

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE
SÜPERALAŞIM ALTLIK YÜZEYLERİNDE Al-Si
ESASLI KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

Serhan KÖKTAŞ

Ağustos, 2022
İZMİR

**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE
SÜPERALAŞIM ALTLIK YÜZEYLERİNDE Al-Si
ESASLI KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Serhan KÖKTAŞ

Ağustos, 2022

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SERHAN KÖKTAŞ, tarafından Prof. Dr. ALİ BÜLENT ÖNAY yönetiminde hazırlanan “MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE SÜPERALAŞIM ALTLIK YÜZEYLERİNDE Al-Si ESASLI KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali Bülent ÖNAY

Yönetici

Prof. Dr. Meltem Evren TOYGAR

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Doç. Dr. Esra DOKUMACI ALKAN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Osman ÇULHA

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Kutlay SEVER

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Okan FISTIKOĞLU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana yol gösteren değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. A. Bülent ÖNAY'a, jüri üyelerim Sayın Prof. Dr. Evren Meltem TOYGAR ve Sayın Doç. Dr. Esra DOKUMACI ALKAN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, yayın sürecinde desteklerini esirgemeyen Ahmet Çağrı KILINÇ, Dr. Ramazan DALMIŞ, Dr. Kadir Cihan TEKİN, Özgür Yasin KESKİN, Dr. Orkut SANCAKOĞLU, Doç. Dr. Tuncay DİKİCİ, Dalyan ÖZKAN ve diğer bütün çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmanın finansmanı 2019.KB.FEN.045 numaralı proje ile DEÜ Bilimsel araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından sağlanmıştır. Bu sebeple DEU BAP Koordinasyon Birimine de ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatımın her aşamasında ve tez çalışmalarımda bana karşı her zaman sevgi ve sabır ile sonsuz destek olan Hicran GÜDÜCÜ'ye, aileme ve yakın arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Serhan KÖKTAŞ

MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE SÜPERALAŞIM ALTLIK YÜZEYLERİNDE Al-Si ESASLI KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Süperalaşımlar, yüksek sıcaklıklarda sahip oldukları üstün mekanik özellikleri sayesinde öncelikli olarak enerji ve havacılık alanlarında kullanılan ve sistemlerin en kritik bölgelerinde tercih edilen alaşımlardır. Kullanılan bu özel alaşımların performanslarını iyileştirmek amacı ile yüksek sıcaklıklarda gösterdikleri korozyon özelliklerinin de geliştirilmesi yüksek önem taşımaktadır. Bu amaç ile gerçekleştirilen tez çalışmasında, nikel esaslı süperalaşım altlık yüzeyinde, mekanik alaşımlama yöntemi uygulanarak, Al-Si alaşım ve Al-Si alaşım matrisli kompozit kaplamaların yapılması amaçlanmıştır.

Öncelikle, mekanik alaşımlama sürecinin kaplama üretim koşullarının optimize edilmesi amacı ile farklı bilye boyutu, alaşımlama süresi ve proses kontrol ajanı (PCA) ilavesi kontrol edilerek uygun kaplama parametreleri belirlenmiştir. Uygulanan kaplamaların ara yüzey ile ilişkilerini belirlemek için kesit incelemeleri, kaplama yüzey özelliklerini belirlemek içinse yüzey incelemeleri gerçekleştirilmiş, faz yapılarının belirlenmesi için XRD yöntemi uygulanmış, yüzey pürüzlülüğü parametrelerinin ve ara yüzey uyumunun geliştirilmesi amacı ile kaplama sonrası kontrollü atmosferde kısa süreli ısıt işlemler uygulanmıştır. Son olarak 200 saatlik oksitleme çalışmaları ile ağırlık kazanımı, yüksek sıcaklık oksidasyon direnci ve aşınma özellikleri incelenmiştir. Yapılan kaplama çalışmalarının hem aşınma hem de yüksek sıcaklık oksidasyon dirençlerini geliştirmeye yönelik Al-Si alaşım matrisli metal-oksit kompozit kaplama çalışmaları yapılmış ve standart Al-Si alaşım kaplamalar ile karşılaştırmaları yapılarak yüksek sıcaklık ortamında çalışmaya uygun kaplama karışımları belirlenmiştir.

Sonuç olarak, mekanik alaşımlama yöntemi uygulanarak süperalaşım altlıklar üzerinde Al-Si esaslı alaşım ve kompozit kaplamalar başarıyla üretilmiş, kaplamaların

yüzey özellikleri, yüksek sıcaklık korozyonu, aşınma ve sertlik açısından değerlendirilerek karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Mekanik alaşımlama, süperalaşımlar, yüzey kaplamaları, karakterizasyon, Al-Si alaşımı



PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF AL-SI BASED COATINGS ON SUPERALLOY SUBSTRATES VIA MECHANICAL ALLOYING METHOD

ABSTRACT

Superalloys are alloys primarily used in energy and aerospace fields and preferred in the most critical parts of systems, thanks to their superior mechanical properties at high temperatures. In order to improve the performance of these special alloys used, it is of great importance to improve the corrosion properties of these special alloys at high temperatures. For this reason, in this present thesis, it was aimed to make Al-Si alloy and Al-Si alloy matrix composite coatings on the nickel-based superalloy substrate by applying the mechanical alloying method.

Primarily, suitable coating parameters were determined by controlling the different ball sizes, alloying time, and process control agent (PCA) addition in order to optimize the coating production conditions of the mechanical alloying process. Cross-section studies were carried out to determine the relationship of the applied coatings with the interface, and surface examinations were carried out to determine the coating surface properties, XRD method was applied to determine the phase structures, and short-term heat treatments were applied in a controlled atmosphere after the coating in order to improve the surface roughness parameters and interface compatibility. Finally, weight gain, high-temperature oxidation resistance, and wear properties were investigated with 200-hour oxidation studies. Al-Si alloy matrix metal-oxide composite coating studies have been carried out to improve both wear and high-temperature oxidation resistance of the coating studies, and coating mixtures suitable for working in high-temperature environments have been determined by making comparisons with standard Al-Si alloy coatings.

As a result, Al-Si based alloy and composite coatings were successfully produced on superalloy substrates by applying the mechanical alloying method, and the surface

properties of the coatings were evaluated in terms of high-temperature corrosion, wear, and hardness.

Keywords: Mechanical alloying, superalloys, surface coatings, characterization, Al-Si alloy



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
TABLolar LİSTESİ	xv
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
BÖLÜM İKİ – TEORİK ALTYAPI	5
2.1 Süperalaşımlar.....	5
2.1.1 Süperalaşımların Fiziksel Metalurjisi.....	5
2.1.2 Süperalaşımlarda Kullanılan Alaşım Elementleri ve Mikroyapıya Etkileri	6
2.1.3 Süperalaşımların Sınıflandırılması	7
2.1.3.1 Demir Esaslı Süperalaşımlar	8
2.1.3.2 Kobalt Esaslı Süperalaşımlar	8
2.1.3.3 Nikel Esaslı Süperalaşımlar	9
2.2 Yüksek Sıcaklık Korozyonu.....	10
2.2.1 Oksitlenme Kinetiği.....	15
2.2.1.1 Lineer Oksidasyon Kinetiği.....	15
2.2.1.2 Parabolik Oksidasyon Kinetiği	16
2.2.1.3 Logaritmik Oksidasyon Kinetiği.....	17
2.2.2 Difüzyon	17

2.3 Yüksek Sıcaklık Kaplamaları.....	19
2.3.1 Kaplamanın Bileşenleri ve Kaplama Özelliklerine Etkileri.....	20
2.3.2 Kaplama Çeşitleri	21
2.3.2.1 Difüzyon Kaplamaları	22
2.3.2.2 Bindirme Kaplamaları	23
2.3.2.3 Termal Bariyer Kaplamaları	26
2.4 Mekanik Alaşımlama	27
2.4.1 Mekanik Alaşımlama Mekanizması	28
2.4.1.1 Sünek-Sünek Bileşenli Sistemler	30
2.4.1.2 Sünek-Kırılgan Bileşenli Sistemler	31
2.4.1.3 Kırılgan-Kırılgan Bileşenli Sistemler.....	32
2.4.2 Mekanik Alaşımlama Sürecini Etkileyen Faktörler	33
2.5 Mekanik Alaşımlama Yöntemi Kullanarak Kaplama.....	36
BÖLÜM ÜÇ – DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	42
3.1 Giriş.....	42
3.2 Malzemeler	42
3.3 Numune Hazırlama ve Kaplamaların Üretimi	42
3.4 Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Deneyleri	47
3.5 Karakterizasyon.....	48
3.5.1 Optik İncelemeler	48
3.5.2 X-Işınları Kırınımı (XRD) analizleri.....	49
3.5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri	51
3.5.4 Yüzey Profilometresi Çalışmaları	51
3.5.5 Sertlik ve Elastik Modülü Ölçümleri.....	53

3.5.6 Aşınma Deneyleri.....	53
BÖLÜM DÖRT – DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	56
4.1 Alaşım Kaplamaların Optimizasyonu	56
4.1.1 Parçacıkların Makro Yapıları.....	56
4.1.2 Parçacıkların Mikroyapı ve Sertlikleri.....	58
4.1.3 Kaplamaların Makro İncelemeleri.....	62
4.1.4 Alaşım Kaplamaların Karakterizasyonu	63
4.1.4.1 X-ışınları kırınımı ile alaşım kaplamaların incelenmesi	63
4.1.4.2 Alaşım Kaplamaların Kesit İncelemeleri	65
4.2 Tavlama İşleminin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi	70
4.3 Alaşım Kaplamaların Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu	72
4.4 Kompozit Kaplamalar	77
4.4.1 Kompozit kaplamaların Üretimi.....	77
4.4.2 Kompozit Kaplamaların Kesit Mikroyapıları	78
4.4.3 Kompozit Kaplamaların Mekanik Özellikleri.....	80
4.5 Kompozit Kaplamaların Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu	82
4.5.1 Oksitlenmiş Kompozit Kaplamaların Faz Yapıları	84
4.5.2 Oksitlenmiş Kompozit Kaplamaların Kesit İncelemeleri	85
4.5.3 Oksitlenmiş Kompozit Kaplamaların Mekanik Özellikleri	87
BÖLÜM BEŞ – SONUÇLAR	90
KAYNAKÇA	94

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Gama üssü (γ_1) fazının YMK düzenindeki kristal yapısının çizgisel gösterimi. ● = komşu küp ile paylaşılan nikel atomları (6 adet), ○ = her köşedeki diğer küpler ile paylaşılan alüminyum ya da titanyum atomları (kesikli çizgi ve daireler gizli çizgi ve daireleri göstermektedir.)	6
Şekil 2.2 γ ve γ' fazlarını içeren Nikel esaslı süperalaşım tek kristaline ait (a) yapının düzenli olduğunu gösterne taramalı elektron mikroskobu geri saçılmış elektron görüntüsü (BSE) ve (b) γ' çökeltilerine ait üç boyutlu yapısının görüntüsü.....	10
Şekil 2.3 Oksit tabakasının oluşum modeli. a – Oksijenin metal yüzeyine tutunması; b – çekirdeğin oluşumu; c – çekirdeğin yanal büyümesi; d – oksit tabakasının büyümesi.	11
Şekil 2.4 Metal oksitler için basitleştirilmiş oksidasyon modeli.....	12
Şekil 2.5 Oksitlerin oluşumunu incelemek için oluşturulmuş sıcaklığa bağlı Gibbs serbest enerji değişimini gösteren Ellingham diyagramı	13
Şekil 2.6 Lineer, parabolik ve logaritmik oksidasyona bağlı ağırlık değişimlerinin zamana bağlı gösterimi.	15
Şekil 2.7 (a) kararlı ve (b) kararsız koşullardaki difüzyon akısı – penetrasyon ilişkisinin şematik gösterimi.	18
Şekil 2.8 Yüksek sıcaklık korozyonuna karşı kullanılan kaplama yöntemleri.....	21
Şekil 2.9 (A) Düşük aktiviteli ve (B) yüksek aktiviteli alüminit kaplama yöntemlerinin farklı NiAl kompozisyonlarındaki difüzyon katsayılarına bağlı olarak gösterimi.....	23
Şekil 2.10 Alev püskürtme sisteminin kesit görüntüsü.....	25
Şekil 2.11 Termal bariyer kaplamaların altlık metal sıcaklığına etkisi	27
Şekil 2.12 Mekanik alaşımlama yoluyla tozların bilye-toz-bilye etkileşimi (a) ile soğuk kaynak oluşturması ve parçalanması (b).	28
Şekil 2.13 Planeter bilyeli değirmende hareket, (a) üstten (b) kesitten görünüm.	29
Şekil 2.14 Sünnek-sünnek bileşen sisteminde alaşım oluşumu. Soğuk kaynak oluşumu (a) ve parçacıkların dönüşümlü bir şekilde kırılıp birleşmesi ile meydana gelen kararlı hal oluşumu (b)	31

Şekil 2.15 Sünek-Kırılgan sistemlerde alaşım oluşum aşamalarının mikroyapısal gösterimi.....	32
Şekil 2.16 (a) Ge-Si partiküllerine ait başlangıç, (b) 2 saatlik MA işlemi ve (c) 8 saatlik MA işlemi sonrası taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri.....	33
Şekil 2.17 Isıtmalı kaplama sisteminin şematik gösterimi.....	37
Şekil 2.18 Mekanik alaşımlama yöntemi uygulanarak üretilmiş bir kaplamaya ait kesit sertlik profili (a) ve SEM görüntüsü (b)	38
Şekil 2.19 Bakır altlık üzerine üretilen çift tabakalı kaplamanın SEM görüntüsü	39
Şekil 2.20 SiC/Al kompozit kaplama işlemi üzerine yapılan tavlamanın 850 °C'deki oksidasyon kinetiği (a) ve kesit sertlik profili (b) üzerindeki etkisi	40
Şekil 3.1 Disk kesme (a), zımparalama ve parlatma (b) cihazları.....	43
Şekil 3.2 Mekanik alaşımlama sisteminin bileşenleri (a) ve sürecin şematik gösterimi (b).....	45
Şekil 3.3 Tavlama işlemleri için kullanılan tüp fırın (a) ve yüksek sıcaklık oksidasyonu deneyleri için kullanılan kutu fırın (b)	47
Şekil 3.4 Yüksek sıcaklık oksidasyon sürecine ait sıcaklık/zaman eğrisinin temsili gösterimi.....	48
Şekil 3.5 Stereo mikroskop, ZEISS SteREO Discovery (a) ve optik metal mikroskobu, Nikon Eclipse ME 600 (b)	49
Şekil 3.6 X-ışınları difraktometresi, Rigaku Ultima 3, D/Max-2200/PC	50
Şekil 3.7 SEM, EDS ve altın-paladyum kaplama sistemi; JEOL JSM-6060.....	51
Şekil 3.8 Yüksek çözünürlüklü yüzey profilometresi sistemi, Ambios Technology - XP-2	52
Şekil 3.9 Mikrosertlik	53
Şekil 3.11 Tribometre cihazının şematik gösterimi	54
Şekil 4.1 Optimizasyon çalışmalarında üretilen alaşım kaplamalar ve alaşım parçacıkları.....	56
Şekil 4.2 Mekanik alaşımlama sürecinde elde edilen parçacıklara ait 50 (solda) ve 500 (sağda) büyütmelerdeki optik mikroskop görüntüleri	59
Şekil 4.3 Mekanik alaşımlama sürecinde elde edilen farklı yapılar (500x) ve Vickers sertlik değerleri.....	61
Şekil 4.4 Alaşım kaplamalara ait stereo mikroskop görüntüleri; 16x (a) ve 50x (b) ..	62

Şekil 4.5 Toz karışımı ve kaplamalara ait x-ışınları kırınımı desenleri ve Al(111) düzleminin ayrıntılı görünümü (sağ üst).....	63
Şekil 4.6 Alaşım kaplama kesitinden alınan SEM görüntüsü ve işaretli alanlara ait EDS analiz sonuçları.....	65
Şekil 4.7 Alaşım kaplamalarından 5-025-12 kodlu örneğe uygulanan EDS haritalama görüntüleri.....	66
Şekil 4.8 Alaşım kaplamalara ait 30x büyütmedeki (a) ve 150x büyütmedeki kesit (b) SEM görüntüleri	67
Şekil 4.9 Alaşım kaplamalara ait 1500x büyütmedeki arayüzey SEM görüntüleri....	69
Şekil 4.10 Alaşım kaplamalara ait kesitten alınan mikrosertlik profilleri	70
Şekil 4.11 Tavlama işlemi sonrası kaplamaların makro görüntüleri	70
Şekil 4.12 Tavllanmış kaplamaların kesitlerine ait optik mikroskop görüntüleri	71
Şekil 4.13 Oksidasyon deneyleri esnasında alaşım kaplamalara ait ağırlık değişimi eğrileri.....	72
Şekil 4.14 200 saat 950 °C’de oksitlenmiş alaşım kaplamaların XRD desenleri ve oluşan fazlar	73
Şekil 4.15 200 saatlik oksidasyon işlemi sonucunda 10-0-6 numunesinde meydana gelen yapıya ait kesit BEC görüntüsü (üst) ve EDS haritalama analizi (alt)	75
Şekil 4.16 200 saatlik oksidasyon işlemi sonucunda 5-0-6 numunesinde meydana gelen yapıya ait kesit BEC görüntüsü (üst) ve EDS haritalama analizi (alt)	76
Şekil 4.17 200 saatlik oksidasyon işlemi sonucunda 5-100-18 numunesinde meydana gelen yapıya ait kesit BEC görüntüsü (üst) ve EDS haritalama analizi (alt)	77
Şekil 4.18 (a) %20 Ni, (b) %35 Cr, (c) %5 Al ₂ O ₃ , (d) SiO ₂ , (e) SiC, (f) Cr ₂ O ₃ ve (g) ZrO ₂ ilaveli toz toz karışımından üretilen alaşım ve kompozit kaplamaların düşük (solda) ve yüksek (sağda) büyütmelerdeki metalografik görüntüleri	78
Şekil 4.19 Kompozit kaplamalara ait kesitten alınan mikro-sertlik profilleri (üst) ve yüzeyden alınan makro-sertlik değerleri (alt)	81

Şekil 4.20 Yüksek sıcaklık oksidasyonu sonucunda kompozit kaplamalarda meydana gelen ağırlık değişimi eğrileri (a), düşük oksitlenme hızına sahip kaplamaların ayrıntılı ağırlık değişimi eğrileri (b)	83
Şekil 4.21 950 °C’de 200 saat oksitlenmiş kompozit kaplamaların yüzeylerine ait XRD desenleri ve faz analizleri.....	85
Şekil 4.22 Nikel (a), krom (b), Al ₂ O ₃ (c), SiO ₂ (d), SiC (e), Cr ₂ O ₃ (f) ve ZrO ₂ (g) katkıli oksitlenmiş kompozit kaplamalara ait kesit SEM görüntüleri	86
Şekil 4.23 Üretilen kompozit kaplamaların WC bilye karşısındaki aşınma hızları....	88
Şekil 4.24 200 saat 950 °C’de oksitlenmiş Inconel 625 (a,b), alaşım kaplama (5-0-6, c ve d) ve Al ₂ O ₃ katkıli kompozit kaplamaya (e,f) ait aşınma izleri.....	89



TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Alaşım elementlerinin mikroyapıya etkisi.....	7
Tablo 2.2 Metalik kaplamalarda kullanılan temel elemental bileşenler ve fonksiyonları.....	21
Tablo 3.1 Inconel 625 alaşımına ait itibari kompozisyon değerleri	42
Tablo 3.2 En uygun kaplama parametrelerinin belirlenmesi amacıyla üretilen numuneler (üst) ve numune kısaltmalarının gösterimi (alt).....	44
Tablo 3.3 Kompozit çalışmalarında üretilen numuneler ve üretim parametreleri.....	46
Tablo 4.1 Üretim parametrelerine bağlı oluşan parçacıkların boyutları ve kaplamaların ortalama kalınlıkları.....	57
Tablo 4.2 Kaplamaların Al(111) düzlemine ait x-ışınları kırınımı bilgileri	64
Tablo 4.3 Alaşım kaplamalara ait kalınlık, pürüzlülük ve sertlik bilgileri	68
Tablo 4.4 Tavlama sonrası kaplamaların kalınlık ve pürüzlülük değerleri.....	71

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Medeniyetin varlığından beri, enerji kullanımı ve üretimi yaşamın temel unsurlarını oluşturmuş, enerjiyi kullanabilmemize bağlı olarak gelişmiştir. Enerji verimliliği ise hem kaynakların sürdürülebilirliği, hem de daha yüksek güç ihtiyacı sebebiyle günümüzde çok kritik bir yer teşkil edip yeni ihtiyaçlar doğurmaya başlamıştır. Artan nüfus ve gelişen teknoloji sonucunda ortaya çıkan enerji ihtiyacının ciddi seviyede arttığı görülmüştür (Dudley B, 2021). Su altı uygulamaları, havacılık ve uzay teknolojisi ve enerji üretimindeki gereksinimler sonucunda yüksek sıcaklıklarda uzun süreler çalışabilecek, dayanıklı malzemelere ihtiyaç duyulmaya başlanmıştır. Termodinamik olarak yapılan hesaplamalarda, bu malzemelerin yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesi, açığa çıkacak enerji miktarını artırmasının yanında enerji verimliliğini de arttıracakları belirlenmiştir (Guo, 2010). Alaşım geliştirme çalışmalarının sonucunda, yüksek sıcaklıklarda üstün performans sergileyebilecek malzeme üretim çabaları olumlu sonuç bulmuş ve süperalaşım üretilmiş ve nikel, kobalt ve demir esaslı olmak üzere üç ana alaşım sınıfında yüzlerce alaşım geliştirilmiştir (Smith vd., 2016).

Geliştirilen alaşımların temel olarak yüksek sıcaklıklarda üstün mekanik özellikler sergilemelerinin yanında uzun ömürlü olmaları da bu alaşımların kullanımını teşvik etmiştir. Metalik malzemelerin geneline bakıldığında, çalışma sıcaklıkları sürünme problemlerinden etkilenmektedir. Bu malzemeler yaklaşık olarak ergime sıcaklıklarının 0,3-0,4 katına kadar çalışabilirken (Mouritz, 2012), özellikle nikel esaslı süperalaşımların sürünme özellikleri incelendiğinde, ergime sıcaklıklarının 0,9 katına kadar ($0,9 T_m$) yüksek sıcaklıklarda çalışabildikleri gözlenmiştir (Tin ve Pollock, 2010). Ancak bu alaşımların ömürlerinin ortam koşullarına karşı da dayanıklı olması amacıyla farklı yüzey işlemlerinin uygulanması gerektiği görülmüştür. Özellikle korozyon ve aşınma dayanımlarını geliştirme amacıyla bu alaşımlara arayüz uyumu yüksek kaplama çalışmalarının yapılması uygun bulunmuştur. Yüksek sıcaklık korozyonuna dirençli kaplama çalışmaları incelendiğinde temel olarak üç farklı yöntem uygulandığı görülmüştür, termal bariyer kaplamaları, difüzyon kaplamaları ve bindirme kaplamaları (Galetz, 2015). Bu yöntemler sayesinde, ana malzeme (altlık) ile

korozif ortam arasında koruyucu, seramik esaslı (genellikle oksit ya da koruyucu diğer seramik malzemeler) bir katman oluşturularak ana malzemenin korozyondan etkilenmesi engellenmektedir. Bu katman korozyon sebebiyle bozunmaya uğrasa da kaplama işlemi tekrarlanarak yüzey koruması tekrar sağlanabilmektedir.

Nikel esaslı süperalaşımların yüksek sıcaklık korozyonuna karşı yapılan kaplama çalışmalarında, gerek arayüzey uyumu, gerekse korozyon direnci gibi özellikler incelendiğinde en çok tercih edilen kaplama malzemelerinden birinin alüminitler olduğu görülmektedir. Alüminit kaplamalar, fonksiyonel olarak incelendiğinde yüzeyde koruyucu alümina, Al_2O_3 , (termal olarak gelişen oksit (TGO)) tabakasının oluşmasını sağlar. Bu oksit tabaka; yoğun, sürekli, yapışması iyi olan ve oksijenin tabaka içerisine hareketini engelleyen bir difüzyon bariyeri görevini üstlenir.

Yüksek sıcaklık uygulamalarında koruyucu tabaka oluşturan bir başka element ise silisyumdur. Silisyum element olarak, yine alüminyum gibi oksijen ile karşılaştığı durumda koruyucu bir silika, SiO_2 , tabakası oluşturularak altlık yüzeyinin oksijenden etkilenmesini engellemektedir (Bose, 2018c). Bu yüzden alüminyum ve silisyum esaslı kaplamalar geliştirilerek alüminyum silisit alaşım kaplamalar üretilmeye başlanmıştır (Berry vd., 1995; Meelu vd., 2000). Alaşım içerisinde bulunan bu elementler, yüksek sıcaklıklarda oksitlenmeyi önleyici Al_2O_3 tabakasının daha yoğun olmasını sağlar ve kaplama ile altlık arayüzey uyumunu Al ve Si içeren intermetalik bileşikler yardımı ile artırır (Tu vd., 2015; WU vd., 2011; Zang vd., 2016).

Ancak uygulanan kaplama yöntemleri incelendiğinde, ya yüksek maliyetli altyapı ihtiyacının gerekliliği (Tietema, 2014), ya da karmaşık kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan toksik maddelerin (aktivatör, katalizör gibi) kullanılması, farklı bir kaplama yöntemi geliştirilmesine ihtiyaç yaratmaktadır (Montero vd., 2015). Bu olumsuzluklardan yola çıkarak, hem altyapı maliyeti düşük, hem de çevreye duyarlı bir kaplama yöntemi kullanımının anlamlı olacağı sonucuna varılmıştır.

Mekanik karıştırma, diğer bir ismi ile mekanik alaşımlama yöntemi ile ince taneli ve çok çeşitli alaşımların oluşturulabilmesi, geleneksel ve temel alaşım üretim yöntemleri gibi ergitme ve katılaştırma prensibinden ziyade, in-situ (işlem esnasında) gerçekleşen reaksiyon yardımı ile yeni bir alaşım üretim sürecini mümkün kılmıştır (Suryanarayana, 2001). Süreç boyunca tekrarlanan bir soğuk kaynaklanma ve kırılma işlemi olarak gözlenen bu yöntem sayesinde, hem karmaşık alaşımların elde edilmesi hem de ergitme ve ısıtma işlemlerinden kaynaklı problemlerden uzak kalınması mümkün olmuştur. Bu prensipten yola çıkarak alaşımlama süreci içerisine kaplanması istenen malzemelerin de ilave edilmesi ile işlemin yüzeyde gerçekleşmesi ve böylece yüzeyi kaplanmış, oksitlenme dayanımı arttırılmış süperalaşım malzemelerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada; Al-Si temelli toz karışımları, nikel süperalaşımlar yüzeyine mekanik alaşımlama yöntemi uygulanmış ve farklı parametreler kullanılarak üretilen kaplamalar optimize edilmiş, üretilen kaplamaların oksidasyon ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Altlık malzemesi olarak Inconel 625 nikel esaslı süperalaşım kullanılmış ve bu alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı olan dayanımını arttırmak amacı ile Al-Si temelli toz karışımları kullanılarak kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaplamaların oksidasyon ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için de Al_2O_3 , SiO_2 gibi çeşitli seramik katkıları ile takviye edilmiş kompozit kaplamalar üretilmiştir. Üretilen takviyeli ve takviyesiz kaplamalar, kaplamasız numune ile kıyaslanarak yüksek sıcaklık oksidasyonu ve mekanik özellikleri açısından kıyaslanarak karakterize edilmiştir. Kaplama optimizasyonu çalışmalarında parametre olarak kaplama süresi, öğütme bilyesi boyutu ve proses kontrol ajanı (PCA) miktarı kullanılmıştır. Bu farklı parametreler üzerinden yüzey profili, kaplama homojenliği ve kalınlığı, yüzey sertliği değerleri belirlenmiş ve kesit mikro sertlik profilleri çıkarılarak uygun çalışma parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda numunelere 950 °C sıcaklıkta çevrimsel oksidasyon deneyleri (10 çevrim - 20 saatlik toplamda 200 saate kadar) uygulanmış ve elde edilen numunelerin oluşan faz yapıları ve korozyon tabakaları incelenmiştir. Oksidasyon deneyleri sonucunda ağırlık kazanımı verileri toplanmış, yüksek sıcaklık korozyonundan etkilenme dereceleri kıyaslanmıştır. Ayrıca numunelerin yüzey

pürüzlülükleri ölçülmüş, mekanik özellikleri, sertlik ve aşınma deneyleri kullanılarak belirlenmiştir. Kaplama çalışmaları karakterize edildikten sonra kompozit kaplamalar üretilmiş ve kompozit kaplamalar ile takviyesiz kaplamanın özellikleri kıyaslanmıştır. Son olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, sonuçları ile birlikte, bir bütün olarak değerlendirilmiş ve araştırma konusu ile ilgili gelecekte yapılması planlanan çalışmalar sunulmuştur.



BÖLÜM İKİ

TEORİK ALTYAPI

2.1 Süperalaşımlar

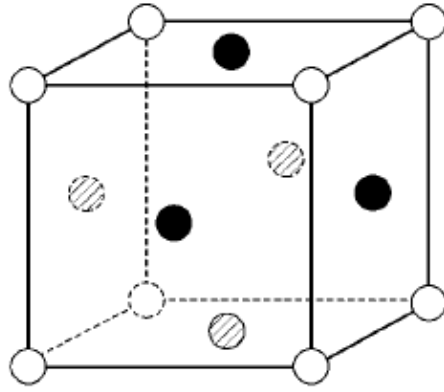
Süperalaşımlar temel olarak 540 °C (1000 °F) gibi sıcaklıkların üzerindeki sıcaklıklarda dayanıklılık gösterebilen alaşım gruplarıdır. Yüksek sıcaklıklar düşünüldüğünde, oda sıcaklıklarında çalışan malzemelerin sahip olduğu mekanik özelliklerinin yanında zamana bağlı mekanik özelliklerdeki değişimin de dikkate alınması gerektiği görülmektedir. Yüksek sıcaklıktaki zamana bağlı mekanik özelliklerdeki değişim de sürünme olarak tanımlanan bir olgu ile açıklanmaktadır. Süperalaşımlar, sürünme özellikleri açısından öne çıkan, ergime sıcaklıklarının % 70'inden yüksek sıcaklıklarda gelişmiş mekanik özellikler sergilerken, ergime sıcaklıklarının genel olarak % 40'ının altında kullanılan ticari alaşımlardan farklılık göstermektedir (M. J. Donachie ve Donachie, 2002).

2.1.1 Süperalaşımların Fiziksel Metalurjisi

Fiziksel yapıları incelendiğinde, üç alaşım grubunun da çalışma sıcaklıklarında YMK kristal yapısında bulunduğu görülmektedir. Aslen oda sıcaklığında farklı kristal yapıları sahip olan demir ve kobalt esaslı süperalaşımlara nikel ilavesi yapılarak YMK kristal yapısının kararlı hale getirilmesi sağlanmıştır. Böylelikle çevrimsel olarak gerçekleşen termal döngüler esnasında malzemelerde meydana gelecek olan yapısal değişiklikler engellenmiş ve termal genleşme gibi konulardan kaynaklanacak problemler minimize edilmiştir. Süperalaşımların yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesini sağlayan en önemli etken ise mukavimleştirici fazların varlığıdır.

Yapıda matris fazı olarak bulunan YMK östenitik gama (γ) fazı bulunmaktadır. Matris fazının yanında, YMK yapılı karbürler MC, $M_{23}C_6$, M_6C ve M_7C_3 ; $Ni_3(Al, Ti)$ olarak gösterilen gama üssü (γ'); hacim merkezli tetragonal (HMT) yapıdaki Ni_3Nb olarak gösterilen gama çift üssü (γ''); hegzagonal yapıdaki Ni_3Ti eta (η); ve ortorombik kristal yapıdaki Ni_3Nb delta (δ) gibi geometrik olarak da sıkı paketlenmiş yapıda

bulunan ve aynı zamanda intermetalik bileşik olan ikincil fazlar bulunmaktadır. Süperalaşımlar yüksek sıcaklıklardaki bu üstün mekanik özelliklerini bu ikincil fazların varlığı ile kararlı bir şekilde korumaktadır. Şekil 2.1’de en çok karşılaşılan ikincil faz olan γ' çökelti fazına ait kristal yapı gösterilmektedir. Burada atomlar düzenli yapıda oldukları için nikel atomları ile alüminyum ve titanyum atomlarının yerleri sabittir ve düzensiz yapılarda olduğu gibi kristal yapının herhangi bir noktasında bulunmazlar.



Şekil 2.1 Gama üssü (γ') fazının YMK düzenindeki kristal yapısının çizgisel gösterimi. ● = komşu küp ile paylaşılan nikel atomları (6 adet), ○ = her köşedeki diğer küpler ile paylaşılan alüminyum ya da titanyum atomları (kesikli çizgi ve daireler gizli çizgi ve daireleri göstermektedir.)

2.1.2 Süperalaşımlarda Kullanılan Alaşım Elementleri ve Mikroyapıya Etkileri

Süperalaşımların özelliklerinin belirlenmesinde, mikroyapısal incelemelerin büyük önemi bulunmaktadır. Üretim Süreçleri ile birlikte kullanılan alaşım elemanlarının mikroyapıyı büyük ölçüde etkilediği bilinmektedir.

Süperalaşımlarda kullanılan temel alaşım elementleri ve bu alaşım elementlerinin yapı üzerindeki rolleri Tablo 2.1’de gösterilmektedir. Süperalaşımların kimyasal kompozisyonu incelendiğinde pek çok element içerdiği ve bu elementler vasıtası ile çeşitli bileşiklerin oluşması sağlanmaktadır. Elementlerin bir kısmı katı çözelti içerisine dâhil olarak mukavemet artırıcı (molibden, tantal, tungsten ve renyum), oksidasyon direnci artırıcı (alüminyum ve krom) ve kararlı faz yapıcı (nikel) özellikler sağlamaktadır. Kimi elementler ise γ' (alüminyum ve titanyum) ve γ'' (niyobyum) gibi

çökelti oluşturmak için kullanılır. Sistem içerisine eklenen kimi elementler ise minör etki yaratmak amacı ile kullanılır. Örnek olarak karbür veya borür bileşiklerini oluşturmak için karbon ve bor, taneler-arası fazların oluşması için zirkonyum, hafniyum ve bor eklenmesi ya da kaplama ömrünü uzatmak için itriyum ilavesinin yapılması gösterilebilir (M. Donachie ve Donachie, 2002).

Tablo 2.1 Alaşım elementlerinin mikroyapıya etkisi (M. Donachie ve Donachie, 2002)

Etki	Demir Esaslı	Kobalt Esaslı	Nikel Esaslı
Katı çözelti mukavimleştirici	Cr, Mo	Nb, Cr, Mo, Ni, W	Co, Cr, Fe, Mo, W
YMK matris stabilizatörü	C, W, Ni	Ni	...
Karbür yapıcı:			
MC	Ti	Ti	W, Ta, Ti, Mo, Nb
M ₇ C ₃	...	Cr	Cr
M ₂₃ C ₆	Cr, Mo	Cr	Cr, Mo, Nb
M ₆ C	Mo	Mo, W	Mo, W, Nb
Gama üssü yapıcı Ni ₃ (Al,Ti)	Al, Ni, Ti	...	Al, Ti
Çökelti ve/veya intermetalik oluşturucu	Al, Ti, Nb	Al, Mo, Ti, W, Ta	Al, Ti, Nb
Oksidasyon direnci	Cr	Al, Cr	Al, Cr, Y, La, Ce
Sülfidasyon direnci	Cr	Cr	Cr, Co, Si
Sürünme özelliği geliştirici	B	...	B, Ta
Kopma Mukavemeti artırıcı	B	B, Zr	B

Kimyasal yapı içerisinde bulunan bunca element içerisinde, bazıları alaşımlarda istenmeyen yapıların da oluşmasını tetikleyebilmektedir. Bu duruma ise; sigma (σ), laves, mü (μ) gibi tetragonal dizilimdeki kırılğan fazların oluşumuna, dolayısı ile mekanik özelliklerin kötüleşmesine sebep olan kobalt, molibden, tungsten ve krom örnek gösterilebilir. Bir başka örnek olarak da silisyum, fosfor, kurşun ve gümüş gibi elementlerin ppm mertebesinde alaşım içerisinde bulunmaları, yapı içerisinde elektron mikroskobu ile bile görünemeyecek küçüklükte, ancak yapı özelliklerini önemli ölçüde bozucu etki gösteren bileşikler oluşmasına sebep olmaktadır (M. Donachie ve Donachie, 2002).

2.1.3 Süperalaşımların Sınıflandırılması

Süperalaşımlar demir, kobalt ve nikel esaslı olmak üzere üç temel alaşım sınıfı altında toplanmıştır ve yaklaşık yüzyıldır geliştirilerek yüzlerce alaşımın patent alması

ile birlikte kimya, petrokimya, enerji, malzeme üretimi ve prosesleri, havacılık ve denizcilik gibi temel endüstriyel alanlarda önemli bir kullanım alanına sahip olmuştur (Meetham vd., 2001).

2.1.3.1 *Demir Esaslı Süperalaşımlar*

Yüksek süneklik ve toklukları ile ayırt edilen ve tipik olarak bu özelliklerin gerekli olduğu uygulamalarda, örneğin türbin kanatları veya disklerde kullanılan bu alaşımlar yüksek demir içeriği ile diğer süperalaşım gruplarından daha ucuz olmaları sayesinde kendilerine geniş kullanım alanı bulabilmektedirler.

Demir esaslı süperalaşımların önemli bir bölümü, yüzey merkezli kübik (YMK) matris içerisindeki intermetalik bileşik çökeltiler ile güçlendirilen östenitik paslanmaz çelik alaşımlarını içerir. En yaygın çökelti olan gama üssü (γ') fazına, A-286, V-57 veya Incoloy 901 gibi alaşımlarda karşılaşılmaktadır. Diğer demir esaslı süperalaşımlar ise, temel olarak katı çözelti sertleştirilmesi ile güçlendirilmiş modifiye paslanmaz çeliklerden oluşur. Bu son kategorideki alaşımlar, 19-9DL'den (18-8 paslanmaz çeliğine yapılan krom ve nikel ayarlamaları, katı çözelti sertleştirme ve karbür fazları ile mukavimleştirilmiş ve modifiye edilmiş alaşım) Incoloy 800H'ye (%21 Cr'li paslanmaz çeliğe yapılan yüksek miktardaki nikel, düşük miktardaki titanyum ve alüminyum ilaveleri ile elde edilen alaşım) kadar değişiklikler göstermektedir. Şu anda demir esaslı süperalaşımlar genellikle dövme durumunda kullanılmaktadır (Donachie ve Donachie, 2002).

2.1.3.2 *Kobalt Esaslı Süperalaşımlar*

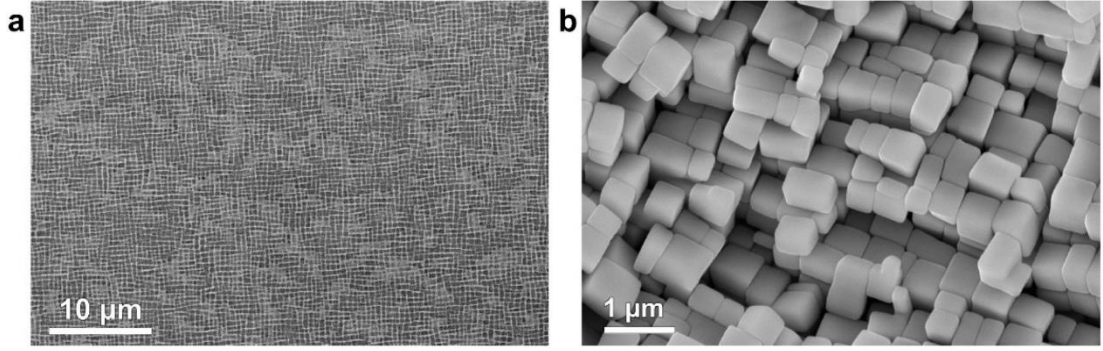
Kobalt esaslı süperalaşımlar, mekanik olarak üstün özellikler gösteren Co-Cr ve Co-Cr-W alaşımlarının çalışılması ile ortaya çıkmış ve ticari olarak Haynes şirketinin Stellite adı altındaki alaşımlarının üretilmesi ile endüstride yer bulmuştur. Aşınmaya ve kimyasallara karşı dayanıklı makine parçaları için değerli endüstriyel alaşımlara dönüştürülmüştür. Ardından, döküm Co-Cr-Mo üçlü alaşımı ile Vitallium adı verilen, diş implantı gibi biyo-uyumlu uygulamalar için kullanılan alaşımlar üretilmiş ve onun

bir benzeri olan HS-21 alaşımı ile yüksek sıcaklıklarda kullanılmak üzere gaz türbini gibi enerji uygulamaları için kullanılacak hale getirilmiştir. Ancak üretilen alaşımlarda kararlı γ' gibi çökeltilerin oluşturulamaması sebebi ile 1950'lerden sonra geliştirilen, özellikle γ' kararlı çökeltilerini içeren nikel esaslı speralaşımlarının bu alanda kullanımı kobalt esaslı alaşımları gölgede bırakımıştır (Markstrm vd., 2005; Ohtani vd., 2004; Smialek ve Meier, 1987).

2.1.3.3 *Nikel Esaslı Süperalaşımlar*

Bu alaşım grubu dikkate alındığında, en temel özelliklerinin yüksek sıcaklıklarda kararlı halde bulunan fazlara sahip olması ve bu sayede yüksek sıcaklıkta üstün mukavemet ve sürünme dayanımı gösterdiği, bunların yanında, ilave edilen alaşım elementleri ile oksidasyon ve korozyon özelliklerinin de diğer alaşım sınıflarını geride bıraktığı görülmektedir (Betteridge ve Shaw, 1987; Krueger vd., 1990; Wlodek vd., 1996).

Bütün nikel esaslı süperalaşımlar, matris olarak gama (γ) fazını içerirler ve bu fazın kararlı bir şekilde bulunması için genellikle içerisinde yüksek miktarda katı çözelti yapıcı elementlerden kobalt, demir, krom, molibden ve tungsten bulundururlar (M. Donachie ve Donachie, 2002). Ancak, mkemmek yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini, Al ya da Ti ve Ni atomlarının sırasıyla köşe ve yüzey merkezli bölgeleri işgal ettiği $L1_2$ -tipi düzenli γ' -Ni₃Al çökeltilerinin varlığına borçlu olduğu bilinmektedir (şekil 2.1). γ' çökeltileri dislokasyon hareketini engelleyici etki görmekte ve bu fazı içeren alaşımlar artan sıcaklıkla birlikte akma dayanımı anomalisi olarak adlandırılan akma dayanımı artışı göstermektedir (Pollock ve Tin, 2006). γ' -Ni₃Al fazının γ matris fazına göre 5 kata kadar daha yüksek akma mukavemeti gösterebildiği belirlenmiştir (Yeh ve Tin, 2005). şekil 2.2'de Nikel esaslı süperalaşım tek kristaline ait görüntüler bulunmaktadır.

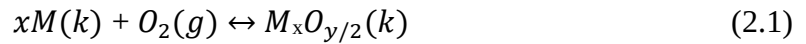


Şekil 2.2 γ ve γ' fazlarını içeren Nikel esaslı süperalaşım tek kristaline ait (a) yapının düzenli olduğunu gösteren taramalı elektron mikroskobu geri saçılmış elektron görüntüsü (BSE) ve (b) γ' çökeltilerine ait üç boyutlu yapısının görüntüsü (Ding vd., 2020)

2.2 Yüksek Sıcaklık Korozyonu

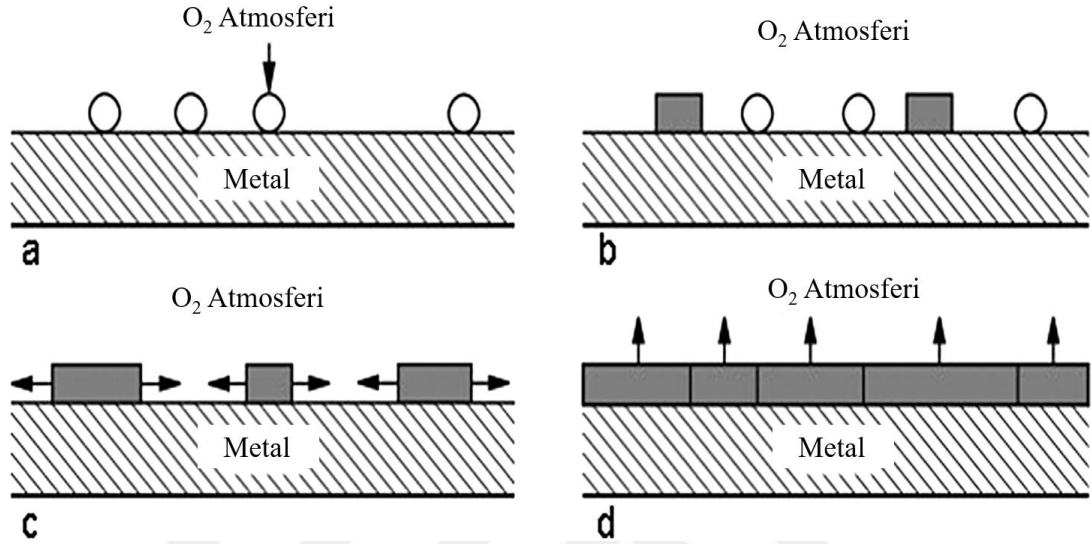
Sulu çözeltilerin bulunduğu oda sıcaklığı koşullarının aksine, bu korozyon çeşidinin bulunduğu ortamlarda sıcaklıklar suyun ve diğer koroziv malzemelerin gaz olarak bulunabileceği ortamlardır. Bunun dışında 100 - 500 °C aralığında pek çok metal, ancak geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenebilecek kalınlıkta korozyon tabakaları oluşturmaktadır. Bu yüzden malzemeden malzemeye değişkenlik gösterse de genellikle 500 °C üstündeki sıcaklıklar yüksek sıcaklık olarak tabir edilmektedir (Birks vd., 2006).

Metalik malzemelerin (M) yüksek sıcaklık korozyonunda karşılaşılan en önemli reaksiyon oksitlenme reaksiyonudur (Eşitlik 2.1). Örneğin yanma odası gibi bölgelerdeki, hava ve hava gibi oksijen yoğunluğunun yüksek olduğu, ya da su buharı gibi içerisinde oksijen bulunan ortamlarda, oksitlenme reaksiyonunun çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği gözlenmektedir (Khanna, 2002).



Gerçekleşen reaksiyonlar ile meydana gelen oksit tabakasının (korozyon ürünü) oluşum modeli Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Şekilden de görüleceği üzere, oksit tabakasının gelişim sürecinin aşağıdaki dört aşamada gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

1. Aşama: Oksijenin metal yüzeyine tutunması
2. Aşama: Termodinamik olarak aktif olan yüzeyde oksit yapısının çekirdeklenmesi
3. Aşama: Çekirdeğin yanal büyümesi
4. Aşama: Yoğun bir oksit tabakasının oluşumu



Şekil 2.3 Oksit tabakasının oluşum modeli. a – Oksijenin metal yüzeyine tutunması; b – çekirdeğin oluşumu; c – çekirdeğin yanal büyümesi; d – oksit tabakasının büyümesi (Dai vd., 2016).

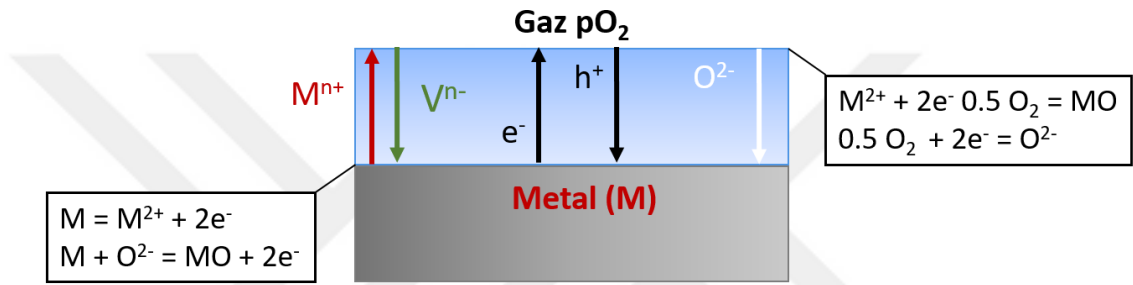
Oksit tabakasının çekirdeklenebilmesi ve tabakanın gelişmesi için en önemli safha olan ikinci aşamanın gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu aşamada termodinamik olarak oksijen potansiyelinin, metal – metaloksit arayüzeyinin oksijen denge kısmi basıncından yüksek olması gerekmektedir. Bu denge kısmi basıncı değeri ($P_{O_2}^{eqm}$) ise oksidin standart oluşum Gibbs serbest enerjisi (ΔG_f^o) hesaplanarak bulunabilir (Eşitlik 2.3).

$$\Delta G^o = -RT \ln(a_{MO_2} / a_M \cdot P_{O_2}) \quad (2.2)$$

Eşitlikte; a reaktan ve ürünlerin aktivitesini, R gaz sabitini, T Kelvin cinsinden sıcaklığı, ΔG ise serbest enerji değişimini ifade eder. Burada, saf katı bileşenlerin aktivite değerlerinin 1'e eşit olduğu düşünülürse eşitlik aşağıdaki şekline dönüştürülebilir.

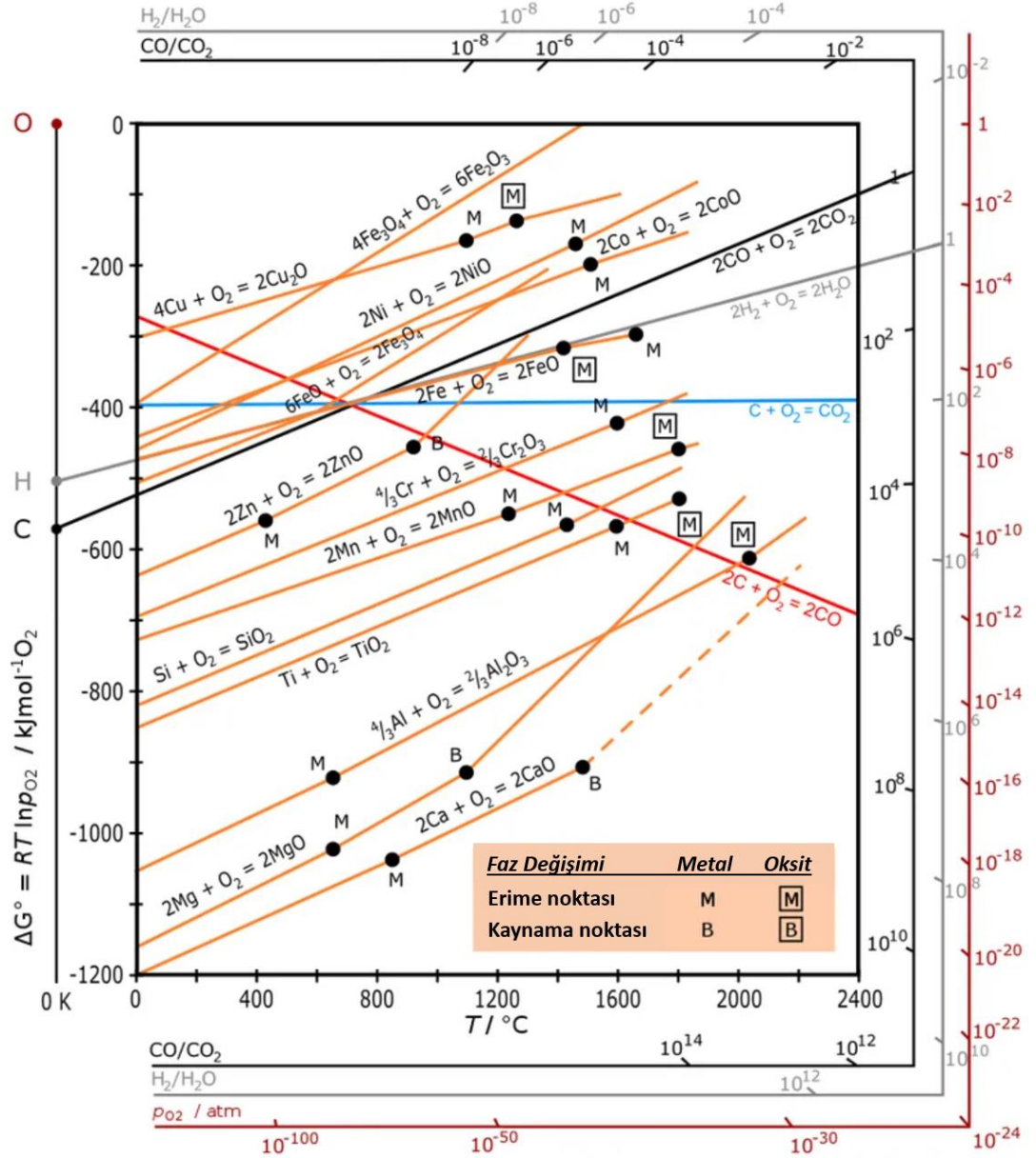
$$P_{O_2}^{eqm.} = e^{\Delta G^o/RT} \quad (2.3)$$

Oksidasyon reaksiyonunun devam edebilmesi için ya nötr atomların ya da iyonların ve elektronların difüzyonunun gerçekleşmesi gerekmektedir ve bu sayede oluşacak olan tabaka kalınlaşabilir. Metal oksitler iyonik yapıda bulundukları için nötr atomların hareketi ihmal edilebilir. Şekil 2.4'te yoğun, kusursuzca yüzeye tutunan bir tabakada iyonik taşınım ile difüzyon kontrollü bir oksidasyon reaksiyonunun basitleştirilmiş bir modeli bulunmaktadır.



Metal katyonları (M^+) ve elektronlar (e^-) metal oksit-gaz arayüzüne doğru yayılırken oksijen anyonları (O^{2-}) ve elektron boşlukları (h^+) içeriye doğru metal(alaşım)-metal oksit arayüzüne doğru yayılır. İyonların ve elektronların eşzamanlı göçü için bir ön koşul olarak, oksidasyon sırasında oluşan oksitlerin, esasen yarı iletkenler olarak sınıflandırılan ve sırayla negatif (n-tipi) veya pozitif (p-tipi) davranış gösterebilen, stokiometrik olmayan bileşikler olmasıdır. Elektrik yükünün negatif taşıyıcılar tarafından aktarıldığı negatif yarı iletkenler için, ya metal fazlalığı ya da ametal eksikliği olması gereklidir. Metal fazlalığı durumunda, arayer katyonlar elektron iletimine neden olur ve böylece fazla elektronlar iletim bandına uyarılır. Metal olmayan bir eksiklik durumunda, iletim bandındaki fazla elektronların uyarılması durumu oluşur, ancak elektro-nötrlük, anyon alt kafesindeki boşluklar vasıtası ile korunur. Pozitif taşıyıcılar aracılığıyla yük transferinin gerçekleştiği p-tipi davranış ise, elektron boşlukları ile birlikte katyon kafes boşluklarının oluşması ile sağlanır. Elektron boşluklarının oluşumu, metalin değeriği değiştirilerek gerçekleştirilir (Mayrhofer vd., 2014).

Genellikle, sistemde bulunan malzemeler içerisindeki hangi metalin korozyona uğrayacağını bilmesi gerekmektedir. Bu yüzden, metallerin bulundukları ortam koşullarındaki oksitlenmeye (ya da klorür, sülfat gibi diğer bileşikler oluşturmaya) yönelik yatkınlıklarını Ellingham ve türev diyagramları kullanılarak metallerin kararlılıkları hakkında bilgi edinmek anlamlı olacaktır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Oksitlerin oluşumunu incelemek için oluşturulmuş sıcaklığa bağlı Gibbs serbest enerji değişimini gösteren Ellingham diyagramı (Gaskell ve Laughlin, 2017)

Ellingham diyagramları, metalik malzemelerin oksit oluşumu serbest enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren, önemli bir belirteç olarak karşımıza çıkmaktadır. Temel olarak Gibbs serbest enerji değişimini ifade eden aşağıdaki eşitlikten (Eşitlik 2.4) faydalanmaktadır (Birks vd., 2006).

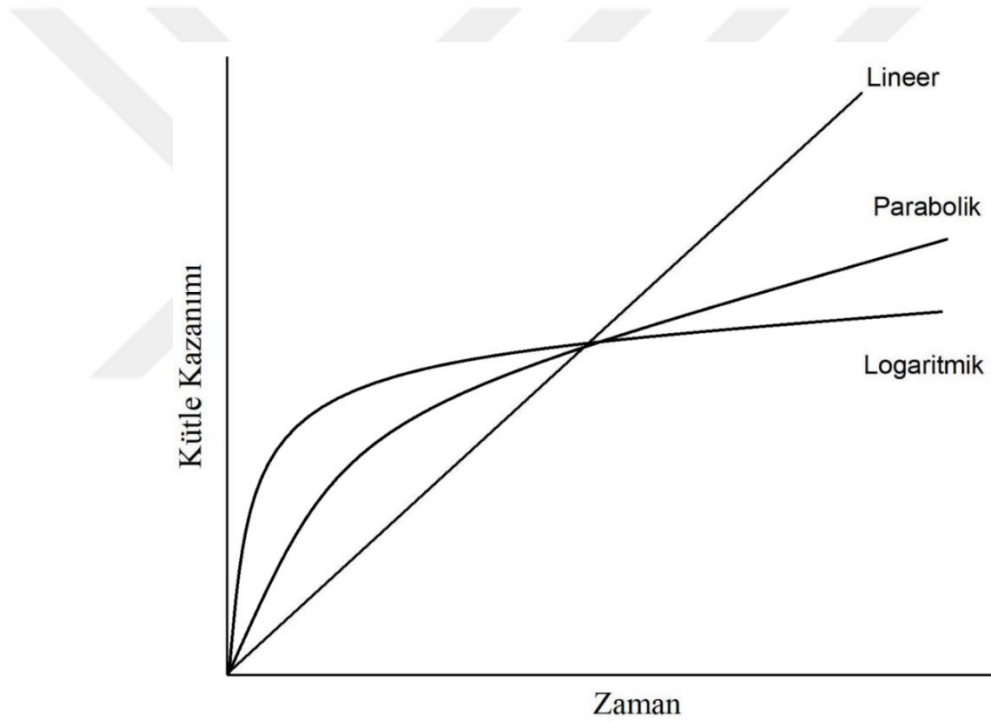
$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (2.4)$$

ΔH^o , reaksiyonun standart entalpi değişimini, ΔS^o ise standart entropi değişimini ifade etmektedir. $\Delta G^o < 0$, yani serbest enerji değişiminin negatif olduğu durumlarda reaksiyon kendiliğinden gerçekleşecektir ve kısmi gaz basıncı denge durumuna gelene kadar reaksiyon devam edecektir. Bu durumda, Ellingham diyagramlarındaki y-eksenine bakıldığında, daha aşağıda yer alan oksitlerin yapısal termodinamik açıdan daha kararlı oldukları kolaylıkla anlaşılabilir. Örneğin, aynı ortam koşullarında bulunan alüminyum veya silisyumun oluşturdukları oksit bileşiğinin; demir veya nikelin oluşturdukları oksit bileşiğine göre daha kararlı oldukları görülmektedir. Bu sayede diyagram üzerinde aşağıdaki metallerin kullanımı ile yukarıda bulunan metalik yapıların metalik olarak kalması mümkün olmaktadır (Khanna, 2002).

Alaşımın incelendiğinde, temel olarak aynı prensipte oksit oluşumu söz konusu olurken, alaşımlarda bulunan birden fazla element ve yapı sebebiyle ortaya çıkan farklılık ve özellikler sebebiyle gözlemlenen oksit çeşitlenerek birden fazla oksit oluşumu söz konusu olabilmektedir (Birks et al., 2006; Pace & Thomson, 2007). Bileşenlerin oksijen afinitesi ve oksit tabakalarının difüzyon hızları birbirinden farklı olacak, hatta üçüncül oksit (metal-metal-oksijen) oluşumları dâhil gözlemlenecektir. Fakat yüksek sıcaklıklarda koruyucu bir oksit tabakasına sahip olmak için bu karmaşık oksit tabakalarının bulunması gerekmektedir. Genel olarak Cr_2O_3 850°C gibi sıcaklıklara kadar koruma işlevi sağlarken, bu sıcaklıkların üzerinde Al_2O_3 tabakasının varlığı ile daha yüksek sıcaklıklarda koruma sağlayabilmektedir. Bu sıcaklıklarda yoğun ve kalın bir Al_2O_3 tabakası bulunması gerekirken, SiO_2 tabakasının da sisteme dâhil olması ile birlikte tabakanın koruyucu özelliği geliştirilebilmektedir (Birks vd., 1994; Fritscher vd., 1995; Li vd., 2018; Nijdam vd., 2005).

2.2.1 Oksitlenme Kinetiği

Oluşum serbest enerjilerinin yanında oksitlenme reaksiyonlarının hızının da incelenmesinin, bu reaksiyonların korozyon ile ilişkilerinin belirlenmesinde önemli rolü bulunmaktadır. Hız denklemleri açısından incelendiğinde, oksitlenme reaksiyonları temelde lineer, parabolik ya da logaritmik olarak üçe ayrılmaktadır (Şekil 2.6). Oksitlenme reaksiyonları sonucunda meydana gelen tabakalar genellikle yüzeyde kaldığı için korozyon hızını malzemede birim yüzey alanında meydana gelen kütle kazanımı olarak belirlenebilmektedir (Khanna, 2002).



Şekil 2.6 Lineer, parabolik ve logaritmik oksidasyona bağlı ağırlık değişimlerinin zamana bağlı gösterimi.

2.2.1.1 Lineer Oksidasyon Kinetiği

Reaksiyon esnasında oluşan malzeme miktarının zamana bağlı değişmediği ve oluşan bu korozyon ürünlerinin yeniden oksit oluşumunu etkilemediği durumlardır. Bu şekilde gerçekleşen reaksiyonların hızı genellikle yüzey reaksiyonu adımıyla açıklanmaktadır. Yüzey reaksiyonunda moleküller bozunması ya da yüzeydeki gaz

fazına doğru gerçekleşen difüzyon gibi durumlar ile açıklanabilir. Ortaya çıkan oksit miktarı zaman ile doğrusal ilişki içerisinde bulunur (Eşitlik 2.5 ve 2.6; Moricca, 2009).

$$\frac{dx}{dt} = k_l \quad (2.5)$$

$$x = k_l t \quad (2.6)$$

Burada x, oluşan ürünün kütle veya kalınlığını, t, zamanı ve k_l ise lineer hız sabiti olarak verilmektedir. Bu tür ürünler, genellikle yeterince koruyucu özellikler göstermezler ve iç gerilmeler veya uçucu fazların oluşması gibi durumlar sebebiyle çatlaması ya da dökülmesi gibi problemler söz konusu olmaktadır. Böylece ürün, hızını kaybetmeden oluşmaya devam edebilmektedir (Moricca, 2009; Samal, 2016).

2.2.1.2 Parabolik Oksidasyon Kinetiği

Yüksek sıcaklık korozyonuna uğrayan alaşımlarda meydana gelen reaksiyonlar kimi zaman parabolik kinetiğe sahiptir. Bu durumda reaksiyon iyonik bileşenlerin korozyon tabakası içerisindeki difüzyon hareketi ile kontrol edilmektedir. Böylelikle oluşan tabakanın kalınlığı arttıkça, difüzyona uğrayan iyonun kat etmesi gereken mesafe artacak ve reaksiyon hızı yavaşlayacaktır ve böylece Wagner kanununa uygun bir bozunma yapısı gösterecektir (Eşitlik 2.7; Popov, 2015). Bu tipteki reaksiyon kinetiği Eşitlik 2.8'deki gibi gösterilebilir (Khanna, 2002; Moricca, 2009; Samal, 2016).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} \quad (2.7)$$

$$x^2 = k_p t \quad (2.8)$$

Burada, k_p parabolik hız sabitini tanımlamaktadır.

2.2.1.3 Logaritmik Oksidasyon Kinetiği

Bu türdeki bir kinetiğe uygun yapıdaki reaksiyonlar başlangıçta hızlıca meydana gelen oksitlenme ardından büyük bir negatif ivmeyle hızını azaltarak dikkate alınmayacak kadar düşük hızlarda oksitlenme göstermektedirler. Logaritmik oksitlenme, çoğunlukla düşük sıcaklıklarda meydana gelen pasif yapıdaki ince filmlerin oluşması ile gözlemlenmektedir. Genel olarak bu kinetiğe sahip reaksiyonlar iyon ya da elektron taşınımı ile açıklanmaktadır (Eşitlik 2.9; Moricca, 2009; Samal, 2016).

$$x = k_l \log(at + 1) \quad (2.9)$$

Burada, k_l logaritmik hız sabitini, “a” ise bir sabiti ifade etmektedir.

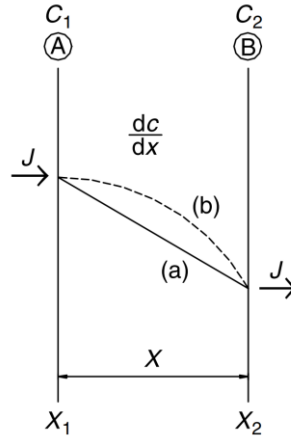
2.2.2 Difüzyon

Difüzyon, konsantrasyon farkını ortadan kaldırmak, homojen ve düzenli bir kompozisyona sahip olmak amacı ile atomların malzeme içerisindeki hareketini açıklayan duruma denir. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyonları ve oluşan korozyon tabakalarını incelerken difüzyon mekanizmasını iyi bir şekilde anlamak gerekmektedir. Özellikle alaşım ve kaplama içeren malzemelerde çoklu katman oluşumu söz konusu olduğu için oksidasyon kinetiği difüzyon mekanizmalarından oldukça etkilenmektedir.

Difüzyon, malzemede meydana gelen atomik sıçramalarla gerçekleşir ve bu, konsantrasyon farkı olan bir ortamda, kütle akışı düşünüldüğünde, akı (J) veya konsantrasyon (c) gibi ölçülebilir ve makroskobik parametrelerle ilgili olmalıdır. Kararlı yayımda, Fick’in difüzyon kanunlarından ilki önümüze çıkmaktadır (Eşitlik 2.10; (Banerjee ve Mukhopadhyay, 2007).

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.9)$$

Burada, D difüzyon katsayısını ve $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ terimi x yönündeki değişime bağlı olan konsantrasyon farkını göstermektedir, ayrıca konsantrasyonun sadece x yönünde değiştiği varsayılmaktadır. Gradyanın zamanla değişebileceğini anlamak için kısmi bir türev kullanılabilir. Denklem sağ tarafındaki negatif işaret ise, konsantrasyonun düşük olduğu yöne doğru gerçekleştiğini ifade etmektedir. Fick'in birinci yasasına göre kararlı yayılım koşulları altında, akı, zamandan bağımsız olarak difüzyon yönünde alınan kesit üzerindeki herhangi bir yerde aynı kalır. Böylelikle Şekil 2.7'deki gibi bir akı (J) – penetrasyon profili eğrisi oluşur.



Şekil 2.7 (a) kararlı ve (b) kararsız koşullardaki difüzyon akısı – penetrasyon ilişkisinin şematik gösterimi.

Fick'in ikinci yasasında ise, birinci kanuna ek olarak zamana bağlı gelişen difüzyon koşullarından bahsedilmektedir. Kararsız difüzyon koşulu incelendiğinde zamana bağlı olarak Difüzyon katsayısındaki değişim, aşağıdaki eşitlikteki gibi gösterilebilir (Eşitlik 2.10).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

Şekil 2.6'da kararsız hal durumu geometrik olarak incelendiğinde, $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ teriminin konsantrasyon – penetrasyon profili üzerinde eğimli bir şekilde görülmektedir. Bu durum, konsantrasyonun zamana bağlı olarak arttığını göstermektedir.

Deneysel olarak yapılan incelemelerde, özellikle artan sıcaklık ile birlikte atomların ve düzensizliklerin hareketinin sıcaklık ile Arrhenius tipi bir etkileşimde bulunduğu belirlenmiştir (Eşitlik 2.11). Böylece, difüzyon katsayısındaki değişimi de sıcaklığa bağlı olarak takip etmek mümkün olmaktadır (Banerjee ve Mukhopadhyay, 2007; Ohring, 2002).

$$D = D_0 e^{(-\frac{Q}{RT})} \quad (2.10)$$

Eşitlikte Q aktivasyon enerjisini, R gaz sabitini (8,314 J/molK) ve T mutlak sıcaklığı göstermektedir. D_0 ve Q difüzyon sistemi içinde deneysel olarak ölçülebilen sabitlerdir.

2.3 Yüksek Sıcaklık Kaplamaları

Süperalaşım lar ya da yüksek sıcaklıkta kullanılan diğer alaşımların sahip olması gereken özellikler düşünüldüğünde en temel olarak mekanik özellikleri karşılaması beklenmektedir. Ancak yüksek sıcaklık atmosferinde oksidasyon direnci açısından eşit ölçüde (malzeme ömrü süresince) ihtiyacı karşılamak mümkün olamamaktadır. Bu sebeple süperalaşım lar yüzeyinde korozyon direnci yüksek kaplamalar kullanılması gerekmektedir. Örnek olarak Al ve Cr oksidasyon direncini önemli yükseltirken, yapı içinde gereğinden fazla bulunması durumunda sürünme mukavemetini düşürmektedir. Bu yüzden korozyon direnci ve mukavemet gibi özellikler birbirinden ayrılmışlardır. Yük taşıma gereksinimleri altlık malzeme tarafından sağlanırken, oksidasyon direnci ve aşım a gibi özellikler kaplama tarafından sağlanmalıdır. Bunun yanında ise kaplama kalınlığı da herhangi bir yük taşımayacak şekilde ayarlanmalıdır (Bose, 2018a).

Kaplamanın kullanılacağı ortamın sıcaklığına göre, termal (genleşme katsayısı) ve yapısal (elastik modülü) gibi özelliklerin altlık alaşımı ile uyumlu olması gerekir. Metalik kaplamaların çevresel etkenlere karşı en iyi performansı sergileyebilmesi için kaplama yüzeyinde ince ve koruyucu bir oksit tabakasının oluşturulması gerekir. Bu oksit tabakası da oksijenin diğer koroziv tuzların malzeme içerisine nüfuzunu engeller.

Kaplamanın sahip olması beklenen özelliğine göre de aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Bose, 2018b).

- Oksidasyon / Korozyon Direnci

Üretilen metalik kaplama üzerinde termodinamik olarak kararlı, düzenli ve koruyucu bir tabaka olmalı, oluşan bu koruyucu tabaka düşük büyüme hızına sahip olmalı ve bu tabaka, kaplamaya iyi tutunmalıdır. Koruyucu tabakayı oluşturan metal yoğunluğu yüksek olmalı.

- Kararlılık

Kaplama içerisinde istenmeyen faz dönüşümleri oluşmamalı, arayüzeyde difüzyon hızı düşük olmalı ve kimyasal kompozisyon belirli bir dengede bulunmalı, kırılma faz oluşumu minimize edilmelidir.

- Yapışma

Kaplamanın altlık yüzeyine iyi bir şekilde tutunması sağlanmalı, termal gerilmeleri minimize etmek amacı ile kaplama/altlık özellikleri birbirine benzemeli, yüzeyde oluşan tabakanın büyümesi esnasında oluşacak gerilmeler minimize edilmelidir.

2.3.1 Kaplamanın Bileşenleri ve Kaplama Özelliklerine Etkileri

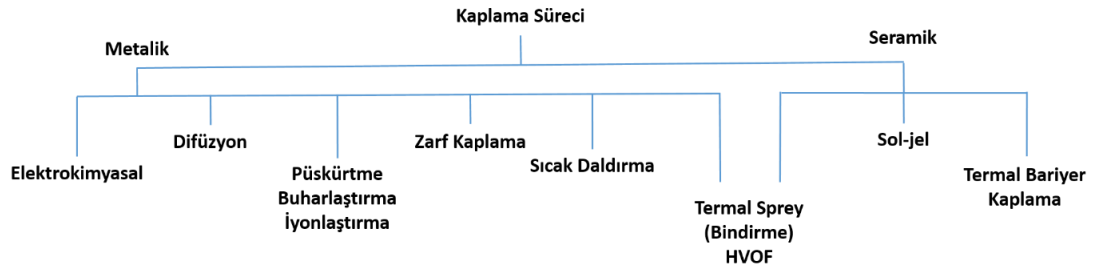
Kaplamaların özelliklerini en çok içerisinde kullanılan elementlerin etkilediği söylenebilir. Isıl işlemler sonucunda meydana gelecek fazları, yüzeyde oluşacak koruyucu tabakayı ve arayüzey uyumunu, en başta kaplamanın kimyasal kompozisyonu belirleyecektir. Kaplama malzemesi olarak en çok kullanılan alaşım elementleri ve faydaları Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2 Metalik kaplamalarda kullanılan temel elemental bileşenler ve fonksiyonları (Nicholls, 2000).

Kaplama Bileşeni	Bileşenin Faydası
Nikel (Ni)	Altlık alaşımının majör bileşenlerinden, mukavemet ve uyumluluk kazandırır.
Kobalt (Co)	Altlık alaşımının majör bileşenlerinden, mukavemet sağlar ve kararlılık kazandırır.
Alüminyum (Al)	Altlık alaşımında bulunur. Mukavemet için önemlidir. Oksidasyon direnci sağlar.
Krom (Cr)	Altlık alaşımında bulunur. 800 °C'ye kadar oksidasyon direnci sağlar. Alümina tabakasının oluşmasına yardımcıdır.
Tantal (Ta)	Sıcak korozyon ve oksidasyon direncini artırır. Ayrıca mukavemeti de geliştirmekte rolü vardır.
Silisyum (Si)	Sıcak korozyon ve oksidasyon direncini artırır.
Hafniyum (Hf), İtiryum (Y), İttriya (Y ₂ O ₃)	Alümina ve krom oksit tabakasının tutunma özelliklerini iyileştirir.
Platinyum (Pt)	Sıcak korozyon ve oksidasyon direncini geliştirir.

2.3.2 Kaplama Çeşitleri

Yüksek sıcaklıklarda kullanılan malzemelerin yüzeylerinin çevresel koşullardan korunması amacıyla çok sayıda kaplama yöntemi uygulanmaktadır (Şekil 2.8). Bu kaplama yöntemlerinden en çok tercih edilen yöntemler; difüzyon kaplamaları, bindirme kaplamaları ve termal bariyer olacak şekilde 3 ana başlıkta toplanabilirler.



Şekil 2.8 Yüksek sıcaklık korozyonuna karşı kullanılan kaplama yöntemleri.

Metalik kaplamalar, yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı direnç göstermek amacı ile kullanılırlar ve bu agresif ortamda kendi kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak termal kaynaklı gelişen oksit tabakaları (TGO) oluştururlar. TGO'lar istenilen seviyede koruma sağlamaları için, yoğun ve termal olarak kararlı yapıda bulunmalıdırlar. Bu metalik yapılar altlık malzeme içerisinde kırılabilirlik veya sürünme gibi problemlere sebep olacağı için kaplama olarak kullanılması anlamlı olmaktadır.

Genellikle TGO'lar yapılarında Cr_2O_3 , Al_2O_3 ya da SiO_2 içerirler (Grünling ve Bauer, 1982; Peng, 2011).

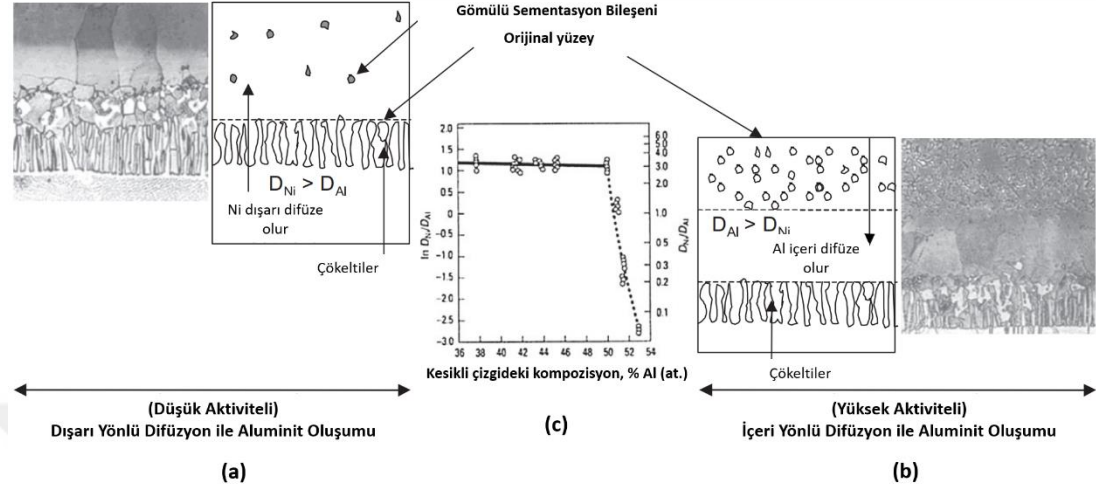
2.3.2.1 Difüzyon Kaplamaları

Difüzyon kaplamaları Malzeme yüzeyinde yüksek sıcaklıkta, yukarıda bahsi geçen Al, Si ve Cr elementlerinden bir ya da daha fazlasınca zengin bir tabaka üreterek bu elementlerin koruyucu oksit tabakalarını oluşturmak amacıyla kullanılır. Bu kaplama türünde, difüzyon ile birlikte altlık bileşenleri de kaplama sistemi içerisine dâhil olmaktadır. Oksidasyon direnci oluşturmak amacı ile genellikle aluminin kaplamalar tercih edilmektedir (Bose, 2018b). Örneğin nikel esaslı bir süperalaşım yüzeyinde difüzyon yardımı ile Ni-Al intermetalikleri oluşturulabilir. Oksidasyon direnci için alüminyumlama daha çok kullanılırken, yüksek sıcaklık korozyonu direnci için kromlama ya da silisyumlama işleminin daha faydalı olduğu bilinmektedir (Goward, 1998). Difüzyon kaplama yöntemleri aşağıda belirtilen birkaç temel adımdan oluşmaktadır.

- Bu yöntem ile bir çeşit yüzey zenginleştirme işlemi yapıldığı için, yüzeyde koruyucu tabakayı oluşturacak elementlerin buhar basıncı oluşturulması
- Oluşturulan buharın yüzeye transferi sağlanması,
- Buharın yüzey ile reaksiyona girerek difüzyon sürecini gerçekleştirmesi
- Eğer gerekli ise, difüzyon işleminin tamamlanmasının ardından gerekli kimyasal ve mekanik özelliklere ulaşmak amacı ile ek ısıtma işlemlerin yapılması

Difüzyonu kaplama mekanizması olarak kullanan birkaç temel yöntem bulunmaktadır. Bunlar; katı, sıvı ve gaz sementasyon yöntemleri, kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi olarak sayılabilir. Bu yöntemler ile kullanılan bileşenlere bağlı olarak hem yüzeyin dışına doğru (düşük aktiviteli) hem de yüzeyden içeriye doğru (yüksek aktiviteli) olacak şekilde süreç gerçekleştirilebilmektedir. Yüzeyin dışına doğru gerçekleşen bir difüzyon sürecinde kaplanacak malzemenin aktivitesi altlık malzemenin aktivitesinden daha düşük olduğu için dışarıya doğru bir büyüme gözlenir. Yüksek aktiviteli kaplama bileşenlerini içeren bir difüzyon sürecinde ise

bileşenin difüzyon hızı altlığa göre daha yüksek olacağı için içeriye doğru gerçekleşen bir yapı gözlemlenir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 (A) Düşük aktiviteli ve (B) yüksek aktiviteli alüminit kaplama yöntemlerinin farklı NiAl kompozisyonlarındaki difüzyon katsayılarına bağlı olarak gösterimi (Bose, 2018b)

Yüksek aktiviteli difüzyon kaplama sayesinde gömülü kalan sementasyon bileşeninden (inklüzyon/kalıntı) kurtulabilir ve aynı zamanda yüzeyin içinden dışına difüze olan atomların oluşturduğu Kirkendall boşluklarının oluşması da engellenmiş olur. Bu yüzden altlık alaşımına göre yüksek aktiviteli difüzyon bileşenlerinin kullanılması genellikle tercih sebebidir.

2.3.2.2 Bindirme Kaplamaları

Yukarıda da bahsedildiği üzere, difüzyon kaplamaları altlık alaşımına oldukça bağlıdır. Örnek olarak nikel esaslı bir altlık alüminit kaplama üretmek için kullanıldığında, kaplama içerisinde kimyasal olarak nikel bulunacak ve özellikleri bu durum esas alınarak belirlenecektir. Böyle bir durumda nikelin alüminyum ile NiAl intermetalini oluşturduğu görülecektir. Ancak NiAl intermetaligi, diğer elementleri içerisinde çözmek konusunda zayıf kaldığı için kaplama çeşitliliği oldukça kısıtlanmaktadır. Bu kısıtlamadan uzaklaşabilmek amacı ile altlığın sisteme minimum bir şekilde dâhil olabileceği bindirme kaplamaları geliştirilmiştir. Bindirme kaplamaları genellikle MCrAlX kompozisyonunda tanımlanırlar. Burada M ile Ni, Co

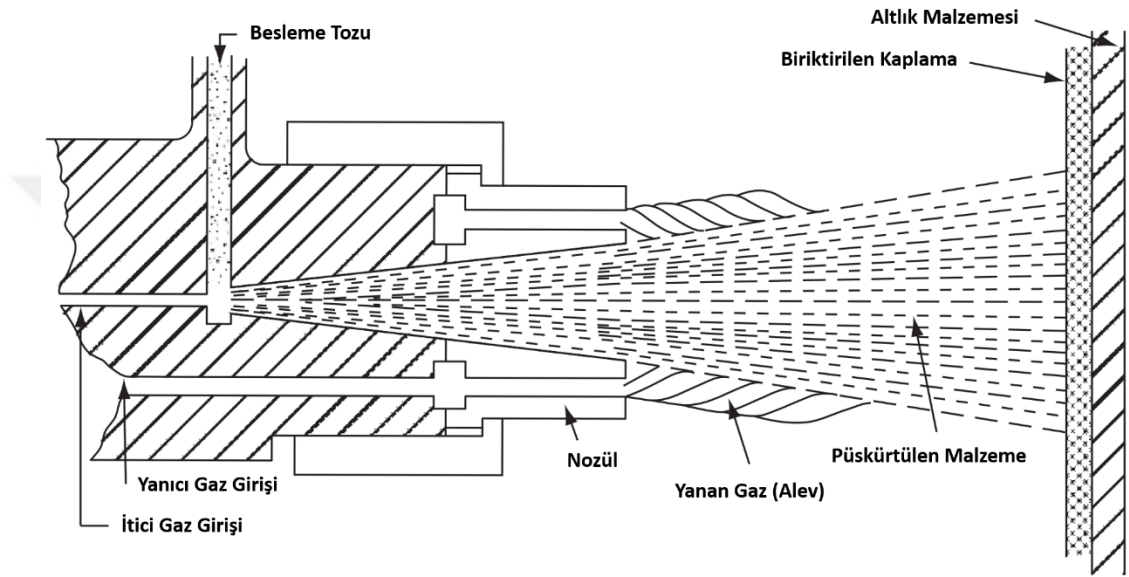
ve kimi zaman Fe elementleri ifade edilirken, X ile oksijen reaktif elementler (RE), yani Zr, Hf, Si ve Y elementleri ifade edilmektedir.

Bindirme kaplamalarının büyük bir çoğunluğu, uygun geometri ve boyuttaki alaşım tozlarının çeşitli püskürtme yöntemleri ile yüzeye gönderilmesi sonucunda birikerek kaplamayı oluştururlar. Ark ile biriktirme işlemlerinde ise kaplama alaşımından oluşan ingotlar kullanılır. Kullanılan yöntemle bağlı olarak aynı alaşım kullanılsa da kaplamanın mekanik, mikroyapısal ve korozyon özellikleri birbirlerinden farklılıklar gösterecektir. Örneğin, NiCoCrAlY alaşımı için, elektron ışıını ile fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) yöntemi uygulandığında, yüzeye dik, kolonsal yapıda bir ara katman oluşumu söz konusu iken, soğuk püskürtme (cold spray) yöntemi ile yüzeye paralel olan pulsu bir yapı oluşumu söz konusu olmaktadır (Bose, 2018b). Bu yüzden kullanılacak yöntemin titizlikle belirlenmesi gerekmektedir.

Püskürtme yöntemleri soğuk ve termal püskürtme yöntemleri olarak iki temel başlık altında toplanmaktadır. Soğuk püskürtme, adından da anlaşılacağı üzere ısıtılmayan ya da göreceli olarak düşük sıcaklıklarda tutularak faz değişimlerine sebep olmadan ve çok yüksek hızlarda yüzeye gönderilen alaşım tozlarının yüzeyde biriktirilmesi ile elde edilen kaplama yöntemidir. Bu yöntemde temel olarak kinetik enerjiden faydalanılmaktadır. Süpersonik hızlarda hareket eden tozlar yüzeye darbe enerjisi ile yüksek enerji uygular ve bu darbe enerjisi ile birlikte hızlı bir şekilde deforme olarak altlık yüzeyinde kaynak oluşturur ve birikme işlemi gerçekleşir (Narita vd., 2006). Termal püskürtme işlemleri ise biraz daha çeşitlidir ve içerisinde farklı yöntemleri barındırır. Bu yöntemlerden en çok kullanılanları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Alev Püskürtme
- Yüksek-Hızlı Oksi Yakıt Püskürtme (HVOF)
- Plazma Püskürtme
- Ark Püskürme

Yaklaşık yüzyıllık bir geçmişe sahip olan alev püskürtme yönteminde yanıcı gaz olarak oksijen ile birlikte asetilen, propan ya da hidrojen karışımı bir nozül yardımı ile birlikte alev tabancasının ön kısmına doğru püskürtülerek 3000 ile 3300 °C arasındaki sıcaklığa ulaşan alev oluşumu sağlanır. Kaplama alaşımı ise yine tabancadan toz veya tel olarak çıkarken alev ile temasıyla eriyerek altlık yüzeyine püskürtülür ve yapışması sağlanır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Alev püskürtme sisteminin kesit görüntüsü (Bose, 2018b)

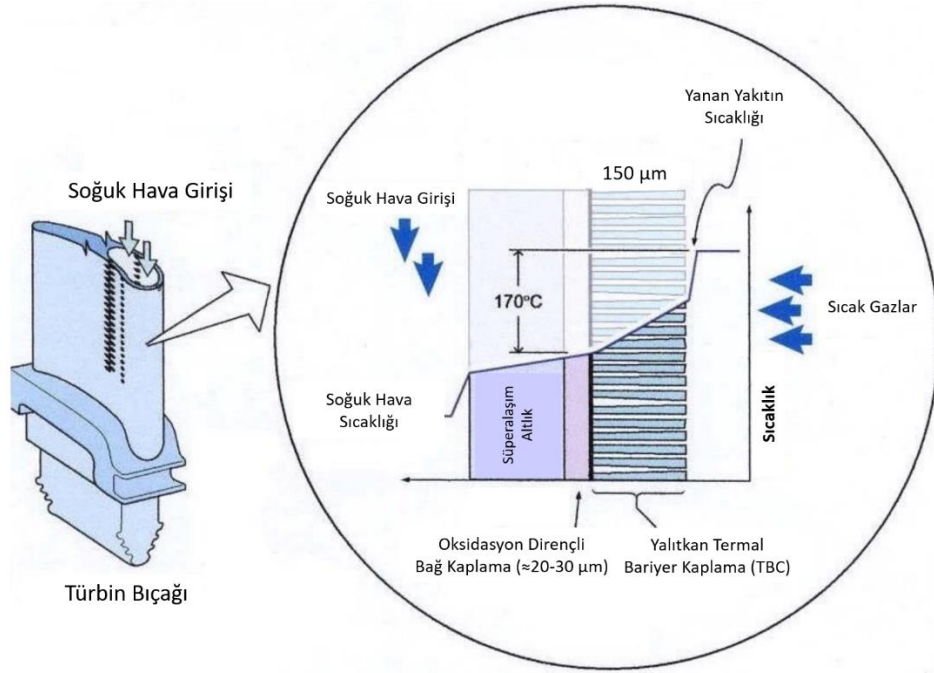
Yüksek-hızlı oksji yakıt püskürtme (HVOF) yönteminde asetilen, propilen, propan ve asetilen-propadien karışımı gibi yanıcı gazlar ile birlikte toz olarak beslenen kaplama malzemesi özel bir nozül tasarımının yardımı ile süpersonik hızlara ulaşarak altlık yüzeyine püskürtülür. Bu yöntem diğer termal kaplama süreçlerine görece daha düşük sıcaklıklarda çalıştığı için dekarbürizasyon gibi sorunların gerçekleşmesini önlediği için karbür içeren kaplamaların uygulanmasına olanak sağlamıştır (Guilemany vd., 1996).

Plazma püskürtme sürecinde 40-50 kW gibi yüksek güçlere çıkılarak argon veya helyum gibi gazlar iyonize edilir ve plazma oluşturulur. Oluşturulan plazma jeti kaplama malzemesini ertir ve yüksek basınçlı taşıyıcı gaz yardımı ile altlık yüzeyine gönderilir (Montavon vd., 1997).

Ark püskürtme yöntemi diğer termal kaplama yöntemlerindeki gibi yakıt kullanımı yerine elektrik arkı oluşturularak kaplama malzemesi ergitilir ve basınçlı hava ya da soy gaz yardımı ile altlık yüzeyine püskürtülür. Süreç diğer termal süreçlere göre daha temiz bir kaplama oluşumunu sağlarken bir yandan da daha yoğun ve gözeneksiz bir yapıya sahip olurlar (Gedzevicius ve Valiulis, 2006).

2.3.2.3 Termal Bariyer Kaplamaları

Yüksek sıcaklıkta çalışan metalik malzemelerin yüzeylerinin yalıtkan seramik malzemeler ile kaplanması 1940'lerden beri çalışılmaktadır (Harrison vd., 1947). Bu kaplamaların endüstriyel olarak uygulanması ise 1980'leri bulmaktadır (Meier et al., 1992). Termal bariyer kaplamalar (TBC) olarak isimlendirilen bu kaplamalarda sadece 0.15 mm kalınlığındaki bir seramik tabakanın oluşturulması ile termal olarak yalıtkanlık, yüzey ile altlık metal arasında birkaç 100 K'lık sıcaklık düşüşü sağlanabilmektedir (Şekil 2.11). Ancak seramik kaplama ile altlık arasında yapışma özelliklerini geliştirmek ve seramik tabakanın tokluk özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Arayüzey uyumunun artırılması ve seramik kaplama ile arasında yoğun bir TGO tabakasının oluşturulması amacı ile bağ kaplamaları (bond coat) uygulanmaya başlanmış ve itriya stabilize zirkonya (YSZ) gibi stabilize edilmiş seramik malzemeler geliştirilerek kaplama tokluğu önemli ölçüde artırılmıştır (Arnault vd., 1999).



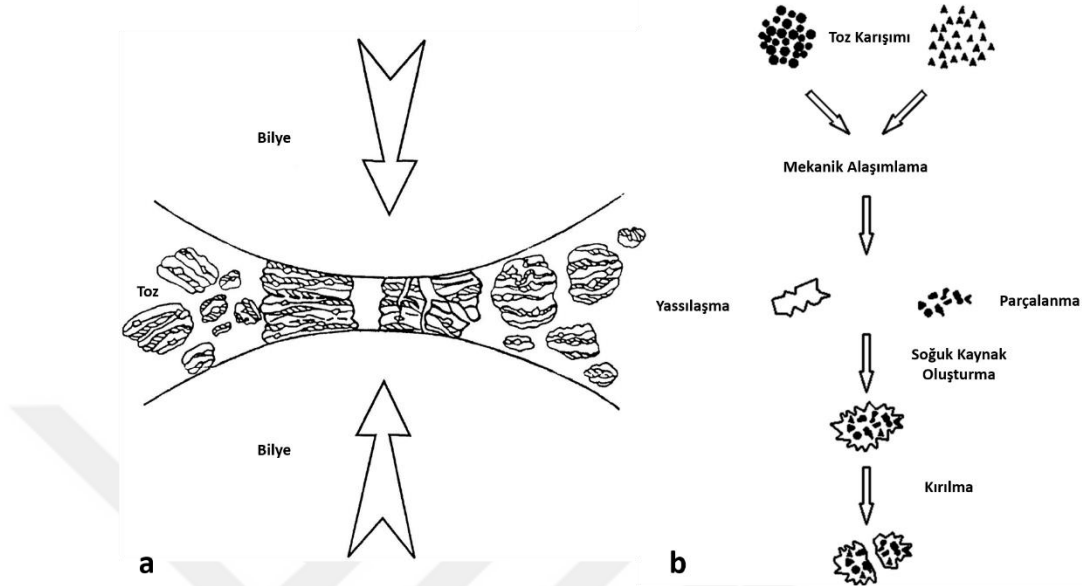
Şekil 2.11 Termal bariyer kaplamaların altlık metal sıcaklığına etkisi (Opiekun, 2015)

TBC kaplamaların üretiminde, genellikle bindirme kaplaması yöntemleri olarak kullanılan plazma püskürtme, fiziksel buhar biriktirme gibi yöntemler genellikle tercih edilmektedir. Seramik esaslı bir malzemenin direkt kaplama olarak yüzeye tutunması sağlandığı için arayüzey gerilmeleri ve seramik malzemelere has kırılmanın varlığı, bu tip kaplamaların en büyük problemleridir. Bu problemlerin aşılmasına yönelik malzeme ve yöntem geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

2.4 Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama yöntemi, ilk olarak John Benjamin tarafından bir toz işleme tekniği olarak geliştirilmiştir (Benjamin, 1970). Gaz türbinlerinde kullanılmak üzere oksit dağılımıyla mukavimleştirilmiş (ODS) süperalaşımlar üretmek amacı ile kullanılan yöntem, zamanla oda sıcaklığında kullanılan bu yöntem vesilesi ile saf metal toz karışımlarından denge ve denge-dışı koşullardaki malzemelerin sentezlenebilmesini sağladığı fark edildikten sonra pek çok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Temel olarak, kullanılan karışım tozlarının bir yüksek enerjili bilyeli değirmen içerisinde tekrarlı bir şekilde ezilerek soğuk kaynak oluşturması (Şekil 2.12), kırılması ve tekrar kaynak oluşturması gibi bir döngünün içerisinde, parçacıkların

yapıda çok iyi dağılmasını ve böylece yeni ve homojen bir alaşım oluşmasını sağlamaktadır (Suryanarayana, 2001).



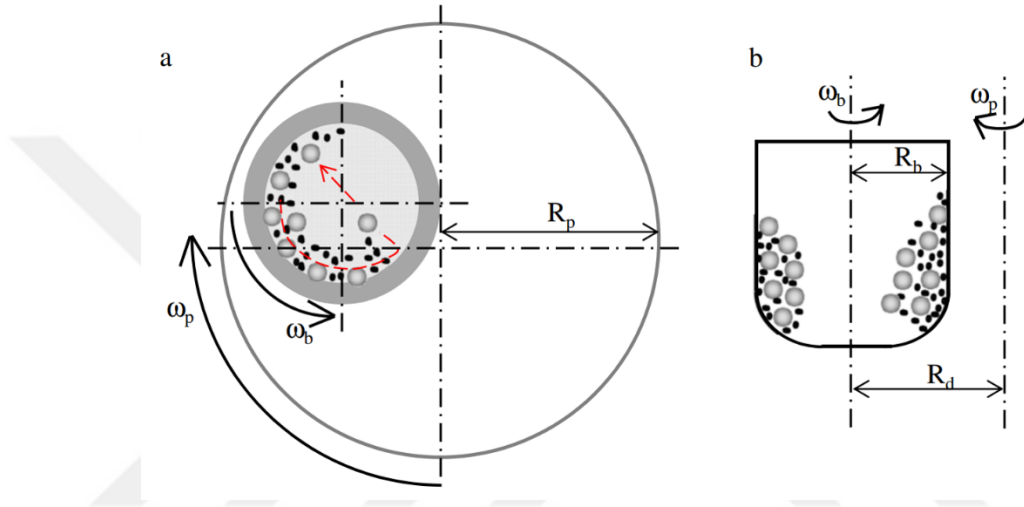
Şekil 2.12 Mekanik alaşımlama yoluyla tozların bilye-toz-bilye etkileşimi (a) ile soğuk kaynak oluşturulması ve parçalanması (b) (Dagasan vd., 2018; Suryanarayana, 2001).

2.4.1 Mekanik Alaşımlama Mekanizması

Mekanik alaşımlama sürecinde öncelikle bu sürecin oluşumu sağlayan mekanizmayı incelemek gerekmektedir. Yüksek enerjili bilyeli değirmen vasıtası ile üretilen mekanik enerji partiküllerin yüzeyine uygulanır ve bu enerji ile partiküller deformasyona uğrayarak, aşırı deformasyon sonucu parçalanırlar, süreç önceki bölümde de belirtildiği üzere tekrar eden bir döngüden oluştuğu için bu son ürün olarak homojen yapıli bir alaşım elde edilmesi sağlanır. Mekanik alaşımlamadaki enerji aktarımı temel olarak aşağıdaki iki mekanizma ile gerçekleşir.

- Partiküllerin arada kalarak bilyelerin kendi arasında ve öğütücü kap ile çarpışması sonucu oluşan çarpma enerjisi ve
- Bilyelerin dönerek yüzeylere temasları sonucu oluşturdukları sürtünme enerjisi

Kap ve destek yükü birbirine zıt yönlerde hareket ettikleri için merkezkaç kuvvetleri dönüşümlü olarak benzer ve zıt hareket eder. Böylece öğütme bilyeleri kabın iç yüzeylerinden akmasına neden olur ve sürtünme enerjisi ile malzemenin öğütülmesini sağlar ve ardından yükselerek hazne içinde serbestçe hareketine ta ki bir yüzeye çarpana kadar devam eder ve bu darbe enerjisi ile deformasyonu sağlar (Şekil 2.13). Aynı zamanda bu etkilerin bilyeler arasında da yaşanması ile enerji yoğunluğu önemli ölçüde artmış olur.



Şekil 2.13 Planeter bilyeli değirmende hareket, (a) üstten (b) kesitten görünüm (Hao vd., 2013).

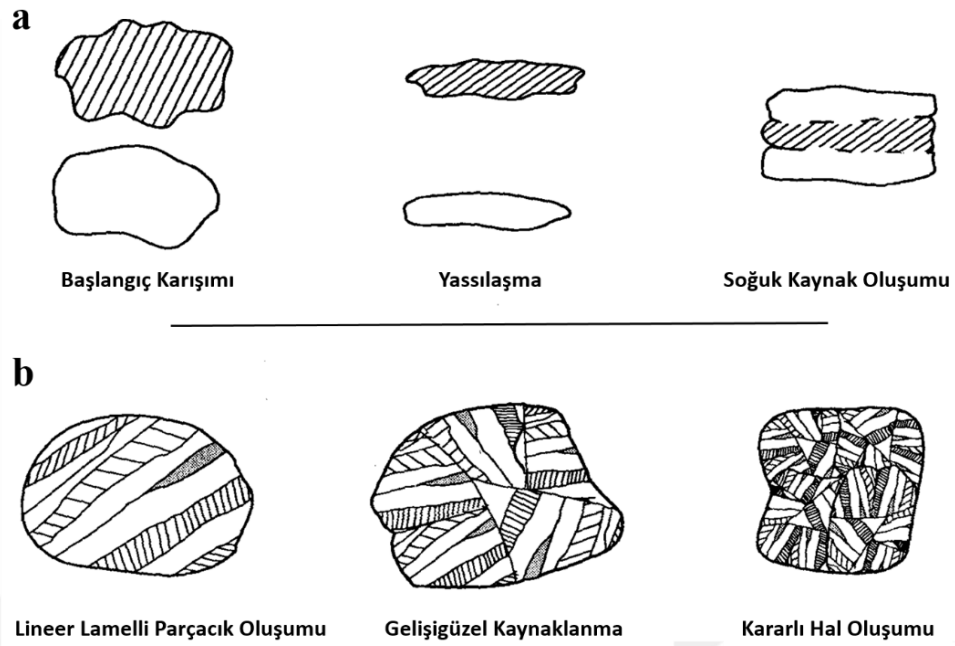
Şekilde ω , rotasyonel hareketi, R yarıçapı ve p , b , d alt indisleri sırasıyla destek yükü, hazne ve destek yükü ile haznenin merkezleri arasındaki mesafeyi ifade etmektedir.

Kararlı hal durumuna ulaşan parçacıkların üniform boyut ve dar bir tane boyutu dağılımı göstermesi ve küresel bir geometride olması beklenir. Bu yüzden elde edilen alaşıma dönüşmüş tozların tane boyutlarının ve geometrilerinin belirlenmesi önemlidir. Alaşım kimyasına ve istenilen mekanik/fiziksel özelliklere bağlı olarak en uygun tane boyutu seçilmelidir.

Kullanılacak olan karışımlar incelendiğinde MA yöntemi ile üç farklı kombinasyonda bileşen karışımı kullanmak mümkün olmaktadır: (i) Sünek-sünek, (ii) sünek-kırılgan ve (iii) kırılgan-kırılgan bileşen karışımları.

2.4.1.1 Sünek-Sünek Bileşenli Sistemler

Temel olarak bileşenlerden en azından %15'lik bir kısmının sünek olması önemlidir. Çünkü alaşımın üretilmesi esnasında soğuk kaynak oluşumu için plastik deformasyona uğrayabilecek parçacıklara ihtiyaç duyulur (Suryanarayana, 2001). İlk olarak Benjamin ve Volin iki sünek bileşenin oluşturduğu sistemin, mekanik alaşımlama sürecinde nasıl işlediğini açıklamaya alımılardır. MA sürecinin başlangıcında bu sünek bileşenlerin mikro-dövme ile yassılatığını, bu esnada öğütücü bileşenlerin yüzeyine yine soğuk kaynak oluşturarak yapıtığını ve böylece ğtcnn de aşınmasını engellediğini savunmuştur. Bu sayede öğütücü tarafından da sistem içerisine kontaminasyon engellenmiş olur. Elde edilen yassılamı taneler sürecin devamında bir araya gelerek metal bileşenlerden oluşan lamel yapılı bir kompozit parçacık oluşturur (ekil 2.14 a). Oluşan parçacığın boyutu büyür ve plastik deformasyon sonucu sertleerek kırılganlığı artar ve parçacıklar kırılarak e eksenli taneler oluurmaya balar. Devam eden MA süreci ile birlikte lineer lamelli yapıdaki parçacıklar artık kıvrılmış ve birbirine karımı bir lamelli parçacık haline dönüşürler. Geliiğzel bir araya gelmeye balayan bu e eksenli taneler artık birbirinden farklı oryantasyonlara sahip olacağından alaşım da oluşmaya balamı olur (ekil 2.14 b). Katmanlar arasındaki ayrımlar da optik mikroskopta dahi görünmeyecek kadar ortadan kalktığında, katı çözelti, intermetalik bileşik ve kimi zaman amorf yapılar oluşturarak alaşım oluşum sürecini tamamlar (Benjamin ve Volin, 1974).

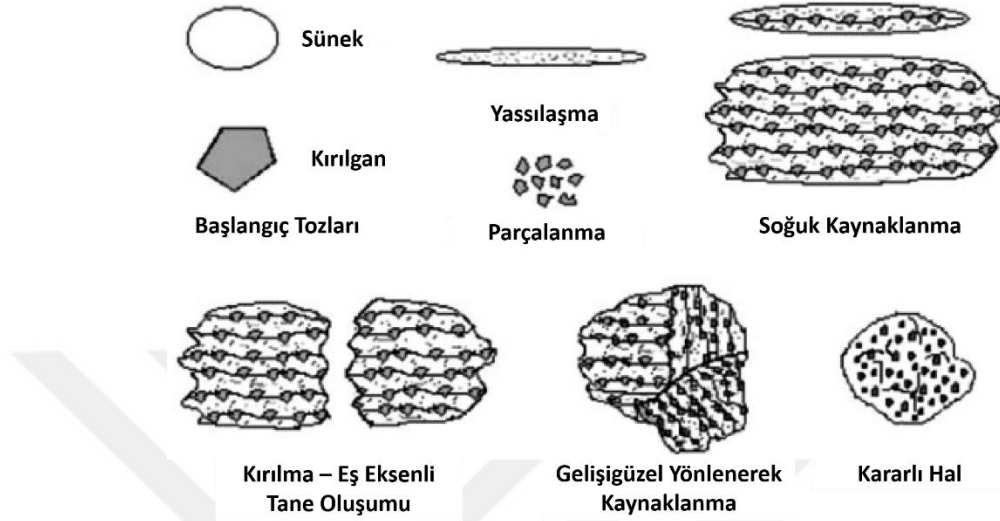


Şekil 2.14 Sünek-sünek bileşen sisteminde alaşım oluşumu. Soğuk kaynak oluşumu (a) ve parçacıkların dönüşümlü bir şekilde kırılıp birleşmesi ile meydana gelen kararlı hal oluşumu (b) (Aikin ve Courtney, 1993)

2.4.1.2 Sünek-Kırılğan Bileşenli Sistemler

Kırılğan ve sert bileşenin, sünek bir matris içerisinde daha küçük parçacıklar halinde dağılarak oluşturduğu bu alaşım sistemi aynı zamanda MA sürecinin geleneksel olarak ilk kullanılmaya başlandığı ODS alaşım üretimini içinde barındıran sistemlerdir. Mikroyapısal olarak bu sistemlerin gelişimi incelendiğinde öncelikle, sünek-sünek sistemlerde olduğu gibi, sünek parçacıkların bilye-toz-bilye çarpışmaları sonucu yassılaştırması ile başlar. Bu esnada bir yandan da kırılğan parçacıklar çarpışmalar sonucunda dağılarak daha küçük parçacıklar oluşturur. Bu kırılğan küçük parçacıklar yassılaştıran sünek parçacıklar ile çevrelenerek kapana kısılr ve lamelli katmanlar arasında kalır. Sürecin ilerlemesi ile lamelli sünek yapı deformasyon sertleşmesi sonucunda parçalanarak sünek-sünek sistemlerdeki gibi gelişigüzel kaynaklanmaya ve kırıldıkça daha küçük parçacıklar oluşturmaya başlar. Eğer kırılğan bileşenin matris yapı içerisinde çözünürlüğü varsa, kimyasal olarak doyum noktasına kadar çözünür ve homojen bir faz yapısı oluşturan kadar devam eder (Şekil 2.15). Eğer kırılğan bileşenin çözünürlüğü yoksa matris içerisinde çözünme olmaz ve

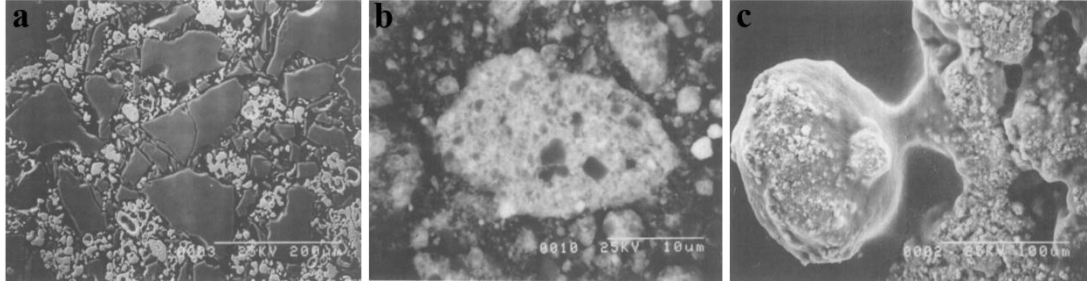
alaşımlama işlemi gerçekleşmez. Bu yüzden MA yönteminde kullanılan başlangıç malzemeleri düşünüldüğünde sünek bileşen içerisinde kırılkan bileşenin çözünürlüğünün olması gerekmektedir (Suryanarayana, 2001).



Şekil 2.15 Sünek-Kırılkan sistemlerde alaşım oluşum aşamalarının mikroyapısal gösterimi (Abareshi vd., 2010).

2.4.1.3 Kırılkan-Kırılkan Bileşenli Sistemler

Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda kırılkan bileşenlerden oluşan bir sistemde plastik deformasyon yoksunluğu sebebi ile soğuk kaynak oluşumu söz konusu olmayacağı ve dolayısı ile alaşım oluşturmayacağı düşünülebilir. Fakat Ge-Si ve Mn-Bi malzeme çiftleri ile yapılan çalışmalar göstermiştir ki sistem içerisinde parçalanmış taneler amorf yapı oluşturacak kadar küçüldükten sonra artık parçacıkların sünek davranış göstermeye başladığı belirlenmiştir (Davis vd., 1988; Davis ve Koch, 1987). Böylece daha kırılkan olan bileşenin kısmen daha sünek olan bileşen yüzeyine gömülmeye başladığı ve zamanla alaşımlamanın sünek-kırılkan sisteminde olduğu gibi gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Şekil 2.16'de Ge-Si kırılkan-kırılkan bileşenli sistemi ile üretilen alaşım taneleri görülmektedir.



Şekil 2.16 (a) Ge-Si partiküllerine ait başlangıç, (b) 2 saatlik MA işlemi ve (c) 8 saatlik MA işlemi sonrası taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri (Davis vd., 1988).

Kırılğan-kırılğan bileşenli sistemlerde plastik deformasyonu mümkün kılan yardımcı durumlar; sürtünme ile oluşan ısı sayesinde sıcaklığın yükselmesi, yüzeylerdeki mikro-deformasyon ve öğütme esnasında partiküllerdeki hidrostatik gerilim oluşumu şeklinde sıralanabilir (Suryanarayana, 2001).

2.4.2 Mekanik Alaşımlama Sürecini Etkileyen Faktörler

Mekanik alaşımlamayı etkileyen pek çok değişken olduğu için bu değişkenlerin optimizasyonunun uygun bir şekilde yapılması gerekmektedir. Bu parametrelerden bir kısmı birbiri ile ilişkili, bir kısmı ise tamamen bağımsız olsa da istenilen faz ya da mikroyapıyı elde edebilmek için bütün değişkenler göz önünde bulundurulmalıdır. MA sürecini en çok etkileyen değişkenler aşağıdaki gibi sıralanabilir (El-Eskandarany, 2020; Suryanarayana, 2001)).

- Değirmen türü,
- Hazne malzemesi,
- İşlem hızı,
- İşlem süresi,
- Bilye malzemesi, boyutu ve dağılımı,
- Bilye-toz oranı, hazne doluluk oranı,
- MA atmosferi ve
- Proses kontrol ajanı (PCA)

Temel olarak mekanik öğütme amacıyla kullanılan pek çok değirmen türü bulunduğu için MA amacı ile de bu sistemlerin kullanılması mümkündür. Bu değirmenler kendi içlerinde kapasite, hız, süreç kontrolü ve ürettikleri enerji gibi özellikler açısından birbirlerinden ayrılmaktadır. MA süreci için en çok tercih edilen sistemler karıştırıcı değirmenler, planeter bilyeli değirmenler, atritörler ve yüksek enerjili bilyeli değirmenler (SPEX) olarak gösterilebilir.

Hazne malzemesi kullanılacak başlangıç malzemeleri düşünülerek karar verilmesi gereken değişkenlerden biridir. Öğütücü olarak kullanılan malzemeden aynı sertlikte ya da daha sert malzeme tercih edilmeli ki aşınma yolu ile toz karışımı içerisinde kontaminasyon oluşmasın. Sertleştirilmiş çelik, paslanmaz çelik, tungsten karbür, alümina ve itriya stabiliize zirkonya gibi hazneler en çok kullanılanlarıdır. Bunlar arasından hangisinin kullanılacağına sertlik, kontamine olma ve maliyet gibi faktörler düşünülerek karar verilir.

Üretilen enerji miktarı, işlemin hızı ile doğrudan ilişkilendirilebilir. Ancak süreci hızlandırmak için kullanılabilecek en yüksek hızı tercih etmek her zaman doğru olmayabilir. Örneğin kritik hızın üzerinde bilyeler merkez kaç kuvvetinin etkisi ile hazne duvarına tutunarak darbe enerjisi üretemezler, ya da olması gerekenin üzerinde ısı oluşarak sistem sıcaklığını artırabilir. Sistemin sıcaklığının artması kimi durumlarda difüzyon hızını artırıcı etki yapacağı için tercih edilse de kimi durumlarda istenmeyen faz oluşumlarına sebep olabilir (Kaloshkin vd., 1996).

MA sürecinde, çözünme ve kararlı halde alaşım oluşturmak için gerekli işlem süresinin belirlenmesi en önemli konulardan birisidir. Bu kararlı hal yapısını elde etmek için gerekli süre; değirmen türü, şiddeti ve sıcaklık gibi değişkenlere bağlı olarak farklılık göstermektedir. Çözünme gerçekleşmeden, ya da kararlı bir faz yapısı elde etmeden kullanılacak olan malzeme, gerekli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olamayacağı için problemler yaşanabilir. Diğer yandan da kontaminasyon ve istenmeyen fazların oluşumu gibi riskleri azaltmak için de sürecin, gerekenden fazla uzun olmaması önemlidir. Bu yüzden en uygun işlem süresini belirlemek çok önemlidir.

Hazne malzemelerinde olduğu gibi öğütücü malzemesi de sertleştirilmiş çelik, tungsten karbür, alümina gibi çeşitli malzemelerden oluşmaktadır. Yüksek yoğunluklu olan malzemelerin momenti daha yüksek olacağı için taşıdığı enerji miktarı da yüksek olacak, böylece daha hızlı bir öğütme-deforme etme süreci gerçekleşecektir. Aynı zamanda öğütücünün boyutu da benzer bir şekilde taşıdığı enerji miktarını değiştirecektir ancak burada öğütücü boyutu arttıkça elde edilecek minimum partikül boyutu da artacaktır. Katı çözelti fazını elde edebilmek için çok küçük tane boyutlarına ulaşılması gerekiyor ise, öğütücünün boyutunun da küçük tutulması uygun olacaktır. Bu konuda uygulanabilecek bir diğer olasılık ise farklı öğütücü boyutlarının kombinasyonu şeklinde kullanılacak bir sistem ile hem yüksek enerji hem de ince taneli bir yapı elde etmek için kullanılmasıdır (Gavrilov D. vd., 1995).

Bilye-toz oranı arttıkça hazne içinde serbest dolaşılabilir hacim azalacak ve hareket engellenecek, diğer yandan da düşük olması ile çarpışma sıklığını azaltacak ve süreci uzatacaktır. Sonuç olarak bilye-toz oranı yükseldikçe, darbe sıklığı ve birim zamandaki enerji tüketimi de artacaktır, ancak çarpışma başına düşecek enerji miktarı ise azalacaktır (Hashimoto ve Watanabe, 1990). Yapılan çalışmalar sonucunda optimum bilye-toz oranı olarak 5 ile 30 arasında çalışılması gerektiği bulunmuştur (Soni, 2000). Aynı zamanda hazne doluluk oranının da bu koşullar dikkate alınarak belirlenmesi gerekir. Mekanik alaşımlama sürecinde çoğunlukla %25 ile %50 doluluk oranı arasında çalışılmaktadır (Suryanarayana, 2001).

Mekanik alaşımlama sürecinde kullanılan bileşenlerin ortam koşullarından etkilenerek istenmeyen fazların oluşmasını engellemek için MA atmosferinin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Bu haznenin ya da MA sisteminin vakuma alınması ve/veya inert bir gaz ile ortamın süpürülmesi ile sağlanabilir. Bunun dışında sistem sıcaklığının artması da benzer bir etki yaratacağı için sistemin soğuk kalmasını sağlamak için sistem aralıklı olarak çalıştırılabilir veya sistem eğer uygun ise içerisinden soğutucu geçirilebilir (Suryanarayana, 2001).

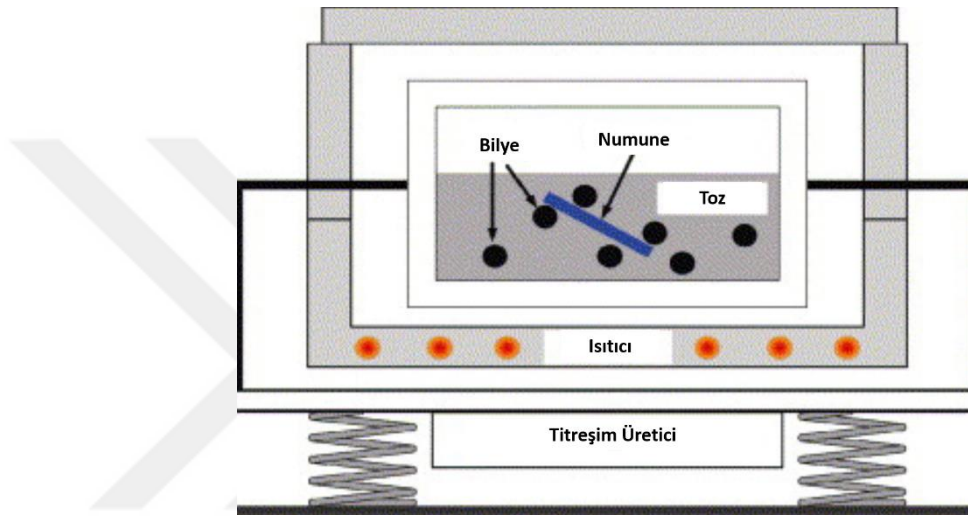
Soğuk kaynaklanma ve kırılma döngüsünün kontrol altına alınabilmesi ve ince tane yapısına sahip olabilmek için partiküller arasında bir arayüzey oluşturan proses kontrol ajanı (PCA) olarak anılan yüzey aktif malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler arayüzeye tutunarak soğuk kaynak oluşumunu minimize eder ve böylece tanelerin kümelenmesini engeller. PCA parçacıkların yüzey enerjisini düşürerek işlem süresinin kısılmasını ya da daha ince taneli bir yapı elde edilmesini sağlar. Genellikle % 0,25 ile % 5 aralığında PCA kullanarak istenilen tane boyutuna ulaşılabildiği görülmüştür. PCA'lar genellikle organik bileşiklerdir ve en çok kullanılanları stearik asit, oksalik asit, hekzan, metil alkol ve etil alkol olarak sıralanabilir (El-Eskandarany, 2015; Neikov, 2019).

2.5 Mekanik Alaşımlama Yöntemi Kullanarak Kaplama

Mekanik alaşımlama süreci temel olarak alaşım sentezleme ve ince taneli malzeme üretimi amacı ile kullanılan bir yöntemdir, ancak sadece başlangıç toz karışımı kullanarak alaşımların sentezlenebilmesi bu yöntemin farklı alanlarda da kullanılması için tercih sebebi olmuştur. Bu yöntemi kullanarak kaplama üretme düşüncesinin varlığı, aslında yöntemin kullanımının başından beri bulunmaktadır. Birbiri üzerine yapışan (soğuk kaynaklanan) taneler ve işlem esnasında hazne ve bilye yüzeyine bu partiküllerin yapışması bir çeşit kaplama olarak gösterilebilir. Ancak gerçek bir yüzey modifikasyonu amacı ile yapılan ilk çalışma metallerde yüzey nanokristallerinin oluşturulmaya çalışılması esnasında karşılaşılmaktadır (Lu ve Lu, 1999).

Bu kaplama yönteminin kullanımının ilk aşamalarında alaşımın yüzeyde mekanik alaşımlama yoluyla üretilmesi yerine saf tozların yüzeyde biriktirilmesi şeklinde gerçekleştirildiği görülmektedir. Örneğin, Torosyan ve diğerlerinin alüminyum ve çelik altlıkların üzerinde yaptığı çalışmada, H₂ indirgeyici ortamının yardımı ile metal oksit tozlarının bilyeli öğütme sistemi ile yüzeyde indirgenmiş bir metal kaplama olarak birikmesini sağlamışlardır. Böylece yüzeyde mekanik olarak daha sert bir kaplama elde etmişlerdir (Torosyan vd., 2002).

Zhan ve çalışma arkadaşları, 440 – 600 °C aralığında uygulanan bilyeli öğütme sistemini kullanarak (Şekil 2. 17) alüminyum tozlarının çelik yüzeye tutunmasını sağlamışlar ve sıcaklığın etkisi ile difüzyon hızlandırılmış ve yüzeyde Fe-Al intermetalik bileşiklerin oluşmasını sağlamışlardır. Kaplamanın yüzeye yapışmasının iyi olduğunu ve gözeneksiz bir yapının oluştuğunu belirlemişlerdir. Böylece düşük sıcaklıklarda difüzyon destekli kaplamanın mümkün olduğunu göstermişlerdir (Zhan vd., 2006).



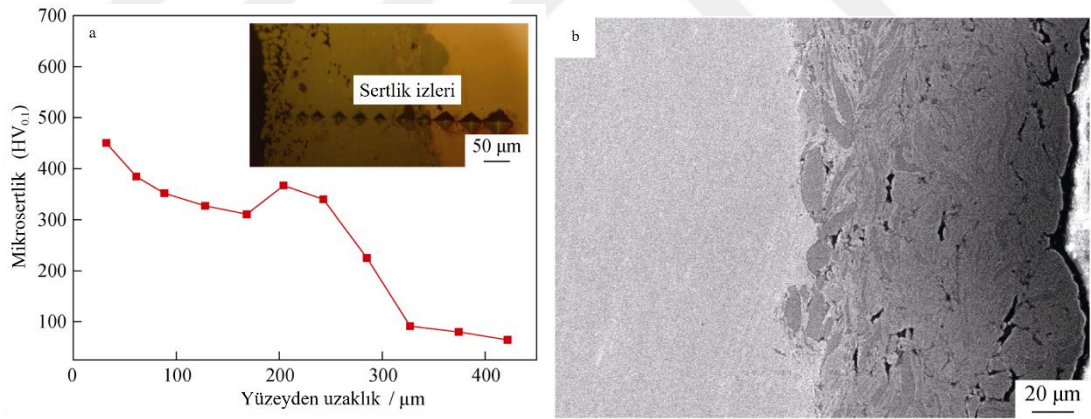
Şekil 2.17 Isıtmalı kaplama sisteminin şematik gösterimi (Zhan vd., 2006)

Mekanik alaşımlama süreci ile kaplama işlemi zamanla gelişmiş ve alaşımla ya da kompozitin oluşumu direk toz karışımı ile sağlanarak kaplamalar üretilmeye başlanmıştır. Romankov ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada olduğu gibi titanyum ve alüminyum toz karışımı kullanılarak titanyum altlık yüzeyine uygulanan 120 dakikalık bir mekanik alaşımlama işlemi sonucunda Ti-Al alaşım kaplamaların üretildiğini rapor edilmiştir (Romankov vd., 2009).

Nikel altlık kullanılarak yapılan bir çalışmada ise Zadorozhnyy ve ekibinin yaptıkları çalışmada, saf nikel plakaların üzerinde Ni-Al intermetalik bileşiklerini saf Ni ve Al toz karışımı kullanarak mekanik alaşımla yöntemi ile üretmişlerdir. Ancak, sadece oluşan kristal yapısını ve morfolojik özelliklerini belirlemişlerdir (Zadorozhnyy vd., 2013).

Üretimi gerçekleştirilen bu kaplamaların kaplama olarak sertlik gibi kolay ölçülebilen özellikler dışında, fonksiyonlarını nasıl etkilediği konusunda ise yapılan karakterizasyon çalışmalarının son on yıldır ancak başladığı görülmektedir. Bu şekilde yapılan ilk örneklerden birisi olarak Gu ve Shen'in yapmış oldukları çalışma gösterilebilir. Krom tozlarının 500 rpm'lik bir hız ve 10 saat süren bir mekanik alaşımlama sürecinin ardından, karbon çelik yüzeyinde altlığın da difüzyonu ile birlikte biriktirilerek yüzeyde oluşan Fe-Cr kaplamanın mekanik ve korozyon özelliklerini geliştirdiği belirtilmiştir (Gu ve Shen, 2009).

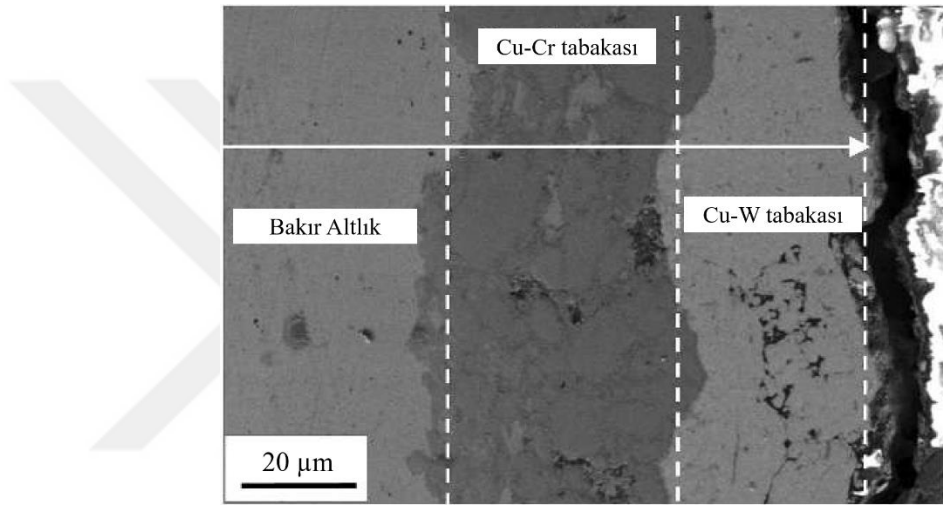
Chen ve ekibinin yapmış olduğu bir çalışmada ise mekanik alaşımlama yoluyla üretilen kaplamaların sertlik ve aşınma özelliklerinin incelendiği görülmüştür. Ti-Cu karışım tozlarından kullanılarak saf bakır altlık yüzeyinde elde edilen amorf kaplamaların, mikroyapısal ve mekanik özelliklerinin incelendiği bu çalışmada, kayma sürtünmesine bağlı aşınma kaybının azaltıldığı ve sertlik değerlerinin geliştirildiği belirtilmiştir (Chen vd., 2020).



Şekil 2.18 Mekanik alaşımlama yöntemi uygulanarak üretilmiş bir kaplamaya ait kesit sertlik profili (a) ve SEM görüntüsü (b) (Chen vd., 2020)

Zhang ve diğerleri yaptıkları bir çalışmada bakır altlık üzerine Cu-Cr alaşım matrisli bir Cu-Cr-W kompozit kaplama uygulamışlardır. Yukarıda da bahsi geçtiği üzere sürecin hızının kaplamayı oldukça etkilediği, hız arttıkça düşük hızda üretilen kaplamalara göre daha yoğun ve gözeneksiz bir yapıda olduğunu göstermişlerdir. Aynı zamanda kaplamaların bakır altlığa göre çok daha üstün aşınma özellikleri gösterdiğini belirlemişlerdir (Zhang vd., 2017).

Zhang ve çalışma arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada ise çift tabakalı bir kaplama uygulamasının yapıldığı görülmüştür. Yine bakır altlık üzerine birinci tabaka olarak uygulanan Cu-Cr kaplama üzerine ikinci bir tabaka olarak Cu-W kompozit tabakasının oluşturulduğu görülmüştür (Şekil 2.19). Burada ilk katman ile daha iyi bir yapışmanın elde edilmesi sağlanmış ve Cu-W ikinci katmanı ile daha iyi aşınma özellikleri elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca ilk katmanın kaplanması ardından argon atmosferinde 600 °C’de uygulanan bir tavlama işleminin mekanik özelliklere katkı sağladığını belirlemişlerdir (J. Zhang vd., 2016).



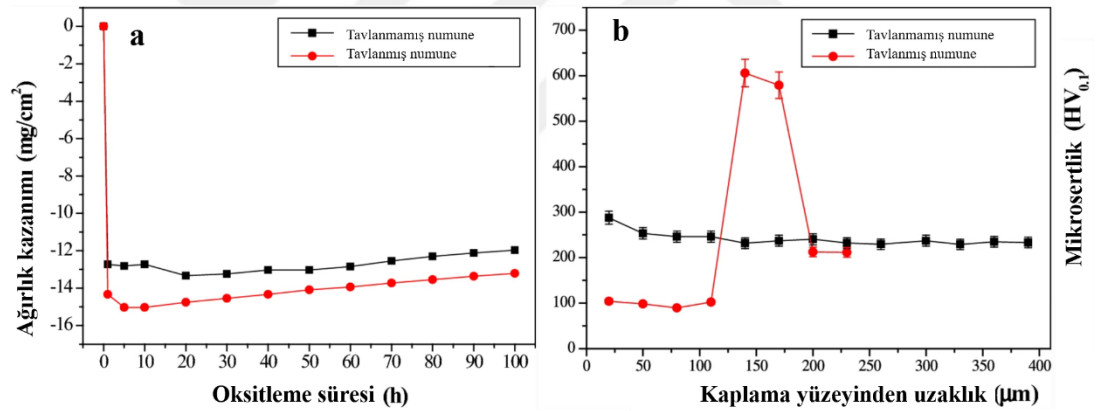
Şekil 2.19 Bakır altlık üzerine üretilen çift tabakalı kaplamanın SEM görüntüsü (J. Zhang vd., 2016)

Chen ve Suprianto’nun yaptığı bir çalışmada ise ilk defa yüksek entropili bir alaşımın mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak kaplamasının üretildiği görülmektedir. Bu çalışmada da yine diğer çalışmalarda olduğu gibi kaplamanın malzemenin sertlik özelliklerini geliştirdiği görülmektedir (C. L. Chen ve Suprianto, 2020).

Yüksek sıcaklık korozyonu açısından ise ilk örneklerden birisi olarak çelik altlık üzerine yapılan ferrosilis-aluminyum kaplamaların incelendiği görülmüştür. Aryanto ve ekibinin yaptığı bu çalışmada, üretilen kaplamalara uygulanan farklı sıcaklıklardaki işlem sonrası tavlama sonucunda kaplamaların 160 saate kadar uygulanan çevrimsel oksidasyona karşı nasıl davranış gösterdiği belirlenmiştir. 600 °C’de yapılan tavlama

işleminin tavlama işlemi, 700 ve 800 °C’de yapılan tavlama işlemli kaplamalara göre daha koruyucu olduğu belirlenmiştir (Aryanto vd., 2020).

Chen ve çalışma arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada ise titanyum alaşımı altlık üzerine SiC/Al kompozit kaplama uygulamışlardır. Yine benzer şekilde üretim sonrası uygulanan tavlama işleminin oksidasyon ve aşınma özellikleri incelenmiştir. 950 °C’de uygulanan 4 saatlik bir tavlama işlemi sonrasında SiC partiküllerinin içerisindeki karbon atomlarının ortamdaki buhar ile etkileşime geçerek $CH_4(g)$ bileşiğini oluşturduğu ve bu sebeple gözenekli bir yapı oluştuğunu belirlemişlerdir. Ancak yine de kaplamanın iç bölgelerinde alüminyumun da oksitlenmesinin etkisi ile SiC yapısının korunduğu öne sürülmüştür (Şekil 2.20). Böylece 850 °C’de 100 saate kadar uygulanan oksitleme deneylerinden elde edilen sonuçlardan tavlama işleminin yüzey özelliklerini geliştirdiği sonucuna varmışlardır (C. Chen vd., 2020a).



Şekil 2.20 SiC/Al kompozit kaplama işlemi üzerine yapılan tavlamanın 850 °C’deki oksidasyon kinetiği (a) ve kesit sertlik profili (b) üzerindeki etkisi (C. Chen vd., 2020a)

Son olarak, mekanik alaşımlama süreci ile kaplama üretimine yönelik bir derleme çalışmasının yakın bir zamanda yayımlanmış olduğu görülmektedir. Bu durum da bu alana yönelik ilginin giderek arttığını göstermektedir. Çalışma sonucunda pek çok altlık malzeme yüzeyine birbirinden farklı kullanım alanlarına yönelik kaplama üretilbildiği gösterilmiş ve halen yeni bir yöntem olduğu için geliştirilmesi gerektiği belirtilmiştir (Savrai ve Morozova, 2021). Mekanik alaşımlama işlemi ile üretilebilecek alaşımların ve kompozitlerin sınırsız olması sayesinde kaplamaların kullanımının gerektiği her alanda, kısacası yüzey özelliklerinin metalik kaplamalar ile

geliştirilmesini amaçlayan her alanda kullanılabilmesi mümkündür. Yöntemin kullanımını kısıtlayan şeyler ise kaplama kalınlıklarının ve yüzeyde dalgalı bir yapı oluşturulduğu için pürüzlülüğün görece olarak yüksek olmasıdır.



BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Giriş

Bu çalışmada nikel esaslı Inconel 625 süperalaşım üzerine uygulanan Al-Si ve Al/Si matrisli kompozit kaplamaların mekanik alaşımlama yöntemi uygulanarak üretilmesi planlanmıştır. Bu amaçla yürütülen deneysel çalışmalar üç ana başlık altında toplanabilir. Bunlar sırasıyla; alaşım ve kompozit kaplama üretimi, yüksek sıcaklıktaki çevrimsel oksidasyon deneyleri ve bu çalışmalarının mekanik, morfolojik, mikroyapısal ve kimyasal karakterizasyonu olarak verilebilir.

3.2 Malzemeler

Kaplama çalışmalarında altlık malzeme olarak kullanılan Inconel 625 alaşımına ait kimyasal kompozisyon Tablo 3.1’de gösterilmektedir. Kaplamalardaki alaşım malzemesi olarak ise en fazla 64 µm’lik (230 meş) yüksek saflıktaki Al tozu (Sigma: 7429-90-5) ve ticari saflıktaki en fazla 45 µm’lik (325 meş) Si tozları (Sigma: 7440-21-3) kullanılmıştır. Ayrıca optimizasyon çalışmalarında PCA olarak stearik asit (SA) kullanılmıştır. Kompozit kaplamaların üretiminde ise ticari saflıktaki Ni (Molchem), Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃ ve itriya stabilize ZrO₂ (YSZ) tozları (Refsan) kullanılmıştır.

Tablo 3.1 Inconel 625 alaşımına ait itibari kompozisyon değerleri

Element	Ni	Cr	Mo	Fe	Nb + Ta	Co	Mn	Al
Ağırlıkça Yüzde (%)	58 - 71	21 - 23	8 - 10	5	3,2-3,8	1 (maks.)	0,5 (maks.)	0.4 (maks.)

3.3 Numune Hazırlama ve Kaplamaların Üretimi

Öncelikle 12 mm çapındaki çubuk süperalaşımdan 2 mm kalınlığındaki disk numuneler, diskli kesme cihazı (Struers – Labatom 5) kullanarak kesilmiştir (Şekil 3.1a). Kesilen parçaların bütün yüzeyleri sırasıyla 80, 240, 400, 1000 ve 2000 grit SiC zımpara ile zımparalama ve 3µm elmas pasta ile parlatma (Şekil 3.1b) yardımı

ile pürüzlülükleri giderilmiş ve etanol içeren bir beher içerisinde ultrasonik banyoda temizlenerek kaplama üretimine hazırlanmıştır.



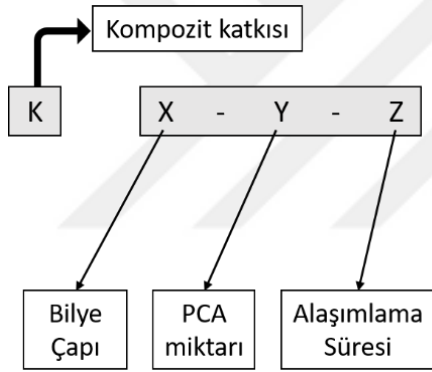
Şekil 3.1 Disk kesme (a), zımparalama ve parlatma (b) cihazları (Kişisel arşiv, 2022)

Kaplama alaşımı (aynı zamanda kompozit kaplamalardaki matris fazı) olarak belirlenen hiperötektik alüminyum alaşımı olan Al-15 Si kullanılmıştır. Hiperötektik alaşım tercih edilmesinin temel sebebi ise, alaşımlama sonrasında alüminyum içerisinde çözünmemiş silisyum tanelerinin kalmasını sağlayarak oksidasyon esnasında bağımsız SiO₂ tabakasının oluşmasına yardımcı olmaktır. Kompozit kaplamaların üretiminde kullanılan seramik takviyeler ise karışım içerisinde ağırlıkça %5’lik yer alacak şekilde kaplama sistemine dâhil edilmiştir. Mekanik alaşımlama sürecinde tozların karışımı eş zamanlı gerçekleşeceği için ek bir karıştırma sürecine ihtiyaç duyulmamıştır.

Toz karışımının disk altlık yüzeyindeki tutunmasının ve mikroyapısal olarak homojen bir kaplamanın üretilmesi amacı ile bir optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sürecindeki çalışma parametreleri olarak bilye boyutu, kaplama süresi ve SA takviyesinin etkisi Tablo 3.2’de gösterilen 9 numune ile incelenmiştir.

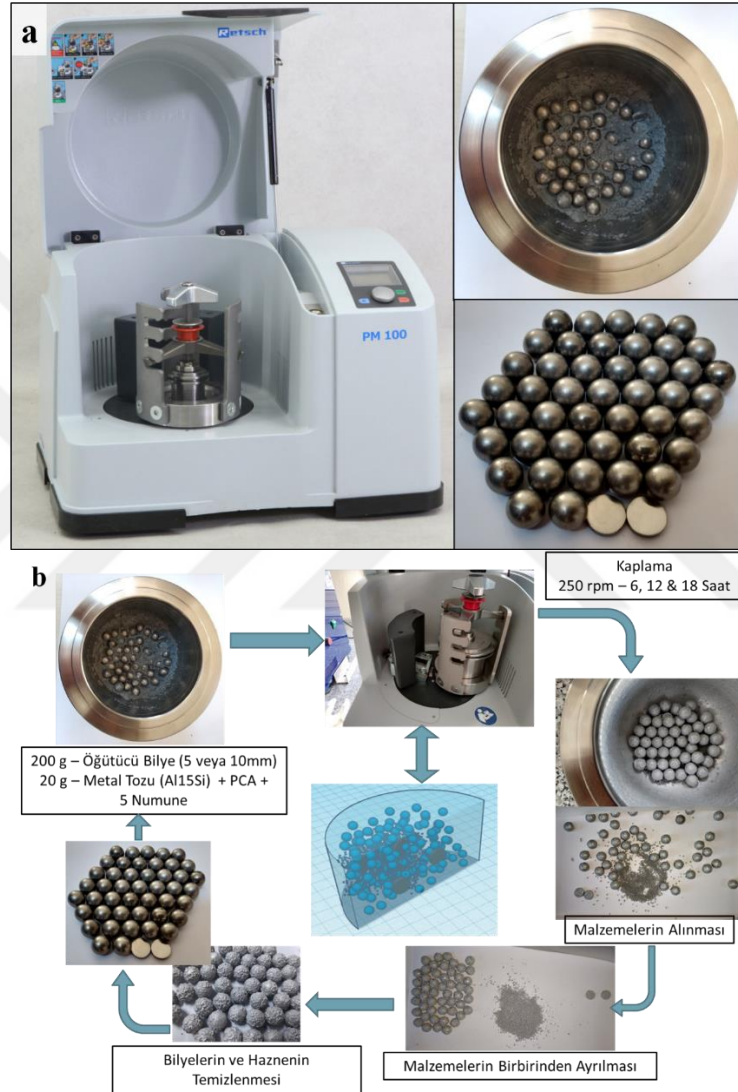
Tablo 3.2 En uygun kaplama parametrelerinin belirlenmesi amacıyla üretilen numuneler (üst) ve numune kısaltmalarının gösterimi (alt)

Sıra No:	Numune Kodu	Bilye Çapı (mm)	PCA Miktarı % ağı. Toz Metal	Alaşımlama Süresi (h)
1	10-0-6	10	0	6
2	10-025-6	10	0,25	6
3	10-050-6	10	0,5	6
4	5-0-6	5	0	6
5	5-025-6	5	0,25	6
6	5-050-6	5	0,5	6
7	5-025-12	5	0,25	12
8	5-050-18	5	0,5	18
9	5-100-18	5	1	18



Üretim esnasında mekanik alaşımlama işlemi için gezegensel bilyeli değirmen (Retsch PM100) ve sertleştirilmiş çelikten üretilen (HRC 63) bilye ve 500 ml’lik hazne (Retsch 01.462.0229) kullanılmıştır (Şekil 3.2a). Bütün kaplama çalışmalarında bilye/toz oranı 10/1, dönüş hızı ise 250 rpm olarak kullanılmıştır. Toplam bilye ağırlığı ise firma tarafından mekanik alaşımlama için tavsiye edilen 200 gram olarak belirlenmiştir. Bilye/toz oranına göre her üretim için 20 gramlık toz karışımı ve 5 adet zımparalanmış numune hazne içerisine eklenmiştir. Hazne tamamen kapalı bir ortamda bulunmasına rağmen sıcaklığın yükselerek metal tozlarının oksitlenmesini ve yapısının bozulmasını engellemek amacı ile 10 dakikalık çalışma ardından 10 dakikalık bekleme süresi kullanılarak kaplama süreci gerçekleştirilmiştir. Dolayısı ile bir saatlik kaplama süreci için iki saat geçmesi gerekli görülmüştür. Kaplama işleminin

artından kap ve bilyelerin de yüzeylerinin kaplanmış olması sebebi ile sonraki kaplama sürecine geçmeden önce 1M sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde temizleme işlemi uygulanmıştır. Bu sayede alüminyum alaşımı sodyum hidroksit ile tepkimeye girerek alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) bileşiğini oluşturarak yüzeyden ayrıldığı görülmüştür (Şekil 3.2b).



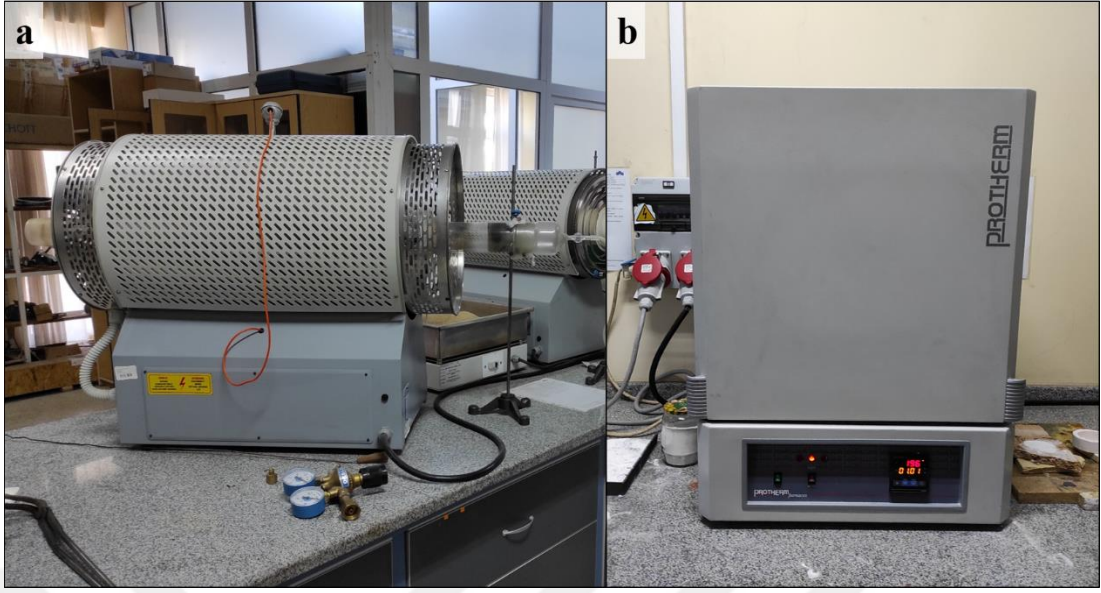
Şekil 3.2 Mekanik alaşımlama sisteminin bileşenleri (a) ve sürecin şematik gösterimi (b)

Kompozit kaplamaların üretiminde ise ağırlıkça %5'lik takviye malzeme 20g'lık toz karışımına dâhil edilerek sistem aynı şekilde hazırlanmış ve kaplama süreci ilk aşamada elde edilen optimum parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit kaplamalar Tablo 3.3'te gösterilmektedir.

Tablo 3.3 Kompozit çalışmalarında üretilen numuneler ve üretim parametreleri

Sıra No:	Numune Kodu	Toz Karışımı Ağırlığı (g)	Bilye / Toz Oranı	Alaşımlama Süresi (h)	Bekleme Süresi (h)
4	5-0-6	20	10:1	6	6
10	20Ni5-0-12	20	10:1	12	12
11	35Cr5-0-12	20	10:1	12	12
12	5Al ₂ O ₃ -5-0-12	20	10:1	12	18
13	5SiO ₂ -5-0-12	20	10:1	12	18
14	5SiC-5-0-18	20	10:1	12	18
15	5Cr ₂ O ₃ -5-0-18	20	10:1	12	18
16	5ZrO ₂ -5-0-18	20	10:1	12	18

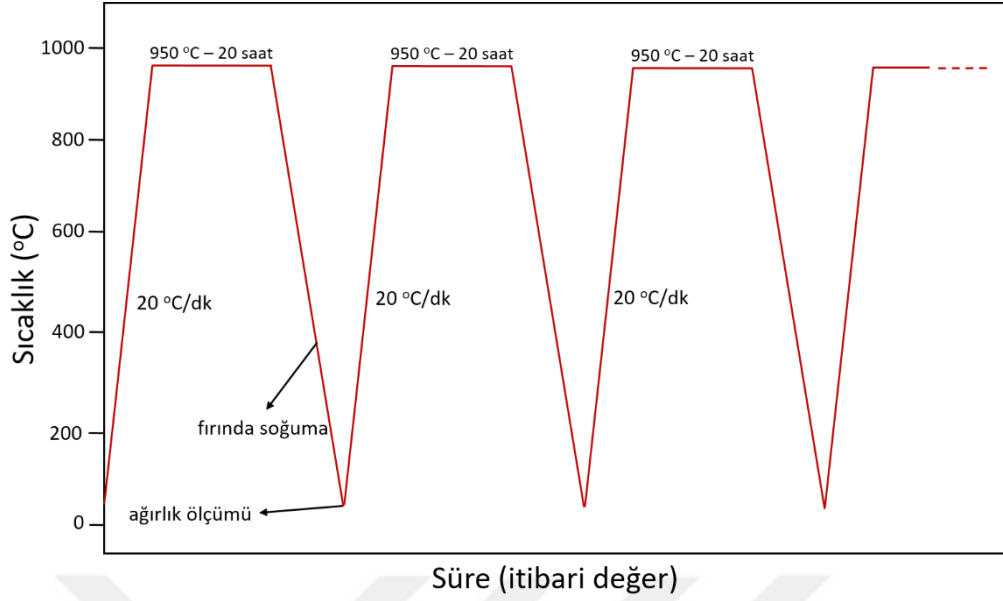
Üretilen bütün numuneler yüzeylerinin daha pürüzsüzleşmesi ve yapıdaki muhtemel gözeneklerin ortadan kalmasını sağlamak amacı ile 600 °C’de 1 saat süre 1 L/dk’lık akış hızı ile Ar atmosferinde tüp fırın içerisinde (Protherm PTF 16/75/610) kuvars tüp kullanarak tavlama sağlanmıştır (Şekil 3.3a). Burada sıcaklığın 600 °C seçilmesinin nedeni ise ergime sıcaklığına ulaşılmadan kaplamanın yüzeye yeterli seviyede tutunmasını ve altlık ile arasında herhangi bir reaksiyon meydana gelmeden bir arada kalmasını sağlamaktır. Bu sayede oksidasyon çalışmaları esnasında arayüzeyde oluşması beklenen intermetalik bileşiklerin tavlama esnasında oluşmasına engel olarak oksidasyon sürecinde oluşan tabakalar daha doğru bir şekilde belirlenebilecektir.



Şekil 3.3 Tavlama işlemleri için kullanılan tüp fırın (a) ve yüksek sıcaklık oksidasyonu deneyleri için kullanılan kutu fırın (b), (Kişisel arşiv, 2022)

3.4 Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Deneyleri

Üretilen kaplamaların yüksek sıcaklıkta oksitlenmeye karşı gösterdikleri davranışın belirlenebilmesi amacıyla çevrimsel oksitleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Süreç boyunca numunelerin ağırlık kazanımı değerleri belirleneceği için başlangıç ve oksitleme sonucundaki ağırlıkları hassas terazi (Shimadzu AUW220D) yardımı ile ölçülmüştür. Oksitleme deneylerinde 950 °C'ye 20 °C/dk'lik ısıtma hızı ile çıkılmıştır ve 950 °C sıcaklıkta 20'şer saat beklenerek fırında soğutma koşulları ile tamamlanmıştır. Tekrarlanan çevrimler halinde toplamda 200 saate kadar kutu fırın içerisinde hava ve su buharı bulunan (Protherm PLF 160/9) atmosferde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3b). Oksitleme sürecinin düzenli bir şekilde ilerleyebilmesi amacı ile numuneler dik bir şekilde duracak şekilde alümina kayıkları üzerinde tutulmuştur. Her 20 saatlik oksitleme sonunda ağırlık ölçümleri tekrarlanmıştır (Şekil 3.4).



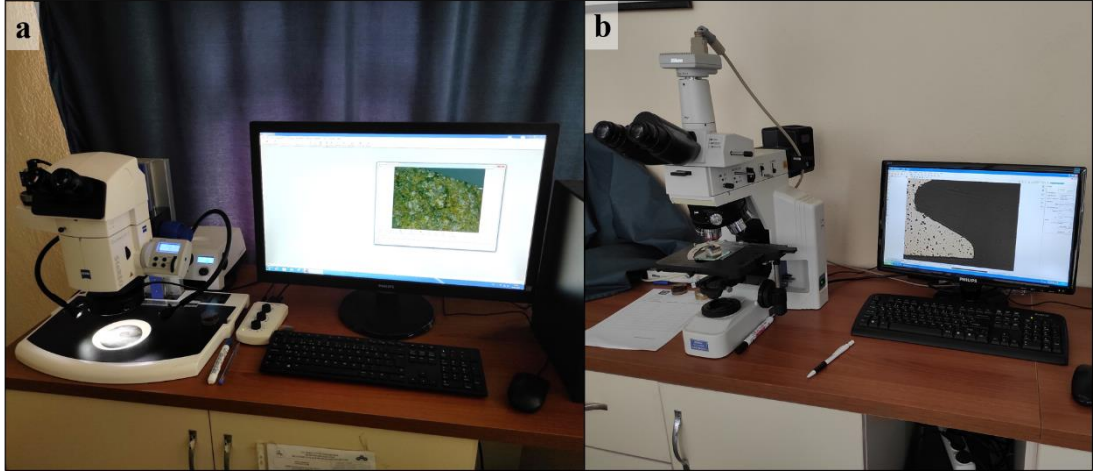
Şekil 3.4 Yüksek sıcaklık oksidasyon sürecine ait sıcaklık/zaman eğrisinin temsili gösterimi

3.5 Karakterizasyon

Üretilen kaplamaların ve uygulanan oksidasyon sürecinin etkilerinin birbirinde ayrı incelemek amacı ile her sürecin ardından karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.5.1 Optik İncelemeler

Alaşımlama süreci ile üretilen kaplama ve parçacıklar öncelikle makroskobik ve mikroskobik inceleme sürecinden geçmişlerdir. Kaplama işlemi sonrası numune ve parçacıkların yüzeyleri makro olarak iki şekilde incelenmiştir; çıplak göz ile muayene (Nikon D3200) ve stereo mikroskop (ZEISS SteREO Discovery) yardımı ile muayene (Şekil 3.5a). Stereo mikroskoplar temel olarak yüzeylerin üç boyutlu görüntülerini düşük büyütme oranlarında inceleyerek yüzey morfolojisi ya da yüzeydeki kusurlar hakkında bilgi edinilmesi amacı ile kullanılırlar.



Şekil 3.5 Stereo mikroskop, ZEISS SteREO Discovery (a) ve optik metal mikroskobu, Nikon Eclipse ME 600 (b), (Kişisel arşiv, 2022)

Numunelerin optik incelemelerinde ek olarak oluşan partiküllerin yapısını, alaşımın oluşup oluşmadığını belirlemek ve sertlik özelliklerini ölçebilmek amacı ile partiküller epoksi kalıba alınarak (Streuers – Specifix 40) 3µm’lik elmas pasta ile parlatmaya kadar olan standart numune hazırlama prosedüründen geçmiştir. Oluşan kaplamaları incelemek için ise kaplamalara zımparalama esnasında zarar vermemek amacı ile numuneler dik duracak şekilde kalıba alınmış, zımparalama aşamasında elmas partiküllü zımparalar (Akasel Aka-Piatto) kullanılmış ve diskin dönüş yönü kaplamaya paralel olacak şekilde ayarlanmıştır. Kaplamaların kesit görüntülerine ait kaplama kalınlığı ölçüleri, arayüzey tutunması gibi özellikleri ters metal mikroskobu (Nikon Eclipse ME 600 - Nikon DS-Fi1 CCD kamera ile) yardımı ile incelenmiştir (Şekil 3.5b).

3.5.2 X-Işınları Kırınımı (XRD) analizleri

Elde edilen kaplamaların alaşım oluşturup oluşturmadığını belirlemek, başlangıç karışımına göre kıyaslayabilmek gerekmektedir. Ayrıca yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda yüzeyde biriken bir artık gerilme olup olmadığını da aynı şekilde irdelemek önemlidir. Bununla birlikte oksitleme deneylerinin ardından yüzeyde meydana gelen TGO’ların faz yapısının belirlenmesi, böylelikle oksitleyici ortama karşı gösterebileceği korumanın etkinliğini oluşan fazlara bağlı açıklanması

uygun bir yöntem olacaktır. Bütün bu incelemelerin yapabilmek için kullanılan en önemli yöntemlerden birisi ise X-ışınları kırınımı yöntemidir. Bragg yasasını prensip olarak kullanan bu yöntem ile yüzeyden alınacak olan veriler sayesinde kaplamanın faz yapısını, oluşan fazların düzlemlerarası mesafesini ve kafes parametrelerinde meydana gelen değişimleri, daha da genellemek gerekirse kristal yapısına ait pek çok bilgiyi sağlamak mümkün olacaktır.

Deneyisel çalışmalarda, 40kV-30mA gücünde, Cu-K_{α1} ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) ışınlarını sağlayan bir bakır X-ışını kaynağı kullanılmış, 2°/dk'lık tarama hızı ve 0.02°'lik adım aralığı ile 10° - 80° arasında 35 dakikalık bir analiz gerçekleştirilmiştir (Rigaku Ultima 3 D/Max-2200/PC, Şekil 3.6). Kaplama faz yapısının belirlenebilmesi amacı ile Jade – 7 yazılımı kullanılmış ve altyapısında bulunan ICDD-PDF2 veritabanı yardımı ile faz eşleştirmeleri yapılmıştır.



Şekil 3.6 X-ışınları difraktometresi, Rigaku Ultima 3, D/Max-2200/PC (Kişisel arşiv, 2022)

3.5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri

Arayüzey uyumunun daha net belirlenebilmesi, oluşan faz bölgelerinin net bir şekilde ayırt edilip görüntülenebilmesi, gözenekli oksit yapılarının morfolojisinin incelenebilmesi optik mikroskop ile pek mümkün olamamaktadır. Bu sebeple hem alaşım hem kompozit kaplamalara ait kimyasal yapıyı ve kesit yapısını ayrıntılı bir şekilde inceleyebilmek amacı ile; ikincil elektron (SE) ve geri saçılmış elektron (BE) detektörü ve bir enerji saçılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) eklentisi ile donatılmış bir elektron mikroskobu kullanılmıştır (JEOL 6060 SEM, Şekil 3.7).

Elektron şarjlanmasını engelleyebilmek amacı ile kalıba alınmış numunelerde ve oksitleme sonrası kullanılan bütün numunelerin yüzeyinde birkaç nanometre kalınlıkta iletken bir altın-paladyum tabakası oluşturulmuştur (Polaron Range SC7620).

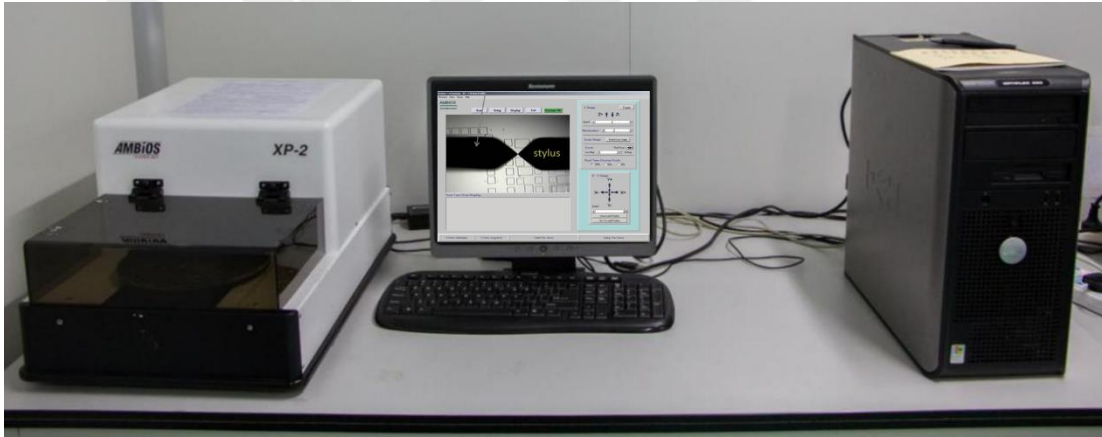


Şekil 3.7 SEM, EDS ve altın-paladyum kaplama sistemi; JEOL JSM-6060 (Kişisel arşiv, 2022)

3.5.4 Yüzey Profilometresi Çalışmaları

İğne uçlu yüzey profilometrisi, ölçülecek yüzey üzerinde sabit bir hızda yer değiştiren bir ucun yüzeye göre dikey hareketlerini yükselten ve kaydeden bir cihazdır.

Bu çalışmada kullanılan Ambios Technology - XP-2 yüksek çözünürlüklü yüzey profilometresi çalışma prensibine uygun olarak; optik sapma yüksekliği ölçüm mekanizması, 0,05mg gibi çok küçük yüklemeler uygulayabilen bir manyeto-statik yük kontrol sistemi ve düşük ataletli uç bileşenlerinden oluşur. Uçun çapı 2 μm olduğu için hem çok dar bölgelere ulaşım sağlayabilmekte hem de 10 Å'dan 400 μm 'ye kadar yükseklik aralığında çok hassas ölçümlere izin vermektedir. Bir yüzeye karşı yerleştirilen uç sabit bir hız ile belirlenen çizgi doğrultusunda taranır ve tarama esnasında yüzeydeki dikey değişimleri tespit ederek bunları bilgisayarın anlayabileceği bir sinyale çevirir. Çevrilen sinyal geliştirilip dijital bir veri haline getirilir. Yüzey profili verileri daha sonra, periyodik olmayan profillerin pürüzlülük parametrelerinin ölçümü için pürüzlülük örnekleme uzunluklarını belirten ISO 4287:1997 standardına göre numunenin pürüzlülüğünü ölçmek için kullanılır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Yüksek çözünürlüklü yüzey profilometresi sistemi, Ambios Technology - XP-2 (Kişisel Arşiv, 2022)

Kaplama kalınlıkları ve pürüzlülük değerlerinin yüksek olması sebebi ile homojen bir kaplama kalınlığı elde etmek için uygulanan tavlama işlemi öncesi ve sonrası profilometre yardımı ile pürüzlülük ölçümleri uygulanmıştır. Ayrıca, aşınma deneyleri sonucunda oluşan izin hacminin net bir şekilde belirlenebilmesi için de profilometreden faydalanılmıştır. Aşınma izine dik olarak alınan bir çizgi profili, aşınma izinin kesitini kusursuz bir şekilde oluşturulmasını ve böylelikle hatasız hacim hesaplamalarının yapılmasını sağlamıştır.

3.5.5 Sertlik ve Elastik Modülü Ölçümleri

Alaşım partikülleri ve kaplamalara ait yüzeyden alınan makro sertlik ölçümleri ve kaplamaların kesit profilinden alınan mikro sertlik ölçümleri Shimadzu HMV mikroVickers sertlik cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların yüzeyden içeriye doğru mekanik özelliklerini en doğru şekilde belirleyebilmek amacı ile yük olabildiğince düşük tutulmuş ve 50 gramlık yükler ($HV_{0,05}$) uygulanarak batma derinliğı minimize edilmeye çalışılmıştır. Böylece ölçümler esnasında altlıktan etkilenilmemiştir. Bunun dışında, kaplamalara ve partiküllere ait makro incelemeler için yüzeye 1 kg'lık yük uygulanarak genel sertlik değerdendirmeleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9).

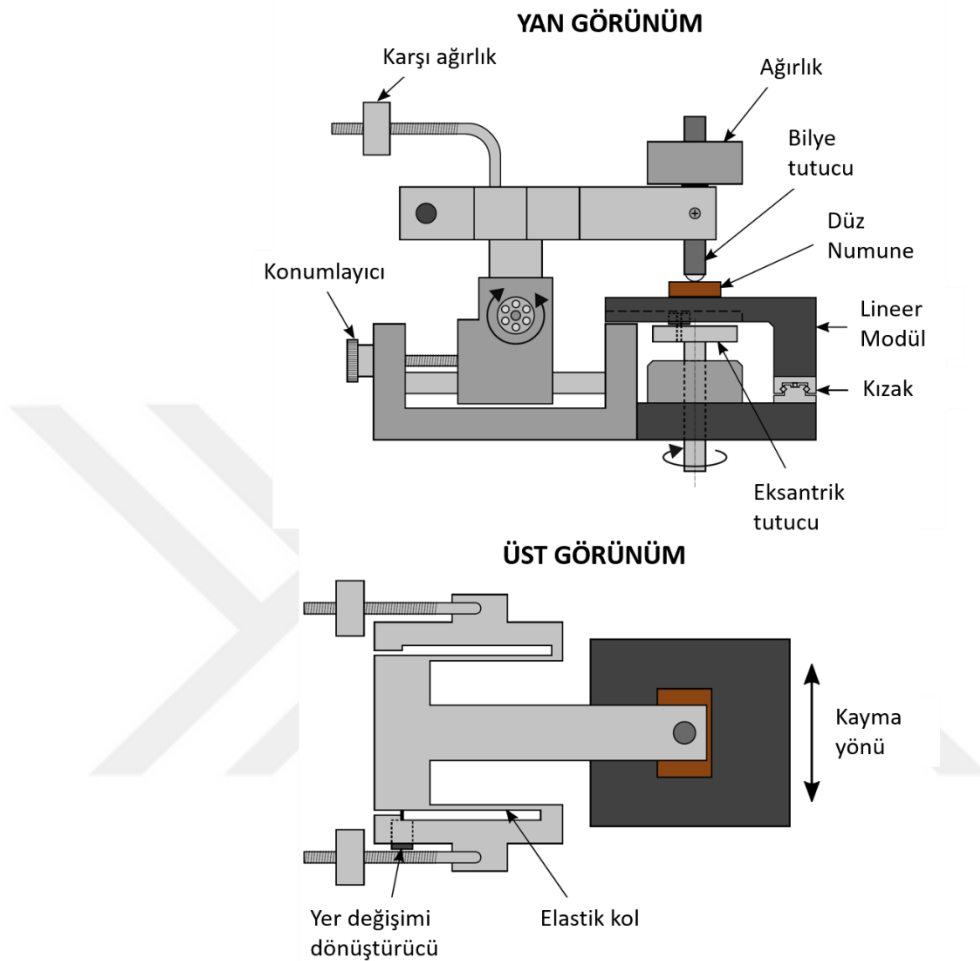


Şekil 3.9 Mikrosertlik (Kişisel arşiv, 2022)

3.5.6 Aşınma Deneyleri

Kaplanmış, kaplanmamış ve oksidasyona uğramış numunelerin aşınma davranışlarının belirlenmesi için numunelerin düz yüzeylerinde lineer ileri-geri hareketli ball-on-flat deneyleri uygulanmıştır. Bu deney yöntemi, ASTM G33 standardına uygun olarak, bir bilyenin istenilen yükün yüzeye dik olması sağlanarak

sabitlenmesi ve bilyenin altında düz bir yüzeye sahip olan numunenin çizgisel olarak ileri geri hareketi ederek kayması şeklinde gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.11).



Şekil 3.10 Tribometre cihazının şematik gösterimi (Tekin, 2016)

Aşınma deneylerinde CSM Instruments Standard Tribometer cihazı kullanılmış olup, normal yük 5 N, strok mesafesi 6 mm, hareket mesafesi 100 m ve hız olarak da 3 Hz belirlenmiştir. Aşındırıcı uç olarak 6 mm çapında, %8 kobalt içeren tungsten karbür (WC) bilyeler kullanılmıştır. Oksitleme çalışmalarından elde edilen numuneler ile gerçekleştirilen deneyler, kaplamalardaki oksit tabakalarının bozulmaması amacı ile numune yüzeylerinde zımparalama işlemi uygulanmadan var olan pürüzlülük değerleri göz ardı edilerek gerçekleştirilmiştir. Sonuçların değerlendirilebilmesi amacı ile sürtünme kuvveti ve katsayısı deney boyunca kaydedilmiştir. Ayrıca bölüm 3.5.4'te belirtildiği üzere aşınma izleri profilometre yardımı ile incelenerek gerçek aşınma

kayıpları hacimsel ve kütleli olarak belirlenmiştir. Deneylerde meydana gelen hacimsel madde kaybı, oluşan aşınma izinin geometrisinin belirlenmesi ve aşağıda verilen eşitlikler kullanılması ile hesaplanabilmektedir.

$$\text{Hacimsel Kayıp, } V_p = \left(\frac{\pi h}{6}\right) \cdot \left(\frac{3d^2}{4} + h^2\right) \quad (5.1)$$

$$h = r - \left(r^2 - \frac{d^2}{4}\right)^{1/2} \quad (5.2)$$

Burada, h ve d sırası ile aşınma izinin derinliği ve çapı, r ise aşındırıcı bilyenin yarıçapını ifade etmektedir.

BÖLÜM DÖRT

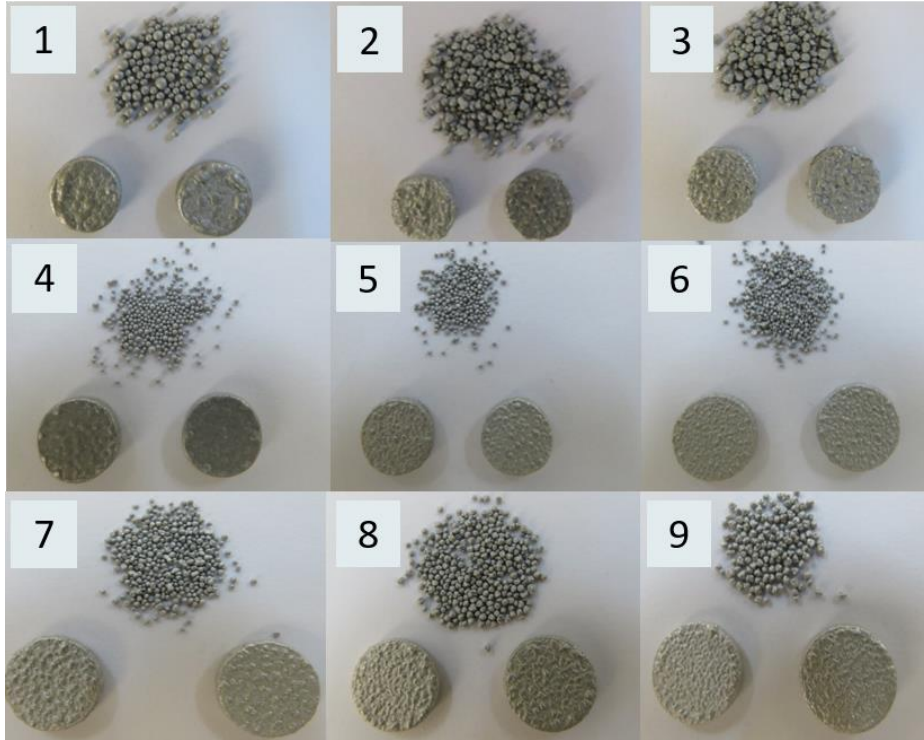
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Alaşım Kaplamaların Optimizasyonu

Kaplama üretimi esnasında toz karışımının birbiri ile soğuk kaynak oluşturması sonucunda kümelenmesi ile alaşım partikülleri yan ürün olarak oluşmuş ve bu partiküller makro ve mikro olarak optik incelemelerde kullanılmıştır. Kaplamaların özelliklerinin geliştirilmesinde kontrol edilen her parametre için bu incelemeler önem taşımaktadır.

4.1.1 Parçacıkların Makro Yapıları

Özellikle üretim optimizasyonu esnasında üretilen alaşım partikülleri, karşılaşılabilecek alaşım kaplamaya dair yapı hakkında temel bir bilgi sunmaktadır. Şekil 4.1’de optimizasyon çalışmalarında üretilen alaşım kaplamalara ve partiküllere ait görüntüler verilmektedir.



Şekil 4.1 Optimizasyon çalışmalarında üretilen alaşım kaplamalar ve alaşım parçacıkları

Şekil 4.1 (1-3)'de 10mm'lik bilyeler ile üretilen ve farklı PCA içeriği bulunduran alaşım partikülleri görülmektedir. Geometrik olarak ürünler incelendiğinde 10-0-6 kodlu numuneye ait partiküllerin daha küresel olduğu ve stearik asit (SA) oranındaki artış ile küreselliğin giderek azaldığı ve düzensiz bir yapı oluşturdıkları görülmektedir. Aynı zamanda, tanelerin boyutları da incelendiğinde, parçacıkların giderek küçüldüğü tespit edilmiştir (Tablo 4.1). Bu durum da mekanik alaşımlama sürecinde SA ilavesinin yapıyı kırılğanlaştırdığını ispatlamaktadır. SA ilavesi ile parçacıkların yüzeylerinde bir bariyer tabakası oluşması ve bu sayede yüzey geriliminin yükselmesi, ortaya çıkan yapının kırılğanlaşmasına sebep olmaktadır. Bu sayede alaşım üretmek için gerekli olan kaynak oluşturma ve parçalanma sürecini hızlandırırsa da, kaliteli bir tutunma özelliğine sahip kaplamalar için yüzey ile parçacıklar arasındaki soğuk kaynak oluşumunun yapışma mukavemeti açısından yüzeye tutunmayı olumsuz yönde etkilemesi söz konusu olabilmektedir.

Tablo 4.1 Üretim parametrelerine bağlı oluşan parçacıkların boyutları ve kaplamaların ortalama kalınlıkları

Numune Kodu	Ortalama parçacık çapı (µm)	Ortalama kaplama kalınlığı (µm)
10-0-6	1268 ± 180,2	160,5 ± 22,4
10-025-6	1115 ± 393,9	190,4 ± 54,1
10-050-6	1020 ± 473,1	256,7 ± 107,1
5-0-6	538 ± 147,2	132,3 ± 15,4
5-025-6	501 ± 188,4	136,4 ± 27,6
5-050-6	474 ± 221,3	138,9 ± 46,3
5-025-12	779 ± 317,5	176,9 ± 43,5
5-050-18	827 ± 429,4	182,6 ± 73,7
5-100-18	629 ± 386,2	164,8 ± 42,1

Parçacıkların boyutları, kullanılan bilye boyutuna bağlı olarak incelendiğinde 5-0-6 ve 10-0-6 ya da 5-050-6 ve 10-050-6 numune çiftlerindeki parçacıklar karşılaştırılabilir. Her iki çift için de PCA katkısı ve süre eşit olmasına rağmen sadece bilye boyutunun büyümesi ile elde edilen parçacıkların daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum kaplama sürecinde daha büyük bilye kullanarak daha yüksek enerji üretilmesi ve bu enerjinin parçacıklarda yüksek deformasyon ile daha hızlı

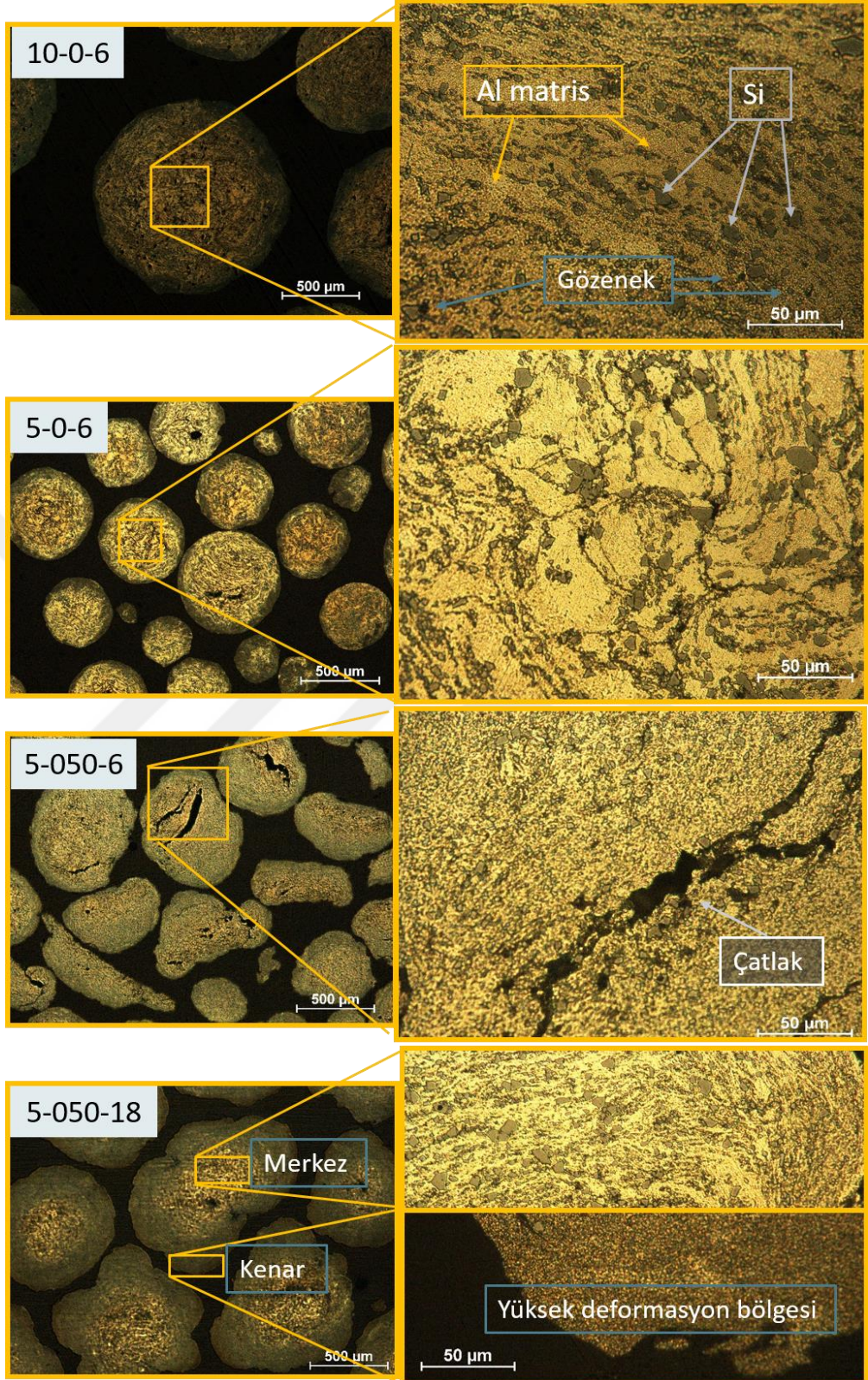
soğuk kaynak oluşumunu sağlaması ile açıklanabilir. Ayrıca bilinmektedir ki küçük bilye kullanımı ile daha küçük tane boyutlarına sahip parçacıkların tozların üretimi mümkün olmaktadır (Suryanarayana, 2001). Oluşan parçacıkların boyutuna bakılarak üretilecek kaplamaların homojen bir kaplama kalınlığına sahip olması için gerekli olan minimum tane boyutunu elde etmek gerekli olacağından kaplama üretimi için küçük bilye kullanımının kaplama homojenliği açısından önemli olduğu sonucuna varılabilir.

Kaplama sürecinin bir diğer parametresi olan kaplama sürelerinin karşılaştırmasını ise 5-025-6 ve 5-025-12 ya da 5-050-6 ve 5-050-18 numune çiftleri ile incelemek mümkün olacaktır. Bu çiftlerde de görülecektir ki kaplama süresinin artması ile hem parçacık boyutunun büyüdüğü hem de parçacık geometrisinin düzensiz bir yapıdan küresel bir yapıya doğru dönüştüğü belirlenmiştir. Soğuk kaynak oluşumu ve parçalanma sürecinde zamana bağlı olarak parçacıklar en düşük yüzey enerjisine sahip olacak şekilde küresel bir yapıya dönüşmeye başladığı ve aglomerasyona bağlı olarak tanelerin irileştiği görülmektedir.

4.1.2 Parçacıkların Mikroyapı ve Sertlikleri

Mikroyapısal olarak parçacıkların optik mikroskop yardımı ile elde edilen görüntüleri Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Elde edilen görüntüler incelendiğinde geometrik yapıları, tane yapıları, süreç esnasında meydana gelen soğuk kaynaklanma ile oluşan deformasyon izleri hakkında bilgi edinmek mümkün olmuştur.

Parçacıkların mikroyapıları incelendiğinde temel olarak alaşımlama sürecinin tamamlandığı ve homojen bir Al-Si karışımının elde edildiği görülmüştür. Oluşan alaşımların, geleneksel üretimlerde görülen hiperötektik alaşım mikroyapısına sahip olduğu (Vijeesh ve Narayan Prabhu, 2014) ve tozların parçalanarak ince taneli parçacıklar oluşturduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca soğuk kaynak oluşumu esnasında meydana gelen deformasyon izleri de özellikle SA ilavesi olmayan 10-0-6 ve 5-0-6 alaşım parçacıklarında net bir şekilde görülmektedir. Alaşım oluşumuna dair kimyasal kanıtlar ise kaplama yapılarına ait EDS analizlerinden ilerleyen bölümlerde gösterilecektir.

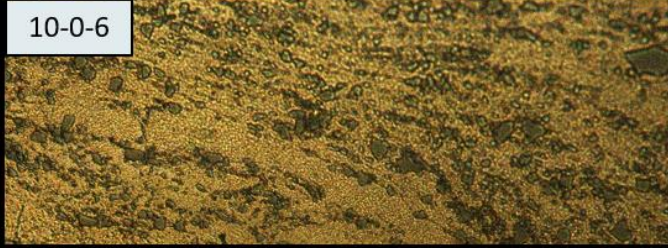
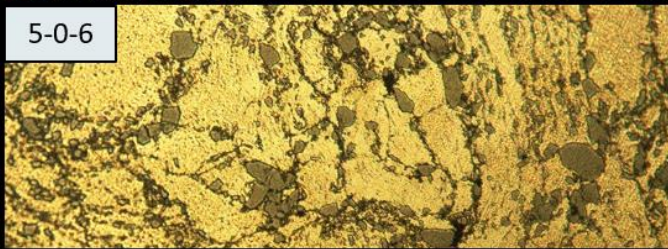
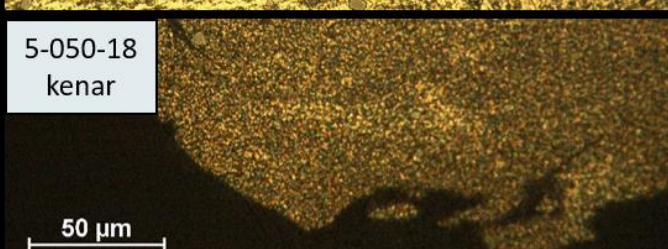


Şekil 4.2 Mekanik alaşımlama sürecinde elde edilen parçacıklara ait 50 (solda) ve 500 (sağda) büyütmelerdeki optik mikroskop görüntüleri

50x büyütmedeki görüntülere bakıldığında elde edilen parçacıkların geometrileri net bir şekilde göstermektedir ki; SA ilavesi ile tanelerin düzensiz bir geometriye sahip oldukları, hatta yapı içerisinde çatlakların oluştuğu anlaşılmaktadır. Oluşan bu çatlakları kaplama üretiminde olası boşluklara, ayrıca kaplama homojenliği, mekanik özellikleri ve dolayısı ile yüksek sıcaklık özellikleri üzerinde olumsuzluklara sebep olması ile sonuçlanması beklenmektedir (Sivakumar ve Mordike, 1989).

SA ilavesi ile görülen bir diğer farklılık ise yapıların merkez ve kenarları arasında meydana gelen farklılıklardır. Yukarıda bahsi geçen çatlak oluşumunun da sebebi olarak bu uyumsuzlukların gösterilmesi mümkündür. Parçacıkların merkezlerinde açık renkli ve daha iri yapılı taneler görülürken parçacıkların kenarlarına bakıldığında yapının daha ince taneli olduğu görülmektedir. Bu uyumsuzluğun oluşumunda, mekanik alaşımlama sürecindeki parçacığın merkez yapısının daha az süre ile deformasyona maruz kaldığı ve kenar yapısının daha uzun süre deformasyona maruz kalması sonucunda daha fazla parçalanma ve tekrar kaynak oluşturma sürecine girmiş olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum ile SA ilavesi olmayan numunelerde karşılaşılmamasının nedeni olarak ise, tanelerin SA ile yüzeylerinin kaplanmadan kırılğan bir yapıda değil, daha sünek bir yapıda kalması sayesinde homojenliğini koruduğu düşünülmektedir.

Elde edilen alaşım parçacıklarının ne kadar deformasyona uğradığını anlayabilmek amacı ile parçacıklara sertlik deneyleri uygulanmış ve sonuçları Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Parçacıkların üzerine uygulanan enerji miktarının artması ile meydana gelen deformasyon miktarının arttığı ve dolayısı ile deformasyon sertleşmesine sebep olduğu görülmektedir. Bilye boyutunun 5mm'den 10mm'ye çıkması ile ortalama sertlik değerinin $74,8 \pm 1,59$ 'den $86,7 \pm 1,27$ 'ye yükseldiği görülmektedir. Aynı zamanda yapıların görüntüleri de incelendiği zaman artan deformasyona bağlı olarak tane boyutlarının da incelendiği anlaşılmaktadır.

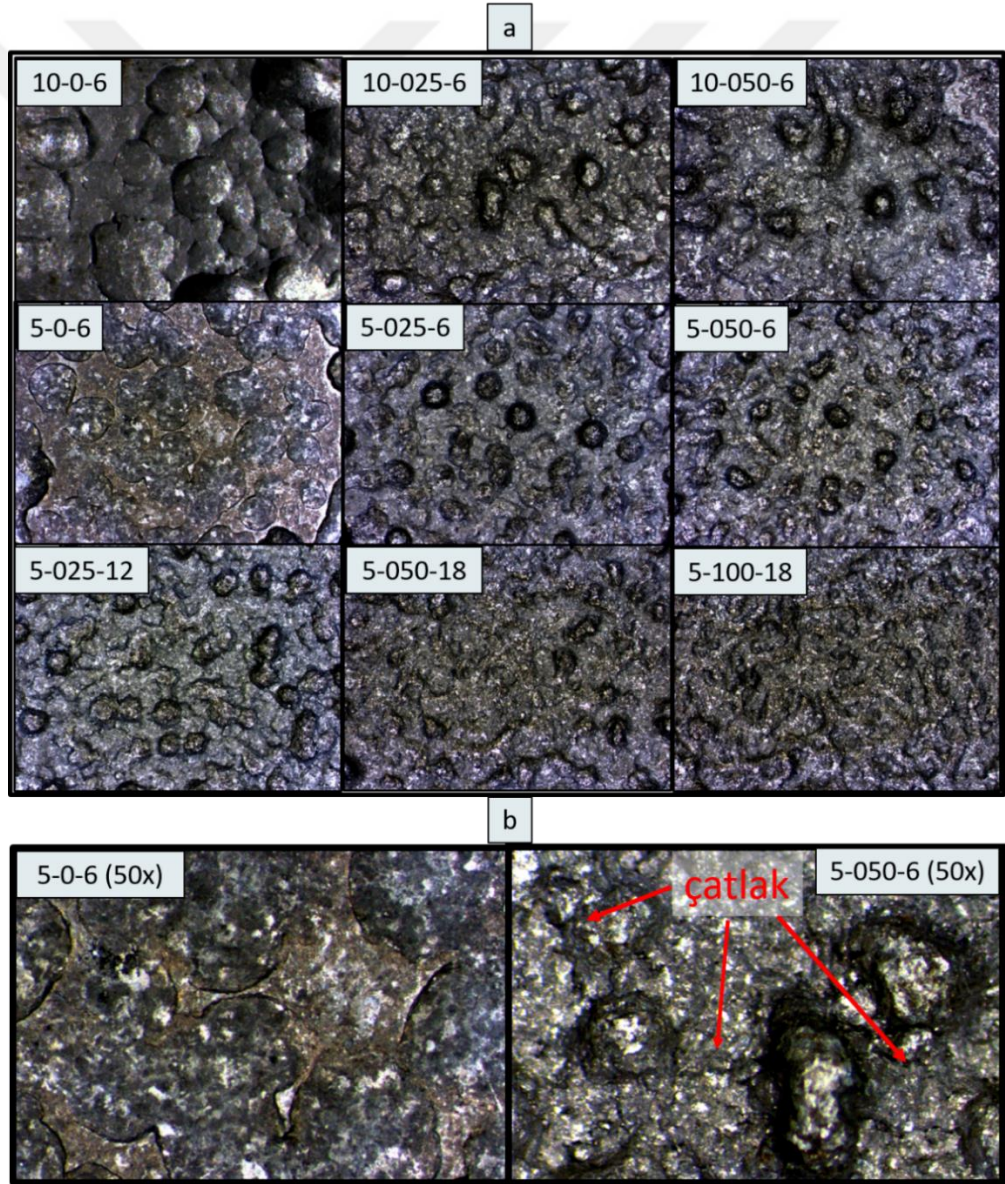
Yapı	Sertlik (HV ₁)
10-0-6 	86,7 ± 1,27
5-0-6 	74,8 ± 1,59
5-050-18 merkez 	120,1 ± 2,41
5-050-18 kenar  50 µm	210,4 ± 3,12

Şekil 4.3 Mekanik alaşımlama sürecinde elde edilen farklı yapılar (500x) ve Vickers sertlik değerleri

Şekil 4.3'te 5-050-18 numaralı %0,5 SA içeren numuneye ait merkez ve kenar yapılarının sertlikleri incelendiğinde önemli farklılıklar olduğu görülmektedir. 120,1 ± 2,41 Vickers'lık ortalama sertliğe sahip olan merkez yapısının yanında, kenar yapısının sertliğinin 210,4 ± 3,12 Vickers'lık bir değere ulaştığı görülmektedir. Hem yüksek süreli mekanik alaşımlama işleminin uygulanması, hem de SA ilavesi sonucunda meydana gelen deformasyon miktarının artması ile merkez/kenar uyumsuzluğunun net bir şekilde arttığı ve oluşan çatlakların da bu uyumsuzluktan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.1.3 Kaplamaların Makro İncelemeleri

Şekil 4.4'te üretilen kaplama yüzeylerine ait stereo mikroskop ile elde edilmiş üç boyutlu görüntüleri bulunmaktadır. Temel olarak parçacık analizlerinde elde edilen bilgiler ile uyumlu sonuçlara varılabilir. Öncelikle tane yapıları incelenecek olursa, bilye boyutunun büyümesine bağlı olarak parçacık boyutunun da büyüdüğü görülmektedir. Bunun dışında PCA katkısı olarak kullanılan SA ilavesinin de yapılması ile yüzeydeki küresel tane yapısının giderek daha düzensiz bir yapıda olmaya başladığı ve kaplamalardaki parçacık boyutunun küçüldüğü anlaşılmaktadır.



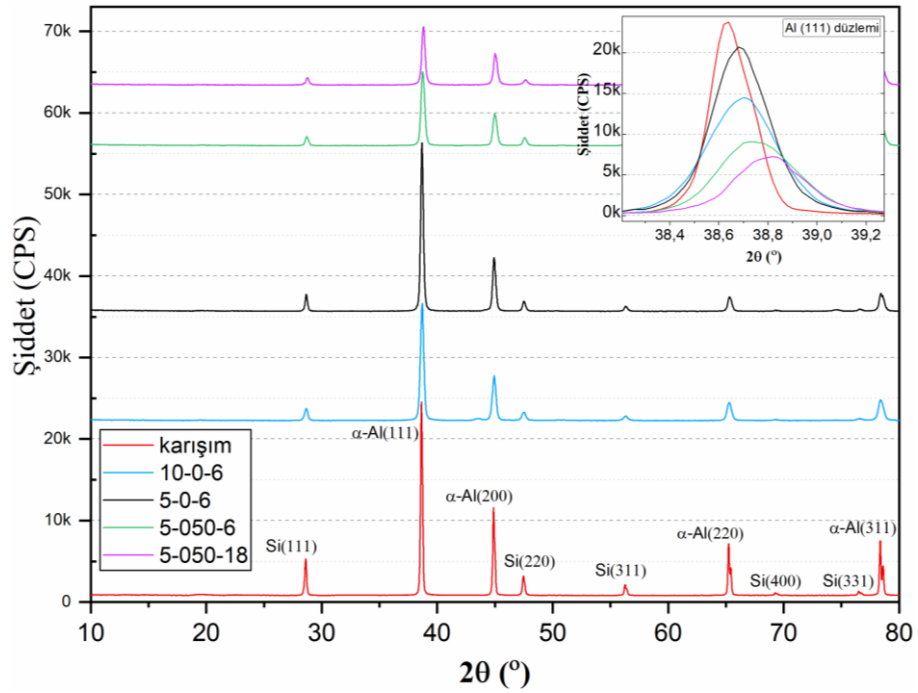
Şekil 4.4 Alaşım kaplamalara ait stereo mikroskop görüntüleri; 16x (a) ve 50x (b)

Şekil 4.4b’de ise 50x büyütmedeki görüntüler incelendiğinde, kaplamalardaki PCA ilavesinin parçacıklar arasında soğuk kaynaklanmanın yetersiz olduğunu ve bu sebeple oluşan parçacıkların birbirleri arasında çatlağımsı kusurların olduğu belirlenmiştir. Bu kusurların giderilmesi için ise sürenin arttırılmasının işlev sayılamadığı gibi parçacıkların arasındaki bu kusurların yüksek deformasyon sebebi ile daha yoğun olduğu görülmüştür.

4.1.4 Alaşım Kaplamaların Karakterizasyonu

4.1.4.1 X-ışınları kırınımı ile alaşım kaplamaların incelenmesi

Alaşım kaplamalara, oluşan fazların gelişimi, plastik deformasyon sonucunda meydana gelen yüzey gerilimlerinin ve mekanik alaşımlama sonucunda meydana gelebilecek olası kontaminasyon gibi sorunların incelenmesi amacı ile x-ışınları kırınımı analizleri yapılmıştır. Şekil 4.5’te karşılaştırmalı olarak hazırlanan kırınım desenleri verilmektedir.



Şekil 4.5 Toz karışımı ve kaplamalara ait x-ışınları kırınımı desenleri ve Al(111) düzleminin ayrıntılı görünümü (sağ üst)

Al-Si hiperötektik alaşımları, herhangi bir intermetalik bileşik oluşturmaları için yapıları tek bir faz oluşumundan ziyade α -alüminyum ve Si fazlarını oluşturmaktadır. Karışım tozu ile mekanik alaşımlama sonucunda elde edilen kaplamaların pik şiddetleri karşılaştırıldığında önemli ölçüde şiddet düşüşü meydana geldiği ve pik genişliklerinin (FWHM) artmış olduğu belirlenmiştir. Bu durum mekanik alaşımlama süreci ile tamamen kristalin yapıdan amorf yapıya doğru bir dönüşüm olarak düzenin bozulmaya başladığını ve/veya saf halde bulunan silisyumun saf alüminyum içerisinde çözünmeye başladığını, böylece bir alaşım oluşturduğunu göstermektedir (Ma v.d., 2021).

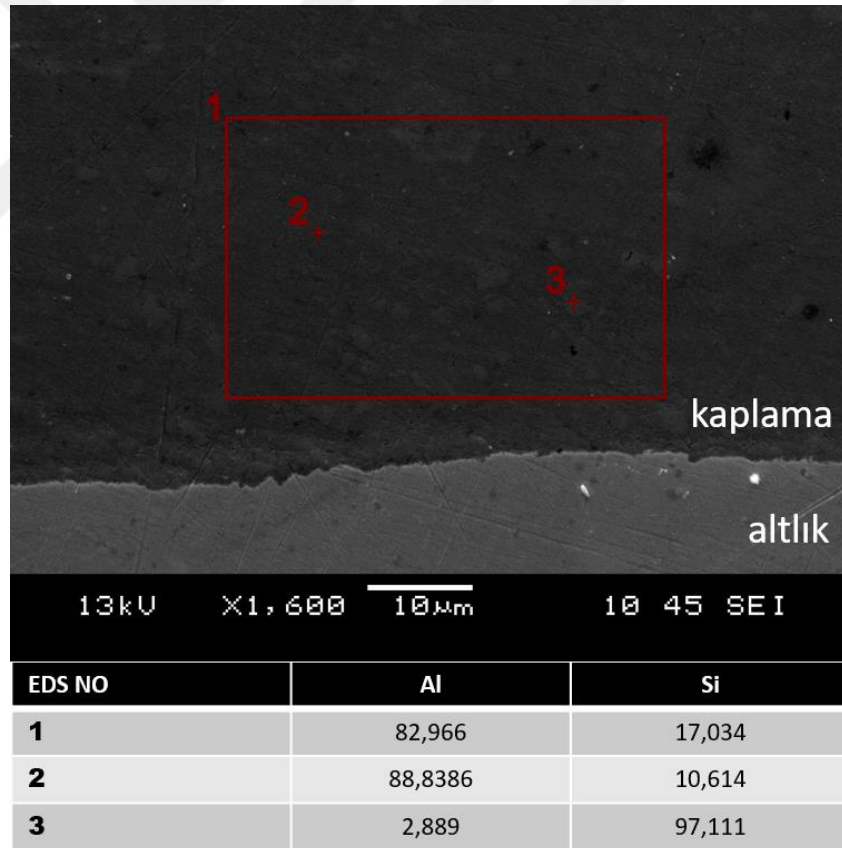
Şekil 4.5'ten elde edilen bir diğer sonuç ise Al(111) düzleminin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ile kaplamalarda meydana gelen plastik deformasyon miktarının belirlenmesi mümkün olmaktadır. Tablo 4.2'de x-ışınları kırınımı desenlerinden elde edilen yapının kristalinitesinin ölçülmesinde kullanılan bilgiler yer almaktadır. SA ilavesi ya da işlem süresinin uzatılması ile uygulanan plastik deformasyonun arttığı ve daha kırılğan ve sert bir yapı olduğundan önceki bölümlerde bahsedilmiştir. Ayrıca kafes düzlemlerinin bulunduğu yerlerin zamanın artması ile açısal olarak sağa doğru kayması, kristal yapıdaki düzlemlerarası mesafenin (d-mesafesi) artmasına ve dolayısı ile kristal düzlemlerinin arasındaki gerilimin artması sonucunda yapıdaki deformasyonun artmasına sebep olmaktadır. Bu da yapıdaki artık gerilme miktarının artışına kanıt olarak gösterilebilir.

Tablo 4.2 Kaplamaların Al(111) düzlemine ait x-ışınları kırınımı bilgileri

Numune Al (111) Özellği	Toz Karışımı	10-0-6	5-0-6	5-050-6	5-050-18
Şiddet	23804	14464	20692	9087	7282
2-Teta (derece)	38,64	38,70	38,68	38,76	38,82
d-mesafesi (Å)	1,2342	1,2326	1,2331	1,2310	1,2294
FWHM (2θ)	0,204	0,335	0,271	0,376	0,337
Kristalit boyutu (nm)	43,98	26,26	32,46	23,40	25,38

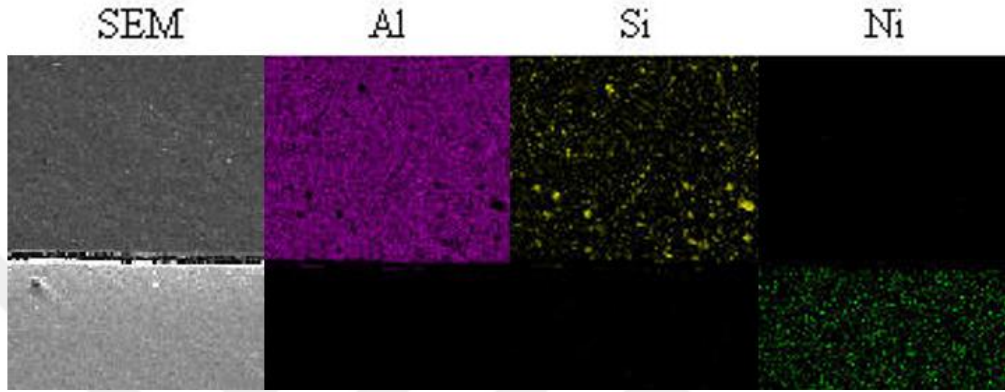
4.1.4.2 Alaşım Kaplamaların Kesit İncelemeleri

Üretilen alaşım kaplamanın kimyasal bileşiminin belirlenmesinde kullanılan SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları Şekil 4.6’da gösterilmektedir. SEM görüntüleri göstermektedir ki, toz taneleri homojen bir şekilde karışmış ve iki farklı faz yapısı oluşmuştur. Oluşan fazlar EDS ile incelendiğinde ise yaklaşık olarak ötektik karışıma (α -Al ve Si karışımı) ait %10,614’lük bir yapı (EDS 2) ve birincil silisyum tanelerine ait yapı (EDS 3) bulunduğu görülmüştür. Kaplamanın genel kimyasal bileşimine bakıldığında da (EDS 1) Al-15Si karışımının yaklaşık olarak korunduğu belirlenmiştir. Mekanik alaşımlama esnasında elmas pasta ile parlatılmış altlık yüzeyine uygulanan darbe enerjisi sebebi ile kaplama-altlık arayüzeyinin ise deforme olduğu ve pürüzlendiği belirlenmiştir.



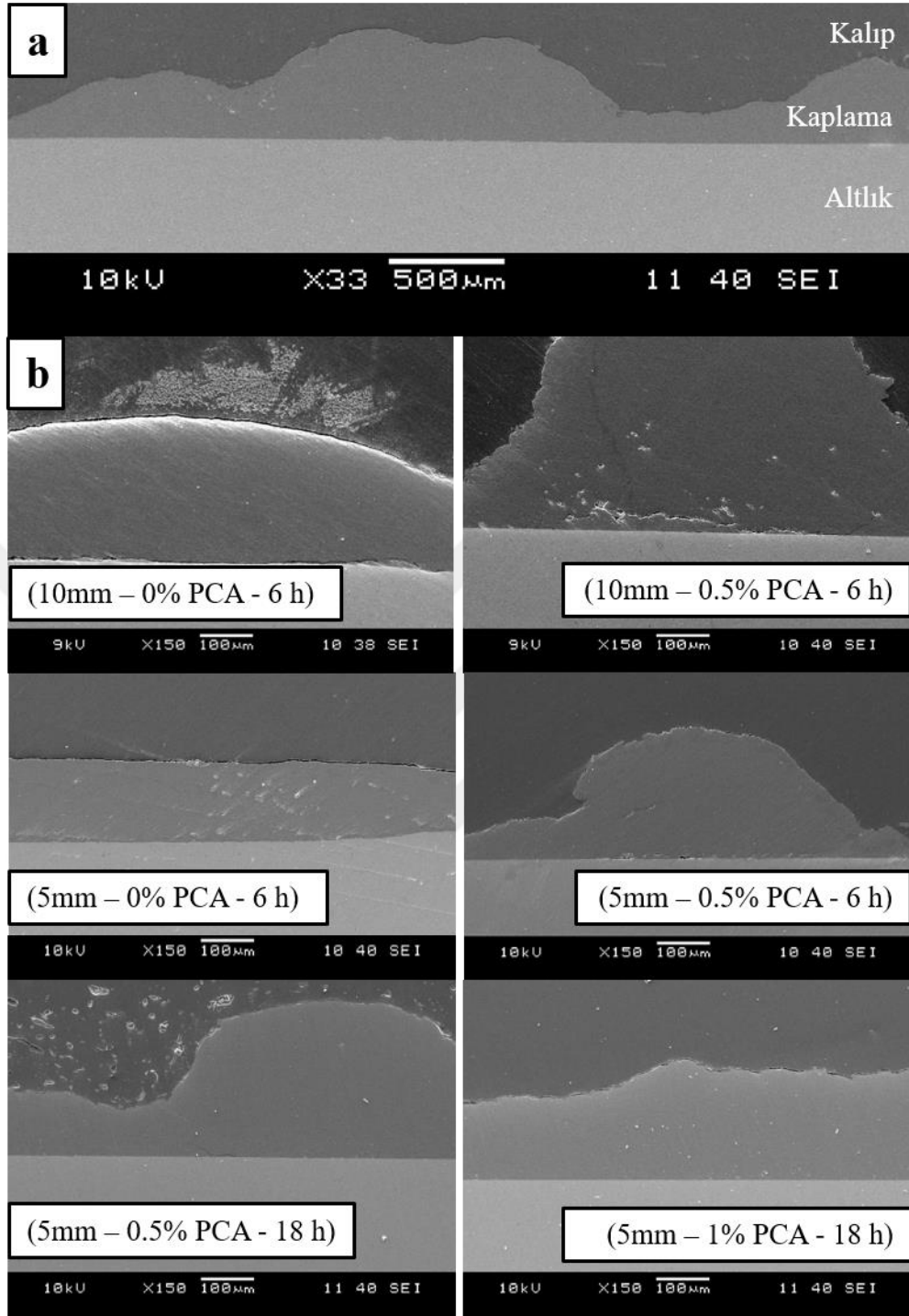
Şekil 4.6 Alaşım kaplama kesitinden alınan SEM görüntüsü ve işaretli alanlara ait EDS analiz sonuçları

EDS yöntemi kullanılarak yapılan haritalama işlemi sonucunda ise kaplama içerisindeki Al-Si karışımının homojen bir şekilde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.7). Birincil silisyum tanelerinin olduğu bölgelerde alüminyumun gözlenmediği ve matris yapısında ise alüminyum ve silisyumun karışım (dolayısı ile alaşım) oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 4.7 Alaşım kaplamalarından 5-025-12 kodlu örneğe uygulanan EDS haritalama görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan kesit çalışmaları sayesinde, altlık ile kaplama arasındaki ilişki, kaplamaların yüzey pürüzlülükleri ve homojenliği hakkında daha ayrıntılı bilgi edinmek mümkün olmuştur. Şekil 4.8’de alaşım kaplamalara ait düşük büyütmelelerdeki görüntüler gösterilmektedir.



Şekil 4.8 Alaşım kaplamalara ait 30x büyütmedeki (a) ve 150x büyütmedeki kesit (b) SEM görüntüleri

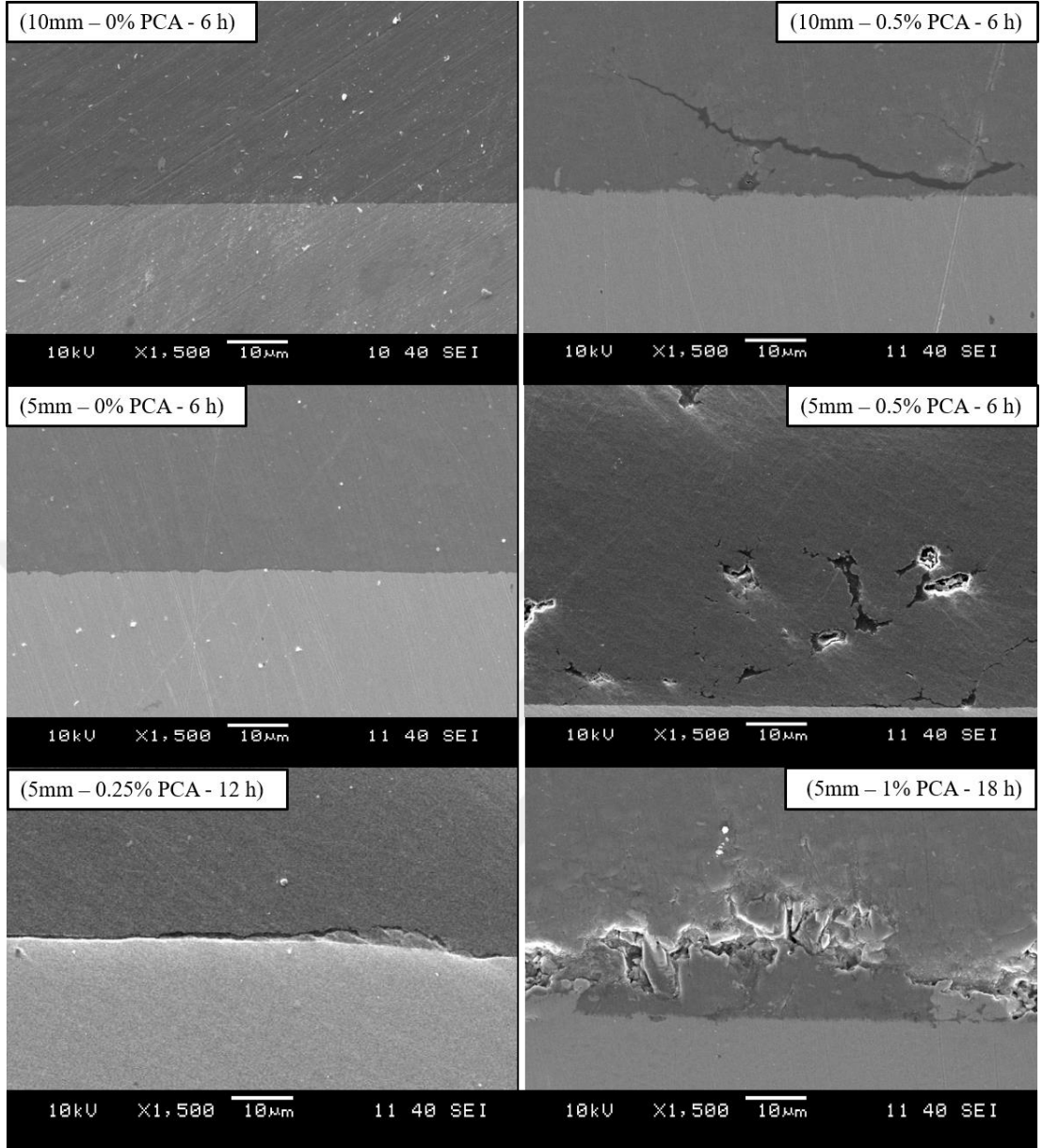
Kaplama kalınlığındaki homojenlik değerlendirildiğinde küçük çaplı bilyeler ile üretilen kaplamaların daha homojen bir kaplama kalınlığına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum kaplamalara ait kalınlık bilgilerinden (Tablo 4.3) de teyit edilebilmektedir. Bunun dışında, kaplamalardaki yüzey pürüzlülüğünün stearik asit

ilavesi ile arttığı tespit edilmiştir. Artan süre ile kaplamaların yüzey pürüzlülüklerinde azalma görülse de SA ilavesi olmayan karışımlardaki kadar pürüzsüz bir yapıya ulaşamadığı görülmektedir.

Tablo 4.3 Alaşım kaplamalara ait kalınlık, pürüzlülük ve sertlik bilgileri

Örnek	Ortalama Kalınlık (μm)	Yüzey Pürüzlülüğü (R_a , μm)	Vickers Sertlik (HV ₁)
Altlık	-	-	247 $\pm$ 6,7
10-0-6	160,5 $\pm$ 22,4	19,639	119 $\pm$ 17,4
10-025-6	190,4 $\pm$ 54,1	21,095	136 $\pm$ 21,9
10-050-6	256,7 $\pm$ 107,1	23,881	156 $\pm$ 24,3
5-0-6	132,3 $\pm$ 15,4	14,264	107 $\pm$ 12,3
5-025-6	136,4 $\pm$ 27,6	19,571	117 $\pm$ 18,8
5-050-6	138,9 $\pm$ 46,3	22,314	144 $\pm$ 24,2
5-025-12	176,9 $\pm$ 43,5	22,792	167 $\pm$ 21,3
5-050-18	182,6 $\pm$ 73,7	23,311	176 $\pm$ 32,7
5-100-18	164,8 $\pm$ 42,1	22,405	186 $\pm$ 41,3

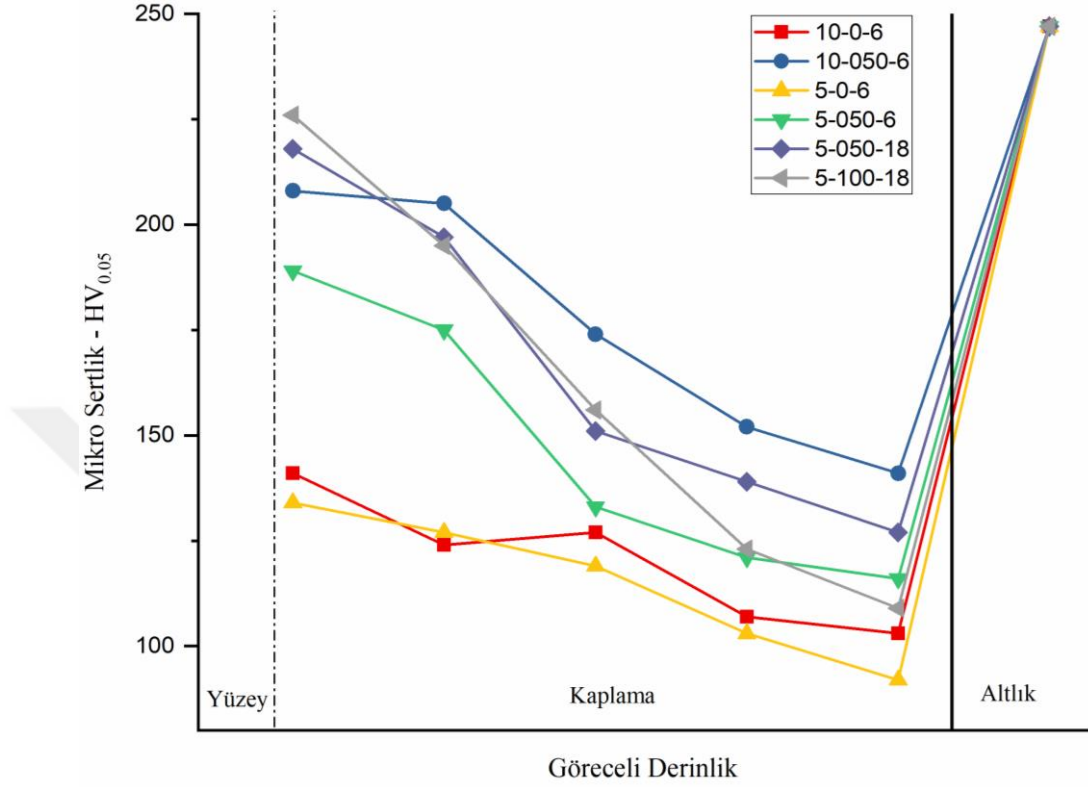
Örneklerin arayüzeyleri daha yüksek büyütmelede incelendiğinde (Şekil 4.9), özellikle yüksek SA ilavelilerde çatlak ve boşluk oluşumu olduğu görülmektedir. Parçacık mikroyapılarındaki çatlaklar ile benzerlik gösteren bu yapılar yine yapıdaki yüzey-merkez arasında meydana gelen deformasyon miktarındaki farklılıklar ile açıklanabilir. Deformasyon sertleşmesi sonucunda kaplamanın yüzeyi ve altlık-kaplama arayüzeyinde farklılıklar oluşması sebebi ile bu çatlakların oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.9 Alaşım kaplamalara ait 1500x büyütmedeki arayüzey SEM görüntüleri

Kaplamalara ait kesitten yapılan sertlik profili çalışmalarına bakıldığında (Şekil 4.10) kaplama yüzeyi ve arayüzeyi arasındaki sertlik farklılıkları da belirgin bir şekilde görülmektedir. SA ilavesi yapılmayan numunelerin yüzey ile arayüzey arasındaki sertlik farkları yaklaşık 35 Vickers iken bu fark SA katkılı kaplamalarda 112 Vickers'e ulaşmaktadır. Bu sebeple de yüzey arayüzey uyumsuzluğu meydana gelip Şekil 4.9'deki problemler ile karşılaşılacaktır. Burada tartışılması gereken başka bir konu ise kaplama sertliği ile altlık sertliği arasındaki farklılıklardır. Yapılan kompozit kaplama çalışmaları ile homojen bir sertlik profili elde edilmeye çalışılmış olup, aynı

zamanda, bu konu hakkında ilerleyen bölümlerde kaplamaların aşınma özelliklerinin incelenmesi esnasında tartışılacaktır.



Şekil 4.10 Alaşım kaplamalara ait kesitten alınan mikrosertlik profilleri

4.2 Tavlama İşleminin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi

Mekanik alaşım ile kaplama üretimi sonucunda elde edilen pürüzlü yüzeylerin daha homojen bir kaplama kalınlığına ulaşması ve altlık-kaplama arayüzey uyumunun artırılması amacı ile bir saatlik süre ile uygulanan tavlama ısı işlemlerinden elde edilen numunelerin görüntüleri Şekil 4.11’de verilmektedir.



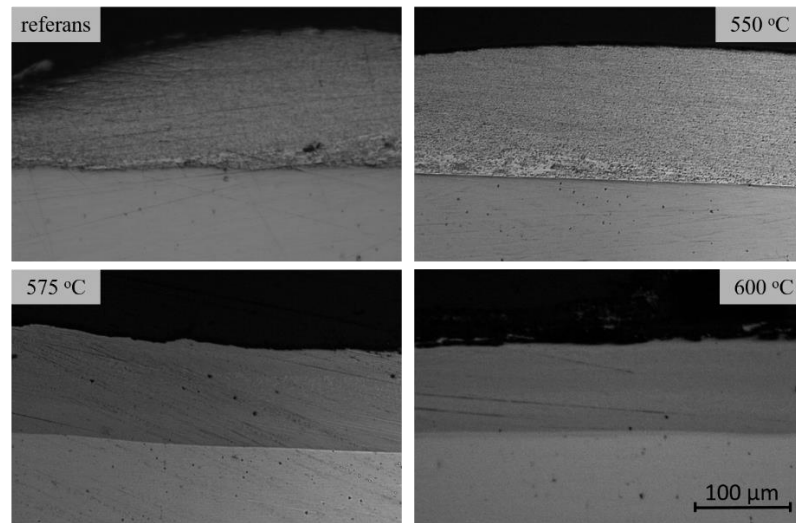
Şekil 4.11 Tavlama işlemi sonrası kaplamaların makro görüntüleri

Kaplama yüzeyleri incelendiğinde öncelikle tavlamanın etkisi olarak yüzeyde kararmaların olduğu görülmektedir. Aynı zamanda tavlama işlemi sonrasında kaplama kalınlığının daha homojen olduğu anlaşılmaktadır. 600 °C’de yapılan tavlama işleminin en düşük pürüzlülük değerlerini sergilediği ancak aynı zamanda kaplama kalınlığının bir miktar azaldığı belirlenmiştir. Tavlama işleminin etkinliğini incelemek amacı ile kaplama kalınlığı ölçümleri ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yapılmış ve Tablo 4.4’te verilmiştir.

Tablo 4.4 Tavlama sonrası kaplamaların kalınlık ve pürüzlülük değerleri

Numune	Referans (5-0-6)	550 °C	575 °C	600 °C
Ortalama kaplama kalınlığı (μm)	132,3 ± 15,4	119,6 ± 11,3	123,7 ± 8,5	109,4 ± 6,1
Yüzey Pürüzlülüğü (μm)	14,264	10,341	7,527	4,118

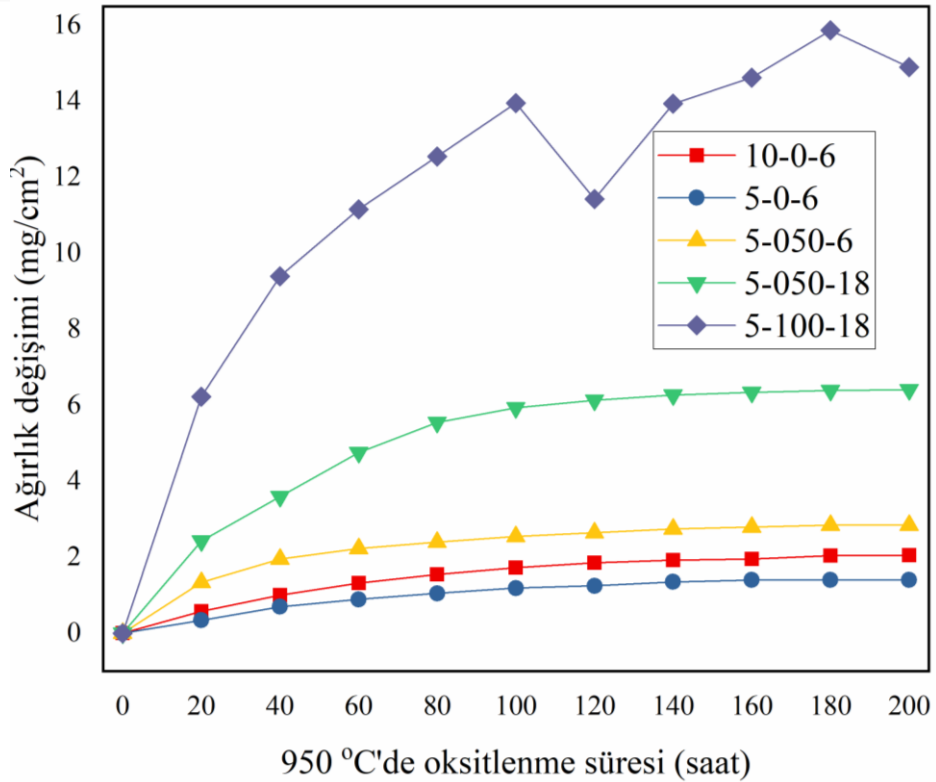
Tavlanmış numunelere ait optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.12’de verilmektedir. Şekilde 5-0-6 referans numunelerine uygulanmış tavlama işlemleri sonucunda kaplamaların kesit görüntülerinden, artan sıcaklık ile birlikte pürüzlülük değerlerinin azalıp, daha homojen bir yapıya sahip olmaya başladığı anlaşılmaktadır. Kaplama kalınlığının neredeyse değişime uğramadan kaplamadaki kalın bölgelerin bütün yüzeye eşit olacak şekilde yayılması ile eşit kalınlıkta bir yüzeye ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.12 Tavlanmış kaplamaların kesitlerine ait optik mikroskop görüntüleri

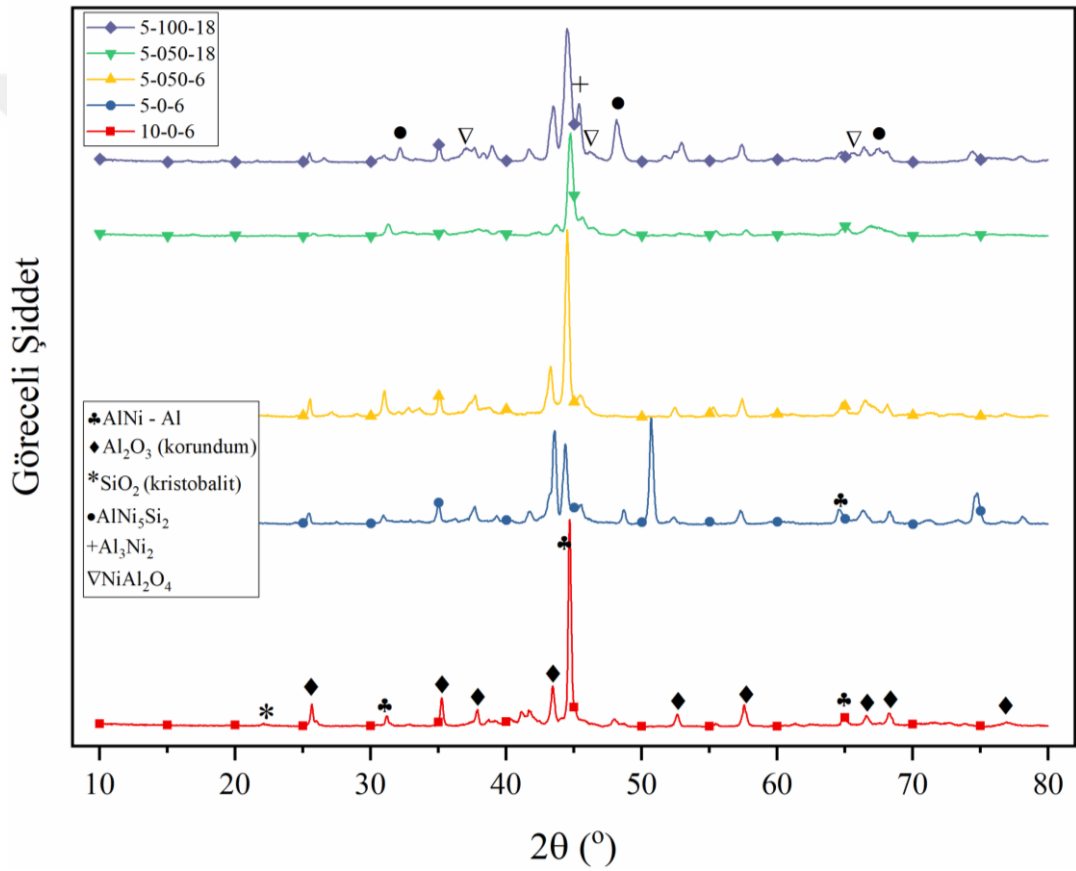
4.3 Alaşım Kaplamaların Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu

Üretilen kaplamalara 950 °C’de uygulanan ve toplam 200 saatlik oksidasyon deneyleri sonucunda kaplama yüzeyinde meydana gelen büyüme ağırlık kazanımı olarak değeriendirilmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.13’te gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde kaplamaların oksidasyonu temel olarak parabolik ya da logaritmik büyüme sergilemektedirler (bkz. Şekil 2.6). Sırasıyla 5-0-6 ve 10-0-6 isimli kaplamaların en iyi iki oksidasyonu sergiledikleri ve ağırlık kazanım hızlarının diğeri kaplamalara göre daha yavaş olduğı belirlenmiştir. Bu konuda arayüzey uyumunun PCA ilavesi olmayan bu kaplamalarda daha başarılı olması ve kaplama içerisinde çatlak veya boşluk oluşumu gibi durumların gözlenmemesinin sağlamış olduğı düşünülmektedir. SA ilavesi ile oksidasyon hızının arttığı ve ağırlık kazanımlarının yükseldiğı belirlenmiştir. Bunun dışında 5-100-18 örneğinde olduğı gibi sürenin de artması ile yapı içerisindeki artan düzensizlikler ve oluşan tabakadaki kristal yapısının değışimi sebebi ile zamanla dökülmeler olduğı ve ağırlık düşüşüne ve tekrar artışına sebep olduğı belirlenmiştir.



Şekil 4.13 Oksidasyon deneyleri esnasında alaşım kaplamalara ait ağırlık değışimi eğrileri

Oksidasyon deneyleri sonucunda alaşım kaplama yüzeylerinde meydana gelen fazların yapılarını belirlemek için XRD yöntemi uygulanmış, kırınım desenleri ve desenlere uygulanan faz-eőleřtirme işlemi sonucunda elde edilen faz bilgileri şekil 4.14’de verilmiştir. Uygulanan yöntem gereği penetrasyon derinliği sebebi ile kaplamadaki oksitlenmeyen metalik yapının da kırınım desenine yansıdığı görölmektedir. Metalik kırınımaların da aynı zamanda oluşmuş oksit tabakalarının açıklanmasına yardımcı olduğu anlaşılabilir.



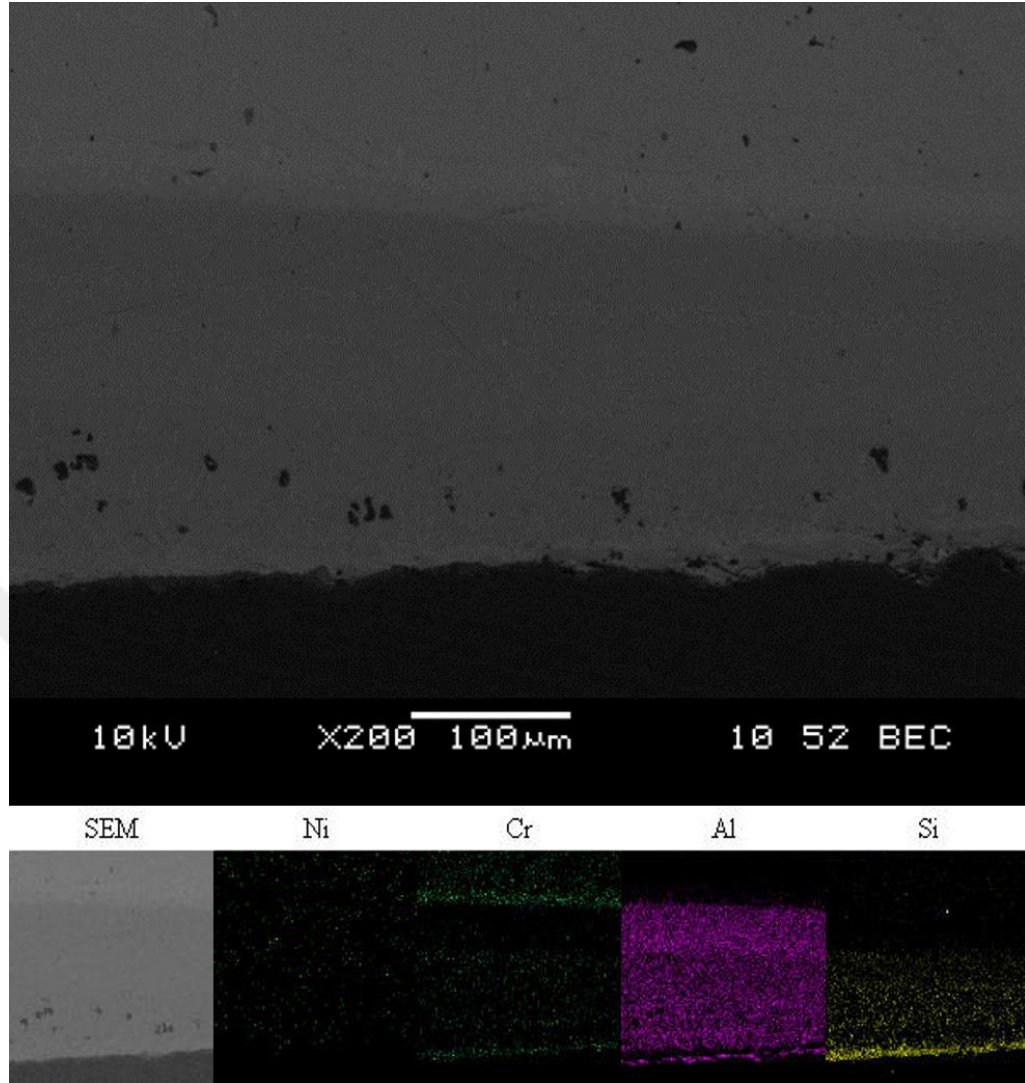
şekil 4.14 200 saat 950 °C’de oksitlenmiş alaşım kaplamaların XRD desenleri ve oluşan fazlar

Oluşan fazlar içerisindeki metalik yapılar incelendiğinde AlNi ve Al₃Ni₂ fazlarının oluştuğu görölmektedir. Difüzyon sebebi ile altlığa yakın olan bölgelerde nikelin daha yoğun (AlNi), kaplamanın bulunduğu bölgede ise alüminyumun daha yoğun bir şekilde (Al₃Ni₂) yapı içerisinde bulunduğu söylenebilir. Bu fazlar altlık içerisinde bulunan nikel ile kaplamadaki alüminyumun difüzyonu sayesinde oluşarak yapı

içerisinde bulundukları görülmektedir. Bu fazlar yüksek sıcaklık ortamında oluşarak bütün kaplamaların yapısında bulunmaktadırlar.

Kaplamada bulunan diğer yapılara bakıldığında alüminyum ve silisyum kaynaklı korundum ve kristobalit oluşumu net bir şekilde gözlenebilmektedir. Termodinamik olarak da, oldukları düşük oluşum serbest enerjisine sahip olmaları sonucunda bu fazların yapı içerisinde bulunmaları beklenmektedir. Koruyucu olarak oluşan bu fazlar yukarıda bahsi geçen ağırlık kazanımları da dikkate alındığında oluşan tabakanın parabolik ya da logaritmik bir oksitlenme kinetiğine sahip olmalarını açıklamaktadır. Ayrıca dökülmeye sebep olan tabakanın ise oluşan tabakalar incelenerek hangi faz yapısında bulunduğunu belirlemek şekil incelendiğinde çok zor olmayacaktır. Oluşan yapılar içerisinde 5-100-18'de görülen NiAl_2O_4 faz yapısının oluşumu ile koruyucu ve yoğun yapı gözenekli ve kırılğan bir yapıya dönüşerek tabakada dökülme ve daha hızlı oksitlenme gibi sorunların yaşanmasına sebep olmuştur. Chen ve çalışma arkadaşları da, % 20 Al içerikli nikel alaşımı ile yaptıkları çalışmada oluşan bu yapının, benzer bir şekilde gözenekli ve hızlı büyüyen bu fazın oluşmaya başladığını rapor etmişlerdir (W.-T. Chen et al., 2019). Bu faz yapısının önlenmesi için ise itriyum ve hafniyum gibi elementlerin ilavesinin yapılması gerektiğini belirtmişlerdir. Ancak yapıda bulunan silisyumun bu fazın oluşumuna sebep olmasından dolayı malzeme içerisinde silisyum olmaması gerektiğinden bahsedilmiştir. Bu faz yapısının oluşumu ise kaplamada meydana gelen difüzyonun yapıdaki çatlak ve boşluklar sebebi ile daha hızlı ilerlemesi ve sonuç olarak yüksek sıcaklık altında kırılğan yapıdaki oksitlenmeyi olumsuz yönde etkileyen AlNi_5Si fazının oluşumu ile açıklanmaktadır. Sadece 5-100-18 kaplamasında karşılaşılan bu yapının kırılğan, gözenekli ve hızlı oksitlenmeye sebep olan NiAl_2O_4 fazının oluşumunu tetiklediği görülmektedir.

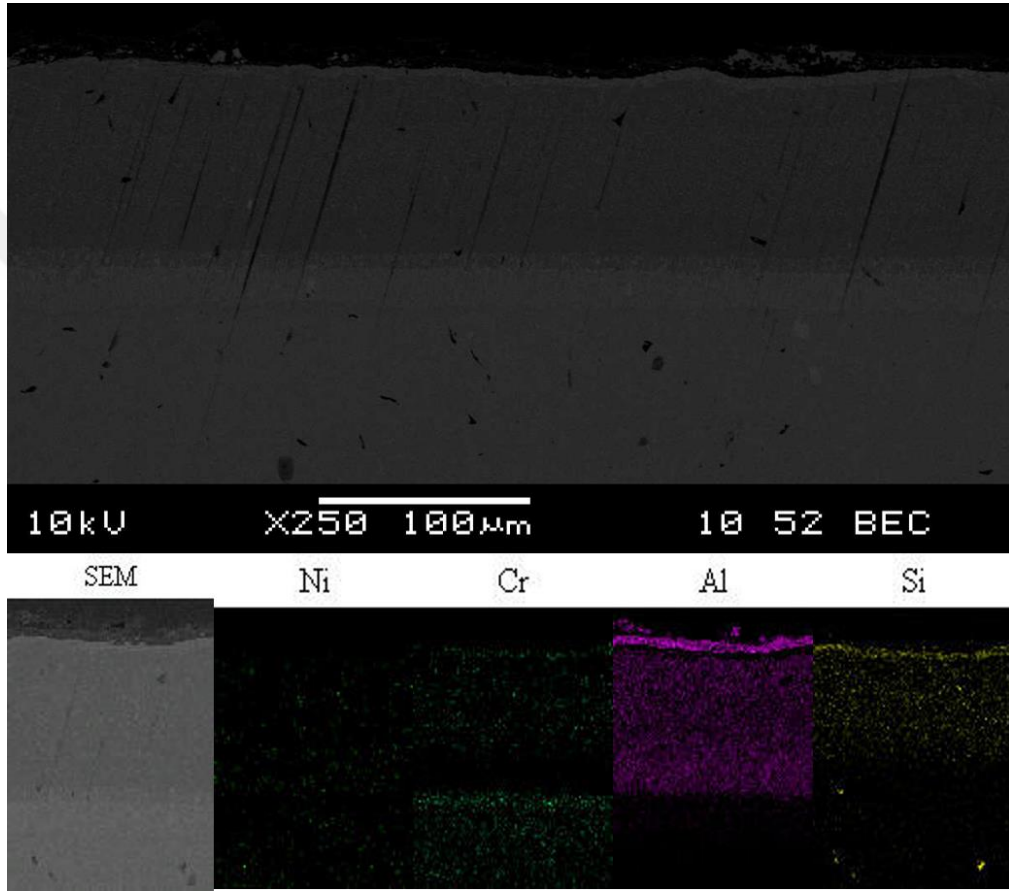
Yüksek sıcaklık deneyleri sonucunda oluşan yapıların belirlenmesi için kaplamaların kesitlerine SEM ve EDS çalışmaları uygulanmıştır. Haritalama yöntemi uygulanarak yapı içerisindeki elementlerin hangi bölgelerde yoğunlaştığı belirlenmiş ve oksitleme sonucu oluşan tabaka hakkında XRD sonuçları ile birlikte yorumlanarak ilgili sonuçlara ulaşılmıştır (Şekil 4.15 - 4.17).



Şekil 4.15 200 saatlik oksidasyon işlemi sonucunda 10-0-6 numunesinde meydana gelen yapıya ait kesit BEC görüntüsü (üst) ve EDS haritalama analizi (alt)

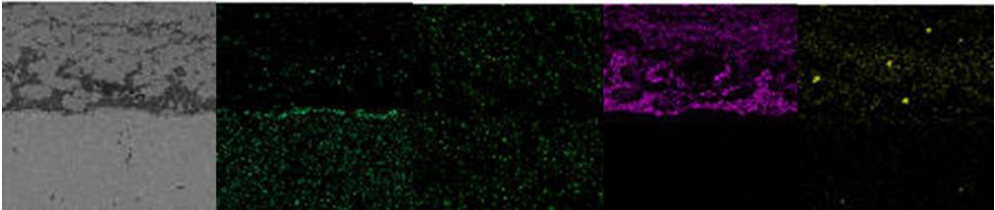
Şekil 4.15 ve 16'dan da görüleceği üzere oluşan oksit tabakaları yüzeyde Al_2O_3 ve hemen altında SiO_2 tabakalarının oluştuğu anlaşılmaktadır. Oluşum serbest enerjisi daha düşük olan Al_2O_3 tabakasının ilk önce oluşmaya başladığı ve alüminyumun tüketilmesi ile arayüzeyde artan Si aktivitesine bağlı olarak SiO_2 tabakasının oluştuğu savunulabilir (Young, 2016). Oluşan iki tabakanın da Alüminyumun altlık-kaplama arayüzeyine difüze olduğu ve silisyumun ise arayüzeyden uzaklaştığı görülmektedir. Burada bu durum da XRD sonuçlarında karşılaştığımız Al-Ni fazlarının oluşumuna bağlamak anlamlı olacaktır. Nikel atomlarının kaplama içerisine difüze olduğu ve yapı içerisinde yayıldığı net bir şekilde görülmektedir. Kaplamaya yayılan nikel atomları da alüminyum ile birleşerek intermetalik Al-Ni bileşiklerini oluşturmaktadır. EDS

görüntülerinden elde edilebilecek bir diğer sonuç ise kaplama/altlık arayüzeyine krom atomlarının yoğun bir şekilde difüze olduğu belirlenmiştir. Arayüzeye difüze olan krom atomlarının süreç esnasında yüzeye doğru ilerleyerek ayrıca SiO_2 tabakasının altında çok ince bir çizgi şeklinde oluşmaya başladığı görülmektedir. XRD yönteminde çok ince bir şekilde bulunduğu için fark edilemeyen bu tabakanın ise Cr_2O_3 tabakası olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.16 200 saatlik oksidasyon işlemi sonucunda 5-0-6 numunesinde meydana gelen yapıya ait kesit BEC görüntüsü (üst) ve EDS haritalama analizi (alt)

5-100-18 numunesinin XRD analizleri incelendiğinde yüzeydeki Al_2O_3 ve SiO_2 yapılarının yanında NiAl_2O_4 fazının oluştuğu belirlenmişti. Bu yapının oluşumunu Şekil 4.17'deki gözenekli yapının oluşumu ile açıklamak mümkün olacaktır. Kaplama yapısına difüze olan nikel miktarı artmış ve bu nikelin de oksitlenmeye başlaması sebebi ile NiAl_2O_4 yapısı ortaya çıkmıştır. Ortaya çıkan bu yapıdan dolayı oksidasyon



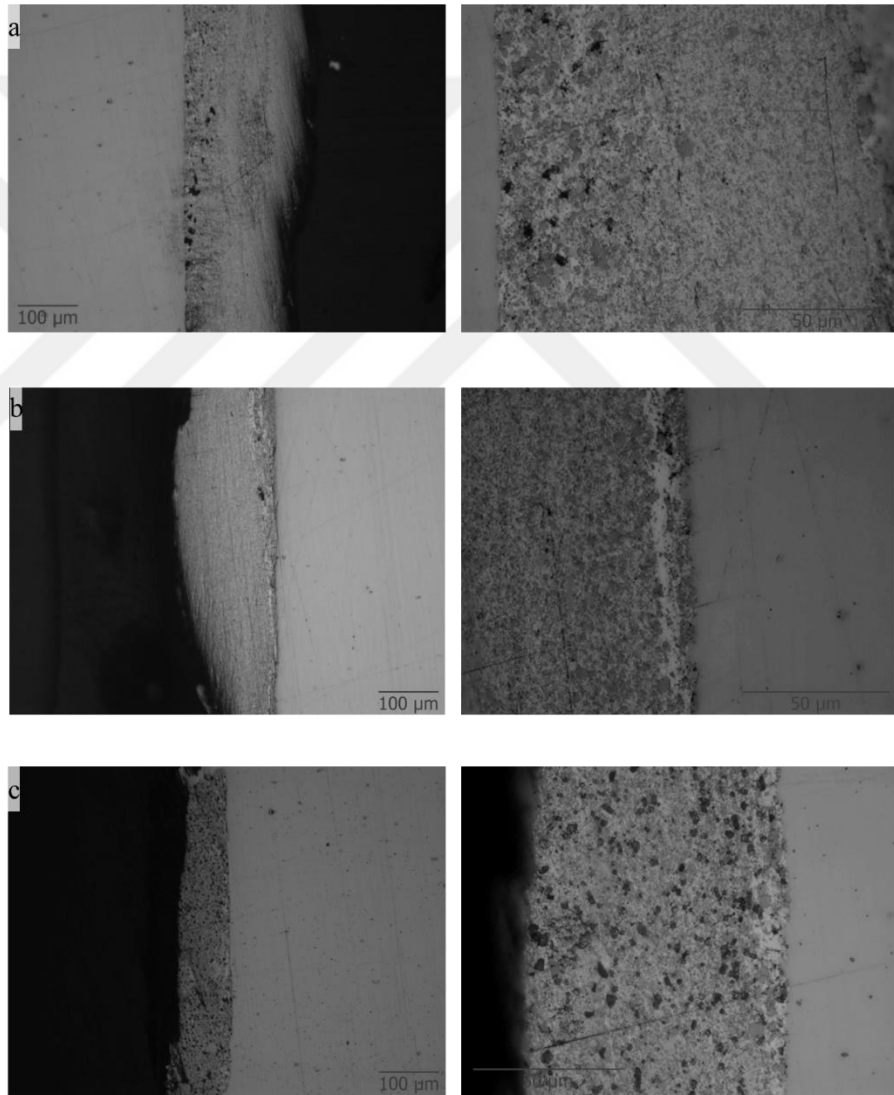
4.4 Kompozit Kaplamalar

Kompozit kaplamaların üretiminde kullanılan katkı malzemelerinin sertlik değerleri alaşım kaplamanın çok daha üzerinde olduğu ve kaplama sürecini yavaşlatacağı için üretim parametrelerinde süre uzatılmış ve Tablo 3.3'te de

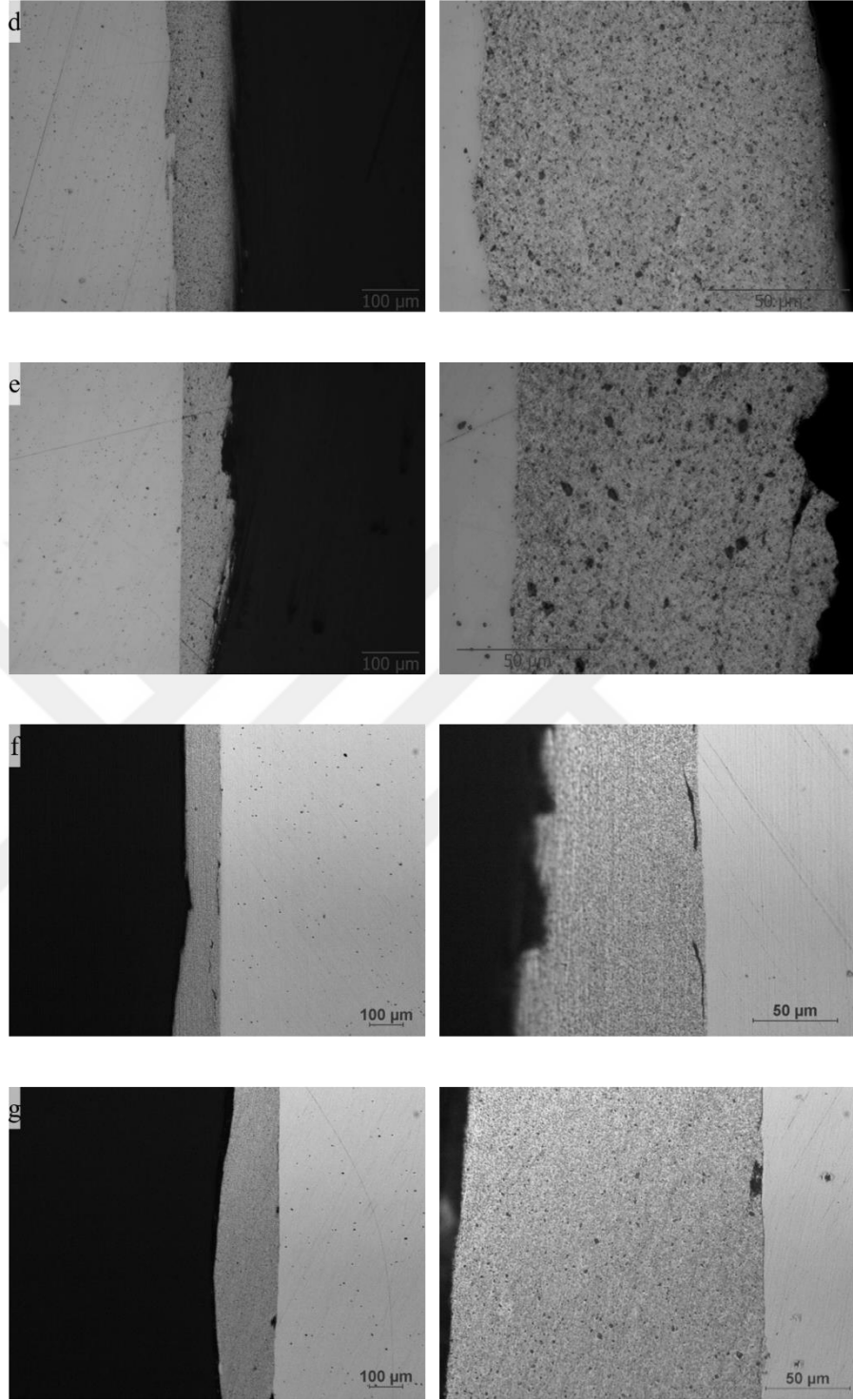
gösterildiği üzere metal katkılı kompozitlerde süre 12 saate, metal-oksit katkılılarda ise 18 saate çıkarılmıştır.

4.3.2 Kompozit Kaplamaların Kesit Mikroyapıları

Üretilen kompozit kaplamaların incelenmesi için numunelerin kesitleri alınarak numune hazırlama süreci yürütülmüş ve öncelikle metalografik incelemeleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18 (a) %20 Ni, (b) %35 Cr, (c) %5 Al₂O₃, (d) SiO₂, (e) SiC, (f) Cr₂O₃ ve (g) ZrO₂ ilaveli toz toz karışımından üretilen alaşım ve kompozit kaplamaların düşük (solda) ve yüksek (sağda) büyütmelerdeki metalografik görüntüleri



Şekil 4.18 (Devam)

Mikroyapısal inceleme net bir şekilde göstermektedir ki, kompozit katkı parçacıkları Al-Si matris yapısı içerisinde homojen bir şekilde karışmıştır. Ancak, kaplama/altlık arayüzey tutunmasının çok iyi bir şekilde gerçekleşmediği de

arayüzeyde bulunan düzensizliklerden anlaşılmaktadır. Nikel, krom ve alümina katkılı kompozit kaplamaların arayüzeylerinde matris fazındaki sünek yapının arayüzeyde yığılma gösterdiği, krom oksit ve zirkonya ilaveli kompozit kaplamaların ise arayüzeylerinde boşluk ve çatlakların oluştuğu tespit edilmiştir. Bu kaplamaların dışındaki SiC katkılı kaplamaların ise arayüzeyinde belirgin bir sorun görünmezken yüzeyde aşırı deformasyon sonucu oluşabilecek yırtılma benzeri düzensizliklerin varlığı belirlenmiştir. Sadece metal mikroskobu ile yapılan çalışmalara bakıldığında, elde edilen en homojen yapının ise SiO₂ katkılı kompozit kaplamada görüldüğü söylenebilir.

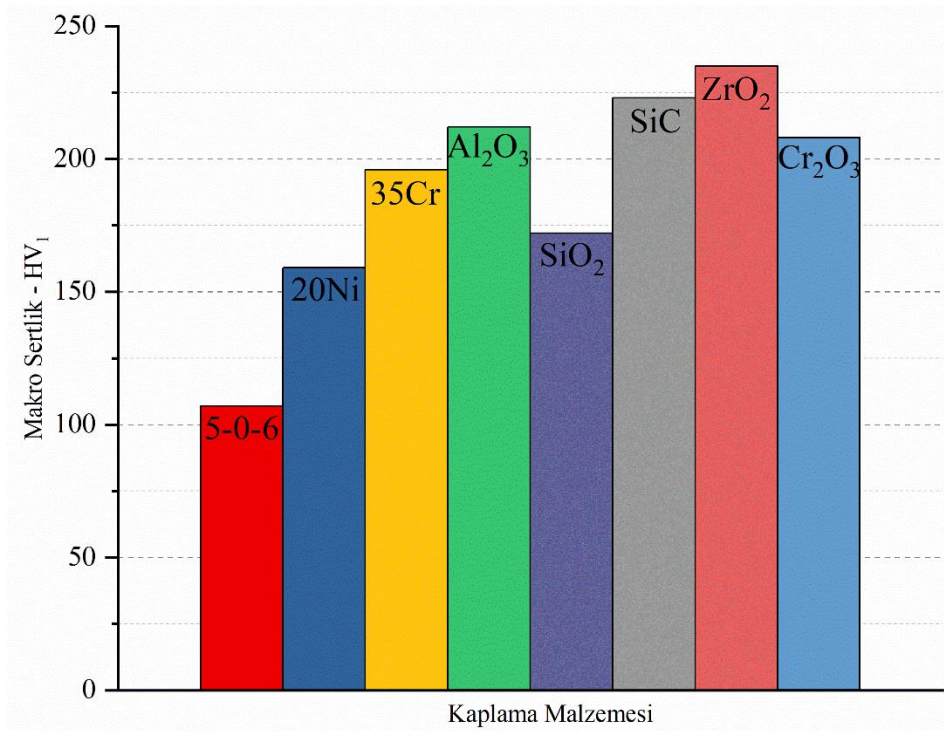
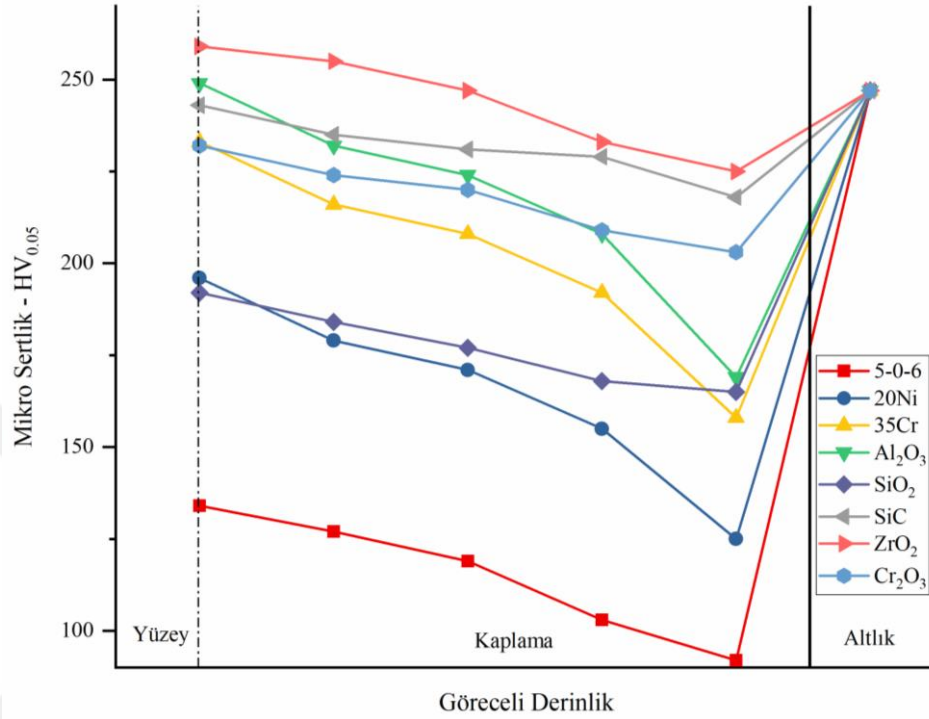
4.3.3 Kompozit Kaplamaların Mekanik Özellikleri

Kompozit kaplamalara ait sertlik değerleri Şekil 4.19'da verilmektedir. Kaplamaların sertlik profilleri incelendiğinde bütün kaplamaların sertlik değerlerinin kompozit katkısı ile yükseldiği görülmektedir. Bu artışların en büyüğünün ise ZrO₂ ilaveli kompozit kaplamada olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca arayüzeye doğru ilerlendikçe sertlik değişiminin az olması ve altlık sertliği ile benzer sertlik değerlerine sahip olması da mekanik olarak kaplamanın altlık ile uyumunu yükseltecek unsurlardan biridir. Ancak kesit mikroskop görüntülerinde karşılaşılan, arayüzeydeki boşlukların bulunması kaplamanın mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyecektir.

Benzer şekildeki sertlik profillerine sahip SiC, SiO₂ ve Cr₂O₃ katkılı kompozit kaplamalarda ise sertlik değişiminin düşük olsa da ulaştıkları sertlik değerleri altlık ile kıyaslandığında yeterince yüksek olmamıştır. Metalografik olarak yapılan incelemelerde de arayüzeyinde herhangi bir düzensizlik görülmeyen SiC ilaveli kaplamaların oksitlenmemiş kaplamaların mekanik özellikleri düşünüldüğünde en uyumlu kaplamalar olduğu söylenebilir.

Diğer kaplamalar incelendiğinde ise nikel, krom ve alümina katkılı kompozit kaplamaların arayüzeye yakın bölgelerde yığılmış bir şekilde görülen matris fazındaki sünek yapıdan kaynaklı sertlik değerlerinde yüzey ile arayüzey arasında büyük

farklılıklar görülmektedir. Bu sebeple kaplamaların yük taşıma özellikleri de olumsuz yönde etkilenecek ve kaplamaların sürekli bir mekanik yükleme altında kaldığı durumlarda hasarların oluşmasına sebep olacaktır.



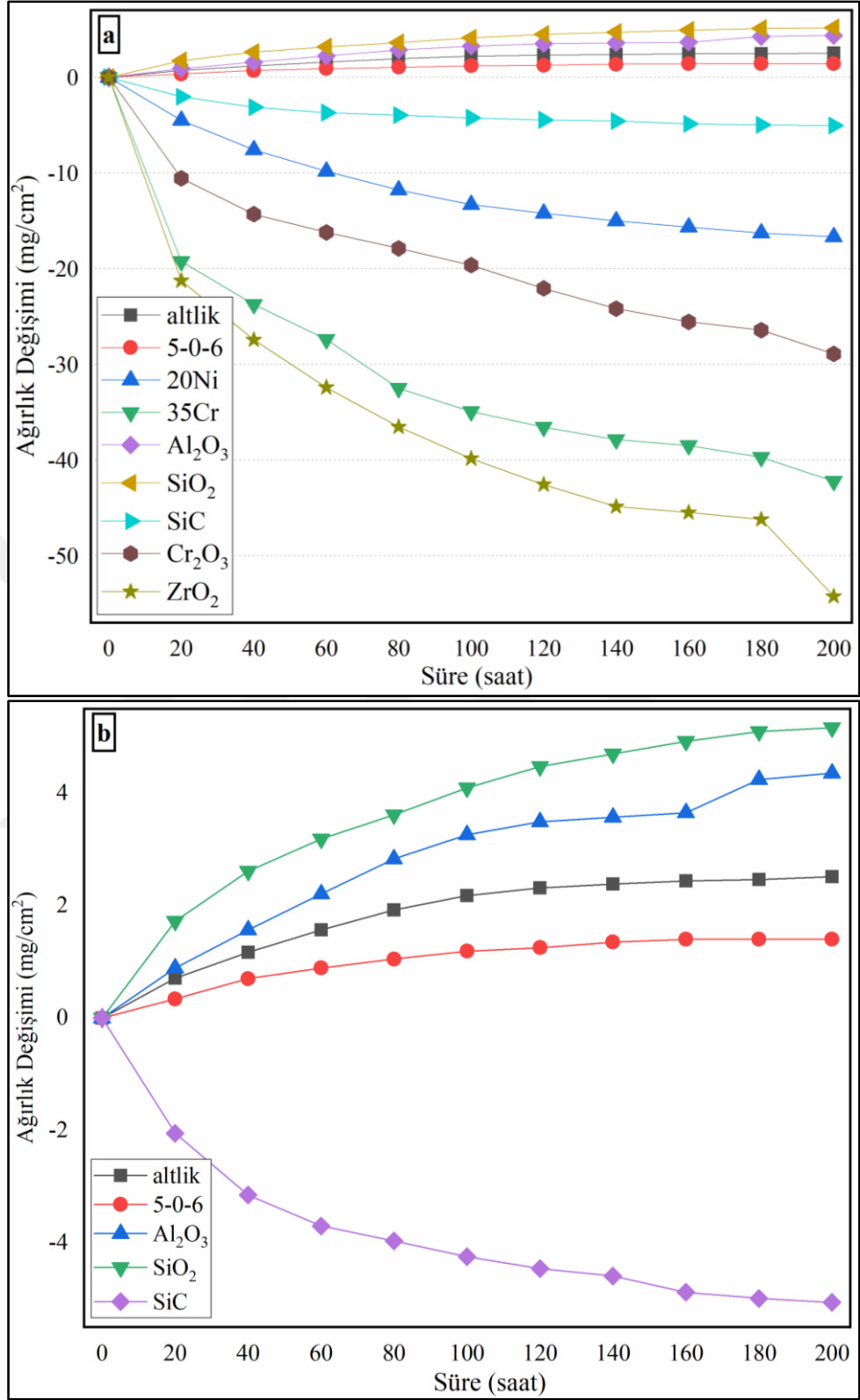
Şekil 4.19 Kompozit kaplamalara ait kesitten alınan mikro-sertlik profilleri (üst) ve yüzeyden alınan makro-sertlik değerleri (alt)

4.5 Kompozit Kaplamaların Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu

Kompozit kaplamalara da alaşım kaplamalara olduğu gibi 200 saate kadarlık çevrimsel oksidasyon deneyleri uygulanmış ve uzun süreli ağırlık değişimleri belirlenmiştir (Şekil 4.20). Altlık malzemesi ve alaşım kaplamadakinin aksine, SiO_2 ve Al_2O_3 katkılı olan kaplamalar hariç kompozit kaplamalarda ağırlık kaybı yaşandığı görülmektedir. Ağırlık kaybı ise sadece tek bir şekilde, oksitlenme sonucunda oluşan tabakanın dökülmesi ile açıklanabilir. Oluşan tabakanın dökülmesi ise katkı malzemesi ile alaşım kaplama arasındaki kimyasal uyumsuzluğa bağlanabilir.

En hızlı ağırlık değişiminin ZrO_2 ve krom katkılı kaplamalarda meydana geldiği belirlenmiştir. Bunun sebebi ise oksitlenme esnasında meydana gelen oksit tabakası ile katkı malzemesinin uyumsuzluğu sonucunda yapının koruyucu bir özellik sergilememesi olarak verilebilir. Ağırlık kaybına uğrayan kaplamalardan SiC , Cr_2O_3 ve nikel ilaveli kaplamalar yapısal olarak uyumsuzluk sergiledikleri için dökülmeler gözlenmiştir. SiC katkılı kaplamalarda yüksek sıcaklıkta karbür yapının oksit yapıya doğru bozunması meydana geldiği için dökülmelerin ve gözenekli bir yapının oluşması beklenmektedir.

Kaplamalar arasında oksitlenme sonucu ağırlık kazanımı gözlenen kaplamalar ise oksitlenme hızlarına göre sıralandığında 5-0-6 alaşım kaplamanın en yavaş oksitlendiği ve altlık malzemedan daha koruyucu olduğu gözlenmektedir. Bu kaplamanın ardından Al_2O_3 ve SiO_2 katkılı kaplamaların altlık malzemesine göre daha hızlı oksitlendiği belirlenmiştir. Bu durumda kompozit katkılı kaplamaların oksitlenme açısından alaşım kaplamaya göre daha etkisiz olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.20 Yüksek sıcaklık oksidasyonu sonucunda kompozit kaplamalarda meydana gelen ağırlık değişimi eğrileri (a), düşük oksitlenme hızına sahip kaplamaların ayrıntılı ağırlık değişimi eğrileri (b)

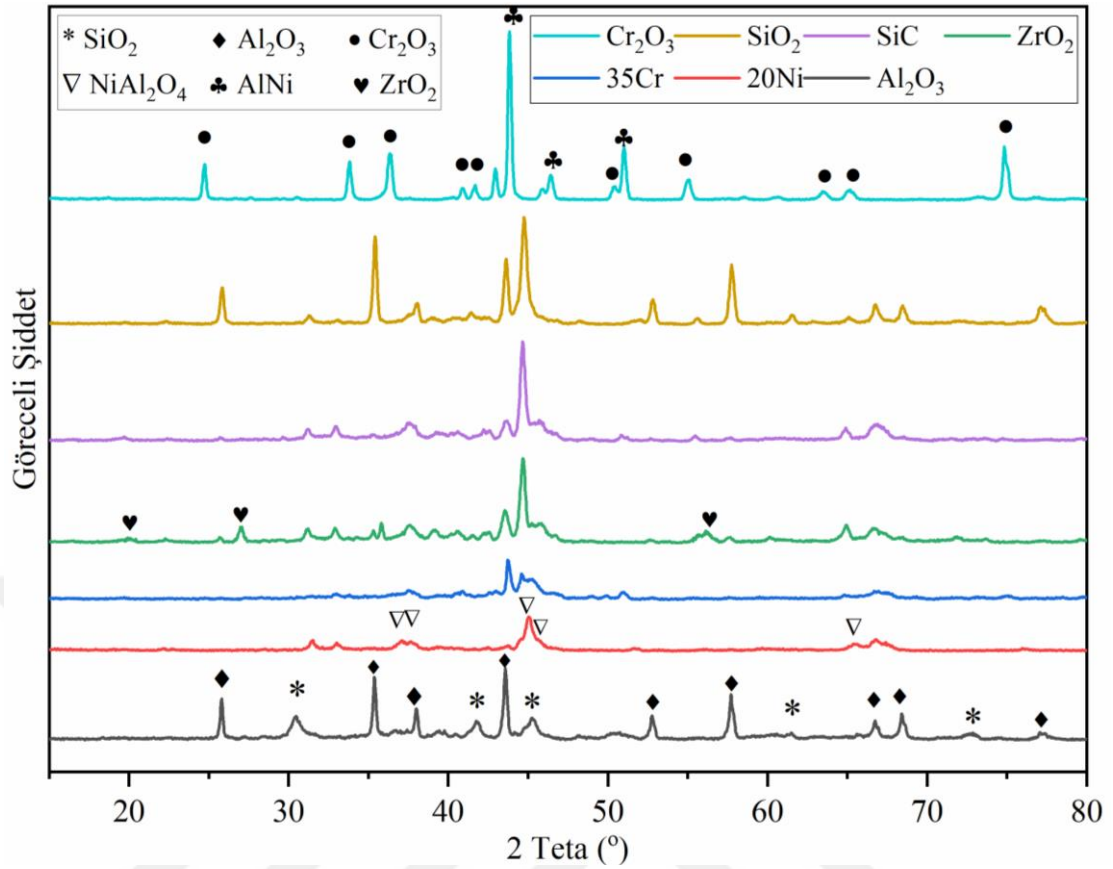
4.5.1 Oksitlenmiş Kompozit Kaplamaların Faz Yapıları

Kompozit kaplamalara uygulanan oksitleme deneyleri sonrasında kaplama yüzeylerinde oluşan tabakaların faz yapılarını belirlemek için elde edilen XRD desenlerini ve yapılan analizlerin sonucunda elde edilen fazlar Şekil 4.21’de gösterilmektedir.

Dökülme problemi yaşanmayan kompozit kaplamalarda temel olarak oluşan koruyucu tabaka gözlenmiş, Al_2O_3 ve SiO_2 oluşumu x-ışını kırınımı desenlerine de yansımıştır.

Cr_2O_3 katkılı kompozit kaplamanın XRD desenine bakıldığında ise yapı içerisinde krom oksit fazı net bir şekilde görülmekte, ayrıca AlNi intermetalik bileşiği ana faz olarak görülmektedir. Bunun sebebi olarak yapıda meydana gelen dökülmeler sonucunda, kaplama yüzeyinde koruyucu bir tabakanın oluşamaması gösterilebilir. Dökülmelerin gözlemlendiği diğer kaplamalara bakıldığında yine AlNi bileşiği görülmekte, ayrıca NiAl_2O_4 oksidinin de belirgin bir şekilde oluştuğu gözlenmiştir.

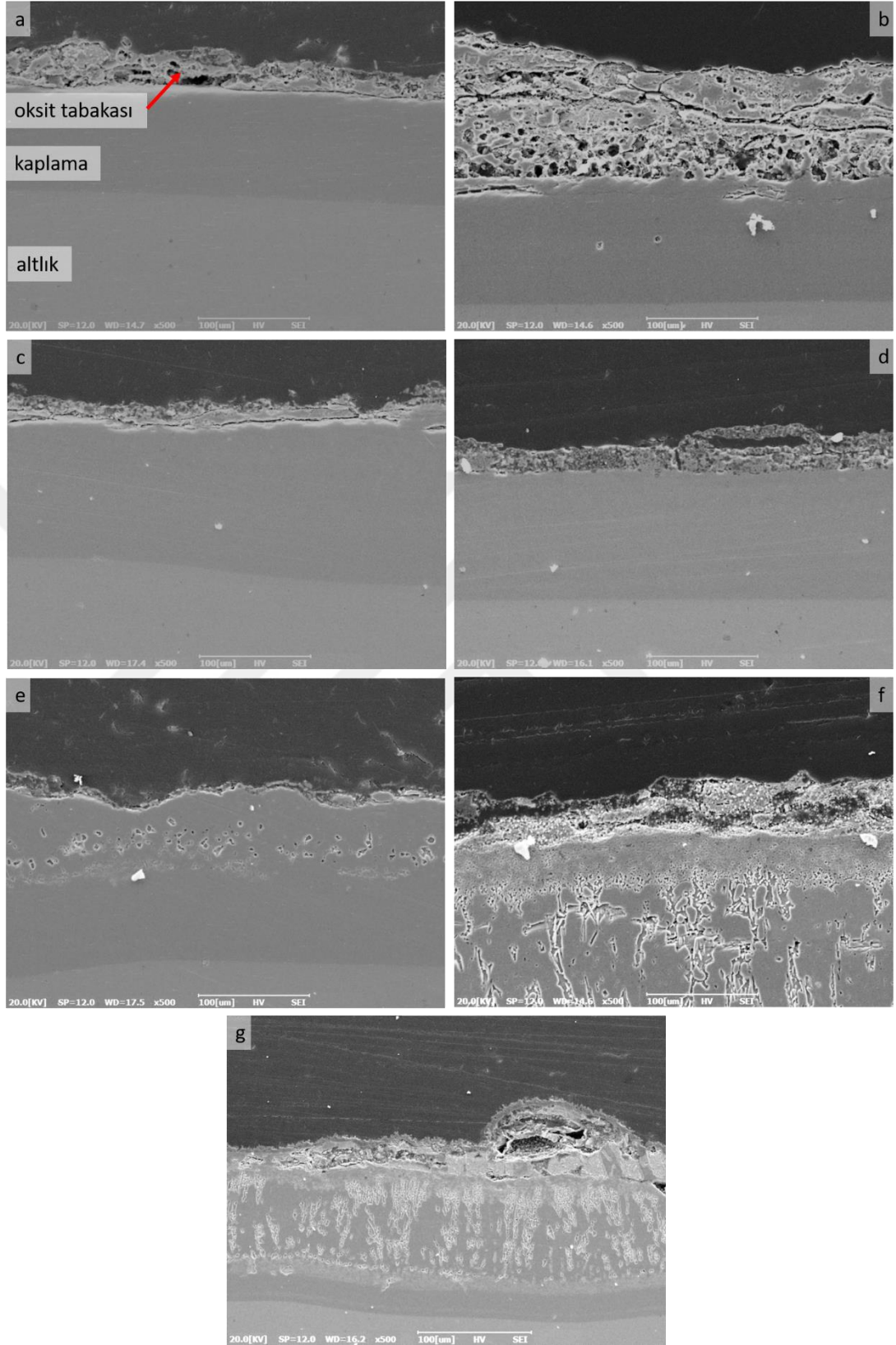
Ayrıca ZrO_2 katkılı kaplamada ZrO_2 katkılarının varlığı gözlenirse de, SiC katkılı kaplamada karbür yapıdaki katkıya ait bir faz yapısı gözlenmemiştir. Bu da SiC fazının beklendiği gibi yüksek sıcaklıkta bozunmaya uğrayarak SiO_2 fazına dönüşmesi şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.21 950 °C’de 200 saat oksitlenmiş kompozit kaplamaların yüzeylerine ait XRD desenleri ve faz analizleri

4.5.2 Oksitlenmiş Kompozit Kaplamaların Kesit İncelemeleri

Elde edilen tabakaların kesit yapıları taramalı elektron mikroskobu yardımı ile incelenmiş ve (Şekil 4.22) oluşan faz yapıları ile karşılaştırılmıştır. Oluşan oksit tabakalarının kalınlıklarına bakarak ağırlık kazanımlarına dair kabaca bir kıyaslama yapmak da ayrıca mümkün olmaktadır. Ağırlık kaybı görülen kaplamaların yüzeylerindeki tabakalar incelendiğinde kalın ve gözenekli bir tabaka olduğu görülmektedir, hızlı bir şekilde oksitlenen kaplama, sürecin devamında çatlaklar oluşturarak yüzeyden dökülmeye başladığı ve bu sürecin tekrarlanmasına sebep olduğu düşünülmektedir. SiC katkılı kompozit kaplamada ise uygulanan yüksek sıcaklığın etkisi ile oksijenin difüzyon yolu ile ulaştığı bölgelerde tanelerin bozunduğu ve kaplama genelinde gözenekli bir yapının olduğu gözlenmiştir. Ayrıca oluşan oksit tabakasının da dökülerek yüzeyde herhangi bir koruyucu olan ya da olmayan tabakanın kalmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.22 Nikel (a), krom (b), Al_2O_3 (c), SiO_2 (d), SiC (e), Cr_2O_3 (f) ve ZrO_2 (g) katkıli oksitlenmiş kompozit kaplamalara ait kesit SEM görüntüleri

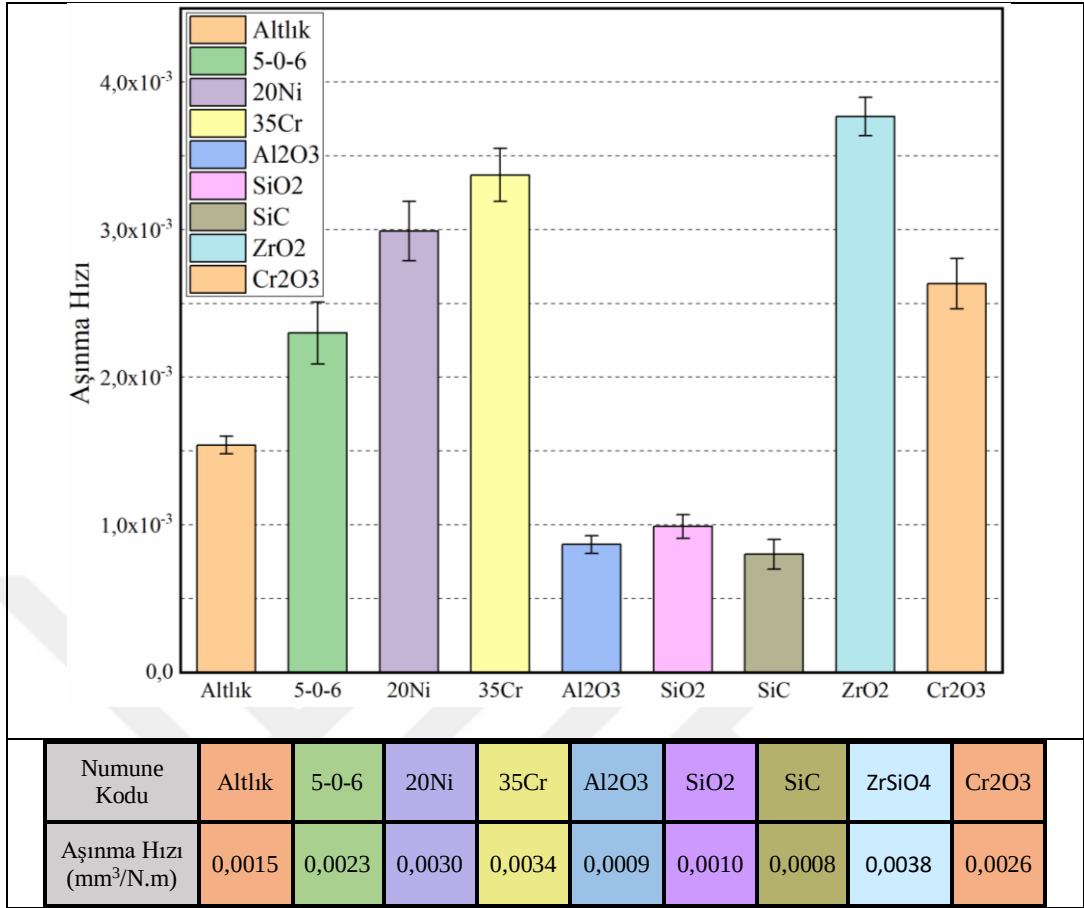
Krom ve ZrO_2 katkılı kaplamalarda çok kalın bir tabakanın oluştuğu belirlenmiş ve oluşan bu tabakanın gözenekli ve çatlaklı yapısı sebebi ile koruyucu etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Bu kaplamalara ait tabakalarda ağırlık değişiminin en hızlı olması da bu duruma bağlanabilir.

Ayrıca ZrO_2 ve Cr_2O_3 katkılı kompozit kaplamalarda görülen tanelerin kolonsal olarak NiAl yapısına değişmesi sonucunda oksijenin daha hızlı bir şekilde kaplama içerisine nüfuz etmesine sebep olduğu düşünülmektedir (Roy vd., 2021).

Diğer kompozit katkılı kaplamalarla kıyaslandığında göreceli olarak koruyucu davranış gösteren Al_2O_3 ve SiO_2 katkılı kaplamalar incelendiğinde ise kaplama yüzeyinde oluşan tabakanın yoğun bir yapıda olmadığı hatta gözenek ve çatlakların oluşmaya başladığı belirlenmiştir. Bu sebeple 200 saatten daha uzun süreli yüksek sıcaklık çalışmalarında oksit tabakasının daha fazla hasar göreceği ve dökülmelerin meydana geleceği düşünülmektedir. Ancak dökülme hızına bağlı olarak koruyuculuk göstermeye devam etmesi beklenmektedir.

4.5.3 Oksitlenmiş Kompozit Kaplamaların Aşınma Özellikleri

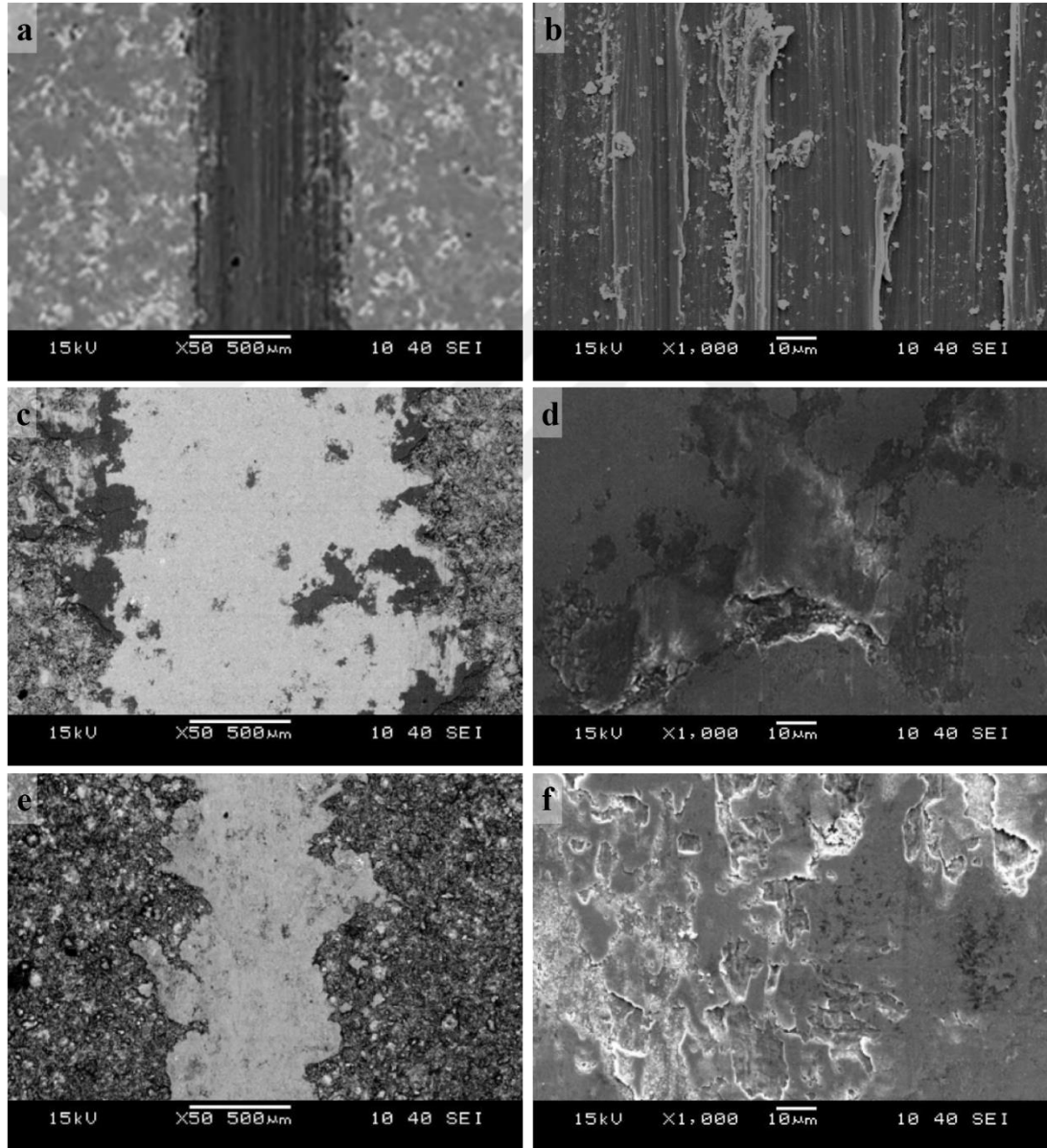
Oksitlenmiş kompozit kaplamalara uygulanan aşınma deneylerinin sonuçları Şekil 4.23'de gösterilmektedir. En iyi aşınma direncini sırası ile SiC, SiO_2 ve Al_2O_3 katkılı kompozit kaplamaların gösterdiği anlaşılmaktadır. Burada en önemli etken olarak oluşan oksit tabakasının yoğunluğu ile birlikte kaplama içerisindeki seramik katkının sertliğinin etkili olduğu anlaşılmaktadır. Oluşan oksit tabakasının gözenekli ve çatlak olması sebebi ile aşınma deneyleri sonucunda oluşan malzeme kaybının artmış olduğu görülmektedir. En hızlı aşınan kaplamaların (krom ve ZrO_2 katkılı) ise yine en hızlı oksitlenen kaplamalarda görülmesi de bu durumu desteklemektedir.



Şekil 4.23 Üretilen kompozit kaplamaların WC bilye karşısındaki aşınma hızları

Aşınma deneyleri sonucunda oksitlenmiş numune yüzeylerinde oluşan izin morfolojisini kaplanmamış altlık, alaşım kaplanmış ve kompozit kaplanmış numuneleri karşılaştırmak amacı ile yapılan SEM çalışmalarında elde edilen görüntüler Şekil 4.24'te gösterilmektedir. Aşınma izleri genel hatları ile incelendiğinde hem deformasyon kaynaklı izler hem de yüzeyden kopan parçacıkların varlığı ile abrazif ve adezif aşınmanın birlikte olduğu anlaşılmaktadır. Aşınma izlerinin genişlikleri kıyaslandığında 5-0-6 numaralı alaşım kaplamanın en geniş aşınma izine sahip olduğu görülmektedir. Bunun en temel sebebi olarak alaşım kaplamanın sertlik değerlerinin altlık ve kompozit kaplama ile kıyaslandığında daha düşük olması gösterilebilir. Ayrıca alaşım kaplama yüzeyinde oluşan oksit tabakasının ince olması da oksit tabakasının hızlıca sistemden uzaklaşarak kaplamadaki daha yumuşak kısımların aşınmaya başlaması sebebi ile daha hızlı bir aşınmaya yol açtığı söylenebilir. Görüntüler incelendiğinde kaplamasız altlık yüzeyinin (Şekil 4.24 a ve b)

aşınması sonucunda düzenli bir iz oluşumu söz konusu iken, kaplanmış numune yüzeylerinin pürüzlü olması sebebi ile aşınma izleri düzgün bir çizgi oluşturmadığı belirlenmiştir. Böylelikle kaplamanın tüketilerek altlığa ulaşamadığı da anlaşılmaktadır. Şekil 4.24 c görselinde de görüleceği üzere, kaplamadaki oksitlenmiş kısımlar, aşınma izinin kenarlarında belirgin bir şekilde koyu renkli olarak tespit edilmektedir.



Şekil 4.24 200 saat 950 °C’de oksitlenmiş Inconel 625 (a,b), alaşım kaplama (5-0-6, c ve d) ve Al₂O₃ katkılı kompozit kaplamaya (e,f) ait aşınma izleri

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR

Tez çalışmaları kapsamında elde edilen bilgiler doğrultusunda aşağıdaki değerlendirmeleri yapmak mümkün olmuştur.

Mekanik olarak alaşımlanmış Al-15Si kaplama ve metal - metaloksit katkılı kompozit kaplamalar, bir gezegensel bilyeli değirmen yardımı ile Inconel 625 süperalaşım altlık yüzeylerine başarıyla uygulanmıştır. Ayrıca önemli süreç parametrelerinden öğütme bilyesi çapının, öğütme süresinin ve PCA içeriğinin etkileri çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmanın bulgularına dayanarak, aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

Öğütme bilyesi çapının 5 mm'den 10 mm'ye çıkarılması, yüksek kaplama kalınlığı ve malzeme yüzeyine daha yüksek enerji girişi sağlayarak homojen bir mikro yapı sağladığı belirlenmiştir. Ancak bu parametrelerde artan kaplama kalınlığı ile birlikte yüzey pürüzlülük değerlerinin de artmasına neden olduğu görülmüştür. Pürüzlülük değerlerindeki artış da, potansiyel olarak yüksek sıcaklıkta ve yüksek hızlarda çalışacak olan bu bileşenlerin tribolojik özellikleri üzerinde sorun yaratmaktadır. Bu sebeple bilye boyutunun küçük tutulması önem arz etmektedir.

Kaplama süresinin artmasıyla kaplama kalınlık değerleri ve mekanik özellikler iyileşse de, kaplamanın yüzeyi ile merkez veya kaplama-alt tabaka ara yüzeyi yapısal ve mekanik olarak uyumsuz hale geldiği için en uygun kaplama süresi alaşım kaplamalar için 6 saat, daha sert partiküller içeren metal katkılı kompozit kaplamalar için 12 saat ve oksit katkılı kompozit kaplamalar için 18 saat olarak belirlenmiştir.

PCA kullanımının, kaplamalarda çatlak ve boşluklara neden olduğu tespit edilmiş, ancak tane boyutunu küçülterek mekanik özellikleri iyileştirdiği belirlenmiştir. En yüksek sertlik değerine $186 \pm 41.3 \text{ HV}_1$, en yüksek miktarda PCA (%1 stearik asit) kullanılarak, en düşük sertlik değerine ise $107 \pm 12.3 \text{ HV}_1$ ile PCA kullanılmadan ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu nedenle çatlak oluşumunu engellemek ve daha yüksek

sertlik değerleri elde etmek için PCA içeriğinin en uygun seviyelerde tutulması ve PCA kullanıldığında tme süresinin uzatılması gerekmektedir.

Kaplamalardaki yüzey pürüzlülüğünü minimize edilmesi ve arayüzey tutunmasını geliştirmek amacı ile tavlama çalışmaları gerçekleştirilmiş ve en etkili işlemin, argon atmosferinde 600  C’de 1 saat uygulanan tavlama sürecinde elde edildiği belirlenmiştir.

Kaplama gerçekleşse de, kompozit kaplamalarda (20Ni-5-0-12 örneğindeki gibi) kimyasal homojenlik sağlanamadığı için oksitlenme hızının arttığı anlaşılmıştır.

Ni ilavesi ile elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri geliştirdiği belirlenmiş, ancak korozyon özelliklerini kötüleştirdiği görülmüştür. Bu yüzden nikel parçacıklarının nanometrik boyutlarda olması ile nikel aluminite intermetalik bileşiklerinin oluşması sağlanabilir ve böylece oksidasyon direnci metal katkı kompozit kaplamalarda da yükseltilmesinin mümkün olacağı düşünülmektedir.

Seramik katkı kompozit kaplamalar hem sertlik hem de aşınma bakımından alaşım kaplamaya göre daha üstün özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Oksitlenmemiş kaplamalar değerlendirildiğinde, sertlik değerleri açısından en yüksek değere ZrO₂ katkı kompozit kaplamada karşılaşılsa da en homojen ve düzenli profile SiC katkı kompozit kaplamanın sahip olduğu belirlenmiştir (yüzey-arayüzey sertlik değişimi yaklaşık 25 mikrovickers). Oksitlenmiş numunelerdeki aşınma özellikleri incelendiğinde ise en iyi aşınma özelliklerini 7,87x10⁻⁴ mm³/N.m ile SiC kaplamanın gösterdiği belirlenmiştir.

Yüksek sıcaklık oksidasyonu çalışmalarından elde edilen sonuçlara bakıldıda, altlık malzemeye göre en iyi dayanımı 5-0-6 numaralı alaşım kaplamanın göstermiş olduğu anlaşılmıştır. Al-Si alaşım kaplama yardımı ile yüzeyde koruyucu Al₂O₃ ve SiO₂ tabakaları oluşturulmuş, arayüzey uyumu iyi ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşen difüzyon yardımı ile arayüzey tutunmasının da sağlam olduğu görülmüştür. Bu kaplama dışında koruyucu etki gösteren diğer kaplamalar ise Al₂O₃ ve SiO₂ katkı

kompozit kaplamalardır. Bu kaplamalar alaşım kaplamaya göre daha hızlı oksitlenme de parabolik oksitlenme kinetiği gösterdiği ve oksitlenme esnasında dökülmeler yaşanmadığı için koruyucu yapıda olduğu belirlenmiştir. Ancak 200 saatten çok daha uzun sürecek çalışmalarda termal olarak gelişen oksit tabakasında meydana gelen çatlaklar sebebi ile dökülmelerin kaçınılmaz olduğu düşünülmektedir.

Bütün sonuçlar değerlendirilerek, aşınma ortamı olmayan bir çalışma alanı bulunması durumunda, sadece oksitlenme kinetiği açısından değerlendirilecek olursa, alaşım kaplamanın (5-0-6) tercih edilebileceği düşünülmektedir. Ancak aşınma koşullarının da ortamda bulunması durumundaki süperalaşımların temel kullanım alanı genellikle bu tip ortamlardır, Al_2O_3 katkılı kompozit kaplamaların tercih edilmesi gerekmektedir, böylelikle kaplamanın hem aşınma hem de oksitlenme hızı altlık malzemeye zarar vermeden kontrol altında tutulabilecektir.

Sonuç olarak, mekanik alaşımlama yöntemi uygulanarak nikel esaslı süperalaşım altlıklar kullanılarak yüzeylerinde Al-Si esaslı alaşım kaplamalar üretilmiş, metalik ve oksit katkılar kullanarak kompozit kaplamalar elde edilerek bu kaplamaların mekanik özellikleri geliştirilmiş ve yüksek sıcaklık oksidasyonu deneyleri uygulanarak kaplamaların etkinlikleri kıyaslanmıştır.

neriler

Özellikle kompozit kaplama çalışmalarında kullanmak üzere termal olarak gelişen oksit tabakası ve kompozit parçacıkların alaşım matris ile uyumunun geliştirilmesi için arayüzey uyumu sağlayacak Pt ve Au gibi bileşenlerin sisteme dâhil edilmesi uygun olabilir. Böylece oksidasyon esnasında arayüzeyde ve oksit tabakasında meydana gelen çatlak ve boşlukların oluşması geciktirilebilir veya engellenebilir.

Alaşım kaplamalarda kullanılan toz karışımının tane boyutları düşürülerek alaşım oluşumu hızlandırılabilir. Ancak burada tane boyutunun küçülmesine bağlı yüzey alanı artacağı için ısınmanın da artma ihtimali olacaktır, bu sebeple parçacıkların

oksitlenmesi atmosfer kontrollü bir mekanik alaşımlama sistemi kullanılarak engellenmelidir.

Metal katkılı kompozitlerde kullanılan metal tozlarının boyutu nanometrik seviyelere çekilerek matris yapısı ile arayüzeylerinde kaynak oluşumu sağlanabilir ve böylelikle arayüzey uyumu geliştirilerek dökülmelerin önüne geçilebilir.



KAYNAKÇA

- Abareshi, M., Zebarjad, S. M. ve Goharshadi, E. K. (2010). Study of the morphology and granulometry of polyethylene-clay nanocomposite powders. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 16(1), 90–97.
<https://doi.org/10.1002/vnl.20217>
- Aikin, B. J. M. ve Courtney, T. H. (1993). The kinetics of composite particle formation during mechanical alloying. *Metallurgical Transactions A*, 24(3), 647–657.
<https://doi.org/10.1007/BF02656633>
- Arnault, V., Mévrel, R., Alperine, S. ve Jaslier, Y. (1999). Thermal barrier coatings for aircraft turbine airfoils : thermal challenge and materials. *Revue de Métallurgie*, 96(5), 585–597.
<https://doi.org/10.1051/metal/199996050585>
- Aryanto, D., Noviyanto, A., Sudiro, T., Wismogroho, A. S., Widayatno, W. B., vd. (2020). Effect of annealing temperature on the oxidation behavior of ferrosilicon-aluminum-coated low carbon steel by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 821, 153493.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.153493>
- Banerjee, S. ve Mukhopadhyay, P. (2007). Diffusional Transformations. In *Phase Transformations Examples from Titanium and Zirconium Alloys*, Pergamon Materials Series (Vol. 12, pp. 555–716). Pergamon.
[https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(07\)80060-5](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(07)80060-5)
- Benjamin, J. S. (1970). Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1(10), 2943–2951.
<https://doi.org/10.1007/BF03037835>
- Benjamin, J. S. ve Volin, T. E. (1974). The mechanism of mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*, 5(8), 1929–1934.
<https://doi.org/10.1007/BF02644161>
- Berry, D., Meelu, M. C., McMordie, B. G. ve Kircher, T. A. (1995, June 5). Enhancing Performance of Silicon-Modified Slurry Aluminides on Turbine Components Operating in Marine Environments. *Volume 5: Manufacturing Materials and Metallurgy; Ceramics; Structures and Dynamics; Controls, Diagnostics and Instrumentation; Education; IGTI Scholar Award*.

- <https://doi.org/10.1115/95-GT-359>
- Betteridge, W. ve Shaw, S. W. K. (1987). Development of superalloys. *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, 3(9), 682–694.
<https://doi.org/10.1179/MST.1987.3.9.682>
- Bhushan, B. ve Palacio, M. L. B. (2016). Nanoindentation. In *Encyclopedia of Nanotechnology* (pp. 2423–2444). Springer Netherlands.
https://doi.org/10.1007/978-94-017-9780-1_41
- Birks, N., Meier, G. H. ve Pettit, F. S. (1994). Forming continuous alumina scales to protect superalloys. *JOM*, 46(12), 42–46.
<https://doi.org/10.1007/BF03222664>
- Birks, N., Meier, G. H. ve Pettit, F. S. (2006). Oxidation of alloys. In *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*, 2, pp. 101–162). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139163903.007>
- Bose, S. (2018a). Oxidation- and Corrosion-Resistant Coatings. In *High Temperature Coatings* (pp. 97–198). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804622-7.00006-1>
- Bose, S. (2018b). Oxidation- and Corrosion-Resistant Coatings. In *High Temperature Coatings* (2nd ed., pp. 97–198). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804622-7.00006-1>
- Bose, S. (2018c). Substrate Alloys. In *High Temperature Coatings* (2nd ed., pp. 29–43). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804622-7.00003-6>
- Chen, C., Feng, X. ve Shen, Y. (2020a). Effect of Annealing Treatment on Microstructure, Mechanical Properties and Oxidation Resistance of SiCp/Al Coating Synthesized on Ti–6Al–4 V Alloy Substrate by Mechanical Alloying Method. *Oxidation of Metals*, 94(1–2), 127–146.
<https://doi.org/10.1007/s11085-020-09982-7>
- Chen, C., Feng, X. ve Shen, Y. (2020b). Microstructure and mechanical properties of Ti–Cu amorphous coating synthesized on pure Cu substrate by mechanical alloying method. *Rare Metals*, 39(10), 1222–1228.
<https://doi.org/10.1007/s12598-018-1115-x>

- Chen, C. L. ve Suprianto. (2020). Microstructure and mechanical properties of AlCuNiFeCr high entropy alloy coatings by mechanical alloying. *Surface and Coatings Technology*, 386, 125443.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.125443>
- Chen, W.-T., Gleeson, B. ve Heuer, A. (2019). Oxidation Behavior of γ' -Ni₃Al-Based Ni–20Al–5Cr Alloys With and Without Reactive Elements Under Different Heating Conditions. *Oxidation of Metals*, 92(3–4), 137–150.
<https://doi.org/10.1007/s11085-019-09918-w>
- Dagasan, E., Gercekcioglu, E. ve Unalan, S. (2018). Characterization of Ball Milled Al–Al₂O₃ sub-micron Composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 295, 012045.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/295/1/012045>
- Dai, J., Zhu, J., Chen, C. ve Weng, F. (2016). High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 784–798.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.06.212>
- Dudley B. (21 Ağustos 2022). 71. BP statistical review of world energy. British Petrol.
<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>
- Davis, R. M. ve Koch, C. C. (1987). Mechanical alloying of brittle components: Silicon and germanium. *Scripta Metallurgica*, 21(3), 305–310.
[https://doi.org/10.1016/0036-9748\(87\)90218-3](https://doi.org/10.1016/0036-9748(87)90218-3)
- Davis, R. M., McDermott, B. ve Koch, C. C. (1988). Mechanical alloying of brittle materials. *Metallurgical Transactions A*, 19(12), 2867–2874.
<https://doi.org/10.1007/BF02647712>
- Ding, Q., Bei, H., Zhao, X., Gao, Y. ve Zhang, Z. (2020). Processing, Microstructures and Mechanical Properties of a Ni-Based Single Crystal Superalloy. *Crystals*, 10(7), 572.
<https://doi.org/10.3390/cryst10070572>

- Donachie, M. J. ve Donachie, S. J. (2002). Understanding Superalloy Metallurgy. In *Superalloys: A Technical Guide* (2nd ed., pp. 25–42). ASM International.
- El-Eskandarany, M. S. (2015). Controlling the powder milling process. In *Mechanical Alloying* (pp. 48–83). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7752-5.00003-6>
- El-Eskandarany, M. S. (2020). Controlling the powder-milling process. In *Mechanical Alloying* (3rd ed., pp. 55–92). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818180-5.00004-2>
- Fritscher, K., Leyens, C. ve Peters, M. (1995). Development of a low-expansion bond coating for Ni-base superalloys. *Materials Science and Engineering: A*, 190(1–2), 253–258.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)09589-O](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)09589-O)
- Galetz, M. C. (2015). Coatings for Superalloys. In *Superalloys*. InTech.
<https://doi.org/10.5772/61141>
- Gaskell, D. R., & Laughlin, D. E. (2017). *Introduction to the Thermodynamics of Materials, Sixth Edition* (6th ed.). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781315119038>
- Gavrilov D., Vinogradov O. ve Shaw W. J. (1995). Computer Simulation of Mechanical Alloying in a Shaker Ball Mill. In A. Poursartip & K. Street (Eds.), *International Conference on Composite Materials*. The Tenth International Conference on Composite Materials Society.
- Gedzevicius, I. ve Valiulis, A. v. (2006). Analysis of wire arc spraying process variables on coatings properties. *Journal of Materials Processing Technology*, 175(1–3), 206–211.
<https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2005.04.019>
- Goward, G. W. (1998). Progress in coatings for gas turbine airfoils. *Surface and Coatings Technology*, 108–109, 73–79. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00667-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00667-7)
- Grünling, H. W. ve Bauer, R. (1982). The role of silicon in corrosion-resistant high temperature coatings. *Thin Solid Films*, 95(1), 3–20.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90578-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90578-8)

- Gu, D. ve Shen, Y. (2009). Microstructures and properties of high Cr content coatings on inner surfaces of carbon steel tubular components prepared by a novel mechanical alloying method. *Applied Surface Science*, 256(1), 223–230.
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2009.08.004>
- Guilemany, J. M., Nutting, J. ve Llorcalsern, N. (1996). Microstructural examination of HVOF chromium carbide coatings for high-temperature applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 5(4), 483–489.
<https://doi.org/10.1007/BF02645280>
- Guo, J. (2010). The current situation of application and development of superalloys in the fields of energy industry. *Acta Metallurgica Sinica*, 46(5), 513–527.
<https://doi.org/10.3724/SP.J.1037.2009.00860>
- Hao, L., Lu, Y., Sato, H., Asanuma, H. ve Guo, J. (2013). Analysis on energy transfer during mechanical coating and ball milling—Supported by electric power measurement in planetary ball mill. *International Journal of Mineral Processing*, 121, 51–58.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.03.003>
- Harrison, W. N., Moore, D. G. ve Richmond, J. C. (1947). *Review of an investigation of ceramic coatings for metallic turbine parts and other high-temperature applications*.
<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19930082087/downloads/19930082087.pdf>
- Hashimoto, H. ve Watanabe, R. (1990). Model Simulation of Energy Consumption during Vibratory Ball Milling of Metal Powder. *Materials Transactions, JIM*, 31(3), 219–224.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.31.219>
- Kaloshkin, S. D., Tomilin, I. A., Andrianov, G. A., Baldokhin, U. V. ve Shelekhov, E. V. (1996). Phase Transformations and Hyperfine Interactions in Mechanically Alloyed Fe-Cu Solid Solutions. *Materials Science Forum*, 235–238, 565–570.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.235-238.565>
- Khanna, A. S. (2002). *Introduction to high temperature oxidation and corrosion* (1. Baskı).
- Krueger, D., Kissinger, R., Menzies RG ve Wukusick, C. (1990). Fatigue crack growth resistant nickel-base article and alloy and method for making (Patent No.

- US4957567A). In *Google Patents* (No. US4957567A). General Electric Co.
<https://patents.google.com/patent/US4957567A/en>
- Li, C., Song, P., Chen, K., He, X., Yu, X. vd. (2018). Destructive Effect of Water Vapour on an In Situ Diffusion Barrier Layer within an Aluminide Coating on IN738 Alloy. *Coatings* 2018, Vol. 8, Page 332, 8(10), 332.
<https://doi.org/10.3390/COATINGS8100332>
- Lu, K. ve Lu, J. (1999). Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials- presentation of the concept behind a new approach. *Journal of Materials Science and Technology*, 15(3), 193–197.
<https://www.jmst.org/EN/Y1999/V15/I03/193>
- Markström, A., Frisk, K. ve Sundman, B. (2005). A revised thermodynamic description of the Co-W-C system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26(2), 152–160.
<https://doi.org/10.1007/s11669-005-0133-1>
- Mayrhofer, P. H., Rachbauer, R., Holec, D., Rovere, F. ve Schneider, J. M. (2014). Protective Transition Metal Nitride Coatings. *Comprehensive Materials Processing*, 4, 355–388.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00423-4>
- Ma, Z., Pei, Y. L., Luo, L., Qin, L., Li, S. S. ve Gong, S. K. (2021). Partitioning behavior and lattice misfit of γ/γ' phases in Ni-based superalloys with different Mo additions. *Rare Metals*, 40(4), 920–927.
<https://doi.org/10.1007/S12598-019-01309-Z/FIGURES/7>
- Meelu, M., Jones, A. ve McMordie, B. (2000). Aluminide-silicide coatings, coating compositions, process for coating and improved coated products (Patent No. US6,126,758). In *Google Patents* (US6,126,758). United States Patent Office.
<https://patents.google.com/patent/US6126758A/en>
- Meetham, GW, van de Voorde, MH ve Mishnaevsky, L. (2001). Materials for High Temperature Engineering Applications. *Applied Mechanics Reviews*, 54(5), B85–B85.
<https://doi.org/10.1115/1.1399413>
- Meier, S. M., Nissley, D. M., Sheffler, K. D. ve Cruse, T. A. (1992). Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 114(2), 258–263.

- <https://doi.org/10.1115/1.2906581>
- Montavon, G., Coddet, C., Sampath, S., Herman, H. ve Berndt, C. C. (1997). Quality control of the intrinsic deposition efficiency from the controls of the splat morphologies and the deposit microstructure. *Journal of Thermal Spray Technology*, 6(2), 153–166.
- <https://doi.org/10.1007/s11666-997-0007-7>
- Montero, X., Galetz, M. C. ve Schütze, M. (2015). A Novel Type of Environmentally Friendly Slurry Coatings. *JOM*, 67(1), 77–86.
- <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1239-x>
- Moricca, M. P. (2009). High temperature oxidation characteristics of niobium-tungsten-chromium alloys. In *ui.adsabs.harvard.edu*. The University of Texas.
- Mouritz, A. P. (2012). Creep of aerospace materials. In *Introduction to Aerospace Materials* (pp. 521–533). Elsevier.
- <https://doi.org/10.1533/9780857095152.521>
- Narita, T., Izumi, T., Nishimoto, T., Shibata, Y., Thosin, K. Z. vd. (2006). Advanced Coatings on High Temperature Applications. *Materials Science Forum*, 522–523, 1–14.
- <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.522-523.1>
- Neikov, O. D. (2019). Mechanical Alloying. In *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders* (2., pp. 91–124). Elsevier.
- <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00003-8>
- Nicholls, J. R. (2000). Designing oxidation-resistant coatings. *JOM*, 52(1), 28–35.
- <https://doi.org/10.1007/s11837-000-0112-2>
- Nijdam, T. J., Jeurgens, L. P. H. ve Sloof, W. G. (2005). Promoting exclusive α -Al₂O₃ growth upon high-temperature oxidation of NiCrAl alloys: experiment versus model predictions. *Acta Materialia*, 53(6), 1643–1653.
- <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2004.12.014>
- Ohring, M. (2002). Interdiffusion, Reactions, and Transformations in Thin Films. *Materials Science of Thin Films*, 641–710.
- <https://doi.org/10.1016/B978-012524975-1/50014-8>

- Ohtani, H., Yamano, M. ve Hasebe, M. (2004). Thermodynamic analysis of the Co–Al–C and Ni–Al–C systems by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach. *Calphad*, 28(2), 177–190.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.08.003>
- Opiekun, Z. A. (2015). Mechanical Properties of the Thermal Barrier Coatings Made of Cobalt Alloy MAR-M509. In *Superalloys*. InTech. <https://doi.org/10.5772/61100>
- Pace, M. T. ve Thomson, R. C. (2007). Oxidation of MCrAlY coatings on Ni based superalloys. *Energy Materials*, 2(3), 181–190.
<https://doi.org/10.1179/174892408X373545>
- Peng, X. (2011). Metallic coatings for high-temperature oxidation resistance. In *Thermal Barrier Coatings* (pp. 53–74). Elsevier.
<https://doi.org/10.1533/9780857090829.1.53>
- Pollock, T. M. ve Tin, S. (2006). Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: Chemistry, microstructure, and properties. *Journal of Propulsion and Power*, 22(2), 361–374.
<https://doi.org/10.2514/1.18239>
- Popov, B. N. (2015). High-Temperature Corrosion. In *Corrosion Engineering* (pp. 481–523). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62722-3.00011-2>
- Romankov, S., Kaloshkin, S. D., Hayasaka, Y., Hayashi, N., Kasai, E. vd. (2009). Effect of process parameters on the formation of Ti–Al coatings fabricated by mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 484(1–2), 665–673.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2009.05.016>
- Roy, I., Ray, P.K., Balasubramanian, G. (2021). Examining oxidation in β -NiAl and β -NiAl+Hf alloys by stochastic cellular automata simulations. *npj Materials Degradation*. 5, 55.
<https://doi.org/10.1038/s41529-021-00202-4>
- Samal, S. (2016). High-Temperature Oxidation of Metals. In *High Temperature Corrosion*. InTech.
<https://doi.org/10.5772/63000>

- Savrai, R. A. ve Morozova, A. N. (2021). A review of studies in the field of production of coatings on metals by means of mechanical alloying. *Surfaces and Interfaces*, 27, 101451.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2021.101451>
- Sivakumar, R. ve Mordike, B. L. (1989). High temperature coatings for gas turbine blades: A review. *Surface and Coatings Technology*, 37(2), 139–160.
[https://doi.org/10.1016/0257-8972\(89\)90099-6](https://doi.org/10.1016/0257-8972(89)90099-6)
- Smialek, J. ve Meier, G. H. (1987). High Temperature Oxidation. C. Sims, N. Stoloff ve W. Hagel (Ed.), *Superalloys 2* içinde (1. Baskı, Cilt. 1, pp. 293–326). John Wiley & Sons.
- Smith, T. M., Esser, B. D., Antolin, N., Carlsson, A., Williams, R. E. A., vd. (2016). Phase transformation strengthening of high-temperature superalloys. *Nature Communications*, 7(1), 13434.
<https://doi.org/10.1038/ncomms13434>
- Soni, P. (2000). *Mechanical alloying: fundamentals and applications*. Cambridge Int Science Publishing
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1–2), 1–184.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- Tekin, K. C. (2016). *Electrochemical mechanical and tribological properties of plasma electrolytic oxide coatings on titanium alloys* [Doktora Tezi]. Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Tietema, R. (2014). Large-Scale Industrial Coating Applications and Systems. In *Comprehensive Materials Processing* (pp. 519–561). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00430-1>
- Tin, S. ve Pollock, T. M. (2010). Nickel-Based Superalloys for Blade Application: Production, Performance and Application. In *Encyclopedia of Aerospace Engineering*. John Wiley & Sons, Ltd.
<https://doi.org/10.1002/9780470686652.eae218>
- Torosyan, A. R., Tuck, J. R., Korsunsky, A. M. ve Barseghyan, S. A. (2002). A New Mechanochemical Method for Metal Coating. *Materials Science Forum*, 386–388, 251–256.

- <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.386-388.251>
- Tu, X., Peng, H., Zheng, L., Qi, W., He, J., vd. (2015). Oxidation and microstructure evolution of Al–Si coated Ni₃Al based single crystal superalloy with high Mo content. *Applied Surface Science*, 325, 20–26.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.076>
- Vijeesh, V. ve Narayan Prabhu, K. (2014). Review of Microstructure Evolution in Hypereutectic Al–Si Alloys and its Effect on Wear Properties. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 67(1), 1–18.
<https://doi.org/10.1007/s12666-013-0327-x>
- Wlodek, S., Kelly, M. ve Alden DA. (1996). The structure of Rene 88 DT. *Superalloys 1996*, 129–136. <https://www.tms.org/superalloys/10.7449/1996/01-352X-129.pdf>
- WU, Q., YANG, R., WU, Y., LI, S., MA, Y. ve GONG, S. (2011). A comparative study of four modified Al coatings on Ni₃Al-based single crystal superalloy. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21(6), 496–505.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60089-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60089-6)
- Yeh, A. ve Tin, S. (2005). Effects of Ru and Re additions on the high temperature flow stresses of Ni-base single crystal superalloys. *Scripta Materialia*, 52(6), 519–524.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.10.039>
- Young, D. J. (2016). Enabling Theory. In *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals* (31–84). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100101-1.00002-9>
- Zadorozhnyy, V. Yu., Kaloshkin, S. D., Churyukanova, M. N. ve Borisova, Yu. v. (2013). Formation of Intermetallic Ni–Al Coatings by Mechanical Alloying with Different Intensities. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(4), 1779–1784.
<https://doi.org/10.1007/s11661-012-1544-3>
- Zang, J., Song, P., Feng, J., Xiong, X., Chen, R., vd. (2016). Oxidation behaviour of the nickel-based superalloy DZ125 hot-dipped with Al coatings doped by Si. *Corrosion Science*, 112, 170–179.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.020>
- Zhang, J., Feng, X., Shen, Y., Chen, C. ve Duan, C. (2016). Microstructures and properties of Cr–Cu/W–Cu bi-layer composite coatings prepared by mechanical

- alloying. *International Journal of Materials Research*, 107(6), 544–552.
<https://doi.org/10.3139/146.111372>
- Zhang, J.-P., Feng, X.-M., Shen, Y.-F., Chen, C. ve Duan, C.-Y. (2017). Microstructures and properties of Cu–Cr–W composite coatings fabricated by surface mechanical alloying technique. *Rare Metals*.
<https://doi.org/10.1007/s12598-016-0843-z>
- Zhan, Z., He, Y., Wang, D. ve Gao, W. (2006). Low-temperature processing of Fe–Al intermetallic coatings assisted by ball milling. *Intermetallics*, 14(1), 75–81.
<https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2005.04.019>

