

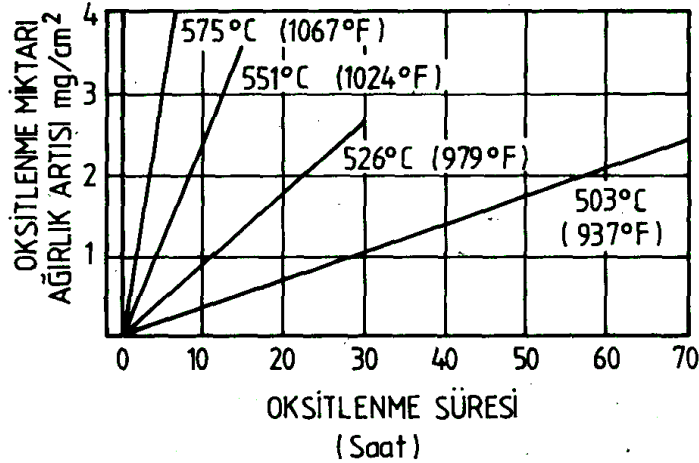
VII—TUFAL (PULLANMA) OLUŞUMU

Kalın oksit tabakaları, ya da tufallar *Pilling-Bedworth kaidesi* esasına göre iki, koruyucu ve koruyucu olmayan, kategoriye ayrılırlar. Bu kaideye göre bir oksitin koruyucu olabilmesi için hacminin en az, kendisinden oluştuğu metalin hacmi kadar olması gerekir.

Oksit hacminin bundan az olması halinde, tufal sürekli olmaz ve böylece de oksijenin metal yüzeyine varmasını önlemede nispeten etkin olmaz. Herne kadar işbu Pilling-Bedvworth kaidesinin birçok istisnai varsa da bu, bir metalin özgül oksitlenme karakteristiklerinin bilinmemesi halinde faydalı bir rehber olmaktadır. Bu *koruyucu olmayan* oksitleri haiz metaller, tufallarının (pullanmalarının) W ağırlığını,

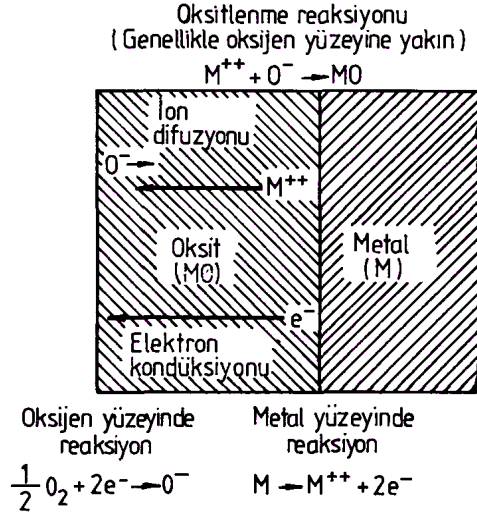
$$W = At$$

denkleminde A olarak artırma eğiliminde olurlar. Burada A , sıcaklığa bağlı bir sabite, t de süredir. Magnezyumun oksitlenmesi üzerine veriler Şekil 353'de gösterilmiştir. Bazı alkali ve toprak alkali metaller de yukardaki denkleme göre oksitlenirler. Genellikle koruyucu olmayan filmin gelişme mekanizması gaz halinde oksijenin oksit filmi içindeki gözenek veya çatlaklardan sızmasını kapsar.



Şekil: 353 — Saf Mg'un oksijen içinde oksitlenmesi.

Açıkta kalmış metalik yüzey üzerinde bir *koruyucu* oksit oluştuğunda ilâve gelişmenin vaki olabilmesi için tufalın arasından difüzyonun hasıl olması gerekir. Şekil 354, bu koşullar altında oksitlenme sürecinin bir şematik temsilidir. Bu şekil, metalin oksit-metal yüzeyinde ionlaştığını ve böylece de hem M^{++} metal ionunun, hem de elektronların oksit tabakasının arasından oksijen yüzeyine difüze olduğunu gösterir.

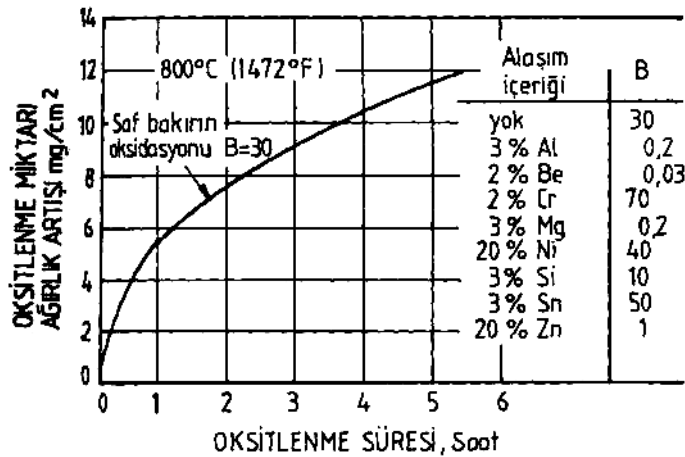


Burada elektronlar oksijen ionunu oluşturmada yardımcı olmaktadır. Bu ion oksijen yüzeyinin yakınında metal ionla reaksiyona girip MO ile gösterilen oksidi oluşturur. Bu durumda oksitlenme temposunun bir

$$W^2 = Bt$$

parabolik kanun 'u takibettiği ispatlanabilir. Bu davranış deneysel olarak birçok kez saptanmış olup Şekil 355, bakır ve birkaç ikili alaşım için tipik verileri gösterir. Burada B, sıcaklığa bağlı bir sabitedir.

Demirin oksitlenmesi iki veya daha fazla oksit tabakasının aynı anda teşekkülüne bir örnektir. Yüksek sıcaklıklarda tufal geniş ölçüde FeO'dan oluşur ve bu, bir iç tabaka olarak oturur; Fe₃O₄ bir orta tabaka oluşturur ve Fe₂O₃ oksijen yüzeyindedir.



Şekil: 355 — Bakırın havada parabolik oksitlenmesi ve çeşitli alaşım elementlerinin B tempo sabitesi üzerine etkisi.

İlk iki oksit yukarıda betimlenen mekanizmayla gelişir, ancak demirin Fe₂O₃'e oksitlenmesi, farklı şekilde vaki olur. Bu durumda oksijen daha hareketli olup oksijen yüzeyinden içeriye doğru yayılır (difüze olur). Yaklaşık 566° C in altında sıcaklıklarda demirin üzerinde teşekkül eden tufal, FeO fazı mevcut olmadığından, farklı bir karakteri haiz olur. Bu tufal daha

yapışkan olup çelik yüzeylerin temizlenmesinde mutad olarak kullanılan asit dekapaj işlemiyle çok daha zor kalkar. Demir oksitleri genel olarak oksitlerin bir önemli karakteristiğini sergilerler; ezcümle oksidin teşekkül edebilmesi için kristal kafesinin kusurları (boşluklar veya araya sıkışmış ionlar) içermesi gerekir. FeO ve Fe₃O₄ ün karakteristiği en çok rastlanan kusur yapısı kation (metal ionu) boşlukları içerir. Fe₂O₃, anion (oksit ionu) boşluğuyla bir okside örnek iken Zn, kendi gelişme süreci için araya sıkışma ionlarına bağlı kalır.

Koruyucu oksitli bazı metaller, $W^2 = Bt$ denkleminin öngördüğünden zamanla daha hızlı azalan reaksiyon tempolarını haizdirler. Örneğin birçok koşul altında alüminyum üzerinde oksit tabakası, artan süre ile bir sabit kalınlığa yaklaşır ve böylece de bir *asymptotik kanun'a* uyar. İlimli sıcaklıklarda demir ve nikelde olduğu gibi, başka durumlarda da oksit tabakasının ağırlık artışı

$$W = C \log (Dt + E)$$

logaritmik seyir takibeder. Burada C , D ve E , sıcaklığa bağlı sabitelerdir