

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CrCoNi SÜPERALAŞIMIN YÜKSEK SICAKLIK
OKSİDASYON VE KARBURİZASYON DAVRANIŞI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Emrah Fahri ÖZDOĞRU

Anabilim Dalı: Metalurji Mühendisliği

Programı: Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Eyüp Sabri KAYALI
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU
Prof. Dr. Mehmet KOZ (Marmara Üniversitesi)

MAYIS 2002

ÖNSÖZ

Çalışması yapılan CrCoNi bazlı süperalaşımı Ereğli Demir-çelik tesislerinde sıcak çelik blokların kaydırılması için kullanılan ray sistemidir. Kullanıldığı ortamda yüksek sıcaklık ve mekanik etkilere maruz kalan bu malzemenin yüzey oksidasyon yapısını incelemek, ayrıca karbon ihtiva eden ortamlarda mikroyapısal davranışını ortaya çıkarmak ve bu malzemenin endüstrinin farklı kullanım alanlarında kullanımını öngörmek için bu çalışma yapılmıştır.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. E. Sabri KAYALI'ya öncelikli olarak ve TÜBİTAK-MAM MKTAE Malzeme bölümü hocalarından Doç. Dr. A. Arslan KAYA'ya teşekkür ederim. Yüksek lisans çalışmam sırasında tüm laboratuvar ve teknik destek imkanlarını bana sunan TÜBİTAK-MAM Başkanlığı MKTAE Müdürlüğüne, ve bu konuda yardımlarını sunan MAM çalışanlarından; Dr. Havva Kazdal ZEYTİN, Orhan ARISOY, Dilek ABANOZ, Orhan İPEK, Dr. Esin GÜNAY, Mehmet BERK, Emre KARABEYOĞLU, Dr. Zerrin ÖKTEM, Aygün GÜNGÖR, Orhan BULUT, Rüştüye ÇEŞMECİ, Remzi ERSOY ve Bayise KAVAKLI'ya yardımlarından ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında sabırlarını ve desteklerini esirgemeyen benim için çok değerli olan Annem Fatma ÖZDOĞRU ve Babam Sinan ÖZDOĞRU'ya, Halam Ayşe ÖZDOĞRU'ya ve özellikle sabırları için Ablam Emral M. ÖZDOĞRU'ya, ailem kadar sevdiğim kankalarım ASSAN Haddehane Mühendislerinden ve deneysel çalışmalarım için yardımcı olan Ertuğrul OKUMUŞ'A ve Tekstil Bank çalışanlarından Hakan BİNGÖL'e teşekkürlerimi sunmak istiyorum.

Son olarak çalışmalarım sırasında hep yanımda olan ve sabırlarını gösteren Cınımm, Seval TÜRKOĞLUNA teşekkürlerimi sunmak istiyorum.

Mayıs 2002

Metalurji Müh. Emrah Fahri ÖZDOĞRU

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	IV
TABLO LİSTESİ	V
ŞEKİL LİSTESİ	VI
SEMBOL LİSTESİ	IX
ÖZET	X
SUMMARY	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. SÜPER ALAŞIM SİSTEMLERİ	3
2.1. Nikel Bazlı Süper Alaşımlar	4
2.1.1. Nikel bazlı süper alaşımların mikroyapıları	6
2.1.1.1. Karbür reaksiyonları	8
2.2. Kobalt Bazlı Süper Alaşımlar	10
2.2.1. Kobalt bazlı süper alaşımların mikroyapıları	12
2.2.1.1. Kromca zengin karbürler	13
2.2.1.2. Geometrik Sıkı Paket (GSP) Fazlar	15
2.2.1.3. Topolojik Sıkı Paket (TSP) Fazlar	15
2.3. Demir-Nikel Bazlı Süper Alaşımlar	15
2.3.1. Demir-Nikel bazlı süper alaşımların mikroyapıları	17
3. YÜKSEK SICAKLIK KOROZYONU	20
3.1. Oksidasyon	24
3.1.1. Saf Bir Metalin Oksidasyonu	25
3.1.2. Alaşımların Oksidasyonu	26
3.2. Karburizasyon	27
3.2.1. Metal Tozlaşması	30
3.3. Karışık Oksitleyici Ortamda Yüksek Sıcaklık Korozyonu (Karbon-Oksijen)	32
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR	35
4.1. İncelenen Malzeme ve Karburizasyon Isıl İşlemi	35
4.2. Mikroyapı Çalışmaları	35
4.3. Faz Analizleri	36

5. DENEY SONUÇLARI	37
5.1. CrCoNi Döküm Yapısı	37
5.2. CrCoNi Alaşımının 900°C-24 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı	38
5.3. CrCoNi Alaşımının 900°C-72 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı	40
5.4. CrCoNi Alaşımının 900°C-120 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı	43
5.5. CrCoNi Alaşımının 1000°C-24 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı	45
5.6. CrCoNi Alaşımının 1000°C-72 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı	46
5.7. CrCoNi Alaşımının 1000°C-120 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı	47
5.8. CrCoNi Alaşımının 1100°C-24 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı	49
5.9. CrCoNi Alaşımının 1100°C-72 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı	50
5.10. CrCoNi Alaşımının 1100°C-120 Saat Kutu Karburizasyon Sonrası Mikroyapısı	51
6. ENDÜSTRİYEL UYGULAMADAN ALINMIŞ PARÇALARA AİT ANALİZLER	55
6.1. 600°C 13 ay Çalışmış Parça	56
6.2. 1100°C-1350°C Sıcaklık Aralığında 7 ay Çalışmış Parça	58
6.3. 1100°C-1350°C Sıcaklık Aralığında 13 ay Çalışmış Parça	60
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	62
8. GENEL SONUÇLAR	64
KAYNAKLAR	65
EK A	67
ÖZGEÇMİŞ	70

KISALTMALAR

TSP	: Topolojik Sıkı Paket
GSP	: Geometrik Sıkı Paket
KYM	: Kübik Yüzey Merkezli
HSP	: Hegzagonal Sıkı Paket
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Bazı nikel bazlı süper alaşımların ticari isimleri ve kimyasal kompozisyonları	5
Tablo 2.2. Bazı kobalt bazlı süper alaşımların ticari isimleri ve kimyasal kompozisyonları	11
Tablo 2.3. Bazı demir-nikel bazlı süper alaşımların ticari isimleri ve kimyasal kompozisyonları	19
Tablo 3.1. Bazı alaşım elementlerinin yüksek sıcaklık korozyonuna etkileri ..	24
Tablo 5.1. İncelenen CrCoNi alaşımının kimyasal kompozisyonu	35
Tablo 5.2. 900°C-24 saat kutu karburizasyon ısıtıl işlemi görmüş CrCoNi alaşımının matris bölgesinde bulunan blok fazdan alınmış EDS %ağ. analiz sonuçları	39
Tablo 5.3. 900°C-24 saat kutu karburizasyon ısıtıl işlemi görmüş CrCoNi alaşımının yüzey altı bölgesinde bulunan blok fazdan alınmış EDS %ağ. analizleri	40
Tablo 5.4. 900°C-72 saat kutu karburizasyon ısıtıl işlemi görmüş CrCoNi alaşımının matris bölgesinde bulunan blok fazdan alınmış EDS %ağ. analiz sonuçları	41
Tablo 5.5. 900°C-72 saat kutu karburizasyon ısıtıl işlemi görmüş CrCoNi alaşımının yüzey altı bölgesinde bulunan blok fazdan alınmış EDS %ağ. analiz sonuçları	42
Tablo 5.6. 1000°C-120 saat kutu karburizasyon ısıtıl işlemi görmüş CrCoNi alaşımının matris bölgesinde bulunan blok fazdan alınmış EDS %ağ. analiz sonuçları	48
Tablo 5.7. 1100°C-120 saat kutu karburizasyon ısıtıl işlemi görmüş CrCoNi alaşımının yüzey altı bölgesinde tespit edilen farklı kontrastlara sahip karbürler üzerinde yapılan EDS %ağ. analiz sonuçları	53
Tablo 6.1. Endüstriyel uygulamadan alınmış, bileşimi aynı parçaların servis koşulları.....	55

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Nikel Bazlı bir süper alaşımda MC ve M ₂₃ C ₆ karbürleri	8
Şekil 2.2 : Goldshimit diyagramı	13
Şekil 3.1 : Bazı yüksek sıcaklık korozyon türlerini gösteren mikrograflar. (a) Ni-50Cr alaşımı 1100oC 21 saat oksidasyon, (b) %35Cr- %45Ni pirolis tüp fırını karburizasyon, (c)Nikel bazlı süperalaşım %100NH ₃ içerisinde 168 saat ve 1090oC, oluşan iğnesel şekilli AlN partikülleri nitrülenme, (d) Fe-Ni-Cr-Co bazlı süperalaşım sülfürlenme.....	23
Şekil 3.2 : Karışık oksitleyici (C-O) ortamlarda gelişen yüksek sıcaklık korozyonu aşamaları.....	33
Şekil 5.1 : (a)CrCoNi alaşımının döküm yapısını gösteren SEM ikincil görüntüsü X250; (b) farklı kontrastlara sahip fazları gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü X2000	38
Şekil 5.2 : CrCoNi alaşımının döküm hali yapısının XRD sonucu.....	38
Şekil 5.3 : (a)900°C–24 saat kutu karburizasyon testi görmüş numuneye ait SEM ikincil elektron görüntüsü X350; (b)Aynı numuneye ait SEM ikincil elektron görüntüsü X1500.....	39
Şekil 5.4 : 900°C-24 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a)CrCoNi alaşımının yüzey oksit yapısı X1000; (b) yüzey altı blok faz görünümünü gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü X1500.....	40
Şekil 5.5 : (a) 900°C-72 saat kutu karburizasyon testi görmüş numuneye ait SEM ikincil elektron görüntüsü X350; (b)Aynı numuneye ait SEM ikinci elektron görüntüsü X1500	41
Şekil 5.6 : 900°C-72 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a)CrCoNi alaşımının yüzey oksit yapısı X350; (b) yüzey yapısı ve blok faz görünümünü gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü X1000.....	42
Şekil 5.7 : 900°C-120 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımının matris blok yapısı X1500; (b) Yüzey yapısı ve blok faz görünümünü gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü X500.	43
Şekil 5.8 : 900°C-120 saat kutu karburizasyon testi sonrası yüzey oksit yapısı ve yüzey elementel dağılımı gösteren harita.....	44
Şekil 5.9 : 1000°C-24 saat kutu karburizasyon testi görmüş malzemeye ait matris mikroyapısı X500	45
Şekil 5.10 : 1000°C-24 saat kutu karburizasyon testi görmüş malzemeye ait yüzey oksit mikroyapısı X500	45

Şekil 5.11 : 1000°C-72 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a)CrCoNi alaşımlarının matris yapısı X650; (b)Matris blok faz görünümünü gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü.....	46
Şekil 5.12 : 1000°C-72 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımlarının yüzey oksit yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü X220; (b) Aynı bölgeye ait SEM geri saçılmış elektron görüntüsü X220.....	46
Şekil 5.13 : 1000°C-120 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a)CrCoNi alaşımlarının matris yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü X500; (b)Matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü X1500.....	47
Şekil 5.14 : 1000°C-120 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a)CrCoNi alaşımlarının yüzey oksit yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü X400; (b)Yüzey oksit yapısının SEM geri saçılmış elektron görüntüsü X500.....	48
Şekil 5.15 : 1100°C-24 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a)CrCoNi alaşımlarının matris yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü X550; (b)Matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü X500.....	49
Şekil 5.16 : 1100°C-24 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a)CrCoNi alaşımlarının yüzey oksit yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü X450; (b)Matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü X450.....	50
Şekil 5.17 : 1100°C-72 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a)CrCoNi alaşımlarının matris yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü X500; (b)Matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü X500	50
Şekil 5.18 : 1100°C-72 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a)CrCoNi alaşımlarının yüzey oksit yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü X500; (b)Matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü X500; (c)Yüzeyi oluşturan elementlerin dağılımını gösteren harita.....	51
Şekil 5.19 : 1100°C-120 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a)CrCoNi alaşımlarının matris yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü X500; (b)Matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü X500	52
Şekil 5.20 : 1100°C-120 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a)CrCoNi alaşımlarının yüzey oksit yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü X550; (b)Matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü	52
Şekil 5.21 : Yüzey altı blok faza ait SEM geri saçılmış elektron görüntüsü X1400.....	53
Şekil 6.1 : CrCONi döküm halini veren EPMA görüntüsü.....	56
Şekil 6.2 : 600-800°C sıcaklıklar arası yaklaşık 13 ay süreyle çalışmış malzemeye ait yüzey oksidasyon yapısını gösteren EPMA görüntüsü.....	56

Şekil 6.3	: 600-800°C sıcaklıkları arasında yaklaşık 13 ay çalışmış malzemeye ait yüzey oksit tabakalarını oluşturan elementlere ait EPMA resimleri	57
Şekil 6.4	: 1100-1350°C sıcaklıkları arası yaklaşık 7 ay süreyle çalışmış malzemeye ait yüzey oksidasyon yapısını veren EPMA görüntüsü.....	58
Şekil 6.5	: 1100-1350°C sıcaklıkları arasında yaklaşık 7 ay süreyle çalışmış malzemeye ait yüzey oksit tabakalarını oluşturan elementlere ait EPMA resimleri	59
Şekil 6.6	: 1100-1350°C sıcaklıklar arası yaklaşık 10 ay süreyle çalışmış malzemeye ait yüzey oksidasyon yapısını veren EPMA görüntüsü	60
Şekil 6.7	: 1100-1350°C sıcaklıklar arası yaklaşık 10 ay çalışmış malzemeye ait yüzey oksit tabakalarını oluşturan elementlere ait EPMA resimleri.....	61

SEMBOL LİSTESİ

γ	: Gama Ostenit Faz
γ'	: Gama Prime Faz
γ''	: Gama Double Prime Faz
δ	: Delta Fazı
σ	: Sigma Fazı
η	: Eta Fazı
μ	: Mü Fazı

CrCoNi SÜPERALAŞIMIN YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYON VE KARBURİZASYON DAVRANIŞI

ÖZET

Yüksek sıcaklık teknolojisi, pek çok endüstri için, örneğin metal ve metal-dışı malzeme üretimi, malzeme prosesleme, kimya mühendisliği, ulaşım ve güç üretiminde, daha verimli ve ekonomik çalışma anlamı taşıması bakımından son derece önemlidir. Genel olarak yüksek sıcaklık malzemeleri (Superalaşım) VIIIA grubu elementleri kullanılarak geliştirilmiştir. Kullandıkları sıcaklıklarda yüksek mekanik ve korozyon dayanımı gösteren alaşımlardır.

Bu çalışmada CrCoNi yüksek sıcaklık alaşımına farklı sıcaklık ve sürelerde kutu karburizasyon testleri yapılarak olası mikroyapısal değişimler incelenmiştir. Bu alaşıma uygulanan karburizasyon testleri neticesinde malzemenin yüksek sıcaklık ve karburize edici ortam koşulların birlikte içeren mühendislik uygulamalarında kullanabilirliği irdelenmiştir. Ayrıca bu alaşımdan yapılmış parçaların yüksek sıcaklık ve aşınma koşullarını içeren bir mühendislik uygulamasında kullanım sonrası mikro yapı değişimlerinde karakterize edilmiştir. Söz konusu uygulama demir-çelik tesislerinde sıcak çelik blokların kaydırılması için kullanılan ray sistemidir. Bu amaçla değişik sürelerle serviste kalmış parçalar incelemeye tabi tutulmuştur.

Deneyisel yöntemler olarak X-ışınları difraksiyonu, mikroanaliz, SEM ve EPMA kullanılmıştır.

Deney sonuçlarına göre 900°C ve 1000°C sıcaklıklarında yapılan kutu karburizasyon testleri sonucunda oluşan oksit tabakası ile karbonun yüzeyden içeriye yayınması engellenmiş ve buna bağlı olarak fark edilir bir karburizasyon gözlemlenmemiştir. Özellikle 900°C ve 1000°C sıcaklıklarında artan süreyle birlikte oksit tabakası genişlemiştir. Ancak 1100°C’da yapılan kutu karburizasyon testi sonucunda özellikle 120 saatlik deney verilerine göre oksit tabakasının dökümler gösterdiği ve süresiz hale geldiği gözlemlenmiştir. Yüzey altı mikroyapısı incelendiğinde, döküm halinde bulunan karbürlerden farklı morfoloji ve kontrasta sahip karbürler tespit edilmiştir.

Ayrıca oksitleyici ortamlarda oluşması beklenen spinel tipi karışık oksit ve altında bulunan kromca zengin oksit tabakası, 900-120 saat ve 1000-1100°C’lerde 24-120 saat sürelerde yapılan tüm karburizasyon ısıt işlemleri sonucunda ve de endüstriden alınan kullanılmış parçaların EPMA analizlerinde tespit edilmiştir. Sonuç olarak incelemesi yapılan ve yüksek krom ihtiva eden bu yüksek sıcaklık alaşımının, yüksek sıcaklık uygulamalarında yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakası ve oksit tabakasını yenileme kabiliyeti nedeniyle tercih edilebilir bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

THE HIGH TEMPERATURE OXIDATION AND CARBURIZATION BEHAVIOUR OF CrCoNi SUPERALLOYS

SUMMARY

High temperature technology is of major importance in many industries including metal and non-metal production, material processing, chemical engineering, transportation and power generation. Superalloy high temperature materials are generally based on Group VIIIA elements of the periodic table. At their service temperatures they exhibit high mechanical properties and oxidation/corrosion resistance. The expected properties from high temperature materials are resistance to creep, thermal fatigue, and oxidation/corrosion. High temperature corrosion can take place without the presence of an electrolyte.

In this study, CrCoNi based high temperature alloys was subjected to pack carburization for different lengths of time at various temperatures and the resultant microstructural changes were characterized. The results of the carburization tests was interpreted in terms of suitability of these alloys to service conditions that involve both high temperature and carburization. Furthermore, the same alloy system will be studied in terms of microstructural changes in samples that have been exposed to actual service conditions involving wear as well as high temperatures. This particular application is a kind of rail system for skidding hot steel slabs during their processing in iron&steel plants. Samples from this application have been gathered at varying periods and temperature zones from the processing line in a iron&steel plant

The experimental methods to be employed are X-ray diffractometry, microanalysis, SEM and EPMA; the mechanical properties of the materials will be assessed via hardness measurements.

According to the test results, the oxidation scale taken place in 900°C and 1000°C pack carburizing tests prevented the carbon diffusion through the matrix and so It was not determined a certain carburization phenomena in 900°C and 1000°C tests. The oxidation scale was broadened with temperature. But the spalling and non continuous form was determined in the oxidation scale in especially 1100°C-120h pack carburizing tests. The carbide form with different contrast and morphology was determined in subsurface zone. In addition to carbide formation, the spinel type oxide scale and chromium depleted zone formation was observed in 900°C-120h, 1000-1100°C 24-120h pack carburizing tests and also EPMA sample results from the processing line in a iron&steel plant.

Finally, It's stated that the high temperature alloys with high chromium content can be assumed that its preferable materials. Because It has protective oxide scale which taken place its high temperature application and healing ability of this oxide scale

1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Yüksek sıcaklık teknolojisi ve giderek daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilme kapasitesi pek çok endüstri için, örneğin metal ve metal-dışı malzeme üretimi, malzeme tasarımı, kimya mühendisliği, ulaşım ve güç üretiminde, daha verimli ve ekonomik çalışma anlamı taşıması bakımından son derece önemlidir [1].

Süperalaşımalar özellikle 1950’li yıllardan sonra yüksek sıcaklık teknolojilerinin gelişmesinin temel öğelerinden biri olmuştur. Genellikle Nikel, Kobalt, ve Demir bazlı olarak gruplara ayrılan süperalaşımalar yüksek sıcaklık uygulamalarında diğer tüm metalurjik malzemelerden daha çok tercih edilmektedir [2].

Genel olarak yüksek sıcaklık alaşımları, 260°C-1200°C arası çalışma koşullarında, çevresel koşullara dirençli ve gerekli mukavemeti gösteren malzemeler olarak adlandırılırlar. Bu tip malzemeler genellikle türbin motorları, güç üniteleri, fırınlar gibi bir ısı kaynağından oluşan yanmanın var olduğu yerlerde kullanılmaktadır. Bu tür ortamlarda mukavemetlerini korumaları (devam ettirme), yüksek sıcaklık şartlarında mikroyapılarını kararlı tutmak zorundadırlar. Geçtiğimiz son birkaç on yıl içerisinde, alaşımlamanın etkileri, ergitme teknolojisindeki ilerlemeler, kontrollü termomekanik işlemler sayesinde yeni alaşımların ortaya çıkmasına yol açmıştır. Süper alaşım olarak bilinen ve VIII A grubu elementlerin olduğu alaşım grubu da yüksek sıcaklık alaşım grubuna girmektedir. Bu alaşımlar, yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilmiş, kullanıldıkları sıcaklıklarda yüksek mekanik ve korozyon dayanımı gösteren alaşımlardır [3].

Özellikle uçak gaz türbinlerinde aşınma ile birlikte büyük kuvvetlerin bir arada mevcut olması süper alaşımların geliştirilmesinde önemli etken olmuştur. Temel kullanım alanlarından biri olan türbin kanatçıkları göz önünde bulundurularak bir süper alaşımdan beklenen temel özellikler şunlardır:

- Yüksek sürünme dayanımı
- Yüksek yapısal kararlılık
- Termal yorulmaya karşı direnç
- Yüksek sıcaklık korozyon direnci [4]

Yüksek sıcaklık korozyonu bir elektrolitik çözeltisinin varlığına gereksinim duymayan bir korozyon şeklidir. Hem karburizasyon hem de oksidasyon için yüksek sıcaklıkta korozyon oluşumu, oksitleyici ajan (oksijen veya karbon) ile malzemenin yüksek sıcaklıktaki reaksiyonları ile oluşmaktadır. Oksitleyici ortamlarda kullanılan yüksek sıcaklık malzemelerinde korozyon direnci için oluşacak koruyucu oksit filmlere güvenilir. Oksijen ve karbon potansiyelleri arasındaki ilişki, reaksiyonların gelişiminde önemli rol oynar.[1]

Bu çalışmada incelenen malzeme Ereğli Demir Çelik Tesislerinde çelik slabların tavlandığı fırınlarda kaydırıcı kızak olarak kullanılan “semi-hot skid” olarak adlandırılan CrNiCo esaslı bir süper alaşımdır. Çalışma koşulları itibariyle yüksek krom ihtiva eden bu alaşımda oksidasyon olması beklenen bir sonuçtur. Ancak bu tür alaşımların yüksek sıcaklıkta, oksitleyici ve karburize edici ortamlarda kullanıldıkları durumlar da vardır (piroliz borusu, atıkların enerjiye dönüştürüldüğü santraller v.b...).

Dolayısıyla bu tür servis koşullarındaki davranışlarının tespit edilmesi, endüstriyel uygulamalar için gereklidir.

Bulunduğu ortam nedeniyle oksidasyona uğrayan CrCoNi esaslı bu malzemenin ayrıca karbon ihtiva eden bir ortamda karburizasyon davranışını da incelemek amacıyla yapılan bu çalışmada 900-1000-1100°C sıcaklıklarında karburizasyon testleri ve ayrıca bu alaşımdan yapılmış parçaların yüksek sıcaklık ve aşınma koşullarını içeren bir endüstriyel uygulamada kullanım sonrası mikro yapı değişimlerinin incelenmesi de planlanmıştır. Bu amaçla değişik sürelerde serviste kalmış parçaların mikroyapıları incelenmiştir.

2. SÜPER ALAŞIM SİSTEMLERİ

Süper alaşımların yüksek sıcaklık mukavemetlerinin temelinde dayandığı nokta, kararlı bir yüzey merkezli kristal yapıda matrise sahip olmasıdır. Bu yapıya destekleyici olarak çökelti sertleşmesi ve katı çözelti sertleşmesi yapan fazlar bulunmaktadır. Süper alaşımlar genelde bir ostenitik ana matris ve geniş bir ikincil faz yapısına sahiptir. MC, $M_{23}C_6$, M_7C_3 metal karbürleri ve γ' (gama prime) intermetalik fazı bilinen ikincil fazlardır. Niobyum veya Niobyum/Tantalyum içeren alaşımlarda hacim merkezli γ'' (gama double prime) fazı ortaya çıkmaktadır. Yukarıdaki fazların aksine istenmeyen fazlarda gözlemlenebilir. Bu fazlar kompozisyondaki değişimler, proses ve malzemenin yüksek sıcaklığa maruz kalması sonucunda ortaya çıkabilirler. Bu grubu oluşturan fazlara ortorombik δ (delta fazı), σ (sigma fazı), laves fazları, sıkı paket hegzagonal η (eta fazını) sayabiliriz. Süperalaşımlar gerçekte çok kompleks alaşım bileşimlerine sahiptir ve içerdikleri temel elementlere bağlı olarak üç grupta toplanırlar.

- Nikel bazlı
- Kobalt bazlı
- Demir-Nikel bazlı süper alaşımlar. Kullanım alanlarına bağlı olarak, bileşimlerinde krom, molibden, wolfram, niobyum, tantalyum, silisyum, alüminyum, titanyum, karbon, bor, zirkonyum, hafniyum gibi alaşım elementleri içerirler [3].

Süper alaşımların faz yapıları alaşım gruplarına göre bundan sonra bölümlerde açıklanmıştır.

2.1. Nikel Bazlı Süperalaşımlar

Nikel esaslı süper alaşımlar en kompleks yapıya sahip alaşım olup, yüksek sıcaklığa maruz kalan parçaların esasını oluşturan malzeme grubudur. Özellikle uçak türbinleri ve gaz türbinlerinde oksidasyon ve yüksek sıcaklık mukavemetleri nedeniyle tercih edilirler [5]. Endüstride kullanılan bazı nikel bazlı süper alaşımların ticari isimleri ve kimyasal kompozisyonları Tablo 2.1’de verilmiştir [3]. Alaşım grubunun esas elementi olan nikelin yüzey merkezli kristal yapıya sahip olması malzemeye geniş bir faz aralığında çalışma özelliği katmıştır. Diğer taraftan katı çözelti ve çökelti sertleşme yöntemleri ile mukavemet kazandırma özelliği açısından da nikel üst grupta yer alan bir metaldir. Ayrıca krom ve alüminyum elementlerinin ilavesi ile kromoksit ve alüminyum oksit oluşturarak yüzey kalitesi geliştirebilmektedir. Genel olarak nikel bazlı yüksek sıcaklık alaşımlarını 3 gruba ayırmak mümkündür: Katı çözelti yöntemi ile, çökelti yöntemi ile ve oksit dispersiyon yöntemi ile mukavemetlendirilmişlerdir. Katı çözelti ile mukavemetlendirilen nikel bazlı süper alaşımlarda çok az miktarda alüminyum, titanyum veya niobyum ile alaşımlandırılma yapılır. İkinci yöntemde ise daha yüksek oranlarda alüminyum ve titanyum kullanılır. En son yöntem olan oksit dispersiyon yönteminde ise küçük miktarlardaki Y_2O_5 bileşimindeki oksit partikülleri yapıya ilave edilir [3].

Çoğu nikel bazlı süperalaşımlar iki ana faz yapısından oluşmaktadır: Kübik merkezli Ostenit (γ) ve $Ni_3(Al,Ti,Ta)$ temel bileşimindeki γ' (gama prime). Nikel bazlı alaşımların temel mukavemet özelliklerini γ' (gama prime) fazı kazandırmaktadır. Küresel ve kübik yapıda oluşan bu partiküller ana matris yapısıyla tamamen uyumlu durumdadır. Süperalaşımlar W, Re, Mo g,b, refrakter metal olarak adlandırılan elementlerle alaşımlandırıldıklarında TSP olarak adlandırılan fazlar ortaya çıkmaktadır. Sigma (σ), mü (μ), R ve laves fazları tipik TSP fazlarıdır. Eğer yapıda T, Nb gibi elementler bulunuyorsa eta (η), ve delta(δ) fazları oluşmaktadır [7].

Tablo 2.1. Bazı Nikel bazlı alaşımlardan ticari isimleri ve kimyasal kompozisyonları.

ALAŞIM/ELEMENT ağ.%)	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Cb	Al	Ti	Fe	Mn	Si	C	B	Zr	diğer	yoğunluk
IN 713 C	74	12.5	0	4.2	0.0	0.0	2.0	6.1	0.8	-	-	-	0.12	0.01	0.1	-	7.9 gr/cm ³
IN 713LC	75	12	-	4.5	-	-	2.0	5.9	0.6	-	-	-	0.05	0.01	0.1	-	8.0
B-1900	64	8.0	10.0	6.0	-	4.0	-	6.0	1.0	-	-	-	0.1	0.01	0.1	-	8.2
B-1023	58	15.5	10.0	8.5	-	-	-	4.2	3.6	-	-	-	0.16	.006	-	-	-
CMSX-2	66	8.0	4.6	0.6	5.8	0.0	5.6	.0	-	-	-	-	-	-	-	-	8.6
GMR-235	63	15.5	-	5.3	-	-	-	3.0	2.0	10.0	0.3	0.6	.15	0.06	-	-	8.0
IN 100	60	10	15	3.0	-	-	-	5.5	4.7	-	-	-	0.18	0.01	0.06	1.0V	7.7
IN 713	67	9.5	10	2.5	-	-	-	5.5	4.6	-	-	-	0.18	0.01	0.06	1.0V	7.7
IN 738LC	61	16	8.5	1.7	2.6	1.7	0.9	3.4	3.4	-	-	-	0.11	0.01	0.05	-	8.1
IN 939	48	22.5	19	-	2.0	1.4	1.0	1.9	3.7	-	-	-	0.15	0.01	0.09	-	8.2
IN 792	61	12.4	9.0	1.9	3.8	3.9	-	3.1	4.5	-	-	-	0.12	0.02	0.1	-	8.3
RR7080	61	9.0	10	-	-	2.5	-	5.5	1.5	-	-	-	0.14	0.01	0.05	1.5Hf	-
IN713+Hf	74	12	-	4.5	-	-	2.0	5.9	0.6	-	-	-	0.05	0.01	0.05	1.3Hf	-
René125+Hf	59	8.5	10	2.0	8.0	3.8	-	4.8	2.5	-	-	-	0.11	0.01	0.05	1.4Hf	8.5
MAR M246	63	9.0	10	2.5	10	1.5	-	5.5	1.5	-	-	-	0.14	0.01	0.05	1.8Hf	8.6
René 80	60	14	9.5	4.0	4.0	-	-	3.0	5.0	-	-	-	0.17	0.01	0.03	-	8.2
UDI 700	55	15	17	5.0	-	-	-	4.0	3.5	-	-	-	0.06	0.03	-	-	-
HASTEALLOY	57	21.2	0.84	13.4	-	-	-	-	0.03	3.17	0.31	-	-	-	-	0.14 V	-
INC718 718	52.5	19	-	3.0	-	-	5.1	0.5	0.9	18.5	0.2	0.2	0.04	-	-	-	-
SRR 99	66	9.0	5.0	-	-	2.9	0.7	5.5	1.8	-	-	-	0.03	-	-	-	-

2.1.1. Nikel bazlı alaşımların mikroyapıları

Gama matris (γ): Nikel bazlı alaşımların ana matris fazı olup yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahiptir ve genellikle yüksek oranlarda katı çözültü elementleri içerir. Saf nikel, yüksek elastik modülü ve düşük difüzyon özelliği göstermektedir. Mekanik özellikler açısından yüksek sürünme direnci istenen metallerde bu iki özelliğin olması istenir. Bununla birlikte gama matris yüksek sıcaklıklarda kolayca mukavemetlendirilir [3].

Gama prime (γ'): Bir intermetalik bileşik olup A_3B (Ni_3Al) şeklindedir. Küresel şeklinde gama matris içinde çökelmektedir. Yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahiptir ve bu özelliği ile ana matris ile koherant durumdadır. Alaşımın mukavemet özelliğini belirleyen temel bileşendir. Yüksek sıcaklık mukavemeti ve sürünme direnci için bu fazın varlığına gereksinim vardır [3]. Genellikle ana matris içerisinde çökelme hızları çok yüksektir [7].

Gama double prime (γ''): Ni_3Nb formundadır. Nb içeren Nikel ve Nikel-demir esaslı alaşımlarda görülür. Gama matris faz ile koherant içerisindedir. Bu faz düşük ve orta sıcaklık şartlarda yüksek mukavemet sağlarlar. Fakat $650^\circ C$ üzerindeki çalışma şartlarında kararlı değildir [3].

Eta fazı (η): Ni_3Ti formunda hegzagonal sıkı paket kristal yapıya sahiptir. Bu fazın, eta fazının diğer elementleri için çözünebilirliği yoktur ve çok hızlı büyüyerek gama prime fazından daha büyük partiküller oluştururlar fakat ilk çökelmeleri yavaştır. İki şekilde eta (η) formuna rastlanabilir. Birincisi tane sınırlarında perlit yapıya benzeyen şekilde hücrel formda, ikincisi tane sınırlarında widmanstatten şeklinde disk olarak gelişirler. İlk oluşan formu mekanik özelliklere zarar vermekle birlikte ikinci formu sadece gerilme-kopma mukavemet özelliklerini zayıflatır. Fakat sünekliği değiştirmez [3].

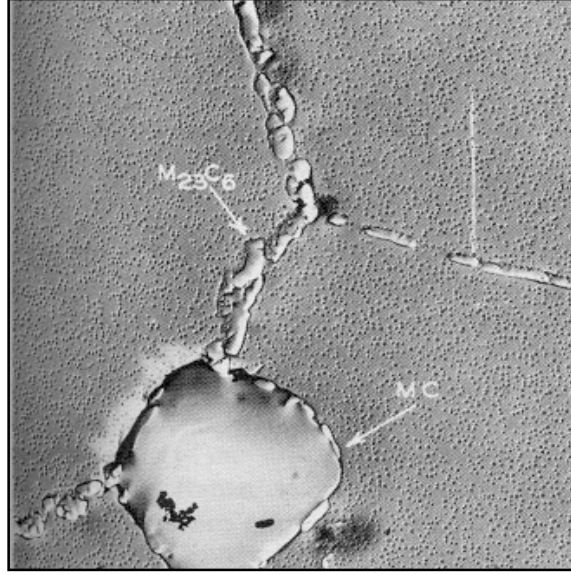
Karbürler: Süper alaşımlarda rastlanabilecek karbürler MC , $M_{23}C_6$, M_7C_3 , ve M_6C şeklinde sıralanabilir. Malzemede yer alan bu karbürlerin etkilerini 3 şekilde açıklayabiliriz; 1. tane sınırlarında çökelen tane sınırı karbürleri tane sınırı mukavemetini artırıp tane sınırlarının kaymasını geciktirir ve engellerler. 2. Matris içerisinde çökdiklerinde malzemenin mukavemet değerlerini geliştirirler. Bu durum

özellikle kobalt bazlı alaşımlarda ortaya çıkmaktadır. 3. karbürler servis esnasında fazları kararsız hale getirecek elementleri bağlarlar.

MC karbürleri genellikle morfolojik olarak iri ve kübik şekildedirler. Yapıda rasgele dağılmışlardır. $M_{23}C_6$ karbürleri ise temelde tane sınırlarında bulunurlar Şekil 2.1, disk şeklinde ve düzenli geometrik formlarda gözlemlenmelerine rağmen genellikle düzensiz, süreksiz ve bloksal partiküller şekildedirler [3]. MC karbürleri yüzey merkezli kübik kristal yapıdadırlar ve genellikle döküm sonrası soğuma esnasında oluşurlar. Alaşım içerisinde hem taneler arası hem de taneler boyunca daha çok dendritler arasında heterojen bir şekilde dağılmışlardır. MC karbürlerinin alaşım matrisiyle çok az veya hiç sayılabilecek bir oryantasyon ilişkisi mevcuttur. MC karbürleri ısıtılma işlemi veya servis koşullarında yaşanacak faz reaksiyonlarında ana karbon kaynağıdır. Inconel 901 ve A-286 tipi alaşımlarda tane sınırı boyunca oluşacak MC karbürleri sünekliği düşürmektedir.

$M_{23}C_6$ karbürleri bu karbürler orta ve yüksek krom içeriklerinde kolayca oluşurlar. $M_{23}C_6$ karbürleri düşük sıcaklık ısıtılma işlemleri esnasında ve servis koşullarında (760-980°C) hem MC tipi karbürlerin bozunmasında hem de matris içerisinde kalan serbest karbondan oluşabilmektedir.

Genellikle tane sınırlarında görülmesine rağmen, $M_{23}C_6$ karbürleri daha çok yoğun bir şekilde ikiz bantları boyunca, istif hataları ve ikiz sonlarında oluşurlar. $M_{23}C_6$ karbürü oldukça kompleks bir kübik yapıya sahiptir ki bu yapıda karbon atomları uzaklaşırsa TSP sigma fazına yakın bir yapıya ulaşılır ki gerçekte disk şeklinde sigma fazı genellikle $M_{23}C_6$ partikülleri üzerinde çekirdeklenirler. Yapıda W ve Mo bulunduğu zaman oluşacak yapının olası kompozisyonu $Cr_{21}(Mo,W)_2C_6$ olacaktır. $M_{23}C_6$ karbürleri nikel alaşımlarının özelliklerini güçlü bir şekilde etkilerler [3].



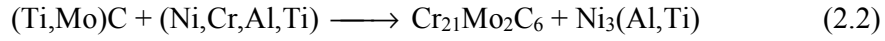
Şekil 2.1. Nikel bazlı bir süper alaşımda MC ve $M_{23}C_6$ karbürleri.

M_6C karbürleri; M_6C karbürleri kompleks bir kübik yapıya sahiptir. Bu karbürler yapıda Molibden ve/veya Tungsten miktarının %6-8'den yüksek olduğu durumlarda ve 815-980°C lik sıcaklık aralığında oluşurlar. Tipik formülleri $(Ni,Co)_3Mo_3C$ ve $Ni,Co)_2W_4C$ 'dür. M_6C karbürleri yüksek sıcaklıklarda $M_{23}C_6$ karbürlerinden daha kararlı halledirler. M_6C ticari açıdan işlem alaşımlarının prosesleri esnasında tane boyutu kontrolü için tane sınırları çökeltisi olarak rol oynadığı için önem taşımaktadır.

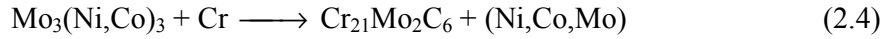
M_7C_3 karbürleri; M_7C_3 karbürü süper alaşımlarda geniş bir şekilde gözlemlenmemesine rağmen, bazı Co esaslı süper alaşımlarda, Nimonic 80 ve Ni-Cr-Ti-Al süper alaşımlarında 1000°C üzerinde ısıtılma işlemi esnasında ortaya çıkarlar. Co, Mo, W, Nb gibi bazı alaşım elementlerinin yapıda bulunması M_7C_3 oluşumunu engeller [3].

2.1.1.1 Karbür Reaksiyonları

980°C altı sıcaklıklarda çoğu nikel bazlı alaşımlarda MC karbürleri ana karbon kaynağı olarak görev yapmışlardır. Bununla birlikte ısıtılma işlemi boyunca MC karbürleri bozulurlar. Çoğu alaşımda temel karbür reaksiyonları aşağıdaki şekilde gibidir.



M_6C karbüründe oluşum reaksiyonu benzer şekilde olmaktadır.



Borürler: Süper alaşımlarda genellikle katkı olarak 50-500 ppm seviyelerinde bor bulunabilir. Tane sınırlarına yerleşerek sürünme, kopma yüklemeleri altında tane sınırı yırtılmalarının başlamasına engel olurlar. Udimet 700 alaşımında 1200ppm'den yüksek bor içeriklerinde alaşımın termal geçmişine bağlı olarak iki tür M_3B_2 oluşmaktadır. Bu iki fazı şu şekilde ifade edilebilir; $(Mo_{0.48}Ti_{0.07}Ni_{0.06}Co_{0.07})_3B_2$ ve $(Mo_{0.31}Ti_{0.07}Cr_{0.49}Ni_{0.06}Co_{0.07})_3B_2$. Bu partiküller farklı morfolojik yapıda tane sınırlarında çökelirler [4].

TSP (Topolojik Sıkı Paket) Fazları: Bazı alaşımlarda kimyasal kompozisyon dikkatli kontrol edilmezse istenmeyen bazı fazlar oluşabilir. TSP fazları ostenitik matrisin Cr ve refrakter element çözünürlük sınırı aşıldığı zaman meydana gelmektedir [6]. Bu oluşum ya ısıtılma esnasında ya da daha çok görülen servis koşullarında meydana gelmektedir. TSP fazı olarak bilinen bu çökeltiler ana matris atomlarına $\{111\}$ düzlemlerine paralel olarak sıkı paket şeklinde oluşurlar. Genellikle malzeme özelliklerine zararlıdır. Morfolojik olarak uzun diskler ve iğnesel şekilde oluşurlar. Çoğunlukla tane sınırları karbürleri üzerinde çökelirler. Nikel alaşımları özellikle sigma ve mü fazı oluşturmaya eğilimlidirler. Sigma için genel formül $(Fe,Mo)_x(Ni,Co)_y$ mü için $(Fe,Co)_7(Mo,W)_6$ dır. Mü fazının etkileri sigma kadar bilinmemektedir. Lave fazları $MgZn_2$ kristal yapısına sahiptir ve AB_2 formunda oluşurlar. Tipik örnekleri Fe_2Ti , Fe_2Nb , Fe_2Mo ; genel formülü ise $(Fe,Cr,Mn,Si)_2(Mo,Ti,Nb)$ olup Fe-Ni esaslı alaşımlarda çok sık gözlemlenir ve kaba yapılu oluşan bu faz taneler arasında oluşmaktadır. Silisyum ve Niobyum laves fazlarının oluşumunu destekleyen elementlerdir. Aşırı miktarda oluşumu sürünme özelliklerini ve oda sıcaklığı çekme sünekliğine zarar vermektedir [3].

Sigma (σ) TCP fazları içerisinde en çok göze çarpan faz durumundadır. Nikel bazlı alaşımlarda Kobalt veya Demir-Nikel bazlı alaşımlara nazaran daha az bulunmasına rağmen, malzemenin mekanik özelliklerini en çok etkileyen fazlardan biridir. Genellikle düzensiz şekilli bloklar olarak mikroyapıda kendini gösteren sigma fazı 540-800°C arasında oluşma eğilimindedir. Malzemenin mekanik özelliklerini negatif yönde etkilediğinden oluşumu kontrol edilmelidir [8].

2.2 Kobalt Bazlı Süperalaşımlar

VIIIA grubu geçiş elementi olan kobalt, kritik stratejik element olarak kabul edilmektedir. Katıldığı alaşım sistemlerine magnetik, aşınma direnci ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi özellikler kazandırır. Özellikle bu son özellik süperalaşım uygulamalarında önemlidir. Kobalt bazlı sistemlerde mühendislik özelliklerinin geliştirilmesi, magnetik ve allotropik dönüşüme alaşım elementlerinin etkisi ve kobalt matriste çökelmenin gerçekleştirilmesine dayanmaktadır. Allotropik dönüşüme etki eden elementler iki grupta toplanır. Bunlar KYM li osteniti kararlı kılan Ni, Mn, Fe ve karbon veya HSP yapıyı kararlı kılan Cr, W, Mo elementleridir [3].

Kobalt alaşımlarında klasik sertleştirme mekanizmaları uygulanır. Katı eriyik sertleştirilmesi, büyük atomik yarıçapa sahip W, Mo, Ta ve Cr gibi refrakter elementlerin çözünürlük sınırına kadar ilave edilmesi ile yapılır. Çökelme sertleşmesi prensip olarak doğrudan karbür reaksiyonu veya Cr, Zr, Hf, Ta, W, Nb ve Ti ilavesi ile karbonitrür çökmesi şeklinde sağlanır. Bu elementler genellikle koherant olmayan mono karbürler (MC) yada değişik formlarda kromkarbür (M_3C_2 , M_7C_3 veya $M_{23}C_6$) yaparlar. Diğer alaşım elementleri de kromun yerine bir miktar geçebilirler. Yüksek refrakter elementli alaşımlar M_6C karbürü içerirler. Karbür dağılımı ile sertleştirilmiş alaşımlar düşük sıcaklıklarda aşınma dirençli ve yüksek sıcaklıklarda sürünme dirençli kobalt alaşımları olarak adlandırılırlar. Bu karbürler primer proseslerden veya ısıtılma işlemi yada servis sıcaklıklarında ikincil çökelme ile meydana gelirler. Taneler arası çökelme mukavemet ve sertliği yükseltirken, buna karşılık tokluğu düşürmektedir. Refrakter element içeren yüksek alaşım içerikli alaşım sistemlerinde mikroyapısal faz kararsızlığı 650-900°C sıcaklık aralığında oluşur. Bunun sonucunda topolojik sıkı paket sigma, mü, veya laves fazları meydana

gelir. Kobalt bazlı süperalaşımlardan bazılarının kimyasal kompozisyonları Tablo 2.2’de verilmiştir [3].

Tablo 2.2. Kobalt bazlı süperalaşımlardan bazılarının kimyasal kompozisyonları .

ALAŞIM/ELEMENT (ağırlık %)	C	Cr	Ni	Fe	W	Mo	Ta	Cb	Zr	Ti	Al	Diğer
Alr Resist	0.18	19	-	-	4.7	-	6.5	-	0.15	-	3.5	0.1Y
CM7	0.01	20	15	-	15	-	-	-	-	1.3	0.5	-
FSX-414	0.25	29	10	-	7	-	-	-	-	-	-	0.01B
Haynes 188	0.08	22	22	1.5	14	-	-	-	-	-	-	0.08La
L-605	0.1	20	10	3	15	-	-	-	-	-	-	-
MarM 302	0.85	22	1.5	1	10	-	9	-	0.2	-	-	-
MarM 509	0.6	24	10	-	7	3.5	0.5	0.2	-	-	-	-
MarM 918	0.05	20	20	-	-	-	7.5	0.1	-	-	-	-
MP35N0.03	0.20	35	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
S 590	0.43	20	20	28	4	4	-	4	-	-	-	-
S 816	0.4	20	20	4	4	4	-	4	-	-	-	-
Stellit 6B	1.15	30	3	-	4.5	1.5	-	-	-	-	-	-
Stellit 31	0.5	25	10	1.6	7	-	-	-	-	-	-	-
TaC-Co50B	1.33	15	8.5	-	6	-	18.7	-	-	-	-	-
Vitalium	0.4	30	2.5	-	5	-	-	-	-	-	-	-
X-40	0.5	25	10	-	7.5	-	-	-	-	-	-	-
X45	0.75	26.5	10.5	7.5	-	-	-	0.01	-	-	-	-

2.2.1 Kobalt bazlı süperalaşımların mikroyapıları

Nikel ve demir alaşımları gibi yüksek sıcaklık kobalt alaşımları, kompleks bir kimyasal ve kristallografik yapıya sahiptir. Bu yapı temel olarak ostenitik bir matris ile karbür ve intermetalik bileşikler gibi çökelti fazlarından ibarettir. İntermetalik bileşikler geometrik sıkı paket (GSP) ve topolojik sıkı paket (TSP) türünde elektron bileşikleri yapısındadırlar. Süperalaşımlar genellikle servis sıcaklıklarında tam olarak dengede değildir, çünkü servis koşulları gerilme, sıcaklık, zaman ve yüzey/atmosfer etkileşimlerini içeren dinamik bir ortamdır. Fazlar arasındaki elementlerin tane sınırları boyunca ve yüzeye doğru difüzyonu çok değişik katı hal reaksiyonlarını teşvik eder.

Allotropik faz dönüşümleri: Saf kobalt allotropik faz dönüşümü gösterir. Düşük sıcaklık SPH yapısı 417°C'de YMK yapısına dönüşür. Bazı araştırmacılara göre bu reaksiyon atermaldir ve sıcaklık çevrimleri esnasında tersinirdir. Soğutma sırasında ostenit fazının ϵ fazına dönüşümü 390°C'de meydana gelirken, ısıtma durumunda ostenit fazına dönüşüm ise 430°C'de meydana gelir. HSP yapı oluşumu, empüritelerin miktarı ve başlangıç malzemesinin tane boyutuna bağlıdır. İnce tane ve yüksek empürite miktarı dönüşümü engeller. Soğuk işlem ise reaksiyonun tamamlanmasına yardım eder.

Denge koşullarında kobalta alaşım elementlerinin ilavesi, SPH ve YMK polimorf fazlarının kararlılığını bu faz alanlarını daraltarak yada genişleterek değiştirir. Aynı zamanda bu elementler Ms ve As sıcaklıklarını değiştirmek suretiyle martensitik kayma dönüşümlerini etkiler.

İstif Hataları: Kobalt alaşımlarında istif hataları YMK ostenitik matris içinde sıkı paketlenerek dizilmiş atom tabakalarıdır. İstif sırası matris dizilerinin dışındadır. Hata oluşma derecesi, alaşımın bileşimine, sıcaklığa ve uygulanan gerilme veya deformasyon miktarına bağlıdır. Alaşım elementleri istif hataları enerjisi üzerine etki eder. Hatalar faz dönüşüm sıcaklık aralıklarında çok önem taşır. Mekanik özellikler de bu rejimden etkilenirler. Dislokasyonlarla hataların etkileşiminden çok önemli oranlarda bir mukavemet artışı meydana gelir. Daha yüksek bir mukavemet artışı servis esnasında tesadüfi olarak meydana gelen ikinci faz partiküllerin çökmesi ile

oluşur. Süneklik ise bu sıcaklıklarda minimum seviyelerdedir. Nikel gibi ostenitik fazı kararlı kılan elementlerin ilaveleri ile istif hatası enerjisi yükseltilebilir. Sonuç olarak kobalt alaşımlarında SPH-YMK dönüşümü tam olarak anlaşılamamış olup hassas olarak kontrol edilememektedir.

Ostenitik Matris: Kobalt esaslı süperalaşım ailesinin temeli YMK ostenitik matristir. Bu matris nikel ve demir sistemlerinin ostenit fazıyla aynıdır. Kobalt içerisinde Mo, Ta ve Nb elementlerinin ikili çözünürlükleri sınırlı olduğu için alaşım matrisinden ikincil faz partiküllerinin çökmesi beklenir. Servis sıcaklıklarında ortaya çıkabilecek problemlere dikkat edilmelidir.

Karbürler: Çağdaş kobalt alaşımları çoğunlukla kübik, koherant olmayan karbür partiküllerinin çökmesi ile sertleştirilmektedir. Bu alaşımlarda bulunan karbon, demir veya nikelli alaşımlara göre daha yüksektir. Karbür yapıcı elementler şekildeki Goldschmidt sistemine göre sınıflandırılır Şekil 2.2 [4]. Bu elementler kobaltın solunda bulunur. Çünkü katkıların çoğu kobalttan daha elektronegatiftir ve bu nedenle daha reaktiftirler.

Grup →	IV	V	VI	VII	VIII
Periyot ↓					
3	TiC	V ₄ C ₃ (VC)	V ₇ C	Cr ₇ C ₃ Cr ₃ C	Mn ₇ C ₃ Mn ₃ C e-Fe ₃ C Fe ₃ C Co ₃ C Ni ₃ C
4	ZrC	NbC	Nb ₃ C	Mo ₃ C MoC	
5	HfC	TaC	Ta ₃ C	W ₃ C WC	

Kübik

Hegzagonal

Ortorombik

Şekil 2.2. Goldshimit diyagramı.

2.2.1.1. Kromca zengin karbürler (M_3C_2 , M_7C_3 , $M_{23}C_6$)

Bu karbürler temel olarak krom karbürler olmakla birlikte, krom yerine Co, W veya Mo geçebilir. M_7C_3 karbürü hegzagonal yapıda olup, düşük Cr-C oranlarında meydana gelir. M_7C_3 karbürünün $M_{23}C_6$ karbürüne dönüşümü aşağıdaki reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Bu olay aynı zamanda ikincil karbür sertleştirilmesini

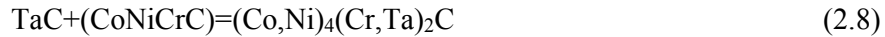
tanımlamaktadır.



M_{23}C_6 karbürünün tipik elektro prob analizleri $\text{Cr}_{17}\text{Co}_4\text{C}_6$ formülünü vermektedir.

Burada kobaltın diğer elementlerle birlikte önemli ölçüde yer aldığı görülmektedir. M_{23}C_6 'nın sertleştirmedeki rolü, alaşım matrisinden çok ince partiküllü ikincil bir çökelti oluşturması ile ilgilidir. Bu reaksiyon özellikle 704-871°C sıcaklık aralığında kuvvetlidir. M_{23}C_6 karbür partikülleri tercihen istif hataları ve ikiz sınırları boyunca özellikle düşük sıcaklıklarda çökelirler.

M_6C ve MC karbürleri, refrakter elementlerce zengin karbürler olup hem dövme ve hemde hassas döküm kobalt alaşımlarının sertleştirilmesi için faydalıdır. Nikel alaşım sistemlerinde olduğu gibi M_6C karbürü genellikle at.%4-6'yı aşan Mo ve/veya W seviyeli düşük krom içerikli alaşımlarda bulunur. M_6C karbürü genellikle mükemmel yüksek sıcaklık kararlılığı gösterir. Öyle ki, dövme malzemelerin fabrikasyonu sırasında tane boyut kontrolü için kullanılır. M_6C karbürleri çoğunlukla $\text{M}_3\text{M}_3\text{C}$ veya $\text{M}_4\text{M}_2\text{C}$ şeklinde oluşur, fakat içinde başka elementleri de çözündürür. Örnek olarak $(\text{Co}_{0.45}\text{Cr}_{0.3}\text{Ta}_{0.15}\text{W}_{0.1})_6\text{C}$ verilebilir. M_6C , alaşım matrisi ile MC karbür reaksiyonunun bir dekompozisyonu ürünü olarak da oluşabilir.



MC karbürler çağdaş kobalt alaşımlarının sertleştirilmesinde, özellikle M_{23}C_6 ile ayarlandığı zaman önemli bir faktördür. En önemli MC oluşturu elementler Ha, Zr, Ta, Cb ve Ti'dur. MC karbürler uzun servis koşullarında daha alt bir karbüre parçalanır. Yüksek karbonlu alaşımlar için MC 'den M_{23}C_6 'ya değişim reaksiyonu hakimdir. Burada önemli bir ikincil sertleşme etkisi MC karbürün varlığından kaynaklanır. Bu durumda MC karbür, M_{23}C_6 karbürü için önemli bir kaynak olarak davranır.

2.2.1.2. Geometrik Sıkı Paket (GSP) Fazlar

Geometrik sıkı paket fazların genel formu A_3B şeklindedir. Burada A küçük atom boyutuna sahiptir ve bu faz YMK ostenit matriste düzenli uyumlu bir çökeltidir. Böyle bir faz olan γ' (gama prime) fazı nikel bazlı süper alaşımlarda sertleştirme elemanıdır.

Kobalt alaşımları içerisinde GSP fazlarının oluşumu zordur. Çünkü %1'den daha az olan latis uyumsuzluğu kimyasal ve kristalografik kararlılığı etkilemez.

2.2.1.3. Topolojik Sıkı Paket (TSP) Fazlar

Kobalt alaşım sistemlerinde görülen TSP fazları mü (μ), sigma (σ) ve laves fazlarıdır. Yarı karbür pi fazı da gözlemlenmiştir. Laves fazı kobalt alaşımlarında sık gözlenen bir fazdır. TSP fazları ostenitik matrisin Cr ve refrakter element çözünürlük sınırı aşıldığı zaman meydana gelmektedir. Nikel ve demir alaşımlarında olduğu gibi, bu fazlar servis sıcaklıklarında mukavemet ve süneklikte kayba neden olurlar. Düşük sıcaklık sünekliğide hızlı bir şekilde azalan yönde etkilenir. Toplam Cr ve W içeriğinin %37 değerini aştığı durumlarda sigma (σ) fazının oluştuğu ve sürünme kopma dayanımında azalma olduğu belirtilmektedir [3].

2.3. Demir-Nikel Bazlı Süperalaşımlar

Yüksek oranlarda demir ve nikel içeren ve çökeltme ile sertleştirilen alaşımlar süperalaşımların başka bir grubunu oluşturur. Genellikle ağı. %25-60 Ni ve ağı. %15-60 Fe içeren alaşım grubu gaz ve buhar türbin parçalarında ve otomotiv endüstrisinde kullanılırlar. Süperalaşımların bu grubunun en önemlileri, yaşlanmaya müsait olanlardır. Bunların dışında primer katı eriyik sertleştirme uygulanan gruplarda dikkate değerdir.

Demir-nikel alaşım grubu katı eriyik, çökelti, tane sınırı sertleştirmesinin sağladığı yüksek sıcaklık dayanımına sahiptir. Bunların yanısıra bu alaşımların çeşitli karakteristikleri kimyasal bileşimleri ile ilgilidir. Bu karakteristikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Demir ve nikel esaslı ostenitik bir matris
- Katı eriyik sertleştirmesi için ostenitte çözünen alaşım elementi katkıları
- Mukavemet arttırıcı çökelti oluşturan alaşım katkıları
- Tane sınırı sertleştirmesi için alaşım elementi katkıları

Tablo 2.3’de bazı önemli Fe-Ni bazlı süperalaşımların ticari isimleri ve kimyasal kompozisyonları verilmiştir [3]. Ni-Fe esaslı alaşımlar bileşim ve sertleşme mekanizmaları ile dört sınıfa ayrılmaktadırlar. Birinci grupta düzenli YMK-gama prime ile sertleşmiş olan alaşımlar bulunmaktadır. Bu grup kendi içinde iki alt gruba ayrılır: Birinci grup demirce zengin Tinidur, V57 ve A286 gibi alaşımlar oluşturur. Bu alaşımlar nispeten düşük nikel içerirler. İkinci alt grup %40’ı aşan daha yüksek nikel içeriği, yüksek miktarda katı eriyik sertleştirici ve daha yüksek miktarda mukavemet arttırıcı çökelti içerirler. Bu grupta 901 ve Inconel 750 gibi alaşımlar bulunur.

Demirce zengin alaşımlara kıyasla daha yüksek dayanıma sahiptirler ve daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler.

718 ve 706 alaşımlarının dahil olduğu ikinci ana grup alaşımlar genel olarak düzenli HM tetragonal gama double prime (γ'') ile sertleştirilmektedirler. HM tetragonal gama double prime fazının keşfi ve üstün özellikleri demir-nikel bazlı süperalaşım metalurjisine çok önemli katkılar sağlamıştır.

Alaşımların üçüncü grubu YMK gama prime (γ') ile sertleştirilen demirce zengin FeNiCo sistemi üzerinde kurulan tek alaşımdır ve yüksek mukavemet düşük termal iletkenlik özellikleri ile birlikte geliştirilmiştir. Inconel 903 ve 909 bu grupta önemli alaşımlardır. Bu alaşımlar 650°C’ye kadar mükemmel özellik gösterir, fakat kromun olmayışı malzemenin oksidasyon direncini önemli ölçüde azaltır.

Dördüncü grup alaşımlar karbür, nitür ve/veya karbonitrürlerden yararlanılarak mukavemetleri arttırılan alaşımlardır. Bu grupta 16-25-6, HMN ve CRMD serileri bulunur ve yaklaşık 850°C’ye kadar kullanılırlar. Burada gerekli en önemli özellik oksidasyon direncidir.

2.3.1. Demir-Nikel Bazlı alaşımların Mikroyapısı

Ostenitik Matris (γ):Ni-Fe alaşımların ostenitik matris ağırlık %35-40 Nikel içermektedir. Nikelin demire oranı alaşımların nihai karakteristiklerini belirlemede önemli rol oynar, alaşımların fiyatı ve kullanım alanını etkiler. Çoğu alaşımlar az miktarda C (%1'den küçük) ve büyük miktarda ferrit stabilizatörü (Cr ve Mo) içerdiklerinden, ostenitik matris oluşturmak için nikel seviyesi en az %25 olmalıdır. Co veya diğer ostenit stabilizatörleri bu ihtiyacı biraz düşürür. Demirin nikel oranı arttıkça alaşımların oksidasyon ve korozyon direnci ters yönde etkilenmektedir. Ticari olarak bilinen demir-nikel alaşımlarında katılaşma esnasında MC tipi düzensiz karbürler oluşmaktadır. Bu karbürler demir-nikel alaşımlarının uzun servis sıcaklıklarında (815°C'nin üzeri) veya dövme yada ısıtılma sırasında özelliklerini yitirmezler. Sertleşmeye neden olan MC karbürü, Nb içeren alaşımlar için NbC olurken, Ti içeren alaşımlarda TiC olur. Mo, V, Ta gibi elementler MC karbürüne girebilirler. MC karbürler prosesi, ısıtılma veya servis esnasında demir-nikel alaşımlarının tane sınırlarında da çökebilirler. Tane sınırı MC karbürleri, genel özellikleri iyileştirirken, yüksek süneklik ve iyi sürünme özellikleri sağlar.

Gama Prime Çökmesi: Düzenli YMK gama prime (γ') çökmesi A286 ve 901 alaşımlarında hakim bir tiptir. Burada sertleştirme çökelti partiküllerini kesen dislokasyonlardan kaynaklanmaktadır. Maksimum mukavemet demir-nikel alaşımlarında gama prime (γ') partikül çapı yaklaşık 100-500Å olduğu durumda elde edilir. Bir çok araştırmacı gama prime (γ') fazının matrisle koherant olduğunu göstermiştir.

Eta fazı (η): Gama prime ile sertleştirilmiş demir-nikel bazlı süper alaşımlar HSP eta (η) fazının oluşumuna duyarlıdır. İki şekilde oluşum mekanizması vardır:

1. Dövme/ısıtılma sırasında
2. Uzun süreli servis sırasında

Küçük bir miktar eta (η) fazı oluşumu mikroyapıyı kontrol etmek için yararlı bir uygulamadır. A286 veya diğer demir-nikel alaşımlarında hücresel eta (η) fazı bulunur. Bu yapı tane sınırlarına yerleşmiş ostenitik matrisle uyumlu eta'dan oluşur. Alüminyum her iki eta (η) fazı formunu engellemede faydalıdır.

Delta Fazı (δ): Hm tetragonal gama double prime (γ') ile sertleştirilen demir-nikel alaşımları ortorombik Ni_3Nb (delta) oluşumuna duyarlıdır. Delta fazı yarı kararlı gama double prime (γ'') fazının termodinamik olarak kararlı şeklidir.

Minör Faz oluşumu: Nikel-Demir alaşımları G, sigma (σ), mü (μ) ve laves fazları gibi minör fazların oluşumuna nikel bazlı alaşımlardan daha eğilimlidirler. Bunların oluşumu gevrek karakterlerinden dolayı gevrekliğe yol açar. Alaşım bileşimi, ısıtılma işlem ve servis sıcaklıklarının kontrolü bu fazlardan kaçınmak için en etkili yoldur. Sigma (σ) fazından kaçınmak için krom ve molibden kontrol altında tutulur. Çoğu demir-nikel alaşımları 760°C 'nin altında kullanıldıkları için servis sırasında minör faz oluşumu nadirdir.

Tablo 2.3. Bazı Demir-Nikel bazlı süperalaşımların ticari isimleri ve kimyasal kompozisyonları .

ALAŞIM/ELEMENT(ağ. %)	C	Fe	Ni	Co	Cr	Ti	Mo	Diğer
A286	0.005	kalan	26.0	-	15.0	2.15	1.25	0.3V,0.2Al,0.003B
Discaloy	0.04	"	25.0	-	13.5	1.75	3.0	0.1 Al
Incoloy800	0.05	"	32.5	-	21.0	0.38	-	0.38Al
Incoloy901	0.05	"	42.7	-	13.5	2.5	6.2	0.25Al
N155	0.15	"	20.0	20.0	21.0	-	3.0	2.5W,1.0Nb+0.1Ta,0.15N
AISI330	0.05	"	36.0	-	19.0	-	-	-
16-25-6	0.08	"	25.0	16.0	-	-	6.0	0.15N
HastalloyX	0.1	18.5	kalan	1.5	22.0	-	9.0	0.6W
Pyromet31	0.04	kalan	55.5	-	22.7	2.5	2.0	1.5Al,1.1Nb,0.005B
Alloy718	0.04	18.5	kalan	-	19.0	0.9	3.05	5.13B+Ta,0.5Al
Haynes556	0.1	29.0	20.0	20.0	22.0	-	3.0	2.5W,0.9Ta,0.1Nb,0.3Al
Incoloy909	0.01	kalan	38.0	13.0	-	1.5	-	4.7Nb,0.4Si
V57	0.08	kalan	27.0	-	14.8	3.0	1.3	0.3Al,0.7,0.01B,0.3Mn
16-25-6	0.08	kalan	25.0	-	16	-	6.0	1.35Mn,0.7Si
S-590	0.43	kalan	20.0	20	20.5	-	4.0	1.25Mn,4.0Nb,0.4Si

3. YÜKSEK SICAKLIK KOROZYONU

Endüstriyel sistemlerde kullanılacak malzemeler servis koşullarının gerektirdiği şartlara uygun olarak seçilir ve kullanılır. Malzemelerden mümkün olan optimum performansı sağlamak için malzeme tasarımcıları çevresel koşulları yorumlamalı ve malzemelerin kullanım aralıklarını iyi bilmelidirler [8].

Yapısal alaşımların ve seramik malzemelerin yüksek sıcaklıkta kullanımı esnasında malzeme ile ortam arasında reaksiyonlar meydana gelmektedir [28]. Süperalaşımların, yüksek sıcaklık şartlarında özelliklerini kaybetmesinin nedenlerinden birisi de yüksek sıcaklık korozyonudur. Geleneksel korozyondan farklı olarak yüksek sıcaklık korozyonu, bir elektrolitik çözeltisinin varlığına gereksinim duymayan bir korozyon şeklidir [1].

Yüksek sıcaklık mukavemetine sahip alaşımlarda korozyon hassasiyetinin artması Cr miktarının düşmesi ile ilişkilidir. Özellikle saf yakıt ile çalışan hava taşıt araçlarının gaz türbinlerinde özellikle kanatlarda önemli ölçüde yüksek sıcaklık korozyon problemi meydana gelir. Zararlı elementler olarak kükürt, sodyum, vanadyum, klor ve denizel ortamlarda sodyum klorür sayılabilir [3,4].

Yüksek sıcaklık korozyonu, mühendislik uygulamalarında malzeme seçiminde önemli bir rol oynayan etkidir. Genel olarak yüksek sıcaklık korozyon şekilleri şu şekilde sıralanabilir.

- Oksidasyon
- Karburizasyon
- Nitrülenme
- Sülfürlenme
- Halojen Gaz
- Sıcak Korozyon
- Ergimiş Tuzların Korozyonu [3]

Bundan sonraki bölümde maddeler şeklinde verilen bazı önemli yüksek sıcaklık korozyon çeşitlerinin özellikleri anlatılmıştır. Oksidasyon ve karburizasyon, ayrıca bir konu başlığında incelenecektir.

Oksidasyon; En önemli yüksek sıcaklık korozyon şekillerinden biridir. Metaller veya alaşımlar, havada veya oldukça yüksek oksitleyici bir ortamda yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında oksitlenirler. Oksidasyon aynı zamanda redükleyici ortamlarda meydana gelmektedirler. Gerçekte alaşımlar genellikle koroziye ataklara karşı koymak için oluşturacakları oksit tabakalarına güvenirlir. Çoğu endüstriyel proseste oksidasyon havada oluşmaktadır. Isıl işlem fırınları ve bazı kimyasal reaksiyon fırın veya kapları elektrik rezistansları ile ısıtılırlar. Bu durumda alaşımlar havada bulunan oksijen nedeniyle oksitlenirler. Yüksek sıcaklık nedeniyle alaşımı oluşturan elementlerin oksijenle reaksiyonları hız kazanmıştır ve oksit filmi oldukça hızlı bir şekilde oluşur. Sıcaklığın artması ile oksitlenme hızı da artacaktır [3].

Karburizasyon; Yüksek sıcaklık malzemeleri oksijen ataklarına ilave olarak karbon içeren ortamlarla da karşı karşıya kalabilirler. Karburizasyon, 700-1100°C arasında, karbon ihtiva eden ortamda gelişen ve buna bağlı olarak yüzey altından başlamak üzere karbür oluşumu ve kabalaşmasına neden olan bir reaksiyondur. Karburizasyon, karbon aktivitesinin 1 veya 1'den küçük olduğu durumlarda mümkün olmaktadır. Karbon aktivitesinin 1'den büyük olduğu durumlarda karburizasyonun çok ileri bir aşaması olan metal tozlaşması meydana gelmektedir [1]. Karburizasyon nedeniyle oluşan malzeme problemleri ısıl işlem komponentlerinde oldukça yoğun bir şekilde görülür. Fırın içerisindeki atmosferde karbon aktivitesi fırını oluşturan konstrüksiyonun karbon aktivitesinden oldukça yüksektir. Bu nedenle karbon atmosferden malzemeye yayınır. Karburizasyona uğrayan malzemenin mekanik özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Demir-Nikel-Krom döküm alaşımları karburizasyon uygulamalarında oldukça yoğun kullanılan bir alaşım grubudur [8].

Nitrürlenme; Diğer korozyon türleriyle kıyaslandığında nitridasyon hakkında az bilgiye sahibiz. Nitridasyonun genel oluşum sıcaklıkları 700-900°C arasındadır. Metal ve alaşımlar yüksek sıcaklıklarda amonyak veya azot esaslı atmosfere maruz kaldıklarında nitridasyona uğrama eğilimindedir. Nitrürler genellikle iğnesel partiküller şeklinde görülürler [8]. Nikel ve kobalt bazlı alaşımlar, azotun bu alaşımlar içerisindeki düşük çözünürlüğü nedeniyle nitrür ataklarına en dayanıklı malzeme

grubu olarak düşünülmektedir. Karburizasyon da olduğu gibi nitrülenmede de malzemenin mekanik özelliklerinde kötü yönde bir değişim olur.

Sülfürlenme; Gaz türbinleri, petrokimya tesisleri ve yakıt yanma reaksiyonlarının olduğu tesisler sülfür reaksiyonlarının en çok gözlemlendiği yerlerdir. Sülfidler (sülfür buharı veya hidrojen sülfür) oldukça yüksek hasara yol açabilen maddelerdir. Çünkü metal sülfürler oksit bileşiklerine göre daha hızlı oluşurlar. Ayrıca sülfürler düşük ergime noktasına sahiptirler. Bu korozyon türünde malzeme sülfür ile reaksiyona girerek sülfür tabakası oluşturur. Sülfürlenme, hem sülfür hem de oksijen aktivitesinden etkilenir ve metal sülfür oluşumunun bir çok hasara öncülük ettiği bilinmektedir. Oluşan sülfür tabakası poroz olması nedeniyle koruyucu bir tabaka değildir. Metal oksitlerle karşılaştırıldığında hacmi 2,5-2,9 kat daha büyük ve düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan malzemeye zarar vermektedir. Alüminyum, silisyum ve kobalt içeren alaşımlar sülfür ihtiva eden ortamlarda yararlı element olarak literatürde geçmektedir [3].

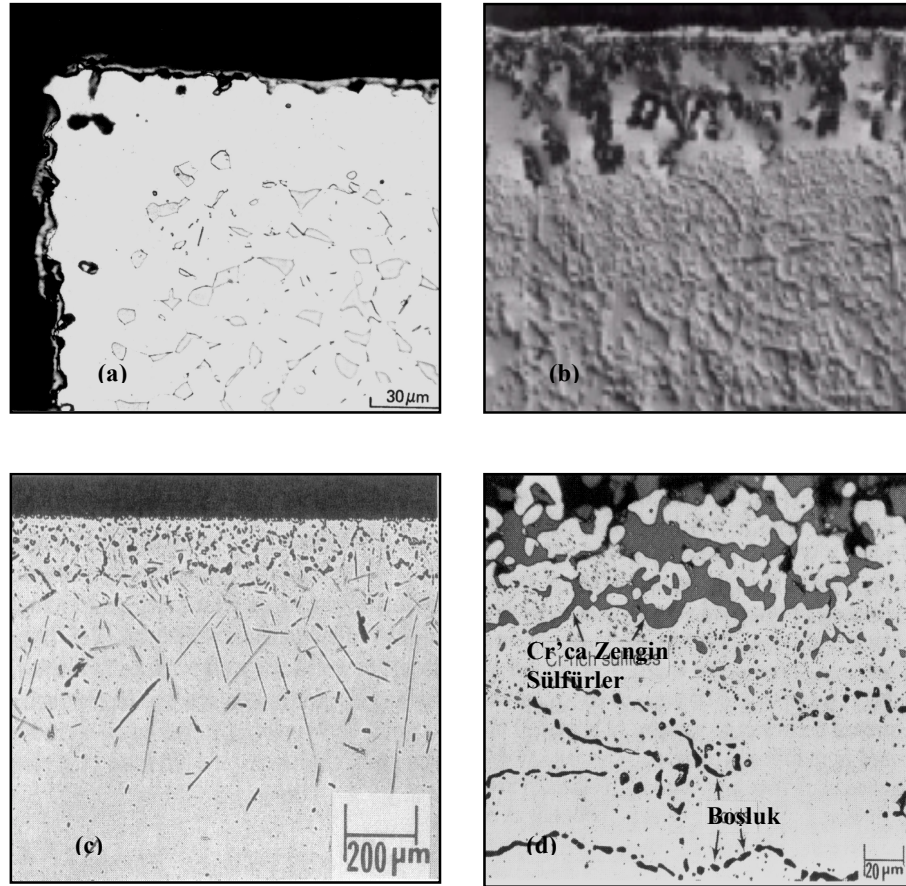
Halojenizasyon; Halojen ve halojen bileşikleri genellikle gaz şeklinde veya ergimiş tuz bileşikleri yolu ile malzemeye etki ederler. Tuzlar oksit tabakasının cürufişmasına ve parçalanmasına neden olurlar. Nikel oluşturduğu NiCl_2 bileşiği ile demir klorür bileşiklerine göre daha dayanıklı olur [3].

Sıcak Korozyon; Sıcak korozyon genellikle gaz türbin motorların çalışmaları esnasında oluşan sıcak gaz bileşiklerinin malzemeye atakları şeklinde tanımlanır. İki ayrı şekilde oluşur.

1. Tip korozyon: türbinlerin yanan yakıtlarından kaynaklanan korozyon türüdür ve 850-950°C sıcaklık aralığında oluşur. Yoğunlaşmış tuzlar şeklinde sıcak gaz yolunun üzerinde bulunan sülfürlenme esaslı ataklardır. Ana bileşeni Na_2SO_4 ve/veya K_2SO_4 tür.
2. Tip korozyon: 650-700°C sıcaklık rejiminde oluşur. Bu korozyon şekil itibariyle karakteristik çukurlar oluşturur. Bunun nedeni düşük ergime sıcaklığına sahip Na_2SO_4 ve CoSO_4 karışımındandır.

Ergimiş Tuzların Korozyonu; Genelde eriyik tuzlar iyi bir cürufiştırıcı ajanıdır. Metalin yüzeyinde oluşmuş oksit tabakasını sistemden uzaklaştırırlar. Bu tip

korozyon reaksiyonu oksidasyon ile başlar, ergimiş ve eriyik tuz bünyesinde metal oksitleri çözmesiyle devam eder. Tuz ajanı içinde bulunacak oksijen ve su buharı genellikle bu tip korozyon reaksiyonlarını hızlandırır. Korozyon aynı zamanda eriyikteki termal gradyan nedeniyle kütle transferi şeklinde oluşabilir. Eriyik tuz korozyonu tuz sıcaklığından ve eriyin akış hızından etkilenir [3]. Endüstride karşılaşılan bazı önemli yüksek sıcaklık korozyonlarıyla ilgili mikro yapı resimleri Şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1. Bazı yüksek sıcaklık korozyon türlerini gösteren mikrograflar. (a)Ni-50Cr alaşımı 1100°C 21 saat, oksidasyon, (b) %35Cr-%45Ni piroliz tüp fırını, karburizasyon, (c)Nikel Bazlı süperalaşım(214) %100 NH₃ içerisinde 168 saat ve 1090°C, oluşan iğnesel şekilli AlN partiküllerin oluşumu, nitridasyon, [3] (d)Fe-Ni-Cr-Co bazlı süperalaşım, sülfidasyon.

Yüksek sıcaklık korozyon olaylarının tümünde reaksiyonu gerçekleştiren koroziv bir ürün bulunmaktadır. Bu nedenle malzemeye uygun alaşım elementleri kullanılarak korozyon en aza indirilebilir Tablo 3.1 [3].

Tablo 3.1.Bazı alaşım elementlerinin yüksek sıcaklık korozyonuna etkileri.

Krom	Oksidasyon direncini geliştirir. Karbon geçişine engel olur ve karburizasyon direncine yardım eder
Silisyum	Oksidasyon, Nitrürlenme, sülfürlenme ve karburizasyon direncini geliştirir.
Aluminyum	Oksidasyon direncini geliştirir. Sülfürlenme ve karburizasyon direncine yardımcı olur.
Niobyum	Kısa süreli sürünme mukavemetini arttırır. Karburizasyon direncinde faydalı olabilir.
Molibden/ Tungsten	Yüksek sıcaklık mukavemetini yükseltir. Sürünme mukavemetini arttırır.
Nikel	Karburizasyon, sülfürlenme ve klorizasyon direncini yükseltir.
Karbon	Mukavemeti arttırır. Karburizasyon direncine faydalı olur.
Manganez	Yüksek sıcaklık mukavemeti ve sürünme mukavemetinde çok az bir gelişme sağlar.
Kobalt	Sülfür difüzyon hızını düşürür. Katı zlme mukavemet zelliiğini geliştirir.

3.1. Oksidasyon

Oksidasyon en önemli yüksek sıcaklık korozyon reaksiyonlarından birisidir. Metaller veya alaşımlar, havada veya oldukça yüksek oksitleyici bir ortamda yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında oksitlenirler. Çoğu endüstriyel proseste oksidasyon havada meydana gelmektedir. Genelde ısıl işlem fırınları ve kimyasal reaksiyon kaplarında ısıtma atmosfere açık ortamlarda elektrik dirençleri ile yapılmaktadır. Bu şartlar altında kullanılan malzemeler yüksek oksijen potansiyeli nedeniyle

oksidasyona uğrarlar. Diğer bir çok endüstriyel prosesler için de ısıtma yanma ile gerçekleştirilir. Yanma hava ile yada doğal gaz gibi temiz yakıtlar ile gerçekleştirilmektedir. Bu yakıtlar genelde düşük miktarlarda sülfür, kor, alkali metaller ve vanadyum gibi safsızlıklar ihtiva ederler. Alaşımları bu tür ortamlarda oksijen tarafından oksitlenmesine rağmen, H₂O ve CO₂ gibi gazlarda oksidasyon davranışı açısından önemli bir rol oynamaktadır. Bu tip ortamlarda oksidasyon reaksiyonunu etkileyen oksijen aktivitesi CO/CO₂ veya H₂/H₂O oranlarıyla kontrol edilir. Metal veya alaşımlar için oksidasyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır. Oksidasyon mekanizmasını saf bir metal ve alaşımlar olmak üzere iki şekilde ayırmak mümkündür.

3.1.1. Saf Bir Metalin Oksidasyonu

Saf bir metalin bir oksidant tarafından oksidasyonu, metal ve oksidantın bir veya birden fazla bileşiğinin oluşmasıyla sonuçlanır [28]. Bir oksit tabakasının kalınlığının difüzyon-kontrollü büyüme hızı, x aşağıdaki eşitlik ile gözlemlenir;

$$\frac{dx}{dt} \cong \frac{k'}{x} \quad (3.1)$$

k' parabolik oran sabiti olarak adlandırılır. Wagner bu bağıntıyı kullanarak oksit oluşumuyla ilgili bazı teorileri ortaya koymuştur;

1. Oksit tabakası sık ve mükemmel bir derecede yapışmış durumdadır.
2. İyonların göçü veya elektronların oksit tabakası boyunca geçişi hız kontrollü bir prosestir.
3. Hem metal-oksit tabakası arasında hem de oksit tabakası-oksidant arasında termodinamik denge kurulmaktadır.
4. Oksit bileşimden çok az bir sapma göstermektedir.
5. Oksit tabakası boyunca lokal olarak da termodinamik denge kurulmaktadır.
6. Metal içerisindeki oksijen çözünürlüğü ihmal edilebilir

Bununla birlikte verilerin çoğunluğu Wagner modelinden sapma göstermektedir. Çünkü bu modelin bir veya birden fazla faktörü gerçek sistemler için yetersiz kalmaktadır.

3.1.2. Alaşımların Oksidasyonu

Saf bir metalin oksidasyonu için tanımlanan faktörleri çoğu alaşımlara uygulanabilmesine rağmen alaşımların oksidasyonu saf bir metalin oksidasyonundan aşağıdaki nedenlerden ötürü daha kompleksir [10].

Alaşımlı oluşturan metaller farklı oksit oluşum serbest enerjileri nedeniyle farklı oksijen afinitelerine sahiptirler.

1. Üçlü ve daha fazla oksit formları oluşabilir.
2. Oksitler arasında katı bir çözünme derecesi var olabilir.
3. Farklı metal iyonlarının oksit fazları içerisinde farklı hareketlilikleri olabilir
4. Alaşımdaki farklı metallerin farklı difüzyon kabiliyetleri olacaktır.
5. Oksijenin alaşım içerisine çözünmesi bir veya birden fazla yüzey altı oksit çökeltilerinin oluşumu ile sonuçlanabilir [10].

Yüksek sıcaklıklarda oksitleyici çevresel koşullara dayanıklı olma süperalaşımlar için öncelikli gereksinimdir. Yüksek sıcaklık alaşımlarının çoğunluğu oksidasyon ataklarına dayanabilmek için oluşturacakları krom oksit tabakalarına güvenirlir. Kromun oksijene karşı yüksek ilgisi vardır ve bu yüzden krom kolayca oksijenle reaksiyona girmektedir. Oksidasyon koruması için alaşımlardan yeterli seviyede krom ihtiva etmeleri istenir. Fe-Cr, Ni-Cr ve Co-Cr alaşımları, krom miktarları %15-30 arasında olduğu zaman en yavaş oksidasyon hızları gösterirler. Bu yüzden çoğu demir, nikel, ve kobalt bazlı alaşımlar %16-25 Cr içermektedirler [3].

Bir çok uygulamada, yüksek sıcaklık alaşımları oluşturdıkları oksit tabakaları nedeniyle yüksek sıcaklık korozyon direnci gösterirler. Redükleyici sistemler altında oksit tabakasının oluşumu için gerekli oksijen aktivitesi çok düşük olduğundan alaşımların ana kompozisyonu korozyon direnci davranışını tayin edecektir.

Oksidasyon nadiren bir yüksek sıcaklık korozyon hasarı nedeni olarak görülmesine rağmen oksidasyon performansı birincil önemi oluşturmaktadır. Çünkü oluşacak herhangi bir oksit katmanı malzemenin agresif ortamlara karşı korozyon direncini tayin edecektir. Oksitleyici ortamlarda çalışan sistemlerin çalışma koşulları süresi içerisinde, malzeme üzerinde oluşacak Cr_2O_3 tabakası, yüksek sıcaklık uygulamalarında malzemeyi çevresel etkilerden (diğer koroziv ortamlar) koruyan en önemli unsurdur. Oksit tabakasının periyodik oluşması ve büyümesi ve süre içerisinde dökülmesi şeklinde devam eden çevrimler sırasında yüzeye yakın bölgede matris içerisinde krom miktarı %25-30 değerlerinden %10-15 değerlerine kadar düşer. Ulaşılan bu son değerde malzemenin koruyucu oksit tabakası oluşturabilme kabiliyeti krom içeriği nedeniyle düşmüştür [11].

Oksit tabakası çok hızlı bir şekilde oluşur ve yavaş bir şekilde gelişir. Bu yavaş hız matris içerisindeki kromun tüketilme miktarını azaltır ve bu sayede kendi kendini yenileme kabiliyeti yükselir.

3.2. Karburizasyon

Yüksek sıcaklık malzemeleri oksijen ataklarına ilave olarak karbon kaynağı vazifesi gören CO ve hidrokarbon gibi karbon bileşiklerinin ataklarına maruz kalabilirler. Bunun sonucunda karburizasyon meydana gelir. Karburizasyon nedeniyle oluşan malzeme problemlerine petrokimyasal tesislerinde yoğun bir şekilde karşılaşılmaktadır. Bu tip tesislerde kullanılan fırınların içerisindeki karbon aktivitesi, fırının metalik yapısını oluşturan alaşımın karbon aktivitesinden oldukça yüksektir. Bu yüzden karbon ortamdan metalik malzemeye transfer olur ve karbür oluşumu meydana gelir. Difüze olan karbon, alaşımı oluşturan elementlerle M_{23}C_6 ve M_7C_3 (M=Cr, Ni, Fe) tiplerinde farklı karbür partikülleri oluşturmaktadır [12]. Karburizasyon sonucunda malzemenin mekanik özelliklerinde negatif yönde değişimler meydana gelmektedir [3].

Karbonun, metal veya alaşım içerisine difüzyonu neticesinde oluşabilecek iki yüksek sıcaklık korozyon mekanizması vardır: Karburizasyon ve metal tozlaşması. Oksidasyon ve sülfürlenmeyle kıyaslandığında, karburizasyon $T > 900^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında meydana gelen malzeme içi karbür oluşumu olarak adlandırılır. Metal

fazı içerisindeki karbon aktivitesi (a_c) metal tozlanması olayında $a_c > 1$ iken karburizasyon olayında $a_c < 1$ durumdadır [12].

Aktivite düşünüldüğünde karburizasyon ve dekarburizasyon arasındaki ilişkiyi şu şekilde kurabiliriz;

$$(a_c)_{\text{çevre}} > (a_c)_{\text{metal}} = \text{Karburizasyon,}$$

$$(a_c)_{\text{çevre}} < (a_c)_{\text{metal}} = \text{Dekarburizasyon [3]}$$

Karburizasyon yüksek sıcaklıklarda özellikle etilen üretimi için hidrokarbonların sıcak buharla parçalanması proseslerinde kullanılan metalik Fe-Ni-Cr alaşımlarında görülmektedir. Genel olarak kullanılan malzemeler HK 40, HP 40, 800 alaşımıdır. Bu alaşımlarda nikel oranı %25-35 arasında iken krom oranı %20-25 seviyesindedir [12]. Proses sırasında tüpün dış ve iç tarafı farklı atmosferlere maruz kalmaktadır. Malzemenin dış yüzeyi oksitlenme, iç tarafı ise karburizasyona uğrama eğilimindedir [13].

İşlem sıcaklığına, işlem faktörlerine ve kullanılan malzemeye bağlı olarak giderek artan karburizasyon problemleri oluşabilmektedir. İşletmede hasara katkıda bulunabilecek karburizasyonun temel etkilerini şöyle sıralayabiliriz;

1. Karburizasyon sonucu hacimdeki değişiklik ve termal genleşme katsayısındaki düşüş karburize olmamış bölgede matrisin maruz kalacağı çekme gerilmelerini etkiler. Bu özellikle kok giderme öncesi soğutma ve sistem kapatma öncesi soğutma esnasında görülür. İnce çatlaklar karbür tabakasına yakın yerlerde göze çarpar ve bu çatlaklar piroliz fırınlarında dış ve iç tarafa doğru ilerlerler.
2. Mekanik özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Özellikle sürünme ve kopma mukavemeti özelliklerini etkiler
3. Karburizasyon sonucu alaşım matristen kromun uzaklaştırılması sonucu oksidasyon direnci farkedilir bir şekilde düşer. Özellikle kok giderme işlemi esnasında oksidasyon ciddi hasarlara yol açabilir [14].

Pratik olarak bakıldığında karburizasyondan doğan ana problem mekanik özelliklerin değişimidir. Bu değişimler;

1. Sürünme özelliklerinde değişim,
2. Süneklilikte azalma,
3. Düşük ergime noktalı fazların oluşumu,
4. Ferrit-Ostenit dönüşüm nedeniyle mikro yapı değişimi,
5. Kırılgan korozyon ürünlerinin dökülmesiyle malzeme kalınlığındaki azalmadır [15].

Karburizasyon sonucu yüzey altında kromca zayıf bir bölge oluşmaktadır. Kromun tüketilmesi sonucunda nikel ve demir kok oluşumunu hızlandırır. Yüzeye depoze olmuş kok zamanla malzeme içerisine yayınır. Krom oksit mekanik olarak kararlı olmadığı için krom tüketilmesi meydana gelmiştir ve termal çevrimler altında bu oksit tabakası dökülme eğilimindedir. Krom oksit tabakasının ortamdan ayrılması sonucu yüzeye yakın bölgedeki krom yetersiz miktarda kalıncaya kadar yeni oksit tabakası oluşturmaya devam edecektir [16].

Malzemenin karburizasyonu ile karbür oluşumu meydana gelmektedir. Bu çökelti oluşumu aynı zamanda matris içerisinden krom miktarının azalmasına neden olur. Bu nedenle alaşımın oksidasyon direnci düşmektedir. Çünkü oksit tabakası oluşturacak krom, karbonla karbür oluşturmuştur. Karburizasyona karşı etkili bir korumanın yolu yoğun ve kararlı bir oksit tabakası oluşturmaktır [17].

Krom, nikel ve silisyum elementleri karburizasyon hızını düşürmekte rol oynayan önemli elementlerdir. Krom oranının etkileyici faktör olabilmesi için alaşım içerisindeki miktarının en az %20 olması gerekmektedir. Nikel oranı yükseldiğinde karburizasyon hızı düşecektir. Optimum nikel/demir oranı $Ni/Fe=4$ olarak verilmiştir. Silisyum içinde miktarsal oran olarak %1.5 değeri verilmektedir. Silisyum miktarı arttıkça karburizasyon hızı azalacaktır. Silisyumun etkisi nikelin etkisinden daha yüksektir. Fe-Cr-Ni bazlı süper alaşımlarda yapılan bir çok çalışmada artan silisyum miktarının karburizasyonu düşürdüğü gözlemlenmiş ve %2'yi geçen silisyum miktarlarında ise karburizasyonu hemen hemen giderdiği

belirlenmiştir. Silisyumun etkinliği artan sıcaklıkla düşmektedir. Gerçekte silisyumun etkisi SiO_2 oluşumu ile ilgilidir. Koruyucu bir tabaka olarak görev yapan SiO_2 , diğer oksit tabakaları gibi (Cr_2O_3 , Al_2O_3) karbonun içeriye yayınmasını engelleyerek karburizasyon direncini arttırmaktadır [20]. Krom, nikel ve silisyuma ilave olarak bazı nadir elementler ve çok az miktarlardaki azot karburizasyon hızını olumlu yönde etkilemektedir [18].

Bir çok petrokimyasal işletmede karburizasyon problemlerine rastlanmaktadır. Bu konuyla ilgili olarak en göze çarpan bölge etilen üretiminde kullanılan buharla parçalama yapılan fırınlardır. Üretim sırasında boruların içerisindeki ortam karbürleyici, dışındaki ortam ise oksitleyicidir. Buharla parçalama işlemi sırasında boru iç duvarlarına karbon birikmesi olur ve bu birikintiler belli aralıklarla yapılan ve kok giderme olarak tanımlanan bir işlemle ortadan kaldırılırlar [19]. Buharla parçalama işleminde sulu buhar ve şarj (nafta, gaz yağı veya eten) $500\text{-}600^\circ\text{C}$ sıcaklıklarına ön ısıtma yapılır. Ön ısıtma yapılmış bu karışım orta basınçlarda dikey parçalama borularına gönderilir. Etilen verimini yükseltmek için karışım parçalanma sıcaklığı olan $800\text{-}900^\circ\text{C}$ 'lere hızlıca ısıtılmalıdır, sonra borulardan uzaklaştırılmalı ve etilen verimini düşürecek istenmeyen ikincil reaksiyonları engellemek için ısı dönüştürücülere su verilmelidir [14].

3.2.1. Metal Tozlaşması

Metal tozlaşması yüksek karbon ($a_c \gg 1$) ve/veya düşük oksijen aktivitesi durumunda oluşabilecek en etkili bir korozyon çeşididir [20]. Karbon aktivitesinin 1'den büyük olduğu durumlarda özellikle yüksek karbürize edici ortam olarak gösterilen petrokimyasal tesislerde görülmektedir. Genellikle $450\text{-}900^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında oluşur ve malzeme yüzeyinde hızlı bir şekilde oyuklanmalar meydana gelmektedir. İlk olarak 1950'li yıllarda mekanizması tanımlanmaya başlanmış, ancak ilerleyen yıllarda bir çok araştırma yapılmış olmasına rağmen tatmin edici bir çözüme gidilememiştir. Hochman ve Grabke'nin yapmış olduğu araştırmalar sonucunda metal tozlaşmasının mekanizması için şu aşamalar tespit edilmiştir [21];

1. Karbonun metal matris içerisinde hızlı bir şekilde aşırı doygunluğa ulaşması,
2. Yüzeyde ve tane sınırlarında sementit oluşumu,

3. Sementit sadece yüksek karbon aktivitelinde kararlı durumdadır ve sementit dış yüzeyde ayrışmaya başlayabilir. Bu tip yerlerde karbon aktivitesi, $a_c=1$ değerine düşmektedir ve böylece sementit kararlı durumdan çıkar,
4. Ayrışmış olan sementit ($Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$) metal partiküllerinin ve karbon karışımının oluşumuna önderlik eder. Metal partikülleri ileri safhalarda oluşacak kok birikmesinde katalizör görevi oynar, [21,22]
5. Bu dönüşümlerle oluşan hacim değişiklikleri yüksek iç gerilimler yaratır ve ilerleyen safhalarda yüzeyin bir toz karışımına dönüşmesi ile sonuçlanır.

Fe_3C oluşumu ve syrişması olması aşırı doymuş yüzeyin tüketilmesine kadar devam eder. Reaksiyon ürünlerinin gaz erozyonlarıyla uzaklaştırılmasıyla birlikte proses tekrar başlar. Tekrarlanan bu reaksiyonlar sonunda malzemede ciddi bir metal kaybına neden olmaktadır [22].

Endüstride kullanılan süperalaşımların metal tozlaşmasına karşı eğilimleri farklılık göstermektedir. Özellikle nikel bazlı süper alaşımlar demir bazlı süper alaşımlarla kıyaslandığında daha dirençli oldukları göze çarpmaktadır. Demir bazlı süper alaşımlar oluşturacakları yarıkararlı Fe_3C karbürü nedeniyle metal tozlanmasına karşı yüksek eğilimleri vardır [23].

Metal tozlaşmasına karşı korunmada krom oksit oluşumunun çok önemli bir rolü bulunmaktadır. Ostenitik yapıya sahip kristal sisteminde malzeme metal tozlaşmasına eğilimli bir halde bulunmaktadır. Kristal yapısının yanı sıra malzemenin tane yapısı difüzyon kinetiği açısından, alaşım kompozisyonunda oluşacak koruyucu oksit tabakası nedeniyle metal tozlaşmasında dikkate alınacak hususlar olarak karşımız çıkmaktadır [24].

Karbürleyici ortamda H_2S varlığı kükürt adsorbsiyonuna neden olur. Kükürt adsorbsiyonu karbon geçişini engeller ve metal tozlaşmasının yavaşlamasına neden olur [25].

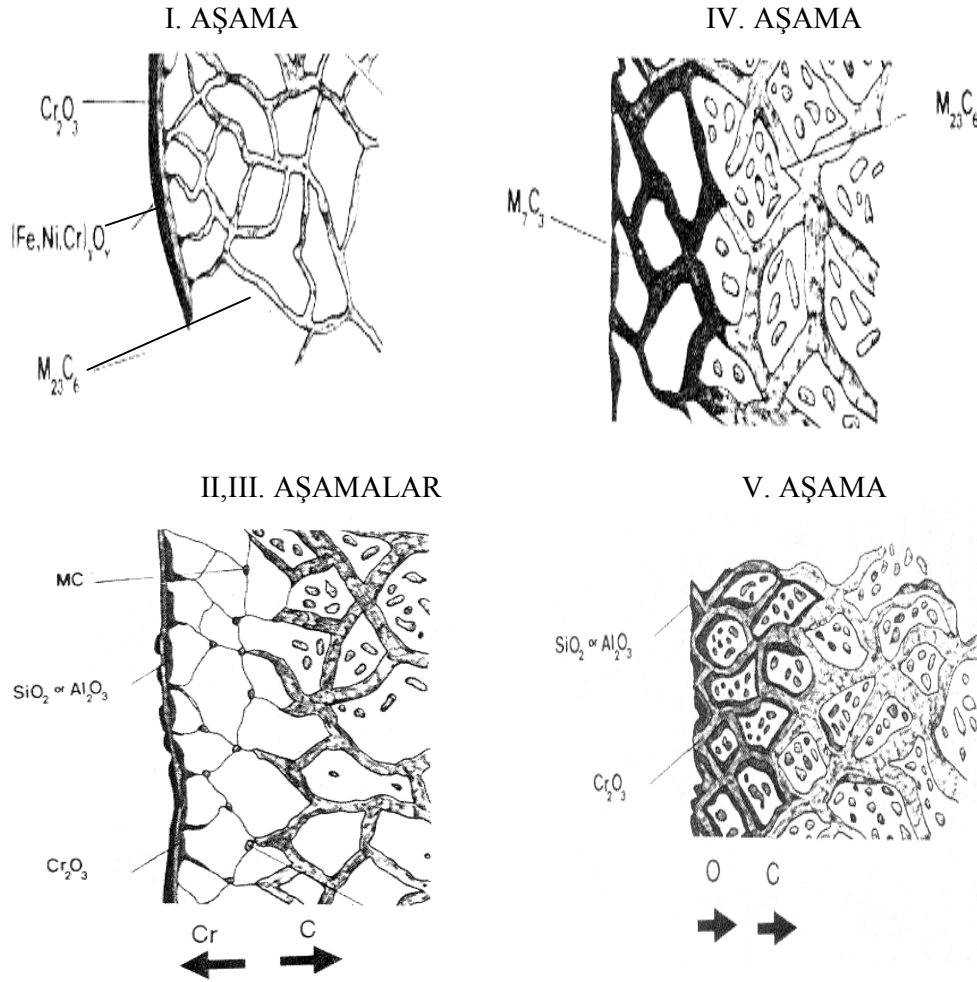
3.3. Karışık Oksitleyici Ortamda Yüksek Sıcaklık Korozyonu (Karbon-Oksijen)

Yüksek sıcaklık alaşımlarından birden fazla oksidant içeren ortamlarda, her bir oksitleyici ajanla arasındaki etkileşime bağlı olarak farklı korozyon sonuçları beklenebilir [20]. Örnek olarak metal veya alaşımlar karbon ve oksijen ihtiva eden bir ortama maruz kaldıklarında reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak oksidasyon, karburizasyon veya oksidasyon-karburizasyon olaylarından biri meydana gelecektir [26].

Birden fazla oksidant içeren ortamlara örnek olarak CO ve CO₂ ikili gaz karışımları verilebilir. Burada CO karbon kaynağı olarak karburizasyon, CO₂ ise oksidasyon reaksiyonlarını tayin eden bileşiktir. Bu tip ortamlara verilecek en güzel örnek piroliz fırınlarıdır. Prosesin çalışma sıcaklığı 700-1200°C arasındadır. Ortamda var olan oksijen ve karbonun kimyasal potansiyelleri tüm reaksiyonların gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Uygun oksijen kimyasal potansiyellerinde malzeme yüzeyinde oluşan oksit filmi karbon geçişini engellemektedir.

Oksidasyon ve karburizasyon esnasında meydana gelen değişimler için Ramanaaryanan'ın geliştirdiği model güncelliğini yitirmemiştir [26,29]. 5 basamaktan oluşan bu modelde reaksiyon aşamaları şöyle gelişmektedir Şekil 3.2 [26].

1.Başlangıç Oksidasyonu; Piroliz fırınlarının ilk ısıtılması sırasında alaşım, yüksek oksijen kısmi basıncına maruz kalır. Sistem sıcaklığı 550-900°C arasında değişmektedir. Bu aşamada yüzeyde ilk Fe(FeO), Ni(NiO) ve Cr(Cr₂O₃)'a ait ilk oksit tabakası oluşmaya başlar. FeO ve NiO, Cr₂O₃'e göre daha hızlı büyüdükleri [30] için en dış tabaka Fe ve nikelce zengin tabaka, hemen bu tabakanın altında ise Cr₂O₃ tabakası oluşmuştur. Alaşımın Si ve Al içeriğine göre ise SiO₂ ve Al₂O₃ oksit tabakaları krom oksidin altında yer almaktadır.



Şekil 3.2. Karışık oksitleyici (C-O) ortamlarda gelişen yüksek sıcaklık korozyonu aşamaları.

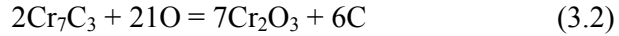
II. Karbürleyici ortamda Oksidasyon; Bu aşama yüksek karbon ihtiva eden ortamın sisteme girmesiyle başlar. Karbon aktivitesi 1'e yakındır. Fırına bağlı olan bazı ölçüm sistemleriyle yapılan tespitlerde oksijen kısmi basıncının krom oksit tabakası oluşturacak kadar yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, düşük hızlarda da olsa bile alaşımın oksitlenmesi devam etmektedir. Termal gerilmeler ve erozyon etkilerine bağlı olarak oksit tabakası zamanla dökülür ve alttan gelen yeni yüzey oksitlenmeye devam eder. Oksit tabakasının periyodik olarak dökülme ve yenilenmenin sonucunda yüzeyin hemen altındaki matris kompozisyonunda kromca azalmalar meydana gelir. Sonuçta krom karbürsüz bir bölge oluşmuştur. Bu bölgede sadece NbC ve TiC gibi termodinamik kararlılığı yüksek karbürler bozunmadan kalabilmektedir. Yüzey altında çözünen karbürleri oluşturan krom yeni oksitler

oluşturmak üzere yüzeye doğru giderken, karbon alaşım içerlerine mevcut karbürleri büyütme veya yeni karbürler oluşturmak üzere hareket eder.

III. Krom ve karbonun yeniden düzenlenmesi; III. Aşamada yüzey altında bulunan karbürlerin çözünmesi ve çözünen krom ve karbonun hareketleri devam etmektedir. Bu proses krom seviyesi kritik bir noktaya gelinceye kadar devam edecektir. Bu seviye yaklaşık $\text{ağ.}\%10\text{Cr}$ kadardır.

IV. Karburizasyon; Krom seviyesi kritik bir noktaya ulaştığında yüzey altındaki krom koruyucu oksit tabakasını yinleme için yetersiz kalacaktır. Ortamda bulunan karbon artık kolayca malzeme içerisine yayımlanmaktadır. Karbürsüz bölge hızlı bir şekilde karbonla doldurulur ve yeni karbürler oluşturulmaya başlar. Burada krom miktarı az olduğu için oluşacak karbürler M_7C_3 yani krom miktarı az olan karbürlerdir.

V. Karbürlerin Oksidasyonu; Karburizasyon devam ederken ortamdan alaşım içerisine yayılan oksijende aynı zamanda malzeme içerisine yayılmaya devam ettirmektedir. Malzeme içerisinde karburizasyon hızı oksidasyon hızından daha hızlı olduğu için, reaksiyon karbürlerin oksidasyonuna doğru yönelecektir.



Korozyon basamaklarının gelişimi ve ömürleri malzemeyi oluşturan alaşım sistemine bağlıdır. Özellikle II.basamak alaşım sisteminden en çok etkilenen aşamadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

İncelenen malzeme Ereğli Demir-Çelik Tesislerinde çelik slabların tavlandığı fırınlarda kaydırıcı kızak olarak kullanılan “semi-hot skid” olarak adlandırılan CrCoNi esaslı bir süperalaşımdır. Çalışma koşulları itibariyle yüksek krom ihtiva eden bu alaşımda oksidasyon olması beklenen bir sonuçtur. Ancak bu tür alaşımların yüksek sıcaklıkta oksitleyici ve karbürize edici ortamlarda kullanıldıkları durumlarda vardır. Bu tip koşullarda malzemenin servis koşullarındaki davranışlarını belirlemek için karbürizasyon testleri yapılmıştır.

4.1. İncelenen Malzeme ve Karbürizasyon Isıl İşlemi

İncelenen malzemeye ait kimyasal kompozisyon Tablo 5.1.’de verilmiştir. Karbürizasyon testi için numuneler döküm halindeki malzemedan kesilip 600 nolu zımpara ile yüzeyleri düzeltilip alkolle yıkandıktan sonra ultrasonik temizleme yapılarak toz kömür ile doldurulmuş Alümina krozeler içine yerleştirilmiştir. Sırasıyla 900-1000 ve 1100°C sıcaklıklarda 24, 72 ve 120 saat olmak üzere 9 adet kutu karburizasyon testi yapılmıştır.

Tablo 5.1. İncelenen CrCoNi alaışımının kimyasal kompozisyonu

Element	Ni	Cr	Co	Mo	Fe	W	Si	Mn	C
% ağırlık	22	32	23	3.5	13	3.3	1.0	1.0	0.11

4.2. Mikroyapı Çalışmaları

Isıl işlem görmüş numuneler metalografik inceleme için sırasıyla 240-600-1200-2400 nolu SiC zımpara, ardından 6 ve 3 mikron elmas pasta ve son olarak alümina ile parlatılmıştır. Numune dağlamasında 20ml HCl-10ml HNO3-3gr FeCl ve elektrolitik Cr₂O₃ çözeltileri kullanılmıştır.

Mikro yapı incelemesi için Jeol 5600 Scanning elektron mikroskobu kullanılmıştır.

4.3. Faz Analizleri

Faz tayini için SHIMADZU XRD 6000 difraktometresi, Cu K alfa radyasyonu kullanılmıştır. X ışınları mevcut fazların tayininde bağı kalınan X-Işınları çekim değerleri şu şekildedir;

Tarama Aralığı: 20-120° arası,

Tarama Basamağı: 0.02°,

Herbir Basamakta Bekletme Süresi: 3 saniye

5. DENEY SONUÇLARI

Yüksek sıcaklık malzemeleri oksijen ve/veya karbon ihtiva eden ortamlarda bulunduklarında, alaşım elementlerine bağlı olarak farklı oksit tabakaları ve/veya yüzey altı karbür partikülleri oluştururlar.

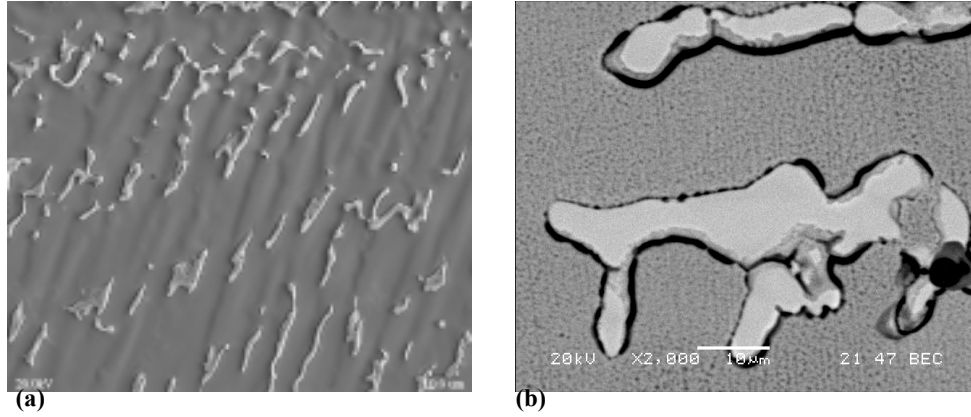
Yüksek sıcaklık malzemeleri korozyon dirençleri için oluşturacakları koruyucu oksit filmlerine ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) güvenirlir. Oluşan oksit tabakanın koruyucu olabilmesi için oksit tabakasının poroz olmaması ve üzerinde olduğu yüzeye iyi yapışmış olması gerekmektedir. Oksidasyon neticesinde malzeme bileşimine bağlı olarak yüzeyde farklı elementlerden oluşan karışık oksit tabakası oluşabileceği gibi tek bir elementin oksidi de oluşabilir. Oluşan oksit kabuğunun kaybedilmesi ve yenilenmesi çevrimi için gerekli elementler genellikle malzemenin yüzey altında bulunan çökelti partiküllerinin çözünmesiyle gerçekleşir.

Karburizasyon, 700-1100°C arasında, karbon ihtiva eden ortamda gelişen ve buna bağlı olarak yüzey altından başlamak üzere karbür oluşumu ve kabalaşmasına neden olan bir reaksiyondur. Oksijen ve karbon potansiyelleri arasındaki ilişki, karburizasyonun gelişimde önemli bir rol oynar.

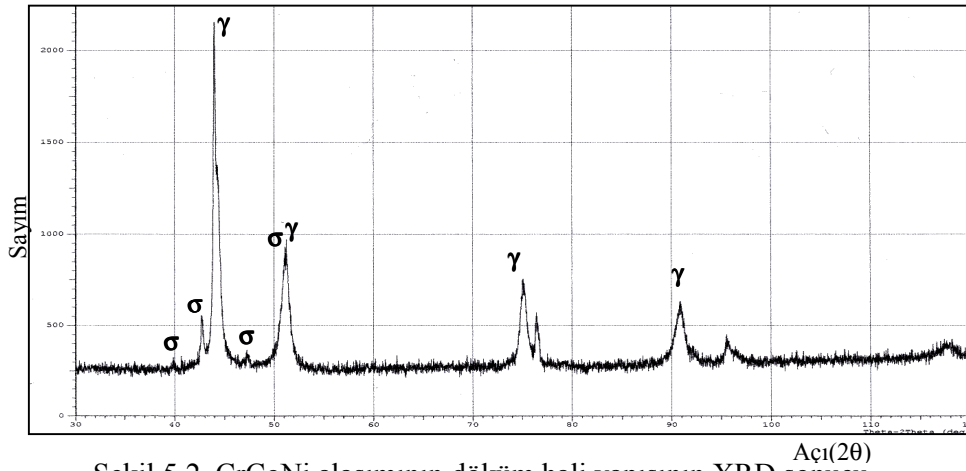
5.1. CrCoNi Döküm Yapısı

İncelemesi yapılan CrCoNi alaşımın mikro yapısını, ostenit bir matris ve bunu çevreleyen blok şeklinde oluşan Cr, W, Mo ve Si elementlerince zengin TSP intermetaliği olan sigma fazı oluşturmaktadır. Sigma fazının kenarlarında çökelmiş olan ve daha koyu gri kontrasta sahip faz ise M_{23}C_6 karbürüdür (Şekil 5.1.). M_{23}C_6 karbürü düşük sıcaklık ısıtma işlemleri ve servis sıcaklıklarında genellikle MC karbürlerinin ayrışması sonucu oluşurken, bu alaşımda dökümden katılma esnasında meydana gelmektedir. CrCoNi alaşımı kimyasal kompozisyonu ile diğer süperalaşım mikroyapıları ile paralellik göstermektedir. Döküm halindeki yapıyı oluşturan

fazların tayini için X-Işınları difraksiyonu yapılmıştır (Şekil 5.2). X-Işınları sonuçlarına göre ostenit ve sigma fazına ait pikler tespit edilmiştir.



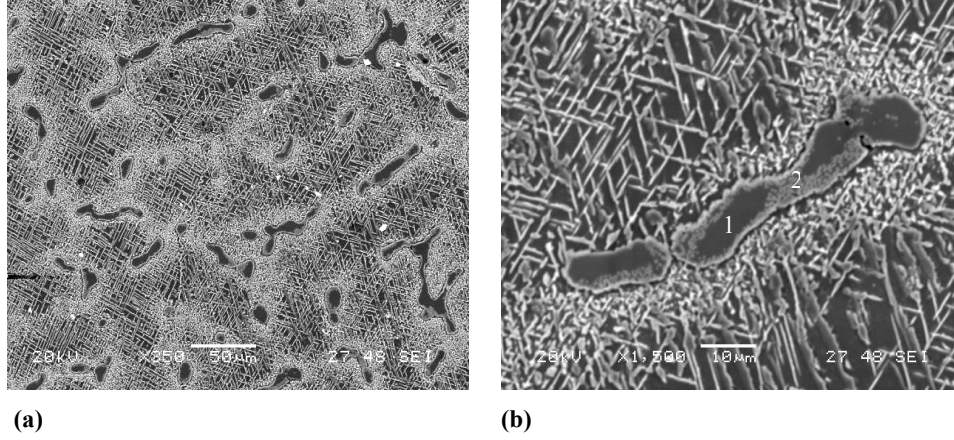
Şekil 5.1. (a) CoCrNi alaşımasının döküm yapısını gösteren SEM ikincil görüntüsü X250; (b) farklı kontrastlara sahip fazları gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü X2000.



Şekil 5.2. CrCoNi alaşımasının döküm hali yapısının XRD sonucu

5.2. CrCoNi Alaşımasının 900°C-24 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı

900°C –24 saat yapılan kutu karburizasyon testi sonrası malzemenin döküm yapısından bir hayli uzaklaştığı görülmüştür. Döküm halinde görülen blok sigma fazının yanısıra yoğun bir şekilde sigma fazının etrafına çökelmiş intermetalik partiküller ve iğnesel $M_{23}C_6$ karbürleri (Şekil 5.3).’de görülmektedir.



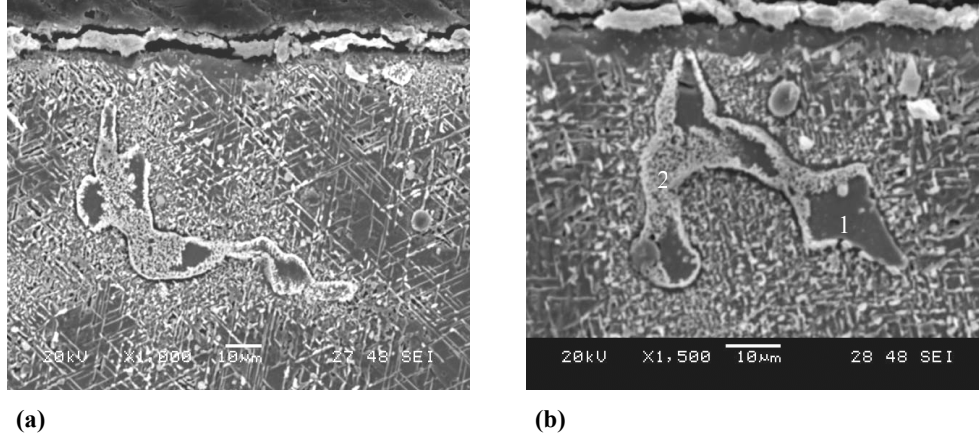
Şekil 5.3. (a) 900°C-24 saat kutu karburizasyonu yapılmış numuneye ait SEM ikincil elektron görüntüsü (X350); (b) Aynı numuneye ait SEM ikincil elektron görüntüsü (X1500)

Şekil 5.3.'de görülen blok fazın koyu kontrast bölgesi ve açık gri bölgeden alınan analizler Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.2. CrCoNi alaşımının matris bölgesinde bulunan blok fazdan alınmış EDS %ağ. Analiz sonuçları.

Bölge	Cr	Co	Ni	Fe	W	Si	C	Mn
Blok faz siyah bölge (1)	36.81	20.06	15.62	12.34	7.90	1.97	4.07	1.23
Blok faz açık gri bölge (2)	31.53	18.29	23.35	10.31	8.57	3.79	3.54	0.61

900°C-24 saat yapılan karburizasyon testi sonucunda yüzeyinde ince bir oksit tabakası oluşmuştur. Kromca zengin olan bu tabaka yüzeyi sürekli bir şekilde kaplayamamış ve parçalı bir şekilde oluştuğu görülmüştür (Şekil 5.4). Ancak yüzey altında beklenen bir karbürleşme veya muhtelif karbürlerin büyümesi tarzında bir mikroyapısal değişim görülmemiştir.



Şekil 5.4. 900°C-24 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımlarının yüzey oksit yapısı (X1000), (b) yüzey altı blok faz görünümünü gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü (X1500).

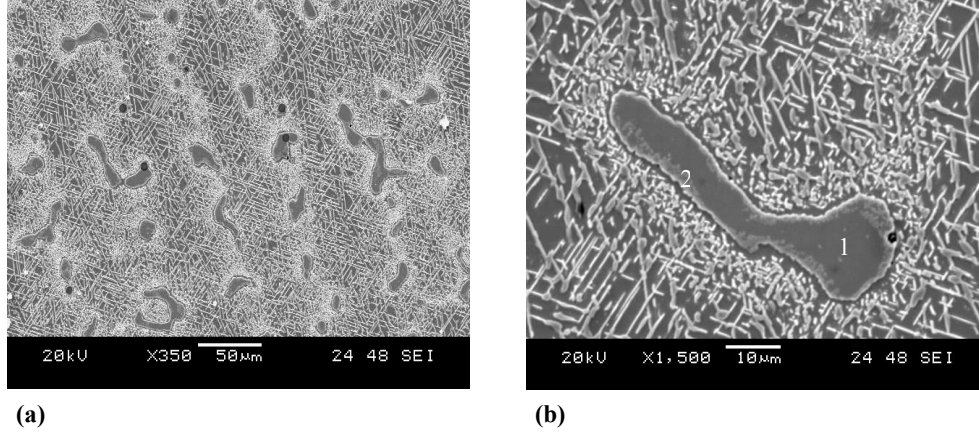
Yüzey oksit tabakasının altında bulunan blok faz üzerinde karburizasyon sonucunda oluşabilecek herhangi bir karbür oluşumunu belirlemek için EDS analizleri yapılmıştır (Tablo 5.3).

Tablo 5.3. CrCoNi alaşımlarının yüzey altı bölgesinde bulunan blok fazdan alınmış EDS %ağ. analiz sonuçları.

Bölge	Cr	Co	Ni	Fe	W	Si	C	Mn
Blok faz siyah bölge (1)	38.47	20.95	16.40	12.99	8.27	2.35	-	0.59
Blok faz açık gri bölge (2)	36.72	13.45	18.85	5.43	10.39	5.16	9.55	0.46

5.3. CrCoNi Alaşımlarının 900°C-72 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı

900°C’da yapılan karbürizasyon deneyinde, artan ısı işlem süresiyle birlikte alaşımların genel mikro yapısında göze çarpan bir dönüşüm olmamakla birlikte (Şekil 5.5), sadece malzeme yüzeyinde oluşan oksit tabakasında bir kalınlaşma ve 900°C-24 saatlik ısı işleme göre daha sık bir yapıya dönüşmüştür. Matris bölgesinde bulunan blok faz üzerinden alınan analizler yapılmış ve bu analizler sonucunda döküm yapısında oluşan genel yapının korunduğu sonucuna varılmıştır. Sadece blok fazların üzerinde karbür oluşumunun genişlediği belirlenmiştir. Matris üzerinde bulunan blok fazlara ait EDS analizleri (Tablo 5.4).’de verilmiştir.



Şekil 5.5. (a) 900°C-72 saat kutu karburizasyon testi görmüş numuneye ait SEM ikincil elektron görüntüsü (X350); (b) Aynı numuneye ait SEM ikincil elektron görüntüsü (X1500)

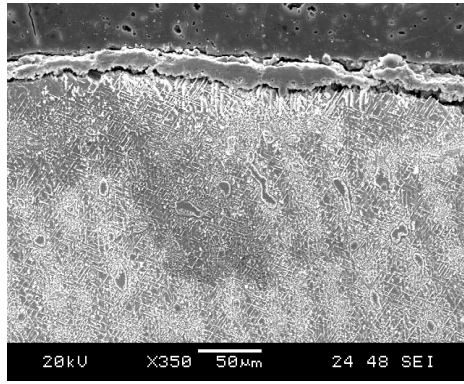
Tablo 5.4. CrCoNi alaşımının matris bölgesinde bulunan blok fazdan alınmış EDS %ağ. analiz sonuçları.

Bölge	Cr	Co	Ni	Fe	W	Si	C	Mn
Blok faz siyah bölge (1)	39.43	20.29	13.72	12.56	8.57	1.66	3.78	-
Blok faz açık gri bölge (2)	35.37	15.67	22.11	6.83	8.99	5.68	4.71	0.64

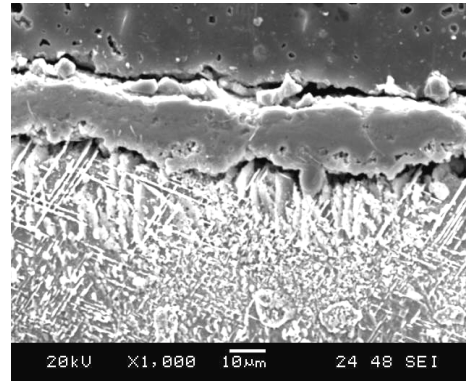
Isıl işlem sonrası malzemenin yüzeyinde oldukça sık bir oksit yapısı dikkate çarpmaktadır. 24 saat yapılan ısıl işlemle karşılaştırıldığında oksit tabakasının bu iki süre arasında hızlı bir şekilde sıkı bir yapı haline dönüştüğü anlaşılmaktadır (Şekil 5.6). Matrisle kıyaslama açısından yüzey altı blok faz üzerinde EDS analizleri yapılmıştır (Tablo 5.5.).

Tablo 5.5. CrCoNi alaşımlarının yüzey altı bölgesinde bulunan blok fazdan alınmış EDS %ağ. analiz sonuçları.

Bölge	Cr	Co	Ni	Fe	W	Si	C	Mn
Blok faz siyah bölge (1)	38.53	20.76	13.38	12.30	8.79	1.35	4.23	0.65
Blok faz açık gri bölge (2)	30.89	17.70	12.41	5.76	10.14	8.41	14.41	0.28



(a)



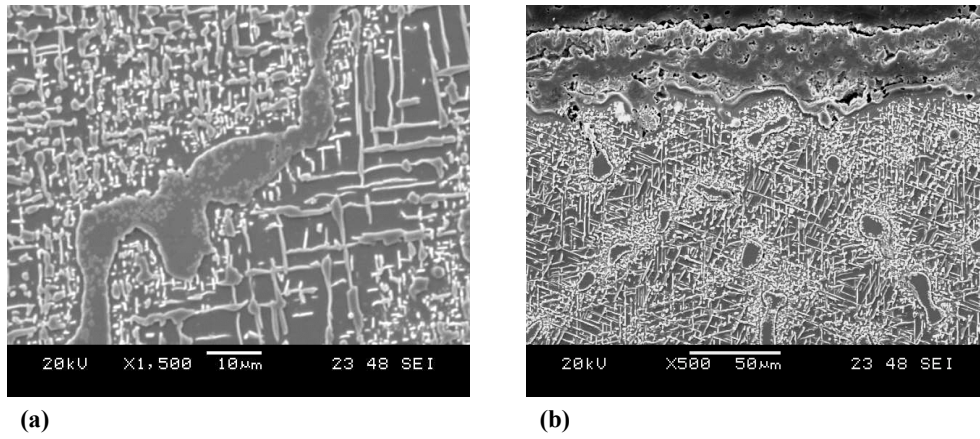
(b)

Şekil 5.6 900°C-72 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımlarının yüzey oksit yapısı (X350) (b) yüzey yapısı ve blok faz görünümünü gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü (X1000)

Yapılan analizlerin sonucuna göre, özellikle yüzey altı blok fazda karbür bölgesini oluşturan elementlerden Cr-Fe elementlerinde miktarsal düşüş, buna karşılık karbon miktarındaki artış belirlenmiştir. Bunun nedeni olarak yüzey oksidini oluşturmak için yüzeye doğru hareket eden özellikle Cr elementi, yüzey altı bölgesinde % ağırlık olarak azalmıştır. Buna bağlı olarak karbon miktarı o bölgede artmıştır. Ayrıca silisyum miktarındaki artış da oksit tabakasının büyümesi için bir işaret olarak gösterilebilir. Malzeme üzerinde yapılan incelemelerde, oksit tabakasında Cr-Fe-Ni ve oksijen miktarında artışlar belirlenmiştir.

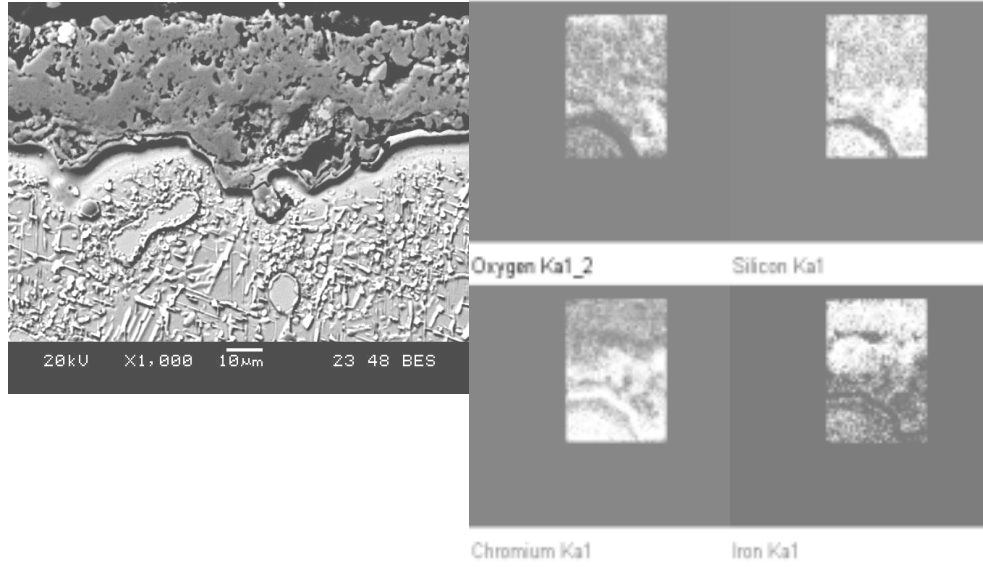
5.4. CrCoNi Alaşımının 900°C-120 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı

Bu işlem sonrası mikroyapı, 900°C’de yapılan diğer ısıl işlemlerde (24 ve 72 saat) oluşan mikroyapı ile kıyaslandığında meydana gelen tek değişiklik oksit tabakasıdır (şekil 5.7.). Ramanarayanan ve Petkovic-Luton’un [26] tariflediği yüzey oksit yapısına ve partikülsüz zon olarak tariflenen yapıya benzer yüzey yapısı şekil (5.7b.)’de görölmektedir. Fakat 900°C’de yapılan diğer ısıl işlemlere benzer olarak karbürleşmeye rastlanmamıştır. Matris bölgesi mikroyapısı, 24 ve 72 saat yapılan ısıl işlemlerde görölen mikroyapıya paralellik göstermektedir.



şekil 5.7. 900°C-120 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımının matris blok yapısı (X1500), (b) yüzey yapısı ve blok faz görönumünü gösteren SEM ikincil elektron göröntüsü (X500).

Yüzey yapısı daha ayrıntılı incelendiğinde partikölce arınmış zon daha iyi fark edilmektedir. Yüzey oksidini oluşturan elementler ise Cr-Si-Fe-Ni olarak sayılabilir (şekil 5.8). Karburizasyonun etkisi ise halen görölmektedir. Yüzey altı mikro yapısının diğer ısıl işlemlerdeki mikroyapılar ile benzerlikler tařıdığđ gözlemlenmiştir. Oksit tabakasının kalınlığđ dikkat çekilecek diğer bir önemli bir noktadır (şekil 5.8). Oluşan sık oksit yapısı karbon geçişine imkan tanımamıştır.



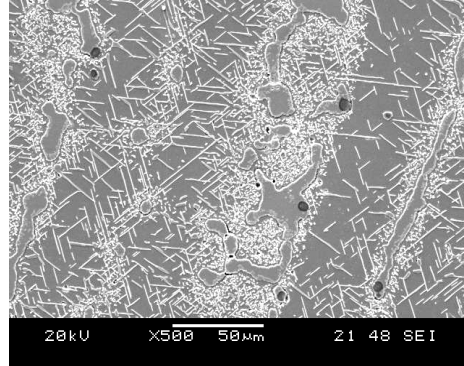
Şekil 5.8 900°C-120 saat kutu karburizasyon sonrası yüzey oksit yapısı ve yüzey elementel dağılımı gösteren haritalama.

900°C’de yapılan tüm testler göz önüne alındığında şu sonuçlara varılmıştır. Yüksek Cr ihtiva eden bu alaşımda oluşan oksit tabakası ilk safhalarında oldukça ince ve yüzeye tamamen yapışmamış durumdadır. Artan ısı işlem süreleriyle birlikte oksit tabakası da bir gelişim göstermiştir. En son yapılan 120 saatlik ısı işlem sonucunda daha yoğun ve yüzeye yapışmış ve süperalaşımlarda görülebilecek Ramanarayanan ve Petkovic-Luton’un [26] tariflediği oksit yapısına az da olsa benzer bir hale gelmiştir. Yapılan tüm ısı işlem sürelerinde herhangi bir karbürleşme oluşumu gözlemlenmemiştir. Bu oluşan oksit tabakasının oldukça kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. Ancak yapılan testlerin statik bir ortamda yapıldığı ve dinamik etkiler altında çalışan sistemlerde malzemenin kullanılmasında oksit tabakasının mekanik etkilerden dökülebileceği unutulmamalıdır.

900°C’de yapılan testler sonucunda elde edilen mikro yapılara ait XRD sonuçları Şekil A.1’de verilmiştir. XRD sonucunda göre döküm halinde tespit edilen ostenit ve sigma fazlarının yanısıra Laves ve $\text{Cr}_{6,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Si}$ fazlarına da rastlanmıştır. İsimlendirilmemiş piklerin tespiti için ise farklı karakterizasyon işlemlerine gerek duyulmaktadır.

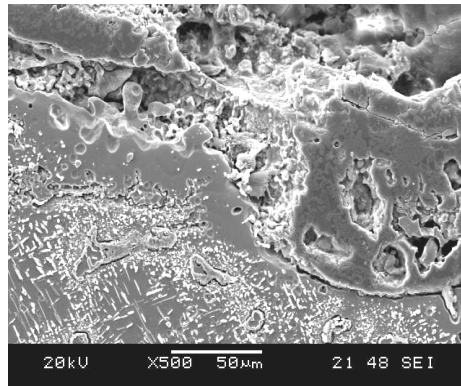
5.5. CrCoNi Alaşınının 1000°C-24 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı

Karbür oluşunun artan sıcaklıkla değişimi ve oksit tabakasının artan sıcaklıklarda değişiminin gözlemlenmesi için deney sıcaklığı 1000°C'ye çıkartılmıştır. Artan sıcaklıkla partiküllerin bir kısmı çözeltiye geçmiş ve partikül yoğunluğunda bir azalma gözlemlenmiştir (şekil 5.9.).



şekil 5.9 1000°C-24 saat kutu karburizasyon testi görmüş malzemeye ait matris mikroyapısı (X500)

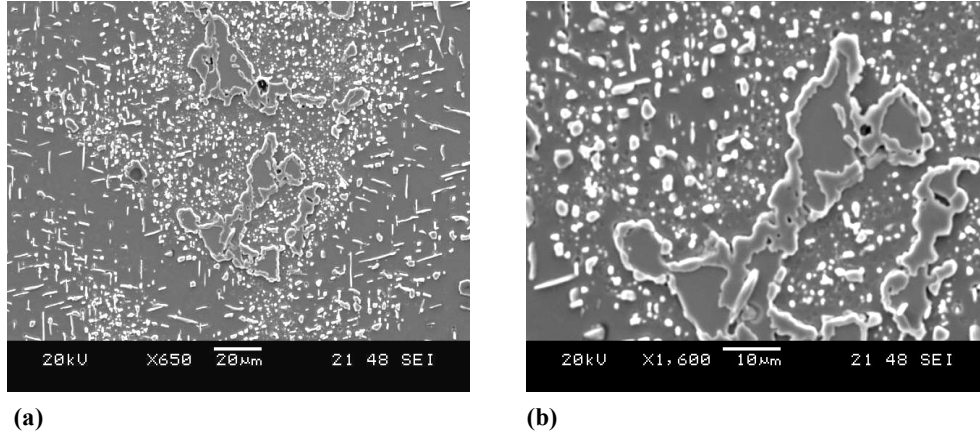
Malzemenin yüzey yapısına bakıldığında oksit tabakasının oldukça genişlediği ancak porozlu bir yapı haline aldığı gözlemlenmiştir (şekil 5.9.). Bunun nedeni olarak oksit tabakasının kararlılığının sıcaklıktan ötürü bozulduğu söylenebilir. Ancak poroz yapıya rağmen yüzey altında karbürleşme izlerine rastlanmamıştır. Yüzey altında partikülsüz (şekil 5.10) bölge açık bir şekilde görölmektedir.



şekil 5.10. 1000°C-24 saat kutu karburizasyon testi görmüş malzemeye ait yüzey oksit mikroyapısı (X500)

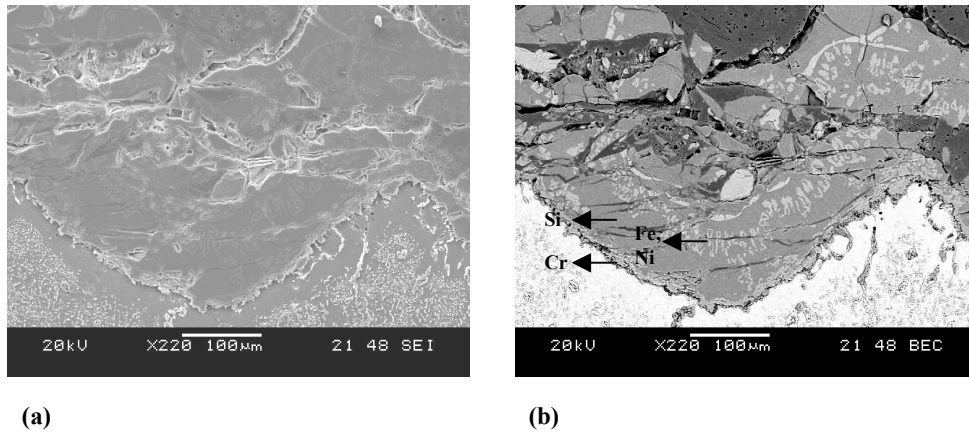
5.6. CrCoNi Alaşımının 1000°C-72 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı

İncelenen alaşımın 1000°C’de yapılan kutu karburizasyonunda artan ısıl işlem süresiyle birlikte matriste partikül yoğunluğu giderek azalmıştır. Özellikle blok fazların etrafına çökeliş yoğun intermetalik fazlar çözeltiye geçmiş iğnesel karbürler kısalımıştır (şekil 5.11.). Blok faz üzerinde çökelen karbür yoğunluğunda artış gözlemlenmektedir.



şekil 5.11. (a)1000°C-72 saat kutu karburizasyon testi sonrası CrCoNi alaşımının matris yapısı (X650), (b) matris blok faz görünümini gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü (X1600).

1000°C-72 saatlik ısıl işlem sonucunda malzeme yüzeyinde olduğa kalın bir oksit tabakası görülmektedir (şekil 5.12.). Yüzey altında bulunan blok faza ait analizler 900°C de yapılan analizlerle bir farklılık göstermemektedir. Farklılık olarak görülen tek nokta blok faz üzerinde çökelen karbürlerin bölgesel olarak genişlemesidir.

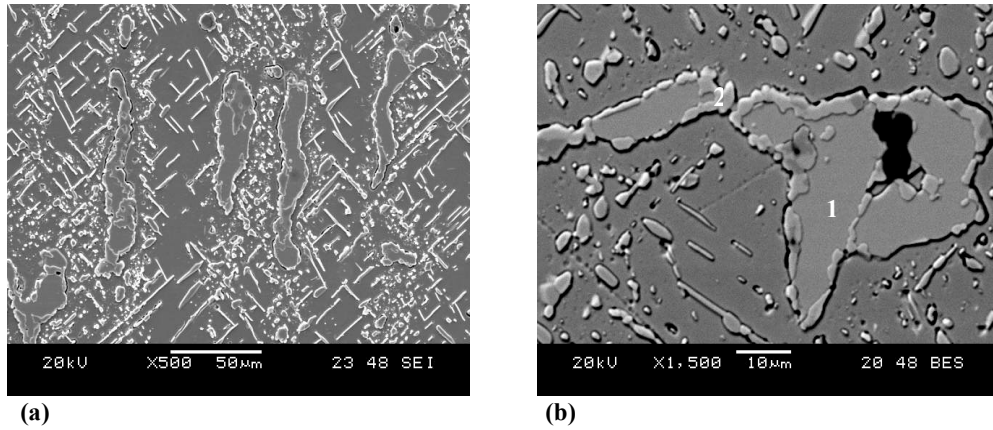


şekil 5.12. 1000°C-72 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımının yüzey oksit yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü (X220), (b) Aynı bölgeye ait SEM geri sağılmış elektron görüntüsü (X220).

Şekil 5.12b.' de görüldüğü gibi üzere oksit tabakası farklı element tabakalarından meydana gelmiştir. Yüzeyden itibaren uzanan oksit kollarının silisyumca zengin olduğu tesbit edilmiştir. Oksit tabakalarının altında partikülden arınmış bölge açık bir şekilde görülmektedir. Partikülden arınmış bölgede yapılan elementsel analizlerle Cr miktarının matrisle kıyaslandığında yaklaşık %10 oranında (%32→%23) düştüğü belirlenmiştir [26]. Bu oran süperalaşımların oksidasyon problemlerinde meydana gelen değişimle paralellik göstermektedir. Yüzey altı karburizasyon açısından incelendiğinde daha önce gözlemlenen olaylardan bir farklılık gözlemlenmemiştir. Malzeme yüzeyinde oluşan oksit tabakası nedeniyle ortamdan malzemeye karbon geçişi mümkün olmamış ve karburizasyon gözlemlenmemiştir.

5.7. CrCoNi Alaşımının 1000°C-120 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı

1000°C'da 120 saat sıcaklıkta yapılan karburizasyon testi sonucunda oluşan mikroyapı Şekil 5.13.'de görülmektedir. Malzeme içerilerine bakıldığında yoğun intermetalik yapının matris içerisinde çözünme hızının gittikçe hızlandığı görülmektedir. Blok faz üzerinde farklı kontrasta sahip bölgeler gözlemlenmiştir. Bu yapılara ait analizler (Tablo 5.6.)'de verilmiştir. Analizlere göre koyu gri bölge Cr, Co, Fe ve C'ca zengin, gri bölge Ni, W ve Si'ca zengindir.

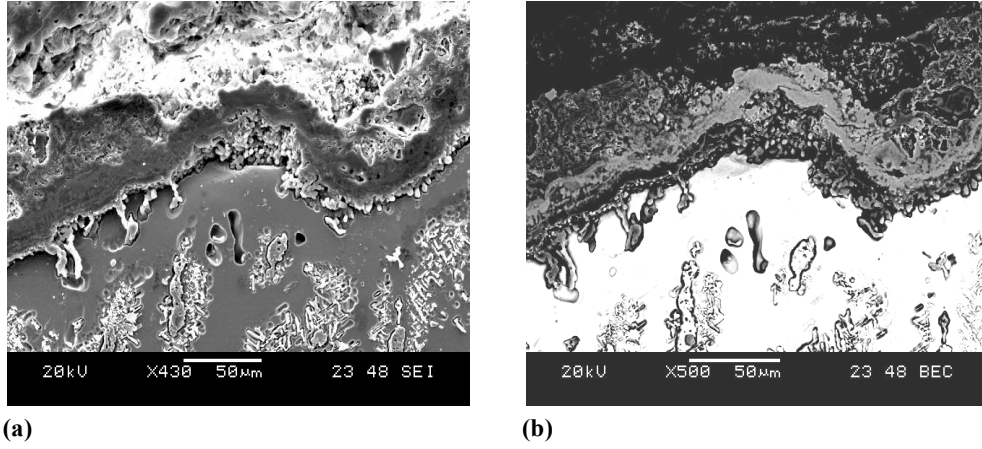


Şekil 5.13. 1000°C-120 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımlarının matris yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü (X500) (b) matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü (X1500)

Tablo 5.6. CrCoNi alaşıminın matris bölgesinde bulunan blok fazdan alınmış EDS %ağ. analiz sonuçları.

Bölge	Cr	Co	Ni	Fe	W	Si	C
Blok faz koyu gri bölge (1)	40.82	21.91	13.48	13.72	6.70	0.73	1.64
Blok faz açık gri bölge (2)	35.5	12.91	25.68	2.95	15.06	7.30	0.96

1000°C-120 saat kutu karbürizasyonu sonrasında oluşan malzemenin yüzeyinde belirgin bir oksit tabakası oluşmuştur (Şekil 5.14.).



Şekil 5.14. 1000°C-120 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşıminın yüzey oksit yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü (X400), (b) yüzey oksit yapısının SEM geri saçılmış elektron görüntüsü (X500)

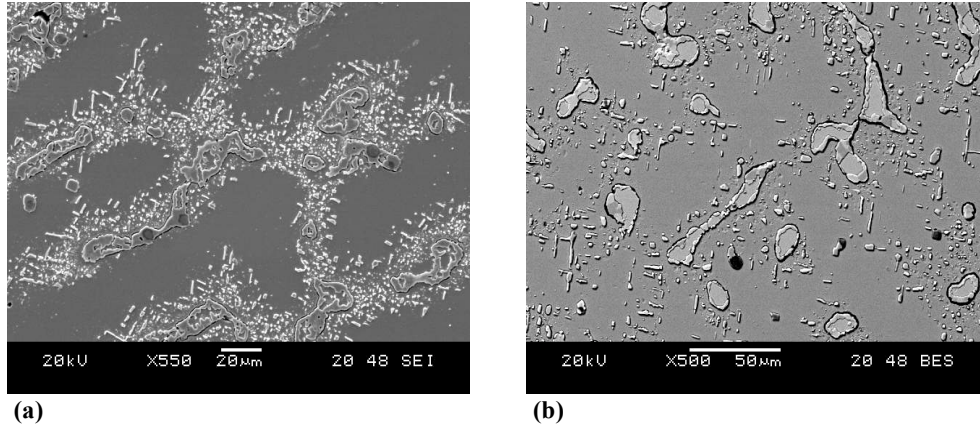
İncelenen CrCoNi alaşımında 900°C’de olduğu gibi 1000°C’de yapılan kutu karbürizasyon testlerinde herhangi bir karburleşme görülmemiştir. Isıl işlemde kaynaklanan blok faz üzerinde çökelen karbür fazında bir büyüme görülmesine rağmen bu olayı malzemeye dışarıdan bir karbon geçişi şeklinde yorumlamak yanlış olacaktır. Alaşımın sahip olduğu yüksek Cr miktarı her şekilde oksit tabakası oluşturmaya yardımcı olmuştur. Oluşan oksit tabakasının kararlılığını bozmak için daha yüksek bir sıcaklıkta ısıl işleme devam etmek ve bu sıcaklıkta karbon difüzyonunu incelemek gerekmiştir. Bu işlem için 1100°C sıcaklık seçilmiştir. Çünkü $T > 1050^{\circ}\text{C}$ üzerinde ki sıcaklıklarda oksit tabakası kararlı yapısı bozulmaktadır [27].

1000°C’de yapılan testler sonucunda elde edilen mikroyapılara ait XRD sonuçları Şekil A.2’de verilmiştir. Döküm halinde oluşan ostenit ve sigma blok faza ait pikler

rahatlıkla tespit edilmiştir. 900°C’de olduğu gibi tanımlanmayan pikler için farklı karakterizasyon testleri yapılmalıdır.

5.8. CrCoNi Alaşımının 1100°C-24 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı

Grabke ve Guthrie’nin [27] vurguladığı gibi $T > 1050^{\circ}\text{C}$ üzerindeki sıcaklıklarda karburizasyon mekanizması oldukça hızlı bir şekilde gelişmeye başlar. Bu sıcaklık üzerinde yalnızca SiO_2 ve Al_2O_3 oksitleri koruyucu tabaka vazifelerini görürler. Bu sıcaklık üzerinde Cr_2O_3 tabakası karbüre dönüşmeye başlar. Bu tip durumlarda alaşımı oluşturan Ni/Fe oranı karburizasyon mekanizmasında önemli rol oynamaktadır. Ni/Fe:4 olduğu durumlarda karburizasyon minumuma düşmektedir. Bu bilgilerin ışığı altında mikroyapı incelediğimizde 1100°C-24 saatlik karburizasyon testinin oluşturduğu matris mikroyapısı Şekil 5.15’de görülmektedir.

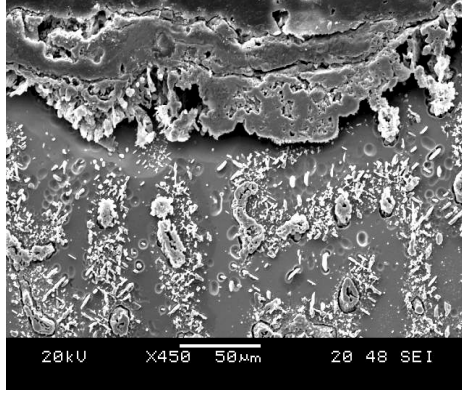


(a)

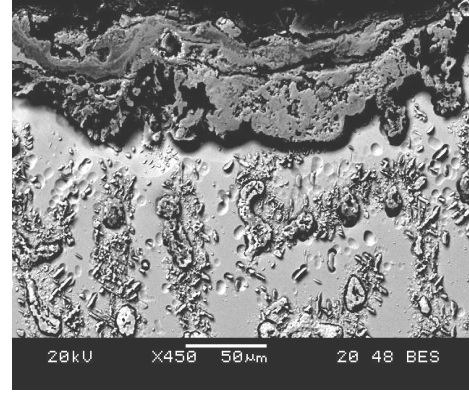
(b)

Şekil 5.15. 1100°C-24 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımının matris yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü (X550) (b) matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü (X500).

Yüksek sıcaklıktan ötürü blok fazların etrafı hariç, çoğu iğnesel partiküller çözeltiye geçmiştir. Yüzey oksit yapısını gösteren mikroyapı Şekil 5.16’da verilmiştir.



(a)



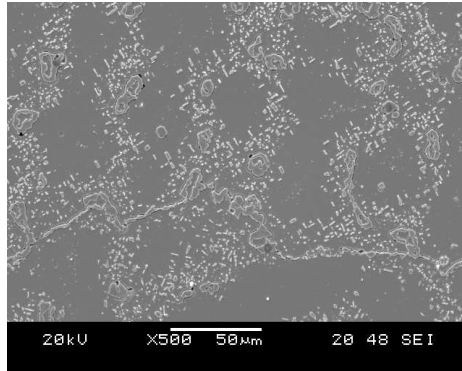
(b)

Şekil 5.16. 1100°C-24 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımasının yüzey oksit yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü (X450) (b) Yüzey altı blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü (X450).

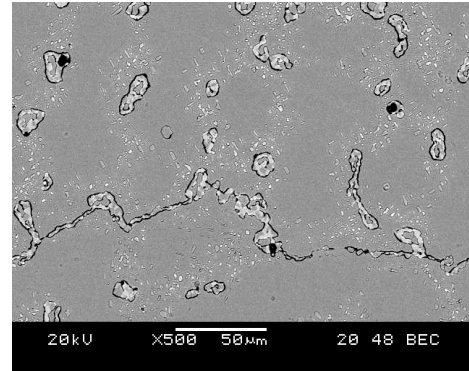
5.9. CrCoNi Alaşımasının 1100°C-72 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı

1100oC’da yapılan kutu karbürizasyonunda sürenin artması ile matris içerisinde blok sigma fazının etrafındaki eş eksenli çökeltilerde de ciddi bir azalma gözlemlenmiştir (Şekil 5.17.).

Numunenin Şekil 5.18.’de görülen yüzey bölgesi incelendiğinde, oksit tabakasının en üst bölümünün Fe-Ni elementleriyle zengin, bunun hemen altında Cr ve en son tabakada ise Si’ca zengin oksit tabakaları görülmüştür. Bu tip bir oksit tabakası değişimi beklenen bir olaydır Şekil 5.18c.’de ise yüzey oksit tabakası ve bu tabakayı oluşturan elementlerin dağılımı görülmektedir.

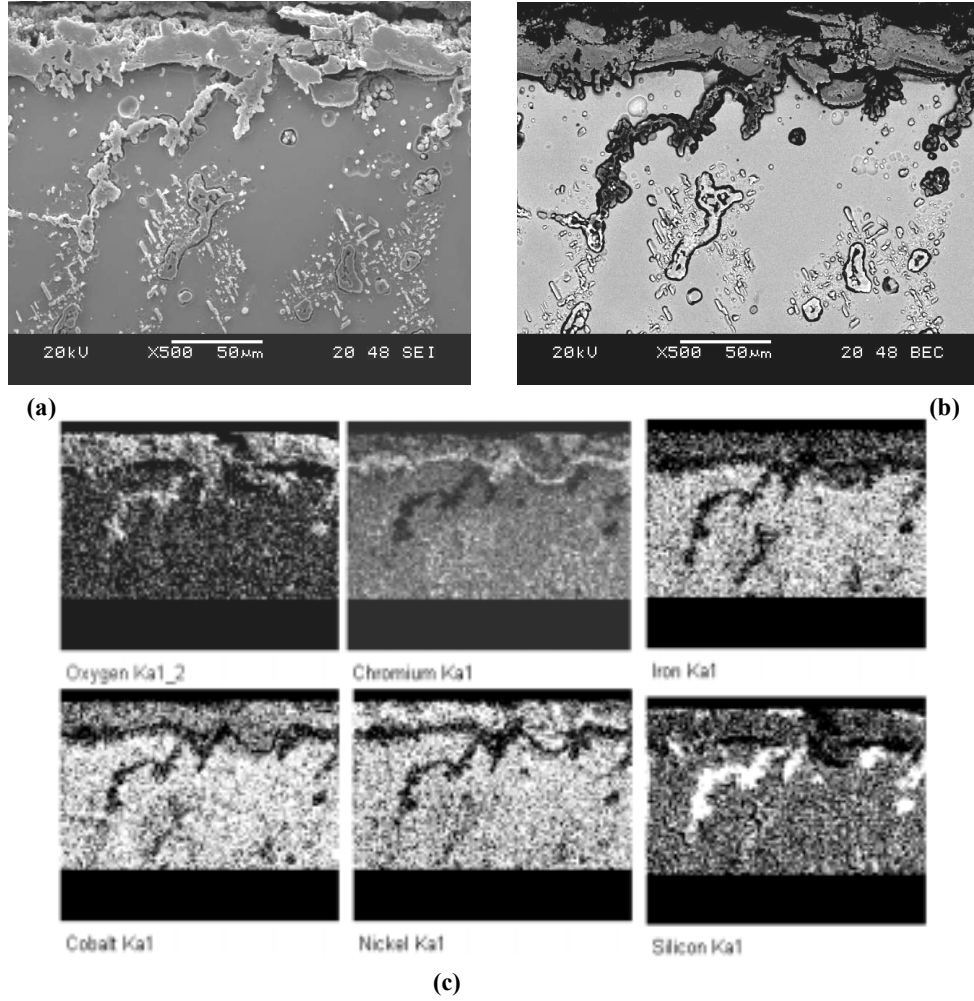


(a)



(b)

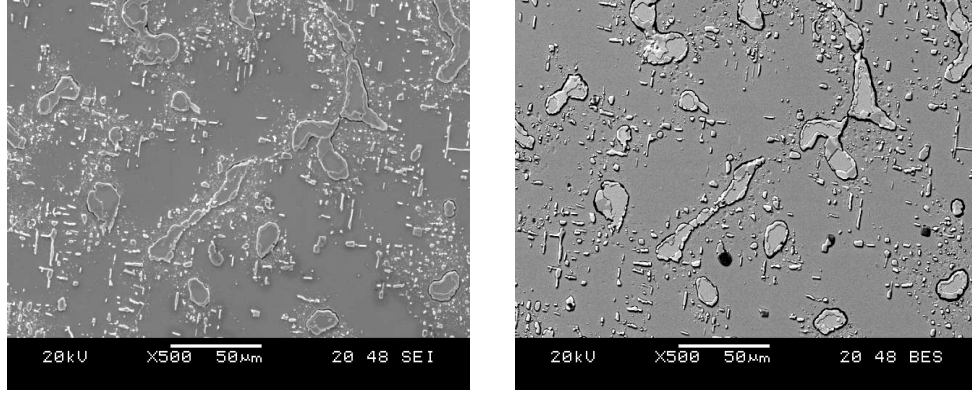
Şekil 5.17. 1100°C-72 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımasının matris yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü (X500), (b) matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü (X500).



Şekil 5.18. 1100°C-72 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımının yüzey oksit yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü (X500), (b) matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü (X500), (c) yüzeyi oluşturan elementlerin dağılımını gösteren harita.

5.10. CrCoNi Alaşımının 1100°C-120 Saat Kutu Karburizasyon Testi Sonrası Mikroyapısı

1100oC-120 saat kutu karbürizasyonu sonucunda oluşan mikroyapı resimleri Şekil 5.19’da verilmiştir. Bu sıcaklık ve sürede blok fazların etrafında çökelmiş eşeksenli partiküller de çözeltilmeye başlamıştır. Blok faz üzerinde farklı bileşime sahip yapıların oluşumu Şekil 5.19b’de görülmektedir.

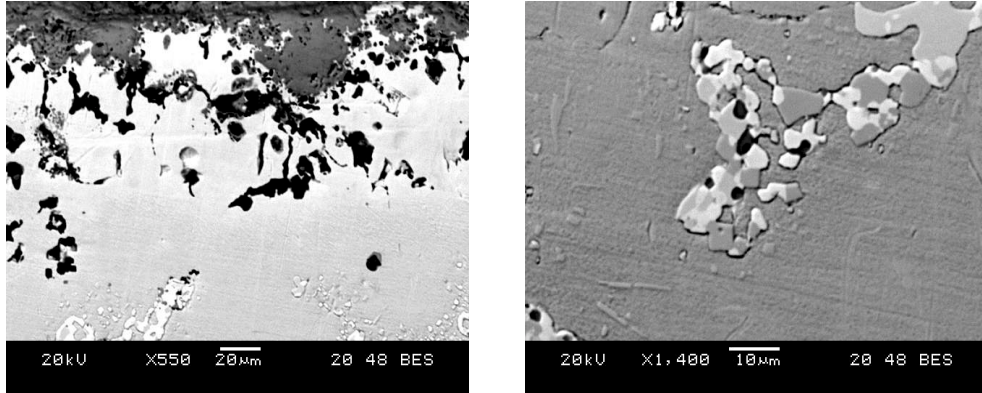


(a)

(b)

Şekil 5.19. 1100°C-120 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımının matris yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü (X500), (b) matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü (X500).

Isıl işlem sonrası yüzeyde meydana gelen değişiklikler ve yüzey altında oluşan blok faz üzerinde oluşan karbürler Şekil 5.20.'de görülmektedir.

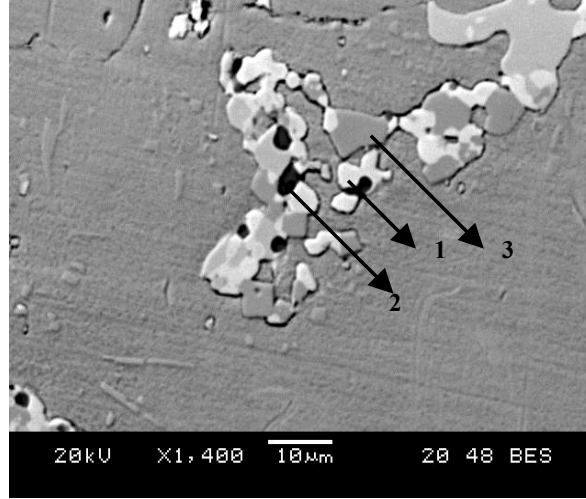


(a)

(b)

Şekil 5.20. 1100°C-120 saat kutu karburizasyon testi sonrası (a) CrCoNi alaşımının yüzey oksit yapısını gösteren SEM ikincil elektron görüntüsü (X550), (b) matris blok faz görünümünü gösteren SEM geri saçılmış elektron görüntüsü (X1400).

1100°C'de yapılan testler sonucunda elde edilen mikroyapılara ait XRD sonuçları Şekil A.3.'de verilmektedir. Döküm hali yapısında mevcut olan ostenit ve sigma blok faza ait pikler tespit edilmiştir.



Şekil 5.21. Yüzey altı blok faza ait SEM geri saçılmış elektron görüntüsü (X1400)

Şekil 5.21.'de yüzey altında görülen blok faza ait EDS analizleri sonuçları Tablo 5.7.'de verilmiştir.

Tablo 5.7. Yüzey altı blok faz üzerinde tesbit edilen farklı kontrastlara sahip karbürler üzerinde yapılan EDS analiz sonuçları %ağ..

Bölge	Cr	Co	Ni	Fe	W	Si	C	Mn	Mo
Blok faz beyaz bölge (1)	24.55	11.60	17.62	3.44	15.31	4.70	4.08	-	18.70
Blok faz siyah bölge (2)	25.73	1.02	1.20	0.64	1.87	1.45	1.27	20.22	46.60
Blok faz koyu gri bölge (3)	68.68	3.71	3.21	3.96	7.60	-	5.90	-	6.93

1100°C-120 saat kutu karbürizasyonunda, yüzey altında görülen blok fazlar üzerinde oluşan ve analizleri Tablo 5.7.'de verilen bölgelerden koyu gri olanın Cr'ca zengin siyah bölgenin Mo'ce zengin ve diğer bölgelerden farklı olarak Mn içerdiği beyaz bölgenin ise Co, Ni, W ve Si'ce zengin olduğu saptanmıştır. 1100°C'da yapılan karburizasyon testi sonucunda malzeme yüzeyindeki oksit tabakasının dökülmeler

gösterdiği ve süreksiz hale geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca yüzey altında oluşması beklenen partikülden arınmış zon da oluşmuştur. Yüzey altı mikro yapısı incelendiğinde, döküm halinde bulunan karbürlerden farklı morfoloji ve kontrasta sahip karbürler de tespit edilmiştir.

6. ENDÜSTRİYEL UYGULAMADAN ALINMIŞ PARÇALARA AİT ANALİZLER

Çalışmanın ikinci bölümünde, aynı alaşımdan yapılmış ve değişik sürelerle aynı endüstriyel uygulamada serviste kalmış parçaların kullanım sonrası oksidasyonu ve mikroyapısal değişimleri karakterize edilmiştir. İncelenen parçalara ait servis koşulları Tablo 6.1’de verilmiştir.

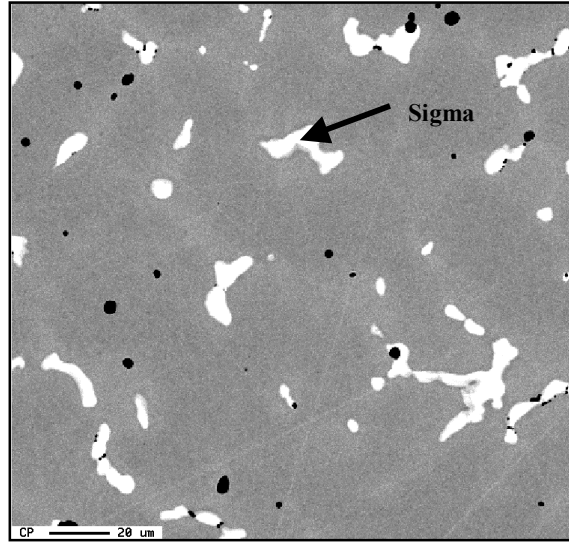
Tablo 6.1. Endüstriyel uygulamadan alınmış, bileşimi aynı parçaların servis koşulları.

Numune	Sıcaklık Aralığı	Kullanım süresi
1	600-800°C	13 ay
2	1100-1350°C	7 ay
3	1100-1350°C	10 ay

Yüksek sıcaklıkta oksitleyici ortamlarda çalışan malzemelerde Petkovic-Luton ve Ramanarayanan’ın [26] tariflediği yapılara benzer yüzey oksidasyon yapısı ve yüzey altı partikülden arınmış zon oluşumunu görmek mümkündür. Fe, Ni, Cr, bazlı ostenitik süper alaşımlar yüksek sıcaklıklarda oksitleyici ortama maruz bırakıldıklarında malzemenin yüzeyinde FeO ve NiO karışımından oluşan spinel oksit tabakası ve Cr₂O₃ ‘in oluşma eğilimi FeO ve NiO’den daha fazla olmasına rağmen, reaksiyon kinetiği nedeniyle en dış yüzeyde spinel oksit ve bunun altında ise krom oksit oluşur. Elementlerin kendilerine özgü oksitlerinin oluşmasının bir nedeni de birbirlerinin içinde çözünürlüklerinin son derece sınırlı veya hiç olmamasıdır. Ayrıca alaşımın Si ve Al içeriğine bağlı olarak Cr₂O₃ tabakasının altında SiO₂ tabakası veya Al₂O₃ oksit partikülleri de oluşabilmektedir.

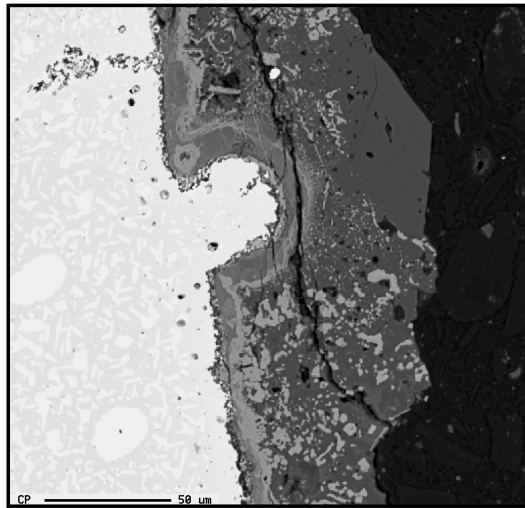
6.1 600°C 13 ay Çalışmış Parça

İncelenen CrCoNi alaşımının taramalı elektron mikroskopunda çekilen ve Şekil 5.1’de görülen döküm yapısının EPMA’da mikroyapısı tekrar incelenmiştir (Şekil 6.1.).



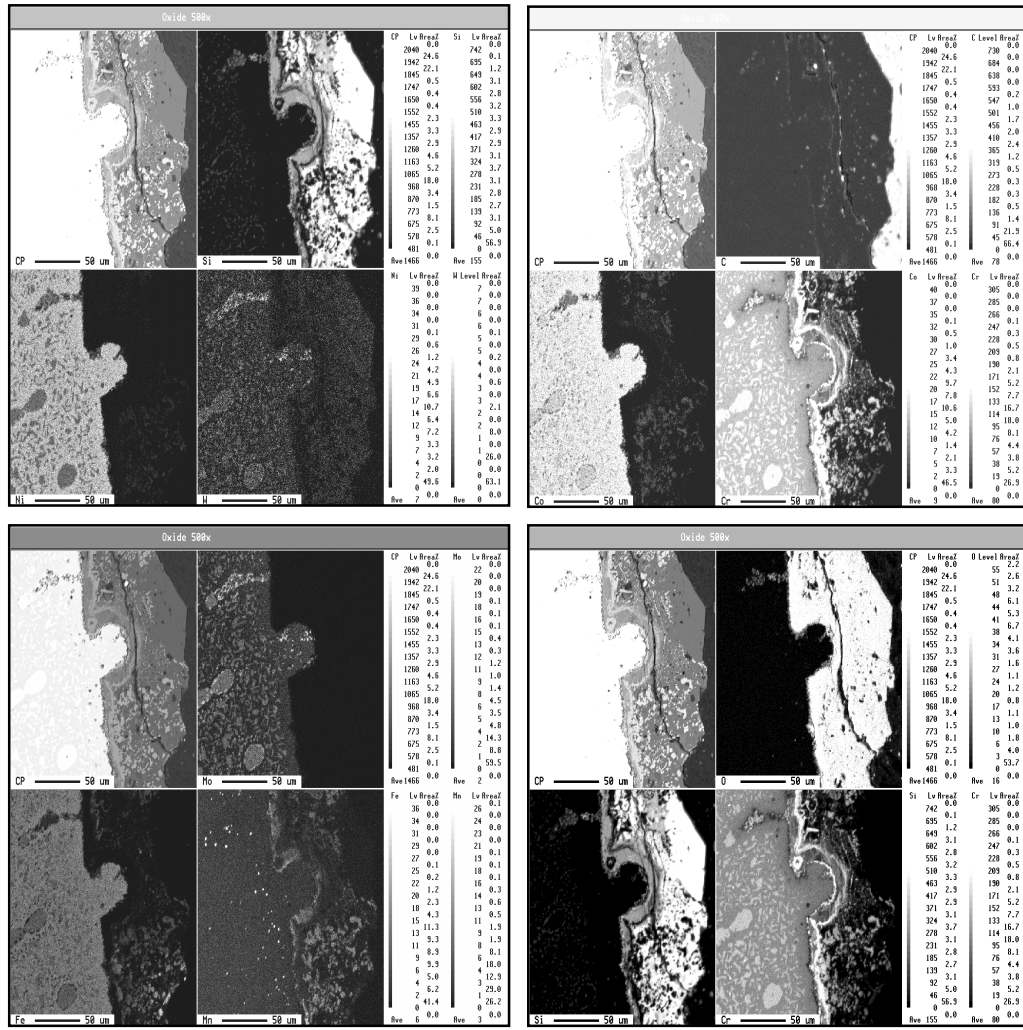
Şekil 6.1 CrCoNi alaşımının döküm mikroyapısının EPMA görüntüsü.

Şekil 6.1’de görüleceği üzere döküm yapısını iki ana faz oluşturmaktadır. Ostenit matris ve sigma blok fazı. Bu fazlar Şekil 5.2’de verilen X-Işınları difraksiyon diyagramı ile belirlenmiştir. Uzun süre işletme şartlarında kullanılan alaşımın yüzey yapısı ise Şekil 6.2.’de görülmektedir.



Şekil 6.2. 600-800°C sıcaklıklar arası yaklaşık 13 ay süreyle çalışmış malzemeye ait yüzey oksidasyon yapısını gösteren EPMA görüntüsü.

Ramanarayanan ve Petkovic-Lutonun yüksek sıcaklıkta oksidasyonla ilgili uzun sürelerle dayanan çalışmalar yapmışlardır [26]. Özellikle yüzey oksidasyon oluşumu ve partikülsüz bölge konusunda oldukça ayrıntılı çalışmaları bulunmaktadır. Şekil 6.2’de görülen yüzey yapısına bakıldığında Ramanarayanan ve Petkovic-Luton’un [26] tariflediği mekanizmaya paralel yapılarla karşılaşılmaktadır. Şekil 6.2’de gösterilen yüzeye ait EPMA resimleri Şekil 6.3’de verilmiştir.



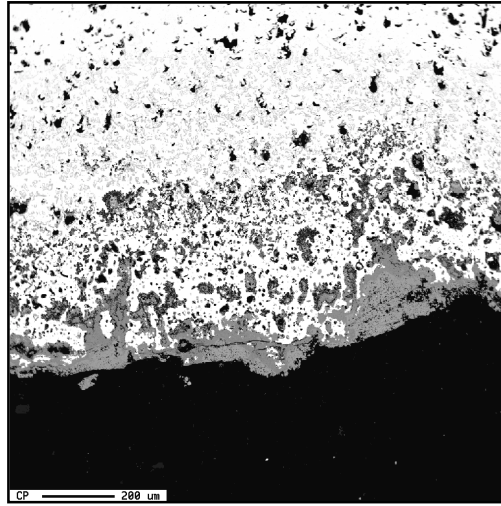
Şekil 6.3. 600-800°C sıcaklıklar arasında yaklaşık 13 ay çalışmış malzemeye ait yüzey oksit tabakalarını oluşturan elementlere ait EPMA resimleri.

Cr, Ni, Fe bazlı ostenitik süper alaşımlar yüksek sıcaklıklarda oksitleyici ortama maruz bırakıldıklarında malzemenin yüzeyinde FeO ve NiO karışımından oluşan *spinel* oksit tabakası görülmektedir. Şekil 6.3’de görüleceği üzere yaklaşık 13 ay servis koşullarında çalışmış malzemenin yüzeyi belirtilen modele benzerlikler

göstermektedir. Yüzey oksit tabakasının hemen altında partikülden arınmış bölge açık bir şekilde görülmektedir. Aynı yüzey yapısına, 1000°C’de farklı sürelerde yapılan karbürizasyon testleri sonunda da rastlanmıştır. Oldukça yüksek krom (%32) ihtiva eden bu alaşım 13 ay 600-800°C çalışmış olmasına rağmen oksit tabakasını korumayı başardığı görülmektedir.

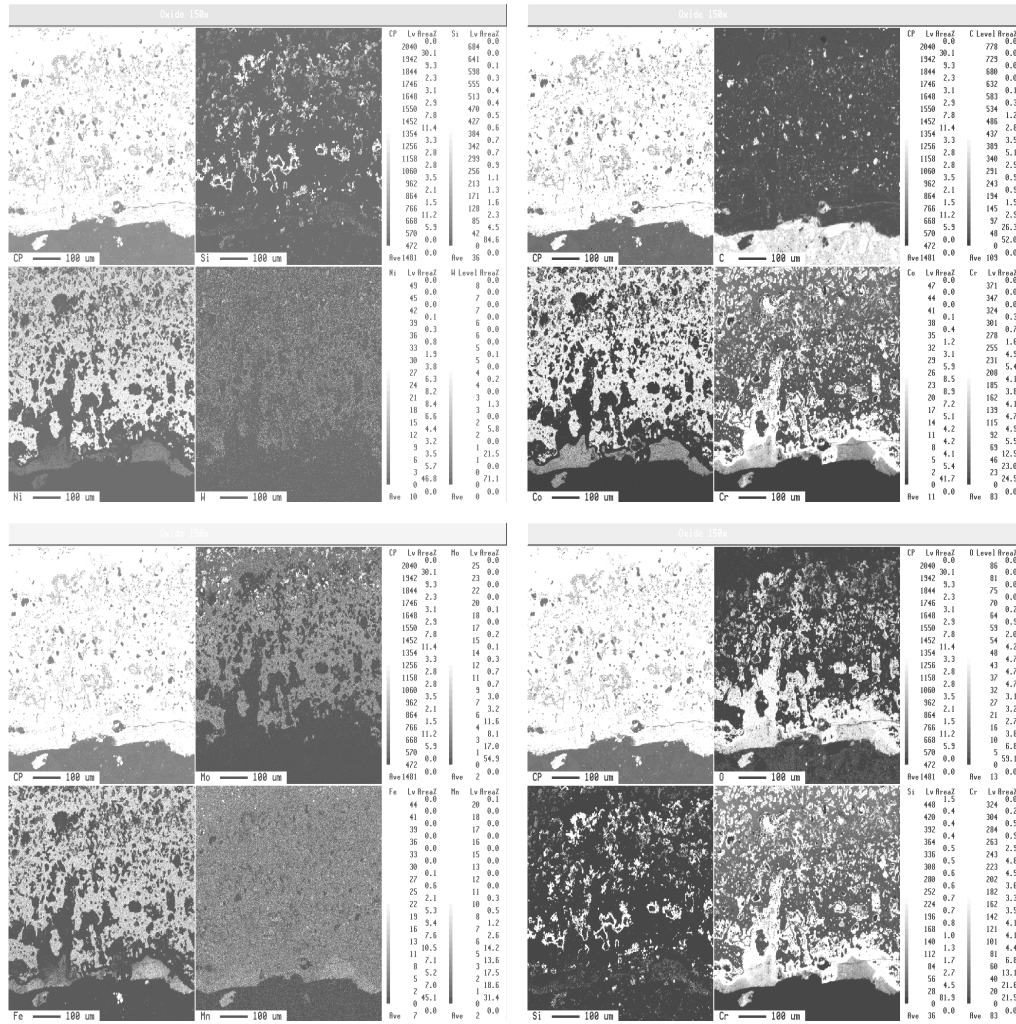
6.2. 1100°C-1350°C Sıcaklık Aralığında 7 ay Çalışmış Parça

İncelenen CrCoNi esaslı alaşımın daha yüksek sıcaklıklarda kullanılması halinde yüzey oksidasyon yapısı parçalı ve süreksiz bir durum almaktadır (Şekil 6.4.).



Şekil 6.4. 1100-1350°C sıcaklıklar arası yaklaşık 7 ay süreyle çalışmış malzemeye ait yüzey oksidasyon yapısını veren EPMA görüntüsü.

Artan sıcaklık yüzey oksit yapısını bozmuş ve ayrıca malzeme içine doğru farklı oksit partiküllerinin olduğu gözlemlenmiştir. Yüzey oksidini oluşturan elementlerin dağılımını gösteren EPMA görüntüleri Şekil 6.5.’de verilmiştir

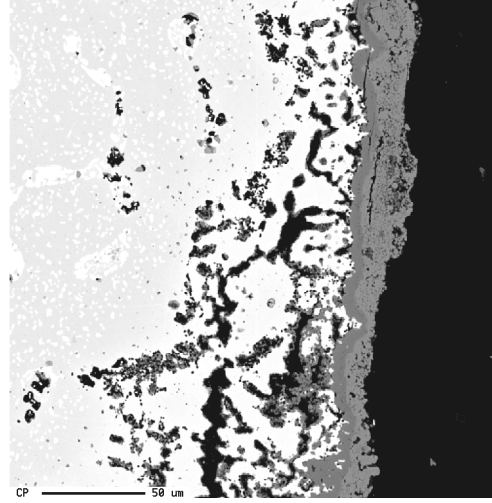


Şekil 6.5. 1100-13500°C sıcaklıklar arasında yaklaşık 7 ay çalışmış malzemeye ait yüzey oksit tabakalarını oluşturan elementlere ait EPMA resimleri.

Yüzeyden itibaren oksit tabakaları incelendiğinde (Şekil 6.5) en dış tabakanın Fe-Ni elementlerince zengin spinel oksit tabakası olduğu görülmektedir. Cr_2O_3 ' in oluşum eğilimi FeO ve NiO'den daha fazla olmasına rağmen, reaksiyon kinetiği nedeniyle en dış yüzede spinel oksit oluşmuştur. Bu tabakanın hemen altında ise Cr_2O_3 tabakası oluşmuştur. Tüm bu oksit tabakaların altına ise SiO_2 oksit partikülleri malzeme içerisine doğru oluşmuştur.

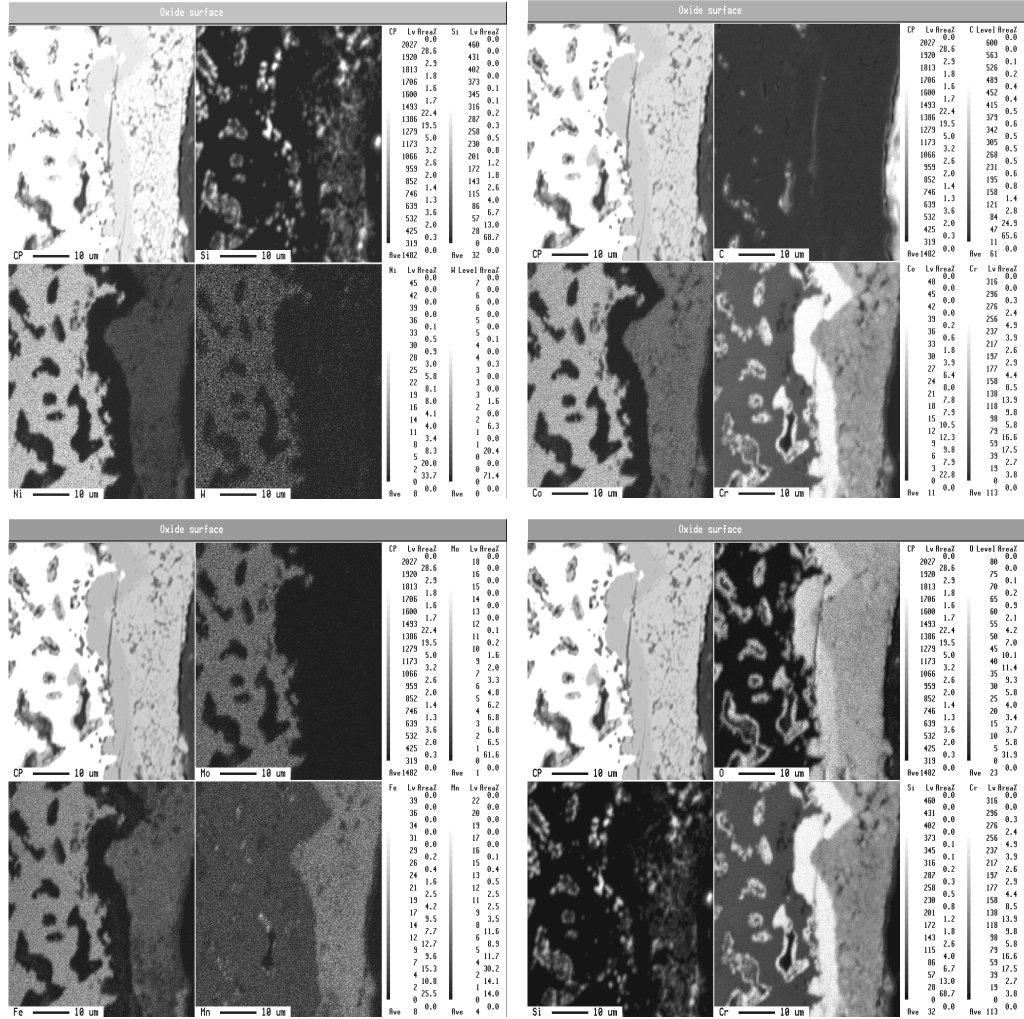
6.3. 1100°C-1350°C Sıcaklık Aralığında 13 ay Çalışmış Parça

İncelenen CrCoNi esaslı süperalaşımın 1100-1350°C sıcaklık aralığında kullanımı sırasında artan süreyle birlikte mikroyapısında yüzey altında geniş SiO₂ kolları görülmektedir. Bunun nedeni, mikroyapıda yüzey altında ki %Cr miktarında hızlı bir azalma meydana gelmesi ve reaksiyon kinetiği nedeniyle SiO₂'nin daha hızlı büyüyerek Şekilde 6.6'daki görüntünün oluşmasıdır.



Şekil 6.6. 1100-1350°C sıcaklıklar arası yaklaşık 10 ay süreyle çalışmış malzemeye ait yüzey oksidasyon yapısını veren EPMA görüntüsü

Yüzeyi oluşturan oksitlerin tespiti için EPMA'da elementsel haritalama yapılmıştır (Şekil 6.7.). Ramanarayanan ve Petkovic-Luthon'un modelinde tariflenen olaylara benzer şekilde yüzeyde Fe-Ni'ce zengin spinel (karışık) oksit fazı, bu tabakanın altında Cr₂O₃ oksidi ve son tabaka olarak da SiO₂ dağınık tabakası gözlemlenmiştir.



Şekil 6.7 1100-13500°C sıcaklıklar arasında yaklaşık 10 ay çalışmış malzemeye ait yüzey oksit tabakalarını oluşturan elementlere ait EPMA resimleri.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmanın ilk bölümünde 900-1000-1100°C sıcaklıklarında ve 24-72-120 saat sürelerinde yapılan kutu karburizasyon ısıt işlemler neticesinde elde edilen sonuçları şu şekilde açıklayabiliriz:

900°C sıcaklıkta yapılan tüm ısıt işlemlerde mikroyapılarda blok faz çevresinde oldukça yoğun bir intermetalik yapısı ve iğnesel $M_{23}C_6$ karbür partikülleri görülmüştür. 900°C’de 24 ve 72 saat yapılan kutu karburizasyon testi sonucunda oluşan oksit tabakası kromca zengindir. Bunun nedeni, kromun alaşım içerisindeki konsantrasyonun yüksek olmasından dolayı aktivitesinin yüksek olması ve bunun sonucunda alaşımı oluşturan diğer elementlere göre oksit oluşturma potansiyelinin daha yüksek olmasıdır. 900°C’da artan süreyle birlikte özellikle 120 saatlik ısıt işlemde yüzey oksit yapısında değişiklikler görülmeye başlanmıştır. Oluşan oksit tabakasında kromun yanı sıra demir ve nikel elementleri de oksitlerini oluşturmaya başlamışlardır. Oksit tabakasının hemen altında partikülden arındırılmış bölge de göze çarpmaktadır. Yapılan gözlemler bu bölümde kromun yaklaşık %10 oranında azaldığını göstermiştir. Bunlarla birlikte yüzey altında karbon difüzyonundan oluşan herhangi bir yeni karbür oluşumu veya karbür kabalaşması görülmemiştir. Blok fazların üzerinde çökelmiş karbürlerin kabalaşmasının ısıt işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

1000°C’de yapılan ısıt işlemler sonucunda yüksek sıcaklıktan ötürü termodinamik olarak dengeye gelmeye çalışan matris, oluşan sık ve yoğun intermetalik ve karbür yapısını çözmeye başlamıştır. Ayrıca yüzeyde oluşan SiO_2 kolları malzeme içerisinde tane sınırlarına doğru yayınmaya başlamıştır.

1100°C’de yapılan özellikle 120 saat ısıt işlem sonucunda malzeme yüzeyindeki oksit tabakasının dökülmeler gösterdiği ve süreksiz hale geldiği görülmüştür. Bunun nedeni literatürde açıklanan $T > 1050^\circ C$ üzeri sıcaklıklarda karbür kararlılığının bozulmasıdır. Yüzey altında yapılan incelemelerde farklı kontrasta sahip yapılar görülmüştür. Görülen bu yapılar döküm halinde veya diğer ısıt işlemler sonucunda görülen yapılarla farklılık göstermektedir. Bu farklılık SEM’de yapılan EDX

analizleri ile de ortaya konulmuştur. Bu yapıların muhtemelen bu sıcaklıkta bozulan oksit tabakasından difüze olan karbondan kaynaklandığı söylenebilir.

Çalışmanın ikinci bölümünde endüstriyel uygulamadan alınmış parçalara ait yüzey oksidasyon özellikleri incelenmiştir. Ramanarayanan ve Petkovic-Luton'un [26,28,29] modelinde Cr_2O_3 ve SiO_2 katmanlarının oluşumu, bu oksitlerin farklı büyüme hızlarına ve malzeme kesiti boyunca değişen kısmi oksijen basıncına atfedilmiştir. Ancak, bu kesintisiz oksit tabakalarında diğer elementlerin hemen hiç bulunmayışı oksitlerin birbiri içerisinde çözünmediğini de işaret etmektedir. Dolayısıyla ilave bir açıklama gereklidir. Örneğin oksijen afinitesi en yüksek olan silisyumun kromdan sonra bir oksit tabakası oluşturmasının nedeni, silisyumun alaşımdaki konsantrasyonun ve dolayısıyla da aktivitesinin düşük olmasıdır. Silisyum, yüzeyde oluşan oksitler içerisinde çözünürlüğe sahip olmadığından bu oksitlerin büyümesi esnasında malzeme içlerine doğru difüze olur ve krom oksitten sonra gelen bölgede yeterince yüksek konsantrasyona erişerek kendi oksidini oluşturur. Bu bölge aynı zamanda oksijen kısmi basıncının da düşük olduğu bir zondur. SiO_2 'nin Cr_2O_3 'e kıyasla daha düşük oksijen kısmi basınçlarında oluştuğu da bilinmektedir. Sonuç olarak incelemesi yapılan ve yüksek krom ihtiva eden bu yüksek sıcaklık alaşımının, yüksek sıcaklık uygulamalarında oluşturduğu koruyucu oksit tabakası ve bu oksit tabakasını yenileme kabiliyeti nedeniyle tercih edilebilir bir malzeme olduğunu söylemek mümkündür. Endüstriden alınmış parçaların mikroyapı görüntüleri de bunu göstermektedir. Karbon ihtiva eden ortamlar için ise daha uzun süreli testlerin yapılması karbürlenme özelliklerinin tam olarak anlaşılabilmesi için gerekmektedir.

8. GENEL SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmadan elde edilen genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. 900°C’de yapılan ısıt işlemler sonucunda zamana bağlı olarak oksit tabakasının genişlediği gözlemlenmiştir.
2. 900°C ve 1000°C sıcaklıklarında yapılan kutu karburizasyon testleri sonucunda oluşan oksit tabakası ile karbonun yüzeyden içeriye yayılması engellenmiş ve buna bağlı olarak fark edilir bir karburizasyon gözlemlenmemiştir.
3. 1100°C’da yapılan kutu karburizasyon testi sonucunda özellikle 120 saatlik deney verilerine göre oksit tabakasının dökülmeler gösterdiği ve süreksiz hale geldiği gözlemlenmiştir. Yüzey altı mikro yapısı incelendiğinde, döküm halinde bulunan karbürlerden farklı morfoloji ve kontrasta sahip karbürler tespit edilmiştir.
4. Oksitleyici ortamlarda çalışan malzemelerde oluşması beklenen spinel tipi karışık oksit ve altında bulunan kromca zengin oksit tabakası yapılan 900°C-120 saat ve 1000-1100°C’lerde farklı sürelerde (24-72-120 saat) yapılan tüm karburizasyon ısıt işlemlerinde, ayrıca endüstriden alınan farklı sürelerde kullanılmış parçaların EPMA analizlerinde görülmüştür.
5. 1100°C sıcaklığında farklı sürelerde yapılan analizlerde, diğer sıcaklıklarda yapılan testlerden farklı olarak SiO₂ kollarının tane sınırı boyunca ilerleyerek dallanmalar oluşturduğu tespit edilmiştir.
6. Endüstriden alınmış parçaların EPMA analizlerinde artan sıcaklıkla yüzeyde oluşan oksit tabakasının ve partikülsüz zonun gelişimi literatürde açıklanan, oksitleyici ortamda oluşan oksit tabakası ve partikülsüz zon oluşumu modeliyle uyumaktadır.

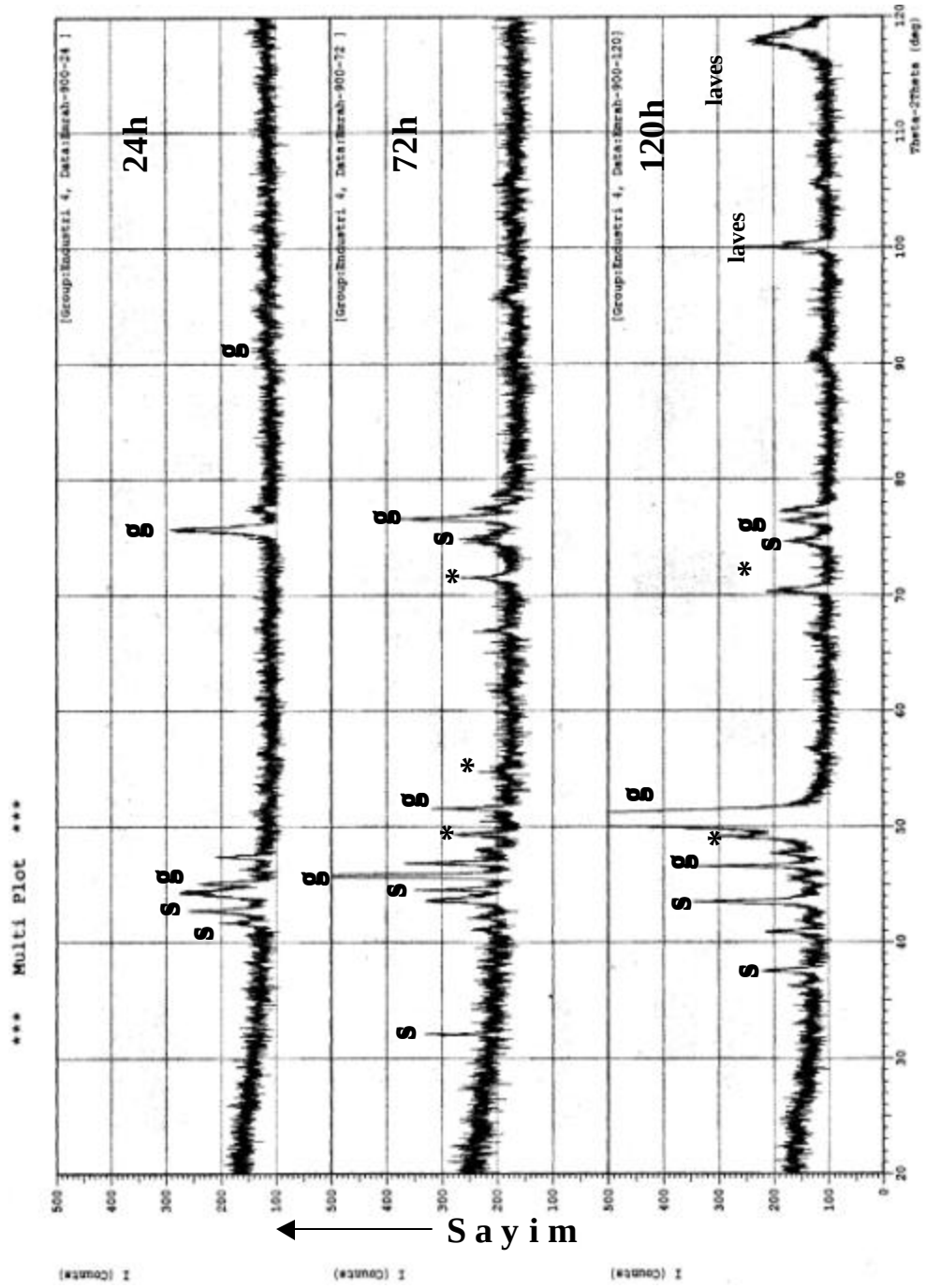
KAYNAKLAR

- [1] **Özdoğru, F. E., Kaya, A. A., Kayalı, E. S.,** 2002. Bir Süperalaşımın Yüksek Sıcaklıkta Oksidasyon ve Karburizasyon Davranışı, XI. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 5-9 Haziran.
- [2] **Sevik, S., Zeytin, K. H., Kaya, A. A.,** 1994. Süperalaşımlar, IV. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 53-58.
- [3] **Davis, J. R.,** 1997. Heat Resistant Materials, *ASM International*, Materials Park, OH.
- [4] **Zeytin, K. H.,** 1998. Silisyum Katkısının Döküm CrNiCo Süperalaşımının Özelliklerine Etkisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Brooks, R. C.,** 1982. Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys, *ASM Metals Park*, OH.
- [6] **SIMS, C. T., Stolof, N. S., Hagel, W. C.,** 1987. *Superalloys II*, Wiley, NY.
- [7] **Zhao, J. C., Henry, F. M.,** 2002. The Thermodynamic Prediction of Phase Stability in Multicomponent Superalloys, *JOM*, **54**, 37-42.
- [8] **Elliot, P.,** 2001. Choose Materials for High-Temperature Environments, *CEP*, pp. 75-81
- [9] **SIMS, C. T., Stolof, N. S., Hagel, W. C.,** 1987. *Superalloys I*, Wiley, NY.
- [10] **Birks, N., Meier, G. H.,** 1983. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold Press, London
- [11] **Ramanarayanan, T. A., Mumford, J. D., Chun, C. M., Petkovic, R. A.,** 2000. Transport through chromia film, *Solid State Ionics*, 136-137, 83-90.
- [12] **Rahmel, A., Grabke, H.J., Steinkusch, W.,** 1998. Carburization-Introductory Survey, *Materials and Corrosion*, 49, 221-225
- [13] **Kaya, A. A., Sevik, S.,** 1995. Süperalaşım Fırın Borularında Servis Esnasında Mikroyapı Değişimi, 8. *Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul, 6-9 Haziran.
- [14] **Kirman, I.,** 1980, International Conference on the Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environments, Metal Society Published, London
- [15] **Klöwer, J., Heubner, U.,** 1998. Carburisation of Nickel-base alloys and its effects on the mechanical properties, *Materials and Corrosion*, 49, 237-245
- [16] **Bergeron, M., P., Maharajh, E., McCall, T. H.,** 1999. A low Cooking Environment for Pyrolysis Furnaces-CoatAlloy, *AlChE Spring National*

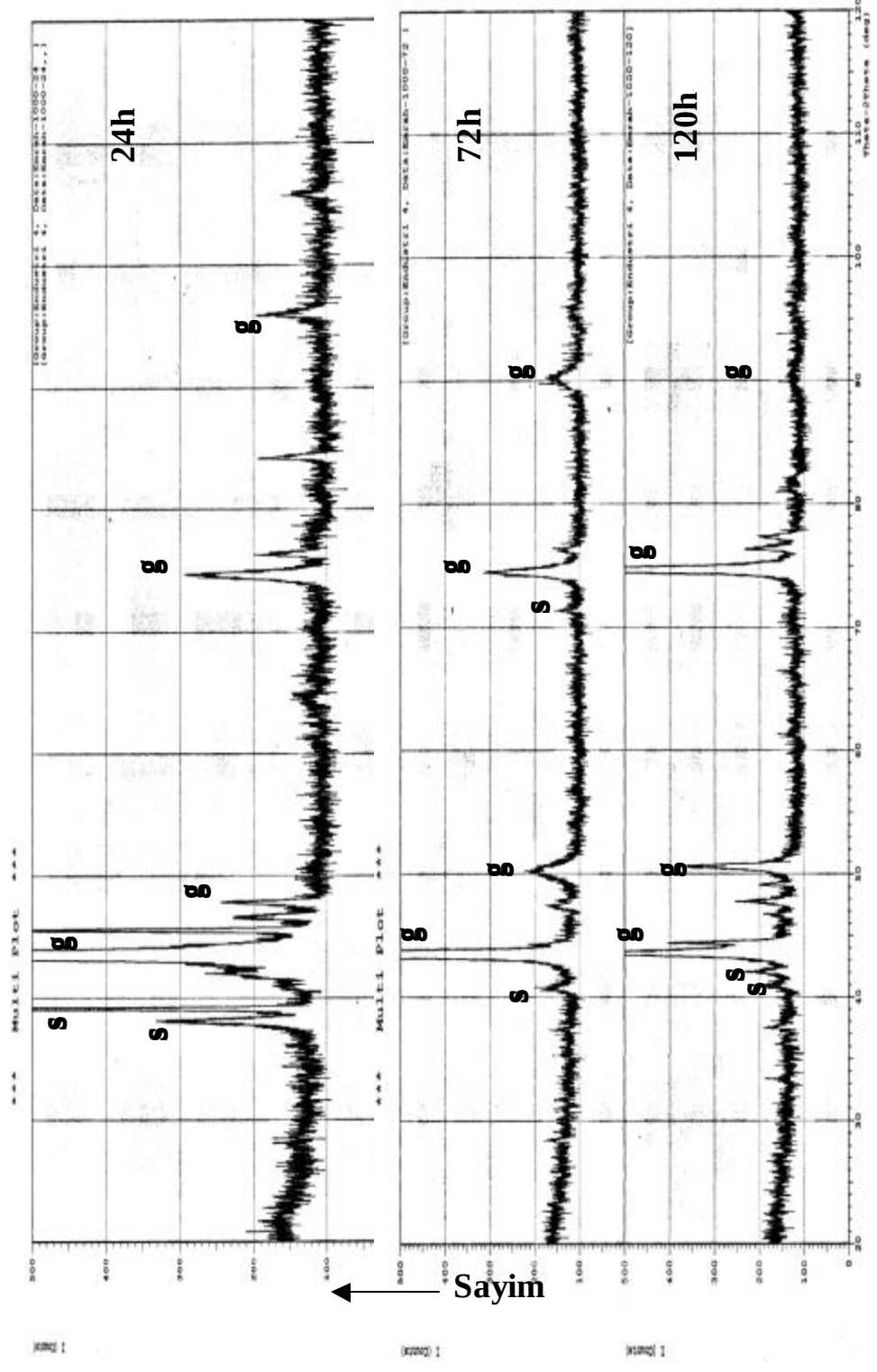
Meeting-Ethylene Furnace Technology and Operations, Houston, Texas, USA, March 14-18.

- [17] **Segerback, M., Ivarsson, B., Johansson, R., Kelly, J. C.**, 1995. A Material for very High Temperatures and Harsh Environments, *ACOM-Avesta Sheffield Corrosion Management and Application Engineering*, ACOM-4 Technical Report.
- [18] **Tjokoro, T., Young, D. J. Johansson, R., Redmond, D. J.** 1991. High Temperature Corrosion of Heat Resistant Alloys, *ACOM-Avesta Sheffield Corrosion Management and Application Engineering*, ACOM-1 Technical Report.
- [19] **Orhaner, F. Ö., Tekin, E.**, 1997. Nafta parçalama fırını sargı borularında kalan ömür belirlemesi, *IX. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul, 11-15 Haziran
- [20] **Kofstad, P.**, 1988. *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied science Publishers Ltd.
- [21] **Pippel, E., Woltersdorf, J., Schneider, R.**, 1998. Micromechanisms of Metal dusting on Fe-base and Ni-base alloys, *Materials and Corrosion*, 49, 309-316.
- [22] **Holland, M. L., De Bruyn, H. J.**, 1996. Metal Dusting Failures in Metahne Reforming Plant. *Int J. Pres. Ves. & Piping*, 66, 125-133.
- [23] **Klöwer, J., Grabke, H. J., Müller-Lorenz, E. M.**, 1998. Metal dusting of nickel-base alloys, *Materials and Corrosion*, 49, 328-329
- [24] **Maier, M., Norton, J. F., Frampton, P. D.**, 1998. Metal dusting of 9-20% Cr steels in increased pressure environments at 560°C. *Materials and Corrosion*, 49, 330-335.
- [25] **Schneider, A., Viehhaus, H., Inden, G., Grabke, H. J., Müller-Lorenz, E. M.**, 1998. Influence of H₂S on Metal dusting. *Materials and Corrosion*, 49, 336-339.
- [26] **Petkovic-Luton, R., Ramanarayanan, T. A.**, 1990. Mixed-Oxidant Attack of High-Temperature Alloys in Carbon-and Oxygen-Containing Environments, *Oxidation of Metals*, 34, 381-399.
- [27] **Grabke, H. J., Guthrie, J. E.**, 1998. Points to be considered in carburization testing of alloys, *Materials and Corrosion*, 49, 278-281.
- [28] **Ramanarayanan, T. A., Petkovic, R. A., Mumford, J. D., Ozekcin, A.**, 1998. Carburization high chromium alloys, *Materials and Corrosion*, 49, 226-230.
- [29] **Ling, S., Ramanarayanan, T. A., Petkovic-Luton, R.**, 1993. Computational Modelling of Mixed Oxidation-Carburization Processes: Part1, *Oxidation of Metals*, 40, 179-195.
- [30] **Meier, G. H., Pettit, F. S.**, 1992. The Oxidation behaviour of intermetallic compounds, *Materials Science and Engineering*. 153, 548-560.

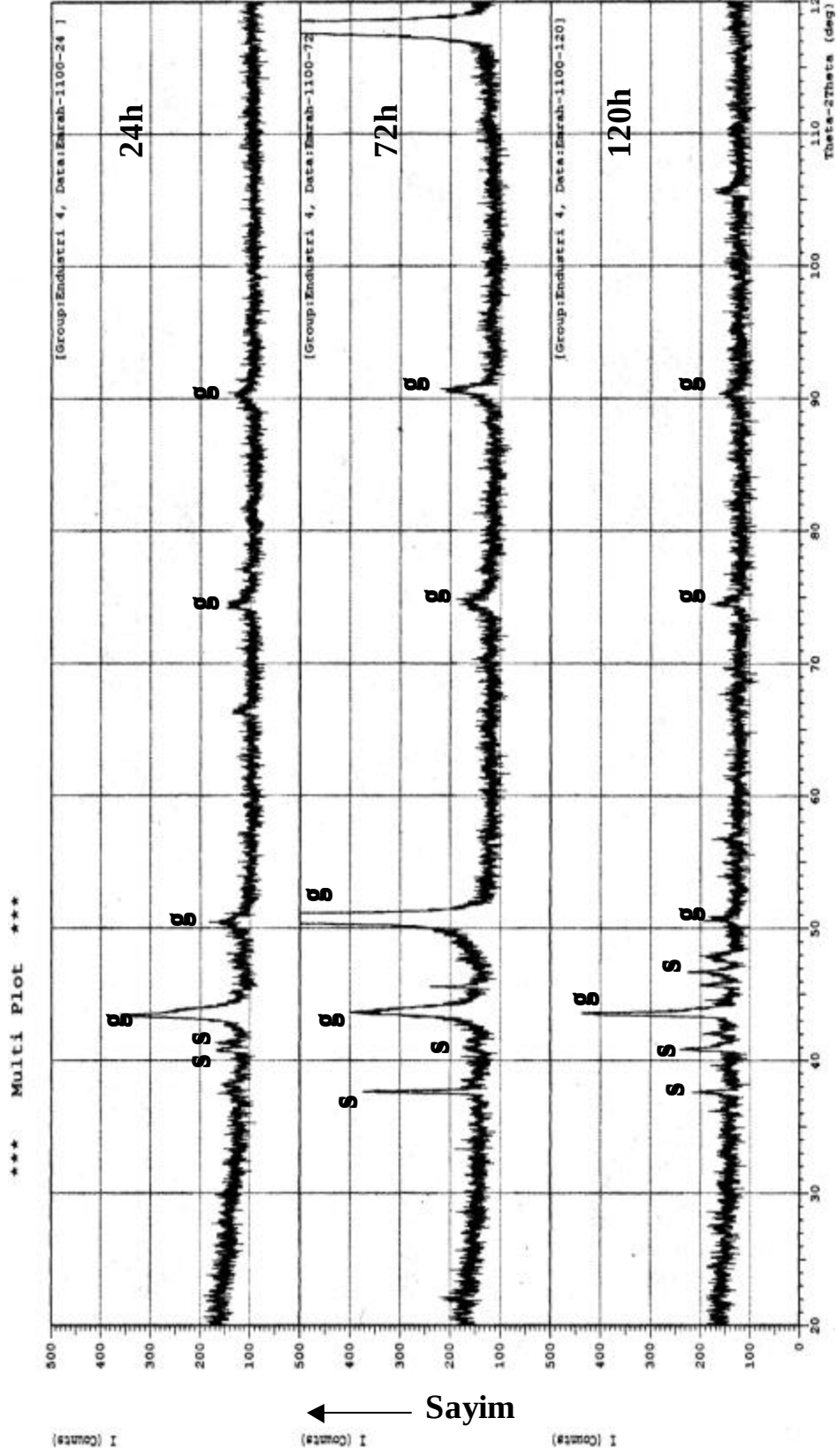
EKA



Cr_{6.5}Ni_{2.5}Si fazý(muhtemel)
 Sekil A.1. 900°C, 24-72-120 saat kutu karburizasyon sonrasý elde edilen mikroyapýýara ait XRD sonuclari



Sekil A.2. 1000°C, 24-72-120 saat kutu karburizasyon sonrasi elde edilen mikroyapılara ait XRD sonuc lari $2\theta \rightarrow$



$2\theta \rightarrow$

Sekil A.3. 1100°C, 24-72-120 saat kutu karburizasyon sonrasi elde edilen mikroyapılara ait XRD sonuçlari

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Eskişehirde doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Eskişehirde tamamladım. 1993 yılında İTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümüne girdim. 1998 yılında İTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümünden Mezun oldum. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans Öğrenimime başladım. 1998-1999 yılları arasında Midas Kuyumculuk'ta Metalurji Mühendisi olarak çalıştım. 1999 yılından beri TÜBİTAK-MAM Malzeme bölümünde araştırmacı olarak çalışmaya devam etmekteyim.