 2.1.'de TiAl esaslı intermetalikler ile Ti esaslı ve süper alaşımların özellikleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.8 : Ti-Al faz diyagramı (Fröhlich, 2008).

Kurnakov tipi intermetalik olan Ti_3Al (α_2) fazı, düzenli hegzagonal DO_{19} kristal yapısına sahip olup kafes paremetreleri; a = 0.5729 ve c = 0.4574 nm dir. Şekil 2.8.'de gösterildiği gibi bu faz sıcaklığa bağlı olarak % at. 22-39 arasında alüminyum içermektedir. Kompozisyona bağlı olarak 1125°C'de β-Ti'ye ve düzensiz

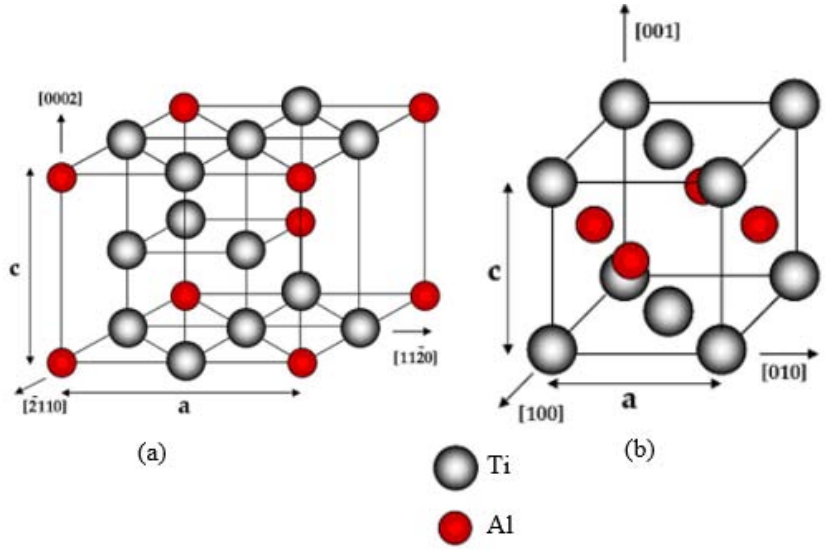
hegzagonal sıkı paket yapıya sahip α-Ti'ye dönüşmektedir (Kothari ve diğerleri, 2012; Fröhlich, 2008; Kobayashi, 2004; Mitra ve Wanhill, 2016). Ti_3Al fazının kristal yapısı Şekil 2.9. (a)'da gösterilmiştir. Ti_3Al fazı, Ti alaşımına göre daha yüksek çalışma sıcaklığına sahip olduğu Tablo 2.1.'den görülmektedir. Bu faz mükemmel yüksek sıcaklık mukavemet özelliği sergilemekte fakat düşük sünekliğe sahiptir. Bununla birlikte yüksek sıcaklıkta kırılganlığın artışına yol açan fazla miktarda oksijen ve hidrojen absorbe etme özelliğine sahiptir.

Tablo 2.1 : TiAl esaslı intermetalikler ile titanyum alaşımı ve süper alaşımların özelliklerinin kıyaslanması (Kim, 1994)

Özellik	Ti	Ti_3Al	TiAl	Süper alaşımlar
Yoğunluk (g/cm^3)	4,5	4,1-4,7	3,7-3,9	7,9-8,5
Elastik Modül (GPa)	95-115	110-145	160-180	206
Akma Mukavemeti (MPa)	380-1150	700-990	350-600	800-1200
Çekme Mukavemeti (MPa)	480-1200	800-1140	440-700	1250-1450
Oda Sıc. Süneklik (%)	10-25	2-10	1-4	3-25
Yüksek Sıc. Süneklik (% /°C)	12-50	10-20/660	10-60/870	20-80/870
Kırılma Tokluğu (MPa $m^{1/2}$)	12-50	13-30	12-35	-
Sürünme (°C)	600	750	750-950	800-1090
Oksidasyon (°C)	600	650	800-950	870-1090

(γ) TiAl, intermetaliklerin bertolit türüne ait olup düzenli yüzey merkezli tetragonal $L1_0$ kristal yapısına sahiptir ve kafes paremetreleri; a = 0.3997 ve c = 0.4081 nm dir. Stokiyometrik 50:50 (Ti:Al) bileşimde c/a oranı 1.02 dir. c/a oranı kristalin dislokasyon hareketini etkileyebilir. V, Mn ve Cr ilaveleriyle bu oranın değeri düşürülebilir ve intermetalik bileşiğin sünekliği arttırılabilir. (γ) TiAl'in kristal yapısı Şekil 2.9. (b) de gösterilmiş olup, [001] yönünde ya sadece Al ya da Ti atomlarının kendi aralarında istiflenmesi sonucu alternatif atom düzlemlerinden oluşmuştur. [100] ve [010] yönlerindeki kafes sabiti [001] yönünden farklıdır (Huang, 2005). Homojenlik bölgesi içindeki stokiyometrik olmayan bileşimlerde, fazla Ti veya Al atomları boşluklar yaratmaksızın karşılıklı ters konumlara yerleşirler. TiAl fazı,

Ti_3Al fazına göre mükemmel oksidasyon direnci sergilemekte ve çok düşük hidrojen emilimine sahiptir, fakat oda sıcaklığı sünekliği yok denilecek kadar azdır. Bu faz % at. 48.5-66 alüminyum içeriğiyle geniş bir kompozisyon aralığında kararlıdır ve yaklaşık 1450°C'ye kadar kararlılığını korumaktadır (Kothari ve diğerleri, 2012; Huang, 2005; Mitra ve diğerleri, 2016).



Şekil 2.9 : (a) (α_2)Ti_3Al fazının kafes yapısı (Hegzagonal), (b) (γ) TiAl fazının kafes yapısı (Yüzey Merkezli Tetragonal) (Fröhlich, 2008).

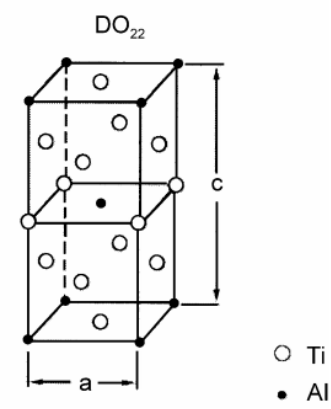
Tablo 2.2 : Çeşitli intermetalik bileşiklerin kristal yapı özellikleri (Mitra ve diğerleri, 2016).

Kompozisyon	Kristal yapı	Yapı sembolü ve uzay grubu	Kafes sabitleri (nm)
NiAl	HMK	B2 (cP2), Pm-3m	0,2887
Ni_3Al	YMK	$L1_2$ (cP4)	a = 0,356
$TiAl_3$	Tetragonal	$D0_{22}$ (tI8), 14/mmm	a =0,3809 c = 0,847
TiAl	Yüzey merkezli tetragonal	$L1_0$ (tP_4), P4/mmm	a =3997 c = 0,4081
Kompozisyon	Kristal yapı	Yapı sembolü ve uzay grubu	Kafes sabitleri (nm)
Ti_3Al	Hegzagonal	$D0_{19}$ (hP8), $P6_3$/mmc	a = 0,5729 c = 0,4574

Tablo 2.2. (Devamı)

Kompozisyon	Kristal yapı	Yapı sembolü ve uzay grubu	Kafes sabitleri (nm)
Fe_3Al	YMK	$D0_3$ (cF16),Fm3m	0,5655
FeAl	HMK	B2 (cP2), Pm-3m	0,291
$MoSi_2$	Hacim merkezli tetragonal	$C11_b$ (tI6), I4/mmm	a = 0,3202 c = 0,7845
Mo_5Si_3	Hacim merkezli tetragonal	$D8_m$ (tI32),I4/mcm	a = 0,959 c = 0,487
Mo_3Si	Kübik	A15 (cP8), Pm3n	0,4892
Mo_5SiB_2	Hacim merkezli tetragonal	$D8_1$ (tI32), I4/mcm	a = 0,6013 c = 1,103
$Mo(Si,Al)_2$	Hegzagonal	C40 (hP9), $P6_222$	a = 4,644 c = 6,548
$NbSi_2$	Hegzagonal	C40 (hP9), $P6_222$	a = 4,7971 c = 6,592
Nb_5Si_3	Hacim merkezli tetragonal	α: $D8_1$ (tI32)	a = 0,656 b = 1,187
		β: $D8_m$, I4/mcm	a = 1 b = 0,507

$TiAl_3$ fazı tetragonal DO_{22} kristal yapısına sahiptir (Şekil 2.10.). Kafes parametreleri; a =0.3809 ve b = 0.847 nm olup c/a oranı 2.23 dür. Bu yapı, c ekseni boyunca istiflenmiş iki $L1_2$ tipinde birim hücrenin birbirleriyle (0 0 1) düzlemlerinde 1/2 [1 1 0] (0 0 1) tipinde bir anti-faz sınırı ile bağlıdır (Djanarthany, Viala ve Bouix, 2001).



Şekil 2.10 : $TiAl_3$ fazının kristal yapısı (Tetragonal) (Djanarthany ve diğerleri, 2001).

İkili Ti-Al faz diyagramında bulunan ve $TiAl_2$ ve Ti_xAl_y gibi bileşikler yüksek sıcaklıkta ve dar bir aralıkta kararlılık sergilemesi nedeniyle endüstriyel uygulamalarda kullanılmamaktadır (Djanarthany ve diğerleri, 2001).

İkili Ti-Al sisteminde, % at. 40-50 Al içeren alaşımlar γ TiAl olarak adlandırılmaktadır (Dudziak, 2009). γ TiAl alaşımları, tek fazlı (γ) alaşımlar ve iki fazlı ($\alpha_2+\gamma$) alaşımlar olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Tek fazlı alaşımlar zayıf süneklik ve kırılma tokluğu nedeniyle nispeten mühendislik uygulamalarında kullanımı sınırlıdır. Oysa % at. 45-48 Al içeren ve ($\alpha_2+\gamma$) olmak üzere iki faz ile karakterize edilen alaşımlar daha fazla teknolojik öneme sahiptirler (Garip ve Özdemir; 2018,2019; Kim, Seo, Huang, Sawatzky, Saari, Hongve Kim, 2014). α_2 ve γ fazlarının hacim oranları Al içeriğine bağlıdır (Kim ve diğerleri, 2014). Mikro yapıda az miktarda α_2 fazı bulunduğunda oksijen ve karbon gibi safsızlıklar bu faz içinde çözünür ve γ fazının saflığı artarak alaşımın sünekliği gelişir (Huang, 2005). Düşük Al konsantrasyonlarında sıcak prosesleri kolaylaştıran β fazının geniş kompozisyon aralığına sahip olduğu Şekil 2.8.'de görülmektedir. Eğer yüksek sıcaklık özellikleri gerekli değilse düşük maliyetli prosesler ile β fazlı yapılar geliştirilebilir (Wu, 2006).

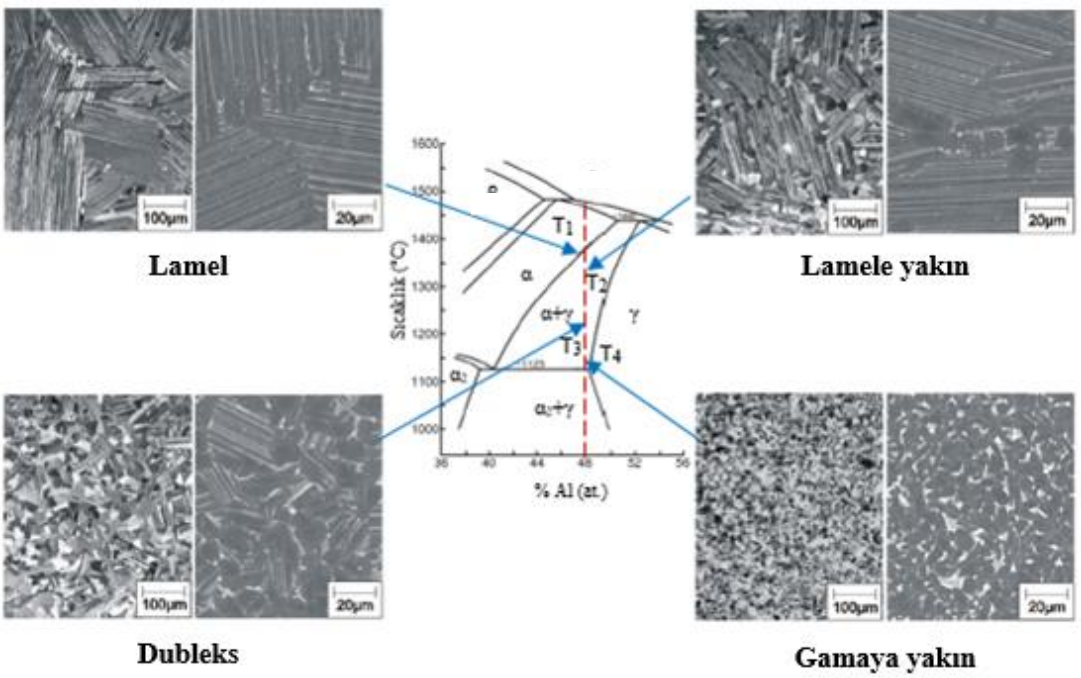
Titanyum bakımından zengin bir γ alaşımı için sıvıdan kristalleşen birincil faz β'dır ve katılaşma yolu; $L \rightarrow [\beta] + L \rightarrow [\beta+\alpha] \rightarrow [\alpha] \rightarrow [\alpha+\gamma] \rightarrow [\alpha_2+\gamma]$ şeklinde gerçekleşmektedir. Soğuma esnasında β fazı kararsız hale gelerek α fazına dönüşür. Soğumanın devam etmesiyle birlikte α fazı kararsız hale gelerek yaklaşık 1117°C'de düzenli α_2 fazına dönüşür ve bu düzlem üzerinde birçok antifaz sınırına sahip

istiflenme hatalarının oluşumuna neden olur. Bu hatalardan γ fazı çekirdeklenir ve büyür; α → α_2 + İH (istiflenme hatası)→ α_2 +γ. % at. 49-55 Al içeriğine sahip alaşım için birincil faz α dır. Bu aralıktaki alaşımların katılaşma ve katı hal dönüşümleri; L → [α] + L → [α] + γ → γ şeklinde yazılabilir (Djanarthany ve diğerleri, 2001).

2.4. Mikro Yapı Kontrolünün Etkisi

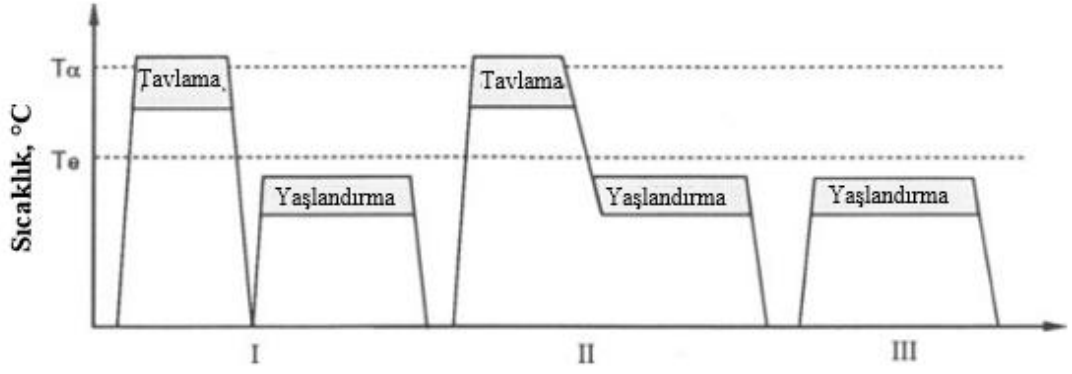
İki fazlı (α_2+γ) intermetalik bileşiklerin mikro yapıları, tane büyüklüğü ve az miktarlarda ilave edilen alaşım elementlerine karşı hassastırlar. α_2+γ fazlı yapıya alaşım elementi ilavelerinin yanı sıra mikro yapısının inceltilerek % 6'ya kadar süneklik özelliği kazandıracak birkaç yöntem mevcuttur (Kothari ve diğerleri, 2012).

Şekil 2.11.'de gösterildiği gibi, kimyasal bileşime ve ısıl işlemlere bağlı olarak, α_2+γ fazlı titanyum alüminidler, gamaya yakın, dubleks, lamelliye yakın ve lamelli olmak üzere dört farklı mikro yapı türüne sahiptirler (Kothari ve diğerleri, 2012; Lapin, 2009; Huang, 2005).



Şekil 2.11. Isıl işlem sıcaklıklarına bağlı olarak oluşan temsili mikro yapılar (Appel ve diğerleri, 2016; Kim ve diğerleri, 2014).

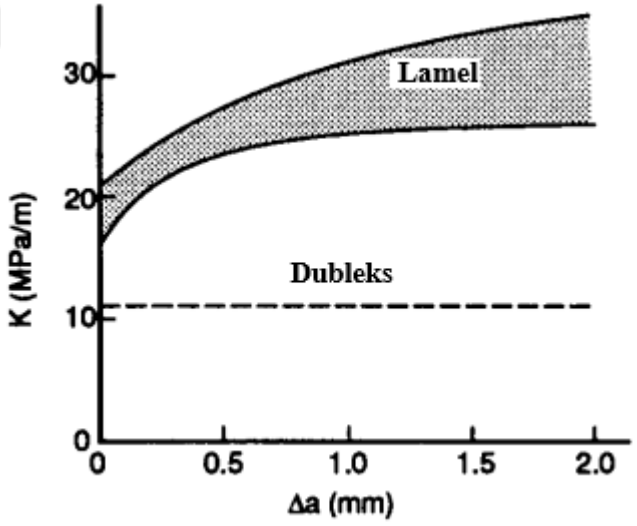
Lamelli mikroyapı, sıralı α_2 ve γ plakalarından oluşur ve saf α fazı bölgesinde T1 sıcaklığında ısıl işlemle $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ yolu boyunca soğutularak oluşturulabilir. Isıl işlem sıcaklığı yüksek olduğundan ve tane sınırlarında γ fazı çökelmediğinden α fazı çok hızlı büyür. Bu mikroyapı genellikle 200 µm ila 1000 µm aralığındaki kaba taneler ile karakterize edilmekte ve çoğunlukla döküm şartlarında gözlenmektedir (Kothari ve diğerleri, 2012; Huang, 2005; Kim ve diğerleri, 2014). Lamelli mikro yapı, dubleks mikro yapıya kıyasla daha üstün sürünme direnci ve kırılma tokluğu sağlamaktadır (Kim ve diğerleri, 2014). Lamel mikro yapıya sahip titanyum alüminid intermetaliklerin akma mukavemeti, kırılma mukavemeti ve sünekliği tanelerin incelmesiyle artmaktadır. İlave ısıl işlem ve termo-mekanik işlemlerle lamel mikro yapının tane büyüklüğü iyileştirilebilir (Huang, 2005). Şekil 2.12.'de gösterildiği gibi TiAl esaslı intermetalik bileşiklerin ısıl işlemleri üç sınıfa ayrılabilir. 1 ve 2 numaralı ısıl işlem türleri T_α sıcaklığının biraz üzerine ısıtmayı ve yaşlandırmayı içermekte iken 3 numaralı ısıl işlem türü sadece yaşlandırmadan oluşmaktadır. Isıl işlem sıcaklığı, bekleme süresi, ısıtma-soğutma hızı ve nihai özellikler intermetalik bileşiğin kompozisyonu ve arzu edilen mikro yapıyla belirlenmektedir. 1 numaralı ısıl işlem türünde malzeme 0.5-5 saat süreyle yüksek sıcaklıkta bekletilerek oda sıcaklığına soğutulur ve tekrar yaşlandırma sıcaklığına ısıtılarak 4-100 saat süreyle işlem gerçekleştirilmektedir. 2 numaralı ısıl işlem türünde, malzeme ya yaşlandırma sıcaklığına fırında soğutulur ya da ayrı bir fırında yaşlandırma işlemi gerçekleştirilir. İnce ve üniform taneler elde etmek için hızlı bir ısıtma hızı tercih edilmekte; mikro yapıda çatlak başlangıcını önlemek için yavaş bir soğutma hızı tercih edilmektedir (Huang, 2005; Kim ve Dimiduk, 1991).



Şekil 2.12 : TiAl esaslı intermetalik bileşiklere uygulanan ısıl işlem türleri (Kim ve diğerleri, 1991).

İki kademeli ısıl işlemler lamel mikro yapıya sahip olmayan intermetalikler için uygundur. 3 numaralı ısıl işlemde malzemeye sadece yaşlandırma işlemi uygulanmaktadır. Farklı TiAl esaslı intermetaliklerin ısıl işlemi için genel prensipler aynıdır, ancak bileşimde farklılıklar olacağından malzemenin en iyi özelliklerini geliştirmek için spesifik ısıl işlem programları tasarlanabilir (Huang, 2005).

Lamele yakın mikro yapı, α/γ hacim oranının 1'den büyük olduğu α+γ faz bölgesinde lamel ve dubleks mikro yapının meydana geldiği bir ara sıcaklıkta (Şekil 2.11.'te T2 sıcaklığı.) oluşmaktadır. Bu mikro yapı, 150 μm ila 200 μm arasında ortalama tane büyüklüğüne sahip α_2/γ yapısı ve bir miktar eş eksenli gama taneleri ile karakterize edilmektedir (Kothari ve diğerleri, 2012; Huang, 2005). Lamel ve lamele yakın mikro yapılı intermetalikler dubleks mikro yapılı intermetaliklere göre daha iyi sürünme direnci, daha yüksek kırılma tokluğu ve çatlak ilerleme direncine sahiptirler (Lapin, 2009). Şekil 2.13.'de, gerilme şiddeti faktörü K'ya bağlı olarak farklı mikro yapılar için çatlak ilerleme direncindeki farklılığın çatlak uzunluğu ile karşılaştırılmasını göstermektedir.



Şekil 2.13: Lamel ve eş eksen γ taneli mikro yapıya sahip TiAl esaslı intermetalik bileşiğin kırılma davranışı (Kim, 1994).

Şekil 2.13.'de gösterildiği gibi lamel mikro yapılı intermetalik de çatlak büyümesinin başlangıç aşamasında kırılma tokluğunda önemli derecede bir artış meydana gelmiştir. Fakat eş eksen γ taneli mikro yapıya sahip intermetaliğin kırılma tokluğunda bir artış gözlenmemiştir.

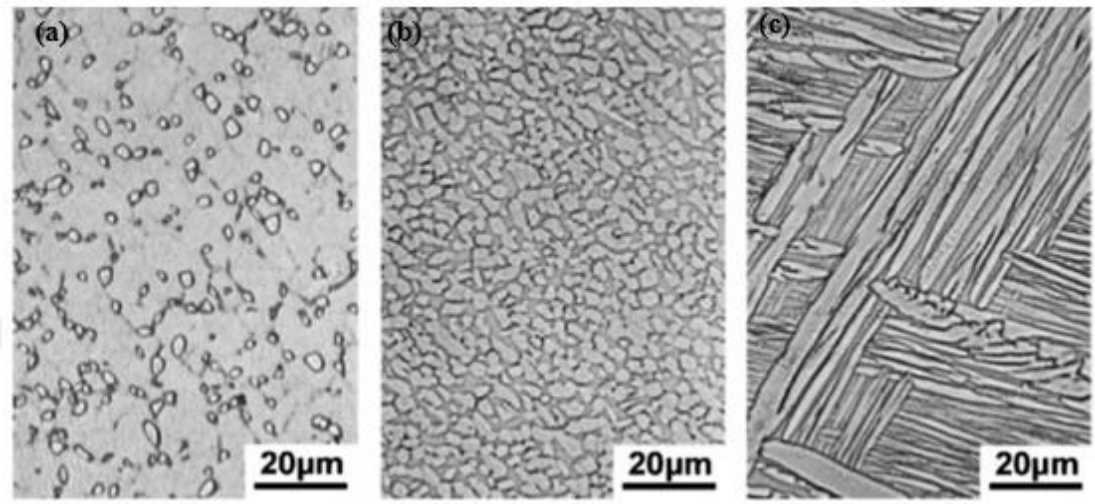
Dubleks mikro yapı, α/γ faz hacim oranının 1'e eşit olduğu α+γ faz bölgesinde bir sıcaklıkta (Şekil 2.11.'de T3 sıcaklığı) ısıl işlem ile elde edilmektedir (Kothari ve diğerleri, 2012). α fazı, havada veya fırında soğutulduktan sonra ötektik reaksiyon sonucu α_2/γ lamel mikro yapıya dönüşebilen yüksek sıcaklıkta düzensiz yapıdır (Huang, 2005). α ve γ fazlarının eşit büyüme hızı ince taneli (10μm) bir mikro yapının oluşumuna neden olmaktadır (Djanarthany ve diğerleri, 2001). Bu mikro yapı ince tane boyutundan dolayı oda sıcaklığında iyi mukavemeti ve sünekliğe sahiptir fakat yüksek sıcaklıklarda zayıf sürünme ve yorulma direnci sergilemektedir (Kothari ve diğerleri, 2012; Lapin, 2009]. Bu nedenle, son on yılda, dubleks ve lamel mikro yapıya sahip gamma titanyum alüminitlerin en iyi özelliklerinin tek bir mikro yapı tarafından sağlanması amacıyla yoğun çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Choi, Kim, Lee, Kim ve Lee, 2002).

Son olarak, gamaya yakın mikro yapı α+γ faz alanında çok daha düşük sıcaklıklarda (Şekil 2.11.'de T4 sıcaklığında.) ısıl işlemle oluşmaktadır. Bu mikroyapı, tane sınırlarında oluşan α_2 çökeltileriyle birlikte eş eksenli gama taneleri ile karakterize edilmektedir. Bu mikro yapı için ortalama tane büyüklüğü genellikle 30 μm ile 50 μm arasında değişmektedir.

İkili Ti-Al faz diyagramında (Şekil 2.8.) gösterildiği gibi, atomik Al miktarı % at. 50'yi aştığında titanyum alüminitler saf gama fazından oluşmaktadır. Bu bileşimi sahip mikro yapı, süneklik göstermeyen eş eksenli gama taneleri ile karakterize edilmektedir. Mikro yapı geliştirme işlemleri ve düşük miktarda alaşım ilavelerinden sonra bile, bu intermetalik bileşiğin sünekliğinde çok az gelişme kaydedilmiştir. Bu nedenle, bu alaşım bileşiminin mühendislik açısından önemli olmadığı düşünülmektedir (Kim ve diğerleri, 1991).

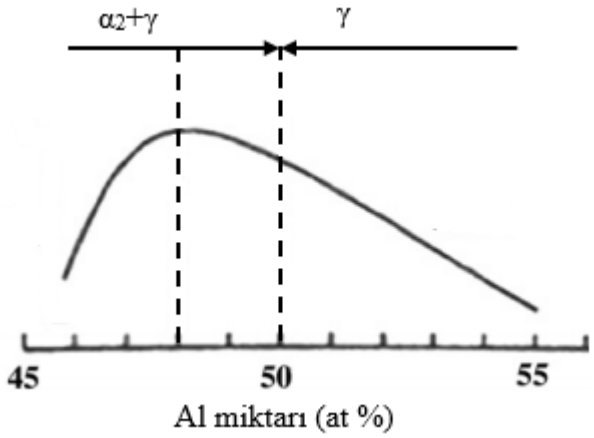
Atomik Al içeriği % 40'dan daha az olan alaşım bileşimi α_2 (Ti_3Al) fazının oluşmasına neden olmaktadır. Bu faz, saf gama fazına göre daha iyi oda sıcaklığı sünekliği sergilemesine rağmen bu değer mühendislik açısından yeterli değildir. Fakat α_2 (Ti_3Al) fazı yüksek miktarda (>10 % ağ.) Nb ile alaşımlanarak termo-mekanik işlemler uygulandığında $\alpha_2+\gamma$ fazlı alaşımlara benzer mikro yapılar elde edilebilmektedir (Kothari ve diğerleri, 2012). Bu mikro yapılar Şekil 2.14. (a-c) de gösterilmiştir.

% at. 40-48.5 Al içeriğini sahip alaşım bileşimi α_2 ve γ fazlarından oluşmaktadır. Birçok araştırmacı, bu çift fazlı ($\alpha_2+\gamma$) alaşımların sünekliğinin, Al içeriğinin % 48'e kadar olan artışla arttığını ve Al içeriğinin % 50'yi aştığında ise azaldığını tespit etmiştir (Kim ve diğerleri, 1991;1998).



Şekil 2.14. Farklı termo-mekanik işlemler sonucu oluşmuş α_2 (Ti_3Al) fazına ait mikro yapılar. a) Bimodal, b) eş eksenli ve c) lamel mikro yapı (Kothari ve diğerleri, 2012).

Şekil 2.15.'te, iki fazlı Ti-48Al intermetalik bileşiğin en iyi süneklik özelliği sergilediği görülmektedir.



Şekil 2.15 : Alüminyum miktarına bağlı olarak $\alpha_2+\gamma$ ve γ fazlı alaşımların oda sıcaklığında uzama miktarları (Kothari ve diğerleri, 2012).

2.5. TiAl Esaslı İntermetaliklerin Mekanik Özellikleri

2.5.1. Süneklik

İnce lamelli tabakalar ve eş eksenli gama tanelerinden oluşan dubleks mikro yapı en iyi süneklik davranışı sergilemektedir. Lamel yapı, gama fazının deformasyon mekanizmalarını etkin kılmada önemli bir rol oynamaktadır (Yamaguchi, Inui ve Ito, 2000). Lamel yapının varlığı genellikle lamel tanelerinin gama tanelerine oranı (L/γ) ile karakterize edilmektedir. İki fazlı (α_2+γ) alaşımlarda süneklik dört ana faktöre bağlıdır: tane büyüklüğü, L/γ oranı, kafes boyutlarındaki değişiklikler ve empürite seviyesidir (Kim ve diğerleri, 1991). α_2+γ fazlı alaşımlarda L/γ oranı 0.3-0.4 arasında olduğunda maksimum süneklik sağlanmaktadır (Kothari ve diğerleri, 2012).

Tetragonallık oranı (c/a) ve birim hücre hacmiyle kontrol edilen kafes boyutunun süneklik üzerinde önemli bir etkisi vardır. γ fazı yüzey merkezli kübik ($L1_o$) yapıya sahip olup küçük tetragonallık oranına sahiptir ve Al içeriği azaldıkça bu oran azalmaktadır. c/a oranındaki bir azalma veya kristal yapının simetrisindeki bir artış γ fazının sünekliğini arttırmaktadır. Ayrıca, düşük miktarlarda alaşım elementlerinin ilavesiyle kafesin birim hücre hacmi azaltılarak sünekliğin artması sağlanmaktadır. Oksijen ve azot gibi safsızlıkların azaltılmasıyla sünekliğin önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Örneğin, oksijenin 800 ppm'den 370 ppm'ye azaltılması sünekliği % 2'den % 2.7'ye yükselttiği tespit edilmiştir (Kothari ve diğerleri, 2012). Ayrıca intermetaliklere, sünek partiküller veya fiberler ilave edilerek de süneklik geliştirilebilir (Huang, 2005).

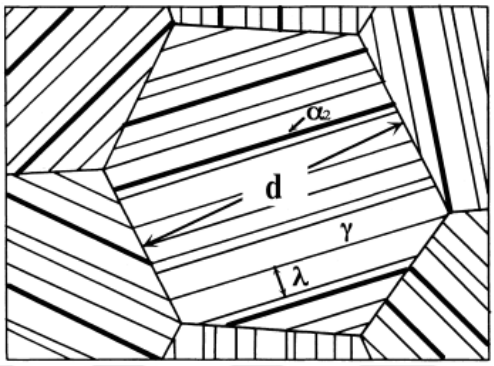
2.5.2. Çekme davranışı

Oda sıcaklığında, iki fazlı (α_2+γ) TiAl esaslı intermetaliklerin alaşım bileşimlerine ve mikro yapılarına bağlı olarak çekme uzaması % 0.4-3.5, akma mukavemeti 350-650 MPa, maksimum çekme mukavemeti 400-720 MPa ve kırılma mukavemeti 300-700 MPa arasında değişmektedir (Huang, 2005; Kim ve diğerleri, 1991;1994). Kaba tanelerden oluşan lamel mikro yapıların çekme mukavemeti ince taneli dubleks mikro yapıya göre düşüktür (Kothari ve diğerleri, 2012). Lamel mikro yapının tane büyüklüğü 1200 μm'den 300 μm'ye azaltıldığında akma mukavemeti 300 MPa'dan

500 MPa'ya artmaktadır. Bu durum Hall-Patch eşitliği (Denklem 2.1) ile ifade edilmektedir (Yamaguchi ve diğerleri, 2000).

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_d\, d^{-1/2} + k_\gamma\, \gamma^{-1/2} \quad (2.1)$$

burada, σ_y akma mukavemeti, σ_0, k_d ve k_γ malzemeye ait sabitler, d tane boyutunu ve γ ise lamel genişliğini ifade etmektedir.

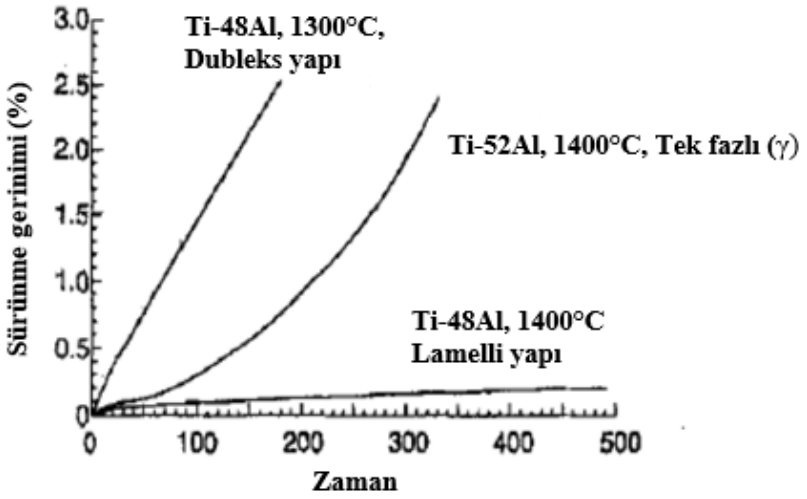


Şekil 2.16 : Lamel mikro yapılı malzemeler için, tane boyutu (d) ve lamel genişliği (γ) tasvir edilmekte (Yamaguchi ve diğerleri, 2000).

Çekme mukavemeti, yüksek sıcaklıklarda anormal bir davranış gösterir; belirli bir noktaya kadar kadar mukavamet sıcaklıkla birlikte artarken, sıcaklığın yükselmeye devam etmesiyle mukavemette bir azalma meydana gelmektedir. Mukavemetteki bu artış, oktahedral düzlemlerdeki dislokasyonların çapraz kayması nedeniyle anormal bir şekilde malzemede meydana gelen sertleşme ile açıklanabilir (Kothari ve diğerleri, 2012).

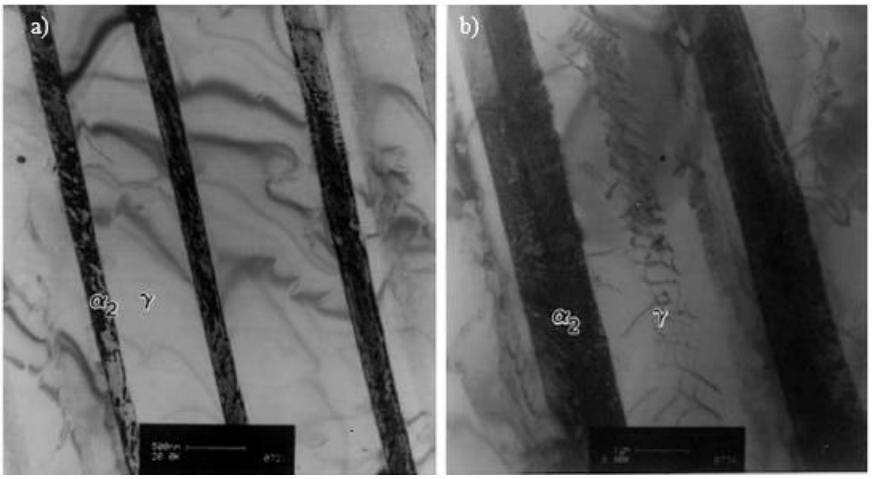
2.5.3. Sürünme direnci

İki fazlı (α_2+γ) TiAl esaslı intermetaliklerin sürünme direnci büyük oranda mikro yapı ve alüminyum içeriği ile kontrol edilmektedir (Şekil 2.17.). Al içeriğindeki artış genellikle intermetaliklerin sürünme direncini geliştirmektedir (Kim ve diğerleri, 1991).



Şekil 2.17: Farklı mikro yapılara sahip TiAl esaslı intermetaliklerin zamana bağlı sürünme gerinim diyagramı (Huang, 2005).

Lamelli yapı sadece en iyi tokluğa değil, aynı zamanda en yüksek sürünme direncine de sahiptir (Huang, 2005). 650°C'ye kadar olan sıcaklıklarda dubleks mikro yapılı TiAl intermetaliklerin sürünme mukavemeti daha yüksek iken bu sıcaklığın üzerinde lamel mikro yapı daha üstün sürünme direnci sergilemektedir (Kim ve diğerleri, 1991). Lamel mikro yapılı TiAl intermetaliğin birincil sürünme ve kararlı hal sürünme hızları diğer mikro yapılı intermetaliklere göre daha düşüktür (Huang, 2005). Örneğin, dubleks mikro yapıya sahip Ti-48Al-2Cr-2Nb alaşımının 760°C'de 105 MPa yük altında kararlı hal sürünme hızı $3.3x10^{-5}$ /h iken lamel mikro yapıya sahip aynı alaşım için bu değer $4x10^{-7}$/h olarak belirlenmiştir (Kim ve diğerleri, 1991). Lamel yapının sergilediği üstün sürünme direnci takviye görevi gören α_2 lamellerine (Şekil 2.18 (a,b).) atfedilmektedir (Kothari ve diğerleri, 2012; Kim ve Dimiduk, 1991).



Şekil 2.18. a) ince lamelli, b) kaba lamelli mikro yapıya sahip TiAl intermetalik bileşiğin TEM görüntüleri (Choi ve diğerleri, 2002).

Ayrıca Şekil 2.18. (a) da, dislokasyonlar, ince lamel mikro yapıda sadece lamel ara yüzeylerinde görülmekte iken, kaba lamel mikro yapıda (b) sadece ara yüzeyde değil γ faz alanında da gözlenmektedir.

2.5.4. Kırılma tokluğu

TiAl esaslı intermetaliklerin mikro yapısı kırılma tokluğu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Lamel hacim oranı arttıkça malzemenin kırılma tokluğunun arttığı sonucuna varılmıştır. TiAl intermetaliklerin sahip olduğu dört mikro yapı içinde lamel yapı en iyi kırılma tokluğu sergilemektedir (Huang, 2005). İnce taneli dubleks mikro yapının kırılma tokluğu 10-16 MPa $m^{1/2}$ arasında değişmekte iken bu değer lamel mikro yapılar için daha yüksektir (30 MPa $m^{1/2}$) (Kim, 1998). Ayrıca dubleks yapı, eş eksenli tek fazlı γ alaşımlarına göre daha üstün kırılma tokluğuna sahiptir Lamel yapının yüksek kırılma tokluğu sergilemesinin nedenleri (Huang, 2005).

1. Lamelli yapı, çatlak uçunda büyük bir plastik deformasyon oluşturarak çatlak ilerlemesine karşı direnci arttırabilir.
2. Komşu lameller arasındaki yönlenme farkı kayma bantlarının ve klivaj çatlakların ara yüzeye geçmesini sınırlayarak çatlak ilerlemesini önleyebilir.
3. Çatlak ara yüzde durduğunda, ara yüz boyunca kesme gerilimi çözülmekte ve bu sayede ara yüzün kaymasına ve dolayısıyla ana çatlak ucunun pasifleştirilmesine neden olmaktadır.

4. Ana çatlak ucunda mikro çatlaklar oluşturulur ve bu da ana çatlak ile mikro çatlaklar arasında bir kesme bölgesi oluşumuna neden olmaktadır. Bu kesme bölgeleri çatlakların büyümesini sınırlamaktadır. Sadece kesme bölgesi deforme olduğunda ana çatlak ilerleyebilmektedir. Bu durumda kesme bölgesinin deformasyonu malzemenin tokluğunu arttırmaktadır.

TiAl esaslı intermetaliklerin lamel mikro yapılarında lamel genişliğinin azaltılması, çatlak başlama tokluğunu ($K_{ıc}$) ve çatlak büyüme tokluğunu (K_s) geliştirilebilir. Fakat tane boyutunun $K_{ıc}$ ve K_s üzerindeki etkisi daha karmaşıktır. Ti-46.8Al-1-2.3Nb-1.6Cr-0.9V (at.%) intermetalik alaşımı üzerine yapılan çalışmada, tane boyutu 600 μm'den küçük olduğunda hem $K_{ıc}$ ve K_s tane boyutu arttıkça artmaktadır; tane boyutu 600 μm'den büyük olduğunda kırılma tokluğu tane boyutuna bağlı olarak değişmemektedir. Kırılma tokluğu lamel genişliğinden ve yönlenmesinden etkilenen kesme bölgesinin büyüklüğü ile ilgili olduğu da tespit edilmiştir (Wegmann ve Maruyama, 2000).

2.6. Alaşım Elementi Etkileri

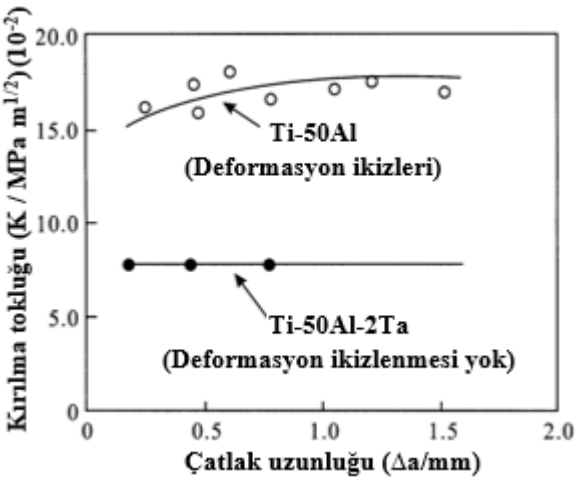
TiAl esaslı intermetalikleri tasarlamanın ilk adımı Al içeriğinin kontrolü ile sağlanmaktadır. γ TiAl intermetaliklerin sahip olduğu güçlü kovalent bağ yapısı Al miktarı azaldıkça metalik bağ yönünde geliştiği bildirilmiştir (Djanarthany ve diğerleri, 2001). Son 20 yıldan fazla süre boyunca kompozisyon aralığı % at. 44-48 arasında Al içeriği olan intermetalikler ile ilgili yoğun çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Wu, 2006).

İkili TiAl alaşımlarının oda sıcaklığında ki sünekliği Al içeriğine bağlı olarak değişmekte ve % at. 48 Al içeriğinde maksimum değere ulaşmaktadır. Fakat bu intermetaliklerin oksidasyon davranışı ve sürünme özellikleri mühendislik uygulamaları için gereklilikleri karşılamamaktadır (Wang, 2014). Bu nedenle alaşım elementi ilavesiyle intermetaliklerin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yoğun çalışmalar yapılmıştır (Huang, 2005).Özellikle iki fazlı ($\alpha_2+\gamma$) TiAl esaslı intermetalikler az miktarlarda alaşım elementi ilavelerine karşı olumlu sonuçlar vermektedirler. TiAl intermetaliklere eklenen alaşım elementleri etkileri bakımından

üç gruba ayrılabilir (Kothari ve diğerleri, 2012; Wang, 2014; Djanarthany ve diğerleri, 2001).

$$Ti_{45-52}\text{-}Al_{45-48}\text{-}X_{1-3}\text{-}Y_{2-5}\text{-}Z_{<1} \quad (2.2)$$

Burada, X, Y ve Z alaşım elementi gruplarını ifade etmektedir. X grubu elementleri, Cr, Mn ve V olup iki fazlı intermetaliklerin sünekliğini arttırmaktadır. % at. 1-3 Cr, Mn ya da V, Cr-Mn ya da Cr-V elementleri Ti-48Al kompozisyona sahip intermetaliğe ilave edildiğinde oda sıcaklığı sünekliğinin yaklaşık iki kat arttığı saptanmıştır (Djanarthany ve diğerleri, 2001). Mn elementinin ilavesi, γ fazındaki ikizlenme deformasyonunu aktive etmekte ve malzemenin sünekliğini geliştirmeye yol açan kayma sistemlerini arttırıcı bir etkiye sahiptir (Kobayashi, 2004; Djanarthany ve diğerleri, 2001). Bunun aksine Ta ilavesi TiAl esaslı intermetaliklerin ikizlenme deformasyonunu engellemektedir (Kobayashi, 2004). Şekil 2.19.'da gösterildiği gibi, Ti-50Al de ikizlenme deformasyonu oluşması nedeniyle kırılma tokluğu yaklaşık 16 $MPa.m^{1/2}$ iken Ti-51Al-2Ta alaşımında ikizlenme deformasyonu meydana gelmemesi nedeniyle bu değer 8.5 $MPa.m^{1/2}$ idi.



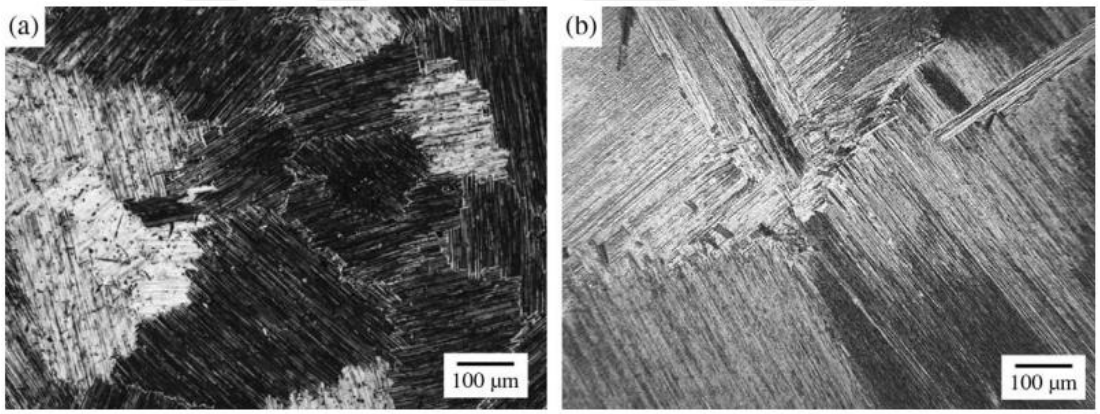
Şekil 2.19 : İkizlenme deformasyonun TiAl esaslı intermetaliklerin kırılma tokluğuna etkisi (Kobayashi, 2004).

Atomik % 1-3 Cr ilavesi ile $L1_0$ - γ TiAl fazının tatragonalitesi ve birim hücre hacmi azalmakta, Al-Ti kovalent bağları zayıflamakta ve Ti_3Al fazının hacim oranı azalması sonucunda alaşımın süneklik özelliği iyileşmektedir. Yakın zamanda yapılan bir çalışma alaşımın oda sıcaklığı sünekliği üzerinde 1.5 Mo (% at.)

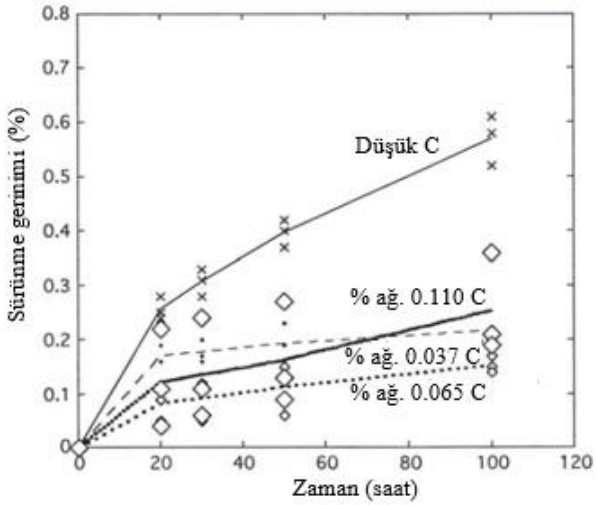
ilavesinin Cr ve Mn'a göre daha etkili olduğunu göstermiştir (Djanarthany ve diğerleri, 2001).

Nb, Ta ve W gibi Y grubu elementleri TiAl esaslı intermetaliklerin sünekliklerini geliştirici bir etkide bulunmazlar fakat bu alaşımların oksidasyon, mukavemet ve sürünme özelliklerine önemli derecede katkıda bulunurlar (Kothari ve diğerleri, 2012; Wang, 2014; Djanarthany ve diğerleri, 2001).

Z grubu elementleri ise B, Si ve C dur. Bor ince taneli lamel mikro yapı elde etmek için tane inceltici olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.20. (a,b) de TiAl esaslı intermetaliğe bor ilavesinin tane inceltici etkisi gösterilmiştir. Ayrıca bor ilavesi TiB_2 partikülünün oluşumuna neden olarak alaşımın mukavemetini arttırıcı bir rol oynar. TiB_2 partikülünün morfolojisi TiAl esaslı intermetaliklerin mikro yapısı ve mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.



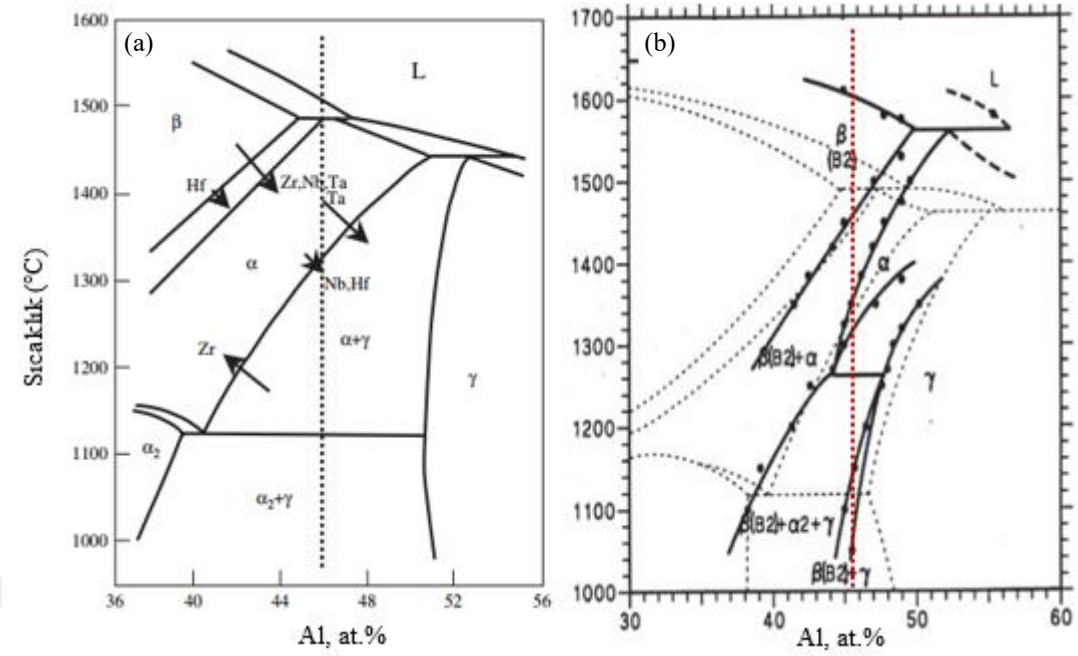
Şekil 2.20 : Bor ilavesiyle tanelerin inceldiğini gösteren optik resimler, (a) Ti-48Al-2Cr-Nb-1B, (b) Ti-48Al-2Cr-Nb (Wu, 2006).



Şekil 2.21 : Ti-47Al-2Mn-2Nb-1B –xC alaşımının 649°C'de ve 276 MPa yük altında sürünme özellikleri(Wang, 2014).

Düşük konsantrasyonda silisyum alaşımın hem sürünme direncine hem de oksidasyon direncine katkıda bulunmaktadır. Silisyum miktarı atomik % 0.2-0.65 aralığında olmalı aksi durumda mikro yapı termal kararlılığını kaybetmektedir. Ayrıca Nb konsantrasyonu arttıkça silisyumun yararlı etkisi azalmaktadır. Karbon ilavesi ile Ti_3AlC perovskite çökeltileri oluşmakta ve TiAl esaslı intermetaliklerin mukavemetini önemli derecede etkilemektedir. Ayrıca Ti_3AlC fazı dislokasyon hareketini ve tane sınır kaymasını engelleyerek sürünme direncini arttırmaktadır (Kothari ve diğerleri, 2012; Wang, 2014; Appel ve diğerleri, 2016; Huang, 2005). Şekil 2.21.'de görüldüğü gibi, ağırlıkça % 0.065'e kadar artan karbon miktarı ile sürünme direncinin arttığı fakat karbon miktarı ağılıkça % 0.110'a ulaştığında sürünme direnci azalmaktadır.

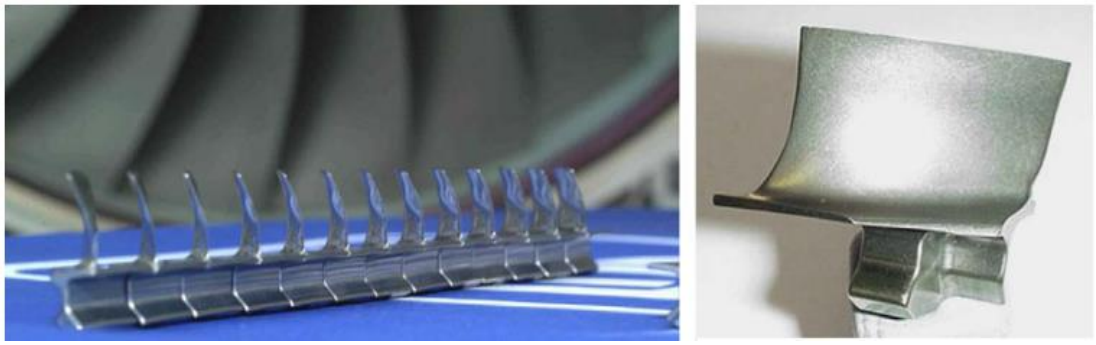
Ayrıca ilave edilen alaşım elementleri Ti-Al faz diyagramında faz sınırlarının konumlarını etkilemektedirler (Şekil 2.22. (a,b)) (Kothari ve diğerleri, 2012; Wang, 2014; Lapin, 2009; Wu, 2006). Şekil 2.22. (b) de görüldüğü gibi 10 Nb (at.%) ilavesiyle, α faz alanı, β+α ve α+γ iki fazlı bölgelerin alanları daralmıştır, ergime sıcaklığı yaklaşık 100°C artmıştır, α fazının γ fazına dönüşüm sıcaklığında (T_α) azalma meydana gelirken α fazının α_2 fazına dönüşüm sıcaklığında (T_e) artış meydana gelmiştir (Wang, 2014).



Şekil 2.22 : (a) Alaşım elementlerinin TiAl faz diyagramına etkileri (Wu, 2006), (b) 10 Nb (at.%) ilavesinin faz diyagramına etkisi (Wang, 2014).

2.7. TiAl Esaslı İntermetaliklerin Üretim Yöntemleri

Döküm, toz metalürjisi ve ekstrüzyon-dövme TiAl esaslı intermetalikleri üretmek için kullanılan yaygın yöntemlerdir (Kothari ve diğerleri, 2012; Wang, 2014; Lapin, 2009;Wu, 2006, Djanarthany ve diğerleri, 2001). (Şekil 2.23.) Turbo motorlarda türbin bıçaklarını üretmek amacıyla ekstrüzyon ve dövme yöntemi kullanılmakta fakat işleme maliyetleri oldukça yüksektir. Bu bıçaklar sadece birkaç santimetre uzunluğundadır ve bu boyut için bile homojen bir mikro yapı elde etmek oldukça zordur (Lapin, 2009).



Şekil 2.23 : Rolls-Royce için ekstrüzyon ve dövme yöntemi kullanılarak Ti-45Al-8Nb-0.5(B,C) (at.%) alaşımından üretilen türbin bıçakları (Lapin, 2009).

Ayrıca TiAl esaslı intermetalikler ergime sıcaklığına kadar uzun mesafeli düzenli yapılarını koruyabildikleri için işlem sıcaklıkları oldukça yüksektir. Dolayısıyla yüksek sıcaklık özelliklere sahip ekipmanlar için yatırım gereklidir (Kothari ve diğerleri, 2012).

TiAl esaslı alaşımların dökümü, karmaşık şekilli parçaların üretimi için umut verici bir yöntemdir. Çatlak gelişimi, homojensizlik, segregasyon ve kaba taneli mikro yapı (Şekil 2.24.) bu yöntemin başlıca dezavantajlarındandır (Kothari ve diğerleri, 2012; Wang, 2014; Lapin, 2009). Bileşenlerin yoğunluk ve ergime noktalarındaki farklılıkları ile peritektik katılaşma sürecinde segregasyona ve kimyasal homojensizliğe yol açmaktadır. Ayrıca katılaşma işlemi saf alfa faz alanında gerçekleştiğinden tane büyümesi çok hızlı olup kaba tanelerin oluşumuna yol açmaktadır. Termo-mekanik işlem ve buna bağlı dinamik yeniden kristalizasyon ile kimyasal homojenlikte ve mikro yapı inceltmede önemli iyileşmeler sağlanabilmektedir. Termo-mekanik işlem şartları, alaşım kimyası ile mikro yapı arasındaki ilişki sonucu belirlenmektedir. Bu nedenle, daha homojen bir kristalleşme ve rafine edilmiş bir mikro yapı elde etmek için alaşım bileşiminde ve termo-mekanik işlem parametrelerinde iyi bir optimizasyon yapılması gerekmektedir (Kothari ve diğerleri, 2012).



Şekil 2.24 : Homojenizasyon işlemi uygulanan kaba sütunsal taneli TiAl ingotlar (Kothari ve diğerleri, 2012).

1200 ile 1250°C arasında yapılan termo-mekanik işlem sonucunda tane büyüklüğü 5 μm olan ince taneli dubleks mikro yapı oluşmaktadır. 1350°C'ye yakın sıcaklıklarda ortalama 100 μm tane boyutuna sahip lamel mikro yapı elde edilmektedir (Kothari ve diğerleri, 2012).

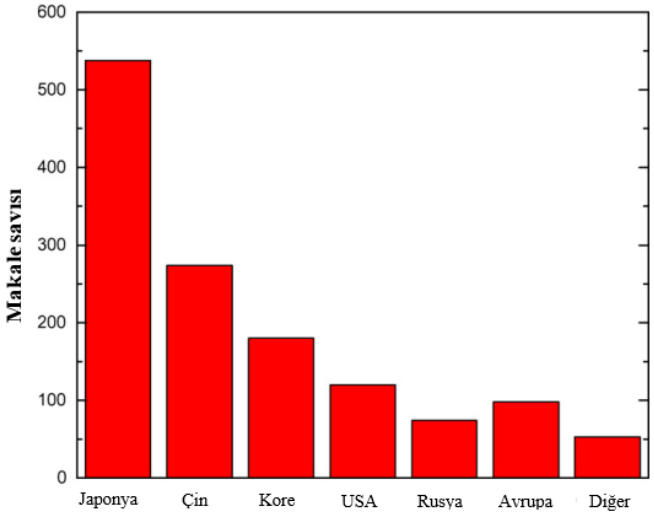
Döküm yöntemiyle karşılaştırıldığında, toz metalürjisi daha iyi kimyasal homojenlik, daha az kusur, daha ince ve daha uniform mikro yapıların oluşmasını sağlamaktadır (Wang, 2014; Xia, Yu, Schaffer ve Qian, 2013). Döküm yönteminde karşılaşılan homojensizlik, bölgesel olarak değişen mikroyapı ve yoğunluk farklılıkları ve çekinti hataları gibi problemler toz metalürjisinde meydana gelmemektedir (Kothari ve diğerleri, 2012). Ayrıca ince taneli mikro yapıya sahip malzemeleri üretmek için kullanılan önemli bir yöntemdir (Shulong ve diğerleri, 2012; Huang, 2005).

Sıcak izostatik pres (HIP) TiAl kütük üretimi için en etkili yöntemlerden biridir. Metal enjeksiyon kalıplama (MIM) yönteminin en büyük avantajı TiAl esaslı parçaların nihai şekle yakın üretimine imkan vermesidir. Spark plazma sinterleme tek eksenli bir basınçla eş zamanlı olarak uygulanan yüksek şiddetli doğru akım darbelerinin kullanıldığı, yüksek yoğunluklu ve ince taneli mikro yapıya sahip TiAl esaslı intermetaliklerin üretimine olanak tanıyan bir yöntemdir (Wang, 2014; Shulong ve diğerleri, 2012).

2.7.1. Elektrik akım destekli sinterleme yöntemi (ECAS)

Elektrik akım destekli sinterleme (ECAS) yöntemi bir kalıp içeresine yerleştirilmiş soğuk şekillendirilerek kompakt hale getirilmiş ya da şekillendirilmemiş tozların üzerinden geçen elektrik akım ile birlikte mekanik basıncın uygulandığı bir yoğunlaştırma ya da sentezleme prosesidir. ECAS, sıcak presleme veya basınçsız sinterleme gibi geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında düşük sinterleme sıcaklığı, daha kısa sinterleme süresi, daha hızlı ısıtma hızı, düşük güç tüketimi, koruyucu atmosfere ihtiyaç duyulmaması, başlangıç tozların özelliklerine daha az duyarlılık ve yüksek teorik yoğunluğa sahip malzemelerin üretilmesi gibi üstünlüklere sahiptir (Cordier ve diğerleri, 2012; Orru ve diğerleri, 2009). Söz konusu bu üstünlükler ECAS yöntemini teknolojik açıdan cazip hale getirmektedir.

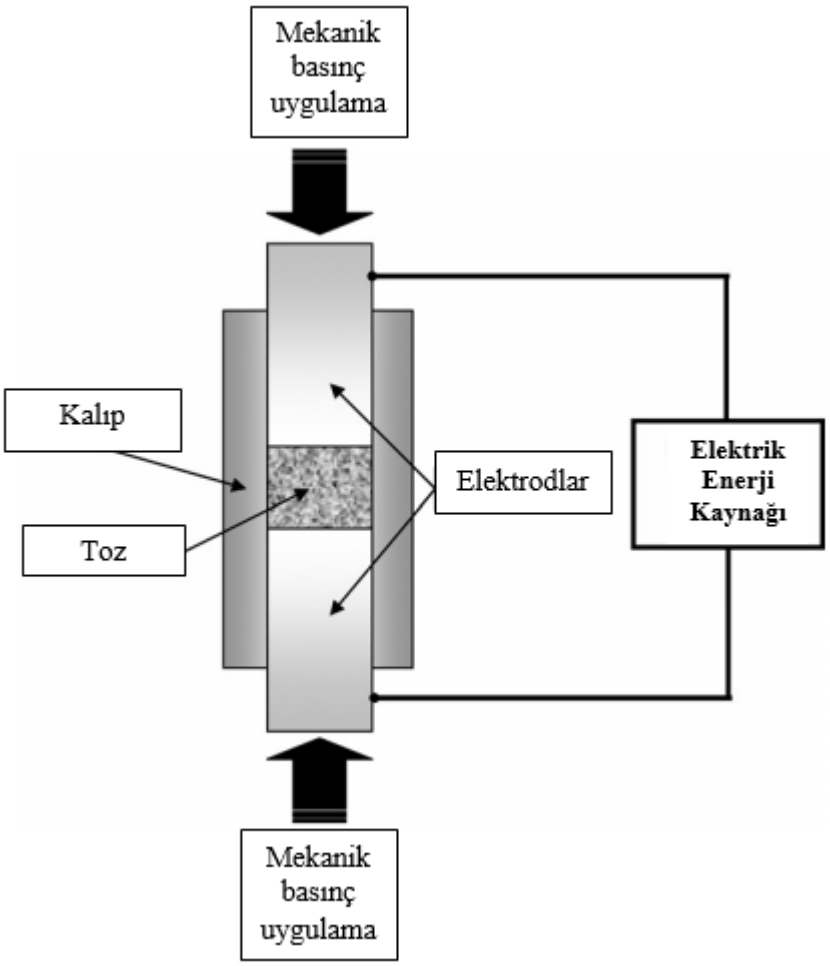
ECAS yöntemiyle ilgili ilk patent (Patent No:3020) 1906 yılında Bloxam tarafından alınmıştır. 1922 yılında Duval d'Adrian ECAS teknolojisinin gelişimine katkıda bulunmuştur. Daha sonra Taylor, bir kondansatörün, transformatörlerin ve özel anahtarlama aparatlarının bir kombinasyonu olan direnç sinterleme prosesini geliştirmiştir (Cordier ve diğerleri, 2012; Grasso ve diğerleri, 2009). ECAS yönteminin ticarileşmesi Japonya'da başladığından, Şekil 2.25.'den görülebileceği gibi yayınlanmış makalelerin büyük çoğunluğu Japon yazarlara aittir. Çin ve Kore ikinci ve üçüncü sırada yer almaktadır. Ayrıca bu dağılım, ülkelerdeki ECAS ekipman kullanılabilirliğini de yansıtmaktadır (Orru ve diğerleri, 2009).



Şekil 2.25 : Ülkelere göre ECAS yöntemiyle ilgili yayın sayısı (Orru ve diğerleri, 2009).

ECAS yöntemi Şekil 2.26.'da şematik olarak gösterilmiştir. Bu yöntemde tozları yoğunlaştırmak ya da sentezlemek amacıyla eş zamanlı olarak elektrik akımı ile birlikte mekanik bir basınç uygulanmaktadır. Elektriksel olarak iletken veya yalıtkan olabilen tozlar bir kalıba yerleştirilerek uygulanan elektrik akımı vasıtasıyla ısıtılır. İletken tozlar söz konusu olduğunda kalıp iletken veya yalıtkan olabilir. Alternatif olarak, bir yalıtkan kalıp yerine, iç yüzeyinde yalıtkan malzemeyle kaplı iletken bir kalıpta kullanılabilir. Aksine, tozlar yalıtkan olduğunda, elektrik akımının geçişini sağlamak için kalıbın iletken olması gerekmektedir. Benzer şekilde, akımı taşıyan elektrotlar ve gerektiğinde cihaza yerleştirilen bloklar, ara parçalar veya pistonlar elektrik akımını ileten malzemelerden yapılmalıdır. İletken tozlar Joule etkisiyle

ısınırken iletken olmayan tozlar kalıp ve elektrotlardan gelen ısı transferi ile ısıtılmaktadır (Orru ve diğerleri, 2009).



Şekil 2.26 : ECAS yönteminin şematik gösterimi (Orru ve diğerleri, 2009).

ECAS yöntemi, Sıcak Presleme (SP) yöntemine kısmen benzemekle birlikte, bir güç kaynağı aracılığıyla elde edilen elektrik akımının çok hızlı ve verimli bir ısıtma sağlayacak şekilde uygulanmasıyla karakterize edilir. ECAS işlemi sırasındaki ısıtma hızı, kalıp/numune grubunun geometrisine, termal ve elektriksel özelliklerine ve elektrik gücü sağlayıcısına bağlıdır. Bu yöntemde 1000°C/dk kadar ısıtma hızları elde edilebilir. Sonuç olarak, işlem süresi malzemeye, parça boyutuna ve ekipman kapasitesine bağlı olarak saniyelerden dakikalara kadar değişmektedir (Orru ve diğerleri, 2009).

Sıcak presleme yönteminde, kalıp içinde bulunan toz, fırın içindeki ısıtma elamanlarıyla elde edilen radyasyonla ısıtılmaktadır. Bu nedenle, numune kalıbın dış yüzeyinden içeri doğru ısı transferinin bir sonucu olarak ısıtılır. Bu yöntemde ısıtma hızı yavaş olduğundan işlem saatlerce sürebilir. Ayrıca fırın iç hacminin tamamı ısıtıldığından ve sinterlenecek toz sıcak ortamdan dolaylı olarak ısı aldığından çok fazla ısı boşa harcanmaktadır (Orru ve diğerleri, 2009).

Bununla birlikte, ECAS yönteminde tozların yeterli elektriksel iletkenliğe sahip olmaması ve homojen sıcaklık dağılımının sağlanamaması gibi problemlerle karşılaşılmaktadır. Numune içindeki sıcaklık dağılımı numunenin homojen yoğunluğuna karşı çok hassastır. Bu sebeplerden dolayı, sinterlenen numunelerin çoğu silindirik veya dikdörtgen şekildedir ve bu da parçaların küçük boyutlarda ve basit şekillerde olması durumunda ECAS yöntemiyle daha başarılı bir şekilde sinterlenebileceği sonucu ortaya çıkmaktadır (Orru ve diğerleri, 2009).

ECAS yönteminde kullanılan elektrik akımı genelde güç kaynağı özelliklerine bağlı olarak farklı yoğunluk ve dalga şekillerinde olabilir. Ancak, uygulanan akımın dalga şeklinden bağımsız olarak, işlem sırasında ulaşılan sıcaklıktan sorumlu olan Joule ısısı, anlık akım yoğunluğunun kareköküyle ilişkilidir, bu aşağıdaki Denklem 2.3 tanımlanabilir (Orru ve diğerleri, 2009).

$$I_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{\tau}\int_{t}^{t+\tau} I^2(t)dt} \qquad (2.3)$$

Burada, I anlık akımı ve τ örneklem zamanını temsil etmektedir.

BÖLÜM 3. OKSİDASYON

3.1. Oksit Oluşumu

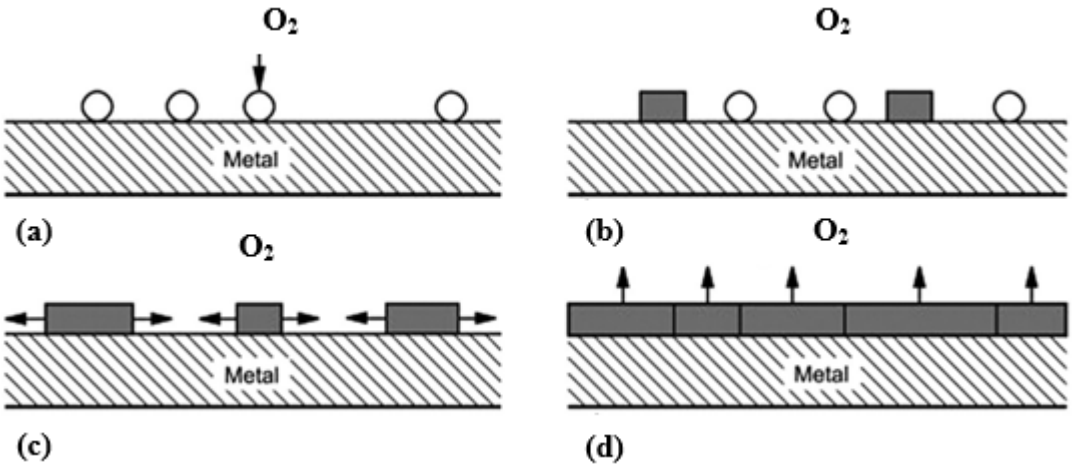
Birçok ortamda metaller termodinamik olarak kararlı değildirler ve ortama bağlı olarak oksitlerini, nitrürlerini oluşturma eğilimleri vardır. Oda sıcaklığında oksidasyona hızı çok yavaş iken sıcaklık arttıkça oksidasyona hızı da artmaktadır. Dolayısıyla metallerin oksidasyona direnci yüksek sıcaklıklarda önemlidir (Hooshyar, 2016). Metallerin yüksek sıcaklıkta oksidasyonu bilimsel ve teknolojik açıdan önemi olan geniş bir alandır. Ayrıca oksidasyon reaksiyonunu ve oksidasyon ürünlerinin neler olduğunu bilmek ile birlikte oksidasyon mekanizmasını, kinetiğini ve etkilendiği faktörleri bilmek de çok önemlidir (Sefer, 2016). Bir metal yüksek sıcaklıkta oksitleyici bir ortama maruz kaldığında, oksijenle veya ortamın diğer reaktif bileşenleriyle reaksiyona girer (Yao, 1995). Bir metalin (M) ve oksijen gazının (O_2) reaksiyonu, aşağıdaki kimyasal denklemle ifade edilebilir (Kothari ve diğerleri, 2012):

$$aM\ (s) + (b/2)O_2\ (g) = M_aO_b\ (s) \qquad (3.1)$$

Reaksiyon (3.1) basit gibi görünse de, metallerin oksidasyonu birçok faktöre bağlıdır ve bu nedenle oksidasyon mekanizmaları karmaşıktır [68]. Oksit oluşum aşamaları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Hooshyar, 2016; Sefer, 2016; Dudziak, 2009):

1. Oksijen adsorpsiyonu, oksidasyon işleminin ilk basamağıdır ve temiz bir metal yüzeyi oksitleyici bir ortama maruz kaldığında, gaz molekülleri metal yüzeyi tarafından adsorbe edilir ve oksijen iyonlarının bir kısmı (O^{2-}) metalde çözünerek kırılganlığa neden olur (Şekil 3.1.(a)).
2. Oksit çekirdeklerinin oluşumu (Şekil 3.1.(b)).
3. Metal yüzeyi adsorbe edilmiş oksijen atomları ile doyduğunda, yanal olarak büyüyen oksit çekirdekleri oluşur (Şekil 3.1.(c)).

4. Çekirdeklerin yanal büyümesi, metal yüzeyini kaplayan kompakt bir oksit filminin oluşmasına neden olur (Şekil 3.1.(d)).

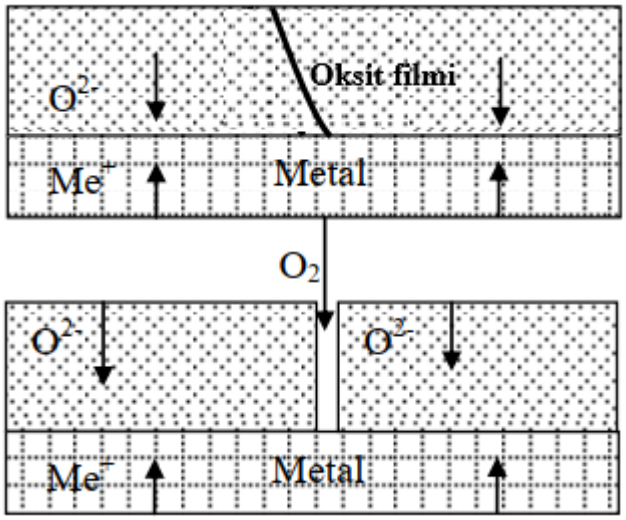


Şekil 3.1 : Metal yüzeyinde oksit filminin oluşumu, (a) yüzeyde oksijen adsorbsiyonu, (b) oksit çekirdeklerinin oluşumu, (c) oksit çekirdeklerinin yanal büyümesi, (d) oksit filminin büyümesi (Dai, Zhu, Chen ve Weng 2016).

Birinci ve ikinci aşamalar yüzey yönelimi, metal yüzeyindeki kristal kusurlar, yüzey hazırlığı ve hem metal hem de gaz kirliliğinin varlığı gibi farklı parametrelere bağlıdır (Hooshyar, 2016; Dudziak, 2009). Çekirdeğin yanal büyümesi, metalin yüzeyini kaplayan kompakt bir oksit filminin oluşmasına neden olur ve oksit filminin büyümeye devam etmesi kütle taşınımı ile kontrol edilmektedir (Sefer, 2016).

Metal yüzeyinde sürekli bir oksit filmi oluştuğunda reaksiyon sadece reaktanların film boyunca katı hal difüzyonu ile devam etmektedir. Bu, oksit-metal ara yüzeyinde metal ile reaksiyona girecek oksijenin içeri doğru difüzyonuyla ya da gaz-oksit ara yüzeyinde oksijenle reaksiyona girecek metalin dışa doğru difüzyonuyla meydana gelmektedir. Bu işlemler için itici güç genellikle kimyasal potansiyelde bir elektrik alanın veya bir kimyasal gradyanın varlığından kaynaklanmaktadır (Dudziak, 2009; Skott, 2013).

Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi, oksit filminin belirli bir hacme ulaşması durumunda filmin koruyuculuğunu engelleyen çatlaklar oluşmaktadır (Dudziak, 2009).



Oksit filminin kritik bir hacme ulaşması nedeniyle çatlak oluşumu

Oksit filminin parçalanması

Şekil 3.2 : Oluşan çatlaklar sonucu oksit filminin koruyuculuğunu kaybetmesi (Dudziak, 2009).

3.2. Oksidasyon Reaksiyonlarının Termodinamiği

Bir metal, metal oksit oluşturmak için oksijen gazıyla reaksiyona girdiğinde (eşitlik 3.1) kimyasal reaksiyon için gerekli olan itici güç Gibbs serbest enerji değişiminden sağlanmaktadır (Skott, 2013) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (3.2)$$

Sabit sıcaklıkta Gibbs serbest enerjideki bir değişiklik, Eşitlik (3.2) de görüldüğü gibi reaksiyonun entalpisi ve entropisindeki değişimlerle doğrudan ilgilidir. Belirli basınçta ve sıcaklıkta kendiliğinden meydana gelen bir reaksiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişimin negatif olması gerekir. Bir reaksiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişim sıfır olduğunda reaksiyon dengededir ve reaksiyon her iki yönde de kendiliğinden gerçekleşmez. Dengedeki bir reaksiyonun Gibbs serbest enerjisindeki değişim ΔG^o (Eşitlik 3.3)denge sabiti cinsinden ifade edilebilir (Skott, 2013).

$$\Delta G^o = -RT \ln K \qquad (3.3)$$

T sıcaklık, R gaz sabiti, K reaksiyondaki maddelerin aktivitelerini ifade etmektedir. Oksit oluşumu için Gibss serbest enerjisi yeniden yazıldığında (Denklem 3.4):

$$\Delta G^o = -RT\ In\ K = -RT\ In \left(\frac{a_{MaOb}}{a(_M)^a P(O_2)^{b/2}}\right) \quad (3.4)$$

a_{MaOb} ve a_M oksit ve metalin aktiviteleri ve $P(O_2)$ oksijen kısmi basıncıdır. Genellikle bir alaşım içindeki farklı elementlerin aktiviteleri aşağıdaki eşitlik (Denklem 3.5) ile ifade edilmektedir (Hooshyar, 2016).

$$a_M = \gamma_M X_M \quad (3.5)$$

γ_M ve X_M, sırasıyla aktivite sabitini ve alaşımdaki M metalinin molar hacmini ifade etmektedir. İdeal şartlarda γ_M, 1'e eşittir. Saf sıvıların ve katıların bir bar basınçta aktiviteleri 1 dir (Hooshyar, 2016). Dolayısıyla eşitlik (3.6) aşağıdaki gibi yazılabilir (Skott, 2013):

$$\Delta G^o = -RT\ In \left(\frac{1}{P(O_2)^{b/2}}\right) = -RT\ In\ P(O_2)^{-b/2} \quad (3.6)$$

Denklem 3.6 yeniden düzenlendiğinde (Denklem 3.7):

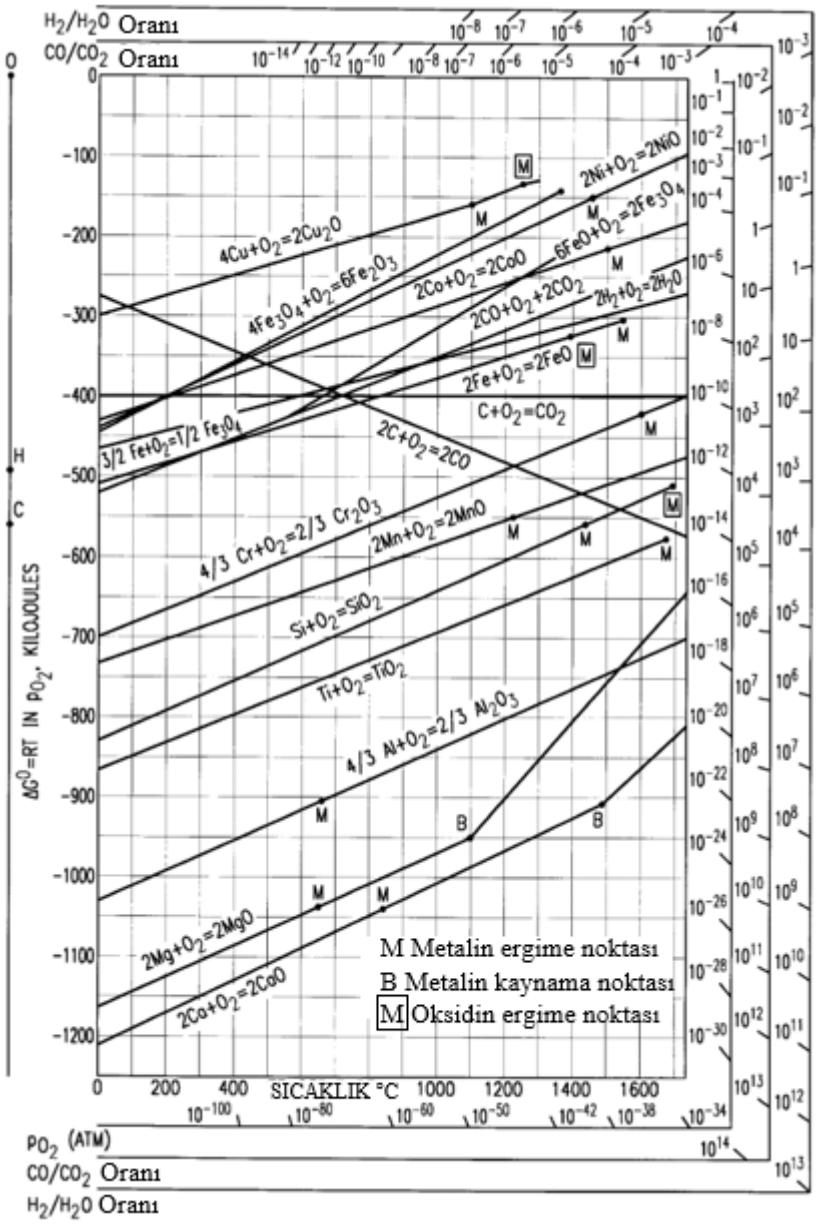
$$PO_2 = e^{(2\Delta G^o / bRT)} \quad (3.7)$$

Metal ve oksidin dengede olduğu oksijen kısmi basıncına ayrışma (dissosiyasyon) basıncı denir. Ortamın oksijen basıncı (PO_2) oksidin ayrışma basıncından yüksek olduğunda oksit oluşmaktadır (Sefer, 2016; Skott, 2013). Denklem 3.7. metallerin veya oksitlerin belirli bir PO_2 ve sıcaklıkta termodinamik kararlılığını hesaplamak için kullanılabilir. Farklı sıcaklıklarda ve oksijen kısmi basınçlarında oksitlerin kararlılıkları bir Ellingham-Richardson diyagramıyla belirlenebilir (Hooshyar, 2016; Sefer, 2016; Skott, 2013; Yao, 1995). Şekil 3.3.'de görüldüğü gibi, Ellingham-Richardson diyagramı farklı oksitlerin oluşumu için serbest enerjilerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilmesi ile oluşturulmuştur. Oksitlerin kararlılığı diyagramdaki y ekseninin negatif yönünde artarken metallerin kararlılığı y ekseninin pozitif yönünde artmaktadır (Skott, 2013). İlave olarak bu diyagram herhangi bir oksidi indirgemek için gerekli olan CO/CO_2 ve H_2/H_2O oranlarını belirlemek amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin H_2/H_2O oranı 0.5 olduğunda 600°C'de

ortamın oksijen aktivitesi yaklaşık $5x10^{-24}$ olmaktadır. Dolayısıyla bu sıcaklıkta $5x10^{-24}$ den daha düşük ayrışma basıncı olan oksitler termodinamik olarak kararlı olacaktır (Hooshyar, 2016). Fakat Ellingham-Richardson diyagramı oksidasyon kinetiği hakkında bir bilgi vermemektedir(Sefer, 2016):Eşitlik 3.8 ve 3.9'da görüldüğü gibi, hidrojen ve su buharı içeren bir ortamın denge oksijen kısmi basıncı H_2/H_2O oranı ile tanımlanmaktadır (Hooshyar, 2016):

$$2H_2O = 2H_2 + O_2 \tag{3.8}$$

$$P(O_2) = \left\{\exp\left(-\frac{\Delta G^o}{RT}\right)\right\}\left(\frac{PH_2}{PH_2O}\right) \tag{3.9}$$



Şekil 3.3 : Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bazı önemli oksitler için standart serbest enerji oluşumunu gösteren Ellingham-Richardson diyagramı (Sefer, 2016).

3.3. Oksit filminin büyümesi

3.3.1. Wagner'in oksidasyon teorisi

Wagner, sıcaklık ve kimyasal değişikliklerin oksit filminin büyümesi üzerindeki etkilerini önceden tahmin etmek ve iyonik prosesleri daha iyi anlamak için oksit filmi boyunca iyonların difüzyonunu tanımlayan bir model geliştirmiştir (Dudziak, 2009; Gill, 2014). Bu teorinin difüzyon işlemini doğru bir şekilde tanımlaması için

bir takım koşulların yerine getirilmesi gerekmektedir (Hooshyar, 2016, Dudziak, 2009; Gill, 2014):

- Malzeme yüzeyinde oluşmuş oksit filminin gaz transferini önleyecek şekilde yoğun, kompakt ve yüzeye iyi tutunmuş-yapışmış olmalıdır.
- Oksit filmi boyunca iyonların ve elektronların difüzyonu hız kontrollü bir işlemdir.
- Metal/oksit ara yüzeyinde ve gaz/oksit ara yüzeyinde termodinamik bir denge vardır. Her bir ara yüzeydeki kimyasal reaksiyonlar oksit filmindeki kütle taşınımından daha hızlıdır. Bu nedenle difüzyon prosesleri oksit filminin büyüme hızını belirlemektedir.
- Oksit filmi düzenli bir yapıya sahip olmalıdır. Yani film minimum tane sınırları ve dislokasyonları içermeli ayrıca stokiyometriden sapma az olmalıdır. Bu koşul, film boyunca difüzyon işleminin farklı hızlarda gerçekleşmemesi için gereklidir.
- Termodinamik kararlılık sağlandığında ara yüzeylerde kafes kusur konsantrasyonu sabittir. Kafes kusurlarının sabit konsantrasyonundan dolayı oksidasyon işlemi bir parabolik hız ile gerçekleşmektedir.
- Metal içindeki oksijenin çözünürlüğü göz ardı edilebilir seviyede olmalıdır.

Yukarıda ifade edilen koşullar sağlandığında termodinamik dengeden dolayı oksit filmi boyunca aktivite gradyanları meydana gelmektedir. Oluşan bu gradyan oksitleyici ortamda maksimum olurken metalin iç kısmında minimuma azalmaktadır. Bu gradyanlar, metal ve oksijen iyonlarının film boyunca ters yönde taşınması için gerekli olan itici gücü oluşturmaktadırlar. Bu iyonların taşınması neticesinde, oksit filmi boyunca bir elektrik alanı meydana gelmektedir. Bu elektrik alanı vasıtasıyla oksit-gaz ara yüzeyine elektron taşınmaktadır. Oksit filmi boyunca katyonların, anyonların ve elektronların eşit ve zıt yönde difüzyonu sonucu taşınan net yük sıfırdır (Skott, 2013; Gill, 2014). Wagner'in modeline göre bir oksidin parabolik kinetiği Eşitlik 3.10 ile ifade edilebilir (Dudziak, 2009):

$$\frac{dN}{dt} = \left[A \int_{\mu_x'}^{\mu_x''} \frac{1}{|Z^2|} (l_1 + l_2) l_3 \sigma \, d\mu_x \right]^{\frac{1}{x}} \tag{3.10}$$

dN = oksidasyon işleminin hızı,

x = oksit filminin kalınlığı,

μ_x = kimyasal potansiyel,

μ_x ve μ'_x oksit-metal ve oksit gaz ara yüzeylerindeki oksijenin kimyasal potansiyeli,

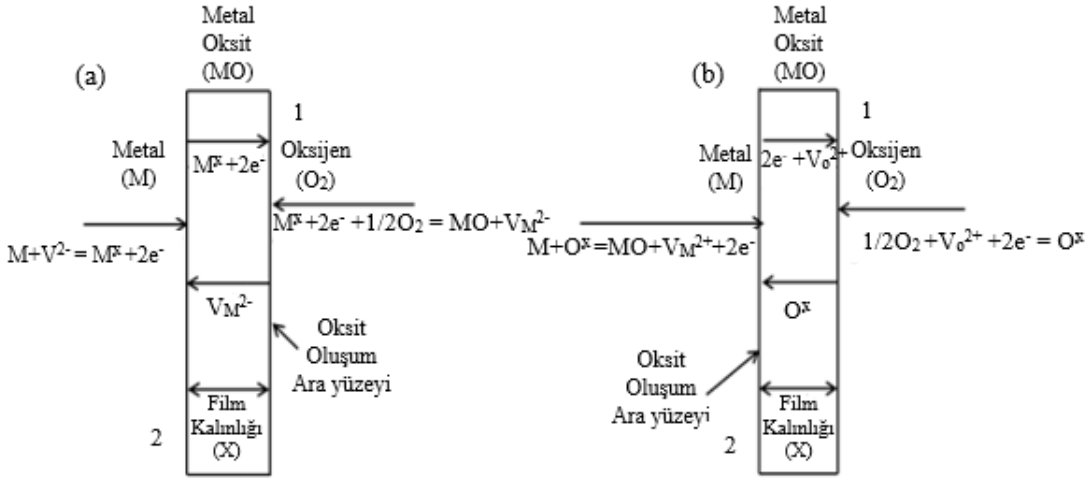
l_1, l_2 ve l_3 anyonlar, katyonlar ve elektronlar için geçiş sayıları,

σ, elektrik iletkenliği ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)

z, katyon yükü,

A bir sabit olup, $A = \frac{300}{FNe}$ eşitliği ile hesaplanabilir. F, Faraday sabiti (96485,339 C/mol), N, Avogadro sayısı ($6.023x10^{23}$ mol) ve e, elementel yük ($1.602x10^{-19}$ C).

Katyon ve anyonların taşınma işlemi Şekil 3.4. (a,b) de gösterilmiştir. M^x, bir metal iyonunu ve O^x, bir oksijen iyonunu ifade etmektedir.



Şekil 3.4. (a) Taşınım işleminde metal katyonlarının baskın olduğu durum, (b) oksijen anyonlarının baskın olduğu durum (Xiong ve diğerleri, 2006).

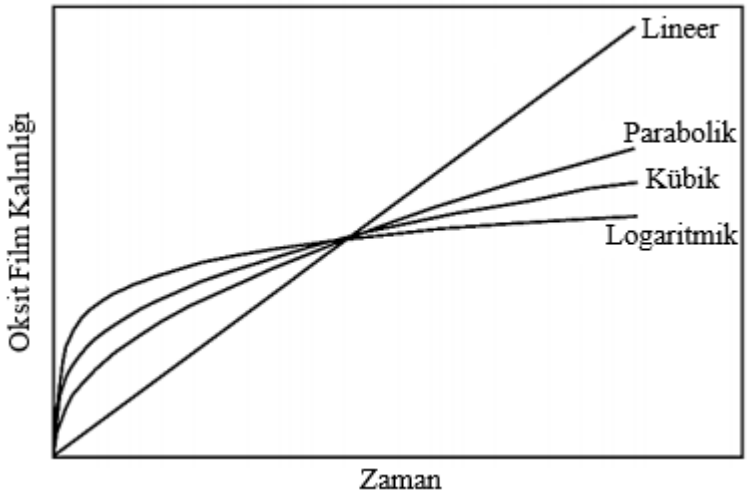
3.4. Oksidasyon Kinetikleri ve Hız Yasaları

Ellingham diyagramı ve diğer termodinamik hesaplamalar belirli bir sıcaklıkta belirli bir oksidin oluşumuyla ilgili bilgi verirken reaksiyonun hızı hakkında bilgi

vermezler. Bazı durumlarda bir oksit oluşumu termodinamik olarak mümkün olmasına rağmen reaksiyon hızı oldukça yavaş olabilmektedir. Bu nedenle bir oksidasyon reaksiyonunun kinetiğini bilmek, bir malzemenin oksidasyon ve korozyon davranışını anlamak söz konusu olduğunda gereklidir. İlave olarak, örneğin bir alaşımda farklı oksit oluşumlarının meydana gelme ihtimali varsa tek başına termodinamik hesaplamalar malzemede hangi oksidin oluşacağını belirleyemez. Dolayısıyla termodinamik ve kinetik bilginin bir kombinasyonu, malzemenin oksidasyon davranışı ve mekanizması hakkında daha iyi bir fikir elde etmemize yardımcı olabilir (Hooshyar, 2016).Reaksiyon hızı, sıcaklık, zaman, oksijen kısmi basıncı ve yüzey hazırlığı gibi birçok faktöre bağlıdır. Oksit büyümesi lineer, logaritmik, parabolik ve kübik hız yasaları ile tanımlanabilir (Hooshyar, 2016, Dudziak, 2009).

3.4.1. Logaritmik hız yasası

Bazı durumlarda Wagner'in Teorisinin öngördüğü parabolik hız yasasından önemli sapmalar gözlenmiştir. Özellikle başlangıç oksidasyon hızının çok hızlı olduğu ve daha sonra zamana bağlı olarak oksidasyon hızının hızla azaldığı durumlar logaritmik hız yasaları ile daha doğru bir şekilde ifade edilmektedir (Şekil 3.5.). Genellikle 300-400 °C'nin altındaki düşük sıcaklıklara maruz kalan çoğu metal logaritmik davranış sergilemektedir (Hooshyar, 2016; Sefer, 2016; Gill, 2014).



Şekil 3.5 : Farklı oksidasyon hızı yasaları için oksidasyon süresine bağlı olarak oksit kalınlığının değişiminin şematik gösterimi (Sefer, 2016).

Logaritmik hız yasası aşağıdaki Denklem 3.11 ve 3.12 ile açıklanmaktadır (Hooshyar, 2016; Sefer, 2016; Gill, 2014) :

Doğrudan logaritmik: $X=k_{log} \log(t + t_o) + A$ (3.11)

Ters logaritmik : $\frac{1}{X} = B - k_{il} \log t$ (3.12)

X, oksit film kalınlığı, t, toplam oksidasyon zamanı, t_o başlangıç zamanı, k_{log} ve k_{il} logaritmik hız sabitleri, A ve B sabitler.

Logaritmik davranışı açıklamak için çeşitli teoriler geliştirilmiştir, ancak en az anlaşılmış oksidasyon davranışı olmaya devam etmektedir. Reaktif gaz türlerinin absorbsiyonu, ince oksit tabakaları boyunca kuantum-mekanik tünelleme ve oksit filminden dengeli olmayan yük taşınımı gibi teoriler ileri sürülmüştür. O_2 gazı gibi oksitleyici gaz türlerinin absorbsiyonu ve sonrasında oksitlerin çekirdeklenmesi Benard ve ark. tarafından araştırılmıştır. Bu teoride yüzeyde absorbe edilen oksijen miktarı sabit bir reaksiyon hızını öngören, belirli bir sıcaklıkta sabit olan α olarak adlandırılır. Absorbsiyon sonrasında oksit tabakasının oluşmasıyla α'nın değeri azalmaktadır. Yüzeyin oksit filmi ile tamamen kaplanmasının ardından oksidasyon hızında hızlı bir şekilde azalma meydana gelmektedir. Alternatif olarak, ince oksit filmlerinin beklenenden daha yüksek iletkenliğini tanımlamak için kuantum mekanik tünelleme kullanılabilir. Elektronların taşınmasının hız kontrollü olduğu varsayımıyla, iletkenlik yüksek olduğu sürece oksidasyon hızı da yüksek olacaktır. Oksidasyon hızındaki azalma, oksit tabakasında kuantum tünellemenin meydana gelmediği bir kalınlık artışıyla açıklanabilir. Tane sınırları, dislokasyonlar ya da gözenekler vasıtasıyla hızlı iyonik yük taşınımı dengesiz (üniform olmayan) taşınıma neden olmaktadır (Gill, 2014).

3.4.2. Parabolik hız yasası

400°C'nin üzerindeki sıcaklıklara maruz kalan birçok metal ve alaşım parabolik davranış sergilemektedirler (Sefer, 2016). Şekil 3.5'te gösterildiği gibi parabolik hız yasası, oksit tabaka kalınlığı arttıkça oksidasyon hızında bir azalmanın meydana gelmesiyle açıklanabilir. Bu nedenle oksidasyon hızı oksit tabaka kalınlığı ile ters

orantılıdır (Hooshyar, 2016). Parabolik hız yasası, başlangıçta oksidasyon hızının yüksek olduğu daha sonra kademeli olarak yavaşladığı zamanın bir fonksiyonu olarak da ifade edilmektedir (Skott, 2013). Metal yüzeyinde oluşan oksit filmi gözenekli olduğunda oksijen girişi oldukça yüksek olacağından filmin büyümesi oksit-metal ara yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile kontrol edilmektedir. Bu reaksiyonun hızı zamanla sabittir ve oksit filminin büyüme hızı lineer davranış sergilemektedir. Fakat oksit filmi gözenekli değilse (kompakt yapı) oksidasyon hızı kimyasal reaksiyondan daha yavaş olur. Ayrıca metal yüzeyi bulunduğu ortamdaki atmosferden bir oksit filmi tarafından ayrılır ve bu filmin büyüme hızı difüzyon işlemleriyle kontrol edilir. Tamman tarafından ileri sürülen parabolik hız yasası aşağıdaki eşitlikler (Denklem 3.13-14)ile açıklanabilir (Dudziak, 2009):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'_p}{x} \tag{3.13}$$

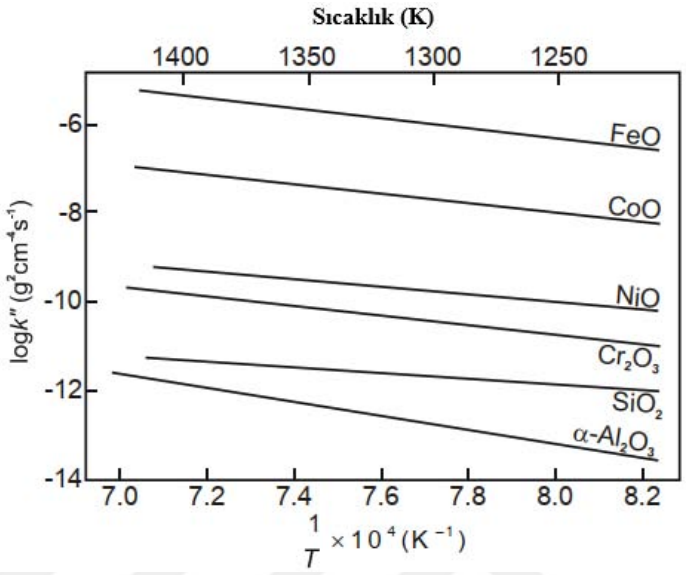
Zamanın bir fonksiyonu olarak integral alındığında:

$$x^2 = 2k'_p\, t + C = k_p\, t + C \tag{3.14}$$

x oksit film kalınlığı, t oksidasyon zamanı, k'_p ve k_p parabolik hız sabitleri, C integral sabiti.

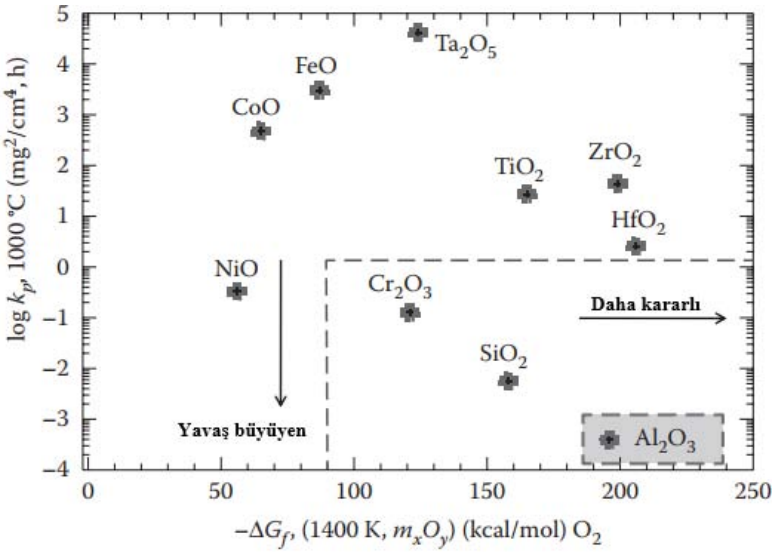
Parabolik hız yasası, Wagner'in oksidasyon mekanizması modeli ile yorumlanabilir. Bu model metallerin ve alaşımların yüksek sıcaklıkta oksidasyonu için geçerli olup ve katyonların ve anyonların oksit filmi boyunca difüzyonu sonucu oksidasyon hızının belirlendiğini dikkate almaktadır (Sefer, 2016). Oksidasyonun başlangıcında oksit filmi yeterli sürekliliğe ve kalınlığa ulaşamadığından bu aşamada parabolik hız yasası geçerli olmayabilir. Ayrıca bazı metallerin ve alaşımların yüzeylerinde oluşan çok tabakalı oksitler kinetik hesaplamaları daha da karmaşık hale getirmektedir (Yao, 1995). Şekil 3.6'da bazı metal oksitlere ait parabolik hız sabitlerinin Arrhenius grafiği gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi Al, Si ve Cr oksitlerin parabolik hız sabit değerleri diğer oksitlere göre daha küçüktür. Dolayısıyla bu oksitler yavaş büyüme kinetiğine sahiptirler. Al, Si ve Cr oksitlerinin hız sabitleri Şekil 3.6'dan belirlenebilir. Bu oksitlerin Gibbs serbest enerjileri eşitlik 3.6 kullanılarak

hesaplandığında elde edilen sonuçlar parabolik hız sabiti değerleri ile birleştirildiğinde Şekil 3.7'de gösterilen bir termodinamik harita oluşturulabilir (Gill, 2014).



Şekil 3.6 : Bazı metal oksitlere ait parabolik hız sabitlerinin Arrhenius grafiği (Gill, 2014).

Şekil 3.7.'de kutucuk içinde bulunan Al_2O_3, SiO_2 ve Cr_2O_3 daha kararlı ve daha yavaş büyüyen oksitler olduğundan dolayı Al, Si ve Cr elementleri malzemelerin yüksek sıcaklıktaki oksidasyon özelliklerini geliştirmek amacıyla çoğunlukla alaşım ya da kaplama elementi olarak kullanılmaktadır (Gill, 2014).



Şekil 3.7 : Çeşitli oksitlerin serbest oluşum enerjisine karşı parabolik hızın termo-kinetik haritası (Gill, 2014).

3.4.3. Lineer hız yasası

Bazı metaller ve alaşımlar için oksidasyon hızı zamanla sabittir. Böyle bir mekanizmada reaksiyon hızı zamanla doğrudan ilişkilidir (Hooshyar, 2016). Lineer oksidasyon yasası aşağıdaki hız denklemleriyle (Hooshyar; Sefer, 2016):

$$\frac{dx}{dt} = k_l\, t \tag{3.15}$$

$$x = k_l\, t + C \tag{3.16}$$

x oksit film kalınlığı, k_l lineer hız sabiti, t oksidasyon zamanı ve C integral sabitidir.

Oksijen aktivitesinin yüksek olduğu durumda, parabolik büyüme davranışına sebep olan kalın, yoğun ve yüzeye iyi yapışan bir tabaka oluşabilir. Fakat CO/CO_2 gibi düşük oksitleyici bir ortamda lineer büyüme mekanizması gözlenmektedir. Oksit tabakası kalınlaştıkça gözeneklilik ve mikro çatlaklar oluşmakta ve bu da filmin koruyuculuğunu azaltmaktadır. Bu durumda reaksiyon kinetiği belirli bir süre sonra parabolik büyüme yasasından lineer yasaya değişimi gerçekleşmektedir. Bu oksidasyon modelinde reaksiyon hızını yüzey reaksiyonu veya faz sınırı reaksiyonu kontrol etmektedir. Aynı zamanda sabit kalınlıktaki koruyucu bir tabaka boyunca difüzyon lineer reaksiyon hızına yol açabilir (Hooshyar; Sefer, 2016).

3.4.4. Kübik hız yasası

Oksidasyon çalışmaları birçok metalin ve alaşımın oksidasyonunun, biri başlangıçta diğeri ilerleyen safhada baskın olan iki mekanizma tarafından gerçekleştiğini göstermektedir. Buna örnek olan kübik hız yasası, logaritmik ve parabolik hız yasalarının bir kombinasyonunu içermekte ve birçok metal için düşük sıcaklıklarda gözlenmektedir (Sefer, 2016).Yüksek sıcaklıklarda genellikle parabolik ve lineer hızın bir kombinasyonuyla karşılaşılır ki buna para-lineer hız yasası denir ve oksidasyonun başlangıcında parabolik davranışı fakat ilerleyen süre içinde lineer davranışa geçişi içermektedir. Metallerin ve alaşımların karmaşık oksidasyon davranışları ve hız kombinasyonlarının meydana gelmesi, oksidasyon zamanına bağlı olarak oksit film doğasının hızlı değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kübik hız yasası aşağıdaki hız denklemiyle(Eşitlik 3.17) açıklanabilir (Dudziak, 2009; Sefer, 2016):

$$x^3 = 3k_c\, t + C \tag{3.17}$$

x oksit film kalınlığı, k_c kübik hız sabiti, t oksidasyon zamanı ve C integral sabitidir.

3.4.5. Oksidasyon hız yasalarının belirlenmesi

Termogravimetri, oksidasyon hız yasalarının ve metallerin oksidasyon davranışlarının değerlendirilmesi için kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Bu yöntem, belirli bir yüzey alanına sahip bir metalin oksidasyonu esnasında meydana gelen kütle değişiminin gözlenmesini içermektedir. Kütle değişimi malzemenin yüzey alanı başına ağırlık artışı olarak ortaya çıkmakta ve oksit filminin oluşumu ve oksijenin metale difüzyonu nedeniyle meydana gelmektedir. Metalin yüzey alanı başına ağırlık artışının oksidasyon süresine göre ölçülmesi Şekil 3.5.'te gösterilen eğrilerden biri ile sonuçlanacaktır. Hız yasalarına ait eğriler aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 3.18) vasıtasıyla değerlendirilir (Sefer, 2016):

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = k_n\, t \tag{3.18}$$

ΔW ağırlık artışı, A malzemenin yüzey alanı, k_n hız sabiti, t oksidasyon zamanı, n reaksiyon indeksi. Sabit bir sıcaklıkta, n değerlerine bağlı olarak birim yüzey alan başına ağırlık artışı Şekil 3.5.'te ki hız yasalarına ait eğrilerden birini takip edecektir. Eğer n = 1 ise lineer, n = 2 ise parabolik ve n = 3 ise kübik olarak hız yasaları belirlenmektedir. n değerleri ΔW-t arasında logaritmik regresyon analizi ile elde edilebilir (Sefer, 2016).

3.4.6. Reaksiyon hızı ile sıcaklık ilişkisi

Çoğu kimyasal reaksiyon için sıcaklıktaki bir artış reaksiyon hızlarında da artış sağlamaktadır. 1800'lü yılların sonunda İsveçli kimyager Svante Arrhenius, neredeyse tüm reaksiyon hızlarının benzer bir sıcaklık bağımlılığına sahip olduğunu tespit (Skott, 2013). Arrhenius yasası aşağıdaki eşitlik ile tanımlanabilir (Sefer, 2016; Yao, 1995) :

$$k = k_o \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3.19)$$

k hız sabiti, k_o oksit bileşimi ve gaz basıncının faktörü olan bir sabit, Q aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti, T sıcaklık (Kelvin). log k değerlerinin 1/T'ye göre Arrhenius grafiği, farklı metallerin ve alaşımların geniş sıcaklık aralığında oksidasyon direncinin karşılaştırılmasını ve oksidasyon için aktivasyon enerjisinin hesaplanmasını sağlamaktadır (Sefer, 2016).

Yüksek aktivasyon enerjili bir reaksiyonun, çok dik eğime sahip bir Arrhenius çizgisine neden olacağı ve bu nedenle reaksiyonun sıcaklığa karşı duyarlı olduğu ifade edilebilir. Bunun aksine düşük aktivasyon enerjili reaksiyonlar sıcaklığa daha az duyarlıdır (Skott, 2013).

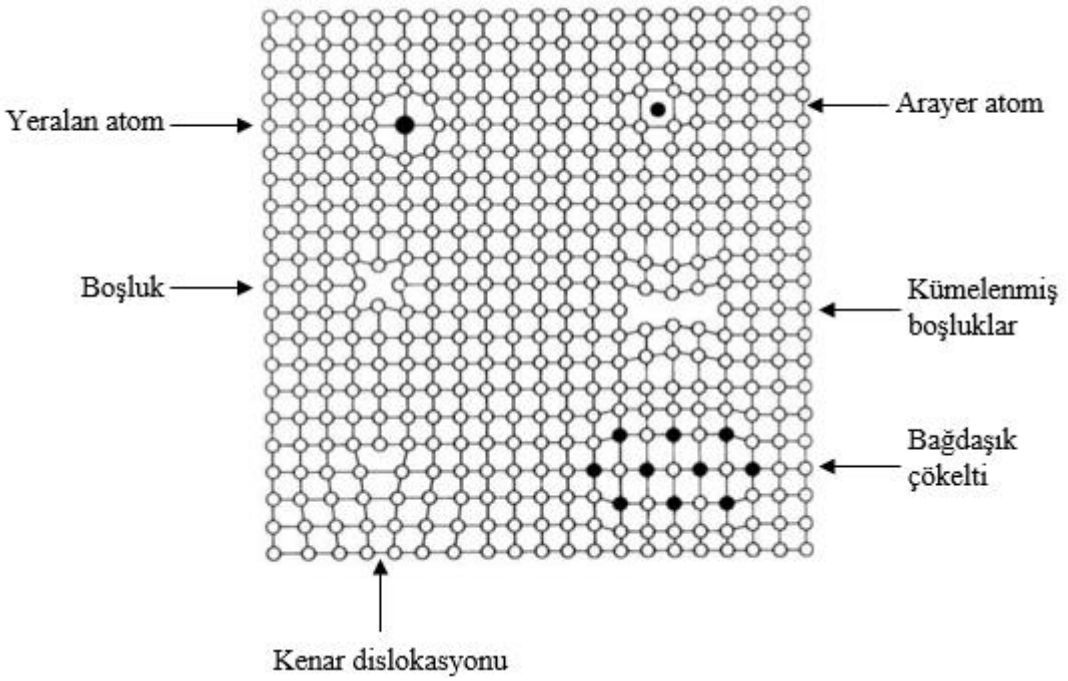
3.5. Oksit Filmindeki Kusurlar

Yüksek sıcaklıkta oksidasyon esnasında oluşan katı reaksiyon ürünleri farklı mikro yapı ve morfolojilere sahip olabilir. Bir oksidin mikro yapısı ve morfolojisi, metalin ve oksitleyici ortamın kimyasal bileşimine, sıcaklığa ve reaksiyon koşulları gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Reaksiyon ürünleri kompakt ve sürekli oksit filmi şeklinde olabilir. Daha zorlu şartlar altında kompakt oksit filmi oluşmayabilir veya oksidasyonun başlangıcında parçalanabilir (Hooshyar, 2016).

Metal oksitlerdeki kütle taşınımı, oksitlerin yarı iletkenler gibi davranmasını sağlayan oksit filminden elektronların ve/veya iyonların (katyonlar ve anyonların) taşınmasını içermektedir (Sefer, 2016). Ayrıca iyonların ve elektronların taşınmasına katkı sağlayan ve hem oksit büyüme mekanizmalarını hem de hız kinetiklerini etkileyen çok sayıda kusur metal oksitlerde bulunmaktadır (Hooshyar, 2016; Sefer, 2016;Skott, 2013). Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda oksidasyon mekanizmasını anlamak için oksidasyon ürünlerindeki kusurları bilmek gerekir. Minimum enerji konfigürasyonu elde etmek için, kristal katılarda atomlar veya iyonlar yapı içinde belirli konumlara yerleşmektedirler. Mutlak sıfır sıcaklığında hiçbir kusur içermeyen kristal yapı, ideal bir yapı olarak tanımlanmaktadır. Fakat sıcaklık arttıkça kristal yapıda kusurlar ortaya çıkmaktadır. İdeal yapı referans durumu temsil etmekte ve bu durumdan herhangi bir sapmanın meydana gelmesi kristal yapının kusur içerdiği

anlamına gelmektedir. Katılar, temel olarak üç ana grupta sınıflandırılan farklı kompozisyon ve yapısal kusurları içermektedirler. Bunlar, noktasal hatalar, çizgisel hatalar (dislokasyonlar) ve tane sınırları, dış yüzeyler ve faz sınırları gibi düzlemsel hatalarından oluşmaktadır (Hooshyar, 2016).

Noktasal hata, tek bir kafes noktasındaki ya da bir kafes noktasının civarı ile sınırlı olan bir kusurdur. Noktasal hatalar, boş kafes noktaları ya da boşluklar, arayer atomlar ve yer alan atomlar şeklinde olabilir (Hooshyar, 2016; Skott, 2013). Kafes içindeki noktasal kusurlarının konsantrasyonu yüksek olduğunda, bunlar birleşerek veya kümeleşerek daha büyük bir kusur oluşturabilir. Çizgisel kusurlar (dislokasyonlar), bir kafes içinde belirli yönlerde atomların yanlış konumlanması nedeniyle ortaya çıkan kusurlardır. Düzlemsel kusurlar, tane sınırları, faz sınırları, istifleme hataları ve dış yüzeyler gibi kusurlardan oluşmaktadır (Hooshyar, 2016). Şekil 3.8.'de şematik olarak bir kristal kafes içinde bulunan kusurlar gösterilmiştir.



Şekil 3.8 : Kristal kafes içinde kusurların şematik gösterimi (Skott, 2013).

Yukarıda tarif edilen yapısal kusurlara ek olarak kristaller, kafes içinde serbestçe hareket edebilen elektronları ve elektron boşlukları gibi elektronik kusurları da içerebilir (Hooshyar, 2016).

Metal oksitlerdeki en yaygın kusurlar, arayer konumlara metal iyonlarının yerleşmesi, metal olmayan iyon boşlukları, metal iyon boşlukları ve arayer konumlarda bulunan metal olmayan iyonlarıdır (Sefer, 2016).

Bir katı içindeki iyonik taşınımı tanımlamak için, katının bileşimi esas alınarak iki farklı kategori göz önünde bulundurulmalıdır, bunlar: stokiyometrik kristaller ve stokiyometrik olmayan kristallerdir. Ni, Al, Cr ve Si gibi birçok metal ve metaloid stokiyometrik olmayan oksit filmleri oluşturmaktadır. Stokiyometrik olmayan oksitler, iletkenliklerine ve kusur oluşumu sırasında taşınan yük tipine bağlı olarak negatif (n tipi) ve pozitif (p tipi) yarı iletkenlere ayrılabilir. N tipi yarı iletkenler, ya fazla metal iyonlarının bulunması ya da metal olmayan iyonların eksikliği sonucu oluşmaktadır. P tipi yarı iletkenlerde yük taşınımı, katı iyonik kafes içindeki eksik metal iyonlarının varlığı sonucu gerçekleşmektedir (Gill, 2014).

Genel olarak, n-tipi oksitler içe doğru büyürken, p-tipi oksitler dışarıya doğru büyümektedirler. Örneğin titanyumun oksidasyonu esnasında oluşan ürün, oksijen iyonlarının titanyum ile reaksiyona girmek için difüze olması sonucu oluşan n tipi yarı iletken olan TiO_2 dir. Reaksiyon metal/oksit ara yüzeyinde gerçekleşmekte ve oksit filmi içe doğru büyümektedir. İyonik yapı ve oksit filminin iletkenliği haricinde, oksit filmindeki kütle taşınımı düşük sıcaklıklarda tane sınır difüzyonundan ve yüksek sıcaklıklarda kafes difüzyonundan da etkilenmektedir. İlave olarak gözenekli oksit yapılarının oluşumu, oksit filminin çatlaması ve dökülmesi kütle taşınımına dolayısıyla oksit büyüme hızının değişmesini etkilemektedir (Sefer, 2016).

3.5.1. Kusurların oluşumu

Geleneksel kimyasal reaksiyonlara benzer şekilde, ürünleri oluşturmak üzere reaktanların bir araya gelmesiyle kristal yapılı katılarda kusurlar oluşmaktadır. Kusur kimyasında, kimyasal reaksiyonları tanımlamak için kullanılan notasyon, 1956 yılında F. A. Kröger ve H. J. Vink tarafından ileri sürülen Kröger-Vink notasyonlarıdır. Her kusur A_s^c şeklinde ifade edilmektedir. Burada A kimyasal türü, s kafes noktasını ve c ise iyonik yükü tanımlamaktadır. Pozitif yük $\cdot$ sembolü ile negatif yük $'$ sembolü ile ve nötr yük ^{x} sembolü gösterilmektedir. Bu durumda

oksijen boşlukları V_o ve arayer metal katyonları M_i olarak yazılabilir. Eğer oksijen boşlukları tek ve çift pozitif yüklere sahipse notasyon $V_{\dot{O}}$ ve $V_{\ddot{O}}$ şeklinde olacaktır (Skott, 2013). Kusur reaksiyonu sonucu oksijen boşluğunun oluşması denklem 3.20 ile ifade edilebilir (Skott, 2013; Kekare ve Aswath, 1997):

$$O_O = V_{\ddot{O}} + \frac{1}{2} O_2 + 2e' \tag{3.20}$$

İdeal koşullar altında, bir kusur reaksiyonu için denge sabiti, K, kusurların aktiviteleri ile hesaplanabilir (Skott, 2013; Kekare ve Aswath, 1997):

$$K = \frac{a_{V\ddot{O}}\, a_{e'}^2\, P_{O2}^{1/2}}{a_{Oo}} = [V_{\ddot{O}}]\, n^2\, (Po_2)^{1/2} \tag{3.21}$$

Burada, $a_{V\ddot{O}}$ oksijen boşluk aktivitesi, a_e elekton aktivitesi, Po_2 oksijen kısmi basıncı, a_{Oo}oksijen iyonlarının aktivitesi ve n elektron konsantrasyonunu ifade etmektedir. a_{Oo}= 1.

Elektriksel nötrlük koşulları, pozitif ve negatif yüklerin dengelenmesini gerektirir, dolayısıyla $2V_{\ddot{O}}$ = n olmalıdır. Bu durumda boşluk konsantrasyonu (Kekare ve diğerleri, 1997):

$$[V_{\ddot{O}}] = \frac{K^{1/2}\; P_{02}^{-1/6}}{4^{1/3}} \tag{3.22}$$

Aynı zamanda oksijen boşluk konsantrasyonu sıcaklığa ve oksijen kısmi basıncına da bağlıdır. Oluşan kusurun türüne bağlı olarak kusur konsantrasyonu ile oksijen kısmi basıncı arasındaki ilişki aşağıdaki denklemle ifade edilebilir (Kekare ve diğerleri, 1997):

$$C_{kusur}\ \alpha\ Po_2^{-1/n} \tag{3.23}$$

Daha önce ifade edildiği gibi stokiyometrik olmayan TiO_2, n tipi bir yarı iletkendir. Kofstad'a göre TiO_2'nin kusurlu yapısı hem oksijen boşlukları hem de Ti^{+3} ve Ti^{+4} arayer titanyum katyonlarından oluşmaktadır (Kekare ve diğerleri, 1997; Yoshihara ve Miura, 1995). Düşük sıcaklıklarda ve yüksek oksijen basınçlarında oksijen boşlukları baskın iken yüksek sıcaklıklarda ve düşük oksijen basınçlarında arayer

titanyum katyonları baskındır. Bu nedenle, 900-1000°C'de oksidasyon esnasında oluşan TiO_2'deki ana kusurların, oksijenin difüzyonunda önemli rol oynayan oksijen boşlukları olduğu varsayılmaktadır (Yoshihara ve Miura, 1995). Deneysel çalışmalar, oksijeninin içeri doğru difüzyonuyla TiO_2'nin büyüdüğünü göstermektedir. TiO_2 oluşumu aşağıdaki reaksiyon ile ifade edilirse (Kekare ve diğerleri, 1997; Zhao, Zhang, Zhu, Lin ve Ren, 2016):

$$TiO_2 = TiO_{2-x} + \frac{x}{2} O_2\,(g) \tag{3.24}$$

Eşitlik 3.20'de $V_{Ö}$ ile belirtilen oksijen boşluğu TiO_2 için ana kusur olarak kabul edilmektedir.

Titanyumdan daha fazla değerlik elektrona sahip herhangi bir ilave, TiO_2 kristalinde kafes noktalarında bulunan titanyumun yerini alması durumunda elektronötrlüğün sağlanabilmesi için oksijen boşluk konsantrasyonun azalması beklenmektedir. Dolayısıyla TiO_2'inde büyüme hızı yavaşlamış olacaktır (Kekare ve diğerleri, 1997; Yoshihara ve Miura, 1995; Zhao, Zhang, Zhu, Lin ve Ren, 2016). Örneğin, tungsten ilavesiyle oluşan +6 değerlikli katyona sahip WO_3, TiO_2 içinde çözünerek aşağıdaki reaksiyonlarda gösterildiği gibi oksijen boşluklarını yok edebilir (Kekare ve diğerleri, 1997):

$$WO_3 + V_{Ö} = W_{Ti}^{\cdot\cdot} + 3O_O \tag{3.25}$$

$W_{Ti}^{\cdot\cdot}$, kafes noktasındaki Ti^{+4} ün yerine geçen W^{+6} iyonunu belirtmektedir. Yukarıda eşitlik gereği bir W^{+6} iyonu Ti^{+4} iyonu ile yer değiştirdiğinde açığa çıkan +2 yük bir oksijen boşluğunu yok etmektedir. $[W_{Ti}^{\cdot\cdot}] >> [V_{Ö}]$ ise $[W_{Ti}^{\cdot\cdot}] = n$ olarak yazılabilir, bu durumda oksijen boşluk konsantrasyonu ile denge sabiti arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir (Kekare ve diğerleri, 1997):

$$[V_{Ö}] = \frac{K\ P_{O2}^{-1/2}}{[W_{Ti}^{\cdot\cdot}]^2} \tag{3.26}$$

Bununla birlikte, yabancı metal iyonlarının oksit içinde hiç çözünmediği veya oksit filmindeki bu iyonlarının konsantrasyonunun oksijen boşluklarına kıyasla çok düşük olduğu durumlarda $[V_{Ö}] >> [W_{Ti}^{\cdot\cdot}]$, $2[V_{Ö}] = n$ olur ve reaksiyonun denge sabiti Eşitlik

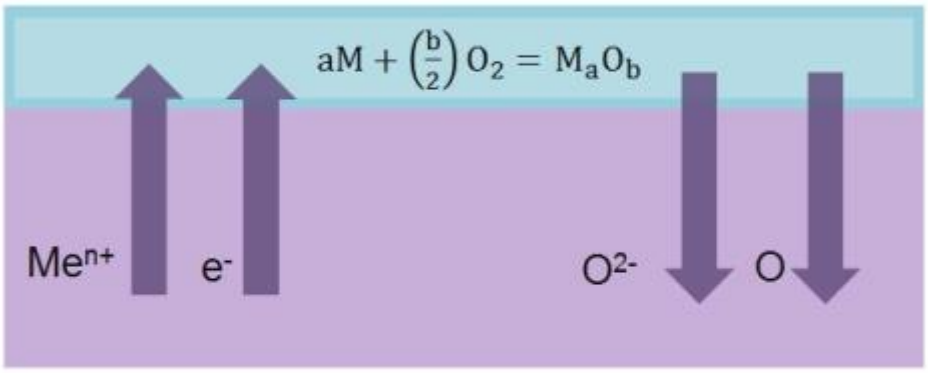
3.22'ye eşit olur. Dolayısıyla TiO_2 kristal kafesinde W^{+6} iyon konsantrasyonu oksijen boşluk konsantrasyonundan fazla olduğunda TiO_2'nin büyümesi engellenmekte ve alaşımın oksidasyon direncinde bir artış sağlanmaktadır. Aynı zamanda titanyumdan daha az değerlik elektrona sahip alaşım elementlerinin oksidasyon direncine zararlı etkileri de yukarıdaki eşitlikler kullanılarak açıklanabilir. Örneğin, TiO_2 tabakasında çözünen Cr elementi aşağıda verilen reaksiyon sonucu oksijen boşluğu oluşumu ile oksidasyonu hızlandırmaktadır (Kekare ve diğerleri, 1997):

$$Cr_2O_3 = 2Cr'_{Ti} + V_{Ö} + 3O_O \quad (3.27)$$

+3 değerlikli iki krom elementi +4 değerlikli titanyumun yerini aldığında yük dengesini bozacak şekilde -2 yük ($2Cr'_{Ti}$) ortaya çıkmaktadır. Bu negatif yük, bir oksijen boşluğunun oluşumuyla telafi edilmektedir [74]. Oluşan oksijen boşlukları, oksijenin difüzyonunda önemli rol oynayarak TiO_2 tabakasının büyümesine katkı sağlamaktadır (Yoshihara ve Miura, 1995).

3.6. Difüzyon

Daha önce ifade edildiği gibi, metal yüzeyi yoğun ve sürekli bir oksit filmi tarafından kaplandığında, filmin büyümesi anyonların, katyonların ve elektronların katı hal düfüzyonu sonucu gerçekleşmektedir (Şekil 3.9.). Bir ortamdaki atomlar, sistemin Gibbs serbest enerjisini azaltacak bir yönde difüze olmaktadırlar. Difüzyon, noktasal kusurlar, çizgisel kusurlar ve yüzeysel kusurlar vasıtasıyla gerçekleşebilir. Bu kusurlar vasıtasıyla gerçekleşen difüzyon hacim difüzyonundan daha hızlıdır. Ayrıca, tane sınırı difüzyonu hacim difüzyonundan daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğundan, düşük sıcaklıklarda daha önemlidir. Oksit filminin büyüme esnasında oluşan mikro çatlaklar ve gözenekler gibi farklı unsurlar difüzyon mekanizması etkilemektedir. Hacim difüzyonunun, boşluklar, arayer iyonlar, elektronlar ve elektron delikleri gibi noktasal kusurlarının varlığından dolayı meydana geldiği varsayılmaktadır (Hooshyar, 2016; Skott, 2013).



Şekil 3.9 : Alaşım ve oksit filmi boyunca gerçekleşen difüzyon prosesi (Skott, 2013).

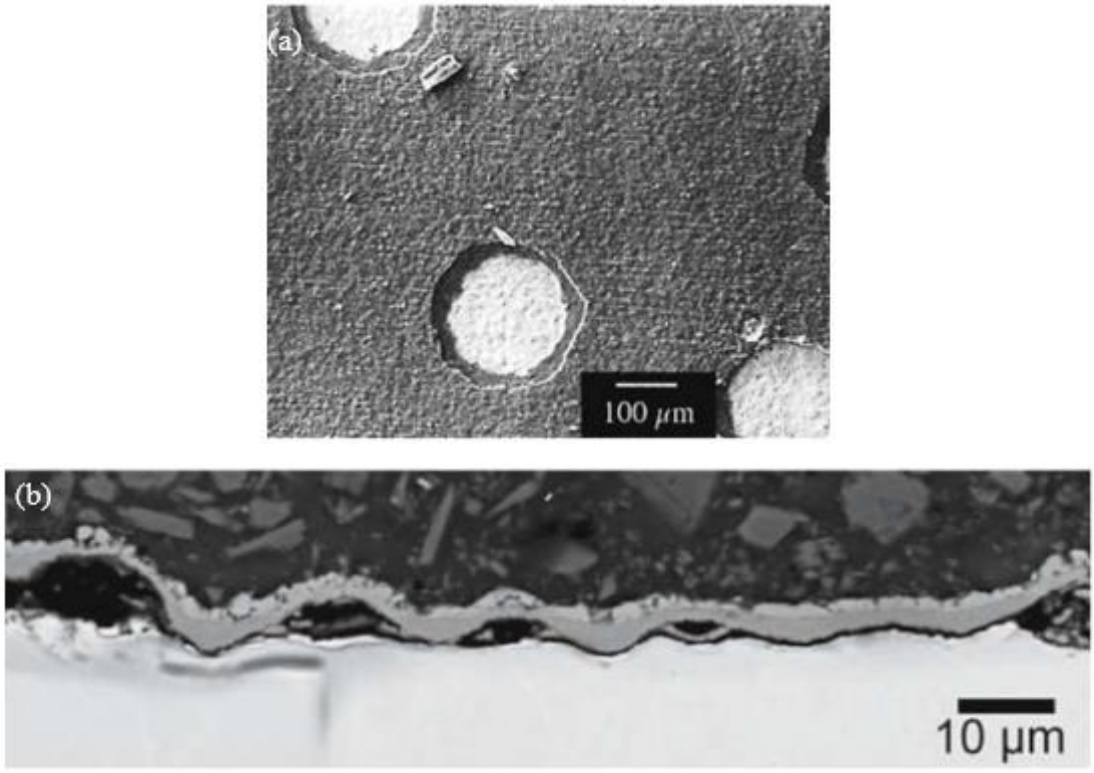
Atomların difüzyonla taşınması birinci Fick kanunu ile açıklanabilir. Bu kanuna göre birim zamanda birim alan boyunca geçen atomların akısı (J), konsantrasyon gradyanıyla orantılıdır (Chang, 2007). Birinci Fick kanunu aşağıdaki Eşitlik 3.28 ile ifade edilebilir (Skott, 2013):

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} \tag{3.28}$$

J, atomsal yayınım akısı, D, difüzyon katsayısı, C, atom konsantrasyonu, x, mesafedir. Birinci Fick kanunu, yayılan atomların akısı ile konsantrasyon eğimi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu, yayılan atomların yüksek konsantrasyonlu bir alandan daha düşük konsantrasyonlu bir alana yayıldığını ve yayılma hızının yayılım katsayısı ile doğru orantılı olduğunu göstermektedir (Skott, 2013).

3.7. Oksit Filmindeki Gerilmeler

Oksit filminde gerilimlerin oluşumu, Şekil 3.10. (a,b) de gösterildiği gibi, filmin çatlamasına, kıvrılmasına ve dökülmesine neden olabilir ve bu da oksit filminin koruyuculuğunu doğrudan etkilemektedir (Xu ve Gao, 2000). Oksit/metal sistemlerdeki iç gerilmeler ikiye ayrılabilir: bunlar; oksidasyon sıcaklığında filmin büyümesi esnasında oluşan gerilmeler (büyüme gerilmeleri), metal ve oksit filmi arasındaki termal genleşme farklılıkları nedeniyle ısıtma-soğutma çevrimleri esnasında meydana gelen termal gerilmelerdir (Yao, 1995; Xu ve Gao, 2000; Saillard, 2010).



Şekil 3.10 : a) Oksit filminin üstten görünüşü, bölgesel dökülmelerin oluşumu, b) oksit filminin kıvrılması ve dökülmesi (Saillard, 2010).

Metal/oksit ara yüzeyinde bir oksit oluştuğunda, bu oksidin metalin tükenmesiyle büyüdüğü ve bu oluşumdan kaynaklanan hacim değişikliği Pilling-Bedworth oranı (PBR) ile ifade edilebilir (Xu ve Gao, 2000; Qiao ve diğerleri, 2018). 1923 yılında geliştirilen Pilling-Bedworth oranı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir (Xu ve Gao, 2000):

$$\text{PBR} = \frac{\text{Voksit}}{\text{Vmetal}} \tag{3.29}$$

Çoğu oksidasyon durumunda, Pilling-Bedworth oranı 1'den büyük olup (Tablo 3.1.) hacim büyümesi nedeniyle oksit filminde basma gerilmeleri oluşmaktadır. Bunun aksine PBR<1 olduğunda oksit filminde çekme gerilmeleri meydana gelmektedir (Xu ve Gao, 2000; Saillard, 2010). Öte yandan, PBR ile oksit filmindeki gerilme miktarı arasında doğrudan bir ilişki olmadığı da kabul edilmektedir (Xu ve Gao, 2000).

Oksit büyümesi sadece metal/oksit ara yüzeyinde gerçekleşecek olursa, oksit tabakası üzerinde bir basma kuvveti etkili olmaktadır. Fakat büyüme sadece oksit-

gaz ara yüzeyinde gerçekleşirse oksit tabakasında bir gerilme meydana gelmemektedir. Bununla birlikte, daha önce ifade edildiği gibi, oksit film büyümesi, hem oksijen hem de metal iyonlarının difüzyonuyla gerçekleşmektedir. Bu nedenle Pilling-Bedworth oranı, yalnızca oksit tabakası içindeki gerilme kaynağının kavramsal olarak anlaşılması için faydalıdır. Tane sınırları ve çatlaklar kütle taşınımını hızlandırdığından oksit filminin büyümesinde bir artış meydana gelecektir. Tane sınırlarında ve çatlaklarda oksidin büyümesi farklı hızlarda gerçekleşmekte ve bu da oksit tabakası üzerinde yanal bir gerilmeyi oluşturmaktadır (Gill, 2014).

Tablo 3.1 : Çeşitli metal oksitlere ait Pilling-Bedworth oranları (Stone, 2015).

Element	Oksit	PBR	Element	Oksit	PBR
K	K_2O	0.45	Pd	PdO	1.60
Li	Li_2O	0.57	Cu	CuO	1.68
Sr	SrO	0.61	Fe	FeO	1.70
Ca	CaO	0.64	Mn	MnO	1.79
Ba	BaO	0.67	Ti	TiO_2	1.95
Mg	MgO	0.81	Cr	Cr_2O_3	1.99
Na	Na_2O	0.97	Co	CoO	1.99
Ce	CeO_2	1.16	Fe	Fe_3O_4	2.10
Cd	CdO	1.21	Fe	Fe_2O_3	2.14
Al	Al_2O_3	1.28	Si	SiO_2	2.15
Pb	Pb_3O_4	1.40	Ta	Ta_2O_5	2.33
Ni	NiO	1.52	Hf	HfO_2	2.61
Pt	PtO	1.56	Nb	Nb_2O_5	2.69
Zr	ZrO_2	1.56	V	V_2O_5	3.18
Be	BeO	1.59	Mo	MoO_3	3.40
Ag	Ag_2O	1.59	W	WO_3	3.40

3.8. TiAl Esaslı İntermetaliklerin Oksidasyonu

Titanyum alüminid esaslı intermetalikler, uçaklarda gaz türbin parçaları gibi yüksek sıcaklıklarda yüksek spesifik dayanım gerektiren uygulamalar için ilgi çekici malzemelerdir. Ancak, bu malzemeler yüksek sıcaklıklarda kullanılmadan önce, yüksek sıcaklık oksidasyon davranışlarının kapsamlı bir şekilde araştırılması gerekmektedir (Kekare ve Aswath,1997).

Çoğu malzemenin yüksek servis sıcaklıklarında korunması, yavaş büyüyen, kararlı ve malzeme yüzeyine iyi tutunmuş Cr_2O_3, SiO_2 veya Al_2O_3 gibi koruyucu oksitlerin oluşumu ile sağlanmaktadır. TiAl alaşımları yüksek alüminyum içeriğine rağmen oksitleyici bir atmosfere maruz kaldıklarında yüzeylerinde koruyucu Al_2O_3 filmi oluşmamaktadır (Kim ve diğerleri, 2014; Naveed, Renteria ve Weiß, 2017; Shida ve Anada 1996).

Reaksiyon ürünlerinin oluşumu ve kararlılığı alaşım sisteminin termodinamik koşullarına, sıcaklığa ve çevreye bağlıdır. Oksidasyon işleminin kinetiği, oluşan oksidasyon ürününün yapısal bütünlüğünün yanı sıra, ürün tipine de bağlıdır. Titanyum alüminidlerin yüksek sıcaklıkta oksitleyici bir atmosfere maruz kaldıklarında meydana gelebilecek olası kimyasal reaksiyonlar (Dai ve diğerleri,2016; Kekare ve Aswath, 1997):

$$2Al + \frac{3}{2} O_2 = Al_2O_3 \tag{3.30}$$

$$Ti + O_2 = TiO_2 \tag{3.31}$$

Bir metal/oksit sisteminin oksijen denge basıncını, oksit oluşumunun serbest enerjisinden hesaplamak mümkündür (Kekare ve Aswath, 1997):

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1 \tag{3.32}$$

$$K_1 = \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 Po_2^{3/2}} \tag{3.33}$$

Metal ve oksidin aktivitelerinin bir olduğu metal/gaz sisteminde, reaksiyonun yönü sadece oksijen basıncına bağlıdır. Oksijen kısmi basıncı Po_2 (Al/Al_2O_3) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir (Kekare ve Aswath, 1997):

$$\text{In } Po_2\ (Al/Al_2O_3) = \frac{2\Delta G_1^o}{3RT} \tag{3.34}$$

Benzer hesaplamalar Ti/TiO_2 dengesini belirlemek için yapılabilir (Kekare ve Aswath, 1997):

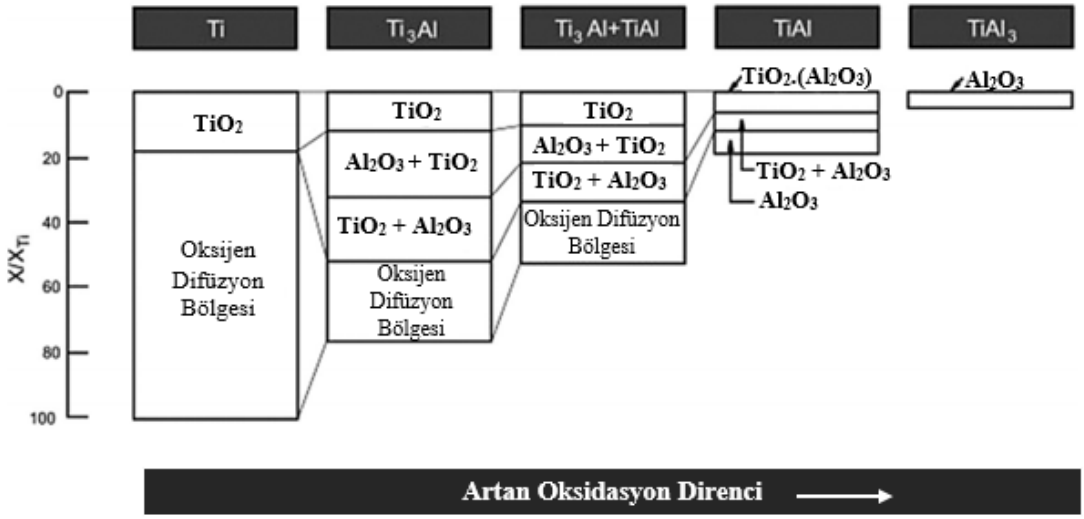
$$K_2 = \frac{a_{TiO_2}}{a_{Ti} Po_2} \tag{3.35}$$

$$\text{In } Po_2\ (Ti/TiO_2) = \frac{\Delta G_2^o}{RT} \tag{3.36}$$

Elementlerin oksidasyon sıcaklığındaki aktiviteleri biliniyorsa, ikili ve üçlü alaşım sistemlerinin denge basınçları hesaplanabilir (Kekare ve Aswath, 1997).Yukarıdaki termodinamik hesaplamalar, Al_2O_3 ve TiO_2'nin oluşum serbest enerjilerinin ve Al/Al_2O_3 ve Ti/TiO_2 denge oksijen basınçlarının birbirine çok yakın olduğunu ve bu nedenle TiAl esaslı intermetaliklerin yüzeyinde Al_2O_3 oluşumunun engellendiğini göstermektedir (Dai ve diğerleri, 2016).

Oksidasyonun başlangıcında yüzeyde oluşacak oksidasyon ürününü, sıcaklık, alaşımdaki Ti ve Al'un aktivitesi ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak oluşan oksitlerin kararlılığı belirlemektedir (Reddy, Wen ve Divakar, 2001). Termodinamik koşullardan dolayı yüzeyde Al_2O_3 ve TiO_2 aynı anda oluşmaktadır. Fakat TiO_2'nin büyüme aktivasyon enerjisi, Al_2O_3'inkinden daha küçük olduğundan TiO_2'nin büyüme hızı çok daha hızlıdır (Dai ve diğerleri, 2016;Kekare ve Aswath, 1997; Reddy ve diğerleri, 2001). Bu nedenle TiO_2 taneleri Al_2O_3 tanelerinin üzerini örtecek şekilde büyümekte ve en dış oksit tabakası TiO_2'den oluşmaktadır (Dai ve diğerleri, 2016;Kekare ve Aswath, 1997; Kim, Seo, Yang, Saari, Kim ve Sawatzky,2011). Titanyum, en dış TiO_2 tabakasının oluşumu için tüketildiğinden bu tabakanın altında alüminyumun aktivitesi artması nedeniyle Al_2O_3 tabakası oluşmaktadır. Titanyum alüminidler çok tabakalı oksit yapısına sahip olup genellikle $TiO_2/Al_2O_3/TiO_2+Al_2O_3$ oksit tabakalarından oluşmaktadır (Garip ve Ozdemir, 2019; Dai ve diğerleri, 2016;

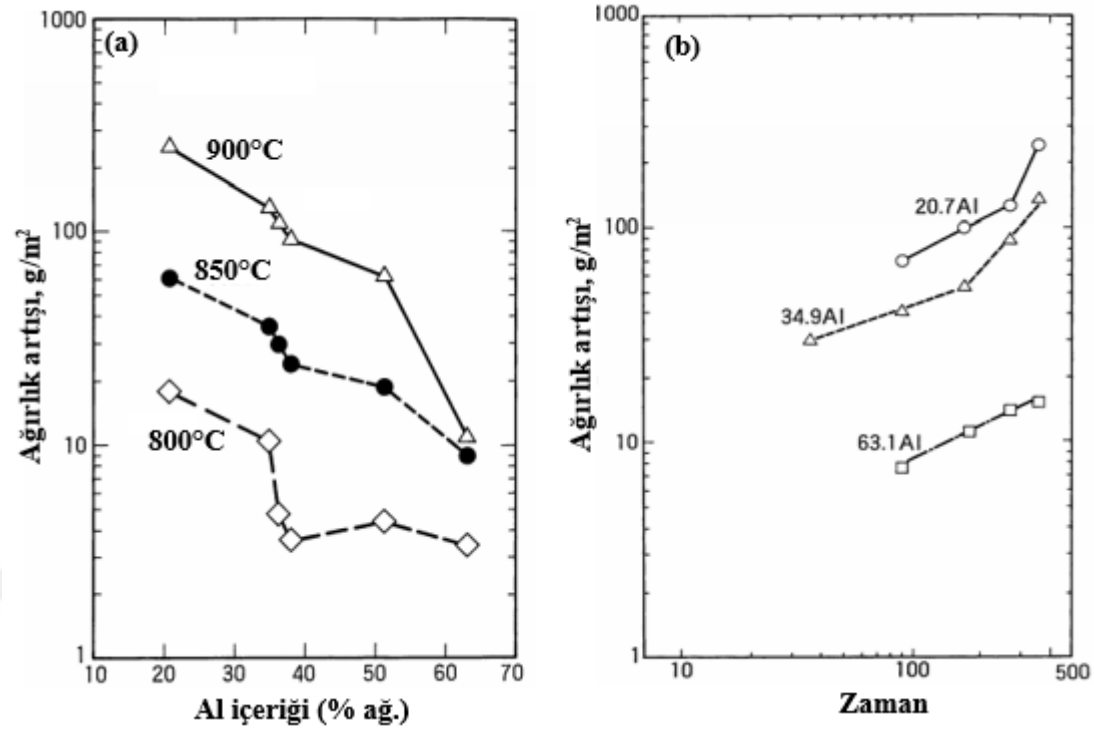
Reddy ve diğerleri, 2001; Kim ve diğerleri, 2011). En dış TiO_2 tabakası titanyum iyonlarının dışa doğru difüzyonuyla büyürken ara tabaka olan Al_2O_3 içe doğru difüze olan oksijenle alüminyumun reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Naveed ve diğerleri,2011; Reddy ve diğerleri, 2001; Kim ve diğerleri, 2011). Fakat oksit filmi belirli bir kalınlığa ulaştığında büyüme hızı oksijen boşluklarının difüzyonuyla kontrol edilmekte çünkü titanyum ve alüminyum iyonlarının oksit filmindeki difüzyonu oksijen iyonlarına kıyasla daha yavaştır (Reddy ve diğerleri, 2001). Ayrıca oksit filminin kalınlığındaki artışla birlikte film ve alaşım arasındaki bağlanma mukavemeti azalmakta bu da alaşımların yüksek sıcaklıkta oksidasyonunu önemli derecede azaltmaktadır. Şekil 3.11.'de farklı alüminyum içeriğine sahip titanyum esaslı alaşımların oksit film yapıları gösterilmiştir. Oksit film yapısı ile Al içeriği arasında önemli bir ilişki olduğu şekil 3.11.'den görülmektedir. Al içeriğindeki artış TiO_2 tabakasının ve oksijen difüzyon bölgesinin kalınlığında önemli miktarda azalmaya neden olmaktadır (Dai ve diğerleri, 2016).



Şekil 3.11 : Alüminyum içeriğine bağlı olarak değişen TiAl esaslı intermetaliklere ait oksit film yapıları (Dai ve diğerleri, 2016).

Oksidasyon esnasında metal tüketimi nedeniyle oksidasyon reaksiyonu arzu edilmez. Fakat alaşımın yüzeyinde koruyucu özelliğe sahip bir oksit filmi oluşmuş ise, bu film alaşım yüzeyini oksidasyon ortamından yalıtan bir bariyer görevi görerek oksidasyonun etkisini azaltabilir. Bu nedenle malzemelerin yüksek sıcaklıkta oksidasyona karşı sergileyeceği davranışlar yüzeylerinde koruyucu oksit filmlerini oluşturabilme yeteneklerine bağlıdır. Koruyucu oksit filmleri, oksidasyon ortamında

yüksek termodinamik kararlılık, oluşan oksidin düşük buhar basıncı, alaşım ile iyi bağlanma kabiliyeti ve alaşımla iyi termo-mekanik uyumluluk gibi bazı gereklilikleri yerine getirmelidir (Dai ve diğerleri, 2016). Şekil 3.11.'den görüldüğü gibi Al içeriği arttıkça yüzeyde koruyucu Al_2O_3 tabakası oluşmaktadır. TiAl esaslı intermetalikler atomik % 50 Al içeriği gibi yüksek konsantrasyona sahip olsalar dahi yüzeylerinde koruyucu bir Al_2O_3 tabakası oluşturamamaktadırlar. Wagner tarafından ileri sürülen modele göre, yüksek sıcaklıkta atmosfere açık ortamda ikili TiAl alaşımlarının yüzeyinde Al_2O_3 tabakası oluşabilmesi için atomik %59 Al içeriğine ihtiyaç vardır (Zhao ve diğerleri, 2016; Naveed ve diğerleri,2011). Saf oksijen ortamında Al_2O_3 tabakasının oluşabilmesi gerekli olan Al içeriği atomik % 47-49 seviyelerindedir (Kim ve diğerleri, 2014). Atmosfere açık ortamda 800°C'de yüzeyde Al_2O_3 tabakası oluşabilmesi için gerekli Al içeriği atomik % 64 olduğu Meier ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir (Zhao ve diğerleri, 2016). Fakat yüksek miktarda ilave edilen Al alaşımın sünekliğini azalmakta ve kırılgan $TiAl_3$ fazının oluşmasına neden olmaktadır (Dudziak, 2009). Shida ve Anada tarafından yapılan çalışmaya göre, açık atmosfer koşullarında 900°C'de Al_2O_3 tabakasının oluşabilmesi gerekli olan Al içeriğinin atomik yaklaşık % 70 olmalıdır (Shida ve Anada 1996). Aynı araştırmacılar bir başka çalışmada ise Al içeriğine bağlı olarak ikili TiAl alaşımlarının oksidasyon davranışlarını incelemiştirler. Şekil 3.12. (a) da görüldüğü gibi Al içeriği arttıkça alaşımların birim alandaki ağırlık artışı azalmaktadır. 850 ve 900°C'deki ağırlık artışı eğrileri benzerdir. Özellikle 800°C'de % ağ. %34.9-38 Al içeriğine sahip TiAl alaşımlarında ağırlık değişiminde önemli derecede farklılık gözlenmiştir. Fakat ağırlıkça % 36 Al içeriğinin üstündeki alaşımlarda ağırlık artışı hemen hemen aynı olduğu bildirilmiştir. Şekil 3.12. (b) de 20.7 ve 34.9 Al (ağ. %) içeren alaşımlar oksidasyonun başlangıcında parabolik davranış sergilerken zamanın ilerlemesiyle lineer davranışa geçişin olduğu bildirilmiştir. Fakat 63.1 Al (ağ.%) içeren alaşım oksidasyon süresince parabolik büyüme davranışını korumuştur (Shida ve Anada 1993).



Şekil 3.12 : (a) Farklı Al içeriğine sahip TiAl alaşımlarının farklı sıcaklıklarda 100 saat oksidasyon sonrasında elde edilen ağırlık değişim grafiği, (b) zamana bağlı olarak Al içeriğinin (% ağ.) ağırlık değişimine etkisi (Shida ve Anada 1993).

3.8.1. Alaşım elementlerinin TiAl esaslı intermetaliklerin oksidasyon davranışına etkileri

Alaşım elementi ilavesi titanyum alüminitlerin yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncini arttırmak için basit ve etkili bir yöntemdir. Bu malzemelerin yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncini arttırmak için alaşımlama üzerine birçok araştırma yapılmıştır (Dai ve diğerleri, 2016). İkili TiAl alaşımları 750°C'nin üzerinde zayıf oksidasyon direncine sahip olmalarına rağmen bu malzemelere üçlü ya da dörtlü alaşım elementi ilaveleriyle 950°C'ye kadar oksidasyon direncinde artış sağlanmaktadır (Kim ve diğerleri, 2014).Alaşım elementlerinin oksidasyon direncini geliştirme mekanizmaları aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Dai ve diğerleri, 2016).

- Valans kontrol mekanizması, TiO_2'in büyümesi önlenerek Al_2O_3'in oluşumuna teşvik edilir.
- Difüzyon bariyeri oluşturma mekanizması, oksijen ve alaşım elementlerinin difüzyonunu engellemek için bariyer görevi gören difüzyon bölgesi oluşturma.

- İlk oksit ürününü oluşturma mekanizması, oksidasyonun başlangıç aşamasında Al'nin tercihli oksidasyonu sonucu Al_2O_3'ün oluşumuna imkan sağlama.

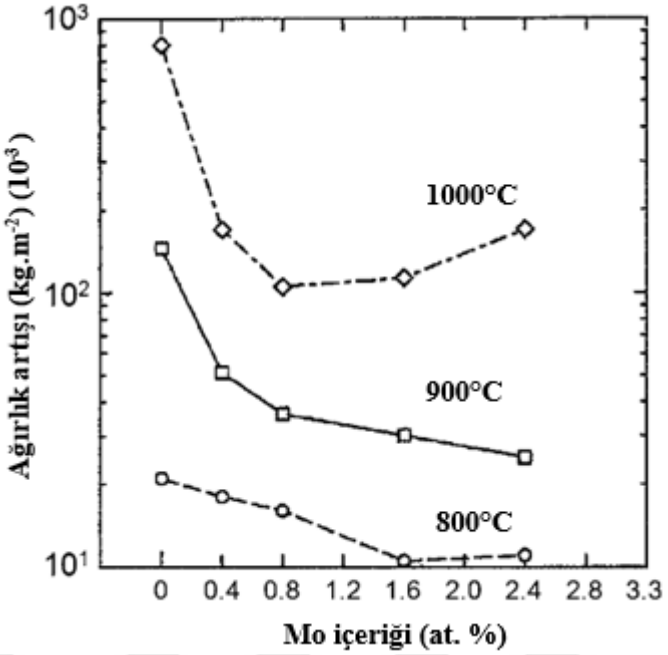
800-1000°C sıcaklıkları arasında açık atmosfer şartlarında gerçekleştirilen oksidasyon testinde, ikili TiAl (Ti-48Al, % at.) alaşımının oksidasyon davranışına çeşitli alaşım elementlerinin etkileri Tablo 3.2.'de gösterildiği gibi üç gruba ayırılmıştır (Kim ve diğerleri, 2014; Shida ve Anada, 1993).

Tablo 3.2 : Alaşım elementlerinin TiAl alaşımlarının oksidasyon direncine etkisi (Kim ve diğerleri, 2014; Shida ve Anada, 1993).

Etki	Element
Zararlı	Cu, Y, V, Cr, Mn
Etkisiz	Sn, Zr, Hf, Ta, Ni, Co
Yararlı	Mo, W, Nb, Si

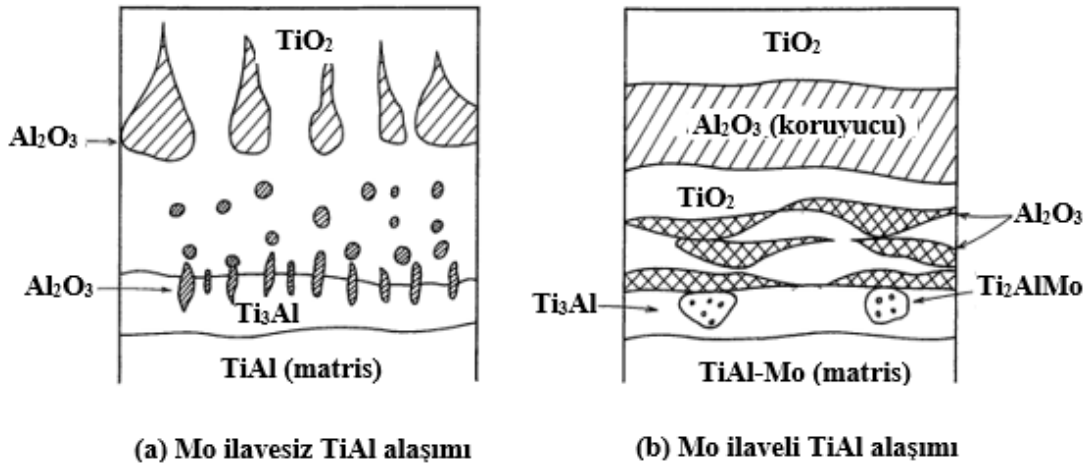
3.8.1.1. Molibden ilavesinin etkisi

Molibden, TiAl esaslı alaşımların hem oksidasyon direncini hem de oda sıcaklığı sünekliğini geliştirmektedir (Anada ve Shida, 1994, 1995,1996; Kim ve diğerleri, 2011; Kim, Kim ve Kim, 1995; Pin, Hu, Bakulin, Kulkova ve Yang, 2016;Wua ve diğerleri, 2006). Şekil 3.13.'te Ti-48Al (% at.) alaşımına farklı miktarlarda ilave edilen molibdenin alaşımın ağırlık artışına etkisi gösterilmiştir. 800 ve 900°C'de Mo içeriğinin artışıyla ağırlık artışı azalmaktadır. 900 ve 1000°C'de % at. 0.8 Mo içeriğine kadar ağırlık değişiminde önemli miktarda bir azalma meydana gelirken 1000°C'de % at. 2 Mo içeriğinden sonra ağırlık değişiminde bir artışın meydana geldiği bildirilmiştir. 800 ve 900°C'de % at. 2.4 Mo ilaveli alaşımın ağırlık artışı değeri ikili TiAl alaşımınınkinin 1/5 kadarı olduğu ifade edilmiştir (Kim ve diğerleri, 2014). Molibden ilaveli ve ilavesiz TiAl alaşımının oksit film yapısı Şekil 3.14.'te gösterilmiştir (Anada ve Shida, 1995).



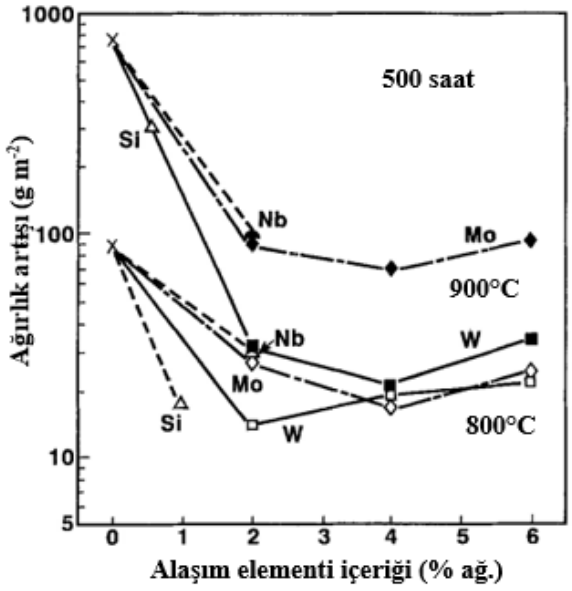
Şekil 3.13 : 800-1000°C sıcaklık aralığında 100 saat süreyle gerçekleştirilen oksidasyon testinde Ti-48Al (at. %) alaşımına farklı miktarlarda Mo içeriğinin etkisi (Kim ve diğerleri, 2014).

Şekil 3.14.'te gösterildiği gibi, Mo ilaveli ve ilavesiz TiAl alaşımının oksit film yapılarında farklılıklar bulunmaktadır. Oksit/alaşım ara yüzeyinin yakınında molibden açısından zengin (Ti_2AlMo) fazının varlığı ve bu fazın üzerinde tam olarak sürekliliğe sahip olmasa da anyonların ve katyonların kısmen difüzyonunu engelleyecek bir Al_2O_3 tabakası bulunmaktadır. Ayrıca ikili TiAl alaşımına kıyasla en dışta ki TiO_2 tabakasının altında yoğun ve sürekli bir Al_2O_3 tabakası oluşmuştur. Bu koruyucu tabaka sayesinde TiO_2'nin büyümesi engellendiği bildirilmiştir. Aynı zamanda Mo ilavesiyle birlikte alaşımda oksijen çözünürlüğünün de azaldığı gözlenmiş ve oksijen çözünürlük değerleri % at. Ti-48Al için 0.9 iken Ti-48Al-2Mo için 0.55 olduğu bildirilmiştir (Anada ve Shida, 1995).



Şekil 3.14 : Molibden ilaveli ve ilavesiz TiAl alaşımının oksit film yapısı (Anada ve Shida, 1995).

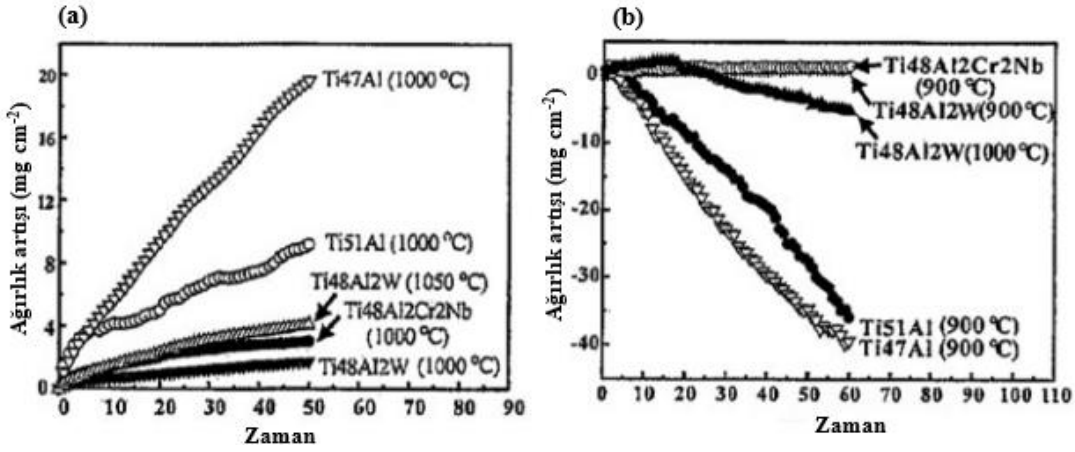
İlave olarak, 900°C'de ki oksidasyon sıcaklığında Mo ve Nb alaşım elementlerinin benzer etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (Şekil 3.15.). Bu sıcaklıkta alaşım elementlerinin Ti-48Al'nin oksidasyon direncine etki dereceleri W>Mo>Nb şeklinde ifade edilmiştir (Anada ve Shida, 1996).



Şekil 3.15 : Ti-48Al alaşımına ilave edilen farklı alaşım elementi ve miktarlarının ağırlık artışına etkileri (Anada ve Shida, 1996).

3.8.1.2. Tungsten ilavesinin etkisi

Tablo 3.2.'den görüldüğü üzere tungsten TiAl alaşımlarının oksidasyon direncini arttırmaktadır.



Şekil 3.16 : Ti-48Al-2W, Ti-47Al, Ti-51Al, Ti-48Al-2Cr-2Nb (at. %) alaşımlarına ait ağırlık artışı eğrileri, (a) 1000 ve 1050°C'de gerçekleştirilmiş izotermal oksidasyon testi, (b) 900 ve 1000°C'de gerçekleştirilmiş döngüsel oksidasyon testi (Kim ve diğerleri, 2014).

Şekil 3.16.(a,b) de tungsten ilaveli ve ilavesiz alaşımların farklı oksidasyon sıcaklıklarında elde edilmiş zamana bağlı ağırlık artışı grafiği gösterilmiştir. İzotermal ve döngüsel oksidasyon şartlarında, Ti-48Al-2W alaşımının oksidasyon direnci ikili Ti-(47-51)Al alaşımlarından ve Ti-48Al-2Cr-2Nb alaşımından daha iyi olduğu bildirilmiştir (Kim ve diğerleri, 2014).Wagner–Hauffe teorisine göre titanyumdan (Ti^{+4}) daha fazla değerlik elektrona sahip tungsten (W^{+6}) ya da niyobyum (Nb^{+5}) gibi iyonlar TiO_2 tabakası içinde çözündüklerinde elektro nötrlüğün sağlanabilmesi için oksijen boşlukları azalmakta ve TiO_2'nin büyümesi engellenmektedir (Zhang ve diğerleri, 1999; Shida ve Anada, 1996; Pin ve diğerleri, 2016; Gong, Chen, Fang, Ding, Guo, Su, ve Fu, 2018).Ayrıca Şekil 3.15.'te görüldüğü gibi, W'nin TiAl alaşımlarının oksidasyon direncini geliştirmede ki etkisi Nb, Mo ve Si'den daha fazladır.

3.8.1.3. Niyobyum ilavesinin etkisi

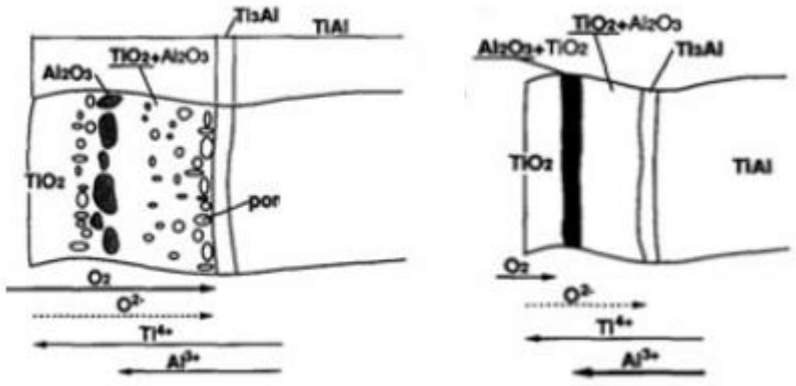
Niyobyum, titanyum alüminidlerin yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncini etkili bir şekilde geliştirmektedir (Haanappel ve Stroosnijder, 1998; Chang, 2007; Tang ve diğerleri, 1999; Zhao ve diğerleri, 2011). Aşağıdaki mekanizmalar vasıtasıyla Nb, TiAl alaşımlarının oksidasyon direncini arttırmaktadır (Dai ve diğerleri, 2016):

- Daha önce ifade edildiği gibi TiO_2 stiyokometrik olmayan bir bileşiktir. Oksijen boşlukları ve ara yer Ti katyonları en önemli kusurlardır. Nb ve Ti

aynı elektronik yapıya ve iyon yarıçapına sahiptirler. Bu nedenle Nb^{+5} iyonu Ti^{+4} iyonunun yerine geçerek TiO_2 içindeki oksijen boşluk konsantrasyonunu azaltmaktadır. Bunun işleyiş sayesinde oksit tabakasında metal ve oksijen iyonlarının difüzyon hızı azalmakta ve TiO_2'nin büyümesi engellenmektedir.

- Titanyum nitrür, oksijen iyonlarının alaşımın içine doğru hareketini engelleyen mükemmel bir difüzyon bariyeridir. Oksijene açık ortamda ve yüksek sıcaklıklarda alaşımın yüzeyinde Ti açısından zengin nitrür tabakası oluşabilir. Nb, titanyum nitrürü stabilize etme etkisine sahip olduğundan titanyum nitrürün titanyum okside dönüşme hızında bir azalma meydana gelmekte ve böylece alaşımın oksidasyon hızı azalmaktadır.
- Nb ilavesi, Al ve diğer atomlar arasındaki bağ kuvvetini azaltabilirken Ti ve diğer atomlara arasındaki bağ kuvvetini arttırabilir. Dolayısıyla Nb ilavesi, Ti'nin aktivitesini önemli derecede azaltarak Al'nin dışa doğru difüzyonuna teşvik etmektedir. Ayrıca Nb, alaşımın yüzeyinde sürekli ve kompakt bir Al_2O_3 tabakasının oluşması için gerekli olan kritik Al miktarını azaltmaktadır.

Zhao ve ark. 900°C'de 100 saat süreyle yapmış oldukları oksidasyon çalışmasında, Nb ilavesinin TiAl alaşımının oksidasyon direncini etkili bir şekilde arttırdığını, ilavesiz alaşıma kıyasla oksit filminin daha yavaş büyüdüğünü ve her bir oksit tabakasının homojen ve üniform bir şekilde oluştuğunu bildirmişlerdir (Zhao ve diğerleri, 2016). Şekil 3.17. (a,b) de Nb ilaveli ve ilavesiz alaşımlarda oluşmuş oksit yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.17 : TiAl alaşımlara ait şematik oksit yapısı, (a) alaşım elementi ilavesiz TiAl, (b) Nb ilaveli TiAl (Kim ve diğerleri, 2014).

Bir başka çalışmada, Ti-48Al-xNb (at. %, x = 0, 4, 8, 12) alaşımların 850-900°C'de oksidasyon davranışları araştırılmış ve Nb ilavesinin artışıyla oksidasyon direncinde bir artışın meydana geldiği araştırmacılar tarafından gözlenmiştir (Kim ve diğerleri, 2014).

TiAl alaşımlarına ilave edilen Nb miktarı atomik %10-15 olduğunda etkili sonuçlar verdiği Yoshihara tarafından ileri sürülmüştür. Nb içeriğinin fazla olması durumunda, TiAl alaşımlarının oksidasyon direncini azaltıcı etkide bulunan ayrı bir Nb_2O_5 tabakası ya da oksit tabakası içinde $AlNbO_4$ ve $TiNb_2O_7$ fazlarının oluştuğu bildirilmiştir (Fergus, 2002; Yoshihara ve Miura, 1995).

3.8.1.4. Silisyum ilavesinin etkisi

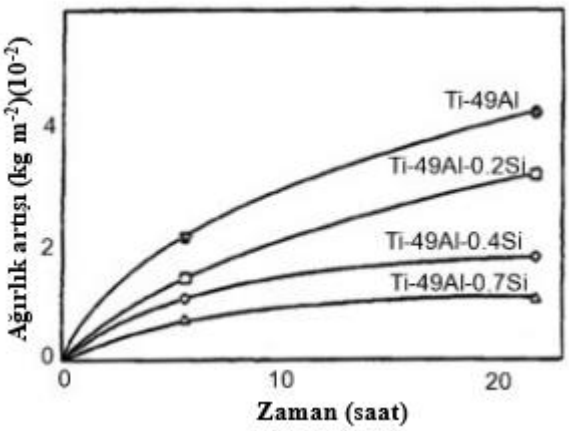
Silisyum düşük miktarlarda ilave edildiğinde TiAl alaşımların oksidasyon direncini arttırıcı etkiye sahiptir (Chang, 2007; Kim ve diğerleri, 2011; Shida ve Anada,1994; Fergus, 2002). Si ilavesiyle, TiAl esaslı alaşımların oksidasyonu esnasında ağırlık artışının azaldığı birçok araştırmacı tarafından gözlenmiştir (Kim ve diğerleri, 2014; Shida, ve Anada, 1996; Lee, 2005; Wu, Zhang, Wang, Jiang ve Qiu, 2000).

Silisyumun titanyum alüminitlerin oksidasyon direncini geliştirmedeki etkisi şu şeklide sıralanabilir (Dai ve diğerleri, 2016):

- Si ilavesi TiO_2 tanelerini incelterek alaşımın yüzeyinde kompakt bir TiO_2 oluşumuna teşvik etmekte,
- Titanyumun aktivitesini azaltarak TiO_2 oluşumunu sınırlandırır. Alüminyumun, yüzeyde oluşmuş oksit filmine difüze olmasına katkı sağlayarak Al_2O_3 oluşumuna teşvik etmektedir.

TiAl alaşımının oksidasyon direncine 0-20 (% at.) Si ilavesinin etkisi Vojtech ve ark. tarafından araştırılmıştır. 900°C'deki oksidasyon sıcaklığında, silisyumun alaşımın oksidasyon direncini önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiş ve silisyum miktarının artışıyla yüzeyde oluşan oksit film kalınlığının azaldığı bununla birlikte Al_2O_3 oluşumunun teşvik edildiği bildirilmiştir (Vojtech, Cızova, Jurek ve Maixner, 2005).

Bir başka çalışmada, Ti-49Al-xSi (% at. x = 0, 0.2, 0.4, 0.7) alaşımların 900°C'de oksidasyon davranışları incelenmiştir (Şekil 3.18.). Oksit filminde amorf SiO_2 oluşumu gözlenmiş ve bu SiO_2 bir bariyer görevi görerek oksidasyonun etkisini azalttığı tespit edilmiş.



Şekil 3.18 : Ti-49Al-xSi alaşımının 900°C'de zamana bağlı olarak ağırlık artışı grafiği (Kim ve diğerleri, 2014).

Ayrıca alaşım/oksit ara yüzeyinde sürekli SiO_2 filminin oluşumu, alaşım elementi ve oksijen iyonlarının difüzyon hızını azaltarak Al_2O_3 tabakasının oksidasyona karşı koruyuculuk kabiliyetine yardımcı olduğu ileri sürülmüştür (Kim ve diğerleri, 2014).

Jiang ve ark. TiAl alaşımların oksidasyon direncine Nb (at. % 5-10)-Si(at. %1-5) ilavelerinin etkisini araştırmışlardır. Nb ve Si ilavelerinin kombinasyonu TiAl alaşımlarının oksidasyon direncini geliştirmedeki etkisi bu ilavelerin ayrı ayrı kullanılmasına göre oldukça fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Nb ilavesi, oksidasyon açısından zararlı olan Ti_5Si_3 fazının oluşumunu engellemiş ve böylece TiO_2'nin büyümesi yavaşlatılmıştır (Hui-ren ve diğerleri, 2008).

3.8.1.5. Krom ve mangan ilavelerinin etkisi

Titanyum alüminidlerin oksidasyon davranışı üzerine yapılan birçok çalışmada krom ve mangan elementlerinin zararlı olduğu ifade edilmektedir (Dai ve diğerleri, 2016; Kekare ve Aswath, 1997); Shida ve Anada, 1994, 1996; Kim ve diğerleri, 2011; Kim ve diğerleri, 1995, Pin ve diğerleri, 2016). Fakat yüksek konsantrasyonda (>8-10 at.%) Cr ilave edildiğinde alaşımların oksidasyon direncinin arttığı bildirilmiştir

(Kim ve diğerleri, 2014; Fergus, 2002; Wang, Tang ve Wu, 1997). Yüksek miktarda ilave edilen Cr, alaşımdaki oksijen çözünürlüğünü azaltarak Al_2O_3 oluşumuna teşvik etmektedir. Diğer önemli etkisi ise, oksijen ve titanyumun difüzyonunu engelleyici bir bariyer görevi gören alaşım/oksit ara yüzeyinde Laves fazlarının oluşmasına katkı sağlamasıdır (Fergus, 2002).

3.27'deki reaksiyon ile ifade edildiği gibi Cr^{+3} iyonu TiO_2 kafesindeki Ti^{+4} iyonu ile yer değiştirmesiyle oksijen difüzyonunu kolaylaştıran oksijen boşluk konsantrasyonunda bir artışa neden olmaktadır. Bu işleyiş sonrasında TiAl alaşımların oksidasyon direnci önemli derecede azalmaktadır.

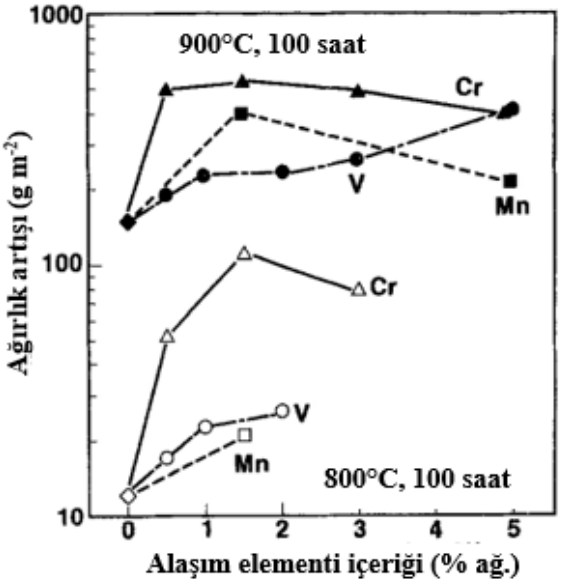
Shida ve Anada, 800 ve 900°C'de 100 saat süreyle yapmış oldukları oksidasyon çalışmasında, Ti-48Al (% at.) alaşımına Cr, Mn ve V ilavelerinin etkisini araştırmışlardır (Şekil 3.19.). Özellikle 800°C'de alaşımın oksidasyon direncine en fazla zarar veren elementin Cr ilavesinin olduğu bu araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir. Fakat ilave edilen alaşım elementi miktarı arttıkça bu etkinin azaldığı tespit edilmiş. Mn ilaveli alaşımlar da benzer bir eğilime sahip olmakla birlikte Cr ilaveli alaşımlara kıyasla daha az ağırlık artışı meydana geldiği gözlenmiştir (Shida ve Anada, 1996). 900°C'de 100 saat süreyle oksidasyona maruz kalmış alaşım elementi ilaveli ve ilavesiz Ti-48Al'de oluşmuş oksit film kalınlıkları Tablo 3.3.'de listelenmiştir.

Tablo 3.3: 900°C'de 100 saat süreyle oksidasyon sonrası oluşmuş oksit film kalınlıkları (Shida ve Anada, 1996).

Alaşım	**Oksit film kalınlığı (µm)**
Ti-48Al	142
Ti-48Al-1.5Cr	350
Ti-48Al-3Cr	258
Ti-48Al-1.5Mn	250
Ti-48Al-1.5Mo	15
Ti-48Al-2W	10

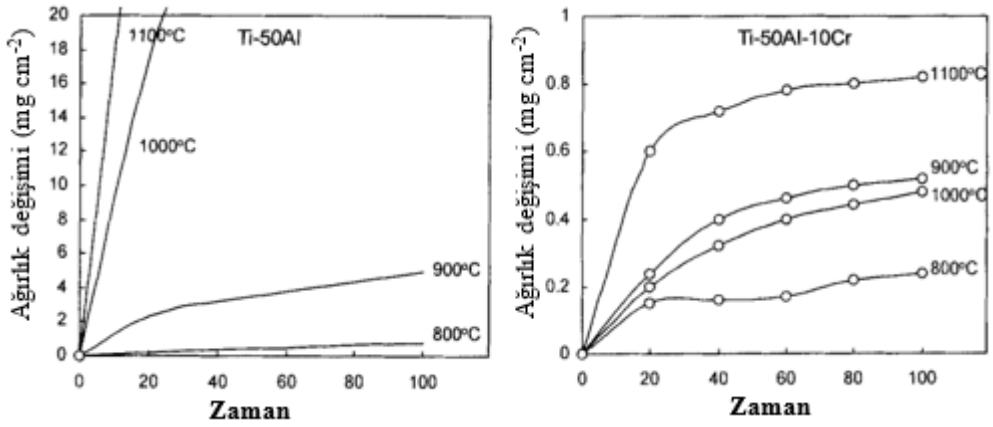
Ti-47Al-4Cr (% at.) alaşımının 800°C'deki oksidasyon testinde, oksidasyonun başlangıcından kısa bir süre sonra alaşımda hızlı bir ağırlık artışının meydana

geldiği, 900 ve 1000°C'de ise oksit filminin lineer büyüme yasasını takip ettiği Lee tarafından tespit edilmiştir. Bu araştırmacı tarafından Cr'un alaşımın oksidasyon direnci üzerindeki zararlı etkisi TiO_2 içindeki oksijen boşluk konsantrasyonun artışına atfedilmiştir (Lee, 2005).



Şekil 3.19 : Cr, Mn ve V ilavelerinin Ti-48Al alaşımına etkileri (Shida ve Anada, 1996).

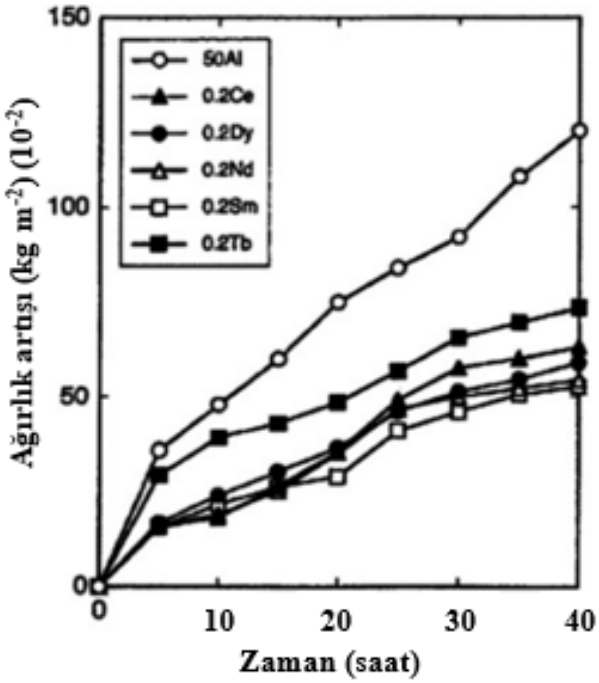
Wang ve ark. Ti-50Al ve Ti-50Al-10Cr (at. %) alaşımlarının 800-1100°C sıcaklıklar arasında gerçekleştirmiş oldukları oksidasyon çalışmasında, Cr ilavesinin alaşımın oksidasyon direncine etkisini gözlemlemeyi amaçlamışlardır (Şekil 3.20.). 1000 ve 1100°C'de Ti-50Al alaşımının yüzeyinde oluşmuş oksit filminde şiddetli dökülmelerin meydana geldiği bunun aksine tüm test sıcaklıklarında 10 Cr (% at.) ilaveli alaşımın oksit filminde herhangi bir dökülmenin meydana gelmediği bu araştırmacılar tarafından gözlenmiştir. Ayrıca Cr ilavesinin Al_2O_3 oluşumuna katkı sağladığı ve oksit filminin alaşım yüzeyine iyi yapışmasına neden olduğu bildirilmiştir (Wang ve diğerleri, 1997).



Şekil 3.20 : Ti-50Al ve Ti-50Al-10Cr (at. %) alaşımlarının farklı sıcaklıklarda zamana bağlı ağırlık değişim grafikleri (Wang ve diğerleri, 1997).

3.8.1.6. Diğer alaşım elementlerinin etkisi

TiAl alaşımlarının oksidasyon direncine itriyum (Y) elementinin etkisi, test koşullarına ve alaşımın bileşimine bağlı olarak hem yararlı hem de zararlı olduğu tespit edilmiştir. Ti-50Al (at.%) alaşımına düşük miktarda 0.1-0.3 (at.%) Y ilavesi alaşımın oksidasyon direncini arttırırken 0.6-1 (at.%) Y ilavesi alaşımın oksidasyon direncini azalttığı bildirilmiştir. Ti-48Al alaşımına ilave edilen 2-4 (at. %) Ta elemneti 850°C'de oksit filminin alaşım yüzeyinden ayrılmasına neden olduğu bununla birlikte 900°C'de ise alaşımda kırılganlığa neden olduğu bildirilmiştir. Fakat Ti-48Al-2Cr-xTa (at.%, x = 2, 4, 6) alaşımında artan Ta ilavesiyle oksidasyon direncinin arttığı tespit edilmiş. Ti-50Al (at.%) alaşımına ilave edilen Ce, Nd, Sm, Tb ve Dy gibi nadir toprak elementleri, alaşımın 900°C'deki oksidasyon direncini arttırdığı bildirilmiştir (Şekil 3.21.) (Kim ve diğerleri, 2014).



Şekil 3.21 : Ti-50Al (at.%) alaşımına eklenmiş çeşitli nadir toprak elementlerinin 900°C'de alaşımın oksidasyon direncine etkileri (Kim ve diğerleri, 2014).

TiAl alaşımlarına yüksek miktarda (% at. 2-4) Cu ilavesi alaşımın oksidasyon direncinde bir azalmaya neden olurken düşük miktarda ilave edilen (% at. 1) Cu elementinin etkisinin belirgin olmadığı bildirilmiştir. Düşük miktarlarda eklenilen Zr ve Hf, TiAl alaşımlarının oksidasyon direncini geliştirici etkiye sahiptirler. Hf'nin yararlı etkisi, alaşımdaki Al'un difüzyonunu arttırarak Al_2O_3 oluşumuna teşvik etmesine atfedilmektedir. Antimon (Sb) gibi yaygın olarak kullanılmayan alaşım elementleri düşük miktarda (% at. 0.15) ilave edildiğinde alaşımın oksidasyon direncinin arttığı gözlenmiştir. Karbon, Al_2O_3 oluşumuna teşvik ettiğinden yararlı bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Fakat çoğunlukla başka elementlerle birlikte ilave edildiğinden etkisini tespit edebilmek zordur. Altın (Au), 800°C'deki oksidasyon sıcaklığında titanyum alüminidin oksidasyon hızını önemli derecede etkilememiştir. Platin (Pt) ise 900°C'de alaşımın oksidasyon davranışını kötü yönde etkilemiştir. Gümüş (Ag) ilavesi, 900°C'de Al_2O_3 oluşumunu kolaylaştırdığından alaşımın oksidasyon hızını azalttığı tespit edilmiştir (Fergus, 2002).

BÖLÜM 4. SICAK KOROZYON

Yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan malzemeler, iki veya daha fazla oksitleyici bileşen içeren çeşitli korozif ortamlara maruz kalmaktadırlar. O_2 dışında, CO, CO_2, H_2O, SO_3/SO_2, N_2, halojenler ve erimiş alkali tuzlar endüstriyel uygulamalarda karşılaşılan en yaygın oksitleyici ortamlardır (Deodeshmukh, 2007).

Sıcak korozyon, metal ve alaşımların yüzeyinde oluşmuş koruyucu oksit filmlere zarar verebilen ergiyik haldeki Na_2SO_4, K_2SO_4, NaCl, $NaVO_3$ ve V_2O_5 gibi tuz içeren maddelerin varlığından kaynaklanan bir tür hızlandırılmış korozyon olarak tanımlanabilir (Qiao ve diğerleri, 2018; Salehnasab ve diğerleri, 2016; Eliaz ve diğerleri, 2002; Dai ve diğerleri, 2016; Wang ve Zhou, 2013; Sidhu, Agrawal, ve Prakash, 2005). Sıcak korozyon, havacılık, deniz ve endüstriyel alanlarda kullanılan gaz türbinleri için büyük bir problemdir (Gurrappa, Yashwanth, Mounika, Murakami ve Kuroda, 2015). Oksidasyonun aksine sıcak korozyon, önceden tahmin edilemeyecek şekilde malzemeyi hasara uğratmakta ve çok kısa sürede malzemenin servis dışı kalmasına neden olmaktadır. Sıcak korozyona karşı önlem alınmaması ya da en azından başlangıç aşamasında tespit edilememesi yaşam kaybı ve/veya motor tahribine neden olan birçok uçak kazalarıyla sonuçlanmıştır (Eliaz ve diğerleri, 2002).

Sıcak korozyon ilk olarak 1940'lı yıllarda, buhar üretim tesislerinde kazan borularında gözlenmiş ve bu hasara sodyum veya potasyum sülfat cürufunun neden olduğu düşünülmüştür (Meyer, 2012). 1940'lardan bu yana kazanlarda, içten yanmalı motorlarda, gaz türbinlerinde, akışkan yataklı yanma sistemlerde ve endüstriyel atık yakma tesislerinde sıcak korozyon gözlenmiştir. Ancak 1960'ların sonlarında, Vietnam savaşı sırasında deniz üstünde ve yakınında hizmet veren helikopterlerin ve kurtarma uçaklarının gaz türbin motorlarında sıcak korozyona bağlı hasarlar türbin üreticileri ve kullanıcıları tarafından gözlenmiştir (Sidhu ve diğerleri, 2005; Singh,

Puri ve Prakash, 2007). Hasarlı parçaların metalografik incelemesinde nikel ve krom sülfürler gözlenmiş bu nedenle bu işlem sülfidasyon olarak adlandırılmıştır (Gurrappa ve diğerleri, 2015; Rapp, 2002).

Fakat Goebel ve Pettit, Bornstein ve DeCrescente'nin çalışmaları, sülfür oluşumunun ergimiş sodyum sülfat ile metal veya alaşımın reaksiyonu sonucu meydana geleceğini göstermiştir. Malzeme üzerine yoğunlaşmış sıvı film kimyasal ya da fiziksel olarak birikmektedir. Kimyasal birikmenin gerçekleşmesi için buhar fazındaki Na_2SO_4'ün buhar basıncının onun denge kısmi basıncı aşması gerekmektedir. Fiziksel birikmede ise, örneğin bir hava filtresi tarafından tutulan katı ya da sıvı tuzlar malzeme yüzeyine yapışarak birikebilir. Bu nedenle sıcak korozyonda sülfür ürünleri, gaz fazındaki sülfür bileşenleriyle reaksiyona girerek değil bir metal-tuz etkileşimiyle oluşmaktadır.

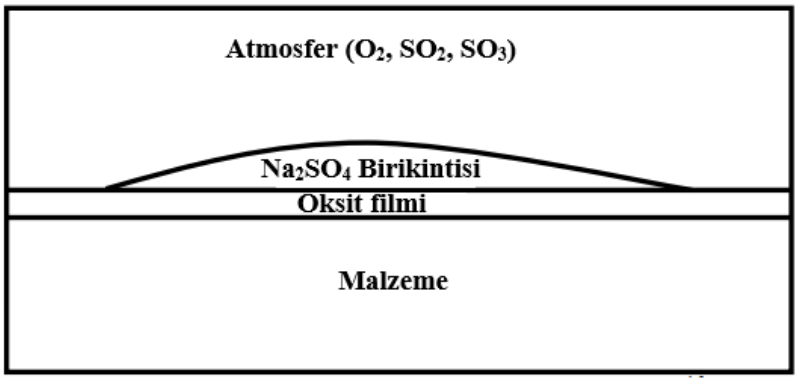
Oda sıcaklığında sulu bir filmin meydana getirdiği "atmosferik korozyon" ile ince bir elektrolit filmin neden olduğu bu korozyon türü arasında bazı ortak özellikler bulunduğundan bu işlem yeniden sıcak korozyon olarak adlandırılmıştır. Sulu atmosferik korozyon, su filmindeki çözünmüş oksijenin difüzyonuyla kontrol edilmekteyken sıcak korozyondaki çözünen oksitleyici maddenin ergiyik tuz içindeki SO_3 ($S_2O_7^{-2}$) olduğu ölçüm sonuçları ile tespit edilmiştir (Rapp, 2002).

Sıcak korozyon, esas olarak yakıtlarda bulunan yüksek konsantrasyonlardaki kükürt, vanadyum ve sodyumdan kaynaklanmaktadır (Dudziak, 2009; Gurrappa ve diğerleri, 2015). Yakıttaki kükürt, ticari jet motorları için genellikle % 0,3 ile ve denizcilik uygulamalarında kullanılan gaz türbinleri için % 1,0 ile sınırlıdır (George, 2007). Tablo 4.1.'de, havacılık, denizcilik ve endüstriyel gaz türbinlerinin çalışma ortamında bulunması muhtemel ana kirletici maddeler listelenmiştir (Gurrappa ve diğerleri, 2015).

Tablo 4.1: Gaz türbin yakıtlarında bulunan kirleticiler (Gurrappa ve diğerleri, 2015).

Uygulama alanları	Kirleticiler
Havacılık	Na, Cl, S, Ca
Denizcilik	Na, Cl, S, Mg
Endüstri	Na, V, S, Pb, Cl

Genel olarak ergimiş sodyum sülfat birikintisinin sıcak korozyonu başlatmak için gerekli olduğuna inanılmaktadır (Anada ve Shida, 1995; Singh ve diğerleri, 2007; George, 2007). Gaz türbin motorlarının çalışma sıcaklıkları Na_2SO_4'ün ergime noktasından (884°C) fazla olduğundan genellikle tuz metal/alaşım yüzeyinde ergiyik halde kalmaktadır. Şekil 4.1.'de sıcak korozyonda rol oynayan bileşenler gösterilmektedir; malzeme yüzeyinde oluşmuş koruyucu oksit tabakasının üstünde ergimiş Na_2SO_4 birikintisi ve birikintinin üstünde oksijen, kükürt dioksit ve kükürt trioksit içeren atmosfer bulunmaktadır (Gill, 2014).



Şekil 4.1 : Sıcak korozyon prosesine genel bakış (Gill, 2014).

Yakıttaki sülfür ile tuzlu suda (deniz/okyanus) bulunan sodyum klorür (Tablo 4.2.) yanma sıcaklığında aşağıdaki reaksiyonlara göre Na_2SO_4 oluşmaktadır (Anada ve Shida, 1995; Deodeshmukh, 2007; Sidhu ve diğerleri, 2005; Meyer, 2012):

$$2NaCl + SO_3 + ½\ O_2 = Na_2SO_4 + Cl_2 \quad (4.1)$$

$$2NaCl + SO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl \quad (4.2)$$

$$2NaCl + SO_2 + H_2O + ½\ O_2 = Na_2SO_4 + 2HCl \quad (4.3)$$

Tablo 4.2 : Deniz suyunun kompozisyonu (George, 2007).

Element	Kompozisyon (ppm)
Klor	18980
Sodyum	10561
Magnezyum	1272
Kükürt	884
Kalsiyum	400
Potasyum	380
Berilyum	65

Empüriteleri yakıttan arındırmak oldukça maliyetli bir işlem olduğundan düşük kaliteli yakıtlar kullanılmaktadır. Ayrıca yakıtta düşük miktarda bulunan vanadyum oksitleyici ortam nedeniyle V_2O_5'i oluşturmaktadır. Oluşan bu oksit Na_2SO_4 ile reaksiyona girerek düşük ergime sıcaklığına sahip (550°C) ve oldukça agresif olan sodyum vanadil vanadat ($Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$) bileşiğini oluşturmaktadır (Sidhu ve diğerleri, 2005; Singh ve diğerleri, 2007).

Enerji santralleri, korozyon kaynaklı kayıpların meydan geldiği ana endüstrilerden biridir. Örneğin, kazan buhar sıcaklığı, ısıl verimi etkileyen kazan bileşenlerinin korozyonu ve sürünme direnci tarafından sınırlandırılmıştır. Sonuç olarak, ısıl verim ile birlikte elektrik üretim oranı da azalmaktadır. 12 yıllık bir süre zarfında gerçekleştirilen 413 incelemeyi kapsayan bir araştırmaya göre, aşırı ısınma kaynaklı sorunlar toplam hasarın % 48,7'sini oluşturmakta iken yorulma ve yorulmalı korozyon nedenli hasarlar % 21,5'ini oluşturmaktadır. Gerilmeli korozyon ve hidrojen gevrekleşmesi kaynaklı kayıplar ise % 16,5 gibi bir paya sahiptir. Hindistan'ın kuzey batısındaki bir enerji santralinin kömürle çalışan kazanı ile ilgili bir başka çalışmada ise, bir yılda meydana gelen hasarların % 50'sinin sıcak korozyondan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Singh ve diğerleri, 2007).

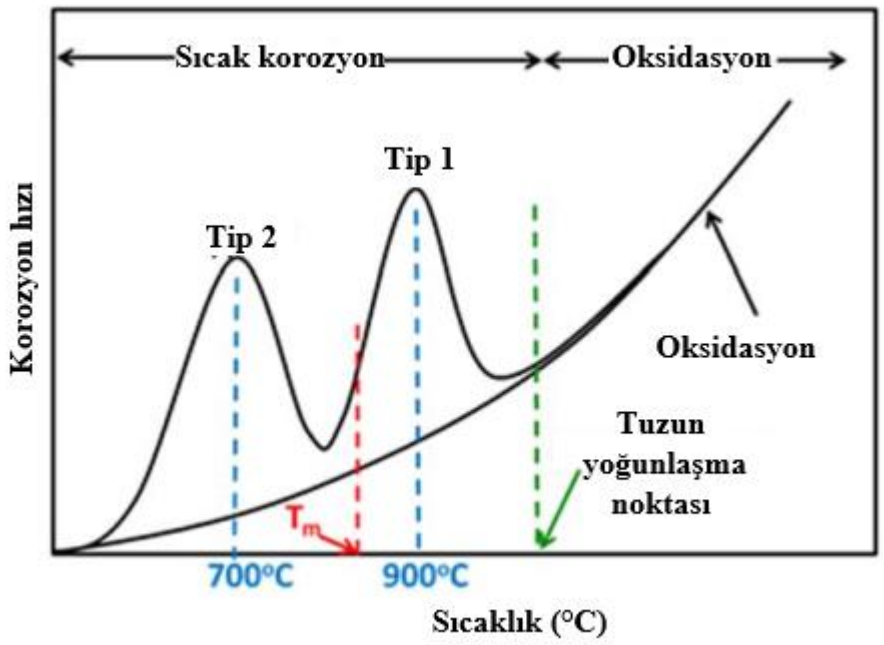
4.1. Sıcak Korozyon Türleri

Sıcak korozyon genellikle iki kategoriye ayrılır (Anada ve Shida, 1995; Singh ve diğerleri, 2007; George , 2007; Mannava, Rao, Paulose, Kamaraj, ve Kottada, 2016):

- Yüksek sıcaklık sıcak korozyonu (Tip 1)
- Düşük sıcaklık sıcak korozyonu (Tip 2)

Şekil 4.2.'de gösterildiği gibi, yüksek sıcaklık sıcak korozyonu (Tip 1) 815-980°C sıcaklıkları arasında meydana gelirken düşük sıcaklık sıcak korozyonu (Tip 2) 560-815°C sıcaklıkları arasında meydana gelmektedir (Anada ve Shida, 1995). Sıcak korozyonun 650-1000°C sıcaklık aralığında oksidasyondan oldukça agresif olduğu görülmektedir; 1000°C'nin üzerinde tuz buharlaşmakta ve oksidasyon prosesi etkisini arttırmaktadır. Yüksek sıcaklık sıcak korozyonu, yüzeydeki tuz birikintisinin ergime sıcaklığının üzerinde gerçekleşirken, düşük sıcaklık sıcak korozyonu, tuz birikintisinin ergime sıcaklığının altında meydana gelmektedir. Bununla birlikte, nispeten düşük sıcaklıklarda tuz ile alaşım arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu Tip 2 türü korozyona neden olan bölgesel sıvı oluşabilir (Deodeshmukh, 2007).

Çalışma sıcaklığı ve çevirimi, korozyon ürünleri, alaşım bileşimi, termodinamik koşullar, oksit filminin kalınlığı, tuz bileşimi, gaz bileşimi ve hızı gibi birçok faktör bu sınıflandırmayı etkilemektedir (Anada ve Shida, Kim ve diğerleri, 1995; Deodeshmukh, 2007).

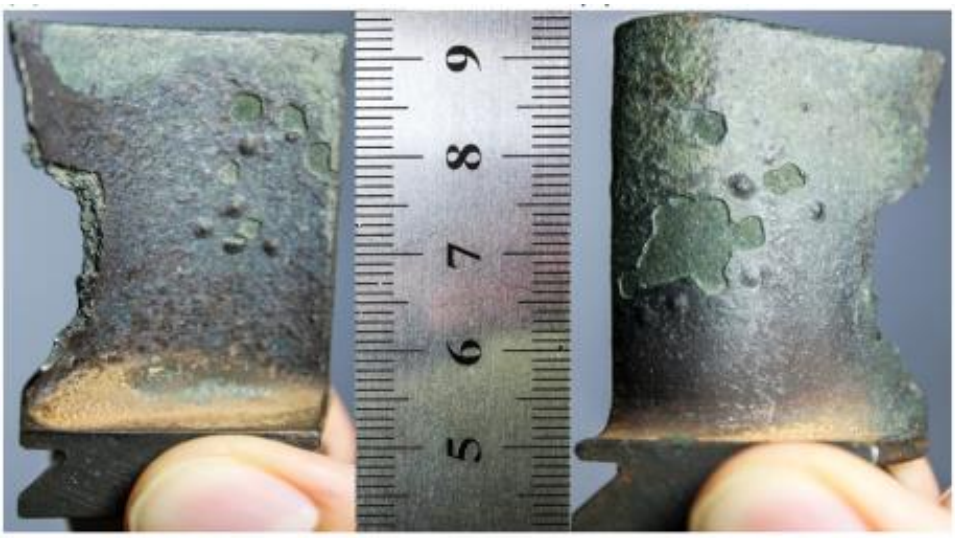


Şekil 4.2 : Sıcaklığa bağlı olarak sıcak korozyon türleri ve oksidasyon hızlarının karşılaştırmalı şematik gösterimi (Gill, 2014).

4.1.1. Yüksek sıcaklık sıcak korozyonu (Tip 1)

Yüksek sıcaklık sıcak korozyonu, ortamda sodyum sülfat bulunması durumunda meydana gelen hızlı bir oksidasyon türüdür. Sıcak korozyonun bu türü, ergimiş alkali metal tuzlarının malzemenin yüzeyinde yoğunlaşması ile başlar. Korozyonun başlangıç aşamasında, oksit tabakası tahribata uğramakta ve sonrasında ergiyik tuz metalin içine ilerleyerek korozyon şiddetini arttırmaktadır. Sonuç olarak yüzeyde koruyucu olmayan gözenekli korozyon ürünleri oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık sıcak korozyon prosesinde, yüksek termodinamik kararlılığından dolayı Na_2SO_4 en önemli tuzdur. Sodyumun en önemli kaynağı deniz atmosferi (Tablo 4.2.) olmakla birlikte yakıtlarda, endüstriyel atıklarda ve volkanik patlamalar sonucu ortaya çıkan maddelerde bulunmaktadır. Magnezyum sülfat, kurşun ve vanadyum gibi havada veya yakıtta bulunan diğer maddeler, düşük ergime sıcaklığına sahip bir tuz karışımı oluşturmak için sodyum sülfat ile birleşebilir ve böylece korozyonun etkin olduğu sıcaklık aralığı genişleyebilir. Örneğin, Na_2SO_4'ın ergime sıcaklığı (884°C) NaCl ilavesiyle düşürülebilir ve ergime noktası yaklaşık 620°C olan bir ötektik bileşik oluşturarak korozyonun hızını arttırırlar (Anada ve Shida, Kim ve diğerleri, 1995; Deodeshmukh, 2007).

Yüksek sıcaklık sıcak korozyonunun makroskobik görünümü metal yüzeyinde dökülmelerin meydana gelmesiyle ve renk değişimiyle karakterize edilmektedir (Şekil 4.3.). Mikroskobik olarak, sülfidasyon ve koruyucu olmayan gözenekli korozyon ürünlerinin yüzeyde oluşumuyla karakterize edilmektedir (Kim ve diğerleri, 1995).



Şekil 4.3: Sıcak korozyona maruz kalmış gaz türbin kanatçığının makroskobik görünümü (Anada ve Shida, 1995).

4.1.2. Düşük sıcaklık sıcak korozyonu (Tip 2)

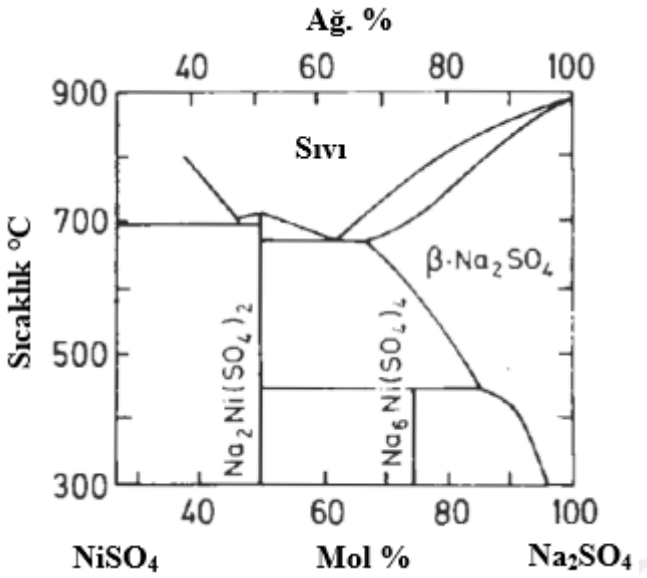
Düşük sıcaklık sıcak korozyonu, Na_2SO_4 tuzunun ergime sıcaklığının en az 125°C altında meydana gelmekte ve sıvı birikinti oluşumunun, düşük ergime noktalı ötektik Na_2SO_4-MSO_4 (M = Co, Ni, Fe) nedeniyle olduğuna inanılmaktadır (Deodeshmukh, 2007; Gheno, Azar, Heuer ve Gleeson, 2015; Pradhan, Mahobia, Chattopadhyay ve Singh, 2018). Örneğin 540°C ergime sıcaklığa sahip Na_2SO_4 + $CoSO_4$ ötektik bileşiğindeki $CoSO_4$ korozyon ürünü, kobalt esaslı türbin kanatçığının yüzeyi ile SO_3 gazının reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır.

$$\frac{1}{2}S_2 + \frac{3}{2}O_2 = SO_3 \quad (4.4)$$

$$CoO + SO_3 = CoSO_4 \quad (4.5)$$

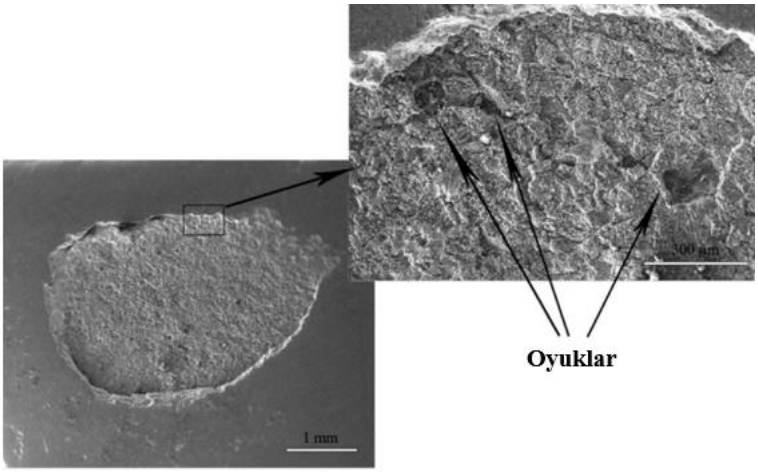
$$NiO + SO_3 = NiSO_4 \quad (4.6)$$

Na2SO4-NiSO4 faz diyagramı Şekil 4.4.'te gösterilmiştir. Faz diyagramından görüldüğü üzere ötektik sıcaklık yaklaşık 671°C olduğundan bu sıcaklığın altında sıcak korozyonun meydana gelmesi beklenmemektedir (Deodeshmukh,2007; Gheno, Azar, Heuer ve Gleeson, 2015).



Şekil 4.4 : Na_2SO_4-$NiSO_4$ faz diyagramı (Deodeshmukh,2007).

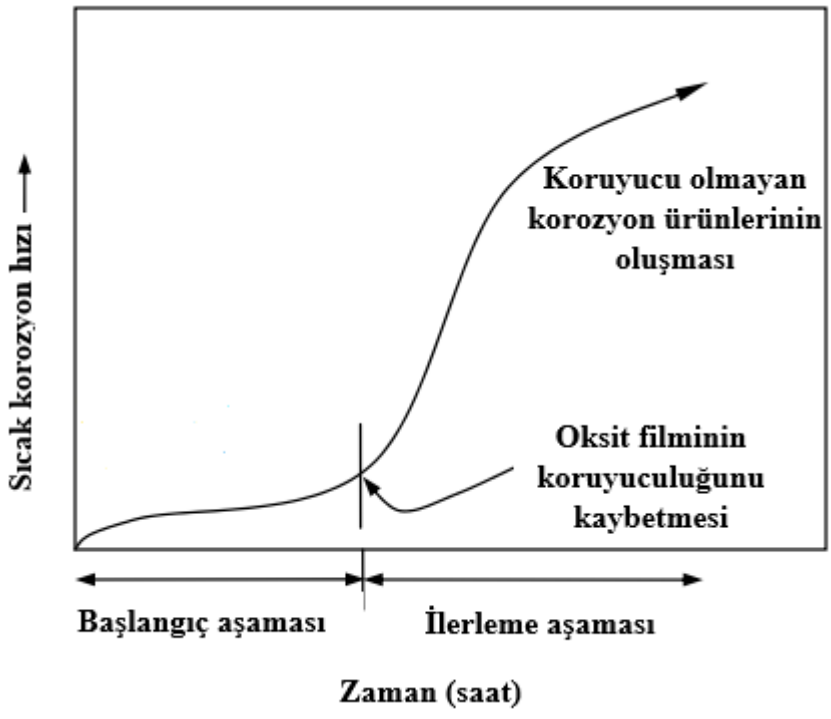
Yüksek sıcaklık sıcak korozyonunun aksine bu korozyon türünde Na_2SO_4-MSO_4 ötektik bileşiğin oluşabilmesi için yüksek SO_3 kısmi basıncına ihtiyaç vardır (Dudziak, 2009, Kim ve diğerleri,1995; Deodeshmukh,2007). SO_3 ve SO_2 gazlarının kararlılığı sıcaklık arttıkça azaldığından Tip 2 türü korozyonda daha kararlıdırlar. Termodinamik esaslara göre, $SO_2 + ½\ O_2 \rightarrow SO_3$ reaksiyonu Tip 2 türü korozyonun sıcaklık aralığında (< 780°C) mümkün olmaktadır (Deodeshmukh, 2007). Şekil 4.5.'te gösterildiği gibi sıcak korozyonun bu türü mikro ölçekte oyuk oluşumu ile karakterize edilmektedir (Anada ve Shida, 1995).



Şekil 4.5 : Sıcak korozyon sonrası oyukların oluşumu (Anada ve Shida, 1995).

4.2. Sıcak Korozyon Aşamaları

Bir alaşımın sıcak korozyon hızı zamanla değişmektedir. Her iki sıcak korozyon türü de başlangıç aşaması ve ilerleme aşaması olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır (Şekil 4.6.). Pettit ve Giggins'in elde ettiği ağırlık değişim kinetiği ve mikro yapısal analiz sonuçlarını göre zamanın ilerlemesiyle sıcak korozyon şiddetinde belirgin bir artış meydana gelmektedir. Bir alaşım için sıcak korozyon direnci genellikle koruyucu bir reaksiyon ürünü oluşumu ile sağlanmaktadır. Başlangıç aşamasında korozyon hızı yavaştır ve tuz birikintisi yokluğunda oluşmuş bir oksit filminin oluşumunu içermekte; ilerleme aşamasında ise korozyon hızı oldukça hızlı olup yüzeyde oluşmuş oksit filminin çözünmesini veya tamamen parçalanmasını içermektedir (Gill, 2014; Deodeshmukh,2007). Malzemenin sıcak korozyona karşı direnci, yüzeyinde oluşmuş reaksiyon ürününün koruyuculuğuna bağlı olup korozyonun başlangıç aşamasını uzatabilir ve bir sonraki aşamayı geciktirebilir (Deodeshmukh, 2007).



Şekil 4.6 : Sıcak korozyon aşamalarının şematik gösterimi (Deodeshmukh,2007).

4.2.1. Sıcak korozyonun başlangıç aşaması

Korozyonun başlangıç aşamasında yüzeyde termodinamik faktörlere bağlı olarak çeşitli oksitler oluşabilir. Denge koşulları altında, en kararlı ve yavaş büyüyen oksit oluşumu oksit/metal ara yüzeyinde gelişmektedir. Sonuç olarak, koruyucu bir reaksiyon ürünü, farklı hızlarda büyüyen oksitlerin büyümesine ve ergimiş tuzun alaşımın içine doğru ilerlemesine karşı direnç sunar. Koruyucu oksit filmi, alaşım yüzeyi ile tuz birikintisinin doğrudan temasını önleyerek başlangıç aşamasını geciktirebilir. Fakat zaman ilerledikçe yüzeyde birikmiş tuz korozyon ürününü etkilemeye başlar. Ayrıca başlangıç aşamasının, sıcak korozyon direncinin zayıf olduğu bazı alaşımlarda gözle görülebilir bir şekilde mevcut olmaması da mümkündür. Ergimiş tuz, bu tür alaşımlarla temas ettiğinde, korozyon doğrudan ilerleme aşamasına geçer. Sıcak korozyon ortamında, yüzeylerinde Cr_2O_3 veya Al_2O_3 gibi sürekli ve koruyucu oksit filmi oluşturamayan alaşımlar zayıf sıcak korozyon direnci sergilemektedir (Deodeshmukh, 2007; Guzowski, 2013).

4.2.2. Sıcak korozyonun ilerleme aşaması

Sıcak korozyon hızı, ilerleme aşamasında çok daha yüksektir ve malzemenin değiştirilmesi gerekmektedir. Bu aşamada ergimiş tuz ve metal/oksit arasındaki reaksiyon, koruyucu olmayan bir reaksiyon ürünü oluşturur. Koruyucu olmayan reaksiyon ürününün oluşumu sıklıkla, bir oksidin ergimiş tuz içinde çözünmesinden kaynaklanmaktadır.

4.3. Sıcak Korozyon Mekanizması

1960'lı yılların başlarında ilk kez Simons ve arkadaşları tarafından sıcak korozyon mekanizmasıyla ilgili bir görüş ileri sürülmüştür. Metal (Ni) ile Na_2SO_4 arasındaki reaksiyon mekanizmasının, bir ötektik bileşiğin ($Ni\text{-}Ni_3S_2$) oluşması nedeniyle oksidasyon hızının artmasıyla ilişkili olduğu düşünülmüştür. Luthra, süper alaşım yüzeyinde bulunan Na_2SO_4'ın krom sülfür (Cr_2S_3) oluşumuna neden olduğunu ve Cr_2S_3'ü oluşturmak için harcanan kromun alaşımın korozyon hızını arttırdığını vurgulamıştır (Dudziak, 2009). Bronstein ve Decresente, sülfidasyonun sıcak korozyon mekanizması üzerinde önemli derecede bir etkisi olmadığını

bildirmişlerdir. Alaşımın 900°C'de sülfür oksit içeren bir ortamda oksidasyonu sonucu meydana gelen tahribatın şiddetli olmadığı gerçeğine dayanarak koruyucu oksitlerin (Al_2O_3, Cr_2O_3) çözünmesiyle ilgili olabileceği bu yazarlar tarafından öne sürülmüştür (Dudziak, 2009; Singh ve diğerleri, 2007).

Tuz ergitme mekanizması ilk olarak Goebel ve Petit tarafından geliştirilmiştir. Bu modele göre yüzeyde oluşmuş oksit filminin koruma verimliliği erimiş tuz içerisinde çözünmesi sonucu kaybolmaktadır (Singh ve diğerleri, 2007).

Rapp, ergimiş Na_2SO_4 içerisindeki oksit çözünürlüğünü, tuz asitliğinin bir fonksiyonu olarak ölçmüştür. Araştırmacının sonuçları, erimiş tuz içinde koruyucu oksit tabakasının çözünmesinin ve ardından oksidin, tuz filmi içinde koruyucu olmayan parçacıklar halinde yeniden çökelmesi işlemini içermekteydi. Bu nedenle oksit/tuz ara yüzeyindeki çözünürlük tuz/hava ara yüzeyindeki çözünürlükten daha yüksektir (Dudziak, 2009).

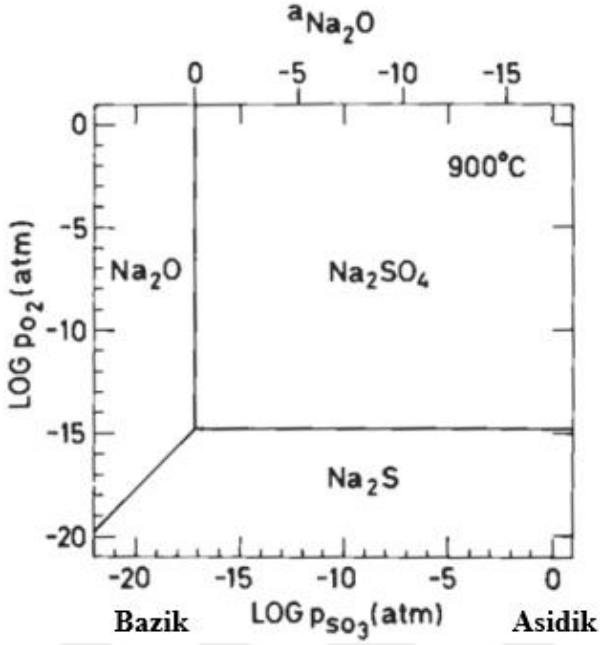
4.3.1. Çözündürme reaksiyonları ve modelleri

Alaşım yüzeyinde oluşmuş korozyon ürününün ergimiş tuz içinde çözünerek koruyuculuk özelliğini kaybetmesine neden olan çözündürme reaksiyonlarıdır (Yao, 1995; Guzowski, 2013). Çözündürme reaksiyonları ve modelleri aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

4.3.1.1. Bazik ve Asidik çözünme modeli

Termodinamik faz kararlılık diyagramları, ergimiş tuz birikintisinde oluşabilecek tüm kompozisyon değişikliklerinin tanımlanmasında oldukça yararlıdır. Örneğin, metal-kükürt-oksijen faz kararlılık diyagramları, oksidanların farklı aktiviteleri için mevcut olabilecek çeşitli fazların kararlılık bölgelerini belirlemektedir. Yüksek sıcaklık kararlılık diyagramları, sulu ortamlarda kullanılan Pourbaix diyagramlarına oldukça benzemektedir (Deodeshmukh, 2007). Şekil 4.7.'de Na-O-S sistemi için 900°C'de ki faz kararlılık diyagramı gösterilmiştir. Faz diyagramından sıvı Na_2SO_4'ın var olabileceği geniş bir kararlılık bölgesinin olduğu görülmektedir (Gill,

2014). Aynı zamanda SO_3 ve Na_2O aktivitelerine bağlı olarak hangi fazın kararlı olduğu tespit edilebilir (Deodeshmukh, 2007).



Şekil 4.7 : 900°C'de Na-S-O sistemi için faz kararlılık diyagramı (Deodeshmukh, 2007).

SO_3 ve Na_2O'in aktiviteleri, Na_2SO_4'ün ayrışma dengesi ile ilişkili olup sulu çözeltilerin pH'ına benzer şekilde bir asit-baz kimyası ile tarif edilebilir (Rapp, 2002; Gheno ve diğerleri,2015; Yan, Xu, Zhou, Wang, Wu, Liu ve Lu, 2013; Wang ve Zhou, 2013):

$$Na_2O + SO_3 = Na_2SO_4 \qquad (927°C) \qquad (4.7)$$

$$\log a_{Na_2O} + \log P_{SO_3} = -16.7 \qquad (4.8)$$

Ergimiş tuzun asitliği $\log P_{SO_3}$ ve bazikliği ise $\log a_{Na_2O}$ olarak ifade edilmektedir. Oksijen iyon konsantrasyonundaki bir artış nedeniyle tuz daha bazik hale gelebilir, yani Na_2O'nun aktivitesi artar veya oksit iyon konsantrasyonundaki bir azalma sonucu P_{SO3} artarak ergiyik daha asidik hale gelebilir. Sonuç olarak Na_2O aktivitesine bağlı olarak bazik veya asidik bir reaksiyon gerçekleşebilir. Na_2O aktivitesinin arttırılması veya azaltılması denge koşullarını değiştirmektedir (Meyer, 2012). Çözündürme mekanizması, ergiyikteki oksit iyon konsantrasyonuna bağlıdır.

Asidik çözünme, ergiyikteki oksit iyonu konsantrasyonu dengeyi sağlamak için gereken değere kıyasla düşük olduğunda meydana gelmektedir (Singh ve diğerleri, 2007). Asidik çözünme reaksiyonu sonucu oksit, katyonlarına ve anyonlarına ayrışır (Yao, 1995; Deodeshmukh, 2007; Meyer, 2012):

$$MO = M^{+2} + O^{-2} \quad (4.9)$$

Benzer şekilde bazik çözünmede okside iyon aktivitesi, dengeyi korumak için gereken değere kıyasla yüksektir ve aşağıda gösterildiği gibi kompleks bir anyon oluşturur (Yao, 1995; Deodeshmukh, 2007):

$$MO + O^{-2} = MO_2^{-2} \quad (4.10)$$

Bu çözünme reaksiyonlar sulu ortamlardaki anodik ve katodik reaksiyonlara çok benzer. Bir oksidin bazik ve asidik çözünmesi, NiO'in ergiyik Na_2SO_4'teki çözünürlüğü dikkate alınarak açıklanabilir (Deodeshmukh, 2007).

Gupta ve Rapp, ergiyik Na_2SO_4 içinde NiO'nun çözünürlüğünü $\log a_{Na_2O}$'nun (veya $\log P_{SO_3}$) bir fonksiyonu olarak ölçmüşlerdir (Şekil 4.8.). Şekildeki asidik ve bazik eğrilerin birleştiği nokta NiO'nun minimum çözünürlük değerini ifade etmektedir (Meyer, 2012). NiO'nun minimum çözünürlük değeri, $\log a_{Na_2O}$ = -10.3 dür ve aşağıdaki reaksiyona göre çözünürlüğü $\log a_{Na_2O}$'nun artışıyla artmakta ya da $\log P_{SO_3}$'ün azalmasıyla artmaktadır (Gill, 2014; Deodeshmukh, 2007):

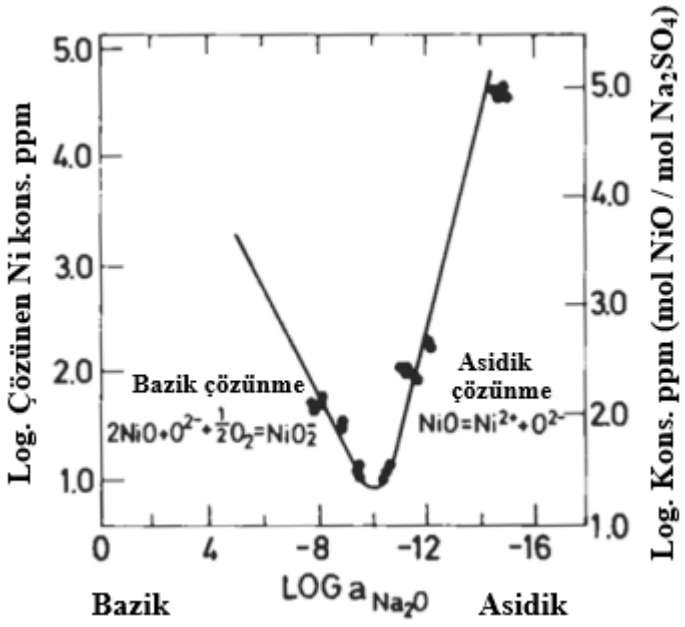
$$NiO + O^{-2} = NiO_2^{-2} \text{ (Bazik çözünme)} \quad (4.11)$$

Aynı zaman NiO'nun çözünürlüğü $\log a_{Na_2O}$'nun azalmasıyla azalmakta ya da $\log P_{SO_3}$'ün artmasıyla azalmaktadır (Deodeshmukh, 2007):

$$NiO = Ni^{+2} + O^{-2} \text{ (Asidik çözünme)} \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.11 ve 4.12 deki reaksiyonların gerçekleşebilmesi $\log a_{Na_2O}$'nun aktivitesine bağlı olup yüksek aktivite değerinde NiO, NiO_2^{-2} olarak çözünürken düşük aktivite değerlerinde Ni^{+2} olarak çözünmektedir (Deodeshmukh, 2007). Sonuç olarak bir oksidin bazik çözünmesi, oksit/tuz ara yüzeyinde oksijen aktivitesi arttığında

gerçekleşirken oksijen aktivitesi azaldığında asidik çözünme meydana gelmektedir. Bu nedenle ergimiş tuzdaki O_2 aktivitesi ($\log a_{Na_2O}$) bir oksidin çözünme reaksiyonundaki baskın faktördür (Fukumoto, Suzuki, Sano, Hirade ve Hara, 2004).



Şekil 4.8 : 927°C'de bazikliğin bir fonksiyonu olarak ($\log a_{Na_2O}$) Na_2SO_4 içinde NiO'nun çözünürlüğü (Deodeshmukh, 2007).

Bazik çözünme esnasında eriyik tuz içindeki Ni aktivitesinin denge ifadesi Eşitlik 4.13 de verilmiştir (Gill, 2014):

$$\frac{\partial \log a_{NiO_2^{-2}}}{\partial \log a_{Na_2O}} = -\frac{1}{2} \tag{4.13}$$

Benzer şekilde asidik çözünme için denge ifadesi (Denklem 4.14)(Gill, 2014) :

$$\frac{\partial \log a_{Ni^{+2}}}{\partial \log a_{Na_2O}} = 1 \tag{4.14}$$

Bazik çözünmenin önemli bir yönü, kendi kendine ilerleyen bir reaksiyon olmamasıdır ve oksijen aktivitesi yüzeyde belirli bir seviyede tutulmadığında (yüzeydeki tuz miktarıyla sınırlıdır), reaksiyon sona erecektir. Reaksiyon durduktan sonra, alaşım elementlerinin tükenmemesi durumunda yüzeyde koruyucu oksit filmi oluşarak alaşım pasifleşebilir (Guzowski, 2013). İlave olarak, asidik çözünme kendi

kendine ilerleyen bir reaksiyon olduğundan bazik çözünmeye kıyasla daha şiddetli korozyon neden olmaktadır (Pin ve diğerleri, 2016; Sidhu ve diğerleri, 2007; Singh ve diğerleri, 2007).

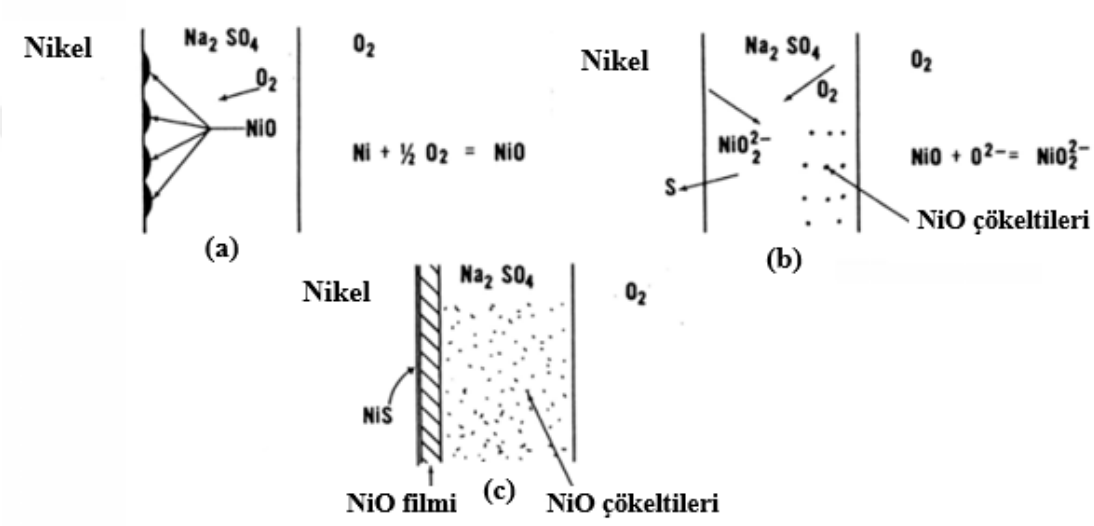
4.3.1.2. Bazik çözünme için geliştirilen Goebel-Pettit Modeli

Bazik çözünme kavramı ilk kez Bornstein ve DeCrescente tarafından ileri sürülmüştür. Daha sonra Goebel ve ark. bu modeli geliştirerek termokimyasal bir yaklaşımla açıklamışlardır. Bu modelde ergimiş sodyum sülfatın, yüzeyde oluşmuş oksitleri çözmesi sonucu oksitler gözenekli ve koruyucu olmayan bir şekilde sülfat içine çökelmektedir (Kim ve diğerleri 1995; Pin ve diğerleri, 2016; Sidhu ve diğerleri, 2005). Ayrıca ergimiş tuz tabakası boyunca bileşiml gradyanının oluştuğu kabul edilmektedir. Örneğin, 900°C'de Na_2SO_4'a maruz kalmış Ni metali üzerinden bu model tarif edilebilir. Eşitlik 4.15'te gösterildiği gibi kükürt ve oksijen alaşım/metal ile reaksiyona girmek üzere ergiyik sülfattan uzaklaşarak oksijen iyonlarının oluşmasına neden olmaktadırlar (Deodeshmukh, 2007):

$$SO_4^{-2} = SO_3 + O^{-2} = \frac{1}{2} S_2 + \frac{3}{2} O_2 + O^{-2} \quad (4.15)$$

Bu denklemden, O_2 veya O^{-2} aktivitesindeki bir artışın mutlaka kükürt aktivitesinde bir düşüş anlamına geldiğini ve bunun tersinin de doğru olduğuna dikkat edilmelidir. Na_2SO_4 tabakası boyunca nikelin oksidasyonu sonucu bir oksijen aktivite gradyanı oluşur. Na_2SO_4/NiO ara yüzeyinde NiO oluşumundan dolayı oksijen aktivitesindeki azalma, bu tabakasının altında daha yüksek bir kükürt aktivitesine neden olmaktadır. Artan kükürt aktivitesi, oksijen iyonu aktivitesini arttıran nikel sülfür oluşumunu teşvik eder. Oksijen iyon aktivitesinin artması Eşitlik 4.11'deki reaksiyon gereği oksijen iyonları tarafından NiO'in çözünmesine neden olmaktadır. Sıcak korozyon koşulları, NiO/Na_2SO_4 ara yüzeyinden Na_2SO_4/hava ara yüzeyinde doğru giderken O^{-2} aktivitesinin azaldığı fakat O_2 aktivitesinin arttığı bir gradyan oluşumuna neden olmaktadır. Reaksiyon 4.11 sonucu oluşan nikelat iyonları (NiO_2^{-2}) NiO/Na_2SO_4 ara yüzeyinden, O^{-2} aktivitesinin düşük ve O_2 aktivitesinin yüksek olduğu bir noktaya difüze olurlar. NiO_2^{-2} çökeltileri burada oksijenle reaksiyona girerek süreksiz, koruyucu olmayan, gözenekli ve ergiyik sülfatın oksit filmi boyunca hareketini

arttıran NiO'i oluşturur. Bu işleyiş yüzeydeki Na_2SO_4 tüketilene kadar devam etmektedir. Goebel ve Pettit tarafından nikelin sıcak korozyonu için önerilen bazik çözünme modeli Şekil 4.9. (a-c) de gösterilmektedir. Bu mekanizma vasıtasıyla sıcak korozyonun devam edebilmesi için eriyik sülfattan üretilen oksijen iyonlarının sürekli olarak temin edilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla bu bazik çözünmenin kendi kendine ilerleyen bir mekanizma olmadığı ve genellikle yüksek sıcaklıklarla (~ 900°C) sınırlı olduğunu göstermektedir (Deodeshmukh, 2007).

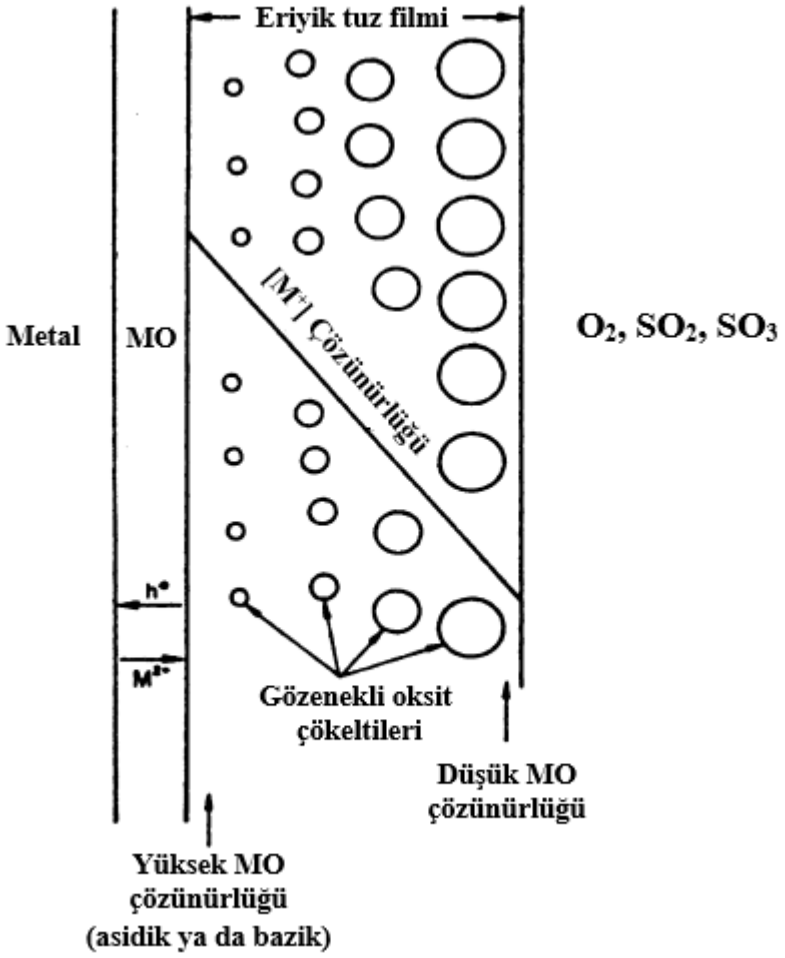


Şekil 4.9 : Şematik olarak saf nikelin Na_2SO_4 kaynaklı sıcak korozyon mekanizması, (a) Nikelin oksidasyonu sonucu oluşan oksijen aktivite gradyanı, (b) Kükürtün metalin içine difüze olması ve oksijen iyonlarının NiO ile reaksiyona girerek nikelat iyonlarını oluşturması, (c) Ergiyik sülfat içinde koruyucu olmayan ve gözenekli NiO oluşumu (Deodeshmukh, 2007).

4.3.1.3. Rapp-Goto'nın oksit çözünme kriteri

Rapp ve Goto, ergiyik tuz içinde oksit çözünürlüğüne dayanan bir model ileri sürmüşlerdir. Bu modele göre sıcak korozyonun devam edebilmesi için ergiyik tuz içindeki oksit çözünürlüğünün negatif bir gradyana sahip olması gerekmektedir. Negatif çözünürlük gradyanının sağlanabilmesi için oksit/tuz ara yüzeyi ile tuz/hava ara yüzeyi arasındaki mesafe boyunca çözünürlüğün azalması gerekmektedir. İyonlar oksit yüzeyinden uzaklaştıkça çözünürlük düşer ve iyonlar ergiyik tuzun dışına doğru çökerler. Çöken oksitler, gözenekli ve korozyona karşı koruyuculuk sağlamayan karakterdedir (Garip ve Ozdemir, 2019; Yao, 1995; Kim ve

diğerleri, 1995; Meyer, 2012; Singh ve diğerleri, 2007; Rapp, 2002). Ergiyik tuz içindeki negatif çözünürlük gradyanı vasıtasıyla oluşan gözenekli ve koruyucu olmayan MO oluşumu Şekil 4.10.'da tasvir edilmiştir.



Şekil 4.10 : Negatif çözünürlük gradyanı sonucu oluşan koruyucu olmayan MO'e ait şematik gösterim (Garip ve Ozdemir, 2019; Rapp, 2002; Meyer, 2012).

Şekil 4.10.'da, küresel şekiller, eriyik tuz filmi boyunca difüze olan ve süreksiz bir şekilde çökelen metal oksitleri tarif etmekte ve bu oluşum ortamda bulunan gazların girişini arttırmaktadır. Reaktif gazların girişi, oksit filmi boyunca iyonik difüzyonun artık oksit oluşumu için sınırlayıcı bir faktör olmadığı anlamına gelmekte ve böylece korozyon hızının artmasına neden olmaktadır (Gill, 2014).

Pozitif bir çözünürlük gradyanı oluşumunda ise oksit yüzeyinden uzaklaştıkça çözünürlükte bir artış meydana gelmektedir. İyonların difüze olması sonucu çözünürlük artarsa, iyonlar çözelti içinde kalırlar. Bir süre sonra iyonlar tuz filmini

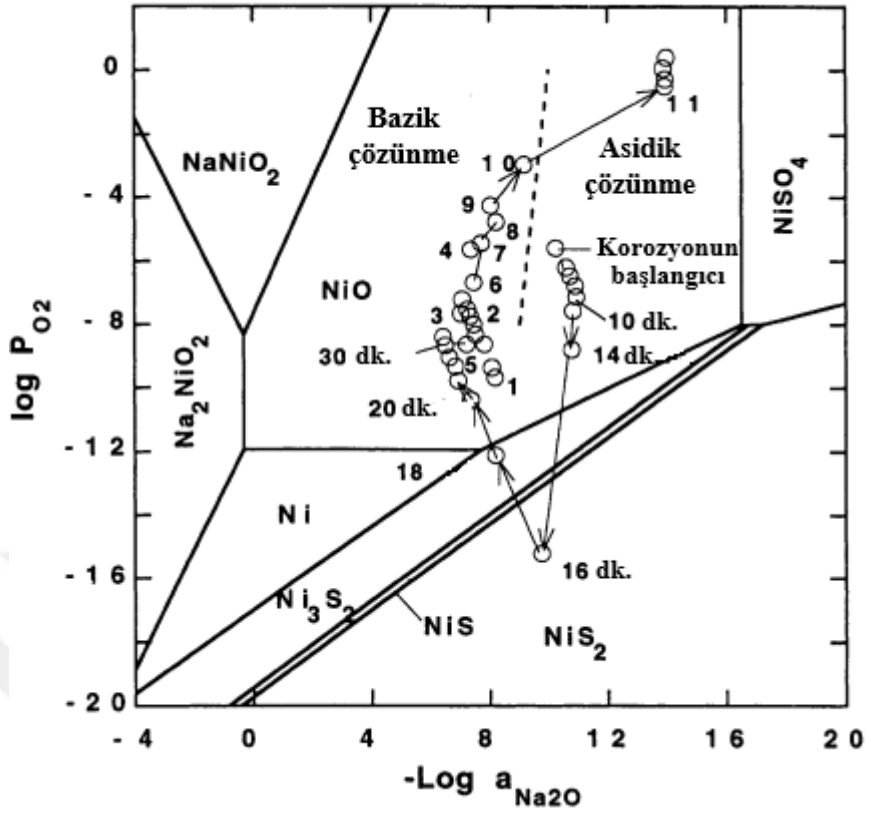
tamamen doyurur ve çözünme reaksiyonu dengeye ulaşır. Metal, ergiyik tuz içinden çıkarılmadıkça reaksiyon hızı düşer ve korozyon hızı sınırlanır. Sıcak korozyonu önleme açısından pozitif çözünürlük gradyanı istenmektedir (Meyer, 2012). Çözünürlük gradyanının türü, çözünme reaksiyonunun tipine ve tuz filmi boyunca baziklikteki değişime bağlıdır. Tablo 4.3.'te farklı koşullar altında ne tür bir çözünürlük gradyanının gelişeceği listelenmiştir (Meyer, 2012).

Tablo 4.3: Sıcak korozyon şartlarına bağlı olarak tuz filminde oluşabilecek çözünürlük türleri (Meyer, 2012).

Çözünme	Oksit/tuz ara yüzeyi	Tuz/hava ara yüzeyi	Gradyan
Bazik	Yüksek O^{-2}	Düşük O^{-2}	Negatif
Bazik	Düşük O^{-2}	Yüksek O^{-2}	Pozitif
Asidik	Yüksek O^{-2}	Düşük O^{-2}	Pozitif
Asidik	Düşük O^{-2}	Yüksek O^{-2}	Negatif

Tablo 4.3.'ten anlaşıldığı üzere, negatif çözünürlük gradyanı yaratan iki koşul vardır. Birincisi, oksijen iyon aktivitesinin film boyunca azaldığı durum ve ikincisi ise oksijen iyon aktivitesinin film boyunca arttığı durumdur. Bu şartların haricinde çözünürlük gradyanı pozitif olmaktadır (Meyer, 2012).

Pozitif veya negatif bir çözünürlük gradyanı için gerekli olan şartlar, atmosfer tarafından belirlenen şartlardan ziyade tuzdaki şartlarla kontrol edilmektedir. 900°C'de $O_2/SO_2/SO$ gazlarını içeren bir ortamda, Ni'in sıcak korozyonu esnasında metal/tuz ara yüzeyinde ki oksijen aktivitesi ve bazikliği eş zamanlı olarak potansiyometrik ölçüm teknikleri kullanılarak Otsuka ve Rapp tarafından tespit edilmiştir (Rapp, 2002). Şekil 4.11.'de ki Ni-Na-O-S faz kararlılık diyagramında, zamanın bir fonksiyonu olarak ergiyik tuz için baziklik ve oksijen aktivite verileri çizilmiştir.



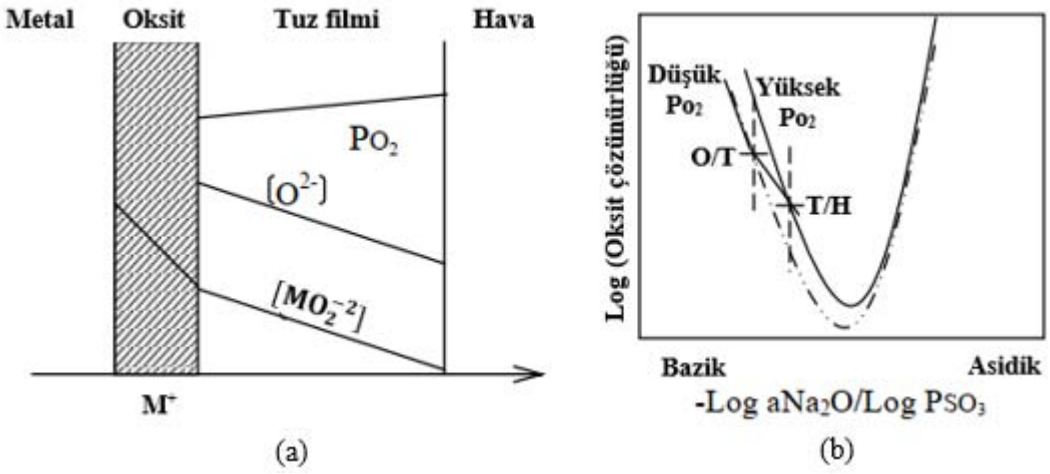
Şekil 4.11 : 900°C'de Na_2SO_4 tuzu içinde bulunan ön oksidasyona tabi tutulmuş nikelin ölçülen oksijen aktivitesi ve baziklik verileri. NiO'nun kararlılık alanındaki kesikli çizgi NiO'nun minumum çözünürlüğünü temsil etmektedir (Rapp, 2002).

Şekil 4.11.'de görüldüğü üzere pozitiflikten negatif çözünürlük gradyanına geçerken, zaman içinde NiO'nun bazikliğinde değişim meydana gelmektedir. 14'üncü dakikadan sonra ergiyik tuzun oksit filminden içeri doğru ilerlemesiyle nikel sülfit faz alanı kararlı hale gelmiştir. 16. dakikadan sonra ergiyik tuzun bazikliğinde önemli miktarda artış meydana gelmiştir. Deney sonunda, nikel sülfitin oluşumu ve tuz filminde NiO çökeltilerinin tespit edilmesi nikelin şiddetli bir şekilde korozyona uğradığı kanıtlamaktaydı. Sonuç olarak NiO'nun pozitif bir gradyanı teşvik eden koşullarda negatif bir çözünürlük gradyanı oluşturabildiğini ve bunun nedeni olarak, asidik bir reaksiyon sonucu Na_2O'nun çözeltiye geçerek sistemin bazikliğini değiştirdiği bildirilmiştir. Eğer ortamdan gelen SO_3, baziklik değişimini dengeleyemezse oksit/tuz ara yüzeyindeki koşullar negatif çözünürlük gradyanı yönünde olacaktır (Rapp, 2002).

Shores, sıcak korozyonun devamı için gerekli olan negatif çözünürlük gradyanı şartını aşağıdaki matematiksel eşitlik (Denklem 4.16) ile ifade etmiştir (Garip ve Ozdemir, 2019; Yao, 1995; Deodeshmukh, 2007; Rapp ve Zhang, 1994):

$$\left[\frac{\mathrm{d(oksit\ çözünürlüğü)}}{\mathrm{dx}}\right]_{x=0} < 0 \qquad (4.16)$$

Burada, x = 0, oksit/tuz ara yüzeyini ifade etmektedir. Rapp-Goto kriteri olarak adlandırılan bu eşitlik, kükürt tüketimini veya zamanla ergimiş tuzda meydana gelen değişimi kapsamayıp hem asidik hem de bazik çözünürlüğe uygulanabilir. Bazik çözünmede, bazik çözünen (ör. O^{-2}) oksit/tuz ara yüzeyinde tuz/hava ara yüzeyinden daha yüksek bir çözünürlüğe sahiptir. Oluşan konsantrasyon gradyanları Şekil 4.12. (a,b) ve 4.13. (a,b) de gösterilmiştir (Deodeshmukh, 2007).



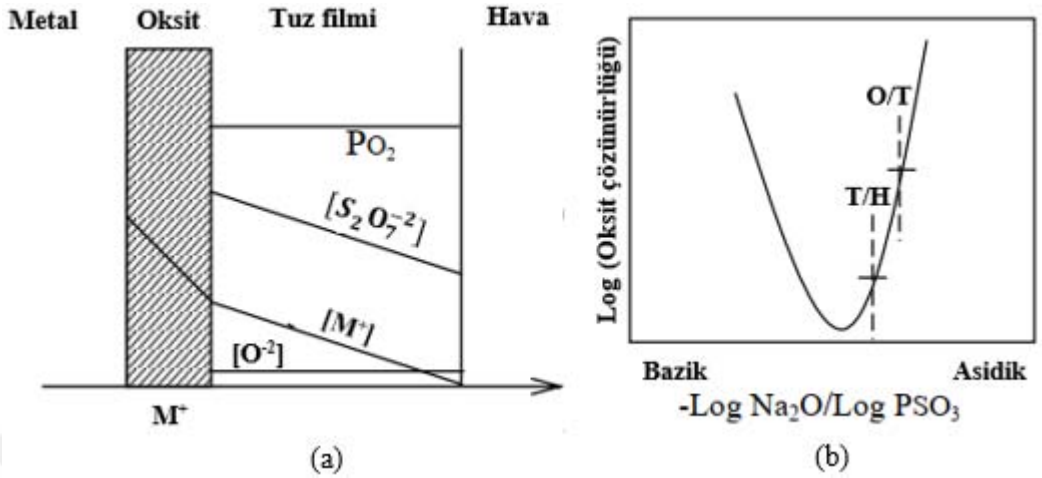
Şekil 4.12. (a) Rapp-Goto kriteri esas alınarak uygulanan bazik çözünme sonrası oluşan konsantrasyon gradyanı, (b) Negatif çözünürlük gradyanın oluşması için oksit/tuz ara yüzeyindeki oksit çözünürlüğünün tuz/hava ara yüzeyindekinden yüksek olmalıdır (Deodeshmukh, 2007).

Asidik çözünme için, $S_2O_7^{-2}$ aşağıdaki reaksiyon sonucu (Eşitlik 4.17) oluşmaktadır (Deodeshmukh, 2007):

$$2SO_4^{-2} = S_2O_7^{-2} + O^{-2} \qquad (4.17)$$

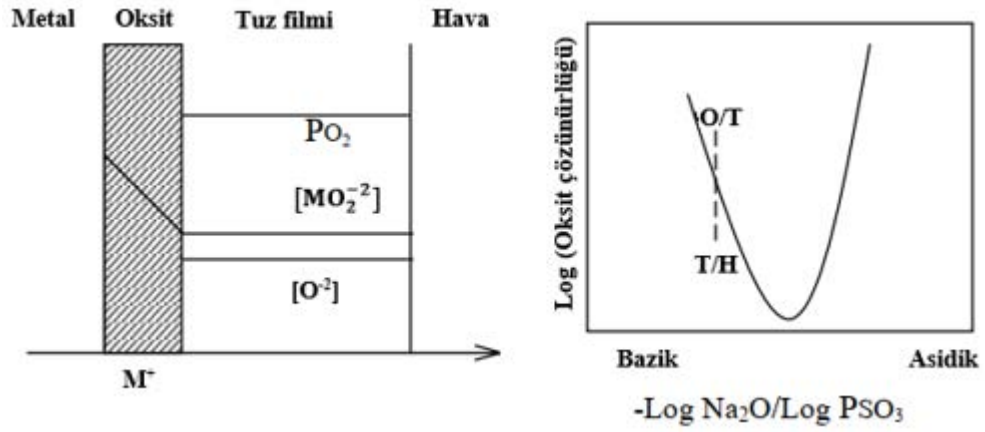
Asidik çözünen ($S_2O_7^{-2}$), oksit/tuz ara yüzeyinde tuz/hava ara yüzeyindekinden daha yüksek çözünürlüğe sahiptir (Şekil 4.13 (a,b)). Sabit bir P_{O_2} altında bir oksidin oksit/tuz ara yüzeyindeki çözünürlüğü, tuz/hava ara yüzeyindekinden daha yüksekse

yani negatif çözünürlük gradyanının muhafaza edilmesi durumunda asidik çözünme gerçekleşmektedir (Deodeshmukh, 2007).



Şekil 4.13. (a) Rapp-Goto kriteri esas alınarak uygulanan asidik çözünme sonrası oluşan konsantrasyon gradyanı, (b) negatif çözünürlük gradyanın oluşması için oksit/tuz ara yüzeyindeki oksit çözünürlüğünün tuz/hava ara yüzeyindekinden yüksek olmalıdır (Deodeshmukh, 2007).

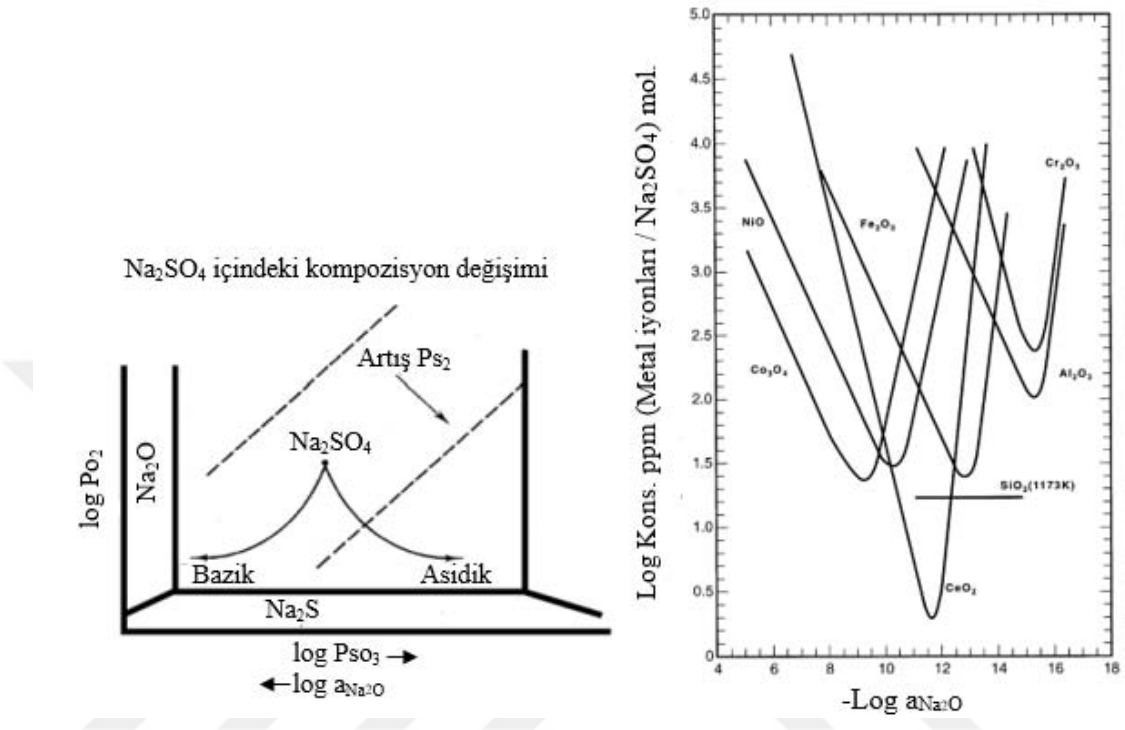
Metal yüzeyindeki tuz tükendiği ya da daha fazla tuz birikmediği sürece sıcak korozyon reaksiyonları gerçekleşmez (Şekil 4.14).



Şekil 4.14 : Gradyanın oluşmaması nedeniyle oksit çözünürlüğünün gerçekleşmediğini gösteren şematik resim (Jiang ve diğerleri, 2018).

Al_2O_3, NiO, Co_3O_4, Cr_2O_3, Fe_2O_3, CeO_2 gibi önemli oksitlerin 927°C'de ve SiO_2 için 900°C'de ergiyik Na_2SO_4 içindeki çözünürlükleri oksijen aktivitesi ve ergiyik bazikliğinin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür (Şekil 4.15.)(Gill,2014; Deodeshmukh, 2007; Rapp, 2002, Rapp ve Zhang, 1994). SiO_2 dışında, tüm oksitler

ergiyik bazikliğine bağlı olarak bazik veya asidik olarak çözünmektedir (Gill, 2014; Rapp ve Zhang, 1994). SiO_2 iyonik bir çözünen oluşturamadığı için çözünürlüğü baziklik veya asidiklikten bağımsızdır (Deodeshmukh, 2007; Rapp, 2002).



Şekil 4.15 : 927°C'de Na_2SO_4 içinde çeşitli oksitler için ölçülen çözünürlükler (Deodeshmukh, 2007; Gill,2014; Rapp, 2002, Rapp ve Zhang, 1994).

Sıcak korozyona maruz kalmış metal/alaşımda iki farklı asidik çözünme meydana gelebilir. Bunlar;

- Gaz fazı kaynaklı asidik çözünme
- Alaşım fazı kaynaklı asidik çözünme

Gaz fazı kaynaklı asidik çözünmede asidik koşullar ortamda bulunan gazlarla kontrol edilmektedir (Gill, 2014; Stone, 2015; Deodeshmukh, 2007). Gaz türbin motorunun servis şartlarında ortamda SO_3 ve V_2O_5 olmak üzere iki tür asidik bileşen vardır. SO_3, yakıttaki kükürtün yanması nedeniyle oluşurken V_2O_5, yakıtta bir kirlilik olarak bulunabilir. Gaz fazı kaynaklı bir sıcak korozyonun gerçeklemesi durumunda SO_3, sodyum pirosülfat gibi daha düşük ergime sıcaklığına sahip (401°C) ürünleri oluşturmak için Na_2SO_4 ile reaksiyona girebilir (Deodeshmukh, 2007):

$$Na_2SO_4 + SO_3 = Na_2S_7O_7 \quad (4.18)$$

Fakat SO_3 gaz fazı kaynaklı bir sıcak korozyonda sıvı ergiyik oluşumu Eşitlik 4.18'deki reaksiyon vasıtasıyla olma ihtimali düşük olup bunun yerine düşük ergime sıcaklığına sahip ötektik Na_2SO_4-MSO_4 bileşiğinin sıvı faz oluşturma ihtimali daha yüksektir. Oksit/tuz ara yüzeyi oldukça yüksek SO_3 kısmi basıncına sahip olduğundan oksit ve SO_3 arasındaki reaksiyon, SO_3 ve Na_2SO_4 arasındaki reaksiyondan çok daha hızlı ve daha kararlıdır. SO_3 gaz fazı kaynaklı asidik çözünme maksimum 700°C'de (Tip 2 sıcak korozyon sıcaklık aralığında) gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte SO_3 kısmi basıncında azalma meydana geldiğinden 800 ve 900°C'nin (Tip 1 sıcak korozyon sıcaklık aralığı) üzerinde bazik çözünme koşulları geçerli olmaktadır (Deodeshmukh, 2007). Alaşım kaynaklı asidik çözünme, alaşım bileşimindeki elementlerin Na_2SO_4 ile reaksiyona girerek çözeltinin asitliğini arttırması nedeniyle meydana gelmektedir. Bunun sonucu olarak alaşım/oksit ara yüzeyi ile oksit/hava ara yüzeyi arasında farklı asidik etki oluşmaktadır. Meydana gelen bu durum ergiyik sülfat içinde çözünen ve O^{-2} iyon konsantrasyonunu azaltan refrakter metal oksitlerin (MoO_3, WO_3, V_2O_5) varlığıyla ilişkilidir (Gill, 2014; Stone, 2015; Meyer, 2012; Rapp, 2002; Guzowski, 2013). Ergiyik sülfat içinde bu oksitler aşağıdaki reaksiyonlar vasıtasıyla çözünürler (Deodeshmukh, 2007; Singh ve diğerleri, 2007):

$$MoO_3 + Na_2SO_4 = Na_2MoO_4 + SO_3 \quad (4.19)$$

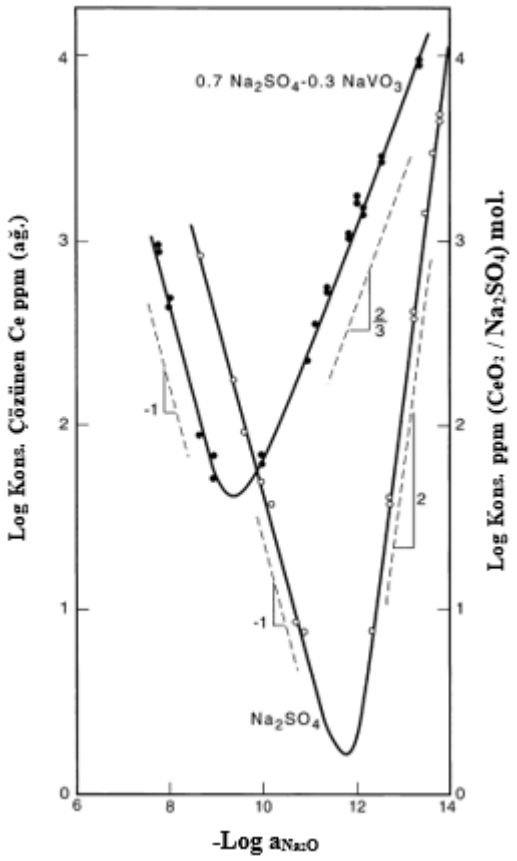
$$WO_3 + Na_2SO_4 = Na_2WO_4 + SO_3 \quad (4.20)$$

NiO, CoO, Al_2O_3 ve Cr_2O_3, ergiyik içinde MoO_3/WO_3 aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde çözünebilir ve bu oksitlerin aktivitesinin düşük olduğu yerlere (tuz/hava) çökelirler. Zhang ve Rapp, 900°C'de CeO_2'i saf Na_2SO_4 ve 0.7 Na_2SO_4-0.3 $NaVO_3$ içinde bazikliğin bir fonksiyonu olarak çözünebilirliğini ölçmüşlerdir. $NaVO_3$'in eklenmesi, oksidin çözünürlüğünü arttırmış ve çözünürlük minimum değerini daha bazik tarafa doğru kaydırmıştır. Şekil 4.16.'da iki farklı ortam arasındaki çözünürlük farkları gösterilmektedir. CeO_2'in Na_2SO_4 içindeki çözünürlük minumumu log a_{Na2O} = -11.7 iken 0.7 Na_2SO_4-0.3 $NaVO_3$ karışımı için bu değer log a_{Na2O} = -9 dir (Rapp,

2002). Çözünürlükteki değişimin nedeni, $NaVO_3$'ün, $Ce_3(VO_4)_4$ ve Na_2O oluşturmak için CeO_2 ile asidik reaksiyona girmesidir (Meyer, 2012).

$$3CeO_2 + 4NaVO_3 = 2Na_2O + Ce_3(VO_4)_4 \quad (4.21)$$

Bazik koşullar bu reaksiyonu desteklemediğinden sadece asidik çözünürlük eğrisi çözünürlüğü arttırmakta ve iki reaksiyon arasındaki kesişme daha bazik hale gelmektedir (Meyer, 2012).



Şekil 4.16 : 900°C'de Na_2SO_4 ve 0.7 Na_2SO_4 -0.3 $NaVO_3$ içinde CeO_2'in ölçülen çözünürlükleri (Rapp, 2002).

4.4. Sıcak Korozyon Test Yöntemleri

Metallerin veya alaşımların sıcak korozyon davranışlarını belirlemek için aşağıdaki test yöntemleri kullanılabilir (Gurrappa ve diğerleri, 2015; Guzowski, 2013):

- Brülör testi

- Fırın testi
- Pota testi
- Termogravimetrik test

Her testte dikkat edilmesi gereken birçok değişken vardır (Tablo 4.4.). Uygulanan testlerin bir standardı bulunmadığından test düzenekleri laboratuvardan laboratuvara değişmekte ve farklı sonuçlar ortaya çıkmaktadır (Gurrappa ve diğerleri, 2015).

4.4.1 Brülör testi

Bu test yöntemi, gaz türbini motorlarındaki çalışma koşullarını, gaz bileşimini, basıncı, hızı ve sıcaklığı simüle etmektedir. Bu yöntemde test düzeneği, küçük bir türbinin bulunduğu yanma odası ve hava için gerekli olan bir kompresörden oluşmaktadır. Ayrıca bu yöntemde yanma odasına tuz püskürtülebilir. Sıcak egzoz gazları numunelerin bulunduğu bölgeye gönderilir. Burada test değişkenleri (gaz basıncı, hız, numune sıcaklığı, tuz konsantrasyonu ve yakıt/hava oranı) havacılık, denizcilik ve endüstriyel uygulamalarda çalışacak gaz türbin motorunun ortamını simüle etmek için değiştirilebilir. Bu test, kaplanmış ve kaplanmamış malzemelerin sıcak korozyon davranışlarının değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmıştır. Ayrıca test edilen malzemelerin servis sırasında genel olarak benzer davranışlar sergilediği tespit edilmiştir. Bu nedenle bu test yöntemi, gaz türbini motorlarının servis koşulları ile karşılaştırılabilir sonuçlar elde etmek için malzemelerin yanı sıra kaplamaların özelliklerinin belirlenmesi için daha uygundur (Gurrappa ve diğerleri, 2015).

4.4.2. Fırın testi

Bu testte, sıcaklığı bağımsız olarak kontrol edilebilen iki bölgeli bir fırın kullanılmaktadır. Numune bir bölgeye yerleştirilir ve test tuzunun bulunduğu bir pota diğer bölgeye yerleştirilir. Bir taşıyıcı gaz kullanılarak, buharlaştırılmış tuz numunenin yüzeyinde biriktirilmek amacıyla fırının bir bölümünden diğer bölümüne taşınır. Bu şekilde, birim zaman başına tuz birikimi kesin olarak kontrol edilebilir. ‘Dean Test’ olarak bilinen geliştirilmiş yöntemde, iki bölgedeki sıcaklık farkı değiştirilerek korozyon şiddeti kontrol edilebilir. Bu test temel olarak farklı

ortamlardaki çeşitli malzemelerin kinetiğini incelemek için kullanılmıştır (Gurrappa ve diğerleri, 2015).

4.4.3. Pota testi

Bu yöntem, atmosferik koşullarda numunenin ergimiş tuz içerisine doğrudan gömülmesini ve reaksiyon hızını izlemek için ağırlık değişiminin ölçülmesini içermektedir. Korozyon test koşulları, gaz türbin motorların normal çalışma koşullarından daha ağırdır, ancak farklı malzemelerin ve kaplamaların sıcak korozyon davranışlarının belirlenmesi için basit bir testtir (Gurrappa ve diğerleri, 2015).

4.4.4. Termogravimetrik test

Bu testte, malzeme doymuş tuz çözeltisi ile kaplanır, sonra kurutulur, tartılır ve ısıtılmış bir fırına yerleştirilir. Numunenin ağırlık değişimi sürekli olarak kaydedilir. Çoğu durumda buharlaşma hızı, oksidasyon hızına kıyasla düşük olduğundan zaman ilerledikçe ağırlık artışı meydana gelir. Bu yöntem, sıcak korozyon kinetiğini belirlemek için birçok araştırmacı tarafından benimsenmiştir çünkü gaz bileşimi, sıcaklık ve tuz tatbiki gibi deneysel parametreler çok kolay ve hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir (Gurrappa ve diğerleri, 2015).

Tablo 4.4: Sıcak korozyon test yöntemlerinin karşılaştırılması (Gurrappa ve diğerleri, 2015).

Yöntemler	Avantajlar	Dezavantajlar
Brülör testi	Gaz türbini motorlarının gaz bileşimini, basıncını, hızını ve sıcaklığını simüle eder.	Karmaşık işlemler ve uzun çalışma süresi gerektirir. Tüm parametreleri doğru bir şekilde kontrol etmek zordur.
Fırın testi	Gereksinimlere bağlı olarak korozyon koşulları kontrol edilebilir.	Tuz biriktirme hızını uzun süre korumak zordur
Pota testi	Malzemelerin ve kaplamaların sıcak korozyon davranışlarının değerlendirilmesinde en basit ve son derece kullanışlıdır.	Sıcak korozyona karşı zayıf dirence sahip alaşımlar veya kaplamalar için şiddetli bir yöntemdir.
Termogravimetrik test	Farklı test koşullarında yani gaz bileşimi, sıcaklık, tuz bileşimi vb. net ağırlık artışının ölçümü mümkündür.	Malzemelerin ve kaplamaların ömrünü tahmin etmek için kullanışlı değildir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Giriş

Bu çalışmada elektrik akım destekli sinterleme (ECAS) yöntemiyle üretilmiş TiAl esaslı intermetaliklerin (Tablo 5.1.) 700, 800 ve 900°C'de 180 saat süreyle oksidasyon ve % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ ve % ağ. $75Na_2SO_4$-25NaCl ortamlarında sıcak korozyon davranışları incelenmiştir.

Tablo 5.1: ECAS yöntemiyle üretilen TiAl esaslı intermetaliklerin kimyasal kompozisyonu (% at.)

	Ti	Al	Cr	Mn	Mo	Si
Ti-48Al	Bal.	48	-	-	-	
Ti-48Al-2Cr	Bal.	48	2	-	-	
Ti-48Al-10Cr	Bal.	48	10	-	-	
Ti-48Al-2Cr-1Mo	Bal.	48	2	-	1	
Ti-48Al-2Cr-2Mo	Bal.	48	2	-	2	-
Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si	Bal.	48	2	-	2	0.5
Ti-48Al-2Mn	Bal.	48	-	2	-	-
Ti-48Al-2Mn-1Mo	Bal.	48	-	2	1	-
Ti-48Al-2Mn-2Mo	Bal.	48	-	2	2	-

5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tozlar ve Kimyasal Kompozisyonlar

Deneysel çalışmalar için Şekil 2.8.'de ki Ti-Al faz diyagramı esas alınarak Tablo 5.1.'de listelenen intermetaliklerin kimyasal kompozisyonu saptanmıştır.

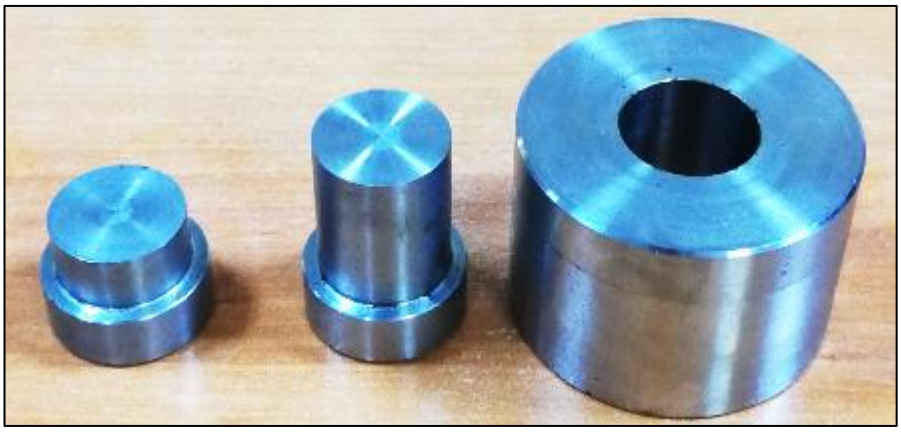
TiAl esaslı intermetaliklerin üretiminde Alfa Aesar marka elementel tozlar kullanılmış olup tozların saflık ve boyut özellikleri Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.2: Numune üretimde kullanılan tozlar ve özellikleri.

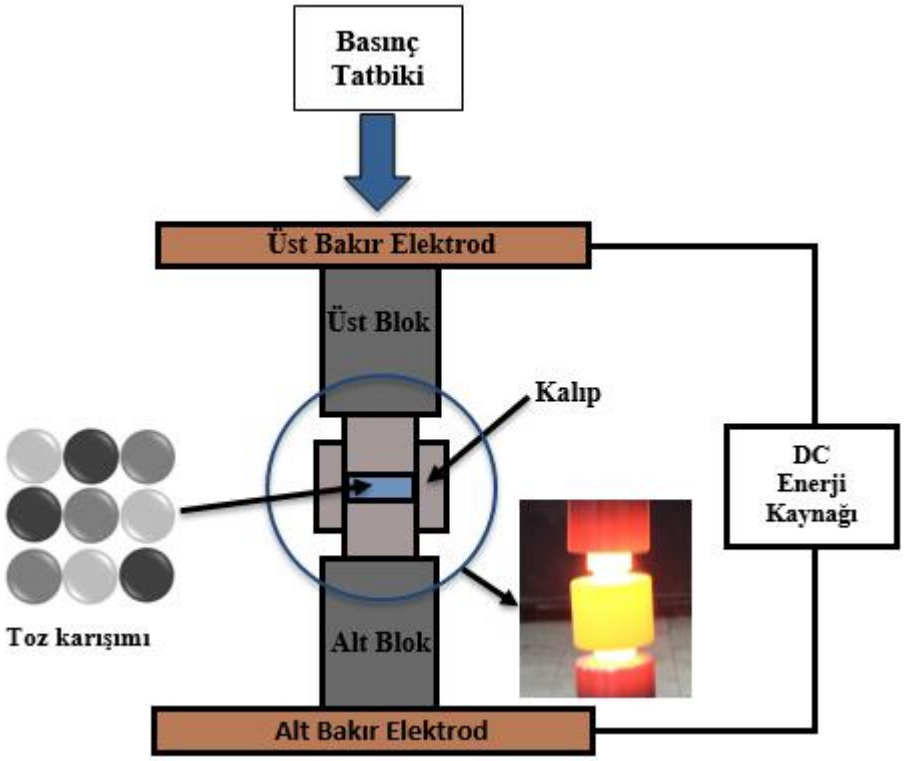
Toz	Saflık (%)	Toz boyutu (µm)
Titanyum	99.5	40
Alüminyum	99.5	15
Krom	99.8	1-5
Mangan	99.6	10
Molibden	99.9	3
Silisyum	99.9	5

5.3. TiAl Esaslı İntermetalikler Numunelerin Üretimi

Üretim öncesinde bileşime uygun olarak tozları hazırlamak amacıyla 0,01mg hassasiyete sahip Radwag AS 220 R2 model elektronik terazi kullanılmıştır. Bileşime uygun olarak tartılan tozlar bir kap içine konularak motorlu bir karıştırıcı vasıtasıyla homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır. Karıştırma parametreleri; dönme hızı 180 dev/dk. süre 4 saat ve karıştırıcı bilye toz oranı 4:1 olarak belirlenmiştir. Daha sonra 5 g toz karışımı Şekil 5.1.'de gösterilen çelik bir kalıp içine konularak ön şekillendirme amacıyla tek eksenli bir hidrolik pres yardımıyla 70 MPa yük altında 1 dk süreyle sıkıştırılmıştır. Preslenerek kompakt hale getirilen toz karışımı molibden içeriğine bağlı olarak farklı süre ve akım şiddeti kullanılarak ECAS yöntemiyle üretilmiştir. Molibden elementi içermeyen toz karışımlarında 70 MPa sinterleme basıncı, 25 dk süre ve 3500 amper akım kullanılırken molibden ilaveli toz karışımları aynı sinterleme basıncı altında 40 dk süreyle ve 4200 amper akım kullanılarak sinterlenmiştir. Uygulanan sinterleme basıncı işlem sonuna kadar muhafaza edilmiştir. ECAS yönteminin şematik resmi Şekil 5.2.'de gösterilmiştir. Sinterleme sonrası numune kalıp içinden çıkarılarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterlenmiş numunelerin ölçüleri çapı 20 mm ve kalınlık 3-4 mm olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.3.).



Şekil 5.1 : Numune üretiminde kullanılan kalıplar



Şekil 5.2. ECAS yönteminin şematik olarak gösterimi



Şekil 5.3 : Üretilen numunelerin şekil ve boyutları

5.4. Metalografik Çalışmalar

Mikroyapı incelemeleri öncesinde ECAS yöntemiyle üretilmiş numuneler 60-1200 grit aralığındaki zımparalar ile zımparalanmış, işlem sonunda 1 µm'lik alümina kullanılarak parlatılmıştır. Son olarak Kroll çözeltisi (% 5 HNO_3, % 3 HF ve % 92 H_2O) kullanılarak dağlanan numunelerin metalografik hazırlığı tamamlanmıştır.

5.5. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)

Üretim sonrası oluşan fazların tespit edilmesi amacıyla RIGAKU D/MAX/2200/PC marka X ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Tarama işlemi (2θ) 10°-90° arasında, 0,02°'lik adımlarla Cu Kα ışın demetleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

Üretimi gerçekleştirilmiş intermetalik malzemelerin mikro yapılarının incelenmesinde JEOL JSM – 6060 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Element analizleri SEM cihazına kombine edilmiş EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

5.7. Sertlik Ölçümleri

Mikrosertlik ölçümleri 100 gr yük altında 10 sn. süreyle Vickers sertlik cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve her bir numune için 5 ölçüm yapılarak ortalama mikrosertlik değeri hesaplanmıştır.

5.8. Oksidasyon Deneyleri

Her bir alaşımın başlangıç yüzey alanı ve ağırlığı sırasıyla Solidworks programı ve 0.01 mg hassasiyete sahip elektronik terazi kullanılarak belirlenmiştir. Döngüsel oksidasyon deneyleri Nüve MF 106 marka açık atmosferli elektrik direnç fırınında 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarda 180 saat süreyle gerçekleştirmiştir (Şekil 5.4.).



Şekil 5.4 : Oksidasyon ve sıcak korozyon testlerinin gerçekleştirildiği elektrik direnç fırını

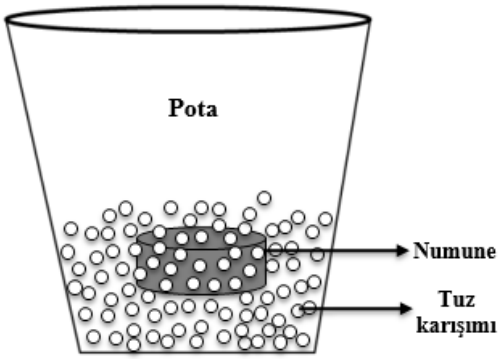
Toplam test süresi 15 döngüden oluşmakta ve her bir döngü, alaşımları test sıcaklığına ısıtma, bu sıcaklıkta 12 saat bekletme ve sonra oda sıcaklığına soğutma şeklinde gerçekleşmiştir. Her bir döngü sonrası numunelerin ağırlıkları hassas teraziyle tartılmış ve birim yüzey alanı başına ağırlık değişimi aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Jang, Lee ve Kim, 2008; Javidi ve Bashtin, 2018; Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017):

$$\Delta W = \frac{(m_2 - m_1)}{A} \qquad (5.1)$$

Burada, ΔW birim yüzey alanı başına ağırlık değişimi (mg cm^{-2}), m_1 oksidasyon öncesi numunenin başlangıç ağırlığı (mg), m_2 oksidasyon sonrası ölçülen ağırlık (mg), A numunenin yüzey alanını (cm^2) ifade etmektedir. Oksidasyon testi sonrasında numune yüzeyinde oluşan oksitleri karakterize etmek amacıyla faz analizi (XRD) ve yüzey-enine kesit morfolojilerini incelemek için SEM-EDS analizleri yapılmıştır.

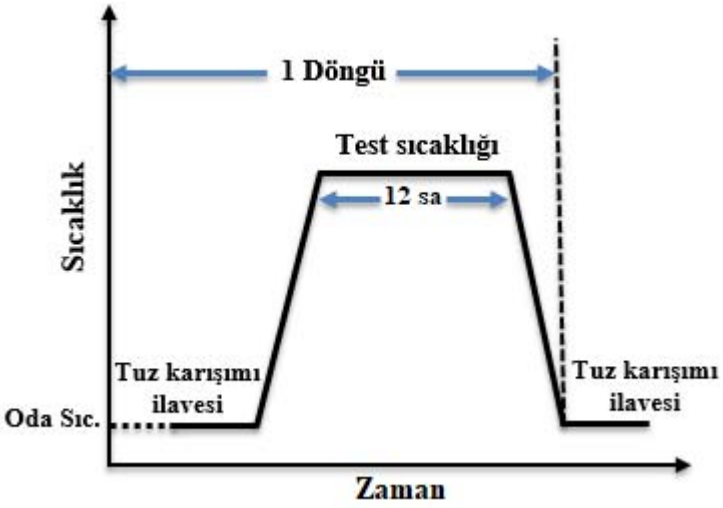
5.9. Sıcak Korozyon Deneyleri

Döngüsel sıcak korozyon testleri Nüve MF 106 marka açık atmosferli elektrik direnç fırınında 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarda 180 saat süreyle gerçekleştirmiştir. Sıcak korozyon ortamları % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ ve % ağ. $75Na_2SO_4$-5NaCl tuz karışımlarından oluşmaktadır. Numuneler, içinde tuz karışımı bulunan alümina potalara gömülerek fırına yerleştirilmiş (Şekil 5.5.) ve test sıcaklığına ısıtılmıştır. Sıcak korozyon testi toplam 15 döngüden oluşmaktadır. Her bir döngü için oksidasyon deneylerine benzer adımlar uygulanmış ancak korozyon deneylerinde farklı olarak oda sıcaklığına soğutulan numune yüzeyinde kalan tuzları uzaklaştırmak için numuneler kaynar suda yıkandı ve sonrasında kurutulmuştur. Ağırlık değişimlerini saptamak amacıyla 0.01 mg hassasiyete sahip elektronik terazi kullanılmıştır. Numunelerde oluşan birim yüzey alanı başına ağırlık değişimi Eşitlik 5.1.'de verilen formüle göre hesaplanmıştır. Bir sonraki döngü için numuneler tekrar aynı miktar ve bileşimdeki tuz karışımına gömülerek fırında test sıcaklığına ısıtılmıştır. Sıcak korozyon testi sonuna kadar bu işlemler tekrarlanmıştır. Şematik olarak sıcak korozyon döngüsü Şekil 5.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 5.5.: Tuz karışımı bulunan alümina pota içindeki numunenin şematik gösterimi

Her bir sıcaklık için 180 saat sıcak korozyon sonrası numunelerde oluşmuş korozyon ürünlerinin faz analizi XRD vasıtasıyla ve yüzey ile enine kesit morfoloji incelemeleri SEM-EDS analizleri ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.6. Sıcak korozyon testinde 1 döngünün şematik gösterimi

BÖLÜM 6. BULGULAR VE İRDELEMELER

6.1. Giriş

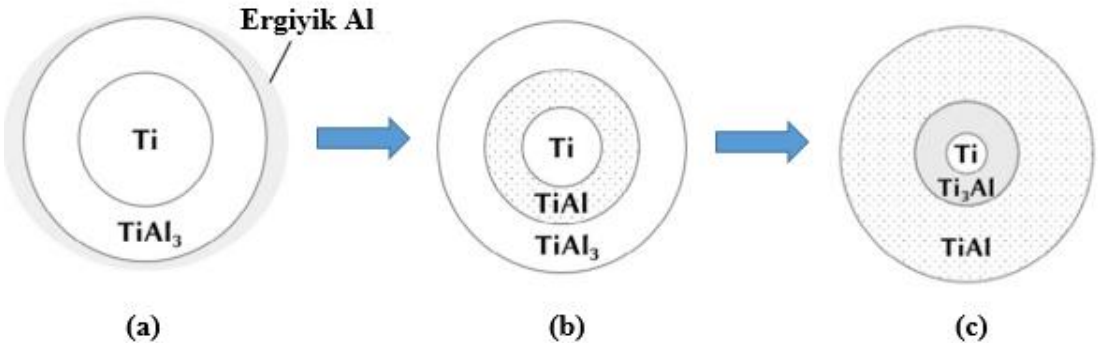
Sinterleme işlemi esnasında faz dönüşümü için Ti ve Al arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir (Gui, Lin, Liu, Qu, Wang ve Liang, 2019; Sun, Haley, Kulkarni, Aindow ve Lavernia, 2015; Hung-Wei ve Plucknett, 2017):

$$Ti + 3Al = TiAl_3 \quad (6.1)$$

$$2Ti + TiAl_3 = 3TiAl \quad (6.2)$$

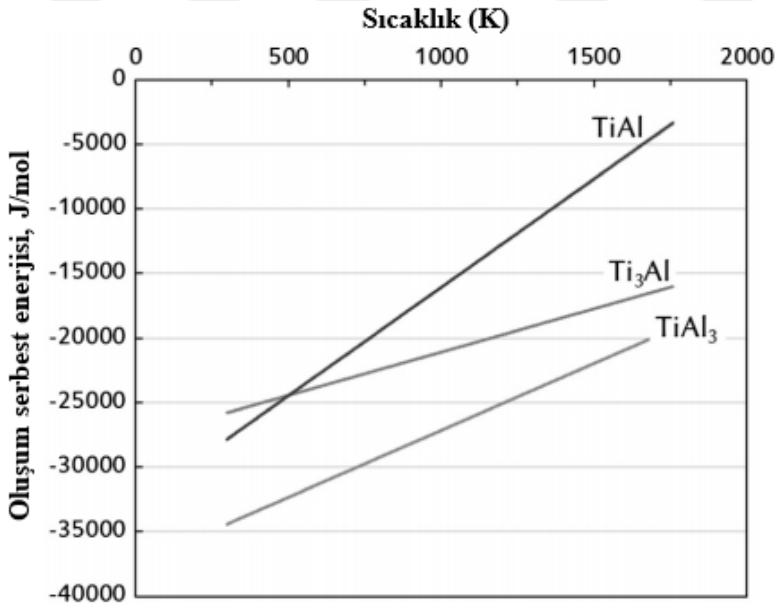
$$5Ti + TiAl = 2Ti_3Al \quad (6.3)$$

Birinci aşamada, alüminyumun ergime sıcaklığının altında (~600°C) Ti ve Al reaksiyona girerek ara ürün olan $TiAl_3$ fazını oluşturmaktadır (Şekil 6.1.a.) (Sun, Haley, Kulkarni, Aindow ve Lavernia, 2015; Hung-Wei ve Plucknett, 2017). Şekil 6.2.'de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı Ti-Al intermetalik bileşiklerin oluşum serbest enerjileri gösterilmiştir. $TiAl_3$ fazının oluşum serbest enerjisi TiAl ve Ti_3Al fazlarından daha düşük olduğu şekilden görülmektedir. Dolayısıyla ilk oluşacak intermetalik bileşik $TiAl_3$ olacaktır (Hung-Wei ve Plucknett, 2017, Sienkiewicz, Kuroda, Molak, Murakami, Araki, Takamori ve Kurzyd1owski, 2014). Ayrıca $TiAl_3$ içinde Al'un difüzyon hızının diğer intermetalik fazlara göre daha yüksek olması, bu fazı düşük sıcaklıklarda daha kararlı hale getirmektedir (Sienkiewicz ve diğerleri, 2014). Sıcaklığın artışıyla birlikte alüminyum ergiyerek difüzyon hızı artmaktadır.



Şekil 6.1 : Elementel Ti ve Al tozlarının sinterlenme mekanizmasının şematik gösterimi, (a) $TiAl_3$, (b) TiAl ve (c) Ti_3Al'un oluşumu (Hung-Wei ve Plucknett, 2017).

Oluşan $TiAl_3$ intermetalik bileşiği Ti ile reaksiyona girerek (Eşitlik 6.2.) TiAl fazına dönüşmektedir (Şekil 6.2 b.). Süre ve sıcaklık artışıyla birlikte yaklaşık 900°C'de, titanyum difüzyonunun artışıyla birlikte Eşitlik 6.3'e göre Ti_3Al fazı oluşmaktadır (Şekil 6.3 c.) (Sun ve diğerleri, 2015; Hung-Wei ve Plucknett, 2017). Bununla birlikte intermetalik fazların büyüme kinetiği, akım yoğunluğundan veya yönünden bağımsız olarak uygulanan elektrik akım şiddeti ile arttığı gözlenmiştir (Sun ve diğerleri, 2015).



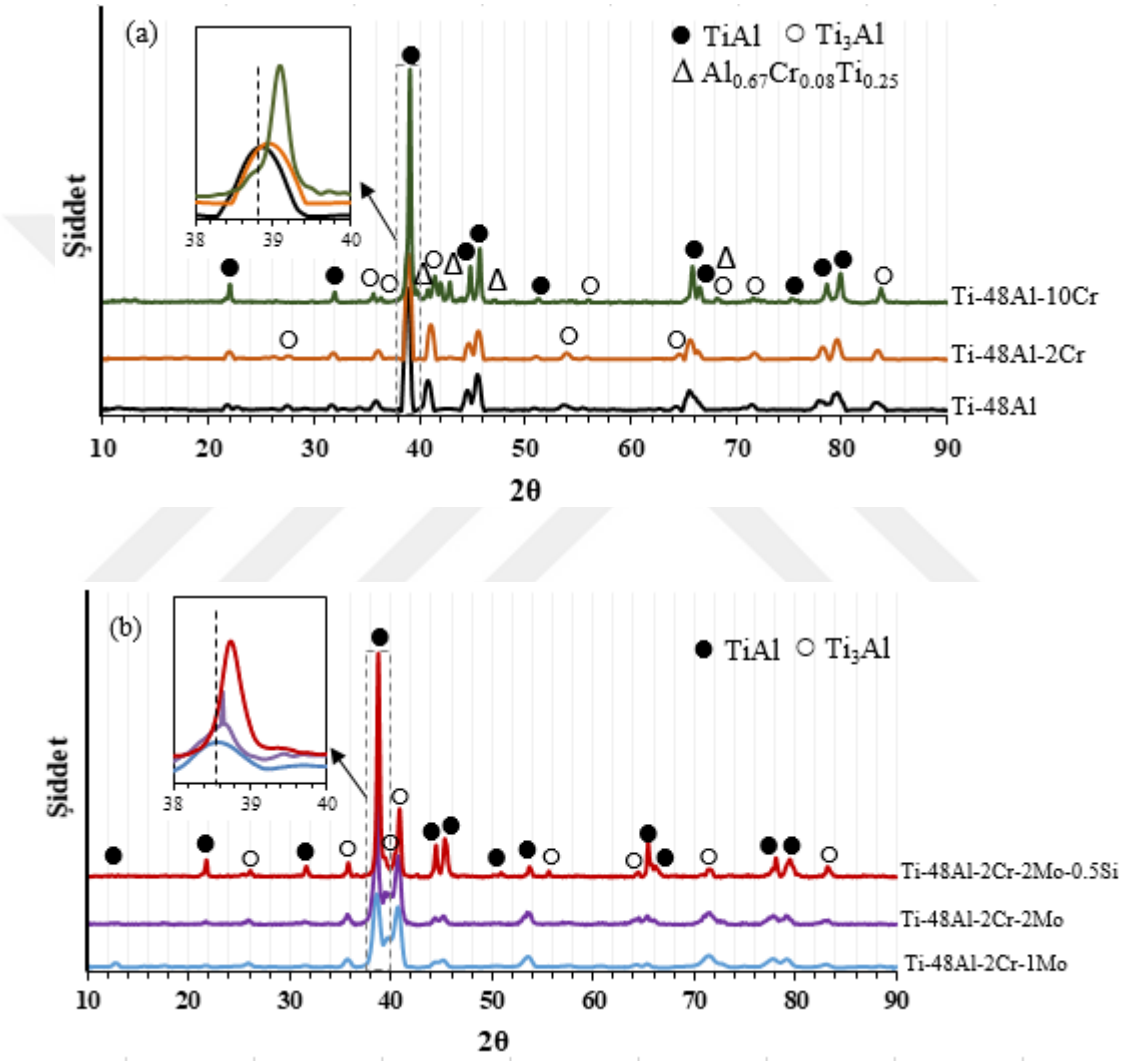
Şekil 6.2 : TiAl intermetalik fazların serbest oluşum enerjilerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi (Hung-Wei ve Plucknett, 2017; Khoshhal, Soltanieh ve Mirjalili, 2010).

6.2. Üretilen Numunelerin XRD Faz Analizleri

Şekil 6.3. (a-c) de ECAS yöntemiyle üretilmiş TiAl esaslı intermetalik numunlerin XRD analizleri verilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre tüm intermetalik bileşikler, γ –TiAl ve α_2-Ti_3Al fazlarından oluşmaktadır. Bu fazlara ek olarak % at.10 Cr ilaveli intermetalik bileşikte nispeten düşük şiddete sahip $Al_{0.67}Cr_{0.08}Ti_{0.25}$ fazı tespit edilmiştir. % at. 0.5, 1 ve 2 mertebelerinde eklenilen alaşım elementlerinin (Cr, Mo, Mn, Si) faz kompozisyonunu değiştirmediği XRD analizlerinde görülmüştür. Fakat ilave edilen alaşım elementleri nedeniyle TiAl faz şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 6.3. (a,b) de gösterildiği gibi, Cr ve Cr-Mo elementleri TiAl fazını daha büyük 2θ değerlerine kaydırmış ve bu da TiAl kafes sabitinde bir azalmanın meydana geldiğini düşündürmektedir. Krom (0.185 nm) titanyumdan (0.200 nm) daha küçük atomik yarıçapa sahip olduğundan, krom atomunun titanyumunun yerine geçmesi kafes küçülmesine neden olmaktadır. Molibden (0.201nm) ve titanyum atom yarıçapları arasında önemli bir fark olmadığından Ti-48Al-2Cr (1,2) Mo numunelerine ait TiAl fazının 2θ değerinde çok az bir etki gözlenmiş fakat silisyum atom yarıçapının (0.146 nm) titanyuma kıyasla çok küçük olması TiAl fazını daha büyük 2θ değerini kaydırmıştır (Şekil 6.3 b.). Şekil 6.3. (c) de ise % at. 1 Mo ilavesi TiAl fazının pozisyonunda önemli bir değişikliğe neden olmaz iken Mo ilavesinin artışıyla daha küçük 2θ değerine kaymış ve TiAl kafesinde bir genişleme meydana getirmiştir. Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir (Shu, Qiu, Xing, Jin, Wang ve Jiang, 2013; Chena, Lanb, Huangb, Yanga, Dub ve Zhang, 2017).

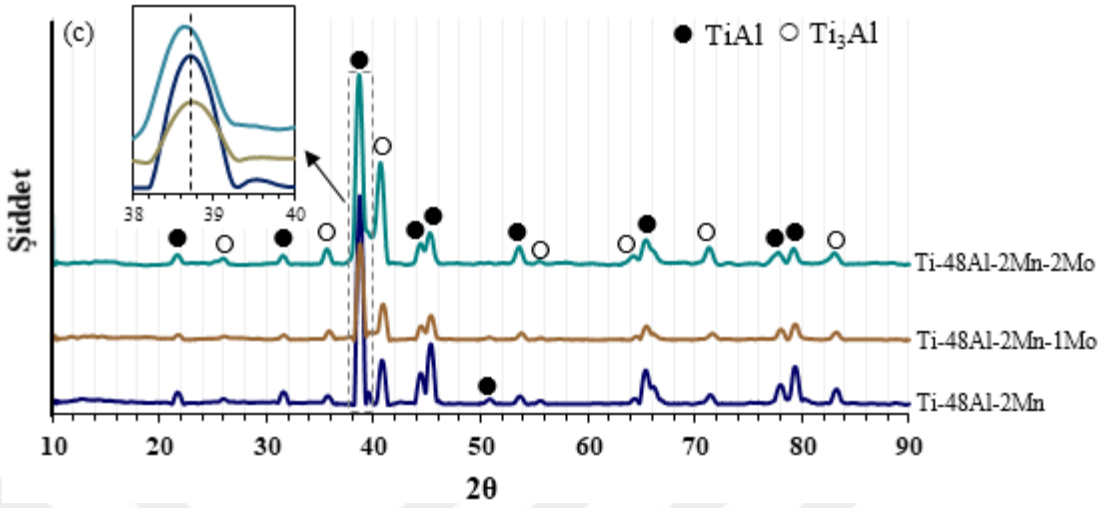
Eşitlik 6.1-6.3'e göre dönüşmemiş $TiAl_3$ fazının tespit edilmemesi uygulanan akım şiddetinin ve sinterleme süresinin yeterli olduğunu göstermektedir. Ti-48Al (% at.) kompozisyona sahip alaşım 1200°C'de iki saat süreyle sinterlenerek iki fazlı (γ+α_2) bir mikro yapı elde edildiği Liu ve ark. tarafından bildirilmiştir (Hung-Wei ve Plucknett, 2017). Bu çalışmada ise aynı kompozisyona sahip alaşım ECAS yöntemiyle 25 dakika süreyle sinterlenmesi sonucu iki fazlı (γ+α_2) olarak üretilmiştir (Şekil 6.3 a). Bir başka çalışmada ise Ti-48Al-2Cr-2Nb-(0, 0.5 ,1)W bileşime sahip toz karışımı sıcak izostatik pres yöntemiyle 1250°C'de 2 saat süreyle sinterlenerek γ+α_2 fazları elde edilmiştir (Seo, Nguyen ve Lee, 2010). Couret ve arkadaşları

(Couret, Mole´nat, Thomas ve Galy, 2008). spark plazma sinterleme (SPS) yöntemini kullanarak Ti-47Al-2Cr-2Nb alaşımını 1100°C'de 30 dk. süreyle sinterlemişler ve oluşan mikroyapının $\gamma+\alpha_2$ fazlarından meydana geldiğini bildirmişlerdir. SPS teknolojisinin maliyeti göz önünde bulundurulduğunda aynı fazlardan ($\gamma+\alpha_2$) oluşan malzemeler daha düşük maliyete sahip ECAS yöntemiyle bu çalışmada üretilmiştir.



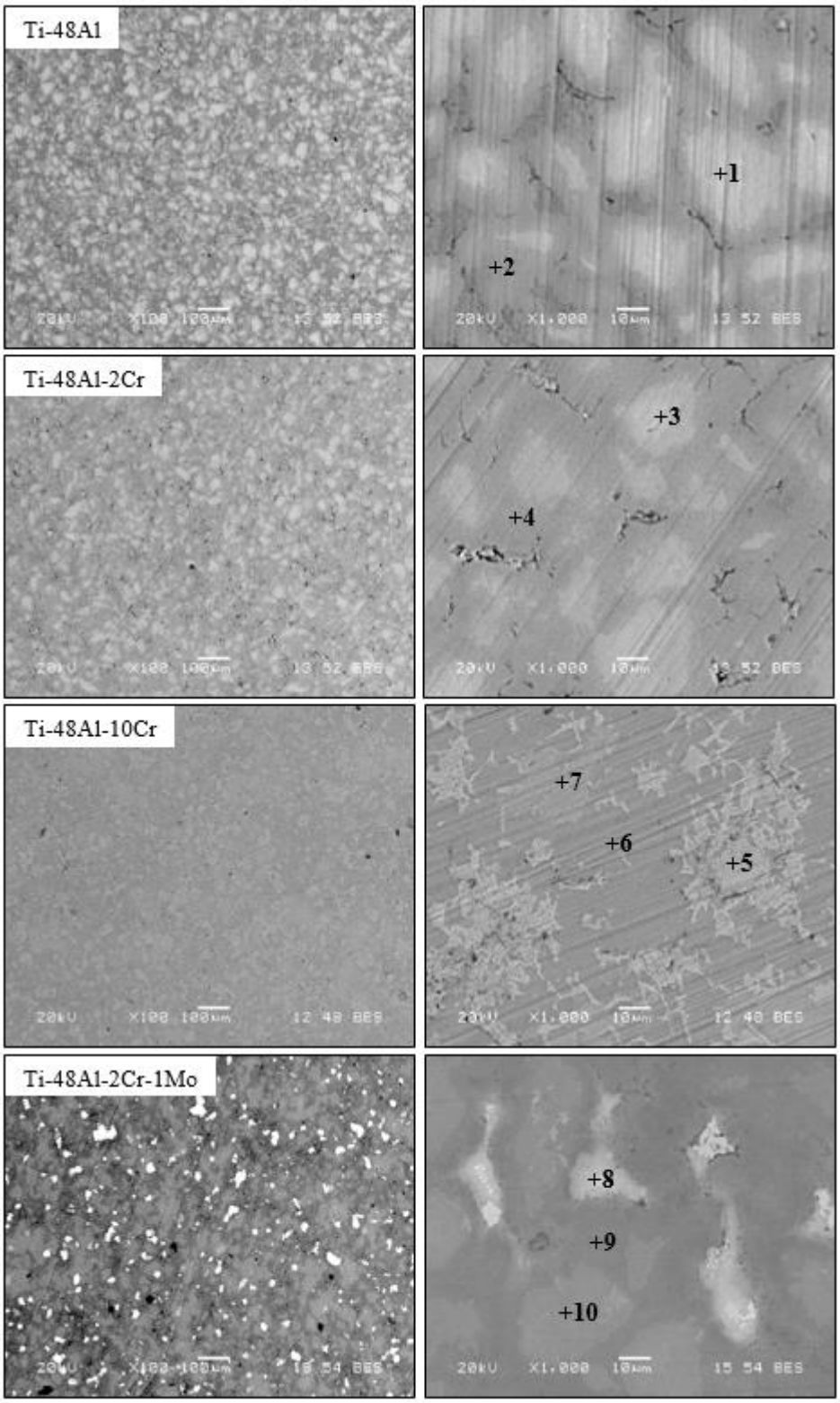
Şekil 6.3: ECAS yöntemiyle üretilen TiAl esaslı intermetaliklerin XRD analizleri

Şekil 6.3: (Devamı)



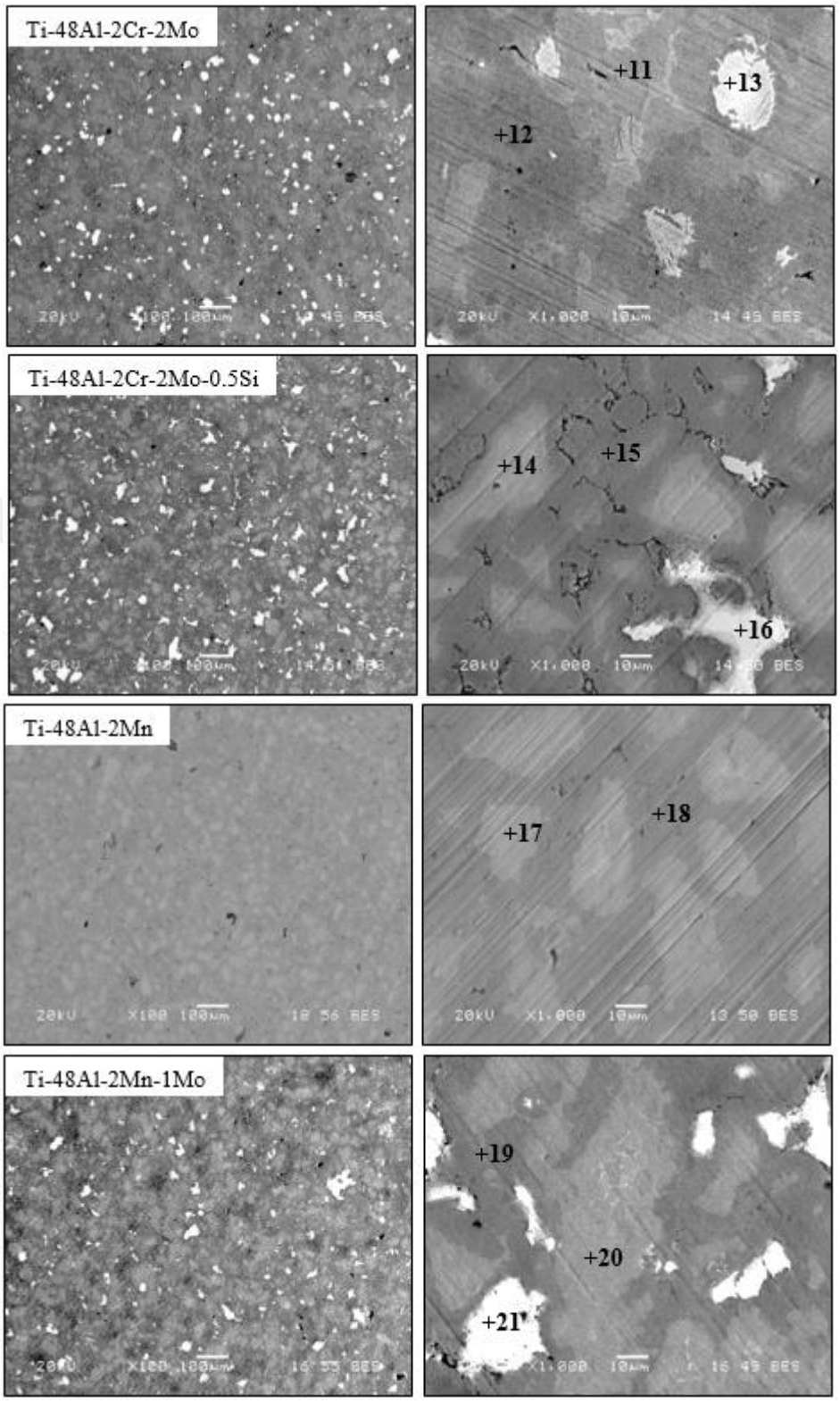
6.3. SEM-EDS Analizleri

ECAS yöntemiyle üretilmiş TiAl esaslı intermetaliklerin SEM görüntüleri Şekil 6.4.'te verilmiştir. Mikroyapılardaki farklı faz alanlarını tanımlayabilmek için noktasal EDS analizleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 6.1.'de listelenmiştir. Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-2Mn intermetaliklerine ait SEM görüntülerinden mikroyapıların iki farklı faz bölgelerinden oluştuğu gözlenmiştir. Tablo 6.1.'deki EDS analiz sonuçlarına göre açık renkli faz α_2-Ti_3Al ve koyu renkli faz γ–TiAl olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Cr ve Mn ilavelerinin mikroyapıya homojen olarak dağıldığı SEM-EDS analizlerinden tespit edilmiştir. % at. 10 Cr ilaveli numuneye ait SEM görüntülerinden ise açık gri renkli üçüncü bir fazın (5 numaralı nokta) varlığı tespit edilmiştir. İşaretli noktanın EDS analiz sonucu, bu bölgenin krom içeriği zengin γ–TiAl fazı olduğunu göstermektedir. Molibden ilaveli numunelerde γ–TiAl ve α_2-Ti_3Al fazlarının haricinde molibden içeriği açısından zengin açık renkli faz bölgeleri SEM-EDS analizleri ile tespit edilmiştir.

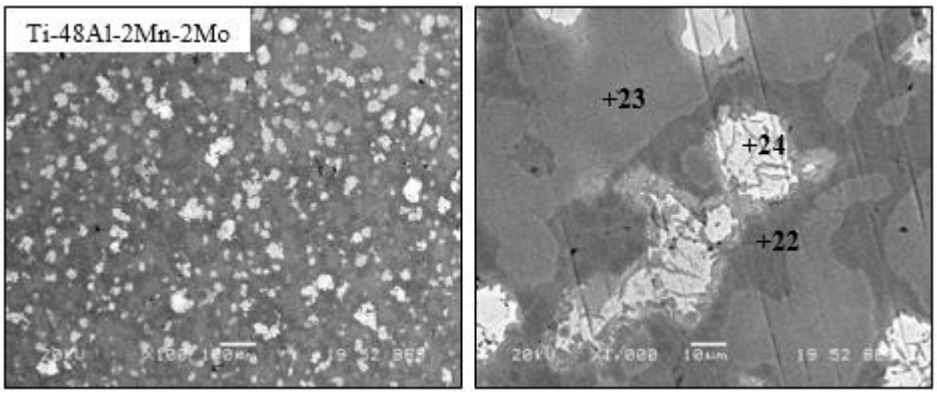


Şekil 6.4 : ECAS yöntemiyle üretilmiş TiAl esaslı intermetaliklerin SEM görüntüleri ve noktasal EDS analizleri.

Şekil 6.4: (Devamı)



Şekil 6.4: (Devamı)



Tablo 6.1: Şekil 6.4.'te işaretli noktaların EDS analiz sonuçları (% at.).

Analiz	Ti	Al	Cr	Mn	Mo	Si
1	71.6	28.4	-	-	-	-
2	44.7	55.3	-	-	-	-
3	67.9	30.8	1.3	-	-	-
4	39.7	58.1	2.2	-	-	-
5	32.8	50.1	17.1	-	-	-
6	39.3	56.9	3.8	-	-	-
7	57.9	37.5	4.6	-	-	-
8	48.9	41.2	2.4	-	7.5	-
9	41.1	56.9	1.8	-	0.2	-
10	54.7	43.5	1.6	-	0.2	-
11	58.2	39.8	1.7	-	0.3	-
12	45.2	53.3	1.3	-	0.2	-
13	49.2	43.5	2.7	-	4.6	-
14	61.8	35.2	2.1	-	0.6	0.3
15	42.9	54.3	1.8	-	0.4	0.6
16	45.9	44.2	1.2	-	8.6	0.1
17	72.7	24.6	-	2.7	-	-
18	39.7	58.5	-	1.8	-	-
19	44.9	53.2	-	1.3	0.6	-
20	57.9	39.5	-	2.2	0.4	-

Tablo 6.1: (Devamı)

Analiz	Ti	Al	Cr	Mn	Mo	Si
21	44.9	47.8	-	1.1	6.2	-
22	41.8	55.8	-	1.6	0.8	-
23	58.7	38.4	-	2.4	0.5	-
24	45.5	45.2	-	1.2	8.1	-

6.4. Yoğunluk Ölçümleri

Arşimet prensibine göre belirlenen numunelerin yoğunlukları Tablo 6.2. de verilmiştir. Ölçülen yoğunluk değerleri ile hesaplanan teorik yoğunluk değerlerinin oranı sonucu elde edilen nispi yoğunluklar numunenin porozite miktarı hakkında bilgi vermektedir. Numunelere ait ölçülen yoğunluklar 3.81-4.48 gr cm^{-3} arasında değişmektedir. Alaşım bileşimine bağlı olarak γ–TiAl ve α_2-Ti_3Al fazlarının yoğunlukları 3.7-3.9 ve 4.1-4.7 arasında değişmektedir (Tablo 2.1.) Bu çalışmada üretilen numuneler γ–TiAl ve α_2-Ti_3Al olmak üzere iki faza sahip olduklarından ölçülen yoğunluklar bu iki fazın yoğunluk değerlerinin aralığında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca molibden ilaveli numunelerin nispi yoğunluk değerlerinin diğer numunelere kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.2: ECAS yöntemiyle üretilen numunelerin yoğunlukları.

Malzeme	Ölçülen Yoğunluk (gr cm^{-3})	Teorik Yoğunluk (gr cm^{-3})	Nispi Yoğunluk (%)
Ti-48Al	3.81	3.88	98.2
Ti-48Al-2Cr	3.87	3.95	98
Ti-48Al-10Cr	4.16	4.25	97.8
Ti-48Al-2Cr-1Mo	3.98	4.10	97
Ti-48Al-2Cr-2Mo	4.11	4.25	96.7
Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si	4.12	4.24	97.1
Ti-48Al-2Mn	3.90	3.97	98.2
Ti-48Al-2Mn-1Mo	4.01	4.12	97.3
Ti-48Al-2Mn-2Mo	4.13	4.26	96.9

Toz metalürjisi yöntemiyle üretilen TiAl esaslı intermetaliklerde, titanyum ve alüminyumun difüzyon hızı arasındaki farkın büyük olması sinterleme esnasında Kirkendall etkisine neden olmaktadır (Hung-Wei ve Plucknett, 2017; Yang ve Hwang, 1998). Sinterleme işlemi esnasında basınç uygulanmadığında Kirkendall gözeneklerinin oluşması nedeniyle numunede şişme ve çatlak oluşumu meydana gelmektedir (Yang ve Hwang, 1998). Daha önce ifade edildiği gibi, ECAS yönteminde eş zamanlı olarak elektrik akımı ile birlikte basıncın uygulanması teorik yoğunluğa yakın numune elde edilmesine imkân tanımaktadır. Ti-48Al (% at.) bileşime sahip alaşımda sinterleme esnasında uygulanan basıncın artışıyla birlikte yoğunluğun arttığı fakat 750 MPa'ın üzerinde önemli bir değişikliğin meydana gelmediği Yang ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir (Yang ve Hwang, 1998). Bir başka çalışmada Rawers ve ark. sıcak presleme yöntemiyle ürettikleri TiAl esaslı alaşımın nispi yoğunluğunu % 91 olarak hesaplamışlardır (Rawers ve Wrzesinski, 1992). Bu çalışmada ECAS yöntemiyle üretilen numunelerin nispi yoğunluk değerleri % 96.7-98.2 aralığında değişmektedir.

6.5. Sertlik Ölçümleri

Üretilen numunelerin sertlik ölçümleri 100 gr yük altında 10 sn. süreyle Vickers sertlik cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve her bir numune için 5 ölçüm yapılarak ortalama mikrosertlik değeri hesaplanmıştır ve Tablo 6.3.'te listelenmiştir.

Tablo 6.3: ECAS yöntemiyle üretilen numunelerin sertlik değerleri.

Malzeme	Sertlik ($Hv_{0.1}$)
Ti-48Al	344
Ti-48Al-2Cr	352
Ti-48Al-10Cr	372
Ti-48Al-2Cr-1Mo	368
Ti-48Al-2Cr-2Mo	385
Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si	379
Ti-48Al-2Mn	347
Ti-48Al-2Mn-1Mo	359
Ti-48Al-2Mn-2Mo	377

Tablo 6.3.'te gösterildiği gibi, krom, mangan ve molibden ilaveleri numunelerin sertliğinde bir miktar artışa neden olmuştur. Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir (Noor ve Astrawinata, 2013; Nianlong ve Zhiping, 2015).

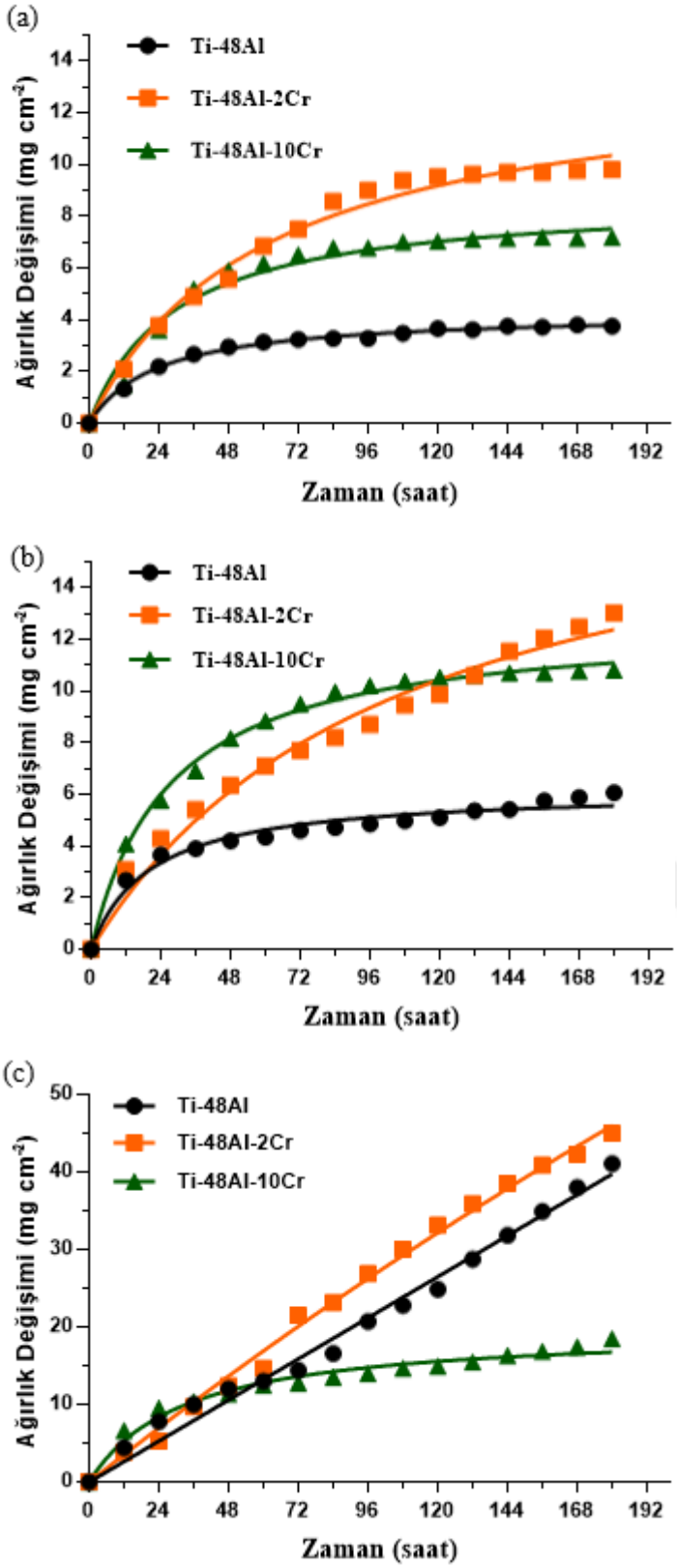
6.6. Oksidasyon Davranışları

Malzemeler sadece yüksek sıcaklıklarda değil aynı zamanda periyodik çalıştırma-durdurma gerektiren şartlar altında da çalışabilir. Dolayısıyla döngüsel oksidasyon testi, yüksek sıcaklıklarda çalışan malzemelerin özelliklerini belirlemek ve/veya geliştirmek için uygulanır hale gelmiştir. TiAl esaslı intermetaliklerin döngüsel oksidasyon kinetikleri zamanın bir fonksiyonu olarak birim yüzeydeki ağırlık değişimi (Eşitlik 5.1) esasına göre belirlenmiş ve Şekil 6.5.-6.7. de gösterilmiştir. Ağırlık değişimi, oksitlerin oluşumundan kaynaklanan ağırlık artışının ve oluşan oksitlerin dökülmesinden kaynaklanan ağırlık kaybının toplamıdır (Park, Seo, Kim, Kim, Hongc ve Le, 2016). Dolayısıyla ağırlık değişimleri pozitif ya da negatif değerler olmaktadır. Pozitif ağırlık değişimi korozyon ürünleri katı olduğunda ve numunelerin yüzeyinde kaldıklarında oluşmaktadır. Bu nedenle ağırlık artışı kimyasal olarak bağlı oksijen, azot vb. ile ilgilidir. Katı oksit ürünleri parçalanarak yüzeyden uzaklaştığında veya reaksiyon ürünleri uçucu olduğunda negatif ağırlık değişiklikleri meydana gelmektedir (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017). Tüm TiAl esaslı intermetaliklere ait ağırlık değişim eğrilerine ait denklemler ve korelasyon katsayıları Tablo 6.4.'de listelenmiştir.

6.6.1. Ti-48Al-(0, 2, 10) Cr intermetalik malzemeler

Ağırlık değişimi grafiklerinden görüldüğü üzere TiAl esaslı intermetaliklerin ağırlık değişimleri sıcaklık artışıyla birlikte artmaktadır. Oksidasyon sıcaklığı, reaksiyon hızını arttırdığından numunelerin ağırlık değişimleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Şekil 6.5. (a-c) TiAl esaslı intermetaliklerin 700-900°C'de 180 saat süreyle döngüsel oksidasyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri gösterilmiştir. Ti-48Al bileşimli numunede 700°C'de 180 saat süre sonunda meydana gelen ağırlık değişimi yaklaşık 3.7 mg cm^{-2} olarak hesaplamıştır (Şekil 6.5 (a)). % at. 2Cr ilaveli numunenin ağırlık değişimi ilavesiz numuneye göre yaklaşık 2.5 kat daha

fazla olduğu tespit edilmiştir. Düşük konsantrasyonda (< 4 % at.) krom ilavesinin TiAl esaslı intermetaliklerin oksidasyonu hızını arttırdığı birçok çalışmada ifade edilmiştir (Huang ve diğerleri, 2014; Dai ve diğerleri, 2016; Kekare ve Aswath, 1997; Shida ve Anada 1996; Seo ve diğerleri, 2011; Kim ve diğerleri, 1995; Pin ve diğerleri, 2016; Shida ve Anada, 1994; Fergus, 2002; Wang ve diğerleri, 1997). Bu nedenle % at. 2Cr ilavesinin numunelerin ağırlık değişiminde artışa neden olduğu düşünülmektedir. Fakat yüksek konsantrasyonda (> 8 % at.) ilave edilen krom TiAl esaslı intermetaliklerin oksidasyon direncini geliştirdiği bildirilmiştir (Kim ve diğerleri, 2014; Fergus, 2002; Wang ve diğerleri, 1997). Bu çalışmada % at. 10Cr ilaveli numunenin ağırlık Ti-48Al ve Ti-48Al-2Cr numunelerinin ağırlık değişimlerinin arasında yer almaktadır (Şekil 6.5 (a)). Tüm test sıcaklıklarında krom ilavesinin artışıyla numunelerin oksidasyon direncinin iyileştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca 700, 800 ve 900°C'de oksidasyonun başlangıcında (ilk 24 saat) numunelerde hızlı bir ağırlık değişimi meydana gelmiştir. Bunun muhtemel nedeni titanyum ve alüminyumun oksijene karşı yüksek ilgisi (Şekil 3.3 Elingham diyagramı) olduğundan oksidasyonun başlangıç aşamasında numunelerin yüzeyinde oksitlerin çekirdeklenmesi ve büyümesinin hızlı bir şeklinde gerçekleşmesidir. Diğer taraftan yüzeyde herhangi bir oksit filminin henüz oluşmaması oksidasyon reaksiyonlarının hızlı gerçekleşmesine neden olabilir. Ayrıca 700°C'de ilavesiz ve Cr ilaveli numunelerde 96'ıncı saatten sonra ağırlık değişiminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Test sıcaklığı 800°C'ye çıkarıldığında alaşım elementi ilavesiz numunenin ağırlık değişiminde önemli bir değişiklik (~6 mg cm^{-2}) meydana gelmezken Cr ilaveli numunelerin ağırlık değişiminde artış meydana gelmiştir (Şekil 6.5 (b)). Oksidasyonun ilk 120 saatinde % at. 10Cr ilaveli numunenin ağırlık değişimi % at. 2Cr ilaveli numuneye kıyasla daha fazla iken sonrasında bir azalma meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 6.5. Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-10Cr (% at.) intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel oksidasyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri, a) 700°C, b) 800°C ve c) 900°C.

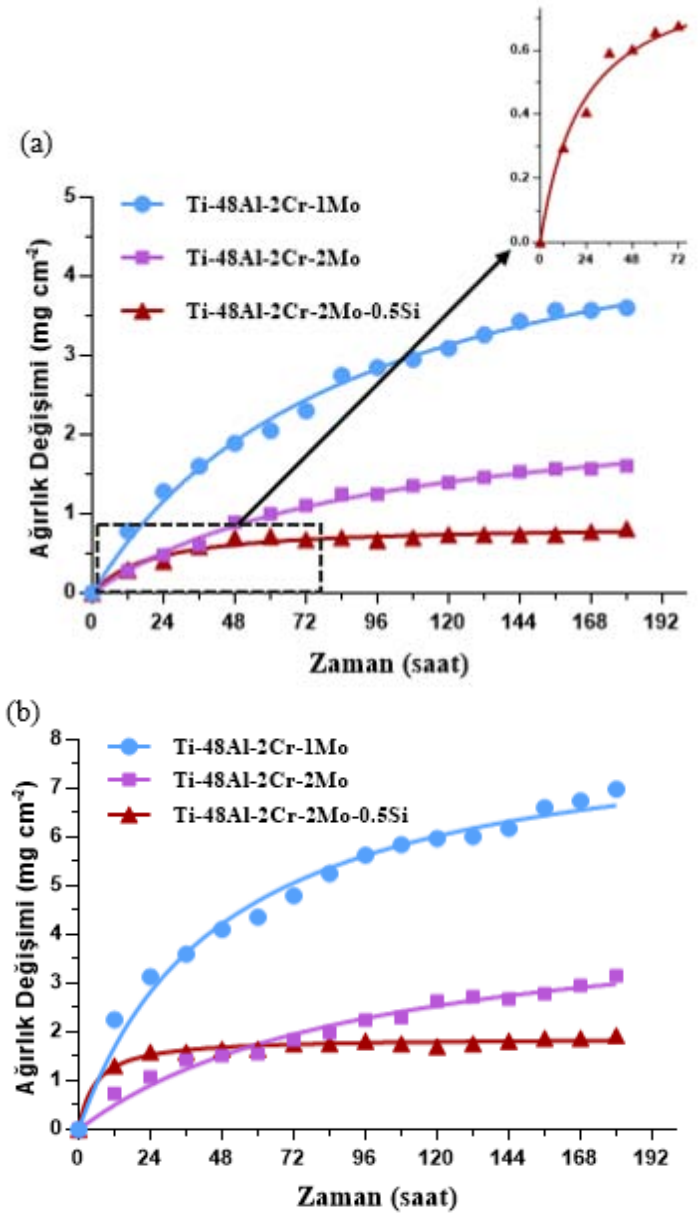
Y. Shida ve H. Anada (Shida ve Anada 1996), 800°C'de Ti-48Al (at.%) bileşimli alaşımın oksidasyon direncine en fazla zarar veren elementin Cr ilavesinin olduğu fakat ilave edilen krom miktarı arttıkça bu etkinin azaldığını tespit etmişlerdir. Kekare ve Aswath tarafından yapılan çalışmada (Kekare ve Aswath, 1997), Ti-48Al ve Ti-48Al-1.5Cr (% at.) alaşımları 815°C'de 100 saat süreyle oksidasyona maruz bırakılmış ve Cr ilaveli alaşımın toplam ağırlık değişimi ilavesize göre yaklaşık 5 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Şekil 6.5 (b) den görüldüğü üzere Ti-48Al ve Ti-48Al-2Cr (% at.) bileşimli numunelerin 100'üncü saatteki ağırlık değişimleri sırasıyla yaklaşık 5 ve 10 mg cm^{-2} olarak ölçülmüş ve krom ilaveli numune yaklaşık 2 kat daha fazla ağırlık değişimine sahiptir. 900°C'de gerçekleştirilen oksidasyon testinde % at. 10Cr ilavesinin etkisi daha belirgin olduğu gözlenmiş ve Ti-48Al ve Ti-48Al-2Cr bileşimli numunelerde meydana gelen toplam ağırlık değişimlerine göre çok daha az olduğu Şekil 6.5 (c)'den görülmektedir. 900°C'de, Ti-48Al ve Ti-48Al-2Cr bileşimli numunelerin oksidasyonun başlangıcından itibaren hızlı bir şekilde oksitlenmesi numunelerin lineer oksidasyon davranışı sergilemesine neden olmuştur. Ti-48Al-1.5Cr (% at.) alaşımının 815 ve 900°C'deki oksidasyon testlerinde de lineer oksidasyon davranışının meydana geldiği bildirilmiştir (Kekare ve Aswath, 1997; Shida ve Anada 1996). Lineer oksidasyon davranışına faz sınır reaksiyonları, gözenekli oksit film oluşumu ya da oksit film yüzeyinde oluşan çatlaklar neden olmaktadır (Cvijovic, Jovanovic ve Peruško, 2008; Tomasi ve Gialanella, 1995). 900-1000°C sıcaklıklar arasında oksidasyona maruz bırakılan titanyum alüminidlerin yüzeyinde oluşan TiO_2'in içerdiği ana kusurlar, oksijenin difüzyonunda önemli rol oynayan oksijen boşluklarıdır Garip ve Ozdemir, 2019; Yoshihara ve Miura, 1995; Cvijovic ve diğerleri, 2008). Dolayısıyla numunelerin yüzeyinde oluşan koruyucu olmayan kusurlu yapıya sahip TiO_2 tabakası nedeniyle oksijen alaşımın içine doğru kolaylıkla difüze olarak lineer oksidasyon davranışına neden olduğu düşünülmektedir.

6.6.2. Ti-48Al-2Cr-(1,2)Mo-0.5Si intermetalik malzemeler

Şekil 6.6 (a-c) de Ti-48Al-2Cr-1Mo, Ti-48Al-2Cr-2Mo ve Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si (% at.) intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel oksidasyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri verilmiştir. Oksidasyon sıcaklığının artışına bağlı

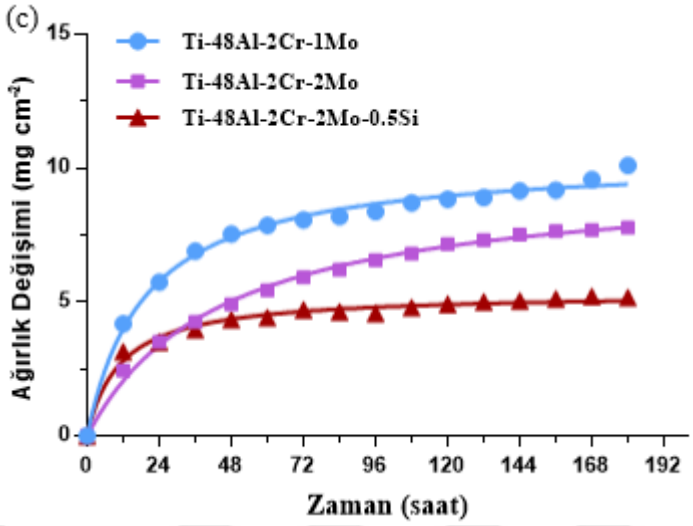
olarak anyonların ve katyonların difüzyon hızı arttığından numunelerde meydana gelen ağırlık değişimleri de artmaktadır. Diğer taraftan tüm test sıcaklıklarında molibden ilavesinin artışı ve silisyum ilavesiyle birlikte ağırlık değişimi azalmaktadır. 700°C'de Ti-48Al-2Cr-1Mo bileşimli numunenin oksidasyon sonundaki ağırlık değişimi Ti-48Al-2Cr'un ağırlık değişiminin yaklaşık üçte biri olduğu Şekil 6.5 (a) ve 6.6 (a) kıyaslandığında görülmektedir. Molibden ilavesinin TiAl esaslı intermetaliklerin oksidasyon direncini arttırdığı birçok yazar tarafından bildirilmiştir (Huang ve diğerleri, 2014; Shida ve Anada,1994, 1996; Seo ve diğerleri, 2011; Kim ve diğerleri, 2011; Pin ve diğerleri, 2016). Anada ve Shida (Shida ve Anada,1995), 800-1000°C'de gerçekleştirdikleri oksidasyon testinde, Ti-48Al (% at.) bileşimli intermetaliğe farklı miktarlarda (% at. 2.4'e kadar) Mo ilavesinin oksidasyon direncine etkisini araştırmışlar ve Mo ilavesinin artışıyla ağırlık değişiminin azaldığını tespit etmişlerdir. Aynı araştırmacılara ait bir başka çalışmada ise Ti-48Al alaşımının oksidasyon direncini geliştirmek amacıyla ilave edilen alaşım elementlerinin etki derecelerini W>Mo>Nb>Si şeklinde ifade etmişlerdir (Shida ve Anada,1994). Molibdenin TiAl esaslı intermetaliklerin oksidasyon direncini geliştirmedi ki rolü Wagner–Hauffe kuralına göre açıklanabilir (Pin ve diğerleri, 2016; Gong ve diğerleri, 2018; Wood, 1970) titanyumdan daha büyük değerlik elektrona sahip bir katyon (Mo^{+6}, W^{+6}, Nb^{+5} gibi) TiO_2 kafesindeki Ti^{+4} ile yer değiştirmesi sonucu oksijen boşluk konsantrasyonu azalmakta ve TiO_2'nin büyümesi engellenmektedir. Titanyumdan daha düşük değerlik elektrona sahip ilaveler (Cr^{+3} gibi) ise oksidasyon hızı arttırmaktadır (Wood, 1970). Molibdenin diğer bir etkisi ise alaşım içindeki oksijen çözünürlüğünü azaltarak oksidasyon hızını düşürmesidir (Wua ve diğerleri, 2006; Shida ve Anada,1994,1995). İlavesiz ve krom ilaveli numunelerde olduğu gibi molibden ve silisyumlu numunelerde de oksidasyonun başlangıç aşamasında lineer bir ağırlık değişimi gözlenmiştir. 700 ve 800°C'de % at. 2Mo ilaveli numunenin toplam ağırlık değişimi sırasıyla yaklaşık 1.5 ve 3.1 mg cm^{-2} olarak hesaplanmış olup bu sıcaklık aralığı Ti-48Al-2Cr-2Mo için şiddetli olmadığı anlamına gelmektedir. Fakat sıcaklığın 900°C'ye yükselmesiyle birlikte numunenin ağırlık değişimi yaklaşık 2.5 kat artmıştır (Şekil 6.6 (c).). % at. 0.5 Si ilaveli numunelerin tüm test sıcaklıklarındaki ağırlık değişimleri Si ilavesiz numunelere göre iki kat daha az olduğu Şekil 6.6 (a-c).

den görülmüştür. Silisyum ilavesinin titanyum alüminidlerin oksidasyon direncini geliştirdiği birçok araştırmacının çalışmalarından tespit edilmiştir (Dai ve diğerleri, 2016; Shida ve Anada, 1996; Lee, 2005; Wu ve diğerleri, 2000; Park ve diğerleri, 2016; Ostrovskaya, Badini, Baudana, Padovano ve Biamino, 2018; Lee ve Woo, 2005). Silisyumun oksidasyon direncini arttırmadaki rolü alaşım elementlerin etkileri başlığı altında detaylı bir şekilde açıklanmıştır.



Şekil 6.6 : Ti-48Al-2Cr-1Mo, Ti-48Al-2Cr-2Mo ve Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si (% at.) intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel oksidasyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri, a) 700°C, b) 800°C ve c) 900°C.

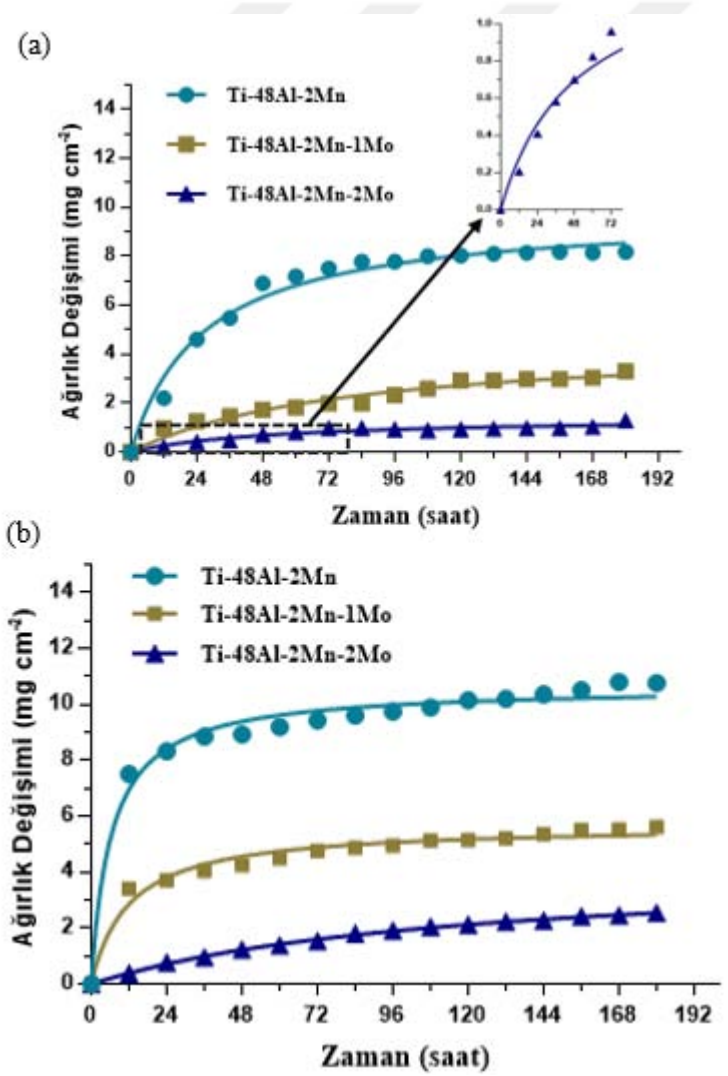
Şekil 6.6: (Devamı)



6.6.3. Ti-48Al-2Mn-(1,2)Mo intermetalik malzemeler

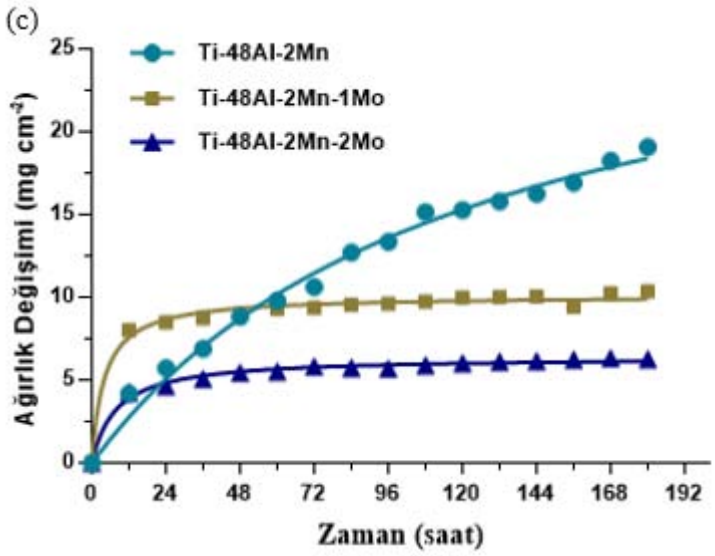
Şekil 6.7 (a-c) de Ti-48Al-2Mn, Ti-48Al-2Mn-1Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo (% at.) intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel oksidasyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri verilmiştir. 700°C'de 180 saat süre sonunda Ti-48Al-2Mn bileşimli numunenin ağırlık değişimi Ti-48Al (Şekil 6.5 (a)) ile kıyaslandığında yaklaşık iki kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Fakat aynı sıcaklıkta % at. 2 Mn ilaveli numunenin ağırlık değişimi (~ 8.1 mg cm^{-2}) % at. 2Cr ilaveli numuneye (~10 mg cm^{-2}) göre daha az olduğu ağırlık değişim grafiklerinden görülebilir. Mangan da krom gibi TiAl esaslı intermetaliklerin oksidasyon direncini azaltıcı bir etkiye sahiptir (Wua ve diğerleri, 2006; Huang ve diğerleri, 2014; Dai ve diğerleri, 2016; Lee, 2005; Cui, Kong, Wang, Chen ve Zhou, 2016). Fakat bu çalışmada tüm test sıcaklıklarında numunelerin oksidasyon direncinin krom elementine karşı daha hassas olduğu gözlenmiştir. Benzer sonuç 704°C'de oksidasyona maruz bırakılan Ti-48Al-1.5Cr ve Ti-48Al-1.4 Mn (% at.) alaşımlarında Kekare ve Aswath tarafından da bildirilmiştir (Kekare ve Aswath, 1997). Bu araştırmacılara göre 704°C'de Mn ilaveli alaşım, parabolik oksidasyon davranışı sergilemiş ve Cr ilaveli alaşıma göre daha iyi oksidasyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Aynı çalışmada 982°C'de 100 saat süreli oksidasyon sonrası Mn ilaveli (1.4 % at.) alaşımdaki ağırlık değişimi 58.2 mg cm^{-2} olarak bildirilmiş, bu çalışmada ise 900°C'de % at. 2Mn ilaveli

alaşımda 180 saat sonrası meydana gelen ağırlık değişimi 19.1 mg cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. Ağırlık değişimindeki bu fark oksidasyon sıcaklığı, mikroyapı ve üretim yöntemi gibi faktörlere atfedilebilir. Bir başka çalışmada ise Kim ve ark. (Kim ve diğerleri, 2011) 800°C'de gerçekleştirdikleri oksidasyon testinde Ti-48Al-2Cr-2Nb ve Ti-48Al-2Mn-2Nb (% at.) alaşımlarının oksidasyon davranışlarının incelemişler ve Mn ilaveli alaşımın daha üstün oksidasyon direnci sergilediğini tespit etmişlerdir. Bu çalışmada, benzer bir tespit Ti-48Al-2Cr-2Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numuneler kıyaslandığında yapılmıştır. 700, 800 ve 900°C'de ki ağırlık değişim grafikleri incelendiğinde Ti-48Al-2Mn-2Mo'in diğer numuneye göre daha üstün oksidasyon direnci sergilediği görülmüştür.



Şekil 6.7 : Ti-48Al-2Mn, Ti-48Al-2Mn-1Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo (% at.) intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel oksidasyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri, a) 700°C, b) 800°C ve c) 900°C.

Şekil 6.7: (Devamı)



Tablo 6.4: Şekil 6.5.-6.7.'de ki ağırlık değişim eğrilerine ait denklemler ve korelasyon katsayıları.

Malzeme	700°C		800°C		900°C	
	ΔW	R^2	ΔW	R^2	ΔW	R^2
Ti-48Al	$0.9096\ t^{0.280}$	0.99	$1.4515\ t^{0.2694}$	0.99	$0.2179\ t^{1.0029}$	0.99
Ti-48Al-2Cr	$1.0187\ t^{0.4550}$	0.98	$0.7304\ t^{0.5516}$	0.98	$0.3706\ t^{0.9309}$	0.99
Ti-48Al-10Cr	$1.4908\ t^{0.320}$	0.97	$2.4324\ t^{0.301}$	0.99	$2.9983\ t^{0.3418}$	0.97
Ti-48Al-2Cr-1Mo	$0.2497\ t^{0.5241}$	0.99	$1.4460\ t^{0.3020}$	0.98	$2.6223\ t^{0.2555}$	0.99
Ti-48Al-2Cr-2Mo	$0.1043\ t^{0.5386}$	0.99	$0.2089\ t^{0.5124}$	0.97	$1.0631\ t^{0.3926}$	0.99
Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si	$0.2191\ t^{0.2530}$	0.97	$0.5259\ t^{0.1953}$	0.98	$2.0775\ t^{0.1795}$	0.98
Ti-48Al-2Mn	$1.8966\ t^{0.9830}$	0.97	$5.4462\ t^{0.1299}$	0.98	$0.9222\ t^{0.5827}$	0.99
Ti-48Al-2Mn-1Mo	$0.2524\ t^{0.4927}$	0.96	$2.0341\ t^{0.1954}$	0.97	$6.3920\ t^{0.090}$	0.98
Ti-48Al-2Mn-2Mo	$0.1196\ t^{0.4379}$	0.95	$0.1256\ t^{0.5862}$	0.99	$3.0396\ t^{0.1429}$	0.99

Sıcaklık artışıyla numunelerde ağırlık değişiminin arttığı Şekil 6.7 (a-c) den görülebilmektedir. Molibden elementinin oksidasyon direncini geliştirici etkisinden

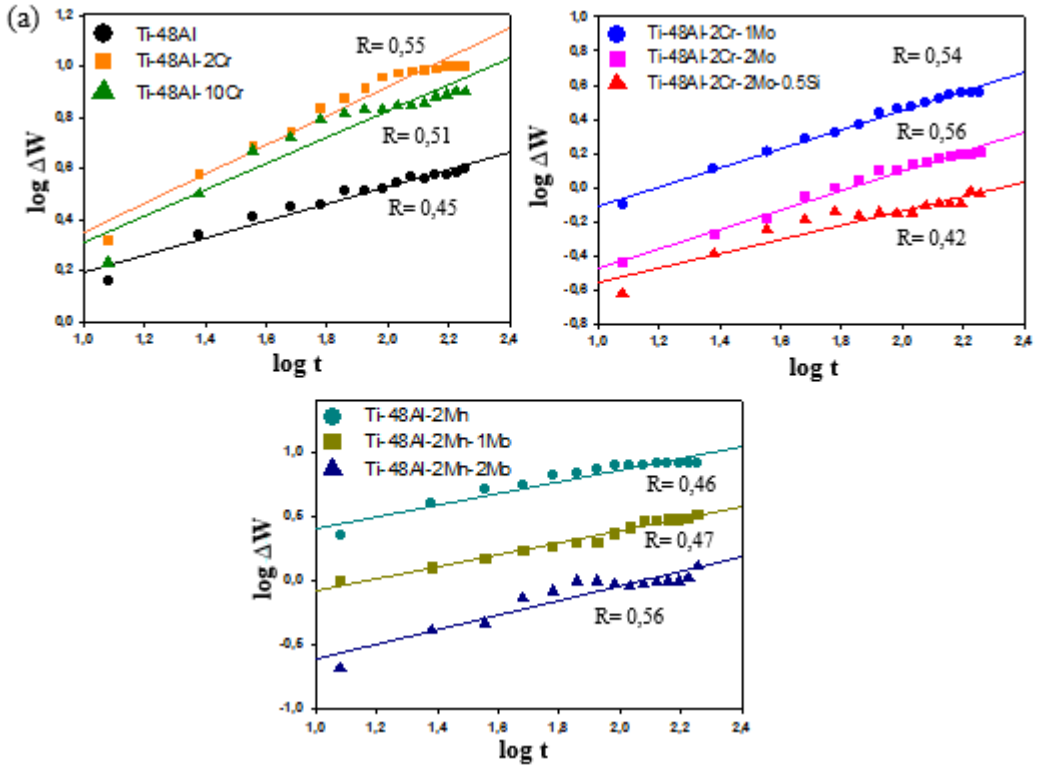
dolayı Mo ilaveli numunelerde ağırlık değişimindeki artış ilavesiz numuneye göre daha az olduğu görülmüştür. Ayrıca molibden ilavesinin artışıyla da numunelerin daha yüksek oksidasyon direnci sergilediği gözlenmiştir. İlave olarak krom ve manganın, numunelerin oksidasyon direncini azalttığı göz önünde bulundurulduğunda, molibden ilavesinin etkisi kısmen gölgelendiği düşünülmektedir. 700-900°C'de döngüsel oksidasyon testi esnasında numunelerin oksit tabakalarında kopma ya da dökülme gözlenmemiştir.

TiAl esaslı intermetaliklerin oksidasyon kinetiklerini ve ağırlık değişim eğrilerinin hangi yasaya uyduğunu belirlemek için aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır (Huang ve diğerleri, 2014; Gong ve diğerleri, 2018; Tomasi ve Gialanella, 1995; Pelachová ve Lapin, 2015; Sun, Liang, Wang, Liu ve Zhang, 2018; Yao, Liu, Liu, Song, Zhao, Zhang ve He, 2015):

$$\Delta W^n = k_p\, t \qquad (6.1)$$

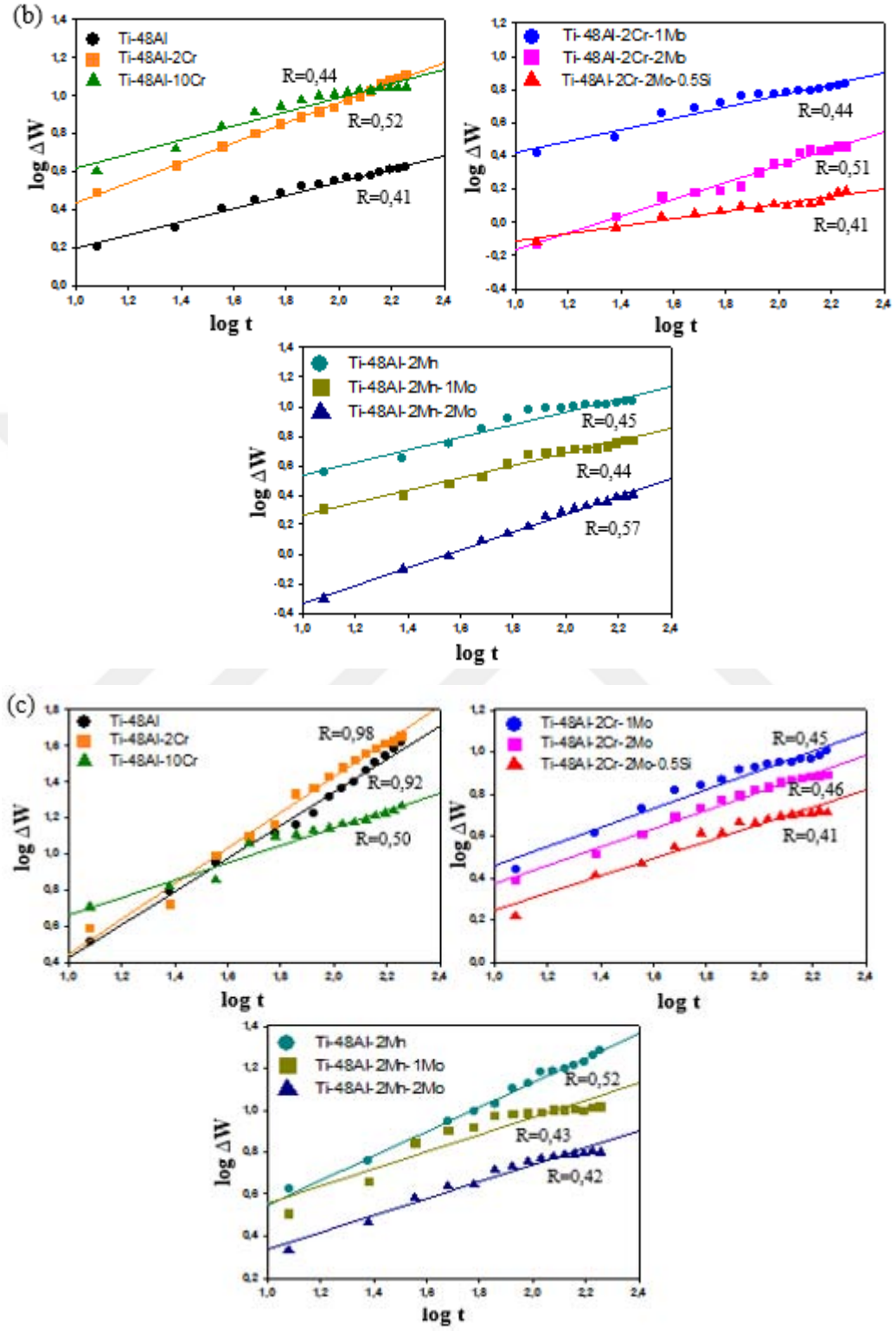
Burada, ΔW birim yüzey alanı başına ağırlık değişimi (mg cm^{-2}), n, oksit büyüme kinetik yasasını temsil eden reaksiyon üssü, k_p oksidasyon hız sabiti ($mg^n\ cm^{-2n}\ h^{-1}$) ve t oksidasyon zamanıdır. 700, 800 ve 900°C'de TiAl esaslı intermetaliklere ait reaksiyon üssü (n), log (ΔW) ve log (t) arasında çizilen doğrunun eğiminden (Şekil 6.8 (a-c)). hesaplanarak Tablo 6.5.'te verilmiştir. Sabit sıcaklıkta birim yüzey alanı başına ağırlık değişim eğrisi; n = 1 ise lineer, n = 2 ise parabolik ve n = 3 ise kübik hız yasalarına uymaktadır. n değeri, Şekil 6.8. (a-c)'de verilen log (ΔW) - log (t) grafiklerindeki eğrilerin eğiminden hesaplanabilir; n = 1/R (Chena, Gonga, Wanga, Qina, Zhangb, Sua, Dinga, Guoa ve Fu, 2018). Tablo 6.5.'den görüldüğü üzere 900°C sıcaklıkta oksidasyona maruz bırakılan Ti-48Al ve Ti-48Al-2Cr bileşimli numunelerin n değerleri sırasıyla 1.08 ve 1.02 olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle söz konusu numunelerin büyüme kinetikleri lineer yasaya uymaktadır. Diğer numunelerin n değerleri 2'ye yakın olduğundan parabolik hız yasasına uyduğu tespit edilmiştir. n değeri 2'ye yakın olduğunda, oksidasyon kinetiği metal iyonlarının ve oksijenin oksit filmi boyunca difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Wagner'in teorisine göre parabolik hız sabiti, metal iyonlarının dışarı doğru difüzyonunun veya oksijenin oksit filminden içeri doğru difüzyonunun bir fonksiyonu olarak tanımlanabilir

(Tomasi ve Gialanella, 1995; Li, Cao ve Zhu, 2018). Eşitlik 6.1'de verilen formüle, belirlenen n değerleri yazılarak numunelerin oksidasyon hız sabitleri (k_p) hesaplanmış ve Tablo 6.5'te listelenmiştir. Tüm numuneler için hesaplanan hız sabitleri sıcaklık artışıyla birlikte arttığı gözlenmiştir. Daha düşük oksidasyon hız sabiti daha yüksek oksidasyon direnci anlamına gelmektedir (Yao ve diğerleri, 2015). Cr ve Mn elementlerinin titanyum alüminitlerin oksidasyon direncine zararlı etkileri kp değerlerine yansımıştır. Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-2Mn bileşimli numunelerin kp değerleri Ti-48Al'a göre oldukça fazla olduğu Tablo 6.5.'ten görülmektedir. Diğer taraftan Mo ve Si alaşım elementi ilaveli numunelerin k_p değerleri ise diğerlerine göre oldukça küçüktür. Bu gösteriyor ki alaşım elementi ilaveleri TiAl esaslı intermetaliklerin oksidasyon direncini önemli derecede etkilemektedir. Gong ve ark. (Gong ve diğerleri, 2018), Ti-44Al-6Nb-1Cr-2V (% at.) alaşımının 900°C'de 100 saat süreyle oksidasyonu sonrası k_p değerini 0.5098 ($mg^n\ cm^{-2n}\ h^{-1}$) olarak bildirmiştir. Bu çalışmada ise Ti-48Al-2Cr-2Mo, Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si ve Ti-48Al-2Mn-2Mo intermetalik malzemeleri için k_p değerleri sırasıyla 0.4979, 0.2489 ve 0.3323 ($mg^n\ cm^{-2n}\ h^{-1}$) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.8 : Oksidasyon üssünü (n) belirleyebilmek için çizilen log (ΔW)-log (t) grafikleri (a) 700°C, (b) 800°C ve (c) 900°C.

Şekil 6.8: (Devamı)



Tablo 6.5 : TiAl esaslı intermetalikler için hesaplana oksidasyon hız sabitleri ($mg^n\ cm^{-2n}\ h^{-1}$) ve n değerleri

Malzeme	700°C		800°C		900°C	
	n	k_p	n	k_p	n	k_p
Ti-48Al	2.22	0.1006	2.44	0.1708	1.08	0.7050
Ti-48Al-2Cr	1.81	0.3256	1.92	0.9328	1.02	0.905
Ti-48Al-10Cr	1.96	0.3030	2.27	0.8257	2	1.248
Ti-48Al-2Cr-1Mo	1.85	0.0643	2.27	0.3164	2.22	0.7272
Ti-48Al-2Cr-2Mo	1.78	0.0141	1.96	0.0496	2.17	0.4979
Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si	2.38	0.0027	2.43	0.0119	2.43	0.2489
Ti-48Al-2Mn	2.17	0.5219	2.22	0.7216	1.92	1.8980
Ti-48Al-2Mn-1Mo	2.12	0.0691	2.27	0.2288	2.32	0.7566
Ti-48Al-2Mn-2Mo	1.78	0.0067	1.75	0.0299	2.38	0.3323

Oksidasyon hız sabiti k_p ile sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius denklemi ile ifade edilebilir (Garip ve Ozdemir, 2019; Ostrovskaya ve diğerleri, 2018) :

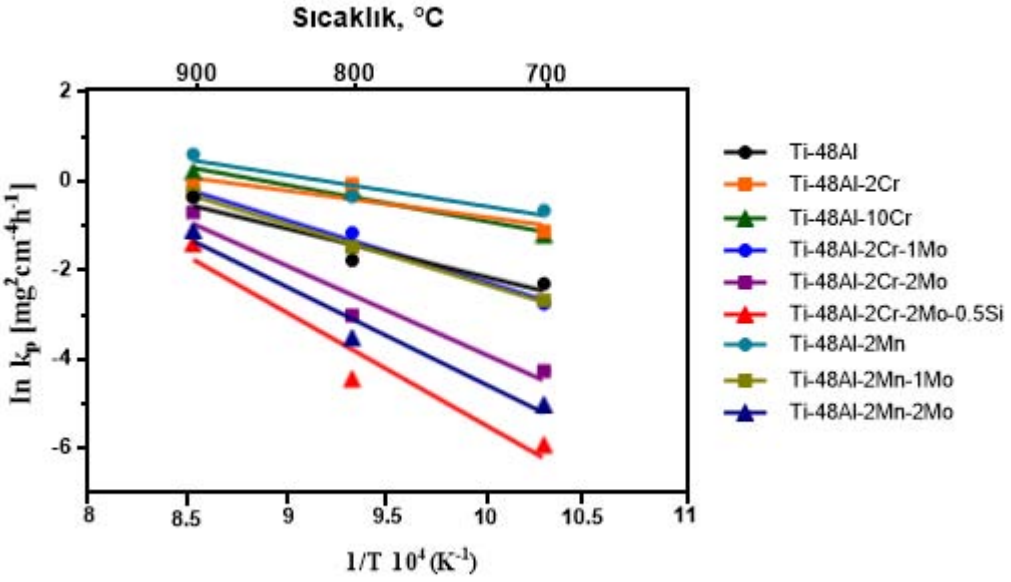
$$k_p = k_o \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \tag{6.2}$$

Burada, k_o bir sabit, Q aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1}), R gaz sabiti (kJ mol^{-1} K^{-1}) ve T sıcaklıktır (K). Eşitlik 6.2'nin logaritması alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\text{In}\,(k_p) = \text{In}\,(k_o)\left(\frac{-Q}{RT}\right) \tag{6.3}$$

Şekil 6.9.'da 1/T'ye karşı ln (kp) grafiğindeki çizgilerin eğimi, TiAl esaslı intermetaliklerin oksidasyonu için aktivasyon enerjisi değerlerini vermektedir. Bu çalışmadaki intermetalik malzemelere ait aktivasyon enerji değerleri ile diğer çalışmalarda bildirilen TiAl esaslı intermetaliklerin aktivasyon enerji değerleri Tablo 6.6.'te listelenmiştir. İntermetalik malzemelere ait hesaplanan aktivasyon enerji

değerleri 50 ila 212 kJ mol^{-1} arasında değişmektedir. Cr ve Mn ilaveli malzemelerin aktivasyon enerji değerlerinin diğerlerine kıyasla daha düşük olması oksidasyon esnasında bu elementlerin malzemelerin oksitlenme hızını arttırmasına atfedilebilir. Bu çıkarımla ilişkili olarak, Ti-48Al-2Cr-2Nb ve Ti-48Al-2Nb-0.7Cr-0.3Si (% at.) bileşimli malzemelerin aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 216 ve 256 kJ mol^{-1} olarak Ostrovskaya ve ark. (Ostrovskaya ve diğerleri, 2018) tarafından hesaplanmış ve ikinci malzemenin aktivasyon enerjisinin yüksek olması bileşimdeki Cr içeriğinin düşük olmasına ve Si ilavesine atfedilmiş ve bu malzemenin daha üstün oksidasyon direnci sergilediği bildirilmiştir.Titanyum alüminitlerin oksidasyon direncini arttırıcı etkiye sahip olarak bilinen Mo ve Si ilaveleri, malzemelerin aktivasyon enerjilerini yükselttiği görülmüştür. Oksidasyon hız sabiti ve aktivasyon enerjisi gibi kinetik parametrelerin malzemenin bileşiminden önemli derecede etkilendiği Tablo 6.5.-6.6.'dan tespit etmek mümkündür.



Şekil 6.9 : TiAl esaslı intermetaliklerin aktivasyon enerjisini hesaplamak için çizilen 1/T-ln (kp) grafiği

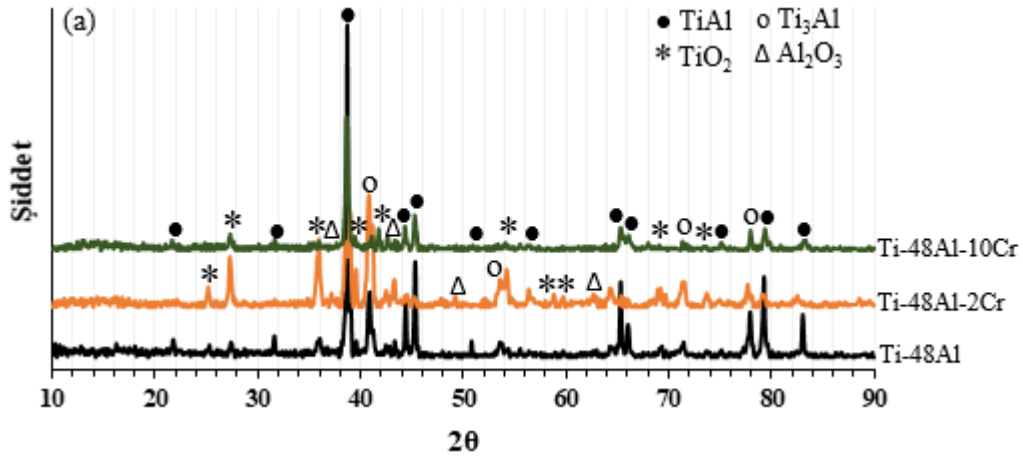
Tablo 6.6 : TiAl esaslı intermetaliklere ait 700-900°C sıcaklık aralığı için hesaplanmış aktivasyon enerji değerleri

Malzeme	**Kaynak**	**Q (kJ mol^{-1})**
Ti-48Al	[Bu çalışma]	91
Ti-48Al-2Cr	[Bu çalışma]	50
Ti-48Al-10Cr	[Bu çalışma]	67
Ti-48Al-2Cr-1Mo	[Bu çalışma]	116
Ti-48Al-2Cr-2Mo	[Bu çalışma]	167
Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si	[Bu çalışma]	212
Ti-48Al-2Mn	[Bu çalışma]	59
Ti-48Al-2Mn-1Mo	[Bu çalışma]	114
Ti-48Al-2Mn-2Mo	[Bu çalışma]	184
Ti-45.9Al-8Nb	(Godlewska, Mitoraj, Devred, ve Nieuwenhuys, 2007)	200
Ti-46Al-8Ta	(Pelachová ve Lapin, 2015).	279
Ti-48Al-2Cr-2Nb	(Seo ve diğerleri, 2018)	138
Ti-48Al-2Cr-2Nb-0.5W	(Seo ve diğerleri, 2018)	114
Ti-48Al-2Cr-2Nb-1W	(Seo ve diğerleri, 2018)	146
Ti-48Al-2Cr-2Nb	(Ostrovskaya ve diğerleri, 2018)	216
Ti-43.5Al-4Nb-1Mo	(Ostrovskaya ve diğerleri, 2018)	285
Ti-48Al-2Nb-0.7Cr-0.3Si	(Ostrovskaya ve diğerleri, 2018)	256

Tablo 6.6.'da verilen malzemelerin aktivasyon enerji değerlerindeki farklılık göz önünde bulundurulduğunda, oksidasyon esnasında difüzyon işlemine O, Ti ve Al'nin yanı sıra bileşimdeki diğer elementlerin katıldığı ifade edilebilir. Öte yandan oksidasyon sıcaklığı, atmosfer türü, alaşımın başlangıçtaki mikroyapısı, faz kompozisyonu ve malzemenin yüzey özellikleri bu farklılığa sebep olabilir. Ayrıca ikili TiAl alaşımlarının aktivasyon enerjileri bileşimdeki Al içeriğinden önemli miktarda etkilenmektedir (Ostrovskaya ve diğerleri, 2018). Örneğin Ti-26Al (% at.) (Tomasi ve Gialanella, 1995) bileşimli malzemenin aktivasyon enerjisi 255 kJ mol^{-1} iken Ti-50Al'nin 423 kJ mol^{-1} (Kekare ve Aswath, 1997) olduğu bildirilmiştir.

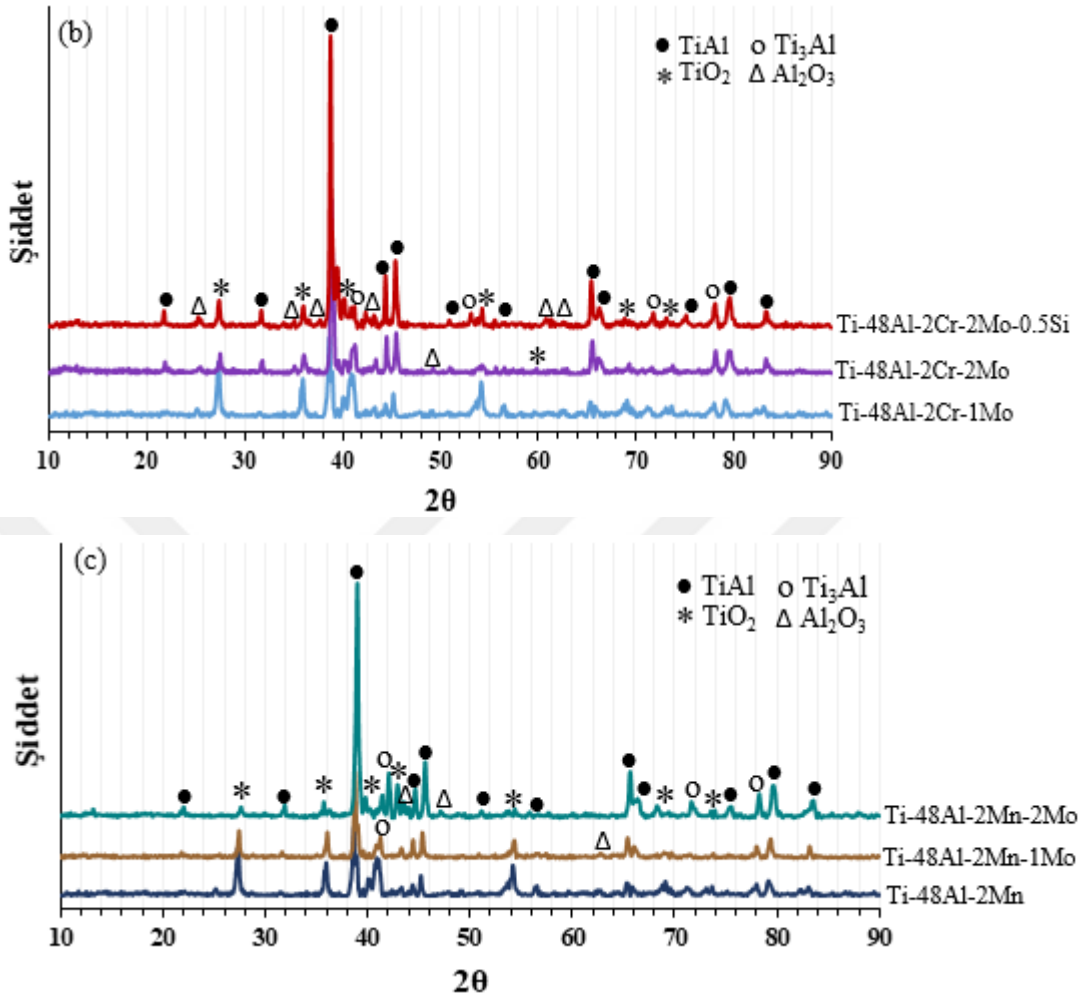
6.6.4. Oksit ürünlerinin faz analizi

TiAl esaslı intermetaliklerin 700, 800 ve 900°C'de 180 saat süreyle oksidasyon sonrası XRD analizleri Şekil 6.10.-6.12.'de verilmiştir. XRD analizlerine göre, tüm test sıcaklıklarında 180 saat oksidasyon sonrası numunelerin yüzeylerinin TiO_2 ve Al_2O_3 oksitlerinden oluşmaktadır. Ayrıca tüm sıcaklıklarda, TiO_2 faz şiddetinin Al_2O_3'ünkinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni TiO_2'in Al_2O_3'ya göre daha hızlı büyüyerek numunenin dış yüzeyini örtmesi şeklinde ifade edilmiştir (Seo ve diğerleri, 2018). 700°C'de ki oksidasyon testinde numunelerin yüzeylerindeki oksit ürünlerinin yeterince kalın ya da üniform oluşmadığından TiO_2 ve Al_2O_3 fazlarının yanı sıra TiAl ve Ti_3Al fazları da tespit edilmiştir. Aynı sıcaklıkta Ti-48Al-2Cr (% at.) bileşimli numuneye ait XRD analizinde (Şekil 6.10 (a).) TiO_2 faz şiddetinin ilavesiz ve % at. 10Cr ilaveli numunelere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. % at. 2Cr ilaveli numunenin ağırlık değişiminin (Şekil 6.5 (a)). diğer numunelere kıyasla fazla olması TiO_2 faz şiddetini arttırdığını düşündürmektedir. Benzer tespit molibden ilaveli numuneler için de yapılabilir. Molibden ilavesi artışıyla TiO_2 faz şiddeti azalırken TiAl ve Ti_3Al fazlarının şiddeti artmaktadır (Şekil 6.10 (b-c).). 700°C'de oksidasyon sonrası tespit edilen Ti_3Al faz pikleri 800 ve 900°C'deki XRD analizlerinde gözlenmemiştir. Ti_3Al fazının oksitlenerek TiO_2'ye dönüştüğü bildirilmiştir (Garip ve Ozdemir, 2019).

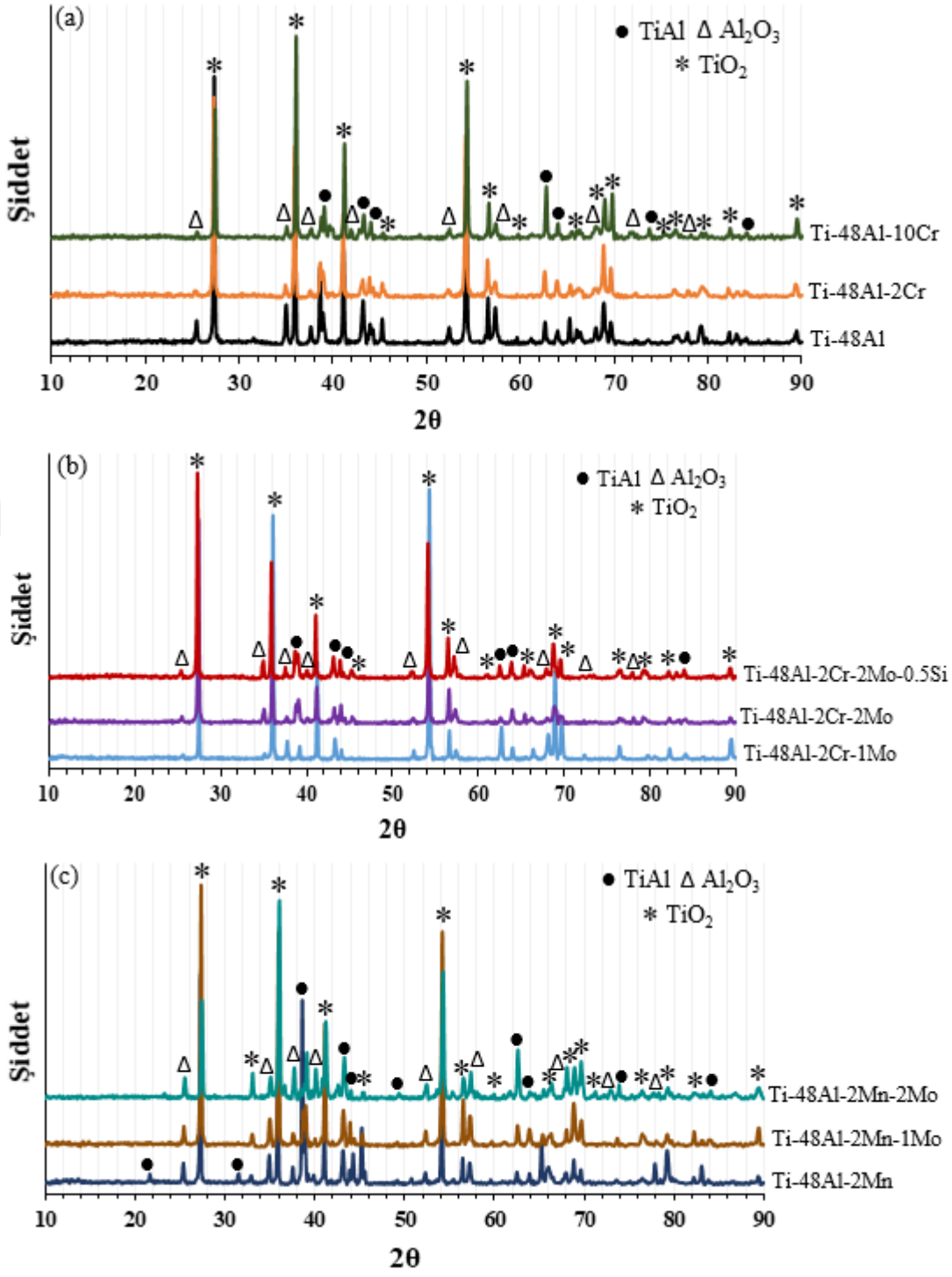


Şekil 6.10 : 700°C'de 180 saat oksidasyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri

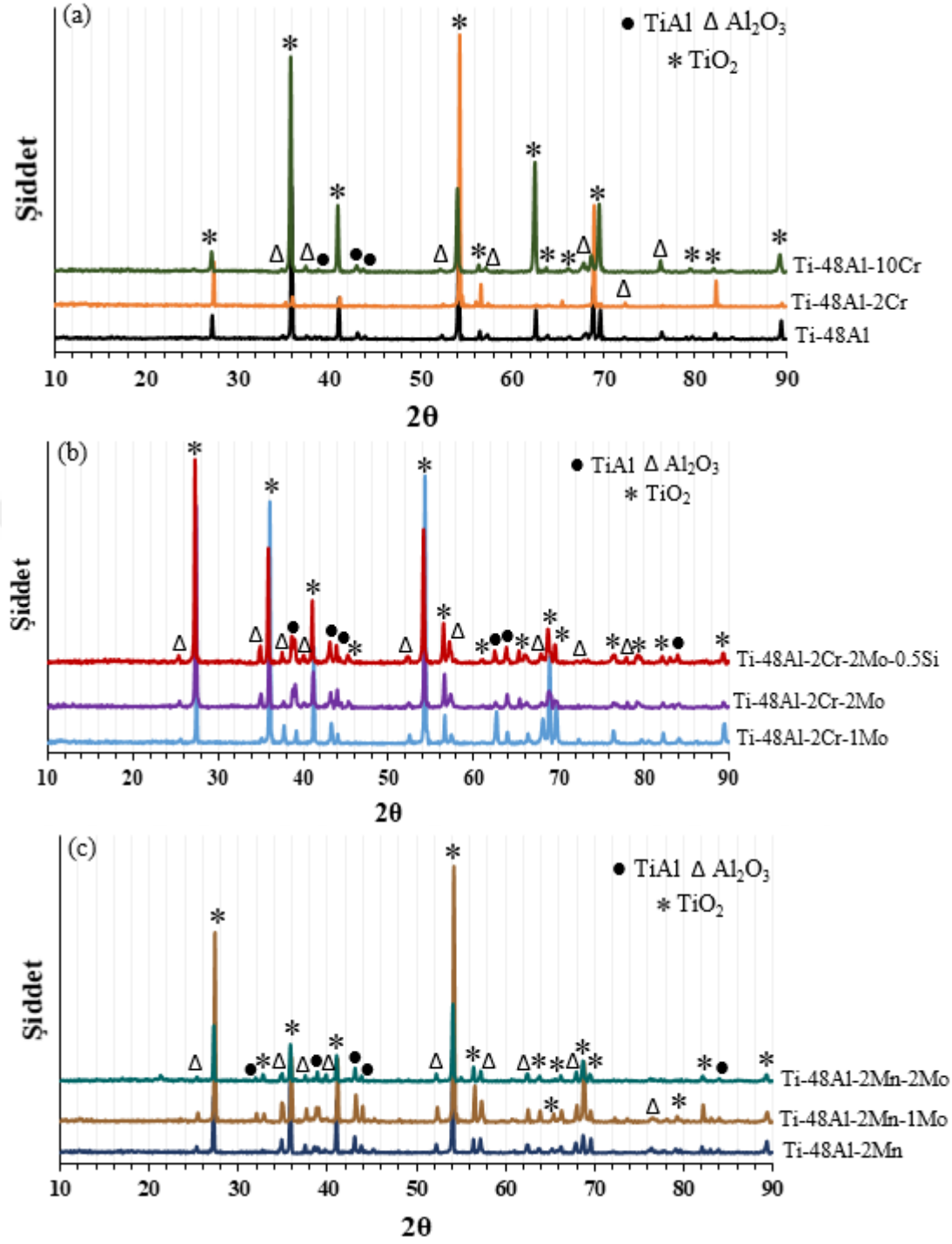
Şekil 6.10: (Devamı)



Sıcaklığın artışı ile birlikte TiO_2 ve Al_2O_3 fazlarının şiddeti artarken TiAl fazının şiddeti azalmakta ki bu da oksit tabakası kalınlığının sıcaklıkla birlikte artığı anlamına gelmektedir. Ayrıca molibden ilaveli numunelerde Al_2O_3 faz şiddetinin nispeten yüksek olduğu gözlenmiştir. Molibdenin niyobyum ile benzer etkiye sahip olduğu, TiAl ve Ti_3Al fazlarındaki oksijen çözünürlüğünün Mo ilavesiyle önemli ölçüde azaldığı bildirilmiştir. Malzemede oksijen çözünürlüğünün azalması Al_2O_3'nın yanal büyümesine neden olabileceği ifade edilmiştir (Wua ve diğerleri, 2006).



Şekil 6.11: 800°C'de 180 saat oksidasyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri.



Şekil 6.12 : 900°C'de 180 saat oksidasyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri

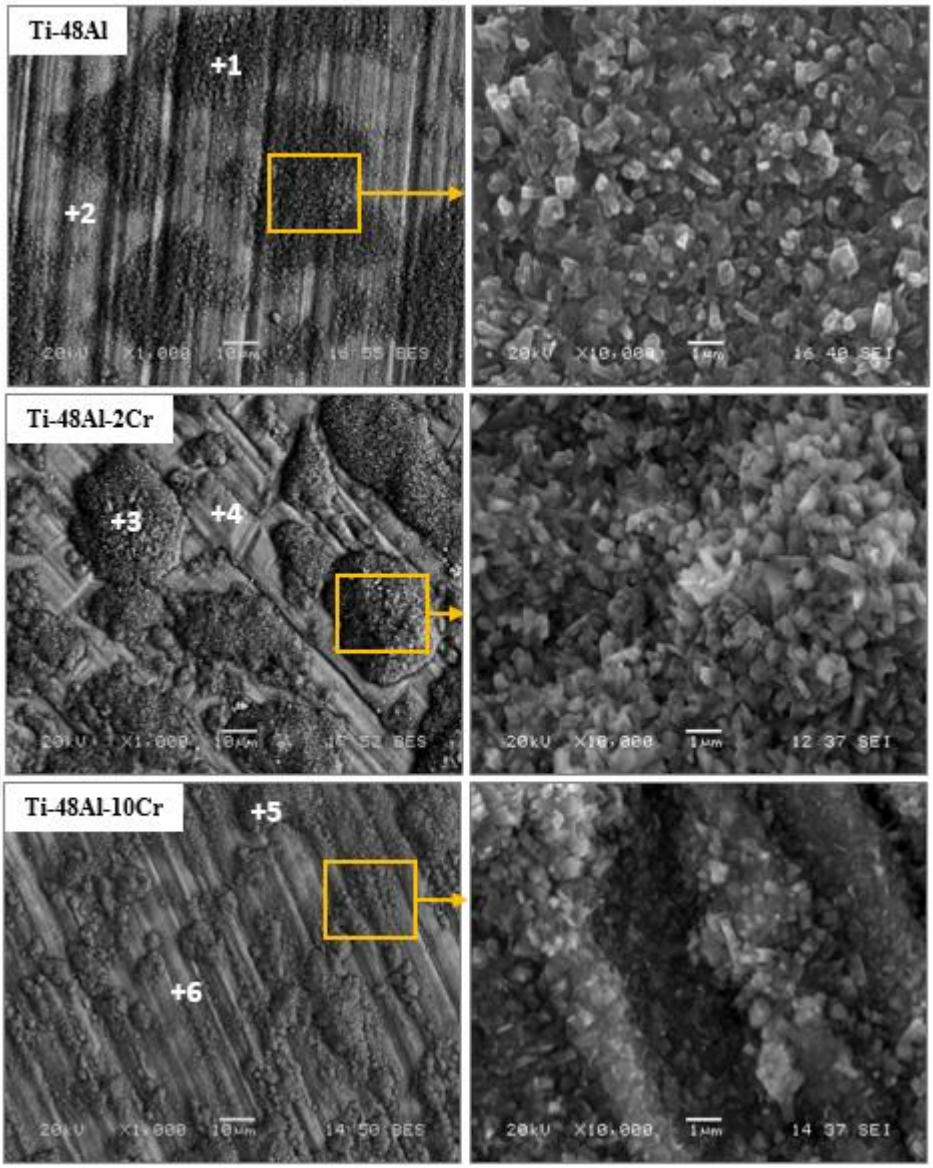
900°C'de ise oksit film kalınlığının artması nedeniyle TiAl faz şiddeti oldukça azalmıştır (Şekil 6.12 (a-c).). Özellikle 800 ve 900°C'de TiO_2'nin Al_2O_3'ya kıyasla faz şiddetinin çok yüksek olması, oksit filmini oluşturan TiO_2 ve Al_2O_3'nın farklı faz hacim oranına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Farklı faz hacim oranına sahip oksit filmlerinde difüzyon işlemi daha hızlı gerçekleşmekte ve

malzemenin oksidasyon direnci azalmaktadır (Maliutina, Si-Mohand, Sijobert, Bertrand, Lazurenko ve Bataev, 2017). Ayrıca XRD analizlerinde alaşım elementlerine ait oksitler saptanmamıştır. Benzer tespit birçok yazar tarafından (Lee, 2005; Seo ve diğerleri, 2018; Rawers ve diğerleri, 1992) TiAl esaslı malzemelerde de yapılmış olup ilave edilen elementlerin TiO_2 ve Al_2O_3 içinde çözünmelerine atfedilmiştir.

6.6.5. Oksit ürünlerinin yüzey morfolojileri

700°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış TiAl esaslı intermetaliklere ait yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri Şekil 6.13.-6.15.'te verilmiştir. Oksidasyon sonrası numune yüzeylerinin açık (2, 4 ve 6 ile işaretli noktalar) ve koyu (1, 3 ve 5 ile işaretli noktalar) renkli faz bölgelerinden oluştuğu görülmüştür. Bu bölgelerin kimyasal kompozisyonu EDS analizi vasıtasıyla saptanmıştır. EDS analiz sonuçlarına göre (Şekil 6.13.-6.15.) bu bölgeler titanyum, alüminyum, oksijen ve çok düşük miktarda ilave alaşım elementlerinden oluşmaktadır. Ayrıca EDS analiz sonuçlarından alüminyum açısından zengin bölgelerin oksijen içeriğinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ti_3Al fazında oksijenin yüksek çözünürlüğü nedeniyle bu faz bölgelerinin, TiAl faz bölgelerine göre daha hızlı oksitlendiği öne sürülmüştür (Kothari ve diğerleri, 2012; Garip ve Ozdemir, 2019). Bu nedenle yüzeyde bazı bölgelerde ki (1, 3 ve 5 ile işaretli noktalar) oksit oluşumlarının büyüme hızı diğer bölgelere göre daha hızlı olduğu bundan dolayı homojen olmayan bir yüzey morfolojisi gözlenmiştir. Ayrıca Ti_3Al ve TiAl fazları arasındaki oksidasyon hız farkının içerdikleri Ti ve Al miktarlarından da kaynaklandığı düşünülmektedir. Ti_3Al fazındaki Al içeriği TiAl fazına kıyasla daha az olduğundan, TiAl esaslı malzemeler yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında, TiAl fazı Al_2O_3 oluşturmaya meyilli iken Ti_3Al fazı TiO_2'yi oluşturmaktadır (Liu, You, Wang, Zhang ve He, 2013). Şekil 6.13.-6.15.'deki EDS analiz sonuçlarına göre hızlı büyüyen oksitlerin bulunduğu bölgelerde titanyum içeriği daha yüksektir. Buna karşılık daha yavaş büyüyen oksit bölgelerinin EDS analiz sonuçları bu bölgelerin alüminyum açısından zengin olduğunu göstermiştir. Daha hızlı oksitlenmiş bölgelerin yüksek büyütmedeki SEM fotoğraflarından bu bölgelerin küresel şekilli ince oksit tanelerinden oluştuğu görülmüştür. Ayrıca Ti-48Al-2Cr bileşimli numune, ilavesiz ve % at. 10Cr ilaveli

numunelere göre daha fazla oksitlendiği Şekil 6.13.'ten görülmekte ve bu fark Şekil 6.5 (a). da ki ağırlık değişim grafiğine yansımıştır.

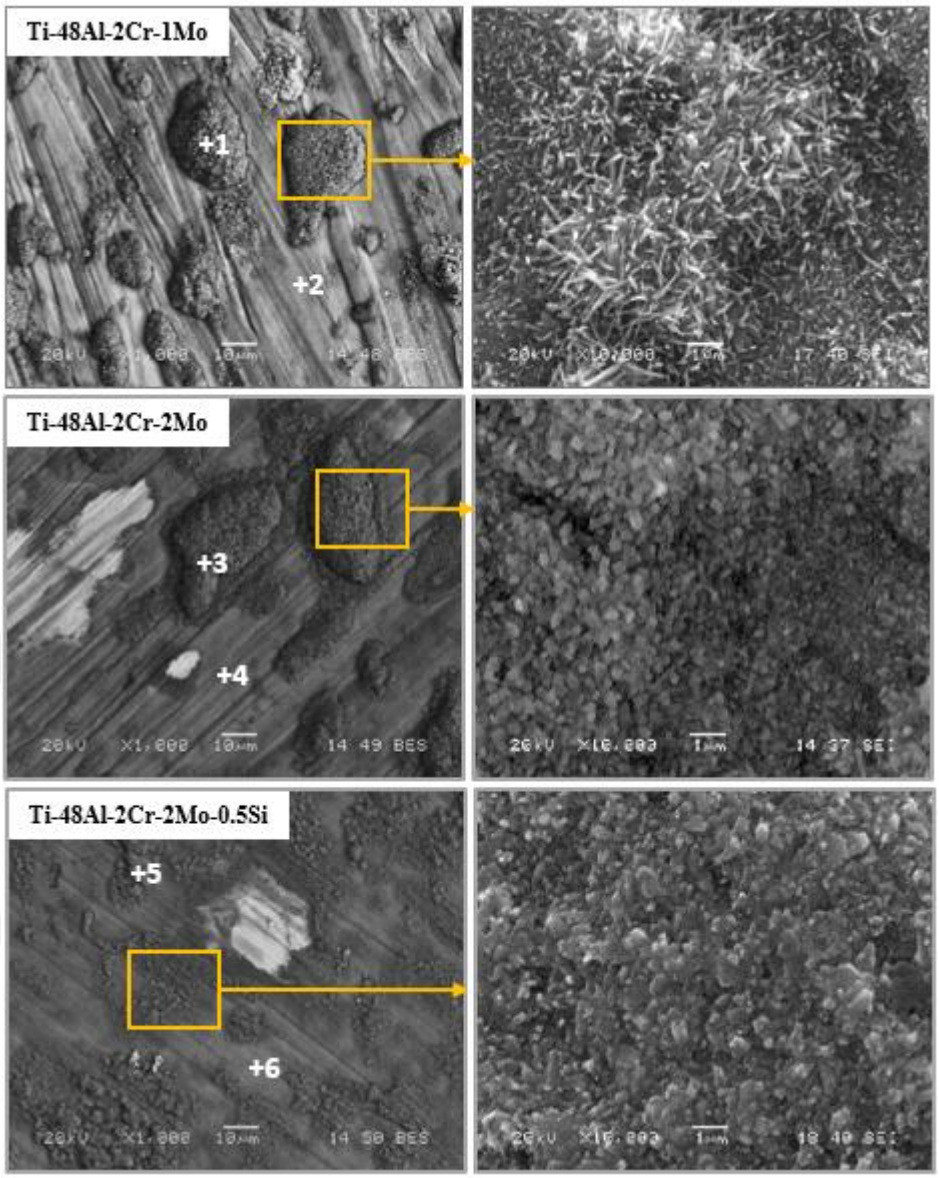


Analiz	Element (% at.)			
	Ti	Al	Cr	O
1	19.4	16.1	-	64.5
2	23.5	28.3	-	48.2
3	24.8	13.2	0.3	59.7
4	28.8	31.8	0.6	38.8
5	20.4	17.2	0.2	62.2
6	27.7	30.4	0.8	41.1

Şekil 6.13 : 700°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri

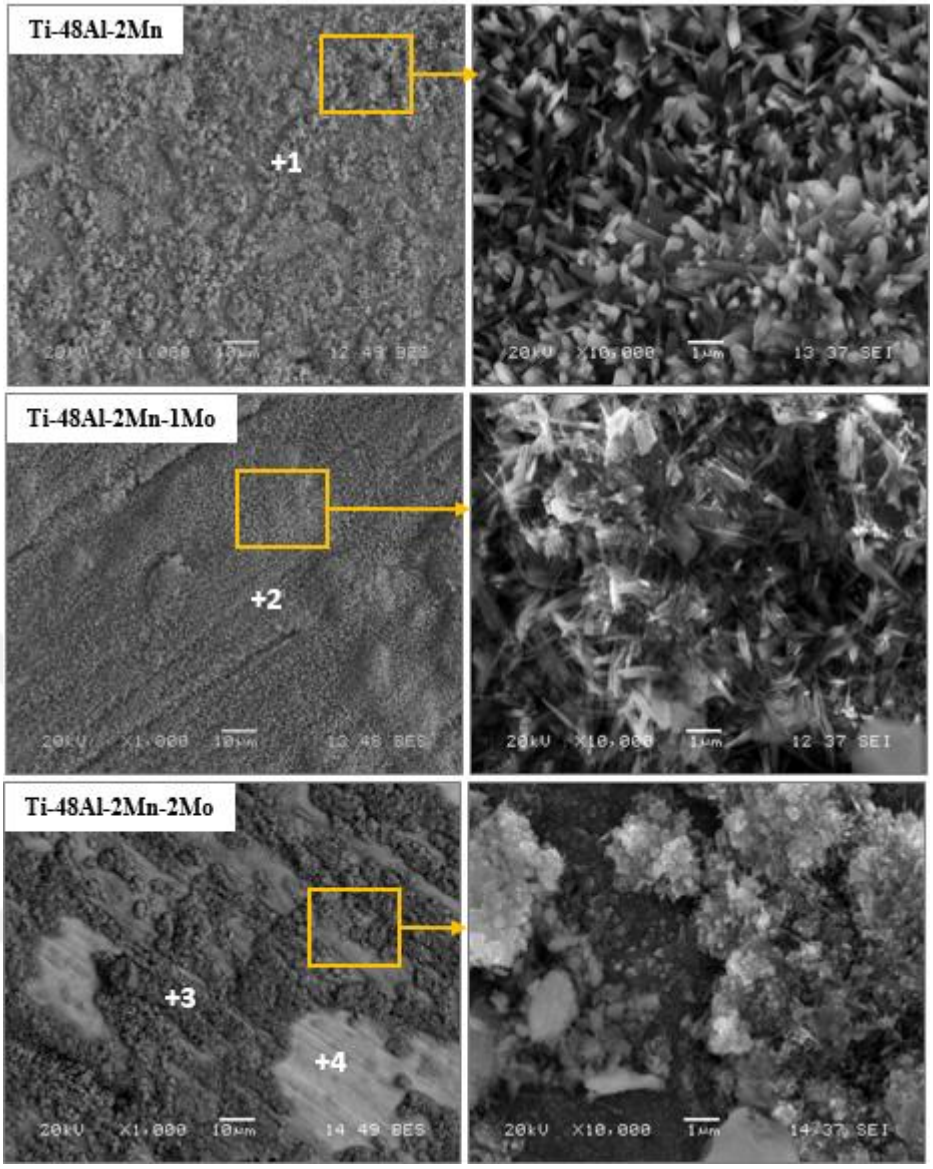
700°C'de 180 saat oksidasyon sonrası, % at. 2Cr-1Mo ve 2Cr-2Mo ilaveli numunelerin molibden ilavesiz numunelere benzer yüzey morfolojisine sahip olduğu Şekil 6.14.'te ki SEM fotoğraflarından görülmüştür. % at. 0.5Si ilaveli numune diğerlerine kıyasla daha az oksitlendiği için daha düz yüzey morfolojisine sahip idi. Şekil 6.10 (b).'de XRD analiz sonucuna göre yüzeyde oluşan oksitler TiO_2 ve Al_2O_3'dan oluşmaktadır. Yüzeydeki hızlı oksitlenen ve yavaş oksitlenen bölgeler arasındaki fark TiO_2 ve Al_2O_3'ün büyüme hızlarından kaynaklanmaktadır (Wua ve diğerleri, 2006). İlave olarak 700°C'de oksidasyon sonrası numunelerin yüzeylerinde zımparalama çizikleri hala görülebilmektedir bu, çok ince bir oksit filminin varlığının bir göstergesi olduğu düşünülmektedir.

Ti-48Al-2Mn bileşimli numunenin yüzeyinde oluşmuş oksit ürünlerinin Ti-48Al-2Cr'a göre daha az olduğu Şekil 6.15.'ten görülmüştür. Her iki numunenin daha yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri kıyaslandığında Mn ilaveli numune daha ince taneli oksitlerden oluşmaktadır. Manganın kroma göre malzemenin oksidasyon direncini daha az etkilediği söylenebilir. 2Mn-1Mo ilaveli numunenin yüzeyinde oksit oluşumu daha homojen olduğundan 2Cr-1Mo ilaveli numuneye göre yüzeyi daha düzdür. 2Mn-1Mo ilaveli numunenin yüzeyinde oluşmuş oksitlerin yüksek büyütmedeki görüntüsü oksit tanelerinin iğnesel şekle sahip olduğunu göstermiştir. 2Mn-2Mo ilaveli numunenin yüzeyinde ise alüminyum açısından zengin bölgelerin daha az oksitlendiği Şekil 6.15'ten görülmüştür. İşaretli bölgenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü, oluşan oksitlerin ince oksit kristallerinden meydana geldiğini göstermiştir. 2Mn-2Mo ilaveli numunenin XRD analizinden (Şekil 6.10 (c).) TiO_2 faz şiddetinin diğer numunelere (Mn ve Mn-1Mo ilaveli) göre daha düşük olduğu görülmüştür. Sıcaklığın 800°C'ye çıkarılmasıyla numunelerin yüzeyinde daha fazla oksit ürününün oluştuğu ve 700°C'ye kıyasla yüzey morfolojisinin oldukça değiştiği Şekil 6.16.-6.18.'ten görülmüştür. Şekil 6.16.'ta işaretli noktaların (1, 2 ve 3) EDS analiz sonucu Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-10Cr bileşimli numunelerin yüzeylerinin titanyum oksitten oluştuğunu göstermektedir. Bu numunelere ait XRD analizinde (Şekil 6.11 (a).) TiO_2 faz şiddetinin 700°C'ye kıyasla önemli miktarda arttığı görülmüştür.



Analiz	Element (% at.)					
	Ti	Al	Cr	Mo	Si	O
1	28.4	17.4	0.2	0.2	-	53.8
2	24.2	29.2	0.4	0.3	-	45.9
3	25.3	16.6	0.2	0.1	-	57.8
4	28.4	32.8	0.3	0.2	-	38.3
5	27.7	19.3	0.9	0.5	0.2	51.4
6	26.5	29.1	0.4	0.2	0.1	43.7

Şekil 6.14 : 700°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri

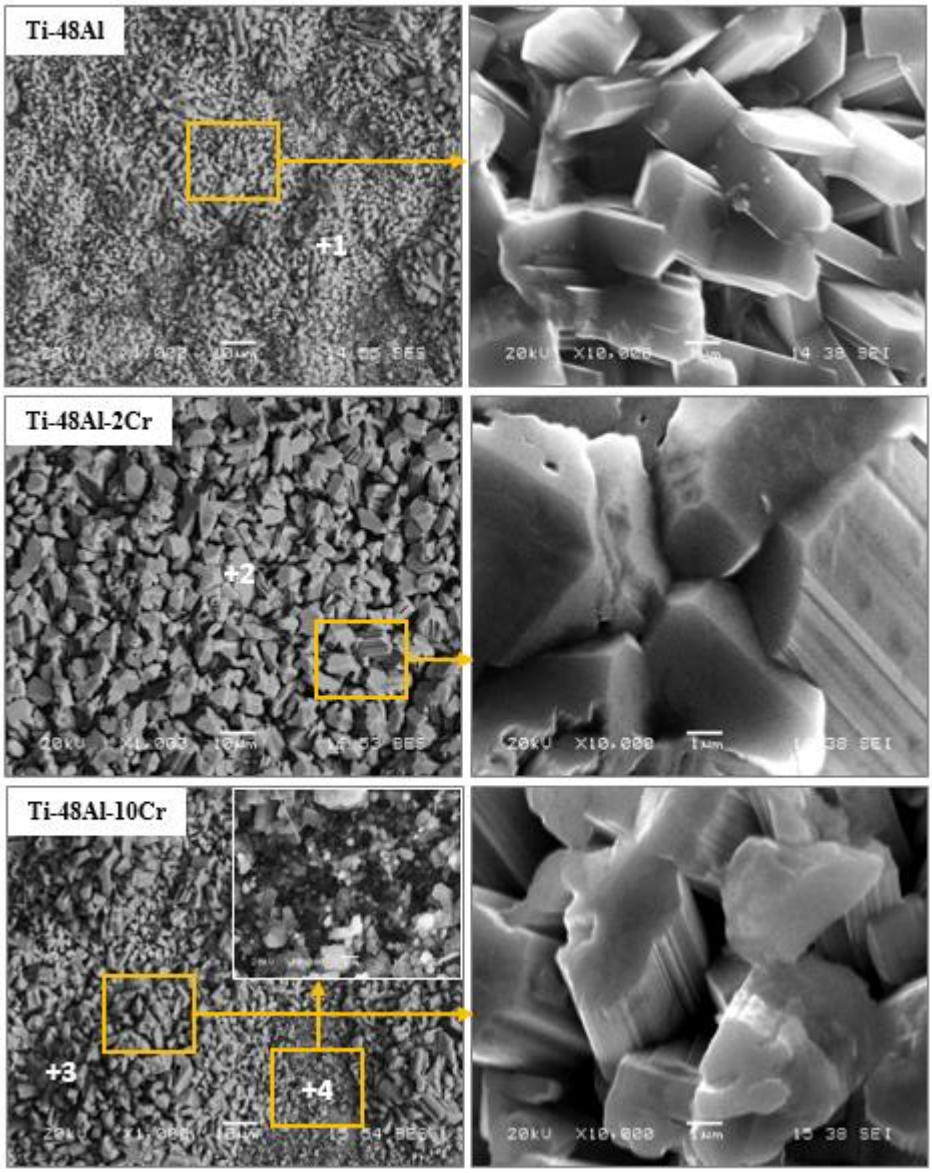


Analiz	Element (% at.)				
	Ti	Al	Mn	Mo	O
1	21.5	18.1	0.3	-	60.1
2	20.1	16.7	0.9	0.7	61.6
3	23.6	17.4	0.4	0.3	58.3
4	29.1	36.9	1.2	3.4	29.4

Şekil 6.15 : 700°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri

Ti-48Al ve Ti-48Al-10Cr'nin yüzeylerinde bazı bölgelerin (4 ile işaretli nokta) daha az oksidasyondan etkilendiği fakat Ti-48Al-2Cr'un yüzeyinin tamamen oksit ürünü ile kaplandığı gözlenmiştir. TiO_2 oluşum kinetiği Al_2O_3'nın oluşumundan daha

büyük olduğundan titanyum alüminitlerin yüzeyi TiO_2 tabakasıyla kaplanmaktadır (Chang, 2007; Kim ve diğerleri, 2011).

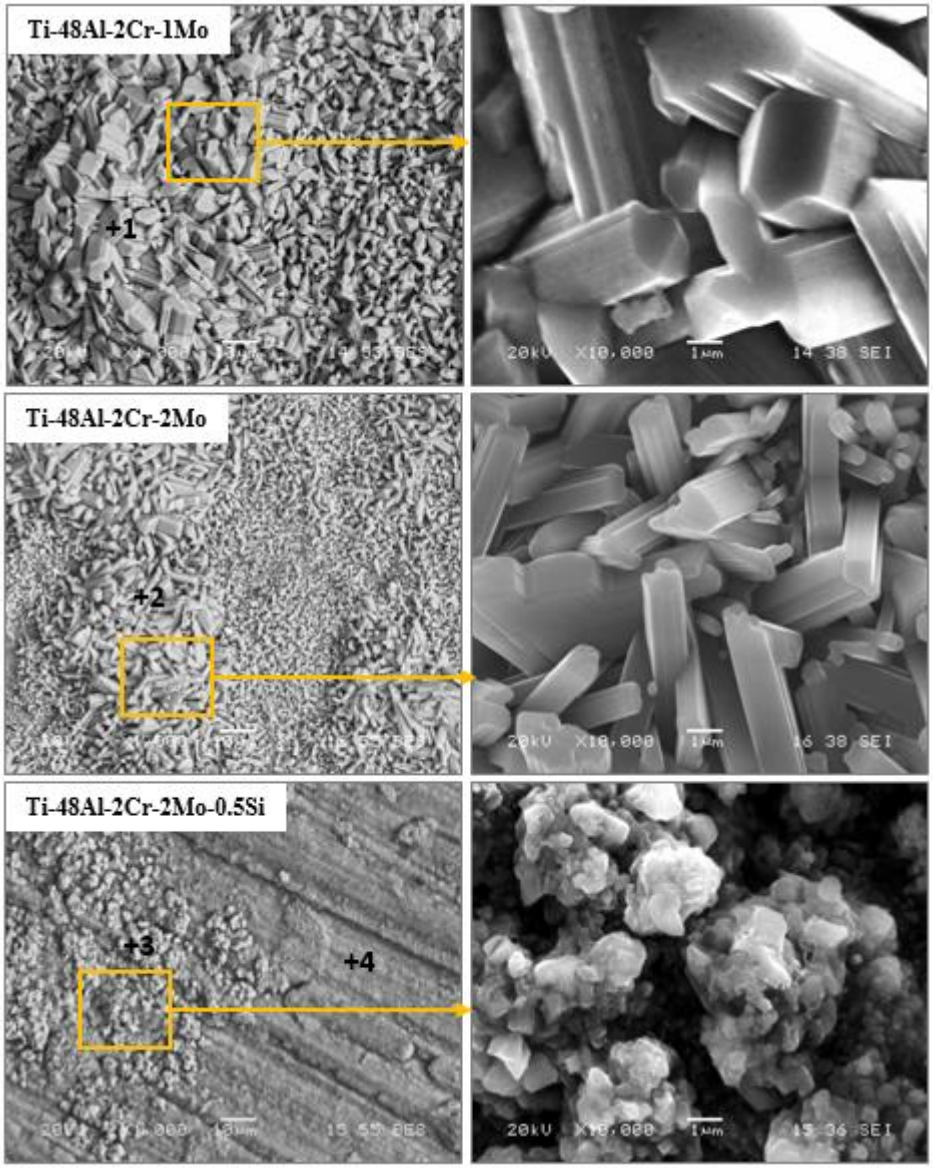


Analiz	Element (% at.)			
	Ti	Al	Cr	O
1	29.1	0.4	-	70.5
2	26.9	0.7	0.1	72.3
3	33.5	1.1	0.1	65.3
4	19.9	23.5	1.9	54.7

Şekil 6.16 : 800°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri

Ti-48Al-2Cr'nin yüzeyi homojen bir şekilde dağılmış kısmen eş eksenli ortalama 3-4 μm tane boyutuna sahip oksit taneleriyle kaplandığı gözlenmiştir. % at. 2 Cr ilaveli numunenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü (Şekil 6.16.), ilavesiz ve % at. 10 Cr ilaveli numuneye göre iri tanelerden oluştuğunu göstermiştir. Oluşan titanyum oksit tanelerinin sütunsal bir yapıya sahip olduğu gözlenmiş ve aynı yüzey morfolojisi diğer araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir (Chang, 2007; Kim ve diğerleri, 2011; Seo ve diğerleri, 2018; Lee ve Woo, 2005; Haanappel, Sunderkotter, ve Stroosnijder, 1999). Lee ve ark. (Lee ve Woo, 2005), yüzeyinde oluşmuş daha küçük taneli TiO_2'ye sahip titanyum alüminidin daha iyi oksidasyon direnci sergilediğini ifade etmişlerdir. Bir başka çalışmada ise krom ilavesinin TiO_2'nin büyümesini teşvik ettiği bildirilmiştir (Shida ve Anada, 1996). % at. 2Cr ilaveli numune yüzeyinin iri TiO_2 taneleri ile kaplanması ilavesiz numuneye göre daha fazla ağırlık değişiminin meydana gelmesine neden olmaktadır (Şekil 6.5 (b).).

% at. 1Mo ilavesiyle, Ti-48Al-2Cr'nin yüzeyinde oluşmuş TiO_2 tanelerinin boyutlarının azaldığı Şekil 6.17.'de görülmüştür. % at. 2Mo ilaveli numunenin yüzeyinde oluşmuş TiO_2 tanelerinin, % at. 1Mo ilaveli numuneninkine göre oldukça küçük olduğu tespit edilmiştir. Diğer numunelerin yüzey morfolojisine benzer olarak Şekil 6.17.'de ki % at. 1Mo ve 2Mo ilaveli numunelerin yüzeylerinde de farklı hızlarda büyüyen oksitler bulunmaktadır. İşaretli bölgelerin yüksek büyütmede ki SEM görüntülerinden rastgele yönlere büyüme gösteren sütunsal şekle sahip TiO_2 taneleri görülmüştür. Bununla birlikte, 1Mo ve 2Mo ilaveli numuneler için TiO_2 tanelerinin ortalama enine boyutu sırasıyla 2 ve 1 μm olarak belirlenmiştir. Şekil 6.17.'de 1 ve 2 ile işaretli noktaların kimyasal kompozisyonunun benzer olduğunu EDS analiz sonuçları göstermiştir. % at. 0.5Si ilaveli numunenin nispeten daha az oksidasyondan etkilendiği bundan dolayı yüzeyinde daha az oksit ürünün oluştuğu düşünülmektedir. 3 ve 4 ile işaretli noktaların EDS analiz sonucuna göre bu bölgeler titanyum, alüminyum, oksijen ve düşük miktarlarda alaşım elementlerinden oluşmaktadır. Ayrıca bu noktaların 1 ve 2 noktalarına kıyasla alüminyum içeriği zengin olduğu görülmüştür. Oksit oluşumunun yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü, oksitlerin kısmen küresel şekilli küçük tanelerden oluştuğunu göstermiştir.



Analiz	Element (% at.)					
	Ti	Al	Cr	Mo	Si	O
1	29.1	0.2	0.1	0.1	-	70.5
2	30.2	0.9	0.2	0.1	-	68.6
3	17.1	21.9	0.2	0.1	0.3	60.4
4	13.9	32.3	0.4	0.5	0.5	52.4

Şekil 6.17 : 800°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri

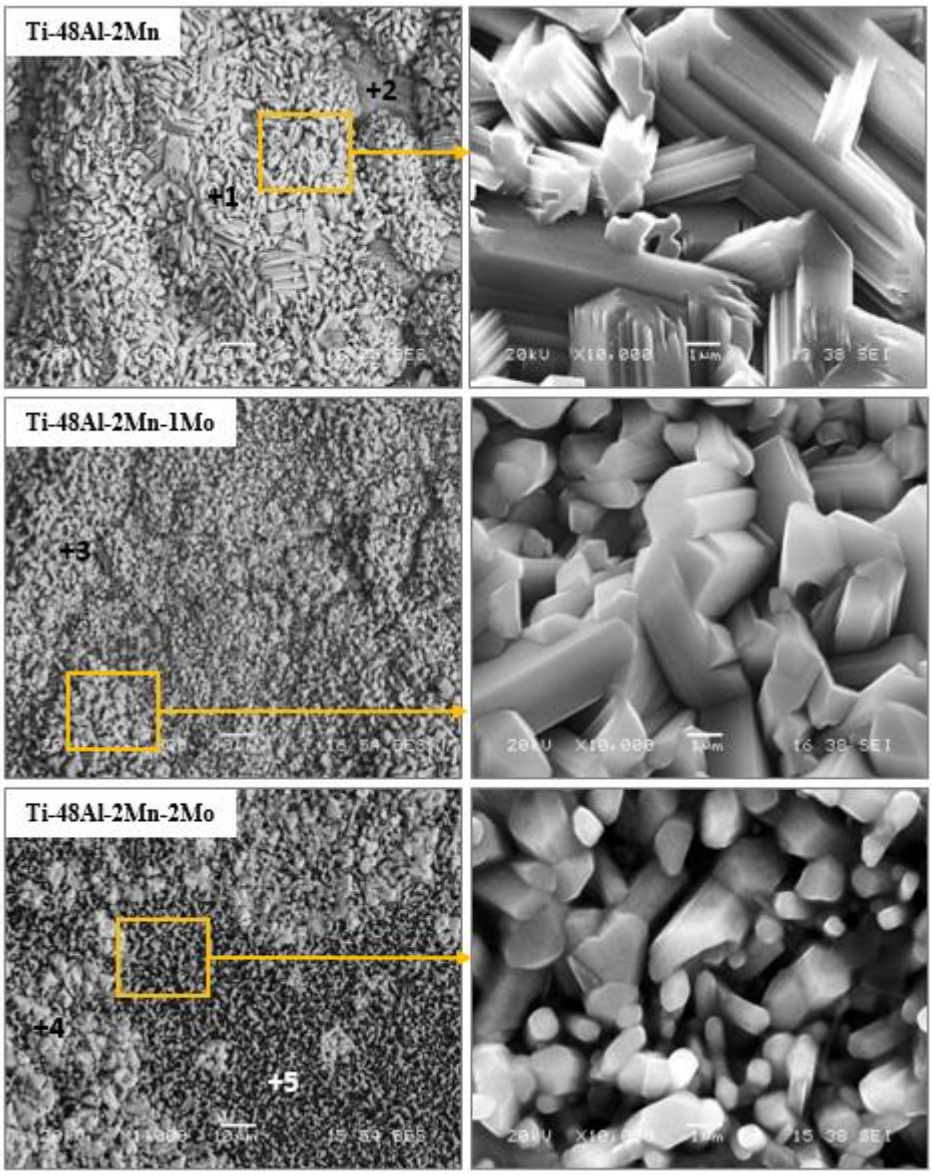
800°C'de 180 saat oksidasyon sonrası Ti-48Al-2Mn, Ti-48Al-2Mn-1Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunelerin yüzey SEM görüntüleri ve işaretli noktaların EDS analizi Şekil 6.18.'te gösterilmiştir. % at. 2Mn ilaveli numunenin yüzeyi iki farklı bölgeden oluşmakta; 1 ile işaretli bölgenin titanyum ve oksijen içeriği oldukça

yüksek iken 2 numaralı bölgenin alüminyum içeriği daha yüksek olup titanyum, oksijen ve mangan elementlerinden oluştuğu Şekil 6.18.'te ki EDS analiz sonuçlarından görülmüştür. % at. 2Cr ilaveli numunenin yüzeyi ile kıyaslandığında oksit taneleri daha küçük boyutlara sahipti. İşaretli bölgenin yüksek büyütmede ki SEM görüntüsü oksit tanelerinin gelişi güzel yönde büyüdüğünü göstermekte ve tanelerin enine boyutu yaklaşık 1 μm olarak tespit edilmiştir.

% at. 2Mn-1Mo ilaveli numunenin yüzeyindeki oksitlerin daha yavaş büyüdüğü bundan dolayı yüzeyi nispeten daha düz bir morfolojiye sahipti. 2Mn-1Mo ilaveli numunenin yüzeyinde oluşmuş oksit tanelerinin boyutlarının 2Mn ilaveli numuneye göre daha küçük olduğu görülmüş ve Şekil 6.7 (b)'de ki ağırlık değişimim grafiğine bakıldığında 2Mn ilaveli numunenin ağırlık değişiminin diğerinin iki katı olduğu tespit edilmiştir.

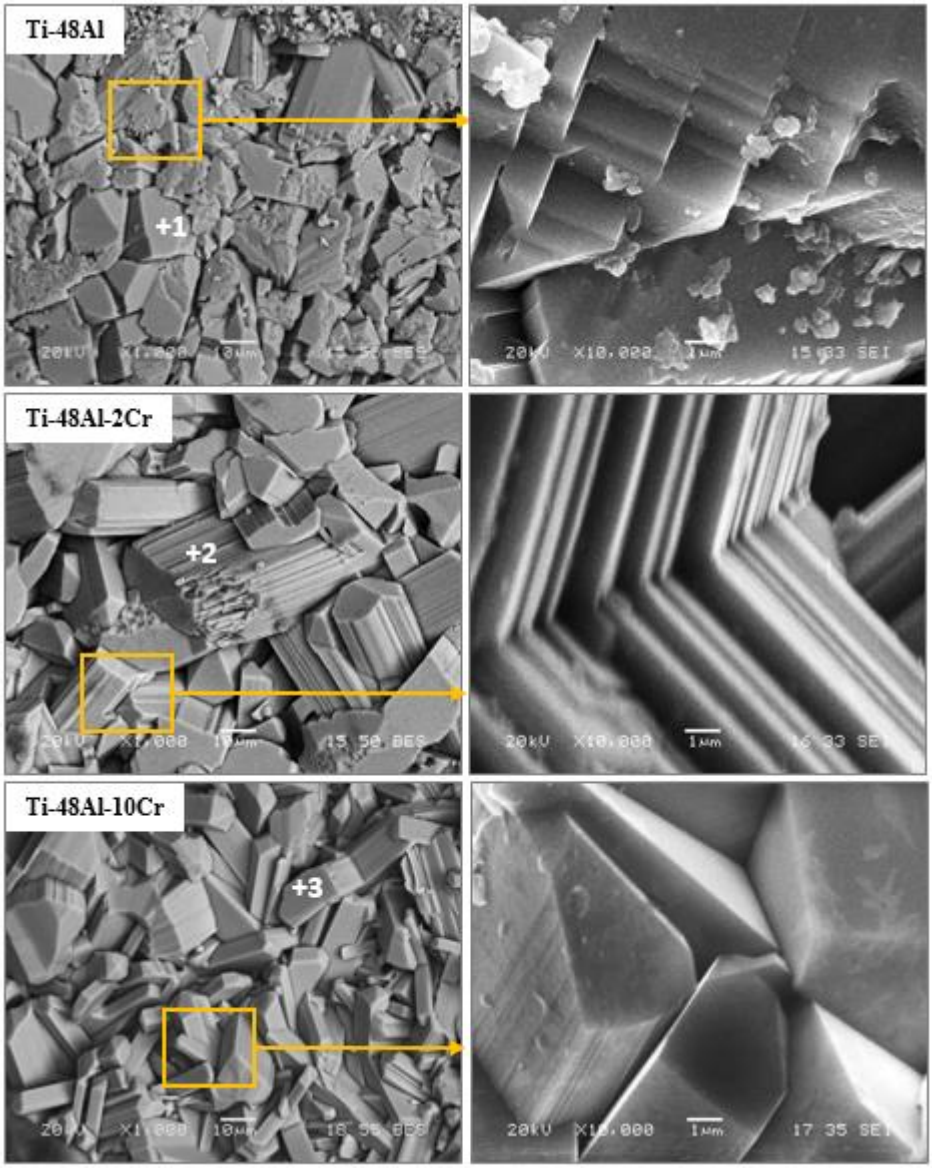
% at. 2Mn-2Mo ilaveli numunenin yüzeyinin açık (4 ile işaretli nokta) ve koyu (5 ile işaretli nokta) renkli bölgelerden oluştuğu görülmüştür. Koyu renkli bölgenin alüminyum içeriğinin daha fazla olduğu EDS analizi vasıtasıyla tespit edilmiştir. Açık renkli bölgenin ise titanyum içeriği daha fazla olup daha hızlı oksidasyona uğradığı gözlenmiştir. İşaretli bölgenin yüksek büyütmede ki SEM görüntüsü, oksit tanelerinin diğer numunelere (Şekil 6.18.) kıyasla daha küçük olduğunu göstermiştir. Ortalama oksit tane boyutu 1μm altında olduğu görülmüştür. Ayrıca bu numuneye ait faz analizinde (Şekil 6.11 (c).) TiO_2 şiddeti nispeten daha düşüktür. 800°C'de oksidasyon sonrası malzemelerin yüzey SEM görüntüleri değerlendirildiğinde, molibden ilavesinin hem krom ilaveli hem de mangan ilaveli malzemelerin oksidasyon direncini geliştirdiği söylenebilir.

Şekil 6.19.'da 900°C'de 180 saat oksidasyon sonrası Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-10Cr bileşimli numunelerin yüzey SEM görüntüleri ve işaretli noktaların EDS analizi gösterilmiştir. Sıcaklığın 900°C'ye yükseltilmesiyle numunelerin yüzeyinin iri ve köşeli tanelere sahip oksitler ile kaplandığı gözlenmiştir.



Analiz	Element (% at.)				
	Ti	Al	Mn	Mo	O
1	27.6	0.9	0.2	-	71.3
2	16.4	28.5	0.9	-	54.2
3	25.3	0.7	0.3	0.6	73.1
4	28.2	3.8	0.4	0.5	67.1
5	26.6	11.3	0.6	0.8	60.7

Şekil 6.18 : 800°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri



Analiz	Element (% at.)			
	Ti	Al	Cr	O
1	36.5	0.4	-	63.1
2	41.9	0.3	0.1	57.7
3	39.1	0.5	0.4	60

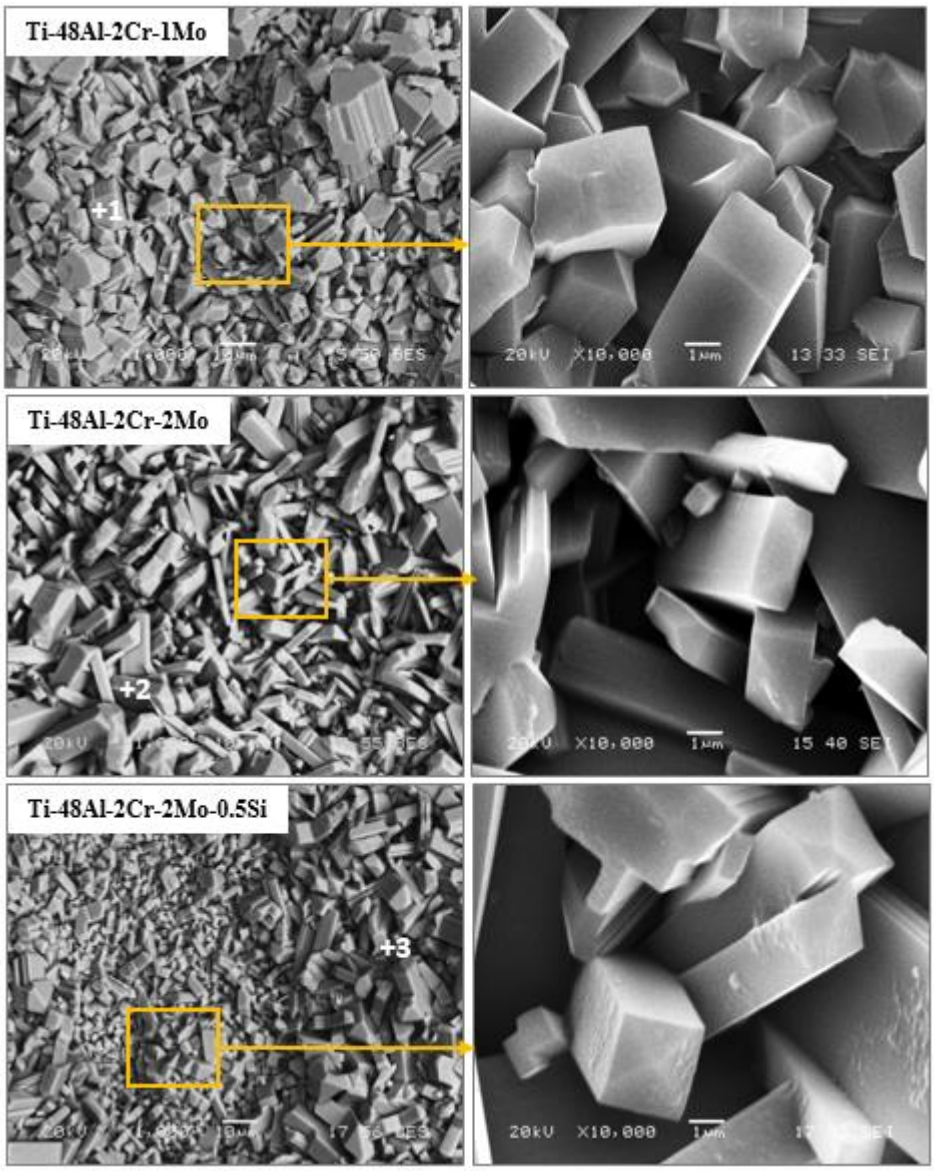
Şekil 6.19 : 900°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri

Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-10Cr'unn (Tablo 6.5.) n değerleri sırasıyla 1.08, 1.02 ve 2 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr lineer oksidasyon davranışı sergilerken Ti-48Al-10Cr parabolik oksidasyon davranışı sergilemektedir. Parabolik oksidasyon davranışına sahip olan numunenin yüzeyinde oluşmuş

oksitlerin daha yavaş büyüdüğü ifade edilebilir. İşaretli noktaların EDS analizlerine göre yüzeyde oluşmuş oksit ürünleri titanyum oksitten oluşmaktadır. Söz konusu üç numenin 900°C'de ki (Şekil 6.12 (a).) TiO_2 faz şiddetinin 800°C'ye kıyasla artması yüzeylerinde oluşmuş kaba titanyum oksit tanelerine atfedilebilir. Oksidasyon esnasında alüminyum oksidin aksine, titanyum oksit çok hızlı büyümekte ve malzeme yüzeyini sınırlı koruyuculuğa sahiptir. % at. 33 oksijenin titanyumda ("α case" olarak adlandırılır) kolayca çözünebildiği ve yüzeyin gevrekleşmesine neden olduğu bilinmektedir (Maliutina ve diğerleri, 2017).

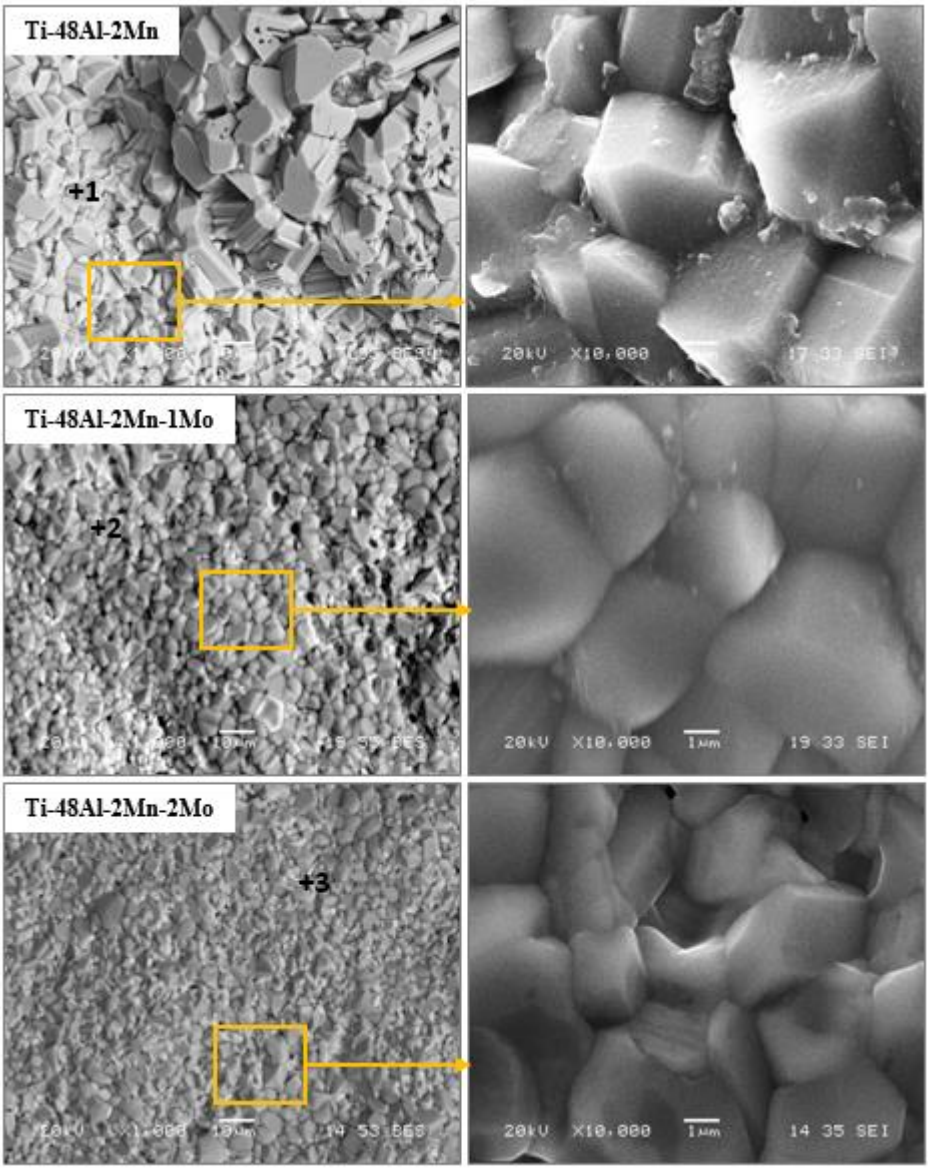
Şekil 6.20.'de 900°C'de 180 saat oksidasyon sonrası % at. Ti-48Al-2Cr-1Mo, Ti-48Al-2Cr-2Mo ve Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si bileşimli numunelere ait SEM görüntüleri ve işaretli noktaların EDS analizleri gösterilmiştir. İşaretli noktaların EDS analizleri, numunelerin yüzeylerinin titanyum oksitten oluştuğunu göstermiştir. 2Cr-1Mo ve 2Cr-2Mo ilaveli numunelerin yüzeyleri benzer morfolojiye sahip olup sütunsal şekilli titanyum oksit tanelerinden oluşmaktadır. % at. 0.5Si ilaveli numunenin yüzeyinde oksidasyonun hızlı ve daha yavaş gerçekleştiği bölgeler gözlenmiştir. Bu numune de, silisyum ilavesiz numunelere benzer bir yüzey morfolojisi sahiptir. Oksit tanelerinin enine boyutları yaklaşık 2µm olarak ölçülmüştür.

900°C'de 180 saat oksidasyon sonrası % at. Ti-48Al-2Mn, Ti-48Al-2Mn-1Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunelere ait SEM görüntüleri ve işaretli noktaların EDS analizleri Şekil 6.21.'de gösterilmiştir. % at. 2Mn ilaveli numunenin farklı hızlarda büyümüş oksitler gözlenmiştir. Yavaş büyüyen oksit tanelerinin ortalama enine boyutu yaklaşık 5 µm iken hızlı büyüyen oksitlerin ortalama enine boyutu yaklaşık 9 µm olarak tespit edilmiştir. Ayrıca oksit taneleri köşeli ve çok kenarlı bir şekle sahip olduğu yüksek büyütmedeki SEM görüntülerinden görülmüştür. 2Mn-1Mo ve 2Mn-2Mo ilaveli numunelerin yüzeylerinde oluşmuş oksit taneleri homojen dağılıma sahip olup daha küçük tane boyutuna sahiptirler. İşaretli noktaların EDS analiz sonuçları yüzeyin titanyum oksit ile örtülü olduğunu göstermiştir. Fakat bu iki numunenin yüzeylerinde oluşmuş oksitler diğerlerinden farklı olarak daha küresel şekle yakın görülmektedir. Oksit tanelerinin yanal büyümesi sonucu numune yüzeyinin daha yoğun bir morfolojiye sahip olduğu söylenebilir.



Analiz	Element (% at.)					
	Ti	Al	Cr	Mo	Si	O
1	25.6	0.9	0.2	0.1	-	73.2
2	27.3	0.5	0.1	0.2	-	71.9
3	33.4	1.6	0.6	0.2	0.3	63.9

Şekil 6.20 : 900°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri



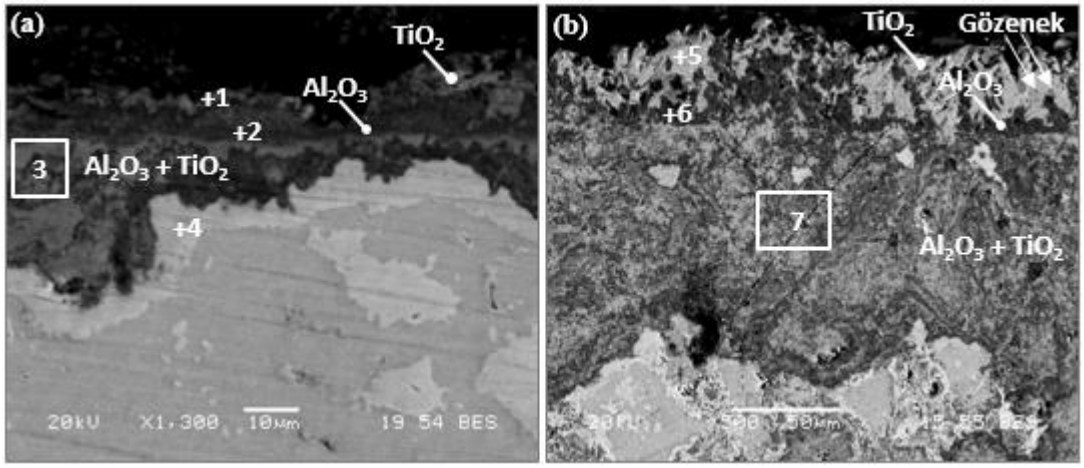
Analiz	Element (% at.)				
	Ti	Al	Mn	Mo	O
1	32.1	0.2	0.5	-	67.2
2	29.6	0.2	0.4	0.1	69.7
3	38.1	0.4	0.6	0.1	60.8

Şekil 6.21 : 900°C'de 180 saat oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri

6.6.6. Oksit filminin enine kesit incelemeleri

Numunelerin yüzeyinde oluşmuş oksit filmlerinin yapısını detaylı bir şekilde inceleyebilmek için enine kesit mikroyapı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 700°C'de 180 saat oksidasyon sonrası numunelerin yüzeyinde oluşmuş oksit film kalınlığı çok

ince olduğundan enine kesit SEM görüntüleri sunulamamıştır. 800 ve 900°C'de 180 saat oksidasyon sonrası tüm numunelere ait enine kesit mikro yapılar Şekil 6.22.-6.30.'da gösterilmiştir. Titanyum ve alüminyumun oksijene olan ilgileri birbirine yakın olduğu için oksidasyon işlemi sırasında TiO_2 ve Al_2O_3, TiAl yüzeyinde eş zamanlı olarak büyümektedir. Bu nedenle TiAl esaslı malzemelerde koruyucu bir Al_2O_3 tabakasının oluşturulması zordur, bunun yerine TiO_2 ve Al_2O_3'dan oluşan çok katmanlı tabakalar oluşmaktadır (Garip ve Ozdemir, 2019; Anada ve Shida, 1995; Pin ve diğerleri, 2016; Du, Datta, Hu ve Wu, 2007).

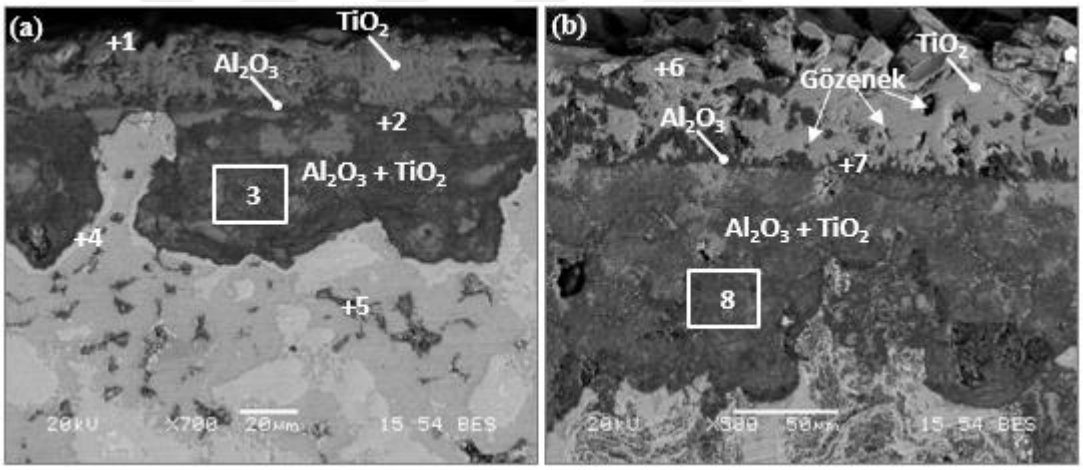


Analiz	Element (% at.)		
	Ti	Al	O
1	25.7	2.6	71.7
2	8.1	39.7	52.1
3	19.5	21.3	59.2
4	58.3	34.1	7.6
5	29.1	0.7	70.2
6	1.9	46.1	52
7	16.7	22.7	60.6

Şekil 6.22 : Ti-48Al bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

İşaretli noktaların EDS analiz sonuçlarına göre, numunelerin yüzeylerinde oluşmuş oksit filmi, en dışta TiO_2, ortada Al_2O_3 ve en içte Al_2O_3+TiO_2 tabakalarında oluşmaktadır. Aynı film yapısı diğer çalışmalarda oksidasyona maruz bırakılmış TiAl esaslı malzemelerde de gözlenmiştir (Anada ve Shida, 1995, 1996; Kim ve diğerleri, 2011; Pin ve diğerleri, 2016; Lee, 2005). Tüm numunelerin enine kesit

SEM görüntülerinde 1 ile işaretli noktanın EDS analiz sonucuna göre bu tabaka TiO_2'den oluşmaktadır (Şekil 6.22.-6.30.). En dıştaki bu TiO_2 tabakası, titanyum iyonlarının dışa doğru difüzyonuyla oluşmakta ve büyümektedir (Kim ve diğerleri, 2011). Titanyum, TiO_2'i oluşturmak için harcandığından alüminyumun aktivitesi artmakta ve TiO_2'in altında Al_2O_3 oluşmaktadır (Garip ve Ozdemir, 2019). Şekil 6.22.-6.30.'da TiO_2 tabakasının altında koyu tonda bant şeklinde yüzeye dik olarak büyüme eğilimi olan Al_2O_3 oluşumu gözlenmiştir. Oksit filminin büyümesini önemli ölçüde geciktiren Al_2O_3 tabakası, alüminyumun dışa doğru ve oksijen içe doğru difüzyonu ile büyümektedir (Park ve diğerleri, 2016). Oksit filminin büyüme hızı Ti ve Al'nin difüzyonu hızına bağlıdır. TiO_2'in gözenekli yapısı nedeniyle oksijenin difüzyon hızı titanyumunkinden çok daha fazladır. Bu nedenle en içteki TiO_2+Al_2O_3 karışım tabakanın büyümesi içe doğru oksijenin difüzyonuyla kontrol edilmektedir (Liu ve diğerleri, 2013).



Analiz	Element (% at.)			
	Ti	Al	Cr	O
1	33.1	0.7	0.2	66
2	9.2	32.2	0.1	58.5
3	15.3	24.7	0.2	59.8
4	58.3	32.9	1.3	7.5
5	13.2	41.5	1.6	43.7
6	27.6	0.3	0.1	72
7	2.3	42.5	0.5	54.7
8	14.6	28.4	0.9	56.1

Şekil 6.23 : Ti-48Al-2Cr bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

Ara yüzeyde oluşmuş Al_2O_3 tabakasının sürekli ve yoğun özelliğe sahip olmaması titanyum ve oksijen iyonlarının geçişine izin vererek en dıştaki TiO_2 ve en içteki Al_2O_3+TiO_2 tabakalarının büyümesinin devam etmesine neden olduğu düşünülmektedir. Sıcaklığın 800°C'den 900°C'ye çıkarılmasıyla iyonların hareketindeki artıştan dolayı numunelerin yüzeylerinde oluşmuş oksit film kalınlığının arttığı gözlenmiştir (Şekil 6.22.-6.30.). Özellikle % at. Ti-48Al ve Ti-48Al-2Cr (Şekil 6.22(b). ve 6.23(b).) bileşimli malzemelerin oksit film kalınlığında 900°C'de oksidasyon sonrası önemli miktarda artışın meydana geldiği gözlenmiştir. Daha önce ifade edildiği gibi bu iki malzeme 900°C'de lineer oksidasyon davranışı sergilemişti ve bu enine kesit SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ti-48Al için ortalama oksit film kalınlığı 800 ve 900°C'de sırasıyla 22 ve 152 µm olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Şekil 6.22. ve 6.23. (b) de, TiO_2 ve Al_2O_3+TiO_2 tabakalarında büyük gözenekler görülmüştür.

Oksit filmindeki gözenek oluşumu başka bir çalışmada Taniguchi ve arkadaşları tarafından da tespit edilmiştir (Haanappel, Hofman, Sunderkiitter, Glatz, Clemens ve Stroosnijder, 1997). Bu araştırmacılara göre, oksidasyonun başlangıcında oluşan TiO_2 kristalleri malzemenin yüzeyine hemen hemen dik olarak büyümekte ve sonrasında bu kristaller birbirine temas edene kadar yanal büyümeyi sürdürmeleri esnasında gözenekler oluşmaktadır. Reddy ve ark., % at. Ti-48.6 bileşimli malzemenin 1000°C'de 24 saat oksidasyon sonrası oksit film kalınlığını 200 µm olarak tespit etmişler ve oksit filminde oluşan gözenekler bu araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir. Bu yazarlar ise titanyum iyonlarının dışarı doğru hızlı bir şekilde difüzyonu sonucu gözeneklerin oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Ayrıca bu gözenekler, oksit filmi boyunca iyonların difüzyonunu kolaylaştırdığından malzemenin oksidasyon hızını da arttırıcı bir etkiye neden olmaktadır (Reddy ve diğerleri, 2001). Diğer bir etkisi ise oksit film ile martis arasındaki bütünlüğü bozmasıdır (Seo ve diğerleri, 2018).

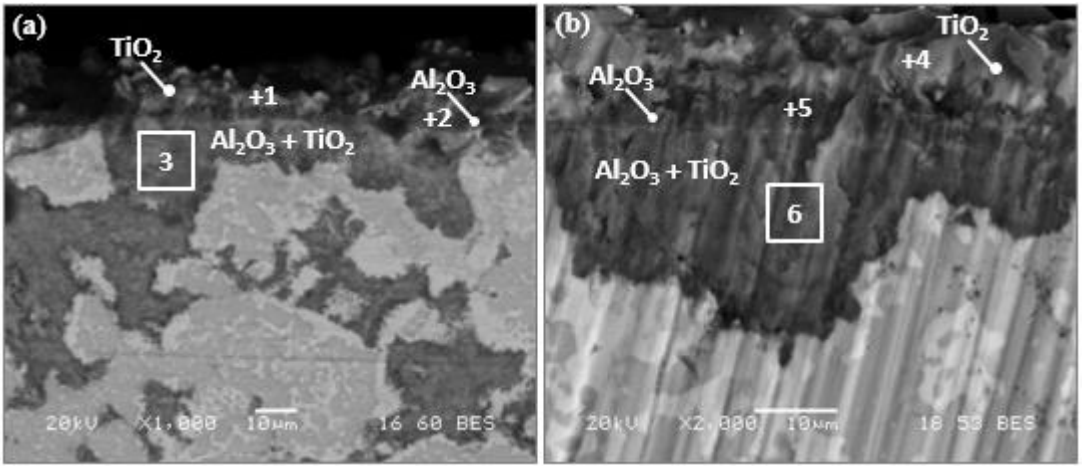
Kekare ve ark. (Kekare ve Aswath, 1997), % at. Ti-48Al-1.5Cr bileşimli malzemenin 982°C'de 100 saat süreyle oksidasyona maruz bırakmışlar ve oluşan oksit film kalınlığını 410 µm olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışma ise Ti-48Al-2Cr bileşimli

numune için ortalama oksit film kalınlığı 800 ve 900°C'de sırasıyla 72 ve 175 µm olarak tespit edilmiştir.

Bununla birlikte hem Ti-48Al hem de Ti-48Al-2Cr bileşimli malzemelerde oksit filmi ile matris ara yüzeyde gri renkli (Şekil 6.22 (a). ve 6.23 (a).) 4 ile işaretli nokta.) bir faz gözlenmiştir. Bu bölgenin noktasal EDS analiz sonucu, Şekil 2.8.'de gösterilen Ti-Al faz diyagramında Ti_3Al fazına tekabül etmektedir. Aynı gözlem diğer çalışmalarda da (Kekare ve Aswath, 1997; Du ve Dudziak, 2018), tespit edilmiş ve alüminyumun Al_2O_3'yı oluşturmak için tükenmesi nedeniyle Ti_3Al fazının oluştuğu bildirilmiştir.

800°C'de ilavesiz ve % at. 2Cr ilaveli numunelerde oluşmuş oksit film kalınlığı arasındaki büyük fark (sırasıyla 22 ve 72 µm) kromun oksijen boşluk konsantrasyonunu arttırması sonucu oksidasyonun hızlanmasına atfedilebilir. Bununla birlikte 900°C'de ilavesiz numunenin de oksidasyon hızının artmış olması oksit filminde oluşmuş gözeneklerin veya mikro çatlakların varlığından da kaynaklanabilir.

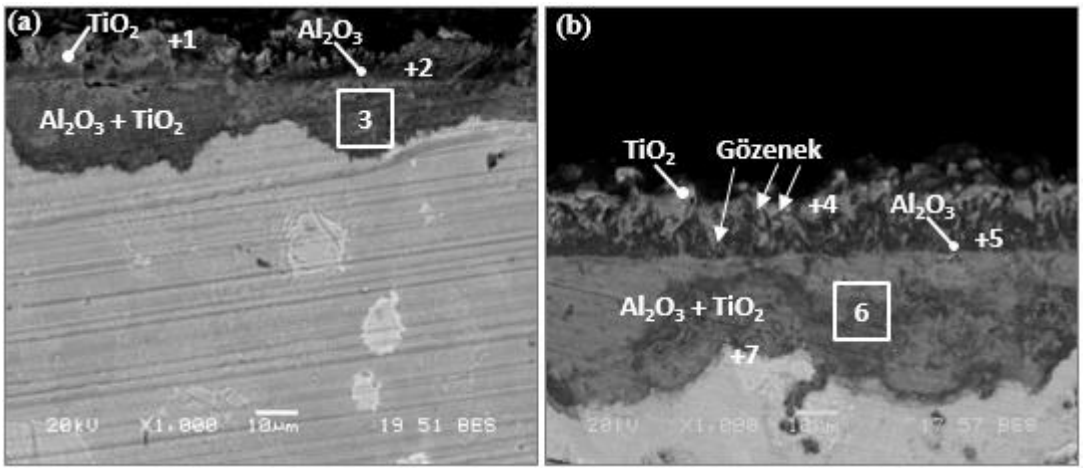
Şekil 6.24.'te % at. Ti-48Al-10Cr bileşimli numunenin 800 ve 900°C'de 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüleri gösterilmiştir. 800 ve 900°C'de oksidasyon sonrası numunelerin yüzeyinde oluşmuş oksit film kalınlığı bölgesel olarak değişmekte olup 800°C için 18 µm ve 900°C için 30 µm olarak tespit edilmiştir. Oksit film yapısı diğer numuneler ile benzer olup en içten dışa doğru TiO_2+Al_2O_3/Al_2O_3/TiO_2 tabakalarından oluşmaktadır. Wang ve ark. (Wang ve diğerleri, 1997), % at. Ti-50Al bileşimli malzemenin 900°C'de döngüsel oksidasyonu esnasında oksit filminde şiddetli parçalanma gözlemişler fakat aynı oksidasyon şartlarında % at. Ti-50Al-10Cr'de oluşmuş oksit filminde dökülme gözlememişlerdir. Bu çalışmada da Ti-48Al-10Cr'un yüzeyinde oluşmuş oksit filminde kopma ya da parçalanma gözlenmemiştir. Ayrıca % at. 2Cr ilaveli numuneye göre en dışta oluşmuş TiO_2 tabaka kalınlığının daha az olduğu görülmüş bu da % at 10Cr ilavesinin oksidasyon direncini geliştirdiğini ancak koruyucu bir Al_2O_3 tabakasının oluşması için yeterli olmadığı gözlenmiştir.



Analiz	Element (% at.)			
	Ti	Al	Cr	O
1	22.7	1.2	0.1	76
2	6.8	37.2	0.7	55.3
3	15.8	29.2	3.1	51.9
4	35.3	1.3	0.1	63.3
5	5.6	38.8	2.2	53.4
6	11.2	30.6	2.6	55.6

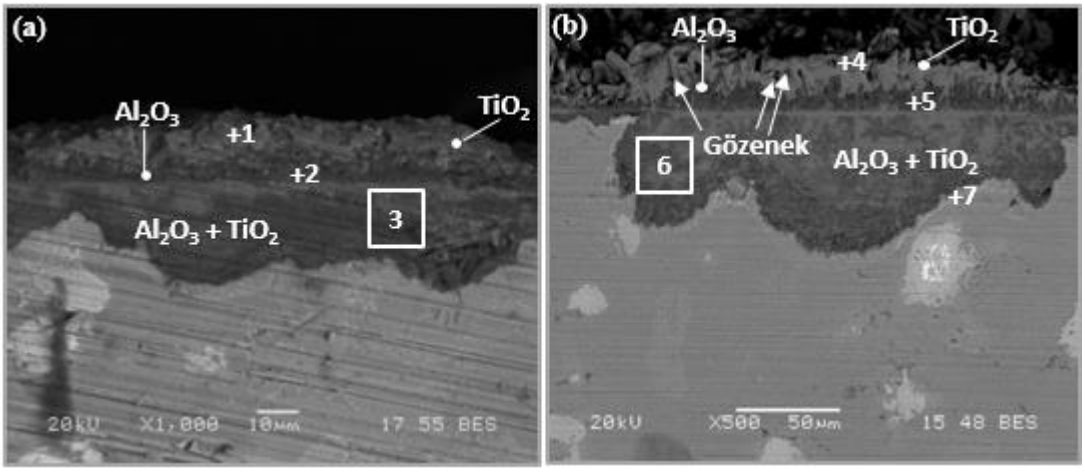
Şekil 6.24 : Ti-48Al-10Cr bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

% at. Ti-48Al-2Cr-(1-2)Mo bileşimli numunenin 800 ve 900°C'de oksidasyon sonrası oluşmuş oksit film yapısı benzer olarak üç farklı bölgeden oluşmaktadır (Şekil 6.25. ve 6.26.). EDS analiz sonuçlarına göre bu bölgeler en dıştan başlayarak $TiO_2/Al_2O_3/Al_2O_3+TiO_2$ yapılarından oluşmaktadır. % at. 1Mo ilaveli numunenin oksit film kalınlığı sıcaklık artışıyla birlikte 28.6'dan 47.4 µm'ye ulaşmışken % at. 2Mo ilaveli numunenin ise 24.5'ten 51 µm'ye ulaştığı tespit edilmiştir. 2Cr-(1-2)Mo ilaveli numuneler, ilavesiz ve sadece Cr ilaveli numuneler ile kıyaslandığında yüzeylerinde oluşmuş oksit filminin daha yoğun ve daha az gözeneğe sahip olduğu görülmüştür.



Analiz	Element (% at.)				
	Ti	Al	Cr	Mo	O
1	24.6	0.9	0.1	0.1	74.3
2	11.2	31.3	0.5	0.2	56.8
3	18.9	23.4	0.4	0.2	57.1
4	29.8	0.6	0.1	0.1	69.4
5	7.2	36.4	0.3	0.2	55.9
6	20.1	18.8	0.6	0.4	60.1
7	56	33.9	1.4	3.6	5.1

Şekil 6.25 : Ti-48Al-2Cr-1Mo bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

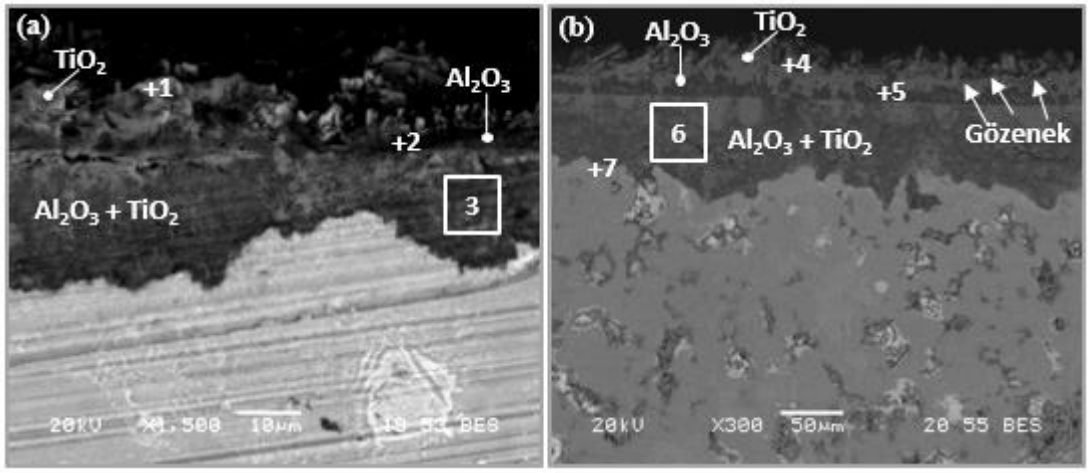


Şekil 6.26 : Ti-48Al-2Cr-2Mo bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

Şekil 6.26: (Devamı)

Analiz	Element (% at.)				
	Ti	Al	Cr	Mo	O
1	29.8	0.7	0.2	0.2	69.1
2	2.1	38.6	0.3	0.2	58.8
3	17.6	24.4	0.4	0.5	57.1
4	32.1	0.5	0.1	0.1	67.2
5	1.3	47.1	0.3	0.1	51.2
6	19.5	22.1	0.8	0.3	57.3
7	47.5	36.1	2.1	6.7	4.5

% at. Ti-48Al bileşimli malzemeye % at. 2Mo ilavesiyle en dışta ki TiO_2 tabakasının altında bir Al_2O_3 tabakası oluştuğu ve bu koruyucu tabaka sayesinde TiO_2'in büyümesi engellendiği bildirilmiştir. Aynı zamanda Mo ilavesiyle birlikte malzemede oksijen çözünürlüğünün de azaldığı gözlenmiş ve oksijen çözünürlük değerleri % at. Ti-48Al için 0.9 iken Ti-48Al-2Mo için 0.55 olduğu bildirilmiştir (Anada ve Shida, 1995). Bu çalışmada özellikle 900°C'de Al_2O_3 oluşumunun daha belirgin olduğu Şekil 6.25 (b). ve 6.26 (b). den görülmektedir. 900°C'de, 2Cr-1Mo ilaveli numune için ortalama Al_2O_3 tabaka kalınlığı 3.1 µm iken 2Cr-2Mo ilaveli numune için bu değer 8 µm olarak tespit edilmiştir. Ayrıca molibden ilavesinin TiO_2'de oksijen boşluk konsantrasyonunu azalttığı bundan dolayı malzemenin oksidasyon direncinin arttığı düşünülmektedir. % at. Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si bileşimli numunenin ortalama oksit film kalınlığı 800 ve 900°C için sırasıyla 27 ve 77 µm olarak Şekil 6.27 (a,b). den tespit edilmiştir. 900°C'de oluşmuş ortalama Al_2O_3 tabaka kalınlığı ise 9.4 µm olarak tespit edilmiştir. Ayrıca nispeten homojen bir oksit film kalınlığı gözlenmiştir.



Analiz	Element (% at.)					
	Ti	Al	Cr	Mo	Si	O
1	33.8	1.4	0.1	0.1	0.1	64.5
2	2.2	35.8	0.3	0.5	0.2	61
3	17.7	26.5	0.6	0.3	0.3	54.6
4	30.1	0.3	0.1	0.1	0.1	69.3
5	0.8	42.9	0.2	0.1	0.1	55.9
6	20.2	23.8	0.5	0.6	0.4	54.5
7	51.4	35.5	1.8	5.9	0.2	5.2

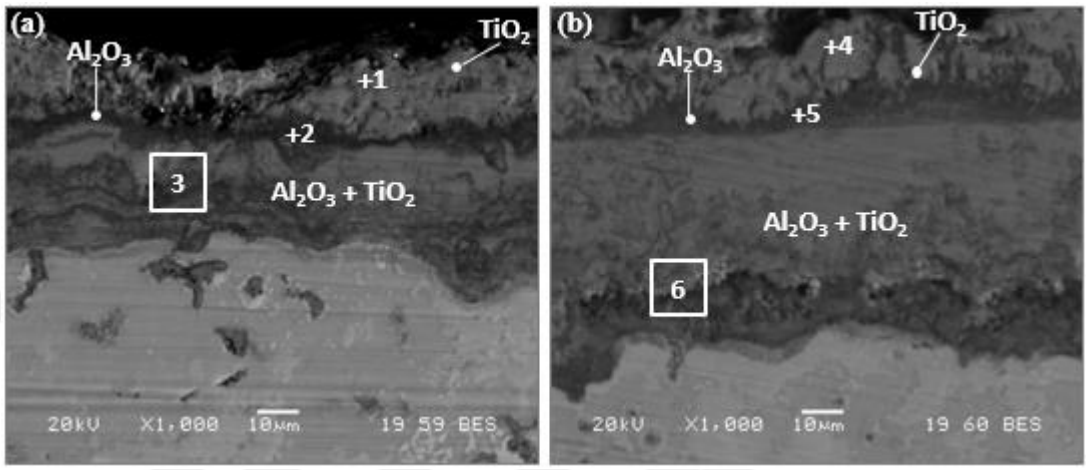
Şekil 6.27 : Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

Silisyum ilavesi, TiAl esaslı intermetalliklerin yüzeyinde oluşan TiO_2 kristallerini incelterek yoğun bir TiO_2 tabakasının oluşumuna yol açmaktadır. Dolayısıyla oksijenin malzemenin içine girişini sağlayan boşluklar elimine edilmektedir (Dai ve diğerleri, 2016). Koruyucu bir Al_2O_3 tabakasının oluşumunu teşvik etmek için yüksek miktarda (% at. 15) silisyum içeriğine ihtiyaç vardır (Hui-ren ve diğerleri, 2008), fakat yüksek miktarda silisyum içeriği matrisin kırılganlığına neden olmaktadır (Lee, 2005).

2Cr-(1-2)Mo ve 2Cr-2Mo-0.5Si ilaveli numunelerin oksit filmi ile matris ara yüzeyinde molibden içeriği zengin Ti_3Al fazı EDS analiz vasıtasıyla tespit edilmiştir (Şekil 6.25.-6.27 (b). 7 ile işaretli nokta.). Benzer gözlem diğer araştırmacılar tarafında da tespit edilmiştir (Wua ve diğerleri, 2016; Shida ve Anada, 1995,1996; Kim, Seo, Saari, Sawatzky ve Kim, 2011). Mo elementinin difüzyon katsayısı titanyum alaşımlarında oldukça küçüktür ayrıca termodinamik kararlılığından dolayı

molibden oksit/ matris ara yüzeyinde birikme eğilimindedir (Seo ve diğerleri, 2010; Mishinve Herzig, 2000).

Ti-48Al-2Mn bileşimli numunenin 800 ve 900°C'de 180 saat oksidasyon sonrası oluşmuş oksit film yapısı Şekil 6.28 (a,b). de gösterilmiştir.



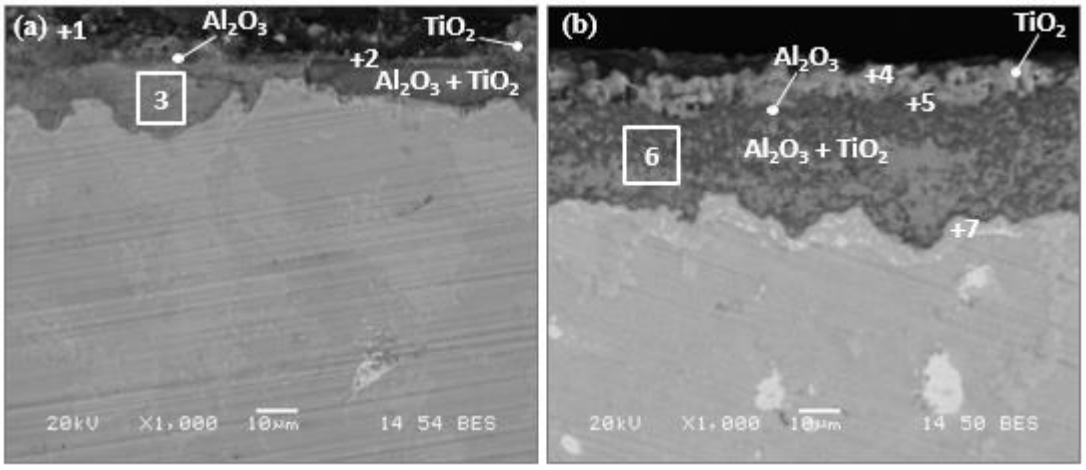
Analiz	Element (% at.)			
	Ti	Al	Mn	O
1	27.3	0.8	0.1	71.8
2	5.4	33.1	0.4	61.1
3	18.8	25.2	0.9	55.1
4	31.3	1.1	0.1	67.5
5	3.6	36.8	0.5	59.1
6	20.2	19.6	0.9	59.3

Şekil 6.28 : Ti-48Al-2Mn bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

800 ve 900°C'de oluşmuş ortalama oksit film kalınlığı sırasıyla 51.5 ve 76.5 olarak tespit edilmiştir. 900°C'de oluşmuş oksit film kalınlığı Ti-48Al-2Cr'nin yarısından daha az olduğu SEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Shida ve Anada (Shida ve Anada, 1996), % at. Ti-48Al-1.5Mn'ın 900°C'de 100 saat oksidasyon sonrası yüzeyde oluşmuş oksit film kalınlığının 250 µm olduğunu bildirmişlerdi. Bir başka çalışmada ise % at. Ti-48Al-1.4Mn bileşimli malzemenin 982°C'de 100 saat oksidasyon sonrası oksit filminde çatlağın gözlendiği ve oksit film kalınlığının 420 µm olduğu bildirilmiştir (Kekare ve Aswath, 1997). Lee (Lee, 2005), % at. Ti-47Al ve Ti-47Al-1Mn bileşimli malzemelerin 1000°C'de oksidasyon testini gerçekleştirmiş ve Mn ilaveli malzemenin daha zayıf oksidasyon direnci sergilediğini

tespit etmiştir. Ti^{+4} den daha düşük değerlik elektrona sahip Mn^{+2} ya da Mn^{+3} ün oksit filminde çözünmesi sonucu elektro nötrlüğün sağlanması gerektiğinden oksijen boşluk ve ara yer titanyum iyon konsantrasyonu artmakta ve böylece TiO_2'nin büyüme hızı artmaktadır. Mn ilavesinin zararlı etkisi nedeniyle malzemenin oksidasyon direncini azalttığı Lee tarafından ileri sürülmüştür (Kekare ve Aswath, 1997). Şekil 6.28 (b). de, karışım oksit tabakasın altında gözenekli morfolojiye sahip bir bölge görülmüştür. Bu gözenekli morfolojiye sahip bölgenin oksijenin içeri doğru difüzyonunu kolaylaştırdığından malzemenin oksidasyon hızını arttırıcı etkiye neden olduğu düşünülmektedir.

Ti-48Al-2Mn-1Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunelerin 800 ve 900°C'de 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüleri Şekil 6.29.-6.30.'da gösterilmiştir. Diğer numunelerin oksit film yapısına benzer olarak $TiO_2/Al_2O_3/Al_2O_3+TiO_2$ tabakaları EDS analiz vasıtasıyla tespit edilmiştir. % at. 1Mo ilaveli numune için 800 ve 900°C'de oluşmuş ortalama oksit film kalınlığı sırasıyla 21.5 ve 39 µm olarak tespit edilmiştir. Molibden ilavesiyle 800 ve 900°C'de oluşmuş oksit film kalınlığının azaldığı görülmüştür. Şekil 6.7 (b ve c). de gösterilen ağırlık değişim grafiklerinin oksit film kalınları ile tutarlı olduğu söylenebilir. % at. 2Mo ilaveli numunenin oksit film kalınlığı 800°C için 10 µm iken 900°C için bu değer 22.5 µm olarak belirlenmiştir. 2Cr-(1-2)Mo ilaveli numunelerde tespit edilen molibden içeriği zengin Ti_3Al fazı bu numunelerde (Şekil 6.29 (b). ve 6.30 (b). 7 ile işaretli bölge) de gözlenmiştir.

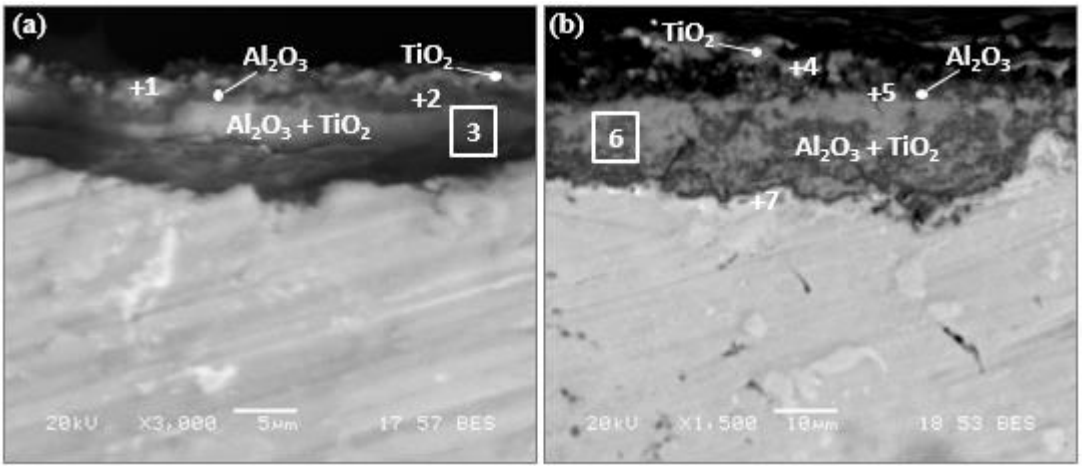


Şekil 6.29.: Ti-48Al-2Mn-1Mo bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

Şekil 6.29: (Devamı)

Analiz	Element (% at.)				
	Ti	Al	Mn	Mo	O
1	25.6	3.7	0.3	0.1	70.3
2	4.3	33.6	0.4	0.3	61.4
3	22.6	19.4	0.3	0.4	57.3
4	29.5	1.8	0.2	0.1	68.4
5	2.9	37.5	0.3	0.3	59
6	17.2	24.1	0.5	0.4	57.8
7	46.6	36.3	1.6	8.7	6.8

Ti-48Al-2Cr-(1-2)Mo ve Ti-48Al-2Mn-(1-2)Mo bileşimli malzemelerin ağırlık değişim grafikleri, yüzey morfolojileri ve enine kesit mikro yapıları göz önünde bulundurulduğunda Mn ilaveli malzemelerin daha iyi oksidasyon direnci sergilediği ifade edilebilir. Bu sonuca benzer bir yaklaşım başka bir çalışmada da (Kim ve diğerleri, 2011) görülmüştür. % at. Ti-48Al-2Cr-2Nb ve Ti-48Al-2Mn-2Nb bileşimli malzemelerin 800°C'de oksidasyon davranışları incelenmiş ve Mn ilaveli malzemenin daha üstün oksidasyon direncine sahip olduğu gözlenmiştir. TiAl-Nb-X alaşımının 800°C'de yüksek sıcaklık uygulamasında kullanılan bir malzeme olduğu düşünülürse, kromdan ziyade manganın alaşım elementi olarak tercih edilmesinin daha uygun olacağı ifade edilmiştir (Kim ve diğerleri, 2011).



Şekil 6.30 : Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunenin 180 saat oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

Şekil 6.30 : (Devamı)

Analiz	Element (% at.)				
	Ti	Al	Mn	Mo	O
1	28.4	6.6	0.4	0.3	64.3
2	8.3	31.2	0.3	0.2	60
3	16.5	26.4	0.5	0.6	56
4	24.4	5.8	0.4	0.1	69.3
5	5.9	36.2	0.2	0.1	57.6
6	16.4	20.4	0.1	0.2	62.9
7	39.6	36.3	1.3	5.7	17.1

Ayrıca titanyum alüminidlerin oksidasyon davranışına molibdenin niyobyuma göre daha az etkisinin olduğu bildirilmiştir (Haanappela, Clemensb ve Stroosnijder, 2002). Bir başka çalışmada (Shida ve Anada, 1996). ise % ağ. 2Mo ve % ağ. 2Nb ilavelerinin benzer etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Alaşım elementlerinin TiAl esaslı malzemelerin oksidasyon davranışlarına etkileriyle ilgili bir çalışmada ise alaşım elementlerinin etki dereceleri; Mo>Nb>Si şeklinde ifade edilmiştir (Ostrovskaya ve diğerleri, 2018). Aynı zamanda alaşım elementi miktarı TiAl'in oksidasyon kinetiklerini ve yüzeyinde oluşan oksit film yapısını belirlemektedir (Naveed ve diğerleri, 2017). Yüksek miktarda Nb ilavesi, malzemenin oksidasyon direncini azaltan $TiNb_2O_7$, $AlNbO_4$ ve Nb_2O_5 fazlarının oksit filminde oluşumuna neden olmaktadır (Fergus, 2002).

Bir metalin/alaşımın oksidasyon mekanizmasını tanımlatabilmek için oksit filmi boyunca taşınan hem difüze olan yükler hem de difüzyon mekanizması belirlenmelidir (Sefer, 2016). Titanyum alüminidlerde oksit filmi belirli bir kalınlığa ulaştığında oksidasyon hızı, oksijen ve metal iyonlarının TiO_2 tabakası içindeki difüzyonuyla kontrol edilmektedir. Aynı zamanda metal iyon boyutlarının difüzyon hızı üzerinde önemli bir etkisinin olduğu bilinmektedir. Küçük yarıçapa sahip olan katyonlar oksit filminde daha kolay difüze olmaktadırlar (Zhao, Xu, Tang ve Gong, 2007). Mo^{+6}, Cr^{+3}, Mn^{+2}, Si^{+4}, Al^{+3}, Ti^{+4} iyonların yarı çapları sırasıyla 0.650, 0.615, 0.46, 0.40, 0.535 ve 0.605 Å dur ("Environmental,Chemistry & Hazardous Materials News,Careers & Resources", 2018). Görüldüğü üzere molibden en büyük iyon yarı

çapına sahiptir. Bu nedenle molibden oksit/matris ara yüzeyinde (Şekil 6.26 (b), 6.27 (b), 6.29 (b) ve 6.30 (b).) birikme eğiliminde olduğu düşünülmektedir.

TiAl esaslı malzemelerin yüksek sıcaklıktaki oksidasyon davranışları yüzeylerinde oluşmuş oksit filminin koruyuculuk özelliğine bağlıdır. Maalesef, TiAl esaslı malzemelerin oksit filmi yeterli koruma özelliğine sahip olmayan TiO_2+Al_2O_3 karışımından oluşmaktadır. Al_2O_3 içinde oksijenin difüzyonu çok yavaş olduğundan oksit filmindeki Al_2O_3, oksijenin malzemenin içine girmesini engellemektedir. Bu nedenle TiO_2+Al_2O_3 karışımından oluşan oksit filminde, oksijen tercihli olarak TiO_2 boyunca malzeme içine taşınmaktadır (Vojtech, Popela, Kubásek, Maixner ve Novák, 2011).

Stokiyometrik olmayan TiO_{2-x}, n tipi bir yarı iletken olup sıcaklığa ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak x ~0.008'e kadar değişebileceği bildirilmiştir (Sefer, 2016). Kofstad'a göre TiO_2'nin kusurlu yapısı hem oksijen boşluklarından hem de Ti^{+3} ve Ti^{+4} arayer titanyum katyonlarından oluşmaktadır (Kekareve Aswath, 1997; Yoshihara ve Miura, 1995). Genel olarak, ara yer titanyum iyonları yüksek sıcaklıklarda ve oksijen aktivitesi düşük olduğunda etkili olurken oksijen boşlukları düşük sıcaklıklarda ve oksijen aktivitesi yüksek olduğunda önem arz etmektedir. Bu esasa dayanarak, oksit büyüme mekanizması TiO_2 içinde ara yer titanyum iyonlarının dışa doğru ve oksijen boşluklarının içe doğru hareketiyle açıklanabilir. Oksit filminin büyüme yönünün matrise doğru olduğunu vurgulamak önemlidir, oksit filmi büyüdükçe oksit/metal ara yüzeyi sürekli olarak metale doğru hareket etmektedir (Sefer, 2016). Tüm numunelerde oluşmuş oksit filminin enine kesit SEM görüntülerinden, Al_2O_3+TiO_2 tabakasının sıcaklığın artışıyla birlikte matrise doğru büyüdüğü görülebilir (Şekil 6.22-6.30.). Aynı zamanda karışım oksit tabakasının kalınlığının diğer tabakalara kıyasla daha fazla olması tüm oksit film kalınlığının bu tabaka tarafından kontrol edildiği düşüncesini oluşturmaktadır.

TiO_2 oluşumu aşağıdaki (Eşitlik 6.1) reaksiyon ile ifade edilebilir (Zhao ve diğerleri, 2016):

$$TiO_2 = TiO_{2-x} + \frac{x}{2} O_2\,(g) \qquad (6.1)$$

Oksijen boşluk oluşumu Kroger-Vink notasyonu kullanılarak aşağıdaki gibi (Denklem 6.2) yazılabilir (Skott, 2013; Kekareve Aswath, 1997):

$$O_O = V_{\ddot{O}} + \frac{1}{2} O_2 + 2e' \quad (6.2)$$

Burada O_O, TiO_2 kafesinde bulunan oksijen anyonunu, $V_{\ddot{O}}$ bir oksijen boşluğunu ve e' ise bir elektronu temsil etmektedir. Titanyumdan daha fazla değerlik elektrona sahip herhangi bir alaşım elementi ilavesi, TiO_2 kristalinde kafes noktalarında bulunan titanyumun yerini alması durumunda elektronötrlüğün korunabilmesi için oksijen boşluk konsantrasyonun azalması beklenmektedir. Dolayısıyla TiO_2'ninde büyüme hızı yavaşlamış olacaktır (Kekareve Aswath, 1997; Yoshihara ve Miura, 1995; Zhao ve diğerleri, 2016).

Mo^{+6} nın TiO_2 kafesine Ti^{+4} ile yer değiştirmesi, aşağıdaki reaksiyon sonucu oksijen boşluğu konsantrasyonunu azaltmaktadır:

$$MoO_3 + V_{\ddot{O}} = Mo^{\cdot\cdot}_{Ti} + 3O_O \quad (6.3)$$

$$MoO_3 = Mo^{\cdot\cdot}_{Ti} + 2e' + 2O_O + \frac{1}{2} O_2\,(g) \quad (6.4)$$

$Mo^{\cdot\cdot}_{Ti}$, Mo^{+6} iyonun Ti^{+4} ile yer değiştirmesi sonucu ortaya çıkan fazladan +2 yükü ifade etmektedir. Reaksiyonun her iki tarafındaki net yük eşit olmak zorunda olduğundan +2 yük ya oksijenin malzemenin içine taşınmasında önemli rol oynayan oksijen boşluklarının giderilmesiyle (Eşitlik 6.3.) ya da negatif yüklü elektronların oluşmasıyla (Eşitlik 6.4.) telafi edilmelidir. Sonuç olarak molibden ilavesi, TiO_2'nin büyümesini engelleyen bir role sahiptir. Wu ve ark.(Wua ve diğerleri, 2006), molibden ilavesinin TiAl esaslı malzemelerin oksidasyon direncine katkıda bulunduğunu bildirmişlerdir. Bunun aksine, titanyumdan daha küçük değerlik elektronsa sahip olan kromun eklenmesi sonucu oksijen boşluğu oluşmakta ve TiO_2'nin büyüme hızı artmaktadır. Krom ilavesiyle meydana gelebilecek reaksiyonlar (Kekareve Aswath, 1997):

$$Cr_2O_3 = 2Cr'_{Ti} + V_{\ddot{O}} + 3O_O \quad (6.5)$$

$$Cr_2O_3 + 2e' + \frac{1}{2} O_2\,(g) = 2Cr'_{Ti} + 4O_O \quad (6.6)$$

$2Cr_{Ti}^{/}$, Cr^{+3} iyonun Ti^{+4} ile yer değiştirmesi sonucu ortaya çıkan -1 yükü ifade etmektedir. Bu negatif yük, ya oksijen boşluklarının oluşmasıyla (Eşitlik 6.5.) ya da elektronların yok edilmesiyle telafi edilmektedir. Eşitlik 6.5'te görüldüğü üzere, reaksiyonun her iki tarafındaki yük dengesinin korunabilmesi için iki Cr^{+3} katyonunun Ti^{+4} ile yer değiştirmesi sonucu bir oksijen boşluğu oluşmaktadır. Oksijen boşluk konsantrasyonundaki artış TiAl esaslı malzemelerin oksidasyon hızının artmasına neden olmaktadır. Düşük miktarlarda ilave edilen kromun oksidasyon direnci üzerindeki zararlı etkisi oksijen boşluklarının oluşumuyla ilişkilidir. Ayrıca ilave edilen elementlerin yararlı veya zararlı olup olmadığı kimyasal bileşim, mikro yapı, ilave edilen elementin miktarı ve malzemenin maruz kalma sıcaklığı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Wua ve diğerleri, 2006). TiAl esaslı malzemelerin oksidasyon direnci, yüzeylerinde yoğun ve koruyucu özelliğe sahip Al_2O_3 oluşumu ile artmaktadır (Brotzu ve diğerleri, 2014; Garip ve Ozdemir, 2019). Alüminyumun oksit/metal ara yüzeyine doğru difüzyonu oksijenin içeri doğru difüzyonundan daha hızlı olduğunda malzemenin yüzeyinde koruyucu bir Al_2O_3 filmi oluşmaktadır (Sun ve diğerleri, 2018). Diğer taraftan, yüzeyde koruyucu bir Al_2O_3 filmi oluşturmak için kritik Al konsantrasyonuna ihtiyaç vardır (Brotzu ve diğerleri, 2014). Wagner'ın teorisine göre, Al_2O_3 filmi oluşabilmesi için gerekli minimum Al miktarı aşağıdaki eşitlik vasıtasıyla hesaplanabilir (Sun ve diğerleri, 2018; Chena ve diğerleri, 2018; Liu, Li, Liu, Zhang, Jiangve Zou, 2010; Guo, Jia, Kong, Zhang, Liu ve Zhang, 2017):

$$N_{Al,min} = \left(\frac{\pi\, g^{*}\, N_o^s\, D_o V_m}{2v\, D_{Al}\, V_{OX}} \right)^{1/2} \tag{6.7}$$

Burada, N_{Al} Al_2O_3 filmini oluşturmak için gerekli Al miktarı, v stokiyometrik sabit, g^{*} film içindeki oksit çökeltilerinin kritik hacimsel oranı, D_O oksijenin difüzyon katsayısı, D_A alüminyumun difüzyon katsayısı, N_o^s yüzeydeki oksijen konsantrasyonu, V_M metalin molar hacmi, V_{OX} oksidin molar hacmidir. Alümina oluşturmak için ihtiyaç duyulan Al miktarı, Eşitlik 6.7'de verilen birçok parametre tarafından etkilenmektedir. Eşitlik 6.7'ye göre alaşımın yüzeyinde koruyucu bir Al_2O_3 filmi oluşturmak için gerekli kritik N_{Al} konsantrasyonu D_{Al}' nin artışıyla ya da D_O'ın azalmasıyla azalmaktadır. Oksijen kısmi basıncı azaltılarak malzemenin içine

doğru oksijen akışı azaltılabilir (Lutz, 2009). Al içeriği kritik değeri (N_{Al}) geçtiğinde ve oksit hacmi kritik hacim oranından (g^*) büyük olduğunda oksit taneleri birbirlerine temas edene kadar yanal olarak büyümeye devam eder ve sonunda sürekli bir oksit filmi oluşur (Sun ve diğerleri, 2018). Ayrıca açık hava koşullarında ikili TiAl alaşımlarında koruyucu bir Al_2O_3 filmi oluşturmak için yaklaşık % at. 60-70 alüminyumun gerektiğini diğer çalışmalarda bildirilmiştir (Kim ve diğerleri, 2014; Zhao ve diğerleri, 2014; Naveed ve diğerleri, 2017).

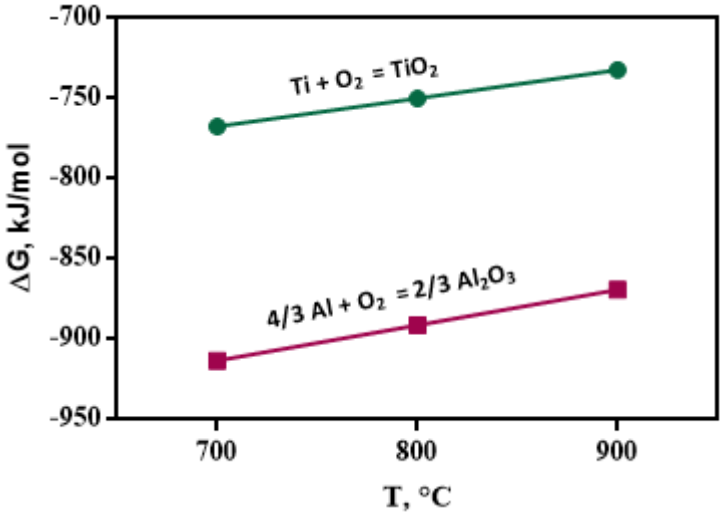
6.6.7. Termodinamik ve kinetik açıdan oksidasyon

Metalik malzemeler yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında yeterli hizmet ömrünü sağlayabilmeleri için yüzeylerinde Al_2O_3 veya Cr_2O_3 gibi sürekli ve koruyucu bir oksit filmi oluşturmaları gerekmektedir. Koruyucu bir oksit filmi genellikle çok yüksek termodinamik kararlılığa ve çok yavaş kinetik büyüme hızı ile karakterize edilmektedir (Garip ve Ozdemir, 2019). Bu çalışmada ki TiAl esaslı intermetalik malzemeler 700-900°C sıcaklıklara maruz bırakılmış ve faz analiz sonuçlarına göre malzemelerin yüzeylerinde TiO_2 ve Al_2O_3 oluşmuştur. Aşağıda TiO_2 ve Al_2O_3'e ait oluşum reaksiyonları(Denklem 6.8-9) verilmiştir:

$$Ti_{(s)} + O_{2(g)} = TiO_{2(s)} \tag{6.8}$$

$$2\ Al_{(s)} + \frac{3}{2}\ O_{2(g)} =\ Al_2O_{3(s)} \tag{6.9}$$

Mevcut çalışmadaki döngüsel oksidasyon deneyleri, klasik termodinamik prensiplerine göre sabit sıcaklık ve basınçta yapıldığından Gibbs serbest enerjisinin değişimi, kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşme olasılığını açıklamak için en etkili kriterdir (Wei, Huang, Li, An, ve Geng, 2018). 6.8-6.9 Eşitlikleri için 700-900°C sıcaklıkları arasındaki Gibbs serbest enerji değişimi HSC Chemistry 6.0 programı ile hesaplanmış ve Şekil 6.31'de gösterilmiştir. Reaksiyonların ΔG değerinin negatif olması oksidasyon esnasında gerçekleşmesinin termodinamik olarak mümkün olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.31 : 700-900°C'de oksidasyon reaksiyonları için HSC Chemistry 6.0 programı vasıtasıyla hesaplanan Gibbs serbest enerji diyagramı

0.21 atm. oksijen kısmi basıncı altında Al_2O_3 ve TiO_2 oluşturmak için gerekli minimum Al ve Ti aktiviteleri aşağıdaki denklemlere göre hesaplanabilir (Datta ve diğerleri, 2007; Du ve Dudziak, 2018) :

$$\Delta G^{o}_{TiO_2,T} = -910{,}000 + 173T \quad (6.10)$$

$$\Delta G^{o}_{Al_2O_3,T} = -1676{,}000 + 320T \quad (6.11)$$

$$\Delta G^{o}_{TiO_2,T} = -RT \ln K_{TiO_2} = -RT \ln \frac{a_{TiO_2}}{a_{Ti} \cdot Po_2} \quad (6.12)$$

$$\Delta G^{o}_{Al_2O_3,T} = -RT \ln K_{Al_2O_3} = -RT \ln \frac{a_{Al_2O_3}}{(a_{Al})^2 \cdot (Po_2)^{3/2}} \quad (6.13)$$

ΔG^{o}_{T} reaksiyonların standart serbest enerjileri (J/mol), T kelvin cinsinden sıcaklık, K_{TiO_2} ve $K_{Al_2O_3}$ reaksiyonların denge sabitleri ve R gaz sabitidir. 700-900°C sıcaklık aralığında TiO_2 ve $A1_2O_3$'ü oluşturmak için minimum Ti ve Al aktiviteleri hesaplanmış ve sonuçları Tablo 6.7.'de listelenmiştir. TiO_2'i oluşturmak için gerekli minumum titanyum aktivite değerinin Al_2O_3 oluşumu için gerekli minimum alüminyum aktivite değerinden daha küçük olduğu Tablo 6.7.'den görülebilir.

Tablo 6.7: 700-900°C sıcaklık aralığında Al_2O_3 ve TiO_2 oluşturmak için gereken minimum Al ve Ti aktiviteleri.

Aktivite	700°C	800°C	900°C
a_{Al}	7.51×10^{-37}	1.17×10^{-32}	3.54×10^{-29}
a_{Ti}	7.25×10^{-40}	2.61×10^{-35}	1.55×10^{-31}

Du ve ark., 750, 850 ve 950°C sıcaklıklarında TiO_2 ve $A1_2O_3$'ü oluşturmak için gerekli minimum Ti ve Al aktivitelerini hesaplamışlar ve bu çalışmada elde edilen sonuçlara benzer olarak titanyum aktivitesini daha düşük hesaplamışlardır. Alaşım elementi olarak ilave ettikleri W ve Si'un Ti ve Al'un aktivitelerini önemli derecede etkilemediğini göz önünde bulundurarak malzemenin yüksek sıcaklıkta oksitleyici bir ortama maruz kaldığında yüzeyinde tercihli olarak TiO_2'in oluşacağını bildirmişlerdir (Du ve Dudziak, 2018). Aynı zamanda, TiO_2 ve Al_2O_3 oluşumu kinetik faktörden de etkilendiğinden (Datta ve diğerleri, 2007) oksidasyon esnasında hangi oksidin daha hızlı oluşucağını belirleyebilmek için kinetik hesaplamalar göz önünde bulundurulmalıdır. Mishin ve ark. (Mishin ve Herzig, 2000) çalışmasındaki veriler kullanılarak TiAl içindeki Ti ve Al'a ait difüzyon katsayısı hesaplanabilir:

$$D_{Ti/TiAl} = 1.43 \times 10^{-6}\ m^2/s \exp\left[\frac{-250\ kJ/mol}{RT}\right] \quad (6.14)$$

$$D_{Al/TiAl} = 2.11 \times 10^{-2}\ m^2/s \exp\left[\frac{-358\ kJ/mol}{RT}\right] \quad (6.15)$$

Tüm test sıcaklıkları için Ti ve Al'un TiAl içinde hesaplanan difüzyon katsayı değerleri Tablo 6.8.'de listelenmiştir. Örneğin 800°C'de titanyumun malzeme içindeki difüzyonu alüminyuma göre 12 kat daha fazladır. Termodinamik ve kinetik hesaplama sonuçları, bu çalışmadaki numunelerin yüksek sıcaklıkta oksidasyona maruz kaldıklarında TiO_2 oluşumunun daha hızlı olcağını göstermektedir. Şekil 6.22.-6.30.'da ki numunelerin enine kesit SEM görüntülerinden TiO_2'in daha hızlı büyüyerek en dış yüzeyi kapladığı görülebilir.

Tablo 6.8: Sıcaklığa bağlı olarak titanyum ve alüminyumun TiAl içinde difüzyon katsayıları.

Sıcaklık (°C)	$D_{Ti/TiAl}$ (m^2/s)	$D_{Al/TiAl}$ (m^2/s)
700	5.33×10^{-20}	1.24×10^{-21}
800	9.6×10^{-19}	7.8×10^{-20}
900	1.04×10^{-17}	2.38×10^{-18}

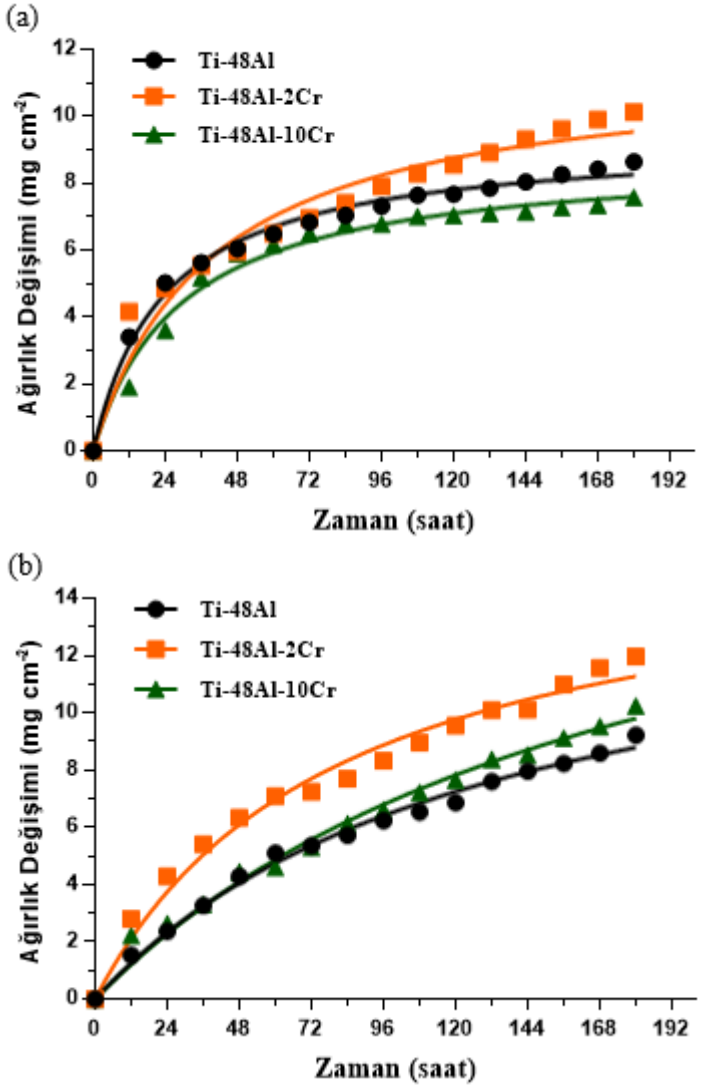
6.7. TiAl Esaslı İntermetaliklerin Sıcak Korozyon Davranışları

Titanyum alüminidlerin ve titanyum alaşımlarının mekanik özelliklerini ve oksidasyon dirençlerinin geliştirilmesiyle ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Rubacha, Godlewska ve Mars, 2017). Fakat bu malzemelerin tuz içeren ortamlardaki sıcak korozyon davranışlarıyla ilgili çok az çalışma yapılmıştır(Zhang ve diğerleri, 2002). Ayrıca, farklı deneysel yöntemler/koşullar nedeniyle çalışmalara ait sonuçların doğrudan karşılaştırma yapılamadığı ileri sürülmüştür(Zhang ve diğerleri, 2002; Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017). NaCl ve Na_2SO_4, tuz birikintilerinin ana bileşenleridir ve çoğunlukla sıcak korozyon deneylerinde kullanılmaktadır (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017). K_2SO_4, yüksek sıcaklık sıcak korozyon şartlarında Na_2SO_4'a benzer davranışa sahiptir (Eliaz ve diğerleri, 2002). Laboratuvar testlerinde sıcak korozyon koşullarının oluşturulması zordur ve teste etkiyen tüm parametrelerin dahil edilmesi mümkün değildir. Deneyler kritik parametrelerin sıcaklık ve tuz bileşimi olduğunu göstermekle birlikte tuz biriktirme yöntemi de bir başka önemli parametredir (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017). Sıcak korozyon test yöntemleri ile ilgili bilgi Bölüm 4'de verilmiştir. Tüm numunelerin sıcak korozyon testleri 700-900°C sıcaklık aralığında 180 saat süreyle % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ tuz karışımı ortamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca 800°C'de NaCl tuzunun etkisini gözlemlemek amacıyla % ağ. $75Na_2SO_4$-25NaCl tuz karışımı ortamında Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr, Ti-48Al-2Mn, Ti-48Al-2Cr-2Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunelerin 180 saat süreyle sıcak korozyon testleri gerçekleştirilmiştir.

6.7.1. % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ sıcak korozyon ortamı

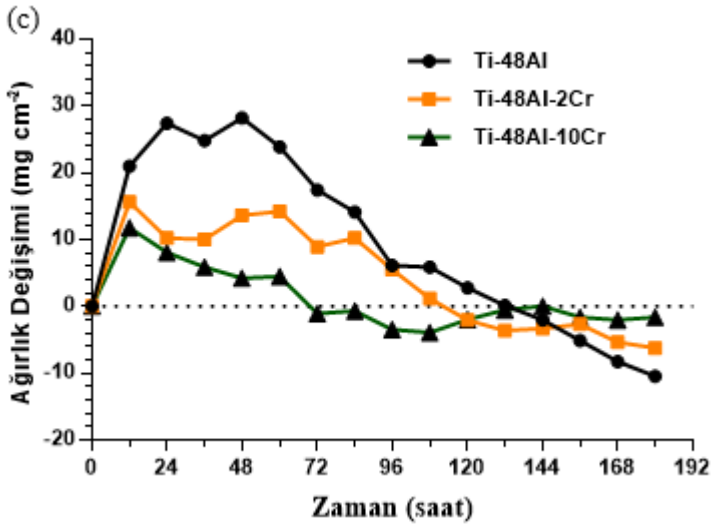
TiAl esaslı intermetaliklerin sıcak korozyon kinetik eğrileri zamanın bir fonksiyonu olarak birim yüzeydeki ağırlık değişimi (Eşitlik 5.1) esasına göre belirlenmiştir. Şekil

6.32 (a-c). de, Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-10Cr bileşimli numunelerin 700-900°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası ağırlık değişim grafiği gösterilmiştir. 700°C'de numunelerin benzer kinetik eğrilere sahip olduğu Şekil 6.32 (a). da görülebilir. Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-10Cr bileşimli numunelerde sırasıyla ağırlık değişimi 8.64, 10.12 ve 7.58 mg cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın 800°C'ye yükseltilmesiyle bu numunelerin ağırlık değişiminde bir miktar artış gözlenmiştir (Şekil 6.32 (b).). Ayrıca 700 ve 800°C'de sıcak korozyon ortamı ergiyik halde olmadığından bu sıcaklıklarda numunelerin korozyon davranışları oksidasyona benzemektedir.



Şekil 6.32. % at. Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-10Cr intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel sıcak korozyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri, a) 700°C, b) 800°C ve c) 900°C.

Şekil 6.32: (Devamı)



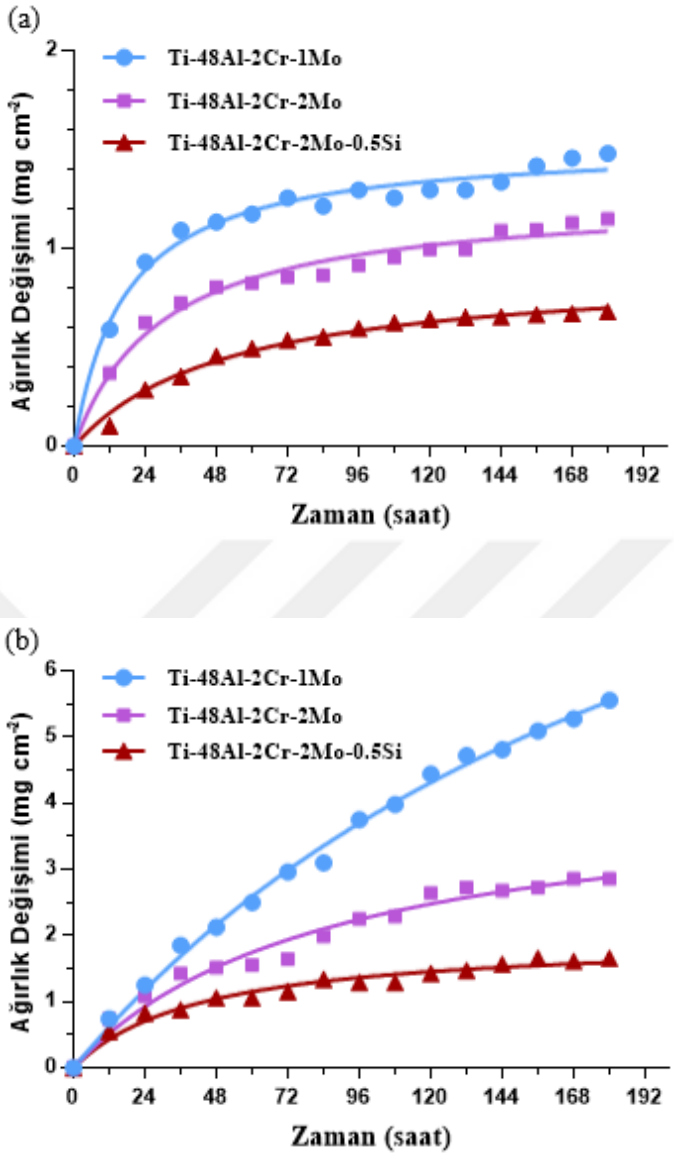
Fakat 900°C'de, % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ tuz karışımı ergidiğinden (Tang ve diğerleri, 1999), malzemelerin korozyon davranışları 700 ve 800°C'ye kıyasla oldukça değiştiği Şekil 6.32 (c) de görülmektdir. Korozyonun ilk 24 saatinde Ti-48Al'da hızlı bir şekilde ağırlık artışı meydana gelirken 96'ıncı saatten sonra numunelerin ağırlık değişimi sürekli olarak azalmıştır. Ti-48Al-2Cr'da, testin ilk döngüsünden sonra soğuma esnasında yüzeyinde oluşmuş korozyon ürünlerinde dökülme gözlenmiştir. 36'ıncı saatten sonra ağırlık değişiminde bir miktar artış gerçeklemiştir. 84'üncü saatten sonra numunenin korozyon hızında artış gözlenmiştir. % at. 10Cr ilaveli numunenin ağırlık değişimi korozyonun başlangıcında yaklaşık 12 mg cm^{-2} iken zamanın ilerlemesiyle ağırlık değişiminde azalma meydana gelmiştir. Diğer iki numuneye kıyasla bu numunenin yüzeyinde oluşmuş korozyon ürünlerinde daha az dökülme gözlenmiştir. Korozyon ürünleri yüzeyden uzaklaştığında, matris doğrudan korozyon ortamına maruz kalmakta ve korozyon hızı artmaktadır (Zhang ve diğerleri, 2002).

TiAl esaslı intermetalikler, türbin motorlarında kullanılan ve yaklaşık iki kat daha fazla yoğunluğa sahip olan Nikel esaslı süper alaşımlara alternatif bir malzeme olduğu daha önce ifade edilmişti (Haanappel ve Stroosnijder, 1998; Cong-zhang ve diğerleri, 2012; Bewlay ve diğerleri, 2016).

Yan ve ark. (Yan ve diğerleri, 2013), içeresinde Nikel esaslı süper alaşımlarında bulunduğu bir grup malzemenin 900°C'de ergiyik sodyum sülfat içinde sıcak korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Nikel esaslı süper alaşımın (K417) sıcak korozyonun 40'ıncı saatinde ağırlık değişiminin -20 mg cm^{-2} olduğu görülmüştür. Bu çalışma da ise bu değer Ti-48Al için 180 saat sonunda -10.45 mg cm^{-2} olarak tespit edilmiştir.

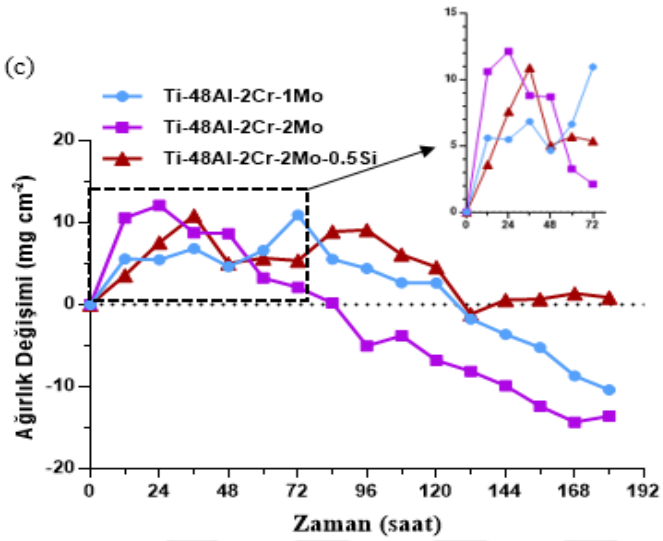
Bir başka çalışmada ise Tang ve ark. (Tang ve diğerleri, 1999) % at. Ti-50Al, Ti-50Al-10Cr ve nikel esaslı süper alaşımın (K38G), 900°C'de 100 saat süreyle % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ ortamında sıcak korozyon davranışlarını incelemişler ve Ti-50Al ve Ti-50Al-10Cr, K38G'ye göre daha üstün korozyon davranışı sergilediğini tespit etmişlerdir. Ayrıca sıcak korozyon testi sonunda Ti-50Al ve Ti-50Al-10Cr'un ağırlık değişimlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu çalışmada ise korozyon testi sonunda Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-10Cr bileşimli numunelerin toplam ağırlık değişimi sırasıyla -10.45, -6.23 ve -1.61 mg cm^{-2} olarak tespit edilmiştir.

Şekil 6.33 (a-c). de 700-900°C sıcaklık aralığında 180 saat % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ ortamına maruz bırakılmış 2Cr-1Mo, 2Cr-2Mo ve 2Cr-2Mo-0.5Si ilaveli numunelerin ağırlık değişim grafikleri verilmiştir. Sıcaklığın 700°C'den 800°C'ye yükseltilmesiyle numunelerdeki ağırlık değişimi artmaktadır. Her iki sıcaklıkta molibden ilavesiyle ağırlık değişiminin azaldığı tespit edilmiştir. 700 ve 800°C de Ti-48Al-2Cr'un ağırlık değişim değeri sırasıyla 10.12 ve 11.96 mg cm^{-2} iken aynı sıcaklıkta % at. 1Mo ilave edilmiş numunelerin ağırlık değişimi sırasıyla 1.48 ve 5.55 mg cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda molibden içeriğin artışı ve silisyum ilavesiyle de ağırlık değişiminde bir azalma meydana gelmiştir. 700 ve 800°C'de ağırlık değişim eğrilerinin şekilleri oksidasyona benzer olduğundan numunelerin korozyon davranışları parabolik yasaya uyduğu söylenebilir.



Şekil 6.33: (% at.) Ti-48Al-2Cr-1Mo, Ti-48Al-2Cr-2Mo ve Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel sıcak korozyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri, a) 700°C, b) 800°C ve c) 900°C.

Şekil 6.33: (Devamı)



Fakat korozyon sıcaklığı 900°C'ye yükseltildiğinde, korozyon ortamı sıvı hale gelmesinden dolayı numunelerin daha şiddetli korozyona uğradığı Şekil 6.33 (c). den görülmektedir. Bu sıcaklıkta 2Cr-1Mo ve 2Cr-2Mo ilaveli numunelerin ağırlık değişim eğrilerinin özellikle 72. saatten sonra benzer olduğu gözlenmiş fakat molibden miktarının artışıyla ağırlık kaybında artış meydana gelmiştir. Bununla birlikte Şekil 6.32 (c). de gösterilmiş molibden ilavesiz numunelerin ağırlık değişimlerine kıyasla daha negatif değerler elde edilmiştir. 900°C'de 2Cr-1Mo, 2Cr-2Mo ve 2Cr-2Mo-0.5Si ilaveli numunelerin ağılık değişim değerleri sırasıyla -10.37, -13.58 ve 0.87 mg cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. Mo, W gibi refrakter alaşım elementlerini bünyesinde bulunduran malzemeler şiddetli bir şekilde korozyona uğramaktadır. Bunun nedeni, refrakter elementlere ait oksitlerinin ergimiş Na_2SO_4 ile reaksiyona girerek asidik çözünme için gerekli olan ergiyik asitliğini temin etmeleri olarak açıklanmıştır. Aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi Na_2SO_4, molibdat ve SO_3 gazına dönüşmektedir (Deodeshmukh, 2007; Singh ve diğerleri,2007; Pettit, 2011; Qian, Li, Li, Xu ve Lu, 2017) :

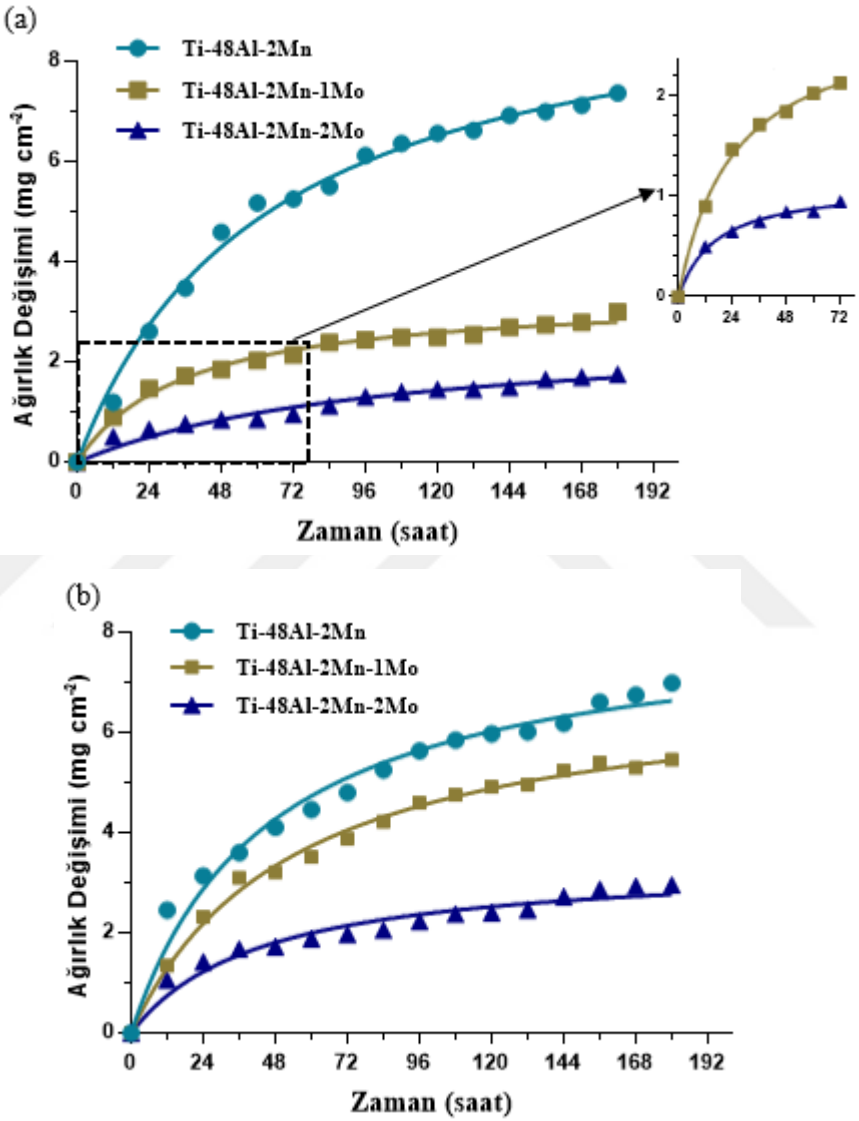
$$MoO_3 + Na_2SO_4 = Na_2MoO_4 + SO_{3(g)} \quad (6.16)$$

Na_2MoO_4'in oluşumu sırasında, P_{SO_3}'ında meydana gelen artış malzemenin sülfat kaynaklı korozyonuna neden olmaktadır. NiO, CoO, Al_2O_3 ve Cr_2O_3 gibi oksitler ergiyik sülfat için MoO_3 aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde çözünebilir

(Deodeshmukh, 2007). Bununla birlikte, 6.16'da reaksiyon sonucu oluşan Na_2MoO_4'ün ergime derecesi (687°C) refrakter oksitlerin ve sodyum sülfatın ergime derecesinden (884°C) daha düşük olduğundan malzemenin şiddetli bir şekilde korozyona uğrayacağı sıcaklık aralığı daha da aşağıya taşınmış olabileceği Rapp tarafından bildirilmiştir (Rapp, 2002). Ni-25Cr-6Al ve Ni-25Cr-6Al-6Mo bileşimli malzemelerin, 1000°C'de Na_2SO_4 ortamında sıcak korozyon davranışları incelenmiş ve korozyonun başlangıcında her iki malzemede bazik çözünmeden dolayı benzer ağırlık değişimi meydana geldiği fakat kısa bir süre sonra molibden içerikli malzemenin asidik çözünme sonucu hız bir şekilde korozyona uğradığı Pettit tarafından bildirilmiştir (Pettit, 2011). Bir başka çalışmada (Singh ve diğerleri, 2007), GrA1, T11, ve T22 kazan çelikleri 900°C'de Na_2SO_4-%60 V_2O_5 ortamına maruz bırakılmış ve molibden içerikli T22 çeliği sıcak korozyona karşı en düşük direnç gösteren malzeme olduğu bildirilmiştir. Bu durum, MoO_3'in ergiyik tuz ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan Na_2MoO_4'in oluşumuna atfedilmiştir. Benzer sonuçlar farklı çalışmadaki araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir (Homaeian ve Alizadeh, 2016). Ayrıca Şekil 6.33 (c). de silisyum ilaveli numunenin daha üstün korozyon direnci sergilediği görülmüştür. Bu davranış Şekil 4.14.'te gösterildiği gibi, SiO_2'in 900°C'de Na_2SO_4 içinde çözünürlüğünün olmamasına atfedilebilir.

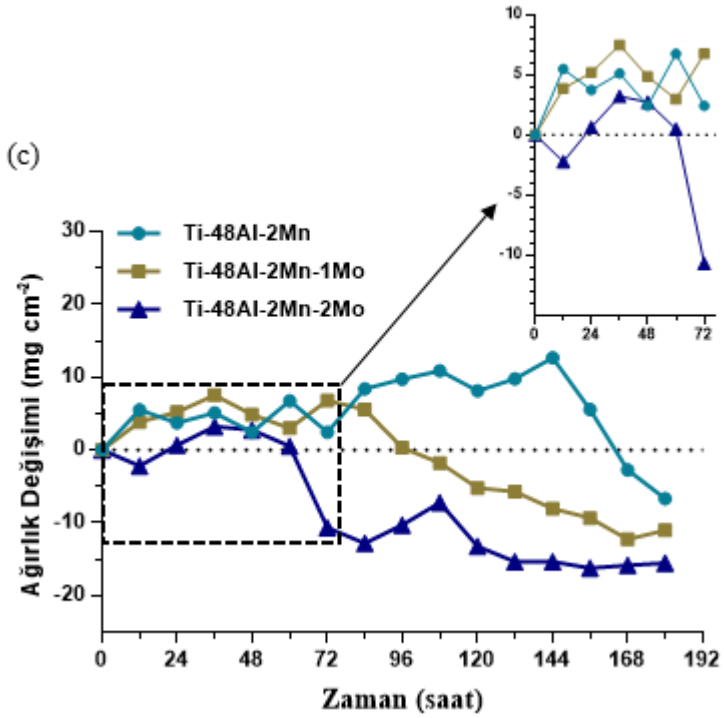
Şekil 6.34 (a-c).'de Ti-48Al-2Mn, Ti-48Al-2Mn-1Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunelerin ağırlık değişim grafikleri verilmiştir. 700°C'de ki sıcak korozyon testinde Ti-48Al-2Mn'a % at. 1Mo ilavesiyle ağırlık değişimi 7.36'dan 2.99 mg cm^{-2} değerine düşmüştür. Bu değer, % at. 2Mo ilaveli numunede ise 1.75 mg cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. 800°C'de benzer olarak molibden ilaveli numunelerin daha iyi oksidasyon direnci sergiledikleri gözlenmiştir. Her iki sıcaklıkta tuz karışımının ergimemesinden dolayı molibdenin oksidasyondaki davranışına benzer olarak, malzemelerin korozyon davranışlarına da katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Tuz karışımının ergiyik halde olduğu 900°C'de ise numuneler, Cr ve Mo ilaveli numunelerde olduğu gibi şiddetli bir şekilde korozyona maruz kalmışlardır (Şekil 6.34. (c)). Ti-48Al-2Mn bileşimli numune korozyon testinin 144'üncü saatine kadar molibden içerikli numunelere göre daha iyi korozyon davranışı sergilemiş fakat bu süreden sonra korozyon hızı artmıştır. Ağırlık değişim eğrilerinden görüldüğü üzere Mo ilaveli numunelerde daha fazla ağırlık kaybı

meydana gelmiştir. 2Mn-1Mo ilaveli numunede korozyonun başlangıcında ağırlık artışı gözlenmiş fakat 84'üncü saatten itibaren testin sonuna kadar ağırlık kaybının gerçekleştiği gözlenmiştir. 2Mn-2Mo ilaveli numunede başlangıçta korozyon hızının düşük olduğu görülmüştür. Korozyon testinin sonunda toplam ağırlık değişimi -15.52 mg cm^{-2} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.34 : Ti-48Al-2Mn, Ti-48Al-2Mn-1Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo (% at.) intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel sıcak korozyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafikleri, a) 700°C, b) 800°C ve c) 900°C.

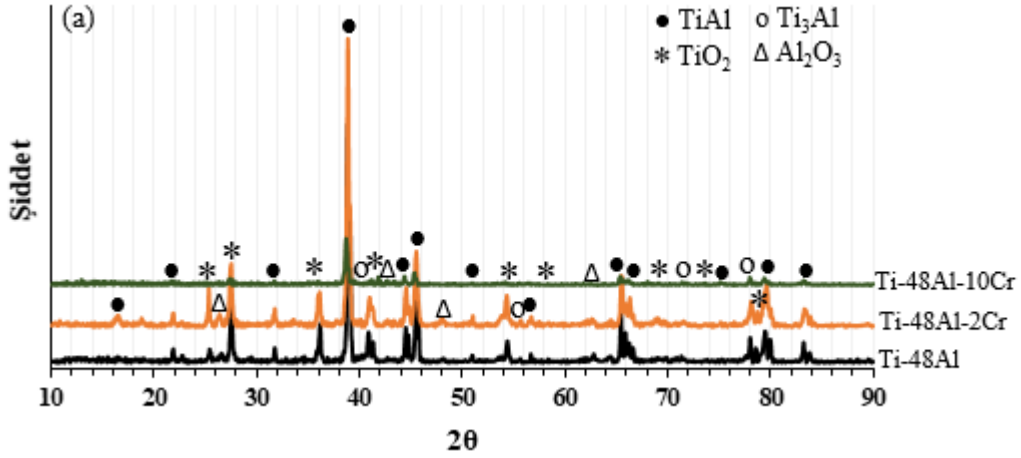
Şekil 6.34: (Devamı)



:

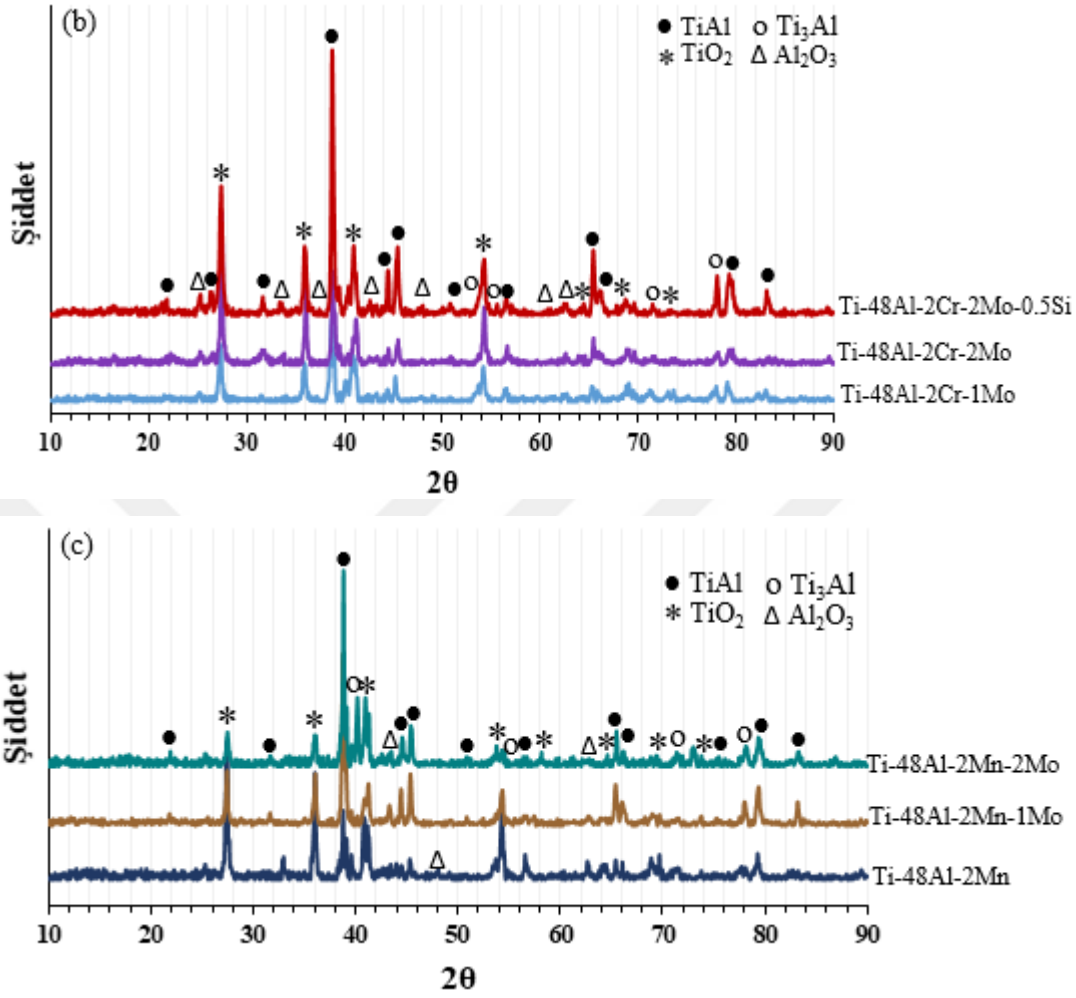
6.7.1.1. Korozyon ürünlerinin faz analizi

TiAl esaslı intermetaliklerin % ağ. 75Na_2SO_4-25K_2SO_4 ortamında 700-900°C'de 180 saat süreyle sıcak korozyon sonrası XRD analizleri Şekil 6.35.-6.37.'de verilmiştir.



Şekil 6.35 : 700°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri

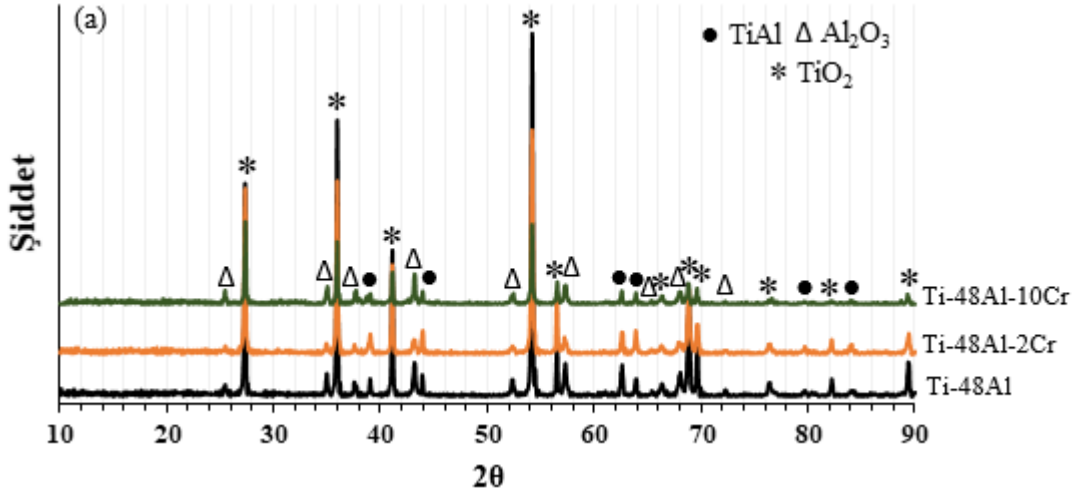
Şekil 6.35 : (Devamı)



700°C'de sıcak korozyon sonrası tüm numunelerde oluşan korozyon ürünlerinin TiO_2 ve Al_2O_3 olduğu XRD analizleri vasıtasıyla tespit edilmiştir (Şekil 6.35 (a-c).). Bu oksitli fazların yanı sıra matrise ait TiAl ve Ti_3Al fazları da saptanmıştır. Bu sıcaklıkta korozyon ürünleri yüzeyden parçalanarak uzaklaşmadığı için matris fazlarının gözlenmesi, numune yüzeyinde ki oksit filminin ince olduğu anlamına gelmektedir. XRD sonuçlarından da görüldüğü üzere, numunelerde oluşmuş korozyon ürünleri arasındaki tek fark fazların şiddetleridir ki bu da her bir numunede oluşmuş korozyon ürünlerinin farklı hacimsel orana sahip olduğuna işaret etmektedir.

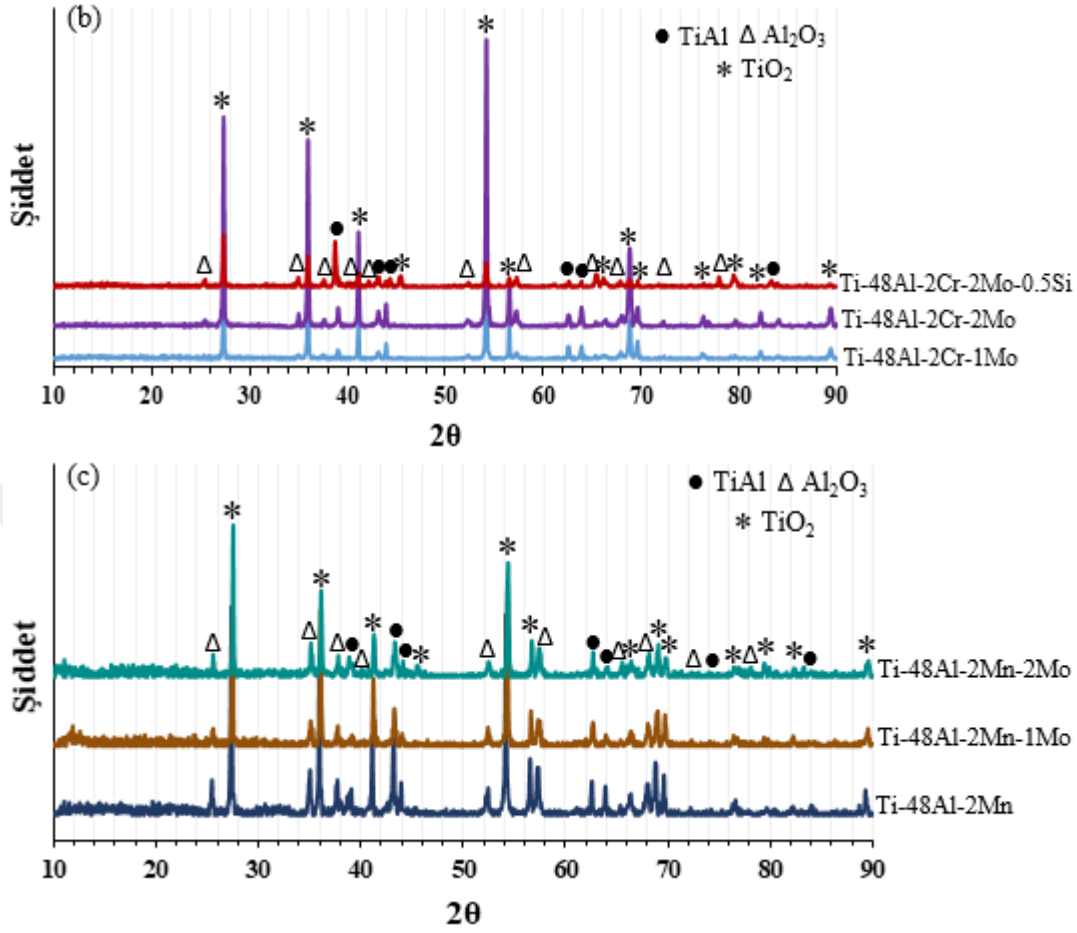
Bu çalışmadaki XRD sonuçlarına benzer olarak, Godlewska ve ark. (Godlewska, Mitoraj ve Leszczynska, 2014), % at. Ti-46Al-8Ta bileşimli malzemenin Na_2SO_4 ortamında 700°C'de 300 saat sıcak korozyon sonrası, malzeme yüzeyinde oluşmuş korozyon ürünlerinin TiO_2 ve Al_2O_3 olduğunu tespit etmişlerdir.

800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası numunelerin yüzeylerinde oluşmuş korozyon ürünlerinin XRD analizleri Şekil 6.36 (a-c). de verilmiştir. 700°C'ye benzer olarak 800°C'ye maruz bırakılan numunelerin yüzeyinde TiO_2 ve Al_2O_3'nın oluştuğu XRD analizleri ile tespit edilmiştir. XRD sonuçları korozyon ürünlerinin haricinde TiAl fazının da bulunduğunu göstermiştir 800°C'de Ti_3Al fazı tespit edilememiştir. Zhao ve ark. (Zhao ve diğerleri, 2011), iki fazlı ($\alpha_2+\gamma$) titanyum alüminidlerde, α_2 (Ti_3Al) fazının nispeten yüksek miktarda titanyum içerdiğinden tercihli olarak korozyona uğradığını tespit etmişlerdir. Aynı zamanda sıcaklığın 800°C'ye yükseltilmesiyle TiO_2 faz şiddetinin de arttığı görülmüştür. 700 ve 800°C'de oksidasyon ve sıcak korozyon sonrası elde edilen XRD analiz sonuçları benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik, korozyon ortamının henüz ergimemiş olmasına atfedilebilir. Królikowska ve ark.(Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017), % at. Ti-6Al-1Mn bileşimli malzemenin 800°C'de Na_2SO_4 ortamındaki sıcak korozyon davranışının oksidasyona benzer olduğunu bildirmişlerdir.



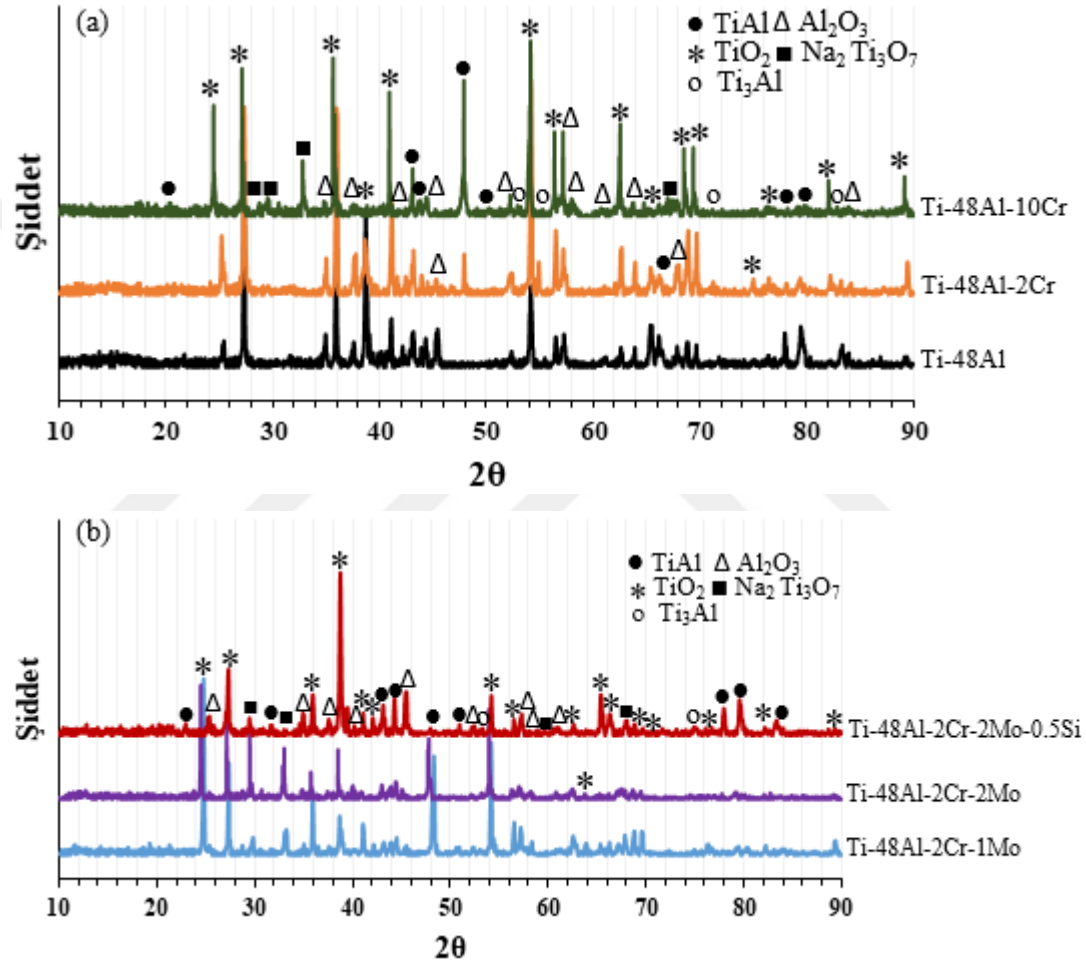
Şekil 6.36 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri

Şekil 6.36 : (Devamı)



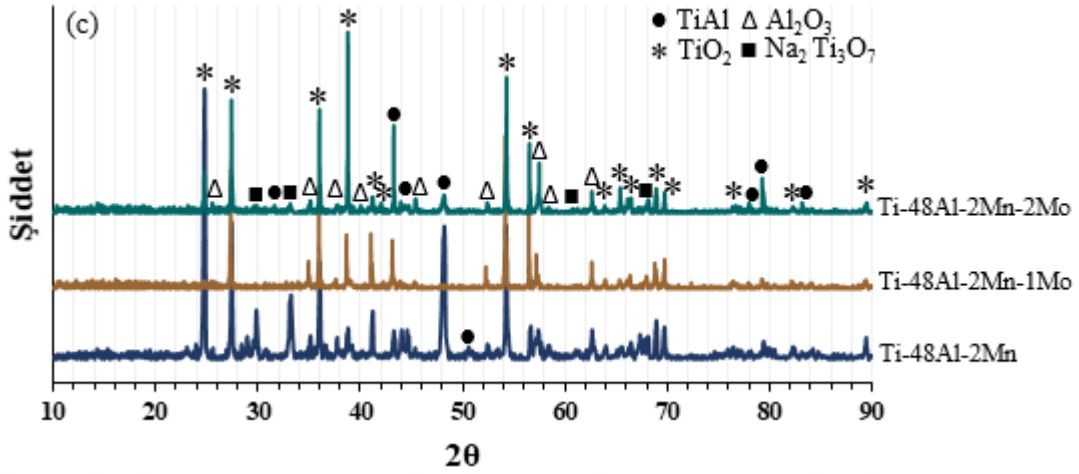
Şekil 6.37 (a-c). de 900°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası numunelerin yüzeylerinde oluşmuş korozyon ürünlerinin XRD analizleri verilmiştir. Tüm numunelerin yüzeylerinde TiO_2 ve Al_2O_3'ün oluştuğu tespit edilmiştir. Bu fazların haricinde diğer bir korozyon ürünü olan $Na_2Ti_3O_7$ ise Ti-48Al-10Cr, Ti-48Al-2Cr-1Mo, Ti-48Al-2Cr-2Mo, Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si, Ti-48Al-2Mn ve Ti-48Al-2Mn-1Mo bileşimli numunelerde tespit edilmiştir. Bu fazlar ile birlikte TiAl ve Ti_3Al fazları da XRD analizlerinde gözlenmiştir. Yüzeyde oluşmuş korozyon ürünlerinin parçalanarak dökülmesi nedeniyle Ti_3Al faz pikleri bu sıcaklıkta tespit edildiği düşünülmektedir. Tang ve ark. (Tang ve diğerleri, 1999) % at. Ti-48Al-10Cr bileşimli malzemeyi 900°C'de 100 saat süreyle % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ ortamına maruz bıraktıktan sonra yüzeydeki korozyon ürünlerinin TiO_2, Al_2O_3 ve TiS'den oluştuğunu XRD analizi vasıtasıyla tespit etmişlerdir. Bir başka çalışmada ise % at. Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo-0.3Si bileşime sahip malzemenin 910 ve 950°C'de

Na_2SO_4 ortamında sıcak korozyon davranışı incelenmiş ve malzemenin yüzeyinde TiO_2, Al_2O_3 ve Nb_2O_5'in oluştuğu tespit edilmiştir (Qian ve diğerleri, 2017). Lin ve ark. (Lin, Zhou, Li, ve Wang, 2006), Ti_2AlC'ü 900 ve 1000°C'de Na_2SO_4 ortamına maruz bırakmışlar ve malzeme yüzeyinde $Na_2Ti_9O_{19}$, $Na_2Ti_6O_{13}$, TiO_2 ve Al_2O_3 fazlarının oluştuğunu tespit etmişlerdir. Aynı araştırmacılar Na_2SO_4 ve TiO_2 arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu Na-Ti oksitlerinin oluştuğu ifade etmişlerdir.



Şekil 6.37: 900°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri

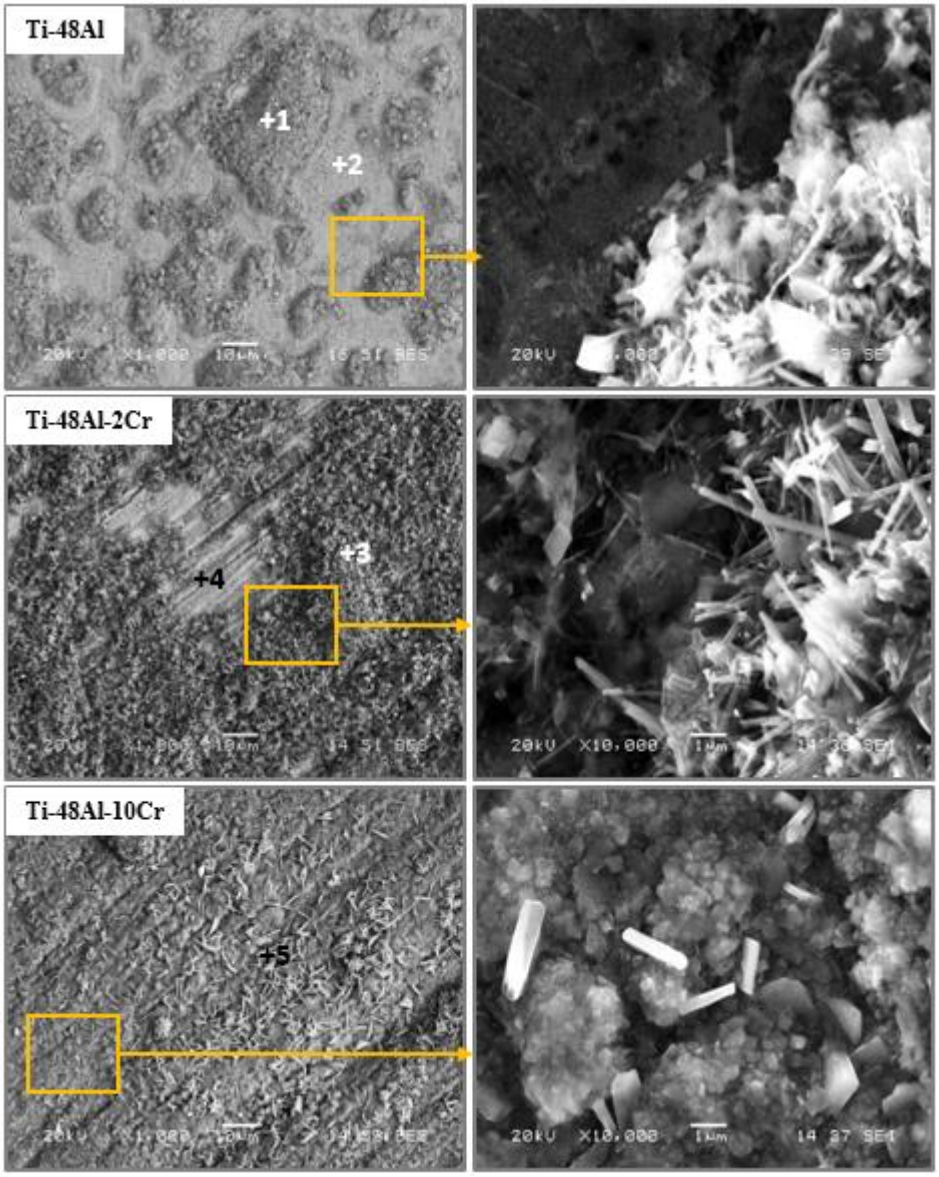
Şekil 6.37 : (Devamı)



6.7.1.2. Sıcak korozyona uğramış TiAl esaslı intermetaliklerin yüzey morfolojileri

700°C'de 180 saat süreyle % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ ortamında sıcak korozyon testine tabi tutulmuş TiAl esaslı intermetaliklerin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri Şekil 6.38.-6.40(a-c). de verilmiştir. Ti-48Al bileşimli malzemenin SEM görüntüsünden, yüzeyin iki farklı bölgeden oluştuğu görülmüştür. 1 ile işaretli noktanın titanyum, alüminyum ve oksijen içerdiği EDS analizi ile tespit edilmiştir. 2 numaralı bölgenin alüminyum içeriği (% at. 38.1) daha yüksek olup 1 numaralı bölgeye göre yavaş büyüyen oksitlerden meydana gelmektedir. Farklı hızda büyüyen oksitler nedeniyle numune düz bir yüzey morfolojisine sahip değildir. Titanyum ve alüminyumun oksijene karşı ilgilerinin benzer olduğu (Şekil 3.3. Ellingham diyagramı) fakat kinetik sebeplerden dolayı titanyumun daha hızlı oksitlendiği daha önce ifade edilmişti. İşaretli bölgenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü, yüzeydeki oksitlerin iğnesel şekilli kristallerden oluştuğunu göstermiştir. % at. 2Cr ilaveli numunenin yüzeyinde de benzer olarak iki farklı bölge gözlenmiş ve işaretli noktaların EDS analizleri Şekil 6.38.'de verilmiştir. 4 ile işaretli bölgenin alüminyum içeriği daha yüksek olup oksijen içeriği daha düşüktür. Yüzeyde oluşmuş oksitlerin yüksek büyütmedeki görüntüsü, ilavesiz numuneye göre daha belirgin iğnesel şekilli kristallerden oluştuğunu göstermiştir. % at. 10Cr ilaveli numune yüzeyinin korozyon ürünleri ile daha homojen bir şekilde kaplandığı görülmüştür. Fakat yüzeye ait

çizgilerin görünüyor olması oksit filminin kalın olmadığı anlamına gelmektedir. Diğer iki numuneye kıyasla oksitler daha yuvarlak şekle yakın partiküllerden oluşmaktadır.

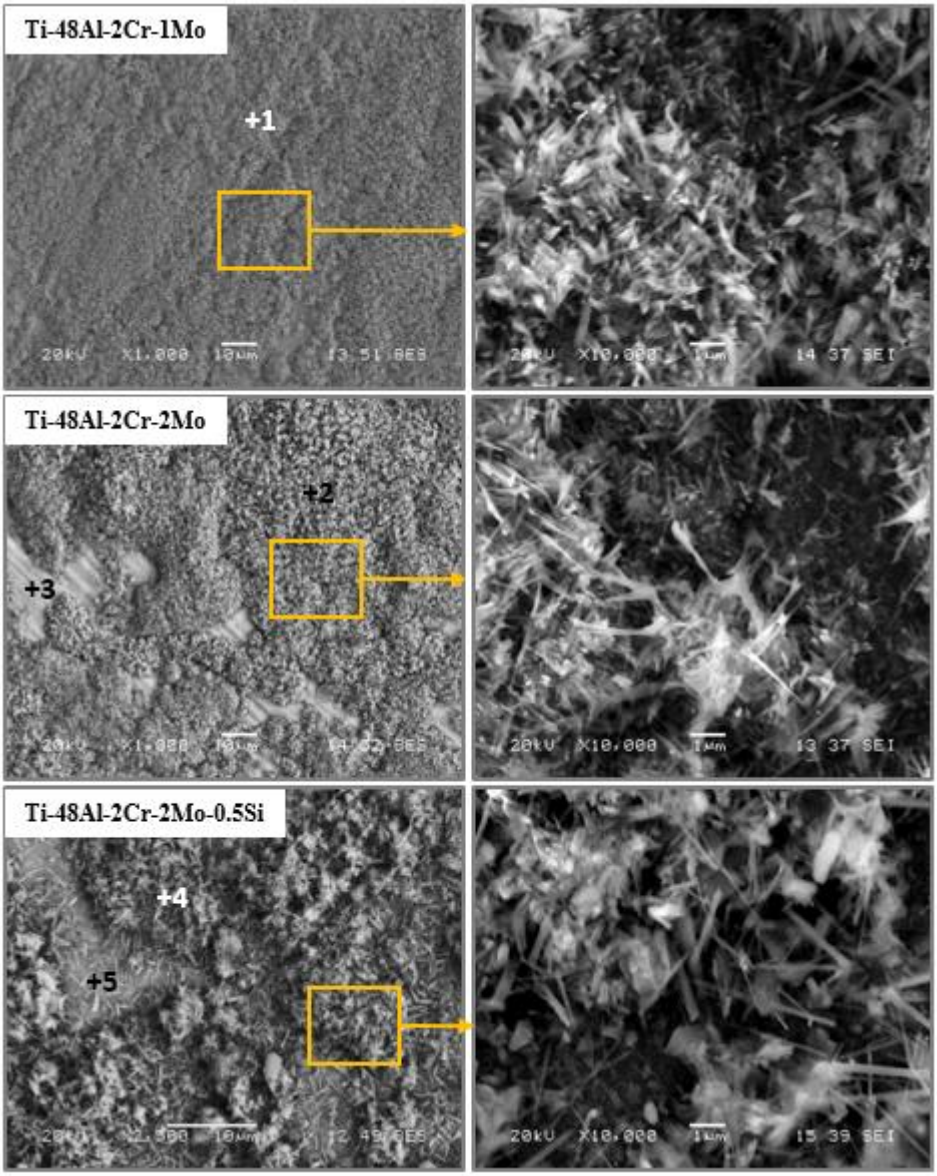


Analiz	Element (% at.)			
	Ti	Al	Cr	O
1	17.2	16.5	-	66.3
2	26.6	38.1	-	35.3
3	21.5	15.4	0.6	62.5
4	25.7	34.9	1.2	38.2
5	18.8	10.8	0.4	70

Şekil 6.38 : 700°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri

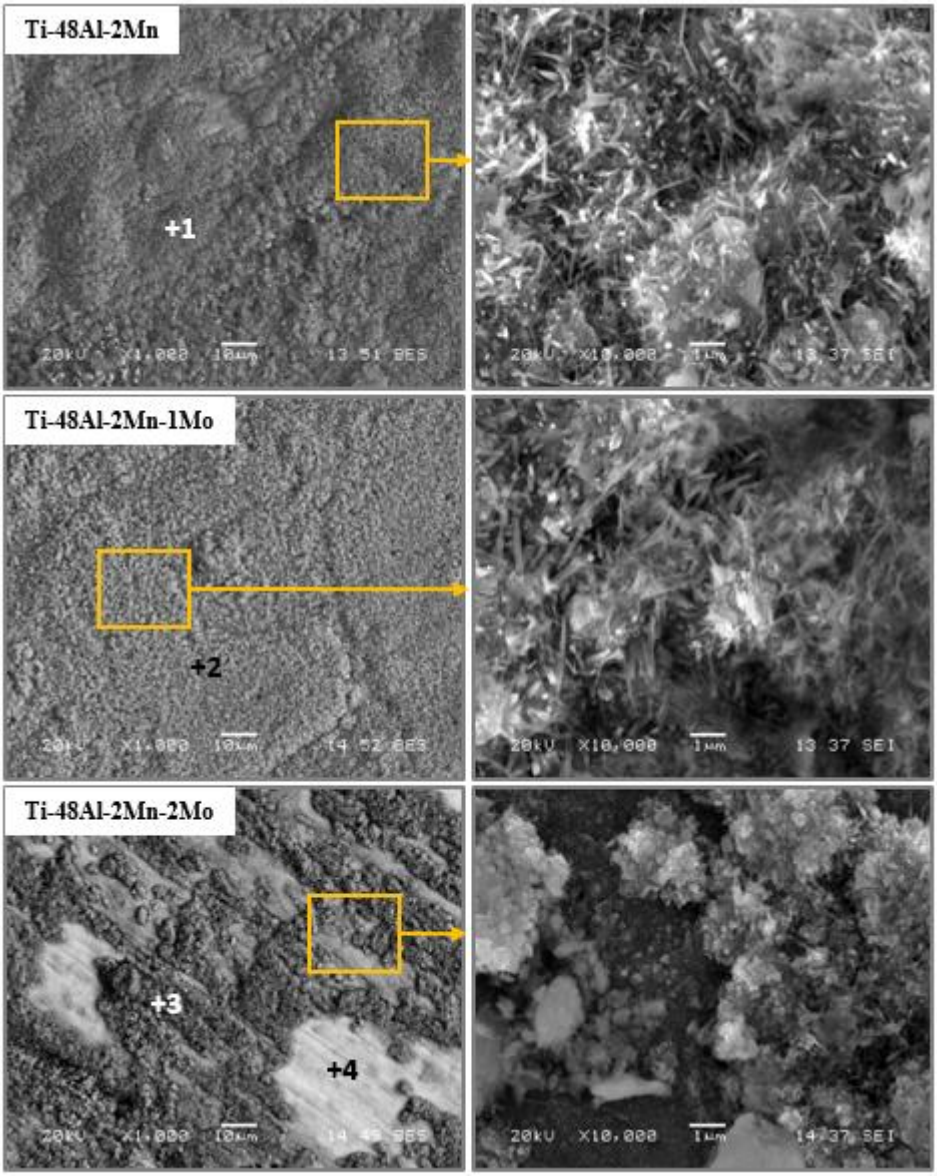
Ti-48Al-2Cr-1Mo, Ti-48Al-2Cr-2Mo ve Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si bileşimli numunelerin 700°C'de sıcak korozyon sonrası yüzey morfolojileri ve işaretli noktaların EDS analizleri Şekil 6.39'da verilmiştir. 2Cr-1Mo ilaveli numune yüzeyinin titanyum ve alüminyum oksitlerinden oluştuğu 1 ile işaretli noktanın EDS analizinden ve 6.35 (b) de ki XRD analizlerinden tespit edilmiştir. Nispeten daha düz bir yüzey morfolojisine sahip olan numune mikron altı boyuta sahip oksit kristalleri ile kaplandığı gözlenmiştir. Molibden ilavesinin artışıyla korozyon hızının daha yavaş gerçekleştiği alüminyum açısından zengin bölgelerin (3 ile işaretli bölge) oluştuğu gözlenmiştir. 2 ile işaretli bölgenin ise nispeten daha fazla titanyum içeriğine sahip olduğu EDS analizi ile tespit edilmiştir. Oksitlerin iğnesel şekilde büyüme eğiliminde olduğu işaretli bölgenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsünden görülmüştür. Silisyum ilaveli numunenin de benzer yüzey morfolojisine sahip olduğu fakat hacimce daha az korozyon ürünleri ile yüzeyinin kaplandığı gözlenmiştir. Nitekim ağırlık değişim grafikleri (Şekil 6.33 (a).) göz önünde bulundurulduğunda, silisyum ilavesiz numunenin silisyumlu numuneye kıyasla iki kat daha fazla ağırlık değişimine sahip olduğu belirlenmiştir.

Ti-48Al-2Mn ve Ti-48Al-2Mn-1Mo bileşimli numunelerin yüzeyinde korozyon ürünlerinin homojen olarak oluştuğu Şekil 6.40'da görülmüştür. % at. 1Mo ilaveli numune daha düz bir yüzey morfolojisinden oluşmaktadır. 1 ve 2 ile işaretli noktaların EDS analizleri bu bölgelerin titanyum ve alüminyum oksitten oluştuğunu göstermektedir. Söz konusu numunelerin XRD analiz sonuçlarına (Şekil 6.35 (c).) göre yüzeydeki korozyon ürünleri TiO_2 ve Al_2O_3'ten oluşmaktadır. İşaretli alanın yüksek büyütmede ki görüntüsü numune yüzeyinin ince oksit kristallerinden oluştuğunu göstermiştir. % at. 2Mo ilaveli numunenin yüzeyi iki farklı bölgeden oluşmakta ve 3 ile işaretli noktanın titanyum içeriği daha yüksek iken 4 ile işaretli noktanın alüminyum ve molibden içeriğinin daha yüksek olduğu EDS analizi ile tespit edilmiştir. İşaretli alanın detaylı SEM görüntüsü korozyon ürünlerinin daha yuvarlak şekle yakın olduğunu göstermektedir.



Analiz	Element (% at.)					
	Ti	Al	Cr	Mo	Si	O
1	19.9	18.7	0.8	0.5	-	60.1
2	22.5	17.4	0.2	0.3	-	59.6
3	25.4	30.5	0.9	0.6	-	42.6
4	17.5	13.2	0.2	0.2	0.2	68.7
5	20.8	36.9	0.8	0.7	0.1	40.7

Şekil 6.39 : 700°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri



Analiz	Element (% at.)				
	Ti	Al	Mn	Mo	O
1	23.8	19.1	0.5	-	56.6
2	21.1	18.7	0.8	0.6	58.8
3	20.3	17.6	0.2	0.2	61.7
4	21.5	29.1	1.8	3.1	44.5

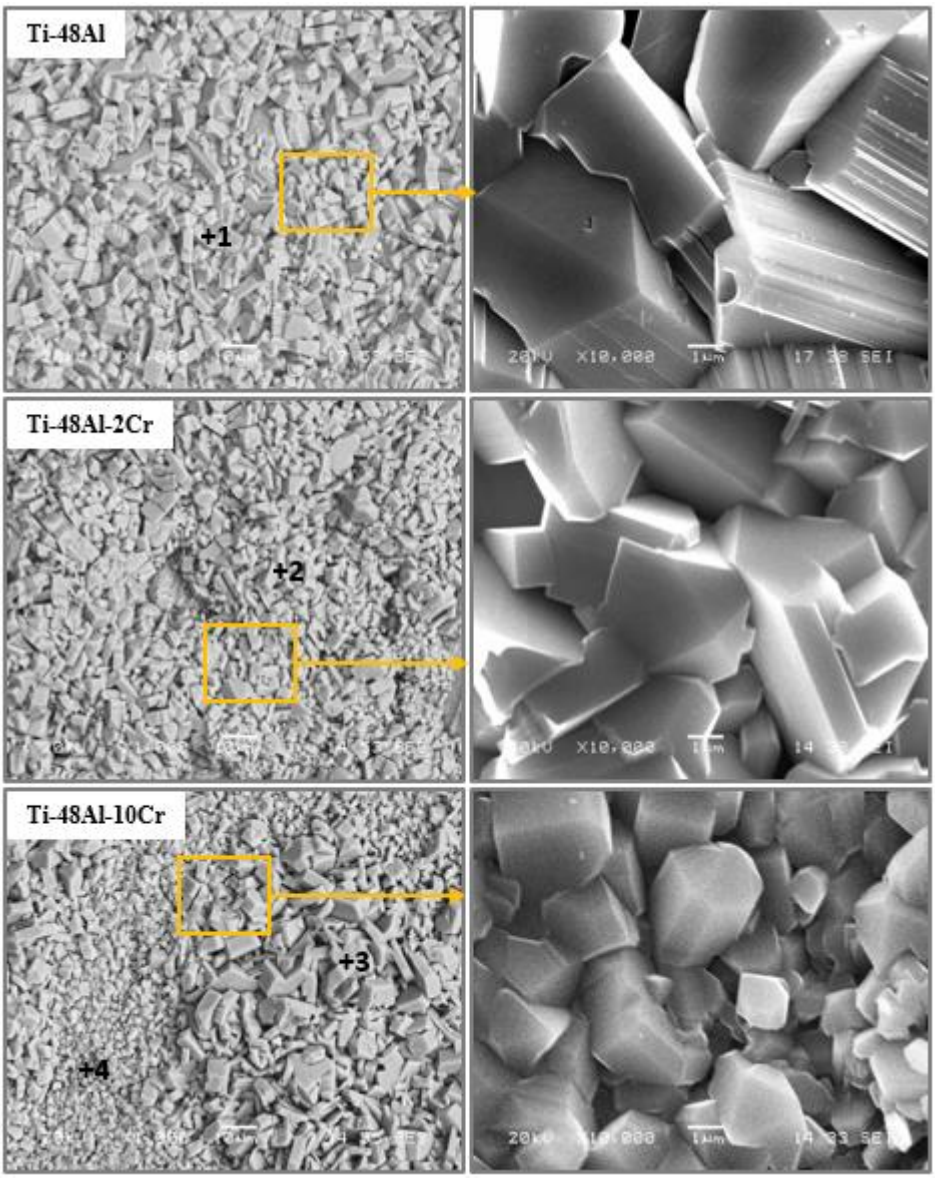
Şekil 6.40 : 700°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri

Sıcaklığın 800°C'ye yükseltilmesiyle birlikte numune yüzeylerinin daha fazla korozyon ürünleri ile kaplandığı Şekil 6.41.-6.43.'te görülmüştür. % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ tuz bileşimi bu sıcaklıkta ergimediğinden sıcak korozyon davranışının oksidasyona benzer bir şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca oksidasyon ve

sıcak korozyona maruz bırakılmış numunelerin yüzey morfolojileri kıyaslandığında benzerlikler gözlenmiştir. Saf demirin Na_2SO_4 ortamında sıcak korozyon testi, sodyum sülfatın ergime sıcaklığının altında yapılmış ve bir takım termodinamik hesaplamalar ve morfolojik incelemeler Buscaglia ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir (Charng-Cheng ve diğerleri). Sonuçlar, yüzeydeki sülfat ile oksitler arasında reaksiyonun gerçekleşmesi için uzun süreye ihtiyaç olduğunu ve tuzun ayrışması için ortamın kısmi oksijen basıncının Na_2O/Na_2SO_4 denge basıncından daha düşük olduğunda gerçekleşeceğini göstermiştir.

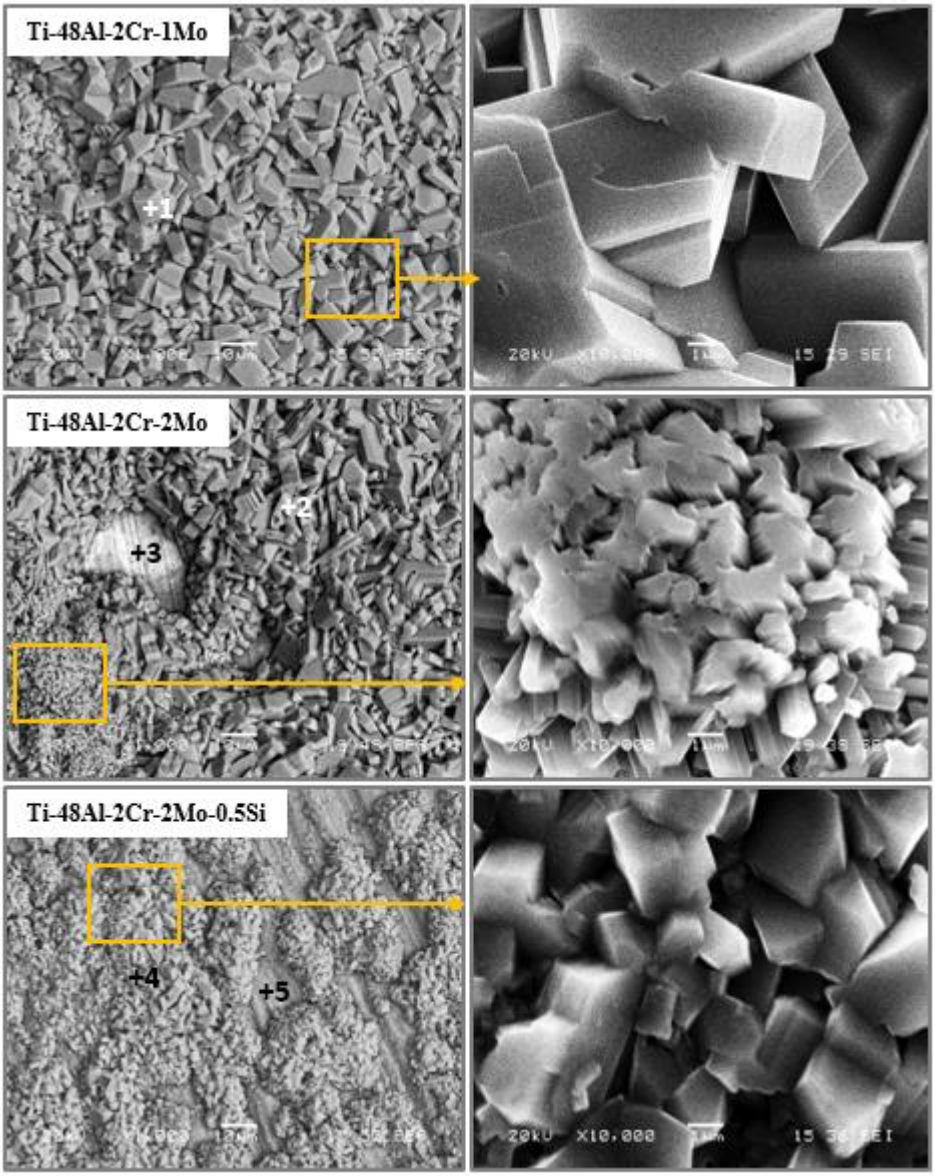
Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-10Cr bileşimli numunelerin 180 saat sıcak korozyon sonrası yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.41.'de verilmiştir. İlavesiz ve % at. 2Cr ilaveli numunelerin yüzeyleri eş eksenli oksit tanelerinden oluşmakta ve işaretli noktaların (1, 2 ve 3) EDS analiz sonuçları bu oksitlerin titanyum oksitten oluştuğunu göstermiştir. Şekil 6.36(a).'da XRD analizi numune yüzeyindeki korozyon ürünlerinin TiO_2 v Al_2O_3'ten oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca 700°C'ye kıyasla TiO_2 faz şiddeti artarken TiAl fazının şiddeti azalmıştır. Bu da sıcaklığın artışıyla birlikte yüzeyde oluşmuş oksit film kalınlığının arttığı anlamına geldiği düşünülmektedir. Ayrıca TiO_2 faz şiddetinin artışının yanı sıra yüzeyin TiO_2 ile kaplanması yüzeyde oluşmuş filmin hacimce daha fazla titanyum açısından zengin oksitten oluştuğunu göstermiştir. % at. 10Cr ilaveli numune diğer iki numuneden farklı olarak korozyonun daha yavaş geliştiği bölgeler (4 ile işaretli nokta) gözlenmiştir. Bu bölgenin daha fazla alüminyum içerdiği EDS analizi ile tespit edilmiştir. Yüzeyin yüksek büyütmedeki SEM incelemeleri sonucu oksit tanelerinin köşeli yüzeylere sahip olduğu görülmüştür.

Benzer olarak 2Cr-1Mo ilaveli numune yüzeyinin de kaba titanyum oksit taneleri ile kaplandığı Şekil 6.42.'de ki SEM görüntüsünden ve işaretli noktanın EDS analizinden tespit edilmiştir. 2Cr-2Mo ilaveli numunenin yüzeyinde üç farklı bölge gözlenmiştir. 2 ile işaretli noktanın titanyum içeriği yüksek iken 3 ile işaretli noktanın alüminyum ve molibden açısından zengin olduğu EDS analiz sonuçlarından görülmüştür. Oksitlerin daha yavaş hızda büyüdüğü işaretli alanın yüksek büyütmedeki görüntüsü incelendiğinde oksitlerin yüzeye dik rastgele büyüdüğü gözlenmiştir.



Analiz	Element (% at.)			
	Ti	Al	Cr	O
1	27.4	1.3	-	71.3
2	25.6	0.9	0.3	73.2
3	30.3	0.8	0.1	68.8
4	22.8	21.9	0.9	54.4

Şekil 6.41 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri



Analiz	Element (% at.)					
	Ti	Al	Cr	Mo	Si	O
1	29.5	2.4	0.1	0.1	-	67.9
2	26.1	1.6	0.2	0.3	-	71.8
3	4.8	39.6	0.9	3.1	-	51.6
4	28.7	4.5	0.1	0.1	0.1	66.5
5	19.6	33.2	0.5	0.3	0.3	46.1

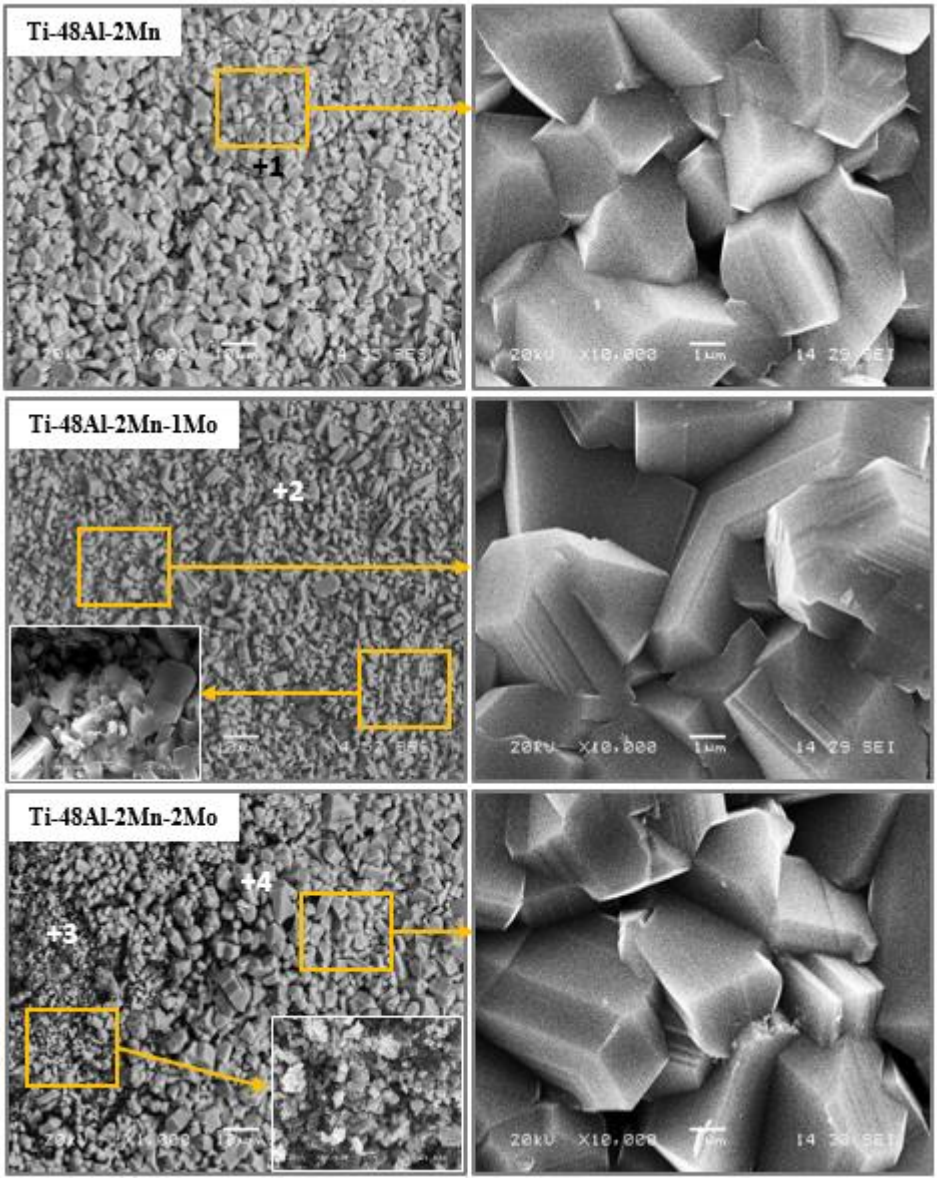
Şekil 6.42 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri

% at. 0.5Si ilaveli numunenin yüzeyinde oluşmuş korozyon ürünleri daha küçük boyuta sahip olup bu gözlem silisyum ilaveli numunenin ağırlık değişim eğrisine yansımıştır (Şekil 6.33 (b).). Yüzeyde gözlenen her iki farklı bölgenin (Şekil 6.42. 4

ve 5 ile işaretli noktalar.) EDS analiz sonuçlarına göre 4 ve 5 ile işaretli noktalar sırasıyla titanyum ve alüminyum açısından zengindir. Ayrıca 5 ile gösterilen bölgede yüzeye ait çizgiler görülmektedir. 800°C'de molibden ve silisyum ilavesinin malzemenin sıcak korozyon davranışını iyileştirdiği söylenebilir.

% at. 2Mn, 2Mn-1Mo ve 2Mn-2Mo ilaveli malzemelerin sıcak korozyon sonrası yüzey morfolojileri ve işaretli noktaların EDS analiz sonuçları Şekil 6.43.'te gösterilmiştir. 2Mn ilaveli numune yüzeyinin titanyum oksit ile kaplandığı EDS analiz vasıtasıyla tespit edilmiştir. Yüzeyde oluşmuş korozyon ürünleri çoğunlukla eş eksenli tanelerden meydana gelmekte ve ortalama tane boyutu yaklaşık 4µm dir. Molibden ilavesiyle bazı bölgelerin korozyon hızının geciktirildiği gözlenmiştir. 2Mn-1Mo ilaveli numune yüzeyinde işaretli alanın büyütülmüş görüntüsünden oksitlerin daha küçük boyuta sahip olduğu görülebilir. Molibden ilavesinin artışıyla iki farklı bölge (3 ve 4 ile işaretli) gözlenmiştir. 3 ile işaretli bölgenin alüminyum içeriği yüksek olup nispeten yuvarlak şekle sahip oksitlerden oluştuğu yüksek büyütmedeki SEM görüntüsünden tespit edilmiştir. Daha hızlı büyüyen oksitlerin (4 ile işaretli nokta) bulunduğu bölge titanyum oksitten oluştuğu EDS analiz sonuçlarından görülmüştür. Bu bölgenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsüne göre köşeli şekle sahip titanyum oksit taneleri rastgele yönlere doğru büyümektedirler.

Korozyon ortamının ergimemiş olması durumunda korozyon hızının da düşük olacağı ifade edilmiştir (Charng-Cheng ve diğerleri, 2005). Şekil 6.44.'te 900°C'de sıcak korozyona maruz bırakılmış Ti-48Al bileşimli numunenin farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri gösterilmiştir. % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ korozyon ortamının 900°C'de ergimesi nedeniyle malzemelerin yüzey morfolojileri 700 ve 800°C'ye kıyasla oldukça farklı olduğu görülmüştür. Ti-48Al'nin yüzeyinde korozyon ürünlerinden oluşmuş oksit filminde kopmalar ve çatlaklar tespit edilmiştir. Yüzeyden kopan korozyon ürünlerinin altında oluşmuş oksitlerin daha yoğun bir görünüme sahip olduğu tespit edilmiştir. Benzer yüzey morfolojisi Tang ve arkadaşlarının çalışmasında (Tang ve diğerleri, 1999) % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ ortamında 900°C'de 100 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış % at. Ti-50Al bileşimli malzemede gözlenmiştir.

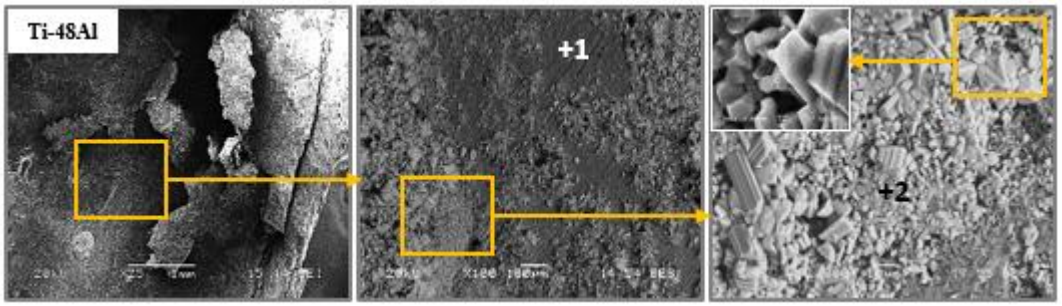


Analiz	Element (% at.)				
	Ti	Al	Mn	Mo	O
1	31.6	1.1	0.3	-	67
2	33.9	0.7	0.2	0.1	65.1
3	16.5	26.6	0.1	0.8	56
4	35.8	0.4	0.2	0.2	63.4

Şekil 6.43. 800°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemelerin yüzey morfolojileri ve SEM-EDS analizleri

Şekil 6.44.'te 1 ile işaretli koyu bölgenin alüminyum ve oksijen içeriği yüksek iken 2 ile işaretli bölgenin titanyum ve oksijen içeriğinin yüksek olduğu EDS analiz

sonuçlarından görülmüştür. Ayrıca düşük miktarda sodyum ve potasyum da tespit edilmiştir.

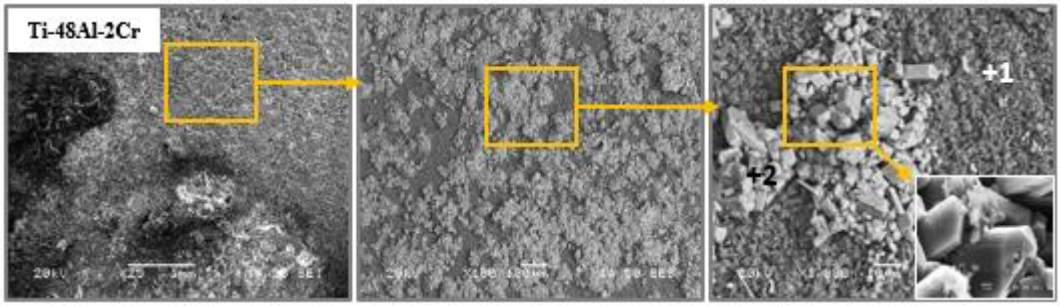


Analiz	Element (% at.)				
	Ti	Al	O	Na	K
1	4.6	34.8	58.9	1.6	0.1
2	27.3	7.4	63.3	1.8	0.2

Şekil 6.44 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

Şekil 6.47.'de 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış TiAl esaslı intermetaliklerin yüzey görünümlerine ait makro fotoğraflar gösterilmiştir. Ti-48Al bileşimli numune yüzeyinin porozlu bir yapıya sahip olduğu ve yüzeyden korozyon ürünlerinin koptuğu bölgeler görülebilir.

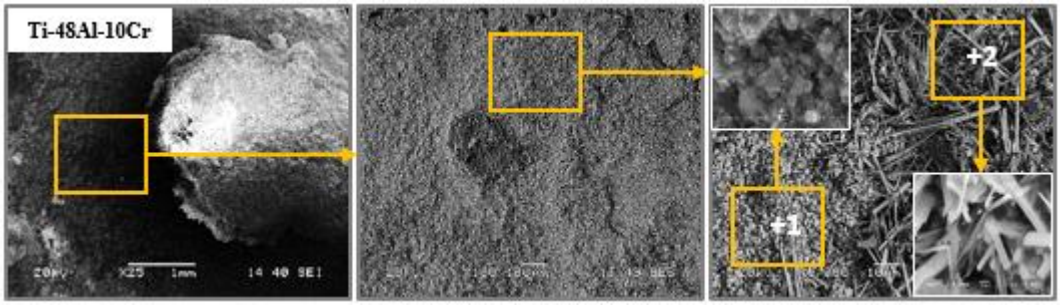
% at. 2 ve 10Cr ilaveli numune yüzeylerinin ilavesiz numuneye kıyasla daha yoğun korozyon ürünlerinden oluştuğu Şekil 6.45. ve 6.46.'da verilen SEM görüntülerinden gözlenmiştir. Bununla birlikte korozyon ürünlerinin dökülmelerinden dolayı numuneler düz bir yüzey morfolojisine sahip değildirler. % at 2Cr ilaveli numune yüzeyinin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü (Şekil 6.45.) incelendiğinde 1 ve 2 ile işaretli noktaların sırasıyla alüminyum ve titanyum açısından zengin oksitler olduğu EDS analizi ile tespit edilmiştir. % at. 10Cr ilaveli numunenin Şekil 6.46.'da ki SEM fotoğrafında 1 ile işaretli bölgenin titanyum içeriği yüksek ve daha yuvarlak köşelere sahip oksitlerden oluştuğu görülmüştür. 2 ile işaretli bölge ise titanyum ve sodyum açısından zengin olup iğnesel şekle sahip oksitlerden oluşmaktadır. Söz konusu numunenin XRD analizinde (6.37 (a).) sodyum titanyum oksit ($Na_2Ti_3O_7$) fazı tespit edilmiştir.



Analiz	Element (% at.)					
	Ti	Al	Cr	O	Na	K
1	2.2	40.9	0.9	52.4	2.9	0.7
2	37.2	0.3	0.3	61.7	0.4	0.1

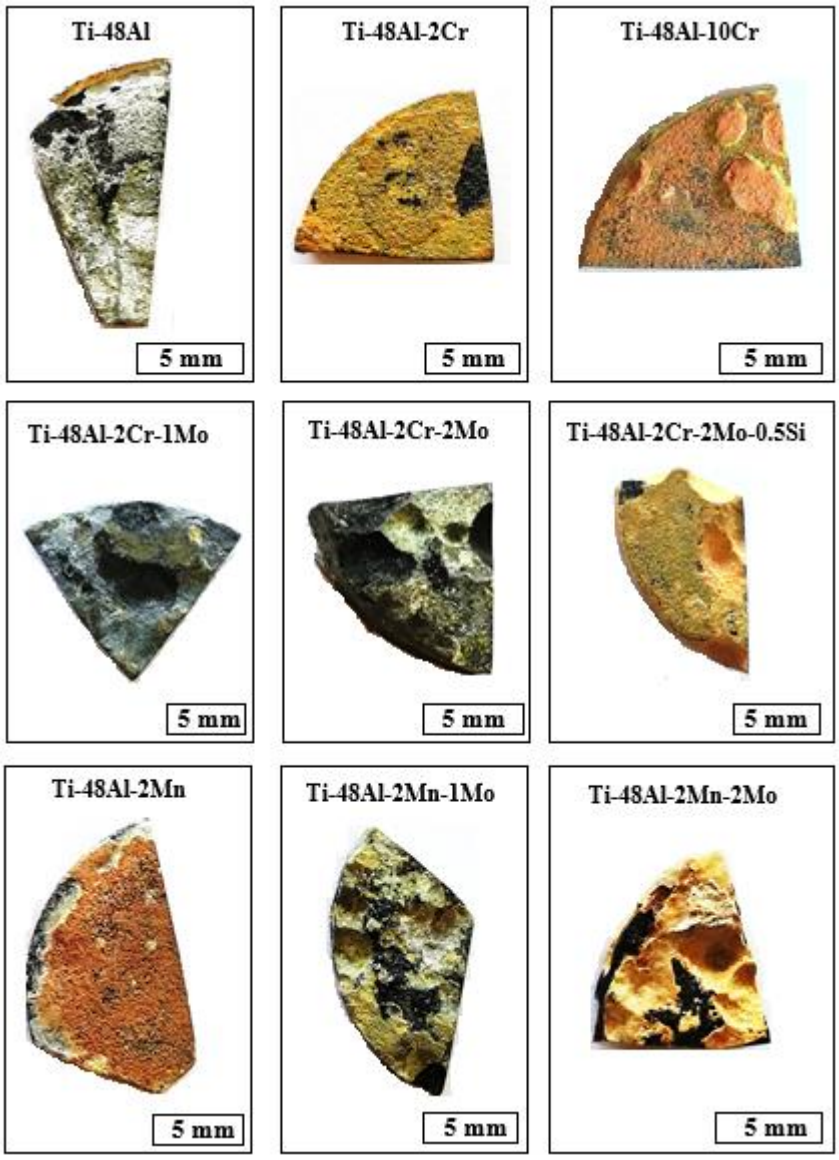
Şekil 6.45 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

Krom, malzemelerin sıcak korozyon direncini arttıran bir element olarak kabul görmektedir. Malzemenin düşük sıcaklık korozyon şartlarında (Tip 2) korozyona karşı direnç sağlayabilmesi için % 15-20 Cr'un gerekli olduğu bildirilmiştir. Fakat başka bir çalışmada % 30-35 Cr'nin daha üstün sıcak korozyon direnci sağladığı ifade edilmiştir (Gheno ve diğerleri, 2015). Öte yandan, nikel alüminidlere ilave edilen düşük miktarda (% at. 2) kromun malzemenin yüksek sıcaklık korozyon (Tip 1) davranışını iyileştirdiği Leyens ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir (Leyens, Pint ve Wright, 2000). Bu araştırmacılara göre kromun rolü, tuz bazikliğini alümina çözünürlüğünün minimumda olduğu bir aralıkta muhafaza etmesidir.



Analiz	Element (% at.)					
	Ti	Al	Cr	O	Na	K
1	27.1	1.5	0.3	63.3	5.9	1.9
2	20.2	3.4	0.2	60.2	15.8	0.2

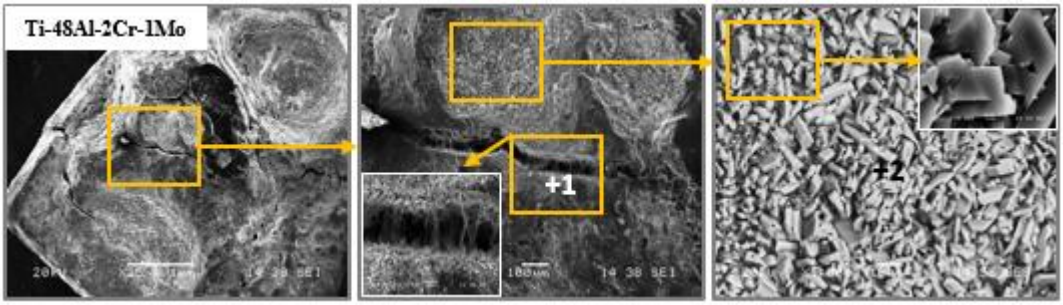
Şekil 6.46 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri



Şekil 6.47 : 900°C'de 180 saat Na_2SO_4 –K_2SO_4 ortamına maruz bırakılmış numunelerin yüzey görünümleri

Şekil 6.48. ve 6.49.'ta Ti-48Al-2Cr-1Mo ve Ti-48Al-2Cr-2Mo bileşimli numunelerin sıcak korozyon sonrası yüzey morfolojileri verilmiştir. Her iki numune yüzeyinde derin oyuklar oluşmuştur (Şekil 6.47.). % at. 1Mo ilaveli numene yüzeyinde çatlaklar gözlenmiştir (Şekil 6.48.). Çatlaklar, korozyon ürünlerinin hızlı bir şekilde büyümesinden kaynaklanan gerilmelere bağlanabilir. Genel olarak, sıcak korozyon esnasında, ince bir film malzeme yüzeyini kaplar ve filmde büyüme gerilimi ve termal gerilme dahil olmak üzere karmaşık gerilmeler oluşabilir (Jiang, Dong, Zhang, Zheng ve Ya, 2019; Caplan ve Sproule, 1975). Al_2O_3 ve TiO_2 için Pilling–Bedworth oranları sırasıyla 1.28 ve 1.95 dir (Stone, 2015). TiO_2 için bu değer 1'den

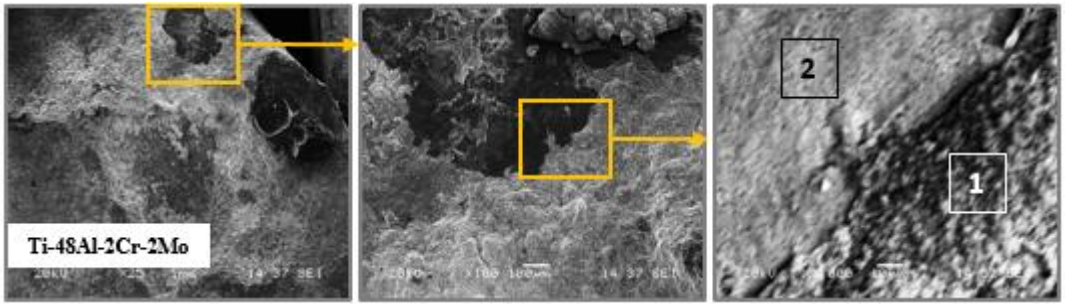
fazla olduğundan büyüme gerilimi alüminaya kıyasla daha büyüktür. Aynı zamanda döngüsel korozyon koşulları altında, malzeme ve korozyon filmi arasındaki farklı genleşme veya büzülme nedeniyle termal gerilmeler oluşabilir ve bu gerilmeler korozyon filminin bağlanma mukavemetini aştığında filmde çatlamalar ve ardından kopmalar gözlenir (Yuan ve Wang, 2010). Şekil 6.48.'de ki gibi çatlak oluşması durumunda, ergiyik tuz çatlak içeresinden ilerleyerek numuneyi daha fazla korozyona uğratabilir ya da korozyon filminin parçalanması sonucu numune yüzeyi direk ergiyik tuz ile temas ederek daha şiddetli korozyona maruz kalabilir.



Analiz	Element (% at.)						
	Ti	Al	Cr	Mo	O	Na	K
1	16.1	2.6	0.1	0.1	68	9.5	3.6
2	33.6	3.7	0.2	0.3	58.8	3.1	0.3

Şekil 6.48 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

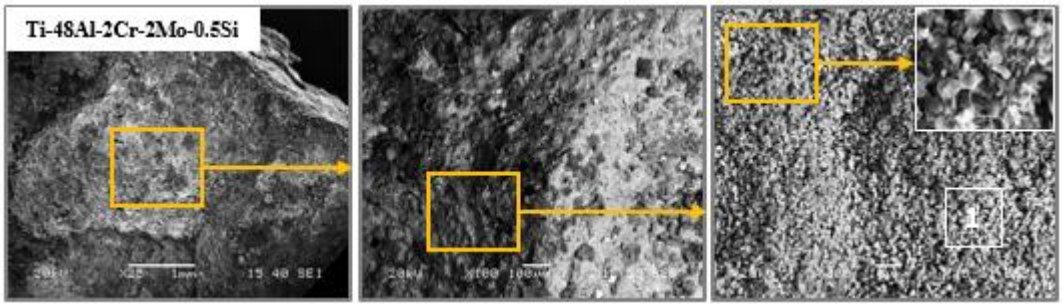
Korozyon tabakası içinde kalan gerilmelerin giderilmesi için plastik deformasyon gereklidir. Plastik deformasyon tane sınırı kayması sayesinde taneler arası boşlukların oluşumuyla gerçekleşmektedir (Caplan ve Sproule, 1975). Aynı zamanda, korozyon tabakasının oluşum sürecinde dışa doğru atom difüzyonu sonucu tabaka içinde Kirkendall gözenekleri meydana gelmektedir. Plastik deformasyon etkisi altında kalan boşluklar ve gözenekler gerilimin yoğunlaştığı bölgelerde çatlakların başlamasına neden olurlar. Çatlakların ortaya çıkması, iç gerilmenin korozyon tabakasının mukavemetinden daha büyük olduğunu kanıtlamaktadır (Jiang ve diğerleri, 2019). Şekil 6.48.'de 1 ile işaretli noktanın titanyum, sodyum ve oksijen içeriği yüksek iken 2 ile işaretli nokta titanyum ve oksijen açısından zengin olduğu EDS analiz sonuçlarından görülmüştür.



Analiz	Element (% at.)						
	Ti	Al	Cr	Mo	O	Na	K
1	27.5	5.4	0.2	0.2	52.5	13.9	0.3
2	20.7	15.9	0.1	0.3	53.6	7.5	1.9

Şekil 6.49 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

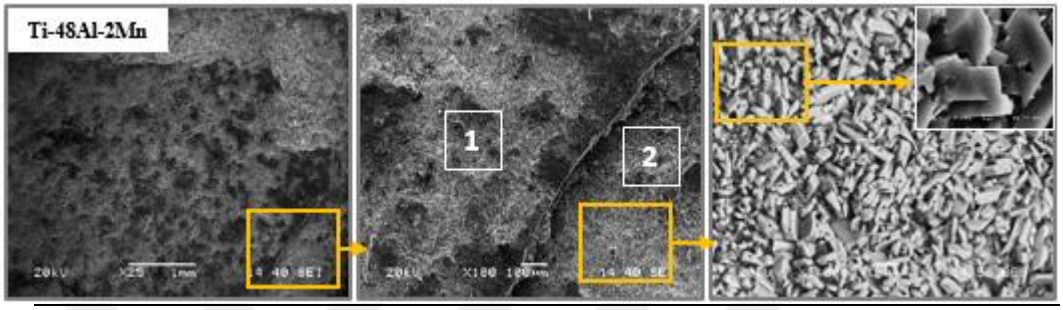
Benzer oyukların % at. 0.5 silisyum ilaveli numune yüzeyinde de oluştuğu Şekil 6.50'den görülmüştür. Bununla birlikte numunenin yüzey rengi silisyum ilavesiz numunelere nazaran daha farklıydı. XRD analiz sonuçları incelendiğinde (Şekil 6.37(b).) üç numunede de aynı fazların tespit edildiği fakat $Na_2Ti_3O_7$ faz şiddetinin silisyum ilaveli numunede nispeten daha düşük olduğu görülmüştür. Jiang ve ark. (Jiang ve diğerleri, 2019). Nikel esaslı süper alaşımın 650, 700 ve 750°C'de % ağ. 25NaCl-75Na_2SO_4 ortamında sıcak korozyon davranışı incelemişler ve her bir sıcaklık için aynı fazları tespit etmelerine rağmen farklı yüzey görünümü gözlemlemişlerdir. Numune yüzeyinde belirli bir bölgeden alınan yüksek büyütmedeki SEM görüntüsünden oksitlerin nispeten yuvarlak şekle yakın olduğu görülmüştür.



Analiz	Element (% at.)						
	Ti	Al	Cr	Mo	O	Na	K
1	22.5	6.3	0.1	0.1	60.9	9.6	0.5

Şekil 6.50 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

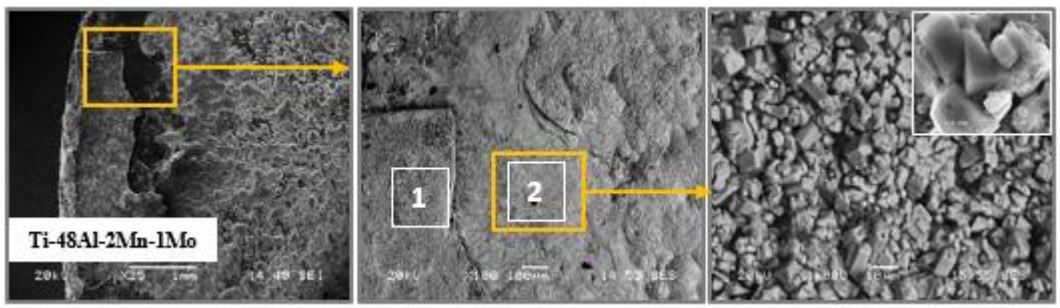
Ti-48Al-2Mn bileşimli numunenin nispeten daha düz bir yüzey morfolojisine sahip olduğu Şekil 6.51.'den görülebilir. Yüzeyde oluşmuş korozyon ürününün (1 ile işaretlenmiş alan) ve parçalanmanın meydana geldiği bölgenin (2 ile işaretlenmiş alan) kimyasal kompozisyonu EDS analiz vasıtasıyla tespit edilmiştir (Şekil 6.51.). Farklı olarak 1 ile işaretli bölgenin sodyum içeriği daha yüksek iken 2 ile işaretli bölgenin alüminyum ve titanyum içeriği bir miktar daha yüksektir.



Analiz	Element (% at.)					
	Ti	Al	Mn	O	Na	K
1	30.9	0.6	0.1	56.7	10.8	0.9
2	33.6	3.6	0.1	57.8	4.6	0.3

Şekil 6.51 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

Şekil 6.52. ve 6.53.'de Ti-48Al-2Mn-1Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunelerin sıcak korozyon sonrası yüzey görüntüleri ve EDS analizleri verilmiştir. Her iki numunenin yüzeyinden önemli miktarda korozyon ürünlerinin döküldüğü görülmüştür.Aynı zamanda yüzeylerde derin oyuklar meydana gelmiştir (Şekil 6.47.). Numune yüzeyinde oluşmuş oyuklar ve dökülmeler korozyon filminin bütünlüğüne zarar verdiğinden numunene şiddetli bir şekilde korozyona maruz kalmaktadır.

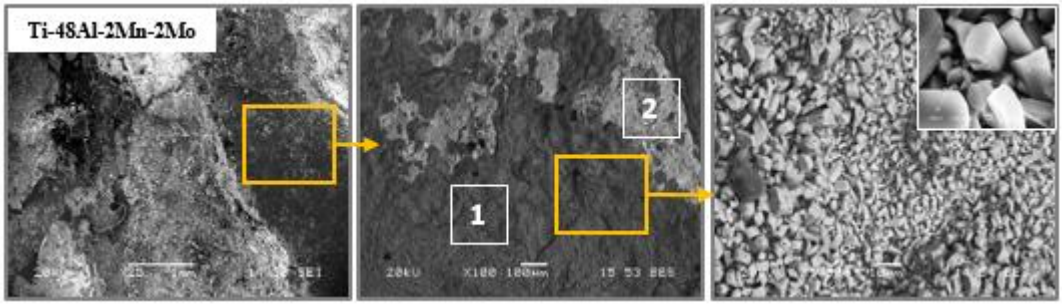


Şekil 6.52 : 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

Şekil 6.52: (Devamı)

Analiz	Element (% at.)						
	Ti	Al	Mn	Mo	O	Na	K
1	24.1	13.5	0.1	0.1	53	8.9	0.3
2	18.5	14.9	0.2	0.3	63.4	2.5	0.2

Her iki numune yüzeyinde taralı alanların yüksek büyütmedeki SEM görüntülerinden oksitlerin köşeli yapıya sahip olduğu görülmüştür.



Analiz	Element (% at.)						
	Ti	Al	Mn	Mo	O	Na	K
1	2.8	21.6	0.1	0.1	67.4	7.6	0.4
2	36.7	28.8	0.6	1.1	32.2	0.4	0.2

Şekil 6.53: 900°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

Sıcak korozyon prosesini açıklamak için çeşitli mekanizmalar ileri sürülmüştür ve bunlar genel olarak iki kategoriye ayrılabilir: 1) Çözündürme prosesleri ve 2) Sülfidasyon mekanizmalarıdır (Misra, 1986). Çözündürme mekanizması ilk olarak Bornstein ve DeCrescente ile Goebel ve ark. tarafından öne sürülmüştür (Rubacha ve diğerleri, 2017; Misra, 1986). Bu mekanizma, malzeme yüzeyinde oluşmuş koruyucu oksitlerin ergiyik tuz içinde çözünmesinin ve koruyucu olmayan oksit partikülleri olarak tuz/hava ara yüzeyine çökelmesini içermektedir (Zhao ve diğerleri, 2017; Lutz, 2009; Qian ve diğerleri, 2017; Misra, 1986). Oksitlerin çözünmesi ergiyik tuz içindeki Na_2O ve SO_3'ün aktivitelerine bağlı olarak bazik ya da asidik olarak gerçekleşmektedir (Garip ve Ozdemir, 2019; Lutz, 2009; Qian ve diğerleri, 2017; Godlewska ve diğerleri, 2014; Misra, 1986).

Na_2SO_4'ün titanyum alüminidlerin sıcak korozyon davranışı üzerindeki etkisi oldukça karmaşıktır ve birçok farklı reaksiyon meydana gelmektedir Garip ve Ozdemir, 2019; Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017; Bacos ve diğerleri, 2006; Ma, He, Lin, Wang ve Zhang, 2012). Malzeme yüzeyindeki sodyum sülfat ergidiğinde, eriyik tuz ile oksit ara yüzeyinde aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir (Garip ve Ozdemir,2019; Yan ve diğerleri, 2013; Lutz, 2009; Godlewska ve diğerleri, 2014) :

$$Na_2SO_4 = Na_2O + SO_3, \qquad SO_3 = S_2 + 3O_2 \tag{6.17}$$

Yukarıdaki reaksiyon asit/baz kimyasıyla açıklanırsa; Na_2O, ergiyik tuzun bazikliğini tanımlamakta ve SO_3 ise eriyik tuzun asidikliğini ifade etmektedir. Sabit sıcaklıkta 6.17'de ki reaksiyon bir K denge sabitine eşittir (Garip ve Ozdemir, 2019):

$$\log a_{Na_2O} + \log P_{SO_3} = \frac{\Delta G^o}{2.303\ RT} = -17.3 \quad (K) \qquad (900°C) \tag{6.18}$$

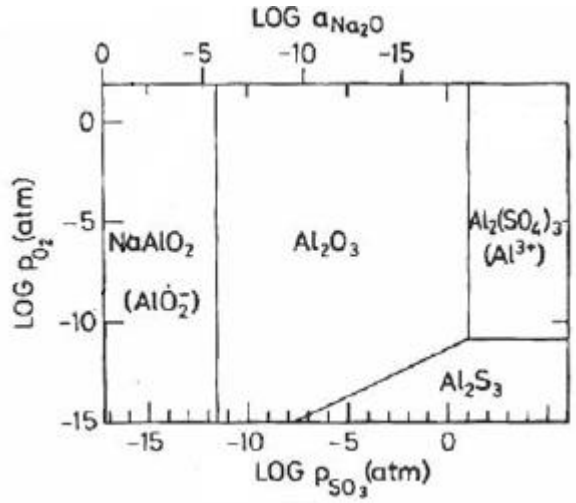
Na_2O'nun aktivitesinin (a_{Na_2O}) artması durumunda SO_3 basıncı (P_{SO_3}) azalmaktadır. Bu ilişki Şekil 4.14.'te gösterilen Na_2SO_4'ün asidikliğini veya bazikliğini belirlemek için kullanılmaktadır.

Herhangi bir tuz bileşiminde ve sıcaklık koşullarında hangi fazların en kararlı olacağını gösteren diyagramların reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında yararlı olduğu kanıtlanmıştır (Gheno ve diğerleri, 2015). Şekil 6.54.'de verilen faz kararlılık diyagramından, koruyucu bir Al_2O_3 filminin eriyik Na_2SO_4 içinde büyüyebileceği ya da çözünebileceği ve çözünürse hangi çözünen bileşenlerin oluşabileceği belirlenebilir. Diyagram, Al_2O_3'ün belirli kompozisyonlarla kararlı olduğunu ve oksit iyon aktivitesine bağlı olarak bazik ya da asidik reaksiyonlar sonucu Na_2SO_4 ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. Aşağıdaki reaksiyonlara göre alümina asidik ya da bazik olarak çözünebilir (Garip ve Ozdemir,2019; Lutz, 2009; Deodeshmukh, 2007; Gheno ve diğerleri, 2015; Qian ve diğerleri, 2017):

$$Al_2O_3 + Na_2SO_4 = 2NaAlO_2 + SO_3 \tag{6.19}$$

Yukarıdaki reaksiyon ergiyik sülfat içindeki çözünmüş oksijeni tüketmektedir. Aynı zamanda bu reaksiyon sonucu SO_3 gazı oluştuğundan eriyiğin asidikliği artmaktadır. Bu nedenle aşağıdaki asidik çözünme reaksiyonu gerçekleşmektedir:

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3 \quad (6.20)$$



Şekil 6.54 : Al-O-S sistemine ait 900°C için faz kararlılık diyagramı (Deodeshmukh, 2007; Goebel, Pettit ve Goward, 1973).

Sıvı sülfat içinde metal katyonların ve oksianyonların çözünen olma durumunda sırasıyla bazik ve asidik çözünme reaksiyonları (Gheno ve diğerleri, 2015) :

$$Al_2O_3 + O^{-2} = 2AlO_2^{-2} \quad (6.21)$$

$$Al_2O_3 = 2Al^{+3} + 3O^{-2} \quad (6.22)$$

Yukarıda Al_2O_3 için yazılan bazik ve asidik çözünme reaksiyonlarını esas alan termodinamik hesaplamalar, Şekil 4.14.'de bulunan Al_2O_3'nın çözünürlük eğrisinin şekillerini belirleyebilir. Bazik çözünme (Eşitlik 6.21.) için denge sabiti aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$K = \frac{(a_{AlO_2^{-2}})^2}{a_{Na2O}} \quad (6.23)$$

Al_2O_3'nın aktivitesi 1 olarak kabul edilmiştir. O^{-2} iyon aktivitesi bazikliği temsil ettiğinden onun yerine Na_2O yazılmıştır. Eşitlik 6.23'ün her iki tarafın da

logaritması alındıktan sonra – log (a_{Na2O})'ya göre türev alındığında, çözünürlük eğrisinin sol tarafının eğimi (bazik çözünme) elde edilir.

$$\left(\frac{\partial log a_{AlO_2^{-2}}}{\partial -log a_{Na2O}}\right) = -1/2 \quad (6.24)$$

Benzer hesaplamalar asidik çözünme reaksiyonu (Eşitlik 6.22) için yapılabilir ve çözünürlük eğrisinin sağ tarafının eğimi (asidik çözünme) bulunabilir.

$$K = (a_{Al^{+3}})^2 . (a_{Na2O})^3 \quad (6.25)$$

$$\left(\frac{\partial log a_{Al^{+3}}}{\partial -log a_{Na2O}}\right) = 3/2 \quad (6.26)$$

Ayrıca Şekil 4.14.'den Al_2O_3'ün eriyik sülfat içinde minimum çözünürlüğünün log a_{Na2O} = -15 olduğu görülebilir (Rapp, 2002), bu da Al_2O_3'nın diğer oksitlere kıyasla daha az çözünür olduğunu göstermektedir (Deodeshmukh, 2007).

Reaksiyon türüne (bazik ya da asidik) bağlı olarak, ya Na_2O ya da SO_3'in tükenmesi Na_2SO_4'ün ayrışmasını teşvik etmektedir (Garip ve Ozdemir, 2019; Lin ve diğerleri, 2006). Dolayısıyla (Eşitlik 6.17) sodyum sülfat ayrışması sonucu eriyiğin oksijen aktvitesi artmakta ve malzeme yüzeyinde oluşmuş oksitler ile Na_2O'nun reaksiyona gireceği bildirilmiştir (Garip ve Ozdemir, 2019; Lin ve diğerleri, 2006; Zhang, Liu, Liu, Sun ve Wang, 2011). Bu çalışmada oluşması muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:

$$3TiO_2 + Na_2O = Na_2Ti_3O_7 \qquad \Delta G^o_{900^oC} = -221 \text{ kJ/mol} \quad (6.27)$$

$$Al_2O_3 + Na_2O = 2NaAlO_2 \qquad \Delta G^o_{900^oC} = -166 \text{ kJ/mol} \quad (6.28)$$

Yukarıdaki reaksiyonların serbest enerjileri negatif olduğundan termaodinamik açıdan oluşmaları mümkündür. 900°C'de sıcak korozyon sonrası sodyum titanat fazının oluştuğu Şekil 6.37.'deki XRD analiz sonuçlarında gösterilmiştir. Farklı stiyokometrilerde sodyum titanat fazları ($Na_2Ti_5O_{12}$) (Majchrowicz, Pakieła, Moszczynska, Kurzynowski ve Chlebus, 2018), ($Na_2Ti_9O_{19}$) (Lin ve diğerleri, 2006), diğer araştırmacılar tarafında da tespit edilmiştir. Fakat sodyum alüminat ($NaAlO_2$) tespit edilmemiştir. Sodyum alüminat suda çözündüğünden (Mitoraj-Królikowska ve

Godlewska, 2017) korozyon sonrası analizler için numune hazırlama esnasında yüzeyden uzaklaşmış olabilir. 900°C' nin altında tuz karışımı katı halde olduğundan Na_2O'nun aktivitesi oldukça düşüktür. Bu nedenle 700 ve 800°C'de sıcak korozyon sonrası numunelerin XRD analizlerinde sodyum oksit fazı tespit edilmemiştir.

Yüksek sıcaklıklarda, yanıcı gazlar asidik çözünmeye neden olacak kadar yüksek SO_3 basıncına sahip değildirler, diğer taraftan hava ya da SO_3 içermeyen oksijen ortamlarında bazik çözünmenin gerçekleşmesi beklenmektedir (Deodeshmukh, 2007). Bu nedenle Reaksiyon 6.21 gerçekleşmekte ve Al_2O_3'ün bazik reaksiyon sonucu çözünmesiyle AlO_2^{-2} oksianyonu oluşmaktadır. Öte taraftan TiO_2 asidik reaksiyon vasıtasıyla çözünme eğilimindedir (Zhao ve diğerleri, 2011; Garip ve Ozdemir, 2019):

$$TiO_2 = Ti^{4+} + 2O^{-2} \quad (6.29)$$

Reaksiyon 6.21'in meydana gelmesi ergiyik tuz içindeki O^{-2} aktivitesini azaltacağından TiO_2'nin asidik çözünmesinin meydana gelmesi beklenmektedir. Ergiyik tuz içinde oksitlerin çözünebilmeleri için negatif çözünürlük gradyanının sağlanmış olması gerektiği Rapp ve Goto tarafından ileri sürülmüştür (Rapp, 2002; Yan ve diğerleri, 2013). Çözünme işlemlerinin kinetiği eriyikteki iyonik taşınımla sınırlı olduğundan bir aktivite gradyanı oluşmaktadır (Gheno ve diğerleri, 2015). Negatif çözünürlük gradyanı nedeniyle, Reaksiyon 6.21 ve 6.29 vasıtasıyla oluşan AlO_2^{-2} ve Ti^{+4} iyonları, oksit/tuz ara yüzeyinden tuz bazikliğinin düşük olduğu tuz/hava ara yüzeyine doğru difüze olurlar. Burada aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelerek koruyucu olmayan gözenekli yapıya sahip korozyon ürünleri oluşmaktadır. (Garip ve Ozdemir, 2019; Gheno ve diğerleri, 2015; Godlewska ve diğerleri, 2014; Zhang ve diğerleri,2011; Deb, RamakrishnaIyer ve Radhakrishnan, 1996).

$$2AlO_2^{-2} = Al_2O_3 + O^{-2} \quad (6.30)$$

$$Ti^{4+} + 2O^{-2} = TiO_2 \quad (6.31)$$

Reaksiyon 6.30'un gerçekleşmesi sonucu oluşan O^{-2} iyonu egriyik tuzun bazikliğini arttırması nedeniyle oksitlerin çözünme reaksiyonları (6.21 ve 6.29) ortamdaki tuz

tükenene kadar tekrarlanmaktadır (Garip ve Ozdemir, 2019; Zhang ve diğerleri, 2011). Bu çalışmada 900°C'de sıcak korozyona maruz bırakılmış numune yüzeylerinin çatlak/gözenek içermesi ve koruyucu özellikte bir korozyon ürünün oluşamaması yukarıdaki reaksiyonlar ile açıklanabilir. Öte yandan, sıcak korozyon esnasında oksitlerin çözünmesi ve büyümesi eş zamanlı olarak gerçekleştiğinden (Yang, Jiang, Zhang, Baoa, Chen, Zhu ve Wang, 2017), oksijenin kimyasal potansiyelinde bölgesel olarak bir azalma meydana gelirken kükürtün kimyasal potansiyelinde artış meydana gelebilir (Garip ve Ozdemir, 2019; Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017). Reaksiyon 6.17 sonucu açığa çıkan kükürt, sülfidleri oluşturmak amacıyla çatlak ya da malzemenin tane sınırları boyunca içeri doğru difüze olur. Fakat bu çalışmada titanyum ya da alüminyum sülfür tespit edilememiştir. Alüminyum sülfür suda çözünür olduğundan numunenin yıkanması sırasında yüzeyden uzaklaşmış olabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda titanyum sülfür (TiS_2) termodinamik açıdan kararsız olduğundan oksijen ile reaksiyona girerek TiO_2'yi oluşturmuş olabilir (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017).

Molibden ilaveli numunelerin 900°C'de sıcak korozyon davranışları göz önünde bulundurulduğunda diğer numunelere kıyasla daha şiddetli korozyona maruz kaldığı görülmüştür. Bu nedenle yukarıda açıklanan sıcak korozyon mekanizmasına ilave bir işleyişin olduğu düşünülmektedir. Lutz, 800-1000°C sıcaklık aralığında Na_2SO_4 ortamına maruz bırakılan nikel esaslı alaşımlara çeşitli element ilavelerinin etkilerini araştırmıştır (Lutz, 2009). Mo ve V ilaveli alaşımların korozyon hızının oldukça yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Asidik oksitlerin (MoO_3,V_2O_5) eriyik sülfat içinde çözündüklerimi ve eriyik içinde bölgesel SO_3 konsantrasyonunu arttırdıklarını bildirilmiştir (Deodeshmukh, 2007; Lutz, 2009; Qian ve diğerleri, 2017). Bu bağlamda bu çalışmada karakterizasyonu yapılan numunelerin yüzeyinde sıcak korozyon esnasında aşağıdaki reaksiyonların gerçekleşebilir:

$$MoO_3 + Na_2SO_4 = Na_2MoO_4 + SO_{3(g)} \quad (6.32)$$

Yukarıdaki reaksiyon sonucu açığa çıkan SO_3 numune yüzeyinde oluşmuş oksitler ile reaksiyona girebilir:

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = 2Al^{+3} + 3SO_4^{-2} \quad (6.33)$$

Benzer şekilde TiO_2'ninde asidik çözünme reaksiyonu yazılabilir:

$$TiO_2 + 2SO_3 = Ti^{+4} + 2SO_4^{-2} \quad (6.34)$$

Alaşım içindeki Mo, W ve V bileşenleri tamamen tüketilinceye kadar bu reaksiyonlar kendi kendine ilerleyebildiğinden malzemenin tahrip olması için sadece bir kez tuz ortamına maruz bırakılmasının yeterli olduğu ifade edilmiştir (Deodeshmukh, 2007).

MoO_3, Na_2SO_4 içindeki oksijen iyonları ile reaksiyona girmekte ve eriyiğin oksijen iyon aktivitesini azaltarak bazik çözünme reaksiyonun gerçekleşmesini engellemektedir (Lutz, 2009; Qian ve diğerleri, 2017):

$$MoO_3 + O^{-2} = MoO_4^{-2} \quad (6.35)$$

Yukarıdaki reaksiyon sonucu ergiyik sülfatın oksijen iyon aktivitesi, Reaksiyon 6.33 ve 6.34'ün gerçekleşmesi için gerekli seviye ulaşmıştır. Daha önce ifade edildiği gibi negatif çözünürlük gradyanından dolayı Al^{+3}, Ti^{+4} ve MoO_4^{-2} iyonları oksit/tuz ara yüzeyinden tuz/hava ara yüzeyine doğru difüze olurlar. Burada, Reaksiyon 6.35 ters yönde gerçekleşir ve yüksek buhar basıncına sahip MoO_4^{-2} buharlaşarak ortamın oksijen aktivitesini arttırır. Aşağıdaki reaksiyon sonucu oluşan koruyucu özelliğe sahip olmayan korozyon ürünleri tuz/hava ara yüzeyine çökelirler (Lutz, 2009; Qian ve diğerleri, 2017):

$$2Al^{+3} + 3O^{-2} = Al_2O_3 \quad (6.36)$$

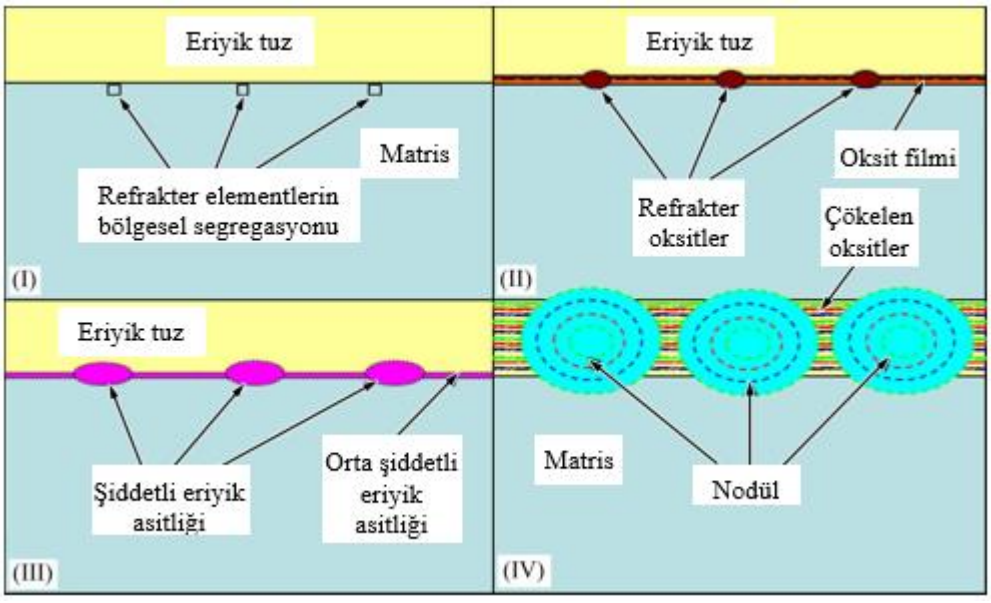
$$Ti^{+4} + 2O^{-2} = TiO_2 \quad 6.37)$$

Bazik çözünme reaksiyonlarının aksine yukarıda gerçekleşen asidik çözünme reaksiyonları kendi kendine ilerleyebildiğinden malzemenin tahribatı çok hızlıdır.

Şekil 6.47.'te numunelerin yüzeylerine ait makro görüntüler incelendiğinde molibden ilaveli numune yüzeylerinde derin oyuklar görülmüştür. Qıan ve ark.(Qian ve diğerleri, 2017), % at. Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo-0.3Si bileşimli malzemenin sıcak korozyon testini eriyik sodyum sülfat ortamında 12 saat süreyle gerçekleştirmişlerdir.

Korozyon testi sonrası malzeme yüzeyinde refrakter oksitler (MoO_3 ve V_2O_5) nedeniyle nodüllerin oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bu yazarlar nodüllerin oluşumunun dört aşamada gerçekleştiğini açıklamışlardır (Şekil 6.55):

1. Aşama: Mo/V gibi refrakter alaşım elementlerin segregasyondan dolayı malzemenin bazı bölgelerinde lokal olarak zenginleşmesi,
2. Bu refrakter alaşım elementlerinin oksitlenerek kendi oksitlerini oluşturmaları (MoO_3 ve V_2O_5), segregasyon bölgelerinde refrakter alaşım elementlerinin zenginleşmesi nedeniyle daha fazla refrakter oksit oluşmakta,
3. Refrakter oksitler ile eriyik tuz arasında reaksiyon gerçekleşmesi ve çözünen bileşenlerin tuz/hava ara yüzeyine difüze olması sonucu malzeme/tuz ara yüzeyinde eriyik asitliğin artması, özellikle segregasyonun meydana geldiği bölgelerde asitlik daha yüksektir.
4. Al_2O_3 ve TiO_2'den oluşan karışım oksit filminin sodyum sülfat içinde çözünerek tuz/hava ara yüzenine gevşek ve gözenekli oksitler halinde yeniden çökelmesi, segregasyon bölgelerinde daha fazla oksit çözüneceğinden daha fazla oksit bu bölgelerde yeniden oluşacaktır.



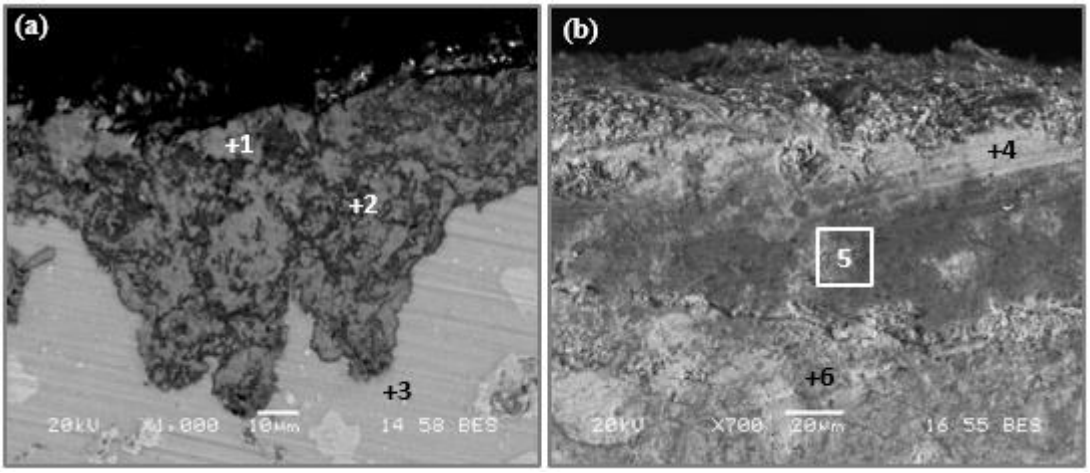
Şekil 6.55 : Na_2SO_4 ortamına maruz bırakılmış numunelerin yüzeylerinde nodül oluşum sürecini açıklayan şematik resim (Qian ve diğerleri, 2017).

Bu çalışmadaki molibden ilaveli numunelerin yüzeylerinde oluşan derin oyukların Qıan ve arkadaşlarının (Qian ve diğerleri, 2017) çalışmasında gözlemledikleri

nodüller sonucu oluştukları düşülmektedir. Çünkü 900°C'ye ait ağırlık değişim grafikleri incelendiğinde korozyonun başlangıcında ağırlık artışının olduğu fakat sonrasında ağırlık kaybının meydana geldiği görülmüştür. Korozyonun başlangıcında oluşan nodüllerin testin ilerlemesiyle parçalanarak döküldüğü ve böylece oyukların oluştuğu düşünülmektedir.

6.7.1.3. Sıcak korozyona maruz kalan TiAl esaslı intermetaliklerin enine kesit mikro yapıları

Şekil 6.56.'da Ti-48Al bileşimli numunenin 800 ve 900°C sıcaklıklarda 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüleri ve işaretli bölgelerin EDS analiz sonuçları verilmiştir. 800°C'de ki test sonrası, numune yüzeyinde oluşmuş korozyon tabaka kalınlığının bölgesel olarak değiştiği gözlenmiş ve ortalama tabaka kalınlığı 6 farklı bölgenin ortalaması alınarak hesaplanmış ve 51 μm olarak belirlenmiştir. Korozyon tabakası açık ve koyu tonda iki farklı bölgeden oluşmakta olup sırasıyla 1 ve 2 ile işaretli noktaların EDS analiz sonuçları Şekil 6.56.'da verilmiştir. Açık tondaki bölgenin titanyum açısından zengin oksitten oluştuğu ve koyu tonlu bölgenin ise alüminyum açısından zengin oksitten oluştuğu EDS analizi vasıtasıyla tespit edilmiştir. 3 ile işaretli nokta ise matrise ait TiAl fazını temsil etmektedir. Sıcaklığın artışıyla birlikte korozyon tabaka kalınlığının arttığı ve numune/tabaka ara yüzeyine paralel bir çatlağın oluştuğu görülmüştür. Daha önce ifade edildiği gibi çatlaklar, iç gerilmenin korozyon tabakasının mukavemetinden daha büyük olduğunda oluşmaktadır (Jiang ve diğerleri, 2019). Ayrıca döngüsel korozyon testi esnasında her döngü sonrası termal şokun da çatlak oluşumuna neden olabileceği düşünülmektedir. 4 ile işaretli bölge titanyum içeriği yüksek bir oksitten oluşmakta iken 5 ile işaretli bölge titanyum ve alüminyum karışımı bir oksitten oluşmaktadır. % at. Ti-50Al bileşimli malzemenin 900°C'de 100 saat süreyle Na_2SO_4 ortamında sıcak korozyon sonrası malzemenin en dış yüzeyinin TiO_2'den ve bu tabakanın altında TiO_2 ve Al_2O_3 karışımı bir yapıdan oluştuğu Tang ve ark. tarafından bildirilmiştir (Tang ve diğerleri, 1999). 6 ile işaretli bölge, titanyum, alüminyum, sodyum, oksijen ve düşük konsantrasyonda potasyum içerdiği EDS analiz sonuçlarından görülebilir (Şekil 6.56.).

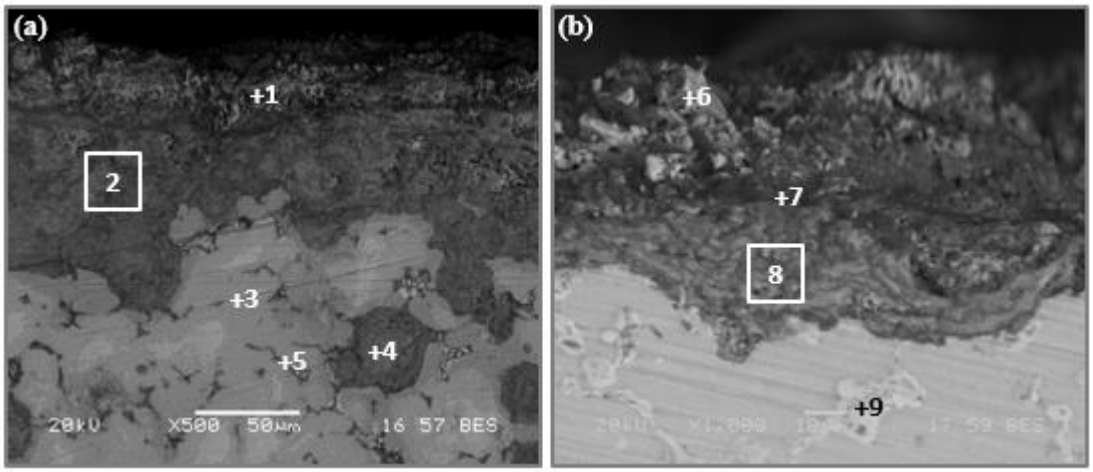


Analiz	Element (% at.)				
	Ti	Al	O	Na	K
1	27.8	3.6	66.5	2.1	-
2	6.3	38.7	54.7	0.2	0.1
3	46.8	53.1	-	0.1	-
4	32.6	2.8	57.8	6.9	0.2
5	19.2	23.7	51.4	2.6	3.1
6	25.2	4.7	58.4	11.4	0.3

Şekil 6.56 :. Ti-48Al bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

Ti-48Al-2Cr bileşimli numune yüzeyinde 800°C'de sıcak korozyon sonrası titanyum oksit oluştuğu ve bu tabakanın altında titanyum ve alüminyum karışımı bir oksit oluşumunun varlığı Şekil 6.57.'de 1 ve 2 ile işaretli bölgelerin EDS analiz sonuçlarından görülmüştür. 3 ile işaretli noktada oksitlenme meydana gelmemesine rağmen daha iç kısımda (4 ile işaretli nokta) yüksek miktarda oksijen tespit edilmiştir. Ayrıca korozyon tabakasının altında rastgele doğrultulara yönlenmiş ağ şeklinde oksit oluşumları (5 ile işaretli nokta) gözlenmiştir. Oksijenin, matris içine difüzyonu mikro çatlak, gözenek ve tane sınırları boyunca daha olmaktadır. Dolayısıyla matris içindeki oksitlenmenin nedeni mikro çatlak, gözenek ve tane sınırların varlığına atfedilebilir. 900°C'de sıcak korozyon sonrası numuneye ait enine kesit SEM görüntüsünden korozyon tabakasında gözenekler ve çatlaklar gözlenmiştir. Sıcaklığın artışıyla birlikte tuz karışımının ergimesi numunenin korozyon davranışını önemli ölçüde etkilemiştir. Ortalama tabaka kalınlığı 50 µm olarak hesaplanmıştır. Korozyon tabakasının altında kükürt içeriği yüksek bölgeler (9

ile işaretli nokta) tespit edilmiştir. Eşitlik 6.17 sonucu serbest kalan kükürt, çatlak ve gözenekler vasıtasıyla malzeme içine kadar nüfuz etmesi mümkündür.

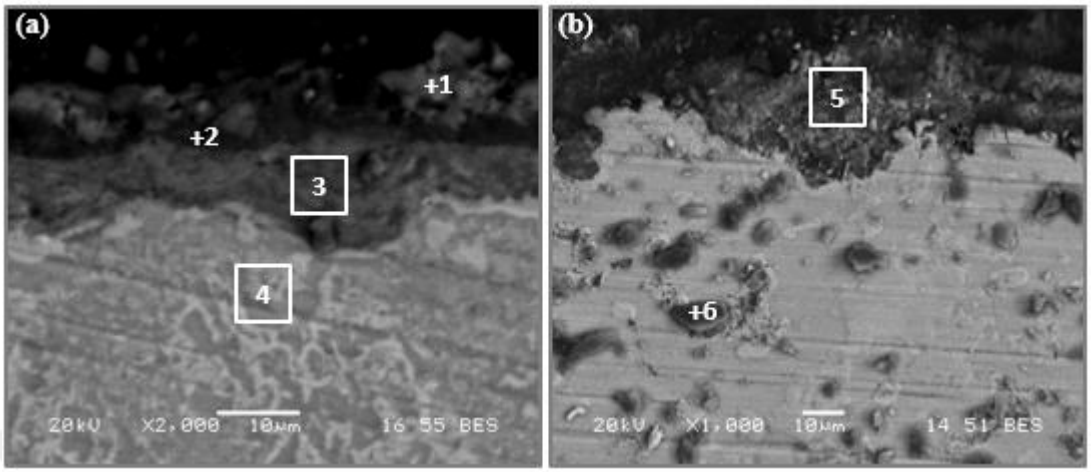


Analiz	Element (% at.)						
	Ti	Al	Cr	O	Na	K	S
1	30.7	1.2	0.1	67.6	0.3	0.1	-
2	19.4	23.8	0.2	56.3	0.2	0.1	-
3	47.3	51.3	1.4	-	-	-	-
4	29.9	7.3	1.8	61	-	-	0.2
5	22.8	15.6	1.1	60.5	-	-	-
6	32.3	0.8	0.1	66.2	0.5	0.1	0.3
7	3.1	37.2	1	57.2	1.4	0.1	0.1
8	17.8	15.3	0.4	61.7	3.9	0.4	0.5
9	36.8	27.5	3.1	25.5	0.3	-	6.8

Şekil 6.57: Ti-48Al-2Cr bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

% at. 10Cr ilaveli numunenin 800°C'de korozyon sonrası yüzeyinde sırasıyla titanyum oksit, alüminyum oksit, titanyum ve alüminyum karışımı oksit oluştuğu EDS analizi vasıtasıyla tespit edilmiştir (Şekil 6.58.'de 1, 2 ve 3 ile işaretli noktalar). 900°C sonrasında ise, korozyon tabakası çökeltiler halinde oksitlerin bir araya gelmesiyle oluşmuş bir görünüme sahiptir. Sıcak korozyon esnasında numune yüzeyinde oluşmuş oksitlerin ergiyik sülfat ile reaksiyona girmesi sonucu bazik ve asidik (Reaksiyon 6.21 ve 6.29) çözünme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Reaksiyon 6.30 ve 6.31'in gerçekleşmesi neticesinde oksitler koruyucu özellikte

olmayan bir şekilde yeniden çökelmektedirler. Ayrıca 6 ile işaretli alüminyum açısından zengin oksit oluşumlarının matris üzerine rastgele dağıldığı gözlenmiştir.

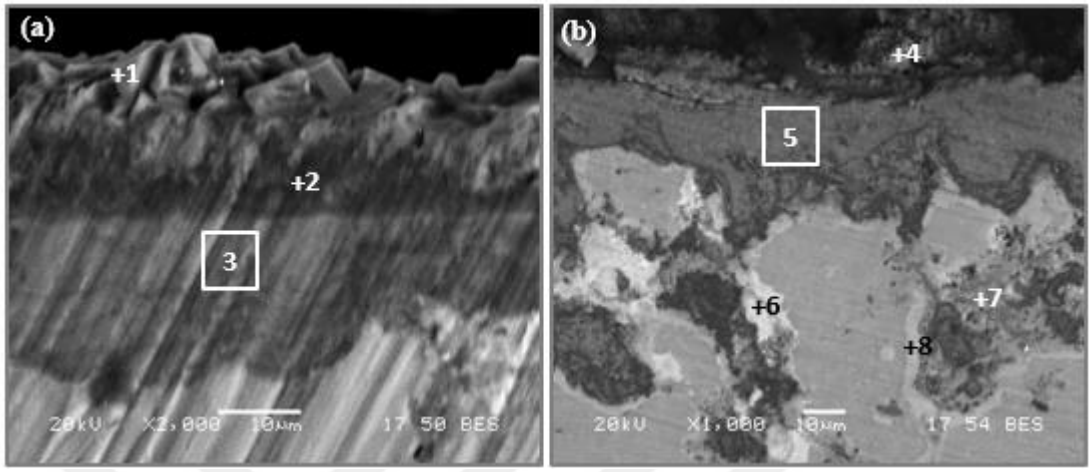


Analiz	Element (% at.)					
	Ti	Al	Cr	O	Na	K
1	32.7	0.9	0.1	66.2	0.1	-
2	4.2	41.2	0.8	53.5	0.2	0.1
3	15.3	14.6	3.4	66.7	-	-
4	44.9	42.9	8.5	3.7	-	-
5	15.4	19.2	0.5	55.8	8.9	0.2
6	1.1	37.8	0.1	61	-	-

Şekil 6.58: Ti-48Al-10Cr bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

800°C'de sıcak korozyon sonrası, Ti-48Al-2Cr-1Mo bileşimli numune yüzeyinde oluşmuş korozyon tabakasının ortalama kalınlığı 31 µm olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.59.). 1 ile işaretli noktanın titanyum oksitten oluştuğu EDS analiz sonuçlarından görülmüştür. Alüminyumun γ-TiAl ve α_2-Ti_3Al içindeki difüzyon katsayısı (sırasıyla $1x10^{-19}$ ve $2x10^{-20}$ m^2/s) titanyumunkinden ($1x10^{-18}$ ve $2.5x10^{-19}$ m^2/s) daha küçüktür (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017). Dolayısıyla titanyum, malzeme yüzeyine doğru daha hızlı difüze olmakta ve oksitlenerek malzemenin yüzeyini kaplamaktadır. Bu tabakanın altında sırasıyla, alüminyum içeriği yüksek oksit (2 ile işaretli nokta) ve titanyum-alüminyum karışımı oksit (3 ile işaretli nokta) tespit edilmiştir. Sıcaklığın artışıyla yüzeyde oluşmuş korozyon tabakasında çatlakların olduğu gözlenmiştir. Ayrıca korozyonun etkisi numunenin iç kısımlarına kadar

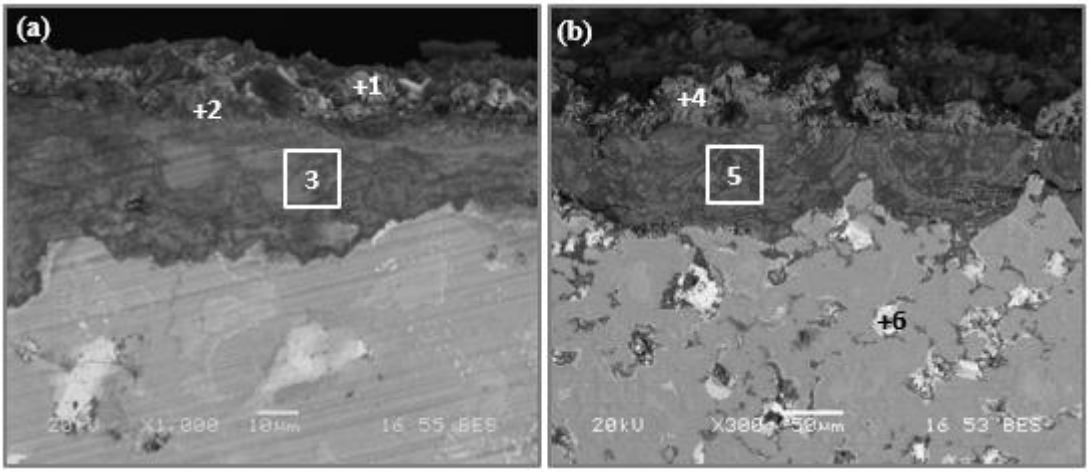
ilerlemiştir. Korozyonun etkilediği bu iç kısımlarda yüksek miktarda kükürt tespit edilmiştir.



Analiz	Element (% at.)							
	Ti	Al	Cr	Mo	O	Na	K	S
1	29.8	0.6	0.1	0.3	69.1	0.1	-	-
2	5.3	38.2	0.3	0.2	55.8	0.2	-	-
3	18.7	15.9	0.3	0.3	64.8	-	-	-
4	20.1	13.6	0.5	0.2	57.3	8.1	0.2	-
5	29.2	7.5	0.3	0.1	59.2	3.7	-	-
6	37.8	36.9	1.3	5.2	14.6	1.3	-	2.9
7	23.5	15.8	0.2	0.3	41.5	1.2	0.2	17.3
8	12.7	32.6	2.6	2.7	37.4	0.2	0.1	11.7

Şekil 6.59: Ti-48Al-2Cr-1Mo bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

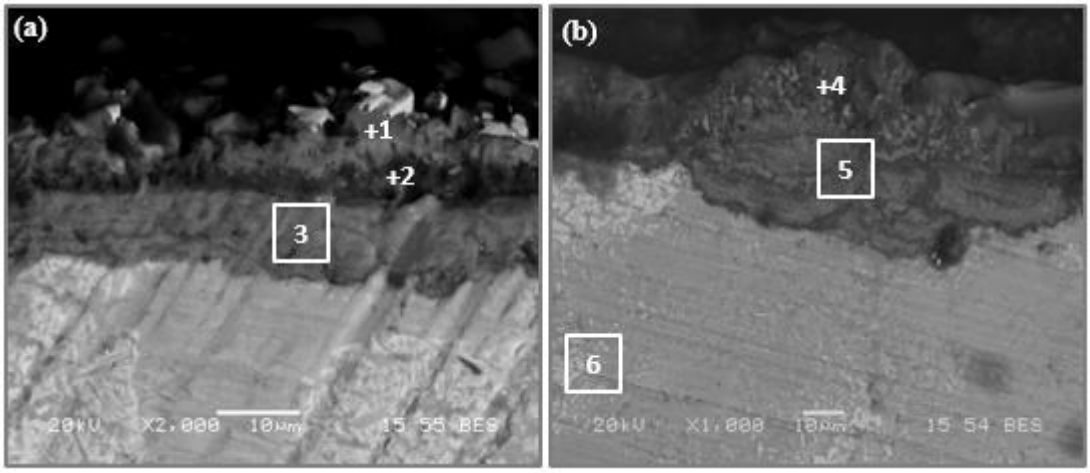
Ti-48Al-2Cr-2Mo bileşimli numunenin 800 ve 900°C'de sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 6.60.'da verilmiştir. 800°C'de sıcak korozyon sonrası yüzeyde oluşmuş korozyon tabaka yapısı, % at 1Mo ilaveli numuneninkine benzerdir. 900°C' de ise, beklendiği şekilde korozyon tabaka kalınlığı artmış ve oksit/matris ara yüzeyinde çatlaklar meydana gelmiştir.



Analiz	Element (% at.)						
	Ti	Al	Cr	Mo	O	Na	K
1	34.3	2.1	0.1	0.2	63.2	0.1	-
2	9.1	34.8	0.2	0.4	55.3	0.2	-
3	15.2	20.4	0.3	0.4	63.7	-	-
4	29.5	1.6	0.1	0.2	62.3	6.1	0.2
5	14.6	22.6	0.4	0.1	59.8	2.5	-
6	8.9	23.6	2.2	10.5	54.7	0.1	-

Şekil 6.60: Ti-48Al-2Cr-2Mo bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

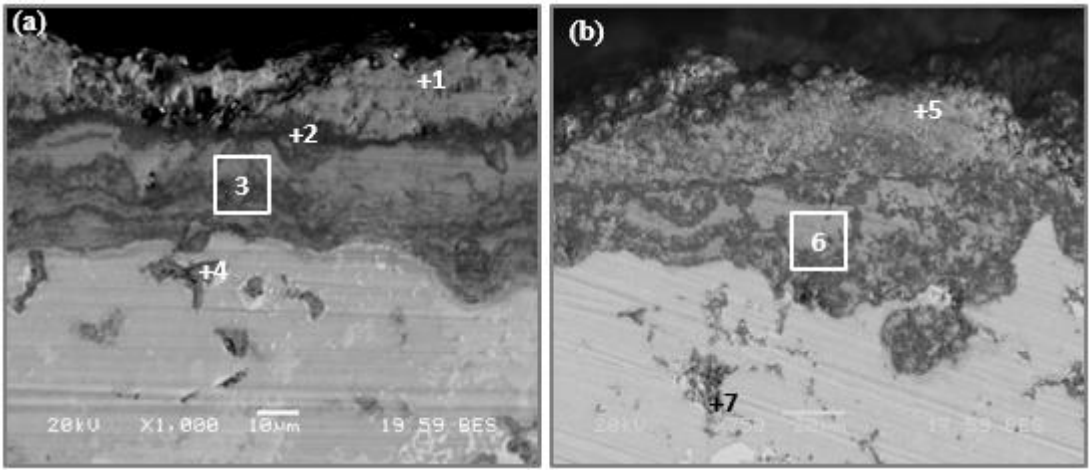
% at. 0.5Si ilaveli numunenin 800°C'de sıcak korozyona maruz kalması sonucu yüzeyinde, üniform bir korozyon tabakasının oluştuğu Şekil 6.61(a).' dan görülmüştür. Korozyon tabakasının ortalama kalınlığı yaklaşık 23 µm olarak tespit edilmiştir. Sıcaklığın 900°C'ye yükseltilmesiyle tuz karışımının ergimesi sonucu korozyon mekanizması farklılaşmaktadır. Dolayısıyla Şekil 6.61(b).'de gösterildiği gibi numune yüzeyinde oluşmuş korozyon tabakası da bir önceki sıcaklığa kıyasla farklı görünüme sahiptir. 4 ile işaretli nokta titanyum ve oksit karışımı bir oksitten oluştuğu EDS analiz sonuçlarından görülmüştür. Eşitlik 6.27'e göre, yüzeyde oluşmuş TiO_2 ile ergiyik sülfatın reaksiyona girmesi sonucu sodyum titanyum oksit oluşmaktadır. Ayrıca korozyon tabakasının solunda kalan bölgede (Şekil 6.61 (b).) bir oyuk gözlenmiştir. Bunun Şekil 6.53.'de gösterilen silisyum ilaveli numunede kenara doğru ilerlemiş olan oyuk ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.



Analiz	Element (% at.)							
	Ti	Al	Cr	Mo	Si	O	Na	K
1	32.9	4.1	0.1	0.2	-	62.7	0.1	-
2	3.4	35.2	0.2	0.2	0.1	60.7	0.2	-
3	20.8	18.6	0.4	0.5	0.1	59.5	0.1	-
4	22.1	5.1	0.1	0.1	0.1	65	8.4	1.1
5	16.7	20.6	0.5	0.3	0.2	58.5	2.6	0.6
6	48.1	46.9	1.9	0.8	0.4	1.7	0.1	0.1

Şekil 6.61: Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

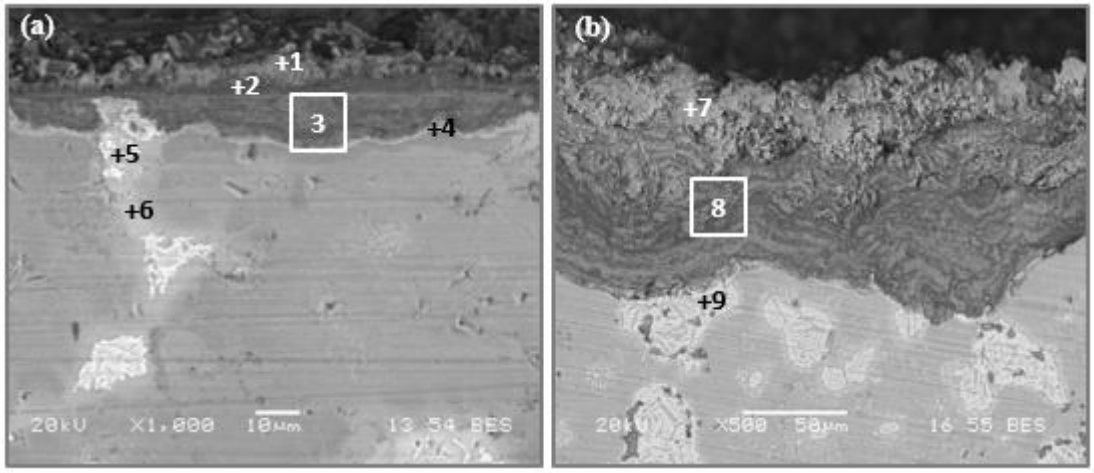
Ti-48Al-2Mn bileşimli numunenin 800°C'de sıcak korozyon sonrası yüzeyinde oluşan korozyon tabakası diğer numunelerde olduğu gibi üç farklı bölgeden oluşmaktadır (Şekil 6.62 (a).). İşaretli noktaların EDS analizlerine göre, korozyon tabakası en dıştan içe doğru sırasıyla titanyum, alüminyum ve titanyum-alüminyum karışımı oksitlerden oluşmaktadır. Yüzeyde oluşmuş korozyon tabaka kalınlığı ortalama olarak 42 µm olarak hesaplanmış ve tabakada gözeneklerin mevcut olduğu görülmüştür. 900°C'de korozyon sonrası, korozyon tabaka kalınlığı bölgesel olarak değişmektedir (Şekil 6.62 (b).). Korozyon tabaka kalınlığı ortalama 56 µm olarak tespit edilmiştir. 5 ile işaretli noktanın sodyum ve titanyum karışımı bir oksitten oluştuğu EDS analiz sonuçlarından görülmüştür. Ayrıca malzemenin iç kısımlarında kükürt içeriği yüksek bölgeler tespit edilmiştir.



Analiz	Element (% at.)						
	Ti	Al	Mn	O	Na	K	S
1	32.8	0.3	0.1	66.5	0.2	0.1	-
2	5.1	39.7	0.3	54.5	0.2	0.2	-
3	14.7	18.8	0.3	66	0.1	-	0.1
4	19.8	27.1	0.6	50.1	-	-	0.4
5	29.3	1.7	0.1	60.1	7.8	0.4	0.6
6	18.3	15.2	0.2	60.7	4.3	0.8	0.5
7	13.1	26.4	1.1	49.3	0.3	-	9.8

Şekil 6.62: Ti-48Al-2Mn bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

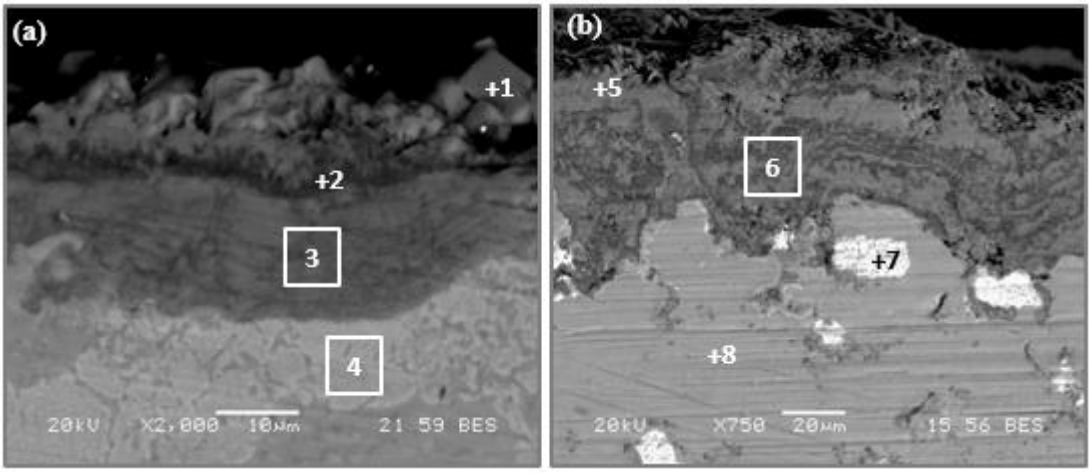
% at. 1Mo ilaveli numunenin 800 ve 900°C'de sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüleri ve işaretli noktaların EDS analiz sonuçları Şekil 6.63.'te verilmiştir. 800°C sonrası yüzeyde oluşan ortalama tabaka kalınlığı 19 µm iken 900°C sonrası ise bu değer 103 µm olarak tespit edilmiş olup tabaka dış yüzeyinde çok miktarda gözenek gözlenmiştir (Şekil 6.63 (b).). Ayrıca 800°C sonrasında, korozyon tabaka kalınlığının düşük olduğu bölgede, oksijenin matrise doğru difüze olduğu 5 ve 6 ile işaretli noktaların EDS analiz sonuçlarından görülmüştür.



Analiz	Element (% at.)							
	Ti	Al	Mn	Mo	O	Na	K	S
1	24.2	6.9	0.1	0.1	68.5	0.2	-	-
2	4.8	40.1	0.3	0.1	54.6	0.1	-	-
3	21.3	19.7	0.5	0.3	57.6	-	-	0.6
4	35.6	52.3	2.3	4.3	5.5	-	-	-
5	28.1	39.9	2.1	8	19.7	-	-	2.2
6	20.4	64.5	1.6	6.4	5.8	-	-	1.3
7	29.8	0.8	0.1	0.1	68.6	0.4	0.1	0.1
8	11.3	26.8	0.4	0.2	59.5	1.3	0.2	0.3
9	32.2	36.8	1.7	7.8	18.3	0.4	-	2.8

Şekil 6.63 : Ti-48Al-2Mn-1Mo bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunenin 800 ve 900°C'de sıcak korozyon sonrası numune yüzeylerinde oluşan tabakanın kalınlıkları sırasıyla 24 ve 50 µm olarak hesaplanmıştır. Daha önce ifade edildiği gibi molibdenin, TiAl esaslı intermetaliklerde difüzyon katsayısı oldukça düşüktür. Bu nedenle korozyon tabakasının alt kısmında (4 ile işaretli nokta) birikme eğiliminde olduğu görülmüştür. 900°C sonrası numune yüzeyinde derin oyuklar ve çatlaklar (Şekil 6.53.) meydana geldiğinden değişken kalınlığa sahip bir korozyon tabakası gözlenmiştir. Ayrıca korozyon tabakasında büyük birçok gözenek bulunmaktadır.



Analiz	Element (% at.)							
	Ti	Al	Mn	Mo	O	Na	K	S
1	32.2	1.9	0.2	0.2	65.5	-	-	-
2	3.7	41.2	0.1	0.1	54.9	-	-	-
3	22.3	15.5	1.2	0.6	60	0.3	0.1	0.1
4	51.7	36.8	2.7	7.3	1.5	-	-	-
5	32.2	0.4	0.1	0.1	66.9	0.3	-	-
6	18.9	21.3	0.1	0.2	59	0.3	0.2	-
7	48.7	41.7	1.5	5.8	0.2	0.2	0.1	1.8
8	41.8	55.8	0.9	1.1	-	0.4	-	-

Şekil 6.64 : Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunenin 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi, (a) 800°C ve (b) 900°C

6.7.2. % ağ. 75Na_2SO_4-25NaCl sıcak korozyon ortamı

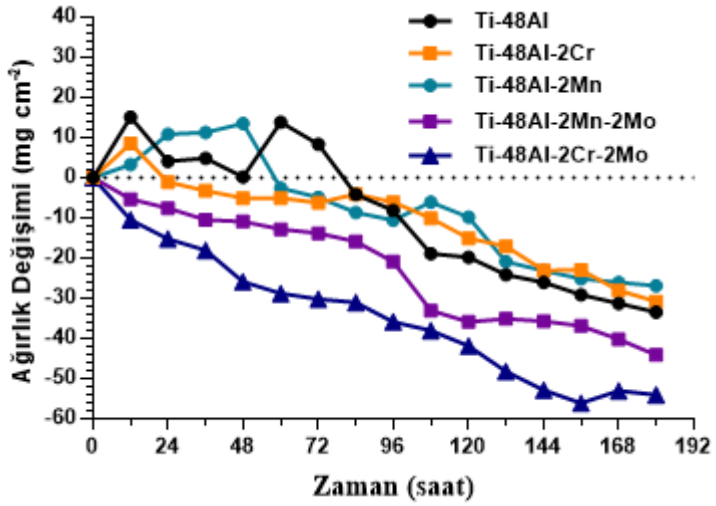
Sıcak korozyon, özellikle okyanus/deniz ortamında performans gösteren TiAl esaslı malzemelerin özelliklerini etkileyen önemli bir problemdir (Zhao ve diğerleri, 2011; Qian ve diğerleri, 2017). Deniz atmosferindeki su buharı ile türbin motoruna taşınabilen sodyum klorür, yanıcı gazlardan çıkan kükürt dioksit ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona girer (Eliaz ve diğerleri, 2002; Zhao ve diğerleri; Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017):

$$2NaCl + SO_2 + O_2 = Na_2SO_4 + Cl_2 \quad (6.38)$$

$$2NaCl + SO_3 + ½\ O_2 = Na_2SO_4 + Cl_2 \quad (6.39)$$

$$2NaCl + SO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl \quad (6.40)$$

Na_2SO_4/NaCl karışımından oluşan birikintiler, uçak motoru kompresör kanatlarının yüzeylerinde ve egzoz nozullarının içinde sıklıkla bulunmakta ve dolayısıyla bu parçaların kısa sürede hasara uğramaktadırlar (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017). 800°C'de % ağ. 75Na_2SO_4-25NaCl tuz karışımını içeren sıcak korozyon ortamında Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr, Ti-48Al-2Mn, Ti-48Al-2Cr-2Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunelerin 180 saat süreyle korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.65.'de numunelerin birim alandaki ağırlık değişim grafiği verilmiştir. TiAl esaslı malzemeler NaCl ve Na_2SO_4 içeren ortamlara maruz kaldıklarında yeterli derecede korozyon direnci sergileyemedikleri Królikowska ve ark. tarafından bildirilmiştir. Ayrıca deneysel koşullardaki farklılık nedeniyle doğrudan karşılaştırma yapılamadığı da aynı araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017). Bir önceki sıcak korozyon ortamında bulunan potasyum sülfatın yerini alan sodyum klorüre karşı malzemelerin daha az direnç gösterdiği numunelerin ağırlık değişim eğrilerinden görülmüştür. Örneğin 900°C'de K_2SO_4 içerikli ortamda Ti-48Al'nin test sonundaki birim alandaki ağırlık değişimi (Şekil 6.32 (c).) -10.45 mg cm^{-2} iken NaCl içeren ortamda testin daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmesine rağmen bu değer -33.63 mg cm^{-2} olarak hesaplanmıştır.

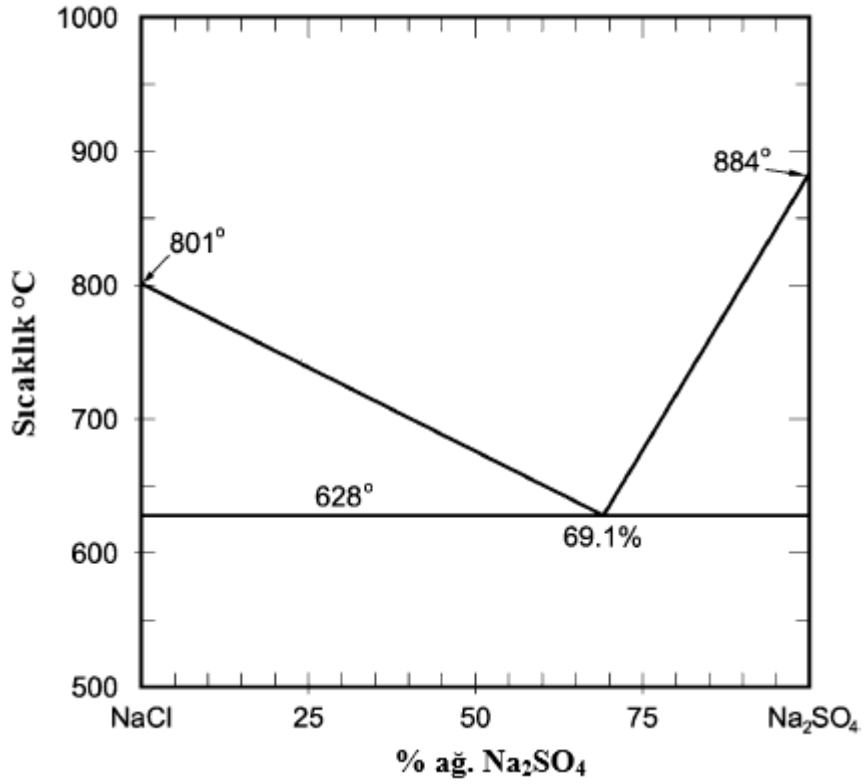


Şekil 6.65 : 800°C'de TiAl esaslı intermetaliklerin 180 saat süreyle döngüsel sıcak korozyon testi sonrası elde edilen ağırlık değişim grafiği

Pekçok araştırmacı tarafından da sodyum klorürün malzemelerin korozyon direncini önemli derecede azaltıcı bir etkisinin olduğu bildirilmiştir (Qiao ve diğerleri, 2018;

Tang ve diğerleri,1999; Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017; Rubacha ve diğerleri, 2017; Zhang ve diğerleri, 2011; Zhao ve diğerleri,2011). Farklı bileşimlere sahip titanyum alüminidlerin 900°C'de % ağ. $75Na_2SO_4$-$25K_2SO_4$ ortamındaki korozyon dirençlerinin 850°C'de % ağ. $75Na_2SO_4$-25NaCl ortamına kıyasla daha iyi olduğu bildirilmiştir (Tang ve diğerleri, 1999). Bir başka çalışmada kobalt esaslı süper alaşımın (K40S), Na_2SO_4 ve Na_2SO_4-NaCl ortamlarında sıcak korozyon davranışları incelenmiş ve % ağ. 25 NaCl ilavesi sonucunda korozyon ürünlerinin şiddetli bir şekilde parçalandığı gözlenmiş ve 900°C'de 100 saatin sonunda malzemede meydana ağırlık değişiminin yaklaşık -175 mg cm^{-2} olduğu tespit edilmiştir (Zhang ve diğerleri, 2011).

Sodyum sülfatın ve sodyum klorürün ergime dereceleri sırasıyla 884 ve 801°C (Bacos ve diğerleri, 2006; Charng-Cheng ve diğerleri, 2005) olmasına rağmen % ağ. $75Na_2SO_4$-25NaCl tuz bileşiminin ergime derecesi Şekil 6.66.'da verilen NaCl-Na_2SO_4 ikili faz diyagramından görüldüğü üzere 650°C civarındadır. Korozyon testinin gerçekleştirildiği sıcaklıkta (800°C) tuz bileşimi sıvı haldedir. Dolayısıyla sıvı fazın varlığı korozyon hızını arttırmaktadır (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017).



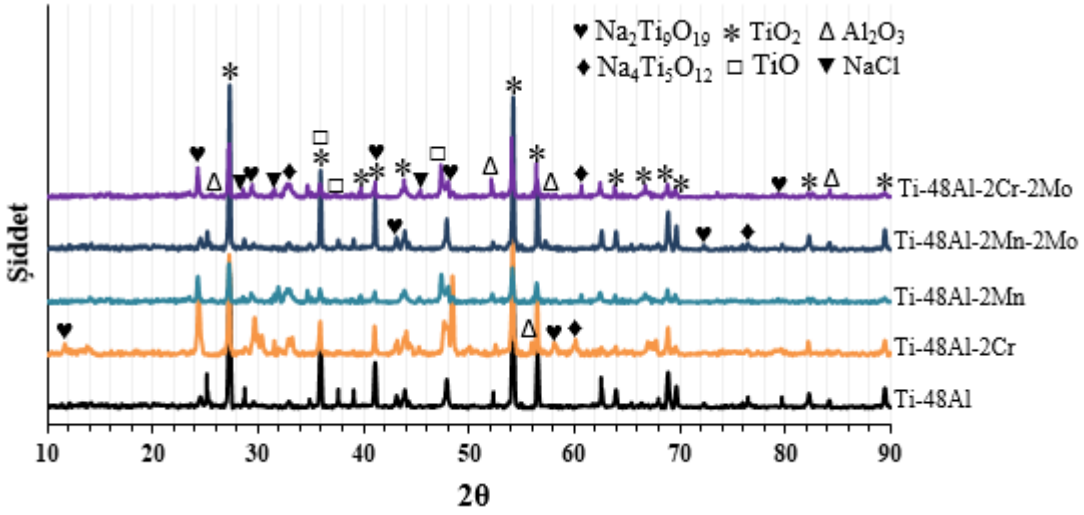
Şekil 6.66 : NaCl- Na_2SO_4 faz diyagramı (Charng-Cheng ve diğerleri, 2005).

Ayrıca sıcaklık, tuzların ergime noktasından daha yüksek olduğunda malzemelerin sıcak korozyon hasarının daha şiddetli olacağı genel olarak kabul görmüştür (Charng-Cheng ve diğerleri, 2005). Bu nedenle sodyum klorürün varlığının yanı sıra test sıcaklığının da yüksek olması numunelerin korozyon hızını arttırmıştır. Şekil 6.65.'de gösterildiği gibi Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr ve Ti-48Al-2Mn bileşimli numuneler benzer korozyon davranışına sahiptir.

Ti-48Al-2Cr-2Mo ve Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numuneler diğerlerine kıyasla daha düşük korozyon direnci sergilemişlerdir.

6.7.2.1. Korozyon ürünlerinin faz analizi

800°C'de % ağ. 75Na_2SO_4-25NaCl sıcak korozyon ortamına 180 saat süreyle maruz bırakılmış numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 6.67.'de verilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre numunelerin yüzeyleri, TiO_2, TiO, Al_2O_3, $Na_2Ti_9O_{19}$ ve $Na_4Ti_5O_{12}$ korozyon ürünlerinden oluşmaktadır. Bu fazların yanı sıra düşük şiddete sahip NaCl fazı da tespit edilmiştir.



Şekil 6.67 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası TiAl esaslı intermetaliklere ait XRD analizleri

Malzeme yüzeyinde oluşmuş oksitler ile sodyum klorürün reaksiyona girebileceği bildirilmiştir (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017; Godlewska ve diğerleri, 2014; Ciszak, Popa, Brossard, Monceau ve Chevalier, 2016). Buna göre:

$$4NaCl_{(k)} + 2Al_2O_{3(k)} + O_{2(g)} = 4NaAlO_{2(k)} + 2Cl_{2(g)} \quad (6.41)$$

$$2NaCl_{(g)} + 9TiO_{2(k)} + ½\ O_{2(g)} = Na_2Ti_9O_{19(k)} + Cl_{2(g)} \quad (6.42)$$

$$4NaCl_{(g)} + 5TiO_{2(k)} + O_{2(g)} = Na_4Ti_5O_{12(k)} + 2Cl_{2(g)} \quad (6.43)$$

Yukarıdaki reaksiyonların meydana gelmesi termodinamik açıdan mümkün olduğu Tablo 6.9.'da görülebilir. $Na_2Ti_9O_{19}$ ve $Na_4Ti_5O_{12}$ fazları XRD analizlerinde tespit edilirken $NaAlO_2$ fazı gözlenmemiştir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda bile TiO_2 ve $NaCl_{(g)}$ arasında reaksiyonun gerçekleşebilmesi için NaCl'ünn denge buhar basıncının yeterli olduğu ifade edilmiştir (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017). Xiong ve ark. (Xiong, Zhu ve Wang, 2008), NaCl'nin TiO_2 ile reaksiyona girerek sodyum-titanyum oksit ve uçucu klorürleri oluşturması sonucu korozyon hızının arttığını ileri sürmüşlerdir.

Tablo 6.9: HSC Chemistry 6 programı kullanılarak olası reaksiyonlar için hesaplanmış Gibbs serbest enerji değerleri (kJ/mol).

Reaksiyon	ΔG^o_{25}	ΔG^o_{700}	ΔG^o_{800}	ΔG^o_{900}
$Na_2SO_{4(s)} = Na_2O_{(s)}+SO_{3(g)}$	523	417	403	390
$2SO_{3(g)}= S_{2(g)} +3O_{2(g)}$	822	597	564	531
$4NaCl_{(k)}+2Al_2O_{3(k)}+O_{2(g)}=4NaAlO_{2(k)} + 2Cl_{2(g)}$	-381	-424	-429	-
$4NaCl_{(g)}+2Al_2O_{3(k)}+O_{2(g)}=4NaAlO_{2(k)} + 2Cl_{2(g)}$	-1113	-	-	-
$4NaCl_{(k)}+2TiO_{2(k)}+ O_{2(g)}=2Na_2TiO_{3(k)}+ 2Cl_{2(g)}$	353	287	278	-
$4NaCl_{(g)}+2TiO_{2(k)}+ O_{2(g)}=2Na_2TiO_{3(k)}+ 2Cl_{2(g)}$	-378	-	-	-
$Ti + Cl_{2(g)} = TiCl_{2(k)}$	-466	-359	-344	-329
$2/3Ti + Cl_{2(g)} = 2/3TiCl_{3(k)}$	-436	-341	-327	-314
$Ti + 2Cl_{2(g)} = TiCl_{4(g)}$	-726	-644	-632	-620
$2/3Al + Cl_{2(g)} = 2/3AlCl_{3(g)}$	-380	-357	-352	-348
$TiCl_{2(k)} + O_{2(g)} = TiO_2+ Cl_{2(g)}$	-424	-408	-406	-403
$TiCl_{4(g)} + O_{2(g)} = TiO_2+ 2Cl_{2(g)}$	-163	-123	-117	-112
$4/3AlCl_{3(g)} + O_{2(g)} = 2/3Al_2O_3 + 2Cl_{2(g)}$	-295	-200	-186	-173
$3TiO_2 + Na_2O = Na_2Ti_3O_7$	-233	-227	-225	-222
$Al_2O_3 + Na_2O = 2NaAlO_2$	-180	-175	-171	-166
$Ti+O_2 = TiO_2$	-899	-767	-750	-732
$4/3Al+O_2(g)=2/3Al_2O_3$	-1055	-913	-891	-869
$2/3Mo+O_2(g)=2/3MoO_3$	-445	-333	-317	-304

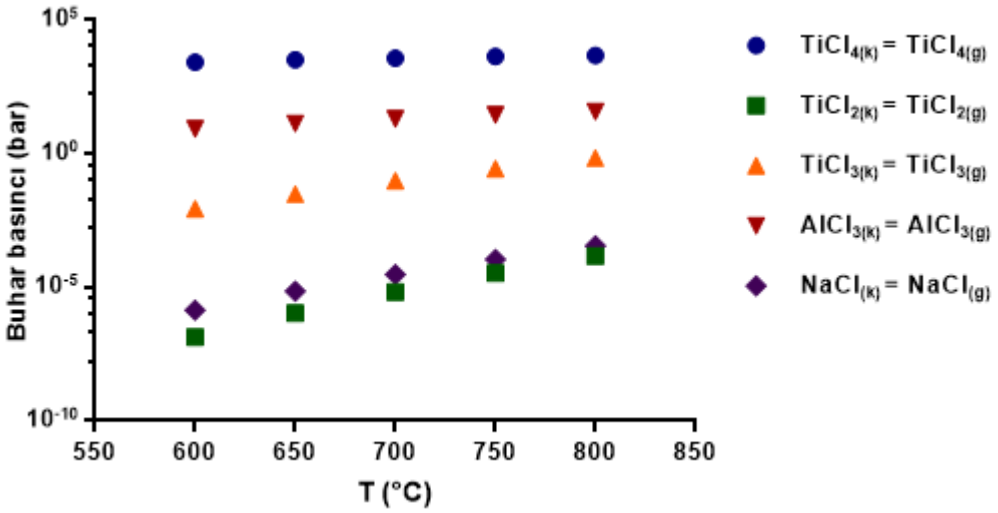
Reaksiyon 6.41-6.43'ün gerçekleşmesi sonucu serbest kalan $Cl_{2(g)}$, korozyonun başlangıç aşamasında malzemede oksijen çözünürlüğünü ve difüzyonunu azaltabilir (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017). $Cl_{2(g)}$, numune yüzeyindeki çatlak ve gözeneklerden içeri doğru difüze olarak alaşım bileşenleri ile reaksiyonu sonucu uçucu klorürleri oluşturmaktadır (Tang ve diğerleri, 199; Mitoraj-Królikowska ve Godlewska; Rubacha ve diğerleri, 2017; Godlewska ve diğerleri, 2014):

$$Ti + 2Cl_{2(g)} = TiCl_{4(g)} \quad (6.44)$$

$$2/3Al + Cl_{2(g)} = 2/3AlCl_{3(g)} \quad (6.45)$$

Matris/oksit ara yüzeyinde gerçekleşen yukarıdaki reaksiyonlar, korozyon hızını arttıracak bir şekilde sürekli olarak $TiCl_4$ ve $AlCl_3$'ün buharlaşmasına neden

olmaktadır. O_2 ve Cl_2 kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak 560°C'de bileşenlerin aktiviteleri Ti-Cl-O-Na sisteminde Ciszak ve arkadaşları tarafından sunulmuştur. Bu diyagrama göre $TiCl_4$, yüksek Cl_2 kısmi basıncı ve düşük O_2 kısmi basıncı altındaki kararlılığından dolayı Ti ve $Cl_{2(g)}$ arasındaki reaksiyonun oluşturduğu ana bileşik olarak kabul edilmektedir (Ciszak ve diğerleri, 2016). Ayrıca $TiCl_4$, en yüksek buhar basıcına sahip bileşik olduğu Şekil 6.68.'den görülebilir.



Şekil 6.68 : HSC Chemistry 6 programı kullanılarak belirlenen klorürlü bileşiklerin buhar basınçları

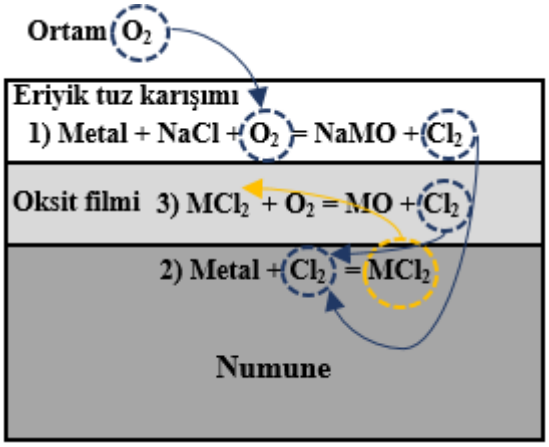
Reaksiyon 6.44 ve 6.45 sonucu oluşan $TiCl_4$ ve $AlCl_3$ gazları oksit/tuz ara yüzeyine doğru difüze olur (Şekil 6.69.) ve burada termodinamik açıdan bu bileşiklerin oksitleri daha kararlı olduğundan oksijen ile reaksiyona girerler (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017; Godlewska ve diğerleri, 2014):

$$TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2 \quad (6.46)$$

$$2AlCl_3 + 3/2O_2 = Al_2O_3 + 3Cl_2 \quad (6.47)$$

$$TiCl_2 + O_2 = TiO_2 + Cl_2 \quad (6.48)$$

Yukarıdaki reaksiyonlar sonucu oluşan klorür gazları Reaksiyon 6.44 ve 6.45'in tekrardan oluşmasına neden olmaktadır. Sodyum klorürün bulunduğu ortamda kendi kendine ilerleyen reaksiyonların gerçekleşmesi nedeniyle titanyum alüminidlerin korozyon hızının arttığı bildirilmiştir (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017).

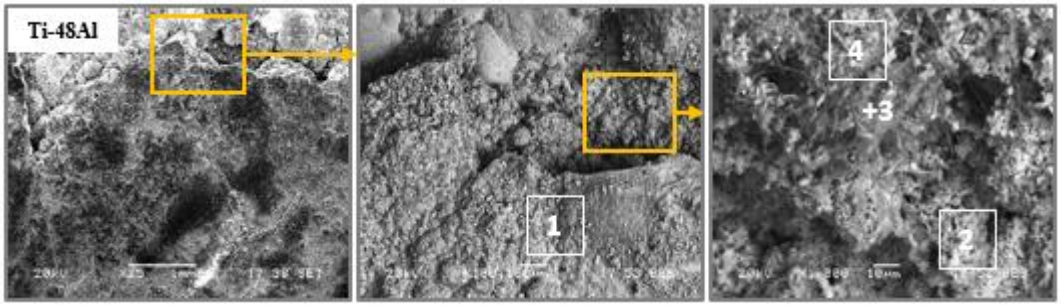


Şekil 6.69: NaCl içeren bir ortamda sıcak korozyon mekanizmasının şematik gösterimi

XRD analiz sonuçlarında (Şekil 6.67.) herhangi bir metal klorür fazı tespit edilmemiştir. Bunun nedeni Reaksiyon 6.46-6.48'in gerçekleşmesinden kaynaklanıyor olabilir.

6.7.2.2. Sıcak korozyona uğramış TiAl esaslı intermetaliklerin yüzey morfolojileri

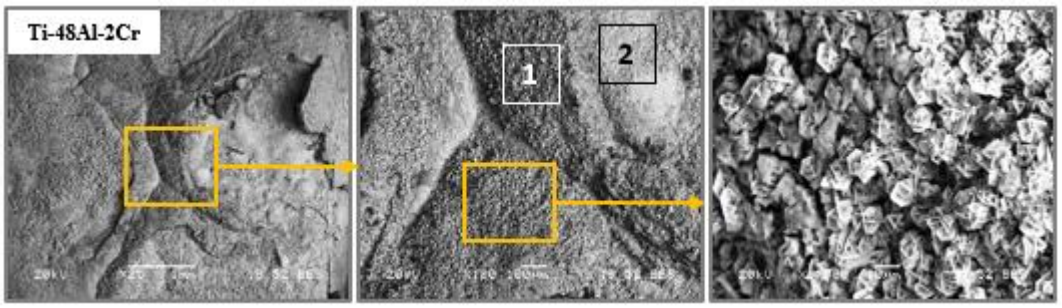
Ti-48Al bileşimli numunenin Na_2SO_4-NaCl ortamında 180 saat sıcak korozyon sonrası yüzey SEM görüntüleri ve işaretli noktaların EDS analiz sonuçları Şekil 6.70'de verilmiştir. Sodyum klorürlü ortam potasyum sülfatlı ortama göre daha şiddetli korozyona neden olduğundan numune yüzeyinde çatlaklar ve önemli miktarda dökülmeler gözlenmiştir. Korozyon ürünlerinin parçalanması sonucu oluşan yüzeyin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü gözenekli bir morfolojinin oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca Şekil 6.72.'de sıcak korozyon sonrası numunelerin yüzey görünümleri gösterilmiştir. XRD ve EDS analiz sonuçlarına göre (Şekil 6.67. ve 6.70.) yüzey TiO_2 ve Na-Ti oksitlerden oluşmaktadır.



Analiz	Element (% at.)					
	Ti	Al	O	Na	Cl	S
1	32.4	2.8	58.9	2.1	2	1.8
2	36.9	2.1	48.1	4.1	3.8	5
3	13.3	14.6	49.1	19.9	2.5	0.6
4	23.8	1.3	54.6	17.4	0.9	1.7

Şekil 6.70 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

Ti-48Al-2Cr bileşimli numune yüzeyinde dökülmeler ve kabarmalar gözlenmiştir (Şekil 6.71.). Na_2SO_4 tuzuna NaCl ilave edildiğinde korozyon ürünlerinin dökülmesinin kolaylaştığı bildirilmiştir (Zhang ve diğerleri, 2011). Dolayısıyla korozyon ürünlerinin dökülmesi ağırlık kaybının artışına neden olmaktadır (Şekil 6.65.).

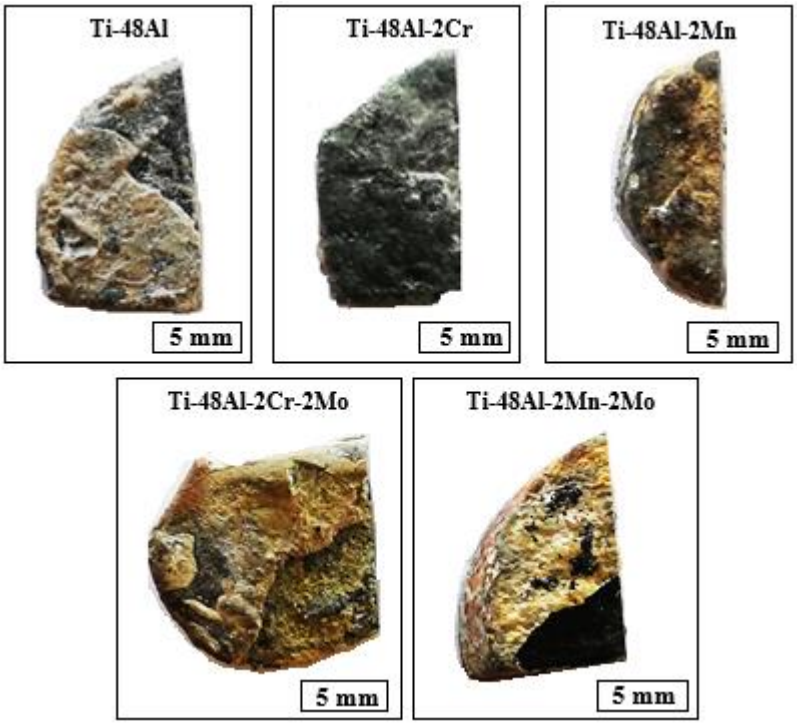


Analiz	Element (% at.)						
	Ti	Al	Cr	O	Na	Cl	S
1	28.3	3.9	0.1	64.8	2.4	0.2	0.3
2	32.7	5.2	0.1	43.8	16.9	0.1	0.2

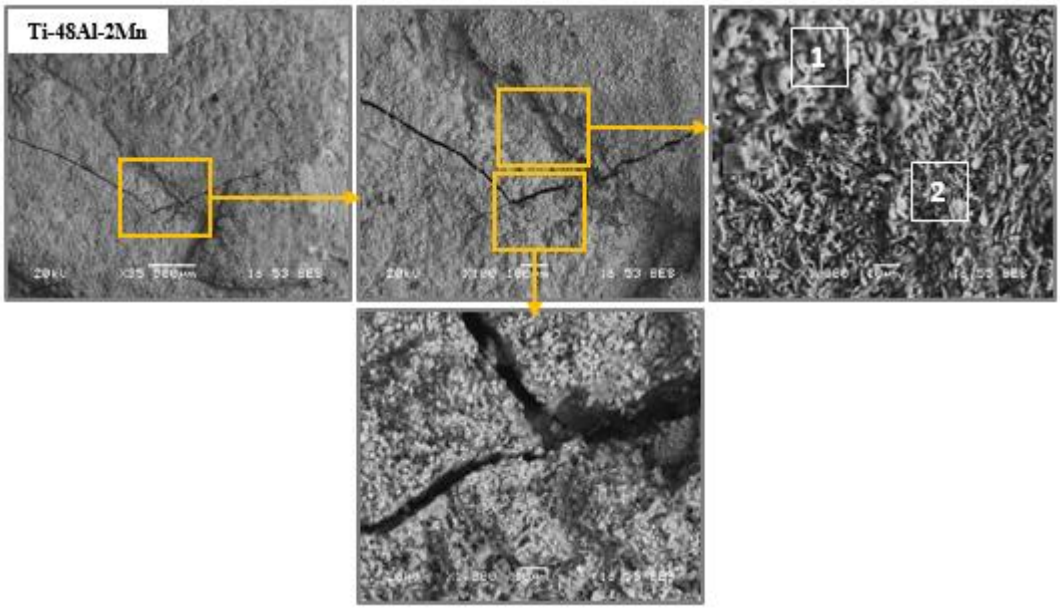
Şekil 6.71 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

1 ile işaretli bölge titanyum oksitten oluşmakta iken 2 ile işaretli bölgenin sodyum içeriği daha yüksek olup sodyum titanyum oksit karışımı bir oksitten oluştuğu EDS

analiz sonuçlarından görülmüştür. İşaretli bölgenin eş eksenli oksit tanelerinden oluştuğu yüksek büyütmedeki SEM görüntülerinde görülmüştür. Klor içeren gazların korozyon ürünleri ve alaşım bileşenleri ile kimyasal etkileşiminin yanı sıra mekanik gerilmelere de neden olmakta (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017) ve Şekil 6.73. ve 6.74.'te görüldüğü gibi çatlaklara yol açarlar. Ayrıca oluşan bu çatlaklar kükürt, klor ve oksijenin difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. 1 ile işaretli bölgede yüksek miktarda klor ve sodyum tespit edilmiştir (Şekil 6.73.).



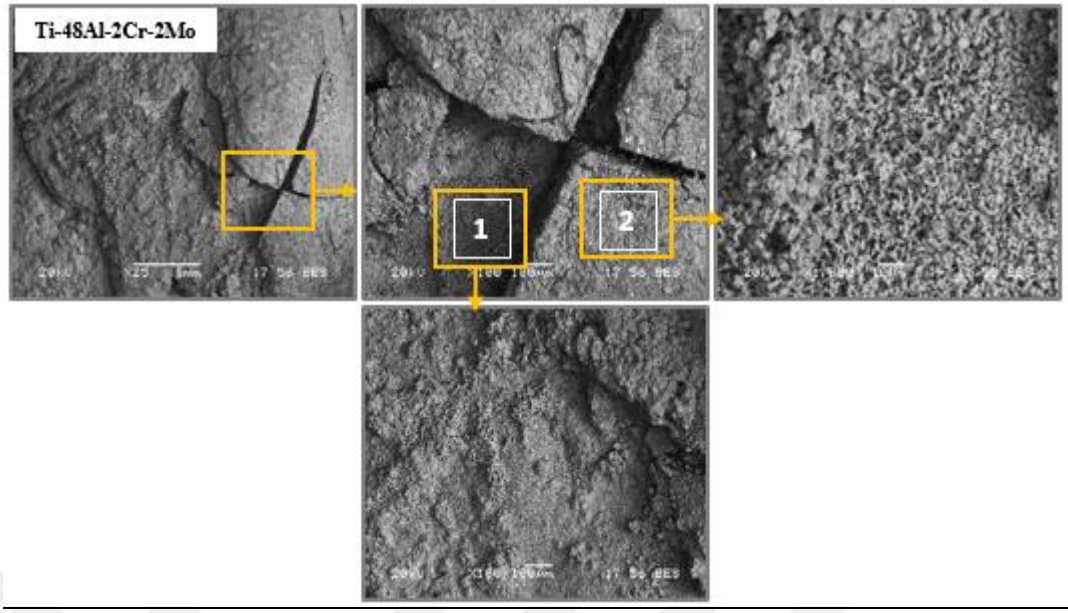
Şekil 6.72 : 800°C'de 180 saat % ağ. Na_2SO_4–25NaCl ortamına maruz bırakılmış malzemelerin yüzey görünümleri



Analiz	Element (% at.)						
	Ti	Al	Mn	O	Na	Cl	S
1	26.2	0.2	0.1	48.3	16.4	8,5	0.3
2	27.7	5.5	0.1	56.3	8.9	0.6	0.9

Şekil 6.73 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

2Cr-2Mo ilaveli numune yüzeyinde oluşmuş korozyon tabakasında oldukça derin bir çatlak gözlenmiştir (Şekil 6.74.). İçeri doğru difüze olan oksijen ve klor iyonları alaşım bileşenleri ile reaksiyona girmesi sonucu atomik bağlanma kuvveti zayıflamakta ve çatlaklar oluşmaktadır (Gurrappa, 2003). Ayrıca Şekil 6.72.'te gösterildiği gibi, yüzeyde ciddi şekilde dökülmeler meydana gelmiştir. 1 ile işaretli bölge sodyum-titanyum karışımı bir oksitten oluşmakta iken 2 ile işaretli bölge titanyum açısından zengin oksitten oluşmaktadır.

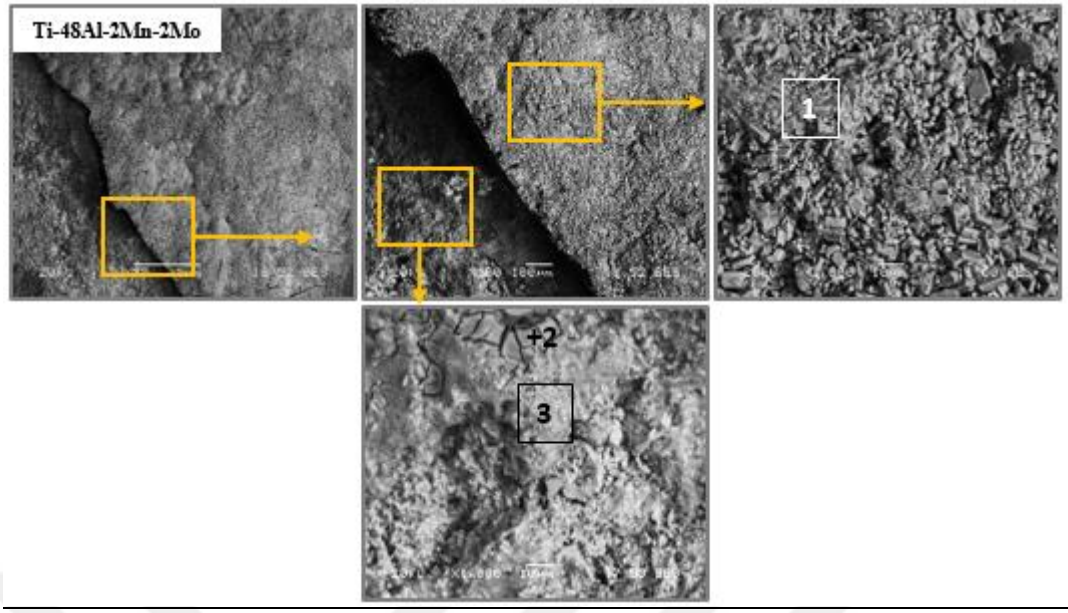


Analiz	Element (% at.)							
	Ti	Al	Cr	Mo	O	Na	Cl	S
1	16.7	7.9	0.2	0.2	53.2	17.8	3.4	0.6
2	25.8	3.7	0.1	0.1	60.2	3.4	3.8	2.9

Şekil 6.74 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

Gözenekli yüzey morfolojisine, sıcak korozyon esnasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu oluşan yüksek buhar basıncına sahip klorürlü bileşiklerin neden olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte molibden oksidin (MoO_3) 700°C'nin üzerinde gaz fazına geçebileceği ve yüzeyde gözenek oluşumuna sebep olacağı bildirilmiştir (Chen, Lan, Huang, Yang, Du ve Zhang, 2017). Şekil 6.68.'den görüldüğü üzere klorürlü bileşikler ihmal edilemeyecek ölçüde buhar basıncına sahiptirler. Tablo 6.10.'da bazı tuzların ve klorürlü bileşiklerin ergime ve kaynama dereceleri listelenmiştir.

Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numune de Na_2SO_4-NaCl tuz bileşiminden şiddetli bir şekilde etkilendiği Şekil 6.72.'ten görülebilir. İşaretli bölgelerin EDS analiz sonuçlarına göre, 1 numara ile işaretli en dış yüzey titanyum içeriği yüksek bir oksit, 2 ve 3 ile işaretli bölgeler sodyum-titanyum karışımı oksitten oluşmaktadır (Şekil 6.75.).



Analiz	Element (% at.)							
	Ti	Al	Mn	Mo	O	Na	Cl	S
1	25.6	6.7	0.1	0.1	59.5	2.5	3.3	2.2
2	20.2	0.4	0.2	0.1	59.1	15.2	1.4	3.4
3	19.6	8.9	0.1	0.4	56.4	9.9	2.8	1.9

Şekil 6.75 : 800°C'de 180 saat sıcak korozyona maruz bırakılmış malzemenin yüzey morfolojileri ve EDS analizleri

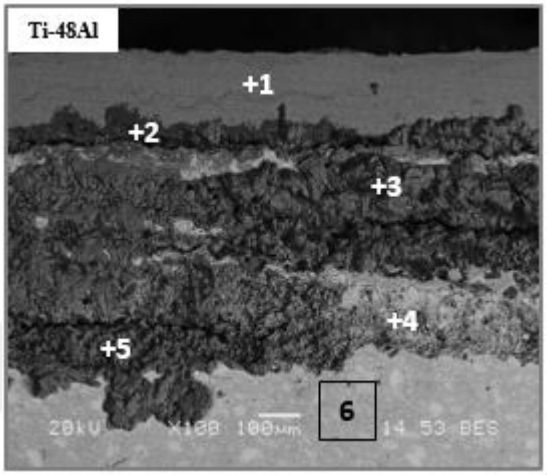
Tablo 6.10:Bazı tuzların ve klorürlü bileşiklerin ergime ve kaynama dereceleri (Mitoraj-Królikowska ve Godlewska, 2017).

Bileşik	Ergime derecesi (°C)	Kaynama derecesi (°C)
$TiCl_2$	Süblimleşme	473 (Parçalanma)
$TiCl_3$	425 (Parçalanma)	-
$TiCl_4$	-25	136.5
$AlCl_3$	190 (2.5 atm)	181.2 (Süblimleşme)
Na_2SO_4	884	1429
NaCl	801	1413
Na_2SO_4 +NaCl	640 (Ötektik)	-

6.7.2.3. Sıcak korozyona uğramış TiAl esaslı intermetaliklerin enine kesit mikro yapıları

Ti-48Al bileşimli numunede 800°C'de Na_2SO_4-NaCl ortamında 180 saat sıcak korozyon sonrası yüzeyinde oluşmuş korozyon tabakasının enine kesit SEM

görüntüsü Şekil 6.76.'da verilmiştir. Enine kesit SEM görüntüsü yüzeyde kalın, gözenekli ve malzeme ile zayıf bağlı olan bir korozyon tabakasının oluştuğunu göstermiştir. Korozyon tabaka kalınlığı yaklaşık 634 µm olarak tespit edilmiştir. 900°C'de K_2SO_4 tuzunun bulunduğu ortama maruz bırakılma durumunda yüzeyde 125 µm (Şekil 6.56.) kalınlığında korozyon tabakası oluşurken ağ. % 25 NaCl ilavesiyle korozyon tabakasının yaklaşık beş kat arttığı tespit edilmiştir.

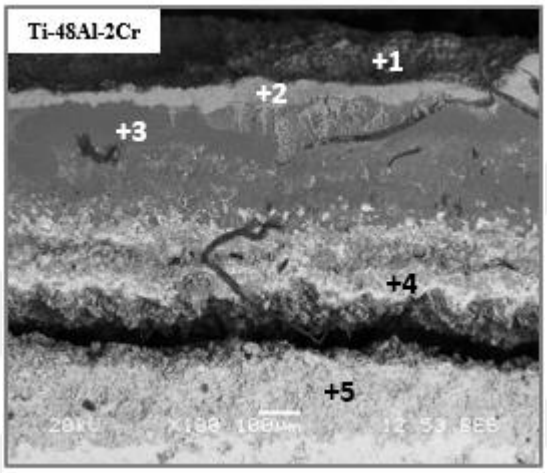


Analiz	Element (% at.)					
	Ti	Al	O	Na	Cl	S
1	34.1	0.4	61.7	2.1	1.3	0.4
2	5.8	38.9	52.9	1.8	0.4	0.2
3	25.8	12.3	37.3	5.6	17.8	1.2
4	30.1	17.8	24.7	15.6	10.2	1.6
5	33.4	17.1	20.4	9.8	14.6	4.7
6	44.9	53.3	1	0.2	0.5	0.1

Şekil 6.76 : Ti-48Al bileşimli numunenin 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara benzer olarak, Godlewska ve arkadaşları da (Godlewska ve diğerleri, 2014) % at. Ti-46Al-8Ta bileşimli malzeme yüzeyinde oluşmuş korozyon tabaka kalınlığının Na_2SO_4 ortamına kıyasla NaCl-Na_2SO_4 (ağ. oran 1:3) ortamında daha fazla olduğunu ve korozyon tabakasının daha az kompakt olduğunu gözlemlemişlerdir. Araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen bu gözlem, kendi kendine ilerleyen reaksiyonlar sonucu klor gazının salınımına, düşük ergime sıcaklığına sahip ötektik tuz bileşimine ve uçucu bileşenler nedeniyle tabakanın tahrip olmasına atfedilmiştir. Ayrıca matris/tabaka ara yüzeyine paralel birçok çatlak

gözlenmiştir. Diğer numunelerden farklı olarak Ti-48Al bileşimli numunenin dış yüzeyi (1 ile işaretli nokta) yaklaşık 170 µm kalınlığında üniform görünüme sahip olan titanyum içeriği yüksek bir oksitten oluştuğu gözlenmiştir. Ti-48Al-2Cr, Ti-48Al-2Mn ve Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunelerde numune/korozyon tabaka ara yüzeyinde oldukça büyük çatlakların meydana geldiği Şekil 6.77. 6.78. ve 6.80.'den görülebilir. Bu çatlaklar, korozif gazların matrise doğru düfüzyonunu kolaylaştırarak korozyon hızının artmasına neden olabilir.

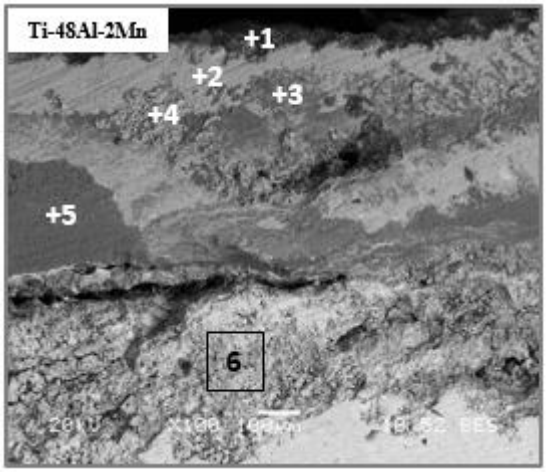


Analiz	Element (% at.)						
	Ti	Al	Cr	O	Na	Cl	S
1	30.1	2.8	0.2	52.8	9.9	3.3	0.9
2	27.9	3.2	0.8	58.9	3.1	2.2	3.9
3	3.8	40.6	0.4	52.4	1.6	0.9	0.3
4	25.9	15.8	2.3	46.6	0.9	4.7	3.8
5	55.6	38.7	1.1	4.4	0.1	-	0.1

Şekil 6.77 : Ti-48Al-2Cr bileşimli numunenin 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi

Ti-48Al-2Cr bileşimli numune yüzeyinde yaklaşık 852 µm kalınlığında bir korozyon tabakasının oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 6.77.). EDS analiz sonuçlarına göre, 1 ile işaretli nokta titanyum ve sodyum karışımı bir oksitten oluşmakta iken 2 ve 3 ile işaretli noktalar sırasıyla titanyum ve alüminyum açısından zengin oksitlerden oluşmaktadır. Çatlağın üst kısmı (4 ile işaretli nokta) titanyum ve alüminyum karışımı oksitten oluşmaktadır.

Ti-48Al-2Mn bileşimli numune yüzeyinde oluşmuş korozyon tabaka kalınlığı yaklaşık 772 µm ölçülmüştür (Şekil 6.78.). Diğer numunelerin enine kesit morfolojilerine benzer olarak bu numunede de gözenekler ve çatlaklar gözlenmiştir. Ayrıca 4 ile işaretli noktada NaCl tespit edilmiştir. İşaretli noktaların EDS analiz sonuçları Şekil 6.78'de listelenmiştir.

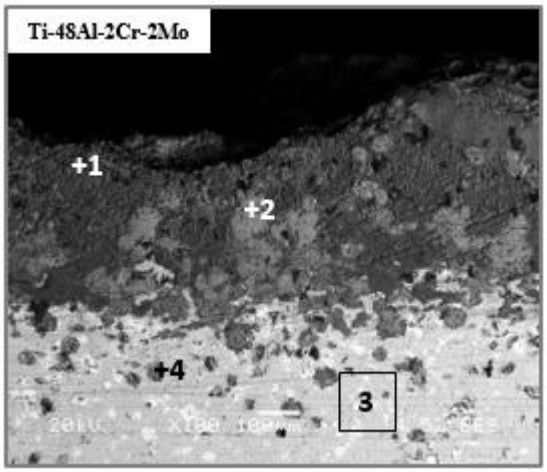


Analiz	Element (% at.)						
	Ti	Al	Mn	O	Na	Cl	S
1	25.3	1.6	0.1	60.9	10.1	1.3	0.7
2	32.1	2.9	0.5	60.6	2.7	0.4	0.8
3	21.3	1.3	0.6	54.2	14.8	-	7.8
4	0.4	1.9	-	5.2	40.8	51.7	-
5	2.6	44.9	0.1	46.8	2.7	0.1	2.8
6	58.8	11.9	0.8	26.4	0.6	0.5	1

Şekil 6.78 : Ti-48Al-2Mn bileşimli numunenin 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi

Her iki ortam kıyaslandığında numunelerde meydana gelen çatlakların ve şiddetli dökülmelerin büyük oranda sodyum klorür kaynaklı olduğu söylenebilir. Ayrıca korozyon tabakasının parçalanmasıyla ilişkili olarak ağırlık kaybı da artmıştır. Oh ve ark. (Oh, Mcnallan, Lai ve Rothman, 1986) bir seri ticari süper alaşımların 900°C'de Ar-% 20O_2 - % 2Cl bileşimli gaz ortamında korozyon davranışını incelemişler ve alaşımların çoğunun uçucu klorür veya oksiklorür korozyon ürünlerinin oluşumu nedeniyle ağırlık kaybının meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Bir başka çalışmada ise ortamda bulunan klor nedeniyle oluşan uçucu bileşenlerin ağırlık kaybına etkileri araştırılmıştır (Chang ve Wei, 1991). Molibden, tungsten ve vanadyum gibi refrakter

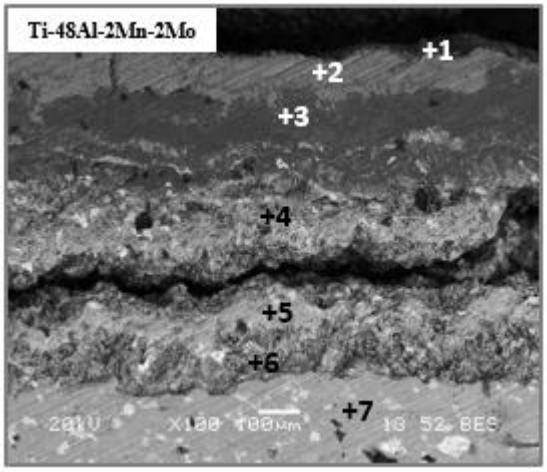
alaşım elementlerinin, Na_2SO_4 ve NaCl ortamlarında malzemenin sıcak korozyon hızını birkaç kat arttırdığı bildirilmiştir (Mudgal, Singh ve Prakash, 2015). Yüksek miktarda refrakter alaşım elementine sahip nikel veya kobalt esaslı malzemelerin 900°C'de klorür ortamında en yüksek korozyon hızına sahip olduğu Oh ve arkadaşları tarafından ileri sürülmüştür (Oh ve diğerleri, 1986). Bu çalışmada Na_2SO_4-NaCl ortamına maruz bırakılan numunelerin refrakter alaşım elementi miktarı düşük (% at. 2Mo) seviyelerdedir. Fakat ağırlık değişim eğrileri göz önünde bulundurulduğunda (Şekil 6.65.) molibden içeren numunelerin ağırlık kaybının daha fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 6.75'de görüldüğü üzere özellikle Ti-48Al-2Cr-2Mo bileşimli numune yüzeyinde daha fazla dökülme meydana gelmiştir. Şekil 6.79'da söz konusu numunenin enine kesit SEM görüntüsünde 1 ve 2 ile işaretli noktaların sırasıyla alüminyum-sodyum ve titanyum-sodyum içeriği bakımından zengin oksitlerden oluştuğu EDS analiz sonuçlarından görülebilir. Ayrıca matrisin korozyon tabakasına yakın bölgesinde alüminyum içeriği yüksek oksitlerin (4 ile işaretli nokta) dağıldığı ve yüzeyde büyük bir oyuğun bulunduğu Şekil 6.79'da gözlenmiştir.



Analiz	Element (% at.)							
	Ti	Al	Cr	Mo	O	Na	Cl	S
1	1.3	39.2	0.1	0.1	51.4	7.4	0.4	0.1
2	27.8	3.1	0.3	0.1	62.4	6.3	0.1	-
3	44.6	51.3	1.2	0.9	1.8	0.2	-	-
4	4.8	32.7	1.4	1.3	58.9	-	-	0.9

Şekil 6.79 : Ti-48Al-2Cr-2Mo bileşimli numunenin 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi

Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunenin enine kesit SEM görüntüsünden büyük bir çatlak ile beraber birçok mikro çatlak görülmüştür (Şekil 6.80.). Bu mikro çatlakların birçoğu yüzeye paralel iken bir kısmı yüzeye dik bir şekilde oluşmuştur. Korozyon tabaka kalınlığının 726 µm olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.80.'de verilen EDS analiz sonuçlarına göre, 1, 2 ve 3 ile işaretli noktalar sırasıyla sodyum-titanyum oksit, titanyum oksit ve alüminyum oksitten oluşmaktadır. Matris/tabaka ara yüzeyindeki çatlağın üst ve alt kısmı (4 ve 5 ile işaretli noktalar) benzer kompozisyona sahip olduğu görülmüştür. 6 ile işaretli nokta nispeten yüksek klor ve kükürt içeriğine sahiptir. 7 ile işaretli nokta ise matrise ait olan TiAl fazını göstermektedir.



Analiz	Element (% at.)							
	Ti	Al	Mn	Mo	O	Na	Cl	S
1	25.7	1.2	0.2	-	54.7	13.1	4.6	0.5
2	32.3	2.1	0.3	0.1	64.3	0.1	0.6	0.2
3	3.5	46.5	0.1	0.2	49.5	0.1	0.1	-
4	33.3	24.4	2.2	1.2	32.1	0.4	0.6	5.8
5	23.6	28.1	1.3	0.3	43.2	0.2	0.4	2.9
6	41.6	17.1	2.4	0.6	29.4	0.2	1.5	7.2
7	40.1	54.2	1.2	1.7	0.5	0.3	0.1	1.9

Şekil 6.80 : Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli numunenin 800°C'de 180 saat sıcak korozyon sonrası enine kesit SEM görüntüsü ve EDS analizi

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, % at. Ti-48Al, Ti-48Al-2Cr, Ti-48Al-10Cr, Ti-48Al-2Mn, Ti-48Al-2Mn-1Mo, Ti-48Al-2Mn-2Mo, Ti-48Al-2Cr-1Mo, Ti-48Al-2Cr-2Mo ve Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si bileşimli intermetalik malzemeler geleneksel yöntemlere kıyasla üstün özelliklere sahip elektrik akım destekli sinterleme (ECAS) yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen malzemelerin, döngüsel şartlar altında 700,800 ve 900°C'de 180 saat süreyle oksidasyon ve sıcak korozyon davranışları incelenmiştir. Oksidasyon testleri açık atmosfer şartlarında gerçekleştirilmiş, sıcak korozyon testleri % ağ. Na_2SO_4-25K_2SO_4 ve Na_2SO_4-25NaCl ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Üretilen malzemelerin ve oksidasyon-korozyon ürünlerinin karakterizasyon çalışmaları XRD, SEM-EDS analizleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yoğunluk ve sertlik değerleri sırasıyla Arşimet ve Vickers indentasyon teknikleri kullanılarak ölçülmüştür.

Karakterizasyon çalışmalar sonucunda elde edilen veriler aşağıda sıralanmıştır:

- Yoğunluk ölçüm sonuçlarına göre üretilen malzemelerin nispi yoğunlukları % 96.7 ila 98.2 arasında değişmektedir. Ayrıca SEM görüntüleri gözenek miktarının az olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte molibden ilavesiyle nispi yoğunlukta azalma tespit edilmiştir. Malzemelerin sertlik değerleri 344-385 $Hv_{0.1}$ arasında olup molibden ilavesiyle sertlikte bir miktar artış gözlenmiştir.
- Üretilen malzemelerin Ti_3Al ve TiAl fazlarından oluştuğu XRD analizi vasıtasıyla tespit edilmiştir. % at. 10Cr ilaveli malzemede bu fazların yanı sıra nispeten düşük şiddete sahip $Al_{0.67}Cr_{0.08}Ti_{0.25}$ fazı da gözlenmiştir.
- 700-900°C'de 180 saat oksidasyon sonrası malzemelerin birim alandaki ağırlık değişim grafikleri, molibden ilavesinin malzemelerin oksidasyon

hızını önemli derecede azalttığını göstermiştir. Molibdenin bu yararlı etkisi alüminyumun aktivitesini arttırmasına ve TiO_2 kafesindeki oksijen boşluk konsantrasyonunu azaltmasına atfedilmiştir. % at. 2Cr ilavesi malzemelerin korozyon hızını arttırdığı tespit edilmiştir. % at. 10Cr ilaveli malzeme, 2Cr ilaveli malzemeye göre daha iyi oksidasyon direnci sergilemiştir. Tüm test sıcaklıklarında en iyi oksidasyon davranışını Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si ve Ti-48Al-2Mn-2Mo bileşimli malzemeler sergilemiştir.

- Oksidasyon kinetik çalışmaları için 700-900°C'de numunelerin parabolik hız yasasına uyum sağladığı ($n \approx 2$) görülmüş ancak 900°C'de Ti-48Al ve Ti-48Al-2Cr bileşimli malzemelerde lineer hız yasası geçerli (n değerleri sırasıyla 1.08 ve 1.02) olduğu tespit edilmiştir.
- 700, 800 ve 900°C için hesaplanan oksidasyon hız sabitler (kp) sıcaklığın artışıyla birlikte artmaktadır. Oksidasyon için hesaplanan en düşük aktivasyon enerji değerine ($Q=50$ kJ mol^{-1}) Ti-48Al-2Cr bileşimli malzeme sahip iken Ti-48Al-2Cr-2Mo-0.5Si bileşimli malzeme en yüksek aktivasyon enerji değerine ($Q=212$ kJ mol^{-1}) sahiptir.
- Tüm test sıcaklıkları için oksidasyon ürünlerinin TiO_2 ve Al_2O_3 olduğu XRD analizleri vasıtasıyla tespit edilmiştir. 700°C'de oksidasyon sonrası matrise ait TiAl ve Ti_3Al fazları XRD analiz sonuçlarında gözlenirken 800 ve 900°C'de sadece TiAl fazı gözlenmiştir. Ayrıca test sıcaklığının artışıyla oksidasyon ürünlerinin faz şiddetleri artmakta iken matris fazının (TiAl) şiddeti azalmaktadır. Bu, sıcaklığın artışıyla yüzeyde oluşmuş oksit film kalınlığının arttığı anlamına geldiği düşünülmektedir.
- Oksidasyona maruz bırakılmış malzemelerin enine kesit SEM-EDS incelemelerinde oksit filminin tabakalı bir yapıdan oluştuğu tespit edilmiştir. Oksit filmi en dıştan içe doğru sırasıyla $TiO_2/Al_2O_3/TiO_2+Al_2O_3$ şeklinde bir yapıya sahiptir.
- Tüm sıcaklıklarda oksidasyon testi esnasında yüzeyde parçalanma/ dökülme gözlenmemiştir.
- Malzemelerin 700 ve 800°C'de % ağ. Na_2SO_4-$25K_2SO_4$ ortamında sıcak korozyon davranışları oksidasyona benzemektedir. 900°C'de tuz karışımının ergimesi ile birlikte malzemelerin korozyon hızı artmıştır. Özellikle molibden

içeren malzemeler daha fazla tahrip olmuş ve yüzeylerinde derin oyukların oluştuğu gözlenmiştir.

- 700 ve 800°C'de malzemelerin ağırlık değişim eğrilerinin zamana bağlı olarak artış eğiliminde olduğu fakat 900°C'de yüzeydeki korozyon ürünlerinin dökülmelerinden dolayı ağırlık kaybının meydana geldiği görülmüştür.
- 700 ve 800°C'de 180 saat sonrası malzemelerde oluşmuş korozyon ürünlerinin TiO_2 ve Al_2O_3 fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. 900°C'de ise bu fazlara ilave olarak $Na_2Ti_3O_7$ fazı da gözlenmiştir.
- 900°C'de korozyon sonrası yüzeyde koruyucu olmayan ve gözenekli bir tabakanın oluştuğu SEM incelemelerinden tespit edilmiştir.
- 800°C'de % ağ. Na_2SO_4-25NaCl tuz bileşimine maruz bırakılan malzemelerde şiddetli bir şekilde dökülme meydana gelmiştir. Bu tuz bileşimi, ötektik bileşimie yakın (≈650°C) olmasından dolayı sıcak korozyonun etkisi artmıştır. Ayrıca sodyum klorürün, sodyum sülfat ve potasyum sülfata göre daha agresif olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla malzemeler bu ortamda daha az korozyon direnci sergilemişlerdir. Ayrıca sıcak korozyon esnasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu açığa çıkan klor gazı, malzeme bileşenleri ile reaksiyona girerek yüksek buhar basıncına sahip klorürlü bileşikleri oluşturmaktadır. Oluşan bu klorürlü bileşikler, oksit/hava ara yüzeyine doğru difüze olur ve burada oksitlenmeleri sonucunda tekrar serbest kalan klor gazı malzeme içine doğru ilerleyerek malzeme bileşenleri tekrar reaksiyona girer. Kendi kendine ilerleyene bu reaksiyon mekanizması tüm malzemeyi tüketene kadar devam etmektedir.
- XRD analiz sonuçlarından korozyon ürünlerinin TiO_2, TiO, Al_2O_3, $Na_2Ti_9O_{19}$ ve $Na_4Ti_5O_{12}$ olduğu tespit edilmiştir.
- SEM görüntüleri incelediğinde yüzeyde çatlaklar ve dökülme sonucu oluşan yeni yüzeyler gözlenmiştir.
- Malzemelerin enine kesit mikro yapıları yüzeye paralel birçok çatlak ve gözeneğin olduğunu göstermiştir.
-

7.2. Öneriler

- ECAS yöntemiyle üretilmiş malzemelerin mekanik özellikleri (çekme, basma gibi) incelenebilir.
- TiAl esaslı intermetaliklerin oksidasyon ve sıcak korozyon davranışlarını iyileştirmek amacıyla farklı alaşım elementlerinin etkileri incelenebilir.
- Oksidasyon ve sıcak korozyon testleri daha uzun sürelerde gerçekleştirilebilir.
- Sıcak korozyon testleri farklı tuz bileşimleri içeren ortamlarda veya elektrokimyasal korozyon çalışmaları gerçekleştirilebilir.
- Çeşitli kaplama yöntemleriyle malzeme yüzey özellikleri geliştirilerek oksidasyon ve sıcak korozyona karşı direnç özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

Anada, H. ve Shida, Y.(1995).Effect of Mo Addition on the Oxidation Behavior of TiAl. Intermetallic Compound Materials Transactions, 36 (4), 533-539

Appel, F., Clemens, H. ve Fischer, F.D. (2016). Modeling concepts for intermetallic titanium aluminides. Progress in Materials Science, 81, 55–124

Appel, F., Oehring, M. ve Wagner, R. (2000). Novel design concepts for gamma-base titanium aluminide alloys, Intermetallics 8, 1283–1312

Bacos, M.-P., Morel, A., Naveos, S., Bachelier-locq, A., Josso, P. ve Thomas, M. (2006). The effect of long term exposure in oxidising and corroding environments on the tensile properties of two gamma-TiAl alloys. Intermetallics 14, 102–113

Bewlay, B. P., Nag, S., Suzuki, A. ve Weimer M. J. (2016). TiAl alloys in commercial aircraft engines. Materials at High Temperatures. 33, 549-559

Blackburn, M. J. ve Slmth, NI.P. (1982). R&D On Composition And Processing Of Titanium Aluminide Alloys For Turbine Engines

Brotzu, A., Felli, F. ve Pilone, D.(2014) Effect of alloying elements on the behaviour of TiAl-based alloys. Intermetallics 54

Buschqw, K.H.J. (1977). Intermetallic compounds of rare-earthand 3d transition metals. Rep. Prog. Phys, 40

Caplan, D. ve Sproule, G. I. (1975). Effect of Oxide Grain Structure on the HighTemperature Oxidation of Cr, Oxidationof Metals,.9(5)

Chang, S.Y. (2007). The Isothermal and Cyclic Oxidation Behavior of a Titanium Aluminide Alloy at Elevated Temperature. JMEPEG 16, 508–514

Chang, Y.N. ve Wei, F.I. (1991). High-temperature chlorine corrosion of JOU metals and alloys. Journal Rnal Of Materials Science 26, 3693-3698

Charng-Cheng, T., Rocka, J.C., Wangb, C. ve Su, Y.(2005). The hot corrosion of 310 stainless steel with pre-coated NaCl/Na2SO4 mixtures at 750 ◦C. Materials Chemistry and Physics 89, 445–453

Chen, H., Li, X., Chen, Z., Zhang, R., Ma, X., Zheng, F., Ma, Z., Pan, F ve Lin, X. (2019). Investigation on electronic structures and mechanical properties of Nbedoped TiAl2 intermetallic compound. Journal of Alloys and Compounds 780, 41-48

Chen, L., Lan, H., Huang, C., Yang, B., Du, L. ve Zhang, W.(2017). Hot corrosion behavior of porous nickel-based alloys containing molybdenum in the presence of NaCl at 750 °C. Engineering Failure Analysis 79, 245–252

Chena, R., Gonga, X., Wanga, Y., Qina, G., Zhangb, N., Sua, Y., Dinga, H.,Guoa, J. ve Fu, H. (2018). Microstructure and oxidation behaviour of plasma-sprayed NiCoCrAlY coatings with and without Ta on Ti44Al6Nb1Cr alloys. Corrosion Science 136, 244-254

Choi, C., Kim, H. J., Lee, Y-T., Kim, Y.-W. ve Lee, C. (2002). Effects of microstructural parameters on the fatigue crack growth of fully lamellar -TiAl alloys. Materials Science and Engineering A329–33, 545–556

Ciszak, C., Popa, I., Brossard, J., Monceau, D. ve Chevalier, S. (2016). NaCl induced corrosion of Ti-6Al-4V alloy at high temperature. Corrosion Science 110,91–104

Cong-zhang, Q., Yong, L., Lan, H., Bin, L., Wei, Z., Yue-hui, H., ve Bai-yun, H. (2012). Tuning mechanical properties for β(B2)-containing TiAl intermetallics, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22, 2593-2603

Cordier, A., Kleitz, M. ve Steil M. C. (2012). Welding of yttrium-doped zirconia granules by electric current activated sintering (ECAS): Protrusion formation as a possible intermediate step in the consolidation mechanism. Ceramic Society, 32, 1473–1479

Couret, A., Mole´nat, G., Thomas, M. ve Galy, J.(2008).,Microstructures and mechanical properties of TiAl alloys consolidated by spark plasma sintering. Intermetallics 16, 1134–1141

Cui, N., Kong, F., Wang, X., Chen, Y. ve Zhou, H. (2016). Microstructural evolution, hot workability, and mechanical properties of Ti–43Al–2Cr–2Mn–0.2Y alloy. Materials and Design 89, 1020–1027

Cvijovic, I., Jovanovic, M.T. ve Peruško, D. (2008). Cyclic oxidation behaviour of Ti_3Al-based alloy with Ni–Cr protective layer, Corrosion Science 50, 1919–1925

Dai, Ji., Zhu, Ji., Chen, C. ve Weng F.(2016). High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review. Journal of Alloys and Compounds 685, 784-798

Datta, P.K., Du, H.L. ve Burnell-Gray J.S. (2005). Corrosion of Intermetallics. SM Handbook, 13

Deb, D., RamakrishnaIyer, S. ve Radhakrishnan, V.M.(1996). A comparative study of oxidation and hot corrosion of a cast nickel base superalloy in different corrosive environments. Materials Letters,29(1–3), 19-23

Deodeshmukh, V.P.(2007). Hot corrosion behavior of Pt-modifed Ni- and Cobased alloys and coatings.(Doktora Tezi)

Djanarthany, S., Viala, J. ve Bouix, J. (2001). Development of SiC:TiAl composites: processing and interfacial phenomena. Materials Science and Engineering A300, 211–218

Djanarthany, S., Viala, J.-C. ve Bouix, J. (2001). An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti3Al and TiAl. Materials Chemistry and Physics 72, 301–319

Du, H.L. ve Dudziak, T. (2018). Influence of Oxygen Partial Pressure Variation on Oxidation Resistance of Ti-46.7Al-1.9W-0.5Si at 750, 850 and 950ºC. JMEPEG

Du, H.L., Datta, P.K., Hu, D. ve Wu, X. (2007). High temperature corrosion mechanisms of certain new TiAl-based intermetallic alloys in an aggressive H2/H2O/H2S environment at 850ºC, Corrosion Science 49, 2406–2420

Dudziak, T. (2009). High Temperature Corrosion Studies And Interdiffusion Modelling In Tial Based Alloys Coated Wıth Hıgh Performance Surface Layers.(Doktora Tezi)

Durejko, T., Ziętala, M. ve Bojar Z. (2015). The Structure of FeAl Sinters Fabricated Using Cyclic Loading. Materials, 8, 575-585

Eliaz, N., Shemesh, G. ve Latanision, R.(2002). Hot corrosion in gas türbine components Engineering Failure Analysis 9(1), 31-43

Environmental,Chemistry & Hazardous Materials News,Careers &Resources.(2018). Erişim adresi: https://environmentalchemistry.com/

Fergus, J.W.(2002). Review of the effect of alloy composition on the growth rates of scales formed during oxidation of gamma titanium aluminide alloys. Materials Science and Engineering A338, 108/125

Fröhlich, D. M. (2008). Entwicklung von Hochtemperaturschutzschichten auf γ-TiAl. (Doktora Tezi)

Fukumoto, M., Suzuki, T., Sano, M., Hirade, M. ve Hara, M. (2004). Solubility of Metal Oxides under Control of Basicity by Electrolysis in Fused Na2SO4. Materials Transactions, 45(10), 2994-2998

Garip, Y. ve Ozdemir O. (2018). Hot Corrosion Behavior of Ti-48Al and Ti-48Al-2Cr Intermetallic Alloys Produced by Electric Current Activated Sintering. Metallurgical And Materials Transactions A, 49, 2455-2462

Garip, Y. ve Ozdemir O. (2019). Comparative study of the oxidation and hot corrosion behaviors of TiAl-Cr intermetallic alloy produced by electric current activated sintering. Journal of Alloys and Compounds, 780, 364-377

Gebauer, K. (2006). Performance, tolerance and cost of TiAl passenger car valves*. Intermetallics 14, 355–360

George Y. L. (2007) .Hot Corrosion in Gas Turbines, High Temperature Corrosion and Materials Application. ASM International

Gerling, R., Aust, E., Limberg, W., Pfuff, M. ve Schimansky, F.P. (2006). Metal injection moulding of gamma titanium aluminide alloy powder. Materials Science and Engineering A 423, 262–268

Gheno, T., Azar, M.Z., Heuer, A.H. ve Gleeson, B.(2015). Reaction morphologies developed by nickel aluminides in type II hot corrosion conditions: The effect of chromium. Corrosion Science 101, 32–46

Gill, Z. E.(2014). A Fundamental Study Of Hot Corrosıon And Interdıffusıon Of Chromıum, Alumınum, And Sılıcon Coatıngs On A Nıckel-201 Substrate.(Yüksek Lisans Tezi)

Godlewska, E., Mitoraj, M. ve Leszczynska, K. (2014). Hot corrosion of Ti–46Al–8Ta (at.%) intermetallic alloy. Corrosion Science 78, 63–70

Godlewska, E., Mitoraj, M., Devred, F. ve Nieuwenhuys, B. E. (2007). Reactivity of a Ti–45.9Al–8Nb alloy in air at 700–900°C. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 88(1), 225–230

Goebel, J.A., Pettit, F.S. ve Goward, G. W. (1973). Mechanisms for the Hot Corrosion of Nickel-Base Alloys, Metallurgical Transactions, 4, 261-278

Gong, X., Chen, R.R., Fang, H.Z., Ding, H.S., Guo, J.J., Su, Y.Q. ve Fu, H.Z.(2018). Synergistic effect of B and Y on the isothermal oxidation behavior of TiAlNb-Cr-V alloy. Corrosion Science 131, 376–385

Grasso, S., Sakka, Y. ve Maizza, G.(2009). Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008.Sci. Technol. Adv. Mater. 10

Gui, W., Lin, J., Liu, M., Qu, Y., Wang, Y. ve Liang, Y.(2019). Effects of nano-NiO addition on the microstructure and corrosion properties of high Nb-TiAl alloy. Journal of Alloys and Compounds 782, 973-980

Guo, Y., Jia, L.,Kong, B., Zhang, F., Liu, J. ve Zhang, H.(2017). Improvement in the oxidation resistance of Nb-Si based alloy by selective laser melting, Corrosion Science 127, 260–269

Gurrappa, I. (2003). Mechanism of Degradation of Titanium Alloy IMI 834 and its Protection under Hot Corrosion Conditions. Oxidation of Metals, 59(3/4)

Gurrappa, I.,Yashwanth, I.V.S, Mounika, I., Murakami, H. ve Kuroda, S. (2015).The Importance of Hot Corrosion and Its Effective Prevention for Enhanced Efficiency of Gas Turbines, Gas Turbines - Materials, Modeling and Performance,55-102

Guzowski, J.F.(2013). Hot corrosion of advanced nickel-based disk alloys.(Yüksek Lisans Tezi)

Haanappel, V.A.C. ve Stroosnijder, M.F. (1998). The eVect of ion implantation on the oxidation behaviour of TiAl-based intermetallic alloys at 900 °C. Surface and Coatings Technology, 105, 147–154

Haanappel, V.A.C., Hofman, R., Sunderkiitter, J. D., Glatz, W., Clemens, H. ve Stroosnijder, M. F.(1997). The Influence of Microstructure on the Isothermal and Cyclic, Oxidation Behavior of Ti-48A1-2Cr at 800°C. Oxidationof Metals,.48(3/4), 263-287

Haanappel, V.A.C., Sunderkotter, J.D. ve Stroosnijder, M.F. (1999). The isothermal and cyclic high temperature oxidation behaviour of Ti–48Al–2Mn–2Nb compared with Ti–48Al–2Cr–2Nb and Ti–48Al–2Cr. Intermetallics 7, 529–541

Haanappela, V.A.C., Clemensb, H. ve Stroosnijder, M.F. (2002). The high temperature oxidation behaviour of high and low alloyed TiAl-based intermetallics, Intermetallics 10, 293–305

Homaeian, A. ve Alizadeh, M. (2016). Interaction of hot corrosion and creep in Alloy 617. Engineering Failure Analysis 66, 373–384

Hooshyar, H. (2016). High Temperature Corrosion of Stainless Steels in Low Oxygen Activity Environments The effect of H2 and H2O. (Doktora Tezi)

Hu, D. (2001). Effect of composition on grain refinement in TiAl-based alloys. Intermetallics 9, 1037–1043

Huang, L.(2005). Microstructural Evolution of TiAl-Intermetallic Alloys Containing W and B. (Yüksek Lisans Tezi)

Huang, Z.H. (2005). Workability and microstructure evolution of Ti–47Al–2Cr–1Nb alloy during isothermal deformation. Intermetallics 13, 245–250.

Hui-ren, J., Zhong-lei, W., Wen-shuai, M., Xiao-ran, F., Zi-qiang, D., Liang, Z. ve Yong, L. (2008). Effects of Nb and Si on high temperature oxidation of TiAl. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 18, 512-517

Hung-Wei, L. ve Plucknett, K.P. (2017) Titanium aluminide (Ti-48Al) powder synthesis, size refinement and sintering. Advanced Powder Technology 28, 314–323

Jang, C., Lee, D. ve Kim, D.(2008). Oxidation behaviour of an Alloy 617 in very high-temperature air and helium environments. International Journal of Pressure Vessels and Piping 85, 368–377

Javidi, M. ve Bashtin, F.(2018). Investigating Hot Corrosion Behavior of SA 312 TP321H Stainless Steel and SA 335 P5 Ferritic Steel and Their Dissimilar Weldment in Corrosive Salt Environment. Oxid Met 89, 589–607

Jiang, H., Dong, J., Zhang, M., Zheng, L. ve Ya, Z.(2019). Hot corrosion behavior and mechanism of FGH96 P/M superalloy in molten NaCl–Na_2SO_4 salts, Rare Metals, 38(2), 173–180

Jiang, Y., He, Y. ve Liu, C.T. (2018). Review of porous intermetallic compounds by reactive synthesis of elemental powders. Intermetallics 93,217–226

Jung, H.G., Kim K. Y.(2002). Effect of Ternary Elements on the Oxidation Behavior of Aluminized TiAl Alloys. Oxidation of Metals, 58

Kekare, S. A. ve Aswath, P. B. (1997). Oxidation of TiAl based intermetallics. Journal Of Materials Science 32, 2485–2499

Khoshhal, R., Soltanieh, M. ve Mirjalili,M.(2010). Formation and growth of titanium aluminide layer at the surface of titanium sheets immersed in molten aluminum. Iranian Journal of Materials Science & Engineering, 7(1)

Kim, D. J., Seo, D.Y., Yang, Q., Saari, H., Kim, Y-W. ve Sawatzky, T.(2011). Isothermal oxidation behaviour of beta gamma powder metallurgy TiAl–4Nb–3Mn alloys. Canadian Metallurgical Quarterly, 50(4),416-426

Kim, D., Seo, D., Huang, X., Sawatzky, T., Saari, H.,Hong, J. ve Kim, Y. (2014). Oxidation behaviour of gamma titanium aluminides with or without protective coatings. International Materials Reviews, 59(6), 297-325

Kim, D.J., Seo, D.Y., Saari, H., Sawatzky, T. ve Kim, Y.-W. (2011). Isothermal oxidation behavior of powder metallurgy beta gamma TiAl-2Nb-2Mo alloy, Intermetallics 19, 1509-1516

Kim, G.B., Kim, G.M. ve Kim, C.J. (1995).Oxidation Behavior Of TiAI-X (X=Cr, V, Si, MOor Nb) Intermetallics At Elevated Temperature. Scripta Metallurgica et Materialia,33(7), 111-1125

Kim, Y. (1994). Ordered Intermetallic Alloys. Part III: Gamma Titanium Aluminides, JOM, 30-39

Kim, Y. ve Dimiduk, D. M. (1991). Progress in the Understanding of Gamma Titanium Aluminides. JOM, 40-47

Kim, Y.-W. (1998). Strength and ductility in TiAl alloys. Intermetallics 6, 624-628

Kobayashi, T.(2004) Intermetallic Compounds .Strength and Toughness of Materials, 210-226

Kothari, K., Radhakrishnan R. ve Wereley N.M.(2012). Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques. Progress in Aerospace Sciences, 55 ,1–16

Lapin, J. (2009). TiAl-based alloys: present status and future perspectives. Journal of metal, 19– 21

Lee, D.B. ve Woo, S.W. (2005). High temperature oxidation of Ti–47%Al–1.7%W–3.7%Zr alloys. Intermetallics 13,169–177

Lee, D.-B.(2005).Effect of Cr, Nb, Mn, V, W and Si on High Temperature Oxidation of TiAl Alloys. Metals And Materials International, 11(2),141-147

Leyens, C., Pint, B.A. ve Wright, I.G. (2000). Effect of composition on the oxidation and hot corrosion resistance of NiAl doped with precious metals, Surface and Coatings Technology 133-134, 15-22

Li, H., Cao, Q. ve Zhu, Z.(2018). Oxidation behaviour of Super 304H stainless steel in supercritical water, Corrosıon Engıneerıng, Scıence and Technology, 53(4), 293–301

Lin, Z., Zhou, Y., Li, M. ve Wang, J.(2006). Hot corrosion and protection of Ti2AlC against Na_2SO_4 salt in air, Journal of the European Ceramic Society 26, 3871–3879

Liu, C. T., Schneibel, J. H., Maziasz, P. J., Wright, J. L. ve Easton, D.S. (1996). Tensile properties and fracture toughness of TiAl alloys with controlled microstructures. Intermetallics 4, 429-440

Liu, J., Li, F., Liu, J., Zhang, Y.,Jiang, J. ve Zou, D.(2010). Oxidation behavior of the Fe-36Al-0.09C-0.09B-0.04Zr alloy at 1250°C,International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 17(4),441

Liu, X.,You, K., Wang, Z., Zhang, M. ve He , Z.(2013). Effect of Mo-alloyed layer on oxidation behavior of TiAl-based alloy. 89, 209-214

Lutz, B.D.(2009). A comparison of the corrosion products and mechanisms of various forms of deposit-induced corrosion at 700ºC.(Yüksek Lisans Tezi)

Ma, X., He, Y., Lin, J., Wang, D. ve Zhang, J.(2012). Effect of a magnetron sputtered (Al2O3–Y2O3)/(Pt–Au) laminated coating on hot corrosion resistance of 8Nb–TiAl alloy, Surface & Coatings Technology 206, 2690–2697

Majchrowicz, K., Pakieła, Z., Moszczynska, D., Kurzynowski, T. ve Chlebus, E.(2018). Hot Corrosion of Ti–Re Alloys Fabricated by Selective Laser Melting. Oxidation of Metals, 90(1–2), 83–96

Maliutina, I.N., Si-Mohand, H., Sijobert, J., Bertrand, Ph., Lazurenko, D.V. ve Bataev, I.A. (2017). Structure and oxidation behavior of γ-TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy. Surface & Coatings Technology 319, 136–144

Mannava, V.A., Rao, S., Paulose, N., Kamaraj, M ve Kottada, R.S.(2016) Hot corrosion studies on Ni-base superalloy at 650 ◦C under marine-like environment conditions using three salt mixture (Na2SO4 + NaCl + NaVO3). Corrosion Science 105,109–119

Marakatti, V.S. ve Peter, S.C. (2018). Synthetically tuned electronic and geometrical properties of intermetallic compounds as effective heterogeneous catalysts. Progress in Solid State Chemistry, 52,1–30

McAndrew, J. B. ve Kessler, H. D. (1956). Ti-36 Pet AI as a Base for High Temperature Alloys. Journal Of Metals

Meyer, J.(2012). Recovery Boıler Superheater Corrosıon Solubılıty Of Metal Oxıdes In Molten Salt (Yüksek lisans Tezi)

Mishin,Y. ve Herzig, C.(2000). Diffusion In The Ti–Al system. Acta mater. 48,589-623

Misra, A.K. (1986). Studies on the Hot Corrosion of a Nickel-Base Superalloy, Udimet 700. Oxidation of Metals, 25(3/4)

Mitoraj-Królikowska, M. ve Godlewska, E. (2017). Hot corrosion behaviour of (γ + 2) -Ti-46Al-8Nb (at.%) and -Ti-6Al-1Mn (at.%) alloys. Corrosion Science 115, 18–29

Mitra, R., ve Wanhill, R.J.H. (2016). Structural Intermetallics. Aerospace Materials and Material Technologies, 229-245.

Mudgal, D., Singh, S. ve Prakash, S.(2015). Cyclic Hot Corrosion Behavior of Superni 718, Superni 600,and Superco 605 in Sulfate and Chloride Containing Environment at 900 C. Metallogr. Microstruct. Anal. 4,13–25

Naveed, M., Renteria, A.F. ve Weiß, S.(2017). Role of alloying elements during thermocyclic oxidation of b/g-TiAl alloys at high temperatures. Journal of Alloys and Compounds 691,489-497

Nianlong, Z. ve Zhiping, S.(2015). Effect of Cr on the Microstructure and Properties of High Nb-TiAl Alloys Prepared by Hot-pressing Sintering. International Conference on Materials Chemistry and Environmental Protection

Noda, T., Okabe, M., Isobea, S. ve Sayashi, M. (1995). Silicide precipitation strengthened TiAl. Materials Science and Engineering A192/193, 774-779

Noor, H.A.F.M. ve Astrawinata, R.(2013). The Effects of Cr and Mo on the Microstructure and Mechanical Properties of As-Cast TiAl Alloys. J. Eng. Technol. Sci., 45(3), 294-306

Oh, J.M., Mcnallan, M.J., Lai, G.Y. ve Rothman, M. E.(1986). High Temperature Corrosion of Superalloys in an Environment Containing Both Oxygen and Chlorine. Metallurgıcal Transactıons A, 17, 1087-1093

Orru, R., Licheri, R., Locci A.M., Cincotti A. ve Cao G. (2009). Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. Materials Science and Engineering R, 63,127–287

Ostrovskaya, O., Badini, C., Baudana, G., Padovano, E., ve Biamino, S. (2018). Thermogravimetric investigation on oxidation kinetics of complex Ti-Al alloys. Intermetallics 93, 244–250

Park, S.Y., Seo, D.Y., Kim, S.W., Kim, S.E., Hongc, J.K. ve Le, D. B.(2016). High temperature oxidation of Ti-46Al-6Nb-0.5W-0.5Cr-0.3Si-0.1C alloy, Intermetallics 74, 8-14

Pelachová, T. ve Lapin, J. (2015). Cyclic oxidation behaviour of intermetallic Ti-46Al-8Ta alloy in air. Kovove Mater. 53, 415–422

Pettit, F.(2011). Hot Corrosion of Metals and Alloys, Oxid Met.76, 1–21

Pin, F.-P., Hu, Q.-M., Bakulin, A.V., Kulkova, S.E. ve Yang, R. (2016). Alloying effects on properties of Al2O3 and TiO2 in connection with oxidation resistance of TiAl. Intermetallics 68, 57-62

Pradhan, D., Mahobia, G. S., Chattopadhyay, K., ve Singh, V.(2018). Severe Hot Corrosion of the Superalloy IN718 in Mixed Salts of Na_2SO_4 and V_2O_5 at 700 C. JMEPEG, 27, 4235–4243

Qian, Y., Li, X., Li, M., Xu, J.ve Lu, B. (2017). Hot corrosion of modified Ti3Al-based alloy coated with thin Na_2SO_4 film at 910 and 950 °C in air. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 27, 954-961

Qiao, Y., Kong, J. ve Guo X.(2018). Hot corrosion phenomena of Nb-Ti-Si based alloy and its silicide coating,induced by different corrosive environments at 900 °C. Ceramics International, 44, 7978–7990

Rao, K.P. ve Du, Y.J. (2000). In situ formation of titanium silicides-reinforced TiAl-based composites. Materials Science and Engineering A277, 46–56

Rapp, R., (2002). Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism. Corrosion Science 44(2), 209-221

Rapp, R.A. ve Zhang, Y.S. (1994). Hot Corrosion of Materials: Fundamental Studies, JOM

Rawers, J.C. ve Wrzesinski, W. R. (1992). Reaction-sintered hot-pressed TiAI. Journal Of Materials Science, 27,2877-2886

Reddy, R.G., Wen, X. ve Divakar, M. (2001). Isothermal Oxidation of TiAl Alloy. Metallurgical And Materials TRANSACTIONS A, 32A, 2357-2361

Rubacha, K., Godlewska, E. ve Mars, K.(2017). Behaviour of a silicon-rich coating on Ti-46Al-8Ta (at.%) in hot-corrosion environments. Corrosion Science 118 , 158–167

Saillard, A.(2010). Modeling and simulation of stress-induced non-uniform oxide scale growth during high-temperature oxidation of metallic alloys.(Doktora Tezi)

Salehnasab, B., Poursaeidi, E., Mortazavi, S.A. ve Farokhian, G.H.(2016). Hot corrosion failure in the first stage nozzle of a gas turbine engine. Engineering Failure Analysis, 60, 316–325

Sefer, B. (2016). Environment Related Surface Phenomena and their Influence on Properties of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo:Oxidation at Elevated Temperature and Corrosion During Chemical Treatment. (Doktora Tezi)

Seo, D.Y., Nguyen, T.D. ve Lee, D.B.(2010). Oxidation of Powder Metallurgy (PM) Ti–48%Al–2%Cr–2%Nb–(0–1%)W Alloys Between 800 and 1000C in Air. Oxid Met 74,145–156

Shida, Y. ve Anada H.(1996).The Effect of Various Ternary Additives on the Oxidation Behavior of TiA1 in High-Temperature Air. Oxidationof Metals,45(1/2)

Shida, Y. ve Anada, H.(1993). Oxidation Behavior of Binary Ti–Al Alloys in High Temperature Air Environment. Materials Transactions, 34(3), 236-242

Shida, Y. ve Anada, H.(1994). Role of W, Mo, Nb and Si in Oxidation of TiAl in Air at High Temperature. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 58 (7),754-762

Shu, S., Qiu, F., Xing, B., Jin, S., Wang, J. ve Jiang, Q. (2013). Effect of strain rate on the compression behavior of TiAl and $TiAl_2$-Mn alloys fabricated by combustion synthesis and hot press consolidation. Intermetallics 43,24-28

Shulong, X., Lijuan, X., Hongbao, Y, ve Yuyong, C. (2013). Effect of Y Addition on Microstructure and Mechanical Properties of TiAl-based Alloys Prepared by SPS. Rare Metal Materials and Engineering, 42(1),0023-0027

Sidhu, T.S., Agrawal, R.D. ve Prakash, S.(2005). Hot corrosion of some superalloys and role of high-velocity oxy-fuel spray coatings-a review. Surface & Coatings Technology 198, 441– 446

Sienkiewicz, J., Kuroda, S., Molak, R.M., Murakami, H., Araki, H.,Takamori, S ve Kurzyd1owski, K.(2014).Fabrication of TiAl intermetallic phases by heat treatment of warm sprayed metal precursors. Intermetallics 49, 57-64

Singh, H., Puri, D. ve Prakash, S. (2007). An Overv1ew Of Na_2So_4 and/or V_2O_5 Induced Hot Corros1on Of Fe- And Ni-Based Superalloys. Rev.Adv.Mater.Sci. 16, 27

Skott, A. Ø. (2013). High Temperature Oxidation of Sanergy HT - oxidation kinetics and growth mechanism of a metallic interconnect. (Yüksek Lisans Tezi)

Stone, H. J. (2015). High Temp Stability. Natural Sciences Tripos Part II.

Sun, D., Liang, C., Wang, E., Liu, H. ve Zhang, X. (2018) .The oxidation of four oxide dispersion strengthened Ni-5Al-xSi-0.2Y_2O_3 (x = 1, 3, 5, 7 wt.%) alloys in air at 1100 °C. Corrosion Science 133, 336–348

Sun, Y., Haley, J., Kulkarni, K., Aindow, M. ve Lavernia, E.J. (2015). Influence of electric current on microstructure evolution in Ti/Al and Ti/TiAl3 during spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds 648, 1097-1103

Tang, Z., Wang, F. ve Wu, W.(1999). Effect of a sputtered TiAlCr coating on hot corrosion resistance of gamma-TiAl. Intermetallics 7, 1271–1274

Tang, Z., Wang, F. ve Wu, W.(1999). Hot-Corrosion Behavior of TiAl-Base Intermetallics in Molten Salts. Oxidation of Metals, 52, 235-250

Terauchi, S., Teraoka, T., Shinkuma T. ve Sugimoto T. (2000). Development of TiAI-type Intermetallic Compounds by Metal Powder Injection Molding Process. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 47(12)

Tetsui, T., Kobayashi, T. ve Harada H. (2012). Achieving high strength and low cost for hot-forged TiAl based alloy containing phase. Materials Science and Engineering A 552, 345–352

Tetsui, T., Kobayashi, T., Ueno, T. ve Harada H. (2012). Consideration of the influence of contamination from oxide crucibles on TiAl cast material, and the possibility of achieving low-purity TiAl precision cast türbine wheels. Intermetallics 31, 274-281

Tomasi, A. ve Gialanella, S.(1995). Oxidation phenomena in a TiAl base-alloy, Thermochimica Acta 269/270 , 133-143

Viswanathan, G.B., Kartikeyan, S. ve Mills, M.J.(2001). Creep properties of a fully-lamellar Ti–48Al–2Cr–2Nb alloy. Materials Science and Engineering A. 319–321

Vojtech, D., Cızova, H., Jurek, K. ve Maixner, J. (2005). Influence of silicon on high-temperature cyclic oxidation behaviour of titanium. Journal of Alloys and Compounds 394,240–249

Vojtech, D., Popela, T., Kubásek, J., Maixner, J. ve Novák, P.(2011). Comparison of Nb- and Ta-effectiveness for improvement of the cyclic oxidation resistance of TiAl-based intermetallics. Intermetallics 19, 493-501

Wang, F., Tang, Z. ve Wu, W.(1997). Effect of Chromium on the Oxidation Resistance of TiAI Intermetallics. Oxidation of Metals, 48(5/6)

Wang, L. (2014). Mechanisms of Carbide Precipitation and Carbon Solubility in High Nb Containing TiAl Alloys.(Doktora Tezi)

Wang, W. ve Zhou, C.(2013). Hot corrosion behaviour of Nbss/Nb5Si3 in situ composites in the mixture of Na_2SO_4 and NaCl melts. Corrosion Science 74, 345–352

Wegmann, G. ve Maruyama, K.(2000). On the microstructural stability of TiAl/Ti3Al polysynthetically twinned crystals under creep conditions. Philosophical Magazine A, 80(10), 2283-2298

Wei, S.L., Huang, L.J., Li, X.T., An, Q. ve Geng, L. (2018). Interactive effects of cyclic oxidation and structural evolution for Ti-6Al-4V/(TiC+TiB) alloy composites at elevated temperatures. Journal of Alloys and Compounds 752,164-178

Wood, G.C. (1970). High-Temperature Oxidation of Alloys, Oxidation of Metals, 2(1)

Wu, H., Cui, X.P., Geng, L., Fan, G.H., Pang, J.C. ve Wei, L.S. (2013). Fabrication and characterization of in-situ TiAl matrix composite with controlled microlaminated architecture based on SiC/Al and Ti system. Intermetallics 43, 8-15

Wu, J.S., Zhang, L.T., Wang, F., Jiang, K. ve Qiu G.H.(2000).The individual ects of niobium and silicon on the oxidation behaviour of Ti3Al based alloys. Intermetallics 8, 19–28

Wu, L., Wu W., Song J., Hou G., Cao H., Tang Y. ve Zheng G.(2018). Enhanced high temperature oxidation resistance for γ-TiAl alloy with electrodeposited SiO_2 film. Corrosion Science. 140, 388-401

Wu, X. (2006). Review of alloy and process development of TiAl alloys. Intermetallics 14, 1114-1122

Wua, Y., Hwang, S.K., Hagihara, K. ve Umakoshi Y. (2006). Isothermal oxidation behavior of two-phase TiAl–Mn–Mo–C–Y alloys fabricated by different processes. Intermetallics 14, 9–23

Xia, Y., Yu, P., Schaffer, G.B. ve Qian, M. (2013). Cobalt-doped Ti–48Al–2Cr–2Nb alloy fabricated by cold compaction and pressureless sintering. Materials Science & Engineering A, 574, 176–185

Xiong, Y., Guan, C., Zhu, S. ve Wang F. (2006). Effect of Enamel Coating on Oxidation and Hot Corrosion Behaviors of Ti-24Al-14Nb-3V Alloy. Jmepeg 15,564-569

Xiong, Y., Zhu, S. ve Wang, F.(2008). Synergistic corrosion behavior of coated Ti60 alloys with NaCl deposit in moist air at elevated temperature, Corrosion Science 50, 15–22

Xu, C. ve Gao, W.(2000).Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys. Mat Res Innovat,3:231–235

Yamaguchi, M., Inui, H. ve Ito, K. (2000). High-Temperature Structural Intermetallics. Acta mater., 48, 307–322

Yan, Y.F., Xu, X.Q., Zhou, D.Q. Wang, H., Wu, Y., Liu, X.J. ve Lu, Z.P. (2013). Hot corrosion behaviour and its mechanism of a new alumina-forming austenitic stainless steel in molten sodium sulphate. Corrosion Science 77, 202-209

Yang, J.B. ve Hwang, W.S. (1998). The Preparation of TiAl-based intermetallics from elemental powders through a two-step pressureless sintering process. Jmepeg,7, 385-392

Yang, Y.F., Jiang, C.Y., Zhang, Z.Y., Baoa, Z.B., Chen, M.H., Zhu, S.L. ve Wang, F.H. (2017). Hot corrosion behaviour of single-phase platinum-modified aluminide coatings: Effect of Pt content and pre-oxidation.Corrosion Science 127, 82–90

Yao, T., Liu, Y., Liu, B., Song, M., Zhao, K., Zhang, W. ve He, Y.(2015). Influence of carburization on oxidation behavior of High Nb contained TiAl alloy, Surface & Coatings Technology 277, 210–215

Yao, Z. (1995). $NaCl$-Induced hot corrosion of a titanium aluminide alloy. (Doktora Tezi)

Yao, Z. ve Marek, M. (1995). NaCl-induced hot corrosion of a titanium aluminide alloy. Materials Science and Engineering A 192/193, 994-1000

Yoshihara, M. ve Miura, K. (1995). Effects of Nb addition on oxidation behavior of TiAl. Intermetallics 3, 351-363

Yuan, L. ve Wang, H.M. (2010). Hot corrosion behaviors of a Cr13Ni5Si2-based metal silicide alloy in Na2SO4 +25 wt.% K2SO4 and Na2SO4 +25 wt.% NaCl molten salts. Intermetallics 18, 324–329

Yurlova, M. S., Demenyuk, V. D., Lebedeva L.Y., Dudina, D. V., Grigoryev, E. G. ve Olevsky E. A.(2014). Electric pulse consolidation: an alternative to spark plasma sintering. J. Mater Sci, 49, 952–985

Zhang, K., Li, Z. ve Gao, W. (2002). Hot corrosion behaviour of Ti–Al based intermetallics. Materials Letters, 57, 834–843

Zhang, K., Liu, M.M., Liu, S.L., Sun, C. ve Wang, F.H. (2011). Hot corrosion behaviour of a cobalt-base super-alloy K40S with and without NiCrAlYSi coating. Corrosion Science 53, 1990–1998

Zhao, L., Zhang, Y., Zhu, Y., Lin, J. ve Ren, Z. (2016). Oxidation behavior of γ-TiAl based alloys at 900°C in air. Materials at High Temperatures,33(3),234-240

Zhao, W., Xu, B., Ma, Y. ve Gong, S. (2011). Inter-phase selective corrosion of γ-TiAl alloy in molten salt environment at high temperature. Progress in Natural Science: Materials International 21, 322-329

Zhao, X., Xu, J., Tang, L. ve Gong, S.(2007). High temperature oxidation behavior of NiTiNb intermetallic alloys, Intermetallics 15, 1105-1115

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **:Yiğit GARİP**

Doğum Tarihi ve Yeri **: 18.05.1986 ve Sakarya**

E-posta **:** yigitgarip@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2008, Sakarya Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi
- **Yüksek lisans** **:** 2010, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2011-Devam. MEB, Teknik öğretmen.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR:

- **Garip, Y., Ozdemir O.** 2018. Hot Corrosion Behavior of Ti-48Al and Ti-48Al-2Cr Intermetallic Alloys Produced by Electric Current Activated Sintering, *Metallurgical And Materials Transactions A*, 49, 2455-2462.
- **Garip, Y., Ozdemir O**. 2019. Comparative study of the oxidation and hot corrosion behaviors of TiAl-Cr intermetallic alloy produced by electric current activated sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 780, 364-377.