



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Ni-Al-X (X = Nb ve Y) ESASLI
SÜPERALAŞIMLARIN MİKROYAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN VE OKSİDASYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Mehmet Şahin ATAŞ

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mehmet Şahin ATAŞ tarafından hazırlanan “Ni-Al-X (X = Nb ve Y) Esaslı Süperalaşımların Mikroyapısal Özelliklerinin ve Oksidasyon Davranışlarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 22/03/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mahmut Vedat AKDENİZ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ODTÜ

.....

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YILDIRIM
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, KTÜN

.....

Üye

Prof. Dr. Şükrü TALAŞ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, AKÜ

.....

Üye

Prof. Dr. Mustafa Serdar KARAKAŞ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, KTÜN

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, KTÜN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması ÖYP tarafından 2017-ÖYP-042 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Mehmet Şahin ATAŞ

Tarih: 22/03/2021

ÖZET

DOKTORA TEZİ

Ni-Al-X (X = Nb VE Y) ESASLI SÜPERALAŞIMLARIN MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİ VE OKSİDASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Mehmet Şahin ATAŞ

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YILDIRIM

2021, 138 Sayfa

Jüri

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YILDIRIM

Prof. Dr. Mahmut Vedat AKDENİZ

Prof. Dr. Şükrü TALAŞ

Prof. Dr. Mustafa Serdar KARAKAŞ

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ

Nikel esaslı süperalaşımlar, yüksek korozyon-oksidadasyon direnci, yüksek sürünme dayanımı ve üstün yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinden ötürü yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan önemli malzemelerdir. Bu üstün fiziksel ve mekanik özellikler, Ni esaslı süperalaşımları havacılık endüstrisi, termik santraller, nükleer enerji santralleri ve kimyasal tesisler gibi özel uygulamalar için cazip bir yüksek sıcaklık yapısal malzeme sınıfı haline getirmiştir.

Nikel esaslı süperalaşımların olağanüstü fiziksel ve mekanik özellikleri, YMK yapıdaki γ -(Ni) matris içinde dağılmış L_{12} düzenindeki γ' -(Ni₃Al) çökeltilerinden oluşan çift fazlı mikroyapılarından kaynaklanmaktadır. Hem γ -(Ni) matris fazı hem de γ' -(Ni₃Al) çökeltileri, kübik kristal yapıya sahiptir ve aralarındaki küçük kafes uyumsuzluk parametresi, uyumlu γ/γ' arayüzeylerinin oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Bununla birlikte, Ni esaslı süperalaşımlarda γ' çökeltileri, yüksek sıcaklıklarda uzun süreli yaşlandırma işlemlerinden sonra kaçınılmaz olarak irileşmektedir. γ' çökeltilerinin ara yüzey enerjisi ile elastik enerji arasındaki dengeden kaynaklanan irileşme, γ matris fazı ile γ' çökeltileri arasındaki uyumu ortadan kaldırmaktadır. γ' çökeltilerinin irileşmesi sonucu, morfolojisindeki ve boyutlarındaki değişikliklerden dolayı bu malzemelerin yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin ve sürünme davranışının kötüleşebileceği bilinmektedir. Yüksek sıcaklıklarda, çökme sertleşmesinden kaynaklanan yüksek mukavemet, irileşme davranışından dolayı azalmaktadır. Nikel esaslı süperalaşımlarda, γ' çökeltilerinin irileşme davranışı ile ilgili çok az çalışma yapılmıştır.

Nikel esaslı süperalaşımların, üstün mekanik özellikleri ve yüksek sürünme dayanımının yanında çalışma koşullarında yeterli oksidadasyon direncine de sahip olması gerekmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ve oksijen içeren atmosferlerdeki oksidadasyon davranışı, bu malzemelerin çalışma ömrünü sınırlandırmaktadır. Nikel esaslı süperalaşımların termal döngü koşulları altındaki sürekli oksidadasyonu, çatlak yayılmasını hızlandırmakta ve sonunda kırılmaya neden olmaktadır. Bu bakımdan, Ni esaslı süperalaşımlar, oksidatif bir ortama maruz kaldıklarında, yüzeylerinde yoğun, kompakt ve koruyucu oksit ürünlerinin oluşması gerekmektedir. Bu yüzden, yüksek sıcaklık mukavemeti, mikroyapısal kararlılık, oksidadasyon direnci ve dökülebilirliğin en iyi kombinasyonunu sağlayan Ni esaslı bir süperalaşımın geliştirilmesi oldukça önemlidir. Yapılan literatür araştırmasında, mikroyapısal gelişim, irileşme kinetiği, mekanik özellikler ve Ni esaslı süperalaşımların oksidadasyon direncini içeren kapsamlı çalışmalar bulunmamaktadır.

Bu tez çalışmasında iki temel amaç hedeflenmiştir: (i) üçüncül alaşım elementi (X = Nb ve Y, n = 2 ve 4 at. %) ilavesinin Ni₈₅Al_{15-n}X_n süperalaşımların yaşlandırma süresine bağlı olarak mikroyapısal gelişimi, irileşme kinetiği ve mikrosertliğe etkisinin incelenmesi, (ii) Ni₈₅Al_{15-n}X_n süperalaşımların yüksek sıcaklık oksidadasyon davranışlarının alaşım elementi ilavesi ve uygun ısı işlem yöntemleri ile

geliştirilmesidir. Bu amaçla $\text{Ni}_{85}\text{Al}_{15-n}\text{X}_n$ süperalaşımları üretilmiş ve çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Üçüncül alaşım elementi ilavesinin L1_2 düzenindeki γ' çökeltilerinin mikroyapısına, irileşme kinetiğine, mikrosertlik değerlerine ve yüksek sıcaklık oksidasyon davranışına etkisi hem döküm hem de ısıtılma işlem görmüş numunelerde detaylı olarak incelenmiştir. Üçüncül alaşım elementinin cinsi ve miktarının uygun yaşlandırma koşulları ile birlikte incelenen özelliklere önemli etkisinin olduğu saptanmıştır. Üretilen süperalaşımların mekanik özellikleri, YMK yapıya sahip γ (Ni) matris içinde dağılmış L1_2 düzenindeki γ' (Ni_3Al) çökeltilerinin boyut ve boyut dağılımı, hacim oranı, şekli ve yönelimi ve γ (Ni) matris fazının kanal genişliğine bağlı olduğu gösterilmiştir. Çevrimsel oksidasyon testleri ve test sonrası oluşan oksit tabakası yüzeysel ve kesit analizi yapılarak incelenmiştir. Bu analizlere göre, filmin dış tabakasında NiO oluştuğu, oksidasyon/metal arayüzüne yakın iç oksidasyon bölgesinde Al_2O_3 oluştuğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ni esaslı süperalaşımlar, Çevrimsel oksidasyon, Irileşme kinetiği, Parçacık boyut dağılımı, Bölünme davranışı, Niyobyum, İtiryum

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURAL PROPERTIES AND OXIDATION BEHAVIOR OF Ni-Al-X (X = Nb AND Y) BASED SUPERALLOYS

Mehmet Şahin ATAŞ

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Metallurgical and Materials Engineering**

Advisor: Assist. Prof. Dr. Mehmet YILDIRIM

2021, 138 Pages

Jury

Assist. Prof. Dr. Mehmet YILDIRIM

Prof. Dr. Mahmut Vedat AKDENİZ

Prof. Dr. Şükrü TALAŞ

Prof. Dr. Mustafa Serdar KARAKAŞ

Assist. Prof. Dr. Mustafa KOCABAŞ

Nickel-based superalloys are important materials used in the high temperature applications due to their superior high temperature mechanical properties, high creep resistance and high component corrosion-oxidation resistance. These superior physical and mechanical properties make Ni-based superalloys as an attractive class of high temperature structural materials for specific applications in aerospace industry, thermal power plants, nuclear power plants and chemical processing parts.

The extraordinary physical and mechanical properties of Ni-based superalloys are associated with their bimodal microstructure consisting of coherent L1₂-type ordered γ' (Ni₃Al) precipitates distributed in a Ni-based γ (FCC) matrix phase. Both γ matrix phase and γ' precipitates have cubic crystal structure and the small lattice parameter mismatch between them results in the formation of coherent γ/γ' interfaces. However, γ' precipitates in Ni-based superalloys coarsen unavoidably after long time aging treatments at research high temperatures. Coarsening of the γ' precipitates caused by the balance between interfacial energy and elastic energy destroys the coherency between the γ matrix phase and γ' precipitates. It is known impaired that the high temperature mechanical properties and creep behavior of these materials may be worsened because of the change of the morphology and size of the γ' precipitates as a result of coarsening. At high temperatures, peak strength, arising from precipitation hardening, is reduced due to the coarsening. However, limited experimental study is present in the literature concerning the coarsening behavior of γ' precipitates in nickel-based superalloys.

The Ni-based superalloys should have sufficient oxidation resistance in their service conditions besides the superior mechanical properties and high creep resistance. At elevated temperatures and oxygen-containing atmospheres, oxidation behavior of these materials is one of the service-life limiting factors. The continuous oxidation of Ni-based superalloys under thermal cycling conditions can accelerate crack propagation and eventually cause lead to fracture. In this regard; even, dense, compact and protective oxide scales should be formed on the surfaces of Ni-based superalloys when they are exposed to oxidative environments. Therefore, the development of a Ni-based superalloy that provides the best combination of high temperature strength, microstructural stability, oxidation resistance and castability is crucially desired. To the best our knowledge, there are no comprehensive studies including microstructural evolution, coarsening kinetics and oxidation resistance of Ni-based superalloys.

This study focuses on two main topics: (i) investigation of the effect of ternary alloying elements (X = Nb and Y, n = at. % 2 and 4) on the microstructural properties and microhardness of Ni₈₅Al_{15-n}X_n superalloys depending on the aging temperature and time, (ii) improving the high temperature oxidation

behavior of $\text{Ni}_{85}\text{Al}_{15-n}\text{X}_n$ superalloys by adding alloying elements and/or appropriate heat treatment methods. For this purpose, $\text{Ni}_{85}\text{Al}_{15-n}\text{X}_n$ superalloys were produced and characterized by various techniques. The effect of ternary alloying element additions on the microhardness values, high temperature oxidation behavior and microstructure of L1₂-type ordered γ' (Ni_3Al) precipitates has been studied in detail in both as-cast and heat treated samples. It has been determined that the type and amount of the ternary alloying element together with the appropriate aging conditions have a significant effect on the relevant properties. It has been shown that the microhardness of the superalloys depend on the size and size distribution, volume ratio, shape and orientation and the channel width of the γ matrix phase of the L1₂-type ordered γ' (Ni_3Al) precipitates distributed in a Ni-based γ (FCC) matrix phase. The cyclic oxidation tests and the structural characterization of the oxide layer formed after oxidation has been investigated by surface and cross-section analysis. According to these analyses, it has been determined that NiO was formed in the outer layer of the film and Al_2O_3 formed in the inner oxidation region close to the oxidation/metal interface.

Keywords: Ni-based superalloys, Cyclic oxidation, Coarsening kinetics, Particle size distributions, Partitioning behavior, Niobium (Nb), Yttrium (Y)



ÖNSÖZ

Bilgi ve tecrübesiyle doktora öğrenimim boyunca beni yönlendiren, destek ve yardımlarıyla akademik hayatımın temellerini oluşturmamda önemli yeri olan değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YILDIRIM ve değerli eşi Doç. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM'a şükranlarımı sunuyorum.

Tez izleme komitesinde yer alarak tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan ve tezimin Şekillenmesinde önemli katkıları bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Şükrü TALAŞ ve Prof. Dr. Mustafa Serdar KARAKAŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yürütmem için laboratuvar imkânlarını sunan Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. M. Vedat AKDENİZ ve doktora öğrencisi Rasim ERİŞ'e teşekkürlerimi sunarım. Aynı bölümde Arş. Gör. Doğa DOĞANAY ve Öğr. Gör. Serkan YILMAZ'a Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri için verdikleri desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. Adem SARILMAZ ve Arş. Gör. M. Ali TOPÇU'ya Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri için verdikleri desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Doğrudan veya dolaylı olarak çalışmalarımda katkıları bulunan Bölüm Başkanımız Doç. Dr. Volkan KALEM, Bölüm Öğretim Üyeleri Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ, Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ, Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Zeynep ÇETİNKAYA'ya, çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. İ. Cihan KAYA, Arş. Gör. Sami DURSUN, Arş. Gör. Aleyna BAYATLI ve Arş. Gör. Burak KIVRAK'a ve üzerimizde emeği olan bölüm sekreterimiz Mehmet KARA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarıda beraber çalıştığım ve her konuda bana yardımcı olan değerli arkadaşım Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI'ya ayrıca teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Öğretim Elemanı Yetiştirme Programı (ÖYP) tarafından 2017-ÖYP-042 nolu proje ile desteklenmiştir. Konya Teknik Üniversitesi, ÖYP Koordinatörlüğü'ne desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Uzun eğitimim boyunca bana sonsuz destek veren aileme ne kadar teşekkür etsem azdır. Özellikle can yoldaşım değerli eşim Keziban'a ve prenseslerim, değerli kızlarım Eslem Miray ve Erva'ya anlayış ve destekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet Şahin ATAŞ
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Süperalaşımlar	4
2.1.1. Nikel-Demir (Ni-Fe) esaslı süperalaşımlar	5
2.1.2. Kobalt (Co) esaslı süperalaşımlar	5
2.1.3. Nikel esaslı Süperalaşımlar	6
2.1.3.1. Nikel esaslı süperalaşımların mikroyapısal özellikleri	9
2.1.3.1.1. γ matris fazı – Ni katı çözeltisi	12
2.1.3.1.2. γ' -Ni ₃ Al çökeltileri	12
2.1.3.1.3. $\gamma''(\delta)$ -Ni ₃ (Al, Nb) fazı.....	15
2.1.3.1.4. Topolojik sıkı paket (TSP) fazı	16
2.1.3.2. Mikroyapısal özelliklerin idealleştirilmesi	18
2.1.3.2.1. γ' çökeltilerinin boyut ve boyut dağılımları	18
2.1.3.2.2. γ' çökeltilerinin hacim oranları.....	19
2.1.3.2.3. γ' çökeltilerinin yönelimi	19
2.1.3.2.4. γ' çökeltilerinin şekli ve kafes uyumsuzluğu parametresi (δ)	20
2.1.3.2.5. γ matris fazının kanal genişliği	24
2.1.3.2.6. Anti-faz sınırı (APB) ve istif (diziliş) hatası (SFE) enerjisi	25
2.1.3.3. Nikel esaslı süperalaşımların güçlendirme mekanizmaları.....	26
2.1.3.3.1. Çökelme sertleşmesi	26
2.1.3.3.2. Katı çözelti sertleşmesi	27
2.1.3.3.3. Uyumlu-tipi sertleşmesi	28
2.1.3.3.4. Tane sınırı sertleşmesi.....	29
2.1.3.4. γ' çökeltilerinin irileşme davranışları	29
2.1.3.5. Nikel esaslı süperalaşımların kompozisyonları	31
2.1.3.5.1. Nikel ilavesi	31
2.1.3.5.2. Alüminyum ilavesi.....	31
2.1.3.5.3. Niyobyum ilavesi	32
2.1.3.5.4. İtiryum ilavesi	32
2.1.3.5.5. Kobalt ilavesi	32
2.1.3.5.6. Krom ilavesi.....	32
2.1.3.5.7. Hafniyum ilavesi	33

2.1.3.5.8. Molibden ilavesi.....	33
2.1.3.5.9. Platin ilavesi.....	33
2.1.3.5.10. Renyum ilavesi.....	33
2.1.3.5.11. Rutenyum ilavesi	34
2.1.3.5.12. Tantal ilavesi.....	34
2.1.3.5.13. Titanyum ilavesi.....	34
2.1.3.5.14. Tungsten ilavesi	34
2.1.3.6. Alaşım elementlerinin faz tercihleri	34
2.1.3.7. Nikel esaslı süperalaşımların mekanik özellikleri	36
2.1.3.7.1. Çekme özellikleri.....	36
2.1.3.7.2. Sürünme özellikleri.....	36
2.1.3.8. Oksidasyon özellikleri	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1. Deneysel Prosedür	41
3.1.1. Alaşım Elementleri	41
3.1.2. Ark Eritme Tekniği ile Alaşımların Üretimi.....	41
3.1.3. Numunelerin Hazırlanması	42
3.1.4. Isıl İşlem	42
3.2. Karakterizasyon Teknikleri.....	43
3.2.1. X-ışını kırınımı (XRD)	43
3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	43
3.2.3. Mikrosertlik ölçümleri	43
3.2.4. Çevrimsel Oksidasyon Deneyleri	43
4. ARAşTIRMA SONUÇLARI VE TARTIşMA.....	44
4.1. Ni-15Al Süperalaşımların Karakterizasyonu	44
4.1.1. Faz analizleri.....	44
4.1.2. Mikroyapısal incelemeler	46
4.1.2.1. İrileşme Kinetiği	50
4.1.2.2. Parçacık boyut dağılımı	53
4.1.2.3. Bölümlenme davranışı	55
4.1.3. Mikrosertlik Ölçümleri	55
4.1.3. Çevrimsel Oksidasyon Testleri.....	56
4.1.3.1. Parabolik hız sabitinin (k_p) belirlenmesi.....	58
4.1.3.2. Anlık parabolik hız sabitinin (k_i) belirlenmesi.....	60
4.1.3.3. Oluşan oksitlerin faz analizleri	61
4.1.3.4. Oksit pullarının mikroyapı incelemeleri	62
4.2. Üçlü Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb Süperalaşımların Karakterizasyonu.....	66
4.2.1. Mikroyapısal incelemeler	66
4.2.1.1. İrileşme Kinetiği	72
4.2.1.2. Parçacık boyut dağılımı	75
4.2.1.3. Bölümlenme Davranışı	76
4.2.2. Mikrosertlik ölçümleri	77
4.2.3. Çevrimsel oksidasyon testleri	79
4.2.3.1. Oluşan oksitlerin faz analizleri	80
4.2.3.2. Oksit ürünlerinin mikroyapı incelemeleri.....	81
4.3. Üçlü Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y Süperalaşımların Karakterizasyonu.....	86
4.3.1. Faz analizleri.....	86

4.3.2. Mikroyapısal incelemeler	87
4.3.3. Mikrosertlik ölçümleri	91
4.3.4. Çevrimsel oksidasyon testleri	93
4.3.4.1. Parabolik hız sabitlerinin (k_p) belirlenmesi.....	95
4.3.4.2. Oksit ürünlerinin mikroyapı incelemeleri.....	96
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	101
5.1 Sonuçlar	101
5.2 Öneriler	104
KAYNAKLAR	105
ÖZGEÇMİŞ	119



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	: Çökeltilerin hesaplanan yüzey alanı
A_f	: Alansal oran
a	: Kafes parametresi
a_ϕ	: Çökelti fazının kafes parametresi
$a_g, \%$	: Ağırlıkça yüzde
a_m	: Matris fazının kafes parametresi
$at, \%$	: Atomca yüzde
a_γ	: γ matris fazının kafes parametresi
$a_{\gamma'}$	: γ' çökeltilerinin kafes parametresi
C_{44}	: γ matris fazı için elastik bir sabit
C_i^γ	: γ matris fazındaki “i” elementlerinin konsantrasyonları
$C_i^{\gamma'}$	: γ' çökeltilerindeki “i” elementlerinin konsantrasyonları
E	: Kafes uyumsuzluk parametresigerilimi
E_{APB}	: Anti-faz sınırı enerjisi
k_p	: Parabolik hız sabiti
K ve K_n	: İrileşme hız sabitleri
L	: Elastik Şekil değiştirme enerjisini ifade eden boyutsuz parametre
L_{12}	: YMK benzeri düzenli faz
N_A	: Alan yoğunluğu
N_V	: Hacimsel sayı yoğunluğu
p ve q	: Zamana bağlı üsler
R	: Çökelti yarıçapı
$\langle R \rangle$	: Ortalama çökelti yarıçapı
$\langle R(t_0) \rangle$	: Zamana bağlı ortalama çökelti yarıçapı
$\langle R(t) \rangle$	: Yarı-durağan irileşme başlangıcındaki ortalama çökelti yarıçapı
r_i	: “i” elementinin atomik yarıçapı
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
$T_{\text{çalışma}}$	: Çalışma sıcaklığı
T_{erime}	: Erime sıcaklığı
T_H	: Homolog sıcaklık

V_f	: Hacim oranı
ΔW	: Kütle kazancı
ε	: Sürünme oranı
γ	: Ni katı çözültisi, matris fazı
γ'	: Ni_3Al çökeltileri
γ''	: $Ni_3(Al,Nb)$ çökeltileri
δ	: Daha yüksek sıcaklıklarda kararlı ortorombik γ'' fazı
δ	: Kafes uyumsuzluk parametresi
η	: Şekil parametresi
$\sigma_{\gamma\gamma'}$	: Çökelti matris arasındaki arayüzey serbest enerjisi
ε	: Kafes parametresi uyumsuzluğu gerilmesi
ω	: 2-D mutlak moment değişmezi
κ_i	: "i" alaşım elementinin bölünme katsayısı
λ_{c-c}	: Merkezden-merkeze ortalama çökelti mesafesi
λ_{e-e}	: Kenardan-kenara ortalama çökelti mesafesi

Kısaltmalar

APB	: Antifaz sınırı
APT	: Atom probe tomography
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
LSW	: Lifshitz-Slyozov-Wagner
PSD	: Parçacık boyut dağılımı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SF	: İstif(diziliş) hatası
TCP	: Topolojik sıkı paket
XRD	: X-ışını dağılımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. 1940'lardan 2010'lara kadar süperalaşımların yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin geliştirilmesi (Reed, 2008; Eriş, 2017).	7
Şekil 2.2. Türbin kanatlarının eş eksenli (sol), kolonsal (orta) ve tek kristalli (sağ) formları (Reed, 2008).....	8
Şekil 2.3. Ni esaslı süperalaşımlarda bulunan alaşım elementleri (Pollock ve Tin, 2006).	11
Şekil 2.4. Al ve Ni atomlarının rastgele herhangi bir yeri işgal ettiği YMK-tipi düzensiz γ matris fazı-Ni katı çözeltilisinin kristal yapısı.	12
Şekil 2.5. Ni-Al sisteminin ikili faz diyagramı (Nash ve ark., 1991).	13
Şekil 2.6. L_{12} -tipi düzenli γ' -Ni ₃ Al'nin kristal yapısı.	14
Şekil 2.7. IN718 gibi demir-nikel esaslı süperalaşımlarında bulunan γ'' çökeltisinin birim hücresi (Reed, 2008).	15
Şekil 2.8. 35 dakika boyunca 950 °C'de ısıtılma maruz bırakılan V207M içindeki δ fazını (beyaz plakalar) gösteren FESEM görüntüsü (Durand-Charre, 1998).	16
Şekil 2.9. 1000 saat boyunca 1100 °C'ye maruz kalması sonucu TCP faz çökmesini gösteren FESEM görüntüsü (Hobbs ve ark., 2008).	17
Şekil 2.10. $\langle 100 \rangle$ doğrultusunda yönelmiş ideal kübik γ' çökeltilerinin gösterimi.	20
Şekil 2.11. 800 °C'de (a) 0 sa., (b) 0.25 sa., (c) 1 sa., (d) 4 sa., (e) 16 sa ve (f) 64 sa. yaşlandırılmış Ni-10.0Al-8.5Cr-2.0Ta (atomca %) süperalaşımına ait SEM görüntüleri (Booth-Morrison ve ark., 2009).	23
Şekil 2.12. γ' çökelti morfolojilerini değerlendirmek için Şekil parametre oranının (η) hesaplanması (MacSleyne ve ark., 2008; Van Sluytman ve Pollock, 2012).	24
Şekil 2.13. Ni-Al tek kristalinde $\gamma + \gamma'$ mikroyapısının SEM görüntüsü (Pei ve ark., 2020).	25
Şekil 2.14. Ni-12,5Al süperalaşımında γ' çökeltilerinin zamansal gelişimi (Plotnikov ve ark., 2019).	30
Şekil 2.15. Yaklaşık 1100 °C'lik sıcaklıklarda bir dizi süperalaşım üzerinde oluşan oksit ürünlerini gösteren diyagram (Hindam ve Whittle, 1982; Pettit ve ark., 1984).	38
Şekil 3.1. Numune üretimi için kullanılan Edmund Bühler AM500 ark eritme ünitesi.	41
Şekil 4.1. Ni-Al sisteminin ikili faz diyagramı.....	44
Şekil 4.2. Döküm Ni-15Al süperalaşımının XRD analizi.	45
Şekil 4.3. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin XRD analizleri.	46
Şekil 4.4. (a) Döküm halindeki SEM mikroyapısı (içeride yüksek büyütme SEM görüntüsü gösterilmektedir), (b) homojenleştirilmiş Ni-15Al alaşımının optik mikroyapısı; Döküm halindeki Ni-15Al alaşımı (c) interdendritik (açık) ve (d) dendritik (karanlık) bölgelerin EDS analizleri.	47
Şekil 4.5. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin SEM görüntüleri: (a) döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.	48
Şekil 4.6. Yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinde γ' çökelti yarıçaplarının zamana bağlı gelişimi.....	51
Şekil 4.7. Yaşlandırılmış Ni-15Al süperalaşımlarında γ' çökeltilerinin hacimsel sayı yoğunluğu.	52
Şekil 4.8. Yaşlandırılmış Ni-15Al süperalaşımlarında γ' çökeltilerinin $r_3 - r_0$ -zaman grafiği.....	53
Şekil 4.9. Ni-15Al süperalaşımı için çökelti boyut dağılımları: (a) döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.	54

Şekil 4.10. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinde Ni ve Al elementlerinin faz tercihleri.....	55
Şekil 4.11. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin mikrosertlik ölçümleri. .	56
Şekil 4.12. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al alaşımları için zamana (t) karşı kütle kazancı grafiği.....	58
Şekil 4.13. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al alaşımların zamana (t) karşı $\Delta W/A^2$ grafiği: (a) Döküm, (b) 4 sa., (c) 16 sa., (d) 64 sa. ve (e) 256 sa.	59
Şekil 4.14. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al alaşımların zamana (t) karşı $d(\Delta W A^2)/dt$ grafiği.....	61
Şekil 4.15. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin çevrimsel oksidasyon sonrası yüzeylerinin XRD analizleri.	62
Şekil 4.16. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin yüzey oksit morfolojileri: (a) Döküm, (b) 4 sa., (c) 16 sa., (d) 64 sa. ve (e) 256 sa.	63
Şekil 4.17. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin yüzey oksit morfolojilerinin EDS spektrumları: (a) Döküm, (b) 4 sa., (c) 16 sa., (d) 64 sa. ve (e) 256 sa.	63
Şekil 4.18. 1000 °C'de oksitlenen döküm Ni-15Al numunesinin kesitsel BSE morfolojisi ve EDS çizgi taraması.....	64
Şekil 4.19. Ni-Al-Nb sisteminin izotermal (900 °C) üçlü faz diyagramı (Raghavan, 2006).	66
Şekil 4.20. Döküm ve homojenleştirilmiş Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb numunelerinin tane yapıları ve EDS analizleri: (a) döküm, (b) homojenize, (c) döküm interdendritik ($\gamma + \gamma'$) bölgeler ve (d) döküm dendrit (γ) bölgeler.	67
Şekil 4.21. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-13Al-2Nb numunelerindeki γ' çökeltilerinin SEM görüntüleri: (a) döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.	69
Şekil 4.22. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-11Al-4Nb numunelerindeki γ' çökeltilerinin SEM görüntüleri: (a) döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.	69
Şekil 4.23. Yaşlandırılmış Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb numunelerinde γ' çökelti yarıçaplarının zamana bağlı gelişimi.	72
Şekil 4.24. Yaşlandırılmış Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımlarında γ' çökeltilerinin hacimsel sayı yoğunluğu.	73
Şekil 4.25. Yaşlandırılmış Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımlarında γ' çökeltilerinin zamana (t) karşı $r^3 - r_0^3$ grafiği.....	74
Şekil 4.26. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-13Al-2Nb numuneleri için γ' çökelti çökelti boyut dağılımları: (a) döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.	76
Şekil 4.27. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-11Al-4Nb numuneleri için γ' çökelti boyut dağılımları: (a) döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.	76
Şekil 4.28. Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımları için mikrosertlik ölçümlerinin zamanla gelişimi.	78
Şekil 4.29. 1000 °C'de oksitlenmiş numunelerin zamana karşı kütle kazancı grafiği: (a) Ni-13Al-2Nb ve (b) Ni-11Al-4Nb	80
Şekil 4.30. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış numunelerin XRD analizleri: (a) Ni-13Al-2Nb ve (b) Ni-11Al-4Nb.	81
Şekil 4.31. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-Al-Nb süperalaşımlarının yüzey oksitlerine ait SEM mikroyapıları: (a) döküm, (b) 4 sa. (c) 16 sa. (d) 64 sa. ve (e) 256 sa.	82
Şekil 4.32. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-Al-Nb süperalaşımlarının yüzey oksitlerine ait EDS analizleri: (a) döküm, (b) 4 sa. (c) 16 sa. (d) 64 sa. ve (e) 256 sa.	83

Şekil 4.33. Ni-Al-Y sisteminin izotermal (800 °C) üçlü faz diyagramı (Ferro ve ark., 1993).	86
Şekil 4.34. Döküm Ni-Al-Y süperalaşımlarının XRD analizleri.....	87
Şekil 4.35. Döküm (a) Ni-13Al-2Y ve (b) Ni-11Al-4Y süperalaşımların SEM görüntüleri.	88
Şekil 4.36. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-13Al-2Y süperalaşımların SEM mikroyapıları: (a) Döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.	90
Şekil 4.37. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-11Al-4Y süperalaşımların SEM mikroyapıları: (a) Döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.	90
Şekil 4.38. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-Al-Y süperalaşımların mikrosertlik değerlerinin yaşlandırma süresine bağlı gelişimi.	92
Şekil 4.39. 1000 °C’de oksitlenmiş döküm Ni-Al-Y süperalaşımların zamana karşı kütle kazancı grafiği.....	94
Şekil 4.40. 1000 °C’de oksitlenmiş döküm Ni-Al-Y süperalaşımların zamana (t) karşı $(\Delta W/A)^2$ grafiği.....	95
Şekil 4.41. 1000 °C’de oksitlenmiş (a) Ni-13Al-2Y ve (b) Ni-11Al-4Y süperalaşımların yüzey oksit morfolojileri.....	96
Şekil 4.42. 1000 °C’de oksitlenmiş döküm Ni-Al-Y süperalaşımlarının kesitsel BSE morfolojileri ve EDS çizgi taramaları: Ni-13Al-2Y (a, c) ve Ni-11Al-4Y (b, d).....	97
Şekil 4.43. Döküm Ni-13Al-2Y süperalaşımın kesitsel BSE morfolojilerinin EDS alan taraması.	98
Şekil 4.44. Döküm Ni-11Al-4Y süperalaşımın kesitsel BSE morfolojisinin EDS alan taraması.	99
Şekil 4.45. Ni-Cr-Al sistemindeki alaşımlar için oksit haritası (Khanna, 2005).	99

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Ticari Ni esaslı süperalaşımların bileşimleri (ağırlıkça %) (Pollock ve Tin, 2006).	10
Çizelge 2.2. Küçükten büyüğe sıralanmış alaşım elementlerinin atom yarıçapları.....	11
Çizelge 2.3. Ni katı çözeltilisinin/Ni'in fiziksel özellikleri (Eriş, 2017).	12
Çizelge 2.4. Ni ₃ Al intermetalik fazının fiziksel özellikleri (Dey, 2003).	14
Çizelge 2.5. Kafes uyumsuzluğu parametresi ve ilgili alaşımların γ' çökelti morfolojileri (Liu ve ark., 2016).	21
Çizelge 3.1. Alaşım elementlerinin saflık değerleri (ağırlıkça %).	41
Çizelge 4.1. İkili temel Ni-15Al süperalaşımına ait EDS analizi.	44
Çizelge 4.2. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinde γ' çökeltilerinin dairesel eşdeğer yarıçapı ve sayı yoğunluğu.	49
Çizelge 4.3. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin parabolik hız sabitleri.	60
Çizelge 4.4. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-Al-Nb süperalaşımları için ortalama çökelti yarıçapı, γ' çökeltilerinin alan yoğunluğu ve sayı yoğunluğu.	70
Çizelge 4.5. Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımlarında Ni, Al ve Nb elementlerinin bölünme katsayıları.	77
Çizelge 4.6. Döküm Ni-Al-Y süperalaşımların EDS analizleri.	89
Çizelge 4.7. Döküm Ni-Al-Y süperalaşımların yüzey oksitlerinin EDS analizleri.	96

1. GİRİŞ

Süperalaşımlar, kompleks yapıya sahip alaşım sistemlerinden bir tanesi olup, yüksek sıcaklık yapısal uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Brooks, 1982). Nikel esaslı süperalaşımlar, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet, üstün sürünme özellikleri ve mükemmel oksidasyon-korozyon direncinden dolayı askeri ve ticari uçak motorlarında ve doğal gaz yakıtlı türbin motorlarında sıklıkla kullanılmaktadır (Desforges, 1977; Cahn ve Larché, 1984; Mishima ve ark., 1986a; Antonov ve ark., 2015). Süperalaşımlar özellikle 1950'li yıllardan sonra yüksek sıcaklık teknolojilerinin gelişmesinin önemli elemanlarından biri olmaya başlamıştır. Genellikle nikel (Ni), kobalt (Co) ve nikel-demir (Ni-Fe) esaslı olarak üç gruba ayrılan süperalaşımlar yüksek sıcaklık uygulamalarında diğer alaşımlara oranla daha çok tercih edilmektedir (Özdoğan, 2002).

Yüksek sıcaklık süperalaşımları, 300 - 1100°C'deki çalışma şartlarında, ortam koşullarına karşı dirençli ve gerekli mukavemeti gösteren malzemeler olarak bilinmektedir. 1980 yılından bu yana, alaşımlama sistemlerinin gelişmesi, ergitme yöntemlerindeki ilerlemeler ve kontrol edilebilir termomekanik işlemler sayesinde yeni alaşımların üretilmesi daha da artmıştır. Bu alaşımlar, yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilmekte, kullanıldıkları sıcaklıklarda yüksek mekanik özellik ve korozyon dayanımı göstermektedirler (Davis, 1997). Özellikle uçak gaz türbinlerinde aşınma ile birlikte büyük kuvvetlerin bir arada mevcut olması süperalaşımların geliştirilmesinde önemli etken olmaktadır. Temel kullanım alanlarından biri olan türbin kanatçıkları göz önünde bulundurularak bir süperalaşımdan beklenen temel özellikler: (i) yüksek sürünme dayanımı, (ii) yüksek yapısal kararlılık, (iii) termal yorulmaya karşı direnç ve (iv) yüksek sıcaklık oksidasyon-korozyon direncidir (Zeytin, 1998).

Nikel esaslı süperalaşımlar, üstün yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek sürünme direnci, tokluk, yüksek oksidasyon ve korozyon direncine sahip olmalarından dolayı askeri ve ticari uçaklarda, kara tabanlı güç jeneratörlerinde, roket motorlarında, denizaltılarda ve kimyasal tesislerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Pollock ve Tin, 2006; Reed, 2008; Sudbrack ve ark., 2008; Latief ve ark., 2013). Ni esaslı süperalaşımların olağanüstü fiziksel ve mekanik özellikleri, YMK yapıdaki γ -(Ni) matris içinde dağılmış L_{12} düzenindeki γ' -(Ni₃Al) çökeltilerinden oluşan çift fazlı mikroyapılarından kaynaklanmaktadır. Güçlendirme mekanizmalarının ışığında, bu iki temel faz arasındaki ilişki, yukarıda bahsedilen mükemmel mekanik özelliklerin elde edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Gelişen teknikler sayesinde, alaşım

bileşimlerinin/mikroyapılarının ve ısıt işlemlerinin ayarlanmasıyla bu malzemelerin yüksek sıcaklık kabiliyetinin ve verimliliğinin artırılması mümkündür (Eriş, 2017).

Ni esaslı süperalaşımlar, her biri mekanik özelliklere farklı şekillerde katkıda bulunan yaklaşık onbeş alaşım elementinden (Cr, Co, Mo, W, Ta, Re, Nb, Al, Ti, Hf, Y, Zr ve Fe) oluşabilmektedir (Sudbrack, 2004; Reed, 2008). Ni esaslı süperalaşımların yüksek sıcaklık mukavemetini, sürünme direncini ve oksidasyon-korozyon direncini iyileştirmek için alaşım elementi ilaveleri etkileyici bir yöntem gibi görünmektedir (Yun ve ark., 2017). Bu nedenle, her bir alaşım elementinin Ni_3Al yapısındaki kafes tercihleri, faz tercihleri, γ' çöktirlerinin hacim oranları, boyut ve boyut dağılımı, yönelimi ve şekli gibi mikroyapısal özellikler üzerindeki etkileri ve oksidasyon direnci üzerindeki rolünü anlamak oldukça önemlidir.

Bu tez çalışmasında, esas olarak ikili Ni-15Al süperalaşımının üretilmesi ve üçüncül alaşım elementi ($X=Nb$ ve Y , n = atomca % 2 ve 4) ilavesinin $Ni_{85}Al_{15-n}X_n$ süperalaşımların yaşlandırma sıcaklık ve süresine bağlı olarak mikroyapısal gelişimi, irileşme kinetiği, mekanik özellikleri ve oksidasyon davranışına etkisi incelenmiştir. Bununla birlikte Nb ve Y üçüncül alaşım elementlerinin Ni esaslı süperalaşımlara etkisi ile ilgili detaylı çalışmalar bulunmamaktadır. Bildiğimiz kadarıyla Ni esaslı süperalaşımlara Nb ilavesinin, mikroyapısal gelişimine, irileşme kinetiğine, mekanik özelliklerine ve oksidasyon davranışına etkisi ile ilgili detaylı çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca, Nb alaşım elementinin, Ni esaslı süperalaşımların mekanik özelliklerini iyileştirdiği bilinmektedir. Aynı zamanda, Ni esaslı süperalaşımların, üstün mekanik özellikleri ve yüksek sürünme dayanımının yanında çalışma koşullarında yeterli oksidasyon direncine de sahip olmaları gerekmektedir. İtiryumun, Ni esaslı süperalaşımlarda koruyucu Y_2O_3 oksitini oluşturarak malzemenin oksidasyon direncini artırdığı bilinmektedir. Bu yüzden tez çalışmamızda Ni-15Al süperalaşımına Nb ve Y ilavesi yaparak mikroyapısı, irileşme kinetiği, mekanik özellikleri ve oksidasyon davranışları her iki alaşım elementi için detaylı inceleme yapılmıştır.

Bildiğimiz kadarıyla ticari süperalaşımlar dışında Ni-15Al süperalaşımına yakın bileşimlerde çok az çalışma yapılmıştır. Ayrıca yapılan çalışmalarda bu malzemelerin oksidasyon davranışları şimdiye kadar incelenmemiştir. Bu yüzden, bu tez çalışmasında ikili Ni-15Al süperalaşımına üçüncül alaşım elementi ilavesi yaparak mikroyapısal, mekanik ve en önemlisi de oksidasyon direncini incelemek amaçlanmıştır. Ayrıca

üçüncül alaşım elementi ilavesinin mikroyapı, mikrosertlik ve oksidasyon davranışı arasında doğrudan bir ilişki kurulmaya çalışılmıştır.

Bu tez altı bölümden oluşmaktadır. Bölüm 1’de çalışma ile ilgili kısa bir giriş yapılmıştır. Bölüm 2’de Ni esaslı süperalaşımlarla ilgili bazı temel tanımlar yapılmış ve literatürden yararlı bilgilere değinilmiştir. Ni esaslı süperalaşımların mikroyapıları, kompozisyonları, mekanik özellikleri, oksidasyon özellikleri ve güçlendirme mekanizmaları hakkında literatürden bilgilendirmeler yapılmıştır. Bölüm 3’te $\text{Ni}_{85}\text{Al}_{15-n}\text{X}_n$ süperalaşımların ark eritme tekniğiyle üretilmesinden sonra ısıtma işlem prosedürleri ve karakterizasyon tekniklerinden bahsedilmiştir. Bölüm 4’te döküm ve ısıtma işlem görmüş $\text{Ni}_{85}\text{Al}_{15-n}\text{X}_n$ alaşım sistemlerinin mikroyapısal, mekanik ve oksidasyon özellikleri detaylı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılarak tartışılmıştır. Son olarak Bölüm 6’da, bu tezin mevcut literatüre önemli katkıları vurgulanmış ve gelecekte yapılacak olan çalışmalar önerilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Süperalaşımalar

Bazı malzeme sınıfları, mekanik özelliklerini yüksek sıcaklıklarda muhafaza etme konusunda önemli bir yeteneğe sahip olup yüksek sıcaklık malzemeleri olarak adlandırılmaktadır (Reed, 2008). Yüksek sıcaklık malzemelerinin özel bir ailesi olan süperalaşımalar, yüksek sıcaklıklarda ($T \geq 0,5T_{erime}$) üstün yüksek sıcaklık mukavemeti, sürünme direnci, tokluk gibi mekanik özelliklerini devam ettirmek için olağanüstü yetenekler sergilemektedir. Süperalaşımalar havacılık endüstrisi, termik santraller, nükleer enerji santralleri ve kimyasal tesisler gibi birçok yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmakta olup bu uygulamalar çoğunlukla yüksek gerilme gerektirmektedir. Bu uygulamaların performansları, kullanılan alaşımların servis koşulları tarafından belirlenmektedir. Örneğin, uçak motorları tarafından üretilen güç ve tüketilen yakıt, doğrudan en sıcak ve dayanıklı parçalarında kullanılan süperalaşımların mekanik özelliklerine bağlanmaktadır (Dinler, 2019).

Süperalaşımların yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılması için bazı fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlardan birincisi, malzemenin erime noktasına yakın servis sıcaklıklarında oluşabilecek gerilmelere direnmesidir. Bu kapsamda homolog sıcaklık (T_H) olarak adlandırılan göreceli bir sıcaklık tanımı bulunmaktadır. Kelvin ölçeğinde bir malzemenin çalışma sıcaklığının ($T_{çalışma}$) erime noktasına (T_{erime}) oranı olarak ($T_{çalışma}/T_{erime}$) tanımlanmaktadır. Yani, alaşım en az $0,6 T_H$ çalışma kapasitesine sahip olmalıdır. Örneğin, nikelin (Ni) erime sıcaklığı olan 1455°C ve çalışma sıcaklığı 1000°C olan bir Ni esaslı süperalaşım için $(1000+273)/(1455+273) \sim 0,75 T_H$ değeri, bu alaşımların yüksek sıcaklık malzemesi olarak kabul edildiğini ifade etmektedir. İkinci olarak, malzemelerin yüksek sürünme direncine sahip olmasıdır. Bu bağlamda yüksek sıcaklık uygulamaları için düşük sürünme oranlarına (ϵ sürünme) sahip alaşımlar tercih edilmektedir. Diğer yapısal malzemelerle ortak olarak, akma gerilmesi, çekme mukavemeti ve kırılma tokluğu da önemlidir ve bunlar zaman içinde muhafaza edilmelidir. Sonuncusu ise çevresel koşullara karşı olan dirençtir. Gaz türbinlerinde oluşan yüksek sıcaklık ve basınç, doğal gazla veya kömürle çalışan dönüşüm santralindeki sülfür oksitler, metal alaşımları için oldukça korozyif bir atmosfer yaratmaktadır. Bu sebeple süperalaşımların, bu tür zorlu ortamlara karşı yeterli çevresel dirence sahip olmaları gerekmektedir (Reed, 2008).

Süperalaşımlar, alaşımdaki ana elemente göre sınıflandırılmaktadır. 3 farklı tipte süperalaşım mevcuttur:

1. Nikel-demir (Ni-Fe)
2. Kobalt (Co)
3. Nikel (Ni) esaslı süperalaşımlar.

Bu üç alaşım grubunun ortak özellikleri, hepsinin yüzey merkezli kübik (YMK) matristen oluşmasıdır, yani doğaları gereği tok ve sünektirler.

2.1.1. Nikel-Demir (Ni-Fe) esaslı süperalaşımlar

Bu alaşımlar, yüksek süneklik ve toklukları ile ayırt edilirler ve tipik olarak bu özelliklerin gerekli olduğu uygulamalarda, örneğin türbin kanatları veya disklerde kullanılmaktadır. Bu yüzden, Ni-Fe alaşımları yalnızca işlenmiş formda kullanılmaktadır. Çünkü bu malzemenin imalat tekniğini, morfolojisini ve tane boyutunu ayarlamak için çok çeşitli mekanizmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Ni-Fe esaslı süperalaşımların yüksek tokluk özelliklerinin yanı sıra bir başka avantajı, önemli miktarda eklenen demir elementinden dolayı daha düşük maliyetli olmalarıdır (Donachie ve Donachie, 2002).

Bu alaşımlar, östenitik paslanmaz çeliklerden geliştirilmektedir. Östenitik matris (γ) Fe ve Ni tarafından oluşturulmakta, burada Ni'in YMK fazını stabilize etmesi gerekmektedir. Ni-Fe esaslı süperalaşımlar üç gruba ayrılmaktadır. Bunlardan ilki, ana takviye fazının $L1_2$ düzeninde γ' -Ni₃(Al, Ti) ve/veya $D0_{22}$ düzeninde γ'' -Ni₃Nb olduğu çökeltme ile sertleştirilmiş süperalaşımlardır ve Inconel 718 (IN718)'de olduğu gibi düzensiz YMK yapıya sahip γ matrisinde oluşan çökeltilerdir. İkincisi ana alaşım elementi Cr olan katı çözelti sertleşmesi ve korozyon direnci için esas olarak γ matrisine bölünmektedir. Üçüncüsü, geleneksel Co esaslı süperalaşımlarda olduğu gibi, esas olarak katı çözelti sertleştirme ve karbür fazları ile güçlendirilmiş ve modifiye edilmiş paslanmaz çeliklerdir (Cacciamani ve ark., 2006).

2.1.2. Kobalt (Co) esaslı süperalaşımlar

Kobalt esaslı süperalaşımlar, 1900'lü yılların başlarında Co-Cr ve Co-Cr-W alaşımlarının araştırılmasıyla ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak, Haynes Şirketi bünyesindeki ticari marka Stellite alaşımları, testere dişleri, yüzey sertleştirme ve aside dayanıklı makine parçaları için değerli endüstriyel malzemelerine dönüştürülmüştür.

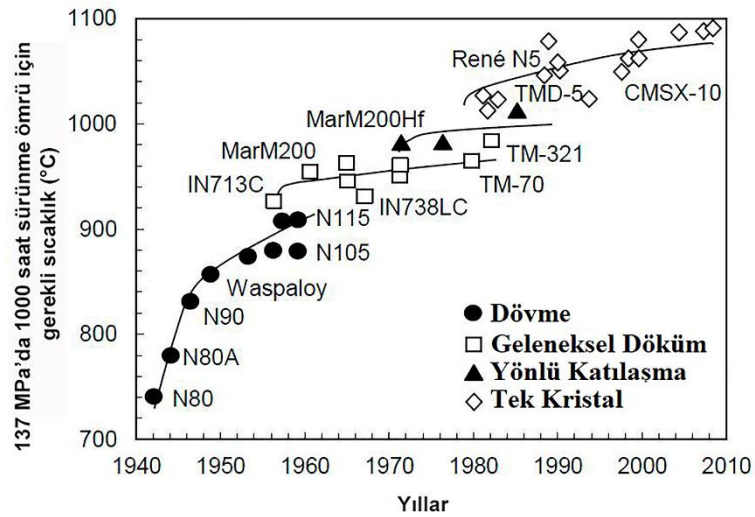
Yıllar sonra, Vitallium adı verilen döküm Co-Cr-Mo üçlü alaşımı, diş hekimliği uygulamaları için ortaya çıkmış ve onun benzeri HS-21, 1940'larda gaz türbini veya turboşarj uygulamaları için uygun hale getirilmiştir. Bununla birlikte, bu alaşımın X-40 (Co-Ni-Cr-W) olarak adlandırılan yeni versiyonu, türbin veya turboşarj uygulamalarında HS-21'in yerini almıştır. Buna ek olarak, işlenmiş Co-Ni-Cr alaşımı, jet motorlarının pervane ve bobin parçalarında yaygın olarak kullanılmıştır. Bilinen bir gerçektir ki L_{12} düzeninde γ' çökeltilerinin çökelebildiği Ni-Al ikili sisteminden farklı olarak, Co-Al (Ohtani ve ark., 2004) ve Co-W (Markström ve ark., 2005) ikili süperalaşım sistemleri ile kararlı bir L_{12} düzeninde γ' çökeltileri oluşturulamamıştır. Bununla birlikte, Sato ve ark. tarafından Co-Al-W üçlü süperalaşım sisteminde çökelen L_{12} düzeninde γ' çökeltilerinin keşfi Co esaslı süperalaşım için yeni bir araştırma alanı yaratmıştır (Sato ve ark., 2006). 1950'lerde γ' içeren Ni esaslı süperalaşımlarda döküm tekniklerinin (elektro cüruf rafine etme, çift veya üçlü eritme) ilerlemesiyle, var olmayan Co_3Al çökmesinden dolayı kobalt esaslı süperalaşımların üstünlüğünü gölgede bırakmıştır. Ni esaslı süperalaşımların üstünlüğü, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan Co esaslı süperalaşımlardan büyük bir pay almıştır. Dahası, Co madenindeki mevsimsel fiyat ve erişilebilirlik sorunları, potansiyel kullanımını daha da olumsuz etkilemiştir (Sims ve ark., 1987b; Dinler, 2019).

2.1.3. Nikel esaslı Süperalaşımlar

Süperalaşımlar, havacılık endüstrisinde, kara tabanlı gaz türbinlerinin ve jet motorlarının kanat ve disklerinin ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Bu motorların performansı ve verimliliği, çalışma sıcaklıklarına ve dolayısıyla malzemelerin motor içerisinde maruz kaldığı sıcaklıklara bağlanmıştır. Gaz tabanlı türbinler için, yüksek sıcaklıklara dayanabilen ve yeterli güç üreten malzemeler gerekmektedir. Ağırlık önemli olduğunda titanyum alaşımları kullanılmakta, ancak oksidasyon direncinin zayıf olmasından dolayı uygulamalar $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altındaki çalışma sıcaklıklarıyla sınırlandırılmaktadır (Williams ve Starke Jr, 2003). Bazı enerji santrallerinde, yüksek mukavemete ve sürünme direncine sahip ferritik çelikler kullanılmaktadır. Ancak en yeni nesil buhar türbinlerinin, yaklaşık $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda uzun çalışma ömrüne sahip olması gerekmektedir. Yüksek verimle çalışan türbin motorlarına yönelik artan talep, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklara dayanabilen türbin disk ve kanat uygulamalarında kullanılacak süperalaşımların geliştirilmesine yol açmıştır (Schafrik ve Sprague, 2004).

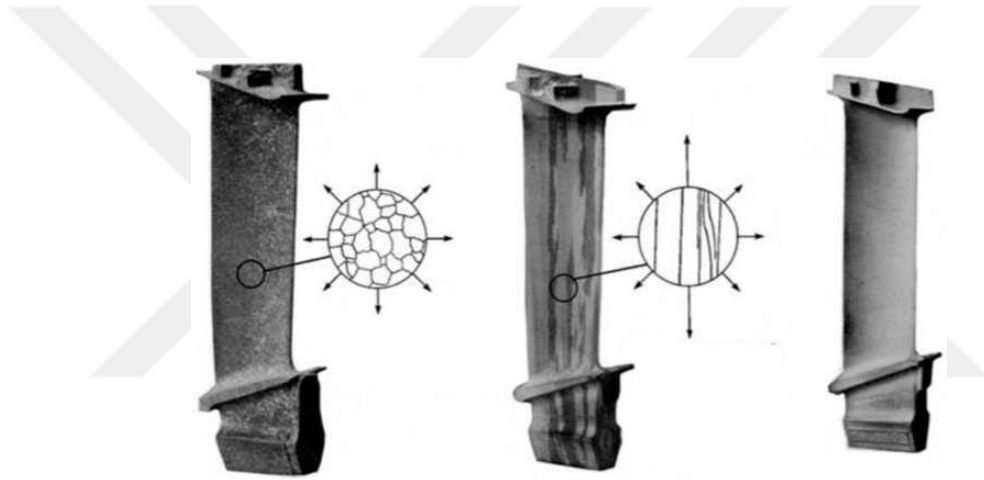
Bu malzemelerin bir sınıfı olan Ni esaslı süperalaşımlar, yüksek sıcaklıkta mikroyapısal kararlılıklarından dolayı olağanüstü yüksek sıcaklık mukavemeti, sürünme, oksidasyon ve korozyon direnci gibi mükemmel özellikler göstermektedirler (Betteridge ve Shaw, 1987; Sims ve ark., 1987a; Krueger ve ark., 1990; Wlodek ve ark., 1996). Ayrıca bu malzemeler statik yüklere, sürünme ve yorulmaya karşı önemli bir direnç göstermektedirler. Nikel esaslı süperalaşımlar jet motorlarının kanat ve disk gibi farklı bölümlerinde kullanılmaktadır. Kanatlar çok yüksek basınç ve sıcaklık altında çalışmakta ve bu yüzden mükemmel sürünme direncine sahip olmaları gerekmektedir. Bu bıçaklar tek kristalli Ni esaslı süperalaşımlardan üretilmektedir. Ancak diskler genellikle çok kristalli Ni esaslı süperalaşımlardan üretilmektedir. Ticari Rene88 DT süperalaşımı, General Electric jet motorlarındaki disk uygulaması için kullanılan bu tür bir malzemedir (Reed, 2008). Bu alaşımlar iyi özelliklere sahip olsalar da, çalışma sıcaklıklarındaki değişime bağlı mikroyapısal değişiklikler malzemenin özelliklerini değiştirebilmekte ve bu yüzden malzemedeki bu değişiklikleri anlamak büyük önem arz etmektedir.

Yirminci yüzyılın ikinci yarısında, alaşım ve süreç geliştirme dönemi, Ni esaslı süperalaşımların performansının çarpıcı bir şekilde iyileştirilmesini sağlamıştır. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, 1940'larda ilk Ni esaslı süperalaşımların ortaya çıkmaya başlamasından bu yana askeri ve ticari uçaklarda, kara tabanlı güç jeneratörlerinde, roket motorlarında, uzay araçlarında, denizaltılarda ve kimyasal tesislerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Reed, 2008; Eriş, 2017).



Şekil 2.1. 1940'lardan 2010'lara kadar süperalaşımların yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin geliştirilmesi (Reed, 2008; Eriş, 2017).

Şekil 2.1'deki veriler, türbin kanatlarında kullanılan malzemeler ve üretim teknikleriyle ilgilidir. Burada sürünme direnci (en az 1000 saat içinde, 137 MPa'da kırılmanın meydana geldiği en yüksek sıcaklık olarak alınmıştır) kaydedilen ilerleme için uygun bir ölçü olarak kabul edilmektedir. Şekil 2.2 incelendiğinde, kanatların ilk olarak dövme tekniği ile üretildiği daha sonra kanatlar üstün sürünme direnci gösterdiklerinden dolayı dövme yerine döküm tekniğinin tercih edildiği görülmektedir. Bu kapsamda 1950'lerde piyasaya sürülen vakumlu indüksiyon döküm teknolojileri, döküm malzemelerinin tercih edilmesine yardımcı olmuştur. Çünkü alaşımların kalitesi ve temizliği önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Daha sonra, yönlü katılaşma ile birlikte daha iyi mekanik özellikler ortaya çıkmıştır, çünkü bu malzemelerin mikroyapıları, enine tane sınırlarının olmadığı kolonsal tanelerden oluşmaktadır (Reed, 2008; Eriş, 2017).



Şekil 2.2. Türbin kanatlarının eş eksenli (sol), kolonsal (orta) ve tek kristalli (sağ) formları (Reed, 2008).

Süperalaşımların yüksek sıcaklık özelliklerini etkileyen fiziksel faktörler anlaşılmış ve Şekil 2.2'de gösterildiği gibi tane sınırlarının tamamen kaldırıldığı türbin kanatlarının ilk tek kristal formları üretilmiştir. Tek kristalli süperalaşımların mikroyapılarındaki tane sınırlarının ortadan kaldırılması nedeniyle, karbon Hf, Zr ve bor gibi tane sınırı güçlendirici elementler kaldırılmış ve bu malzemelerin yüksek sıcaklık performansı büyük ölçüde artırılmıştır. Fakat bu elementlerin süperalaşımlardaki rolü hâlâ tartışılmaktadır. Günümüzde ise, süperalaşımların yüksek sıcaklık sürünme özelliklerinin karbon ve bor tarafından iyileştirildiği kabul edilmektedir. Bunun başlıca nedeni, tane sınırı kaymasının engellenmesi yoluyla kopma mukavemeti üzerinde güçlü bir etkiye sahip olan, karbon, bor, karbür ve borürlerin γ matris fazının tane sınırlarını tercih etmesidir. Bu nedenle, karbon ve bor elementleri genellikle tane sınırı güçlendiricileri olarak adlandırılmaktadırlar. Bu durum, karbon ve bor seviyelerinin,

döküm formunda kullanılan çokkristalli veya kolonsal formdaki süperalaşımlarda genellikle daha yüksek olduğu ve bu elementlerin, tane sınırı güçlendirmesinin gereksiz olduğu tek kristalli süperalaşımlarda bulunmamasını açıklamaktadır. Günümüzde türbin kanatlarının çoğu tek kristal formunda üretilmektedir. Çünkü türbin kanatları mükemmel sürünme özelliklerine sahip olmaları gerekmekte, ancak bu malzemelerin eş eksenli ve kolonsal formdaki dökümleri hala birçok uygulamada kullanılmaktadır (Reed, 2008).

2.1.3.1. Nikel esaslı süperalaşımların mikroyapısal özellikleri

Farklı işlem ve tekniklere bağlı olarak, Ni esaslı süperalaşımların genel mikroyapıları eş eksenli taneler, kolonsal taneler veya tek kristallerden oluşmaktadır. Üstün sürünme özellikleri göz önüne alındığında, Ni esaslı süperalaşımların çoğu, yüksek çalışma sıcaklıklarında hasar birikim yerleri olarak işlev gören tane sınırlarının bulunmadığı tek kristali malzemelerdir (Pollock ve Tin, 2006; Reed, 2008). Ancak türbin kanadı ve disk uygulamalarının daha düşük sıcaklığa sahip bölgelerinde kullanılan bazı Ni esaslı süperalaşımların mikroyapıları çok kristalli eş eksenli bölgelerden meydana gelmektedir (Pollock ve Tin, 2006). Çok kristalli Ni esaslı süperalaşımlar sürünme direnci açısından dezavantajlı olabilmekte, ancak tane yönelimlerinin rastgele olmasından dolayı mekanik özellikleri büyük olasılıkla izotropik özellik göstermektedir (Ma ve ark., 2015).

Kristalografik olarak tavlama ve deformasyon ikizleri özdeşir ve $[111]$ yayılma yönündeki istif (diziliş) hatalarından oluşmaktadır. Bu büyüme olaylarından dolayı, Shockley kısmi dislokasyonları tane sınırlarına bitişik olarak meydana gelmekte ve ikiz sınırları oluşmaktadır. Çünkü Shockley kısmi dislokasyonlar birbirini itmekte ve tane sınırlarından uzaklaşmalarına neden olmaktadır. İkiz sınır oluşum mekanizmasında, daha yüksek tane sınırı oluşum hızları için, $[111]$ yayılma yönündeki büyüme olasılığı artmaktadır. Öte yandan, Shockley kısmi dislokasyonların kararlı olmadığı durumlarda, yüksek istif (diziliş) hatası enerjisine sahip malzemelerde tavlama ikiz sınırları oluşmamaktadır. Bu nedenle, bu sınırların varlığı ve yokluğu, ilgili alaşım sistemlerinin istif (diziliş) hatası enerji değerleri hakkında bazı önemli ipuçları verebilmektedir (Mahajan ve ark., 1997). Düşük istif (diziliş) hatası enerjisine sahip malzemelerde, yeniden kristalleşme sürecini karmaşık hale getiren tavlama ikiz sınırları ortaya çıkmaktadır (Field ve ark., 2007). Diğer bir deyişle, tavlama ikiz sınırları, Palumbo ve ark. tarafından tanımlanan sınırlı bir değere kadar düşük ila orta derecede istif (diziliş) hatası enerjisine sahip malzemelerde olduğu belirtilmektedir (Palumbo ve ark., 1992).

Ni esaslı süperalaşımlara Co ilavesinin, istif hatası enerjisini etkin bir şekilde düşürme yeteneğine sahip olduğu görülmüştür. Kobalt, Ni'den daha düşük bir istif hatası enerjisine sahip olduğu bilinmektedir. Nikel esaslı süperalaşımlarda, Co miktarının artmasıyla Ni'in kafes bölgelerine Co'un yerleştiği görülmüştür. Nikel esaslı süperalaşımlarda Co miktarının arttırılmasının, istif hatası enerjisindeki değişikliklerden dolayı dislokasyon kinetiğini ve kısmi dislokasyonlara ayrılma kabiliyetini etkilediğinden malzemenin sergilediği yeniden kristalleşme özelliklerini de doğrudan etkilediği gösterilmiştir (McCarley ve ark., 2017).

Çizelge 2.1. Ticari Ni esaslı süperalaşımların bileşimleri (ağırlıkça %) (Pollock ve Tin, 2006).

Alaşım	Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Nb	Al	Ti	Hf	Y	Zr	Fe
Geleneksel Döküm Alaşımlar													
Mar-M246	8,3	10,0	0,7	10,0	3,0	-	-	5,5	1,0	1,50	-	0,05	-
René80	14,0	9,5	4,0	4,0	-	-	-	3,0	5,0	-	-	0,03	-
IN713-LC	12,0	-	4,5	-	-	-	2,0	5,9	0,6	-	-	0,01	-
Yönlü Katılaşımlar													
IN792	12,6	9,0	1,9	4,3	4,3	-	-	3,4	4,0	1,00	-	0,06	-
GTD111	14,0	9,5	1,5	3,8	2,8	-	-	3,0	4,9	-	-	-	-
Birinci Nesil Tek Kristalli Alaşımlar													
PWA 1480	10,0	5,0	-	4,0	12,0	-	-	5,0	1,5	-	-	-	-
René N4	9,8	7,5	1,5	6,0	4,8	-	0,5	4,2	3,5	0,15	-	-	-
CMSX-3	8,0	5,0	0,6	8,0	6,0	-	-	5,6	1,0	0,10	-	-	-
İkinci Nesil Tek Kristalli Alaşımlar													
PWA 1484	5,0	10,0	2,0	6,0	9,0	3,0	-	5,6	-	0,10	-	-	-
René N5	7,0	7,5	1,5	5,0	6,5	3,0	-	6,2	-	0,15	0,01	-	-
CMSX-4	6,5	9,0	0,6	6,0	6,5	3,0	-	5,6	1,0	0,10	-	-	-
Üçüncü Nesil Tek Kristalli Alaşımlar													
René N6	4,2	12,5	1,4	6,0	7,2	5,4	-	5,8	-	0,15	0,01	-	-
CMSX-10	2,0	3,0	0,4	5,0	8,0	6,0	0,1	5,7	0,2	0,03	-	-	-
Dövülmüş Süperalaşımlar													
IN 718	19,0	-	3,0	-	-	-	5,1	0,5	0,9	-	-	-	18,5
René 41	19,0	11,0	10,0	-	-	-	-	1,5	3,1	-	-	-	-

Bazı ticari Ni esaslı süperalaşımların bileşimleri Çizelge 2.1'de verilmektedir. Alaşım elementlerinin sayısının genellikle ondan fazla olduğu görülmektedir. Çizelge 2.1 değerlendirildiğinde süperalaşımların, karmaşık bileşime sahip malzemeler arasında olduğu görülmektedir. Çok çeşitli alaşım elementleri kullanılmasına rağmen, bazı önemli tespitler bulunmaktadır. Alaşımların çoğu önemli miktarda Cr, Co, Al ve Ti içermekte, az miktarlarda B, Zr ve C dâhil edilmektedir. Belirli alaşımlarda kullanılan elementler arasında geçiş metallerinin 5d bloğunda Re, W, Ta ve Hf, 4d bloğunda ise Ru, Mo, Nb ve Zr bulunmaktadır. IN718 gibi belirli süperalaşımlar, önemli oranlarda demir içermekte ve Ni-Fe süperalaşımları olarak adlandırılmaktadır (Reed, 2008). Bu nedenle, alaşım elementlerinin çoğu geçiş metallerinin d bloğundan alınmaktadır (Sims ve ark., 1987a). Şekil 2.3'te de görüldüğü gibi, her alaşım elementinin davranışı ve faz stabiliteleri

üzerindeki etkisi, büyük ölçüde periyodik tablodaki konumuna bağlanmıştır. Birinci sınıf elementler arasında Ni, Co, Fe, Cr, Ru, Re, W ve Mo bulunmaktadır. Bu elementler östenitik γ fazını tercih etmektedirler. Bu elementlerin atom yarıçapları Çizelge 2.2’de verildiği gibi Ni’den çok farklı değildir. İkinci bir element grubu, Al, Ti, Nb ve Ta daha büyük atom yarıçapına (Çizelge 2.2) sahiptir ve bunlar, γ' olarak bilinen $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta}, \text{Ti})$ bileşiği gibi düzenli fazların oluşumunu desteklemektedir (Pollock ve Tin, 2006).

IIA	IIIA	IVB						
	B 0,097	C 0,077						
	Al 0,143		IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	VIIIA
		Ti 0,147	V 0,132	Cr 0,125		Fe 0,124	Co 0,125	Ni 0,125
	Y 0,181	Zr 0,158	Nb 0,143	Mo 0,136		Ru 0,134		
		Hf 0,159	Ta 0,147	W 0,137	Re 0,138			

γ' yapıcı
 Düşük miktarda alaşım ilavesi
 γ yapıcı

Şekil 2.3. Ni esaslı süperalaşımlarda bulunan alaşım elementleri (Pollock ve Tin, 2006).

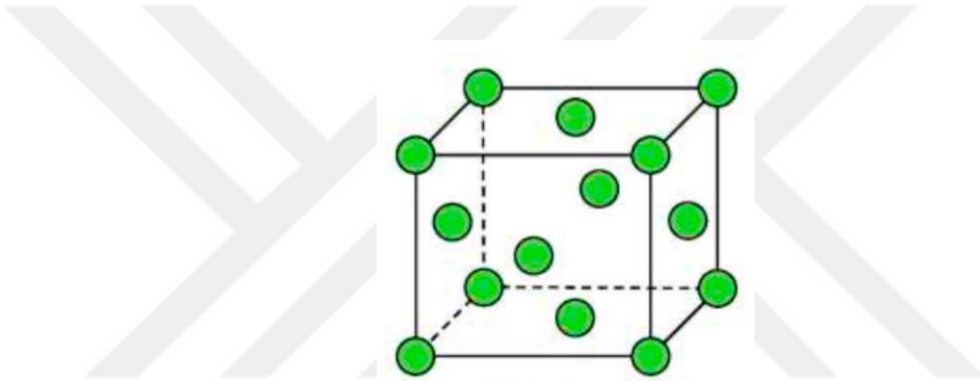
Çizelge 2.2. Küçükten büyüğe sıralanmış alaşım elementlerinin atom yarıçapları

Elementler	Atomik Yarıçap (Å)
Ni	1,24
Co	1,25
Fe	1,26
Cr	1,28
Ru	1,34
Re	1,37
W	1,39
Mo	1,39
Al	1,43
Ta	1,46
Nb	1,46
Ti	1,47

Nikel esaslı süperalaşımlar esas olarak γ ve γ' fazlarından oluşmaktadır. Bunlarla birlikte, alaşımın bileşimlerine bağlı olarak, bazı belirli sıcaklıklarda ek fazlar görülmektedir. Aşağıda bu fazların genel özellikleri detaylı olarak anlatılmaktadır.

2.1.3.1.1. γ matris fazı – Ni katı çözeltisi

Nikel esaslı süperalaşımların mikroyapılarında bulunan Ni katı çözeltisinin kristal yapısı Şekil 2.4'te verilen YMK yapısıdır. γ fazı, süperalaşımlar için matris fazını oluşturduğundan, diğer olası kristal yapılara göre kararlılığı ile bilinmektedir. Termal döngü sırasında veya uzun çalışma sürelerinde herhangi bir faz dönüşümü, zayıf yüksek sıcaklık özellikleri sağlayacağından malzeme için büyük önem arz etmektedir. Ayrıca, süperalaşımların mikroyapısal kararlılığının analizi için, faz diyagramı bilgisinin termokimyasal verilerle birleştirilmesi gerekmektedir (Reed, 2008). Bu faz, alaşım elementleri ile güçlendirildiğinde daha iyi mekanik özellikler elde edilmektedir. γ matris fazının bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.3'te gösterilmektedir.



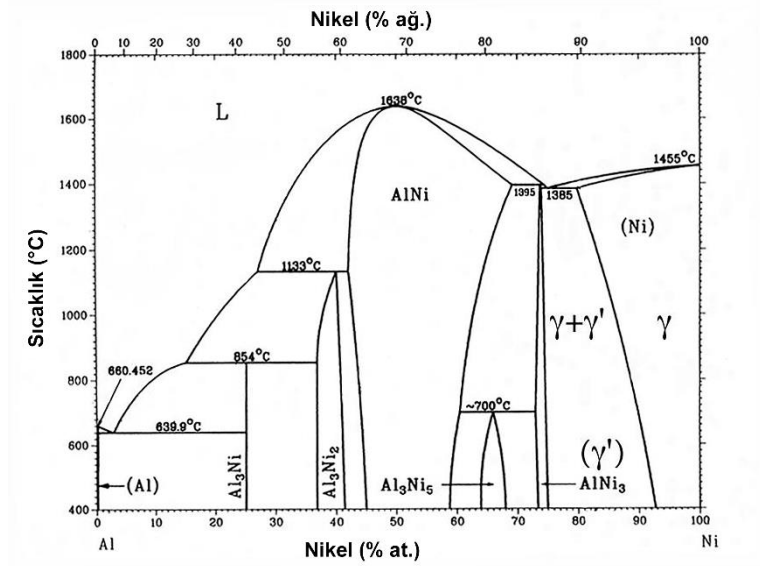
Şekil 2.4. Al ve Ni atomlarının rastgele herhangi bir yeri işgal ettiği YMK-tipi düzensiz γ matris fazı-Ni katı çözeltisinin kristal yapısı.

Çizelge 2.3. Ni katı çözeltisinin/Ni'nin fiziksel özellikleri (Eriş, 2017).

Özellikler	Ni katı çözeltisi/Ni
Kafes Parametresi (Å)	3,55
Ni'nin Curie sıcaklığı (°C)	633
Saf Ni'nin istif hatası enerjisi (mJ/m ²)	125

2.1.3.1.2. γ' -Ni₃Al çökeltileri

Nikel ve Al elementleri aynı kristal yapıya sahip olmalarından dolayı iki element arasında tamamen bir katı çözünebilirlik beklenmektedir. İkili Ni–Al sistemi, Şekil 2.5'te verilen faz diyagramında görüldüğü gibi, YMK'dan farklı bir dizi katı faz oluşmaktadır.



Şekil 2.5. Ni-Al sisteminin ikili faz diyagramı (Nash ve ark., 1991).

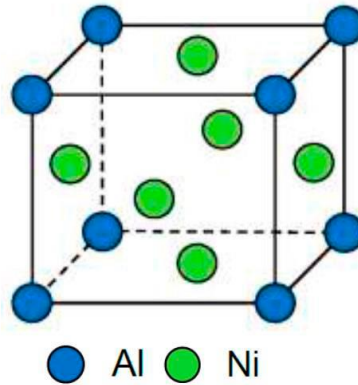
Bu fazlar aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- (i) Her bir birim hücredeki Ni ve Al atomlarının sayıları arasında stokiometrik ilişkiler olacak şekilde önemli derecede yönlü, kovalent bağa sahiplerdir.
- (ii) Ni-Ni veya Al-Al bağlarından ziyade Ni-Al bağlarının tercih edildiği kristal yapılarıdır.

Bundan dolayı, bu fazlarda güçlü bir kimyasal düzen görülmektedir ve sonuç olarak bu fazlar için, YMK veya HMK kristal yapılarından farklı olarak düzenli terimi kullanılmaktadır. Bununla birlikte, süperalaşımların üstün yüksek sıcaklık mekanik özelliklerine sahip olmasında dolayı γ' -Ni₃Al fazı oynadığı rol açısından büyük önem taşımaktadır.

Nikel esaslı süperalaşımlar, mükemmel yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini, Al ve Ni atomlarının sırasıyla köşe ve yüzey merkezli bölgeleri işgal ettiği L1₂-tipi düzenli γ' -Ni₃Al çökeltilerinin varlığına borçlu olduğu bilinmektedir (Şekil 2.6) (Reed, 2008). γ' çökeltileri dislokasyon hareketine engel görevi görmekte ve bu fazı içeren alaşımlar artan sıcaklıkla birlikte akma dayanımı anomalisi göstermektedir. Yani metallerin aksine akma dayanımları belirli sıcaklıklara kadar artmaktadır (Pollock ve Tin, 2006). γ' -Ni₃Al fazının γ matris fazına göre en büyük avantajı deformasyona karşı gösterdiği dirençtir. γ' fazı, γ matris fazının gösterdiğinden 3-5 kat daha yüksek akma mukavemeti gösterebilmektedir (Yeh ve Tin, 2005). γ' -Ni₃Al intermetalik fazının bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.4'te verilmektedir. Yüksek erime noktası, düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve iyi korozyon-oksidasyon direnci gibi mükemmel özelliklerinin yanı sıra, yüksek

sıcaklıklarda gevrek kırılma, düşük süneklik ve sürünme direnci gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır (Deevi ve Sikka, 1996; Sikka ve ark., 2000; Stoloff ve ark., 2000; Dey, 2003). Alaşım elementi ilavesi yapılarak bu dezavantajlar iyileştirilebilmektedir.



Şekil 2.6. L1₂-tipi düzenli γ' -Ni₃Al'nin kristal yapısı.

Çizelge 2.4. Ni₃Al intermetalik fazının fiziksel özellikleri (Dey, 2003).

Özellikler	Ni ₃ Al Fazı
Elektriksel direnç ($10^{-8}\Omega\text{m}$)	32,59
Isıl iletkenlik (W/mK)	28,85
Termal genişleme katsayısı ($10^{-6}/\text{K}^{-1}$)	12,50
Kafes parametresi (Å)	3,57 (Dey, 2003; Reed, 2008)
Young modülü (GPa)	168
Özgül ısı (J/g.K)	0,54
Erime noktası (°C)	1395
Bağlar	Kovalent/Metalik
APB enerjisi (mJ m^{-2})	232 (CALPHAD 650 °C), 310 (DFT) (Crudden ve ark., 2014)
Manyetik moment ($\mu\beta$)	0,22 (Sluiter ve ark., 1996)
Curie sıcaklığı (K)	41 (De Boer ve ark., 1969)
Oluşum ısısı (kJ mol^{-1})	-42 (Chandran ve Sondhi, 2011)

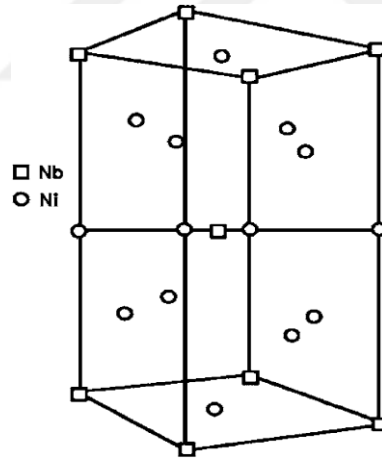
Düşük sıcaklıklarda Ni₃Al fazında deformasyon $\langle 110 \rangle [111]$ kayma sistemlerinin aktivasyonu ile meydana gelirken, daha yüksek sıcaklıklarda $\langle 110 \rangle [100]$ kayma sistemleri deformasyona neden olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda, antifaz sınırları (APB),

kayma sistemlerinden dolayı $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle [111]$ dislokasyonların hareketi ile oluşmaktadır. Bunlar, kayma modunu ihtimal dışı kılacak yüksek enerjiye sahip sınırlardır (Dey, 2003).

Nikel esaslı süperalaşımlarda, γ' çökeltilerinin boyutu trimodal dağılımı içermektedir (yani birincil, ikincil ve üçüncül γ' çökeltileri). Her bir farklı γ' çökelti boyutu, bu alaşımlarda farklı roller üstlenmektedir. Birincil γ' çökeltileri, sınır göçünü engelleyerek tane sınırlarını sabitlemekte, ikincil ve üçüncül γ' çökeltileri ise dislokasyonlarla etkileşime girerek çökeltme sertleşmesine yol açmaktadır (Collins ve ark., 2013).

2.1.3.1.3. $\gamma''(\delta)$ -Ni₃(Al, Nb) fazı

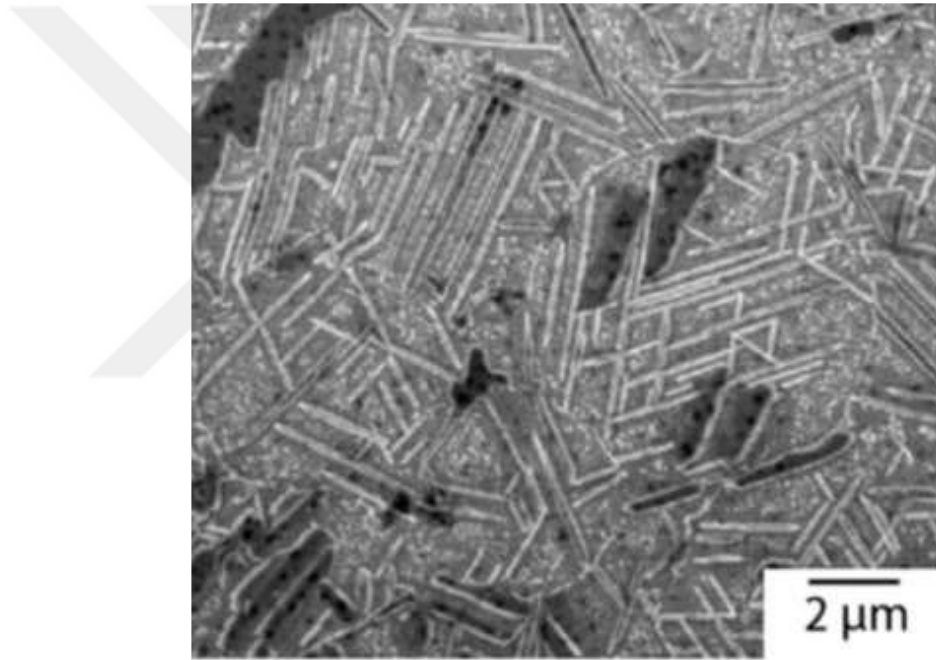
IN718 gibi bir miktar Nb içeren Ni-Fe esaslı süperalaşımlarda, γ'' birincil kuvvetlendirici çökelti olan γ' yerine hacim merkezli tetragonal (HMT) düzeninde bir bileşiktir. Bu bileşik, D0₂₂ kristal yapısını ve yaklaşık olarak Ni₃Nb ile temsil edilebilen bir bileşimi göstermektedir. IN718'de, kafes parametreleri Şekil 2.7'de görüldüğü gibi yaklaşık olarak $c=0,740$ nm ve $a=0,362$ nm'dir.



Şekil 2.7. IN718 gibi demir-nikel esaslı süperalaşımlarında bulunan γ'' çökeltilisinin birim hücresi (Reed, 2008).

Atomların dizilişinden γ' fazının L1₂ yapısı ile aralarında bir benzerlik olduğu görülmektedir. Aslında a parametresi γ' ile gösterilene yakındır, ancak c parametresi kabaca iki katına çıktığı görülmektedir. γ' çökeltileri ile olan bu benzerliğinden dolayı, bu faz γ'' olarak adlandırılmıştır. γ' fazında olduğu gibi, matris fazı olan γ ile, $\langle 001 \rangle \gamma'' // \langle 001 \rangle \gamma$ ve $\langle 100 \rangle \gamma'' // \langle 100 \rangle \gamma$ şeklinde ayrı bir yönelim ilişkisi görülmektedir (Brown ve Muzyka, 1987).

Süperalaşım mikroyapıları içindeki γ'' çökeltileri, ~ 50 nm çapında ve ~ 10 nm kalınlığında disk benzeri morfolojiye sahiplerdir (Reed, 2008). γ'' çökeltileri daha iyi mekanik özelliklere sahip olmalarına rağmen, belirli bir sıcaklık aralığında ($650-980$ °C) γ'' fazlarından zararlı ortorombik δ fazları oluşmaktadır (Blavette ve ark., 2007; Reed, 2008). Bu sıcaklık aralığının altında, bu fazların oluşumu genellikle tane sınırlarında meydana gelmektedir. Bununla birlikte, alaşım 700 'den 885 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında, γ'' fazı hızla irileşirken aynı anda δ fazları oluşmaktadır. 885 °C'nin üzerinde, γ'' çökeltileri artık kararlı değildir, çünkü δ plakaları 840 ile 950 °C arasında yüksek hızda oluşmaktadır (Şekil 2.8) (Durand-Charre, 1998; Reed, 2008; Mignanelli ve ark., 2015).

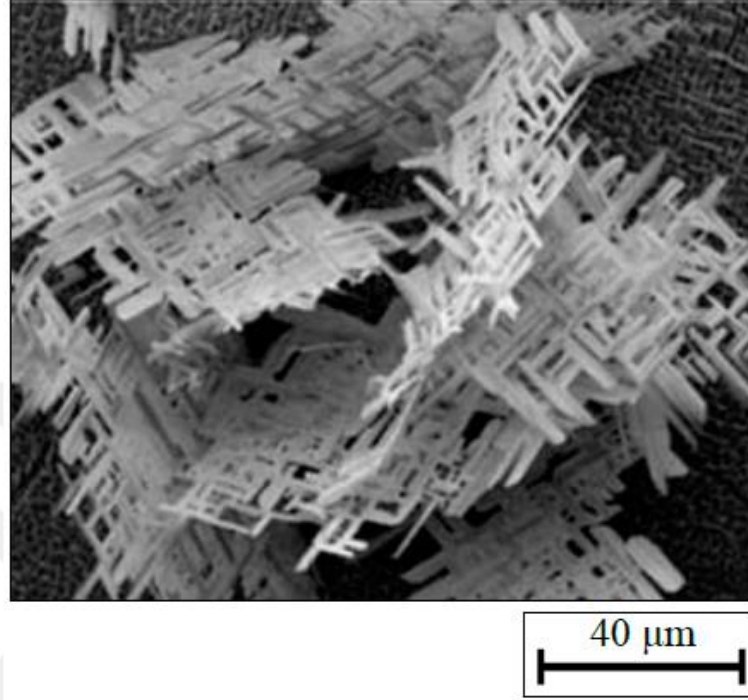


Şekil 2.8. 35 dakika boyunca 950 °C'de ısıtılma maruz bırakılan V207M içindeki δ fazını (beyaz plakalar) gösteren FESEM görüntüsü (Durand-Charre, 1998).

2.1.3.1.4. Topolojik sıkı paket (TSP) fazı

Nikel esaslı süperalaşımların yüksek çalışma sıcaklıklarında ($T > 850$ °C), Cr, Mo, Re, Ta ve W gibi bazı refrakter alaşım elementlerinin bölgesel aşırı doygunluğu, bileşimdeki alaşım elementlerinin atomik boyut farkının bir sonucu olarak topolojik sıkı paketlenmiş (TSP) fazların çökmesi meydana gelmektedir (Murakami ve ark., 2000; Rae ve Reed, 2001; Tin ve Pollock, 2003; Hobbs ve ark., 2008; Reed, 2008). TCP fazları mekanik özellikler açısından çok zararlıdır, çünkü bu faz γ matris fazında bulunan katı çözültü güçlendiricileri tüketmektedir. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi karmaşık çita veya

plaka benzeri Şekillerinden dolayı çatlak başlangıç yerleri olarak hizmet etmekte ve yüksek sıcaklıklarda boşluk oluşumuna neden olmaktadır (Rae ve Reed, 2001; Tin ve Pollock, 2003; Pollock ve Tin, 2006; Hobbs ve ark., 2008; Reed, 2008).



Şekil 2.9. 1000 saat boyunca 1100 °C'ye maruz kalması sonucu TCP faz çökmesini gösteren FESEM görüntüsü (Hobbs ve ark., 2008).

Re atomları, diğer refrakter element atomlarına kıyasla, TSP fazı oluşumunu başlatmak için daha etkili olmaktadır. Katılaşma sırasında, TSP fazları tercihen dendrit çekirdeklerinde çökmektedir (Karunaratne ve ark., 2001; Matuszewski ve ark., 2015). İnterdendritik bölgelerde, TSP fazlarının çökmesi daha sonraki aşamalarda meydana gelmektedir (Matuszewski ve ark., 2015). Yapılan bütün ısı işlem adımlarına rağmen, bu zararlı fazlar, özellikle Re gibi düşük yayınıma sahip elementlerden dolayı mikro yapılarda var olmaya devam etmektedir (Zhang ve ark., 2014). Bununla birlikte, TSP fazlarının çökme oranlarını engelleyen Ir, Pt ve Ru gibi bazı alaşım elementleri de bulunmaktadır (Hobbs ve ark., 2008; Reed, 2008; Gao ve ark., 2016). Özellikle, Ru atomları TSP/ γ fazları arasındaki arayüz enerjisini etkilerken, TSP fazlarının hem çekirdeklenmesini hem de büyüme oranlarını etkilediği kanıtlanmıştır (Wang ve Wang, 2008; Matuszewski ve ark., 2015). Nikel esaslı süperalaşımlara belirli miktarlarda Ru atomu eklendiğinde, γ matris fazı içindeki TSP yapıcı elementlerin çözünürlükleri artmakta, dendrit çekirdeklerindeki Re atomlarının aşırı doygunluğu azalmaktadır. Bu yüzden, TSP yapıcı elementlerin bölümlenme davranışları tersine çevrilmektedir (yani

Cr, Mo, Re ve W atomları, γ matris fazı yerine γ' çökeltilerine katılmaktadır (Hobbs ve ark., 2004; Wang ve Wang, 2008; Matuszewski ve ark., 2015).

2.1.3.2. Mikroyapısal özelliklerin idealleştirilmesi

Nikel esaslı süperalaşımların üstün mekanik özellikleri, bu malzemelerin iki fazlı (γ - γ') mikroyapılarına dayandırılmaktadır. Bu üstün mekanik özellikler, γ' çökeltilerinin boyut ve boyut dağılımı, hacim oranı, şekli ve yönelimi, kafes uyumsuzluk parametresi (δ), γ matris fazının kanal genişliği, antifaz sınırı (APB) ve istif (diziliş) hatası enerji (SFE) değerleri idealleştirildiğinde elde edilmektedir (Pollock ve Tin, 2006). Bu yüzden, tezin bu bölümünde söz konusu parametreler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Literatürde bu parametrelerin "oldukça dar γ matris kanallarıyla (~ 60 nm) $\langle 001 \rangle$ doğrultuları boyunca kararlı bir şekilde yönelmiş ~ 500 nm kenar uzunluğuna sahip kübik şekilli γ' çökeltilerinin yüksek hacim oranı (yaklaşık %70)" olarak idealleştirildiğini belirtmek büyük önem arz etmektedir (Nathal ve ark., 1988; Mughrabi, 1996; Sudbrack, 2004).

2.1.3.2.1. γ' çökeltilerinin boyut ve boyut dağılımları

γ' -Ni₃Al çökelti boyutu, Ni esaslı süperalaşımların mekanik özelliklerini güçlü bir şekilde etkileyen parametrelerden bir tanesidir. Farklı ısıtma işlem prosedürlerini uygulayarak, birincil, ikincil ve üçüncül olarak adlandırılan farklı büyüklükteki γ' çökeltilerini elde etmek mümkündür (Pollock ve Tin, 2006). Solvus faz dönüşümünün üzerindeki bir sıcaklıktan soğutma hızı, Ni₃Al çökeltilerinin boyut dağılımında önemli rol oynamaktadır. Pollock ve Tin, Ni esaslı süperalaşımların kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini, türbin motorlarında bu malzeme sınıflarının kullanımına vurgu yapılarak gözden geçirmişlerdir. Çok bileşenli ticari döküm ve işlenmiş süperalaşımlarda alaşım ilavelerinin rolü tartışılmış ve işlem sırasında veya yüksek çalışma sıcaklığında gözlemlenen mikroyapısal kararlılık ve oluşan fazlar detaylı olarak ele alınmıştır. Çalışmada elde edilen verilere göre, 300-500 nm aralığındaki boyutlara sahip nispeten ince γ' çökeltileri, soğutma hızı 40 °C/dakikadan yüksek olduğunda oluşmaktadır (Pollock ve Tin, 2006). Öte yandan, yavaş soğutma hızları için çökelti boyutları tek tip olarak elde edilememektedir (yani farklı boyutlarda görünecektir; 500 nm'den büyük ve 50 nm'den küçük). Bu yüzden, farklı büyüklükteki çökeltilerin ideal bir boyuta dönüştürülmesi, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için oldukça önemlidir (Pollock ve Tin, 2006; Mignanelli ve ark., 2014). Yapılan literatür taramasında, 300-500 nm kenar

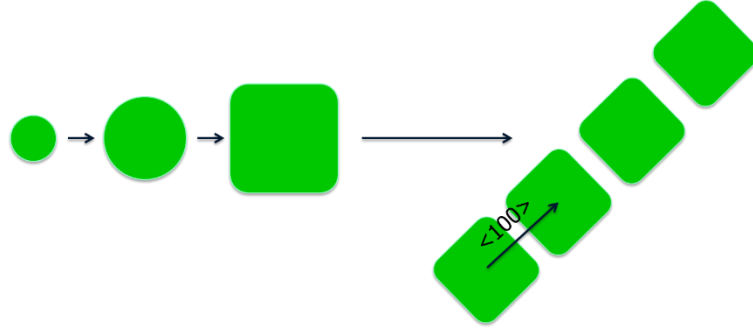
uzunluğuna sahip kübik Ni_3Al çökeltilerinin, dislokasyon hareketini engellediği bilindiğinden, türbin kanadı uygulamalarında daha iyi mekanik özellikler sağladıkları düşünülmektedir (Murakumo ve ark., 2004; Sudbrack, 2004; Reed, 2008).

2.1.3.2.2. γ' çökeltilerinin hacim oranları

γ' çökeltilerinin hacim oranlarının, daha iyi mekanik özelliklerin elde edilmesinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (yani dayanım, APB enerjisi ve γ' hacim oranının karekökü, $E_{APB} \propto \sqrt{V_f}$ 'nin çarpımı ile orantılıdır) (Yeh ve Tin, 2005; Crudden ve ark., 2014). Yapılan literatür taramasında, optimum çökelti boyutlarının hacim oranlarıyla orantılı olduğu, yani hem alaşım elementi ilavelerine hem de ısı işlemlere bağlı olduğu belirtilmiştir (Sudbrack, 2004; Yeh ve Tin, 2005; Pollock ve Tin, 2006; Reed, 2008). Niyobyum, Ta ve Ti gibi γ' yapıcı alaşım elementleri, γ' çökeltilerinin hacim oranını artırdığı bilinirken (Pollock ve Tin, 2006; Reed, 2008), 1000 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda, daha düşük çökelti hacim oranlarına sahip alaşımların mukavemetlerinin hızla azaldığı görülmektedir (Roebuck ve ark., 2001; Cao ve ark., 2009). Huang ve ark., refrakter elementlerin (R = Re, Ru, W, or Ta) temel Ni-Al-Cr süperalaşımı üzerindeki etkileri, atom prob tomografisi (APT) ve ilk prensip hesaplamalarını kullanılarak 800 °C yaşlandırma sıcaklığı ve 256 sa. yaşlandırma süresi için incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, bazı alaşımların mikrosertlik değerlerindeki artışı, çökelti hacim oranlarının artması ile ilişkilendirildiği görülmüştür (Huang ve ark., 2016).

2.1.3.2.3. γ' çökeltilerinin yönelimi

Büyüme sırasında, γ/γ' arayüzeyleri, minimum Young modülüne sahip kristalografik yönelimlere paralel olarak kendilerini düzenlemektedir (Şekil 2.10). Nikel esaslı süperalaşımların elastik anizotropisinden dolayı, kristalografik yönelimler elastik olarak yumuşak olan $\langle 100 \rangle$ yönleridir ve bu da $[100]$ yönelimine sahip γ' çökeltilerini oluşturmaktadır. γ' çökeltilerinin $\langle 100 \rangle$ yönleri boyunca yönlenmesi yaşlanma süreleri ile ilgili olduğu bilinmektedir. Rastgele dağılan çökeltiler, 64 saat gibi uzun yaşlanma sürelerinde kendilerini yönlendirmektedirler (Sudbrack, 2004; Reed, 2008).



Şekil 2.10. <100> doğrultusunda yönelmiş ideal kübik γ' çökeltilerinin gösterimi.

2.1.3.2.4. γ' çökeltilerinin şekli ve kafes uyumsuzluğu parametresi (δ)

Literatürdeki çoğu çalışma, yüksek sıcaklık mekanik özellikleri için ideal γ' çökelti morfolojilerinin "kübik" formda olduğunu iddia etmektedir (Sudbrack, 2004; Reed, 2008; Van Sluytman ve Pollock, 2012). γ' çökeltileri her zaman kübik formlarda olmamakla birlikte çökeltilerin kübik formu, uygun alaşım elementi ilavelerine ve ısıtma işlem prosedürlerine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Alaşım elementlerinin türü, içeriği ve atomik yarıçapları temel fazlardaki kafes tercihleri ve bölünme davranışları, γ' çökeltilerinin şeklini ve daha sonraki aşamalarda öne çıkan irileşme davranışını doğrudan etkilemektedir (Cayetano-Castro ve ark., 2015; Van Sluytman ve ark., 2015). Örneğin, Ni-Al-Cr süperalaşımında, çökelti morfolojileri küresel veya küremsi formundadır. Ni-Al süperalaşımında ise çökelti morfolojileri kübik formda oluşmaktadır. Bu Şekil farklılığı, γ' çökeltilerinin kafes uyumsuzluğundan bağımsız hale gelmesine neden olan Cr etkisinden kaynaklandığı görülmektedir (Booth-Morrison ve ark., 2008). Öte yandan, kübik morfolojiye sahip çökeltiler, kafes uyumsuzluğunun (yani $\delta = \% 0,3$) belli bir değerine kadar oluşmaktadır (Sudbrack, 2004; Pollock ve Tin, 2006). Süperalaşım için kafes uyumsuzluğu genellikle şu şekilde tanımlanmaktadır:

$$\delta = \frac{2(\alpha_{\gamma'} - \alpha_{\gamma})}{(\alpha_{\gamma'} + \alpha_{\gamma})} \quad (2.1)$$

α_{γ} ve $\alpha_{\gamma'}$ sırasıyla γ ve γ' fazlarının kafes parametreleridir ($\alpha_{\gamma} = 3,55 \text{ Å}$ (Sudbrack, 2004) ve $\alpha_{\gamma'} = 3,57 \text{ Å}$ (Müller ve Reimers, 1996; Dey, 2003; Reed, 2008; Mughrabi, 2014; Zenk ve ark., 2014; Gao ve ark., 2015)). Birincisi, kafes uyumsuzluk parametresi yeterince yüksek olduğunda, kübik γ' çökeltileri, gerilim türüne ve kafes uyumsuzluk parametresine bağlı olarak çökelmektedir (Pollock ve Tin, 2006). İkincisi, Ni esaslı süperalaşım numuneleri, solvus faz dönüşümünün üzerindeki belirli bir sıcaklıktan oda sıcaklığına

soğutulduğunda, küresel morfolojiye sahip çökelti oluşmakta ve yaşlanma sıcaklığına ve sürelerine bağlı olarak çökelti morfolojileri küreselden kübik şekle dönüşmektedir. Daha kısa yaşlanma süreleri için, rastgele dağılmış γ' çökelti morfolojiye sahiptir. Bununla birlikte, daha uzun yaşlanma süreleri için, yönlendirilmiş γ' çökelti morfolojisi ($\langle 100 \rangle$ yönleri boyunca) kübik morfolojidedir (Reed, 2008).

Denklem 2.1'de belirtildiği gibi, kafes uyumsuzluk parametresinin (δ), γ ve γ' fazlarının kafes parametrelerine bağlı olduğu bilinmektedir. Ni-zengin Ni-Al, Ni-Al-Cr, Ni-Al-Mo vb. süperalaşımlarda elastik anizotropi, kürelerden küplere, küp dizilerine veya daha küçük çökelti çiftlerine veya oktetlerine dönüşen uyumlu çökelti morfolojilerinin yanı sıra elastik olarak yumuşak $\langle 100 \rangle$ kristalografik yönler boyunca yüz yüze küp hizalamasına yol açmaktadır (Sudbrack ve ark., 2008). Çizelge 2.5'te belirtildiği gibi, kafes uyumsuzluğu parametresi ile γ' çökelti morfolojileri arasında açık bir ilişki söz konusudur (Liu ve ark., 2016). Düşük kafes uyumsuzluk değerleri için, çökelti morfolojiye sahipken, kafes uyumsuzluk parametresinin artmasıyla birlikte kübik ve daha sonra neredeyse dikdörtgen formlara dönüşmektedir. γ' çökelti morfolojisinin bu morfolojik gelişimi aynı zamanda Fährmann ve arkadaşlarının (Fährmann ve ark., 1995) çalışmalarını da doğrulamaktadır.

Çizelge 2.5. Kafes uyumsuzluğu parametresi ve ilgili alaşımların γ' çökelti morfolojileri (Liu ve ark., 2016).

Alaşımlar	Oda sıcaklığında kafes uyumsuzluğu parametresi (%)	γ' çökelti morfolojisi
Ni-Al	0.60	Dikdörtgen benzeri
Ni-Al-Cr	0.65	Dikdörtgen benzeri
Ni-Al-Co	0.59	Kübik
Ni-Al-Ru	0.42	Küresel

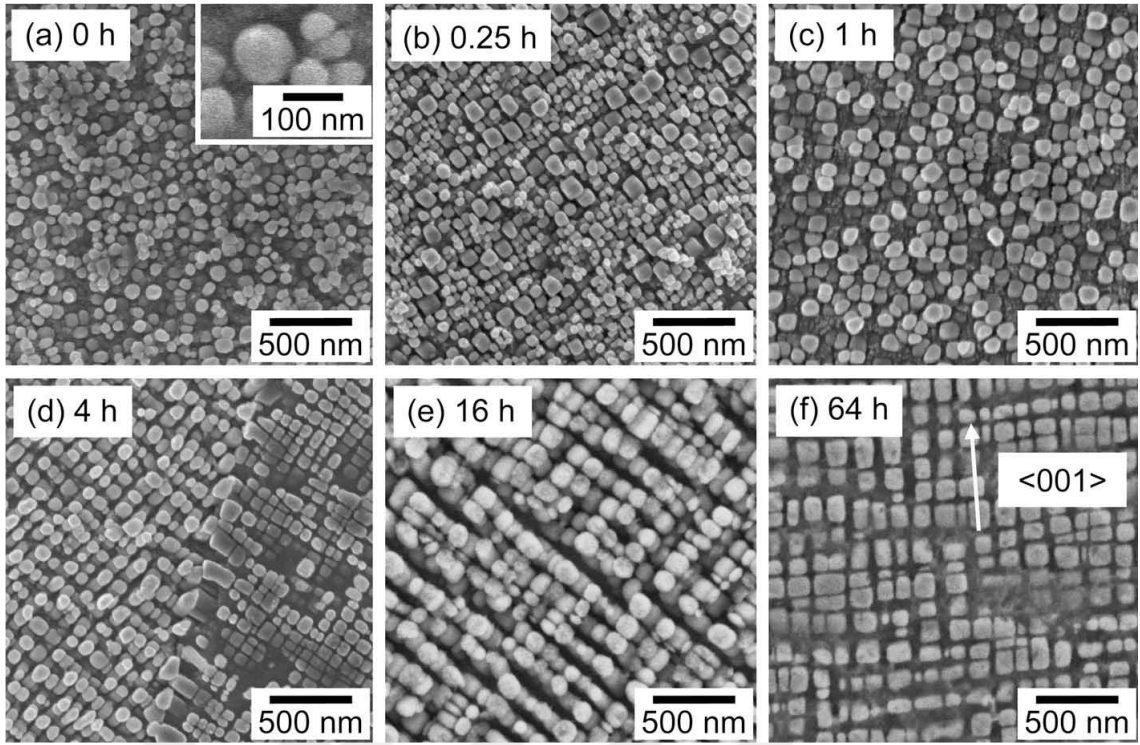
γ' çökelti morfolojileri iki faktöre bağlanmaktadır; elastik gerilme enerjisi ve arayüzey serbest enerjisi (Johnson ve Cahn, 1984; Yoon ve ark., 2007a). İki faktör arasındaki denge nihayet morfolojiyi belirlemektedir. γ' çökeltisinin elastik gerilme enerjisi R^3 ile orantılı iken, matris/çökelti arayüzey serbest enerjisinin R^2 ile orantılı olduğu bilinmektedir (Sudbrack ve ark., 2007). Bu yüzden, arayüzey serbest enerjisi, büyüme ve irileşme sırasında çökelti morfolojisinde baskın rol oynamaktadır. Kısa yaşlanma sürelerinde, çökelti yarıçapları küçük ve çökelti morfolojisinin yüzey alanı/hacim oranı yüksektir, bu nedenle arayüzey serbest enerjisi baskın rol oynayarak küresel morfolojiyi

oluşturmaktadır. Öte yandan çökelti yarıçapı arttıkça yüzey alanı/hacim oranı küçülmekte ve kafes uyumsuzluk parametresinden kaynaklanan elastik gerilme enerjisi morfolojiyi belirlemektedir. Bu konuda, Thomson ve arkadaşları (Thompson ve ark., 1994), elastik Şekil değiştirme enerjisinin büyüklüğünü şu Şekilde ifade edilebileceği bir model sunmuşlardır:

$$L = \frac{\varepsilon^2 C_{44}}{\sigma_{\gamma\gamma'}} R \quad (2.2)$$

- L : elastik Şekil değiştirme enerjisini ifade eden boyutsuz bir parametredir.
 E : kafes uyumsuzluk parametresi gerilimi.
 R : ortalama çökelti yarıçapı.
 $\sigma_{\gamma\gamma'}$: çökelti matris arasındaki arayüzey serbest enerjisi.
 C_{44} : γ matris fazı için elastik bir sabit.

Bu modele göre kübik veya paralelpipedik morfolojiye sahip γ' çökeltileri, küresel morfolojilere kıyasla daha yüksek elastik gerilim enerjilerine veya daha büyük L değerlerine sahip olacaktır (Thompson ve ark., 1994; Prikhodko ve ark., 1997; Sudbrack, 2004; Sudbrack ve ark., 2007). Nikel esaslı süperalaşımların yüksek mukavemet ve sertliğe sahip olması için, γ' çökeltilerin hacim oranlarının yüksek, çökelti boyutlarının küçük ve kafes uyumsuzluk parametresinin çok düşük olması gerekmektedir. Booth-Morrison ve ark. 800 °C’de yaşlandırılmış Ni–10,0Al–8,5Cr (atomca %) modeline atomca % 2 Ta ilavesinin etkilerini, taramalı elektron mikroskobu ve atom prob tomografisi (APT) kullanılarak değerlendirmişlerdir. γ matris faz ayrışmasının bir sonucu olarak gelişen γ' çökelti morfolojileri, küresel çökeltilerin iki modlu bir dağılımından, elastik olarak yumuşak <001>-tipi yönler boyunca hizalanmış <001>-yüzlü küboidlere ve daha sonra paralelpipedik morfolojilere dönüştüğünü Şekil 2.11’de göstermişlerdir (Booth-Morrison ve ark., 2009). Kısa yaşlanma sürelerinde ($t = 0$ sa.) küresel morfolojiye sahip olduğunu (Şekil 2.11. (a)), $t = 0,25$ sa. için morfolojinin küreselden yuvarlatılmış köşelere sahip <001>-yüzlü kübik morfolojiye dönüştüğünü ve 16 sa. yaşlandırma süresine kadar γ' çökeltileri <001>-tipi yönler boyunca hizalanmış kübik morfolojide oldukları görülmüştür (Şekil 2.11. (b)-(e)). 64 sa. yaşlandırma süresi için γ' çökeltileri <001>-tipi yüzeylere sahip eş eksenli olmayan, dikdörtgen paralelpipedik morfolojiye dönüşmüştür (Şekil 2.11. (f)).



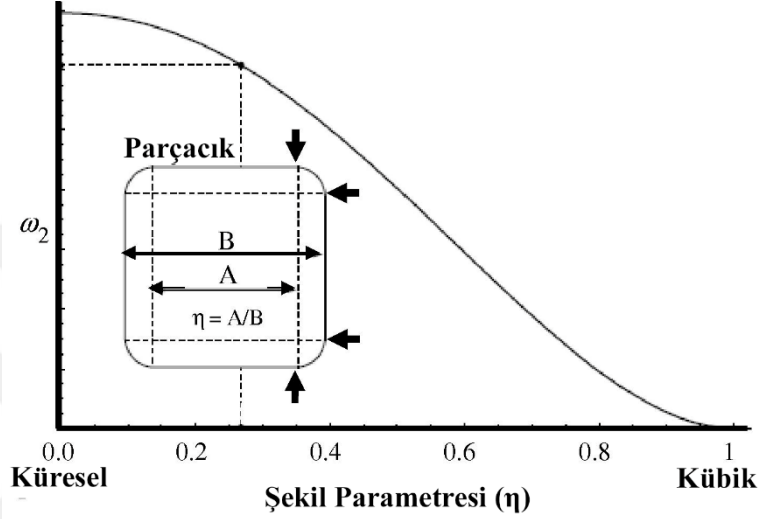
Şekil 2.11. 800 °C’de (a) 0 sa., (b) 0.25 sa., (c) 1 sa., (d) 4 sa., (e) 16 sa ve (f) 64 sa. yaşlandırılmış Ni–10.0Al–8.5Cr–2.0Ta (atomca %) süperalaşımına ait SEM görüntüleri (Booth-Morrison ve ark., 2009).

Uyumlu gerilmeler morfolojik gelişimlerin ana faktörü olmasına rağmen, γ' çökeltilerinin morfolojik gelişimlerinin difüzyon kontrollü olduğu bilinmektedir (Sudbrack, 2004; Pyczak ve ark., 2005; Sudbrack ve ark., 2008). γ ve γ' fazları arasındaki uyumluluk veya düşük kafes uyumsuzluğu, benzer kristal yapıların ve bu fazların kafes parametrelerinin bir sonucudur (Durand-Charre, 1998; Reed, 2008). γ' çökeltilerinin kübik morfolojisi, alaşımın kimyasal olarak homojen hale gelmesini sağlayan yapı üzerindeki γ matris fazının düzenli kafes parametresine bağlıdır (Vilar ve Almeida, 2015).

γ' çökeltilerinin kübik şekli en ideal morfoloji olarak kabul edilse bile, derecesinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla Sluytman ve Pollock'un çalışmalarında, 0,45 ile 0,70 arasında değişen çökelti hacim oranlarına sahip alaşım bileşimleri için Şekil parametresi (η) tanımlanmış ve ölçülmüştür (Van Sluytman ve Pollock, 2012; Van Sluytman ve ark., 2015). MacSleyne ve ark., 2-D moment değişmezlerini kullanarak γ' çökeltilerinin morfolojilerini simüle etmiş ve 2-D mutlak moment değişmezini (ω_2) şu Şekilde ifade edilebileceğini göstermişlerdir (MacSleyne ve ark., 2008):

$$\omega_2 = \frac{144(\pi(\eta-1)^2 - 4\eta(\eta-2))^4}{((3\pi(\eta-1)^2(1-2\eta+5\eta^2) - 16\eta(3\eta^3 - 7\eta^2 + 6\eta - 3)))} \quad (2.3)$$

Şekil parametresi η , Şekil 2.12'de grafik olarak gösterilmektedir. $\eta=0$ ve $\eta=1$ değerleri sırasıyla küre ve küp morfolojilerini temsil etmektedir. ω_2 miktarı, sadece benzerlik dönüşümleri için değil, aynı zamanda, çökelti boyutundan bağımsız olarak çökelti morfolojilerinin analizine izin veren geometrik genişleme veya daralmayı içeren afin dönüşümler için de değişmez olduğu görülmektedir (MacSleyne ve ark., 2008; Van Sluytman ve Pollock, 2012).



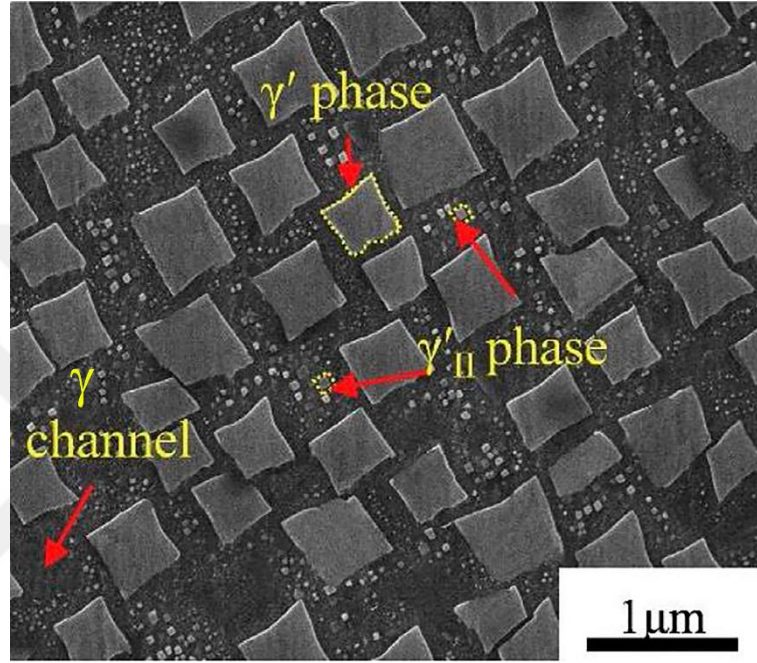
Şekil 2.12. γ' çökelti morfolojilerini değerlendirmek için Şekil parametre oranının (η) hesaplanması (MacSleyne ve ark., 2008; Van Sluytman ve Pollock, 2012).

Bu çalışmalarda, Şekil parametresi $0,4 < \eta < 0,8$ olduğunda çökeltilerin kübik hale geldiği gözlemlenmiş ve sürünme direnci artışının optimum $\eta=0,75$ değerine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bir diğer dikkat çekici sonuç ise Şekil parametresi (η) ile kafes uyumsuzluğu parametresi (δ) arasında bir ilişki olmasıdır. Yaklaşık $\delta = \% 0,4$ değeri elde edildiğinde, Şekil parametresinin daha iyi sürünme özellikleri gösteren maksimum $\eta=0,75$ değerine ulaşmasıdır (Van Sluytman ve Pollock, 2012; Van Sluytman ve ark., 2015). Bu yüzden, bu mikroyapısal parametreler dikkate alınarak, yüksek sıcaklıkta Ni esaslı süperalaşımların tasarımı ve geliştirilmesi, alaşım elementi ilavelerine bağlanmakta ve ısıtıl işlem prosedürleri ile optimum $\eta=0,75$ ve $\delta = \% 0,4$ değerleri elde edilmektedir (Van Sluytman ve Pollock, 2012).

2.1.3.2.5. γ matris fazının kanal genişliği

Daha önce bahsedildiği gibi, γ' çökelti morfolojileri, elastik serbest enerji ile büyük ölçüde kafes uyumsuzluğu parametresine (δ) bağlı olan arayüzey serbest enerji arasındaki rekabete bağlı olarak değişmektedir. İki komşu çökelti arasındaki kanal

genişliği, elastik serbest enerjinin büyüklüğünü etkilediği için bu noktada öne çıkmaktadır. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, γ kanal genişliğinin optimum değeri ~ 60 nm olarak belirlenmiştir (Sudbrack, 2004). Pei ve ark. tarafından yapılan çalışmada, Ni-Al tek kristalli süperalaşımına ait SEM görüntüsünde γ' çökeltilerinin morfolojileri ve çökeltiler arasında oluşan γ kanal genişlikleri Şekil 2.13'te verilmiştir (Pei ve ark., 2020).



Şekil 2.13. Ni-Al tek kristalinde $\gamma + \gamma'$ mikroyapısının SEM görüntüsü (Pei ve ark., 2020).

2.1.3.2.6. Anti-faz sınırı (APB) ve istif (diziliş) hatası (SFE) enerjisi

γ' çökeltileri dislokasyonlarla etkileşime girdiğinde, dislokasyon hareketini kısıtlamak ve dolayısıyla mekanik özellikleri iyileştirmek için antifaz sınırları (APB) oluşmaktadır (Sudbrack, 2004; Crudden ve ark., 2014). γ' ve γ fazlarının elastik modülleri yerine, APB'ler ve SFE'ler daha iyi mekanik özellik göstermektedir. Çünkü bu enerjilerin büyüklükleri plastik akışı kesin olarak engellemekte ve γ' çökelti bileşimlerinin ve ısıtım işlem parametrelerinin değişmesiyle ayarlanabilmektedir (Crudden ve ark., 2014; Segersäll ve ark., 2015). Düşük sıcaklıklardaki daha ince mikroyapıların oluşumu, γ' çökeltilerine giren dislokasyonların enerji bariyerleri, klasik çökeltme sertleşmesine yol açmaktadır. Bu durumda akma mekanizması, zayıf bir şekilde eşleşmiş dislokasyon çifti ile çökeltilerin kesilmesinden güçlü bir şekilde eşleşmiş dislokasyon çiftine geçişle oluşmaktadır. Kesme gerilmeleri (111) düzlemindeki APB enerjisine bağlıdır (Chandran

ve Sondhi, 2011). Öte yandan, yüksek sıcaklıklardaki daha kaba mikroyapıların oluşması, bu enerji bariyerini azaltmakta ve dislokasyonlar (100) düzlemine kısa mesafeli çapraz kaymaya maruz kalmaktadır. Bu durum, durağan dislokasyon kilitlenmesinin oluşturulmasına ve akma anomalisine yardımcı olmaktadır (Reed, 2008; Crudden ve ark., 2014).

2.1.3.3. Nikel esaslı süperalaşımların güçlendirme mekanizmaları

Nikel esaslı süperalaşımlar, yüksek sıcaklıktaki olağanüstü özelliklerinden dolayı günümüzde gaz türbini motorlarının en sıcak bölgelerinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, uçuş hızını artırırken hava yolculuğunun maliyetini ve çevresel sonuçlarını azaltma dürtüsü, mevcut malzeme teknolojisinin sınırlarını zorlamaktadır. Bu talepler, gaz türbin motorunun Ni esaslı süperalaşımların mevcut çalışma koşullarının üzerinde daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmasıyla karşılanabilir. Bu amaçla yeni alaşımlar tasarlamak için, altta yatan güçlendirme mekanizmaları tam olarak anlaşılmalı ve tahmin edilebilir olmalıdır. Bu nedenle, meydana geldiği bilinen güçlendirme mekanizmalarını optimize etmek için özel olarak uyarlanmış mikroyapılara sahip yeni alaşımların tasarımını mümkün kılacaktır (Ardell, 1985; Westbrook ve Fleischer, 1994; Reed, 2008).

Nikel esaslı süperalaşımların iki fazlı (γ - γ') mikroyapılarında güçlendirme, çökelme sertleşmesi, katı çözelti sertleşmesi, uyumlu sertleşmesi ve tane sınırı sertleşmesi gibi bazı mekanizmalardan meydana gelmektedir (Pollock ve Tin, 2006; Reed, 2008). Bundan dolayı, bu mekanizmaların doğru anlaşılması, bu malzemelerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için büyük önem ifade etmektedir.

2.1.3.3.1. Çökelme sertleşmesi

γ' (Ni_3Al) çökeltilerinin boyutu, bileşimi ve morfolojisi, elde edilen alaşımın mukavemetini etkilediği bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda, süperalaşımlarda çökelme sertleşmesinin beş ayrı mekanizmadan kaynaklandığı tanımlanmıştır; kimyasal, istif hatası, modül, uyum ve düzenlilik sertleşmesi (Ardell, 1985; Westbrook ve Fleischer, 1994; Reed, 2008). Kimyasal sertleşme, bir çökeltilinin bir dislokasyonla kesilmesiyle oluşan yeni arayüzeyden dolayı yüzey enerjisinin artmasından kaynaklanmaktadır. İstif hatası sertleşmesi ve modül sertleşme, sırasıyla matrisin ve çökelti fazlarının farklı istif hatası enerjileri ve elastik modüllerinden dolayı oluşmaktadır. İlk durumda, matris ve çökelti fazları farklı istif hatası enerjilerine sahip olduğundan, iki kısmi dislokasyonun

ayrılması da her fazda farklılık göstermekte ve dislokasyonların müteakip hareketini engellemektedir. İki fazın farklı elastik modüle sahip olduğu durumda, dislokasyon enerjisi her fazda farklılık gösterecek ve dolayısıyla hareketini etkileyecektir. Bağdaşık sertleşmesi, matris ve uyumlu çökelti fazının kafes parametreleri farklı olduğunda meydana gelmektedir. Bu durum çökeltiyi çevreleyen bir gerinim alanının kurulmasına neden olmaktadır. Son olarak, düzenlilik sertleşmesi, çökelti boyunca hareket eden bir dislokasyonla bozulan düzenli bir kristal yapıya sahip olduğunda gerçekleşmekte ve böylece ilgili enerjiyle bir antifaz sınırı (APB) oluşmaktadır (Goodfellow, 2018).

Çökeltilerin artışı kaynaklanan güçlenme miktarı, γ' çökeltilerinin hacim oranı ile arttığı genel olarak kabul edilmektedir (Ahmadi ve ark., 2014). Nikel esaslı süperalaşımların düzensiz γ matris fazındaki plastik deformasyonu, en yaygın olarak, $a/2\langle 110 \rangle_\gamma$ tipi tekli dislokasyonların veya bunlarla ilgili kısımların geçişi ile meydana gelmektedir (a kafes parametresidir) (Kozar ve ark., 2009). Bununla birlikte, γ' çökeltilerinin düzenli yapısı, bu tipteki tek bir dislokasyonun geçişi, atomları bir APB ile birlikte elverişsiz, yüksek enerji pozisyonlarına hareket ettirdiği anlamına gelmektedir. Bu yüzden, düzenli γ' çökelti mikroyapıda mevcut olduğunda, yapısını eski haline getirmek için dislokasyonlar çiftler halinde hareket etmelidir (Raynor ve Silcock, 1970).

Nikel esaslı süperalaşımlardaki plastik deformasyon mekanizması, mikroyapı içindeki γ' çökeltilerinin boyutuyla ilişkili olduğu bilinmektedir. Parçacıklar küçük olduğunda (az yaşlandırılmış ve pik yaşlandırılmış alaşımlarda) deformasyon, çökelti kesen, aralarında bir antifaz sınırı bulunan $a/2\langle 110 \rangle$ tipi dislokasyon çiftleri tarafından meydana gelmektedir. Öndeki dislokasyon, antifaz sınırını oluştururken, arkadaki dislokasyon onu ortadan kaldırmaktadır (Thébaud ve ark., 2018).

2.1.3.3.2. Katı çözelti sertleşmesi

Nikel esaslı süperalaşımlar, hem γ hem de γ' fazlarının kafes bölgelerine yerleşebilen birçok farklı element içermektedir. Eklenen her bir elementin atomik yarıçapı ana elementin Ni atomik yarıçapından farklı olduğundan, kristal kafes yapısı yeralan atomun etrafında bozulmaktadır. Ortaya çıkan gerilim alanı, bir dislokasyon ile elastik olarak etkileşime girmekte, böylece dislokasyonların hareketini engellemekte ve saf Ni matrisine göre dayanımı arttırmaktadır. Bu etkileşimler, hem atomik boyut uyumsuzluğundan hem de elastik modül uyumsuzluğundan kaynaklanmaktadır (Fleischer, 1963). Sonuncusu, matris atomlarından farklı sertliğe sahip çözünen atomların

varlığı, matrisin sert veya yumuşak bölgelerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu bir varsayım olmasına rağmen, tek başına güçlendirme kaynağı olarak atomik boyut uyumsuzluğunun alınmasından ziyade deneysel verilerle daha iyi bir uyum sağladığını göstermiştir (Fleisgher, 1961). Katı çözelti sertleşmesi, genellikle γ matris fazında dikkate alınmakta (Mishima ve ark., 1986a; Galindo-Nava ve ark., 2015), ancak düzenli yapısından dolayı nadiren γ' fazında görülmektedir (Mishima ve ark., 1986b; Kozar ve ark., 2009).

2.1.3.3. Uyumlu-tipi sertleşmesi

γ matrisi ve γ' çökelti fazlarının kafes parametresindeki farktan kaynaklanan gerinim alanı da dislokasyon hareketini engelleyerek akma dayanımını artırmaktadır. Açıkta ki, uyumlu-tipi güçlendirme etkisini belirlemede anahtar parametre, γ ve γ' fazları arasındaki kafes uyumsuzluğudur (δ). Bir alaşımın kafes uyumsuzluğunun genel denklemi şu şekilde verilmiştir:

$$\delta = \frac{(\alpha_p - \alpha_m)}{\alpha_m} \quad (2.4)$$

α_m ve α_p , sırasıyla matris ve çökelti fazının kafes parametreleridir.

Süperalaşımlar için genellikle kafes uyumsuzluğu şu şekilde tanımlanır:

$$\delta = \frac{2(\alpha_{\gamma'} - \alpha_{\gamma})}{(\alpha_{\gamma'} + \alpha_{\gamma})} \quad (2.5)$$

α_{γ} ve $\alpha_{\gamma'}$ sırasıyla γ ve γ' fazının kafes parametreleridir (Müller ve Reimers, 1996; Reed, 2008; Mughrabi, 2014; Zenk ve ark., 2014; Gao ve ark., 2015). γ ve γ' ortalama kafes parametresine göre Denklem (2.6), Denklem (2.5) 'e eşdeğerdir.

Bu düşünce, γ' çökeltilerinin irileşme davranışlarını da kontrol eden uyumlu-tipi güçlendirme olarak tanımlanmaktadır (Nathal ve ark., 1989; Mughrabi ve ark., 1997; Ott ve Mughrabi, 1999). Bu mekanizmada γ ve γ' fazları, $(100)_{\text{çökelti}} // (100)_{\text{matrisi}}$ ve $[010]_{\text{çökelti}} // [010]_{\text{matrisi}}$ kristalografik sistemlerin sahip olduğu küp-küp ilişkisine sahiptir (Sudbrack, 2004).

2.1.3.3.4. Tane sınırı sertleşmesi

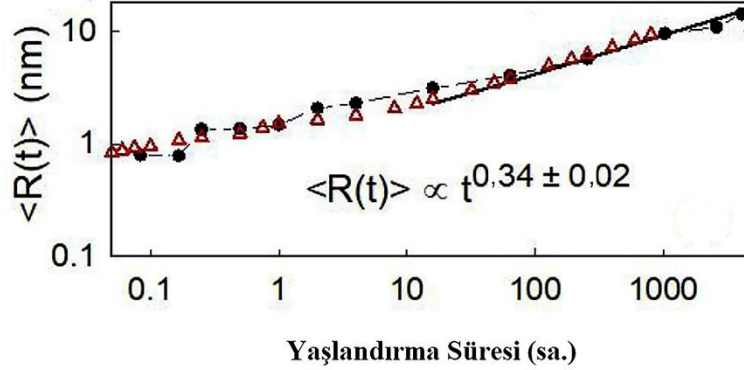
Nikel esaslı süperalaşımlarda belki de en kapsamlı olarak incelenen ve sertleştirmeye etkisi olan tane sınırlarının varlığı da çok kristalli malzemelerin mukavemetini artırmaya da hizmet etmektedir. Dislokasyonların hareketi, bu sınırlar tarafından engellenmektedir. Malzemenin plastik deformasyona uğraması için daha büyük gerilmeler gerektirmektedir (Kozar ve ark., 2009). Alaşım bileşimlerini (tane sınırlarında karbürlere ve borürlere yol açan karbon ve bor ilaveleri) ve ısıtım işlem prosedürleri ayarlayarak, bu malzemelerin tane boyutu ve buna karşılık gelen mekanik özellikleri kontrol edilebilir (Sudbrack, 2004; Pollock ve Tin, 2006; Reed, 2008).

2.1.3.4. γ' çökeltilerinin irileşme davranışları

Yüksek sıcaklıklarda, Ni esaslı süperalaşımların mekanik mukavemeti, küçük (ince) γ' çökeltilerinin γ matris fazında çözünmesi ve daha sonra kütle transferleriyle daha büyük γ' çökeltilerinin oluşmasına bağlıdır. Bu durum Ostwald olgunlaşması süreciyle gerçekleşen yönlü irileşmeyi göstermektedir (Cayetano-Castro ve ark., 2015). Ostwald olgunlaşmasında, yüksek arayüzey eğrilik bölgelerinden (yüksek kimyasal potansiyel) düşük arayüzey eğrilik bölgelerine (düşük kimyasal potansiyel) kütle transferi gerçekleşmektedir. Sistemin arayüzey alanındaki toplam azalma miktarı, γ' çökeltilerinin hızlı büyümesine yol açmaktadır. Çökelti irileşmesi (difüzyon kontrollü) ve zaman arasındaki ilişki, yenilenmiş Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) teorisi ile açıklanmaktadır. LSW teoreminde, zaman ile irileşme kinetiği arasında $t^{1/3}$ ilişkisi bulunmaktadır (Sudbrack, 2004; Cayetano-Castro ve ark., 2015). Plotnikov ve ark. düzensiz bir γ (YMK) matrisinde çökelen düzenli γ' (L_{12}) çökeltilerinin zamansal gelişimini, 550 °C'de 0,08 ila 4096 sa. arasında değişen sürelerde yaşlandırılmış Ni-12,5Al (atomca %) süperalaşımını ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Yapılan çalışmada zaman ile irileşme kinetiği arasındaki ilişki, Şekil 2.14'te verilmiş ve deneysel verilerden elde edilen $0,34 \pm 0,02$ değerinin LSW modellerindeki, $1/p = 1/3$ değeri ile mükemmel uyum içinde olduğunu göstermişlerdir (Plotnikov ve ark., 2019).

γ' çökeltilerinin irileşme oranı, γ' fazında çözünen, γ matris fazında düşük çözünürlük gösteren ve kafes uyumsuzluğu parametresini (δ) azaltan elementlerin alaşımlanmasıyla en aza indirilmektedir (Sudbrack ve ark., 2008; Van Sluytman ve ark., 2015). γ' çökeltilerinin önemli bir kısmının irileşmesi nispeten düşük sıcaklıklarda, 645 °C'de başlar ve Mo, Re, Ta ve W gibi refrakter alaşım elementleri eklendiğinde, irileşme

850 °C'ye kadar ertelenebilmektedir. Bununla birlikte, sıcaklık yeterince yüksek (>1000 °C) olduğunda, yukarıda bahsedilen refrakter elementlerin hiçbiri, irileşme davranışını geciktirememektedir (Van Sluytman ve ark., 2015).



Şekil 2.14. Ni-12,5Al süperalaşımında γ' çökeltilerinin zamansal gelişimi (Plotnikov ve ark., 2019).

Bununla birlikte, Ni esaslı süperalaşımlardaki γ' çökeltileri, yüksek sıcaklıklarda uzun süreli yaşlandırma işlemlerinden sonra kaçınılmaz olarak irileşirler (Tang ve ark., 2016; Li ve ark., 2017; Wu ve ark., 2019c). Arayüzey enerjisi ile elastik enerji arasındaki dengenin neden olduğu γ' çökeltilerinin irileşmesi, matris fazı ile γ' çökeltileri arasındaki uyumu ortadan kaldırmaktadır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, bu malzemelerin yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin ve sürünme davranışının, irileşmenin bir sonucu olarak γ' çökeltilerinin morfolojisindeki ve boyutundaki değişikliklerden dolayı kötüleşebileceğini göstermiştir (Wang ve ark., 2017a; Wu ve ark., 2019a). Yüksek sıcaklıklarda, çökeltme sertleşmesinden kaynaklanan yüksek mukavemet, irileşme nedeniyle azalmaktadır (Eriş ve ark., 2019; Plotnikov ve ark., 2019). Ayrıca Wu ve ark., çok fazlı yapıya sahip yeni tasarlanmış döküm Ni₃Al esaslı süperalaşımın mikroyapı gelişimi ve sürünme davranışı, yüksek sıcaklıkta (1160-1280 °C) tavlama işlemleriyle araştırmışlardır. Yapılan çalışmada γ' çökeltilerinin boyutunun, artan yaşlanma sıcaklığı ile önemli ölçüde arttığı ve bunun da sürünme kopma ömrünün azalmasına yol açtığı görülmüştür (Wu ve ark., 2019a). Bu nedenle, araştırmacılar halen Ni esaslı tek kristall ve çok kristalli süperalaşımlarda izotermal yaşlanma sırasında γ' çökeltilerinin irileşme davranışını ve irileşme kinetiğini incelemeye odaklanmışlardır (Tang ve ark., 2016; Li ve ark., 2017; Wu ve ark., 2019b). Bu Şekilde, Li ve ark., Ni esaslı süperalaşımlarda γ' çökeltilerinin kimyasal ayrışmasını ve irileşme davranışını kontrol etmek için değişen manyetik alan altında yeni bir izotermal yaşlanma süreci geliştirmişlerdir (Li ve ark., 2017).

2.1.3.5. Nikel esaslı süperalaşımların kompozisyonları

Havacılık uygulamalarında kullanılan ticari süperalaşımların çoğu Ni esaslıdır. Ancak Co ve Fe-Ni esaslı süperalaşımlar da bu uygulamalarda kullanılmaktadır. Çizelge 2.1.'de gösterildiği gibi, Ni esaslı süperalaşımlar, her biri mekanik özelliklere farklı şekillerde katkıda bulunan yaklaşık onbeş alaşım elementinden oluşmaktadır (Sudbrack, 2004; Reed, 2008). Nikel esaslı süperalaşımların yüksek sıcaklık mukavemetini ve sürünme direncini iyileştirmek için alaşım elementi ilaveleri etkileyici bir yöntem gibi görünmektedir (Yun ve ark., 2017). Bu şekilde, Ni esaslı süperalaşımların sertlikleri, yüksek sıcaklık mukavemetleri ve sürünme dirençleri Mo, W, Ta, Cr, Ru ve Re ilavesiyle önemli ölçüde arttırılmaktadır (Nathal ve Ebert, 1985; Zhang ve ark., 2010; Heckl ve ark., 2011; Latief ve ark., 2014). Bu elementler arasında sadece Cr, koruyucu, kararlı ve tutucu Cr_2O_3 tabakaları oluşturarak nikel esaslı süperalaşımların oksidasyon direncini arttırmaktadır (Huang ve ark., 2000; Weng ve ark., 2014; Weng ve ark., 2015a). Diğer yandan Mo, Ru ve Re ilaveleri, Ni esaslı süperalaşımların oksidasyon direnci üzerinde zararlı bir etkiye sahip olan uçucu oksitlerin oluşumuna yol açmaktadır (Bell ve Tagami, 1963; Battles ve ark., 1968; Birks ve ark., 2006; Yang ve ark., 2010). Bu yüzden, mikroyapısal kararlılık, mekanik özellikler ve oksidasyon davranışı arasındaki dengeyi sağlayan Ni esaslı bir süperalaşımların üretilmesi oldukça önemlidir. Bir sonraki bölümde, süperalaşımlarda kullanılan alaşım elementlerinin katkılarından detaylı olarak bahsedilmektedir.

2.1.3.5.1. Nikel ilavesi

Elektronik yapısından dolayı nikel (Ni), birçok alaşım elementi için büyük bir katı çözünebilirliğe sahiptir ve bu da katı çözeltili güçlendirmesine yardımcı olmaktadır (Mishima ve ark., 1986a). Nikelin difüzyon hızı, Re ve Ru gibi diğer bazı alaşım elementlerinden daha yüksek iken, Co elementinden daha düşük olduğu bilinmektedir (Zhang ve ark., 2014).

2.1.3.5.2. Alüminyum ilavesi

Alüminyum (Al) elementi ilavesi, γ' çökeltilerinin hacim oranı ve şekil parametresini (η) arttırmakta ve bu nedenle çökeltili morfolojisi daha kübik hale gelmektedir (Reed, 2008; Van Sluytman ve Pollock, 2012). Alüminyumun hareketliliği,

irileşme kinetiğini kontrol etmede kritik bir rol oynamaktadır (Mishima ve ark., 1986a). Alüminyum, süperalaşımların yüzeyinde yoğun alümina tabakalarının oluşumuna yardımcı olmakta ve oksidasyon direncini arttırmaktadır (Lu ve ark., 2011).

2.1.3.5.3. Niyobyum ilavesi

Niyobyum (Nb), γ' çökeltilerinin hacim oranını ve APB enerjisini artırmaktadır (Cruden ve ark., 2014). Niyobyum, sürünme özelliklerini iyileştirmekte ve irileşme oranlarını azaltmaktadır (Jena ve Chaturvedi, 1984). Niyobyum, süperalaşımların sıcak korozyon direncini artırmaktadır (Weng ve ark., 2015c).

2.1.3.5.4. İttriyum ilavesi

İttriyum (Y) nadir toprak elementi ilavesi, tane sınırı güçlendirmesi ve katı çözeltili güçlendirmesi yapmaktadır. İttriyum, malzemenin sürünme özelliklerini iyileştirmekte ve Y_2O_3 kararlı oksit tabakasını oluşturarak oksidasyon direncini arttırmaktadır (Li ve ark., 2014b).

2.1.3.5.5. Kobalt ilavesi

Cobalt (Co), γ' çökeltilerinin solvus sıcaklığını düşürmektedir (Nathal ve Ebert, 1985). Cobalt, γ matris fazında istif hatası enerjisini azalttığından, sürünme direncini artırmaktadır (Reed, 2008). Nikel esaslı süperalaşımlarda, Co atomlarının difüzivitesinin Ni, Re ve Ru gibi diğer alaşım elementlerinden çok daha hızlı olduğu bilinmektedir (Zhang ve ark., 2014).

2.1.3.5.6. Krom ilavesi

Krom (Cr), γ' çökeltilerinin hacim oranını ve boyutunu azaltmaktadır (Van Sluytman ve Pollock, 2012). İkili Ni-Al sistemine, Cr eklendiğinde γ ve γ' fazları arasındaki kafes uyumsuzluğu parametresi (δ) önemli ölçüde azalmakta ve çökelti morfolojileri kübik hale gelmektedir (Sudbrack, 2004; Reed, 2008; Van Sluytman ve Pollock, 2012). Krom, yüksek sıcaklıklarda sürünme özelliklerini iyileştirmekte ve çökeltilerin irileşmesini geciktirmektedir (Reed, 2008). Krom ilavesi, süneklığe ek olarak, koruyucu Cr_2O_3 oksit tabakaları oluşturarak Ni esaslı süperalaşımların

oksidasyon-korozyon özelliklerini iyileştirdiği bilinmektedir (Pollock ve Tin, 2006; Reed, 2008).

2.1.3.5.7. Hafniyum ilavesi

Hafniyum (Hf) ilavesi, sünekliği arttırmakta ve koruyucu oksit tabakalarının oluşumuna yardımcı olmaktadır. Reaktif bir element olan Hf, alaşımın anti-oksidasyon davranışını artırmaktadır (Izumi ve ark., 2007).

2.1.3.5.8. Molibden ilavesi

Molibden (Mo), kafes uyumsuzluğu parametresini (δ) azaltarak küresel morfolojiye sahip çökeltiler oluşturmaktadır (MacKay ve ark., 1990). Molibden, alaşımın sürünme özelliklerini iyileştirmekte ve çökeltilerin irileşmesini geciktirmektedir (Reed, 2008).

2.1.3.5.9. Platin ilavesi

Platin (Pt) ilavesi çökeltilerin irileşme davranışını geciktirmektedir. Pt elementinin küçük miktarlarda reaktif elementlerle (örneğin Hf) ilavesi, Ni esaslı süperalaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon direncini önemli ölçüde artırmaktadır (Van Sluytman ve ark., 2015).

2.1.3.5.10. Renyum ilavesi

Renyum (Re), γ' çökeltilerinin hacim oranını ve çökelti boyutlarını azaltmaktadır (Yeh ve Tin, 2005; Van Sluytman ve Pollock, 2012; Segersäll ve ark., 2015). Renyum ilavesi kübik γ' çökeltilerini ~ 980 °C'ye kadar stabilize etmektedir (Giamei ve Anton, 1985). Renyum, γ' fazının solvus sıcaklığını artırmakta (Yeh ve Tin, 2005) ve çökeltilerin irileşmesini geciktirilmektedir (Reed, 2008; Van Sluytman ve ark., 2015). Nikel esaslı süperalaşımların sürünme özellikleri Re ilavesi ile iyileştirilmekte (Yeh ve Tin, 2005; Pollock ve Tin, 2006) ve oksidasyon direncini azaltmaktadır (Kawagishi ve ark., 2006) ve Ni esaslı süperalaşımlarda çok düşük difüzyon katsayısına sahiptir (Hobbs ve ark., 2007).

2.1.3.5.11. Rutenyum ilavesi

Rutenyum (Ru) ilavesi, γ' çökeltilerinin hacim oranını azaltmakta ve γ' çökeltilerinin morfolojisi üzerinde etkisi bulunmamaktadır. Rutenyum, sürünme özelliklerini geliştirmekte ve irileşme kinetiğini geciktirmektedir. Ayrıca oksidasyon-korozyon direncini artırmaktadır (Yeh ve Tin, 2005).

2.1.3.5.12. Tantal ilavesi

Tantal (Ta) ilavesi, γ' çökeltilerinin hacim oranını ve γ' çökelti boyutunu artırmaktadır. Tantal ilavesi ile Şekil parametresi (η) artmakta bu da γ' çökeltilerini daha kübik çökmesini sağlamaktadır (Van Sluytman ve Pollock, 2012). Tantal, γ' fazının solvus sıcaklığını artırmakta ve irileşme kinetiğinin azaltmaktadır (Reed, 2008; Van Sluytman ve ark., 2015). Tantal, daha iyi sürünme mukavemetine ve iyi oksidasyon direncine yol açmaktadır (Miller, 2001).

2.1.3.5.13. Titanyum ilavesi

Titanyum (Ti), γ' çökeltilerinin hacim oranını ve γ' fazının solvus sıcaklığını artırmaktadır (Reed, 2008).

2.1.3.5.14. Tungsten ilavesi

Tungsten (W) ilavesi, γ' çökeltilerinin hacim oranlarını arttırmakta ve çökelti boyutlarını azaltmaktadır. Tungsten, γ' fazının solvus sıcaklığını ve sürünme direncini arttırmakta ve irileşme oranını düşürmektedir (Sudbrack ve ark., 2004).

2.1.3.6. Alaşım elementlerinin faz tercihleri

Alaşımın kompozisyonuna ek olarak, temel (Aaronson ve LeGoues, 1992) γ ve γ' fazlarının bileşimleri ayrıca Ni esaslı süperalaşımların hem mekanik hem de çevresel özelliklerini etkilemektedir. Bu yüzden, alaşım elementlerinin faz tercihleri (elementel bölünme) alaşım tasarımında ön plana çıkmaktadır. Alaşım elementlerin faz tercihlerine bağlı olarak çökelti morfolojisi ayarlanabilmekte ve böylece irileşme kinetiği kontrol edilmektedir (Van Sluytman ve Pollock, 2012; Van Sluytman ve ark., 2015).

Süperalaşımların irileşme oranlarını azaltmak için temel strateji, eklenen alaşım elementlerinin γ' çökelti fazına katılma eğilimi göstermesi ve γ matris fazında düşük

yayıma ve düşük çözünürlüğe sahip olması gerekmektedir (Van Sluytman ve ark., 2015). Alaşım element ilavelerinin yanı sıra, ısıtım işlem parametreleri (her ısıtım işlem adımını takip eden yaşlanma süreleri ve soğuma hızları) aynı zamanda alaşım elementlerinin γ ve γ' fazları arasındaki faz tercihlerini de etkilemektedir. Sudbrack ve ark. Ni-10,0Al-8,5Cr (atomca %) süperalaşımına atomca % 2 W ilavesi yaparak γ' çökeltilerinin zamansal gelişimini incelemişlerdir. Ni-10Al-8,5Cr ve Ni-10Al-8,5Cr-2W süperalaşımalarını 800 °C'de 0,25 ila 264 sa. arasında değişen sürelerde $\gamma+\gamma'$ iki fazlı bölgede izotermal olarak yaşlandırılmıştır. Yaptıkları çalışma sonucunda, γ' çökeltilerindeki Al konsantrasyonunun artan yaşlandırma süreleri ile arttığı belirtilmiştir (Sudbrack ve ark., 2004).

Genel olarak, Nb, Ta ve Ti gibi alaşım elementleri γ' çökeltilerine katılmayı tercih ederken, Co, Cr, Mo, Re ve Ru alaşım elementleri ise γ matris fazını tercih etme eğilimindedir (Durand-Charre, 1998; Reed, 2008). W ve Ir atomlarının faz tercihi bulunmamaktadır, Ni elementinin ise γ' çökeltilerine katılma eğiliminin az olduğu bilinmektedir (Pyczak ve ark., 2005). Yapılan literatür taramasında Ni elementinin γ matris fazında çözündüğü belirtilmiştir (Huang ve ark., 2016). Hf atomlarının faz tercihi hala tartışılmaktadır. Bazı atom prob tomografisi (APT) sonuçları Hf atomlarının γ matris fazında çözünmeyi tercih ettiğini gösterirken, bazı temel hesaplamalar Hf atomlarının γ' çökeltilerinde çözünmeyi tercih ettiğini iddia etmiştir (Amouyal ve ark., 2009; Wu ve ark., 2014).

γ ve γ' fazları arasındaki "i" alaşım elementlerinin faz tercihleri, Denklem 2.4'te gösterildiği gibi, γ' çökeltilerindeki konsantrasyonların γ matris fazındaki konsantrasyonlara bölünmesiyle hesaplanan "i" alaşım elementlerinin bölünme katsayıları dikkate alınarak belirlenmektedir.

$$\kappa_i = \frac{C_i^{\gamma'}}{C_i^{\gamma}} \quad (2.6)$$

κ_i , "i" alaşım elementinin bölünme katsayısı, C_i^{γ} ve $C_i^{\gamma'}$ sırasıyla γ ve γ' fazlarındaki bu "i" alaşım elementlerinin konsantrasyonlarını ifade etmektedir.

Bazı alaşım elementlerinin faz tercihleri γ ve γ' fazlarındaki diğer alaşım elementlerinin faz tercihlerini ve çözünürlük davranışlarını da etkilediği bilinmektedir. Örneğin, W ilavesi ile Cr atomları γ matris fazına daha güçlü katılırken, γ' çökeltilerinde daha fazla Al atomu çözünmektedir (Sudbrack, 2004; Sudbrack ve ark., 2004). Amouyal ve ark. çalışmalarında, ilki ME-9, Ni-14,6Al-8,18Cr-7,74Co-1,95Ta-0,95Mo-2,31W-

1,47Re-0,63C-0,05Hf (atomca %) ve ikincisi ME-15 ise Ni-15,1Al-7,73Cr-7,31Co-1,97Ta-0,9Mo-0,75W-0,46Re-0,67C-0,05Hf (atomca %) bileşimine sahip Ni esaslı süperalaşımlarda $\gamma'(L1_2)/\gamma(YMK)$ sistemindeki Hf elementinin faz bölümlenmesi ve kafes tercihinin araştırmışlardır. Yapılan çalışmada, Cr ilavesinin Hf atomlarının γ matris fazına katılmasını sağladığı gösterilmiştir (Amouyal ve ark., 2009).

2.1.3.7. Nikel esaslı süperalaşımların mekanik özellikleri

2.1.3.7.1. Çekme özellikleri

Nikel esaslı süperalaşımlar, nispeten yüksek akma ve nihai çekme mukavemetlerine sahip olduklarından, akma dayanımları genellikle 900-1300 MPa aralığında ve nihai çekme mukavemetleri oda sıcaklığında 1200-1600 MPa'dır. Türbin disk alaşımları tipik olarak, motorun aşırı hızlanması durumunda türbin diskinin patlamasına karşı koruma sağlamak ve 800 °C'nin altındaki sıcaklıklarda daha yüksek mukavemete sahip olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu malzemeler 850 °C'nin biraz üzerindeki sıcaklıklara kadar çekme özelliklerini korurlar. Alaşımların akma dayanımındaki hafif bir artış, akma anomalisi olarak adlandırılan, γ' çökeltilerinin olağandışı akış davranışından kaynaklanmaktadır (Pollock ve Tin, 2006; Reed, 2008).

2.1.3.7.2. Sürünme özellikleri

Nikel esaslı süperalaşımlar, uzun süre yüksek sıcaklık gerilmeleri altında çalıştıklarından, zamana bağlı sürünme deformasyonuna karşı yüksek direnç göstermeleri gerekmektedir. Bu durum, bıçaklarda kullanılan döküm alaşımları için büyük önem arz etmektedir. Çünkü bu malzemeler çalışma ortamlarına bağlı olarak 1100 °C'ye kadar olan yüksek sıcaklıklara maruz kalacaklardır. Hâlbuki disklerde kullanılan süperalaşımlar, 800 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sürünme deformasyonuna karşı çok dayanıklı olduğu bilinmektedir (Pollock ve Tin, 2006). Nikel esaslı süperalaşımların kayda değer sürünme özellikleri, büyük ölçüde, γ' -Ni₃Al'in yüksek sıcaklıklarda kesilmeye karşı dirençli olarak çökmesinden kaynaklanmaktadır. Sürünme deformasyonu genellikle dislokasyon kayması için sürekli γ matris fazının tercih edildiği <110> (111) kayma sistemlerinde gerçekleşmektedir. Öte yandan, <112> (111) kayma sistemleri, <0,6 T_{erime} sıcaklıklarda yüksek tek eksenli gerilmelerle de etkinleştirilmektedir (Pollock ve Field, 2002). Sabit bir gerilme ve sıcaklık için, iki fazlı süperalaşımların, tek fazlı muadillerine kıyasla çok daha

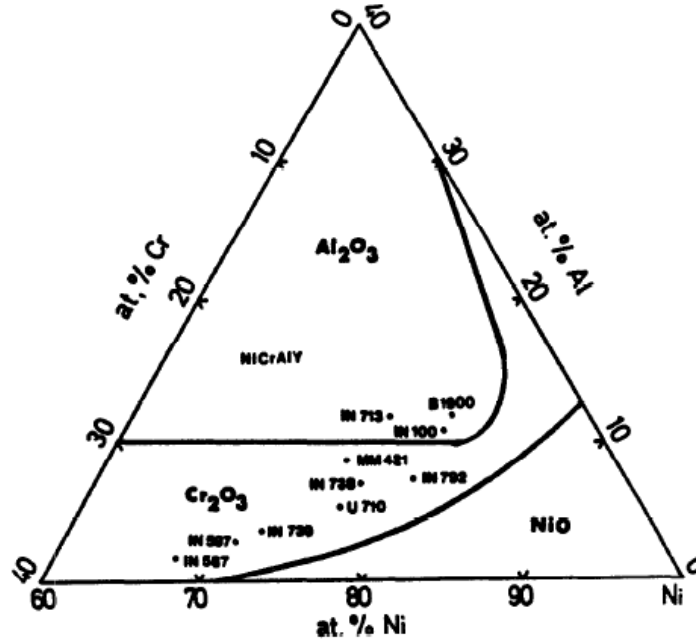
yüksek bir sürünme direncine sahip olduğu bilinmektedir (Pollock ve Tin, 2006). Plastik deformasyon işlemleri tarafından yönetilen tüm özelliklerde olduğu gibi, sürünme özelliklerinin de mikroyapıya duyarlı olduğu bilinmektedir. Alaşımın kimyası da sürünme özellikleri için önemlidir. Sürünmede hız kontrol süreçleri difüzyon kontrollü olduğundan, Ni ile düşük difüzyon katsayılarına sahip elementler genellikle sürünme için faydalı olduğu bilinmektedir. Nikeldeki çeşitli alaşım elementleri için karşılıklı difüzyon, son zamanlarda detaylı olarak incelenmiştir (Karunaratne ve ark., 2001; Karunaratne ve Reed, 2003). Difüzyonu yavaşlatmada en etkili elementler arasında Ir, Re, Ru, Pt, W, Rh ve Mo bulunmaktadır. Gelişmiş sürünmeye dayanıklı süperalaşımlar, önemli miktarda Re, W ve Mo ilavelerinden faydalanmışlardır (Walston ve ark., 2004). Artan refrakter alaşım ilavelerinin ve işlemedeki ilerlemelerin bir kombinasyonu, son yıllarda Ni esaslı süperalaşımların maksimum sıcaklık kapasitesinde önemli artışlarla sonuçlanmıştır (Pollock ve Tin, 2006).

2.1.3.8. Oksidasyon özellikleri

Oksidasyon performansı, süperalaşımların yüksek sıcaklık özellikleri için önemli bir değerlendirme göstergesidir. Çünkü oksidasyon, alaşımın aşınma korozyonuna, yüzey dayanım kaybına, çatlak başlangıcına ve nihai kırılmaya yol açmaktadır (Bensch ve ark., 2010; El-Awadi ve ark., 2016; Pei ve ark., 2017; Wang ve ark., 2017b). Bu tür süperalaşımlara, zayıf oksidasyon direncinden dolayı yüksek sıcaklık servis ömürlerini uzatmak için kaplamalar yapılmaktadır (Liang ve ark., 2019). Bununla birlikte servis koşulları esnasında türbin kanatlarında oluşan şiddetli termal şok, mekanik yorgunluk ve kısmi gerilmelerin aşırı yüklenmesi sonucu koruyucu kaplamaların güvenilirliğini tehlikeye sokabilmektedir (Huang ve ark., 2013). Bundan dolayı süperalaşımların oksitleyici bir atmosfer altında içsel davranışlarını anlamak büyük öneme taşımaktadır. Yapılan çalışmalarda dış faktörlerin süperalaşımların oksidasyon özellikleri üzerindeki etkisi kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Günümüzde, oksidasyon davranışını etkilediği bilinen önemli faktörler çözünen atomların konsantrasyonu (Wu ve ark., 2008; Park ve ark., 2015; Jing ve ark., 2019), oksidasyon sıcaklığı (Choi ve ark., 1996; Liu ve ark., 2010; Sato ve ark., 2011), oksitleyici atmosfer (Schumann ve Rühle, 1994; Sato ve ark., 2011; Huang ve ark., 2012) ve yüzey güçlendirme teknolojileridir (Cao ve ark., 2017).

Nikel esaslı süperalaşımlar, Al veya Cr'un seçici oksidasyonunu oluşturmak için yeterli miktarda hem Cr hem de Al içermesi gerekmektedir. Dolayısıyla, Ni esaslı

süperalaşım, alümina (Al_2O_3) veya kromia (Cr_2O_3) oluşturmalar olarak bilinmektedir. Şekil 2.15'te bir dizi süperalaşım bileşimlerinin gösterildiği Ni-Cr-Al sistemi için bir oksit faz diyagramı görülmektedir (Hindam ve Whittle, 1982; Pettit ve ark., 1984).



Şekil 2.15. Yaklaşık 1100 °C'lik sıcaklıklarda bir dizi süperalaşım üzerinde oluşan oksit ürünlerini gösteren diyagram (Hindam ve Whittle, 1982; Pettit ve ark., 1984).

Süperalaşımın bir kısmının haritanın Al_2O_3 bölgesini işgal ettiği, diğer süperalaşımın ise Cr_2O_3 bölgesinde olduğu görülmektedir. Alümina bölgesinde bulunan bu alaşımlar (örneğin B-1900) genel olarak kromia oluşturmalarından (örneğin IN 738) daha iyi oksidasyon direncine sahiptir. Çünkü Al_2O_3 'te difüzyon genellikle Cr_2O_3 'ten daha yavaştır. Ayrıca, Cr_2O_3 yaklaşık 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksidasyon direnci üzerinde zararlı bir etkiye sahip olan uçucu Cr_2O_3 oluşumuna yol açmaktadır. Uçucu oksit ürünlerinin oluşumu, 1000 °C'nin altındaki sıcaklıklarda Cr_2O_3 oksitleri için bir sorun teşkil etmektedir. Şekil 2.15'te sunulan diyagramda, izotermal oksidasyon sırasında süperalaşım üzerinde belirtilen oksit pullarının oluşması beklenmektedir. Çevrimsel oksidasyon koşulları altında Cr ve Al tükenmesi, Al_2O_3 bölgesinden Cr_2O_3 bölgesine ve sonunda bu diyagramın NiO bölgesine hareketiyle sonuçlanacaktır. Bazı alaşımların bu diyagramın NiO bölgesine diğerlerinden çok daha hızlı hareket ettiği bilinmektedir. Pettit ve ark., at. % 70'ten daha yüksek Ni ve yaklaşık at. % 12'den daha düşük Al içeren Ni esaslı süperalaşımın, çeşitli ticari Ni esaslı süperalaşımını oluşturan Al_2O_3 ve/veya Cr_2O_3 'ün aksine zararlı NiO oksit tabakası

oluşturduğunu göstermiştir (Pettit ve ark., 1984). Öte yandan, Al_2O_3 genellikle bileşime, sıcaklığa ve gaz karışımına bağlı olarak dökme veya tek kristalli ticari ve model Ni esaslı süperalaşımların yüzey tabakasının altında bir yüzey oksidasyon ürünü olarak oluşmaktadır.

Her zaman yoğun ve kompakt bir oksit olan Cr_2O_3 , Ni esaslı süperalaşımlar ve uygun miktarda Cr ilaveli geleneksel paslanmaz çelikler için koruyucu görev görmektedir (Iacoviello ve ark., 1999). Ayrıca Cr, $Ni-xCr-7Al$ alaşımlarının oksidasyonunda üçüncü bir element etkisine neden olarak Al'nin dâhili oksidasyonunu engelleyerek harici Al_2O_3 oksitlerinin oluşumunu tetiklemektedir (Niu ve ark., 2006). Cr_2O_3 haricinde, kompakt bir Al_2O_3 , metallerin veya alaşımların korunmasında faydalı olduğu bilinmektedir (Mahesh ve ark., 2010).

Alaşımlar, koruyucu katman tarafından oksijenden veya diğer saldırgan ortamlardan izole edilecek ve dolayısıyla daha fazla oksidasyon veya korozyon önlenecektir. Yüksek sıcaklık oksidasyon direnci, yüksek sıcaklık mukavemetlerinin yanı sıra Ni esaslı süperalaşımların geliştirilmesinde büyük bir öneme sahiptir. Ve bu konuda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Cr ve Al dışında, C (Maoquan, 2009), Si (Wang ve ark., 2009), Fe, Co (Chapman ve ark., 2011), Ta, Nb (Barrett ve ark., 1983), La (Song ve ark., 2011), Y (Zhang ve ark., 1995), Zr (Lagrange ve ark., 1984) ve Y_2O_3 (Zhou ve ark., 2008) gibi bazı özel elementlerin veya bileşiklerin Ni esaslı süperalaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon direnci üzerindeki etkilerini bildirmişlerdir (Weng ve ark., 2015b).

Ayrıca, Nb, yüksek sıcaklık oksidasyon direncini artırmak amacıyla Ni esaslı süperalaşımlara veya diğer alaşımlara eklendiği bilinmektedir (Yoneoka ve ark., 1979; Kantor ve ark., 2009). Niu ve ark., ağırlıkça % 15 ve % 30 Nb içeren iki Ni-Nb alaşımının oksidasyon özelliklerini saf oksijende 600–800 °C'de çalışmışlardır. Niyobyumun, düşük çözünürlüğüne atfedilen en dış NiO tabakası ve $NiO/NiNb_2O_6$ karışımından oluşan bir iç tabaka ile dubleks oksidasyon ürünlerinin oluşmasından dolayı oksijene karşı korozyon direnci için orta derecede zararlı olduğu sonucuna varılmıştır (Niu ve ark., 1995). Bununla birlikte, TiO_2 'deki Nb katkısının, oksijen boşluklarındaki azalma ve oksijenin içe doğru yayılmasının bastırılması nedeniyle Ti-Ni-Al-Nb alaşımlarının oksidasyon direncini iyileştirmede daha etkili olduğu kanıtlanmıştır (Xu ve ark., 2007).

Nadir toprak elementleri de, mükemmel özellikleri nedeniyle malzeme modifikasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Amano ve ark., 2002; Ahmadi ve Li, 2003; Hou ve ark., 2004; Del Angel ve ark., 2005; Wee, 2007; Changyong ve ark., 2009). Nadir toprak elementlerinden itriyumda Ni esaslı süperalaşımlarda da kullanılmaktadır.

Ni-30Cr-0,5Y alaşımının izotermal oksidasyon oranının Ni-30Cr alaşımından daha düşük olduğu ve Y'un metal/oksit arayüzünün doğal gücünü artırabileceği kanıtlanmıştır (Zhang ve ark., 1995). Ayrıca, Y içeren parçacıklar, oksidasyonun erken aşamasında Cr₂O₃'ün çekirdeklenmesine yardımcı olabilmekte ve nispeten küçük tane boyutuna sahip sürekli, koruyucu bir Cr₂O₃ oksitinin oluşumunu teşvik etmektedir (Stringer ve ark., 1972). İtiryum ayrıca alaşım/oksit arayüzeyinde boşlukların oluşmasını önlemede etkili olduğu görölmüştür (Kuenzly ve Douglass, 1974).

Jiang ve ark., Ni esaslı süperalaşım olan GH4037'nin farklı sıcaklıklarda yüksek sıcaklık oksidasyon davranışını incelemişlerdir. Oksidasyonun başlangıcında, oksit pulları Cr₂O₃, TiO₂ ve az miktarda NiO'dan oluştuğunu, oksidasyon süresinin artmasıyla NiCr₂O₄, NiWO₄ ve NiMoO₄ spinelleri oluştuğunu göstermişlerdir. Yüzeyde TiO₂ ve Cr₂O₃ oksit pulları tespit edilmiş, ayrıca, GH4037 süperalaşım matrisindeki Ni'in temel içeriği nedeniyle, NiO oksitleri ve spinel NiCr₂O₄ oksitlerinin oluştuğunu göstermişlerdir. Daha yüksek Al aktivitesi sayesinde daha yüksek Al içeriğine sahip alaşımların yüzeyinde yoğun ve sürekli Al₂O₃ oksitleri daha kolay oluşmaktadır. Yapılan çalışmada, Al içeriği atomca % 2'den az ve O²⁻'nin difüzyon hızının Al³⁺ 'dan daha yüksek olması, ilk önce oluşan Al₂O₃ oksitlerin yüzeyin altında olduğunu göstermişlerdir. Benzer şekilde, TiO₂, O'nun hızlı içeri difüzyonundan dolayı iç yüzeyde tespit edilmiştir. Ayrıca, W ve Mo elementleri, yüksek sıcaklıklarda (T > 1000 °C) oksijen ile reaksiyona girmek için yeterli aktiviteye sahip olduklarından WO₃ ve MoO₃ oksitleri oluşmuştur. NiO oksiti, Cr₂O₃, WO₃ ve MoO₃ ile yüksek sıcaklıklarda hızla reaksiyona girebildiğinden, spinel NiCr₂O₄, NiWO₄ ve NiMoO₄ oksitlerinin oluştuğunu göstermişlerdir (Jiang ve ark., 2019).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Prosedür

3.1.1. Alaşım Elementleri

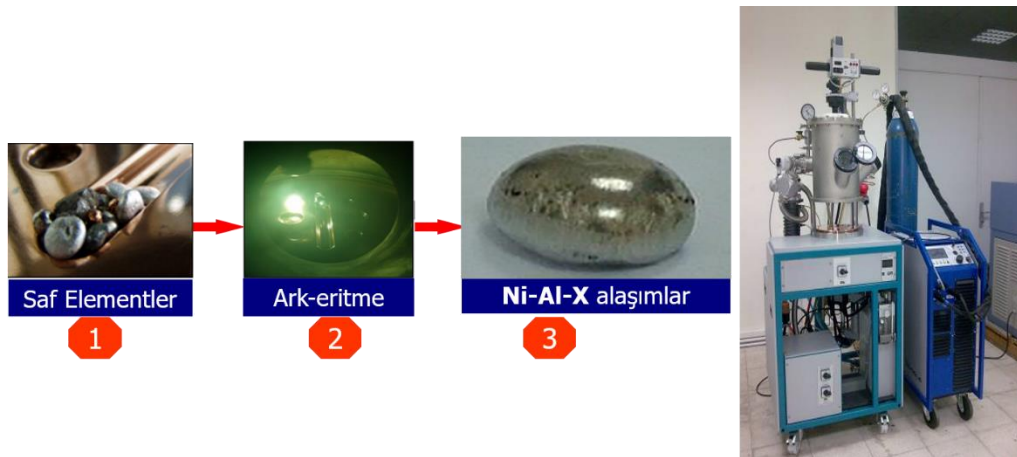
$Ni_{85}Al_{15-n}X_n$ ($X=Nb$ ve Y , n = atomca % 2 ve 4) süperalaşımları, Alfa Aesar tarafından temin edilen uygun miktarda yüksek saflıktaki elementler (Ni bilya formunda, Al, Nb ve Y külçe/düğme formunda) kullanılarak üretilmiştir. Alaşım elementlerinin saflık değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Yüksek saflıktaki elementler kullanılarak Ni-15Al, Ni-13Al-2Nb, Ni-11Al-4Nb, Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımlar üretilmiştir.

Çizelge 3.1. Alaşım elementlerinin saflık değerleri (ağırlıkça %).

X, Alaşım Elementleri	Saflıkları (Ağırlıkça %)
Ni	99,95
Al	99,90
Nb	99,90
Y	99,90

3.1.2. Ark Eritme Tekniği ile Alaşımların Üretimi

İkili Ni-15Al ve üçlü Ni-13Al-2Nb, Ni-11Al-4Nb, Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımlar ark eritme tekniği (Şekil 3.1) kullanılarak üretilmiştir. Eritme işleminden önce alaşımların bileşiminde bulunan yüksek saflıktaki elementler hassas tartım terazisi kullanılarak istenilen bileşime göre tartılmıştır.



Şekil 3.1. Numune üretimi için kullanılan Edmund Bühler AM500 ark eritme ünitesi.

Ni-Al-X alaşımları, ark eritme cihazında su soğutmalı bir bakır tabla üzerinde yüksek saflıkta tungsten elektrot kullanılarak üretilmiştir. Numuneler eritilmeden önce, ark eritme haznesi 10^{-5} mbar'a vakumlanmış ve ardından yüksek saflıktaki argon (Ar) gazı ile doldurulmuştur. Eritme sırasında alaşımların oksidasyonunu önlemek için tahliye-Ar doldurma işlemi 3 kez tekrarlanmıştır. Oksijen toplayıcı görevi görmesi için haznede yüksek saflıkta zirkonyum (Zr) topu bulundurulmaktadır. Daha sonra yüksek saflıkta Ar gaz atmosferi altında eritme yapılmıştır. Homojenliği sağlamak amacıyla, numunelerin eritme işlemi 3 kez tekrarlanmıştır. Ark eritme işlemi sırasında kütle kaybı, ağırlıkça % 0,5'in altındadır.

3.1.3. Numunelerin Hazırlanması

Döküm ile elde edilen 10-15 g ağırlığındaki numuneler Metkon Micracut 201 model hassas kesim cihazı ile 2 mm kalınlığında dilimlenmiştir. Elde edilen dilimler, 2000 mesh gritlik zımparaya kadar zımparalanmış, çuha kullanılarak 1 μm 'lik su esaslı alümina ile parlatılmış ve 0,1 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 10 mL HCl + 10 mL saf su çözeltisi kullanılarak 10-45 saniye boyunca dağlama işlemi yapılmıştır.

3.1.4. Isıl İşlem

Isıl işlemlerde PROTHERM PLF 130/10 kamara tipi kül fırın kullanılmış ve deneyler laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin ısıtma işlemleri, kül fırında porselen kroze içinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin hazırlanmasından sonra, döküm numunelerinde bazı alaşım elementlerinin segregasyonunu azaltmak ve γ' -Ni₃Al çökeltilerinin boyutunu ayarlamak için numuneler ısıtma işleme maruz bırakılmıştır. Bu amaçla, döküm halindeki Ni₈₅Al_{15-n}X_n numuneleri, homojenliği elde etmek için γ (YMK) faz bölgesinde 1250 °C'de 24 saat homojenize edilmiş ve fırında oda sıcaklığına getirilmiştir. Daha sonra γ matris fazındaki γ' çökeltilerini çözmek için 3 saat boyunca 1150 °C'de (solvus sıcaklığının üzerinde) çözeltiye alınmış, ardından γ' çökeltilerinin oluşumunu en aza indirmek için buzlu su ortamında oda sıcaklığına soğutulmuştur. Son olarak, optimum boyut ve morfolojiye sahip γ' çökeltilerinin tekdüze dağılımını elde etmek için numuneler 800 °C'de 1, 4, 16, 64 ve 256 saat izotermal olarak yaşlandırılmıştır ve hava ortamında oda sıcaklığına soğutulmuştur.

3.2. Karakterizasyon Teknikleri

3.2.1. X-ışını kırınımı (XRD)

Döküm ve ısıtıl işlem görmüş $\text{Ni}_{85}\text{Al}_{15-n}\text{X}_n$ numunelerinin faz analizleri, $2\theta=20^\circ$ - 130° ve $2\theta=20^\circ$ - 90° aralığında Bruker D8 Advance ve Bruker D8 Discover marka cihazlar ile $\text{Cu-K}\alpha$ radyasyon ($\lambda = 1,54060\text{\AA}$) kullanılarak $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızında X-ışını kırınım yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Döküm ve ısıtıl işlem görmüş $\text{Ni}_{85}\text{Al}_{15-n}\text{X}_n$ numunelerinin mikroyapısal özellikleri, Fei Nova Nano 430 alan emisyonlu ve Hitachi SU5000 model taramalı elektron mikroskopları (FESEM) kullanılarak incelenmiştir. Numunelerin ve her bir bileşimdeki fazların kompozisyonları, enerji dağılım spektroskopisi (EDS) yöntemi ile doğrulanmıştır.

3.2.3. Mikrosertlik ölçümleri

Mikrosertlik ölçümleri, 10 saniye sürede 0,2 kg'lık (1,961 N) bir yük altında Microbul-1000D Mikrosertlik Test Cihazı kullanılarak, döküm ve ısıtıl işlem görmüş $\text{Ni}_{85}\text{Al}_{15-n}\text{X}_n$ numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ortalama sertlik değerleri, zımparalanmış ve parlatılmış yüzeylerde her bir numune için 10 ölçüm dikkate alınarak hesaplanmıştır.

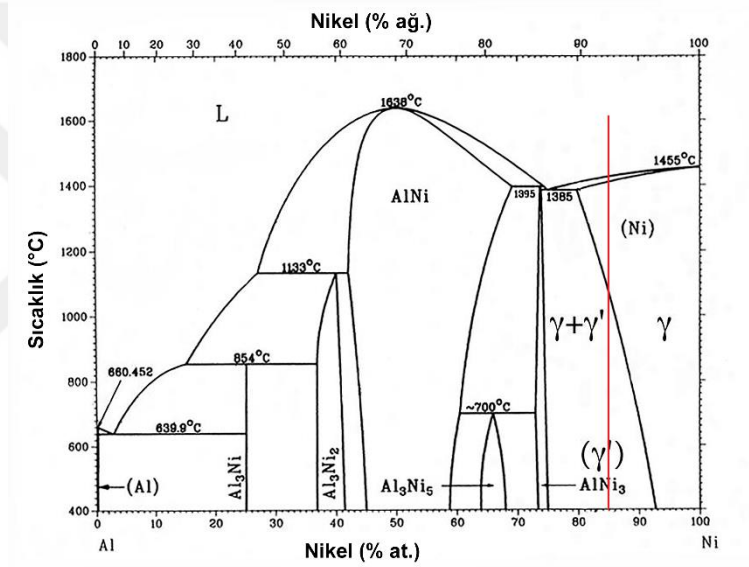
3.2.4. Çevrimsel Oksidasyon Deneyleri

Çevrimsel oksidasyon deneyleri, açık hava atmosferinde, Protherm marka kamara tipi kül fırında 1000°C sıcaklıkta 1 saat tutulmuş ve hava ortamında oda sıcaklığına soğutulmuştur. Toplamda 25 çevrim uygulanmıştır. Numuneler her çevrim sonucunda 0,0001 gramlık hassasiyete sahip elektronik terazi ile tartılmıştır. Oksidasyona uğramış numunelerin mikroyapısal özellikleri, faz analizleri ve oksit morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri ile belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Ni-15Al Süperalaşımların Karakterizasyonu

Numunelerin üretilmesinden sonra ikili Ni-15Al alaşımlarının faz, mikroyapısal, mekanik ve oksidasyon özellikleri aşağıdaki bölümlerde karakterize edilmiş ve tartışılmıştır. Şekil 4.1’de Ni-Al faz diyagramı verilmekte ve Şekil üzerinde gösterilen kırmızı çizgi çalışmanın temel kompozisyonu olan ikili Ni-15Al bileşimini göstermektedir. Çizelge 4.1’de temel kompozisyonumuz olan ikili Ni-15Al bileşimine ait EDS analiz sonucu verilmiştir. EDS sonucunda atomca % Ni oranı 84,2 ve Al oranı 15,8 olarak elde edilmiş ve bu sonuçlar kompozisyonumuzu doğrulamıştır.



Şekil 4.1. Ni-Al sisteminin ikili faz diyagramı

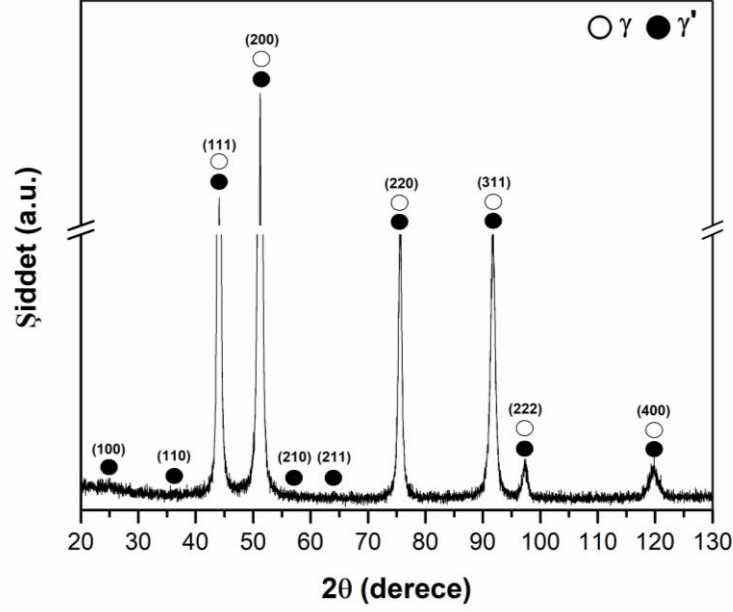
Çizelge 4.1. İkili temel Ni-15Al süperalaşımına ait EDS analizi.

Element	% Ağırlıkça	% Atomca
AlK	7,9	15,8
NiK	92,1	84,2
Toplam	100	100

4.1.1. Faz analizleri

Döküm Ni-15Al alaşımlarının faz analizleri XRD tekniği ile yapılmıştır. Şekil 4.2 ikili Ni-15Al alaşımlarının döküm yapısının XRD analizini göstermektedir. Grafikteki sırasıyla beyaz ve siyah daireler, bileşimdeki fazların (γ - γ') miller indislerini göstermektedir. Şekil 4.2’de gösterildiği gibi beyaz ve siyah daire çiftleri ((111), (200),

(220), (311), (222) ve (400) temel pikler) YMK yapıdaki γ ve YMK benzeri γ' fazlarının varlığını doğrulamaktadır. (100), (110), (210) ve (211) piklerinin varlığı Ni-15Al alaşımın iki fazlı mikroyapıları içinde L_{12} -tipi düzenli γ' çökeltilerinin varlığını ispatlamaktadır.

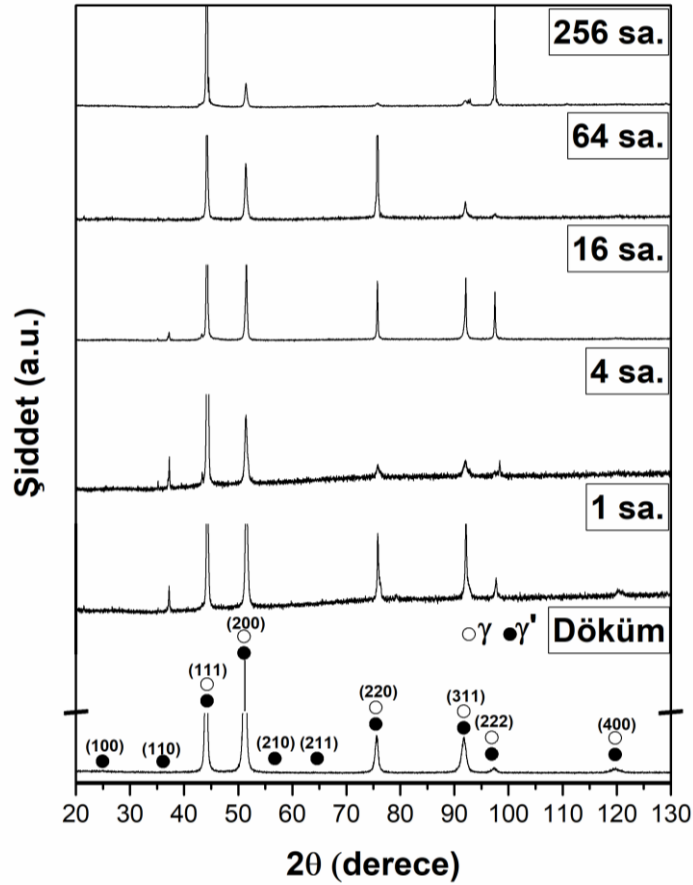


Şekil 4.2. Döküm Ni-15Al süperalaşımının XRD analizi.

Temel piklerin γ ve γ' fazlarına karşılık gelen iki ayrı pikten oluştuğu unutulmamalıdır. γ - γ' fazlarının benzer kristal yapıya sahip olmaları ve kafes parametrelerinin (sırasıyla 3,55 Å (Sudbrack, 2004) ve 3,57 Å (Dey, 2003; Reed, 2008)) birbirine çok yakın olmasından dolayı, temel piklerde üstüste gelme problemi ortaya çıkmaktadır.

Döküm numuneleri ısıtılma işlemine tabi tutulmuş ve Şekil 4.3'teki XRD grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.3, ikili Ni-15Al süperalaşımı 1250 °C'de 24 sa. boyunca homojenize edilmiş, 1150 °C'de 3 sa. çözeltiye alınmış ve buzlu suda oda sıcaklığına soğutulmuş ve daha sonra 800 °C'de sırasıyla 1, 4, 16, 64 ve 256 sa. yaşlandırılmış ve hava ortamında oda sıcaklığına soğutulmuş numunelerin XRD piklerini göstermektedir. Elde edilen sonuçlarda, kısa yaşlandırma sürelerinde ($t \leq 4$ sa.) γ' çökeltilerine ait olan pikler ((100), (110), (210) ve (211)) görülmektedir. Bu durumun γ' çökeltilerinin kısa yaşlandırma sürelerinde yüksek alan yoğunluğuna sahip olmasından kaynaklı pik şiddetlerinin yüksek olduğu düşünülmektedir. Yaşlandırma süresinin artmasıyla ($t \geq 16$ sa.) γ' çökeltilerine ait pikler görünmemektedir. Bu da yaşlandırma süresinin artmasıyla çökeltilerin büyümesi

ve irileşmesinden kaynaklı alan yoğunluklarının azalması ve γ matris kanallarının genişlemesine bağlı olarak piklerin şiddeti azalmıştır.

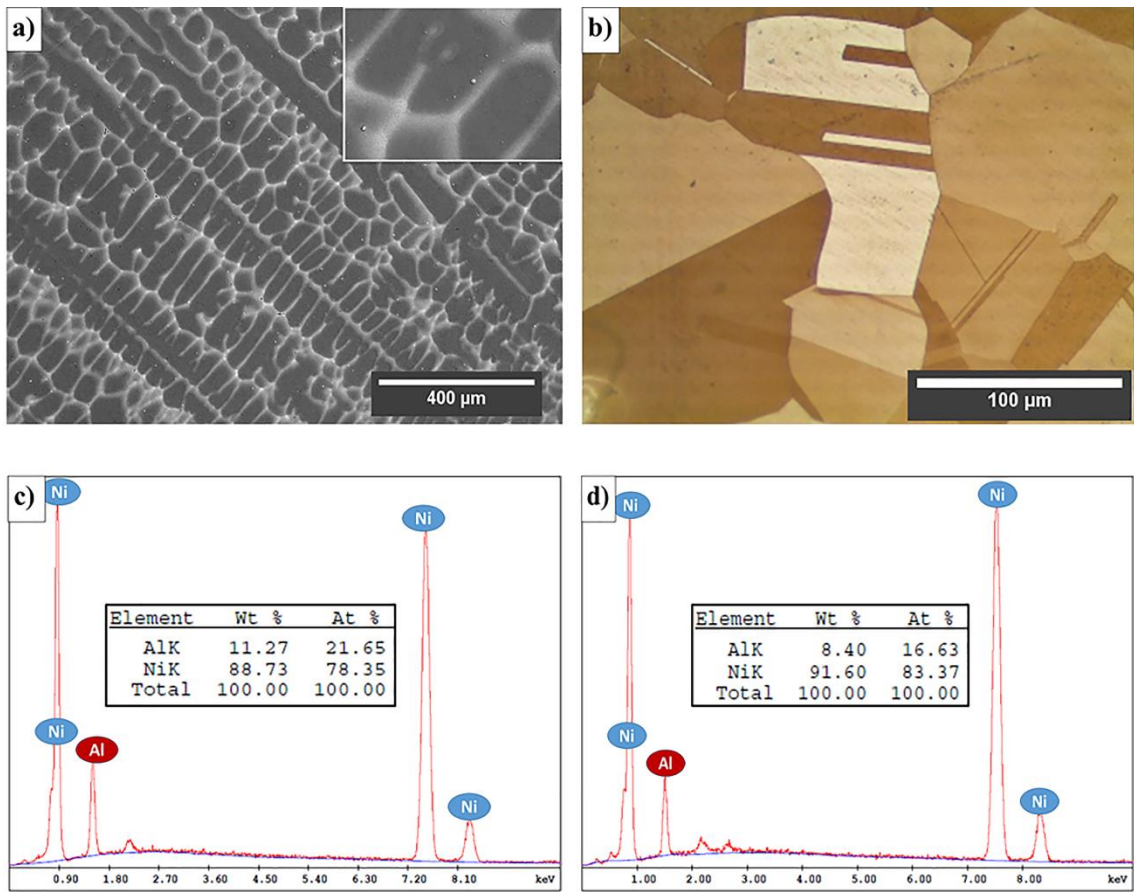


Şekil 4.3. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin XRD analizleri.

4.1.2. Mikroyapısal incelemeler

Döküm Ni-15Al numunesinin mikroyapısını detaylı incelemek adına SEM-EDS analizi yapılmıştır (Şekil 4.4.). Döküm halindeki (Şekil 4.4. (a)) Ni-15Al süperalaşımının katılaşma mikroyapısı, birincil katılaşmış dendritlerden (koyu bölgeler) ve interdendritik bölgelerden (açık bölgeler) oluştuğu görülmüştür. Dendritler esas olarak γ (YMK) Ni-esaslı matris fazından oluşurken, interdendritik bölgeler ($\gamma + \gamma'$) fazlarından oluştuğu yapılan EDS analizi ile doğrulanmıştır. Homojenizasyon işleminden sonra, Ni-15Al süperalaşımının mikroyapısı tamamen değişmiştir (Şekil 4.4. (b)). Homojenizasyon sonrası döküm mikroyapısının dendritik yapısı ortadan kalkmış ve tavlama ikizlerini içeren eş eksenli tanelerden oluşmuş bir mikroyapı elde edilmiştir. Polarize ışık altında tane kontrastındaki varyasyonlar, tanelerin farklı kristalografik yönelimlerini göstermektedir.

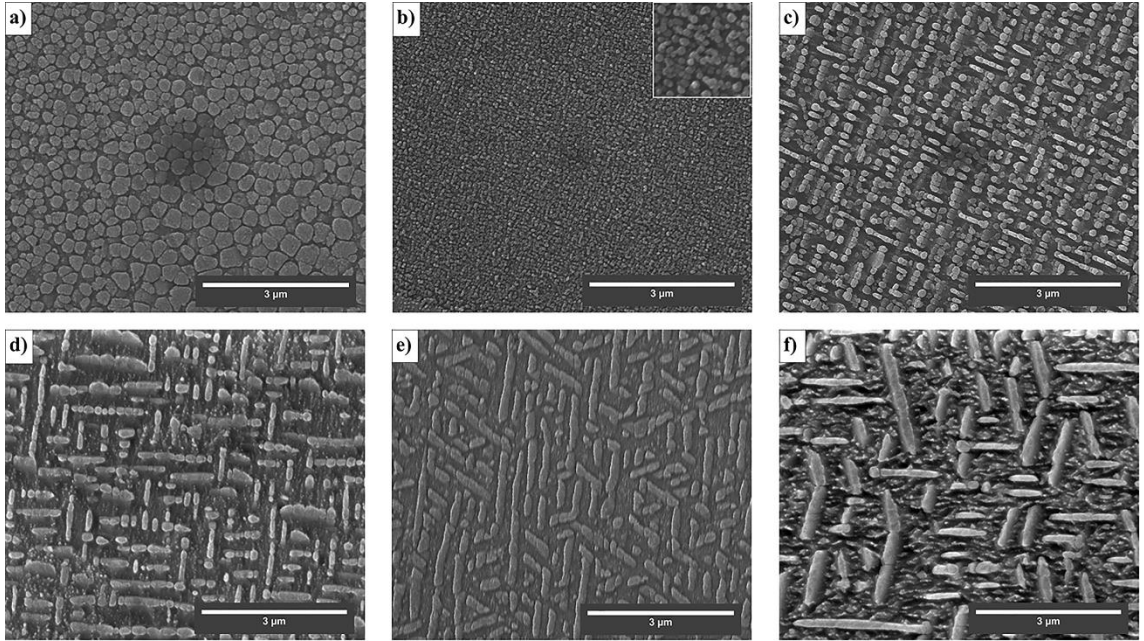
Şekil 4.4 (c) ve (d) 'de verilen EDS analizleri, sırasıyla dendritik ve interdendritik bölgeler arasındaki kompozisyon farklılıklarını ortaya koymuştur. EDS analizlerine göre, interdendritik bölgelerin kompozisyonlarında bulunan Ni ve Al elementlerinin oranları sırasıyla atomca % 78,4 ve 21,6 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, interdendritik bölgenin Ni_3Al (γ' çökeltileri) fazından meydana geldiğini göstermiştir. Dendritik bölgelerin EDS analizlerinde, Ni ve Al elementlerinin oranları sırasıyla % atomca 83,4 ve 16,6 olarak hesaplanmıştır. EDS analiz sonuçlarına göre dendritik bölgelerin ana matris fazı olan γ fazından (Ni katı çözeltisi) oluştuğu interdendritik bölgelerin ise Al açısından daha zengin olduğu görülmüştür.



Şekil 4.4. (a) Döküm halindeki SEM mikroyapısı (içerde yüksek büyütme SEM görüntüsü gösterilmektedir), (b) homojenleştirilmiş Ni-15Al alaşımının optik mikroyapısı; Döküm halindeki Ni-15Al alaşımı (c) interdendritik (açık) ve (d) dendritik (karanlık) bölgelerin EDS analizleri.

Şekil 4.5'te, döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al alaşımlarının mikroyapısal özelliklerini (γ' çökeltilerinin hacim oranları, irileşme kinetikleri, parçacık boyut dağılımları ve bölünme davranışları) incelemek için yapılan SEM mikroyapı resimleri verilmektedir. Bilindiği üzere dendritler ilk katılma bölgeleri, interdendritik bölgeler ise son katılma bölgeleridir. Bu nedenle, interdendritik arayüzlerdeki γ'

çökeltileri, iç bölgelerdekilere kıyasla daha büyük parçacık boyutuna sahip olduğu Şekil 4.5 (a)'da görülmektedir. Döküm numunesi 1250 °C'de 24 sa. boyunca homojenize edilmiş, 1150 °C'de 3 sa. çözeltiye alınmış ve buzlu suda oda sıcaklığına soğutulmuş ve daha sonra 800 °C'de sırasıyla 1, 4, 16, 64 ve 256 sa. yaşlandırılmış ve hava ortamında oda sıcaklığına soğutulmuştur. 1 sa. yaşlandırma işlemi uygulanan numune için, γ' çökeltileri $32,7 \pm 0,3$ nm boyutlarında, küresel morfolojiye sahip ve γ -matris fazı boyunca homojen olarak dağılmıştır. 4 sa. yaşlandırma işlemi uygulanan numunede ise γ' çökeltileri daha iri yapıda ($73,3 \pm 0,8$ nm) olduğu, kübik morfolojiye dönüştüğü ve hafifçe $\langle 100 \rangle$ doğrultusunda yönlendiği görülmüştür. Bu durum, küreselden kübik morfolojiye geçişi ifade eden elastik gerilme enerjisinin azaldığını göstermektedir (Pollock ve Argon, 1994; Plotnikov ve ark., 2019). 16, 64 ve 256 sa. yaşlandırma süreleri için γ' çökeltilerinin, kuvvetli bir şekilde irileşmiş olduğu (sırayla $169,3 \pm 3,0$, $174,6 \pm 2,1$ ve $240,9 \pm 3,3$ nm) ve çökeltiler arasındaki mesafe yani γ matris fazının kanal genişliğinin önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Ni esaslı süperalaşımlarda sıklıkla görülen küresel-kübik-paralelepipedik morfolojik geçiş (Thompson ve ark., 1994; Prikhodko ve ark., 1997; Sudbrack, 2004; Sudbrack ve ark., 2007) yaptığımız çalışmadaki γ' çökeltilerinde, artan yaşlanma sürelerine (16, 64 ve 256 sa.) bağlı olarak bu durum gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin SEM görüntüleri: (a) döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.

Mikroyapılardaki γ' çökeltilerinin boyutları, çökelti kesit alanını bir dikdörtgen, elips veya başka bir çokgene uydurularak Image J (NIH) görüntü analiz programı

kullanılarak ölçülmüştür. Ortalama çökelti yarıçapı $\langle R \rangle$ değerleri, dairesel alan eşdeğer yarıçap yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 4.6'da verilmiştir (Fährmann ve ark., 1995; Sudbrack ve ark., 2008; Eriş ve ark., 2019). Tek bir γ' çökeltisinin dairesel alan eşdeğer yarıçapı, Denklem 4.1 kullanılarak elde edilmiştir:

$$\langle R \rangle = \sqrt{A/\pi} \quad (4.1)$$

burada A çökeltinin hesaplanan alanıdır. Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi, yaşlanma süresinin 1 saatten 256 saate çıkmasıyla ortalama çökelti yarıçapları $32,7 \pm 0,3$ nm'den $240,9 \pm 3,3$ nm'ye yükselmiştir. Kısa yaşlanma sürelerinde ($t = 1$ saat), γ' çökeltileri küresel morfolojiye sahiptir. Yaşlanma süresinin 4 saate çıkarılmasıyla, γ' çökeltileri büyümekte, irileşmekte ve ortalama çökelti yarıçapları $\langle R \rangle$ önemli ölçüde artmaktadır. γ' çökeltilerinin morfolojileri, önemli ölçüde yuvarlatılmış kenarları ve [100]-tipi yüzeyleri olan kübik şeklindedir. Yaşlanma süresinin 16 saate çıkarılmasıyla, kübik-paralelipedik morfolojik geçiş gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinde γ' çökeltilerinin dairesel eşdeğer yarıçapı ve sayı yoğunluğu.

Numuneler	$\langle R \rangle$ (nm)	A_f	N_A (m ⁻²)	N_V (m ⁻³)
Döküm	$153,2 \pm 4,6$	-	$2,70 \times 10^{13}$	$1,59 \times 10^{20}$
1 sa.	$32,7 \pm 0,3$	0,63	$3,96 \times 10^{14}$	$9,11 \times 10^{21}$
4 sa.	$73,3 \pm 0,8$	0,50	$7,30 \times 10^{13}$	$6,84 \times 10^{20}$
16 sa.	$169,3 \pm 3,0$	0,39	$1,25 \times 10^{13}$	$6,48 \times 10^{19}$
64 sa.	$174,6 \pm 2,1$	0,36	$6,88 \times 10^{12}$	$2,94 \times 10^{19}$
256 sa.	$240,9 \pm 3,3$	0,34	$3,55 \times 10^{12}$	$1,05 \times 10^{19}$

γ' çökeltilerinin morfolojilerinin elastik Şekil değiştirme enerjisi ve arayüzey serbest enerjisine bağlı olduğu Bölüm 2'de detaylı bir Şekilde anlatılmıştır. Bu tez çalışmasında, çok benzer kristal yapılarından dolayı γ ve γ' fazlarının kırıntı desenleri örtüştüğü için kafes uyumsuzluk parametreleri hesaplanamamıştır. Bununla birlikte, kafes uyumsuzluk parametresinin γ' çökeltilerin morfolojik değişimlerini artırdığı iyi bilinmektedir (Li ve ark., 2017). Ayrıca, γ' çökeltilerinin yaşlanma süresinin artmasıyla $\langle 100 \rangle$ yönleri boyunca yönlenmesi, elastik gerinim enerjisinin büyüklüğü ve kafes uyumsuzluk parametresi ile de ilgili olduğu bilinmektedir. Yaşlanma süresinin

artmasıyla, elastik gerilim enerjisini minimuma indirmek için γ' çökeltileri $\langle 100 \rangle$ doğrultusunda yönelmektedir.

Yaşlandırılmış numunelerin alan oranlarının (A_f) yaşlanma süresinin 1 saatten 256 saate çıkmasıyla azaldığı (0,63'ten 0,34'e düştüğü) Çizelge 4.2'de görülmektedir. 1 sa. yaşlandırma süresinde aşırı doymadan dolayı γ' daha yüksek yoğunlukta çökelmekte ve alan oranı oldukça yüksek (0,63) çıkmaktadır. Yaşlandırma süresinin 16 saate çıkarılmasıyla alan oranı azalmış (0,39) ve daha uzun yaşlandırma sürelerinde (64 ve 256 sa.) neredeyse sabit hale geldiği görülmüştür.

Alan yoğunluğu N_A , SEM mikroyapılarında bulunan γ' çökeltilerinin sayısı sayılarak ve mikroyapıdaki toplam alana bölünerek ölçülmüştür. Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi, yaşlanma süresinin 1 saatten 256 saate çıkmasıyla alan yoğunluğunun $2,70 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ 'den $3,55 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ 'ye düştüğü görülmektedir. Bu da yaşlandırma süresinin artmasıyla çökeltilerin büyümesi ve irileşmesinden kaynaklı alan yoğunluklarının azalması ve γ matris kanallarının genişlemesini ifade etmektedir.

Hacimsel sayı yoğunluğu N_V ;

$$N_V = \frac{N_A}{2\langle R \rangle} \quad (4.2)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 4.8'de verilmiştir (Sudbrack ve ark., 2008; Eriş ve ark., 2019). Çizelge 4.2.'de verilen $N_V(t)$ değerlerinin, yaşlanma süresinin 1 saatten 256 saate çıkmasıyla kademeli olarak $9,11 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ değerinden $1,05 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ değerine düştüğü görülmüştür. Elde edilen bu sonuç γ' çökeltilerinin büyüme ve irileşme kinetiğinin, yaşlanma süresinin artmasıyla daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Kısa yaşlanma sürelerinde, aşırı doymadan dolayı çekirdeklenme eğilimi oldukça yüksektir ve γ' daha yüksek yoğunlukla çökelmekte ve daha düşük ortalama yarıçapa sahip çökeltiler oluşmaktadır (Sudbrack, 2004; Yoon ve ark., 2007a; Sudbrack ve ark., 2008). Hacimsel sayı yoğunluğundaki kademeli azalma, çekirdeklenmenin 1 saatlik yaşlanmadan önce zaten sona erdiğini ve büyümenin devam ettiğini ortaya koymaktadır.

4.1.2.1. İrileşme Kinetiği

İkili bir alaşım için difüzyon kontrollü Lifshitz, Slyozov ve Wagner (LSW) teorisine göre, irileşme kinetiği aşağıdaki denklemler ile ifade edilmektedir (Martin, 1978; Fährmann ve ark., 1995; Fährmann ve ark., 1997):

$$\langle R(t) \rangle^p - \langle R(t_0) \rangle^p = K(t - t_0) \quad (4.3)$$

$$N_v(t)^q = K_n(t - t_0) \quad (4.4)$$

$\langle R(t_0) \rangle$: zamana bağılı ortalama γ' çökelti yarıçapı

$\langle R(t) \rangle$: yarı-durağan irileşme başlangıcındaki ortalama γ' çökelti yarıçap

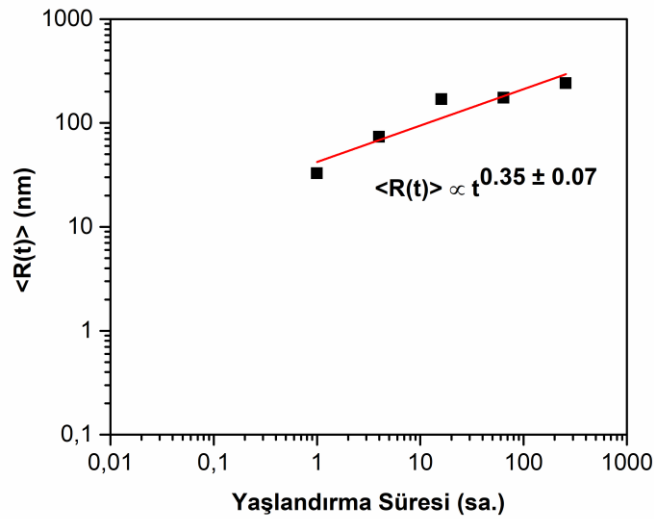
$N_v(t)$: hacimsel sayı yoğunluğu

t : zaman,

K ve K_n : irileşme hız sabitleri

p ve q : zamana bağılı üs (sırasıyla 3 ve -1 değerleri alırlar)

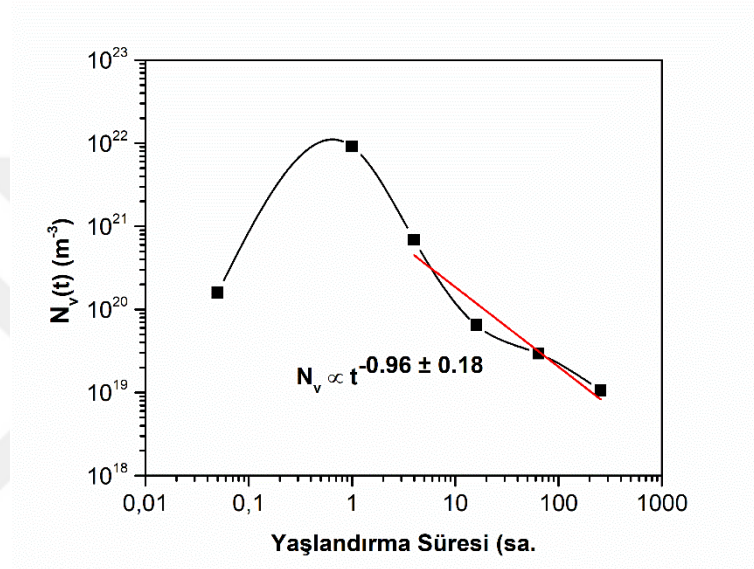
Difüzyon kontrollü LSW modelinde, zamansal üs olan p , 3'e eşittir. Bu çalışmada, doğrusal regresyon yöntemi kullanılarak Şekil 4.6'dan tahmin edilen p , bilinmeyen bir sabit olarak alınmıştır. Deneysel çalışmalardan hesaplanan zamansal üs değeri $1/p=0,35 \pm 0,07$ değerinin difüzyon kontrollü LSW modeliyle ($1/p=0,33$) bir uyum içinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6. Yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinde γ' çökelti yarıçaplarının zamana bağılı gelişimi.

Hacimsel sayı yoğunluğunun güç yasasına bağılılığı t^{-1} 'e olan uyumu ile belirlenmektedir. $N_v(t)$ 'nin zamansal üssü olan q , çökelti büyüme ve irileşme bölgesinden yarı durağan irileşme bölgesine doğru ilerlerken sürekli olarak gelişmektedir ve uzun yaşlanma sürelerinde Denklem (4.4)'te açıklandığı gibi -1'e yaklaşması beklenmektedir (Sudbrack ve ark., 2007; Plotnikov ve ark., 2019). Zamansal üs q , en uzun

dört yaşlandırma süresi (4, 16, 64 ve 256 sa.) için deneysel verilerden elde edilen $N_v(t)$ değerlerinden hesaplanmış ve $-0,96 \pm 0,18$ olarak elde edilmiş ve beklenen -1 değerine yakın ve uyumlu olduğu görülmüştür. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi kısa yaşlandırma sürelerinde ($t \leq 1$) $N_v(t)$ değerlerinin arttığı, buna bağlı olarak γ' çökeltilerinin çekirdeklenme ve büyüme evresinde olduğu belirlenmiştir (Wagner ve ark., 2001). Yaşlandırma süresinin artmasıyla ($t > 1$) $N_v(t)$ değerleri azalmış ve γ' çökeltilerinin yarı-durağan irileşme durumunda olduğu ifade edilmiştir.

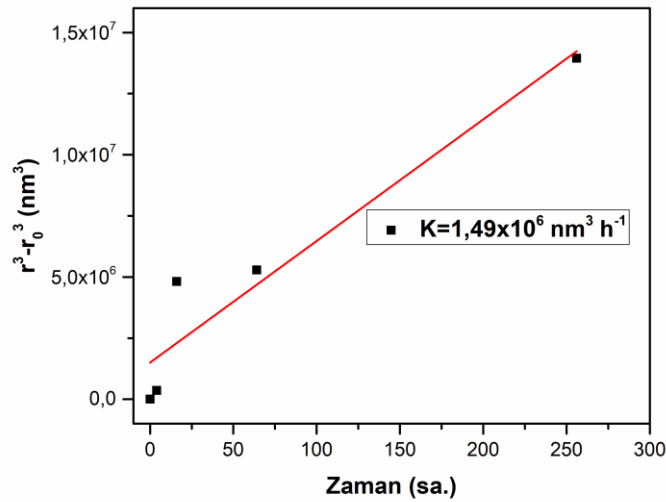


Şekil 4.7. Yaşlandırılmış Ni-15Al süperalaşımlarında γ' çökeltilerinin hacimsel sayı yoğunluğu.

Ni-15Al süperalaşım için irileşme hız sabiti, K , t 'ye (zamana) karşı $r^3 - r_0^3$ grafiğinde regresyonla uydurulmuş doğrusal çizgilerin eğiminden hesaplanmıştır. Şekil 4.8 kullanılarak elde edilen irileşme hız sabiti $K=1,49 \times 10^6 \text{ nm}^3\text{h}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer, ikili Ni-15Al süperalaşımına eklenecek üçüncü alaşım elementlerinin irileşme hız oranlarını belirlemek için referans görevi görecektir.

Nikel esaslı süperalaşımlarda, irileşme oranı genellikle üç faktör tarafından yönetilmektedir: (i) ana elementlerin yayılabilirliği, (ii) γ ve γ' fazları arasındaki arayüzey Gibbs serbest enerjisi $\sigma^{\gamma/\gamma'}$ ve (iii) γ' çökeltileri arasındaki elastik gerilim alanı etkileşimleri (Kawasaki ve Enomoto, 1988; Plotnikov ve ark., 2019). Ana elementlerin yayılabilirliği ve arayüzey Gibbs serbest enerjisi $\sigma^{\gamma/\gamma'}$ büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır. $\sigma^{\gamma/\gamma'}$ değeri, artan sıcaklık ile azalmaktadır. Hesaplanan irileşme hız sabiti değeri, Ni esaslı ikili, üçlü ve dörtlü süperalaşımlar için literatürde bulunan mevcut değerlerle karşılaştırılmıştır (Ardell ve Nicholson, 1966; Zhu ve ark., 2004; Yoon ve ark., 2007a;

2007b; Sudbrack ve ark., 2008; Wang ve ark., 2008). Elde ettiğimiz sonuç, literatürde bulunan irileşme hız sabitlerinden nispeten daha yüksek çıkmıştır. İrileşme hız sabitleri arasında en yüksek değerlerden biri Ardell ve Nicholson tarafından ikili Ni-6.71Al süperalaşımı için sunulmuştur. Ayrıca, yaşlandırma sıcaklığının 625'ten 725 °C'ye yükselmesiyle birlikte irileşme sabitinin 57,7'den $1,04 \times 10^4 \text{ nm}^3\text{h}^{-1}$ yükseldiğini göstermişlerdir (Ardell ve Nicholson, 1966). Diğer yandan, Ni esaslı süperalaşımlara alaşım elementi ilaveleri, büyümeyi geciktirebilmekte ve irileşme oranını azaltabilmektedir (Yoon ve ark., 2007a; 2007b; Sudbrack ve ark., 2008). Ek olarak, Wang ve ark., Mo'nun Ni–Al–Mo sistemindeki γ' çökeltilerinin mikroyapı gelişimi ve irileşme kinetiği üzerindeki etkisini, termodinamik, kinetik ve kafes parametre veri tabanlarından gelen girdilerle faz-alan simülasyonları kullanarak incelemişlerdir. Yapılan çalışmada irileşme hızı sabitinin büyük ölçüde γ' çökeltilerinin hacim oranına bağlı olduğunu ve γ' hacim oranının artmasına bağlı olarak sürekli arttığını göstermişler (Wang ve ark., 2008). Tez çalışmamızda elde edilen yüksek değerdeki irileşme hız sabiti şu nedenlere bağlanmaktadır: (i) nispeten yüksek yaşlandırma sıcaklığı (800 °C), (ii) yüksek hacim oranına sahip γ' çökeltilerine yol açan nispeten yüksek Al içeriği (% 15) ve (iii) irileşmeyi geciktiren üçlü alaşım elementlerinin olmamasıdır.



Şekil 4.8. Yaşlandırılmış Ni-15Al süperalaşımlarında γ' çökeltilerinin $r^3 - r_0^3$ -zaman grafiği.

4.1.2.2. Parçacık boyut dağılımı

Her yaşlandırma koşulu için parçacık boyut dağılımı (PSD) Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Parçacık boyut dağılımları, farklı yaşlandırma sürelerine sahip parçacık boyut dağılımların doğrudan karşılaştırılması için normalize çökelti yarıçaplarının

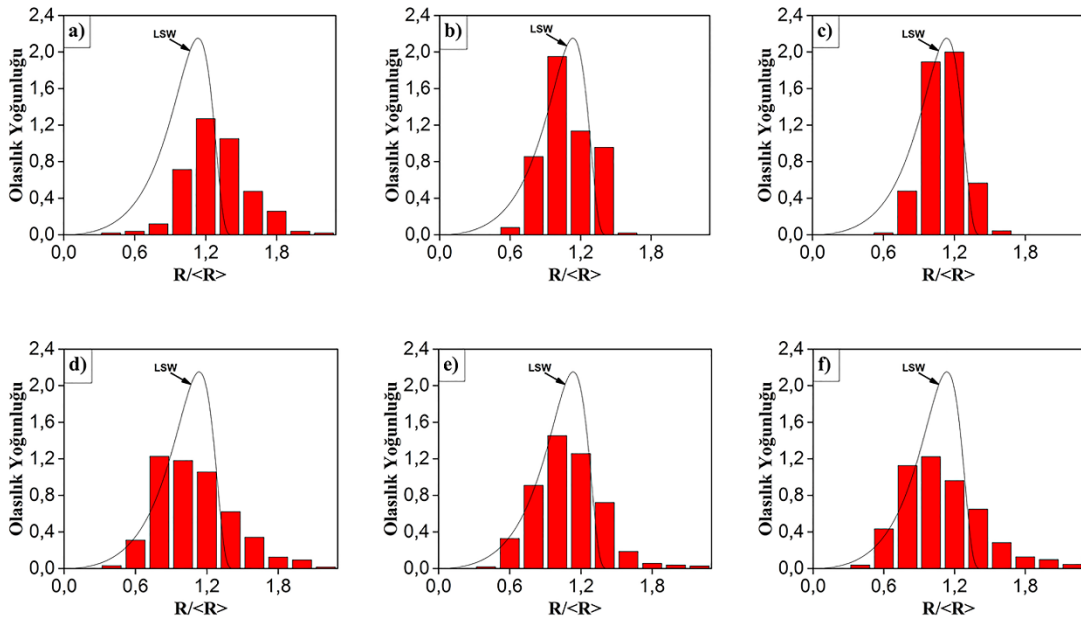
($R/\langle R \rangle$) bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. Deneysel PSD'ler, Lifshitz, Slyozov ve Wagner (LSW) teorisinden tahmin edilen teorik PSD'ler ile karşılaştırılmıştır (Brailsford ve Wynblatt, 1979). LSW teorisinden tahmin edilen PSD'ler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\rho = \frac{81}{2^{5/3}} \frac{u^2}{(1,5-u)^{11/3}} \frac{1}{(u+3)^{7/3}} \exp\left(-\frac{u}{1,5-u}\right) \text{ için } u < 1,5 \quad (4.5)$$

$$\rho = 0 \text{ için } u \geq 1,5 \quad (4.6)$$

$$u = R/\langle R \rangle \quad (4.7)$$

Şekil 4.9, döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al süperalaşımlar için deneysel PSD'lerin zamanla geliştiği ve birbirinden farklı oldukları, bu da durağan olmayan bir durumu göstermektedir. Kısa yaşlandırma süreleri için ($t \leq 4$ sa.), PSD'ler neredeyse simetrik ve keskin olduğu ve PSD'lerin maksimum yükseklikleri, tahmin edilen teorik veriler ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, uzun yaşlandırma süreleri için ($t \geq 16$ sa.), deneysel PSD'ler daha asimetrik ve büyük ($R/\langle R \rangle$) değerleri için genişletilmiş bir kuyrukla daha geniş hale gelmiştir. PSD'lerin maksimum yükseklikleri, LSW değerinden daha küçük olan ($R/\langle R \rangle$) 0,9 değerinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar γ' çökeltilerinin uzun yaşlandırma süreleri için irileştiğini göstermiştir.



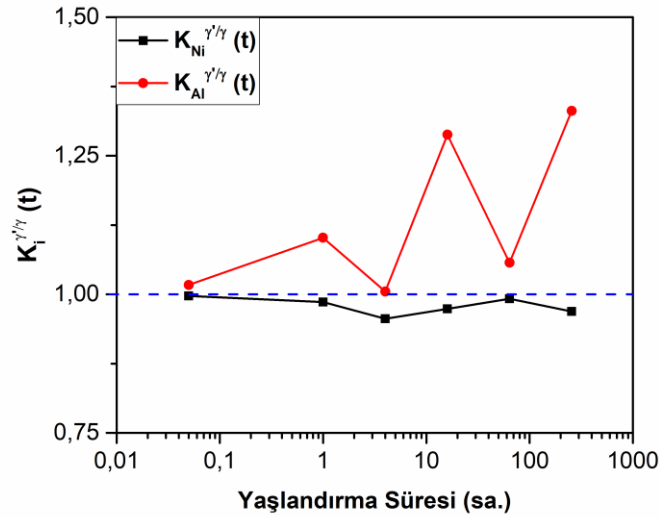
Şekil 4.9. Ni-15Al süperalaşımı için çökelti boyut dağılımları: (a) döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.

4.1.2.3. Bölümleme davranışı

Ni ve Al elementlerinin bölümleme davranışları Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Bölümleme katsayıları $K_{Al}^{\gamma'/\gamma}$ ve $K_{Ni}^{\gamma'/\gamma}$, γ' çökeltisindeki bir elementin atomca % miktarının γ matris fazındaki aynı elementin atomca % miktarına oranı olarak hesaplanmaktadır. Çözünen elementin bölümleme davranışı $K^{\gamma'/\gamma}$ değerine bağlı olarak aşağıdaki gibi tahmin edilmektedir (Booth-Morrison ve ark., 2009; Bocchini ve ark., 2017):

- I. $K^{\gamma'/\gamma} > 1$ durumunda, alaşım elementinin γ' yapıcı olduğu.
- II. $K^{\gamma'/\gamma} < 1$ durumunda, alaşım elementinin γ yapıcı olduğu.
- III. $K^{\gamma'/\gamma} = 1$ durumunda, çözünen elementin γ matris fazı ve γ' çökeltisi arasında eşit olarak bölümlemesini ifade etmektedir.

Yapılan hesaplamalara göre (Şekil 4.10.) Ni γ matris fazına bölünürken Al γ' çökelti fazına bölündüğü görülmüştür.

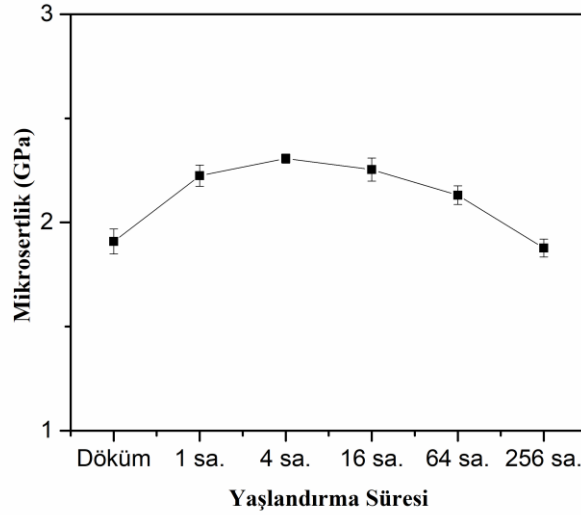


Şekil 4.10. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinde Ni ve Al elementlerinin faz tercihleri.

4.1.3. Mikrosertlik Ölçümleri

Döküm ve ısıtıl işlem görmüş Ni-15Al alaşımlarının mekanik özellikleri mikrosertlik testleri uygulanarak incelenmiştir. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numuneleri için mikrosertlik değerlerinin zamana bağlı gelişimi Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Daha hassas sonuçlar elde etmek için parlatılmış her numuneye on adet

ölçüm uygulanmıştır. Şekil 4.11’de görüldüğü gibi düşük standart sapma değerleri numunelerin mekanik özelliklerinin numuneler boyunca homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Mikrosertlik ölçümleri dolaylı olarak, sertlik veya mukavemet varyasyonlarıyla çökeltme kinetiğini ifade etmektedir. Ek olarak, mikrosertlik büyük ölçüde ortalama çökelti yarıçapına ($\langle R \rangle$) ve hacimsel sayı yoğunluğuna ($N_V(t)$) bağlı olduğu gösterilmiştir (Sudbrack ve ark., 2008; Booth-Morrison ve ark., 2009). Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numuneleri için mikrosertlik değeri, 1,9 ila 2,3 GPa arasında dar bir aralıkta değişmektedir. $t < 4$ sa. için büyüme ve irileşme bölgesinden yarı-kararlı irileşme bölgesine girene kadar mikrosertlik artmıştır. Mikrosertlik, 4 saatlik yaşlandırma süresinde 2,3 GPa’lık bir maksimum değere (pik sertlik) ulaşmış ve ardından mikrosertlik değerleri aşırı yaşlanma nedeniyle aşamalı olarak 256 sa. için 1,9 GPa değerine düştüğü görülmüştür. Pik mikrosertlik, ($\langle R \rangle$) ve ($N_V(t)$) değerleri arasındaki optimum dengeyi ifade etmektedir (Sudbrack ve ark., 2008).



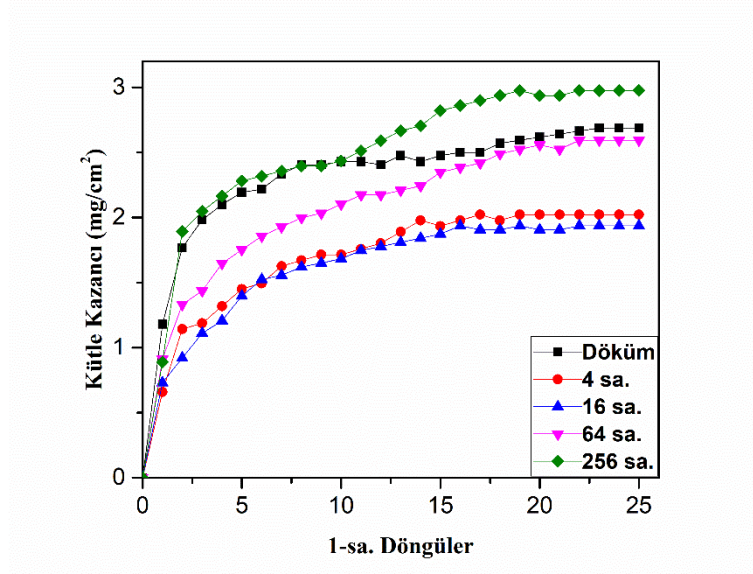
Şekil 4.11. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin mikrosertlik ölçümleri.

4.1.3. Çevrimsel Oksidasyon Testleri

Şekil 4.12, döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numuneleri için laboratuvar ortamında, 1000 °C sıcaklıkta, oksidasyon süresinin bir fonksiyonu olarak birim alan başına kütle kazancını göstermektedir. İncelenen numunelerin parabolik hız yasası ile neredeyse uyumlu olduğu görülmüş ve önemli bir oksit dökülmesi gözlemlenmemiştir. Metal veya oksijen iyonları oksidasyon ürününe yayıldığına parabolik oksidasyon

gözlemlenmektedir. Döküm, 4, 16, 64 ve 256 sa. yaşlandırılmış numuneler 25 çevrimsel oksidasyon sonucu kazandıkları kütle miktarları sırasıyla 2,69, 2,02, 1,94, 2,59 ve 2,97 mg/cm² olarak elde edilmiştir. 64 saate kadar olan yaşlandırma sürelerinde, Ni-15Al numunelerinin oksidasyon direncini artırdığı görülmektedir. Bununla birlikte, en uzun yaşlanma süresi oksidasyon direncini biraz azaltmıştır. Yaşlandırma süreleri arasında en iyi sonuçlar 4 ve 16 saatlik yaşlandırma sürelerinde elde edilmiştir.

Pei ve ark., $\gamma + \gamma'$ iki fazlı mikroyapının Ni-Al tek kristal alaşımlarının 650 °C'de oksidasyon davranışları üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlarda ilk olarak oksidasyonun γ kanallarında meydana geldiği görülmüş ve dış yüzeyde NiO oksit ürünü geniş korumasız γ kanallarında olduğu XRD ve SEM analizi ile tespit edilmiştir. Sonuç olarak geniş γ kanallarına ve büyük γ' çökeltilerine sahip Ni-Al alaşımı zayıf oksidasyon direnci göstermiştir (Pei ve ark., 2020). Tez çalışmamızda elde edilen sonuçlarda Ni-15Al süperalaşımının yaşlandırma süresine bağlı olarak gösterdikleri oksidasyon dirençleri $\gamma + \gamma'$ iki fazlı mikroyapısına bağlanmaktadır. γ' fazındaki yüksek Al içeriği alümina tabakasının oluşumunu hızlandırmaktadır. Bununla birlikte γ kanallarındaki düşük Al içeriği alümina tabakasının büyümesini engellemektedir. Yapılan çalışmalarda düşük ortalama γ' çökelti yarıçapına sahip alaşımlarda oksit büyümesinin düşük olduğu ve oksit tabakasının süreklilik arz etmediği görülmüştür. Ayrıca ortalama γ' çökelti yarıçapı yüksek alaşımlarda oksidasyon direncinin düşük olduğu ve metal yüzeyinde süreklilik arz eden bir oksit tabakası görülmüştür (Pei ve ark., 2020). Bu yüzden bizim çalışmamızda 4 ve 16 sa. yaşlandırılmış numunelerdeki SEM görüntülerinde (Şekil 4.5) ortalama çökelti yarıçaplarının (sırasıyla 73,3 ve 169,3 nm) düşük olmasından dolayı daha yüksek oksidasyon direnci göstermiştir. Buna bağlı olarak 4 ve 16 sa. yaşlandırılmış numunelerde maksimum sertlik değeri, ideal çökelti boyut dağılımı ve yüksek hacimsel sayı yoğunluğundan dolayı bu numunelerin oksidasyon dirençlerini arttırmıştır. Ayrıca Şekil 4.5'teki SEM analizlerinde elde edilen mikroyapılarda 4 ve 16 sa. yaşlandırılmış numunelerde sayı yoğunluklarının yüksek olmasından kaynaklı γ kanallarının daha düşük olduğu görülmektedir. 64 ve 256 sa. yaşlandırılmış numuneler için γ' çökeltilerinin büyüdüğü (sırasıyla 174,6 ve 240,9 nm) ve irileştiği buna bağlı olarak γ kanallarının genişlediği görülmüş ve bu numuneler zayıf oksidasyon direnci göstermişlerdir.



Şekil 4.12. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al alaşımları için zamana (t) karşı kütle kazancı grafiği.

4.1.3.1. Parabolik hız sabitinin (k_p) belirlenmesi

Parabolik hız sabiti (k_p), bir numunenin birim yüzey alanı başına kütle kazancı ve maruz kalma süresi (t) ile hesaplanmıştır:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = k_p t \quad (4.8)$$

k_p : parabolik hız sabiti.

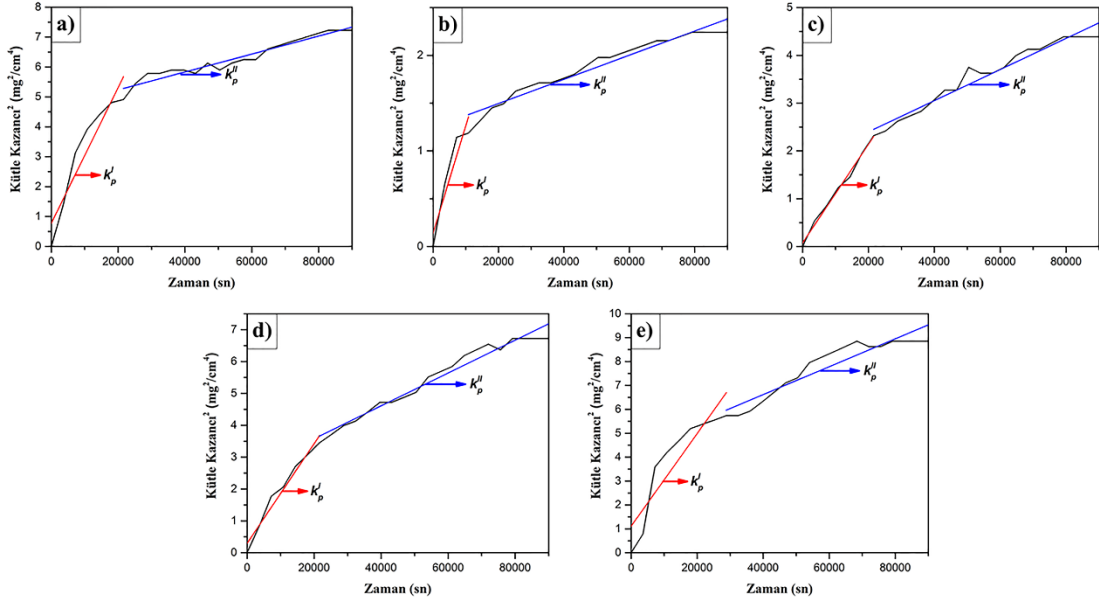
ΔW : kütle kazancı.

A : numunenin yüzey alanı.

t : sıcaklığa maruz kalma süresidir.

k_p değerleri, zamana (t) karşı $\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2$ grafiğinde (Şekil 4.13.) doğrusal regresyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre (Şekil 4.13.), incelenen alaşımların oksidasyon davranışları iki bölgeye ayrılarak hesaplanmıştır: Hızlı oksidasyonunu gerçekleştirdiği ilk aşama ve daha yavaş oksidasyonunu gerçekleştirdiği ikinci aşama.



Şekil 4.13. 1000 °C’de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al alaşımların zamana (t) karşı $\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2$ grafiği: (a) Döküm, (b) 4 sa., (c) 16 sa., (d) 64 sa. ve (e) 256 sa.

Parabolik hız sabitleri k_p^I (ilk aşama için) ve k_p^{II} (sonraki aşama için) değerleri Çizelge 4.2.’de verilmiştir. 4 ve 16 saat yaşlandırılmış numuneler, düşük oksidasyon oranını gösteren en düşük k_p değerlerine sahipken, döküm ve 256 saatlik yaşlandırılmış numuneler nispeten daha yüksek oksidasyon oranını göstermekte ve daha yüksek k_p değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Dahası, regresyon uyumlu çizgilerden deneysel verilerin hafif ve rastgele saçılması, oksidasyon reaksiyonlarının parabolik olarak gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Yaşlanma süresine bağlı olarak k_p^I değeri k_p^{II} değerinden 3-9 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, belirlenen parabolik hız sabitleri, literatürde mevcut çalışmalar ile karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür (Xu ve ark., 2000; Xu ve ark., 2001; Wang ve ark., 2004; Latief ve ark., 2013). Wang ve ark., IC-6 ve K17 alaşımlarının oksidasyon davranışlarını 900 °C sıcaklıkta incelemişlerdir. Oksidasyonun kinetik eğrilerinden elde edilen parabolik hız sabitlerini sırasıyla $2,19 \times 10^{-6}$ ve $3,36 \times 10^{-6} \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{sn}^{-1}$ olarak bulmuşlardır (Wang ve ark., 2004). Latief ve ark. tek kristalli Ni esaslı süperalaşım olan CM186LC’nin 900, 1000 ve 1100 °C’deki oksidasyon davranışını incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlarda parabolik hız sabitlerini sırasıyla $5,05 \times 10^{-8}$, $7,95 \times 10^{-8}$ ve $1,11 \times 10^{-7} \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{sn}^{-1}$ olarak bulmuşlardır (Latief ve ark., 2013). Pei ve ark. Ni-Al tek kristal alaşımlarının mikroyapıya bağlı oksidasyon davranışını incelemişlerdir. 650 °C’de oksidasyona uğratılmış alaşım için elde edilen k_p

değeri 0-14 ve 14-100 saatlik periyotlarda sırasıyla $1,68 \times 10^{-6}$ ve $0,61 \times 10^{-6} \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{sn}^{-1}$ olarak bulmuşlardır (Pei ve ark., 2020).

Çizelge 4.3. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin parabolik hız sabitleri.

Numuneler	$k_p^I \text{ (mg}^2\text{cm}^{-4}\text{sn}^{-1}\text{)}$	$k_p^{II} \text{ (mg}^2\text{cm}^{-4}\text{sn}^{-1}\text{)}$
Döküm	$2,27 \times 10^{-4} \pm 3,61 \times 10^{-5}$	$2,99 \times 10^{-5} \pm 1,81 \times 10^{-6}$
4 sa.	$1,12 \times 10^{-4} \pm 2,75 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5} \pm 6,52 \times 10^{-7}$
16 sa.	$1,03 \times 10^{-4} \pm 3,90 \times 10^{-6}$	$3,26 \times 10^{-5} \pm 1,57 \times 10^{-6}$
64 sa.	$1,56 \times 10^{-4} \pm 1,28 \times 10^{-5}$	$5,15 \times 10^{-5} \pm 2,20 \times 10^{-6}$
256 sa.	$2,22 \times 10^{-4} \pm 3,90 \times 10^{-5}$	$5,83 \times 10^{-5} \pm 5,30 \times 10^{-6}$

4.1.3.2. Anlık parabolik hız sabitinin (k_i) belirlenmesi

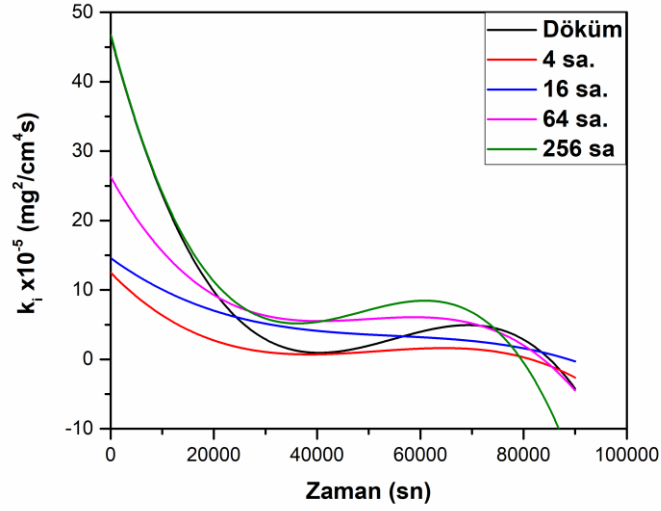
Alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon davranışları karmaşık bir konudur. Sıcaklık, gaz bileşimi, kimyasal bileşim ve oksit pullarının yapısı gibi çeşitli faktörler oksidasyonun reaksiyon hızını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle, parabolik oran gibi herhangi bir tek oranlı yasaya düzgün bir şekilde uymayabilir. Anlık parabolik hız sabiti (k_i), oksidasyon kinetiğini daha detaylı incelemek için kullanılmaktadır (Xu ve ark., 2000; Xu ve ark., 2001; Birks ve ark., 2006). Anlık parabolik hız sabiti (k_i), zamana karşı ölçülen $\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2$, aşağıdaki şekilde ifade edilen dördüncü dereceden bir polinom eğrisine uydurularak belirlenmiştir:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = a_1 + a_2 t + a_3 t^2 + a_4 t^3 + a_5 t^4 \quad (4.9)$$

Burada a_1 , a_2 , a_3 , a_4 ve a_5 birer sabittir. Bu sabitler, regresyon uyumundan elde edilmektedir. Anlık parabolik hız sabiti k_i , zamana (t) karşı $d \left[\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 \right] / dt$ 'nin türevinden elde edilmiştir.

Şekil 4.14, döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numuneleri için k_i değerlerini göstermektedir. 4 ve 16 saatlik yaşlandırma numuneleri için k_i 'nin neredeyse zamandan bağımsız olduğu sonucuna varılabilir, bu da ölçek özelliklerinin oksidasyon boyunca çok fazla değişmediğini göstermektedir. Bununla birlikte, döküm ve 256 saat yaşlandırılmış

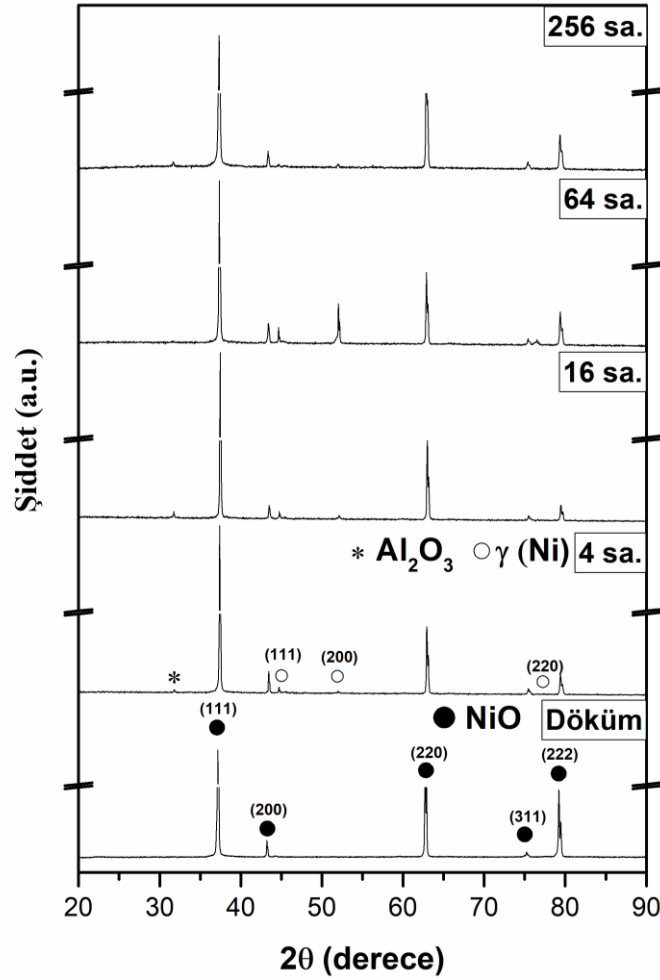
numuneler için k_i değerleri zamanla değişim gösterdiği, ancak bu değişimin önemli ölçüde sistematik bir modele sahip olmadığı gözlenmiştir. Ek olarak, 64 saatlik yaşlandırılmış numunenin k_i değerleri, 4 ve 16 saatlik numunelerde olduğu gibi zamandan bağımsız değildir ve döküm ve 256 saatlik numunelerde olduğu gibi zamanla değişmiştir.



Şekil 4.14. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al alaşımların zamana (t) karşı $d \left[\left(\frac{\Delta W}{A} \right)^2 \right] / dt$ grafiği.

4.1.3.3. Oluşan oksitlerin faz analizleri

Döküm ve yaşlandırılmış numunelerin oksit bölgelerinin XRD faz analizleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Oksidasyona uğratılmış tüm numune yüzeylerinde oksit tabakalarının ağırlıklı olarak NiO (JCPDS No: 47-1049) fazından oluştuğu görülmüştür. Yaşlandırılmış numunelerin yüzeylerinde az miktarda $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ tespit edilmiştir. Ek olarak, $\gamma\text{-Ni}$ fazına karşılık gelen kırınım pikleri de yaşlandırılmış numunelerde tespit edilmiştir. Bu piklerin varlığı, küçük oksit kalınlığına işaret etmektedir. $\gamma\text{-Ni}$ piklerinin yoğunlukları, oksidasyon hızlarının nispeten daha düşük olduğu 4, 16 ve 64 saatlik numuneler için nispeten daha yüksektir.



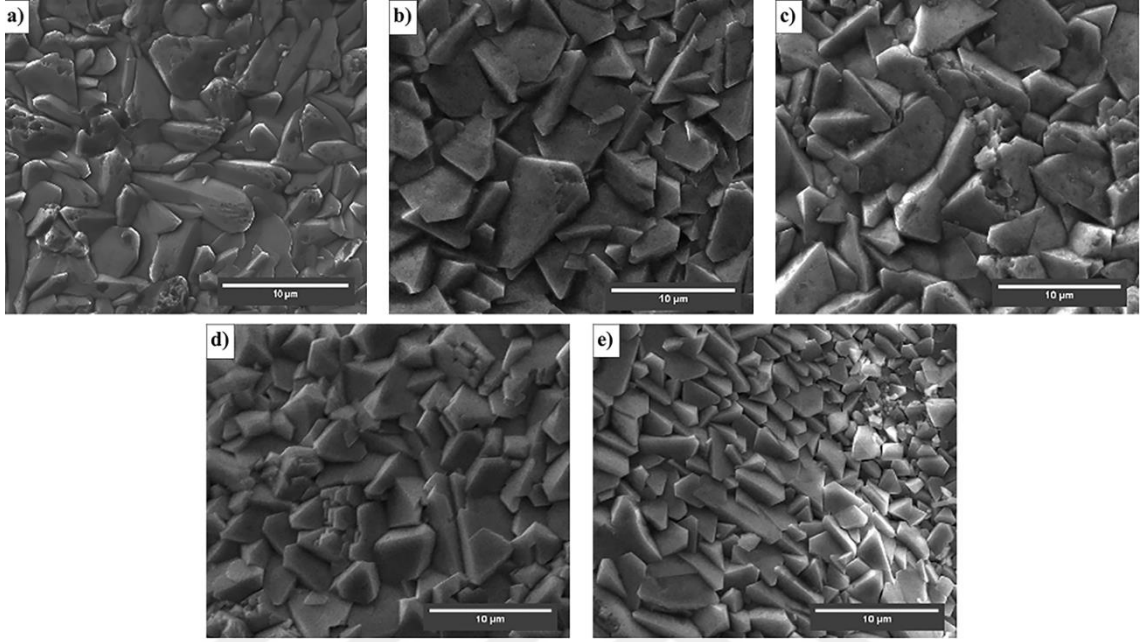
Şekil 4.15. 1000 °C’de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin çevrimsel oksidasyon sonrası yüzeylerinin XRD analizleri.

4.1.3.4. Oksit pullarının mikroyapı incelemeleri

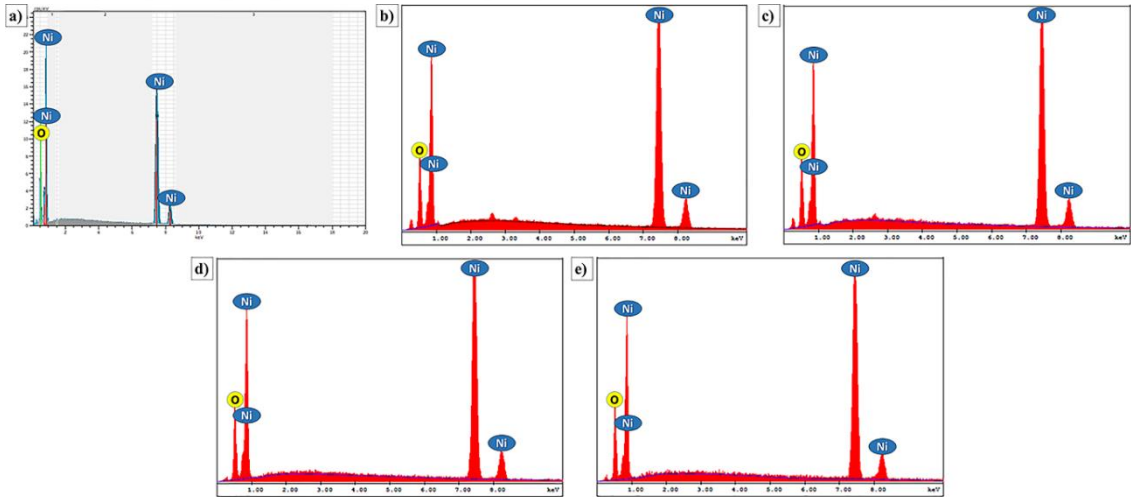
Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al alaşımlarının yüzeyinde oluşan oksit pullarının mikroyapıları Şekil 4.16’da verilmiştir. İncelenen numunelerin yüzeyleri düzgün, kompakt, yoğun ve yapışkan oksit pullarına sahiptir. Yüzeylerde hemen hemen hiç boşluk görülmemiştir. Oksit ölçekleri morfoloji ve boyut açısından çok benzerdir. Ölçeklerin morfolojisi, keskin kenarları ve fasetleri olan düzensiz Şekilli trombositlerin istiflenmiş katmanlarından oluşmaktadır.

Şekil 4.17, incelenen örneklerin yüzeylerindeki oksit pullarının elementel analizinin sonuçlarını göstermektedir. Yüzey ölçeklerinden EDS nokta analizinde Ni ve O elementleri tespit edilmiş ve ölçekler, Ni tarafından zengin NiO oksit olarak tanımlanmıştır. Bu sonuçlar XRD analizlerini desteklemektedir. XRD sonucunda çıkan θ -Al₂O₃ pikleri EDS analizinde görülmemiştir. θ -Al₂O₃ piklerinin nerede oluştuğunu

görmek için oksitlenmiş yüzeye dik kesit alınıp kesitsel EDS çizgi analizi yapılarak yüzeyde oluşan NiO oksitlerinin altında hangi oksit ürünlerinin oluştuğu tespit edilebilmektedir.



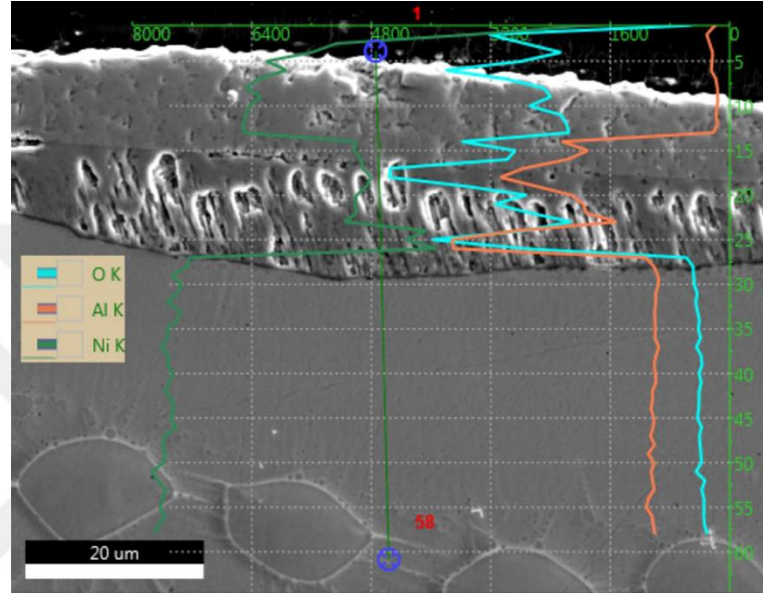
Şekil 4.16. 1000 °C’de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin yüzey oksit morfolojileri: (a) Döküm, (b) 4 sa., (c) 16 sa., (d) 64 sa. ve (e) 256 sa.



Şekil 4.17. 1000 °C’de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al numunelerinin yüzey oksit morfolojilerinin EDS spektrumları: (a) Döküm, (b) 4 sa., (c) 16 sa., (d) 64 sa. ve (e) 256 sa.

1000 °C oksitlenen ikili Ni-15Al süperalaşımına ait döküm numunesinin kesitsel BSE morfolojisi ve EDS çizgi analizi Şekil 4.18’de verilmiştir. Döküm Ni-15Al alaşımında 20-25 µm aralığında bir kalınlığa sahip oksit bölgesi oluşmuştur. Oksit ürünü farklı bölgelerden oluşmaktadır. En üst yüzeyde ~10 µm kalınlığa sahip gözenekli NiO

oksitinden oluştuğu görülmektedir. Alt tabakada bulunan oksit ürünlerini kantitatif olarak belirlemek mümkün olmamıştır. Bununla birlikte, kalitatif olarak EDS analizi alt tabakadaki oksitlerin Al, O ve Ni bakımından zengin olduğunu göstermiş ve bunların Al_2O_3 , spinel NiAl_2O_4 veya bu oksitlerin bir karışımı olduğunu göstermektedir. NiO oksitinin kalınlığından dolayı Ni-15Al süperalaşımı için XRD analizinde alt tabakada bulunan oksitlerin yapısını tanımlayamamıştır.



Şekil 4.18. 1000 °C’de oksitlenen döküm Ni-15Al numunesinin kesitsel BSE morfolojisi ve EDS çizgi taraması.

Genel olarak, Ni gibi çözücü metaller, iç oksit oluşumunun neden olduğu iç gerilimi hafifletmek için alaşım yüzeyine difüz olmaktadır (Hindam ve Whittle, 1983; Guruswamy ve ark., 1986; Bobeth ve ark., 1992; Pei ve ark., 2020). Ayrıca, metal/oksit arayüzünün altında oluşan boşluk, metal bölgeyi alttaki matristen izole etmektedir. Dolayısıyla, oksidasyona yatkın elementler dışarıya doğru yayılmakta ve oksit tabakasına dâhil olmakta ve matris elementi, oksitlenmemiş metal bölge oluşturmaya bırakılmaktadır (Oleksak ve ark., 2018). Oksidasyonun termodinamiğine göre, Al oksitlerin Gibbs oluşum enerjisi Ni oksitlerden daha negatiftir, bu da Al'nin oksijene Ni'den çok daha fazla afinitesi olduğunu göstermektedir (Chase Jr, 1998). Bununla birlikte, alümina oluşumu, reaksiyonun gerçekleştiği bölgenin çevresinde Al'u ciddi şekilde tüketmektedir. Ayrıca NiO, Al_2O_3 'ten daha az stokiyometrik bir oksittir. Bu nedenle, numune yüzeylerinde sürekli olarak bir NiO tabakası oluşmaktadır (Pei ve ark., 2020). NiO, katyonun dışa göçü ile kontrol edilirken, alümina esas olarak anyonun içe doğru difüzyonu ile kontrol

edilmektedir (Wang ve ark., 2017b; Pei ve ark., 2020). Oksidasyonun ilk aşamasında, oksijen içe doğru yayılmakta ve reaksiyon bölgesinden dışarıya doğru dağılmış çözünen bileşenle karşılaşmaktadır. Bu yüzden ilk olarak Al oksijen ile tepkimeye girerek Al_2O_3 oksitini oluşturmaktadır. Alümina oluşumundan sorumlu olan reaksiyon aşağıdaki gibidir (Pei ve ark., 2020):



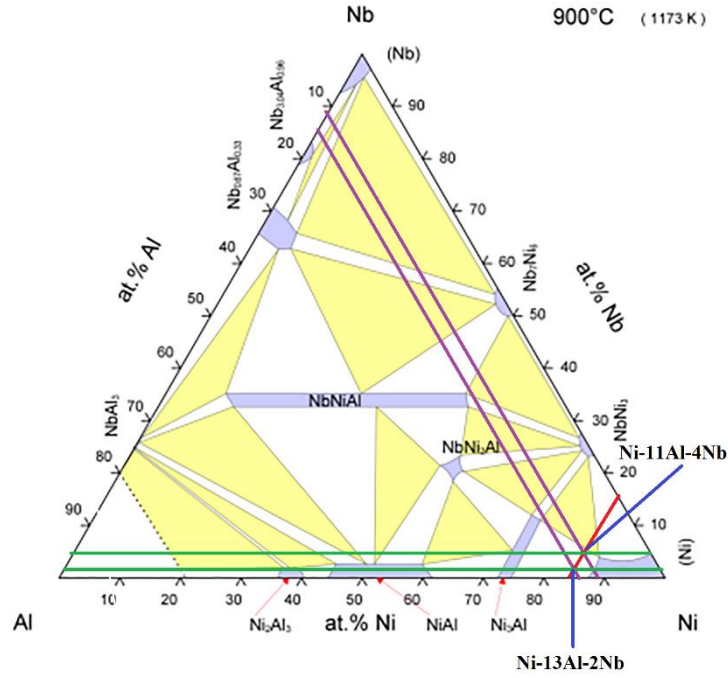
Oksijen potansiyeli haritasına göre, alümina oluşturulduktan sonra, metal/oksit arayüzeyindeki oksijen kısmi basıncı, alüminanın ayrışma basıncı ile kontrol edilmektedir. Bu nedenle kalan çözücü element Ni'yi oksitlemek için oldukça yetersizdir. Oksidasyon süreci olarak reaksiyon alanındaki Al içeriği (yani Al aktivite katsayısı) azalmaktadır. Oksijen aktivitesi, reaksiyonun denge yasasına (Denklem (4.9)) göre denge koşulunu sağlamak için artmalıdır. Ni ile reaksiyon için termodinamik bir kritik değere ulaştığında, oksit aşağıdaki reaksiyona göre Ni-Al spinel oksite dönüştürülmektedir (Kubaschewski ve Hopkins, 1962):



Spinel Ni-Al, oksitler arasındaki katı hal reaksiyonlarının neden olduğu hacimsel büzülme ile arayüzey boşluklarının oluşmasından dolayı zayıf oksidasyon direnci göstermektedir (Kubaschewski ve Hopkins, 1962). Döküm Ni-15Al alaşımında alümina tabakası beklenmektedir, çünkü büyüyen spinel Ni-Al oksit-alaşım arayüzeyindeki oksijen kısmi basıncını düşürmekte ve alüminanın termodinamik olarak oluşmasını sağlamaktadır (Chen ve ark., 2018). Bu nedenle, ilk difüzyon sürecini kontrol etmenin anahtarı olan ara tabakanın oluşumuna odaklanmak gerekmektedir.

4.2. Üçlü Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb Süperalaşımların Karakterizasyonu

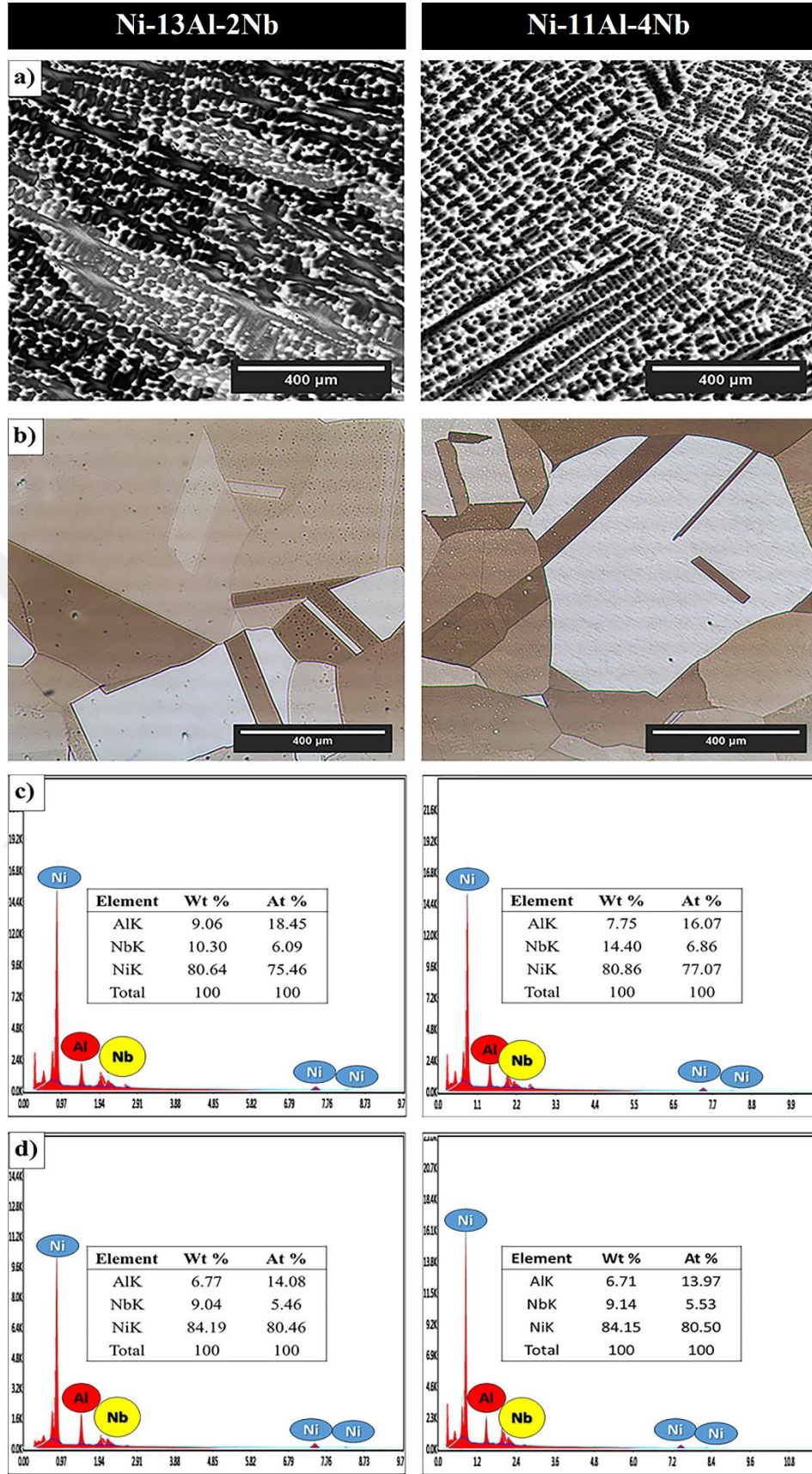
Tez çalışmamızın Bölüm 4.1.'de ikili Ni-15Al süperalaşımı üretilmiş ve karakterize edilmişti. Tezimizin bu bölümünde ise Ni-15Al süperalaşımına üçüncü alaşım elementi olan Nb atomca % 2 ve 4 oranlarında ilave edilmiş ve mikroyapısal, sertlik ve oksidasyon özelliklerine etkisi incelenmiştir. Numunelerin üretilmesinden sonra üçlü Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımlarının faz, mikroyapısal, mikrosertlik ve oksidasyon özellikleri aşağıdaki bölümlerde karakterize edilmiş ve tartışılmıştır. Şekil 4.19'da üçlü Ni-Al-Nb faz diyagramı verilmiş ve çalışılan kompozisyonlar olan Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb bileşimleri faz diyagramı üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Ni-Al-Nb sisteminin izotermal (900 °C) üçlü faz diyagramı (Raghavan, 2006).

4.2.1. Mikroyapısal incelemeler

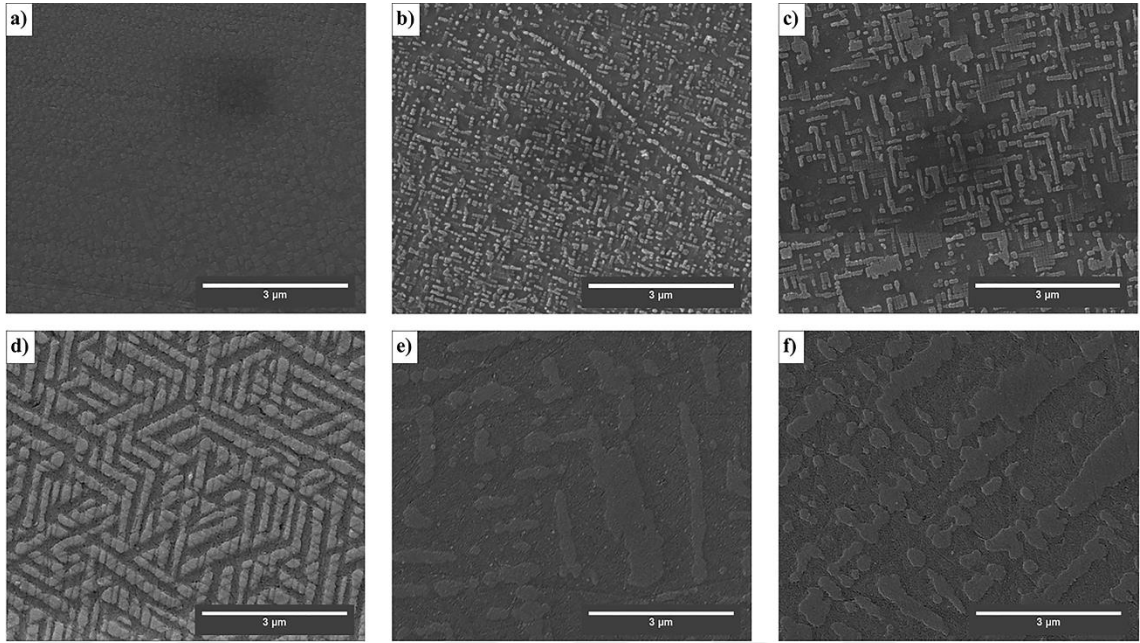
Döküm ve homojenleştirilmiş Ni-Al-Nb süperalaşımların tane yapısı ve EDS analizleri Şekil 4.20'de verilmiştir. Döküm Ni-Al-Nb süperalaşımlarının mikroyapıları, ikili döküm Ni-15Al süperalaşımı ile benzer mikroyapıya sahip olduğu ve birincil katılaşmış dendritlerden (γ (YMK) matris fazı) ve interdendritik ($\gamma + \gamma'$) bölgelerden oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.20. (a)).



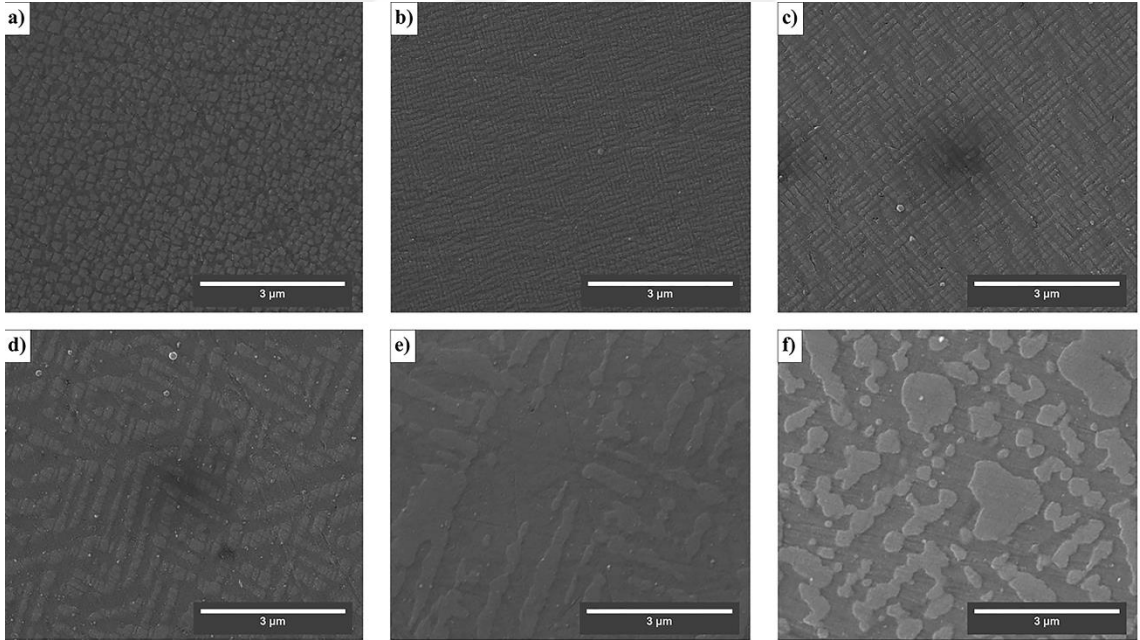
Şekil 4.20. Döküm ve homojenleştirilmiş Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb numunelerinin tane yapıları ve EDS analizleri: (a) döküm, (b) homojenize, (c) döküm interdendritik ($\gamma + \gamma'$) bölgeler ve (d) döküm dendrit (γ) bölgeler.

Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımlarının katılaşma mikroyapıları arasındaki tek fark, oluşan fazlar arasındaki hacim oranı olmuştur. Ni-13Al-2Nb süperalaşımına kıyasla Ni-11Al-4Nb süperalaşım için γ dendritlerin hacim oranı daha yüksek ve interdendritik bölgelerin hacim oranının daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Homojenizasyon ısı işleminden sonra Ni-Al-Nb süperalaşımlarının mikroyapıları tamamen değişmiştir (Şekil 4.20. (b)). Homojenleştirilmiş numunelerin mikroyapıları kısmen ikizlenmiş eş eksenli tanelerden oluşmuştur. Şekil 4.20. (c) ve (d) 'de verilen EDS analizleri, sırasıyla interdendritik ve dendritik bölgeler arasındaki kompozisyon farklılıklarını ortaya koymuştur. EDS analizlerine göre, interdendritik bölgelerin kompozisyonlarında bulunan Ni, Al ve Nb elementlerin oranları sırasıyla atomca % 75,5, 18,4 ve 6,1 (Ni-13Al-2Nb) ve 77,1, 16,1 ve 6,8 (Ni-11Al-4Nb) olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, interdendritik bölgelerin ($\gamma + \gamma'$) fazlarından meydana geldiğini göstermiştir. Dendritik bölgelerin EDS analizlerinde, Ni, Al ve Nb elementlerin oranları sırasıyla atomca % 80,5, 14,1 ve 5,4 (Ni-13Al-2Nb) ve 80,5, 14,0 ve 5,5 (Ni-11Al-4Nb) olarak belirlenmiştir. Bu da dendritik bölgelerin ana matris fazı olan γ fazından (Ni katı çözeltilisi) oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca, döküm numunelerinin EDS analizlerinde, interdendritik bölgelerde Nb konsantrasyonunun dendrit bölgelere kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. γ' çökeltileri, interdendritik bölgelerde oluşmaktadır ve Nb, bir γ' yapıcı elementtir. Bu yüzden Nb, interdendritik bölgelerde daha yüksek konsantrasyona sahip olmuştur.

Döküm ve yaşlandırılmış Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb numunelerinin mikroyapısal özelliklerini (γ' çökeltilerinin hacim oranları, irileşme kinetikleri, parçacık boyut dağılımları ve bölümlenme davranışları) incelemek için yapılan SEM mikroyapı resimleri Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de verilmiştir. Dendritler ilk katılaşma bölgeleridir, interdendritik bölgeler ise son katılaşma bölgeleridir. Bu nedenle, interdendritik bölgelerdeki γ' çökeltilerinin, iç bölgelerdekilere kıyasla daha büyük parçacık boyutuna sahip olduğu görülmüştür. Döküm numunesi 1250 °C'de 24 sa. boyunca homojenize edilmiş, 1150 °C'de 3 sa. çözeltiye alınmış ve buzlu suda oda sıcaklığına soğutulmuş ve daha sonra 800 °C'de sırasıyla 1, 4, 16, 64 ve 256 sa. yaşlandırılmış ve hava ortamında oda sıcaklığına soğutulmuştur. Her iki alaşımın tüm koşullarında, döküm ve kısa yaşlandırma sürelerindeki ($t = 1$ sa.) mikroyapılarında bile küresel morfolojiye sahip γ' çökeltileri tespit edilmemiştir. Döküm numuneleri için, γ' çökeltileri kübik morfolojiye sahip olup, rastgele yönelmiş ve γ matris fazı boyunca rastgele dağılmıştır.



Şekil 4.21. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-13Al-2Nb numunelerindeki γ' çöktellerinin SEM görüntüleri: (a) döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.



Şekil 4.22. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-11Al-4Nb numunelerindeki γ' çöktellerinin SEM görüntüleri: (a) döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.

Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımlarında kısa süreli yaşlandırma işlemi uygulanan numuneler için ($t = 1$ ve 4 sa.), γ' çöktelleri, kübik morfolojiye sahip, fakat genellikle rafting olarak adlandırılan bir morfoloji ile elastik gerilim enerjisini azaltmak için $\langle 100 \rangle$ doğrultusunda yönlenmişlerdir (Pollock ve Argon, 1994; Plotnikov ve ark., 2019). 16 sa. yaşlandırma sonucunda γ' çöktelleri sırasıyla $124,4 \pm 2,32$ ve $263,4 \pm 5,96$ nm boyutlarında olup, uzun yaşlandırma sürelerinde Ni esaslı süperalaşımlarda sıklıkla

görülen küresel-kübik-paralelepipedik morfolojik geçiş göstermişlerdir (Thompson ve ark., 1994; Prihodko ve ark., 1997; Sudbrack, 2004; Sudbrack ve ark., 2007). 64 ve 256 sa. en son yaşlandırma süreleri için γ' çökeltilerinin, büyüdüğü, yoğun bir şekilde irileştiği ve paralelepipedikten düzensiz morfolojiye geçtiği gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak çökeltiler arasındaki mesafe yani γ matris fazının kanal genişliğinin önemli ölçüde arttığı SEM mikroyapılarında görülmüştür.

γ ve γ' fazları arasındaki kafes uyumsuzluk parametresinden kaynaklanan elastik gerilim enerjisinin çökelti morfolojisini belirleyen önemli bir faktör olduğu bilinmektedir. Çökelti boyutu arttıkça yüzey alanı/hacim oranı azalmakta ve elastik gerilim enerjisi artmaktadır (Cisse ve Davies, 1970; Yoon ve ark., 2007a). Bu nedenle, yüksek elastik gerilim enerjisi, γ' çökeltilerinin irileşmesine neden olmaktadır. Cisse ve Davies, atomca % 1,2 ve 4,2 Nb içeren Ni-Al-Nb süperalaşımalarında γ' çökeltilerinin irileşme davranışını rapor etmişlerdir. Yapılan çalışmada, kübik morfolojinin büyük kafes parametresi farkından dolayı atomca % 5'e kadar Nb konsantrasyonları için kararsız olduğunu göstermişlerdir (Cisse ve Davies, 1970).

Çizelge 4.4. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-Al-Nb süperalaşımaları için ortalama çökelti yarıçapı, γ' çökeltilerinin alan yoğunluğu ve sayı yoğunluğu.

Alaşım	t (sa.)	$\langle R \rangle$ (nm)	A_f	N_A (m^{-2})	N_V (m^{-3})	λ_{c-c} (nm)	λ_{e-e} (nm)
Ni-13Al-2Nb	Döküm	56,9 $\pm$ 0,7	0,70	7,30x10 ¹³	6,40x10 ²⁰	174,4	60,4
	1	35,7 $\pm$ 0,4	0,64	1,19x10 ¹⁴	1,67x10 ²¹	126,8	55,4
	4	48,3 $\pm$ 0,7	0,58	9,71x10 ¹³	1,01x10 ²¹	150,0	53,4
	16	124,4 $\pm$ 2,3	0,50	2,30x10 ¹³	9,24x10 ¹⁹	332,4	83,6
	64	238,5 $\pm$ 7,8	0,42	1,33x10 ¹²	2,79x10 ¹⁸	1067,9	590,9
	256	251,4 $\pm$ 4,8	0,34	1,00x10 ¹²	1,99x10 ¹⁸	1195,2	692,4
Ni-11Al-4Nb	Döküm	110,8 $\pm$ 2,4	0,61	3,50x10 ¹³	1,58x10 ²⁰	278,1	56,5
	1	47,6 $\pm$ 0,6	0,64	7,60x10 ¹³	7,98x10 ²⁰	162,0	66,8
	4	95,2 $\pm$ 1,1	0,59	3,30x10 ¹³	1,73x10 ²⁰	269,6	79,2
	16	263,4 $\pm$ 5,9	0,43	6,86x10 ¹²	1,30x10 ¹⁹	492,2	112,3
	64	343,1 $\pm$ 11,8	0,37	1,33x10 ¹²	1,94x10 ¹⁸	1205,5	519,3
	256	341,1 $\pm$ 9,1	0,40	2,22x10 ¹²	3,25x10 ¹⁸	1014,3	332,1

Çizelge 4.4'te verilen Ni-Al-Nb süperalaşımaları için ortalama çökelti yarıçapları $\langle R \rangle$, yaşlandırma süresinin 1'den 256 saate artmasıyla Ni-13Al-2Nb alaşımı için 35,7 $\pm$ 0,4 nm'den 251,4 $\pm$ 4,8 nm'ye ve Ni-11Al-4Nb alaşımı için 47,6 $\pm$ 0,6 nm'den 341,1 $\pm$ 9,5 nm'ye yükselmiştir. Ortalama çökelti yarıçapındaki artış yaklaşık 7 kat olmuştur. Ni-11Al-4Nb süperalaşım için ortalama çökelti yarıçapı değerlerinin Ni-13Al-2Nb süperalaşımından çok daha yüksek olduğu da gözlemlenmiştir. Bunun nedeni Nb elementinin γ' fazına bölünmesinden dolayı Nb içeriğinin artmasıyla daha fazla γ' çökelti

oluşumuna neden olmakta ve daha yüksek ortalama çökelti yarıçapına sahip çökeltiler oluşturmaktadır.

Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımlarına ait yaşlandırılmış numunelerin alan oranları (A_f) yaşlanma süresinin 1'den 256 saate çıkmasıyla sırasıyla 0,64'ten 0,34'e ve 0,64'ten 0,40' düştüğü Çizelge 4.4.'te görülmektedir. 1 sa. yaşlandırma süresinde aşırı doymadan dolayı γ' daha yüksek yoğunlukta çökmekte ve alan oranı oldukça yüksek (her iki alaşım için 0,64) çıkmaktadır. Yaşlandırma süresinin 16 saate çıkarılmasıyla alan oranları azalmış (sırasıyla 0,50 ve 0,43) ve daha uzun yaşlandırma sürelerinde (64 ve 256 sa.) sabitlendiği görülmüştür.

Ek olarak, alan yoğunluğu N_A ve hacimsel sayı yoğunluğu $N_V(t)$, bölüm 4.1.2.'de verilen denklemlere göre hesaplanmış ve Çizelge 4.4'te listelenmiştir. Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımlarına ait yaşlandırılmış numunelerin alan yoğunlukları N_A , yaşlandırma süresinin 1'den 256 saate çıkmasıyla sırasıyla $1,19 \times 10^{14}$ 'ten $1,00 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ ve $7,60 \times 10^{13}$ 'ten $2,22 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ 'ye düştüğü görülmüştür. Bu da yaşlanma süresinin artmasıyla çökeltilerin büyümesi ve irileşmesinden kaynaklı alan yoğunluklarının azalması ve γ matris kanallarının genişlemesini ifade etmektedir.

Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımları için yaşlandırma süresinin 1'den 256 saate çıkmasıyla $N_V(t)$ değeri sırasıyla $1,67 \times 10^{21}$ 'den $1,99 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ve $7,98 \times 10^{20}$ 'den $3,25 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ değerine kademeli olarak düştüğü görülmüştür. Her iki alaşım için, 1 saat yaşlandırılmış numuneler için maksimum alan ve sayı yoğunlukları gözlemlenmiştir. Yaşlandırma süresinin daha da artmasıyla $N_V(t)$ giderek azalmıştır. Erken yaşlandırma sürelerindeki yüksek sayı yoğunluğu, araştırılan süperalaşımların çekirdeklenme ve büyüme rejiminde olduğunu göstermektedir. γ -matrisinin aşırı doymuş olmasından kaynaklanan yüksek çekirdeklenme hızı, 1 saatlik yaşlandırma süresinde daha yüksek sayı yoğunluğuna ve daha düşük parçacık boyutuna sahip γ' çökeltilerinin oluşumuna yol açmaktadır (Sudbrack, 2004; Yoon ve ark., 2007b; Sudbrack ve ark., 2008). Hacimsel sayı yoğunluğundaki azalma, çekirdeklenmenin kısa yaşlandırma sürelerinden önce sona erdiğini göstermiştir. Ayrıca elde edilen mikroyapılardaki tüm koşullarda küresel morfoloji gözlenmemiştir. Bu da çekirdeklenmenin önceden sona erdiği ve süperalaşımların büyüme ve irileşme evresinde olduğu görülmüştür.

Merkezden-merkeze ortalama çökelti mesafesi, λ_{c-c} ve kenardan-kenara ortalama çökelti mesafesi λ_{e-e} , aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmıştır (Yoon ve ark., 2007a):

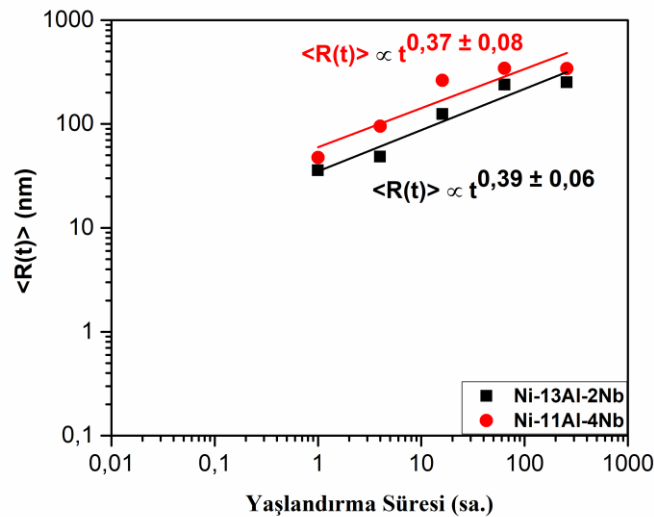
$$\lambda_{c-c} = 2 \left[\frac{1}{\frac{3}{4}\pi N_V} \right]^{1/3} \quad (4.9)$$

$$\lambda_{e-e} = \lambda_{c-c} - 2 < R(t) > \quad (4.10)$$

λ_{c-c} ve λ_{e-e} değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Her iki alaşım için de λ_{e-e} değerleri, yaşlandırma süresinin artmasıyla artmıştır. Yaşlandırma süresiyle sayı yoğunluğu azalmış, kenardan kenara ortalama çökelti mesafesi artış göstermiştir. Bu durum ayrıca γ' çökeltilerinin birleşme ve topaklaşma aşamasında olduğunu göstermektedir (Yoon ve ark., 2007a; 2007b).

4.2.1.1. İrileşme Kinetiği

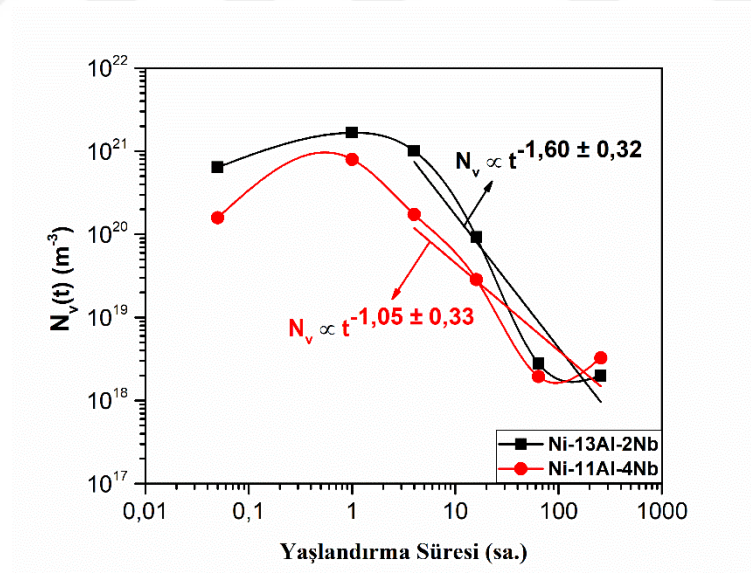
Ortalama çökelti yarıçapı ($\langle R \rangle$) için üs yasasına bağlı zamansal üsleri, atomca % 2 ve 4 Nb içeren süperalaşımları için sırasıyla $0,39 \pm 0,06$ ve $0,37 \pm 0,08$ olarak Şekil 4.23'de belirlenmiştir. Bu değerlerin, irileşme için $1/3$ değerine yakın olmalarına rağmen, difüzyon kontrollü LSW modeliyle ($1/p=0,33$) tam bir uyumu bulunmamaktadır (Kawasaki ve Enomoto, 1988; Yoon ve ark., 2007a; Contreras-Piedras ve ark., 2012; Bocchini ve ark., 2017; Plotnikov ve ark., 2019).



Şekil 4.23. Yaşlandırılmış Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb numunelerinde γ' çökelti yarıçaplarının zamana bağlı gelişimi.

Hacimsel sayı yoğunluğunun (N_V) üs yasasına bağlılığı t^{-1} 'e olan uyumu ile belirlenmektedir. Zamansal üs, atomca % 2 ve 4 Nb içeren süperalaşımların en uzun dört

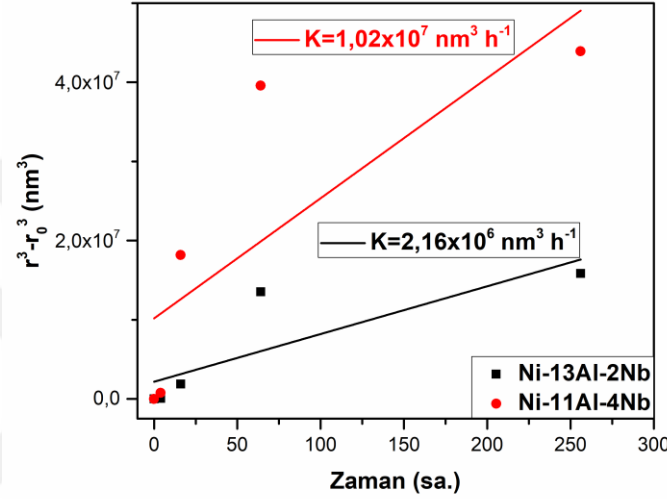
yaşlandırma süresi (4, 16, 64 ve 256 sa.) için deneysel verilerden elde edilen $N_v(t)$ değerlerinden hesaplanmış ve sırasıyla $-1,60 \pm 0,32$ ve $-1,05 \pm 0,33$ olarak Şekil 4.24'te verilmiştir. Bu üsler, Lifshitz, Slyozov ve Wagner (LSW) modeline göre irileşme için tahmin edilen -1 değerinden uzaklaşmışlardır (Lifshitz ve Slyozov, 1961; Wagner, 1961; Wagner ve ark., 2001; Sudbrack ve ark., 2007). LSW modeli, gerilimsiz bir matriste irileşme, küresel çökelti morfolojisi, sıfır çökelti hacim oranı, seyreltik çözelti teorisi vb. gibi varsayımlar yaparak ikili alaşımdaki çökeltilerin difüzyon kontrollü irileşmesini açıklamaktadır. Bununla birlikte, yeni atom prob tomografi analizleri ve kafes kinetik Monte Carlo tahminleri, irileşmenin difüzyon kontrollü mekanizmanın yanı sıra daha uzun yaşlandırma sürelerinde birleşme ve topaklaşma mekanizmasıyla da gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Yoon ve ark., 2007a). Bu yüzden, $N_v(t)$ için elde edilen üs yasasına bağlı zamansal üsler tahmin edilen değerlerden farklı çıkmaktadır. Bu sonuç, her iki alaşım için de yarı-kararlı irileşmeyi açıkça göstermektedir. Ek olarak, her iki süperalaşımın alansal oranı değerleri, yaşlanma süresinin artmasıyla azalmıştır. SEM analizlerinde gözlemlenen çökeltisiz bölgelerdeki önemli artış (Şekil 4.21. ve 4.22.) bu bulguyu güçlü bir şekilde doğrulamaktadır.



Şekil 4.24. Yaşlandırılmış Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımlarında γ' çökeltilerinin hacimsel sayı yoğunluğu.

Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımları için irileşme hız sabiti, K , t 'ye (zamana) karşı $r^3 - r_0^3$ grafiğinde regresyonla uydurulmuş doğrusal çizgilerin eğiminden hesaplanmıştır. Şekil 4.25 kullanılarak elde edilen irileşme hız sabitleri sırasıyla $2,16 \times 10^6 \text{ nm}^3\text{h}^{-1}$ ve $1,02 \times 10^7 \text{ nm}^3\text{h}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ni-11Al-4Nb

süperalaşım için irileşme hız sabiti, Ni-13Al-2Nb süperalaşımından belirgin şekilde daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuç, Ni-11Al-4Nb süperalaşımının nispeten daha yüksek ortalama çökelti değerleri (1,5-2 kat) ile doğrudan ilgili olduğu bilinmektedir. Ayrıca, aynı yaşlandırma koşullarında Bölüm 4.1’de belirlenen ikili Ni-15Al süperalaşımının ($1,49 \times 10^6 \text{ nm}^3 \text{ h}^{-1}$) irileşme hız sabiti Ni-Al-Nb süper alaşımlarından daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.25. Yaşlandırılmış Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımında γ' çökeltilerinin zamana (t) karşı $r^3 - r_0^3$ grafiği.

Bölüm 4.1’de, Ni esaslı süperalaşımların irileşme kinetiğinin, yaşlandırma koşulları (yaşlanma süresi ve sıcaklık) ve Ni esaslı süperalaşımın bileşimi (Al içeriği, alaşım elementinin türü ve içeriği) dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlı olduğunu belirtmiştik. İncelenen Ni-Al-Nb süperalaşımları için irileşme hız sabitleri, çeşitli çalışmalarda incelenen Ni esaslı süperalaşımların irileşme hız sabitlerinden önemli ölçüde daha yüksek olduğu görülmüştür (Ardell ve Nicholson, 1966; Zhu ve ark., 2004; Yoon ve ark., 2007a; 2007b; Sudbrack ve ark., 2008; Wang ve ark., 2008). Ardell ve Nicholson, Ni-6,71Al süperalaşım modelini üç farklı sıcaklık (650, 750 ve 775 °C) için irileşme davranışını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada irileşme hız sabitinin yaşlandırma sıcaklığı ile ters orantılı olduğunu bildirmişlerdir (Ardell ve Nicholson, 1966). Dahası, Wang ve ark., Re, Ru'nun γ/γ' fazları arasındaki kafes tercihleri ve W, Mo'nun bölümlenme davranışları üzerindeki etkisini araştırmışlardır. γ' çökelti miktarının artırılmasının Ni-Al-Mo süperalaşımlarında irileşme oranını arttırdığını ortaya koymuşlardır (Wang ve ark., 2008). Öte yandan, Yoon ve ark., Ni-8,5Cr-10Al süperalaşımına atomca % 2 Re

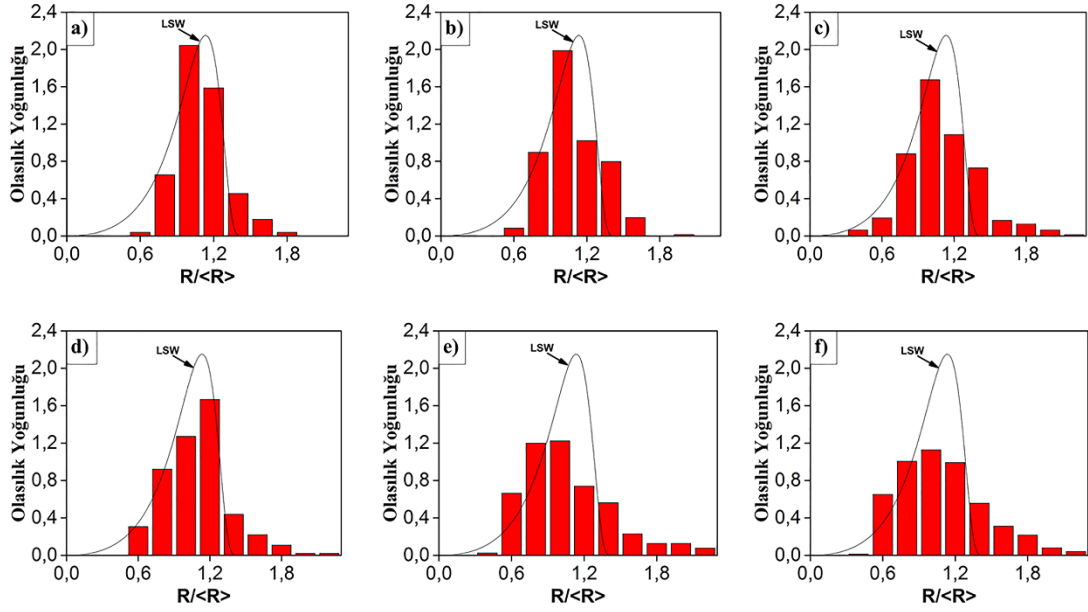
ilavesin 800 °C’de 0,25 ile 264 sa. aralığında yaşlandırma sonucu mikroyapının zamanla gelişimini incelemiştir. Yapılan çalışmada Re elementinin γ/γ' arayüzeylerine ayrılması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda irileşme oranını düşürdüğünü göstermişlerdir (Yoon ve ark., 2007a).

Ni-Al-Nb süperalaşımlarında, γ' çökeltilerinin güçlü bir şekilde irileştiği gözlemlenmiştir. γ' çökeltileri, 1 saatlik en kısa yaşlandırma süresinde bile küresel morfoloji göstermemişlerdir. Ek olarak, 16, 64 ve 256 saatlik yaşlandırma sürelerinde mikron altı boyutta γ' çökeltileri gözlemlenmiştir. Bu yüzden, Ni-Al-Nb süperalaşımlarının yüksek irileşme oranlarının üç temel unsurdan kaynaklandığına inanılmaktadır: (1) daha yüksek ortalama çökelti yarıçapı, (2) Nb stabilizasyonundan kaynaklanan yüksek miktarda γ' çökeltileri ve (3) yüksek yaşlanma sıcaklığı.

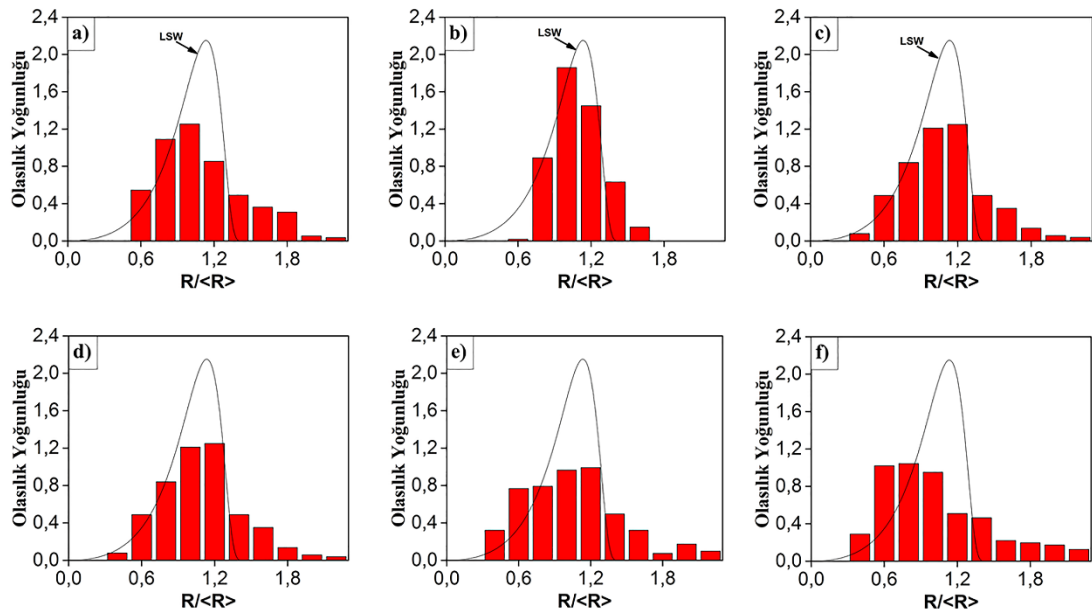
4.2.1.2. Parçacık boyut dağılımı

Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımları için çökelti boyutu dağılımları (PSD) sırasıyla Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de verilmiştir. Deneysel PSD’ler, Lifshitz, Slyozov ve Wagner (LSW) teorisinden tahmin edilen teorik PSD’ler ile karşılaştırılmıştır (Brailsford ve Wynblatt, 1979).

Teorik PSD’lerin hesaplanmasının ayrıntıları Bölüm 4.1’de detaylı olarak verilmiştir. Her iki alaşım ve tüm koşullar için, PSD’ler sabit durum tahmininden daha geniş olduğu görülmüştür. Kısa yaşlandırma sürelerinde PSD’lerin az da olsa simetrik oldukları ve maksimum yüksekliklerin teorik veriler ile tamamen uyuşmadığı görülmüştür. Yaşlandırma süresinin artmasıyla, PSD’ler daha yatık ve asimmetrik hale gelmiş ve maksimum yükseklik azalmıştır. Bu bulgular, γ' çökeltilerinin, daha uzun yaşlandırma süreleri için birleşme ve topaklaşma mekanizmasıyla irileştiğini göstermektedir (Wagner, 1961; Kawasaki ve Enomoto, 1988; Yoon ve ark., 2007a; Contreras-Piedras ve ark., 2012; Bocchini ve ark., 2017).



Şekil 4.26. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-13Al-2Nb numuneleri için γ' çökelti boyut dağılımları: (a) döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.



Şekil 4.27. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-11Al-4Nb numuneleri için γ' çökelti boyut dağılımları: (a) döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.

4.2.1.3. Bölümlenme Davranışı

$K_i^{\gamma'/\gamma}$, Ni, Al ve Nb elementlerinin bölümlenme katsayıları aşağıdaki denkleme göre hesaplanmış ve Çizelge 4.5'te verilmiştir:

$$K_i^{\gamma'/\gamma} = \frac{\gamma'_i}{\gamma_i} \quad (4.11)$$

burada γ'_i ve γ_i , sırasıyla γ' çökeltisindeki ve γ matris fazındaki elementlerinin atomca % miktarlarıdır. γ' çökeltilerinin Nb ve Al ile zenginleştirildiği, Ni'nin ise γ matris fazına bölünmeyi tercih ettiği sonucuna varılmıştır. Bir element γ' çökeltilerini stabilize edici ise, bölünme katsayısı birden büyük olmalıdır. Aksi takdirde, bir element γ matris fazında çözünmeyi tercih ediyorsa, bölünme katsayısı birden az olmalıdır (Aaronson ve LeGoues, 1992; Fährmann ve ark., 1995; Eriş ve ark., 2017). Bununla birlikte, mevcut çalışmada bölünme katsayıları EDS analizi sonuçlarına göre hesaplanmıştır. EDS yarı kantitatif bir analiz tekniği olduğundan, daha güvenilir değerler elde etmek için elektron prob mikroanalizi (EPMA) veya atom-prob tomografi (APT) gibi ileri analizler yapılmalıdır.

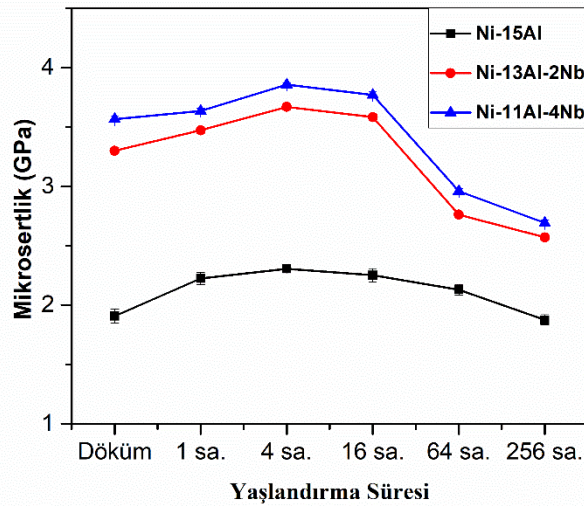
Çizelge 4.5. Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımalarında Ni, Al ve Nb elementlerinin bölünme katsayıları.

Alaşımlar	t (sa.)	$K_{Ni}^{\gamma'/\gamma}$	$K_{Al}^{\gamma'/\gamma}$	$K_{Nb}^{\gamma'/\gamma}$
Ni-13Al-2Nb	Döküm	0,939	1,112	1,203
	1	0,942	1,046	1,701
	4	0,955	1,190	1,245
	16	0,982	1,086	1,004
	64	0,958	1,141	1,256
	256	0,937	1,321	1,101
Ni-11Al-4Nb	Döküm	0,976	1,137	1,016
	1	1,013	0,876	1,091
	4	0,947	1,244	1,143
	16	0,926	1,442	1,208
	64	0,952	1,326	1,083
	256	0,892	1,603	1,276

4.2.2. Mikrosertlik ölçümleri

Döküm ve yaşlandırılmış Ni-15Al, Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımların mikrosertlik değerlerinin zamansal gelişimi Şekil 4.28'de verilmiştir. Her iki Ni-Al-Nb süperalaşımı da çok benzer mikrosertlik gelişimi göstermişlerdir. Mikrosertlik değerleri kademeli olarak 4 saatlik yaşlandırma süresine yükselmesiyle Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımları için sırasıyla 3,7 GPa ve 3,9 GPa değerinde pik değere ulaşmıştır. Ni-15Al süperalaşımında pik sertlik değeri 4 sa. için 2,3 GPa olarak bulunmuştur. Yaşlandırma süresinin artmasıyla (16, 64 ve 256 sa.) mikrosertlik değeri,

aşırı yaşlandırmanın bir sonucu olarak γ' çökeltilerinin boyutundaki dramatik artış nedeniyle hızlıca azalmıştır. 256 sa. yaşlandırma sonucu Ni-Al-Nb süperalaşımlar için mikrosertlik değerleri sırasıyla 2,6 ve 2,7 GPa'a düştüğü görülmüştür. Üçlü Ni-Al-Nb süperalaşımları için, mikrosertlik değerleri, zamansal gelişimi ve irileşme kinetiği Bölüm 4.1'de ayrıntılı olarak incelenen ikili Ni-15Al süperalaşım değerlerinden oldukça yüksek çıkmıştır.



Şekil 4.28. Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımları için mikrosertlik ölçümlerinin zamanla gelişimi.

Nikel esaslı süperalaşımlarda, ortalama çökelti yarıçapı ($\langle R \rangle$), hacimsel sayı yoğunluğu (N_V), γ' çökeltilerinin hacim oranları ve alaşım elementinin bölünme davranışı, süperalaşımın mukavemet ve sertliğini güçlü bir şekilde etkilemektedir. Ni-Al-Nb süperalaşımları, Nb içeriklerine bağlı olarak ikili Ni-15Al'den ya benzer ya da önemli ölçüde daha yüksek ortalama çökelti yarıçapı değerleri sergilemiştir. İkili Ni-15Al ile karşılaştırıldığında, Ni-Al-Nb süperalaşımları için γ' çökeltilerinin alansal oranları önemli ölçüde daha yüksek olduğu görülmüştür. Teorik ve deneysel çalışmalar, Ta, Ti ve Nb gibi refrakter elementlerin ($r_{Ti} = 1,45 \text{ \AA}$, $r_{Ta} = 1,432 \text{ \AA}$, $r_{Nb} = 1,429 \text{ \AA}$) γ matris fazı yerine γ' çökelti fazını tercih ettiğini göstermişlerdir. Bu elementlerin atom yarıçapları Ni elementinin yarıçapından çok daha yüksektir ($r_{Ni} = 1,245 \text{ \AA}$) ve yoğun γ' çökeltilerinin oluşumuyla güçlendirmeye önemli katkılarda bulunmuşlardır (Straumanis ve Zyszczyński, 1970; Ochiai ve ark., 1984; Sims ve ark., 1987a; Durand-Charre, 1998; Beck ve ark., 2001; Calos ve ark., 2001; Dai ve ark., 2006; Jiang ve Gleeson, 2006; Wang ve ark., 2006; Booth-Morrison ve ark., 2008; Reed, 2008; Amouyal ve ark., 2009;

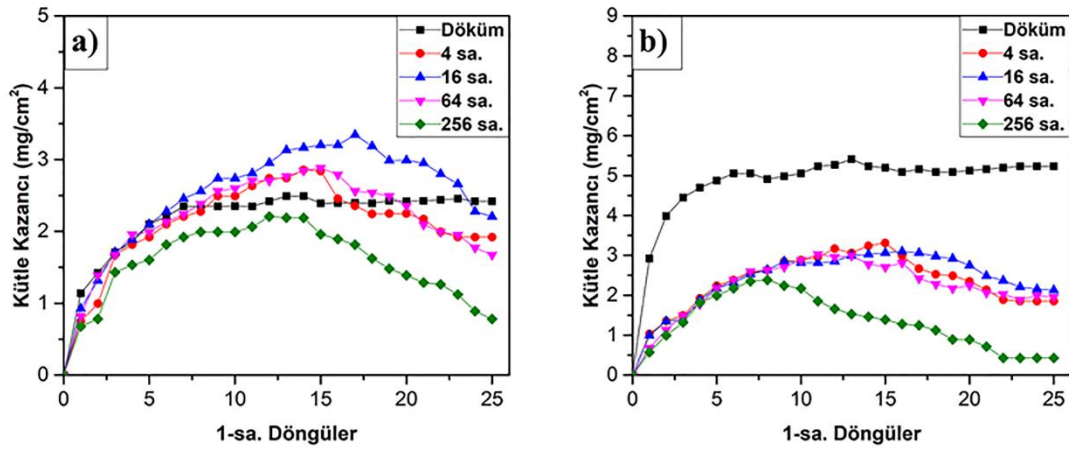
Gorbunoff ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2009; Oni ve ark., 2016). Ayrıca Mo, W, Nb ve Re gibi alaşım elementleri de γ matris fazının katı çözelti ile güçlendirilmesine neden olmaktadır (Sims ve ark., 1987a; Durand-Charre, 1998; Zhu ve ark., 2004; Pollock ve Tin, 2006; Sudbrack ve ark., 2008; Booth-Morrison ve ark., 2009). İncelenen Ni-Al-Nb süperalaşımlarının mikrosertlik değerleri, ikili ve üçlü Ni esaslı süperalaşımlar için önemli ölçüde daha yüksek çıkmıştır. Çalışmamızın ilk bölümünde incelediğimiz ikili Ni-15Al (Atas ve Yildirim, 2019) ve Ni-12,5Al (Plotnikov ve ark., 2019) için sırasıyla 2,3 ve 2,42 GPa pik mikro sertlik değerleri gözlemlenmiştir. Chantal ve ark. (Sudbrack ve ark., 2008) ve Booth-Morrison ve ark. (Booth-Morrison ve ark., 2009), 800 °C'de yaşlandırılan benzer Ni-9,8Al-8,3Cr ve Ni-10Al-8,5Cr süperalaşımları için sırasıyla 2,15-2,5 GPa gibi dar bir mikrosertlik aralığı bildirmişlerdir. Buna ek olarak, bu Ni-Al-Cr süperalaşımlarının mikrosertlik değerleri, sırasıyla atomca % 2 W ve Ta ilavesiyle yaklaşık % 50 artarak 3,0-3,5 GPa ve 3,3-3,6 GPa aralığına yükselmiştir (Sudbrack ve ark., 2008; Booth-Morrison ve ark., 2009). Bu çalışmalara göre, mikro sertlikteki artış, γ matris fazının katı çözelti güçlendirmesine ve γ' çökeltilerinin artan hacim oranına bağlanmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada, Ni-Al-Nb süperalaşımları için daha yüksek mikrosertlik değerlerinin, muhtemelen katı çözelti güçlendirmesinden ve Nb ilavesinin bir sonucu olarak daha yüksek miktarda γ' çökmesinden kaynaklandığına inanılmaktadır. Ayrıca, Mishima ve ark. (Hazlett ve ark., 1952; Mishima ve ark., 1986a) Nb ilavesinin hem γ -Ni hem de γ' -Ni₃Al fazlarının % 0,2 akma gerilmesini önemli ölçüde artırdığını bildirmişlerdir.

4.2.3. Çevrimsel oksidasyon testleri

Ni-Al-Nb süper alaşımlarının oksidasyon davranışları, 1000 °C'de laboratuvar ortamında çevrimsel oksidasyon testleri ile incelenmiştir (Şekil 4.29). Döküm ve yaşlandırılmış numunelerin çevrimsel oksidasyon testlerinde, oksit dökülmesi gözlenmiştir. Dökülen oksit miktarı, döküm numuneler için düşük ve yaşlandırılmış numuneler için yüksektir. İncelenen süperalaşımların oksidasyon kinetikleri, oksit dökülmesinden dolayı belirlenememiştir.

Zamana karşı kütle kazanım eğrisine göre (Şekil 4.29), oksidasyon hızı ile ilk mikroyapı ve yaşlandırma durumu arasında doğrudan bir ilişki bulunmamıştır. Tane boyutu, morfoloji ve yönelim gibi mikroyapısal özellikler süperalaşımların oksidasyon davranışını etkileyebilseler de, süperalaşımların kimyasal bileşimleri (elementlerin türü

ve içeriği) baskın rol oynadığı görünmektedir (Berthod ve ark., 2004; Berthod ve ark., 2007; Moffat ve ark., 2020). Berthod ve Wang (Berthod ve ark., 2004; Wang ve Szpunar, 2018) tane boyutunun dört farklı Ni ve Co esaslı süperalaşımların oksidasyon davranışı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Tane boyutunun oksidasyon hızı üzerinde orta derecede etkisi olmasına rağmen, süperalaşımların kimyasal bileşimi oksidasyon oranını güçlü bir şekilde etkilediği görülmüştür.



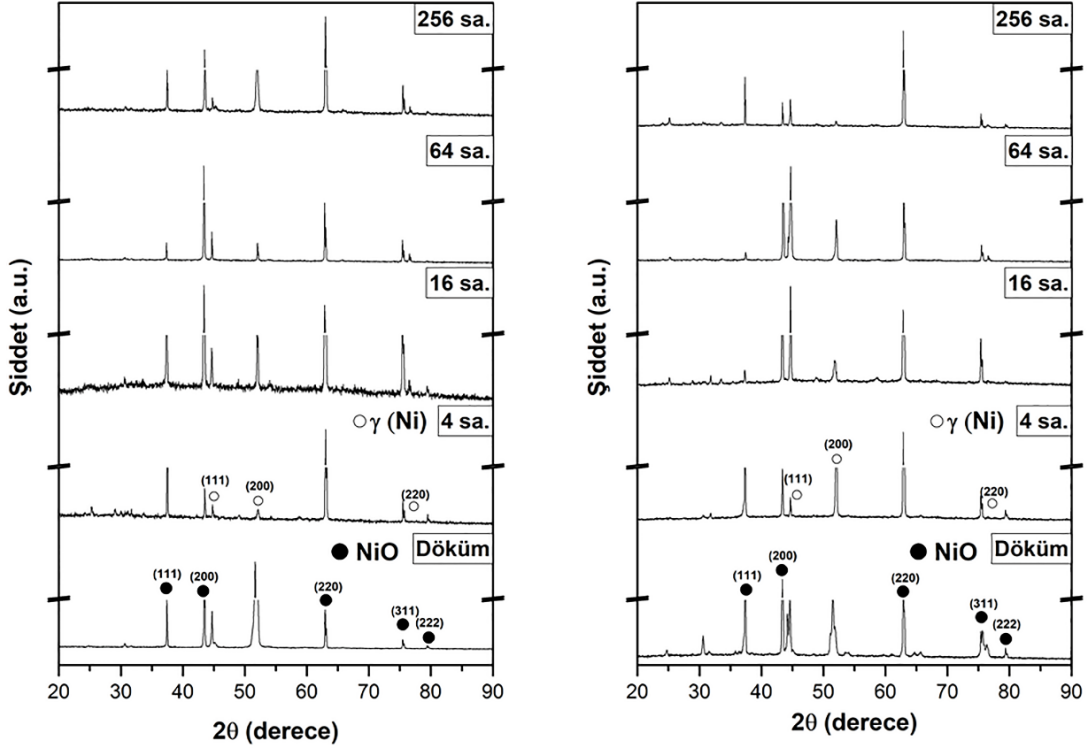
Şekil 4.29. 1000 °C'de oksitlenmiş numunelerin zamana karşı kütle kazancı grafiği: (a) Ni-13Al-2Nb ve (b) Ni-11Al-4Nb

Dahası, Wang ve Szpunar farklı Cr içeriğine sahip iki Ni esaslı süperalaşımların oksidasyon davranışı üzerindeki tane boyutu ve mikroyapının etkisini araştırmışlardır. Ayrıca, süperalaşımdaki Cr içeriğinin, mikroyapısal özelliklerden ziyade yüksek sıcaklık oksidasyonunu kontrol eden baskın faktör olduğunu göstermişlerdir (Wang ve Szpunar, 2018). Bu tez çalışmasında, incelenen süperalaşımların oksidasyon davranışları literatürle benzer bulgular elde edilmiştir. Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımları benzer mikroyapısal özellikler ve mikrosertlik değerleri sergilemelerine rağmen, yüzey alanı başına kütle kazancı miktarı ve dökülen oksit miktarı oldukça farklıdır.

4.2.3.1. Oluşan oksitlerin faz analizleri

Ni-Al-Nb süperalaşımlarının döküm ve yaşlandırılmış numunelerinin oksit bölgelerinin XRD faz analizleri Şekil 4.30'da verilmiştir. NiO (JCPDS No: 47-1049) her iki alaşımların hem döküm hem de yaşlandırma koşulları için temel oksit ürünü olarak elde edilmiştir. XRD analizinde ayrıca γ -Ni kırınım pikleri her iki alaşımların döküm ve

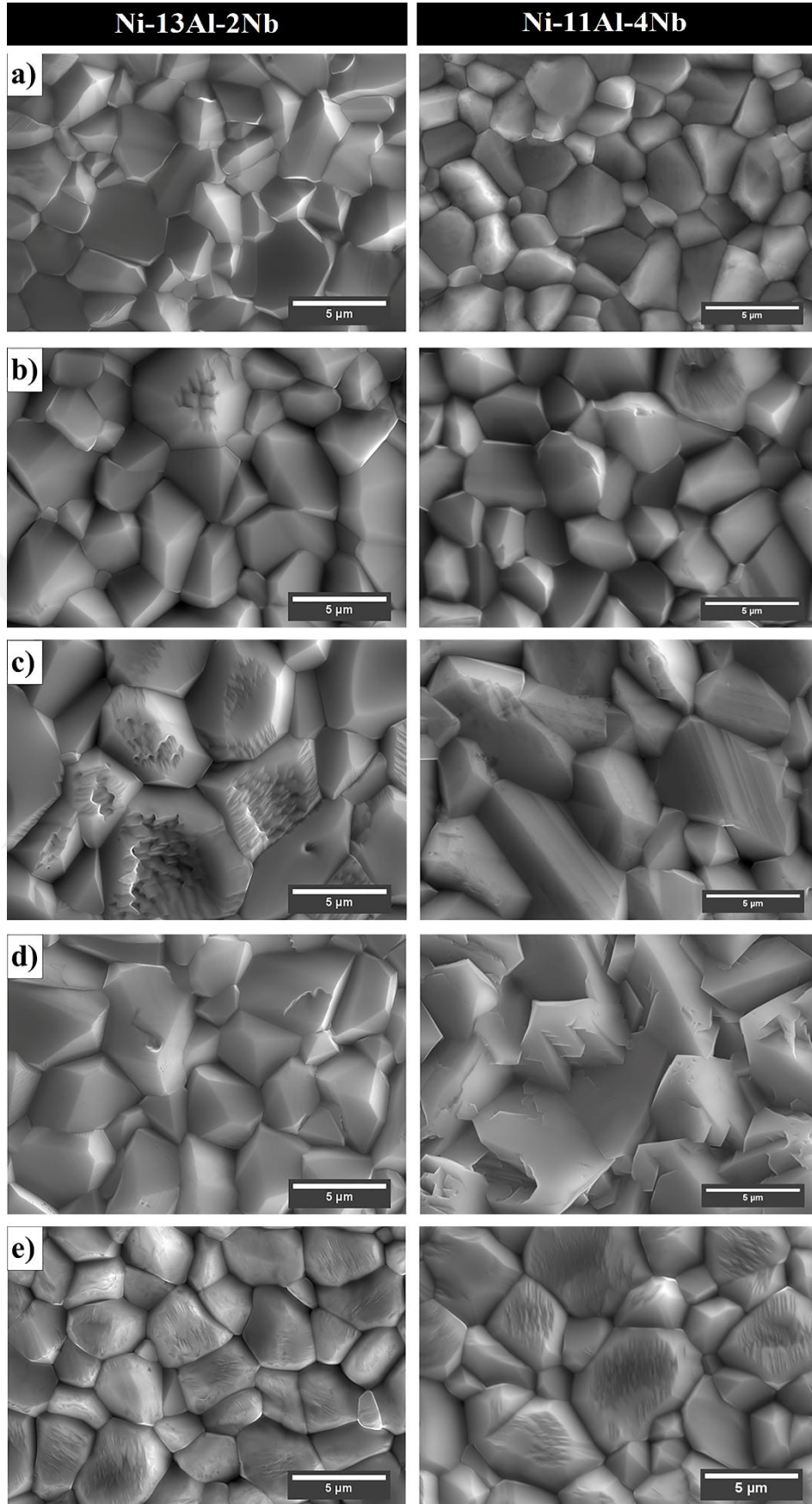
yaşlandırılmış numunelerinde gözlemlenmiştir. γ -Ni kırınım piklerinin tespiti düşük oksit kalınlığına bağlanmaktadır. Bununla birlikte, γ -Ni piklerinin şiddetleri, Ni-13Al-2Nb numuneleri ile karşılaştırıldığında Ni-11Al-4Nb numuneleri için önemli ölçüde daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuç, Ni-Al-Nb süperalaşımlarının, Nb içeriğinin azalmasıyla oksit oluşumuna daha yatkın hale geldiğini açıkça göstermiştir. Ayrıca, Ni-Al-Nb süperalaşımlarının XRD analizlerinde ne alümina ne de herhangi bir Nb oksit fazlarına ait bir pik tespit edilmemiştir.



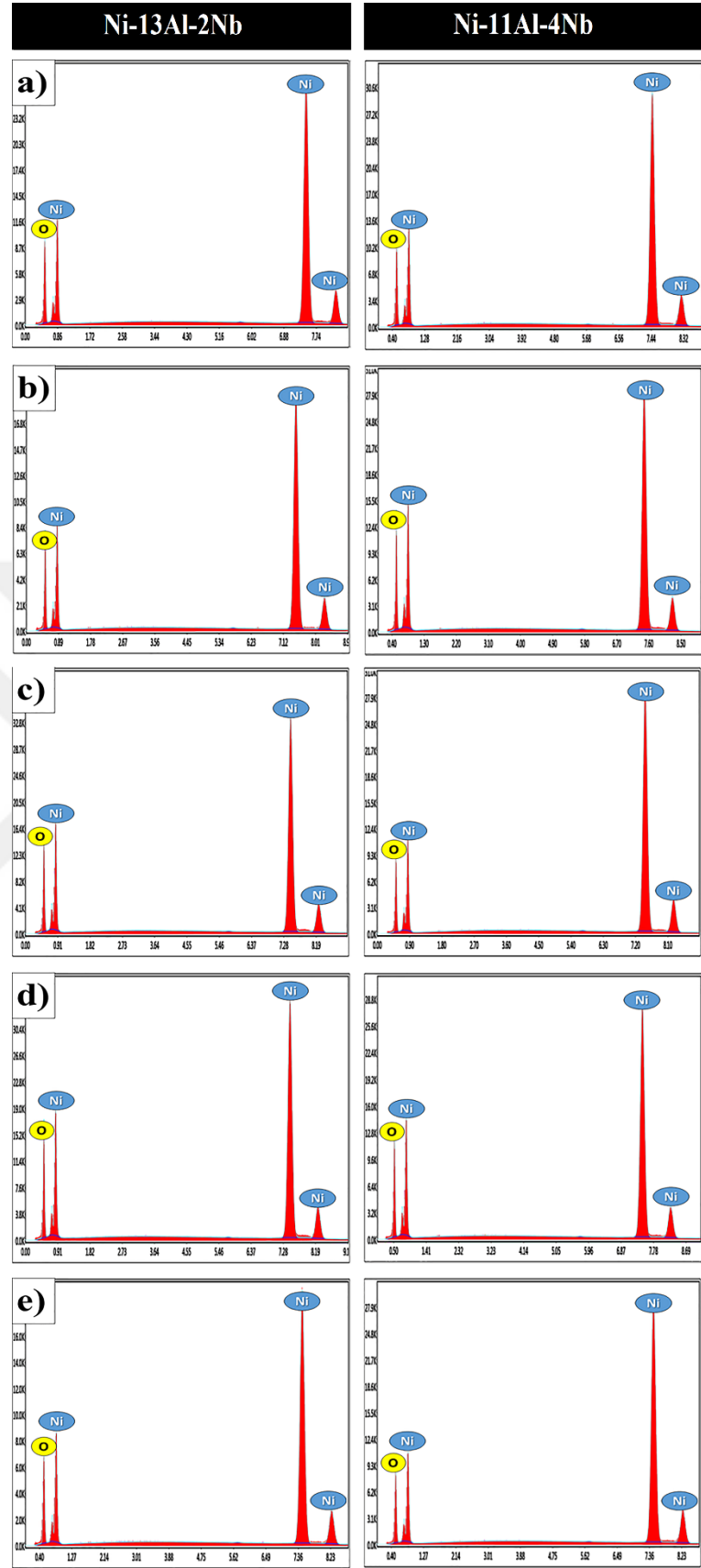
Şekil 4.30. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış numunelerin XRD analizleri: (a) Ni-13Al-2Nb ve (b) Ni-11Al-4Nb.

4.2.3.2. Oksit ürünlerinin mikroyapı incelemeleri

Döküm ve yaşlandırılmış Ni-Al-Nb numunelerine ait oksitlenmiş yüzeylerinin SEM mikroyapıları Şekil 4.31'de verilmiştir. Oksitlenmiş Ni-Al-Nb numunelerinin yüzeyleri iri taneli, düzensiz Şekilli NiO fazından oluşmuştur. Tanelerin morfolojileri ve boyutları, Nb içeriğinden ve yaşlandırma koşulundan bağımsız olduğu görülmüştür.



Şekil 4.31. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-Al-Nb süperalaşımlarının yüzey oksitlerine ait SEM mikroyapıları: (a) döküm, (b) 4 sa. (c) 16 sa. (d) 64 sa. ve (e) 256 sa.



Şekil 4.32. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm ve yaşlandırılmış Ni-Al-Nb süperalaşımlarının yüzey oksitlerine ait EDS analizleri: (a) döküm, (b) 4 sa. (c) 16 sa. (d) 64 sa. ve (e) 256 sa.

Oksidasyon ürünlerinin EDS analizleri (Şekil 4.32), her iki Ni-Al-Nb numunesinin yüzeylerinin döküm ve tüm yaşlandırma koşullarında NiO'dan oluştuğunu ortaya koymuştur. Yüzey oksit ürünlerinin SEM ve EDS analizleri, oksitlenmiş numunelerin yüzeylerinde başka herhangi bir oksit ürününün oluşmadığını ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte, Al_2O_3 , Nb-oksitler veya diğer oksitler bazen yüzey oksitlerinin altında oluşabilmektedir. Yüzey oksit ürününden ziyade diğer oksitlerin oluşumunu doğrulamak için oksit pullarının kesitsel gözlemi yapılmalıdır. Bu çalışmada, NbO, NbO₂, Nb₂O ve Nb₂O₅ gibi Nb-oksitlerinin uçucu oksitler olduğuna ve kolayca yok olabileceğine inanılmaktadır. Bu yüzden yüzey oksit ürünlerinin mikroyapısal ve elementel analizlerinde tespit edilmemişlerdir.

Diğer yandan, Al_2O_3 genellikle bileşime, sıcaklığa ve gaz karışımına bağlı olarak döküm veya tek kristalli ticari ve model Ni esaslı süperalaşımların ya yüzey oksidasyon ürünü veya yüzey tabakasının altında oksit olarak oluşmaktadır. İncelenen süperalaşımlarda Al_2O_3 oksitlerinin bulunmaması, Al_2O_3 oluşumuna izin vermeyen çok yüksek Ni içeriğine, atomca % 85'e ve ağırlıkça % 88-90'a bağlanmıştır.

Pettit ve ark., atomca % 70'ten daha yüksek Ni ve yaklaşık atomca % 12'den daha düşük Al içeren Ni esaslı süperalaşımların, Al_2O_3 ve/veya Cr_2O_3 oksitlerini oluşturan birkaç ticari Ni esaslı süperalaşımların aksine potansiyel zararlı NiO oluşturmaları olduğunu göstermişlerdir (Pettit ve ark., 1984).

Ek olarak, Nan Mu (Mu, 2007), Ni-Al-Nb süperalaşımları ile çok benzer Al içeriğine sahip olan ikili Ni-12,5Al (atomca %) alaşımının yüksek sıcaklık oksidasyon davranışını incelemiştir. 1150 °C'de oksitlenen Ni-12,5Al numunesinin kesit incelemesine göre, Al_2O_3 oluşumu için hiçbir işaret gözlenmemiştir. Bir süper alaşımın yüksek sıcaklıklarda iyi oksidasyon direnci göstermesi için oksit ürününün bazı ilkeleri karşılaması gerekir (Huang ve ark., 2000). Oksit tabakası koruyucu, kararlı, kompakt, yapışkan ve düşük büyüme oranına sahip olmalıdır. Alpha- Al_2O_3 ve Cr_2O_3 oksitler en koruyucu oksitlerdir ve metalik alt tabakaları oksidasyona ve korozyona karşı korumaktadır. Cr_2O_3 katmanıyla karşılaştırıldığında, $\alpha-Al_2O_3$ katmanı Ni esaslı süperalaşımları daha yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı korumaktadır (Berthod, 2005; Bar-Cohen, 2014). Uygulama sıcaklığı 1000 °C civarına yükseldiğinde, yeni Cr_2O_3 uçucu oksitlerin oluşumu Cr_2O_3 tabakaları için önemli bir sorun haline gelmektedir (Tedmon Jr, 1966; Pettit ve ark., 1984; Li ve ark., 2003; Berthod, 2005; Huang ve ark., 2012; Bar-Cohen, 2014).

Bu tez çalışmasında, incelenen model Ni-Al-Nb süperalaşımaları, önemli ölçüde yüksek mikrosertlik değerlerine rağmen zayıf oksidasyon direnci göstermişlerdir. Buna ek olarak, 1000 °C'de oksit dökülmeleri potansiyel kullanımlarını olumsuz etkilediği görülmektedir. Olağanüstü fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olan bu süperalaşımalar için, mükemmel oksidasyon ve oksit dökülme direncine sahip olmak büyük önem arz etmektedir.

Yun ve ark. (Yun ve ark., 2017) Al ve refrakter elementlerin, çok bileşenli Ni esaslı süperalaşımaların çevrimsel oksidasyon davranışı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Cr ve Al miktarının artmasının geçici NiO yerine koruyucu katmanlar oluşturarak oksidasyon direncini artırdığını göstermişlerdir. Ayrıca Mo ve W miktarının artırılmasının NiO, spinel Ni-Cr ve NiWO₄ tabakalarının oluşumunu teşvik ederek oksidasyon davranışı üzerinde olumsuz bir etkisi olduğunu bildirmişlerdir.

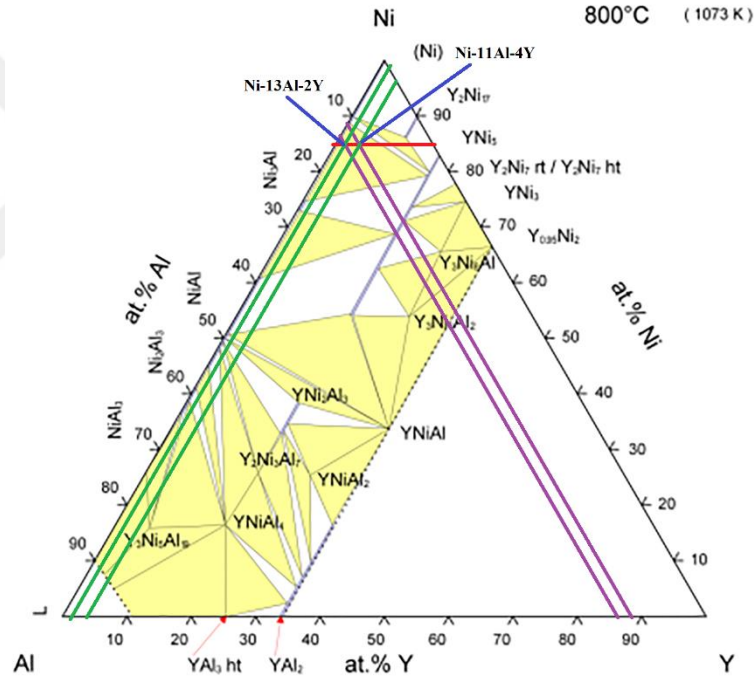
Ayrıca, Feng ve ark., Cr içermeyen ve Ru içeren Ni bakımından zengin Ni-Al süperalaşım, yüksek sıcaklık oksidasyonundan (1100 °C) sonra sürekli Al₂O₃ oksit ürünü oluşmadan harici NiO oksit ürününün oluştuğunu göstermişlerdir.

Bu nedenle, model ve ticari süperalaşımaların bileşimleri, koruyucu Cr₂O₃ ve Al₂O₃ oksitlerinin oluşumunu teşvik ederek ve yüksek sıcaklıklarda zararlı geçici oksit oluşumunu baskılayarak oksidasyona karşı iyi bir koruma sağlamak için yeterli miktarda Cr ve Al içermelidir (Berthod ve ark., 2004; Moffat ve ark., 2020). Ek olarak koruyucu oksitler, metalik substrat ile oksidatif ortam arasında bir dış katman olarak oluşturulmalıdır. Oksit, reaktanların oksit boyunca yayılmasını engellemek için çatlaklar ve gözenekler gibi kusurlar içermemelidir (Stott, 1992).

İncelenen Ni-Al-Nb süper alaşımları ümit verici mikrosertlik değerleri gösterebilirler de, γ' çökeltilerinin kuvvetli şekilde irileşmesinin ve koruyucu olmayan NiO oksit ürününün oluşmasının, bu süperalaşımaların potansiyel yüksek sıcaklık uygulamalarını engellediğine inanılmaktadır. Bu nedenle, irileşmeyi yavaşlatan ve kararlı γ' çökeltileri oluşturan Cr gibi bir refrakter elementin varlığı, süperalaşımın yüksek sıcaklık performansını da geliştirebilmektedir.

4.3. Üçlü Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y Süperalaşımların Karakterizasyonu

Tez çalışmamızın ilk kısmında (Bölüm 4.1.) ikili Ni-15Al süperalaşımı, ikinci kısımda (Bölüm 4.2.) ise ikili Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımlarının mikroyapısal, irileşme davranışı, sertlik ve oksidasyon özellikleri detaylı biçimde incelenmiştir. Tezimizin son kısmı olan bu bölümde ise ikili Ni-15Al süperalaşımına üçüncü alaşım elementi olan Y atomca % 2 ve 4 oranlarında ilave edilmiş ve faz ilişkileri, sertlik, mikroyapısal ve oksidasyon özellikleri aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak incelenmiştir. Ni-Al-Y faz diyagramı Şekil 4.33'te verilmiş ve çalışılan kompozisyonlar faz diyagramı üzerinde gösterilmiştir. Üçlü Ni-Al-Y faz diyagramına göre Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y bileşimleri γ (Ni), Ni_{17}Y_2 ve Ni_5Y üçlü faz bölgesinde bulunmaktadır.

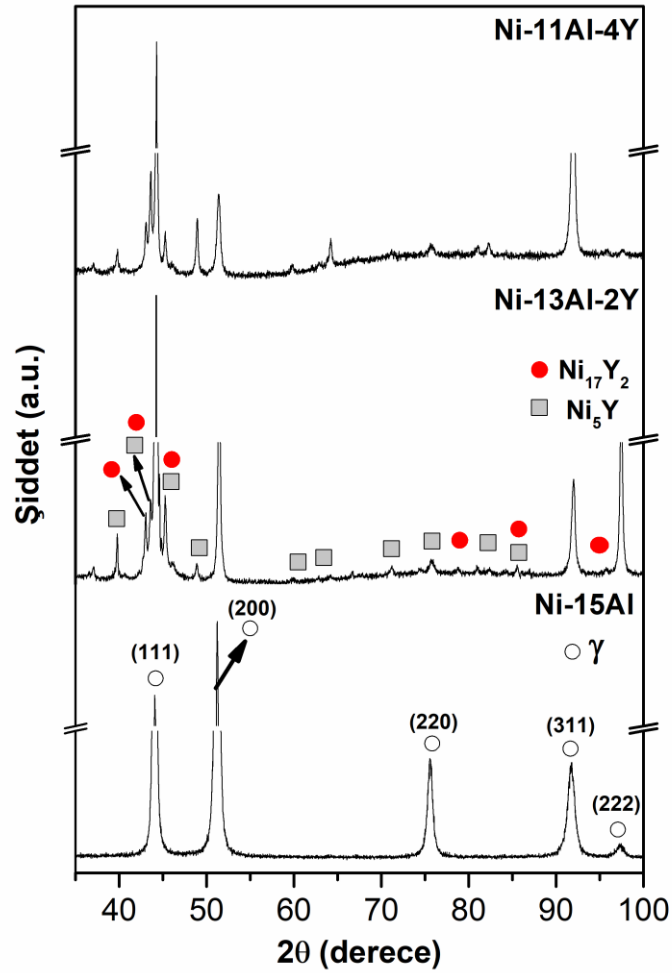


Şekil 4.33. Ni-Al-Y sisteminin izotermal (800 °C) üçlü faz diyagramı (Ferro ve ark., 1993).

4.3.1. Faz analizleri

Döküm Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımlarının faz analizleri XRD tekniği ile gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.34'te verilmiştir. Ayrıca ikili Ni-15Al süperalaşımının döküm numunesine ait XRD analizi karşılaştırma yapmak için Şekil 4.34'te verilmiştir. Verilen grafikte beyaz küreler ((111), (200), (220), (311) ve (222)) YMK yapıdaki γ matris fazının kırınım piklerini göstermektedir. Kırmızı daireler ve gri kareler sırasıyla

Ni_{17}Y_2 ve Ni_5Y fazlarını belirtmektedir. Çalışılan kompozisyonlar üçlü (γ -(Ni), Ni_{17}Y_2 ve Ni_5Y) faz bölgesinde olduğundan XRD analizinde üç ayrı fazın oluşumu da gözlemlenmiştir. Yapılan XRD faz analizinde γ' -(Ni_3Al) fazına ait herhangi bir pik gözlenmemiştir.

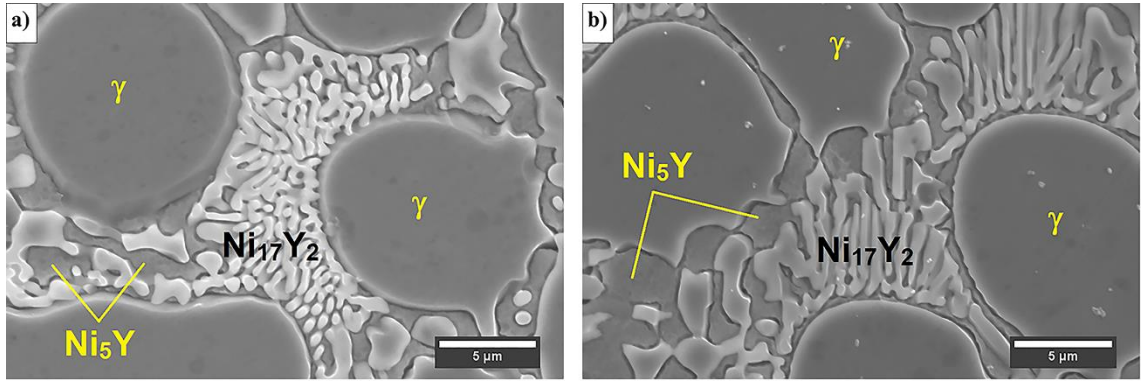


Şekil 4.34. Döküm Ni-Al-Y süperalaşımlarının XRD analizleri.

4.3.2. Mikroyapısal incelemeler

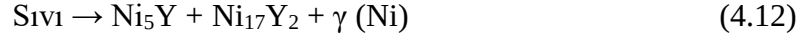
Döküm Ni-Al-Y süperalaşımların katılaşma mikroyapıları Şekil 4.35'te verilmiştir. Döküm Ni-Al-Y süperalaşımların mikroyapılarının ikili Ni-15Al ve üçlü Ni-Al-Nb süperalaşımlarinkinden farklı olduğu görülmüştür. Mikroyapılarda bulunan temel fazların bileşimleri EDS (Çizelge 4.6.) analizleri ile belirlenmiştir. Döküm Ni-Al-Y süperalaşımlarının mikroyapılarının, γ -(Ni) birincil dendritlerden, γ -(Ni) matrisine

gömülü ötektik Ni_{17}Y_2 ince lamellerin oluşan interdendritik bölgelerden ve birincil dendritlere yakın oluşan Ni_5Y parçacıklarından oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.35. Döküm (a) Ni-13Al-2Y ve (b) Ni-11Al-4Y süperalaşımların SEM görüntüleri.

Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımlarının katılma mikroyapıları arasındaki fark oluşan fazlar arasındaki hacim oranı olmuştur. Ni-13Al-2Y süperalaşımına kıyasla Ni-11Al-4Y süperalaşımında Y oranının artmasına bağlı olarak ötektik miktarı artmıştır. EDS analizi sonucunda γ (Ni) fazının Y çözünürlüğü ağırlıkça % 0,4 olarak belirlenmiştir. Beaudry ve Daane, Nikel-İttriyum sistemini metalografi, termal ve X-ışını analizleri ile incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada γ (Ni) fazının Y çözünürlüğü ağırlıkça % 0,2 olarak göstermişlerdir (Beaudry ve Daane, 1960). Ni-Al-Y süperalaşımlarındaki YMK γ -(Ni) fazının hesaplanan kafes parametreleri, Y çözünürlüğünün düşük olduğunu doğrulamıştır. Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımları için YMK γ -(Ni) fazının kafes parametreleri sırasıyla 3,557 ve 3,569 Å olarak hesaplanmıştır. Ni-Al esaslı süperalaşımlar için YMK γ -(Ni) fazının kafes parametresi 3,55 Å olarak bilinmektedir (Sudbrack, 2004; Eriş, 2017). Ni ($r_{\text{Ni}} = 1,245$ Å) ve Al ($r_{\text{Al}} = 1,25$ Å) atomlarına göre nispeten daha yüksek atom yarıçapına ($r_{\text{Y}} = 1,80$ Å) sahip olan Y atomlarının YMK γ -(Ni) fazında çözünmesi kafes parametresini az oranda artırmıştır. Li ve ark. Ni-16Mo-7Cr-4Fe süperalaşımına ağırlıkça % 0,05 ile 0,43 Y ilavesinin mikroyapısal özelliklere etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada Y konsantrasyonunun artmasıyla (ağ. % 0,43) Ni_{17}Y_2 fazına ait hacim oranının arttığını göstermişlerdir. Ayrıca Y konsantrasyonunun artmasıyla mikroyapının γ -(Ni), Ni_{17}Y_2 ve Ni_5Y fazlarından tespit edilmiştir (Li ve ark., 2014a). Ayrıca Mattern ve ark., Ni-2Nb-10Y bileşimi için 750 °C'de 24 sa. tavlama sonucunda aşağıdaki ötektik reaksiyonun meydana geldiğini göstermişlerdir (Mattern ve ark., 2008):



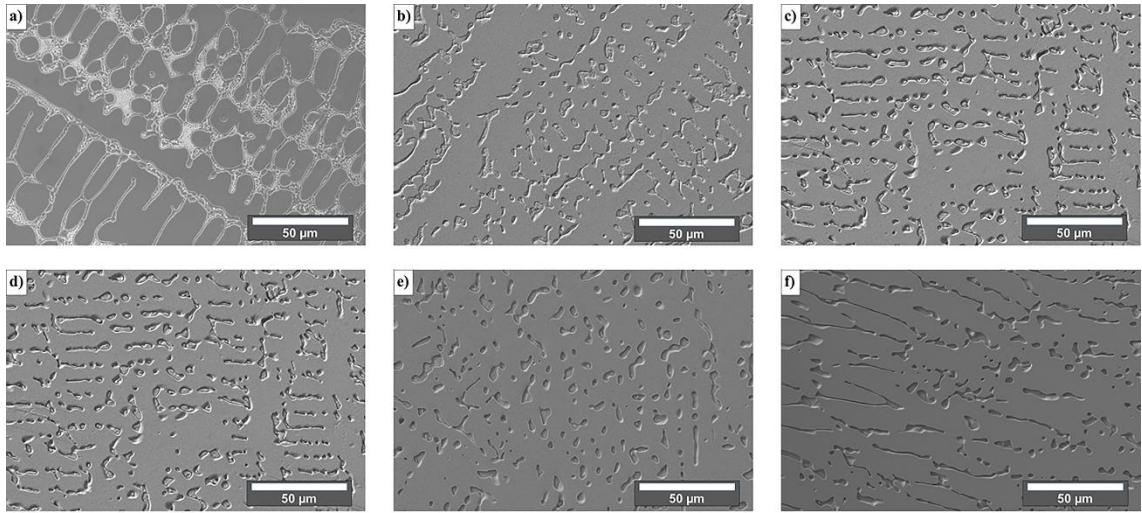
Çizelge 4.6’da verilen EDS analizleri sırasıyla γ (Ni), $Ni_{17}Y_2$ ve Ni_5Y bölgeler arasındaki kompozisyon farklılıklarını ortaya koymuştur. EDS analizlerine göre, birincil dendritlerin kompozisyonlarında bulunan Ni, Al ve Y elementlerinin oranları Ni-13Al-2Y süperalaşım için atomca % 87,9, 11,8 ve 0,3 ve Ni-11Al-4Y süperalaşımı için atomca % 87,1, 12,6 ve 0,3 olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler, birincil dendritlerin ana matris fazı olan γ (Ni) fazından oluştuğunu göstermiştir. Ötektik ince lamellerden oluşan interdendritik bölgelerin EDS analizlerinde Ni, Al ve Y elementlerin oranları Ni-13Al-2Y süperalaşım için atomca % 88,4, 2,3 ve 9,3 ve Ni-11Al-4Y süperalaşımı için atomca % 82,9, 3,8 ve 13,3 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, açık renkli lamelli bölgelerin $Ni_{17}Y_2$ fazından meydana geldiğini göstermiştir. Birincil dendritlere yakın oluşan parçacıkların EDS analizlerinde Ni, Al ve Y elementlerin oranları Ni-13Al-2Y süperalaşım için atomca % 80,4, 5,5 ve 14,1 ve Ni-11Al-4Y süperalaşımı için atomca % 80,2, 5,8 ve 14,0 olarak belirlenmiştir. Bu veriler ise üçüncü bölgenin Ni_5Y fazından oluştuğunu göstermiştir. EDS analizinde elde edilen sonuçlar XRD analizinde elde edilen sonuçları doğrulamaktadır. Ayrıca incelenen her iki süperalaşımın hem XRD faz analizlerinde hem de mikroyapılarında γ' -(Ni_3Al) fazı gözlenmemiştir.

Çizelge 4.6. Döküm Ni-Al-Y süperalaşımların EDS analizleri.

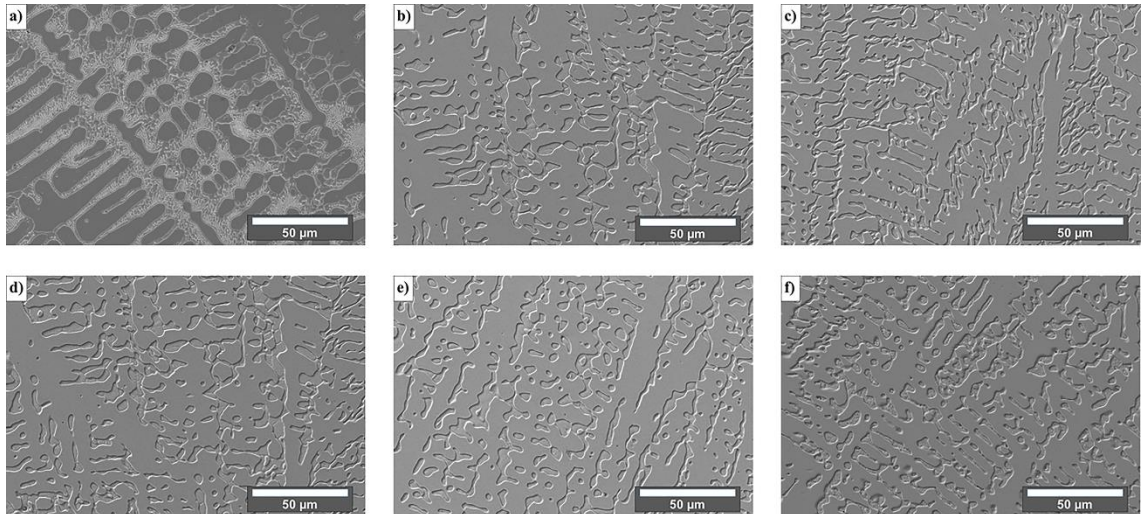
		Ni-13Al-2Y		Ni-11Al-4Y	
		Ağ. %	At. %	Ağ. %	At. %
γ (Ni)	Ni	93,8	87,9	93,3	87,1
	Al	5,8	11,8	6,2	12,6
	Y	0,4	0,3	0,5	0,3
$Ni_{17}Y_2$	Ni	85,4	88,4	86,4	89,0
	Al	1,1	2,3	1,1	2,5
	Y	13,5	9,3	12,5	8,5
Ni_5Y	Ni	77,1	80,4	77,1	80,2
	Al	2,4	5,5	2,6	5,8
	Y	20,5	14,1	20,3	14,0

Döküm ve yaşlandırılmış Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımlarının mikroyapısal özelliklerini incelemek için yapılan SEM analizlerine ait mikroyapı resimleri sırasıyla Şekil 4.36 ve 4.37’de verilmiştir. Döküm numunesi 1250 °C’de 24 sa. boyunca homojenize edilmiş, 1150 °C’de 3 sa. çözeltiye alınmış ve buzlu suda oda

sıcaklığına soğutulmuş ve daha sonra 800 °C’de sırasıyla 1, 4, 16, 64 ve 256 sa. yaşlandırılmış ve hava ortamında oda sıcaklığına soğutulmuştur. Döküm alaşımlarda Y içeriğinin atomca % 2’den 4’e artmasıyla, ötektik karışımın hacim oranı artarken, fazların morfolojileri ve boyutlarının değişmediği görülmüştür. Bununla birlikte, incelenen süperalaşımların mikroyapıları, ısıtıl işleminden sonra tamamen değişmiştir (Şekil 4.36 ve Şekil 4.37). Ni_5Y intermetalik bileşiği kaybolmuş, ötektik Ni_{17}Y_2 ince lamellerinin ise küreselleşmiş ve γ (Ni) dendritlerin tane sınırları boyunca dağılmış parçacıklara dönüştüğü görülmüştür.



Şekil 4.36. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-13Al-2Y süperalaşımların SEM mikroyapıları: (a) Döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.



Şekil 4.37. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-11Al-4Y süperalaşımların SEM mikroyapıları: (a) Döküm, (b) 1 sa., (c) 4 sa., (d) 16 sa., (e) 64 sa. ve (f) 256 sa.

Yaşlandırma ısı işleminden sonra $Ni_{17}Y_2$ 'nin irileşmesi ve küreselleşmesi Gibbs-Thomson etkisi ile açıklanabilmektedir (Song ve Lin, 2003; Mahdavi-fard ve ark., 2018). Katılaşma sırasında, ötektik büyümesi, katı/sıvı arayüzeyinde çözünen atomların yanıl yöndeki difüzyonu ile hızlanmaktadır. Dahası, ince lamelli ötektik mikroyapı, itici güç görevi gören daha fazla arayüzey enerjisine sahiptir. Ötektik/dendrit arayüzeyi, tavlama sırasında Ni ve Y'nin etkileşimi için heterojen bir bölge görevi görmektedir. Arayüzey enerjisi azaldıkça, ince lamelli ötektik mikroyapı parçalanma ve parçacıklara dönüşme eğilimi göstermiştir (Li ve ark., 2008; Mahdavi-fard ve ark., 2018).

Eriş, yaptığı tez çalışmasında Ni-20Al süperalaşımına atomca % 5 oranında Hf ilavesi yaparak yaşlandırma ısı işlemi uygulamışlardır. Ni-15Al-5Hf süperalaşımının döküm mikroyapısında γ (Ni) matris fazı ve ötektik Ni_5Hf fazlarının oluştuğunu göstermiştir. Homojenleştirme ısı işleminden sonra ötektik mikroyapının parçalandığı görülmüş ama nedeni açıklanmamıştır (Eriş, 2017).

İncelediğimiz Ni-Al-Y süperalaşımının döküm numunelerinde bulunan ötektik mikroyapının uygulanan ısı işlemlerden sonra bozunduğu, parçalandığı ve parçacıklara dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu da Ni-Al-Y süperalaşımında kararlı olmayan ötektik fazın enerjisini düşürmek için parçalandığını göstermiştir.

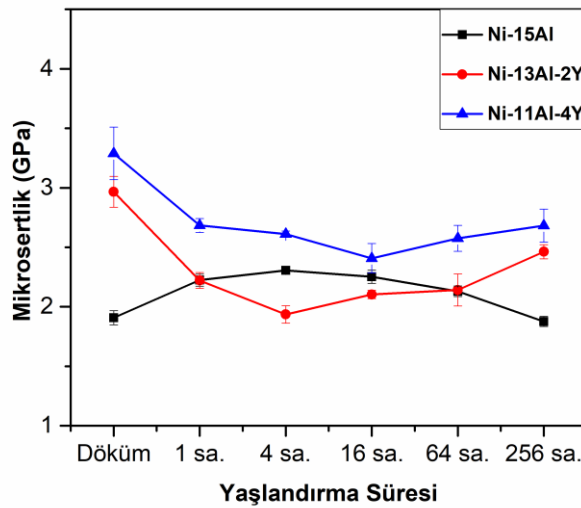
4.3.3. Mikrosertlik ölçümleri

Döküm ve yaşlandırılmış Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşım numunelerinin mikrosertlik değerlerinin zamana bağlı gelişimi Şekil 4.38'de verilmiştir. Her iki süperalaşım da benzer mikrosertlik eğilimi göstermişlerdir. İkili Ni-15Al süperalaşımına kıyasla üçlü Ni-Al-Y döküm numunelerinin mikrosertlik değerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımının döküm numunelerinde sırasıyla en yüksek 2,9 GPa ve 3,3 GPa mikrosertlik değerleri elde edilmiştir. Mikrosertlik değeri Y konsantrasyonunun atomca % 2'den 4'e artmasıyla artış göstermiştir.

Yaşlandırmadan sonraki mikroyapısal değişikliklerin Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımının mikrosertlik değerleri üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu Şekil 4.38'de görülmektedir. Her iki süperalaşımın döküm numuneleri, yaşlandırılmış olanlara kıyasla daha yüksek mikrosertlik değerleri sergilemişlerdir. Geleneksel olarak, Ni esaslı süperalaşımının mikrosertlik değerlerinin yaşlandırmadan sonra arttığı ve neredeyse 4 saatlik yaşlandırma süresinde pik (maksimum) sertlik sergilediği görülmüştür (Sudbrack

ve ark., 2008; Booth-Morrison ve ark., 2009; Atas ve Yildirim, 2019; Plotnikov ve ark., 2019; Atas ve Yildirim, 2020).

Bu çalışmada, ortalama mikrosertlik değerleri, yaşlandırma ısıl işleminden sonra ince Ni_{17}Y_2 lamellerin küreselleşmesi ve irileşmesinden dolayı büyük ölçüde azalmıştır. Ni-11Al-4Y süperalaşımlarının mikrosertlik değerlerinin Ni-13Al-2Y süperalaşımlarının değerinden 1,1-1,35 kat daha büyük olduğu görülmüştür. Çünkü Ni-11Al-4Y bileşimi için sert Ni_{17}Y_2 intermetalik faz miktarının daha yüksek olduğu SEM analizinde gözlemlenmiştir. İtiryum içermeyen ikili Ni-15Al süperalaşımın mikrosertlik değerleri ile karşılaştırıldığında, döküm halindeki Ni-Al-Y alaşımlarının çok daha yüksek sertliğe sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.38. Döküm ve yaşlandırılmış Ni-Al-Y süperalaşımların mikrosertlik değerlerinin yaşlandırma süresine bağlı gelişimi.

Li ve ark., Y (ağırlıkça % 0,00, 0,05, 0,12, 0,21 ve 0,43) ilavesinin Ni-16Mo-7Cr-4Fe süperalaşımının mikroyapısal, mekanik ve oksidasyon özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Y ilavesinin süperalaşımların sertliğini karmaşık bir şekilde etkilediğini ve sertlik artışını katı çözelti güçlendirmesine bağlamışlardır. İtiryumun atomik yarıçapı $r_Y=1,80 \text{ Å}$ olduğu ve bu değer Ni'nin atomik yarıçapından ($r_{Ni}=1,24 \text{ Å}$) çok daha büyük olduğu, bu nedenle matristeki Y'un katı çözelti güçlendirmesi üzerinde iyi bir etkisi olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca Y miktarının artması sonucu oluşan Ni_{17}Y_2 fazının daha fazla Y tüketmesine ve miktarının artmasına neden olduğunu belirtmişlerdir (Li ve ark., 2014a).

Liu ve ark. ticari Ni esaslı süperalaşım olan M951'in oksidasyon davranışını ve mikroyapı bozulmasını 900 °C'de 200 saat boyunca incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada

mikroyapı bozulmasını süperalaşımların mekanik özelliklerinde ciddi bir düşüşe neden olduğunu belirtmişlerdir (Liu ve ark., 2019).

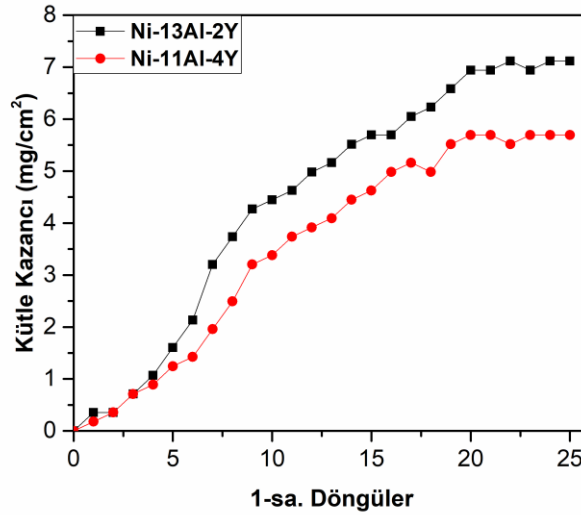
Eriş, yaptığı tez çalışmasında Ni-15Al-5Hf süperalaşımının döküm numunesinde Vickers mikrosertlik değerinin $457,2 \pm 7,1$ HV olarak elde etmiştir. Çözeltiye alma ısı işleminden sonra mikrosertlik değerinin $440,3 \pm 6,1$ HV değerine düştüğü görülmüş ve yaşlandırma ısı işleminden sonra mikrosertlik değerinin $414,1 \pm 9,3$ HV olarak elde etmiştir. Elde edilen sonuçlarda mikrosertlik değerlerinin ısı işlem sonucunda düşmesinin mikroyapıyla ilişkisine değinilmemiştir. Ni-15Al-5Hf süperalaşımının döküm numunesinde ötektik mikroyapı gözlemlenmiş olup ısı işlem sonucunda bu mikroyapının bozulduğu görülmüştür (Eriş, 2017). Ni-Al-Y süperalaşımlarındaki benzer değişimin sertlik değerinde benzer azalmaya sebep olduğu görülmektedir.

İncelenen Ni-Al-Y süperalaşımında mikrosertlik değerinin uygulanan ısı işleminden sonra azalması mikroyapısal değişimden kaynaklanmaktadır. $Ni_{17}Y_2$ fazının lamelleri mikroyapıda dislokasyon hareketlerini engellediğini ve mikrosertlik değerini yükselttiği tahmin edilmektedir. Lamelli ötektik mikroyapının bozunması sonucu dislokasyonlar daha rahat hareket etmekte ve malzemenin mukavemeti düşmektedir. Ayrıca ötektik mikroyapının ince taneli lamelerden oluşması malzemenin sertliğini artırmaktadır. Isı işlem sonrası ötektik mikroyapının parçalanması, küreselleşmesi ve irileşmesine bağlı olarak mikrosertlik değerlerinin azalmasına neden olmuştur.

4.3.4. Çevrimsel oksidasyon testleri

Şekil 4.39, döküm Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y numuneleri için laboratuvar ortamında, 1000 °C sıcaklıkta, oksidasyon süresinin bir fonksiyonu olarak birim alan başına kütle kazancını göstermektedir. Yaşlandırma sonrası mikroyapıdaki değişim ve mikrosertlik değerlerinde meydana gelen düşüşten dolayı sadece döküm Ni-Al-Y süperalaşımlarının oksidasyon davranışını detaylı olarak incelenmiştir. Her iki alaşımda kütle kazancı, 20. çevrime kadar zamanla artmış ve ardından bir platoya ulaşmıştır. Ni-11Al-4Y alaşımı, Ni-13Al-2Y alaşımına kıyasla daha yüksek oksidasyon direnci göstermiştir. İncelenen numunelerin parabolik hız yasası ile neredeyse uyumlu olduğu görülmüş ve önemli bir oksit dökülmesi gözlenmemiştir. Metal veya oksijen iyonları, ilk oluşan oksit tabakasına yayıldığında parabolik oksidasyon gözlenmektedir. Döküm numuneleri 25 çevrimsel oksidasyon sonucu kazandıkları kütle miktarları Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımlar için sırasıyla 7,12 ve 5,70 mg/cm² olarak ölçülmüştür.

Süperalaşımların kimyasal bileşimleri (elementlerin türü ve içeriği) oksidasyon özellikleri üzerinde baskın rol oynadığı görülmüştür.



Şekil 4.39. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm Ni-Al-Y süperalaşımların zamana karşı kütle kazancı grafiği.

Weng ve ark., Ni-Cr-M (M= W, Mo, Ti, Al, B, Zr, C ve Fe'nin ayrıntılı içeriğini temsil etmekte) süperalaşımına ağırlıkça % 0,4 oranında Y ilavesi yaparak, yüksek sıcaklık oksidasyon davranışını 800 °C'de 100 sa. boyunca incelemişlerdir. Yapılan çalışmada Ni-Cr-M süperalaşımının kütle kazancı 0,75 mg/cm² iken Y ilavesi ile kütle kazancının 0,66 mg/cm²'ye düştüğü gözlenmiştir (Weng ve ark., 2015b).

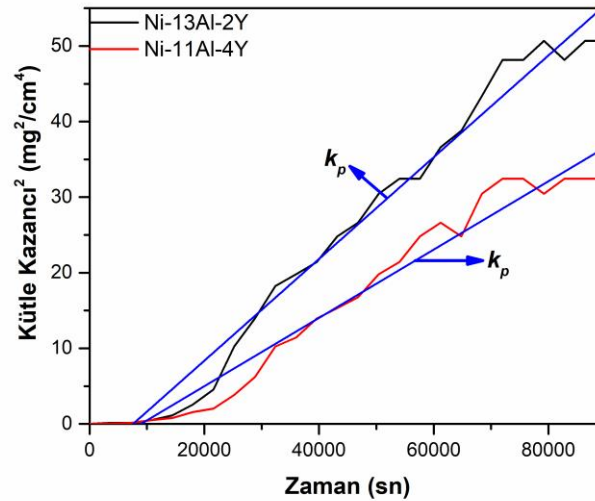
Li ve ark., Y ilavesinin Ni-16Mo-7Cr-4Fe süperalaşımının oksidasyon davranışına etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında farklı konsantrasyonlarda (ağırlıkça % 0,00, 0,05, 0,12, 0,21 ve 0,43) Y ilavesi yapmışlardır. Özellikle 0,05 oranında Y ilavesinin süperalaşımın oksidasyon direncini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermişlerdir. Fakat ilave edilen Y miktarının artmasıyla süperalaşımın oksidasyon direncinin azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca fazla Y konsantrasyonları içeren alaşımlarda, iri Ni₁₇Y₂ fazı içeren çok sayıda ötektik fazlı bölgelerin oluştuğunu ve bu faz matris fazındaki Y tüketerek alaşımın oksidasyon direncini azalttığını belirtmişlerdir (Li ve ark., 2014a).

Ni-15Al süperalaşımına atomca % 2 ve 4 oranında Y ilavesi ile oksidasyon direncinin düştüğü gözlemlenmiştir. İkili Ni-15Al süperalaşımının döküm numunesinde elde edilen kütle kazancı 2,69 mg/cm² iken Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımlar için bu değer sırasıyla 7,12 ve 5,70 mg/cm² olarak tespit edilmiştir. Daha önce Ni esaslı süperalaşımlara Y ilavesi ile ilgili yapılan çalışmalarda en yüksek Y miktarının ağırlıkça

% 0,5 olduğu görülmüştür (Zhang ve ark., 1995; Yu ve ark., 2011; Li ve ark., 2014b; Weng ve ark., 2015b). Genelde Ni esaslı süperalaşımlara nadir toprak elementleri çok düşük oranlarda ilave edilmektedir. Bu çalışmada Ni-15Al süperalaşımına atomca % 2 ve 4 oranlarında Y ilavesi yapılmış ve eklenen miktarın sırasıyla ağırlıkça % 3,2 ve 6,3'e denk geldiği görülmüştür. Yapılan çalışmalar ile karşılaştırdığında, eklenen Y oranının artması ile (ağ. % 3,2'den 6,3'e) ağırlıkça % Ni ve Al miktarları azalmaktadır. Ni ve Al elementlerinin Y elementine göre daha hızlı oksitlendiği bilinmektedir. Bundan dolayı, ağ. % Ni ve Al oranlarının azalması ile Ni-11Al-4Y süperalaşımının oksidasyonu, Ni-13Al-2Y süperalaşımına göre daha az olduğu görülmektedir.

4.3.4.1. Parabolik hız sabitlerinin (k_p) belirlenmesi

Çeşitli saf metaller ve mühendislik alaşımları, yüksek sıcaklıklarda parabolik kinetiği takip etmektedirler. Parabolik oksidasyon, metal veya oksijen iyonlarının oluşan oksit tabakasına difüzyonu sonucu gerçekleşmektedir. Parabolik hız yasasına göre, oksit tabakasının kalınlığı arttıkça, bu iyonların difüzyonu azalmakta ve bu da oksidasyon hızında bir azalmaya neden olmaktadır (Pieraggi, 1987).



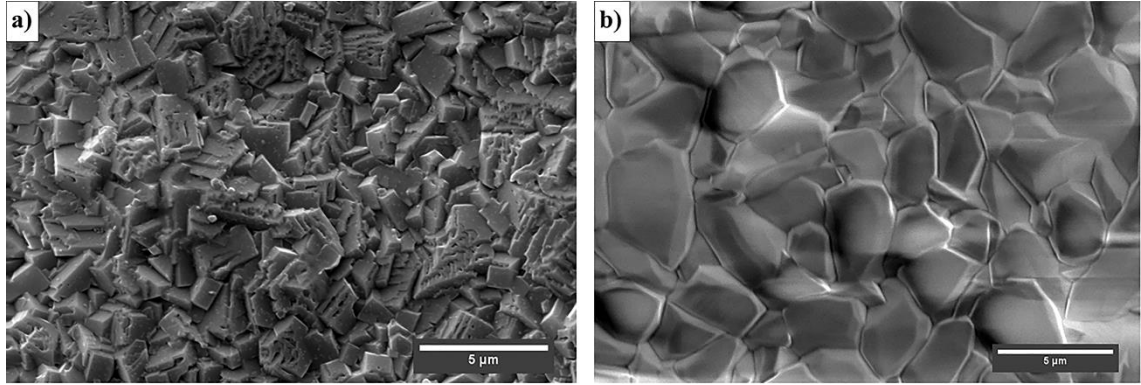
Şekil 4.40. 1000 °C'de oksitlenmiş döküm Ni-Al-Y süperalaşımların zamana (t) karşı $(\Delta W/A)^2$ grafiği.

Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımların k_p değerleri, zamana (t) karşı $(\Delta W/A)^2$ grafiğinden (Şekil 4.40) doğrusal regresyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Grafikten elde edilen k_p değerleri Ni-13Al-2Y için $6,74 \times 10^{-4} \pm 1,99 \times 10^{-5} \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ ve Ni-11Al-4Y süperalaşım için $4,52 \times 10^{-4} \pm 1,80 \times 10^{-5} \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ olarak

hesaplanmıştır. Ni-13Al-2Y alaşımı için ağırlık kazancı makul ölçüde daha yüksek olduğu için parabolik hız sabiti, Ni-11Al-4Y alaşımından nispeten daha yüksek elde edilmiştir. Döküm Ni-15Al süperalaşımına göre ($k_{pI}=2,27 \times 10^{-4} \pm 3,61 \times 10^{-5}$ ve $k_{pII}=2,99 \times 10^{-5} \pm 1,81 \times 10^{-6} \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$) daha yüksek oksidasyon oranı göstermekte ve daha yüksek k_p değerlerine sahip oldukları görülmektedir.

4.3.4.2. Oksit ürünlerinin mikroyapı incelemeleri

Döküm ve yaşlandırılmış Ni-Al-Y süperalaşımlarının yüzeyinde oluşan oksit tabakalarının mikroyapıları Şekil 4.41’de verilmiştir. İncelenen numune yüzeylerinin düzgün, kompakt, yoğun ve yapışkan NiO oksit tabakasına sahip olduğu görülmüştür. Her iki alaşımların döküm numunesindeki oksit ürünleri morfoloji ve boyut açısından çok benzer olduğu görülmüştür. Oksitlerin morfolojisi, keskin kenarları olan düzensiz şekillerden oluşmaktadır. Oksit morfolojileri, ikili Ni-15Al ve üçlü Ni-Al-Nb süperalaşımları ile tamamen benzerdir.



Şekil 4.41. 1000 °C’de oksitlenmiş (a) Ni-13Al-2Y ve (b) Ni-11Al-4Y süperalaşımların yüzey oksit morfolojileri.

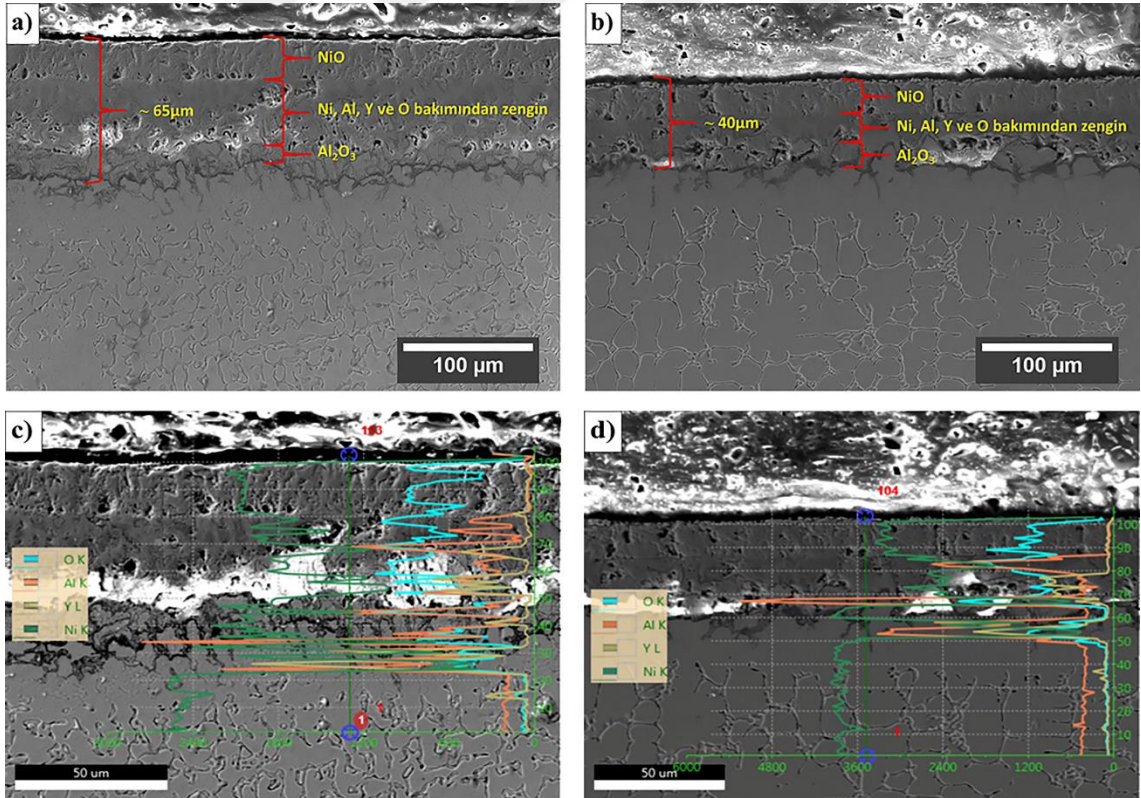
Çizelge 4.7. Döküm Ni-Al-Y süperalaşımların yüzey oksitlerinin EDS analizleri.

	Ni-13Al-2Y		Ni-11Al-4Y	
	Ağ. %	At. %	Ağ. %	At. %
Ni	75,99	64,04	78,79	66,71
O	8,83	27,31	8,22	25,53
Al	0,16	0,29	0,38	0,71
Y	15,02	8,36	12,61	7,05

Döküm Ni-Al-Y süperalaşımlarının yüzeylerindeki oksit tabakalarının elemental analiz sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Yüzey oksitlerindeki EDS nokta analizinde Ni ve O

elementleri tespit edilmiş ve oksitler, Ni tarafından zengin NiO olarak tanımlanmıştır. Bu sonuçlar XRD analizlerini desteklemektedir.

1000 °C’de oksitlenen döküm Ni-Al-Y süperalaşımlarına ait döküm numunesinin kesitsel BSE morfolojileri ve EDS çizgi analizleri Şekil 4.42’de verilmiştir. Oksit ürünleri her iki alaşım için benzer olup farklı bölgelerden oluşmaktadır. Ve doğrusal element dağılımı, oksitin dış katmanında daha yüksek bir Ni içeriğini göstermektedir ki bu, NiO varlığını belirtmektedir. Ek olarak, metal/oksit arayüzeyinin yakınındaki yüksek Al konsantrasyonu, esas olarak Al_2O_3 ’dan oluşan iç oksidasyon bölgesini ifade etmektedir. Oksit tabakasının NiO içeren bir dış katman (koruyuculuğu olmayan) ve metal/oksit arayüzeyinde Al_2O_3 içeren bir iç katmandan oluştuğu görülmüştür. Döküm Ni-13Al-2Y alaşımında 65-70 μm aralığında ve döküm Ni-11Al-4Y alaşımında 40-45 μm aralığında bir kalınlığa sahip oksit bölgesi oluşmuştur. Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y için en üst yüzeyde sırasıyla 20 ve 15 μm kalınlığa sahip gözenekli NiO oksitinden oluştuğu görülmektedir.

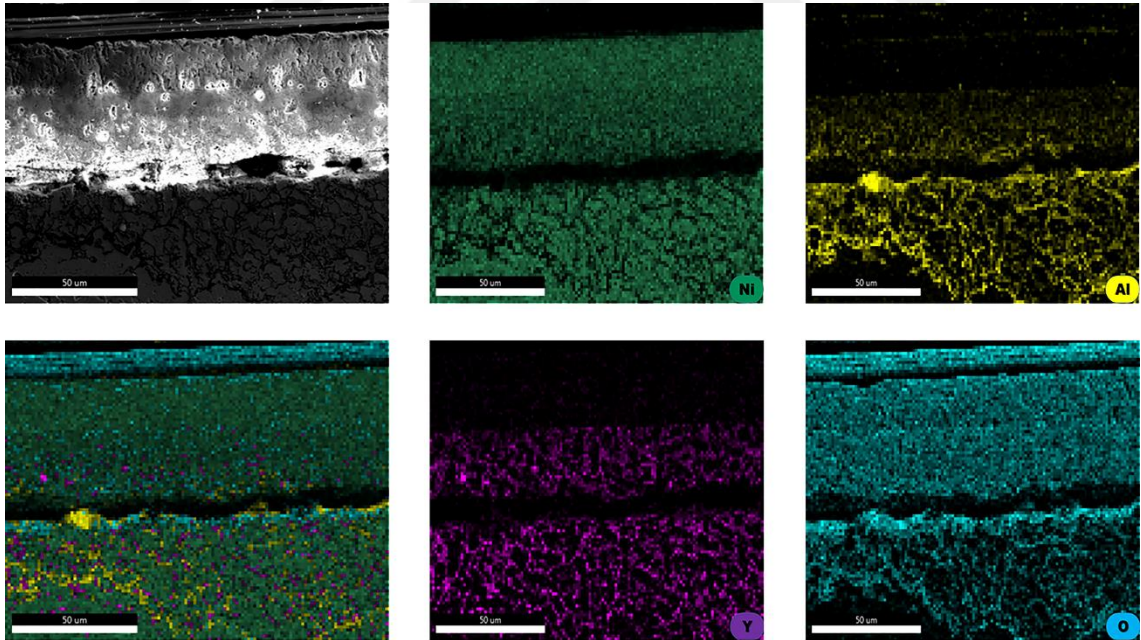


Şekil 4.42. 1000 °C’de oksitlenmiş döküm Ni-Al-Y süperalaşımlarının kesitsel BSE morfolojileri ve EDS çizgi taramaları: Ni-13Al-2Y (a, c) ve Ni-11Al-4Y (b, d).

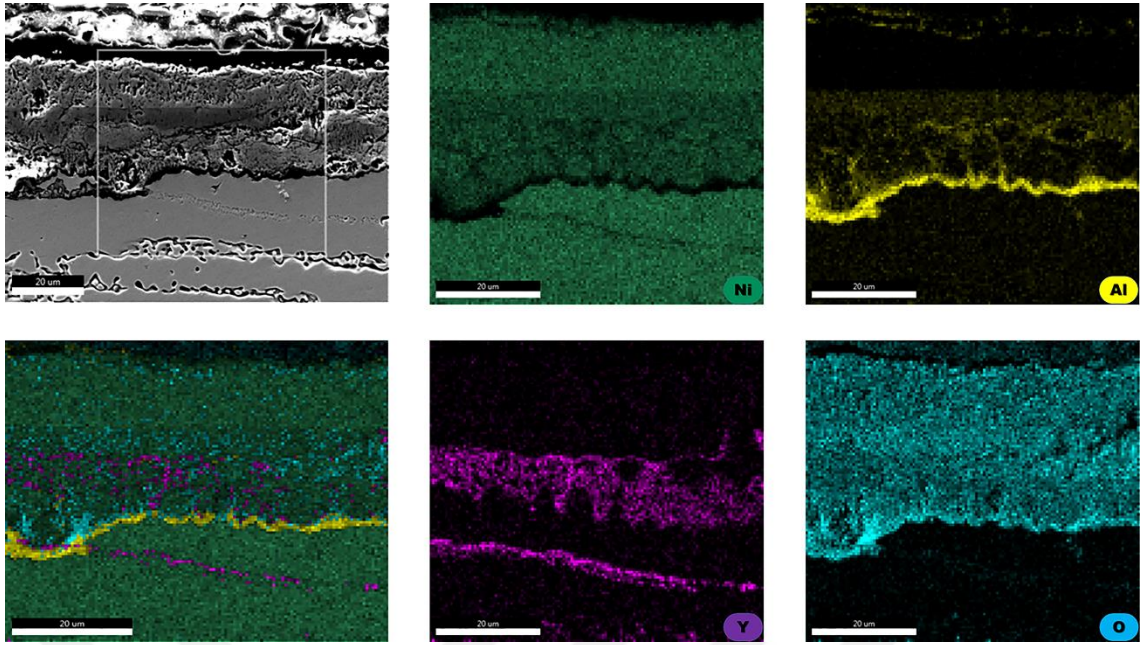
Kalitatif olarak EDS analizi orta tabakadaki oksitlerin Al, O, Y ve Ni bakımından zengin olduğunu göstermiş ve bunların Al_2O_3 , Y_2O_3 , spinel $NiAl_2O_4$ veya bu oksitlerin

bir karışımı olduğu tahmin edilmektedir. En alt tabakada ise Al_2O_3 olduğu görülmüştür. Alüminyum diğer elementlerden daha aktif olduğundan alt tabakada oksidasyon işlemi sırasında O, oksit tabakasından dışarıya doğru yayılmakta ve alaşımda bulunan Al ile reaksiyona girerek Al_2O_3 'ün oluşturmaktadır. Bu yüzden Al_2O_3 , metal/oksit arayüzeyinde bulunmaktadır (Weng ve ark., 2015b). İkili Ni-15Al süperalaşım ile karşılaştırdığımızda benzer oksidasyon özelliği sergilediği görülmekte, ancak elde edilen oksit kalınlığı ikili süperalaşımdan yaklaşık 3 kat daha yüksek olduğu görülmektedir.

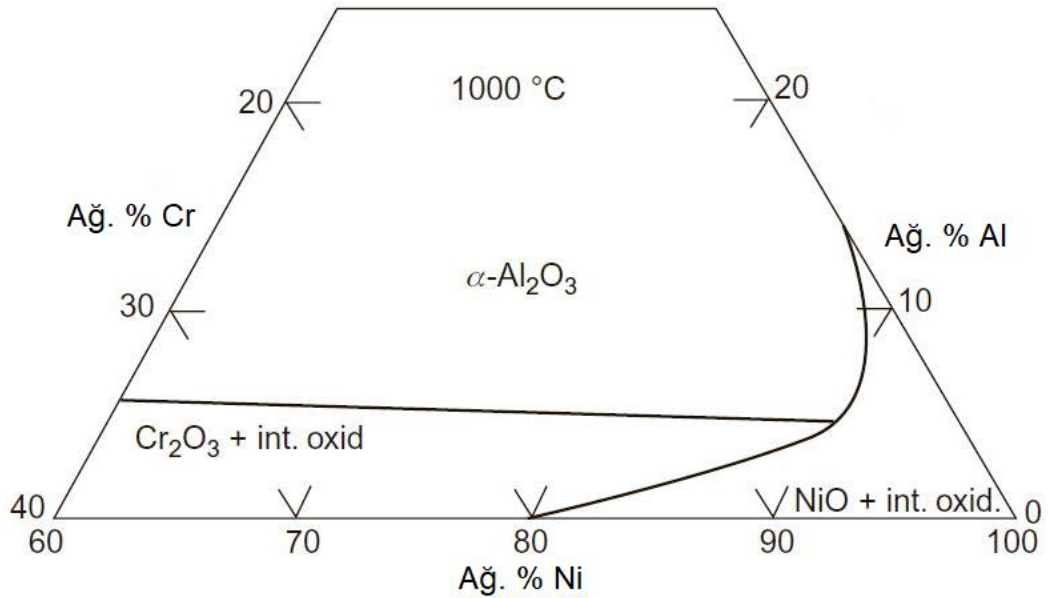
Ni-Al-Y süperalaşımlarına ait döküm numunelerinin kesitsel BSE morfolojileri ve EDS alan analizleri Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'te verilmiştir. EDS alan analizlerinde taranan alanda bulunan elementlerin her biri farklı bir renk ile temsil edilmiştir. Alan analizi sonucu, her iki süperalaşımın oksit tabakasının dış katmanında sadece Ni ve O elementlerinin mevcut olduğu ve olasılıkla NiO olduğu görülmüştür. Metal/oksit arayüzeyinde Al ve O elementlerinin yoğun olarak bulunduğu ve ince bir tabakadan oluşan Al_2O_3 olabileceği tahmin edilmektedir. EDS alan analizi sonucu oksit tabakasının orta katmanında Ni miktarının azaldığı, Al ve Y oranının arttığı ve bunların Al_2O_3 , Y_2O_3 , spinel NiAl_2O_4 veya bu oksitlerin bir karışımı olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.43. Döküm Ni-13Al-2Y süperalaşımın kesitsel BSE morfolojilerinin EDS alan taraması.



Şekil 4.44. Döküm Ni-11Al-4Y süperalaşımın kesitsel BSE morfolojisinin EDS alan taraması.



Şekil 4.45. Ni-Cr-Al sistemindeki alaşımlar için oksit haritası (Khanna, 2005).

Şekil 4.45'te verilen faz diyagramında, yüksek oranda Ni içeren alaşımlarda sadece NiO oluştuğu görülmektedir. Ayrıca Ni elementinin sadece NiO oksiti oluşturduğu onun dışında herhangi bir oksit oluşturmadığı bilinmektedir (Khanna, 2005). Çevrimsel oksidasyon koşulları altında ortamda bulunan Al ve Cr'un ilk başta oksitlenerek tükenmesi, Al_2O_3 bölgesinden Cr_2O_3 bölgesine ve sonunda bu diyagramın NiO bölgesine hareketiyle sonuçlanmaktadır. Bu durumda metal yüzeyinde ilk önce Al_2O_3 oksit tabakası oluşmakta ve daha sonra Al'un tükenmesi ile birlikte NiO oksiti tabakası oluşmaya

başlamaktadır. Pettit ve ark., at. % 70'ten daha yüksek Ni ve yaklaşık at. % 12'den daha düşük Al içeren Ni esaslı süperalaşımların, zararlı NiO ve Ni-Al spinel oksit tabakası oluşturduğunu göstermişlerdir (Pettit ve ark., 1984). Çalışılan kompozisyonunun atomca % 85 Ni oranının, ağırlıkça % 90'a denk geldiği ve Şekil 4.45'teki faz diyagramında tamamen NiO faz bölgesinde olduğu görülmektedir. Ayrıca Ni elementinin sadece NiO oksitini oluşturduğu bilinmektedir (Khanna, 2005). Bundan dolayı çalışma kapsamındaki tüm kompozisyonlarda Ni oranının yüksek olmasından kaynaklı NiO yüzey oksiti olarak oluşmaktadır.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmamızın bu bölümünde elde ettiğimiz sonuçlar özet olarak verilecek ve bu tez kapsamında yapılmamış ve daha sonra yapılacak çalışmalar ile ilgili öneriler sunulacaktır.

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında esas olarak ikili Ni-15Al ve üçlü $Ni_{85}Al_{15-n}X_n$ ($X=Nb$ ve Y , $n=$ atomca % 2 ve 4) süperalaşımların tasarımı ve geliştirilmesi hedeflenmiştir. İkili Ni-15Al ve üçlü Ni-13Al-2Nb, Ni-11Al-4Nb, Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımları ark eritme tekniği kullanılarak üretilmiş olup akabinde sırasıyla homojenleştirme, çözeltiye alma ve yaşlandırma ısı işlemleri uygulanmıştır. Faz analizi ve mikroyapısal karakterizasyondan sonra mikrosertlik testleri ile mekanik özellikleri belirlenmiştir. Döküm ve yaşlandırılmış numunelerin oksidasyon dirençleri çevrimsel oksidasyon testleri ile belirlenmiştir.

Bu çalışmanın ilk bölümünde 800 °C’de izotermal olarak yaşlandırılmış ikili Ni-15Al süperalaşımın mikroyapıları, irileşme kinetiği, mekanik özellikleri ve çevrimsel oksidasyon davranışları ayrıntılı olarak incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Yaşlandırma süresinin artmasıyla birlikte, ortalama γ' çökelti yarıçapı $\langle R \rangle$ artmış ve γ' çökeltilerinin morfolojileri küreselden kübiğe ve son olarak paralelipedik morfolojiye dönüşmüştür.
- Mikrosertlik değerleri, 1,9 ila 2,3 GPa arasında dar bir aralıkta değişmiş ve en yüksek sertlik değeri, 4 saatlik yaşlandırma süresinde elde edilmiştir.
- NiO, tüm yaşlandırma koşulları için temel yüzey oksit ürünü olmasına rağmen, döküm halindeki ve uzun süre yaşlandırılmış (64 ve 256 saat) numunelerin oksidasyonu, kısa süreli yaşlandırılmış (4 ve 16 saat) numunelere kıyasla daha düşük oksidasyon direncine sahip olduğu görülmüştür.
- İkili Ni-15Al süperalaşımına ait döküm numunesinin kesitsel BSE morfolojisi ve EDS çizgi analizinde 20-25 μm oksit kalınlığına sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, EDS analizi sonucunda metal/oksit arayüzeyinde Al_2O_3 ’ün oluştuğu görülmüştür.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde ikili Ni-15Al süperalaşımına atomca % 2 ve 4 oranında Nb ilavesi yapılmış ve 800 °C’de izotermal olarak yaşlandırılmış üçlü Ni-13Al-

2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımların morfolojik gelişimi, irileşme kinetiği, mikrosertlik ve oksidasyon davranışları detaylı olarak incelenmiş ve önemli sonuçlar şu Şekilde rapor edilmiştir:

- Her iki süper alaşım için de γ' çökeltilerinin $\langle R \rangle$ değerleri artmış, sayı yoğunluğu (N_V) azalmış ve yaşlandırma süresinin artmasıyla birlikte kübik-paralelepipedik-düzensiz morfoloji geçişi gözlenmiştir.
- İkili Ni-15Al süperalaşımına kıyasla Ni-13Al-2Nb ve Ni-11Al-4Nb süperalaşımların 4 saatlik yaşlandırma için sırasıyla 3,7 GPa ve 3,9 GPa değerinde çok yüksek sertlik değerleri göstermişlerdir.
- İncelenen her iki süperalaşım için 1 saatlik en kısa yaşlandırma süresinde bile küresel morfoloji gözlenmemiştir.
- Nb içeriğinin atomca % 2'den 4'e çıkmasıyla, γ' çökeltileri önemli ölçüde irileşme göstermiştir.
- Ni-Al-Nb süperalaşımları, zayıf oksidasyon direnci göstermiş ve ciddi oranda oksit dökülmesi gözlemlenmiştir.
- Ni-Al-Nb süperalaşımların bütün yaşlandırma koşulları için yüzey ana oksit ürünü olarak NiO oluşmuştur.

Bu çalışmanın son kısmında ise ikili Ni-15Al süperalaşımına atomca % 2 ve 4 oranında Y ilavesi yapılmış ve 800 °C'de izotermal olarak yaşlandırılmış üçlü Ni-13Al-2Y ve Ni-11Al-4Y süperalaşımların morfolojik gelişimi, mikrosertlik ve oksidasyon davranışları detaylı olarak incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Her iki süperalaşımın katılaşma mikroyapıları γ (Ni) birincil dendritlerden, γ (Ni) matrisine gömülü ince ötektik $Ni_{17}Y_2$ lamellerden oluşan interdendritik bölgelerden ve birincil dendritlere yakın bölgelerde oluşan Ni_5Y parçacıklarından oluştuğu görülmüştür.
- Y oranının artmasına bağlı olarak ötektik miktarı artmıştır.
- Yaşlandırma ısı işleminden sonra ötektik $Ni_{17}Y_2$ ince lameller, yüzey enerjisini azaltmak için küreselleşmiş ve iri parçacıklara dönüşmüştür.
- Mikrosertlik değerleri döküm numunelerinde sırasıyla 2,9 GPa ve 3,3 GPa olarak ölçülmüştür.
- Isıl işlem sonucu, mikroyapılardaki değişimden dolayı her iki alaşımın mikrosertlik değerleri önemli ölçüde azalmıştır.
- Ni-Al-Y süperalaşımları döküm numuneleri için yüzey oksit ürünü olarak NiO oluşmuştur.

- Kesitsel BSE morfolojisi ve EDS çizgi analizlerinde, metal/oksit arayüzeyinde Al_2O_3 'nın oluştuğu görülmüştür.



5.2 Öneriler

İncelenen ikili ve üçlü süperalaşımlar yüksek mikrosertlik değerleri göstermelerine rağmen, γ' çökeltilerinin irileşme davranışı göstermesi ve koruyucu olmayan NiO oksitlerinin oluşmasının, bu malzemelerin potansiyel yüksek sıcaklık uygulamalarındaki kullanımını olumsuz etkileyebileceği düşünülmektedir. Bundan dolayı yapılması önerilen çalışmalar şu Şekildedir:

- Bu alaşımların irileşme kinetiğini ve mikrosertliğini daha da iyileştirilebilecek, γ' çökeltilerini stabilize edecek ve γ' çökeltilerinin hacim oranını artıracak Cr ve Co gibi üçüncü alaşım elementleri ilavesi düşünülmektedir.
- Bu elementler arasında yalnızca Cr'un, koruyucu ve kararlı Cr_2O_3 tabakaları oluşturarak Ni esaslı süperalaşımların oksidasyon direncini artırdığı bilinmektedir.
- İrileşme hızını azaltan ve kararlı γ' çökeltileri oluşturan refrakter bir elementin yanı sıra Cr elementinin bulunması süperalaşımların yüksek sıcaklık performansını da geliştirebileceğinden dördü Ni-Al-Cr-X süperalaşımların üretilebileceği tahmin edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aaronson, H. ve LeGoues, F., 1992, An assessment of studies on homogeneous diffusional nucleation kinetics in binary metallic alloys, *Metallurgical Transactions A*, 23 (7), 1915-1945.
- Ahmadi, H. ve Li, D., 2003, Beneficial effects of yttrium on mechanical properties and high-temperature wear behavior of surface aluminized 1045 steel, *Wear*, 255 (7-12), 933-942.
- Ahmadi, M., Povoden-Karadeniz, E., Whitmore, L., Stockinger, M., Falahati, A. ve Kozeschnik, E., 2014, Yield strength prediction in Ni-base alloy 718Plus based on thermo-kinetic precipitation simulation, *Materials Science and Engineering: A*, 608, 114-122.
- Amano, T., Isobe, H., Sakai, N. ve Shishido, T., 2002, The effects of yttrium addition on high-temperature oxidation of heat-resistant alloy with sulfur, *Journal of Alloys and Compounds*, 344 (1-2), 394-400.
- Amouyal, Y., Mao, Z. ve Seidman, D. N., 2009, Phase partitioning and site-preference of hafnium in the $\gamma'(L1_2)/\gamma$ (fcc) system in Ni-based superalloys: An atom-probe tomographic and first-principles study, *Applied Physics Letters*, 95 (16), 161909.
- Antonov, S., Detrois, M., Isheim, D., Seidman, D., Helmink, R. C., Goetz, R. L., Sun, E. ve Tin, S., 2015, Comparison of thermodynamic database models and APT data for strength modeling in high Nb content $\gamma-\gamma'$ Ni-base superalloys, *Materials & Design*, 86, 649-655.
- Ardell, A., 1985, Precipitation hardening, *Metallurgical Transactions A*, 16 (12), 2131-2165.
- Ardell, A. J. ve Nicholson, R. B., 1966, The coarsening of γ' in Ni-Al alloys, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27 (11), 1793-1794.
- Atas, M. S. ve Yildirim, M., 2019, Temporal evolution, coarsening behavior and oxidation resistance of Ni-15Al superalloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 809, 151784.
- Atas, M. S. ve Yildirim, M., 2020, Morphological Development, Coarsening, and Oxidation Behavior of Ni-Al-Nb Superalloys, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29 (7), 4421-4434.
- Bar-Cohen, Y., 2014, High temperature materials and mechanisms, CRC Press, p.
- Barrett, C. A., Miner, R. V. ve Hull, D. R., 1983, The effects of Cr, Al, Ti, Mo, W, Ta, and Cb on the cyclic oxidation behavior of cast Ni-base superalloys at 1100 and 1150°C, *Oxidation of metals*, 20 (5), 255-278.
- Battles, J. E., Gundersen, G. ve Edwards, R. K., 1968, Mass spectrometric study of the rhenium-oxygen system, *The Journal of Physical Chemistry*, 72 (12), 3963-3969.
- Beaudry, B. ve Daane, A., 1960, Yttrium-nickel system, *Trans. Met. Soc. AIME*, 218.
- Beck, M., Ellner, M. ve Mittemeijer, E., 2001, The formation of interstitial solid solutions based on solvents showing the fcc structure: elastic versus chemical interaction, *Acta Materialia*, 49 (6), 985-993.
- Bell, W. E. ve Tagami, M., 1963, High-temperature chemistry of the ruthenium—oxygen system1, *The Journal of Physical Chemistry*, 67 (11), 2432-2436.
- Bensch, M., Preußner, J., Hüttner, R., Obigodi, G., Virtanen, S., Gabel, J. ve Glatzel, U., 2010, Modelling and analysis of the oxidation influence on creep behaviour of thin-walled structures of the single-crystal nickel-base superalloy René N5 at 980 C, *Acta Materialia*, 58 (5), 1607-1617.
- Berthod, P., Raude, S., Renck, A., Rapin, C., Podor, R. ve Steinmetz, P., 2004, Influence of the microstructural texture of cast superalloys on their high-temperature oxidation behaviour, *Materials Science Forum*, 1173-1180.

- Berthod, P., 2005, Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni–Cr alloy, *Oxidation of metals*, 64 (3-4), 235-252.
- Berthod, P., Vébert, C. ve Aranda, L., 2007, Effect of dendritic orientation on the high temperature oxidation kinetic of tantalum-containing nickel-base alloys, *Journal of materials science*, 42 (1), 352-362.
- Betteridge, W. ve Shaw, S., 1987, Development of superalloys, *Materials science and technology*, 3 (9), 682-694.
- Birks, N., Meier, G. H. ve Pettit, F. S., 2006, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge University Press, p.
- Blavette, D., Cadel, E., Pareige, C., Deconihout, B. ve Caron, P., 2007, Phase transformation and segregation to lattice defects in Ni-base superalloys, *Microscopy and microanalysis*, 13 (6), 464.
- Bobeth, M., Pompe, W., Schumann, E. ve Rühle, M., 1992, Out-diffusion of the noble component during the initial stage of the oxidation of γ' -Ni₃Al, *Acta metallurgica et materialia*, 40 (10), 2669-2676.
- Bocchini, P. J., Sudbrack, C. K., Noebe, R. D., Dunand, D. C. ve Seidman, D. N., 2017, Effects of titanium substitutions for aluminum and tungsten in Co-10Ni-9Al-9W (at%) superalloys, *Materials Science and Engineering: A*, 705, 122-132.
- Booth-Morrison, C., Mao, Z., Seidman, D. N. ve Noebe, R. D., 2008, Chromium and Tantalum Site Substitution Patterns in Ni₃Al (L1 (sub 2)) gamma (prime)-Precipitates.
- Booth-Morrison, C., Noebe, R. D. ve Seidman, D. N., 2009, Effects of tantalum on the temporal evolution of a model Ni–Al–Cr superalloy during phase decomposition, *Acta Materialia*, 57 (3), 909-920.
- Brailsford, A. D. ve Wynblatt, P., 1979, The dependence of ostwald ripening kinetics on particle volume fraction, *Acta metallurgica*, 27 (3), 489-497.
- Brooks, C. R., 1982, Heat treatment, structure, and properties of nonferrous alloys, p.
- Brown, E. ve Muzyka, D. R., 1987, Nickel–Iron Alloys, *Wiley-Interscience, John Wiley and Sons, Superalloys II--High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power*, 165-188.
- Cacciamani, G., De Keyser, J., Ferro, R., Klotz, U. E., Lacaze, J. ve Wollants, P., 2006, Critical evaluation of the Fe–Ni, Fe–Ti and Fe–Ni–Ti alloy systems, *Intermetallics*, 14 (10-11), 1312-1325.
- Cahn, J. ve Larché, F., 1984, A simple model for coherent equilibrium, *Acta metallurgica*, 32 (11), 1915-1923.
- Calos, N., Forrester, J. ve Schaffer, G., 2001, The mechanisms of combustion and continuous reactions during mechanical alloying, *Journal of Solid State Chemistry*, 158 (2), 268-278.
- Cao, F., Tryon, B., Torbet, C. ve Pollock, T., 2009, Microstructural evolution and failure characteristics of a NiCoCrAlY bond coat in “hot spot” cyclic oxidation, *Acta Materialia*, 57 (13), 3885-3894.
- Cao, J., Zhang, J., Hua, Y., Chen, R., Li, Z. ve Ye, Y., 2017, Microstructure and hot corrosion behavior of the Ni-based superalloy GH202 treated by laser shock processing, *Materials Characterization*, 125, 67-75.
- Cayetano-Castro, N., Saucedo-Munoz, M., Dorantes-Rosales, H., Gonzalez-Velazquez, J. L., Villegas-Cardenas, J. ve Lopez-Hirata, V., 2015, Ostwald ripening process of coherent [beta]'precipitates during aging in [Fe. sub. 0.75][Ni. sub. 0.10][Al. sub. 0.15] and [Fe. sub. 0.74][Ni. sub. 0.10][Al. sub. 0.15][Cr. sub. 0.01] alloys, *Advances in Materials Science and Engineering*.

- Chandran, M. ve Sondhi, S., 2011, First-principle calculation of APB energy in Ni-based binary and ternary alloys, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 19 (2), 025008.
- Changyong, Y., Jiuhua, X., Wenfeng, D., Zhenzhen, C. ve Yucan, F., 2009, Effect of cerium on microstructure, wetting and mechanical properties of Ag-Cu-Ti filler alloy, *Journal of Rare Earths*, 27 (6), 1051-1055.
- Chapman, V., Welch, B. J. ve Skyllas-Kazacos, M., 2011, High temperature oxidation behaviour of Ni-Fe-Co anodes for aluminium electrolysis, *Corrosion science*, 53 (9), 2815-2825.
- Chase Jr, M. W., 1998, NIST-JANAF thermochemical tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*, 9.
- Chen, Y., Zhao, X. ve Xiao, P., 2018, Effect of microstructure on early oxidation of MCrAlY coatings, *Acta Materialia*, 159, 150-162.
- Choi, S., Cho, H., Kim, Y. ve Lee, D., 1996, High-temperature oxidation behavior of pure Ni 3 Al, *Oxidation of metals*, 46 (1-2), 51-72.
- Cisse, J. ve Davies, R. G., 1970, Nickel-rich portion of the Ni-Al-Nb phase diagram, *Metallurgical Transactions*, 1 (7), 2003-2006.
- Collins, D., Yan, L., Marquis, E., Connor, L., Ciardiello, J., Evans, A. ve Stone, H., 2013, Lattice misfit during ageing of a polycrystalline nickel-base superalloy, *Acta Materialia*, 61 (20), 7791-7804.
- Contreras-Piedras, E., Dorantes-Rosales, H. J., López-Hirata, V. M., Santiago, F. H., González-Velázquez, J. L. ve López-Monroy, F. I., 2012, Analysis of precipitation in Fe-rich Fe-Ni-Al alloys by diffusion couples, *Materials Science and Engineering: A*, 558, 366-370.
- Crudden, D., Mottura, A., Warnken, N., Raeisnia, B. ve Reed, R., 2014, Modelling of the influence of alloy composition on flow stress in high-strength nickel-based superalloys, *Acta Materialia*, 75, 356-370.
- Dai, X., Kong, Y., Li, J. ve Liu, B., 2006, Extended Finnis-Sinclair potential for bcc and fcc metals and alloys, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (19), 4527.
- Davis, J. R., 1997, ASM specialty handbook: heat-resistant materials, Asm International, p.
- De Boer, F., Schinkel, C., Biesterbos, J. ve Proost, S., 1969, Exchange-Enhanced Paramagnetism and Weak Ferromagnetism in the Ni₃Al and Ni₃Ga Phases; Giant Moment Inducement in Fe-Doped Ni₃Ga, *Journal of Applied Physics*, 40 (3), 1049-1055.
- Deevi, S. ve Sikka, V., 1996, Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications, *Intermetallics*, 4 (5), 357-375.
- Del Angel, G., Guzmán, C., Bonilla, A., Torres, G. ve Padilla, J., 2005, Lanthanum effect on the textural and structural properties of γ -Al₂O₃ obtained from Boehmite, *Materials Letters*, 59 (4), 499-502.
- Desforges, C., 1977, Metals and alloys for high temperature applications. Current status and future prospects, 1. *Petten colloquium on advanced high temperature materials: technological and industrial aspects. Petten, Netherlands, 29-30 January 1976.*
- Dey, G. K., 2003, Physical metallurgy of nickel aluminides, *Sadhana*, 28 (1-2), 247-262.
- Dinler, A. F., 2019, Synthesis And Structural Characterization Of Co-Al Based Superalloys, *MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY*.
- Donachie, M. J. ve Donachie, S. J., 2002, Superalloys: a technical guide, ASM international, p.
- Durand-Charre, M., 1998, The microstructure of superalloys, CRC press, p.

- El-Awadi, G., Abdel-Samad, S. ve Elshazly, E. S., 2016, Hot corrosion behavior of Ni based Inconel 617 and Inconel 738 superalloys, *Applied Surface Science*, 378, 224-230.
- Eriş, R., 2017, Design and development of high temperature nickel-based superalloys, *MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY*.
- Eriş, R., Mekhrabov, A. O. ve Akdeniz, M. V., 2017, High-temperature site preference and atomic short-range ordering characteristics of ternary alloying elements in γ' -Ni₃Al intermetallics, *Philosophical Magazine*, 97 (29), 2615-2631.
- Eriş, R., Akdeniz, M. V. ve Mekhrabov, A. O., 2019, Atomic size effect of alloying elements on the formation, evolution and strengthening of γ' -Ni₃Al precipitates in Ni-based superalloys, *Intermetallics*, 109, 37-47.
- Fährmann, M., Fratzl, P., Paris, O., Fährmann, E. ve Johnson, W. C., 1995, Influence of coherency stress on microstructural evolution in model Ni-Al-Mo alloys, *Acta metallurgica et materialia*, 43 (3), 1007-1022.
- Fährmann, M., Fährmann, E., Pollock, T. ve Johnson, W., 1997, Element partitioning during coarsening of (γ - γ') Ni-Al-Mo alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28 (9), 1943-1945.
- Ferro, R., Zanicchi, G. ve Marazza, R., 1993, Aluminium-Lanthanum-Nickel in Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams; Petzow, G., Effenberg, G., Eds, Wiley-VHC: Weinheim, Germany.
- Field, D., Bradford, L., Nowell, M. ve Lillo, T., 2007, The role of annealing twins during recrystallization of Cu, *Acta Materialia*, 55 (12), 4233-4241.
- Fleischer, R. L., 1963, Substitutional solution hardening, *Acta metallurgica*, 11 (3), 203-209.
- Fleischer, R. L., 1961, Solution hardening, *Acta metallurgica*, 9 (11), 996-1000.
- Galindo-Nava, E., Connor, L. ve Rae, C., 2015, On the prediction of the yield stress of unimodal and multimodal γ' Nickel-base superalloys, *Acta Materialia*, 98, 377-390.
- Gao, S., Fivel, M., Ma, A. ve Hartmaier, A., 2015, Influence of misfit stresses on dislocation glide in single crystal superalloys: A three-dimensional discrete dislocation dynamics study, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 76, 276-290.
- Gao, S., Zhou, Y., Li, C.-F., Liu, Z.-Q. ve Jin, T., 2016, Effects of platinum group metals addition on the precipitation of topologically close-packed phase in Ni-base single crystal superalloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 671, 458-464.
- Giamei, A. ve Anton, D., 1985, Rhenium additions to a Ni-base superalloy: effects on microstructure, *Metallurgical Transactions A*, 16 (11), 1997-2005.
- Goodfellow, A., 2018, Strengthening mechanisms in polycrystalline nickel-based superalloys, *Materials science and technology*, 34 (15), 1793-1808.
- Gorbunoff, A., Levin, A. ve Meyer, D., 2009, Low-temperature thermal expansion of metastable intermetallic Fe-Cr phases, *Journal of Alloys and Compounds*, 480 (1), 152-156.
- Guruswamy, S., Park, S. M., Hirth, J. P. ve Rapp, R. A., 1986, Internal oxidation of Ag-in alloys: Stress relief and the influence of imposed strain, *Oxidation of metals*, 26 (1-2), 77-100.
- Hazlett, T., Zackay, V. ve Parker, E., 1952, EFFECT OF SOME SOLID SOLUTION ALLOYING ELEMENTS ON THE CREEP PARAMETERS OF NICKEL TENTH TECHNICAL REPORT, *Institute of Engineering Research, Univ. of Calif., Berkeley*.

- Heckl, A., Rettig, R. ve Singer, R. F., 2011, Creep rupture strength of Re and Ru containing experimental nickel-base superalloys, *Advanced Materials Research*, 339-344.
- Hindam, H. ve Whittle, D., 1982, Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys, *Oxidation of metals*, 18 (5-6), 245-284.
- Hindam, H. ve Whittle, D. P., 1983, High temperature internal oxidation behaviour of dilute Ni-Al alloys, *Journal of materials science*, 18 (5), 1389-1404.
- Hobbs, R., Tin, S., Rae, C., Broomfield, R. ve Humphreys, C., 2004, Solidification characteristics of advanced nickel-base single crystal superalloys, *Superalloys 2004*, 819-825.
- Hobbs, R., Karunaratne, M., Tin, S., Reed, R. ve Rae, C., 2007, Uphill diffusion in ternary Ni-Re-Ru alloys at 1000 and 1100° C, *Materials Science and Engineering: A*, 460, 587-594.
- Hobbs, R., Zhang, L., Rae, C. ve Tin, S., 2008, Mechanisms of topologically close-packed phase suppression in an experimental ruthenium-bearing single-crystal nickel-base superalloy at 1100 C, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39 (5), 1014-1025.
- Hou, Y., Wang, Y., He, F., Mi, W., Li, Z., Mi, Z., Wu, W. ve Min, E., 2004, Effects of lanthanum addition on Ni-B/ γ -Al₂O₃ amorphous alloy catalysts used in anthraquinone hydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, 259 (1), 35-40.
- Huang, F., Wang, J., Han, E. ve Ke, W., 2012, Short-time oxidation of Alloy 690 in high-temperature and high-pressure steam and water, *Journal of Materials Science & Technology*, 28 (6), 562-568.
- Huang, F., Wang, J., Han, E.-H. ve Ke, W., 2013, Microstructural characteristics of the oxide films formed on Alloy 690 TT in pure and primary water at 325 C, *Corrosion science*, 76, 52-59.
- Huang, J., Fang, H., Fu, X., Huang, F., Wan, H., Zhang, Q., Deng, S. ve Zu, J., 2000, High-temperature oxidation behavior and mechanism of a new type of wrought Ni-Fe-Cr-Al superalloy up to 1300° C, *Oxidation of metals*, 53 (3-4), 273-287.
- Huang, Y., Mao, Z., Noebe, R. D. ve Seidman, D. N., 2016, The effects of refractory elements on Ni-excesses and Ni-depletions at γ (fcc)/ γ' (L12) interfaces in model Ni-based superalloys: Atom-probe tomographic experiments and first-principles calculations, *Acta Materialia*, 121, 288-298.
- Iacoviello, F., Boniardi, M. ve La Vecchia, G., 1999, Fatigue crack propagation in austeno-ferritic duplex stainless steel 22 Cr 5 Ni, *International journal of fatigue*, 21 (9), 957-963.
- Izumi, T., Mu, N., Zhang, L. ve Gleeson, B., 2007, Effects of targeted γ -Ni+ γ' -Ni₃Al-based coating compositions on oxidation behavior, *Surface and Coatings Technology*, 202 (4-7), 628-631.
- Jena, A. ve Chaturvedi, M., 1984, The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys, *Journal of materials science*, 19 (10), 3121-3139.
- Jiang, C. ve Gleeson, B., 2006, Site preference of transition metal elements in Ni₃Al, *Scripta materialia*, 55 (5), 433-436.
- Jiang, J., Xiao, G., Wang, Y. ve Liu, Y., 2019, High temperature oxidation behavior of the wrought Ni-based superalloy GH4037 in the solid and semi-solid state, *Journal of Alloys and Compounds*, 784, 394-404.
- Jing, J., He, J. ve Guo, H., 2019, Impact of Si addition on high-temperature oxidation behavior of NiAlHf alloys, *Journal of Materials Science & Technology*, 35 (9), 2038-2047.

- Johnson, W. ve Cahn, J., 1984, Elastically induced shape bifurcations of inclusions, *Acta metallurgica*, 32 (11), 1925-1933.
- Kantor, B., Mason, C., D'Souza, N., Dong, H. B. ve Green, N. R., 2009, Influence of Al and Nb on castability of a Ni-base superalloy, IN713LC, *International Journal of Cast Metals Research*, 22 (1-4), 62-65.
- Karunaratne, M., Rae, C. ve Reed, R., 2001, On the microstructural instability of an experimental nickel-based single-crystal superalloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32 (10), 2409-2421.
- Karunaratne, M. ve Reed, R., 2003, Interdiffusion of the platinum-group metals in nickel at elevated temperatures, *Acta Materialia*, 51 (10), 2905-2919.
- Kawagishi, K., Harada, H., Sato, A., Sato, A. ve Kobayashi, T., 2006, The oxidation properties of fourth generation single-crystal nickel-based superalloys, *Jom*, 58 (1), 43-46.
- Kawasaki, K. ve Enomoto, Y., 1988, Statistical theory of Ostwald ripening with elastic field interaction, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 150 (3), 463-498.
- Khanna, A. S., 2005, High temperature oxidation, In: Handbook of environmental degradation of materials, Eds: Elsevier, p. 105-152.
- Kozar, R., Suzuki, A., Milligan, W., Schirra, J., Savage, M. ve Pollock, T., 2009, Strengthening mechanisms in polycrystalline multimodal nickel-base superalloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40 (7), 1588-1603.
- Krueger, D. D., Kissinger, R. D., Menzies, R. G. ve Wukusick, C. S., 1990, Fatigue crack growth resistant nickel-base article and alloy and method for making, Google Patents.
- Kubaschewski, O. ve Hopkins, B. E., 1962, Oxidation of metals and alloys, Academic Press, p.
- Kuenzly, J. D. ve Douglass, D., 1974, The oxidation mechanism of Ni 3 Al containing yttrium, *Oxidation of metals*, 8 (3), 139-178.
- Lagrange, M. H., Huntz, A. M. ve Davidson, J. H., 1984, The influence of Y, Zr or Ti additions on the high temperature oxidation resistance of Fe-Ni-Cr-Al alloys of variable purity, *Corrosion science*, 24 (7), 613-627.
- Latief, F., Kakehi, K., Yeh, H. A.-C. ve Murakami, H., 2014, Influences of ruthenium and crystallographic orientation on creep behavior of aluminized nickel-base single crystal superalloys, *Materials Science and Engineering: A*, 592, 143-152.
- Latief, F. H., Kakehi, K. ve Tashiro, Y., 2013, Oxidation behavior characteristics of an aluminized Ni-based single crystal superalloy CM186LC between 900 C and 1100 C in air, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (6), 1926-1932.
- Li, C., Guo, G., Yuan, Z., Xuan, W., Li, X., Zhong, Y. ve Ren, Z., 2017, Chemical segregation and coarsening of γ' precipitates in Ni-based superalloy during heat treatment in alternating magnetic field, *Journal of Alloys and Compounds*, 720, 272-276.
- Li, J., Li, X., Liu, L. ve Lu, S., 2008, Mechanism of anomalous eutectic formation in the solidification of undercooled Ni-Sn eutectic alloy, *Journal of Materials Research*, 23 (8), 2139-2148.
- Li, M., Sun, X., Li, J., Zhang, Z., Jin, T., Guan, H. ve Hu, Z., 2003, Oxidation behavior of a single-crystal Ni-base superalloy in air. I: at 800 and 900 C, *Oxidation of metals*, 59 (5-6), 591-605.
- Li, X., He, S., Zhou, X., Zou, Y., Li, Z., Li, A. ve Yu, X., 2014a, Effects of rare earth yttrium on microstructure and properties of Ni-16Mo-7Cr-4Fe nickel-based superalloy, *Materials Characterization*, 95, 171-179.

- Li, X. L., He, S. M., Zhou, X. T., Zou, Y., Li, Z. J., Li, A. G. ve Yu, X. H., 2014b, Effects of rare earth yttrium on microstructure and properties of Ni–16Mo–7Cr–4Fe nickel-based superalloy, *Materials Characterization*, 95, 171-179.
- Liang, J., Liu, Y., Li, J., Zhou, Y. ve Sun, X., 2019, Epitaxial growth and oxidation behavior of an overlay coating on a Ni-base single-crystal superalloy by laser cladding, *Journal of Materials Science & Technology*, 35 (2), 344-350.
- Lifshitz, I. M. ve Slyozov, V. V., 1961, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19 (1), 35-50.
- Liu, C., Ma, J. ve Sun, X., 2010, Oxidation behavior of a single-crystal Ni-base superalloy between 900 and 1000° C in air, *Journal of Alloys and Compounds*, 491 (1-2), 522-526.
- Liu, S., Liu, C., Liu, W., Zhang, X., Yan, P. ve Wang, C., 2016, Investigation of the elemental partitioning behaviour and site preference in ternary model nickel-based superalloys by atom probe tomography and first-principles calculations, *Philosophical Magazine*, 96 (21), 2204-2218.
- Liu, Y., Wu, Y., Wang, J. ve Ning, Y., 2019, Oxidation behavior and microstructure degeneration of cast Ni-based superalloy M951 at 900° C, *Applied Surface Science*, 479, 709-719.
- Lu, J., Zhu, S. ve Wang, F., 2011, High temperature corrosion behavior of an AIP NiCoCrAlY coating modified by aluminizing, *Surface and Coatings Technology*, 205 (21-22), 5053-5058.
- Ma, Y., Yoon, K. ve Saxena, A., 2015, Creep crack growth data reduction of directionally solidified Ni base superalloy using C t estimation scheme for anisotropic materials, *Materials at High Temperatures*, 32 (3), 289-292.
- MacKay, R., Nathal, M. ve Pearson, D., 1990, Influence of molybdenum on the creep properties of nickel-base superalloy single crystals, *Metallurgical Transactions A*, 21 (1), 381-388.
- MacSleyn, J. P., Simmons, J. P. ve De Graef, M., 2008, On the use of 2-D moment invariants for the automated classification of particle shapes, *Acta Materialia*, 56 (3), 427-437.
- Mahajan, S., Pande, C., Imam, M. ve Rath, B., 1997, Formation of annealing twins in fcc crystals, *Acta Materialia*, 45 (6), 2633-2638.
- Mahdavi, M. H., Mohd Sabri, M. F., Mohd Said, S., Badruddin, I. A. ve Rozali, S., 2018, EFFECT OF AGING ON MECHANICAL PROPERTIES OF Sn-Cu-Fe-Bi SOLDER ALLOY, *SOLID STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY* (1), 70-77%V 26.
- Mahesh, R., Jayaganthan, R. ve Prakash, S., 2010, A study on the oxidation behavior of HVOF sprayed NiCrAlY–0.4 wt.% CeO₂ coatings on superalloys at elevated temperature, *Materials Chemistry and Physics*, 119 (3), 449-457.
- Maoquan, X., 2009, Effect of Graphite Addition on Oxidation Behavior of Ni-Cr-Based Superalloy at 900 °C, *Rare Metal Materials and Engineering*, 38 (7), 1146-1149.
- Markström, A., Frisk, K. ve Sundman, B., 2005, A revised thermodynamic description of the Co-WC system, *Journal of phase equilibria and diffusion*, 26 (2), 152-160.
- Martin, G., 1978, Solid state phase transformation in metals and alloys, *Orsay: Les Editions de Physique*.
- Mattern, N., Zinkevich, M., Löser, W., Behr, G. ve Acker, J., 2008, Experimental and thermodynamic assessment of the Nb-Ni-Y system, *Journal of phase equilibria and diffusion*, 29 (2), 141-155.
- Matuszewski, K., Rettig, R., Matysiak, H., Peng, Z., Povstugar, I., Choi, P., Müller, J., Raabe, D., Spiecker, E. ve Kurzydłowski, K. J., 2015, Effect of ruthenium on the

- precipitation of topologically close packed phases in Ni-based superalloys of 3rd and 4th generation, *Acta Materialia*, 95, 274-283.
- McCarley, J., Helmink, R., Goetz, R. ve Tin, S., 2017, Grain boundary engineering of a low stacking fault energy Ni-based superalloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48 (4), 1666-1677.
- Mignanelli, P., Jones, N., Hardy, M. ve Stone, H., 2014, The influence of Al: Nb ratio on the microstructure and mechanical response of quaternary Ni–Cr–Al–Nb alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 612, 179-186.
- Mignanelli, P., Jones, N., Perkins, K., Hardy, M. ve Stone, H., 2015, Microstructural evolution of a delta containing nickel-base superalloy during heat treatment and isothermal forging, *Materials Science and Engineering: A*, 621, 265-271.
- Miller, M., 2001, Contributions of atom probe tomography to the understanding of nickel-based superalloys, *Micron*, 32 (8), 757-764.
- Mishima, Y., Ochiai, S., Hamao, N., Yodogawa, M. ve Suzuki, T., 1986a, Solid solution hardening of nickel—role of transition metal and B-subgroup solutes—, *Transactions of the Japan institute of metals*, 27 (9), 656-664.
- Mishima, Y., Ochiai, S., Yodogawa, M. ve Suzuki, T., 1986b, Mechanical properties of Ni3Al with ternary addition of transition metal elements, *Transactions of the Japan institute of metals*, 27 (1), 41-50.
- Moffat, J. P., Whitfield, T. E., Christofidou, K. A., Pickering, E. J., Jones, N. G. ve Stone, H. J., 2020, The Effect of Heat Treatment on the Oxidation Resistance of Cobalt-Based Superalloys, *Metals*, 10 (2), 248.
- Mu, N., 2007, High temperature oxidation behavior of [gamma]-Ni+ [gamma]'-Ni3Al alloys and coatings modified with Pt and reactive elements.
- Mughrabi, H., 1996, γ/γ' rafting and its effect on the creep and fatigue behaviour of monocrystalline superalloys, *The Johannes Weertman Symposium*, 267-278.
- Mughrabi, H., Ott, M. ve Tetzlaff, U., 1997, New microstructural concepts to optimize the high-temperature strength of γ' -hardened monocrystalline nickel-based superalloys, *Materials Science and Engineering: A*, 234, 434-437.
- Mughrabi, H., 2014, The importance of sign and magnitude of γ/γ' lattice misfit in superalloys—with special reference to the new γ' -hardened cobalt-base superalloys, *Acta Materialia*, 81, 21-29.
- Murakami, H., Honma, T., Koizumi, Y. ve Harada, H., 2000, Distribution of platinum group metals in Ni-base single-crystal superalloys, *Superalloys 2000*, 747-756.
- Murakumo, T., Kobayashi, T., Koizumi, Y. ve Harada, H., 2004, Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various γ' volume fraction, *Acta Materialia*, 52 (12), 3737-3744.
- Müller, A. ve Reimers, W., 1996, Small lattice mismatches in highly imperfect single crystals: A probe into phase specific strains and stresses (I). Determination by means of diffraction mappings, *Physica status solidi (a)*, 156 (1), 47-58.
- Nash, P., Singleton, M. ve Murray, J., 1991, Al-Ni (aluminum-nickel), *Phase diagrams of binary nickel alloys*, 1, 3-11.
- Nathal, M. ve Ebert, L., 1985, The influence of cobalt, tantalum, and tungsten on the elevated temperature mechanical properties of single crystal nickel-base superalloys, *Metallurgical Transactions A*, 16 (10), 1863-1870.
- Nathal, M., Diaz, J. ve Miner, R., 1988, High Temperature Creep Behavior of Single Crystal Gammpraim and Gamm Laloys, *MRS Online Proceedings Library Archive*, 133.

- Nathal, M., MacKay, R. ve Miner, R., 1989, Influence of precipitate morphology on intermediate temperature creep properties of a nickel-base superalloy single crystal, *Metallurgical Transactions A*, 20 (1), 133-141.
- Niu, Y., Gesmundo, F., Viani, F., Rizzo, F. C. ve Oliveira, J. F., 1995, The corrosion of two Ni-Nb alloys under 1 atm O₂ at 600–800 °C, *Corrosion science*, 37 (12), 2043-2058.
- Niu, Y., Zhang, X., Wu, Y. ve Gesmundo, F., 2006, The third-element effect in the oxidation of Ni-xCr-7Al (x= 0, 5, 10, 15 at.%) alloys in 1 atm O₂ at 900–1000° C, *Corrosion science*, 48 (12), 4020-4036.
- Ochial, S., Oya, Y. ve Suzuki, T., 1984, Alloying behaviour of Ni₃Al, Ni₃Ga, Ni₃Si and Ni₃Ge, *Acta metallurgica*, 32 (2), 289-298.
- 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.
- Oleksak, R. P., Carney, C. S., Holcomb, G. R. ve Doğan, Ö. N., 2018, Structural Evolution of a Ni Alloy Surface During High-Temperature Oxidation, *Oxidation of metals*, 90 (1), 27-42.
- Oni, A., Broderick, S., Rajan, K. ve LeBeau, J., 2016, Atom site preference and γ'/γ mismatch strain in NiAlCoTi superalloys, *Intermetallics*, 73, 72-78.
- Ott, M. ve Mughrabi, H., 1999, Dependence of the high-temperature low-cycle fatigue behaviour of the monocrystalline nickel-base superalloys CMSX-4 and CMSX-6 on the γ'/γ -morphology, *Materials Science and Engineering: A*, 272 (1), 24-30.
- Özdoğan, E. F., 2002, Crconi Süperalaşımının Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Ve Karburizasyon Davranışı, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Palumbo, G., Aust, K., Erb, U., King, P., Brennenstuhl, A. ve Lichtenberger, P., 1992, On annealing twins and CSL distributions in fcc polycrystals, *Physica status solidi (a)*, 131 (2), 425-428.
- Park, S.-J., Seo, S.-M., Yoo, Y.-S., Jeong, H.-W. ve Jang, H., 2015, Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys, *Corrosion science*, 90, 305-312.
- Pei, H., Wen, Z., Zhang, Y. ve Yue, Z., 2017, Oxidation behavior and mechanism of a Ni-based single crystal superalloy with single α -Al₂O₃ film at 1000° C, *Applied Surface Science*, 411, 124-135.
- Pei, J., Li, Y., Li, C., Wang, Z., Liu, Y. ve Li, H., 2020, Microstructure-dependent oxidation behavior of Ni-Al single-crystal alloys, *Journal of Materials Science & Technology*.
- Pettit, F., Meier, G., Gell, M., Kartovich, C., Bricknel, R., Kent, W. ve Radovich, J., 1984, Oxidation and hot corrosion of superalloys, *Superalloys*, 85, 651-687.
- Pieraggi, B., 1987, Calculations of parabolic reaction rate constants, *Oxidation of metals*, 27 (3), 177-185.
- Plotnikov, E. Y., Mao, Z., Baik, S.-I., Yildirim, M., Li, Y., Cecchetti, D., Noebe, R. D., Martin, G. ve Seidman, D. N., 2019, A correlative four-dimensional study of phase-separation at the subnanoscale to nanoscale of a NiAl alloy, *Acta Materialia*, 171, 306-333.
- Pollock, T. ve Field, R., 2002, Dislocations and high-temperature plastic deformation of superalloy single crystals, In: *Dislocations in solids*, Eds: Elsevier, p. 547-618.
- Pollock, T. M. ve Argon, A. S., 1994, Directional coarsening in nickel-base single crystals with high volume fractions of coherent precipitates, *Acta metallurgica et materialia*, 42 (6), 1859-1874.

- 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.
- Prikhodko, S., Carnes, J., Isaak, D. ve Ardell, A., 1997, Elastic constants of a Ni-12.69 at.% Al alloy from 295 to 1300 K, *Scripta materialia*, 38 (1), 67-72.
- Pyczak, F., Devrient, B., Neuner, F. ve Mughrabi, H., 2005, The influence of different alloying elements on the development of the γ/γ' microstructure of nickel-base superalloys during high-temperature annealing and deformation, *Acta Materialia*, 53 (14), 3879-3891.
- Rae, C. M. ve Reed, R. C., 2001, The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys, *Acta Materialia*, 49 (19), 4113-4125.
- Raghavan, V., 2006, Al-Nb-Ni (Aluminum-Niobium-Nickel), *Journal of phase equilibria and diffusion*, 27 (4), 397-402.
- Raynor, D. ve Silcock, J., 1970, Strengthening mechanisms in γ' precipitating alloys, *Metal Science Journal*, 4 (1), 121-130.
- Reed, R. C., 2008, The superalloys: fundamentals and applications, Cambridge university press, p.
- Roebuck, B., Cox, D. ve Reed, R., 2001, The temperature dependence of γ' volume fraction in a Ni-based single crystal superalloy from resistivity measurements, *Scripta materialia*, 44 (6), 917-921.
- Sato, A., Chiu, Y.-L. ve Reed, R., 2011, Oxidation of nickel-based single-crystal superalloys for industrial gas turbine applications, *Acta Materialia*, 59 (1), 225-240.
- Sato, J., Omori, T., Oikawa, K., Ohnuma, I., Kainuma, R. ve Ishida, K., 2006, Cobalt-base high-temperature alloys, *Science*, 312 (5770), 90-91.
- Schafrik, R. ve Sprague, R., 2004, Gas turbine materials, *Adv. Mater. Process*, 5, 29-34.
- Schumann, E. ve Rühle, M., 1994, Microstructural observations on the oxidation of γ' -Ni₃Al at high oxygen partial pressure, *Acta metallurgica et materialia*, 42 (4), 1481-1487.
- Segersäll, M., Kontis, P., Pedrazzini, S., Bagot, P. A., Moody, M. P., Moverare, J. J. ve Reed, R. C., 2015, Thermal-mechanical fatigue behaviour of a new single crystal superalloy: effects of Si and Re alloying, *Acta Materialia*, 95, 456-467.
- Sikka, V., Deevi, S., Viswanathan, S., Swindeman, R. ve Santella, M., 2000, Advances in processing of Ni₃Al-based intermetallics and applications, *Intermetallics*, 8 (9-11), 1329-1337.
- Sims, C., Stoloff, N. ve Hagel, W., 1987a, John Wiley, Sons, Superalloys II-high temperature materials for aerospace and industrial power, Academic Press, New York.
- Sims, C. T., Stoloff, N. S. ve Hagel, W. C., 1987b, superalloys II, Wiley New York, p.
- Sluiter, M. H., Takahashi, M. ve Kawazoe, Y., 1996, The effect of magnetism on the site preference in Ni₃Al, *Acta Materialia*, 44 (1), 209-215.
- Song, J. M. ve Lin, K. L., 2003, Behavior of intermetallics in liquid Sn-Zn-Ag solder alloys, *Journal of Materials Research*, 18 (9), 2060-2067.
- Song, X., Wang, L., Liu, Y. ve Ma, H.-p., 2011, Effects of temperature and rare earth content on oxidation resistance of Ni-based superalloy, *Progress in Natural Science: Materials International*, 21 (3), 227-235.
- Stoloff, N., Liu, C. ve Deevi, S., 2000, Emerging applications of intermetallics, *Intermetallics*, 8 (9-11), 1313-1320.
- Stott, F., 1992, Developments in understanding the mechanisms of growth of protective scales on high-temperature alloys, *Materials Characterization*, 28 (3), 311-325.

- Straumanis, M. ve Zyszczyński, S., 1970, Lattice parameters, thermal expansion coefficients and densities of Nb, and of solid solutions Nb–O and Nb–N–O and their defect structure, *Journal of Applied Crystallography*, 3 (1), 1-6.
- Stringer, J., Wilcox, B. ve Jaffee, R., 1972, The high-temperature oxidation of nickel-20 wt.% chromium alloys containing dispersed oxide phases, *Oxidation of metals*, 5 (1), 11-47.
- Sudbrack, C. K., 2004, Decomposition behavior in model Ni–Al–Cr–X superalloys: Temporal evolution and compositional pathways on a nanoscale, *Northwestern University Evanston, IL*.
- Sudbrack, C. K., Isheim, D., Noebe, R. D., Jacobson, N. S. ve Seidman, D. N., 2004, The influence of tungsten on the chemical composition of a temporally evolving nanostructure of a model Ni–Al–Cr superalloy, *Microscopy and microanalysis*, 10 (3), 355-365.
- Sudbrack, C. K., Noebe, R. D. ve Seidman, D. N., 2007, Compositional pathways and capillary effects during isothermal precipitation in a nondilute Ni–Al–Cr alloy, *Acta Materialia*, 55 (1), 119-130.
- Sudbrack, C. K., Ziebell, T. D., Noebe, R. D. ve Seidman, D. N., 2008, Effects of a tungsten addition on the morphological evolution, spatial correlations and temporal evolution of a model Ni–Al–Cr superalloy, *Acta Materialia*, 56 (3), 448-463.
- Tang, S., Ning, L. K., Xin, T. Z. ve Zheng, Z., 2016, Coarsening Behavior of Gamma Prime Precipitates in a Nickel Based Single Crystal Superalloy, *Journal of Materials Science & Technology*, 32 (2), 172-176.
- Tedmon Jr, C., 1966, The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe–Cr alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, 113 (8), 766.
- Thébaud, L., Villechaise, P., Crozet, C., Devaux, A., Béchet, D., Franchet, J.-M., Rouffié, A.-L., Mills, M. ve Cormier, J., 2018, Is there an optimal grain size for creep resistance in Ni-based disk superalloys?, *Materials Science and Engineering: A*, 716, 274-283.
- Thompson, M., Su, C. ve Voorhees, P. W., 1994, The equilibrium shape of a misfitting precipitate, *Acta metallurgica et materialia*, 42 (6), 2107-2122.
- Tin, S. ve Pollock, T., 2003, Phase instabilities and carbon additions in single-crystal nickel-base superalloys, *Materials Science and Engineering: A*, 348 (1-2), 111-121.
- Van Sluytman, J. ve Pollock, T., 2012, Optimal precipitate shapes in nickel-base γ – γ' alloys, *Acta Materialia*, 60 (4), 1771-1783.
- Van Sluytman, J. S., Mocer, C. J. ve Pollock, T. M., 2015, A Pt-modified Ni-base superalloy with high temperature precipitate stability, *Materials Science and Engineering: A*, 639, 747-754.
- Vilar, R. ve Almeida, A., 2015, Repair and manufacturing of single crystal Ni-based superalloys components by laser powder deposition—A review, *Journal of Laser Applications*, 27 (S1), S17004.
- Wagner, C., 1961, Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (Ostwald-reifung), *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 65 (7-8), 581-591.
- Wagner, R., Kampmann, R. ve Voorhees, P. W., 2001, Homogeneous second-phase precipitation, *Phase transformations in materials*, 5, 213-303.
- Walston, S., Cetel, A., MacKay, R., Ohara, K., Duhl, D. ve Dreshfield, R., 2004, Joint development of a fourth generation single crystal superalloy.

- Wang, B., Sun, C., Gong, J., Huang, R. ve Wen, L., 2004, Oxidation behaviour of the alloy IC-6 and protective coatings, *Corrosion science*, 46 (3), 519-528.
- Wang, G., Ding, H., Chen, R., Guo, J. ve Fu, H., 2017a, Effect of Current Intensity on Microstructure of Ni3Al Intermetallics Prepared by Directional Solidification Electromagnetic Cold Crucible Technique, *Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica*, 53 (11), 1461-1468.
- Wang, G., Sun, Y., Wang, X., Liu, J., Liu, J., Li, J., Yu, J., Zhou, Y., Jin, T. ve Sun, X., 2017b, Microstructure evolution and mechanical behavior of Ni-based single crystal superalloy joint brazed with mixed powder at elevated temperature, *Journal of Materials Science & Technology*, 33 (10), 1219-1226.
- Wang, S., Wu, Y., Ni, C. S. ve Niu, Y., 2009, The effect of Si additions on the high temperature oxidation of a ternary Ni–10Cr–4Al alloy in 1atm O₂ at 1100°C, *Corrosion science*, 51 (3), 511-517.
- Wang, T., Sheng, G., Liu, Z.-K. ve Chen, L.-Q., 2008, Coarsening kinetics of γ' precipitates in the Ni–Al–Mo system, *Acta Materialia*, 56 (19), 5544-5551.
- Wang, W., Shen, Y., Li, J., Li, X. ve Liu, B., 2006, Formation and structural transformation of the nonequilibrium phases in the Ru–Ta system induced by ion beam mixing, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (43), 9911.
- Wang, X. ve Szpunar, J. A., 2018, Effects of grain sizes on the oxidation behavior of Ni-based alloy 230 and N, *Journal of Alloys and Compounds*, 752, 40-52.
- Wang, Y.-J. ve Wang, C.-Y., 2008, The alloying mechanisms of Re, Ru in the quaternary Ni-based superalloys γ/γ' interface: a first principles calculation, *Materials Science and Engineering: A*, 490 (1-2), 242-249.
- Wee, J.-H., 2007, Effect of cerium addition to Ni–Cr anode electrode for molten carbonate fuel cells: surface fractal dimensions, wettability and cell performance, *Materials chemistry and physics*, 101 (2-3), 322-328.
- Weng, F., Yu, H., Wan, K. ve Chen, C., 2014, The influence of Nb on hot corrosion behavior of Ni-based superalloy at 800° C in a mixture of Na₂SO₄-NaCl, *Journal of Materials Research*, 29 (21), 2596.
- Weng, F., Yu, H., Chen, C. ve Wan, K., 2015a, Fabrication of Ni-based superalloys containing Nb and their high temperature oxidation behaviors, *Materials and Manufacturing Processes*, 30 (11), 1364-1369.
- Weng, F., Yu, H., Chen, C. ve Wan, K., 2015b, High-temperature oxidation behavior of Ni-based superalloys with Nb and Y and the interface characteristics of oxidation scales, *Surface and Interface Analysis*, 47 (3), 362-370.
- Weng, F., Yu, H., Chen, C. ve Wan, K., 2015c, Influence of Nb and Y on hot corrosion behavior of Ni–Cr-based superalloys, *Materials and Manufacturing Processes*, 30 (5), 677-684.
- Westbrook, J. H. ve Fleischer, R. L., 1994, Intermetallic Compounds, Principles and Practice. Vol. 1 and 2, Wiley, John & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, Sussex PO 19 1 UD, UK, 1994. 1900.
- Williams, J. C. ve Starke Jr, E. A., 2003, Progress in structural materials for aerospace systems, *Acta Materialia*, 51 (19), 5775-5799.
- Wlodek, S., Kelly, M. ve Alden, D., 1996, Superalloys 1996, in ed, RD Kissinger, DJ Deye, DL Anton, AD Cetel, MV Nathal, TM Pollock, and DA Woodford (The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 1996), 129.
- Wu, J., Li, C., Liu, Y., Wu, Y., Guo, Q., Li, H. ve Wang, H., 2019a, Effect of annealing treatment on microstructure evolution and creep behavior of a multiphase Ni3Al-based superalloy, *Materials Science and Engineering: A*, 743, 623-635.

- Wu, R., Kawagishi, K., Harada, H. ve Reed, R., 2008, The retention of thermal barrier coating systems on single-crystal superalloys: effects of substrate composition, *Acta Materialia*, 56 (14), 3622-3629.
- Wu, Y., Guo, J., Hou, J., Zhang, W., Huang, R., Liu, X., Ma, X. ve Zhang, Q., 2014, First-principles study of the influence of lattice misfit on the behavior and the ductility effect of hafnium in Ni–Ni₃Al system, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 27 (1), 87-94.
- Wu, Y., Liu, Y., Li, C., Xia, X., Wu, J. ve Li, H., 2019b, Coarsening behavior of γ' precipitates in the $\gamma'+\gamma$ area of a Ni₃Al-based alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 771, 526-533.
- Wu, Y., Liu, Y., Li, C., Xia, X., Wu, J. ve Li, H., 2019c, Coarsening behavior of γ' precipitates in the $\gamma'+\gamma$ area of a Ni₃Al-based alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 771, 526-533.
- Xu, C. H., Gao, W. ve Gong, H., 2000, Oxidation behaviour of FeAl intermetallics. The effects of Y and/or Zr on isothermal oxidation kinetics, *Intermetallics*, 8 (7), 769-779.
- Xu, C. H., Gao, W. ve Li, S., 2001, Oxidation behaviour of FeAl intermetallics – the effect of Y on the scale spallation resistance, *Corrosion science*, 43 (4), 671-688.
- Xu, J., Zhao, X. ve Gong, S., 2007, The influence of Nb diffusion on the oxidation behavior of TiNiAlNb alloys with different Ti/Ni ratio, *Materials Science and Engineering: A*, 458 (1), 381-384.
- Yang, Q., Xiong, W., Li, S., Dai, H. ve Li, J., 2010, Characterization of oxide scales to evaluate high temperature oxidation behavior of Ti (C, N)-based cermets in static air, *Journal of Alloys and Compounds*, 506 (1), 461-467.
- 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.
- Yoneoka, T., Kanno, M. ve Yamawaki, M., 1979, Initial oxidation process of Ni-Nb alloys at high temperature, *Nippon Kinzoku Gakkai-Shi*, 43 (1), 49-55.
- Yoon, K. E., Noebe, R. D. ve Seidman, D. N., 2007a, Effects of rhenium addition on the temporal evolution of the nanostructure and chemistry of a model Ni–Cr–Al superalloy. I: Experimental observations, *Acta Materialia*, 55 (4), 1145-1157.
- Yoon, K. E., Noebe, R. D. ve Seidman, D. N., 2007b, Effects of rhenium addition on the temporal evolution of the nanostructure and chemistry of a model Ni–Cr–Al superalloy. II: Analysis of the coarsening behavior, *Acta Materialia*, 55 (4), 1159-1169.
- Yu, P., Wang, W. ve Wang, F., 2011, Influence of cyclic frequency on oxidation behavior of K38 superalloy with yttrium additions at 1 273 K, *Journal of Rare Earths*, 29 (2), 119-123.
- Yun, D. W., Seo, S. M., Jeong, H. W. ve Yoo, Y. S., 2017, Effect of refractory elements and Al on the high temperature oxidation of Ni-base superalloys and modelling of their oxidation resistance, *Journal of Alloys and Compounds*, 710, 8-19.
- Zenk, C., Neumeier, S., Stone, H. ve Göken, M., 2014, Mechanical properties and lattice misfit of γ/γ' strengthened Co-base superalloys in the Co–W–Al–Ti quaternary system, *Intermetallics*, 55, 28-39.
- Zeytin, H. K., 1998, Silisyum katkısının döküm CrNiCo süperalaşımının özelliklerine etkisi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Zhang, J., Pilette, M.-A., Cuevas, F., Charpentier, T., Mauri, F. ve Latroche, M., 2009, X-ray Diffraction and NMR Studies of Na_{3-n}Li_nAlH₆ (n= 0, 1, 2) Alanates Synthesized by High-Pressure Reactive Ball Milling, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (50), 21242-21252.

- Zhang, J., Li, J., Jin, T., Sun, X. ve Hu, Z., 2010, Effect of Mo concentration on creep properties of a single crystal nickel-base superalloy, *Materials Science and Engineering: A*, 527 (13-14), 3051-3056.
- Zhang, X., Deng, H., Xiao, S., Zhang, Z., Tang, J., Deng, L. ve Hu, W., 2014, Diffusion of Co, Ru and Re in Ni-based superalloys: a first-principles study, *Journal of Alloys and Compounds*, 588, 163-169.
- Zhang, Y., Zhu, D. ve Shores, D. A., 1995, Effect of yttrium on the oxidation behavior of cast Ni-30Cr alloy, *Acta metallurgica et materialia*, 43 (11), 4015-4025.
- Zhou, Y.-b., Zhang, H.-j. ve Wang, Z.-t., 2008, Effect of Y₂O₃ on microstructure and oxidation of γ -Ni+ γ' -Ni₃Al coatings transformed from electrodeposited Ni-Al films at 1 000 °C, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18 (2), 297-302.
- Zhu, J. Z., Wang, T., Ardell, A. J., Zhou, S. H., Liu, Z. K. ve Chen, L. Q., 2004, Three-dimensional phase-field simulations of coarsening kinetics of γ' particles in binary Ni-Al alloys, *Acta Materialia*, 52 (9), 2837-2845.

