

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**INCONEL 625 ALAŞIMININ ALUMİNİD KAPLANMASI VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

CÜNEYT KORAY GENÇAY

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

INCONEL 625 ALAŞIMININ ALUMİNİD KAPLANMASI VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

CÜNEYT KORAY GENÇAY

Doç.Dr. Ş.Hakan ATAPEK

Danışman, Kocaeli Üniv.

.....

Prof.Dr. Tamer SINMAZÇELİK

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Doç.Dr. Tuba YENER

Jüri Üyesi, Sakarya Üniv.

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 25.06.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmama yön veren ve bu yolda desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ş. Hakan Atapek'e içten ve sonsuz teşekkür ederim. Tez sürecinde numunelerin tedarik edilmesinde büyük katkısı olan Sayın Dr. Öğretim Üyesi Mustafa Tümer'e ve deneysel çalışmaların ilerlemesinde önemli katkısı olan Sayın Doç. Dr. Tuba Yener'e, Arş. Grv. Dr. Fulya Kahrıman'a ve Arş. Grv. Dr. Gülşah Aktaş Çelik'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmasında, KOU-2019/022 ve FMP-2019-1628 no'lu projelerin çıktıları kullanılmıştır. Çalışmaya olan katkılarından dolayı Kocaeli Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Kordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans çalışmalarında bana tüm desteğini sunan, çözüm arayışında maddi ve manevi olarak hep yanımda olan başta sevgili Elif Büyüksavaş, Tolga Özyön, Volkan Terzioğlu, Atakan Durukal olmak üzere tüm arkadaşlarıma gönülden teşekkür ederim. Son olarak hayatımın her anında yanımda olan, sevincimi, üzüntümü, heyecanımı paylaşan, her kararında arkamda duran ve beni desteklediklerini her daim gösteren annem Fatma Gencay'a, babam İlhami Gencay'a ve kardeşim Deniz Güray Gencay'a sonsuz teşekkür ediyorum.

Haziran – 2021

Cüneyt Koray GENCAY

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
GİRİŞ	1
1. NİKEL ESASLI SÜPERALAŞIMLAR VE METALURJİSİ	3
1.1. Nikel Esaslı Süperalaşım lar ve Özellikleri.....	3
1.2. Alaşım Elementi Etkisi.....	9
1.3. Nikel Esaslı Süperalaşım ların Mikroyapısal Bileşenleri.....	11
2. SÜPERALAŞIMLARDA YÜZEY MÜHENDİSLİĞİ	18
UYGULAMALARI	18
2.1. Alaşım ların Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Davranışı	18
2.2. Oksidasyon Direncini Arttıran Kaplamalar.....	25
2.3. Aluminid Kaplamalar ve Oksidasyona Karşı Koruma Potansiyelleri	26
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	39
3.1. Altlık Malzemenin Tanıtımı	39
3.2. Prosesleme Parametreleri	40
3.3. Metalografik Hazırlama Ve Mikroyapısal İnceleme.....	42
3.4. Sertlik Ölçümleri	43
3.5. Oksidasyon Testleri Ve Karakterizasyonu	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1. Altlık Malzemenin Metalurjik Yapısı	44
4.2. Aluminid Kaplamaların Karakterizasyonu.....	46
4.3. Oksidasyon Testlerinin Değerlendirilmesi Ve Yüzey İncelemeleri.....	61
5. SONUÇLAR	66
KAYNAKLAR	67
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	72
ÖZGEÇMİŞ	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Inconel 625 alaşımı için sıcaklığa bağlı mekanik özelliklerin değişimi.....	8
Şekil 1.2.	Süperalaşımların kompozisyonlarında bulunabilen alaşım elementlerinin etkisi.....	10
Şekil 1.3.	Inconel 625 alaşımının östenitik matriksini gösteren bir mikrograf.....	12
Şekil 1.4.	Inconel 718 alaşımında östenitik matriks içerisinde Ni ₃ Al çökeltileri.....	12
Şekil 1.5.	Yaşlandırılmış bir Ni-8.5Al-5.4Ti alaşımında kübik morfolojili gama prime fazları.....	13
Şekil 1.6.	Yaşlandırılmış bir Inconel 718 alaşımında gama prime ve gama double prime fazlarını gösteren TEM görüntüleri; (a) aydınlık alan kontrastlama ve (b) karanlık alan kontrastlama.....	13
Şekil 1.7.	MAR-M247 alaşımın matriks bileşenlerini gösteren IM görüntüleri; (a) aydınlık alan kontrastlama ve (b) diferansiyel enterfarans kontrastlama.....	14
Şekil 1.8.	Farklı nikel esaslı süperalaşımların katılaşma yapısında bulunan MC türü karbürler; (a) CMSX-6 ve (b) MAR-M247.....	15
Şekil 1.9.	Inconel 600 alaşım matriksinde tane sınırları boyunca oluşan M23C6 karbürleri (a ve b) ve sınır karbürlerine ait elementel haritalama (c).....	16
Şekil 1.10.	Farklı süperalaşımlarda gözlenen mü fazları; (a ve b) K446 ve (c) SX-2 alaşımı.....	17
Şekil 1.11.	RR2072 alaşımında plakavari bir morfolojiye sahip sigma fazını gösteren TEM görüntüsü.....	17
Şekil 2.1.	Metal yüzeyinde oksidasyonun başlamasını ve ilerlemesini gösteren şematize edilmiş görüntüler; (a) oksijenin yüzeye taşınımı, (b) ilk oksit yapısının oluşumu ve yüzeye yanal eksenler boyunca tutunması, (c) oksit filminin kalınlaşması, (d) film bünyesinde mikro hata oluşumu ve (e) makro hataların oluşumu ve sürekli oksidasyonun gerçekleşmesi.....	20
Şekil 2.2.	Basitleştirilmiş Ellingham-Richardson diyagramı.....	21
Şekil 2.3.	İdeal oksit tabaka büyümesini gösteren parabolik değişim grafiği.....	23
Şekil 2.4.	Parabolik hız eşitliğine uyan sistemler için oksidasyonun film üzerinden hareketinin şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.5.	Ni-Al ikili denge diyagramı.....	28
Şekil 2.6.	PWA 1484 alaşımının yüzeyinde farklı koşullarda oluşturulan aluminid kaplamalar; (a) LTHA ve (b) HTLA.....	29
Şekil 2.7.	Aluminid kaplanmış süperalaşımların kaplama kesitlerine ait SEM görüntüleri ve kaplama bünyesinde kompozisyonel değişim; (a) Inconel 713LC ve (b) Inconel 625.....	30

Şekil 2.8.	Aluminid kaplanmış süperalaşımın kaplama kesitlerine ait SEM görüntüleri ve kaplama bünyesinde kompozisyonel değişim; (a) Inconel 738 ve (b) Inconel 718.	30
Şekil 2.9.	Farklı sıcaklıklarda proselikleme ile aluminid kaplanmış Inconel 718 alaşımı için kaplama kesit SEM görüntüleri.	32
Şekil 2.10.	Farklı sıcaklık ve sürelerde proselikleme ile aluminid kaplanmış Inconel 718 alaşımı için kaplama yapısında bulunan fazları gösteren XRD verisi.	32
Şekil 2.11.	Farklı sıcaklık ve sürelerde proselikleme ile aluminid kaplanmış Inconel 718 alaşımı için oksidasyon süresine bağlı oksit tabaka kalınlık değişimi.	33
Şekil 2.12.	600 °C sıcaklıkta 3 saat proselikleme ile aluminid kaplanmış Inconel 718 alaşımının 1000 °C sıcaklıkta farklı sürelerde yüzeyinde gözlenen oksit fazları; (a) oksitlere ait XRD datası, (b-d) süreye bağlı yüzeyde oluşan oksitleri gösteren SEM görüntüleri ve elementel haritalama örnekleri.	34
Şekil 2.13.	Rene 108DS alaşımı üzerinde farklı türde ve miktarda aktivatör kullanımı ile elde edilen aluminid kaplamalar; (a) ağ.- % 0.005 NH ₄ F ve (b) ağ.- % 0.170 AlF ₃	35
Şekil 2.14.	Rene 108DS alaşımı üzerinde farklı türde ve miktarda aktivatör kullanımı ile elde edilen aluminid kaplamalara ait XRD datası.	36
Şekil 2.15.	Rene108DS alaşımı üzerinde farklı türde ve miktarda aktivatör kullanımı ile elde edilen aluminid kaplamalar için yüzeyden merkeze elementel değişim profilleri; (a) NH ₄ F ve (b) AlF ₃ ile proselikleme.	37
Şekil 2.16.	Rene 108DS alaşımı üzerinde farklı türde ve miktarda aktivatör kullanımı ile elde edilen aluminid kaplamalara ait kesit SEM görüntüleri; (a) NH ₄ F ve (b) AlF ₃ ile proselikleme.	37
Şekil 2.17.	Farklı çeşit ve miktarda aktivatör kullanımı ile proseliklemiş Rene 108DS alaşımının 1050 °C sıcaklıkta izotermal oksidasyon kinetiği.	38
Şekil 3.1.	Aluminidleştirme işleminde kullanılan tozlara ait SEM görüntüleri; (a) ince boyutlu ve (b) kaba boyutlu tozlar.	40
Şekil 3.2.	Toz karışımında kullanılan alumina tozlarına ait SEM görüntüsü.	41
Şekil 3.3.	Kroze içerisinde numune ve tozların konumlandırılmasını gösteren şematik bir görsel.	41
Şekil 3.4.	Proseste kullanılan kaba boyutlu alumina tozlarını gösteren bir SEM görüntüsü.	42
Şekil 4.1.	Inconel 625 alaşımının dağlanmış matriksine ait IM görüntüsü.	44
Şekil 4.2.	Altıkmalzemenin matriks bileşenlerini gösteren SEM görüntüleri; (a) ikizlenmiş taneler ve (b) ikincil fazlar.	45
Şekil 4.3.	Inconel 625 alaşımına ait DTA termogramı.	46
Şekil 4.4.	Farklı boyutlarda alüminyum metal toz kaynağı kullanılarak yapılmış aluminid kaplamaların yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri; (a) 40-45 µm boyutlu tozlar ve (b) 10-75 µm boyutlu tozlar ile kaplanmış.	47

Şekil 4.5. Farklı boyutlarda alüminyum metal toz kaynağı kullanılarak yapılmış alüminid kaplamalara ait IM kesit görüntüleri; (a) 40-45 µm boyutlu tozlar ve (b) 10-75 µm boyutlu tozlar ile kaplanmış.	47
Şekil 4.6. Alüminid kaplama kesitlerine ait SEM görüntüleri; (a) 40-45 µm boyutlu tozlar ve (b) 10-75 µm boyutlu tozlar ile kaplanmış.	48
Şekil 4.7. İnce tozlar ile alüminid kaplanmış Inconel 625 alaşımında yüzeyden merkeze elementel değişim profili.....	49
Şekil 4.8. Kaba tozlar ile alüminid kaplanmış Inconel 625 alaşımında yüzeyden merkeze elementel değişim profili.....	49
Şekil 4.9. (a) İnce toz kullanılarak yapılan alüminid kaplama kesitine ait bir SEM görüntüsü ve (b) elementel haritalama.	50
Şekil 4.10. (a) Kaba toz kullanılarak yapılan alüminid kaplama kesitine ait bir SEM görüntüsü ve (b) elementel haritalama.	50
Şekil 4.11. Kaba ve ince toz ile alüminid kaplanmış Inconel 625 alaşımının XRD verileri.	51
Şekil 4.12. Farklı boyutta tozlar kullanılarak yapılan alüminid kaplamalara ait mikro sertlik değerleri.....	51
Şekil 4.13. 700 °C sıcaklıkta 10-75 µm boyutlu tozlar ile farklı sürelerde alüminid kaplanmış malzeme kesit IM görüntüleri; (a) 2 ve (b) 4 saat.....	53
Şekil 4.14. 1000 °C sıcaklıkta 10-75 µm boyutlu tozlar ile farklı sürelerde alüminid kaplanmış malzeme kesit IM görüntüleri; (a) 2 ve (b) 4 saat.....	53
Şekil 4.15. Farklı sıcaklık ve sürelerde alüminid kaplamalar sonrası altlık malzeme toplam yüzeyinde birikim miktarı.....	53
Şekil 4.16. 700 °C sıcaklıkta 10-75 µm boyutlu tozlar ile farklı sürelerde alüminid kaplanmış malzeme kesit IM görüntüleri; (a) 2 ve (b) 4 saat.....	54
Şekil 4.17. 1000 °C sıcaklıkta 10-75 µm boyutlu tozlar ile farklı sürelerde alüminid kaplanmış malzeme kesit IM görüntüleri; (a) 2 ve (b) 4 saat.....	54
Şekil 4.18. 10-75 µm boyutlu alüminyum tozlar kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde alüminid kaplanmış malzemeler için kaplama kalınlıkları.....	54
Şekil 4.19. (a) 700 °C sıcaklıkta 2 saat prosesleme sonrası elde edilen alüminid kaplamaya ait SEM görüntüsü ve (b) nokta analizlerine karşılık gelen elementel konsantrasyon değişimi.	56
Şekil 4.20. (a) 700 °C sıcaklıkta 4 saat prosesleme sonrası elde edilen alüminid kaplamaya ait SEM görüntüsü ve (b) nokta analizlerine karşılık gelen elementel konsantrasyon değişimi.	57
Şekil 4.21. (a) 1000 °C sıcaklıkta 2 saat prosesleme sonrası elde edilen alüminid kaplamaya ait SEM görüntüsü ve (b) nokta analizlerine karşılık gelen elementel konsantrasyon değişimi.	58
Şekil 4.22. (a) 1000 °C sıcaklıkta 4 saat prosesleme sonrası elde edilen alüminid kaplamaya ait SEM görüntüsü ve (b) nokta analizlerine karşılık gelen elementel konsantrasyon değişimi.	59

Şekil 4.23. Farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan aluminid kaplamalara ait sertlik değerleri.....	60
Şekil 4.24. Farklı boyutlarda toz kullanımı ile aluminid kaplanmış ve kaplanmamış malzemeleri için zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık değişimi.....	61
Şekil 4.25. Nihai oksidasyon testleri sonrası test edilen malzemelere ait kesit SEM görüntüleri; (a) kaplanmamış, (b) ince toz ile kaplanmış ve (c) kaba toz ile kaplanmış.	62
Şekil 4.26. (a) İnce metal tozu kullanılarak yapılan aluminid kaplamanın oksitlenme kesitine ait SEM görüntüsü ve (b-d) seçili bölgeye ait elementel haritalamalar.	63
Şekil 4.27. (a) Kaba metal tozu kullanılarak yapılan aluminid kaplamanın oksitlenme kesitine ait SEM görüntüsü ve (b-d) seçili bölgeye ait elementel haritalamalar.	64
Şekil 4.28. Farklı sıcaklık ve sürelerde aluminid kaplanmış malzemelerin çevrimsel oksidasyonunda zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık değişimleri.	64
Şekil 4.29. Farklı sıcaklık ve sürelerde proseslenmiş aluminid kaplamaların çevrimsel oksidasyon testleri sonrası yüzeylerinde var olan oksit tabakalarını gösteren IM görüntüleri; (a) 700 °C / 2saat, (b) 700°C / 4 saat, (c) 1000 °C / 2 saat ve (d) 1000 °C / 4 saat.	65

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Inconel 625 alaşımı için standart bir kimyasal kompozisyon(ağ.- %)	6
Tablo 1. 2. Inconel 625 alaşımı için bazı fiziksel özellikler	7
Tablo 1. 3. Inconel 625 alaşımının ısı işlem koşuluna ve sıcaklığa bağlı elastik modül değerleri.	7
Tablo 1. 4. Farklı formlarda/kondisyonlarda Inconel 625 alaşımının oda sıcaklığı mekanik özellikleri.	8
Tablo 1. 5. Nikel esaslı süperalaşımların özelliklerine alaşım elementlerinin etkisi.	10
Tablo 2. 1. Saf metaller üzerinde oluşan farklı oksit tabakalarının PBR değerleri.....	24
Tablo 2. 2. Ni-Al sisteminde farklı intermetalikler üzerinde büyüyen alüminyum oksit tabakası için PBR değerleri.	24
Tablo 2. 3. Alüminyumlama sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar.	27

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

γ	: Östenit
γ'	: Gama Prime
γ''	: Gama Double Prime
σ	: Sigma
μ	: Mü
η	: Eta
δ	: Delta
P_{O_2}	: Oksijen Kısmi Basıncı
ΔG°	: Oluşum Serbest Enerjisi
R	: Gaz Sabiti
T	: Sıcaklık
k_p	: Oksitin Büyüme Hız Sabiti
Δm	: Metalin Yüzey Alanı Başına Ağırlık Kazancı
t	: Maruz Kalma Süresi
n	: Hız Üssü

Kısaltmalar

CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
DTA	: Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
EDS	: Energy Dispersive Spectrometer (Enerji Dağılımlı X-Işın Spektrometresi)
HB	: Hardness of Brinell (Brinell Sertliği)
HTLA	: High Temperature Low Activity (Yüksek Sıcaklık Düşük Aktivite)
IM	: Işık Mikroskobu
LTHA	: Low Temperature High Activity (Düşük Sıcaklık Yüksek Aktivite)
PBR	: Pilling-Bedworth Ratio (Pilling-Bedworth Oranı)
PVD	: Physical Vapor Deposition (Fiziksel Buhar Biriktirme)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TBC	: Thermal Barrier Coating (Termal Bariyer Kaplama)
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TSP	: Topolojik Sıkı Paket
XRD	: X-Ray Diffractometer (X-Işın Difraktometre)

INCONEL 625 ALAŞIMININ ALUMİNİD KAPLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, yüksek sıcaklık uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılan Inconel 625 nikel esaslı alaşımının yüzeyi halid aktive edilmiş kutu sementasyon yöntemi kullanılarak alüminyum ile kaplanmıştır. Kaplama prosesleri düşük sıcaklık yüksek aktivite ve yüksek sıcaklık düşük aktivite koşullarına göre sağlanmıştır. Bu amaçla, proses sıcaklığı 700 ve 1000°C olarak seçilmiştir. Kutu sementasyon işleminde artan prosesleme süresine bağlı olarak alaşımın yüzeyinde önemli bir miktar alüminyum birikimi sağlanmıştır. Prosesler sonrası kaplamaların homojenliği, sürekliliği, kalınlığı ve metalurjik yapısı incelenmiştir. Yüzeyden merkeze doğru yapılan elementel analizler ile difüzyon kaplamaları karakterize edilmiş olup, Al-ca zengin yapılar incelenmiştir. Kaplamalar üzerine yapılan mikro sertlik ölçümleri ise elementel biriktirme sonrası yüzey sertliğinin altlık malzeme sertliğine kıyasla önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Çevrimsel oksidasyon testleri uygulanarak, yüzeyi modifiye edilmiş alaşımın 1000 °C sıcaklıkta oksidasyon davranışı incelenmiştir. Atmosferik koşullarda 50 saatlik test sonrası yüzeyde oluşan oksit film kalınlığı ve türü belirlenmiştir. Çevrimsel testler, işlem görmemiş alaşım yüzeyinde Cr-ca zengin bir oksit filmin oluştuğunu göstermiştir. Alüminyum ile modifiye edilmiş yüzeylerde bu film yapısı oluşmayıp, yerine Al-ca zengin bir oksitin oluştuğu tespit edilmiştir. Sonuçlar yüzeyi modifiye edilmiş alaşımın hiç işlem görmemiş olana kıyasla önemli ölçüde oksidasyona direnci gösterdiğini de ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler : Inconel 625, Kaplama, Mikroyapı, Oksidasyon, Sertlik.

ALUMINIDE COATING OF INCONEL 625 ALLOY AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES

ABSTRACT

In this study, the surface of Inconel 625 nickel based alloy widely used in high temperature applications was coated with aluminum using the halide activated pack cementation method. Coating processes are provided for low temperature high activity and high temperature low activity conditions. For this purpose, the process temperature was chosen as 700 and 1000°C. A significant amount of aluminum deposited on the surface of the alloy due to the increased processing time in the pack cementation process. After the processes, the homogeneity, continuity, thickness and metallurgical structure of the coatings were investigated. Diffusion coatings were characterized by elemental analyzes from the surface to the center, and Al-rich structures were investigated. Microhardness measurements on the coatings showed that the surface hardness after elemental deposition increased significantly compared to the substrate hardness. By applying cyclic oxidation tests at 1000 °C, the oxidation behavior of the surface modified alloys was investigated. The thickness and type of oxide film formed on the surface after 50 hours of testing under atmospheric conditions were determined. Cyclic tests have shown that a Cr-rich oxide film forms on the untreated alloy surface. It was determined that this film did not form on aluminum modified surface, and an Al-rich oxide was formed instead. The results also revealed that the surface modified alloy exhibited significant oxidation resistance compared to the untreated one.

Keywords : Inconel 625, Coating, Microstructure, Oxidation, Hardness.

GİRİŞ

II. Dünya Savaşı'nın başlaması ile birlikte jet motorlarının geliştirilmesi bu süreçte süperalaşımlara olan ihtiyacı ortaya çıkarmış ve ısıya dirençli bu alaşımlar geçmişten günümüze türbinlerde, roket motorlarında, petro-kimya endüstrisi başta olmak üzere birçok yerde tercihen kullanım alanı bulmuştur. Bahsi geçen uygulama alanlarında 650 °C ve üzeri sıcaklıklarda uzun sürelerde performans sergileyebilen konstrüksiyon parçalarının geliştirilmesine bu alaşımların katkısı yüksektir. Yüksek sıcaklık dayanımlarıyla birlikte alaşımların sergiledikleri düşük sıcaklıktaki yeteri süneklikleri ve üstün yüzey özellikleri bu malzemelerin farklı uygulamalara da kolayca adapte olmasını sağlamaktadır [1-3].

Kompozisyonel olarak değerlendirildiğinde süperalaşımlar demir-nikel, kobalt ve nikel esaslı olmak üzere üç alaşım grubu olarak incelenir. Demir-nikel esaslı süper alaşımlar, bileşimlerinde ağırlıkça % 15-60 Fe ve % 25-45 Ni içermektedir. Kobalt esaslı süperalaşımların kompozisyonlarında ağırlıkça % 50-60 Co, % 23-30 Cr, % 5-10 W ve % 0.1-1.0 C bulunabilmektedir. Nikel esaslı süperalaşımların kompozisyonlarında ise ağırlıkça % 50-70 seviyesinde nikel bulunmaktadır. Kompozisyonda geri kalan elementler arasında nikel göre nispeten düşük yoğunlukta olabilen elementler (Al ve Ti) ve refrakterlik karakteristiği olan elementler (Cr, Mo) bulunur. Örneğin, yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direncini sağlamak için ağırlıkça % 15-28 Cr ve katı ergiyik sertleşmesini sağlamak için de ağırlıkça % 1-6 Mo içeren nikel esaslı süperalaşımlar vardır. Kompozisyonlarında bulunan Ti, Al ve Nb gibi elementler çökelti oluşturu elementler olarak değerlendirilir. Östenitik matriks içerisinde bu çökeltilerin var olması ile süperalaşımların mekanik özellikleri daha da artırılabilir. Nikel esaslı süperalaşımlar en kompleks mikroyapıya sahip alaşımlar olup, östenitik matrikslerinde gama prime (γ'), gama double prime (γ''), eta (η), sigma (σ), mü (μ), R, Laves, TSP (topolojik sıkı paket) fazları ve çeşitli alaşım karbürleri yer alabilir. Kobalt esaslı süper alaşımlarda da benzer kompleks yapılar (M_3C_2 , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ türü karbürler, geometrik ve topolojik sıkı paket yapılar) gözlemlenebilmektedir [4-6].

Hastelloy X, Inconel 625 ve Inconel 718 gibi nikel esaslı süperalaşım endüstriyel birçok uygulamada yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin çalışma ortamlarında yer alabilen gazların sıcaklığı 1750 °C gibi yüksek bir sıcaklığa ulaşabilmekte ve kompleks soğutma sistemlerine ve termal bariyer kaplamalara rağmen malzemenin sıcaklığı 1000 °C ve üzerinde olabilir. Bu nedenle, yüksek sıcaklık malzemelerinde sıklıkla sürünme nedeniyle aşırı uzama ve oksidasyon gerçekleşmektedir. Türbin bıçakları gibi yüksek sıcaklıkta çalışan bir malzemede aşırı oksidasyon nedeniyle hasarlanmadan kaçınmak için erken servis ömründe parça değişikliğine gidilmektedir. Daha uzun ömürde iş gören ve ömründe değiştirilen parçalara yönelik yüzey mühendisliğine olan gereksinim her geçen gün daha da artmaktadır. Yüzeylerin modifiye edilmesi veya kaplanması, yüzeyde mekanik ve kimyasal bozunumlara karşı bir direncin geliştirilmesine katkı vermektedir. Geçmişten günümüze yapılan birçok çalışma bahsi geçen direncin varlığını ortaya koymuştur [7-10].

Bu tez çalışmasında, nikel esaslı bir süperalaşımın (Inconel 625) yüzeyi alüminyum ile modifiye edilmiş ve yüzey/yüzey altı bileşenlerin alaşımın sertliğine ve oksidasyon davranışına olan etkileri incelenmiştir. Çalışmada, modifiye işlemi halid aktive edilmiş kutu sementasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Belirli bir oranda metal kaynağı, aktivatör ve inert malzeme içeren toz karışımları hazırlanarak, süperalaşımın düşük sıcaklık yüksek aktivite ve yüksek sıcaklık düşük aktivite koşullarında yüzeyi alüminid kaplanmıştır. Değişken proses süreleri de kullanılarak modifiye işlemleri sonrasında nikel esaslı alaşımın yüzeylerinde farklı kalınlıkta ve kimyasal bileşimde kaplama yapıları elde edilmiş ve yapılan yüzey işlemleri ile altlık malzemenin yüzey mekaniği ve oksidasyon direnci artırılmıştır.

1. NİKEL ESASLI SÜPERALAŞIMLAR VE METALURJİSİ

Yüksek sıcaklık ve yoğun oksitleyici ortamlarda çalışan bazı konstrüksiyon parçalarının uzun ömürde yüksek performans sergileyebilmesinde kullanılan süperalaşımın önemli bir yeri vardır. Geçmişten günümüze bu alaşımlar gaz türbinleri, uzay araçları, nükleer reaktörler, roket motorları, buhar güç üniteleri gibi uygulamalar için öncelikle tercih edilmektedir. Bunun dışında klorizasyonun ve sülfidasyonun yer aldığı çalışma koşulları başta olmak üzere su buharı ve çeşitli alkali ortamlara karşı bu alaşımların üstün korozyon direnci göstermesi kullanım alanını daha da genişletmektedir. Bahsi geçen ağır çalışma koşulları söz konusu iken süperalaşımın değişken sıcaklık ve ortam koşullarına karşı mekanik ve yapısal bozunum göstermeye olan dirençleri konstrüksiyon parçası için uygun malzeme seçimi aşamasında gereksinim duyulan seçim kriterlerini eş zamanlı karşılayabilmektedir [1-3].

Bu bölümde, öncelikle Inconel 625 alaşımı gibi nikel esaslı süperalaşımın genel özellikleri ve metalurjisi üzerinde durulacaktır. Böylece bir taraftan bu alaşımın bir ana malzeme olarak sahip olduğu fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı neden konstrüksiyon parçası olarak kullanıldığı ön plana çıkarılmış olacak ve diğer taraftan da neden yüzey mühendisliğine gereksinim duyulduğu da işlenmiş olacaktır. Aynı zamanda tez çalışmasında altlık malzeme olarak kullanılan Inconel 625 alaşımının özellikleri de tanıtılacaktır.

1.1. Nikel Esaslı Süperalaşım ve Özellikleri

Nikel esaslı süperalaşım, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemete ve ısıya karşı dirence sahip alaşımlar olarak da bilinmektedir. Bu alaşımlar, değişken sıcaklıklarda ve ortamlarda yüksek korozyon, oksidasyon, kırılma ve sürünme direnci sergilemektedir. Günümüz havacılık ve uzay teknolojileri güçlendirilmiş motor sistemlerine ihtiyaç duymakta ve bu alanlara yönelik yüksek sıcaklık malzemelerinin geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Bu uygulamalarda, üstün oksidasyon/korozyon direncine sahip ve yüksek sıcaklık mukavemeti de sergileyebilen nikel esaslı

süperalaşımın kullanımı ise kaçınılmazdır. Nikel esaslı süperalaşımın ticari olarak üretiminde geleneksel döküm yöntemi başta olmak üzere yönlendirilmiş katılma, tek kristal, toz metalurjik ve termo-mekanik işlemler ile üretim de vardır [1].

Rene 80, Rene 80 DS, Mar-M246, IN-713LC, CM 247 LC DS, CMSX-2, PWA 1484, TMS 138, TMS 162, Inconel 625, Inconel 718, Nimonic 80A, N18 ve Waspaloy gibi birçok alaşım nikel esaslı süperalaşım olarak bilinen ticari malzemelerdir [11]. Bu bölümde, başta süperalaşımın genel özellikleri üzerinde durulacak olup, sonrasında tez çalışmasına konu olan Inconel 625 alaşımı tanıtılacaktır.

Süperalaşımın yoğunlukları esasen $7.75-9.25 \text{ g/cm}^3$ arasında değişebilmektedir. Demirin nikel ve kobalt göre daha düşük yoğunlukta olması demir esaslı süperalaşımın da daha düşük yoğunlukta olmasına neden olmaktadır. Nikel esaslı süperalaşımın yoğunluğunu ise kompozisyonlarında yer alan alaşım elementleri ve miktarları da belirlemektedir. Kompozisyonunda ağırlıkça % 60 nikel içeren IN-100 alaşımının yoğunluğu $7,75 \text{ g/cm}^3$ değerindedir. Bu alaşımın ana alaşım elementi olan nikel göre daha düşük yoğunlukta olan alüminyum ve titanyum gibi alaşım elementlerinin bulunması daha düşük yoğunluğun ana nedenidir. Ancak nikel esaslı süperalaşımın kompozisyonlarında tungsten ve tantalum gibi daha yüksek yoğunlukta elementlerin olması halinde malzeme yoğunluğu $9,0 \text{ g/cm}^3$ değerine ulaşmaktadır. Hem tungsten hem de tantalum yoğunlukla kobalt esaslı süperalaşım kompozisyonlarında bulunarak bu alaşımın yoğunluklarının $8,60-9,25 \text{ g/cm}^3$ değerine yükseltebilmektedir. Dönel bileşenlerin tasarımında bir süperalaşım kullanımı söz konusu iken, merkezkaç kuvvetlerinin azaltılması gereksiniminden dolayı yoğunluk uygun malzeme seçiminde belirleyici bir unsurdur [12].

Gaz türbinlerinin tasarımında kullanılacak malzemelerin sahip olduğu ısıl genleşme katsayıları belirleyici bir malzeme seçim kriteri olabilmektedir. Isıl gerilmelerin ve özellikle ısıl yorulma nedeni çatlak oluşumlarının azaltılmasında konstrüksiyonda kullanılacak olan malzemelerin ısıl genleşme katsayıları etken bir faktördür. Hem nikel hem de kobalt esaslı süperalaşım benzer ısıl genleşme katsayılarına sahiptir ve sahip oldukları değerler östenitik demir esaslı alaşımlara kıyasla daha düşüktür. Bu açıdan bakıldığında, yüksek sıcaklık malzemesi olarak da kullanım alanı bulan

östenitik paslanmaz çeliklere kıyasla nikel esaslı süperalaşımalar daha düşük ısı genleşme katsayısına sahip olmasından dolayı kullanımı yaygındır [12].

Genel olarak süperalaşımaların ısı iletkenliği elementel olarak kompozisyonlarında çoğunlukla bulunan saf demirin, nikelin ve kobaltın sahip olduğu ısı iletkenlik değerlerinin % 10-30'una karşılık gelmektedir. Demir esaslı süperalaşımaların iletkenlikleri kobalt esaslı olanlara göre daha yüksek olsa da, nikel esaslı süperalaşımaların ısı iletkenlikleri diğer iki ana süperalaşım grubuna dahil olan birçok alaşıma benzer değerdedir. Uygulamaya yönelik olarak süperalaşımaların seçiminde ısı iletkenlik değeri esasen ısı dağıtımını ve sıcaklık gradyentinin azaltılması için önemlidir. Isı dağıtımının sağlanması ve sıcaklık gradyentinin azaltılması ısı gerilmelerin ve ısı yorulme nedenli hasarların oluşumunu azaltmaktadır [12].

Özellikle gaz türbin endüstrisinde önemli bir problem olarak değerlendirilen oksidasyon, kullanılan metalik malzemenin ortam gazları ile reaksiyona girmesi ile kendini göstermektedir. Gaz bileşiminde varolan oksijen, klor ve kükürt alaşımın yüzeyinde önemli bir malzeme kaybının oluşmasına neden olmaktadır. Esasen metalik malzeme yüzeyinde bir difüzyon bariyeri olarak görev alan, oldukça ince ve ısı çevrim boyunca yüzeyde bir tabakanın varolması iyi bir oksidasyon direnci sağlayabilmektedir. Çalışma ortamında yüzeyinde Cr_2O_3 ve Al_2O_3 gibi koruyucu oksit yapıları oluşturabilen ve kimyasal kompozisyonunda yüksek miktarda alüminyum içeren 713C ve B-1900 gibi Ni-Cr alaşımları bu açıdan fayda sağlayan alaşımlardır. Öte yandan gaz türbin endüstrisinde çoğunlukla gözlenen ve bir başka önemli problem olarak nitelendirilen sıcak korozyona karşı da süperalaşımalar direnç gösterebilmektedir. Sıcak korozyon çoğunlukla ortamda bulunan oksijenin yanı sıra kükürtün de saldırgan bir ajan olarak metal yüzeyini tahribata uğratma süreci olarak da ortaya çıkmaktadır. Yüzeyde sıcak korozyona karşı direnci belirleyen önemli unsurlardan biri de süperalaşımın sahip olduğu krom içeriğidir. Kobalt esaslı süperalaşımaların çoğu yüksek oranda krom içermesinden dolayı sıcak korozyona karşı bu alaşımların direnci nikel esaslı süperalaşımlara kıyasla daha yüksek olabilmektedir [12].

Nikel esaslı süperalaşım ailesinin önemli bir grubunu Inconel serisi alaşımlar oluşturmaktadır. Bu alaşım ailesinin önemli bir üyesi de Inconel 625 alaşımı olup,

alaşım sahip olduğu yüksek korozyon direnci ve mukavemetinin yanı sıra şekillendirme ve kaynaklanabilme kabiliyetinden dolayı endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir. Alaşımın servis sıcaklığı kriyojenik sıcaklıklardan 982 °C gibi yüksek sıcaklık aralığındadır [13].

Standart bir Inconel 625 alaşımının kimyasal kompozisyonu Tablo 1.1’de verilmiştir. Inconel 625 alaşımın kompozisyonunda bulunan elementlerin kombine etkisi ile alaşımının oksidasyona, karbürizasyona ve aşınmaya olan direnci önemli miktarda arttırılır. Tüm bunların dışında Inconel 625 alaşımı deniz suyu uygulamalarında sahip olduğu yüksek çukurcuk/aralık korozyon direncinden, yüksek korozyon-yorulma mukavemetinden ve gerilmeli korozyon direncinden dolayı tercih edilir. Bu açıdan bakıldığında, alaşımın demirleme kabloları için tel halatı, motorlu devriye gambotları için pervane kanatları, denizaltı yardımcı tahrik motorları, denizaltı hızlı bağlantı parçaları, botlar için egzoz kanalları, denizaltı iletişim kabloları için kılıf malzemesi olarak kullanımı yaygındır. Tüm bunların dışında alaşımın yay, conta, körük, konektör ve bağlantı eleman malzemesi olarak kullanımı da vardır [13].

Tablo 1.1. Inconel 625 alaşımı için standart bir kimyasal kompozisyon (ağ.- %) [13]

Ni	Cr	Fe	Mo	Nb+Ta	C
min. 58,00	20,00 – 23,00	maks. 5,00	8,00-10,00	3,15-4,15	maks. 0,10
Mn	Si	Al	Ti	Co	P / S
maks. 0,50	maks. 0,50	maks. 0,40	maks. 0,40	maks. 1,00	maks. 0,015 / 0,0015

Inconel 625 alaşımının sahip olduğu yüksek mukavemet, sürünme ve kopma dayanımı, yeterli yorulma ve ısıl yorulma dayanımı başta olmak üzere birçok mekanik özelliği bu alaşımın havacılık endüstrisinde kullanımına da sağlamaktadır. Bu malzemenin uçak kanal sistemlerinde, motor egzoz sistemlerinde, itme-ters çevirme sistemlerinde, yakıt ve hidrolik hat borularında, püskürtme çubuklarında, körüklerde, türbin örtü halkalarında ve ısı eşanjörü borularında kullanımı söz konusudur. Ayrıca bu alaşım roket için yanma sistemi geçiş gömleklerinde, türbin contalarında, kompresör kanatlarında ve itme odası borularında da kullanım bulan bir alaşımdır. Bahsi geçen tüm kullanım alanlarında bu alaşımın sahip olduğu fiziksel özellikler ve mekanik özellikler esasen bir malzeme seçim kriteri olabilmektedir. Tablo 1.2’de Inconel 625 alaşımı için tipik fiziksel özellikler listelenmiştir. Bu alaşım değişken

sıcaklık aralığında yaygın kullanım alanı bulduğundan alaşımın ısı işlem kondisyonuna ve seçilmiş bazı sıcaklıklara bağlı elastik modül değerleri Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1.2. Inconel 625 alaşımı için bazı fiziksel özellikler [13]

Yoğunluk	8,44 g/cm ³	Ergime aralığı	1290-1350 °C
Sfesifik ısı kapasitesi, @25 °C	410 J/kg.°C	Curie sıcaklığı	-196 °C
Isıl iletkenlik, @25 °C	9,8 W/m.°C	Elektriksel direnç	129 µΩ-cm

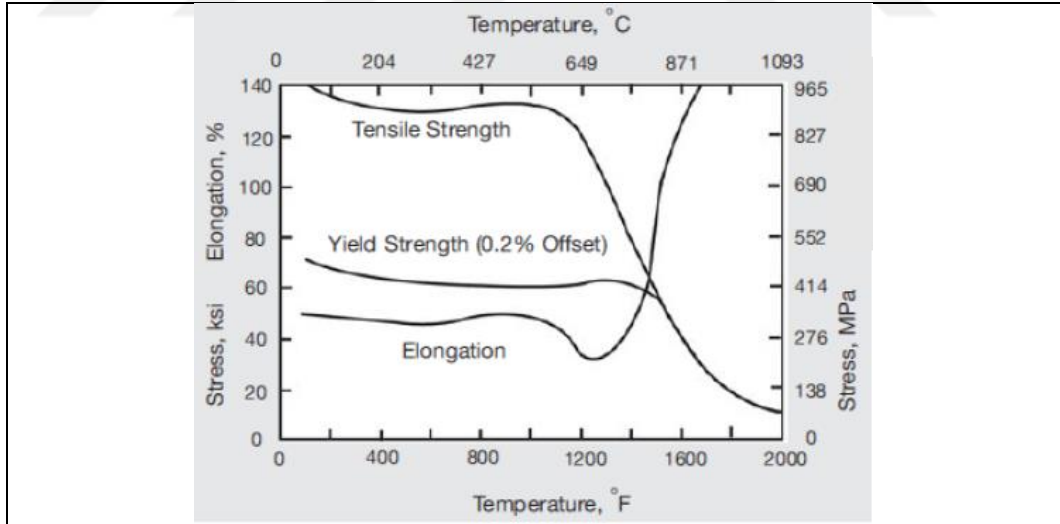
Tablo 1.3. Inconel 625 alaşımının ısı işlem koşuluna ve sıcaklığa bağlı elastik modül değerleri [13]

Sıcaklık, °C	Elastik Modül, GPa			
	Çekme		Kayma	
	Tavlanmış	Çözeltiyeye alınmış	Tavlanmış	Çözeltiyeye alınmış
21	207,5	204,8	81,4	78,0
204	197,9	193,7	76,5	74,5
427	185,5	180,6	71,7	68,9
649	170,3	165,5	64,8	63,4
871	147,5	148,2	57,2	55,2

Tablo 1.4'te ise farklı formlarda/kondisyonlarda bulunabilen Inconel 625 alaşımının oda sıcaklığı mekanik özellikleri verilmiştir. Bu alaşımların değişken sıcaklıkta kullanımı nedeni ile sıcaklığa bağlı mukavemet ve uzama değerlerinin de takip edilmesi gerekmektedir. Bilindiği üzere, yüksek sıcaklıkta birçok malzemenin akma mukavemeti azalabilmektedir. Bu durumda konstrüksiyonda kullanılacak malzemelerin yükseltilmiş sıcaklıklarda mekaniksel özellik değişimi önem arz etmektedir. Şekil 1.1'de sıcaklığa bağlı olarak tavlanmış alaşımın akma ve çekme mukavemetinin yanı sıra %-uzama değişimi verilmiş olup, ~ 650 °C sıcaklıktan itibaren artan sıcaklıkla birlikte malzemenin mukavemetinde keskin bir azalma söz konusudur [13].

Tablo 1.4. Farklı formlarda/kondisyonlarda Inconel 625 alaşımının oda sıcaklığı mekanik özellikleri. [13]

Form (kondisyon)	Çekme mukavemeti (MPa)	Akma mukavemeti, (MPa)	Uzama (%)	Kesit daralması (%)	Brinell sertlik değeri (HB)
Çubuk, bar, levha					
(Haddelenmiş)	827-1103	414-758	60-30	60-40	175-240
(Tavlanmış)	827-1034	414-655	60-30	60-40	145-220
(Çözeltiliye alınmış)	724-896	290-414	65-40	90-60	116-194
Levha, şerit (Tavlanmış)	827-1034	414-621	55-30	-	145-240
Tüp, boru, soğuk çekilmiş					
(Tavlanmış)	827-965	414-517	55-30	-	-
(Çözeltiliye alınmış)	689-827	276-414	60-40	-	-



Şekil 1.1. Inconel 625 alaşımı için sıcaklığa bağlı mekanik özelliklerin değişimi [13]

Şekil 1.1'den görüleceği üzere, Inconel 625 alaşımının sıcaklığa bağlı mekanik özellik değişiminde %-uzama değerindeki değişim de yaklaşık 650 °C sıcaklığından itibaren belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu yüksek şekil değişim kabiliyeti bu malzemenin ilgili sıcaklıkta sürünme davranışı için de önem arz etmektedir [13].

1.2. Alaşım Elementi Etkisi

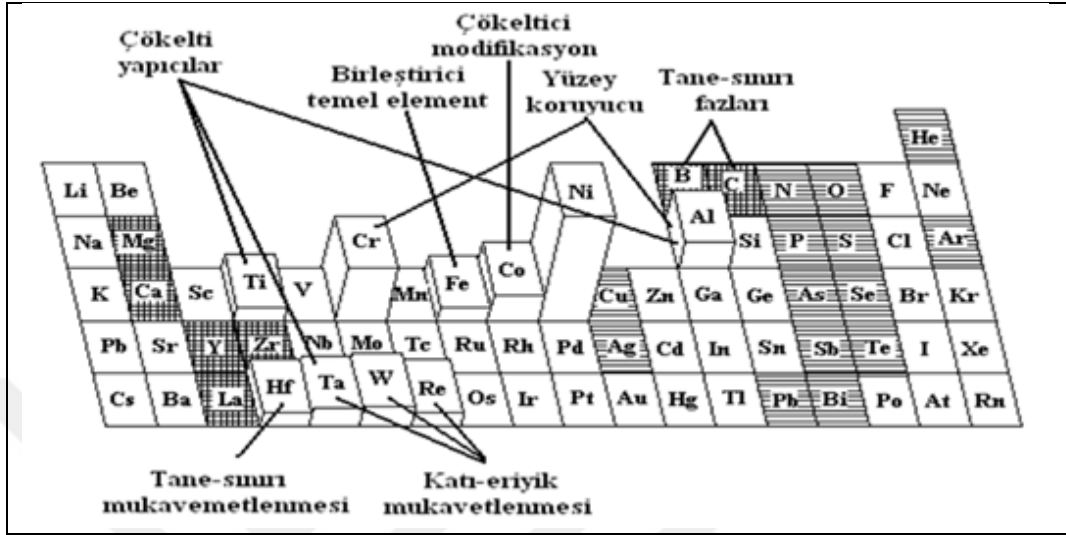
Esasen süperalaşımlar kimyasal bileşimlerinde birçok alaşım elementini içermektedir. Farklı türde ve miktarda alaşım elementlerinin kompozisyonda bulunması bu alaşımların mikroyapılarının kompleks olmasına neden olabilmektedir. Süperalaşımlar için nikel, krom, demir ve molibden birincil alaşım elementleri olarak kabul edilir. Ayrıca alüminyum, tungsten, bakır, karbon, titanyum ve kükürt gibi küçük oranlarda elementler de alaşımın bazı özelliklerini etkileyebilmektedir. Genel olarak nikelin kompozisyonda bulunması alaşımın daha yüksek sıcaklıklarda çalışmasına ve başta oksidasyon olmak üzere çeşitli gaz reaksiyonları sonrası malzemenin yüzey bozunumlarının önüne geçilmesine katkı verir.

Nikel ile kütsel malzemede veya malzeme yüzeyinde metalurjik kararlılık sağlanarak yüksek sıcaklık korozyonuna ve çatlamaya karşı dayanım elde edilir. Kompozisyonda kromun olması daha yüksek sıcaklıkta oksitlenmeye ve sülfidasyona karşı direnci sağlamaktadır. Molibdenin varlığı hidroklorik, hidroflorik asit ve fosforik asit gibi oksitleyici olmayan asitlere karşı direnci önemli ölçüde artırmaktadır. Alaşımın termal genleşme davranışını üzerine demirin önemli bir etkisi vardır. Demir aynı zamanda alaşımın karbonsuzlaşmaya karşı direncini de belirlemektedir. Alaşımda bölgesel korozyona karşı direncin sağlanmasında ve kaynaklanabilirlik söz konusu ise kompozisyonda bulunan tungstenin etkisi yüksektir [14].

Kompozisyonda düşük miktarda da olsa bulunabilen karbon bir taraftan yüksek sıcaklık dayanımının sağlanmasına bir taraftan da korozyona karşı direncin sağlanmasına katkı vermektedir. Alaşım elementi olarak alüminyum malzeme yüzeyinde yüksek sıcaklıklarda koruyucu özelliği olan alüminyum oksit tabakası oluşturmaktadır. Titanyum ise nikel esaslı bazı süperalaşımların yaşlanma sertleşmesinde aktif rol almaktadır.

Çoğu süperalaşımda ısıl işlem sonrası krom karbür çökeltmesi olabilir ve kompozisyona ilave edilen belirli miktarda titanyum ve karbon ile alaşımın tanelerarası korozyona karşı duyarlılığı azaltılmaktadır. Nikel esaslı süperalaşımlarda karbonun çözünürlüğü nedeniyle kobalt ilavesiyle sülfidasyon ve karbürizasyona karşı direnç de sağlanabilmektedir [14].

Alaşım elementlerinin metalurjik etkisi Şekil 1.2’de verilen görsel ile özetlenmiştir. Öte yandan Tablo 1.5’te her bir alaşım elementinin malzemenin özelliklerine olan etkisi listelenmiştir [14].



Şekil 1.2. Süperalaşımların kompozisyonlarında bulunabilen alaşım elementlerinin etkisi [14]

Tablo 1.5. Nikel esaslı süperalaşımların özelliklerine alaşım elementlerinin etkisi [14]

Alaşım elementi	Malzeme özelliğine olan etkisi
Cr, Mo, Fe, Ta, W	Yüksek mukavemet sağlar
B, Zr, C	Sürünme dayanımını artırır
Cr, Al, Ta	Oksidasyon direncini geliştirir
Al, Ti	Yüksek sıcaklık mukavemetini belirler
Hf	Oksit tabakasının kararlılığını geliştirir

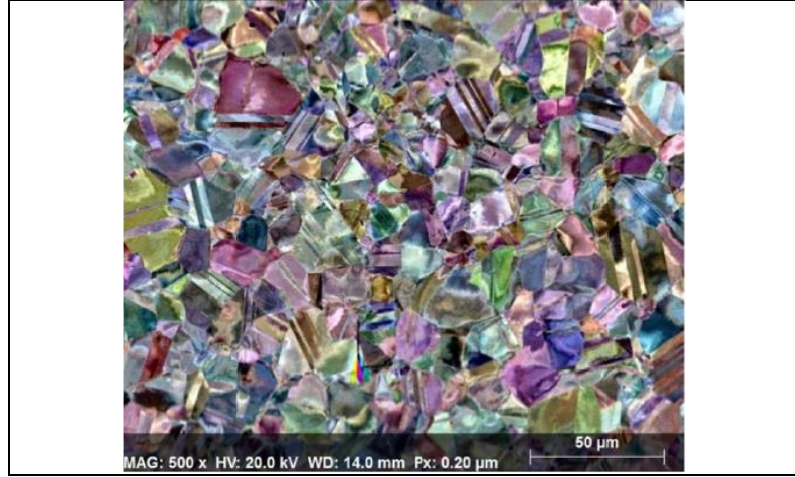
Bilindiği üzere, nikel esaslı süperalaşımların kimyasal kompozisyonlarında ana alaşım elementi olarak ağırlıkça % 30-70 arasında değişebilen nikel ve önemli bir alaşım elementi olan krom (\geq % 30, ağırlıkça) bulunmaktadır. Inconel, Nimonic ve Hastelloy alaşım gruplarında az miktarda demir elementi de bulunabilir. Bazı nikel esaslı alaşımlarının kimyasal kompozisyonunda mukavemet ve korozyon direncini daha da arttırmak için belirli bir miktarda Al, Ti, Nb, Mo ve W gibi alaşım elementleri de bulunabilir. Alaşımın mukavemeti açısından Ni-Cr esaslı matris içerisinde hem molibdenin hem de niyobyumun etkisi yüksektir. Bundan dolayıdır ki alaşımın mukavemetlendirilmesinde çökelti sertleşmesine gereksinim duyulmaz.

Kompozisyonda yer alan krom özellikle kararlı krom oksit film yapısının oluşumuna ve böylece alaşımının yüksek sıcaklık oksidasyon direncine katkı sağlamaktadır. Katı ergiyik ile mukavemetlendirilen nikel esaslı süper alaşımlarda düşük miktarda da olsa alüminyum, titanyum veya niobyum bulunabilir ve bu elementlerin miktarsal artışı sağlanarak malzemede çökelti sertleştirilmesi etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Krom, molibden, tungsten, kobalt, demir, tantal, tungsten yanı sıra renyum gibi nadir toprak elementleri de nikel esaslı süperalaşımların katı ergiyik sertleşmesinde rol oynamaktadırlar. Nikel esaslı süperalaşımlardaki matriksinde bulunabilen karbürlerin oluşumunda ise tantal, tungsten, molibden, niobyum, titanyum ve hafniyum elementleri etkindir [14].

1.3. Nikel Esaslı Süperalaşımların Mikroyapısal Bileşenleri

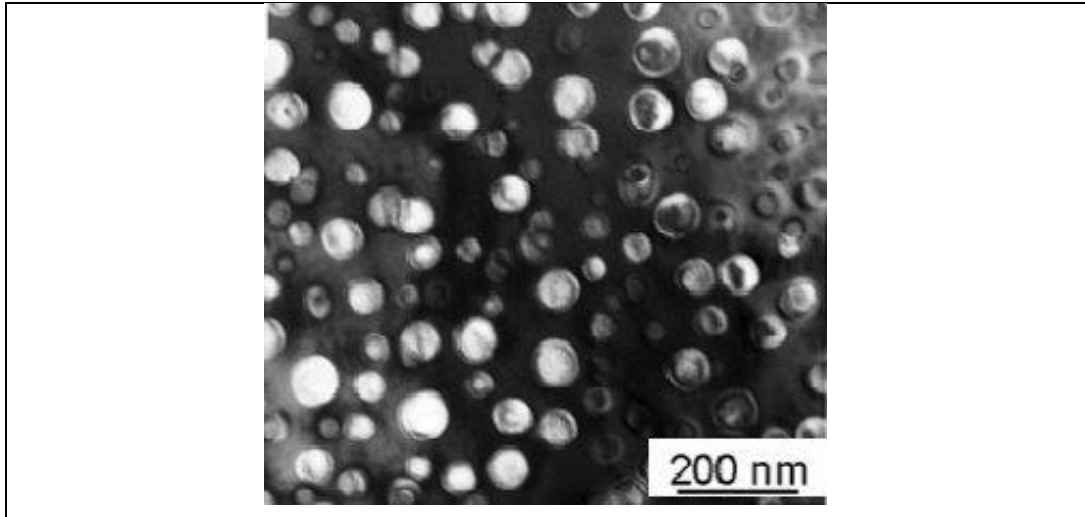
Nikel esaslı süperalaşımların matriksinde esasen iki faz bulunmaktadır. Alaşımın ebeveyn fazı yüzey merkezli kübik yapıda kristallenen östenit (γ) fazıdır. Ana faz içerisinde bulunan ve alaşımın mekanik özelliklerini doğrudan belirleyen ikinci faz ise çoğunlukla $Ni_3(Al, Ti, Ta)$ bileşiminde bulunan γ' (gama prime) fazıdır. Bu faz esasen bir çökelti fazı olarak da kabul edilebilir ve küresel/kübik yapıda bulunabilen bu faz matriks içerisinde uyumlu bir arayüzey ile var olması halinde alaşımın mekanik özelliklerine önemli bir katkı sunar. Bu iki fazın dışında özellikle süperalaşımın kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak TSP fazları da bulunabilir [15, 16].

Genellikle kompozisyonda W, Re ve Mo gibi refrakterlik özelliği olan elementlerin bulunması bu fazların oluşumuna neden olur. Sigma, mü, R ve Laves fazları tipik TSP fazlarıdır. Kompozisyonda Ti ve Nb gibi elementlerin bulunması halinde ise matriks içerisinde eta ve delta fazları da oluşabilmektedir [15-17]. Bu bölümde, hem nikel esaslı süperalaşımların hem de tez çalışmada altlık malzeme olarak kullanılan Inconel 625 alaşımının mikroyapısal bileşenleri tanıtılacaktır. Şekil 1.3'te örneklenen östenitik matriks nikel esaslı süperalaşımların ana matris fazı olup, genellikle yüksek oranlarda katı ergiyik elementleri içerir [18]. Bu tür bir matriksin yüksek elastisite modülüne ve özellikle nikelin yüksek sıcaklıklarda düşük mobiliteye sahip olması alaşımının sürünme direnci açısından önemlidir. Bunun dışında östenitik matriksin yüksek sıcaklıklarda kolayca mukavemetlendirilebilmesi alaşım için bir avantajdır [19].



Şekil 1.3. Inconel 625 alaşıminın östenitik matriksini gösteren bir mikrograf [18]

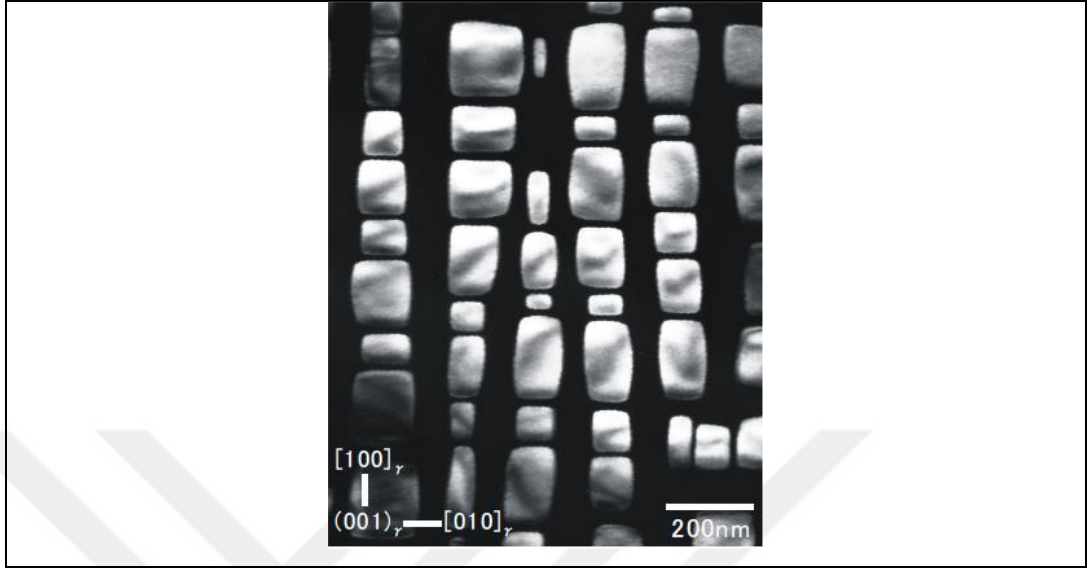
Östenitik matriks içerisinde bulunan gama prime fazı bir intermetaliktir. Şekil 1.4'te gösterildiği üzere, bu faz gama matriks içerisinde küresel morfolojide bulunabileceği gibi Şekil 1.5'te örneklendiği üzere kübik bir morfolojide de bulunabilir [20, 21]. Şekil 1.4'te verilen SEM görüntüsü Inconel 718 alaşım matriksi içerisinde bulunan Ni_3Al çökeltilerini göstermektedir. Bu çökeltiler, östenitik matriks içerisinde eşdeğer küresellikte ve homojen bir dağılımdadır [20]. Öte yandan Şekil 1.5'te verilen mikroyapı örneğinden de görüleceği üzere yaşlandırılmış süperalaşım matriksinde bu çökeltiler kübik formda ve değişken boyutta bulunabilmektedir [21].



Şekil 1.4. Inconel 718 alaşımında östenitik matriks içerisinde Ni_3Al çökeltileri [20]

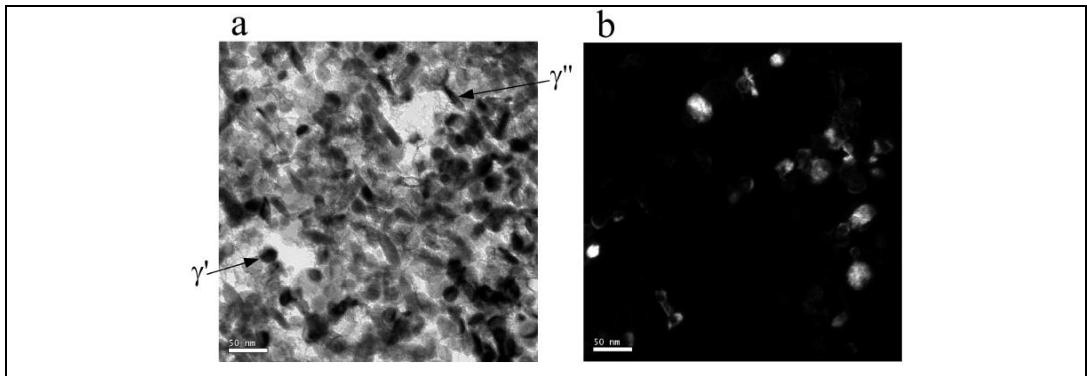
Gama prime fazı, yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahiptir ve bu özelliği ile ana matriks ile uyumlu durumdadır. Alaşımın mukavemet özelliğini belirleyen temel

bileşendir. Yüksek sıcaklıkta mukavemet ve sürünme direncini elde etmek için bu faza ihtiyaç duyulmaktadır. Ana matris içerisinde çökeltme hızları oldukça yüksektir [22].



Şekil 1.5. Yaşlandırılmış bir Ni-8.5Al-5.4Ti alaşımında kübik morfolojili gama prime fazları [21]

Nikel esaslı süperalaşımların yaşlandırılması süresince östenitik matris içerisinde oluşabilen gama double prime fazları da alaşımın mekanik özelliklerini etkileyebilmektedir. Bu faz östenitik matris içerisinde uyumlu/yarı uyumlu ve ince dağılım gösterebilen bir faz olup, çoğunlukla $Nb_3(Al,Ti)$ bileşimindedir. Şekil 1.6'da verilen geçirimli elektron mikroskop (TEM) görüntülerinden de görüleceği üzere, mikron altı boyutta ve bir tür intermetalik olan bu faz çoğunlukla alaşıma düşük ve orta sıcaklıkta yüksek mukavemet kazandırmaktadır. Çalışma sıcaklığının $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve üzerinde olması halinde ise bu faz kararlılığını kaybetmektedir [23].

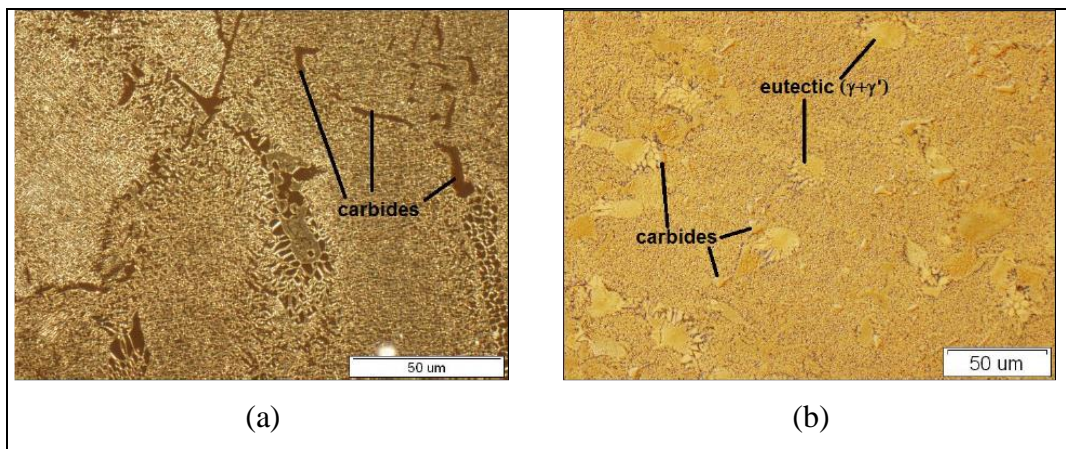


Şekil 1.6. Yaşlandırılmış bir Inconel 718 alaşımında gama prime ve gama double prime fazlarını gösteren TEM görüntüleri; (a) aydınlık alan kontrastlama ve (b) karanlık alan kontrastlama [23]

Süperalaşım matrikslerinde bulunabilen bir diğer faz ise eta fazı olup, bu faz Ni_3Ti formundadır ve sıkı paket hegzagonal kristal yapıya sahiptir. Eta fazı içerisinde kompozisyonda bulunan diğer elementlerin önemli bir çözünürlüğü yoktur. Her ne kadar katı faz içerisinde çökelmeleri yavaş olsa da, bu faz çok hızlı büyüyerek gama prime fazından daha büyük bir mikroyapısal bileşen olarak matriks içerisinde yerini alır [24].

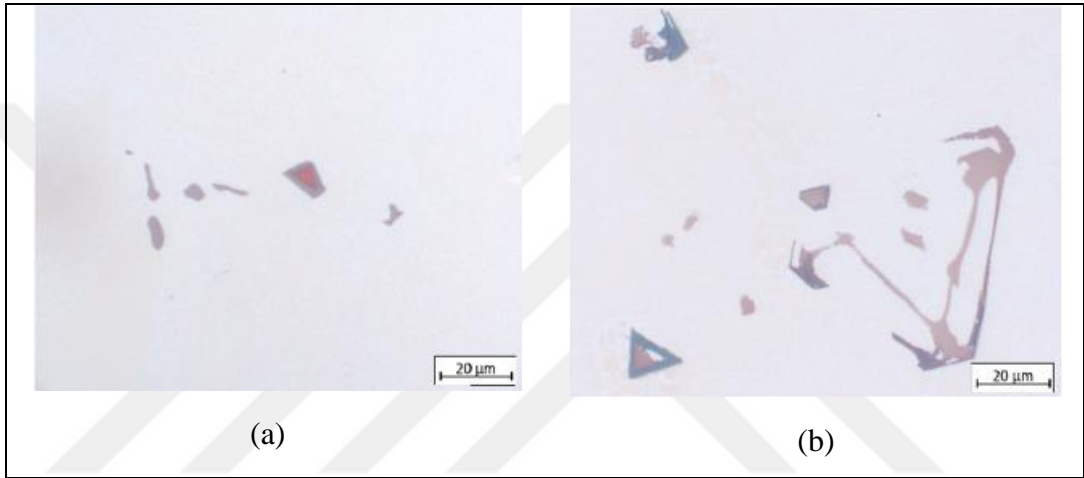
Matriks içerisinde bu fazın iki farklı formu bulunabilir. Birinci formunda bu faz çoğunlukla tane sınırlarında perlit yapısına benzer bir şekilde hücrel olarak bulunur. Fazın ikinci formu ise tane sınırlarında Widmanstatten şeklinde disk olarak büyüebilmektedir. Sınırlarda hücrel şekilli bir yapı mekanik özellikleri olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Disk şeklinde büyümüş bir eta fazı süneklikte önemli bir kayıp olmaksızın alaşımın kopma mukavemetini azaltmaktadır [22].

Şekil 1.7'den de görüleceği üzere, süperalaşımın mikroyapılarında değişken morfolojide ve stokiyometride birçok karbür bulunabilir [25]. Bu karbürler çoğunlukla MC , $M_{23}C_6$, M_7C_3 , ve M_6C karbürleridir. Alaşım matriksinde bulunan karbürlerin özelliklere olan etkisi çok yönlü açıklanabilir. Tane sınırlarında çökelen karbürler tane sınırı mukavemetini arttırabilmekte ve tane sınırlarının hareketini engelleyebilmektedir. Matriks içerisinde çökelen ve ince dağılım gösteren karbürlerin alaşımın mukavemetini arttırması ise kaçınılmazdır. Tüm bunların dışında malzemenin çalışma sıcaklığında kararlılığını etkileyebilen bazı alaşım elementlerinin karbür oluşumuna eşlik etmesi de bir faydadır [26].



Şekil 1.7. MAR-M247 alaşımın matriks bileşenlerini gösteren IM görüntüleri; (a) aydınlık alan kontrastlama ve (b) diferansiyel enterfarans kontrastlama [25]

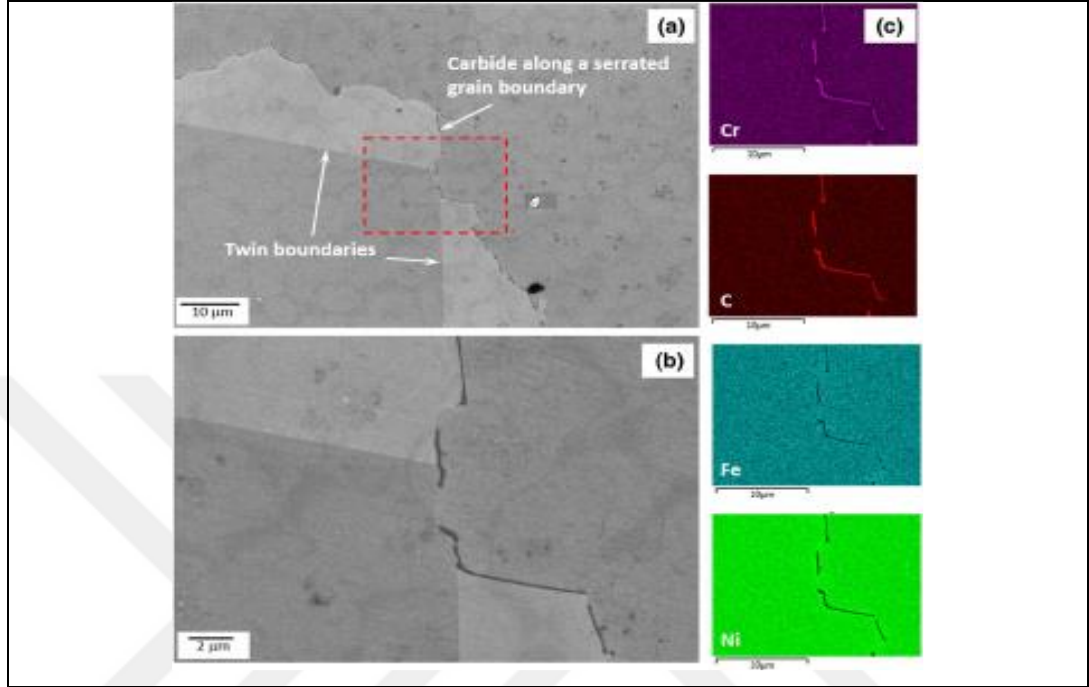
MC tipi karbürler, genellikle morfolojik olarak kaba ve kübik şekilde olup matriks içerisinde rastgele dağılabilmektedir. Şekil 1.8’de farklı nikel esaslı süperalaşımların katılaşma yapısında bulunan MC tipi karbür morfolojileri verilmiştir [27]. Bu karbürler yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahiptir ve genellikle döküm sonrası soğuma esnasında oluşurlar. Katılaşan alaşım içerisinde interdendritik bölgelerde bulunabilmektedir. MC tipi karbürlerin alaşım matrisiyle uyumluluğu zayıftır MC tipi karbürler, ısıl işlem veya çalışma koşullarında gerçekleşen faz reaksiyonlarında ana karbon kaynağı olarak görev yapmaktadır [26].



Şekil 1.8. Farklı nikel esaslı süperalaşımların katılaşma yapısında bulunan MC türü karbürler; (a) CMSX-6 ve (b) MAR-M247 [27]

$M_{23}C_6$ tipi karbürler ise çoğunlukla tane sınırlarında bulunur. Bu karbürler aynı zamanda disk şeklinde ve düzenli geometrik formlarda olabildiği gibi genellikle düzensiz, süreksiz ve bloksu olarak da var olabilmektedir [26]. Alaşımın orta ve yüksek krom içeriğine bağlı olarak $M_{23}C_6$ tipi karbürler oluşmaktadır. Kromca zengin bir diğer karbür olan M_7C_3 karbürü süperalaşımlarda sıklıkla gözlenmese de, bazı kobalt esaslı süper alaşımlarda özellikle 1000 °C üzerindeki ısıl işlem sıcaklıklarında ortaya çıkar. Alaşım kompozisyonunda Co, Mo, W ve Nb gibi bazı alaşım elementlerinin bulunması bu karbürün oluşumunu engeller. $M_{23}C_6$ tipi karbürler, düşük sıcaklık ısıl işlemler esnasında ve 760-980° C arası çalışma sıcaklıklarında hem MC tipi karbürlerin bozunması ile hem de matriks içerisinde kalan serbest karbondan dolayı oluşabilmektedir. Bu karbürler genellikle tane sınırlarında gözlenmesine rağmen (Şekil 1.9), ikiz bantları boyunca ve istif hatalarında da oluşmaktadır [28]. $M_{23}C_6$ tipi karbürü oldukça kompleks kübik yapıya sahiptir ve bu yapıda karbon

atomları uzaklaştığında TSP sigma fazına yakın bir yapıya ulaşılmaktadır. Morfolojisi disk şeklinde olan sigma fazı genellikle $M_{23}C_6$ partikülleri üzerinde çekirdeklenmektedir [26].

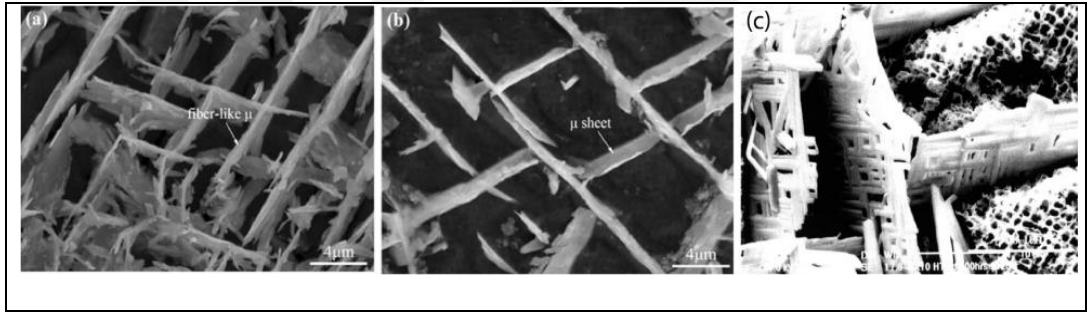


Şekil 1.9. Inconel 600 alaşım matrisinde tane sınırları boyunca oluşan $M_{23}C_6$ karbürleri (a ve b) ve sınır karbürlerine ait elementel haritalama (c) [28]

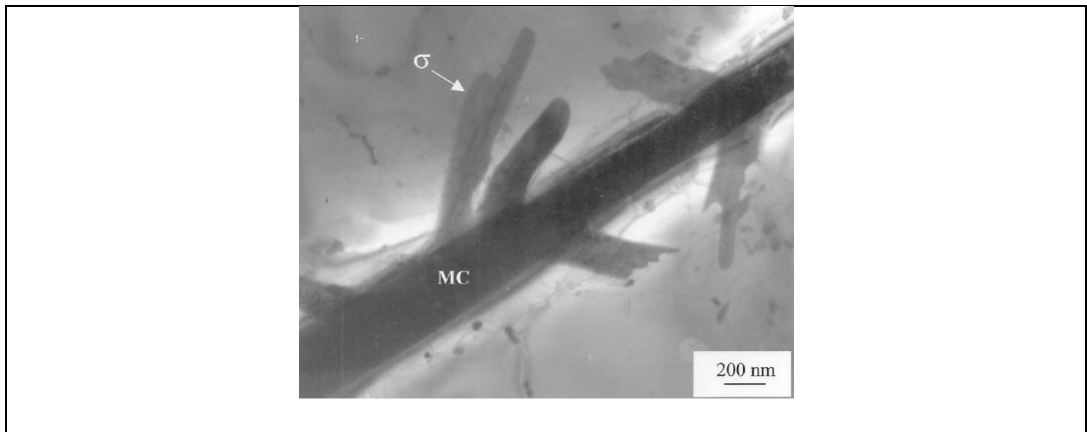
Süperalaşımların matrisinde bulunabilen M_6C karbürleri kompleks bir kübik yapıya sahiptir. Bu karbürler alaşım kompozisyonunda ağırlıkça % 6-8 Mo ve W olması halinde 815-980 °C sıcaklık aralığında oluşabilmektedir. M_6C karbürleri yüksek sıcaklıklarda $M_{23}C_6$ karbürlerinden daha kararlı haldedirler. M_6C karbürleri tane sınırları boyunca proselme esnasında oluşursa tane boyutu kontrolüne katkı verir [26]. Alaşım kompozisyonunda 50-500 ppm seviyesinde bor elementinin olmasına bağlı olarak çeşitli borür yapıları da süperalaşımların matrisinde bulunabilir. Borürler çoğunlukla tane sınırlarında çökelme ile oluşabilmekte ve alaşımın hem sürünme direncini arttırmakta hem de tane sınırı yırtılmalarını engelleyebilmektedir [26].

Süperalaşımların mekanik özellikleri üzerine önemli seviyede olumsuz etki sunabilen TSP fazları çoğunlukla kontrolsüz kimyasal kompozisyonlu alaşımlarda gözlenir. TSP fazları östenitik matrisin krom ve refrakter element çözünürlük sınırı aşıldığı zaman meydana gelmektedir [26]. Bu oluşum ısı işlem esnasında veya daha çok yüksek sıcaklıkta çalışma koşullarında meydana gelmektedir. TSP fazları esasen tipik

çökeltiler olup, çoğunlukla ana matriks atomlarına $\{111\}$ düzlemlerine paralel olarak sıkı paket şeklinde oluşurlar. Morfolojik olarak uzun diskler ve iğnesel şekilde oluşurlar. Çoğunlukla tane sınırları karbürleri üzerinde çökelerler. Nikel esaslı süperalaşımlarda TSP fazı olarak mü ve sigma fazları gözlenmektedir. Şekil 1.10'da K446 ve SX-2 süperalaşımlarda gözlenen mü fazları örneklenmiştir [29]. Öte yandan sigma fazı morfolojik olarak genellikle düzensiz şekilli bloklar halinde mikroyapıda kendini göstermekte ve 540-800 °C sıcaklık aralığında oluşum eğilimi göstermektedir. Şekil 1.11'de verilen TEM görüntüsü RR2072 alaşımında plakavari bir morfolojiye sahip sigma fazını göstermektedir [29]. Kompozisyonda bulunan silisyum ve niobyum, mekanik özellikler üzerine olumsuz etki sunabilen Laves fazlarının oluşumuna katkı sağlayan elementlerdir. Bu fazların yapıda yüksek miktarda olması süperalaşımın sürünme özelliklerini ve oda sıcaklığında çekme mukavemetini olumsuz etkilemektedir [26].



Şekil 1.10. Farklı süperalaşımlarda gözlenen mü fazları; (a ve b) K446 ve (c) SX-2 alaşımı [29]



Şekil 1.11. RR2072 alaşımında plakavari bir morfolojiye sahip sigma fazını gösteren TEM görüntüsü [29]

2. SÜPERALAŞIMLARDA YÜZEY MÜHENDİSLİĞİ UYGULAMALARI

Geçmişten günümüze mühendislik malzemelerinin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik birçok metodoloji geliştirilmiştir. Bu metodolojiler esasen hem yüzey-altlık malzeme uyumu eşliğinde özellik gelişimine hem de daha ekonomik süreçlerin gelişimine olanak vermektedir. Seçilen yüzey işlemi ile çoğunlukla ucuz bir altlık malzeme yüzeyinde altlık malzemeye kıyasla daha üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip bir kaplama tabakasına veya modifiye edilmiş bir yapıya ulaşmak hedeflenir. Kaplanmış veya modifiye edilmiş malzeme yüzeyinde korozyon/oksidasyon/aşınma direncinde önemli bir artış sağlanabilir [30].

Bilindiği üzere süperalaşımalar çoğunlukla yüksek sıcaklık uygulamalarına yönelik geliştirilen alaşımlardır ve bu alaşımların çalışma koşullarında oksidasyon direncinin yüksek olması konstrüksiyon için önemli bir malzeme seçim kriteridir. Her ne kadar korozyona/oksidasyona karşı yüksek dirençleri olsa da, süperalaşımların uzun ömürde performansına yüzey işlemleri katkı sağlamaktadır. Bu bölümde, öncelikle alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon davranışı ve oksidasyon direncini arttırabilen koruyucu kaplamalar tanıtılacaktır.

2.1. Alaşımların Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Davranışı

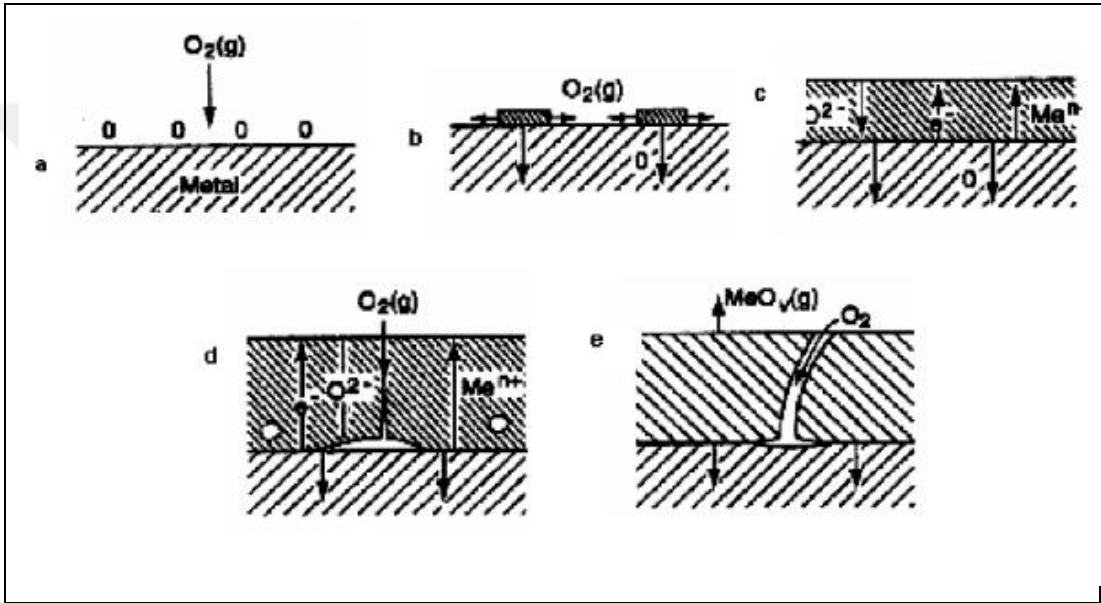
Türbin verimliliğinin geliştirilmesi açısından kullanılan malzemelerin çalışma sıcaklıklarına olan dayanımı belirleyici bir unsurdur. Bu açıdan bakıldığında, daha yüksek sıcaklıklarda uzun ömürde ve yapısal bütünlüğünde çalışacak malzemelerin oksidasyon davranışının ve direncinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Esasen malzemelerin oksidasyon direnci kütle malzemenin daha fazla oksidasyon saldırısından korunmasını sağlayan belirli bir yoğunluğa ve yüzeye iyi tutunmuş sürekli bir tabaka oluşturma eğilimi ile ilişkilendirilir. Yüzeyde oluşan oksit tabakasının özelliği, bileşimi ve oluşum kinetiği birçok faktöre bağlı olarak malzemedan malzemeye farklılık gösterebilmektedir.

Yüksek sıcaklıklara maruz kalan malzemelerin oksidasyon direncinin arttırılmasına yönelik bir girişim aynı zamanda malzemenin daha uzun ömürde kullanımına katkı

veren mekanik özelliklerini de arttırabilmektedir. Nikel esaslı süperalaşımalar çoğunlukla çalışma sıcaklıklarında yüzeylerinde diğer metalik malzemelere kıyasla daha düşük hızlarda büyüeyebilen, yüzeye yüksek seviyede tutunmuş homojen ve sürekli oksit tabakası oluşturma eğilimlerinden dolayı çoğunlukla tercih edilen yüksek sıcaklık malzemeleridir. Nikel esaslı süperalaşımalar, birçok alaşım elementini kimyasal kompozisyonlarında barındırabilmekte ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşen oksidasyonu bu elementler etkileyebilmektedir. Oksitlenme ile süperalaşım esaslı kütlele malzemededen başta nikel ve krom olmak üzere oksitlenme ile elementel kayıpların gerçekleşmesi yüzeyde ve belirli bir derinlikte kimyasal bir bozunuma neden olabilmektedir. Çoğu süperalaşımın yüzeyinde özellikle Cr₂O₃ esaslı bir koruyucu tabakanın oluşması alaşımın oksidasyon direnci açısından fayda sağlamaktadır. Nikel esaslı süperalaşımaların kompozisyonlarında yer alan yüksek miktarda krom içeriği bu faydanın sağlanması açısından önem arz etmektedir. Alaşımaların oksidasyon davranışı sıcaklığa, alaşım bileşimine, oksitleyici gazın özelliklerine ve genellikle iyi tanımlanmayan çevresel ısıl dalgalanmalara bağlıdır. Malzemelerin kullanıldığı atmosfer genellikle kuru değildir, çünkü havada her zaman belirli bir miktar nem vardır ve en yüksek nem içeriğine buhar jeneratörlerinde ulaşılır. Su buharının metallerin oksidasyon oranlarını artırarak oksidasyon davranışını etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle, su buharının varlığı nikel esaslı süperalaşımaların yüksek sıcaklıktaki oksidasyon davranışını etkileyebilir [32, 33].

Oksidasyon esasen tipik bir elektron verme reaksiyonudur. Bu reaksiyonda metaller ve bileşikler daha kararlı hale gelmeye çalışır. Normal atmosfer şartlarında kararlı olmayan bu metallerin hepsinin yüzeyinde bir miktar oksit filmi vardır. Bir metalin oksidasyon reaksiyonu için $aM + (b/2)O_2 = M_aO_b$ reaksiyonu yazılabilir. Metalin yüzeyinde oksidasyonun başlaması ve ilerlemesi Şekil 2.1’de verilen şematize bir süreç ile kolaylıkla açıklanabilir. Oksidasyon öncelikle metal yüzeyine oksijenin ortam koşullarına bağlı olarak difüze olması ve oksijenin yüzeye zayıf bağlarla tutunması ile başlar (Şekil 2.1a). Yüzeyde hızlı bir oksit fazının çekirdeklenmesi ve oksitin çoğunlukla yanal eksenler doğrultusunda yüzeyde büyümesi mümkündür (Şekil 2.1b). Metal yüzeyini kaplayan sürekli ve homojen bir film yapısı oluşur ve ilerleyen süreç zarfında bu film yapısı kalınlaşmaya başlar (Şekil 2.1c). Oksidasyon, yüzeyde varolan oksit filmi içerisinde oksijenin difüzyonu ile sürekli

gerçekleşebildiği gibi aynı zamanda metalin filmden yukarı doğru hareketi ile de oluşabilir. Bu durumda zamana bağlı olarak oksit film kalınlaşması devam edebilmekte ve film üzerinde mikro çatlakların/porların oluşumu da kaçınılmaz olacaktır (Şekil 2.1d). Bu durumda Şekil 2.1e’de verilen görüntüden de görüleceği üzere, oksidasyon film bünyesinde zamanla oluşan hatalı bölgelerin artmasına bağlı olarak da hızla ilerlemeye başlar. Bu kademedeki mikro çatlakların büyümesi ve makro hata oluşumuna olanak vermesi de kaçınılmazdır. Bu ise yüzeye tutunmuş filmin atmasına olanak verebilir [34].

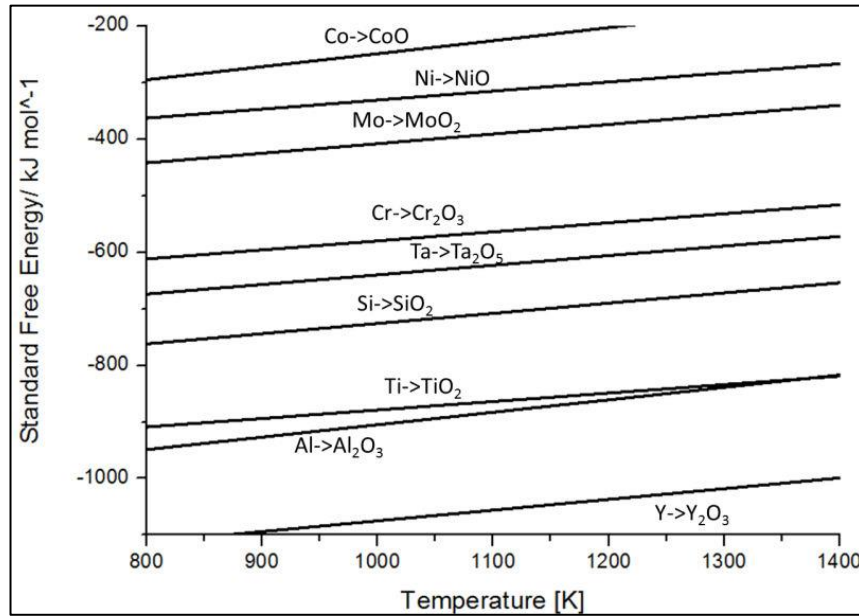


Şekil 2.1. Metal yüzeyinde oksidasyonun başlamasını ve ilerlemesini gösteren şematize edilmiş görüntüler; (a) oksijenin yüzeye taşınımı, (b) ilk oksit yapısının oluşumu ve yüzeye yanal eksenler boyunca tutunması, (c) oksit filminin kalınlaşması, (d) film bünyesinde mikro hata oluşumu ve (e) makro hataların oluşumu ve sürekli oksidasyonun gerçekleşmesi [34]

Termodinamik açıdan daha kararlı oksitlerin yüzeyde oluşmasına katkı veren elementlerin süperalaşım kompozisyonunda bulunması herhangi bir oksitleyici ortamda alaşımın korunmasına neden olacaktır. Şekil 2.2’de verilen Ellingham-Richardson diyagramı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak oksit oluşumları için gerekli standart serbest enerji değişimini göstermektedir. Bir metalin veya bileşiğin oksitlenebilmesi için gerekli şart oksidasyon reaksiyon serbest enerjisinin negatif olmasıdır. Bir metalin oksitlenmesi için gerekli denge oksijen kısmi basıncı ise eşitlik 2.1’de verilmiştir.

$$P_{O_2} > \exp\left[-\frac{2\Delta G^\circ(M_a O_b)}{bRT}\right] \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte; P_{O_2} : oksijen kısmi basıncını, ΔG° : oluşum serbest enerjisini, R : gaz sabitini ve T : sıcaklığı ifade eder. Diyagram göz önüne alındığında, süperalaşımın kompozisyonunda krom, alüminyum ve silisyum gibi elementlerin olmasının ne kadar önemli olduğu açıktır. Bu elementlerin bir taraftan oksijene karşı yüksek afinitesinin olması, diğer taraftan da nikel ve kobalt gibi süperalaşımın ana alaşım elementlerine göre daha düşük serbest enerjilerde oksit oluşturabilmesi koruyuculuk özelliği sağlamaktadır. Diyagramda da görüleceği üzere, hem titanyum hem de tantalum her ne kadar nikel ve kobaltın oksitlerine kıyasla daha düşük serbest enerjide oksit oluşturabilse de, sürekli ve homojen bir oksit film yapısının oluşmaması halinde yeterli bir koruyuculuk sağlayamamaktadır. Orta sıcaklıklarda bile hızlı büyüme karakteristiğinden dolayı yüzeyden içeri doğru oksijen difüzyonu gerçekleşebilmektedir. Dolayısıyla sadece termodinamik olarak tercih edilen reaksiyon kriterinin karşılanması yeterli olmayıp, aynı zamanda tabakaların da yavaş büyümesi gerekmektedir. Sadece yoğun ve kararlı bir kristal kafes yapısı oluşturan tabakalar difüzyonu etkili bir şekilde sınırlandırır [33].



Şekil 2.2. Basitleştirilmiş Ellingham-Richardson diyagramı [33]

Bilindiği üzere oksidasyon reaksiyonlarının hızı, birçok değişkene (sıcaklık, oksijen kısmi basıncı, süre ve yüzeye) bağlı olarak değişebilir. Hız açısından oksidasyon reaksiyonları; (i) logaritmik hız eşitliği, (ii) parabolik hız eşitliği ve (iii) lineer hız

eşitliği olmak üzere üç temel hız eşitliğine göre sınıflandırılır. Bahsi geçen hız eşitlikleri ideal şartlar söz konusu iken geçerlidir. Metallerin oksidasyonunda bu eşitliklere birebir uymayan durumlar da olabilir. Çoğu durumda oksidasyon mekanizmaları karışık olarak ilerleyebilir ve sıcaklığa bağlı olarak oksidasyon mekanizmasında bir değişim olması kaçınılmazdır [34].

Oksit tabakasının nispeten yavaş bir büyüme eğilimi ile tüm yüzeyi kaplaması ve ağırlık kazancı sağlaması çoğu kez fayda sağlayacaktır. Bu durumda malzemenin oksidasyona karşı bir direnci olması kaçınılmazdır. Aynı zamanda herhangi bir altlık malzemenin yüzeyinde var olan kaplama tabakasından da benzer bir oksidasyon direnci sergilemesi beklenmektedir.

Kaplama üzerinde bir oksit tabakasının düşük bir büyüme hızında ortaya çıkması bu açıdan önemlidir. Yüzeylerin oksidasyonu zamanla gerçekleşeceğinden zamanın bir fonksiyonu olarak oksit film kalınlığının veya ağırlık değişiminin takibi de fayda sağlayacaktır. Oksit filmin zamana bağlı olarak bu tür bir davranışı Şekil 2.3'te verilen parabolik bir eğri ile modellenenmektedir.

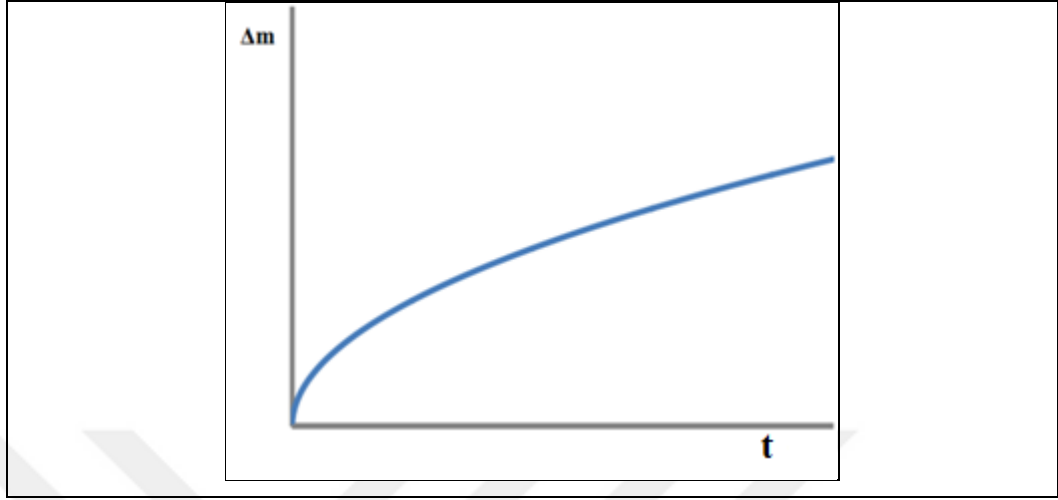
Yüksek sıcaklık oksidasyonunda pekçok metalin oksidasyonu parabolik hız eşitliğine uyar. Bu eşitliğe uyan sistemler ısı difüzyon prosesine göre ilerler ve sistemin hızını ısı difüzyon kontrol eder. Böyle bir sistemde oksidasyon reaksiyonu koruyucu sabit oksit filmi üzerinden ilerler [34]. Verilen eğriden ısı koşulları altında zamana bağlı büyüyen bir oksitin büyüme hız sabiti (k_p) eşitlik 2.2 ile belirlenebilir [33].

$$(\Delta m)^n = k_p * t \quad (2.2)$$

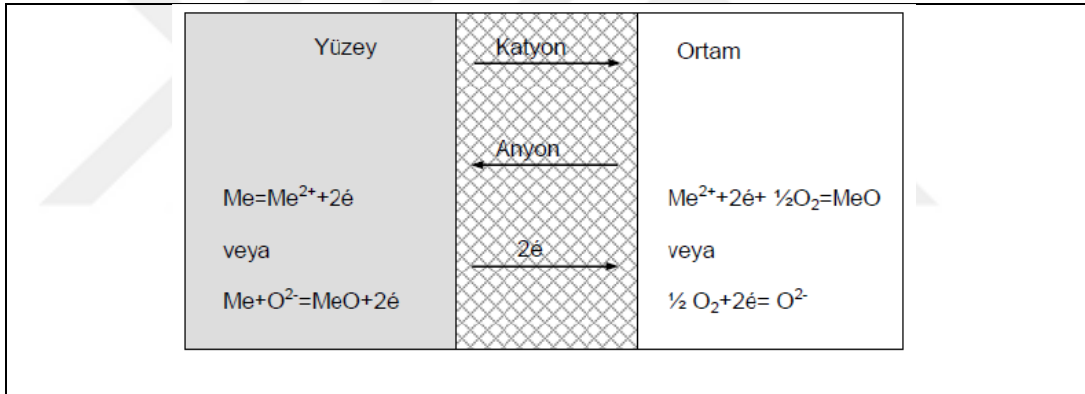
Bu eşitlikte; Δm : metalin yüzey alanı başına ağırlık kazancı (g/cm^2), t : maruz kalma süresi (s) ve n : hız üssüdür. Koruyucu tabaka kararlı ve iyi yapışmış ise “ n ” değeri genellikle 2'ye yakındır ve ağırlık kazancı parabolik difüzyon kontrollü bir davranış gösterir. Difüzyon, tabakadaki anyon ve katyon konsantrasyonu gradyanına bağlı olarak gerçekleşmektedir [33].

Difüzyon hızı, oksidin kristalografik yapısına, malzemenin içerdiği kusurlara ve mikroyapısal özelliklerine bağlı olarak da değişebilmektedir. Şekil 2.4'te parabolik hız eşitliğine uyan sistemler için oksidasyonun film üzerinden hareketini gösteren şematik

bir görsel verilmiştir [34]. Çoğu durumda difüzyon metalik katyonlar üzerinden ilerlese de anyon difüzyonu da mümkündür [33].



Şekil 2.3. İdeal oksit tabaka büyümesini gösteren parabolik değişim grafiği [33]



Şekil 2.4. Parabolik hız eşitliğine uyan sistemler için oksidasyonun film üzerinden hareketinin şematik gösterimi [34]

Öte yandan yüksek sıcaklıklarda ortamdaki oksijen bir oksit tabaka oluşumuna olanak verdiğinde yüzeydeki büyüme esasen bir hacim değişikliği ve dolayısı ile gerilmelere neden olmaktadır. Söz konusu gerilmelerin seviyesi 1923 yıllarda bahsi geçen oksidasyon süreçleri üzerine çalışmalar yapmış olan Pilling ve Bedworth tarafından bir oran ile hesaplanmıştır. Bu teoride oksitler koruyucu olan ve olmayan şeklinde ikiye ayrılmışlardır. Pilling-Bedworth oranı (PBR) esasen bir mol oksitin hacminin onu oluşturmak için gerekli olan miktarda metalin hacmine oranıdır. Bu oran (PBR) hesabı ise eşitlik 2.3'te verilmiştir. Bu oranın "1" değerinden büyük veya küçük olmasına göre oksitler karakterize edilirler. Koruyucu oksit tabakasının sürekliliği bu oranın "1" değerinin üzerinde olmasıyla sağlanmaktadır. Ancak bu oranın çok yüksek

olması, oksit tabakasında meydana gelebilecek yüksek basınç gerilmeleri sonucu malzemede hasarlanma oluşumuna yol açabilmektedir [33].

$$PBR_{metal} = \text{Oksit hacmi} / \text{Metal hacmi} \quad (2.3)$$

Tablo 2.1’de saf metallerin oluşturduğu farklı oksitlerin PBR değerleri listelenmiştir. Alaşımların PBR değerlerinin saf metallerine kıyasla aynı olmadığına dikkat edilmelidir. Bu açıdan bakıldığında, örneğin Ni-Al sisteminde bazı intermetalikler üzerinde büyüyen bir aluminyum oksit tabakasının PBR değeri saf aluminyum üzerinde büyüyen oksitin PBR değerinden farklıdır (Tablo 2.2). Bu nedenle bir oksiti karakterize ederken yüksek sıcaklıkta büyüdüğü alaşım sistemi de göz önüne alınmalıdır [33].

Tablo 2.1. Saf metaller üzerinde oluşan farklı oksit tabakalarının PBR değerleri [33]

PBR değeri	Oksit türü								
	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	NiO	TiO ₂	CoO	Cr ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
	0.81	1.28	1.56	1.65	1.75	1.86	2.07	2.5	2.68

Tablo 2.2. Ni-Al sisteminde farklı intermetalikler üzerinde büyüyen aluminyum oksit tabakası için PBR değerleri [33]

	Ni ₃ Al	NiAl	NiAl ₃
α -Al ₂ O ₃ PBR	1.71-1.88	1.64-1.78	1.48-1.57

Koruyucu tabakaların oluşum sürecinde oluşan gerilmelere koruyucu tabaka, kaplama ve altlık malzeme arasındaki termal genişleme katsayılarındaki uyumsuzluk da etken olabilmektedir. Uyumsuzluğun çok yüksek seviyede olması halinde çevrimsel yükler altında hızlı çatlama meydana gelmektedir. Bu durumda aluminyum oksit ve krom oksit tabakasına göre daha az koruma sağlayabilmektedir. Oksitlerin altlık malzemeye daha yakın termal genişleme katsayısına sahip olması hasarlanmayı engelleyebilmektedir. Ancak aluminyum oksitin veya krom oksitin servis koşullarında bir miktar hasarlanması da söz konusudur. Yüksek sıcaklıklar için yapılan kaplamalar, kendi kendini iyileştirmesine izin verecek şekilde tasarlanmaktadır. Bu tasarımlarda ise difüzyon kaplamalarına ve bariyer kaplamalarına ihtiyaç duyulabilmektedir [33].

2.2. Oksidasyon Direncini Arttıran Kaplamalar

Hava ortamında bile oksidasyon dirençli nikel ve kobalt esaslı süperalaşımalar, yaklaşık 1000 °C gibi bir çalışma sıcaklığında dahi yetersiz kalabilmektedir. Oksit tabakaları yüksek sıcaklıklarda hızla büyüebilmekte ve çoğunlukla bu oksit tabakaları alaşımın mekanik özelliklerini zayıflatmaktadır. Bundan dolayı, endüstriyel teknolojiler daha yüksek sıcaklıkta nispeten daha düşük bir oksitlenme kapasitesinde, yüksek yorulma ve sürünme dirençli alaşımlara ihtiyaç duymaktadır. Bu açıdan bakıldığında, süperalaşımalar da yüzey teknolojilerine gereksinim duymaktadır. Difüzyon ve metal/seramik esaslı kaplamalar çoğunlukla oksidasyon ve korozyondan korunma amaçlı olarak birçok altlık malzeme üzerine tatbik edilebilmektedir. Bu tür kaplamalar, ana metal ile bozucu etkisi olan sıcak gazın doğrudan temasını önlemek amaçlı bir bariyer gibi davranır ve etkileşim koşullarında ana metalin oluşturacağı oksit formlarına kıyasla daha ince ve dayanımlı oksit formlarının oluşumuna neden olmaktadır [35-39].

Metallerin sıcak daldırma ile yüzeylerinin alüminyum ile kaplanması bilinen bir teknik olup, proses koşullarının iyi ayarlanması sonrası kısa sürede ve oksidasyona dayanıklı ekonomik bir kaplama yapısı elde edilebilir. Ancak bu yöntemin bazı dezavantajları da mevcuttur. Sıcak daldırma ile altlık malzeme yüzeyinde oldukça kalın bir tabaka oluşabilmektedir. Sıcak metal ile temas boyunca yüzeyde çözünmede gerçekleşebilmektedir. Sıcak metal ile temas sonrası kaplama sonrası tabaka kalınlığının kontrolünün zor olması, atmosferik koşullarda işlemin yapılması halinde yüzeyde oksitlenmenin gerçekleşmesi ve daha sonrasında yapılacak olan çoklu kaplamalar için bu oksit tabakasının bir bariyer gibi difüzyona olanak vermemesi, oksit esaslı bir tabaka üzerine oksidasyona karşı direnç sağlayabilen mikroyapısal bileşenlerin var olamaması beklenen teknik problemlerdir [40-44]. Geçmişten günümüze süperalaşımların yüzeylerinin modifikasyonu difüzyon kaplamalar ile de sağlanabilmektedir. Difüzyon kaplamalarını oluşturmak için kullanılan teknikler çoğunlukla kimyasal buhar biriktirme, çamur (slurry) veya kutu sementasyon işlemleridir. En basit tanımlama ile kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminde buhar fazına getirilen bileşen altlık malzeme yüzeyine difüze ettirilmektedir. Çamur sementasyonu işleminde, altlık malzeme hazırlanan bulamaç (bir tür süspansiyon) içerisine daldırılarak altlık malzeme yüzeyini kaplaması sağlanmaktadır. Daha

sonrasında bir sinterleme işleminin uygulanması halinde yüzeyde bir kaplama yapısı oluşturulur. Çamur saf alüminyum, silisyum, magnezyum gibi elementlerin yanı sıra inert dolgu maddeleri ve reçine içerir. Genellikle silisyum ile modifiye edilmiş alüminid kaplamalar çamur sementasyon yöntemi ile elde edilmektedir [40-44].

Kutu sementasyon prosesi bir tür kimyasal buhar biriktirme prosesidir. Kaplanacak bileşenler; biriktirilecek metal tozlarını, halid aktivatörleri ve inert dolgu tozunu içeren bir toz karışımı ile birlikte kapalı bir haznenin içine yerleştirilir. Halid aktivatörler genellikle çok küçük miktarlarda ilave edilirler (ağ.-% 1-6). Kapatılan kap, koruyucu bir argon atmosferi altında 700-1150 °C arasındaki bir sıcaklığa ısıtılır ve belirli bir süre tutulur. Yüksek sıcaklıklarda, halid aktivatörleri (NH₄Cl veya NH₄F gibi) toz karışımı içindeki metal elementler ile reaksiyona girer ve belirli bir kutu veya atmosferdeki termodinamik kararlılıkları tarafından belirlenen karakteristik bir kısmi basınç dağılımına sahip AlCl, AlCl₂, AlCl₃, Al₂Cl₆ ve CrAl₂ gibi bir dizi metal halid buhar türünü oluştururlar. Kapsama, altlık yüzeyinde metal halid buharlarının reaksiyonları ve ardından difüzyon elemanları ile alt tabaka arasındaki katı hal difüzyonu yoluyla oluşturulur. Halidlerin varlığı ile reaksiyonların gerçekleştirilmesinden dolayı bu tür bir proses çoğunlukla “halid aktive edilmiş kutu sementasyon” yöntemi olarak da bilinmektedir [40-44]. Tüm bu proseslerde, kaplamalar bir veya daha fazla elementin gaz fazından altlık yüzeye difüzyon vasıtasıyla yayılması ile yüksek sıcaklıklarda oluşturulur ve elementler altlık yüzeyde biriktirilir ve sonra bir kaplamanın oluşması için altlık malzeme ile etkileşimde bulunur. Difüzyon kaplamaları, termal sprey ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) gibi diğer kaplama proseslerinden daha iyi yapışma sağlarlar, çünkü difüzyon tabakaları genellikle altlık malzemenin bir parçası olarak görülür. Bu nedenle, difüzyon kaplamaları, çok tabakalı kaplama sistemlerinde ana veya birleşik kaplamalar kadar tekli kaplamalar olarak da uygulanabilmektedir [45-47].

2.3. Alüminid Kaplamalar ve Oksidasyona Karşı Koruma Potansiyelleri

Difüzyon kaplamalar, yüzeye yakın koruyucu metalik elementlerin dışarıdaki bir kaynaktan difüzyon yoluyla zenginleştirilmesine dayanır. Tüm difüzyon süreçlerinde olduğu gibi zaman, sıcaklık ve faz bileşimi kaplamanın özelliklerini belirleyen unsurlardır. Difüzyon kaplamalarının faz bileşimi ve mikroyapısal gelişimi kaplanmış

olan altlık malzemesine büyük ölçüde bağlı olduğundan, işlem koşulları her malzeme için optimize edilmelidir. Zenginleştirilmesi gereken elementin çok yüksek konsantrasyonuna sahip bir metal kaynağı, yüzeyde katı/sıvı/gaz fazında oluşturulur. Yüksek sıcaklıklarda olası bir konsantrasyon gradyanı kaynak metalinden atomal seviyede altlık malzemeye doğru yayılmaya neden olur. Bu süreçte sadece yüzeyden içeri değil aynı zamanda altlık malzeme merkezinden yüzeye doğru da bir taşınım olabilir. Esasen tüm bu süreç içe veya dışa doğru difüzyon süreci olarak tanımlanır ve proses koşulları herhangi bir difüzyon şeklini kararlı kılabilir. Netice olarak difüzyon kaplama sonrası seçilen kaynak metalinin malzeme yüzeyinde birikmesi kaçınılmazdır [33].

Halid aktive edilmiş kutu sementasyon tekniklerinden arasında en yaygın kullanılanı alüminyumlamadır. Bu proses için geçerli olan reaksiyonlar Tablo 2.3'te verilmiştir. Tüm bu proseslerde çoğunlukla, kaplanacak malzemenin (altlık malzemenin) belirli bir gaz geçirgenliğine sahip kapalı bir tüp içerisinde bulunan toz karışımına gömülmesi ve seçilen bir sıcaklık ve zaman içerisinde alüminyumun altlık malzemeye doğru difüzyonu esastır. Daha önceden de belirtildiği üzere, sementasyon sürecinde master alaşım (Al tozu), halid esaslı aktivatörler (NH_4Cl , MgF_2) ve inert dolgular (Al_2O_3 , SiO_2 ve Cr_2O_3) bulunur. Proses atmosferi, toz kompozisyonu, işlem sıcaklığı ve zaman bu tür proseslerde en önemli etken parametrelerdir [48-51].

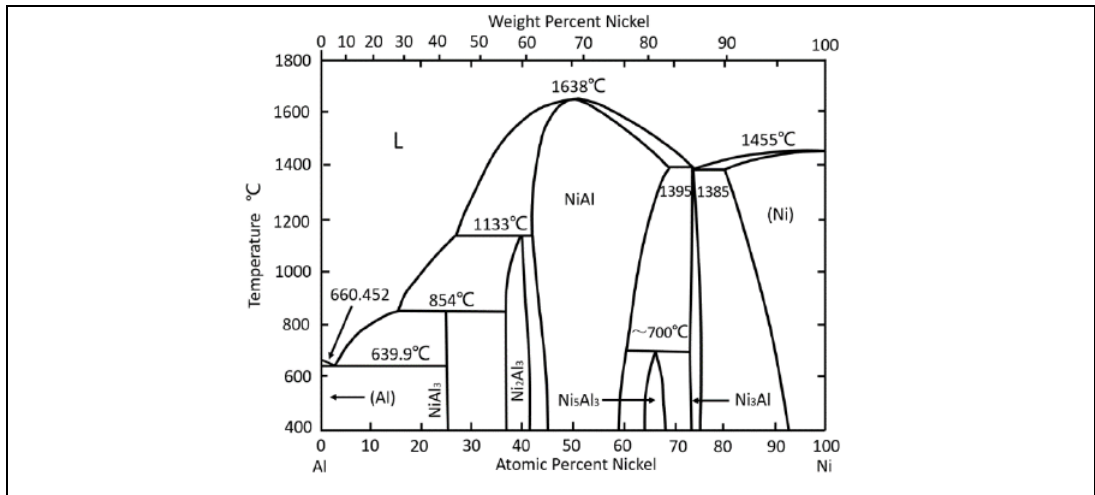
Tablo 2.3. Alüminyumlama sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar [49]

Proses	Reaksiyonlar
Alüminyumlama	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$
	$2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$
	$3\text{AlCl} + 2\text{Ni} \rightarrow 2\text{NiAl} + \text{AlCl}_3$

Süperalaşımın alüminyumlama ile difüzyon kaplanması en önemli unsur seçilen proses sıcaklığında alüminyumun aktivitesidir. Yüksek aktiviteli kutu alüminyumlama prosesinde, alüminyum kaynağındaki konsantrasyonu çoğunlukla atomik-% 60'dan daha yüksek olmalıdır. Bu durumda yüzeyde altlık malzemedan daha yüksek miktarda element içeren bir alüminid yapısı oluşturulabilir. Konsantrasyon bu atomik değer in altında ise düşük aktiviteli alüminyumlama prosesi geçerli olup, altlık malzeme

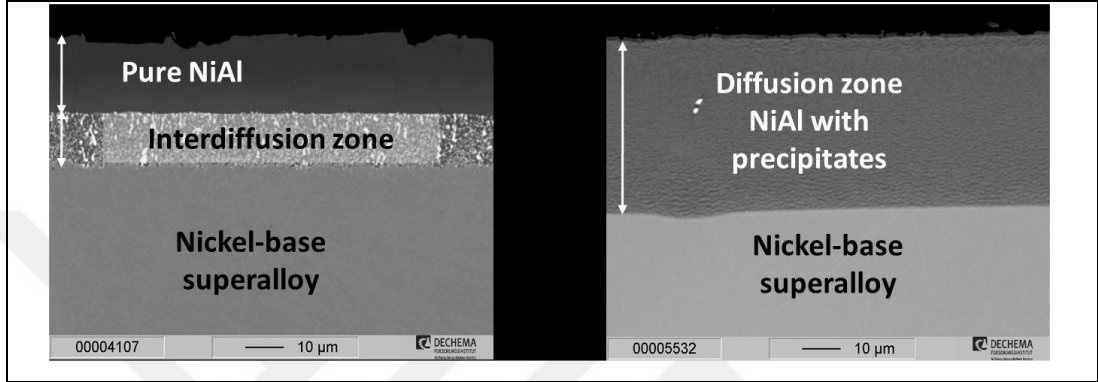
elementlerinin nispeten daha düşük oranda olduğu bir aluminid yapısı oluşur. Alüminyum aktivitesine ek olarak işlem sıcaklığı da aluminid kaplamanın oluşumunda önemli bir role sahiptir. Alüminyumlama ya düşük (700-850 °C) ya da yüksek (900-1100 °C) sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Sıcaklık alüminyum, nikel ve diğer elementlerin difüzyon hızlarını belirler ve alumina tabakanın kalınlığını ve kompozisyonunu da etkiler [49]. Düşük sıcaklık yüksek aktiviteli alüminyumlama (LTHA) prosesi iki kademede yapılır. Birinci kademe, 700-850 °C sıcaklıkta gerçekleştirilir ve daha sonrasında NiAl yapısını oluşturabilmek için 1000 °C sıcaklıkta da difüzyon işlemi gerçekleştirilir. LTHA prosesinde, alüminyumun içeri doğru difüzyonu aluminid kaplamanın büyümesini belirlemede olup, aynı zamanda kaplamada Ni₂Al₃ fazı da oluşur [52].

Yüksek sıcaklık yüksek aktiviteli alüminyumlama (HTLA) işlemi 1000 °C üzerindeki bir sıcaklıkta tek kademede gerçekleştirilir. Bu kademede, doğrudan NiAl yapısının oluşumu gözlenir. HTLA kaplamada ise üç yapı gözlenir; (i) dış tabaka sadece Ni₂Al₃ veya Ni₂Al₃ + NiAl karışımı, (ii) orta tabaka NiAl yapısı ve (iii) belirgin bir difüzyon tabakası. Tüm bunların dışında, yüksek sıcaklık düşük aktiviteli alüminyumlama işlemi de, 1000 °C üzerindeki bir sıcaklıkta tek kademede yapılır ve çoğunlukla β-NiAl yapısı oluşur. Bu kaplama yapısında ise iki tabaka gözlenir; (i) dış tabaka NiAl ve (ii) içeride bir difüzyon tabakası [49]. Prosesleme sürecinde oluşabilen fazların takibinde Şekil 2.5'te verilen Ni-Al ikili denge diyagramının kullanımı fayda sağlayacaktır. Verilen ikili denge diyagramı ile sıcaklığın ve kompozisyonun bir fonksiyonu olarak kararlı denge fazlarını ortaya koymak mümkündür [52].



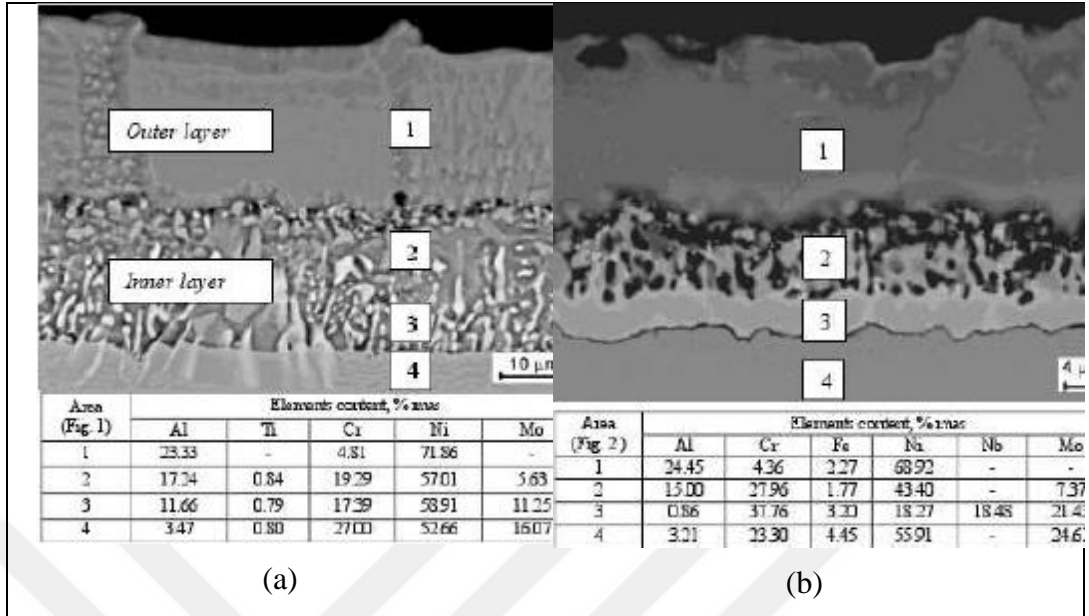
Şekil 2.5. Ni-Al ikili denge diyagramı [52]

Şekil 2.6’da verilen görseller nikel esaslı bir süperalaşımında yüksek ve düşük aktiviteli kaplama koşullarında oluşturulan kesit mikroyapılarını örneklemektedir. Şekil 2.6a’dan da görüleceği üzere, alaşım yüzeyinde NiAl fazı oluşurken altlık malzeme ile esas kaplama arasında belirgin bir interdifüzyon zonu oluşabilmektedir. Şekil 2.6b’de verilen mikroyapı ise düşük aktivite koşullarında alaşım yüzeyinde NiAl çökeltilerini de içeren daha geniş bir difüzyon zonunun var olabileceğini göstermektedir [33].

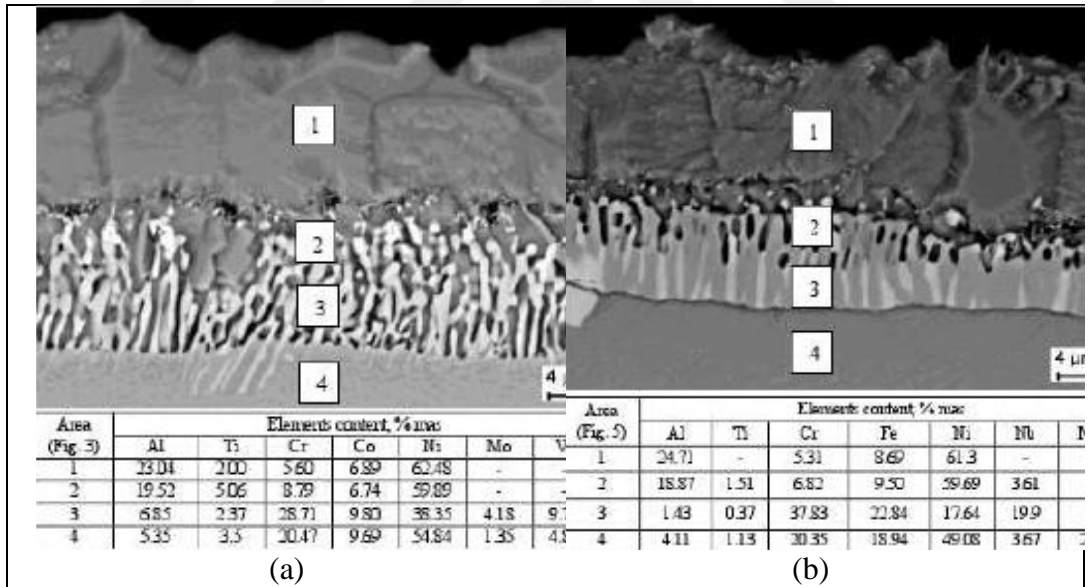


Şekil 2.6. PWA 1484 alaşımının yüzeyinde farklı koşullarda oluşturulan aluminid kaplamalar; (a) LTHA ve (b) HTLA [33]

Nikel esaslı süperalaşımların aluminid kaplamalarında altlık malzemenin bileşimi de yüzeyde oluşan tabakaların metalurjisine etkindir. Zielinska ve arkadaşları, kimyasal bileşim farklılığı gösteren nikel esaslı süperalaşımların (Inconel 713LC, Inconel 625, Inconel 738 ve Inconel 718) yüzeylerini düşük aktivite koşullarında CVD ile aluminid kaplayarak, altlık malzeme kompozisyonuna bağlı olarak kaplama karakteristiğindeki değişimleri metalurjik analizler ile ortaya koymuştur [45]. Şekil 2.7 ve 2.8’de kaplamalara ait kesit SEM görüntüleri ve kaplamaya özgü bazı bölgelere ait kimyasal bileşimler verilmiştir. Kaplamalar esasen iç ve dış tabaka olmak üzere iki tabakayı içermektedir. Altlık malzemeye bağlı olarak kaplama kalınlığı ve karakteristiği de değişebilmektedir. Dış tabaka belirli bir miktarda krom, kobalt, molibden içeren tipik β -NiAl fazını içermektedir. Bu faz içerisinde alüminyum içeriği ağırlıkça % 23,0-24,7 seviyesindedir. İç tabaka bir interdifüzyon bölge olarak kabul edilebilir ve altlık malzemedan dış yüzeye doğru elementel segregasyona da bağlı olarak değişken bir kimyasal bileşime sahiptir. Aynı zamanda içeriden yukarıya doğru taşınan elementlerin farklı boyutta ve kimyasal içerikte ikincil fazlar (karbür veya sigma çökeltileri) oluşturması da mümkündür [45].



Şekil 2.7. Aluminid kaplanmış süperalaşımların kaplama kesitlerine ait SEM görüntüleri ve kaplama bünyesinde kompozisyonel değişim; (a) Inconel 713LC ve (b) Inconel 625 [45]



Şekil 2.8. Aluminid kaplanmış süperalaşımların kaplama kesitlerine ait SEM görüntüleri ve kaplama bünyesinde kompozisyonel değişim; (a) Inconel 738 ve (b) Inconel 718 [45]

Yüzeyden merkeze doğru belirli bir kalınlıkta/derinlikte bir kaplama tabakasının oluşturulması esasen kararsız difüzyon yaklaşımı ile çözülebilen bir problemdir. Bu problem çoğu kez II. Fick yasası üzerinden çözümlenebilmektedir ve difüzyon kaplamaları için sıcaklık ve zaman önemli proses parametreleridir.

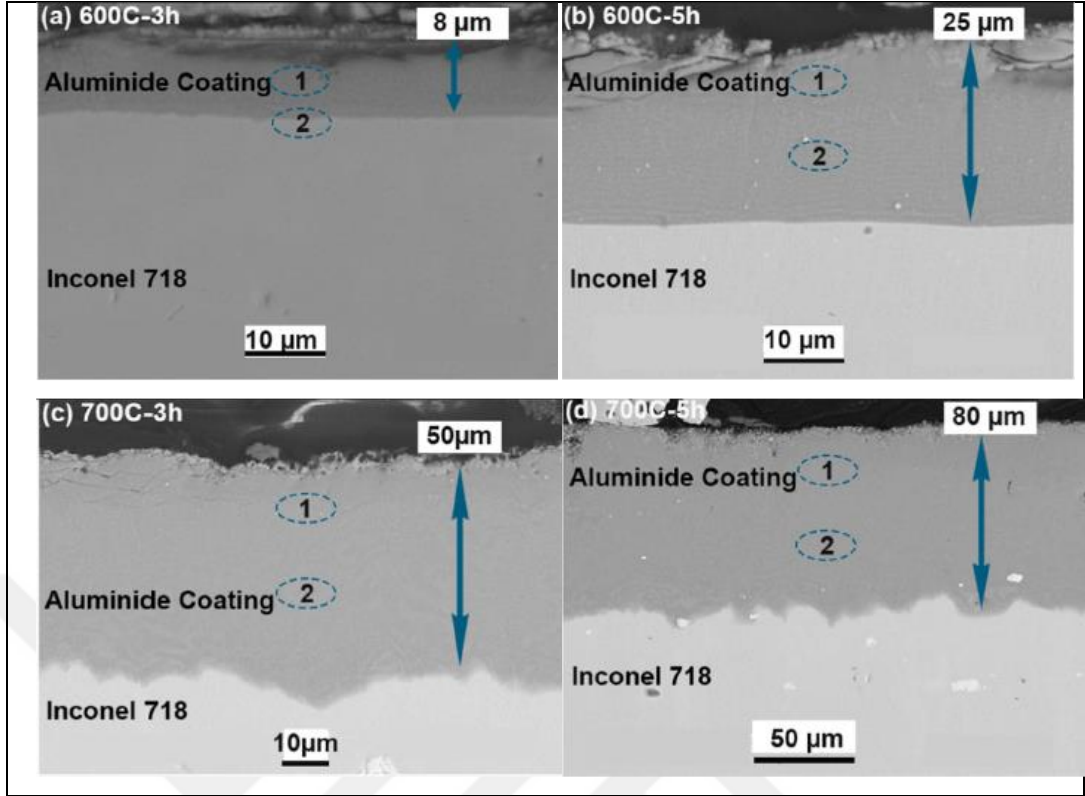
Döleker ve arkadaşları, Inconel 718 alaşım yüzeyinin aluminid kaplanmasına yönelik yaptıkları deneysel çalışmalarda hem sıcaklığın hem de proses süresinin kaplama karakteristiğine ve oksidasyon davranışına etkilerini incelemiştir [53].

Yapılan bu çalışmada, aluminid kaplama sıcaklığı 600 ve 700 °C olarak seçilmiş ve nikel esaslı süperalaşım 3 ve 5 saat boyunca bu sıcaklıklarda proseslenmiştir. Kaplama işlemi halid aktive edilmiş kutu sementasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.9'da verilen SEM görüntüleri farklı sıcaklık ve sürelerde prosesleme ile Inconel 718 alaşımının yüzeyinde oluşturulan aluminid kaplamaları göstermektedir. Kaplamalar, belirli bir kalınlıkta altlık malzeme yüzeyine herhangi bir süreksizlik içermeksizin (gözenek, çatlak vb.) iyi yapışma sergilemektedir. Bu tür bir yapı hem mekaniksel hem de kimyasal bozunumlara karşılık yüksek direnç gösterebilmektedir.

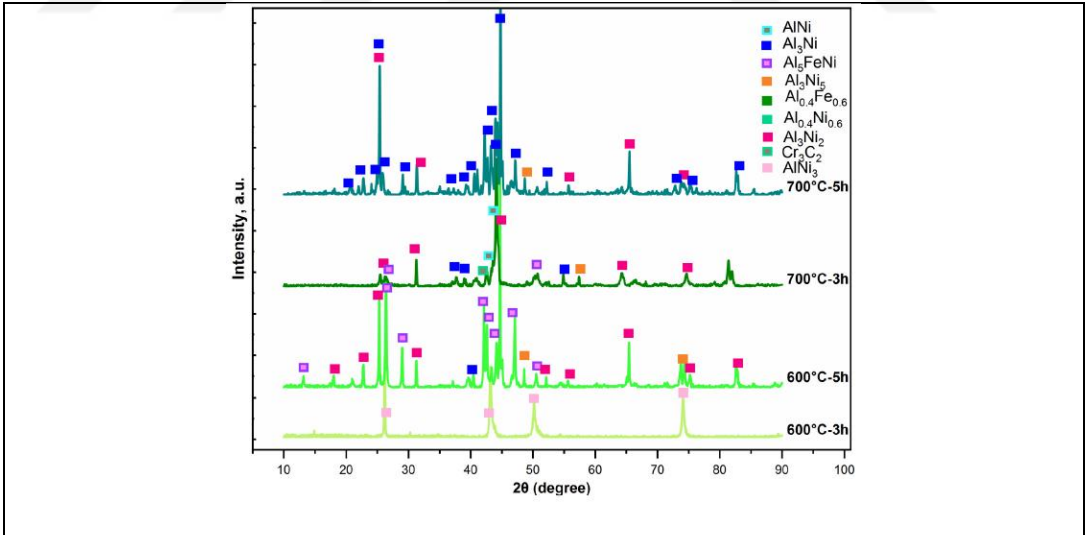
Görüleceği üzere tüm kaplama yapıları tabakalı olup, SEM görüntülerinde “1 ve 2” olarak işaretlenen bölgelerde yapılan kimyasal kompozisyon belirleme çalışmaları her bir proses şartına göre alüminyum içeriğinin farklı olabileceğini göstermiştir. Kullanılan proses şartları dikkate alındığında; örneğin 600 °C sıcaklıkta ve 3 saatlik bir prosesleme ile dış tabaka yapısında (1 bölgesi) alüminyum içeriği ağırlıkça % ~ 72,53 seviyesinde iken, aynı sıcaklıkta 5 saatlik bir prosesleme ile bu element içeriği ağırlıkça % ~ 58,27 seviyesine indirgenmiştir. Artan proses süresine rağmen yüzeyden merkeze doğru yüksek miktarda alüminyum difüzyonu sağlanamamıştır. Bu ise proses koşullarında altlık malzemeden yüzeye doğru matriks içerisinde bulunan diğer alaşım elementlerinin difüzyon davranışı ile açıklanabilir [53].

Daha yüksek sıcaklıkta ve uzun sürelerde dış tabakanın alüminyum içeriği ise 3 saatlik işlem ile ağırlıkça % ~ 79,21 seviyesinde iken, 5 saatlik prosesleme sonrasında bu içerik ağırlıkça % ~ 77,27 seviyesinde belirlenmiştir. Görüleceği üzere, hem sıcaklık ve süre alaşımının yüzeyinde alüminyum difüzyonu ve nikel kafesi içerisindeki çözünürlüğünü doğrudan etkileyebilmektedir.

Her ne kadar yüzeyden merkeze kadar farklı bileşimde NiAl yapıları bulunsa da, Şekil 2.10'da verilen XRD verisi prosese bağlı olarak kaplanmış alaşım yüzeyinde bulunabilen fazları (AlNi, Al₃Ni, Al₅FeNi, Al₃Ni₅, Al_{0,4}Fe_{0,6}, Al_{0,4}Ni_{0,6}, Al₃Ni₂, Cr₃C₂ ve AlNi₃) detaylı bir şekilde tanıtmaktadır [53].



Şekil 2.9. Farklı sıcaklıklarda prosesleme ile aluminid kaplanmış Inconel 718 alaşımı için kaplama kesit SEM görüntüleri [53]



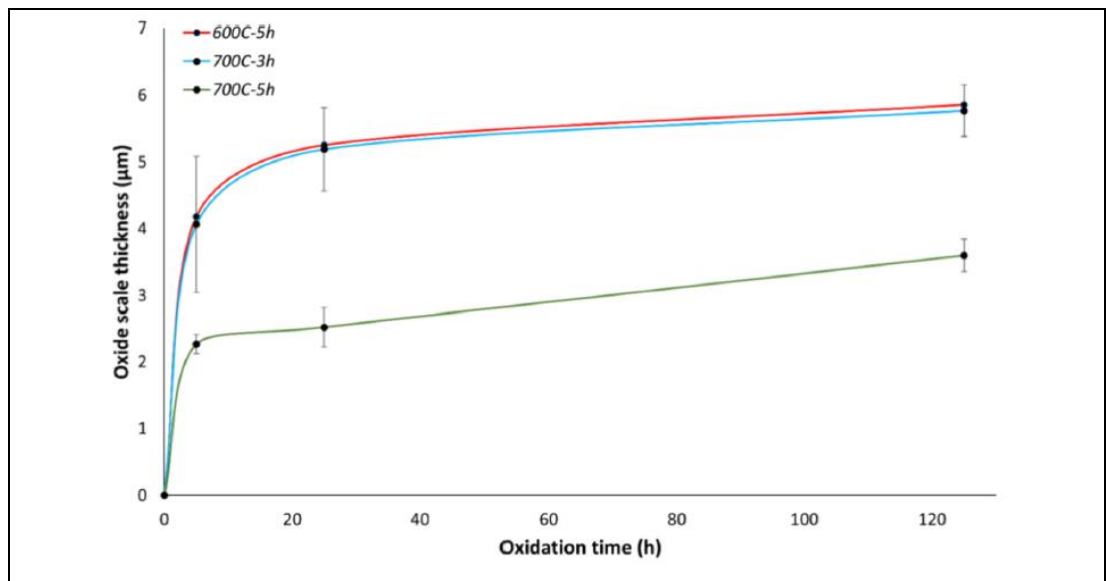
Şekil 2.10. Farklı sıcaklık ve sürelerde prosesleme ile aluminid kaplanmış Inconel 718 alaşımı için kaplama yapısında bulunan fazları gösteren XRD verisi [53]

Proses koşullarındaki değişkenlik hem alaşım yüzeyinde farklı kalınlıkta aluminid kaplamaların oluşumuna hem de yüzeyden merkeze doğru farklı faz yapısına sahip NiAl esaslı kaplama bileşenlerinin oluşumuna neden olmaktadır. Döleker ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma dikkate alındığında, proses sıcaklığı ve süresi

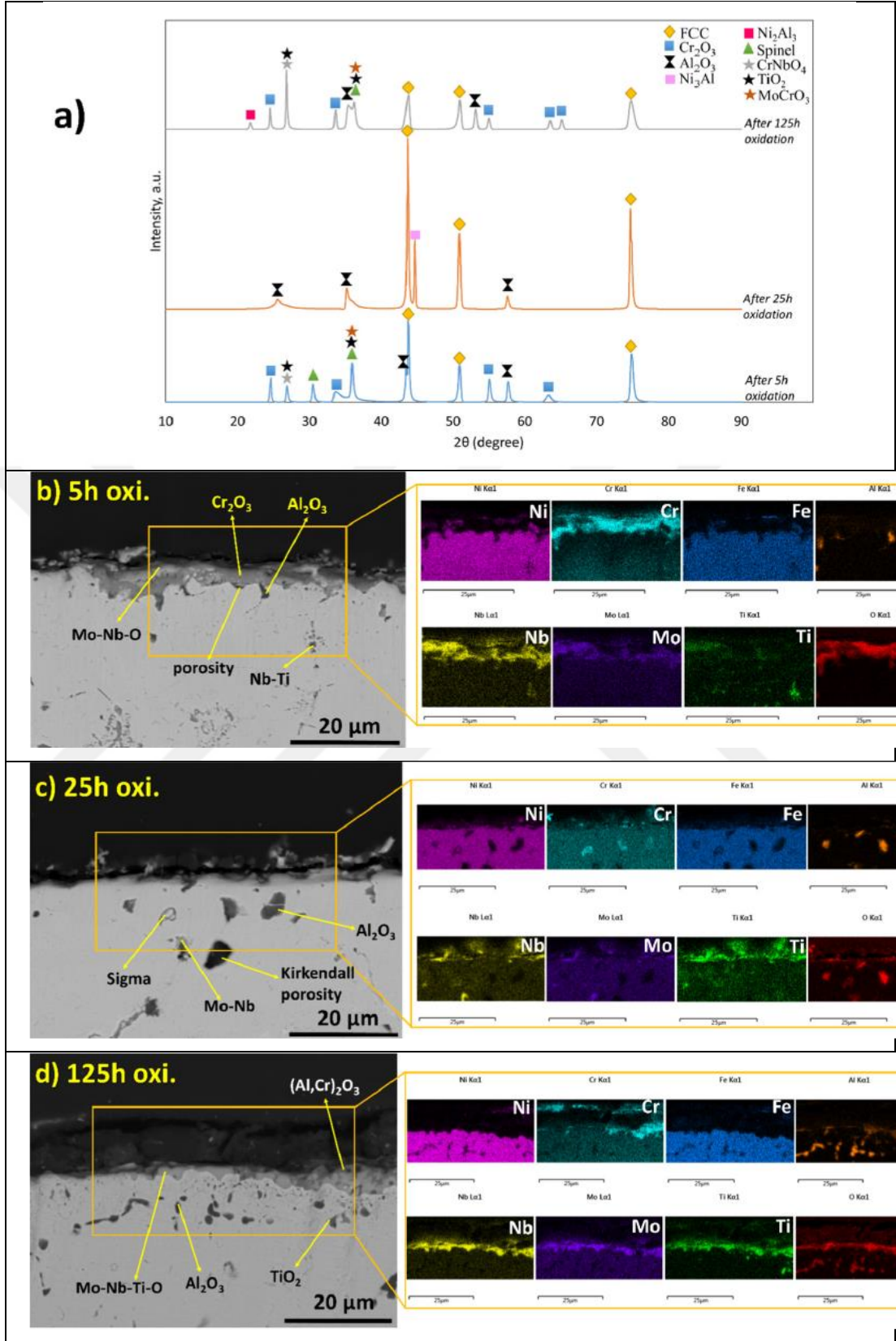
artıkça kaplama kalınlığında bir artış tespit edilmiştir [53]. Öte yandan 600 ve 700 °C sıcaklıkta ve farklı sürelerde (3 ve 5 saat) prosesleme ile Inconel 718 alaşımının aluminid kaplanmış yüzeylerinin oksidasyon davranışına bakıldığında, proses parametrelerine bağlı olarak farklı bir oksidasyon kinetiğinin test koşullarında oluşacağı da açıktır.

Farklı sıcaklık ve sürelerde prosesleme ile elde edilen aluminid kaplamaların 1000 °C sıcaklıkta oksidasyon kinetiği Şekil 2.11’de verilen oksidasyon süresine bağlı oksit tabaka kalınlık değişim grafiği ile irdelenebilir. Verilen diyagrama göre, 700 °C sıcaklıkta 5 saat prosesleme ile elde edilen aluminid kaplama söz konusu iken diğer proseslemelere kıyasla daha düşük bir oksidasyon eğiliminin olduğu açıktır.

Yüzeyde oluşabilen oksit türleri ve özellikle test süresine bağlı olarak büyüme eğilimine giren oksit türleri XRD çalışmaları ile tayin edilebilir ve bir örnek çalışma çıktısı Şekil 2.12a’da verilmiştir. Oksidasyon testleri sürecinde oksitlenmiş yüzeylerin kesit yüzeyleri üzerine yapılan SEM-EDS çalışmaları da aluminid tabaka üzerine büyüyen oksit yapılarının morfolojik ve bileşimsel olarak tanımlanmasına ve özellikle tabaka bünyesinde oksitlenme nedeni meydana gelen hasarlanma süreçlerinin açığa çıkarılmasına da katkı vermektedir. Şekil 2.12b-d’de verilen SEM görüntüleri ile EDS haritalama örnekleri bahsi geçen süreçlerin anlaşılmasına katkı verecek niteliktedir [53].



Şekil 2.11. Farklı sıcaklık ve sürelerde prosesleme ile aluminid kaplanmış Inconel 718 alaşımı için oksidasyon süresine bağlı oksit tabaka kalınlık değişimi [53]



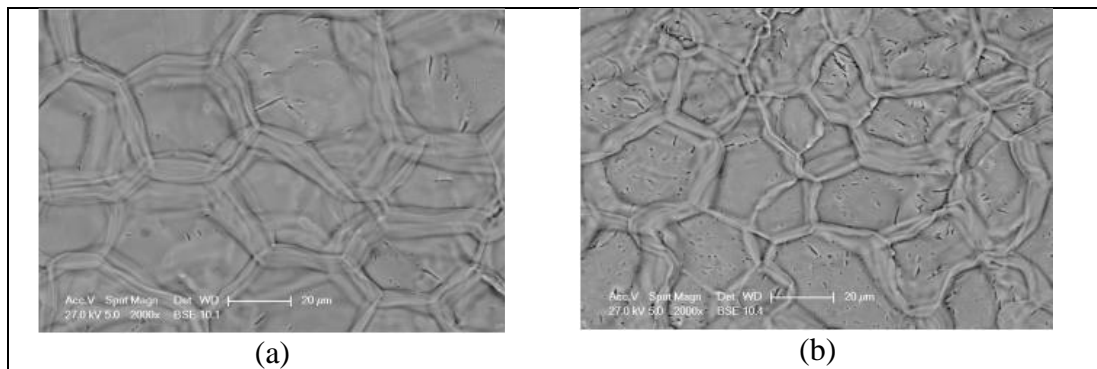
Şekil 2.12. 600 °C sıcaklıkta 3 saat proselme ile aluminid kaplanmış Inconel 718 alaşımının 1000 °C sıcaklıkta farklı sürelerde yüzeyinde gözlenen oksit fazları; (a) oksitlere ait XRD datası, (b-d) süreye bağlı yüzeyde oluşan oksitleri gösteren SEM görüntüleri ve elementel haritalama örnekleri [53]

Aluminid kaplamaların karakteristik özellikleri üzerine toz karışımlarında kullanılan halid aktivatörlerin de etkisi bulunmaktadır. Genova ve arkadaşları, Rene 108DS nikel esaslı süperalaşımı üzerine farklı flor esaslı tuzlar kullanılarak HTLA koşullarında aluminid kaplamalar yaparak aktivatörlerin kaplama özelliklerine olan etkilerini detaylı bir çalışmıştır [54]. Farklı türde (NH_4F ve AlF_3) ve miktarda (0.050 – 0.170 ağırlık-%) tuzlar kullanılarak yapılan kaplamalara ait seçili bazı yüzey SEM görüntüleri Şekil 2.13'te verilmiştir.

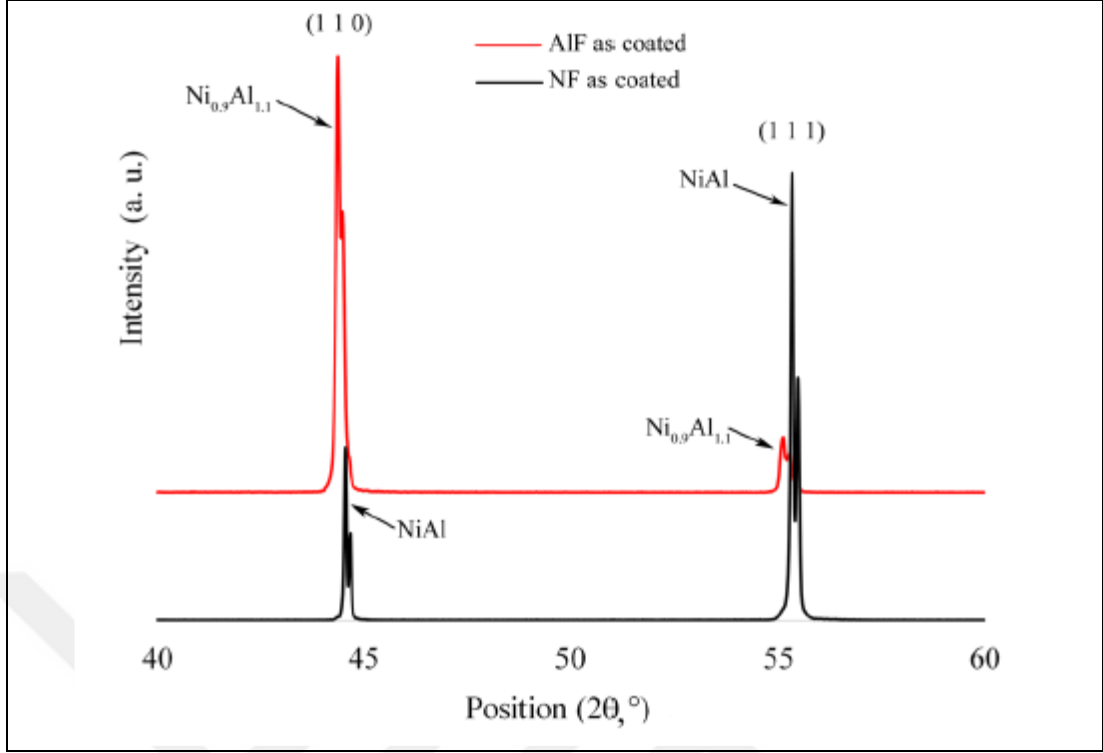
Toz karışımında ağırlık-% 0.050 NH_4F ve ağırlık-% 0.170 AlF_3 kullanımı halinde yüzeyde poligonal yapıda bir aluminid kaplamanın sağlanabileceği gözlenmiştir. Nispeten daha yüksek miktarda AlF_3 tuzunun kullanıldığı proses şartlarında daha ince yapılı bir poligonal yapılı aluminid kaplamanın elde edilebileceği raporlanmıştır.

Bu yapılar üzerine yapılan XRD çalışmaları kullanılan tuz yapısına göre proses koşullarında değişen difüzyonel şartlarda bağlı olarak aluminid kaplamada bileşimsel farklılaşmanın olabileceğini de göstermiştir.

Şekil 2.14'te verilen XRD datası ağırlık-% 0.050 NH_4F kullanımı ile yüzeyde yönlendirilmiş katılma ile üretilen altlık malzemeye belirli bir oryantasyonda baskın ve belirgin NiAl fazının büyüyebildiğine işaret etmektedir. Ancak AlF_3 kullanımı ile gerçekleştirilen proses sonrası yüzeyde var olan faz $\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{11}$ bileşimindedir ve bu faz sementasyon sürecinde yüksek buhar faz konsantrasyonu nedeni ile tamamlanmamış Al difüzyununun bir sonucu olarak oluşmaktadır [54].



Şekil 2.13. Rene 108DS alaşımı üzerinde farklı türde ve miktarda aktivatör kullanımı ile elde edilen aluminid kaplamalar; (a) ağırlık-% 0.005 NH_4F ve (b) ağırlık-% 0.170 AlF_3 [54]

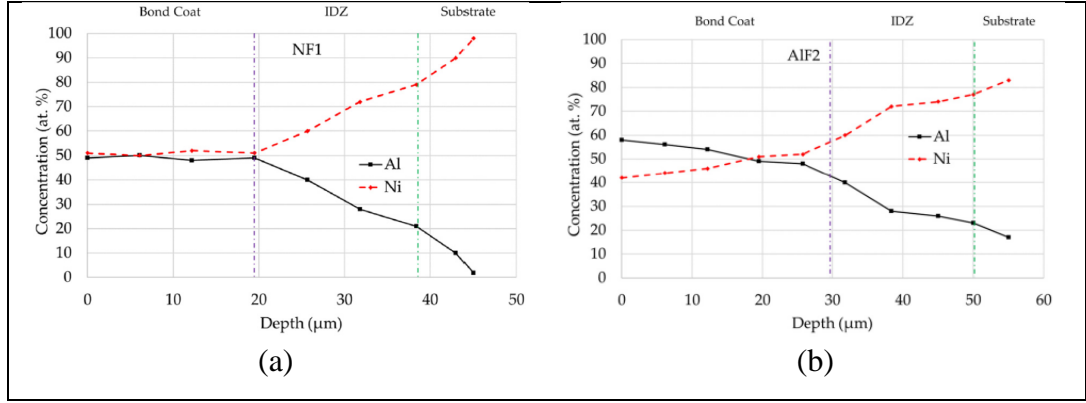


Şekil 2.14. Rene 108DS alaşımı üzerinde farklı türde ve miktarda aktivatör kullanımı ile elde edilen aluminid kaplamalara ait XRD datası [54]

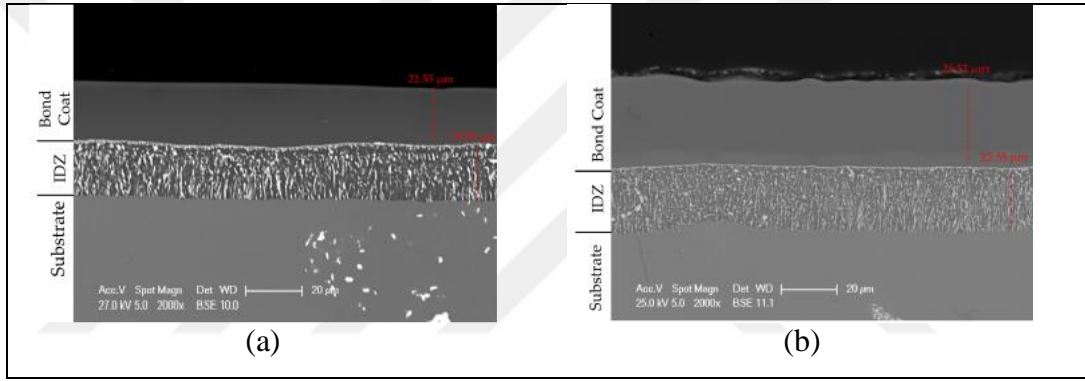
Farklı türde tuzların kullanımının proses sürecinde difüzyon nedenli oluşumlara olan etkisi Şekil 2.15'te verilen yüzeyden merkeze elementel profiller ile de ortaya konulabilmektedir. Şekil 2.15a'da verilen profil dikkate alındığında, yüzeyden merkeze ilk 20 μm 'lik bir mesafede eşdeğer stikiyometrik oranda alüminyum ve nikel içeren β -NiAl fazı bulunmaktadır. Bu mesafeden sonra interdifüzyon zonundan başlayarak alüminyum içeriği azalmaktadır.

Şekil 2.15b'de verilen profil ise AlF_3 kullanımı ile yüzeyden merkeze 30 μm 'lik bir mesafede daha yüksek alüminyum içeriği sağlansa da uniform bir Ni-Al yapısının oluşmadığını göstermektedir. Esasen NH_4F kullanımı ile yüzeyden merkeze doğru kararlı ve sürekli bir β -NiAl faz oluşumu sağlanabilse de, AlF_3 kullanımı ile bu Al-ca zengin faz sürekliliği sağlanamamıştır.

Yüzeyden merkeze kaplama kalınlığına ve tabakalı kaplama yapısına ait detaylı SEM görüntüleri ise Şekil 2.16'da verilmiştir. Görüleceği üzere AlF_3 kullanımı ile daha kalın bir β -NiAl kaplama yapısına ($30 \pm 0.9 \mu\text{m}$) ve interdifüzyon bölgesine ($25 \pm 0.8 \mu\text{m}$) ulaşılmıştır [54].



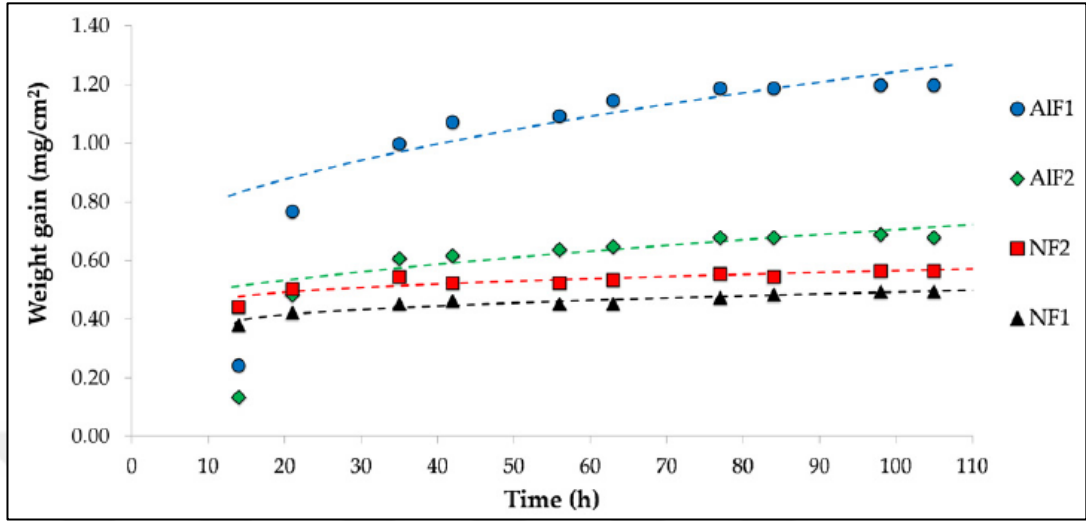
Şekil 2.15. Rene108DS alaşımı üzerinde farklı türde ve miktarda aktivatör kullanımı ile elde edilen aluminid kaplamalar için yüzeyden merkeze elementel değişim profilleri; (a) NH_4F ve (b) AlF_3 ile prosesleme [54]



Şekil 2.16. Rene 108DS alaşımı üzerinde farklı türde ve miktarda aktivatör kullanımı ile elde edilen aluminid kaplamalara ait kesit SEM görüntüleri; (a) NH_4F ve (b) AlF_3 ile prosesleme [54]

Farklı türde ve miktarda flor esaslı aktivatör kullanımı aynı zamanda altlık malzemenin yüzeyinde oluşan aluminid kaplama karakteristiğine bağlı olarak farklı oksidasyon davranışı sergileyebilecektir. Şekil 2.17’de bu tür bir tasarımda Rene 108DS alaşımı için 1050 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon testlerinde zamana bağlı ağırlık değişimi verilmiştir. Görüleceği üzere, proses koşullarında farklı türde ve miktarda aktivatör kullanımı değişken bir oksidasyon performansı sağlamıştır. Bilindiği üzere, yüzeyde $\beta\text{-NiAl}$ fazının oluşması yüksek sıcaklıkta yapılan oksidasyon testlerinde koruyucu bir alüminyum oksit tabakasının oluşumuna neden olmaktadır. Şekil 2.17’de verilen diyagram farklı türde ve miktarda aktivatör kullanımına karşılık oksidasyonun tipik parabolik hız eğrisi ile ilerdiğini göstermiştir. Oksidasyon testleri aynı zamanda farklı miktarda NH_4 aktivatörlerinin (NF1 ve NF2 , $\text{NF1} < \text{NF2}$ ağırlık-%) AlF_3 aktivatörlerine (AIF1 ve AIF2 , $\text{AIF1} < \text{AIF2}$ ağırlık-%) kıyasla

yüzeyde sağladığı ince ve sürekli aluminid tabakanın da bir sonucu olarak daha yüksek oksidasyon direnci sağladığını göstermiştir [54].



Şekil 2.17. Farklı çeşit ve miktarda aktivatör kullanımı ile proseslenmiş Rene 108DS alaşımının 1050 °C sıcaklıkta izotermal oksidasyon kinetiği [54]

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Altlık Malzemenin Tanıtımı

Tez çalışması kapsamında, normalize edilmiş ve plaka formunda tedarik edilen Inconel 625 nikel esaslı bir süperalaşımın halid aktive edilmiş kutu sementasyon yöntemi ile yüzeylerinin modifikasyonu öncesi kimyasal, metalurjik, mekanik ve termal analizleri yapılmıştır. Kimyasal analizler malzemenin standart kompozisyon aralığında (20-23 Cr, 8-10 Mo, 3.15-4.15 Nb+Ta, ağ.-%) olduğunu göstermiştir.

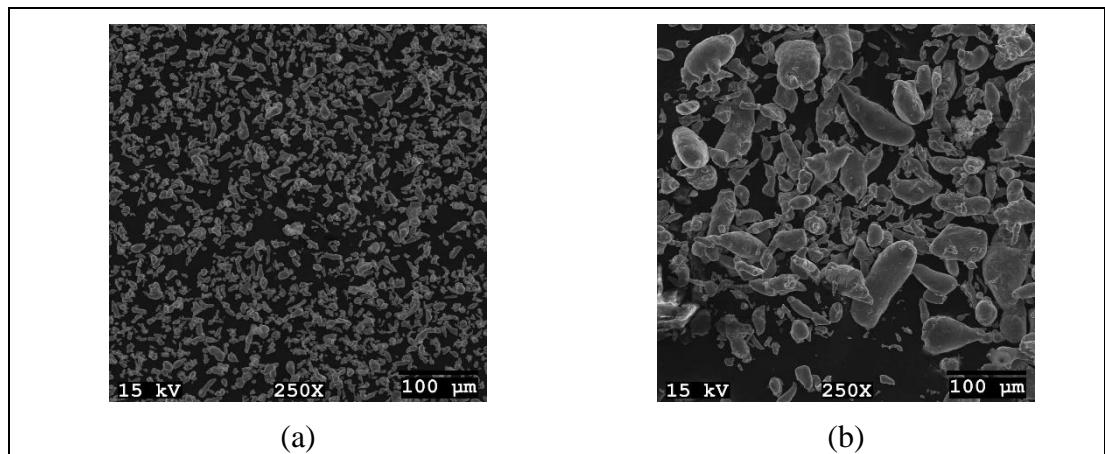
Altlık malzemenin mikroyapısal karakterizasyonu öncesi malzemedan alınan temsili numune metalografik işlemlerle hazırlanmıştır. Bu işlemlerde sırası ile 320, 500, 1000, 2500 ve 4000 mesh'lik SiC esaslı sert aşındırıcılar ile yüzeyde kaba ve ince zımparalama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Nihai parlatma ise 3 µm'luk elmas solüsyon kullanılarak yapılmıştır. Mikroyapısal bileşenlerin açığa çıkarılmasında elektrolitik dağlama işlemi uygulanmış olup, bu işlem % 10'luk okzalik asit ortamında 10 V'luk voltaj altında 15 saniyelik etkileşim ile gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemeleri, Olympus BX41M-LED model ışık mikroskobu (IM) kullanılarak yapılmıştır.

Termal analiz çalışmalarında ise Netzsch marka STA 409 PG Luxx model termal analiz düzeneği kullanılarak diferansiyel termal analiz (DTA) çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda, alaşım oda sıcaklığından 1400 °C sıcaklığa 5 K/dk'luk bir hızla ısıtılmış, 1400 °C sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiş ve sonrasında oda sıcaklığına 5 K/dk'luk bir hızla soğutulmuştur. Elde edilen termogram sıcaklıktaki değişim ile birlikte nikel esaslı malzemede tüm faz dönüşümlerin olduğu kritik sıcaklık aralıklarının belirlenmesine katkı sağlamış olup, özellikle seçilen proses sıcaklıklarında halid aktive edilmiş kutu sementasyon yöntemi ile yüzeylerinin modifikasyonu sürecinde altlık malzemede herhangi bir metalurjik değişimin olup olmayacağı hakkında önemli bulgular sağlamıştır.

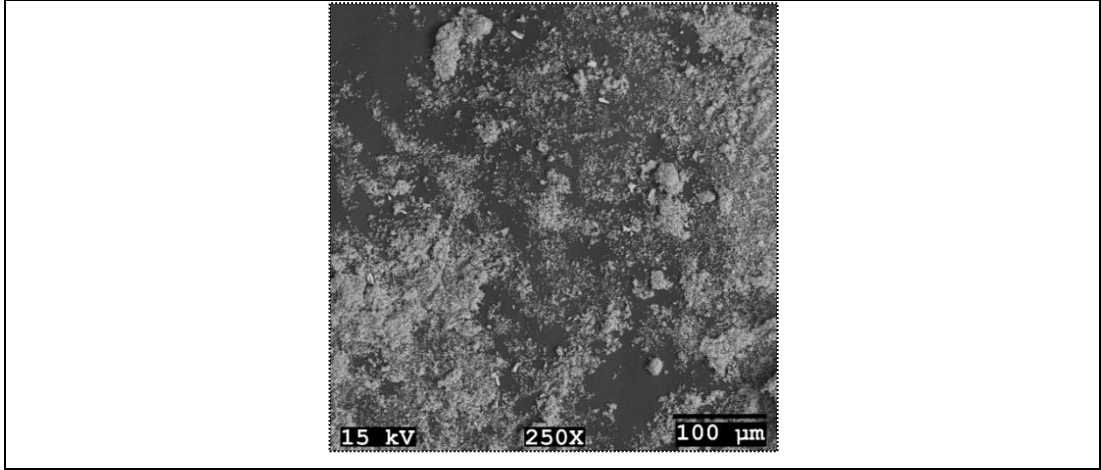
3.2. Prosesleme Parametreleri

Deneysel çalışmalar kapsamında, Inconel 625 alaşımından 5 x 5 x 5 mm boyutlarında numuneler hassas kesim ile elde edilerek yüzeyleri metalografik olarak hazırlanmıştır. Bu aşamada, numune yüzeyleri sırası ile 320, 600, 1000 ve 2500 mesh'lik zımpara kağıtları ile zımparalanmıştır. Numuneler alkol ile temizlenerek yüzey modifikasyon işlemine hazır hale getirmiştir. Yüzey modifikasyonu halid aktive edilmiş kutu sementasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde, seramik esaslı bir kroze içerisine numunenin tüm yüzeyi hazırlanan bir toz karışımı ile tamamen kaplanmıştır. Krozenin atmosfer ile temasını indirmek için de kroze seramik bir kapak ile kapatılmıştır. Yüzeyin modifikasyon türüne göre hazırlanan toz karışımlarında bir metal kaynak (Al), aktivatör (NH₄Cl) ve inert bir malzeme (Al₂O₃) yer almaktadır.

Yüzeylerin alüminyum ile modifiye edilmesinde iki tür yol izlenmiştir. Alüminidleşirmenin birinci kademesinde, farklı boyut aralığına ve morfolojiye sahip iki farklı alüminyum metal toz kaynağı kullanılmıştır. Metal kaynağı olarak kullanılan bu tozlar en az % 99 saflıkta Al tozları olup, Şekil 3.1'den de görüleceği üzere ince boyutlu (40-45 µm) globular morfolojide ve kaba boyutlu (10-75 µm) ligament şekilli tozlardır. Toz karışımı içerisinde yer alan aktivatör malzeme ise en az % 99.5 saflıkta, moleküler ağırlığı 53.49 g/mol ve lineer formülü NH₄Cl olan amonyum klorürdür. İnert malzeme olan alumina (Al₂O₃) ise oldukça ince (<1 µm) bir boyuttur (Şekil 3.2).

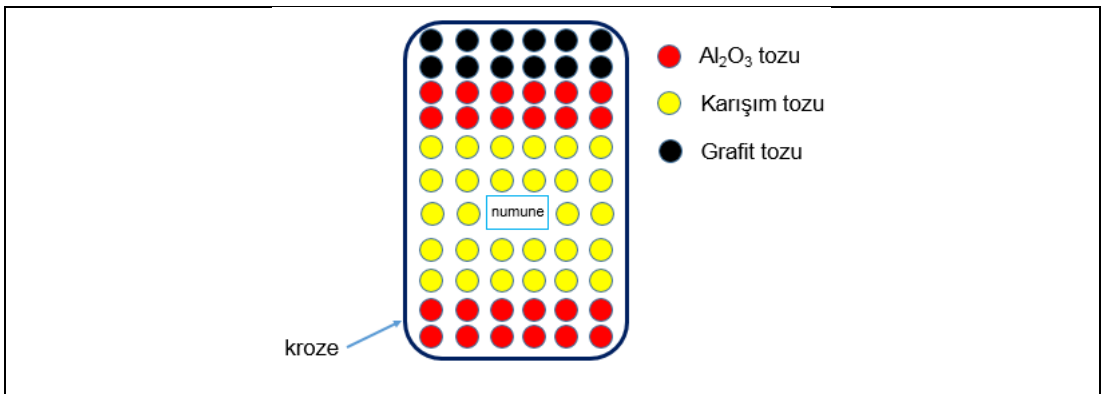


Şekil 3.1. Alüminidleşirme işlemine kullanılan tozlara ait SEM görüntüleri; (a) ince boyutlu ve (b) kaba boyutlu tozlar.

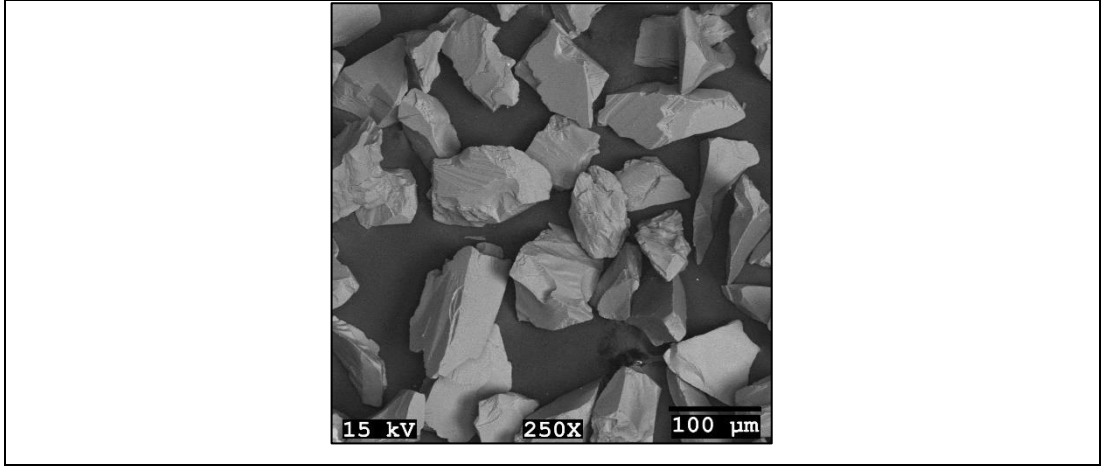


Şekil 3.2. Toz karışımında kullanılan alumina tozlarına ait SEM görüntüsü.

Şekil 3.3'te kroze içi gerçekleştirilen prosese özgü bir şematik görsel verilmiştir. Alumina esaslı seramik bir krozenin alt tabanına Şekil 3.4'te SEM görüntüsü verilen kaba boyutlu alumina tozları yerleştirilmiştir. Bu toz katmanını üzerine bir miktar hazırlanan toz karışımı ilave edilmiş ve sonrasında kaplanması istenen malzeme toz karışımı içerisine gömülerek yerleştirilmiştir. Numune yüzeyleri tamamen geri kalan toz karışımı ile kaplanmıştır. Bu katman üzerine yeniden kaba boyutlu ($>100 \mu\text{m}$) bir alumina toz katmanını ve hemen onun üzerinde grafit tozlarını içeren nihai bir katman oluşturulmuştur. Böylece her ne kadar koruma atmosfer proses ortamında oluşturulamamış olsa da, oksitlenme önemli ölçüde indirgenmiştir. Aluminidleştirilmenin birinci kademesinde $40 \text{ Al} + 10 \text{ NH}_4\text{Cl} + 50 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (ağırlıkça %) bileşime sahip toz karışımları hazırlanmış, mini rotor ile yaklaşık 1 saat karıştırılmış ve proses için hazır hale getirilmiştir. Bu kademede proses sıcaklığı $700 \text{ }^\circ\text{C}$ olup, işlem süresi 4 saat olarak seçilmiştir.



Şekil 3.3. Kroze içerisinde numune ve tozların konumlandırılmasını gösteren şematik bir görsel.



Şekil 3.4. Proseste kullanılan kaba boyutlu alumina tozlarını gösteren bir SEM görüntüsü.

Aluminidleştirme ikinci kademesinde ise metal kaynağı olarak Şekil 4.1b’de SEM görüntüsü verilen kaba boyutlu toz kullanımı sağlanmıştır. Bu kademedeki, özellikle sıcaklık ve zamanın birer fonksiyonu olarak kaplamalar karakterize edilmiştir. Bu amaçla $40 \text{ Al} + 10 \text{ NH}_4\text{Cl} + 50 \text{ Al}_2\text{O}_3$ bileşime sahip toz karışımları yeniden hazırlanmıştır. Hazırlanan tozlar 700 ve 1000 °C sıcaklıklarda 2 ve 4 saat proseslenmiştir. Proses ortamında herhangi bir koruyucu atmosfer oluşturulmamıştır. Proseslenmiş malzemeler fırından alınmış, oda sıcaklığına soğutulmuş ve alkol içerisinde 30 dakika ultrasonik olarak temizlenmiştir.

3.3. Metalografik Hazırlama Ve Mikroyapısal İnceleme

Yüzey modifikasyonları sonrası numune kesitlerinde metalografik işlemler gerçekleştirilmiş ve bu işlemler sonrası kesitte mikroskobik çalışmalar eşliğinde metalurjik analizler yapılabilmektedir. Metalografik işlemler standart yüzey hazırlama prosedürü içermektedir. Bu prosedür gereği, sıcak kalıplanmış numuneler sırası ile 320, 600, 1000, 2500 ve 4000 mesh’lik SiC zımpara kağıtları kullanılarak zımparalanmış ve sonrasında 3 ve 1 µm’luk elmas solüsyon ile parlatılmıştır.

Parlatılmış konumlarında kesit incelemeleri hem ışık mikroskopunda (IM, Olympus BX41M-LED) hem de taramalı elektron mikroskopları (SEM, Jeol JSM 6060 ve Zeiss Evo 10) ile yapılmış ve IXRF model enerji dağılımlı x-ışın spektrometresi (EDS) kullanılarak metalurjik analizler gerçekleştirilmiştir.

3.4. Sertlik Ölçümleri

Kaplama sertlikleri ise Fischerscope H100 model mikro sertlik ölçerinde 0,5 kgf altında yapılan indentasyon testleri ile belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri kapsamında, numuneler parlatılmış konumda olup yüzeyden merkeze doğru eşit aralıklarla ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.5. Oksidasyon Testleri Ve Karakterizasyonu

Oksidasyon çalışmaları koruma atmosfer içermeyen bir fırın içerisinde 1000 °C sıcaklıkta 50 saatlik çevrimsel oksidasyon testlerinin yapılması ile tamamlanmıştır. Yüzeyi işlemi görmüş ve görmemiş tüm numunelerde test öncesi hassas terazi kullanılarak ağırlık tartımları yapılmış olup, her bir test süresi sonrası benzer ağırlık ölçümleri yapılarak numunelerde ağırlık değişimi takip edilmiştir. Tüm testler sonrası gerek oksitlenme yüzeyleri gerekse de kesitleri mikroskobik incelenmiştir. Kesit incelemelerinde bakalitlenmiş numuneler standart metalografik işlemlerin uygulanması ile parlatılmış olarak hazırlanmıştır. Kesit incelemelerinde IM ve SEM çalışmaları yapılabilmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

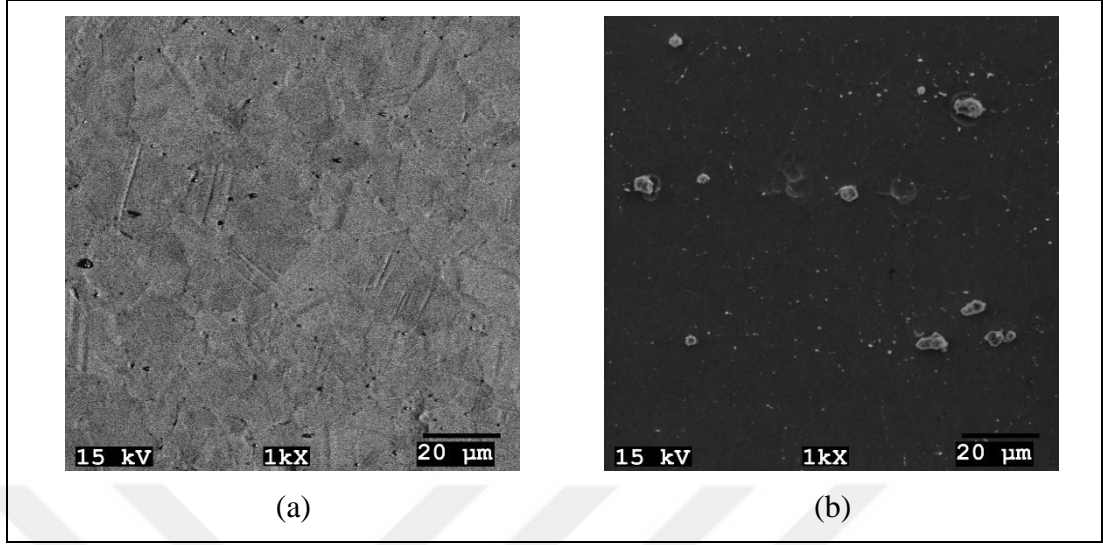
4.1. Altlık Malzemenin Metalurjik Yapısı

Şekil 4.1’de altlık malzemenin dağlanmış konumuna ait IM görüntüsü verilmiştir. Mikroyapı nikelce zengin tek fazlı bir katı ergiyik yapısındadır. Bilindiği üzere, Ni-Cr esaslı alaşımda özellikle molibden ve niyobyum gibi elementler katı ergiyik içerisinde çözünebilmektedir. Bu durumda alaşımın yüksek sıcaklığa dayanımında önemli bir artış sağlanabilmektedir. Mikroyapı, homojen dağılımlı bir taneli yapı sergilemektedir.

Dağlanmış konumda süperalaşımın mikroyapısal bileşenleri daha yüksek büyütmelede SEM ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.2’de verilen SEM görüntüleri ışık mikroskop incelemelerine benzer taneli yapının varlığını işaret etmektedir. Altlık malzeme mikroyapısı esasen yüzey merkezli kübik yapıda kristallenmiş metal mikroyapılarında sıklıkla gözlenen ikizleri içermektedir (Şekil 4.2a). Matriks içerisinde aynı zamanda daha aydınlık kontrastta gözlenen disperse halde ikincil fazlar da yer almaktadır (Şekil 4.2b). Bu disperse fazlar çoğunlukla küresel forma benzer bir morfolojiye sahiptir. Bilindiği üzere, nikel esaslı süper alaşımlar en kompleks mikroyapıya sahip alaşım olup, mikroyapılarında östenit (γ), $Ni_3(Al, Ti, Ta)$, gama prime (γ'), gama double prime (γ''), eta (η), sigma (σ), mü (μ), R, Laves, TSP (topolojik sıkı paket) ve çeşitli alaşım karbürleri gibi bileşenler yer alabilir [5].



Şekil 4.1. Inconel 625 alaşımının dağlanmış matriksine ait IM görüntüsü.

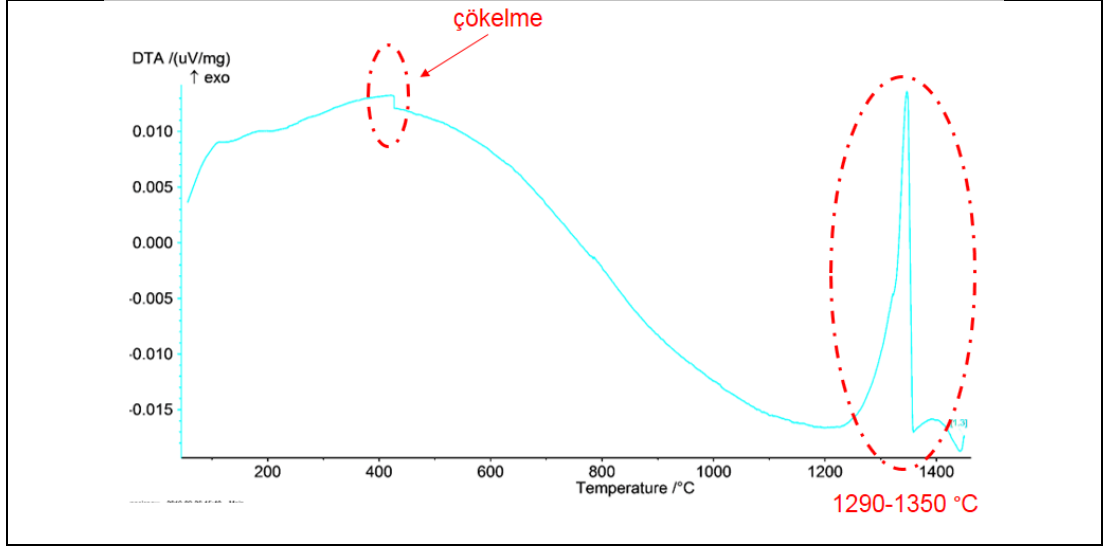


Şekil 4.2. Altlık malzemenin matris bileşenlerini gösteren SEM görüntüleri; (a) ikizlenmiş taneler ve (b) ikincil fazlar.

Şekil 4.3'te yapılan DTA çalışması sonrası soğutmada elde edilen termogram verilmiştir. Bu tür termogramlarda ekzotermik reaksiyonlar takip edilerek alaşımda sıcaklığa bağlı faz dönüşümleri takip edilebilmektedir. Termogram üzerinde bulunan kırınım lar faz dönüşümlerini işaret etmektedir.

Inconel 625 alaşımı için yapılan analiz sonrası elde edilen termogram üzerinde iki kırınım tespit edilmiştir. Kırınımlardan en belirgin olanı tipik bir katılaşma aralığını yansıtmakta olup, alaşım için sıvılaşıma ve katılaşma reaksiyonlarını işaret etmektedir. Bu termograma göre alaşımın sıvılaşıma (likvidüs) sıcaklığı yaklaşık 1357 °C seviyesindedir. Alaşım için katılaşma (solidüs) sıcaklığı ise yaklaşık 1320 °C sıcaklığındadır. Termogram üzerinde yaklaşık 425 °C sıcaklık seviyesinde bir kırınım da gözlenmiştir. Bu kırınım muhtemelen katı fazdan bir çökelmeye aittir.

Literatür çalışmaları, Inconel serisi alaşımlar için 600-1000 °C sıcaklık aralığında difüzyon kaplamalarının yapılabileceğini göstermiştir [53, 54]. DTA çalışması halid aktive edilmiş kutu sementasyon yöntemi ile yapılacak olan yüzey modifikasyon işleminde literatüre göre de seçilecek olan sıcaklık aralığında alaşımında sadece tek bir katı ergiyik fazının kararlı olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.3. Inconel 625 alaşımına ait DTA termogramı.

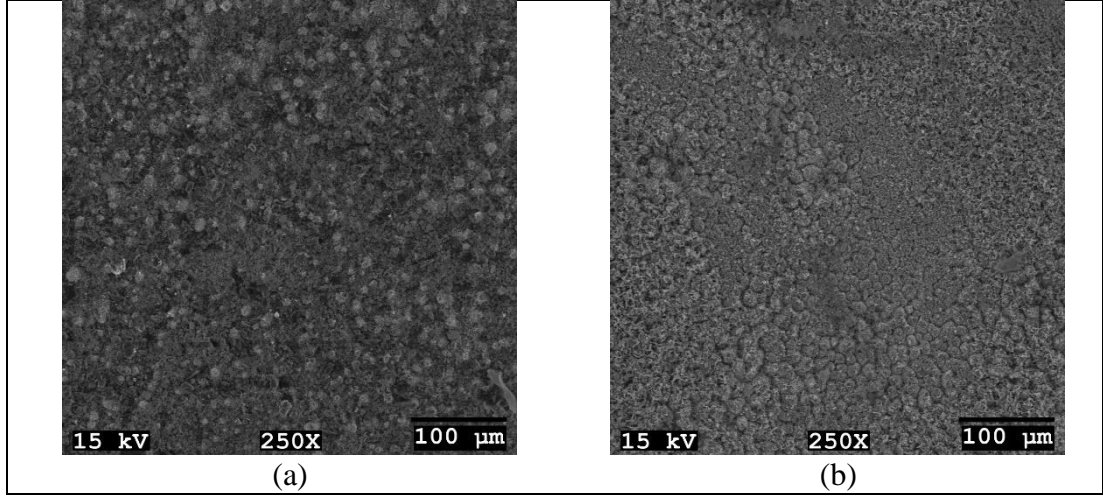
4.2. Aluminid Kaplamaların Karakterizasyonu

Tez kapsamında öncelikle iki farklı toz boyutuna sahip alüminyum metal kaynağı ile aluminid kaplama çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.4'te kaplanmış malzemelerin yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülemeler topografik kontrastlama kullanılarak yapılmıştır. Böylece farklı boyutta toz kullanımı ile yüzeylerin topografisi daha da belirginleştirilmiştir.

İnce tozların kullanımı ile yapılan kaplama yüzeyi (Şekil 4.4a) kaba toz kullanımı ile yapılan kaplamaya (Şekil 4.4b) kıyasla daha homojen ve yoğundur. Kuru sementasyon tekniği ile yapılan kaplamalarda proses kinetiği gaz reaksiyonları ve bu gazların kısmi buhar basınç dengeleri ile kontrol edilebilmektedir.

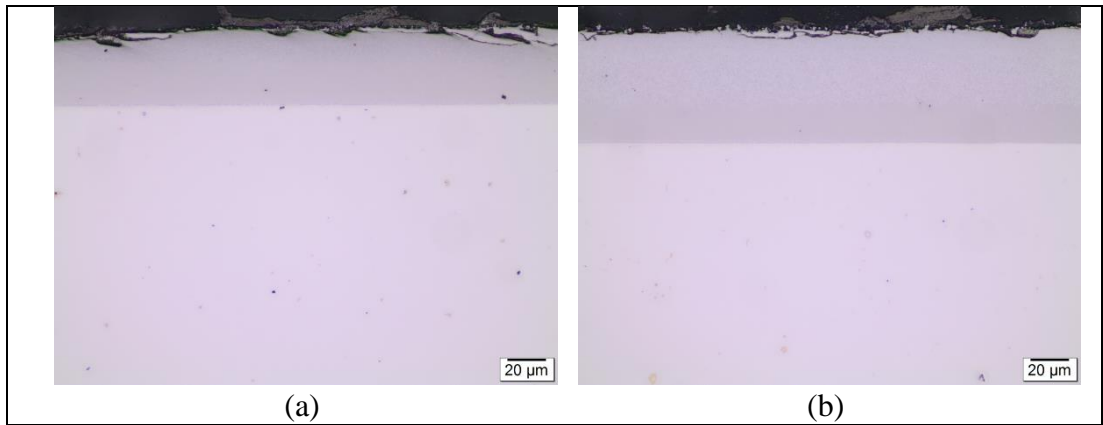
Bundan dolayı yüzeyde gaz çıkışlarının bir fonksiyonu olarak mikro porozitelerin çoğunlukla yer aldığı bölgelerin oluşması kaçınılmazdır. Şekil 4.4'te verilen kaplama yüzeyleri bahsi geçen mikro porozları içermektedir. Daha ince boyutta tozların kullanımı ile gerçekleştirilen kaplama yüzeyinde nispeten daha ince dağılımlı mikro porozite bulunmaktadır.

Tozların boyut ve morfolojileri aluminid kaplamalarda reaksiyon kabiliyetini de belirleyebilmektedir. Şekil 4.4'te verilen kaplama yüzeyi SEM görüntüleri aynı zamanda ince tozların, kaba boyutlu toz kullanımına kıyasla altlık malzeme yüzeyinde daha ince ve homojen metal birikimine katkı sağladığını göstermektedir.

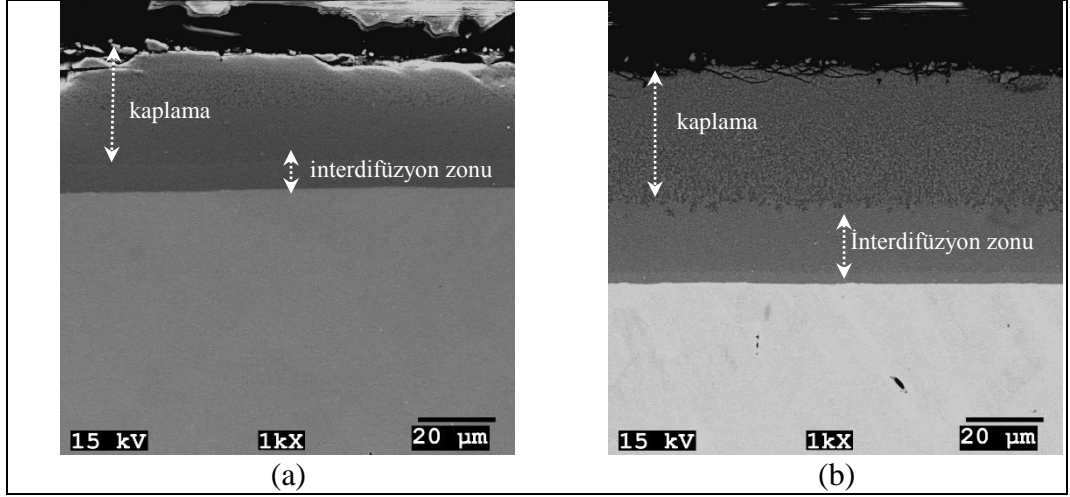


Şekil 4.4. Farklı boyutlarda alüminyum metal toz kaynağı kullanılarak yapılmış alüminid kaplamaların yüzeylerini gösteren SEM görüntüleri; (a) 40-45 μm boyutlu tozlar ve (b) 10-75 μm boyutlu tozlar ile kaplanmış.

Farklı boyutta toz kullanılarak yapılan kaplamalara ait IM görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Birincil alüminid kaplamalar, 700 °C'de 4 saatlik bir prosesleme ile gerçekleştirilmiş olup, altlık malzeme yüzeyinde herhangi bir iç oksidasyon gerçekleşmeksizin homojen ve sürekli bir tabaka yapısı elde edilmiştir. Kesitler üzerine yapılan SEM incelemeleri yüzeyden merkeze doğru tabakalı yapıların var olduğunu göstermiştir (Şekil 4.6). İnce ve globular tozların kullanımı halinde yüzeyden merkeze yaklaşık 40 μm kalınlıkta ve kendi içerisinde tabakalı bir kaplama yapısı oluşturulmuştur (Şekil 4.6a). Kaba tozların kullanımı ile daha kalın bir difüzyon tabakası (~ 60 μm) elde edilmiş olup, ince toz ile kaplamaya benzer olarak tabakalı bir kaplama yapısı oluşmuştur (Şekil 4.6b).



Şekil 4.5. Farklı boyutlarda alüminyum metal toz kaynağı kullanılarak yapılmış alüminid kaplamalara ait IM kesit görüntüleri; (a) 40-45 μm boyutlu tozlar ve (b) 10-75 μm boyutlu tozlar ile kaplanmış.



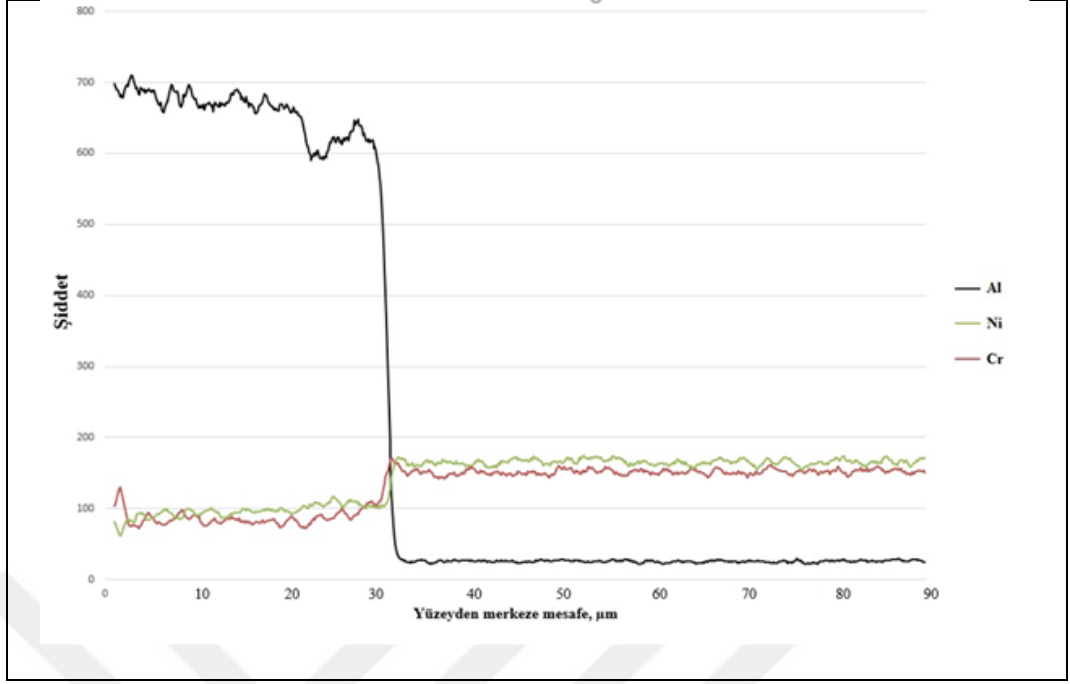
Şekil 4.6. Aluminid kaplama kesitlerine ait SEM görüntüleri; (a) 40-45 μm boyutlu tozlar ve (b) 10-75 μm boyutlu tozlar ile kaplanmış.

Toz boyutu ve morfolojileri kutu sementasyon süreçlerinde önemli bir etkidir. Boyuta ve morfolojiye bağlı olarak reaksiyon kinetiği değişebilmektedir. Nispeten daha kaba boyutlu tozlar proses koşullarında aktif metalik halidleri oluşturmakta ve böylece daha yoğun bir şekilde alüminyum yüzeye nüfuz etmektedir. Bu durumda yüzeyde daha kalın Ni-Al yapısının oluşması kaçınılmazdır.

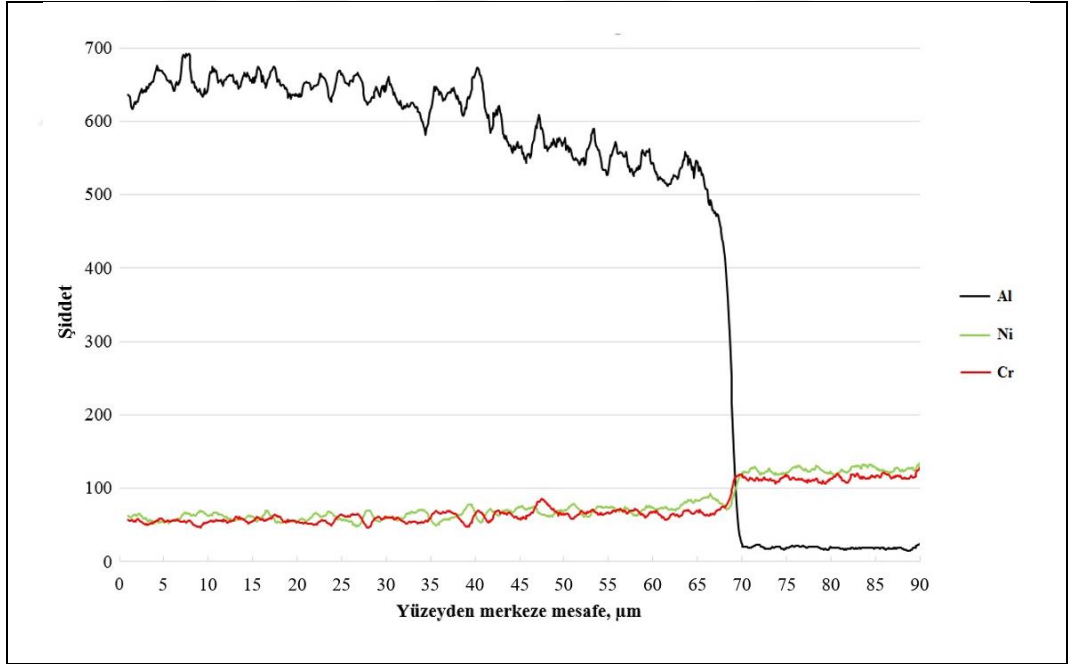
Kesitte yapılan EDS analizleri ile ince toz kullanımı ile yüzeyden merkeze $\sim 15 \mu\text{m}$ derinliğe kadar atomik-% 65 seviyesinde alüminyumca zengin bir Ni-Al yapısının oluştuğunu göstermiştir (Şekil 4.6a). Kaba toz kullanımı ile yapılan kaplamada da benzer bir oluşum gözlenmiş olup, yüzeyde atomik-% 70 alüminyum birikimi sağlanmıştır (Şekil 4.6b).

Kaplanmış süperalaşımların yüzeylerinden merkeze alüminyum, nikel ve krom elementlerinin miktarsal değişimini gösteren profilleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. İlgili profiller dikkate alındığında, kaba boyutlu tozların kullanımı ile daha geniş bir aralıkta alüminyum birikiminin sağlandığı tespit edilmiştir.

Profiller aynı zamanda yüzeyden merkeze doğru alüminyum miktarının değişkenliğini de göstermektedir. Bu açıdan bakıldığında, yüzeyden merkeze belirli bir gradyente difüzyonel sürecin işletilebildiği anlaşılmaktadır. Yüzeyde hem nikel hem de krom içeriği oldukça düşük seviyededir.



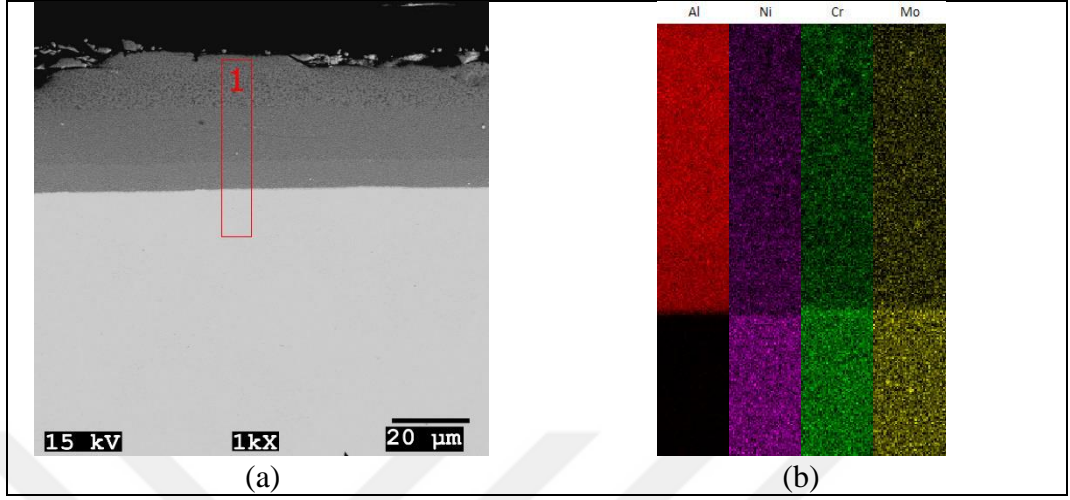
Şekil 4.7. İnce tozlar ile aluminid kaplanmış Inconel 625 alaşımında yüzeyden merkeze elementel değişim profili.



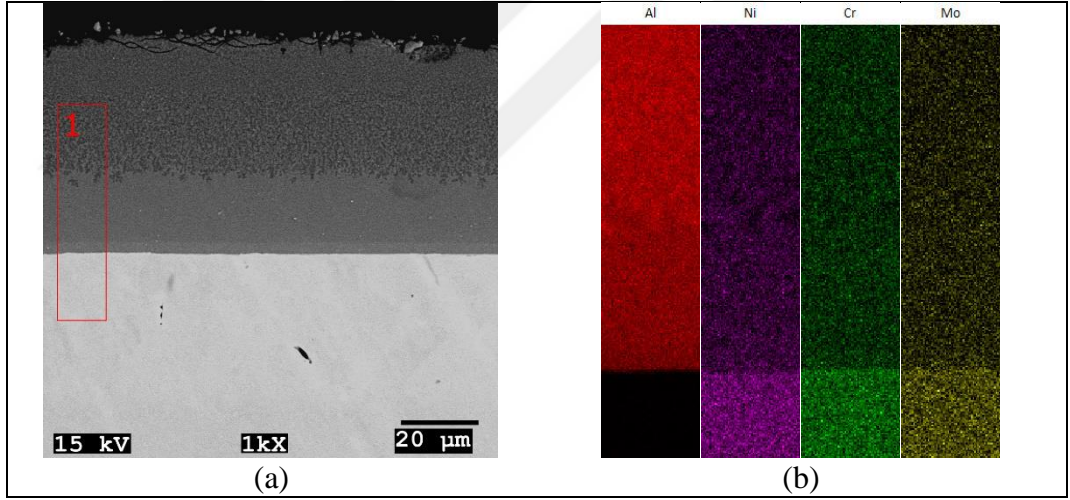
Şekil 4.8. Kaba tozlar ile aluminid kaplanmış Inconel 625 alaşımında yüzeyden merkeze elementel değişim profili.

Kesitte yapılan EDS haritalama çalışmaları da, aluminid kaplamaların istenen karakteristikte olduğunu göstermektedir (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10). Kesitte haritalama çalışmaları, aynı zamanda kaplama bünyesinde altlık malzeme kompozisyonunda yer alan Ni, Cr ve Mo elementlerinin de yer aldığını göstermiştir. Proses koşullarında

yüzeiden merkeze Al difüzyonu sağlanabilmiş, ancak önemli ölçüde Ni, Cr ve Mo'nin yüzeye doğru taşınımı da söz konusudur.

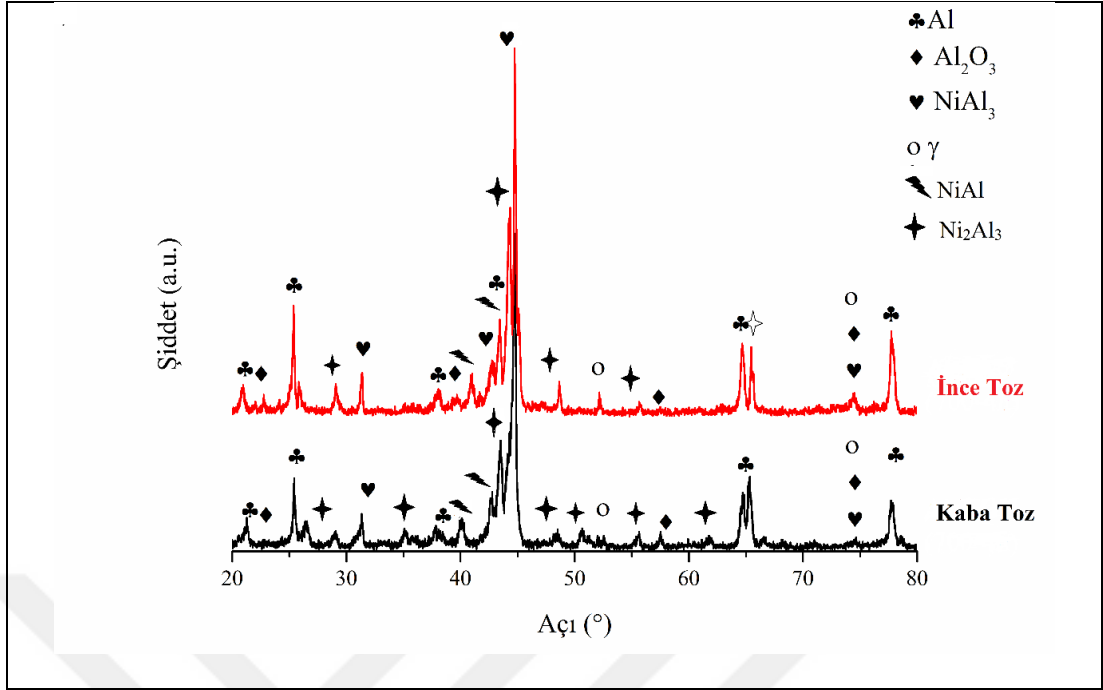


Şekil 4.9. (a) İnce toz kullanılarak yapılan aluminid kaplama kesitine ait bir SEM görüntüsü ve (b) elementel haritalama.



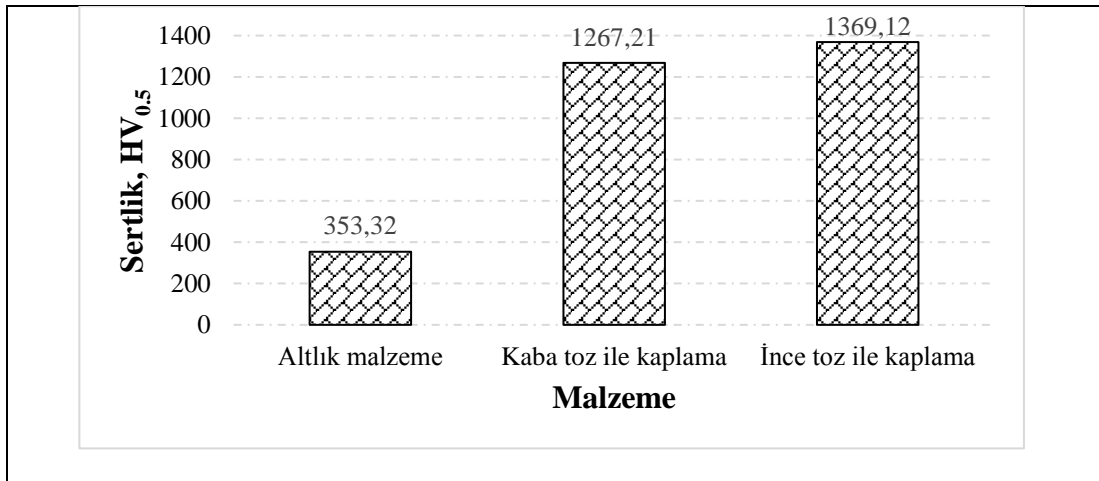
Şekil 4.10. (a) Kaba toz kullanılarak yapılan aluminid kaplama kesitine ait bir SEM görüntüsü ve (b) elementel haritalama.

Kaba ve ince toz kullanımı ile aluminid kaplanmış numunelerin XRD verileri Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Spektrada bulunan γ fazı östenitik matrikse sahip nikel esaslı malzemeye karşılık gelmektedir. Kaplama yapısında reaksiyona girmemiş metalik alüminyum (Al) ve oksiti olan alüminyum oksit (Al_2O_3) bulunabilir. Tüm bunların dışında kaplama yapısında değişken stikiyometriye sahip Ni-Al fazları ($NiAl$, Ni_2Al_3 , $NiAl_3$) mevcuttur. Spektrada bulunan fazların şiddeti dikkate alındığında, ince toz kullanımı ile yapılan kaplama daha yoğundur.



Şekil 4.11. Kaba ve ince toz ile aluminid kaplanmış Inconel 625 alaşımının XRD verileri.

Aluminid kaplamalar üzerine yapılan mikrosertlik ölçümleri sonrası elde edilen değerler Şekil 4.12’de verilen grafikte gösterilmiş olup, kaplamalara ait değerler altlık malzemenin matriks sertliği ile kıyaslanmıştır. Altlık malzeme olan süperalaşımın sertliği 353 ± 2.6 HV_{0.5} olarak belirlenmiştir. Kaba tozların kullanımı ile gerçekleştirilen aluminid kaplamanın mikro sertliği 1267 ± 4.3 HV_{0.5} seviyesindedir. Nispeten daha ince tozların kullanımı ile gerçekleştirilen aluminid kaplama sertliği ise 1369 ± 2.6 HV_{0.5} değerindedir.



Şekil 4.12. Farklı boyutta tozlar kullanılarak yapılan aluminid kaplamalara ait mikro sertlik değerleri.

Aluminid kaplamaların ikinci aşamasında ise sıcaklık ve zamanın birer fonksiyonu olarak kaba toz kullanımı ile birlikte kaplama yapısındaki değişim ve oksidasyon davranışı da incelenmiştir.

Şekil 4.13 ve 4.14'te sırası ile 700 ve 1000 °C sıcaklıkta 2 ve 4 saat prosesleme sonrası aluminid kaplanmış yüzeylere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Düşük sıcaklık prosesleme ile yüzeyde gözenekli bir birikim tabakası oluşturulmuştur (Şekil 4.13). Ancak yüksek sıcaklık prosesleme ile yüzeyde daha yoğun bir tabaka yapısına ulaşılabilmektedir (Şekil 4.14).

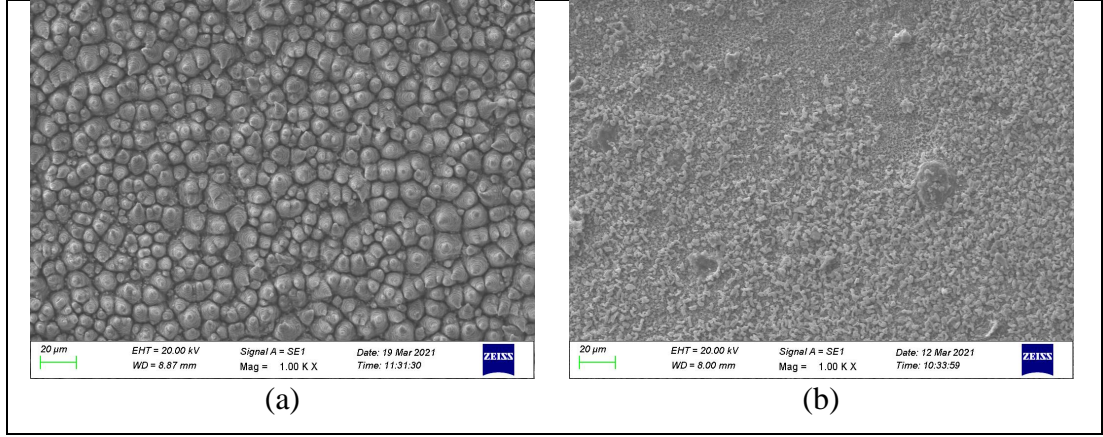
Şekil 4.14'te tüm prosesler sonrası altlık malzeme yüzeyinde toplam birikim miktarları da verilmiş olup, proses sıcaklığının ve süresinin artması ile birlikte toplam yüzey alanı başına düşen kaplama miktarı da artmıştır. Yüzeyler üzerine EDS çalışmaları yapılarak yüzeyde bulunan tabakaların alüminyum içeriği de belirlenmiştir. 2 saatlik düşük sıcaklık prosesleme ile yüzeyde ~ atomik-% 60 Al birikimi sağlanabilmektedir.

700 °C sıcaklıkta 4 saatlik bir proses ile yüzeyde ~ atomik-% 70 Al seviyesinde elementel birikim tespit edilmiştir. Sıcaklığın artırılması halinde ise bu birikim tabakasında 2 saatlik proses sonrası ~ atomik-% 75 seviyesinde alüminyumun var olduğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta 4 saatlik bir kaplama sonrası yüzey tabakasındaki alüminyum içeriği ~ atomik-% 88 seviyesine ulaşmıştır.

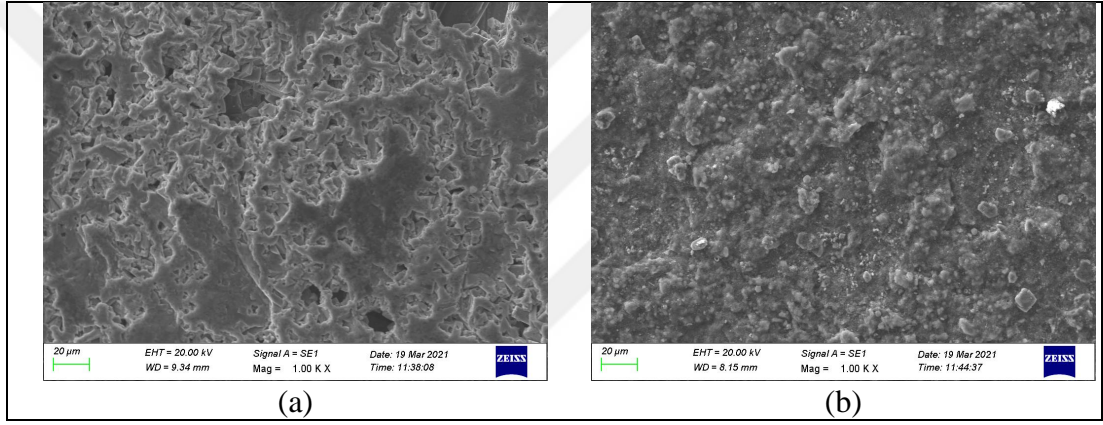
Şekil 4.15'te 700 °C sıcaklıkta 2 saat ve 4 saat prosesleme sonrası elde edilmiş kaplamaların IM kesit görüntüleri verilmiştir. Nikel esaslı altlık malzeme üzerinde iç oksidasyon içermeksizin homojen ve sürekli bir kaplama yapısı mevcuttur.

Şekil 4.16'da ise 1000 °C sıcaklıkta 2 ve 4 saat prosesleme sonrası elde edilmiş kaplamaların IM kesit görüntüleri verilmiş olup, düşük sıcaklık proseslemeye benzer kaplama yapısına ulaşılmış ve özellikle artan proses sıcaklık ve zamana bağlı olarak kaplama kalınlığında belirgin bir değişim olduğu tespit edilmiştir.

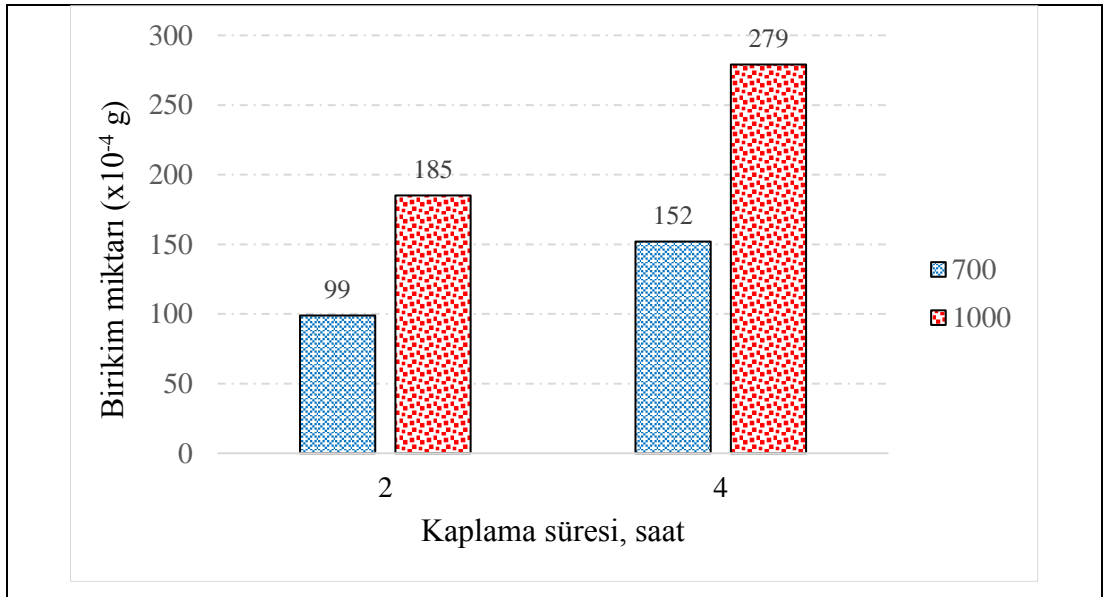
Şekil 4.17'de 10-75 µm boyutlu tozlar kullanılarak farklı sıcaklıklarda ve sürelerde yapılan aluminid kaplamalar sonrası kaplama kalınlıklarındaki değişim verilmiştir. Artan sıcaklık ve süre ile daha kalın kaplama yapılarına ulaşılmıştır.



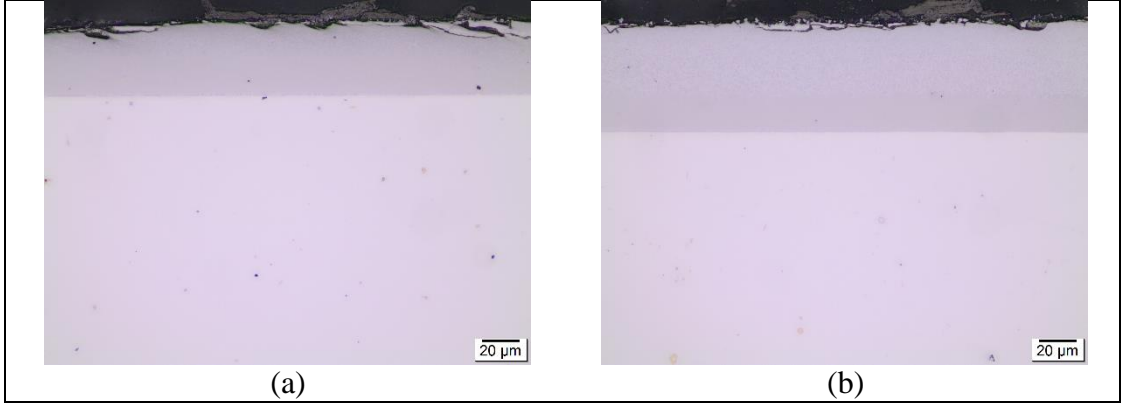
Şekil 4.13. 700 °C sıcaklıkta 10-75 µm boyutlu tozlar ile farklı sürelerde alüminid kaplanmış malzeme kesit IM görüntüleri; (a) 2 ve (b) 4 saat.



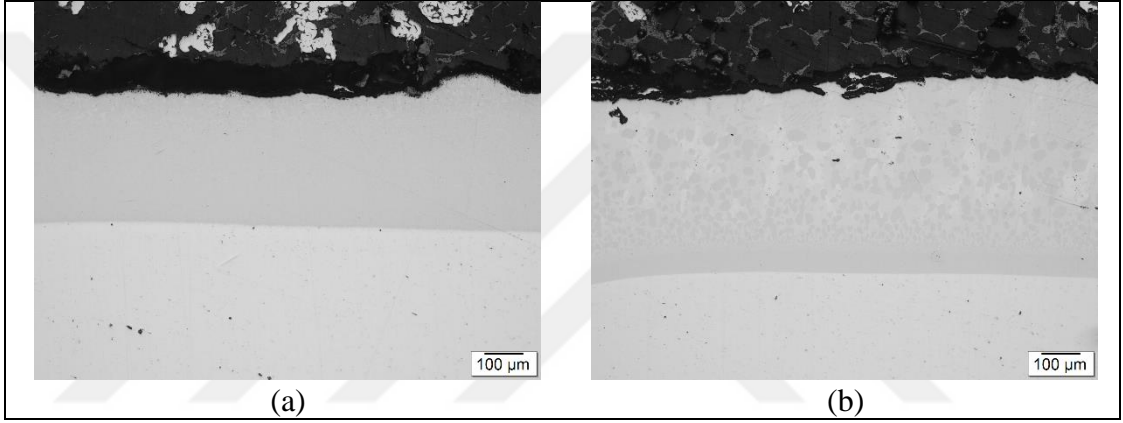
Şekil 4.14. 1000 °C sıcaklıkta 10-75 µm boyutlu tozlar ile farklı sürelerde alüminid kaplanmış malzeme kesit IM görüntüleri; (a) 2 ve (b) 4 saat.



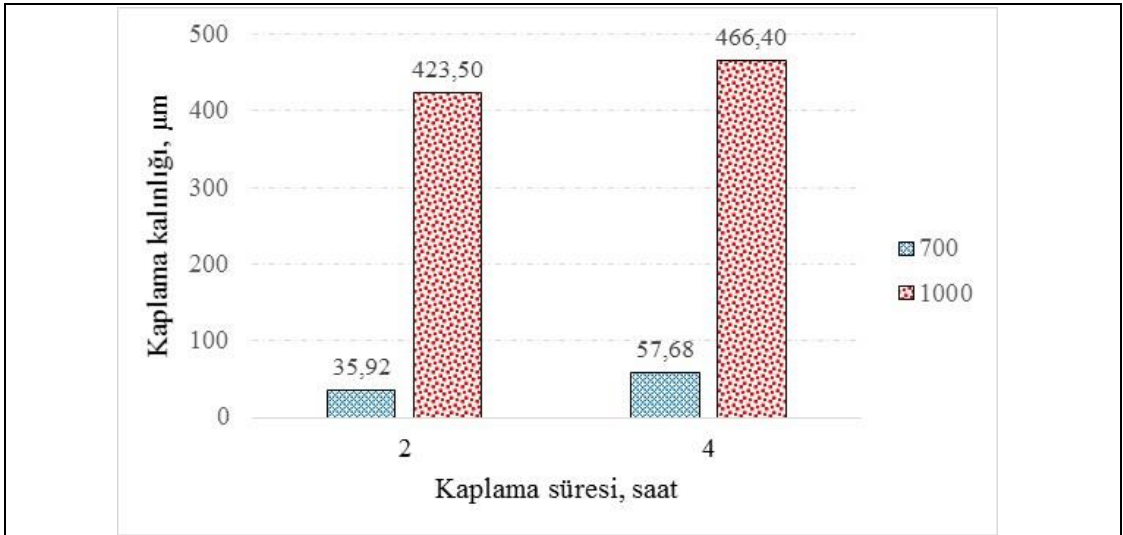
Şekil 4.15. Farklı sıcaklık ve sürelerde alüminid kaplamalar sonrası altlık malzeme toplam yüzeyinde birikim miktarı.



Şekil 4.16. 700 °C sıcaklıkta 10-75 µm boyutlu tozlar ile farklı sürelerde aluminid kaplanmış malzeme kesit IM görüntüleri; (a) 2 ve (b) 4 saat.

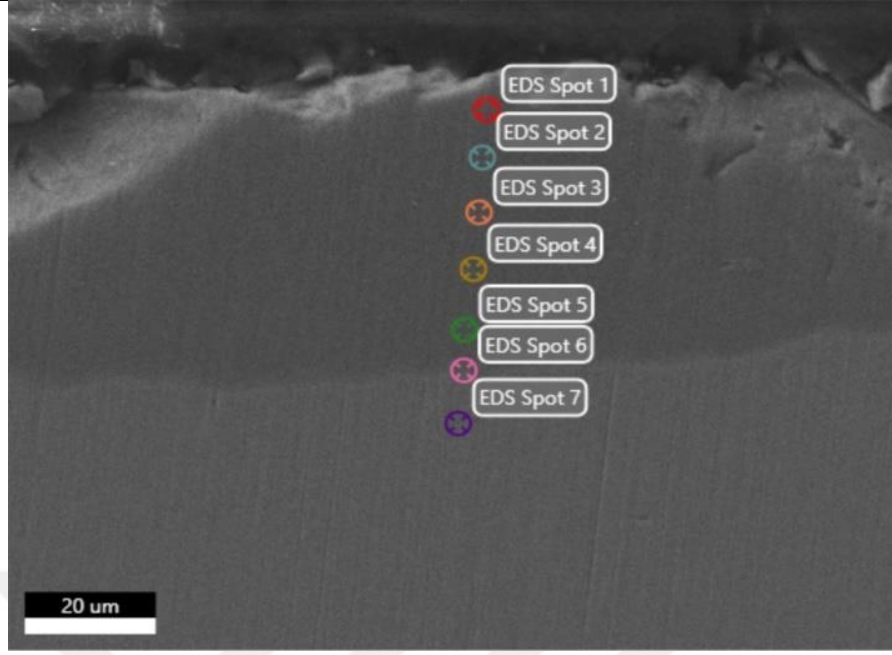


Şekil 4.17. 1000 °C sıcaklıkta 10-75 µm boyutlu tozlar ile farklı sürelerde aluminid kaplanmış malzeme kesit IM görüntüleri; (a) 2 ve (b) 4 saat.

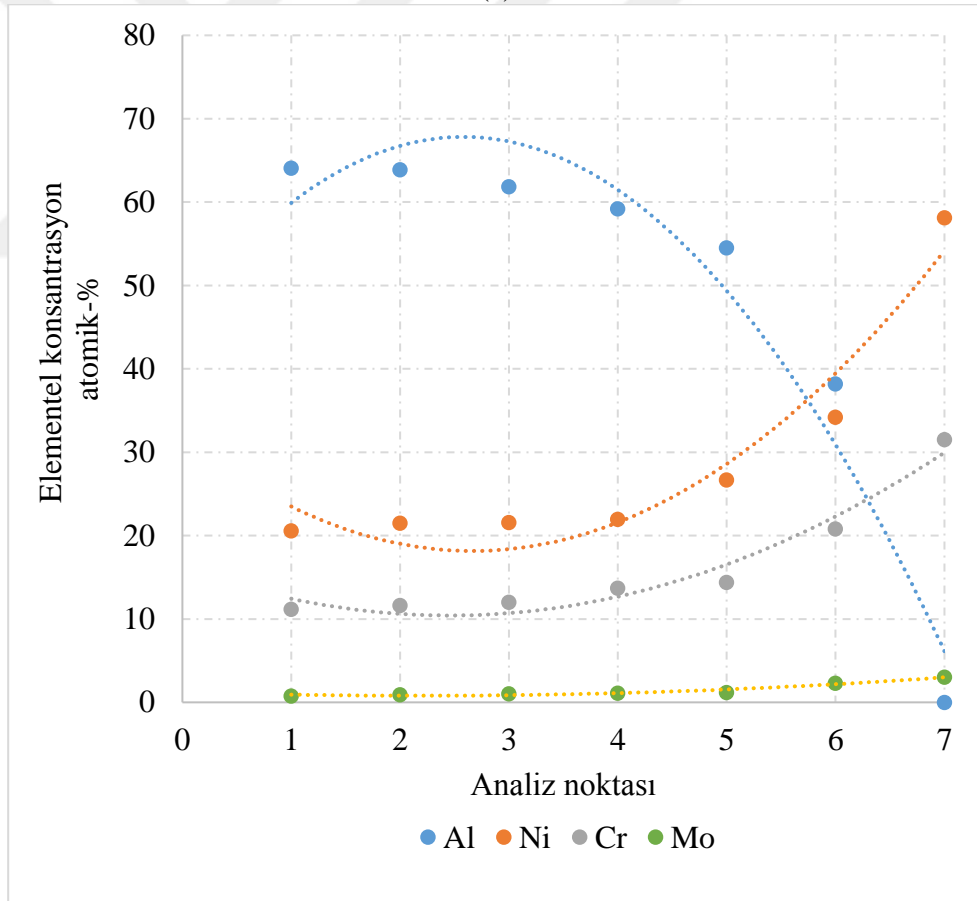


Şekil 4.18. 10-75 µm boyutlu alüminyum tozlar kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde aluminid kaplanmış malzemeler için kaplama kalınlıkları.

Şekil 4.19 – Şekil 4.22’de 700 ve 1000 °C sıcaklıklarda 2 saatlik prosesleme ile elde edilen aluminid kaplamalar üzerine yapılan SEM-EDS çalışmaları sonrası yüzeydeki birikim tabakasından altlık malzemeye doğru elementel konsantrasyon değişimleri verilmiştir. Düşük sıcaklık yüksek aktivite koşulunda yüzeyden merkeze elementel konsantrasyon dağılımları incelendiğinde özellikle prosesleme süresinin bir fonksiyonu olarak daha fazla alüminyum difüzyonunun sağlanabildiği ve bu durumda yüzeyden merkeze doğru arttırılmış bir süreçte nispeten daha yüksek seviyede alüminyum birikiminin sağlandığı belirlenmiştir. Daha öncesinde aluminid kaplamalarda prosesleme sürecinde yüzeyden içeri doğru alüminyum difüzyonuna karşılık altlık malzemedenden de yüzeye doğru yoğun bir krom difüzyonunun olduğu ortaya konmuştur. 700 °C sıcaklıkta 2 saatlik bir işlemde yüzeyde maksimum Al konsantrasyonu ~ atomik-% 65 seviyesinde iken 700 °C sıcaklıkta 4 saatlik bir işlemde yüzeyde maksimum Al konsantrasyonu ~ atomik-% 71 seviyesine ulaşmıştır. Diğer taraftan 2 saatlik kaplamada altlık malzemedenden yüzeye doğru krom difüzyonu proses süresinin 4 saat olarak seçilmesi ve daha fazla alüminyumun içeri doğru difüzyonu sağlanması ile nispeten azaltılabilmektedir. Ancak 700 °C sıcaklıkta 4 saatlik bir kaplama sürecinde işlem koşullarında içerden dışarı doğru molibden difüzyonunda bir miktar artış gözlenmiştir (Şekil 4.19 ve Şekil 4.20). Daha yüksek sıcaklıkta ve düşük aktivite koşullarında ise yüzeyde alüminyum birikimi 2 saatlik prosesleme sürecinde yoğun olmakla birlikte proses süresinin arttırılması ile alüminyumun içeri difüzyonunda bir miktar azalma gözlenmiştir. İçerden yüzeye doğru kromun difüzyonu yüzeyden içeri doğru alüminyum difüzyonunu bu aşamada engellemiştir. Bundan dolayı 1000 °C sıcaklıkta 2 saatlik bir işlemde yüzeyde maksimum Al konsantrasyonu ~ atomik-% 78 seviyesinde iken 1000 °C sıcaklıkta 4 saatlik bir işlemde yüzeyde maksimum Al konsantrasyonu ~ atomik-% 55 seviyesinde kalmıştır (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22). Yüksek sıcaklıkta prosesleme ile elde edilen kaplama kesitinde krom konsantrasyonundaki değişim dikkate alındığında, düşük sıcaklık işlemlere göre kesitte daha fazla miktarda kromun yer aldığı tespit edilmiştir. Bilindiği üzere, artan sıcaklık ile birlikte atomların difüzyon katsayıları artabilmekte ve bu durumda seçilen proses sıcaklıklarında hareket kabiliyetleri de artmaktadır. Proses sıcaklığı olarak seçilen 1000 °C sıcaklıkta kromun nikel kafesi içerisindeki difüzyon kabiliyeti düşük sıcaklığa göre arttığından yüzeye atomik taşınım miktarındaki artışı da kaçınılmaz olacaktır.

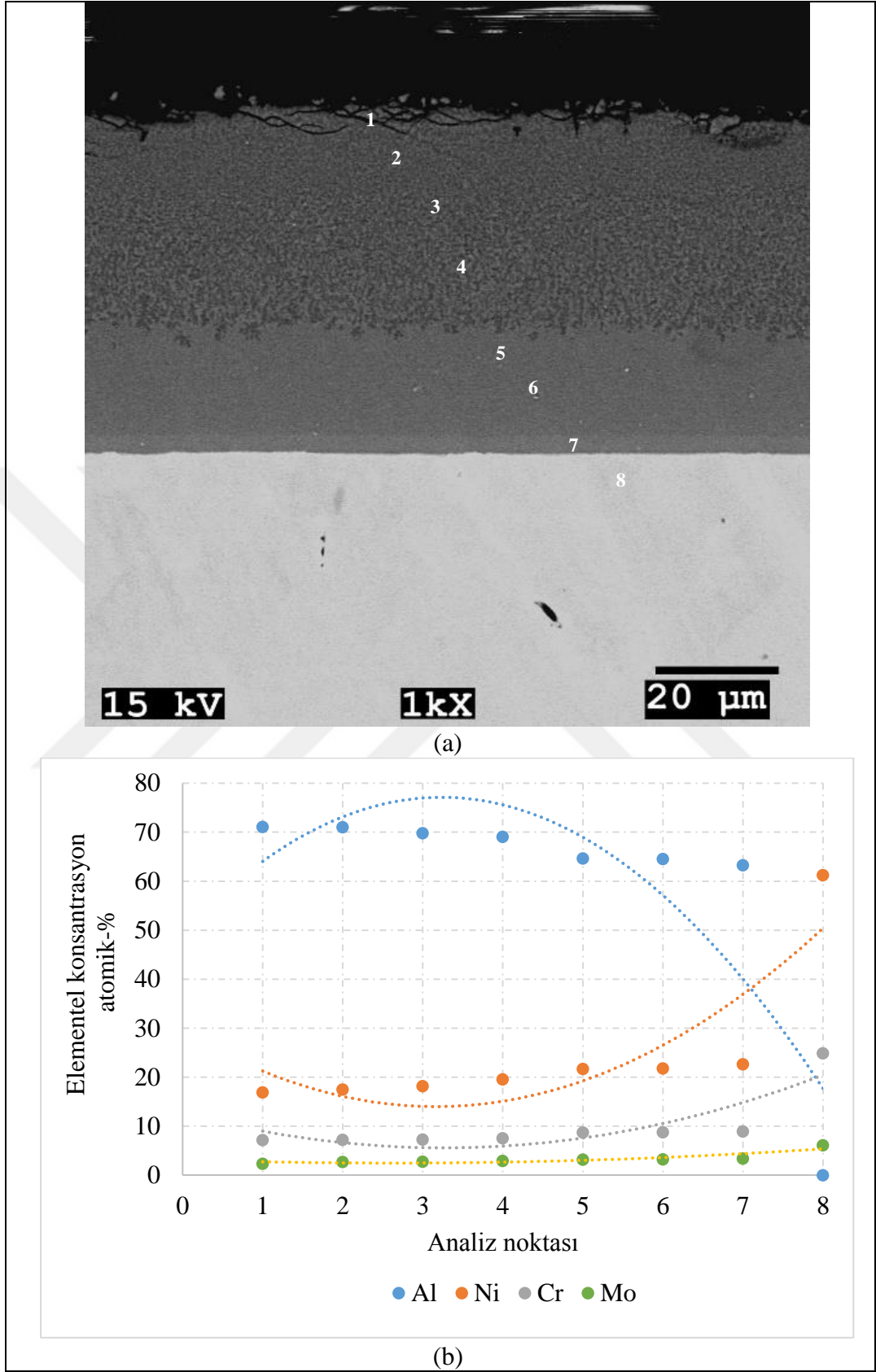


(a)

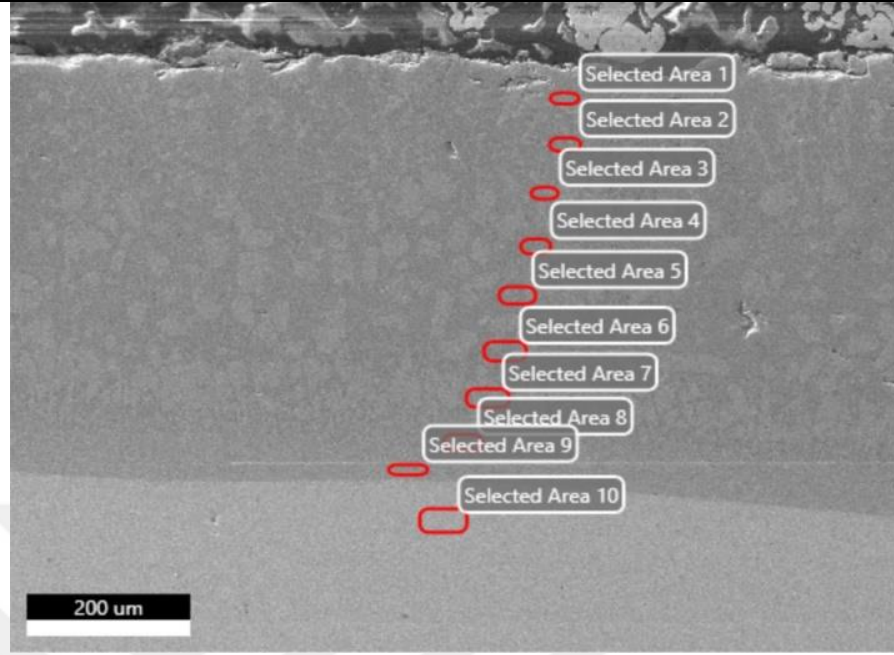


(b)

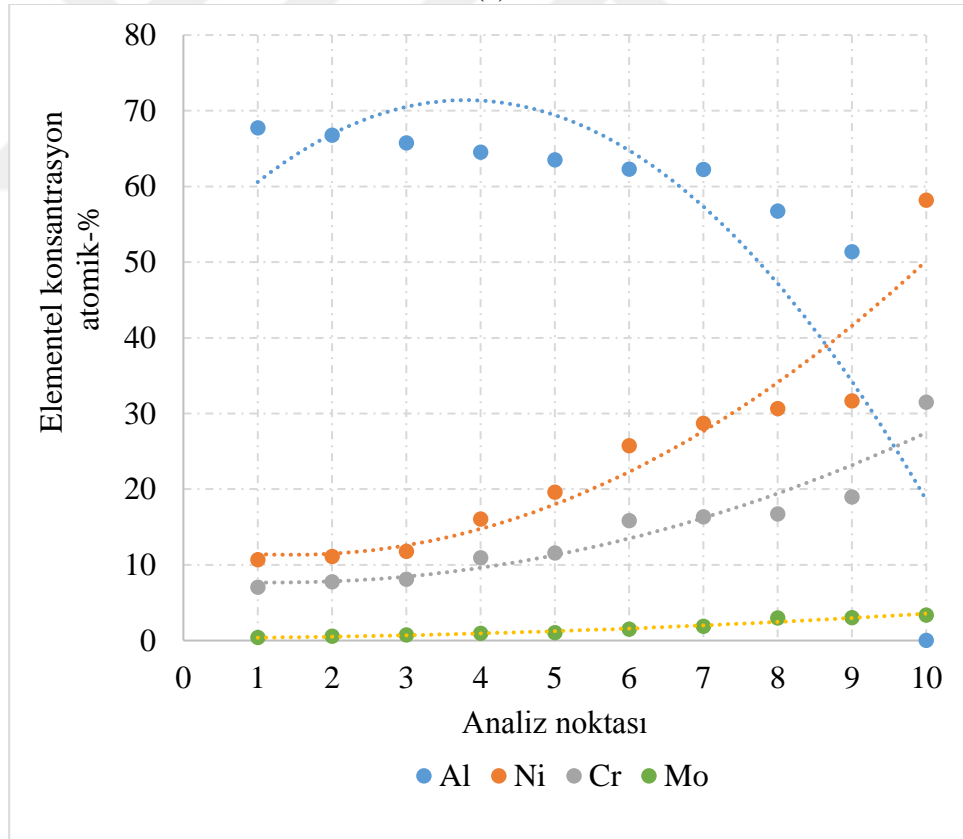
Şekil 4.19. (a) 700 °C sıcaklıkta 2 saat prosesleme sonrası elde edilen aluminid kaplamaya ait SEM görüntüsü ve (b) nokta analizlerine karşılık gelen elementel konsantrasyon değişimi.



Şekil 4.20. (a) 700 °C sıcaklıkta 4 saat proselme sonrası elde edilen aluminid kaplamaya ait SEM görüntüsü ve (b) nokta analizlerine karşılık gelen elementel konsantrasyon değişimi.

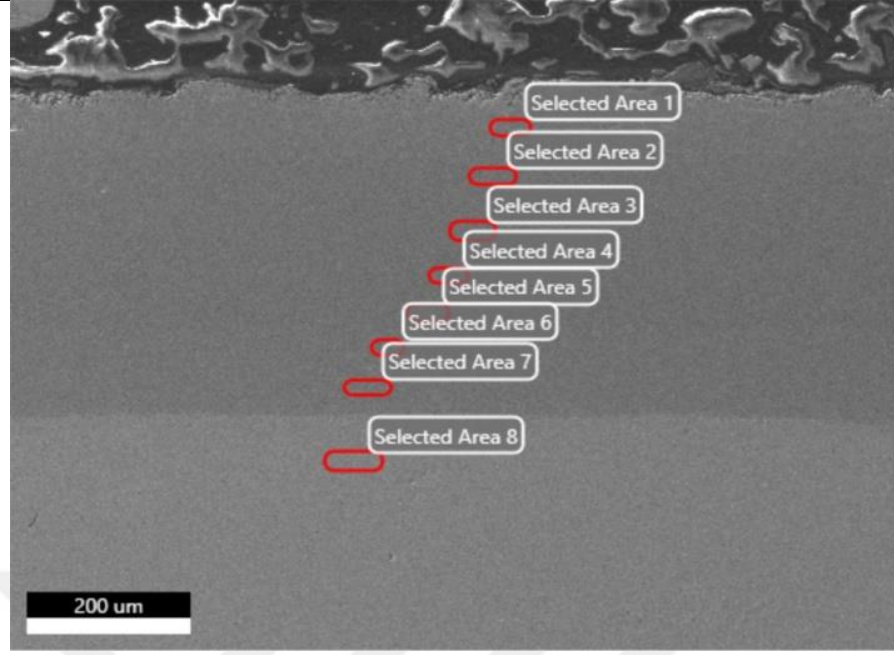


(a)

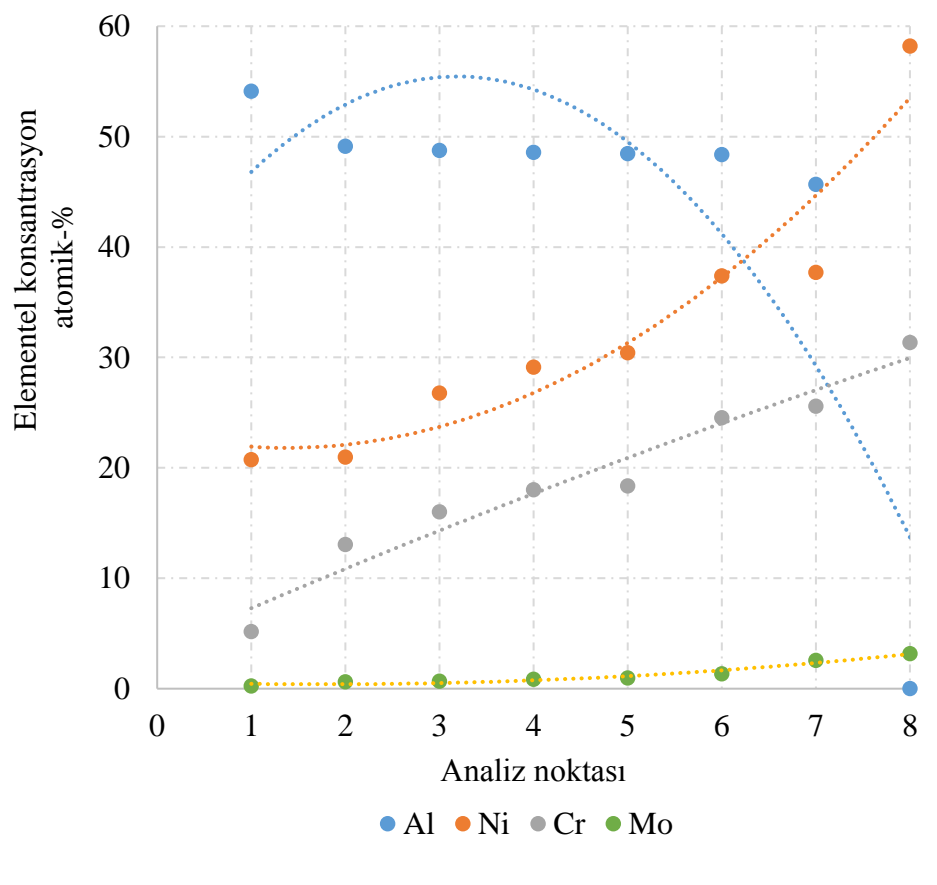


(b)

Şekil 4.21. (a) 1000 °C sıcaklıkta 2 saat prosesleme sonrası elde edilen aluminid kaplamaya ait SEM görüntüsü ve (b) nokta analizlerine karşılık gelen elementel konsantrasyon değişimi.



(a)



(b)

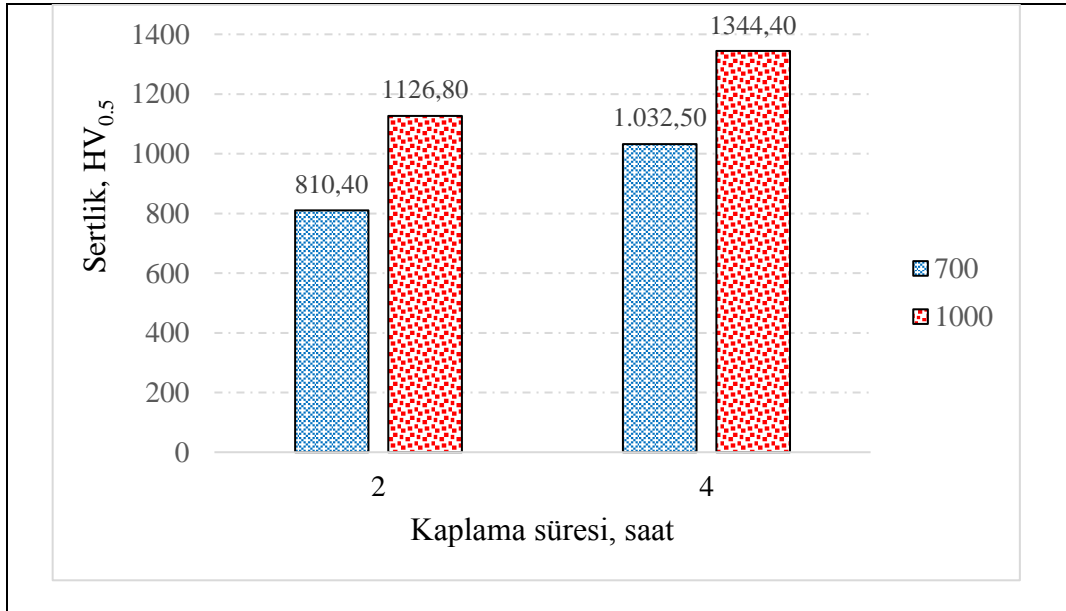
Şekil 4.22. (a) 1000 °C sıcaklıkta 4 saat proselme sonrası elde edilen aluminid kaplamaya ait SEM görüntüsü ve (b) nokta analizlerine karşılık gelen elementel onsantrasyon değişimi.

Farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan aluminid kaplamalar sonrası yüzeyde oluşturulan tabakaların sertliği de değişkenlik göstermiştir. Şekil 4.23'te hem sıcaklığın hem de süresinin bir fonksiyonu olarak aluminid kaplama sertliklerinde meydana gelen sertlik değişimi verilmiştir.

Daha yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürelerde yapılan prosesleme ile yüzeyde daha yoğun ve kalın bir kaplamanın oluşturulması neticesinde daha yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Altlık malzemenin sertlik değeri de uygulanan ısı işleme bağlı olarak değişmiştir.

Tedarik edilen malzeme sertliği 353 ± 2.1 HV_{0.5} iken 700 °C sıcaklıkta 2 saatlik bir işlem sonrası altlık malzeme sertliği 306.5 ± 2.6 HV_{0.5} değerine azalmıştır. Altlık malzemenin ergime sıcaklığının yarı sıcaklığına karşılık gelen proses sıcaklığında 2 saatlik bir işlem nedeni ile yumuşamanın gerçekleşmesi olasıdır.

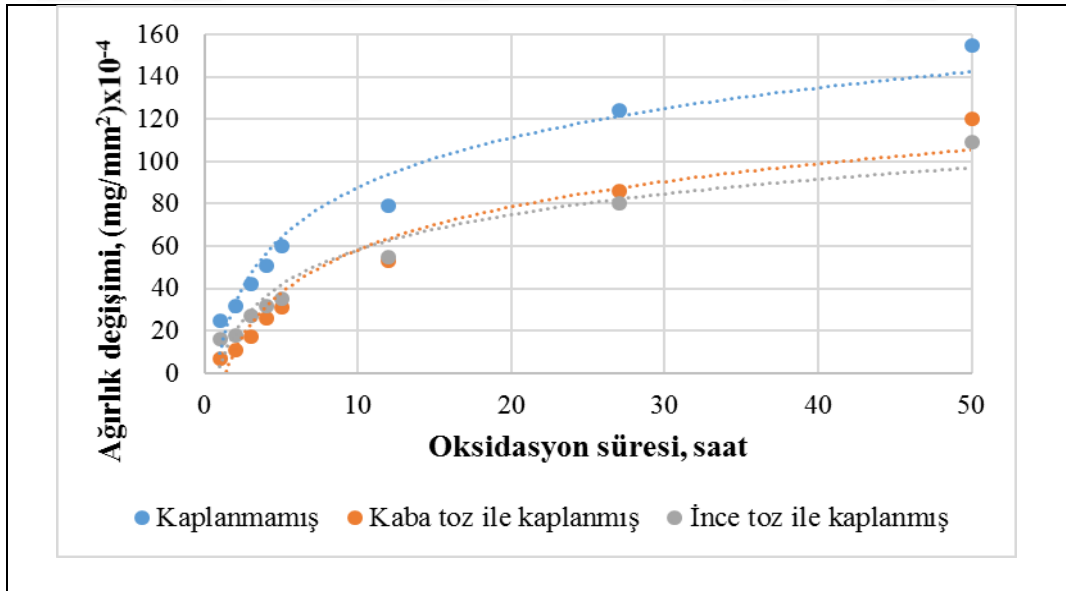
Proses sıcaklığının 1000 °C sıcaklığa artırılması ile 2 saatlik bir işlem sonrası bu sertlik değeri daha da azalmış olup, matriks sertliği 252.5 ± 3.2 HV_{0.5} olarak belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta olası bir tane kabalaşması bir sertlik azalmasına katkı verecek niteliktedir.



Şekil 4.23. Farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan aluminid kaplamalara ait sertlik değerleri.

4.3. Oksidasyon Testlerinin Değerlendirilmesi Ve Yüzey İncelemeleri

Şekil 4.24'te çevrimsel oksidasyon testleri sonrası kaplanmamış ve farklı boyutlarda alüminyum tozları kullanılarak alüminid kaplanmış malzemeler için test süresinin bir fonksiyonu olarak ağırlık değişim grafiği verilmiştir. Zamana bağlı ağırlık kaybı dikkate alındığında oksidasyon hızı tipik bir logaritmik hız eşitliğine uygun olarak gerçekleşmektedir. Bilindiği üzere, bu hız eşitliğinde başlangıçta malzemede hızlı bir oksidasyon süreci gerçekleşse de, yüzeyde koruyucu bir film tabakasının oluşumu ile birlikte oksidasyon hızı zamanla azalma eğilimindedir. Kaplanmamış olan malzemede oksidasyon eğilimi kaplanmış olanlara kıyasla tüm zamanlar için daha yüksek bir seviyede gelişmiştir. Kaba toz kullanımı ile yapılan alüminid kaplama altlık malzeme yüzeyinde daha kalın Al-ca zengin bir tabakanın oluşmasına ve böylece oksidasyon ortamında daha düşük bir hızda oksitlenmenin gerçekleşmesine neden olmuştur. Her ne kadar oksidasyonun öncül zamanlarında (ilk 12 saate kadar) kaba toz ile kaplanmış malzemede ince toz ile kaplanmış olana göre daha düşük bir oksidasyon hızı gözlemlense de, ilerleyen süreçte ince toz kullanımı ile daha yoğun Ni-Al bileşimine sahip katmanın oksidasyon hızı daha düşük ilerlemiştir.

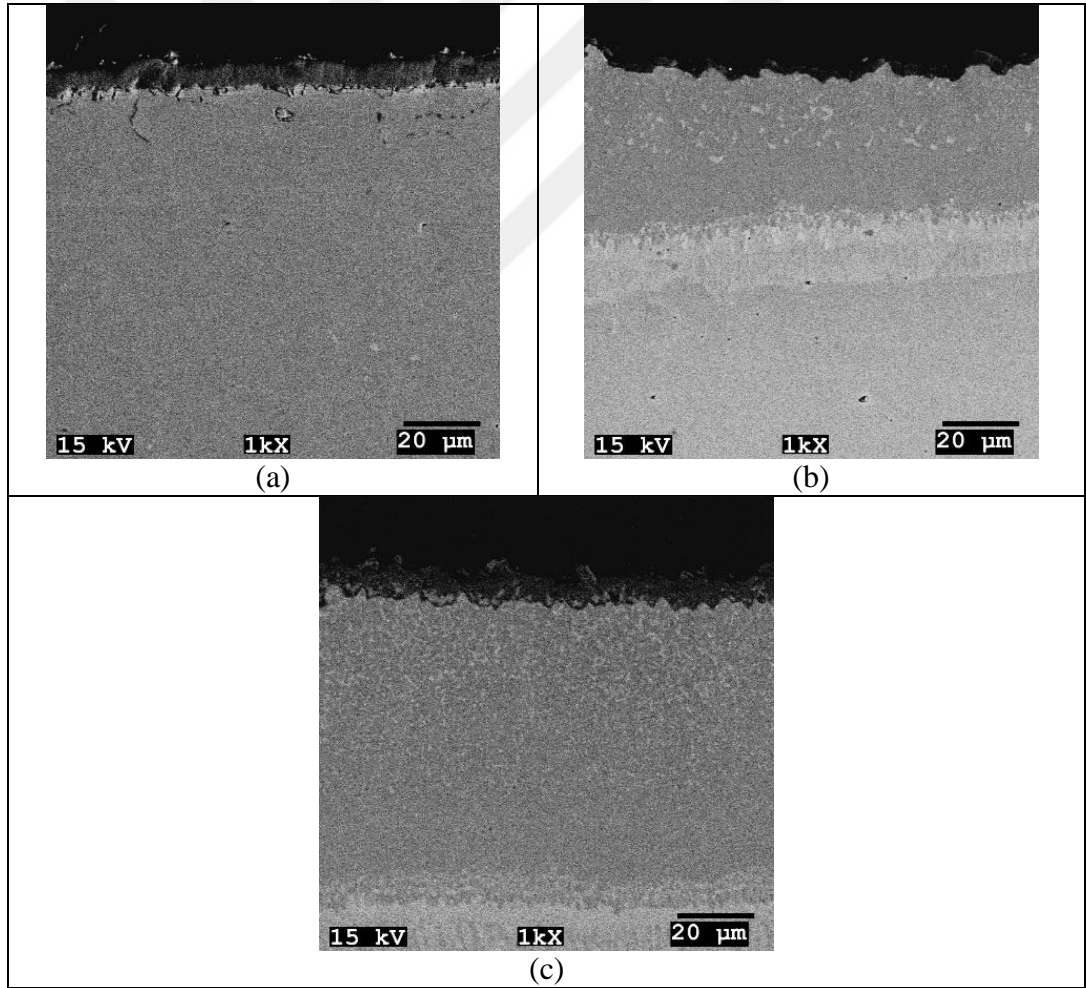


Şekil 4.24. Farklı boyutlarda toz kullanımı ile alüminid kaplanmış ve kaplanmamış malzemeleri için zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık değişimi.

Şekil 4.25'te nihai oksidasyon testleri sonrası kaplanmamış ve farklı boyutlarda metal toz kaynağı kullanılarak yapılan alüminid kaplanmış malzemelere ait kesit görüntüleri verilmiştir.

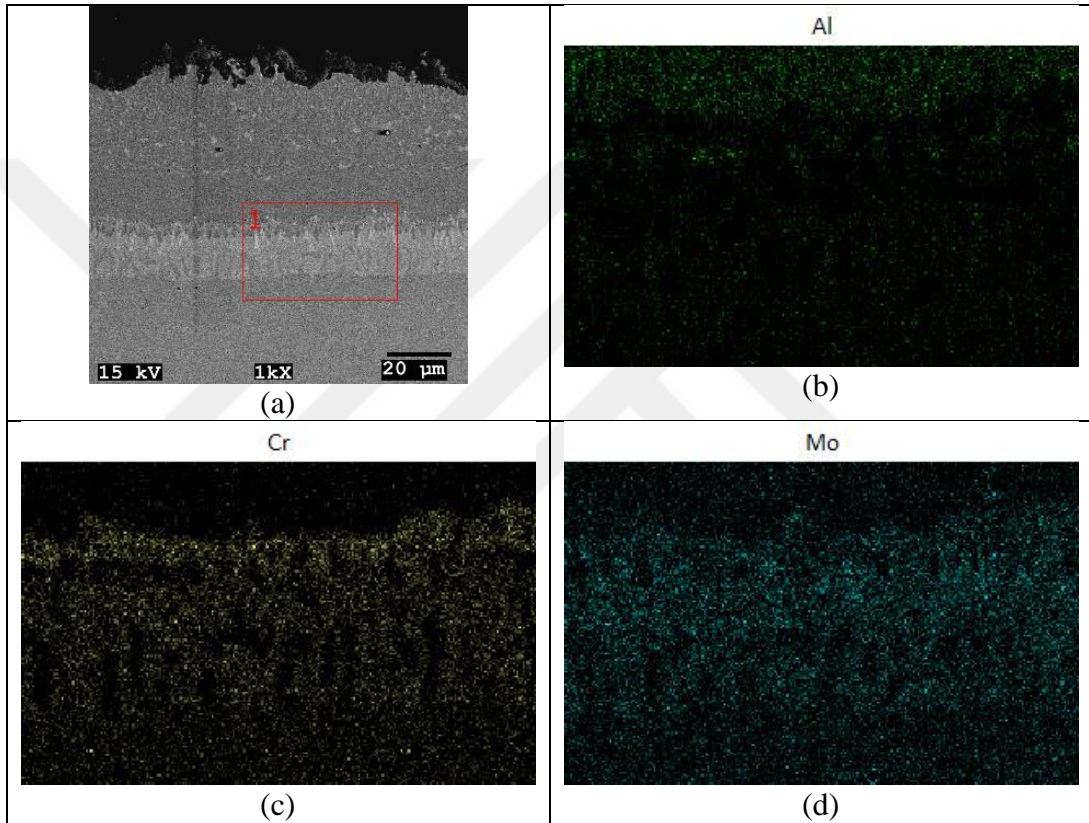
Kaplanmamış altlık malzemeninin yüzeyinde $\sim 7 \mu\text{m}$ 'luk bir oksit tabakasının varolduğu gözlenmiştir (Şekil 4.25a). EDS çalışmaları tabakanın yoğun Cr-ca zengin bir oksit olduğunu ve bileşiminde atomik Cr:O oranının 75:15 seviyesinde olduğunu göstermiştir. İnce aluminyum metal tozu kullanılarak yapılan kaplamada ise oksit tabaka kalınlığı $\sim 5 \mu\text{m}$ seviyesinde iken kaba toz kullanılarak yapılan kaplama üzerinde oksit tabaka kalınlığının $\sim 9 \mu\text{m}$ seviyesindedir.

Kaplanmamış malzemeye kıyasla kaplanmış malzemelerin oksit tabakalarında krom yerine Al-ca zengin oksitlerin oluştuğu tespit edilmiştir. İnce toz kullanılarak yapılan kaplama yüzeyinde yer alan oksit tabakasında Al:O oranı yaklaşık 70:20 seviyesinde iken bu oran kaba toz kullanılarak yapılan kaplama yüzeyindeki oksit tabakası için 65:25 seviyesindedir.



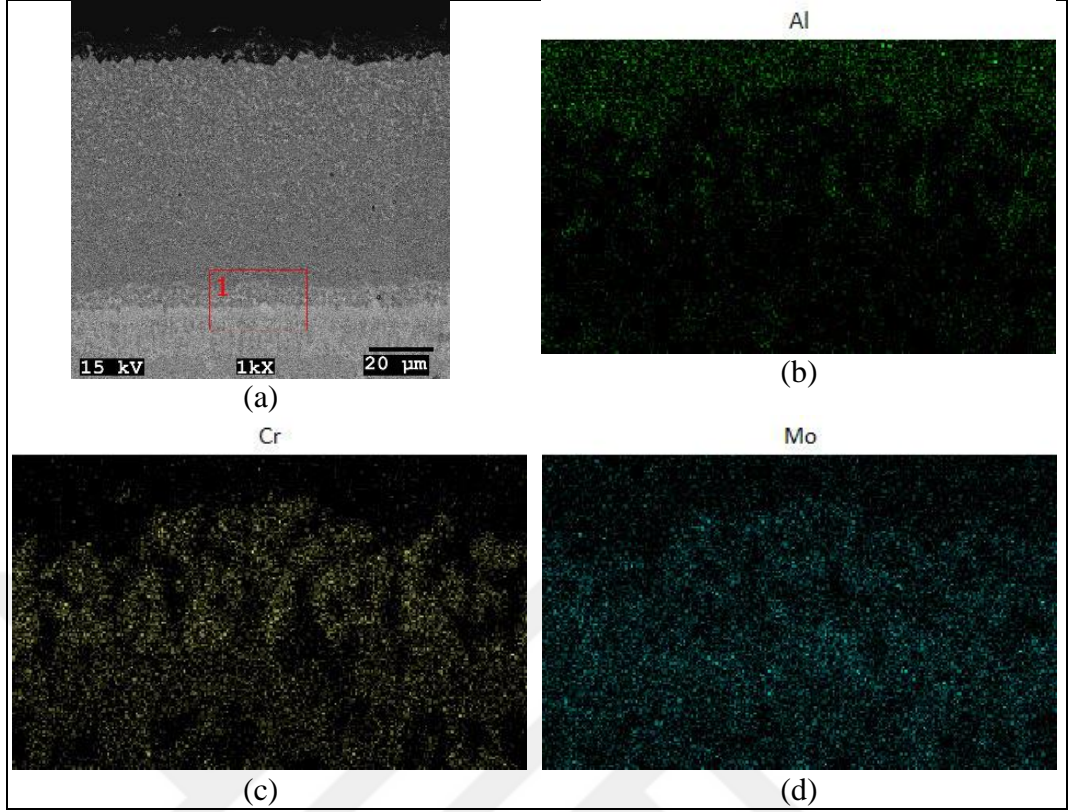
Şekil 4.25. Nihai oksidasyon testleri sonrası test edilen malzemelere ait kesit SEM görüntüleri; (a) kaplanmamış, (b) ince toz ile kaplanmış ve (c) kaba toz ile kaplanmış.

Oksidasyon testleri sonrası kesitlerde yapılan incelemeler özellikle kaplanmış malzemelerde merkezden yüzeye doğru difüzyonun olduğunu da göstermiştir. Şekil 4.26 ve 4.27’te verilen SEM-EDS haritalama görüntüleri ana malzemenin kimyasal kompozisyonunda bulunan krom ve molibdenin yüzeye doğru hareketlendiğini göstermektedir. Ancak yüzeyde Al-ca zengin bir kaplama yapısının olması özellikle kromun serbest yüzeye ulaşmasını engellemiş ve böylece Cr-ca zengin oksitlerin yüzeyde oluşumu engellenebilmiştir.

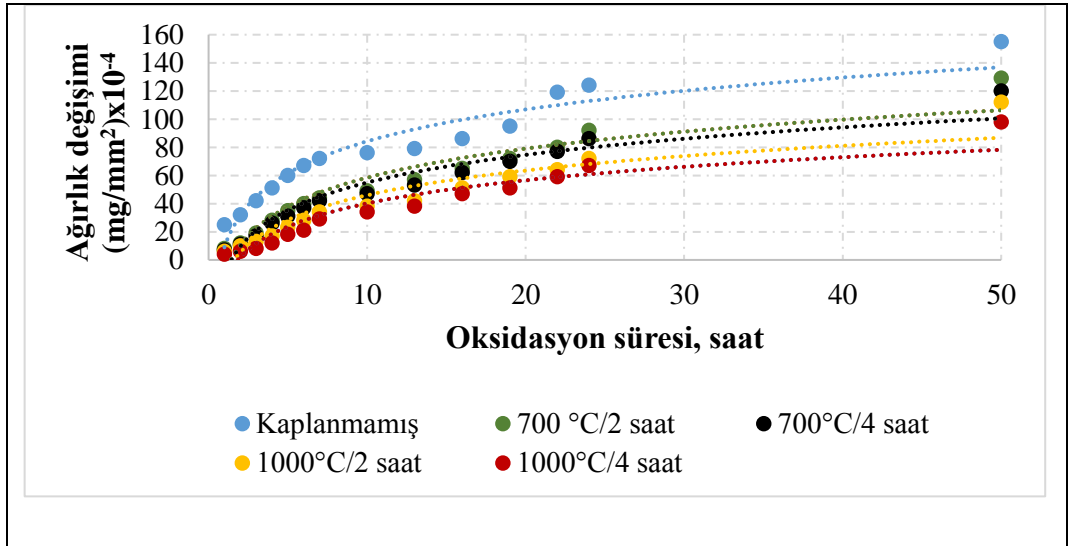


Şekil 4.26. (a) İnce metal tozu kullanılarak yapılan aluminid kaplamanın oksitlenme kesitine ait SEM görüntüsü ve (b-d) seçili bölgeye ait elementel haritalamalar.

Şekil 4.28’de farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen aluminid kaplamaların çevrimsel oksidasyon testleri sonrasında zamana bağlı ağırlık değişim grafikleri verilmiştir. Bu diyagramın takibi kaplanmamış ve farklı koşullarda kaplanmış süperalaşımın oksidasyon davranışının anlaşılması açısından önemlidir. Kaplanmamış malzemede meydana gelen ağırlık değişimi kaplanmış malzemelere göre daha yüksektir. Proses sıcaklığının ve süresinin artışına bağlı olarak hem aluminid kaplama kalınlığı artabilmekte hemde yüzeyde (kesitte) oluşan Ni-Al fazları ile oksidasyon direnci artmaktadır.



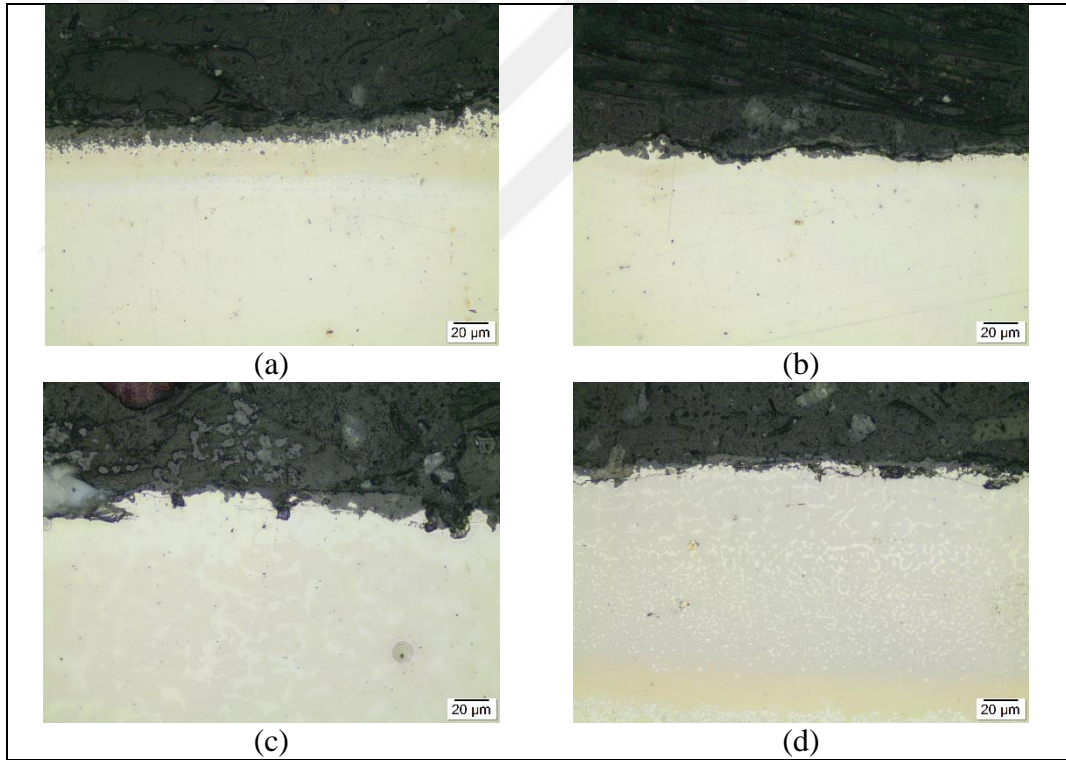
Şekil 4.27. (a) Kaba metal tozu kullanılarak yapılan aluminid kaplamının oksitlenme kesitine ait SEM görüntüsü ve (b-d) seçili bölgeye ait elementel haritalamalar.



Şekil 4.28. Farklı sıcaklık ve sürelerde aluminid kaplanmış malzemelerin çevrimsel oksidasyonunda zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık değişimleri.

Şekil 4.29'da çevrimsel oksidasyon testleri sonrası farklı sıcaklık ve sürelerde aluminid kaplanmış malzemelerin oksitlenme kesitlerini gösteren IM görüntüleri verilmiştir. Yüzeylerde farklı kalınlıklarda Al-ca zengin oksit yapısı gözlenmiştir.

Düşük sıcaklık yüksek aktivite koşullarında 2 saatlik bir proses süresinde kaplanmış malzeme yüzeyinde oksit tabaka kalınlığı ortalama $\sim 12.80 \mu\text{m}$ kalınlığında iken 4 saatlik proseslenmiş malzeme yüzeyinde daha düşük bir oksit tabaka kalınlığı ($\sim 9.20 \mu\text{m}$) belirlenmiştir. Yüksek sıcaklık düşük aktive koşullarında proseslenmiş yüzeylerde belirlenen ortalama oksit tabaka kalınlığı 2 saatlik proseslenmiş malzeme için $\sim 7.17 \mu\text{m}$ iken 4 saatlik proseslenmiş malzeme için $\sim 6.33 \mu\text{m}$ seviyesindedir. Kaplama koşullarına göre artan aluminid kaplama kalınlığına da bağlı olarak çevrimsel oksidasyon testleri sonrası daha düşük kalınlıkta oksit tabaka kalınlıkları tespit edilmiştir. Hem oksidasyon zamanına bağlı malzemelerin (kaplanmış/kaplanmamış) ağırlık değişimleri hem de yüzey oksitlenme davranışları göz önüne alındığında, aluminid kaplamalar nikel esaslı süperalaşımının oksidasyon direncini arttırmaktadır.



Şekil 4.29. Farklı sıcaklık ve sürelerde proseslenmiş aluminid kaplamaların çevrimsel oksidasyon testleri sonrası yüzeylerinde var olan oksit tabakalarını gösteren IM görüntüleri; (a) $700 \text{ }^\circ\text{C} / 2\text{saat}$, (b) $700^\circ\text{C} / 4 \text{ saat}$, (c) $1000 \text{ }^\circ\text{C} / 2 \text{ saat}$ ve (d) $1000 \text{ }^\circ\text{C} / 4 \text{ saat}$.

5. SONUÇLAR

Yapılan bu çalışma ile öncelikle farklı metal toz kaynakları ve değişken proses parametreleri kullanılarak Inconel 625 alaşımının yüzeyinde mekanik ve kimyasal dayanım sağlayabilen aluminid kaplamalar elde edilmiştir. Başlangıçta ince ve kaba toz kullanımı ile düşük sıcaklık yüksek aktivite koşullarında aluminid kaplamalar altlık malzeme yüzeyinde farklı kalınlıkta oluşturulmuştur. İnce toz kullanımı ile yüzeyde daha ince ve yoğun bir kaplama yapısı elde edilmişken, kaba toz kullanımı ile daha kalın Ni-Al yapısını ve kesitte daha yüksek miktarda (atomik-%) alüminyum içeren bir kaplama yapısı oluşturulmuştur. Kaplama kesit incelemeleri tabakalı bir yapının (ana kaplama ve interdifüzyon zonu) var olduğunu ve bu tabaka yapılarında ise NiAl, Ni₂Al₃ ve NiAl₃ fazlarının yer aldığını göstermiştir.

Kaba toz kullanımı ile farklı sıcaklık (700 ve 1000 °C) ve sürelerde (2 ve 4 saat) yapılan proseslemeler artan sıcaklığa ve süreye bağlı olarak altlık malzeme toplam yüzeyinde birikim miktarında, kaplama kalınlıklarında ve yüzey sertliklerinde önemli bir artış tespit edilmiştir. Değişken sıcaklık ve süreler bir taraftan yüzeyden merkeze içeri difüzyonu ve altlık malzemedan yüzeye doğru dışarı difüzyonu da etkilemiştir. Özellikle yüksek sıcaklık proselme koşullarında altlık malzemedan yüzeye doğru ana malzemenin kimyasal kompozisyonunda bulunan elementlerin (Cr, Mo) difüzyonunun baskın bir şekilde gerçekleştiği ve bu olgunun yüzeyde alüminyum birikimini engellyebildiği de gözlenmiştir.

Çevrimsel oksidasyon testleri, kaplanmamış malzemeye kıyasla tüm kaplanmış malzemelerin oksidasyon direncinin daha yüksek olduğunu göstermiştir. Yüzey işlemi görmemiş altlık malzeme yüzeyinde Cr-ca zengin bir oksit tabakası gözlenmişken, halid aktive edilmiş kutu sementasyon yöntemi ile kaplanmış malzemelerde yüzeylerde sadece Al-ca zengin bir oksit tabakası oluşmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Reed R.C., “The Superalloys Fundamentals and Applications, *Cambridge University Press*, 2006, USA.
- [2] Ren W., Ouyang F., Ding B., Zhong Y., Yu J., Ren Z., Zhou L., The Influence of CrTaO₄ Layer on the Oxidation Behavior of a Directionally-Solidified Nickel-Based Superalloy at 850-900 °C, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **724**, 565-574.
- [3] Mudgal D. , Ahuja L., Bhati D., Singha S., Prakash S., High Temperature Corrosion Behaviour of Superalloys Under Actual Waste Incinerator Environment, *Engineering Failure Analysis*, 2016, **63 C**, 160–171.
- [4] Liu Y., Wang J., Kang M., Mao F., Li J., Wang G., He S., Gao H., Su B., Microstructure Evolution and Mechanical Performance of Nickel Based Superalloy C1023 at Elevated Temperatures, *Materials Characterization*, 2018, **138**, 174–185.
- [5] Zhang Q., Chang Y., Gu L., Luo Y., Ge B., Study of Microstructure of Nickel-Based Superalloys at High Temperatures, *Scripta Materialia*, 2017, **126 C**, 55–57.
- [6] Krishna S. C., Gangwar N.K., Jha A. K, Pant B., Venkitakrishnan P.V., On the Direct Aging of Iron Based Superalloy Hot Rolled Plates, *Materials Science & Engineering* , 2015, **648 A**, 274–279.
- [7] Sato A., Chiu Y. L., Reed R. C., Oxidation of Nickel-Based Single-Crystal Superalloys for Industrial Gas Turbine Applications, *Acta Materialia*, 2011, **59**, 225-240.
- [8] Balat-Pichelin M., Sans J. L., Bêche E., Flaud V., Annaloro J., Oxidation and emissivity of Inconel 718 alloy as potential space debris during its atmospheric entry *Materials Characterization* , 2017, **127**, 379–390.
- [9] Sarvghad M., Bell S., Raud R., Steinberg T. A., Will G, Stress Assisted Oxidative Failure of Inconel 601 for Thermal Energy Storage, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017, **159**, 510–517.
- [10] Smith T. M., Rao Y., Wang Y., Ghazisaeidi M., Mills M.J., Diffusion Processes During Creep at Intermediate Temperatures in a Ni based superalloy, *Acta Materialia*, 2017, **49**(21), 261-272.
- [11] Nowotnik A., Nickel-Based Superalloys, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016, DOI:10.1016/B978-0-12-803581-8.02574-1

- [12] Rao K. A., Nickel Based Superalloys – Properties and Their Applications, *International Journal of Management, Technology And Engineering*, 2018, **8**(5), 268-277.
- [13] <https://www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/inconel/inconel-alloy-625.pdf> (Erişim tarihi : 01.04.2021)
- [14] Ganji D. K., Rajyalakshmi G, Influence of Alloying Compositions on the Properties of Nickel-Based Superalloys: A Review, *ASM Handbook*, School of Mechanical Engineering, Vellore Institute of Technology, India, 2020, DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-15-1071-7_44.
- [15] Davis J. R., Heat Resistant Materials, *ASM International*, 1997, Materials Park, Ohio.
- [16] Zhao, J. C., Henry, F. M., The Thermodynamic Prediction of Phase Stability in Multicomponent Superalloys, *The Journal of The Minerals* , 2002, **54**(1), 37-42.
- [17] Elliot, P., Choose Materials for High-Temperature Environments, *The Certification of Suitability*, 2001, 75-81.
- [18] Pereira F. G. L., Lourenço J. M., Nascimento R. M., Castro N. A., Fracture Behavior and Fatigue Performance of Inconel 625, *Materials Research*, 2018, **21**(4).
- [19] Ganji D. K., Rajyalakshmi G, Influence of Alloying Compositions on the Properties of Nickel-Based Superalloys: A Review, *School of Mechanical Engineering, Vellore Institute of Technology, India*, 2020, DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-15-1071-7_44.
- [20] Löhnert K., Pyczak F., Microstructure Evolution in the Nickel Base Superalloy Allvac®718Plus™, *VII. International Symposium on Superalloy 718 and Derivates, The Minerals*, Metals-Materials Society, 2010.
- [21] Doi M., Miki D., Moritani T., Kozakai T., Gamma/Gamma-Prime Microstructure Formed by Phase Separation of Gamma-Prime Precipitates in a Ni-Al-Ti Alloy, *The Minerals, Metals-Materials Society, Superalloys*, 2004, DOI:10.7449/2004/SUPERALLOYS_2004_109_114.
- [22] Sims C. T., Stolof N. S., Hagel W. C., *Superalloys II*, Wiley, New York, 1987.
- [23] Bor H. Y., Chao-Nan Wei C. N., Nguyen H. T., Yeh A. C., Kuo C. M., Aging Effects on the γ' and γ'' Precipitates of Inconel 718 Superalloy, *The Minerals, Metals-Materials Society, VII. International Symposium on Superalloy 718 and Derivates, Proceedings*, 2010, DOI: 10.3390/ma11060996.
- [24] Choi B. G., Kim I. S., Kim D. H., Seo S. M., Jo C. Y., Eta Phase Formation During Thermal Exposure and Its Effect on Mechanical Properties in Ni-Base Superalloy GTD 111, *The Minerals, Metals-Materials Society, Superalloys*, 2004, DOI:10.7449/2004/SUPERALLOYS_2004_163_171.

- [25] Szczotok A., Rodak K., Microstructural Studies of Carbides in MAR-M247 Nickel-Based Superalloy, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2012, **35**, 012006.
- [26] Zeytin, K. H., Silisyum Katkısının Döküm CrNiCo Süperalaşımının Özelliklerine Etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1998, 75054.
- [27] Wittenzellner T., Sumarli S., Schaar H., Wang F., Ma D., Bührig-Polaczek A., Microstructural Investigations of Ni-Based Superalloys by Directional Solidification Quenching Technique, *Materials*, 2020, **13**, 4265.
- [28] Tang Y. T., Wilkinson A. J., Reed R. C., Grain Boundary Serration in Nickel-Based Superalloy Inconel 600: Generation and Effects on Mechanical Behavior, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, **49**(19), 4324-4342.
- [29] <https://core.ac.uk/download/pdf/189163332.pdf> (Erişim tarihi : 01.03.2021)
- [30] Kızıllarlan H.M., AISI 304 Paslanmaz Çeliğinin Kutu Sementasyonu İle Alüminizasyonu Sonrası Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Direncinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2015, 392186.
- [31] Foss B. J., Hardy M. C., Child D. J., McPhail D. S., Shollock B. A., Oxidation of a Commercial Nickel-Based Superalloy Under Static Loading, *The Journal of The Minerals*, 2014, **66**(12), 2516-2524.
- [32] Ndjeng G. O., High Temperature Oxidation and Electrochemical Investigations on Nickel-base Alloys, Doctorate Thesis, The Technical Faculty of the University of Erlangen-Nürnberg, 2011.
- [33] Galetz M. C., High Temperature Materials, *Coatings for Superalloys*, 2015, DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/61141>.
- [34] Solak N., Nitrür Esaslı Sert Seramik İnce Film Kaplamaların Oksidasyon Davranışları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul, 2002, 126680.
- [35] Kim M. T., Jung J. S., Codeposition of Al and Si onto Low Carbon Steel Using Silicon Dioxide and Aluminum and Its Hot Temperature Oxidation Properties, *Surface and Coating Technology*, 2002, **161**(2/3), 218-223.
- [36] Visuttipitukul P., Limvanutpong N., Wangyao P., Aluminizing of Nickel-Based Superalloys Grade IN 738 by Powder Liquid Coating, *Materials Transactions*, 2010, **51**(5), 982-987.
- [37] Murakami H., Sakai T., Anisotropy of Secondary Reaction Zone Formation in Aluminized Ni-Based Single-Crystal Superalloys, *Scripta Materialia*, 2008, **59**(4), 428-431.

- [38] Xiang Z. D., Datta P. K., Conditions for Pack Codeposition of Al and Hf on Nickel-base Superalloys, *Surface and Coating Technology*, 2004, **179**(1/2), 185-192.
- [39] Ma J., Jiang S., Gong J., Sun C., Composite Coatings With and Without an In Situ Forming Cr-Based Interlayer: Preparation and Oxidation Behavior, *Corrosion Science*, 2011, **53**(9), 2894-2901,
- [40] Liu C. T., Ma J., Sun X. F., Zhao P. C., Mechanism of the Oxidation and Degradation of the Aluminide Coating on the Nickel-Base Single-Crystal Superalloy DD32M, *Surface Coating Technology*, 2010, **204**(21), 3641-3646.
- [41] Wierzba B., Tkacz-Smiech K., Nowotnik A., Dychton K., Aluminizing of Nickel Alloys by CVD: The Effect of HCl Flow, *Chemical Vapor Deposition*, 20, 80–90, 2014.
- [42] Rashidi A. M., Amadeh A., Low Temperature Formation of Aluminide Layers on Nanocrystalline Nickel, *Intermetallics*, 2009, **17**(8), 672-674.
- [43] Goward G. W., Boone D. H., Mechanisms of Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys, *Oxidation of Metals*, 1971, **324**(3), 475- 495.
- [44] Tian X., Guo X., Structure of Al-Modified Silicide Coatings on an Nb-Based Ultrahigh Temperature Alloy Prepared by Pack Cementation Techniques, *Surface & Coatings Technology*, 2009, **203**(9), 1161–1166.
- [45] Zielinska M., Sieniawski J., Yavorska M., Motyk M., Influence of Chemical Composition of Nickel Based Superalloy on the Formation of Aluminide Coatings, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2011, **56**(1), 193-197.
- [46] Sudhangshu B., High Temperature Coatings, *Butterworth-Heinemann*, Oxford, 2007.
- [47] Hetmanczyk M., Swadzba L., Mendala B., Advanced Materials and Protective Coatings in Aero-Engines Application, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, **24**(1), 372-381.
- [48] Halem A. H., Jaber H. H., Hatif R. H., Improvement of Oxidation Resistance of Austenitic Stainless Steel by Chromizing-Siliconizing, *Journal of Babylon University, Engineering Sciences*, 2015, **23**(2), 208-219.
- [49] Harper M. A., Rapp R. A., Codeposition of Chromium and Silicon Onto Iron-Base Alloys Via Pack Cementation, *Oxidation of Metals*, 1994, **42**(3/4), 303-333.
- [50] Zielinska M., Kubiak K., Sieniawski J., Surface Modification, Microstructure and Mechanical Properties of Investment Cast Superalloy, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2009, **35**(1), 55-62.

- [51] Gao F., Plasma Spray and Pack Cementation Process Optimization and Oxidation Behaviour of Novel Multilayered Coatings, Master of Applied Science, Carleton University, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Ottawa, Ontario, Canada, 2012.
- [52] Jia Q., Li D., Li S., Zhang Z., Zhang N., High-Temperature Oxidation Resistance of NiAl Intermetallic Formed In Situ by Thermal Spraying, *Coatings*, 2018, **8**, 292.
- [53] Döleker K. M., Erdoğan A., Yener T., Karaoğlanlı A. C., Uzun O., Gök M. S., Zeytin, Enhancing the Wear and Oxidation Behaviors of the Inconel 718 by Low Temperature Aluminizing, *Surface & Coatings Technology*, 2021, **412**, 127069
- [54] Genova V., Paglia L., Pulci G., Bartuli C., Marra F., Diffusion Aluminide Coatings for Hot Corrosion and Oxidation Protection of Nickel-Based Superalloys: Effect of Fluoride-Based Activator Salts, *Coatings*, 2021, **11**, 412.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Gencay C. K.**, Atapek Ş. H., Yener T., Kahrıman F., Aktaş Çelik G., Inconel 625 süperalaşımının aluminid kaplanması üzerine sıcaklık etkisi, *6. Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Bildiriler Kitabı, 448-453, Kocaeli, 21-22 Mayıs 2021.
- [2] **Gencay C. K.**, Atapek Ş. H., Yener T., Kahrıman F., Aktaş Çelik G., Özyön T., Kutu sementasyon yöntemi ile Inconel 625 alaşımının yüzey modifikasyonu ve oksidasyon davranışının incelenmesi, *5. Uluslararası Anadolu Uygulamalı Bilimler Kongresi*, Bildiriler Kitabı, 196-205, Diyarbakır, 26-27 Aralık 2020.
- [3] **Gencay C. K.**, Atapek Ş. H., Yener T., Kahrıman F., Aktaş Çelik G., Özyön T., Aluminid kaplanmış Inconel 625 alaşımının karakterizasyonu, *5. Uluslararası Anadolu Uygulamalı Bilimler Kongresi*, Bildiriler Kitabı, 187-195, Diyarbakır, 26-27 Aralık 2020.
- [4] Yiğit B., Bodur D., **Gencay C. K.**, Aktaş Çelik G., Atapek Ş. H., Lokal ısı girdi koşullarında S500MC kalite çeliğinin yapısal karakterizasyonu, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Bildiriler Kitabı, 1833-1837, Kocaeli , 26-28 Nisan 2019.

ÖZGEÇMİŞ

Cüneyt Koray Gencay, ilk, orta ve lise eğitimini Adana’da tamamlamıştır. 2013 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nü 2018 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde Yüksek Lisans Eğitimine başlamıştır. Mart 2020 – Mart 2021 aralığında Gefest Otomotiv Firmasında Planlama Mühendisi olarak çalışma tecrübesi olmuştur.

