

Nitrasyon Uygulanmış Waspaloy Alaşımının Oksidasyon Davranışı Üzerine Bir İnceleme Çalışması

A Study on the Oxidation Behavior of Nitrided Waspaloy Alloy

Mehmet Masum TÜNÇAY ¹ 

¹Marmara Üniversitesi (MÜ), Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34854, İstanbul, Türkiye

Öz

Nikel bazlı bir süper alaşım olan Waspaloy gaz türbinleri gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaktadır. Süper alaşımların kullanım sıcaklıklarının daha da artırılması için krom, alüminyum, tantal, hafniyum gibi farklı element ilaveleri ya da fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, difüzyon kaplama, thermal bariyer kaplama gibi yüzey işlemleri uygulanabilmektedir. Bu çalışmada, gaz nitrasyon işlemi sonrası Waspaloy'un oksidasyon direnci incelenmiştir. Gaz nitrasyonu, azot iyonlarının malzeme yüzeyine difüzyonunu sağlayarak CrN fazı oluşturmasıyla sertlik ve aşınma direncini arttırmayı amaçlar. Nitrasyon uygulanmış numuneler, 48, 96 ve 288 saat boyunca 1175°C'de izotermal oksidasyona tabi tutulmuştur ve ağırlık kazanımları sırasıyla 0,01, 0,03 ve 0,45 gram olarak ölçülmüştür. Oksidasyon sonrası mikroyapının kesit görüntüleri SEM ile incelenmiş ve yüzeye XPS işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre, 48 sa numunesinden itibaren bir miktar oksitlenme başlamakla birlikte 288 sa sonunda oksidasyon şiddetinde dikkate değer bir artış olmuştur. XPS analizlerinde 288 saatlik numunede ilave Co ve O pikleri tespit edilmiştir; bu, kobalt içerikli oksit oluşumuna işaret etmektedir. İzotermal oksidasyon işlemi sonrası numunenin mekanik performansındaki değişimi gözlemlemek amacıyla iç bölgeden mikrosertlik ölçümü alınmıştır. Numunelerin oksidasyon öncesi ve 48 sa, 288 sa oksidasyon sonrası iç bölge sertlikleri ise sırasıyla 457±7, 373±9, 347±7 HV_(0.2) olarak ölçülmüştür. Sertlikteki düşüş olası çökelti çözünmesi ve/veya tane sınırlarında meydana gelen ve buralardaki çökeltilerin olası iç oksidasyonu ile oluşan çökelti azalması ile ilişkilendirilebilir. Ağırlık kazanımları, SEM kesit görüntüleri ve XPS analizlerine göre gaz nitrasyonunun, 1175°C'de Waspaloy'un oksidasyon direncini arttırmada yeterli koruma sağlayamadığı düşünülebilir. Bununla birlikte, gelecekteki çalışmalarda daha detaylı bir oksit karakterizasyonu ve metalurjik yapı bozunması analizi tavsiye edilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Waspaloy, Gaz Nitrasyon, Oksidasyon, İzotermal

Abstract

Waspaloy, a nickel-based superalloy, is widely used in high-temperature applications such as gas turbines. Enhancing the operating temperature limits of superalloys often involves adding elements like chromium, aluminum, tantalum, and hafnium or applying surface treatments such as PVD, CVD, diffusion coatings, and thermal barrier coatings. This study investigates the oxidation resistance of Waspaloy following gas nitriding, a process that enhances hardness and wear resistance by forming a CrN phase through nitrogen diffusion. Nitrided samples were subjected to isothermal oxidation at 1175°C for 48, 96, and 288 hours, with weight gains of 0.01, 0.03, and 0.45 grams, respectively. Cross-sectional microstructures were analyzed via SEM, and surface characterization was performed using XPS. Oxidation began after 48 hours, with significant progression by 288 hours. XPS analysis of the 288-hour sample revealed Co and O peaks, suggesting the formation of cobalt-containing oxides. Interior microhardness measurements, to evaluate changes in mechanical performance after isothermal oxidation, showed reductions from 457±7 HV_(0.2) pre-oxidation to 373±9 HV_(0.2) and 347±7 HV_(0.2) after 48 and 288 hours, respectively. This hardness decrease is linked to potential precipitate dissolution and/or precipitate depletion due to possible internal oxidation at grain boundaries. The findings suggest that gas nitriding does not sufficiently improve Waspaloy's oxidation resistance at 1175°C. Detailed characterization of oxides and metallurgical degradation is recommended for future studies.

Keywords: Waspaloy, Gas Nitriding, Oxidation, Isothermal

I. GİRİŞ

Süper alaşımlar, özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları için tasarlanmış yüksek performanslı malzemelerdir. Bu alaşımlar, yüksek mekanik dayanım, korozyon direnci, yüzey kararlılığı ve termal sürünme direnci gibi üstün özelliklere sahiptir. Süper alaşımlar, tipik yüzey merkezli kübik (YMK) östenitik kristal yapıya sahiptir, ve kimyasal değişiklik (alaşım elementi ilavesi) yoluyla tasarlanır. Genellikle katılaşmada tek bir kristal fazlı yapı elde edilecek şekilde ergitilerek dökülürler. Tane sınırları düşük sıcaklıklarda bir miktar dayanım sağlayabilirken aynı zamanda sürünme direncini de azaltır. Süper alaşımlar, yaşlandırma sertleştirilmesi ve gama prime (γ') ve karbürler gibi ikincil faz çökeltilerinden katı çözeltili (alaşım) takviyesi yoluyla yüksek sıcaklık dayanımına ulaşır. Süper alaşımlar genellikle nikel bazlıdır ve yüksek sıcaklıklarda yük taşıma kapasiteleri ile bilinirler. Nikel bazlı süper alaşımlar (NBS'ler), benzersiz γ' çökeltisi sayesinde bu uygulamalar için popüler bir malzeme haline gelmiştir. Nikel alaşımları mukavemeti, sıcaklığı, oksidasyonu ve korozyon direncini artırmak için oluşturulmuştur. Süper alaşımlar, gaz türbinleri, havacılık, kimyasal işleme ve kömür dönüştürme tesislerinde yaygın olarak kullanılır. Yüksek sıcaklıklar, mekanik stres ve yüzey kararlılık, nikel süper alaşımlarının gaz türbini olarak kullanılmasındaki en önemli özellikleridir [1, 2]. Yaklaşık 980 °C'ye kadar mükemmel mukavemet ve iyi korozyon direncini koruyan Waspalloy, yaşlandırılarak veya çökeltme sertleştirilmesi ile dayanımı artırılmış östenitik nikel bazlı bir süper alaşımdır. United Technologies Corp.'un ticari marka olarak tescil ettirdiği bu alaşım, gaz türbinleri gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaktadır [3].

Ni bazlı süper alaşımlar, gaz türbini motorunun sıcak bölümlerinde ciddi gerilme ile karşı karşıyadır ve bileşimsel ve mikroyapısal olarak optimize edilmiştir. Oksidasyon bozulması, bu koşullar altında bileşen ömrünün belirlenmesinde çok önemli bir faktördür. İlgili oksidasyon süreçlerini ve mekanizmalarını anlamak çok önemlidir. IN718, RR1000, Udimet720 ve ME3 gibi çeşitli alaşımlar, izotermal ve döngüsel oksidasyon deneyleri kullanılarak havada kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Oksit tabakası tipik olarak yoğun bir krom oksit (Cr_2O_3) katmanı, bir dış rutil (TiO_2) katmanı ve taneler arası iğnemsiz nüfuzlara sahip bir alt yüzey alümina (Al_2O_3) dahili oksidasyon bölgesinden oluşur. Waspaloy, Astroloy ve Udimet 720 gibi daha basit alaşımlar hala alüminyumun dahili oksidasyonunu sergilemektedir. Ni bazlı krom oluşturan süper alaşımlar, yapısal bileşenlerde ve türbin disklerinde ~750 °C'ye kadar sıcaklıklarda yaygın olarak kullanılır. 800 °C'ye kadar olan daha yüksek sıcaklıklar, oksidasyon direncine sahip alaşımlar gerektirir [4]. Chen ve ark. [5] tarafından yapılan bir çalışmada ticari Ni bazlı süper alaşımlar, 750°C ile 1000°C arasındaki sıcaklıklarda havada ve 1000°C'de döngüsel koşullar altında izotermal olarak test edilmiştir. Oksidasyon kinetiği ve oluşan oksit

tabakalarının özellikleri elektron mikroskobu ve X-ışını kırınımı kullanılarak araştırılmıştır. Alaşımlar 1000 saat sonra 750°C'de dış kısımlarında ince, krom açısından zengin yapılar oluşturmuştur. Bu teste Waspaloy'un en düşük ağırlık artışına sahip olduğu görülmüştür. Ancak aynı zamanda tane sınırındaki karbür oksidasyonundan kaynaklanan en derin iç korozyona da sahiptir. 1000 °C'ye kadar sıcaklıklarda dış kısımların krom açısından zengin ancak iç korozyonun daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Alaşımlardaki titanyum oksitlenerek yüzeyde yönlü rutil (TiO_2) granülleri ve içeride TiO_2 ve TiN oluşturmuştur. Oksit yüzeyindeki rutil miktarı sıcaklık ve alaşımdaki Ti içeriğiyle birlikte yükselmiştir. Astroloy, 1000°C'de izotermal olarak oksitlenmesine rağmen, yüksek Al konsantrasyonu nedeniyle yarı sürekli bir iç alümina tabakası oluşturmuştur; alümina, krom oksit yapısının altında ilave iç oksitler olarak oluşmuştur. Astroloy'un azalan Cr konsantrasyonuna bağlı olarak, döngüsel koşullar altında daha kalın, daha az koruyucu bir geçiş oksit tabakası oluşturmuştur. Chen ve ark. [13] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise krom oksit oluşturabilen nikel esaslı süper alaşımlar olan Astroloy, Udimet 720 ve Waspaloy alaşımları 750, 1000 ve çevrimsel olarak 1000 °C'lerde hava ortamında izotermal olarak okside edilmiştir. İzotermal testlerde Udimet 720'nin oksidasyon hızının Waspaloy ve Astroloy'dan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Udimet 720'nin daha yüksek titanyum konsantrasyonu (% ağırlık 5) krom oksit yapısının üzerinde daha yüksek TiO_2 oluşumuna bağlı daha yüksek ağırlık kazanımına neden olmuştur. Astroloy'daki daha yüksek alüminyum konsantrasyonu (%ağırlık 4) kabuk büyüme hızını azaltan alümina iç oksitlerin daha yüksek miktarda oluşmasına imkan tanımıştır. Waspaloy tane sınırları boyunca oksit şeritleri ve iç oksitleri oluşturan yüksek oksidasyon hızı göstermiştir. Çevrimsel testler süresince, 100 çevrimden (her biri 1 saat olan) önce ağırlık kaybı yaşanmıştır, fakar ağırlık kaybının hızı azalmış ve Waspaloy ile en iyi performansın gösterildiği ağırlık kazanımı ile takip edilmiştir. Meyer ve ark. [6] HAYNES® 282 alaşımının 871°C'deki oksidasyon verileri, 263 alaşımı, R-41 alaşımı ve Waspaloy alaşımı gibi diğer gama prime takviyeli alaşımlarla bir yıl boyunca karşılaştırmaktadır. Her alaşımın oksidasyon direnci ağırlık değişim davranışı, metal kaybı, krom tükenmesi ve mikroyapısal özellikler dikkate alınarak değerlendirilmiştir. 871°C'de 282 alaşımı, 263 alaşımına benzer oksidasyon direnci göstermiş ancak Waspaloy alaşımından daha iyi performans gösterdiği tespit edilmiştir. Li ve ark. [14] DZ125 nikel süper alaşımının yüksek sıcaklık oksidasyon direncini incelemiş ve safsızlık elementi O, N ve S içeriğindeki artışın oksidasyonu arttırdığını tespit etmişlerdir. Yao ve ark. [15] Waspaloy alaşımındaki Molibden (Mo) miktarının kısmen Tungsten (W) ile değiştirilmesi ile birlikte alaşımın yüksek sıcaklıktaki sürünme direncinde iyileşme olduğunu göstermişlerdir. Mo'nun W ile kısmi değişiminin alaşımda çökelen karbürlerin

bileşimi üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğunu ifade eden yazarlar, bunun yerine, γ' fazının miktarının önemli ölçüde arttığını ve γ ve γ' fazları arasındaki uyumsuzluğun azaldığını belirtmişlerdir. Bu şekilde, γ' fazının stabilitesi artmış, kabalaşma hızı azalmış ve kritik kayma gerilimi artmıştır. Sonuç olarak, yeni alaşımın yüksek sıcaklıkta sürünme-kırılma mukavemeti artmıştır.

Parçacık akışı ortamlarında türbinler ve motorlar aşınır ve zayıf çalışır. Makine bileşenlerinin erozyonunu azaltmanın endüstriyel yöntemi, aşınmaya dayanıklı kaplamalar kullanmaktır. Shanov ve ark. [7] kromit bazlı ortamda aşındırılan kaplanmamış ve kaplanmış Waspaloy'un davranışını karşılaştırmak için bir dizi deney yapmıştır. Malzemeler kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi kullanılarak titanyum karbür (TiC) ile kaplanmıştır. Parçacık hızları 180-305 m/s olarak belirlenmiştir ve çarpma açıları ortam sıcaklığından 538°C'ye kadar 20° ila 90° arasında değişmiştir. Özel bir yüksek sıcaklık erozyon rüzgar tüneline yapılan çalışmada bozulmuş yüzeyi analiz etmek için elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Sonuçlar sıcaklığın, hızın ve çarpma açısının erozyon hızı üzerindeki etkisini göstermektedir. İlave deliller kaplama erozyon oranının kullanılan kromit tozu miktarına göre değiştiğini göstermektedir. TiC kaplamanın erozyon oranı çarpma açılarına göre kırılmalı bir eğilim sergilemektedir. Kaplamasız süper alaşım sünektir çünkü erozyon en yüksek 30° ila 45° arasındadır. Çalışma, numune sıcaklığının malzeme erozyon hızını önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymaktadır. Yüksek sıcaklıklarda, CVD kaplama erozyon direncini artırırken, kaplanmamış Waspaloy'da azalır. Sonuçlar erozyon oranının hem işlenmemiş hem de kaplanmış numuneler için parçacık darbe hızı/gücü ile orantılı olduğunu göstermektedir. Çalışma, CVD titanyum karbür kaplamanın Waspaloy'u yüksek sıcaklıklarda parçacık akışı ortamında erozyona karşı etkili bir şekilde koruduğunu bulmuştur. Biava ve ark. [8] tarafından yapılan bir çalışmada ise fiziksel buhar biriktirme (PVD) kaplamaları olan CrN, AlCrN ve TiAlN'nin Waspaloy'a uygulandığında sıcak korozyona karşı ne kadar iyi koruduğunu incelenmiştir. Belirtilen çalışmada, Waspaloy, CrN, TiAlN ve AlCrN PVD kaplamaları 700 °C'de %75 Na₂SO₄ ve %25 NaCl içeren tuz çözeltisinde test edilmiştir. Mikro yapılarına ve sıcak korozyonda nasıl performans gösterdiklerine bakılmıştır. AlCrN kaplamanın, bu araştırmada 700 °C'de daha yüksek mekanik kalite ve en düşük korozyon oranını sergilediği görülmüştür. AlCrN yüzeyinde korozyon testleri yapıldığında, koruyucu bir Al₂O₃ oksit filmi ve ihmal edilebilir nitrür tabakası bozulması ortaya çıktığı ve bu durumun, sıcak korozyon koşulları altında kaplamanın ömrünü uzattığı anlaşılmıştır. Sonuç olarak, AlCrN kaplama aşırı korozyon ve aşınma koşullarında diğer bileşimlerden daha iyi performans gösterdiği tespit edilmiştir. Wang ve ark. [16] tek kristal nikel süper alaşımının amorf

Al₂O₃ ile kaplandıktan sonra yüksek sıcaklık oksidasyon direncinin arttığını göstermişlerdir.

Servis sıcaklığının yükseltilmesi, bir gaz türbininde daha yüksek verimlilik elde etmenin temel bir yoludur. Sonuç olarak, mukavemet, oksidasyon ve korozyon açısından, giderek daha yüksek servis sıcaklıklarına uygun malzemelere yönelik bir talep bulunmaktadır. Bu zorluktan yola çıkarak nikel bazlı alaşımlarda yüksek sıcaklık dayanımı elde etmek için yeni yöntemler geliştirilmektedir. Bunlar temel olarak yeni alaşım elementleri ilavesi ile daha farklı süper alaşımların elde edilmesi veya yüzeye kaplama uygulayarak malzeme performansının iyileştirilmesi şeklinde gruplandırılabilir.

Nitrasyon süper alaşımların sertlik gibi yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla uygulanan bir tür kaplama çeşididir ve nitrasyon ortamına göre gaz, sıvı ve plazma gibi türleri vardır [17]. Nitrasyonun mekanizması azotun malzeme içerisine difüzyon olup arayer katı çözeltisi oluşturarak genişletilmiş östenit (expanded austenite) yapısı sağlaması ya da yeni nitrür fazı oluşturmaya dayanmaktadır ve bunlardan hangi mekanizmanın olacağı nitrasyon sıcaklığı ya da ortamı gibi faktörlere bağlıdır. Ni bazlı süper alaşımlarda, özellikle gaz nitrasyonda, 450° C civarı ortamlarda gerçekleştirilen nitrasyon işlemi genişletilmiş östenit yapısı sağlayarak yüzeyi sertleştirirken, daha yüksek sıcaklık ortamlarında ve/veya uzun sürelerde gerçekleştirilen nitrasyon işlemleri ise temel olarak yüzeyde CrN fazı oluşturmaktadır [17, 18].

Bu çalışmada, gaz türbini parçaları ve havacılık sanayinde kullanılan ve yüzey tasarımına yardımcı olacak bilgilerin üretilmesi için Waspaloy alaşımının gaz nitrasyon işlemi sonrasında izotermal oksidasyon davranışının gözlemlenmesi üzerinde durulmuştur. Kaplanmış numuneler 1175°C'de 48, 96, 288 sa oksidasyon işlemine tabi tutulmuş, SEM, XPS, mikrosertlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

II. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada, Waspaloy alaşımı 20 cm x 20 cm x 5 mm olarak tedarik edildikten sonra 20 mm x 20 mm x 5 mm olarak kesilmiş ve şahit numune ile bir numune çifti sıcak kalıplama ile bakalit kalıp içine alınmıştır. Ardından numuneler #600, #800, #1000, #1200 grid numaralı zımparalar ile zımparalandıktan sonra, 3 µm ve 1 µm partikül boyutlarına sahip elmas pasta kullanılarak parlatılmıştır. Etil alkol ve aseton ile temizlenmiş ve kurutulmuştur. Daha sonra Niton XL2 marka portatif XRF cihazı kimyasal analizi yapılarak Waspaloy alaşımı olduğu teyit edilmiştir. Diğer numuneler F24 boyut beyaz alumina bilyalar ile kumlanmış, etil alkol ile temizlenip, aseton ile kurutulmuş, el değmeden paketlenmiştir. Gaz nitrasyon işlemi, Alpha Metalurji A.Ş.'de %80 amonyak (NH₃) ve %20 azot (N₂) içeren kontrollü bir atmosfer altında, 500 °C sıcaklıkta ve 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrası numuneler, yüksek sıcaklık oksidasyon

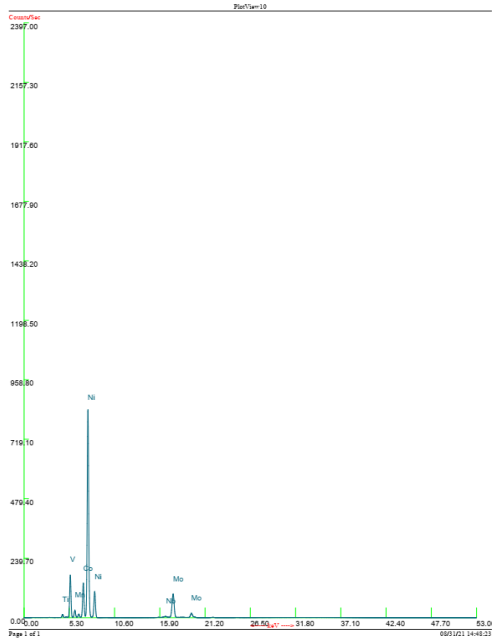
çalışmaları için Protherm kutu fırında 1175 °C sıcaklıktaki hava ortamında 48, 96 ve 288 sa izotermal oksidasyona maruz bırakılmış ve ağırlık değişimi ölçümü ise 5 haneli Precisa marka hassas terazi ile yapılmıştır. Thermo Scientific K-Alpha marka XPS cihazı ile yüzey bileşimi, Niton XL2 marka portatif XRF cihazı ile kimyasal kompozisyonundaki değişim ölçülmüştür. İşlem sonrası mikroyapı kesit görüntü incelemesi Carl Zeiss 300VP SEM cihazı ile yapılmıştır. Ayrıca, mikrosertlik ölçümleri Emcotest durascan G50, cihazı ile 200 gram yük ($HV_{0,2}$) altında gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri izotermal oksidasyon işlemi sonrası numunenin iç kısmında mekanik performansındaki değişimleri gözlemek amacıyla iç bölgeden alınmıştır.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Numunelerin tedarik edildiği hali ile yapılan XRF analizinin sonuçları Şekil 1'de verilmektedir.

Waspaloy XRF Analizi					
Element	%ağırlık	sapma	Element	%ağırlık	sapma
Ni	59,566	0,255	Si	0,322	0,046
Cr	18,406	0,113	V	0,119	0,040
Co	12,899	0,124	Nb	0,117	0,010
Mo	4,294	0,046	Zr	0,045	0,005
Ti	3,018	0,087	Zn	0,033	0,015
Fe	1,125	0,038	Diğer	0,056	

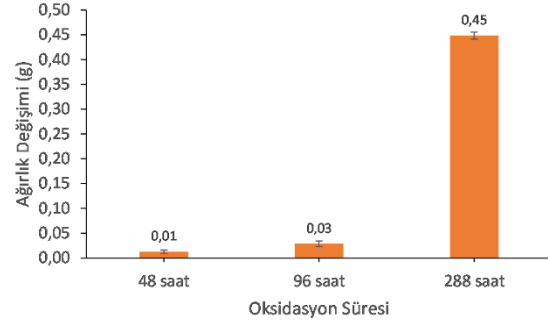
(a)



(b)

Şekil 1. Waspaloy numunesine ait XRF analiz sonucu, (a) ve pikleri (b).

1175 °C sıcaklıkta, 48, 96 ve 288 sa izotermal oksidasyon işlemi sonrasında numunelerin ağırlık değişimleri Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. 2-12 gün arası izotermal oksidasyon sonrası numunelerin ağırlık değişimi grafiği.

Ağırlık değişimi verilerinin analizi, 96 saatten sonra ağırlık değişiminde önemli bir artış olduğunu göstermiştir. Waspaloy gibi yüksek sıcaklık alaşımlarında oksidasyon direnci temelde Cr_2O_3 bazlı oksit tabakalarına dayanır. Bu Cr_2O_3 oksit tabakasının malzeme yüzeyine adhezyonu ve malzeme içinde yeterli miktarda Cr bulunduğu sürece yavaş oranlarda büyümesi ile koruyucu özellik gösterir. Bununla birlikte bu tabaka daha az koruyucu olan kobalt oksit bazlı tabakalara dönmeye başladığında kontrolden çıkan oksidasyon ya da ayrılma oksidasyonu (breakaway oxidation) meydana gelebilir. Bu durum ise ağırlık kazanımında hızlı bir artış olarak gözlemlenebilmektedir [6]. Dolayısıyla, 288 saat izotermal oksidasyona maruz kalmış numune ile birlikte meydana gelen ani kütle artışı, olası bir ayrılma oksidasyonu olarak da değerlendirilebilir. 48 saat ve 288 sa numunelerine ait XRF analiz sonuçları sırasıyla Tablo 1 ve 2'de sunulmaktadır. XRF analizinde toprak modu ve genel metal modu, analiz edilen numunenin türüne göre farklılık gösterir. Genel metal modu daha ziyade döküm ile elde edilmiş metalin yalın hali için kullanılmaktadır. Toprak modu, oksitler gibi yapıların analizinde daha etkilidir. Oksitlenmiş yapılar yüzeyde bulunduğundan dolayı bu modun verileri daha açıklayıcı olduğundan tercih edilmiştir. XRF analizi, 288 sa oksidasyon sonrası kaplanmış yüzey tabakası içindeki krom konsantrasyonunda %40'ın üzerinde bir azalma, nikel konsantrasyonunda % 65'in üzerinde azalma, kobalt konsantrasyonunda ise yaklaşık % 40 civarında bir azalma olduğunu ortaya koymaktadır. Krom oranlarındaki düşüş, kesim sürecinde numunede yaşanan kırılma yapı ve korozyon temelli dökülerek kopmaları da açıklamaktadır. Nitrasyon tabakası, yüksek oksidasyon sürelerinde 1175 °C'de koruyucu özellik gösterememiş, çatlamış, bu mikro çatlaklardan penetre olan oksijen, ana metalin kafes yapısı boyunca ilerlemiş, yüzeyde de kopma, bozulma ve Cr ve Co gibi elementlerde fakirleşmeye neden olmuştur.

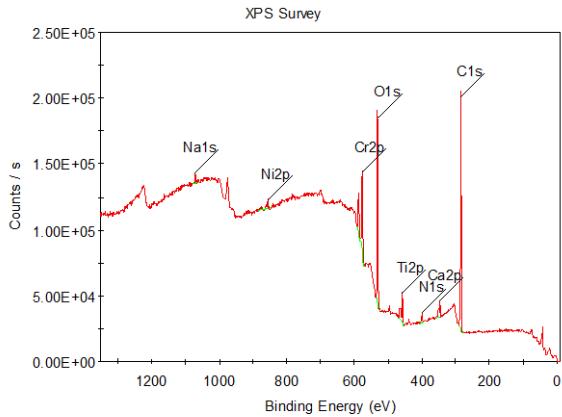
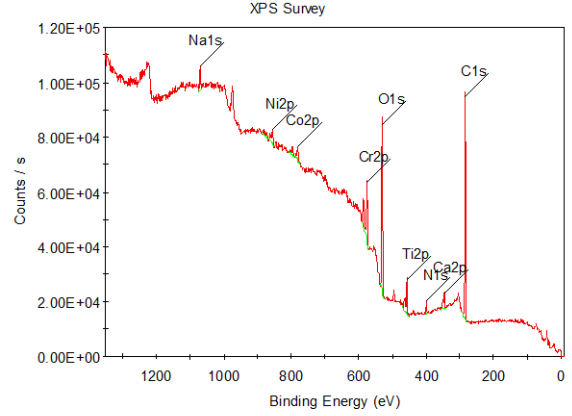
Tablo 1. 48 sa oksidasyon sonrası XRF sonucu

Toprak Modu		
Element	ppm	sapma
Cr	14M	0M
Ni	3M	0M
Co	787.9K	11K

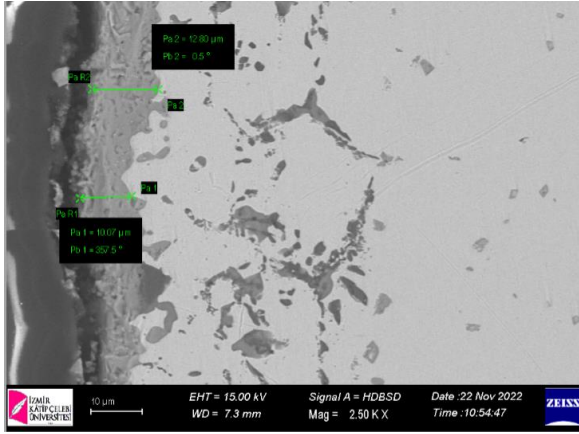
Tablo 2. 288 sa oksidasyon sonrası XRF sonucu

Toprak Modu		
Element	ppm	sapma
Cr	8M	0M
Ni	1M	0M
Co	479.6K	6.3K

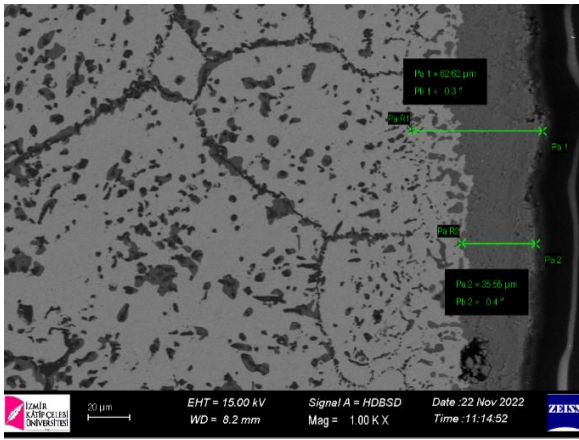
XRF analizinin yüzey hassasiyeti düşük olup, gerçek verilerden ziyade karşılaştırmaya olanak sağlayacak sonuçlar ortaya koyduğundan, ek olarak oksidasyon etkisini görmek amacıyla malzeme yüzeyinin elementel kimyasal bileşimi için gerçekleştirilen XPS analizinin sonuçları sırasıyla 48 sa ve 288 sa numuneler için Şekil 3 ve 4’de verilmiştir.

**Şekil 3.** Nitrasyon sonrası 48 sa oksidasyona maruz kalan yüzeyin XPS sonucu**Şekil 4.** Nitrasyon sonrası 288 sa oksidasyona maruz kalan yüzeyin XPS sonucu

Sonuçlar incelendiğinde her iki koşul için de oksijen pikleri gözlemlenmektedir. Bu yüzeyde oksitlenmenin başladığını doğrulamaktadır. 48 sa numunesi sonuçlarında oksijen pikine ek olarak gözlemlenen Ti, Cr, Ni pikleri de olası krom oksit, titanyum oksit, nikel oksit ve nikel krom oksit yapılarına işaret etmektedir [5]. Ayrıca her iki koşulda da N pikleri gözükmemektedir. Bu durum yapıda CrN de olabileceğini göstermektedir. Du ve ark. [19] CrN tabakası üzerinde yaptıkları yüksek sıcaklık oksidasyon incelemesinde 800°C ile birlikte nitrür tabakası yanında Cr_2O_3 yapılarının da oluştuğunu, 1100 °C'lere geldiğinde Cr_2O_3 fazında artış olduğunu, CrN fazının ise azalmakla birlikte hala yapıda bulunduğunu gözlemlenmişlerdir. Dolayısıyla, bu çalışmadaki XPS piklerinde görülen N bu durumla ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte 288 sa sonunda ilave olarak oksijenle birlikte Co pikleri de ölçülmeye başlanmıştır ve olası CoO, Co_2O_3 , Co_3O_4 gibi oksitlerin oluşumuna işaret etmektedir. Bu durum oksidasyonun (oksijen difüzyonunun) kaplama kalınlığı boyunca devam ederek altlık malzeme yüzeyinde ilave oksitlenme oluşturduğunu düşündürmektedir. Bu nedenle XPS analizinde 288 saat sonunda koruyucu özelliğini yitiren kaplamadan yüzeye yakın bölgede ana metalin bileşikleri olan Co pikleri oksitli yapılar oluşmuştur. Ağırlık değişimi kısmında bahsedilen ayrılma oksidasyonu davranışı burada da benzer şekilde düşünülebilir. 288 sa ile birlikte meydana gelen oksidasyon hızındaki artış kobalt oksit gibi koruyucu özelliği olmayan oksitlerin oluşumu ile ilişkilendirilebilir. Nitrasyon sonrasında oksitlenmiş numunelerin 48 sa ve 288 sa SEM analiz sonuçlarına bakarak (Şekil 5-6) oksitlenme süresi arttıkça oksit tabakanın kalınlığının arttığını söylenebilir (48 sa oksidasyon sonrası oksit tabaka kalınlığı 12 µm civarı iken, 288 sa oksidasyon sonrası 35 µm civarıdır).



Şekil 5. Nitrasyon sonrası 48 sa oksidasyona maruz kalan numunenin SEM mikrografi.



Şekil 6. Nitrasyon sonrası 288 sa oksidasyona maruz kalan numunenin SEM mikrografi.

Chen ve ark. [13] yüzeyinde kaplama olmayan bir Waspaloy için yaptıkları oksidasyon incelemesinde (1000°C, 100 sa) SEM kesit analizinde yüzeydeki oksit tabakasının (10 µm civarı) yanı sıra iç bölgelerde (30 µm civarına kadar) tane sınırlarında oksitlerin oluştuğunu raporlamışlar ve bunun Waspaloy'un tane sınırlarındaki krom açısından zengin karbürlerinin oksitlenmesiyle ilişkili olabileceğini belirtmişlerdir. Yüzeyinde oluşan krom ve rutile oksitleri ile 900°C'lere kadar oksidasyona direnç gösterdiği düşünülen Waspaloy'un, artan sıcaklıklarla (1000°C, 1100°C) birlikte koruyuculuğunu yitiren krom oksitin de etkisiyle iç bölge tane sınırlarında oksidasyonun yoğunlaştığı Forsik ve ark. [20] tarafından da gösterilmiştir. Forsik ve ark. [20] yüzeyde biriken krom oksitin 1000°C ve üzeri sıcaklıktaki uçuculuğu ile birlikte koruyuculuğunun azalarak taneler arası (intergranüler) oksidasyona yol açtığını vurgulamıştır. Bu çalışmadaki, özellikle Şekil 6 incelendiğinde, literatürdeki yalnız Waspaloy üzerindeki yüksek sıcaklık oksidasyon yapısına benzer bir görüntü elde edilmiştir ve 288 saat numunesinde taneler arası ya da iç oksidasyonun yoğunluğunun daha arttığı düşünülmektedir [13, 20]. Bu ise yukarıda daha önce bahsedilen ayrılma oksidasyonu davranışının göstergelerinden biri olarak ifade edilmektedir [6]. Bu

durum gas nitrasyon işlemi yapılan Waspaloy'un 1175 °C'de, özellikle 48 sa sonrası, oksidasyona karşı yeterli bir koruma sağlayamadığını düşündürmektedir.

Sertlik ölçümleri numunenin kesitinde iç bölgeden alınmıştır. Numuneye oksidasyon işleminden önce yapılan sertlik ölçümü 457±7 HV_(0,2) neticesini vermiştir. Nitrasyon sonrasında 48 sa oksidasyon sonunda kaplama altı numune iç bölgesi sertliği 373±9 HV_(0,2) olarak ölçülmüştür. Nitrasyon sonrasında 288 sa oksidasyon sonunda kaplama altı numune iç bölgesi sertliği 347±7 HV_(0,2) olarak ölçülmüştür. Oksidasyon ile beraber bozulan malzemenin ve kaplamanın, 48 sa ve 288 sa oksidasyon karşılaştırıldığında, ana metal içi mekanik özelliklerinde bir miktar daha azalmaya yol açtığı görülmüştür. Oksidasyon sonrası sertlikte meydana gelen düşüşün yüzeyde poroz bir oksit tabakası kaynaklı olması da muhtemel olabilmekle birlikte, mevcut çalışmada yüzey sertliği alınmaması nedeniyle bu durumun tane sınırlarında meydana gelen ve buralardaki çökeltilerin olası iç oksidasyonu ile oluşan çökelti azalmasının da bir neticesi olabileceği düşünülebilir [6]. Bununla birlikte, işlem öncesine göre sertlik değerinde dikkate değer bir düşüş olmuştur. Bu durum yaşlandırma ile çökelti sertleşmesi aracılığıyla mukavemet sağlayan Waspaloy alaşımındaki olası çökelti çözünmesini ve/veya çökeltilerde meydana gelebilecek irileşmeyi ve yüksek sıcaklıkta beklemeyle meydana gelebilecek tane büyümesini de düşündürmektedir [9-11]. Utada ve ark. [12] Waspaloy alaşımının 1000°C üzeri sıcaklıklarda çekme mukavemetinde meydana gelen düşüşü çökelti çözünmesi ile ilişkilendirmiştir.

Tüm bu sonuçlar incelendiğinde, gas nitrasyon işlemi ile kaplanan Waspaloy alaşımının 1175 °C'de izotermal oksidasyona maruz kaldığında kaplama tabakasının uzun süreli bir koruma sağlayamadığı düşünülmektedir. Söz konusu sıcaklıklarda alaşımda meydana gelen bir miktar mekanik özellik kaybına ilave olarak kaplama işleminin oksidasyona karşı ek bir korumayı yeterince sağlayamadığı düşünüldüğünde Waspaloy'un yüksek sıcaklık yüzey koruma performansı açısından gas nitrasyon işleminin istenen performansı vermediği değerlendirilebilir.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, Waspaloy süper alaşımı 500°C'de 4 sa boyunca gaz nitrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen numuneler 1175 °C sıcaklıkta hava ortamında 48 sa, 96 sa ve 288 sa boyunca izotermal oksidasyona maruz bırakılmıştır. Numunelerde meydana gelen ağırlık değişimi 5 haneli hassas tereazi ile ölçülmüştür. Oksidasyon sonrası numunelerin kesit görüntüleri SEM yöntemiyle alınmıştır. Ayrıca, XPS aracılığı ile yüzey kimyası incelenmiştir. Vickers mikrosertlik testi ile sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 48 sa ile birlikte hafif seviyede meydana gelen oksitlenme 288 sa sonunda yoğun hale gelmiştir. XPS analizleri 48 sa ile birlikte oksidasyonun

başladığını doğrularken, 288 sa sonucu yüzeyde daha fazla oksit tabakasının oluştuğu gözlemlenmiştir. Oksidasyondan önce ve sonra yapılan sertlik ölçümleri malzemenin mukavemetinde çökelti çözünmesiyle ve/veya tane sınırlarında meydana gelen ve buralardaki çökeltilerin olası iç oksidasyonu ile oluşan çökelti azalması ile de ilişkili olması muhtemel dikkate değer düşüş olduğunu göstermiş, oksitlenen 48 sa ile 288 sa numuneleri arasında ise az miktarda sertlik farkı ölçülmüştür. Sonuç olarak gaz nitrasyon işleminin Waspaloy alaşımının yüksek sıcaklık oksidasyon direncine dikkate değer olumlu bir katkısının olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, oksitlerin ve metalurjik yapı bozunmasının daha ayrıntılı karakterizasyonu gelecekteki çalışmalar için önerilmektedir.

TEŞEKKÜR

Prof.Dr. Arif Nihat Güllüoğlu'na sunduğu alt yapı desteği için teşekkür ederim. Deneylerin gerçekleştirilmesi için proses desteği sunan Alfa Metalurji'ye, Mikrosertlik analizlerimizde desteklerini esirgemeyen Tri Mühendislik A.Ş ve AR-GE Müh. Hilal Çolak'a, XPS analizlerinin gerçekleştirilmesinde destek sunan Dokuz Eylül Üniversitesi EMUM'a, SEM analizlerinin gerçekleştirildiği Katip Çelebi Üniversitesi Merkez Laboratuvarı çalışanlarına, Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Metalografi Laboratuvarı'nda Tekniker Semih Güven'e destekleri için teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

[1] Akande, I.G., O.O. Oluwole, O.O., Fayomi, O.S.I., Odunlami, O.A. S., (2021). Overview of mechanical, microstructural, oxidation properties and high-temperature applications of superalloys. *Materials Today: Proceedings*, Cilt. 43, s. 2222–2231.

[2] Meetham, G. W. S., (1991). High-temperature materials- a general review. *Journal of Materials Science*, Cilt. 26, s. 853-860.

[3] Bar-Cohen, Y., (2014). High-temperature Materials and Mechanisms. 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 563s.

[4] Cruchley, S., Evans, H., Taylor, M., (2016). An overview of the oxidation of Ni-based superalloys for turbine disc applications: surface condition, applied load and mechanical performance. *Materials at High Temperatures*, Cilt. 33:4-5, s. 465-475.

[5] Chen, J.H., Roger, P.M., Little, J.A., (1997). Oxidation Behavior of Several Chromia-Forming Commercial Nickel-Base Superalloys. *Oxidation of Metals*, Cilt. 47, Sayı. 5/6, s.381-409.

[6] Meyer, J., Deodeshmukh, V., (2017). Long-Term Oxidation Resistance of Several Precipitation Strengthened Ni-Based Superalloys. *Proceedings of ASME Turbo Expo 2017: Turbomachinery Technical Conference and Exposition*, GT2017, June 26-30, 2017, Charlotte, NC, USA

[7] Shanov, V., Tabakoff, W., Gunaraj, J.A., (1997). Erosion behavior of uncoated Waspaloy and Waspaloy coated with titanium carbide. *Surface and Coatings Technology*, 94-95, 64-69.

[8] Biava, G., de Araujo Fernandes Siqueira, I.B., Vaz, R.F., de Souza, G.B., Jambo., H.C.M., Szogyenyi, A., Pukasiewicz, A.G.M., (2022). Evaluation of high temperature corrosion resistance of CrN, AlCrN, and TiAlN arc evaporation PVD coatings deposited on Waspaloy. *Surface and Coatings Technology*, 438, 128398.

[9] Shoja-Razavia, R., (2015). Laser Beam Welding of Waspaloy for Aeronautic Engine Application. *Lasers in Manufacturing Conference 2015*, June 22-25, 2015, Munich ICM, Germany,

[10] Penna, C. D. , (2000). Development of New Nitrided Nickel-Base Alloys for High Temperature Applications. *Superalloys 2000*, ed. Pollock, T.M. , Kissinger, R.D., Bowman, R.R., Green, K.A., McLean, M. , Olson, S., Schirra, J.J., TMS The Minerals, Metals &Materials Society.

[11] Lerch, B. A. , Jayaraman, N., Antolovich, S. D., (1984). A study of fatigue damage mechanisms in Waspaloy from 25 to 800°C. *Materials Science and Engineering*, 66, 151-166.

[12] Utada, S., Sasaki, R., Reed, R. C., Tang, Y. T., (2022). Overheating of Waspaloy: Effect of cooling rate on flow stress behavior. *Materials & Design*, 221, 110911.

[13] Chen, J.H., Roger, P.M., Little, J.A., (1997). Isothermal & Cyclic Oxidation of Chromia Forming Nickel-Based Superalloys. *Materials Science Forum*, 251-254 , 57-64.

[14] Li, Y., Tan, Y., You, X., Wang, D., Hu, Y., Song, S., Qiang, J., (2023). Effect of trace impurity elements on the high-temperature oxidation resistance of a high-purity nickel-based superalloy. *Corros. Sci.*, 211, 110904.

[15] Yao, H., Dong, J., Gong, Z., Zhao, J., Yang, G., (2022). Influence of Replacing Molybdenum with Tungsten on the Creep Fracture Property of Waspaloy Nickel-Based Alloy. *Metals*, 12(11):1842.

[16] Wang, M., Cheng, X., Jiang, W., Cao, T., Liu, X., Lu, J., Zhang, Y., Zhang, Z., (2023). The effect of amorphous coating on high temperature oxidation resistance of Ni-based single crystal superalloy. *Corros. Sci.*, 213, 111000.

-
- [17] Palma Calabokis, O., Nuñez de la Rosa, Y.E., Ballesteros-Ballesteros, V., Gil González, E.A., (2024). Nitriding Treatments in Nickel–Chromium-Based Superalloy INCONEL 718: A Review. *Coatings*, 14, 993.
- [18] Eliassen, K. M., Christiansen, T. L., Somers, M. A. J., (2010). Low temperature gaseous nitriding of Ni based superalloys. *Surface Engineering*, 26(4), 248–255.
- [19] Du, J. W., Chen, L., Chen, J., Hu, C., (2021). Influence of oxygen addition on the structure, mechanical and thermal properties of CrN coating. *Surface and Coating Technology*, 411, 126992.
- [20] Forsik, S.A.J., Polar Rosas, A.O., Wang, T., Colombo, G.A., Zhou, N., Kernion, S.J., Epler, M.E., (2018). High-Temperature Oxidation Behavior of a Novel Co-Base Superalloy. *Metall Mater Trans A*, 49, 4058–4069.