

669.26
A 611 K

MAG

340

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

1996-1500

Kromun Yüksek Sıcaklıklarda Kullanılabilme İmkanlarının Araştırılması

Dr. Alpay ANKARA

TÜRKİYE
BİLİMSEL VE TEKNİK
ARAŞTIRMA KURUMU
MÜHÜRÜ

340

MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

669.26
AG11k

Kromun Yüksek Sıcaklıklarda Kullanılabilme
İmkanlarının Araştırılması

PROJE NO : MAG - 340

Proje Direktörü
Dr. Alpay ANKARA

14617

MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU

Kromun Yüksek Sıcaklıklarda Kullanılabilme

İmkanlarının Araştırılması

«Bu Kitabın tamamen veya kısmen, aynen veya değiştirilerek yeniden basılması, tercümesi Kurumun iznine bağlıdır.»

İSİ - DAV - UZ - 31075

Prof. Dr. İsmail Hakkı
Doç. Dr. Ali Rıza

TBTAK Yayınları No. : 245

M A G Seri No. : 19

ATATÜRK BULVARI 225, KAVAKLIDERE - ANKARA

TBTAK Fotoğraf Klşe Laboratuvarı ve Ofset Tesisleri 1975

ÖNSÖZ

Kromun yüksek sıcaklıklarda kullanılabilme imkanlarının araştırılması konu alan bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenen MAG-340 nolu araştırma projesinin kesin raporudur.

Araştırmayı birinci derecede destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na teşekkürü borç bilirim.

Araştırma için gerekli metal ve alaşımların bir kısmı CENTO, mikro-prob analizini ve saf krom numuneler NATO yardımından sağlandığı için bu kuruluşlara teşekkür etmeyi görev bilirim.

Deneylerin yapımında Ahmet Muhtar Tepiroğlu ile teknisyen Fahrettin Bozkuş büyük bir titizlik ve sabırla çalışarak projeye değerli katkıda bulunmuşlardır.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sahife:</u>
Önsöz	III
İçindekiler	V
Tabloların listesi	VII
Şekillerin listesi	VII
Resimlerin listesi	VII
Abstrakt	IX
Abstract (İngilizce)	IX
BÖLÜM-I	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM-II	5
BUGÜNE KADAR YAPILAN ÇALIŞMALAR	5
Tarihçe	5
Nitrojenin kroma etkileri	7
Kaplama ile ana metalin korunması	8
Difüzyon teorisi	9
MATERYAL VE METOD	13
A. Giriş	13
B. Deney metodu	13
C. Deney araçları	21
BULGULAR	22
A. Metalografik bulgular	23
B. Mikro-prob analizleri	23
C. X-ışınları analizi	56
TARTIŞMA	65
SONUÇ	67
ÖZET	69
SUMMARY	71
LİTERATÜR LİSTESİ	73
EK.1	75

TABLO LİSTESİ

TABLO

Sahife:

1	Kromun özellikleri	1
2	Krom içindeki yabancı madde miktarları	14
3	Kaplama malzemeleri	14
4	Metalografik analiz sonuçları	25
5	Mikro-prob analiz sonuçları	26
6-7	Erf. fonksiyonu ile bulunan Cr ve Cu dağılımları	53-54
8-9	Motano metodu ile bulunan Cr ve Cu dağılımları	55-56

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No.

Sahife:

1.	Ergimenin tesbiti için kullanılan düzen	15
2.	Kaplamada kullanılan tüp fırını.	17
3.	Fırın kontrol devreleri	18
4.	Argon saflaştırma düzeni	19
5-27	Krom ve bakır dağılım eğrileri	30

RESİM LİSTESİ

Resim No:

Sahife:

1.	Bakalite gömülen numunelerin genel görünümü	21
2.	Tane sınırı dejenerasyonu	24
3.	Bakır içinde krom çökmesi	24

YATIRIM GİRİŞİ

1978

1978

1. Yatırımın amacı ve kapsamı
2. Yatırımın gerekçesi
3. Yatırımın teknik ve ekonomik şartları
4. Yatırımın mali durumu
5. Yatırımın sosyal ve çevresel etkileri
6. Yatırımın riskleri
7. Yatırımın sonuçları

YATIRIM GİRİŞİ

1978

1978

1. Yatırımın amacı ve kapsamı
2. Yatırımın gerekçesi
3. Yatırımın teknik ve ekonomik şartları
4. Yatırımın mali durumu
5. Yatırımın sosyal ve çevresel etkileri
6. Yatırımın riskleri
7. Yatırımın sonuçları

YATIRIM GİRİŞİ

1978

1978

1. Yatırımın amacı ve kapsamı
2. Yatırımın gerekçesi
3. Yatırımın teknik ve ekonomik şartları
4. Yatırımın mali durumu
5. Yatırımın sosyal ve çevresel etkileri
6. Yatırımın riskleri
7. Yatırımın sonuçları

ABSTRAKT

Araştırmada, servis koşullarında yüksek dayançlı krom alaşımlarını zayıflatan unsurların önlenmesinin araştırılması amaçlanmıştır. Yüksek dayançlı krom alaşımlarında nitratlanma önenebildiği takdirde, krom alaşımaları diğer yüksek-sıcaklık-malzemeleri ile kolayca rekabet edebilecek düzeye ulaşacaktır. Ana metali korumak için, o metalin başka koruyucu bir malzeme ile kaplanması en belli başlı bir methodur. Araştırmada, kromu nitratlanmaya karşı korumak için, koruyucu malzeme olarak bakır ve bazı bakır alaşımları seçilmiş ve bunların etkenlikleri incelenmiştir. Koruyucu tabakanın verimini birinci derecede difüzyon olayı tayin ettiği için bu konuya öncelik tanınmıştır. Sonuç olarak bakır-paladyum alaşımının koruyucu malzeme olarak kullanılabileceği görülmüştür.

ABSTRACT

The research work is aimed for the study of methods of protecting high strength chromium base alloys from deterioration of properties during high temperature service. It is clear that a high strength chromium based alloy which was protected from nitridation during service would stand a good chance of competing with present day materials. One of the ways of protecting of the base alloy is by the use of protective coating. In the present investigation copper and some copper alloys are studied to enhance the effectiveness of them as a protective material. Since the most exacting requirement of a protective coating is its diffusion, emphasis to this topic is given a priority. Copper palladium alloy has been found as a satisfactory protective coating material.

ÖZET

BÖLÜM-I

GİRİŞ

Krom, günümüzde değeri devamlı artmakta olan bir refraktör metaldir. Krom, genel bir kimyasal element olup fiziksel özelliklerinin hemen hemen hepsi bilinmektedir.

Kromun atom numarası 24, atom ağırlığı 52.01 dir. Elektronik yapısı çok karışıktır. Bu konuda fazla bilgi için geniş literatür mevcuttur. 1-4 Kromun kristal yapısı cisim merkezli küp yapıdır ve kafes parametresi 2,8785 Å dır. Oksijen, nitrojen gibi yabancı maddeler ergime sıcaklığını büyük ölçüde etkilerse de saf kromun ergime sıcaklığını 1865° C civarında kabul etmek doğrudur. Yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemeler arasında en düşük yoğunluğa sahip olan kromun yoğunluğu 7.18 ile 7.20 arasında değişir. Tavlama ile kromun yoğunluğunda bir artma olmaktadır. Bu artma miktarını ve sebeplerini A. Brenler ve arkadaşları incelemiştir. Tablo 1'de kromun bütün özellikleri özetlenmiştir.

Tablo 1- Kromun Özellikleri

Atom Numarası	: 24
Atom Ağırlığı	: 52.01
İsotopları	: 50 Cr 4.31, 52Cr 83.76, 53Cr 9.55, 54Cr 2.38 (Yüzde olarak)
Kristal Yapı	: Cisim merkezli küp yapı: 20° C de a;2,8847° Å (2.8778kx) Heksagon, yüzey merkezli küp yapı ve α- Manganese tipindeki yapılar literatürde belirtilmiş ise de hakiki allotropik durumları tam kesinliğe kavuşmamıştır.
Ergime Sıcaklığı	: 1850 ilâ 1855° C (Saf krom için kesin bir değer henüz bulunamamıştır.)
Gizli Ergime Isısı	: 3.2 ilâ 3.5 k.cal/mol.
Buhar Basıncı	: log P atm. - (20.437/T) + 7.467.
Gizli Buharlaştırma Isısı	: 93.7 k.cal/mol.
Kaynama Noktası	: 2469° C
Yoğunluğu	: 20° C de 7.19

Isı ile Uzama Kat Sayısı: 20°C'de 6.2×10^{-6}
Elâstik Modülü : 20°C'de 36 ilâ 37×10^6 psi
Sıkıştırılabilirlik : 30°C da $\frac{Sv}{Vo} : -5.187 \times 10^{-7} p - 2.19 \times 10^{-12} p^2$
Orani
Elektrik Direnci: 20°C'de 12.9 mikrohmm-cm
Elektrik Direncinin Isı ile Değişme Kat Sayısı : 20° C ilâ 100° C arasında 3×10^{-3}
Mutlak Termoelektrik Gücü : 20° C de 16.20 V/C°
Isınma Isısı : 20° C de 0.11 cal/gr.
Manyetik Duyarlığı : 20° C de 3.6×10^{-6} emu
Termal Geçirgenlik : 20° C de 0.16 c.g.s.

Kromun en önemli minerali Kromit'dir. Kromit'in kimyasal bileşimi FeO, Cr₂O₃ şeklinde olup % 68 Cr₂O₃ ve % 32 FeO ihtiva eder. Tabiiatta demirin bir kısmı magnezyum ve kromun bir kısmı Alüminyum ile yer de - giştirmiş olarak bulunduğundan Krom cevherlerinde Cr₂O₃ % 50-55 oranı civarındadır. Kromit'in kullanıldığı saha üç ana bölümde toplanabilir. Metalurji, Refraktör malzeme alanı ve kimya.

Metallurji alanında krom genellikle malzeme dayanımı, korozyonu ve oksidasyon direncini artırmak üzere alaşım malzemesi olarak, en çok de - mir ve nikeli alaşımlama'da kullanılır. Bunların dışında da birçok krom - alaşımı mevcuttur.

Kromit bir refraktör malzeme olarak da önem taşır. Yüksek sıcak - lıklarda dahi birçok asit ve bazılara karşı çok dayanıklı olduğundan diğer genel refraktör malzemeler dışında tatabikat sahası bulmuştur. Bazik "Open hearth" çelik fırınlarında, dolomit ve magnesit tuğlaların fırın sıcaklığında - ki reaksiyonunun önlenmesi, kromit ara tuğlaları ile sağlanır. Yine Kromit, fırın taban tuğlalarında, silis bakımından zengin kromit isey, silisli tuğlala - rın kullanıldığı yerlerde ekonomik bir şekilde kullanılır.

Kimya dalında kromit, sodyum-dikromat yapımında kullanılır. Kro - mit, boya endüstrisinin ara ham maddelerinden birisidir. Kromitin Kimya dalında diğer bir kullanış alanı da metal yüzeylerinin işleminde, Galva - nize işleminden önce çelik yüzeylerini temizlenmesinde sodyum dikromat kullanılır. Bunların dışında kaplama işlemlerinde de kullanılır.

Dünya'da krom üreten devletlerin başında Rusya gelmektedir. Türki - ye krom cevheri çıkartan memleketler arasında, uzun zamandan beri üçüncü yeri almakta idi. Fakat 1950'lerde Filipinler'in göstermiş olduğu büyük iler - leme Türkiye'yi krom cevheri üreten dördüncü ülke durumuna getirmiştir. Türkiye, bugün dünya krom cevheri ihtiyacının % 10'unu sağlamaktadır. Türk krom cevheri bütün dünya cevherleri ile mukayese edildiğinde, en zengin ve metallurjik cevher olduğu görülür. Güleman çevresindeki cevherler dün - yanın en zengin cevheri olup Cr₂ O₃ nisbeti % 52 oranındadır. Türkiye'deki krom cevher rezervi 5 milyon tonun üzerindedir. Türkiye'nin krom bakımın - dan yerini belirttiği için yukardaki değerler önem taşır. Kromun kullanma sahasının genişletilmesi, krom ihtiyacını da arttıracığından, dolaylı olarak zengin krom yataklarına sahip yurdumuzu olumlu bir şekilde etkileyecektir.

Krom yüksek sıcaklıklarda, kolayca nitratlandığından normal atmosferli or - tamlarda kullanılmamaktadır. Bu güne kadar yapılan çalışmaların ışığı altın - da kromu nitrojene karşı korumak için alaşımlamadan ziyade koruyucu bir tabaka ile kaplamak suretile korunması bu metalin gaz türbinleri malzemesi olmasına yol açabileceği düşünülmektedir.

Kromun büyük yük ve yüksek sıcaklıklarda kullanılmasını sağlayacak ideal bir koruyucu kaplama malzemesinin nitrojeni ana metale geçirmemesi, ani ısı değişimleri altında ana metale sıkıca bağlı kalması, servis sıcaklık - larında kaplama malzemesinin ana metale diffuse etmemesi ve servis koşul - ları altında aşınmaması gerekir. Yukarıda adı geçen koşullardan en önemli - si difüzyon ile ilgili olmaktadır. 1000° C'nin üzerinde metallerin çoğu krom içine oldukça çabuk difüze eder. Bununla beraber Altın, Gümüş ve Bakırın krom içindeki solubiliteleri çok azdır ve hatta gümüşün solubilitesi hiç yok - tur. Bu nedenle bu metallerin krom içine nüfus etme hızlarının çok düşük olması gerekir. Altın, gümüş ve bakırın ergime sıcaklıkları dolaylarında da - hi çok iyi bir koruyucu kaplama malzemesi teşkil edebileceği tahmin edil - mektedir.

Adı geçen metallardan bakır en cazip kaplama malzemesi olarak gö - rülmektedir. Çünkü bakır, altın ve gümüşe nazaran çok daha ucuz ve aynı zamanda ergime sıcaklığı daha yüksektir. Kromun bakır tabakasına difüze etmesi bakırın ergime sıcaklığını 1083° C den 1075° C düşürür ki bu önem - senmiyecek kadar azdır. Esasen sistemde bir miktar difüzyon olması kap - lanan malzeme ile kaplama malzemesi arasındaki bağları kuvvetlendireceğinden ısı ve mekanik şoklara karşı koruyucu tabakanın daha dirençli olmasını sağlar, dolayısıyla bu arzu edilir.

Krom, bakır ile korunduğunda ancak 1075° C civarına kadar kullanı - labilir. Bugünkü teknolojik gelişme daha da yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzemeyi gerektirdiğinden, koruyucu tabakanın ergime sıcaklığını, alaşım - lama ile arttırma yolunda gidilmesi de araştırma programına alınmıştır. Bakır-Kobalt, Bakır-Vanadyum, Bakır-Platin ve Bakır-Paladyum gibi bakır alaşımları ile krom kaplandığında, kromun daha da yüksek sıcaklıklarda kullanabilir hale gelebileceği tahmin edilmiştir. Koruyucu bakır ve alaşım - ları hemen ergime sıcaklıkları altında bile mikrojen difüzyonuna karşı etkili bir tabaka teşkil edebilir.

Bakır ve alaşımları kromun kullanıldığı servis sıcaklıklarında kolay - ca oksitlenebileceğinden bunlarında nikel-krom alaşımı gibi diğer bir koro - yucu tabaka ile kaplanması gerekir. Koruyucu tabakanın oksitlenmeye karşı korunması ile ilgili çalışmalar mevcuttur.

Krom metallurjisinin daha çok gelişmeye ihtiyacı vardır. Servis sı - rasında kromun nitratlanarak gevrekleşmesini önleyecek tedbirlerin bulun - ması ve geliştirilmesi motor, gaz türbinleri sanayi gibi büyük yük ve yük - sek sıcaklıklarda çalışan dallarda bu malzeme için yeni kullanma sahaları açacaktır.

Yapılan araştırmanın amacı kromun nitratlanmasını önleyecek koro - yucu tabakanın seçimini sağlamak üzere Krom-Bakır ve Krom-Bakır-Kobalt, Krom-Bakır-Vanadyum, Krom-Bakır-Platin ve Krom-Bakır-Paladyum sis - temlerinde koruyucu tabakanın etkenliğini araştırmak ve en iyi sistemi seç - mektir. Literatür çalışmalarından da anlaşılacağı gibi bu konu üzerinde henüz bir çalışma yoktur. Koruyucu tabakanın etkenliği difüzyon çalışmaları

ile araştırılmıştır. Kinetik çalışma 750° C ila 1100° C arasında sıfır, 3,10, 30 ve 100 saatlik süreler için yapılmış ve adı geçen alaşım seçiminde bakır alaşımlama maddesinin, alaşım ergime sıcaklığını yükseltmesi ön görülmüştür.

1940 senesinde Parke ve Bens 10'in bu yolda yaptığı ilk araştırmalar o devirde saf krom bulunmamasından fazla başarılı olmamıştır. İkinci dünya savaşı başlarında jet uçakları için gaz türbünü motorlarına ihtiyaç olmuş ve bu alanda büyük araştırmalara başlanmıştır. Malzeme yönünden 700° C ila 900° C arasında çalışabilen yüksek sıcaklığa ve oksitlenmeğe karşı dayanıklı metal ve alaşımlar incelenmiştir. Gaz türbün kanatçıkarının maruz kaldığı eksoz gazı içinde sülfür bileşikleri, vanadyum pentoksit ve bu diğer korrosif gazların bulunuşu o zaman için bilinen malzemelerin süratle dejenere olmasına yol açtığından bu etkenlere direnci olan alaşımların araştırılması önem kazanmıştır. Nikel, Kobalt ve demir bazlı yüksek sıcaklık malzemeleri geniş ölçüde gaz türbünlerinde kullanılmışsa da, türbün gazında müsaade edilebilecek sıcaklıklar bu malzemelerin ergime sıcaklığı ile sınırlandırılmıştır. Kromun mekanik özelliklerinin üstünlüğü ve bilhassa oksitlenmeye karşı direncinin yüksek oluşu, 2 nci dünya savaşı sonlarında müstakbel bir gaz türbünü malzemesi olarak dikkatlerin krom üzerinde toplanarak bu dalda yoğun çalışmaların başlatılmasına sebep olmuştur. Örneğin Avustralya'da 1946 senesinde başlayan çalışmalar 11 hızlandırılmıştır. 1950 senesinde

BÖLÜM-II

BUGÜNE KADAR YAPILAN ÇALIŞMALAR

TARİHÇE :

Krom, tarihte ilk defa 1766 yılında J. Glehmann 7 tarafından Kurşunlu krom cevherinden izole edilerek elde edilmiştir. O zamanlar bu metalin yeni bir kimyasal element olduğu bilinmediğinden bu metale Sibirya kızıl kurşunu denilmekteydi. Kromun bir kimyasal element olarak tanımı ancak 1797 yılında L. N. Vaugelin 8 tarafından, ondan biraz sonra da M. H. Klaproth 9 tarafından ispatlanmıştır. Metalik krom elde edildikten sonra bunun gevrek ve o zamanın görüşüne göre ergiyemiyen bir element olması nedeni ile saf kromun tatbikatının hemen hemen hiç olmayacağı kanısı ortaya çıkmıştır. Fakat krom bileşimlerinin çok güzel boya malzemesi olabileceği Vauguelin tarafından gösterilmiştir. Örneğin, cama kromik asidin ilavesi ile çok canlı bir yeşil elde edilmiştir. Bu nedenle Vauguelin ve arkadaşları tarafından Yunanca'da renk anlamına gelen krom adı bu yeni elemente verilmiştir.

Kromun bir alaşım olarak değerlendirilmesi bugünden 30 sene kadar önce başlamıştır. 1940 senesinde Parke ve Bens 10'in bu yolda yaptığı ilk araştırmalar o devirde saf krom bulunmamasından fazla başarılı olmamıştır.

İkinci dünya savaşı başlarında jet uçakları için gaz türbünü motorlarına ihtiyaç olmuş ve bu alanda büyük araştırmalara başlanmıştır. Malzeme yönünden 700° C ila 900° C arasında çalışabilen yüksek sıcaklığa ve oksitlenmeğe karşı dayanıklı metal ve alaşımlar incelenmiştir. Gaz türbün kanatçıkarının maruz kaldığı eksoz gazı içinde sülfür bileşikleri, vanadyum pentoksit ve bu diğer korrosif gazların bulunuşu o zaman için bilinen malzemelerin süratle dejenere olmasına yol açtığından bu etkenlere direnci olan alaşımların araştırılması önem kazanmıştır. Nikel, Kobalt ve demir bazlı yüksek sıcaklık malzemeleri geniş ölçüde gaz türbünlerinde kullanılmışsa da, türbün gazında müsaade edilebilecek sıcaklıklar bu malzemelerin ergime sıcaklığı ile sınırlandırılmıştır.

Kromun mekanik özelliklerinin üstünlüğü ve bilhassa oksitlenmeye karşı direncinin yüksek oluşu, 2 nci dünya savaşı sonlarında müstakbel bir gaz türbünü malzemesi olarak dikkatlerin krom üzerinde toplanarak bu dalda yoğun çalışmaların başlatılmasına sebep olmuştur. Örneğin Avustralya'da 1946 senesinde başlayan çalışmalar 11 hızlandırılmıştır. 1950 senesinde

Iodide prosesi ile saf krom elde edildikten sonra krom alaşımlarında ilk dev adım atılmıştır. Nitrojen atomlarının krom için çok zararlı bir madde olduğu ise yine bu zamanlarda bulunmuştur.¹² Krom üzerindeki çalışmalar bundan sonra azalan bir tempo ile devam etmiş ve kromu alaşımlamak yolu ile nitrojenin tesirini ortadan kaldırmak için çalışmalar yapılmıştır. Krom üzerindeki çalışmaların yavaşlaması, ergime sıcaklıkları kroma nazaran daha yüksek olan niobyum molibden gibi metallerin alaşımlarının daha cazip görünmesi ile başlamıştır. Kromun yüksek sıcaklıklardaki sürünme özelliği, gevrekliği, ergitilmesi ve dökümündeki büyük problemler bu metalin mühendislik tatbikatında kullanılmasını sınırlamıştır. Diğer deyişle Tungsten niobyum, molibden, tantalum gibi refraktör metallerin kroma nazaran çok daha üstün mekanik özelliklerinin bulunması da krom teknolojisini gelişmesini engelleyen bir unsurdur. Son 15 yıl içerisindeki gelişmelerle durum bugün tamamen değişmiştir.

Kromun izabesi, titanyum endüstrisi için geliştirilen metod ile başarı ile yapılabilmektedir. Kromun yüksek sıcaklıkta ekstruzyonu mümkün olup, kromun işlenmesi niobyum ve molibden gibi bazı alaşımlara nisbetle aynı kolaylıkla yapılabilmektedir. Bugün yüksek sıcaklıklarda sürünmeye mukavim krom alaşımları geliştirilmiştir.

Krom teknolojisindeki gelişmeler ile kromun diğer refraktör metallerle oranla yoğunluğunun az oluşu, yüksek elastik modülüne sahip olması, bilhassa oksitlenmeye karşı direncinin çok fazla oluşu gibi faktörler gaz türbünü tatbikatı gibi alanlarda dikkatlerin tekrar krom üzerine toplanmasına yol açmıştır. Fakat her ne kadar kromun en büyük dezavantajı gevrekliği olarak kalmışsa da, Molibden, Tungsten, Niobyum gibi refraktör malzemelerin sünekliğini arttırmak için yapılan çalışmalardan edinilen bilgi ile cisim merkez küp yapılı kromun gevrekliğini azaltmak mümkün olmuştur. Oda sıcaklığında kromun sünekliğini fazla arttırmakla beraber, 200° C - 300° C civarlarında çarpmada süneklik, işletme sıcaklıklarında ise hem çarpma ve hem çekmede süneklik, kromu alaşımlama ile elde edilebilmiştir.

Kromu alaşımlı olarak çekme dayancında dört misli bir artış elde etmek mümkün olmuştur. Çekme dayancını arttıran metallerin en etkilileri tantalum, kolombyum, tungsten, molibden ve rheniumdur. Bu metaller katı eriyik teşekkül ederek malzeme dayancını her ne kadar arttırırsa da, süneklikten-gevrekliği geçiş sıcaklığını da yükseltirler.

Karbit, nitrat ve borid çökelekleri ile malzeme dayancında katı eriyiklemeye nazaran çok daha büyük başarı sağlanabilmiştir. Malzeme dayancı çökelek boyutlarının bir fonksiyonu olduğundan yüksek sıcaklıklarda bu çökeleklerin dengede kalarak zamanla büyümemeleri gerekir.

Krom alaşımlarını yüksek sıcaklıklarda kullanılmasında için yapılan çalışmalar 1959 senesinde Collin¹³ ve arkadaşları tarafından nadir toprak alkali metallerin krom üzerindeki müsbet etkisinin açıklanarak gevrek olmayan Cr, MgO alaşımının elde edilmesinden sonra başarıya ulaşmıştır. Bu gün Amerika, Rusya ve Avustralya tarafındaki 10 nun üzerinde krom alaşımını geliştirilmiştir. Geliştirilen bu alaşımlar nikel alaşımlarına oranla daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilse de süneklikten gevrekliğe geçiş sıcaklığı bu alaşımlarda oldukça yüksek olduğundan bunların kullanılabilirlikleri yine bir derece sınırlı kalmıştır.

Krom ve alaşımları için henüz çözümlenememiş bir problem olarak

karşımızda bulunan ve kromun gaz türbünü gibi yüksek yük ve sıcaklıklarda kullanılmasını kısıtlayan, nitrojen atomlarının çeşitli metodlarla gevrekliği giderilmiş, krom içine difuze ederek metali gevrekleştirmesidir. Servis sırasında nitrojen absorpsiyonu metal yüzeyinde gevrek bir tabaka teşekkül ettirir. Gevrek tabakanın çatlaması ile, yüzeydeki çatlak kolaylıkla krom alaşımı içine işliyerek malzemenin kırılmasına yol açar. Bu problem krom veya alaşımını koruyucu bir tabaka ile kaplamak yolu ile önenebilir.

Ana metali kaplama ile oksitlenmeye karşı koruma metodları, üzerinde çok çalışılmış konular arasındadır.¹⁴⁻¹⁷ Koruyucu malzeme olarak bilhassa seramik sistemler araştırılmış ve oksitlenmeye dirençli, gevrek olmayan, ısı ve mekanik şoklara dayanıklı ve korunan malzemeye difuze etmeyen alaşımlar bulunmaya çalışılmıştır. Oksitlenmeye karşı dirençli alüminat ve silikat seramikleri geliştirilmiş ise de bunlar çok gevrek olduğu, ısı ve mekanik şoklara dayanamadığından fazla değer kazanmamış ve metalik kaplamalar ise daha çok tercih edilmiştir. Metaller daha düşük sıcaklıklarda ergidiğinden ve kaplanan metal ile kolayca difüzyona girdiğinden bunların da dezavantajları bulunmaktadır. Metal sistemlerinden, kıymetli metallerin ergime sıcaklıklarının yüksek oluşu ve aynı zamanda oksitlenmeğe karşı dirençlerinden ötürü, koruyucu malzeme olarak üzerinde bir hayli çalışma yapılmıştır. Örneğin, molibdeni kaplamak için (bilhassa cam endüstrisinde) platin kullanılmıştır.

Nitrojenin Kroma Etkileri :

Krom için bilinen, en zararlı maddelerin başında nitrojen gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen oksit tabakası nitrojenin ana metalle geçmesine engel olmadığından nitrojenin kromu gevrekleştirmesi krom alaşımlarının gelişmesini engellemiştir.

Nitrojenin, krom için zararlı bir madde oluşu nitrat çökeleklerinin yapısı ile izah edilebilir. Metalik krom ile dengede bulunan nitrat Cr₂N bileşimindedir. Fakat yüksek sıcaklıklarda CrN da meydana gelebilir.¹⁹ Nitratlanma nitrojenin Cr₂N içinden malzeme içine doğru geçmesi ile parabolik kanuna uygun bir şekilde olmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak değişen parabolik katsayı Hagel tarafından

$$K_p (N_2) = 2.15 \times 10^{-15} \exp \frac{-33.000 \pm 1600}{RT} (g - cm^{-2})^2 \text{ sec}^{-1}$$

olarak verilmiştir.¹⁹ Nitrojen basıncının bu kat sayıyı etkilediği yapılan çalışmalarda görülmüştür.

Krom nitrat, krom yüzeyine çok sıkı bir şekilde bağlanıp malzeme içine difuze etmektedir. Bu olay bilhassa tane sınırları boyunca gözükmektedir. Genellikle Cr₂N iğne şeklinde olup belli kristolografik düzlemlerde çökelmektedir. Şekilleri itibariyle bunlar yuvarlak ve küresel olan oksit veya karbon çökeleklerine nazaran malzemeyi çok daha fazla gevrekleştirmektedir. Bunun dışında nitrojenin solubitesi ve solubilitenin sıcaklığa bağlı olarak değişimi diğer interstitial dediğimiz ara atomlara nazaran çok daha fazladır. Örneğin nitrojenin krom içinde yüksek sıcaklıklardaki solubilitesi oksijeninkinin 100 katı kadardır. Bu nedenle soğutma sırasında büyük ölçüde nitrat çökelekleri oluşur.

Nitrojenin malzeme sünekliğine olan etkileri birçok yeni çalışmanın konusu olmuştur. 20-23 içinde % 0.1 atomik oranda nitrojen bulunan krom yavaş soğutulduğunda çökelen nitratlar oldukça büyük olduğundan malzemeyi bir miktar gevrekletmektedir. Fakat aynı kromu hızlı soğutma ile daha küçük nitrat çökeltildiğinde malzeme daha fazla gevrekleşmektedir. Şayet ergimiş nitrojenin çok büyük bir hızla soğutma ile katı eriyik içinde kalması sağlanırsa malzemeyi gevrekletmediği görülmüştür. Cairns ve Grant'ın²⁴ saf krom üzerinde yapmış olduğu çalışmalar krom içinde eser miktarda bulunan yabancı atomların dahi malzeme gevrekliği yönünden etkilerinin büyük olduğunu göstermiştir.

Alaşımlama ile nitratlanmayı önlemek, yapılan çalışmaların bir kısmını teşkil etmektedir. % 0.1 atomik oranda yttrium'un kroma ilavesi malzeme sünekliğinde ileri bir adım atılmasını sağlamıştır. Sünekliğin artırılması diğer nadir toprak alkalilerle de elde edilebilmektedir. Nadir toprak alkalilerin ara atomları ve krom oksiti ana metale sıkı bir şekilde bağlanarak, aynı zamanda nitrojen atomlarının bu oksit tabakasından geçmesini zorlaştırması malzeme sünekliğini arttıran sebeplerdir.

Cr-Y-Hf-Th gibi daha kompleks alaşımlar Cr-Y alaşımlarına nazaran nitratlanmaya karşı daha fazla dayanıklıdır. Yttrium, krom'un yüksek sıcaklıklardaki dayanımını bir miktar azalttığı gibi karbürü krom alaşımları için de etkili değildir. Nitekim krom alaşımlarını nitrojene karşı korumak henüz çözümlenememiştir. Nitrojenden oluşan gevrekleşmeyi kromu alaşımlama ile ortadan kaldırılması mümkün görülmediğinden krom ve alaşımlarını koruyucu bir tabaka ile muhafaza etmek en mantıklı yol olarak görülmüştür.

Kaplama ile Ana Metalin Korunması :

Refraktör metalleri kaplama ile korumak birçok araştırmacı için konu olmuştur.²⁵ Buna rağmen henüz verimli bir sistem geliştirilmemiştir. Ve hatta motor verimini azaltmakta beraber modern jet türbinlerinde kaplama ile korunan refraktör malzeme yerine nikel bazlı super alaşımlar özel ve pahalı sistemlerle soğutulmaktadır. Hernekadar modern türbinlerde türbine giren gaz karışım sıcaklığı nikel bazlı alaşımların dayanma sıcaklığından fazla olduğu için bunlar kompresör havasının bir kısmı ile soğutulmakta ise de, bu türbinleri çok daha komplike şekilde sokmakta ve kompresör havasının bir kısmı soğutma için kullanıldığından verimi düşürmektedir.

Kaplama ile ana metali koruma çalışmaları en çok kolombiyum ve tantalum alaşımları üzerinde yapılmıştır. Bu alaşımlarda en önemli sorun yüksek sıcaklıklarda oksitlenme olduğundan koruyucu tabakanın ana metali oksitlenmeye karşı koruması gerekmektedir. Refraktör malzemeler için geliştirilen koruyucu kaplama üç ayrı tabaka halinde, en üstte malzemeyi koruyan oksit tabakası, onun altında oksit tabakasının meydana gelmesini sağlayan tabaka ve en altta ise difüzyon bölgesi olarak adlandırılan ve ana metal ile ikinci tabakanın difüze etmesi ile oluşan tabaka, kaplama sistemini teşkil eder. Difüzyon tabakası ile ana metal arasındaki reaksiyon kaplama ile ana metal arasındaki bağın sağlamlığını tayin ettiği için malzemenin mekanik özelliğini yakinen etkiler. Kaplamada mevcut her üç tabakanın performansı ise malzemenin oksitlenmeye karşı direncini belirler. Kaplama ile

ana metal arasındaki hızlı difüzyon veya bunların ısı ile genişleme kat sayıları arasındaki büyük farklar, kaplama malzemesinin gevrekliği, parçanın ömrünü çok kısaltır. Ana metal ve kaplama malzemesi arasındaki reaksiyonların bilinmesi kaplama sistemlerinin geliştirilmesini sağladığından, bu reaksiyonlar geniş ölçüde araştırılmaktadır. Araştırmanın konusu olan krom ve alaşımlarını korumak üzere incelenecek bakır ve alaşımları, kromu nitratlanmaya karşı koruyacaktır. Bakır ve alaşımları ise yüksek sıcaklıklarda çabuk oksitlendiğinden bunlarında diğer koruyucu bir tabaka ile korunması gerekmektedir.

Oksitlenmeye karşı birçok koruyucu alaşım bugün geliştirilmiş bulunmaktadır. Aluminat ve silikatlar oksitlenmeye karşı kullanılan genel malzemelerdir. Bazı özel tatbikat sahalarında ise Hf-Ta alaşımı kullanılmaktadır. Kullanılan silikatlar MSi_2 ve M_5Si_3 şeklindedir. MSi_2 silikatları genellikle oksitlenmeye karşı çok iyi bir direnç göstermektedir. Yalnız $CsSi_2$ ve WSi_2 buna bir istisna teşkil etmektedir. M_5Si_3 tipindeki ikili silikatlar oksitlenmeye karşı fazla direnç göstermemekle beraber, $(Ti-Cr)_5Si_3$ gibi üçlü silikatla, $(Ti-Cr-Cb)_5Si_3$ gibi dörtlü silikatların oksitlenmeye karşı dirençleri bir hayli büyüktür. Kaplama malzemesi ve ana metal arasındaki reaksiyonlar atom alışverişi şeklinde olduğundan bunlar difüzyon olayıdır. Bu nedenle difüzyon kinetiği kısaca özetlenecektir.

Difüzyon Teorisi :

Difüzyon, atomik hareket ile maddenin nakli olarak tarif edilebilir. Olay için gerekli itici kuvvet kristal kafesi içindeki bölgeler arasındaki mevcut serbest enerji farkından doğmaktadır. Bölgeler arasındaki fark ise bölgelerin bileşimlerinin, sıcaklıklarının, elektrik potansiyelleri gibi özelliklerinin değişik olduğundandır. Araştırmada söz konusu olan difüzyon olayı kompozisyon farkından doğduğundan sadece buna değinilecektir.

Çok kristalli malzemelerde üç tip difüzyon mevcuttur. Kütle içinde, tane sınırları boyunca ve yüzey difüzyonu. Araştırma konusu yönünde kütle içindeki yani hacimsal difüzyon önem taşımaktadır. Hacimsal difüzyonu üç sınıfa ayırmak mümkündür. 1) Ara atomların difüzyonu, 2) Yer değiştirme (Substitutional) ve 3) Öz (Self) difüzyon. Nitrojenin krom içine difüzyonu I nci gruba girmektedir. Araştırmada amaç bu difüzyonu önlemektir. Bunun için ise, içinden nitrojenin geçemeyeceği bir tabaka ile krom kaplanacaktır. Krom ile kaplama malzemesi arasındaki atom alışverişi ise yer değiştirme difüzyonu ile olacaktır.

Difüzyon olayının matematiksel izahı literatürde geniş bir şekilde mevcut²⁷⁻²⁹ olduğundan burada derinliğine inilmeden konuya değinilecektir. Krom ile kaplama malzemesi arasındaki yer değiştirme difüzyonu üç ayrı kemiyetin, a) Krom atomlarının, b) Kaplama malzemesi atomlarının, c) Atomik boşlukların (vacancy) hareketi ile izah edilebilir. Bir elementim belirli bir yöndeki akışı bu üç kemiyetin serbest enerjilerinin mesafe ile değişme miktarlarına bağlıdır.

$$J_i = \sum_{k=1}^3 M_{ik} \left(\frac{d\mu_k}{dx} \right); i = 1, 2, 3,$$

Burada

J_i = difuze eden i'ninci kemiyetin akısı

M_{ik} = (i)'ninci kemiyetin ('K' elementinin birim serbest enerji gradientindeki) mobilitesi

k = k elementi için kimyasal potansiyeldir.

difüzyon ile kristal kafeste bir eksilme olmayacağından belirli bir referans düzlemine göre :

$$\sum_{i=1}^3 J_i = 0$$

olmalıdır.

Bunun dışında $M_{ik} = M_{ki}$ olduğunda gösterilmiştir.

Yukardaki denklemler Gibbs-Duhem bağıntısı ile birleştirildiğinde, a_i , konsantrasyon gradientine bağlı olarak verilebilir.

$$J_1 = -RT \left[\frac{M_{11}}{C_1} - \frac{M_{12}}{C_2} \right] \left[1 - \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \cdot \frac{dc_1}{dx} \right]$$
$$J_2 = -RT \left[\frac{M_{22}}{C_2} - \frac{M_{12}}{C_1} \right] \left[1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \cdot \frac{dc_1}{dx} \right]$$
$$J_3 = -RT \left[\frac{M_{11}}{C_1} - \frac{M_{12}}{C_2} - M_{12} \left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1} \right) \right] \left[1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \right] \frac{dc_1}{dx}$$

Burada :

γ_1 = i kemiyetinin aktivite sabitesi

C_1 = i kemiyetinin atom/birim hacim cinsinden konsantrasyonu

R = Gaz sabitesi

T = Mutlak sıcaklık'tır.

Yukarıdaki bağıntıda atom boşluklarından oluşan kimyasal potansiyel ihmal edilmiştir. Aynı bağıntıların ilk iki denklemindeki $\frac{dc_1}{dx}$ 'in kat sayılarına intrinsik difüzyon sabitesi denilmekte ve D_1 ve D_2 ile gösterilmektedir. İkili alaşımlarda 1 ve 2 nolu elementlerin öz difüzyon kat sayıları, D_1 ve D_2 ye şu bağlantı ile bağlıdır.

$$D_1 = D_1^* \left(1 - \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \right) \quad D_2 = D_2^* \left(1 - \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1} \right)$$

Saf metallerdeki, atomik boşluklar ile bir tek tip atomların hareketi öz difüzyon olur. Bu şartlar altında $D_1 = D_2 = D^*$ olur.

Yer değiştirme difüzyonunda atom boşlukları ihmal edildiğinde yazıla-

$$J_1 = J_2 = -D \left(\frac{dc_1}{dx} \right)$$

bilirki bu da öz difüzyon denklemiyle aynıdır. Burada $J_1 =$ verilen bir kristal düzlemine göre 1 elementinin akısıdır. Bu düzlem molal hacim değişimine ve atom boşluklarının hareketine bağlı olarak difüze eden atomların yönünde yer değiştirebilir. Atomik akıların ifadesi için sabit bir koordinat sistemi seçilecek olursa değişik atomların çeşitli hareket hızlarını kütle hızları ile ifade etmek gerekir. Kütle hızı ise molal hacim ile atom boşlukları akısının çarpımına eşittir. Difüzyon kat sayısı aynı zamanda intrinsik difüzyon kat sayısına $D = D_1 N_1 + D_2 N_2$ bağıntısı ile bağlıdır. Burada N_1 ve N_2 bir ve iki numaralı atomların atom yüzdesidir. Difüzyon kat sayısı konsantrasyonun mesafe ile değişiminden Boltzman-motano analizi ile de bulunabilir. Bir alaşımın belli bir konsantrasyonundaki kütle hızları, difüzyon sırasında ilk ara yüzeyin (referans düzlemi) relatif hareketi ile tesbit edilebilir. Bulunan sabitler D_1 , D_2 ve D konsantrasyona bağlıdır. Difüzyon kat sayısının sıcaklığa bağlı olarak değişimi

$$D = D_{0,1}^* e^{-Q_1/RT} + N_1 \cdot D_{0,2}^* e^{-Q_2/RT} - D_{0,1}^* e^{-Q_1/RT} + 1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln c_1}$$

ifadesine uygun bir şekildedir.

Burada

$D_{0,1}^*$ = 1 numaralı atomun difüzyon hızı

$D_{0,2}^*$ = 2 numaralı atomun difüzyon hızı

Q_1 = 1 numaralı atomun aktivasyon enerjisi

Q_2 = 2 numaralı atomun aktivasyon enerjisi'dir.

Difüzyon sisteminin basit olduğu hallerde yukardaki denklem

$$D^* = D_0^* e^{-Q/RT}$$

şekline dönüşebilir. Aynı bağlantı çok kompleks sistemlerin çözümlenmesinde de bir başlangıç olarak kullanılabilir.

Bir çok metallurjik olay difüzyona bağlıdır. Örneğin difüzyon ve aktivasyon enerjisinin bilinmesi ile refraktör malzemelerin düşük ve yüksek sıcaklıklardaki deformasyon özellikleri, termodinamik denge yapılaraya yaklaşımı (malzemenin stabilitesi), çekirdeklenme, büyüme, fazların ayrışması ve Metallurjik bağların kurulma özellikleri hakkında geniş bilgi edinilebilir. Metallurjik bağların teşekkülü ise araştırma konusu ile yakinen ilişkilidir. Krom ile kromu koruyacak kaplama arasındaki bağın teşekkülünde en büyük pay difüzyona düşer. İki ayrı metal sıkıca birleştirilir ve difüzyona tabi tutulursa metaller arasında değişik fazların meydana getirdiği tabakalar görülür. Bu tabakaların sayısı, ve kompozisyon limitleri faz diyagramından bulunabilir. Belirli bir tavlama sıcaklığında ve belirli bir süredeki difüzyon miktarı ve tabakaların kalınlıklarını atomların difüzyon hızları ile hesaplanabilir. Bu durumda referans bir nokta ile bu noktanın bileşimi bilindiğinde, verilen sıcaklık ve zamanlar için, her noktadaki bileşim, difüzyon ve faz sınırlarındaki bileşimden hesaplanabilir.

MATERYAL VE METOD

A. Giriş

Araştırmanın amacı, kromun, bugünkü ana kullanım sahaları dışında kalan, yüksek sıcaklık ve büyük yükler altında kullanılmasını sağlamak üzere kromu nitratlanmaya karşı koruyacak verimli bir kaplama malzemesinin bulunmasıdır. Krom ve alaşımlarını nitratlanmaya karşı korumak için, bunların bakır ve bakır alaşımları ile kaplanması üzerinde durulmuştur. Koruyucu tabakanın verimliliği difüzyon çalışmaları ile değerlendirilmiştir. Deneyler yüksek sıcaklıklarda yapıldığından atmosfer gazları ile malzemelerin reaksiyonlarını önlemek için gerek kromu kaplama işlemleri ve gerek difüzyon deneyleri koruyucu argon gazı altında yapılmıştır. Argon gazı içinde bulunan, su buharı, oksijen gibi yabancı gazlar özel bir düzen aracılığı ile temizlenerek saf argon elde edilmiştir. Deneylere başlamadan evvel iyi bir difüzyon çifti teşkil etmek üzere temizlenmiş Krom numuneler daldırma tekniği ile bakır veya alaşımları ile temizlenmiş argon atmosferi altında kaplanmış ve sonra 700 ilâ 1100° C sıcaklıklar arasında difüzyona tabi tutulmuştur. Değişik süre ve sıcaklıklarda difüzyon işlemine tabi tutulan parçalarda, difüzyon ara yüzeyine dik kesitler alınarak metalografik muayene için gerekli numuneler hazırlanmıştır. Metalografik muayeneden sonra numuneler, Scaning-Elektron Mikroskopunda, mikro-prop analizi için Fulmer Research Institute'a gönderilmiştir.

Difüzyona tabi tutulan numunelerin diğer bir kısmı, difüzyon bölgesindeki fazların tesbiti için, X-ışınları kırınım tekniği ile incelenmiştir.

B. Deney Metodu

1. Deney Malzemeleri: Deneylerde, 5 mm çapında ve 50 mm uzunluğunda saf krom numuneler kullanılmıştır. Krom numunelerin çok saf olmasına ayriyeten dikkat edildiğinden, krom bir araştırma merkezinden ısmarlanmıştır. Deneylerde kullanılan kromun kimyasal analizi Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2- Krom İçindeki Yabancı Madde Miktarları

Yabancı Madde İsmi	İşareti	Miktarı (ppm)	Yabancı Madde		Miktarı (ppm)
			İsmi	İşareti	
Nitrojen	N	10	Karbon	C	20
Oksijen	O	40	Molibden	Ma	100
Hidrojen	H	0.8	Silis	Si	100

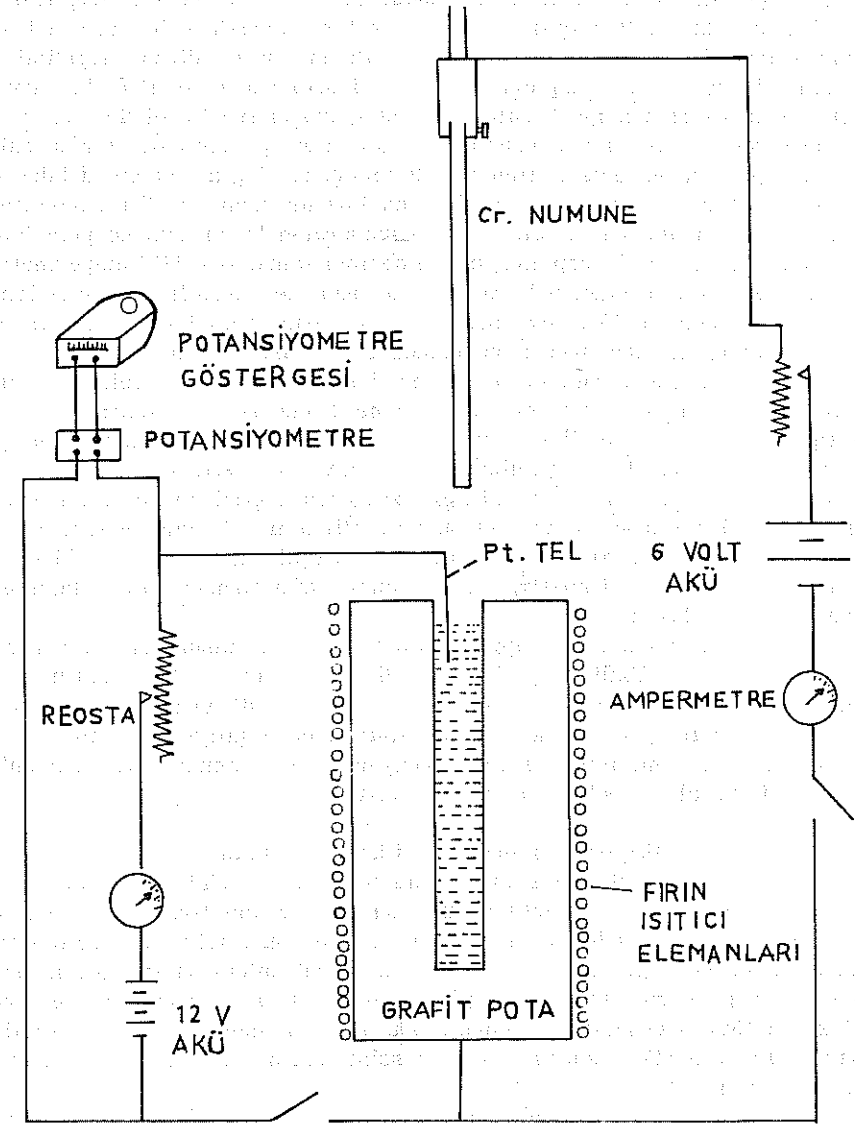
Kromu kaplamada kullanılan bakır ve alaşımları, vakum tekniği ile aynı araştırma merkezince hazırlanmış ve içindeki yabancı atomlar ppm mertebesinde tutulmuştur. Kullanılan alaşımlar tablo 3 de verilmiştir.

Tablo 3- Kaplama Malzemeleri

Alaşım		Miktarı % Atomik
İsmi	İşareti	
Saf Bakır	Cu	100 % Cu
Bakır - Kobalt	Cu - Co	Cu - 5 % Co
Bakır - Platin	Cu - Pt	Cu - 10 % Pt
Bakır - Vanadyum	Cu - V	Cu - 0.8 % V
Bakır - Paladyum	Cu - Pd	Cu - 30 % Pd

2. Difüzyon çiftlerinin teşkili: Difüzyon çalışmalarının yapılabilmesi için önce difüzyon çiftlerinin teşkil edilmesi lazımdır. Bakır ve alaşımları ile (Saf Cu, Cu-Co, Cu-V, Cu-Pd, Cu-Pt) krom arasındaki difüzyon çifti, kromun bakır veya adı geçen alaşımlarla kaplanması ile gerçekleştirilmiştir. En uygun kaplama koşullarının geliştirilmesi için çeşitli metodlar denenmiştir. Elektroliz yolu ile kaplama iyi sonuç vermemiştir, zaten bu metod ile ancak saf bakır kaplanabildiğinden bu metoddan vaz geçilmiştir. Kaplama malzemesi içine açılan deliklere pres ile krom sokularak teşkil edilen difüzyon çiftleride başarılı olmayınca daldırma tekniği denenmiş ve kaplama için en uygun metodun bu olabileceği görülmüştür. Kaplamada kullanılacak malzeme, ince uzun grafit potada ergitilmiş ve sonra krom çubuk, ergimiş kaplama malzemesine daldırılıp geri çıkartılmıştır. Kaplanan tabakanın muntazamlığının daldırma süresi ve ergimiş metalin sıcaklığına bağlı olduğu görülmüştür. Ergime sıcaklığının çok üzerindeki daldırılmalarda kaplama bozuk çıkmıştır. Nitekim krom numune, ergimiş metalden çıkartıldığında, hemen katılaşma olmadığından ergimiş metal krom üzerinden akıp gitmektedir. Bakır ergir ergimez, krom çubuğu ombeser saniye müddet ile iki defa sıvı metal içine daldırılıp çıkartılması en iyi neticeyi vermiştir. Kromun nitratlanması ve kaplama malzemesinin oksitlenerek bozulmaması için kaplama işlemi argon atmosferi altında çalışan tüp fırınlarda yapılmıştır. Homojen bir kaplama için, ergimenin tesbiti basit bir elektrik devre aracılığı ile yapılmıştır. Ergimeyi tesbit için kullanılan devre şematik olarak şekil 1'de verilmiştir.

Grfit potalar, karbon elektrotlardan kesilerek, tornada, potanın dış çapı 20 mm. iç çapı 7 mm. ve yüksekliği 60 mm. olmak üzere hazırlanmıştır. Pota içine, çapı 6 mm. ve uzunluğu 50 mm. olan kaplama malzemesi



ŞEKİL 1. FIRIN VE ELEKTRİK KONTROL DEVRELERİ

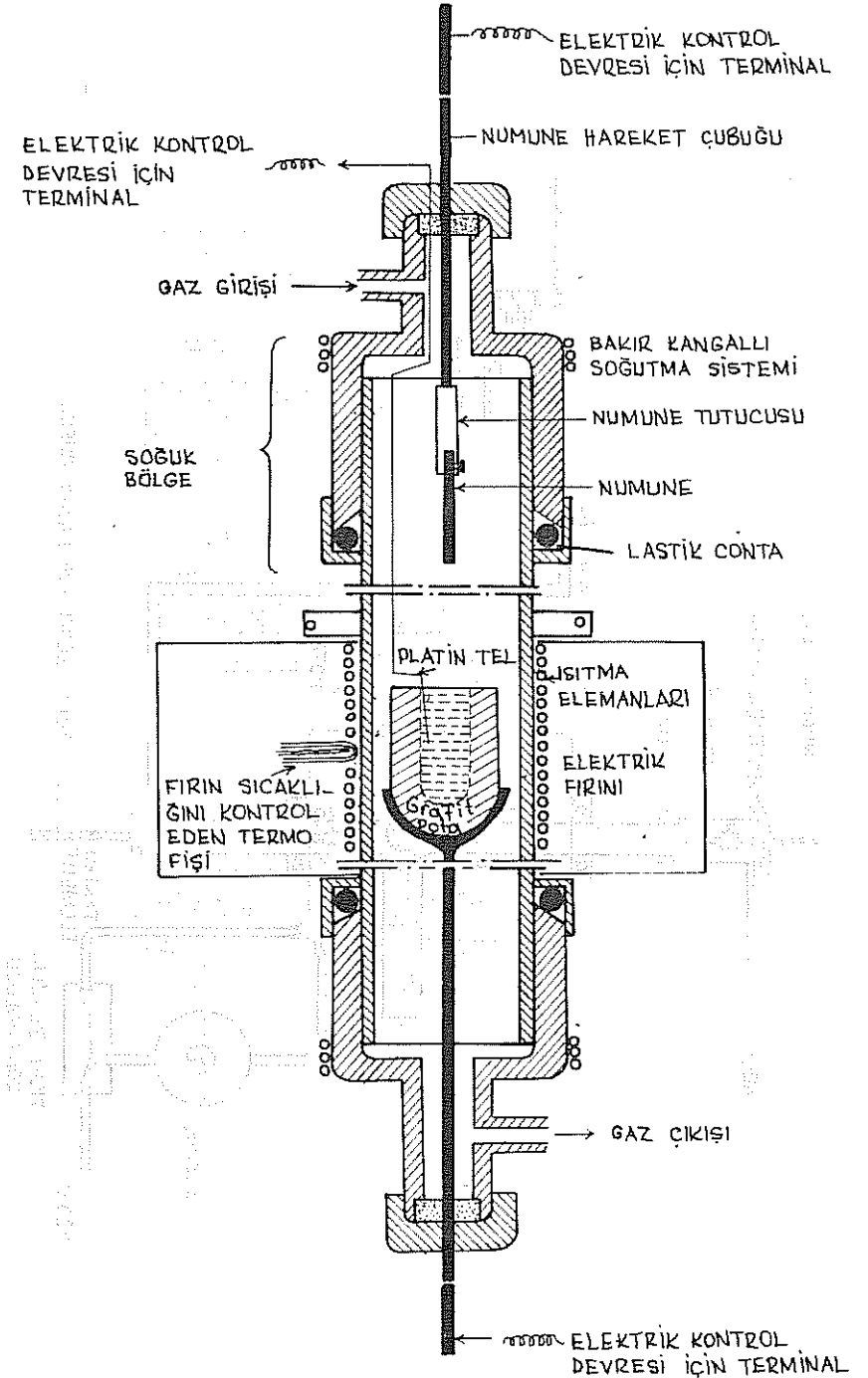
konmuş ve potaya metal ile temas edecek şekilde bir platin tel daldırılmıştır. Potanın altına ise kurulan elektrik devresinin ikinci terminali bağlanarak, devreye seri halde birer adet reosta, ampermetre elektrik düğmesi ve 12 voltluk bir akü bağlanmıştır. Devreye 1 k Ω mertebesinde bir reosta konduğundan devreden geçen akım, kaplama malzemesindeki direnç değişimi ile etkilenmemiştir. Böylece kaplama malzemesi üzerindeki voltaj farkı, devreye AB terminalleri arasına konulan bir potansiyometre ile ölçülerek, malzemenin direnç değişimi bulunmuştur. Deneylerde, potansiyometre ibresindeki ani sapma bu nedenle ergimeyi belirlemiştir. Ergime yarım dakika gibi kısa bir zaman içinde tamamlandığından ibrenin sapmayı göstermesinden hemen sonra, fırının soğuk bölgesinde bulundurulmuş krom numune pota içine daldırılmıştır. Krom ile kaplama malzemesinin temasını "C" ampermetresi göstermektedir. Temastan hemen sonra, numune, sıratlice potanın içine tamamen sokulmuş ve 15 saniye bekletildikten sonra aynı işlem bir defa daha tekrarlanmıştır. Kaplanan krom numune, bilahare fırının soğuk bölgesine çekilmiş ve fırın soğutulduktan sonra numune çıkarılmıştır. Kaplama işlemleri için kullanılan tüp fırın şekil 2 de şematik olarak verilmiştir. Fırının sıcaklığı şekil 3 de gösterilen devre aracılığı ile kontrol edilmiştir. Deneyler argon atmosferi altında yapıldığından, argonu saflaştırmak üzere, gaz önce 350° C de aktif bakır katalizörler üzerinden geçirilerek oksijeninden arıtılmıştır. Gaz içinde bulunan su buharı, silikajel kolonlar ile sıvı nitrojen içinden geçirilerek argondan ayrılmıştır. Uygulanan metod ile oldukça saf argon gazı temin edilmiştir. Argon gazını saflaştırmak için kullanılan sistem şematik olarak şekil 4 de verilmiştir.

Yukarıda izahı yapılan metod ile krom numuneler saf bakır, bakır % 5 (atomik) kobalt, bakır - % 10 Platin, Bakır - % 30 Paladyum, Bakır - % 0.8-Vanadyum alaşımları ile kaplanarak difüzyon çalışmaları için hazır hale getirilmiştir. Kaplama tabakasının muntazamlığı aynı zamanda krom çubukların temizliğine de bağlı olduğundan her numune önce mekanik ve sonra kimyasal metodlarla temizlenmiştir.

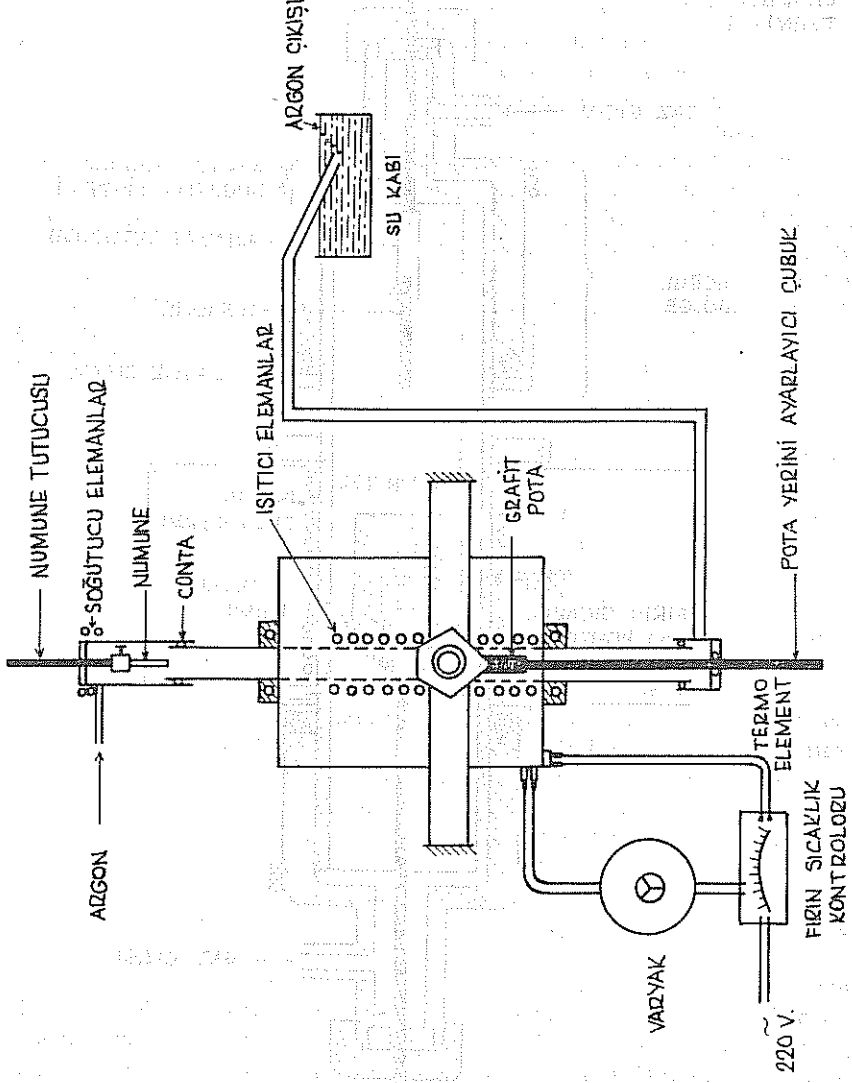
3. Difüzyon çalışmaları: Difüzyon, kaplama malzemesinin performansını ve dolayısıyla korunan ana metalin özelliklerini tayin edici nitelikte olduğu için üzerinde titizlikle durulmasını gerektirmiştir. Difüzyonun tayini için deneysel verilerin toplanmasında büyük hassasiyet gösterilmiştir. Difüzyonun birçok değişkenlere bağlı olması büyük miktarda numunenin denenmesini icap ettirmektedir. En iyi neticeye ulaşmak için bu değişkenlerin bir kısmı difüzyon esnasında mümkün olduğu kadar sabit tutulmağa çalışılmıştır. Difüzyona etki eden unsurlar ve sabit tutulmağa çalışılan kemiyetler aşağıda belirtilmiştir.

a. Gerek koruyucu metal ve gerek korunacak krom'un içinde bulunan yabancı maddeler: Malzeme içindeki yabancı ara atomlar veya yer değiştirme ile bulunan yabancı atomlar difüzyonu büyük ölçüde değiştirdiğinden mümkün olduğu kadar saf metal ve alaşımlar kullanılmaya çalışılmıştır. CENTO kanalı ile İngiltere'de Fulmer Research Institute'den "Ultra high purity level" olarak sınıflandırılan ultra saf krom çubuklar getirilmiştir. Kullanılan bakır oksijeninden arınmış saf bakırdır, alaşımlar ise vakum tekniği ile ultra saf malzemelerden hazırlanmıştır.

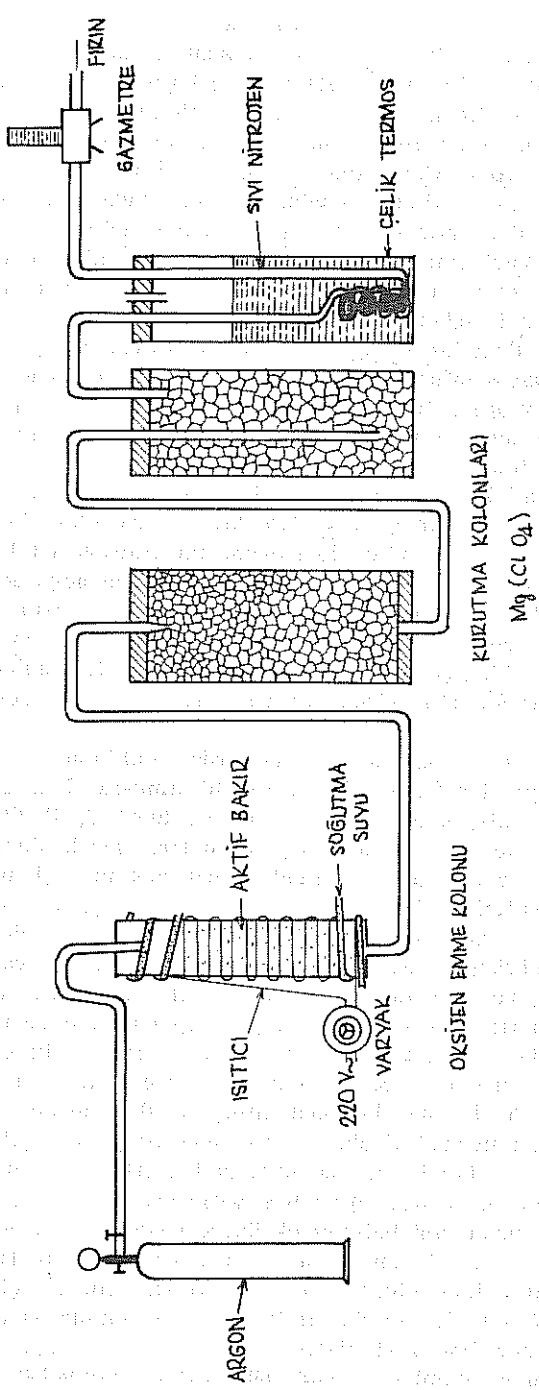
b. Difüzyonu etkileyen ikinci unsur tane büyüklüğüdür.



ŞEKİL 2 TÜP FIRIN



ŞEKİL 3. FİZİN



ŞEKİL 4. ARGON GAZI TEMİZLEME SİSTEMİ

Krom tane boyutlarının etkisini ortadan kaldırmak için bütün krom numuneler argon atmosferi altında 1100° C derecede iki saat tavlanaarak fırında soğutulmuştur. Her ne kadar bütün numunelerin tane boyutlarının ölçümü yapılarak bunlar mukayese edilmemişse de, aynı ısıl işlemlerden sonra aynı şartlar altında hazırlanan numunelerin tane boyutlarının sabit olması gerekir. Tavlama sıcaklığının 1100° C seçilmesinin nedeni, en yüksek difüzyon çalışmalarının bu sıcaklıkta yapılması planlanmış olmasındandır. Zira koruyucu alaşımlar bu sıcaklığın üstünde sıvı hale dönüşmektedir.

c. Malzeme hazırlanması sırasında malzeme içinde kalan elastik gerilmelerin difüzyon artırıcı etkileri de 1100° C tavlama da ortadan kaldırıldığı için bu değişken sabit duruma getirilmiştir.

d. Hazırlanan difüzyon çiftlerinde ara yüzeyin ilk durumu (geometrisi, kimyasa) difüzyonu geniş ölçüde etkileyeceğinden bu hususa çok dikkat sarfedilmiştir. Bütün kaplama işlemlerinde aynı tip numune kullanılmış numunelerin hepsi istisnasız önce 500 numara su zımparası ile mekanik olarak parlatıldıktan sonra alkol ile yıkanarak önce iki dakika su landırılmış hidroklorik asitle temizlenmiştir. Numuneler alkol ile tekrar yıkanıp aseton içinde ultrasonik olarak temizlendikten sonra alkol ile çalkalanarak kurutulmuş ve temiz bir cımbız ile numune tutturucusuna takılmıştır. Bütün bu işlemlerden amaç ilk ara yüzeyin numuneden numuneye değişmemesini ve başlangıçta iyi bir ara yüzeyin varlığını sağlamak olmuştur.

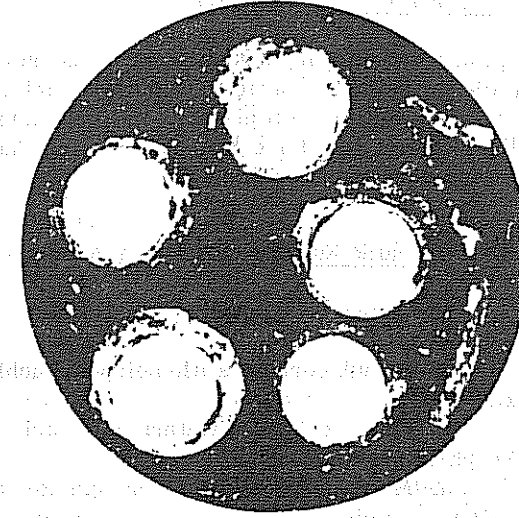
e. Difüzyon sıcaklığa bağlıdır. Deneş süresince sıcaklıklarda meydana gelecek değişimler, neticeleri olumsuz bir şekilde etkileyeceğinden sıcaklık kontrollerinin büyük bir hassasiyet ile gerçekleştirilmesine dikkat edilmiştir.

Deneyler yatay konumlu tüp fırınlarda yapıldığından, tüpün uçlarına birer adaptör koymakla fırınlarda, kontrollü atmosfer kullanmak mümkün olmuştur. Difüzyon çalışmaları 750° C, 900° C, 1000° C, 1100° C derecelerde ve 0, 3, 10, 30 ve 100 saat olarak yapılmıştır. Her kaplama malzemesi için 20 adet difüzyon işlemi yapıldığından, 100 adet ısıl işlem difüzyon çalışması için gerçekleştirilmiştir.

Deneş süresince difüzyon verilerini etkileyen faktörlerin bilinçli kontrolünden sonra, difüzyon kat sayısı ve aktivasyon enerji hesaplarının yapılabilmesi için bakır ve kromun mesafeye bağlı olarak dağılımlarının tesbiti çalışmaları yapılmıştır. En hassas neticeyi vermesi bakımından krom ve bakır dağılımları mikro-prob analizleri ile yapılmıştır. Analizler için numunelerde difüzyon ara yüzeyine dik kesitler alınmıştır. Bunlardan beş adet aynı sıcaklıkta fakat 0, 3, 10, 30, 100 saat difüzyon işlemine tabi tutulan numuneler saat yelkovanının aksı yönünde bir çember meydana getirecek şekilde dizilerek bakalite gömülmüştür. Numuneleri işaretlemek üzere saf bakırdan, ok şeklinde bükülen bir tel, okun başı sıfır saati gösterecek şekilde numunelerin ısıl işlem sürelerini belirlemek üzere bakalite numunelerde gömülmüştür. Bakalitleme için 25 mm çapındaki bakalitleme kalıbı kullanılmış ve hazırlanan numune dizisinin mikro-prob cihazına sığabilmesi için maksimum bakalit kalınlığı 7 mm ile sınırlandırılmıştır. Bu şekilde bakalitlenen numunelerin resmi, resim 1'de verilmiştir.

Bakalitleme işleminden sonra numuneler metalografik muayene için parlatılmış ve NH_3 , HCl ve Glycerol karışımı ile dağlanmışır.

Metalografik muayeneleri tamamlanan numuneler mikro-prob



Resim 1- Bakalite gömülen numunelerin genel görünümü.

analizleri için İngiltere'ye (Fulmer Research Institute) gönderilmiştir. Analizler Cambridge S4-10 Scanning Electron mikroskobuna bağlı dispersiv analiz cihazında yapılmıştır.

C. Deneş Araçları

1. Fırınlar :

a. Difüzyon çiftlerinin teşkili için kullanılan tüp fırın O. D. T. Ü. nde yapılmış ve geliştirilmiştir. Düşey ve yatay konumlarda çalışabilir şekilde imal edilen fırın elektrik ile çalışmakta ve en çok 1300° C kadar ısınabilmektedir. Fırının sıcaklık kontrolü fırın elektrik devresine konulan Varyak ile $\pm 5^\circ \text{C}$ hassasiyet ile sağlanmıştır. Fırın sıcaklığı ise Platin- % 13 Platin-Rhodium termo çiftleri yardımı ile potansiyometrede takip edilmiştir. Fırın 220 voltta 2 Kw/St'lik güce sahiptir. Sistem Vakuma bağlanabildiği gibi herhangi bir koruyucu gaz altında da çalışabilecek şekildedir. Fırın içindeki pota tutucusu, aynı zamanda potayı fırının sıcak bölgesine gelecek şekilde ayarlanmasını sağlayan bir düzene sahiptir. Fırının en üst bölgesine ısıtıcı elemanlar konmuş ve bu bölge aynı zamanda su ile soğutulmuş olarak fırında numunenin muhafaza edilebileceği soğuk bir bölge temin etmiştir.

b. Difüzyon çalışmaları için en çok 1300° C sıcaklığa kadar çıkabilen yatay konumlu ve elektrik ile çalışan Lindberg tüp fırını kullanılmıştır. Fırın otomatik kontrollü olup sıcaklık $\pm 1^\circ \text{C}$ hassasiyet ile sağlanabilmektedir. Fırını argon atmosferi altında kullanabilmek için fırın ile argon gazı tüpü ve gaz temizleme sistemleri birbirlerine plastik hortumlarla bağlanmıştır. Yalnız plastik hortumların fırına montesi için tüp fırına bir takım adaptör yaptırılmıştır.

2. Kontrol Devresi Araçları :

Ergimeyi ve ergimiş metal ile krom numunenin temaslarını haber verici devrelerde kullanılan araçlar, standart elektrik malzemeleri - dir. Devrelerde 12 ve 6 voltluk EAS aküleri, milivolt ampermetreleri 1 k lik reostalar kullanılmıştır. (Şekil 1 e bak) Kontrol için kullanılan potansi - yometreler Leeds and Northrup imalidir.

3. Metalografik Numune Hazırlama Araçları :

- a. Numuneleri kesmek için Buchler 10-1010 kesme ma - kinası,
- b. Numuneleri bakaltilemelerde Buchler It, Evanston bakaltileme cihazı,
- c. Kaba ve ince parlatma için Buchler It Evanston şir - ketinin zımpara ve parlatma cihazları,
- d. Mikroskobik muayeneler için Reichert metal mik - roskobu kullanılmıştır.

4. X- Işınları Analiz Aracı :

Difüzyon bölgesinde oluşan fazların tesbiti için Philips X- ışınları Difraktometresi kullanılmıştır. 100 kVA'lık cihaz tam teşekküllü bir X- ışınları difraktometresidir. Fotoğraf veya bir elektronik kayıt edici üze - rine kayıt yapabilecek özelliktedir.

5. Mikro-Prob Analiz Cihazı :

Analizlerde Cambridge S4-10 Scanning Electron mikroskobuna bağlı dispersiv analizör kullanılmıştır. Cihaz küçük çaplı bir elektron de - metini numunenin arzu edilen bölgesi üzerinde toplayarak (3-6 mikron küplük bir hacim) bu bölgeden X- ışınları radyasyonu sağlamaktadır. Radyasyonun bir kısmının dalga boyu ve şiddetini ölçmekle, kantitatif ve kalitatif kimya - sal bileşim tesbit edilmiştir. Cihazda, en az bulunan maddenin miktarını bu maddenin toplam miktarının % 1-5'i oranındaki bir hassasiyet ile tespit et - mek mümkün olmuştur.

Bulgular :

Projenin amacı, kromu bir kaplama malzemesi ile kaplayarak yüksek sıcaklıklarda kullanma olanaklarının araştırılması olduğundan bu iş için en uygun görülen metal ve alaşımlarından beş tanesi seçilerek bunların etkenli - ği araştırılmıştır.

Konu ile ilgili, yüksek sıcaklıklarda karşılaşılabilecek problemlerin başında difüzyon olayının yer aldığı daha önce belirtilmişti. Bu nedenle ko - ruyucu metallerin krom içindeki difüzyon hızları 750° C ile 1100° C sıcaklık - lar arasında araştırılmıştır, difüzyona tabi tutulan bütün numunelerde meto - lografik, mikro-prob ve x- ışınları analizleri yapılmıştır.

A. Metalografik Bulgular :

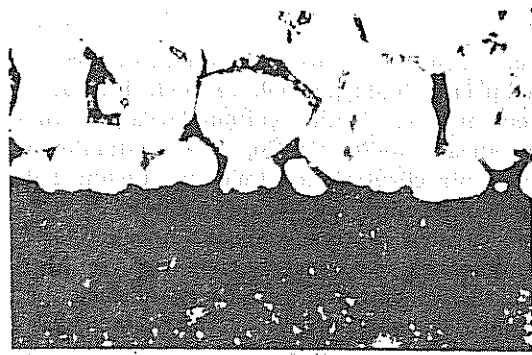
Metalografik çalışmanın ana nedeni, ara yüzeyde, atomik ölçülerde bir bağ ile yeni bir fazın teşkil edip etmediğini görmek ve böyle bir faz mevcut ise yapısı hakkında bilgi edinmektir. Yapılan çalışmalarda ara yü - zeyde yeni bir faz görülmemiştir. Ancak Cu-Pt, Cu-Co, Cu-V sistemlerin - de krom tane sınırları boyunca kesif bir çökeltme görülmüştür. Resim 2 de bu tip tane sınırı dejenerasyonu görülmektedir. Saf bakır ve Cu-Pd kapla - malarda tane sınırlarında böyle bir duruma rastlanmamıştır. Ancak 1100° C de tavllanmış saf bakır ile korunan krom numunelerde bakırın yer yer ergi - yerek krom numunenin üzerinden aktığı ve katı-sıvı reaksiyonu sonucu bir miktar kromun sıvı bakır içinde çözüldüğü görülmüştür. Numunenin tekrar soğutulması esnasında, bu krom atomları bakır içinde tekrar çökeltmekle da - ğılmıştır. Adı geçen çökeltme Resim 3'de izlenebilmektedir. Cu-Pd siste - minde, yukarıda belirtilen her iki olaya 1100° C ye kadar olan ısıl işlem - lerde rastlanmamıştır.

Metalografik çalışmalarda, krom ile kaplama malzemesi arasında bir bağın mevcudiyeti görülmediği hallerde numune atılmış ve deney tekrarlan - mıştır. Metalografik analizlerin sonuçları Tablo 4'de özetlenmiştir. Bu tab - la üzerinde tane sınırı dejenerasyonuna yol açan deneyler () içine alın - mıştır. Katı-sıvı reaksiyonu sonucunda kromun sıvı içinde çözülmesine yol açan deneyler ise () içine alınmıştır.

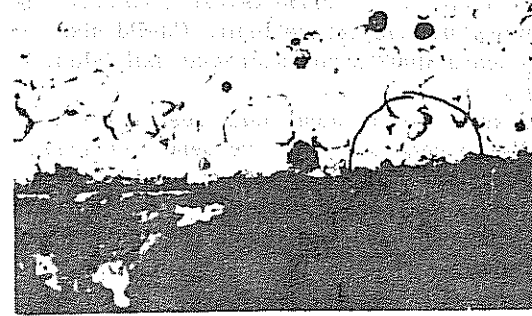
B. Mikro-prob Analizleri :

Difüzyon bölgesindeki atom dağılımını tesbit ve buradan, difüzyon kat sayısı ile aktivasyon enerjilerinin hesaplanabilmesi için bakır ve bakır-pa - ladyum alaşımı ile kaplanan numunelerde mikro-prob analizleri yapılmıştır. Kullanılan diğer alaşım malzemeleri ile tane sınırı dejenerasyonu görüldü - ğünden, bunların koruyucu özelliklerinin olmayacağı nedeni ile Cu-Co, Cu-V, Cu-Pt sistemlerinde mikro-prob analizleri yapılmamıştır. Yapılan analizle - rin hepsinden difüzyon bölgesindeki krom ve bakır dağılımları her ısıl işlem için ayrı ayrı tesbit edilmiştir. Lüzumu halinde ayrı ısıl işleme tabi tutu - lan numunelerde deney tekrar edilmiştir. Analiz sonuçları, Stereo-Scan'e bağlı, "energy dispersi - ve analizör"ün sinyallerinin elektronik bir kayıt ediciye tesbiti ile alınmıştır. Bu şekilde elde edilen eğrilerde düşey yüksek - lik (duruma göre) aranan bakır veya kromun miktarını, yatay uzaklık ise numune üzerinde ve difüzyon bölgesine karşı gelen uzaklığı göstermektedir. Mikro-prob analizleri Tablo 5'de özetlenmiştir.

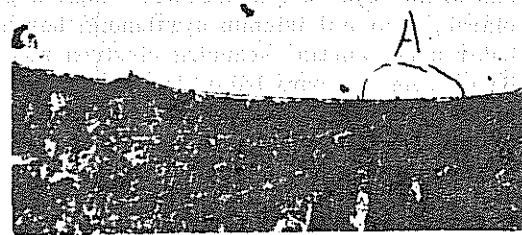
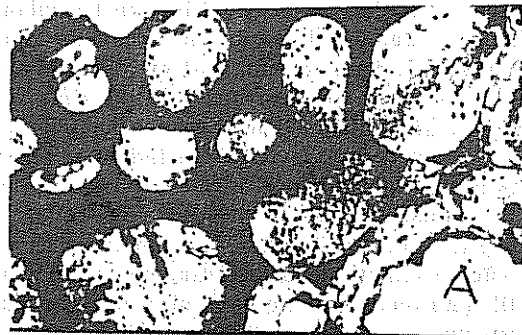
Elektronik kayıt edici grafikleri üzerindeki dik ve yatay uzaklıklar - dan krom veya bakırın mesafeye bağlı dağılımları hesaplanmıştır. Genel olarak, aynı ısıl işlemin uygulandığı her numunede, önce krom ve sonra bakır arandığından, scanning elektron mikroskobu eğrilerinden yararlanarak önce krom ve sonra bakır dağılımları tesbit edilmiş, bilahare her iki eğri birleştirilmiştir. Birleştirme işleminde her iki eğrinin ortak noktası olarak belirli konsantrasyonlar orijin olarak alınmıştır. Örneğin % A oranında bakır ihtiva eden nokta ile % (100-A) oranında krom ihtiva eden yerlerin aynı olması gerektiğinden her iki eğri (eğrilere göre seçilen uygun konsant - rasyonlarda) seçilen bu referans noktaya göre birleştirilmiştir. Difüzyon



Resim 2- Tane Sınırı
Dejenerasyonu



Resim 3- Bakır İçine Gömülen
Krom Çökelekleri



Tablo 4- Metallografik Analiz Neticeleri

Alaşım	Erime Sıcaklığı	Isıl İşlem Sıcaklığı ° C	Isıl İşlem Sırası (Saat)			
			3	10	30	100
10 % Pt	1100	900	3	10	30	100
		1000	3	10	30	100
		1100	3	10	30	100
30 % Pd	1100	900	3	10	30	100
		1000	3	10	30	100
		1100	3	10	30	100
0.8 % V	1120	750	3	10	30	100
		900	3	10	30	100
		1000	3	10	30	100
5 % Ca	1100	1100	3	10	30	100
		900	3	10	30	100
		1000	3	10	30	100
Cu	1083	750	3	10	30	100
		900	3	10	30	100
		1000	3	10	30	100
		1100	(3)	(10)	(30)	(100)

□ Tane Sınırı Dejenerasyonu Olan Numuneler

() Katı Sıvı Reaksiyonu Gösteren Numuneler

Tablo 5- Scanning Elektron Mikroskopundan Elde Edilen Eğriler Mikro Prob Analizleri

Eğri No :	Alaşım	Sıcaklık °C	Zaman Saat	Aranan Metal	Cihaz Hassasiyeti	İz Uzunluğu	Cihaz Frekansı
1	Cu	X	0	Cr	1	a	3
2	Cu	X	0	Cr	3.3	a	10
3	Cu	X	0	Cr	3.3	a	10
4	Cu	X	0	Cu	3.3	a	10
5	Cu	X	0	Cu			10
6	Cu	750	3	Cr	1	a	3
7	Cu	750	3	Cr	3.3	a	3
8	Cu	750	10	Cr	1	a	3
9	Cu	750	30	Cr	1	a	3
10	Cu	750	100	Cr	1	a	3
11	Cu	750	0	Cr	1	a	3
12	Cu	750	3	Cu	1	a, b	10
13	Cu	750	3	Cu	3.3	a	3
14	Cu	750	10	Cu	1	a, b	10
15	Cu	750	30	Cu	1	a	10
16	Cu	750	30	Cu	3.3	b	3
17	Cu	750	30	Cu	3.3	b	3
18	Cu	750	100	Cu	1	a	3
18 A	Cu	750	100	Cu	1	b	3
19	Cu	750	0	Cu	1	a	10
20	Cu	900	10	Cu	1	a	3
21	Cu	900	30	Cu	1	a	3
22	Cu	900	100	Cu	1	a	3
23	Cu	900	3	Cu	1	a	3
24	Cu	900	10	Cr	1	a	3
25	Cu	900	30	Cr	1	a	3
26	Cu	900	100	Cr	1	a	3
27	Cu	900	3	Cr	1	a	3
28	Cu	900	3	Cr	1	a	3
29	Cu	1000	10	Cu	1.0	a	10
30	Cu	1000	10	Cu	1.0	c	10
31	Cu	1000	30	Cu	3.3	a	3
32	Cu	1000	30	Cu	3.3	c	3
33	Cu	1000	100	Cu	3.3	a	3
34	Cu	1000	100	Cu	3.3	c	3
35	Cu	1000	3	Cu	3.3	a	3
36	Cu	1000	3	Cu	3.3	c	3
37	Cu	1000	10	Cr	3.3	a	3
38	Cu	1000	10	Cr	3.3	c	3
39	Cu	1000	30	Cr	3.3	a	3
40	Cu	1000	30	Cr	3.3	c	3
41	Cu	1000	100	Cr	3.3	a	3
42	Cu	1000	100	Cr	1.0	c	3
43	Cu	1000	100	Cr	3.3	c	3
44	Cu	1000	3	Cr	3.3	a	3
45	Cu	1000	3	Cr	3.3	c	3
46	Cu	1000	3	Cr	3.3	b	3
47	Cu	1100	3	Cu	3.3	a	3
48	Cu	1100	3	Cu	1.0	a	3
48 A	Cu	1100	3	Cu	3.3	c	3
49	Cu	1100	10	Cu	3.3	a	3
50	Cu	1100	10	Cu	3.3	c	3
51	Cu	1100	100	Cu	3.3	a	3
152	Cu	1100	100	Cu	3.3	c	3
E.53	Cu	1100	3	Cu	3.3	a	3

Tablo 5- Devamı

Eğri N O :	Alaşım	Sıcaklık °C	Zaman Saat	Aranan Metal	Cihaz Hassasiyeti	İz Uzunluğu	Cihaz Frekansı
E54	Cu	1100	3	Cu	3.3	c	3
55	Cu	1100	30	Cu	3.3	a	3
56	Cu	1100	30	Cu	3.3	c	3
57	Cu	1100	100	Cu	3.3	a	3
58	Cu	1100	3	Cr	3.3	a	3
59	Cu	1100	3	Cr	3.3	c	3
60	Cu	1100	10	Cr	3.3	a	3
61	Cu	1100	10	Cr	3.3	c	3
62	Cu	1100	30	Cr	3.3	a	3
63	Cu	1100	30	Cr	3.3	c	3
64	Cu	1100	30	Cr	3.3	a	3
65	Pure Copper	-	-	Cu	1	a	1
66	Pure Chromium	-	-	Cr	1/3.3	a	3
67	Cu 30 Pd	900	3	Cr	1	a	3
68	"	900	3	Cr	1	b	3
69	"	900	3	Cr	1	a	3
70	"	900	10	Cr	1	a	3-0.3
71	"	900	10	Cr	1	b	3
72	"	900	10	Cr	1	d	3
73	"	900	30	Cr	1	a	3
74	"	900	30	Cr	1	b	3
75	"	900	30	Cr	1	d	3
76	"	900	100	Cr	1	a	3
77	"	900	100	Cr	1	d	3
78	"	900	100	Cr	1	b	3
78 A	Pure Copper	-	-	Cu	3.3	a	0.3
79	Pure Copper	-	-	Cu	3.3	a	3
80	Cu 30 Pd Arrow	900	3	Cu	3.3	a	1
81	"	900	3	Cu	1	a	1
82	"	900	3	Cu	1	b	1
83	"	900	3	Cu	1	a	0.3
84	"	900	10	Cu	1	a	1
85	"	900	10	Cu	1	b	1
86	"	900	30	Cu	1	a	1
87	"	900	30	Cu	1	b	1
88	"	900	100	Cu	1	a	1
89	"	900	100	Cu	1	d	1
90	"	900	100	Cu	1	b	1
91	"	1000	3	Cu	1	a	1
92	"	1000	3	Cu	3.3	a	1
93	"	1000	3	Cu	1	b	1
94	"	1000	10	Cu	1	a	1
95	Pure Copper	-	-	Cu	1-3.3	a	1
96	Cu 30 Pd	1000	10	Cu	1	a	1
97	"	1000	10	Cu	1	b	1
98	"	1000	30	Cu	1	a	1
99	"	1000	30	Cu	1	b	1
100	"	1000	100	Cu	1	b	1

Tablo 5- Devamı

Eğri No :	Alaşım	Sıcaklık °C	Zaman Saat	Aranan Metal	Cihaz Hassasiyeti	İz Uzunluğu	Cihaz Frekansı
101	Pure Chromium	-	-	Cr	1	a	1
102	Cu 30 Pd	1000	3	Cr	1	a	1
103	"	1000	3	Cr	1	b	1
104	"	1000	10	Cr	1	a	1
105	"	1000	10	Cr	1	b	1
106	"	1000	10	Cr	3.3	b	0.1
107	"	1000	30	Cr	1	a	1
108	"	1000	30	Cr	1	b	1
109	"	1000	30	Cr	3.3	b	0.1/1
110	"	1000	30	Cr	3.3/1	b	1
111	"	1100	3	Cu	1	a	10
112	"	1100	3	Cu	1	b	10
113	"	1100	3	Cu	.33	b	10
114	"	1100	10	Cu	.33	a	10
115	"	1100	10	Cu	.33	b	10
116	"	1100	10	Cr	.33	a	10
117	"	1100	10	Cr	.33	b	10
118	"	1100	10	Cr	1	b	10
119	"	1100	10	Cr	1	a	10
120	"	1100	3	Cr	.33	a	10
121	"	1100	3	Cr	.33	b	10/1
122	"	1100	3	Cr	.33	a	10
123	"	1100	3	Cr	.33	b	10
124	"	1100	3	Cr	1	a	10
125	"	1100	3	Cr	1	b	10/3

NOT: a = 278 um - Büyütme miktarı x 500 Elektron demetinin açısı = 45°

$$a = \frac{\sqrt{2} \times 10.8}{550} = .0278 \text{ cm}$$

b = 694 um - Büyütme miktarı x 220 Elektron demetinin açısı = 45°

$$b = \frac{\sqrt{2} \times 10.8}{220} = .0694 \text{ cm}$$

c = 139 um - Büyütme miktarı x 1100 Elektron demetinin açısı = 45°

$$c = \frac{\sqrt{2} \times 10.8}{1100} = .0139 \text{ cm}$$

bölgesindeki bakır ve krom dağılım eğrileri yukarıda belirtilen metod ile çizildikten sonra grafik metod ile bunların MOTANO düzlemleri bulunmuştur. Dağılım eğrilerinin çiziminde, birden fazla numune kullanılıp deneyler bir - kaç kez tekrar edildiğinden, her deney için değişik bir işaret kullanılmış ve her işaret numaralanmıştır. Noktalara ait deneyler mikro-prob sonuçlarını veren Tablo 5 den bulunabilir.

Yukarıda açıklanan yolla bulunan krom ve bakır dağılımları şekil 5 - 27'de verilmiştir. Şekil 5 - 27 de verilen eğrilerden yararlanarak difüzyon kat sayıları iki ayrı metod ile hesaplanmıştır.

a. Gaus Hata Fonksiyonu ile Difüzyon Kat Sayısının Hesabı

Difüzyon kat sayısı, konsantrasyon ile difüzyon kat sayısı arasındaki

$$C(xt) = \left(\frac{C_0}{2} \right) \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

bağıntısından yararlanılarak hesaplanmıştır. Bakırın krom ve kromun bakır içindeki difüzyon katsayıları her deney için birden fazla noktada hesaplanmış ve sonuçların ortalamaları bir tablo halinde Tablo 6 ve Tablo 7'de verilmiştir. Verilen sabit bir sıcaklıktaki en geçerli "D" değeri elektronik beyin ile hesaplanarak aynı tablolarda gösterilmiştir. Tablolardan görüldüğü gibi bu sistemlerde difüzyon çok yavaştır. Gauss hata fonksiyonu ile yapılan hesaplamalara bir örnek EK 1'de verilmiştir.

b. Fick'in İkinci Kanunu ile Difüzyon Kat Sayısının Hesabı

Fick'in ikinci kanununa göre, difüzyon katsayısı konsantrasyona bağlı ise

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right)$$

bağıntısı mevcuttur. Motano metodunun Fick'in ikinci kanununa uygulanması ile difüzyon kat sayısı bulunabilir. Bu durumda teorik bağıntı

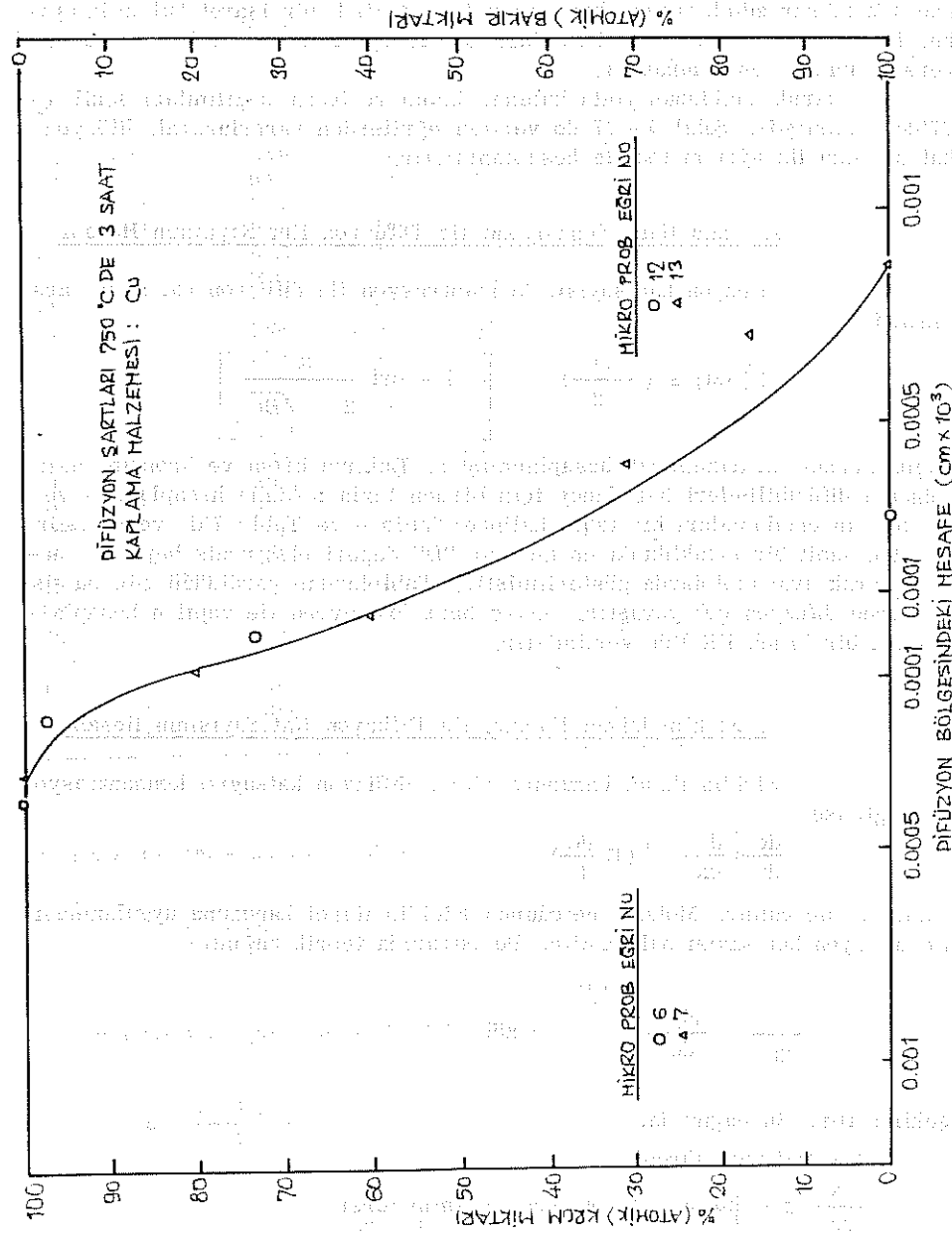
$$D = \frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_C^{C_0} xdc$$

şeklini alır. Bu bağıntıda,

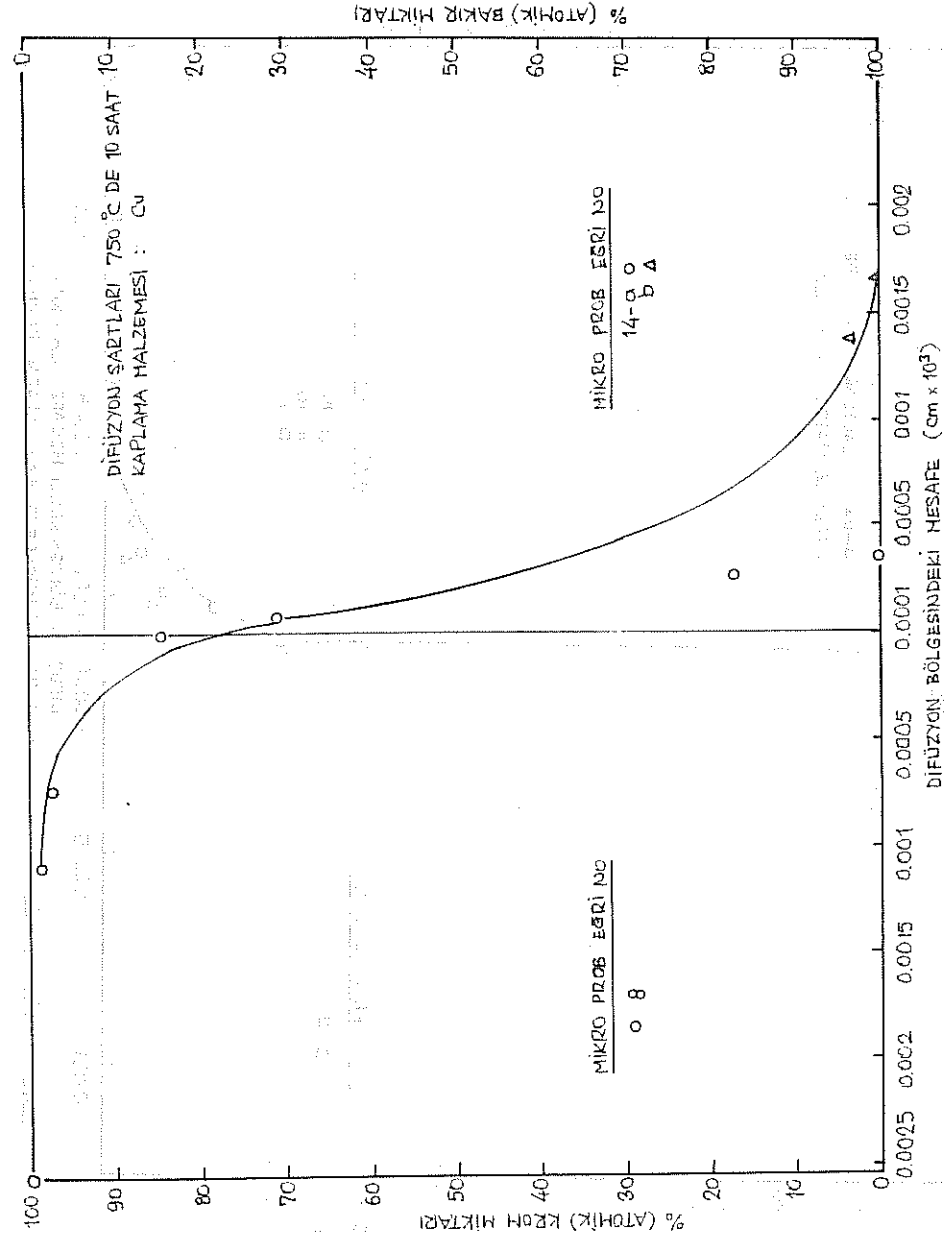
t = Difüzyon süresi

$\frac{dx}{dc}$ = C konsantrasyonundaki eğimin tersi

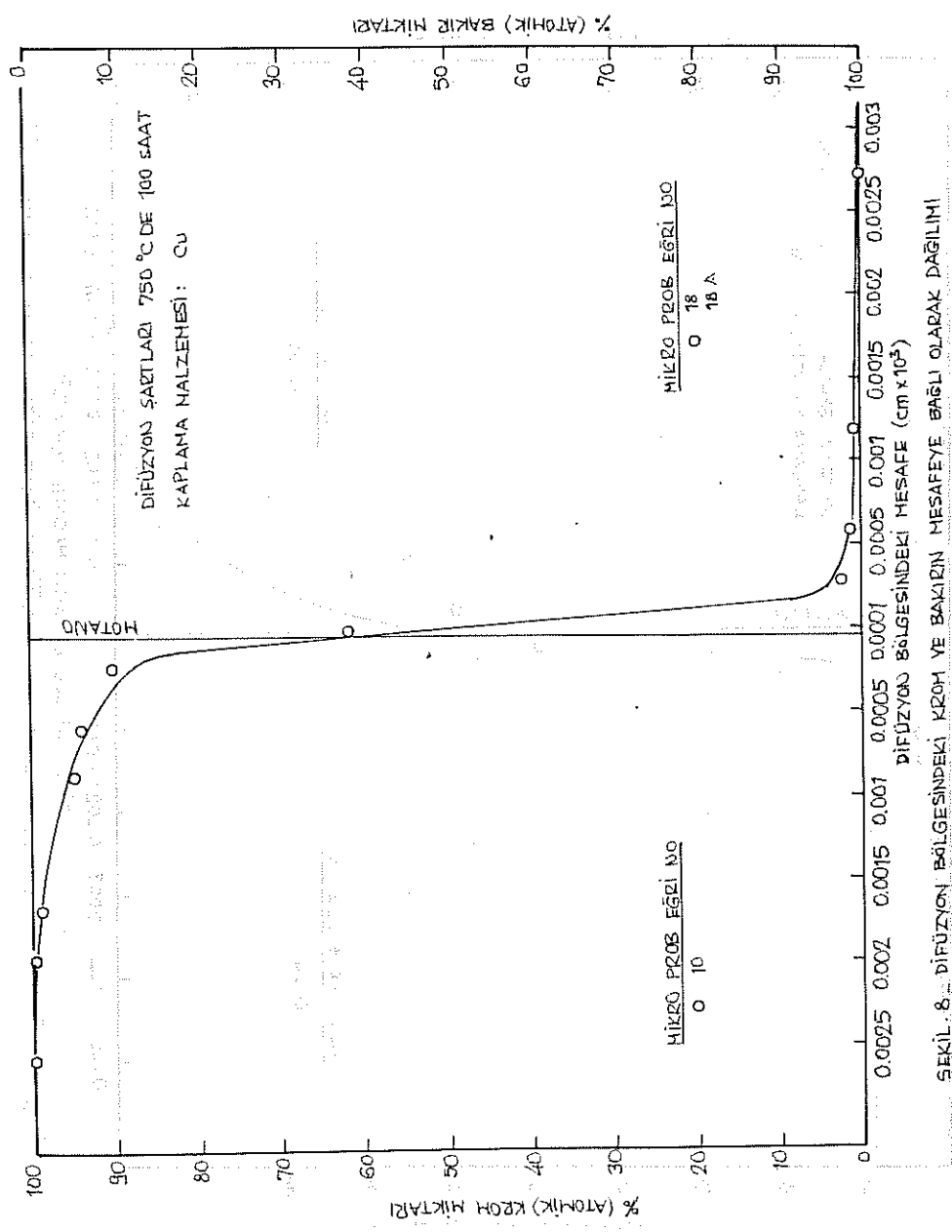
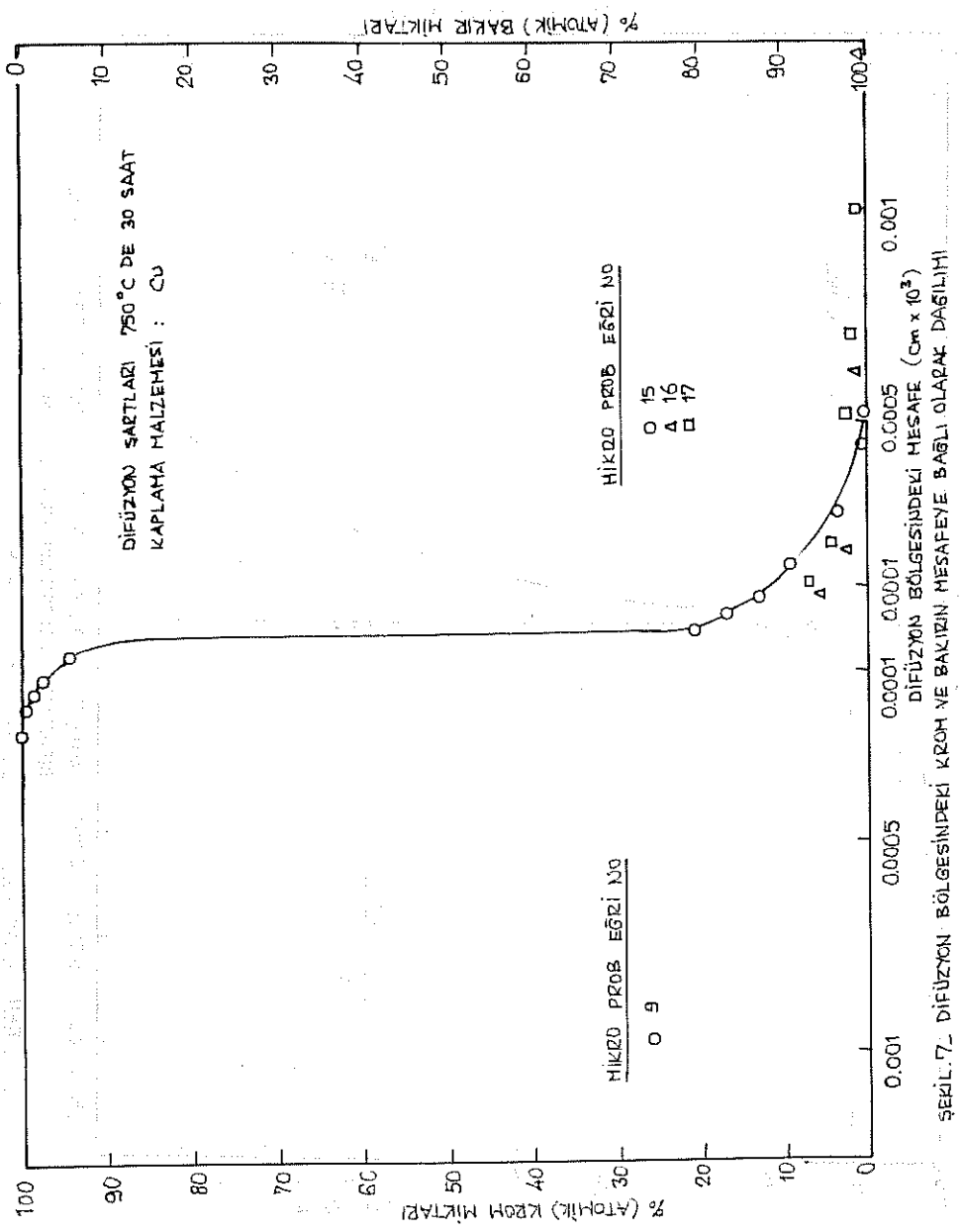
$\int_C^{C_0} xdc$ = C konsantrasyonundan C = C₀'ra kadar olan eğrinin altında kalan alan'dır.

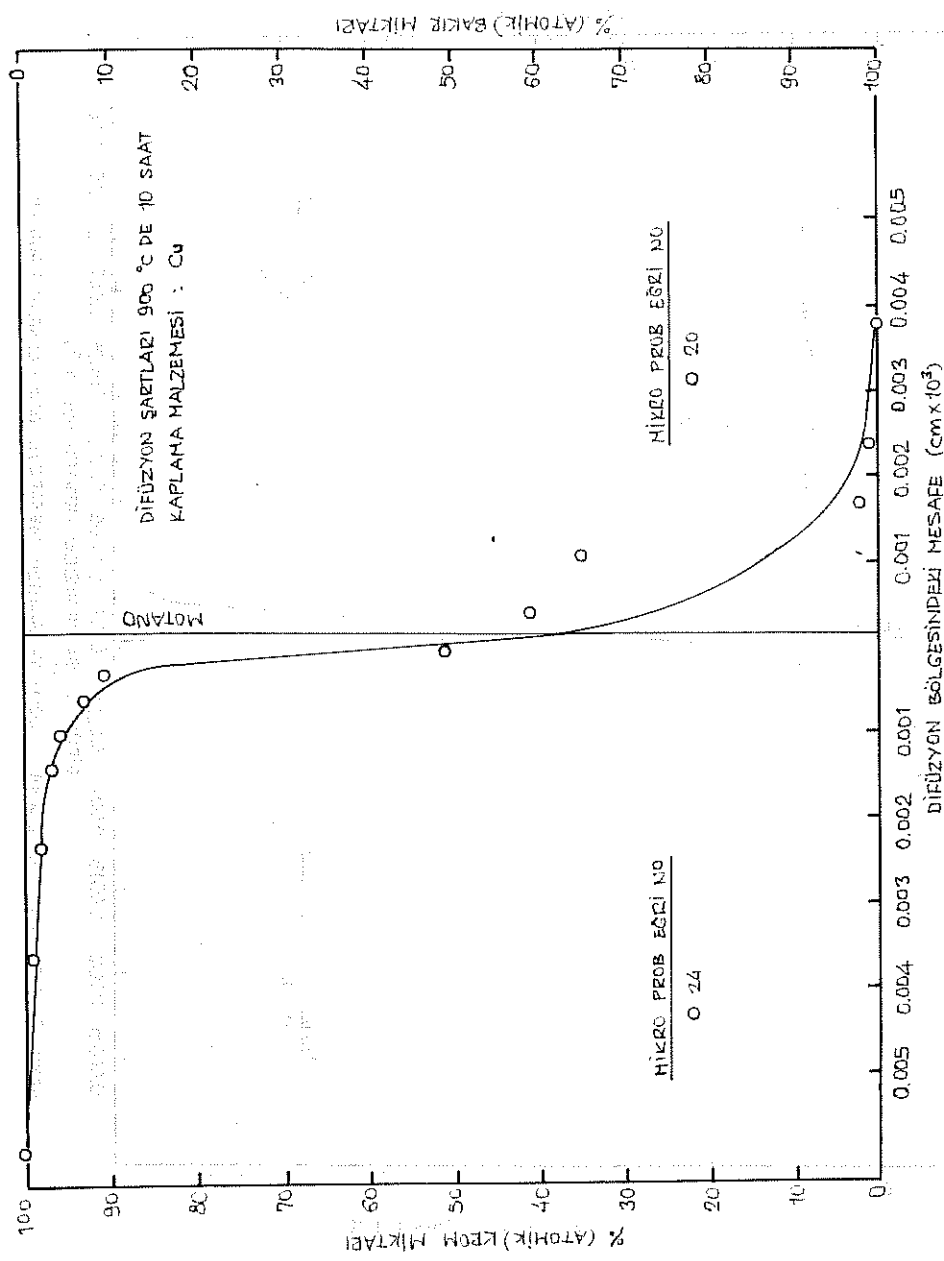


ŞEKİL. 5 - DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KROM VE BAKIRIN HESAFEYE BAĞLI OLARAK DAĞILIMI

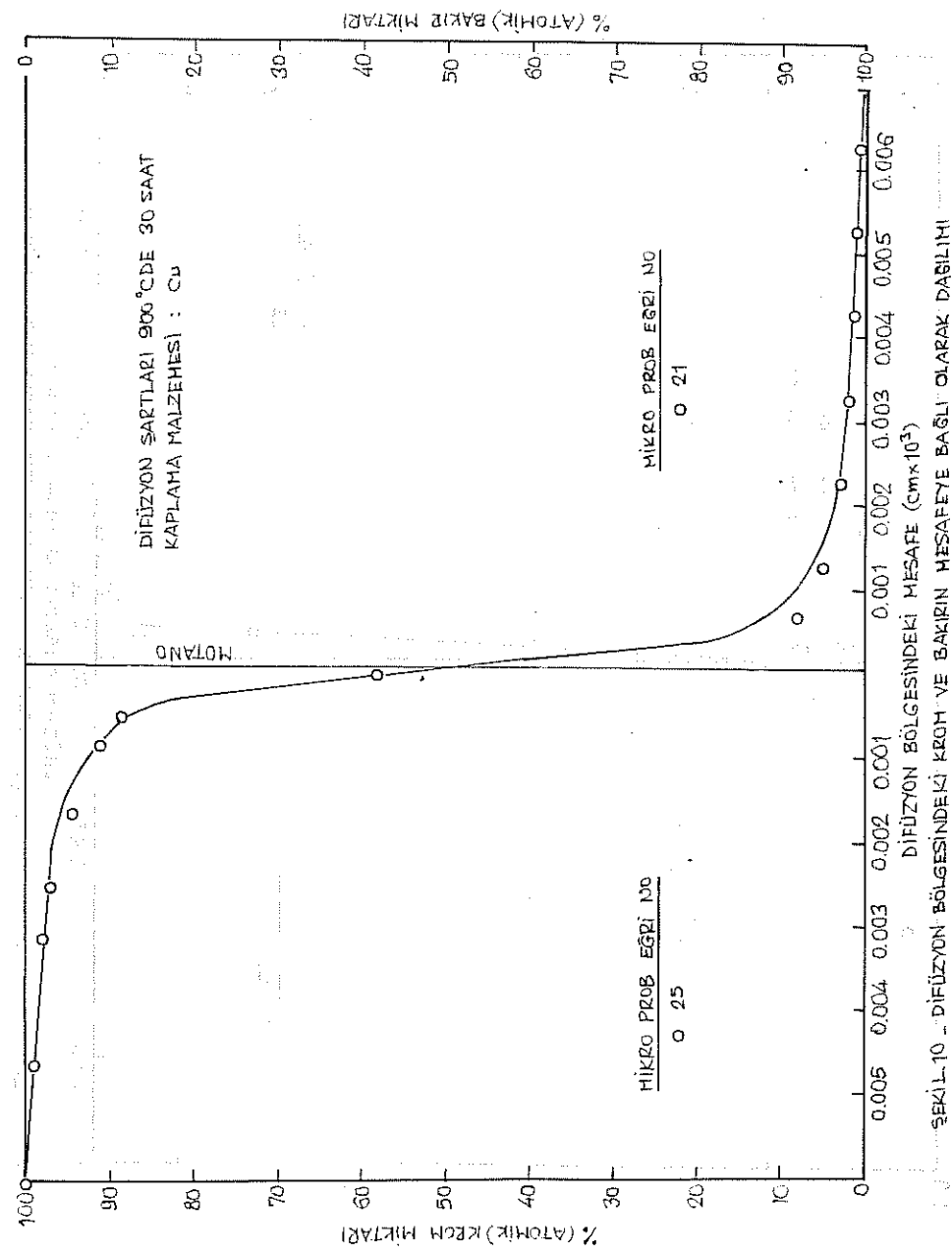


ŞEKİL. 6 - DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KROM VE BAKIRIN MESAFEYE BAĞLI OLARAK DAĞILIMI

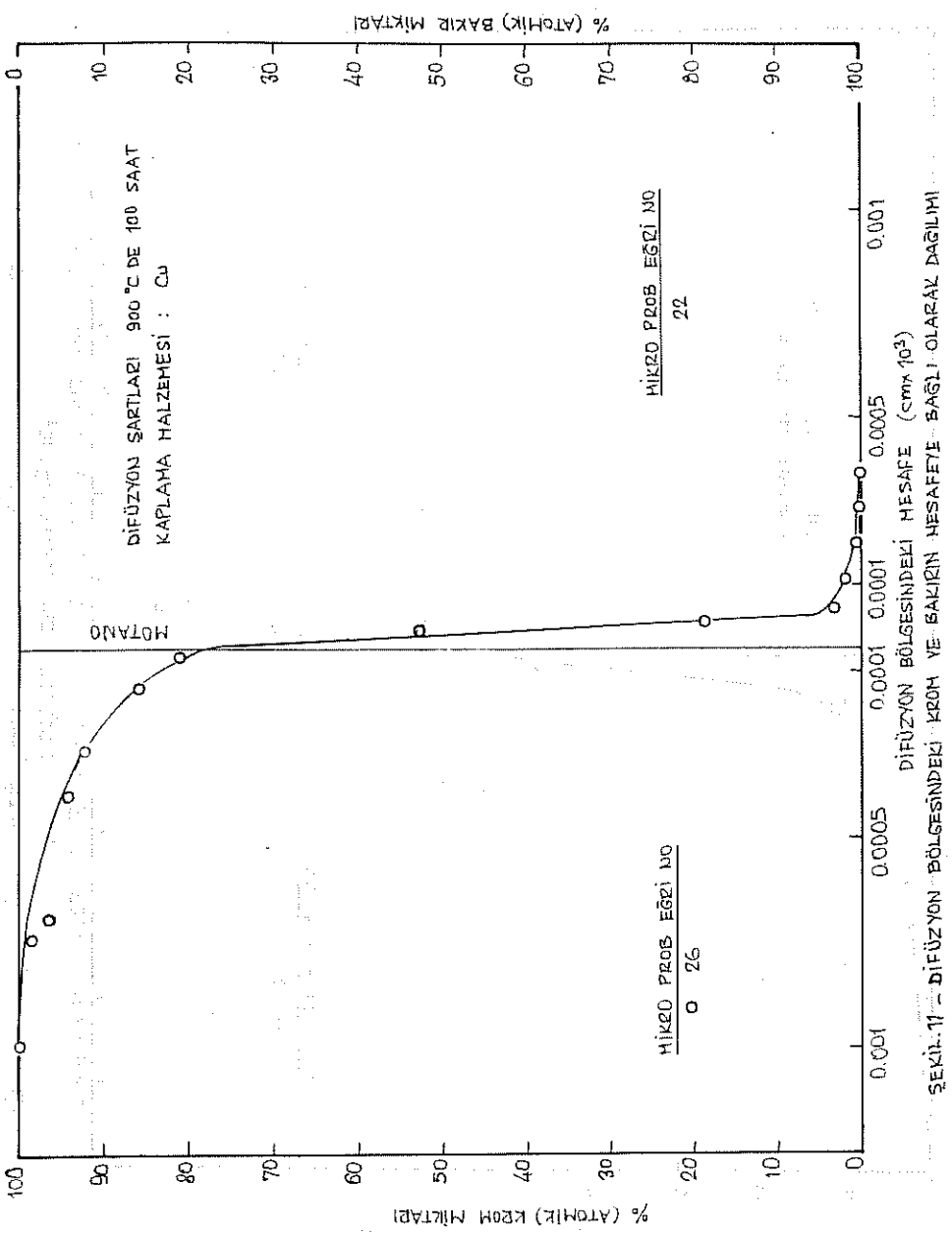




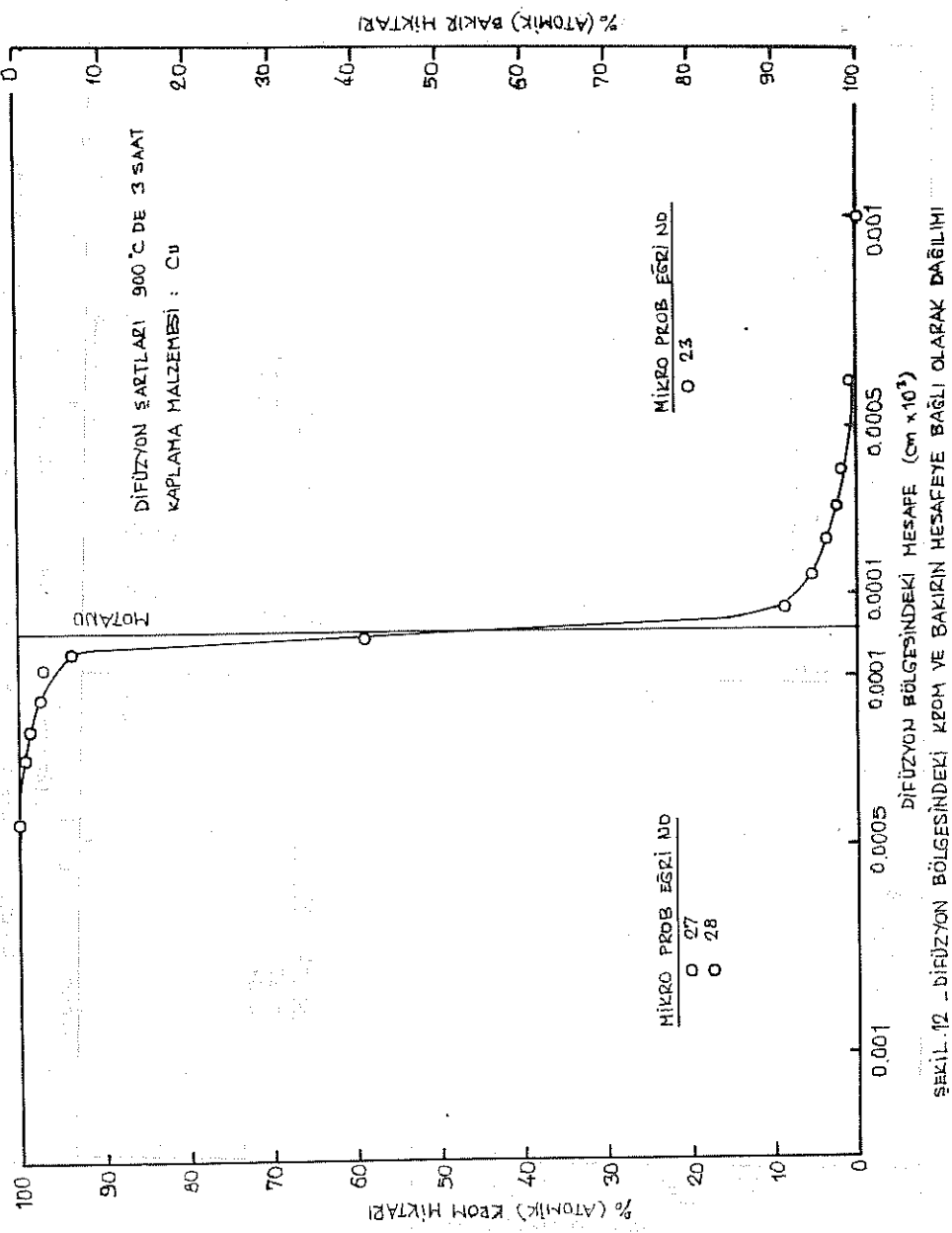
ŞEKİL 9 - DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KROM VE NİKELİN MESAFEME BAĞLI OLARAK DAĞILIMI



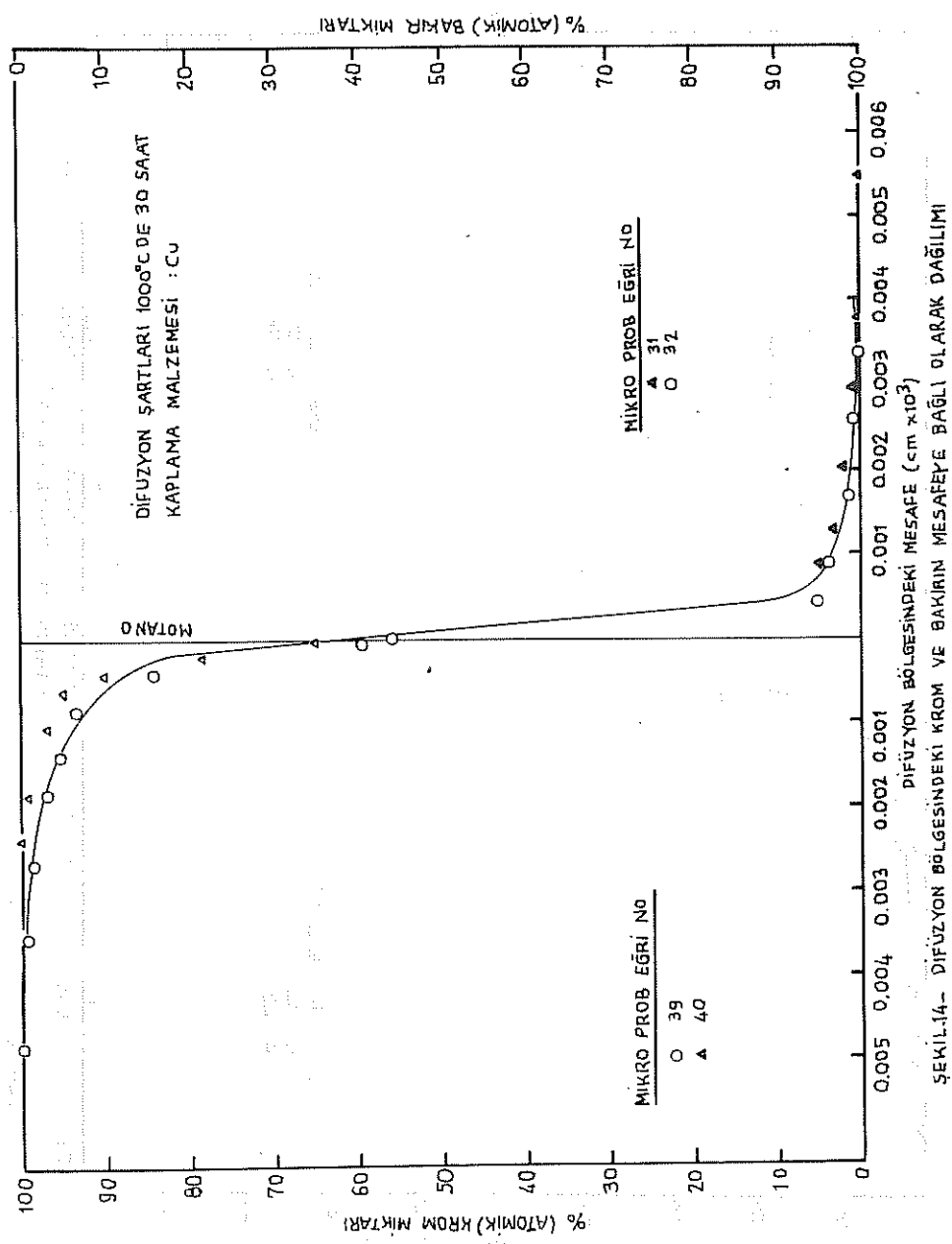
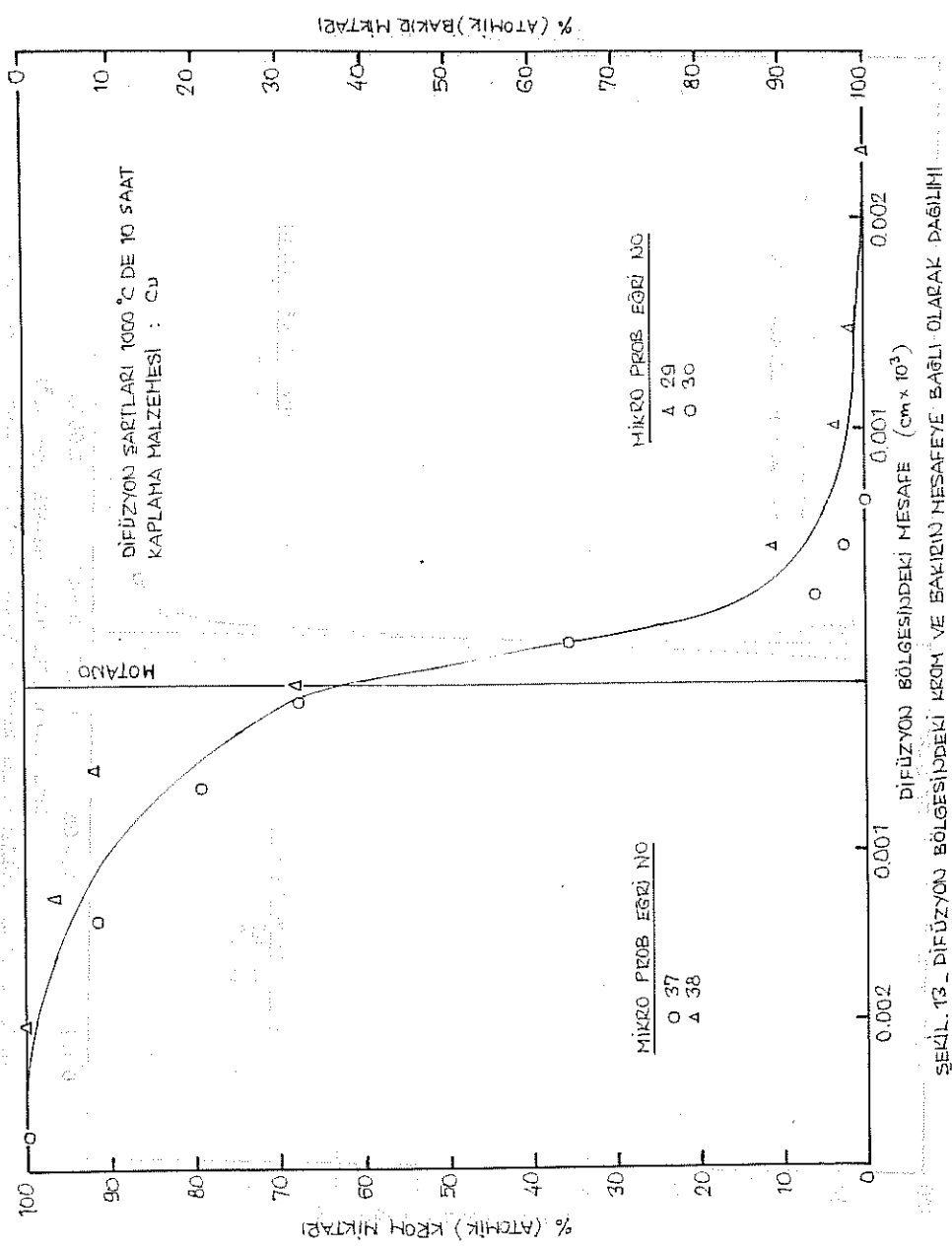
ŞEKİL 10 - DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KROM VE NİKELİN MESAFEME BAĞLI OLARAK DAĞILIMI

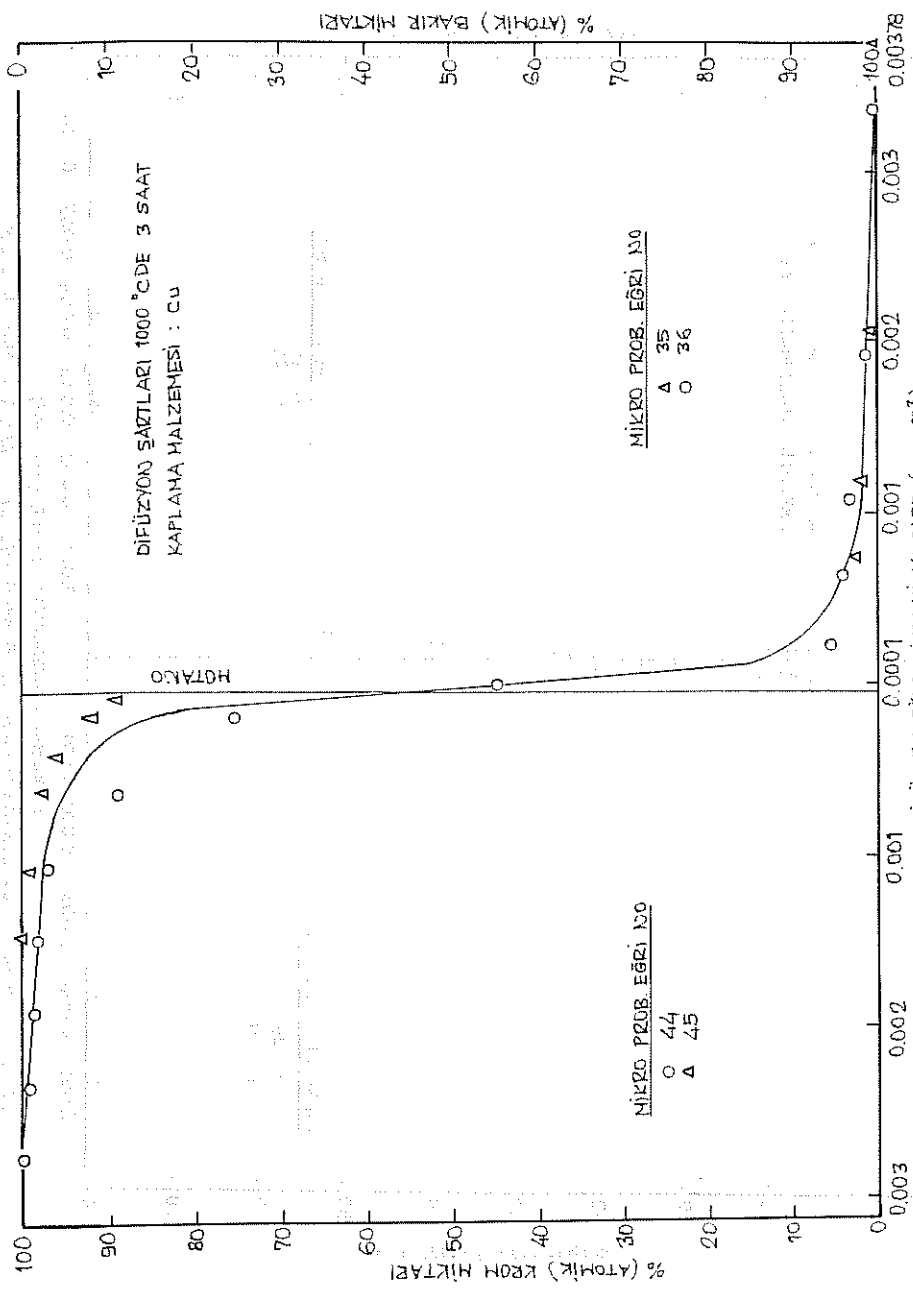


ŞEKİL 11 - DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KROM VE BAKIRIN MESAFEME BAĞLI OLARAK DAĞILIMI

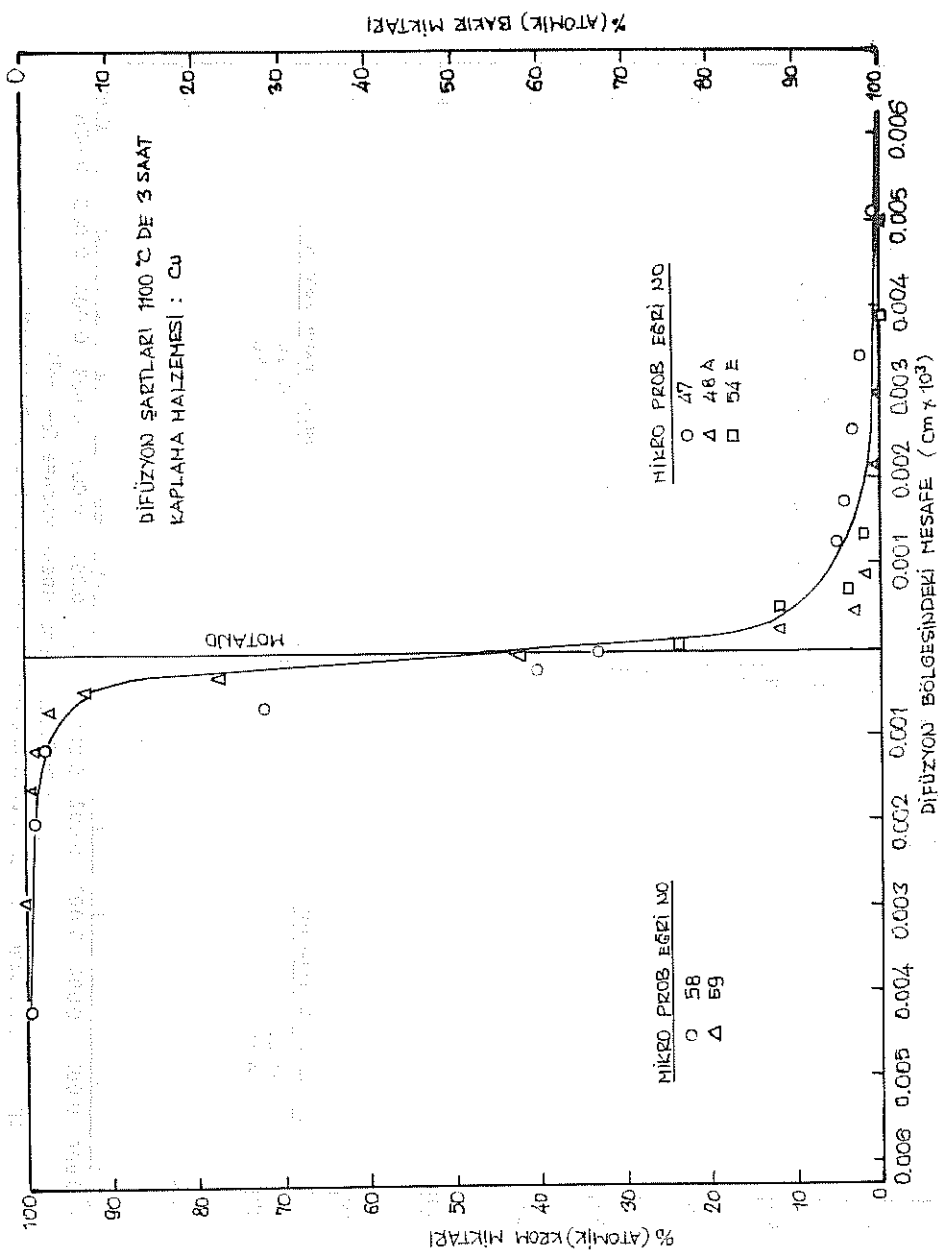


ŞEKİL 12 - DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KROM VE BAKIRIN MESAFEME BAĞLI OLARAK DAĞILIMI

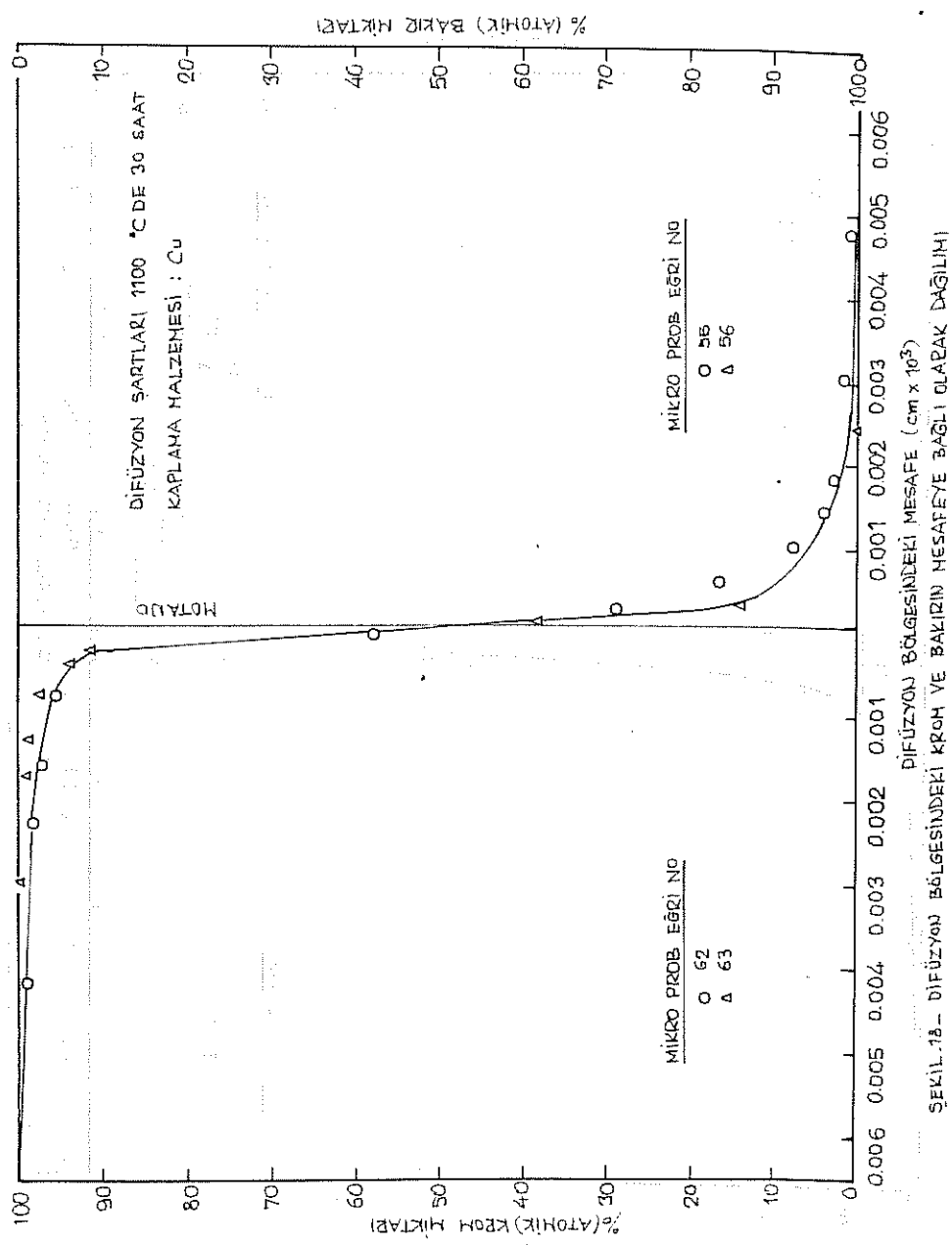
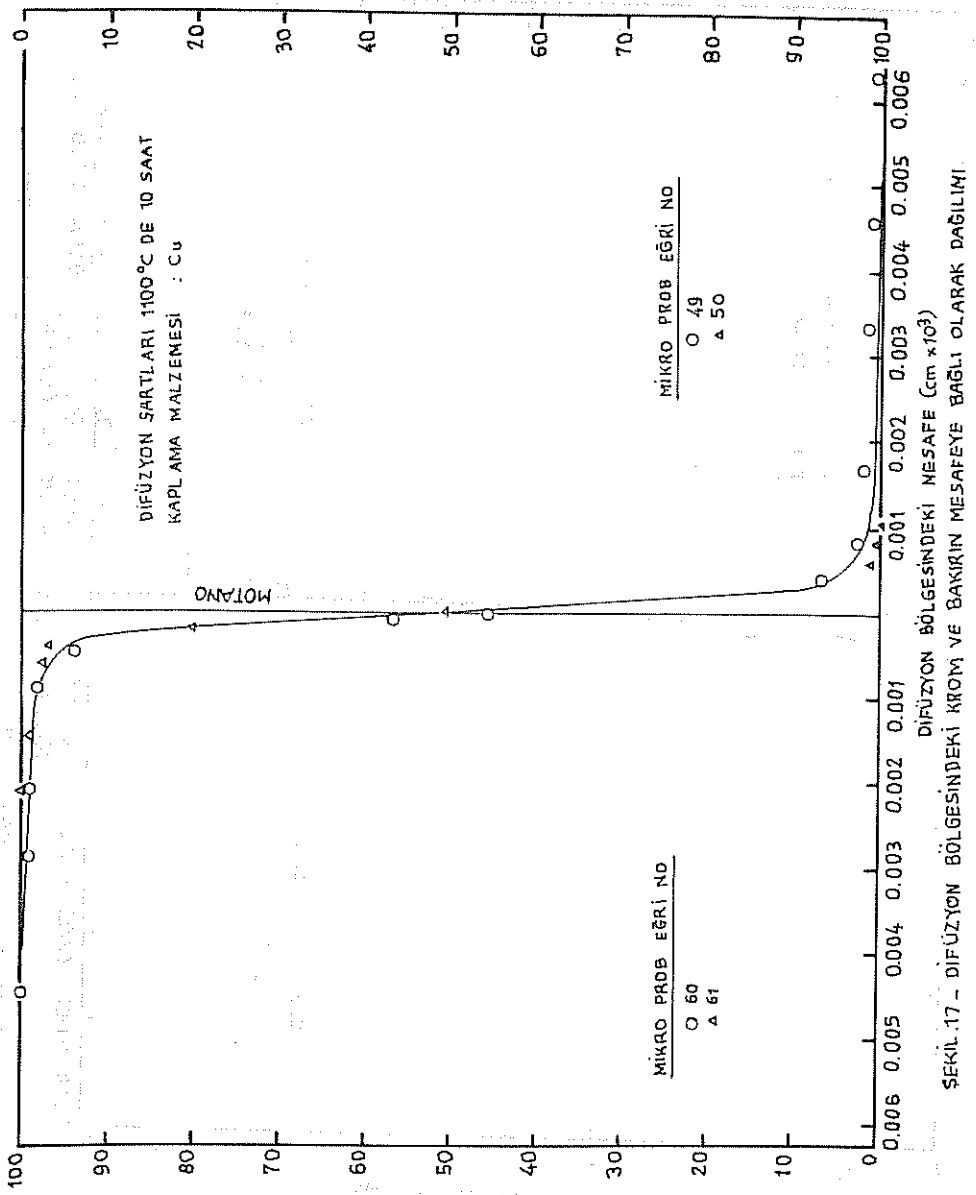


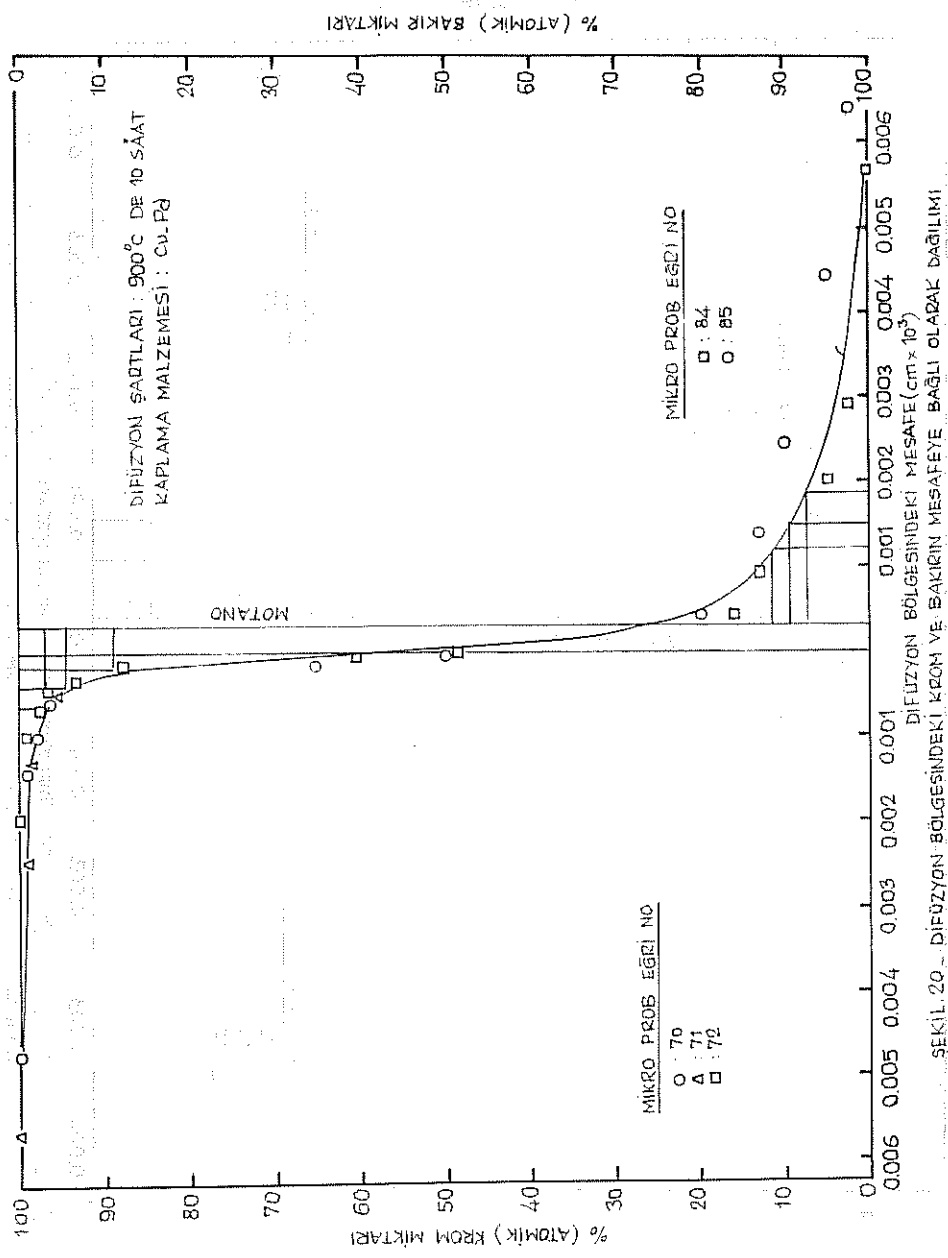
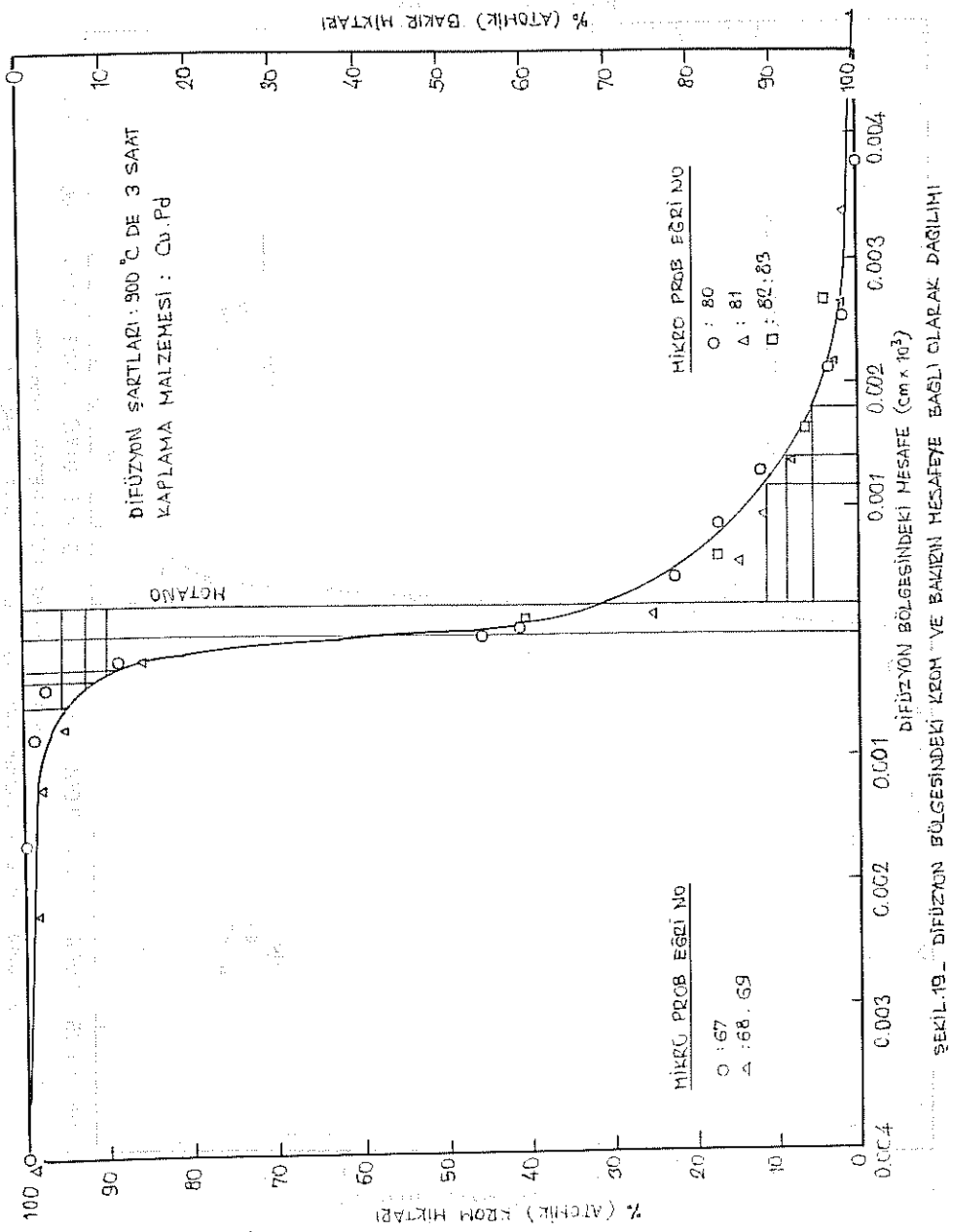


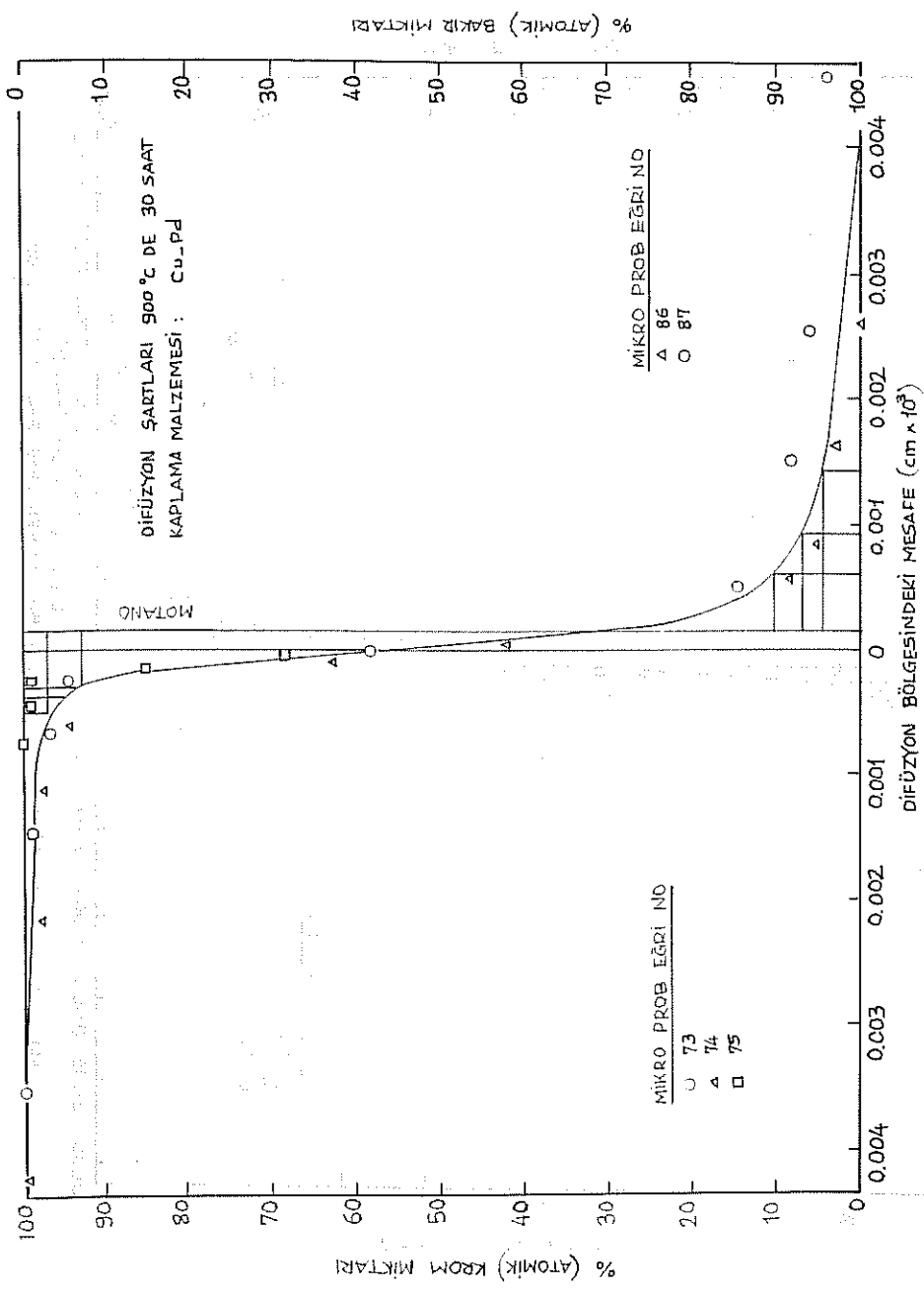
ŞEKİL 15 - DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KRON VE BAKIRIN MESAFEME BAĞLI OLARAK DAĞILIMI



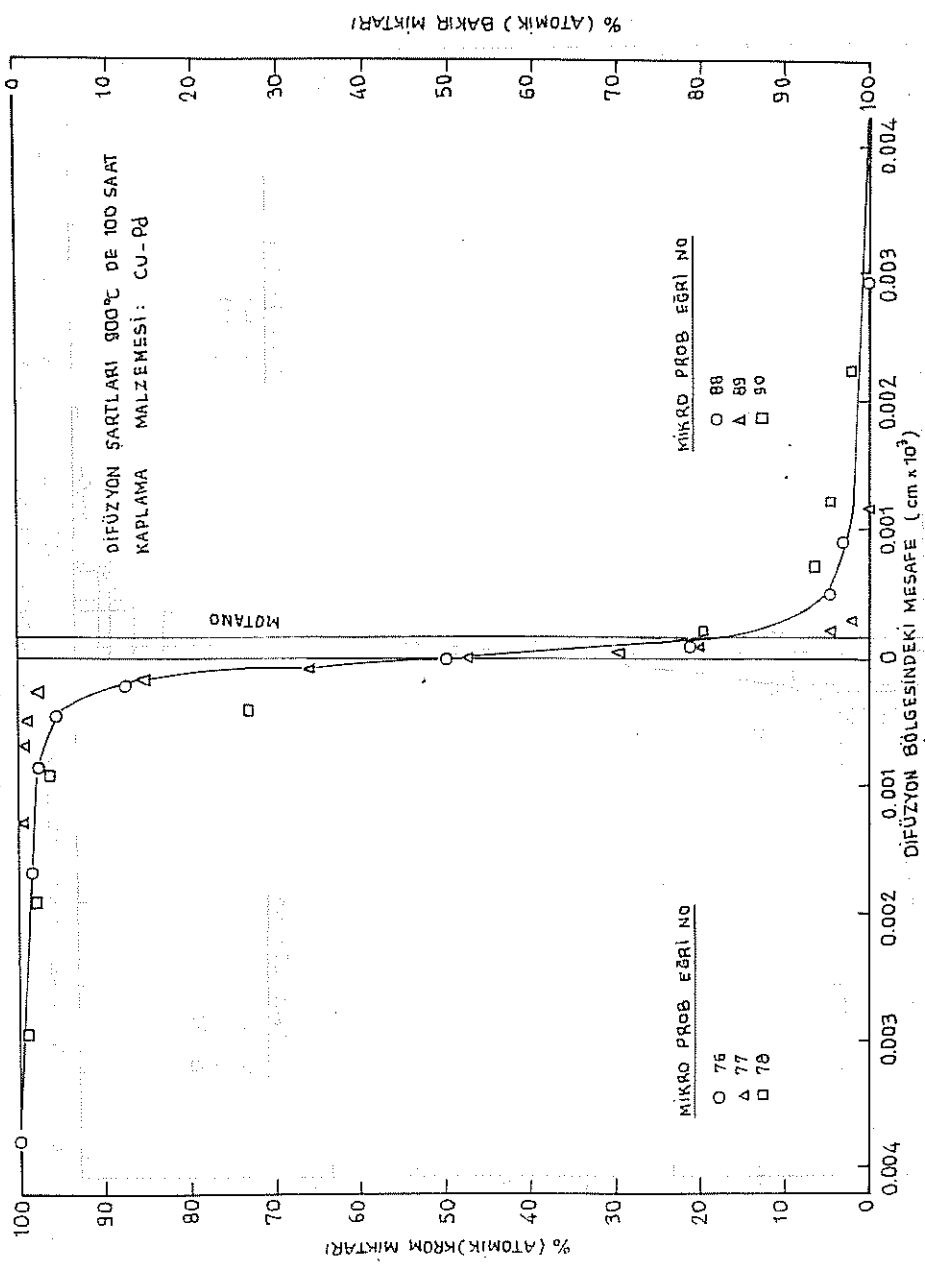
ŞEKİL 16 - DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KRON VE BAKIRIN MESAFEME BAĞLI OLARAK DAĞILIMI



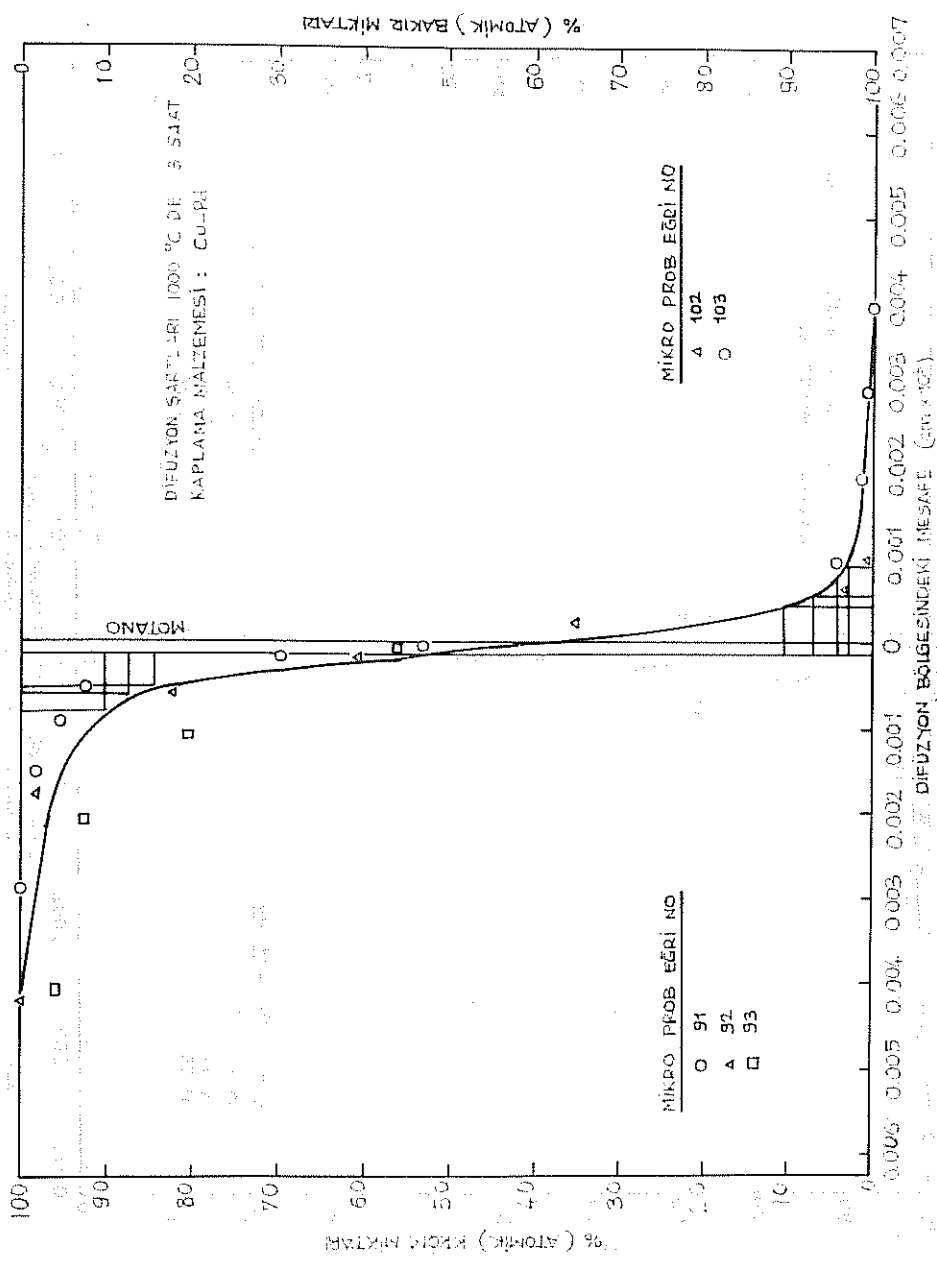




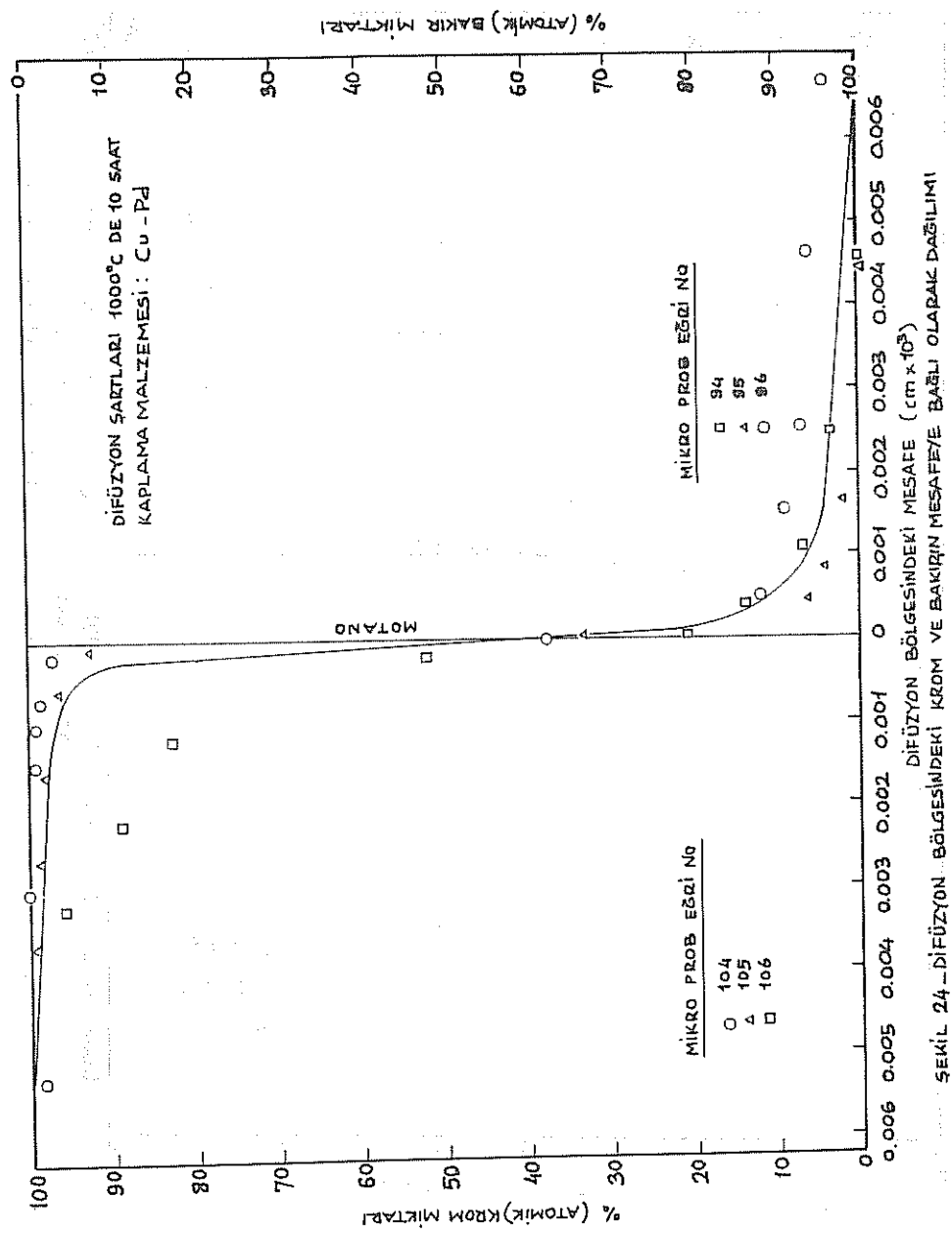
ŞEKİL 21- DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KROM VE BAKIRIN MESAFEMEYE BAĞLI OLARAK DAĞILIMI



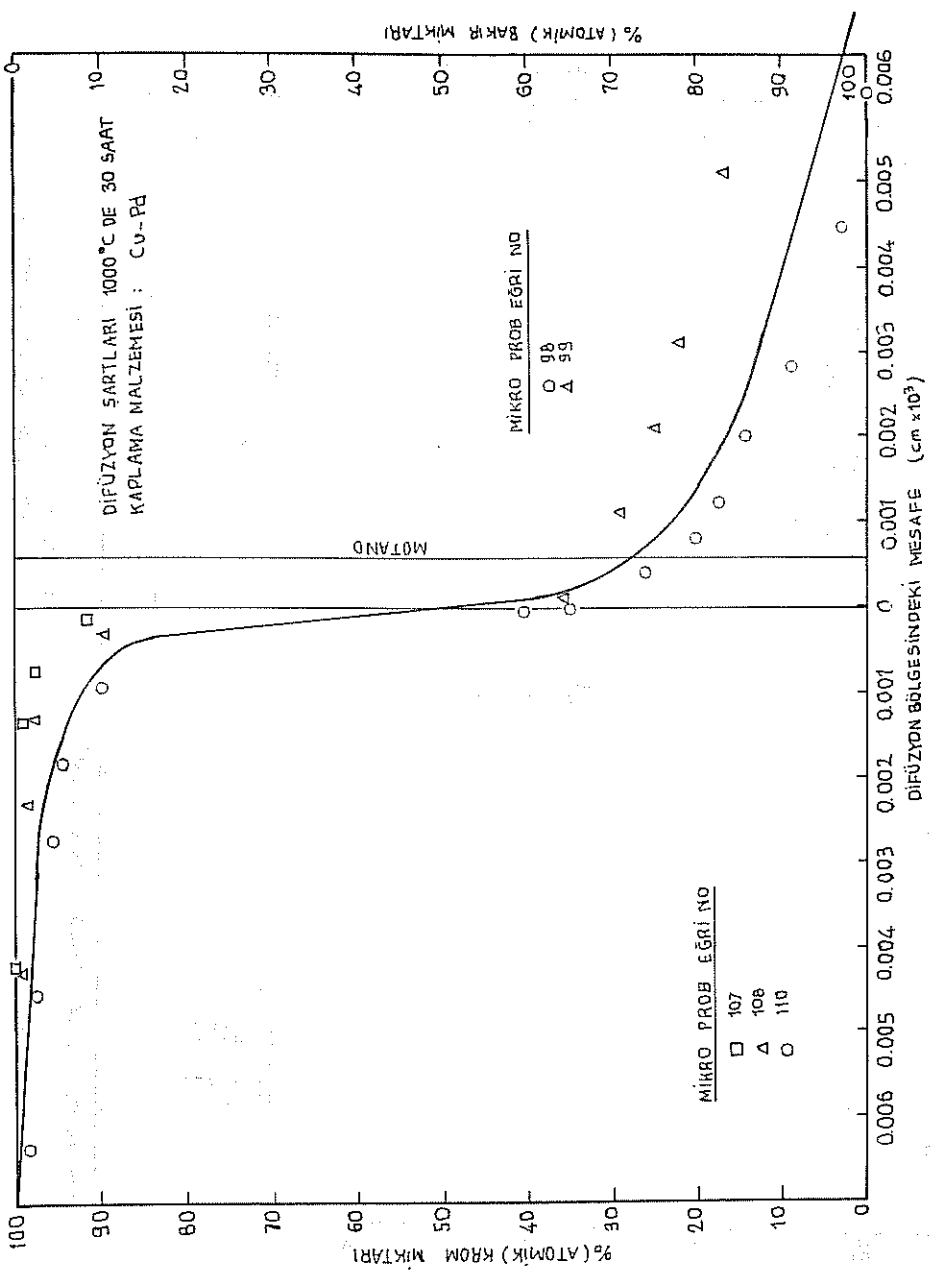
ŞEKİL 22- DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KROM VE BAKIRIN MESAFEMEYE BAĞLI OLARAK DAĞILIMI



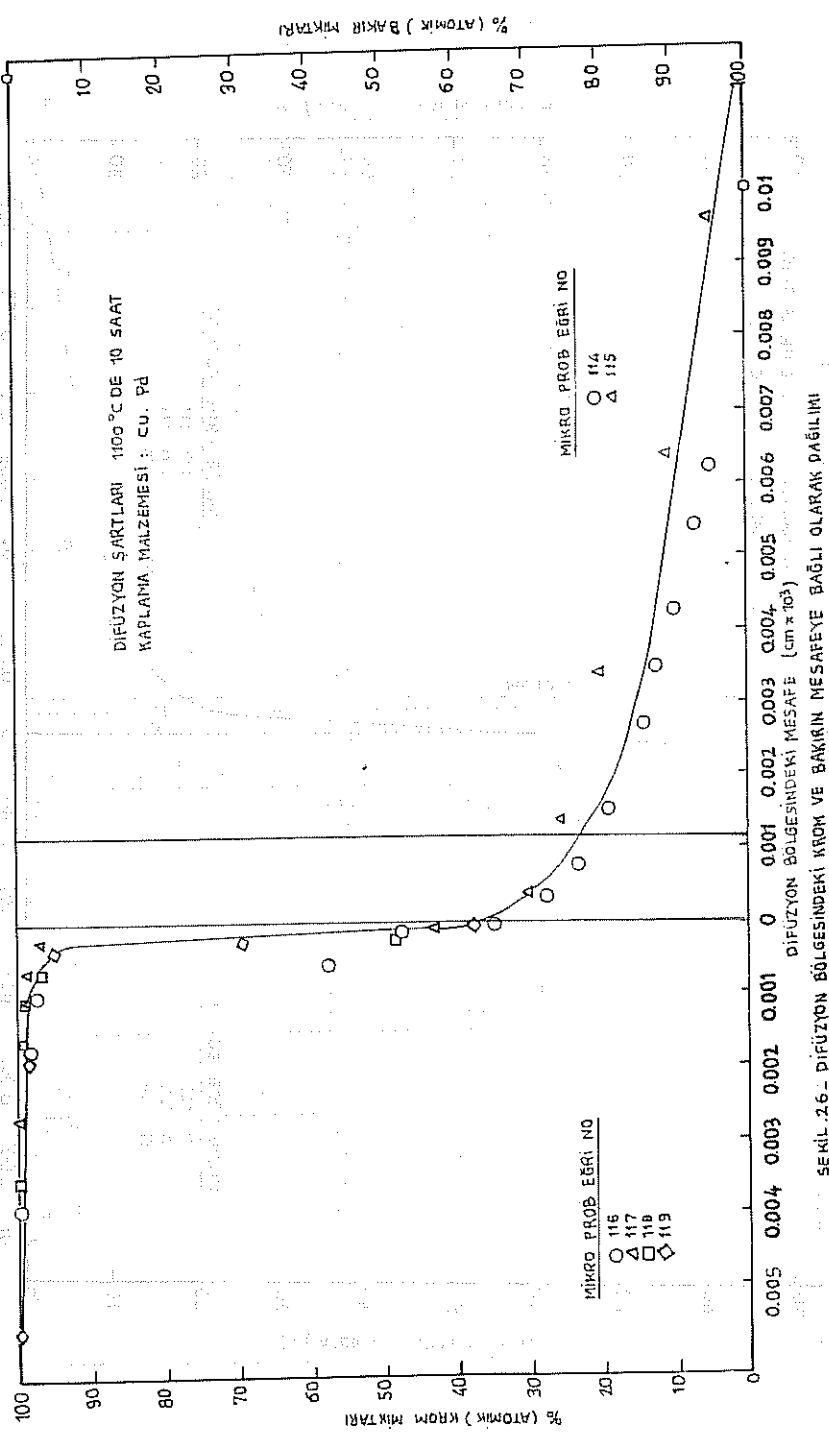
ŞEKİL 23 - DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KROM VE BAKIRIN MESAFESİNE BAĞLI OLARAK DAĞILIMI



ŞEKİL 24 - DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KROM VE BAKIRIN MESAFESİNE BAĞLI OLARAK DAĞILIMI

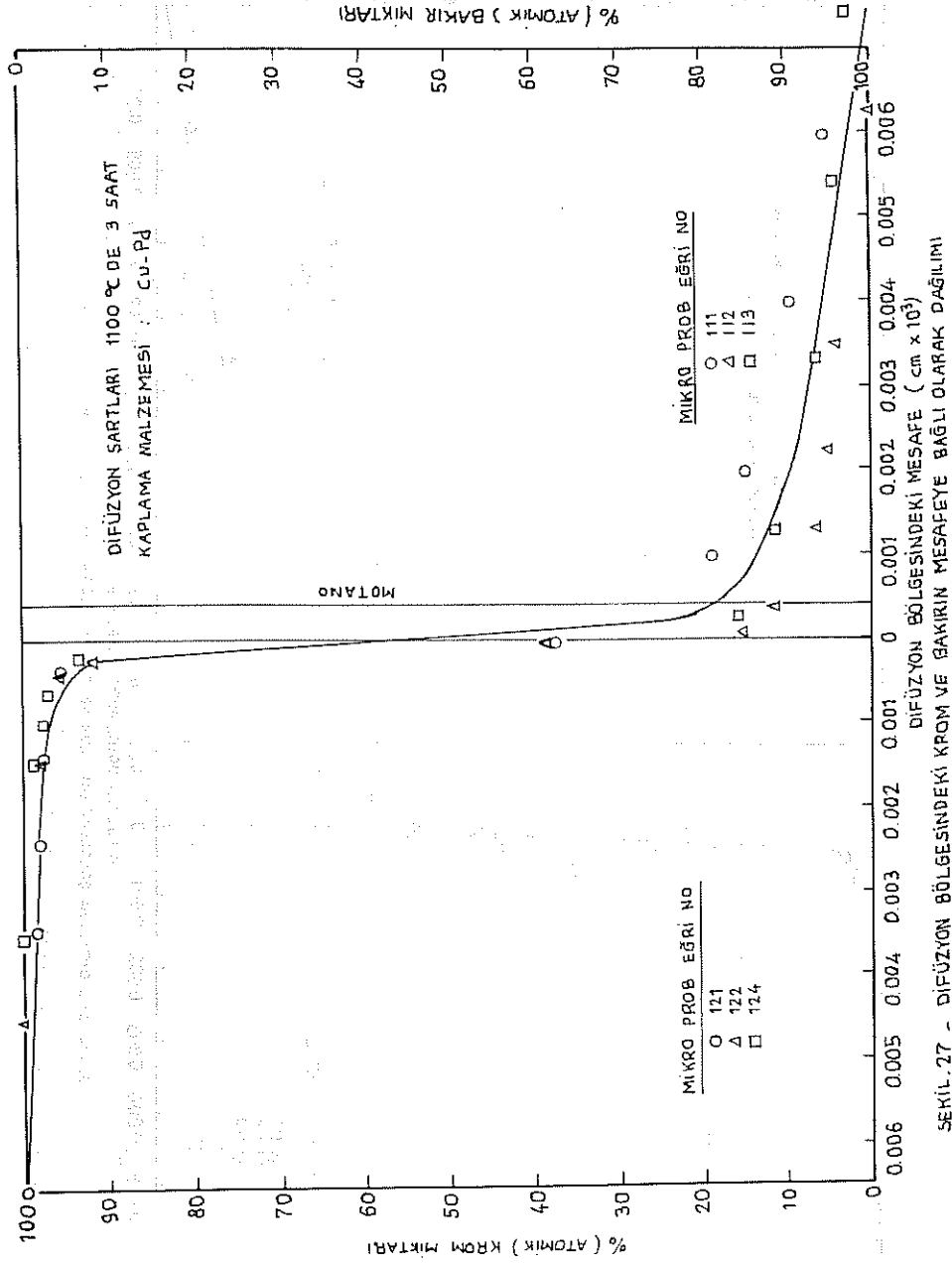


ŞEKİL-25 - DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KROM VE BAKIRIN MESAFEME BAĞLI OLARAK DAĞILIMI



ŞEKİL-26 - DİFÜZYON BÖLGESİNDEKİ KROM VE BAKIRIN MESAFEME BAĞLI OLARAK DAĞILIMI

Tablo 6- ERF: Fonksiyonu ile Hesaplanan Difüzyon Katsayıları
Kaplama Malzemesi : Saf Bakır



S. E. M. Eğri No :	Isıl İşlem		Difüzyon Katsayısı	
	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)	Krom'un Cu İçinde	Bakırın Cr İçinde
6-7-12-13	3	750	1.50×10^{-12}	0.22×10^{-12}
"	3	750	1.50×10^{-12}	0.26×10^{-12}
"	3	750	1.50×10^{-12}	0.27×10^{-12}
8-14	10	750	1.62×10^{-12}	0.73×10^{-12}
"	10	750	1.66×10^{-12}	0.94×10^{-12}
"	10	750	1.64×10^{-12}	0.47×10^{-12}
9-15-16-17	30	750	1.4×10^{-12}	0.49×10^{-12}
"	30	750	1.4×10^{-12}	0.46×10^{-12}
"	30	750	1.9×10^{-12}	0.46×10^{-12}

750° C de en geçerli değer		1.5×10^{-12}	0.49×10^{-12}	
24 - 20	10	900	35.5×10^{-12}	12.25×10^{-12}
"	10	900	35.6×10^{-12}	13.88×10^{-12}
"	10	900	35.6×10^{-12}	14.04×10^{-12}
25 - 21	30	900	33.2×10^{-12}	12.87×10^{-12}
"	30	900	33.7×10^{-12}	12.47×10^{-12}
"	30	900	33.4×10^{-12}	12.41×10^{-12}

900° C de en geçerli değer		35×10^{-12}	13×10^{-12}	
29-30-37-38	10	1000	24.3×10^{-11}	64.8×10^{-12}
"	10	1000	24.5×10^{-11}	65.8×10^{-12}
"	10	1000	24.81×10^{-11}	65.6×10^{-12}
31-32-39-40	30	1000	16.0×10^{-11}	73.0×10^{-12}
"	30	1000	17.0×10^{-11}	74.2×10^{-12}
"	30	1000	17.0×10^{-11}	74.3×10^{-12}
33-36-44-45-46	3	1000	16.2×10^{-11}	73.14×10^{-12}
"	3	1000	16.3×10^{-11}	73.33×10^{-12}
"	3	1000	16.3×10^{-11}	73.3×10^{-12}

1000° C de en geçerli değer		20.4×10^{-11}	70×10^{-12}	
47-48-53-58-54	3	1100	88.98×10^{-11}	33.78×10^{-11}
"	3	1100	81.47×10^{-11}	35.17×10^{-11}
"	3	1100	81.46×10^{-11}	37.22×10^{-11}
49-50-60-61	10	1100	84.28×10^{-11}	27.3×10^{-11}
"	10	1100	81.18×10^{-11}	32.72×10^{-11}
"	10	1100	82.22×10^{-11}	31.01×10^{-11}
55-56-62-63	30	1100	88.8×10^{-11}	35.2×10^{-11}
"	30	1100	83.2×10^{-11}	35.3×10^{-11}
"	30	1100	87.3×10^{-11}	35.4×10^{-11}

1100° C de en geçerli değer		87.2×10^{-11}	34×10^{-11}
-----------------------------	--	------------------------	----------------------

Tablo 7- ERF Fonksiyonu ile Hesaplanan Difüzyon Katsayıları
Kaplama Malzemesi Cu - Pd

S. E. M. Eğri No :	Isıl İşlem		Difüzyon Katsayısı	
	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)	Krom'un Cu İçinde	Bakırın Cr İçinde
67-68-69-80-81-82-83	3	900	$3,31 \times 10^{-12}$	$7,15 \times 10^{-12}$
"	3	900	$4,41 \times 10^{-12}$	$8,15 \times 10^{-12}$
"	3	900	$18,7 \times 10^{-12}$	$10,4 \times 10^{-12}$
84-85-70-71-72	10	900	$17,8 \times 10^{-12}$	$7,3 \times 10^{-12}$
"	10	900	$11,8 \times 10^{-12}$	$7,66 \times 10^{-12}$
"	10	900	$16,9 \times 10^{-12}$	$3,53 \times 10^{-12}$
86-87-73-74-75	30	900	$3,2 \times 10^{-12}$	$4,3 \times 10^{-12}$
"	30	900	$7,6 \times 10^{-12}$	$4,7 \times 10^{-12}$
"	30	900	$13,0 \times 10^{-12}$	$3,2 \times 10^{-12}$
900° C de en geçerli değer			$10,18 \times 10^{-12}$	$7,91 \times 10^{-12}$
102-103-91-92-93	3	1000	$61,5 \times 10^{-12}$	$56,73 \times 10^{-12}$
"	3	1000	$61,3 \times 10^{-12}$	$52,8 \times 10^{-12}$
"	3	1000	$64,8 \times 10^{-12}$	$51,7 \times 10^{-12}$
94-96-97-101-105-106	10	1000	$65,8 \times 10^{-12}$	$49,9 \times 10^{-12}$
"	10	1000	$72,2 \times 10^{-12}$	$48,21 \times 10^{-12}$
"	10	1000	$73,7 \times 10^{-12}$	$48,08 \times 10^{-12}$
98-99-107-108	30	1000	$77,9 \times 10^{-12}$	$53,8 \times 10^{-12}$
"	30	1000	$63,9 \times 10^{-12}$	$53,8 \times 10^{-12}$
"	30	1000	$67,7 \times 10^{-12}$	$54,6 \times 10^{-12}$
1000° C de en geçerli değer			$65,43 \times 10^{-12}$	$51,85 \times 10^{-12}$
111-112-113-121-122-124	3	1100	$32,48 \times 10^{-11}$	$25,1 \times 10^{-11}$
"	3	1100	$34,8 \times 10^{-11}$	$25,3 \times 10^{-11}$
"	3	1100	$32,2 \times 10^{-11}$	$25,5 \times 10^{-11}$
114-115-116-117-118-119	10	1100	$31,4 \times 10^{-11}$	$26,2 \times 10^{-11}$
"	10	1100	$33,3 \times 10^{-11}$	$26,4 \times 10^{-11}$
"	10	1100	$32,0 \times 10^{-11}$	$25,6 \times 10^{-11}$
1100° C de en geçerli değer			$32,8 \times 10^{-11}$	$25,94 \times 10^{-11}$

Yukardaki değerler konsantrasyon mesafe eğrilerinden (Şekil 5-27) grafik metod ile değişik atomik bakır yüzdeleri için bulunmuş ve verilen sabit sıcaklıklardaki difüzyon kat sayıları hesaplanmıştır.

Hesaplanan bu değerler elektronik beyine birer veri olarak verildiğinde konsantrasyon ile, konsantrasyona bağlı difüzyon kat sayısında verilen sabit bir sıcaklıkta

$$D(c) = D_0 \cdot e^{\alpha c}$$

bağıntısının geçerli olduğu görülmüştür.

Burada

C = Konsantrasyon

α = Boyutsuz bir kat sayı

D_0 = Sıfır konsantrasyona karşı gelen difüzyon katsayısıdır.

Tablo 8- MOTANO Metodu ile Bulunan Difüzyon Katsayıları Kromun Cu İçinde

Sıcaklık (°C)	Kaplama Malzemesi	Konsan- trasyon % Cu Miktarı	Do Değeri cm ² /sn	α Değeri	Difüzyon Katsayısı Bakırın Cr İçinde (cm ² /sn)
750	Cu	0,98	$(0,5 - 0,01) \times 10^{-14}$	4,41 - 0,84	$3,7 \times 10^{-13}$
		0,89			$2,5 \times 10^{-13}$
		0,75			$1,3 \times 10^{-13}$
900	Cu	0,96	$(0,2 - 0,03) \times 10^{-14}$	4,11 - 0,83	$10,55 \times 10^{-12}$
		0,92			$9,05 \times 10^{-12}$
		0,85			$6,9 \times 10^{-12}$
1000	Cu	0,98	$(0,3 - 0,08) \times 10^{-14}$	10,10 - 3,61	$62,16 \times 10^{-12}$
		0,90			$26,55 \times 10^{-12}$
		0,83			$13,0 \times 10^{-12}$
1100	Cu	0,98	$(0,2 - 0,09) \times 10^{-14}$	12,24 - 1,76	$34,43 \times 10^{-11}$
		0,93			$18,67 \times 10^{-11}$
		0,88			$9,52 \times 10^{-11}$
900	Cu - Pd	0,99	$(0,16 - 0,01) \times 10^{-13}$	6,20 - 2,7	$7,41 \times 10^{-12}$
		0,97			$6,54 \times 10^{-12}$
		0,94			$5,34 \times 10^{-12}$
1000	Cu - Pd	0,95	$(0,36 - 0,01) \times 10^{-13}$	7,26 - 1,17	$35,6 \times 10^{-12}$
		0,90			$24,7 \times 10^{-12}$
		0,85			$17,23 \times 10^{-12}$
1100	Cu - Pd	0,98	$(0,2 - 0,01) \times 10^{-13}$	9,44 - 2,16	$20,83 \times 10^{-11}$
		0,93			$12,99 \times 10^{-11}$
		0,86			$6,71 \times 10^{-11}$

Elektronik hesap bilimleri bölümüne bağlı elektronik beyin ile bulunan D_0 ve α değerleri, bunlar üzerindeki standart hatalar ile verilen bir konsantrasyondaki en geçerli $D(c)$ değerleri tablo 8 ve tablo 9 da verilmiştir.

c. Difüzyon Parametrelerinin Hesabı

Difüzyon kat sayısı ile sıcaklık arasındaki

$$D = D_0 e^{\alpha c} \left(\frac{-Q}{RT} \right)$$

Arrhenius bağıntısından, difüzyon sabitesi D_0 ile difüzyon aktivasyon enerjisi Q , en küçük kareler metoduna göre elektronik beyinde hesaplanmıştır. Elektronik beyine veri olarak log D değerleri bağımlı değişken $\frac{1}{T}$ değerleri ise bağımsız değişken olarak verilmiştir. Aynı zamanda Q ve D_0 değerleri - rindeki standart hatalarda beyinde hesaplanmıştır. Sonuç olarak saf bakır ile kaplanan numunelerde, kromun bakır içindeki difüzyon aktivasyon enerjisi

Tablo 9- MOTANO Metodu ile Bulunan Difüzyon Katsayıları Bakırın Cr İçinde

Sıcaklık (°C)	Kaplama Malzemesi	Konsantrasyon % Cu Miktarı	Do Değeri Cm ² /sn	α Değeri	Difüzyon Katsayısı Bakırın Cr İçinde (cm ² ·sn)
750	Cu	0.98	(0.6 - 0.01) x 10 ⁻¹³	3.19 - 0.35	13.6 x 10 ⁻¹³
		0.85			9.03 x 10 ⁻¹³
		0.65			4.70 x 10 ⁻¹³
900	Cu	0.975	(0.1 - 0.05) x 10 ⁻¹³	8.19 - 2.99	29.7 x 10 ⁻¹²
		0.90			15.8 x 10 ⁻¹²
		0.80			7.5 x 10 ⁻¹²
1000	Cu	0.98	(0.45 - 0.01) x 10 ⁻¹³	8.41 - 0.71	17.08 x 10 ⁻¹¹
		0.92			10.75 x 10 ⁻¹¹
		0.80			3.75 x 10 ⁻¹¹
1100	Cu	0.99	(0.86 - 0.02) x 10 ⁻¹¹	9.22 - 0.61	79.18 x 10 ⁻¹¹
		0.94			49.99 x 10 ⁻¹¹
		0.82			16.51 x 10 ⁻¹¹
900	Cu - Pd	0.47	(0.26 - 0.02) x 10 ⁻¹⁵	11.81 - 2.02	24.1 x 10 ⁻¹²
		0.90			10.9 x 10 ⁻¹²
		0.80			4.08 x 10 ⁻¹²
1000	Cu - Pd	0.88	(0.16 - 0.06) x 10 ⁻¹³	8.34 - 1.64	20.47 x 10 ⁻¹¹
		0.82			9.42 x 10 ⁻¹¹
		0.75			5.33 x 10 ⁻¹¹
1100	Cu - Pd	0.95	(0.12 - 0.09) x 10 ⁻¹²	4.41 - 3.09	79.55 x 10 ⁻¹¹
		0.85			50.98 x 10 ⁻¹¹
		0.80			41.2 x 10 ⁻¹¹

si $Q = 52.342 \pm 1423$ Cal/mol ve D_{0Cr} sabitesi ise 0.066 ± 0.0032 cm²/sn ve bakırın krom içindeki difüzyon aktivasyon enerjisi $Q_{Cu} = 50639 \pm 1077$ Cal/mol ve D_{0Cu} sabitesi ise 0.089 cm²/sn bulunmuştur. Bakır-Paladyum alaşımı ile kaplanan numunelerde difüzyon aktivasyon enerjisi sıra ile $Q_{Cr} = 56128 \pm 1676$ Cal/mol ve $Q_{Cu} = 55618 \pm 899$ Cal/mol, difüzyon sabitesi ise $D_{0Cr} = 0.1994 \pm 0.0027$ ve $D_{0Cu} = 0.206 \pm 0.0019$ cm²/sn bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar difüzyon aktivasyon enerjisinin konsantrasyona bağlı bir fonksiyon olmadığını göstermiştir.

C. Difüzyon Bölgesinde Teşekkül Eden Fazların X- Işınları Kırınım Tekniği ile Araştırılması :

Araştırmada

Krom-Bakır, Krom-Bakır-Kobalt, Krom-Bakır-Paladyum, Krom-Bakır-Platin, Krom-Bakır-Vanadyum sistemleri incelendiğinden bu sistemlerde

difüzyon bölgelerinde oluşacak muhtemel fazlar X- ışınları kırınım tekniği ile aranmıştır. Çalışma sıcaklıklarında difüzyon bölgesinde bileşiklerin te- şekküllü, korunan ve koruyucu malzemelerin difüzyonunu etkiliyerek kaplama malzemesinin özelliklerinin bozulmasına yol açabileceği düşüncesi ile X - ışınları analizleri yapılmıştır.

Difüzyon bölgesinde teşekkül eden fazların analizleri için Philips X- ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Kaplanmış ve çeşitli difüzyon işlemlerine tabi tutulmuş numunelerden, ufak parçalar temiz bir eğe ile eğelenmiş ve bu suretle toz numune elde edilmiştir. Basit bir eleme işlemi ile analiz için gerekli boyutlardaki toz numuneler hazırlanmıştır. Analizlerde Cu K α radyasyonu kullanılmıştır. K α ışını dışında kalan radyasyonlar ni- kel filtre kullanılarak ortadan kaldırılmıştır. Böylece numunelerin kırınım grafikleri cihaza bağlı bir kayıt edici üzerinde tesbit edilmiştir. Deney ko- şulları ve neticeleri Tablo 10- 23'de verilmiştir.

Hazırlanan toz numunelerde ortaya çıkan metal alaşım ve bileşiklerin tesbiti için ASTM Standart toz kırınım kartları kullanılmıştır. Kayıt edi- ci grafiğinde elde edilen karakteristik çizgilere karşı gelen Bragg açılarından Cu K α radyasyonu için d- aralıkları hesap edilmiş ve bilahere bu çiz- gilerin şiddetlerinin birbirlerine oranları da bulunmuştur. Elde edilen neti- celer ASTM Standart toz kırınım kartları ile karşılaştırılmış ve böylece di- füzyon bölgesindeki fazlar tesbit edilmiştir. Sonuç olarak kullanılan alaşım- ların hiç birinde metalier arası bileşiğinin teşekkül etmediği ispatlanmıştır. Analiz neticesinde sadece Krom ve Bakır karakteristik eğrilerine rastlan- mıştır. Bakıra ait eğrilerin maksimum noktalarında görülen kaymalar bakır içinde bulunan Platin, Paladyum, Vanadyum gibi metallerin katı eriyik ha- linde Bakır içinde bulunduğunu ispatlamıştır. Yalnız Bakır-Kobalt alaşımın- da bir miktar Kobalt II oksite rastlanmıştır.

Numunelerde ferritik demire rastlanmaması eğeleme ameliyesinde demir tozlarının numuneleri kirletmediğini ortaya koymaktadır.

Tablo 10

Kaplama Malzemesi	: Cu	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: -	Tarama Hızı	: 2°/Dak.
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 400 cps
Dalga Boyu	: 1.542	Kayıt Edici	:
Filtre	: Ni	Kağıd Hızı	: 600 mm/st

Bragg Açısı 2 θ (CuK α)	Şiddet Oran I/I ₁	d-mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
43.55	100	2.078	111	Cu
44.70	100	2.027	110	Cr
50.70	46	1.801	200	Cu
74.45	20	1.274	200	Cr
82.00	10	1.175	220	Cu
90.20	20	1.088	311	Cu
95.50	8	1.041	222	Cu
117.35	20	0.902	310	Cr
136.70	8	0.83	331	Cr

Tablo 11

Kaplama Malzemesi	: Cu	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: -	Tarama Hızı	: 2°/Dak.
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 1000 cps
Dalga Boyu	: 1,542	Kayıt Edici Kağıt Hızı	: 600 mm/st

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I ₁	d-Mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
43.50	100	2.08	111	Cu
50.65	46	1.80	200	Cu
74.30	20	1.277	220	Cu
90.15	17	1.084	311	Cu
95.40	5	1.042	222	Cu
117.30	3	0.903	400	Cu
136.75	9	0.83	331	Cu

Tablo 12

Kaplama Malzemesi	: Cu	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: 1100° C	Tarama Hızı	: 2°/Dak.
	de 100 st	Frekans	: 400 cps
Radyasyon	: CuK α	Kayıt Edici Kağıt Hızı	: 600 mm/st
Dalga Boyu	: 1,542		
Filtre	: Ni		

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I ₁	d-Mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
43.35	100	2.087	111	Cu
44.50	100	2.036	110	Cr
50.50	46	1.807	200	Cu
64.75	16	1.4397	200	Cr
74.15	20	1.274	220	Cu
81.20	30	1.177	211	Cr
89.80	17	1.092	311	Cu
98.25	18	1.0195	220	Cr
115.45	20	0.912	310	Cr

Tablo 13

Kaplama Malzemesi	: -	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: -	Tarama Hızı	: 2°/Dak.
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 400 cps
Dalga Boyu	: 1,542	Kayıt Edici Kağıt Hızı	: 600 mm/st
Filtre	: Ni		

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I ₁	d-Mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
44.58	100	2.033	110	Cr
64.80	16	1.44	200	Cr
81.90	30	1.176	211	Cr
115.60	20	0.91	310	Cr

Tablo 14

Kaplama Malzemesi	: Cu-V	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: 1100° C-100 st	Tarama Hızı	: 2°/Dak.
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 1000 cps
Dalga Boyu	: 1,542	Kayıt Edici Kağıt Hızı	: 600 mm/st
Filtre	: Ni		

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I ₁	d-Mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
43.45	100	2.086	111	Cu
44.52	100	2.035	110	Cr
50.60	46	1.804	200	Cu
64.85	15	1.438	200	Cr
74.30	20	1.277	220	Cu
81.90	30	1.176	211	Cr
90.20	10	1.088	311	Cu
95.30	15	1.043	220	Cr
115.50	3	0.91	400	Cu
136.60	6	0.83	222	Cr

Tablo 15

Kaplama Malzemesi	: Cu-Pd	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: 1100°C-100 st	Tarama Hızı	: 2°/Dak.
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 400 cps
Dalga Boyu	: 1.542	Kayıt Edici Kağıt	
Filtre	: Ni	Hızı	: 600 mm/st

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I _T	d-Mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
44.55	100	2.034	110	Cr
64.80	20	1.434	200	Cr
81.90	30	1.176	211	Cr
115.40	20	0.912	310	Cr

Tablo 16

Kaplama Malzemesi	: Cu-Pd	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: 1100°C-100 st	Tarama Hızı	: 2°/Dak.
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 400 cps
Dalga Boyu	: 1.542	Kayıt Edici Kağıt	
Filtre	: Ni	Hızı	: 600 mm/st

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I _T	d-Mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
42.25	100	2.139	111 t	Cu-Pd
44.60	100	2.032	110	Cr
49.20	90	1.855	200 t	Cu-Pd
72.30	90	1.307	220 t	Cu-Pd
87.30	30	1.117	211	Cr
92.20	90	1.072	222 t	Cu-Pd
130.30	50	0.85	322 t	Cu-Pd
137.00	6	0.83	222	Cr

Tablo 17

Kaplama Malzemesi	: Cu-Pd	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: -	Tarama Hızı	: 2°/Dak.
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 1000 cps
Dalga Boyu	: 1.542	Kayıt Edici Kağıt	
Filtre	: Ni	Hızı	: 600 mm/st

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I _T	d-Mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
42.90	100	2.108	111	Cu
49.95	46	1.826	200	Cu
73.35	20	1.291	220	Cu
88.90	17	1.101	311	Cu
94.20	5	1.052	222	Cu

Maksimum şiddetlerdeki kayma Platinin Bakır içinde katı eriyik halinde bulunmasındandır.

Tablo 18

Kaplama Malzemesi	: Cu-Pd	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: 1100°C-100 st	Tarama Hızı	: 2°/Dak.
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 1000 cps
Dalga Boyu	: 1.542	Kayıt Edici Kağıt	
Filtre	: Ni	Hızı	: 600 mm/st

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I _T	d-Mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
42.95	100	2.106 *	111	Cu
50.05	40	1.822 *	200	Cu
73.45	20	1.284 *	220	Cu
88.85	17	1.101 *	311	Cu
94.30	5	1.051 *	222	Cu

Maksimum noktadaki sapma platinin bakır içinde katı eriyik halinde bulunmasındandır.

Tablo 19

Kaplama Malzemesi	: Cu-Pt	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: 1100°C-100 st	Tarama Hızı	: 2°/Dak
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 400 cps
Dalga Boyu	: 1.542	Kayıt Edici Kağıt	
Filtre	: Ni	Hızı	: 600 mm/st

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I ₁	d-Mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
44.50	100	2.039	110	Cr
64.65	20	1.442	200	Cr
81.70	30	1.179	211	Cr
115.30	20	0.913	310	Cr

Tablo 20

Kaplama Malzemesi	: Cu-Co	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: -	Tarama Hızı	: 2°/Dak
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 1000 cps
Dalga Boyu	: 1.542	Kayıt Edici Kağıt	
Filtre	: Ni	Hızı	: 600 mm/st

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I ₁	d-Mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
43.63	100	2.075	111	Cu
50.80	40	1.80	200	Cu
74.45	25	1.274	220	Cu
90.20	15	1.088	311	Cu
95.40	5	1.042	222	Cu
137.00	9	0.83	331	Cu

Tablo 21

Kaplama Malzemesi	: Cu-Co	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: -	Tarama Hızı	: 2°/Dak
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 1000 cps
Dalga Boyu	: 1.542	Kayıt Edici Kağıt	
Filtre	: Ni	Hızı	: 600 mm/st

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I ₁	d-Mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
43.55	100	2.078	111	Cu
44.60	100	2.032	110	Cr
50.70	40	1.801	200	Cu
74.38	20	1.275	220	Cu
82.00	30	1.175	211	Cr
90.20	15	1.088	311	Cu
95.33	5	1.043	222	Cu

Tablo 22

Kaplama Malzemesi	: Cu-Co	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: 750°C-100 st	Tarama Hızı	: 2°/Dak
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 1000 cps
Dalga Boyu	: 1.542	Kayıt Edici Kağıt	
Filtre	: Ni	Hızı	: 600 mm/st

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I ₁	d-Mesafesi A°	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
36.50	75	2.462	111	Co II Oksit
42.40	100	2.132	200	Co II Oksit
43.40	100	2.085	111	Cu
44.50	100	2.036	110	Cr
50.55	50	1.806	200	Cu
61.50	50	1.508	200	Co II Oksit
74.30	20	1.277	220	Cu
81.55	30	1.177	211	Cr
90.10	20	1.089	311	Cu
92.45	10	1.069	400	Co
95.25	5	1.044	222	Cu
98.00	15	1.021	220	Cr
136.60	6	0.83	222	Cr
139.30	9	0.822	331	Cu

Tablo 23

Kaplama Malzemesi	: Cu-Co	Akım	: 20 mA
Kaplanan Malzeme	: Cr	Voltaj	: 25 KV
Isıl İşlem	: 1100°C-100 st	Tarama Hızı	: 2°/Dak
Radyasyon	: CuK α	Frekans	: 1000 cps
Dalga Boyu	: 1,542	Kayıt Edici Kağıt	
Filtre	: Ni	Hızı	: 600 mm/st

Bragg Açısı 20 (CuK α)	Şiddet Oranı I/I ₁	d-Mesafesi A ^o	Düzlem (hkl)	Hangi Malzemeye Ait Olduğu
43.50	100	2.08	111	Cu
44.65	100	2.03	110	Cr
50.68	50	1.80	200	Cu
74.43	20	1.275	220	Cr
90.20	17	1.088	311	Cu
95.95	5	1.043	222	Cu
136.80	10	0.83	331	Cu

TARTIŞMA

Çalışmadan amaç, kromu koruyacak bir kaplama malzemesinin tesbitidir. Krom, bakır ile kaplandığında, nitratlanmayı ergime sıcaklığı olan 1080° C'ye kadar önleyebileceği düşünülmüştür. Kaplama (koruyucu) malzemesinin ergime sıcaklığını yükseltmek için bakırın, platin, kobalt, paladyum ve vanadyum ile alaşımlanması ön görülerek bu sistemlerin etkenliği araştırılmıştır. Cr - Cu - Co -, Cu - V - Cr ve Cu - Pt - Cr sistemlerinde tane sınırı boyunca görülen tercihli difüzyon ve bunun sonucu çökelme, Cu - Co, Cu - Pt ve Cu - V alaşımlarının etkili bir kaplama malzemesi olamayacağı göstermiştir. Saf bakır ve bakır-paladyum alaşımı ile kaplanan krom numunelerinde, çökelme, malzemenin ergime noktasına kadar olan sıcaklıklarda olmamıştır. Ancak koruyucu tabakanın verimi öncelikle difüzyona bağlı olduğundan bu iki sistemde difüzyon hızları hesaplanmıştır. Difüzyon kat sayısının, logaritmik bir bağıntı ile konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Difüzyon kat sayısının, sıcaklığa bağlı olarak değişiminin Arrhenious bağıntısı ile ifade olunabilmesi bu sistemlerde difüzyon kinetiğinin atomik boşluk kinetiğine bağlı olduğunu göstermektedir. Keza bulunan difüzyon aktivasyon enerjileri de metallerin öz difüzyon aktivasyon enerjileri ile aynı kabul edilebilir.

Motano metodu ile bulunan heterojen difüzyon kat sayısı kısmi difüzyon kat sayılarına

$$D = C_{Cu} \cdot D_{Cr} - C_{Cr} \cdot D_{Cu}$$

bağıntısı ile bağlı olduğundan Cu = 0 ve Cr = 1 alınmakla saf bakır ile kaplanan numuneler için

$$D_{Cu} = 0.89 e \times p^{-(50639 \pm 1077)} \frac{1}{RT} \text{ cm}^2/\text{sn}$$

ve

$$D_{Cr} = 0.066 e \times p^{-(52342 \pm 1423)} \frac{1}{RT} \text{ cm}^2/\text{sn}$$

bulunmuştur.

Burada

C_{Cu} = Bakır konsantrasyonu

C_{Cr} = Krom konsantrasyonudur.

Saf metallerdeki öz-difüzyon aktivasyon enerji değeri, aynı metallerde az miktarda bulunan yabancı atomların difüzyon aktivasyon enerjilerine yakındır. Deneylerde bakırın krom içindeki difüzyon aktivasyon enerjisi 50639 ± 1077 Cal/mol bulunmuştur. Bu değer bakırın öz-difüzyon aktivasyon enerjisi olan 47.1 K.cal/mol'e çok yakındır, bakır ile kromun öz difüzyon aktivasyon enerjileri arasındadır.

Kromun difüzyon aktivasyon enerjisi için bulunan değerlerde teori ile iyi bir uyum içinde dir. Kromun öz-difüzyon aktivasyon enerjisi 52.7 K.cal/mol'dur. Deneylerle bulunan kromun bakır içindeki difüzyon aktivasyon enerjisi buna çok yakın olup 52342 ± 1423 K.cal/mol'dür.

Bakır-krom sisteminde difüzyon ile bir metaller arası bileşik veya değişik bir faz meydana gelmemiştir. Bu da bakır-krom faz diyagramının başlangıç ve sonunda böyle bir fazın bulunmaması gerektiğini gösterir.

X-ışınları kırınım tekniği ile yapılan çalışmalarda bakır ve kroma ait karakteristik noktalarda olsa dahi birbirlerinin içinde katı eriyik teşkil ettiğini gösterir. Cu-Cr faz diyagramı bugün dahi bilinmemektedir. Hindrichs'in³⁰ bu konudaki çalışmalarını fazla ciddi olarak nitelendirmeye imkân yoktur, çünkü çalışmalarını nitrojen atmosferi altında yapmıştır. Siedschlag'ın³¹ daha sonra yapmış olduğu faz diyagramını bulma çalışmalarında kromun ergime sıcaklığı 1500° C olarak verildiğinden, kullanılan numunelerin saf krom olamayacağı açıktır ve bu nedenle bulgularının doğruluğu münakaşa konusu -

dur. Yapılan çalışmada, herhangi bir ara faz bulunmamış ve bakırın azda olsa krom içinde katı halde çözüldüğü ispatlandığından, araştırmanın bu konuya müsbet bir katkısı olmuştur.

Saf bakır ile korunan krom numuneler 1050° C civarına kadar difüzyon yönünden etkenliğini sürdürmektedir. Fakat, bakır-paladyum sistemi 1200° C civarında ergidiğinden, bakıra oranla daha verimli koruyucu malzeme niteliğindedir. Paladyumun bakıra ilâvesi ile difüzyon aktivasyon enerjisinde bir miktar artış olmaktadır.

Zaten çok yavaş olan Cu ve Cr difüzyonu bakırı alaşımlamakla biraz daha yavaşlamaktadır.

SONUÇ

Araştırmanın bitiminde bulunan sonuçlar şu şekilde özetlenbilir :

1. Cu-Co, Cu-Pt, Cu-V alaşımları kromu nitratlanmaya karşı korumak için elverişli değildir.

2. Üzerinde çalışılan metal ve alaşımlardan, kromu nitratlanmaya karşı koruyabilecek en uygun kaplama malzemesi, saf bakır ve Cu-Pd alaşımıdır.

3. Cu-Cr ve Cu-Pd-Cr sistemlerinde difüzyon kinetiği çok yavaştır. Cu-Cr sisteminde difüzyon aktivasyon enerjisi

$$Q_{Cr} = 52342 \pm 1423 \text{ Cal/mol}$$

$$Q_{Cu} = 50639 \pm 1077 \text{ Cal/mol}$$

Cu-Pd-Cr sisteminde ise

$$Q_{Cr} = 56128 \pm 1676 \text{ Cal/mol}$$

$$Q_{Cu} = 55168 \pm 899 \text{ Cal/mol 'dur.}$$

4. Motano metodu ile bulunan difüzyon kat sayıları, sabit bir sıcaklıkta, konsantrasyona üstel bir fonksiyon ile bağlıdır.

5. Difüzyon kat sayısı ile sıcaklık arasındaki bağıntı, Arrhenius bağıntısı ile verilebilmektedir.

6. Cu-Cr sisteminde, difüzyonu, bakır ve krom atomlarının hareketleri kontrol etmektedir.

7. Difüzyon bölgesinde, yeni bir faz veya herhangi bir metaller arası bileşik teşekkül etmemektedir.

ÖZET

Yüksek sıcaklık ve büyük yükler altında kullanılan malzemeler arasında, nikel, kobalt ve demir alaşımlarını saymak mümkündür. Bu alaşımlardaki gelişme, bu tip malzemeleri ergime sıcaklıkları yakınında kullanabilecek seviyeye getirmiştir. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıklarda, ergime sıcaklıkları daha yüksek olan krom, niobyum, molibden gibi refrakter malzemelerin kullanılması gerekir. Ergime sıcaklığı daha yüksek olan metaller arasında kromun diğerlerine oranla birtakım avantajlı özellikleri mevcuttur. Örneğin, yoğunluğu azdır, oksitlenmeye karşı direnci büyüktür, alaşımlandığında sürünmeye karşı dirençlidir.

Krom alaşımlarının en fena özelliği malzemenin gevrekliğidir. Nitrojen atomları kromun gevrekliğini arttırdığı için, kullanma sırasında nitrojen atomlarının krom içine difüze etmeleri krom alaşımlarının kullanılmasını engelleyen en önemli faktördür. Bu nedenle, krom, nitrojen atomlarına karşı korunabildiği takdirde, bugün kullanılan yüksek sıcaklık malzemeleri ile kolayca rekabet edebilecek duruma gelebilir.

Koruyucu kaplama: krom alaşımlarında kullanılacak ideal bir koruyucu kaplama malzemesinin nitrojeni geçirmemesi, termik şoklarla krom alaşımından koparak ayrılmaması, servis koşullarında krom içine difüze etmemesi gerekir.

Adı geçen koşullardan en önemlisi difüzyon ile ilgili olmaktadır. Bakırın krom içindeki solubilitesi çok azdır. Bu nedenle krom içindeki difüzyonun da yavaş olması gerektiğinden, bakır, ergime sıcaklığına yakın (1050° C) sıcaklıklara kadar kromu koruyacak kaplama malzemesi olarak kullanılabilir. Bakırı, paladyum gibi metal ile alaşımlı olarak 1200° C ye kadar olan sıcaklıklarda kromu korumak mümkün gözükmektedir.

Yüksek sıcaklıklardaki bakırın krom ve kromun bakır içindeki difüzyon kinetiği henüz bilinmemektedir. Araştırmada difüzyon işlemleri asal ortamlarda yapılmış ve difüzyon hızı ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerden D_0 ve aktivasyon enerji Q değerleri

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

bağıntısından bulunmuştur. Bulunan değerler

$$D_{0Cr} = 0.066 \text{ cm}^2/\text{sn}$$

$$D_{0Cu} = 0.089 \text{ cm}^2/\text{sn}$$

$$Q_{Cr} = 53342 \pm 1423 \text{ Cal/mol}$$

$$Q_{Cu} = 50369 \pm 1077 \text{ Cal/mol'dur.}$$

Araştırmada Cu - Pd alaşımında etkili bir kaplama malzemesi olabileceği görüşüne varılmıştır.

YAZI

SUMMARY

In the high temperature high strength materials field, the alloys at present in use are based on nickel, cobalt or iron. These materials have been developed to operate at temperatures which are beginning to approach the final limitations of their melting points. To make a worth-while step towards higher temperature use, alloys based on metals of significantly higher melting point must be used and much research has been directed towards the use of chromium, niobium, molybdenum and other refractory metals. Of these higher melting point metals chromium has many advantages eg. its melting point is high, its density is low, it is resistant to oxidation and when alloyed provides good creep resistance.

The main disadvantage of chromium alloys is their brittleness which is much aggravated by the solid solution of interstitial elements like nitrogen. The nitridation during service is seen as a major bar to the use of chromium-base alloys in high temperature applications. With this in mind, it is clear that a high strength chromium based alloy which would be protected from nitridation during service could stand a good chance of competing with present day materials.

Protective Coating :

An ideal protective coating for high temperature chromium base alloy would not allow nitrogen to pass through, would be firmly adherent during thermal shock, would not diffuse away into the substrate at service temperature.

The most exacting of these requirements is that of diffusion. The solid solubility of copper in chromium is low. Therefore it would likely to have low diffusion rate in solid chromium. Copper can act up to approximately 1050°C as diffusion barrier for protective layer on chromium alloys. By alloying copper with, Palladium, it is possible to increase the protection temperature.

Knowledge of diffusion at high temperature of copper into chromium and of chromium into copper is not available in the literature. Diffusion treatments has been made under inert conditions and the degree of diffusion

has been measured. From these measurements, D_0 and values of activation energy Q in the form $D = D_0 e^{-Q/RT}$ has been made for both copper in chromium and chromium in copper. The following are the results found.

$$D_{0Cr} = 0.066 \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

$$D_{0Cu} = 0.089 \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

$$Q_{Cr} = 52342 \pm 1423 \text{ cal/mol}$$

$$Q_{Cu} = 50639 \pm 1077 \text{ cal/mol}$$

It has also been found that Cu - Pd alloy could be effectively used as protective coating material.

YALNIZCI

LİTERATÜR LİSTESİ

1. Adsente, M. Phys. Rev. 127 1962 1949
2. Fawcett, E. and Griffiths, G. Phys. Chem. Solide 23 1962, 1631
3. Lomer, W.M. Proc. Phys. Soc. 80, 1962, 484
4. Adsente, M. and Friedel, J. Phys. Rev. 124, 1961, 384-390
5. Brenner, A., Brinkhead, P. and Jennings, G. J. Res Nat. Bur. Stand 40, 1938, 3y
6. Davit M.S., Modified chromium for unprotected Structures. ARS Jour-
nal Nov. 1961, 1527-1533
7. Lehmann, J.G. nov. Comm. Acad. Imp. Pertop 12, 1766, 356
8. Vauguelin L.N. Phil. Mag, 1, 1748, 279
9. Klaproth, M.N. Crells Annalen 1, 1798, 80
10. Purke, R.M. and Bens, F.P. Chromium-Base Alloys Symposium on
Materials for Gas Turbines, ASTM, 1946 pp 80-98
11. Main H.L. Henderson F. and Johnstone, S.T.M.A. Study of The room
Temperature Ductility of Chromium, Journal of Institute of Metals
Vol. 83, 1954-55 pp. 207-218.
12. Fox, J.E. and McCarty J.A. Refractory Metals and Alloys Interscience
Publ. 1961 pp 207-218.
13. Wain H.L. Henderson F. and Johnstone, S.T.M.A. Study of the Room
Temperature Ductility of Chromium, Journal of Institute of Metals
Vol. 83, 1954-55 pp 133-142.
14. Barlette E.S, Ogden A.R. and Jaffe R.J.U.S. Defense Metal Informa-
tion Center Rep. 109, 1959
15. Krier, C.A. US Defense Metal Information Center Rep. 162, 1961
16. Cibeaup, N.A. and Barlett E.S. US Defense Metal Information Center
Rep 195, 1964
17. Hauseher H.H Coating of high temperature Materials 1966 New York
Plenum Press.
18. Scruggs D.M. Modified Chromium for unprotected structures ARS J.
Vol. 31, noll, Nov 1961 pp 1527-1533
19. Sully A.H. and Brandes E.A. Chromium. Butterworths, 1967, pp 130
ARS

20. Cairns R.E. Jr. and Grant N.S. The Effects of Carbon Nitrogen, Oxygen and Sulfur on the Ductile-Brittle fracture temperature of Chromium, Trans. Of ASME Vol 230 no. (Aug. 1964, pp 1150-1159).
21. Allen B.C. May Kuth D.S. and Jaffe R.S. The effects of Impurities and structure on tensile transition Temperature of Chromium. Trans. of ATME vol. 227 no 3 June 1963 pp 724-732.
22. Solie, K.E. and Carlaon O.N. The effect of nitrogen on the Brittle - Ductile transition of Chromium, Trans. of AIME Vol 230, no 3 App. 1964 pp 480-485
23. May Kuth D.S. Klopp W.D. Jaffe R.S. and Goodwin H.B. A Metallurgical evaluation of Iodide chromium. Journal Electrochemical Society Vol 102 June 1955 pp 361-331
24. Klopp W.D. Journal of Metals Nov. 1964 pp 23-31
25. Krier C.A. Coating for Mhe pootection of Refractory Metals from oxidation, Defense Metals Information Center, Rept. 162, Nov. 24. 1961
26. Machlin I, Begley RT, Weiseect E.D. Refractory Metal Alloys, Plenum Pres, New York 1968 pp 129-137.
27. Jost, W. Diffusion in Solids, Liquids and Gases. Academic Press, New York 1960.
28. Crank J. Mathematics of Diffusion, Clarendon Press Oxford 1960.
29. Borrer, R.M. Diffusion in and through Solids, Mac.Millan, New York 1931.
30. Hindrichs, G. Z. anory-Chem. 59 (1908) 414.
31. Siedschlay, E. Z. anory-Chem 131 (1923) 173.

EK-I

HATA FONKSİYONU YARDIMI İLE DİFÜZYON KAT SAYISININ HE - SABI

Bakırın krom içindeki difüzyon kat sayısının hesabına ait örnek :

Difüzyon şartları : 1000° C de 10 saat

Kaplama malzemesi : Cu - Pd

Şekil 24'den

$$C = \left[\frac{C_0}{2} \right] \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

Şekil 24'den

$C_0 = 1$, $C = 0.98$, $x = 0.02$ cm, $t = 10 \times 3600$ Sn.

$$2 \times 0.98 - 1 = - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

$$0.96 = - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

hata fonksiyonu tablosundan

$$\frac{x}{\sqrt{Dt}} = 1.45$$

$$\frac{2 \times 10^{-3}}{1.45} = \sqrt{Dt}$$

$$D = 53 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sn.}$$