



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**Ni-BAZLI SÜPERALAŞIMLARIN ÇÖKELME
SERTLEŞMESİ DAVRANIŞININ THERMO-
CALC SİMÜLASYONU İLE İNCELENMESİ**

Rabia CENGİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı**

Nisan-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Rabia CENGİZ

Tarih: 19.04.2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ni-BAZLI SÜPERALAŞIMLARIN ÇÖKELME SERTLEŞMESİ DAVRANIŞININ THERMO-CALC SİMÜLASYONU İLE İNCELENMESİ

Rabia CENGİZ

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

Danışman: Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

2023, 89 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM
Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI
Dr. Öğr. Üyesi Zeynep ÇETİNKAYA

Yeni nesil güç sistemlerinde artan performans gereksinimi üstün mekanik özelliklere sahip yenilikçi malzemelerin kullanımını gerektirmektedir. Gelişmiş enerji santrallerinde veya kara tabanlı gaz türbinlerinde, çalışma sıcaklığının artırılması doğrudan verimliliğin artmasına neden olur ve bu nedenle işletme maliyetinde önemli tasarruf sağlar. Bu kapsamda, çok kristal Ni-bazlı süperalaşım, üst düzey yüksek sıcaklık dayanımı, korozyon-oksidasyon direnci ve yüksek sıcaklık sürünme direncinin bir kombinasyonunu gerektiren uygulamalar için tercih edilen malzemeler olmuştur. Geleneksel türbin parçaları (rotor, ayırıcı, kanatçıklar) gibi enerji uygulamalarında kullanılan Ni-esaslı süperalaşımın tasarımı ve geliştirilmesinde çeşitli alaşım bileşimlerinde çeşitli alaşım elementleri bulunmaktadır.

Ni-bazlı süperalaşımlar çoğunlukla, Ni₃Al bileşimine sahip ve YMK-L1₂ düzenli kristal yapıdaki γ' çökeltilerinin bir YMK γ (Ni) matrisine gömüldüğü iki fazlı bir γ/γ' mikro yapısı sergilemektedir. γ' çökeltileri, mukavemete önemli katkı sağlarken alaşımın fiziksel özellikleri ise, Al, Ti, Ta ve Nb gibi elementlerin bölünme (parçalanma) davranışları ile kontrol edilmektedir. Cr, Co, Mo ve W gibi γ (Ni) matrisi tercih eden diğer alaşım elementleri katı çözeltili güçlendirmesi veya korozyon direnci ile kafes uyumsuzluğu gibi özellikleri iyileştirmek için ilave edilmektedir. Ayrıca tane büyüklüğünü kontrol etmek veya tane sınırlarını güçlendirmek için eser miktarda B ve C eklenebilmektedir.

Bu çalışmada Mo ve Co (%2 ve 4 at.%) alaşım elementi ilavesinin üçlü Ni-11Al-9Cr süperalaşımının katılaşma davranışı (solvus, solidus ve likvidus sıcaklıkları), yoğunluk, dağılımı davranışı (γ matrisinde veya γ' fazında bulunma) çökelti yarıçapı, çökelti hacim oranı ve çökelti boyut dağılımı üzerine etkisi, hesaplamalı malzeme bilimi ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Hesaplamalı malzeme mühendisliği tasarımı Thermo-Calc 2022a CALPHAD (Faz Diyagramlarının Hesaplanması) yaklaşımı kullanılarak ve faz diyagramları için TCNi11 termodinamik veri tabanı ile gerçekleştirilmiştir. Mo ilavesinin solvüs sıcaklığını arttırdığı, γ' çökelti boyutunu düşürdüğü ve çökeltilerin hacim oranını arttırdığı görülmüştür. Öte yandan Co ilavesi ile solvüs sıcaklığı az da olsa azalmış, çökelti boyutunda az bir azalma hacim oranında ciddi azalmalar meydana gelmiştir. Ayrıca Mo ve Co elementlerinin γ -Ni matris fazını tercih ettiği de görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Ni-Bazlı Süperalaşım, Çökeltme Sertleşmesi, Hesaplamalı Malzeme Mühendisliği, Faz Diyagramlarının Hesaplanması (CALPHAD), Parçacık Boyut Dağılımı

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF PRECIPITATION HARDENING BEHAVIOUR OF Ni-BASED SUPERALLOYS BY THERMO-CALC SIMULATION

Rabia CENGİZ

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

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Mehmet YILDIRIM

2023, 89 Pages

Jury

**Assoc.Prof.Dr. Mehmet YILDIRIM
Assist. Prof. Dr. Gökhan ARICI
Assist. Prof. Dr. Zeynep ÇETİNKAYA**

The augmenting performance conditions of new generation power systems involve innovative materials with improved high-temperature mechanical properties. In advanced power plants or land-based gas turbines, increasing the service temperature results directly in enhanced efficiencies, and thus, provides important operational cost savings. Polycrystalline Ni-based superalloys are considered as strategic materials for applications requiring a best combination of strength, corrosion-oxidation resistance, melting point and creep resistance at high temperatures. The various alloying elements are present in the chemical compositions in order to design and develop Ni-based superalloys having specific properties for energy applications including steam turbines or traditional land-based gas turbines (rotor, spacers, airfoils, etc.).

Ni-based superalloys commonly exhibit a two phase γ/γ' microstructure, in which ordered γ' precipitates, of Ni_3Al composition and FCC- L1_2 crystal structure, are embedded in a FCC γ (Ni) matrix. The γ' precipitates provide significant contribution to the strength to and their physical characteristics can be controlled through partitioning behavior of elements such as Al, Ti, Ta and Nb. Other alloying elements that partition to the matrix, such as Cr, Co, Mo and W, can also be added for solid-solution strengthening or to improve properties such as corrosion resistance and lattice misfit. Moreover, B and C can be added trace amount in order to control grain size or strengthen the grain boundaries.

In this study, the effect of alloying element, Mo and Co (2 and 4 at. %), additions on solidification behavior (solvus, solidus and liquidus temperatures), density, partitioning behavior (partition in either in γ matrix or γ' phase), precipitate radius, precipitate volume fraction and precipitate size distribution of Ni-11Al-9Cr superalloys is investigated in detail with computational materials science. Computational design was first performed using a CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) approach with Thermo-Calc 2022a and the TCNi11 thermodynamic database for phase diagrams. It was shown that Mo addition increased the solvus temperature, decreased the γ' precipitate radius and increased the volume fraction of γ' precipitates. On the other hand, Co addition slightly increased solvus temperature, slightly decreased precipitate radius and decreased the γ' volume fraction. In addition, Mo and Co atoms tended to occupy γ -Ni matrix phase.

Keywords: Ni-Based Superalloys, Precipitation Hardening, Computational Materials Engineering, CALculation of PHase Diagrams (CALPHAD), Particle Size Distribution

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen ve yol gösteren danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM'a ve çalışmalarım da katkıları bulunan bölümümüz hocalarından Dr. Mehmet Şahin ATAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamında, hesaplamalı malzeme mühendisliği yazılımı sunan Onatus Öngörü Teknolojileri'ne ve yapılan modelleme ve simülasyon çalışmalarının yürütülmesinde desteğini esirgemeyen Sn. Yağız AKYILDIZ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca olduğu gibi eğitimimin bu aşamasında da yanımda olan kıymetli aileme ve Karam'a minnetimi, sevgimi ve en içten teşekkürlerimi sunarım. Hayatımda yer alan değerli insanlara desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Rabia CENGİZ
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Süperalaşımalar	2
2.1.1. Nikel-Demir (Ni-Fe)-bazlı süperalaşımalar.....	3
2.1.2. Kobalt (Co)-bazlı süperalaşımalar.....	4
2.1.3. Nikel (Ni)-bazlı süperalaşımalar	5
2.2. Süperalaşımaların Güçlendirme Mekanizmaları	5
2.2.1. Katı-Çözelti sertleşmesi	6
2.2.2. Dağılım (Dispersiyon) sertleşmesi.....	7
2.2.2.1. Oksit-Dağılımı güçlendimesi.....	7
2.2.3. Karbür sertleştirme	9
2.2.4. Çökelme sertleşmesi	10
2.3. Süperalaşımaların Faz ve Mikroyapısı	11
2.3.1. Matris fazı	11
2.3.2. Geometrik olarak sıkı paketlenmiş fazlar	12
2.3.2.1. γ' -Ni ₃ (Al,Ti) fazı	12
2.3.2.1. γ'' -Ni ₃ Nb fazı	15
2.3.3. Karbürler	15
2.3.4. Borürler	18
2.3.5. Oksitler.....	18
2.3.6. Nitrürler	19
2.3.7. Sülfokarbürler	19
2.3.4. Topolojik olarak sıkı paketlenmiş fazlar	19
2.4. Süperalaşımlarda Kompozisyon Etkisi	20
2.4.1. Baz elementler	21
2.4.1.1. Demir	21
2.4.1.2. Kobalt.....	21
2.4.1.3. Nikel.....	22
2.4.2. Krom	23
2.4.3. Alüminyum	23
2.4.4. Titanyum.....	24
2.4.5. Refrakter Elementler	24
2.4.5.1. Molibden.....	25
2.4.5.2. Tungsten.....	25
2.4.5.3. Niyobyum	26

2.4.5.4. Tantal	26
2.4.5.5. Renyum.....	26
2.4.5.6. Rutenyum.....	27
2.4.6. Tane-Sınırı elementleri	27
2.4.7. Reaktif elementler.....	28
2.5. Bütünleşik Hesaplamalı Malzeme Mühendisliği.....	28
2.5.1. Faz Diyagramlarının Hesaplanması.....	29
2.5.1.1. Thermo-Calc	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	36
4.1. Ni-11Al-9Cr Süperalaşımının CALPHAD Metodu Kullanılarak Faz Diyagramlarının ve Termodinamik Özelliklerin Modellenmesi	36
4.2. Ni-11Al-9Cr-2Mo Süperalaşımının CALPHAD Metodu Kullanılarak Faz Diyagramlarının ve Termodinamik Özelliklerin Modellenmesi	39
4.3. Ni-11Al-9Cr-4Mo Süperalaşımının CALPHAD Metodu Kullanılarak Faz Diyagramlarının ve Termodinamik Özelliklerin Modellenmesi	43
4.4. Ni-11Al-9Cr-2Co Süperalaşımının CALPHAD Metodu Kullanılarak Faz Diyagramlarının ve Termodinamik Özelliklerin Modellenmesi	46
4.5. Ni-11Al-9Cr-4Co Süperalaşımının CALPHAD Metodu Kullanılarak Faz Diyagramlarının ve Termodinamik Özelliklerin Modellenmesi	49
4.6. Elementlerin Bölünme Davranışı.....	52
4.7. γ' Çökelti Kinetiğinin Simülasyonu	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	72
5.1 Sonuçlar	72
5.2 Öneriler	73
KAYNAKLAR.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$^{\circ}$: Derece
μm	: mikrometre
ağ. %	: Ağırlıkça yüzde
at. %	: Atomca yüzde
h	: Saat
$\kappa_i^{\gamma/\gamma}$: Aynı elementteki fazların bölümlenme oranı
L_{12}	: YMK benzeri düzenli faz
nm	: nanometre
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
$T_{\text{Çalışma}}$: Çalışma sıcaklığı
T_{Ergime}	: Ergime sıcaklığı
γ	: Ni katı çözültisi, matris fazı
γ''	: $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Nb})$ çökeltileri
γ'	: Ni_3Al çökeltileri
δ	: Daha yüksek sıcaklıklarda kararlı ortorombik γ'' (Ni_3Nb) fazı
δ	: Kafes uyumsuzluk parametresi
η	: HSP Ni_3Ti fazı
$\mu\text{-TSP}$: TSP μ -fazı
$\sigma\text{-TSP}$: TSP σ -fazı
τ	: Homolog sıcaklık

Kısaltmalar

APB	: Antifaz sınırı (Anti phase boundry)
APT	: Atom probe tomography
BHMM	: Bütünleşik hesaplamalı malzeme mühendisliği
C	: Celsius sıcaklığı
CALPHAD	: Faz diyagramlarının hesaplanması (CALculation of PHase Diagrams)
Co	: Kobalt

DTA	: Diferansiyel termal analiz
GSP	: Geometrik olarak sıkı paketlenmiş
GTM	: Gaz türbini motorları
HMK	: Hacim merkezli kübik
HMT	: Hacim merkezli tetragonal
HSP	: Hekzagonal sıkı paket
ICME	: Integrated computational materials engineering
K	: Kelvin sıcaklığı
KÇS	: Katı çözeltili sertleşmesi
LIQUID	: CALPHAD ile hesaplanan sıvı faz
MA	: Mekanik Alaşımlama
Ni	: Nikel
Ni-Fe	: Nikel-Demir
ODG	: Oksit-dağılımı güçlendirmesi
ppm	: Toplam madde miktarının milyonda 1 birimlik miktarı (parts per million)
SF	: İstif (diziliş) hatası
SFE	: İstiflenme hatası enerjisi (Stacking fault energy)
TCP	: Topolojik sıkı paket
TEB	: Tane en-boy oranı
YMK	: Yüzey merkezli kübik

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1. Ni-11Al-9Cr alaşımına ait katılaşma analizi	37
Şekil 4.2. Ni-11Al-9Cr alaşımına ait yoğunluk-sıcaklık değişimi.....	37
Şekil 4.3. Ni-11Al-9Cr-2Mo alaşımına ait katılaşma analizi	40
Şekil 4.4. Ni-11Al-9Cr-2Mo alaşımına ait yoğunluk-sıcaklık değişimi.....	41
Şekil 4.5. Sözde ikili NiAlCr ve Mo faz diyagramı.....	41
Şekil 4.6. Ni-11Al-9Cr-2Mo alaşımının Sigma (σ) Fazındaki Elementel Dağılım.....	42
Şekil 4.7. Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımına ait katılaşma analizi	44
Şekil 4.8. Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımına ait yoğunluk-sıcaklık değişimi.....	44
Şekil 4.9. Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımının Sigma (σ) Fazındaki Elementel Dağılım.....	45
Şekil 4.10. Ni-11Al-9Cr-2Co alaşımına ait katılaşma analizi	47
Şekil 4.11. Ni-11Al-9Cr-2Co alaşımının yoğunluğu.....	48
Şekil 4.12. Sözde ikili NiAlCr ve Co faz diyagramı	48
Şekil 4.13. Ni-11Al-9Cr-4Co alaşımına ait katılaşma analizi	50
Şekil 4.14. Ni-11Al-9Cr-4Co alaşımına ait yoğunluk-sıcaklık değişimi.....	50
Şekil 4.15. Mo miktarının değişimine bağlı solvus, solidüs ve likidüs sıcaklıklarının değişimi.....	52
Şekil 4.16. Co miktarının değişimine bağlı solvus, solidüs ve likidüs sıcaklıklarının değişimi.....	52
Şekil 4.17. 800 °C’de (a) Ni 10.0Al–8.5Cr–2.0Ta ve (b) Ni 10.0Al–8.5Cr (% at.)’yi oluşturan elementlerin (i) bölümlenme oranlarının zamansal gelişimi	53
Şekil 4.18. Alaşım bileşiminde bulunan elementlerin YMK γ (Ni) fazındaki dağılımı: (a) Ni-11Al-9Cr, (b) Ni-11Al-9Cr-2Mo, (c) Ni-11Al-9Cr-4Mo, (d) Ni-11Al-9Cr-2Co ve (e) Ni-11Al-9Cr-4Co.....	55
Şekil 4.19. Alaşım bileşiminde bulunan elementlerin L1 ₂ düzenindeki γ' (Ni ₃ Al) fazındaki dağılımı:	56
Şekil 4.20. Ni-11Al-9Cr, Ni-11Al-9Cr-2Mo, Ni-11Al-9Cr-4Mo, Ni-11Al-9Cr-2Co, Ni- 11Al-9Cr-4Co (at. %)’yi oluşturan elementlerin (i) bölümlenme oranları.....	57
Şekil 4.21. Ni-11Al-9Cr süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyutu	59
Şekil 4.22. Ni-11Al-9Cr süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyut dağılımı.....	60
Şekil 4.23. 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyutu.....	61
Şekil 4.24. Ni-11Al-9Cr-2Mo süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyutu.....	62
Şekil 4.25. Ni-11Al-9Cr-2Mo süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyut dağılımı.....	63
Şekil 4.26. Ni-11Al-9Cr-4Mo süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyutu.....	64
Şekil 4.27. Ni-11Al-9Cr-4Mo süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyut dağılımı.....	65
Şekil 4.28. Ni-11Al-9Cr-2Co süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyutu.....	66
Şekil 4.29. Ni-11Al-9Cr-2Co süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyut dağılımı.....	67
Şekil 4.30. Ni-11Al-9Cr-4Co süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyutu.....	68

Şekil 4.31. Ni-11Al-9Cr-4Co süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyut dağılımı.....	69
Şekil 4.32. 1 saat yaşlandırma ısıl işlemi sonrası γ' çöktellerinin hacim oranı: (a) Ni-11Al-9Cr, (b) Ni-11Al-9Cr-2Mo, (c) Ni-11Al-9Cr-4Mo, (d) Ni-11Al-9Cr-2Co ve (e) Ni-11Al-9Cr-4Co.....	71

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1. Ni-11Al-9Cr alaşımının CALPHAD yöntemi ile hesaplanan kritik dönüşüm sıcaklıkları.....	36
Çizelge 4.2. CALPHAD kullanılarak araştırılan alaşımlar için 600 °C (873 K)’de ve 800 °C (1073 K)’de (Deneysel Yaşlanma Sıcaklığı) γ' fazının denge hacim oranı.....	38
Çizelge 4.3. Ni-11Al-9Cr-2Mo alaşımının CALPHAD yöntemi ile hesaplanan kritik dönüşüm sıcaklıkları	39
Çizelge 4.4. Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımının CALPHAD yöntemi ile hesaplanan kritik dönüşüm sıcaklıkları	43
Çizelge 4.5. Ni-11Al-9Cr-2Co alaşımının CALPHAD yöntemi ile hesaplanan kritik dönüşüm sıcaklıkları	46
Çizelge 4 6. Ni-11Al-9Cr-4Co alaşımının CALPHAD yöntemi ile hesaplanan kritik dönüşüm sıcaklıkları	49
Çizelge 4.7. Çalışma kapsamında araştırılan alaşımlarında bulunan fazların CALPHAD yöntemi ile hesaplanan yoğunluk değerleri	51
Çizelge 4.8. Çalışma kapsamında araştırılan alaşımlarının katılaşma analizlerinde hesap edilen dönüşüm sıcaklıkları	52
Çizelge 4.9. Çalışma kapsamında araştırılan alaşımlarının kinetik analizlerinde hesap edilen γ' çökelti boyutu ve hacim oranı	58

1. GİRİŞ

Süperalaşım, içerdiği çok sayıda alaşım elementinin önemli mekanik etkilere sahip çoklu fazlar sergilediği ve şimdiye kadar kompozisyon olarak geliştirilmiş en karmaşık alaşımlardandır (Geddes ve ark., 2010). Yüksek sıcaklık gereksinimlerinin karşılanması için paslanmaz çelikler bir başlangıç noktası olsa da kısa sürede bu çeliklerin yeteneklerinin sınırlı olduğu bulunmuş ve artan ihtiyaçlar için "süperalaşım" olarak adlandırılacak alaşımlar tasarlanmıştır (Donachie ve Donachie, 2002). Süperalaşım teriminden tam olarak kimin sorumlu olduğu belirsiz olsa da alanda yapılan ilk çalışmalar "ısıya dayanıklı alaşımlar" veya "yüksek sıcaklık alaşımları" olarak ortaya çıkmıştır (Tien, 2012).

Süperalaşım, nispeten şiddetli mekanik stresle karşılaştığı ve sıklıkla yüksek yüzey stabilitesinin gerekli olduğu, genellikle VIII A grubu elementlerine dayanan, yüksek sıcaklıkta hizmet için geliştirilmiş bir malzeme sınıfıdır (Betteridge ve Shaw, 1987; Geddes ve ark., 2010). Bileşimindeki ana alaşım elementlerine göre adlandırılan ve 540 °C üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilen süperalaşım; nikel, demir-nikel ve kobalt bazlı olmak üzere sınıflandırılır. Yüksek sıcaklık uygulamaları olarak süperalaşımların uygulama alanları, uçak; nükleer reaktörler, kimyasal tesis ekipmanları; petrokimya bileşenleri, yüksek sıcaklıklı fırınlar ve biyomedikal cihazlar da dahil olmak üzere oldukça kapsamlıdır. Yüksek sıcaklıkları ve gerilimleri ile sürekli olarak mekanik performans sınırlarının geliştirilmesini talep eden gaz türbini motorları (GTM) ise süperalaşım endüstrisini yönlendiren baskın uygulama alanıdır (Donachie ve Donachie, 2002; Geddes ve ark., 2010). Daha yüksek sıcaklık kapasitesine sahip malzemelere duyulan ihtiyaç, süperalaşımların mevcut ilerlemesini günümüzdeki gelişmişlik düzeyine taşımıştır.

Nikel-bazlı süperalaşımlar, tüm döküm ve dövme süperalaşımlar arasında en yüksek sıcaklık/mukavemet kombinasyonuna sahiptir ve türbin kanatları gibi en zorlu uygulamalar için bu alaşımlar ideal hale gelmektedir. Türbin diskleri ve bıçaklar gibi yüksek tokluğun gerekli olduğu yerlerde genellikle dövme Ni-bazlı süperalaşımlar tercih edilmektedir. Türbin kanatları ve tekerlekleri gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında gerekli yüksek mukavemet ve sürünme direnci için ise döküm alaşımları idealdir. Ni-bazlı süperalaşımların üstün yüksek sıcaklık kapasitesi, γ' -Ni₃(Al,Ti) fazının yüksek hacimli fraksiyonlarının çökeltilmesinden kaynaklanmaktadır. Güçlendirme

mekanizması çökeltilere değil, esas olarak katı çözelti sertleşmesine (KÇS) bağlı Ni-bazlı süperalaşım da vardır (Geddes ve ark., 2010).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Süperalaşım

Yüksek sıcaklıklarda özelliklerini muhafaza edebilen malzemeler, yüksek sıcaklık malzemeleri olarak anılmaktadır. Bu malzemeler; türbinler, roketler ve ısı eşanjörleri gibi çok ve çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Bu uygulamalar için performans özellikleri, kullanılan malzemelerin tolere edebileceği çalışma koşulları ile sınırlıdır. Dolayısı ile yüksek sıcaklıklarda çalışacak malzemelerden, ergime noktasına yakın bir çalışma sıcaklığındaki yüke dayanma yeteneği beklenmektedir. Bir malzemenin yüksek sıcaklık malzemesi olup olmadığı şu şekilde tespit edilebilmektedir: Çalışma sıcaklığı (K): $T_{\text{Çalışma}}$ ve ergime noktası sıcaklığı (K): T_{Ergime} olarak kabul edildiğinde; $T_{\text{Çalışma}}/T_{\text{Ergime}}$ oranı “ τ ” olarak ifade edilen ve homolog sıcaklığa bağlı bir değerdir. Bu değer $\cong 0,6$ 'dan büyük olduğu malzemeler yüksek sıcaklık malzemeleri olarak değerlendirilebilmektedir. Örneğin, 1273,15 K servis sıcaklığında çalışması beklenen ve 1728,15 K ergime sıcaklığına sahip Nikel için homolog sıcaklığa bağlı değer $(1273,15 \text{ K}/1728,15 \text{ K}) \cong 0,74$ τ gelmektedir ve bu değerde çalışan bir süperalaşım, yüksek sıcaklık malzemesi olarak kabul edilmektedir. Ancak yüksek τ 'da çalışan malzemelerde zamanla; esnek olmayan ve geri döndürülemeyen “sürünme” olarak adlandırılan deformasyonlar meydana gelmektedir. Dolayısı ile yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılacak malzemelerin uzun süreler boyunca mekanik bozulmaya karşı direnç sergilemesi de gerekmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çalışan malzemelerin maruz kaldığı sıcak gazlar, çalışma şartlarına bağlı olarak, daha aşındırıcı SO_2 veya korozyona karşı daha hassaslaştırıcı KCl, NaCl gibi bileşenler içerebilmektedir. Söz konusu koşullar altında, herhangi bir yüzey bozulması bileşen ömrünü azalttığından yüksek sıcaklık malzemelerinin zorlu ortamlara karşı çevresel direnci de yüksek olmalıdır (Reed, 2008).

Seramikler, çok iyi çevresel dirence sahiptir ancak sahip oldukları düşük kırılma toklukları sebebi ile yüksek sıcaklık malzeme sınıflandırmasının dışında kalmaktadır. Refrakter metal alaşımları, yüksek ergime noktaları sayesinde mekanik özelliklerini daha yüksek sıcaklıklarda koruyabilmesine rağmen zayıf oksidasyon direnci yüksek sıcaklıktaki çoğu yapısal uygulama için bu malzemeleri yetersiz kılmaktadır.

Süperalaşımların yüksek sıcaklıktaki mekanik özelliklerinin ve çevresel direncinin birleşimi eşsizdir ve bu özellikleri süperalaşımları diğer alaşım sistemlerinden ayırmaktadır. Herhangi bir malzemede aynı anda bu özelliklere ulaşmak nadiren mümkündür, bu nedenle bir süperalaşım bileşimi genellikle oksidasyon/korozyon direnci pahasına belirli mekanik özellikler için optimize edilebilir ya da üretilebilirlik (dökülebilirlik, dövülebilirlik, kaynaklanabilirlik) ve maliyet dikkate alınarak makulleştirilebilir. Süperalaşımların yüksek yatırım seviyesi, kimyasal bileşimi ve üretim karmaşıklığı; maliyetini tipik olarak düz paslanmaz çeliğin 30 ila 200 katı aralığında değiştirmektedir (Quigg, 1988). Paslanmaz çeliklerin alanı geniştir; ancak süperalaşım olarak kesinlikle kabul edilemezler.

Süperalaşımlar, kimyasal kompozisyonlarını domine eden ana alaşım elementlerine göre sınıflandırılmaktadır ve 3 ana metale göre isimlendirilirler:

1. Nikel-Demir (Ni-Fe)-Bazlı Süperalaşımlar
2. Kobalt (Co)-Bazlı Süperalaşımlar
3. Nikel (Ni)-Bazlı Süperalaşımlar

Süperalaşım ailesi, bir dizi düzensiz ikincil güçlendirme fazına sahip yüzey merkezli kübik (YMK) bir matris olan ortak ve temel bir mikroyapıyı paylaşmaktadır. Nikel, temel formda oda sıcaklığında YMK yapısına sahip tek süperalaşım baz elementidir. Kobalt, oda sıcaklığında hegzagonal sıkı paket (HSP) yapı sergiler ancak 417 °C'de YMK yapısına dönüşüme uğrar. Demir, oda sıcaklığında hacim merkezli kübik (HMK) bir yapıya sahiptir ancak 912 °C'de YMK östenit faz dönüşümü gerçekleştirir. Süperalaşımlarda hem demir hem de kobalt, yüksek uygulama (GTM gibi) sıcaklık aralığı boyunca YMK kristal yapısını muhafaza etmek için nikel ilavesiyle stabilize edilmektedir (Geddes ve ark., 2010).

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

Ni-Fe-bazlı süperalaşımlar, yüksek tokluk ve süneklik sergilerler ve daha çok türbin diskleri veya dövme rotorlar gibi bu özelliklerin gerekli olduğu alanlarda kullanılır. Dövme üretim yöntemi tane boyutu ve morfolojisini kontrol etmek için çok çeşitli mekanizmalar sunduğundan, nikel-demir süperalaşımları için dövme üretim yöntemi tercih edilmektedir (Donachie ve Donachie, 2002). Ni-Fe-bazlı süperalaşımlar, kimyasal bileşiminde yer alan önemli miktardaki demir kompozisyonu sayesinde daha düşük maliyetlidirler. Ni-Fe-bazlı süperalaşımlar üç şekilde karşımıza çıkmaktadır:

1. YMK γ matrisinde γ' -Ni₃(Al,Ti) ve/veya γ'' -Ni₃Nb çökeltilerinin oluştuğu çökeltme sertleşmesi ile güçlendirilmiş alaşımlar,
2. Düşük termal genişleme katsayısı (Low coefficient of thermal expansion/CTE) alaşımları grubu,
3. Esas olarak katı çözültü sertleşmesi ve küçük karbür çökeltileri ile güçlendirilmiş 19-9DL ve Inconel-800H gibi alaşımlardır. Bu alaşımlar, ağı. % 21 krom (Cr), yüksek miktarda ağı. % Ni ilaveleri, ek katı çözültü sertleştiricileri, γ' fazı üreten küçük titanyum/alüminyum ilaveleri ve daha yüksek ağı. % karbon (C) ile 18-8 paslanmaz çeliklerden modifiye edilmiştir. Paslanmaz çeliklerin alanı geniştir ancak kesinlikle süperalaşım olarak kabul edilmezler.

2.1.2. Kobalt (Co)-bazlı süperalaşımlar

Co-bazlı alaşımlar, orta ila yüksek sıcaklıklardaki düşük gerilimli yapısal uygulamalar ve sıcak korozyonun söz konusu olduğu servis şartlarında kullanılmaktadır. Co-bazlı süperalaşımlar, Ni-bazlı süperalaşımlar kadar yüksek gerilimlere yanıt veremediğinden GTM bıçakları için kullanımı yaygın değildir ancak, GTM'lerin kanat ve diğer sabit bileşenleri için kullanımında tipik hale gelmiştir. Üretiminde döküm (X-40 ve MAR-M 302 gibi) ve dövme (Haynes 25 (L-605), Haynes 188 ve S-816 gibi) yöntemleri kullanılabilen Co-bazlı süperalaşımların mikroyapıları, bir dizi güçlendirme fazına sahip YMK γ -matrisinden oluşmaktadır. Co-bazlı süperalaşımlarda çökeltme sertleşmesi, Ni-Fe veya Ni-bazlı süperalaşımlardaki γ' veya γ'' kadar etkili değildir. J-1570 alaşımındaki Ni₃Ti çökeltmesi ile güçlendirme elde edilmiştir (Durand-Charre, 1997) ancak çökeltme sertleştirilmesi ile güçlendirilen Ni-bazlı süperalaşımlar için yeterince rekabetçi değildir. Co-bazlı süperalaşımların güçlendirme mekanizması karbür oluşumuna ve katı çözültü sertleşmesine büyük ölçüde bağlıdır. Co-bazlı süperalaşımların avantajları şunlardır (Sims ve ark., 1987):

- Kobalt elementinin yüksek ergime noktasının sağladığı yüksek ergime sıcaklığına sahip Co-bazlı süperalaşımlar, polikristalin-nikel veya Ni-Fe-bazlı süperalaşımlardan daha yüksek bir mutlak sıcaklıkta kullanılabilir gerilim kapasitesi ve daha düz gerilim-kopma eğrileri sunar.
- İhtiva edebildiği daha yüksek krom içeriği sayesinde üstün sıcak korozyon direnci sağlar.

- Ni-bazlı süperalaşımlara kıyasla üstün termal yorulma direncine ve kaynaklanabilirliğe sahiptir.
- Bileşiminde yer alan alüminyum ve titanyum miktarının sınırlı miktarda olması, vakum ergitme tekniğinden daha ucuz olan, hava veya argon ergitme kullanılarak Co-bazlı süperalaşımların üretilmesine olanak sağlar.

2.1.3. Nikel (Ni)-bazlı süperalaşımlar

Ni-bazlı süperalaşımlar, türbin kanatları gibi en zorlu uygulamalar için ideal olmalarını sağlayan, tüm döküm ve dövme süperalaşımlar arasında en yüksek sıcaklık/dayanım kombinasyonuna sahip alaşımlardır (Geddes ve ark., 2010). Ni-bazlı süperalaşımların üstün yüksek sıcaklık kapasitesi, YMK γ -makriksinde, γ' -Ni₃(Al,Ti) fazının yüksek hacimli fraksiyonlarının çökeltilmesinden kaynaklanmaktadır ki alüminyum ve titanyum birleşik içeriğinin ağırlık % 4-6 olmasını gerektirmektedir. Bu çökelti, Waspaloy, Astroloy, Udimet 700 ve 720 gibi dövme alaşımlarında ve Rene 80, MAR-M 247 ve Inconel 713 gibi döküm alaşımları ile yönlü olarak katılaştırılmış ve tek kristalli süperalaşımların tümünde ana güçlendirme aşamasıdır. Güçlendirme mekanizması katı-çözelti sertleşmesine bağlı alaşımlar da vardır. Karbür ve/veya metaller arası bileşik çökeltme yoluyla bir miktar sertleşme elde etseler de Hastelloy X ve IN-625 katı çözelti sertleşmesi ile güçlendirilen iki önemli alaşımdır.

2.2. Süperalaşımların Güçlendirme Mekanizmaları

Süperalaşımlar, katı-çözelti sertleşmesi, dağılım güçlendirme ve çökeltme sertleşmesi olmak üzere üç ana mekanizma ile güçlendirilmektedir. Ek bir güçlendirme mekanizması olarak tane boyutu küçültmeden de bahsedilebilir ancak yüksek sıcaklık ortamının doğası gereği bu yöntem nadiren kullanılmaktadır. Soğuk şekillendirme ise yaklaşık 540 °C sıcaklığa kadar güçlendirme sağlayabilmektedir (Donachie ve Donachie, 2002). Aynı alaşımda katı çözelti sertleşmesi, dağılım güçlendirme (oksit ve karbür) ve çökeltme sertleşmesi mevcut olabilmektedir ancak genellikle bir baskın mekanizma vardır. Güçlendirme mekanizması, bileşenin sıcaklık/gerilme yeteneklerinde; üretim yöntemlerinde ve toplam maliyetinde stratejik bir rol oynadığından, alaşım tasarımları için önemlidir. Tane yapısının kontrolü (sütunlu-taneli alaşımlar) veya tane yapısının

tamamen ortadan kaldırılması (tek-kristalli süperalaşım) ile sürünme veya gerilme-kopma direnci gibi mekanik özelliklerde daha fazla iyileştirme sağlanmaktadır.

2.2.1. Katı-Çözelti sertleşmesi

Katı-çözelti sertleşmesi, farklı bir çözünen element ilavesi ile matris mukavemetinin artırılmasıdır. Atom yarıçapı uyumsuzluğu, atomik kafesin bozulmasına sebep olarak dislokasyon hareketini engellemektedir. Atom boyutu farkıyla birlikte, atom boyutunda yaklaşık % 10'luk bir maksimum farka kadar, katı-çözelti sertleşmesinde artış gerçekleşir (Durand-Charre, 1997). Çözünen bileşenler olarak yüksek ergime sıcaklığına sahip elementler daha güçlü kafes kohezyonu sağlamakla birlikte özellikle yüksek sıcaklıklarda difüzyonu da azaltmaktadır.

Katı-çözelti sertleşmesi, kristal kafesteki istiflenme hatası enerjisini (Stacking fault energy / SFE) azaltabilmektedir bu sayede yüksek sıcaklıklardaki kusurlu kristallerin dislokasyon çapraz kayması önlenmektedir (Kumar, 1994). İstiflenme hatası enerjisinin düşük olması dislokasyonların yön değiştirmesini zorlaştırmaktadır bu sayede bir engelle karşılaşılan dislokasyonun yeni bir kayma düzlemine geçerek o engeli geçebilmesi daha zorlaşmaktadır (Durand-Charre, 1997). YMK yapılarında, SFE'nin düşürülmesi, birbirleriyle ilişkili aşağıdaki etkilere yol açmaktadır.

- Dislokasyonların kısmi parçalara ayrılması
- HSP istifleme arıza şeritlerinin oluşumu
- Dislokasyonların YMK matrisinden HSP hatasına geçişinde zorluk artışı

Katı-çözelti sertleşmesine katkıda bulunan mekanizmalar da vardır. Demir, titanyum, kobalt veya vanadyum ile karşılaştırıldığında, nikel matrisinde; molibden, tungsten, krom, alüminyum ve renyum gibi belirli elementlerin gelişmiş sertleştirme etkisi atomik kümelenme veya kısa mesafeli düzende daha güçlüdür (Durand-Charre, 1997). Elektronik orbitallerle ilgili olan bu durum renyumla modifiye edilmiş CMSX-2 süperalaşımında APT mikroanalizi ile gözlenmiştir. Yaklaşık 1 nm boyutundaki küçük renyum atom kümeleri dislokasyon hareketini önemli ölçüde engelleyerek alaşım gücünü artırmıştır. Kısa mesafe düzeninin sağladığı güçlendirme, artan difüzyon nedeniyle genellikle mutlak ergime sıcaklığının (T_{Ergime}) yaklaşık % 60'ının üzerinde hızla düşmektedir (Geddes ve ark., 2010). Yaklaşık $0.6 T_E$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda sürünme ve mukavemet değerleri, katı-çözelti sertleşmesi ile güçlendirilen alaşımları büyük ölçüde etkileyen yayımdan, güçlü bir şekilde etkilenmektedirler. Katı-çözelti

sertleşmesi yaklaşık 815 °C'ye kadar güçlendirme sağlamaktadır (Sims ve ark., 1987). Süperalaşımın katı-çözelti sertleşmesinde kullanılan tipik elementler alüminyum, demir, titanyum, krom, tungsten ve molibdendir. Daha düşük difüzyon hızları nedeniyle daha masif elementlerin kullanılması cazip gelmektedir ancak bu elementlerin varlığı alaşım yoğunluğunu artırarak; topolojik olarak sıkı paketlenmiş (TSP) fazların oluşumunu teşvik etme eğilimindedir.

2.2.2. Dağılım (Dispersiyon) sertleşmesi

Dağılım güçlendirme, küçük, güçlü parçacıkların metallerde dislokasyon kaymasına direndiği bir sertleştirme işlemidir. Dağılımla güçlendirilmiş metaller, düşük konsantrasyonda (genellikle %15 hacmin altında) küçük seramik oksit parçacıkları (0,01 ile 0,1 mm) içeren alaşımlardır. Malzemeler, mekanik alaşımlama (MA) adı verilen bir katı hal üretim süreci kullanılarak oksit parçacıklarının ana metalin tozu ile karıştırılması ve ergitilmesiyle yapılmaktadır. Mikroyapı, ince parçacıkların dağılımı ile güçlendirilmiş sürekli bir yumuşak metal fazından oluşur. Sert itriyum oksit (Y₂O₃) parçacıkları içeren bir Ni-bazlı süperalaşım jet motorlarında kullanılmaktadır.

Dağılım güçlendirmesinin dayanım artırma mekanizması, dislokasyon kaymasını bloke eden sert parçacıklar tarafından çalışmaktadır. Dislokasyonlar, kristal yapıları ana metal matrisinden farklı olduğu için oksit partikülleri boyunca ilerleyemezler. Kristal yapıdaki fark, parçacık-matris arayüzündeki kayma düzlemini bozar, bu da dislokasyonların parçacıklar arasında hareket etmesini imkânsız hale getirir. Parçacıkları çevreleyen kafesteki yüksek gerinim alanı da dislokasyon hareketini engeller. Dislokasyonlar bir parçacığa ulaştığında bükülmeye ve etrafında dönmeye zorlanırlar. Bitişik döngüler parçacığın uzak tarafında kesiştiğinde, bir Frank-Read kaynağında olduğu gibi etkileşir ve birleşirler. Etkileşim, parçacığın etrafında bir dislokasyon döngüsü ve ileriye doğru hareket etmekte serbest olan başka bir dislokasyon bırakır. Bir dislokasyonun bir parçacığa ulaştığı her zaman bu işlem gerçekleşmektedir (Geddes ve ark., 2010).

2.2.2.1. Oksit-Dağılımı güçlendimesi

Oksit-dağılımı güçlendirmesi (ODG), güçlendirici ajanının alaşıma eklenmesi ancak matristen çökmemesi dışında çökme sertleşmesine benzer bir mekanizmadır.

ODG'de oksit partikülleri, γ' intermetaliklere benzer şekilde hareket ederek dislokasyon hareketini bloke eder ancak mekanizmalar farklıdır çünkü partikül, matris ile uyumlu değildir. ODG alaşımlarının üretimi, seramik yoğunluğunun metal matristen daha düşük olması nedeniyle karmaşıktır. Seramik partiküllerin, döküm (ve kaynaklama) sırasında ergimiş metalin yüzeyine doğru yüzme eğilimi göstermeleri güçlendirme etkisinde azalmaya sebep olmaktadır. Bu nedenle, ODG alaşımları genellikle mekanik alaşımlama, toz metalurjisi ve ardından termomekanik prosesin bir kombinasyonu ile üretilmektedir. Oksit gibi dispersiyonlar, alaşım içinde oluşan çökeltilerin aksine, her zaman matrise göre tutarsızdır. Bu nedenle, oksit ilaveleri yalnızca Orowan mekanizması yoluyla güçlendirme sağlamaktadır. Katı-çözeltili sertleşmesinin yanı sıra tane sınırı güçlendiriciler de MA alaşımlarına dahil edilir. Aynı alaşımda hem çökeltiler hem de dispersiyonlar bulunabilir ve sertleştirme mekanizmaları katkı maddesidir (Davis, 2000). MA alaşımlarındaki parçacıklar tipik olarak itriyum oksittir, ince; 10-50 nm mertebesinde bir boyuta ve 50-300 nm'lik parçacıklar arası boşluklara sahip ve nispeten düzgün bir şekilde dağılmıştır. Toryum oksitler, ilk ODS süperalaşımlarında dağıntı (dispersoid) olarak kullanılmıştır, ancak torya radyoaktif bir bileşen olduğundan kullanımının yerini itriya almıştır.

Tane uzunluğunun genişliğe oranı olan tane en-boy oranı (TEB), önemli bir faktördür ve uzun bir tane yapısı üretmek için bölge (lokal) tavlama yoluyla ikincil yeniden kristalleştirme kullanılabilir (Park ve ark., 1998). Yüksek bir TEB değerinin, boylamasına uygulanan gerilim için, gerilme-kopma ömrünü iyileştirdiği bulunmuştur. Yüksek bir TEB ve tanelerin uzun eksenli boyunca uygulanan gerilim ile çatlak başlama yerleri olarak hareket edebilen mevcut enine tane sınırlarının sayısı; eş eksenli bir tane yapısına göre büyük ölçüde azaltılmaktadır. Oksit-dağılımı ile güçlendirilmiş alaşımlar:

1. 1300 °C'a kadar yüksek sıcaklıklara kadar güçlendirme sağlamaktadır (Hupalo ve ark., 2003).
2. MA tozunun sıcak ekstrüzyonla birleştirilmesi ile üretilen mikroyapı, termal işlemler ve bölge tavlama ile modifiye edilebilmektedir.

ODS alaşımları, herhangi bir süperalaşımın en yüksek sıcaklığında en iyi dayanımı (Hupalo ve ark., 2003) sergileyebilmektedir ancak tutarsız oksit parçacıklarının orta sıcaklıktaki gerilim-kopma dayanımını sınırlandırması sebebi ile ara sıcaklıklarda kullanımı sınırlıdır. MA-6000 süperalaşımında olduğu gibi, iki farklı sıcaklık rejiminde mukavemetini korumasına izin veren bir miktar γ' güçlendirmesi ile bu durum telafi edilebilmektedir.

2.2.3. Karbür sertleştirme

Molibden ve tungsten gibi katı-çözelti sertleşme elementlerinin sınırlı çözünürlüğe sahip olduğu alaşım sistemlerinde, yüksek sıcaklıkta güçlendirme sağlamak için genellikle karbürler kullanılmaktadır (Kumar, 1994). Hizmet yükleri altında yüksek sıcaklıkta sürünme süreçleri esas olarak tane sınırlarında gerçekleşmektedir. Tane sınırlarında çökeltile karbürler, tane sınırı kaymasını engelleyerek, sürünme işlemlerini tane sınırından; difüzyonun daha yavaş olduğu tanenin iç kısmına aktararak sürünme mukavemetini artırmaktadır. Küçük, küresel, kohezyonsuz karbürler, tane sınırlarını stabilize etmek için en uygun olanlardır. Molibden, tungsten, titanyum ve niyobyumun "M" ile temsil edildiğini kabul edelim; birincil karbürler, MC ve M₆C formülünde oluşmaktadır. MC ve M₆C karbürleri, yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kaldığında, krom karbürler gibi M₂₃C₆'ya dönüşme eğilimindedir. Yüksek sıcaklık alaşımlarının çoğu, korozyon direnci için yüksek miktarda krom içerdiğinden, karbonlu alaşımlarda Cr₂₃C₆ karbürlerin oluşumu kaçınılmazdır. Krom karbürlerin oluşumu, krom matrisini tüketerek -paslanmaz çelikteki hassaslaşma olgusuna benzer şekilde- tane sınırı bölgesinin korozyon direncinin azalmasına sebep olmaktadır.

M₂₃C₆ tipi karbürler genellikle koheziftir ve tane sınırları boyunca oluşmaktadır. Karbürler kırılğan olduğu için, bu yapışkan tane sınırı çökeltileleri, çatlak büyümesi için tercih edildiği durumda gerilme-kopma mukavemetinde ve süneklikte azalmaya sebep olmaktadır. Kohezyonsuz küresel karbürlerde ise mikroçatlakların oluşumunu engelleyecek veya önleyecek hafif tane sınırı kayması ile gerilimlerin azaltılması mümkün olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda, M₂₃C₆ karbürleri topaklanma eğilimi gösterir ve tane sınırında daha az fakat daha büyük karbürler oluşturur bu durum çatlak başlatma bölgelerinin oluşmasına sebep olabilmektedir (Kumar, 1994).

Yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kaldıktan sonra karbür oluşturan molibden ve tungsten elementleri tane sınırlarında karbür olarak tüketileceğinden bu durum katı çözültide tane sınırı bölgelerinin bu elementlerce yetersizleşmesine neden olacaktır. Bu tür bir tükenme bölgesinin meydana gelmesi bir dezavantaj görünse de yararlı bir etkiden de bahsedilebilir. Bu durumda gerilimler, karbür bakımından zengin tane sınırları aracılığıyla değil, tane sınırlarına bitişik bu "daha yumuşak" bölgeler yoluyla dağıtılabilir.

Bu katı-çözeltili tükenme etkisinden ötürü gelişmiş sürünme-kopma mukavemeti gözlemlenmiştir.

Karbürler de tane içinde oluştuklarında çökeltilelerle aynı şekilde güçlendirme sağlayabilirler, ancak asıl etkileri taneler arası tortular olarak ortaya çıktıklarında ve tane sınırı kaymasını önleyecek şekilde hareket ettiklerinde meydana gelir; böylece sürünme direncini artırırılar (Furillo ve ark., 1979).

2.2.4. Çökelme sertleşmesi

Çökelme sertleşmesi, yüksek sıcaklık uygulamaları için alaşımların sürünme mukavemetinde önemli bir artış sağlamaktadır. Ni-bazlı süperalaşımlar için titanyum, alüminyum ve niyobyum gibi element ilaveleri kullanılarak artış elde edilebilmektedir. Bu elementlerin alaşım matrisinde çözünürlüğü sınırlıdır ve çözünürlük, sıcaklıktaki bir düşüşle büyük ölçüde azalır; böylece ısıtım sırasında aşırı doymuş bir katı-çözeltiliden matris içinde ince dağılmış çökeltiler üretilir. Genellikle γ' -Ni₃(Ti, Al) veya γ'' -Ni₃Nb fazı gibi uyumlu intermetalik bileşikler olan bu çökeltiler, dislokasyonların hareketini engelleyebilir. Çökeltiler içeren matristeki bir dislokasyon, partikülleri keserek veya atlayarak hareket eder. Çökelme sertleşmesinin etkinliğini kontrol eden dört ana faktör şunlardır (Sims ve ark., 1987; Kumar, 1994; Donachie ve Donachie, 2002)

- Kafes parametrelerindeki farklılıktan dolayı matris (γ) ve çökelti (γ' , γ'') arasındaki uyumlu gerinimler,
- Düzenli bir çökelti (γ' , γ'') varlığında antifaz sınır (APB) enerjisi. APB, dislokasyonun düzenli çökeltiyi kesmesi için gereken enerjiyi temsil etmektedir, çünkü kesme matris ve çökelti arasında düzensizliğe neden olabilmektedir,
- Çökeltinin hacim oranı (γ' , γ'')
- Parçacık boyutu

Uyumlu gerinim ve düzenlenme yolu ile elde edilen -bu iki mekanizma, dislokasyonların partikülü kesmesini gerektirdiğinden- güçlendirme partikül boyutuyla birlikte artış göstermektedir. Ancak artan parçacık boyutu ile mukavemetteki bu artış, dislokasyonun parçacık çok büyükse atladığı "Orowan Eğilmesi" ile sınırlıdır (Orowan,

1954). Bu durumda, dislokasyonun yolunu değiştirmesi için gereken ekstra çalışma sayesinde güçlendirme sağlanır (Sims ve ark., 1987).

Elastik gerinim enerjisi, çökeltilerin şekline; yapısına ve hacmine bağlıdır. Elastik gerinim enerjisi, çökelti ile matris arasındaki kafes uyumsuzluğu ile ilişkilidir. Arayüzey enerjisi ise yalnızca parçacığın yüzey alanına bağlıdır. Elastik gerinim enerjisi ve parçacık-matris sınırının arayüzey enerjisi, iki fazlı alaşımlardaki uyumlu çökeltinin morfolojisini güçlü bir şekilde etkilemektedir (Ko ve ark., 1998). Matris ve çökeltinin benzer kafes parametrelerine sahip olduğu durumda küresel çökelti oluşmaktadır. Kafes parametrelerindeki büyük farklılıklar ise elastik olarak kübik çökelti teşvik etmektedir.

2.3. Süperalaşımların Faz ve Mikroyapısı

Süperalaşımların mikroyapısı, bileşimleri; morfolojileri ve konumları aracılığıyla alaşım davranışını değiştiren fazlar ve çok sayıda dağılmış intermetalik ile oldukça karmaşıktır.

Bir süperalaşımın mikroyapısı, bir dizi ikincil faz içeren yüzey merkezli kübik (YMK) γ -faz matrisi olarak tanımlanabilir. Bu ikincil fazlar, YMK karbürleri, düzenli YMK γ' , düzenli hacim merkezli tetragonal (HMT) γ'' , düzenli hegzagonal η , düzenli ortorombik intermetalik bileşikleri ve diğerlerini içerir, ancak tüm fazlar tüm süperalaşımlarda mevcut değildir (Donachie ve Donachie, 2002).

Çökelti morfolojisi, alaşımın özelliklerini belirleyen önemli bir faktördür. Sürekli tane sınırı karbürleri, alaşımı; gevrek taneler arası kırılmaya eğilimli hale getirmektedir. Tane sınırları boyunca dağılmış karbürler ise taneleri kaymaya karşı sabitleyerek alaşım mukavemetini artırmaktadır. Belirli bir γ' çökelti morfolojisi ile maksimum mukavemet elde edilebilirken; maksimum gerilme-kopma mukavemetinin sağlanması farklı bir morfoloji ile mümkün olabilmektedir. γ' ile güçlendirilmiş Ni-bazlı süperalaşımların çoğu iki modlu γ' morfolojisine sahiptir (Bradley, 1988).

2.3.1. Matris fazı

YMK γ -fazı matrisi, yüksek sıcaklıktaki yapısal alaşımlar için idealdir:

- YMK matrisi, yüksek modüllü ve çoklu kayma sistemlerine sahip olduğundan en uygun mekanik (çekme, kopma, sürünme, termomekanik yorulma) özelliklere sahiptir (Sims ve ark., 1987).
- Yoğun şekilde paketlenmiş YMK matrisindeki alaşım elementlerinin düşük yayılımı sayesinde yüksek bağıl sıcaklıklarda (T/T_{Ergime}) kullanım için idealdir (Sims ve ark., 1987; Kumar, 1994).
- YMK matrisi, güçlendirme için γ' ve γ'' gibi intermetalik bileşiklerin çökmesi ve yüksek ergime noktalı refrakterlerin çözünmesi gibi, ikincil elementlerin geniş bir çözünürlüğüne sahiptir (Sims ve ark., 1987).

Matris fazı kompozisyonundaki ana element süperalaşım ana metalidir, ancak matrise katı-çözelti sertleştirilmesi sağlayan katı çözelti elementlerinin de (kobalt (veya kobalt bazlı süperalaşımlarda nikel), krom, molibden, tungsten, tantal ve renyum gibi) yüksek bir yüzdesi vardır (Sims ve ark., 1987)

2.3.2. Geometrik olarak sıkı paketlenmiş fazlar

Geometrik olarak sıkı paketlenmiş (GSP) fazlar, A_3B formülüne sahip intermetaliklerdir. Bunlar başlıca, γ (YMK Ni_3Al , Ni_3Ti) ve γ'' (HMT Ni_3Nb) güçlendirme fazları ve yakından ilişkili η (HSP Ni_3Ti) ve δ (ortorombik Ni_3Nb) fazlarıdır. γ' fazı, GSP fazlarının en kararlısıdır ve süperalaşımlarda baskın güçlendirme fazıdır. Ancak Alaşım 718 gibi güçlendirme için γ'' fazından yararlanıldığı örnekler de mevcuttur.

Topolojik olarak sıkı paketlenmiş (TSP) fazlar da intermetaliktir, ancak bu fazlar zararlıdır. TCP fazlar, sıkı-paketlenmiş yapılarında düzenli katmanlı kesintilere sahiptir ancak GSP fazları, her yönde sıkı-pakettir.

2.3.2.1. γ' - $Ni_3(Al,Ti)$ fazı

Süperalaşımlarda en faydalı ve önemli güçlendirme fazı şüphesiz; γ' - $Ni_3(Al,Ti)$ çöktisidir. Akma dayanımı sıcaklıkla $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ($1470\text{ }^\circ\text{F}$) kadar artan bu faz, çok çeşitli nikel ve nikel-demir bazlı süperalaşımlarda ana güçlendirme bileşenidir. Nikel-demir bazlı süperalaşımlarda yarı kararlı olan bu faz, demirin temel eleman olarak kullanılmasının bir dezavantajı olarak yüksek sıcaklıktaki hizmetlerde zamanla η 'a dönüşecektir.

Saf Ni₃Al, 1385 °C ergime noktasına yakın sıcaklıklara kadar uzun menzilli ve düzenli bir yapı sergileyen, Cu₃Au (L1₂)-tipi yapıya sahip bir süperlatisttir. Kompozisyon aralığı oldukça sınırlıdır ancak alaşım elementleri, bileşenlerinden herhangi birinin yerini önemli ölçüde alabilir ve böylece faz özelliklerini değiştirebilir. Ni-bazlı süperalaşımın çoğu, titanyum ve/veya niyobyumun alüminyumun % 60'ına kadar yerini alabildiği bir γ' çökeltisi ile güçlendirilir (Sims ve ark., 1987). Alüminyum ve titanyum, γ' çökeltisini teşvik etmek için kullanılan ana alaşım ilaveleridir.

Faz morfolojisi, ısıl işleme ve kompozisyona bağlı olmakla birlikte, γ matrisi içinde uyumlu bir çökelti olarak oluşmaktadır. Genel olarak γ' -çökeltileri, γ matrisi boyunca dağılır, ancak yüksek sıcaklığa maruz kaldıktan sonra film-benzeri γ' çökeltileri tane sınırları boyunca da oluşturulabilmektedir ayrıca bunun sürünme-kopma özellikleri için faydalı olduğuna inanılmaktadır (Sims ve ark., 1987; Kumar, 1994).

γ' fazı ve YMK γ -matrisi arasındaki uyum, tetragonal distorsiyonla korunmaktadır (Sims ve ark., 1987). Sonuç olarak, düşük yüzey enerjisi ve (2.1) olağanüstü uzun süreli kararlılık ile homojen çökeltilerin çekirdeklenmesi mümkündür. Bu tür çökeltilerin varlığı, istenen mikroyapının yüksek sıcaklıklarda daha uzun süre korunmasına izin vermektedir ve yüksek sıcaklığa maruz bırakılması amaçlanan alaşımlarda özellikle yararlıdır.

γ ve γ' arasındaki uyumluluk, kafes uyumsuzluğu δ ile ölçülür.

$$\delta = \frac{\alpha_{\gamma'} - \alpha_{\gamma}}{\left(\frac{\alpha_{\gamma'} + \alpha_{\gamma}}{2}\right)}$$

Kafes uyumsuzluğu, γ' çökeltisinin morfolojisini belirlemede önemli bir faktördür. Kafes uyumsuzluğu büyüklüğünün % 0-0.2 arasında olması küresel bir çökelti sağlarken; bu değer % 0.5-1.0 arasında kübik bir çökelti; %1,25'in üzerinde ise plaka benzeri bir çökelti (Sims ve ark., 1987) üretmektedir. Küresel şekil yüzey enerjisini en aza indirir, ancak kafes uyumsuzluğu arttıkça, elastik enerjiyi en aza indirme ihtiyacı küresel morfolojideki değişikliği yönlendirir (Maebashi ve Doi, 2004). Artan sıcaklıkla, γ matrisinin kafes parametresi; γ' çökeltisinin kafes parametresinden daha hızlı artmaktadır ve sonuç olarak, sürünmenin bir sorun olduğu yüksek sıcaklıklarda giderek artan bir negatif kafes uyumsuzluğu meydana gelir

γ/γ' arasındaki artan kafes uyumsuzluğu, tek kristalli nikel bazlı süperalaşımelerde sürünme ömrünü iyileştirmektedir (MacKay ve ark., 1990) çünkü γ/γ' arayüzeyindeki dislokasyon yığılmaları plaka kalınlaşmasına ve hareketli dislokasyonlara bir engeldir. Kafes uyumsuzluğu arttıkça, arayüzey dislokasyonları daha yakın aralıklı hale gelir ve arayüzeyden geçen hareketli dislokasyonlara karşı güçlü bir bariyer görevi görür. Yüksek kafes uyumsuzluğu değerlerine sahip alaşımlarda ideal özellikleri elde etmek için arayüzey sayısı mümkün olduğu kadar artırılmalıdır. Daha düşük kafes uyumsuzluğu değerlerine sahip süperalaşımlar daha zayıf arayüzeylere sahip olduğundan bu alaşımlarda, arayüzey sayısının sürünme özellikleri üzerindeki etkisinin de daha az olduğu görülmektedir.

γ' çökeltisinin boyutu da kritiktir. Partikül boyutuyla birlikte (partikül kritik bir boyuta ulaşana kadar) sertleşme de arttığından etkin çökeltme sertleşmesinin sağlanmasında önemlidir. Partikül kritik boyutunun aşılması ile dislokasyon hareketi, bir kesme modundan bir atlama moduna geçerek sertlik ve mukavemet kaybına neden olur. Bu fenomen, A-286, Incoloy 901 ve Waspaloy gibi nispeten düşük γ' hacim oranına sahip bir alaşımda, γ' sabit hacim fraksiyonunda; sertliğe karşı ortalama parçacık çapını gösteren Şekil 4.4'te açıkça görülmektedir (Donachie ve Donachie, 2002).

Daha yüksek yaşlandırma sıcaklıklarında daha hızlı gerçekleşen bir irileştirme işlemi ile γ' çökeltisinin şekli ve boyutu değiştirilebilmektedir (Ko ve ark., 1998). Yaklaşık $0,6T_{Ergime}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, γ' önemli bir oranda boyut artışı gerçekleştirdiğinden bu durum dislokasyonun atlanmasını kolaylaştırır. Boyut olarak irileşmeyi en aza indiren önlemler, uzun süreli sürünme direncinin korunmasına yardımcı olacaktır (Sims ve ark., 1987).

γ' fazının en önemli özelliklerinden biri, akma dayanımının -196 ila 800 °C aralığında artan sıcaklık ile artmasıdır. Akma mukavemeti ve sıcaklık arasındaki ilişki; titanyum, krom ve niyobyum gibi diğer alaşım elementlerinin varlığı ile kontrol edilen akış gerilimindeki tepe noktasının büyüklüğü ve konumuna ve büyük ölçüde γ' fazındaki alüminyum içeriğine bağlıdır. Hem krom hem de titanyum, akış gerilimi zirvesinin sıcaklığını yükseltir, ancak krom, düşük sıcaklıklarda γ' -fazını zayıflatırken titanyum onu güçlendirmektedir. Nihayetinde, γ' -fazının çözülmeye başladığı yerde bazı yüksek sıcaklık dayanım limitleri mevcuttur.

γ' fazının hacim oranı, alaşımın mukavemet ve sürünme özelliklerini belirlemek ve belirli bir bileşeni üretmek için kullanılacak imalat işlemlerini belirlemek için önemlidir. Düşük γ' hacim oranlarında alaşımlar sıcak olarak işlenebilse de; γ' hacminin

yüzde %40-45'inin (toz malzemeler için % 60) ötesinde, dövme yöntemi uygulanabilirliğini yitirmektedir ve bileşen döküm yoluyla üretilmelidir (Durand-Charre, 1997).

γ' ile güçlendirilmiş alaşımların dezavantajı, bileşenin çalışma sıcaklığının ve ömrünün; γ' çökeltilerinin irileşmesi ve çözünmesi ile sınırlı olmasıdır. İkili nikel-alüminyum faz diyagramı, fazın tam çözünmesinin yaklaşık 1400 °C'de gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak uygulamada, alaşımdaki diğer elementlerin etkisi nedeniyle γ' için çok daha düşük solvus sıcaklıkları gözlenmektedir. Ayrıca, γ' solvus sıcaklığı, alaşımın başlangıç ergime noktasına yaklaştıkça, γ' çökeltme ile sertleştirilmiş alaşımların ısı işleme daha zorlu hale gelmektedir.

2.3.2.1. γ'' -Ni₃Nb fazı

γ'' çökeltileri, γ' çökeltileri kadar yaygın olarak kullanılsa da, daha çok 718 ve 706 alaşımları gibi nikel-demir bazlı süperalaşımlarda faydalı bir güçlendirme fazıdır. γ'' çökeltileri, disk şeklinde bir morfolojiye sahip düzenli bir D0₂₂ kristal yapısına sahip uyumlu bir HMT Ni₃Nb fazıdır. Bir güçlendirme fazı olarak, γ' ile karşılaştırıldığında; γ'' 'nin ana dezavantajlarından biri, düşük solvus sıcaklığıdır. Çökeltme sertleşmesi yoluyla güçlendirilmiş alaşımlarda (özellikle alaşım 718) γ'' , 650 °C'nin üzerinde (Manriquez ve ark., 1992) δ 'ye dönüşmektedir bu da γ'' fazının kaybindan kaynaklanan hızlı bir mukavemet düşüşüne sebep olmaktadır. Nikel-demir bazlı alaşımlar, 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda γ'' 'nin δ 'ye dönüşümüne özellikle duyarlıdır.

2.3.3. Karbürler

Süperalaşımlarda karbürlerin rolü karmaşıktır ve konuma, bileşime ve şekle bağlı olarak alaşım özelliklerini artırabilmekte veya azaltabilmektedirler. Karbürler, tüm süperalaşım ailelerinde bulunurlar, kobalt ile nikel-demir bazlı süperalaşımlarda tane içi karbürler yaygın olarak gözlenirken; Ni-bazlı süperalaşımlarda ise özellikle tane sınırlarında bulunma eğilimindedirler. Karbürler, doğru tipte (bileşim) ve morfolojide (Sims ve ark., 1987) mevcutsa, yüksek sıcaklıkta kopma mukavemeti üzerinde faydalı bir etki sağlarlar. Şekilleri ile alaşım sünekliğini de etkileyen karbürler, karbür oluşturan elementleri yerel olarak tüketerek; matrislerinin kimyasal kararlılığını olumsuz etkiler (Geddes ve ark., 2010).

Co-bazlı süperalaşım, intermetalik bileşikler tarafından sertleştirilen çökeltiler yerine esas olarak karbür çöktürme yoluyla güçlendirilirler. Karbon içeriğinin ağırlık % 0.15 kadar yüksek olduğu dövme Co-bazlı alaşımlarda karbürler, ayrıca dövme, ısıl işlem ve çalışma sırasında tane boyutunun kontrol edilmesine katkıda bulunurlar (Sims ve ark., 1987).

Birincil karbürler, MC (M'nin tantal, titanyum, zirkonyum veya tungsten olduğu), döküm katılaşması sırasında ayrık bloklu parçacıklar veya ötektik fazlar olarak oluşturulur ve genellikle bir YMK kristal yapısına sahiptir. Katılaşma sırasında hem tane içi hem de taneler arası konumlarda alaşım boyunca heterojen olarak dağılmış ayrı parçacıklar olarak meydana gelen bu karbürler, genellikle dendritler arasında oluşur. Bu karbürler, ısıl işlem ve çalışma sırasında alaşım için önemli bir karbon kaynağıdır (Ross ve Sims, 1987). Süperalaşımlarda tercih edilen karbür oluşum sırası, azalan kararlılık sırasına göre, şu şekildedir: HfC, TaC, NbC ve TiC ve bu sıralama termodinamik düzenden (HfC, TiC, TaC ve NbC) (Murata ve ark., 1986; Sims ve ark., 1987) farklıdır.

İkincil karbürler, krom bakımından zengin M_7C_3 ve $M_{23}C_6$, esas olarak tane sınırlarında oluşmaktadır. Genellikle düzensiz, süreksiz, bloklu parçacıklar olarak ortaya çıkar, ancak plakalar ve düzenli geometrik formlar da gözlemlenmiştir (Jiang ve ark., 1999) M_6C karbürleri, tane sınırları üzerinde blok şeklinde çöker ve Widmanstätten yapıları oluşturabilirler.

$M_{23}C_6$ karbürler, orta ila yüksek krom içeriğine sahip alaşımlarda bol miktarda bulunur ve X-40 gibi ilk-nesil süperalaşımlardan; modern MAR-M509'a kadar olan Co-bazlı süperalaşımlardaki en yaygın ikincil karbürlerdir (Jiang ve ark., 1999). M_6C karbürlerinden daha düşük sıcaklıklarda 760-980 °C oluşurlar bununla birlikte her iki karbür türü de MC karbürlerin dejenerasyonundan veya alaşım matrisindeki çözünebilir artık karbondan oluşabilir (Poole ve ark., 1994). $M_{23}C_6$ karbürleri, genellikle tane sınırlarında oluşmaktadır, ancak ikiz sınırlar ve istifleme hataları boyunca ve ikiz uçlarda (fermuar yapısı) da görülebilmektedir. Bu faz karmaşık bir kübik yapı göstermektedir öyle ki eğer karbon atomları kaldırılırsa, TSP σ -fazının yapısına çok yakın olacak bir yapı sergiler. Sonuç olarak, $M_{23}C_6$ ve σ -fazı arasındaki uyum çok yüksektir ve σ -plakaları genellikle $M_{23}C_6$ partiküllerinde çekirdeklenebilir. $M_{23}C_6$ 'nın tane sınırları boyunca kritik konumu, tane sınırı kaymasını engellediğinden gerilim-kopma mukavemetinde önemli bir artış sağlanmaktadır. Tane sınırındaki karbürlerin kırılması ya da $M_{23}C_6$ arayüzündeki uyum kaybı ile kopma hasarının başlamasına neden olur.

M_6C karbürler de karmaşık bir kübik yapıya sahiptir ancak $M_{23}C_6$ karbürlerden biraz daha fazla yüksek sıcaklıklarda (815 ila 980 °C) oluşmaktadır. Molibden ve tungsten gibi refrakter elementler açısından zengin olma eğilimindedirler. $M_{23}C_6$ 'ya benzer olmasına rağmen, Ni-bazlı süperalaşımlarda (atomik % 6-8) (Sims ve ark., 1987) ve Co-bazlı süperalaşımlarda (atomik % 4-6) (Poole ve ark., 1994) oluşmak için daha yüksek molibden+tungsten içeriğine gereksinim duyarlar. Molibden+tungsten içeriğinin bu seviyelerin altında olduğu alaşımlarda; M_6C karbür oluşumu, Tungsten bakımından zengin birincil MC karbür ayrışmasının; tungstence zengin bölgeler ürettiği durumda teşvik edilebilmektedir.

$M_{23}C_6$ 'ya kıyasla daha yüksek oluşum sıcaklıkları sayesinde M_6C karbürleri, dövme alaşımların imali sırasında tane boyutunu kontrol etmekte; tane sınırı çökeltisi olarak daha faydalıdır (Sims ve ark., 1987). Karbürler ayrıca ısıl işlemden soğutma boyunca ve imalat sırasında mikroyapısal iyileştirme sağlar (Kumar, 1994).

Gerilme-kopma mukavemeti ve çekme mukavemeti, karbürlerden doğrudan etkilenen mekanik özelliklerdir ancak nikel-demir ve Ni-bazlı süperalaşımlarda çekme mukavemeti için karbürler ikincil faktör olarak kalmaktadır. Birincil MC karbürlerin ana faydası; ikincil karbürlerin çökeltmesi için kararlı bir karbon kaynağı sağlamalarıdır, ancak tane sınırlarındaki birincil MC karbürler, hem çatlak başlatma bölgeleri hem de çatlak yayılma yolları olarak hizmet ettiğinden (Murata ve ark., 1986) zararlı olarak kabul edilmektedir.

Isıl işlem sırasında oluşan ikincil karbürler, çoğu süperalaşımda, dispersiyonları ile dislokasyonları sabitleyen ve alaşımı sertleştiren önemli faydalı etkiler sağlar (Jiang ve ark., 1999). Bu karbürler, tane sınırlarını aşırı kesmeye karşı stabilize ederek gerilme-kopma mukavemetini iyileştirir. Tane sınırlarındaki sürekli karbürler, çatlak ilerlemesi için kolay yollar sağlarken; karbürlerin olmaması, tanelerin birbirine karşı serbestçe kayması ve kopma ömrünün azalmasına sebep olacağından tane sınırlarındaki karbür miktarı hassas bir şekilde kontrol edilmelidir. Karbür dispersiyonlarının bazen alaşımın başlangıç ergime sıcaklığını azalttığı düşünülmektedir ancak bu doğrudan bir etki değildir. Azalan ergime sıcaklığı, karbürleri oluşturmak için gerekli olan daha yüksek karbon içeriğinden kaynaklanmaktadır.

Karbürler, paslanmaz çeliklerin hassaslaştırıldığı şekilde, çevresel direnç üzerinde bazı etkilere sahip olabilir. $M_{23}C_6$ ve M_6C karbürler yüksek miktarlarda krom içerdiğinden, bu karbürlerin etrafındaki alanların yerel olarak kromdan yoksun olduğuna ve gerilim

korozyonu çatlaması için başlangıç bölgeleri olarak hareket ettiğine inanılmaktadır (Murata ve ark., 1986).

2.3.4. Borürler

Borürler, bloklu formdan yarım aya kadar değişen şekillere sahip sert refrakter parçacıklardır. Küçük atom yarıçapının bir sonucu olarak bor, esas olarak tane sınırlarında bulunur. Bor elementinin matris fazında düşük çözünürlüğe sahip olması, tane sınırlarında yoğunlaşma (ve dolayısıyla çökme) eğilimi sergilemesine yol açmaktadır.

Borürler, nikel-demir ve Ni-bazlı alaşımları güçlendirmek için karbürler gibi kullanılabilir (Donachie ve Donachie, 2002) ayrıca alaşımın sıcak işlenebilirliğini geliştirirler. Yüksek molibden, titanyum, krom ve nikel içeriğine sahip karmaşık borürler, iki formdan birinde bir tetragonal kristal yapıya sahip olma eğilimindedir. Birinci yapı, düşük kafes parametresine sahip bir ötektik MM'_2B_2 ürünüdür. M büyük (molibden, titanyum) ve M' küçük (krom, nikel, kobalt) yarıçaplı elementlerdir. İkinci yapı ise küresel formda ve yüksek kafes parametresine sahip bir $M_2M'B_2$ 'dir. MM'_2B_2 borürleri katılaşma sıcaklığının altındaki bir tavlama işlemi ile $M_2M'B_2$ borürlerine çevrilir (Holt ve Wallace, 1976).

Yeni nesil süperalaşımlarda bor içeriği sıkı bir şekilde kontrol edilmesine rağmen, düşük ergime noktalı Ni-Cr-B sert lehim alaşımları kullanıldığında, süperalaşımların sert lehimli bağlantılarında borürler görülmektedir (Schoonbaert ve ark., 2008). Bor, milyonda sadece birkaç parça konsantrasyonlarda bile Ni-bazlı süperalaşımların kaynağında ısıdan etkilenen bölgenin çatlamasına katkıda bulunabilir (Holt ve Wallace, 1976; Sims ve ark., 1987).

2.3.5. Oksitler

Yüzey oksitleri bir alaşımın çevresel direncinde önemli bir rol oynamaktadır ancak esas olarak bu oksitler, tasarım gereği mevcut olduğu oksit dağılımıyla güçlendirilmiş (ODG) süperalaşımlarda yer almaktadır. İlk ODS süperalaşımlarında güçlendirme için ThO_2 kullanılsa da günümüzde ODS süperalaşımlarındaki en yaygın güçlendirici oksit Y_2O_3 'tür. Y_2O_3 , alüminyum içeren alaşımlarda alüminyum ile reaksiyona girerek nihai alaşım mikroyapısında karışık (itriyum, alüminyum) oksit

parçacıkları oluşturur (Hupalo ve ark., 2003). Hafniyum içeren alaşımlarda (itriyum, hafniyum) oksitlerin oluşumu gözlenmiştir (Nell ve Grant, 1992).

2.3.6. Nitrürler

TiN, süperalaşımlardaki en yaygın nitrürdür ve diğerleri HfN ve NbN'dür. Sarımsı veya turuncu küçük parçacıklar olarak görünen nitrürler, katılaşmadan hemen önce sıvı fazda oluşur. Hem birincil MC karbürler hem de taneler için çekirdeklenme yerleri olarak hareket edebilirler. Yönlü olarak katılaşmış alaşımlarda, eş eksenli tanelerin eğilimine yol açtığından bu alaşımlarda bulunması zararlıdır (Sinha ve ark., 2005). Genellikle çok küçük miktarlarda buldukları için, mekanik özellikler üzerinde herhangi bir önemli etkiye sahip oldukları düşünülmemektedir. Nitrürler, alaşımın ergime noktasına kadar çözünmediklerinden ısıtılardan etkilenmezler (Davis, 2000).

2.3.7. Sülfokarbürler

Kükürt, 50 ppm'nin üzerindeki konsantrasyonlarında, Ni-bazlı süperalaşımların gerilme-kopma ömründe çok zararlı etkilere sahiptir. Kükürt, tane sınırlarına ve özellikle karbür-matris arayüzlerine güçlü bir şekilde ayrışır (Dong ve ark., 2000). Karbür-matris arayüzlerindeki varlığı, dökme alaşımların dendritlerarası bölgelerinde hem plaka hem de altıgen formlardaki sülfokarbürlerin (M_2SC) oluşuma sebep olur (Holt ve Wallace, 1976).

M_2SC , küçük kafes uyumsuzluğuna ve MC karbürlerin YMK yapısıyla yakından ilişkili altıgen bir kristal yapıya sahiptir. M_2SC fazında her ikinci karbon tabakasının yerini bir kükürt tabakası alır.

Dövme alaşımlardaki çok küçük plastik gerilmelerde dahi pulumsu parçacıkların çatlaklar başlattığı bulunmuştur ve bu partiküllerin döküm alaşımlarında da benzer şekilde davrandığı düşünülmektedir. Bu partiküllerin zararlı olduğu kabul edilse de kükürdün bu formu, tane sınırlarındaki arayer çözeltisinde kalan kükürde tercih edilmektedir (Holt ve Wallace, 1976).

2.3.4. Topolojik olarak sıkı paketlenmiş fazlar

Topolojik olarak sıkı paketlenmiş fazlar, genellikle plaka benzeri veya iğne benzeri formda çökelir ve alaşımda arzu edilmezler. Isıl işlem veya servis sırasında bu

fazların çökmesine neden olacak bileşim aralıklarından mümkün olduğunca kaçınılmaktadır. Bu koşullarda, atomlar, nispeten büyük atomların araya giren katmanlarıyla ayrılır ve katmanlar halinde sıkı bir şekilde paketlenir. Süperalaşımlarda gözlemlenen TSP fazları, A'nın demir, nikel veya kobalt; B'nin ise niyobyum, molibden, tantal veya krom olduğu, σ - A_xB_y , μ - A_xB_y ve Laves- A_2B fazlarıdır. Bu fazların oluşumu kopma mukavemetini ve sünekliği azaltmaktadır (Sims ve ark., 1987; Kumar, 1994; Durand-Charre, 1997). Molibden ve tungsten içeren alaşımlarda, $M_{23}C_6$ karbür kristal yapısının σ -TSP fazına; M_6C karbür kristal yapısının ise μ -TSP fazına oldukça benzediği gözlemlenmiştir (Sims ve ark., 1987).

Altıgen simetriye ve $Cr_{46}Fe_{54}$ veya $Ni_8(Cr,Mo)_4(Cr,Mo,Ni)_{18}$ bileşimine sahip olan σ -fazı, TSP fazları içerisinde en zararlı olanıdır. Çatlak başlatma ve yayılma bölgeleri olarak işlev gören plaka veya iğne oluşturma eğilimi ve kırılmalık ile karakterize edilen (Durand-Charre, 1997; Simonetti ve Caron, 1998) bu fazın gevrekleşme etkisi, özellikle düşük sıcaklıklarda ve yüksek gerilme oranlarında güçlüdür. Sert TSP çökeltileri, dislokasyon hareketine engel olarak arayüzeyde kohezyon kaybı ve çatlak başlangıcına sebep olacak dislokasyon yığılmalarına sebep olmaktadır. Bu etki, TSP fazların tercih ettiği tane sınırları boyunca konumlanması ile şiddetlenmektedir. σ -fazı ayrıca γ -matris mukavemetini azaltan ve molibden, tungsten ve renyum gibi katı-çözelti sertleştirme elemanlarının matrisini tüketen yüksek oranda refrakter metal içerir. Yüksek γ' hacim fraksiyonlarına sahip alaşımlarda, σ -fazı, molibden ve krom konsantrasyonunun yüksek olduğu tane sınırlarında veya tungsten konsantrasyonunun yüksek olduğu dendrit çekirdeklerinde çökebilir. Genellikle, σ fazı, Widmanstätten morfolojisinde çökelmektedir.

TSP fazların oluşumu için spesifik kompozisyonlar ve nispeten yüksek miktarlarda krom, molibden ve tungsten gereklidir (Durand-Charre, 1997). Bu fazların olası zararlı sonuçlarından kaçınmak için krom, molibden ve tungsten içeriği kontrol edilmelidir.

2.4. Süperalaşımlarda Kompozisyon Etkisi

Süperalaşım geliştirmedeki birincil hedef, yeterli çevresel direnç sağlarken yüksek sıcaklıklarda optimum mekanik özelliklere sahip bir alaşım elde etmektir. Süperalaşımlardaki elementsel ilaveler, istenen maliyet; yüzey kararlılığı ya da mekanik özelliklere göre seçilmektedir. Akma dayanımı, tokluk, süneklik, düşük-çevrimli yorulma

ömrü veya sürünme ömrü gibi mekanik özellikler kompozisyon modifikasyonları ve γ/γ' kafes uyumsuzluğu, γ' -hacim oranı, difüzyon hızı, antifaz sınır enerjisi ve istifleme hatası enerjisi gibi çeşitli mikroyapısal özellikler yoluyla ayarlanabilmektedir.

2.4.1. Baz elementler

Baz element bir süperalaşımın özelliklerini belirlemede kritiktir ve yaygın olarak demir, kobalt ve nikel olmak üzere üç temel element kullanılmaktadır. Baz metal olarak demir, kobalt veya nikel seçiminin genel performans üzerinde önemli etkilerinin olmasının yanında bu üç element diğer süperalaşım sistemlerinde alaşım ilaveleri olarak da kullanılmaktadır.

2.4.1.1. Demir

Demir, doğası gereği zayıf özelliklere sahip olduğundan ferritik MA-956 alaşımı hariç demir-bazlı süperalaşım mevcut değildir. Bunun yerine, demir matrisine nikel eklenerek nikel-demir-bazlı süperalaşım oluşturulmuştur. Süperalaşımlarda demir kullanılması, nikel veya kobalta kıyasla daha düşük maliyet sağlamaktadır ayrıca nikel ve kobalt-bazlı alaşımlara demir eklenmesi işlenebilirliği de artırmaktadır.

Demir elementinin sahip olduğu dört boş d bölgesi; atomlararası kısa mesafelere sahip intermetaliklerin oluşumunu desteklemektedir. Bu nedenle demir, TCP fazları oluşturma eğilimindedir. Ayrıca nikel-demir bazlı süperalaşımlardaki γ' ve γ'' fazlarının yarı kararlı olması, yüksek sıcaklıkta zamanla γ' - η ve γ'' - δ dönüşümü gerçekleştirmesine sebep olur.

2.4.1.2. Kobalt

Nikel-demir ve nikel-bazlı süperalaşım arasında orta özelliklere sahip olan kobalt bazlı matrisin, TSP fazları oluşturma eğilimi de benzerdir. Üç baz elementten kobalt, en yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Çok yüksek mukavemetin gerekli olmadığı türbin kanatları ve diğer düşük yük taşıyan yüksek sıcaklık bileşenlerinde nispeten düşük kobalt alaşım seviyeleri ile diğerlerinden daha iyi performans göstermektedir. Kobaltın artık düşük maliyetle bulunamaması, ticari süperalaşımlarda kobalt için bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu durum kobaltın, hem kobalt-bazlı süperalaşımlarda hem de kobaltın diğer süperalaşım sistemlerinde, katkı maddesi olarak kullanımında azalma eğilimine

sebepe olmuştur. Kobaltın diğer bir dezavantajı ise nikel-demir- ve nikel-bazlı süperalaşımlarda γ' ile karşılaştırılabilir, etkili güçlendirme çökeltisi oluşturmamasıdır.

Bazı araştırmalar, kobaltın rolünün temel bir katkı olarak ikincil derecede olduğunu ortaya koymaktadır. Ağ. % 13,5'ten %7,75'e kadar kobalt içeriği azaltılmış Waspaloy (Dreshfield, 1993) alaşımı üzerinde yapılan bir çalışma, alaşımdaki kobalt seviyesi azalmasının akma veya çekme mukavemetleri üzerinde etkisi olmadığını ve gerilme-kopma üzerinde ise tane boyutunun rafine edilmesiyle dahi önlenebilecek küçük bir etkiye sahip olduğunu desteklemektedir. Ayrıca, kobalt miktarı azaltılırken alüminyum ve titanyum seviyelerinin artırılması ile aynı miktarda γ' fazının üretilebileceği bulunmuştur. Bazı araştırmalar ise, disk uygulamaları için tasarlanmış alaşımlarda kobalt seviyesindeki değişikliğin gerilme-kırılma ömrü üzerinde bir güçlü bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur (Donachie ve Donachie, 2002). Bu araştırmalardaki ortak sonuç, bir alaşımdaki kobalt seviyesinin gerilme-kırılma özellikleri üzerindeki etkisinin, alüminyum/titanyum oranıyla güçlü bir şekilde bağlantılı ve bu oranın 1,0'den küçük olduğunda etkisinin en büyük olduğudur. Kobaltın γ' irileşmesini ve hacim fraksiyonunu değiştirmektedir ancak çalışma mekanizmaları net değildir. Kobalt ilavesi aşırı yaşlanmayı önlemekte ve çözünmeyi hızlandırmakta (Kumar, 1994) ayrıca γ' hacim fraksiyonunu artırmaktadır (Sims ve ark., 1987; Donachie ve Donachie, 2002). Alüminyum+titanyumun yüksek sıcaklıktaki çözünürlüğü arttıkça, γ' hacim oranını iyileştirmekte aynı zamanda alaşımın sıcak işlenmesini de kolaylaştırmaktadır. Bu alaşımlarda nikel yerine kobaltın γ' -çökelti oluşturduğu bulunmuştur (Mihalisin ve Pasquine, 1968).

Kobalt ve nikel benzer atom yarıçaplarına sahip olduğundan, kobalt; nikel matrisinin katı çözeltili sertleşmesi üzerinde oldukça sınırlı bir etkiye sahiptir,

Kobalt, nikel-kobalt ikili sistemindeki katılaşma sıcaklığını yükseltmektedir, ancak bu etki renyum, rutenyum, iridyum veya tungsten ilaveleriyle elde edilebilecek seviyeler ile karşılaştırıldığında önemsiz kalmaktadır.

2.4.1.3. Nikel

Üçüncü elektron kabuğu neredeyse dolu olduğundan, TSP-faz oluşumu için düşük bir eğilime sahip nikel, katı-çözeltili sertleştirme yoluyla doğrudan veya çökelti oluşumu yoluyla dolaylı olarak güçlendirebilen ikincil elementler için iyi çözünürlük sağlar. Nikel-

bazlı süperalaşım, bir gaz türbini motorunun en zorlu ortamlarındaki kritik malzemeleridir.

Kobalt ve nikel-demir bazlı süperalaşım için nikel, esas olarak bir YMK matris stabilizatörü olarak kullanılmaktadır. Kobalt bazlı Süperalaşımarda YMK → HSP faz dönüşümünü bastırmak için ağı. % 20'ye kadar Ni (veya Fe) ilaveleri kullanılırken (Sims ve ark., 1987); nikel-demir bazlı süperalaşımarda YMK → HMK dönüşümü bastırmak için (Donachie ve Donachie, 2002) en az ağı. % 25 nikel gerekmektedir. Nikel-demir-bazlı alaşımlarda nikel ilavesi, güçlendirici γ' ve γ'' çökeltilerinin oluşumuna izin verir.

Nikel içeriğindeki artış, karbon çözünürlüğünü azaltmaktadır. Bu durum belirli bir karbon içeriği için daha fazla karbür çökmesine yol açmaktadır (Kumar, 1994). Dövme kobalt-bazlı alaşımlarda, nikelin; deformasyon direncini azalttığı ve işlenebilirliği iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Ancak bu alaşımlarda, kopma mukavemetindeki düşüşleri önlemek için nikel içeriği ağı. %10'un altında tutulur.

2.4.2. Krom

Hem çevresel direnci hem de mekanik özellikleri güçlü bir şekilde etkileyen krom, hemen hemen tüm süperalaşımlarda bulunabilmektedir. Alaşımdaki alüminyum aktivitesini etkin bir şekilde değiştirebilmektedir (Czech ve ark., 1995). Daha düşük alüminyum konsantrasyonlarında yüzey alümina oluşumuna yardımcı olarak alaşımın alüminyum içeriğinde bir azalmaya izin vermesi ile çevresel direnç üzerinde birincil bir etkiye sahiptir (Birks ve ark., 1994). Alaşımda ağı % 5 ile 10 kadar az miktarda dahi krom bulunması, koruyucu bir alümina ölçeği oluşturmak için gereken alüminyum miktarını atomik % 40'tan; yaklaşık % 10'a düşürmektedir (Mévrel, 1989). Ayrıca krom, sıcak korozyon saldırısı sırasında nikel, demir ve kobalt oksitlerin temel akışına karşı tampon etkisi gösterecek Cr_2O_3 tufalinin oluşumuna da yardımcı olur (Mévrel, 1989; Ellison ve ark., 1993). Alümina tufaline kıyasla daha hızlı oluştuğundan ve sıcak korozyona karşı daha iyi koruma sağladığından kroma tufali daha avantajlıdır.

En yüksek krom içeriğinin kullanıldığı süperalaşım sınıfı, çökeltme sertleşmesi ile güçlendirilemeyen kobalt alaşımlarıdır. Genel olarak, kobalt bazlı alaşımlar, sıcak korozyona duyarlı uygulamalarda tercih edilen kullanımları ve güçlendirme için M_{23}C_6 ve M_6C karbürleri oluşturma gerekliliği nedeniyle en yüksek krom içeriğine sahiptir.

2.4.3. Alüminyum

Alüminyum, nikel ve nikel-demir bazlı süperalaşım ailelerinin çoğunda güçlendirici çökelti oluşturmak için eklenmektedir ayrıca alaşıma bir alümina tabakası oluşumu yoluyla oksidasyon direnci de kazandırmaktadır. Ancak aşırı alüminyum ilavesi sünekliği olumsuz etkilemektedir.

Nikel ve nikel-demir bazlı süperalaşımın güçlendirme mekanizmalarında, titanyum; niyobyum ve tantal gibi elementler γ' oluşumunda alüminyumun yerini alabilse de, γ' çökeltisi oluşturmak için alüminyum yaygın olarak eklenmektedir. Alaşımın nominal bileşimine büyük ölçüde bağlı olmasına rağmen γ' fazındaki alüminyum bölümleri tercihen bir ila dört arasında bir γ/γ' oranı ile kümelenmektedir (MacKay ve ark., 1990).

2.4.4. Titanyum

Titanyum nikel-bazlı alaşımlarda ve küçük bir dereceye kadar kobalt-bazlı süperalaşımlarda güçlendirici çökelti oluşturmaktadır. γ' çökeltilerinin oluşumunu teşvik eden titanyum; γ' fazının solvüs sıcaklığını ve kafes parametresini yükseltmede alüminyumdan daha etkilidir (Shibata ve ark., 1996). Titanyum, γ' fazı için antifaz sınır enerjisini artırarak ek güçlendirme sağlar (Heikinheimo, 2001) ayrıca γ' fazına bölünme eğilimi gösterdiğinden bu fazda krom ve molibdenin çözünürlüğünü büyük ölçüde azaltmaktadır (Shibata ve ark., 1996).

2.4.5. Refrakter Elementler

Modern süperalaşımlar, γ fazının katı çözümleri sertleşmesi için molibden, tungsten, niyobyum, tantal ve renyum refrakter elementlerinin kapsamlı kullanımına bağlıdır (Sims ve ark., 1987). Molibden ve tungsten, en etkili katı çözümleri sertleştiricilerdir daha sonra ise niyobyum ve tantal gelmektedir (Durand-Charre, 1997). Genel kompozisyonun yeterince iyi tasarlanamaması durumunda, bu elementler ayrıca karbürler ve zararlı TSP fazlar oluşturabilmektedir. Hafniyum da refrakter bir element olmasına rağmen daha çok bor, karbon ve zirkonyuma benzer etki göstermektedir.

TSP-faz oluşumuna ve yoğunluk artışına sebep olduğundan refrakter elementlerin kullanımı pratikte sınırlanabilmektedir. Ayrıca tüm dönen bileşenlerdeki atalet yüklerini

(ya da daha spesifik olarak, mukavemet-yoğunluk oranını) ve havacılıktaki gaz türbinlerinin ağırlığını olumsuz etkilemektedir.

2.4.5.1. Molibden

Molibden, büyük atomik boyutu ve tercihli olarak γ fazına bölündüğünden katı çözümleri sertleşmesi yoluyla γ matrisinin gücünü artırmaktır. Genel alaşım bileşimine bağlı olarak ayrıca diğer alaşım elementlerinin mevcudiyeti ile de değişebilen molibdenin γ/γ' bölünme oranı dörtte birdir (MacKay ve ark., 1990). Titanyum, γ' fazında molibdenin çözümlülüğünü etkilemektedir. Molibden, titanyum içermeyen alaşımların γ' fazında daha fazla çözünürken; yüksek titanyum/alüminyum oranına sahip alaşımların γ' fazında daha az çözünmektedir (Loomis ve ark., 1972).

Ni-Cr-Al-Mo sisteminde, atomik % 1'e kadar olan molibden konsantrasyonlarında, γ' fazına ayrılan tercihli bir molibden vardır (Loomis ve ark., 1972). Molibden içeriği atomik % 1'in üzerine çıkarıldığında ise molibden, tercihen γ matrisine ayrılmaktadır. Molibden ayrıca γ fazının kafes parametresini artırabilmekte böylece γ ve γ' fazı arasındaki kafes uyumsuzluğunu etkileyerek dayanımı dolaylı olarak etkileyebilmektedir. Tantal, niyobyum veya tungstene göre daha az alüminyum bölgeleri işgal etme eğilimi sergileyen molibden; γ' fazı üzerinde diğer refrakterler elementlere kıyasla çok daha küçük etki bırakmaktadır. Molibdenin süperalaşım özellikleri üzerindeki etkisi, çekme mukavemeti ile sınırlı değildir. Tüm refrakter elementlerde olduğu gibi molibdenin büyük atom boyutu, düşük difüzyon eğilimi göstermesine yol açmaktadır. Dolayısı ile daha yüksek molibden içeriğine sahip alaşımlar, daha geliştirilmiş sürünme özelliklerine sahiptir (MacKay ve ark., 1990).

Molibden, γ' -fazı içindeki düşük çözümlülüğüne rağmen, alaşımın özelliklerini etkilemektedir. Kafes parametresini, solvus sıcaklığını ve γ' fazının ağırlık fraksiyonunu artırmaktadır. Molibden, γ -matrisindeki alüminyumun çözümlülüğünü azalttığından γ' hacim fraksiyonu üstünde etkiye sahiptir ayrıca γ' fazındaki krom içeriğini de bileşimsel olarak önemli ölçüde azaltmaktadır (Loomis ve ark., 1972). Molibdenin karbür oluşturu bir etkisi de bulunmaktadır.

2.4.5.2. Tungsten

Tungsten, büyük bir kütleyle sahip olduğundan düşük difüzyon katsayısına sahiptir bu sayede γ' çökeltilerinin irileşme oranlarını azaltabilmektedir. Büyük γ/γ' kafes uyumsuzluğu nedeniyle katı çözeltiler sertleşmesi sağlamaktadır. Tercihen γ fazına ayrılması bakımından davranışı; molibden ve renyumun davranışına oldukça benzemektedir. TSP-fazlar oluşturma eğiliminden dolayı alaşımda yüksek tungsten konsantrasyonları kullanmak dezavantaj oluşturmaktadır. Molibden gibi tungsten de karbür oluşturmaktadır.

2.4.5.3. Niyobyum

Niyobyum, nikel kafesindeki büyük uyumsuzluğu nedeniyle tungsten'den daha yüksek derecede katı çözeltiler sertleşmesi sağlayabilmektedir ancak (Kumar, 1994), güçlendirici etkileri, çökme sertleşmesine atfedilebilir. Niyobyum, özellikle karbürler (M_2C ve M_6C) ve γ'' - Ni_3Nb olmak üzere iki tip güçlendirme fazında bulunmaktadır (Kumar, 1994). Niyobyum içeriği, γ' faz fraksiyonu ve stabilitesini artırmaktadır ve yeterli konsantrasyonlara ulaştığında γ'' çöker.

Kromun bulunmadığı düşük katsayılı termal genişleme süperalaşımının güçlendirilmesinde, niyobyum önemli bir rol oynamaktadır. Niyobyum güçlü bir karbür oluşturmaktadır ve elde edilen kararlı niyobyum içeren karbürler, sürünme mukavemetinin artırılmasında etkilidir (Kumar, 1994).

2.4.5.4. Tantal

Tantal HfC kristal yapısına sahiptir ve nikel kafesle oldukça uyumsuzdur. Hem γ hem de γ' fazlarında güçlü bir katı çözeltiler güçlendiricisi görevi görür. Süperalaşımın özellikle sıcak korozyon direncini, yüzey stabilitesini, çekme ve sürünme mukavemetlerini artırır (Forde, 1996). Ayrıca tantal, yüksek sıcaklıklarda ek güçlendirme sağlayan; çok yüksek bir ergime noktasına ve termodinamik stabiliteye sahip olan tantal karbürler oluşturmaktadır (Kumar, 1994).

2.4.5.5. Renyum

Renyum, ergime sıcaklığını artırdığı alaşımın matris fazına, katı-çözelti sertleştirme sağlamanın yanı sıra kafes parametrelerini de etkilemektedir. γ/γ' uyumsuzluğunu artırarak ek güçlendirmeye yol açar (Piercey ve VerSnyder, 1966; Wöllmer ve ark., 2001). Bu kafes uyumsuzluğu, aynı zamanda izotermal yaşlanma sırasında γ' morfolojisini değiştirerek; ince, kübik ve hizalanmış γ' çökeltilerinin oluşumunu teşvik eder. Alaşımdaki, γ' boyutu, şekli ve dağılımı üzerindeki etkisine rağmen, renyumun γ' hacim fraksiyonu üzerinde fazla bir etkisi yoktur.

2.4.5.6. Rutenyum

Hem özellikleri hem de alaşımlama etkileri bakımından renyuma benzer özellikler gösteren rutenyum, γ dentrit çekirdeklerine ayrılmaktadır (Feng ve ark., 2004b; 2004a; Kearsley ve ark., 2004). γ' -çökeltileri görülen bir alaşımdaki belirli miktardaki rutenyum seviyesinin, aynı alaşımın rutenyum içermeyen versiyonuna kıyasla M_6C karbürlerinin oluşumunu engellediği (Zheng ve ark., 2004) gözlenmiştir. Rutenyum, oluşan MC karbüre ayrılmaz, ancak çökeltme sıcaklığını yükseltmektedir. Ayrıca hem ötektik hem de ikincil γ' oluşum sıcaklıklarını düşürücü etkiye sahiptir. Çok kristalli Ni-bazlı süperalaşımlar üzerindeki yüksek rutenyum içeriğinin etkilerine dair bilgiler henüz yetersiz olsa da Rutenyumun, yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalan tek kristalli alaşımlarda TSP fazlarının çökmesini ve büyümesini bastırdığı ayrıca γ ve γ' mikro yapılarını stabilize ettiği bilinmektedir.

2.4.6. Tane-Sınırı elementleri

Tane sınırlarını güçlendirmek ve nispeten taneler arasındaki hareketi geciktirmek için bor, karbon, zirkonyum ve daha az miktarda hafniyum elementleri süperalaşımlara eklenmektedir. Bu elementlerin hepsi, hem γ hem de γ' cinsinden düşük çözünürlükleri ve çoğunlukla nikel matrisine göre benzersiz boyutları nedeniyle, tane sınırlarına doğru ayrılma eğilimleri göstermektedir. $M_{23}C_6$ karbürlerinin ve tane sınırlarında çökecek γ' -fazının topaklanmasını önleyerek alaşımın sürünme direncinin artırılmasını sağlarlar. Tek kristalli süperalaşımları tane sınırlarından yoksun olduğundan ayrıca malzemenin ergime noktasını güçlü bir şekilde azaltabileceğinden bu elementlere genellikle bu alaşımlarda ihtiyaç duyulmamaktadır (Sims ve ark., 1987).

2.4.7. Reaktif elementler

Reaktif elementler süperalaşımlarda oksidasyona ve sıcak korozyona karşı direnci arttırmak için ilave edilmektedir. Süperalaşımlara eklenen ana elementler itriyum (Haynes 214), lantan (HA-188) ve seryumdur (Nimonic 86). Hafniyumun da bu özellikleri sağladığı bilinmektedir ancak kullanım önceliği mekanik özellikleri iyileştirmek içindir.

Reaktif elementlerin hepsi aynı derecede çevresel direnç göstermemektedir. Genel olarak itriyum, oksidasyon direncini iyileştirmek için en faydalı katkı olarak kabul edilmektedir ancak CMSX-4 alaşımında birlikte kullanılan lantan ve itriyum ilavelerinin, her iki elementin de tek başına eklenmesinden daha etkili olduğu gözlenmiştir (Ford ve ark., 1999). Seryum ilavesi ise oksidasyon direncini geliştirmede lantan ve itriyumdan daha üstün özellikler sergilemektedir. Genel olarak, reaktif element ilaveleri, alaşımın oksidasyon ömrünü 10 kat artırmaktadır.

2.5. Bütünleşik Hesaplamalı Malzeme Mühendisliği

Dünya çapında, malzeme mesleği içerisinde “Bütünleşik Hesaplamalı Malzeme Mühendisliği/BHMM (Integrated Computational Materials Engineering/ICME)” olarak yeni bir çalışma alanı gelişmektedir (Allison ve ark., 2006). Mühendisliğin malzemelerle ilgilendiği çerçevede ve malzeme topluluğunun; mühendislik ve bilimsel topluluklara girdi sağlama biçiminde devrim yaratmayı vaat eden BHMM, bütünsel bir sistem içinde imalat, tasarım ve malzemelerin eş zamanlı analizini mümkün kılmaktadır. Tüm malzeme olguları için, ilgili birim ölçeklerinde niceliklerinin entegrasyonunu gerektiren bu yaklaşım; karmaşık tasarım ve malzeme problemlerini çözmek için sistem mühendisliği analizini içermektedir (Christodoulou, 2013). Bütünleşik hesaplamalı malzeme mühendisliği, çok işlevli bileşenleri en düşük maliyetle hızlı bir şekilde geliştirmeye yönelik endüstriyel ihtiyaçlara çözümler sunmaktadır. Yeni malzemelerin gelişimini hızlandırmak için önemli bir potansiyele sahiptir. ICME, hesaplama araçlarından elde edilen malzeme bilgilerinin mühendislik ürün performans analizi ve üretim süreci simülasyonu ile entegrasyonu olarak tanımlanmaktadır (Ghosh ve ark., 2020). Amerika Birleşik Devletleri hükümeti tarafından önerilen Malzeme Genom Girişimi ve birkaç

büyük Ulusal Akademi çalışması ICME'nin önemini ve bunun malzeme ve imalat endüstrilerine önemli ekonomik getirisini belgelemiştir.

BHMM özünde, mühendislik topluluğu tarafından kullanılmak üzere proses yapısı-özellik ilişkilerini kantitatif olarak tanımlayan malzeme modellerinin geliştirilmesini içermektedir. BHMM'nin odak noktası, bilgi tabanını dolduran nicel modeller ve veritabanları oluşturarak, ortaya çıkan sistemi; malzeme geliştirme ve uygulama sorunlarını çözmek için kullanmaktır. Atomik seviyeden süreklilik seviyesine ve termodinamik modellerden fizik tabanlı özellik modellerine kadar uzanan bu temel ilkelere; mikroyapıların ve özelliklerin tahmin edilmesi sağlanmaktadır.

Ancak, herhangi bir mühendislik bileşenin en iyi şekilde geliştirilmesi için, bileşenin performans gereksinimlerini, üretim süreci ve üretildiği malzeme hakkında bilgi gerektirmektedir. Kısıtlamaların karmaşıklığından ve çoklu özelliklerin optimize edilme ihtiyacından dolayı, modellerin kullanılması bu sürecin en etkili şekilde gerçekleştirilebilmesine olanak sağlamaktadır. Hesaplamalı modeller, yeni ürünler geliştirmek için gereken süreyi ve maliyeti azaltmak, performansını artırmak dahil olmak üzere birçok önemli fayda sağlamaktadır. Bununla birlikte, bu disiplinler arasında köprü kuracak malzeme modellerinin yetersiz olması ya da olmaması yeni malzemelerin geliştirilmesini sınırlamaktadır.

Karmaşıklığı ve geniş kapsamı nedeniyle malzeme mühendisliği, temel hesaplama araçları geliştirmede diğer mühendislik disiplinlerinin daha gerisindedir. Makine mühendisliği müfredatının merkezinde yer alan sonlu elemanlar analizi ve hesaplamalı sıvı dinamiği, imalat ve mühendislik tasarımında çalışan mühendisler tarafından rutin olarak kullanılmaktadır. Hesaplamalı malzeme bilimindeki birçok önemli başarıya rağmen, malzeme mühendislerinin kullanabileceği benzer bir hesaplama aracı yoktur. Bu nedenle, Bütünleşik Hesaplamalı Malzeme Mühendisliği ile mevcut malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi ya da yeni malzemelerin geliştirilmesi, yavaş ve maliyetli deneysel yaklaşımını ve bu girdilerden hesaplanacak modellemeleri gerektirmektedir.

2.5.1. Faz Diyagramlarının Hesaplanması

Çevremizdeki malzemelere baktığımızda neredeyse hepsi doğada çok bileşenlidir. Ancak üçlü ve daha yüksek mertebeli düzeydeki faz sınırlarının yorumlanmasında birçok bilim adamı ve mühendis zorluklar yaşamaktadır. Bundan dolayı faz diyagramları genellikle yalnızca ikili ve üçlü alaşımları temsil etmek için kullanılmaktadır. Faz

Diyagramlarının Hesaplanması (CALCulation of PHase Diagrams/CALPHAD) yöntemi ise bu durumu değiştirmiştir. CALPHAD, oldukça karmaşık, çok bileşenli sistemlerin faz dengesi ve termodinamik özelliklerinin, ilgili ikili ve üçlü alt sistemlerinin ekstrapolasyonuna dayalı olarak, tahminini mümkün kılan hesaplamalı bir termodinamik tekniktir. Bu teknik, malzemelerin dengeden oldukça uzak koşullarda nasıl davrandığının anlaşılmasına yardımcı olmaktadır.

Güvenilir termodinamik veriler gerektiren endüstriyel süreçlerin tasarımında deneysel yöntemler genellikle uzun geliştirme döngüleri (genellikle 10-20 yıl) gerektirmektedir (Luo, 2015). Bu nedenle mevcut malzemelerin iyileştirilmesi ile yeni malzemelerin keşfi ve geliştirilmesinde "deneme-yanılma" ve "deney tasarımı" yöntemlerini kullanan titiz deneysel etütlerden; termodinamik ve kinetik temelli malzeme tasarım yaklaşımlarına gösterilen eğilim hızla artmaktadır. Malzeme özellikleri ve faz kararlılığı gibi bilinmeyen verilerin tahmin edilmesini ve tasarım alanının daha hızlı araştırılmasını sağlayan hesaplamalı yaklaşımlar, malzeme biliminin artık hayati bir yönü haline gelmiştir.

CALPHAD, Termodinamik temelinde bir "faz diyagramının hesaplandığı" teknik olarak anılsa da CALPHAD dergisinin alt başlığında yapılan "Faz Diyagramlarının ve Termokimyanın Bilgisayarla Birleştirilmesi (The Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry)" tanımı, bu metodu pek çok açıdan daha fazla ve daha iyi ifade etmektedir. Bu tanımdaki ayırt edici özellik, bir sistemdeki tüm olası fazların açık bir şekilde karakterize edilmesindedir; yöntemin faz diyagramları ile termokimyasal özellikleri birleştirmeyi amaçlamasıdır. Böylece, mümkün olan en geniş sıcaklık, basınç ve bileşim aralığında kararlı, yarı kararlı ve kararsız olan fazlar hesaplanabilmektedir.

ICME çerçevesinde genişletilen CALPHAD yaklaşımında faz sınırları ve termodinamik özelliklere ilişkin çeşitli deneysel değerler uygun bir termodinamik modele göre analiz edilir ve atomlar arasındaki etkileşim enerjileri değerlendirilir. Böylece deney aralığının dışındaki faz diyagramları, termodinamik kanıtlara dayanarak modellenabilmektedir. Hesaplanan sonuçların daha yüksek dereceli sistemlere genişletilmesi, deneysel çalışma durumundakinden çok daha kolaydır, çünkü hesaplamaların özü bir ikili sistem ile daha yüksek dereceden bir sistem arasında çok fazla değişiklik göstermemektedir. Bununla birlikte, yüksek dereceli ve çok bileşenli sistemlerde oluşacak bu yarı kararlı dengeler veya keşfedilmemiş fazlar hakkında bilgi edinmenin veya doğruluğun tespitinin zor olması bir dezavantaj oluşturabilmektedir,

çünkü bu yöntemden elde edilen termodinamik parametreler yalnızca deneysel verilerden değerlendirilebilmektedir.

1970'lerde , Kaufman & Bernstein ve Hillert ve diğerlerinin öncü çalışmalarından sonra kurulan CALPHAD metodu yeni malzeme ve süreçlerin endüstriyel gelişiminde güçlü bir araç olarak yaygın bir şekilde kabul görmektedir. Son otuz yılda, temeli belirli bir bileşime; sıcaklığa ve basınca sahip bir sistemin bu belirli koşullar altında en düşük Gibbs enerjisi durumuna ulaştığı termodinamik yasasına dayanan CALPHAD yöntemini kullanan, pek çok yazılım geliştirilmiştir. Thermo-Calc, JMatPro, Pandat, MatCalc, FactSage, MTDATA gibi yazılımlar (Ågren, 1996; Zhao ve Henry, 2002) ile

- Faz denge durumu (Her bir ayrı faz için, basınç; sıcaklık ve bileşimin fonksiyonu olarak Gibbs enerjisinin bilinmesi koşulu ile)
- Katılma simülasyonu,
- Başlangıç itici kuvvetlerinin haritalanması,
- Çökelme için çekirdeklenme bariyerleri,
- Faz dönüşümlerinin modellenmesi,
- İstifleme hatası enerjisi, tahmin edilebilmektedir.

2.5.1.1. Thermo-Calc

Thermo-Calc 30 yılı aşkın bir süredir termodinamik, faz dengesi ve difüzyon kontrollü dönüşümleri içeren hesaplamalar için kullanılan bilimsel veritabanlarının ön sıralarında yer alan bir yazılımdır.

Thermo-Calc ile termofiziksel özellikler, ayrışma davranışı, çekirdeklenme ve çökelme davranışı gibi veriler üretilebilmektedir. Hesaplamalı malzeme bilimini kullanan Thermo-Calc ile yeni veya geliştirilmiş bir ürünü ticarileştirmek için parametreler daraltılarak gereken deney sayısı büyük ölçüde azaltılabilmekte böylece ticarileşme süresi büyük ölçüde düşürülmektedir. Deney sayısını azaltmak ile malzemeleri tasarlama ve optimize etme maliyetinin de önemli ölçüde azaltılmasına olanak sağlayan bu yazılımın, yazılımı kullanan bilim adamları ve araştırmacılar tarafından hakemli dergi yayınlarında 30.000'den fazla kez atıf aldığı ve 1000'in üzerinde patent başvurusunda alıntılındığı belirtilmiştir.

Thermo-Calc yazılımı yılda iki kez piyasaya sunulmaktadır bu sayede yazılımın veritabanları sürekli olarak geliştirilmektedir. Model tahminlerinin mevcut en yeni

deneysel ve teorik verilerden türetilmesini olanak sağlayan bu yazılım ve yazılımın içinde yer alan eklenti modülleri sayesinde;

- Fazların miktarları ve bileşimleri
- Dönüşüm sıcaklıkları
- Çözünürlük sınırları
- Faz oluşumu için itici güçler
- Aktiviteler ve kimyasal potansiyeller
- Faz diyagramları, Potansiyel diyagramları ve Pourbaix diyagramları
- Termofiziksel özellikler (Özgül ısı, entalpi, ısı kapasitesi, oluşum ısısı, yoğunluk, termal genleşme katsayısı, viskozite (sıvı), yüzey gerilimi (sıvı), arayüzey enerjisi, termal iletkenlik ve elektrik direnci)
- Kinetik özellikler (Difüzyon katsayıları, atomik hareketlilik)
- Mekanik özellikler (Akma dayanımı, sertlik)
- Denge ve denge dışı katılaşma ile ilgili özellikler (Liküdüs, solidüs, başlangıç ergime sıcaklıkları, donma aralığı, fraksiyon katı eğrileri, katılaşma yolu, fraksiyon ötektiği, mikro ayrışma, bölünme katsayıları, gizli ısı, büzülme, sıcak yırtılmaya duyarlılık)
- Hem demir hem de demir dışı uygulamalar için cüruf sistemlerini optimize etme
- Fırın gazı kimyalarının hesaplanması
- Katılaşmayı içeren süreçleri takip eden mikroayrışmanın tahmin edilmesi
- Çözeltiye alma, homojenleştirme, tavlama ve daha fazlası için en uygun sıcaklıkları belirleme
- Isıl işlem sırasında oluşacak çökelti fazlarının tahmin edilmesi
- Segregasyonları homojenleştirmek için gereken sürenin tahmin edilmesi (Eklenti Modülü ile)
- Çökeltilerin büyüme/çözünme süresinin (Eklenti Modülü ile) simüle edilmesi gibi hesaplamalar yapılabilmektedir.

Thermo-Calc, difüzyon simülasyonlarının pratik öneme sahip alaşımlar üzerinde gerçekçi koşullarla gerçekleştirilmesi için bir eklenti modülü sunmaktadır. Difüzyon Modülü (DICTRA), çok bileşenli difüzyon kontrollü dönüşümlerin modellenmesini basit ve erişilebilir kılan; çok bileşenli difüzyon denklemlerinin sayısal çözümüne ve CALPHAD yaklaşımına dayanmaktadır. DICTRA, Thermo-Calc ile birlikte kullanılan

standart termodinamik ve özellikler veritabanına ek olarak bir hareketlilik (kinetik) veritabanı da gerektirmektedir. Mobilite veri tabanı, bireysel bileşenlerin ilgili aşamalardaki atomik hareketliliği hakkında bilgi içermektedir. Her mobilite veri tabanı, belirli bir termodinamik ve özellikler veri tabanına karşılık gelecek şekilde geliştirilmiştir. Söz konusu problemin difüzyon kontrollü olduğu ve difüzyon simülasyonlarının tek boyutlu kabul edildiği; düzlemsel, silindirik ve küresel olmak üzere üç farklı geometrinin kullanılabildiği bu eklentide birçok durum modellenebilmektedir. DICTRA,

- Katılma sırasında mikroayırma
- Alaşımların homojenleştirilmesi
- Karbürler, nitrürler veya intermetalik fazlar gibi ikincil fazların büyümesi/çözünmesi
- Çökelti fazlarının irileşmesi
- Çelikte östenitten → ferrite dönüşümler veya titanyum alaşımlarında HSP'den (α -Ti) →HMK (β -Ti) dönüşümler gibi allotropik faz dönüşümleri
- Yüksek sıcaklık alaşımlarının ve çeliklerin karbonlanması, nitrürlenmesi ve karbonitrülenmesi
- Kaplama sistemleri, benzer olmayan eklemeler ve benzeri gibi bileşiklerde interdifüzyon
- Kaynak sonrası ısıtma işlem (interdifüzyon ve ilgili faz değişiklikleri)
- Semente-karbürlerin sinterlenmesi gibi hesaplamaları simüle ederek,

aşağıdaki sorulara yanıt bulunabilmesine yardımcı olmaktadır:

- Döküm halindeki mikroyapıyı homojenleştirmek için belirli bir sıcaklıkta ne kadar tutma süresi gerekir?
- Belirli bir boyuttaki çökeltileri çözmek için ne kadar tavlama süresi gerekir?
- Soğutma veya ısıtma hızı, dönüştürülen fazların miktarını nasıl etkiler?
- Kaynak sonrası veya diğer benzer birleştirme işlemlerinde hangi element profilleri oluşur?
- Kaynak sonrası veya diğer benzer birleştirme işlemlerinde hangi element profilleri oluşur?
- Birbirine benzemeyen iki malzeme birleştirildiğinde istenmeyen fazlar oluşur mu?

Thermo-Calc, çökelti simülasyonları için bir eklenti modülü sunmaktadır. Çökelti modülü (TC-PRISMA), çok bileşenli ve çok fazlı sistemlerde isteğe bağlı ısı işlem koşulları altında eş zamanlı çekirdeklenme, büyüme/çözünme ve irileşmeyi; Langer-Schwartz teorisini ve Kampmann-Wagner sayısal yaklaşımını kullanarak hesaplamaktadır. Termodinamik ve kinetik verilerin kullanıldığı TC-PRISMA:

- Bir çökeltinin oluşması ne kadar sürer?
- Çökelti sırası nasıldır, önce hangi çökelti oluşur?
- Çökelti boyut dağılımı ısı işlemle nasıl değişmektedir?
- Belirli bir işlemden sonra bir malzemenin tahmini akma dayanımı nedir?
- Spesifik alaşım elementleri çökelti kinetiğini nasıl etkilemektedir?
- Çökelti tane büyümesini nasıl etkiler?

gibi soruların yanıtlanmasına yardımcı olmaktadır. TC-PRISMA ile

- Eşzamanlı çekirdeklenme, büyüme/çözünme ve çökelti irileşmesi,
- Normal tane büyümesi ve Zener iğneleme
- Parçacık boyutu dağılımının zamansal gelişimi
- Ortalama parçacık yarıçapı ve sayı yoğunluğu
- Malzemenizin tahmini akma dayanımı
- Çökeltinin hacim fraksiyonu ve bileşimi
- Çekirdeklenme oranı ve kabalaşma oranı
- Zaman-Sıcaklık-Çökelti (TTP) diyagramları
- Sürekli Soğuma Dönüşümü (CCT) diyagramları
- Çok bileşenli arayüz enerjisinin tahmin edilmesi mümkün olmaktadır. (www.thermocalc.com, 01.10.2022)

Bu tezin amacı, ilgili üçlü sistemlerin termodinamik değerlendirilmesinin farklı seviyelerinde dördü bir sistemdeki fazların ve faz bileşimlerinin tahmini hesaplanmasını ve ilgili ikili sistemlerin tam bir tanımını değerlendirmektir. Bu çalışma için, ticari olarak uzmanlaşmış bir CALPHAD veritabanının mevcut yetenekleri kullanılmıştır ve dördü alaşım sistemleri ikili ve üçlü alt sistemlerinin tam bir tanımını içeren termodinamik verilerden hesaplanmıştır. Daha sonra dördü alaşım sistemleri için çökelti sertleşmesi simüle edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Modern Ni-bazlı süperalaşımların sergilediği üstün yüksek sıcaklık özellikleri, büyük ölçüde mikroyapıya bağlıdır. Çok kristalli Ni-bazlı süper alaşımlarda, γ' güçlendirme fazının optimize edilmiş bir hacim fraksiyonunu üretmek için γ' biçimlendirici element olarak Al, Ti, Nb ve Ta ilave edilmektedir. W, Mo, Cr ve Co gibi refrakter alaşım elementlerinin eklenmesi ise katı çözelti güçlendirme yoluyla γ -matris fazını güçlendirmeye etki etmektedir.

Çalışma kapsamında Ni-11Al-9Cr üçlü model alaşımı esas alaşım olarak belirlenmiş olup bu alaşıma atomik oranda % 2 ve 4 Co ile % 2 ve 4 Mo alaşım elementi olarak eklenmiştir. Bu çalışmada Thermo-Calc yazılımının 2022a versiyonu kullanılmıştır. Hesaplamalar için, yazılım içinde yer alan TCNI11 termodinamik veri tabanından yararlanılmıştır. Beş farklı bileşime sahip Ni- esaslı üçlü ve dörtlü model süperalaşımlar belirlenmiştir. Tez kapsamında araştırılan alaşımların kimyasal bileşimleri aşağıda atomik % cinsinden listelenmiştir.

- Ni-11Al-9Cr
- Ni-11Al-9Cr-2Mo
- Ni-11Al-9Cr-4Mo
- Ni-11Al-9Cr-2Co
- Ni-11Al-9Cr-4Co

Belirlenen kompozisyonlar için faz diyagramları, kritik dönüşüm sıcaklıkları ve sıcaklığa bağlı olarak değişen alaşım yoğunlukları Thermo-Calc ile hesaplanmıştır. Ayrıca katılaşma esnasında oluşan fazlar için, sistemde bulunan her bileşen için hacim fraksiyonları tahmin edilmiştir.

Alaşımların her birine; 1250 °C (1523 K)'de 24 saat homojenleştirme ve ardından 1150 °C (1423 K)'de 3 saat çözelti işlemi simülasyonu yapılmıştır. Daha sonra alaşımlara çökelme sertleşmesi ısıl işlemi uygulanmıştır. Yapay yaşlandırma için 1; 4; 16; 64 ve 256 saat olarak belirlenen ısıl işlem süreleri; Thermo-Calc yazılımının bir eklentisi olan TC-PRISMA modülü kullanılarak simüle edilmiştir. Çökelti için Bulk modülü tercih edilmiş ve çökelti modeli küresel olarak oluşturulmuştur.

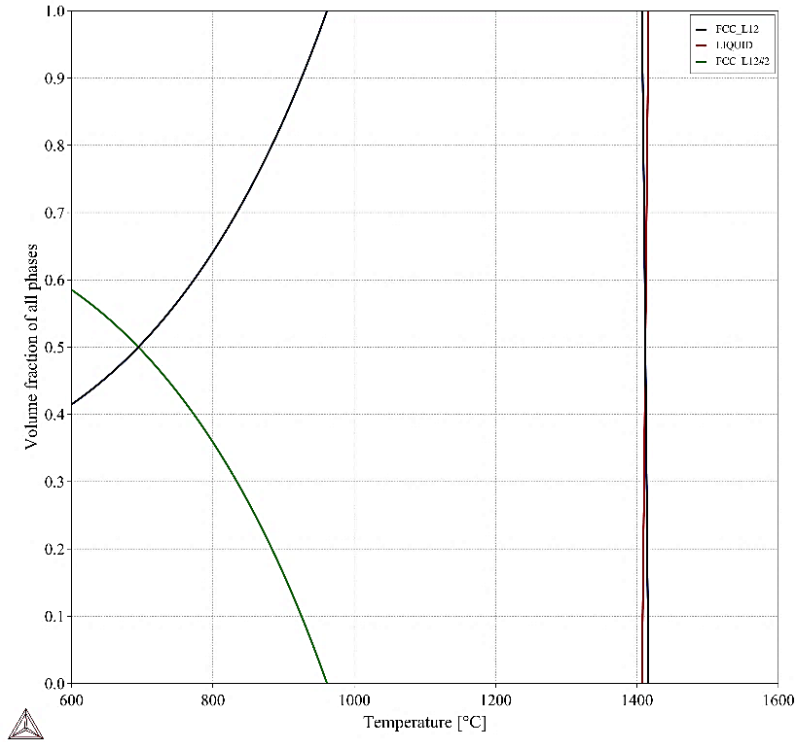
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Ni-11Al-9Cr Süperalaşımının CALPHAD Metodu Kullanılarak Faz Diyagramlarının ve Termodinamik Özelliklerin Modellenmesi

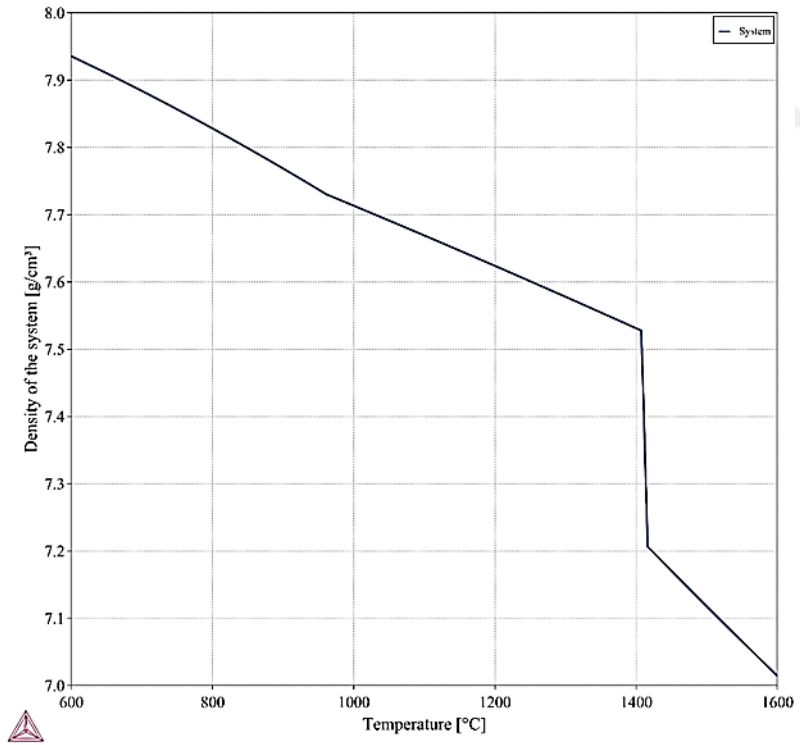
Çizelge 4.1. Ni-11Al-9Cr alaşımının CALPHAD yöntemi ile hesaplanan kritik dönüşüm sıcaklıkları

Sıcaklık [°C]	γ (YMK)	γ' (L ₁₂)	Sıvı Faz	Sistem Yoğunluğu [g/cm ³]
1416,19	0		1	7,20
1410	0,70		0,29	7,43
1406,99	1		0	7,52
961,46	1	0		7,72
700	0,50	0,49		7,88
500	0,35	0,64		7,98

Üçlü Ni-11Al-9Cr alaşımına ait katılaşma analizi ve sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterilmiştir. Analizlerden hesaplanan sıcaklık ve yoğunluk değerleri ise Çizelge 4.1’de listelenmiştir. Ni-11Al-9Cr alaşımının yaklaşık olarak 1416,2 °C sıcaklıkta tamamen sıvı fazdan oluştuğu ve yoğunluğunun 7,20 g/cm³ olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık değeri ilgili alaşımın likidüs sıcaklığıdır. Sıcaklığın azalması ile alaşımda YMK yapıda γ matris katı fazı oluşmaya başlamakta ve 1406 °C sıcaklıkta (solidüs sıcaklığı) sıvı faz tamamen γ fazına dönüşmektedir. L₁₂ düzenine sahip γ' fazı, solvüs sıcaklığı 961 °C’den daha düşük sıcaklıklarda çökelmeye başlamıştır. Alaşımdaki γ (YMK) matris fazı ile düzenli γ' (L₁₂) çökelti fazının hacim oranlarının eşit olduğu yaklaşık sıcaklık 700 °C olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın azalması ile artan alaşım yoğunluğu ise 500 °C’de 7,98 g/cm³’e ulaşmıştır.



Şekil 4.1. Ni-11Al-9Cr alaşımına ait katılaşma analizi



Şekil 4.2. Ni-11Al-9Cr alaşımına ait yoğunluk-sıcaklık değişimi

Çizelge 4.2. CALPHAD kullanılarak araştırılan alaşımlar için 600 °C (873 K)'de ve 800 °C (1073 K)'de (Deneysel Yaşlanma Sıcaklığı) γ' fazının denge hacim oranı

Alaşım (at. %)	CALPHAD		DTA		Çözelti Sıcaklığı °C	
	Termodinamik Veritabanı	γ' Hacim Fraksiyonu 600 °C	γ' Hacim Fraksiyonu 800 °C	Solvus °C		Solvus °C
Ni-10Al-8,5 Cr	Huang & Chang (1999, Thermo-Calc)	0,350	0,112	860 ^a	880 ^b	1000
	Saunders (1995, 1996, 2002, Thermo-Calc)	0,397	0,179	902 ^a		
Ni-10Al-8,5 Cr-2W	Saunders (1995, 1996, 2002, Thermo-Calc)	0,489	0,332	1012 ^a	1017 ^b	1090
Ni-8Al-8 Cr	Rojhirunsakool & Banerjee (2013, PANDAT)	0,151 ^c		725,9 ^c		1150 ^c
Ni-10Al-10 Cr	Rojhirunsakool & Banerjee (2013, PANDAT)	0,515 ^c		938,3 ^c		1150 ^c
Ni-11Al-9Cr	Cengiz & Yıldırım (TCNII1, 2022a, Thermo-Calc)	0,585	0,358	961 ^d		1150 ^d

a) Thermo-Calc ile hesaplanan solvus sıcaklıkları, diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçlarıyla elde edilen deneysel sonuçlarla makul bir uyum içindedir. Döküm numuneler 1300 °C (1573 K)'de 20 saat homojenleştirilmiş, ardından listelenen sıcaklıklarda 0,5 saat çözelti işlemine tabi tutulmuştur.

b) DTA deneyleri, homojenleştirilmiş numuneler üzerinde, 10 K dak⁻¹ hızında, helyum atmosferinde, reaksiyonun sıcaklık aralığında iki kez çevrimli olarak gerçekleştirilmiştir.

c) Bu deney için numune 1150 °C (1423 K)'de 30 dakika boyunca çözelti ısıl işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra bir argon atmosferinde ortalama 14 °C/dak hızında fırın içinde sürekli olarak soğutulmuştur.

d) Thermo-Calc ile hesaplanan solvus sıcaklığı için, alaşım numunesine 1250 °C (1523 K)'de 24 saat homojenleştirme ve ardından listelenen sıcaklıkta 3 saat çözelti işlemi simülasyonu yapılmıştır.

Ni-bazlı süperalaşımlar için en önemli üçlü sistemlerden biri olan Ni-Al-Cr sistemi için detaylı literatür taraması yapılmıştır. Çok karmaşık alaşım bileşimlerine sahip yüksek dereceli sistemler için de bir temel sağlayan Ni-Al-Cr sistemi için; literatürde yer alan benzer çalışmaların ve bu tez çalışmasından elde edilen hesaplamaların dahil olduğu veriler Çizelge 4.2'de listelenmiştir. Bu sonuçlara göre; Ni-10Al-8,5 Cr alaşımı için Huang ve Chang'in 1999 yılında CALPHAD ile hesapladığı Solvüs sıcaklığı; alaşımın

DTA ile tespit edilen değerine yakındır (Huang ve Chang, 1999). Ancak aynı alaşım bileşenleri için Saunders'ın 2002 yılında CALPHAD ile hesapladığı solvüs sıcaklığında artış görülmektedir (Saunders, 1996). Aynı alaşım kompozisyonuna eklenen -metaller içerisinde 3422 °C ile en yüksek ergime noktasına ve 19,3 g/cm³ yoğunluğa sahip ağır bir refrakter element olan- Tungstenin ağırlık % 2 ilavesi ile hesaplanan CALPHAD solvüs değerinin; DTA analizi ile ölçülen değere yakın olduğu ve alaşımın solvüs sıcaklığını oldukça artırdığı görülmektedir (Sudbrack ve ark., 2004). Rojhirunsakool ve Banerjee'nin 2013 yılında yaptığı çalışmalarda ise alüminyum ve krom bileşimlerine yapılan ilavelerin; alaşımın hem solvüs sıcaklığında hem de γ' hacim fraksiyonunda artış meydana getirdiği görülmektedir. Çözünen konsantrasyonuna büyük ölçüde bağlı olan Ni–Al–Cr sistemlerinde; Al içeriğindeki artışın γ' -solvus sıcaklığını arttırırken; Cr içeriğindeki artışın ise tipik olarak γ' solvus sıcaklığını azalttığı bilinmektedir (Rojhirunsakool ve ark., 2013). Bu durumda Ni-10Al-8,5 Cr alaşımından daha yüksek alüminyum ve krom içeriğine sahip Ni-11Al-9Cr için solvüs sıcaklığının beklenildiği üzere daha yüksek hesaplanması ancak Ni-10Al-8,5 Cr-2W için hesaplanan değerlerin ise altında yer alması sonuçların tutarlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca γ' hacim fraksiyonundaki artış alüminyumun, γ' çökmesini desteklemek için kullanılan ana alaşım elementlerinden biri olduğunun sonucunu da desteklemektedir.

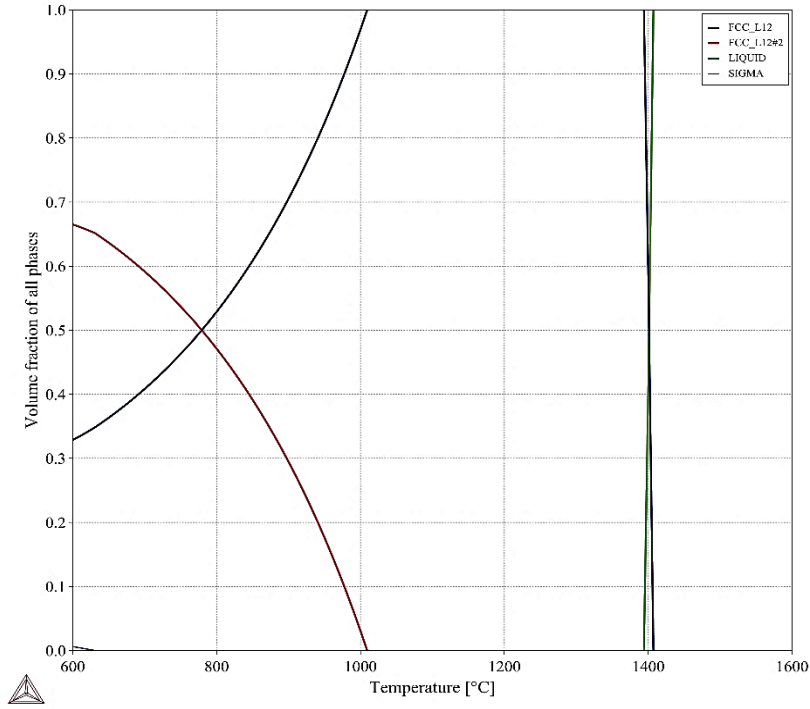
4.2. Ni-11Al-9Cr-2Mo Süperalaşımının CALPHAD Metodu Kullanılarak Faz Diyagramlarının ve Termodinamik Özelliklerin Modellenmesi

Çizelge 4.3. Ni-11Al-9Cr-2Mo alaşımının CALPHAD yöntemi ile hesaplanan kritik dönüşüm sıcaklıkları

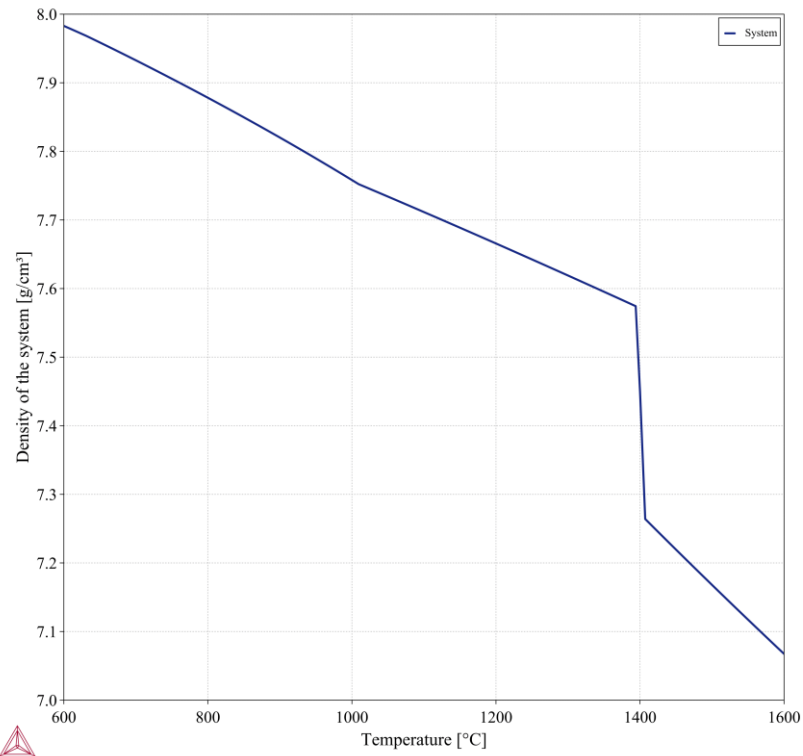
Sıcaklık [°C]	γ (YMK)	γ' (L1 ₂)	Sıvı Faz	Sistem Yoğunluğu [g/cm ³]
1407,21	0		1	7,26
1400	0,59		0,4	7,44
1393,99	1		0	7,57
1009,29	1	0		7,75
780	0,50	0,49		7,88
500	0,28	0,68		8,02

Dörtlü Ni-11Al-9Cr-2Mo alaşımına ait katılma analizi ve sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi sırasıyla Şekiller 4.3 ve 4.4'te gösterilmiştir. Analizlerden hesaplanan sıcaklık ve yoğunluk değerleri ise Çizelge 4.3'te listelenmiştir. Ni-11Al-9Cr-2Mo alaşımının yaklaşık olarak 1407 °C sıcaklıkta tamamen sıvı fazdan oluştuğu ve yoğunluğunun 7,26 g/cm³ olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık değeri ilgili alaşımın likidüs

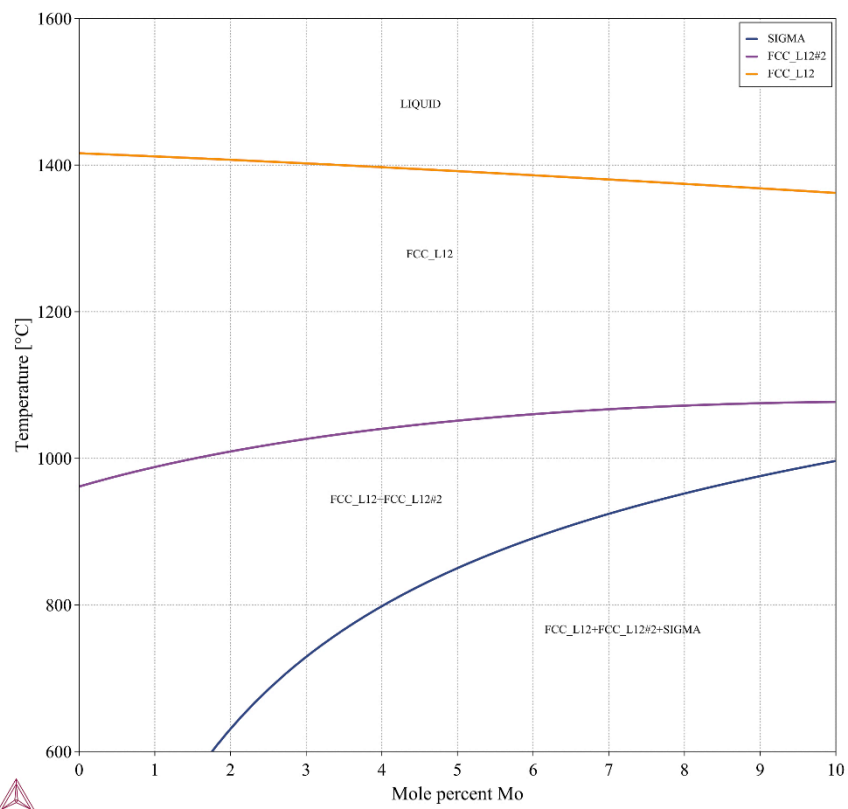
sıcaklığıdır. Sıcaklığın azalması ile alaşımda YMK yapıda γ matris katı fazı oluşmaya başlamakta ve 1393,9 °C (solidüs sıcaklığı) sıcaklıkta sıvı faz tamamen γ fazına dönüşmektedir. L1₂ düzenli yapıdaki γ' fazı, solvüs sıcaklığı 1009,3 °C'den daha düşük sıcaklıklarda çökelmeye başlamıştır. Alaşımdaki γ (YMK) matris fazı ile düzenli γ' (L1₂) çökelti fazının hacim oranlarının eşit olduğu yaklaşık sıcaklık 780 °C olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın azalması ile artan alaşım yoğunluğu ise 500 °C'de 8,02 g/cm³'e ulaşmıştır.



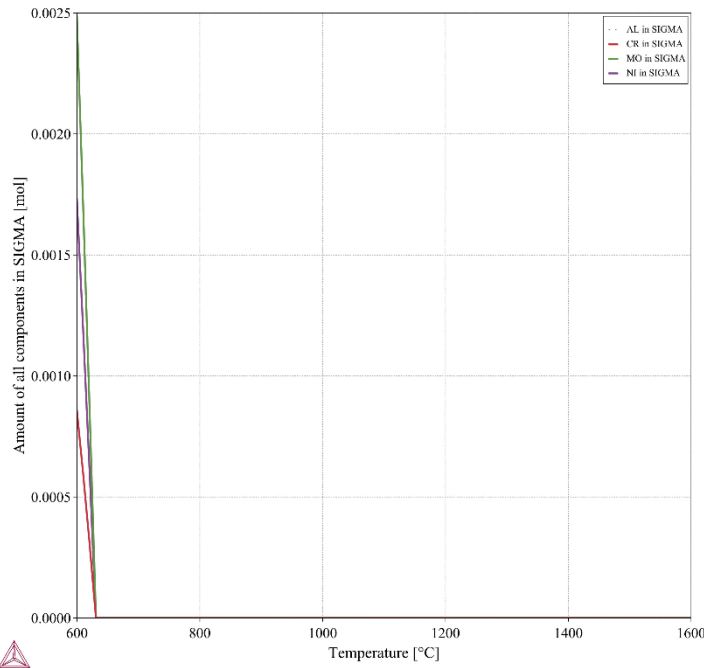
Şekil 4.3. Ni-11Al-9Cr-2Mo alaşımına ait katılaşma analizi



Şekil 4.4. Ni-11Al-9Cr-2Mo alaşımına ait yoğunluk-sıcaklık değişimi



Şekil 4.5. Sözde ikili NiAlCr ve Mo faz diyagramı



Şekil 4.6. Ni-11Al-9Cr-2Mo alaşımasının Sigma (σ) Fazındaki Elementel Dağılım

Çok bileşenli alaşımların katılaşma modelleri, ikili bir sisteme indirgenen basit yaklaşımdan yararlanılarak tahmin edilebilmektedir. Çok elemanlı sistemlerin faz diyagramlarının oluşturulmasına ilişkin, bir sözde ikili kompozisyon aracılığıyla çok bileşenli sistemleri temsil etmek için geliştirilen bu yöntem Ni-bazlı süper alaşımlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 4.5, NiAlCr alaşımına molibden eklenmesi ile oluşan sözde ikili faz diyagramını göstermektedir. Artan molibden ilavesine bağlı olarak solvüs sıcaklığının arttığı görülmektedir. Ayrıca alaşıma eklenen Mo elementiyle birlikte sistemde, Ni-bazlı süperalaşımlarda TCP fazlar oluşturma eğilimine sebep olan, σ (sigma) fazı oluştuğu görülmüştür.

Thermo-Calc tarafından hesaplanan σ fazı; prototip: sigma-CrFe, Strukturbericht: D8b, Pearson gösterimi: tP30, Uzay Grup Sembolü (SG#): Tetragonal, P4₂/mnm, 136, Altkafes:3, Sites: [10.0, 4.0, 16.0], Bileşik Enerji Formülü (CEF): (AL, CR, MO, NI)₁₀(AL, CR, MO, NI)₄(AL, CR, FE, MO)₁₆ olarak tanımlanmaktadır.

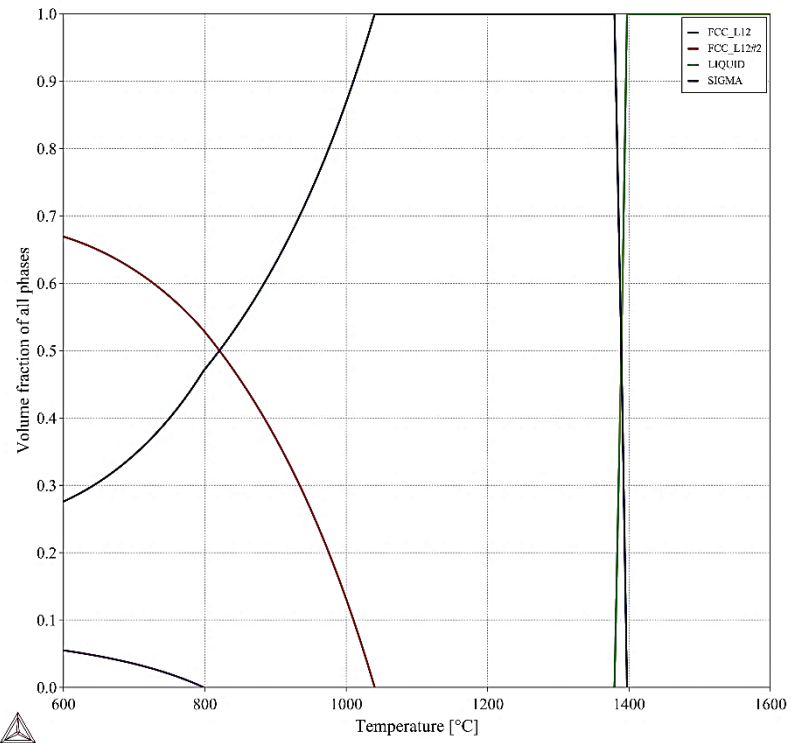
Şekil 4.6, σ -fazının yaklaşık 630 °C'de çökmeye başladığını göstermektedir. Sigma fazında Mo, Ni ve Cr'un çözündüğü ancak alüminyumun yer almadığı görülmektedir. Katılaşma sonucunda sigma fazında krom çözünürlüğünün en düşük, nikel ve molibdenin ise kroma kıyasla sırasıyla yaklaşık 2 ve 3 katı olduğu dikkat çekmektedir.

4.3. Ni-11Al-9Cr-4Mo Süperalaşımının CALPHAD Metodu Kullanılarak Faz Diyagramlarının ve Termodinamik Özelliklerin Modellenmesi

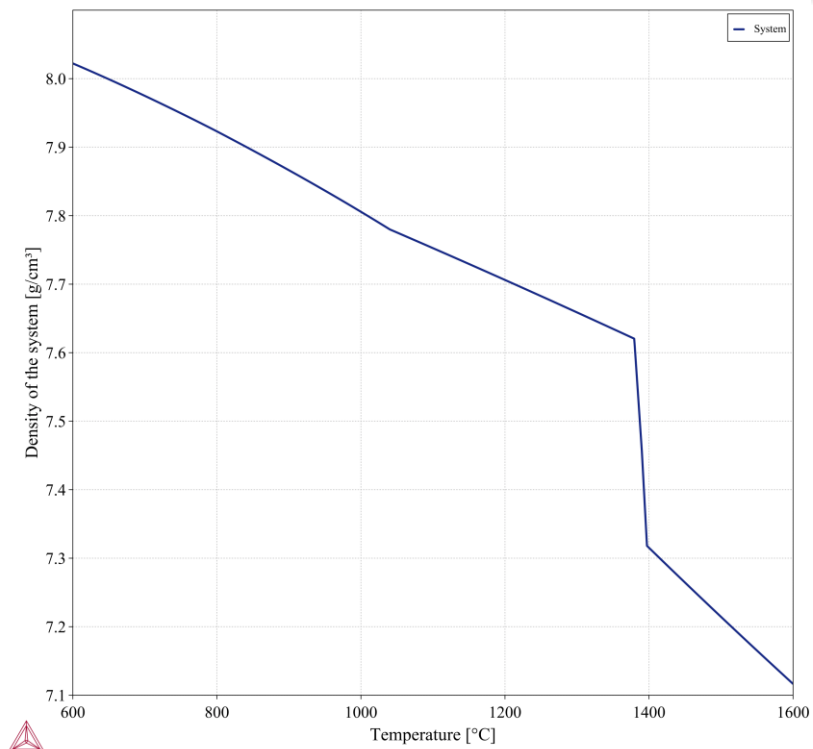
Çizelge 4.4. Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımının CALPHAD yöntemi ile hesaplanan kritik dönüşüm sıcaklıkları

Sıcaklık [°C]	γ (YMK)	γ' (YMK)	Sıvı Faz	Sistem Yoğunluğu [g/cm ³]
1397,15	0		1	7,31
1380	0,97		0,027	7,61
1379,39	1		0	7,62
1040,21	1	0		7,77
820	0,49	0,50		7,91
500	0,24	0,68		8,06

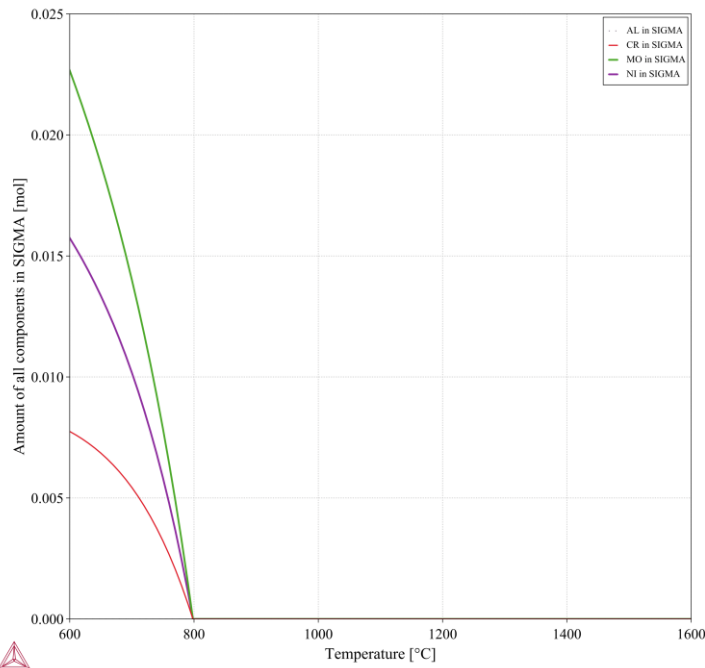
Dörtlü Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımına ait katılaşma analizi ve sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi sırasıyla Şekiller 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir. Analizlerden hesaplanan sıcaklık ve yoğunluk değerleri ise Çizelge 4.4'te listelenmiştir. Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımının 1397,2 °C sıcaklıkta tamamen sıvı fazdan oluştuğu ve yoğunluğunun 7,31 g/cm³ olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık değeri ilgili alaşımın likidüs sıcaklığıdır. Sıcaklığın azalması ile alaşımın YMK yapıda γ matris katı fazı oluşmaya başlamakta ve 1379,4 °C sıcaklıkta (solidüs sıcaklığı) sıvı faz tamamen γ fazına dönüşmektedir. L₁₂ düzenli yapıdaki γ' fazı, solvüs sıcaklığı 1040,2 °C'den daha düşük sıcaklıklarda çökelmeye başlamıştır. Alaşımdaki γ (YMK) matris fazı ile düzenli γ' (L₁₂) çökelti fazının hacim oranlarının eşit olduğu sıcaklık 820 °C olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın azalması ile artan alaşım yoğunluğu ise 500 °C'de 8,06 g/cm³'e ulaşmıştır.



Şekil 4.7. Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımına ait katılaşma analizi



Şekil 4.8. Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımına ait yoğunluk-sıcaklık değişimi



Şekil 4.9. Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımasının Sigma (σ) Fazındaki Elementel Dağılım

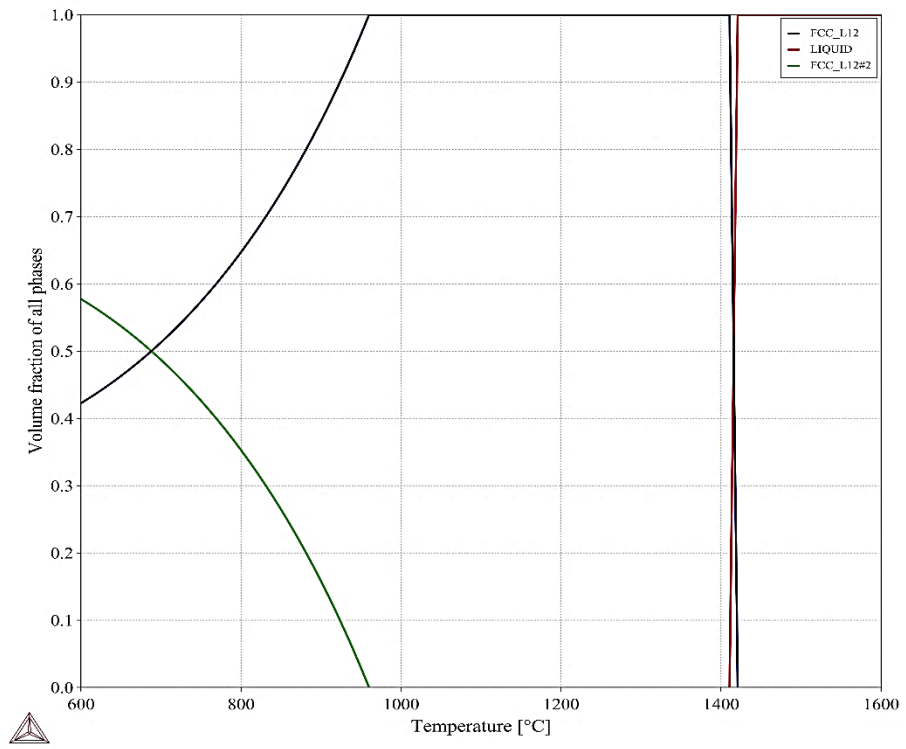
Ni-11Al-9Cr-2Mo alaşımındaki σ -fazının fraksiyonu (Şekil 4.6) dikkate alındığında, artan molibden miktarı ile birlikte σ fazının fraksiyonun da arttığı Şekil 4.9'da görülmektedir. Artan molibden, σ fazının yaklaşık 790 °C gibi daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olmuştur. Molibden ilavesinin at. % 2'den; at. % 4'e çıkarılması sigma fazı içindeki elementlerin çözünürlük oranlarını etkilememiştir. Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımının sigma fazındaki krom çözünürlüğü en düşük, nikel ve molibdenin ise kroma kıyasla sırasıyla yaklaşık 2 ve 3 katıdır ve Ni-11Al-9Cr-2Mo alaşımı ile oldukça benzerlik gösterir. Buna rağmen çözünen bileşen miktarındaki artışın ise, artan Mo ilavesine bağlı olarak solvüs sıcaklığının artması ve dolayısı ile daha erken sürelerde başlayan ve katılaşma boyunca devam eden çökeltilerin sebep olduğu daha fazla doymuş sigma fazından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4. Ni-11Al-9Cr-2Co Süperalaşımının CALPHAD Metodu Kullanılarak Faz Diyagramlarının ve Termodinamik Özelliklerin Modellenmesi

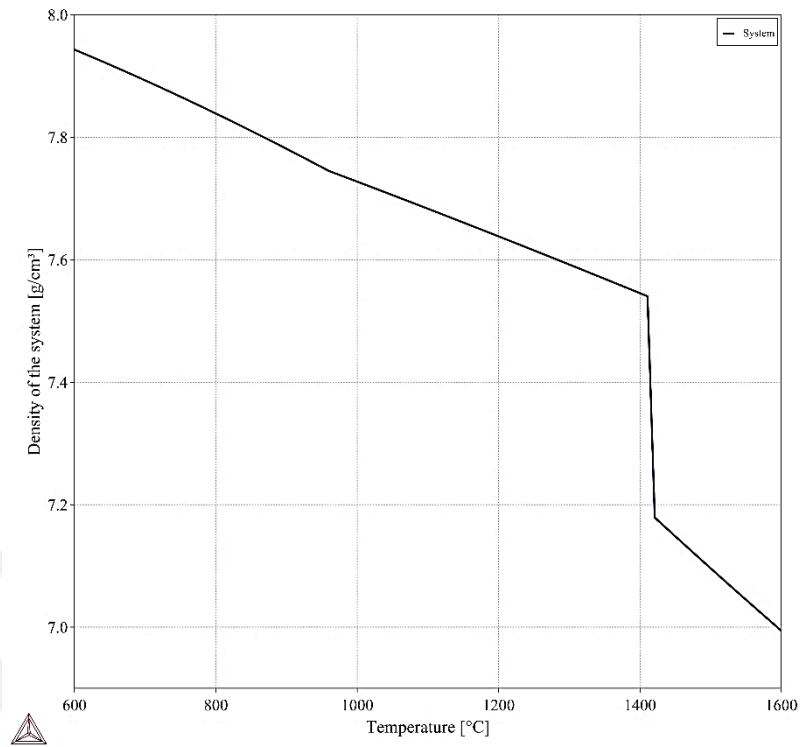
Çizelge 4.5. Ni-11Al-9Cr-2Co alaşımının CALPHAD yöntemi ile hesaplanan kritik dönüşüm sıcaklıkları

Sıcaklık [°C]	γ (YMK)	γ' (L1 ₂)	Sıvı Faz	Sistem Yoğunluğu [g/cm ³]
1420,7	0		1	7,17
1420	0,08		0,91	7,20
1410,6	1		0	7,54
960	1	0		7,74
690	0,50	0,49		7,89
500	0,36	0,63		7,98

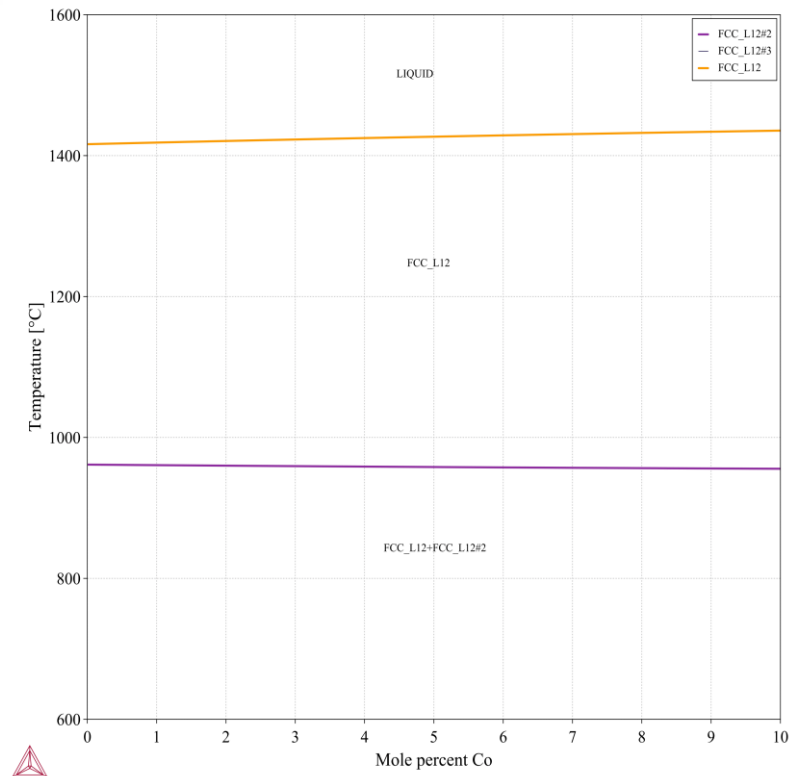
Dörtlü Ni-11Al-9Cr-2Co alaşımına ait katılaşma analizi, sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi ve faz diyagramı sırasıyla Şekiller 4.10 ve 4.11 ve 4.12’de gösterilmiştir. Analizlerden hesaplanan sıcaklık ve yoğunluk değerleri ise Çizelge 4.5’de listelenmiştir. Ni-11Al-9Cr-2Co alaşımının yaklaşık olarak 1420,73 °C sıcaklıkta tamamen sıvı fazdan oluştuğu ve yoğunluğunun 7,17 g/cm³ olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık değeri ilgili alaşımın likidüs sıcaklığıdır. Sıcaklığın azalması ile alaşımda YMK yapıda γ matris katı fazı oluşmaya (solidüs sıcaklığı) ve 1410,6 °C sıcaklıkta sıvı faz tamamen γ fazına dönüşmektedir. L1₂ düzenli yapıdaki γ' fazı, solvüs sıcaklığı 960 °C’den daha düşük sıcaklıklarda çökelmeye başlamıştır. Alaşımdaki γ (YMK) matris fazı ile düzenli γ' (L1₂) çökelti fazının hacim oranlarının eşit olduğu sıcaklık 690 °C olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın azalması ile artan alaşım yoğunluğu ise 500 °C’de 7,98 g/cm³’e ulaşmıştır. Alaşımın katılaşma analizinin yer aldığı diyagram şekilde gösterilmektedir.



Şekil 4.10. Ni-11Al-9Cr-2Co alaşımına ait katılaşma analizi



Şekil 4.11. Ni-11Al-9Cr-2Co alaşımının yoğunluğu



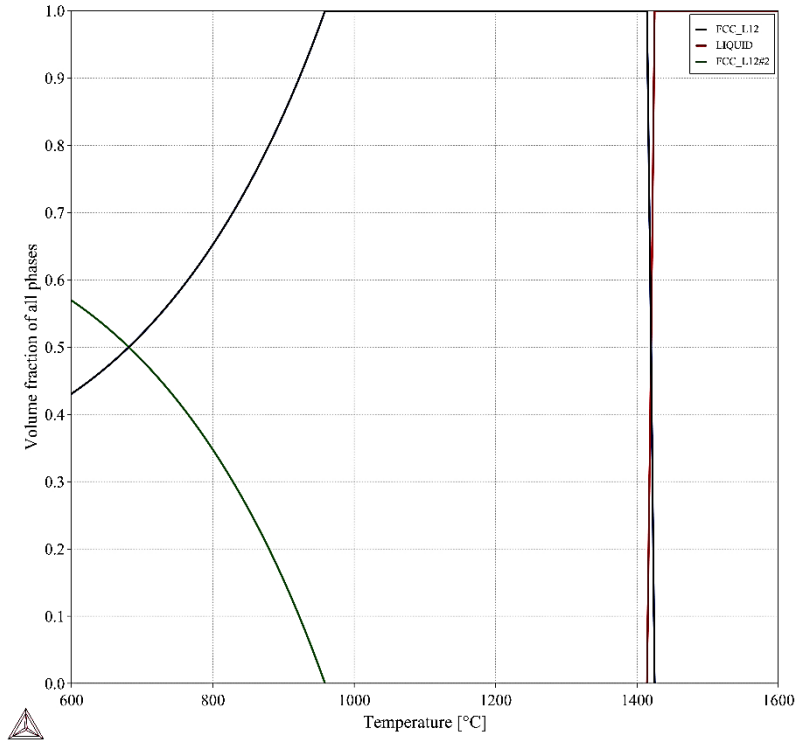
Şekil 4.12. Sözde ikili NiAlCr ve Co faz diyagramı

4.5. Ni-11Al-9Cr-4Co Süperalaşımının CALPHAD Metodu Kullanılarak Faz Diyagramlarının ve Termodinamik Özelliklerin Modellenmesi

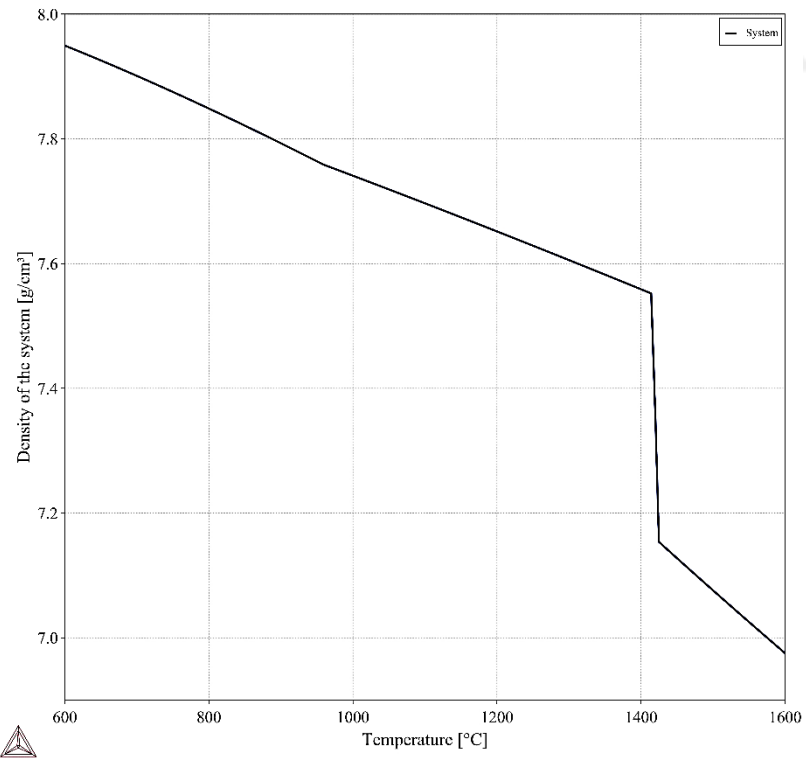
Çizelge 4 6. Ni-11Al-9Cr-4Co alaşımının CALPHAD yöntemi ile hesaplanan kritik dönüşüm sıcaklıkları

Sıcaklık [°C]	γ (YMK)	γ' (L1 ₂)	Sıvı Faz	Sistem Yoğunluğu [g/cm ³]
1424,9	0		1	7,15
1420	0,48		0,51	7,35
1414,1	1		0	7,55
958,7	1	0		7,75
690	0,50	0,49		7,90
500	0,37	0,62		7,99

Dörtlü Ni-11Al-9Cr-4Co alaşımına ait katılaşma analizi ve sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi sırasıyla Şekiller 4.13 ve 4.14'te gösterilmiştir. Analizlerden hesaplanan sıcaklık ve yoğunluk değerleri ise Çizelge 4.6'da listelenmiştir. Ni-11Al-9Cr-4Co alaşımının yaklaşık olarak 1424,9 °C sıcaklıkta tamamen sıvı fazdan oluştuğu ve yoğunluğunun 7,15 g/cm³ olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık değeri ilgili alaşımın likidüs sıcaklığıdır. Sıcaklığın azalması ile alaşımın YMK yapıda γ matris katı fazı oluşmaya başlamakta ve 1414,1 °C sıcaklıkta (solidüs sıcaklığı) sıvı faz tamamen γ fazına dönüşmektedir. L1₂ düzenli yapıdaki γ' fazı, solvüs sıcaklığı, 958,7 °C'den daha düşük sıcaklıklarda çökelmeye başlamıştır. Alaşımdaki γ (YMK) matris fazı ile düzenli γ' (L1₂) çökelti fazının hacim oranlarının eşit olduğu sıcaklık 690 °C olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın azalması ile artan alaşım yoğunluğu ise 500 °C'de 7,99 g/cm³'e ulaşmıştır.



Şekil 4.13. Ni-11Al-9Cr-4Co alaşımına ait katılaşma analizi



Şekil 4.14. Ni-11Al-9Cr-4Co alaşımına ait yoğunluk-sıcaklık değişimi

Çalışma kapsamında araştırılan alaşımlarında bulunan fazların CALPHAD yöntemi ile hesaplanan yoğunluk değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre

Mo ve Co ilavesinin Ni-11Al-9Cr alaşımının yoğunluğunu arttırdığı görülmüstür. Ayrıca, artış miktarının Mo ilavesinde daha yüksek olduğu da görülmüstür. Mo elementinin yoğunluğunun ($10,28 \text{ g/cm}^3$) diğer elementlerin yoğunluklarına (Ni: $8,91 \text{ g/cm}^3$, Al: $2,7 \text{ g/cm}^3$, Cr: $7,19 \text{ g/cm}^3$ ve Co: $8,90 \text{ g/cm}^3$) kıyasla daha yüksek olması bu sonucun sebebi olarak görülmektedir.

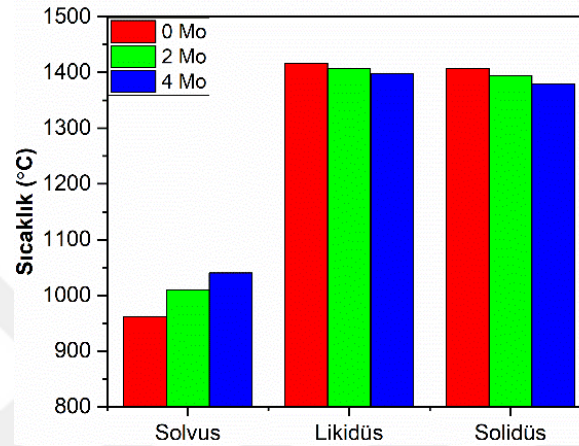
Çizelge 4.7. Çalışma kapsamında araştırılan alaşımlarında bulunan fazların CALPHAD yöntemi ile hesaplanan yoğunluk değerleri

Alaşım	Yoğunluk (g/cm^3)		
	γ (YMK)	γ' (L_{12})	Sıvı Faz
Ni-11Al-9Cr	7,50	7,72	7,20
Ni-11Al-9Cr-2Mo	7,57	7,75	7,26
Ni-11Al-9Cr-4Mo	7,62	7,77	7,31
Ni-11Al-9Cr-2Co	7,54	7,74	7,17
Ni-11Al-9Cr-4Co	7,55	7,75	7,15

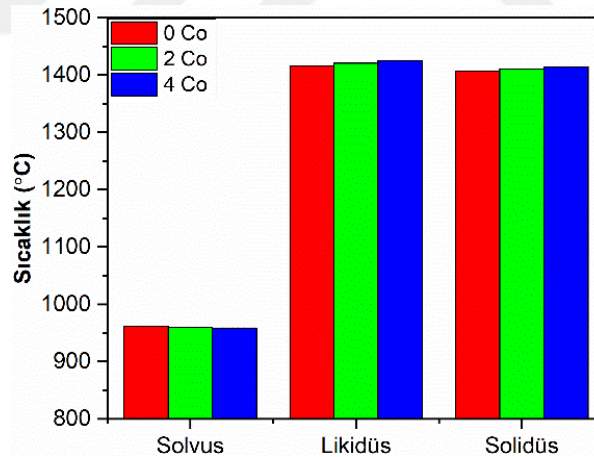
Çalışma kapsamında araştırılan tüm alaşımların katılaşma analizi ile belirlenen solvüs, solidüs ve likidüs sıcaklıkları Çizelge 4.8'de listelenmiştir ve daha anlaşılır olması için ayrıca Şekiller 4.15 ve 4.16'da gösterilen sütün grafiklerinde de verilmiştir. Mo oranı arttıka alaşımın solvüs sıcaklığı artmış; solidüs ve likidüs sıcaklıkları ise azalmıştır. Co ilavesinin etkisine bakıldığında Mo ilavesinin etkisine ters bir etki meydana gelmiştir. Co oranının artması ile birlikte solvüs sıcaklığı bir miktar azalmış; solidüs ve likidüs sıcaklıkları ise az da olsa artmıştır. Ni esaslı süperalaşımların solvüs sıcaklığında meydana gelen değişimler alaşımın faz ilişkileri, mikroyapısal özellikleri ve hatta mekanik özellikleri hakkında da ciddi ipuçları verebilir. Solvüs sıcaklığının artması okelme sertleşmesi açısından çok faydalıdır. Çünkü solvsteki artış servis sıcaklığındaki γ' (L_{12}) okeltilerinin miktarının artmasına yol açmaktadır. Normalde Ta, ve Ti gibi γ' (L_{12}) okeltilerini kararlı hale getiren (stabilize eden) element ilavesinde solvüs sıcaklığında daha ciddi artışlar görülmektedir. Fakat γ (YMK) matris fazını kararlı hale getiren W, Mo ve Re gibi katı çözelti güçlendirici element ilavelerinde de artışlar literatürdeki çalışmalarda da görülmektedir. Mevcut alışmada Ni-Al-Cr esaslı l model alaşıma yapılan Mo ilavesinin, hem γ (YMK) matris fazını tercih ederek katı çözelti güçlendirmesine hem de solvüs sıcaklığını dşrmeyerek okelme sertleşmesine yol aması beklenilmektedir (Ritter ve ark., 2018).

Çizelge 4.8. Çalışma kapsamında araştırılan alaşımlarının katılaşma analizlerinde hesap edilen dönüşüm sıcaklıkları

Alaşım	Dönüşüm sıcaklığı (°C)		
	Solvüs	Solidüs	Likidüs
Ni-11Al-9Cr	961,5	1407,0	1416,2
Ni-11Al-9Cr-2Mo	1009,3	1394,0	1407,2
Ni-11Al-9Cr-4Mo	1040,2	1379,4	1397,2
Ni-11Al-9Cr-2Co	960,0	1410,6	1420,7
Ni-11Al-9Cr-4Co	958,7	1420,7	1424,9



Şekil 4.15. Mo miktarının değişimine bağlı solvus, solidüs ve likidüs sıcaklıklarının değişimi



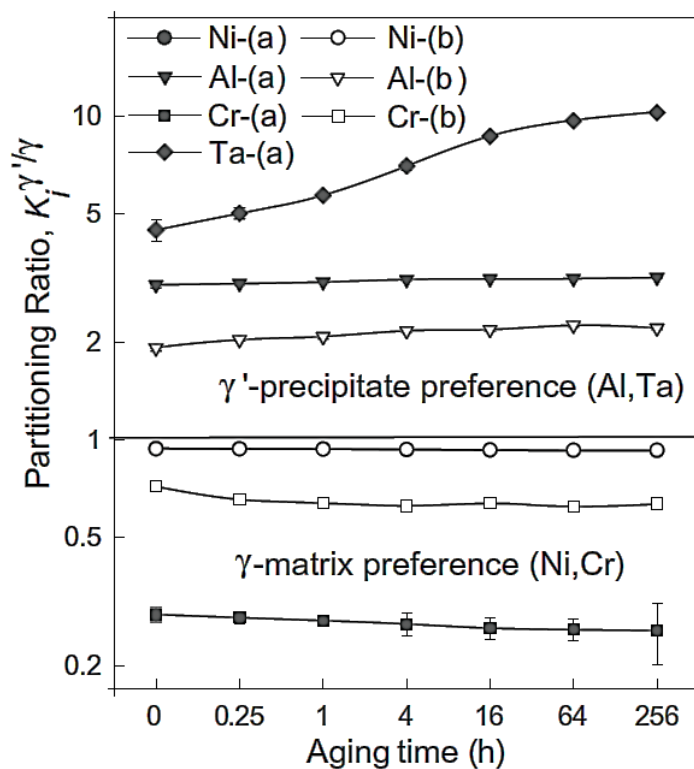
Şekil 4.16. Co miktarının değişimine bağlı solvus, solidüs ve likidüs sıcaklıklarının değişimi

4.6. Elementlerin Bölünme Davranışı

Elementlerin bölünme davranışı, bölünme oranı hesaplanarak nicel olarak belirlenebilmektedir. Bölünme oranı, $\kappa_i^{\gamma/\gamma'}$, γ' -çökeltilerindeki bir i elementinin konsantrasyonunun; γ -matrisindeki aynı i elementinin konsantrasyonuna oranıdır. κ değerleri, ham konsantrasyonlardan belirlenmektedir. Her iki faz için de tercih olmaması

κ değeri 1 ile karakterize edilirken, $\kappa > 1$ olan bir element γ' fazına bölünür ve $\kappa < 1$ olan bir element ise γ fazını tercih eder (Sudbrack ve ark., 2004).

Booth-Morrison ve arkadaşları; tantalın, faz ayrışması sırasında Ni-Al-Cr süperalaşımının zamansal evrimi üzerindeki etkilerini incelemiştir. Ni-10.0Al-8.5Cr (at.%) ve Ni-10.0Al-8.5Cr-2.0Ta (at.%) alaşımlarını oluşturan elementlerin bölümlenme oranlarının zamansal gelişimi aşağıdaki Şeki 4.17'de verilmiştir. Şekilde yer alan Ni-10.0Al-8.5Cr (at.%) için element türlerinin bölümlenme oranları incelendiğinde, katılaşma sonucunda (sıfır saat); alüminyumun γ' -çökeltilerine; krom ve nikelin ise γ - matrisine bölümlendiği görülmektedir (Booth-Morrison ve ark., 2009).

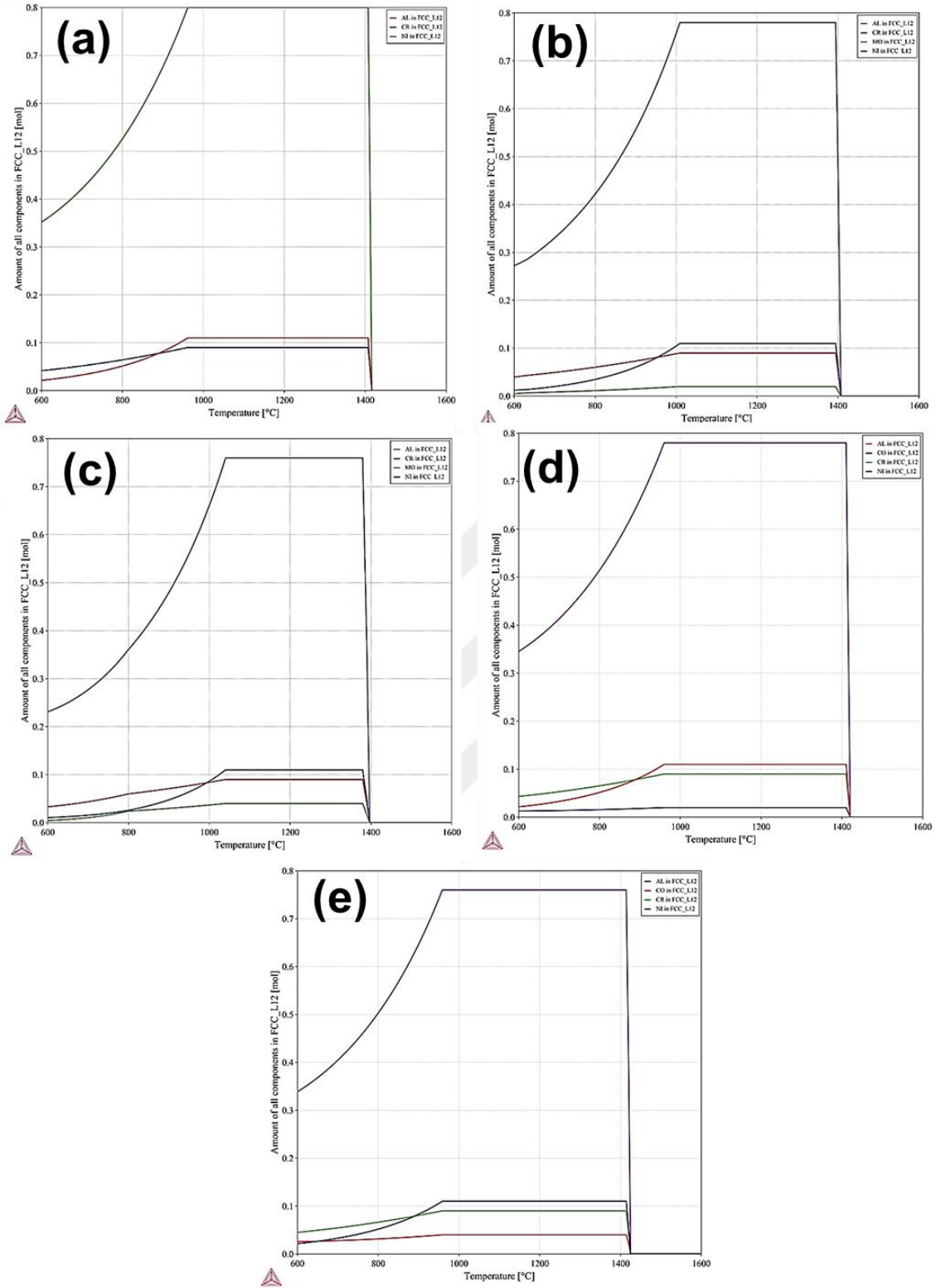


Şekil 4.17. 800 °C'de (a) Ni 10.0Al-8.5Cr-2.0Ta ve (b) Ni 10.0Al-8.5Cr (% at.) yi oluşturan elementlerin (i) bölümlenme oranlarının zamansal gelişimi

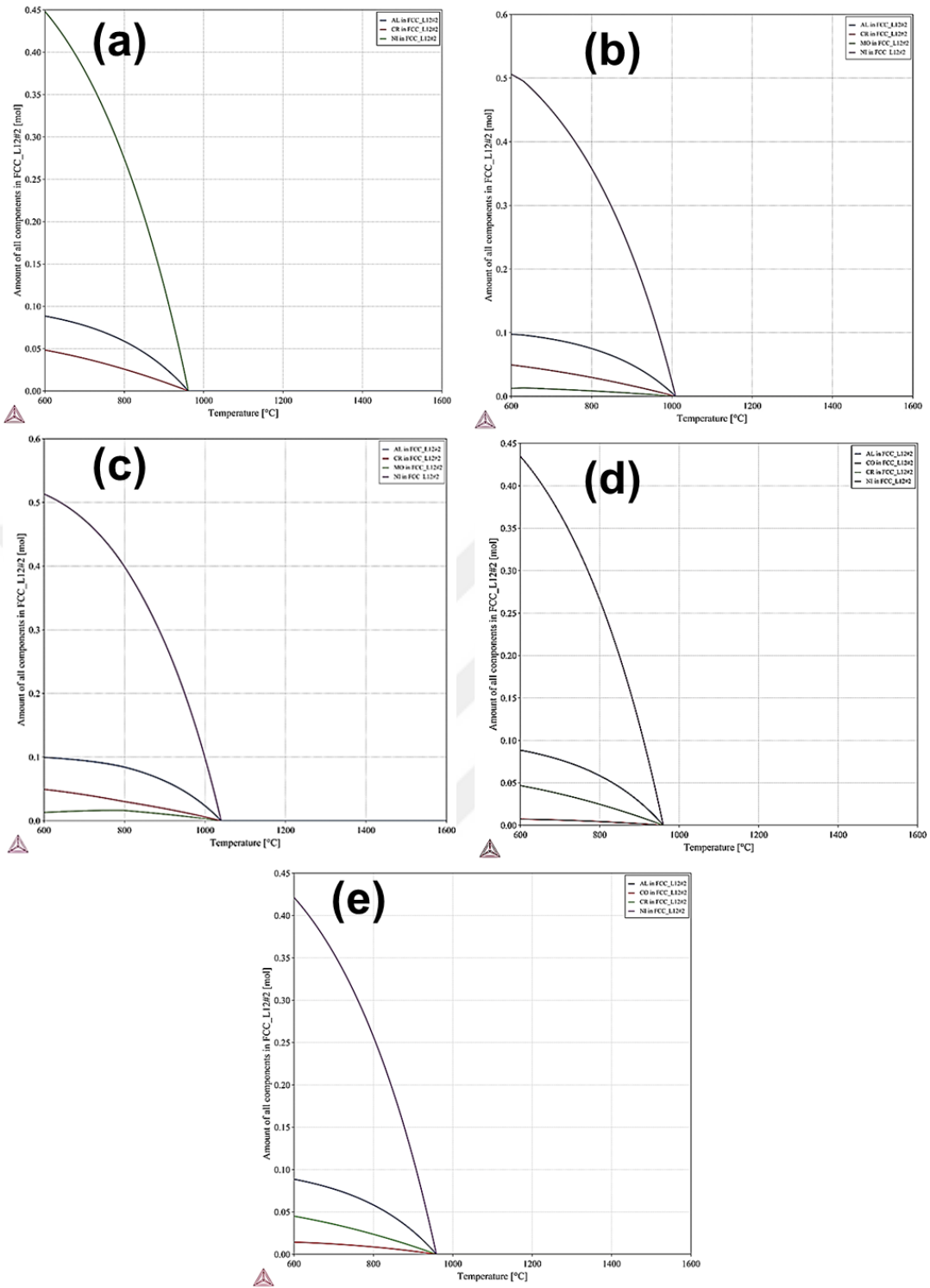
Bu tez çalışmasındaki tüm alaşım kompozisyonlarının her bir elementin γ -Ni (YMK) ve L_{12} düzenli γ' (Ni_3Al) fazlarındaki elemental dağılım eğrileri ve katılaşma sonucunda hesaplanan bölümlenme oranı Şekiller 4.18 - 4.20'de verilmiştir. Üçlü Ni-11Al-9Cr alaşımında Ni ve Cr elementlerinin γ -matrisine; Al elementinin ise γ' -çökeltilerine bölümlendiği görülmektedir. Ni-11Al-9Cr-2Mo ve Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımlarında, molibdenin γ -matrisine bölümlendiği görülmektedir. Mo ilavesinin; alüminyumun γ' -çökeltilerine bölünmesini artırdığı ve artan Mo miktarı ile birlikte bu oranın da arttığı görülmektedir. Ni-11Al-9Cr-2Co ve Ni-11Al-9Cr-4Co alaşımlarındaki

elementlerin bölümlenme davranışı incelendiğinde ise Co elementinin γ -matrisine güçlü bir şekilde bölümlendiği görülmektedir. Sisteme eklenen kobalt ilavesi, γ' -çökeltilerinin daha düşük bir hacim fraksiyonu oluşturmaya neden olduğundan, alüminyumun γ' -çökeltilerine bölümlenmesini azaltmıştır. Nikel ve kromun γ –matrisine bölümlenme oranını ise artırmıştır. Artan Co miktarının nikeli güçlü bir şekilde etkilediği görülürken, kromun bu artıştan etkilenmediği dikkat çekmektedir. Molibden, γ' -çökeltileri üzerinde kobaltdan daha çok ve hacim fraksiyonunu önemli ölçüde artırıcı bir etkiye sahiptir.

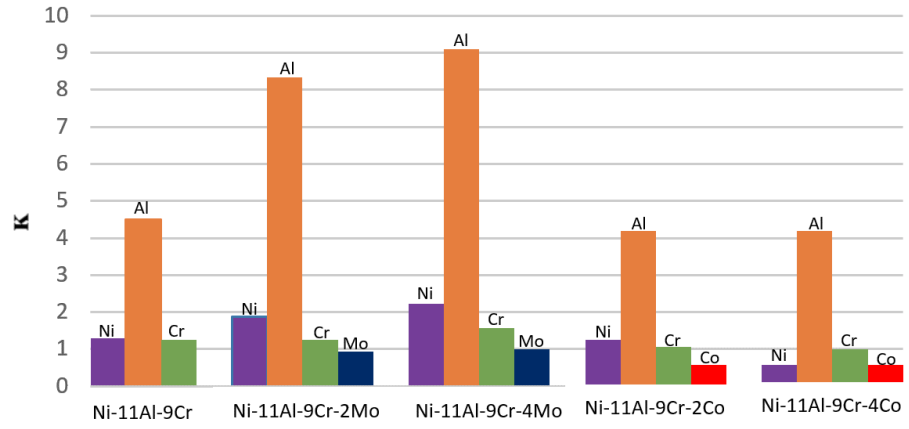




Şekil 4.18. Alaşım bileşiminde bulunan elementlerin YMK $\gamma(\text{Ni})$ fazındaki dağılımı: (a) Ni-11Al-9Cr, (b) Ni-11Al-9Cr-2Mo, (c) Ni-11Al-9Cr-4Mo, (d) Ni-11Al-9Cr-2Co ve (e) Ni-11Al-9Cr-4Co



Şekil 4.19. Alaşım bileşiminde bulunan elementlerin L_{12} düzenindeki γ' (Ni_3Al) fazındaki dağılımı: (a) Ni-11Al-9Cr, (b) Ni-11Al-9Cr-2Mo, (c) Ni-11Al-9Cr-4Mo, (d) Ni-11Al-9Cr-2Co ve (e) Ni-11Al-9Cr-4Co



Şekil 4.20. Ni-11Al-9Cr, Ni-11Al-9Cr-2Mo, Ni-11Al-9Cr-4Mo, Ni-11Al-9Cr-2Co, Ni-11Al-9Cr-4Co (at. %)’yi oluşturan elementlerin (i) bölümlene oranları

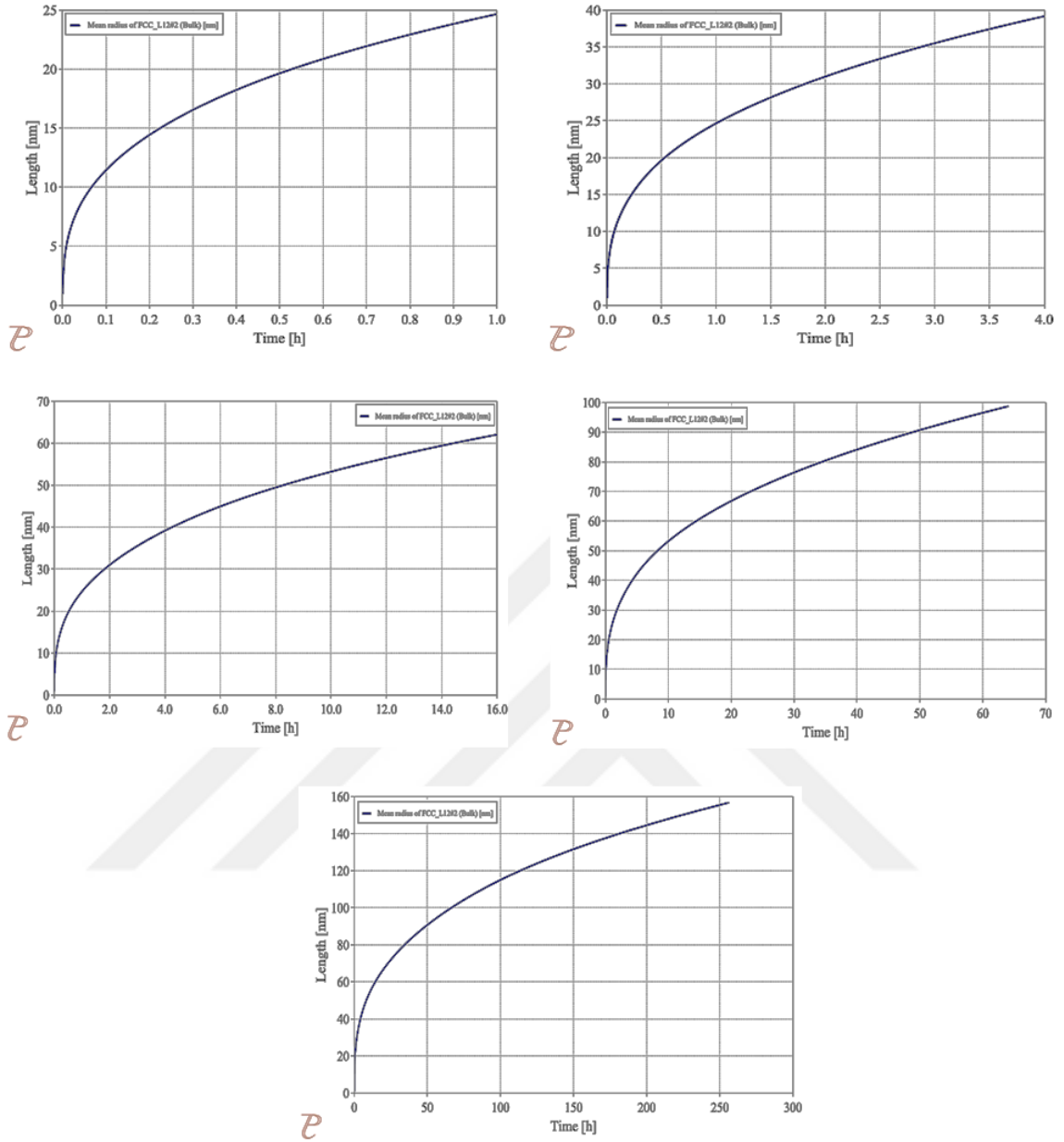


4.7. γ' Çökelti Kinetiğinin Simülasyonu

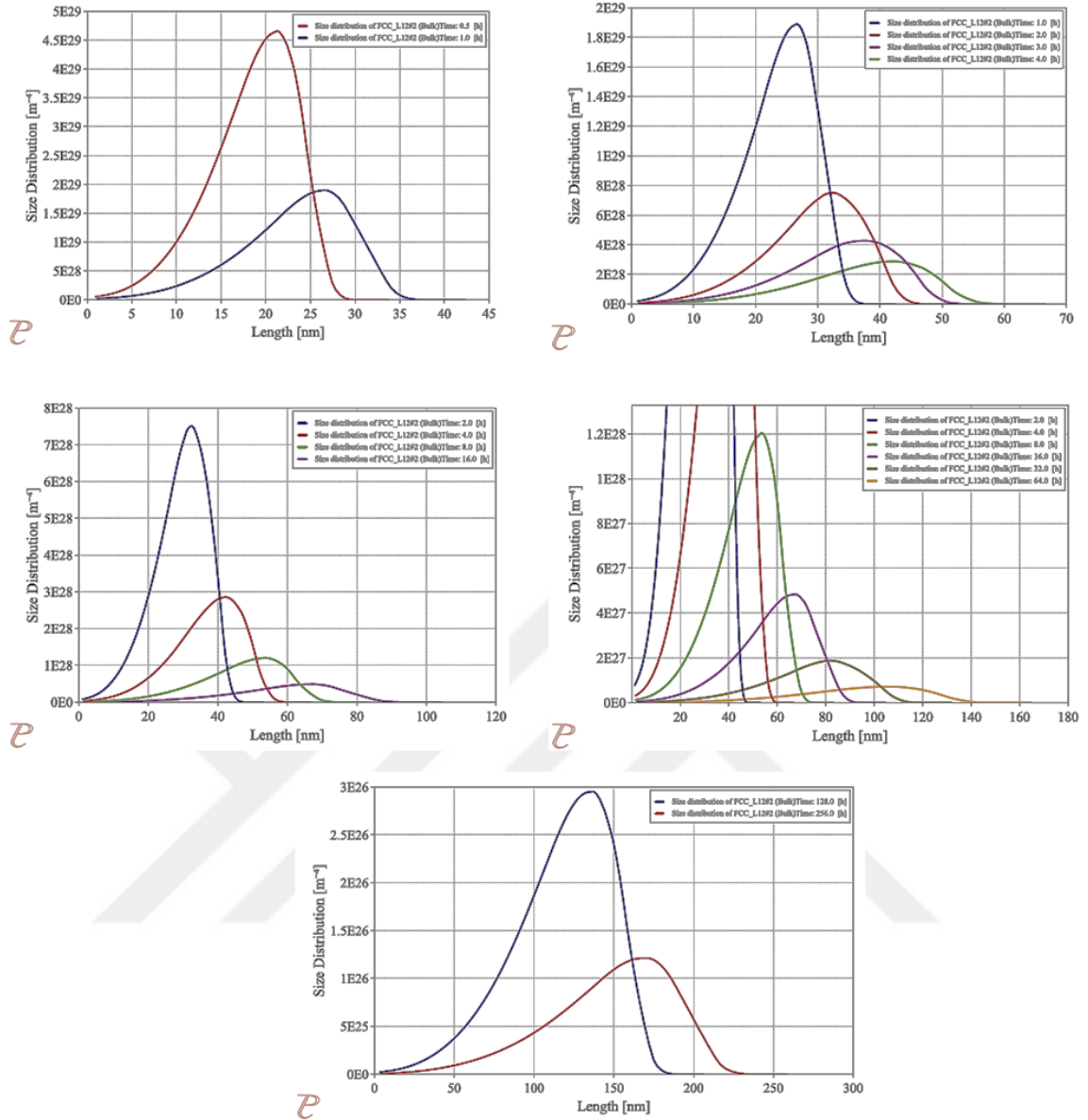
Çalışma kapsamında araştırılan tüm süperalaşımların γ' çökelti kinetiği Thermo-Calc yazılımının bir eklentisi olan TC-PRISMA modülü kullanılarak hesap edilmiştir. Tüm bileşimlere simülasyon ortamında öncelikle 1250 °C (1523 K)'de 24 saat homojenleştirme ve ardından 1150 °C (1423 K)'de 3 saat çözeltiliye alma ısıl işlemi uygulanmıştır. Ardından alaşımlara 800 °C'de 1, 4, 16, 64 ve 256 saat çökeltme sertleşmesi ısıl işlemi uygulanmıştır. Simülasyon sonucunda her bir yaşlandırma süresi için ortalama γ' çökelti boyutu ve γ' hacim oranları hesap edilmiştir. Hesap edilen veriler Çizelgeler 4.9'da listelenmiş olup simülasyon çıktısı grafikler Şekiller 4.21-4.32'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Çalışma kapsamında araştırılan alaşımlarının kinetik analizlerinde hesap edilen γ' çökelti boyutu ve hacim oranı

Alaşım	γ' çökelti boyutu (nm)					Hacim oranı (%)
	1	4	16	64	256	
Ni-11Al-9Cr	24	39	62	98	158	35
Ni-11Al-9Cr-2Mo	23	36	56	90	140	46
Ni-11Al-9Cr-4Mo	20	32	50	80	125	52
Ni-11Al-9Cr-2Co	24	38	60	95	151	34
Ni-11Al-9Cr-4Co	23	36	58	92	143	33

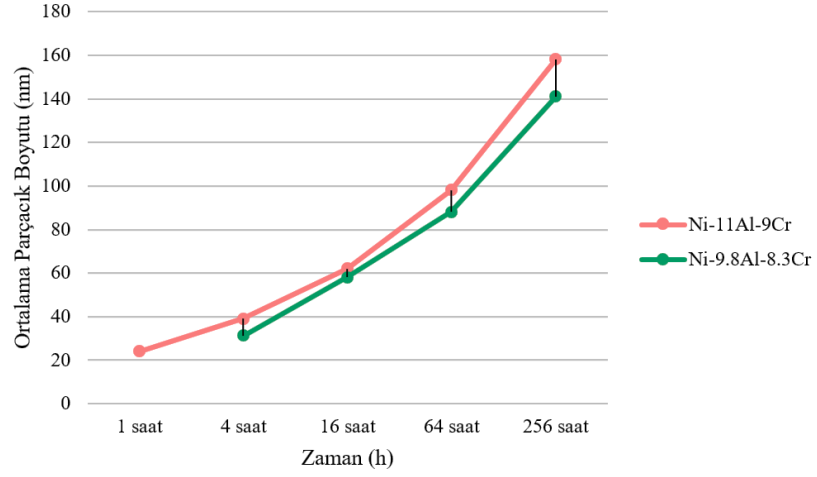


Şekil 4.21. Ni-11Al-9Cr süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyutu



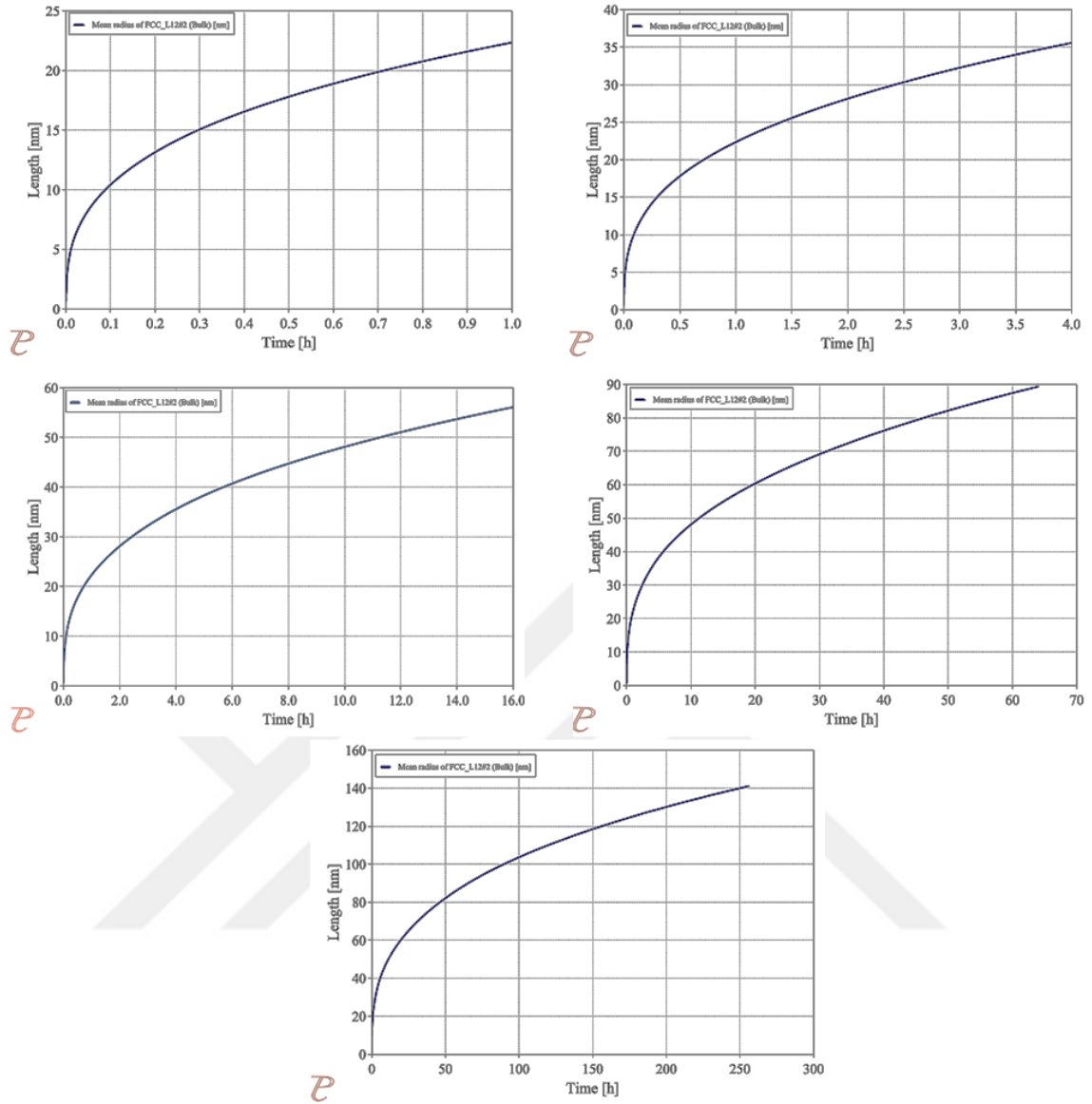
Şekil 4.22. Ni-11Al-9Cr süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyut dağılımı

Sudbrack ve arkadaşları 2008 yılında W ilavesinin Ni-Al-Cr süperalaşımının morfolojik ve zamansal evrimi üzerindeki etkilerini incelediği bir çalışma yayınlamışlardır. Çalışmada yer alan Ni-9.8Al-8.3Cr alaşımı için ortalama çökelti boyutu 4 saatin sonunda $31,1 \pm 2,7$ nm; 16 saatin sonunda 58 ± 5 nm; 64 saatin sonunda 88 ± 5 nm; 256 saatin sonunda ise 141 ± 15 nm olarak bildirilmiştir (Sudbrack ve ark., 2004). Şekil 4.23’te Ni-9.8Al-8.3Cr ile Ni-11Al-9Cr alaşımının 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı ortalama parçacık boyutu grafiği yer almaktadır.

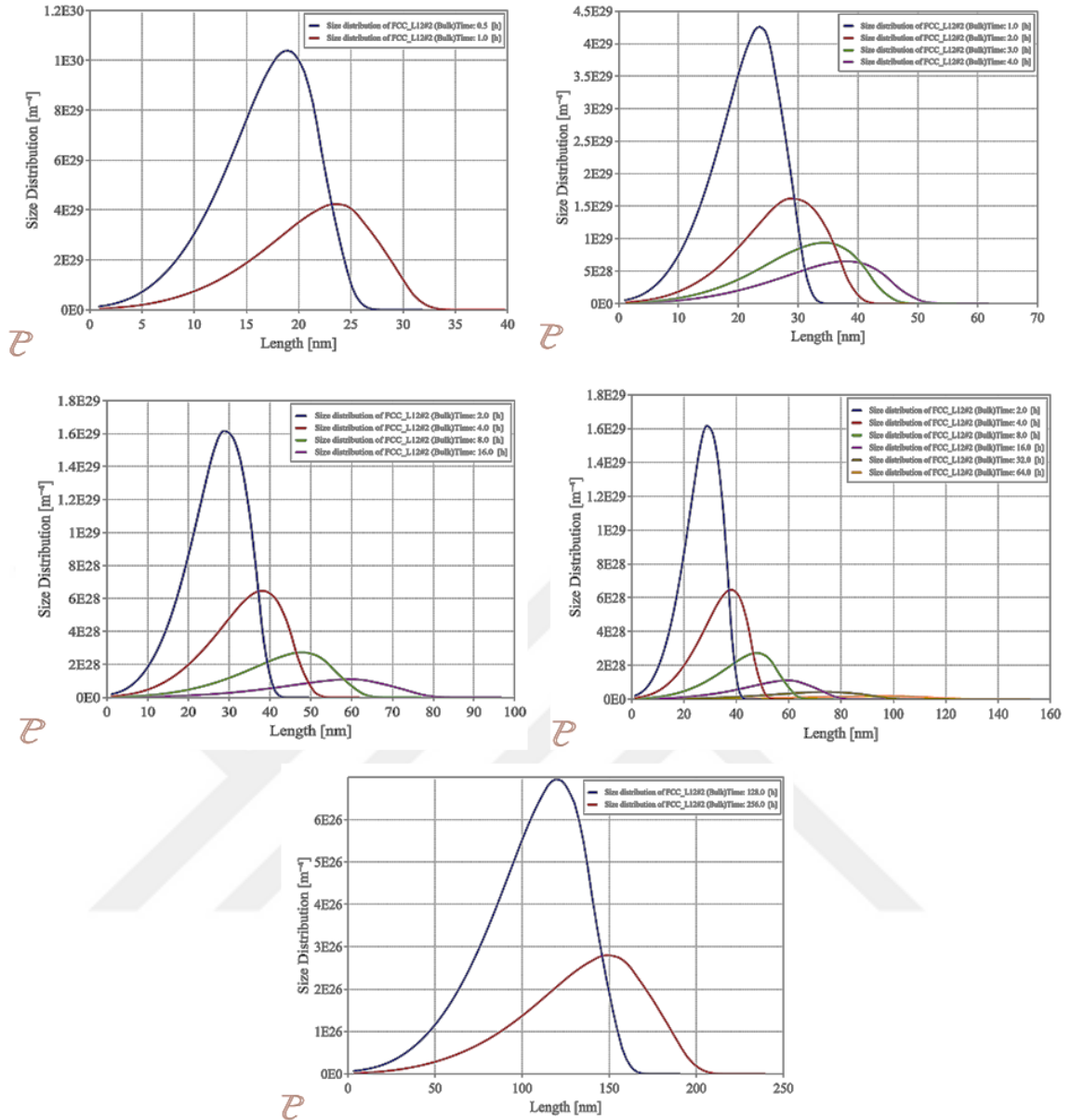


Şekil 4.23. 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyutu

800 °C’de izotermal olarak yaşlandırılmış, Ni-11Al-9Cr süperalaşımı için CALPHAD yöntemi ile hesaplanan ortalama çökelti boyutu ile Ni-9.8Al-8.3Cr alaşımı için deneysel verilerden elde edilerek ölçülen ortalama çökelti boyutu değerlerinin oldukça yakın olduğu görülmektedir. CALPHAD yöntemi ve deneysel verilerden elde edilen değerler arasındaki sapmaların, alaşım kompozisyonundaki farklılıklardan etkileneceği de göz önünde bulundurulduğunda, makul olduğu ve sonuçların birbiri ile tutarlı olduğu kabul edilmiştir.

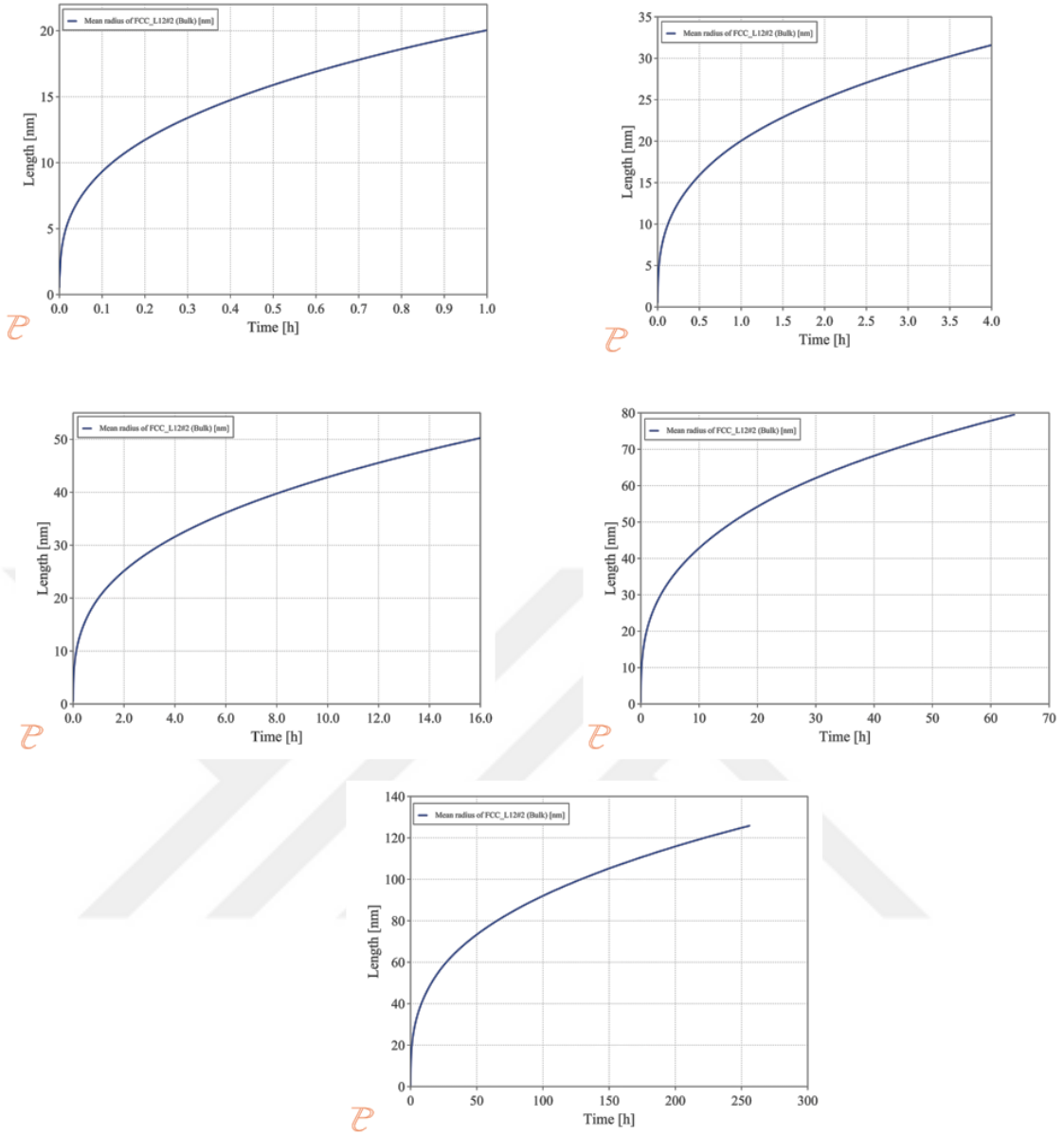


Şekil 4.24. Ni-11Al-9Cr-2Mo süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyutu

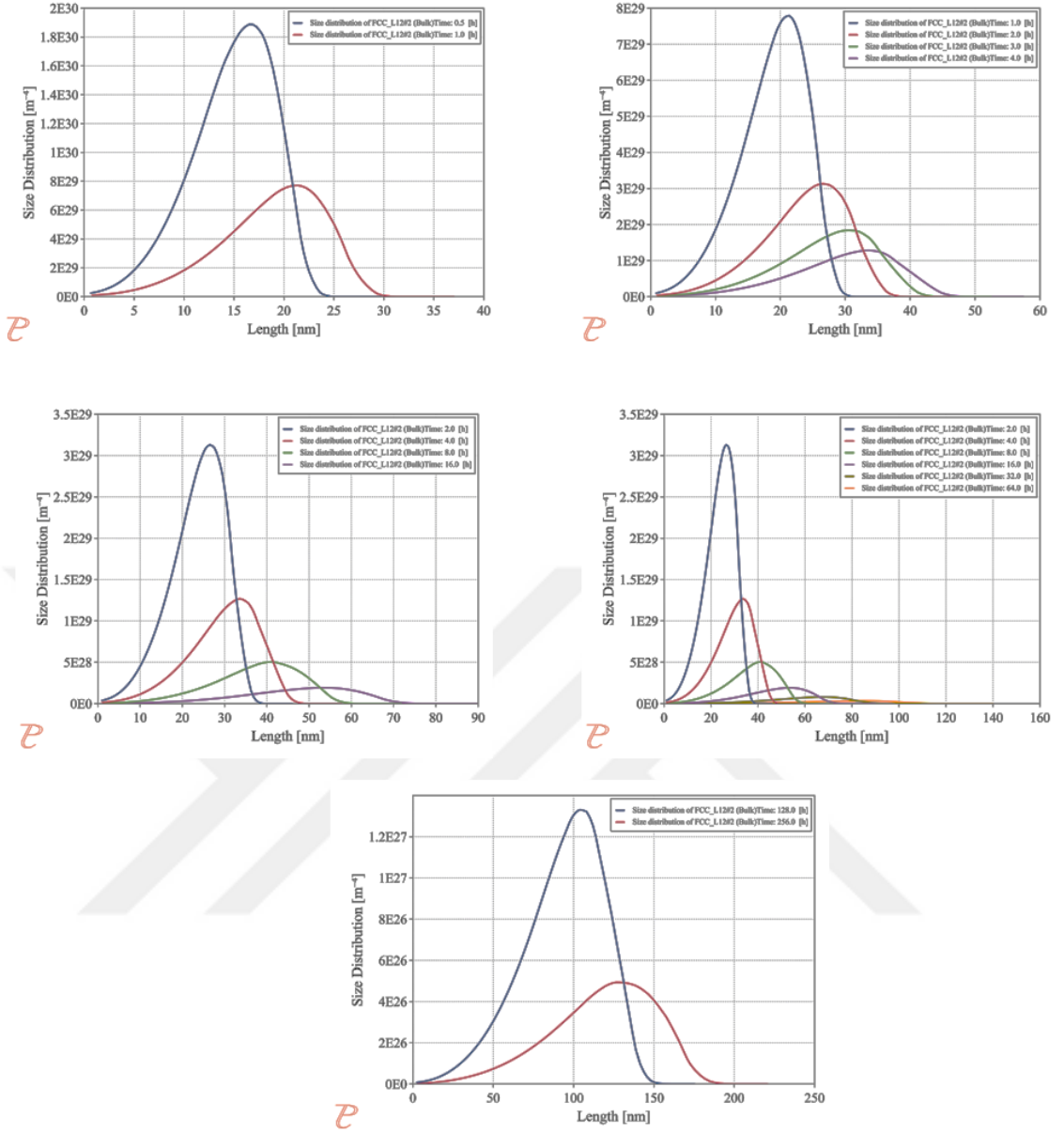


Şekil 4.25. Ni-11Al-9Cr-2Mo süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyut dağılımı

Ni-11Al-9Cr süperalaşımına eklenen Mo ilavesi sonucu çökelti yarıçaplarının küçüldüğü görülmektedir. Bunun sebebi olarak Mo ilavesinin, elementlerin difüzyon sürecini geciktirmesi olduğu düşünülmektedir. Böylece γ' -çökeltilerinin irileşme (kabalaşma) oranı da azalmıştır.



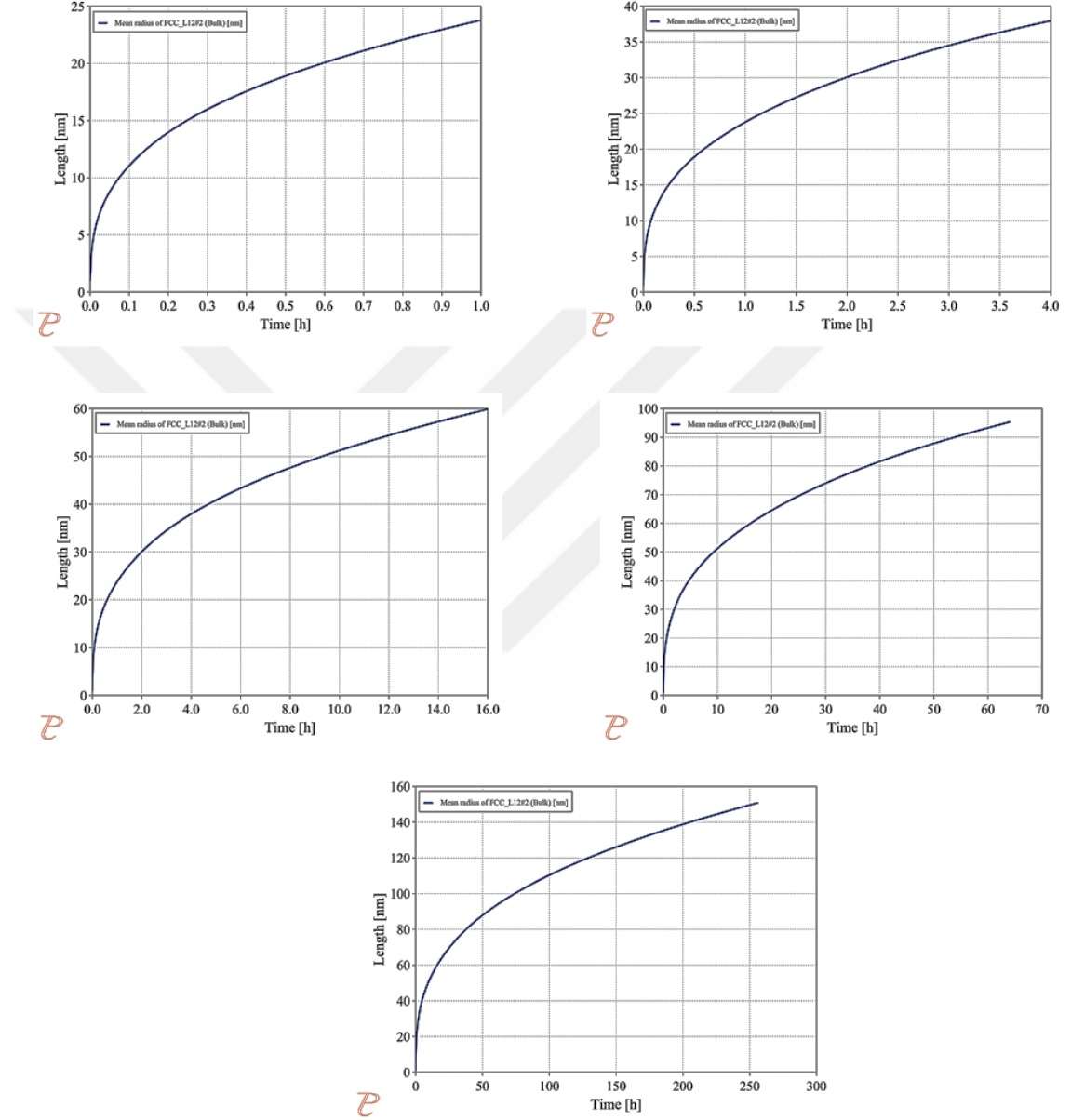
Şekil 4.26. Ni-11Al-9Cr-4Mo süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyutu



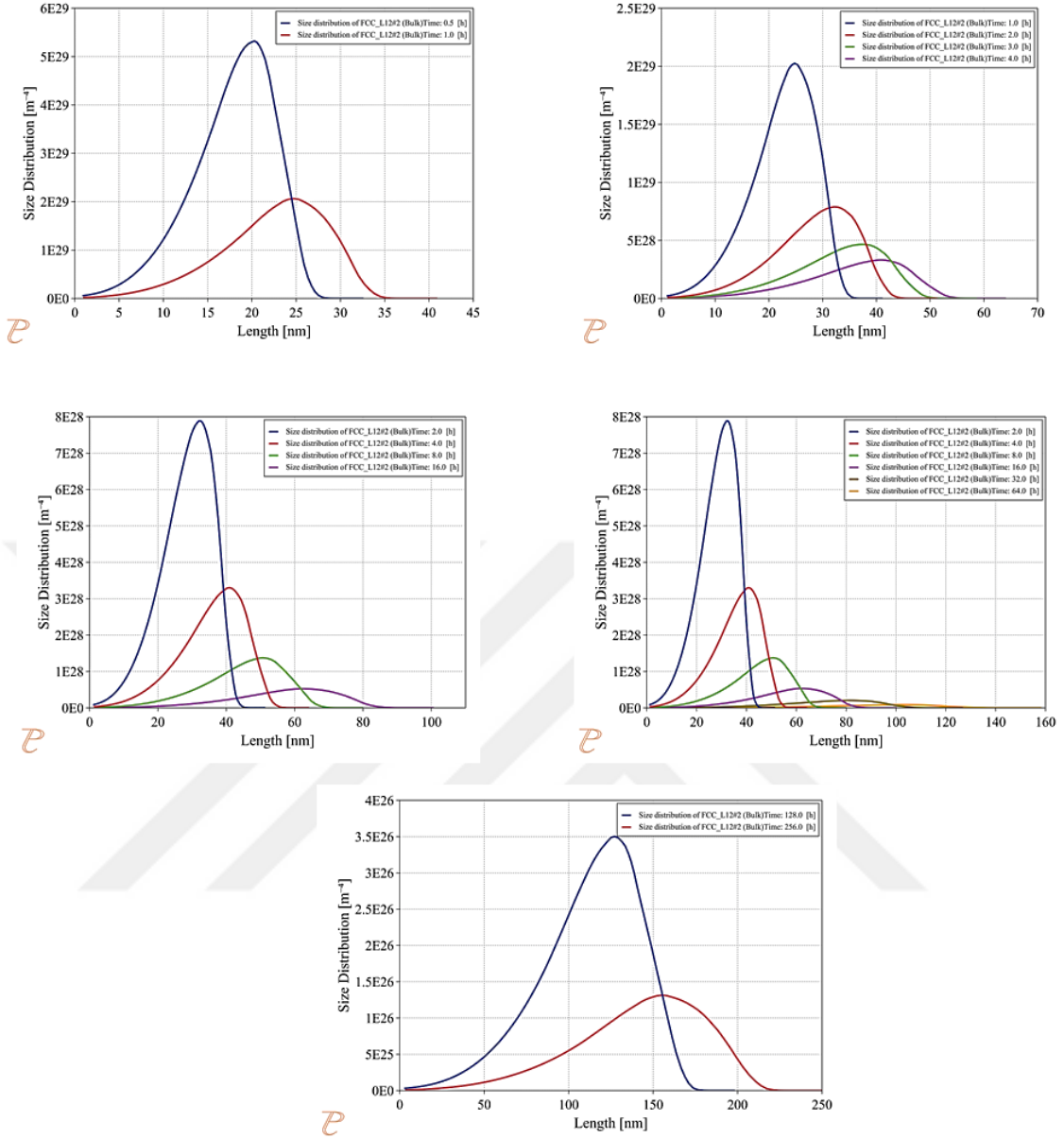
Şekil 4.27. Ni-11Al-9Cr-4Mo süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyut dağılımı

Şekil 4.26, artan Mo ilavesi sonucu γ' -çökelti yarıçaplarının daha da küçüldüğünü göstermektedir. Yapılan araştırmalar neticesinde alaşım elementlerinin difüzyonunun; γ' -çökeltilerinin irileşmesini etkileyen önemli bir faktör olduğu bilinmektedir (Cheng ve ark., 2022). Yaşlandırma işlemi sırasında Mo gibi γ -oluşturucu elementler γ' -fazından uzaklaşmaktadır. Ancak Mo düşük difüzyon katsayısına sahip olduğundan γ -matrisinde uzun mesafeye yayılması zordur. Molibden, γ/γ' arayüzlerinden matris içerisine yayılma için çok daha fazla zaman ya da daha yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden bu durum düşük kabalaşma oranına bağlı olarak çökelti boyutlarında meydana gelen azalmayı

açıklamaktadır. Dolayısı ile daha yüksek molibden içeriğine sahip Ni-11Al-9Cr-4Mo alaşımında, büyük atom boyutunun sebep olduğu düşük difüzyon eğiliminden ötürü, γ' -çökeltilerinin kabalaşma oranları daha çok azalmıştır ve bu durumun malzemenin sürünme özellikleri geliştirmesi beklenmektedir.

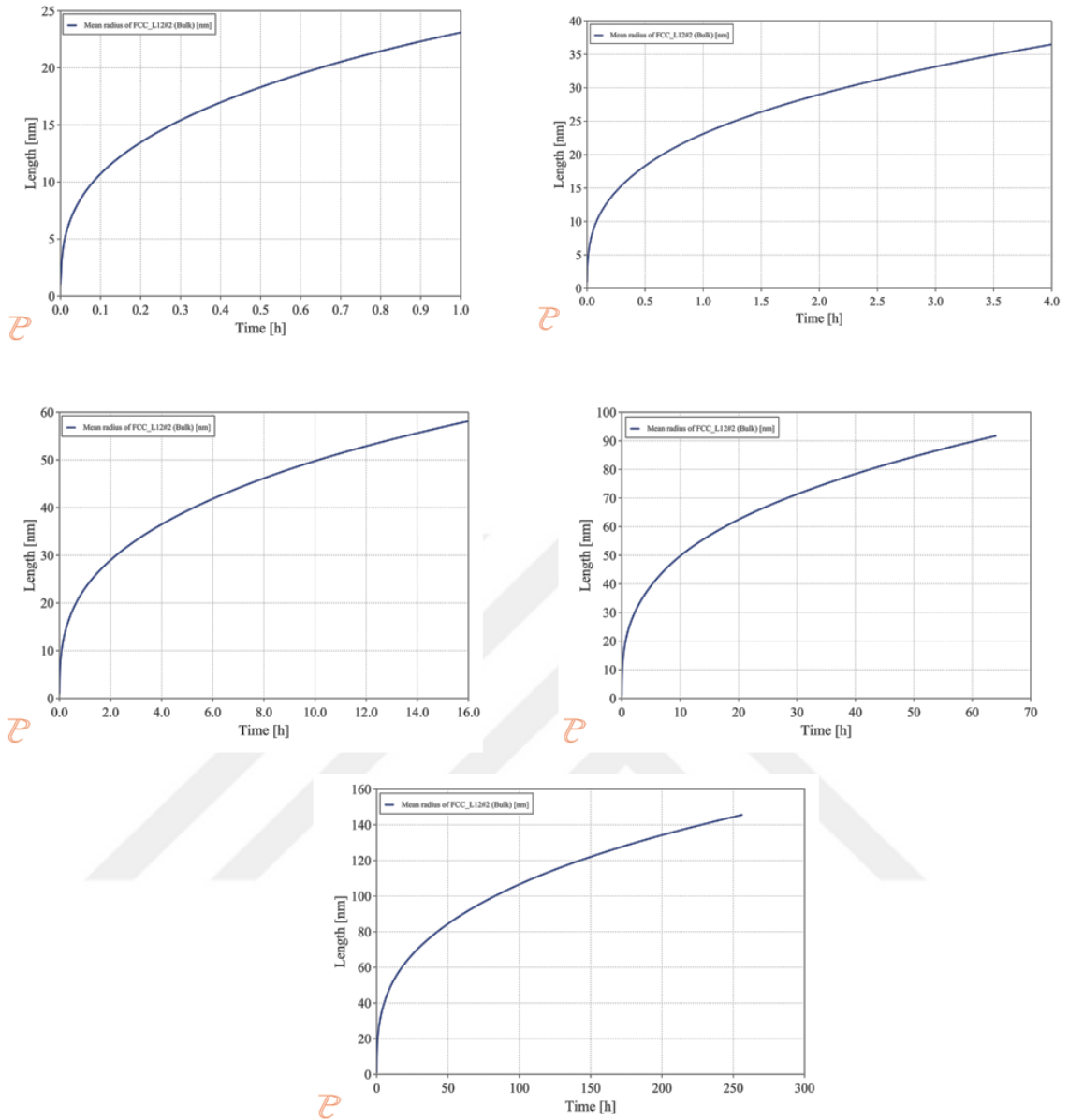


Şekil 4.28. Ni-11Al-9Cr-2Co süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyutu

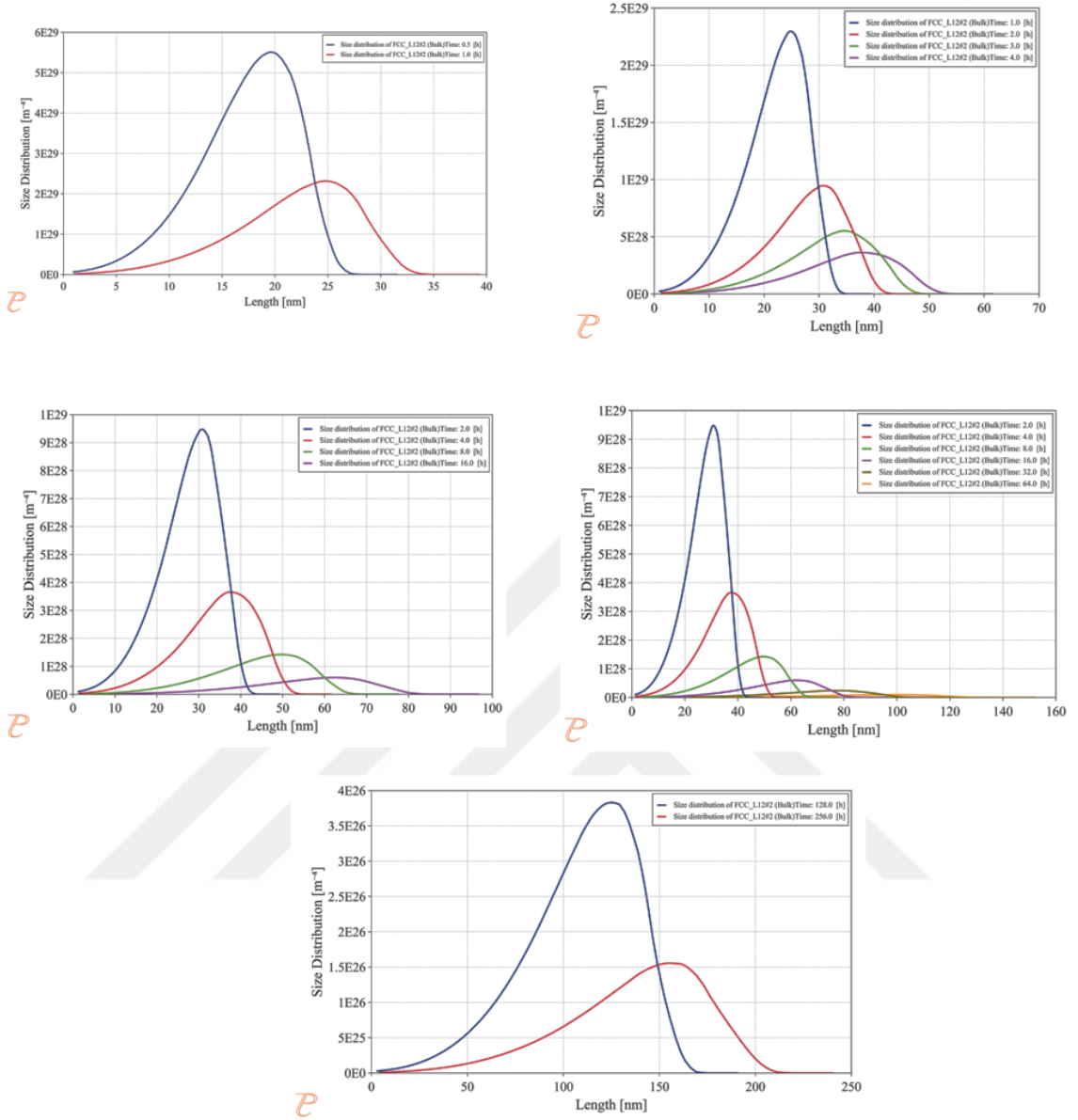


Şekil 4.29. Ni-11Al-9Cr-2Co süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyut dağılımı

Şekil 4.28, Ni-11Al-9Cr süperalaşımına eklenen Co ilavesinin 64 saat yaşlandırma süresi sonuna kadar ortalama çökelti çapını neredeyse hiç etkilemediğini göstermektedir. Kobaltın, 256 saat yaşlanmanın sonunda ise γ' -çökeltilerinin ortalama çökelti çapına az da olsa etki ettiği ve çökelti boyutunu küçülttüğü görülmektedir. Bu durumun, kobaltın Ni-bazlı süperalaşımlarda etkili güçlendirme çökeltisi oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.30. Ni-11Al-9Cr-4Co süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyutu



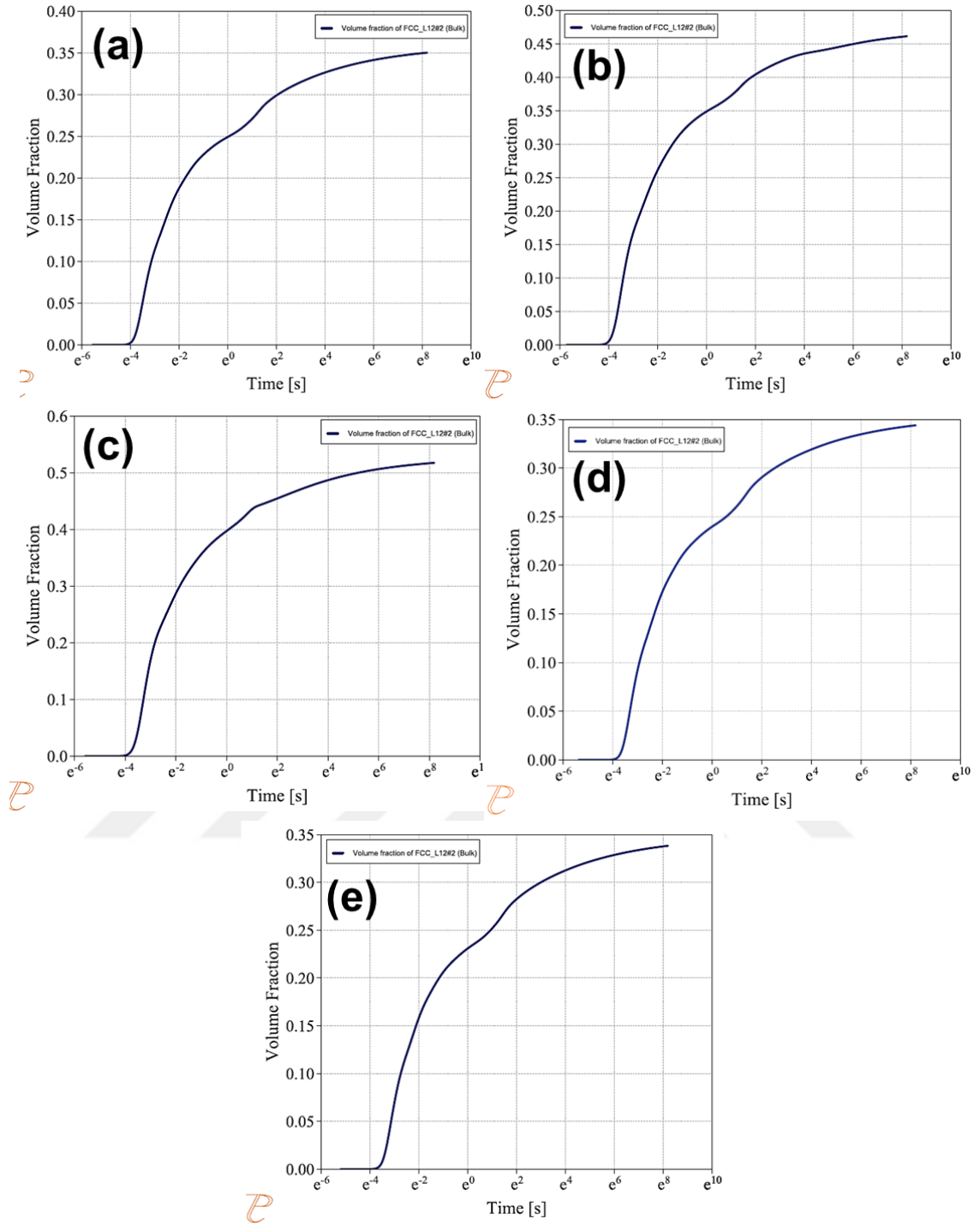
Şekil 4.31. Ni-11Al-9Cr-4Co süperalaşımı için 800 °C’de yaşlandırma süresine bağlı (1,4, 16, 64, 256 saat) ortalama parçacık boyut dağılımı

Solvüs sıcaklığının nispeten yüksek olması, çözeltiye alma ısıl işleminden sonraki soğutma sırasında γ' fazının daha erken çökmesine sebep olmaktadır. Bu durum γ' fazı için daha uzun bir büyüme süresi sağlayacağından yaşlanma işlemi öncesi çökeltilerin boyutunu daha da büyük hale getirecektir (Nathal ve ark., 1982; Nathal ve Ebert, 1985). Ayrıca literatür çalışmaları, aynı sıcaklıkta artan Co miktarıyla difüzyon katsayısının azaldığını da bildirmektedir (Wang ve ark., 2016) ki bu Co elementinin difüzyonu sınırlandırdığını göstermektedir.

Co miktarının artmasıyla; ortalama çökelti boyutu, Ni-11Al-9Cr-2Co alaşımına göre daha erken yaşlanma sürelerinde etkilenmiş ve çökelti boyutu daha da azalmıştır.

Ayrıca Co içeriğinin artmasıyla birlikte solvus sıcaklıklarının düştüğü de Şekil 4.16'dan bilinmektedir. Sonuçlar, Co içeriğinin artmasıyla element difüzyonunun engellenebileceğini, bu nedenle, yaşlandırma işlemi sırasında γ' büyüme oranının da azaldığını göstermektedir. Ni-11Al-9Cr alaşımına yapılan ilavelerin ortalama çökelti boyutuna etkisi incelendiğinde ise at.% 2'lik Mo sonucu için sisteme en az iki katı Co ilavesi gerektiği görülmüştür.

Çalışma kapsamında araştırılan tüm alaşımların 1 saat yaşlandırma sonrası γ' hacim oranı Şekil 4.32'de verilmiştir. Hacim oranları diğer yaşlandırma sürelerinde çok benzer değerler verdiğiinden sadece 1 saate ait veriler gösterilmiştir. Mo ilavesi ile γ' parçacıklarının miktarında ciddi artışlar söz konusu iken, Co ilavesi neticesinde γ' parçacıklarının miktarında az da olsa bir azalma gözlemlenmiştir. Mo ilavesinin solvüs sıcaklığını arttırması, solvüs sıcaklığındaki artışın da denge durumundaki γ' miktarının artmasına sebep olmuştur. Mo ilavesi ile birlikte hem γ' çökelti boyutu azalmış hem de miktarı artmıştır. Elde edilen bu sonuç Mo ilaveli alaşımların üst düzey mekanik ve fiziksel özellik gösterdiğini açıklamaktadır.



Şekil 4.32. 1 saat yaşlandırma ısıl işlemi sonrası γ' çökeltilerinin hacim oranı: (a) Ni-11Al-9Cr, (b) Ni-11Al-9Cr-2Mo, (c) Ni-11Al-9Cr-4Mo, (d) Ni-11Al-9Cr-2Co ve (e) Ni-11Al-9Cr-4Co

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde elde edilen sonuçlar maddeler halinde özet olarak verilmiştir tez sonrasında yapılması planlanan çalışmalar öneri olarak sunulmuştur.

5.1 Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında üçlü Ni-11Al-9Cr, dördü Ni-11Al-9Cr-2Mo, Ni-11Al-9Cr-4Mo, Ni-11Al-9Cr-2Co ve Ni-11Al-9Cr-4Co süperalaşımalarının katılaşma analizi, yoğunluğu, mevcut fazların elemental dağılımı (bileşimi), yaşlandırma işlemi sonrası γ' parçacık boyutu ve hacimsel oranı Thermo-Calc hesaplamalı malzeme mühendisliği yazılımı yardımı ile hesap edilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda listelenmiştir.

- Mo miktarı arttıkça üçlü Ni-11Al-9Cr süperalaşımının solvüs sıcaklığı artmış, erime sıcaklığı (solidüs-liküdü) ise azalmıştır. Solvüs sıcaklığındaki artış servis sıcaklığındaki γ' çökeltilerinin artmasına yol açmaktadır.
- Co miktarının artması ile ise üçlü Ni-11Al-9Cr süperalaşımının solvüs sıcaklığı bir miktar azalmış, erime sıcaklığı (solidüs-liküdü) ise az da olsa artmıştır.
- Hem Co hem de Mo ilavesi ile üçlü Ni-11Al-9Cr süperalaşımının yoğunluğu artmıştır. Co'a kıyasla Mo ilavesinde artış daha fazladır.
- İlave edilen Co ve Mo elementleri γ -Ni matris fazında olmayı tercih etmişlerdir.
- Yaşlandırma ısıl işlemi sonrasında çok ince γ' çökeltilerinin γ -Ni matris fazında oluştuğu gözlemlenmiştir
- Artan yaşlandırma süresi ile birlikte γ' çökeltilerinin boyutlarında artış görülmüştür.
- Mo ilavesi ile γ' çökelti boyutu ciddi biçimde azalırken, Co ilavesi ile azalma nispeten daha azdır.
- Mo ilavesi γ' çökeltilerinin hacim oranlarının artmasına sebep olurken, Co ilavesi neticesinde hacim oranı az da olsa azalmıştır.
- Mo ilavesi, TCP fazlar oluşturma eğilimine sebep olan, σ (Sigma) fazının çökmesine yol açmıştır.
- Molibden miktarı arttıkça σ fazının fraksiyonu artmıştır.
- Molibden miktarındaki artış, σ fazının daha erken oluşmasına neden olmuştur.

5.2 Öneriler

- Aynı bileşime sahip alaşımların deneysel yöntemlerle üretilmesi ve sonuçların hesaplamalı malzeme mühendisliği yaklaşımları ile elde edilen veriler ile kıyaslanması planlanmaktadır.
- Elde edilen verilerden irileşme kinetiği hesaplamaları yapılarak irileşme hızı hesap edilebilir.
- C ve B gibi ticari alaşımlarda eser miktarda bulunan tane sınırı güçlendirici elementler ilave edilebilir.



KAYNAKLAR

- Ågren, J., 1996, Calculation of phase diagrams: Calphad, *Current opinion in solid state and materials science*, 1 (3), 355-360.
- Allison, J., Backman, D. ve Christodoulou, L., 2006, Integrated computational materials engineering: a new paradigm for the global materials profession, *Jom*, 58 (11), 25-27.
- Betteridge, W. ve Shaw, S., 1987, Development of superalloys, *Materials science and technology*, 3 (9), 682-694.
- Birks, N., Meier, G. ve Pettit, F., 1994, Forming continuous alumina scales to protect superalloys, *Jom*, 46 (12), 42-46.
- Booth-Morrison, C., Noebe, R. D. ve Seidman, D. N., 2009, Effects of tantalum on the temporal evolution of a model Ni–Al–Cr superalloy during phase decomposition, *Acta materialia*, 57 (3), 909-920.
- Bradley, E., 1988, Super alloys—A technical guide ASM International, *Metals Park, OH*.
- Cheng, Y., Zhao, X., Xia, W., Yue, Q., Gu, Y., Wei, X., Bei, H., Dang, Y. ve Zhang, Z., 2022, Effect of Mo on microstructural stability of a 4th generation Ni-based single crystal superalloy, *Journal of Materials Research and Technology*, 21, 2672-2681.
- Christodoulou, J. A., 2013, Integrated computational materials engineering and materials genome initiative: accelerating materials innovation, *Advanced Materials & Processes*, 171 (3), 28-32.
- Czech, N., Schmitz, F. ve Stamm, W., 1995, Microstructural analysis of the role of rhenium in advanced MCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology*, 76, 28-33.
- Davis, J. R., 2000, Nickel, cobalt, and their alloys, ASM international, p.
- Donachie, M. J. ve Donachie, S. J., 2002, Super alloys: a technical guide, ASM international, p.
- Dong, J., Xie, X. ve Thompson, R., 2000, The influence of sulfur on stress-rupture fracture in Inconel 718 super alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31 (9), 2135-2144.
- Dreshfield, R., 1993, Evaluation of mechanical properties of a low-cobalt wrought super alloy, *Journal of materials engineering and performance*, 2 (4), 517-522.
- Durand-Charre, M., 1997, *The Microstructure of Super alloys*, Gordon and Breach, Amsterdam.
- Ellison, K., Lowden, P., Liburdi, J. ve Boone, D., 1993, Repair joints in nickel-based super alloys with improved hot corrosion resistance, *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*, V03BT16A003.
- Feng, Q., Nandy, T. ve Pollock, T., 2004a, The Re (Ru)-rich δ -phase in Ru-containing super alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 373 (1-2), 239-249.
- Feng, Q., Nandy, T. ve Pollock, T., 2004b, Observation of a Ru-rich Heusler phase in a multicomponent Ni-base super alloy, *Scripta Materialia*, 50 (6), 849-854.
- Ford, D. A., Fullagar, K. P., Bhangu, H. K., Thomas, M. C., Burkholder, P. S., Korinko, P. S., Harris, K. ve Wahl, J. B., 1999, Improved performance rhenium containing single crystal alloy turbine blades utilizing PPM levels of the highly reactive elements lanthanum and yttrium.
- Forde, P. T., 1996, Tantalum in super alloys, *Advanced Materials & Processes*, 149 (4), 39-41.
- Furillo, F., Davidson, J., Tien, J. ve Jackman, L., 1979, The effects of grain boundary carbides on the creep and back stress of a nickel-base super alloy, *Materials Science and Engineering*, 39 (2), 267-273.

- Geddes, B., Leon, H. ve Huang, X., 2010, Superalloys: alloying and performance, Asm International, p.
- Ghosh, S., Woodward, C. ve Przybyla, C., 2020, Integrated Computational Materials Engineering (ICME): Advancing Computational and Experimental Methods, Springer Nature, p.
- Heikinheimo, L., 2001, Repair brazing of gas turbine hot parts: Methods and joint characterisation, *BALTICA V-Condition and Life Management for Power Plants*, 149-162.
- Holt, R. T. ve Wallace, W., 1976, Impurities and trace elements in nickel-base superalloys, *International Metals Reviews*, 21 (1), 1-24.
- Huang, W. ve Chang, Y., 1999, Thermodynamic properties of the Ni–Al–Cr system, *Intermetallics*, 7 (8), 863-874.
- Hupalo, M. F., Terada, M., Kliauga, A. ve Padilha, A., 2003, Microstructural characterization of INCOLOY alloy MA 956, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 34 (5), 505-508.
- Jiang, W., Yao, X., Guan, H. ve Hu, Z., 1999, Secondary M₆C Precipitation in a Cobalt–base Superalloy, *Journal of materials science letters*, 18 (4), 303-305.
- Kearsey, R., Beddoes, J., Jaansalu, K., Thompson, W. ve Au, P., 2004, The effects of Re, W and Ru on microsegregation behaviour in single crystal superalloy systems, *Superalloys*, 2004, 801-810.
- Ko, H., Paik, K.-W., Park, L., Kim, Y. ve Tundermann, J., 1998, Influence of rhenium on the microstructures and mechanical properties of a mechanically alloyed oxide dispersion-strengthened nickel-base superalloy, *Journal of materials science*, 33 (13), 3361-3370.
- Kumar, P., 1994, Role of niobium and tantalum in superalloys, *Advances in high temperature structural materials and protective coatings*, 73-94.
- Loomis, W., Freeman, J. ve Sponseller, D., 1972, The influence of molybdenum on the γ' phase in experimental nickel-base superalloys, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3 (4), 989-1000.
- Luo, A. A., 2015, Material design and development: From classical thermodynamics to CALPHAD and ICME approaches, *Calphad*, 50, 6-22.
- MacKay, R., Nathal, M. ve Pearson, D., 1990, Influence of molybdenum on the creep properties of nickel-base superalloy single crystals, *Metallurgical Transactions A*, 21 (1), 381-388.
- Maebashi, T. ve Doi, M., 2004, Coarsening behaviours of coherent γ' and γ precipitates in elastically constrained Ni–Al–Ti alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 373 (1-2), 72-79.
- Manriquez, J. A., Bretz, P. L., Rabenberg, L. ve Tien, J., 1992, The high temperature stability of IN718 derivative alloys, TMS Warrendale, PA, USA: 507-516.
- Mévrel, R., 1989, State of the art on high-temperature corrosion-resistant coatings, *Materials Science and Engineering: A*, 120, 13-24.
- Mihalisin, J. ve Pasquine, D., 1968, Phase transformations in nickel-base superalloys, *Superalloys 1968*, 134-170.
- Murata, Y., Suga, K. ve Yukawa, N., 1986, Effect of transition elements on the properties of MC carbides in IN-100 nickel-based superalloy, *Journal of materials science*, 21 (10), 3653-3660.
- Nathal, M., Maier, R. D. ve Ebert, L., 1982, The influence of cobalt on the microstructure of the nickel-base superalloy MAR-M247, *Metallurgical Transactions A*, 13, 1775-1783.

- Nathal, M. ve Ebert, L., 1985, The influence of cobalt, tantalum, and tungsten on the microstructure of single crystal nickel-base superalloys, *Metallurgical Transactions A*, 16, 1849-1862.
- Nell, J. M. ve Grant, N. J., 1992, Multiple strengthened nickel base superalloys containing refractory carbide dispersions, *Superalloys 1992*, 113-121.
- Orowan, E., 1954, Dislocations in metals, *AIME, New York*, 131.
- Park, L., Ryu, H. J., Hong, S.-H. ve Kim, Y., 1998, Microstructure and mechanical behavior of mechanically alloyed ODS Ni-base superalloy for aerospace gas turbine application, *Advanced Performance Materials*, 5 (4), 279-290.
- Pearcey, B. ve VerSnyder, F., 1966, A new development in gas turbine materials-The properties and characteristics of PWA 664, *Journal of Aircraft*, 3 (5), 390-397.
- Poole, J., Fischer, J. ve Hack, G., 1994, The development, performance and future of the mechanical alloying process and oxide dispersion strengthened alloys, *Advances in high temperature structural materials and protective coatings(A 96-14291 02-23)*, Ottawa, National Research Council of Canada, 1994, 32-53.
- Quigg, R., 1988, Tantalum's Effect on Nickel-Base Superalloys, *International Symposium on Tantalum and Niobium*, 619-629.
- Reed, R. C., 2008, The superalloys: fundamentals and applications, Cambridge university press, p.
- Ritter, N. C., Sowa, R., Schauer, J. C., Gruber, D., Goehler, T., Rettig, R., Povoden-Karadeniz, E., Koerner, C. ve Singer, R. F., 2018, Effects of solid solution strengthening elements Mo, Re, Ru, and W on transition temperatures in nickel-based superalloys with high γ' -volume fraction: Comparison of experiment and CALPHAD calculations, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49, 3206-3216.
- Rojhirunsakool, T., Meher, S., Hwang, J., Nag, S., Tiley, J. ve Banerjee, R., 2013, Influence of composition on monomodal versus multimodal γ' precipitation in Ni-Al-Cr alloys, *Journal of materials science*, 48, 825-831.
- Saunders, N., 1996, Phase diagram calculations for Ni-based superalloys, *ROLLS ROYCE PLC-REPORT-PNR*.
- Schoonbaert, S., Huang, X., Yandt, S. ve Au, P., 2008, Brazing and wide gap repair of X-40 using Ni-base alloys, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 130 (3).
- Shibata, T., Shudo, Y. ve Yoshino, Y., 1996, Effects of aluminum, titanium and niobium on the time-temperature-precipitation behavior of alloy 706, *Proceedings of superalloys*, 153-162.
- Simonetti, M. ve Caron, P., 1998, Role and behaviour of μ phase during deformation of a nickel-based single crystal superalloy, *Materials Science and Engineering: A*, 254 (1-2), 1-12.
- Sims, C. T., Stoloff, N. S. ve Hagel, W. C., 1987, superalloys II, Wiley New York, p.
- Sinha, O., Chatterjee, M., Sarma, V. ve Jha, S., 2005, Effect of residual elements on high performance nickel base superalloys for gas turbines and strategies for manufacture, *Bulletin of Materials Science*, 28 (4), 379-382.
- Sudbrack, C. K., Isheim, D., Noebe, R. D., Jacobson, N. S. ve Seidman, D. N., 2004, The influence of tungsten on the chemical composition of a temporally evolving nanostructure of a model Ni-Al-Cr superalloy, *Microscopy and Microanalysis*, 10 (3), 355-365.
- Tien, J. K., 2012, Superalloys, supercomposites and superceramics, Elsevier, p.

- Wang, B., Zhang, J., Huang, T., Yang, W., Su, H., Li, Z., Liu, L. ve Fu, H., 2016, Effect of Co on microstructural stability of the third generation Ni-based single crystal superalloys, *Journal of Materials Research*, 31 (9), 1328-1337.
- Wöllmer, S., Mack, T. ve Glatzel, U., 2001, Influence of tungsten and rhenium concentration on creep properties of a second generation superalloy, *Materials Science and Engineering: A*, 319, 792-795.
- Zhao, J. C. ve Henry, M. F., 2002, CALPHAD—is it ready for superalloy design?, *Advanced Engineering Materials*, 4 (7), 501-508.
- Zheng, L., Gu, C. ve Zheng, Y., 2004, Investigation of the solidification behavior of a new Ru-containing cast Ni-base superalloy with high W content, *Scripta Materialia*, 50 (4), 435-439.

