

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

**TERMOREAKTİF DİFÜZYON YÖNTEMİ İLE NİKEL ALÜMİNİT
OLUŞTURULMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Enes MUTLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

AĞUSTOS 2023

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

**TERMOREAKTİF DİFÜZYON YÖNTEMİ İLE NİKEL ALÜMİNİT
OLUŞTURULMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Enes MUTLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şaduman ŞEN

AĞUSTOS 2023

Enes Mutlu tarafından hazırlanan “Termoreaktif difüzyon yöntemi ile nikel alüminit oluşturulması ve özelliklerinin incelenmesi” adlı tez çalışması 14.08.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Şaduman ŞEN Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Şaduman ŞEN (Danışman) Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Tuba YENER Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Özkan ÖZDEMİR Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

(14/08/2023).



Öğrencinin Enes Mutlu

TEŞEKKÜR

Çalışmamın hemen her aşamasında benden desteğini esirgemeyen ve özel olarak vakit ayıran baőta Arő. Gör. Mustafa Durmaz'a, yararlandığım bazı araç-gereçlerin temini ve cihazların kullanımları konusunda yardımlarından dolayı tüm Metarlorji ve Malzeme mühendisliği tekniker ve görevlilerine ve deneysel çalıőmalarımda bana destek veren tüm arkadaşlarıma teőekkürü borç bilirim.

Her adımda kapısını rahatlıkla çalabildiğim beni yönlendiren, öğreten, denetleyen, en az danışman hocam kadar bana emek veren değerli hocam Prof. Dr. Uğur şen'e çok teşekkür ederim. Tezimin konusunu belirleyen, bu çalıőmamda bana her türlü imkanı ve desteği sağlayan, TRD kaplama prosesini bana öğreten ve kaynaklar gösteren, yalnızca akademik çalışmalar konusunda değil sosyal hayata dair de tecrübelerini benimle paylaşan ve katkı sağlayan değerli danışman hocam Prof. Dr. şaduman şen'e çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan ve beni bu günlere getirirken her türlü maddi ve manevi fedakarlığı yapan, varlıklarından onur duyduğum kıymetli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Enes Mutlu

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER.....	xv
TABLO LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xxi
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. NİKEL ALÜMİNİTLER.....	5
2.1. Giriş.....	5
2.2. İntermetalik Bileşikler.....	6
2.3. Alüminyum Esaslı İntermetalikler	11
2.3.1. Demir alüminitler	11
2.3.2. Titanyum alüminitler.....	14
2.4. Nikel Alüminitler	16
2.4.1. Ni ₃ Al bileşiği.....	21
2.4.2. NiAl bileşiği	23
3. YÜZEY MÜHENDİSLİĞİ VE TERMOAKTİF DİFÜZYON YÖNTEMİ ...	25
3.1. Giriş.....	25
3.2. Yüzey Kaplama Prosesleri	27
3.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)	29
3.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	29
3.2.3. Elektrolitik kaplama	29
3.2.4. Galvanizleme.....	30
3.2.5. Sol-jel yöntemi	30
3.2.6. Emaye kaplama yöntemi	30
3.2.7. Termal sprej yöntemi	31
3.3. Termokimyasal Yöntemler.....	32
3.3.1. Nitrüleme	33
3.3.2. Karbürleme.....	35
3.3.3. Nitrokarbürleme	35
3.3.4. Borlama	36
3.3.5. Alüminyumlama.....	36
3.3.6. Silisyumlama.....	37
3.3.7. Kromlama.....	37
3.4. Termoreaktif Difüzyon Yöntemi (TRD).....	38
3.4.1. TRD kaplama işlemleri	40
3.4.2. TRD yönteminin işlem parametreleri.....	43
3.4.2.1. İşlem sıcaklıkları ve süresi	43
3.4.2.2. Kaynak elementlerinin türü ve kalitesi	44

3.4.2.3. Aktivatör türleri ve miktarı	45
3.4.2.4. Altlık malzeme içeriği ve yapısı.....	46
3.4.2.5. Kaplama sonrası ısı işlemlerin etkisi.....	46
3.4.2.6. İşlem potası ve numune yerleşimi	46
3.4.3. TRD yönteminin avantajları.....	48
3.4.4. TRD yönteminin uygulama alanları	48
3.5. Alüminyumlama İşlemi.....	50
3.5.1. Alüminyumlama reaksiyonları	51
3.5.2. Alüminyumlama yöntemleri	53
3.5.2.1. Kutu sementasyon ile alüminyumlama	53
3.5.2.2. Püskürme ile alüminyumlama	54
3.5.2.3. Vakum ortamında alüminyumlama	55
3.5.2.4. Gaz alüminyumlama prosesi	56
3.5.2.5. PVD yöntemi ile alüminyumlama.....	57
3.5.2.6. Elektrolitik alüminyumlama.....	58
3.5.2.7. Elektroforez yöntemi ile alüminyumlama.....	59
3.5.2.8. Sıcak daldırma ile alüminyumlama.....	59
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	61
4.1. Giriş.....	61
4.2. Deney Numunelerin Hazırlanması	62
4.3. Deneyde Kullanılan Cihazlar	63
4.3.1. Kaplama fırını	63
4.3.2. Kaplama potası.....	64
4.4. Kaplama İşlemleri	65
4.5. Mikroyapı İncelemeleri	67
4.5.1. Optik mikroskop.....	67
4.5.2. Taramalı elektron mikroskobu ve elementel analiz	68
4.6. X-Işınları Difraksiyon Analizi	69
4.7. Sertlik Ölçümleri	70
4.8. Korozyon Testleri.....	70
4.9. Oksidasyon Deneyleri	72
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	75
5.1. Giriş.....	75
5.2. Optik Mikroskop İncelemeleri	76
5.2.1. Kaplama tabakaların kalınlık ölçümleri	80
5.3. Faz Analizleri	82
5.4. SEM İncelemeleri ve Elementel Analizler.....	84
5.5. Sertlik Testleri	94
5.6. Kaplamaların Korozyon Özellikleri.....	97
5.6.1. Tafel ekstrapolasyon (TP) incelemeleri	97
5.6.2. EIS incelemeleri	100
5.6.3. Korozyon sonrası mikroyapı incelemesi ve elementel analiz	103
5.7. Kaplamaların Oksidasyon Özellikleri	114
5.7.1. Kinetik çalışmalar	116
5.7.2. Oksidasyon deneylerinin XRD analizleri.....	119
5.7.3. Oksidasyon sonra SEM ve EDS analizleri.....	121
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	125
6.1. Giriş.....	125
6.2. Öneriler.....	128
KAYNAKÇA	129

ÖZGEÇMİŞ.....	137
----------------------	------------

KISALTMALAR

Al₂O₃	: Alümina
AlNi	: Alüminyum nikel
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
EDS	: Enerji dağılımı spektrometresi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
E_{kor}	: Korozyon potansiyeli
HMK	: Hacim merkezli kübik yapı
I_{kor}	: Korozyon akımı
MAP	: Haritalama
NH₄Cl	: Amonyum klorür
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TRD	: Termoreaktif difuzyon tekniği
YMK	: Yüzey merkezli kübik yapı
XRD	: X-ışınların difraksiyon analizi

SİMGELER

Al	: Alüminyum elementi
A°	: Angstrom
Ag	: Gümüş elementi
A	: Üstel faktör
cm	: Santimetre
Cu	: Bakır elementi
Co	: Kobalt elementi
Cl	: Klor elementi
d	: Çap
gr	: Gram
Hz	: Hertz
H	: Hidrojen atomu
k_p	: Parbolik hız sabiti
ml	: Mililitre
mV	: Milivolt
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
Ni	: Nikel elementi
N	: Azot elementi
pH	: Potansiyel hidrojen
R	: Gaz sabiti
sn	: Saniye
Si	: Silisyum elementi
T	: Sıcaklık
V	: Volt
°C	: Sıcaklık
Q	: Aktivasyon enerjisi
µm	: Mikrometre

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Seramik, metallerin ve intermetalik malzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması.	8
Tablo 2.2. Tarihsel sürece göre intermetalik malzemelerin uygulama alanları.	10
Tablo 2.3. Nikel ve demir alüminitlerin fazların karşılaştırılması.	17
Tablo 2.4. Ni-Al ikili faz diyagramında fazların bileşim oranları ve sembolleri.	18
Tablo 2.5. Ni ₃ Al ve NiAl fazlarının fiziksel özellikleri ve değerleri.	20
Tablo 3.1. Kaplama metotlarına göre çalışma sıcaklık ve tabaka kalınlık değerleri.	28
Tablo 3.2. Yaygın olarak kullanılan termokimyasal işlemlere genel bakış.	33
Tablo 3.3. Farklı sertleştirme yöntemlerinin sertlik değerlerinin kıyaslanması.	39
Tablo 3.4. Farklı Termokimyasal yöntemlerinin pota karışım bileşimleri.	41
Tablo 3.5. Termoreaktif difüzyon yönteminin uygulama alanları ve kullanıldığı parçalar.	49
Tablo 5.1. Farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin tabaka kalınlıkları.	80
Tablo 5.2. Bölgelere göre sertlik değerleri.	94
Tablo 5.3. Tafel eğrilerinde elde edilen sonuçlar.	98
Tablo 5.4. EIS testlerin sonucu elde edilen veriler.	101
Tablo 5.5. Oksidasyon sonra numunelerin birim alan düşen ağırlık değişimleri.	115

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Sabit orana ve iki ötektik noktaya sahip A-B sisteminin faz diyagramı.....	5
Şekil 2.2. Sabit oran ve iki ötektik noktaya sahip ara faz içeren A-B sisteminin denge diyagramı.....	6
Şekil 2.3. a) HMK, b) YMK yapılarından türemiş bazı intermetalik kristallerin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.4. FeAl kristal sisteminin şematik görüntüsü.	13
Şekil 2.5. Fe ₃ Al kristal yapısının şematik gösterimi.	14
Şekil 2.6. a-) Ti ₃ Al, b-) TiAl ve c-) TiAl ₃ kristal yapılarının şematik görünümü.....	15
Şekil 2.7. Nikel-Alüminyum ikili faz diyagramı.	18
Şekil 2.8. Nikel ve Alüminyum alüminit bileşiklerin kristal kafes sistemleri.	19
Şekil 2.9. Ni ₃ Al bileşiğini kristal kafes yapısı (sarı atomlar Ni, kırmızı Al).	21
Şekil 2.10. NiAl bileşiğin B2 yapılı kristal kafes sistemi (a) Ni (b) Al elementi.	23
Şekil 3.1. Yüzey mühendisliği kapsamında kullanılan yüzey prosesleri.....	26
Şekil 3.2. Kaplama işlemi neticesinde oluşan bölgeler.	27
Şekil 3.3. TRD prosesini ısı çevriminin şematik gösterimi.	40
Şekil 3.4. TRD prosesinin genel akım şemasının şematik gösterimi.....	42
Şekil 3.5. Farklı işlem sıcaklık ve sürelerinin VC kaplaması üzerinde etkisi.....	44
Şekil 3.6. Farklı işlem sürelerinde tabaka kalınlıklarındaki değişimler ve mikroyapı görüntüleri.	44
Şekil 3.7. Aktivatör miktarının kaplama kalınlığına etkisi.	45
Şekil 3.8. TRD prosesinde kullanılan farklı tasarımları sahip potalar.	47
Şekil 3.9. Farklı pozisyonlarda yerleştirilmiş numuneleri şematik görünümü[.....	47
Şekil 3.10. Kutu sementasyon ile alüminyumlama işleminin şematik gösterimi.	54
Şekil 3.11. Püskürtme işleminin şematik gösterimi.	55
Şekil 3.12. Metal yüzeylerine vakum ortamında yapılan kaplama işlemlerini şematik gösterimi.....	56
Şekil 3.13. Fiziksel buhar biriktirme işleminin (PVD) şematik gösterimi.	58
Şekil 3.14. Alüminyum elektrolitik hücresinin şematik çizimi.	59
Şekil 3.15. Sıcak daldırma yönteminin a) önden kesit, b)enine kesit ve c) kaplanmış numunenin şematik gösterimi.	60
Şekil 4.1.Trulaser 1030 marka lazer kesim makinası.	62
Şekil 4.2. Deneylerde kullanılan numune boyutları.....	63
Şekil 4.3. Kaplama işlemlerinin gerçekleştiği açık atmosferli fırın.	64
Şekil 4.4. Solidworks programı ile üç boyutlu çizimleri yapılan potanın şematik görünümü.	64
Şekil 4.5. Kaplama prosesinde kullanılan toz hammaddeler.	65
Şekil 4.6. Kaplama bileşenleri ve pota içerisindeki düzeni.	66
Şekil 4.7. Nikon LV150N markasına ait optik mikroskop görüntüsü.	68
Şekil 4.8. JEOL JSM – 6060 markasına ait taramalı elektron mikroskop görüntüsü.68	
Şekil 4.9. Panalytical marka x-ışınları difraksiyon analiz cihazı.....	69
Şekil 4.10. Leica marka sertlik ölçüm cihazı ve iz görüntüsü.	70
Şekil 4.11. Gamry marka korozyon test ünitesi ve yardımcı elemanlar.	71

Şekil 5.1. a-) 600 °C, b-) 700 °C ve c-) 800 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.	77
Şekil 5.2. a-) 600 °C, b-) 700 °C ve c-) 800 °C sıcaklıklarda 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.	78
Şekil 5.3. a-) 600 °C, b-) 700 °C ve c-) 800 °C sıcaklıklarda 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.	79
Şekil 5.4. 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda ve 2, 4 ve 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin tabaka kalınlıklarının sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimini çizgisel grafiği.	81
Şekil 5.5. 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda ve 2, 4 ve 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin tabaka kalınlıklarının sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimini sütun grafiği.	81
Şekil 5.6. a-) 600 °C, b-) 700 °C ve c-) 800 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin x-ışınları difraksiyon analizleri.	82
Şekil 5.7. a-) 600 °C, b-) 700 °C ve c-) 800 °C sıcaklıklarda 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin x-ışınları difraksiyon analizleri.	83
Şekil 5.8. a-) 600 °C, b-) 700 °C ve c-) 800 °C sıcaklıklarda 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin x-ışınları difraksiyon analizleri.	83
Şekil 5.9. 600 °C sıcaklık ve 2 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.	85
Şekil 5.10. 600 °C sıcaklık ve 4 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.	86
Şekil 5.11. 600 °C sıcaklık ve 6 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.	87
Şekil 5.12. 700 °C sıcaklık ve 2 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.	88
Şekil 5.13. 700 °C sıcaklık ve 4 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.	89
Şekil 5.14. 700 °C sıcaklık ve 6 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.	90
Şekil 5.15. 800 °C sıcaklık ve 2 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.	91
Şekil 5.16. 800 °C sıcaklık ve 4 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.	92
Şekil 5.17. 800 °C sıcaklık ve 6 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.	93
Şekil 5.18. 600 °C sıcaklık ve 2, 4 ve 6 saat sürelerde nikel alüminit kaplanmış numunelerin yüzeyden matrise doğru sertlik değişimleri.	95
Şekil 5.19. 700 °C sıcaklık ve 2, 4 ve 6 saat sürelerde nikel alüminit kaplanmış numunelerin yüzeyden matrise doğru sertlik değişimleri.	95
Şekil 5.20. 800 °C sıcaklık ve 2, 4 ve 6 saat sürelerde nikel alüminit kaplanmış numunelerin yüzeyden matrise doğru sertlik değişimleri.	96
Şekil 5.21. 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında potansiyel-akım (Tafel) grafiği.	99
Şekil 5.22. 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında potansiyel-akım (Tafel) grafiği.	99

Şekil 5.23. 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında potansiyel-akım (Tafel) grafiği.	100
Şekil 5.24. 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında Nyquist eğrileri.	102
Şekil 5.25. 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında Nyquist eğrileri.	102
Şekil 5.26. 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında Nyquist eğrileri.	103
Şekil 5.27. 600 °C sıcaklıkta ve 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	104
Şekil 5.28. 600 °C sıcaklıkta ve 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	105
Şekil 5.29. 600 °C sıcaklıkta ve 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	106
Şekil 5.30. 700 °C sıcaklıkta ve 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	107
Şekil 5.31. 700 °C sıcaklıkta ve 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	108
Şekil 5.31. 700 °C sıcaklıkta ve 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	108
Şekil 5.32. 700 °C sıcaklıkta ve 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	109
Şekil 5.33. 800 °C sıcaklıkta ve 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	110
Şekil 5.34. 800 °C sıcaklıkta ve 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	111
Şekil 5.35. 800 °C sıcaklıkta ve 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	112
Şekil 5.36. Kaplanmamış saf nikel numunenin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	113
Şekil 5.37. Nikel alüminit kaplanmış numunelerin oksidasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak ağırlık değişimleri.	116
Şekil 5.38. Nikel alüminit kaplanmış numunenin 850 °C oksidasyon sıcaklığındaki parabolik hız sabiti değeri.	117
Şekil 5.39. Nikel alüminit kaplanmış numunenin 950 °C oksidasyon sıcaklığındaki parabolik hız sabiti değeri.	117
Şekil 5.40. Nikel alüminit kaplanmış numunenin 1050 °C oksidasyon sıcaklığındaki parabolik hız sabiti değeri.	118

- Şekil 5.41.** Nikel alüminit kaplanmış numunenin oksidasyon sıcaklıkları ve parabolik hız sabiti değerleri kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi grafiği. 118
- Şekil 5.42.** Nikel alüminit kaplanmış numunelerin 850 °C oksidasyon sıcaklığında ve a) 24 saat ve b) 96 saat oksidasyon süreleri sonunda gerçekleştirilen XRD analizleri. 119
- Şekil 5.43.** Nikel alüminit kaplanmış numunelerin 950 °C oksidasyon sıcaklığında ve a) 24 saat ve b) 96 saat oksidasyon süreleri sonunda gerçekleştirilen XRD analizleri. 120
- Şekil 5.44.** Nikel alüminit kaplanmış numunelerin 1050 °C oksidasyon sıcaklığında ve a) 24 saat ve b) 96 saat oksidasyon süreleri sonunda gerçekleştirilen XRD analizleri 120
- Şekil 5.45.** Nikel alüminit tabakaların 850 °C sıcaklık ve 96 saat sürede a) oksidasyon öncesi ve b) oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri. 122
- Şekil 5.46.** Nikel alüminit tabakaların 950 °C sıcaklık ve 96 saat sürede a) oksidasyon öncesi ve b) oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri. 123
- Şekil 5.47.** Nikel alüminit tabakaların 1050 °C sıcaklık ve 96 saat sürede a) oksidasyon öncesi ve b) oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri. 124

TERMOREAKTİF DİFÜZYON YÖNTEMİ İLE NİKEL ALÜMİNİTLERİN OLUŞTURULMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.

ÖZET

Nikel bazlı süper alaşımlar yüksek sıcaklık dayanımı, tokluk ve plastik deformasyona karşı mukavemet gösteren ve oksidasyon direnci yüksek istisnai bir metalik malzeme sınıfıdır. Bu malzemeler genelde uçak ve güç üretimi türbinlerinde, roket motorlarında, nükleer enerji ve kimyasal işleme tesisleri dahil olmak üzere diğer zorlu çalışma ortamlarında kullanım alanı bulunmaktadır.

TRD tekniği, çeliklerin yüzeyinde sert ve aşınmaya dayanıklı karbür, nitrür, karbonitrür, alüminit ve silisit esaslı kaplamaların elde edilmesi amacıyla geliştirilmiş bir yöntemdir. TRD tekniğinde altlık yüzeyinde kontrollü bir oluşum söz konusudur. TRD tekniğinin kullanıldığı birçok uygulama alanı mevcuttur. TRD ile sert tabakaların oluşturulması sebebiyle kalıplar, kesme takımları, bıçaklar, otomobil parçaları, tekstil endüstrisinde yönlendirici olarak kullanılan parçalarda kullanılmaktadır. Difüzyonal kaplamalar, başlıca kutu sementasyon işlemleri ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) olmak üzere çeşitli yöntemlerle üretilebilir.

Bu çalışmada, metalografik olarak yüzeyi hazırlanmış saf nikel altlık malzemelerin yüzeyinde Termoreaktif difüzyon tekniği ile alüminyumlama işlemi yapılarak nikel alüminid esaslı kaplama tabakaları oluşturulmuştur. İşlem alüminyum esaslı toz ortamında 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda ve 2, 4 ve 6 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir. Yüzeyde oluşturulan kaplamaların mikroyapı incelemeleri, faz analizleri, sertlik ölçümleri, korozyon testleri ve oksidasyon deneyleri yapılarak özellikleri ortaya çıkarılmıştır. Çalışmada, nikel yüzeyinde oluşan kaplamanın başarılı bir şekilde elde edildiği ve 20-250 µm kalınlıklarında, Ni₃Al₂ ve NiAl esaslı fazından oluşan, 780-1050 HV_{0.02} sertliğinde, korozyona ve oksidasyona karşı dirençli homojen ve iyi bağlanmış porozitesiz bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

CREATION OF NICKEL ALUMINITE BY THE THERMOREACTIVE DIFFUSION TECHNIQUE AND INVESTIGATION OF ITS PROPERTIES

SUMMARY

Intermetallic compounds are the materials that have been used since the beginning of metallurgy. Intermetallic compounds are formed by the combination of two or more metals in the appropriate stoichiometric ratio. The demand for materials with high strength and hardness at high temperatures has further increased the interest in intermetallic compounds. Nickel aluminides are among the most popular intermetallic compounds. They have frequently been studied for structural applications at high temperatures thanks to their high melting point, high hardness, low density, high oxidation, and corrosion resistance. NiAl, which has a B2 crystal structure, is one of the most stable nickel aluminides. Due to its physical and mechanical properties, it is among the candidate materials to be used at high temperatures. However, there are limitations in usage areas due to its low ductility and fracture toughness at room temperature. In recent years, there have been successful studies to improve the mechanical properties of nickel aluminides. These studies show that with composition and microstructure control, the ductility at room temperature increases to 10-20 %, and the yield strength at 600°C increases to 500 MPa. As the transformation temperature rises, high-temperature resistance is provided.

Intermetallic compounds are treated as metallic compounds which are composed of metals with different crystal structures and have characteristics of both metals and ceramics in terms of metallurgical features. Aluminium based intermetallic compounds such as Fe₃Al and Ni₃Al have become favorite materials for the applications where high temperature mechanical and chemical stability are required. Ni_xAl, Ti_xAl and Fe_xAl aluminides are good candidates for use high temperature structure materials due to relatively high melting point low density and excellent resistance to oxidation. This resistance stands from the ability of the aluminides to form highly protective Al₂O₃ scales and generally increases with increasing aluminum contents. Intermetallics have long been recognized as potential candidates for a variety of high-temperature structural applications to operate well beyond the operating temperatures of conventional materials due to their excellent oxidation and corrosion resistances.

The two aluminides of significance in the Ni–Al system are Ni₃Al and NiAl. Ni₃Al has received considerable attention as a potential structural alloy. Ni₃Al acts as a strengthening phase in most superalloys. Because of its low density, high melting temperature, good thermal conductivity and excellent oxidation resistance NiAl has emerged as a possible high temperature structural material. It has several advantages over superalloys As is the case with other aluminides, NiAl and Ni₃Al have certain drawbacks, the most important being the inadequate ductility at ambient temperature and lack of good high temperature creep resistance.

Nickel-based superalloys are an exceptional class of metallic materials with high temperature resistance, toughness and resistance to plastic deformation and high oxidation resistance. These materials are commonly found in aircraft and power generation turbines, rocket engines, and other harsh operating environments including nuclear power and chemical processing plants.

Service life of the machine parts and tools are limited by oxidation and corrosion in the service conditions. For this reasons, the protection of these materials in the corrosive environment and oxidation conditions is of major importance, especially for economic reasons. To solve there problems and having more service life, new tool steels with high alloying elements are produced and yet. Instead of changing the tools with new and expensive materials, it is economical to directly solve the problems, that is, changing the surface characteristics of the used materials for improving the corrosion resistance and wear resistance. For these reasons, coating technologies have had a great importance in the tool industry. Improvement in production techniques is the main avenue of industrial progress at the present state of development of the metal mechanical industry. This industry has always had problems with units and tools that undergo wearing and rubbing processes, leading to loss of material during operation. Besides this, the corrosion process, which takes place under both normal and extreme work conditions, reduces the optimal surface properties of such units. Because of worry about spoilage of materials, great scientific and technical effort is currently dedicated to developing wear and corrosion resistant surfaces without losing tenacity, in order to provide components that exhibit good behavior under extreme working conditions

Another way of producing nickel aluminides is to produce these alloys as coatings on different substrates. Production of nickel aluminides as a coating is possible with direct overlay coatings or diffusion methods. In direct overlay coating, physical vapor deposition (PVD), thermal spraying, overlay welding (or joining) are commercialized 2 methods for depositing these alloys on different substrates. The most widely used method for the production of Ni-Al alloys on nickel-based materials is the diffusion-based processes known as aluminizing. There are several methods commercially available for diffusion-based coatings, such as pack cementation, hot dipping, chemical vapor deposition (CVD), slurry reaction coating. Among these, hot dipping is the only method that is conducted in atmospheric conditions. In all the other methods, substrate and the depositing materials are protected from the atmosphere either by packing or utilization of vacuum.

Thermoactive diffusion method (TRD or TD) was first used in 1971 by Arai et al., working from Toyota Motor Company, in research and development laboratories to improve the surface hardness and wear properties of press tools used in automotive production. In the TRD process, coating layers are obtained by adding carbide-forming elements to the steel surfaces by using molten borax salt baths at 1000°C. The resulting coating layers are continuous, homogeneous, thicknesses ranging from 5-12 microns, with a hardness of 3000 Hv. With the TRD method, coating layers with high hardness, impact resistance, corrosion resistance and high tribological properties are obtained. While the obtained coating layers extend the service life of the parts exposed to wear, it reduces the amount of lubricant usage. Therefore, thermoactive diffusion method is widely used in many fields.

TRD technique is a method developed to obtain hard and wear-resistant carbide, nitride, carbonitrid, aluminite and silicide-based coatings on the surface of steels. In TRD technique, there is a controlled formation on the substrate surface. There are many application areas where this technique is used. Due to the formation of hard layers with TRD, it is used in molds, cutting tools, knives, auto parts, parts used as guides in the textile industry. Diffusional coatings can be produced by various methods, mainly box cementation processes and chemical vapor deposition (CVD). Due to the limited amount of diffusion that occurs during PVD process, adhesion strength of the coating layer is weaker than that of thermo- reactive diffusion treatments (TRD). TRD method are using for transition metal carbides coating in the industrial applications, in general. In the present study, titanium boride base coating on the steel samples was objected by TRD method. TRD method includes the diffusion of transition metal from the bath to the steel surface and carbon, nitrogen and boron atoms diffusion from the steel matrix to the coated layer.

In this study, nickel aluminide-based coating layers were formed on the surface of pure nickel substrate materials, the surface of which was prepared metallographically, by aluminizing with the thermoactive diffusion technique. The process was carried out in an aluminum-based powder environment at 600°C, 700°C and 800°C temperatures and 2, 4 and 6 hours. The properties of the coatings formed on the surface were revealed by making microstructural examinations, phase analyzes, hardness measurements, corrosion testing and oxidation experiments. In the study, it was observed that the coating formed on the nickel surface was successfully obtained and had a homogeneous and well-bonded porosity-free structure with 20-250 μm thickness, consisting of Ni_3Al_2 and NiAl based phases and a hardness of 780-1050 $\text{Hv}_{0.02}$ and corrosion and oxidation resistant.

The corrosion properties of uncoated, nickel aluminum coated pure nickel were examined by galvanostat-potentiostat instrument using three electrode technic in 0,5M NaCl solutions to determine the, corrosion current (I_{Kor}), corrosion potential (E_{Kor}) and polarization resistance (R_p). The corrosion resistance of NiAl and coatings was higher than that of uncoated and nitrided steels for all environments.

Oxidation tests of NiAl coated steel was realized at 850°C, 950°C and 1050°C temperatures for 96 hours in an open atmosphere in the electric resistance furnace. The base material was protected against the effects of temperature at 850°C and 950°C by coating layer. Increase in the oxidation temperature caused to the decrease of the oxidation resistance of the coating layers.

1. GİRİŞ

Günümüze kadar teknolojinin gelişimi ile insanoğlu üstün özelliklere sahip malzemeler üretme gereksinimi duymaktadır. İnsanlar geçmiş çağlardan itibaren günümüze kadar kullandıkları malzemeleri geliştirmeye ve farklı özellikler kazandırmaya çalışmışlardır. Gelişen teknoloji ile malzemelerden beklentiler gittikçe artmaktadır. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen çalışmalarda ekonomiklik ön plana çıkmaya başlamıştır. Malzemelerin bünyesinde barındırdıkları özellikleri yerine yüzey özelliklerinde geliştirme yapmak ekonomik anlamda daha avantajlı olmaktadır. Malzemelerin yüzeylerinde korozyon direncini artırmak, aşınma dirençlerini artırmak, oksidasyon dirençlerini artırmak, dekoratif açıdan iyileştirmeler yapmak ve fiziksel özelliklerinde geliştirmeler yapmak amacıyla kaplamalar yapılmaktadır [1,2].

Endüstri alanında teknolojik gelişimler günden güne artmaktadır. Hızlı ilerleyen teknolojik gelişimler nedeniyle malzemedan daha iyi boyutsal kararlılık, oksidasyona ve korozyona dirençli ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi beklenmektedir. Bu özellikleri geliştirmek amacıyla altlık malzeme yüzeylerine mikro seviyesinde ince film şeklinde kaplama tabakaları oluşturmak kullanılacak yöntemlerden birisidir. Seramik ve intermetalik esaslı tabakalın oluşturulması oksidasyon ve korozyona maruz kalan ortamlardan malzemenin dayanıklılığını artırmak için önemli bir yöntemdir. Uygun kaplama yöntemlerini seçilmesi malzemenin ekonomikliğini ve kullanım ömrünü artırabilmektedir [3,4].

Endüstride yaygın olan kullanılan mühendislik malzemelerin çoğunun en önemli alanı yüzey kısmıdır. Ekonomiklik, kullanım alanları, süresi ve performansları gibi etkenler malzemelerin yüzeyine etki eden unsurlardır. Malzemelerin görünüşleri, estetikliği, termal ve ısı etkileri, elektriksel etkinliği vb. faktörler malzeme yüzeylerinin seçiminde önemli etkenlerdir. Kaplama prosesin uygulanacağı altlık malzemenin tasarımında korozyona ve oksidasyona direnç göstermesi yanı sıra tokluk, sertliği ve aşınmaya karşı direnci vb. mekanik özelliklerin göz önünde bulundurulması gerek unsurlardır [5].

Günümüzde gelişen teknoloji ile insanoğlunun ihtiyaçları artmaya devam etmektedir. Yüzey mühendisliği kavramı insanoğlunun ihtiyaçlarına karşılık verme, korozyon direnci artırma ve oksidasyon direncini artırmak amacıyla günümüzde endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Malzemeye yüzey işlemleri uygulanarak sertlik, korozyon direnci, aşınma direnci, yorulma, termal özelliklerinde geliştirmeler yapılmaktadır [6]. Yüzey mühendisliği otomobil, petrokimya, gıda işleme, nükleer ve kimya gibi birçok farklı alanlarda yüzey mühendisliğinin temel esasları kullanılmakta ve geliştirilmektedir [7].

Dünya endüstrisinde korozyon, oksidasyon ve aşınmadan dolayı maddi kayıplar meydana gelmektedir. Bu maddi kayıplara örnek verilmesi gerekirse dünya endüstri ürünlerinde korozyon hasarları sebebiyle 2,5 milyar dolar tutarında kayıplar verilmektedir. Kaplama ve yüzey geliştirme proseslerin ile bu hasarların %15-35 oranında azaltılması öngörülmektedir. Verilen oranlar çerçevesinde malzeme yüzeylerinde yapılan geliştirmeler ile korozyon ve oksidasyon dirençlerini, sertliklerini, tokluklarını ve yorulma ömrünü vb. artıran yüzey mühendisliği kavramı ortaya çıkmaktadır [8,9]. Yüzey mühendisliği birbiri ile ilişkisi olan üç ana başlığı kapsamaktadır;

- Kaplamaların oksidasyon, korozyon ve mekaniksel özelliklerini geliştirilmesi için uygulanması gereken yüzey optimizasyonu
- Kaplama tabakalarının oluşturulmasında kullanılacak plazma, lazer, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme ve difüzyon teknikler vb. yöntemlerin seçimi
- Kaplama alanlarını oluşturulmasında sonra bileşim içeriği, morfolojik yapısı, korozyon ve oksidasyon dirençleri, mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi içeren kaplama karakterizasyon işlemleri.

Yüzey mühendisliğinde kullanılan çeşitli prosesler ile kompozit malzemelerden seramik malzemelere kadar birçok malzeme çeşitlerinin yüzey ve kaplama özellikleri iyileştirilmektedir. Malzeme yüzeylerindeki kaplamalar birçok farklı yöntem ile oluşturulmaktadır. Kaplama yöntemin seçiminde maliyet, parça geometrileri ve kaplamadan istenilen özellikler gibi faktörler etkili olmaktadır [10].

Yüzey işlemleri iki farklı şekilde yapılmaktadır. Bunlar yüzey dönüşüm işlemleri ve yüzey kaplama şeklindedir. Yüzey dönüşüm işlemi ile malzemenin iç yapısı

değiştirilirken, yüzey kaplamada ise yüzeye element veya bileşik biriktirme ile yapılmaktadır. Sementasyon, nitrürleme, borlama gibi işlemler yüzey dönüşümlü işlemler örnek gösterilmektedir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), eritme esaslı işlemler ise yüzey kaplama işlemlerine örnek gösterilmektedir [11].

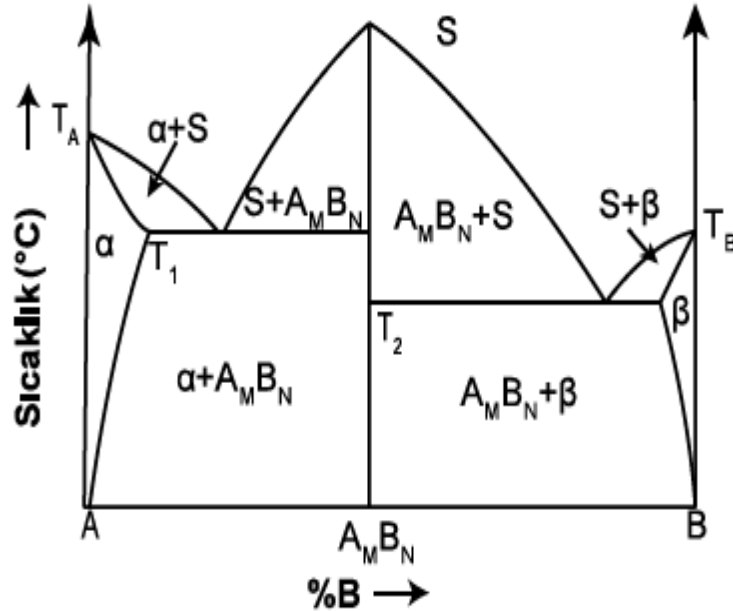
Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen bir işlemdir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi ise yüksek maliyet ve proses karmaşıklığı içermektedir. Bu yöntemde düşük sıcaklıklarda işlemlerin gerçekleştirilmesi nedeniyle sınırlı difüzyon ve kaplamaların yüzeye yapışmama problemi ortaya çıkmaktadır. Termoreaktif difüzyon tekniğinde ise metal yüzeyler yüksek difüzyon miktarı, işlem sıcaklığının geniş olması ve yüzeylerde yüksek sertlikte kaplamaların elde edilmesi sağlayan bir yöntemdir. Elde edilen bu kaplamaların metal yüzeyler ile metalürjik bağları kuvvetlidir [12].

Bu çalışmada, literatür taramalarında nikel alüminit kaplamaların elde edilmesinde birçok yayın olmasına rağmen Termoreaktif difüzyon tekniğinin kullanıldığı çalışmalar oldukça azdır. TRD yöntemi ile nikel alüminit tabakaların oluşturulmasının mümkün olup olmadığı yapılan çalışmada araştırılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında saf nikel numunelerin elde edilmesi ve yüzeylerini hazırlanmasında sonra 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda ve 2, 4 ve 6 saat sürelerde TRD yöntemi ile alüminyumlama gerçekleştirilmiştir. Nikel yüzeylerde oluşan nikel alüminit kaplama tabakaların özelliklerinin belirlenmesi için birçok farklı karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaç ile mikroyapı incelemeleri ve tabaka kalınlıkları ölçümü için optik mikroskop, daha yüksek büyütmelede görüntüler almak, detaylı mikroyapı incelemeleri ve elementel analizler için taramalı elektron mikroskobu, faz analizleri için x-ışınları difraksiyon cihazı kullanılmıştır. Nikel alüminit tabakaları mekanik özelliklerini elde edilmesinde mikrosertlik testleri yapılmıştır. Ayrıca Tafel ve EIS yöntemleri kullanılarak kaplama tabakalarının korozyon davranışları, açık atmosferli fırında gerçekleştirilen deneyler ile oksidasyon özellikleri belirlenmiştir.

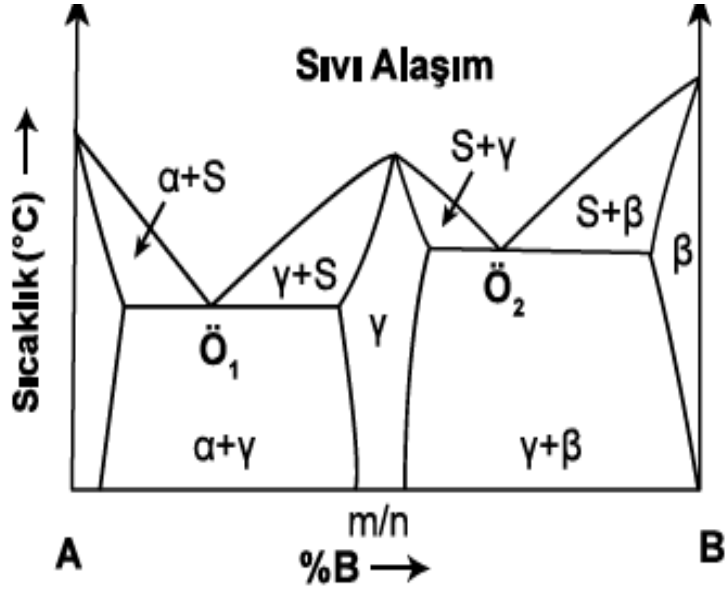
2. NİKEL ALUMİNİTLER

2.1. Giriş

İki farklı atomun (A veya B) veya iki farklı molekülün komponentinin, her birinin ayrı ayrı ve belirli oranlarda sisteme katılımı ile alaşım sistemi içerisinde katılaştır ve kendi kristal sistemlerini oluşturur. Belirli oranlar ulaştıkları takdir de ise sistemde yeni faz şeklinde kristalleşebilirler. Oluşan yeni faz (bileşik faz) karmaşık ve kendine özgü kristal yapıya sahiptirler. Bileşik fazları genellikle kimyasal bileşiklerin gösterimi olan A_mB_n yazılımı şeklinde gösterilebilirler fakat buradaki m/n oranı valans elektronları ile ilgisinin olmadığı ve sabit yerleşim oran olarak ifade edildiği literatürde yer almaktadır. Alaşım sistemi içerisinde bulunan atomlar (A ve B), sisteme içerisinde belirli sınırlar içinde yer alsalar da kimyasal ve geometrik değişimler nedeniyle 'metaller arası bileşik' ortaya çıkabilmektedir. Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de metaller arası bileşikler görülmektedir. Metaller arası bileşikler metalik bağ gösterirler ve metaller gibi ışığı yansıtmaktadır [13].



Şekil 2.1. Sabit orana ve iki ötektik noktaya sahip A-B sisteminin faz diyagramı [13].

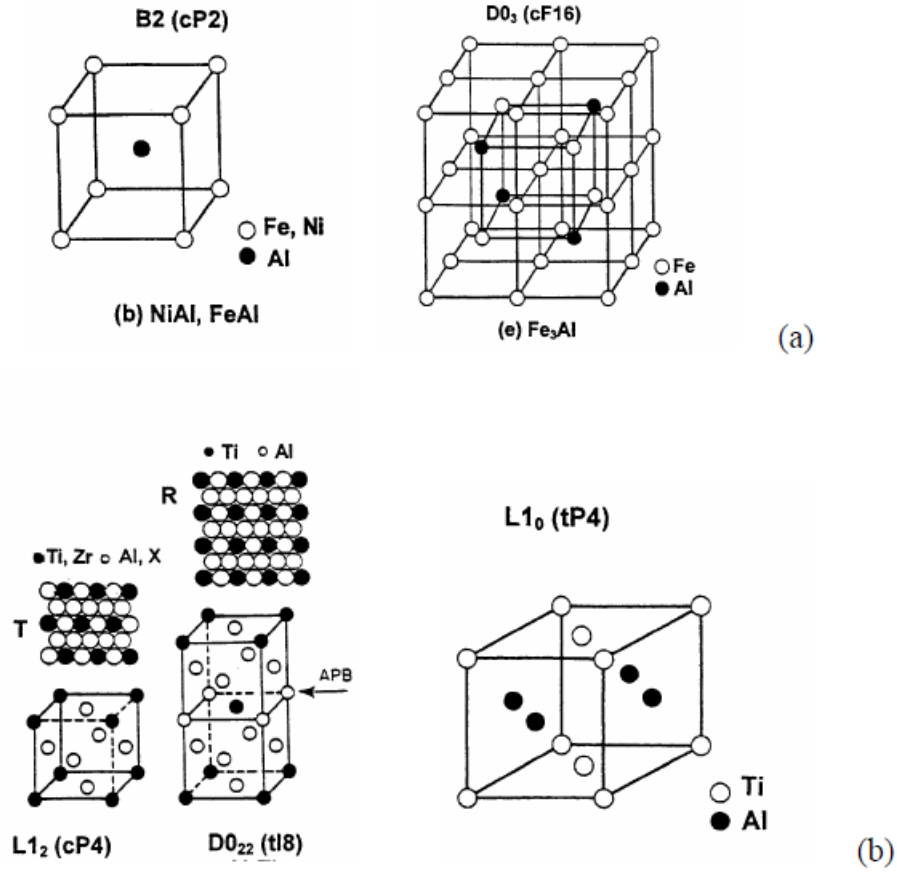


Şekil 2.2. Sabit oran ve iki ötektik noktaya sahip ara faz içeren A-B sisteminin denge diyagramı [13].

2.2. İntermetalik Bileşikler

İntermetalik bileşikler en genel anlamıyla, ikinci faz takviyesi yapılan katı çözeltiler veya farklı kristal yapıya sahip olan metaller ve seramikler arasında yer alan bileşikler olarak tanımlanabilir. Bu bileşikler dar kompozisyona aralığında iki farklı metalin kimyasal olarak birleşmesi neticesinde ortaya çıkmaktadır. İntermetalik bileşikler, kendisini oluşturan metallerin bağ özelliklerine sahip değildirler. Yapısındaki farklı atomların bağ mukavemetleri aynı atomların bağ mukavemetlerinden büyük olması sebebiyle intermetalik bileşikler, düzenli atom dağılımına sahip özel kristallerden oluşmaktadır [14].

Şekil 2.3'te HMK ve YMK kristal yapılarından ortaya çıkmış bazı intermetalik bileşiklerin kristal yapıların görülmektedir. İntermetalik bileşikler, saf metallere göre daha düzenli kristal yapıya sahip olması ve güçlü bağ mukavemet eğilimlerin yüksek olması sebebiyle kendi kendine yayınma özelliği göstermektedir. Bu iki farklı özellik, Al ve Si bileşikler ile birleştirildiğinde oksidasyona ve korozyona dayanıklı yapılar ortaya çıkmaktadır [14].



Şekil 2.3. a) HMK, b) YMK yapılarından türemiş bazı intermetalik kristallerin şematik gösterimi [14].

İntermetalik esaslı malzemeler bazı özellikleri bakımından seramik, metal ve geleneksel alaşımlardan daha iyi olmakla birlikte bu özellikler sebebiyle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan parçalar için aday malzeme konumundadır. Tablo 2.1’de intermetalik malzemelerin, seramik ve metal malzemeler ile fiziksel, kimyasal, termal ve mekanik özelliklerinin kıyaslaması verilmektedir. İntermetalik malzemeler sürünme direnci ve mukavemeti yüksek seviyede olan yapılardır. Sürünme direnci belirleyen temel parametreler kayma nodülü ve difüzyonu katsayısı olmakla beraber bu iki özellik ergime sıcaklığına göre farklılık göstermektedir. Örneğin, geleneksel metalik alaşımlarını %75’i ergime sıcaklığına bağlılığı sebebiyle sürünme özellikleri iyi olmayan malzeme grubudur[15]. Düzensiz yapılar ve elementel metallerin sürünme direnci ise düşük sıcaklıklarda yüksek fakat dislokasyon hareketler neticesinde sıcaklığın artması ile düşüş göstermektedir [16].

Tablo 2.1. Seramik, metallerin ve intermetalik malzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması [16].

Metaller	Seramikler	İntermetalik
Yüksek yoğunluk	Düşük yoğunluk	Orta yoğunluk
İyi süneklik	Gevrek	Kısmen sünek
Yüksek çekme ve basma mukavemeti	Basma mukavemeti yüksek, çekme mukavemeti düşük	Yüksek basma mukavemeti, çekme mukavemeti değişken
Yüksek sıcaklıkta düşük mukavemet	Yüksek sıcaklıkta çok yüksek mukavemet	Yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet
Yüksek sıcaklıkta düşük oksidasyon direnci	Yüksek sıcaklıkta yüksek oksidasyon direnci	Yüksek sıcaklıkta oldukça yüksek oksidasyon
Yüksek elektriksel iletkenlik	Düşük elektriksel iletkenlik	Genel olarak yüksek elektriksel iletkenlik
Orta seviye elastik nodül	Yüksek elastik nodül	Yüksek elastik nodül
Oda sıcaklığında yüksek kırılma tokluğu	Oda sıcaklığında düşük kırılma tokluğu	Oda sıcaklığında düşük kırılma tokluğu

Birçok yapısal uygulama alanlarında yoğunluk önemli bir fiziksel özelliktir. İntermetalik esaslı malzemelerin hacim yoğunluk oranları ve spesifik mukavemetleri yüksek olduğundan dolayı hareketli parçalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Hafif elementler olan Ti, Mg, Si ve Al ile oluşturulan fazlar, geleneksel metallere göre daha düşük yoğunluğa sahiptirler. İntermetalik malzemeler karmaşık kristal yapısı ve düzenli atom dağılımında dolayı alaşım ve metallere göre daha zor plastik deformasyona uğramaktadır. Daha çok yüksek ergime sıcaklığı, yüksek elastik nodül, yüksek korozyon ve oksidasyona direnci ve yüksek mukavemet gibi özellikleri ile intermetalik malzemeleri tanımlamak mümkündür [15].

İntermetalik malzemelerin bazı özelliklerinin iyi olmasının yanı sıra dezavantaj ve kullanımını sınırlandıran gevrek karakterli bir malzemedir. Gevrek yapıya sahip olmasının birkaç muhtemel nedeni mevcuttur. Bunlar;

- Yetersiz kayma sistemi sayısı,
- Tane sınırlarını yüksek enerjili yapısı,
- Empürite ve porozite kaynaklı,
- Klivaj mukavemetinin düşük olması,
- Çevre faktörleri
- Deformasyon sertleşmesi
- Düşük yüzey enerjileri
- Tane sınırlarında biriken segregasyonlar

şeklindedir [14,15].

İntermetalik malzemeleri düzenli atom yapısı ve üstün bazı özellikleri sebebiyle; mekanik özelliklerini iyi olmasından dolayı piston, bilezik ve valf gibi malzemelerin yapımında, yüksek sıcaklığa maruz kalan motor ve gaz türbinlerinde, korozyona ve oksidasyona direnç kazandırmak için kaplama malzemesi olarak, kamara tipi fırınlarda rezidans ve fırın parçalarında, petrokimya sektöründe, enerji depolama üniteleri olan pil, takım ve kalıp gibi elemanlarının yapımında, elektrik ve elektronik sektöründe vb. alanlarda yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Gevreklik istenmeyen alanlarda ise kullanımı kısıtlıdır [17].

Tarihsel süreç olarak incelendiğinde, intermetalik malzemeler metalürjik çağının başlangıcından beri yaygın olarak kullanılmaktadır. İntermetalik malzemeler yüksek mekanik özelliklerini ve korozyon özelliklerinin yanı sıra eski çağlardan günümüze kadar dekoratif amaçla kullanılan bir malzemedir. Metallere benzer özellikleri olan ışığı yansıtma ve parlaklıklarından dolayı Antik Mısır'da bronz malzemesi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Gelişen teknolojiyle birlikte son yüzyılda yaygın olarak araştırılan malzeme türü olmuştur. İlk olarak 1939'lu yıllarda Almanyalı bilim insanı olan Karsten tarafından intermetalik malzemeler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Tablo 2.2'de intermetalik malzemelerin tarihsel süreçlere göre uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 2.2. Tarihsel sürece göre intermetalik malzemelerin uygulama alanları [16].

Tahmin Tarih	Üretim Yöntemi	Faz Yapısı	Uygulama Alanı
M.Ö 2500	Sementasyon	Cu_3As	Bronz Aletler
M.Ö 100	Sarı Pirinç	$CuZn$	Madeni Para
400	Yüksek Bronz	$Cu_{31}Sn_8$	Ayna
600	Amalgam	Ag_2Hg_3	Diş Sağlığı
1500	Amalgam	Cu_4Hg_3	Diş Sağlığı
1505	Amalgam	Sn_8Hg	Ayna Yüzeyi
1540	Metal	$SbSn$	Basma Kalıp
1910	Acutal	$(CuMn)_3Al$	Meyve Bıçağı
1921	Permaalloy	Ni_3Fe	Manyetik Alaşım
1926	Permendur	$FeCo(-2V)$	Manyetik Alaşım
1931	Alnico	$NiAl-Fe-Co$	Mıknatıs Malzeme
1935	Sendust	$Fe_3(SiAl)$	Manyetik Malz.
1938	Cu-Al-Ni	$(Cu_2Ni)_3Al$	Hafızalı Alaşım
1950	Alüminit Kaplama	$NiAl, CoAl$	Yüzey Kaplama
1956	Kanthal	$MoSi_2$	Isıtıcı Eleman
1961	A15 Bileşiği	Nb_3Sn	Süper İletken
1962	Nitinol	$NiTi$	Hafızalı Alaşım
1967	Mıknatıs	Co_5Sm	Kalıcı Mıknatıs

2.3. Alüminyum Esaslı İntermetalikler

İntermetalik esaslı malzemeler, yüksek mukavemet ve yoğunluk oranlarına sahip olması nedeniyle yüksek kimyasal ve mekanik kararlılık istenen havacılık sektöründe, gaz türbinlerine, uzay endüstrisinde ve yüksek sıcaklık uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır. Yüksek mukavemet ve düşük yoğunluğa alüminyum esaslı intermetalik malzemeler veya alüminitler; korozyon, oksidasyon ve mekaniksel özellikleri sebebiyle gelişmekte olan teknolojiyle endüstrideki önemi artmakta ve kullanımı yaygınlaşmaktadır. Yeterli oranda alüminyum elementi içeren bazı malzemeler oksitleyici ortam veya havada ısıtıldıklarında yüzeylerinde korozyona ve oksidasyona karşı dirençli alümina tabakası oluşturur. İntermetalik bileşiklerinde olan nikel alüminitler ve titanyum alüminitler, korozyon ve oksidasyon dirençlerinin yüksek olması nedeniyle havacılık ve uzay endüstri uygulamalarına aday malzemelerdir [18,19].

Nikel alüminit ve titanyum alüminit esaslı alaşımların korozyon ve oksidasyon dirençleri malzemenin içerdiği Al oranı bağlı olarak değişmektedir. Buna ek olarak malzemeye içeriklerine Nb, Cr, Pt, Zr gibi elementlerin ilavesi ile malzemenin oksidasyon dirençleri artırılabilir. Alüminyum malzemelerin avantajlarının yanı sıra düşük sıcaklıklarında sürünme ve oda sıcaklıklarında kırılma gibi dezavantajları da mevcuttur [20].

2.3.1. Demir alüminitler

Demir alüminitler, 1930'lu yıllardan günümüze kadar yüksek oksidasyon ve korozyon dirençlerinin sahip olması ve diğer alüminitlere göre ekonomik olması sebebiyle yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Fe-Al ikili faz diyagramları incelendiğinde $FeAl_2$, Fe_3Al , $FeAl$, $FeAl_3$ ve Fe_2Al_5 intermetalik bileşikler görülmektedir. B2 yapılı $FeAl$ ve D0₃ yapılı Fe_3Al bileşiklerini sistemin demir yoğunluğu fazla kısmında bulunan fazlardır.

Kararlı yapılarında dolayısı ile ısı, fiziksel, elektriksel ve mekaniksel özellikleri bakımından ilgi çekici malzemelerdir. Demir alüminitler endüstri de yapısal malzemeler olarak yaygın kullanılan paslanmaz çelikler ve alaşımlarına göre düşük yoğunluğa (5,4-6,7 g/cm³) sahip malzemelerdir. Düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle otomotiv sektöründe, kütle kazanımı ve hafiflik istenilen parçalarda kullanımı tercih edilmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır [21].

Demir alüminitler; yüksek mukavemet oranına, demir alaşımlarına göre düşük yoğunluğa, yüksek ergime sıcaklığına, düşük maliyet şartlarına, yüksek korozyon ve oksidasyon direncine, yüksek elastik nodüle ve ticari malzemelere göre nispeten yüksek elektriksel özelliklere sahip malzemelerdir. Avantajları yanında başlıca oda sıcaklığında düşük süneklik göstermesi ve zor üretilmesi gibi olumsuz özelliklere sahiptirler. Tane sınırlarının zayıflığı, lokal gevrekleşme ve boşluk sertleşme sebebiyle demir alüminitler gevrek karakterli malzemelerdir [22].

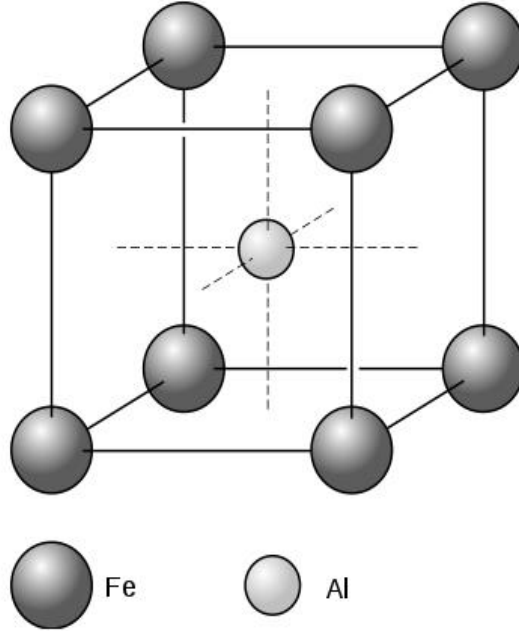
FeAl bileşiği hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapısının türevini olan basit yapılı B2 kristal kafes sistemine sahip olup, AB şeklinde formüle edilmektedir. A atomun kristal kafes sisteminde hacim merkezine, B atomu ise kafes sisteminin köşelerinde yer almaktadır. FeAl esaslı intermetalik malzemeler, Fe₃Al esaslı alaşımlar ile kıyaslandığında daha iyi oksidasyon ve korozyon direncine sahip, çelik veya demir esaslı alaşımlar ile kıyaslandığında ise düşük yoğunluk ve yüksek mukavemet göstermektedir. Düşük yoğunluk sahip olması nedeniyle hafiflik istenilen özellikle otomotiv sektörü dahil birçok alanda kullanımı günden güne artmaktadır. Yüksek elektriksel özdirenç özelliğine sahip FeAl esaslı alaşımlar, yüksek sıcaklıklarda kullanılan yapı malzemelerinde, gaz filtrelerinde ve ısı elemanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [23].

FeAl endüstride yaygın kullanım alanları mevcuttur. Bunlar;

- Kömür ile üretim yapan elektrik santrallerinde,
- Isıtma elemanlarında,
- Karbürize ortamlardan çalışan yapısal parçalarda,
- Gıda sektöründe,
- Otomotiv uygulamalarında,
- Korozyon dayanımı istenen iş parçalarında,
- Oksidasyon direnci istenen iş parçalarında,
- Gaz filtrelerinde kullanıldığı alanlarda,
- Havacılık sektöründe,
- Yapı malzemelerinde,
- Düşük sıcaklığa sahip etüvlerde
- Hafiflik istenilen otomotiv parçalarında,

şeklinde [23].

FeAl bileşiği merkezinde alüminyum elementini, birim kafes sistemini köşelerinde Fe elementini içeren kristal yapıya sahiptir. Şekil 2.4'te FeAl bileşiğinin kristal sistemi verilmektedir.

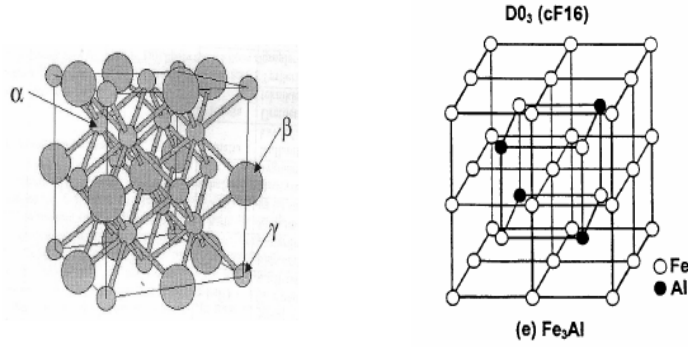


Şekil 2.4. FeAl kristal sisteminin şematik görüntüsü [23].

Fe₃Al en kararlı demir alüminit bileşiklerinden biri olup D0₃ kristal yapısına sahiptir. D0₃ fazı geçiş elementlerine ve birkaç demir elementin alt birim kafesine sahiptir. Sistemde, Fe atomları kübik sistemin alt kafesinde (γ) ve ikinci alt kafesinde yarısında (α) kısmında yer alırken, Al atomları ise β alt kafesinde yer almaktadır. Fe₃Al bileşiği katı durumdaki zincirleme reaksiyonları soğuması ile oluşmaktadır. Soğumanın etkisi ile HMK katı çözeltilisine dönüşmektedir. Bu katı çözelti 800°C üstündeki sıcaklıklarda yapısal kararlılık göstermektedir. Zincirleme reaksiyon sonucunda ilk olarak FeAl fazı oluştuğundan sonra Fe₃Al yapısına dönüşüm sağlanır. NiAl esaslı intermetalikler ile karşılaştırıldığında zincirinin kritik derecesi daha düşük olması nedeni ile atomlar arasındaki bağlar zayıftır [23].

Fe₃Al esaslı malzemelerin yüksek manyetik geçirgenlik manyetik özelliği sebebiyle kullanışlı hale gelmektedir. Yaygın olarak Fe₃Al esaslı malzemeler petrokimya sektöründe, ısı sensörlerde, manyetik ayırıcılarda, güç ünitelerinde kullanılmaktadır. Ayrıca özelliklerini gelişimi ile yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan parçalar için aday malzeme konumundadır. Oda sıcaklığında sünekliği, düşük kırılma tokluğu, dönüşüm reaksiyonlarında azalan mukavemeti ve lokal gevrekliği Fe₃Al esaslı malzemelerin kullanımını sınırlayan faktörlerdir [24].

Fe_3Al ve HMK yapılı $FeAl$ katı eriyikleri arasında bir denge vardır. Demirce zengin bölge iki fazlı yapı varken, alüminyumca zengin alanda ise iki yönlü bir geçiş mevcuttur. Fe_3Al bileşiğinin $D0_3$ yapılı kristal kafes sisteminin şematik görüntüsü Şekil 2.5'te $FeAl$ verilmektedir.



Şekil 2.5. Fe_3Al kristal yapısının şematik gösterimi [24].

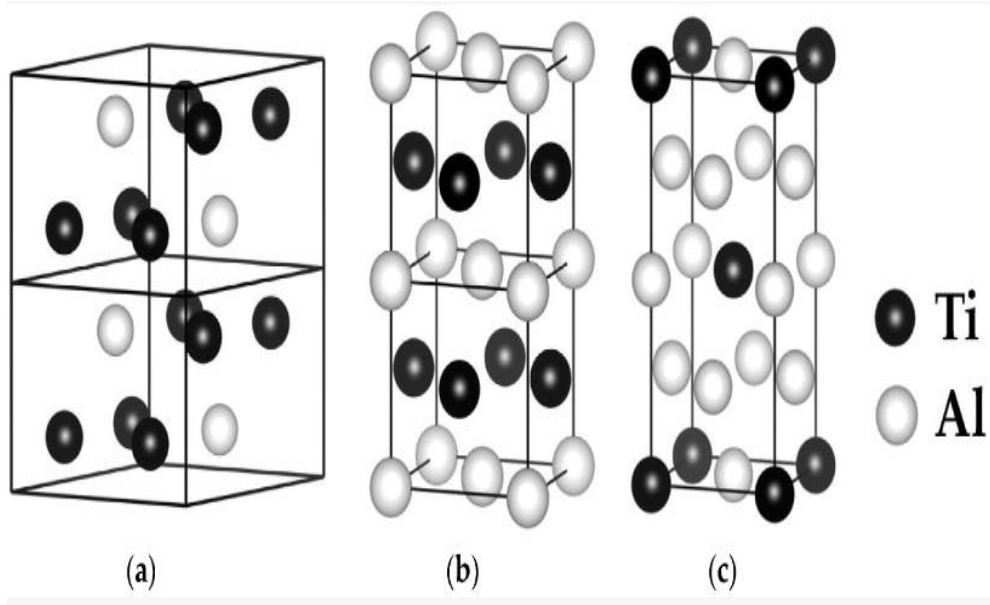
Fe_3Al esaslı demir alüminitler geleneksel üretim yöntemleri dışında daha çok spesifik yöntemler ile üretimi sağlanmaktadır. Yüksek sıcaklık sentezi (SHS) bu yöntemlerden biri olup kendi kendine meydana gelen bir üretim şemasına sahiptir [24].

2.3.2. Titanyum alüminitler

Ti-Al esaslı intermetalik bileşikler özellikle $TiAl_3$, $TiAl$ ve Ti_3Al fazları içeren malzemeler; yüksek sıcaklık dayanımı, mükemmel mekaniksel özellikleri, yüksek ergime sıcaklığın ve korozyona karşı dirençleri ile tanımlanmaktadır. Bunun yanı sıra düşük sıcaklıklarda zayıf kırılma tokluğu, düşük süneklik ve gevreklik göstermesi gibi bazı dezavantajlara da sahip malzemelerdir. Bor, niyobyum, vanadyum, mangan gibi alaşım elementlerin ilavesi ile titanyum alüminitlerin özelliklerinin geliştirilmektedir. Ti-Al esaslı intermetalik kendisinde daha aktif oksijen ile teması sonucu yüzeylerin koruyucu TiO_2 tabakası oluşmaktadır. Oluşan bu tabaka maksimum kullanımı şartlarında ve sıcaklıklarda oksitlenme direncini artırmaktadır [25].

Titanyum alüminit esaslı intermetalikler, geleneksel titanyum alaşımlarına kıyasla yüksek sıcaklıklarda operasyonel parçalarının kullanımında tercih edilmektedirler. Bunun yanı sıra titanyum alüminitler üretim maliyetleri yüksek, sert ve düşük sünekliğinde dolayı şekillendirilmesi zor malzemelerdir. Yüksek sıcaklık dayanımı ve mekaniksel özelliklerinin gelişmiş olmasında dolayı yüksek sıcaklığa ulaşan gaz türbinlerinde, yapısal malzemelerde, havacılık sektöründe ve sürtünmenin yüksek olduğu iş parçalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [25].

Titanyum alüminitlerin sünekliğini arttırmak ve bazı mekaniksel özelliklerini geliştirmek için farklı elementlerle (Mn, Mo, Cr, B, Nb, Ta, Si ve W) mikro alaşım tekniği ile ilaveler gerçekleştirilmektedir. Faz diyagramları açısından titanyum alüminit yapıları oldukça karmaşık yapıya sahip ve çeşitli kaynaklarda bulunan diyagramlar önemli farklılıklar içermektedir. Ti-Al faz diyagramları incelediğimizde dört adet ana intermetalik olan α -Ti₃Al, TiAl₂, TiAl₃ ve γ -TiAl görülmektedir. Şekil 2.5'te bazı titanyum bileşiklerinin kristal yapı görüntüleri verilmektedir.



Şekil 2.6. a-) Ti₃Al, b-) TiAl ve c-) TiAl₃ kristal yapılarının şematik görünümü[26].

Ti₃Al: Ağırlıkça % 13-23 alüminyum içeriklerin arasında kararlı faz yapısına sahiptir. Bu faz 1210 °C sıcaklıklarda peritektoid reaksiyon göstermektedir.

TiAl: Ağırlıkça %36-42 alüminyum içeriklerinde kararlı yapıya sahiptir. Bileşim ve içerdiği element oranlarına göre 1350°C sıcaklıklarda ergime göstermektedir. Bu faz 1430 °C sıcaklıklarda peritektik reaksiyon göstermektedir.

TiAl₂: Ağırlıkça %51-52 alüminyum içeriklerinde bulunan bir fazdır. 1250°C sıcaklıkta peritektoid reaksiyon göstermektedir. 1150°C ise belli bir bölgede kararlı yapıya sahiptir.

TiAl₃: Ağırlıkça %63 alüminyum içeriğinde bulunan bir intermetalik bileşiktir. Yaklaşık 1330 °C sıcaklıkta peritektoid reaksiyon göstermektedir. Bu intermetalik bileşik yüksek basma mukavemeti, yüksek sertlik ve yüksek elastik nodül gibi özellikleri ile dikkat çekmektedir. 1000°C sıcaklıklara kadar yüksek oksidasyon direnci göstermektedir [21,27].

2.4. Nikel Alüminitler

Nikel, simgesi Ni ve atom numarası 28 olan kimyasal yapılı bir elementtir. Gümüşümsü beyaz renge ve $[Ar]3d^84s^2$ elektron konfigürasyonu sahip geçiş elementidir. Nikel kullanımı, demir-nikel alaşımın şeklinde M.Ö 20 yıllara kadar dayanmaktadır. Beyaz renkli nikelin Doğu'da M.Ö 1400-1600 yıllarda kullanıldığına dair tarihsel bilgiler mevcuttur. Nikel elementi rengi gümüşe benzetildiğinden dolayı net bir buluş tarihi bulunmamaktadır. Nikel elementinin ismi tarihsel açıdan incelediğimizde almanca diline ait olan 'kupfernikel' kelimesinden türetilmiştir. 1751 yılında İsveçli kimyager Baron Axel Fredrik Cronstedt tarafından bakırı nikelitten ayırıştırma deneyleri esnasında nikel elementini bulunmuş ve dünya literatürüne kazandırılmıştır.

Nikel endüstride ticari olarak kullanılan cevherleri, Co, Cu ve kıymetli metallere bileşik halinde sülfürler (pentlandit $(Ni,Fe)_9S_8$) ve oksit/silikat cevherlerinde $((Fe,Ni)O(OH)_nH_2O$ ve $(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$) gibi kimyasal olarak birlikte bulunmaktadır. Ayrıca nikel elementi As ve Sb elementlerini ile kombinasyon halinde (NiSb veya NiAs, NiAs₂ içeren depositler) bulunabilirler. Yaygın olarak demir cevheri ile meteorit şeklinde bulunur ve dünya çekirdeğini oluşturduğuna dair eski yıllarda tarihsel bir inanışta bulunmaktadır.

Yüksek sıcaklıkta kullanımı olan Ni doğrudan elektrolitik proses veya karbonil ile üretilmektedir. 200-230 °C sıcaklık aralığında doğrudan prosese dahil olarak ayrıştığı gözlenen metale (%99,9–99,99 saflık) uçucu tetrakarbonili vermek için saflık derecesi düşük Ni elementi veya Ni-Cu matı 50 °C sıcaklıkta karbonmonoksit gazı ile reaksiyona sokulmaktadır. Denklem 2.1'de saflık derecesi düşük olan nikel elementi ile karbonmonoksit gazının tepkimesi verilmektedir [28].



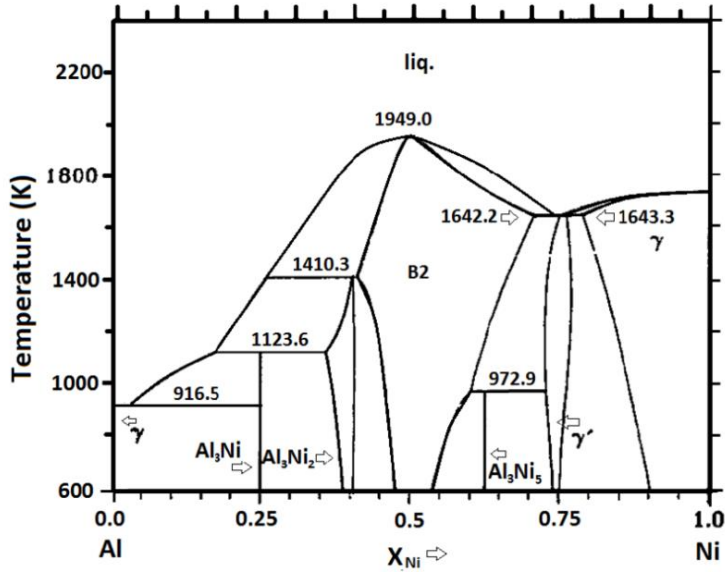
Nikel alüminit bileşikler yüksek ergime derecesine, yüksek mukavemete ve yüksek sıcaklıklarda içerdikleri alümina (Al_2O_3), nikel oksit (NiO) ve nikel alüminat ($NiAl_2O_4$) gibi koruyucu oksit tabakalarına sahiptirler. Nikel alüminitler içerdikleri özellikler nedeni ile havacılık, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan iş parçalarında, gaz türbinlerinde ve uzay endüstrisinde aday mühendislik malzemesi

olarak gösterilmektedir. Fakat diğer intermetalik bileşiklerinde olduğu gibi oda sıcaklığında düşük tokluk ve hasar toleransına gibi dezavantajları mevcuttur [29]. Nikel alüminitler düşük yoğunluklarıyla türbin kanatları ve disklerinde %30'a yakın ağırlık kazanımı sağlayabilmektedir. Diğer bir özelliği olan yüksek termal iletkenliği avantajı ile yüksek soğutma verimliliği, termal gradyant ve kanat profillerde oluşan yüksek sıcaklıklarda azalmaya sebep olabilmektedir. Nikel ve demir elementlerinin oluşturduğu intermetalik fazların yüzde alüminyum oranı, oluşum ısı ve ergime noktaları bakımından kıyaslanması Tablo 2.3'te görülmektedir.

Tablo 2.3. Nikel ve demir alüminitlerin fazların karşılaştırılması [28].

İntermetalik	Alüminyum Oranı (%)	Oluşum Isısı (kcal/mol)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Ni ₃ Al	13,28	-66,6±1.2	1395
NiAl	31,49	-28,3±1.2	1639
Ni ₂ Al ₃	40,81	-67,5±4.0	1133
NiAl ₃	57,95	-36,0±2.0	854
Fe ₃ Al	13,87	-16,0	1502
FeAl	32,57	-12,0	1215
FeAl ₂	49,1	-18,9	1164
Fe ₂ Al ₅	54,70	-34,3	1171

Ni-Al ikili faz diyagramı incelediğimizde Ni₃Al, NiAl, Ni₂Al₃, NiAl₃ ve Ni₂Al₅ intermetalikler mevcuttur. Şekil 2.7'de nikel ve alüminyum elementleri arasında oluşturulan faz diyagramı gösterilmektedir. NiAl intermetalik fazı, 1640°C ergime sıcaklığına, 5.9 gr/cm³ düşük yoğunluğa, mükemmel korozyon ve oksidasyon direnci ile diğer Ni-Al intermetalik fazlardan ayrılmaktadır. Nikel bakımında zengin sistemde, Ni₃Al ve NiAl en kararlı yapıları ile dikkat çekmektedir. Kararlı yapıları sayesinde yüksek sıcaklık uygulamalarında, havacılık ve uzay sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır [30,31].



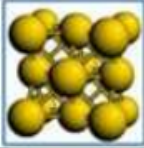
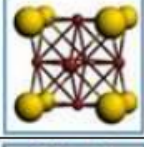

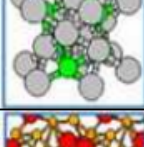
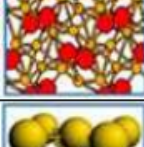
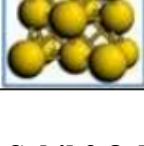
Şekil 2.7. Nikel-Alüminyum ikili faz diyagramı [32].

Ni-Al ikili faz sistemlerindeki Ni₃Al ve NiAl intermetalik bileşikler farklı kristal kafes sistemine sahiptiler. Ni₃Al intermetalik bileşiği yüzey merkezli kübik (YMK) kristal sisteminin türevi olan L₁₂ yapısına sahiptir. NiAl bileşiği ise hacim merkezli kübik (HMK) sisteminin türevi olan B₂ yapısına sahiptir. Tablo 2.4’de NiAl ikili faz diyagramlarında oluşan fazlar, sembolleri ve bileşim ağırlık yüzdeleri verilmektedir.

Tablo 2.4. Ni-Al ikili faz diyagramında fazların bileşim oranları ve sembolleri [33].

Faz Gösterimi	Ağ %Ni, Bileşim Oranı	Sembol
(Al)	0-0,24	cF4
Al ₃ Ni	42	oP16
Al ₃ Ni ₂	55,9-60,7	hP5
AlNi	61-83	cP2
Al ₃ Ni ₅	79-82	---
AlNi ₃	85-87	cP4
(Ni)	89-100	cF4

Şekil 2.8’de ise Ni-Al sisteminde bulunan fazların ve elementlerin, kristal kafes sistemleri ve atomik yerleşim düzenleri şematik olarak verilmektedir.

	Kompozisyon	Strukturbericht	Pearson Sembol	Prototype	Uzay Grubu	Latis Parametrisi	İç Parametreler
	Ni	Al	cF4	Cu	$\overline{Fm}3m$ (#225)	a=0.352nm	-
	AlNi ₃	L1 ₂	cP4	Cu ₂ Au	$\overline{Pm}3m$ (#221)	a=0.357nm	-
	Al ₂ Ni ₃		oC16	Ga ₃ Pt ₅	\overline{Cmmm} (#65)	a=0.744nm b=0.668nm c=0.744nm	x ₁ =0.250 x ₂ =0.250
	AlNi	B2	cP2	C ₃ Cl	$\overline{Pm}3m$ (#221)	a=0.288nm	-
	Al ₃ Ni ₂	D5 ₁₉	hP5	Al ₃ Ni ₂	$\overline{P}3m1$ (#164)	a=0.4036nm c=0.490nm	Bilinmiyor
	Al ₃ Ni	D0 ₁₁	oP16	Fe ₃ C	\overline{Pnma} (#62)	a=0.65982nm b=0.73515 c=0.48021nm	-
	Al	Al	cF4	Cu	$\overline{Fm}3m$ (#225)	a=0.405nm	-

Şekil 2.8. Nikel ve Alüminyum alüminit bileşiklerin kristal kafes sistemleri[33].

Nikel esaslı süper alaşımlara yüksek mukavemet kazandıran faz Ni₃Al fazıdır. Geleneksel alaşım veya malzemelerin aksine Ni₃Al fazına sahip malzemelerde ve alaşımlarda artan sıcaklıkla akma mukavemeti yükseltmektedir. Ni₃Al intermetalığı tek kristal yapısına rağmen yüksek süneklik göstermektedir. NiAl fazlı intermetalik malzemeleri birçok avantajı mevcuttur. Bunları düşük yoğunluk, nikel esaslı süper alaşımlara göre yüksek termal iletkenlik ve yüksek oksidasyon direnci olarak sıralamak mümkündür. Tablo 2.5'te Ni₃Al ve NiAl fazlarını bazı fiziksel özellikleri verilmektedir [34].

Tablo 2.5. Ni₃Al ve NiAl fazlarının fiziksel özellikleri ve değerleri [35].

Fiziksel Özellik	Ni ₃ Al	NiAl
Elektriksel özdirenç ($10^{-8}\Omega\text{m}$)	32.59	8-10
Isıl iletkenlik değeri (W/m.K)	28.85	76
Isıl genleşme değeri ($10^{-6}/\text{K}^{-1}$)	12.5	13.2
Latis parametresi (nm)	0.357	0.2887
Elastik modülü (GPa)	169	188
Erime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	1395	1682
Spesifik ısı değeri (J/g.K)	0.54	0.64

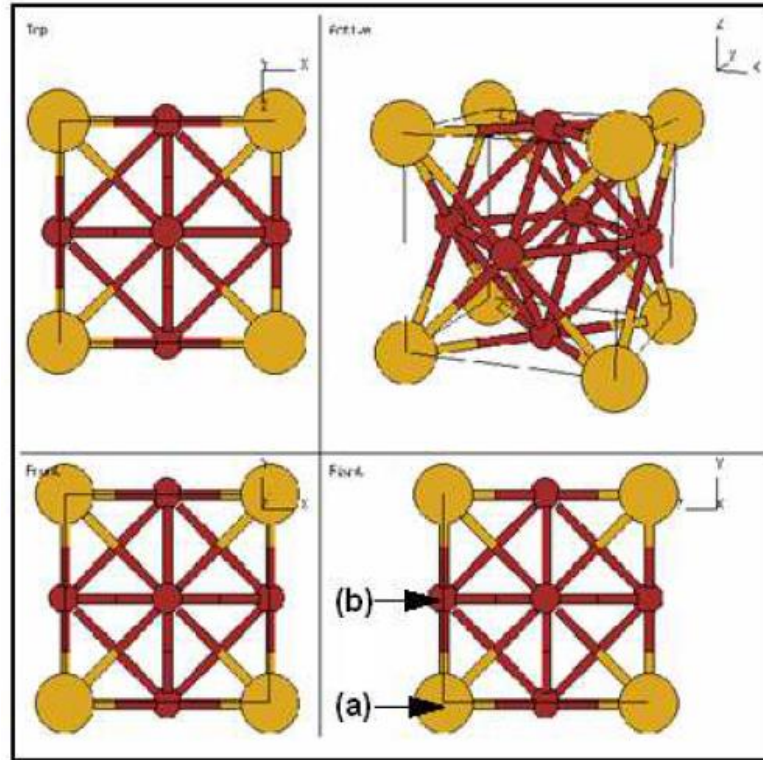
Nikel alüminit intermetalikler, yüksek sıcaklıklarda içerdikleri alümina (Al_2O_3), nikel oksit (NiO) ve nikel aluminate (NiAl_2O_4) gibi koruyucu oksit tabakalarından dolayı birçok farklı sektörlerde kullanılmaktadır. Mevcut özelliklerinde dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarına ve kaplama proseslerine aday malzeme olarak gösterilmektedir. NiAl esaslı intermetalikler daha çok gaz türbinlerinde, yüksek sıcaklık kalıplarında, valflerde, su türbinlerinde ve kesici takımlarda kullanılmaktadır. Ni₃Al esaslı intermetalikler ise farklı uygulama alanlarında sıkça kullanılan malzeme türüdür. Aşağıda farklı sektörlerde kullanım yerleri verilmektedir. Bunlar;

- Çelik sanayi; yakma tüplerinde, haddeleme merdanelerinde, fırın rulolarında
- Isıl işlem sanayisinde; Karbürleme fırınların bağlantı elemanlarında, ısıtma işlemleri için kullanılan fırınların ısı parçalarında, fırın gözlerinde
- Kimyasal; Yüksek sıcaklıkta çalışan reaksiyon hücrelerinde, tüp askılarında, pompa türbinlerinde, fosfat kalsinasyonunun prosesinde kullanılan paletlerde,
- Dövme sektöründe; Isıl dayanımı yüksek dövme kalıplarında, hasarlı kalıpların tamirinde,
- Havacılık ve uzay sanayinde oksidasyon ve korozyon direnci istenilen parçalarda

şeklindedir [36].

2.4.1. Ni₃Al bileşiği

Ni₃Al bileşiği yüzey merkezli kübik (YMK) kristal sisteminin türevi olan L12 kristal sistemine sahiptir. 7.5 gr/cm³ yoğunluğuna sahip titanyum alaşımlarında ağır, süper alaşım sistemlerinde ise daha hafif yapıdadır. Ni ve Al elementleri bu fazdan daha düşük ergime sıcaklığına (1395°C) sahiptir. Ni₃Al bileşiği genellikle nikel süper alaşımlarında ikinci faz olarak kullanılmaktadır. Tek fazdan farklı olarak Ni₃Al'un sıcaklıkla mukavemeti değişmemektedir. Tek kristalli fazda bulunması halinde sünek, çok kristalli olmasında durumunda ise kırılğan özellik göstermektedir. Ni₃Al mukavemeti maksimum 600°C-800 °C sıcaklıklarda kayma bölgelerinde oluşmaktadır. Düşük polikristal olması nedeniyle oda sıcaklıklarında gevrek olarak davranmaktadır. Ni₃Al tane sınırlarında porozite ve çökeltme olmamaktadır. Bor elementini ilavesi ile tane sınırlarında çökeltme gerçekleşebilir. Yapısal boşluklarına rağmen yüksek mekanik özelliklerine sahiptir. Şekil 2.9'da Ni₃Al bileşiğin kafes sistemi şematik olarak verilmektedir [33].



Şekil 2.9. Ni₃Al bileşiğini kristal kafes yapısı (sarı atomlar Ni, kırmızı Al) [33].

Alüminitler ile katı eriyik oluşturularak sertleşebilme özellikleri artırılabilir. 1000°C'de Ni₃Al fazının farklı alaşımlar ile eriyebilirliği üç ana grupta incelenmektedir. Bunlar;

- Birinci grup Si, Ti, Ge, V ve Hf elementleri alüminyum alt kafesinde,
- İkinci grup Cu, Pt ve Co elementleri nikel kafesinin alt yapısına,
- Üçüncü grup Mn, Fe ve Cr elementleri nikel ve alüminyum her iki yapının alt kafesinde

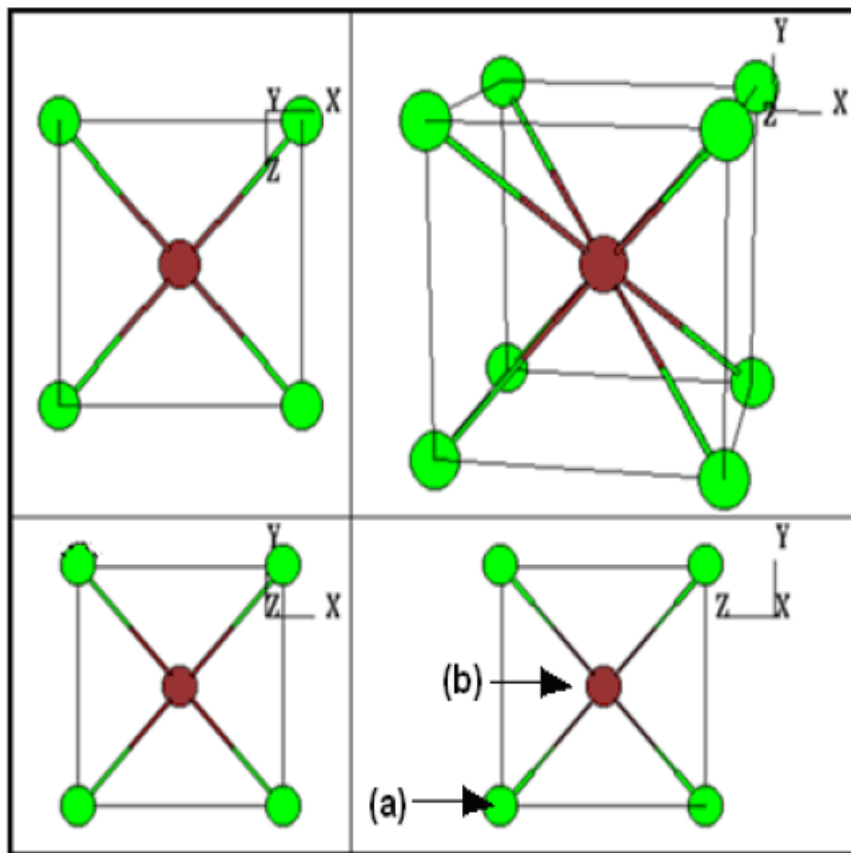
yerleşebilmektedir. Alt kafes yapısına yerleşimi daha çok periyodik cetveldeki yeri etkin olmaktadır. Ni₃Al'de oluşturulan katı eriyik oluşumu atomik boyut uyumsuzluğu ve ısı farklılıkları ile kontrolü sağlanmaktadır. Ni₃Al bileşiğinin katı eriyik sertleşmesi ilave edilen alaşım elementlerini yerleşik düzenine, atomik boyut uyumsuzluğuna ve alaşımın stokiometriden uzaklaşma derecesine bağlı olarak kontrol edilmektedir [37].

Ni₃Al intermetalik malzemeler yüksek sürünme direnci uzay sanayinde kullanılan jet motorlarının uç kısımlarında diğer süper alaşımlara aday malzemesi olarak kullanılabilir. Ni₃Al içinde yer alan alüminyum elementi yüksek sıcaklıklarda (1200 °C) koruyucu oksit tabakası oluşturmaktadır. Dolayısıyla oksidasyona karşı direnci yüksek intermetalik bileşiklerdir. Düzensiz kristal sistemlerine sahip alaşımlar sürünme dirençleri, düşük sıcaklıklarda yüksektir ve dislokasyonların hareketi sonucu oluşan ısı enerjisi artması ile düşmektedir. Ni₃Al bu durum tamamen farklılık göstermektedir [38].

Ni₃Al içerikli intermetalik malzemeler; yüksek mukavemet, erozyon ve oksidasyon sonucu oluşan aşınmaları ve yüksek yorulma direnci istenen gaz türbinlerinde, valflerde, otomotiv parçalarında ve uçak bağlantı elemanlarında aday malzeme olarak görülmektedir. Vanalar, piston başları, emniyet valfleri ve piston halkası kullanılan sektörlerde gelişen teknoloji ile özellikleri geliştirilerek bu alanlarda kullanılması öngörülmektedir. Son yıllarda ise gelişen farklı alanlar kullanımı da mevcuttur. Bu uygulama alanları şu şekildedir; aşındırıcı mekanizmalarda, sıcak pres kalıplarında, havacılık ve uzay sanayisinde yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksidasyon direnci istenilen parçalarda, dizel ve benzin yakıtı kullanıldığında yanma dolayısıyla yüksek sıcaklığa maruz kalan parçalarda, yüksek basınç altında çalışan pompa, hidrolik sistemlerinde kullanılan yedek parçalarda ve elektronikler parçalarda kullanımları yaygınlaşmaktadır [37].

2.4.2. NiAl bileşiği

Ni-Al sisteminde yaygın olarak kullanılan intermetalik bir bileşiktir. NiAl hacim merkezli kübik kristal sisteminin farklı varyantlarından olan B2 kristal yapısına sahiptir. Şekil 2.10'da NiAl kristal sistemin şematik gösterimi verilmektedir. %50 Al içeriğine NiAl bileşiğinin ergime sıcaklığı 1640°C olmaktadır. Stokiyometrik bileşim 5.9 g/cm³ yoğunluğa sahip olmakla beraber azalan alüminyum miktarı ile yoğunluğu artmaktadır. Polikristal yapıdaki NiAl bileşiğinin elastik nodülü 235 GPa civarında bir değere sahiptir. Düşük sıcaklıklarda nispeten sürünme direnci yüksektir lakin artan sıcaklıkla birlikte lineer olarak düşmektedir [38].



Şekil 2.10. NiAl bileşiğinin B2 yapılı kristal kafes sistemi (a) Ni (b) Al elementi.

%60 Nikel içeren tam doymuş NiAl'in ısı işlemlerini prosesi olan martensit dönüşümü gerçekleşebilir, fakat Ni₅Al₃ ve/veya Ni₃Al bileşiklerinin ayrışması ya da çökme şartlarında yüksek sıcaklıklarda ani su verme ile ve tavlama ile kaçınılabılır. Martensit dönüşüm sıcaklığı, %60 nikel içeriğinde -240°C'den %70 nikel için 1000°C sıcaklıklara kadar nikel elementi doymuşluğunun artması ile orantısal olarak artmaktadır. Nikel elementin zengin olduğu NiAl martensit dönüşüm uygulama esnasında yüzeyde gerilmeler oluşturabilmektedir [38].

Yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı düşünülen birçok alüminitten farklı olarak B2 kristal yapıya sahip olan NiAl bileşiği yüksek sıcaklıklarda koruyucu Al_2O_3 tabakası oluşturarak mükemmel oksidasyon direnci sağlamaktadır. Bazı silisit bileşiklerin hariç gerçek oksidasyon direnci NiAl bileşiğinde görülmektedir. Yüksek oksidasyon direncine sahip olmasını fiziksel sebebi açıklanması gerekirse, alüminyum elementinin bileşimde yüksek bulunması ile bağlantılıdır. Alüminyum elementi iç hacim oksidasyonundan kaçınarak yüzeyde koruyucu alümina (Al_2O_3) tabakası oluşturmaktadır. Oksidasyon direncinin Hf, Y, Zr ve Pt gibi elementlerinin ilavesi artırılabilirdiği literatür bilgilerinde yer almaktadır. NiAl düşük sıcaklıklarda düşük kırılma tokluğuna ve süneklığe sahip olmasına rağmen dört kilit avantajı olan yüksek iletkenlik, düşük yoğunluk, yüksek korozyon ve oksidasyon direnci ve plastik deformasyonu kolaylaştıran CsCl kübik yapısına sahip olması nedeniyle birçok farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bunlar;

- Vanalarda ve yanma contalarında,
- Erozyon korozyonun sıkça görüldüğü su ve hava gaz türbinlerinde,
- Otomotiv turbolarında yarıiletken olarak,
- Yüksek sıcaklığa dayanıklı kalıplarda,
- Fırın sabitleyicilerinde,
- Isıtma fırınlarında yer alan merdanelerde,
- Sürtünmesi yüksek olan kesici takımlarda,
- Otomotiv ve gemi pistonlarında,
- Gıda, plastik ve ilaç sektöründe,
- İkiz elektronik sürücülerinde,

şeklindedir[39].

3. YÜZEY MÜHENDİSLİĞİ VE TERMOREAKTİF DİFÜZYON YÖNTEMİ

3.1. Giriş

Malzeme yüzeylerinde gerçekleştirilen farklı yüzey işlemleri gerçekleştirilerek, malzemede dekoratif görünüm elde etmek, var olan fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek ve yeni mühendislik özellikler kazandırmak için insanoğlu varoluşundan günümüze kadar süregelen amaçlarından birisi olmuştur. Bu amaçlar doğrultusunda malzeme yüzeylerinde yapılan bu prosesler bütününe yüzey işlemleri, bilim olarak ise ‘Yüzey Mühendisliği Bilimi’ şeklinde tanımlanmaktadır [40].

Yüzey geliştirme prosesleri ve yüzey mühendisliği son dönemlerde teknoloji de yapılan geliştirmeler ve atılımlar ile önem kazanmaktadır. Yüzeyde yapılan işlemler ile malzemenin mekanik özellikler olarak sertliğini, sünekliğini ve yorulma ömrünü, tribolojik olarak aşınma ve sürtünme özelliklerini ve ayrıca korozyon ve oksidasyon dirençleri artırılmaktadır. Yüzey işlemleri ile endüstride yaygın olarak kullanılan, ucuz ve kolay temin edilebilen altlık malzemelere istenilen optik, elektriksel, termal, korozyon ve oksidasyon gibi mühendislik özelliklerin uygun ekonomik şartlarda sağlanmaktadır. Altlık malzemelerin özelliklerini farklı yöntemler ile değiştirilmesi mümkündür. Bu yöntemler şunlardır;

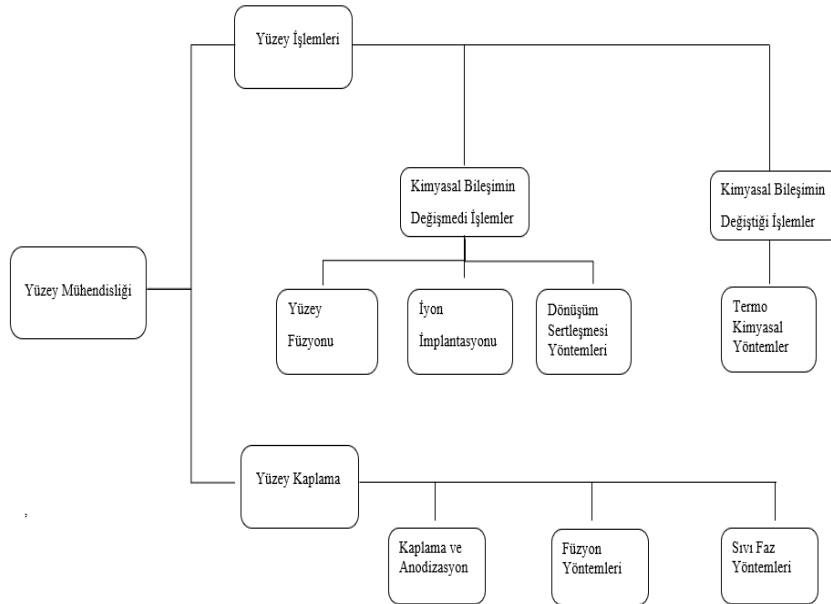
- Kaplama işlemi ile (alaşım-intermetalik bileşik-seramik kaplama, boya ve emaye gibi inorganik kaplama)
- Difüzyon yöntemi kullanılarak altlık malzeme yüzeylerinde bileşik oluşturma (Alüminyumlama, karbürleme, nitrüleme vb.)
- Altlık malzemenin kendi fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak oluşan oksit tabakasını kalınlaştırmak (Alüminyum ve titanyumun anodizasyon prosesi) [41,40].

Yüzey mühendisliğinin birçok avantajları mevcuttur. Bunlar;

- Zaman tasarrufu,
- Malzemede meydana gelen problemler çözüm bulmak,
- Ekonomiklik,
- Güç verimliliği
- Nadir kaynakların verimli kullanılması

şeklindedir.

Yüzey mühendisliği kapsamında altık malzemelerin mühendislik özelliklerinin geliştirmek için birçok yöntem mevcuttur. Şekil 3.1’de malzemelere uygulanan çeşitli yüzey işlem prosesleri verilmektedir.



Şekil 3.1. Yüzey mühendisliği kapsamında kullanılan yüzey prosesleri [40] .

Malzeme yüzeylerinde gerçekleştirilen yüzey sertleştirme işlemleri, malzemenin iç yapısını ve kimyasal özelliklerini değiştirilmesi ile gerçekleştirilen ve difüzyon yöntemleri ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntemler ile malzeme yüzeylerine bor, karbon, alüminyum vb. elementler ilave edilerek yüzeyde sert, aşınma direnci iyi, korozyona ve oksidasyona dirençli tabakalar elde edilmektedir. İlave edilen bu elementler kullanılan yöntemlere göre iyon, gaz veya sıvı formda prosese dahil edilmektedir. Farklı yöntemler kullanılması ve farklı formlarda ilavelerin yapılması malzeme yüzeyindeki kaplama tabakalarının kalınlığına etki etmektedir. Oluşturulan kaplamalar ile malzemenin dış ortamlardan

korunması, performans artışı sağlanmaktadır. Kaplamaların elde edilmesinde endüstride birçok yöntem mevcut olmakla birlikte bu yöntemin seçimi malzeme için çok önem arz etmektedir [40].

Kaplama işlemleri ile malzeme yüzeylerinde korunaklı ve verimliliklerin yüksek tabakalar elde edilmektedir. Bu tabakaların kalitelerinin istenilen düzeylerde olması için önemli birkaç husus bulunmaktadır. Kaplama prosesi, seçimi yapılan altlık malzemeye uygulandığında üç farklı bölge oluşmaktadır. Bu bölgeler matris bölgesi (altlık malzeme), geçiş bölgesi (difüzyon bölge) ve kaplama tabakası şeklindedir. Şekil 3.2'de bölgelerin şematik resmi verilmektedir.



Şekil 3.2. Kaplama işlemi neticesinde oluşan bölgeler [42].

Kaplama tabakasının verimliliğinin yüksek olmasında etkili olan önemli bir husus kaplama malzemesinin altlık malzeme ile olan yapışabilirliği yüksek oranda olması gerekmektedir. İyi bir yapışabilirlik oranına sahip kaplama tabakaları homojen ve süreklilik arz etmektedir [42].

3.2. Yüzey Kaplama Prosesleri

Yüzey kaplama teknikleri, yüzey işlemleri ve kaplamaları şeklinde iki grupta incelenmektedir. Yüzey işlemlerini, altlık malzeme yüzeylerinde farklı bir malzemeyi difüze ederek bileşikler elde edilmesi olarak tanımlanmaktadır (Alüminyumlama, borlama, karbürleme vb.). Yüzey kaplamalarını ise malzeme yüzeylerinde başka bir malzemenin çöktürülmesi ya da ilave edilmesi olarak tanımlanabilir (metal-alaşım-seramik kaplama, boya-emaye kaplama vb.) [43].

Yüzey kaplama proseslerin üç farklı grupta incelenmektedir. Bunlar;

- Gaz kullanımlı sistemler: Kimyasal buhar biriktirme (CVD), Fiziksel buhar biriktirme (PVD), İyon füzyon destekli sistemler (IBAD).
- Sıvı (solüsyonlu) sistemler: Elektrokimyasal kaplamalar, Elektrolitik kaplamalar, Sol-jel.
- Yarı veya tam ergiyik sistemler: Lazer ile kaplama, Kaynak teknolojileri, Termal sprey yöntemleri

şeklindedir[44].

Metal ya da farklı malzeme yüzeylerine uygulanan kaplama prosesleri sonucunda belirli kalınlıkta kaplama tabakalar oluşmaktadır. Oluşan kaplama tabakaların kalınlıkları 100 mikrondan büyük ise kaplamadan kullanılan prosesi kalın kaplama prosesi olarak tanımlamak mümkündür. Kalın kaplama prosesini avantajları; yüksek hassasiyet, daha yüksek hacimde ısı toplaması ve korozyon ve oksidasyona karşı parçanın servis ömrünün uzun olmasıdır. Tablo 3.1’de farklı kaplama yöntemlerini çalışma sıcaklığı ve kaplama sonrası elde edilen tabakaların kalınlıkları verilmektedir.

Tablo 3.1. Kaplama metotlarına göre çalışma sıcaklık ve tabaka kalınlık değerleri [22].

Kaplama Metodu	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Tabaka Kalınlığı (µm)
Kaynak	600-1100	103-104
PVD	160-600	0,1-103
CVD	200-1000	1-104
Elektrolitik Kaplama	0-220	10-130
Termal Sprey	150-800	103-150
IBAD	100-600	0,5-5
Termokimyasal	400-1000	10-104
Sol-jel	0-600	1-10

Uygun kaplama yöntemi seçiminde; altlık malzemenin dayanım sıcaklığına, istenilen kaplama tabaka kalınlığına, prosesin maliyetlerine, uygulama koşullarına ve teçhizat düzeneğin elde edilmesi gibi faktörler etkili olmaktadır.

3.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi, bir malzemenin atomlarının veya moleküllerinin katı ya da sıvı formda buharlaştırılıp düşük gaz ortamında buhar şeklinde taşınıp altlık malzeme yüzeylerinde biriktirme işlemi olarak tanımlanmaktadır. PVD işlemi ile bileşik, element ve alaşımlarının yanı sıra polimer esaslı malzemelerin film tabakalarını biriktirmek mümkündür. Gerçekleştirilen proses ile elde edilen film tabakalarını kalınlığı birkaç angström ile binlerce angström arasındadır. Tipik bir PVD uygulamasında biriktirme hızı 10-100 Å/sn arasında değişmektedir. PVD prosesini; vakumlu buharlaştırma, püskürtme ile biriktirme, ark buhar biriktirme ve iyon kaplama şeklinde kategorize edilmektedir [45].

3.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, kimyasal bileşenlerinin buhar fazında sıcak bir substrat veya malzeme yüzeyinde reaksiyona girdiği işlem olarak tanımlanmaktadır. Substratın aktivasyonu genellikle ısıtılarak gerçekleştirilir. Kaplama tabakaları, substrat yakınında veya yüzeyinde gerçekleşen heterojen ve homojen reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Substrat sıcaklığını, reaksiyona giren gaz karışımını ve gaz basınçları vb. deney koşullarına değiştirerek farklı kalınlıkta ve özelliklere sahip malzemeler üretilmektedir. CVD prosesinde biriktirme işlemi genellikle 1000°C işlem sıcaklığında gerçekleştirilir [46].

3.2.3. Elektrolitik kaplama

Elektrolitik kaplama metal veya metal olmayan malzemeler üzerinde elektrokimyasal kurallar çerçevesinde film oluşturma olarak tanımlanmaktadır. Elektrolitik biriktirme için uygun deney düzeneği, metal iyonları içeren elektrolit içine daldırılmış iki elektrot ve voltaj değerinin daha net sonuçlar vermesi için gerekli referans elektrot gerekmektedir. Elektrolitik kaplama; otomotiv, makine, havacılık ve mücevher sektörlerin yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yüzey ve katman kontrolü, homojen morfolojik yapı, düşük ısı girdisi ve ekonomiklik gibi faktörler sebebiyle endüstri de tercih edilmektedir [47,48].

3.2.4. Galvanizleme

Galvanizleme, çelik veya metal malzemelerinin çinko banyolarından belirli sıcaklıklarda (445°C-465°C) daldırılması ile malzeme yüzeylerinde çinko veya çinko alaşımlarını biriktirme işlemi olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen kaplama tabakaları korozyona ve oksidasyon dirençli olup uzun zamandır endüstride yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Galvanizleme difüzyon kontrollü bir işlem olup daldırılan çinko banyolarında metal yüzeylere belirli sürede çinko atomun difüze edilmesi sonucu intermetalik esaslı bir tabaka oluşmaktadır. Oluşan kaplama tabakaların özellikleri; banyo sıcaklığına, soğutma süresine, altlık malzeme ve banyo bileşimine, banyo ortamında bekletme süresine gibi faktörlere göre değişmektedir [49,50].

3.2.5. Sol-jel yöntemi

Sol-jel; alkol, su ve metal alkoksit içeren bileşenler kullanılarak cam veya seramik malzemelerin elde edilmesinde kullanılan kimyasal bir prosestir. Sıvı fazdan katı faza geçiş sistemi içeren bir yöntemdir. Bu yöntem ile çeşitli ve mühendislik özellikleri içeren birçok malzeme üretmek mümkündür. Günümüzde sol-jel yaygın olarak kullanılan bir yöntem olmakla birlikte bazı avantajlara sahiptir. Yöntemin kullanımının gün geçtikçe artmasının nedenleri aşağıda verilmiştir. Bunlar;

- Sol-jel ile üretilen film tabakaları homojen yapıya sahip olması,
- Çalışma sıcaklığını düşük olması,
- Film kalınlıklarının kontrol edilebilmesi,
- Kullanılan bileşimler nispeten zararsız olması,
- Farklı geometriye sahip parçaların uygulanması,

şeklindedir [51,52].

3.2.6. Emaye kaplama yöntemi

Emaye kaplama, inorganik maddelerde oluşan karışımın metal altlık malzeme yüzeylere uygulanıp ergime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda fırınlanmasıyla elde edilmektedir. Metal yüzeylerde elde edilen kaplama camsı yapıya sahiptir. İşlem genellikle silikaya, renkli metal oksitler, kurşun oksit, boraks, soda ve potasyum hidroksit eklenmesiyle gerçekleşmektedir. Emaye kaplamaların oluşturulmasında ana madde firittir. Emaye uygulamaları sıvı ya da kuru formda ve püskürtme, daldırma, sallama gibi yöntemler ile gerçekleştirilir. Emaye kaplama uygulamaların altlık malzemeye kazandırdığı birçok avantajı mevcuttur. Bunlar;

- Kaplama yüzeyleri pürüzsüz,
- Zehirsiz yapı,
- Bakterilerin üremesine ve çoğalmasına karşı dirençli,
- Aşınmaya dayanıklı ve servis ömrü uzun,
- Korozyon ve oksidasyon direnci yüksek,
- Renk değişimi olmayan,
- pH derecesi yüksek asitlere karşı dirençli
- Dekoratif kullanımda temizlenmesi kolay,

şeklindedir [53].

3.2.7. Termal sprej yöntemi

Termal sprej yöntemi, iş parçası üzerine belirlenen kaplama bileşenlerinin ergiyik veya yarı ergimiş formda biriktirme işlemi olarak tanımlanmaktadır. Seramik, polimer, metaller ve alaşımlar gibi birçok malzeme türü kaplama bileşimi olarak kullanılmaktadır. Genellikle termal sprej yöntemi yüksek ısı girdisi olan alanlar olan havacılık, gaz türbinleri, ısı türbinleri ve petrokimya sektöründe yaygın olarak kullanılır. Hvoof, elektrikli ark sprej, alev sprej, plazma sprej ve detanasyon tabancası piyasada yaygın olarak kullanılan termal sprej yöntemleridir. Termal sprej yöntemi ile elde edilen kaplama tabakaları sıcaklık dayanımı yüksek, korozyona dirençli ve sızdırmazlığı iyi olan yapılardır.

Yüksek sıcaklıklarda kullanılan malzemelerden beklenen performans, kimyasal ve fiziksel özelliklere bağlı olarak değişmektedir. Uzun işlem sürelerinde kullanımı, daha az bakım ve onarım maliyeti için, mutlak surette kaplama ile korunması önerilmektedir. Bu kapsamda termal sprej kaplamalar gerek uygulama pratikliği gerekse malzeme seçeneği genişliği ile yüksek sıcaklık uygulamalarında yüksek performanslı kaplamaların üretimine imkan veren avantajlı bir yüzey kaplama teknolojisidir [54].

Termal sprej yöntemlerinin;

- kaplama için uygun olan parçalarda kompozisyonun bozulmadan ergitebilmesi
- altlık malzemenin yüksek sıcaklıklara çıkarılmadan işlemin yapılması,
- parçalarının ölçülerinin ve boyutlarının değişime uğramadan termal sprej

yöntemlerinin uygulanması gibi birçok avantajı mevcuttur. Dezavantajı ise görüş darlığın kısıtlı olması ve boyutu limitlerinin belirli ölçülerde olması şeklindedir [54].

3.3. Termokimyasal Yöntemler

Yüksek sıcaklıklarda altlık malzeme yüzeylerini, belirli ortam koşullarında bir veya birkaç element ile doyurulma işlemine termokimyasal difüzyon yöntemi veya termokimyasal işlem olarak adlandırılmaktadır. Alüminyumlama, nitrürleme, karbürleme, borlama, vanadyumlama gibi farklı yöntemler bu işleme örnek gösterilmektedir. Bu işlemdeki temel amaç, düşük alaşımlı veya alaşımsız malzemelerin difüzyon tekniği ile belirlenen elementler kullanarak yüzeylerini bileşimini değiştirmek veya kaplama işlemini gerçekleştirmektir. Endüstride termokimyasal prosesin temel prensiplerine bağlı olan nitrürleme ve karbürleme yaygın olarak kullanılırken vanadyumlama ve kromlama işlemi nadiren kullanılmaktadır. Termokimyasal işlemlerde, metalik (Ti,Ni,Al) veya metalik olmayan (N,C,B) kaplama malzemeleri ile altlık malzeme arasında kimyasal söz konusudur [55].

Termokimyasal difüzyon yönteminde, altlık malzeme yüzeyine difüze ettirilen elementlerin atom çaplarına bağlı olarak iki farklı yüzey modifikasyonu ortaya çıkmaktadır. Birinci durumda, atom çapı küçük olan elementi altlık malzeme yüzeyine difüze olması sonucunda arayer katı eriyik veya yüzeyde yeni bir bileşik tabaka oluşmaktadır. Bu duruma karbonitrürleme prosesinde arayer katı eriyik, nitrürleme ve borlama da ise yüzeyde yeni bileşik oluşması örnek verilebilir. İkinci durumda, İkinci durumda ise birinci duruma benzer şekilde atom çapı büyük olan elementlerin yer alan katı eriyik oluşturmasıdır. Bu duruma örnek ise kromlama ve alüminyumla işlemleri örnek verilmektedir. Tablo 3.2’de endüstride yaygın olarak kullanılan termokimyasal difüzyon işlemlerinin genel işlem parametreleri verilmektedir [56].

Termokimyasal işlemler difüze olan elementlerin oluşturduğu aktif fazın fizikokimyasal karakteristiklerine göre katı fazdan, sıvı fazdan ve gaz fazından olarak sınıflandırılması mümkündür. Termokimyasal işlemler veya difüzyonel kaplamalar çöktürülen elementin metal veya ametal olmasına göre de sınıflandırılması mümkün olmaktadır.

- Ametaller ile difüzyonel kaplamalar: Nitrürleme, karbürleme, nitrokarbürleme ve borlama
- Metaller ile difüzyonel kaplamalar: Alüminyumlama, silisyumlama, kromlama ve vanadyumlama)

Tablo 3.2. Yaygın olarak kullanılan termokimyasal işlemlere genel bakış [56].

Kullanılan Yöntem	Difüze olan element	Sertlik Değerleri (kg/mm²)	Kullanım Alanları	Çalışma Sıcaklık(°C)
Karbürleme	C	700-1000	Triboloji	850-950
Nitrürleme	N	700-1500	Triboloji	500-600
Karbonitrürleme	C+N	700-1500	Triboloji	500-900
Borlama	B	1500-2500	Triboloji ve korozyon	800-1050
Silisyumlama	Si	-----	Triboloji ve aşınma	950-1000
Alüminyumlama	Al	200-1200	Korozyon ve oksidasyon	600-1200
Kromlama	Cr	1400-2000	Aşınma ve oksidasyon	900-1100
Çinko Difüzyonu	Zn	300-400	Korozyon ve oksidasyon	400-450

3.3.1. Nitrürleme

Nitrürleme prosesi, 1900'lü yılların başından günümüze kadar gelişen teknoloji ile endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Demir esaslı malzemelerde ferrit fazında azot (N) atomun difüzyonu ile gerçekleşen termokimyasal bir işlemdir. 500°C-590°C sıcaklık aralıklarında nitrürleme işlemi ile yüzey sertleştirilmektedir. En yaygın dört tane nitrürleme yöntemi vardır.

Bunlar; gaz nitrürleme, tuz banyosunda nitrürleme, toz nitrürleme ve iyon (plazma) nitrürleme şeklindedir. Yüzeyde oluşan nitrür tabakasının özellikleri işlem zamanına ve sıcaklığına, gaz karışımına ve demir esaslı malzemelerin bileşimine bağlı olarak değişim göstermektedir [57].

Nitrüleme işlemlerini başarılı sonuç vermesi için bazı parametreler bağlı kalınması gerekmektedir. Bu parametrelerin kontrolü basit araç-gereçler ile kolaylıkla yapılmaktadır. Örnek olarak gaz nitrüleme yönteminde dikkat edilmesi gereken parametreler mevcuttur. Bunlar;

- Fırın sıcaklığını kontrolü,
- Sürecinin her aşamada kontrolün sağlanması,
- Gaz akışı kontrolü,
- Gaz aktivasyonların kontrolü,
- İşlem odasının temizliği ve bakımı

şeklindedir. Bu faktörlerin kontrolü ile nitrüleme uygulamasında mümkün mertebe oluşacak tüm engelleyici koşulların engellenmesi sağlanmaktadır [57].

Nitrüleme yapılmasında başlıca temel sebepler mevcuttur. Bunlar;

- Yüzeyde sert kaplama tabakaları elde etmek,
- Aşınmaya karşı direnç sağlamak,
- Yorulma ömrünü uzatmak,
- Korozyon özelliklerini ve direncini artırmak,
- Nitrüleme sıcaklığında oluşan ısının etkisine karşı sert ve mukavemetli tabakalar elde etmek,
- Oksidasyon direnci yüksek tabakalar elde etmek,
- Birçok farklı alanlarda kullanımın artırmak,
- Farklı tür çeliklerde kullanılması sağlamak,
- Mekaniksel özelliklerini artırmak,

şeklindedir.

Nitrüleme işlemlerin endüstride yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Motor pistonlarında, dişlilerde, araçların krank millerinde, valflerde, dönme ve eğilmeye maruz kalan tahrik dişli mekanizmalarında, eksantrik ve kam millerinde, biyel kollarında, zımba gibi kesici takımlarda ve güç iletimin gerçekleştiren tüm parçalarda kullanılmaktadır. Ayrıca plastik enjeksiyon sistemlerin kullanılan kalıpların yüzey sertleştirme işlemlerinde de kullanılmaktadır. Bu yönteminin yaygın olarak kullanılmasındaki en önemli iki faktör uygulama maliyetlerinin düşük olması ve uygulaması proseslerin basit olmasıdır. Bu iki sebepten dolayı günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte kullanımı gittikçe artmakta ve talep oluşmaktadır [58].

3.3.2. Karbürleme

Karbürleme veya sementasyon, az karbon içeriğine sahip çeliklerin (%0,1-0,25) yüzeylerine karbon elementinin difüze edilmesine dayanan termokimyasal bir işlemdir. Difüze ettirilen karbon elementi ile yüzeyde sertliği ve aşınma direnci yüksek tabakalar elde edilmektedir. Düşük sıcaklıklarda hmk yapıları ferrit fazı çok az karbon elementi çözebildiği için karbürleme işlemi genellikle ymk yapıya sahip olan ve daha fazla karbon çözebilen östenit yapısında gerçekleştirilmektedir. Östenit yapı sıcaklığında (900-950°C) ve birkaç saatte yapılan işlem neticesinde kaplama tabakalar elde edilmektedir. Çelik yüzeylerine difüze olan karbon elementi yüksek sıcaklığın etkisi ile östenit fazında rahatlıkla yayınma gösterir. Altlık malzeme yüzeylerine karbon elementini difüze ettirme işlemleri katı, sıvı ve gaz ortamlarında yapılabilir. Ana element kaynağı karbon verici ortam olarak; erimiş siyanür banyosu, hidrokarbon gazlar ve odun kömürü gibi aktivatörler kullanılmaktadır

Karbürleme işlemi maliyetlerini düşük olması ve uygulanabilirliğin kolay olması nedeniyle birçok farklı endüstri alanında kullanılmaktadır. Bunlar;

- Taşıma ve montaj işlerinde kullanılan aletlerde,
- Sürtünmeye maruz kalan parçalarda,
- Metal kalıplarda,
- Kesici takımlarda,
- Sert ve mukavemet istenen parçalarda,
- Otomotiv sektöründe

şeklindedir[59].

3.3.3. Nitrokarbürleme

Nitrokarbürleme işlemi, azot ve karbon elementlerinin eş zamanlı olarak 450-490°C sıcaklık aralıklarında düşük alaşımlı çelik yüzeylerine difüze ettirilen termokimyasal bir işlemdir. Karbonlu çeliğe uygulanmış nitrokarbürize işlem sonrası en dışta kimyasal tabaka ve merkezde ise difüzyon katmanı olarak iki farklı bölge içermektedir. Nitrokarbürleme işleminin yüzeyde aşınmaya ve korozyona karşı tabaka elde edilirken iç yapıda özelliklerinde bir değişiklik olmaz. Nitrokarbürleme işlemi düşük işlem sıcaklığı ve süresi, yüksek boyutsal kararlılık ve işlem güvenliği açısından diğer kaplama teknolojilerinde farklılık göstermektedir. Aşınma, korozyon ve oksidasyon dirençleri istenen endüstri alanlarında kullanılmaktadır [60].

3.3.4. Borlama

Borlama, bor elementinin yüksek sıcaklık ortamlarında iş parçasının yüzeyine difüze olarak borür kaplama tabakaların oluşturulduğu termokimyasal yüzey işlemidir. Borlama işleminde kullanılan banyolarında bor kaynağı olarak bor karbür ve diboran, sistem aktivatörü olarak susuz boraks veya potasyum tetrafloroborat, dolgu malzemesi olarak ise alümina (Al_2O_3) veya silika (SiO_2) kullanılmaktadır [61].

Hazırlanan kaplama banyosunda toz bileşimi ve iş parçası 600-1200°C işlem sıcaklıklarda ve 1-4 saat arasında farklılık gösteren işlem sürelerinde ısı tepkimelere maruz bırakılarak altlık malzeme yüzeylerinde FeB ve Fe_2B fazlı kaplama tabakaları oluşturulmaktadır. FeB fazı yüksek sıcaklıklarda ve sürelerde Fe_2B fazı ise nispeten düşük sıcaklıklarda yüzeyde biriktirme işlemleri gerçekleştirilmektedir[62].

Borlama işlemi; kutu borlama, pasta borlama, sıvı borlama ve gaz borlama gibi farklı borlama ortamlarında gerçekleştirilmektedir. Borlama ortamlarının seçiminde maliyet, sıcaklık, süre ve uygulanabilirlik gibi faktör etkili olmaktadır. Borlama işlemi günümüzde yaygın kullanılan bir yöntem olmakla birlikte bünyesinde avantajları ve dezavantajları barındırmaktadır.

Borlama işleminin sağladığı avantajlar şu şekildedir;

- Artan işlem sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kaplama tabakalarını kalınlığı artmaktadır.
- Çelik yüzeylerinde oluşturulan bor esaslı kaplama tabakaların aşınma ve korozyon direnci yüksektir.
- Borlama işlemi birçok farklı ortamda ve çeliklere uygulanabilir.

3.3.5. Alüminyumlama

Endüstri de en çok kullanılan malzemelerden olan çelik yüzeyleri farklı yöntemler ve metotları kullanılarak kaplanmaktadır. Bunlardan biri olan alüminyum sertlik az olmasına rağmen, Fe ile oluşturduğu intermetalikler sert yapıya sahiptir. Havacılık ve uzay endüstrisinde bazı parçalarının üzerine uygulanan alüminyum kaplamanın yüksek korozyon direnci gösterdiği görülmektedir. Alüminyumlama işlemi birçok farklı malzeme yüzeylerine uygulaması mevcut olan bir yöntemdir. Farklı malzeme yüzeylerine uygulamasının birçok farklı alanda kullanımını artırmaktadır. Alüminyumlama işlemi ve yöntemleri aşağıda bölüm 3.5'te detaylı şekilde yer verilmektedir.

3.3.6. Silisyumlama

Silisyumlama, altlık malzeme yüzeylerini silisyum elementi ile doyurulma işlemi olarak tanımlanmaktadır. Silisyumlanmış malzeme yüzeyleri, asidik ortamlarda (deniz suyu, klorik asit ve sülfürik asit) yüksek korozyon direnci ve sıcaklığı yüksek olan ortamlarda ise yüksek oksidasyon veya tufalleşme direnci göstermektedir. 700°C sıcaklıklara kadar silisit kaplı malzemeler servis ömürlerini koruyabilmektedir. Genellikle silisyumlama işlemi kimyasal buhar biriktirme ve kutu sementasyon yöntemleri ile yapılmaktadır.

Silisyumlama işlemi genellikle kimya, kağıt ve petrol endüstri alanlarında yaygın olarak kullanılan pompalar, valfler ve şaftlar kullanılmaktadır. Refrakter karakterli elementlerin kombini ile üretilen parçalar ise havacılık, yüksek sıcaklık fırınlarında ve uzay endüstrisinde tercih edilen malzeme grubudur [65].

3.3.7. Kromlama

Kromlama işlemi, metal veya alaşımını yüzeylerini belirli ortam koşullarında krom elementi ile doyurulması olarak tanımlanmaktadır. Düşük alaşımlı çeliklerini yüzeylerine yapılan kromlama işlemi ile yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon dirençleri artırılmaktadır. Çelik malzeme yüzeylerinde elde edilen krom tabakalar 800°C sıcaklığa kadar korozyon ortamlarına (deniz suyu, nitrik asit) karşı direnç göstermektedir [66].

Kromlama ile demir esaslı malzemelerin oksidasyon direncini artırmak için yaygın kullanılan bir yöntemdir. Kaplama prosesi, krom kaynağı (saf krom veya Ferro-krom), inert dolgu malzemesi (Al_2O_3 veya SiO_2) ve aktivatör (NH_4Cl) içeren bir toz karışımlarını yüksek sıcaklıklarda ve sürelerde difüzyona tabi tutulması ile gerçekleşmektedir.

Krom kaplamalar, 50 mikron tabaka kalınlıklarında yüksek aşınma direnci ve yağlama proseslerinde iyi yağ muhafaza göstermektedir. Fakat kuru ortamlarda yüksek sürtünme özellikleri gösteren yapıya sahiptirler. Yüksek sıcaklıklarda altlık malzeme yüzeylerinde oluşturdukları Cr_2O_3 yapısı ile korozyona ve oksidasyona karşı koruma sağlamaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklık uygulamalarının yoğun olduğu endüstrilerde, sürtünmenin yüksek olduğu parçalarda ve kesici takımların yaygın olarak kullanılmaktadır [67].

3.4. Termoreaktif Difüzyon Yöntemi (TRD)

Toyota difüzyon yöntemi diğer bir ismiyle Termoreaktif difüzyon(TRD) yöntemiyle ergimiş boraks maddesi içeren tuz banyolarında karbür kaplama işlemleri gerçekleştirilmektedir. Çelik içinde yer alan karbon atomu, ergimiş boraks tuz banyosundaki kuvvetli karbür yapıcı elemanlar ile işlem sıcaklığında birleşmesiyle kaplama tabakaları oluşmaktadır. İşlem sıcaklığı ve süresi, banyo bileşimi ve karbür yapıcı elementlerin miktarları kaplama tabakaların özelliklerini etkilemektedir. Çelikte bulunan alaşımların yüzdelere bağlı olarak kaplama tabakalarını kalınlıkları değişmektedir [68].

Termoreaktif difüzyon yöntemi (TRD veya TD), 1971 yılında Toyota Motor firmasından çalışan Arai ve arkadaşları tarafından ilk olarak araştırma ve geliştirme laboratuvarlarında otomotiv üretiminde kullanılan pres takımlarının yüzey sertliklerini ve aşınma özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılmıştır. TRD işleminde 1000°C sıcaklıkta ergimiş boraks tuz banyoları kullanılarak çelik yüzeylere karbür yapıcı elemanlar ilave edilerek kaplama tabakaları elde edilmektedir. Elde edilen kaplama tabakalar süreklilik arz eden, homojen, kalınlıkları 5-12 mikron arasında değişen, 3000 Hv sertliğe sahip yapılardır. TRD işlemi kullanılarak elde edilen sertlik değerleri diğer yöntemlere göre oldukça yüksektir. Tablo 3.3'te çeşitli çelik malzemelere uygulanan yüzey sertleştirme işlemlerinin sertlik değerleri verilmektedir.

TRD yöntemi ile yüksek sertlik, darbe dayanımı, korozyon direnci ve yüksek tribolojik özelliklere sahip kaplama tabakaları elde edilmektedir. Elde edilen kaplama tabakaların aşınmaya maruz kalan parçaların servis ömrünü uzatırken, yağlayıcı kullanım miktarlarının azalmasını sağlamaktadır. Bu nedenle birçok alanda Termoreaktif difüzyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır [69] Bunlar şu;

- Havacılık ve uzay sanayinden,
- Otomotiv sektöründe,
- Sertlik istenilen parçalarda,
- Etüv ve yüksek sıcaklık fırınlarında,
- Kesme takım parçalarında,
- Oksidasyon direnci istenilen parçalarda,

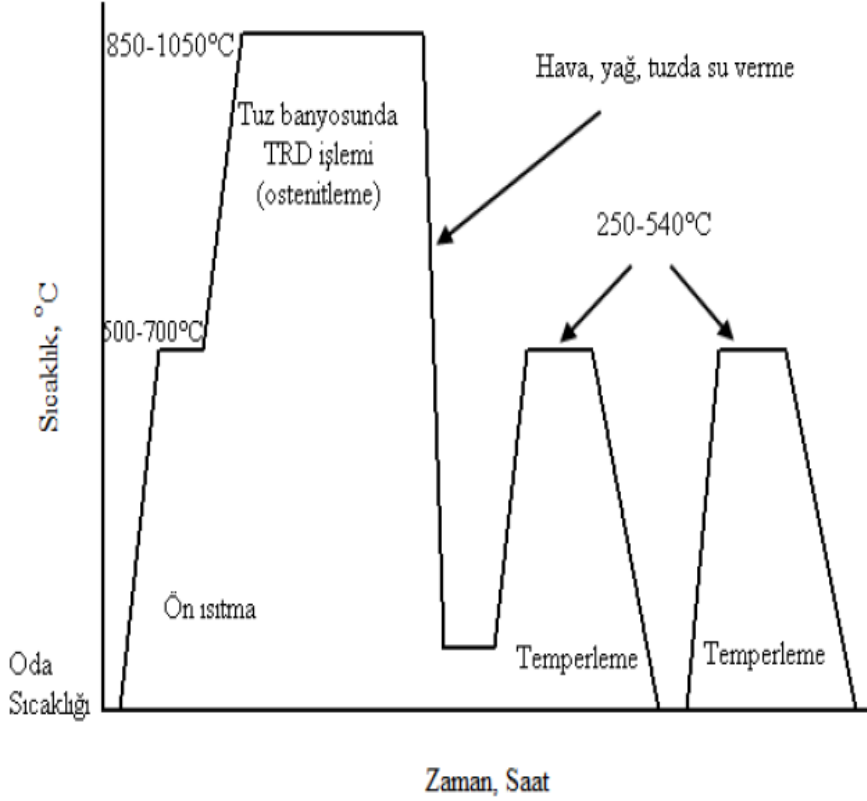
şeklindedir.

Tablo 3.3. Farklı sertleştirme yöntemlerinin sertlik değerlerinin kıyaslanması [69].

Yöntem	Çelik Malzeme	Sertlik Değeri (Hv)
Karbürleme	Yaygın kullanılan çelikler	850
Karbonitrüleme	Karbon çelikleri	950
Nitrüleme	Yüksek alaşımlı çelikler	1100
İndüksiyonla Sertleştirme	%0,4-0,5 C içeren çelikler	500-700
Borlama	Yumuşak çelikler	1500
Kromlama	Takım çelikleri	1500
TRD	Takım çelikleri	3000-4000

Termoreaktif difüzyon prosesinde etki olan birçok parametre mevcuttur. Bunlar; işlem sıcaklıkları, banyo bileşimleri, banyoda bekletilme süresi ve altlık malzemenin kimyasal kompozisyonudur. Altlık malzemede karbon miktarını yüksek oranlarda olması kaplama tabakalarını boyutunu azalmasına sebep olmaktadır. Banyo sıcaklıklarının yüksek olması daha fazla karbon atomun difüze olmasından dolayı kaplama tabakaları kalınlıkları artmaktadır. Tabaka kalınlıklarının boyutunda sıcaklık ve tutma süreleri önemli faktörlerdir. TRD yönteminin en büyük avantajı, kaplama tabakalarının altlık malzemeye metalürjik bağ ile tutunmasıdır [56].

TRD yöntemi uygulamadan önce malzemelerdeki gerilmeleri en aza indirmek için ön ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Bu işlemden sonra belirli sıcaklıklarda Termoreaktif difüzyon prosesi uygulanır. TRD prosesinde sonra hava, su ve yağ gibi farklı ortamlarda su verme işlemi yapılır. En son aşamada ise su verme işlemi sonrası temperleme işlemi parça uygulanır. Şekil 3.3'te Termoreaktif difüzyon prosesin ısı çevrimi verilmektedir [55].



Şekil 3.3. TRD prosesini ısı çevriminin şematik gösterimi [55].

3.4.1. TRD kaplama işlemleri

TRD yöntemi difüzyonun temel prensiplerini kullanan kaplama prosesidir. Altlık malzeme yüzeylerine kaplama elementlerinin difüzyonu sonucu kaplama tabakaları oluşmaktadır. Oluşan bu tabakalar ile altlık malzeme yüzeyler arasında kuvvetli bağlar mevcuttur. Difüze olan elementler katı eriyik ya da bileşikler halinde kaplama tabakasını oluşturmaktadır. Termoreaktif difüzyon işlemi, ısıya dayanıklı potaların içine toz formunda kaplama karışımı ve altlık malzemenin birlikte yerleştirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Pota içerisinde difüzyon işlemleri 600°C-1200°C sıcaklık ve 2-6 saat aralığında uygulanmaktadır. Seçilen sıcaklık ve süre parametrelerin kaplama tabakalarını kalınlığını, homojenliğini ve sürekliliğini önemli derecede etkilemektedir [70]

Termoreaktif difüzyon tekniğinde, kaplanması istenilen altlık malzeme pota içerisinde yer alan bazı toz karışımlarının içine gömülmektedir. Bu toz karışımları genellikle üç bileşenden oluşmaktadır. Bunlar,

- Altlık malzeme yüzeyine kaplanması istenilen element kaynağı (Saf metaller: Al, Ti, Nb, Si veya Ferro bileşikler: Fe-Ti, Fe-Cr, Fe-V)

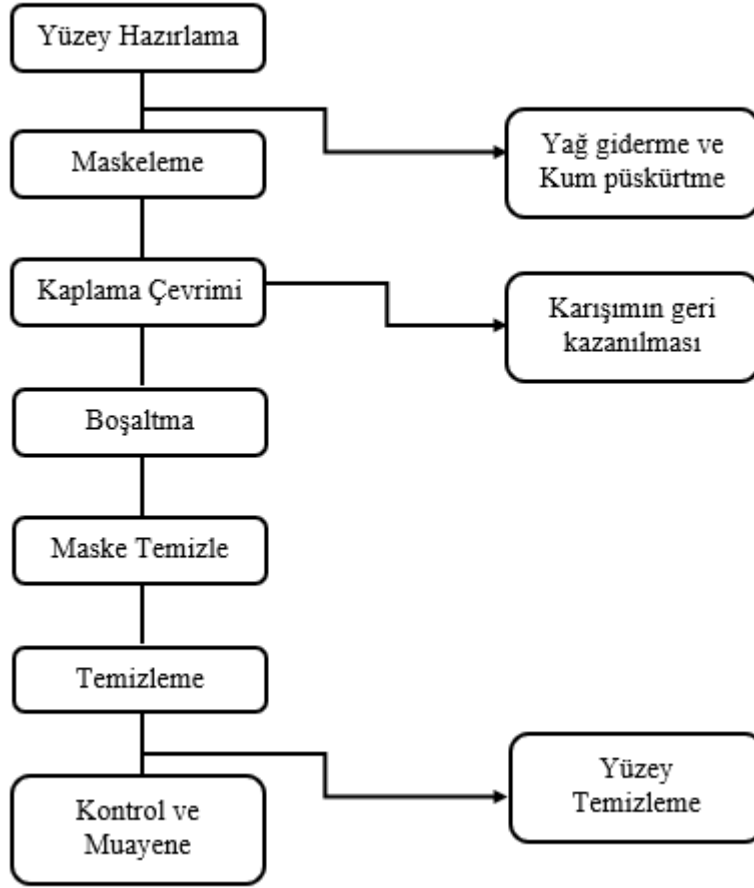
- Pota içerisinde toz karışımlarını birbiriyle etkileşimi kesmek için kullanılan inert dolgu malzemesi. (Yaygın kullanılan: Al_2O_3 veya SiO_2)
- Altlık malzeme yüzeyine kaplanacak elementin buhar fazında taşınmasını sağlayacak aktivatör. (NH_4Cl veya NaF)

şeklindedir. TRD işleminde kullanılan pota karışım örnekleri Tablo 3.4'te verilmektedir [70].

Tablo 3.4. Farklı Termokimyasal yöntemlerinin pota karışım bileşimleri [56].

Karışım	Al	Ti	Ni	Cr	Fe	Si	Al_2O_3	NH_4Cl
Alüminyumlama	10	-	11	-	14	-	63	2
Silisyumlama	-	-	-	-	-	20	78	2
Titanyumlama	-	70	-	-	-	-	15	15
Kromlama	-	-	-	70	-	-	15	15

Termoreaktif difüzyon yönteminde altlık malzemelerin fırında soğutulmasından dolayı bazı durumlarda mukavemetleri düşük olmaktadır. Bu nedenle iş parçalarının mukavemetlerini arttırmak amacıyla ısıtılma işlemine tabi tutulmaktadır. Yapılan bu ısıtılma işlemler $800^{\circ}C$ – $850^{\circ}C$ sıcaklık aralığında yapılmaktadır. Şekil 3.4'te TRD akım şeması verilmektedir.



Şekil 3.4. TRD prosesinin genel akım şemasının şematik gösterimi [71].

TRD yönteminin birçok genel avantajları mevcuttur. Bunlar,

- Pahalı donanıma ihtiyaç olmaması
- Yüzey özelliklerin etkin şekilde geliştirmesi,
- Altlık malzeme tüm yüzeylerin kaplanması,
- Teknik çeliklere uygulanabilmesi,
- Vakum, inert veya açık atmosferli fırınlarda rahat uygulanabilmesi,
- Kolay işlem prosedürleri,
- Farklı tür altlık malzemelerin kaplanabilmesi,
- Altlık malzeme yüzeylerinde kalınlıklarının yüksek olması,
- Ekonomik malzeme kullanımı,

şeklindedir [68].

3.4.2. TRD yönteminin işlem parametreleri

Termoreaktif difüzyon yöntemi, son yıllarda farklı endüstri alanlarını aşınma ve korozyon kaynaklı oluşan problemlerin çözümünde yaygın olarak kullanılan yüzey işlemidir. TRD yöntemi birçok farklı parametreden etkilenmektedir. Oluşan bazı problemlerin en uygun çözümleri birbiriyle uyumlu olan parametrelerin ayarlanması gerekmektedir.

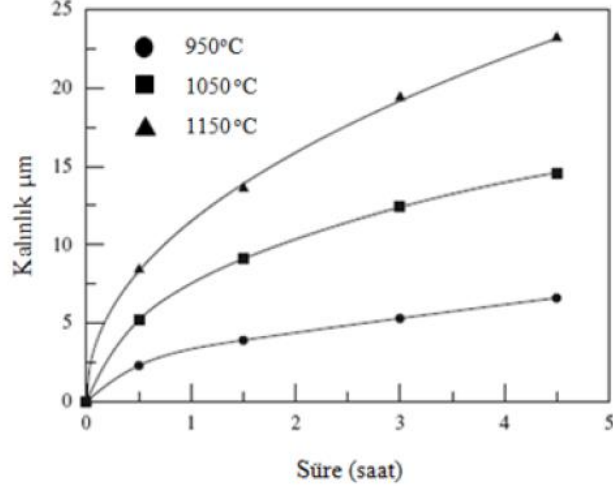
TRD yöntemin uygulamasında ve oluşacak yüzey kaplamasında birçok farklı parametre mevcuttur. Bunlar;

- İşlem sıcaklıkları ve süresi,
- Kullanılan kaynak elementlerinin türü ve kalitesi,
- Aktivatör türleri ve miktarı,
- TRD işlemi sonrası uygulanacak ısıl işlemler,
- Altlık malzemenin içeriği ve yapısı,
- İşlem potası ve numune yerleşimi,

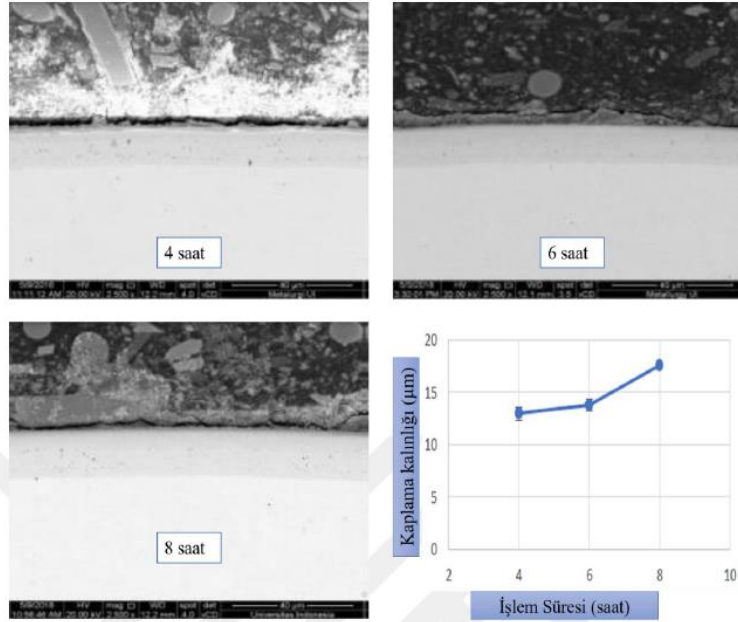
şeklindedir[72][73].

3.4.2.1. İşlem sıcaklıkları ve süresi

TRD prosesinde farklı tabakaların oluşumu ve gelişimi tamamen iş parçası ve üst tabaka arasındaki etkileşimler difüzyon işlemleri ile kontrol edilmektedir. Difüzyonel kaplamalarda genellikle kapalı bir pota içerisinde 700-2000°C arasında işlem sıcaklıklarında ve 2-10 saat aralığında işlem sürelerinde uygulaması yapılmaktadır. İşlem sıcaklıkları ve süreleri doğrudan kaplama tabakaların sertliğine ve kalınlığına etki etmektedir. (Şekil 3.5-Şekil 3.6)



Şekil 3.5. Farklı işlem sıcaklık ve sürelerinin VC kaplaması üzerinde etkisi [74].



Şekil 3.6. Farklı işlem sürelerinde tabaka kalınlıklarındaki değişimler ve mikroyapı görüntüleri [75].

3.4.2.2. Kaynak elementlerinin türü ve kalitesi

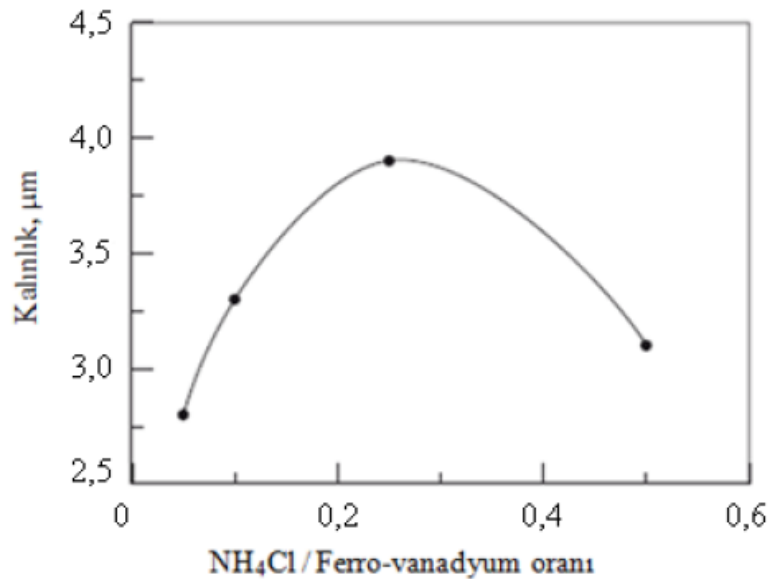
TRD proseslerinde genel olarak saf element tozları ve ferro alaşım tozları kullanılmaktadır. Saf metal tozları teknik derecelerine göre maliyetleri değişiklik göstermektedir. Safılık derecesi yüksek olan tozların kullanımı difüzyon hızına etki etmektedir. Ticari, nispeten kolay bulunan ve maliyeti düşük olan ferro alaşım tozlarının kullanımda metal tenörünün yüksek olmasına dikkat edilmesi gerekmektedir. Saf metal tozlarını kullanımı prosesin maliyetlerine olumsuz etki etmektedir. Yöntem parametrelerinin belirlenmesinde ferro alaşım tozlarının olumsuz

etkilerinden kaçınmak için saf metal tozlarının kullanımı daha avantaj sağlamaktadır [76].

Elde edilmek istenen kaplama türüne göre sisteme ferro demir-alüminyum, ferro demir-vanadyum, ferro demir-krom ve ferro demir-titanyum veya bu tozların saf halleri banyo bileşimlerine eklenerek kaplama tabakalarının özellikleri değiştirilebilir. Kaplama banyosuna eklenecek saf metal veya ferro alaşım tozlarının tane boyutu ve kararlılığı oluşacak tabakalarının özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Toz boyutlarının düşük olması sinterlemeyi kolaylaştırırken, büyük olması durumunda ise aktivatörler etkileşimi azalttığı için taşınacak element miktarında azalma görülmektedir. Kaplama banyosunda homojen, kararlı ve uygun tane boyutunda tozların seçimi uygulamada başarı oranını artırmaktadır [77].

3.4.2.3. Aktivatör türleri ve miktarı

TRD yönteminde kaplama banyosunda kullanılacak aktivatör görevi görecektir toz veya malzemelerdir. Aktivatörlerin görevi, kaplama işlemi esnasında sıcaklığın etkisiyle ferro alaşım tozları ile etkileşime girerek uçucu metalik halojenürler oluşturmaktadır. NaF, NaCl, NaBr, NaI, NH₄Cl, NH₄F ve NH₄Br gibi aktivatör görevi görecektir malzemeler mevcuttur. Proseste kullanılacak aktivatörün seçiminde, iş parçasının cinsi kısmı basınç oluşturacak ferro alaşım tozların seçimi önemli faktörlerdir. Kullanılan aktivatörün kaplama kalınlığına etki etmektedir. Şekil 3.7'de NH₄Cl miktarını tabaka kalınlığındaki oluşturduğu değişimler görülmektedir [78].



Şekil 3.7. Aktivatör miktarının kaplama kalınlığına etkisi [74].

3.4.2.4. Altlık malzeme içeriği ve yapısı

Kaplama proseslerinin uygulanacağı altlık malzemenin içeriği ve yapısı, tabakaların kalınlıklarını ve karakteristik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Altlık malzeme içeriğindeki karbon elementinin miktarının az olması ile metalik kaplamalar elde edilirken, karbon elementinin miktarının fazla olması seramik karakterli kaplamalar ortaya çıkmaktadır. Ek olarak iş parçasının içeriğindeki alaşım elementlerinin miktarına göre intermetalik esaslı kaplamalarda oluşmaktadır [79].

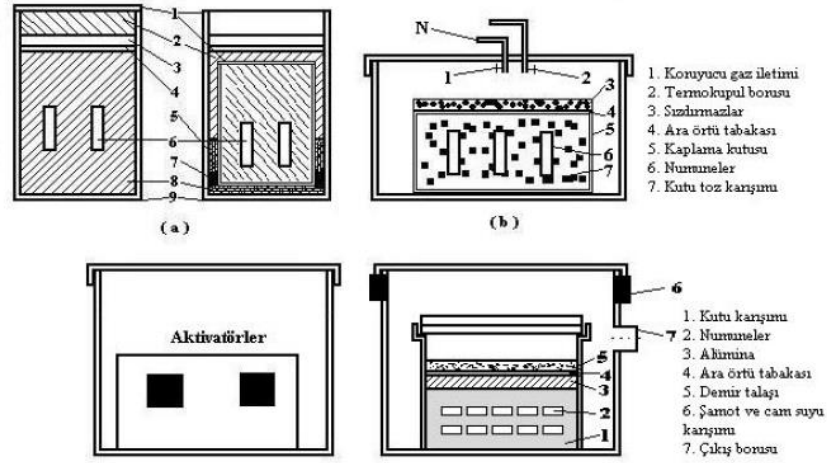
3.4.2.5. Kaplama sonrası ısı işlemlerin etkisi

Termoreaktif difüzyon prosesi sonrası havada veya fırın ortamında soğutma işlemlerini yapılan altlık malzemeni sertliğini ve aşınma mukavemetleri uygun ısı işlemler ile artırılabilir. Örneğin kesme işlemlerinde kullanılan takım çeliklerine yapılan ilave ısı işlemler ile 2500 Hv sertlik değerlerinin elde edilmesi mümkündür [80].

3.4.2.6. İşlem potası ve numune yerleşimi

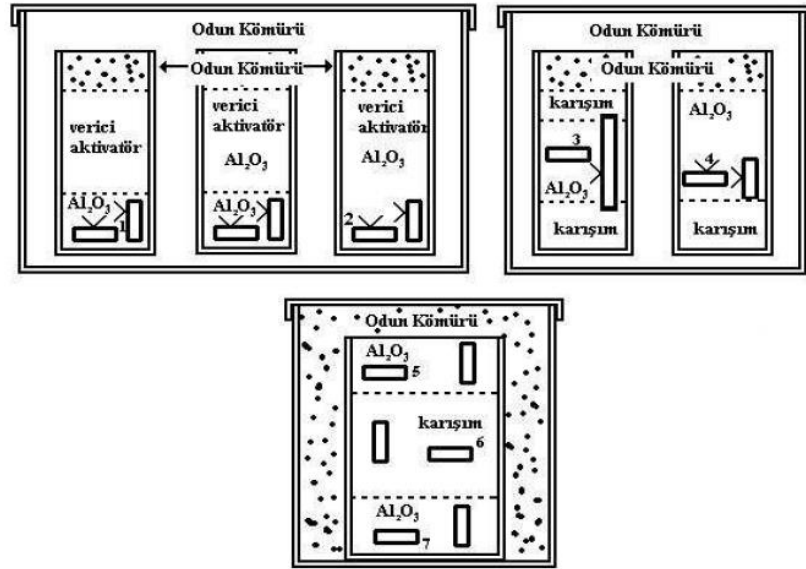
TRD kaplama prosesinde tozların yapısı ve bileşim, işlem sıcaklık ve süreleri, altlık malzemelerin bileşimi gibi prosesi etkileyen parametrelerin yanında işlemlerin gerçekleştiği potanın tasarımı ve numunelerin yerleşim pozisyonları da önemli bir parametredir. Proses bir pota içerisinde gerçekleştiği için oksijen girişinin engellenmesi ve sızdırmazlığın sağlanması gerekmektedir. Oksijen girişinin olması altlık malzemeler (genellikle çelikler) içerisindeki elementler ile reaksiyona girerek bölgesel oksit tabakaları oluşturabilmektedir. Potanın tasarımının iyi yapılması bu durumları engellemektedir.

Potanın oksijen ile bağlantısını kesmek ve sızdırmazlığının sağlanması için birçok pota tasarımları mevcuttur. Şekil 3.8’de bazı pota tasarımlarının şematik gösterimleri verilmektedir. Pota sızdırmazlığını genellikle şamot çamuru ve cam suyu ile sağlandığı için tasarımlar buna uygun olarak yapılmaktadır. Proses için uygun pota tasarımının kullanılması kaplama tabakalarını karakteristiklerine etki etmekte ve olası bölgesel oksitlenmeyi engellemektedir [40].



Şekil 3.8. TRD prosesinde kullanılan farklı tasarımları sahip potalar [40].

Pota sızdırmazlığının sağlanması için birçok tasarım geliştirilmiştir. Kaplama potasının iç içe iki kutudan oluşması ve dıştaki kutunu demir talaşı veya odun kömürü ile doldurulması başarılı pota tasarımıdır. Pota içerisinde numunenin yerleşim pozisyonu da önemli bir faktördür. Numunenin doğru yerleştirilmesi, oksijen ile etkileşimini kesmekte ve yüzeylerin homojen ve sürekliliği yüksek tabakalarının oluşmasını sağlamaktadır. Şekil 3.9’da farklı pozisyonlarda yerleştirilmiş altlık malzemeler görülmektedir [40].



Şekil 3.9. Farklı pozisyonlarda yerleştirilmiş numuneleri şematik görünümü [40].

3.4.3. TRD yönteminin avantajları

Termoreaktif difüzyon yönteminin birçok avantajı mevcuttur. Bunlar şu;

- Kolay operasyon süreçleri,
- Seçici karbür tabakaları,
- Basit donanım ve uygulama esasları,
- Maliyeti düşük parça kullanımı,
- Banyo ömürlerini yüksek olması,
- Malzeme yüzeylerinde banyo bileşiminden kalan kalıntı tozların kolay temizlenmesi,
- Açık atmosferli fırınlarda uygulanması,
- Prosesten çıkan gazların ve atıkların zehirsiz olması,
- Kalıp ömürlerine yükseltmesi,
- İşçilik maliyetlerinin ucuz olması,
- Girinti ve çukurluğu yüzey alanlarına rağmen homojen kaplama elde edilmesi,
- Daha az maliyetli kalıpların kullanarak prosesin maliyetlerinde azalma,
- Çok az yağlayıcı kullanımı ile maliyetlerin azalması,

şeklindedir [81,82].

3.4.4. TRD yönteminin uygulama alanları

Termoreaktif difüzyon yöntemi en yaygın yüksek aşınmaya maruz kalan ve kazıma problemleri olan uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Yumuşak yapılı çeliklere, yüksek hız çeliklerine, saf nikel metaline, paslanmaz çeliklerine ve demir dışı metallere yaygın olarak uygulanan bir işlemdir. Altlık malzeme kullanımında sertlik değerleri bazı prosesler ile düşmekte veya aynı kalmaktadır. Ekstrüzyon kalıplarında ve soğuk dövme kalıpları gibi yüksek basınca maruz kalan parçalarda Termoreaktif difüzyon yöntemi ile yüzeyleri sertleştirilerek servis ömrü artırılmaktadır. Tablo 3.5'te Termoreaktif difüzyon yöntemin kullanıldığı birçok uygulama alanları verilmektedir [83].

Tablo 3.5. Termoreaktif difüzyon yöntemin uygulama alanları ve kullanıldığı parçalar.

Uygulama Alanı	Uygulama Parçaları
Boru ve Tüp ürünleri	Çekme kalıpları, sıkıştırma haddeleri, frenleyici merdaneler, boş ve yardımcı merdaneler
Boru ve Tüp işleri	Bükme kalıpları, basma kalıpları, mandal genişletme çekiçleri, sıvama ve yayma kalıpları vs. Derin çekme kalıpları, bükme kalıpları, sürücüler, iticiler, şekillendirme merdaneleri, iz çekiçleri, düzeltme çekiçleri, folyo merdaneleri, kesme bıçakları, sıyırıcı yardımcı pimler ve buşingleri, pilot pimler ve diğerleri.
Saç metal şekillendirme	Bükme kalıbı, yardımcı plaka, yardımcı merdane, besleme merdanesi, sıyırma bıçağı.
Tel çekme işlemleri	Çekme kalıpları, doğrultma merdanesi, oksit kaldırıcı, merdane, besleme merdaneleri, yardımcı merdaneler ve kesme takımları
Tel üretimi	Ekstrüzyon koçları ve kalıpları, derin çekme kalıpları, yığma çekiçleri ve kalıpları, markalama çekiç ve kalıpları, hadde kalıpları, merdane kesiciler vs.
Soğuk ve ılık dövme	Preste dövme kalıpları, hadde kalıpları, yığma kalıpları, döner sıvama kalıpları, kapalı dövme kalıbı vs.
Sıcak dövme	Gravite döküm maça pimi, basınçlı döküm maça pimi, maça besleyiciler vs.
Döküm	Şekillendirme kalıbı, ekstrüzyon kalıbı, ekstrüzyon itici sonsuz vidası, torpido, silindir kolları, nozullar, giriş vs.
Kauçuk şekillendirme	Şekillendirme kalıpları, enjeksiyon vidası, kollar, silindirler, sevk ediciler, nozullar, giriş, vs.
Plastik şekillendirme	Şekillendirme kalıpları, maça çubukları, ekstrüzyon kalıpları, vida vs.
Toz kompaktlama	Şekillendirme kalıbı, pompalar, yanma nozulları, makine parçaları vs.
Cam şekillendirme	

3.5. Alüminyumlama İşlemi

Alüminyumlama, altlık malzemenin yüksek ısısal değerlere sahip olması amacıyla 900-950°C sıcaklıklara kadar kaplama yüzeylerine alüminyum elementi ile doyurma işlemi olarak tanımlanmaktadır. Alüminyumlama işlemine tabi tutulmuş iş parçalarının oksidasyona ve korozyona karşı dirençleri artırılmaktadır. Bu direnç özelliklerini sağlayan yüksek sıcaklıklarda oluşan koruyucu alümina (Al_2O_3) katmanıdır. Alüminyumlama yüksek sıcaklık ortamlarında gerçekleştirilen metalik kaplama sistemlerinde birisidir. Kaplama tabakalarını oluşturulmasında alüminyum elementinde yararlanılan özellikleri şu;

- Korozyona karşı yüksek direnç,
- Parlak metalik görünüm ve dekoratiflik,
- Genel metal özelliklerinden olan yansıtma özelliği,
- Elektriksel iletkenliğin yüksek olması,

şekildedir.

Alüminin kaplamalar, düşük aktiviteli kutularda kaplama ve yüksek aktiviteli kutularda kaplama olarak kutu aktivesi bakımından ikiye ayrılmaktadır. Düşük aktiviteli kutu prosesinde malzemede bulunan metalin dışarıya doğru difüzyonu söz konusuysen yüksek aktiviteli kutu prosesinde alüminyum elementinin altlık malzeme içerisine difüzyonu söz konusu olmaktadır.

Yüksek aktiviteli kutu kaplamada, alüminyum elementini içeriye doğru difüzyonu sonucu Ni_3Al bileşiğine sahip bir katman oluşmaktadır. Bu durumda alüminyumlama işlemi sonrası oluşan gevrek Ni_3Al fazının $NiAl$ fazına dönüşüm için ilave 800-1100°C arasında sıcaklıklarda ısıl işlem gerekmektedir. Genellikle yüksek aktiviteli kutu prosesinde üç bölge oluşmaktadır. En dış bölgede, alaşım sisteminde bulunan karbürler gibi ikinci faz partikülleri, orta bölgede çökelme içermeye $NiAl$ zonu ve en iç bölgede ise altlık malzeme ile $NiAl$ fazı arasında gerçekleşen reaksiyonların ürünleri bulunmaktadır. Düşük aktiviteli kutu prosesinde nikel dışarıya doğru difüze edilmektedir. Bu durumun sonucunda karışımından birtakım partiküller kaplama içinde bulunmaktadır [84].

Alüminit kaplamaların korozyona ve oksidasyona karşı direnç işlevi, yüksek sıcaklıklarda yüzeyde oluşan koruyucu alümina (Al_2O_3) tabakasıdır. Alüminit kaplamaların genellikle tabaka kalınlıkları 30 ila 200 mikron arasındadır ve %30 alüminyum içeriğine sahiptir. Koruyucu katmana sahip olmaları nedeniyle uzay ve havacılık sektöründe tercih edilen kaplama türüdür. Kaplama kalınlıkları süre ve sıcaklıklara bağlı olarak değişim göstermektedir. Düşük kaplama kalınlıklar iş parçalarının servis ömürlerine olumsuz etki etmektedir. Şiddetli ve asidik ortamlarda ve yüksek sıcaklıklarda ($1300^{\circ}C$) kaplama tabakaları sınırlı koruma sağlayabilir. Bu bakımdan difüzyonsuz kaplamalar ve element ilave ile modifiye edilmiş kaplamalar artan oranlarda kullanılmaktadır.

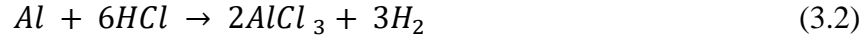
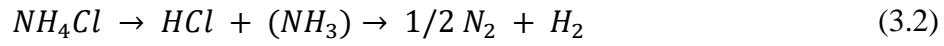
Toz bileşimleri gaz fazında doyurma da en yaygın kullanılan yöntemlerden birisi de alüminyumlama işlemidir. Oksitleyici ortamlarda veya açık atmosfer ortamında alüminyum iş parçasının ısıtılmasıyla birlikte yüzeyde yavaş yavaş ince kuvvetli ve koruyucu alümina (Al_2O_3) tabakası oluşmakta ve bu tabaka oksitlenmeye karşı direnç göstermektedir. Alüminyumlama işleminin kullanılan yöntem ve ortam koşullarına göre 0,02 ila 0,8 mm olabilmektedir. Alüminyumlama işlemini gerçekleştirmek için üç ana bileşim gereklidir. Bunlar şu;

- Ferro alaşım veya saflık derecesi yüksek alüminyum,
- Seramik karakterli faz (metalik bileşikler ile aglomerasyonunu engellemek için)
- Alüminyum kimyasal transfer etkinliğini artırmak için uçucu halit,

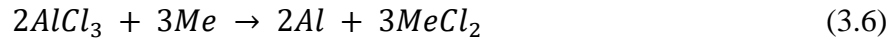
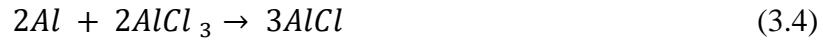
şeklindedir [84].

3.5.1. Alüminyumlama reaksiyonları

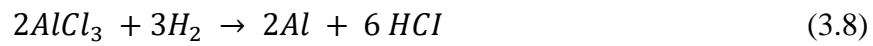
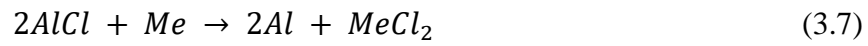
Kutu sementasyon yönteminde altlık malzemeler, potada yer alan toz bileşimlerle birlikte 6-24 saat aralığında alüminyumlama işlemine tabi tutulmaktadır. Kutu-difüzyon sisteminde çalışma sıcaklığı $1000^{\circ}C$ 'de bir dizi reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bunları sıralamak gerekirse klorür bileşiklerinin oluşumu, alüminyum sistemden ayrışması ve faz oluşumlar şeklindedir.



Klorür oluşum reaksiyonları;



Alüminyum elementinin ayrışma reaksiyonlar;



Faz oluşum reaksiyonları;



Altlık malzemesinde alüminyum konsantrasyon oranlarının farklılıkları, kaplama reaksiyonlarının gerçekleşme hızı, kaplamaların mobilitesini ve buhar malzemesini mobilitesini etkilemektedir. Kutu sementasyon yöntemi ile uygulanan alüminyumlama işlemleri 950–1050°C sıcaklıklarda ve 3-12 saat aralığında gerçekleşmektedir [84].

3.5.2. Alüminyumlama yöntemleri

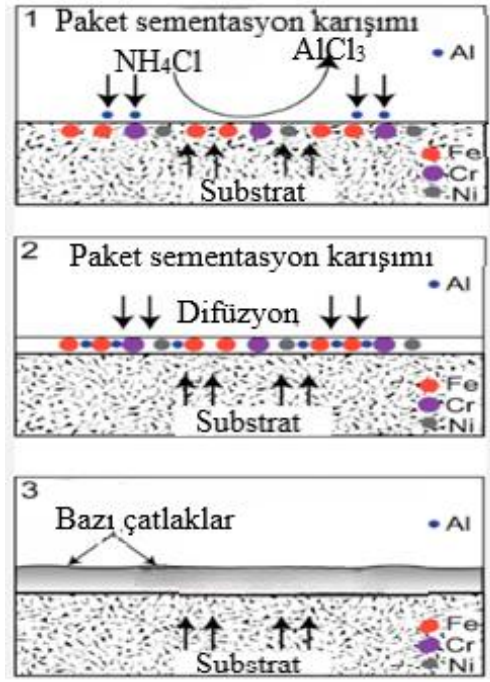
Alüminyumlama işleme tabi tutulmuş çelik malzemeler, alüminyumun dekoratif görünümü, korozyon ve oksidasyona karşı direncini, çeliğin ise mukavemet özelliklerinin birleştiği bir kompozit malzemedir. Çelik üzerine alüminyumlama işlemin yapılması 1893 yıllarında yapılmış ve ilgili patenti alınmıştır. Geçmiş yüzyılda alüminyumlama prosesinde birtakım problemlerle karşı karşıya kalınsa da günümüze kadar gelişen teknoloji ile bu problemlere çözümler bulunmaktadır. Alüminyumlama işlemi birçok farklı yöntem ile uygulanmaktadır [85]. Bunlar şu;

- Kutu sementasyon ile alüminyumlama,
- Püskürtme ile alüminyumlama,
- Vakum ortamında alüminyumlama,
- Gaz alüminyumlama prosesi,
- PVD yöntemi ile alüminyumlama,
- Elektrolitik alüminyumlama,
- Elektroforez yöntemi ile alüminyumlama
- Sıcak daldırma ile alüminyumlama

şeklindedir.

3.5.2.1. Kutu sementasyon ile alüminyumlama

Kutu sementasyon ile alüminyumlama işleminde öncelikle altlık malzeme yüzeylerindeki kalıntılarda ve yabancı maddelerden temizlenir. Altlık malzeme, ferro alaşım elementleri veya saf metal tozları ve diğer bileşenlerin yer aldığı karışım işlem potasına yerleştirilmektedir. Sinterleşmeyi önlemek için alümina (Al_2O_3) veya kil, oksidasyonu önlemek için aktivatörler (NH_4Cl veya NaF) potaya ilave edilmektedir. Şekil 3.11'de alüminyumlama işleminin altlık malzeme yüzeylerinde oluşturduğu kaplama tabakalarının şematik görünümü verilmektedir [85].

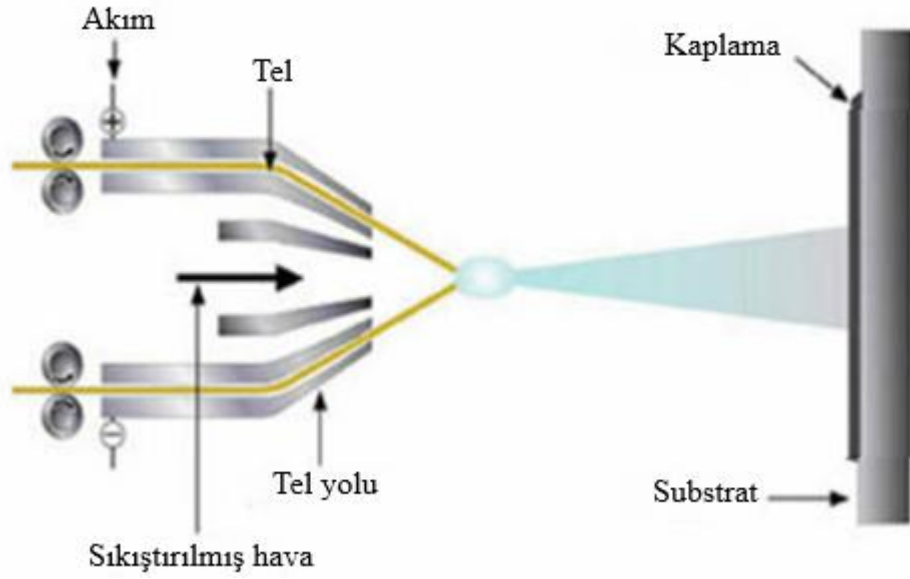


Şekil 3.10. Kutu sementasyon ile alüminyumlama işleminin şematik gösterimi [86].

Alüminyumlama işlemi yüksek sıcaklık (900-1080°C) aralıklarında gerçekleştirilmektedir. Sıcaklık ve karışım bileşimine göre 4-30 saat işlem sürelerinde ve oluşan kaplama derinliği ise 0.03 ile 1.5 mm arasında değişmektedir. Kaplamaların dış yüzeyleri yüksek oran alüminyum içeriğine (%36-65) sahip oldukları için kırılğan özelliğine sahiptir. Bu nedenle, 815-1000°C sıcaklık aralıklarında tavlama işlemi yapılmaktadır [85].

3.5.2.2. Püskürme ile alüminyumlama

Püskürtme ile alüminyumlama yöntemi, saf alüminyum ve alüminyum alaşımlarının ergitilmesi ile ergiyik formda olan bileşiklerin 2-4 atm basınç parametresinde altlık malzeme yüzeyine püskürtülmesi ile gerçekleşen bir işlemdir. Yüksek ısıdaki metal parçacıklar altlık malzeme yüzeyine hareketleri esnasında ısılarını kaybetmekte ve soğuk yüzeye çarptıklarında aniden katılaşmaktadır. Altlık malzeme ile kaplama arasında zayıf mukavemetli mekanik bağ oluşmaktadır. Bu bağın mukavemetini arttırmak için altlık malzeme işlem öncesinde bir miktar ısıtılır ve altlık malzeme yüzeylerinin kabalaştırılması tavsiye edilmektedir. Şekil 3.11’de püskürtme işleminin şematik gösterimi verilmektedir.

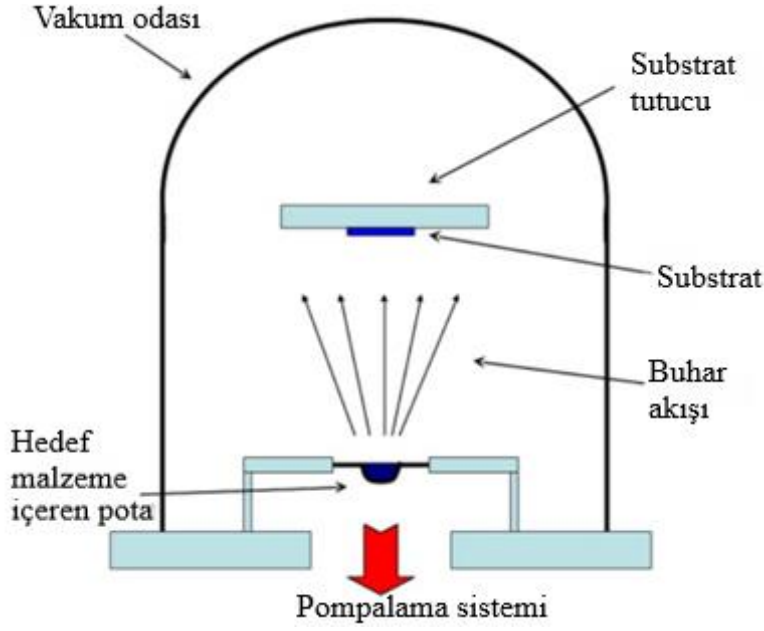


Şekil 3.11. Püskürtme işleminin şematik gösterimi [87].

Alüminyumlama işlemi sonrası kaplama tabakasının ile altlık malzeme arasındaki bağ mukavemetini ve yoğunluğunu artırmak için 950-1200°C sıcaklıklarda tavlama işlemi yapılması tavsiye edilmektedir [85].

3.5.2.3. Vakum ortamında alüminyumlama

Vakum ortamında alüminyumlama işlemi, saf alüminyum veya alaşımları bu vakum ortamında buharlaştırılıp altlık malzeme yüzeyinde biriktirme işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem ile vakum ortamından dolayı kaplama kalitesi yüksek tabakalar elde edilmektedir. Saf alüminyum veya alaşımları, buhar basıncının atmosfer basıncında yüksek olacak şekilde ısıtılmaktadır. Altlık malzeme yüzeyine alüminyum buharı ile temas ettirildiğinde, alüminyum buharı direkt olarak soğuk altlık malzeme yüzeyine yoğunlaşmaktadır. Kaplama işlemlerini gerçekleştirmek için 10^{-3} ila 10^{-5} mmHg basınç aralığında vakum odaları gerekmektedir. Alüminyum kaplamaların yüzey kalitesinin kalitesini artırmak için çok yavaş buharlaşma ve yoğunlaşma hızlarında işlemler yapılmalıdır. Alüminyum elementi 1400°C sıcaklığa ısıtmak için elektron hüzme cihazı kullanılmaktadır. Elektron tabancası ile yüksek enerji elektron demetleri alüminyuma doğru yönlendirilmektedir. Bu yöntem ile elde edilen kaplamaların kalınlıkları işlem sürelerine bağlı olarak 0.08 ila 2.5 mikron arasında değişiklik göstermektedir. Şekil 3.12’de metal parçaların vakum ortamlarda yapılan kaplama işlemlerini şematik görünümü verilmektedir.



Şekil 3.12. Metal yüzeylerine vakum ortamında yapılan kaplama işlemlerini şematik gösterimi [88].

Alüminyumlama işleminde önce altlık malzeme ile kaplama arasındaki bağları mukavemetini ve tabakaların kalitelerini artırmak için iş parçaları öncesinde 175-375°C sıcaklık aralıklarında ön ısıtmaya tabi tutulması gerekmektedir. Altlık malzeme yüzeylerinin ayrıca işlem öncesinde kalıntılardan arındırılma işlemleri titizlikle yapılmalıdır. Yüzeyde herhangi bir film tabakasının veya kalıntıların kalmaması bağ mukavemeti açısından önemlidir. Bu hususlara dikkat edilmesiyle yüksek kaliteye sahip kaplamalar elde edilir ve kritik parçalarda bu yöntemin kullanımı artmaktadır [85].

3.5.2.4. Gaz alüminyumlama prosesi

Gaz alüminyumlama yönteminde, altlık malzeme yüzeylerine amonyum klorür (NH_4Cl) gaz fazının bulunduğu ortamda alüminyumlama işlemi yapılmaktadır. Alüminyumlama işlemleri, %45 alüminyum, %45 alüminyum oksit ve %10 amonyum klorür karışımının içeren bir retortta gerçekleşmektedir. Karışım bileşimi 600°C sıcaklığına çıkarılır ve kaplanacak iş parçaları retortun diğer ucuna yerleştirilir ve 900-1000°C sıcaklıklara ısıtılır. Elde edilene nano boyutundaki alüminyum elementi altlık malzeme içerisinde difüze olur ve ince film tabakası oluşturur. Uygulama zorlukları, kompleksliği ve enerji tüketiminin fazla olması nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılmamaktadır [85].

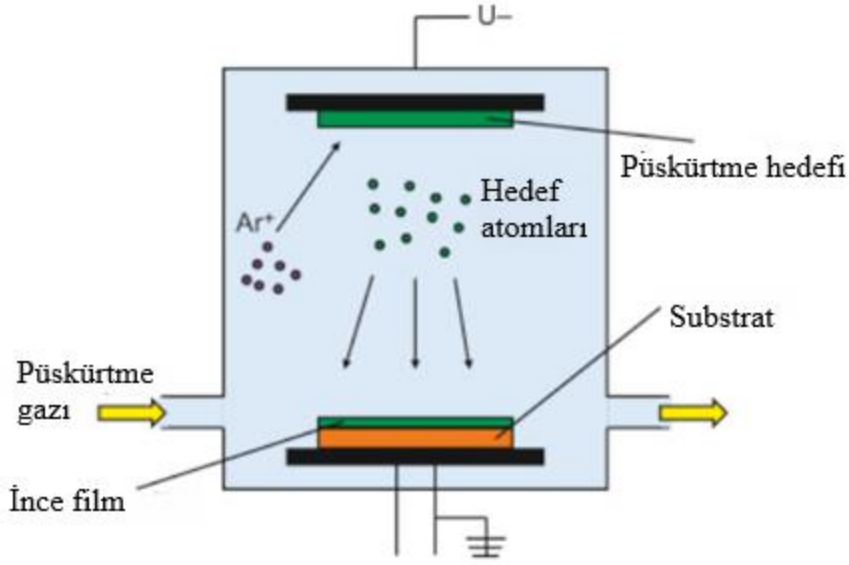
3.5.2.5. PVD yöntemi ile alüminyumlama

PVD, havacılık ve uzay endüstrisinde kullanılan iniş takımlarının korunmasında ve çelik konstrüksiyon bağlantı elemanlarında galvanik etkiyi azaltmak için yapılan kaplamalarda kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre birkaç avantajı mevcuttur. Bunlar şu;

- Alüminyumlama sonucu elde edilen kaplama tabakaları ile altlık malzeme arasındaki bağlanma oranı yüksektir,
- Alüminyum tabakasının altlık malzemelerin mekaniksel özelliklerini değiştirmez,
- İşlem süreleri ve sıcaklığının kontrol edilmesi ile istenilen kalınlıklarda ve hassas kaplamalar elde edilebilir,
- Proses gerçekleşme esnasında herhangi bir zehirleyici ve toksit madde oluşturmaz,
- PVD yöntemi ile oluşturulan kaplama tabakaları homojen ve süreklilik arz etmektedir.

şeklindedir.

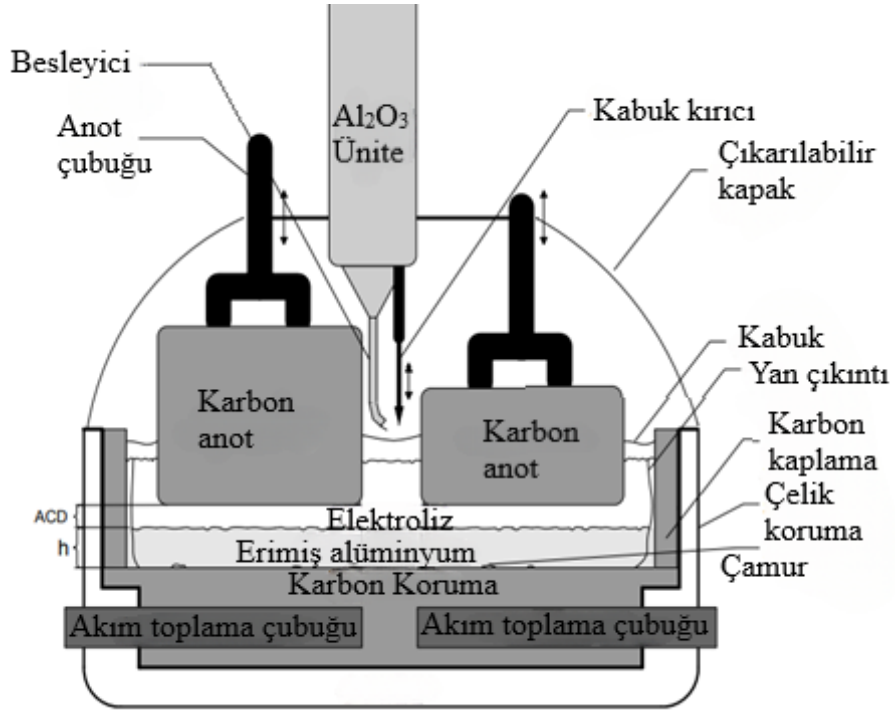
Bu avantajlarından dolayı fiziksel buhar biriktirme işlemi birçok endüstri alanında yaygın olarak kullanılmakta ve özellikle kadmiyum kaplamaların yerine kullanımı tercih edilmektedir. PVD yönteminde altlık malzeme ile buhar kaynağı arasındaki negatif potansiyel değerinin yüksek olması kaplama tabakalarının yoğunluklarını, homojenliğini ve kalitesinin etkilemektedir. Vakum sisteminde inert gazlar (Ar veya N) kullanılır ve yüksek basınçlarda iyonlaştırılmaktadır. Pozitif yüklere sahip iyonlar, negatif yüklü altlık malzeme tarafında çekilir ve bu iyonların bombardımanı sonucunda son temizleme işlemi gerçekleştirilmektedir. Kalıntılardan arındırılmış ve temizlenmiş yüzeylerde daha iyi yapışma sağlanmaktadır. Temizleme işlemi sonrası alüminyum iyonize olarak iş parçasına hızla hareket etmektedir. Bu sayede yoğunluğu yüksek ve homojen kaplama tabakaları elde edilmektedir. Şekil 3.13'te PVD yönteminin genel proses şemasının şematik gösterimi verilmektedir [85].



Şekil 3.13. Fiziksel buhar biriktirme işleminin (PVD) şematik gösterimi [89].

3.5.2.6. Elektrolitik alüminyumlama

Elektrolitik kaplama prosesinde, ergimiş alüminyum klorür tuzları ve alkali metallerin klorürlerinden oluşan karışımı içeren ergimiş elektrolitte veya inorganik elektrolitte işlemler gerçekleştirilmektedir. Elektrolit bileşimi %80 $AlCl_3$ ve %20 $NaCl$ oranına sahip tuzlardan oluşabilir ve bu bileşim oranında işlemler gerçekleştirilirse $175^{\circ}C$ 'de $1.6 A/dm^2$ akım yoğunluğu parametrelerinde çalışılması gerekmektedir. $AlCl_3$ ve $NaCl$ moleküler oranı 3:2 alınır ve bu bileşim ortamında işlemler gerçekleştirilirse $160-200^{\circ}C$ sıcaklık ve $1 A/dm^2$ akım yoğunluğu çalışma parametreleri kullanılmalıdır. İşlem öncesi kaplanacak parçaların yüzeyleri temiz, yağdan arındırılmış ve hidroklorik asit (HCl) çözeltisinde dekape edilmesi gerekmektedir. Kaplama oluşturulma hızları oldukça yavaş olup $1.94 A/dm^2$ akım yoğunluğunda, $0.3 g/A.saat$ değerlerinde işlemler gerçekleştirilmektedir. Bu değerler ile 30 dakika içerisinde $0,01 mm$ kaplama kalınlığı elde edilmektedir. Kaplama proseslerinde uzman olan bilim insanları $800^{\circ}C$ sıcaklıklarda ilave tavlama işlemi ile homojen ve sürekliliği yüksek kaplamaların elde edilebileceğini savunmaktadır. Ancak çeliklerde yapılan tavlama işlemi alüminyum elementinin altlık malzeme yüzeyine difüze olması ile kırılgan intermetalik bileşikler oluşmaktadır. Düşük sıcaklıklarda yapılan galvanik kaplamanın avantajı kaplama içeriğinde kırılgan fazların olmamasıdır. Şekil 3.14'te alüminyum elektrolitik hücresi verilmektedir.



Şekil 3.14. Alüminyum elektrolitik hücresinin şematik çizimi[90].

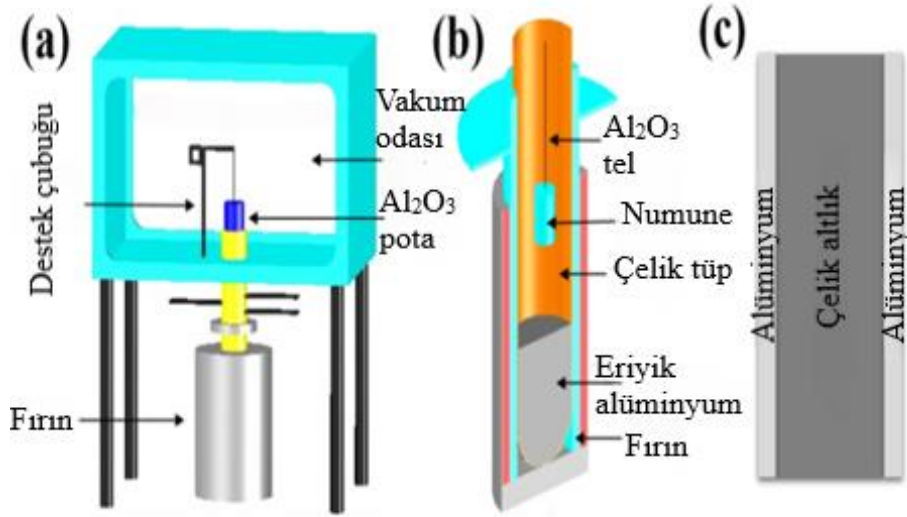
Elektrolitik alüminyumlama prosesi; homojenliği yüksek kaplamaların elde edilmesi, korozyon ve oksidasyon direnci iyi kaplamaların elde edilmesi, ekonomik olması ve kolay uygulanabilirliği gibi avantajları ile endüstride tercih edilen bir yöntemdir [85].

3.5.2.7. Elektroforez yöntemi ile alüminyumlama

Alüminyum kaplama yöntemlerinde biri de alkol içerisinde bulunan küresel alüminyum parçacıklarını toz formunda altlık malzeme yüzeyine çöktürülmesidir. Yüzeye çöktürülen toz tabakası, en az %7 redüksiyonla haddelenir ve sonrasında 500°C sıcaklıkta yavaş ısıtma hızlarında sinterlenir ve altlık malzeme yüzeyine kaplanması sağlanır[85]. Al₂O₃ Besleme

3.5.2.8. Sıcak daldırma ile alüminyumlama

Sıcak daldırma işlemi, yüzeyi kalıntılardan arındırılmış altlık malzemelerin sıvı alüminyum veya alüminyum alaşımı içere banyolara daldırılması ve belirlenen sürelerde bekletilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Altlık malzeme yüzeyleri alüminyum banyosu çözülür ve alüminyumla reaksiyona girerek intermetalik alaşımlarını oluşturur. Reaksiyon ve difüzyon hızlı gerçekleşir, 1-15 dakika içerisinde 0.02-0.010 mm kalınlığında alaşım tabakası elde edilmektedir.



Şekil 3.15. Sıcak daldırma yönteminin a) önden kesit, b)enine kesit ve c) kaplanmış numunenin şematik gösterimi[91].

Sıcak daldırma ile alüminyumlama yönteminin temel avantajları; prosesin uygulaması hızlı olması, nispeten düşük sıcaklıklarda (600-800°C) çalışılması ve basit donanıma sahip olmasıdır. Sürekli olarak kaplanmış bant üretimi söz konusu olduğunda en ekonomik yöntemlerden biri sıcak daldırma yöntemidir [85].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Bu çalışmadaki temel amaç, Termoreaktif difüzyon yöntemiyle saf nikel altlık malzeme üzerinde sert, korozyon ve oksidasyon direnci yüksek nikel alüminit esaslı kaplama tabakaları elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesidir. Bu amaçla saf nikel yüzeylerinde oluşturulacak nikel alüminit tabakalarının kaplama morfolojisinin, kaplama kalınlıklarının ve karakterinin sertlik, korozyon ve oksidasyon özelliklerine etkisini incelemektir.

Bu çalışmada kaplama sonrası elde edilen yüzeylerin; morfolojileri, kalınlıkları, sertlik özellikleri, korozyon ve oksidasyon dirençleri farklı testler yapılarak incelenmiştir. Karakterizasyon işlemleri için optik mikroskop, vickers sertlik cihazı, korozyon test ünitesi, oksidasyon fırını, XRD cihazı ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazları kullanılmıştır.

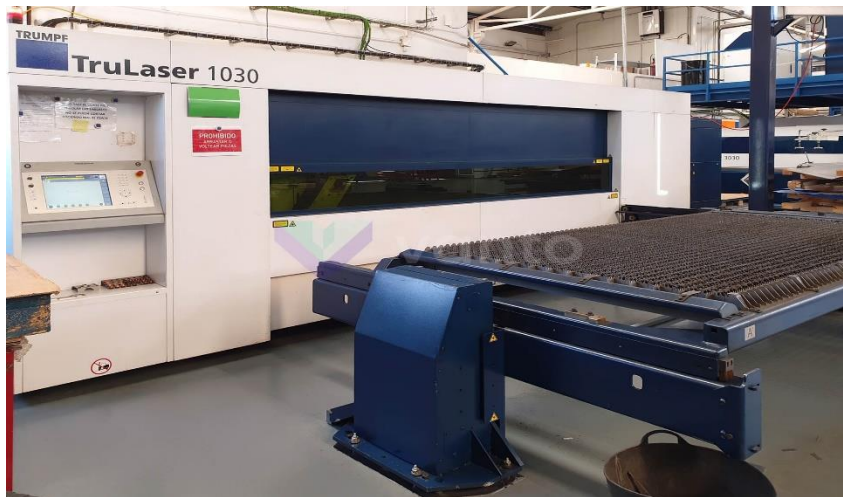
Çalışmanın ilk aşamasında uygun boyutlarda kesilerek metalografik olarak hazırlanan nikel numunelere; alüminyum tozu, naftalin ve alüminadan oluşan kaplama banyosunda Termoreaktif difüzyon yöntemi ile farklı sıcaklık ve sürelerde alüminyumlama işlemi uygulanmıştır. İşlem sonrası numuneler zımparalama ve parlatma işlemi sonrası metalografik olarak hazırlanmış ve nikel alüminit esaslı tabakaların mikroyapı görüntüleri, sertlikleri ve tabaka kalınlıkları ölçümleri yapılmıştır. Metalografik olarak hazırlanan numuneler taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılarak mikroyapı görüntülenmesi, map haritalanması ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Nikel alüminit tabakasının içerdiği fazları belirlemek için kaplanan yüzeylerden x-ışınları difraksiyon paternleri alınarak faz analizleri yapılmıştır. Farklı sıcaklık ve sürelerde kaplama işlemi uygulanmış numuneler korozyon testlerine tabi tutulmuştur. Korozyon testlerinde ortam olarak %3,5'lük NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Korozyon testleri sonucunda tafel ve nyquist eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen tafel eğrilerinden yararlanılarak korozyon akımı (I_{kor}), korozyon hızı ve E_{kor} değerleri elde edilmiştir. Korozyon sonrası yüzeylerin mikroyapı

görüntüleri ve elementel analizleri taramalı elektron mikroskop (SEM) cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Oksidasyon deneyleri 800 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle alüminyumlama yapılmış numunelere uygulanmıştır. Oksidasyon işlemleri 850°C, 950°C ve 1050°C sıcaklıklarda ve 2-4-6-8-12-24-48-72-96 saat süreler ile yapılmıştır. Oksidasyon işlemleri sonrası oksitlenen yüzeylerin mikroyapı görüntüleri, elementel ve faz analizlerin yapılmıştır. Oksidasyon deneyleri sonucunda gerekli kinetik çalışmalar yapılarak aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

4.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması

Bu çalışmada altlık malzeme olarak saf nikel kullanılmıştır. Altlık malzeme 40×20×7 cm boyutlarında plaka olarak temin edilmiştir. Altlık malzemenin hassas boyutlarda ve yüksek doğruluk ile kesim yapılabilmesi için lazer kesim ile işlem yapılmıştır. Lazer kesim diğer kesim yöntemlerine göre pürüzsüz ve temiz kesim yapması sebebiyle sektörde yaygın kullanılan bir kesim yöntemidir.

Lazer kesim çalışma prensibi termal olarak ayrılma prosesi olarak adlandırılmaktadır. Malzeme yüzeyine gönderilen lazer ışınları malzemeyi belirli sıcaklığa kadar ısıtır ve kesim süreci malzeme iç yapısına lazer ışınları işlediğinde başlamaktadır. Lazer makinasına uyumlu paket programlarla belirlenen ölçülerde geometrik şekiller girilir ve malzemeden ayrılma süreci gerçekleşmektedir [92]. Şekil 4.1’de saf nikel parçaların kesiminde kullanılan lazer kesim makinası görülmektedir.

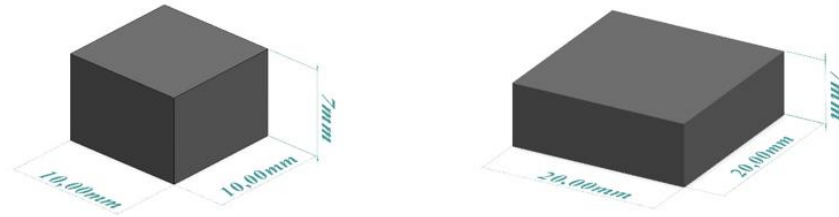


Şekil 4.1. Trulaser 1030 marka lazer kesim makinası.

Lazer kesim titanyum, nikel, çelikler, alüminyum alaşımlarının ve plastik, cam, kompozit gibi metalik olmayan malzemelerin kesiminde endüstri de yaygın olarak

kullanılan bir yöntemdir. Lazer kesimde lazer ışının potansiyel gücü, kesme hızı ve basınç gibi parametreler hassas ve doğruluğu yüksek kesim yapmak için önemli faktörlerdir [92].

Şekil 4.2’de deneylerde kullanılan numunelerin Solidworks paket programı kullanılarak üç boyutlu çizimleri görülmektedir. Numuneler mikroyapı incelemeleri, sertlik ölçümleri ve oksidasyon deneyleri için 10×10×7 mm, faz analizleri ve korozyon deneyleri için 20×20×7 mm boyutlarında lazerle kesilerek hazırlanmıştır. Şekil 4.2’de üç boyutlu çizimleri görülen altlık malzeme olan saf nikel numune yüzeyleri kaplamaya hazır hale getirmek ve yüzey pürüzlülüğünü gidermek için zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. İşlem metalografik tekniklere uygun olarak 60, 120, 240, 400, 800 ve 1200 gridlik zımpara kağıtları kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların yüzeye daha iyi tutunması, düzgün ve homojen tabakalar elde edilmesi amacıyla 0,3 µm boyutunda Al₂O₃ solüsyonla parlatma işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 4.2. Deneylerde kullanılan numune boyutları.

4.3. Deneyde Kullanılan Cihazlar

4.3.1. Kaplama fırını

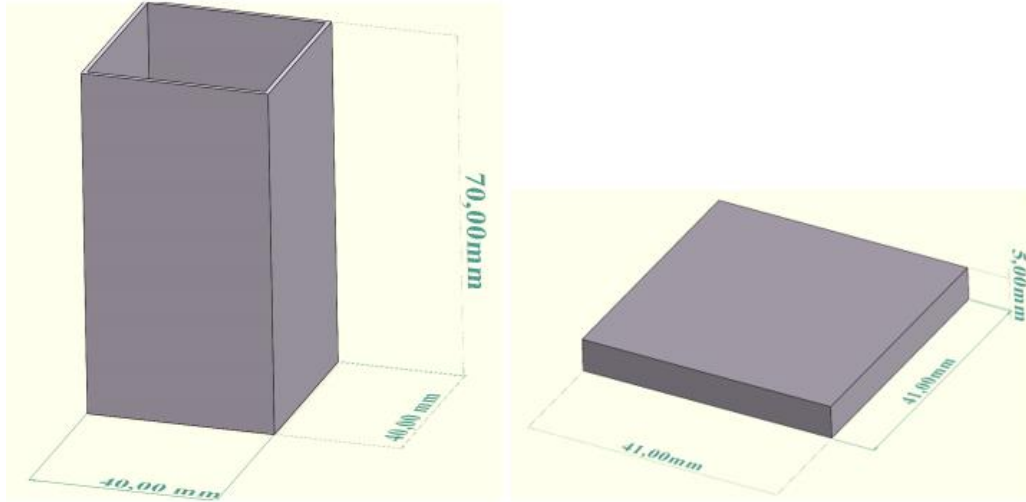
Termoreaktif difüzyon tekniğinde genellikle gaz çıkışından dolayı atmosfere açık fırınlar kullanılmaktadır. Çalışmanın kaplama işlemlerinde Protherm Furnaces firmasının atmosfere açık plf serisi fırın kullanılmıştır. Plf serisini fırınlar 1250°C kadar ısıtma kapasitesine sahip önden yüklemeli kolay kullanım sunan bir fırın tipidir. Kaplama işlemleri tuğla ve fiber yalıtım elemanlarının kullanıldığı ve ±1°C hassasiyetle çalışan elektrik dirençli fırında gerçekleşmiştir. Şekil 4.3’te kaplama proseslerin yapıldığı fırının görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.3. Kaplama işlemlerinin gerçekleştiği açık atmosferli fırın.

4.3.2. Kaplama potası

Kaplama işlemlerinde 40×40×70 mm ölçülerine sahip olan ve profil şeklindeki çelik malzemelerden hazırlanan potalar kullanılmıştır. Çelik profil, yüksek sıcaklığa dayanımı ve ısı iletkenliği yüksek olması sebebiyle kaplama potası olarak kullanılmıştır. Şekil 4.4'te potanın teknik resim çizimleri görülmektedir. Potaların hazırlanmasında Solidworks paket programı ile uyumlu şerit testere makinası kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Solidworks programı ile üç boyutlu çizimleri yapılan potanın şematik görünümü.

4.4. Kaplama İşlemleri

Yukardaki bölümlerde belirtilen boyutlarda kesilen ve metalografik olarak hazırlanan nikel altlık numuneler üzerinde TRD yöntemiyle gerçekleştirilen kaplama işlemlerinde kullanılan toz karışımları dört ana bileşene ayrılmaktadır;

- Kaplamayı oluşturacak element kaynağı (Ör: Al tozu),
- Kaplama karışımında bulunan tozların birbirleriyle olan etkileşimin engellemek için inert dolgu malzemesi (Al_2O_3 veya SiO_2)
- Alüminyum tozunu yüzeye taşıyacak aktivatör malzemesi (NH_4Cl) ve
- Pota içerisine oksijen girişini engellemek amacıyla naftalin.

Kullanılan alüminyumlama kaplama banyosunda bulunan hammaddeler; %98 saflıkta alüminyum tozu (Al), alümina (Al_2O_3), Naftalin ve Amonyum klorür (NH_4Cl) olup tozların görüntüleri Şekil 4.5'te görülmektedir. Kaplama işlemlerinde kullanılan ana element kaynağı olan alüminyum tozu 75 mesh elek altı, alümina ise $-150 \mu m$ tane boyutunda temin edilmiştir.

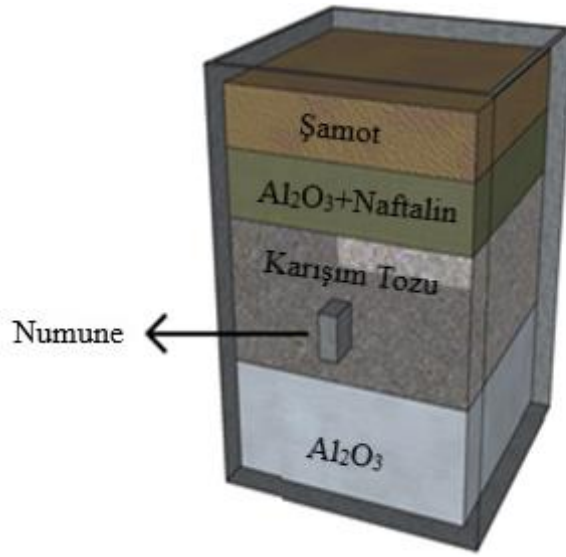


Şekil 4.5. Kaplama prosesinde kullanılan toz hammaddeler.

Kaplama ortamı için alüminyum tozu, alümina, naftalin ve amonyum klorür toz hammaddeleri belirlenen oranlarda hesaplanarak tartımları hassas terazi kullanılarak yapılmıştır. Tartımları yapılan hammaddeler plastik bir kap içerisinde homojen hale gelene kadar karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Kaplama prosesinde kullanılacak olan toz hammaddeler, hazırlanan banyo bileşimi ve numuneler öncesinde temizliği yapılan potaya belirli sırayla yerleştirilmiştir. Toz

formundaki hammaddelerin metal kutu içerisine yerleşimi uygun adımlar dikkate alınarak yapılmıştır. Bu adımlar, tozların kaplama prosesindeki görevleri neticesinde belirlenmiştir. Dikkate alınan hususlar nihayetinde metal kutu içerisine tabandan üst yüzeye doğru sırasıyla; Alümina tozu, hazırlanan homojen karışımı yarısı, biriken katmanlara cımbız yardımıyla gömülen numune, hazırlanan homojen karışımın geri kalan yarısı ve önceden hazırlanması gereken şamotun üst katmana sıvanmasıyla katman hazırlığı tamamlanmıştır. Şekil 4.6’da toz hammaddeler, kaplama karışım tozu , numune ve şamotun pota içerisinde yerleşim düzeni görülmektedir.



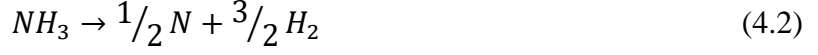
Şekil 4.6. Kaplama bileşenleri ve pota içerisindeki düzeni.

Fırında gerçekleşecek kaplama prosesi esnasında gaz çıkışı meydana gelmesinden dolayı sıvanan şamotun yüzeyine bir iğne veya ince tel yardımıyla delikler açılmıştır. Ardından metal kutunun kapağının kapatılmasıyla birlikte kutunun fırına girmek için hazır hale getirilmiştir.

Metalografik olarak hazırlanmış nikel numune yüzeylerine uygulanan kaplama işlemleri 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda, 2, 4 ve 6 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir. Her sıcaklık ve süre için banyo bileşimleri tekrar hazırlanarak kaplama prosesi uygulanmıştır. Kaplama işlemleri sonrasında fırından çıkarılan potalar oda sıcaklığına getirildikten sonra numuneler çıkarılmış ve banyo kalıntılarından temizlemek amacıyla ultrasonik banyoda bekletilerek kurutulmuştur.

Kaplama işlemleri sırasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar;

Amonyum klorürün ayrışma reaksiyonları:



Klorür oluşum reaksiyonu:



Alüminyumun ayrışma reaksiyonu:



Faz oluşum reaksiyonu:



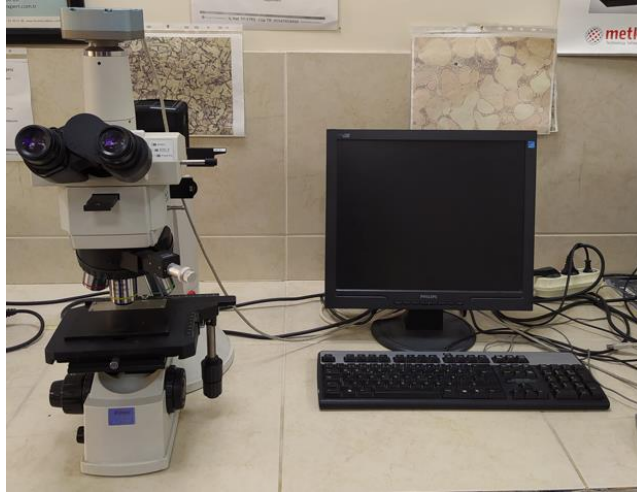
şeklindedir.

4.5. Mikroyapı İncelemeleri

4.5.1. Optik mikroskop

Farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numuneler metalografik incelemelerinin yapılabilmesi için 25 bar basınç ve 150°C işlem parametreleri kullanılarak bakalite alınmıştır. Daha sonra numuneler 120, 240, 400, 600, 800 ve 1200 gridlik zımpara kademelerinden geçirilerek 0,3 µm boyutunda alümina solüsyonu ile parlatma işlemine tabi tutulmak suretiyle metalografik olarak hazırlanmıştır. Daha sonra yüzeyler 10 gr amonyum persülfat ve 100 ml su bileşiminden oluşan dağlama çözeltisi ile dağlanarak mikroyapıları ve tane sınırları ortaya çıkarılmıştır. Optik mikroskop incelemelerinde Nikon LV150N marka mikroskop kullanılmıştır. Kaplama kalınlıkları

optik mikroskop bünyesinde bulunan paket program ile mikrometre yardımıyla ölçümler yapılmıştır. Şekil 4.7’de nikel alüminit kaplama tabakaların mikroyapı görüntülerin alınması ve kalınlıklarının ölçümünde kullanılan optik mikroskop cihazını görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.7. Nikon LV150N markasına ait optik mikroskop görüntüsü.

4.5.2. Taramalı elektron mikroskobu ve elementel analiz

Termoreaktif difüzyon tekniği ile oluşturulan nikel alüminit kaplama tabakalarının daha detaylı ve büyük büyütmelerde mikroyapı incelemeleri için JEOL JSM – 6060 markasına ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Kaplama ve altlık malzemedeki element analizlerinde SEM cihazına entegre edilmiş Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) yardımıyla analizler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tüm kaplama şartlarında yüzeyde oluşan tabakaların MAP analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.8. JEOL JSM – 6060 marka taramalı elektron mikroskop görüntüsü.

4.6. X-Işınları Difraksiyon Analizi

X-ışınları difraksiyon analizi (XRD), kaplama tabakasında bulunan her bir kristal fazın kendine ait atomik dizilimlerine bağlı olarak karakteristik düzlem içerisinde kırılmasına dayanan fazların saptanmasında kullanılan bir analizdir. X-ışınlar difraksiyon analizinde Cu veya Co gibi hedef elementten elde edilen foton demeti analiz edilecek malzeme üzerine gönderilerek faz analizi yapılmaktadır. Hedef elementten gönderilen foton demeti malzeme üzerinde kristal kafeslerinde difraksiyona uğrayarak kendine özgü difraksiyon paternleri oluşmaktadır.

Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen kaplama işlemleri sonucu elde edilen yüzeylerde bulunan mevcut fazların tespitinde Şekil 4.7’de görülen Panalytical Empryan serisi XRD cihazı kullanılmış olup gönderilen ışın CuK_α ($\lambda = 1,5408\text{\AA}$) dalga boyuna sahiptir. Elde edilen difraksiyon paternlerinin analizinde MDI-JADE 6 ve X’Pert High Score Plus paket programı kullanılarak fazların tespiti yapılmıştır.

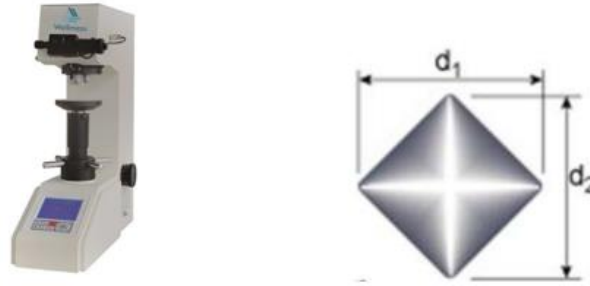


Şekil 4.9. Panalytical marka x-ışınları difraksiyon analiz cihazı.

4.7. Sertlik Ölçümleri

Sertlik en genel anlamda malzemelerin plastik deformasyona karşı gösterdiği mukavemet olarak tanımlanabilir. Endüstri de yaygın olarak üç tür sertlik testi uygulaması mevcuttur. Bunlar; Rockwell, Brinell, Vickers sertlik ölçüm yöntemidir.

Çalışmada mikron boyuttaki kaplamalarda yaygın olarak kullanılan Vickers mikrosertlik yöntemi kullanılmıştır. Vickers mikrosertlik ölçüm yöntemi, malzemenin yüzeyinde belirli bir yük uygulanarak piramit şeklinde iz oluşturulması ve izin köşegen uzunluklarının ölçülerek sertlik değerlerinin bulunmasıdır. Şekil 4.8’de sertlik deneylerinde kullanılan Leica marka vickers sertlik cihazı görülmektedir. Çalışmada 15 gr yükte kaplama yüzeyinden altlık malzemeye doğru sıra sertlik değerleri alınarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.10. Leica marka sertlik ölçüm cihazı ve iz görüntüsü.

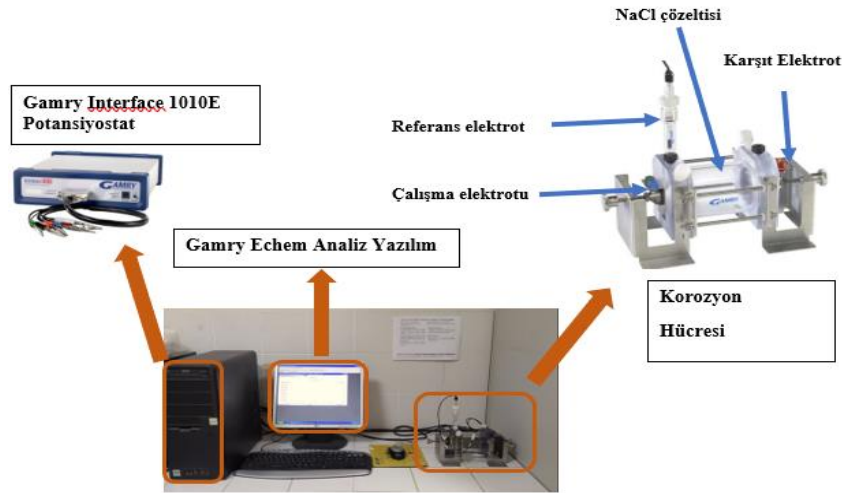
4.8. Korozyon Testleri

Korozyon en genel tanımıyla metal malzemelerin bulunduğu ortam koşullarında ortam ile malzeme arasında kimyasal ve elektrokimyasal bozunması olarak tanımlanır. Metal malzeme ve alaşımlarının yüksek sıcaklık ortamlarında gösterdiği oksitlenme reaksiyonları ise kimyasal reaksiyon olarak tanımlanmaktadır. Sıvı ortamlarda metal malzeme ve alaşımlarının elektrokimyasal şartlar gereği uğradıkları korozyon türüne ise elektrokimyasal korozyon denir. Elektrokimyasal reaksiyon, anot ve katot bileşenlerinde elektron alışverişi ile oluşan reaksiyonlardır. Anotta yükseltgenme reaksiyonları, katotta ise indirgenme reaksiyonları gerçekleşmektedir [93].

Korozyon testlerinde 20×20×7 mm boyutlarında (Şekil 4.2) kesilen ve 600°C, 700°C, 800°C sıcaklıklarda ve 2, 4 ve 6 saat süreyle kaplanan numuneler kullanılmıştır. Korozyon testlerinden önce kaplama ortam kalıntılarının temizlenmesi için numuneler saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Korozyon deneylerinde, korozyon ortamı olarak

saflık derecesi ve konsantrasyonu yüksek %3,5'luk NaCl çözeltisi kullanılmıştır. NaCl çözeltisinin pH değeri ise 5,96 olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.9'da korozyon testlerinin yapıldığı Gamry firmasına ait potansiyostat/galvanstat korozyon test cihazı ve hücresi görülmektedir. Testlerde referans elektrot olarak doymuş Ag/AgCl kullanılmıştır. Yardımcı elektrot(karşı elektrot) olarak grafit plaka kullanılmıştır. Testlerde kaplanmış ve saf numunelerin 0,2874 cm²'lik alanı korozyon çözeltisine tabi tutulmuştur.



Şekil 4.11. Gamry marka korozyon test ünitesi ve yardımcı elemanlar.

Korozyon deneyleri, doğrusal akım yöntemlerinden biri olan Tafel ekstrapolasyon (TP) ve alternatif akım yöntemlerinden biri olan Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) olarak iki şekilde yapılmıştır. Tafel ekstrapolasyon yönteminde, tafel eğrilerinin elde edilmesinde (-2) V başlangıç ve (+2) V bitiş aralığında 2 mV/s tarama hızında testler yapılmıştır. Belirlenen çalışma parametreleri sonucu elde edilen tafel eğrilerinden korozyon akımı (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon hızı değerleri Gamry Echem Analyst programında çizilen anot ve katot eğrileri yardımıyla elde edilmiştir.

Alternatif akım yöntemlerinden olan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile tüm numuneler korozyon testine tabi tutulmuştur. Testler, 1 Hz ile 300000 Hz frekans aralığında ve 10 mV rms alternatif voltaj parametrelerinde gerçekleştirilmiştir. EIS test çalışmaları sonucunda Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Nyquist eğrilerinin yorumlanırken korozyon direncinin elde edilen eğrinin çapıyla doğru orantılı olduğu gerçeği göz önünde bulundurulmuştur. Nyquist eğrilerinde çap

değerlerinin büyüklüğü malzemenin korozyona direncinin yüksek olduğunun göstergesidir [94,95]. Korozyon testleri sonrası tüm numuneler yüzeydeki çözelti ortamı kalıntılardan arınmaları için saf su yardımıyla hassas bir şekilde hafifçe yıkanarak kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Korozyona uğrayan numunelerini mikroyapı incelemeleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Korozyon bölgelerinden aynı cihaz ile elementel analiz yapılarak korozyon sonrası yüzeydeki elementlerin varlığı incelenmiştir.

4.9. Oksidasyon Deneyleri

Metalografik olarak yüzeyleri hazırlanan ve 800°C'de ve 2 saat süre alüminyumlama işlemleri yapılan nikel numunelerin oksidasyon deneyleri Protherm Furnaces firmasına ait plf serisi açık atmosferli elektrik direnç fırınında 850, 950 ve 1050°C sıcaklıklarda ve 96 saat süre gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon deneyleri öncesinde numunelerin ağırlıkları hassas terazi ile boyutları ise kumpas yardımı ile ölçülerek alanları hesaplanmıştır. 2, 4, 6, 8, 12, 24, 48, 72 ve 96. saat oksidasyon işlemi sonunda her bir işlem süresi için numunelerin ağırlıkları hassas terazi ile belirlenmiştir. Aynı şekilde oksidasyon deneyleri sonrasında numunelerin alan hesaplamaları yapılarak birim alan başına düşen ağırlık değişimleri hesaplanmıştır. Daha sonra Denklem 4.6'da verilen Arrhenius denklemi ile aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır [96].

$$k_p = A. \exp \left(-Q/RT \right) \quad (4.6)$$

Denklemden verilenler;

k_p = Parabolik hız sabiti

A = Üstel faktör, sabit

T = Sıcaklık

R = Gaz sabiti (8.314 J/mol.K)

Q = Aktivasyon enerjisi (Joule)

k_p değerlerini bulmak için kütle artışı parabolik oran kanununa uyduğu için denklem 4.7 kullanılmaktadır.

$$(\Delta w/A)^2 = k_p \times t \quad (4,7)$$

Δw = Ağırlık değişimi (mg)

A = Üstel faktör, sabit

t = süre (sn)

Denklem 4.6'da her iki tarafın logaritması alınmasıyla;

$$\ln k_p = \ln A - \frac{-Q}{RT} \quad (4.8)$$

denklemini elde edilmektedir.

Elde edilen denklem 4.8'de $\ln k_p$ 'nin $1/T$ 'ye göre grafiği çizilirse elde edilen grafikten de negatif eğim alınırsa $-Q/R$ değeri elde edilmektedir. Gaz sabitinin eğim ile çarpımı sonucunda aktivasyon enerjisi değeri elde edilmektedir[97].

Oksidasyon deneyleri sonucunda oksit oluşumunu gözlemlemek için 24, 48 ve 96. saatlerin sonunda numunelerin faz analizleri yapılmıştır. Oksidasyon sonucu oluşan oksitlerin mikroyapı incelemeleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Aynı cihaz yardımıyla elementel analiz gerçekleştirilerek yüzeyde yer alan elementlerin tespiti yapılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Giriş

Bu çalışmada, lazer cihazı ile kesimi yapılan saf nikel numuneler kesimden kalan yüzey pürüzlülüklerini gidermek için zımparalama ve parlatma işlemlerine tabi tutularak saf su ile yıkanıp kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama proseslerine hazır olan saf nikel numuneler Protherm Furnaces marka plf serisi fırın ile 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarda ve 2, 4 ve 6 saat sürelerde Termoreaktif difüzyon yöntemi kullanılarak saflık derecesi yüksek alüminyum, naftalin, alümina ve amonyum klorür bileşimlerinde oluşan banyo bileşiminde kaplama işlemine tabi tutulmuştur.

Termokimyasal olarak kaplanan yüzeyler temel metalografik yöntemler ile zımparalama ve parlatma işlemlerine tabi tutularak mikroyapı incelemeleri için hazır hale getirilmiştir. Mikroyapı incelemeleri için optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu(SEM) cihazları kullanılmıştır. SEM cihazına entegre edilmiş Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) elementel analizleri de gerçekleştirilmiştir. Saf nikel yüzeylerinde oluşan kaplamaların sertlikleri, kaplamalar için uygun olan vickers sertlik yöntemi kullanılmıştır. Sertlik testleri 15 gr yük altında gerçekleştirilmiştir.

Kaplanmış saf nikel numuneler oda sıcaklığında korozyon testlerin gerçekleştirilmiştir. Korozyon çözeltisi olarak saflık derecesi yüksek %3,5'lük NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Korozyon testleri Tafel ekstrapolasyon(TP) ve Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) olarak iki yöntem üzerinde yapılmıştır. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon akımı (I_{kor}), korozyon potansiyeli(E_{kor}) ve korozyon hızı değerlerin bulunarak korozyon davranışları incelenmiştir. EIS korozyon testleri sonucunda nyquist eğrileri elde edilmiştir. Korozyon testleri sonrası yüzeydeki istenmeyen bileşiklerden arınması için yüzeyler saf su ile yıkanıp kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyleri temizlenen numuneler mikroyapı incelemeleri için taramalı elektron mikroskobu(SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon deneyleri için 800°C ve 2 saat kaplanan numuneler

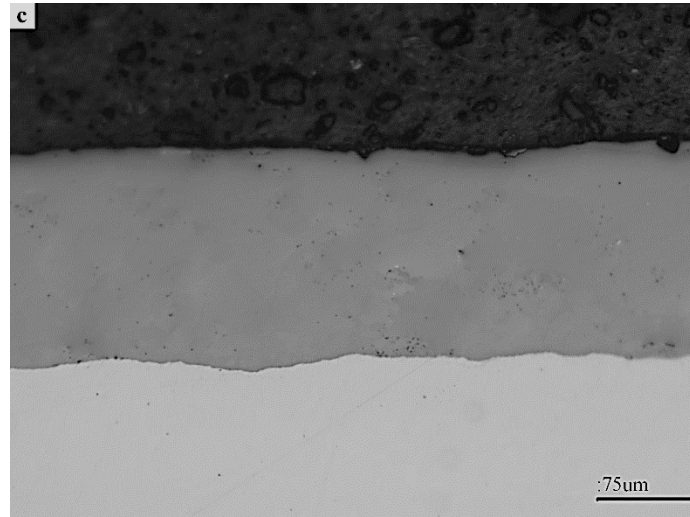
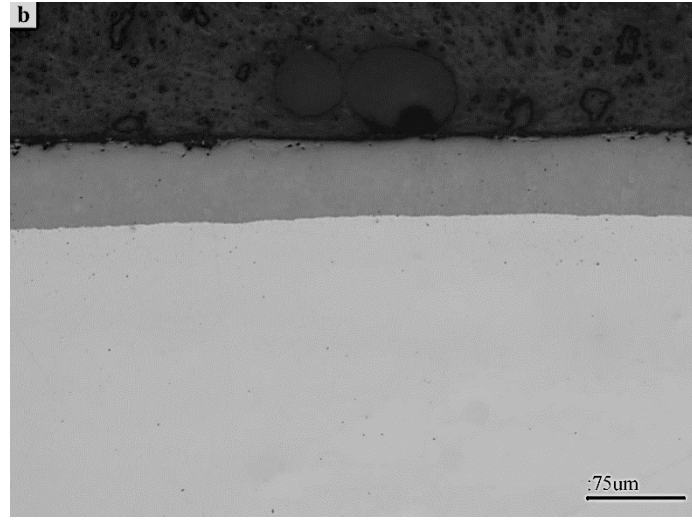
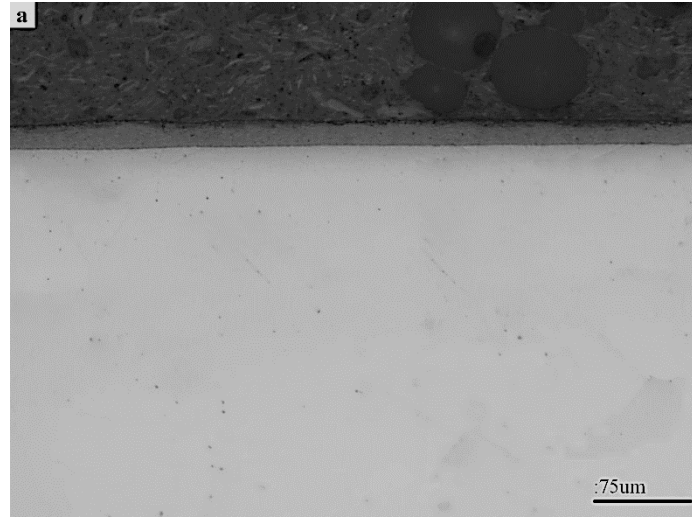
kullanılmıştır. Oksidasyon deneyleri 850, 950 ve 1050 °C ve 96 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Gerekli kinetik çalışmalar deney sonrası yapılmıştır. Yapılan testler ve analizler aşağıda verilmiştir.

5.2. Optik Mikroskop İncelemeleri

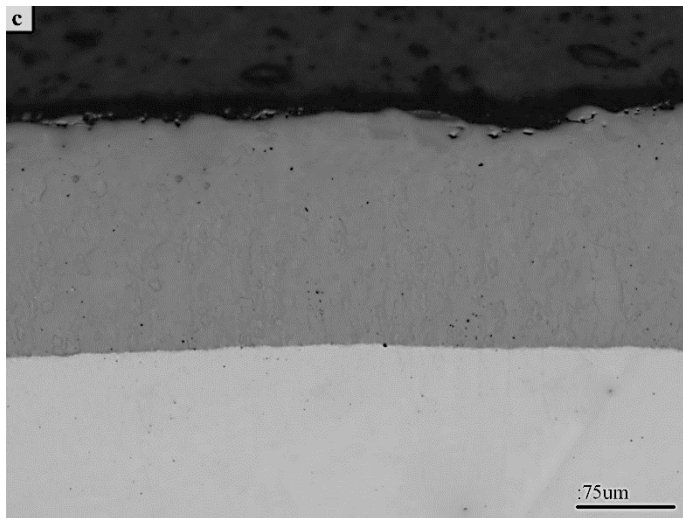
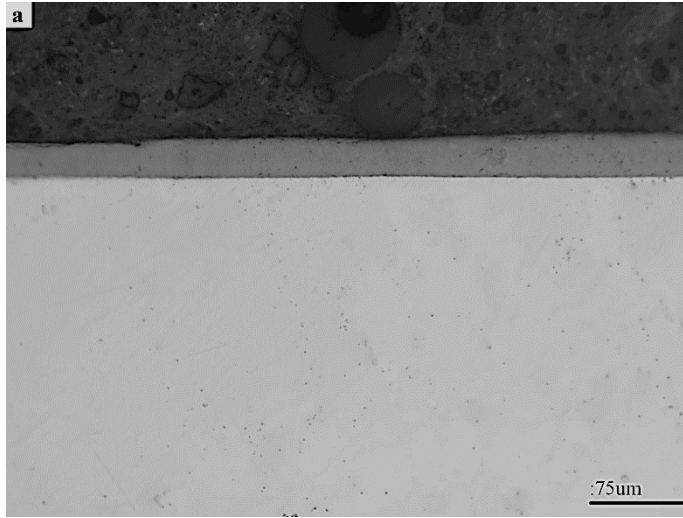
Termoaktif difüzyon tekniği ile alüminyumlama işlemine tabi tutulan tüm numunelerin metalografik hazırlama işlemleri sonrasında nikel-alüminit kaplama tabakası, kaplama ile matris ara yüzeyi ve matrisi net şekilde ortaya çıkarılmıştır. Şekil 5.1-5.3'te 600, 700 ve 800 °C sıcaklık ve 2, 4 ve 6 saat süreyle kaplanmış saf nikel numunelerin optik mikroskop görüntüleri verilmektedir. Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde yapıda herhangi bir porozite görülmemektedir. İncelemelerde homojen, düzgün karakterde ve süreklilik gösteren kaplama tabakalarının elde edildiği sonucuna varılmıştır. Gerçekleştirilen alüminyumlama işlemi sonrasında, intermetalik bileşik esaslı kaplama tabakası ve matris olarak iki farklı bölge ortaya çıkmıştır.

Yapılan incelemeler sonucunda farklı sıcaklık ve süreler bağlı olarak kaplama tabakalarının kalınlıkların farklılık gösterdiği görülmektedir. Sıcaklık ve süre arttıkça kaplama tabakalarının kalınlığının arttığı gözlemlenmektedir. 6 saat süre ve 800 °C sıcaklıkta 246.73 µm olarak en yüksek tabaka kalınlığı elde edildiği (Şekil 5.3) görülmektedir.

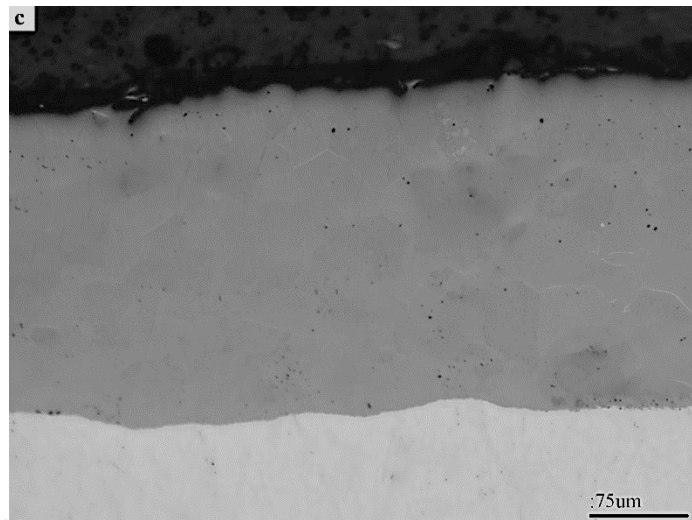
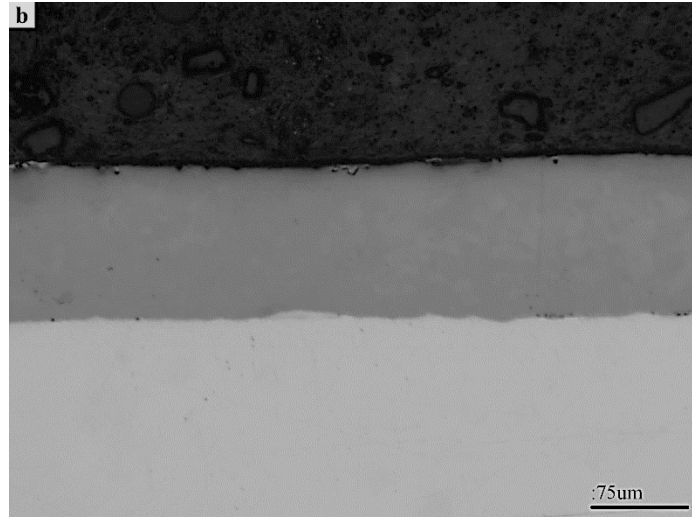
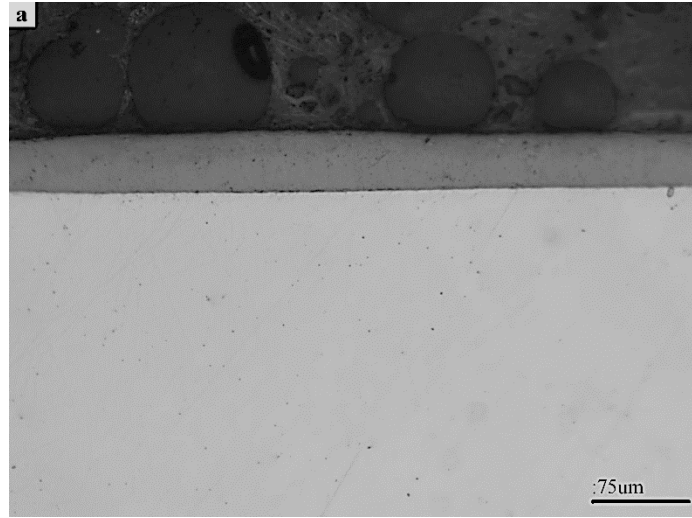
Termoaktif difüzyon tekniği ile kaplanmış saf nikel numunelerin tüm yüzeylerinde yapılan optik mikroskop incelemeleri sonucunda nikel alüminit kaplama tabakalarının homojen yapısı ve sürekliliği görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde kaplama tabakaların kalınlıkları, sıcaklık ve süreye bağlı olarak farklılık göstermektedir. Artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak kaplama tabakaların kalınlıkları net şekilde arttığı gözlemlenmektedir. Difüzyon kanunu gereğince sıcaklık ve süre arttıkça kaplama tabakaların kalınlıkların artmaktadır. Görüntüler incelendiğinde kanunun doğruluğu ispatlanmaktadır.



Şekil 5.1. a) 600 °C, b) 700 °C ve c) 800 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle nikel aluminat kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.2. a-) 600 °C, b-) 700 °C ve c-) 800 °C sıcaklıklarda 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.3. a-) 600 °C, b-) 700 °C ve c-) 800 °C sıcaklıklarda 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

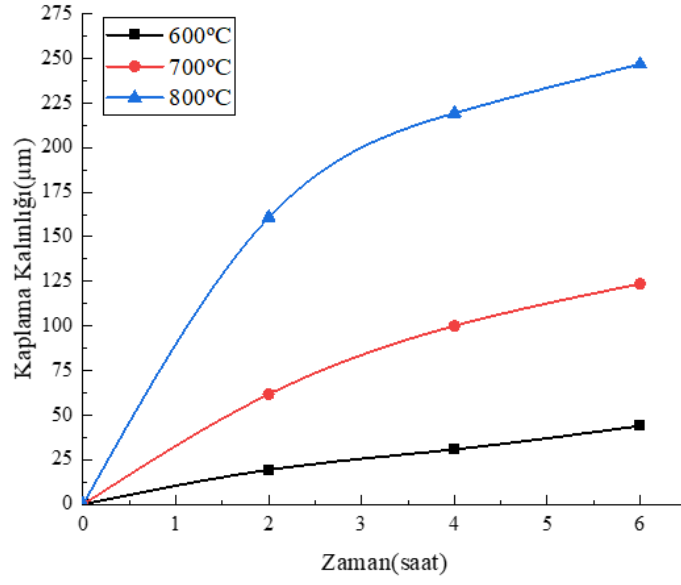
5.2.1. Kaplama tabakaların kalınlık ölçümleri

Alüminyumlama işlemi ile saf nikel numunelerin yüzeylerinde nikel alüminit kaplama tabakaları oluşmaktadır. Bu tabakaların ölçümleri optik mikroskopa bağlı bilgisayar sisteminde bulunan paket program sayesinde gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.1’de paket program kullanılarak yapılan kaplama kalınlığı ölçümleri verilmektedir.

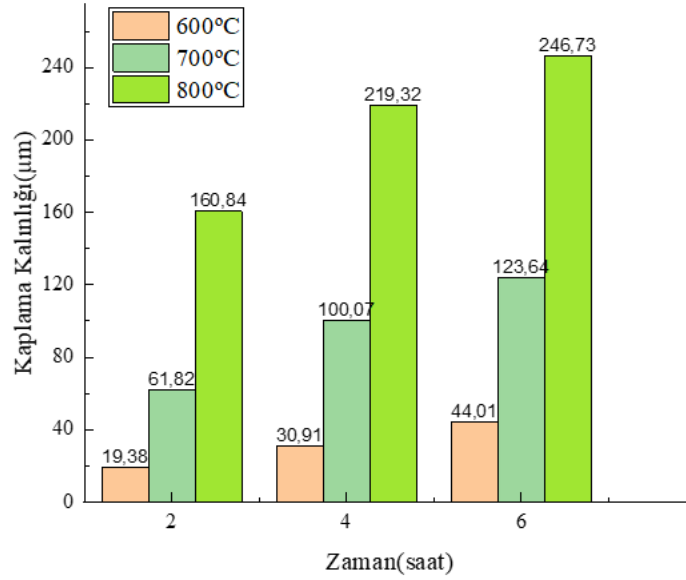
Tablo 5.1. Farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan numunelerin tabaka kalınlıkları.

Alüminyumlama sıcaklığı (°C)	Kaplama kalınlığı (µm)		
	Alüminyumlama süresi (saat)		
	2 saat	4 saat	6 saat
600	19,38±2,1	30,91±3,2	44,01±3,5
700	61,82±3,9	100,07±4,5	123,64±5,3
800	160,84±4,7	219,32±5,6	246,73±6,4

Tablo 5.1’de verilen tabaka kalınlık verileri incelendiğinde artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak kaplama tabakalarının kalınlığının arttığı görülmektedir. Tabaka kalınlıkları artan sıcaklığa bağlı olarak sırasıyla 19.38 ile 246,73 mikron aralığında değişmektedir. Maksimum kalınlık 800 °C ve 6 saat sürede elde edilmektedir.



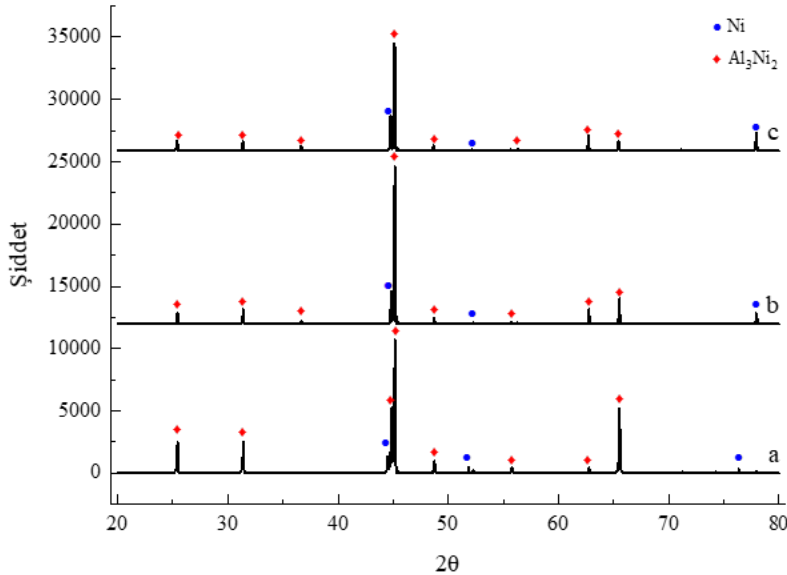
Şekil 5.4. 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda ve 2, 4 ve 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin tabaka kalınlıklarının sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimini çizgisel grafiği.



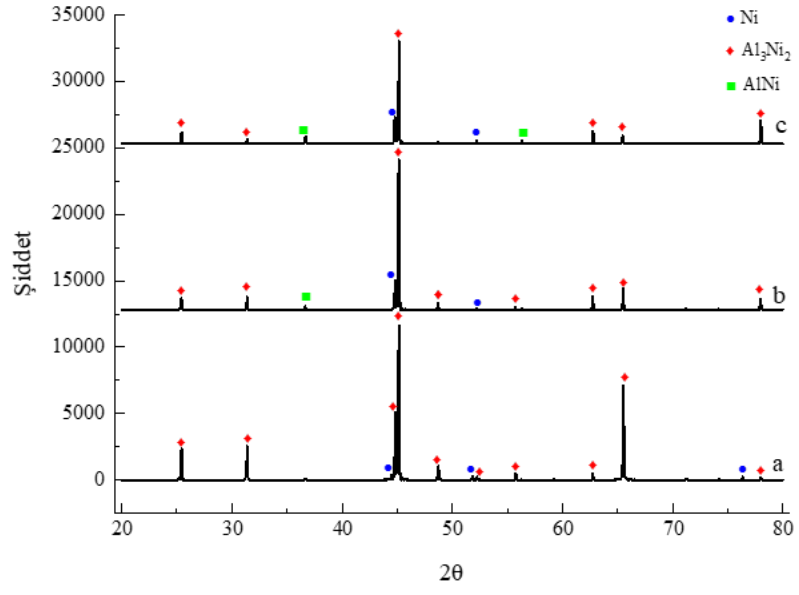
Şekil 5.5. 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda ve 2, 4 ve 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin tabaka kalınlıklarının sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimini sütun grafiği.

5.3. Faz Analizleri

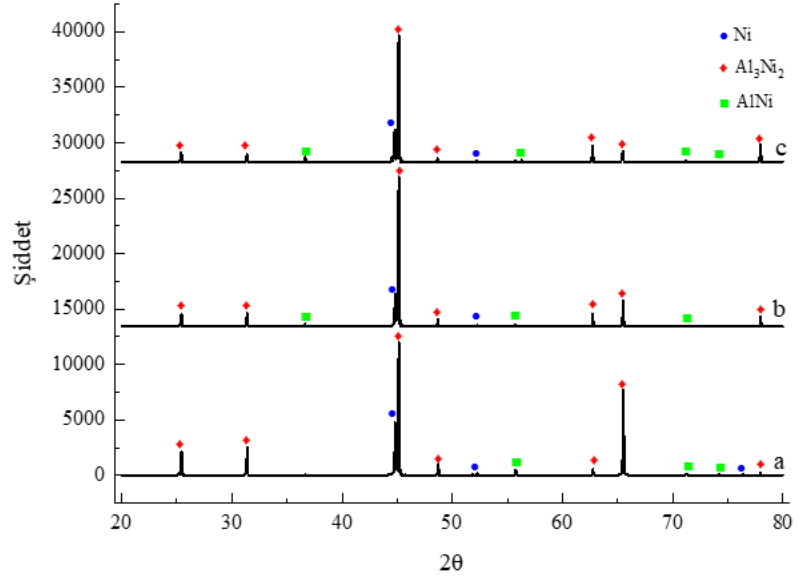
Termoreaktif difüzyon tekniğiyle saf nikel numunelerine uygulanan alüminyumlama işlemi sonucunda oluşan kaplama tabakaların faz analizleri x-ışınları difraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarda ve 2, 4 ve 6 saat süreyle saf nikel yüzeylerinden oluşan kaplama tabakaların faz analizleri Malvern Panalytical marka x-ışınları difraksiyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Faz analizleri Cu K α ışın demeti kullanılarak yapılmıştır. Faz analizleri sonucu oluşan difraksiyon paternlerin analizleri için MDI Jade 6 paket programı kullanılarak yapılmıştır. X'Pert high score bilgisayar programı ile analizleri doğruluğu teyit edilmiştir. Nikel alüminit kaplanmış saf nikel numunelerin yüzeyinde oluşan kaplamaların analizinde Ni, Al₃Ni₂ ve AlNi fazları varlığı tespit edilmiştir. X-ışınları difraksiyon paternlerin analizleri yapıldığında fazların şiddetinin sıcaklık ve süreye bağlı olarak fazların şiddetleri arttığı gözlemlenmektedir. Şekil 5.6-5.8'de fazların şiddetinin artışı net şekilde görülmektedir. 700°C ve 800°C sıcaklıklarda AlNi fazının ortaya çıktığı görülmektedir. Şekil 5.7-5.8'de sıcaklık ve süreye bağlı olarak AlNi fazının şiddeti artmaktadır. Alüminyumlama işlemine tabi tutulmuş saf nikel numunelerin faz analizleri Şekil 5.6-5.8'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 5.6. a-) 600 °C, b-) 700 °C ve c-) 800 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin x-ışınları difraksiyon analizleri.



Şekil 5.7. a-) 600 °C, b-) 700 °C ve c-) 800 °C sıcaklıklarda 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin x-ışınları difraksiyon analizleri.

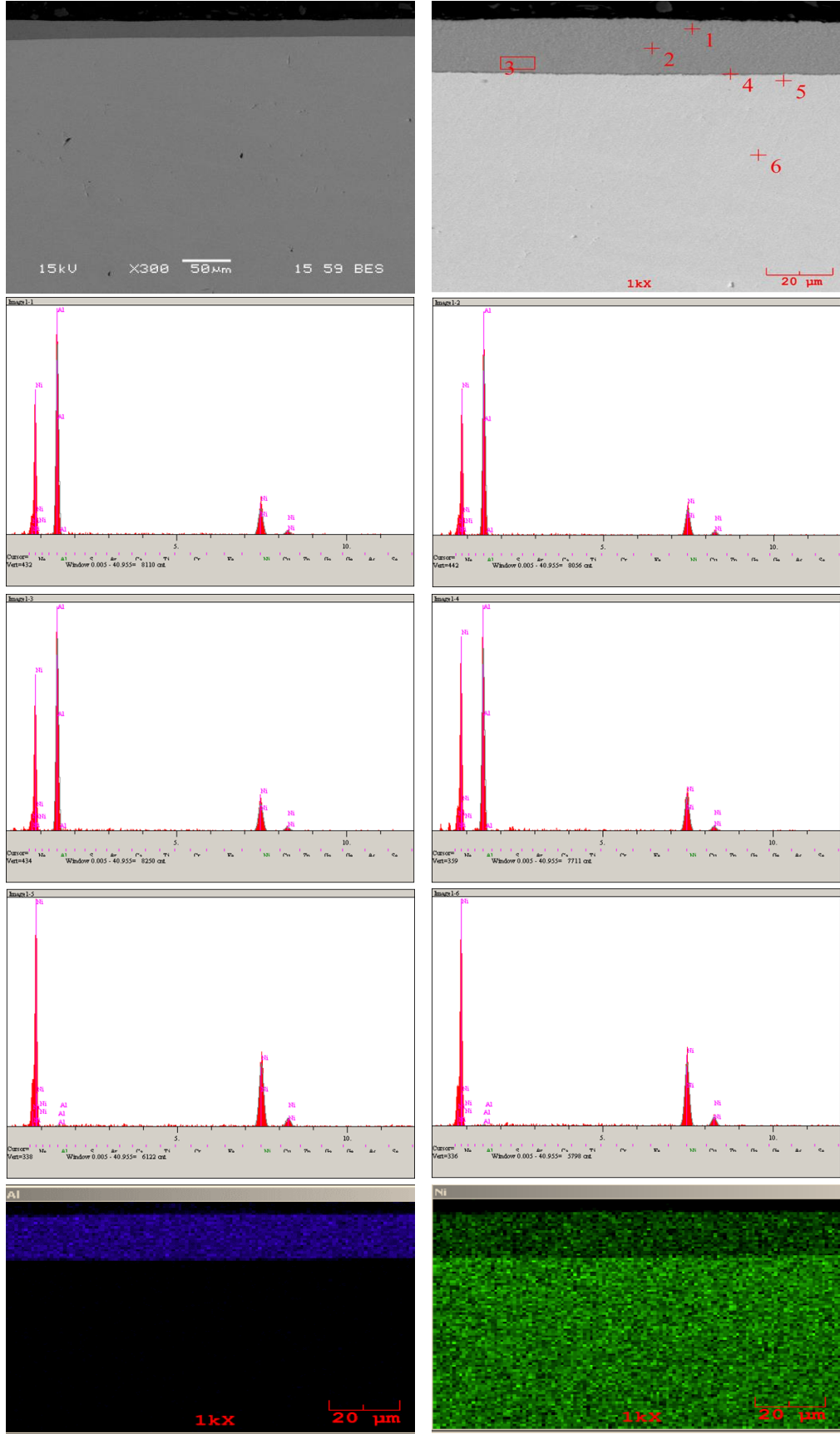


Şekil 5.8. a-) 600 °C, b-) 700 °C ve c-) 800 °C sıcaklıklarda 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin x-ışınları difraksiyon analizleri.

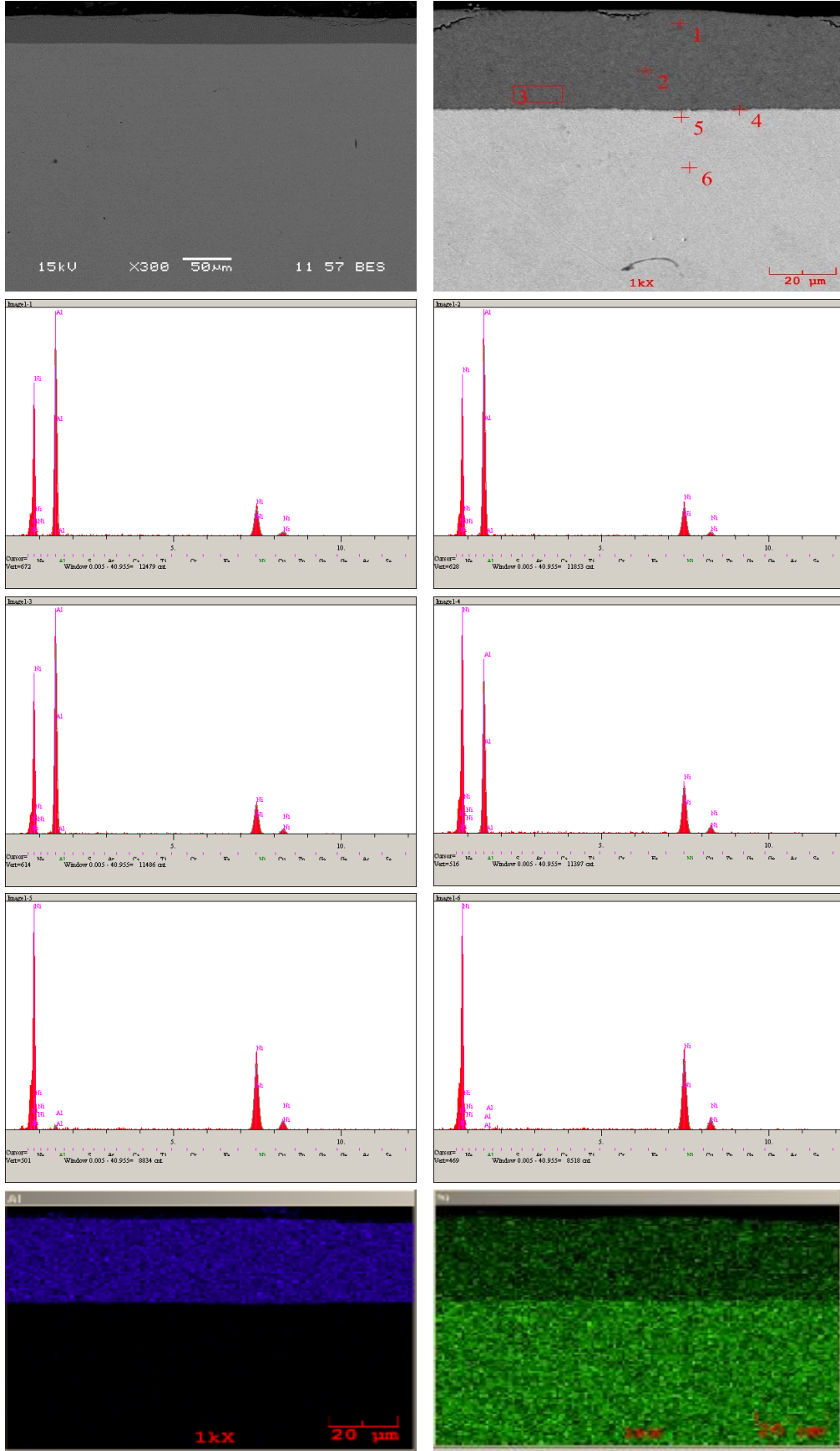
5.4. SEM İncelemeleri ve Elementel Analizler

Metalografik işlemlerden olan zımparalama ve parlatma işlemleri ile hazırlanan nikel alüminit kaplanmış saf nikel numunelerin yüzeylerin mikroyapı görüntüleri, taramalı elektron mikroskopunda farklı büyütmelerde ve geri saçılan elektronlarında (back scattered electrons) faydalanılarak elde edilmiştir. Geri saçılan elektron (BES) elastik çarpışmalar sonucu görüntü oluşturan ve yüzeyden çıkardıkları enerjileri 50 eV'tan yüksek olan elektron türüdür. Bileşim kontrastı yüksek ve kaplama tabakalarına net görüntü verdiği için bu elektron türü ile görüntüler alınmıştır. Elementlerin analizinde ise taramalı elektron mikroskopuna entegre Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) cihazı kullanılmıştır. EDS analizleri kaplama bölgesinden, kaplama-matris birleşme bölgesinden(difüzyon bölgesi) ve matris bölgesinde yapılmıştır. 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda ve 2, 4, 6 saat sürelerde alüminyumlama işlemine tabi tutulmuş numunelerin mikroyapı görüntüleri, elementel analizleri ve MAP analizleri Şekil 5.9-5.17'de verilmiştir. Verilen görüntülerde kaplama tabakasının varlığı net şekilde görülmektedir. Kaplamaları incelediğimizde homojen ve süreklilik arz eden tabakalar görülmektedir.

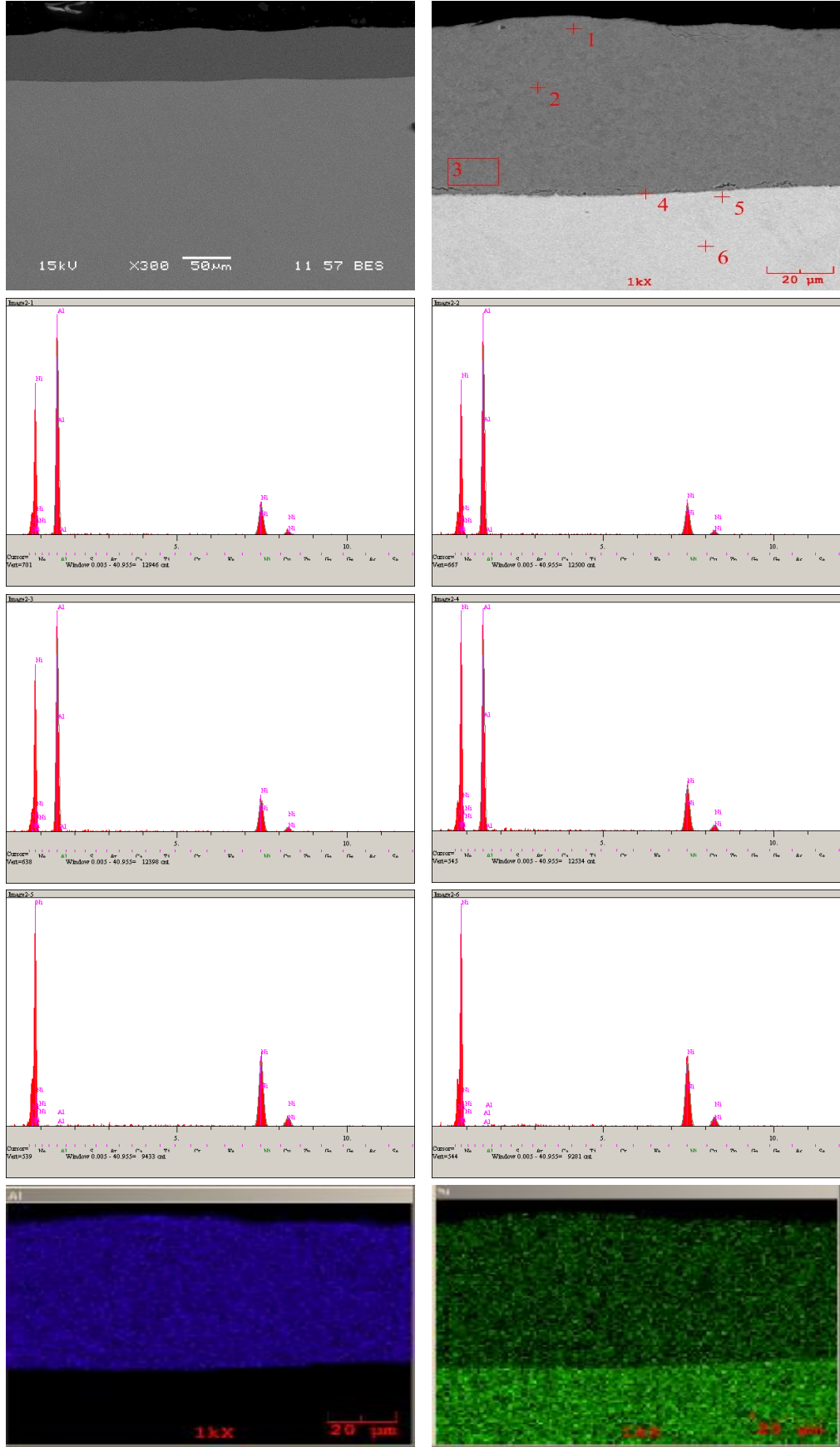
Yapılan mikroyapı incelemelerinde üç farklı bölge görülmektedir. Bu bölgeler; kaplama bölgesi, kaplama-matris bölgesi ve matris bölgesi şeklindedir. Mikroyapı incelemelerinde artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak kaplama tabakaların kalınlıklarının arttığı gözlemlenmektedir. 800°C ve 6 saat süreyle kaplanmış numunenin tabaka kalınlığının en yüksek olduğu Şekil 5.17'de net şekilde görülmektedir. Sıcaklık arttıkça bazı görüntülerde kaplama bölgelerinde bazı poroziteler oluşmaktadır. Bunun sebebi sıcaklığı artışı ile bazı uçucu maddelerin kaplama bölgesini terk edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elementel analizlerinde kaplama bölgesinde Ni ve Al elementleri varlığı görülmektedir. Kaplama bölgesinde yoğunlukla Al elementinin varlığı MAP analizlerinde görülmektedir. Yüzeyden matrise doğru inildikçe Al elementinin oranının azaldığı MAP görüntülerinde de görülmektedir.



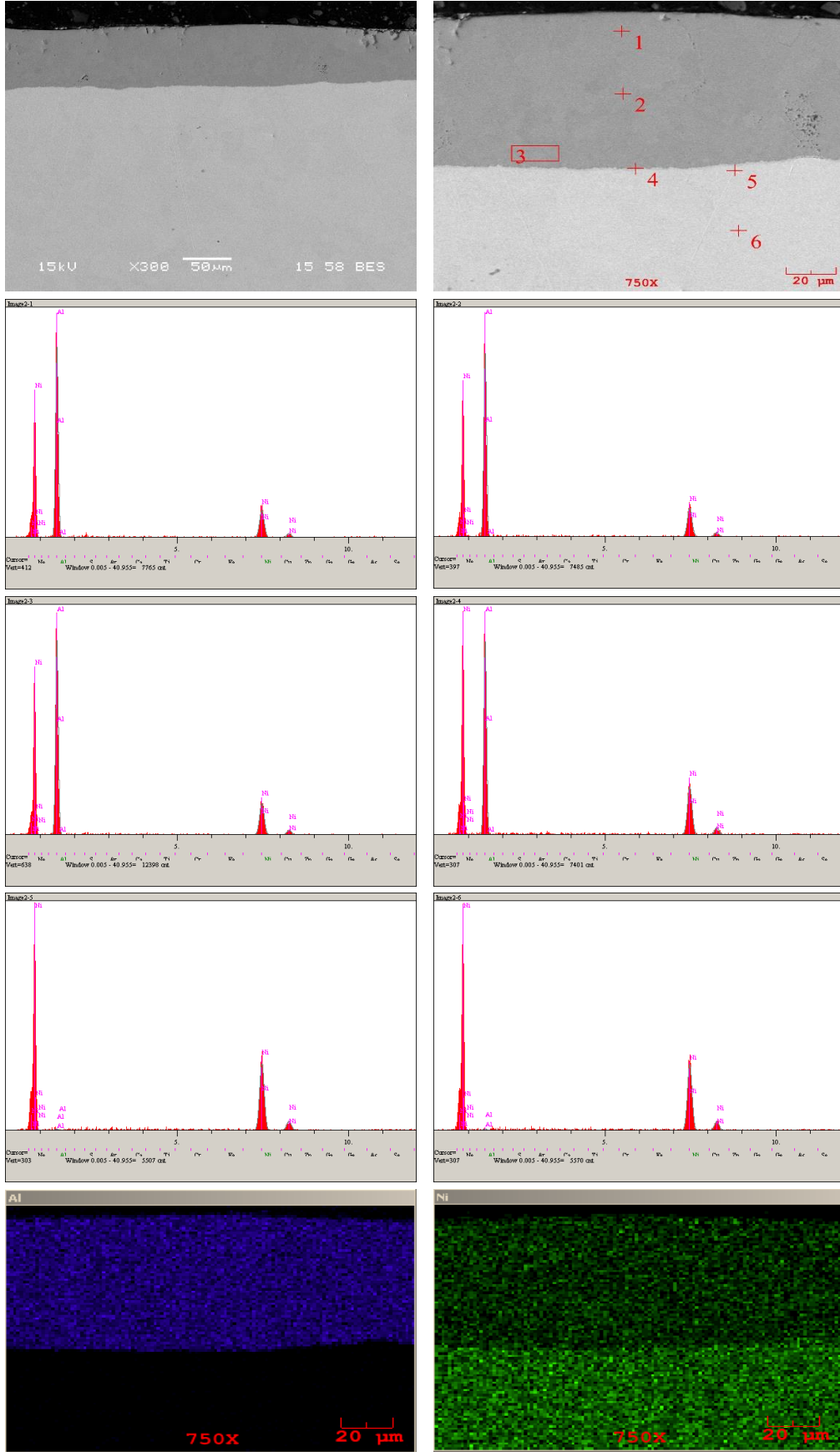
Şekil 5.9. 600 °C sıcaklık ve 2 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.



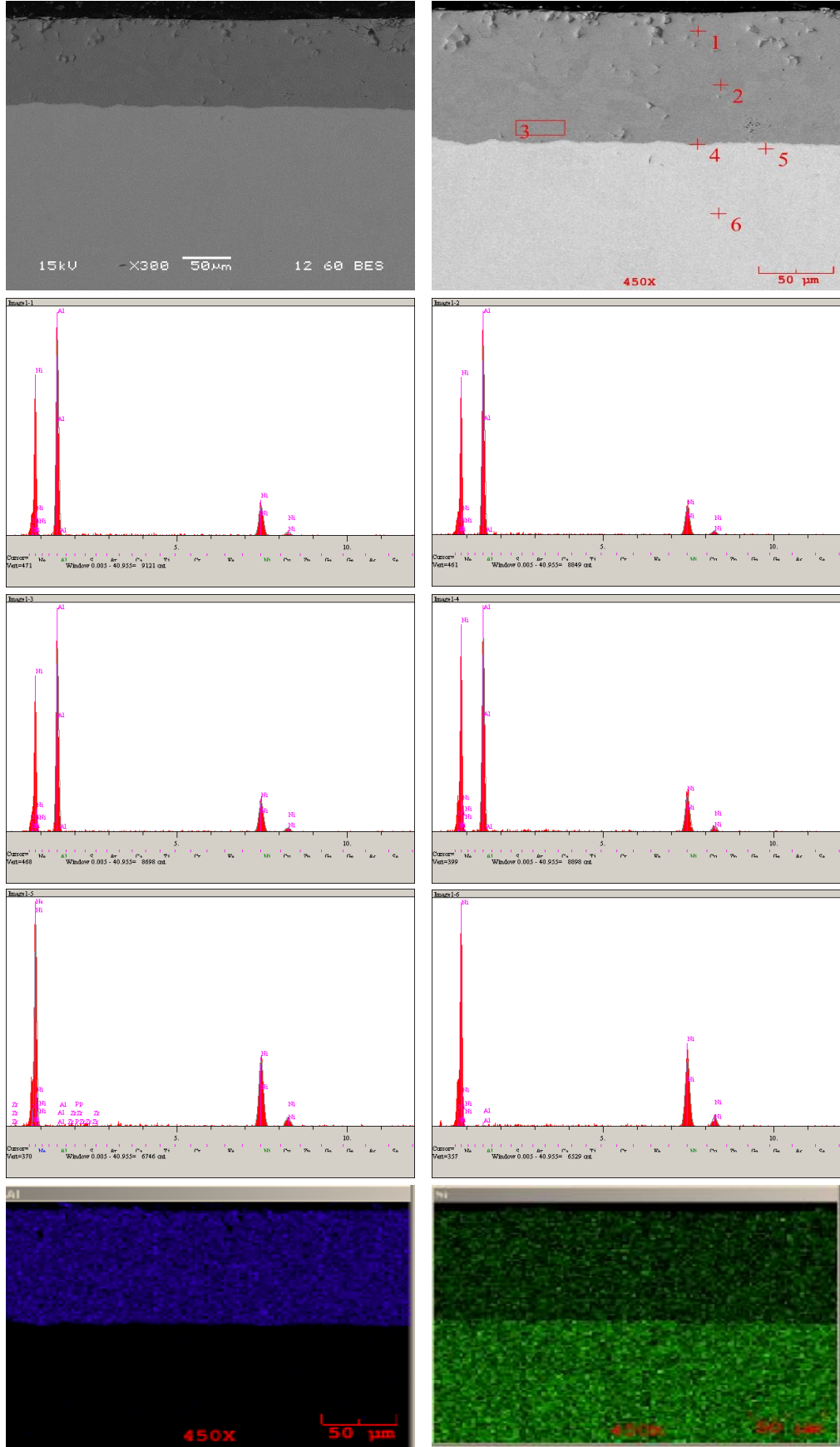
Şekil 5.10. 600 °C sıcaklık ve 4 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.



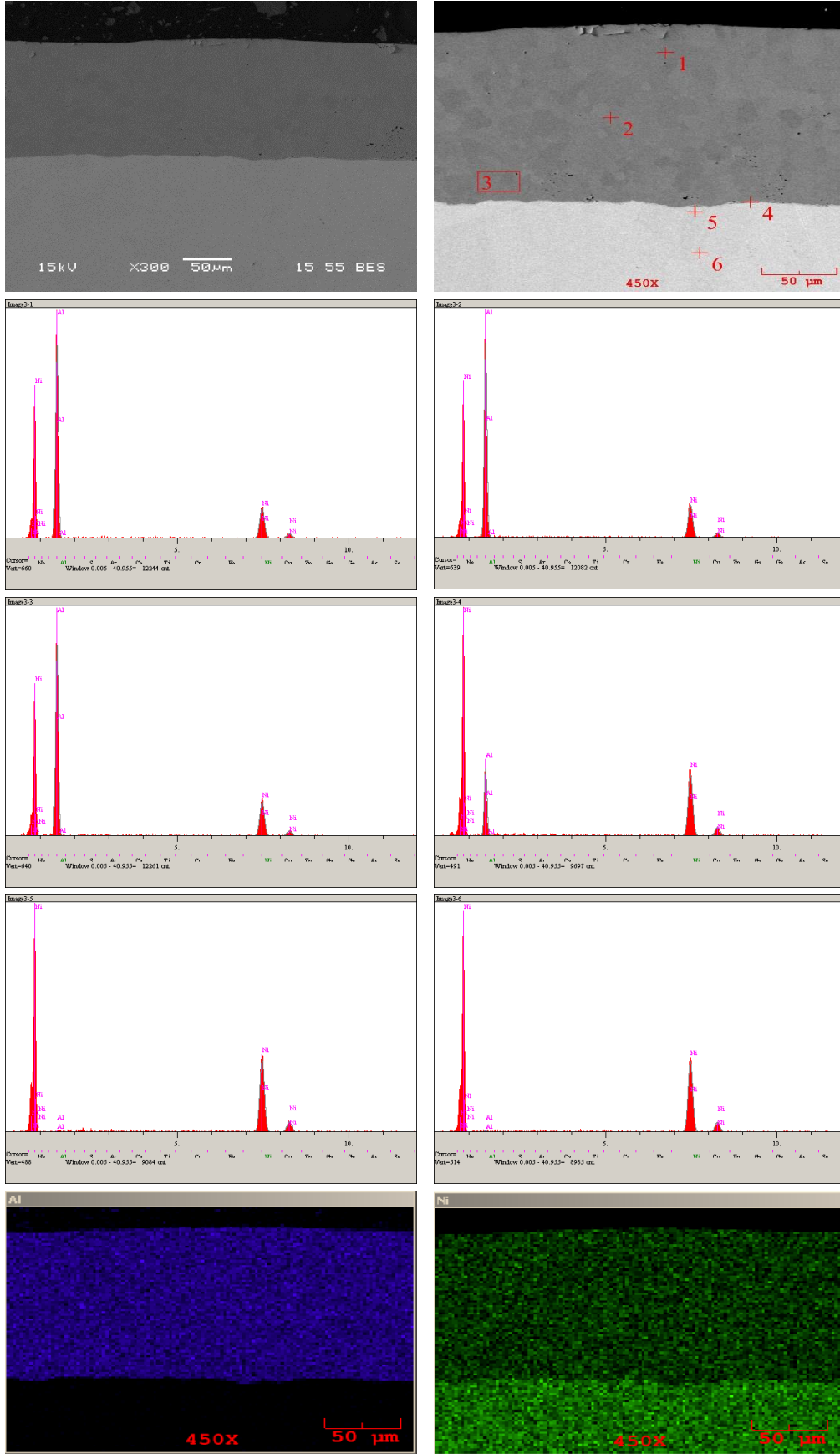
Şekil 5.11. 600 °C sıcaklık ve 6 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.



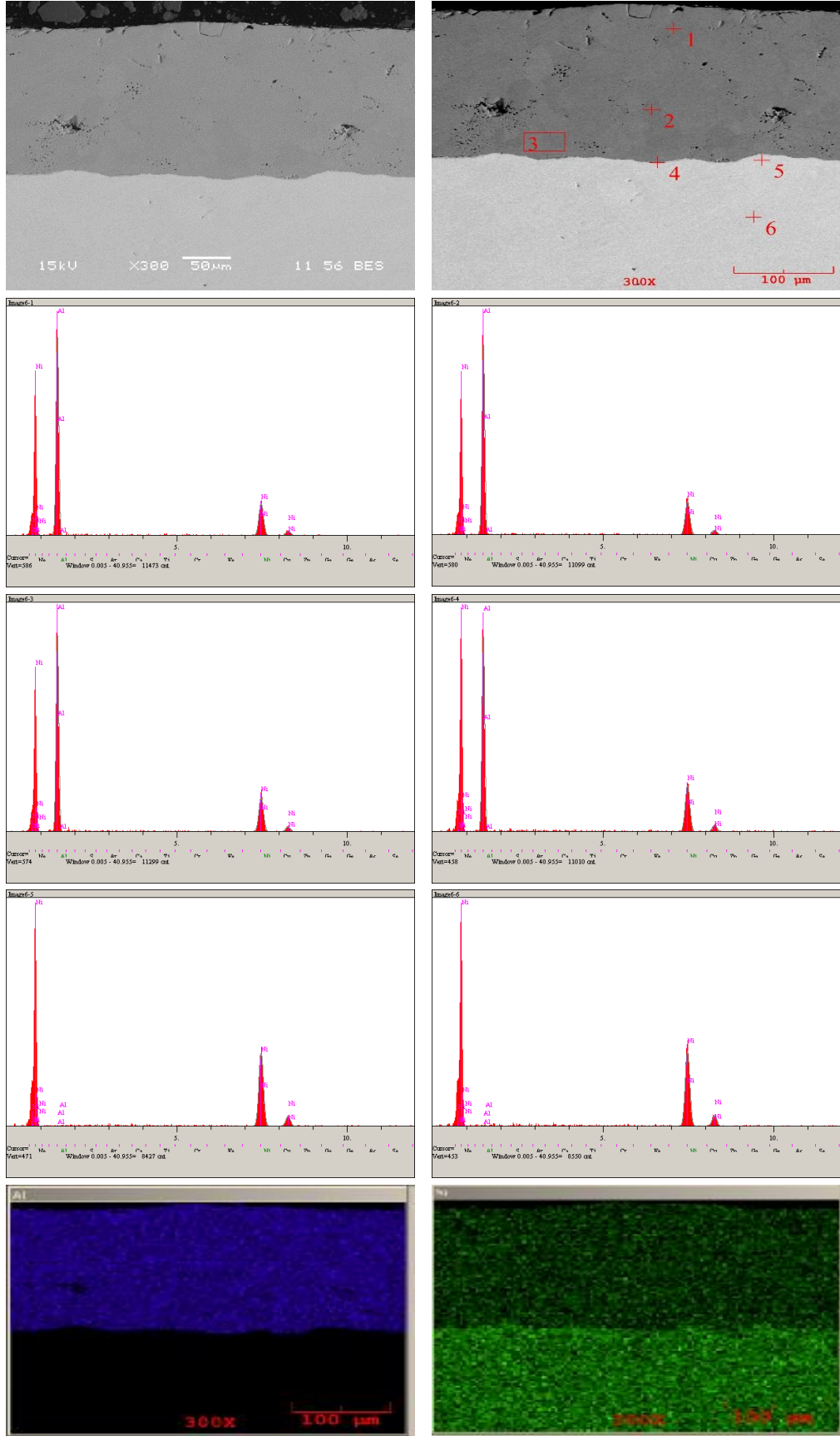
Şekil 5.12. 700 °C sıcaklık ve 2 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.



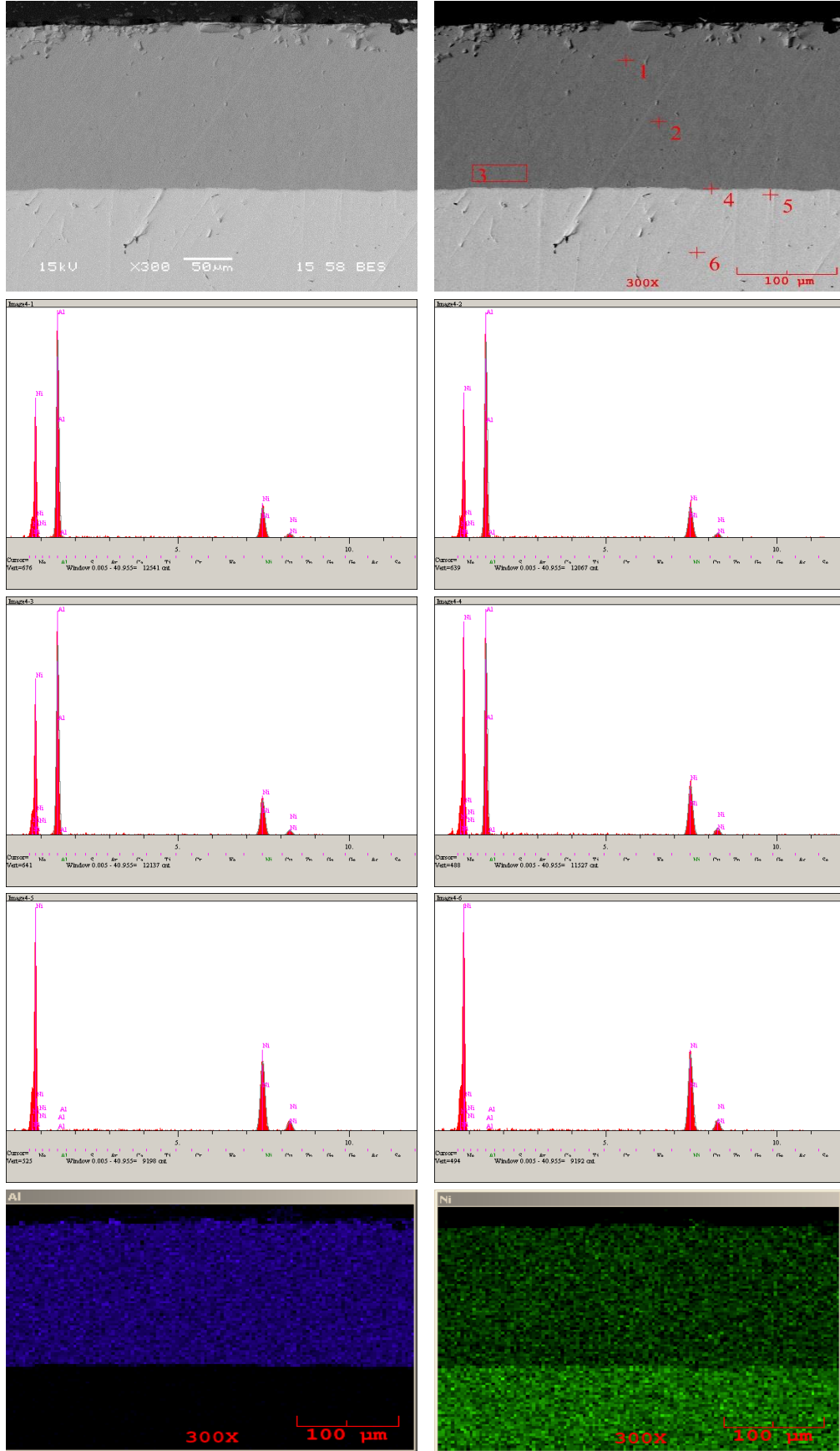
Şekil 5.13. 700 °C sıcaklık ve 4 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.



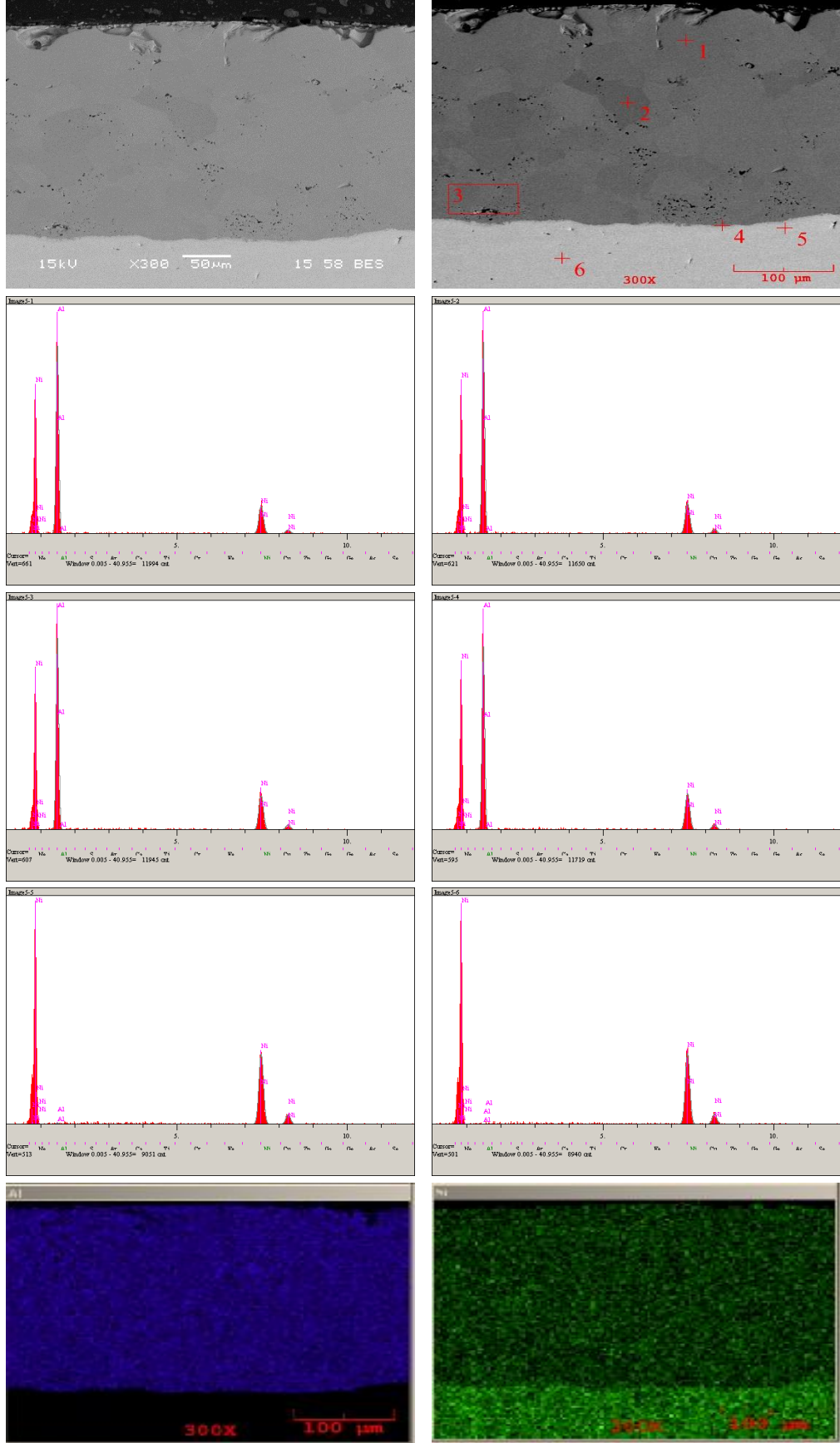
Şekil 5.14. 700 °C sıcaklık ve 6 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.



Şekil 5.15. 800 °C sıcaklık ve 2 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.



Şekil 5.16. 800 °C sıcaklık ve 4 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.



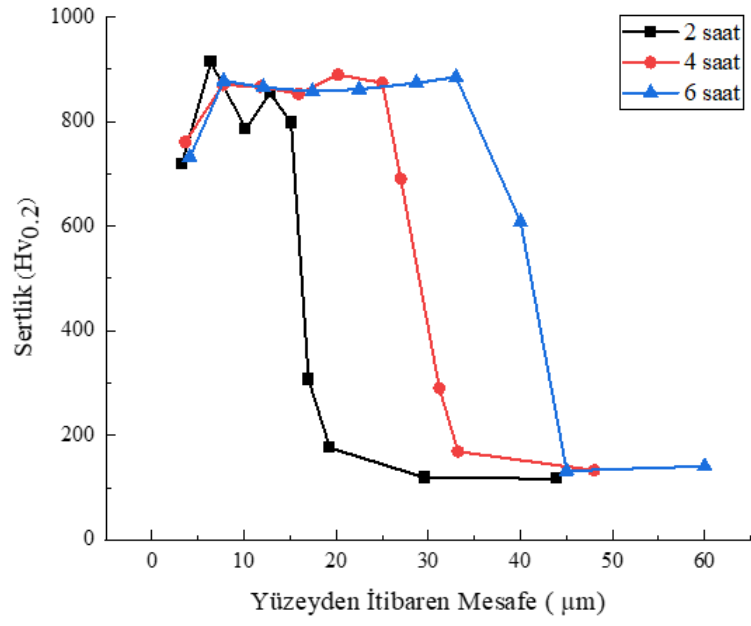
Şekil 5.17. 800 °C sıcaklık ve 6 saat süreyle kaplanmış numunenin SEM, EDS ve MAP görüntüleri.

5.5. Sertlik Testleri

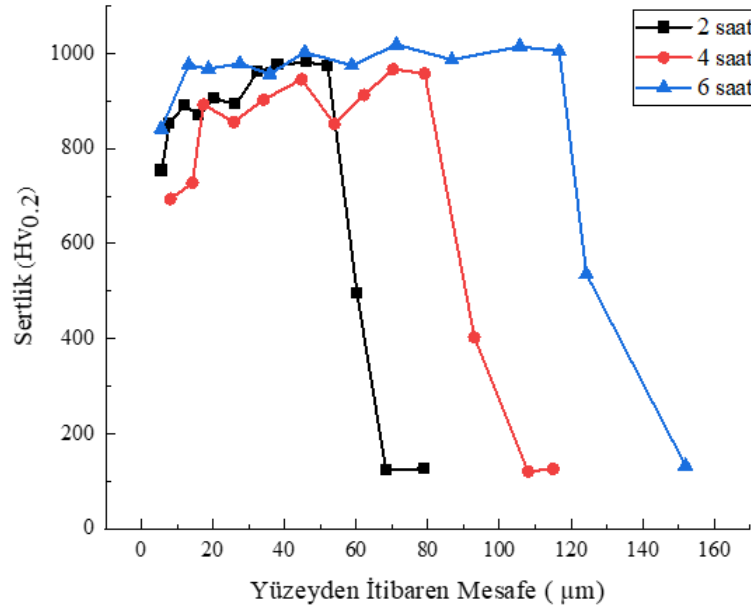
Çalışmada Termoreaktif difüzyon tekniği ile alüminyumlama işlemine tabi tutulan saf nikel numunelerin sertlik ölçümleri Leica marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik en genel tanımla çizilmeye, aşınmaya ve plastik deformasyona karşı gösterilen direnç olarak tanımlanmaktadır. Sertlik testlerinde endüstri de yaygın olarak kullanılan üç yöntem vardır. Bunlar Vickers mikro sertlik , Brinell sertlik ve Rockwell sertliktir. Çalışmada kaplamalar uygun olan Vickers mikro sertlik yöntemi kullanılmıştır. Vickers sertlik yönteminde, oluşan piramit şeklindeki izin köşegen uzunluklarını ölçümüyle sonuçları elde edilen bir yöntemdir. Sertlik testleri 15 gr yükte yüzeyden matrise doğru sıra sertlik yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.2’de farklı bölgelerden alınan sertlik değerleri verilmektedir.

Tablo 5.2. Bölgelere göre sertlik değerleri.

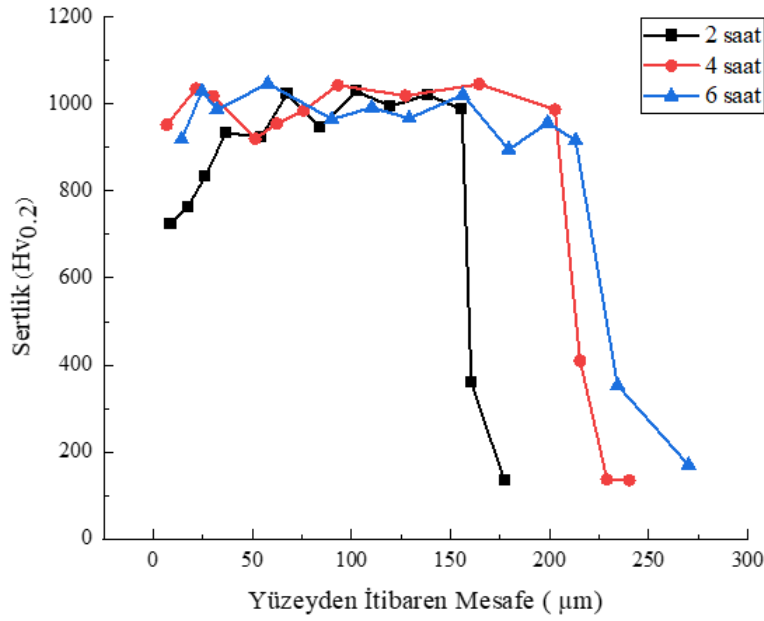
Sıcaklık (°C)	Saat(h)	Alüminit Tabakası	Kaplama/Matris Arayüzeyi	Matris Bölgesi
600°C	2h	830,2±73,8	307±17,3	137,3±24,6
	4h	852,5±47,6	297,5±7,5	151,2±17,8
	6h	858,2±36,2	367,5±22,5	136,5±4,5
700°C	2h	923,1±51,8	473,5±21,6	125,5±3,5
	4h	910,2±55,8	427,4±23,5	123,4±2,6
	6h	988,5±26,6	518,3±17,7	130,2±5,8
800°C	2h	966,1±67,9	368,5±11,3	139,3±5,9
	4h	997,3±49,2	421,3±10,6	135,9±1,7
	6h	972,4±74,5	365,5±12,5	165,6±4,3



Şekil 5.18. 600 °C sıcaklık ve 2, 4 ve 6 saat sürelerde nikel alüminit kaplanmış numunelerin yüzeyden matrise doğru sertlik değişimleri.



Şekil 5.19. 700 °C sıcaklık ve 2, 4 ve 6 saat sürelerde nikel alüminit kaplanmış numunelerin yüzeyden matrise doğru sertlik değişimleri.



Şekil 5.20. 800 °C sıcaklık ve 2, 4 ve 6 saat sürelerde nikel alüminit kaplanmış numunelerin yüzeyden matrise doğru sertlik değişimleri.

Termoreaktif difüzyon tekniği ile alüminyumlama işlemine farklı sıcaklıklar ve sürelerde tabi tutulan numunelerde alüminit kaplama bölgesi, kaplama/matris arayüzeyi ve matris olarak üç farklı bölgeden oluşmaktadır. Vickers sertlik yöntemi ile bu üç bölgeden alınan sertlik değerleri $123,4 \pm 2,6$ Hv ile $972,4 \pm 74,5$ Hv arasında değişmektedir. Alüminit kaplama bölgesinde, alüminit intermetalik bileşiklerinde dolayı sertlik değerleri (800-1050 Hv arasında) diğer bölgeler göre oldukça yüksektir. Kaplama yüzeylerinde, difüzyon ve matris bölgesine doğru inildikçe sertlik değerlerinde azalmalar meydana gelmektedir. Bunun sebebi alüminyum elementinin varlığının azalmasında dolayı sertlik değerlerinde azalmalar görülmektedir. Difüzyon bölgesi, 400-600 Hv aralığında sertlik değerlerine sahiptir. Alüminyum varlığının nispeten burada oluşu sertlik değerinin olumlu etkilemiştir. Matris ise saf nikel elementinden oluştuğu için sertliği düşük ve yumuşak bir bölgedir.

5.6. Kaplamaların Korozyon Özellikleri

TRD tekniği ile oluşturulan nikel alüminit kaplama tabakalarının korozyon davranışları belirlemek için yapılan testlerde Gamry marka potansiyostat-galvanostat cihazı kullanılmıştır. Üç elektrot tekniği kullanılarak yapılan testlerde yardımcı elektrot olarak grafit, referans elektrot olarak da Ag/AgCl kullanılmıştır. Nikel yüzeylerine oluşturulan kaplama tabakaların sadece 0.2874 cm²'lik alanı oda sıcaklığında korozyona uğratılmış, diğer alanları ise izole edilmiştir. Korozyon ortamı olarak saflık derecesi yüksek ve 5.6 pH değerine sahip %3,5'luk NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Korozyon deneyleri, Tafel ekstrapolasyon (TP) ve Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) olarak iki şekilde yapılmıştır.

5.6.1. Tafel ekstrapolasyon (TP) incelemeleri

Tafel ekstrapolasyon yönteminde, akım (i)-potansiyel (E) eğrileri (Tafel) elde edilmesinde (-2) V başlangıç ve (+2) V bitiş aralığında 2 mV/s tarama hızında testler gerçekleştirilmiştir. Belirlenen çalışma parametrelerinin sonucu elde edilen tafel eğrilerinin korozyon akımı (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon hızı değerleri Gamry Echem Analyst programı kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen veriler Tablo 5.3'te görülmektedir.

Amalia Marinou ve arkadaşlarının nikel ve alüminyum oranlarının değişimine bağlı olarak yaptığı çalışmalar sonucu elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerlerinin 856 mV ila 582 mV arasında ve korozyon akımı (I_{kor}) değerlerinin ise 8 μ A ile 37 μ A arasında değiştiği görülmektedir. Yapılan bu çalışma sonucunda elde edilen E_{kor} ve I_{kor} değerlerinin, Amalia Marinou ve arkadaşlarının elde ettiği değerler ile benzerlik gösterdiği görülmektedir [98].

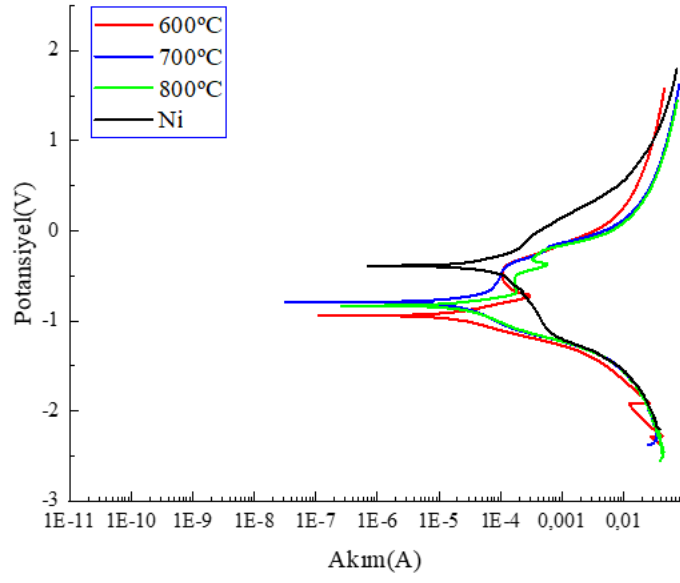
Yapılan deneyler sonucunda çıkarılan tafel eğrilerinden korozyon hızları, potansiyel değerleri ve akım değerleri sıcaklık ve süreye bağlı olarak minimum seviyede değiştiği görülmektedir. Sıcaklık ve süre arttıkça, kaplama yüzeylerinde bazı empüriteler, boşluklar, yeni tane sınırları ve ikili fazların oluşması korozyon hızını etki ettiği düşünülmektedir. İki veya daha fazla yapıların galvanik çiftler oluşturması ve yüksek enerjili tane sınırlarının oluşumu korozyon hızını arttırdığı tahmin edilmektedir.

Tablo 5.3. Tafel eğrilerinde elde edilen sonuçlar.

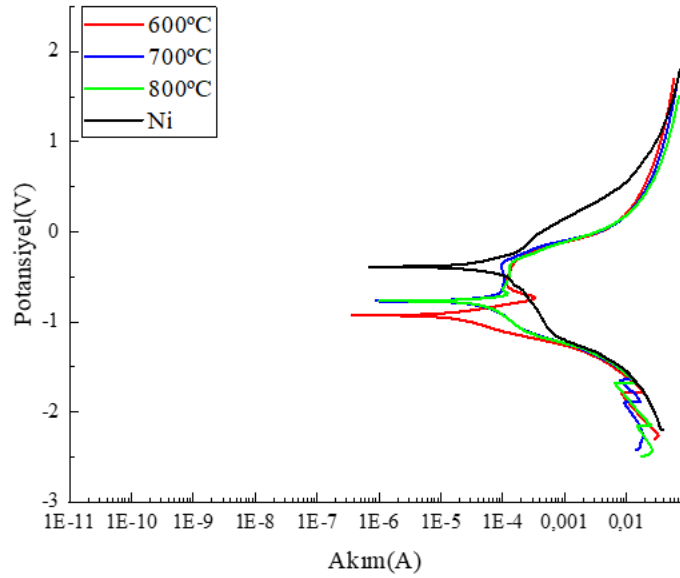
Numuneler	$E_{kor}(mV)$	$I_{kor}(\mu A)$	Korozyon Hızı(mpy)
600 °C- 2 saat	-938	4,07	1.854
600 °C- 4 saat	-925	5,07	2,30
600 °C- 6 saat	-918	7,36	3,35
700 °C- 2 saat	-853	3,84	1,74
700 °C- 4 saat	-766	5,6	2,09
700 °C- 6 saat	-654	7,02	3,27
800 °C- 2 saat	-830	7,05	3,213
800 °C- 4 saat	-764	10,13	5,51
800 °C- 6 saat	-1090	6,94	3,28

Potansiyel (E) – Log I (A) bağıntısının gösterildiği Tafel eğrilerinden korozyon deneyleri sonucu oluşan anodik ve katodik eğrilerinden çizilen lineer teğetlerin kesiştiği noktadaki akım ve potansiyel değerleri, sırası ile korozyon akımını (I_{kor}) ve korozyon potansiyelini (E_{kor}) vermektedir. Tafel testlerinin yorumlanmasında elde edilen korozyon akımı (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri kullanılmaktadır. Elde edilen E_{kor} değerinin sıfıra yakınlığı ve I_{kor} değerinin küçülmesi malzemenin korozyon direnci yüksek olduğunun göstergesidir [99].

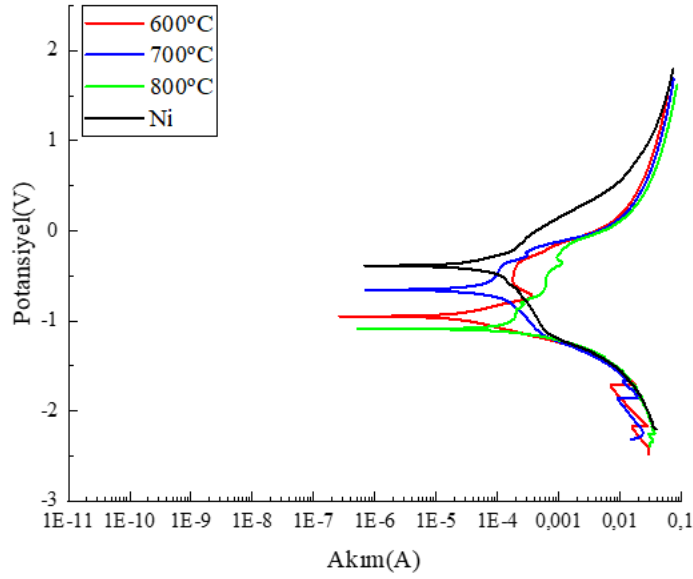
Tafel eğrilerinden elde edilen E_{kor} ve I_{kor} değerleri korozyon hızının hesaplanmasında çok önemli bir paya sahiptir. 2, 4 ve 6 saat ve 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda nikel alüminit kaplanmış numunelerin %3,5'lük NaCl çözelti ortamında gösterdiği korozyon davranışları Şekil 5.21-5.23'te gösterilmektedir.



Şekil 5.21. 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında potansiyel-akım (Tafel) grafiği.



Şekil 5.22. 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında potansiyel-akım (Tafel) grafiği.



Şekil 5.23. 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında potansiyel-akım (Tafel) grafiği.

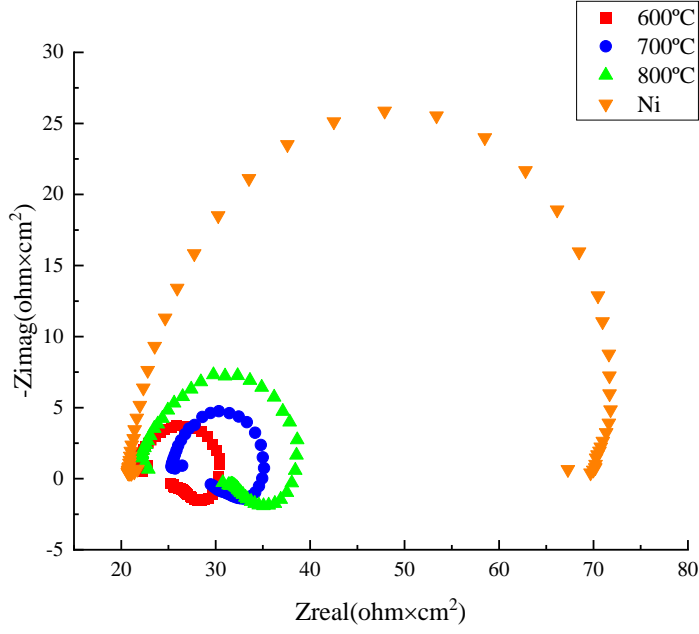
5.6.2. EIS incelemeleri

Alternatif akım yöntemlerinden olan EIS yöntemi ile 1 Hz ile 300000 Hz frekans aralığında ve 10 mV rms alternatif voltaj parametrelerinde korozyon testlerin gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen testler ile elde edilen gerçek empedans ve sanal empedans değerleri arasında oluşturulan Nyquist eğrilerinin çapları korozyona maruz kalan nikel alüminit tabakaların korozyon direnci hakkında yorum yapılmasını sağlamaktadır. Elde edilen eğrilerinin çap genişliklerinin yüksek olması korozyon direncinin yüksek olduğunu göstermektedir. Tablo 5.4'te farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanmış numunelerin maksimum frekans (f_{max}), polarizasyon direnci (R_p) ve kapasitans (C_{dl}) değerleri verilmektedir.

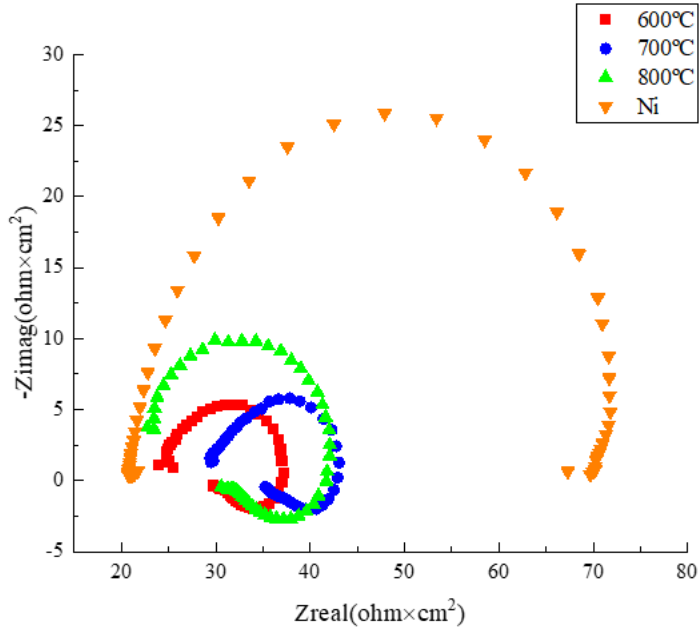
Tablo 5.4. EIS testlerin sonucu elde edilen veriler.

Numuneler	f_{\max} (Hz)	Polarizasyon Direnci (R_p)	Kapasitans (C_{dl})
600 °C- 2 saat	3,762	30,33	$1,394 \times 10^{-3}$
600 °C- 4 saat	5,303	37,21	$8,065 \times 10^{-4}$
600 °C- 6 saat	4,946	34,52	$9,321 \times 10^{-4}$
700 °C- 2 saat	4,745	35,12	$9,550 \times 10^{-4}$
700 °C- 4 saat	5,802	41,06	$6,370 \times 10^{-4}$
700 °C- 6 saat	4,979	34,78	$9,409 \times 10^{-4}$
800 °C- 2 saat	7,313	38,63	$5,633 \times 10^{-4}$
800 °C- 4 saat	9,892	42,09	$3,822 \times 10^{-4}$
800 °C- 6 saat	5,304	35,14	$8,539 \times 10^{-4}$

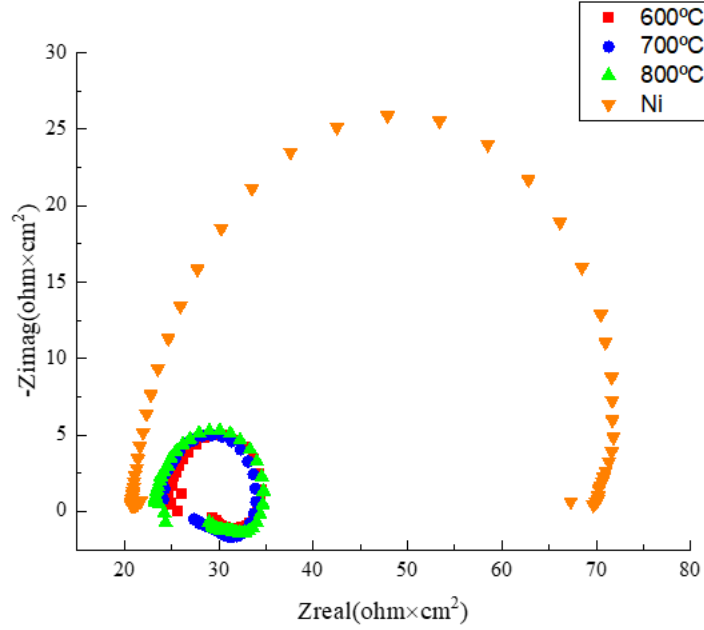
EIS testleri sonrasında elde edilen sonuçlar verilmektedir. Şekil 5.24-5.26'de 2, 4 ve 6 saat ve 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda nikel alüminit kaplanmış numunelerin Nyquist eğrileri verilmektedir. Eğrilerin çaplarının dar veya geniş olması malzemenin korozyona davranışı hakkında bilgi vermektedir. Geniş çapa sahip eğriler malzemelerin korozyon direnci yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 5.24-5.26'daki nyquist eğrilerini incelediğimizde, artan sıcaklıkla birlikte eğrilerini genişlediği görülmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte kaplamalarda NiAl fazının oluşması ve kaplama kalınlıklarının artması ile malzemelerini korozyon direncinin yükselmektedir. Nikel alüminitler farklı tür intermetalik yapılara sahiptir. Bu yapılardan biri olan NiAl, korozyon ve oksidasyon direnci yüksek bir intermetaliktir. NiAl intermetalik bileşiğine sahip malzemeler, korozyona ve oksidasyona karşı dirençli olmasında dolayı havacılık, uzay endüstrisi ve gaz türbinlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 5.24. 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında Nyquist eğrileri.



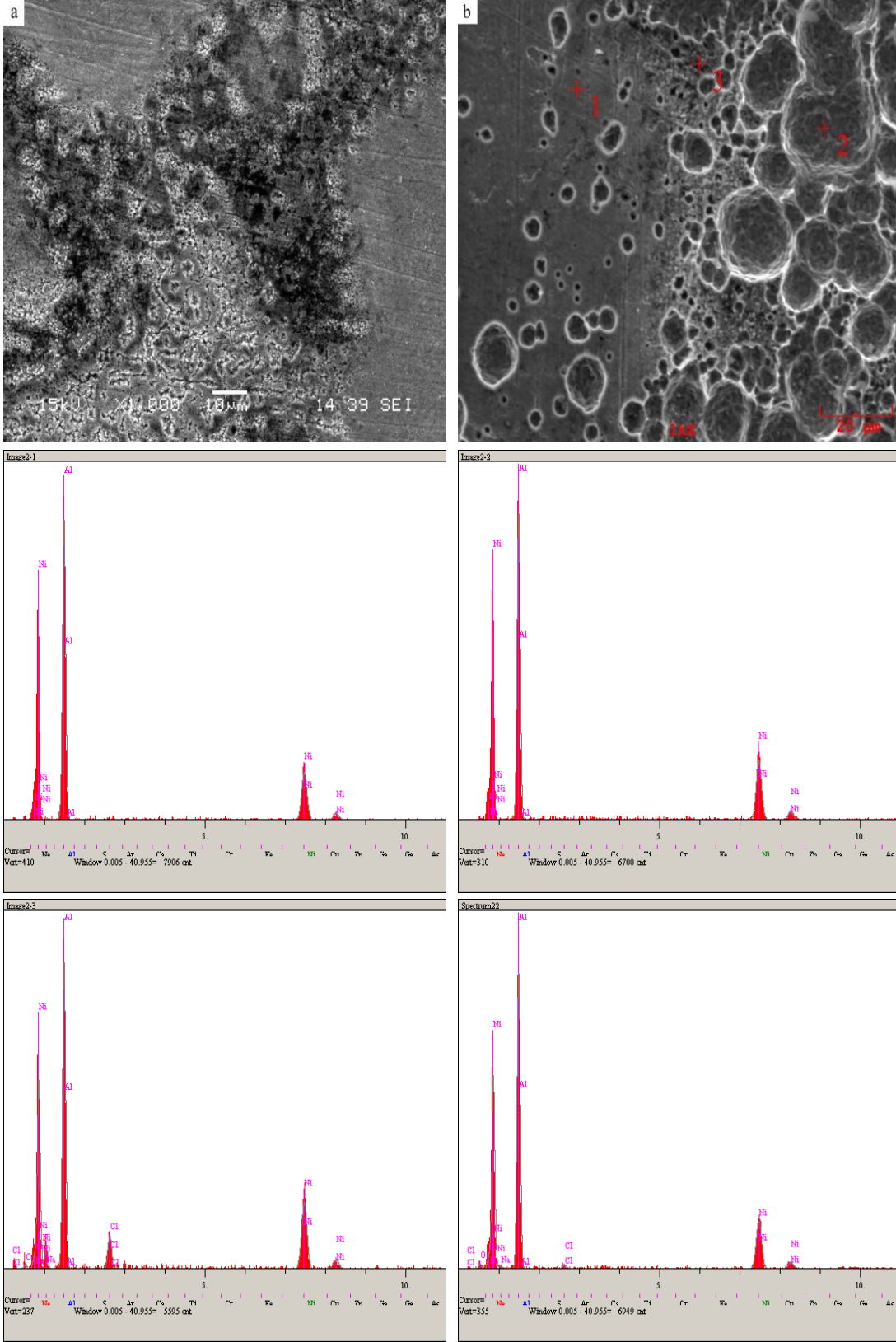
Şekil 5.25. 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında Nyquist eğrileri



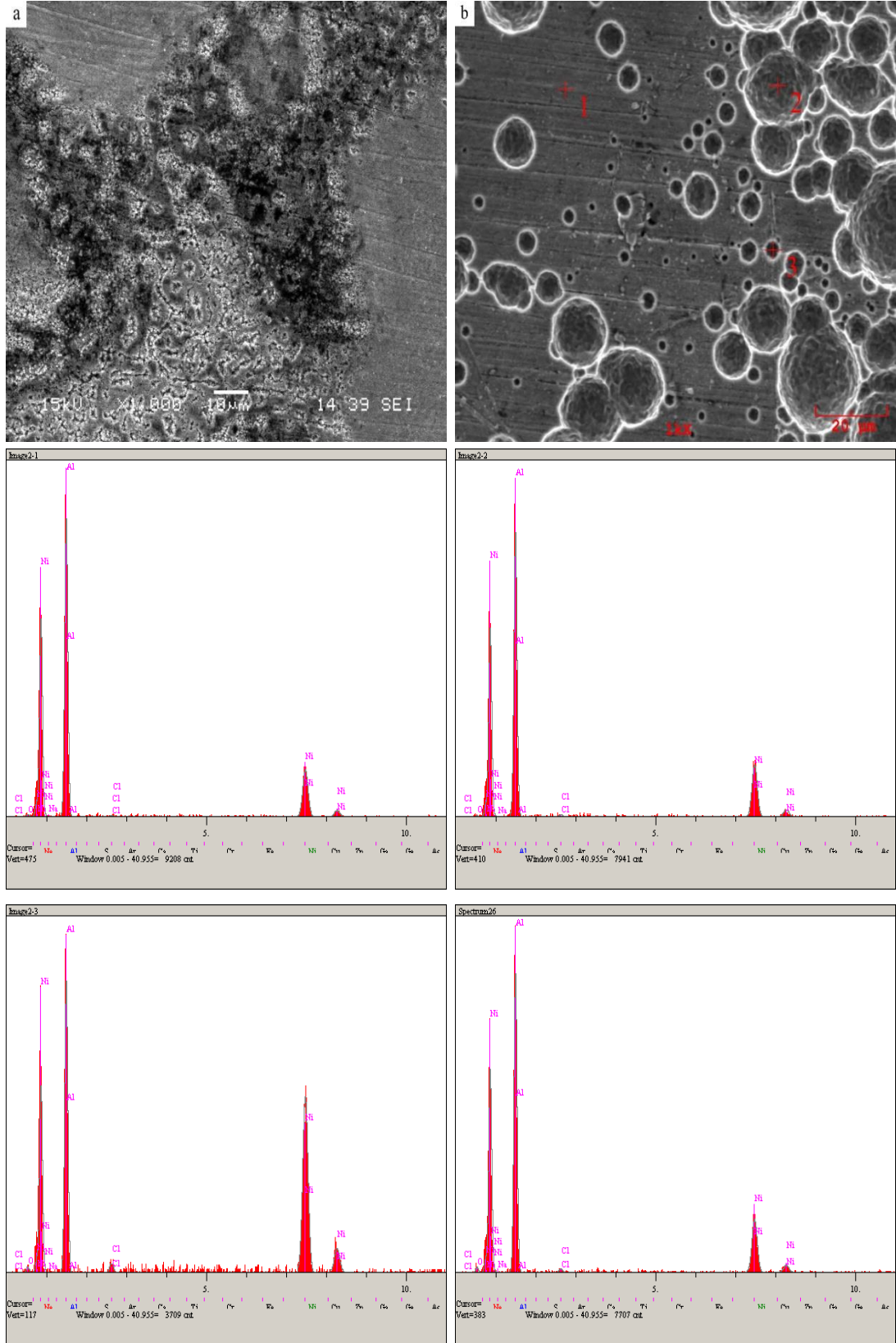
Şekil 5.26. 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında Nyquist eğrileri.

5.6.3. Korozyon sonrası mikroyapı incelemesi ve elementel analiz

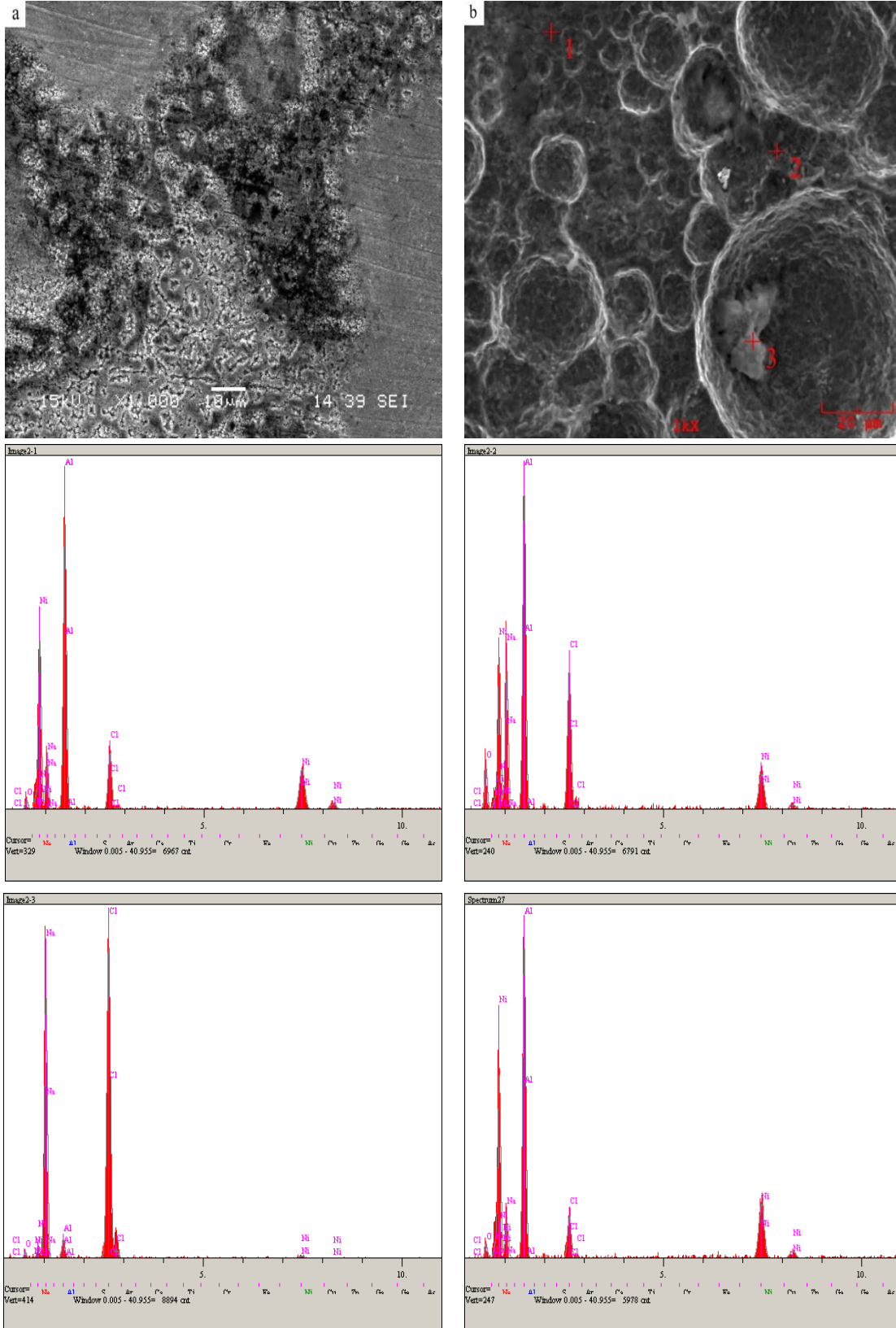
Korozyon deneylerinin tamamlamasından sonra korozyona maruz kalan bölgelerin mikroyapı incelemesi ve elementel analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. 2, 4 ve 6 saat ve 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda Nikel alüminit kaplanmış yüzeylerin NaCl çözelti ortamında yapılan korozyon testler sonucu oluşan mikroyapı görüntüleri ve elementel analizleri Şekil 5.26-5.34'te verilmektedir. Şekil 5.35'te ise kaplanmamış saf nikel numunenin SEM ve EDS analizlerin verilmektedir. Yapılan analizler neticesinde Na, Cl, O ve N elementlerin varlığı tespit edilmiştir. Elementel analizlerinde alüminyum elementini ağırlıklı olarak görülmesi korozyon ürünü olarak alüminyum oksit bileşiğinin oluştuğunu söylemektedir. SEM mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda bölgesel çözünmelerin yoğun olduğu görülmektedir. Sıcaklıkta artıka kaplamalarda korozyon direnci yüksek NiAl intermetalığı oluştuğu için bölgesel çözünmeler gittikçe azalmaktadır. 800 °C sıcaklıklarda NiAl intermetalik bileşiğinin oranı arttığı için neredeyse bölgesel çözünmeler gerçekleşmemiştir.



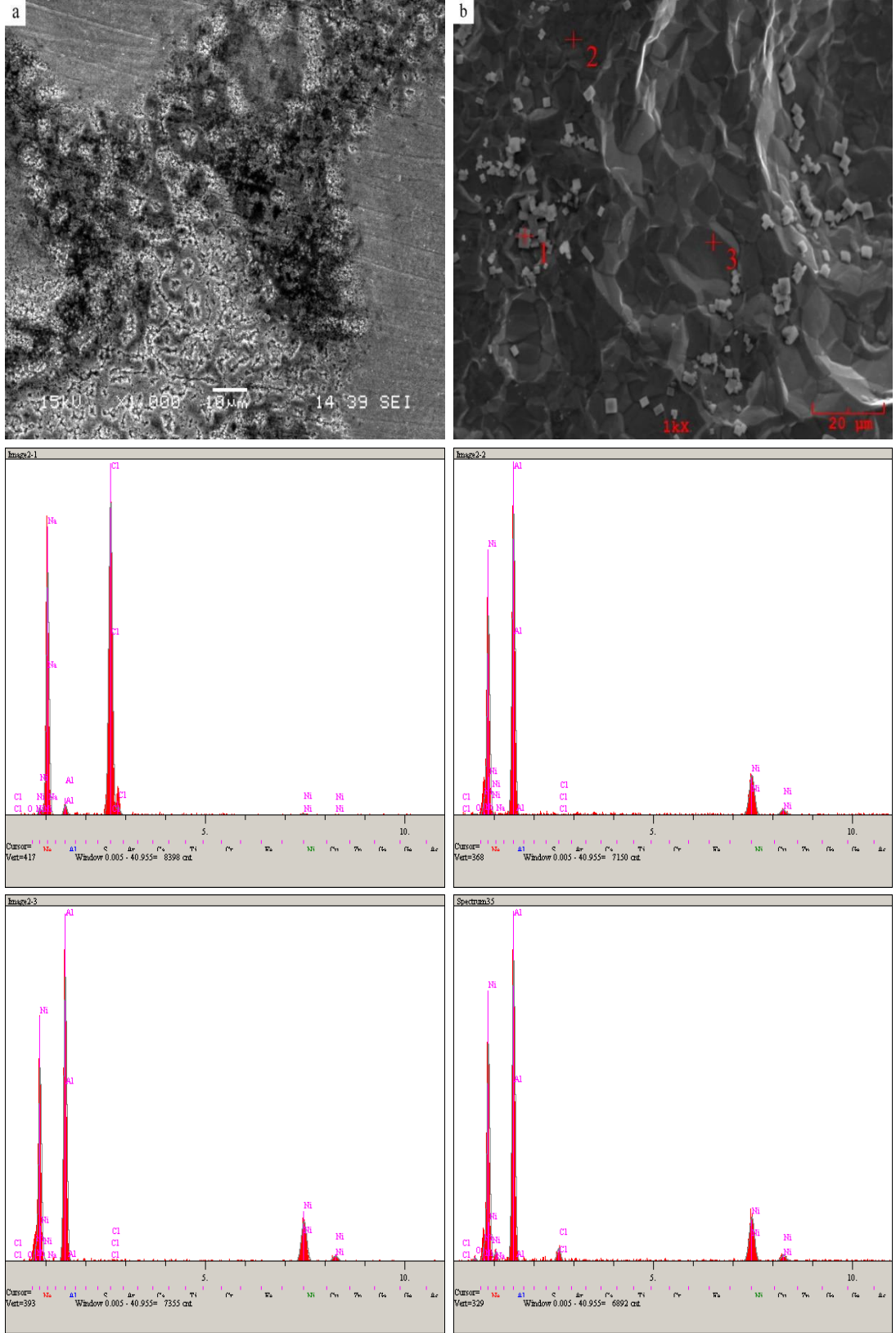
Şekil 5.27. 600 °C sıcaklıkta ve 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



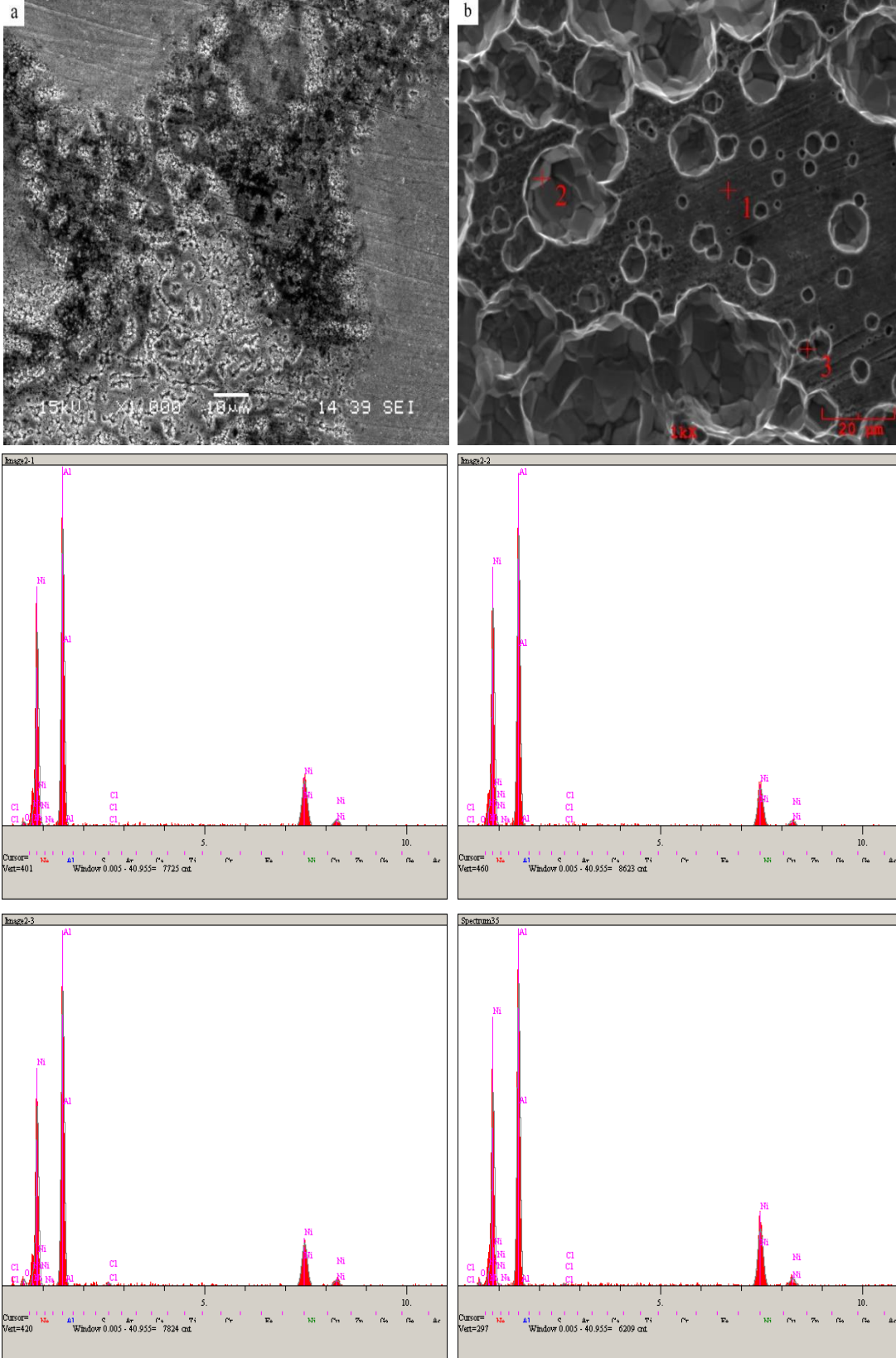
Şekil 5.28. 600 °C sıcaklıkta ve 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



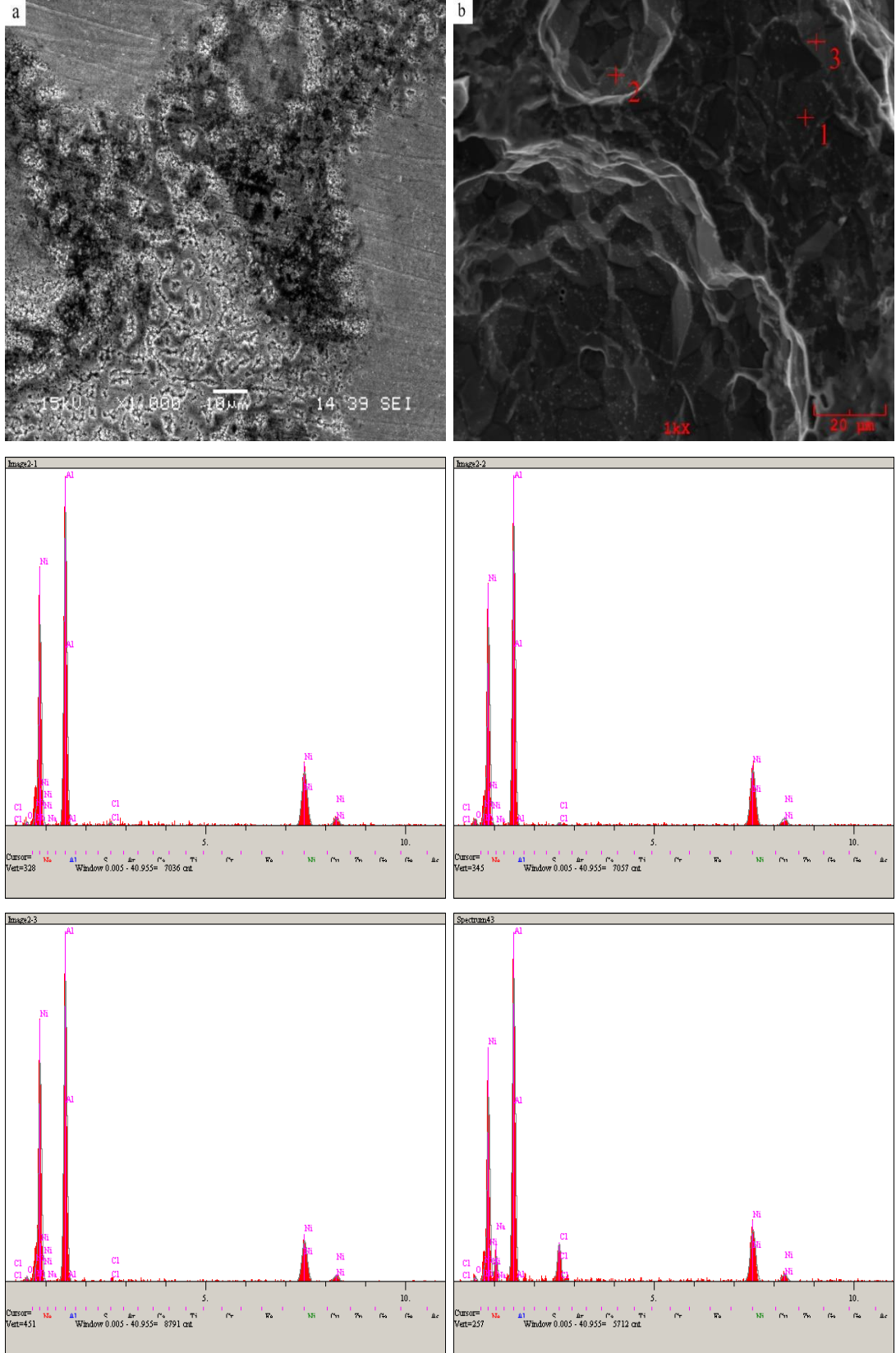
Şekil 5.29. 600 °C sıcaklıkta ve 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



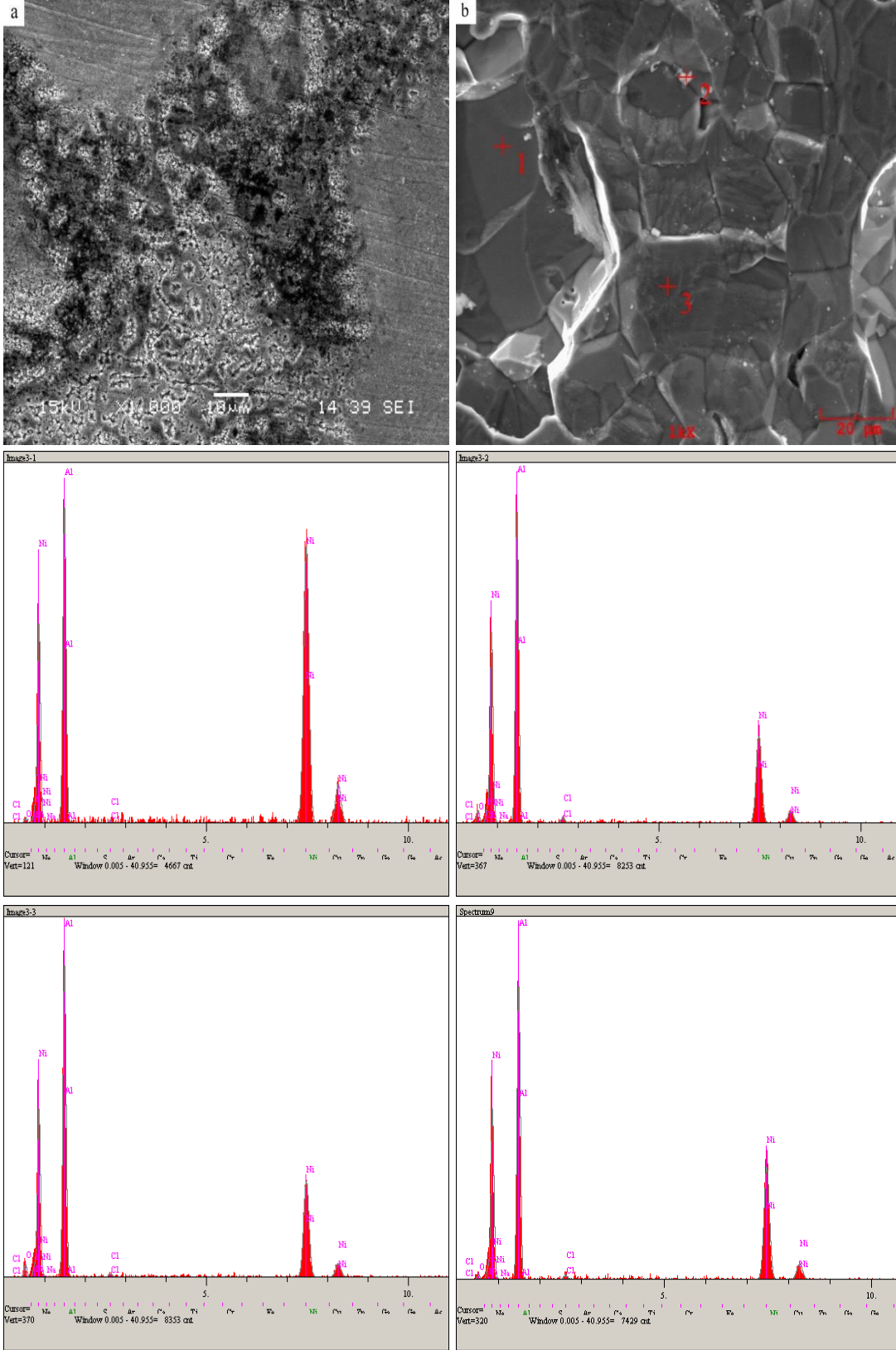
Şekil 5.30. 700 °C sıcaklıkta ve 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



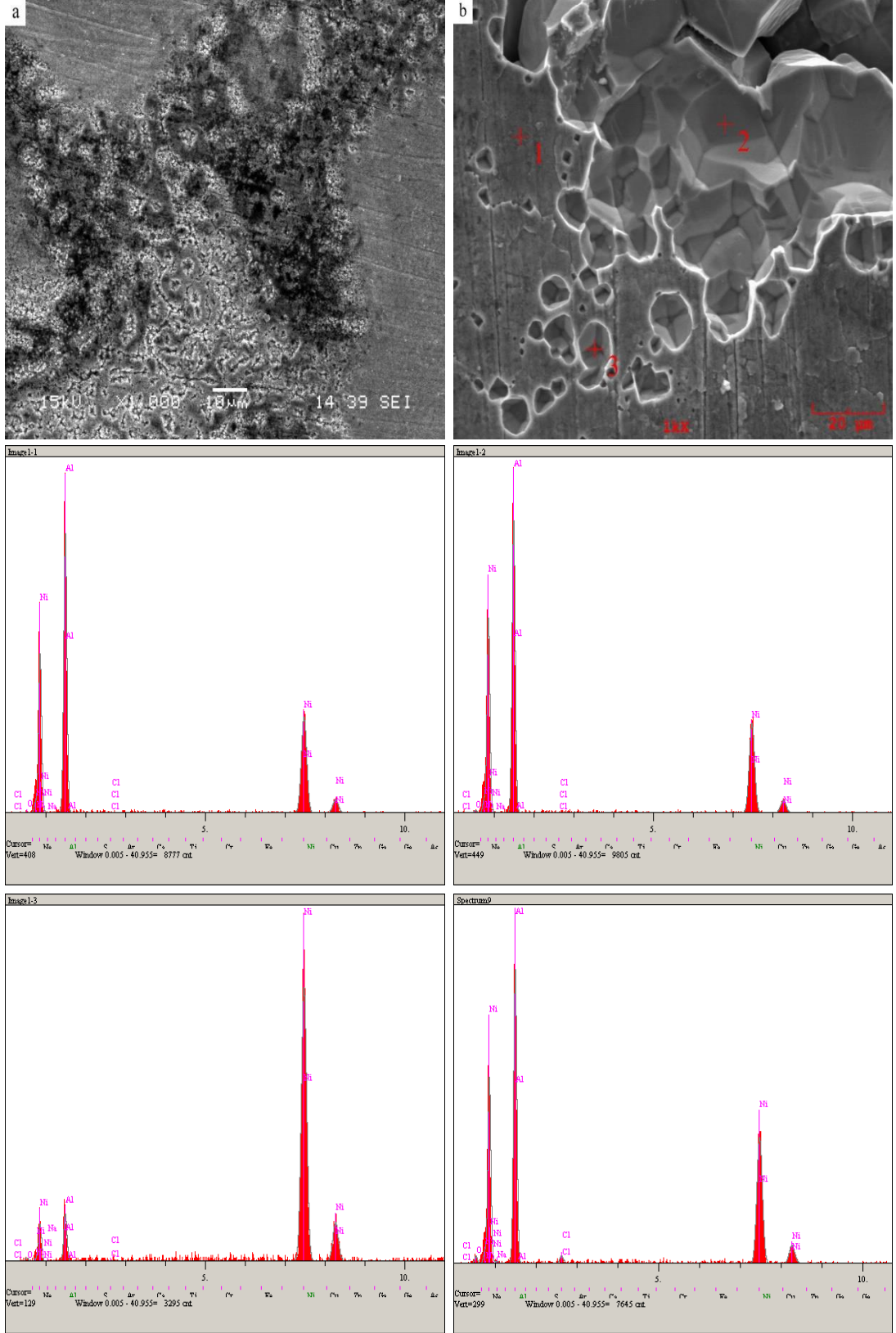
Şekil 5.31. 700 °C sıcaklıkta ve 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



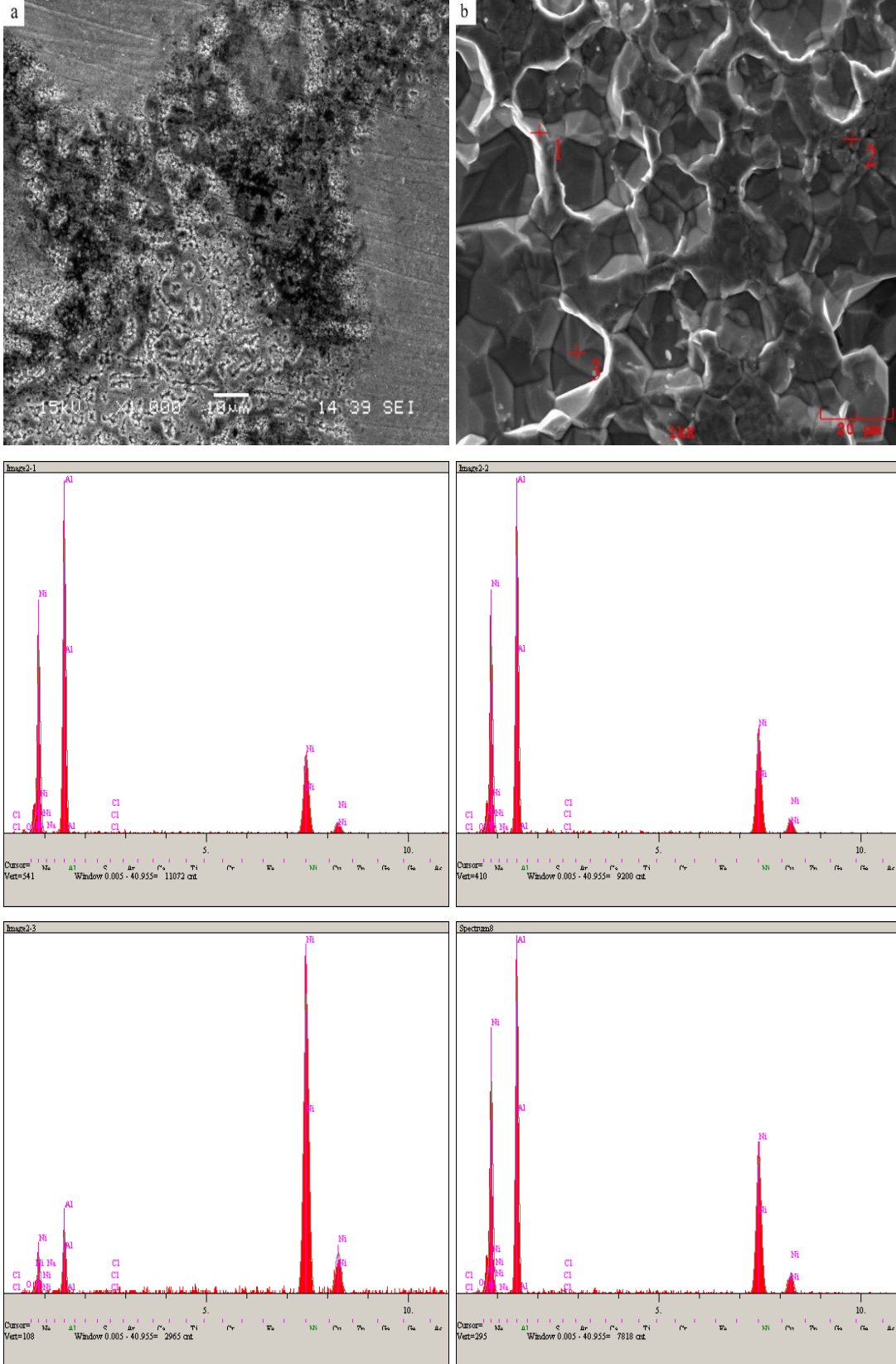
Şekil 5.32. 700 °C sıcaklıkta ve 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



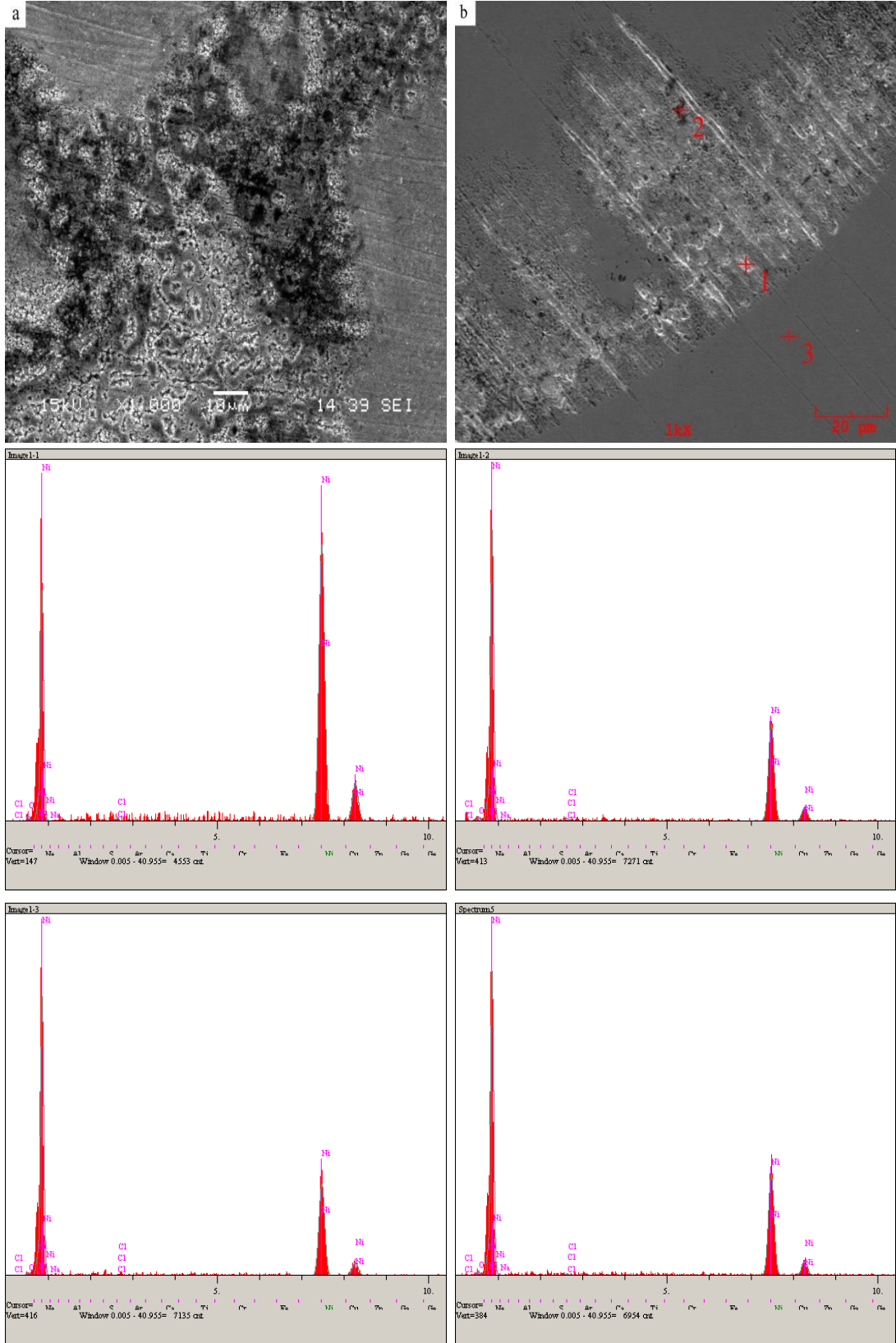
Şekil 5.33. 800 °C sıcaklıkta ve 2 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



Şekil 5.34. 800 °C sıcaklıkta ve 4 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



Şekil 5.35. 800 °C sıcaklıkta ve 6 saat süreyle nikel alüminit kaplanmış numunelerin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



Şekil 5.36. Kaplanmamış saf nikel numunenin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

5.7. Kaplamaların Oksidasyon Özellikleri

Nikel alüminit kaplamalar, havacılık, uzay endüstrisinde, nükleer santrallerde, gaz türbinlerinde ve açık atmosferli fırınlarda yüksek sıcaklığa dirençli tabakalar olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu alanlarda kullanılan parçalar açık atmosfer veya farklı gazların kullanıldığı ortamda kullanılmaları sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarından dolayı oksidasyon dirençlerinin yükseltilmesi gerekmektedir. Saf nikel veya alaşım oranları az nikel alaşımları kolaylıkla oksidasyona uğramaktadır. Farklı kaplama yöntemleri kullanılarak alüminyum ilavesiyle nikel alüminit kaplamaların oksidasyon direnci artırılmaktadır [100,101].

800°C'de ve 2 saat süreyle alüminyumlama işlemine tabi tutulan nikel numunelerin oksidasyon deneyleri 850°C, 950°C ve 1050°C sıcaklıklarda ve 2, 4, 6, 8, 12, 24, 48, 72 ve 96 süreyle açık atmosferli fırında gerçekleştirilmiştir. Her süre sonrasında numunelerin ağırlıklarının ölçümleri hassas terazi yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Ağırlık ölçümleri yapılan numunelerin kumpas yardımı ile alanları hesaplanarak birim alana düşen ağırlık ölçümleri hesaplanmıştır. Tablo 5.5'te birim alana düşen ağırlık değişimleri verilmektedir.

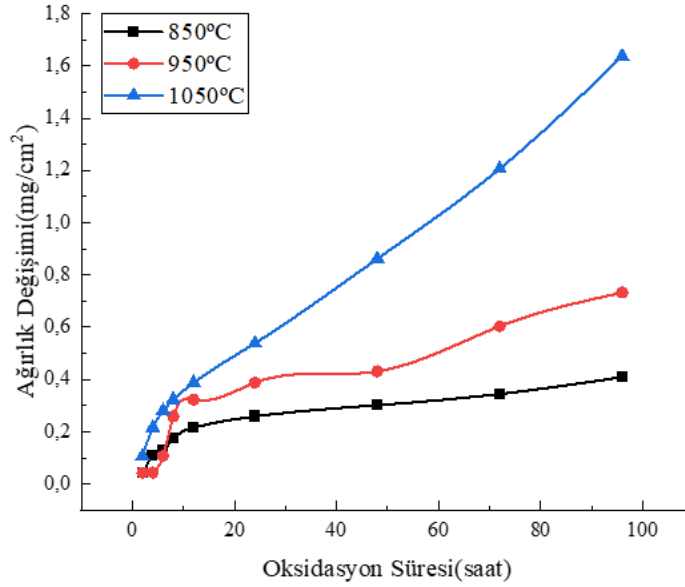
Tablo 5.5'te birim alan düşen ağırlıkları incelediğimizde 850°C sıcaklıkta ve 96 saat yapılan deneyde nikel alüminit kaplamanın ağırlık değişimlerinin olmadığı görülmektedir. Nikel kaplama, bu sıcaklıkta özelliğini ve yapısını koruduğu ve oksitlenmeye karşı direnç gösterdiği görülmektedir. 950°C sıcaklıkta ve 96 saat yapılan deneyde nikel alüminit kaplamada ağırlık değişimlerini neredeyse olmadığı görülmektedir. Nikel kaplama, bu sıcaklıkta özelliğini ve yapısını koruduğu lakin bir miktar oksitlenme gösterdiği görülmektedir. 1050°C sıcaklıkta ve 96 saat sürede yapılan deneylerde ise diğer sıcaklıklara göre nispeten ağırlık artışları olduğu görülmektedir. Nikel kaplama, bu sıcaklıkta özelliğini ve yapısını koruduğu söyleyebiliriz lakin bir miktar oksitlenmenin yoğunlaştığı görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda malzeme yüzeyinde oksitlenmenin artacağı ve ağırlık değişimlerinin artacağı tahmin edilmektedir.

Tablo 5.5. Oksidasyon sonra numunelerin birim alan düşen ağırlık değişimleri.

Sıcaklık(°C)	Süre(saat)	Ağırlık Değişimi(mg/cm ²)
850	2	0,0431
	4	0,1077
	6	0,1293
	8	0,1724
	12	0,2155
	24	0,2586
	48	0,3017
	72	0,3448
	96	0,4094
	950	2
4		0,0431
6		0,1077
8		0,2586
12		0,3232
24		0,3879
48		0,4310
72		0,6034
96		0,7327
1050		2
	4	0,2155
	6	0,2801
	8	0,3232
	12	0,3879
	24	0,5387
	48	0,8620
	72	1,2068
	96	1,6379

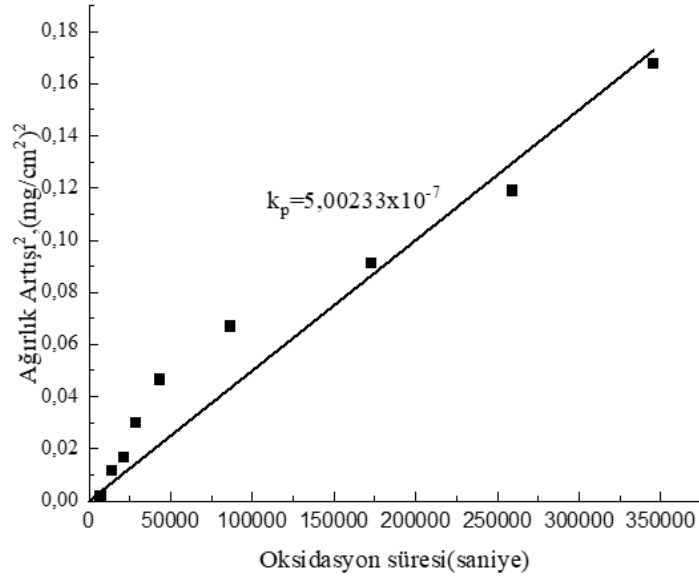
5.7.1. Kinetik çalışmalar

Oksidasyon deneylerin kinetik çalışmaları, deneysel çalışmalar kısmında verilen denklem ve formüller kullanılarak gerekli sonuçlar elde edilerek gerçekleştirilmiştir. Belirlenen sıcaklık ve sürelerde oksidasyon deneyleri yapılan numunelerin ağırlık değişimleri hassas terazi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 5.36'da ölçümler sonucu elde edilen ağırlık değişim grafiği verilmektedir.

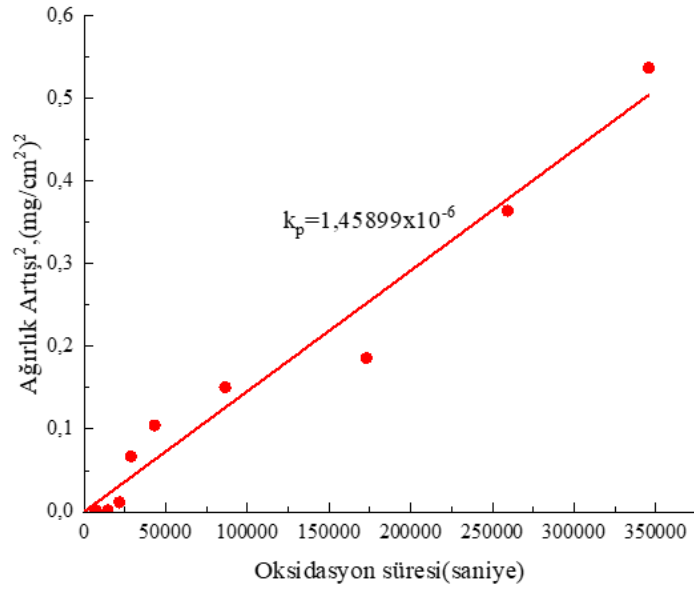


Şekil 5.37. Nikel alüminit kaplanmış numunelerin oksidasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak ağırlık değişimleri.

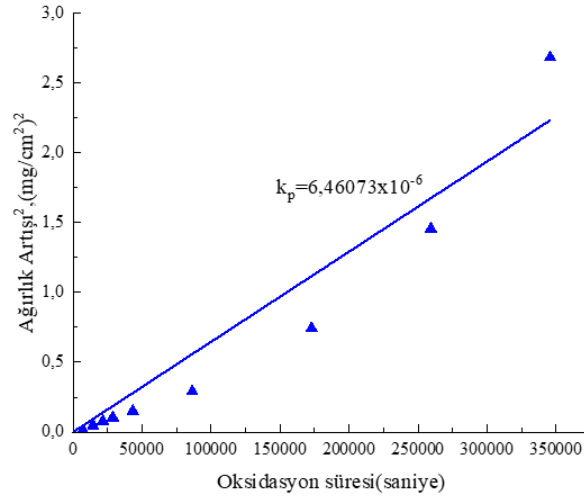
Şekil 5.37-5.39'de farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyon deneyine tabi tutulmuş nikel alüminit numunelerin birim alandaki ağırlık değişiminin karesi ile belirlenen oksidasyon süresinden (saniyeye dönüştürülmüş) elde edilen grafikler görülmektedir. Verilen bu grafiklerin lineer eğimleri alınarak k_p (hız sabiti) değerleri elde edilmiştir. Sıcaklığın değerlerinin yükselmesi ile k_p değerlerinde artışlar gözlemlenmektedir. 850 °C sıcaklıkta $k_p = 5,00233 \times 10^{-7} \text{ mg}^2\text{cm}^4/\text{sn}$, 950°C sıcaklıkta $k_p = 1,45899 \times 10^{-6} \text{ mg}^2\text{cm}^4/\text{sn}$ ve 1050 °C sıcaklıkta $k_p = 6,46073 \times 10^{-6} \text{ mg}^2\text{cm}^4/\text{sn}$ verileri elde edilmiştir.



Şekil 5.38. Nikel alüminit kaplanmış numunenin 850 °C oksidasyon sıcaklığındaki parabolik hız sabiti değeri.

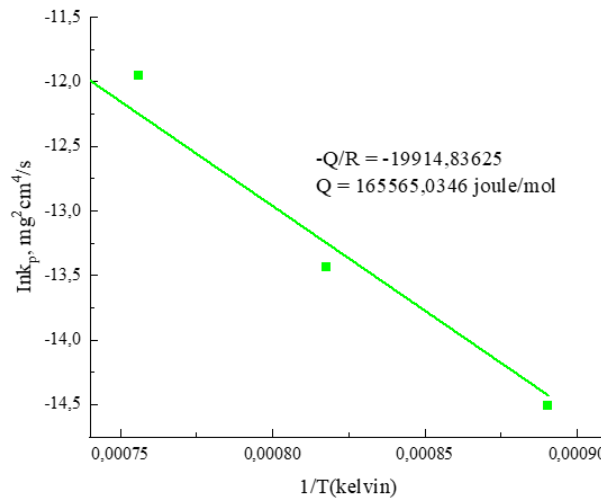


Şekil 5.39. Nikel alüminit kaplanmış numunenin 950 °C oksidasyon sıcaklığındaki parabolik hız sabiti değeri.



Şekil 5.40. Nikel alüminit kaplanmış numunenin 1050 °C oksidasyon sıcaklığındaki parabolik hız sabiti değeri.

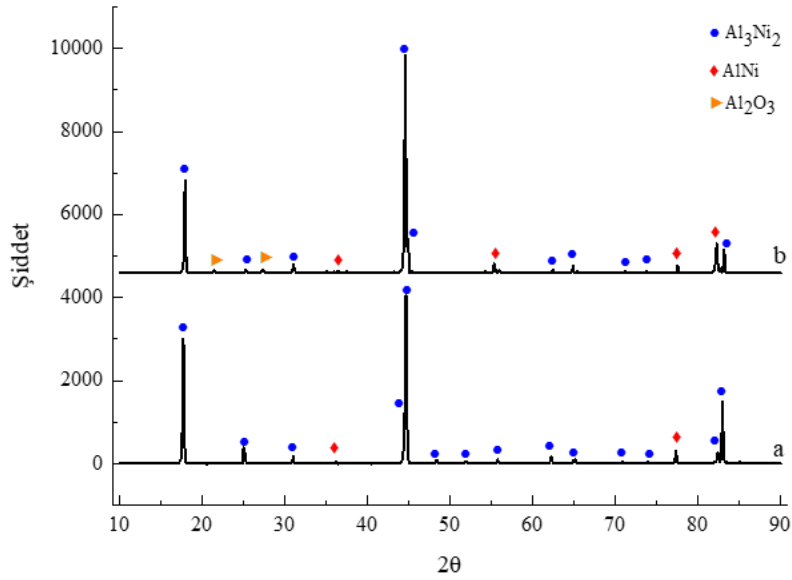
Şekil 5.40'ta farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyon deneyine tabi tutulmuş nikel alüminit numunelerin k_p (hız sabiti) değerleri ile oksidasyon sıcaklıklarından (kelvine dönüştürülmüş) elde edilen grafik görülmektedir. Verilen bu grafiklerin lineer eğimi alınarak Q (aktivasyon enerjisi) değeri elde edilmiştir. Elde edilen aktivasyon enerjisi değeri 165565,0346 joule/mol'dür. M. Rashidi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar sonucunda elde ettikleri aktivasyon enerji değerleri 160 ila 170 kJ arasında değişmektedir [102].



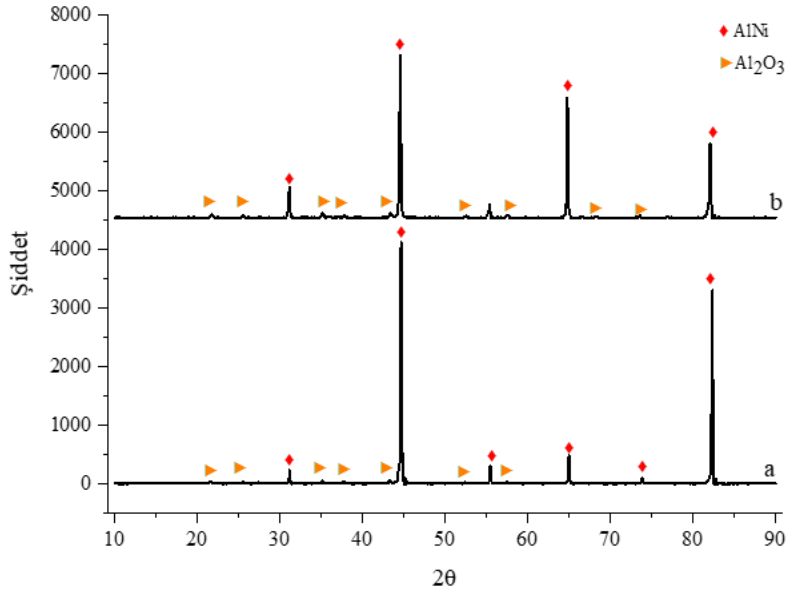
Şekil 5.41. Nikel alüminit kaplanmış numunenin oksidasyon sıcaklıkları ve parabolik hız sabiti değerleri kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi grafiği.

5.7.2. Oksidasyon deneylerinin XRD analizleri

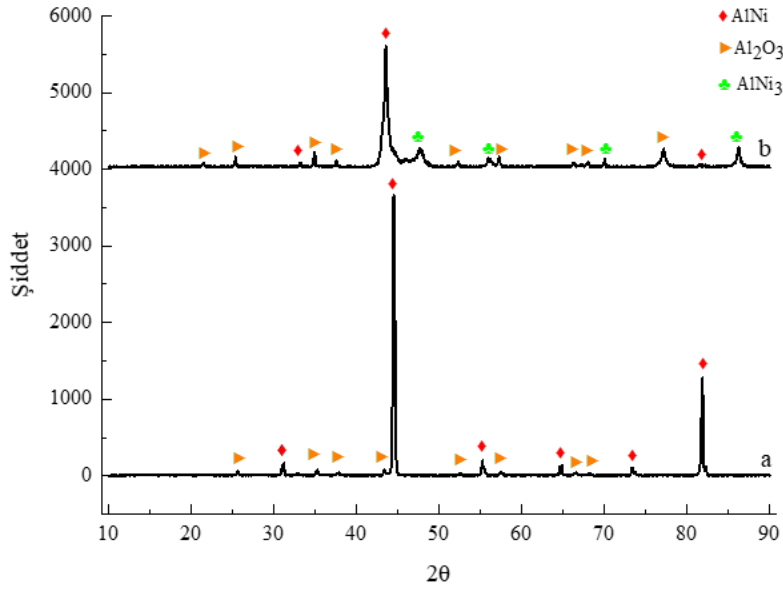
Termoreaktif difüzyon tekniği ile alüminyumlama işlemine tabi tutulan nikel numunelerin farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan oksidasyon deneylerinde fazların tespiti için x-ışınları difraksiyon analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler 24 ve 96 saat sonunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.41-5.43'te fazların x-ışınları difraksiyon paternleri verilmektedir. Şekil 5.41'de verilen faz analizlerinde 850°C sıcaklığında ve 24 saat sonunda Al_2O_3 fazının oluşmadığı ve bu sıcaklık ve sürede malzemede herhangi bir değişim gözlemlenmemektedir. 96 saat sonunda Al_2O_3 fazın küçük pik şiddetiyle ortaya çıktığı fakat ağırlık değişimlerinden de gözlemlendiği gibi çok az miktarda oksitlenme meydana gelmiştir. 850 °C sıcaklığında ve 96 saat sonunda nikel alüminit kaplamaların oksidasyona direncinin yüksek olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 5.42. Nikel alüminit kaplanmış numunelerin 850 °C oksidasyon sıcaklığında ve a) 24 saat ve b) 96 saat oksidasyon süreleri sonunda gerçekleştirilen XRD analizleri.



Şekil 5.43. Nikel alüminit kaplanmış numunelerin 950 °C oksidasyon sıcaklığında ve a) 24 saat ve b) 96 saat oksidasyon süreleri sonunda gerçekleştirilen XRD analizleri.



Şekil 5.44. Nikel alüminit kaplanmış numunelerin 1050 °C oksidasyon sıcaklığında ve a) 24 saat ve b) 96 saat oksidasyon süreleri sonunda gerçekleştirilen XRD analizleri

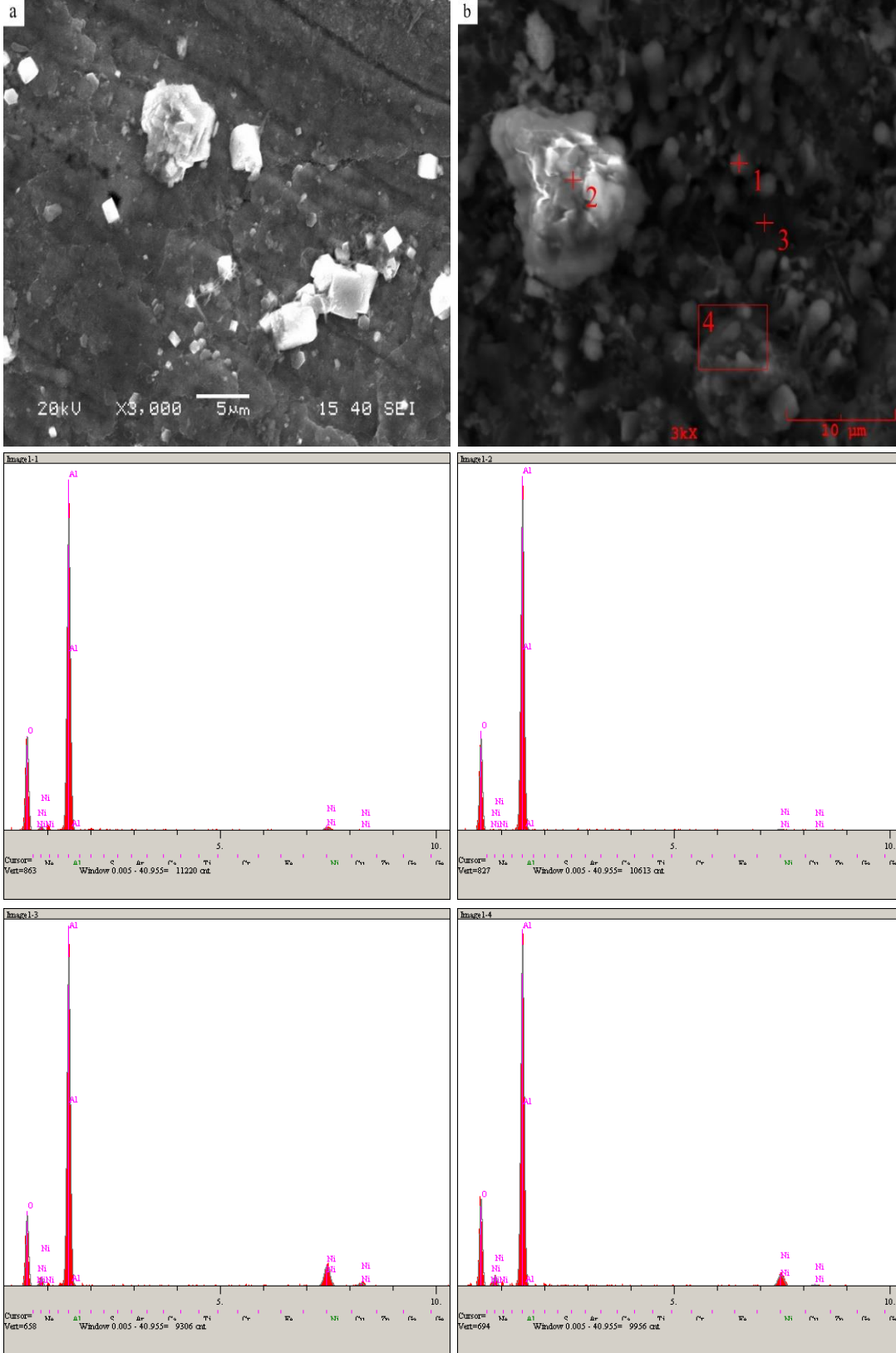
5.7.3. Oksidasyon sonra SEM ve EDS analizleri

Nikel alüminit kaplanmış numunelerin, atmosfere açık ve farklı sıcaklık ortamlarında gerçekleştirilen oksidasyon deneyleri sonrasında mikroyapı incelemeleri ve elementel analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.44-5.46'da oksidasyon önce ve sonrası mikroyapı görüntüleri ve farklı bölgelerden alınan elementel analizler verilmektedir.

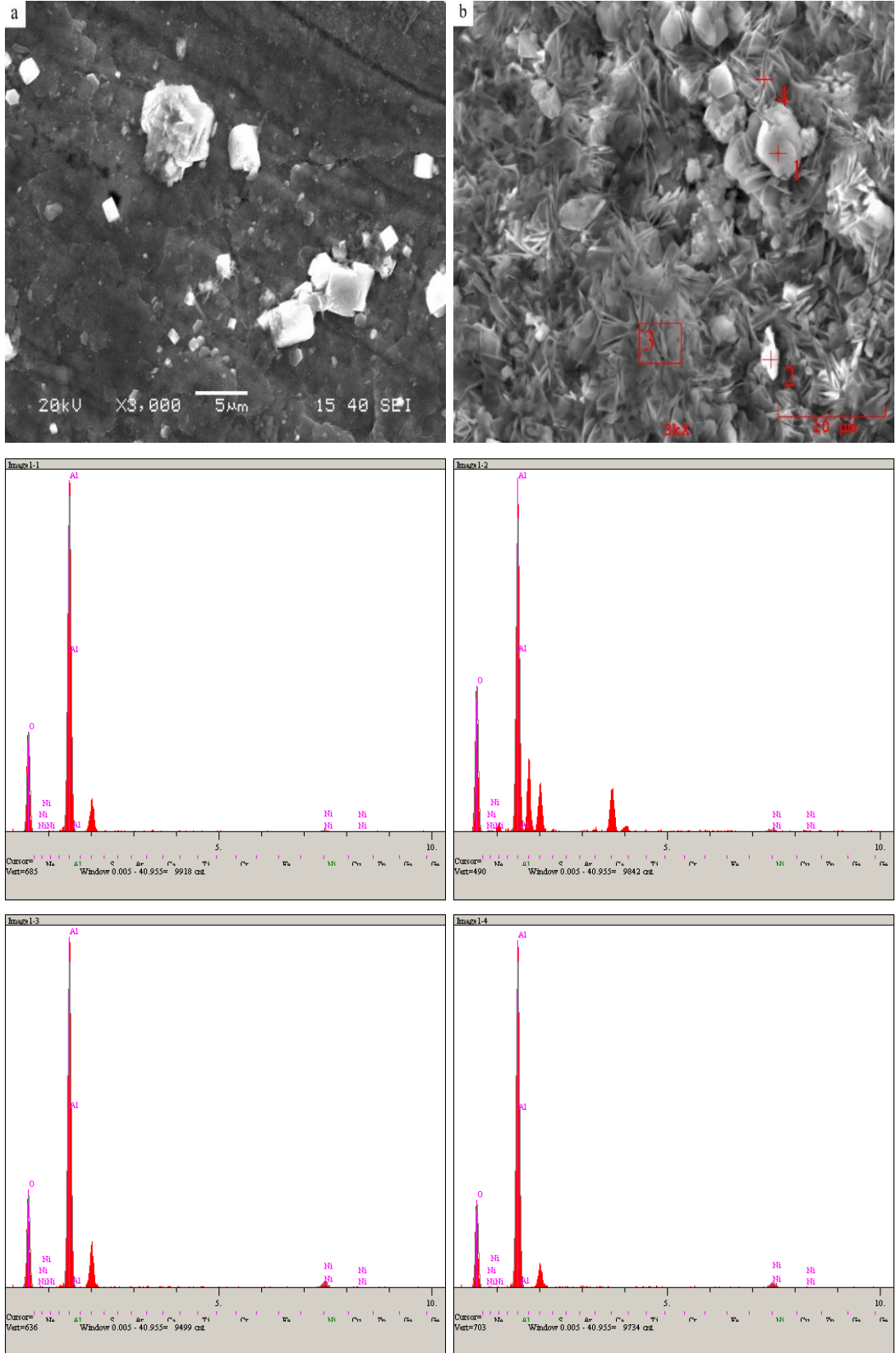
850°C sıcaklıkta ve 96 saat ile yapılan oksidasyon deneylerinde yapılan ağırlık ölçümlerinde değişim olmadığı görülmektedir. SEM mikroyapı görüntülerinde ve elementel analizlerle bu değişim olmadığı desteklenmiştir. Mikroyapı görüntülerini (Şekil 5.44) incelendiğinde çok az miktarda alüminyum oksit oluşumu görülmektedir. 1,3 ve 4 bölgelerinde alınan elementel analizlerinde alüminyum oksit filmin varlığın çok az miktarda olduğu görülmektedir. 2 numaralı bölgeden elementel analizde banyo bileşimden kalan alümina kalıntıları görülmektedir. Alümina kalıntılarının olmasının sebebi alümina bileşiğinin yüksek sıcaklıklarda ergime sıcaklığına sahip olduğu için yüzeye yapışmış olduğu tahmin edilmektedir.

950°C sıcaklıkta ve 96 saat ile yapılan oksidasyon deneylerinde yapılan ağırlık ölçümlerinde bir miktar değişiklik olduğu görülmektedir. Mikroyapı görüntüleri (Şekil 5.45) incelendiğinde alüminyum oksit filminin varlığı net şekilde görülmektedir. 1 numaralı bölgeden alınan elementel analizi kalıntı alümina bileşiğine aittir. 2.3 ve 4 numaralı bölgelerden alınan analizler oksidasyon sonucu oluşan alüminyum oksit bileşiğidir. Alüminyum oksit bileşiği dikenimsi yapıya sahiptir bu da bize oksidasyon sonucu oluştuğu göstermektedir.

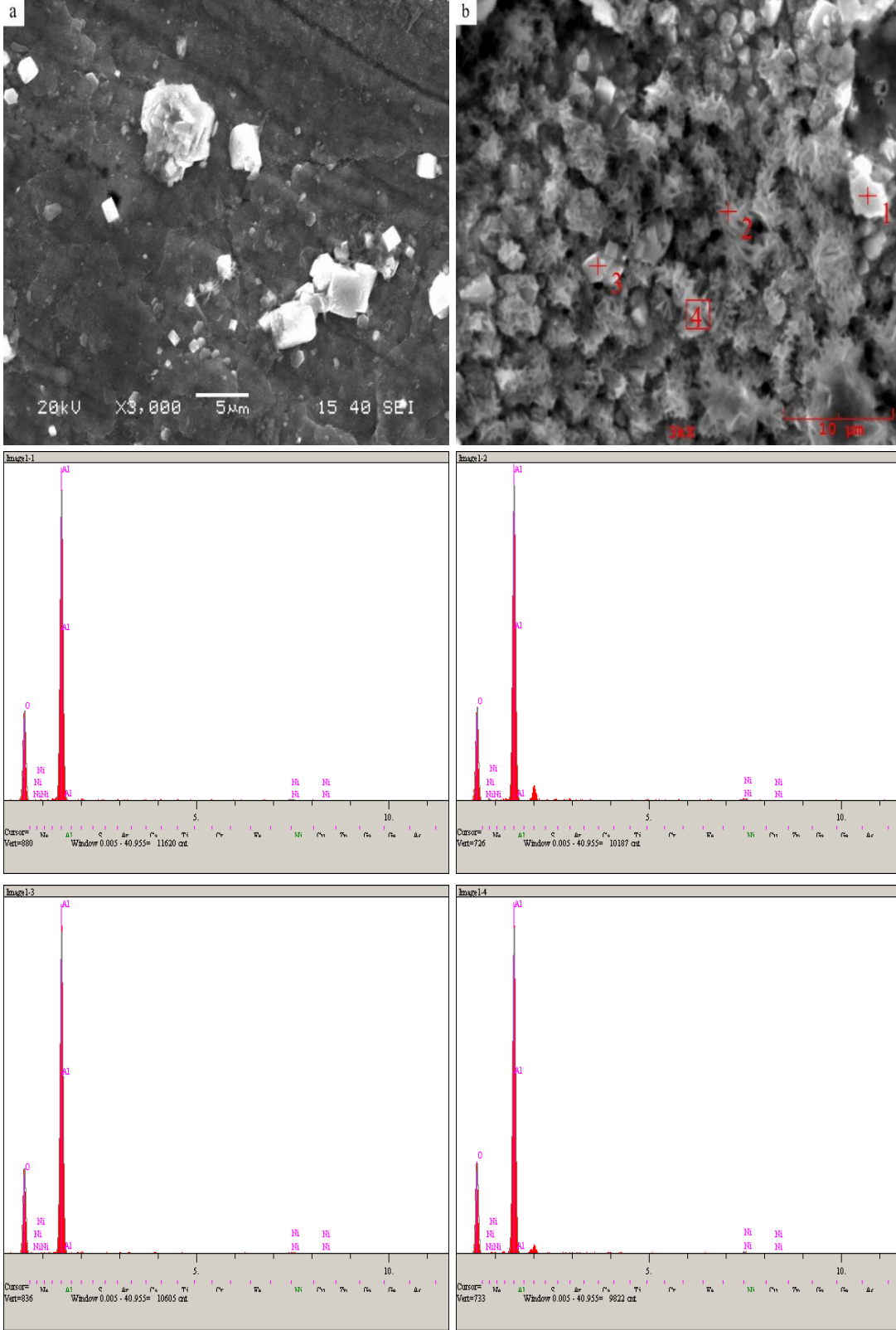
1050°C sıcaklıkta ve 96 saat ile yapılan oksidasyon deneylerinde yapılan ağırlık ölçümlerinde net değişiklik olduğu görülmektedir. Mikroyapı görüntülerini (Şekil 5.46) incelendiğinde şekilde alüminyum oksit varlığının arttığı görülmektedir. 1 numaralı bölgeden alınan elementel analizi kalıntı alümina bileşiğine aittir. 2.3 ve 4 numaralı bölgelerden alınan analizler oksidasyon sonucu oluşan alüminyum oksit bileşiğidir. Alüminyum oksit bileşiğinin dikenimsi yapılarında büyüme olduğu görülmektedir.



Şekil 5.45. Nikel alüminit tabakaların 850 °C sıcaklık ve 96 saat sürede a) oksidasyon öncesi ve b) oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri.



Şekil 5.46. Nikel alüminit tabakaların 950 °C sıcaklık ve 96 saat sürede a) oksidasyon öncesi ve b) oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri.



Şekil 5.47. Nikel alüminit tabakaların 1050 °C sıcaklık ve 96 saat sürede a) oksidasyon öncesi ve b) oksidasyon sonrası SEM ve EDS analizleri.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Giriş

Bu çalışmada, saf nikel yüzeylerini Termoreaktif difüzyon tekniği ile alüminyumlama işlemine tabi tutarak nikel alüminit esaslı intermetalik bileşiklerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada öncelikle belirli boyutlarda lazer kesimi yapılan nikel yüzeyler standart metalografik işlemlerine tabi tutularak kaplama işlemleri için hazır hale getirilmiştir. Daha sonra Termoreaktif difüzyon tekniği ile alüminyum, alümina, alüminyum klorür ve naftalin bulunduğu kaplama banyosunda bulunan nikel numune yüzeylerinde 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıklarda ve 2, 4 ve 6 saat sürelerde nikel alüminit esaslı intermetalik kaplama tabakaları oluşturulmuştur.

Nikel alüminit esaslı kaplama tabakaların özelliklerinin belirlenmesi adına bazı deneyler ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kaplama tabakalarının mikroyapı görüntüleri ve kalınlıklarını ölçümü için optik mikroskop, detaylı mikroyapı incelemesi ve elementel analizler için taramalı elektron mikroskop (SEM), fazları belirlenmesi için x-ışınları difraksiyon (XRD) cihazından yararlanılarak gerekli karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Kaplamaların sertlik verilerini elde edilmesinde Vickers mikrosertlik yöntemi kullanılmıştır. Nikel alüminit esaslı kaplamaların korozyon dirençleri NaCl ortamında analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kaplamaların oksidasyon dirençlerinin tespiti için belirlenen sıcaklık ve sürelerde gerekli deneyler yapılmıştır.

1-) Saf nikel yüzeylere Termoreaktif difüzyon tekniği ile uygulanan alüminyumlama işlemi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Nikel alüminit esaslı intermetalik tabakalar elde edilmiştir.

2-) TRD tekniği ile alüminyumlama işlemi ile elde edilen nikel alüminit tabakaların homojen, düz ve nikel yüzeylerde süreklilik arz ettiği optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop yardımıyla yapılan mikroyapı incelemelerinde tespit edilmiştir.

3-) Kaplama sonrası yapılan tabaka kalınlık ölçümlerin sonucunda; en düşük tabaka kalınlığı 600°C sıcaklıkta ve 2 saat ile alüminyumlama işlemine tabi tutulan numunede 19,38 µm olarak, en yüksek tabaka kalınlığı 800 °C sıcaklıkta ve 6 saat süreyle alüminyumlama işlemine tabi tutulan numunede 246,73 µm olarak elde edilmiştir.

4-) Alüminyumlama işlemine tabi tutulan nikel yüzeylerden alınan x-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda Ni, Al₃Ni₂ ve AlNi fazları tespit edilmiştir.

5-) 600°C sıcaklıkta yapılan x-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda süreye bağlı olarak farklı pik şiddetlerinde Ni, Al₃Ni₂ fazları tespit edilmiştir.

6-) 700°C ve 800°C sıcaklıkta yapılan x-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda süreye bağlı olarak farklı pik şiddetlerinde Ni, Al₃Ni₂, AlNi fazları tespit edilmiştir.

7-) 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıkta ve 2, 4 ve 6 saat süreyle alüminyumlama işlemine tabi tutulan numunelerin sertlik testleri vickers sertlik yöntemiyle yapılmıştır. Yapılan sertlik testleri sonucunda elde edilen sertlik değerleri; alüminit tabakasinda 756,4 Hv – 1046,9 Hv, geçiş bölgesinde 290 Hv – 536,1 Hv, matris bölgesinde 120,8 Hv – 169,9 Hv arasında değişmektedir.

8-) Gamry markasına ait potansiyostat-galvanostat cihazında ve oda sıcaklığında yapılan korozyon deneylerinde referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise grafit kullanılmıştır. Farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanan tüm numunelerin korozyon davranışları teknik saflıkta %3,5'luk NaCl (ph=5.96) çözeltisi kullanılarak belirlenmiştir. Korozyon deneyleri, Tafel ekstrapolasyon (TP) ve Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) olarak iki şekilde yapılmıştır. Tafel ekstrapolasyon (TP) yöntemi ile elde edilen eğriler neticesinde korozyon akımı (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon hızı (R_p) değerleri elde edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemiyle elde edilen Nyquist diyagramları ile kapasitans (C_{dl}), maximum frekans (f_{max}) ve korozyon hızı (R_p) değerleri elde edilmiştir.

9-) 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıkta ve 2, 4 ve 6 saat süreyle yüzeyleri nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında gerçekleştirilen korozyon deneyleri sonucunda elde edilen tafel eğrilerinde elde edilen I_{kor} değerleri sırasıyla 4.07, 5.07, 7.36 µA (600 °C), 3.84, 5.6, 7.02 µA (700 °C), 7.05, 10.13, 6.94 µA (800 °C), E_{kor} değerleri sırasıyla -938, -925, -918 mV (600 °C), -853, -766, -654 mV (700 °C), -830, -764, -1090 mV (800 °C) olarak tespit edilmiştir.

10-)600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıkta ve 2, 4 ve 6 saat süreyle yüzeyleri nikel alüminit kaplanmış numunelerin NaCl ortamında gerçekleştirilen korozyon deneyleri sonucunda elde edilen Nyquist eğrilerinde elde edilen R_p değerleri sırasıyla 30.33, 37.21, 34.52 (600 °C), 35.12, 41.06, 34.78 (700 °C), 38.62, 42.09, 35.14 (800 °C), olarak tespit edilmiştir.

11-) Teknik saflık derecesine sahip %3,5'luk NaCl çözelti ortamından gerçekleştirilen korozyon deneyleri sonucundan, sıcaklığa bağlı olarak kaplama kalınlığının ve NiAl fazının oluşması ile korozyon direncinin arttığı gözlemlenmiştir.

12-) Korozyon deneyleri sonrasında taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla mikroyapı incelemeleri ve elementel analizler gerçekleştirilmiştir. Elementel analizler sonucu korozyona uğrayan yüzeylerde Na, Cl, O ve N elementlerin varlığı tespit edilmiştir. Korozyon ürünü olarak ise alüminyum oksit tespit edilmiştir.

13-) 850°C, 950°C ve 1050°C ve 2, 4, 6, 8, 12, 24, 48, 72 ve 96 saat sürelerde açık atmosfer fırın ortamında oksidasyon deneyleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon deneyleri sonrasında yapılan kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen parabolik hız sabiti (k_p) değerleri; 850°C sıcaklıkta $k_p = 5,00233 \times 10^{-7} \text{ mg}^2\text{cm}^4/\text{sn}$, 950°C sıcaklıkta $k_p = 1,45899 \times 10^{-6} \text{ mg}^2\text{cm}^4/\text{sn}$ ve 1050°C sıcaklıkta $k_p = 6,46073 \times 10^{-6} \text{ mg}^2\text{cm}^4/\text{sn}$ olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın artışı ile k_p değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

14-) Nikel yüzeylerde oluşturulan nikel alüminit esaslı kaplamanın oksidasyon deneyleri sonrası aktivasyon enerji (Q) = 165565,0346 joule/mol olarak hesaplanmıştır.

15-) Oksidasyon sonrası gerçekleştirilen x-ışınları difraksiyon analizinde 850°C sıcaklıkta ve 96 saat süreyle yapılan oksidasyon deneylerinde çok az sayıda Al_2O_3 pikleri elde edilmiştir. Bu da bize 850°C sıcaklıkta malzemenin oksidasyon direncinin yüksek olduğunu göstermektedir. 950°C ve 1050°C sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda alınan x-ışınları difraksiyon analizinde Al_2O_3 piklerinin sayısı artmıştır. Bu da bize sıcaklık arttıkça malzemenin yüzeylerinin oksitlendiğini göstermektedir.

16-) Oksidasyon sonrası elementel analizlerde Al ve O elementinin varlığı tespit edilmiştir.

6.2. Öneriler

1-) Nikel yüzeylere uygulanan alüminyumlama işlemi farklı yöntemler (sıcak daldırma, püskürtme vb.) kullanılarak yapılabilir.

2-) Nikel alüminit tabakasının elde edilmesinde farklı sıcaklıklar değerleri ile işlem yapılabilir.

3-) Kaplama banyosuna farklı elementler (Zr, Pt vb.) ilave edilerek kaplamada oluşacak farklılıklar gözlemlenebilir.

4-) Nikel alüminit kaplamalara sertlik, oksidasyon ve korozyon deneyleri haricinde aşınma testleri uygulanabilir.

Farklı korozyon ortamlarında (H_2SO_4 , HCl vb.) korozyon testleri gerçekleştirilebilir.

Oksidasyon deneylerinde yüksek sıcaklığa ($1150^{\circ}C$ - $1350^{\circ}C$) çıkılarak nikel alüminit kaplamaların davranışları incelenebilir.

KAYNAKÇA

- [1] Bunshatta, R. F. (1980). High rate physical vapour deposition processes. *Agard Lecture Series*, (106), 21-26.
- [2] Ürgen, M. Haziran 1997,“. Modern Yüzey İşlem Teknolojileri ve Türkiye’deki Gelişmeler”, 9th Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 333-350.
- [3] Braic, M., Balaceanu, M., Braic, V., Vladescu, A., Pavelescu, G., & Albuiescu, M. (2005). Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200(1-4), 1014-1017.
- [4] Hagarová, M., Savková, J., & Jakubeczyova, D. (2008). Structure and tribological properties of thin TiAlN coating. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 18(2).
- [5] Holmberg, K., Ronkainen, H., & Matthews, A. (2000). Tribology of thin coatings. *Ceramics international*, 26(7), 787-795.
- [6] Deniz, G. (2004). Termo-reaktif difüzyon (TRD) tekniği ile AISI 1010 ve AISI M2 çeliklerinin titanyum nitür (TiN) kaplanması (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- [7] Hosmani, S. S., Kuppusami, P., Goyal, R. K., Hosmani, S. S., Kuppusami, P., & Goyal, R. K. (2014). Chromizing, carburizing, and duplex Surface Treatment. *An Introduction to Surface Alloying of Metals*, 89-101.
- [8] Strafford, K. N., & Subramanian, C. (1995). Surface engineering: an enabling technology for manufacturing industry. *Journal of Materials processing technology*, 53(1-2), 393-403.
- [9] Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. (2016). International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study. *NACE international*, 216, 2-3.
- [10] Davis, J. R. (Ed.). (2002). *Surface hardening of steels: understanding the basics*. ASM international.
- [11] Kılınç, B. (2018). Fe-MB esaslı sert yüzey alaşımların çelik yüzeyinde TIG kaynak yöntemiyle oluşturulması ve özelliklerinin incelenmesi (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- [12] Aghaie-Khafri, M., & Fazlalipour, F. (2008). Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(10), 2465-2470.
- [13] Demirci, A. H. (2004). *Malzeme Bilgisi ve Malzeme Muayenesi: Seçilmiş Temel Kavramlar ve Endüstriyel Uygulamalar*. 1. Basım, Alfa Yayınevi, Bursa.
- [14] Boyer, H. E., & Gall, T. L. (1985). *Metals handbook; desk edition*.

- [15] Stoloff, N. S., Liu, C. T., & Deevi, S. C. (2000). Emerging applications of intermetallics. *Intermetallics*, 8(9-11), 1313-1320.
- [16] Paidar, V. (1997). Mechanical properties of iron-and nickel-base aluminides. *Materials Science and Engineering: A*, 234, 15-21.
- [17] Liu, C. T., George, E. P., Maziasz, P. J., & Schneibel, J. H. (1998). Recent advances in B2 iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy design. *Materials Science and Engineering: A*, 258(1-2), 84-98.
- [18] Xu, L., Cui, Y. Y., Hao, Y. L., & Yang, R. (2006). Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples. *Materials Science and Engineering: A*, 435, 638-647.
- [19] Niewolak, L., Shemet, V., Thomas, C., Lersch, P., Singheiser, L., & Quadakkers, W. J. (2004). Oxidation behaviour of Ag-containing TiAl-based intermetallics. *Intermetallics*, 12(12), 1387-1396.
- [20] Tang, Z., Shemet, V., Niewolak, L., Singheiser, L., & Quadakkers, W. J. (2003). Effect of Cr addition on oxidation behavior of Ti-48Al-2Ag alloys. *Intermetallics*, 11(1), 1-8.
- [21] Westbrook, J. H., & Fleischer, R. L. (Eds.). (1967). *Intermetallic compounds* (Vol. 378). New York: Wiley.
- [22] Lilly, A. C., Deevi, S. C., & Gibbs, Z. P. (1998). Electrical properties of iron aluminides. *Materials Science and Engineering: A*, 258(1-2), 42-49.
- [23] Liu, C. T., George, E. P., Maziasz, P. J., & Schneibel, J. H. (1998). Recent advances in B2 iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy design. *Materials Science and Engineering: A*, 258(1-2), 84-98.
- [24] Martinez, M., Viguier, B., Maugis, P., & Lacaze, J. (2006). Relation between composition, microstructure and oxidation in iron aluminides. *Intermetallics*, 14(10-11), 1214-1220.
- [25] Huy, T. D., Fujiwara, H., Yoshida, R., Do, T. B., & Miyamoto, H. (2014). Microstructure and mechanical properties of TiAl₃/Al₂O₃ in situ composite by combustion process. *Materials transactions*, 55(7), 1091-1093.
- [26] Yang, Y., Liang, Y., Li, C., & Lin, J. (2022). Microstructure and Mechanical Properties of TiAl Matrix Composites Reinforced by Carbides. *Metals*, 12(5), 790.
- [27] Djanarthany, S., Viala, J. C., & Bouix, J. (2001). An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti₃Al and TiAl. *Materials chemistry and physics*, 72(3), 301-319.
- [28] Ferro, R., & Saccone, A. (2008). *Intermetallic chemistry*. Elsevier.
- [29] Xu, G. H., Zhang, K. F., & Huang, Z. Q. (2012). The synthesis and characterization of ultrafine grain NiAl intermetallic. *Advanced Powder Technology*, 23(3), 366-371.
- [30] Zhang, Q., Li, C. J., Wang, X. R., Ren, Z. L., Li, C. X., & Yang, G. J. (2008). Formation of NiAl intermetallic compound by cold spraying of ball-milled Ni/Al alloy powder through postannealing treatment. *Journal of thermal spray technology*, 17, 715-720.

- [31] Matsuura, K., Kitamura, T., & Kudoh, M. (1997). Microstructure and mechanical properties of NiAl intermetallic compound synthesized by reactive sintering under pressure. *Journal of materials processing technology*, 63(1-3), 298-302.
- [32] Bochenek, K., & Basista, M. (2015). Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications. *Progress in Aerospace Sciences*, 79, 136-146.
- [33] Yörük, G. (2010). Yanma sentezi yöntemi kullanılarak intermetalik malzeme esaslı kaplama üretimi ve yüzey özelliklerinin incelenmesi (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- [34] Çelikyürek, İ., & Gürler, R. (2007). Bazı Düzenli Metallerarası Bileşiklerin Vakumda Ergitme Şartlarının Belirlenmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalurji Enstitüsü, Batımeşelik, 26480.
- [35] Dey, G. K. (2003). Physical metallurgy of nickel aluminides. *Sadhana*, 28, 247-262.
- [36] Stoloff, N. S., Liu, C. T., & Deevi, S. C. (2000). Emerging applications of intermetallics. *Intermetallics*, 8(9-11), 1313-1320.
- [37] Metals Handbook, A. S. M. (1990). Metals Park, Ohio 10th ed. Vol. 2, 913, 939, 1990.
- [38] Ergin, N. (2007). Fe-Al İntermetalik Malzemelerin Basınç Destekli Hacim Yanma Sentezi İle Üretimi Ve Özelliklerinin İncelenmesi. Y. Lisans Tezi, SAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [39] Güleç, S. Paslanmaz çelik, bakır kaplı çelik ve alüminyum saplamaların fe-al esaslı intermetaliklere saplama kaynağı yöntemi ile birleştirilmesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [40] Sen, S. "Termokimyasal Kaplama Teknikleri Ders Notları, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü," Sakarya Üniversitesi, 2006.
- [41] Handbook, A. S. M. (1992). Friction, lubrication, and wear technology. ASM International, Materials Park, Ohio, 18, 127-160.
- [42] Şeşen, F. E., Elektrotermokimyasal, Ç. Y., Oluşumuna, T. D. T., & Etkisi, D. T. Ö. İ. P. (2007). İstanbul Teknik Üniversitesi. Metalürji Mühendisliği Bölümü, Elektrik Ark Fırını ile Çelik Üretimi Ders Notları.
- [43] Evcin, A. "Kaplama Teknikleri Ders Notları, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü," 2006.
- [44] Holmberg, K., Matthews, A., & Ronkainen, H. (1998). Coatings tribology—contact mechanisms and surface design. *Tribology international*, 31(1-3), 107-120.
- [45] Mattox, D. M. (2002). Physical vapor deposition (PVD) processes. *Metal Finishing*, 100, 394-408.
- [46] Rashid, H. U., Yu, K., Umar, M. N., Anjum, M. N., Khan, K., Ahmad, N., & Jan, M. T. (2015). Catalyst role in chemical vapor deposition (CVD) process: A review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 40(3), 235-248.

- [47] Schlesinger, M., & Paunovic, M. (Eds.). (2011). *Modern electroplating*. John Wiley & Sons.
- [48] Kanani, N. (2004). *Electroplating: basic principles, processes and practice*. Elsevier.
- [49] Carpio, J., Casado, J. A., Álvarez, J. A., & Gutiérrez-Solana, F. (2009). Environmental factors in failure during structural steel hot-dip galvanizing. *Engineering Failure Analysis*, 16(2), 585-595.
- [50] Marder, A. R. (2000). The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in materials science*, 45(3), 191-271.
- [51] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
- [52] Leblebicier, Y., Yüzer, H., & Ömer Faruk, E. (2000). Sol-Jel Metodu ile Mikronaltı İncelikte Alümina Üretimi.
- [53] Karasu, B., Saçkan, İ., & Taplı, M. (2020). Emayenin Dünü ve Bugünü. *El-Cezeri*, 7(2), 923-939.
- [54] Hardwicke, C. U., & Lau, Y. C. (2013). Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 22(5), 564-576.
- [55] Arai, T., & Harper, S. (1991). Thermoreactive deposition/diffusion process. *ASM International, ASM Handbook.*, 4, 448-453.
- [56] Karakaş, Y., Soykan, H., Mahmutoğlu, M., & Aslanoğlu, Z. (2006). Çelik Yüzeylerin Kaplanması, *Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi*, Kdz.
- [57] Pye, D. (2003). *Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing*. ASM international.
- [58] Çelik, A., Alsarar, A., & Karakan, M. (2002). Plazma ile termokimyasal yüzey işlemleri. *Mühendis ve Makina*, 510, 17-21.
- [59] Çoban, C., Taktak, Ş., Başpınar, M. S., & Saîd, G. (2004). Kutu Sementasyonla Çelikleri Karbürleme İşleminde Bacop Aktivatörün Sertleşme Derinliğine Etkisi.
- [60] Kocabaş, M. (2012). Elektrolitik sert krom kaplanmış 1010 ve 1040 çelik yüzeylerin nitrülenmesi ve nitrokarbürülenmesi.
- [61] Dosset, J. L., & Boyer, H. E. (2006). *Fundamentals of the heat treating of steel*. *Practical Heat Treating*., 9-25.
- [62] Maragoudakis, N. E., Stergioudis, G., Omar, H., Pavlidou, E., & Tsipas, D. N. (2002). Boro-nitriding of steel US 37-1. *Materials Letters*, 57(4), 949-952.
- [63] Kayral, S. A. (2017). TiB₂-B₄C Kompozit Tozlarının Karbür Borlama Yöntemiyle Üretilmesi. *Engineering Sciences*, 12(3), 141-148.
- [64] Küper, A., Qiao, X., Stock, H. R., & Mayr, P. (2000). A novel approach to gas boronizing. *Surface and Coatings Technology*, 130(1), 87-94.
- [65] Zeytin, S., Özdemir, Ö., Kutu Semantasyonu Metodu ile Krom Kaplanması'', *Metal Dünyası*, sayı:42, syf. 68-75, 1996.''

- [66] Benlatreche, Y., Nouveau, C., Aknouche, H., Imhoff, L., Martin, N., Gavaille, J., ... & Pilloud, D. (2009). Physical and mechanical properties of CrAlN and CrSiN ternary systems for wood machining applications. *Plasma Processes and Polymers*, 6(S1), S113-S117.
- [67] Holmberg, K., Ronkainen, H., & Matthews, A. (2000). Tribology of thin coatings. *Ceramics international*, 26(7), 787-795.
- [68] Öktem, Z. (1994). "Termoreaktif Difüzyon Yöntemiyle Çelik Yüzeylerin Krom Karbür Kaplanması". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Fen Bilimleri Enstitüsü, s, 1-19.
- [69] Rajan, T. S., Sharma, C. P., & Sharma, A. K. (2011). Heat treatment: principles and techniques. PHI Learning Pvt. Ltd.
- [70] Çeçil, Ö. (2012). Termoreaktif difüzyon yöntemiyle çeliklerin yüzeyinde Ti-Al-N esaslı kaplamaların oluşturulması ve özelliklerinin incelenmesi (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- [71] Üstel, F. (1999). Kutu sementasyonu tekniği ile yüksek hız çeliği yüzeyinde ticxn1-x türü sert tabakaların üretilebilirliğinin araştırılması.
- [72] Arai, T., & Harper, S. (1991). Thermoreactive Deposition/Diffusion Process, ASM Handbook. Heat Treatment, ASM International, Materials Park, OH, 448-53.
- [73] Oruç, Ö. (2006). Termoreaktif difüzyon tekniği ile borlanmış WC-Co Esaslı kesici takımların karakterizasyonu ve aşınma davranışının incelenmesi (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- [74] Aghaie-Khafri, M., & Fazlalipour, F. (2008). Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(10), 2465-2470.
- [75] Maulida, A. J., & Ariati, M. (2019, November). The Effect of Thermo Reactive Diffusion (TRD) Processing Time with Ferrochromium Powder on Carbide Layer Characteristics on SUJ 2 Tool Steel Substrate. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 553, No. 1, p. 012019). IOP Publishing.
- [76] Üstel, F., Çelik yüzeylerinin kaplanması, Erdemir bilim ve teknoloji serisi, Termokimyasal Kaplama Yöntemleri, pp. 95-114, Erdemir, 2006."
- [77] Ertürk, Ş., & Erzincanlı, F. (2020). Termokimyasal Yöntemle Bor ve Titanyum kaplı AISI D2 Kesici Takımlarının Kaplama Özelliklerinin ve Talaşlı İşlem Kabiliyetinin İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8(1), 1095-1109.
- [78] Buytoz, S. (2019). AISI 4140 Çelik Yüzeyinde Termoreaktif Difüzyon Yöntemiyle Elde Edilen TiC Kaplamasının Mikroyapı Özelliklerinin İncelenmesi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 31(2), 473-480
- [79] Shan, Z. J., Pang, Z. G., Luo, F. Q., & Wei, F. D. (2012). Kinetics of V (N, C) and Nb (N, C) coatings produced by V-Nb-RE deposition technique. *Surface and Coatings Technology*, 206(19-20), 4322-4327.

- [80] Lin, S. Y., Chang, S. Y., Huang, Y. C., Shieu, F. S., & Yeh, J. W. (2012). Mechanical performance and nanoindenting deformation of (AlCrTaTiZr) NCy multi-component coatings co-sputtered with bias. *Surface and Coatings Technology*, 206(24), 5096-5102.
- [81] Şen, U. (2004). Thermo-reactive diffusion vanadium nitride coatings on AISI 1020 steel. In *Key Engineering Materials* (Vol. 264, pp. 577-580). Trans Tech Publications Ltd.
- [82] Totten, G. E. (2006). *Steel Heat Treatment Handbook-2 Volume Set*. CRC press.
- [83] Üstel, F. (1998). Kutu Sementasyon Tekniği ile Yüksek Hız Çeliği Yüzeyinde TiC_xNL-x Türü Yüksek Sert Tabakalarının Üretilebilirliğinin Araştırılması (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya).
- [84] Şen, Ş. *Termo Kimyasal Kaplamalar*’. Yüksek Lisans Ders notları. 2009.
- [85] Arabacı, E. (1994). Çelik bantların sıcak daldırma yöntemi ile alüminyum kaplanması (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [86] Yener, T. (2019). Low temperature aluminising of Fe-Cr-Ni super alloy by pack cementation. *Vacuum*, 162, 114-120.
- [87] Tailor, S. (2016). *Thermal spray aluminum (TSA) coating*. Jodhpur: Metallizing Equipment Company, 1-10.
- [88] Martín-Palma, R. J., & Lakhtakia, A. (2013). Vapor-deposition techniques. In *Engineered Biomimicry* (pp. 383-398). Elsevier Inc.
- [89] Faraji, G., Kim, H. S., & Kashi, H. T. (2018). Severe plastic deformation: methods, processing and properties. Elsevier.
- [90] Viumdal, H., Mylvaganam, S., & Di Ruscio, D. (2014). System identification of a non-uniformly sampled multi-rate system in aluminium electrolysis cells.
- [91] Kishore, K., Chhangani, S., Prasad, M. J. N. V., & Bhanumurthy, K. (2021). Microstructure evolution and hardness of hot dip aluminized coating on pure iron and EUROFER 97 steel: Effect of substrate chemistry and heat treatment. *Surface and Coatings Technology*, 409, 126783.
- [92] Khatak, P. (2022). Laser cutting technique: A literature review. *Materials Today: Proceedings*, 56, 2484-2489.
- [93] Yalçın, H., & Koç, T. (1999). *Katodik koruma*. Palme Yayıncılık.
- [94] Cao, X., Jia, Q., Xu, C., Zhang, Z., Ren, C., Yang, W., & Zhang, J. (2020). Research on dynamic corrosion behavior and the microstructure of biomedical Mg–Y–Zn–Zr–Sr in simulated body fluid solution after processing by solution treatment. *Advanced Engineering Materials*, 22(5), 1901146.
- [95] Sandoval-Amador, A., Rodriguez, J. D., Supelano, N. M., Cala, J. S., & Peña-Ballesteros, D. Y. (2017, December). Corrosion of Ti6Al4V ELI surfaces texturized by CO2 laser in SBF. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 935, No. 1, p. 012033). IOP Publishing.
- [96] Laidler, K. J. (1984). The development of the Arrhenius equation. *Journal of chemical Education*, 61(6), 494.

- [97] Singhal, S. C. (1976). Thermodynamics and kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride. *Journal of materials science*, 11, 500-509.
- [98] Marinou, A., Lekatou, A. G., Xanthopoulou, G., & Vekinis, G. (2022). Electrochemical Behavior of Nickel Aluminide Coatings Produced by CAFSY Method in Aqueous NaCl Solution. *Coatings*, 12(12), 1935.
- [99] Yıldız, R., & Dehri, I. (2015). Investigation of the cut-edge corrosion of organically-coated galvanized steel after accelerated atmospheric corrosion test. *Arabian journal of chemistry*, 8(6), 821-827.
- [100] Tolpygo, V. K., Clarke, D. R., & Murphy, K. S. (2001). The effect of grit blasting on the oxidation behavior of a platinum-modified nickel-aluminide coating. *Metallurgical and materials transactions A*, 32, 1467-1478.
- [101] Hou, P. Y., & Tolpygo, V. K. (2007). Examination of the platinum effect on the oxidation behavior of nickel-aluminide coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202(4-7), 623-627.
- [102] Rashidi, A. M. (2013). Activation energy for formation of nickel-aluminide thin film on nanocrystalline and microcrystalline nickel. *Vacuum*, 95, 35-42.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Enes MUTLU

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Lisans** : 2021, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği
- **Yüksek lisans** : 2023, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2018 yılında Çolakoğlu Metalürji de stajyer mühendis olarak çalıştı.
- 2019 yılında Diler Demir Çelik'te stajyer mühendis olarak çalıştı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Mutlu E., Sen S., (2023, 26-27, Nisan). Creation Of Nickel Alüminite By The Thermoactive Diffusion Technique And Investigation Of Its Properties. *Aegean Conferences – Innovation Technologies*, Izmir, Turkey.