

Dicle University Journal of Engineering

https://dergipark.org.tr/tr/pub**/dumf duje**.dicle.edu.tr



Araştırma Makalesi / Research Article

Savunma Sanayisinde Kullanılan HS 188 Süperalaşımının Oksidasyonu Üzerine Nitrasyon Etkisinin İncelenmesi

Investigation of the Effect of Nitriding on the Oxidation of HS 188 Superalloy Used in the Defense Industry

Merve Kevkir¹, Nesrin Kelebek², Özge Saltan³, Burcu Nilgün Çetiner⁴

¹ Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, mervekevkir34@gmail.com ORCID: https://orcid.org/0009-0007-1059-4518

² Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, nesrinkelebek1@gmail.com, ORCID: https://orcid.org/0009-0007-4143-6782

³ Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ozge.saltan@gmail.com ORCID: https://orcid.org/0009-0003-1171-9854

⁴ Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, nilgun.cetiner@marmara.edu.tr, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3742-4929

MAKALE BİLGİLERİ	ÖZ
<i>Makale Geçmişi:</i> Geliş 7 Mart 2025 Revizyon 12 Mayıs 2025 Kabul 26 Mayıs 2025	HAYNES 188 (HS 188) alaşımları, yüksek sıcaklık dayanım özellikleri sayesinde içten yanmalı motor bileşenleri, yanma odası ve roket nozulu gibi oksidatif ortamlara uzun süreli maruz kalmaya dayanıklıdır ve bu nedenle uçak ve tank motorları için uygundur. Bu çalışmada, HS 188 alaşımından altlıkların üzerine uygulanacak gaz nitrasyonu prosesi aracılığıyla yüzey ve yüzey altında oksidasyon direncinin artırılması hedeflenmektedir.
Online 30 Haziran 2025	Çalışmanın kapsamı içinde, malzeme temini sağlanmış ve malzemenin karakterizasyonu ile metalografik
Anahtar Kelimeler:	hava ortamında 10 gün süreyle izotermal oksidasyon testine tabi tutulmuştur. Numunelerin oksidasyon
HS 188® süper alaşımı, Gaz nitrasyon izotermal oksidasyon	işlemlerinin ardından, numunelerin ağırlık değişimleri analitik terazi ile ölçülmüş ve performans karakterizasyonu SEM-EDS, XRF ve XPS analizi ile birlikte mikrosertlik testleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu bulguların amacı, HS 188 alaşımının yüksek sıcaklıkta operasyonel performansını artırmak ve böylece modern uçak motoru parçalarının tasarım ve geliştirilmesine yardımcı olmaktır. Ayrıca, çalışmanın Türkiye'nin yerel ve ulusal motorlarının bilgi birikimine katkı açısından gelişimine katkı sağlaması beklenmektedir.

Article history:

Received 7 March 2025 Received in revised form 12 May 2025 Accepted 26 May 2025 Available online 30 June 2025

Keywords:

HS 188® superalloy, Gas nitriding Isothermal oxidation)

DOI: 10.24012/dumf.1653368

* Sorumlu Yazar

HAYNES 188 (HS 188) alloy possess high temperature strength which enables excellent resistance against prolonged exposure in oxidative environments, such as that in aircraft or tank engine components, combustion chambers and rocket nozzle applications. This paper is focused on improving the oxidation resistance of HS 188 alloy by means of gas nitriding treatments in order to develop surface and subsurface metallurgy.

The enlisting of materials for the research was followed by assessment and metallography of the alloy. The samples were subjected to gas nitriding followed by isothermal air oxidation at 1175°C for 10 days. Subsequent to the oxidation process weight change in the samples was determined gravimetrically, while their performance was characterized by SEM-EDS, XRF, XPS and microhardness measurements. The results are aimed to enhance the high temperature properties of the HS 188 alloy towards the aim of contributing towards the design and development of modern aircraft engine parts. In addition, the study is expected to serve as an important source during the development of domestic and national engines of Turkey.

Giriş

Yanma odası ve art yakıcı gibi kritik motor bileşenleri, yüksek sıcaklıklara dayanıklılık ve oksidasyon direnci sağlayabilen malzemeler gerektirir. Bu bileşenlerin metal yüzeyleri genellikle 1000 °C'yi aşan sıcaklıklara maruz kalır. Bu nedenle, mekanik dayanımın yanı sıra oksidasyon ve korozyona karşı direnç büyük önem taşır. Bu koşullarda, nikel (Ni) ve kobalt (Co) bazlı süper alaşımlar öne çıkar. HS 188, üstün yüksek sıcaklık dayanımı, işlenebilirliği ve uzun süreli oksidasyon kararlılığı ile bu alaşımlar arasında dikkat çekmektedir [1-3].

Yanma odası astarları ve art yakıcıların yapımında genellikle Su-263, Hastelloy X, Haynes 230 ve Inconel 617 gibi süper alaşımlar kullanılır. Literatürde, bu alaşımlar arasında Haynes 188 (HS 188)'in 800 °C üzerinde sıcaklık dayanımı, oksidasyon kararlılığı ve kaynaklanabilirliği açısından diğerlerinden üstün olduğu belirtilmiştir [3,4]. Ayrıca, yanma odası bileşenlerinin tasarımında kullanılan diğer malzemeler arasında titanyum alaşımları ve IN 718 dövme malzemesi de yer almaktadır [5].

Gaz türbinlerinde kullanılan bu tür malzemelerin performansı yalnızca kimyasal kompozisyonlarına değil, aynı zamanda yüzey modifikasyonu ve koruyucu kaplama uygulamalarına da bağlıdır. Örneğin, termal bariyer kaplamaları (TBC) ve seramik karolar, bu malzemelerin termal dayanımını artırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır [6]. Talal ve Rahman'ın çalışması, TBC uygulamalarının yüksek sıcaklık ortamlarında mekanik dayanımı artırırken termal genleşme farklılıklarını azaltmada etkili olduğunu göstermiştir [6].

Son 50 yılda HS 188, Nimonic 86 ve Inconel 617 gibi modern süper alaşımlar geliştirilmiştir. Bu alaşımlar, yüksek sıcaklık koşullarında uzun süreli oksidasyon direncini koruyabilen Cr_2O_3 tabakası oluşturma kabiliyetiyle dikkat çeker [7]. Ancak, Cr_2O_3 tabakasının 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uçucu oksitlere dönüşmesi koruyucu etkisini sınırlar. Bu gibi durumlarda, alumina (Al₂O₃) tabakası oluşturan alaşımlar tercih edilir [8].

Nitrasyon, süper alaşımların aşınma direnci, sertlik ve yorulma dayanımını artıran bir yüzey modifikasyon tekniğidir. Bu süreçte, alaşım yüzeyine azot difüze edilerek nitrürlerin oluşumu sağlanır ve böylece mekanik özellikler önemli ölçüde iyileştirilir. Nikel ve kobalt bazlı süper alaşımlarda, gaz nitrasyonu, plazma nitrasyonu ve düşük sıcaklıkta nitrasyon gibi yöntemler umut verici sonuçlar göstermistir. Özellikle plazma nitrasyonu, sürec parametreleri üzerinde hassas kontrol sağlayarak homojen ve kusursuz nitrür katmanlarının oluşmasını sağlar [9,10]. Bu katmanlar, döngüsel termal ve mekanik streslere dayanıklılığı artırarak malzemenin performansını önemli ölçüde iyileştirir [10].

Yapılan çalışmalar, nitrasyonun yüzey mikro yapısını iyileştirerek çatlak oluşumunu geciktirdiğini ve gerilim birikim noktalarını azalttığını göstermiştir [10]. Oksidasyon direnci, özellikle jet motorları ve endüstriyel gaz türbinleri gibi zorlu ortamlara maruz kalan süper alaşımlar için kritik bir özelliktir. Bu alaşımlar genellikle krom oksit (Cr₂O₃) veya alumina (Al₂O₃) gibi koruyucu oksit katmanları oluşturarak oksidasyona karşı bir bariyer oluşturur. Bu oksitlerin kararlılığı ve yapışma özellikleri, özellikle krom, aluminyum ve itriyum gibi alaşım elementlerinin varlığından etkilenir [11]. Ancak, 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda krom oksit volatil hale gelebilir ve etkinliği azalabilir [11]. Bu durumlarda, uzun vadeli performans için alümina oluşturan süper alaşımlar tercih edilir [9,12].

Son yıllarda, alaşımlama ve yüzey işlemleri üzerine yapılan çalışmalar, nitrasyonun oksit katmanlarının stabilitesini artırarak ve bozulmalarını önleyerek oksidasyon direncini sinerjik bir şekilde geliştirdiğini göstermiştir [9,12]. Bu gelişmeler, yüksek sıcaklık uygulamalarında üstün performans için yüzey mühendisliği tekniklerinin alaşım tasarımıyla birleştirilmesinin önemini vurgulamaktadır [7]. Lu'nun çalışmasında, 816-982 °C arasında test edilen HS 188 alaşımında döngüsel yorulma sırasında çatlak ilerleme hızlarının maksimum gerilimde tutulma süresiyle doğru orantılı olarak arttığı belirtilmiştir [7]. Bu, HS 188 gibi süper alaşımların oksidasyon dayanımını artırmak için yalnızca kimyasal katkılara değil, aynı zamanda mekanik yükleme koşullarına da dikkat edilmesi gerektiğini vurgulamaktadır.

HS 188 alaşımının oksidasyon ve termal dayanımın artırmak için yüzey modifikasyonu gereklidir. Plazma nitrasyon gibi yöntemler, oksidasyon sırasında mikro çatlak oluşumunu azaltırken yüzey tabakasının sürekliliğini artırır [10]. Ayrıca, düşük sıcaklıkta uzun süreli nitrasyon işlemleri de stres konsantrasyonlarını azaltmada etkili bir alternatif olarak öne çıkmaktadır [13]. Hick'in çalışmasında, 427-871 °C arasında izotermal maruziyet sırasında HS 188, Hastelloy X ve Inconel 617 alaşımlarının ikincil karbür çökelmesine maruz kaldığı ve bunun sonucunda sünekliğin azaldığı gözlemlenmiştir [3]. Özellikle, Hastelloy X'te J ve sigma (σ) fazları, HS 188'de ise Laves fazının oluşumu darbe dayanımı ve sünekliği olumsuz yönde etkilemiştir [3,14].

Nitrasyon sonrası oluşan mikro çatlakların önlenmesi için lantan katkısının etkisi geniş bir şekilde araştırılmıştır. Lantan, oksidasyon sırasında Cr₂O₃ tabakasının sürekliliğini artırarak koruyucu tabakanın çatlamasını önler. Buna ek olarak, nadir toprak elementleriyle zenginleştirilen yüzey tabakaları, yüksek sıcaklıklardaki stres konsantrasyonlarını dağıtarak çatlak oluşumunu geciktirir [6,15].

Yüksek sıcaklık alaşımlarında oksidasyon direnci, malzeme performansını belirleyen temel unsurlardan biridir. HS 188, yüksek sıcaklıklarda Cr₂O₃ tabakası oluşturarak oksidasyona karşı direnç sağlar. Ancak, 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bu tabaka uçucu oksitlere dönüşerek koruyucu etkisini kaybedebilir [8]. Pérez-González ve arkadaşları, Haynes 282 alaşımının 800-1000 °C arasında izotermal oksidasyona karşı direncini incelemiş ve Al₂O₃ tabakalarının sürekliliğinin oksidasyon direncini artırmada kritik olduğunu belirtmiştir [16].

Yıldız'ın çalışmasında, Cu-Al-Fe-Co alaşımının 600-900 °C arasında izotermal oksidasyon davranışları termogravimetrik analizlerle incelenmiştir. Bu çalışmada, oksidasyon kinetiği ile kütle kazanç eğrilerinin uyumlu olduğu ve böylece yüksek sıcaklıkta malzeme kaybının etkili bir şekilde değerlendirilebildiği belirtilmiştir [17]. Bu gibi analizler, alaşımların uzun süreli performansını öngörmek için önemlidir.

Nitrasyon işlemi sırasında oluşan tabakanın altlık malzeme ile etkileşimi, malzemenin uzun süreli termal dayanımın doğrudan etkiler. Özellikle, nitrasyon sırasında azot iyonlarının malzeme altına difüzyonu mekanik özelliklerde zayıflamalara neden olabilir. Bu etkileşimi minimize etmek için tabaka sürekliliği ve kalınlığı optimize edilmelidir [15]. Ayrıca, plazma nitrasyon gibi yöntemler, bu tür etkileri sınırlandırmada etkili bir çözüm sunmaktadır [18].

Literatürde diğer süper alaşımların nitrasyon parametreleri ile ilgili çalışmalar bulunmakla beraber, HS 188 nitrasyonu üzerine yapılan araştırmalar sınırlıdır. Bu alandaki çalışmalar, yalnızca literatürdeki boşluğu doldurmakla kalmayıp aynı zamanda milli ve yerli uçak motoru geliştirme projelerine katkı sağlayacak referans bir araştırma oluşturmayı amaçlamaktadır. Nitrasyon sonucunda oksidasyon direncinin artırılması, bu alaşımın bir ölçüt olarak ele alınması ve aynı malzemenin sürünme davranışına ilişkin daha fazla araştırmaya ilham vermesi beklenmektedir.

Materyal ve Metot

Bu çalışmada, hurda malzemeden temin edilen 20 cm \times 20 cm \times 2 mm boyutlarındaki bir numune, 20 mm \times 20 mm \times 2 mm boyutlarında daha küçük parçalara kesilmiştir. Kontrol ve nitrasyon uygulanmış test numunesi, temel karakterizasyon çalışmaları için sıcak kalıplama yöntemiyle bakalit içerisine alınmıştır. Yüzey hazırlık işlemleri kapsamında, numuneler sırasıyla #600, #800, #1000 ve #1200 grit numaralı silisyum karbür zımparalarla zımparalanmış, ardından 3 µm ve 1 µm partikül boyutuna sahip elmas süspansiyonları ile parlatılmıştır. Parlatma işlemi sonrasında, numuneler etanol ve aseton kullanılarak temizlenmiş ve kurutulmuştur. Kimyasal bileşim analizi, Niton XL2 taşınabilir XRF cihazı ile gerçekleştirilmiş ve malzemenin HS 188 alaşımı olduğu doğrulanmıştır.

Ek numuneler, F24 boyutunda beyaz alümina partikülleri ile yüzey kumlama işlemine tabi tutulmuş, ardından etanol Şekil 1. HS 188 numunesine ait a) XRF analiz sonucu, ve b) pikleri.ile temizlenip aseton ile kurutularak kontaminasyondan arındırılmıştır. Gaz nitrasyon işlemi, Alpha Metalurji A.Ş. bünyesinde, %80 amonyak (NH₃) ve %20 azot (N₂) içeren kontrollü bir atmosferde, 500 °C sıcaklıkta ve 4 saat süreyle uygulanmıştır. Nitrasyon işlemi tamamlandıktan sonra, numuneler 1175 °C sıcaklıkta, ortam havasında, 24, 48, 60 ve 240 saat süreyle izotermal oksidasyona maruz bırakılmıştır.

İşlem süreci boyunca numunelerin ağırlık değişimleri, beş ondalık hassasiyetle ölçüm yapabilen Precisa marka analitik terazi kullanılarak izlenmiştir. Oksidasyon sonrasında yüzey bileşimi Thermo Scientific K-Alpha XPS sistemi ile analiz edilirken, kimyasal kompozisyondaki değişimler Niton XL2 taşınabilir XRF cihazı ile değerlendirilmiştir. Kesitlerin mikroyapısal incelemeleri, Carl Zeiss 300VP SEM ve JEOL JCM 6000 Plus SEM/EDS cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, mikrosertlik analizleri 200 gram yük altında çalışan Emcotest Durascan G50 mikrosertlik cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Bulgular ve İrdeleme

Numunelerin tedarik edildiği halindeki XRF analizleri Şekil 1'de verilmektedir.

Element	% Ağırlık	Sapma	
Fe	1,840	0,061	
Mn	0,828	0,070	
Cr	20,566	0,136	
Ni	23,583	0,172	
Mo	0,485	0,020	
Со	38,286	0,227	
Zr	0,013	0,005	
Nb	0,141	0,012	
W	14,096	0,153	
Re	0,161	0,076	
Diğer	0,001		



(a)

Şekil 1. HS 188 numunesine ait a) XRF analiz sonucu, ve b) pikleri.

İzotermal oksidasyon testi için 1, 2, 5. ve 10. günlerin sonunda numuneler fırından çıkarılıp ağırlıkları ölçülmüştür.

Oksidasyon işlemine bağlı olarak işlem sonrasında numunelerin ağırlık değişimleri Şekil 2 ve Tablo 1'de verilmiştir. Bu ağırlık artışı özellikle 5. Günden sonra oksidasyonun hızlandığını göstermektedir. Numuneler bir asıl ve iki şahit olarak çalışılmıştır, standart sapmalar çok düşük olduğundan sadece 10. Gündeki numunede belirgin halde görülmektedir.



Şekil 2. Farklı sürelerde oksidasyon işlemi sonrasında numunelerin ağırlık değişimi.

Tablo 1. Gaz nitrasyon uygulaması ve oksidasyon sonra	IS1
numunelerin ağırlık değişimi ve standart sapmaları	

8 8, 1			
Gün	Ağırlık	Standart Sapması	
	Değişimi (g)	(±)	
1	0,01223	0,00012	
2	0,01727	0,00102	
5	0,03323	0,00212	
10	0,30231	0,00758	

Ağırlık değişim sonuçları oksidasyon sonucu ağırlık değişiminin 5. günden sonra dramatik olarak arttığını ortaya koymuştur. Oksidasyon sonucu ağırlık artışının, koruyucu krom oksit tabakasının azalması ve nitrasyon sonrası yüzeydeki mikro çatlakların oluşumu, ayrıca oksidasyon neticesinde yüzeydeki elementler ile meydana gelen reaksiyon sonucunda oluşan oksitli bileşiklerle ile ilişkili olduğu görüşüne varılmıştır. Bu sonucu etkileyen sebepler XRF analizi ve yüzeyde yapılan XPS analizi sonuçları ile irdelenmektedir. Numunelerin 1. ve 10. günlerdeki Ni, Cr ve Co, elementlerini içeren XRF analiz sonuçları Tablo 2 ve 3'te verilmektedir. Bu elementler alaşımdaki temel elementler olduğu ve analizdeki değişimi sadeleştirmek bu şekilde temelde meydana gelen değişimi daha iyi göstermek üzere seçilmiştir. 10 günlük işlem süresinin ardından, toprak yöntemi (Soil mode) tercih edilmiştir çünkü bu yöntem, elementel değişimleri genellikle ppm seviyesinde gösterebilme avantajına sahiptir. Ancak XRF analizi sonuçlarına göre, yüzeyde oluşan kaplama tabakasındaki krom içeriğinde %90'dan fazla bir azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, özellikle kromun yüksek oksidasyon direncine katkı sağlayan temel elementlerden biri olması nedeniyle önemli kabul edilmektedir. Nitrasyon tabakasının yüksek sıcaklıklarda çatlamasının sebebinin krom fakirleşmesi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca numuneleri hassas bir şekilde keserken, hemen hemen tüm altlık metalinin (HS 188®) oksitlendiği ve kolayca kesildiği, tüm metalin korozyona uğradığı ortaya çıkmıştır. Bu da nitrasyon tabakasının daha yüksek sıcaklık ve sürelerde herhangi bir korumayı desteklemediğini göstermektedir. Nikel ve kobalt ise kroma kıyasla oksidasyona ve yüksek sıcaklık korozyonuna karşı daha fazla direnç göstermiştir. Bu durum Ellingham diyagramlarına ve elementlerin elektromotif kuvvet serilerine bakıldığı zaman da çıkarılacak bir sonuçtur [19,20].

Tablo 2. 24 sa oksidasyon sonrası XRF sonucu

Genel Metal Modu			Toprak Modu		
Element	%ağırlık	sapma	Element	ppm	sapma
Cr	43,73	0,20	Cr	798,8 K	4,0M
Ni	16,44	0,17	Ni	84,1 K	0,6K
Со	23,56	0,22	Со	182,6K	1,3 K

Tablo 3. 240 sa oksidasyon sonrası XRF sonucu

Genel Metal Modu			Toprak	Modu	
Element	%ağırlık	sapma	Element	ppm	sapma
Cr	1,25	0,03	Cr	1 M	0M
Ni	50,35	0,19	Ni	759,9 K	2,2 K
Co	46,94	0,18	Co	60,1K	1,4 K

Bu analizlere ilaveten numunelerin yüzeyinden yapılan XPS analizinin sonuçları Şekil 3-5 arasında verilmiştir. 10. gün sonunda, numunelerin yüzeyinde oksit fazlarının oluştuğu ve tepe noktalarının yoğunluklarının 1. gün verilerine göre arttığını göstermektedir. Benzer şekilde, nitrasyon sonrasında oksitlenmiş numunelerin 1. ve 10. gün SEM analiz sonuçlarına bakarak (Şekil 6-7) oksitlenme süresi arttıkça oksit tabakanın kalınlığının arttığını söylenebilir. 24 saatin sonunda kaplama kalınlığı 16,36 µm iken, 240 saatin 41,27 µm olmuştur. Yüzeyde fakirleşen krom tabakasının yerini nikel ve kobalt oksit tabakaları almıştır. Bu durum ayrıca yüzeyden altlık metale doğru oksijenin difüzyonunu ortaya koymaktadır. Bu oksidasyon tabakasının parabolik olarak difüzyon kontrollü olarak büyüdüğü kabul edilerek; $x^2 = k$. T formülünü kullanarak, x; oksidasyon tabakası kalınlığı (µm), k; parabolik hız sabiti $(\mu m^2/sa)$, t; sa. Bu formülden yola çıkılarak k₁=11,15 μ m²/sa ve 7.10 μ m²/sa ortalama olarak da 9.12 μ m²/sa olarak bulunmuştur, grafik Şekil 8'de verilmiştir. Şekil 5'te (a) Bağlanma enerjisi yaklaşık 402 eV civarında gözlemlenen geniş tepe, yüzeyde Metal-OxNy yapılarının varlığını göstermektedir. Bu yapı genellikle metal-nitrüroksit bileşiklerini işaret eder. (b) Yaklaşık 855-875 eV aralığında elde edilen spektrum, NiO ve nikkel elementel formu ile ilişkilendirilmiştir. Yüzeyde nikelin oksitlenmiş formda bulunduğunu göstermektedir. (c) O1s bölgesinde alınan spektrumda, 530-533 eV civarındaki tepe değerleri, hem metal oksitlerin hem de metal karbonat (Metal-CO₃) bileşiklerinin varlığını işaret etmektedir. (d) Co 2p bölgesine ait spektrumda, yaklaşık 780-800 eV aralığında üç ayrı oksit faz gözlemlenmiştir: Co₃O₄, Co₂O₃, ve CoO. Bu durum, kobaltın yüzeyde farklı oksidasyon basamaklarında bulunduğunu göstermektedir [21-27].



Şekil 3. Nitrasyon sonrası 24 sa oksidasyon sonrasında yüzeyinin XPS analiz neticesi.



Şekil 4. Nitrasyon sonrası 240 sa oksidasyon sonrasında yüzeyinin XPS ölçümü.















(d)

Şekil 5. Nitrasyon sonrası 240 sa oksidasyon sonrasında numunelerin yüzeyinde oluşan metal oksit fazları.



Şekil 6. Nitrasyon sonrası 24 sa oksidasyon sonrasında numunenin SEM mikro görüntüsü.



Şekil 7. Nitrasyon sonrası 240 sa oksidasyon sonrasında numunenin SEM mikro görüntüsü.



Şekil 8. Zamana göre oksidasyon tabakasının değişimi.

Şekil 9 ve 10'da yer alan SEM-EDS analizleri, nitrasyon

işleminden sonra sırasıyla 24 ve 240 saatlik oksidasyon süreleri sonunda gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, kaplama altındaki malzeme boyunca oksijenin zamanla ana metale nüfuz ettiğini ve nitrasyon tabakasının oksidatif ortamda koruyuculuğunu kaybettiğini ortaya koymaktadır. Analiz sonuçlarında 240 saatin sonunda oksijenin yapıya hemen hemen bütünüyle difüzyonu sonucunda oksit fazların belirgin olarak EDS analizinde saptandığı görülmektedir, yapı hemen hemen bütünüyle oksitlenmiştir. Bu süreçte EDS analizinden yola çıkarak yapılan analizde, NiO, Co₂O₃ yapı (CoO ve Co₃O₄ şeklinde bozunabilir) ve CrO ve Cr₂O₃ şeklinde ana metalde korozyon ürünleri oluştuğu, yüzeyde yapılan XPS analizi ile bu verilerin uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 9. Nitrasyon sonrası 24 sa oksidasyon sonrasında kesit alanında numunenin SEM mikro görüntüsü ve EDS analizi.



Şekil 10. Nitrasyon sonrası 240 sa oksidasyon sonrasında kesit alanında numunenin SEM mikro görüntüsü ve EDS analizi

Nitrasyon sonrasında 24 sa oksidasyon sonunda kaplamanın kesit alanı boyunca sertlik 308,4 \pm 7,13 HV(0,2) olarak bulunmuştur. Nitrasyon sonrasında 240 sa oksidasyon sonunda kaplamanın kesit alanı boyunca sertlik 51,8 \pm 2,17 HV_(0,2) olarak bulunmuştur. Bu durum malzemede oksidasyon ile beraber bozunan malzemenin ve kaplamanın fiziksel özelliklerindeki zayıflamayı da ortaya koymaktadır.

Yüksek sıcaklık oksidasyonu sonrasında malzemelerde meydana gelen krom oksit (Cr₂O₃), nikel oksit (NiO) ve kobalt oksit (Co₃O4) oluşumu, malzemenin sertliği ve mukavemeti üzerinde önemli etkiler yaratır. Bu etkiler, oksitlerin yapısı, mekanik davranışları ve oksidasyon sürecinde meydana gelen kimyasal değişikliklerle doğrudan ilişkilidir.

Krom oksit (Cr₂O₃), genellikle koruyucu bir tabaka oluşturarak yüzeyi oksidasyona karşı dayanıklı hale getirir. Bu tabaka sert ve kompakt bir yapıya sahiptir, bu nedenle malzeme yüzey sertliği belirgin bir şekilde artar. Ancak, uzun süreli oksidasyon koşulları altında kromun oksit fazına difüze olması, malzeme yüzeyinde krom fakirleşmesine yol açar. Krom eksikliği, yüzey altının mukavemetini ve tokluğunu azaltabilir. Literatürde, paslanmaz çeliklerde krom fakirleşmesiyle yüzey sertliğinin düştüğünü ve mekanik zayıflama görüldüğünü vurgulanmıştır [28].

Nikel oksit (NiO), yüzeydeki krom oksitin koruyucu olmadığı alanlarda oluşur. Seramik yapıda olmasına rağmen , çoğunlukla gözenekli ve kırılgan bir tabakaya sahiptir. Literatürde bu tabakanın yüzey sertliğini bir miktar artırabileceğini ancak yapısal gözeneklerinin mekanik dayanıklığı azalttığını belirtmiştir. Özellikle, bu tip oksitler, oksidasyon dayanımına katkı sağlamaktan ziyade yüzey çatlamalarına neden olmaktadır [29].

Kobalt oksit (Co₃O₄), kobalt bazlı süper alaşımlarda yüzeyde oluşur ve genellikle yüksek sıcaklıkta kırılgan ve gözenekli bir tabaka şeklindedir. Literatürde, kobalt oksidin malzeme yüzeyine zayıf yapıştığını ve bu durumun oksit soyulmasına, yüzey altı çatlaklarına ve genel mukavemet kaybına yol açtığını raporlamıştır [30].

Sonuç olarak, krom oksit fakirleşmesi, malzeme sertliğini ve mukavemetini olumsuz etkileyerek yüzey koruma kapasitesini azaltır. Aynı zamanda yukarıda belirtilen diğer oksitler gözenekli ve kırılgan yapıları nedeniyle yüzey özelliklerine olumsuz katkıda bulunur. Bu etkilerin uzun vadeli yüksek sıcaklık uygulamalarında kontrol edilmesi, malzemenin performansı için kritik önem taşımaktadır.

Sonuçlar

Bu çalışma, savunma, havacılık ve uzay sanayisinde kullanılan HS 188 süper alaşımının, 550 °C'de gerçekleştirilen nitrasyon işlemini takiben gösterdiği izotermal oksidasyon davranışını araştırmaktadır.

Numuneler, gaz nitrasyon işlemlerinden sonra laboratuvar ortamında 1175 °C sıcaklıktaki hava ortamında 10 güne kadar oksidasyona maruz bırakılmış, ardından 5 haneli hassas kuyumcu terazisinde ağırlık ölçümleri yapılmış, yüzey bileşimi, mikroyapı, sertlik incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Sonuçları aşağıda özetlenmektedir:

i. Ağırlık değişimi, esas olarak 1175°C'de koruyucu olması gereken altlık malzemesi HS 188'in oksidasyonu nedeniyle zaman geçtikçe önemli ölçüde artmıştır. Bununla birlikte, nitrasyon tabakasının, belirli bir noktaya kadar -1175°C'lik bir çalışma sıcaklığında yaklaşık 120 saat boyunca- koruyucu olduğu gözlenmiştir.

ii. Nitrasyon ve oksidasyon işlemleri öncesi ve sonrası yapılan yapısal analizler, oksidasyon sonrası nitrasyon tabakasında mikro çatlakların oluşabileceğini ve bu çatlaklar aracılığıyla oksijenin altlık malzemeye nüfuz ederek oksidasyonu başlattığını ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, düşük sıcaklıklarda oluşan nitrasyon tabakasının yüksek sıcaklıklı oksidasyon ortamlarında yeterli koruma sağlayamadığını açıkça göstermektedir.

iii. Soil modunda yapılan XRF ve XPS analizleri sonucunda, yüzeydeki kaplama tabakasındaki krom içeriğinin %90'dan fazla azaldığı belirlenmiştir. Krom, yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direncine büyük ölçüde katkı sağladığı için bu azalmanın, nitrasyon tabakasının yüksek sıcaklıklarda çatlaması sonucu oluşan krom fakirleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca numuneler hassas biçimde kesilirken, neredeyse tüm altlık metali (HS 188)'nin oksitlenmiş olduğu ve bu nedenle kolayca kesilebildiği gözlemlenmiştir. 240 saatlik oksidasyon süresinin sonunda ise, neredeyse tüm metalin korozyona uğradığı belirlenmiştir. Bu bulgular, nitrasyon tabakasının uzun süreli ve yüksek sıcaklıklı oksidatif ortamda etkin bir koruma sağlayamadığını açıkça ortaya koymaktadır. iv. XPS analizleri, 10. gün sonunda numune yüzeyinde çeşitli oksit fazlarının oluştuğunu ve bu fazlara ait tepe noktalarının yoğunluklarının 1. gün verilerine kıyasla arttığını göstermektedir. Benzer sekilde, nitrasyon sonrasında oksitlenmiş numunelere ait 1. ve 10. gün SEM görüntüleri incelendiğinde, oksidasyon süresi arttıkça yüzeydeki oksit tabakasının kalınlaştığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, 24 ve 240 saatlik oksidasyon süreleri sonunda yapılan SEM-EDS analizleri, oksijenin kaplama altındaki malzeme yapısına nüfuz ettiğini ve nitrasyon tabakasının koruyucu etkisinin zamanla azaldığını ortaya koymaktadır. Nitrasyon sonrasında 24 sa oksidasyon sonunda kaplamanın kesit alanı boyunca sertlik 308,4 ± 7,13 HV(0,2) olarak bulunmuştur, Nitrasyon sonrasında 240 sa oksidasyon sonunda kaplamanın kesit alanı boyunca sertlik 51,8 ± 2,17 HV(0,2) olarak bulunmuştur. Bu durum malzemede oksidasyon ile beraber bozunan malzemenin ve kaplamanın fiziksel özelliklerindeki zayıflamayı da ortaya koymaktadır.

v. Bu şartlar altında 550 °C'de gerçekleştirilen nitrasyon işleminin, HS 188 alaşımının yüksek sıcaklık dayanımına katkısının sınırlı kaldığı çıkarımı yapılmıştır.

vi. Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular, 550 °C'de gerçekleştirilen nitrasyon işleminin HS 188 süper alaşımı üzerinde başlangıçta belirli bir oksidasyon direnci sağladığını, ancak uzun süreli ve yüksek sıcaklıklı (1175 °C) oksidatif ortam koşullarında bu koruyuculuğun büyük ölçüde azaldığını göstermiştir. Nitrasyon tabakasında zamanla meydana gelen mikro çatlaklar ve krom fakirleşmesi, koruyucu bariyerin zayıflamasına neden olmuş ve altlık malzemenin ilerleyen süreçte tamamen oksitlenmesiyle sonuçlanmıştır. Bu durum göz önünde bulundurularak, nitrasyon sonrası yüzeye aluminizasyon, silikon difüzyonu veya başka bir oksidasyona dayanıklı kaplama uygulanması, tabakanın yüksek sıcaklık dayanımını artırmak için potansiyel bir çözüm olarak önerilmektedir. Böyle birçok aşamalı yüzey modifikasyonu, özellikle havacılık ve uzay uygulamaları gibi aşırı sıcaklık ortamlarında daha uzun ömürlü yüzey stabilitesi sağlayabilir [31-36].

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK BİDEB 2209 A - Üniversite Öğrencileri Arastırma Projeleri Destekleme Programı tarafından desteklenmiştir." Prof. Dr. Serdar Aktaş projenin TÜBİTAK projesi danışmanlığını yapmıştır, verdiği destek için kendisine derin sevgi ve hürmetlerimizi sunmaktayız. Isıl işlem ve yüzey işlemleri konusunda danışmanlık aldığımız ve nitrasyon işlemini gerçekleştirdiğimiz sektörün önde gelen kuruluşu Alfa Metalurji'ye, SEM-EDS ve mikrosertlik analizlerimizde desteklerini esirgemeyen Tri Mühendislik A.Ş ve AR-GE Müh. Hilal Çolak'a, analizlerin bir çoğunun yapıldığı Katip Çelebi Üniversitesi Merkez Laboratuvarı çalışanlarına, Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Cevat Sarıoğlu'na oksidasyon çalışmaları için destekleri için, aynı bölümden Metalografi Laboratuvarı'nda Tekniker Semih Güven'e yardımları ve destekleri için şükranlarımızı sunarız.

Etik Standartlar Beyanı

"Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir."

Çıkar Çatışması

"Yazarlar, bu makalede bildirilen çalışmayı etkilemiş gibi görünebilecek, bilinen rakip mali çıkarları veya kişisel ilişkileri olmadığını beyan ederler."

Yazar Katkı Beyanı

Merve Kevkir: Metodoloji (Fikrin oluşması), tasarımın yapılması, makalenin kontrol edilmesi sorumludur. Nesrin Kelebek: Veri düzenlemesi, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi, makalenin kontrol edilmesi sorumludur. Özge Saltan: Gerekli literatür taraması ve sonuçların değerlendirilmesi sorumludur. Burcu Nilgün Çetiner: Proje fikrinin geliştirilmesi, bilimsel sonuçların değerlendirilmesi ve çalışmaların yazım ve yayınlanma aşamasındaki prosedürlerden sorumludur.

Kaynakça

[1] S. Biswas, S. Ramachandra, P. Hans, and S. P. Suresh Kumar, "Materials for gas turbine engines: Present status, future trends and indigenous efforts," J. Indian Inst. Sci., vol. 102, no. 1, pp. 297-309, 2022.

[2] E. Stefan, B. Talic, Y. Larring, A. Gruber, and T. A. Peters, "Materials challenges in hydrogen-fuelled gas turbines," Int. Mater. Rev., vol. 67, no. 5, pp. 461-486, 2022, doi: 10.1080/09506608.2021.1981706.

[3] B. Hicks, "High-temperature sheet materials for gas turbine applications," Mater. Sci. Technol., vol. 3, pp. 772-781, 1987.

[4] Committee on Air Force and Department of Defense Aerospace Propulsion Needs Air Force Studies Board, Aerospace Propulsion Needs. Washington, DC, USA: National Academies Press, 2006.

[5] G. Solomon and Y. AlemayehuAdde (Kibret), "Design and analysis of rocket nozzle," IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN), vol. 10, no. 5, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.370.

[6] A. Q. Talal and K. F. Rahman, "Design and analysis of a gas turbine blade," Int. Res. J. Eng. Technol., pp. 479-486, 2020.

[7] Y. Lu, "High-temperature low-cycle-fatigue and crack-growth behaviors of superalloy," Ph.D. dissertation, Univ. of Tennessee, Knoxville, TN, USA, 2005.

[8] G. Y. Lai, "High-temperature corrosion: Issues in alloy selection," JOM, vol. 43, pp. 54-60, 1991, doi: 10.1007/BF03222722.

[9] O. Palma Calabokis, Y. E. Nuñez de la Rosa, V. Ballesteros-Ballesteros, and E. A. Gil González, "Nitriding treatments in nickel-chromium-based superalloy INCONEL 718: A review," Coatings, vol. 14, p. 993, 2024, doi:10.3390/coatings14080993.

[10] E. Almeida, C. Costa, and J. Milan, "Study of the nitrided layer obtained by different nitriding methods," Matéria, vol. 20, pp. 460-465, 2015, doi: 10.1590/S1517-707620150002.0046.

[11] P. Ren, S. Zhu, and F. Wang, "Isothermal oxidation behavior and microstructure change of a gradient low-expansion coating for superalloys," Corrosion Science, vol. 144, pp. 275-285, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.11.004.

[12] X. Duan, H. Xu, E. Wang, C. Guo, Z. Fang, T. Yang, Y. Zhao, and X. Hou, "Design of novel Ni-based superalloys with better oxidation resistance with the aid of machine learning," J. Mater. Sci., vol. 58, pp. 1-15, 2023, doi: 10.1007/s10853-023-08712-z.

[13] A. S. Biró, "Trends of nitriding processes," Prod. Process. Syst., vol. 6, no. 1, pp. 57-66, 2013.

[14] L. M. Pike and S. K. Srivastava, "Oxidation behavior of wrought gamma-prime strengthened alloys," Mater. Sci. Forum, vol. 595-598, pp. 661-671, 2008.

[15] S. V. Ovsepyan et al., "Growth kinetics of nitrides in Ni-Co-Cr-W-Ti alloys," Inorg. Mater. Appl. Res., vol. 6, no. 1, pp. 11-15, 2015.

[16] F. A. Pérez-González et al., "High temperature oxidation of Haynes 282," Oxid. Met., vol. 82, pp. 145-161, 2014.

[17] K. Yıldız, "High-temperature Cu-Al-Fe-Co alloy oxidation studies," Sci. Eng. J. Fırat Univ., vol. 28, no. 2, pp. 201-206, 2016.

[18] L. C. Casteletti et al., "Effect of plasma nitriding on wear and corrosion properties of hastelloy CW2M super-alloy" 65th ABM International Congress, 18th IFHTSE Congress and 1st

TMS/ABM International Materials Congress 2010, v. 5, p. 4391-4398.

[19] L. Veleva, "Soils and corrosion," in Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, 2nd ed., R. Baboian, Ed. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2005, ch. 32, pp. 387-404.

[20] D. R. Gaskell and D. E. Laughlin, Introduction to the Thermodynamics of Materials, 6th ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2018, p. 436.

[21] B. D. Ratner and D. G. Castner, "Surface modification of materials," in Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, 2nd ed., B. D. Ratner et al., Eds. San Diego, CA, USA: Elsevier, 2004, ch. 13, pp. 405–416.

[22] D. Briggs and J. T. Grant, Surface Analysis by Auger and Xray Photoelectron Spectroscopy, IM Publications, 2003.

[23] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Eden Prairie, MN, USA: Physical Electronics, 1995.

[24] A. Grosvenor, B. Kobe, M. Biesinger, and N. McIntyre, "Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds," Surf. Interface Anal., vol. 36, no. 12, pp. 1564–1574, 2004, doi: 10.1002/sia.1984.

[25] M. Biesinger, L. Lau, A. Gerson, and R. St. C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn," Appl. Surf. Sci., vol. 257, no. 3, pp. 887–898, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.

[26] M. Biesinger, "Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra," Surf. Interface Anal., vol. 49, no. 13, pp. 1325–1334, 2017, doi: 10.1002/sia.6239.

[27] K. Yamaguchi et al., "XPS study of Co-based oxides prepared by electrodeposition," J. Electrochem. Soc., vol. 144, no. 1, pp. 243–250, 1997.

[28] H. E. Evans, "Oxidation of metals and alloys," Annu. Rev. Mater. Sci., vol. 23, no. 1, pp. 1-17, 1993.

[29] I. G. Wright, "Effects of high-temperature oxidation on material performance," Surf. Coat. Technol., vol. 201, no. 6, pp. 2104-2110, 2006.

[30] B. A. Pint, P. F. Tortorelli, and I. G. Wright, "The effect of oxidation on mechanical properties of structural alloys," Metall. Mater. Trans. A, vol. 32, no. 8, pp. 1883-1891, 2001.

[31] T. S. Sudarshan and V. S. Vasantha, Surface engineering for corrosion and wear resistance, ASM International, 2011.

[32] L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, 2nd ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2008.

[33] H. Dong, Surface engineering of light alloys: Aluminium, magnesium and titanium alloys, Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2010.

[34] J. W. Lee, J. H. Lee, and S. H. Hong, "Improvement of oxidation resistance of austenitic stainless steels by aluminide coating," Surf. Coat. Technol., vol. 146–147, pp. 318–323, 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01350-3.

[35] Y. Wang, Z. Zeng, and L. Zhao, "Oxidation behavior of nitrided layers formed on Co-based superalloy," J. Alloys Compd., vol. 643, pp. 70–76, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.029.

[36] S. S. Chatha, T. S. Sidhu, and B. S. Sidhu, "Performance of aluminized and chromized coatings on Ni- and Fe-based alloys at high temperatures: A review," J. Mater. Eng. Perform., vol. 19, no. 5, pp. 713–721, 2010, doi: 10.1007/s11665-009-9520-x.