

T.C
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLAZMA NİTRÜRLENMİŞ İNCONEL 718' İN YÜKSEK
SICAKLIK OKSİDASYONU

Tezi Hazırlayan
İhsan AKŞİT

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE

Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Ağustos 2008
KAYSERİ

T.C
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLAZMA NİTRÜLENMİŞ İNCONEL 718' İN YÜKSEK
SICAKLIK OKSİDASYONU

Tezi Hazırlayan
İhsan AKŞİT

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE

Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBT – 06 – 65 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Ağustos 2008
KAYSERİ

Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE danışmanlığında **İhsan AKŞİT** tarafından hazırlanan “Plazma Nitrülenmiş İnconel 718’in Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

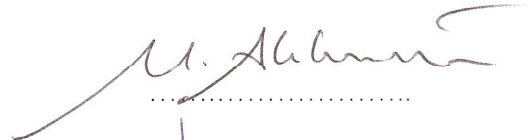
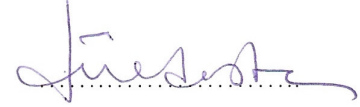
02 / 09 / 2008

JÜRİ:

Başkan :Prof.Dr. Mehmet AKKURT

Üye :Prof.Dr. Ayhan GÜLDESTE

Üye :Doç.Dr. Yılmaz DAĞDEMİR


.....

.....

.....

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 05/09/2008 tarih ve 2008/28-22 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

05 / 09 / 2008




Prof.Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE' ye minnetimi belirtmeyi bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım esnasında bilgi ve deneyimleri ile her türlü konuda yardımcı olan sevgili arkadaşım Arş. Gör. Kemal YILDIZLI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Bütün hayatım boyunca her zaman bana destek olan aileme ve eşime de teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

PLAZMA NİTRÜRLENMİŞ INCONEL 718'İN YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYONU

İhsan AKŞİT

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2008
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE**

ÖZET

Demir esaslı malzemelere nikel elementi katkısının, yüksek sıcaklıklarda oksitlenmeye karşı direnci artırdığı bilinmektedir. Bu sebeple, çalışma sıcaklıkları dikkate alınarak tasarlanan malzemeler yeterli düzeyde nikel elementi içerir. Demir, krom ve esas itibari ile nikelden oluşan, Inconel diye bilinen, süper alaşımlarda Ni oranı %50'nin üzerine çıkabilmektedir. Inconel 718, gaz türbinleri ve kimyasal reaksiyon boruları gibi yüksek sıcaklıklarda oksitleyici koşullara maruz ekipmanların imalatında sıklıkla tercih edilen ticari bir malzemedir.

Bu çalışmada, plazma nitrürleme işleminin, Inconel 718'in yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direncine etkileri araştırılmıştır. Plazma nitrürleme işlemi 550°C' lik bir sıcaklıkta 1, 4, 9 ve 16 saat süreyle gerçekleştirildi. Inconel 718'in oksidasyon kinetiği, 1000 °C, 1075 °C ve 1150 °C sıcaklıklarda; 1, 6, 12, 24, 48, 72, 96, 120 ve 144 saat çevrimli(cyclic) oksidasyon yöntemi ile fırın atmosferinde oksitlenerek çıkarıldı. Nitrürlenmiş ve hiç işlem yapılmamış malzemeler SEM, XRD, optik mikroskop ve AFM ile karakterize edildi. Oksidasyon testinden hemen önce ve sonra, numunelerin yüzeyindeki ve yüzeyin altındaki fazların mikro yapısı belirlendi. Yüzey tabakasının ve yüzey altındaki fazların sertliği ölçüldü.

Sonuç olarak, nitrürleme işlemi sonucu yüzeyde oluşan CrN tabakasının, yüzeyden oksijen difüzyonunu engellediği ve nitrürleme süresi artışına paralel olarak artış gözlenen CrN tabaka kalınlaşmasına bağlı olarak, oksidasyon direncinin arttığı belirlenmiştir. Bununla beraber 1075°C' de 48 saatten sonra tane büyümesi ve kütle kaybı gözlemlendi. Nitrürleme işleminin Inconel 718' in oksidasyon direncini kısa oksidasyon süresi için % 15 iyileştirdiği bulundu.

Anahtar Kelimeler: plazma nitrürleme, Inconel 718, oksidasyon kinetiği, aktivasyon enerjisi, süper alaşımlar

HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF PLASMA – NITRIDED INCONEL 718

İhsan AKŞİT

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, September 2008

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE

ABSTRACT

It is well known that nickel addition to the ferrous materials increases oxidation resistance at high temperatures. Therefore, the designed materials by considering working temperature include nickel in a suitable amount. Ni content could be more than 50% in superalloys known as INCONEL series which consist of Fe, Cr and mainly Ni. Inconel 718 is widely used for equipments manufacturing exposed to high temperatures oxidation, such as gas turbines and chemical material bearing pipes.

In this study, it has been investigated the effect of plasma nitriding process on oxidation resistance of inconel 718 at high temperature. The plasma nitriding process was carried out for periods of 1, 4, 9 and 16 hours at a temperature of 550°C. Oxidation kinetics of nitrided samples have been obtained for periods of 1, 6, 12, 24, 48, 72, 96, 120 and 144 hours with cycling oxidation methods at temperatures of 1000 °C, 1075 °C and 1150 °C by oxidizing in furnace atmosphere. The nitrided and the untreated materials were characterized by means of SEM, XRD, optical microscope and AFM. After and just prior to the oxidation tests, the microstructures of phases on surface and under the surface of samples were determined. The hardness of surface layers and subsurface phases were measured.

As a result, it was concluded that CrN layer, forming on the surface of the samples after nitriding process, prevents the penetration of oxygen from the surface in temperature range of 1000 °C-1150 °C for 12 hours. It has been determined that oxidation resistance increases, as the thickness of the CrN layer increases with increasing nitriding duration. However, grain growth and mass losses were observed after 48 hours at 1075 °C. Activation energies for oxidation were calculated for the untreated and plasma nitrided

samples and it was found that the nitriding process improves the oxidation resistance of Inconel 718 nearly 15 % for the short oxidation duration.

Keywords: plasma nitriding, Inconel 718, oxidation kinetic, activation energies, superalloy

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
KISALTMALAR ve SİMGELER	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi

1. BÖLÜM

GİRİŞ

2. BÖLÜM

SÜPER ALAŞIMLAR ve İNCONEL 718

2.1. Giriş.....	3
2.2. Yüksek Mukavemetli, Isıl Dirençli Alaşımlar(YMIDA).....	9
2.3. Nikel Esaslı Alaşımların Sınıflandırılması.....	10
2.4. Nikel Esaslı Alaşımların Bileşimi	11
2.5. Nikel Esaslı Süper Alaşımlar ve Özellikleri	13
2.6. İnconel 718.....	16

3. BÖLÜM

PLAZMA, PLAZMA NİTRÜRLEME YÖNTEMİ ve METALLERİN

OKSİDASYONU

3.1. Plazma.....	18
3.1.1. Plazmayı Oluşturan Elemanlar.....	21
3.1.1.a. Nötral Atom veya Nötral Molekül.....	21
3.1.1.b. İyon.....	22
3.1.1.c. Elektron.....	22
3.1.1.d. Foton.....	22
3.1.1.e. Uyarılmış Atom.....	22
3.1.2. Plazmanın Özellikleri.....	23

3.2.	Plazmaların Sınıflandırılması.....	24
3.3.	Plazmanın Kullanım Alanları.....	25
3.4.	Plazma Nitürlemenin (İyonitrürasyon) Ünitesi.....	25
3.4.1.	Vakum Pompası.....	26
3.4.2.	Vakum Kabı (Fırını).....	26
3.4.3.	Güç Kaynağı.....	27
3.4.4.	Gaz Tüpleri.....	28
3.5.	Plazma Nitürleme (İyonitrürasyon) Prensibi	28
3.6.	Plazma Nitürleme Yönteminin Avantaj ve Dez Avantajları	30
3.7.	Parlak Boşalım (Glow Discharge)	32
3.8.	Plazma Nitürleme Sistemi	34
3.9.	Metallerin Oksidasyonu	40
3.9.1.	Saf Bir Metalin Oksidasyonu	41
3.9.2.	Alaşımların Oksidasyonu	41

4. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1.	Giriş.....	44
4.2.	Numunelerin Hazırlanması	45
4.3.	Plazma Nitürleme İşlemi	45
4.4.	Oksidasyon İşlemi.....	46
4.5.	Numunelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Temel Cihazlar ve Özellikleri	46
4.5.1.	Taramalı Elektron mikroskobu (SEM).....	46
4.5.2.	X – Işını Toz Difraksiyonu (XRD) Metodu.....	50
4.5.3.	Atomik Kuvvet mikroskobu (AFM)	52
4.6.	Numunelerin Karakterizasyonu	53
4.6.1.	Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) İncelemesi	53
4.6.2.	X – Işını Toz Difraksiyonu (XRD) İncelemesi.....	54
4.6.3.	Atomik Kuvvet mikroskobu (AFM) İncelemesi.....	54
4.6.4.	Sertlik Ölçümleri.....	54

5. BÖLÜM

BULGULAR

5.1. Plazma Nitrürleme.....	55
5.2. Oksidasyon Kinetiği.....	67

6. BÖLÜM

SONUÇ VE TARTIŞMA

6.1. Giriş.....	81
6.2. Gelecekte Yapılacak Çalışmalar	82
KAYNAKLAR.....	83
EK – 1	87
ÖZGEÇMİŞ.....	88

KISALTMALAR ve SİMGELER

SEM:	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD:	X – Işını Toz Difraktometresi
AFM:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CVD:	Kimyasal Buhar Biriktirme
PVD:	Fiziksel Buhar Biriktirme
DC:	Doğru Akım
YMIDA:	Yüksek Mukavemetli, Isıl Dirençli Alaşımlar
EDX:	Enerji ayırmalı X – ışıını spektrometresi
ΔW :	Kütle Değişimi
Cr_2O_3 :	Krom (III) oksit
CrN:	Krom Nitrür
Al_2O_3 :	Alüminyum Oksit
N_2 :	Azot
NH_3 :	Amonyak
H_2 :	Hidrojen
O_2 :	Oksijen
Ar:	Argon
Fe:	Demir
Cr:	Krom
Ni:	Nikel
Co:	Kobalt
Nb :	Niyobyum
Al :	Alüminyum
Cu:	Bakır
Mn:	Mangan
S:	Kükürt
P:	Fosfor
H_2O_2 :	Hidrojen peroksit
HCl :	Hidrojen klorür
HF :	Hidrojen florür
HV:	Vickers

Simgeler	Anlamları	Birimi
q	Elektron Yüğü	C
E	Elektrik Alan	V/m
E _a	Aktivasyon Enerjisi	J/mol
R	İdeal Gaz Sabiti	J/mol.K
T	Mutlak sıcaklık	K
B	Manyetik Alan	Tesla

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Bilgisayarla simule edilmiş bir motor ve önemli bölümleri.	5
Şekil 2.2	Yeni malzemeler ve kullanım yerleri.....	7
Şekil 2.3	Uzay araçlarının türbinlerinde kullanılan malzemelerin ağırlığı.	8
Şekil 3.1	Maddenin halleri arasındaki geçişler	19
Şekil 3.2	Dünyanın plazma kaynağı.....	21
Şekil 3.3	Plazma Nitrürleme Ünitesi.....	28
Şekil 3.4	Doğru akım için akım-gerilim ilişkileri ve elektrik boşalması çeşitleri. .	33
Şekil 3.5	Plazma nitrürlemede a)DC gerilim, b)asimetrik çift kutup darbeli DC gerilim.....	36
Şekil 3.6	Vakum odası.	36
Şekil 3.7	DC plazma güç kaynağı ve genel kontrol panosu.....	38
Şekil 3.8	Göstergeler,düğmeler ve ledlerin kontrol panosundaki yerleşimi.	38
Şekil 3.9	Vakum odası basınç kontrol şeması.....	39
Şekil 4.1	Numune tutucular	45
Şekil 4.2	Numunelerin vakum odasına yerleştirilmesi	46
Şekil 4.3	Taramalı Elektron Mikroskop blok diyagramı.	49
Şekil 4.4	X - Işınları Toz Difraktometresinin bileşenleri.....	51
Şekil 5.1	a) 1 saat, b) 4 saat, c) 9 saat ve d) 16 saat plazma nitrürlenmiş numunelerin AFM yüzey görüntüleri.....	56
Şekil 5.2	a) 1 saat, b) 4 saat, c) 9 saat ve d) 16 saat plazma nitrürlenmiş numunelerin SEM yüzey mikro yapı görüntüleri.....	58
Şekil 5.3	a) İnconel 718, b) 1 saat, c) 4 saat, d) 9 saat ve e) 16 saat plazma nitrürlenmiş numunelere ait nano sertlik yükleme boşaltma eğrileri.....	60
Şekil 5.4	Şekil 4.4 a) 1 saat, b) 4 saat, c) 9 saat ve d) 16 saat plazma nitrürlenmiş numunelerin CrN tabakası EDX analiz grafikleri.	62
Şekil 5.5	a) 1 saat, b) 4 saat, c) 9 saat ve d) 16 saat plazma nitrürlenmiş numunelerin kesit dik kesitinden alınmış SEM fotoğrafı	63
Şekil 5.6	Mikro sertliğin yüzeyden ölçülen mesafeye göre değişimi	65
Şekil 5.7	Farklı süreler için plazma nitrürlenmiş ve İnconel 718' in numunelerinin XRD deseni	66
Şekil 5.8	1000 °C' de oksitlenmiş numunelerin, kütle kazancı ile oksidasyon süresinin değişimi	68

Şekil 5.9	1075 °C’ de oksitlenmiş numunelerin, kütle değişimi ile oksidasyon süresinin değişimi.....	69
Şekil 5.10	1150 °C’ de oksitlenmiş numunelerin, kütle değişimi ile oksidasyon süresinin değişimi	69
Şekil 5.11	1000 °C’ de oksitlenmiş numunelerin, kütle kazancının karesi ile oksidasyon süresinin değişimi	70
Şekil 5.12	1075 °C’ de oksitlenmiş numunelerin, kütle kazancının karesi ile oksidasyon süresinin değişimi	70
Şekil 5.13	1150 °C’ de oksitlenmiş numunelerin, kütle kazancının karesi ile oksidasyon süresinin değişimi.	71
Şekil 5.14	Oksidasyon sıcaklığına karşı $\ln(k_p)$ Arhenius tipi grafik.....	71
Şekil 5.15	Oksidasyon sonrası yüzeyde oluşan gevrek (kırılgan) Cr_2O_3 tabakası...73	
Şekil 5.16	1000 °C’ de oksitlenmiş, plazma nitrürlü ve İnconel 718’ in XRD deseni	74
Şekil 5.17	1075 °C’ de oksitlenmiş, plazma nitrürlü ve İnconel 718’ in XRD deseni	75
Şekil 5.18	1150 °C’ de oksitlenmiş, plazma nitrürlü ve İnconel 718’ in XRD deseni	76
Şekil 5.19	Oksitleme sonrası tane sınırlarında oluşan yeni fazlar ve çatlaklar.....	77
Şekil 5.20	a) İnconel 718 (500x), b) İnconel 718 detay (2.00kx), c) 16 saat (500x), d) 16 saat alt kısım detay (2.00kx) ve e) 16 saat üst kısım detay (2.00kx) plazma nitrülenmiş numunelerde oksidasyon sonrası oluşan mikro yapılar.	77
Şekil 5.21	a) Oksidasyon öncesi, b) oksidasyon sonrası İnconel 718’ in dik kesitten alınmış mikro yapısının optik mikroskop görüntüsü	80

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Süper alaşımlar, diğer alaşımlardan farklı olarak yüksek sıcaklıklarda şiddetli mekanik gerilmelere ve yüzey yapısı değişimlerine karşı malzemelerin direncini artırmak için üretilmiş alaşımlardır. Isıl direnci yüksek, demir-nikel, nikel ya da kobalt esaslı alaşımlardır [1]. İnconel 718 alaşımı ilk olarak 1959 yılında uluslararası nikel şirketi Huntington Division tarafından dövülmüş ve yaşlandırılarak sertleştirilmiş nikel krom esaslı alaşım olarak üretilmiştir. Bu alaşım önceleri iyi bir kaynak edilebilirlikle dövülmüş malzemeler için mevcut bir ihtiyacı karşılamak için 704°C (1300°F) a kadar orta düzeyde ki sıcaklıklarda kullanım için geliştirilmiştir. İnconel 718 süper alaşım, yüksek mukavemetli, korozyon direnci ve -253°C (-423°F) ile 704°C (1300°F) yüksek sıcaklıkları arasında kullanılabilen nikel-krom esaslı bir malzemedir. 704°C (130 °F)'ye kadarki sıcaklıklarda sürtünmeye ve sürtünme-kırılma gerilimine karşı çok yüksek bir dayanım gösterir. Alaşım krojenik ısı sınırlarında çok iyi bir özelliğe sahiptir [2]. Nikel esaslı alaşımlar uzay araçlarının motorlarında özellikle de gaz türbin bölmelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca denizaltı donanımlarında, nükleer reaktörlerde, petrokimyasal fabrikalarda ve yiyecek işleme donanımlarında da kullanılmaktadır. Nikel esaslı alaşımlar korozyona, mekanik ve termal yorgunluğa, mekanik ve termal şoklara, artan ısıda sürtünme ve aşınmaya karşı yüksek direnç gösterdiklerinden dolayı, çok yüksek ısı ve basınçta çalışan uzay araçlarının türbin bıçaklarının imalatında kullanılır. Bıçakların dahili ve harici soğutmalarını en iyi şekilde yerine getirmesi için bu bıçakların üzerine belli bir sırada delik delinir [3]. Genellikle nikel alaşımlarının işlenmeleri zordur. İşleme esnasında yüksek kesme sıcaklıkları oluşur, ısıl ve diğer yükler deformasyon aşınmasına neden olurlar. Kesme hızları oldukça düşüktür. Bazı nikel alaşımlarının işlenmesi diğerlerine göre çok daha zordur, karbür veya seramik bir kesici takım ile çalışma koşullarının doğru seçilmesini gerekli kılar [4]. Süper alaşımlar, yüzey dengesinin gerektiği ve yüksek gerilmelerin olduğu 650°C ve üstü sıcaklıklarda

kullanılmaktadır. "Süper alaşım" ifadesi demir, nikel, kobalt ve krom kombinasyonları veya demir, nikel ve kobalt esaslı malzeme alaşımları için kullanılır. Bu alaşımlar daha düşük miktarlarda tungsten, molibden, tantal, niyobyum ve alüminyum olmak üzere çeşitli demir, nikel, kobalt ve krom elementleri içerirler [5].

2. BÖLÜM

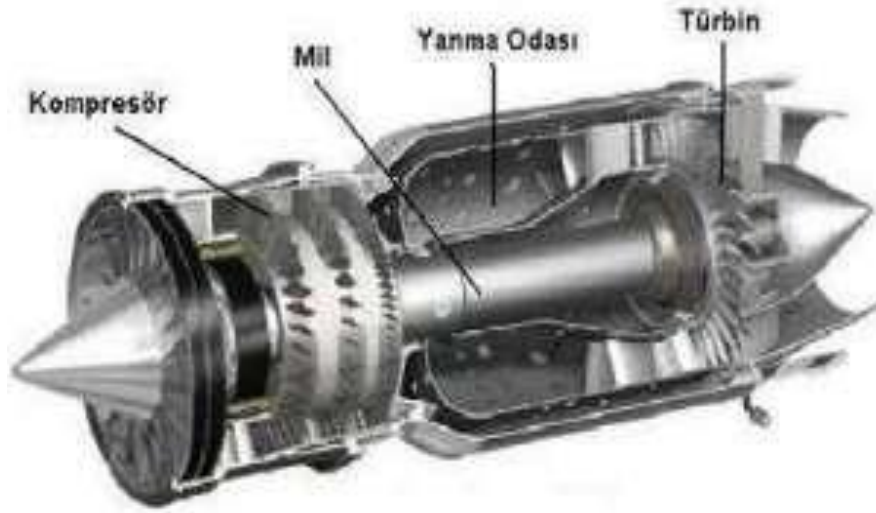
SÜPER ALAŞIMLAR VE İNCONEL 718

2.1. Giriş

Aşınmanın, yüksek sıcaklığın ve korozyonun mevcut olduğu çalışma şartlarında metal ve metal alaşımlarının, arzu edilen özellikleri sağlayamadığı noktalarda yeni malzeme grupları devreye girmektedir. Bu malzeme gruplarının başında süper alaşımlar gelmektedir. Günümüz teknolojisindeki gelişmeler; ekonomik yönden elverişli, teknik açıdan uygun özel malzemelerin elde edilmesi için yüksek mekanik özelliğe sahip, yüksek sıcaklıkta aşınma ve korozyona dayanıklı süper alaşımların geliştirilmesine neden olmuştur. Süper alaşımlar, yüksek sıcaklık uygulamalarında diğer tüm metalürjik malzemelerden daha çok tercih edilmektedir. Bu tercihe neden olan yüksek sıcaklıktaki mükemmel performans, alaşımın uygun kimyasal kompozisyonu kadar üretim aşamasında oluşan mikro yapısal kusurların daha az olmasından kaynaklanır. Süper alaşım malzemelerin yerlerine kullanıldıkları metal ve metal alaşımlarına göre en önemli üstünlükleri; yüksek özgül mukavemet, yüksek spesifik elastik modülü, yüksek aşınma dayanımı ve bu özelliklerin yüksek sıcaklıkta bile muhafaza edilmesidir. Bu özelliklere bağlı olarak, süper alaşım malzemeler özellikle havacılık, uzay araçları, nükleer teknolojiler, enerji sistemleri, gaz türbin motorları, cam sanayisinde, sıcak takımlar ve kalıpların yapımında kullanım imkânlarının oluşmasından dolayı bu malzemelere olan ilgi giderek artmıştır. Nikel esaslı ve titanyum alaşımlarla birlikte kompozit malzemeler gibi mühendislik malzemeleri uzay sanayisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler yüksek ısı uygulamaları ve aynı zamanda yüksek dayanma gücü ve ağırlık taşıma oranları için tasarlanmışlardır. Nikel esaslı alaşımlar uzay sanayinin ekonomik işletme giderleri için gerekli olan yüksek sürtünme ve korozyon direncine sahiptirler [5]. Süper alaşımların en önemli özellikleri; 650°C'nin üstündeki sıcaklıklarda sıcaklığa bağlı korozyon ve erozyona karşı uzun süreli

dayanımlarıdır. Nikel ve kobalt esaslı süper alaşımlar, yüksek sıcaklıklarda (1500-1650°C) yüksek dayanıma sahiptirler [7]. Süper alaşımlar; genellikle demir, nikel, kobalt ve daha az miktarlarda tungsten, molibden, tantal, niyobyum, titanyum ve alüminyum alaşımlarla yapılan çeşitli bileşimleri içerirler [9]. Uzay sanayinde kullanılan alaşımlar ve malzemeler genellikle çelik, nikel ve metal-matris kompozit alaşımlarıdır. Diğer malzemeler ise karbon, seramik ve metal-matris kompozitleridir. Bu malzemeler yüksek ısı özellikleri ve korozyon direnci ile verimli yakıt tüketimi yaptıklarından uçuşların daha ekonomik ve daha uzun ömürlü olmasını sağlar [5]. Motor üreticileri arasındaki rekabet genelde maliyet-performans-verim üçgeni arasında geçmektedir. Motor performansı ve verim arttırılmaya çalışılırken, aynı zamanda maliyetlerde aşağı çekilerek, ilk bakışta çelişir gibi görünen bu hedefler arasında, bir tasarım döngüsü yaşanmaktadır. Birbiri ile çelişen veya en azından birbirini etkileyen bu hedeflerin tümüne varım, geliştirilmiş tasarım, daha iyi malzeme ve gelişmiş üretim süreçleri ile mümkündür. Üretim maliyetleri, motorlarda kullanılan parça sayısı azaltılarak aşağıya çekilmektedir. Bu hedef ancak daha iyi malzeme ve üretim teknolojileri ile gerçekleştirilebilir. Motor malzemeleri, iyi işlenmeyi sağlayacak mekanik özellikleri ve özel mukavemet değerleri ile tanımlanmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan malzemeler; Ti-alaşımları, Ni-alaşımları ve yüksek mukavemet çeliğidir. Kompozit, intermetalik vb. gibi malzemelerin payı şimdilik düşüktür. Çelikler genellikle mil ve dişli gruplarında kullanılırken, alaşımlar daha çok kompresor, türbin ve yanma odalarında kullanılmaktadır. Titanyum alaşımları, daha çok kompresor parçalarında kullanılmaktadır. Ti (μ +b) alaşımlar için, μ fazı dengeleyiciler (alüminyum gibi) ve b fazı dengeleyiciler (molibden ve vanadyum gibi) çalışma sıcaklığının optimum seviyelere çıkmasını temin etmektedirler. Dövme, özellikle temiz dövme, b dengeleyicilerini taşıyarak daha ince moleküler yapı ($\mu + b$) oluşturur. Bu mikro yapı, statik ve dinamik mukavemet özellikleri olarak en iyi dengeyi temin etmektedir. Ti alaşımı olarak Ti6Al4V (Ti-64), motor ve uçak iskeleti uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ti64; düşük sıcaklıkta yüksek mukavemet, mükemmel mekanik işlenebilirlik ve kaynak edilebilme özelliklerini taşımaktadır. Ti64 dövme, hassas döküm, sac metal olarak 1975'den beri stator parçalarında ve kompresor diş cidarlarında kullanılmaktadır. Ti6242 ve Ti6246 daha yüksek mukavemet ve daha yüksek sıcaklığa dayanma özelliklerine sahiptir. 550°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda, özellikle disklerde kullanılmak üzere geliştirilmiş Ti alaşımı IMI 834'tür. Adı geçen alaşım, 450°C' nin

üzerinde, diğer titanyum alaşımlarından daha iyi özelliklere sahiptir. Fiyatı Ti64'ün iki katıdır. Kompleks metalürji ve ısıl-mekanik (termomekanik) işlem parametreleri ile optimum mekanik özellikler temin edilmiş, bu oransal iyileşme mikro yapıya da yansımıştır. Ti ve Ni temelli süper alaşımlar geçen son 10 yılda kendilerinden beklenen performansı mükemmel bir şekilde yerine getirmişlerdir. Ancak bu malzemelerin daha ileri seviyede geliştirilmesi, gerektirdiği ek maliyet yüzünden sınırlıdır. Bu yüzden süper alaşımların yerini tutabilecek daha ekonomik malzemelerin geliştirilmesi kaçınılmazdır.



Şekil 2.1. Bilgisayarla simule edilmiş bir motor ve önemli bölümleri [10].

Nikel esaslı alaşımlar, motorun sıcak bölge parçalarının imalatında kullanılmaktadır (şekil 2.1). Ti-alaşımları çok sıcak bölgeler olan yüksek basınç kompresörünün arka kademelerinde kullanılır. Yanma odasında kullanılan özel sac alaşım sacları (Hastelloy X-C263), düşük mukavemet, oksidasyona dayanım, şekillendirilebilirlik ve kaynak edilebilme özellikleri olan malzemelerdir. Türbin uygulamaları için ise, esas olarak 2 grup süper alaşım söz konusudur. Birincisi dövme ile üretilir ve bu malzemeler diskler ve ringler için kullanılır. İkincisi dökümdür ve bu malzemeler, sabit veya hareketli kanatçıklarda kullanılır. Sıcaklığa dayanımlarını iyileştirmek için farklı mukavemet arttırma işlemleri gerekir, bunların başlıcaları;

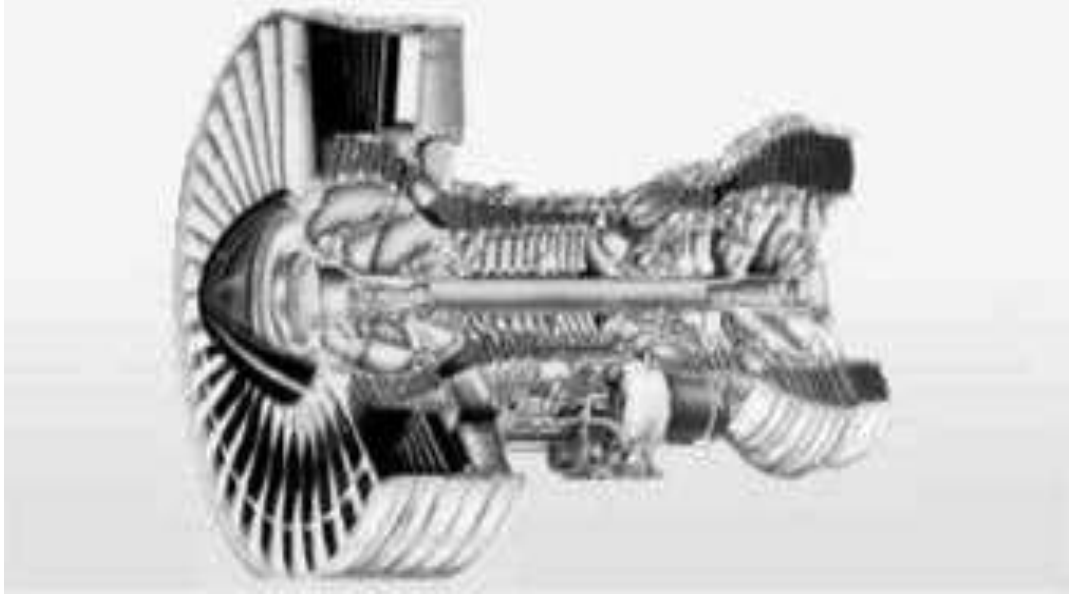
- Kobalt katarak solüsyonu katılaştırmak, krom ve ısıya dayanıklı-tungsten gibi -

molibden gibi - metallerle karışımı zenginleştirmek gerekmektedir.

- Sertleşmeyi hızlandırmak için metalik γ -Ni₃ (Al, Ti) ve/veya γ -Ni₃Nb fazı ortaya çıkarılmalıdır. Bu nedenle ısıya dayanıklı süper alaşımlara % 10'dan fazla (ağırlık olarak) Al + Ti veya az miktarda Nb katmak gerekmektedir.

Nikel alaşımlar diskler ve dönel bilezikler için kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygını inconel 718'dir ve yüksek basınç kompresör ve türbinin arka kademelerinde kullanılmaktadır. Bu süper alaşımların, 750°C' nin altında iyi dinamik mukavemet değerleri bulunmaktadır. Waspalloy yüksek sıcaklık özellikleri bakımından inconel 718 ile karşılaştırılabilir. Ancak Waspalloy mikro yapısı çok kritik metalürjik davranışlar sergiler. Dövme olarak üretildiğinde, homojen, ince dağılımlı mikro yapı eldesi hemen hemen olanaksızdır. Bu nedenle Waspalloy'un işleme ve kaynak özellikleri kısıtlıdır. Waspalloy'un yerine, yüksek sıcaklık kabiliyetleri nedeni ile yalnızca toz metalürji teknolojisi ile elde edilen Udimet700, ReNe95 veya IN100 gibi malzemeler kullanılmıştır. Bazıları, yüksek sıcaklıkta çok yüksek mukavemet değerleri elde etseler de, kırılmaya mukavemetleri zayıf kalabilmektedir. Önümüzdeki 10 yıllık dönemde, özellikle disk uygulamalarında, sönmüş Waspalloy veya Udimet 720 Li (Li: düşük içsel bağ) malzemesinin, dövme ve döküm olarak kullanıma daha yatkın olacağı düşünülmektedir. Bu ilerleme, malzemenin daha yüksek saflıkta külçe olarak temini, daha homojen bir yapının oluşması, mikro yapıdaki ayrımın önlenmesi, termomekanik işlem ve ergime parametrelerinin daha da iyileşmesi ile başarılabilecektir. Hâlihazırda ise, Udimet 720 Li gelişmiş bir malzeme olarak, mekanik işlem gerekmeksizin disk uygulamalarında kullanılabilir. Maksimum kullanım sıcaklığı 730°C' ye ulaştığı için, IN 718 ile karşılaştırıldığında, Udimet 720 Li' nin +80°C 'lik bir çalışma sıcaklığı üstünlüğü vardır. Ancak malzemenin fiyatı oldukça yüksektir. Özet olarak, Udimet 720 Li alaşımı ile yüksek sıcaklık mukavemeti açısından karşılaştırılabilecek malzeme yoktur. Ticari motorlarda kullanımı makul fiyatlarla cazip hale getirilmektedir. Türbinlerdeki tüm sabit ve hareketli kanatçıklar, döküm olarak elde edilmektedir. Dövme malzemenin kullanılmamasının nedenleri, termomekanik (ısıl-mekanik) özelliklerinin, sürünme mukavemetinin ve basınç altında kırılma mukavemetinin taşıma özelliklerinin döküm malzemeye göre daha düşük kalmasıdır. Çünkü kanatçıklar çok yoğun ve aşırı yüksek gaz sıcaklıklarına ve dönel yüklere maruzdur. Son yıllarda farklı

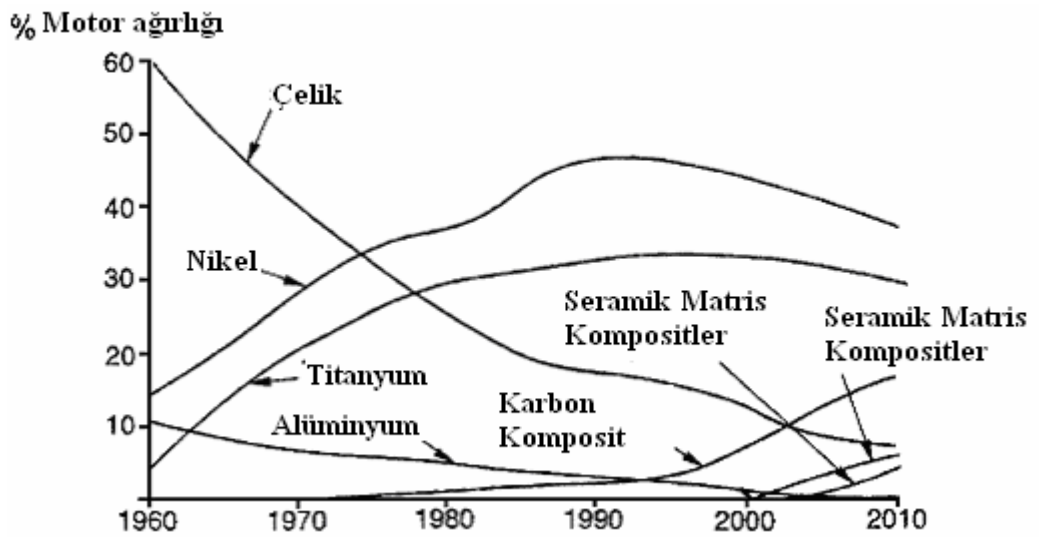
Çalışma sıcaklıklarına sahip çeşitli alaşımlar geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlisi inconel 718 süper alaşımdır. Dökümü, polikristalli ve eşeksenli bir mikro yapıya sahiptir.



şekil 2.2. Gaz Türbini [10].

Günümüzde inconel 718, sıcaklığın trbirlere göre daha düşük olduğu düşük basınc kompresörünün arka kademesindeki sabit ve hareketli kanatçıklarda kullanılmaktadır. inconel 100 ise yüksek sıcaklık mukavemetine sahip (inconel 713 alaşımına göre yaklaşık çalışma st sınırı $+30^{\circ}\text{C}$ ve üstü), düşük yoğunluklu ($\rho=7.75 \text{ g/cm}^3$) bir özelliğe sahiptir. Bu alaşımın inconel 713 ile bir başka farkı, katılaşmanın kontrol edilebilmesidir. Söz konusu malzeme, çok yönlü katılaşma kristal yapısına sahipse, tane sınırları eşeksenli olarak merkezkaç kuvvet yönünde olmakta ve sürünme mukavemet göstergesi indirgenmektedir. Tek kristalli yapıda ise, tane sınırları yoktur ve bu nedenle en iyi sürünme mukavemeti özellikleri gösterir. Çok yönlü katılaşmalı ve tek kristalli yapılanmalar için, döküm teknolojilerinde özel katılaşma teknikleri geliştirilmiştir. şu anda bu malzemelerin en gelişmişleri tek kristalli olan PWA 1484 veya CMSX10'dır. Yüksek yoğunluk ($\rho=9 \text{ g/cm}^3$) ve inconel 100'e göre $+100^{\circ}\text{C}$ ' lik bir sıcaklık st sınırına sahiptir. Parlak bir ürün olarak ticari kullanıma geçme sürecindedir. Yeni malzemelerin geliştirilmesi, sıcaklık ve mukavemet özelliklerinin daha da iyileşmesine odaklanmıştır. Bunlar Ti ve Ni bazlı süper alaşımlar gibi kompozit ve metal bazlı malzemelerdir. Bu

yeni malzemelerin motor üzerindeki kullanım yerleri şekil 2.2. 'de verilmiştir [10]. Genellikle yüksek mukavemetli ısıl dirençli alaşımlar daha yüksek mukavemet/ağırlık oranı, ısıya ve korozyona karşı daha yüksek bir mukavemet elde etmek amacıyla gerçekleştirilen metalürjik gelişmelerin bir sonucudur. Süper alaşımlar ve uzay çağı metalleri genellikle bu alaşımlar için kullanılan terimlerdir. Zor çalışma koşulları için geliştirilmiş olmalarından dolayı işlenebilirlikleri düşüktür. Bu tip alaşımlar yüksek kesici kenar sıcaklıklarına neden olan düşük ısıl iletkenlik, yığılma kenar oluşumuna neden olan bazı takım malzemelerine kaynak olma eğilimi, yüksek kesme kuvvetlerine neden olan yüksek kayma mukavemeti, daha yüksek gerilmelere, aşınmaya ve kesme kuvvetlerine neden olan deformasyon sertleşmesi eğilimi gibi özelliklere sahiptirler [4]. Uzay sanayinde kullanılan alaşımlar ve malzemeler genellikle çelik, nikel ve metal-matris kompozit alaşımlarıdır. Diğer malzemeler ise karbon, seramik ve metal-matris kompozitleridir. Bu malzemeler yüksek ısı özellikleri, korozyon direnci ile uçuşların daha ekonomik ve daha uzun ömürlü olması için verimli yakıt tüketimi yapmasını sağlar. Karbon kompozitler 1970' lerden beri uzay sanayinde küçük miktarlarda kullanılmaktadır. Fakat günümüzde iyileştirilmiş özellikleri ve imalat işlemleri nedeniyle daha çok önem kazanmaya başlamıştır. Şekil 2.3. de tipik bir uçak gaz türbinlerinde kullanılan her bir Metalin kullanım yüzdesi görülmektedir. 20. yy sonuna kadar nikel esaslı ve titanyum alaşımların kullanımında bir artış vardır [5].



Şekil 2.3. Uzay araçlarının türbinlerinde kullanılan malzemelerin ağırlığı [3].

2.2. Yüksek Mukavemetli, Isıl Dirençli Alaşımlar (YMIDA)

Yüksek mukavemetli alaşımlı çelikler, sıcak işleme kalıp çelikleri, bazı paslanmaz çelikler, süper alaşımlar, alaşımlı refrakter metaller ve titanyum alaşımları bu gruptandır. Bu tiplerden sadece bazıları burada ayrıntılı olarak ele alınacaktır. Bu tipler:

- Nikel esaslı, ısıl dirençli alaşımlar
- Demir esaslı, ısıl dirençli alaşımlar
- Kobalt esaslı, ısıl dirençli alaşımlar

Tablo 2.1' de Süper alaşımların sınıflandırılması görülmektedir. Isıl dirençli alaşımlar yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemete sahiptirler. Bu alaşımlarda kesici kenar yüksek çalışma sıcaklıklarında bile yüksek basınçlarla karşı karşıya kalabilir. En yüksek sıcaklığın kesicinin uç kısmının çok yakınında oluşması riski de vardır. Bu durum; kesme geometrisinin basıncın iyi bir şekilde dağılımını ve en sıcak bölgenin takımın talaş yüzeyinde oluşmasını sağlayacak biçimde, kesici kenarın ise aşındırıcı metaller işlenirken keskinliğini koruyacak şekilde tasarlanmasını gerektirir. Döküm ve dövme parçalar işlemeyi daha da zorlaştıran, kesme hızlarının azaltılmasını gerektiren, sert, aşındırıcı parçacıklar içerirler. Daha yüksek bir ortalama kuvvet değerine sahip çelik ile karşılaştırıldığında kesme kuvvetindeki dalgalanmalar YMIDA alaşımlarında çok yüksektir [4]. Nikel esaslı, ısıl dirençli alaşımlar, Yapısında yüzde olarak en fazla Nikel bulundurduğu için adını bu elementten almaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki mukavemeti oldukça iyi olmakla beraber korozyona karşı da oldukça dayanıklıdır. Yaklaşık 650-1100°C sıcaklıkları arasında kullanılabilirler ve bu sıcaklıklar arasında kullanılan malzemeler içerisinde yapısı en iyi bilinen malzeme türüdür. Demir esaslı, ısıl dirençli alaşımlar, yapısında yüzde olarak en fazla Demir bulundurduğu için adını bu elementten almaktadır. Mekaniksel özellikleri oldukça iyidir. 700°C sıcaklıklara kadar oksidasyona ve aşınma direncine karşı iyi özellik gösterir. Termal şoklara karşı dirençlidir. Demir bazlı süper alaşımların en büyük avantajı fiyatının diğer süper alaşımlara göre daha ucuz olmasıdır. Kobalt esaslı, ısıl dirençli alaşımlar, yapısında yüzde olarak en fazla Kobalt bulundurduğu için adını bu elementten almaktadır. Ortalama 1175°C' lere kadar mükemmel oksidasyon direnci ve yüksek mukavemete sahiptirler. Sıcak korozyona maruz kalınan ortamlarda ve düşük stres istenen yerlerde, dengeyi daha iyi

koruyabildiği için nikel bazlı süper alaşımlardan daha iyi sonuç vermektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda çalışan ve dönen parçalarda tercih edilir. Fiyatlarının yüksek olması dezavantajlarıdır.

Tablo 2.1. Süper alaşımların sınıflandırılması [5].

SÜPER ALAŞIMLAR		
<u>Nikel bazlı</u>	<u>Demir bazlı</u>	<u>Kobalt bazlı</u>
Inconel (578, 597,600, 601, 617, 625, 706, 718, x750) Nimonic (75, 80A, 90, 105, 115, 263, 942, PE. 11, PE.16, PK.33) Rene (45,95) Udimet (400, 500, 520, 700, 710, 720) Pyromet 860 Astroloy M-252 Hastelloy(C-22, G30, S, X) Waspaloy Unitemp AF-2 IDA6 . Cabot 214 Haynes 230	Incoloy (800, 801, 802, 807, 825, 903, 907, 909) A - 286 Alloy - 901 . Discaloy Haynes 556 . H - 155 V - 57	Haynes 188 L- 605 MAR-M918 MP35N MP159 Stellite 6B Elgiloy

2.3. Nikel Esaslı Alaşımların Sınıflandırılması

Ticari olarak mevcut nikel esaslı alaşımlar şunlardır. Inconel, Rene, Udimet ve Pyromet. Bunların ayrıntılı listesi Tablo 2.2'de verilmektedir. Bunların içerisinde inconel 718 en çok kullanılan nikel esaslı alaşımdır [11]. Nikel esaslı alaşımlar bahsedilen negatif eğilimler nedeniyle işlenmeleri zor olan malzemelerdir. Alaşımın ana bileşeni nikeldir ve alaşım içerisindeki nikel miktarı işlenebilirliği önemli ölçüde etkiler. Mukavemeti ve korozyona direnci arttırmak amacıyla ilave edilen diğer elementlerin yanı sıra alaşım içerisinde önemli miktarlarda krom da bulunur. Bu alaşımların yüksek sıcaklıklarda bile mukavemetleri yüksektir [4]. Birçok nikel esaslı alaşım, dayanım veya korozyon direncini arttırmak için küçük miktarlarda alüminyum, titanyum, niyobyum, molibden ve tungsten içerir. Nikel ve krom kombinasyonu, bu alaşımlara önemli derecede oksidasyon dayanımı verir. Nikel esaslı süper alaşımlar özellikle 650°C' yi geçen

sıcaklıklarda mekanik dayanım olarak paslanmaz çeliği geçerler. Nikel esaslı süper alaşımlar; oksidasyon ve korozyon riskinin olduğu yerlerde, yüksek dayanım ve direnç gerektiren uygulama alanlarında daha çok kullanılırlar [9].

Tablo 2.2. Ticari olarak mevcut nikel esaslı alaşımlar [11].

İnconel	587, 597, 600, 601, 617, 625, 706, 718, X750, 901
Nimonic	75, 80A, 90, 105, 115, 263, PE 11, PE 16, PK 33, c-263
Rene	41, 95
Udimet	400, 500, 520, 630, 700, 710, 720
Pyromet	860
Astroloy	
M-252	
Waspaloy	
Unitemp	AF2-IDA6
Cabot	214
Haynes	230

2.4. Nikel Esaslı Alaşımların Bileşimi

Genellikle nikel esaslı alaşımlar, %38 den %76 oranında nikel (Ni), %27 krom (Cr) ve %20 oranında kobalt (Co) dan oluşmaktadır [12]. Ayrıca tungsten (W), tantal (Ta), molibden (Mo) gibi elementler dakika kontrollü oranlarda katılarak inconelin dayanım ve oksidasyon özelliğini güçlendirir [5]. İnconel 718'i oluşturan elementlerin inconel 718'e sağladıkları özellikler şunlardır.

Nikel (Ni): Nikel genellikle bir alaşım elementi olarak kullanılmasının yanı sıra yüksek mukavemetli, yüksek korozyon direncine ve ısı direncine sahip nikel alaşımları için ana malzemeyi oluşturur. Saf halde dayanıklıdır, soğuk ve sıcak işlem görebilir ve orta seviyede işleme özelliklerine sahiptir.

Krom (Cr): Çeliğin sertleştirilmesinde kullanılır. Kromun varlığı işlenebilirliği azaltır. Genellikle mukavemeti arttırmak için ilave edilir. Sertliği artırması ve aşınma direncini iyileştirmesi de söz konusudur.

Demir (Fe): İnconel 718 içerisinde denge elemanı olarak kullanılır.

Kobalt (Co): Dayanım ve oksitlenmeye karşı direnç sağlar. Yüksek sıcaklıklarda sert karbürler oluşturur, bu nedenle işleme esnasında alaşım sertliğini korur.

Alüminyum (Al): Hafifliğin yanı sıra dayanım sağlar.

Niobyum (Nb): Güçlü paslanmaz çeliklerin yapımında ve bazı paslanmaz çelik türlerinin kaynak çubuklarında, ayrıca demir dışı alaşımlarda kullanılır.

Tantal (Ta): Yüksek ısı ve oksidasyona karşı dayanım sağlar.

Titanyum (Ti): Hafiflik, sağlamlık ve ısıya dayanıklılığın önem taşıdığı endüstrilerde kullanılır. Titanyum, çelik kadar dayanıklı, ancak ondan %45 daha hafiftir. Dayanıklılığı ve asitlere karşı direnci oluşu nedeniyle, çeşitli alaşımların yapısına katılır.

Molibden (Mo): Isıya ve aşınmaya karşı dirençli olan belli nikel esaslı alaşımların yapımında kullanılır. Molibden çeliklerin sertliğini artırır, korozyon ve sürünme direncini iyileştirir. Nükleer enerji uygulamalarında, elektrikli ısıtıcıların ince tellerinde, füze ve hava taşıtlarının parçalarının yapımında kullanılır. Ultra-yüksek güçteki çeliklerin hemen hepsi, % 8–25 arası oranda molibden içerir.

Tungsten (W): X-ışını hedeflerinde, hava taşıtlarında ve metal buharlaştırma işlemleri gibi yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılır.

Mangan (Mn): Mangan manyetik özelliği yok eder ve sertleştirilebilirliği iyileştirir. Kesici kenarın zarar görmesinin engellenmesi için güçlendirilmesi gerekir.

Dövülmüş nikel esaslı alaşımlar yaklaşık olarak % 10–20 krom, %8'e kadar alüminyum ve titanyum bileşimi, %5–15 kobalt ve demir içermektedirler [11]. Nikel esaslı alaşımların bu grubu orta düzeyde yüksek ısı gerilimi ve kaynak sırasında oluşan gerilime karşı da iyi bir direnç sağlar. Bu tür alaşımlar türbin disklerinin imalatında kullanılır. Tablo 2.3'de dövülmüş nikel esaslı alaşımların ısı dayanımları görülmektedir.

Ayrıca bu alaşımlar roket motor parçalarında, nükleer enerji fabrikalarında ve kimyasal donanımlarda kullanılmaktadır [12].

Tablo 2.3. Dövülmüş Nikel esaslı alaşımların kompozisyonu ve ısı dayanımı [5].

Alaşımlar	Al, Ti, Nb	Mo, W	Cr	Co	Diğer	138 N / mm ² 1000 saat ömür için sıcaklık yeterliliği
Nimonic 80A	3.8	-	19.5	-		750
Inconel X750	4.2	-	15.0	-	7Fe	800
Nimonic 90	3.8	-	19.5	16.5		850
Udimet 500	6.0	4.2	19.0	18.0		875
Nimonic 105	6.0	5.0	15.0	20.0		900
Udimet 700	7.8	5.2	15.0	18.5		925
Nimonic 115	8.8	3.3	14.3	13.3		950

2.5. Nikel Esaslı Süper Alaşımlar ve Özellikleri

Süper alaşımlar, yüksek sıcaklıklarda çalışan uçak parçalarında, kimyasal fabrika donatımı ve kimyasal donanımlar gibi çeşitli yerlerde kullanılmaktadır. Süper alaşımların mevcut uygulamaları içerisinde diğer kullanıldığı yerler:

- Uçak ve endüstriyel gaz türbinlerinde
- Roket motorları
- Buhar türbinli güç tesisleri
- Gaz türbinleri
- Tıbbi uygulamalar
- Uzay araçları
- Nükleer reaktörler
- Kimyasal çalışma alanları

Demir esaslı, kobalt esaslı ve nikel esaslı süper alaşımlar, konvansiyonel olarak çubuk, yaprak, şerit kablo ve preslerle dövme olarak üretilirler. Süper alaşımlar, ayrıca çubuk, tabaka, yaprak, şerit tüp, boru vs. gibi şekillerde bulunmaktadır. Yüksek saflık

derecesine sahip on alaşımlı süper alaşım tozları, izotermal dövme, süper elastik biçimlendirme veya sıcak izostatik baskı parçaları olarak birçok yerde kullanılmaktadır. Döküm süper alaşımlar, yaygın olarak türbin uygulamalarında kullanılmaktadır [9]. Isıl işlemler sayesinde nikel esaslı süper alaşımların dayanımları artmaktadır [13]. Yüzey yapısı, yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanım, yüksek akıcılık, pekleşme, yüksek eğilim ve yüksek gerilmelerin sonucu olarak mikro yapıdaki değişikliğe çok duyarlıdır. Endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olan bu alaşımlar aşağıdaki özelliklere sahiptir [14, 15];

- Yüksek ısıl gerilim
- Yüksek sertlik
- Yüksek kesme kuvvetine gerek duyan işleme gerilmesi ve yüksek pekleşme
- Yüksek ısılara sebebiyet veren düşük termal iletkenlik
- Yüksek oranda aşındırıcı karbür zerciklerinin varlığı
- Takım üzerine kaynama eğilimi ve yığıntı talaş (BUE) oluşumu

Yukarıda sayılan bütün bu özellikler, işleme esnasında kesici takımların üzerinde yüksek aşınma oranı ve yüksek kesilme sıcaklığına sebebiyet vererek süper alaşımların aşırı derecede işlenmesini zorlaştırmaktadırlar. Nikel esaslı süper alaşımlar, tungsten-karbür-kobalt sınıfı kaliteler ile 50 m/min.'lik kesme hızının üzerindeki bir hızda işlenebilmektedir [15]. Nikel alaşımların işlenmesi esnasında kesici takımının kenarında kesici takımların performansını azaltan yüksek ısı oluşur. Aynı zamanda kesici takım üzerinde plastik deformasyona yol açan yüksek gerilim, çentik ve yanak aşınmasına neden olur. Nikel alaşımların zayıf ısı iletimi nedeni ile işleme esnasında iş parçası ve takım ara yüzeyinde oluşan ısı yüzünden takımın aşınması hızlanır [8]. Bu hızda talaş kontrolü zayıftır. Talaş tipi sürekli ve aşındırıcı testere dişi kenarlara sahiptir. Yüksek ısıların kombinasyonu, yüksek iş parçası gerilimi ve aşındırıcı talaşlar kesme derinliğinde çentik oluşmasına neden olan ana problemlerdir [16]. Soğutucular yağlamanın iyileştirilmesinde iyi bir rol oynamakla birlikte takım-talaş ve takım-iş parçası arasında ısıyı minimize eder ve sonuç olarak işleme zamanını en aza indirir. Akışkanlı soğutma alışıkan olunmayan, yeni malzemelerin işlenmesi esnasında oluşan ısının düşürülmesinde çok etkili olmamaktadır. Yüksek hız şartlarında nikel alaşımların işlenmesinde başarı ancak uygun takım malzemesi, işleme tekniği ve uygun bir soğutma

teknığının bileşimi ile elde edilebilir [5]. Nikel esaslı alaşımlar; tatmin edici ve kaliteli bir yüzey elde etmede işlenebilirliği zayıf malzemelerdir ve bunların işlenebilirliğini zayıflaştıran bir kaç sebep vardır [16]. Bunlar;

- Yüksek sıcaklık dayanımı, özelliğinden dolayı işlenmeleri zorlaşmaktadır.
- İşleme esnasında pekleşmenin oluşması, talaş derinliğinde çentiğe ve takım aşınmasına neden olmaktadır.
- Süper alaşımlardaki sert aşındırıcı karbürler, kesilme esnasında kesici takımı önemli derecede etkilemekte ve aşınmayı hızlandırmaktadır.
- Yüksek sıcaklıklarda oluşan kimyasal reaksiyonlar, takım talaş arasında difüzyon aşınmasına neden olmaktadır.
- İşleme esnasında talaş ile kesici takım arasında kaynama oluşmakta, bu durum ise kesici takım yüzeyinde bozulmalar ve malzeme kaybına sebep olmaktadır.
- İşleme esnasında çıkan sürekli ve sert talaşların varlığı, kontrolü sağlamayı güçleştirmekte talaşların takım yüzeyinde krater oluşturmaya sebebiyet vermektedir.

İşlenmesi zor malzemelerde en iyi talaş kırılabilirlik yüksek basınçlı soğutma desteği ile elde edilmiştir [17,18]. PVD kaplamalı karbür takım ve yüksek basınçlı soğutucu ile inconel 718 işlendiğinde yüzey kalitesinde ve takım ömründe kabul edilebilir bir iyileşme olduğu görülmüştür. 203 bar soğutma basıncı ve 50 m/min hızla yapılan bir işlemede konvansiyonel soğutma ile basınçlı soğutma karşılaştırıldığında takım ömründe %740' a yakın bir iyileşme olduğu görülmüştür. Takım ömründe genellikle artan soğutma basıncı ile birlikte iyileşme görülmüştür. İşlem esnasında kesme ısısında ve bileşke kuvvetlerde azalma meydana gelmiştir. İşleme esnasında talaşın kırılabilirliği yüksek basınçlı soğutma ile birlikte kesme derinliğine, ilerleme oranına ve kesme hızına bağlı olduğu görülmüştür. Inconel 718'in düşük basınçta işlenmesinde talaşın kırılmadığı, yüksek basınçla sürekli işlemede ise takım aşınmasının yavaş yavaş arttığı görülmüştür [8]. Whisker takviyeli seramik takımlarla inconel 718'in işlenmesinde konvansiyonel soğutucu ile kıyaslandığında 15 Mpa kadar yüksek basınç soğutucu desteği altında takım ömründe çok iyi bir performans elde edilmiştir. Kesme ara yüzünde iyileştirilmiş soğutucu ve yağlamadan dolayı soğutucu desteğinin artmasıyla kesme kuvvetlerinde azalma meydana gelmiştir. Soğutucu basıncının oluşturduğu momentum ile de etkili talaş kırılması meydana gelmiştir [19].

2.6. İnconel 718

Bu değerli alaşım, 1959’ da uluslararası Nikel (INCO) tarafından Suffern’ deki araştırma laboratuvarlarında ve Batı Virginia Huntington’ daki fabrikasında geliştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklardaki alaşımların dayanımını artırmak için niyobyum katılmıştır. Dayanım artış mekanizması, ısıtılma işlemi esnasında nikel matrisi içinde Ni_3Nb intermetalik bileşiğin çökmesidir. Dayanım artırıcı olarak niyobyum’a diğer alternatif olacak elementler var olmasına rağmen, niyobyum nihai parçaların üretimi esnasında (özellikle kaynak sırasında) çatlaktan sakınmaya karşı olan yeteneği bakımından eşsiz bulunmuştur. Niyobyum daha yavaş yıprandığı için parçaların çatlamasından önce sıcaklıkla gerilimleri azaltılabilir.

1965 Ocak ayında General Elektrik firması toplandı ve alaşım 718’in tüm formlarını gelecek 10 yılda üretmeye karar verdi. Bu süper alaşım işinin belkemiği olan endüstri için önemli bir karardı. Bu alaşım GE-1 olarak adlandırılan General elektriğin yeni motor ailesi için malzeme olarak seçilmişti (ki bu motor ticari GF6 ve TF39 askeri çekirdeğidir.).

718 alaşımının tanıtıldığı dönemde, uçak gaz türbin motorları için geliştirilmiş bir süperalaşıma ihtiyaç olsa bile, bu alaşımın türbin malzemesi olarak onaylanması 5 yıl sürdü. Ayrıca 70’lerin sonu ve 80’lerin başına kadar inconel 718, uçak motorlarında kullanılan en önemli alaşım değildi. Afrika’dan gelen kobaltın tedarikinde meydana gelen kriz sonucunda kobaltın libre fiyatı 3 dolardan 30 dolara çıktı. Bunun sonucunda inconel 718’e alternatif olan kobalt esaslı alaşımlar benimsenmedi.

Gelişmenin ilk 5 yıllık süresinde alaşım 718 zirveye yükselene kadar çeşitli alaşımlarla üstünlük için yarıştı. Alaşım 718’in öne çıkan özellikleri olduğu için, INCO’nun serbest lisans politikasınca rakipleri üzerinde büyük bir avantaj elde etti. Bunun gibi tüm süper alaşım toplumunun kaynakları, üreticileri kullanıcıları, üniversiteler ve devlet laboratuvarları inconel 718 üzerine yoğunlaştı. Bu olduğu zaman uygulamalar ve üretim patladı ve alaşım 718 gaz türbin alanının en büyük destek alaşımı oldu.

İlk başlarda alaşım 718 ile rekabet eden malzemelerden biri Special Metals Corporation firması tarafından geliştirilen Udimet 630 idi. Bu alaşım, alaşım 718'e çok benzer ancak daha fazla niyobyum (%6,5 ağırlıkça) içeriyordu. Alaşım 718 en sonunda türbin diskleri için udimet 630'dan daha üstün seçildi. Çoğunlukla alaşım 718'in daha yaygın elde edilebilirliği ve daha geniş veri tabanının bulunması udimet 630'a göre onun tek kaynak olmasını sağladı [20].

3. BÖLÜM

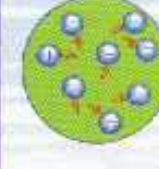
PLAZMA, PLAZMA NİTRÜRLEME YÖNTEMİ ve METALLERİN OKSİDASYONU

3.1. Plazma

1808 yılında Sir Humphry Davy tarafından kararlı-hal dc ark deşarjın geliştirilmesi ve 1830' lu yıllarda Michael Faraday ve arkadaşları tarafından, yüksek voltaj dc elektriksel deşarj tüpünün geliştirilmesi, maddenin dördüncü halinin keşfine neden olan ilk çalışmalar olmuştur. Gazlarda elektriksel deşarj daha sonra Sir William Crookes tarafından incelenmiş ve Crookes 1879' da iyonlaşmış bir gazın; "MADDENİN 4. HALİ" olduğunu ifade etmiştir. 1926 yılında F. M. Penning, alçak basınç civa buharında radyo dalgası titreşimlerini bulmuştur. 1929 yılında Irving Langmuir bu titreşimlerin bulunduğu bölge için ilk kez "PLAZMA" terimini kullanmıştır. 1932 yılında I. Langmuir plazma üzerindeki çalışmalarında Kimya dalında, 1970 yılında İsveçli Hannes Alfvén "Plazmaya verilen pertürbasyonun manyetik alan yönünde plazma frekansı ile yayılması" çalışması ile Fizik dalında Nobel ödülü almışlardır [21].

Kendine özgü niteliklere sahip olduğundan, plazma hali maddenin katı, sıvı ve gaz halinden ayrı olarak incelenir. Bu haller arasındaki esas fark sahip oldukları enerjidir. Yani maddenin herhangi bir halindeki enerjisini değiştirmek suretiyle maddeyi diğer bir hale geçirmek mümkündür. Katı bir cisimde cismi oluşturan moleküllerin hareketi çok azdır, moleküllerin ortalama kinetik enerjisi herhangi bir yöntemle (örneğin ısıtarak) arttırıldığında cisim ilk önce sıvıya sonra da gaza dönüşür ki gaz fazında elektronlar gayet hızlı hareket ederler. Şekil 3.1' de bu şematik olarak gösterilmiştir. Eğer gaz halinden sonrada ısı verilmeye devam edilirse iyonlaşma başlayabilir, bir elektron çekirdek çekiminden kurtulur ve serbest bir elektron uzayı meydana getirerek maddeye yeni bir form kazandırır. Atomun bir elektronu eksik olacak ve net bir pozitif

yüke sahip olacaktır. Yeterince ısıtılmış gaz içinde iyonlaşma defalarca tekrarlanır, serbest elektron ve iyon bulutları oluşmaya başlar. Fakat bazı atomlar nötr kalmaya devam eder. Oluşan bu iyon, elektron ve nötr atom karışımı, plazma olarak adlandırılır. İyonize olma durumu, en az bir elektronun atom ya da molekülden ayrıldığı anlamına gelir. Serbest elektrik yükü sayesinde plazma yüksek bir elektrik iletkenliğine kavuşur ve elektromanyetik alanlardan kolaylıkla etkilenir.

Katı	Sıvı	Gaz	Plazma
Örnek Buz H_2O	Örnek Su H_2O	Örnek Buhar H_2O	Örnek İyonlaşmış Gaz $H_2 \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$
Soğuk $T < 0^\circ C$	Ilık $0 < T < 100^\circ C$	Sıcak $T > 100^\circ C$	Çok Sıcak $T > 100,000^\circ C$
			

Şekil 3.1. Maddenin halleri arasındaki geçişler [22].

Plazma; iyonlar, elektronlar, yüksüz atom ve moleküller ile fotonlardan oluşan, bazı atomlar iyonlaşırken bazı iyonların elektronlarla birleşip atoma dönüştüğü, fotonların sürekli olarak bir yandan ortaya çıktığı bir yandan da soğurulduğu bir karışım olarak düşünülebilir. Mikroskobik açıdan plazma, sürekli hareket eden ve etkileşen yüklü parçacıklar topluluğu olarak ifade edilir. Plazma içinde nötral atom ya da moleküllerin olması plazma halini değiştirmez.

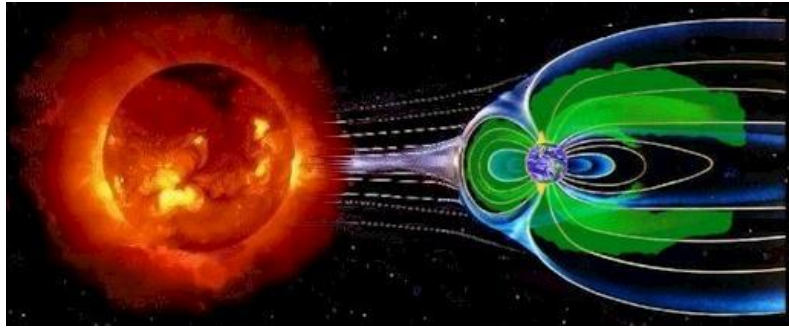
Evrende en çok bulunan hal plazma halidir ve evrenin %99'undan fazlası plazma halindedir. Evrendeki tüm yıldızlar, güneş, gezegenler ve gezegenler arası boşluklar, üzerinde yaşadığımız dünyamız plazma halinden başlayarak bu günkü hallerini almışlardır. Gerçekte plazma hali bir maddenin ilk halidir. Plazma, doğal olarak kendisi

ile çevresi, elektrik ve magnetik alanlarla etkileşim biçimleri açısından kendine özgü niteliklere sahiptir.

Dünyamızda bulunan maddelerin büyük çoğunluğu katı, sıvı ve gaz hallerindedirler. Maddenin plazma hali örneğin, yıldırımda, mum alevinde, kutup ışığında ve neon lambaları gibi elektrik boşalmalı lambalarda gözlenir.

Plazma tabiatıta güneş ve bazı yıldızlar içinde, yıldırımlarda ve elektrik boşalmalarında görülür. Işık ve ısı kaynağı olarak dünyamızda hayatın devamını sağlayan Güneş dev bir plazma küresidir. Bu dev plazma küresinin çekirdeğindeki 15 milyon K'lık sıcaklık ve kurşundan 11 kat daha fazla olan yoğunluk, termonükleer reaksiyonların gerçekleşmesini sağlar. Bu reaksiyonlarda özetle hidrojen çekirdekleri birleşerek helyum çekirdeklerine dönüşür ve muazzam bir enerji açığa çıkar. Dünyamıza ısı göndererek hayatın devamını sağlayan ışık kürenin sıcaklığı 6.000 K'dir. Bu tabakanın üzerinde yer alan ve korona adı verilen güneş tacının 2 milyon K'lık sıcaklığının sebebi ise tam anlaşılamamıştır. Bu tabaka dünyanın da ötesine uzanır ancak çok düşük yoğunlukta olduğu için sıcaklık tesiri fazla değildir. Bu tabakanın yoğunluğu ışık küre gibi yüksek olsaydı dünya üzerinde hayat mümkün olmazdı. Yine güneşten kopup gelen elektrik yüklü parçacıkların, dünya atmosferine yapabileceği muhtemel etkiler dünyanın manyetik alanı tarafından önlenmiştir. Bu manyetik alana manyetosfer adı verilir. Güneş'in oluşturduğu yüklü parçacık akımı bu manyetik alan tarafından saptırılarak kutup bölgelerine doğru itilir. Bunun sonucunda kutup bölgelerinde atmosferin oksijen ve azot atomları ile etkileşime girerek ışımalara sebep olurlar ki bunlara aurora adı verilir. Auroralar yaklaşık 200 km yüksekte oluşurlar ve sıcaklıkları bir kaç yüz derecedir. Güneş etkinliğinin yüksek olduğu günlerde telsiz ve radyo haberleşmelerinin olumsuz etkilendiğini hatırlarsak manyetosferin önemi daha iyi anlaşılır. Manyetosfer örneği plazmanın bir özelliğini daha ortaya koyar. Bu özellik plazmaya manyetik veya elektrik alanı ile etki edilebilmesidir. Plazma yıldırımda veya kaynak arkında olduğu gibi elektrik akımı oluşturuyorsa, etrafında bir manyetik alan oluşacaktır. Bu manyetik alana yabancı bir manyetik alanla tesir edilebilir. Böylece plazmaya etkiyen kuvvetin yönü değiştirilebilir. Bu etki termik sıkıştırmada olduğu gibi tüm çevresinden yapılarak plazmanın kesitini küçültmek de mümkündür. Böylece plazmanın sıcaklığı artırılmış olur ki, çekirdek füzyonu reaktörlerinde bu yolla 250 milyon K'lık bir sıcaklığa erişilmiştir. Ancak bu reaktörlerde yeterli parçacık

yoğunluğuna ulaşamadığından, henüz hidrojeni helyuma çevirmek ve enerji üretmek mümkün olmamıştır. Eğer bu yolla enerji üretmek mümkün olursa, yakıt olarak deniz suyunda oldukça bol bulunan ağır su kullanılacak ve böylece dünya üzerindeki enerji ihtiyacı temiz bir şekilde ucuz olarak karşılanabilecektir. Ayrıca termonükleer tepkime hidrojen bombasında olduğu gibi yok edici bir gâyeye değil, insanların mutluluğuna hizmet etmiş olacaktır [23]. Şekil 3.2’ de dünyanın plazma kaynağı gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Dünyanın plazma kaynağı [24].

Dünyanın kutuplarına yakın bölgelerden uzaya saçılan oksijen, helyum ve hidrojen iyonları dünyanın plazma kaynağını oluştururlar. Kuzey kutbun üzerinde gösterilen solgun sarı renkteki alan, dünyadan uzaya kaçan gazları gösterir, yeşil renkteki alan ise, ‘kuzey ışığı’ ya da atmosfere geri dönen plazma enerji boşalmasını gösterir.

3.1.1. Plazmayı Oluşturan Elemanlar

3.1.1.a. Nötral Atom veya Nötral Molekül

İhtiva ettikleri pozitif yüklerin sayısının, negatif yüklerin sayısına eşit olduğu atom veya moleküller, sırasıyla nötral atom veya nötral molekül diye adlandırılır. Molekül nötral bir moleküle, o elemente özel bir çözünme enerjisinden (E_d) daha büyük bir enerji verilirse, bu molekül atomlarına ayrışır. Yani ayrışma olur. Bu olaya çözünme denir.

Azot molekülü için bunu yazarsak,



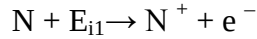
elde edilir.

3.1.1.b. İyon

İhtiva ettiği (+) yük sayısı , (-) yük sayısından büyük olan atomlardır. Nötral bir atoma, o elemente özel bir iyonizasyon enerjisinden (E_i) daha büyük bir enerji verildiği zaman, bu atom en az bir elektronunu (negatif yükünü) kaybeder ve pozitif yüklü iyon haline geçer, yani iyonize olur. Bu olaya iyonizasyon denir. Tabiatta ve teknikte iyonizasyon çeşitli yollarla gerçekleşir. Bunlardan önemlileri

1. Termik iyonizasyon
2. Işın iyonizasyonu
3. Elektrik boşalması ile iyonizasyon
4. Çarpışma iyonizasyonudur.

Atom n elektron kaybederse n katı iyonizasyon ortaya çıkar. Bir atomdan ilk elektronu çıkarmak için gerekli enerji, daha sonraki çıkarılacak elektronlar için gerekli enerjiden daha küçüktür. Yine azot için bunu gösterirsek



eşitliği elde edilir.

3.1.1.c. Elektron

Atomun negatif yüklü parçacığı olup, değeri $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C (coulomb)'dur.

3.1.1.d. Foton

Enerji yüklü parçacıktır.

3.1.1.e. Uyarılmış Atom

Üzerine iyonizasyon enerjisinden daha küçük bir enerji almış, elektron kaybetmemiş atomdur. Bir atoma, atomun o elementin iyonizasyon enerjisinden daha küçük bir enerji verilirse, bu atomun çevresindeki elektronlar atomu terk etmeyip, bunlardan bir veya birkaçı bir üst enerji seviyesine geçer. Böylece uyarılmış atom olur.

Bir atoma iyonizasyon enerjisinden daha büyük bir enerji verilirse atom iyonize olur. Bu işlem eğer bir gaz kütlesi için gerçekleştirilirse plazma elde edilmiş olur. Plazma için gerekli olan enerjiyi; gaz kütlesine mekanik, ısı, ışın, magnetik ve elektrik enerjisi şeklinde vermek mümkündür. Ancak, pratikte plazma en çok elektrik enerjisi yardımıyla elde edilir. İyonitrürasyonda da işlemin yapıldığı ortamdaki gazların uygulanan yüksek elektrik gerilim neticesinde iyonize olmasıyla plazma ortamı meydana gelmektedir [25].

3.1.2. Plazmanın Özellikleri

Plazmanın maddenin dördüncü hali olmasını sağlayan kendine has özellikleri şöyle sıralanabilir;

- a. Plazma dış ortama karşı elektrik olarak nötrdür. Yani plazma içerisindeki pozitif yüklerin sayısı negatif yüklerin sayısına eşittir.
- b. Plazma içerisinde disasyasyon (ayrışma), iyonizasyon ve bunların tersi olan rekombinasyon olayları sürekli meydana gelir. Bu olaylar kendi aralarında plazma içerisinde bir dinamik denge halinde bulunurlar.
- c. Plazma iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir. Plazma içerisindeki parçacıklar (iyon ve elektronlar) bir enerji taşıyıcısıdır. Dolayısıyla elektrik ve ısı enerjisini de taşırlar. Plazma içerisindeki hızlarının yüksek oluşu nedeniyle özellikle elektronlar elektrik ve ısı iletiminde esas rolü oynarlar.
- d. Plazma rotasyon simetrik bir yapıya sahiptir. Buradaki silindir simetrisini sağlayan katoddan çıkıp, anoda kadar kendini idame ettiren plazma akışıdır.
- e. Plazma yüksek sıcaklık ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Plazmanın sıcaklığı, enerji yoğunluğu, iyonizasyon derecesi (iyonize olmuş atom sayısının toplam atom sayısına oranı) ve plazma çıkış hızı (elektron hızı) plazma ekseninde maksimum olup, radyal yönde dışa doğru bu değerler hızla azalır.
- f. Plazmaya elektrik ve manyetik alanla tesir edilebilir. Elektrik ve manyetik alan içerisindeki bir yüklü parçacığa etkiyen kuvvet (Lorentz kuvveti)

$\vec{F} = \vec{F}_{elk} + \vec{F}_{mag}$, $\vec{F} = q \cdot \vec{E} + q \cdot (\vec{V} \times \vec{B})$ olarak verilir. Burada $q \cdot \vec{E}$ elektrik alanından dolayı yüklü parçacık üzerine etkiyen kuvveti temsil eder. Bu kuvvet yüklü parçacıkların anod-katod doğrultusunda sürüklenmesini (plazma akışını) sağlar. $q \cdot (\vec{V} \times \vec{B})$ ise, $\vec{B}$ manyetik alanı içerisine $\vec{V}$ hızıyla giren q yüklü parçacık üzerine etkiyen, manyetik kuvveti temsil eder. Manyetik kuvvet yüklü parçacığı dairesel yörüngede harekete zorlar. Bu yüzden Sadece yüklü parçacığın hareketinin yönünü değiştirir. Parçacığın hızının büyüklüğüne bir etkisi olmaz.

- g. Plazmayı manyetik ve termik olarak sıkıştırmak, dolayısıyla enerji yoğunluğunu ve sıcaklığını sınırsız bir şekilde yükseltmek mümkündür [26].

3.2. Plazmaların Sınıflandırılması

En iyi sınıflandırma, plazma içindeki basınca göre yapılabilir. Buna göre plazma üç gruba ayrılır:

- | | |
|-----------------------------|---|
| a) Düşük basınç plazmaları | $P < 1.3 \times 10^2 \text{ Pa}$ |
| b) Orta basınç plazmaları | $1.3 \times 10^2 < P < 1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ |
| c) Yüksek basınç plazmaları | $P > 1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ |

Yüksek basınç altındaki plazma, yüksek elektrik alanı ve yüklü parçacık yoğunluğuna sahiptir. Çünkü yüksek parçacık yoğunluğu, atomlarla elektronların elastik olmayan çarpışması neticesi ortaya çıkan iyonizasyon ihtimalini artırır. Bu yüzden plazmadaki yüksek basınç, yüksek parçacık yoğunluğu ve dolayısıyla yüksek yüklü parçacık yoğunluğuna neden olur.

Basıncı 10^4 Pa 'dan küçük olan plazmaları, pozitif iyonlar, nötral atomlar ve elektronların oluşturduğu bir gaz ortamı olarak düşünebiliriz. Bu durumda nötral atomlarla iyonların sıcaklığı, elektronların sıcaklığından küçüktür. Bu durumdaki plazmada 'termik denge' yoktur. Plazmanın basıncı atmosfer basıncına yaklaştırılırsa, plazma sıcaklığı artar ve elektronların sıcaklığına yaklaşır. Termik dengenin olması için elektronların sıcaklığı plazma sıcaklığına eşit olmalıdır. Yüksek basınç plazmalarında termik denge vardır [27].

3.3. Plazmanın Kullanım Alanları

Malzemeler üzerine yapılan plazma işlemleri, dünyadaki en büyük üretim sanayilerinin bir kaçında çok büyük öneme sahip bir teknolojidir. Bu endüstriler arasında en önde geleni elektronik sanayisidir. Plazma esaslı işlemler, çok büyük ölçekli entegre mikro elektronik (VLSI) devreler (çipler) için vazgeçilmez bir yöntemdir. Plazma işlemi, biyoloji ve biyomedikalde, kağıt endüstrisinde, uzay sanayisinde, materyal aşındırma veya sertleştirme teknolojisinde, tekstil endüstrisinde, elmas film ve süperiletken film büyütmede, yarıiletken teknolojisinde, elektronik çip yapımında, iletişim teknolojisinde, kaplama ve dekorasyon teknolojisinde, sterilizasyon ve su arıtma sistemlerinde, tehlikeli ve zararlı atık arıtmada, güneş enerjisi ve optik sanayisinde, otomobil ve uçak endüstrisinde, yeni teknoloji inşaatlarda, savunma sanayinde, kristal büyütmede, radar ve füzyon araştırmalarında kullanılmaktadır [28,29].

3.4. Plazma Nitrüleme (İyonitrürasyon) Ünitesi

Malzemelerin yüzeylerinin kullanım sırasında korozyon, aşınma, torsiyon, yorulma, oksidasyon ve ömrü etkileyici diğer hasarlara karşı dirençli olmaları arzu edilir. Başka bir ifadeyle uzun kullanım ömürlerine sahip olmalıdırlar. Bunun için bu parçaların yüzeylerinin ve mikro yapılarının arzu edilen doğrultuda iyileştirilmesi gerekir. Bu tür iyileştirme işlemlerinin gerçekleştirilmesi hususunda bilim adamları günümüze kadar değişik yöntemler geliştirmişlerdir. Metal ve metal alaşımlarında bu işlemler termal veya termokimyasal yoldan yapılabilmektedir.

Nitrüleme işlemleri termokimyasaldır. 400–600°C arasında değişen sıcaklık kademelerinde uygulanan, ferritik faz içerisine azot gazı atomlarının girişini içerir. Nitrürasyon yoluyla sertleştirme endüstriyel önemi olan metal veya metal olmayan değişik alaşımlara başarılı şekilde uygulanabilmektedir. İyonitrürasyon işlemi ilk kez 1900’lü yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Plazma nitrüleme metodu 1930 yılında Alman bilim adamı Bernard Berghaus tarafından bulunmuştur. Aynı zamanda da yöntemin patentini almıştır. Plazma nitrülemenin alışıla gelmiş nitrürasyona göre daha karmaşık olması, hassas elektronik kontrol ünitelerini ve büyük kapasiteli vakum cihazlarını gerektirmesi nedeni ile yaygınlık kazanması çok yavaş olmuştur. 1960’ların

ortalarında özellikle elektronik ve vakum teknolojisinde meydana gelen gelişmeler plazma nitrürleme işleminin işletmeler tarafından daha iyi anlaşılmasını sağlamış ve metodun kullanımı hızla yayılmaya başlamıştır. Bu işlemin ticari gelişimi, dünya çapındaki yatırımcıların işlemin mekanizmaları ve kontrolleri alanlarında yaptıkları araştırmalarla desteklenmiştir.

İyonitrürasyon işlemindeki temel elemanlar vakum pompası, vakum kabı (fırını), gaz vericileri, güç kaynağı ve ayar ünitesidir. Plazma nitrürleme düzeneği Şekil 2.3’de gösterilmiştir.

3.4.1. Vakum Pompası

İyonitrürasyon düzeneğinin temel elemanlarından birisi olan vakum pompası istenen vakumu kısa bir sürede sağlayacak şekilde seçilir.

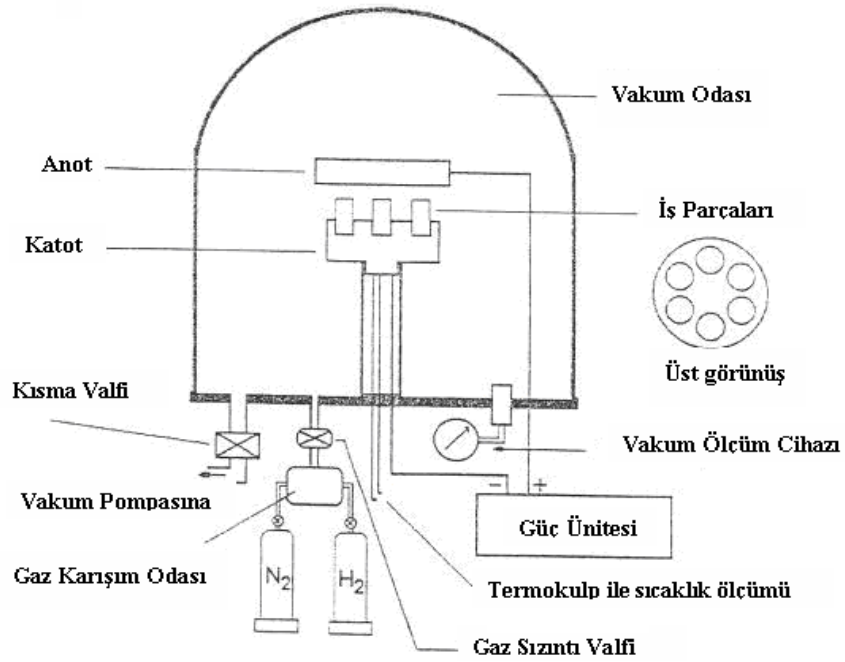
3.4.2. Vakum Kabı (Fırını)

Vakum kabı, içerisine işlevi olan elemanları alabilecek minimum büyüklükte olmalıdır. Bunun nedeni, vakuma alınacak hacmin mümkün olduğunca küçük tutulmasıdır. Vakum kabı, birbirleriyle sızdırmazlık elemanı ile irtibatlandırılmış biri sabit, diğeri hareketli iki temel kısımdan ibarettir. Hareketli kısım işlem esnasındaki olayları izleyebilmek için vakuma dayanıklı camdan olabileceği gibi, üzerine cam pencere takılmış metal bir silindir de olabilir. Bu durumda vakum haznesi anod (+ uç) olarak kullanılabilir. Vakum kabının en önemli elemanı sabit kısım olan ve üzerine bağlantıların yapıldığı kısımdır. Bu sabit kısım tabla olarak adlandırılır. Tabla, paslanmayı önlemek açısından paslanmaz çelikten imal edilebileceği gibi karbonlu çelikten de olabilir. Bir tabla üzerinde şu elemanlar bulunmalıdır:

- Vakum girişi
- Elektrik bağlantıları
- Gaz girişleri ve hava girişi
- Basınç ölçme bağlantısı
- Sıcaklık ölçme bağlantısı

Sistemde istenilen vakum değerine ulaşılması ve işlemin hatasız gerçekleştirilebilmesi bu bağlantıların sızdırmaz olması ile mümkündür.

Vakum girişi, pompa ile vakum kabını birleştiren bir borudan ibarettir. Azot, hidrojen, amonyak vs gibi şilemde kullanılacak gazlar ve hava girişleri tablaya tek bir bağlantıyla yapılmış ve gaz karışımı (N_2/H_2) daha önceden sağlanarak vakuma ortamına gönderilir. Gaz girişlerinin vakum oluşturan vakum pompası girişlerinden mümkün olduğunca uzak tutulması tavsiye edilir. Parlak boşalmanın (glow discharge) iş parçası (numune-katod) ile anod olarak kullanılan çubuğun ucu arasında oluşmasını sağlamak için anod ve katodun vakum kabı içerisindeki kısımlarının üzeri sıcaaktan etkilendiği için seramik malzeme ile izole edilmelidir.



şekil 3.3. Plazma Nitrürleme nitesi[26].

3.4.3. Gc Kaynağı

İyonitrürasyon işleminin sağlıklı çalışmasını sağlayan en önemli kısımlardan birisidir. Pulse genişliği ve puse frekansı ayarlanarak elektriksel özellikleri kontrol imkanı sağlar. Asimetrik ift kutuplu darbeli DC akım vererek iyonizasyon için gerekli gücü temin eder. 10 kW güce kadar akım ve voltaj değerlerinin kontrolünü sağlar.

3.4.4. Gaz Tüpleri

İyonitrürasyonda kullanılan gazlar N_2+H_2 , N_2+H_2+Ar , NH_3 olabildiği gibi amaca göre daha başka gazlar ya da gaz karışımları kullanılabilir. Azot gazı nitrürlemeyi sağlarken hidrojen gazı da azottan daha düşük disasyasyon ve iyonizasyon enerjisine sahip olduğundan dolayı plazma oluşumunu başlatabilmek açısından gereklidir. Hidrojen aynı zamanda metal yüzeyinde oluşan saçılmayı artırarak yüzeyi temizleme işlemi de yapmaktadır.

3.5. Plazma Nitrürleme (İyonitrürasyon) Prensibi

Plazma nitrürleme ile enerji ve kütle transfer mekanizmasını şöyle açıklayabiliriz: İş parçası, güç kaynağının negatif kutbuna, vakum kabı da pozitif kutbuna bağlanmıştır. Yüksek voltajlı elektrik enerjisi azot gazından azot iyonları elde etmek için kullanılır. Pozitif yüklü iyonlar, elektrik alanı ile hızlandırılır ve katodu oluşturan numune üzerine çarpar. İyon bombardımanı, iş parçası yüzeyinde saçınma olarak bilinen, atomik seviye bir temizleme yapar. Bu, iş parçasının yüzeyinin ısınmasına ve yüzeye azot yayınmasına neden olur. Bu işlem, azot ihtiva eden bir atmosferde, çok düşük bir basınç altındaki vakum kabı içerisinde yapılır. İşlem esnasındaki basınç 0.1–10 mbar arasında tutulur. Plazma nitrürleme olayını en iyi açıklayan modellerin başında Edonhofer modeli gelmektedir. Bu modele göre anod– katod arasındaki gerilim farkı yüzünden hızlanan yüklü parçacıklar çarpışma ile katod önünde gaz atomlarını iyonize ederler, ortaya çıkan pozitif yüklü iyonlar, metal (numune) yüzeyine çarparlar. Anod ve katod arasındaki potansiyel farkı lineer olmayıp, hemen hemen tamamı katodun birkaç milimetre önünde olduğundan bütün çarpışma ve iyonizasyonun tamamına yakını bu bölgede meydana gelir. Katod (iş parçası) üzerinde oluşan çizgi halindeki parlaklık iş parçasının kenarlarını takip ettiğinden bütün yüzey (delikli, düz, karmaşık, vs.) homojen iyon bombardımanına maruz kalır ve homojen sertleşme derinliği elde edilir. İyonlar yüzeye çarpınca aşağıdaki olaylar meydana gelir;

a) Saçılma olayı: Yüzeye çarpan iyonlar yüzeyde yüksek sıcaklıklar oluşturarak buharlaşmaya yol açarlar. Bunun sonucunda iş parçası yüzeyindeki demir ve diğer alaşım elementleri atomları ve diğer metalik olmayan element atomları (C, O, N) ile

elektronlar yüzeyden uzaklaştırılır. Malzeme yüzeyine saçılma işlemi uygulanarak yüzey sertleştirmeye elverişli temiz bir yüzey tabakasının elde edilmesi sağlanır.

b) Isınma: Yüzeye çarpan iyonlar iş parçasının içine doğru nüfuz ederken, kalan iyon enerjisi ısıya dönüşür. Bu ısı enerjisi parçanın istenilen sıcaklığa kadar ısınmasını sağlar.

c) Birikme: Yüzeye çarpan iyonların bir kısmı iş parçasına yerleşirken, bir kısmı saçılır. Saçılan atomlar ile yüksek enerjili azot atomları yüzey civarında birleşip metal yüzeyinde birikebilirler.

Saçılma ve birikme önemli ölçüde kullanılan gaza bağlıdır. Ayrıca basıncı ve voltajı değiştirmek suretiyle saçılma birikmeyi kontrol etmek mümkündür. Örneğin gaz basıncının azaltılması (parçacık yoğunluğunun azaltılması) yüzeyden saçılan atomların serbest hareket mesafesini arttırmakta, numune ile azot'un birleşme olasılığını azaltmaktadır.

Sonuç olarak plazma nitrürleme işlemi termo kimyasal bir olaydır ve bir difüzyon olayıdır. Nitrür tabakasının mikro yapısı azot atomlarının difüzyon oranına bağlı olarak şekillenecektir. Difüzyon mekanizması;

1. Malzemenin bileşimi
2. Konsantrasyon gradyenti
3. Sıcaklık
4. Zaman

parametrelerine bağlıdır.

1) Malzemenin Bileşimi: Alaşım elementlerinin nitrür tabakası oluşumunda önemli rolleri vardır. Nitrür tabakasının sertliği, kalınlığı ve mikroskobik yapısı büyük oranda malzemenin içerdiği alaşım elementleri miktarına bağlıdır.

2) Konsantrasyon Farkı: Plazma nitrasyon işlemi sırasında ortama verilen gaz karışım oranları oluşan nitrür tabakasının yapısını etkilemektedir. Plazma nitrasyon işleminde kullanılan gaz karışımı H_2 ve N_2 gazlarının farklı oranlarda bileşiminden oluşmaktadır.

Hidrojen gazının iyonizasyon enerjisi 13,61 eV ve azot gazının iyonizasyon enerjisi 14,54 eV değerindedir. Dolayısıyla hidrojen gazı, anod ile katod arasına uygulanan düşük gerilim değerlerinde (400-450 V) bile iyonize olacak ve oluşan hidrojen iyonları katoda çarparak hem saçılma olayını gerçekleştirecek ve yüzeyi temizleyecek hem de iş parçasının ısınmasını sağlayacaktır. Azot gazı ise iyonize olmak için sistemden daha büyük enerji alacaktır ve aldığı bu büyük enerjiyi katoda çarptığında verecek dolayısıyla iş parçasının sıcaklığının artmasında daha etkili olacaktır.

3) Sıcaklık: Sıcaklığın difüzyonu artırıcı etkisi bilinmektedir. Plazma nitrürasyon işleminde de sıcaklığın nitrür tabakasının sertliği, kalınlığı ve mikroskobik yapısına etkisi büyüktür. Sıcaklık artışı ile birlikte difüzyon hızı artmaktadır ve sıcaklık artışı ile birlikte beyaz tabakayı oluşturan Fe_3N ve Fe_4N fazları oluşmaya başlar. Dolayısıyla sıcaklık artışına bağımlı olarak difüzyon tabakası kalınlığı da artmaktadır.

4) Zaman: İşlem süresi özellikle nitrür tabakası kalınlığının artmasında etkili olmaktadır. Artan işlem süresi ile birlikte azot atomlarının daha derinlere difüzyonu mümkün olmaktadır.

3.6. Plazma Nitrürleme Yönteminin Avantaj ve Dez Avantajları

Plazma nitrürleme, klasik gaz ve tuz banyolarında nitrürleme metotlarından daha önemli avantajları olması sebebiyle endüstride kullanım alanı sürekli genişlemektedir. Bu yöntemin metalurjik, teknik, ekonomik ve çevresel şartlar itibarıyla önemli avantajları vardır. Bunlar;

1) Oluşan parlak deşarj (glow discharge) tamamen iş parçasını kuşattığı için, parçanın üniform bir şekilde plazma nitrürlemesi mümkün olmaktadır.

2) Bağımsız ve farklı işlem parametrelerini kolay kontrol etme imkanı, bunun neticesi olarak da tek fazlı çok daha hassas birleşik tabakalı bir yüzey elde etmenin mümkün oluşu.

3) İşlem değişkenlerinden bağımsız olması nedeniyle, plazma nitrürleme 350°C' den 1000 °C' ye kadarki sıcaklık aralıklarında yapılabilmektedir.

- 4) Cebri ısıtma ve soğutma imkanlarından dolayı, iş parçası yüzeyinde homojen sıcaklık dağılımı sağlanabilmektedir.
 - 5) Saçılma olayının kontrol edilebilmesi sayesinde üstün bir boyut kararlılığı sağlanır.
 - 6) Mekanik maskeleme yöntemi kullanılarak numunenin istenen bölümü nitrürlenebilmektedir.
 - 7) Derin delikler, kanallar ve yivler rahatlıkla nitrürlenebilmektedir.
 - 8) % 50' ye yakın zaman tasarrufunun sağlanması.
 - 9) Düşük basınçlarda işlem gerçekleştirildiğinden gaz nitrülemeye göre gaz sarfıyatı %95 daha azdır.
 - 10) İşlem sırasında sadece parça ısınmış olduğundan önemli derecede enerji tasarrufu sağlanır. Diğer yöntemlerdeki gibi işlem fırınının tamamını ısıtmaya gerek yoktur. Üretim maliyeti %52 daha düşüktür.
 - 11) İşlem fırınının içerisinde hareketli parça olmadığından bakım masrafları azdır.
 - 12) Esas ısı kaybı kozmik radyasyon yoluylaadır. Bu kayıp ise anod ile katod arasında koruyucu kafes kullanılarak azaltılabilir.
 - 13) Kullanılan gazların koroziyel etkisi yoktur.
 - 14) Nihai işlemlere gerek duyulmaz.
 - 15) İş parçaları işlem fırınına kolayca yüklenip boşaltılabilir.
 - 16) Pompalama hızlıdır.
 - 17) Çevreye zarar verme olayı söz konusu değildir. Çıkan egzost gazları zehirsizdir.
 - 18) Patlama riskinin olmaması, sayılabilir.
- Bütün bu avantajlarına karşılık dezavantajları daha azdır. Bunlar ise ;
- 1) İlk yatırım bedeli yüksektir.

2) Birbirine yakın boyutlardaki parçaların nitrülenmesi mümkün iken, farklı boyutlardaki parçaların nitrülenmesi mümkün değildir.

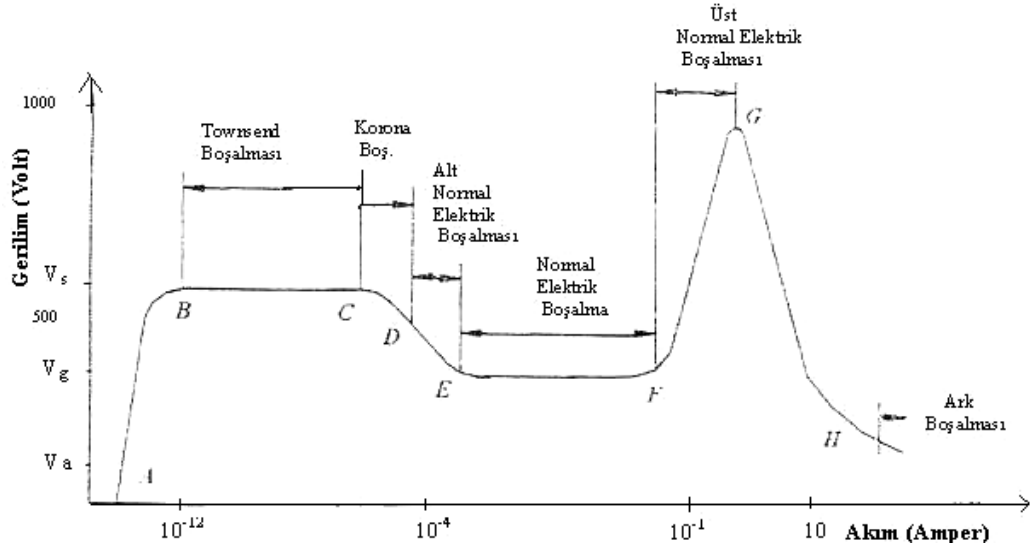
Görüldüğü gibi yöntemin avantajları, dezavantajlarından çok daha fazladır. Kontrol edilebilmesinden dolayı, termokimyasal yöntemlerden çok daha üstün olduğu açıktır [30].

3.7. Parlak Boşalım (Glow Discharge)

Uygulamalarda parlak boşalım (glow discharge) bir doğru akım kaynağından yada bir alternatif akım kaynağından oluşturulmaktadır. Glow deşarj, fırın içerisine yerleştirilmiş elektrodlar (anod/ katod) arasına birkaç yüz voltluk potansiyel fark uygulanmasıyla 1-10 mbar gibi düşük basınçlarda oluşturulan deşarjdır. Gazlar normal şartlarda iletken değildirler ve izolatör etkisinde değişir. Bunlardan bazıları düşük basınçlarda kolayca iletken hale geçerler. Burada minimum voltaj değeri gaz tipine bağlı olarak 300 Volt'a kadar düşebilir. Gazın yalıtkan halden iletken hale geçişi şu şekilde olmaktadır. Her gaz kozmik radyasyon sonucu ortaya çıkan çok küçük miktarlarda elektron ve iyonları içerirler. Şarj edilen partiküller elektrik alanın etkisiyle ivmelenirler. İvmelenen yüklü parçacıklar yolu üzerindeki atom veya gaz moleküllerine kinetik enerji kazandırırılar. Çarpışma ile transfer edilen enerji miktarı gaz moleküllerinin iyonizasyonu için yetersizse düşük yük yoğunluğuna sahip moleküller aynı kalır.

Şekil 3.4' de görülebileceği gibi voltaj akım karakteristiklerini üç bölüme ayırabiliriz. Bunlar;

- 10^{-6} A' e kadar akımlarla birlikte Townsend veya karanlık deşarj,
- 10^{-6} A' den $\sim 10^{-1}$ A 'e kadar akımla birlikte glow- deşarjı,
- 10 A' den yukarı çok yüksek akım taşıyan ark deşarjı.



Şekil 3.4. Doğru akım için akım-gerilim ilişkileri ve elektrik boşalması çeşitleri [29].

Şekil 3.4' de A-B bölgesindeki elektrik akımı 10^{-12} - 10^{-14} A olduğundan gaz iletken hale geçmez. B-C Towsend deşarj bölgesinde elektrottan geçen iyonizasyon akımı kırılma veya kıvılcım potansiyeli olarak adlandırılan V_s voltajlarından bağımsızdır. Kendisi yeterli olmadığı için gaz veya katoddan gerekli elektronları sağlamada ultraviyole ışını, X- ışınları veya kozmik ışınlar gibi harici vasıtalar gerekir. Sürekli elektron teminine katod veya fotogaz iyonizasyonu yada her ikisinden foto-emisyon yoluyla etki etmektedir. C-D arasında ise zayıf bir glow başlangıcı görülür. E noktasından sonra akım artarken normal glow deşarjı floresan tüplerindeki glow lambaları gibi tesis edilir. Burada akım V_s den küçük olan V_g voltajından bağımsızdır. Ancak iyonitrürleme yönteminde anormal glow deşarj bölgesindeki (F-G) yüksek akım ve güç yoğunlukları arasında ortak ilişki söz konusudur. Elektrodlardaki voltaj V_g altında meydana geliyorsa normal ve anormal glow deşarjları sönmülenecektir. İyonitrürleme 0.5×10^{-3} - 3×10^{-3} A/cm² arasındaki abnormal glow deşarj bölgesindeki akım yoğunluklarında gerçekleştirilir. İyonitrürlemenin ark bölgesinden uzakta anormal glow bölgesinde gerçekleştirilmesi için bu akım yoğunlukları yüzde bir veya daha az akım yoğunluğundadır.

İş parçasının boyutu büyürken toplam akım da artar.

Parlak deşarjda nitrürleme üç ayrı işlem kademesinden ibarettir:

- a. Düşük basınçlı H_2 glow başlangıcı ve kararlılığı,
- b. Gittikçe artan H_2 basıncındaki katod ısınması,
- c. Nitrürleme sıcaklığındaki H_2 - N_2 karışımı dahilindeki difüzyon çevrimidir.

Modern plazma nitrürleme ekipmanları nitrürleme esnasında oluşabilecek ark olayını ve fazla ısınmayı önlemek için darbe üretme kaynağı ile donatılmıştır. Endüstriyel uygulamalarda darbe frekansı ile çalışma sıcaklığı kontrol edilmektedir. Bu gerilim değeri değiştirilmeden, darbe genişliğinin ayarlanması ile gerçekleştirilmektedir. Böylece iş parçasının sıcaklığının kontrol altında tutulması mümkün olur. Frekans değişimleri önemli ölçüde plazmayı da etkilemektedir. Sonuç olarak nitrür tabakasının mikro yapısına da bir etki söz konusu olacaktır. Bu tür yeni geliştirilmiş sistemlerde çalışma frekansı 1 ila 10 kHz arasında değişmektedir.

3.8. Plazma Nitrürleme Sistemi

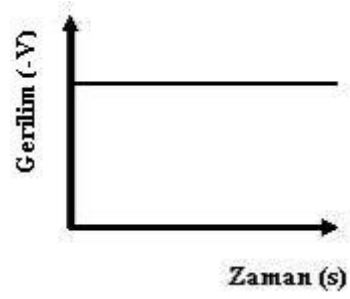
Plazma (iyon) nitrürleme, bazen reaktör veya fırın adı ile anılan bir vakum odasında geleneksel nitrürleme sıcaklığı olan, yaklaşık 500-590 °C sıcaklıkta ve uygun çalışma basınçlarında (0.01 bar) veya (1-10 torr) azot gazının iş parçasının mikroyapısına difüze olarak, ilerleme mesafesi boyunca diğer metallerle birleşerek nitrür fazlarının oluştuğu gaz nitrürlemeye benzeyen termokimyasal bir işlemdir. Plazma, iş parçası (katod) ve vakum odasının duvarları (anod) arasına bir potansiyel farkı uygulandığında oluşur. Odaya iyonize olabilen N_2/H_2 , NH_3 veya uygulanan işleme göre uygun gaz karışımları gönderilerek, elektronlar ve gaz moleküllerinin çarpışması sonucu, parıltılı boşalım (glow discharge) adı verilen bir yük boşalması meydana gelir. Bu olay iş parçasını çevreleyen pembe ve eflatun renklerinden oluşan bir gaz bulutu şeklinde görüntünün oluşmasından anlaşılır. Başlangıçta hidrojen ya da argon gibi gazlarla plazma oluşturulursa, iş parçası yüzeyindeki oksit ve kirlilikler, atomik bombardıman etkisiyle temizlenir. Oluşturulan plazma, vakum odasına arzu edilen oranda belirli bir basınçta N_2/H_2 veya NH_3 gazları gönderilerek, kontrollü olarak sürdürülmeye çalışılır. Plazma, ayrılmış gaz iyonları iş parçasının sıcaklığını artırdığından, nitrürasyon kaynağı olan azot' un difüzyon hızını da yükseltir.

Genel olarak bakıldığında plazma nitrürleme işlemlerinin, iş parçası ve fırın duvarları arasında uygulanan gerilimin türü ile sınıflandığı görülür. Bunlar, DC, mikrodalga, radyo frekansı (RF), negatif potansiyelli DC kaynağı ve darbeli DC potansiyel farkı ile oluşturulandeşarj oluşturma yöntemleridir.

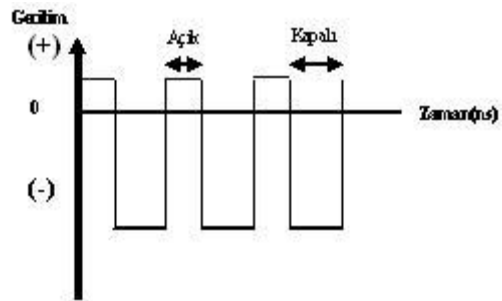
Bu çalışmada, DC plazma yerine darbeli DC plazma kullanılmıştır. Çünkü DC akımda oluşturulan plazma ortamlarında, işlem sıcaklığına ulaşmak için harcanan elektrik enerjisi ve soğutma suyu cidarlarına geçen ısı nedeniyle oluşan enerji kayıpları yüksektir. Ayrıca DC akımda oluşturulan parıltılı boşalımda yer yer plazmayı olumsuz etkileyen kıvılcım atlamaları (ark) meydana gelebilir. Buna önlem olarak, katod yüzeyinin pürüzsüz ve çok temiz olması istense de endüstriyel uygulamalarda bu ark olayına sıkça rastlanır ve numune yüzeyinde ark izleri oluşur. Bu yüzden bu çalışmada DC güç kaynağı yerine, darbeli DC güç kaynağı kullanıldı. Bu sayede vakum fırını içerisinde sıcaklık daha homojen olmakta ve fırın duvarı ve iş parçası arasındaki düşük sıcaklık farkından dolayı ısı kaybı düşük olmaktadır. DC güç tedarikli difüzyon yönteminde görülen ark atlamaları, darbeli DC plazma jeneratörleri kullanılarak, 400 µs’ den daha kısa sürede kesilebilmektedir [31].

DC gerilimde, voltaj zamanla değişmez ve tek kutuplu negatif beslem uygulanırken (Şekil 3.5.a), darbeli DC gerilimde, katod üzerindeki voltaj, çift kutuplu negatif ve pozitif beslem şeklinde arzu edilen belirli bir periyotta değişerek gerçekleşir (şekil 3.5.b). Açık veya kapalı kalma zaman aralığı, mikro saniye ölçeğinde olup, katod ve anod arası olası ark oluşumundan çok daha kısa sürer [32].

Bu çalışmada kullanılan plazma nitrürleme işleminde kullanılan vakum odası (Şekil 3.6), çapı 500 mm ve yüksekliği 800 mm olan, gövde malzemesi olarak AISI 304 ve; yüksek sıcaklığa maruz kalacak iç kısımlarında ise (anot ve katot) AISI 316 tipi paslanmaz çelik malzemeler kullanılarak yapılmıştır. Nitrürleme sürecinin başlangıç ve takibini izleyebilmek için vakum odasının gövdesi üzerine gömülü olan 110 mm çapındaki gözlem penceresi bulunmaktadır.



(a)



(b)

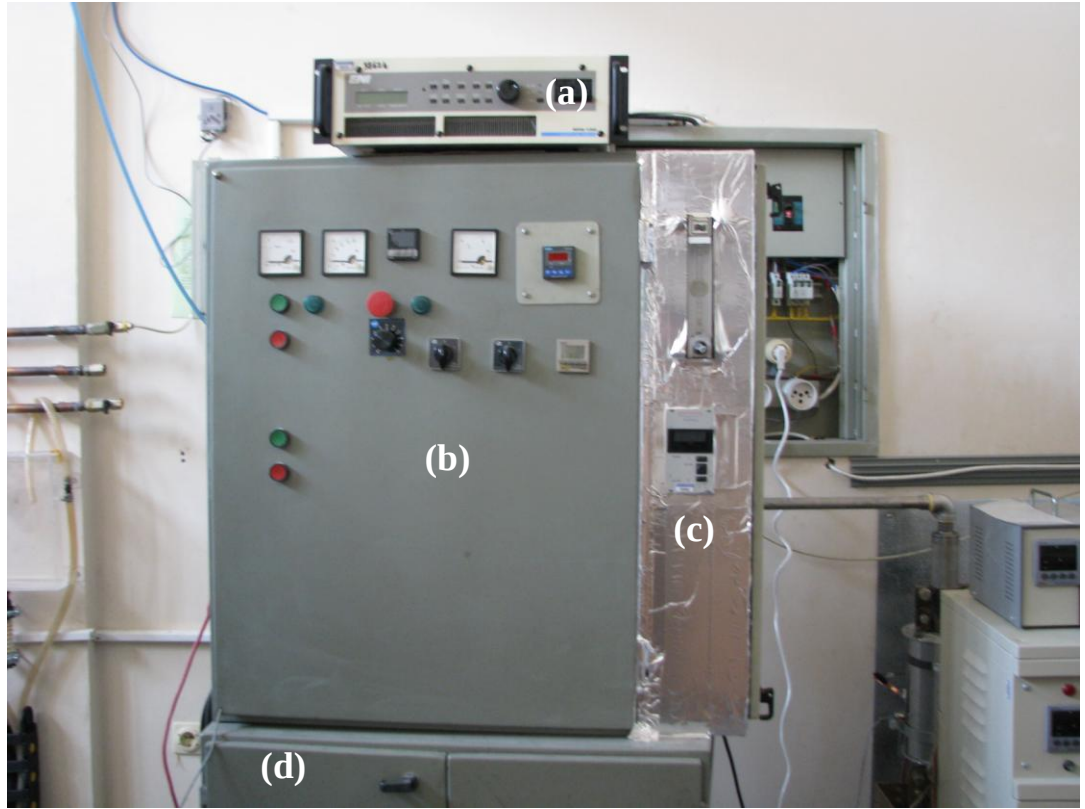
Şekil 3.5. Plazma nitrürlemede a) DC gerilim, b) asimetrik çift kutup darbeleri DC gerilim.



Şekil 3.6. Vakum odası.

Vakum odası içinde, plazma ortamı oluşturmak ve tam yükleme kapasitesinde nitrürleme sıcaklığına çıkabilmek için (Şekil 3.7) 20 KW gücünde (giriş voltajı: 380 V, Çıkış voltajı: maksimum DC 705 V) bir güç kaynağı kullanılmıştır. Endüstriyel çalışmaların yanı sıra, plazma nitrürleme teknolojisinin kullanılacağı deneysel araştırmalarda kullanılmak üzere günümüzde yeni gelişen bir teknoloji olarak görülen, darbeli DC plazma nitrürleme işlemlerini sağlayabilen, darbeli DC kontrollü, 10 KW gücünde ilave bir güç jeneratörüne sistemde yer almaktadır. Bu sistemin en önemli özelliği, genel olarak parıltılı boşalım esnasında meydana gelebilecek muhtemel ark atlamalarını büyük ölçüde azaltabilecek filtreleme sisteminin otomatik olarak devreye girmesi ve plazma ortamının istenen sıcaklık seviyesine ulaştırılması ve bu seviyede tutulması için, DC veya darbeli DC-voltaj, kontrollünü sağlayacak şekilde sisteme birleştirilmesidir.

Şekil 3.7’ de (‘a’ ile gösterilen), darbeli DC voltaj uygulamaya yönelik, kontrol paneli görülmektedir. Bu kısım üzerinde voltaj, amper ya da güç kontrolüne dayanarak, çeşitli puls (darbe) genişliği ve frekans genişliği seçimi yapıp darbeli-DC plazma ortamı başlatılarak kontrolü sürdürülebilmektedir. Direk-DC voltaj kontrolü ve diğer ortak kontrol ekipmanlarının bulunduğu “b” kısmı üzerinde, yer alan potansiyometre, dialler, dijital göstergeler, on/off butonlar ve bunlarla ilgili ledlerin yerleşim şekilleri Şekil 3.8.’de detaylı olarak görülebilir. Nitrürleme işlemi sırasında gaz debisi ve vakum odası iç basıncı sırasıyla, c bölümü üzerinde yer alan elektronik akış ölçer ve vakum ölçer göstergelerinden takip edilmektedir. “d” olarak adlandırılan bölümde, vakum odasına elektriksel güç sağlayan 380V Trifaz beslemeli, 20 KW gücünde DC-705V çıkışlı trafo yer almaktadır.

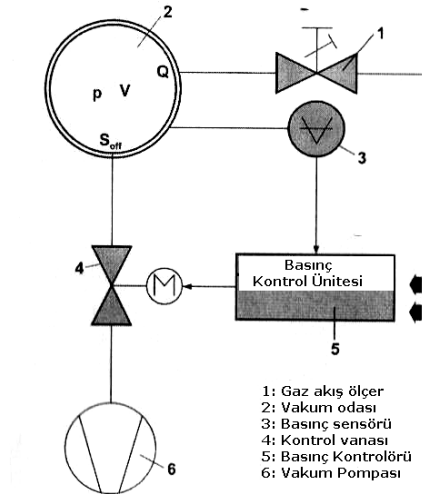


Şekil 3.7. DC plazma güç kaynağı ve genel kontrol panosu.(a) Darbeli DC Güç kaynağı ve kontrol panosu, b) Genel kontrol panosu, c) Gaz debisi ve vakum basınç göstergeleri, d) 20 KW Direk - DC Plazma Güç Trafosu)



Şekil 3.8. Göstergeler, düğmeler ve ledlerin kontrol panosundaki yerleşimi.

Vakum pompası vasıtası ile içi boşaltılan ve aynı anda içerisine belirli bir gaz gönderilen V hacimli bir vakum sisteminde basınç (Şekil 3.9), alt ve üst akış kontrolü olarak nitelendirilen iki yolla sağlanır. Alt akış kontrolünde basınç, vakum pompası ve vakum odası arasına bir kontrol valfi yerleştirilerek manuel ya da otomatik geri beslemeli bir sistem kullanılarak kontrol edilmeye çalışılır. Üst akış kontrolde ise, pompalama hızı sabit kalırken, basınç vakum odasına giren gaz akışı değiştirilerek kontrol edilmektedir. Sabit şartlar altında, gaz akış debisi (Q) mbar.lt/s; vakum odası basıncı (p) mbar olarak alınır; efektif pompalama hızı ($S_{eff} = Q/p$) (litre/s) olarak bulunur.



Şekil 3.9. Vakum odası basınç kontrol şeması.

İdeal gaz kanunu olarak bilinen $P.V=n.R.T$ bağıntısının geçerliliğini sadece kimyasal reaksiyonlarda değil, plazma nitrürleme, iyon implantasyonu, PVD ve CVD ile ince film biriktirmeye yönelik kullanılan vakum teknolojilerinde de görmek mümkündür. Plazma nitrürleme işleminde iş parçasının plazma ortamında maruz kalacağı sıcaklığın kontrolü kritik parametrelerden biridir. Bir başka deyişle, basınç gaz debisi, elektriksel güç ve diğer parametreler uygun değerlere getirilerek sıcaklığın arzu edilen seviyeye çıkarılması ve o seviyede kalması hedeflenir. Plazmaya maruz kalacak malzemenin sıcaklığını kontrol altında tutmak için katot üzerine mineral izoleli termal çift yerleştirilmiş ve sıcaklık takibi, kontrol panosu göstergesinden sağlanmıştır.

3.9. Metallerin Oksidasyonu

Genel anlamda, metallerin yüksek sıcaklık oksidasyon veya korozyonu, metal ile ortam gazlarının reaksiyonu olarak tanımlanır. Hemen hemen bütün metaller yüksek sıcaklıklarda oksijenle reaksiyona girerler. Sıcaklık arttıkça, gaz türbinlerinin roketlerin fırınların tasarımında ve petro kimya tesislerinde yüksek sıcaklık oksidasyonunun ve korozyonunun önemi her geçen gün artmaktadır [33].

Oksidasyon en önemli yüksek sıcaklık korozyon reaksiyonlarından birisidir. Metaller veya alaşımlar, havada veya oldukça yüksek oksitleyici bir ortamda yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında oksitlenirler. Çoğu endüstriyel işlemde oksidasyon havada meydana gelmektedir. Genelde ısıtım fırınları ve kimyasal reaksiyon kaplarında ısıtma atmosfere açık ortamlarda elektrik dirençleri ile yapılmaktadır. Bu şartlar altında kullanılan malzemeler yüksek oksijen potansiyeli nedeni ile oksidasyona uğrarlar. Diğer birçok endüstriyel işlemler için de ısıtım yanma ile gerçekleştirilir. Yanma hava ile ya da doğal gaz gibi temiz yakıtlar ile gerçekleştirilmektedir. Bu yakıtlar genelde düşük miktarlarda sülfür, kor alkali metaller ve vanadyum gibi safsızlıklar ihtiva ederler. Alaşımların bu tür ortamlarda oksijen tarafından oksitlenmesine rağmen, H_2O ve CO_2 gibi gazlarda oksidasyon davranışı açısından önemli bir rol oynamaktadır. CO/CO_2 veya H_2/H_2O oranlarıyla kontrol edilir. Metal veya alaşımlar için oksidasyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır. Oksidasyon işleminin önemli bir özelliği zamanın bir fonksiyonu olarak değişmesidir. Numunenin birim alan başına kütle değişimi Δm oksidasyonun bir ölçütü olarak alınırsa, oksidasyon işleminin kinetiği;

$$\Delta m = f(t) \quad (3.3)$$

bağıntısı ile verilir.

Tabakanın kalınlığına ve sıcaklığa bağlı olarak denklem 2.3 lineer, parabolik, kübik veya logaritmik olabilir. İnce oksit tabakaları için çoğu durumda logaritmik ya da kübik fonksiyon geçerli iken, kalın oksit tabakaları için parabolik veya lineer fonksiyon geçerlidir [34]. Oksidasyon mekanizmasını saf elementel metaller için ve alaşımlar için olmak üzere iki ayrı kategoride inceleme uygundur.

3.9.1. Saf Bir Metalin Oksidasyonu

Saf bir metalin bir oksidant tarafından oksidasyonu, metal ve oksidantın bir veya birden fazla bileşiminin oluşmasıyla sonuçlanır [35]. Bir oksit tabakasının kalınlığının difüzyon - kontrollü büyüme hızı, x , aşağıdaki eşitlik ile gözlemlenir;

$$\frac{dx}{dt} \cong \frac{k'}{x} \quad (3.4)$$

k' parabolik oran sabiti olarak adlandırılır. Wagner bu bağıntıyı kullanarak oksit oluşumu ile ilgili bazı teorileri ortaya koymuştur;

1. Oksit tabakası sık ve mükemmel bir derecede yapışmış durumdadır.
2. İyonların göçü veya elektronların oksit tabakası boyunca geçişi hız kontrollü bir süreçtir.
3. Hem metal – oksit tabakası arasında hem de oksit tabakası – oksidant arasında termodinamik denge mevcuttur.
4. Oksit bileşiminden çok az bir sapma göstermektedir.
5. Oksit tabakası boyunca yerel olarak da termodinamik denge kurulmaktadır.
6. Metal içerisindeki oksijen çözünürlüğü ihmal edilebilir.

Bununla birlikte verilerin çoğunluğu Wagner modelinden sapma göstermektedir. Çünkü bu modelin bir veya birden fazla faktörü gerçek sistemler için yetersiz kalmaktadır.

3.9.2. Alaşımların Oksidasyonu

Saf bir metalin oksidasyonu için tanımlana faktörleri çoğu alaşımlara uygulanabilmesine rağmen alaşımların oksidasyonu saf bir metalin oksidasyonundan aşağıdaki nedenlerden ötürü daha komplekstir [36].

Alaşımları oluşturan metaller farklı oksit oluşum serbest enerjileri nedeniyle farklı oksijen duyarlılıklarına sahiptirler.

1. Üçlü ve daha fazla oksit formları oluşabilir.
2. Oksitler arasında katı bir çözünme derecesi var olabilir.
3. Farklı metal iyonlarının oksit fazları içerisinde farklı hareketlilikleri olabilir.
4. Alaşımdaki farklı metallerin farklı difüzyon kabiliyetleri olacaktır.
5. Oksijenin alaşım içerisine çözünmesi bir veya birden fazla yüzey altı oksit çökeltilerinin oluşumu ile sonuçlanabilir[36].

Yüksek sıcaklıklarda oksitleyici çevresel koşullara dayanıklı olma süperalaşımlar için öncelikli gereksinimdir. Yüksek sıcaklık alaşımlarının çoğunluğu oksidasyon ataklarına dayanabilmek için oluşturacakları krom oksit tabakalarına güvenirlir. Kromun oksijene karşı yüksek ilgisi vardır ve bu yüzden krom kolayca oksijenle reaksiyona girmektedir. Oksidasyon koruması için alaşımlardan yeterli seviyede krom ihtiva etmeleri istenir. Fe-Cr, Ni-Cr ve Co-Cr alaşımları, krom miktarları % 15-30 arasında olduğu zaman en yavaş oksidasyon hızları gösterirler. Bu yüzden çoğu demir, nikel ve kobalt bazlı alaşımlar % 16-25 krom içermektedirler [37].

Bir çok uygulamada, yüksek sıcaklık alaşımları oluşturdıkları oksit tabakaları nedeniyle yüksek sıcaklık korozyon direnci gösterirler. Redükleyici sistemler altında oksit tabakasının oluşumu için gerekli oksijen aktivitesi çok düşük olduğundan alaşımların ana kompozisyonu korozyon direnci davranışını tayin edecektir.

Oksidasyon nadiren bir yüksek sıcaklık korozyon hasarı nedeni olarak görülmesine rağmen oksidasyon performansı birincil önemi oluşturmaktadır. Çünkü oluşacak herhangi bir oksit katmanı malzemenin agresif ortamlara karşı korozyon direncini tayin edecektir. Oksitleyici ortamlarda çalışan sistemlerin çalışma koşulları süresi içerisinde, malzeme üzerinde oluşacak Cr_2O_3 tabakası, yüksek sıcaklık uygulamalarında malzemeyi çevresel etkilerden (diğer korozif ortamlar) koruyan en önemli unsurdur.

Tedmon, Cr_2O_3 tabakalarının oksidasyon davranışının tam olarak bir parabolik oran kanunu ile tanımlandığını göstermiştir[38]. Cr_2O_3 teki ağırlık azalışı, Cr_2O_3 oksit tabakasının ısıtıldığı zaman CrO_2 ve CrO_3 'e dönüşmesi sonucudur. CrO_3 'teki krom hexzavalent haldedir ki bu yüksek buhar basıncına yol açar ve oksit fazı buharlaşarak ağırlık kaybına neden olur. Cr_2O_3 'deki ağırlık azalışını gösteren kimyasal reaksiyon şöyledir [39].



Oksit tabakasının periyodik oluşması, büyümesi ve zaman içerisinde dökülmesi şeklinde devam eden çevrimler sırasında yüzeye yakın bölgede matris içerisinde krom miktarı % 25-30 değerlerinden % 10-15 değerlerine kadar düşer. Ulaşılan bu son değerde malzemenin koruyucu oksit tabakası oluşturabilme kabiliyeti krom içeriği nedeni ile düşmüştür [40].

4. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Bu çalışmada genel kullanım alanı olarak gaz türbinlerinde, jet ve roket motorlarında kullanılan Inconel 718 süper alaşımı kullanılmıştır. Inconel 718 süper alaşımının kimyasal bileşimi Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Inconel 718 süper alaşımının kimyasal bileşimi [41].

Element	Minimum % Wt	Maksimum % Wt
Nikel (Ni)	50	55
Krom (Cr)	17	21
Demir (Fe)		17
Niyobyum (Nb)	4,75	5,5
Molibden (Mo)	2,8	3,3
Titanyum (Ti)	0,65	1,15
Silisyum (Si)		0,35
Kükürt (S)		$\leq 0,015$
Fosfor (P)		$\leq 0,015$
Mangan (Mn)		$\leq 0,35$
Kobalt (Co)		$\leq 0,1$
Bakır (Cu)		$\leq 0,3$
Bor (B)		$\leq 0,006$
Karbon (C)		$\leq 0,08$
Alüminyum (Al)	0,2	0,8

4.2. Numunelerin Hazırlanması

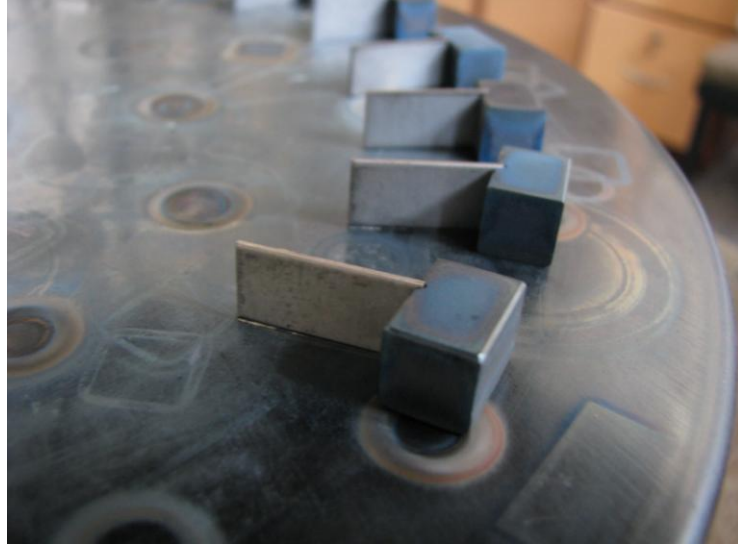
Deneylerde numune olarak kullanılmak üzere, İnconel 718 süper alaşımı yurt dışından 1m x 1m x 1mm boyutlarında sac plaka olarak temin edildi. Giyotin sac kesme cihazı yardımı ile 2cm x 1cm boyutlarında kesilerek numuneler hazırlandı. Hazırlanan bu numunelerin yüzeyleri Struers Labopol-5 parlatma cihazı yardımı ile 220' lik zımpara kağıdından başlayarak en son tane boyutu 1 μ m olan elmas pasta ile parlatıldı. Nitrürleme işleminin iyi bir şekilde gerçekleşebilmesi ve yüzeyde nitrür büyümelerinin tam olabilmesi için numune yüzeyinin düz ve temiz olması gerekir. 1 μ m' lik seviyeye kadar parlatılan numuneler ultrasonik banyoda önce alkol sonra asetonda 15 dakika süre ile temizlendi. Deneyde kullanılmak üzere temizlenen her bir numunenin kütlesi tek tek tartıldı ve ilk kütle olarak kaydedildi.

4.3. Plazma Nitrürleme İşlemi

Nitrürleme işleminin numunenin her iki yüzeyinde de gerçekleşmesini sağlamak amacıyla AISI 304 paslanmaz çelik çubuktan Şekil 4.1' de gösterilen numune tutucular hazırlandı. Numuneler bu tutuculara Şekil 4.2' deki gibi nitrürleme cihazının vakum odasına yerleştirildi. Nitrürleme işleminde DC darbeleri plazma kaynağı kullanılmıştır. Plazma nitrürleme işlemi 50 kHz darbe frekansı, 1616ns darbe genişliği ve 2500 watt güç kullanılarak 550 °C' de 1 saat, 4 saat, 9 saat ve 16 saat süre ile sistem Amonyak (NH_3) gazı gönderilerek gerçekleştirildi.



Şekil 4.1. Numune tutucular.



Şekil 4.2. Numunelerin vakum odasına yerleştirilmesi.

4.4. Oksidasyon İşlemi

Plazma nitrürlenmiş ve yüzeyi parlatılıp temizlenmiş İnconel 718 süper alaşım numuneleri Nüve MF-120 kül fırınında 1000 °C, 1075 °C ve 1150 °C’ de 1 saatten başlayarak hava ortamında çevirmeli oksidasyon yöntemi ile 144 saat süre ile oksitlendirildi. Her bir oksidasyon sonucunda numuneler tartıldı ve son kütle olarak kaydedildi. İlk kütle ve son kütle karşılaştırılarak birim alan başına kaybedilen veya kazanılan kütle değişimi hesaplandı. Bu veriler yardımı ile arhenius tipi grafik çizilerek aktivasyon enerjisi hesaplandı.

4.5. Numunelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Temel Cihazlar ve Özellikleri

4.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskopdur.

Taramalı elektron mikroskopunda, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte elektron demetinin numunenin atomları ile çarpışması sonucunda yüzeyden elektron ve radyasyon neşredilir. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu foton ve elektronlar yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, yüzey mikro yapı incelemelerinde SEM, yüzey mikro yapısını görüntülemek için geri saçılmış (BS) ve ikincil elektronları (SE) kullanır. Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) veya dalga boyu dağılımlı X-ışını (WDX) spektrometresine sahip olan elektron mikroskopları ile numuneden neşredilen X-ışını fotonlarını kullanarak elementel analiz yapmak mümkündür [42].

Şekil 4.3’de görülen manyetik kondensör ve objektif mercek sistemi, görüntüyü 5 ile 200 nm’lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görürler. Bir veya daha çok sayıda mercekten oluşan kondensör mercek sistemi, elektron demetinin objektif merceklerle ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar, objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur. Mercekler genel olarak silindirik simetrik olup, 10 – 15 cm yüksekliğindedir.

SEM ile tarama, objektif merceklerin arasında yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri, demeti numune boyunca x yönünde kaydırırken, diğer çift y yönünde saptırır.

Taramanın yapılabilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır ve elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünden numuneye çarpar. Bu sarım çiftine (yani x sarımlarına) uygulanan elektrik sinyalinin zamanının bir fonksiyonu olarak değiştirmek suretiyle elektron demetinin numune boyunca düz bir doğru üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç (orijin) pozisyonuna dönmesi sağlanır. Çizgi taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım grubu (y sarımları) kullanılarak demet y yönünde biraz kaydırılır ve x sarımlarını kullanarak x yönünde demet kaydırması tekrarlanır. Demetin bu şekilde hızla hareket ettirilmesiyle tüm numune yüzeyi elektron demetiyle ışınlanabilir. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller ya analog ya dijitaldir. Dijital taramanın üstünlüğü, elektron demetinin hareketinin ve incelenecek bölgeyi bulmasının çok iyi bir şekilde tekrarlanabilir olmasıdır.

Numuneden alınan sinyal kodlanır ve demetin x ve y pozisyonlarını dijital olarak temsil eden formda hafızaya alınır [42].

Elektron demetinin x ve y yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar. CRT üzerindeki nokta şiddetini kontrol eden bir dedektör çıkış sinyalini kullanarak numunenin bir haritasını oluşturur. Bunu yaparken numunenin yüzeyindeki belirli bir alanda oluşturulan sinyalin CRT ekranında buna karşı gelen bir nokta ile birebir korelasyonu sağlanır. SEM ile görüntüde sağlanabilecek büyütme (M)

$$M = W / w \quad (4.1)$$

(4.1) denklemi ile verilir. Burada W, CRT ekranın genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W bir sabit olduğundan w'yi azaltarak büyütme (M) arttırılabilir. Büyütme faktörü ile numune boyunca tarama genişliği arasındaki ters orantı nedeniyle sonsuz küçük bir noktaya odaklanan elektron demetiyle sonsuz bir büyütme sağlanabilir. Ancak diğer pek çok faktör, ulaşabilecek büyütme oranını 10 kat ile (10 x) 100 000 kat (100 000 x) arasında sınırlar [42].

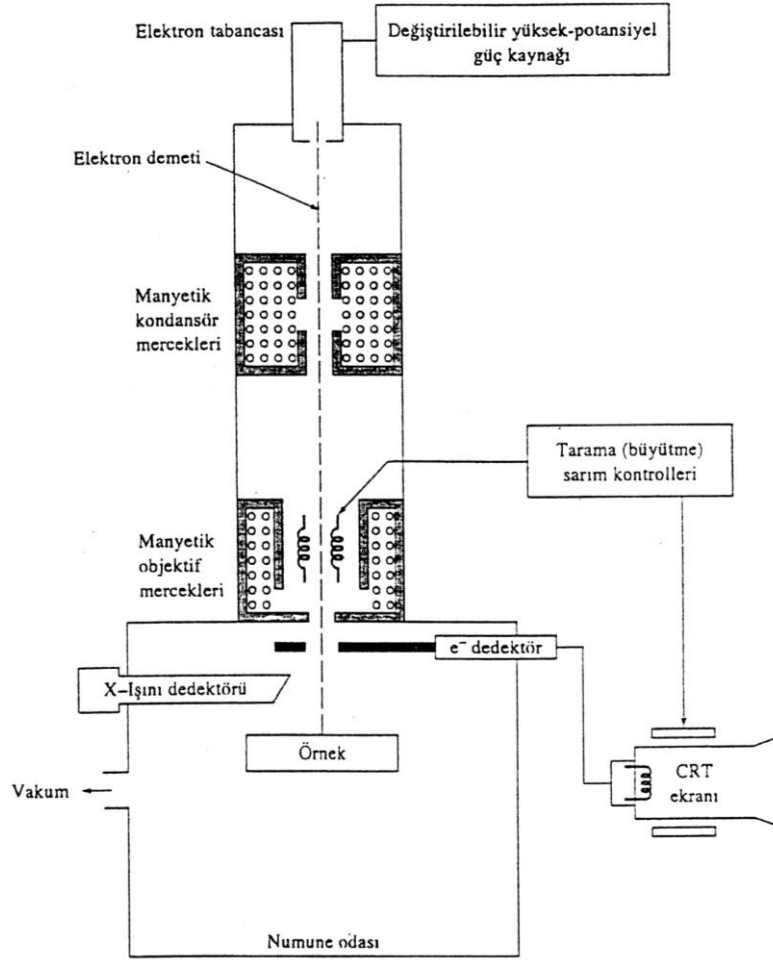
Numune ve numune tutucu, numune odaları numunelerin hızlı bir şekilde değiştirilebilmesine uygun olarak tasarlanmıştır. Normal basınçtan 10^{-4} torr veya daha düşük bir basınca hızla ulaşabilmek için yüksek kapasiteli vakum pompaları kullanılır.

Numune tutucular veya raflar, çoğu cihazda bir kenarı birkaç cm'den fazla numuneleri tutabilecek özelliktedir. Ayrıca numune tutucular x, y, ve z yönlerinde hareket ettirilebilir ve her bir eksen etrafından döndürülebilir. Sonuç olarak çoğu numunelerin yüzeyleri hemen hemen her yönden gözlenebilir [42].

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletkenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi ilettilerinden ısısal bozunma olasılığı en azdır. Ancak, ne yazık ki çoğu biyolojik ve mineralojik numuneler iletken değildir.

İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyi tozlaşma veya vakum buharlaşma uygulanarak ince bir iletken film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir. Bu nedenle optimum bir kalınlığın seçilmesi gerekir.

Taramalı elektron mikroskoplarda elektron için en yaygın transduser tipi X-ışınları sintilasyon transduserlerine benzer fonksiyona sahip simülasyon düzenekleridir. Bunlarda katkılanmış bir cam veya plastik hedef üzerine bir elektron çarptığında görünür bölgede aşırı miktarda foton yayınlanır. Fotonlar, cihazın yüksek vakum bölgesi dışında yer alan bir foto çoğaltıcı tüpe bir ışık borusu vasıtasıyla iletilir. Sintilasyon transduserlerinde ortalama 10^5 ile 10^6 katlık bir çoğaltma sağlanır [42].



Şekil 4.3. Taramalı Elektron Mikroskop blok diyagramı.

SEM ve EDX ölçümleri yapılan numuneler için Scherrer -Warren eşitliği (4.2) kullanılarak, yapıyı karakterize edecek şekilde seçilen, en şiddetli piklerin pik profilleri hesaplandı.

$$D = 0.9 \lambda / (B \cos \theta_B) \quad (4.2)$$

Scherrer -Warren eşitliğinde D ortalama kristal boyutu, λ ölçümde kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ_B Bragg difraksiyon açısı ve B ise pik yarı yüksekliğinin genişliğidir. B değerini hesaplamak için (4.3) eşitliği kullanılır.

$$B^2 = B_m^2 - B_s^2 \quad (4.3)$$

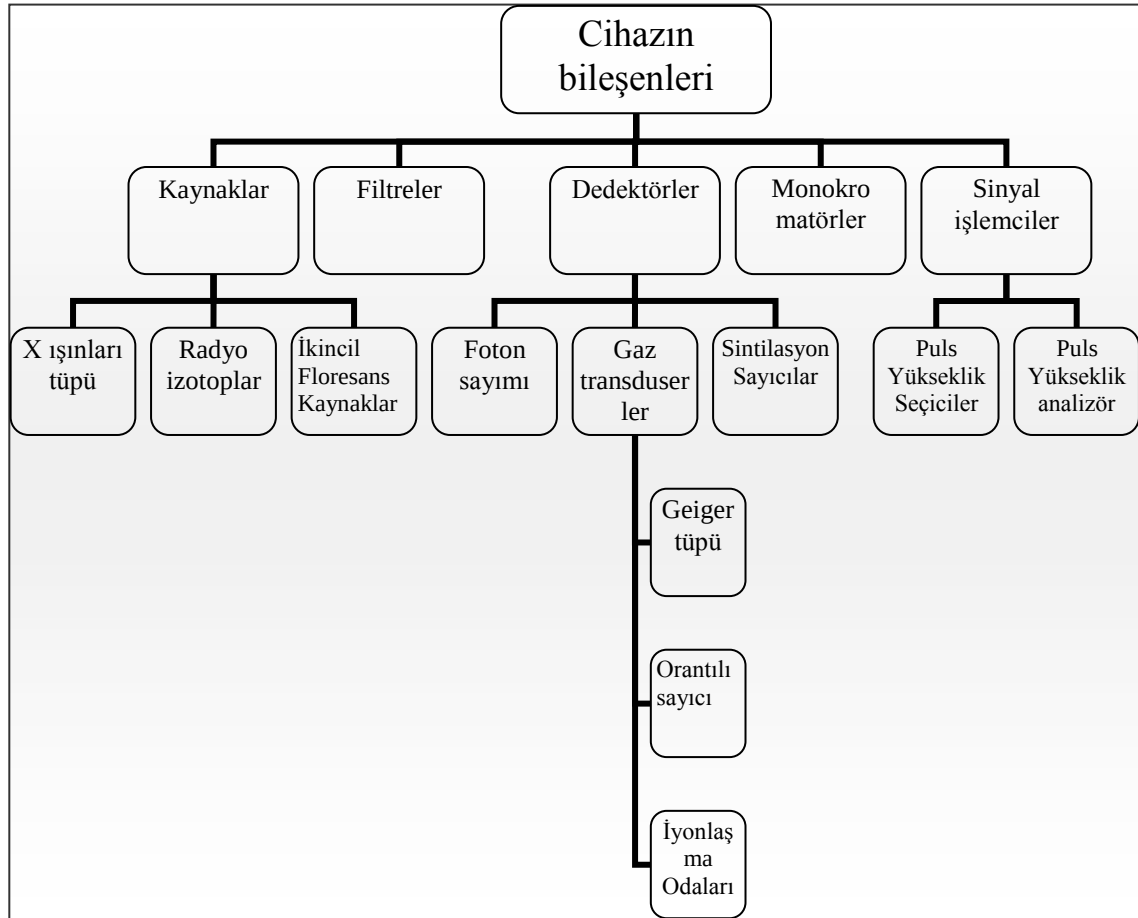
(4.3) eşitliğindeki B_m ölçülen ve hesaplanan pik yarı genişliklerinin doğrulamasından elde edilen değer ve B_s yapı için iç yansımalarının elde edilen pik yarı genişliğidir [43].

4.5.2. X – Işınları Difraksiyon Metodu (XRD)

1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, x-ışınları difraksiyonu analiz yöntemi bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan difraksiyon çalışmalarıyla tayin edilmiştir. XRD sistemi çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristal maddelerin incelenmesinde uygun bir aletsel yöntemdir. XRD ölçümleri için kullanılan cihazlar basit olarak şekil 4.4’ deki blok diyagramına sahiptir. Yöntem, süperiletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozif maddeler, çelik kaplama malzemeleri organik bileşiklerin kristal yapılarının incelenmesinde, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, böbrek ve mesane taşlarında, bileşik analizlerinde, bazı adli tıp laboratuvarlarında, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik

bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s. analizlerinde de kullanılmaktadır [42,44].

Ayrıca XRD çalışmaları metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuştur. X-ışınları difraksiyonu son zamanlarda stereoidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık maddelerin yapılarının aydınlatılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.4. X - Işınları Toz Difraktometresinin bileşenleri.

X-ışınları difraksiyonu kristal bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz difraksiyon yöntemi ise, katı bir numunede bulunan bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntem ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilirken diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki K^+ , Na^+ , Br^- ve Cl^- iyon yüzdeleri tayin edilebilmektedir.

X-ışını toz difraksiyon yöntemleri her bir kristal madde için X-ışını difraksiyon deseninin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Numunenin difraksiyon deseni maddenin literatürdeki difraksiyon deseni ile karşılaştırılarak uygunluk (difraksiyon açıları ve pik şiddetleri) aranır [42,44].

4.5.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzey topografisini angstrom mertebesinde 100 mikrona kadar görüntüleyebilen bir yeni kuşak mikroskoptur. Bu cihaz ile moleküller arası nano Newton (nN) boyutlarında kuvvetlerin ölçülmesi mümkün olmaktadır. Mikroskop olarak en önemli avantajı, özel bir hazırlama işlemi uygulamadan numunelerin doğrudan ve hemen hemen her ortamda görüntülenebilmesidir. Bu özellikleri nedeniyle malzemelerin nanometre boyutlarında yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla, malzeme ile ilgili hemen hemen tüm teknolojilerde gittikçe yaygınlaşan bir uygulama alanı bulmuştur.

AFM, özellikle gıda, çevre ve tıp teknolojileri başta olmak üzere elektronik telekomünikasyon, biyomedikal, kimyasal, otomotiv, uzay – havacılık ve enerji gibi geniş bir teknoloji aralığında işlem ve malzeme problemlerini çözmek amacıyla kullanılmaktadır. İncelenen malzemeler, ince ve kalın film kaplamaları, seramikler, alaşımlar, camlar, sentetik biyolojik membranlar, metaller polimerler ve yarı iletkenleri içermektedir. AFM ile, aşınma, yapışma, temizleme, çürüme, pürüzlendirme, sürtünme, kayganlaştırma, kaplama ve cilalama gibi işlemlerin materyal üzerindeki sonuçları da incelenebilmektedir.

Çok duyarlı kantileverin yüzeyi taraması ile üç boyutlu görüntüyü oluşturabilir. Yine aynı hassas kantilever ile atomik seviyedeki kuvvetleri piko-newton (pN) mertebesindeki hassasiyetle ölçebilir. AFM' nin bu üstün özelliklerinden yararlanılarak moleküllerin görüntülenmesi ve kullanılan kantileverlerin kimyasal olarak modifiye edilerek kullanılmasıyla bir çok nano teknolojik uygulama gerçekleştirilmiştir. Özellikle kantilevere tutturulmuş atomik boyuttaki iğneye çeşitli moleküllerin bağlanabilmesi bir çok spesifik uygulamayı da beraberinde getirmiştir. Bu uygulamaların en çarpıcı

olanlarından biride AFM' nin afinite sensör çalışmalarında kuvvet ölçümü yapılarak kullanılabilmesidir. Nano teknolojinin en önemli elemanları arasında yer alan AFM, bir ön hazırlama aşaması olmadığı için biyolojik moleküllerin üç boyutlu yapısını bozmadan, bulundukları ortamda görüntülenmesini sağlamaktadır. Bu özelliği alternatifleri olan SEM ve TEM gibi mikroskobik tekniklere önemli bir üstünlük elde etmesini sağlamıştır.

Biyosensörler ise genel anlamda, biyolojik bir eleman içeren konsantrasyona duyarlı, tersinir ölçüm aleti olarak tanımlanabilir. Biyosensörler, biyolojik olarak aktif materyaller içeren ve biyolojik ortamlardaki çeşitli maddelerin tayin edilmesinde kullanılan sistemlerdir [45].

4.6. Numunelerin Karakterizasyonu

4.6.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemesi

Plazma nitrülenmiş ve değişik sıcaklıklarda oksitlenmiş numunelerin yüzeyleri SEM' de incelendi ve oksit ve nitrür büyümelerinin artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak yapılarındaki değişimler gözlemlendi. Yüzeyden incelenen numuneleri kesitten de inceleyebilmek için numuneler Struers mikrotom cihazı ile ortadan ikiye kesildi. Kesilen bu numunelerin bir parçası Struers Labopress cihazı ile bakelite alındı ve Struers Labopol-5 cihazı ile 220' lik zımpara kağıdından başlayarak 1 μm ' lik seviyeye kadar parlatıldı. Parlatılan numuneler, 20 ml HCl + 25 ml De ionize su + 1 ml HF + 4 ml H₂O₂'lik kimyasal dağlayıcı ile oda sıcaklığında 30 saniye dağlandı. Dağlanan numuneler numune tutuculara yerleştirilerek LEO-440 taramalı elektron mikroskobunda incelendi. Plazma nitrüleme ve oksidasyon sonrası oluşan fazlar, SEM' e tutturulmuş EDX spektrometresi ile elementer olarak analiz edilerek belirlendi. Plazma nitrüleme sonrası oluşan CrN tabakası ve difüzyon tabakasının kalınlıkları ölçüldü ve plazma nitrüleme süresine bağlı olarak tabaka kalınlıklarının boyutları karşılaştırıldı.

4.6.2. X – Işını difraksiyonu (XRD) incelemesi

Plazma nitrülenmiş, oksitlenmiş ve hiç işlem görmemiş İnconel 718 numunelerinin X-ışını deseni (XRD) Bruker AXS D8 Advanced cihazında alındı. XRD desenleri, $\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ışıını ile 40 kv ve 40 mA t p akım voltaj değerleri kullanılarak, $30^\circ\text{-}110^\circ$ 2 teta difraksiyon açısı taranarak gerçekleştirildi. Desenler desenler EVA programı yardımı ile değerlendirilerek piklere ait bileşikler tespit edildi. Nitrüleme süresine ve farklı oksidasyon sıcaklıklarına bağlı olarak desenler karşılaştırıldı.

4.6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) İncelemesi

Plazma nitrülenmiş numune yüzeyleri atomik kuvvet mikroskobunda (AFM) tapping mod da görüntülendi. Artan nitrüleme süresine göre yüzeydeki nitrür taneciklerin boyutları tespit edildi.

4.6.4. Sertlik  l mleri

Plazma nitrülenmiş numunelerin ve İnconel 718 süper alaşımının sertlikleri CSEM marka nano sertlik cihazı ile numunelerin yüzeylerinden ölçülmüştür. Struers Duramin 5 marka mikro sertlik cihazı ile de numunelerin kesitinden sertlik ölçümleri alınmış, sertlik değerinin yüzeyden ana malzemeye doğru gidildikçe değişimine bakılmış ve böylece difüzyon derinliği tespit edilmiştir. Ayrıca hiç işlem görmemiş İnconel 718 süper alaşımının da serliği ölçülerek nitrüleme işleminin sertliğe katkısı incelenmiştir.

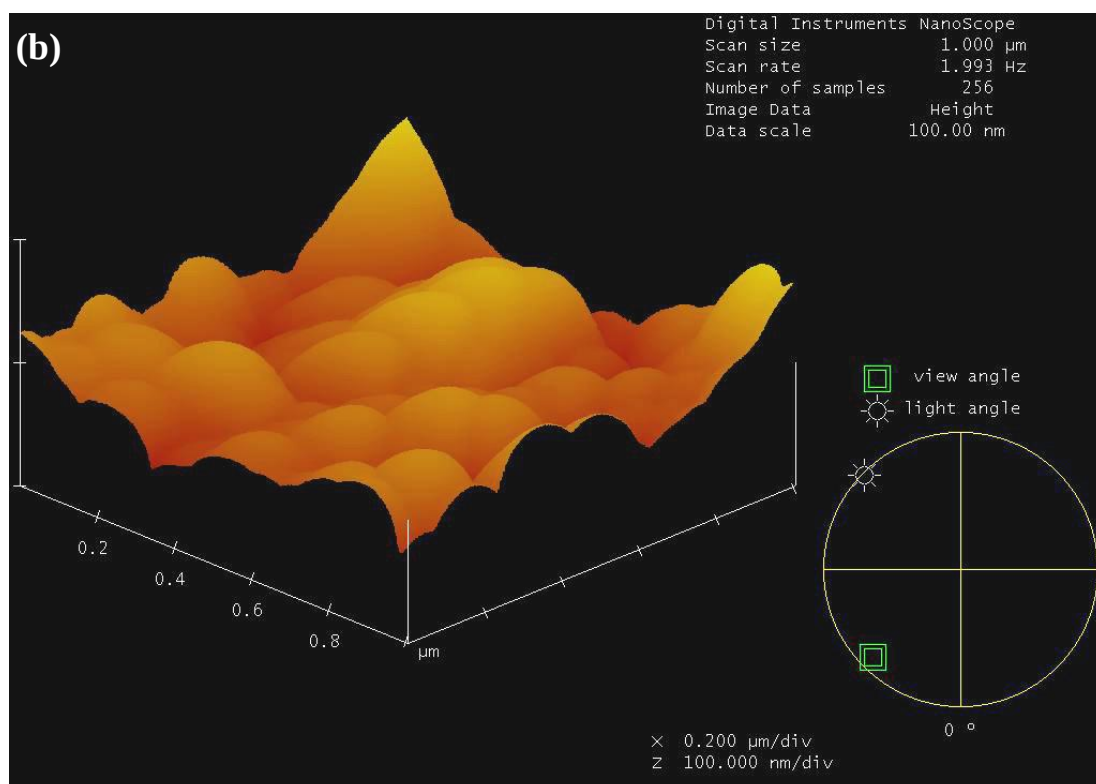
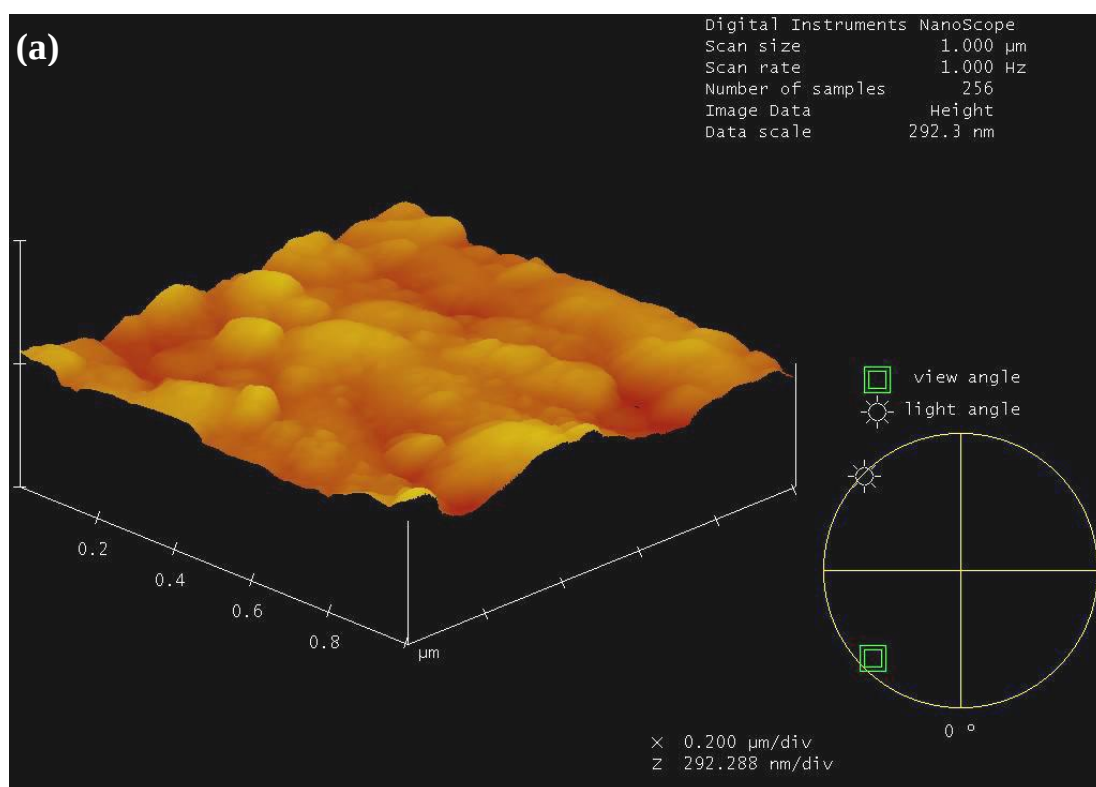
5. BÖLÜM

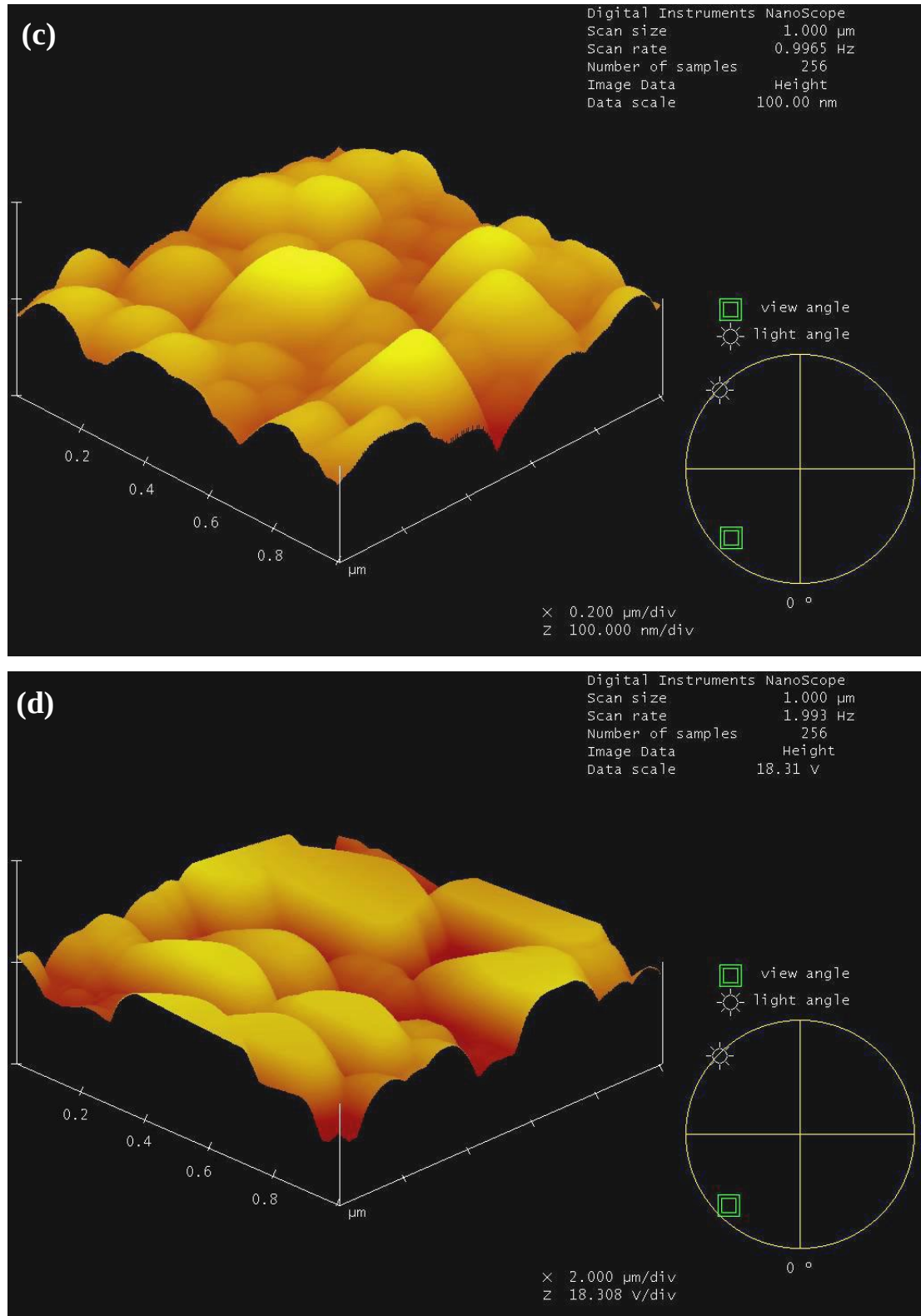
BULGULAR

5.1. Plazma Nitrürleme

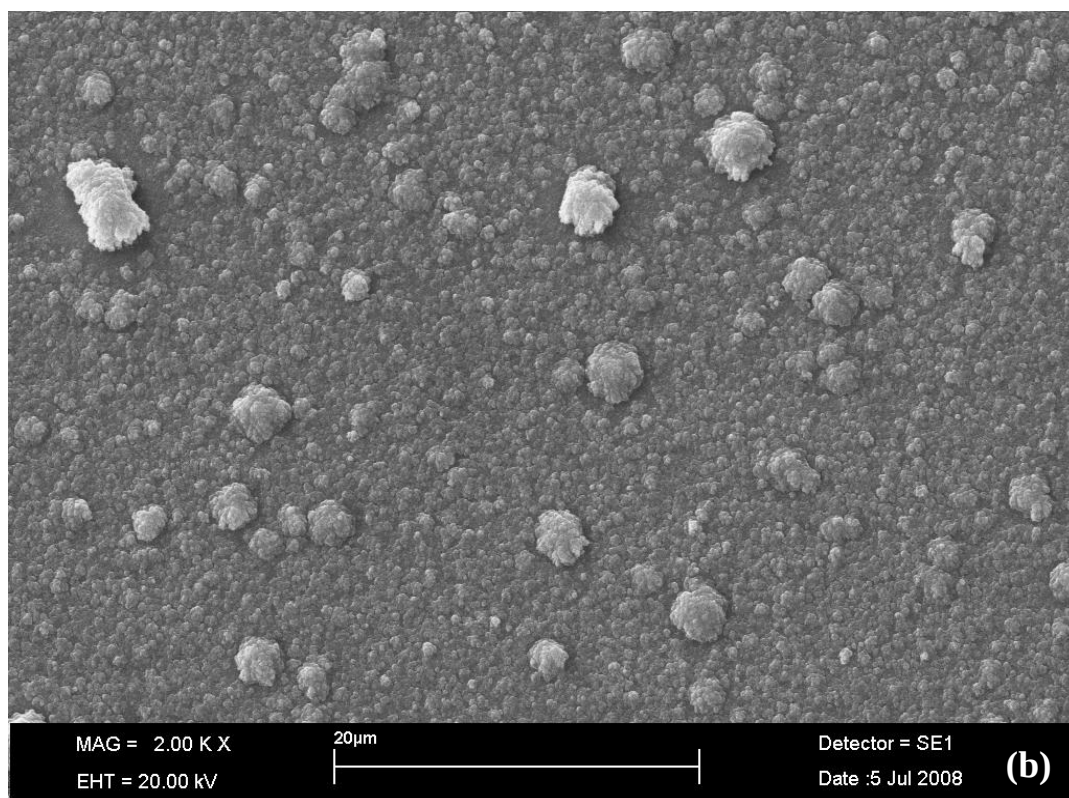
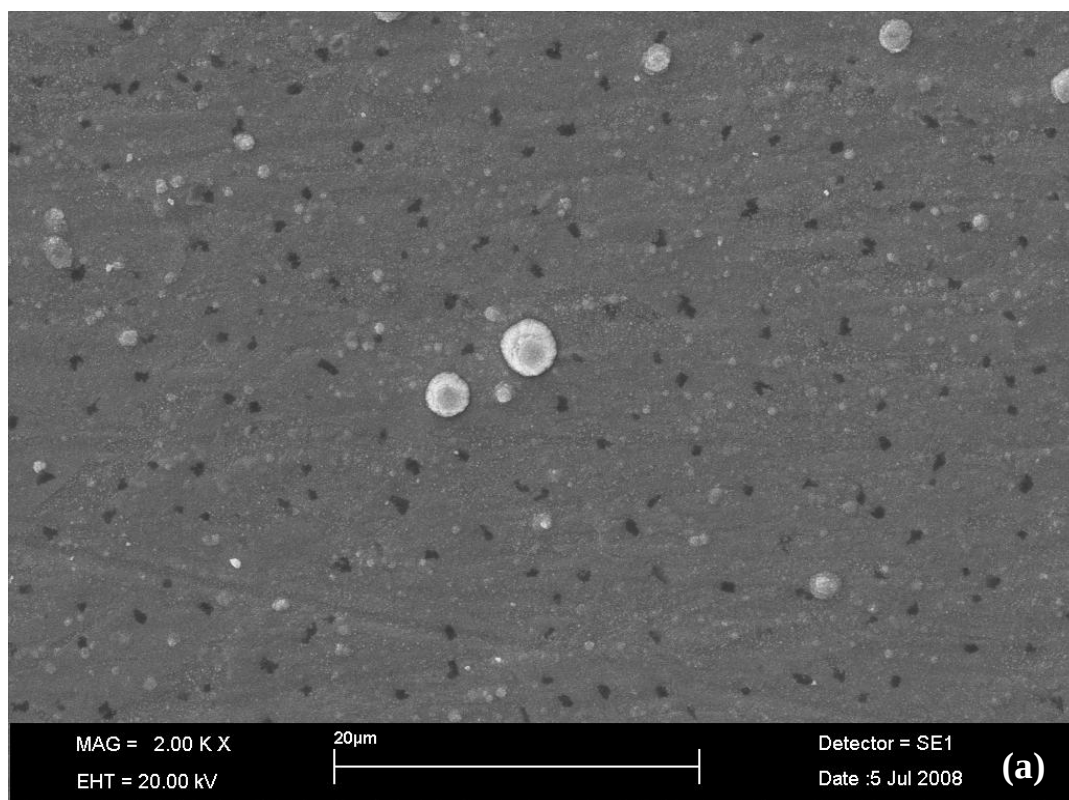
Plazma nitrürleme işlemi metallerin yüzey sertliğini artırmak için kullanılan bir yüzey geliştirme yöntemidir. Metallerin aşınma dayanımını artırmak, korozyondan korumak için uygulanan en etkili yöntemdir [46]. Bu çalışmada, İnconel 718 süper alaşımı 550 °C sabit sıcaklıkta ve 0.3 mbar sabit gaz basıncında, 1, 4, 9 ve 16 saat süreyle nitrürlendi. Numunenin yüzeyinden alınan Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ölçümlerinde, 1 saat plazma nitrürlenmiş numunedeki ortalama tanecik boyutu 150 nm iken, 16 saat plazma nitrürlenmiş numune de ortalama tanecik boyutu 270 nm ölçüldü. Şekil 5.1 1, 4, 9 ve 16 saat plazma nitrürlenmiş numunelerin AFM’ de alınmış yüzey görüntülerini göstermektedir. Nitrürleme sonrasında artan nitrürleme süresine bağlı olarak numunenin yüzey morfolojisinin değiştiği, yüzey pürüzlülüğünün arttığı görüldü.. Bu sonuçlar literatürdeki çalışmalarla uyumaktadır. P.K. AW ve arkadaşları [47], İnconel 718 süper alaşımını farklı sürelerde nitrürlenmişler ve artan nitrürleme süresine bağlı olarak yüzey morfolojinin değiştiğini, yüzeyde sütunlar halinde yapıların oluştuğunu rapor etmişlerdir. Şekil 5.2 1, 4, 9 ve 16 saat plazma nitrürlenmiş numunelerin SEM’ de alınmış yüzey görüntülerini göstermektedir.

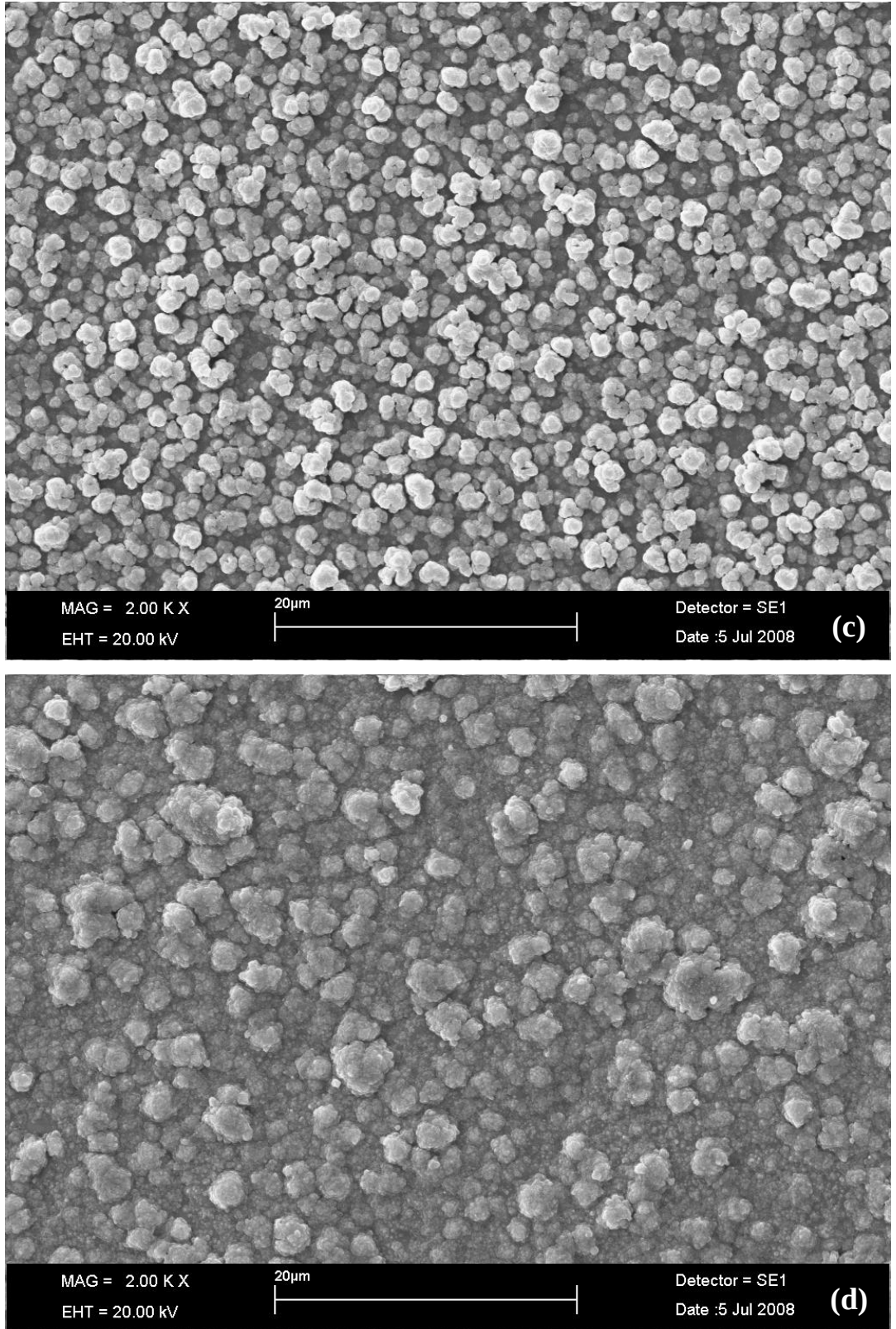
İnconel 718 süper alaşımının ve 1, 4, 9 ve 16 saat plazma nitrürlenmiş numunelerin yüzeylerinden alınan nano sertlik değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Plazma nitrürleme sonrası numune sertliğinin artan işlem süresine bağlı olarak arttığı görülmüştür [47]. Bu sonuçlar literatür ile uyum içindedir. İnconel 718 ve plazma nitrürlenmiş numunelere ait yükleme-boşaltma eğrileri Şekil 5.3’ de verilmiştir.



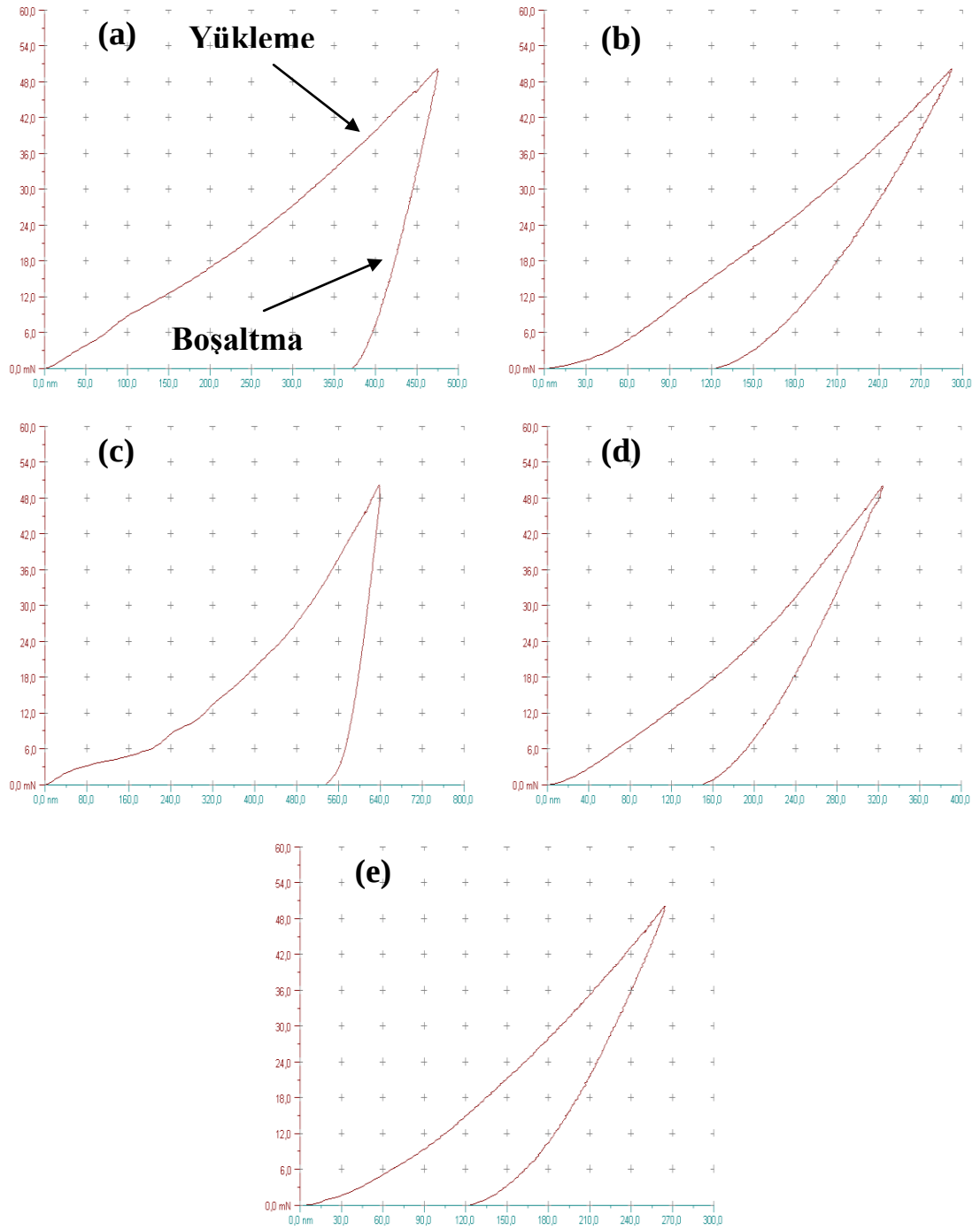


Şekil 5.1. a) 1 saat, b) 4 saat, c) 9 saat ve d) 16 saat plazma nitrülenmiş numunelerin AFM yüzey görüntüleri.





Şekil 5.2. a) 1 saat, b) 4 saat, c) 9 saat ve d) 16 saat plazma nitrülenmiş numunelerin SEM yüzey mikro yapı görüntüleri.



Şekil 5.3. a) İnconel 718, b) 1 saat, c) 4 saat, d) 9 saat ve e) 16 saat plazma nitrülenmiş numunelere ait nano sertlik yükleme boşaltma eğrileri.

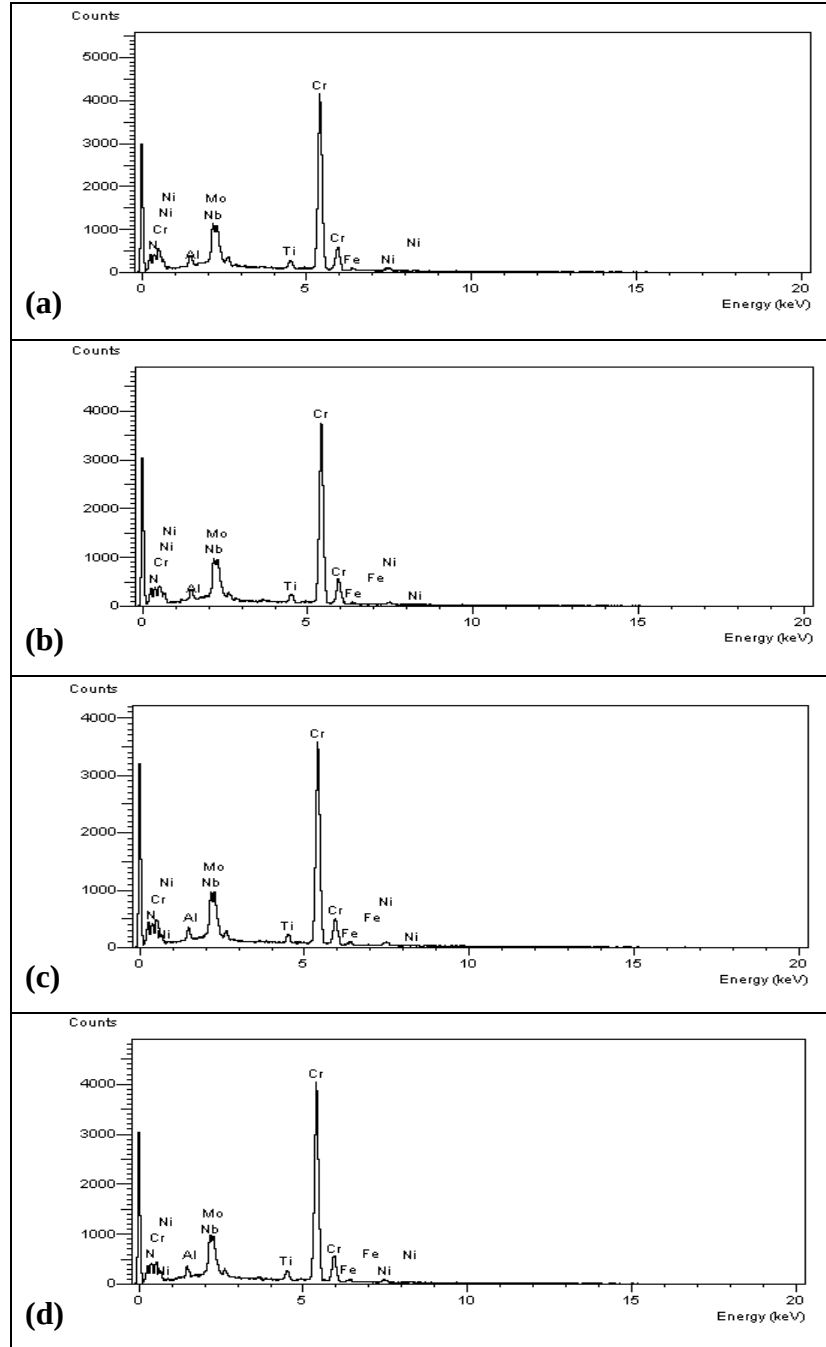
Tablo 5.1. İşlemsiz ve plazma nitrürlenmiş İconel 718 numunelerin yüzey nano sertlik değerleri.

Numune İsmi	Sertlik Değeri (HV)
İconel 718	380
1 saat nitrürlenmiş	1502
4 saat nitrürlenmiş	1863
9 saat nitrürlenmiş	2024
16 saat nitrürlenmiş	2703

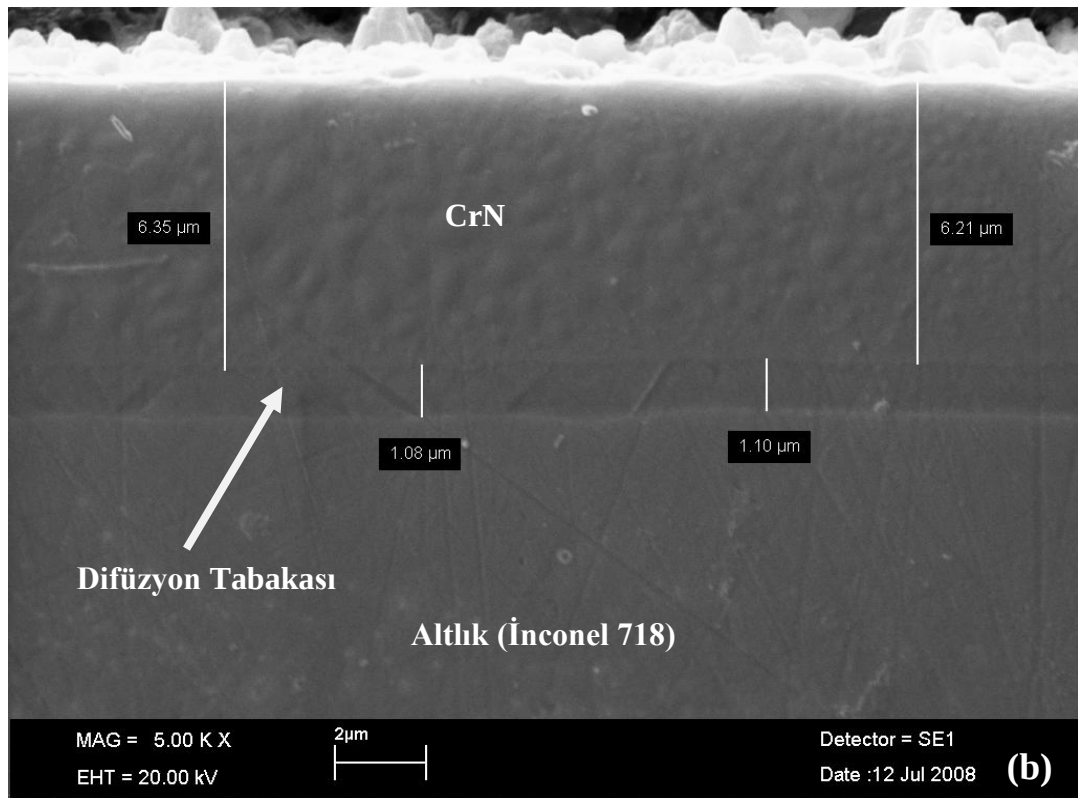
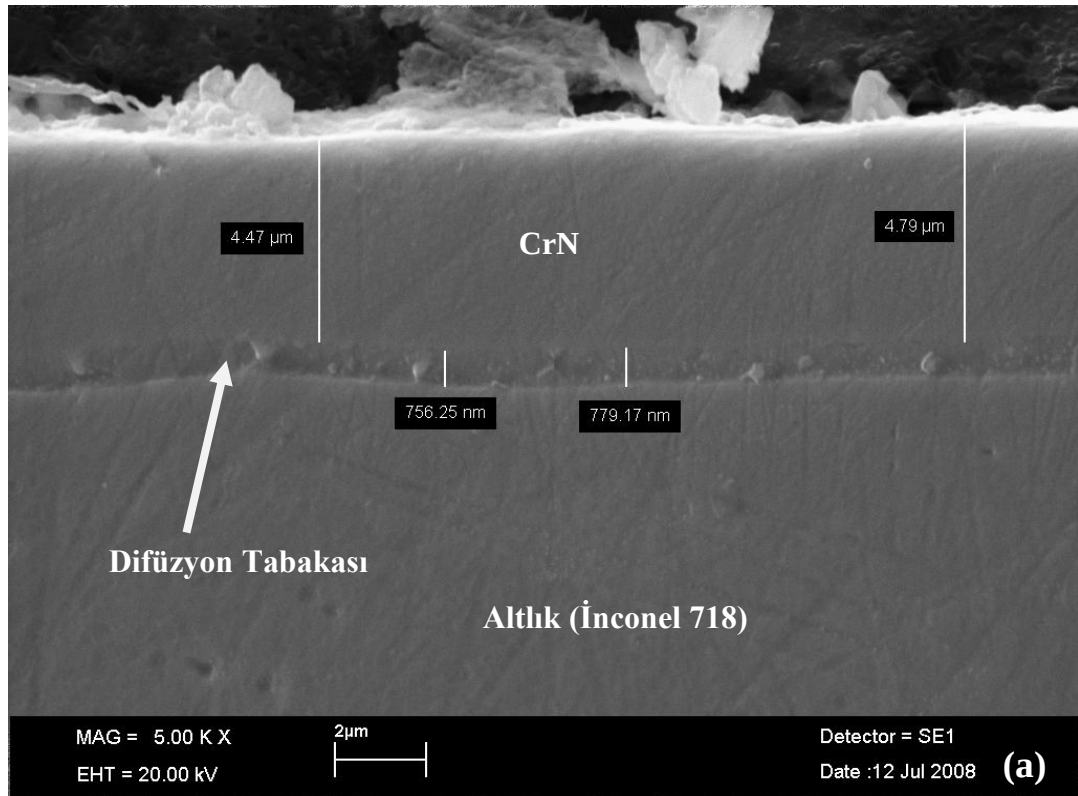
1, 4, 9 ve 16 saat plazma nitrürlenmiş numuneler kesitten incelendiğinde yüzeyde yaklaşık 6–8 μm civarında CrN tabakasının oluştuğu gözlenmiştir. V. Singh [48], İconel 718 süper alaşımını 490°C’ de 3 saat nitrürlenmişler ve yüzeyde tek tabaka halinde yaklaşık 4 μm kalınlığında bir CrN tabakasının oluştuğunu rapor etmiştir. Yapılan EDX analiz sonuçlarına göre, CrN tabakasındaki azot konsantrasyonunun yaklaşık % 12 – 17 civarında olduğu tespit edilmiştir [48,49]. Şekil 5.4’ de CrN tabakasından alınan EDX analizinin grafiği verilmiştir. CrN tabakasının kalınlığının artan plazma nitrürlenme süresi ile arttığı görülmektedir. Şekil 5.5’ de 1, 4, 9 ve 16 saat nitrürlenmiş numunelerin CrN tabaka kalınlığı gösterilmiştir.

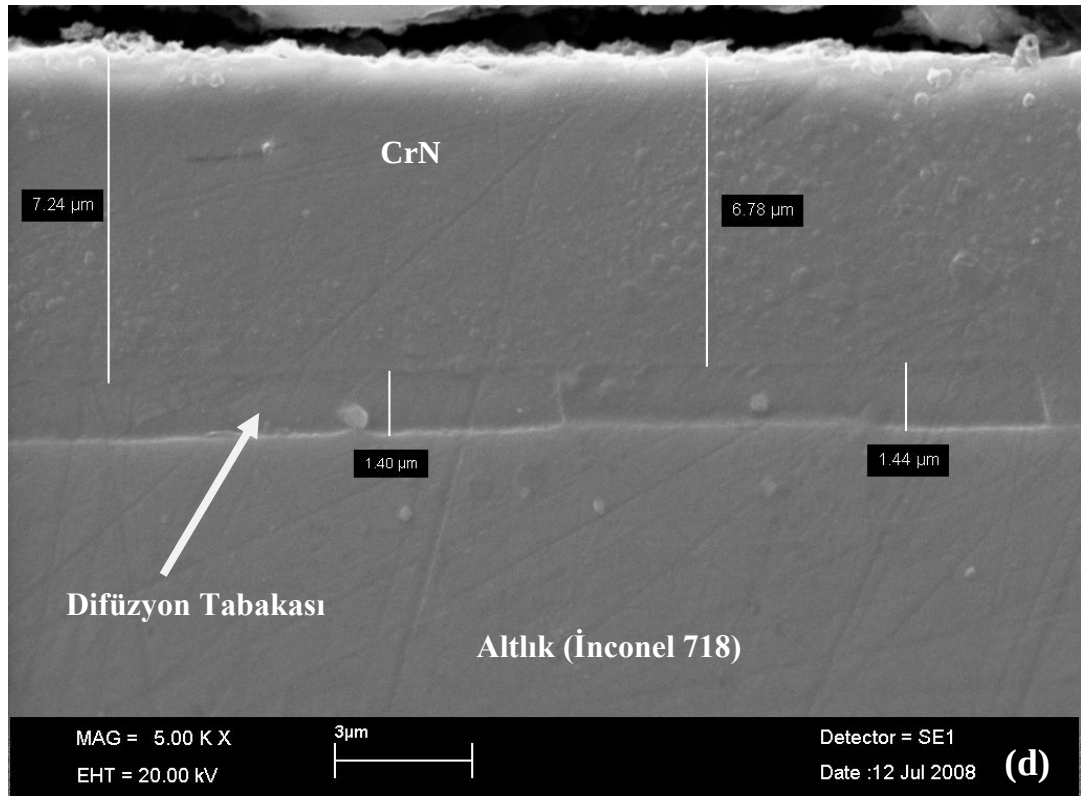
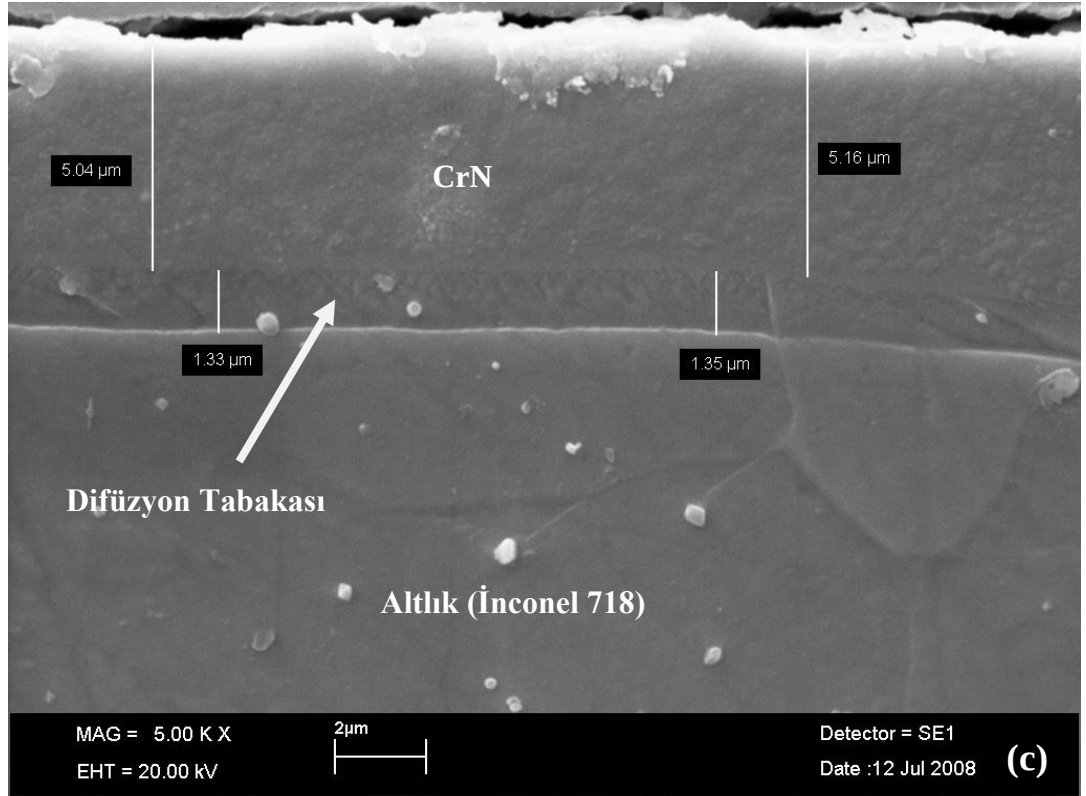
CrN tabakasının hemen altında çok ince bir difüzyon tabakası gözlenmiştir. Azot’un Ni matrisi içerisinde çözünabilirliği ihmal edilebilir seviyede düşük olmasına rağmen [48], Al, Cr, Ti, Ni, Fe ve V gibi elementlere olan yüksek afinitesinden dolayı nitrür bileşikler oluşturduğu bilinmektedir. İconel 718 süper alaşımının temel kimyasal bileşiminde bu elementlerin bulunması, yeni sert fazların oluşumuna neden olur. Yüzey altı mikro sertlik taramalarında sertlik değerinin 2700 HV’ den azalarak 380 HV aralığında yüzey ve çekirdek bölgeleri arasında değişmesi azotun difüzyon derinliğini göstermektedir. Bu matris sertliğinin % 10’u yani 380 HV’ den itibaren 2700 HV’ ye kadar olan bölge difüzyon derinliği olarak kabul edilebilir. Bu sertlik artışının oksidasyon direnci yönünden malzemeye kazandırdığı ya da kaybettirdiği etki bu çalışmada anlaşılmamıştır. Mikro sertliğin mesafeye göre değişimi şekil 5.6’ da verilmiştir.

Plazma nitrülenmiş ve  nconel 718 süper alaşımının XRD  l  mleri, CrN' e ait piklerin şiddetlerinin artan süreye bağlı olarak arttığı ve  nconel 718' e ait olan piklerin şiddetlerini azaldığı görülmüştür. Ayrıca  nconel 718'in 4 saat nitr rlemeden sonra ısıl işelmin etkisiyle değiştiği görülmüştür. Plazma nitrülenmiş ve  nconel 718'in XRD desenleri şekil 5.7' verilmiştir.



şekil 5.4. a) 1 saat, b) 4 saat, c) 9 saat ve d) 16 saat plazma nitrülenmiş numunelerin CrN tabakası EDX analiz grafikleri.

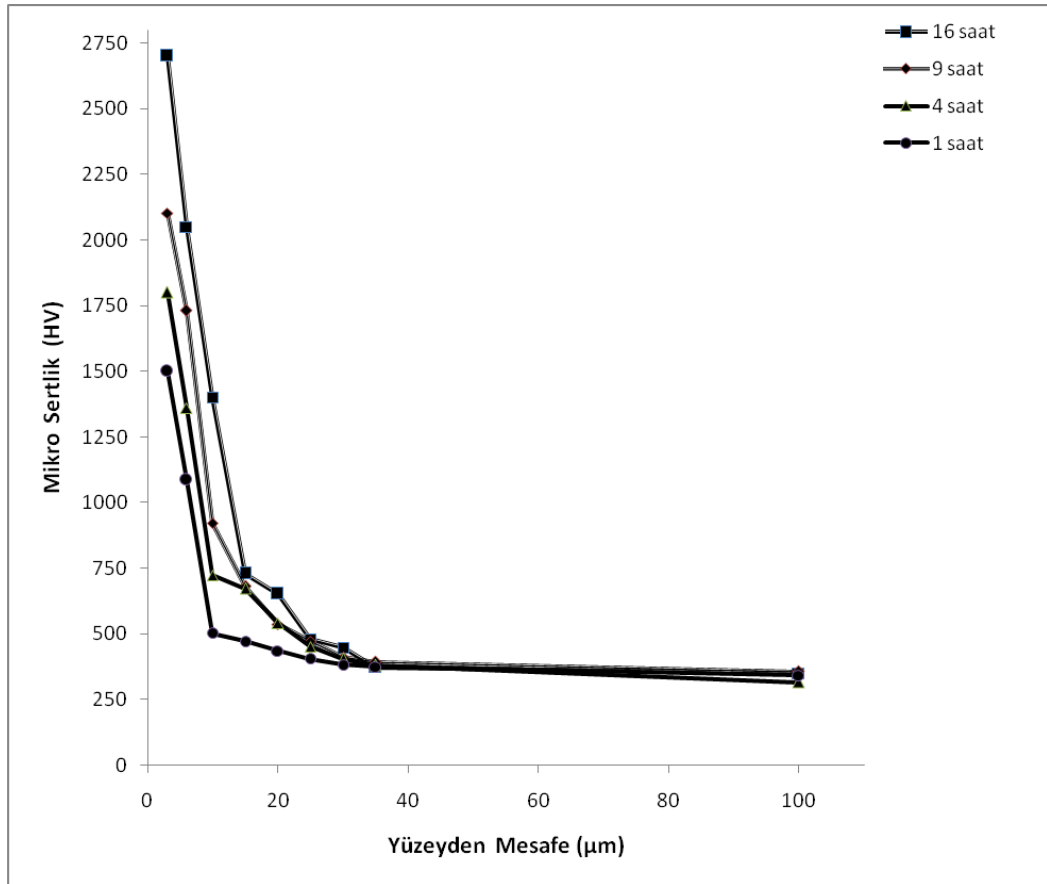




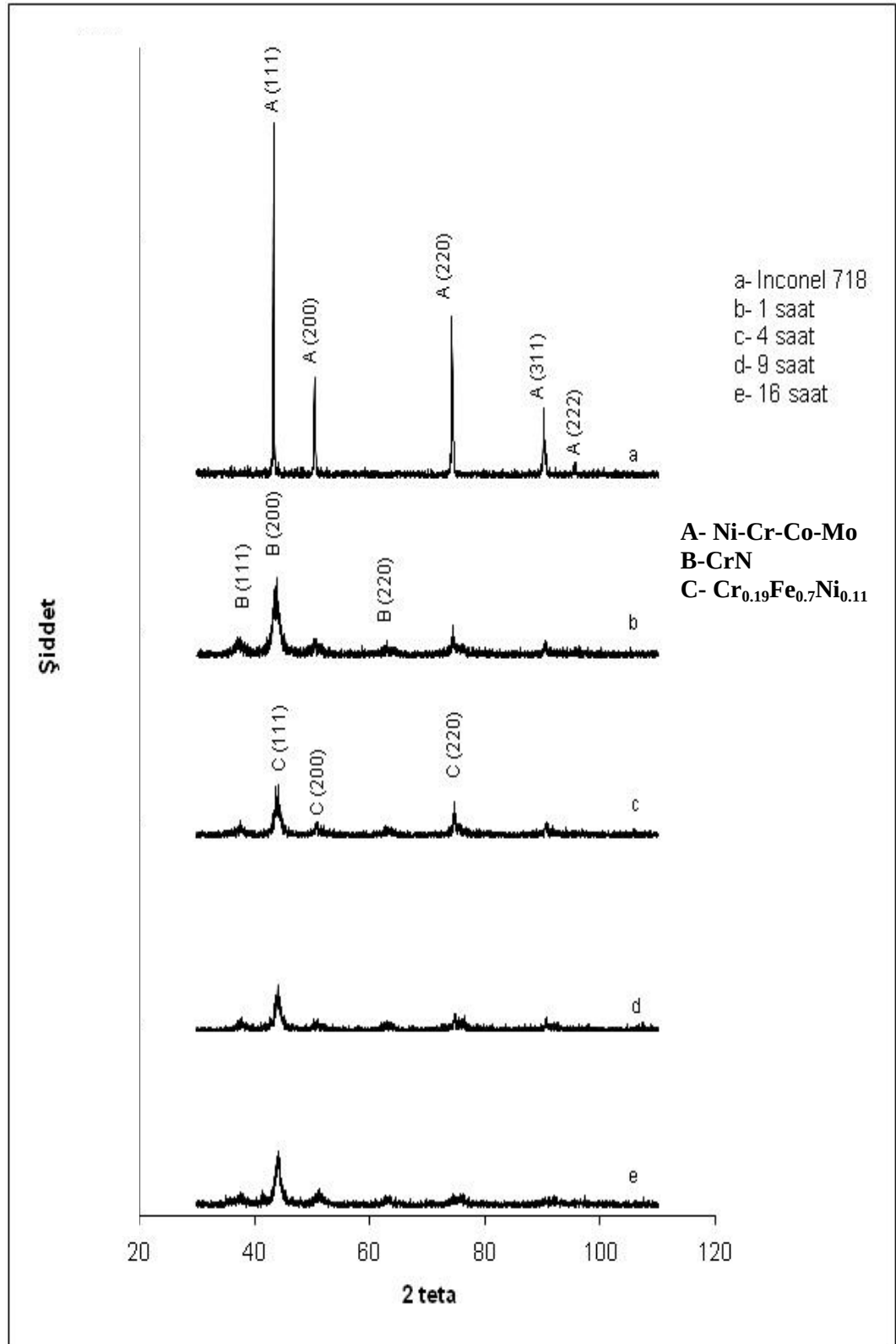
Şekil 5.5. a) 1 saat, b) 4 saat, c) 9 saat ve d) 16 saat plazma nitrülenmiş numunelerin dik kesitinden alınmış SEM fotoğrafı.

Tablo 5.2. Farklı süreler için plazma nitrürlenmiş İnconel 718 numunelerin Mikro sertlik değerleri.

Numune İsmi	Sertlik Değeri (HV)
1 saat nitrürlenmiş	1500
4 saat nitrürlenmiş	1800
9 saat nitrürlenmiş	2102
16 saat nitrürlenmiş	2700



Şekil 5.6. Mikro sertliğin yüzeyden ölçülen mesafeye göre değişimi.



Şekil 5.7. Farklı süreler için plazma nitrülenmiş ve İnconel 718' in numunelerinin XRD deseni.

5.2. Oksidasyon Kinetiği

Geniş bir sıcaklık aralığında, altın hariç bütün metaller oksit oluşturmak üzere oksijenle reaksiyona girerler. Denge halinde, ortaya çıkan bileşikler oksijenin basınç ve sıcaklığına bağlıdır. Belli bir bileşiğin varlığı aynı zamanda onun oluşum hızıyla da ilgilidir. Düşük sıcaklıklarda belli oksitler öyle düşük oluşum hızına sahiptirler ki süreç pratikte sanki gerçekleşmiyor gibidir. Oksijenin metallerle reaksiyona girip oksit oluşturması tipik bir yüzey reaksiyonudur. Reaksiyon ürünü, yani oksit, reaksiyona girenleri reaksiyon hızını azaltarak birbirinden ayırır. Sürekli, gözenekli ya da çatlaklı olabilecek olan oksit tabakasının oluşumuna bağlı olarak reaksiyonun sürekliliği tabaka içine oksijenin difüzyonu ya da moleküler oksijenin gözeneklere sızması ile sağlanır. Metal atomlarının da içeriye doğru difüzyonu söz konusudur. Homojen bir katı içine doğru olan difüzyonda malzeme transferi kafes veya çatlak kusurları aracılığıyla olur [34].

Plazma nitrülenmiş ve işlem görmemiş Inconel 718 numuneleri, 1000 °C, 1075 °C ve 1150 °C’ de 1 saatten başlayarak 144 saate kadar hava ortamında çevirmeli oksidasyona maruz bırakılmıştır. Oksidasyon sonrası kazanılan veya kaybedilen kütle miktarları Ek-1’ de verilmiştir. Oksidasyon direnci Arhenius tipi çizim yapılarak, Arhenius denkleminde hesaplanabilir. Arhenius denklemi, nicel olarak, k oran sabiti, sıcaklık ve aktivasyon değeri arasındaki ilişkiyi tanımlar. Arhenius denklemi;

$$k_p = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (5.1)$$

k_p : parabolik oran sabiti

A: sabit

T: sıcaklık

R: ideal gaz sabiti = 8.314 J/mol.K

E_a : Aktivasyon enerjisi

şeklindedir. Kütle artışı parabolik oran kanununa uyduğu için;

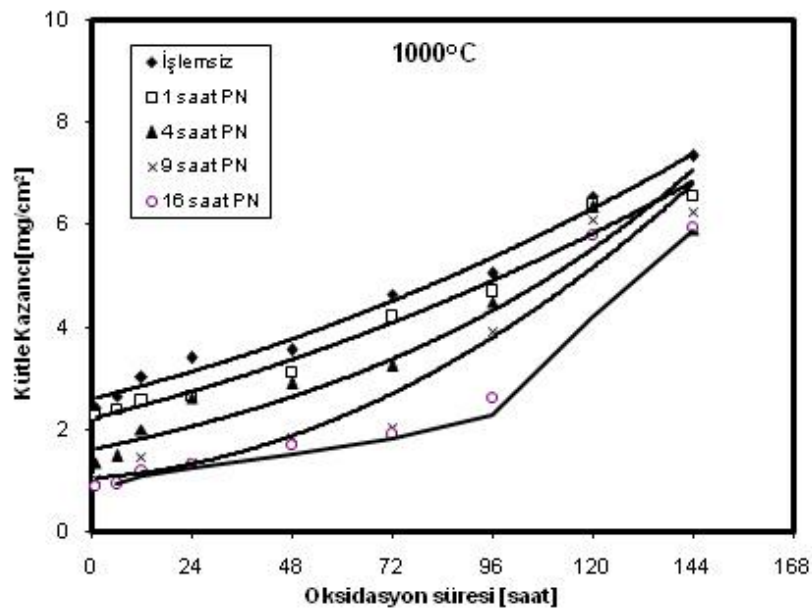
$$(\Delta w/A)^2 = k_p t \quad (5.2)$$

formülünden k_p parabolik oran sabitleri her bir nitrürleme sıcaklığı ve işlemsiz haldeki Inconel 718 süper alaşımı için hesaplanabilir.

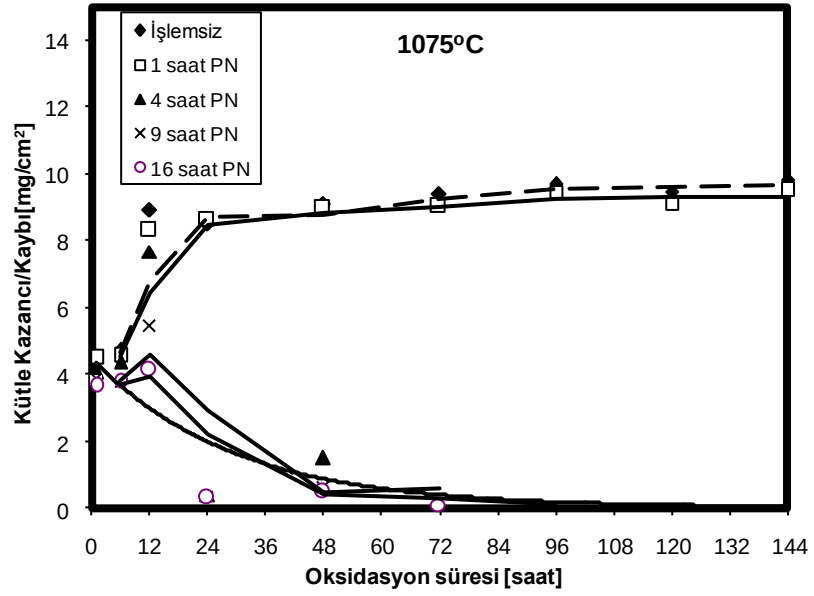
Şekil 5.8,9 ve 10 sırasıyla 1000 °C, 1075 °C ve 1150 °C’ deki oksidasyon süresine bağlı kütle değişimini göstermektedir. Burada ilk 12 saatte kararlı bir biçimde kütle artışının meydana geldiği görülmektedir. Şekil 4.11, 12 ve 13 sırasıyla 1000°C, 1075°C ve 1150°C’ deki oksidasyon sürelerinin kütle artışının karesine bağlı grafiği göstermektedir. Kütle azalışının karesi hesaplanmamıştır. Denklem 5.1’ in her iki tarafının logaritması alınırsa;

$$\ln(k_p) = \ln(A) - E_a / RT \quad (5.3)$$

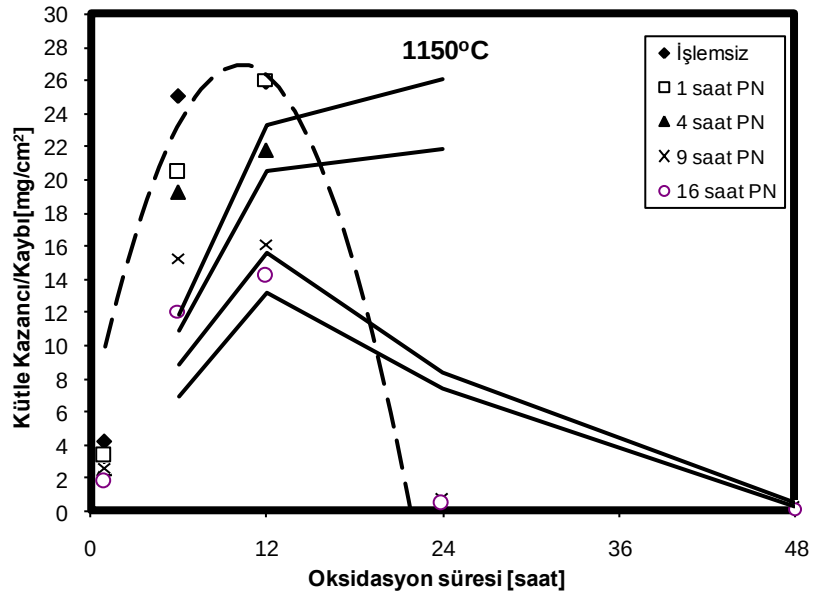
olur. Denklem 5.2 ile hesaplanan k_p değerlerinin logaritması alınarak, oksitleme sıcaklıklarına karşı $\ln(k_p)$ ’ nin değişimini veren Arrhenius tipi grafik çizilebilir. Bu grafiğin negatif eğimi $-E_a/R$ ’ ye eşittir. Dolayısıyla çizilen grafiğin negatif eğimi alınarak aktivasyon enerjileri hesaplanabilir. Şekil 5.14 Arrhenius tipi grafiği ve doğru eğimlerini göstermektedir.



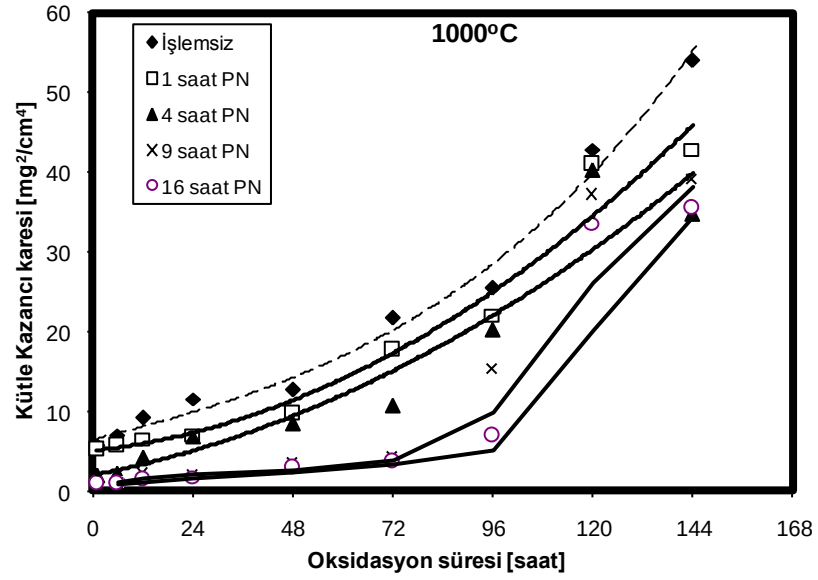
Şekil 5.8. 1000 °C’ de oksitlenmiş numunelerin, kütle kazancı ile oksidasyon süresinin değişimi.



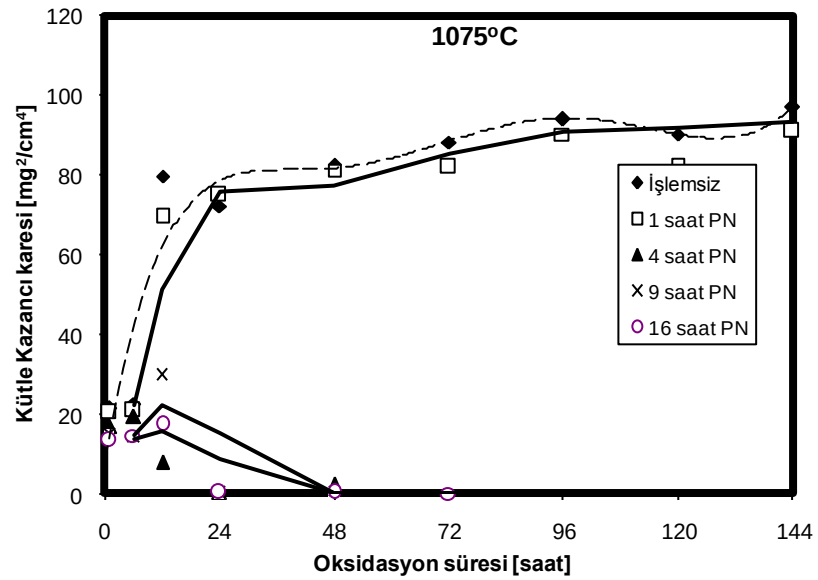
Şekil 5.9. 1075 °C’ de oksitlenmiş numunelerin, kütle değişimi ile oksidasyon süresinin değişimi.



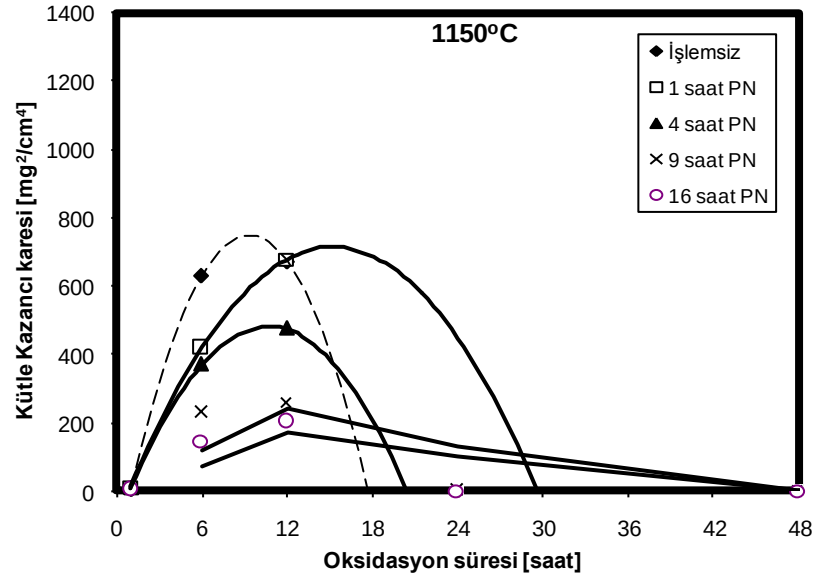
Şekil 5.10. 1150 °C’ de oksitlenmiş numunelerin, kütle değişimi ile oksidasyon süresinin değişimi.



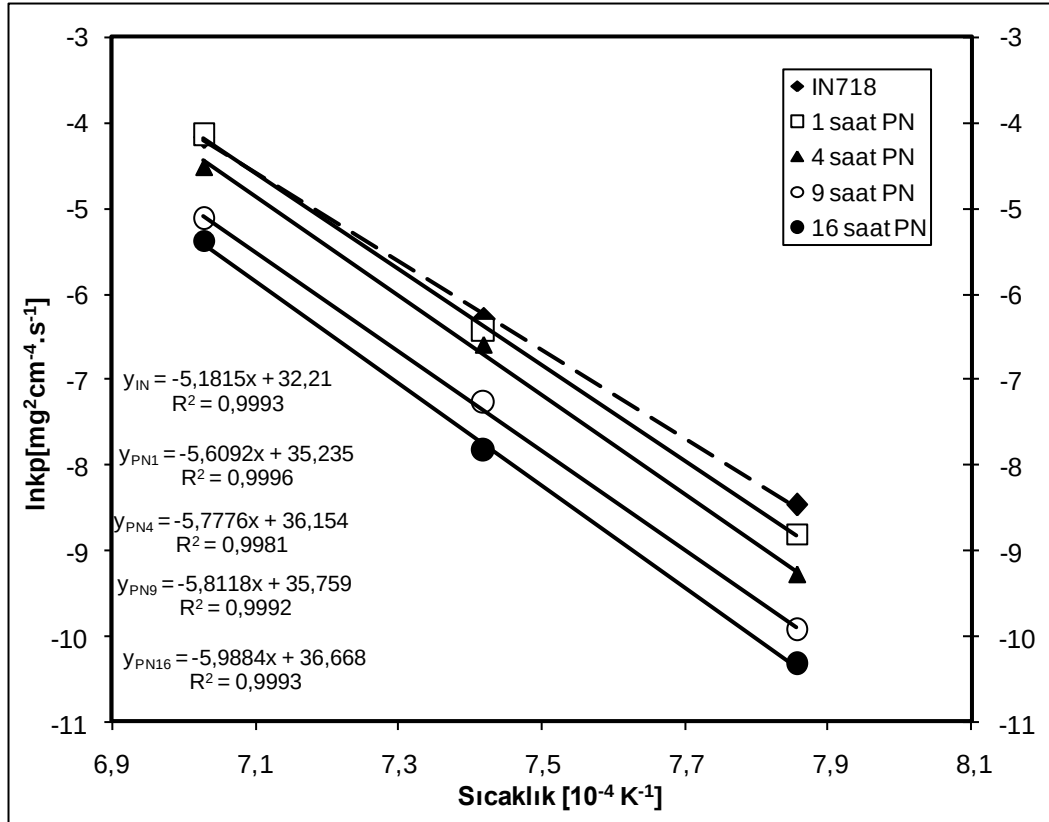
Şekil 5.11. 1000 °C’ de oksitlenmiş numunelerin, kütle kazancının karesi ile oksidasyon süresinin değişimi.



Şekil 5.12. 1075 °C’ de oksitlenmiş numunelerin, kütle kazancının karesi ile oksidasyon süresinin değişimi.



Şekil 5.13. 1150 °C’ de oksitlenmiş numunelerin, kütle kazancının karesi ile oksidasyon süresinin değişimi.

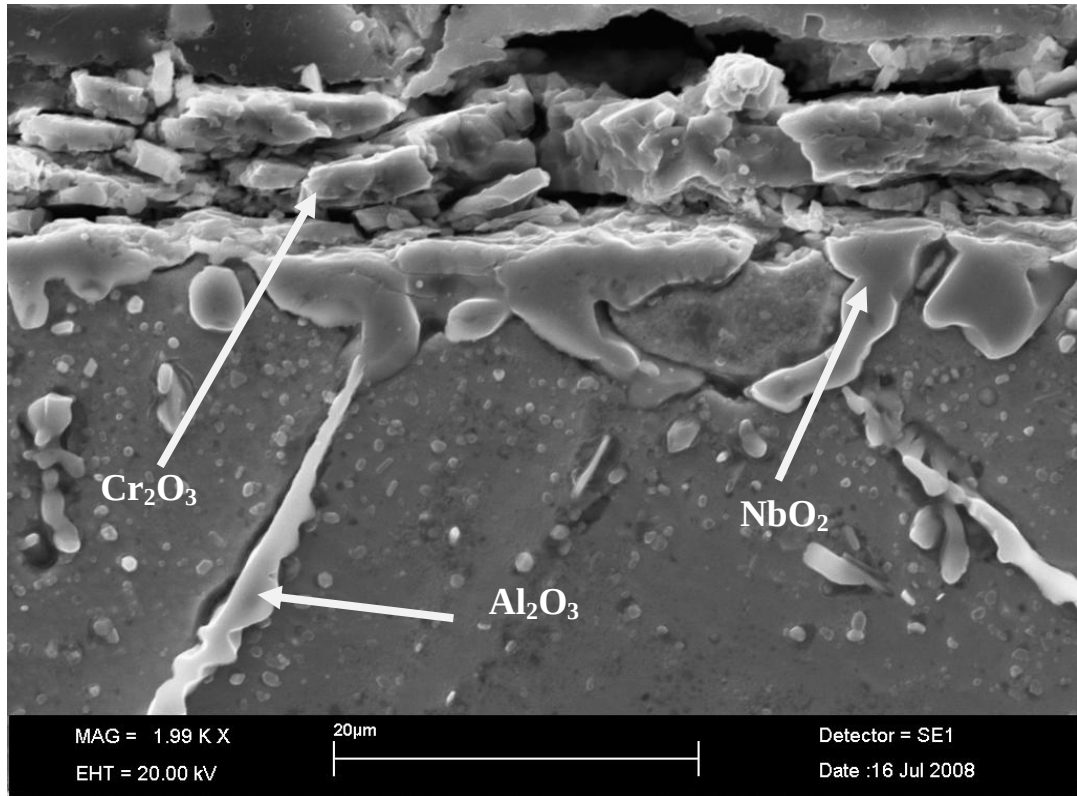


Şekil 5.14. Oksidasyon sıcaklığına karşı $\ln(k_p)$ Arhenius tipi grafik gösterim.

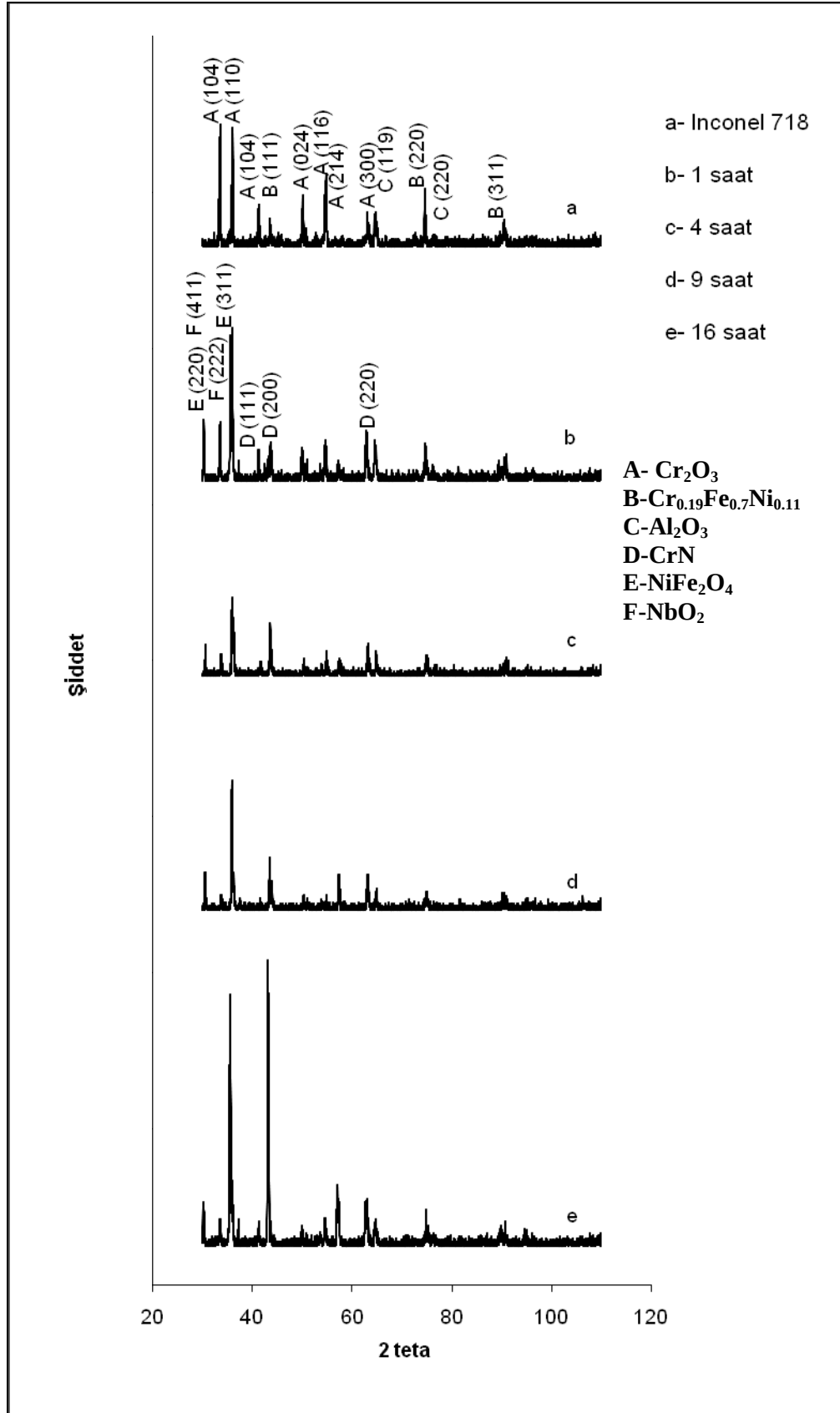
Şekil 5.14 Arhenius tipi çizimden hesaplanan aktivasyon enerjilerine bakılacak olursa, nitrürleme süresi artışı ile aktivasyon enerjisinin ve oksidasyon direncinin arttığı dolayısıyla oksidasyon kinetiğinin düştüğü görülür. 16 saat plazma nitrürlenmiş numunenin 0 – 12 saat ve 1000 °C – 1150 °C aralığında hesaplanmış aktivasyon enerjisi 497.87 kJ/mol iken aynı oksidasyon süresi ve sıcaklık aralığında 9 saat plazma nitrürlenmiş olanın aktivasyon enerjisi 483.19 kJ/mol; 4 saat nitrürlemiş olanın ki 480.34 kJ/mol; 1 saat nitrürlenmiş olanın ki 466,34 kJ/mol, hiçbir işlem görmemiş İnconel 718 süper alaşımının aktivasyon enerjisi de 430,78 kJ/mol dür. H. Yuan [50], yaptığı çalışmada İnconel 718 süper alaşımının aktivasyon enerjisini 1-24 saat ve 900 °C’ de 443 kJ/mol olarak hesaplamıştır.

Plazma nitrürlenmiş numuneler ile İnconel 718 süper alaşımının aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında nitrürleme işleminin İnconel 718 malzemesinin oksidasyon direncini ilk 12 saat yükselttiği görülür. 24. saatten itibaren özellikle 1150°C’ de yüksek sıcaklıkta oksidasyona maruz bırakılan numunelerde, kütle kazancı yerine kütle kaybı başlar. Bu durum 24. saatten itibaren kırılğan Cr_2O_3 fazının oluşumunun baş göstermesine işaret edebilir. Cr_2O_3 teki kütle azalışı, Cr_2O_3 oksit tabakasının ısıtıldığı zaman CrO_2 ve CrO_3 ’e dönüşmesi sonucudur. CrO_3 ’teki krom hexzavalent haldedir ki bu yüksek buhar basıncına yol açar ve oksit fazı buharlaşarak ağırlık kaybına neden olur [39]. Nitekim 48. saatten itibaren 144’üncü saate kadar kütle kayıplarının nitrürlenmiş ve nitrülenmemiş durumda artarak devam etmesi malzeme yüzeyinde oksidasyona bariyer teşkil eden CrN, CrO gibi sert ve dayanıklı fazların oksidasyon sıcaklığı ve süresinin artışıyla fonksiyonunu yitirmeleri şeklinde yorumlanabilir. Kesit görüntüleri, yapılan mikro sertlik taramaları ve kimyasal analizler bu yorumu destekler. Nitrürlenmiş numunenin oksidasyondan önce, CrN tabaka sertliği 2700 HV iken 144 saat oksidasyon süresi sonunda bozunmuş yapıda 50 HV sertliğinde ve gevrek olduğu belirlenen Cr_2O_3 fazlarının hakim olduğu bir yüzey altı yapının oluşumu bu yorumu güçlendirmektedir. Şekil 5.15 oksidasyon sonrası bozunmuş Cr_2O_3 tabakasını göstermektedir. Diğer taraftan, yüksek sıcaklıktaki oksidasyon esnasında yeni fazların meydana geldiği görülmüştür. Şekil 5.16, 17, ve 18’ de verilen XRD desenleri 1000 °C, 1075 °C ve 1150 °C’de oksitlenmiş numunelerde oluşan fazları göstermektedir. Aslında kütle artışının nedeni bu tür yeni fazların oluşumudur. Tane sınırlarında difüzyon hızının yüksek olduğundan iç kısımlara difüze olan oksijen tane sınırlarında Al_2O_3

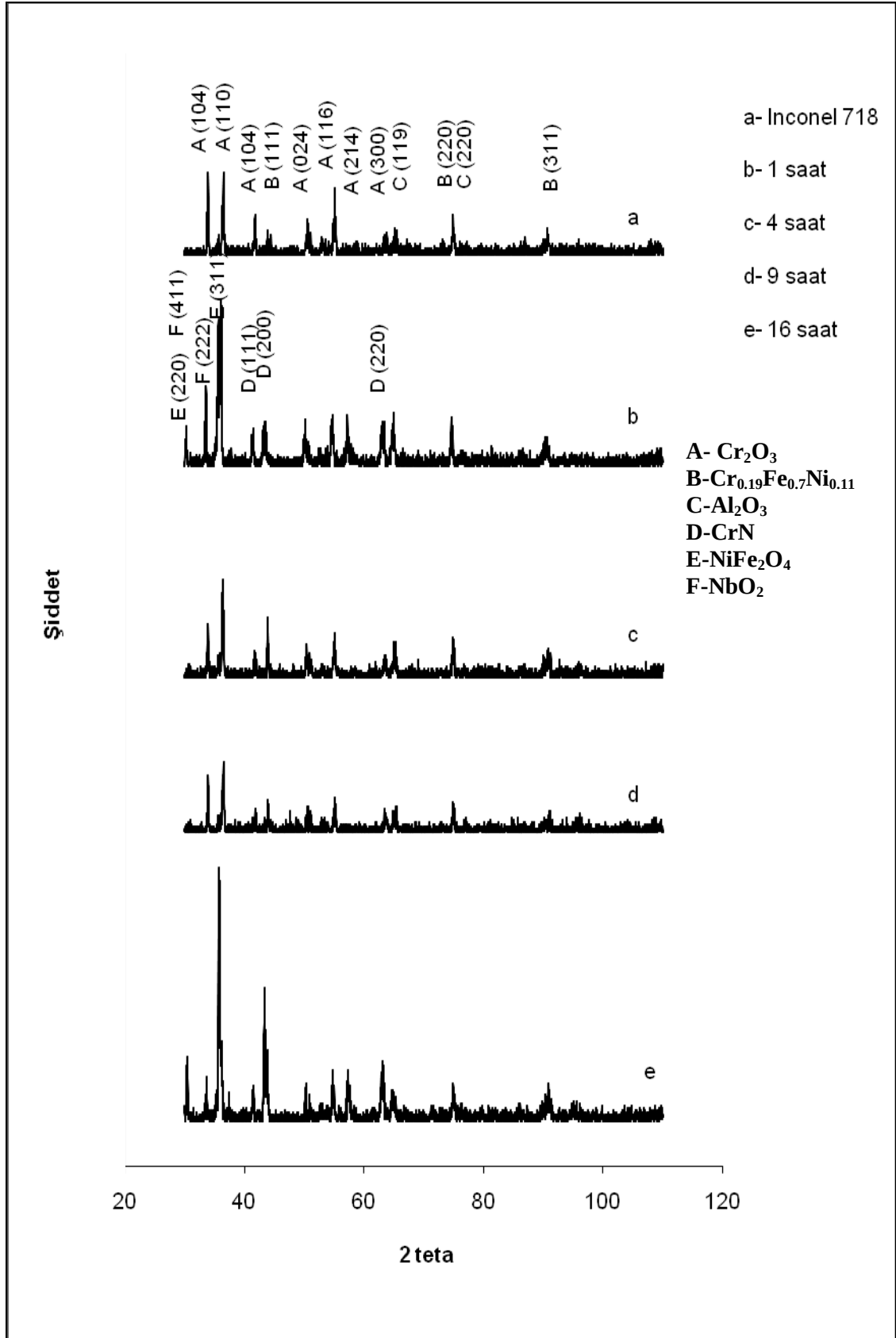
şeklinde çökelmiştir. Tane sınırlarını saran bu tür çökeltiler yüzey altını aynı zamanda kırılganlaştırır. Çevrimsel (cyclic) oksidasyonda soğuma esnasında yüksek sıcaklık farklılıklarının tane sınırlarında çatlamalara yol açtığı düşünülmektedir. Şekil 4.19’de bu çatlamalar görülmektedir. Oksidasyon sonrasında İşlem görmemiş inconel 718 ile nitrürlenmiş numunelerin mikro yapı değişimleri birbirinden farklıdır. Yapılan EDX analizleri sonucunda Oksidasyon sonrası nitrürlenmemiş numunelerde yüzeyde Cr_2O_3 tabakası, hemen altında Niobyumca zengin bir faz ve tane sınırlarında da Al_2O_3 tabakası gözlenmiştir. Nitrürlenmiş numunelerin oksidasyonu sonrası oluşan mikro yapı yüzeye yakın yerlerde aynı olmasına karşın içerilere doğru değişmektedir. Inconel 718 ve nitrürlenmiş numunelerde oluşan fazlar şekil 5.20’ de verilmiştir. Ayrıca oksidasyon sonrası ısıtılma işlemin etkisi ile tanecik boyutunun büyüdüğü gözlemlenmiştir. Şekil 5.21’ da tanecik boyutu değişimini gösterir.



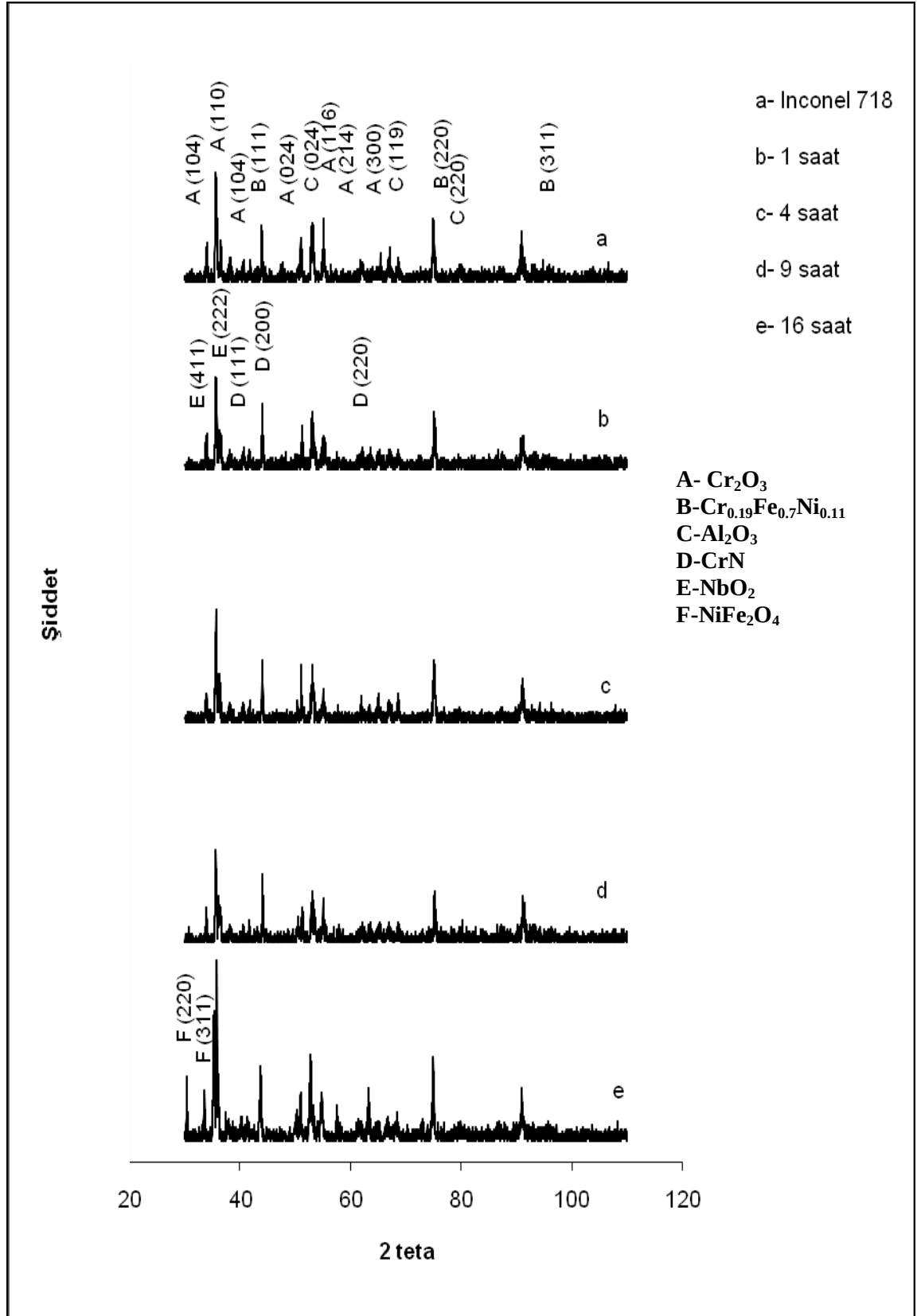
Şekil 5.15. Oksidasyon sonrası yüzeyde oluşan gevrek (kırılgan) Cr_2O_3 tabakası.



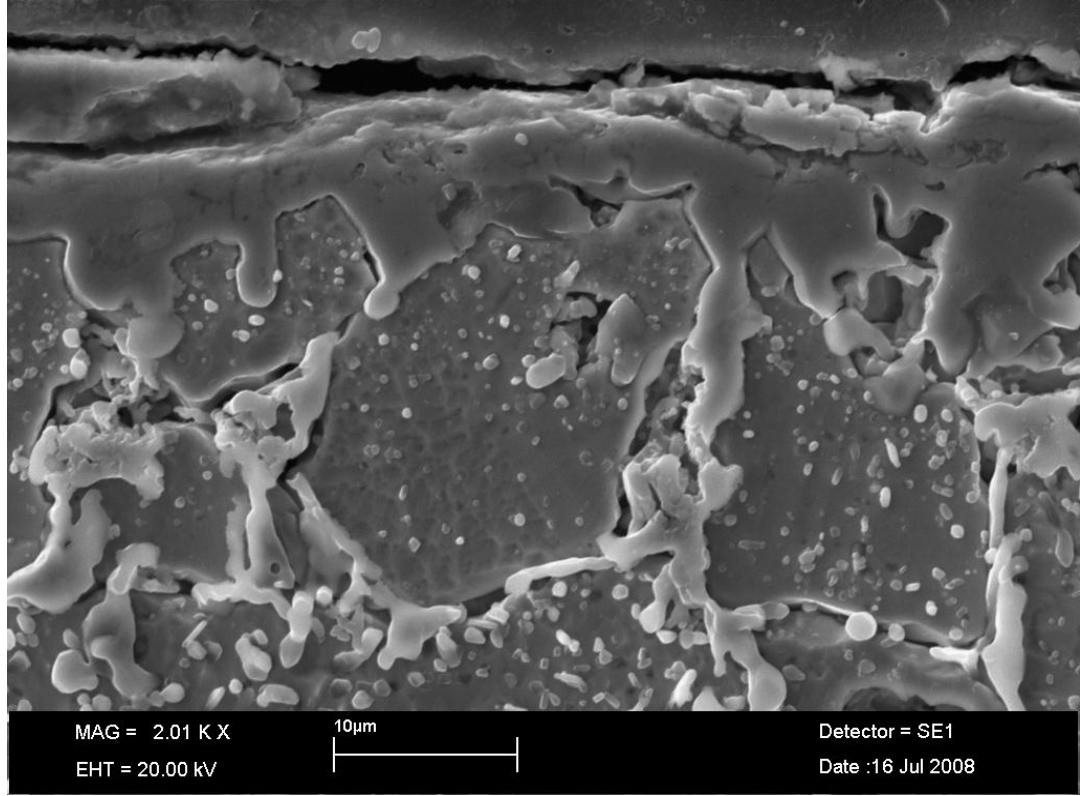
Şekil 5.16. 1000 °C’de oksitlenmiş, plazma nitrüllü ve İnconel 718’ in XRD deseni.



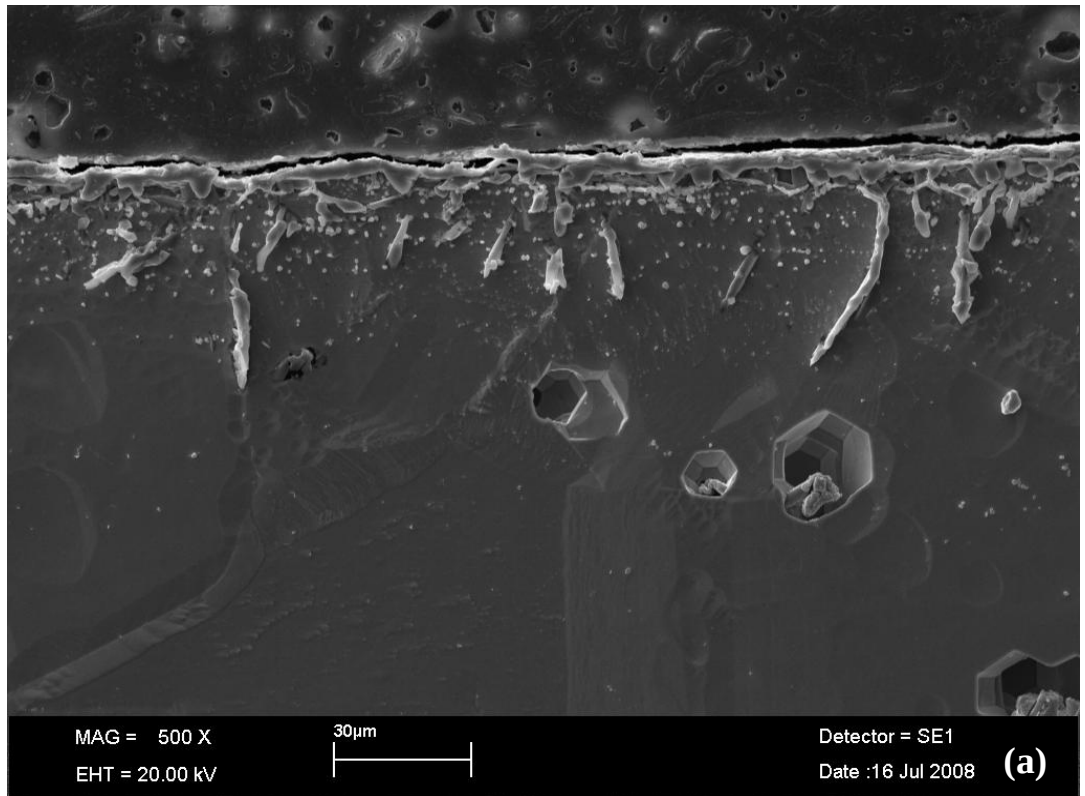
Şekil 5.17. 1075 °C’ de oksitlenmiş, plazma nitrürlü ve İnconel 718’ in XRD deseni.

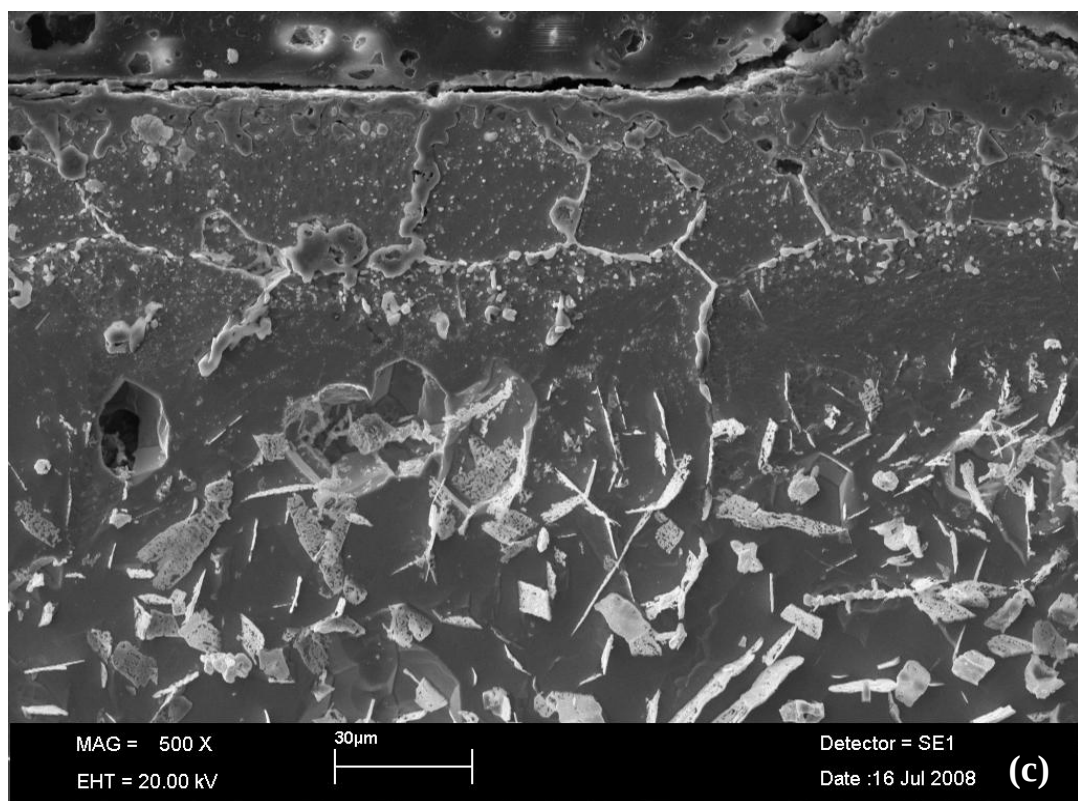
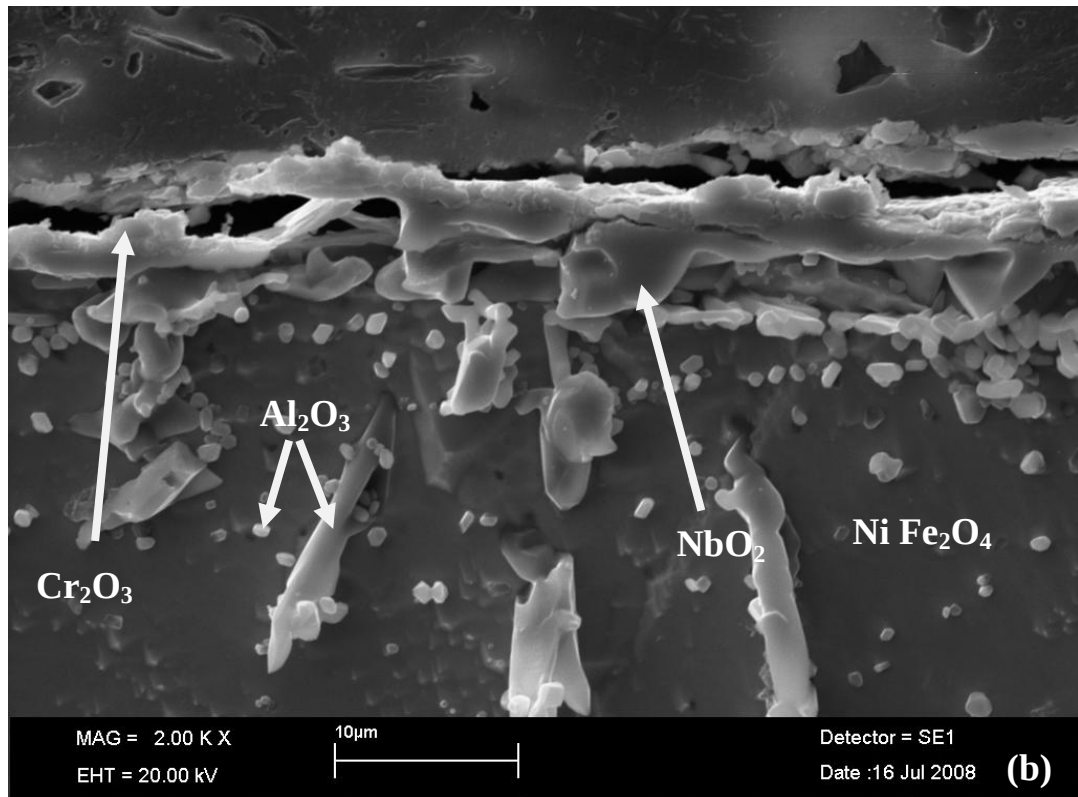


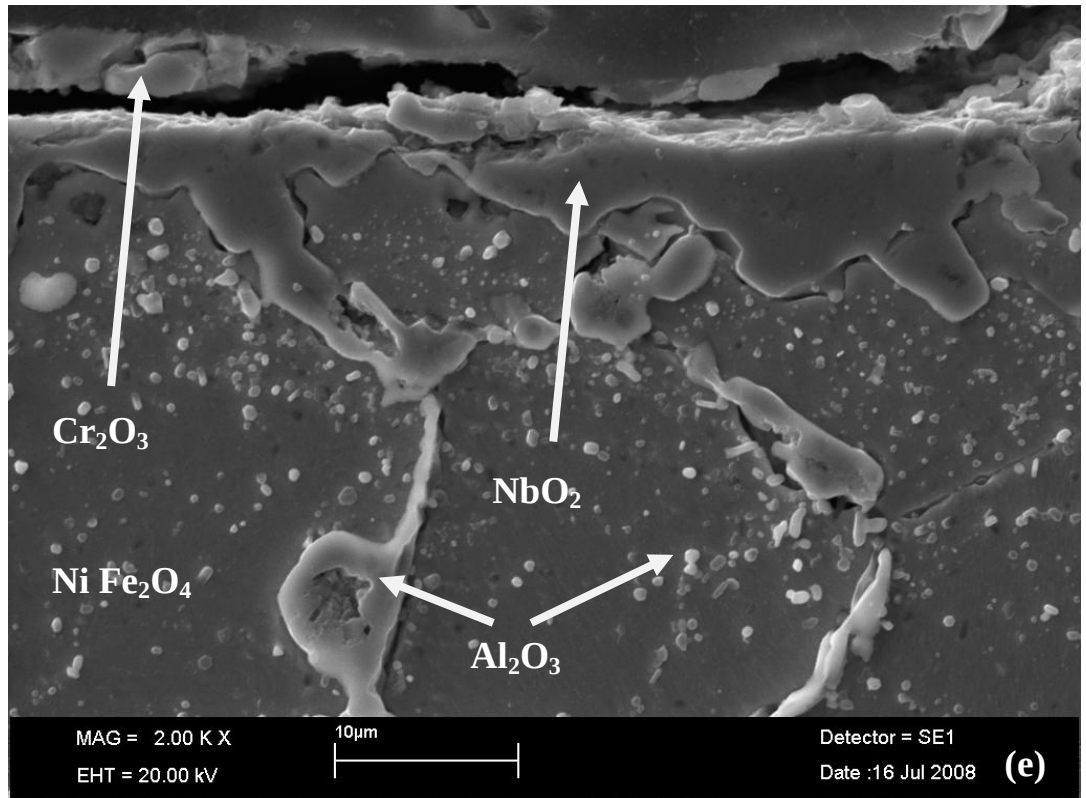
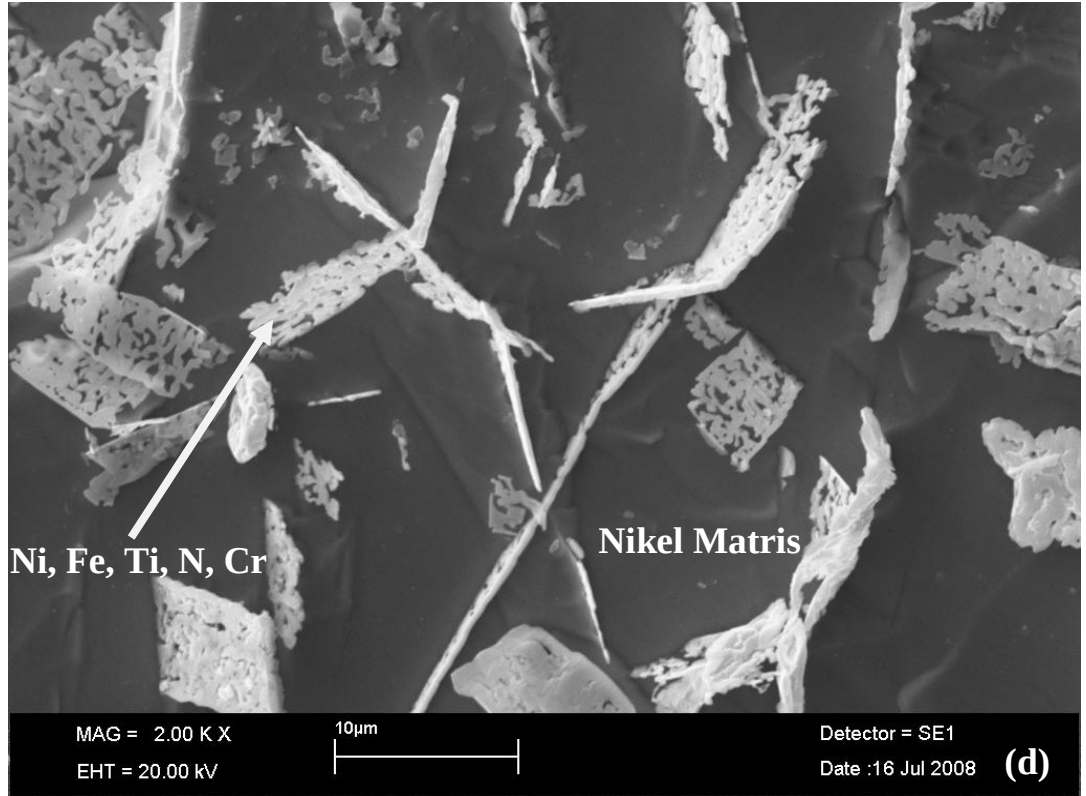
Şekil 5.18. 1150 °C’ de oksitlenmiş, plazma nitrürlü ve İnconel 718’ in XRD deseni.



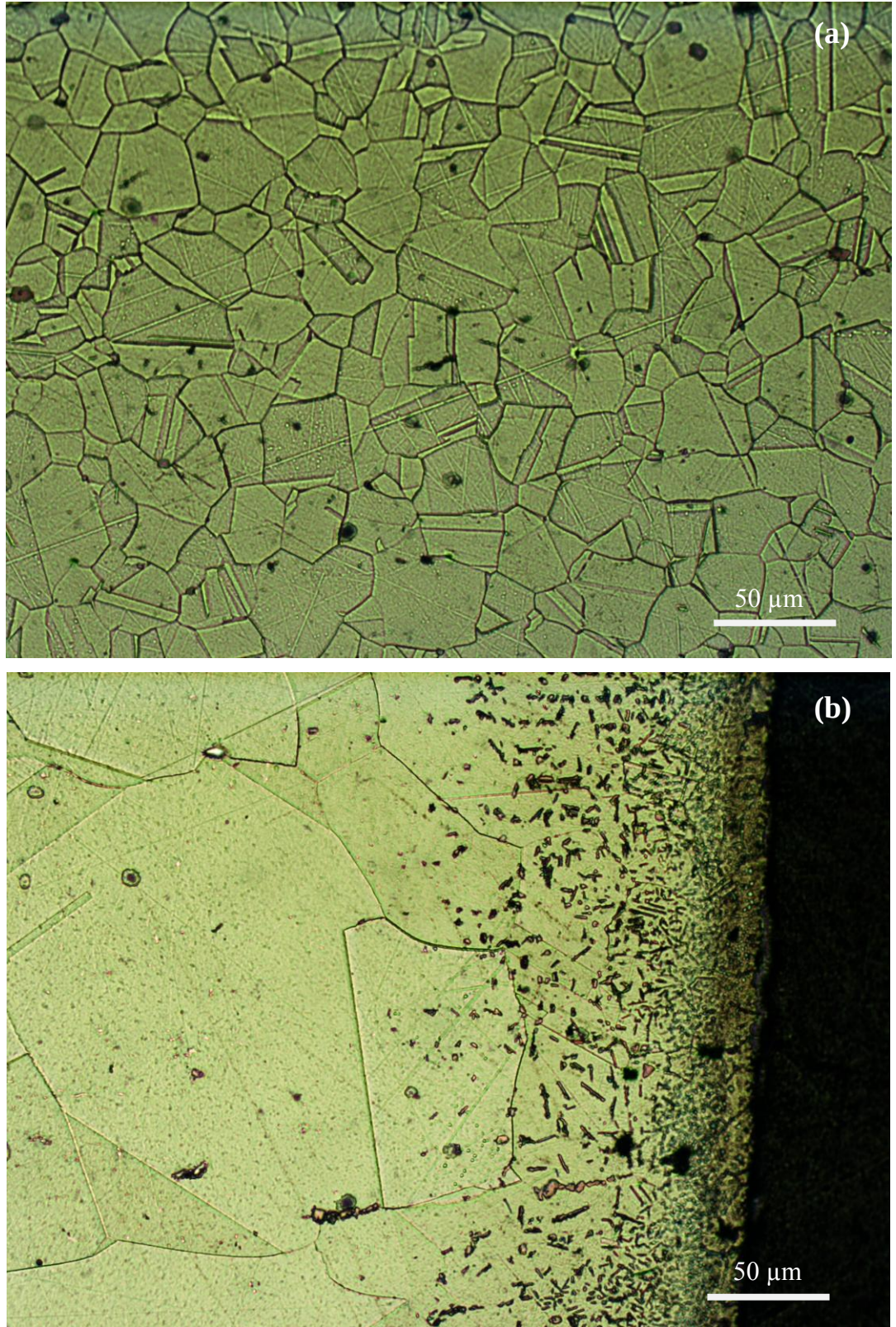
Şekil 5.19. Oksitleme sonrası tane sınırlarında oluşan yeni fazlar ve çatlaklar.







Şekil 5.20. a) İnconel 718 (500x), b) İnconel 718 detay (2.00kx), c) 16 saat (500x), d) 16 saat alt kısım detay (2.00kx) ve e) 16 saat üst kısım detay (2.00kx) plazma nitrülenmiş numunelerde oksidasyon sonrası oluşan mikro yapılar.



Şekil 5.21. a) Oksidasyon öncesi, b) oksidasyon sonrası İnconel 718' in dik kesitten alınmış mikro yapısının optik mikroskop görüntüsü.

6. BÖLÜM

SONUÇ VE TARTIŞMA

6.1 Giriş

Plazma nitrüleme işlemi yapılan numuneler incelendiğinde artan nitrüleme süresi ile;

- Yüzey sertliğinin
- Yüzey pürüzlülüğünün
- Tanecik boyutunun
- Kaplama kalınlığının
- Difüzyon tabaka kalınlığının arttığı gözlenmiştir.

Oksidasyon işlemi sonunda;

- Yüksek sıcaklıkta yeni fazların oluştuğu
- Çevrimsel oksidasyonda soğuma esnasında yüksek sıcaklık farklılıklarının tane sınırlarında çatlamalara yol açtığı
- Nitrülenen numunelerde yüzey altında içerilere gidildikçe mikro yapının farklılaştığı
- Isıl işlemin etkisi ile tanecik boyutunun büyüdüğü görülmüştür.

Nitrüleme işlemi sonucu yüzeyde oluşan CrN tabakasının, yüzeyden oksijen difüzyonunu engellediği ve nitrüleme süresi artışına paralel olarak artış gözlenen CrN tabaka kalınlaşmasına bağlı olarak, oksidasyon direncinin arttığı belirlenmiştir. Bununla beraber 1075°C’ de 48 saatten sonra tane büyümesi ve kütle kaybı gözlemlendi. Nitrüleme işleminin Inconel 718’ in oksidasyon direncini kısa oksidasyon süresi için % 15 iyileştirdiği bulundu.

İnconel 718 malzemeye plazma nitrürleme işleminin kısa oksitleme süreleri için, 1000°C' nin altındaki sıcaklıklarda yararlı olacağı görülmüştür. Plazma nitrürleme işleminin 1075°C' nin üzerindeki oksitleyici afmosferik ortamlarda olumlu etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Çünkü 1075°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda plazma nitrür tabakasının kaybolduğu dolayısıyla bariyer görevini yitirdiği görülmüştür. Sıcaklığın etkisi ile Azot' un içerilere nüfuz ettiği düşünülmektedir.

6.2. Gelecekte Yapılacak Çalışmalar

Bu çalışmada seçilen İnconel 718 süper alaşımı içerdiği yüksek Ni ihtivası ile yüksek sıcaklık oksidasyona karşı son derece dirençli bir malzemedir. Bu sebeple test şartları seçilirken mümkün olduğunca malzemede hasar meydana getirecek sıcaklıklar, çevrimsel oksidasyon (cyclic oksidasyon) gibi zorlayıcı şartlar denenmiştir.

İleriki testlerde 1000 °C' nin altındaki sıcaklıklarda, kendi malzemesinden imal edilecek kapalı bir kap içerisinde belli debilerde su buharı yada korozyif gazlar gönderilerek kinetik hesaplaması yapılması veya uçak türbin kanatçıklarının imalatında kullanılan temel malzeme olması nedeniyle, daha önce yerine kullanılan hafif titanyum alaşımlarıyla bu araştırmadaki benzer özellikler bakımından karşılaştırılması önerilmektedir. Titanyum alaşımları, 700°C–800°C gibi yüksek plazma sıcaklıklarında özel donanımlı vakum odalarında nitrürlenirken İnconel 718 süper alaşımları bu çalışmada olduğu gibi 550°C–600°C gibi düşük plazma sıcaklıklarında nitrürlenebilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Choudhury, I. A., El-Baradie, M. A., Machining nickel base super alloys: inconel 718, Proc Inst. Mech. Eng.,(Part B); 195-205, 1997.
2. Muraca, R. F., Whittick, J. S., Inconel Alloy 718, Materials Data Handbook 2nd edition, NASA 1-15, 1972.
3. Boyer, R. R., An overview on the use of titanium in aerospace industry, Journal of Material Science and Engineering, Part A213; 103-114, 1996.
4. Çakır, M.C., Modern talaslı imalatın esasları, VIPAS, 239-250, 1999.
5. Ezugwu, E. O., Bonney, J., Yamane, Y., An overview of the Machinability of aero engine alloys, Journal of Materials Processing Technology, 134, 233-253, 2003.
6. Şahin, Y., Talas kaldırma prensipleri 2, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 134-144, 2001.
7. Altın, A., Inconel 718 süper alaşımlı çeliğin işlenebilirliğinin incelenmesi, doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-35, 138-142, 2005.
8. Ezugwu, E. O., Bonney, J., Effect Of High-Pressure Coolant Supply When Machining Nickel-Base, Inconel 718, Alloy With Coated Carbide Tools, Journal of Materials Processing Technology, 153-154, 1045-1050, 2004.
9. Ezugwu, E. O., Wanga, Z. M., Machado A. R., The Machinability of nickel-base alloys: a review, Journal of material Processing Technology, 86, (1-3): 1-16, 1998.
10. Akmandor L S, Erdem M. S., Uçak Motoru Ve Elektrojen Gruplarındaki Gaz Türbini Teknolojisindeki İlerlemeler, Malzeme, Yüzey Teknolojileri Ve İmalat Süreçlerindeki Gelişmeler, Mühendis ve Makina – 528; Ocak, 9-15, 2004.
11. Choudhury, I.A., M.A. El-Baradie, Machinability of nickel base superalloys: a general review, Journal of material Processing Technology, 77 (1-3), 278-84, 1998.
12. Kalpakjian, S., Manufacturing Processes for Engineering Materials, 2nd ed., Addison-Wesley publishing company, 30-150, 1991.
13. Niemi, R.M., Integrity prediction, SME Technical Paper, Dearbon, Michigan, 46, 1971.

14. Choudhury, I. A., Machinability studies of high strength materials and the development of a data base system, PhD thesis, Dublin City University, 1-140, 1995.
15. Brandt, G., Gerendas, A., Mikus, M.W., Car mechanics of ceramic cutting tools when machining ferrous and non-ferrous alloys, J. European Ceramic Soc., 6 (5); 273-290, 1990.
16. Richards, N., Aspinwall, D., Use of ceramic tools for machining nickel-based alloys, Int. J. Mach. tools Manuf, 29, 575-588, 1989.
17. Wertheim, R., Rotberg, J., Influence of high-pressure flushing through the rake face of the cutting tool, Annu. CIRP 41 (1); 101-106, 1992.
18. Crafoord, R., Kaminski, J., Lagerberg S., Ljungkrona O., Wretland A., Chip control in tube turning using a high-pressure water jet, Proc. IMechE, 213 (Part B) 761-767, 1999.
19. Ezugwu, E. O., Bonney, J., Fadare, A., Sales, W.F., Machining of nickel-base, Inconel 718, alloy with ceramic tools under finishing conditions with various coolant supply pressures, Journal of Materials Processing Technology 162-163, 609-614, 2005.
20. <http://www.us.cbmm.com.br/english/sources/uses/inconel2.htm>
21. <http://nucleous.istanbul.edu.tr/~cfe/dorduncu/mak 1/>
Akan, Tamer, Maddenin Dördüncü Hali Plazma ve Genel Özellikleri, Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Eskişehir.
22. <http://www.plasmas.org/rot-plasmas.htm>
What are Plasmas?
23. <http://www.geocities.com/kimyacyim/cevrevkimya/maddeninplazmahali.htm>
Maddenin 4. Hali Plazma.
24. [http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma_\(physics\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma_(physics))
Plasma (Physics).
25. http://tr.wikipedia.org/wiki/Plazma_%28fizik%29
Plazma (Fizik).
26. Sever, Kutlay, Demir Dışı Metal ve Alaşımlarda İyonitasyon ile Sertleştirme ve Sertleştirme Sonucu Oluşan Malzeme Özelliklerinin Tespiti, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2003.
27. Karadeniz, S., Plazma Tekniği, Erk Yayıncılık, Ankara, 1990.
28. Plasma Processing of Materials, Scientific Opportunities and Technological Challenges, Panel on Plasma Processing of Materials, National Academy Press,

- Washington, D.C., 1991.
29. <http://www.plasmas.org/rot-manufacturing.htm>
 30. Gerçekçiöğlu, E., Plazma Nitrülenmiş ve Beyaz Tabakası Kaldırılmış AISI H13 ve 722 M24 Çeliklerinin Farklı Sıcaklıklarda Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1998.
 31. www.enipower.com.
 32. Barshilia, H.C, Rajam, K.S., Reactive Sputtering of Hard Nitride Coatings Using Asymmetric-Bipolar Pulsed DC Generator, Surface&Coatings Technology, 201,1827-1835, 2006.
 33. Yaşar, A., Metal ve Alaşımların Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Mak. Müh., 1993
 34. Lawless, K.R., The Oxidation of Metals, Department of Materials Science, University of Virginia, Charlottesville, Virginia, USA.
 35. Ramanarayanan, T.A., Petkovic, R.A., Mumford J.D., Ozekcin A., Carburization High Chromium Alloys, Materials and Corrosion, 49, 226-230.
 36. Birks, N., Meier, G.H., Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold Press, London, 1983.
 37. Davis, J.R., Heat Resistant Materials, ASM International, Materials Park, OH, 1997.
 38. Tedmon, C.S., J. Electrochem. Soc., Vol. 113, p.766, 1966.
 39. Hagel, W.C., Trans. A.S.M., Vol. 56, p.583, 1963.
 40. Ramanarayanan, T.A., Mumford, J.D., Chun, C.M., Petkovic, R.A., Transport Through Chromia Film, Solid State Ionics, 136-137, 83-90, 2000.
 41. <http://www.matweb.com/>
 42. Skoog A.D. , Holler F.J. , Nieman T.A. ; Enstürümental Analiz İlkeleri, 548, 549, 272- 296, Bilim Yayıncılık, Özkan Matbaacılık, 1997.
 43. Turkoglu, O., Ari, M., Yilmaz, S., Soylak, M., Belenli, I., “Synthesis and Crystallographics Properties of the Tetragonal Type Bi(III)₂-2xHo(II)₂xO_{3-x} Solid Solution”, The 10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield, 70, 2005.
 44. Cullity, B., Çeviri; Sümer, A.; X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 83-94, 1966.
 45. Cinar, M.O., Ulgen, S.D., Cubukcu, E., Kocum, I.C., Molekül Algılama amaçlı Atomik Kuvvet Mikroskobu Tasarımı ve Üretilmesi, BİYOMUT, 230-234,

2005.

46. Tekin, C., Taktak, S., Akbulut, H., 304 ve 410 Paslanmaz Çeliklerin Plazma İyon Nitrülenmesi, Makine Müh. Odası Denizli Şubesi, Mayıs 1999.
47. P.K. Aw, A.W. Batchelor, N.L. Loh, Structure and Tribological Properties of Plasma Nitrided Surface Films on Inconel 718, Surface and Coating Technology, 89 p .70-76, 1997.
48. Singh, V., Efstathios I. Meletis, Synthesis, Characterization and Properties of Intensified Plasma-Assisted Nitrided Superalloy Inconel 718, Sur. and Coat. Tech., 2006.
49. Leroy, C., Czerwicz, T., Belmonte, T., Michel, H., Plasma Assisted Nitriding of Inconel 690, Surface and Coating Technology, 142-144, 241-247, 2001.
50. Yuan, H., Liu, W.C., Effect of The δ Phase on The Hot Deformation Behavior of Inconel 718, Mat. Scie. Eng., A 408, 281-289, 2005.

Oksidasyon sonrası Kazanılan veya Kaybedilen Kütle (mg/cm ²)															
1000 °C						1075 °C						1150 °C			
Time	İşlemsiz	1 h	4 h	9 h	16h	İşlemsiz	1 h	4 h	9 h	16h	İşlemsiz	1h	4 h	9 h	16h
1h	2.40	2.27	1.35	1,05	0.90	4.60	4.50	4.10	3.85	3.65	4.16	3.33	2.52	2.5	1.74
6h	2.65	2.37	1.48	1.01	0.95	4.75	4.55	4.40	3.75	3.80	25.05	20.45	19.25	15.15	12.05
12h	3.02	2.55	2.01	1.45	1.18	8.93	8.33	7.71	5.45	4.14	25.85	26.05	21.80	16.04	14.15
24 h	3.40	2.65	2.60	1.35	1.32	8.50	8.65	0.40	0.35	0.30	-4.15	-4.40	-4.95	0.70	0.45
48 h	3.55	3.10	2.90	1.85	1.70	9.10	9.01	1.50	0.60	0.50	-6.95	-5.20	-9.95	0.25	0.10
72 h	4.65	4.20	3.25	2.05	1.90	9.40	9.05	-1.65	-0.55	0.10	-11.50	-9.70	-11.95	-2.70	-1.70
96 h	5.05	4.70	4.50	3.90	2.60	9.70	9.50	-1.95	-0.65	-0.40	-15.80	-11.55	-16.1	-6.90	-5.80
120 h	6.55	6.40	6.35	6.10	5.80	9.50	9.10	-2.15	-1.45	-0.60	-22.25	-17.20	-19.3	-7.65	-6.60
144 h	7.35	6.55	5.90	6.25	5.95	9.55	7.55	-2.90	-2.25	-2.02	-26.75	-23.20	-22.95	-13.55	-10.75

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : İhsan AKŞİT

Anne Adı : Aysel

Baba Adı : Zeki

1976 yılında Kayseri’ de doğdu. İlkokulu Kayseri Alpaslan İlkokulunda, Ortaokulu Sümer Ortaokulunda Liseyi de Sümer Lisesinde tamamladı. Yüksek öğrenimini 1994-1998 yılları arasında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde tamamladı. 1999 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü’de yüksek lisans yapmaya hak kazandı. 2000 yılında Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Uzman kadrosunda göreve başladı. 2005 yılında aften yararlanarak yeniden yüksek lisans öğrenimine devam etti. Halen Teknoloji Araştırma Merkezinde görevine devam etmektedir.

Telefon: 0 352 437 58 19

E-mail: iaksit@erciyes.edu.tr