

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERALAŞIMLARIN NİTRÜLENEREK**  
**YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Fatih KAHRAMAN**

**Ekim, 2008**  
**İZMİR**

# **SÜPERALAŞIMLARIN NİTRÜLENEREK YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Doktora Tezi**

**Makina Mühendisliği Bölümü, Konstrüksiyon İmalat Anabilim Dalı**

**Fatih KAHRAMAN**

**Ekim, 2008**

**İZMİR**

## DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**FATİH KAHRAMAN** tarafından **PROF. DR. SÜLEYMAN KARADENİZ** yönetiminde hazırlanan “**SÜPERALAŞIMLARIN NİTRÜRENEREK YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Süleyman KARADENİZ

Yönetici

Prof. Dr. Ümit CÖCEN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Sami AKSOY

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Öncelikle lisansüstü ve doktora eğitimi süresince yardımlarını esirgemeyen, çok değerli hocam, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Süleyman KARADENİZ' e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Sayın Prof. Dr. Karadeniz sadece tez konusu içerisinde hocam değil, aynı zamanda çok saygı duyduğum ve sevdiğim, bana her konuda bilgi ve yardımlarını esirgememiş olan büyüğümdür.

Çalışmalarımın çeşitli evrelerinde benden bilgi ve değerli yardımlarını esirgemeyen çok değerli ağabeyim ve hocam Sayın Prof.Dr. Ayhan ÇELİK'e teşekkür ederim.

Deney düzeneğinin ve numunelerin hazırlanması sırasında göstermiş oldukları sabır ve iyi niyetten ve yaptıkları yardımlardan dolayı ağabeylerim Sayın Mak. Tek. Faik SOYSAL'a ve Sayın Mak. Tek. Ahmet YİĞİT'e teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım sırasında bana yardım eden değerli arkadaşlarım Sayın Emre KOYUNCU'ya ve Serhat ESKİ'ye tekkür ederim.

SEM analizlerinin yapılması sırasında yaptıkları yardımlardan dolayı hocam Sayın Doç.Dr. Bülent ONAY'a, benimle birlikte SEM analizlerini yapan çok değerli arkadaşım Araş. Gör. Esra DOKUMACI'ya, XRD analizleri sırasında desteklerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Kazım ÖNEL'e ve XRD analizlerimi yapan Sayın Araş. Gör. Fatih YETİM'e teşekkür ederim. Numunelerin sertliklerinin ölçümünde benimle birlikte çalışan ve bana göstermiş olduğu iyi niyet ve sabırdan dolayı değerli arkadaşım Sayın Araş. Gör. Osman ÇULHACI'ya çok teşekkür ederim.

Desteklerinden dolayı kardeşlerim olarak gördüğüm Sayın Murat KÜNBET ve Sayın Özer KARADENİZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitim süresince hem maddi hem manevi desteklerini esirgemeyen canım ablalarım Sayın Aysun KAHRAMAN ve Ayten BATMACA'ya ve değerli eniştem Sayın Çetin BATMACA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim süresi boyunca hem maddi ve hem de manevi desteğini benden esirgemeyen canım annem ve babama teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm doktora eğitimim boyunca bana çeşitli yardımlarda bulunan ve destek olan adlarını yazmadığım diğer tüm arkadaşlarım ve dostlarıma teşekkür ederim.

Fatih KAHRAMAN

# SÜPERALAŞIMLARIN NİTRÜLENEREK YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZ

Nikel bazlı süperalaşım lar yüksek sürünme ve oksidasyon dirençleri nedeniyle özellikle yüksek sıcaklıkta çalışan türbin kanatları ve uçak motorları gibi parçaların imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bu malzemelerin aşınma dirençleri diğer mekanik özelliklerine nispeten çok düşüktür. Özellikle çeliklerin yüzey özelliklerini geliştirmek için kullanılan plazma nitrüleme yöntemi ile nikel bazlı süperalaşım ların nitrülenebilirliği hakkında yeterli ve detaylı çalışmalar henüz bulunmamaktadır. Nikel bazlı süperalaşım ların plazma nitrüleme davranışı çok karmaşıktır ve henüz kesin olarak açıklaması yapılamamıştır.

Bu çalışmada bir nikel bazlı süperalaşım olan Wiroloy alaşımı kullanılarak plazma nitrüleme yöntemi ile nitrülenmiştir. Nitrüleme işlemi %85 H<sub>2</sub>+%15 H<sub>2</sub> sabit gaz karışım oranında farklı işlem sıcaklıklarında ve işlem sürelerinde yapılmıştır. İşlem parametrelerine bağlı olarak elde edilen tabakaların yapıları, bu yapıların değişimine etki eden faktörler metalografik muayene ve XRD analizleri ile incelenmiştir. Ultra mikrosertlik yöntemiyle ve aşınma deneyleri ile bu tabakaların mekanik özellikleri üzerine işlem parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Tüm incelemeler sonucunda Wiroloy nikel bazlı süperalaşım ın nitrülenme mekanizmasının açıklaması yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Plazma nitrüleme, Nikel bazlı süperalaşım, Wiroloy, Aşınma mukavemeti

# INVESTIGATION OF SURFACE PROPERTIES OF PLASMA NITRIDED SUPERALLOYS

## ABSTRACT

Nickel based superalloys has been using widely manufacturing of high temperature parts such as turbine blades jet engines because of the high creep and oxidation resistant. But wear resistance of this materials are very low on the contrary of mechanical properties. There are not as many studies on nitriding of nickel base alloys as there are on steels. Nitriding behaviors of nickel based superalloys are very complex and has not been explained completely.

In this study, Wiroloy which is a nickel based superalloys was nitrided by plasma nitriding process. It was nitrided under %85 H<sub>2</sub>+%15 H<sub>2</sub> constant gas mixtures and different nitridation conditions such as treatment times and temperatures. Depend on the treatment conditions, structures of nitrided layers and the factors which effect the changing of structures was examined by metallographic inspection and XRD analysis. Mechanical properties and effects of treatment parameters on mechanical properties of nitrided layers was examined by ultra microhardnes and wear testing. After the all investigation, nitriding mechanism of Wiroloy which is a nickel based superalloys was explained.

**Key words:** Plasma nitriding, Nickel based superalloy, Wiroloy, Wear resistance

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ .....	iv
ABSTARCT .....	v
<b>BÖLÜM BİR–GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Giriş.....	1
1.2 Nikel Bazlı Süperalaşımın Nitrülenmesi ile İlgili Literatür Çalışması..	4
<b>BÖLÜM İKİ–PLAZMA VE PLAZMA NİTRÜLEME.....</b>	<b>8</b>
2.1 Plazma .....	8
2.2 Plazma Nitrüleme.....	18
2.2.1 Plazmanın Elde Edilişi ve İşlem Mekanizması .....	18
2.2.2 Plazma Nitrülenmenin Mekanizması .....	19
2.2.3 Plazma Nitrüleme Yöntemi Ekipmanları .....	23
<b>BÖLÜM ÜÇ–NİKEL VE NİKEL BAZLI SÜPERALAŞIMLAR .....</b>	<b>26</b>
3.1 Nikel ve Özellikleri .....	26
3.2 Süperalaşımın .....	30
3.2.1 Nikel-Demir Bazlı Süperalaşımın .....	30
3.2.2 Kobalt Bazlı Süperalaşımın .....	31
3.2.3 Nikel Bazlı Süperalaşımın .....	32
<b>BÖLÜM DÖRT–DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>42</b>
4.1. Çalışma Parametrelerinin Tespiti .....	42

4.1.1. Malzeme seçimi.....	42
4.1.2. Gaz oranının etkisi.....	44
4.1.3 İşlem sıcaklığı ve süresinin etkisi.....	45
4.2 Plazma Nitrüleme İşlemi.....	47
4.3. Muayene Yöntemleri.....	49
4.3.1. Metalografik Muayene .....	49
4.3.2. Dinamik Mikrosertlik (DUH veya İndentasyon).....	50
4.3.3. X-Ray Diffraction (XRD) Çalışması .....	52
4.3.4. Aşınma Muayenesi .....	52
4.3.5. Yüzey Prüzlülüğü Muayenesi.....	53
<b>BÖLÜM BEŞ–DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>54</b>
5.1. Metalografik Muayene .....	54
5.2. X-Ray Difraksiyon Analizi .....	60
5.3 Dinamik Ultra Mikrosertlik.....	62
5.4 Aşınma Davranışı.....	67
5.5 Yüzey Pürüzlülüğü.....	74
<b>BÖLÜM ALTI–SONUÇLAR .....</b>	<b>76</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>79</b>



# BÖLÜM BİR

## GİRİŞ

### 1.1 Giriş

Plazma nitrüleme fikri ve prensipleri ilk kez 1930'ların başlarında Almanya'da Bernard Berghaus tarafından ortaya atılmıştır (Berghaus, 1932). Berghaus'un bu konuda sonraki çalışmaları yüksek akımlarda parlak boşalmaların oluşturulması ve kontrolü ile ilgiliydi (Berghaus, 1939; Berghaus, 1956; Berghaus, 1964).

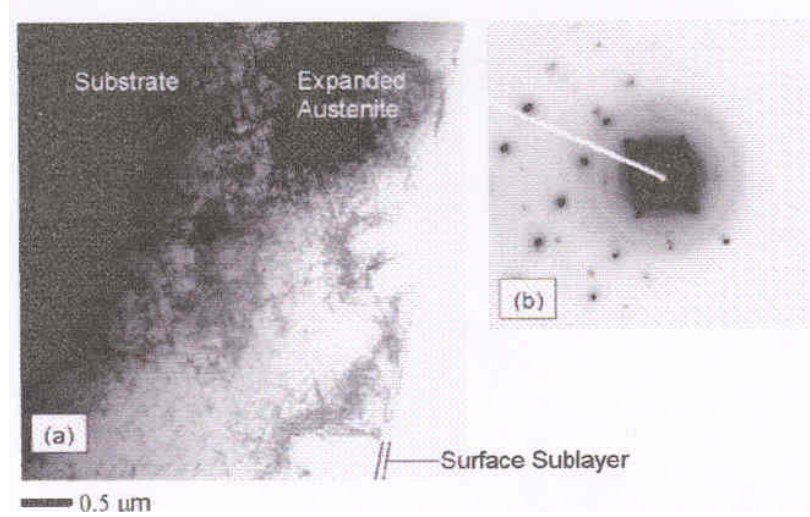
Almanya Cologne'de Berghaus tarafından kurulan özel bir şirket olan Klöckner Ionen firması, endüstriyel amaçlar için teknoloji oluşturmaya uğraş vermiştir. 1965 te Berghaus'un ölümünden sonra yöntemi uluslararası alanda ticari hale getiren Klöckner Ionen firması olmuştur (Hombek ve Bell, 1991). Çeşitli ebatlardaki plazma nitrüleme sistemleri bu firma tarafından Almanya Cologne'de imal edilmiştir (Edenhofer, 1976). Artık günümüzde pek çok ülkede plazma nitrüleme endüstriyel sistemler halinde kullanılmaktadır.

Plazma nitrüleme özellikle malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla mühendislikte pek çok metalik malzemenin yüzeyine yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Parlak boşalmadaki pozitif iyonların saçılma etkisi nedeniyle plazma nitrüleme paslanmaz çelik, titanyum alaşımları ve geleneksel yöntemlerle (gaz ve tuz banyosunda nitrüleme) zor nitrülenen alüminyum alaşımlarına uygulanabilmektedir. Plazma nitrüleme süresince enerji yüklü partiküller yardımıyla oksit tabakası yüzeyden uzaklaştırılır, böylece parça yüzeyine plazmadan azot kütlesi transferi yapılır. Malzemenin yüzeyinden iç kısımlarına doğru oluşan azot transferi difüzyon kurallarına göre olur. Bu kurala göre işlem sıcaklığının ve sürenin artırılması tabaka kalınlığının artışı sağlar (Sun ve Bell, 1991).

Sanayide yüksek korozyon direnci nedeniyle gıda endüstrisi, kimya sanayi ve benzeri yerlerde yaygın olarak kullanılan paslanmaz çelikler (özellikle östenitik paslanmaz çelikler) nispeten düşük aşınma direncinin ve sertlik değerlerinin

arttırılması amacıyla plazma nitrülenmektedirler (Çelik ve Karadeniz, 1995; Çelik ve Karadeniz, 1996; Menthe, Rie, Schultze, ve Simson, 1995; Baldwin, Kumar, Priest, Fewell, Prince, ve Short, 1999; Liang, 2003; Kahraman, Karadeniz, ve Karadeniz, 2006).

Günümüzde mükemmel korozyon direncinin yanında yüksek ve düşük sıcaklıklarda özelliklerini koruması nedeniyle krom içeren nikel bazlı alaşımlar (600 grubu), havacılık, gemi, savunma sanayi (Czerwiec, Renevier, ve Michel, 2000), tıp ve dişçilik gibi (Tek, Gungor, Cal, Sonugelen, Artunc, ve Oztarhan, 2002) pek çok yerde, hatta nükleer reaktör teknolojisinde (Bell, Akamatsu, 2000) uygulama alanı bulurlar. Östenitik çeliklerde olduğu gibi bazı demir-karbon-krom alaşımlarının tribolojik özelliklerini arttırmak için de plazma nitrüleme (PAN) kullanılmıştır (Williamson, Davis, ve Wilbur, 1998; Rives, Czerwiec, Belmonte, Belnet, Michel, ve Kerrec, 2000). Ancak plazma nitrülemenin, standart işlem şartlarında östenitik paslanmaz çeliklerin korozyon direncini, özellikle 440<sup>0</sup>C üzerinde ve uzun süreli nitrüleme işlemlerinde, azalttığı görülmüştür (Leroy, Czerwiec, Gabet, Belmonte, ve Michel, 2001). Bu durum, östenitik paslanmaz çeliklerin toplam kompozisyonuna kıyasla  $\gamma$  fazı içinde krom içeriğinde bir azalmayla difüzyon tabakasının yüzey bölgeleri civarında krom nitür ve ferrit çökmesi oluşumuna bağlanır (Leroy ve diğer. 2001). Bu nedenle östenitik paslanmaz çelikler veya nikel-krom alaşımları, nitrülendiğinde düşük sıcaklıklarda (<420<sup>0</sup>C) çalışılması (nitrülenmesi) gerekir. Bununla beraber krom içeren östenitik yapı malzemeler plazma nitrülendiğinde malzeme içinde azotça zengin bir faz oluşur. Bu faza genellikle “irilemiş östenit” denir (Czerwiec, Michel, ve Bergmann, 1998; Fewell, Mitchell, Priest, Short, ve Collins, 2000). Pek çok referans bu faza “S fazı” (Ichii, Fujimura, ve Takase, 1986; Sun, Li, ve Bell, 1999) veya “m fazı” (Marchev, Landis, Valleiro, Cooper, ve Giessen, 1999) tanımlaması yapmıştır Şekil 1.1.



Şekil 1.1 a) Plazma nitrülenmiş bir östenitik paslanmaz çeliğin TEM fotoğrafı b) a'da gösterilen dış alt tabakanın içinde bulunan bir bölgeden alınan SEM fotoğrafı. Belirgin nokta irileşmiş östeniti ve halkalar CrN veya  $\alpha$  Fe ni göstermektedir.

Nikel bazlı süperalaşımların nitrülenmesinde de östenitik paslanmaz çeliklerde olduğu gibi çeşitli oranlarda hidrojen ve azot gazı karışımları kullanılmaktadır. Fakat Nikel bazlı süperalaşımlarda elde edilen tabakalar üzerine işlem parametrelerinin etkisi, östenitik paslanmaz çelikteki gibi olmadığı görülmüştür.

Bu alaşımların nitrülenmesinde çeliklerin nitrülenmesinden farklı olarak nitrüleme işleminden önce kendiliğinden oluşan oksit tabakasını uzaklaştırmak için bir saçılma (in-situ temizlik) işlemi 4 mbar lık bir basınç altında %50 Ar-%50 H<sub>2</sub> gaz atmosferinde yapılmalıdır.

Nikel bazlı süperalaşımların yüzeyinde ikili veya üçlü bir tabaka yapısı oluşmaktadır. Bu yapının oluşumu ile ilgili çeşitli teoriler ortaya atılmakla birlikte henüz bununla ilgili kanıtlanmış bir mekanizma mevcut değildir. Yüzeydeki tabakalardaki mevcut fazlar alaşım içerisinde bulunan yüksek krom içeriğinden dolayı CrN, Cr<sub>2</sub>N ve çok yüksek azot konsantrasyonlarına sahip gaz karışımlarının kullanıldığı plazmalarda ortaya çıkan  $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>N nitrürleridir.

## 1.2 Nikel Bazlı Süperalaşımların Nitrürlenmesi ile İlgili Literatür Çalışması

Pratikte östenitik paslanmaz çelikler üzerine yapıldığı kapsamda nikel alaşımlarının nitrürlenmesi üzerine çalışma yapılmamıştır. Nikel bazlı süperalaşımların nitrürlenmesinde, paslanmaz çelikler ve ferritik çeliklerin nitrürlenmesine göre daha fazla dikkat sarfetmek gerekir. Çünkü bu alaşımları nitrürlemek çok daha zordur (Rizk ve Mc Culloch, 1979).

Nikel ve alaşımları endüstriyel malzeme olarak yaygın olarak kullanılmaktadır, bu malzemeler için iki tip yüzey sertleştirme işlemi mevcuttur, bunlardan birincisi difüzyon yöntemi (demir ve çelikler için kullanılan karbürleme, nitrürleme veya borlama yöntemleri), diğeri ise kaplama yöntemi (CVD, PVD veya metal kaplama yöntemleri) dir. Ancak nitrürleme işlemi saf nikel uygulamak mümkün değildir. Bunun temel sebebi nikel, kobalt, bakır, altın ve gümüş gibi metallerin içinde azot çözünebilirliği yoktur ve nitrürleme işlemiyle sertleşme sağlayabilecek stabil bir nitrür fazı da mevcut değildir. Nitrürleme işlemiyle kolay bir şekilde sertleştirilebilen elementler periyodik tablonun 4a, 5a ve 6a ailesine mensupturlar. Bu nedenle alaşımlı nikel malzemelerde içlerindeki diğeri nitrür yapıcı elementleri kullanarak nitrür oluşturmak mümkündür. Nitrürleme işleminde azot iyonları nikel alaşımına malzeme yüzeyinden difüze olur ve malzeme içerisindeki alaşım elementleri ile reaksiyona girerek nitrür yaparlar ve bu nitrürler nikel bazlı alaşımın yüzeyinde sert bir tabaka olarak bulunurlar (Makishi ve Nakata, 2004).

Rizk,  $H_2 + N_2$  parlak boşalmasında yüzeyi su ile soğutulan Inconel 625 ten yapılmış katoda (düşük sıcaklıklarda ( $450^{\circ}C$  nin altında) nitrürleme yapabilmek için) azotun nüfuz ettiğini ve böylece ana metalden birkaç kez daha sert bir tabaka oluştuğunu tespit etmiştir (Rizk, 1979).

Plazma nitrürleme ile  $500^{\circ}C$  de Inconel 625 üzerine Rizk ve Mc Culloch tarafından,  $500^{\circ}C$  ile  $800^{\circ}C$  arasında çeşitli nikel bazlı alaşımlar üzerine de Matsuda ve diğeri tarafından nitrürleme yapılmıştır (Matsuda, Nakata, ve Tohmoto, 1983; Matsuda, Nakata, Makishi, ve Kiya, 1988). Bununla beraber son zamanlarda nikel bazlı alaşımların düşük sıcaklıklarda ( $450^{\circ}C$  nin altında) nitrürlendiği çalışmalar da mevcuttur (Leroy ve diğeri., 2001; Williamson, Davis, ve Wilbur, 1998). Bu da,

östenitik paslanmaz çeliklerin nitrülenmesinde farklı sıcaklıklarda yapısal değişiklikler olduğu için bunların nitrülenmesinde yüksek sıcaklıklara çıkılmaması (Sun, Bell, Kolosvary, ve Flis, 1999) gerektiğinin bilindiğindedir.

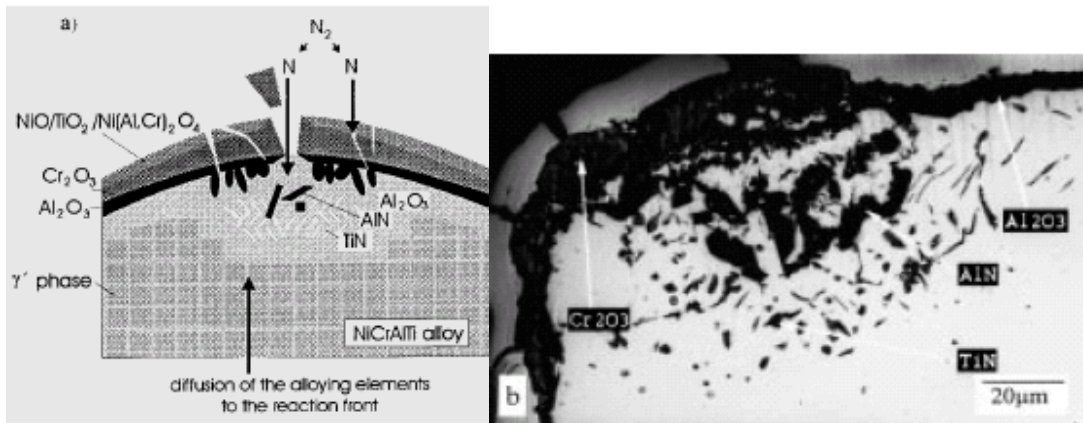
Rizk, daha yüksek sıcaklıklarda ( $500^{\circ}\text{C}$ ) Inconel 625 in plazma nitrüleme davranışını araştırdığında, 3 saatlik bir işlem süresi sonucunda  $5\mu\text{m}$  kalınlığında ve 1400 HV sertliğinde sert bir tabaka bulmuştur (Rizk ve McCulloch, 1979)

Günümüzde süperalaşımların plazma nitrülenerek aşınma dirençlerinin arttırıldığı ve sürtünme katsayılarının da düşürüldüğü yapılan deneylerle bulunmuştur (Aw, Batchelor, ve Loh, 1997). Aw ve arkadaşları, Inconel 718'i  $550^{\circ}\text{C}$  ile  $750^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklar aralığında 16 saate kadar nitrüleme yapmışlardır. Bu yüksek sıcaklıklarda yapılan nitrülemelerde sadece 6 ile  $8,5\mu\text{m}$  kalınlığında nitrür tabakası elde edilmiştir. Bu araştırmacılara göre nikel bazlı süperalaşımlarda sert nitrür tabakasının  $10\mu\text{m}$  kalınlığa ulaşması oldukça güçtür.

Inconel 600 de  $400^{\circ}\text{C}$  ile  $600^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklar arasında yapılan deneylerde maksimum nitrüleme etkisinin (tabaka kalınlığı)  $450^{\circ}\text{C}$ 'de olduğu tespit edilmiştir (Y. Sun, 2003).

Ni bazlı süperalaşımların korozyon ve oksidasyon davranışları çok karmaşıktır. Yüksek sıcaklıklarda Ni bazlı alaşımlar ile oksijen arasında reaksiyonlar mevcuttur. Bu alaşımların nitrülenmesinde ancak gözenekler, çatlaklar kanalıyla veya metallerin kabarması ile koruyucu oksit tabakası ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) etkinliğini kaybettiği zaman (esas metale azotun ulaşması için bir yol oluştuğunda) azot, alaşıma nüfuz edebilir Şekil 1.2 a. Azot, Ti ve Al alaşım elementleri içeren Ni bazlı alaşımlarda bu alaşım elementleriyle kimyasal reaksiyona girerek, iç korozyona neden olur. Oluşan bu nitrürler özellikle malzeme içerisinde oluşurlar ve gaz türbinlerinin kanatlarının uç kısımları gibi yerlerde mekanik yüklemeye veya yüksek sıcaklıklarda malzemenin sürünme ve korozyona direnç özelliğini düşürürler. Bu nitrürler, kırılganlığa neden olurlar ve ayrıca ana alaşıma kıyasla daha büyük kafes sabitlerine sahip olduklarından dolayı yüzey tabakası civarında iç gerilmeler meydana getirirler. Buna ek olarak nikel bazlı süperalaşımların nitrülenmesinde,

yüzeğe yakın yerlerde  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ ) fazı fakirleşmesi meydana gelir, bu da yüksek sıcaklıklarda sürünme direncini düşürür. Şekil 1.2a'daki şematik gösterimde oksit tabakasının parçalanması ve Şekil 1.2b'de de nitrürlerin oluşum mekanizması görülmektedir (Krupp, U., ve Christ, H-J., 1999).



Şekil 1.2 Ni bazlı alaşımdaki iç nitrür oluşumunda oksit tabakasının parçalanarak gözenekler ve çatlakların oluşumu: a) Şematik gösterim b) Havada 1000°C de 300h sonra Ti ve Al içeren bir süperalaşımın (CMSX-6) kesiti

Matsuda ve ark. Ni-Cr ve Ni-V alaşımlarının nitrürlenmesinde iki tabakalı bir yapıyla karşılaştıklarını bildirmişlerdir (Matsuda ve diğer., 1987; Matsuda, ve diğer., 1988). Bu çift tabakalı yapı yüksek azot içerikli dıştaki tabaka ve düşük azot içerikli içteki tabaka olarak karakterize etmişlerdir.

Leroy ve ark. Inconel 690'nın plazma nitrürlenmesinde 350 ve 400°C'de Üçlü tabaka yapıları, fakat 300°C'de yalnızca ikili tabaka gözlemlemişlerdir (Leroy ve diğer., 2001).

Williamson ve arkadaşları tarafından Fe bakımından zengin yüzey merkezli kübik nikel bazlı süperalaşımların nitrürlenmesi hakkında yayınlanan makalesinde  $\gamma_{\text{N1}}$  yüzey tabakasında %20-26 N miktarına ve  $\gamma_{\text{N2}}$  yüzey altındaki tabaka %4 -10 N miktarına sahip iki tabakalı bir yapının oluşumunu rapor etmişlerdir (Williamson ve diğer., 1998). Bu araştırmacılara göre  $\gamma_{\text{N2}}$  oluşumu gerilim destekli difüzyonla olduğudur. Leroy ve arkadaşlarına göre ise çift tabakalı yapının nitrürlemeden sonra alt tabakanın yavaş soğumasıyla azotça zengin tabakanın elde edilebildiğidir (Leroy ve diğer., 2001). Fakat buna deneysel bir kanıt bulamamışlardır. Yaptığımız

çalışmalarda Wiroloy nikel bazlı süperalaşımında, düşük sıcaklıklarda üçlü bir tabaka oluşumu tespit edilmiştir fakat işleml süresi ve sıcaklığın artışına bağlı olarak üçlü tabaka yapısından ikili tabaka yapısına geçiş olduğu tespit edilmiştir. Nikel bazlı süperalaşımların nitrülenmesinde elde edilecek tabaka yapılarına hem gerilimin ve hem de difüzyonun etki ettiği kanaatindeyiz.

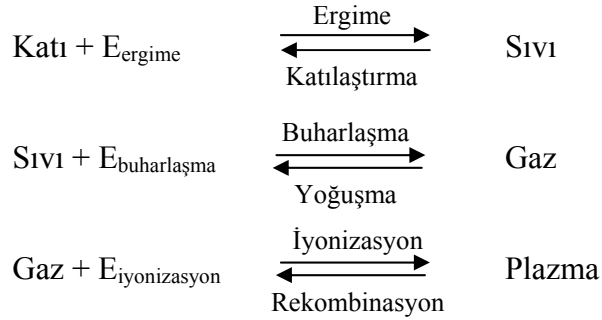
## BÖLÜM İKİ

### PLAZMA VE PLAZMA NİTRÜRLEME

#### 2.1 Plazma

Endüstride, maddenin katı, sıvı, gaz ve plazma halleri (konumları) olmak üzere dört hali ile karşılaşılır ve kendine has özellikleri (katının sertliği, sıvının akışkanlığı, gazın sıkışma kabiliyeti, plazmanın da yüksek enerji yoğunluğu gibi) olan bu dört hali kullanılır. Maddenin bu dört halinin enerji konumları ve dolayısıyla özellikleri farklıdır. Maddenin katı haline ergitme enerjisi verilirse sıvı, sıvı haline buharlaştırma enerjisi verilirse gaz, gaz haline de iyonizasyon enerjisi verilirse madde plazma haline geçer. Verilen bu enerjiler geri alınırsa madde eski hallerine sırasıyla geri döner.

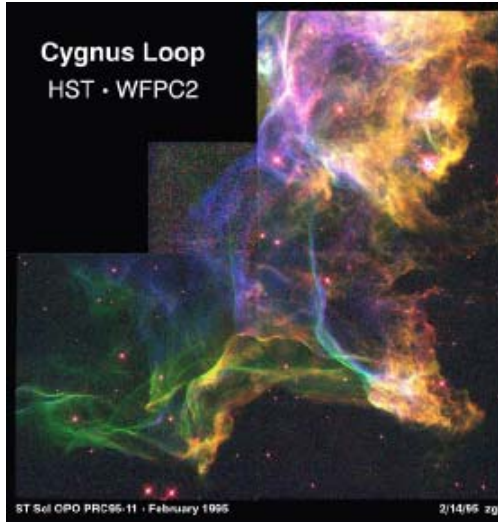
Bu durumu şu şekilde formüle edebiliriz (Karadeniz, 1990).



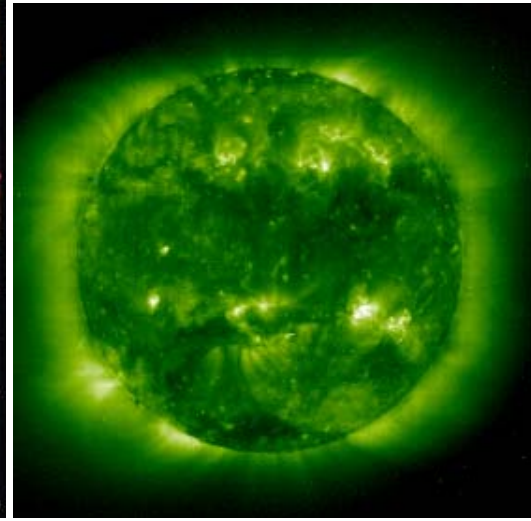
Maddenin dört halinden en yüksek enerjili konumu plazmadır. Plazma yapı (içerik) olarak bir karışımdır ve bu karışım içerisinde elektron, iyon, uyarılmış atom, nötral atom veya molekül ve fotonlar bulunur. Maddenin plazma haline dünya üzerinde çok az rastlamamıza rağmen evrende plazma hali maddenin diğer hallerine karşı ezici bir üstünlüğe sahiptir. Evrendeki toplam madde miktarının % 99'unun plazma hâlinde olduğu sanılmaktadır. Örnek verecek olursak tüm yıldızlar, nebular ve yıldızlararası uzay plazma halindeki maddeden oluşur Şekil 2.1. Bunların sıcaklığı ve partikül yoğunluğu farklı farklıdır. Birim hacimdeki partikül yoğunluğu plazmanın bilinmesi gereken en önemli özelliğidir. Işık ve ısı kaynağı olarak dünyamızda hayatın devamını sağlayan Güneş dev bir plazma küresidir. Bu dev



plazma küresinin çekirdeğindeki 15 milyon K'lık sıcaklık ve kurşundan 11 kat daha fazla olan yoğunluk, çekirdek içerisinde termonükleer reaksiyonların oluşmasını sağlar. Güneşin oluşturduğu yüklü parçacık akımı manyetosfer tarafından (manyetik alanla) saptırılarak kutup bölgelerine doğru itilir. Bunun sonucunda kutup bölgelerinde atmosfer, oksijen ve azot atomları ile etkileşime girerek ışımalara sebep olur ve bu ışımalara aurora adı verilir. Auroralar yaklaşık iki yüz km yüksekte oluşurlar ve sıcaklıkları bir kaç yüz derecedir ve bunlara soğuk plazma denmektedir.



a)



b)



c)



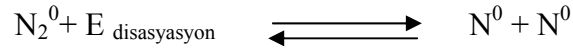
d)

Şekil 2.1 Doğada bulunan plazma şekilleri (Chen, F.F., Chang, J.P., 2002)

- a) Gaz nebulalarında (soğuk plazma) b) Güneşte (sıcak plazma)  
c) Kuyruklu yıldızda (Toz plazması) d) Aurorlarda (soğuk plazma)

Moleküller ve atomlar maddelerin farklı enerji konumlarına tekabül eden (karşılık gelen) halleridir. Dolayısıyla bunları da birinden diğerine geçirmek mümkündür. Yani bir moleküle, toplam olarak o moleküle özgü disyasyon enerjisi kadar bir

enerji verilirse o molekül atomlarına ayrılır, verilen bu enerji geri alınır ise atomlar tekrar birleşip molekül oluştururlar. Yani olay tersinirdir (geri dönüşlüdür). Moleküllerin atomlarına ayrılmasına disasyasyon adı verilirken, atomların birleşerek molekül oluşturmaya genel anlamda rekombinasyon (tekrar kombine olma= tekrar birleşme) denir. Azot gazı örnek olarak verilecek olursa, olayın formülasyonu şu şekilde verilebilir:

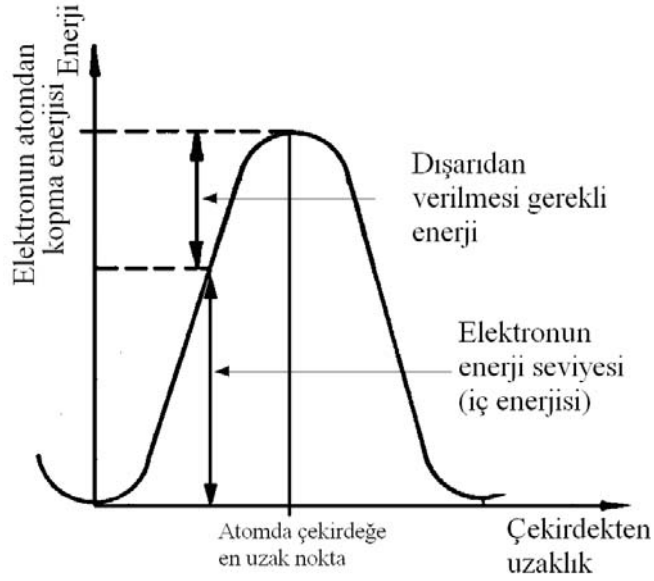


Buradaki sıfır üst indisleri molekül ve atomların nötral molekül ve nötral atom olduğunu belirtmektedir. Bir molekül veya bir atomda artı yük sayısı (proton sayısı) eksi yük sayısına (elektron sayısına) eşitse, o molekül veya atoma nötral molekül veya nötral atom adı verilir. Nötral atom veya moleküller dışa karşı elektriki olarak nötrdürler ve dışa karşı bir elektriki (elektrik ve manyetik) etki göstermezler (uygulamazlar).

Nötral bir atoma, dışardan o atoma özgü iyonizasyon enerjisi kadar bir enerji verilirse, o atomdan bir elektron (atomun en dışındaki elektron) atomu terk eder. Bu olaya iyonizasyon, bir elektronunu kaybetmiş atoma da iyon denir. Çünkü bir elektronunu kaybeden bir atom, içerde bir artı yük fazlasına sahip olur, yani bir pozitif yüklü hale gelir. Atoma dışarıdan enerji verilmeye devam edilip, yeterli enerji verilirse atomdan tüm elektronlar kopartılıp uzaklaştırılabilirler ve hatta daha ileri kademedeki atomun çekirdeği parçalanabilir. Atomdan ne kadar adet elektron çıkarılırsa (kopartılırsa), atom (yani pozitif yüklü hale gelen atom= iyon) o kadar adet fazla pozitif yüke sahip olur ve o kadar adet pozitif yüklü hale gelir.

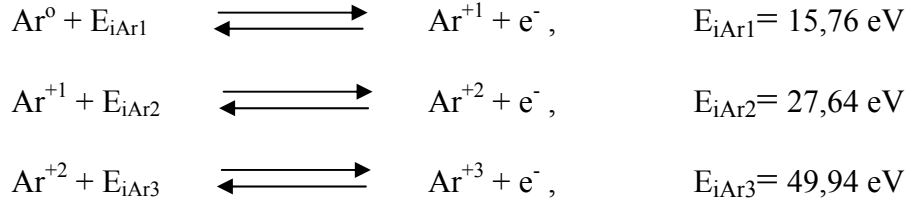
Bir atomun çekirdeği çevresindeki her elektron, toplam olarak [mevcut iç enerjisi + dıştan (elektrona=atoma) verilen enerji] o atoma özgü sabit bir eşik enerjisi (elektronun atomdan kopma enerjisi) kadar bir enerjiye sahip olunca atomu terk eder. Ancak iyonizasyon sırasında elektronların atomu terk etmesi, en dıştan içe doğru sırayla olur. Atomun çekirdeğinden daha uzak konumda bulunan elektronlarının atomdan kopartılması, çekirdeğe daha yakın olanlara göre daha kolaydır. Yani daha dıştaki (çekirdeğe daha uzak) elektronlar dışardan (atoma) daha az enerji verilerek

atomdan (daha kolay) kopartılabilirler. Dıştan verilen en az enerjiyle atomun en dışındaki (çekirdeğinden en uzaktaki) elektron, en fazla enerji ile de atomun en içindeki (çekirdeğine en yakın) elektron atomdan kopartılabilir. Bu durumu kavrayabilmek için atom çekirdeği çevresinde bulunan elektronların buldukları konumlarda sahip oldukları iç enerjilerin (enerji konumlarının) bilinmesi gerekmektedir.



Şekil 2.2 Bir elektronun atom çevresindeki bulunduğu yörüngedeki enerji seviyesi ve elektronun atomdan koparılması için dışarıdan verilmesi gerekli enerji

Bir atomun çekirdeği çevresinde dönen elektronlar, çekirdekten farklı uzaklıklardaki yörüngeler üzerinde bulunmaktadır ve buldukları yörüngelere bağlı olarak elektronların sahip oldukları mevcut iç enerjileri farklıdır. Elektronların mevcut iç enerjileri çekirdekten uzaklaştıkça artar. Bir atomdan bir elektronun koparılabilmesi için o elektronun bulunduğu konum gereği sahip olduğu iç enerji ile dışardan verilecek enerjinin toplamı o atoma özgü sabit bir eşik enerjiye ulaşması gerekir. Bu nedenle atom çekirdeğine daha uzak olan elektronların iç enerjileri, çekirdeğe yakın olanlara göre daha fazla olduğundan, atomdaki her elektron için sabit olan eşik (kopma) enerjisine ulaşmak ve daha uzaktaki elektronu atomdan koparabilmek için dışarıdan daha az enerji vermek gerekmektedir ve bu nedenle bu elektronlar atomdan daha kolay koparılabilirler Şekil 2.2. Bu durum Argon atomu üzerinde şu şekilde formüle edilebilir:



Burada  $E_{i\text{Ar}1} < E_{i\text{Ar}2} < E_{i\text{Ar}3}$  tür ve  $E_{i\text{Ar}1}$  nötral Argon atomunun en dışındaki elektronu atomdan koparmak için dışardan verilmesi gereken enerji olup, bu enerji argonun iyonizasyon enerjisi'dir.

Yani ilk elektronun, ki bu atomun en dışındaki elektrondur, atomdan çıkarılması, atomun daha içerideki elektronlarının çıkarılmasına göre dışarıdan atoma daha az enerji verilerek gerçekleştirilebilir. Genel anlamda ifade edilecek olursa, atomun daha dışındaki elektronlar daha içine göre dışardan atoma daha az enerji verilerek çıkarılabilir. Bir atoma (elektrona) dışardan verilen enerji, o elektronu atomdan koparmaya yetmeyecek bir enerji ise, elektronlar atomu terk etmez, bir veya birkaç elektron bir iç yörüngeden (bir alt enerji seviyesinden) bir üst yörüngeye (bir üst enerji seviyesine) sıçrarlar. Bu durumdaki atoma uyarılmış atom denir. Uyarılmış atoma uyarılma için dışarıdan verilmiş olan enerji atomdan geri alınırsa elektronlar tekrar eski alt yörüngelerine (bir alt enerji konumlarına) geri dönerler.

Tablo 2.1'de bazı elementlere ait disasyasyon ve iyonizasyon enerjileri elektronvolt (eV) cinsinden verilmiş olup, gazların iyonizasyon enerjileri 15 eV ve metallerin iyonizasyon enerjileri 7 eV civarındadır. Bunun anlamı, gaz atomlarının iyonizasyonunun metal atomlarına göre atoma dışarıdan daha fazla enerji verilerek gerçekleştirilebileceği, yani daha zor olduğudur. Tabloda enerjilerin eV cinsinden verilmesinin nedeni, atom fiziğinde enerji birimi olarak eV kullanılmasıdır.  $1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Ws}$  (Watt x Saniye) olup, bu enerji bir elektronun bir voltluk mesafeyi katettiğinde yaptığı iştir. Bir voltluk mesafe (yol), aralarında bir voltluk potansiyel farkı (gerilim) olan iki nokta arasındaki uzaklıktır (Karadeniz, 2003).

Tablo 2.1 Bazı elementlere ait disosyasyon ve iyonizasyon enerjileri

<i>Element</i>	<i>Disosyasyon Enerjisi E<sub>d</sub> (eV)</i>	<i>İyonizasyon Enerjisi E<sub>d</sub> (eV)</i>
CO <sub>2</sub>	4,3	14,4
H <sub>2</sub>	4,476	13,59
O <sub>2</sub>	5,08	13,61
N <sub>2</sub>	9,764	14,54
Ar		15,76
He		24,58
K		4,34
Na		5,14
Li		5,39
Al		5,98
Ca		6,11
Mg		7,6
Cu		7,67
Fe		7,83
F		17,5

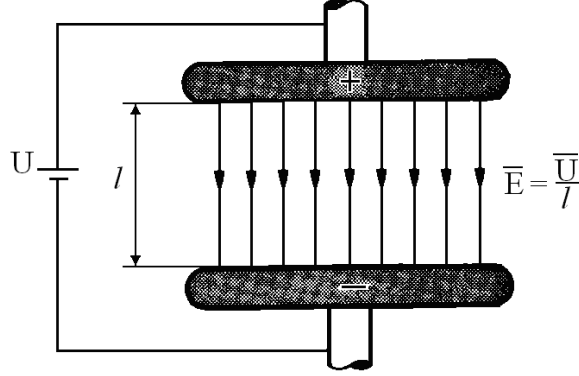
Maddenin tüm hallerinde olduğu gibi, plazma halinin de kendine has özellikleri vardır (Mierdel, G., 1972).

a. Plazmaya elektrik ve manyetik alanla etki edilebilir. Elektrik ve manyetik alan içerisindeki bir yüklü parçacığa etkiyen kuvvet

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} + q \cdot (\vec{V} \times \vec{B}) \text{ olarak verilir.}$$

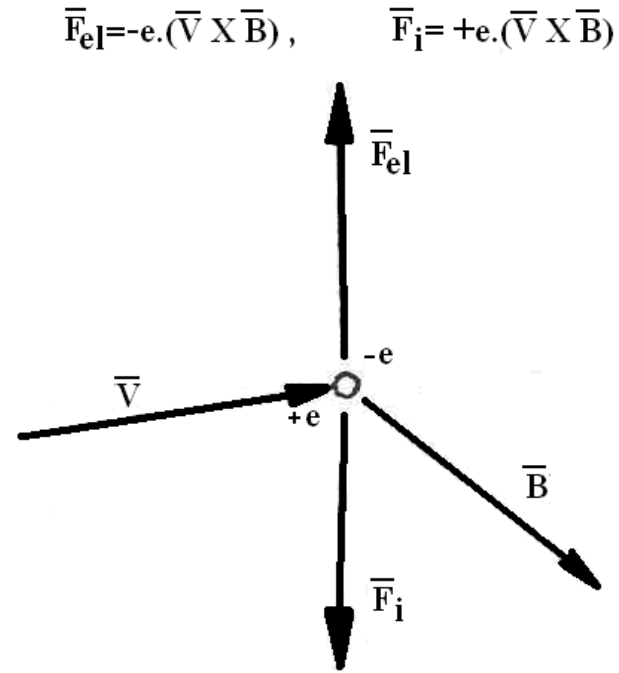
Burada  $q \cdot \vec{E}$  elektrik alanının yüklü parçacığa etki ettirdiği kuvvet olup, bu kuvvet, yüklü parçacıkları anod-katod arasında hareket ettiren kuvvettir. Bu kuvvet yüklü parçacık transportu olan elektrik akımını oluşturan (arktan) kuvvet olup, E alanının pozitif yüklü parçacığa (iyona) etki ettirdiği kuvvet  $\vec{F} = +e \cdot \vec{E}$  olup E alanı yönünde, negatif yüklü parçacığa (elektron) etki ettirdiği kuvvet  $\vec{F} = -q \cdot \vec{E}$  dir ve  $\vec{E}$  alanı yönünün tersi yöndedir.  $\vec{E}$  alanının yönü pozitif kutuptan negatif kutba

doğrudur Şekil 2.3,  $e$  ise bir elektronun yükü olan elementer yüküdür. Ayrıca yüklü parçacıklara  $\vec{E}$  alanının etki ettirdiği kuvvet plazma ile nitrasyonda pozitif iyonları (örneğin azot iyonları) negatif kutup olan nitrülenecek parça üzerine götüren kuvvettir, nitrülemeyi sağlayan kuvvettir.

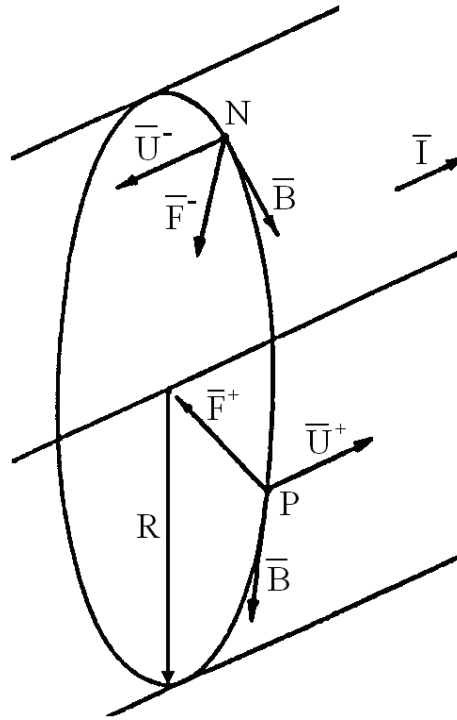


Şekil 2.3 İki iletken plaka arasındaki elektrik alanı

$q (\vec{V} \times \vec{B})$  ise,  $\vec{B}$  indüksiyonuna sahip bir manyetik alan içerisindeki  $\vec{V}$  hızına sahip bir  $q$  yüküne etkiyen kuvvet olup, bu, Lorentz kuvveti olarak bilinir. Lorentz Kuvveti, daima hız yönüne diktir. Bu nedenle elektrik alanının aksine manyetik alan yüklü parçacığın enerjisine etki etmez. Sadece yüklü parçacığın hızının yönünü değiştirir. Hızın büyüklüğüne bir etkisi olmaz. Şekil 2.4'de negatif yüke sahip bir parçacık (elektron) ve pozitif yüke sahip bir parçacık (iyon) üzerine etkiyen Lorentz kuvvetleri  $F_{el} = -e.(\vec{V} \times \vec{B})$  ve  $F_i = + e.(\vec{V} \times \vec{B})$  görülmektedir. Manyetik alanın iyon (+e yüküne) etki ettirdiği Lorentz kuvveti ( $\vec{F}_i$ ), elektrona etki ettirdiği kuvvetin ( $F_{el}$ ) ters yönündedir. Şekil 2.5' de plazma çevresindeki (içinde de olabilir) bir elektron (negatif yük=N) ve bir iyon (pozitif yük=P) plazmanın kendi elektrik akımından dolayı oluşan manyetik alanın etki ettirdiği kuvvetler görülmekte olup, bu kuvvetler plazmanın merkezine doğrudur. Dolayısıyla bu kuvvetler plazmayı manyetik olarak dıştan içe doğru çepeçevre sıkıştırırlar. Elektrik alanı ve manyetik alan elektrik yüklü parçacıklara kuvvet etki ettirmektedir. Plazma da elektrik yüklü parçacıklardan oluştuğuna göre, plazmayı oluşturan yüklü parçacıklara etki etmek plazmanın kendisine etki etmek demektir. Bu nedenle plazmaya dışardan (yabancı) elektrik ve manyetik alan etki ettirilerek, plazma istenilen şekle sokulabilir.



Şekil 2.4 Magnetik alan içerisinde hareketli bir elektrona ve iyonun etkiyen Lorentz kuvveti



Şekil 2.5 Plazmanın kendi magnetik alanının plazma içindeki bir elektrona (N : negatif yük) ve bir iyonun (P : pozitif yük) etki ettirdiği Lorentz kuvveti ve bu sayede oluşan plazmanın kendi kendini sıkıştırması



Şekil 2.6 Bir füzyon reaktöründeki sıcak plazma ve enerji yoğunluğunun magnetik sıkıştırma ile artırılması

Çekirdek füzyonu reaktörlerinde magnetik sıkıştırma yoluyla 250 milyon K'lık bir sıcaklığa erişilmiştir Şekil 2.6. Ancak bu reaktörlerde yeterli parçacık yoğunluğuna ulaşamadığından, henüz hidrojeni helyuma çevirmek ve enerji üretmek mümkün olamamıştır. Eğer bu yolla enerji üretmek mümkün olursa, yakıt olarak deniz suyunda oldukça bol bulunan ağır su kullanılacak ve böylece dünya üzerindeki enerji ihtiyacı temiz bir şekilde ucuz olarak karşılanabilecek ve enerji sorunu tamamen kalkacaktır.

b. Plazma, yüksek sıcaklığa sahip olup, sıcaklığı eksenden radyal yönde dışa doğru hızla azalır. Plazma içindeki yüklü parçacıklardan (elektron ve iyonlar) her biri bir enerjiciktir. Bu yüklü parçacıkların plazma içindeki yoğunluğu yüksek olduğu için, bunların oluşturduğu enerji yoğunluğu ve sıcaklık da yüksektir. Plazmada enerji transferi yapan yüklü parçacıklar anod-katod doğrultusunda hareket ettikleri için bu doğrultuda ısı transferi yaparlar, bunların radyal yönde bir hareketi olmadığından plazmada radyal yönde bir enerji (ısı enerjisi) transferi de olmaz, dolayısıyla plazmada radyal yönde (içten dışa doğru) sıcaklık gradyenti (sıcaklık düşümü) yüksektir. Örneğin TIG kaynağı plazmasının merkezinde  $22.000^{\circ}\text{K}$  üzerinde sıcaklık varken, dış kabuğunda yaklaşık  $100^{\circ}\text{C}$  civarında sıcaklık vardır. Bu özellik plazma enerjisinin plazmada tutulabilmesini sağlar.



c. Plazma, iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir. İletkenlerde elektrik ve ısıyı, yüklü parçacıklar iletmektedir. Katı iletkenlerde elektriği küçük kuvvetle de olsa atom çekirdeğine bağlı, atomun en dışındaki valans elektronları iletir. Plazma da, plazma içinde serbest halde bulunan yüklü parçacıklardan oluşmaktadır. Dolayısıyla ısı ve elektriği normal katı iletkenlerden çok daha da iyi iletir.

d. Plazma, dış ortama karşı elektriki olarak nötrdür. Plazmanın orijini nötr atom ve moleküllerdir. Bu nötr partiküllerde pozitif ve negatif yük adedi eşit olduğundan bunlardan oluşan plazmada da pozitif ve negatif yük sayısı eşittir. Yani plazma içerisindeki negatif ve pozitif yüklerin sayısı eşittir.

e. Plazma, magnetik ve termik olarak dışardan içeri doğru sıkıştırılıp, plazmanın enerji yoğunluğu ve sıcaklığı sınırsız olarak artırılabilir. Plazma dışarıdan çepeçevre her yönden eşit şekilde soğutulurken, plazmanın dış kısmı gaz konumuna geçirilebilir. Dolayısıyla termik olarak sıkıştırılıp, kesiti küçültülebilir. Ayrıca plazmaya dıştan içe doğru çepeçevre her yönden eşit şekilde Lorentz kuvveti etki ettirilerek, plazmayı oluşturan yüklü parçacıklar plazma içine itilerek, plazma kesiti magnetik olarak küçültülebilir. Plazma kesiti küçülürse, plazmadaki yüklü parçacık yoğunluğu artar, dolayısıyla enerji yoğunluğu ve sıcaklığı artar. Plazma dışardan çepeçevre ne kadar şiddetli soğutulursa veya dışardan magnetik alanla çepeçevre ne kadar şiddetli magnetik alan etki ettirilirse, plazmanın kesiti o kadar fazla küçülür, enerji yoğunluğu ve sıcaklığı o kadar fazla artar. Bunun bir sınırı yoktur.

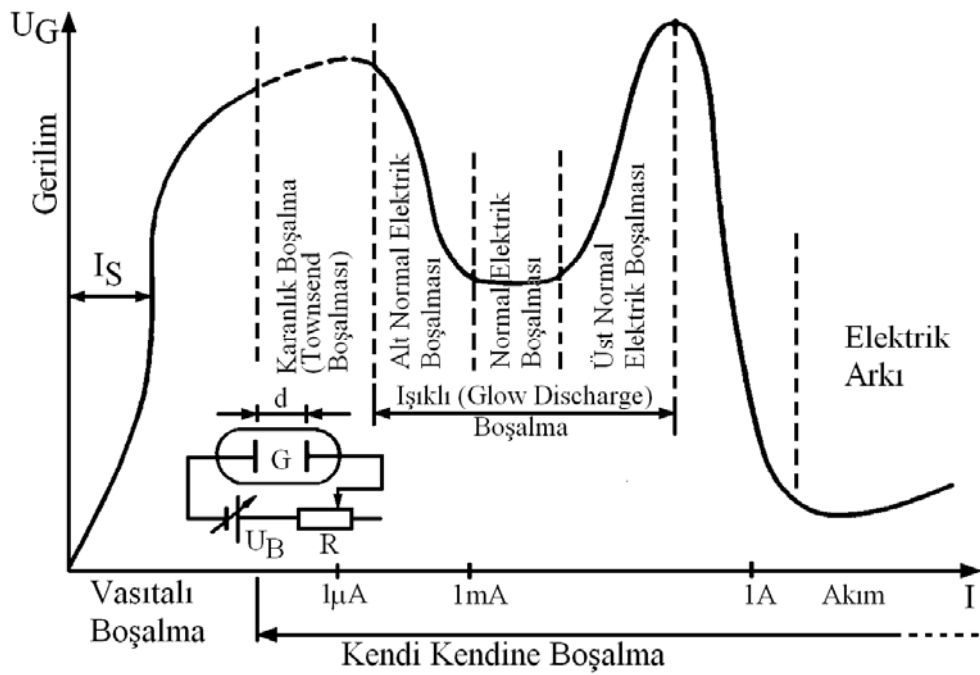
f. Plazma içerisinde disosyasyon, iyonizasyon ve bu olayların tersi olan rekombinasyon olayları sürekli meydana gelir. Plazmanın sabit güçte yanması (sürekliliğini muhafaza etmesi) için plazma içinde gerçekleşen disosyasyon ve iyonizasyon toplamı sürekli olarak rekombinasyona eşit olmalıdır. Aksi takdirde, eğer disosyasyon ve iyonizasyon toplamı, bunların tersi olan rekombinasyondan fazla ise plazmanın gücü gittikçe artar ve plazma patlamaya gider, eğer rekombinasyon, iyonizasyon ve disosyasyon toplamından büyükse, plazma sönmeye gider (söner).

g. Plazmaya dışardan bir etki olmazsa, silindirsimetrik bir yapıya sahip olur. Buradaki silindir simetrisini sağlayan katoddan çıkıp anoda kadar kendini idame ettiren ve plazmayı çepeçevre saran plazma akışıdır.

## 2.2 Plazma Nitrürleme

### 2.2.1 Plazmanın Elde Edilişi ve İşlem Mekanizması

Pratikte plazma elektrik boşalmasıyla, boşalma içinde elde edilir. Elektrik boşalmaları akım ve gerilimlerine, dolayısıyla özelliklerine bağlı olarak çeşitlere ayrılır. Tüm elektrik boşalma bölgeleri akım-gerilim karakteristiğine bağlı olarak Şekil 2.7’de görülmektedir. Plazma nitrürleme işleminde kullanılan boşalma şekli parlak (ışıklı) boşalma bölgesinin (Glow ) üst normal (instabil) boşalma şeklindedir.



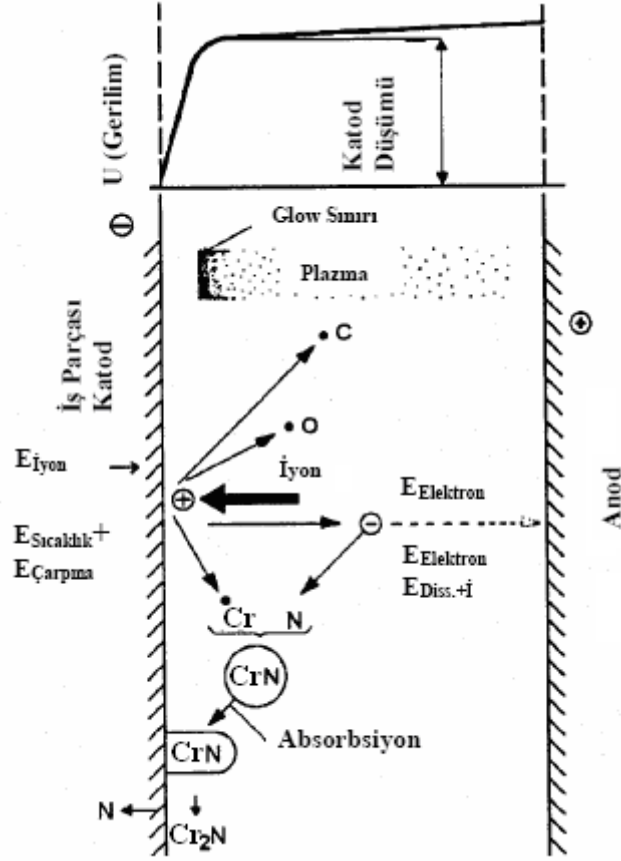
Şekil 2.7 Tüm gaz boşalmaları bölgelerinin akım-gerilim karakteristiği

Bir glow discharge plazma, iki elektrod arasında birkaç yüz voltluk potansiyel fark uygulanarak maksimum 10 mbar olan düşük bir çalışma basıncında oluşturulabilir. İlave olunan gaz, meydana gelen elektrik alanı içerisinde iyonlaşır ve glow discharge ile birlikte bir parlama olayı görülür. Bu bölge Şekil 2.7’de eğrinin üst normal elektrik boşalması bölgesi olarak gösterilen instabil plazma bölgesidir. Nüfuziyetin yüksek olması ve işlemin kısa sürede yapılabilmesi için eğrinin tepe noktasına yakın bir noktada çalışmak gerekir. Fakat plazma tepe noktası civarında instabil olduğundan sık sık ark oluşabilir. Oluşan bu ark işlem gören malzemenin yüzeyini bozar. Bu nedenle, ark olaylarını önlemek ve stabilitenin sağlanması amacıyla güç

kaynağında çeşitli kontrol sistemleri kullanmak gereklidir. Bu kontrol sistemleri, çıkış gerilimini ve akımını, gerilimin artış hızını, akımın artış hızını ve sıcaklığı kontrol altında tutar. Bu ayar olanakları sayesinde nitrürlenmiş tabaka kalınlığı ve yapısı istenen en iyi sonucu verecek şekilde değiştirilebilir. Modern plazma nitrüleme ekipmanları nitrüleme esnasında oluşabilecek ark olayını ve fazla ısınmayı önlemek için darbe üretme kaynağı ile donatılmıştır. Endüstriyel uygulamalarda darbe frekansı ile çalışma sıcaklığı kontrol edilmektedir. Bu tip darbeleri cihazlarda, gerilim değeri değiştirilmeden sadece darbe genişliği ayarlanarak sıcaklığın yani iş parçasının sıcaklığının kontrolü yapılmaktadır. Kısaca frekans değişimi ile plazma kontrol edilmektedir. Sonuç olarak bu sayede nitrür tabakasının mikroyapısına da bir etki söz konusu olacaktır. Bu tür yeni geliştirilmiş sistemlerde çalışma frekansı 1 kHz den 10 kHz e kadar değişmektedir (Alves ve diğerleri., 1999)

### ***2.2.2 Plazma Nitrürlenmenin Mekanizması***

Plazma nitrürlenmenin mekanizması ile ilgili henüz kesin bir model mevcut değildir. Ancak plazma nitrüleme olayını en iyi açıklayan modellerin başında Edenhofer'in modeli gelmektedir (Edenhofer, 1974). Bu modele göre anod-katod arasına tatbik edilen gerilim nedeni ile anod-katod (iş parçası) arasında oluşan elektrik alanının plazma içindeki elektrik yüklü parçacıklara etki ettirdiği kuvvet sonucu hızlanan yüklü parçacıklar, özellikle katod (iş parçası) çevresinde çarpışma ile gaz atomlarını (N ve H) iyonize ederler. Bu sayede oluşan azot ve hidrojen iyonları da mevcut elektrik alanı etkisiyle gidip metal (iş parçası) yüzeyine çarparlar.



Şekil 2.8 Plazma nitrüleme işlemi süresince yüzey reaksiyonları

Anormal boşalma şeklinde, anod-katod arasına tatbik edilen gerilimin anod-katod arasındaki dağılımı lineer olmayıp, gerilim düşümünün hemen hemen tamamı katodun (iş parçası) birkaç mm çevresinde (önünde) gerçekleştiğinden bütün çarpışma ve iyonizasyonun tamamına yakını bu bölgede gerçekleşir Şekil 2.8. Bu olay iş parçasının tüm dış yüzeyine yayılır ve sonuçta iş parçasının dış yüzeyi ne şekilde (delikli, düz, karmaşık, pürüzlü v.s.) olursa olsun iş parçasının tüm dış yüzeyine homojen bir iyon bombardımanı, dolayısıyla homojen bir sertlik ve sertlik derinliği elde edilir.

Metal yüzeyine iyon bombardımanı sonucunda üç olay gerçekleşir.

a ) Saçılma: Metal yüzeyine çarpan iyonlar, metal yüzeyinden metal atomlarını, alaşım elementlerini (örneğin: C, O, N) ve elektronları yüzeyden koparıp, uzaklaştırır.

b ) Isınma: Metal yüzeyine çarpan iyonlar iş parçası içine doğru nüfuz ederken iyonların enerjilerinin bir kısmı çarpmada ısı enerjisine dönüşüp, işlem gören metali ısıtır. Zira iyonların metal yüzeyine çarpması elastik ve plastik çarpışma karışımıdır.

c ) Birikme: Yüzeğe çarpan iyonların ancak çok az bir kısmı iş parçasının içine yayılır, büyük bir yüzdesi saçılma olayını yaratır. Saçılan Cr atomları ile yüksek enerjili N atomları yüzey civarında CrN ve Cr<sub>2</sub>N şeklinde birleşip, metal yüzeyinde birikirler Şekil 2.8. Birikme sırasında serbest kalan N atomları ya metale difüze olur veya plazmaya geri dönerler. Saçılma ve birikme önemli ölçüde kullanılan gaz karışımına bağlıdır. Karışımındaki H<sub>2</sub> yüzdesi artarsa saçılma artar. Tatbik edilen gerilim arttıkça bombardıman edilen iyonların kinetik enerjisi arttığından ve basınç azaldıkça serbest yol uzunluğu, dolayısıyla iyonların kinetik enerjisi arttığından saçılma artar, birikme azalır.

Plazma nitrürlemede diğerk bir model de boş köşer + N çifti oluşumuna dayanır (Brokman, ve Tuler, 1981). Buna göre iyon bombardımanı metal yüzeyinde kristal hataları oluşturmakta ve N iyonları ile meydana gelen bu hatalarda boş köşeler birleşerek stabil boş köşer + N iyonu çiftleri oluştururlar. Metal içine yayınan bu çiftlerin difüzyonu yeralan difüzyonudur ve azot atomunun arayer difüzyonundan daha hızlı olarak gerçekleşir (Demirci, 2004).

### **2.2.3 Plazma Nitrürlemenin Avantajları**

Son yıllarda dünyada endüstriyel olarak kullanımı yaygınlaşan ve ülkemizde de yeni yeni uygulama alanı bulan nitrürleme sistemleri endüstriyel açıdan birçok avantaja sahiptir. Bu avantajları özetleyecek olursak,

1) İyon nitrürleme termokimyasal bir yöntemdir, plazma işleminde zehirli olmayan maddeler kullanılır, böylece işletme ortamı çok temizdir ve çevre kirliliği yaratacak etmenlere sahip değildir.

2) Geleneksel metodlarla karşılaştırıldığında, iyonize olan gazın saçılma davranışından yararlandırıldığından işlem zamanı daha kısadır. İşlem zamanı iyon

nitürlemede 15-20 dk'dan 48 saate kadar değişirken, gaz nitürlemede 80 ila 100 saat arasında değişmektedir

3) Parlak boşalma ile iş parçası direkt ısıtıldığından, iş parçasını ısıtmak ve sıcaklığını korumak için ilave ekipmanlara gereksinim yoktur. Elektrikli ısıtıcıların kullanımı ile kıyaslandığında ekipmanın enerji tüketiminin yarısı korunmaktadır.

4) İşlem düşük gaz basınçlarında gerçekleştirildiğinden gaz sarfiyatı düşük olmaktadır. Gaz tüketiminin düşük olması nedeniyle işletme maliyeti oldukça düşüktür.

5) Malzemeye bağlı olarak nitürleme sıcaklığını ( 380<sup>o</sup>C den 860<sup>o</sup>C ye kadar) ayarlamak mümkündür. Normal yüzey sertleştirme işlemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilir.

6) İşlem vakumlu bir alan içerisinde yapıldığından, yüzeyde oksitlenme olmaz ve yüzey pürüzlülüğü çok azdır. Böylece nitürleme sonrası işlem gören parçaya ilave bir işlem gerekmez. Ayrıca boyutsal şekil değişimi hemen hemen hiç yoktur ve metalurjik fazların oluşumunu daha iyi bir şekilde kontrol etme olanağı sağlar.

7) Gaz oranının ayarlanması ile beyaz tabakanın kompozisyonunu ayarlamak mümkündür. Böylece uygulama için uygun mekanik karakteristikler elde edilebilir.

8) Değişik yüzey şekillerine sahip parçalar nitürleme işlemine uygun olup, bu parçaların her yerinde homojen nitür tabakası elde etmek mümkündür.

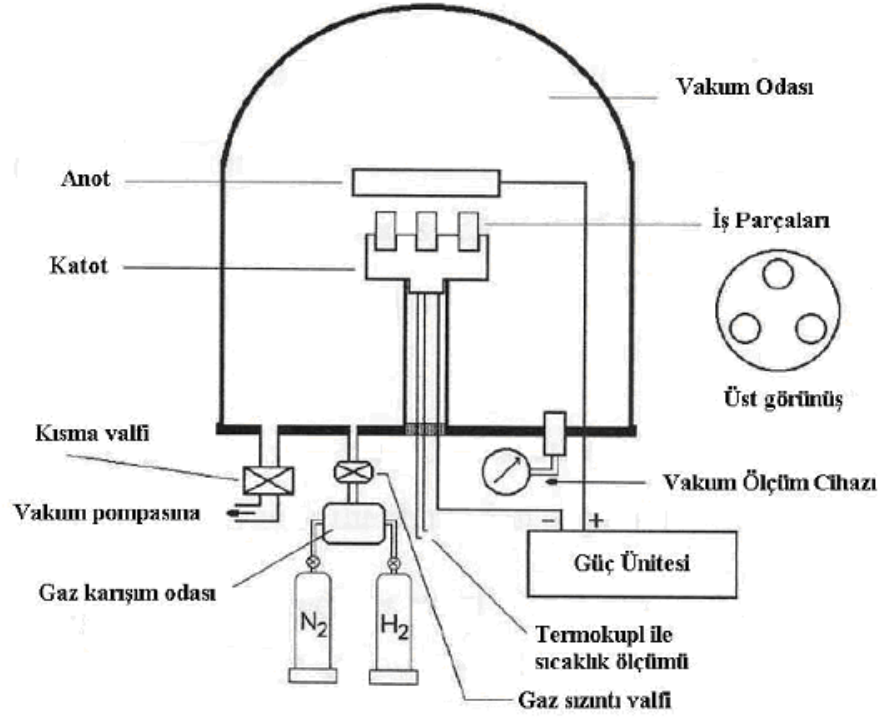
9) Yüzey sertleştirme işlemi istenmeyen yerleri maskeleme kolaylığı vardır.

10) Otomasyona uygundur.

Plazma nitürleme yöntemi diğer geleneksel nitürleme yöntemlerine göre (gaz nitürleme, tuz banyosunda nitürleme v.b) hemen hemen her konuda üstünlük sağlamaktadır. Sistemin kurulması aşamasında ilk yatırım masrafı yüksek olmasına rağmen, işletmede bu durum ekonomiklik açısından hiçbir problem yaratmamaktadır.

### 2.2.3 Plazma Nitrüleme Yöntemi Ekipmanları

Genel olarak plazma nitrüleme düzeneği vakum kabı, vakum pompası, azot ve hidrojen gazı vericileri (tüpler) ve ayar sistemleri ile yüksek gerilim çıkışına sahip doğru akım kaynağından oluşmuştur. Plazma nitrüleme sistemi elemanları Şekil 2.9'de görülmektedir.



Şekil 2.9 Plazma nitrüleme sistemi şematik resmi

#### 2.2.3.1 Vakum Pompası

Plazma nitrüleme düzeneğinin temel elemanlarından birisi olan vakum pompası istenen vakumu kısa bir sürede sağlayacak şekilde seçilir. Vakum pompaları  $1,013 \cdot 10^{-3}$  bar (760-1 Torr) kaba vakum,  $1,013 \cdot 10^{-3} - 1,013 \cdot 10^{-6}$  bar ( $1 \cdot 10^{-3}$  Torr) ince vakum,  $1,013 \cdot 10^{-6} - 1,013 \cdot 10^{-9}$  bar ( $10^{-3} - 10^{-6}$  Torr) yüksek vakum ve  $1,013 \cdot 10^{-9} - 1,013 \cdot 10^{-16}$  bar ( $10^{-6} - 10^{-13}$  Torr) çok yüksek (ultra) vakum olarak tanımlanır (Bengisu, 1983).

### 2.2.3.2 Vakum Kabı

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

- Vakum girişi
- Elektriki bağlantılar
- Gaz girişleri ve hava girişi
- Basınç ölçme bağlantısı
- Sıcaklık ölçme bağlantısı

Sistemde istenilen vakum değerine ulaşılması sistemi oluşturan elemanların birbirlerine bağlantılarının sızdırmaz olması ile mümkündür.

Vakum girişi, pompa ile vakum kabını birleştiren bir borudan ibarettir. Azot, hidrojen ve hava girişleri tablaya tek bir bağlantıyla yapılmış ve gaz karışımı daha önceden sağlanarak vakuma verilmiştir. Gaz girişlerinin vakum girişinden gazların kısadevre şeklinde görevini yapmadan atılmaması için mümkün olduğunca uzak tutulması gerekir. Parlak boşalmanın iş parçası ile anod olarak kullanılan çubuğun ucu arasında oluşmasını sağlamak için anod ve katodun kap içerisindeki kısımlarının (gövdelerinin) üzeri seramik ile izole edilmelidir. Seramik malzeme sıcaktan etkilenmemektedir.



### 2.2.3.3 Güç kaynağı

İyonitrürasyon düzeneğinin sağlıklı çalışmasını sağlayan en önemli kısımlardan birisidir. Yüzeý mühendisliğinde doğru akım güç kaynakları kullanılmaktadır, fakat günümüzde darbeli doğru akım (pulsed DC) veren güç kaynakları da kullanılmaktadır (Plazma Immersion Ion Implantation).

### 2.2.3.4 Gaz vericileri

İyonitrürasyonda kullanılan gazlar  $N_2+H_2$ ,  $N_2+H_2+Ar$  karışımları olabildiği gibi, amaca göre bunlara hidrokarbon gazı ilave edilmiş karışımlarda kullanılabilir. Azot gazı nitrürlemeyi sağlarken, hidrojen gazı da azottan daha düşük disasyasyon ve iyonizasyon enerjisine sahip olduğundan dolayı parlak boşalma olayını başlatabilmek ve malzeme yüzeyinin temizlenmesi açısından gereklidir.

## BÖLÜM ÜÇ

### NİKEL VE NİKEL BAZLI SÜPERALAŞIMLAR

#### 3.1 Nikel ve Özellikleri

Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir İsveçli mineralojist tarafından, gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken bulunmuştur. Nikelin başlı başına bir element olduğu 1775’de Torbern Bergman ve arkadaşları tarafından kanıtlanmış, ancak 1804’e kadar herhangi bir üretimi yapılmamıştır. İlk saf metal üretimi Jeremias Richter (1804) tarafından yapılmıştır. İlk bulunuşundan sonra uzun bir süre boyunca nikel içeren alaşımlar üretilmemiştir. 1830’larda “Alman Gümüşü” olarak bilinen bakır-nikel-çinko alaşımları İngiltere ve Almanya’da büyük miktarlarda üretilmiştir. 1870’de çelik alaşımlandırma elementi olarak önem kazanan nikel daha sonra elektrolitik olarak kaplama teknolojisinin geliştirilmesiyle geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Çoğunlukla sülfat ve oksitler halinde bulunan ve yeryüzünde bulunma sıklığı 24. sırada olan nikelin ortalama konsantrasyonu % 0.008’dir. Dünya üzerindeki toplam rezerv  $130.10^6$  ton olarak tahmin edilmektedir (Habashi, F., 1997).

Nikel, yüzey merkezli kübik kafes yapısına sahip ve özellikle sünekliği ve iyi mekanik özellikleri olan önemli bir mühendislik malzemesidir. Nikelin fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 3.1’de görülmektedir.

Tablo 3.1 Nikelin fiziksel ve mekanik özellikleri

Yoğunluk	$g/cm^3$	8,88
Ergime sıcaklığı	$^{\circ}C$	1453
Elastite modülü	$N/mm^2$	210.000
Genleşme katsayısı	$10^{-6}/K$	13
Çekme dayanımı*	$N/mm^2$	370...700
Yüzde (Kopma) uzaması*	%	2...60

\* Gördüğü işleme göre değişir

Saf nikelin büyük ölçüde sülfürlü cevherlerden kavurma ve indirgeme (redükleme) işlemleriyle elde edilir. Çoğunlukla nikel cevher zenginleştirme işlemi; öncelikle cevher kırılıp öğütüldükten sonra demir sülfid konsantresi manyetik olarak ayrıştırılır ve demir cevher işleme fabrikasına gönderilerek işlenir, cevherin kalan kısmı ise flotasyon (köpük veya suda yüzdürme yöntemi olarak da adlandırılır) işlemine tabi tutulur nikel ve konsantreleri ayrıştırılır, daha sonra nikel konsantresi önce kavrulur ve Bessemer ocaklarında nikel bakır matı haline getirilir. Kontrollü olarak soğutulan bu mat kırılıp öğütüldükten sonra nikel sülfid manyetik olarak ayrıştırılır. Safılık oranını arttırmak için daha sonra tekrardan kavurma işlemi yapılmaktadır (Güleç ve Aran, 1995). Cevher içerisinde demir, kobalt, bakır ile diğer metal ve metal olmayan katışkıların olması yukarıda anlatıldığı gibi çok karışık ve uzun arıtma işlemlerini zorunlu hale getirir ve bu nedenle de nikelin maliyeti çok yüksektir.

Saf nikelin teknik açıdan en önemli özelliği korozyona karşı mukavemetidir. Bu nedenle en yaygın kullanım alanı elektrolitik olarak krom kaplanmış demir bazlı malzemelerin korozyondan korunmasıdır. Gerçekte demir bazlı alaşımların üzerinde kaplama olarak görülen krom tabakası dekoratif amaçlıdır ve bu tabaka mikroskobik çatlaklar ve gözenekler içerdiği için demirin korozyonunu önleyemez. Krom tabakasının altında bulunan ve yine elektrolitik olarak kaplanmış nikel ara tabakası çok büyük oranda gözeneksiz olduğu için korozyondan koruma görevini üstlenmektedir.

Saf nikel teknik açıdan bir diğer önemli özelliği ise magnetostriktif özelliğidir. Bu nedenle özellikle ultrasonik dalga üretiminde kullanılmaktadır. Sualtı haberleşme, derinlik ölçme ve teknik temizleme sistemleri için kullanılan ultrasonik cihazlarda özellikle magnetostriktif yani nikelden yapılmış transdüzerlerin kullanıldığı problemler kullanılır. Magnetostriktifliği basit bir şekilde magnetik alanın etkisiyle malzemenin çok küçük boyut değiştirmesi (ki bu küçük boyut değiştirmeler sonucunda ses ötesi oluşur) olarak tanımlayabiliriz.

Parlak gümüşümsü sert bir ferromanyetik malzeme olan nikel metali nitrik asitte çözünebilirken seyreltik hidroklorik ve sülfürik asitte az oranda çözünebilmekte,

sıcak-soğuk su veya amonyakta ise hiç çözünürlük göstermemektedir. Nikelin büyük bir çoğunluğu (% 80), korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması sebebiyle alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlarda, elektrik fişlerinde, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır (Habashi, 1997; Güldem ve diğerleri 2004).

Yüzey merkezli kübik kafes yapısına sahip ( $\gamma$ ) nikel, çok düşük sıcaklıklardan ergime sıcaklığına kadar herhangi bir allotropik değişim göstermez. Bu özellik sayesinde kriyojenik ve ergime sıcaklığının %70'ine kadar olan sıcaklıklarda nikel alaşımları (özellikle nikel bazlı süperalaşımlar) düktülitelerini korurlar. Bu nedenle nikel alaşımları sürünmeye dirençli malzemeler olarak her zaman ön plana çıkmaktadırlar.

Nikel alaşımları düşük sıcaklıklarda bile elastite modülü hemen hemen sabittir ve ısıl iletkenlik katsayısı çok düşüktür ve bu değer diğer malzemelerin aksine geniş bir sıcaklık aralığında da hemen hemen sabittir.

Nikel alaşımlarının üretimi pahalıdır. Çünkü bu alaşımlar düşük döküm kabiliyetine ve yüksek sıcaklıklarda bile yüksek şekil değiştirme direncine sahiptirler. Bu nedenle çok yüksek sıcaklıklarda çalışabilen ekipmanlara ihtiyaç duyarlar ve talaşlı imalatı da çok zordur.

Maliyeti zaten çok yüksek olan nikel, alaşımlandırıldığında ise alaşım elementleri nedeniyle maliyeti daha da artmaktadır. Ayrıca alaşım içerisinde kırılma direncine neden olan empüritelerin de çok düşük bir sınırdan tutulması gerektiği için bu bileşenlerin ve segregasyonların yapıdan uzaklaştırılması da bu malzemelerin maliyetini ayrıca arttırmaktadır.

Nikel pek çok elementle alaşımlandırılabilen çok yönlü bir elementtir. Özellikle bakır ile tam katı çözelti, demir ve krom ile de geniş bir alanda çözelti oluşturabilme

yeteneğine sahiptir. Nikel alaşımlarının katı çözeltili sertleştirilmesi ile, karbür çökmesi veya çökme sertleştirilmesi yöntemleri ile, mukavemetleri artırılabilir.

Katı çözeltili sertleştirmesinde kobalt, demir, krom, molibden, tungsten, vanadyum, titanyum ve alüminyum elementleri kullanılır. Bu elementler nikel ile atomik çap olarak %1-13 arasında farklıdır. Atomik çaptaki büyümeye bağlı olarak meydana gelen kafes genişlemesi sertliğin artmasına neden olur (Decker, 1969). Yüksek sıcaklık sürünme sınırı olan  $0,6 T_E$  sıcaklığında mukavemet, difüzyona bağımlı haldedir ve bu sıcaklıklarda çok düşük difüzyon hızına sahip olan molibden ve tungsten gibi elementler sürünme dayanımı için en etkin elementlerdir ( $T_E$ : Ergime sıcaklığı).

Nitrürlemede olduğu gibi nikel, karbon ile herhangi bir formda birleşmemesine rağmen nikel alaşımı içerisindeki diğer elementler karbon ile birleşerek karbür çökmesi oluştururlar ve bu sayede alaşımın mukavemetini arttırlar. Nikel bazlı bir alaşım içerisinde karbür  $MC$ ,  $M_6C$  ve  $M_{23}C_6$  formlarında (M burada metal anlamındadır) oluşmaktadır (Mankins and Lamb, 2001).

Çökme sertleşmesi ile mukavemet artırma yönteminde, nikel matris ( $\gamma$ ) içerisindeki  $\gamma'$  olarak adlandırılan  $Ni_3(Al, Ti)$  çökmesi ile etkin bir mukavemet artışı sağlanır. Bu intermetalik yüzey merkezli kübik yapının kafes sabiti ile  $\gamma$  matrisin kafes sabiti arasında %1 den daha az bir uyumsuzluk vardır. Bu da yapının iç enerjisinin az olmasına ve çok düşük yüzey enerjisine sahip olmalarına neden olmaktadır. Nikel bazlı süperalaşım özellikle çökme sertleşmesi ile elde edilmektedir. Bu nedenle nikel bazlı süperalaşım incelenirken çökme sertleşmesi üzerinde detaylı bir şekilde durulacaktır.

Nikel alaşımlarını kullanım alanlarına göre korozyona dirençli, yüksek sıcaklık alaşımları, elektrik ve magnetik özelliklere sahip alaşımlar, kontrollü fiziksel özelliğe sahip (örneğin şekil hafızalı alaşımlar) alaşımlar ve aşınmaya dirençli (sert dolgu) alaşımlar olarak gruplandırılmaktadır.

Nikel alaşımları kimyasal kompozisyonlarına göre Nikel-Bakır Alaşımları (Monel olarak da adlandırılır), Nikel-Krom ve Nikel-Krom-Demir Alaşımları, Nikel-Demir alaşımları ve Nikel-Titanyum alaşımları olarak gruplandırılmaktadırlar.

### 3.2 Süperalaşımlar

Süperalaşımlar, ergime sıcaklığının %70'ine kadar olan yüksek çalışma sıcaklık değerlerinde bile çok iyi mekanik mukavemet ve sürünme direncine, çok iyi yüzey stabilitesine ve korozyon ve oksidasyon direncine sahip metalik alaşımlardır (Dal, 1993). Bu nedenle süperalaşımlar son yıllara kadar özellikle sürünme ve oksidasyon direneleri öncelikli dizayn kriterleri olarak göz önünde tutulmuştur. Ancak son yıllarda çok düşük elektrik direncine sahip olduğu ve bu özelliğini yüksek sıcaklıklarda büyük oranda koruyabildiği, yüksek ergime sıcaklığı ve çok iyi oksidasyon direnci olduğu için başta kaynak ve elektrik-elektronik endüstrisi olmak üzere tıp ve dişçilik alanında da (implant olarak) kullanılmaktadır. Nikel bazlı alaşımların geniş bir kullanım alanı bulmaya başlamasıyla birlikte bu alaşımların yüzey özellikleri de incelenmeye başlanmıştır.

Süperalaşımlar, Nikel bazlı, Nikel-Demir bazlı ve Kobalt bazlı süperalaşımlar olmak üzere üç temel gruba ayrılmaktadır.

#### 3.2.1 *Nikel-Demir Bazlı Süperalaşımlar*

İçerdiği demir miktarı nedeniyle diğer süperalaşımlara göre maliyeti daha düşük alaşımlardır, bunun nedeni yapı içerisindeki nikel miktarının düşük olmasıdır. Bu nedenle bu alaşımlar nikel bazlı süperalaşımlar kadar yüksek sıcaklıkta çalışamazlar, kullanım sıcaklıkları ostenitik paslanmaz çelikler ile nikel bazlı süperalaşımlar arasında yaklaşık olarak 550 – 650 °C arasındadır. Bu sıcaklıklarda paslanmaz çelikler çalışma şartlarını sağlamada yetersiz olduğu için, nikel veya kobalt bazlı süperalaşımlar da daha pahalı oldukları için tercih edilmezler.

Nikel-demir bazlı süperalaşımlarda nikel yerine maliyeti düşürmek amacıyla demir kullanılmaktadır. Bu alaşımların kimyasal içeriğinde yüzde ağırlık olarak %25-45 arasında nikel, %25-60 arasında demir, katı eriyik sertleşmesini

güçlendirmesi için %1-6 arasında molibden, oksidasyon direncini özellikle yüksek sıcaklıklarda sağlaması için %15-28 arasında krom mevcuttur. Bunun dışında bu alaşımların içinde titanyum, alüminyum ve niyobyum da çökeltme sertleşmesi sağlamak amacıyla bulunmaktadır. Bazı özel durumlarda da karbon, bor, zirkonyum ve kobalt gibi diğer elementler de düşük miktarlarda bu alaşımlarda bulunmaktadır. Bu alaşımlar ostenitik yüzey merkezli kübik matrise sahiptir, fakat içeriğinde büyük miktarlarda krom ve molibden gibi ferrit yapıcı elementler mevcuttur. Ostenitik yapıyı korumak amacıyla bu alaşımlarda en düşük nikel miktarı %25 ile sınırlandırılmıştır.

### **3.2.2 Kobalt Bazlı Süperalaşımlar**

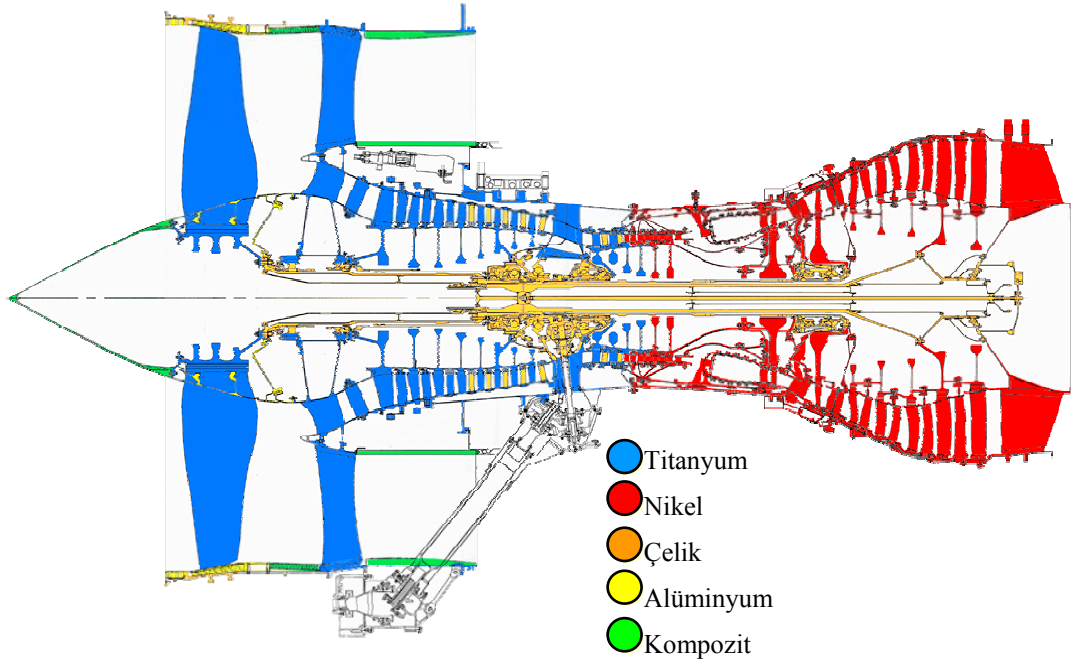
Bu alaşımların ana matrisini kobalt oluşturmaktadır. Kobalt, atomik ölçü, ergime sıcaklığı ve yoğunluk gibi pek çok fiziksel özellik bakımından nikel çok benzemektedir. Kobalt bazlı süperalaşımların kimyasal içeriğinde yüzde ağırlık olarak %50-60 arasında kobalt, mukavemeti ve yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direncini arttırmak için %20-30 arasında krom, tokluğu arttırması için %20 ye kadar nikel, ayrıca mukavemet ve katı çözültü oluşturması için %5-10 arasında tungsten ve düşük miktarlarda molibden, mukavemet ve sertliği arttırması için %0,1-1 arasında karbon bulunur, bunların yanı sıra tantal, demir ve niyobyum gibi diğer elementler de istenilen çeşitli özellikleri elde etmek maksadıyla kullanılmaktadır. Kobalt bazlı süperalaşımların vakumda ergitilmesi gerekli olmadığı için maliyeti nikel bazlı süperalaşımlara göre biraz daha düşüktür. Bu alaşımların oksidasyon dirençleri nikel bazlı alaşımlara göre daha düşüktür ve özellikle de yüksek sıcaklıklarda korozyon dirençleri küçüktür. Bu alaşımların yorulma dayanımları da düşüktür ve bu nedenle yüksek sıcaklık-düşük gerilmelerin olduğu, uçak motorları ve endüstriyel türbinlerin vana ve nozul gibi statik çalışan diğer parçalara göre daha düşük gerilmelerin olduğu parçaların imalinde kullanılırlar.

Kobalt bazlı süperalaşımlar nikel bazlı süperalaşımlar gibi östenitik yüzey merkezli kübik yapıya sahiptirler. Östenitik yapı nikel, tungsten, tantal, demir ve molibden ile elde edilmektedir. Bu alaşımlarda mukavemet katı eriyik sertleştirilmesi ve karbür çökeltmesi kombinasyonu ile elde edilir. Fakat bu alaşımlarda, kobalt

417°C de sıkı düzen hegzagonal yapıya dönüştüğü için alaşımın yapısında yığılma hatası oluşma riski bulunmaktadır. Bu nedenle östenit yapının kararlılığını koruması açısından nikel, demir, zirkonyum ve tantalın varlığı önemlidir.

### 3.2.3 Nikel Bazlı Süperalaşımlar

Nikel bazlı süperalaşımlar yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet sağlayabilen ısı dirençli alaşımlar olarak tanımlanmaktadır. Bu alaşımların en önemli özellikleri, çok iyi korozyon ve oksidasyon direnci, yüksek sıcaklıklarda kırılma ve sürünme direncidir. Bu nedenle uçak sanayinde özellikle uçak motorlarının ağırlık olarak %50'sini Ni bazlı süperalaşımlar oluşturur, Şekil 3.1 (Bhadeshia, 2003) ve Tablo 3.2.



Şekil 3.1 Nikel alaşımlarının uçak motorunda kullanıldığı bölgeler



Tablo 3.2 Döküm ve dövme nikel bazlı süperalaşımların tipik uygulama alanları ve kimyasal kompozisyonları

Alloy	Dövme alaşımları											tipik uygulama alanları
	% Ni	% Cr	% Co	% Mo	% Al	% Ti	% Nb	% C	% B	% Zr	% Diğer	
Inconel x-750	73	15			0.8	2.5	0.9	0.04			6.8 Fe	Gaz türbini parçaları; civatalar
Udimet 500	53.6	18	18.5	4.0	2.9		0.08	0.006	0.05			Gaz türbini parç.; saclar; civatalar
Udimet 700	53.4	15	18.5	5.2	4.3	3.5	0.08	0.03				Jet motoru parçaları
Waspaloy	58.3	19.5	13.5	4.3	1.3	3.0	0.08	0.006	0.06			Jet motoru kanatları
Astroloy	55.1	15.0	17.0	5.2	4.0	3.5	0.06	0.03				Yüksek sıcaklık dövme aparatları
Rene41	55.3	19.0	11.0	10.0	1.5	3.1	0.09	0.005				Jet motoru kanatları ve parçaları
Nimonic 80A	74.7	19.5	1.1	1.3	2.5		0.06					Jet motoru parçaları
Nimonic 90	57.4	19.5	18.0	1.4	2.4		0.07					Jet motoru parçaları
Nimonic 105	53.3	14.5	20.0	5.0	1.2	4.5	0.20					Jet motoru parçaları
Nimonic 115	57.3	15.0	15.0	3.5	5.0	4.0	0.15					Jet motoru parçaları
Döküm alaşımları												
8-1900	64	8.0	10.0	6.0	1.0		0.10	0.015	0.1	4.0 Ta		Jet motoru kanatları
MAR-M 200	60	9.0	10.0	5.0	2.0	1.0	0.13	0.015	0.05	12W		Jet motoru kanatları
Inconel 738	61	16.0	8.5	1.7	3.4	3.4	0.9	0.12	0.01	0.10	1.7 Ta, 2.6 W	
Rene 77	58	14.6	15.0	4.2	4.3	3.3	0.07	0.016	0.04			Jet motoru parçaları
Rene 80	60	14.0	9.5	4.0	3.0	5.0	0.17	0.015	0.03	4.0W		Alaşımlı türbin kanatları

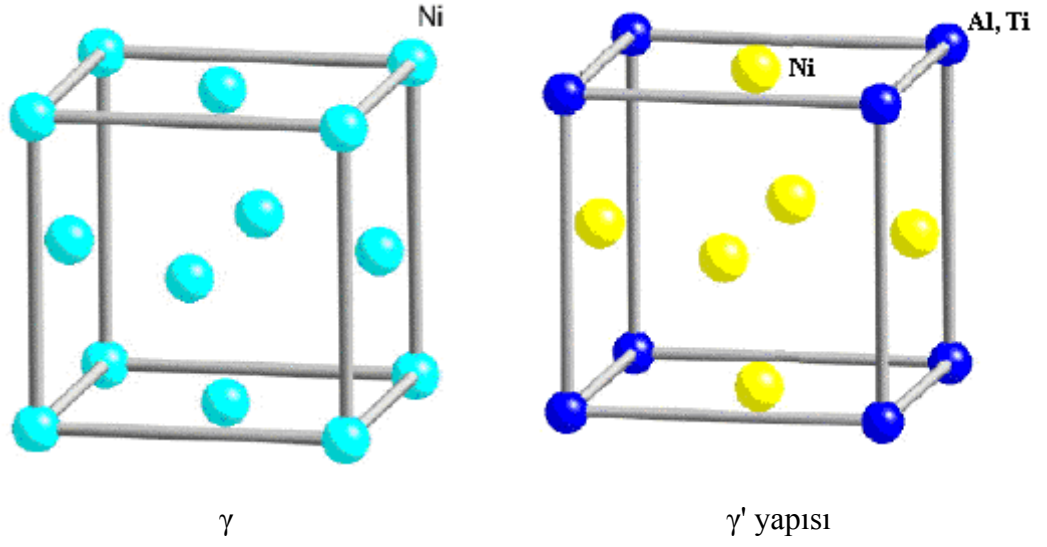
Nikel bazlı süperalaşımlar, yüksek oranda nikel sayesinde kararlı bir içyapı oluştururlar ve nikel sayesinde indirgeyici (asidik) ortamlarda korozyon dayanımları artar. Krom ilavesi ise bu alaşımlara, sertlik, oksitleyici ortamlarda korozyona ve oksidasyona dayanımı daha da artar. Bunun sonucu olarak da alaşımlar, yüksek sıcaklıklarda korunan mukavemet, iyi bir işlenebilirlik, korozyon ve oksidasyona karşı iyi bir dayanım kazanırlar. Özellikle 700 °C'nin üzerinde uzun süre dayanımlarının önemli bir bölümünü koruduklarından dolayı yüksek sıcaklık uygulama alanlarının gereksinimlerine uygundur ve bu nedenle kullanım alanı genişlemektedir. Kullanım alanına bağlı olarak ihtiyaçları karşılaması için nikel bazlı süperalaşımlar içerisinde Mo, Co, Nb, Zr, B, Fe ve diğer elementler eklenmektedir. Günümüzde 100 den fazla farklı çeşitte nikel bazlı süperalaşım mevcuttur. Bu alaşımların en yaygın kullanım alanları başta uçak ve roket motorları olmak üzere

uzay araçları, nükleer reaktörler, denizaltılar, buhar güç üniteleri, petrokimya cihazları ve diğer yüksek sıcaklık uygulamalarıdır.

Nikel bazlı süperalaşımların mukavemetleri, katı eriyik sertleştirilmesi veya katı çökelti sertleştirilmesi yöntemleri ile artırılabilir, fakat çoğunlukla katı eriyik sertleştirilmesi yöntemi tercih edilmektedir.

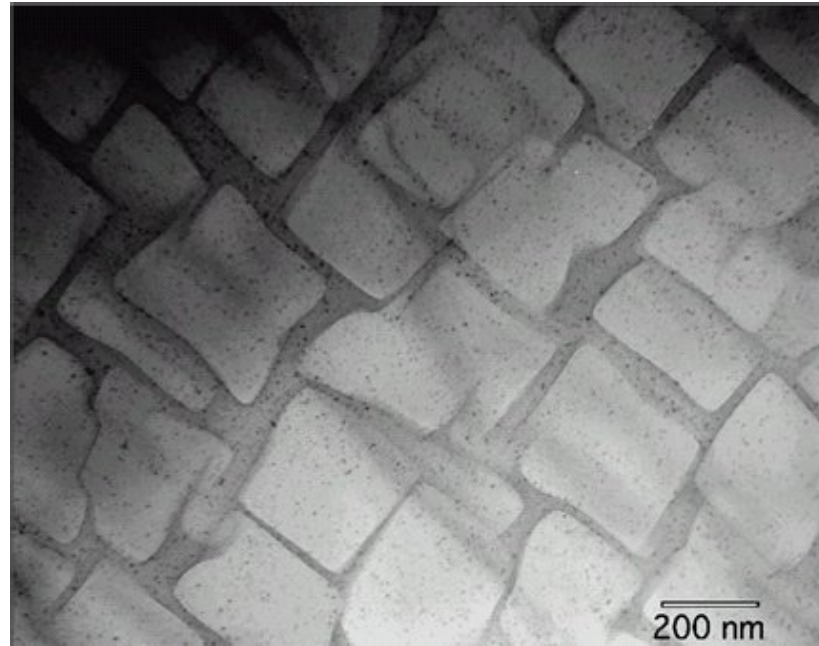
Ni bazlı süperalaşımlarda iç yapıda bulunan fazlara etkilerine göre;  $\gamma$  yapıcılar olarak Co, Cr, Mo, W, Fe gibi V, VI, VII. grup ve  $\gamma'$  yapıcılar olarak Al, Ti, Nb, Ta, Hf içeren III, IV, ve V. grup ilave elementler kullanılmaktadırlar. Bunun yanında karbür yapıcılar olarak ise Cr, Mo, W, Nb, Ta, Ti alaşıma ilave edilmektedir. Bunların dışında bu alaşımlarda oksidasyon dayanımını artırması için Al, Cr, Y, La ve Ce, sıcak korozyon dayanımını artırması için de Cr, Co, Si, La ve Th gibi ilave alaşım elementleri kullanılmaktadır.

Günümüzde kullanılan pek çok nikel bazlı süperalaşımlar gama ve/veya gama üssü ana fazlarından oluşmaktadırlar, Şekil 3.2. Gama ( $\gamma$ ) fazı, nikel matrisli ymk kristal sistemde katı eriyik fazıdır. Nikel bazlı bu ostenitik faz daima yüksek oranlarda Co, Cr, Mo, ve W gibi katı eriyik elementleri içermektedir. Gama üssü ( $\gamma'$ ) fazı ise, nikel bazlı süperalaşımlarda başlıca mukavemet artırma fazı olan  $Ni_3(Al, Ti)$  ye verilen addır. Bu faz kararlı bir çökelti fazıdır ve yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahiptir. Gama üssü fazını çok ince ve üniform dağılmış çökelti şeklinde elde etmek için, öncelikle yüksek sıcaklıkta yeterli bir çözeltiye alma işleminden sonra düşük bir sıcaklıkta yaşlandırma işlemi yapılır. ( $\gamma$ ) ve ( $\gamma'$ ) fazlarının her ikisi de yüzey merkezli kübik kristal kafese sahip katı çözeltilerdir. Aralarındaki tek fark ( $\gamma'$ ) fazında yüzey merkezli kübik kafesin köşegenlerinde alüminyum veya titanyum atomlarının bulunmasıdır Şekil 3.2.



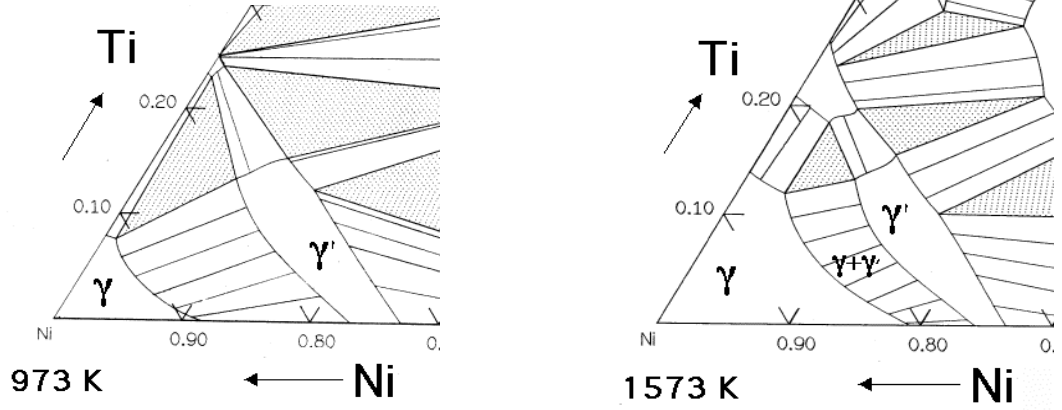
Şekil 3.2 Nikel ve nikel bazlı bir süperalaşımın kristal kafes yapısı (Bhadeshia, 2002)

( $\gamma$ ) ve ( $\gamma'$ ) fazlarının her ikisi de kübik yüzey merkezli kafes yapısına sahip olduğu ve kafes parametreleri birbirlerine çok yakın olduğu için aynı matris içinde oluşurlar Şekil 3.3.



Şekil 3.3 Nikel bazlı süperalaşımların ana fazları (taneler arası  $\gamma'$  fazı, ana matris ise  $\gamma$  fazıdır. Ayrıca tane sınırlarında karbürler mevcuttur)

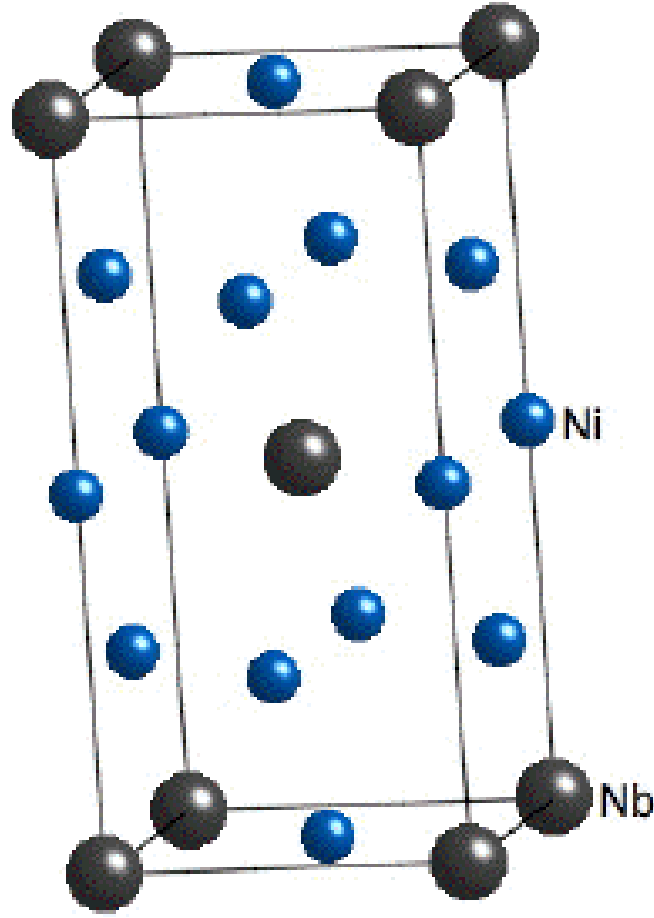
Nikel bazlı süperalaşımlarda ( $\gamma'$ ) fazı mukavemet artışını sağlayan temel fazdır ve sürünme dayanımını çok büyük oranlarda arttırmaktadır. ( $\gamma'$ ) nün miktarı kimyasal kompozisyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Bu değişim Şekil 3.4'de verilmiş olan üçlü faz diyagramlarında görülmektedir.



Şekil 3.4 Ni-Al-Ti üçlü faz diyagramlarında ( $\gamma$ ) ve ( $\gamma'$ ) faz bölgeleri (Bhadeshia, 2003)

Şekil 3.4 deki diyagramlardan da görüldüğü gibi belirli bir kimyasal kompozisyon için sıcaklığın artmasına bağlı olarak ( $\gamma'$ ) bölgesi daralmaktadır.

Özellikle düşük sıcaklıklarda çok yüksek mukavemet arandığında gama iki üssü ( $\gamma''$ ) olarak bilinen diğer bir faz  $Ni_3(Nb,V)$  oluşturulmaktadır. Bu faz dövme alaşımlarında görülmektedir ve bu fazı elde etmek için nikel bazlı süperalaşımlara niyobyum ve vanadyum eklenmektedir. Sonuçta  $Ni_3(Nb,V)$  kimyasal kompozisyonunda hacim merkezli tetragonal kafes yapısına sahip çökeltiler oluşmaktadır. Bu faz yüksek sıcaklıklarda instabil olduğu için sıcaklık artışıyla birlikte özelliğini yitirmektedir. gama iki üssü ( $\gamma''$ ) fazı özellikle çekme ve yorulma dayanımlarını arttırmakta ve düşük sıcaklıklarda da kırılabilirliği önlemektedir. Şekil 3.5'de gama iki üssü ( $\gamma''$ ) fazının kristal kafes yapısı görülmektedir.



Şekil 3.5 Hacim merkezli tetragonal kafes yapısına sahip gama iki üssü ( $\gamma''$ ) kristal kafesi

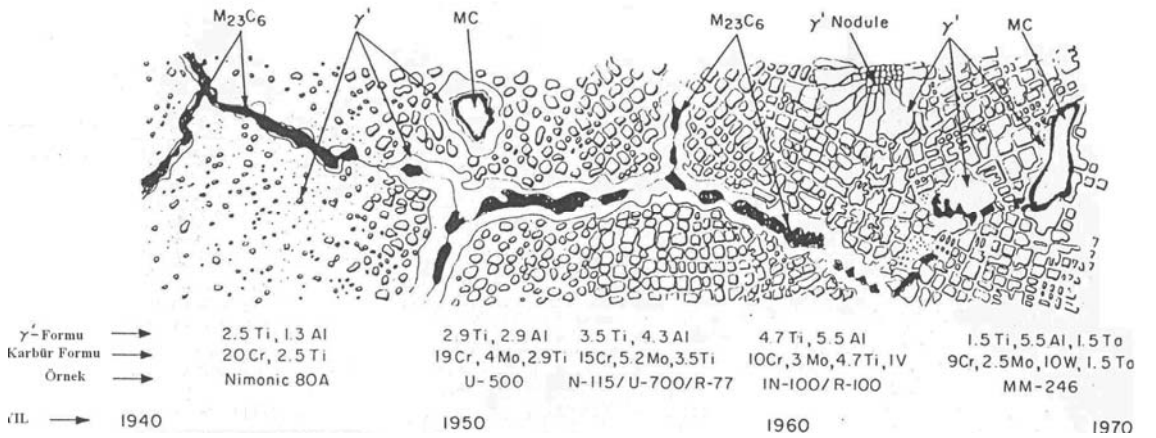
Nikel bazlı süperalaşımelerde mevcut fazlar içerisinde  $\sigma$  fazı olarak adlandırılan karbür fazları da mevcuttur. Bu faz  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  ve  $MC$  formunda bulunurlar. Burada M metali temsil etmektedir.  $MC$  karbürleri kararlı karbürlerdir ve alaşım katılaşmaya başladığı andan itibaren oluşabilirler.  $MC$  karbürünün en önemli özelliği, özellikle çözültüye alma işleminde  $MC$  karbürleri çözünmediği için tane irileşmesinin önüne geçmesidir.  $M_{23}C_6$  şeklindeki karbürlerde metal olarak çoğunlukla Cr, (alaşım içinde yüksek oranda W, Mo ve Co mevcutsa M yerine bazen bu elementler de geçebilirler) vardır. Bu faz metalin  $760-980^{\circ}C$  arasındaki sıcaklıklarda ya alaşım içerisinde çözülmüş olarak bulunan karbonla veya da  $MC$  karbürlerinin bozulmasıyla oluşmaktadır.  $M_6C$  karbürleri  $815-980^{\circ}C$  arasında alaşım içerisinde %6-8 arasında Mo veya W varsa oluşurlar.  $\sigma$  fazları pek çok literatürde özellikle gevrekleşmeye ve kırılganlığa yol açabildikleri için istenmeyen faz olarak kabul edilirler. Fakat bu

kırılganlığın temel nedeni özellikle hücresel olarak irileşmiş olmaları ve tane sınırları boyunca sürekli bir zincir halinde bulunmalarından ileri gelmektedir, bu da bu alaşımlarda soğuk kısılığa ve alaşımın tokluğunun azalmasına (düşük darbe enerjisine) neden olmaktadır. Günümüzde karbon oranı %0,02 ile %0,2 arasında sınırlandırılarak ince tane halinde (hücresel karbür yok edilerek) ve sürekli bir zincir oluşturmadan (ince taneler halinde homojen dağılmış bir şekilde) karbür oluşumuna izin verilmektedir.

Nikel bazlı süperalaşımların günümüze kadar içyapısındaki değişimler şu şekildedir:

- 1- ( $\gamma'$ ) fazının hacimsel oranı artmıştır
- 2- ( $\gamma'$ ) fazının boyutu önce arttırılmış ve sonra 1 mikron civarında sabit kalmıştır
- 3- ( $\gamma'$ ) fazı daha kübik hale gelmiştir
- 4- ( $\gamma'$ ) fazının çok ince bölünmesiyle ikincil çökeltiler ortaya çıkmıştır

Şekil 3.6'da Ni bazlı süperalaşımların 1940 dan günümüze kadar gelişimi görülmektedir. İçyapıda gerçekleştirilen bu değişimlere bağlı olarak süperalaşımların mekanik mukavemetleri ve sürünme dirençleri artmıştır.



Şekil 3.6 1940 dan günümüze kadar Nikel bazlı süperalaşımların içyapısındaki gelişim ve buna bağlı olarak mekanik mukavemetindeki artış (Smith, 1993)

### 3.2.3.1 Nikel Bazlı Süperalaşımın Sınıflandırılması, Özellikleri ve Uygulama Alanları

Nikel bazlı süperalaşımın beş sınıfa ayırmak mümkündür. Bunlar; Yüksek sıcaklık dayanımlı alaşımlar, korozyon dayanımlı alaşımlar, elektriksel (elektrik direnci) alaşımlar, yumuşak mıknatıs alaşımları ve düşük genleşme katsayılı alaşımlar, şekil hafızalı alaşımlar.

Tamamı östenitik olan ticari nikel bazlı süperalaşımın, havacılık ve uzay sanayinde, otomotiv sanayinde, kimyasal madde işlenmesinde, elektrikli ısıtıcılarda, elektronikte ve haberleşmede, denizcilikte, yakıt ve gaz rafinasyonunda, petrokimya işlemlerinde, kirlilik kontrolü ve atık işlemede, güç üretiminde, ısıl işlem ve kaynak sektöründe yaygın bir kullanım alanı bulmaktadırlar.

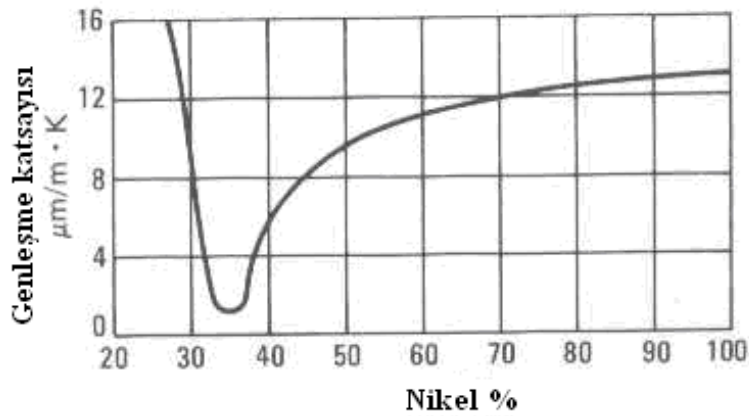
3.2.3.1.1 *Yüksek Sıcaklık Dayanımlı Alaşımlar.* Bu alaşımların en temel özelliği yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanımdır, diğer bir deyişle yüksek sıcaklık dayanımıdır. Günümüzde kullanılan Ni – Cr ve Ni – Cr – Fe faz sistemleri ilk geliştirilen alaşımlardır.

Kimya endüstrisinde, hava, uzay ve deniz araçlarında, nükleer reaktörlerde, gaz türbinlerinde, endüstriyel ocaklarda, ısıl işlem ekipmanlarında, nükleer enerji sektöründe, türbin kanatlarında ve disklerinde, sıcak iş takımlarında ve yaylarda ve ısıtıcı eleman malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle inconel olarak bilinen alaşımlar bu gruba dahildirler.

3.2.3.1.2 *Korozyon Dayanımlı Alaşımlar.* Korozyon dayanımı gerektiren uygulamalarda, nikel bazlı süperalaşımın çok çeşitli korozyon ortamında mükemmel bir korozyon dayanımı sağlarlar. Nikelin bakır ile olan alaşımlarının deniz suyunda ve indirgeyici (redükleyici) kimyasal ortamlarda mükemmel korozyon dayanımı vardır. Bu alaşımlar nükleer denizaltılarda ve deniz yüzeyinde bulunabilecek çeşitli tanklarda kullanılmaktadırlar. Ayrıca bu alaşımlar yüksek sıcaklıktaki klor ve sülfür içeren hammaddelerin (nafta, ağır yağlar) bulunduğu petrokimyasal ortamlarda geniş kapsamlı kullanım bulmaktadır ve klorlu ortamlarda gerilmeli korozyona karşı da dirençlidirler. Monel grubu olarak bilinen alaşımlar bu gruba dahildirler.

3.2.3.1.3 *Elektriksel Alaşımlar*. Yüksek oranda nikel içeren çeşitli elektriksel alaşımlar lme ve kumanda aletlerinde, elektriksel özellikleri ölçmek ve düzenlemek için (direnç alaşımları) veya ısı üretme (ısıtma alaşımları) amacıyla kullanılmaktadırlar. Elektriksel alaşımlar, endüstriyel ocaklardan, evde kullanılan su ısıtıcı ve tost makinelerine kadar pek çok alanda kullanım alanı bulmaktadırlar.

3.2.3.1.4 *Yumuşak Mıknatıs Alaşımları ve Düşük Isıl Genleşme Katsayılı Alaşımlar*. Yumuşak mıknatıs alaşımları, Fe-Ni alaşım sisteminden geliştirilmiş iki gruptan biridir. Yüksek nikel içeren alaşımlar (yaklaşık % 79 Ni ile % 4 – 5 Mo; kalan Fe) yüksek bir manyetik geçirgenlik (permeabilite) değerine ve düşük doyum indüksiyonu değerine sahiptirler. Düşük nikelli alaşımlar ise düşük manyetik geçirgenliğe ve yüksek doyma indüksiyonuna sahiptirler. Bu grup özellikle g generatörü uygulamalarında, indüktörlerde, manyetik glendiricilerde, teyp kayıt kafalarında ve veri depolama aygıtlarında kullanılmaktadır. Supermalloy olarak bilinen alaşımlar bu gruptadırlar



şekil 3.7 Nikel oranına bağlı olarak ortam sıcaklığında genleşme katsayısının değişimi (Mankins and Lamb, 2001)

Düşük genleşme katsayılı alaşımlar ise Fe-Ni alaşım sisteminden geliştirilmiş ikinci gruptur. Bu alaşımlar, çok düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olabilecek şekilde dizayn edilmektedirler. Özellikle % 36 nikel içeren demir-nikel alaşımları (Invar) Fe-Ni alaşımları içinde en düşük genleşmeye sahiptir ve neredeyse sabit boyutlardadır. Bu durum şekil 3.7'de görülmektedir. Demir-nikel alaşımlarına katılan kobalt düşük genleşme katsayısı, sabit bir elastisite modülü ve yüksek dayanım kazandırmak için kullanılmaktadır. Cam-metal bağlantılarında, sızdırmazlık



istenen lamba endüstrisinde (elektrik ampülü, televizyon tüpleri, flüoresan lambalar gibi) ve elektronikte (entegre devrelerde, yarı iletken kurşun çerçevelerde, bimetal termostat şeritlerinde ve termostat çubuklarında) kullanılmaktadır.

*3.2.3.1.5 Şekil Hafızalı Alaşımlar.* Şekil hafızalı alaşımlar, uygun ısı program uygulanarak şekillendirildiği ilk şekline, daha sonra da dönme kabiliyeti olan metalik malzemelerdir. Önemli ticari şekil hafızalı alaşımlardan bir tanesi Nikel – Titanyum alaşımı (% 50 Ni – % 50 Ti) dir. Bu alaşımların en önemli ticari grubunu Nitinol grubu oluşturur.

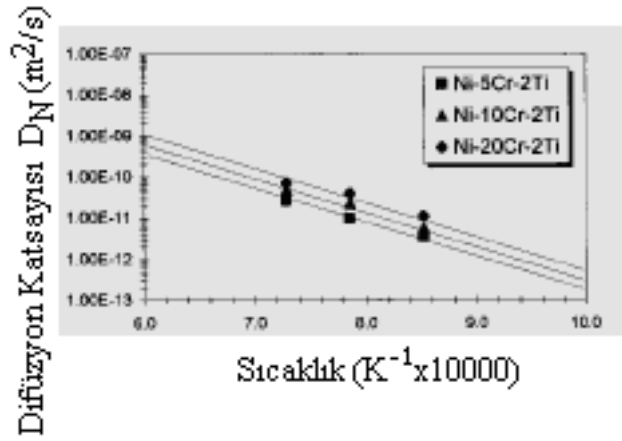
## BÖLÜM DÖRT

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 4.1 Çalışma Parametrelerinin Tespiti

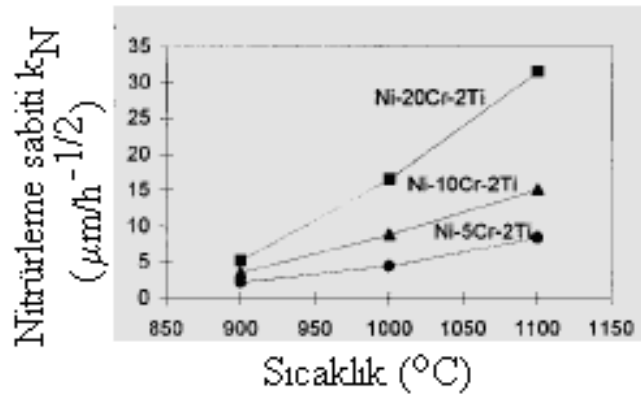
##### 4.1.1 Malzeme seçimi

Nitrürleme kinetiği (tabaka oluşum ve gelişim hızı) için anahtar faktörler, iç çökelti bölgeleri boyunca azotun etkin difüzyon katsayısı ve azot çözünürlüğüdür. Her iki faktörün etkisi alaşımın krom içeriği artışıyla hızlı bir şekilde artar. Sonuç olarak yüksek Cr içerikleri iç nitrürlemeye bir artış eğilimi kazandırır Şekil 4.1.



Şekil 4.1 Krom içeriğine bağlı olarak nikel bazlı süperalaşım malzemeler için difüzyon katsayısının değişimi

Alaşım içindeki Cr konsantrasyonundaki artışa karşılık olarak azot çözünürlüğünde artış olmakta ve dolayısıyla azotun difüzyon katsayısında da artış olmaktadır Şekil 4.1. Cr içeriğinin artması ile hem azotun çözünürlüğünün artması ve hem de difüzyon katsayısının artması Ni bazlı süperalaşımlarda nitrürleme sabitinde ( $k_N$ ) de artışa neden olmaktadır Şekil 4.2 (Krupp ve Christ, 1999).



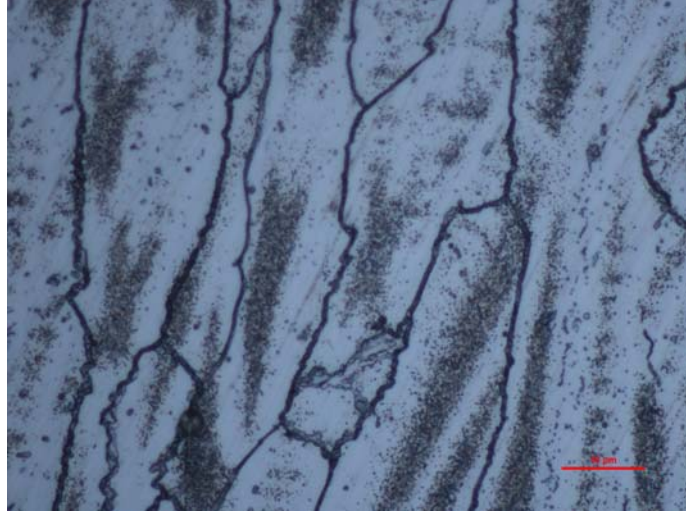
Şekil 4.2 Cr içeriğine bağlı olarak nitrürleme katsayısı  $k_N$  nin değişimi

Araştırmacılar, %25 den az Cr içeren Nikel bazlı süperalaşımların bir azot plazması atmosferinde nitrülenmesi sonucunda özellikle CrN iç çökeltileri oluştuğunu tespit etmişler, ancak bu alaşımların Cr konsantrasyonunun %10 dan az olduğu ve yüksek sıcaklıklarda nitrürleme yapıldığı durumlarda krom nitrür oluşumunu tüm numune kesitinde tespit edememişlerdir. Yani daha açık bir deyişle azotun metal matris içinde tamamen eridiği (katı eriyik yaptığı) bildirilmiştir (Krupp ve Christ, 1999). Aynı şekilde Rubly ve Douglass da Ni-Cr alaşımlarında bir kritik konsantrasyon değerinden bahsetmektedirler, bu değeri  $N_{Cr}$  olarak tanımlamaktadırlar (Rubly ve Douglass, 1991) ve bu değer nitrürleme için alt sınır değeridir. Yapılan deneysel çalışmalarda Cr oranı arttıkça oksidasyon miktarının da arttığı ve bu oksitlerin oluşturduğu oksit tabakasının nitrür oluşumuna engel olduğu görülmüştür. Bu nedenle süperalaşımlar içerisindeki Cr oranı belirli bir oranın üzerinde olduğu alaşımlarda nitrürleme işlemini gerçekleştirmek çok zor olmaktadır.

Çalışmada deney malzemesi olarak nikel bazlı süperalaşım olan Wiroloy kullanılmıştır. Tablo 4.1’de kimyasal kompozisyonu verilen nikel bazlı süperalaşımın içyapısı Şekil 4.3’de görülmektedir.

Tablo 4.1 Ni bazlı süperalaşım olan WIROLLOY’un kimyasal kompozisyonu

Element	Ni	Cr	Mo	Si	Fe	Mn
Miktarı (wt%)	63,5	23,0	3,0	1,0	9,0	0,5

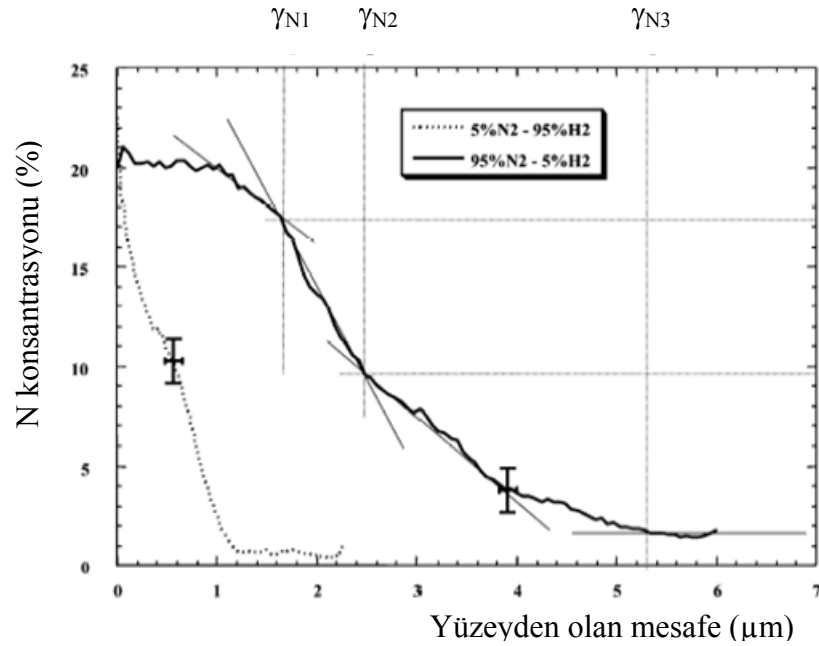


Şekil 4.3 Ana malzemenin iç yapısı

Ø9 x 15 mm ebatlarında döküm ile imal edilmiş bir alaşım olan Wiroloy Bego Bremer Goldschlegerei Wilh. Herbst GmbH ve Co. firmasından temin edilmiştir.

#### 4.1.2 Gaz oranının etkisi

Süperalaşımların nitrürlemede Nagpal ve Garscedden, %10 H<sub>2</sub> ve %90 N<sub>2</sub> gaz kompozisyonunda plazma ile nitrürlemede elde edilen malzeme yüzeyindeki N atom yoğunluğunun bir maksimum gösterdiğini saptamışlardır (Nagpal ve Garscedden, 1995). Bunun nedeni de, azot atomunun son yörüngesinde yüksek enerjili elektronların bulunmasına ve bu yüksek enerjili elektronların da çarpışmayla daha fazla azot iyonu oluşmasına neden oluşuna bağlanmaktadır. Aynı şekilde Inconel 690'ın nitrürlemede de, Leroy v.d. (Leroy ve diğer., 2001) nitrürlenmiş tabakalardaki N konsantrasyonu miktarının N gazı yüzdesi arttıkça arttığını belirtmişlerdir Şekil 4.4. Azot oranını arttırmak suretiyle tabaka kalınlığının artmasına rağmen gaz karışımı içerisinde hidrojenin belirli bir oranın altında olmaması gerekmektedir, çünkü hidrojen işlem süresince saçılma yaparak oksit tabakasını parçalamakta ve nitrürlemeye elverişli yüzeylerin oluşmasını sağlamaktadır. Bu nedenle deneylerimizde %15H<sub>2</sub> ve %85 N<sub>2</sub> gaz karışımı kullanılmıştır.



Şekil 4.4 Farklı azot yüzdelerinde 400°C de 4 saat nitrülen Inconel 690'nın azot difüzyon derinliğine bağlı olarak konsantrasyon profili

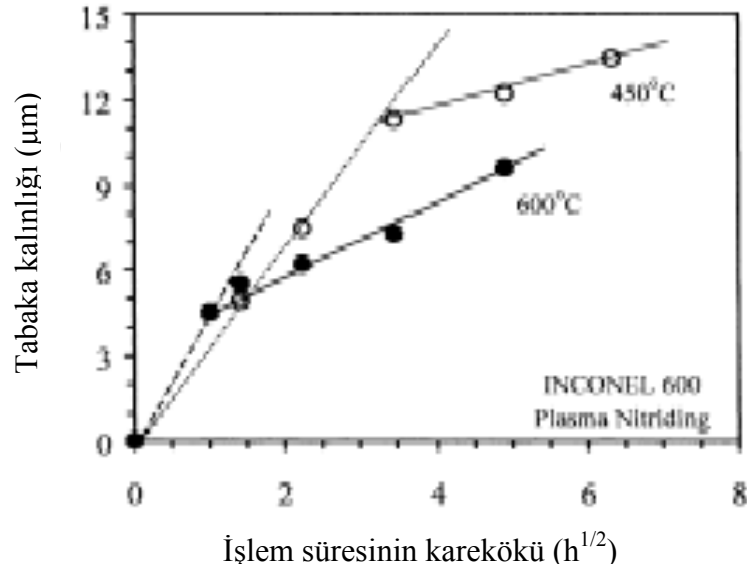
#### 4.1.3 İşlem sıcaklığı ve süresinin etkisi

Plazma nitrüleme süresince iyon ve enerji yüklü partiküller yardımıyla oksit tabakası yüzeyden uzaklaştırılır, böylece parça yüzeyine plazmadan azot transferi yapılır. Malzemenin yüzeyinden iç kısımlara doğru oluşan azot transferi difüzyon kurallarına göre olur. Difüzyon sıcaklık ve zaman arttıkça arttığından, plazma nitrüleme yönteminde işlem sıcaklığının ve zamanının artırılması tabaka kalınlığının artmasına neden olur. Ancak bazı araştırmacılar nikel bazlı süperalaşımların plazma nitrülenmesinde bir farklılık olduğunu, bu alaşımlarda 450°C nin üzerindeki sıcaklıklarda sıcaklıkla birlikte tabaka kalınlığının artmadığını, hatta azaldığını belirtmişlerdir (Sun, 2003). Sun, Inconel 600 üzerine yaptığı araştırmada en kalın nitrür tabakasının 450°C de meydana geldiğini tespit etmiştir. Ancak bu sonucu destekleyen başka herhangi bir çalışma yoktur. Dolayısıyla farklı bir alaşım kompozisyonu için bunun doğruluğu kesin değildir.

Plazma nitrülemenin, standart işlem şartlarında östenitik paslanmaz çeliklerin özellikle 440°C üzerinde ve uzun süreli ısıl işlemlerde korozyon direncini azalttığı bilinmektedir. Bu durum, östenitik paslanmaz çeliklerde  $\gamma$  fazı içindeki krom

miktarında bir azalmayla difüzyon tabakasının yüzey bölgeleri civarında krom nitrür ve ferrit çökmesi oluşumuna bağlanmaktadır. Bu nedenle östenitik paslanmaz çelikler veya nikel-krom alaşımları nitrürlendiğinde düşük sıcaklıklarda (<420°C) çalışılması gerekir (Czerwicz ve diğer., 1998). Çünkü krom içeren östenitik malzemeler plazma ile nitrürlendiğinde yukarıda verilen azotça zengin faz oluşur. Bu faza, “irileşmiş östenit” denilmekte olup burada azot ile krom atomları bağlandığından bu bölgelerin korozyona direnci düşmektedir.

Süperalaşımların nitrülenmesinde işlem süresinin etkisini inceleyen tek bir çalışma tespit edilebilmiştir (Sun, 2003). Bu çalışmada işlem süresinin artmasına bağlı olarak elde edilen tabaka kalınlığının arttığını Sun Inconel 600 üzerine yaptığı çalışmada belirlemiştir ve tabaka kalınlığındaki değişimi işlem süresinin karekökünün bir fonksiyonu olarak tanımlamıştır Şekil 4.5.



Şekil 4.5 Inconel 600 ün 450 ve 600°C' de işlem süresinin karekökünün bir fonksiyonu olarak oluşan tabaka kalınlığı ve tabaka büyüme kinetiği

Bütün parametreler yukarıda anlatılan çalışmalar çerçevesinde tespit edildikten sonra, numuneler nitrülenmiş ve bu numunelerin her birine birer grup ismi verilmiştir Tablo 4. 2.

Tablo 4.2 Plazma nitrürleme işlem parametreleri

GRUPLAR	ZAMAN (h)	SICAKLIK (°C)	GAZ ORANI (vol.%)
400.4	4	400	%85 N <sub>2</sub> + % 15 H <sub>2</sub>
400.6	6	400	
400.10	10	400	
400.15	15	400	
400.20	20	400	
450.4	4	40	
450.6	6	450	
450.10	10	450	
450.15	15	450	
450.20	20	450	
500.4	4	500	
500.6	6	500	
500.10	10	500	
500.15	15	500	
500.20	20	500	
550.4	4	550	
550.6	6	550	
550.10	10	550	
550.15	15	550	
550.20	20	550	

#### 4.2 Plazma Nitrürleme İşlemi

Plazma nitrürleme işlemleri, Dokuz Eylül Üniversitesi Makina Mühendisliği bölümünde imal edilmiş laboratuvar tipi bir plazma nitrürleme sisteminde yapılmıştır. Plazma nitrürleme sistemi Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6 Plazma nitrüleme sistemi

Nitrüleme işlemleri aşağıdaki sıralama ile gerçekleştirilmiştir.

1)  $\varnothing 9 \times 15$ mm ebatlarındaki numunelerin yüzeyinde mevcut olabilecek boya, yağ vb. maddeleri çıkarmak için aseton ile temizlenen numuneler daha sonra titanyumdan yapılmış numune tutucuya yerleştirilmiştir. Numune tutucu vakum odasında katod ve termokuplu da içine alacak şekilde yerleştirilerek, cam fanus metal tabla üzerine sızdırmazlık contası arada kalacak şekilde yerleştirilmiştir.

2) Daha sonra vakum pompası çalıştırılarak, vakum değeri  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar seviyesine inilmiştir.

3) Vakuma alma işlemi sona erdikten sonra vakum odası, ortam basıncı 3 mbar olacak şekilde 15 dakika süreyle azot gazı ile yıkanmıştır. Bu sayede vakum odası içerisinde kalan hava ve dolayısıyla oksijen vakum odası dışına atılmıştır. İşlem sonunda gaz vanaları kapatılarak sistem yeniden vakuma alınmış ve vakum değeri  $1,6 \cdot 10^{-2}$  mbar seviyesine kadar inilmiştir.

4) Azot ile yıkama sonrası %50  $H_2$  + % 50 Ar gaz karışımı gazı kullanılarak 4mbar ortam basıncında ve 200V çalışma geriliminde malzeme yüzeyi bir saat (60 dakika) süreyle saçılma işlemine tabi tutularak temizlenmiştir. Saçılma işleminde işlem sıcaklığı  $380^{\circ}C$  dir.



5) Bu işlemler tamamlandıktan sonra nitrürleme işlemine geçilmiştir. Gaz karışım oranı %85 N<sub>2</sub> + %15 H<sub>2</sub> kullanılmıştır. Bu gaz miktarları gazların kısmi basınçları ayarlanarak (2,2 mbar N<sub>2</sub> -0,4 mbar H<sub>2</sub>) yapılmıştır, çünkü gaz debileri gaz basınçlarıyla orantılıdır. İşlem sıcaklığına bağlı olarak uygulanan gerilim 440V ile 520V arasındadır. Sıcaklık numune tutucunun altına yerleştirilen NiCr – Ni termokupl kullanılarak ölçülmüştür

7) İşlem sıcaklığına 30 ile 50 dakika arasında (kullanılacak olan işlem sıcaklığına bağlı olarak) ulaşılır. Plazma nitrürleme işleminin süresi işlem sıcaklığına ulaştıktan sonra başlatılmıştır.

8) İşlem sona erdikten sonra vakum odasına 7 mbar azot gazı verilerek numunelerin sıcaklığı oda sıcaklığına düşene kadar vakum altında tutulmuştur.

9) Tüm plazma nitrürleme işlemleri değişik sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiş olup gaz oranları tüm deneylerde sabit tutulmuştur.

10) Plazma nitrürleme işlemine tabi tutulan numunelerin her birine birer grup ismi verilmiştir. Tablo 4.2’de bu gruplar gösterilmiştir.

### 4.3 Muayene Yöntemleri

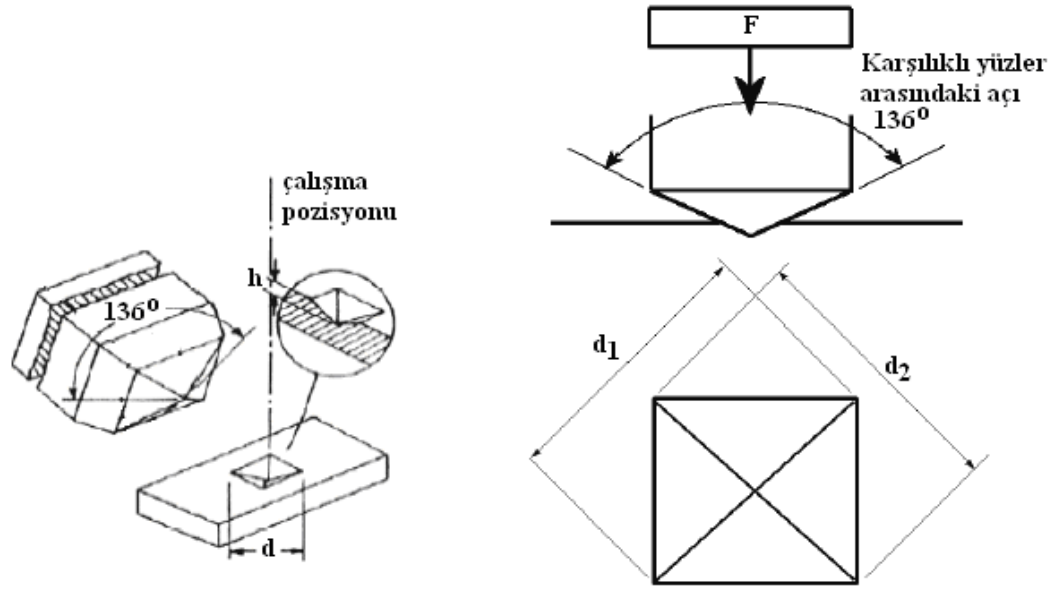
#### 4.3.1 Metalografik Muayene

Plazma nitrürlemeye tabi tutulmuş numunelerin boyutları optik mikroskop altında incelemek için uygun olmadığından, numune yüzeyinde oluşmuş tabakaları inceleyebilmek için numuneler METKON METAPRES bakalite alma cihazıyla her iki yüzeyi birbirine paralel olacak şekilde bakalite alınmıştır. Bakalite alınmış numuneler optik mikroskop ile nitrürlenmiş yüzeyin kesitini inceleyebilmek için metal parlatma tezgâhında sırasıyla 800 ve 1200 grade SiC su zımparaları ile zımparalanmış ve 0,25 mikronluk elmas süspansiyon (Alümüne tozu veya Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sürülmüş keçe (parlatma çuhası) ile numune yüzeyi parlatılmıştır. Parlatma işleminden sonra Kalling dağlama çözeltisi (6 mL H<sub>2</sub>O, 60 mL HCl ve 6 g CuCl<sub>2</sub> (Bakır kuprat)) hazırlanarak dağlama yapılmıştır. Dağlama için yaklaşık olarak 10 saniyelik bir dağlama süresi yeterli olmaktadır. Dağlama işleminden sonra

numuneler Nikon Epiphot 200 (max. 2000 büyütme) optik mikroskop ile 1500X büyütme ile incelenmiş ve CCD kamera ile resimleri çekilmiştir.

#### 4.3.2 Dinamik Mikrosertlik Ölçümleri

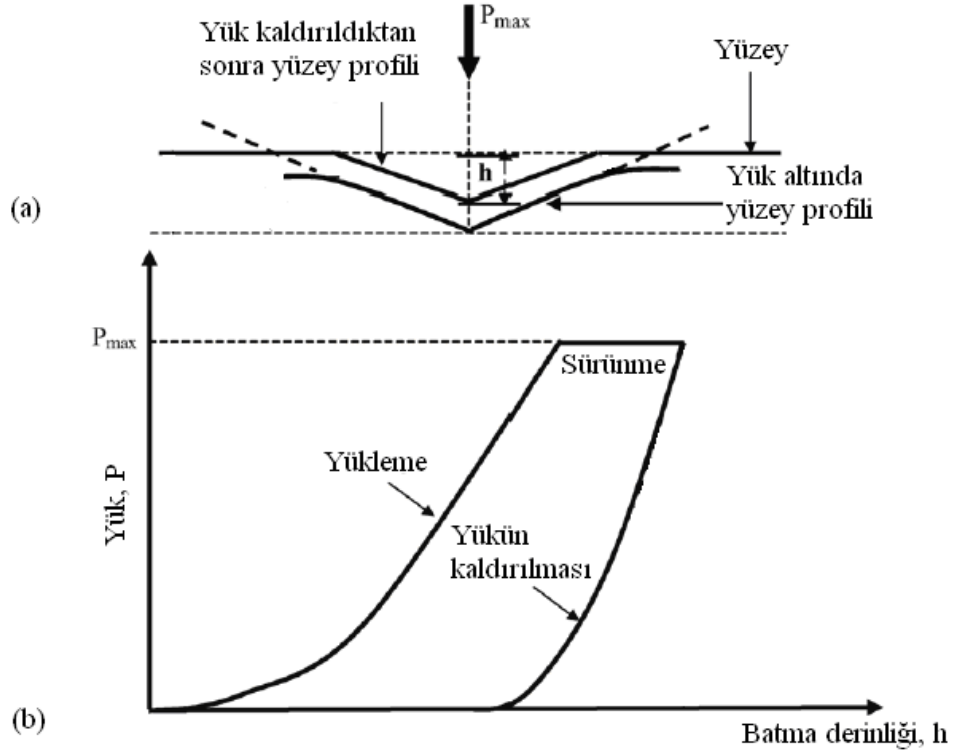
Numunelerin sertlik tayini için Shimadzu DUH- W201 model Dinamik Mikro Ultra Sertlik (DUH veya İndentasyon) Cihazı kullanılmıştır. 0.1  $\mu\text{m}$  yarıçaplı Vickers batıcı uca sahip olan cihazda indantasyon metoduyla çalışma yapılmıştır. Vickers batıcı  $136^\circ$  açığa sahip elmas piramittir Şekil 4.7.



Şekil 4.7 Vickers sertlik deneyinde kullanılan elmas piramit uç ve Vickers izinin şematik olarak ifadesi (Ziheng Yao, 2005).

Dinamik sertlik (indentasyon) testleri; malzeme karakterizasyonu için çok uzun zamandan beri kullanılan sertlik testleridir. Bu test ile dinamik sertlik ölçümü yani yüke bağlı olarak ucun batma derinliği ve sertlik değişimi ölçümü yapılmaktadır. Teori olarak mikrosertlik ölçümünden hiç bir farkı yoktur, sadece sonuç olarak sertlik değerlerinin ölçümü yapılırken ölçüm süresi boyunca yüke bağlı olarak batma derinliğinin ve sertlik değerlerinin değişimi görülebilmektedir. İndantasyon yönteminde de mikrosertlik yönteminde olduğu gibi numune üzerine uygulanan yükün seçilen bir maksimum değere ulaşmasından sonra standart bir süre boyunca beklemesi gerekmektedir. Ancak indentasyon tekniğinde mikrosertlik ölçme yönteminden farklı olarak çok daha düşük yükler (mN mertebesinde)

uygulanmaktadır. Buna bağlı olarak çok daha küçük iz alanına sahip izler oluşturulmaktadır. Bu sayede özellikle yüzey mühendisliği yöntemleri ile elde edilmiş çok ince tabakaların sertliği ölçülebilmektedir. Ancak burada bu kadar ince tabakaların sertliğini ölçebilmek için mikrosertlik ölçme yöntemindekinden çok daha yüksek büyütme (500X ve üzeri) oranlarına sahip bir optik merceği kullanımı zorunludur. Dinamik sertlik (indentasyon) ve mikrosertlik yöntemi ile ölçülen sertlik değerleri arasında farklılıklar çıkmaktadır. Bunun temel sebebi de yük kaldırıldıktan sonra malzemede oluşan elastik şekil değişimidir (elastik şekil değişiminin yok olması) (Giannakopoulos and Suresh, 1999). Sertlik yöntemleri arasındaki bu fark Bull ve Rickerbery'nin yaptığı çalışmada "*her iki yöntem de aynı eğilimler göstermekte fakat indentasyon tekniği ile yapılan sertlik ölçümleri daha yüksektir*" denilerek tanımlanmıştır (Bull and Rickerbery, 2001). Şekil 4.8'de elmas piramidinin uygulanacak yüke bağlı olarak oluşturduğu izin yükleme öncesi ve sonrası yaptığı şekil değişimi görülmektedir.



Şekil 4.8 a-) Sertlik ucunun batma öncesi ve sonrası oluşturduğu şekil değişimi b-) Sertlik ucunun batma öncesi ve sonrası yük-batma derinliği diyagramında değişimi

Tüm sertlik deneyleri 25 mN yük altında yapılmıştır. Yük 25mN'a ulaştıktan sonra 10 saniye bekleme süresince yük sabit tutularak beklenmiştir.

#### **4.3.3 X-Ray Diffraction (XRD) Çalışması**

Plazma nitrülenmiş numunelerin yüzeyinde oluşan tabakalardaki mevcut fazlar XRD analizi ile yapılmıştır. Tüm numuneler için XRD analizleri RIGAKU D/MAX-2200 cihazıyla  $CuK\alpha$  radyasyon (X-ışını) kullanılarak yapılmıştır.

Ayrıca seçilmiş bazı numunelerin tabaka yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir ve oluşan oksit tabakası kimyasal kompozisyonunun elementel analizi (EDS) SEM ile yapılmıştır. SEM incelemeleri JEOL JSM-6060LGS + EDS cihazıyla yapılmıştır.

#### **4.3.4 Aşınma Muayenesi**

Aşınmaya karşı maksimum direnç için oluşturulması gereken mikro yapı, bir başka deyişle optimum işlem parametrelerinin belirlenmesi amacıyla aşınma deneyleri yapılmıştır. Karşılaştırma amacıyla işlem görmemiş numunelere de aşınma deneyleri uygulanmıştır. Tüm deneyler kuru sürtünme şartlarında, oda sıcaklığında, pim-disk (pin on disc) deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneylerinde kullanılan aşınma deneyi cihazı Şekil 4.9'da verilmiştir. Aşınma diski 120 mm çapında, 18 mm kalınlığında ve sertliği  $60\pm 2$  HRC'dir. Aşındırıcı disk malzemesi yağda sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğidir. Tüm aşınma deneyleri 20N'luk bir normal yük ( $P_N$ ), 1,099 m/s'lik (175 d/dak) kayma hızı uygulanarak 2000 m kayma mesafesi boyunca yapılmıştır. Aşınma, numuneler her 100 m lik kayma mesafesinde  $\pm 10^{-4}$  g. hassasiyetinde olan Precisa marka hassas terazi ile tartılarak aşınma kütle kaybı cinsinden ölçülerek tespit edilmiştir.

Ayrıca aşınma numuneleri hem METKON PST 901 stereomikroskop ile ve hem de Nikon Epiphot 200 optik mikroskop ile incelenmiştir.



Şekil 4.9 Aşınma deneyinde kullanılan test cihazı

Disk ve numune deneye başlamadan alkol ile temizlenmiş ve her tartım sonrası disk 1200 grade SiC zımpara ile zımparalanarak üzerine sıvanmış veya yapışmış olan numune artıkları giderilmiştir. Ayrıca her tartım öncesi numuneler etil alkol ile silinerek üzerine yapışmış olan parçacıklarından arındırılarak en hassas sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır. Deneylerden sonra, aşınma izleri metal mikroskobu ile 5x büyütme oranıyla ve stereomikroskop ile 15x büyütme oranıyla incelenerek, işlem gören numunelerin aşınma davranışındaki değişimler araştırılmıştır.

#### ***4.3.5 Yüzey Pürüzlülüğü Muayenesi***

Plazma nitrüleme işleminden sonra nitrülenmiş numuneler herhangi bir işlem uygulanmadan yüzey pürüzlülükleri Mitotuyo SJ-201 yüzey pürüzlülük cihazı ile ölçülmüştür.

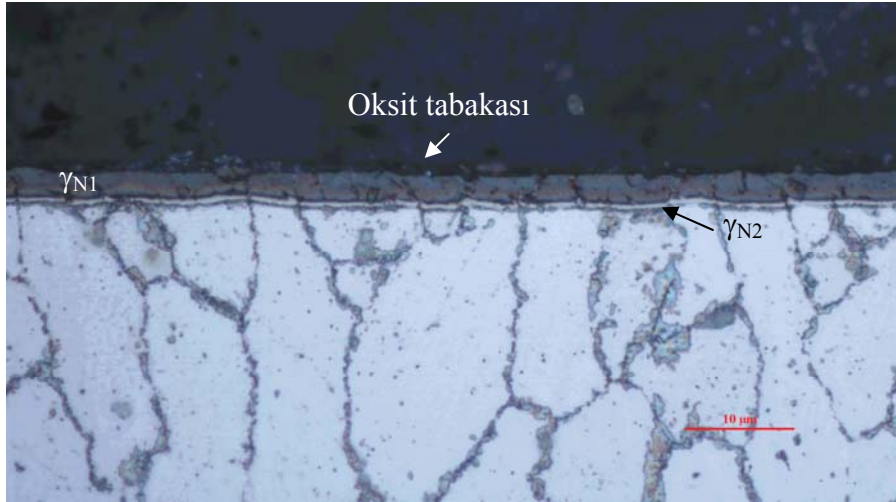
Ölçümler numune ebatları küçük olduğu için 0,8mm Cutoff uzunluğu ve 1mm numune uzunluğu için ölçülmüştür. Ölçümlerin hassasiyeti için her bir numuneden 5 defa ölçüm alınmıştır ve ölçmeden önce cihaz kalibrasyonu yapılmıştır.

## BÖLÜM BEŞ

### DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

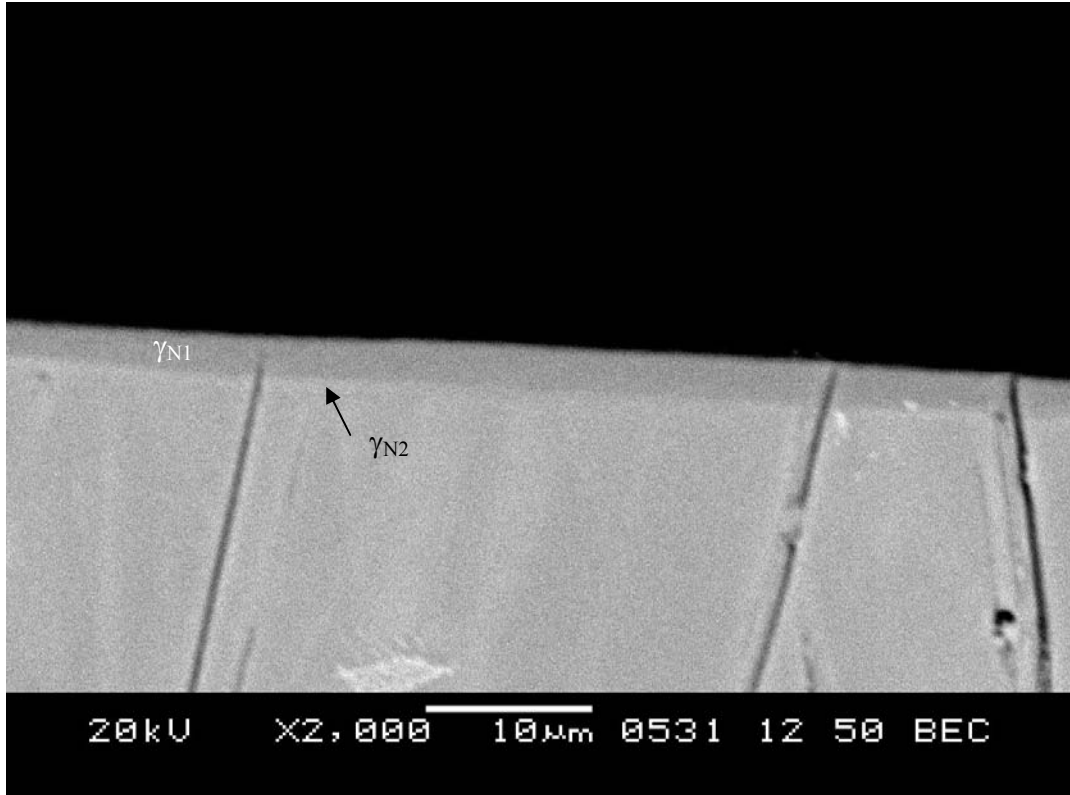
#### 5.1 Metalografik Muayene

Nikel bazlı süperalaşım lar plazma nitrürlendiğinde plazma reaktivitesine (işlem sıcaklığına ve süresine) bağlı olarak iki veya üç farklı tabaka oluştuğu görülmüştür. Bu tabakalar, sırasıyla,  $\gamma_{N1}$ ,  $\gamma_{N2}$  ve  $\gamma_{N3}$  olarak gösterilen üç farklı yüzey merkezli kübik azot katı çözeltilisidir. Şekil 5.1'deki en üst tabakaya  $\gamma_{N1}$  ve onun altında bulunan tabakaya  $\gamma_{N2}$  tanımlaması yapılmıştır. Difüzyon tabakası,  $\gamma_{N2}$  tabakasının hemen altında bulunmaktadır ve Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de gözükmeyen bu tabakaya da  $\gamma_{N3}$  denmektedir (Sun, 2003; Leroy 2001).



Şekil 5.1 400°C de 6 saat nitrürlenmiş numuneye ait optik mikroskop görüntüsü

Şekil 5.2'de 400°C sıcaklıkta 6 saat nitrürlenmiş numuneye ait SEM görüntüsünde tabakalar görülmektedir. Burada oluşan  $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$  tabakaları açık bir şekilde görülmektedir. Tabaka kalınlıkları 400°C de 6 saat nitrürlenmiş bu numunede  $\gamma_{N1}$  3,02  $\mu\text{m}$  ve  $\gamma_{N2}$  0,8  $\mu\text{m}$  dir.



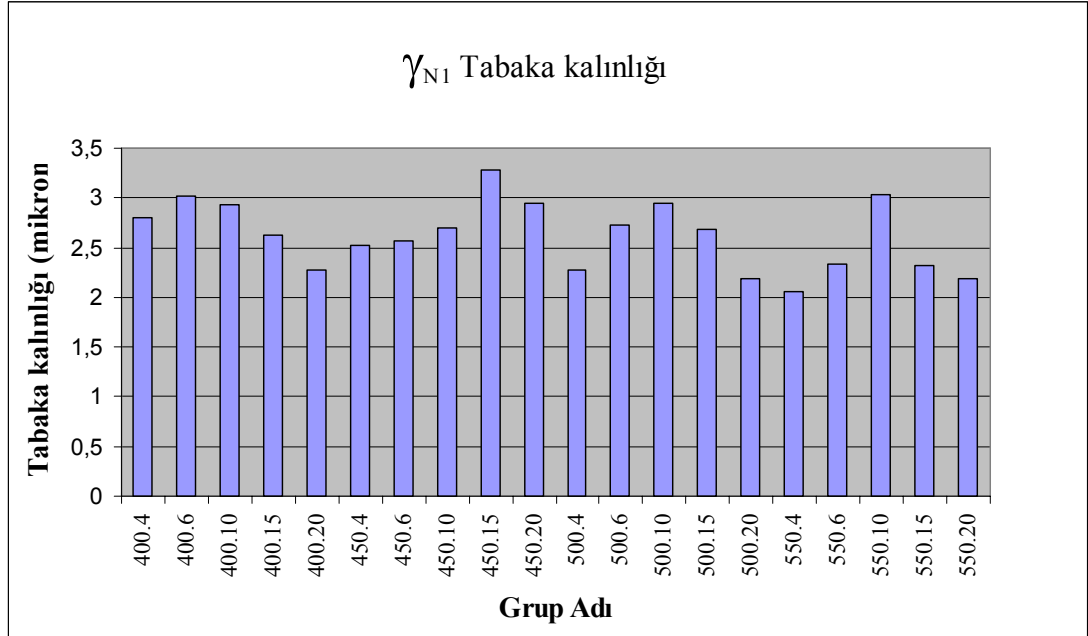
Şekil 5.2 400°C de 6 saat nitrülenen numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 5.1 Plazma nitrülenmiş numunelerin yüzeyinde oluşan tabakaların kalınlıkları

Gurup Adı	$\gamma_{N1}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\gamma_{N2}$ ( $\mu\text{m}$ )
400.4	2,8	0,56
400.6	3,02	0,8
400.10	2,93	0,92
400.15	2,62	0,55
400.20	2,28	0,32
450.4	2,52	0,28
450.6	2,56	0,41
450.10	2,7	0,56
450.15	3,28	0,71
450.20	2,94	0,4

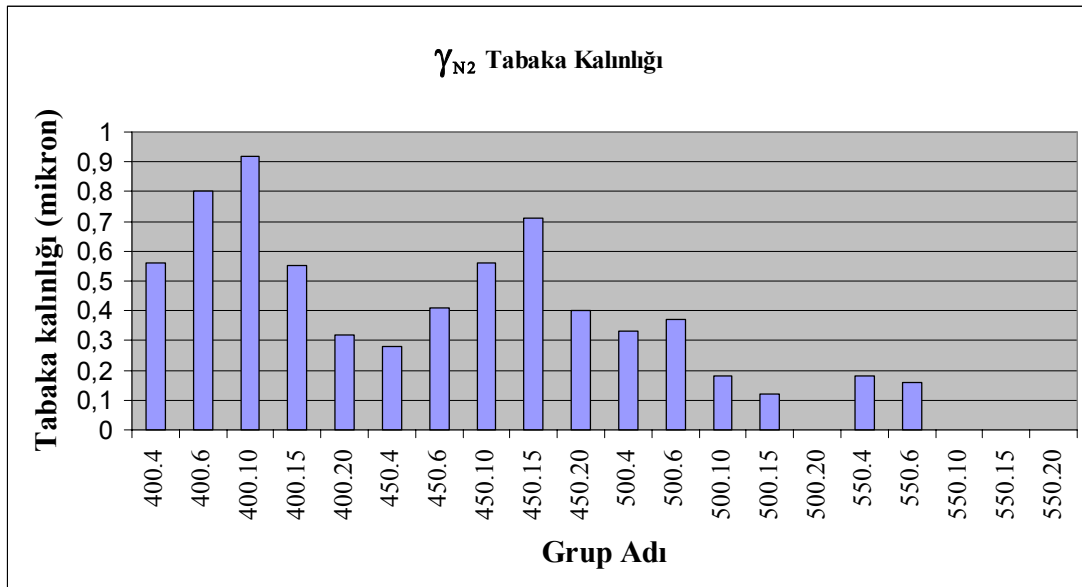
Gurup Adı	$\gamma_{N1}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\gamma_{N2}$ ( $\mu\text{m}$ )
500.4	2,28	0,33
500.6	2,73	0,37
500.10	3,03	0,18
500.15	2,69	0,12
500.20	2,19	YOK
550.4	2,06	0,18
550.6	2,34	0,16
550.10	3,03	YOK
550.15	2,32	YOK
550.20	2,19	YOK

Sıcaklık ve zamana bağlı olarak numune yüzeyinde oluşan tabaka kalınlıkları Tablo 5.1’de görülmektedir.  $\gamma_{N1}$  tabakası kalınlığının sıcaklık ve zamana bağlı olarak değişimi Şekil 5.3’de ve  $\gamma_{N2}$  tabakası kalınlığının sıcaklık ve zamana bağlı olarak değişimi de Şekil 5.4’de görülmektedir.



Şekil 5.3 Sıcaklık ve zamana bağlı olarak oluşan  $\gamma_{N1}$  tabakası kalınlıkları

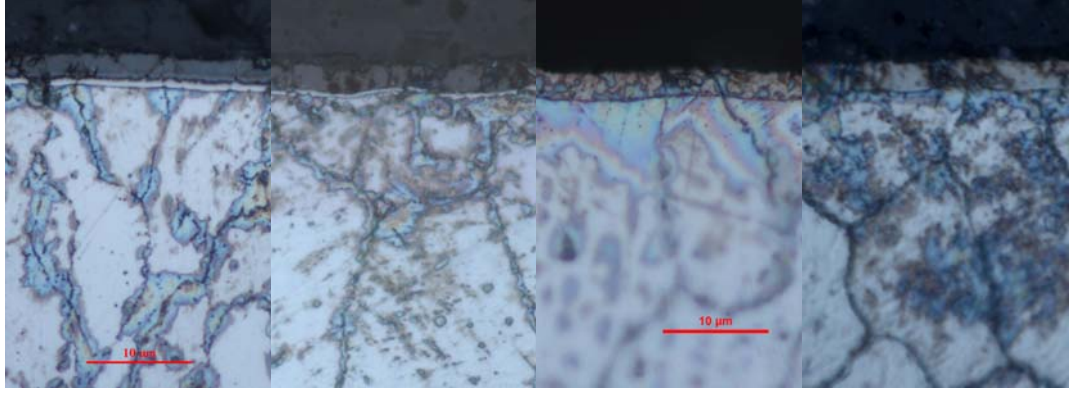




Şekil 5.4 Sıcaklık ve zamana bağlı olarak oluşan  $\gamma_{N2}$  tabakası kalınlıkları

Tabakalarının gelişimi iki farklı rejim içerisinde olduğu yapılan metalografik ve mekanik muayenelerle tespit edilmiştir. Başlangıçta büyüme hızı yüksek fakat kısa bir süre boyunca süren bir birinci rejim, ki buna hızlı büyüme rejimi diyebiliriz, ve ardından büyüme hızı çok daha yavaş olan ve aynı zamanda denitrürasyon olan ikinci rejim, buna da yavaş büyüme rejimi diyebiliriz, olmak üzere toplam iki rejime sahiptir. Şekil 5.5’de  $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$  tabaka kalınlıklarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi görülmektedir.

Birinci büyüme rejimi içerisinde daha çok dış tabakaların gelişimi olmaktadır, difüzyon tabakasının gelişim hızı ise bu rejim içerisinde dış tabakalara göre daha azdır. İkinci büyüme rejiminde durum tam tersidir, dış tabaka gelişimi durmakta, sıcaklık ve sürenin artışına bağlı olarak azalmaktadır. Buna karşın bu büyüme rejimi içerisinde difüzyon tabakası gelişimi artmaktadır, ancak bu tabakanın gelişim hızı da göreceli olarak düşüktür. İki büyüme rejimi sınırını kritik işlem süresi olarak tanımlayabiliriz. Tabaka gelişim hızları, katı difüzyon teorisinden yola çıkarak bulunmaktadır. İşlem süresinin karekökü ile nitrürlenmiş tabaka kalınlığının oluşturduğu eğrinin eğimi, tabaka büyüme hızını vermektedir (Sun, 2003). Hızlı büyüme rejiminden yavaş büyüme rejimine geçiş için kritik zamanın,  $450^{\circ}\text{C}$ ’nin üzerindeki sıcaklıklarda sıcaklığın artışıyla azaldığı görülmüştür.



400.10

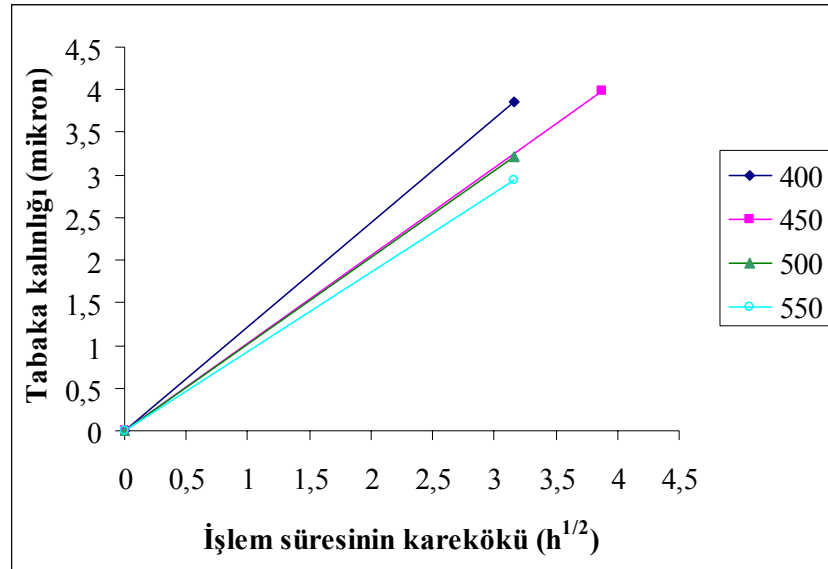
450.10

500.10

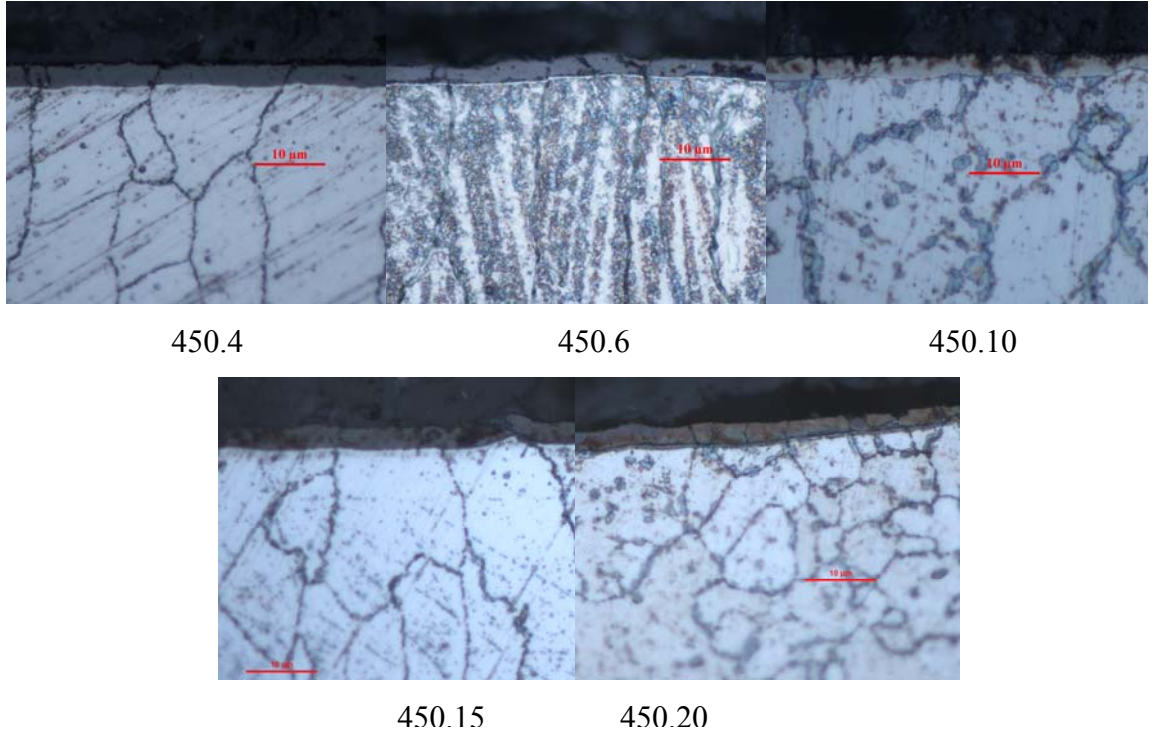
550.10

Şekil 5.5 Farklı işlem sıcaklıklarında 10 saat plazma nitrülenmiş numunelere ait optik mikroskop görüntüleri

Sıcaklık artışına bağlı olarak  $\gamma_{N1}$  tabakasının arttığı ve  $\gamma_{N2}$  tabakasının azaldığı ve hatta  $500^{\circ}\text{C}$ 'de 20 saat işlem süresinde ve  $550^{\circ}\text{C}$ 'de 6 saat işlem süresinin üzerinde  $\gamma_{N2}$  tabakasının yok olduğu görülmüştür. Bunun nedeni işlem sıcaklığının artışına bağlı olarak,  $\gamma_{N2}$  tabakasından  $\text{Cr}_2\text{N}$  şeklindeki nitrür fazı daha kararlı olan  $\text{CrN}$  fazına dönüşmesidir. Burada en kalın tabaka  $450^{\circ}\text{C}$ 'de işlem gören numunede elde edilmiştir Şekil 5.3 ve 5.4. Bunun nedeni  $450^{\circ}\text{C}$ 'de hızlı büyüme rejimi süresinin diğer sıcaklıklardaki büyüme rejimi sürelerine göre çok daha uzun olmasıdır Şekil 5.6.



Şekil 5.6 Çeşitli işlem sıcaklıklarında hızlı büyüme rejimindeki tabaka büyüme ( $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$ ) hızları

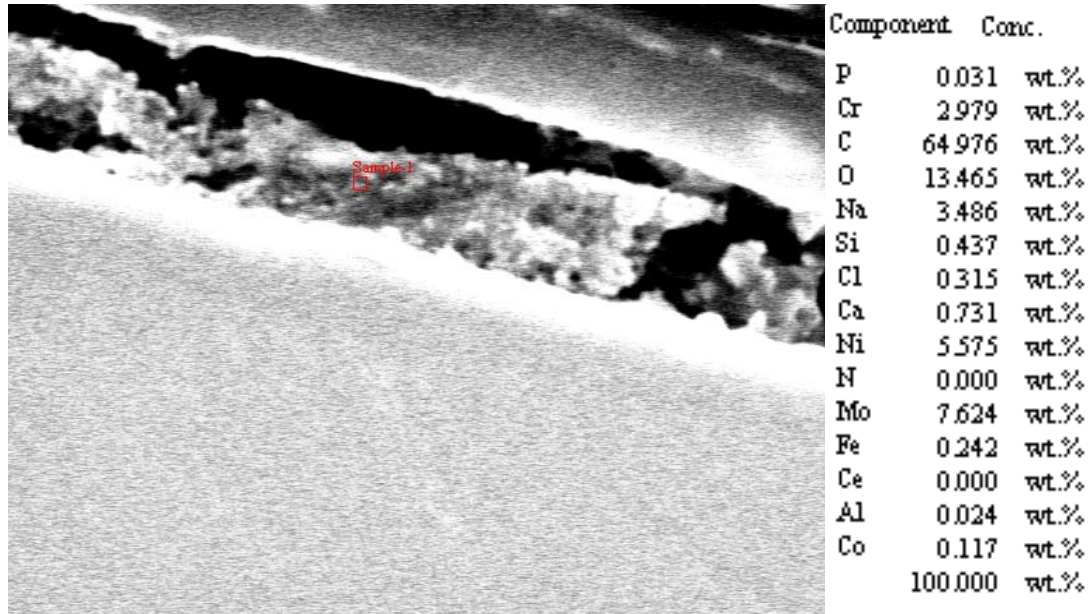


Şekil 5.7 450°C de farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş numunelere ait optik mikroskop görüntüleri

İşlem süresinin etkisi incelendiğinde ise tabaka gelişiminde bir anormallik görülmektedir. Şekil 5.7’de görüldüğü gibi  $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N1}$  tabaka kalınlıkları işlem sıcaklığına bağlı olarak belirli bir kritik süreye kadar artarken, bu sürenin geçilmesi ile birlikte azalmaya başlamaktadır.

$\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$  tabakalarının kalınlıklarının azalmasının başlıca iki nedeni olduğu düşünülmektedir. Birinci ve en büyük katkıyı yapan sebep azotun difüzyon, yani sıcaklık ve zamanın etkisiyle difüzyon bölgesine geçmesidir. Bu nedenle difüzyon tabakası, kalınlıkları ölçülememesine rağmen, işlem süresinin artışına bağlı olarak difüzyonun da artacağı ve böylece difüzyon tabakası kalınlığının artacağı düşünülmektedir. Bu nedenle sabit işlem sıcaklığında numunelerdeki toplam tabaka kalınlıkları olarak bakıldığında en ince toplam tabaka kalınlığı en kısa işlem süresinde, en kalın toplam tabaka kalınlığı ise en uzun işlem süresinde elde edilebileceği ama bu tabakanın da belli bir kalınlıktan sonra sabit kalacağı öngörülmektedir.

İkinci sebep olarak da  $\gamma_{N1}$  tabakasının üzerindeki “siyah” renkteki bir tabaka görülmektedir. Bu tabakanın azotun transferine engel olduğu ve bu sebeple tabakaların östenitik paslanmaz çeliklerde olduğu (Chen ve Douglas, 1990) gibi artmasına engel olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 5.8 500°C de 6 saat nitrürlenmiş numunedeki “siyah” tabakanın EDS analizi

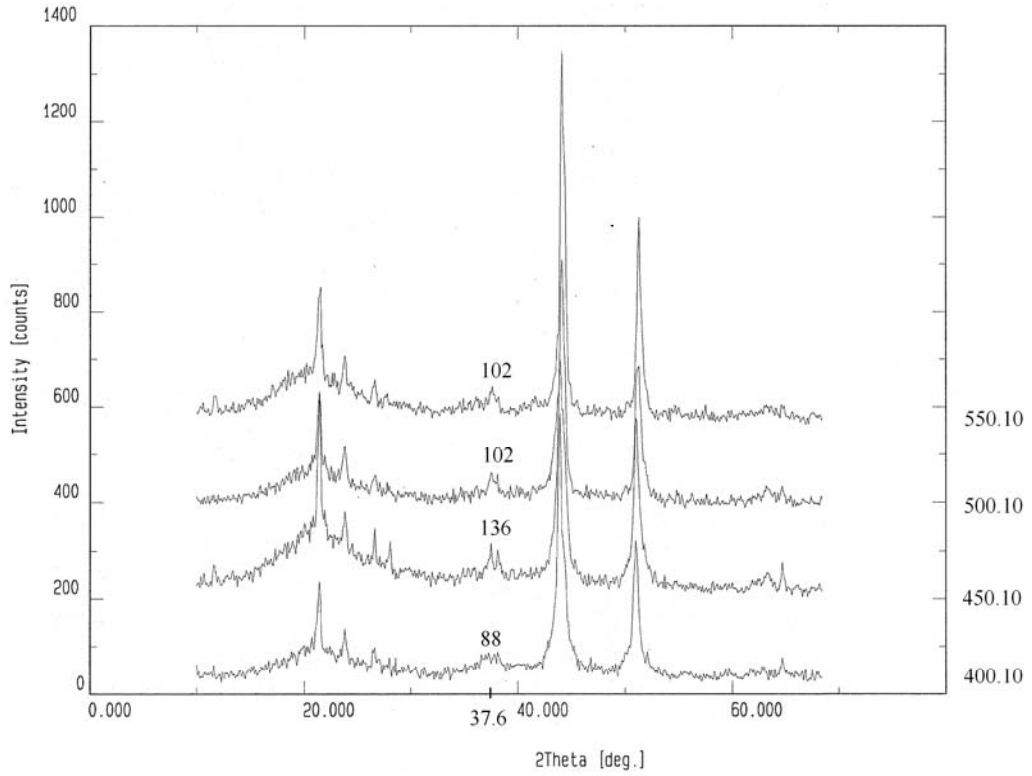
Taramalı elektron mikroskobu ile 500°C de 6 saat nitrürlenmiş numunedeki bu tabakanın EDS analizi yapıldığında yapı içerisinde yüksek oranda oksijen mevcut olduğu görülmüştür Şekil 5.8. Tabakanın EDS analizi sonuçlarına bakıldığında bu film tabakası içerisinde azot olmadığı, oksijen haricinde Cr, C, Na, Ni ve Mo olduğu görülmektedir. Bu durumda burada oluşan film tabakası  $(Cr,Mo,Fe)_x(O)_y$  şeklinde bir oksit bileşiği olduğu ve sıcaklığa ve işlem süresine (ortamın reaktivitesine) bağlı olarak  $(Cr,Mo,Fe)_x(O,N)_y$  oksinitritine dönüştüğü tahmin edilmektedir.

## 5.2 X-Ray Difraksiyon Analizi

XRD analizlerinde farklı sıcaklıklarda ve farklı işlem sürelerinde elde edilmiş tabakaların aynı faz kompozisyonlarına sahip olduğu görülmüştür. Tabakalardaki fazlar CrN, Cr<sub>2</sub>N ve  $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>N fazlarıdır. Metalografik muayenede optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobunda görülen en üst tabakaya (%17-20 azot içeren)  $\gamma_{N1}$  ve bu tabakanın altında bulunan ortadaki (%10-17 azot içeren) tabakaya  $\gamma_{N2}$  ve

metalografik muayene ile görülemeyen %10 dan daha az azot içeren difüzyon tabakasına ise  $\gamma_{N_3}$  tanımlaması yapılmıştı. Bu durumda en üst tabakada CrN, orta tabakada Cr<sub>2</sub>N fazları bulunmaktadır. Ayrıca sadece hacimsel olarak yüksek azot gazı bulunan gaz karışımlarında ortaya çıkan ve stabil bir faz olmayan  $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>N fazı da bazı numunelerde tespit edilmiştir.

Malzeme nitrürlendiğinde oluşan nitrürler nedeniyle yapı içerisinde yüksek iç gerilmeler oluşacaktır. Nitrürlenmiş tabakada çok yüksek iç gerilmelerin oluşmasına neden olan bu nitrürler XRD analizlerinde oluşan nitrür fazlarının yükselmesi (dikleşmesi) ile kendilerini gösterirler. Fakat nitrür oluşumuna bağlı olarak yapı içerisinde yüksek gerilim olduğu düşünüldüğünde ana yapının piklerinin de artan iç gerilmeler nedeniyle yükselmesi gerekir ve yükselme vardır. Dolayısıyla nitrür oluşumuna bir diğer kanıt olarak bu ana yapı piklerini de gösterebiliriz.

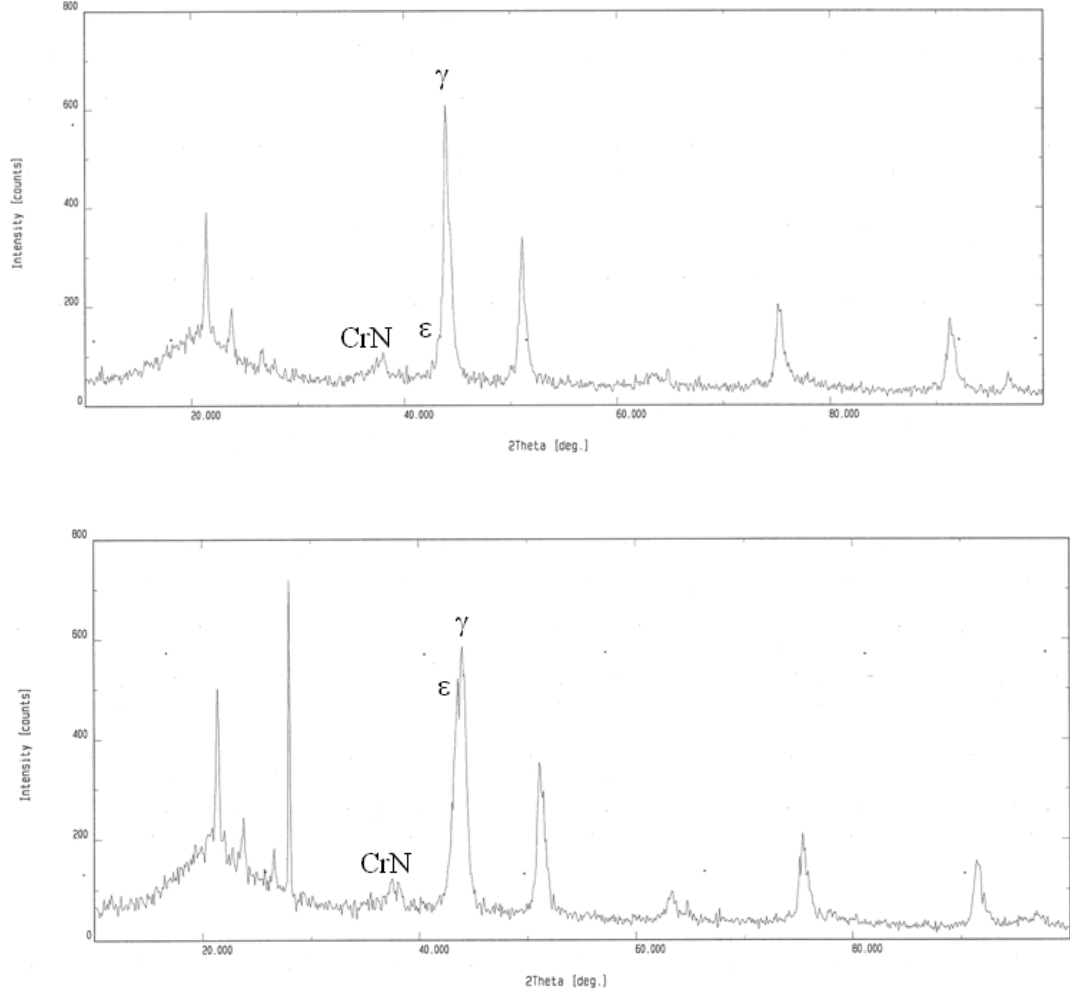


Şekil 5.9 Farklı işlem sıcaklıklarında 10 saat işlem süresinde nitrürlenmiş numunelere ait XRD analizleri

Şekil 5.9'da farklı sıcaklıklarda 10 saat nitrürlenmiş numunelere ait XRD analizleri görülmektedir. Burada 37,5 2 $\theta$  açısında CrN piki incelenecek olursa en yüksek intensity değeri 450°C'de 10 saat nitrürlenmiş numunede olduğu

görülmektedir. Genel itibarı ile sıcaklığın artışına bağlı olarak CrN pikleri dikleşmektedir.

İşlem süresinin ve sıcaklığın artışına bağlı olarak  $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>N nitrür fazı piki ortaya çıkmakta, hem sıcaklığın ve hem de işlem süresinin artışına bağlı olarak dikleşmektedir Şekil 5.10.



Şekil 5.10 Farklı işlem sıcaklık ve sürelerinde nitrürlenmiş numunelere ait X-ray difraksiyonları a) 400°C’de 15 saat nitrürlenene numune b) 500°C’de 20 saat nitrürlenene numune

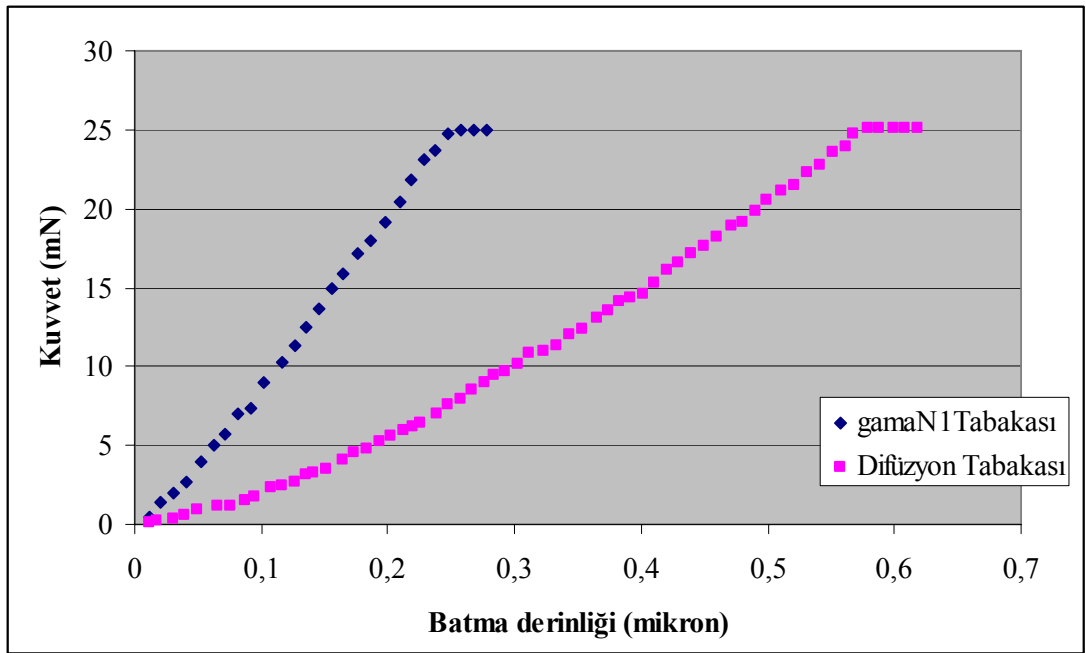
### 5.3 Dinamik Ultra Mikrosertlik

Elde edilen tabakaların sertlik değerlerini incelemek için numune 10 saniye süreyle 25 mN yüke tabi tutulmuştur.

Wiroloy nikel bazlı süperalaşımın sertifikasında yazan sertlik değeri 190 HV dir. Bu numunenin indentasyon yöntemiyle ölçülen sertlik değeri de 230HV dir.

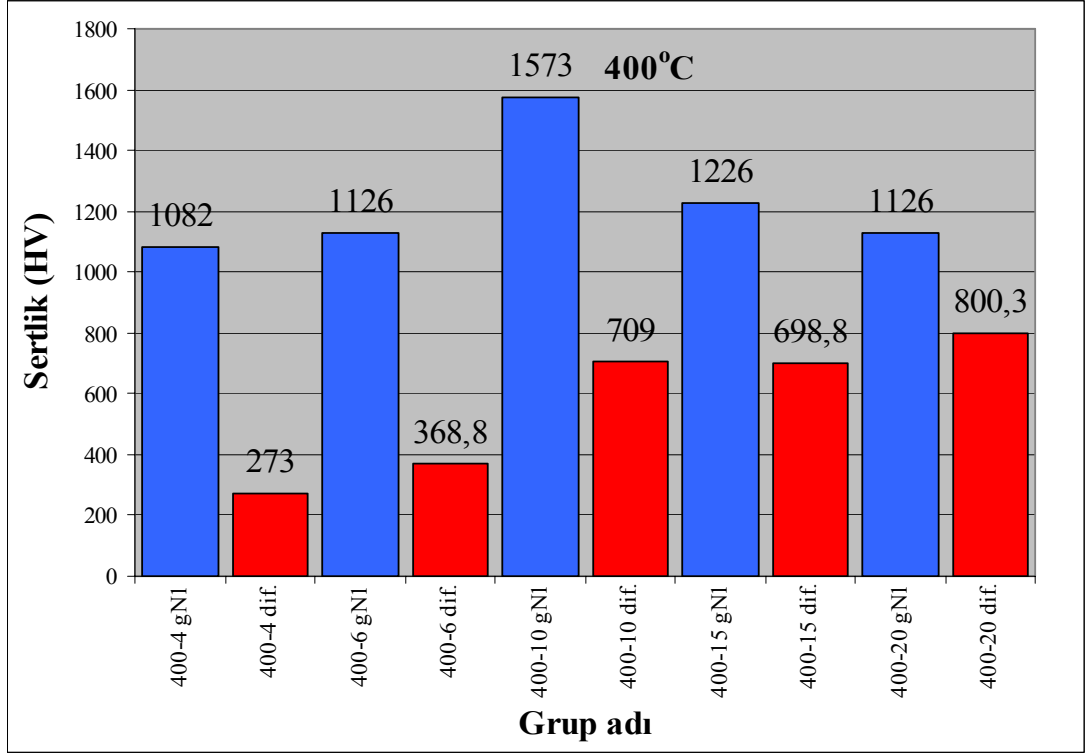
$\gamma_{N2}$  tabakasının kalınlığı  $1\mu\text{m}$  nin altında olduğu için bu tabakanın sertliği ölçülememiştir. Bu nedenle sadece  $\gamma_{N1}$  ve difüzyon tabakasının sertlik deneyleri yapılabilmektedir.

Şekil 5.11'de  $400^{\circ}\text{C}$  de 4 saat nitrülenmiş numuneye ait sertlik ucunun batma derinliğinin değişimi uygulanan yüke bağlı olarak görülmektedir.



Şekil 5.11  $400^{\circ}\text{C}$  de 4 saat nitrülenmiş numuneye ait Kuvvet-Batma derinliği diyagramı

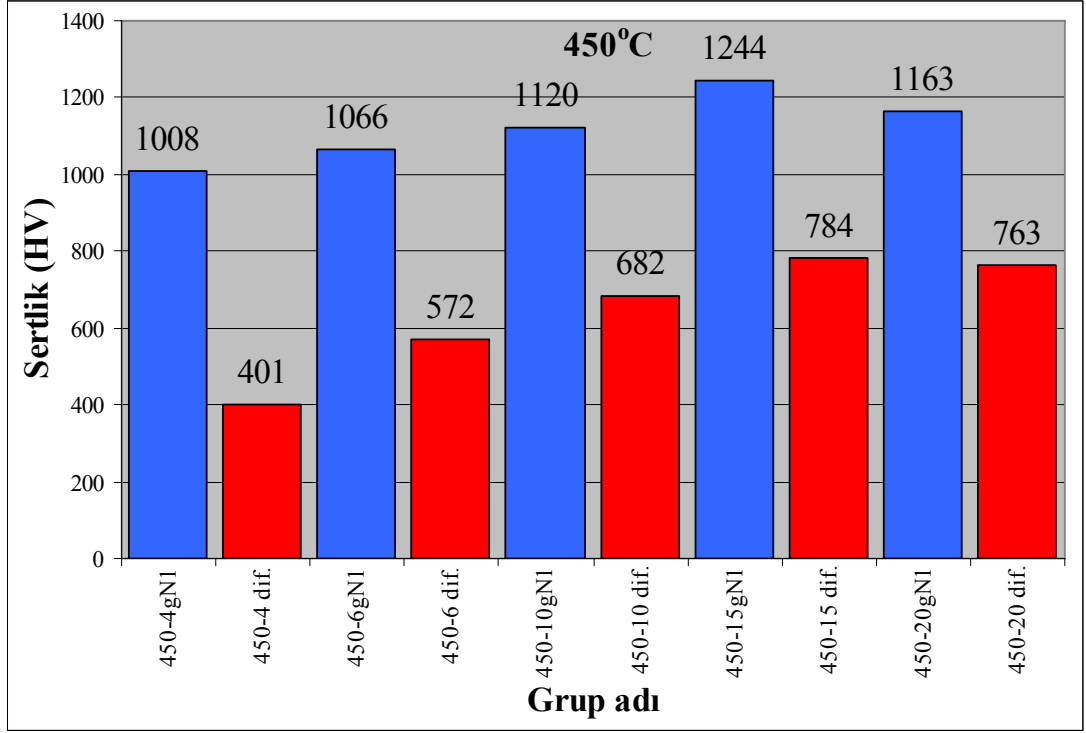
$400^{\circ}\text{C}$ 'de nitrülenmiş numuneler içerisinde maksimum sertlik değeri 10 saat nitrülenmiş numunenin  $\gamma_{N1}$  tabakasında elde edilmiştir. Şekil 5.12'de bu numuneye ait  $\gamma_{N1}$  ve difüzyon tabakalarının sertlik değişimi görülmektedir. Burada sertlik değerleri kritik süre olan 10 saate kadar  $\gamma_{N1}$  tabakasında artarken, bu süreden sonra düşme göstermeye başlamıştır. Difüzyon tabakasının sertlik değerleri ise işlem süresine bağlı olarak artmaktadır.



Şekil 5.12 400°C’de farklı işlem sürelerinde nitrülenen numunelerdeki  $\gamma_{NI}$  ve difüzyon tabakalarının sertlik değerleri

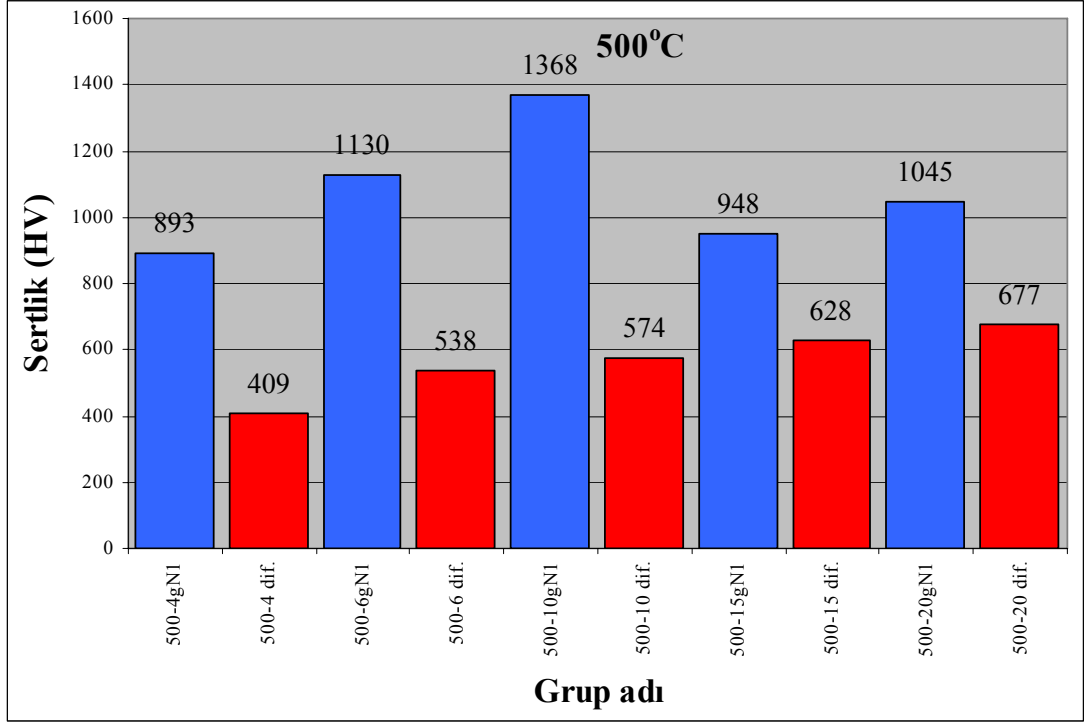
450°C’de nitrülenen numuneler içerisinde maksimum sertlik değeri 15 saat nitrülenen numunenin  $\gamma_{NI}$  tabakasında elde edilmiştir. Şekil 5.13’de bu numuneye ait  $\gamma_{NI}$  ve difüzyon tabakalarının sertlik değişimleri görülmektedir. Burada sertlik değerleri kritik süre olan 15 saate kadar  $\gamma_{NI}$  tabakasında artarken, bu süreden sonra düşme göstermiştir. Difüzyon tabakasının sertlik değerleri ise işlem süresine bağlı olarak burada da artmaktadır.





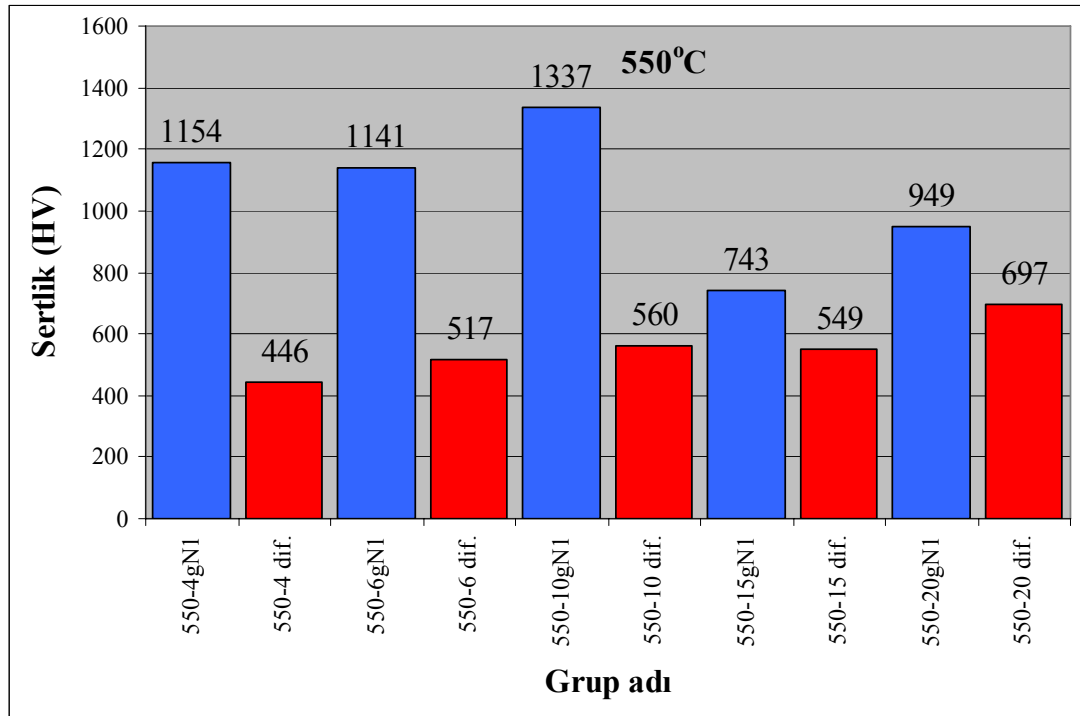
Şekil 5.13 450°C’de farklı işlem sürelerinde nitrürlenmiş numunelerdeki  $\gamma_{Ni}$  ve difüzyon tabakalarının sertlik değerleri

500°C’de nitrürlenmiş numuneler içerisinde maksimum sertlik değeri 10 saat nitrürlenmiş numunenin  $\gamma_{Ni}$  tabakasında elde edilmiştir. Şekil 5.14’de bu numuneye ait  $\gamma_{Ni}$  ve difüzyon tabakalarının sertlik değişimleri görülmektedir. Burada sertlik değerleri kritik süre olan 10 saate kadar  $\gamma_{Ni}$  tabakasında artarken, bu süreden sonra düşme göstermiştir. Özellikle 15 saat nitrürlenmiş numunenin  $\gamma_{Ni}$  tabakası sertliği ani bir düşüş göstermiştir. Bunun nedeni tam olarak anlaşılamamıştır. Difüzyon tabakalarının sertlik değerleri ise işlem süresine bağlı olarak burada da artmaktadır.



Şekil 5.14 500<sup>o</sup>C’de farklı işlem sürelerinde nitrürlenmiş numunelerdeki  $\gamma_{NI}$  ve difüzyon tabakalarının sertlik değerleri

550<sup>o</sup>C’de nitrürlenmiş numuneler içerisinde maksimum sertlik değeri 10 saat nitrürlenmiş numunenin  $\gamma_{NI}$  tabakasında elde edilmiştir. Şekil 5.15’de bu numuneye ait  $\gamma_{NI}$  ve difüzyon tabakalarının sertlik değişimleri görülmektedir. Burada sertlik değerleri kritik süre olan 10 saate kadar  $\gamma_{NI}$  tabakasında artarken, bu süreden sonra düşme göstermiştir. Özellikle 15 saat nitrürlenmiş numunenin  $\gamma_{NI}$  tabakası sertliği ani bir düşüş göstermiştir. Sertlik düşüşü CrN tabakasının difüzyonla azot kaybederek difüzyon tabakasına geçmesine bağlıdır, fakat 500 °C ve 550<sup>o</sup>C’de nitrürlenmiş numunede bu kadar keskin bir düşüşün olması ilginçtir. Bu sıcaklık değerinde de difüzyon tabakası sertliği işlem süresine bağlı olarak artmaktadır.



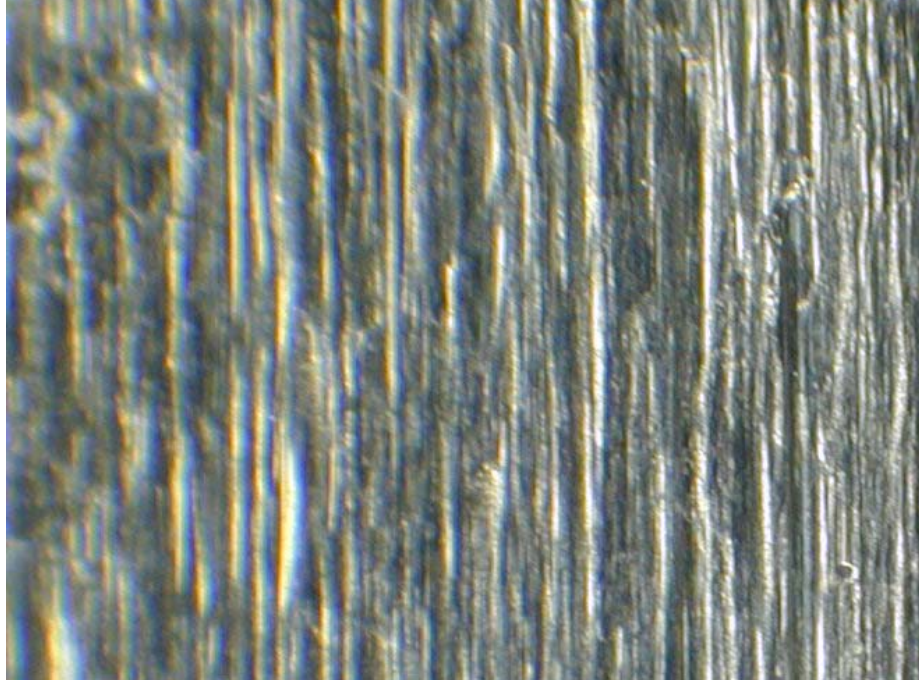
Şekil 5.15 550°C’de farklı işlem sürelerinde nitrülen numunelerdeki  $\gamma_{NI}$  ve difüzyon tabakalarının sertlik değerleri

Yapılan tüm ölçümlerde  $\gamma_{NI}$  tabakasının sertlik değerleri difüzyon tabakasından daha fazla çıkmıştır.

#### 5.4 Aşınma Davranışı

Tüm aşınma deneyleri kuru sürtünme şartlarında, oda sıcaklığında, pim-halka deney düzeneğinde 20 N yük altında 1m/s hızla, 100 er metre kayma mesafesi aralıkları ile 2000m kayma mesafesine kadar yapılmıştır.

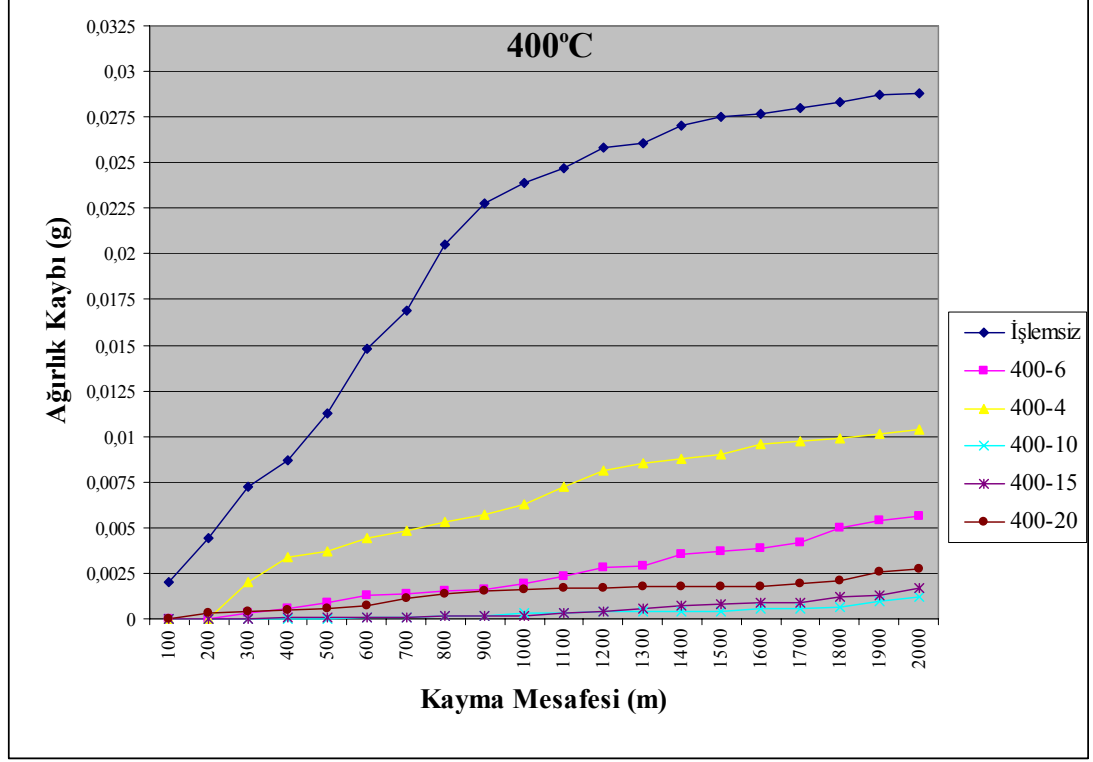
Wiroloy alaşımı, diğer nikel bazlı süperalaşım gibi aşınma direnci düşük bir malzemedir. İşlem görmemiş numune üzerinde yapılan aşınma deneyinde, derin aşınma çizgileri oluşmuştur Şekil 5.16. İşlem görmemiş numunenin ağırlık kaybı işlem görmüş tüm numunelerden çok daha fazla yani aşınma direnci çok daha düşüktür.



Şekil 5.16 İşlem görmemiş numunede 100m kayma mesafesinden sonra oluşan aşınma izleri (15X stereomikroskop)

Şekil 5.17’de 400°C işlem sıcaklığında nitrürlenmiş numunelerin kayma mesafesine bağlı olarak numunelerin ağırlıklarında meydana gelen değişimler görülmektedir. 400°C’de işlem gören numuneler içerisinde en büyük aşınma direncini 10 saat nitrürlenmiş numune göstermiştir. Bu numunenin  $\gamma_{N1}$  tabakasının sertlik değeri 400°C’de nitrürlenmiş numuneler içerisinde en yüksek sertlik değeridir. Bu numune  $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$  tabakalarının kalınlıkları toplamı en yüksek (3,85 $\mu$ m) olan numunedir. En az direnç gösteren numune ise 4 saat işlem gören numunedir. Bu numunenin  $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$  tabakalarının kalınlıkları toplamı yüksek olmasına rağmen, tabakanın sertliğinin diğer numunelere göre düşük olması nedeniyle 300m kayma mesafesinden sonra çok hızlı bir şekilde aşınmaya başlamıştır. Bunun nedeni ise bu işlem sıcaklığında 6 saat kritik sürede  $\gamma_{N1}$  tabakası henüz daha hızlı büyüme rejimindedir. Dolayısıyla henüz difüzyonla difüzyon tabakası içerisine azot transferi yeterince yapılamamıştır, sertliği düşüktür ve difüzyon tabakası kalınlığı da yeterli difüzyon olmaması nedeniyle çok düşüktür. Dıştaki aşırı sert tabakalar aşındıktan sonra bu tabakalar altında bulunan ince ve sertlik değeri dıştaki tabakalara göre çok

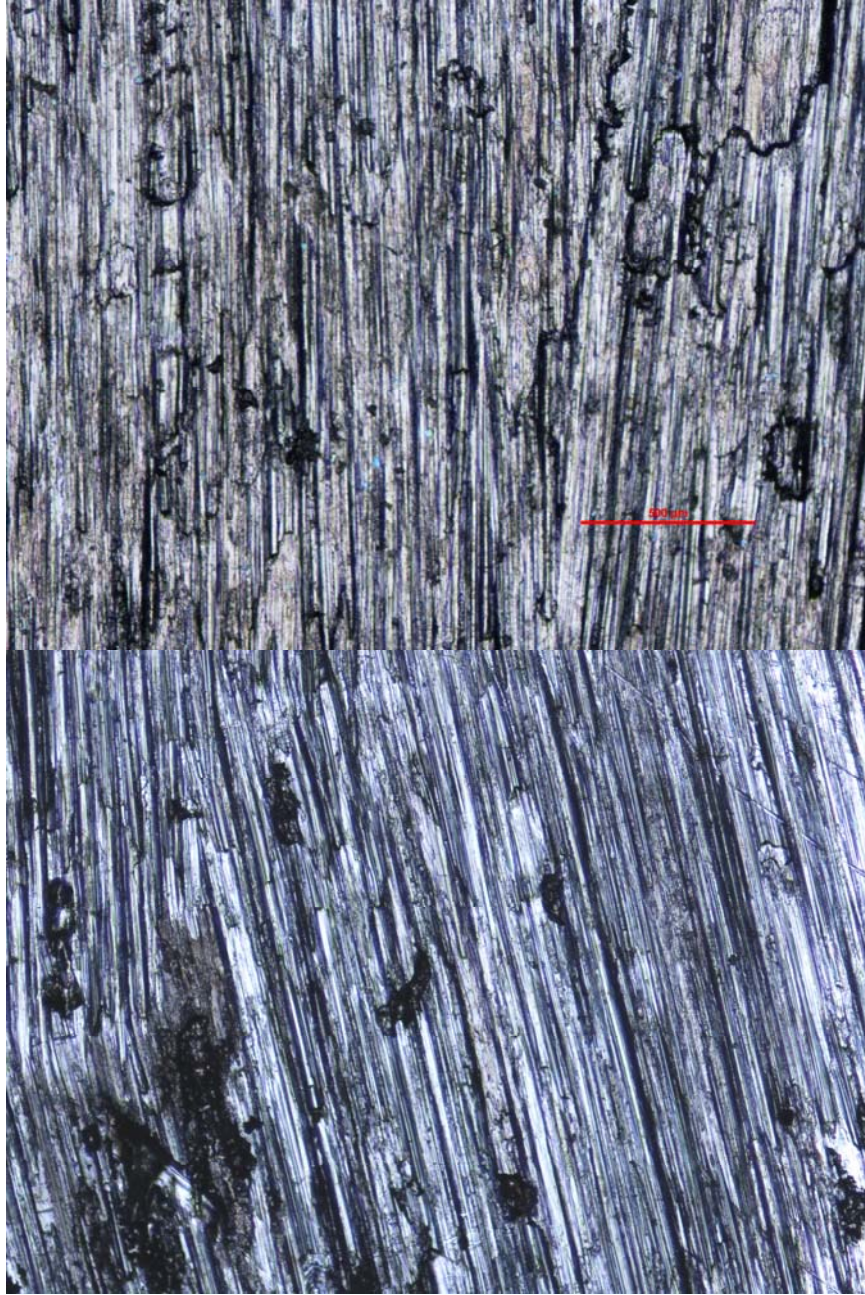
daha düşük olan difüzyon tabakasının yeterli bir aşınma direnci gösterememesinden dolayı bu numunenin aşınma direnci düşüktür.



Şekil 5.17 400°C’de çeşitli sıcaklıklarda nitrülenen numunelere ait aşınma direnci değerleri

Şekil 5.18’de 400°C’de 4 saat nitrülenen numunenin ve işlem görmemiş numunenin 2000m kayma mesafesinden sonra yüzeyinde oluşan aşınma izleri karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi aşınmanın ilk safhalarında direnç gösteren  $\gamma_{N1}$  tabakasının, ilerleyen kayma mesafelerinde partiküller halinde koparak ayrıldığı ve numuneyi abrazyon aşınmaya maruz bıraktığı görülmektedir. İşlem görmemiş numunelerin aşınma yüzeyleri incelendiğinde ise şiddetli bir başlangıç aşınması, bunun bir sonucu olarak da metalik aşınma artıkları ve malzeme kaybı görülmüştür. Bu numunelerde kütle kaybı sürtünme mesafesiyle büyük bir alanda yaklaşık lineer olarak artmış ve daima işlem görmüş numunelerden yüksek olmuştur Şekil 5.17, 5.19, 5.20 ve 5.21.



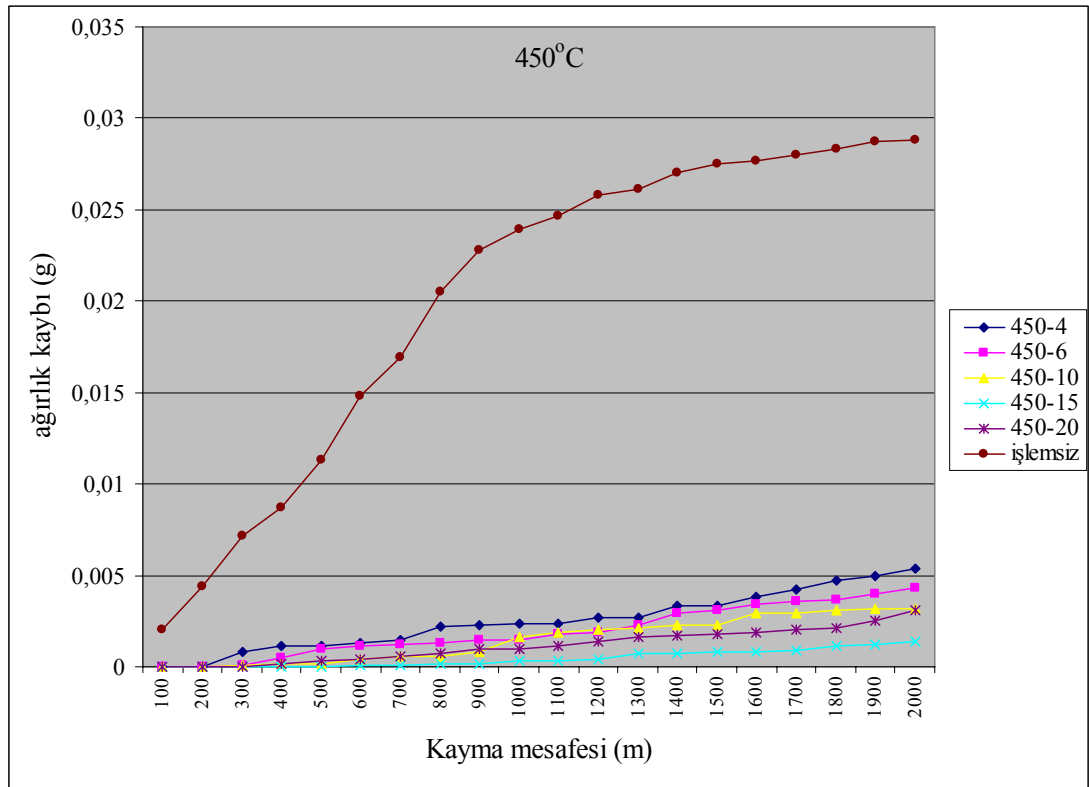


Şekil 5.18 2000m kayma mesafesinden sonra numune yüzeyinde oluşan aşınma izleri a) İşlem görmemiş numunenin yüzeyinde oluşan aşınma izleri b) 400°C'de 4 saat nitrürlenmiş numunenin yüzeyinde oluşan abrazyon aşınma izleri

Şekil 5.18'de görüldüğü gibi aşınmanın ilk safhalarında direnç gösteren  $\gamma_{N1}$  tabakasının, ilerleyen kayma mesafelerinde partiküller halinde koparak ayrıldığı ve numuneyi abrazyon aşınmaya maruz bıraktığı görülmektedir. İşlem görmemiş numunelerin aşınma yüzeyleri incelendiğinde ise şiddetli bir başlangıç aşınması, bunun bir sonucu olarak da metalik aşınma artıkları ve malzeme kaybı görülmüştür.

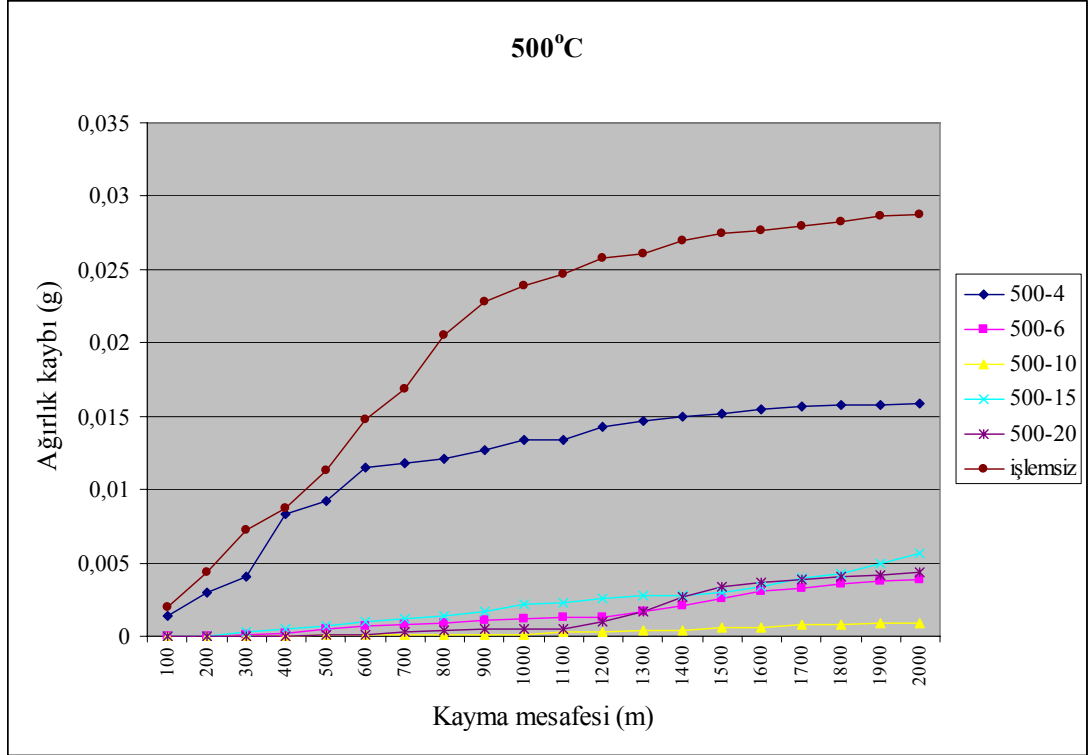
Bu numunelerde kütle kaybı kayma mesafesiyle lineer olarak artmış ve daima işlem görmüş numunelerden yüksek olmuştur. İşlem görmemiş numunenin aşınma yüzeyi incelendiğinde numune yüzeyinde önemli miktarda plastik şekil değiştirme olduğu görülmektedir.

450°C’de nitrülenen numunelerin kayma mesafesine bağlı olarak ağırlıklarında meydana gelen değişimler Şekil 5.19’da görülmektedir. 450°C’de nitrülenen numuneler içerisinde en büyük aşınma direncini gösteren numune 15 saat nitrülenen numunedir. Bu numune  $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$  tabakalarının kalınlıkları toplamı en yüksek (3,99  $\mu\text{m}$ ) olan ve  $\gamma_{N1}$  tabakasının sertliği en yüksek olan numunedir. Bu numunenin aynı zamanda difüzyon tabakası kalınlığı da 15 saat gibi uzun sayılabilecek bir işlem süresi neticesinde yüksektir. Bu sıcaklık değerinde en düşük aşınma değerini de 4 saat nitrülenen numune göstermiştir. Bu da 400°C sıcaklıkta işlem gören numunede görüldüğü gibi beklenen bir sonuçtur. Bu numunenin dış tabaka kalınlıkları ve sertliği en düşük olan numunedir.



Şekil 5.19 450°C’de çeşitli sıcaklıklarda nitrülenen numunelere ait aşınma direnci değerleri

500°C’de nitrürlenmiş numunelerin kayma mesafesine bağlı olarak ağırlıklarında meydana gelen değişimler Şekil 5.20’de görülmektedir. 500°C’de nitrürlenmiş numuneler içerisinde en büyük aşınma direncini gösteren numune 10 saat nitrürlenmiş numunedir. Bu numune  $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$  tabakalarının kalınlıkları toplamı en yüksek (3,21  $\mu\text{m}$ ) olan numunedir ve  $\gamma_{N1}$  tabakasının sertliği 1570 HVdir.



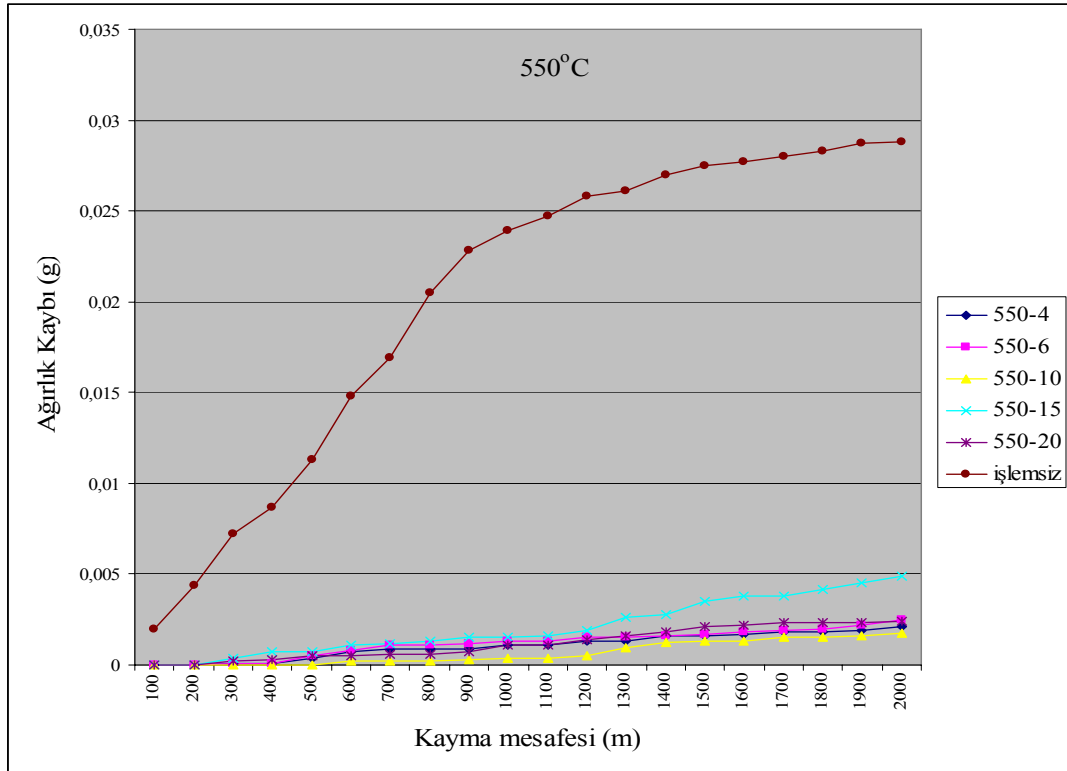
Şekil 5.20 500°C’de çeşitli sıcaklıklarda nitrürlenmiş numunelere ait aşınma direnci değerleri

500°C de en düşük aşınma değerini 4 saat nitrürlenmiş numune göstermiştir. Bu da hem 400°C ve hem de 450°C sıcaklıkta işlem görmüş numunelerden de görüldüğü gibi beklenen bir sonuçtur. Tabaka kalınlıkları özellikle aşınmaya dirençli dış tabaka kalınlıkları en düşük olan numunedir ve CrN tabakasının aşınmasından sonra difüzyon tabakasının sertlik değeri de düşük olduğu için aşınma direncini kaybeden numune hızlı bir şekilde kütle kaybetmiştir Şekil 5.20. Bu sıcaklık değerinde dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta 6 saat nitrürlenmiş numunenin gösterdiği dirençtir. Bu numune dış tabakaları kalınlığı toplamı, 10 saat nitrürlenmiş numuneden sonra en yüksek sertliğe ve kalınlığa (3,1  $\mu\text{m}$ ) sahip numunedir. Bu nedenle aşınma direnci



daha yüksektir. Bu da dıştaki tabakanın aşınma direncinde ne derece etkin olduğunu göstermektedir.

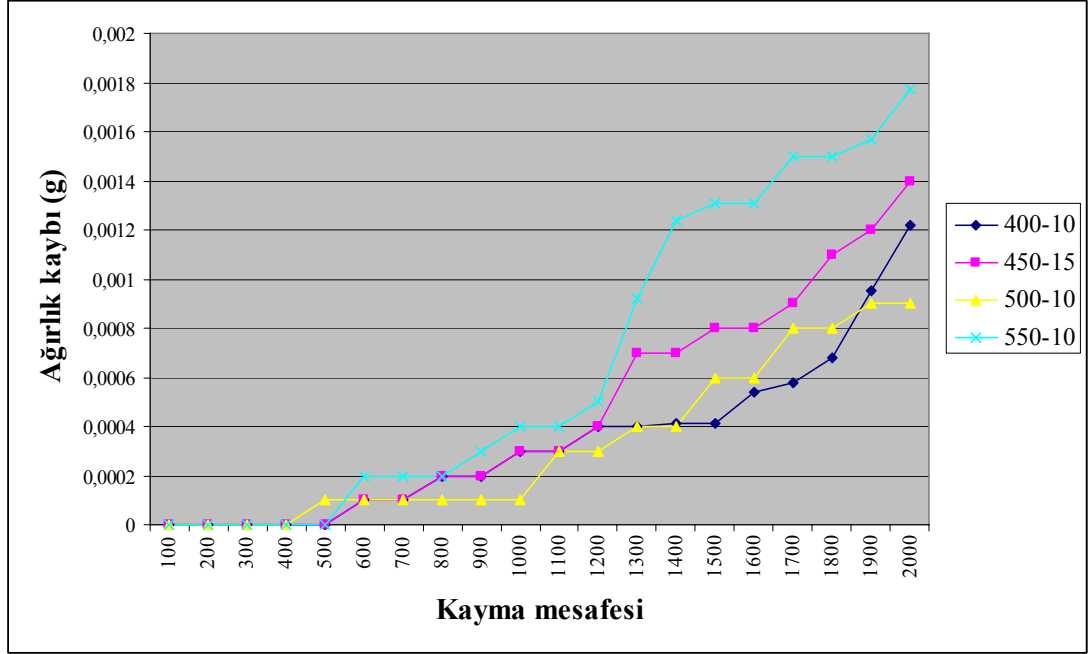
550°C’de nitrürlenmiş numunelerin kayma mesafesine bağlı olarak ağırlıklarında meydana gelen değişimler Şekil 5.21’de görülmektedir. 550°C’de nitrürlenmiş numuneler içerisinde en büyük aşınma direncini gösteren numune 10 saat nitrürlenmiş numunedir. Bu numune  $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$  tabakalarının kalınlıkları toplamı en yüksek (2,94  $\mu\text{m}$ ) olan numunedir. 4 saat ve 6 saat işlem gören numunelerin sertlik değerleri ve tabaka kalınlıkları da birbirlerine zaten çok yakın değerler olduğu için aşınma dirençleri yaklaşık olarak aynı çıkmıştır. En düşük aşınma değerini de 15 saat nitrürlenmiş numune göstermiştir. Zaten bu numunenin  $\gamma_{N1}$  tabakası sertliği en düşük olan numunedir ve çok ani bir düşüş göstermiştir.



Şekil 5.21 550°C’de çeşitli sıcaklıklarda nitrürlenmiş numunelere ait aşınma direnci değerleri

En yüksek aşınma direnci gösteren numuneler arasında bir karşılaştırma yapıldığında 400°C’de 10 saat nitrürlenmiş numunenin çok daha yüksek direnç gösterdiği görülmüştür Şekil 5.22. 550°C’de 10 saat nitrürlenmiş numunenin

aşınmanın ilk safhalarında gösterdiği direnci 1200m kayma mesafesinden sonra hızla yitirdiği görülmüştür. Bu da sert nitrür tabakasının yitirilmesinden sonra sertlik değeri daha düşük olan difüzyon tabakasına geçilmesinden kaynaklanmaktadır.

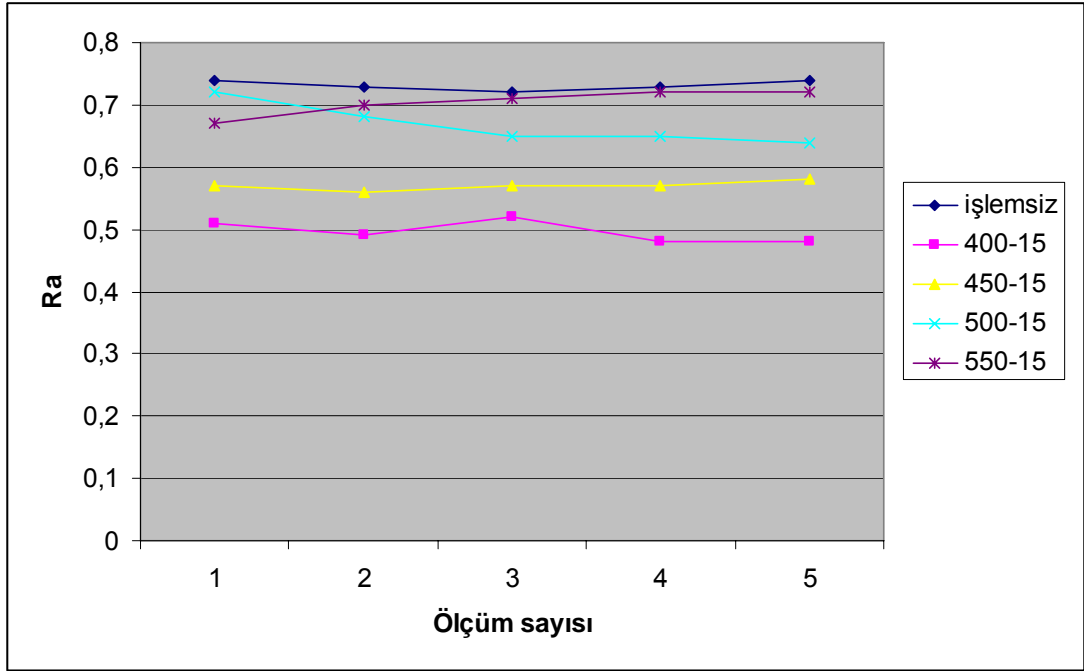


Şekil 5.22 Tüm gruplar içerisinde yüksek aşınma direnci gösteren numunelerin karşılaştırılması

Yapılan tüm deneyler aşınma direncinin, elde edilen  $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$  tabakalarının sertlik değerleri ve kalınlıklarının bir fonksiyonu olarak değiştiğini ve bu değerlerin artışıyla orantılı olarak arttığını göstermektedir. Ancak burada  $\gamma_{N2}$  tabakasının çok ince bir tabaka olduğu ve bazı numunelerde de oluşmadığı düşünülürse nikel bazlı Wiroloy süperalaşımında aşınma direncinin özellikle  $\gamma_{N1}$  tabakasına, yani bu tabakanın sertliğine ve kalınlığına bağlı olarak değiştiği görülmektedir.

### 5.5 Yüzey Pürüzlülüğü

Çeşitli sıcaklıklarda nitrürlenmiş nikel bazlı Wiroloy süperalaşımı numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde düşük sıcaklıklarda nitrürlenmiş numunelerin yüzey pürüzlülük değerlerinin yüksek sıcaklıkta nitrürlenmiş numunelere göre çok daha düşük olduğu görülmüştür Şekil 5.23. Bu durumun açıklaması daha sonra yapılacak çalışmalarda yapılabilecektir.



Şekil 5.23 İşlem sıcaklığına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün değişimi

## BÖLÜM ALTI

### SONUÇLAR

Bu çalışmada nikel bazlı bir süperalaşım olan Wirroloy plazma nitrüleme yöntemi ile nitrürlenmiştir. Plazma nitrüleme yöntemi parametrelerinin bu alaşımın yapısal karakteristiklerine ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiş ve sonuçları aşağıda verilmiştir:

- Plazma nitrüleme parametrelerine, yani plazma reaktivitesine bağlı olarak iki veya üç farklı tabaka oluştuğu görülmüştür. En üstteki tabakada bulunan CrN fazı ( $\gamma_{N1}$ ) tüm numunelerde tespit edilmiştir. Bu tabakanın altında Cr<sub>2</sub>N fazının oluşturduğu tabaka ( $\gamma_{N2}$ ) yüksek işlem sıcaklıklarında ve uzun işlem sürelerinde görülememiştir. Üçüncü tabaka ise  $\gamma_{N2}$  tabakasının altında bulunan difüzyon tabakasıdır. Bu tabaka mevcut olanaklarla tespit edilememiştir.
- Kullanılan yüksek azot içerikli plazma gazı nedeniyle  $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>N nitrürü de bazı numunelerde oluştuğu tespit edilmiştir. Bu nitrür fazının yoğunluğu işlem sıcaklığının ve işlem süresinin artışına bağlı olarak artmaktadır.
- Difüzyon tabakası metalografik muayene ve taramalı elektron mikroskobu ile tespit edilememektedir.
- Oluşan nitrür tabakaları kalınlıkları çok incedir. Metalografik muayene ile gözükken  $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$  tabakalarının kalınlıkları toplamı maksimum 4 $\mu$ m dir ve 450°C'de 15 saat nitrürlenmiş numunede tespit edilmiştir.
- Sıcaklık artışına bağlı olarak  $\gamma_{N1}$  tabakasının arttığı ve  $\gamma_{N2}$  tabakasının azaldığı görülmüştür.
- Tabaka gelişiminde iki farklı rejim tespit edilmiştir. Nitrüleme işleminin başlangıç safhasında çok daha hızlı bir büyüme rejimi ve ardından çok daha

düşük hızlı bir büyüme rejimi işlem sonuna kadar devam etmektedir. Büyüme rejimleri arasında kritik bir süre olduğu görülmüştür.

- Tabaka oluşumu üzerinde kritik sürenin etkisinin olduğu, kritik büyüme süresine kadar  $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$  tabakalarının kalınlığının arttığı, bu süreden sonra azaldığı görülmüştür.
- Sıcaklığın artışına bağlı olarak tabaka büyüme hızının azaldığı görülmüştür.
- En yüksek sertlik değeri  $400^{\circ}\text{C}$ 'de 10 saat nitrürlenmiş numunenin  $\gamma_{N1}$  tabakasında elde edilmiştir ve 1573 HV dir. Düşük sıcaklıklarda yapılan nitrürlenme işlemlerinde elde edilen tabakaların sertlik değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Kritik sürenin tabaka sertlik değerleri üzerinde etkisi olduğu görülmüştür.  $\gamma_{N1}$  tabakasının sertliği kritik süreye kadar artarken, bu süreden sonra azaldığı tespit edilmiştir. Aynı etki difüzyon tabakasında tespit edilememiştir. Difüzyon tabakasının sertliği işlem süresinin artışına bağlı olarak artmaktadır.
- Aşınma direnci üzerinde en önemli etkiyi dışta bulunan  $\gamma_{N1}$  ve  $\gamma_{N2}$  tabakalarının yaptığı görülmüştür.
- Aşınma direncinin  $\gamma_{N1}$  tabakasının sertliğine ve kalınlığına bağlı olarak değiştiği görülmüştür.
- İşlem görmemiş numunelerin yüksek oranda aşınmayla birlikte aynı zamanda plastik şekil değişimine (sıvama) de uğradığı görülmüştür.
- Nitrürlenmiş numunelerin kayma mesafesine bağlı olarak abrazyon aşınmaya maruz kaldığı görülmüştür.
- Aşınma sert yüzey tabakasının sertliğine bağlı olarak değiştiğinden en yüksek sertliğe sahip numune olan  $400^{\circ}\text{C}$ 'de 10 saat nitrürlenmiş numune en yüksek aşınma direncine sahiptir.

- Aşınma deneylerinde en yüksek aşınma dirençlerini her zaman için kritik süre sınırında olan numuneler sağlamıştır. Örneğin 450<sup>o</sup>C'de 15 saat olan kritik sürede nitrürlenmiş numunenin aşınması bu grupta en fazla iken, 400<sup>o</sup>Cde 10 saat nitrürlenmiş numunede en fazladır.
- İşlem sıcaklığının artmasına bağlı olarak aşınma direnci azalmaktadır. En yüksek aşınma direncini 400<sup>o</sup>C'de nitrürlenmiş numuneler sağlamıştır.

## KAYNAKLAR

- Alves Jr., C., Rodrigues, J.A. & Martinelli, A.E. (1999). The Effect of Pulse Width on The Microstructure of Dc Plasma Nitrided Layers. *Surface and Coatings Technology*.122, 112-117
- Aw, P.K., Batchelor, A.W. & Loh, N.L. (1997). Structure And Tribological Properties of Plasma Nitrided Surface Films on Inconel 718. *Surface and Coatings Technology*. 89 p. 70–76
- Baldwin, M.J., Kumar, S., Priest, J.M., Fewell, M.P., Prince, K.E., & Short, K.T. (1999). Plasma-Nitrided AISI-316 Stainless Steel Examined by Scanning Electron Microscopy and Secondary Ion Mass Spectrometry. *Thin Solid Films* 345. p.108-112
- Bell, T., Akamatsu, K. (2000). Proceedings of the International Current Status Seminar on Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steel. Stainless Steel 2000. Osaka, Japan, *Maney publishing*.
- Bengisu, Ö. (1983). *Vakum Mühendisliği*. DEU. Mühendislik Fak. Yayını, İzmir
- Berghaus, B. (1939). Vacuum Furnace Heated by a Glow Discharge. (German). *German patent DRP 851.540*.
- Berghaus, B. (1956). Control of Glow Discharge Processes. (German). *German patent DRP 668.639*.
- Berghaus, B. (1964). Method and Apparatus for Controlling\_Glow Discharge Processes . *US patent 345.280*.
- Berghaus, B., (1932) Process for The Surface Treatment of Metal Pieces. (German). *German patent DRP 668.639*.
- Bhadeshia, H. K. D. H., (2002). *Nickel Based Superalloy: Dislocation Structure* <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Zhang.html>

- Bhadeshia, H. K. D. H., (2003). *Nickel Based Superalloys*.  
<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/superalloys.html>
- Brokman, A. & Tuler, F.R., J. (1981). A Study of the Mechanisms of Ion Nitriding by the Application of a Magnetic Field. *Applied Physics*. Vol. 52, s.468-471.
- Bull, S.J. & Rickerbery D.S., (2001) Handbook of Hard Coatings. *Noyes publishes*.
- Çelik, A.& Karadeniz, S. (1995). Improvement of the Fatigue Strength of AISI 4140 Steel by an Ion Nitriding Process. *Surface and Coatings Technology*. 72. p.169-173.
- Çelik, A.& Karadeniz, S. (1996). Investigation of Compound Layer Formed During Ion- Nitriding of AISI 4140 Steel. *Surface and Coatings Technology*. Vol.80, p.283-286.
- Chen, F.F., & Chang, J.P. (2002). Lecture Notes on Principles of Plasma Processing, *Plenum/Kluwer Publishers*.
- Chen, I.C., Douglass, D.L. (1990). The Internal Nitriding Behavior of 310 Stainless Steel with and without Al and Ti Additions. *Oxidat. Of Met*. P. 473–496.
- Czerwiec, T., Michel, H. & Bergmann, E. (1998). Low-pressure, High-Density Plasma Nitriding: Mechanisms, Technology And Results. *Surface and Coatings Technology*. p.108–109
- Czerwiec, T., Renevier, N., Michel, H. (2000). Low-Temperature Plasma-Assisted Nitriding. *Surface and Coatings Technology*. 131 p.267.
- Dal, K., (1993). Manufacturing Engineer's Reference Book. *Butterworth-Heinman*.
- Decker, R.F., (1969). Strengthening Mechanism in Nickel base Superalloys. *Steel Strengthening Mechanism Symposium*, Zurich.
- Demirci, H, (2004). Malzeme Bilgisi ve Malzeme Muayenesi, *Alfa Yayınları*.



- Edenhofer, B. (1974). Physical and Metallurgical Aspects of Ionitriding. *Heat Treatment of Metals*. Vol.1, s.23-28.
- Edenhofer, B. (1976). The ionitriding process-thermochemical treatment of steel and cast iron materials. *The Metallurgist and Materials Technologist*. 8 (no:4), 275-282.
- Fewell, M. P., Mitchell, D. R. G., Priest, J. M., Short, K. T. & Collins G. A. (2000). The nature of expanded austenite. *Surface and Coatings Technology*. Volume 131, September Pages 300-306.
- Giannakopoulos, A.E. & Suresh, S. (1999). Determination of Elastoplastic Properties by Instrumented Sharp Indentation. *Scripta Materialia*, vol. 40, 1191-1198
- Güleç, Ş. Aran, A. (1995). *Malzeme bilgisi Cilt II*. İTÜ Makina Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.
- Habashi, F., (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*. Vol. 2, WILEY-VCH, Germany.
- Hombeck, F., & Bell, T. (1991). Environmentally Harmless Plasma Thermochemical Process. *Surface Engineering*. 7 (1) p. 45-52.
- Ichii, K., Fujimura, K., & Takase, T. (1986). Structure of The Ion-Nitrided Layer of 18-8 Stainless Steel. *Technology Reports of Kansai University Issue 27* , Pages 135-144.
- Kahraman, F., Karadeniz, Ö., ve Karadeniz, S. (2006) AISI H13 Sıcak İş Takım Çeliğinin Nitrürleme Davranışı. *11. Uluslararası Malzeme Sempozyumu*, 19-21 Nisan 2006, Denizli p:354-358
- Karadeniz, S. (1990), *Plazma Tekniği*. TMMOB Makine Mühendisleri Odası Yayın No:137 Ankara.
- Karadeniz, S., (2003). *Kaynak Makinaları*. DEU Mühendislik Fakültesi, N.279

- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., ve Timur, S., (2004). Metallerin Çevresel Etkileri –II. *Metallurji Dergisi*, s.46-51, sayı 137
- Krupp, U., & Christ, H-J., (1999) Internal Nitridation of Ni-Based Alloys during High-Temperature Corrosion by Nitrogen, *Advanced Engineering Materials*, 1, p.194-198
- Leroy, C., Czerwiec, T., Gabet, C., Belmonte, T. & Michel, H. (2001). Plasma assisted nitriding of Inconel 690. *Surface and Coatings Technology*, 142-144.
- Liang, W. (2003). Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding, *Applied Surface Science*, 211 p.308–314.
- Makishi, T. & Nakata K., (2004) Surface Hardening of Nickel Alloys by Means of Plasma Nitriding, *Metallurgical And Materials Transactions A Volume 35A*, January-227.
- Mankins, W.L. & Lamb, S., (2001) ASM Handbook Properties and Selection: Iron, Steels and High-Performance Alloys, Tenth Edition “Nickel and Nickel Alloys” Inco Alloys *International Inc.*
- Marchev, K., Landis, M., Valleiro, R., Cooper, C.V., & Giessen, B.C. (1999). The  $m$  Phase Layer on Ion Nitrided Austenitic Stainless Steel (III): An Epitaxial Relationship Between The  $m$  Phase and The  $\gamma$  Parent Phase And A Review of Structural Identifications Of This Phase. *Surface and Coatings Technology*. 116–119, p. 184.
- Matsuda, F., Nakata, K., Makishi, T. & Kiya, S. (1988). Method and Apparatus For Reactive Plasma Surfacing. *Trans. JWRI* 17. p. 127.
- Matsuda, F., Nakata, K. & Makishi, T. (1987). Surface Hardening Of Ni Alloys By Means Of The Plasma Ion Nitriding (PIN) Process (Report 1). *Trans. JWRI* 16, p. 65.

- Matsuda, F., Nakata, K. & Tohmoto, K. (1983). Ion Nitriding Hardening of Non Ferrous Alloys (Report I) *Trans. JWRI* 12, p. 111.
- Menthe, E., Rie, K. T, Schultze, J.W. & Simson, S. (1995). Structure and Properties of Plasma-Nitrided Stainless Steel. *Surface and Coatings Technology*, 74. p.412.
- Mierdel, G., (1972). Was ist Plasma. *VEB Verlag Technik*, Berlin.
- Nagpal, R., & Garscedden, A., (1995). Dissociation of Hydrogen in Glow Discharges in Hydrogen-Nitrogen Mixtures” *Contrib. Plasma Physics*, 301.
- Rives, C., Czerwec, T., Belmonte, T., Belnet, F., Michel, H., Kerrec, O. (2000). Proceedings of the Icône 8, Eighth International Conference on Nuclear Engineering. Baltimore, USA. April 2–6. *ASME*.
- Rizk, A.S. & McCulloch, D.J. (1979). Plasma nitriding of Inconel 625. *Surface and Coatings Technology*. 9 p. 303.
- Rizk, A.S. (1979). The Effects of Treating Inconel 625 in an N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> Glow Discharge. *Surface and Coatings Technology*. 9 p. 77–81.
- Rubly, R.P. & Douglass, D.L., (1991). Internal nitridation of Nickel-Chromium Alloys. *Oxidation of Metals*, Vol.35.
- Smith, W.F., (1993). Structure and Properties of Engineering alloys. II. Edition. *McGraw-Hill*,
- Sun, Y. and Bell, T. (1991). Plasma Surface Engineering Of Low Alloy Steel. *Mater. Sci. Eng.* 140A pp. 419–434
- Sun, Y., (2003) Kinetics of Layer Growth During Plasma Nitriding Of Nickel Based Alloy Inconel 600, *Journal of Alloys and Compounds* 241–247.
- Sun, Y., Bell, T., Kolosvary, Z. & Flis, J. (1999). Effect of Hexanol as a Cosolvent on Partitioning and Mass Transfer Rate of Protein Extraction Using Reversed Micelles of CB-Modified Lecithin. *Biochemical Engineering Journal* 3 p.9-16

- Sun, Y., Li, X.Y. & Bell, T. (1999). X-ray Diffraction Characterization of Low Temperature Plasma Nitrided Austenitic Stainless Steels. *Mater. Sci.* 34 p. 4793
- Tek, Z., Gungor, M.A., Cal, E., Sonugelen, M., Artunc, C., & Oztarhan, A. (2002). Comparison of The Mechanical Properties Of Nitrogen Ion Implantation And Micro-Pulsed Plasma Nitriding Techniques Of Cr–Ni Alloy. *Surface and Coatings Technology* 158 –159 p.157–163.
- Williamson, D. L., Davis, J. A. and Wilbur, P. J. (1998). Effect of Austenitic Stainless Steel Composition On Low-Energy, High-Flux, Nitrogen Ion Beam Processing. *Surface and Coatings Technology*, Volumes 103-104, Pages 178-184.
- Ziheng Yao, (2005). Development of an Indentation Method for Material Surface Mechanical Properties Measurement. Department Of Mechanical and Aerospace Engineering, Morgantown, Virginia.