

NİKEL ESASLI TEK KRİSTAL TÜRBİN KANADI SÜPER ALAŞIMLARI VE TEKNOLOJİK BEKLENTİLER

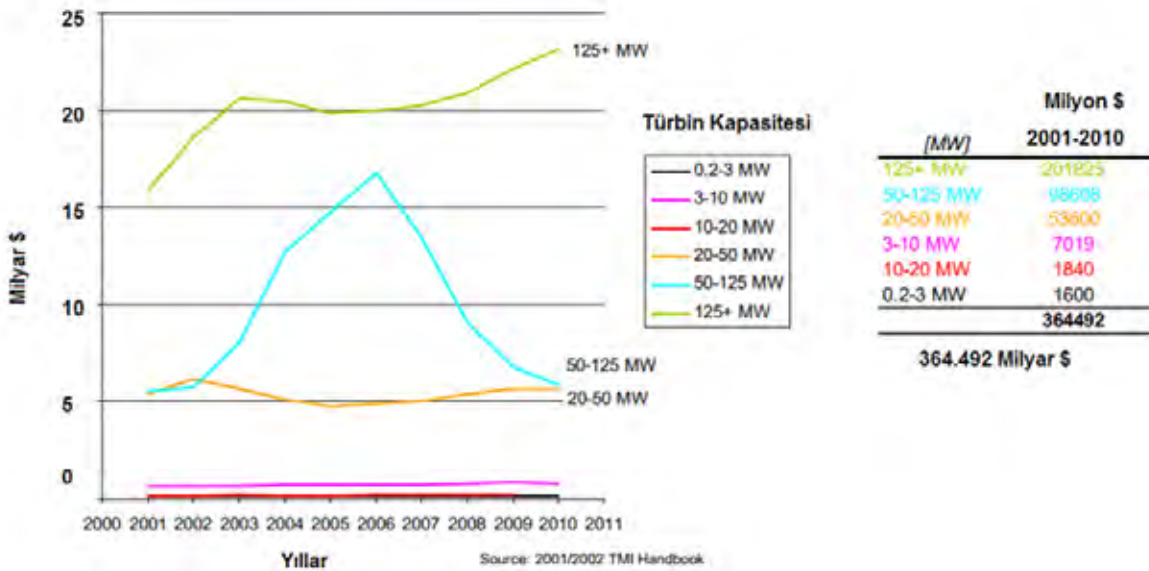
Engin KOCAMAN Metalurji Mühendisi
Ekrem ALTUNCU Metalurji Mühendisi
Ramazan KAYIKÇI Metalurji Mühendisi

1. GİRİŞ

Tek kristal nikel esaslı süper alaşımlar yüksek sıcaklıklarda ağır çalışma koşullarında yüksek performans gösteren yüksek maliyetli (bir adet türbin kanatçığı≈ 40.000\$) özel alaşımlar olarak tanımlanabilir. Bu maliyeti; alaşım kompozisyonunu oluşturan farklı oranlarda katkılanan

spesifik ve pahalı alaşım elementleri, oldukça hassas katılaşma ve ısıl kontrollü vakum altında üretim yöntemleri ve üretimi yapılan parçaların yüksek sıcaklıklarda kullanım ömrü, dayanımı ve güvenilirlik beklentisi oluşturmaktadır. Bu nedenle tek kristalli nikel esaslı süper alaşımlar özellikle gaz türbin ve havacılık endüstrisinin yoğun ilgisini çekmektedir. Bir uçak motoru ağırlığının %40-50 oranında nikel esaslı alaşımların kullanılması konunun teknik ve ekonomik önemini ortaya koymaktadır.

Küresel gaz türbin pazarı üzerine yapılan bir araştırmanın sonuçları Şekil 1'de görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda termal verimi artırmak ve daha fazla güç üretmek amacıyla gelişen türbin sektöründe özellikle yüksek kapasiteli (>125MW) türbin sistemlerinde belirgin bir artış gözlenmektedir. Bununla birlikte toplam gaz türbin pazarı 2001-2010 verilerine göre 18.883 adet türbin ve 365 Milyar \$ değerine ulaştığı raporlarda belirtilmektedir. 2013-2021 yıllarını kapsayan pazar araştırmalarına göre ise 12.591 adet türbin (GE, Siemens, Alstom, Mitsubishi, Solar gibi üreticilerce) üretilmesi ve toplam değeri 153 Milyar \$ lık bir pazar oluşturması ön görülmektedir (Turbomachinery International Handbook 2010-2013).



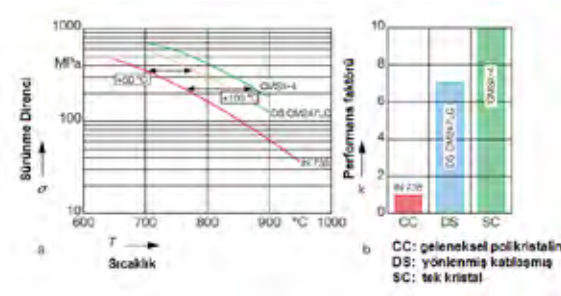
Şekil 1: Gaz Türbin Pazarı 2001-2010

Türbin sistemlerinin yüksek sıcaklık kesitlerinde kullanılan tek kristal süper alaşımların en belirgin özellikleri ergime noktalarına yakın (0,8Tm) sıcaklıklarda uzun süre çalışabilmeleridir. Süper alaşımlar genellikle Fe, Ni ve Co matrisli olup, alaşım kompozisyonunda Cr, Al, Si, Y, Ce, La gibi yüksek sıcaklıklarda kararlı oksit yapısı oluşturan elementler sayesinde yüksek sıcaklıklarda sıcak korozyon dayanımı, yüksek oksidasyon direncine sahiptirler. Yüksek sıcaklıklarda mikroyapının

stabilitesi alaşımın yüksek sıcaklık performansı açısından oldukça önem taşımaktadır. Kimyasal reaksiyonlar, faz dönüşümleri, ve difüzyon nedenli bileşimsel değişimler, tane sınır hareketleri yüksek sıcaklıklarda öne çıkan faktörlerdir. Bu doğrultuda özellikle son yıllarda kontrollü (vakum veya koruyucu atmosfer altında) atmosfer altında döküm teknolojisinde gelişmeler ile mikroyapıda tane morfolojisi ve tane sınırı hareketleri kontrol edilerek yüksek sıcaklığa dirençli döküm alaşımları üzerinde yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. Ni esaslı süper alaşımlar günümüz yüksek sıcaklık uygulamaları için, özellikle de havacılık ve gaz türbin sektörü için vazgeçilmez malzemelerdir[1-2].

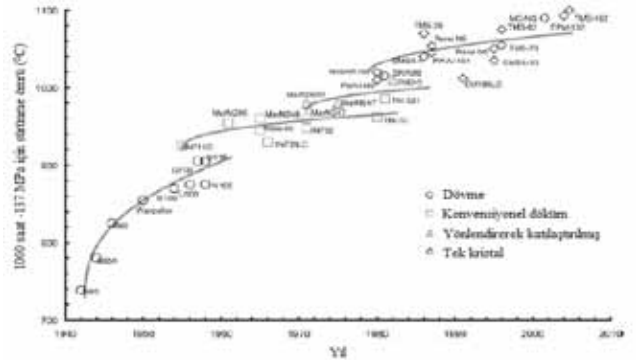
Servis sıcaklıklarının 1200 °C üzerine çıktığı ve uzun süreli kullanım koşullarında sürünme nedenli hasarların önlenmesinde tek kristalli nikel esaslı süper alaşımların performansı oldukça yüksektir. 1960'larda nikel esaslı döküm alaşımlarının dövme alaşımlara göre daha yüksek sıcaklığa direnç göstermesini takiben gelişen teknoloji döküm mikro yapısında sırasıyla geleneksel çok kristalli döküm, yönlendirerek katlanmış ve tek kristalli döküm yapısına dönüşmüştür. 1990'lı yıllardan itibaren çok çeşitli alaşım kompozisyonlarında tek kristal döküm alaşımları geliştirilmektedir.

1. Nesil tek kristalli süper alaşımlardan başlayan tarihsel gelişim süreci günümüzde 6. Nesil tek kristalli süper alaşımlara kadar gelmiştir. Alaşım kompozisyonunda çok küçük oranlarda Ru, Re, Ta, Mo, W gibi elementlerin düşük oranlarda katılması ile yüksek sıcaklık özelliklerinin önemli ölçüde değiştiği görülmektedir. Şekil 2. den görüleceği üzere tek kristalli alaşımlar (CMSX-4 gibi), geleneksel döküm (IN738) yapısına göre neredeyse 10 kat daha yüksek performans sergilemektedir.



Şekil 2: Tarihsel gelişim sürecinde farklı döküm mikro yapılarına sahip türbin kanatçıklarının yüksek sıcaklıklarda performanslarının karşılaştırması (Dilip K. Mukherjee, ABB Power Generation, Review 1997).

Şekil 3'te süper alaşım türbin kanatlarının üretim yöntemlerinin tarihsel gelişimi ve bu gelişmenin sürünme ömrüne etkisi görülmektedir. Görüleceği üzere alaşım kompozisyonunda ve mikroyapıda gelişmeler doğrultusunda çalışma sıcaklıkları önemli ölçüde artırılabilmiştir. Bu şekilde kaplamasız olarak 1000 saat -137 MPa gerilme altında direnç gösteren tek kristal (5. Nesil) alaşımlar üretilmiştir. Günümüzde ise 6. Nesil alaşımlar üzerinde çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 3: Üretim yönteminin tarihsel gelişimi ve sürünme ömrüne etkisi [3].

Ülkemizde de özellikle son yıllarda gerek doğal gaz çevrim santrallerinde, gerekse hava platformlarında ve uzay ve roket parçalarında yüksek sıcaklık etkilerine maruz kalan parçalara olan ihtiyaç hızla artmaktadır. Bunun temel nedeni artan enerji talepleri doğrultusunda daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek verimlilik gösteren gaz türbin sistemlerinin güvenli koşullarda daha uzun ömürlü, daha az bakım maliyetlerinde, ekonomik ve çevre dostu bir şekilde çalıştırılmasıdır. Ülkemizde kullanılan gaz türbin kanatçıklarının neredeyse tamamı ithal yolu ile karşılanmaktadır. Bu alanda önemli bir dışa bağımlılık söz konusudur. Bununla birlikte bu doğrultuda ülkemizde süper alaşımların üretilmesi ve geliştirilmesi hususunda üniversiteler araştırma kurumları, ilgili bakanlıklar ve belirli havacılık sanayisine parça üretici firmalar ile işbirliği halinde az da olsa bazı girişimler gözlenmektedir. Bu konuda, 2013 yılı içinde Tübitak, Enerji Bakanlığı ve Savunma Sanayii Müsteşarlığı gibi kurumların açtığı proje çağrılarını dikkat çekmektedir.

Bu çalışma kapsamında türbin kanatlarında kullanılan süper alaşımların ve tek kristal nikel esaslı süper alaşımların kompozisyonları, ısıl işlem ve mikro yapısal özellikleri irdelenmiştir. Bununla birlikte yeni nesil (6.

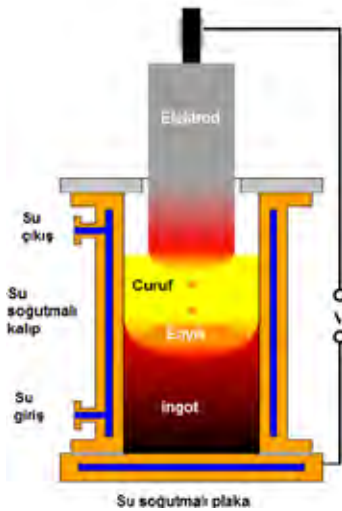
Nesil) tek kristal alaşımların yüksek sıcaklık özellikleri, alaşım tasarımı ve kompozisyonel değişimler ve özelliklere etkisi irdelenmeye çalışılmıştır. Teknolojik beklentiler sunulmuştur.

1.1. SÜPER ALAŞIMLARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

1940'larda süper alaşımlar dövme yöntemi ile üretilmekteydi, 1950'lerin ortasında dövme ile üretilen süper alaşımlar yerini eş eksenli döküm yapılarına bırakmıştır. Tane yapılarından ötürü yüksek sıcaklık sürünme dayanımı sınırlı ve kullanım sıcaklıkları 1000 °C' nin altında yer almaktadır. Döküm teknolojisindeki gelişmeler ile sırasıyla yönlü katılaştırma ve tek kristal üretimi gibi yöntemler ile süper alaşımların kullanım ömrü ve kullanım sıcaklıkları 1000 °C'nin üzerine çıkarılmıştır. Alaşımlardan beklenen oksidasyon direnci, sürünme ömrü ve mikro yapısal kararlılık için kontrollü atmosferde döküm şartları oluşturulmuştur.

Günümüzde farklı yöntemlerle süper alaşım saflaştırması uygulanabilmektedir.

Bunlar: Elektro-slag yeniden ergitme (ESR), Vakum indüksiyon ergitme (VIM), Vakum ark ergitme (VAR) yöntemleridir. Nikel esaslı süper alaşımların dökümü ise özel tasarlanmış vakumlu hassas döküm fırınlarında yapılmaktadır. Bu yöntemlerin en önemli avantajı döküm esnasında atmosfer ile eriyik arasındaki kimyasal reaksiyonları engellemesi ve ısı kontrolünü homojen bir şekilde sağlamasıdır.



a. Elektro cüruf ergitme

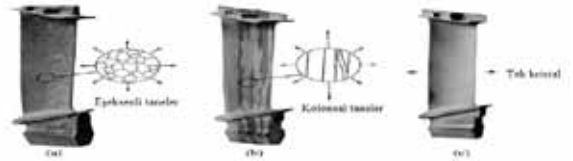


b. Vakum indüksiyon ergitme (ALD)

Şekil 4: Süper alaşım döküm yöntemleri

1.2. TEK KRİSTAL SÜPER ALAŞIMLAR VE ÜRETİMİ

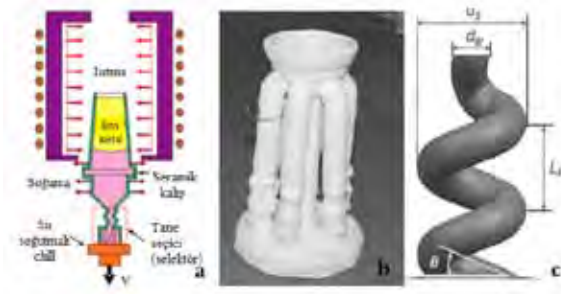
Yüksek sıcaklıkta çalışan bir türbin kanadı malzemesinin uzun süreli servis koşullarında sürünme özelliklerini etkileyen faktörler kimyasal kompozisyon, tane boyutu, tane sınırı sayısı ve yüksek sıcaklıklarda faz kararlılığıdır. Özellikle tane boyutunun küçük olması yani tane sınırının fazla olması, alaşımın tane sınırı kaymasına neden olup sürünme hızını artırmaktadır. Yönlendirilerek katılaştırılmış döküm alaşımlarında dendritler soğuma hızına ve katılma davranışına bağlı olarak belirli doğrultuda yönlendirilerek kolonsal taneler oluşturulmuştur [4]. Daha sonra geliştirilen tek kristal katılaştırma yönteminde ise tane sınırı hareketini ortadan kaldırmak için tek kristalli yapıya sahip alaşımların geliştirilmesi ön plana çıkmıştır (Şekil 5.).



Şekil 5: Türbin kanatları a) Eşeksenli tanelere sahip b) Yönlendirilerek katılaştırılmış c) Tek kristal [3].

Tek kristal malzemeler ise mikroyapı olarak tekrar eden atom düzeninin kesintiye uğramaksızın malzeme boyunca devam etmesidir ve bütün birim hücreler aynı yönde uzanır. Şekil 6 da görüleceği üzere tek kristal üretimi yine yönlendirilmiş katılaştırmada olduğu gibi bir soğutucu blok vasıtasıyla başlatılır ve tek bir dendritin

büyümesine izin veren kristal seçici spiral ile malzemenin tek bir taneden ibaret olması sağlanır [5].



Şekil 6: a) Tek kristalin katılaştırılması[6] c) Seramik kalıp[2] c) Selektörün şematik görünümü[6].

Tek kristal türbin kanadı üretiminde özellikle vakum altı veya kontrollü atmosferik şartlarda döküm (VIM-VAR-ESR) yöntemlerinden yararlanılması alaşımın performansını belirlemektedir. Bu döküm prosesleri kompozisyonda mevcut yüksek ergime derecesine sahip elementlerin yanma kaybını ve uygulama sıcaklıklarında sıvı metalin oksitlenme riskini azaltmaktadır. Bunun yanında homojen ve temiz bir döküm yapısı eldesine olanak vermektedir. Şekil 6a'da görüleceği gibi ergiyen sıvı metal vakum altında Şekil 6b'de gösterilen seramik kalıplara dökülerek tek kristal büyütme işlemine geçilmektedir. Tek kristal büyütme işleminde seramik kalıbın tabanında bulunan soğutucu vasıtasıyla katılaşma başlatılmaktadır. Tek kristalin yapı eldesi seramik kalıbın, selektör adı verilen ve soğutucudan sonraki kısmı ile elde edilmektedir. Selektör tek kristalin eldesi için dentitlerden birinin, rekabetçi büyüme ile tek bir doğrultuda büyümesini sağlamaktadır. Burada selektörün açısı, uzunluğu gibi faktörler tek kristal üretiminde önemli parametrelerdendir. Seramik kalıp sürekli aşağı doğru çekilerek katılaşmanın yavaş bir şekilde ve yüksek sıcaklık gradyanı altında tamamlanması sağlanır. Katılaştırılan döküm yapılarında yoğun segregasyon gözlenebilmektedir bu nedenle katılaşma sonrasında alaşıma çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmak zorundadır [3,6-11].

1.3. SÜPER ALAŞIMLARIN MİKROYAPISI VE OLASI FAZLAR

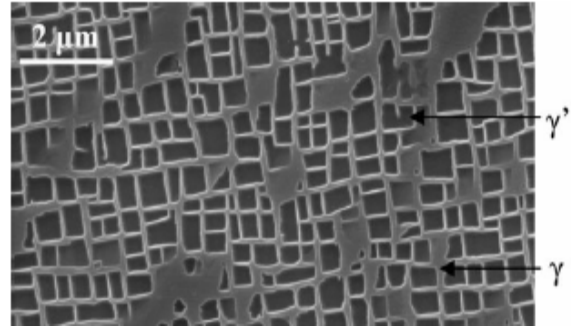
Süper alaşımlar faz içeriği bakımından oldukça zengin alaşımlardır. Ni esaslı süper alaşımlarda matris, gama (γ) yapısını oluşturan nikel YMK yapıda ve içerisinde Co, Fe, Cr, Mo, Re, W gibi katı eriyik elementler içermektedir.

Ni matris yapısında Al-Ti-Ta-Cr-Nb gibi elementler katı eriyik sertleşmesine etki etmektedir. Tablo 1 de alaşım elementlerinin mikroyapıya etkisi sergilenmektedir.

Alaşım Elementi	Mikroyapıdaki Etkisi
Co-Cr-Fe-Mo-W-Ta-Re-Ru	Katı eriyik sertleşmesi
W-Ta-Ti-Mo-Nb-Hf	MC
Cr	M_7C_3
Cr-Mo-W	$M_{23}C_6$
Mo-W-Nb	M_6C
Al-Ti	$\gamma' Ni_3(Al-Ti)$
Co	γ Solvus sıcaklığını düşürür
Al-Ti-Nb	Çökeltme sertleşmesi
Al-Cr-Y-La-Ce	Oksidasyon direnci
B-Ta	Sürünme özelliklerini geliştirir
B	Kopma gerilmesini artırır
Re-Ru	γ Tane irileşmesini geciktirir
Cr-Mo-W-Re	TCP oluşumuna neden olur

Tablo 1: Alaşım elementlerinin mikroyapıya etkileri [2].

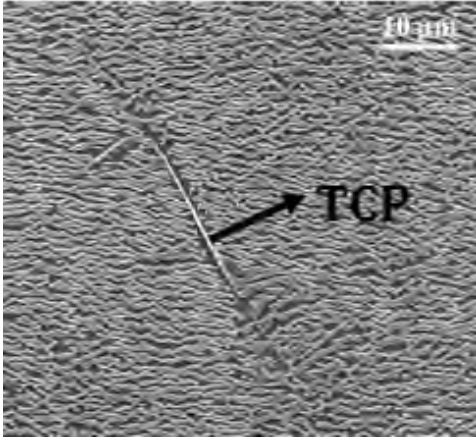
Süper alaşımlarda bulunan γ fazı yanında diğer bir faz gama üssü (γ') olarak isimlendirilen ve matris ile uyumlu $NiAl$, Ni_3Al , $NiAl_3$ bileşimindeki çökelti yapısıdır [3]. Şekil 7'de γ ve γ' mikroyapısı görülmektedir. Çökeltme sertleşmesi ve tek kristal süper alaşımlarda dislokasyon hareketlerinin 973 °C' ye kadar sınırlandırılarak sertleşme sağlamaktadır [13].



Şekil 7: γ ve γ' mikroyapısı [12].

Nikel esaslı süperalaşımlar da karşılaşılan ve arzulanan bir diğer faz ise topolojik sıkı paket olarak tanımlanan "TCP" fazlarıdır. Süperalaşımlara ilave edilen Mo-W-Re gibi refraker elementler TCP fazlarının oluşumuna neden olmaktadır. Kimyasal bileşim ısıl işlem ve servis şartlarının kontrol edilememesinden dolayı ortaya çıkan bu fazlara s, m, P, R gibi isimler verilmektedir. AxBy

bileşimdeki TCP fazları tane sınırları karbürleri üzerinde çekirdeklenmektedir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda γ' yapısının irileşmesi TCP oluşumuna neden olmaktadır. Genelde TCP fazları mikroyapıda parlak görünürler ve malzemeninde düşük sıcaklıkta gevrekleşmesi, erken yorulma gibi kusurlara yol açmaktadır. Şekil 8'de CMSX-4 alaşımının 1050 °C' de sürünme testi sonrası oluşan TCP fazı görülmektedir. Nikel esaslı süper alaşımlarda görülen diğer fazlar ise; MC, $M_{23}C_6$, M_6C bileşimindeki karbürler, M_3B_2 bileşimindeki tetragonal yapıli bir intermetalik olan borürlerdir [3,12-19].

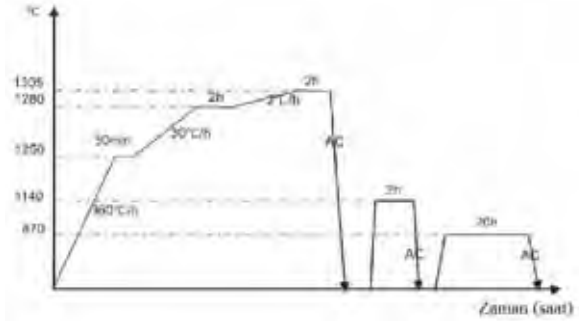


Şekil 8: CMSX-4 alaşımında 1050 °C'de sürünme testi sonrası TCP oluşumu[12].

1.4. SÜPER ALAŞIMLARA UYGULANAN ISIL İŞLEMLER

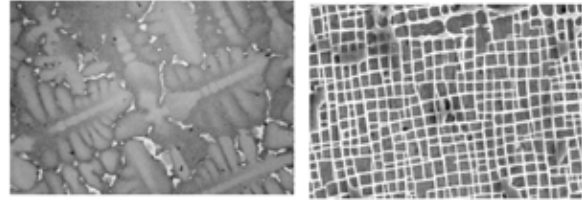
Süper alaşımlarda yüksek orandaki refrakter elementlerin varlığı, yapıdaki difüzyon hızını yavaşlatmakta ve segregasyona neden olmaktadır. Bu sebeple süper alaşımlar döküldüğü gibi kullanılmamakta ve homojenleştirme ısıl işlemi uygulanmaktadır. Aynı zamanda bu alaşımların bünyelerinde bulunan çeşitli fazların çökerek yapıda homojen bir şekilde dağılması ve mekanik özelliklerin artırılması için çökeltme sertleşmesi ısıl işlemi uygulanmaktadır. Süper alaşımlarda ısıl işlem süreçleri genellikle kademeli olarak ve üç aşamada gerçekleşir. Bu aşamalardan birincisi çözeltiye alma işlemidir ve yapıdaki bütün fazların γ içinde tek bir faz olarak çözünmesi sağlanır. Çözeltiye alma işleminde γ solvüs sıcaklığı ve solidüs sıcaklığının birbirine çok yakın olmasından dolayı lokal ergimeler meydana gelebilmektedir. Bunun önüne geçmek için sıcaklığın belli hızlarda ve ısıtmanın kademeli olarak yapılması gerekir. Isıl işlemin ikinci kademesi stabilizasyon veya birincil çökeltme yaşlanması olarak adlandırılan aşama

oluşturmaktadır. Bu işlemde γ' fazının matris(γ) içinde çökerek dağılması sağlanır. Isıl işlemin son aşamasını yaşlandırma oluşturmaktadır. Süper alaşımlara uygulanan ısıl işlemlerde yapının oksitlenmemesi adına vakum veya inert atmosfer kullanılması gerekir[20-26].



Şekil 9: Cheng ve arkadaşlarının süper alaşımlara uyguladığı ısıl işlem kademeleri[24]

Şekil 9'da Cheng ve arkadaşları tarafından süper alaşımlara kademeli olarak ısıl işlem prosedürü görülmektedir. Şekil 10'da ise CMSX-4 tek kristal süper alaşımının sırası ile döküm mikroyapısı ve yaşlandırma sonrası oluşan mikro yapısı görülmektedir.



a) Döküm mikroyapısı

b) Yaşlandırılmış mikroyapı

Şekil 10: CMSX-4 Süperalaşımı mikro yapıları [25].

2. SÜPER ALAŞIMLARIN KOMPOZİSYONLARI VE YENİ NESİL TEK KRİSTAL ALAŞIM TASARIMLARI

Süper alaşımlarda tek kristal üretim prosesi ile ve alaşımların bileşimlerinde yapılan küçük değişiklikler ile oksidasyon, sürünme, yüksek sıcaklık korozyon direnci artırılmıştır. Kompozisyonel değişiklikler ile artan yüksek sıcaklık özellikleri tarihsel süreçte Tablo 2 de görüldüğü gibi bir nesil skalası oluşmasına neden olmuştur. Birinci nesil tek kristal süper alaşımlarda daha önceki alaşımlarda tane sınırı güçlendirici olarak kullanılan C-Hf-Zr-B gibi elementler kaldırılmış bu elementlerin yerine katı eriyik ve mikroyapı stabilitesini artırmak için Ta-W ve Co ilavesi

yapılmıştır. Bu alaşımlara CMSX-2 ve CMSX-3 örnekleri verilebilir. İkinci nesil alaşımlara bir miktar (%3) Re ilavesi yapılmış ve Co içeriği %5'ten %10 a çıkarılmıştır. Bunun yanın Cr içeriği %8'den %5'e düşürülmüştür. Sonuç olarak bu alaşımlarda ki yüzeyel sıkı paket TCP fazları minimize edilmiş çalışma sıcaklığı yaklaşık 30 °C artırılarak yaklaşık 1160 °C ye çıkarılmıştır. 2. Nesil tek kristal süper alaşıma CMSX-4, PWA1484 örnek olarak verilebilir.

3. Nesil tek kristal alaşımlara gelindiğinde ise Re miktarının % 6 ya artırıldığı Cr içeriğinin düşürüldüğü bunların yanında yapıya Ru ve Ir ilavesi yapıldığı görülmektedir. Bu sayede bu alaşımlardaki istenmeyen TCP fazlarının miktarı azaltılmış, servis sıcaklığı 1200 °C civarına artırılmıştı fakat bu alaşımlarda ikincil reaksiyon bölgesi (SRZ) olarak adlandırılan yeni bir tür kararsızlık sonucu sürünme ömürleri % 70 oranında azalmıştır. Bu alaşımlara örnek olarak CMSX-10 Rene R6 verilebilir.

4. Nesil tek kristal nikel esaslı süper alaşımlarda krom içeriğinin daha da azaldığı bunun yanına renyum, rutenyum ve kobaltın artırıldığını görmekteyiz. Bu

alaşımlar bir önceki nesle göre daha az TCP çökeltileri ve SRZ içermekteydi. Dördüncü nesil tek kristal süper alaşımlara örnek olarak TMS 138 ve PWA 1497 verilebilir. 2004 te geliştirilen beşinci nesil süper alaşımlara ise Mo-Nb-Ta-W-Re gibi refrakter elementlerin toplam miktarının artırıldığını görmekteyiz. Beşinci nesil tek kristal süper alaşımlara TMS-162, TMS-173 TMS 196 örnekleri verilebilir[2].

Günümüzde Japon NIMS, GE, Mitsubishi, Rolls-Royce gibi kuruluşlar, altıncı nesil tek kristal süper alaşımlar üzerine çalışmalar yapmaktadır. Altıncı nesil süper alaşımlara TMS-238 örneği verilebilir. Tablo 2' de TMS 238 (6. Nesil tek kristal) ve bazı süper alaşımların kimyasal bileşimleri verilmiştir. 5. Nesil alaşım bileşimindeki Ru miktarı %5-6 seviyelerine artırılmıştır. Ru miktarının artması, γ ve γ' üssü fazları arasındaki ara yüzey gerilimi ve latis uyumunu dengelemek ve de bu fazlardaki dislokasyonları 4. Nesil alaşımlara nazaran daha ince hale getirerek gerilme altında dislokasyon göçünü engellemiştir[13].

Nesil	Alaşım	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	Hf	Re	Ru	Yoğunluk (g/cm ³)
2. nesil	CMSX-4	9.6	6.4	0.6	6.4	5.6	1.0	6.5	0.1	3.0	-	8.7
	PWA 1484	10.0	5.0	2.0	6.0	5.6	-	9.0	0.1	3.0	-	8.95
	RENE'N5	8.0	7.0	2.0	5.0	6.2	-	7.0	0.2	3.0	-	8.63
	AM3	5.5	8	2	5.7	6	2	3.5	-	-	-	8.25
3. nesil	CMSX-10	3.0	2.0	0.4	5.0	5.7	0.2	8.0	0.03	6.0	-	9.05
	TMS-75	12.0	3.0	2.0	6.0	6.0	-	6.0	0.1	5.0	-	8.89
	Rene'N6	12.5	4.2	1.4	6.0	5.75	-	7.2	0.15	5.4	-	8.98
4. nesil	TMS-138A	5.8	3.2	2.8	5.6	5.7	-	5.6	0.1	5.8	3.6	9.01
	TMS-138	5.8	3.2	2.9	5.9	5.8	-	5.6	0.1	5.0	2.0	8.95
	MX-4/PWA1497	16.5	2.0	2.0	6.0	5.6	-	8.3	0.15	6.0	3.0	9.20
	MC-NG	0	4.0	1.0	5.0	6.0	0.5	5.0	0.1	4.0	4.0	8.75
5. nesil	TMS-162	5.8	3.0	3.9	5.8	5.8	-	5.6	0.1	4.9	6.0	9.04
	TMS-173	5.6	3.0	2.8	5.6	5.6	-	5.6	0.1	6.9	5.0	9.11
	TMS-196	5.6	4.6	2.4	5.0	5.6	-	5.6	0.1	6.4	5.0	9.01
6.Nesil	TMS-238	6.5	4.6	1.1	4.0	5.9	-	7.6	0.1	6.4	5.0	-

Tablo 2: Bazı süper alaşımların kimyasal bileşimleri [27-28].

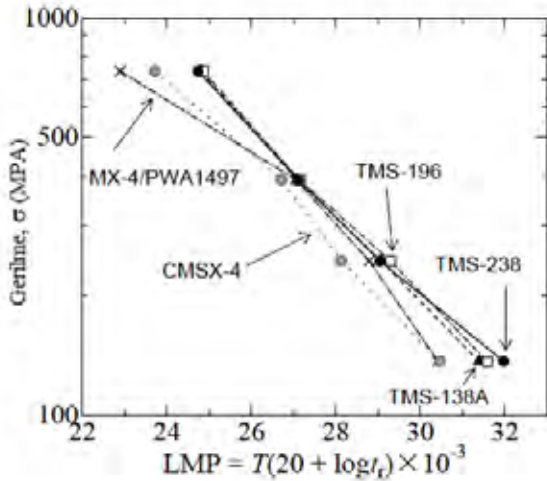
2.1. 6. NESİL TMS238 ALAŞIMININ YÜKSEK SICAKLIK DAVRANIŞLARI

Tablo 3. de farklı nesil alaşımların değişen sıcaklık aralıklarında akma mukavemetleri karşılaştırılmaktadır. Görüleceği üzere 6. Nesil alaşımlar en yüksek yüksek sıcaklık akma dayanımı sergilemektedir.

Alaşım %0,2 akma		400oC		750oC	
		Çekme Muk.	%0,2 akma	Çekme Muk.	
2. Nesil	CMSX-4	860	950	950	1150
4. Nesil	TMS-138	830	906	868	1241
5. Nesil	TMS-196	879	1214	845	1308
6. Nesil	TMS-238	925	1373	1041	1348

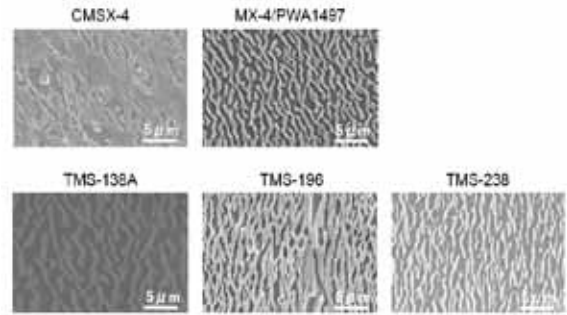
Tablo 3: 4000C ve 750 0C deki %0.2 akma ve maksimum çekme gerilmesi değerleri [29].

Şekil 11'de verilen süper alaşımlara ait sürünme eğrileri görülmektedir. TMS238 ve TMS196 alaşımı 800 °C de 735 MPa , 900 °C de 392 MPa, 1000 °C de 245 MPa noktalarında yaklaşık aynı, diğer alaşımlardan ise daha yüksek performans sergilemektedirler. 1100 °C de 137 MPa noktasında TMS-238 diğer alaşımlardan daha yüksek sürünme dayanımı göstermektedir.



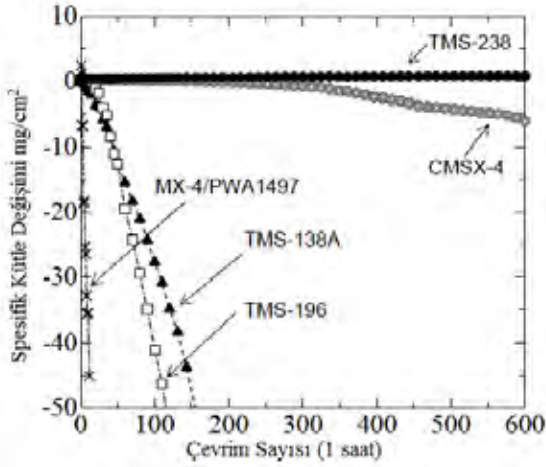
Şekil 11: Larson Miller sürünme diyagramı [29].

Şekil 12 de ise 1100 °C de 137 MPa yük altında sürünme testine tabi tutulmuş numunelerin mikroyapıları görülmektedir. Mikro yapılarından da görüldüğü gibi sürünme sonrasında γ' yapısında belirgin şekilde deformasyon oluşmaktadır.



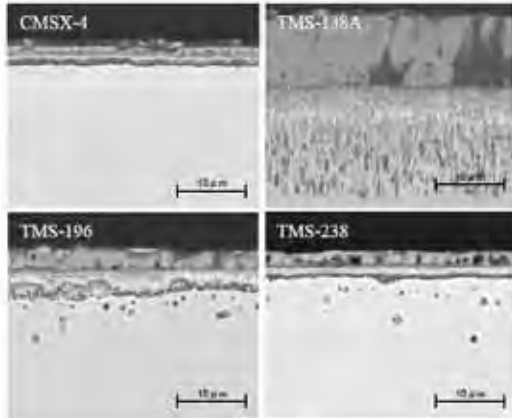
Şekil 12: 1100 °C/137MPa sürünme sonrası mikroyapılar [29].

Şekil 13'de bazı tek kristal nikel alaşımlarına ait oksidasyon özellikleri gösterilmektedir. 4. ve 5. nesil alaşımlarda aynı çevrim sayılarında spesifik kütle değişiminin kayıp olarak meydana geldiği görülmektedir. 2. nesil CMSX-4 alaşımı yaklaşık 400 çevrim sayısından sonra spesifik kütle değişimi kayıp yönünde meydana gelmektedir. TMS 238 alaşımında yaklaşık 500 çevrim sayısından sonra oksitlenme meydana gelmektedir.



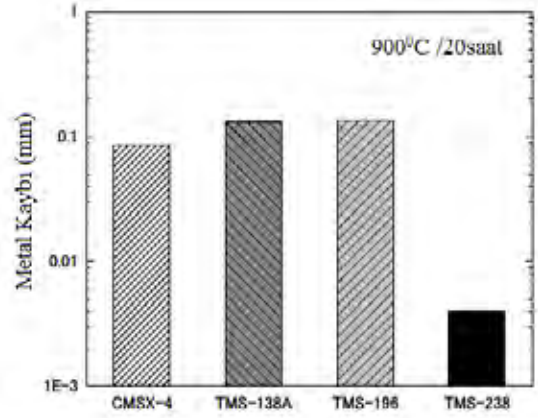
Şekil 13: 1100 °C'de yapılan oksidasyon test sonuçları [29].

Şekil 14'de 1100 °C'de 1 saat boyunca oksidasyon sonrası dört alaşıma ait oksit tabakaları görülmektedir. TMS-138 alaşımının yüzeyinde çok kalın NiO tabakası ve bunun altında spinel yapısı ve Al_2O_3 dispersiyon bölgesi görülmektedir. Diğer alaşımlarda TMS-138'e benzer şekilde koruyucu Al_2O_3 tabakası ve NiO tabakaları görülmektedir. TMS-238 ve CMSX-4 alaşımlarının yüzey oksit tabakaları yaklaşık aynı kalınlıkta ve TMS-196 alaşımından daha ince olduğu görülmektedir. TMS-238 alaşımı daha az Cr içeriği olmasına rağmen karşılaştırılan alaşımlarda en iyi oksidasyon direnci gösteren malzeme olmuştur.



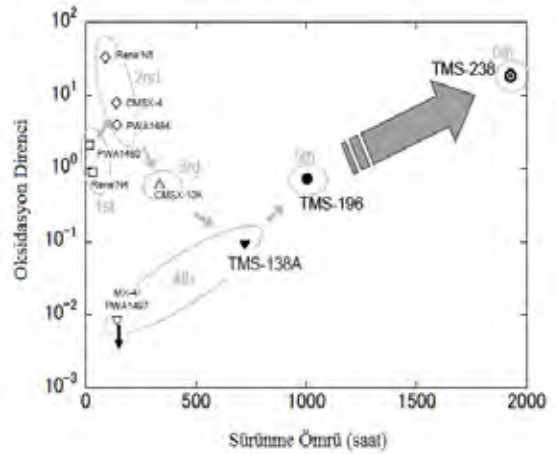
Şekil 14: 1100 °C sıcaklığa 1 saat maruz kalan numunelerin mikroyapıları [29].

Şekil 15'te verilen süper alaşımlara ait sıcak korozyon testi yapılmış ve malzemede meydana gelen metal kayıpları değerlendirilmiştir. 900 °C'de 20 saat sonra en az malzeme kaybını gösteren alaşım TMS-238 olmuştur.



Şekil 15: Sıcak korozyon test sonuçları [29].

Şekil 16'da verilen grafiğin dikey ekseninde oksidasyon direnci verilmiştir. Oksidasyon direnci belirtilen formülasyon (1) ile hesaplanarak bulunmuştur. Burada w_1 1. çevrim sonrası, w_{50} - w_1 1. ve 50. çevrim sonrası 1100 °C'deki malzemedeki kütle değişimidir. Eşitlikte $1/w_1$ izotermal oksidasyon direnci $1/(w_{50}-w_1)$ ise periyodik oksidasyon direncidir ve eşitlik bize toplam oksidasyon direncini vermektedir. Yatay ekseninde ise 1100 °C sıcaklıkta 137MPa yük altında sürünme dayanımı verilmiştir. Grafikte TMS-238 alaşımının mekanik ve çevresel etkilere karşı diğer alaşımlara nazaran yüksek performans gösterdiği görülmektedir.



Şekil 16: Bazı süperalaşımların 1100 °C/137MPa'de sürünme ömrü-1100 °C oksidasyon direnci grafiği [29].

3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada edinilen izlenimler doğrultusunda 5. nesil TMS-196 tek kristal süper alaşımının bileşiminde minör değişiklikler ile bir önceki nesile göre daha yüksek oranda sıcak korozyon, oksidasyon ve sürünme dayanımı gösteren 6. nesil süper alaşımların geliştirildiği tespit edilmiştir. Tek kristal süper alaşımlar üzerine yapılan çalışmalar göstermektedir ki 4. ve 5. nesil süper alaşımların bileşimlerinde bulunan Mo-Re-Ru gibi yüksek orandaki refrakter elementler koruyucu Al_2O_3 tabakasını bozmakta ve yüksek sıcaklık performansının düşmesine neden olmaktadır. Aynı zaman da bu refrakter elementlerin yüksek orandaki varlığı mikroyapıda segregasyona neden olmakta ve segregasyonun giderilmesi için yapılan çözeltiye alma ısıl işleminin süresini uzatmaktadır.

Yeni geliştirilen 6. Nesil TMS-238 alaşımında W ve Mo içeriği azaltılıp Co-Ta- ve Al içeriğinin bir miktar artırıldığı ve alaşımın bileşiminde yapılan bu değişiklik sonucu matris faz gama ve γ' ara yüzey gerilimi ve uyumu optimize edildiği anlaşılmıştır. TMS-238 alaşımın 400 °C ve 750 °C de yapılan testlerde akma ve maksimum çekme dayanımda bir önceki nesile göre daha yüksek değerler gözlenmiştir. Sürünme testlerinde 6. Nesil TMS-238'in daha yüksek performans gösterdiği, aynı zamanda sıcak korozyon ve oksidasyon direncinin de oldukça yüksek performans sağladığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta yapılan oksidasyon testlerinde de 6. Nesil TMS-238 alaşımında zamana bağlı olarak metal kaybının düşürüldüğü tespit edilmiştir.

Günümüz havacılık ve gaz türbin endüstrisinde beklentiler daha yüksek itiş gücü ve motor verimliliğinin elde edilebilmesi için türbin giriş sıcaklığının artırılabilmesidir. Bu sayede motorun çalışma ömrü, verimliliği artırılırken yakıt ve egzoz emülsiyonunun azaltılması hedeflenmektedir.

Tek kristal süper alaşımların gelişimi motor bileşenlerinin yüksek sıcaklıklarda performansının artması ile bakım ve yenileme maliyetlerinin azaltılmasında da önemli rol oynayacaktır. Yapılan incelemelerde alaşım kompozisyonlarında yüksek yoğunluklarda elementlerin alaşımın yoğunluğunu artırdığı ve böylelikle motor kütlelerinin de artışına neden olması sonucu motor performansı için dezavantaj oluşturması söz konusudur [30]. Bu nedenle seramik ve/veya kompozit esaslı türbin parçalarına yeni aday malzemeler olarak ilgi görmektedir. Seramik matrisli kompozit esaslı parçaların yüksek sıcaklık performansları yüksek olmasına karşın, kırılma ve yorulma ömürlerini artırmak amaçlı kapsamlı

çalışmalar sürdürülmektedir. Bunun yanında parça üretim maliyetlerinin de göz önünde bulundurulması, tamir ve kontrol ve birleştirme tekniklerinin de değerlendirilmesi gerekmektedir. Sonuç olarak süper alaşımların üretiminde, mikroyapı, üretim teknolojisi, servis koşulları, maliyet gibi bir çok parametrenin göz önünde bulundurulması ve optimizasyonu gerekmektedir. Geçmişten günümüze hızlı bir gelişim gösteren tek kristal süper alaşımlar, gelecekte de gelişimini sürdürecektir. Bu gelişime paralel olarak yüzey kaplamalar (Şekil 17. Termal bariyer kaplamalı türbin kanadı), vakum altı yaşlandırma ısıl işlemleri, difüzyonel(alüminizasyon) yüzey uygulamaları ile kompozit (C/C, SiC/C kompozitler) yapılar üzerinde araştırmaların artacağı düşünülmektedir [31].



Şekil 17: Gaz türbin moturu kanatçıkları (termal bariyer kaplamalı)

REFERANSLAR

1. B. Geddes, H. Leon ve X. Huang, Superalloys: Alloying and Performance, ASM International, 2010.
2. Zietara M., "Microstructure Stability of Second and Fourth Generation Single Crystal Nickel-Base Superalloys During High Temperature Creep Deformation" Kraków, 2011.
3. Reed C. R., The Superalloys Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, New York, 2006.
4. Callister Jr., William D., Material Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc.. 978-0-471-73696-7. USA, 2007.

5. Serope K., Steven R. S., *Manufacturing Processes for Engineering Materials*, Prentice Hall Inc., USA, 2003.
6. Dai H.J., D'souza N., Dong H. B., , *Grain Selection in Spiral Selectors During Investment Casting of Single Crystal Turbine Blades: Part I. Experimental Investigation*, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 10.1007/s11661-011-0760-6, 2011.
7. Schafrik R., Sprague R., *Superalloy Technology—A Perspective on Critical Innovations for Turbine Engines*, Engineering Materials Vol. 380 (2008) pp 113-134, Switzerland, 2008.
8. Esaka H., Shinozuka K., Tamura M., *Analysis of single crystal casting process taking into account the shape of pigtail*, Materials Science and Engineering A 413–414 (2005) 151–155
9. Stanford N., Djakovic B., Shollock B., Mclean M., Souza D. N., Jennings P., *Defect Grains in the Melt-Back Region of CMSX-4 Single Crystal Seeds*, Superalloys 2004.
10. Ru-lin Z., Li-na C., Chong-he L., Ning W., Xiong-gang L., Zhong-ming R., *Influence of Spiral Crystal Selector on Crystal Orientation of Single Crystal Superalloy*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22(2012) 1092_109.
11. Jovanovic T.M., Miskovic Z., Lukic B., *Microstructure and Stress Rupture Life of Polycrystal, Directionally Solidified, and Single Crystal Castings of Nickel-Based IN 939 Superalloy*, Department of Materials Science, Institute of Nuclear Sciences Vin a, 11001 Belgrade, Yugoslavia, 1998.
12. Graverend L. B.J., Cormier J., Kruch S., Gallerneau F., Mendez j. *Microstructural Parameters Controlling High-Temperature Creep Life of the Nickel-Base Single-Crystal Superalloy MC2*, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2010.
13. Jovanovic T. M., Lukic B., Miskovic Z., Bobic I., Cvijovic I. Dimcic B., *Processing and Some Applications of Nickel, Cobalt and Titanium Based Alloys*, Asociation of Metallurgical Engineers of Serbia, Review Paper, UDC:669.2.245'873=20.
14. Hagberg A., Malm P., *Material Deformation Mechanisms during Machining of Superalloys*, Chalmers University of Technology, Sweden, 2010.
15. Shi Z., Li J., Liu S., *Effect of Long Term Aging on Microstructure and Stress Rupture Properties of a Nickel Based Single Crystal Superalloy*, Progress in Natural Science: Materials International 2012;22(5):426–432.
16. Waltson S., Cetel A., Mackay R., Hara O. K., Duhl D., Dreshfield R., *Joint Development of a Fourth Generation Single Crystal Superalloy*, Superalloys, 2004.
17. Sato A., Harada H., Yokokawa T., Murakumo T., Koizumi Y., Kobayashi T., Imai H., *The Effects of Ruthenium on the Phase Stability of Fourth Generation Ni-Base Single Crystal Superalloys*, Scripta Materialia 54 (2006) 1679–1684.
18. Seiser B., Drautz R., Pettifor D.G., *TCP Phase Predictions in Ni-Based Superalloys: Structure Maps Revisited*, Acta Materialia 59 (2011) 749–763.
19. Zhen-xue S., Jia-rong L., Shi-zhong L., Xiao-guang W., Xiao-dai Y., *Effect of Ru on Stress Rupture Properties of Nickel-Based Single Crystal Superalloy at High Temperature*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22(2012) 2106–2111.
20. Pollock M. T., Tin S., *Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure, and Properties*, Journal of Propulsion and Power, Vol. 22, No. 2, March–April 2006.
21. Fuchs E.G., *Solution Heat Treatment Response of a Third Generation Single Crystal Ni-Base Superalloy*, Materials Science and Engineering A300 (2001) 52–60.
22. Safari J. Nategh S., *On the Heat Treatment of Rene-80 Nickel-Base Superalloy*, Journal of Materials Processing Technology 176 (2006) 240–250.
23. Wangyao P., Chuankrekku N., Polsilapa S., Sapon P., Homkrajai W., Chiang Mai J. *Gamma Prime Phase Stability after Long-Term Thermal Exposure in Cast Nickel Based Superalloy, IN-738* Sci. 2009; 36(3) : 312-319, 2009.
24. Cheng K., Jo C.Y., Jin T., Hu Z., *Effect of Re on the Precipitation Behavior of Phase in Several Single Crystal Superalloys*, Journal of Alloys and Compounds 536 (2012) 7–19.
25. Wilson B.C. , Hickman J.A., Fuchs G.E., *The Effect of Solution Heat Treatment on a Single-Crystal Ni-Based Superalloy*, Research Summary, High-Temperature Alloys.
26. Hedge S.R., Kearsey R.M., Beddoes J., *Desing of Solutionizing Heat Treatments for an Experimental Single Crystal Superalloy*, TMS, Superalloys, 2008.
27. Kawasaki K., Yeh A., Yokokawa T., Kobayashi T., Koizumi Y., Harada H., *Development of an Oxidation-Resistant High-Strength Sixth Generation Single-Crystal Superalloy TMS 238*, International Symposium on Sueralloys, 2012.
28. Vattre A., *Strength of Single Crystal Superalloys: From Dislocation Mechanism to Continuum Micromechanics*, Mines Paris-ParisTech, Paris, 17 December 2009.
29. Sato A., Harada H., Yeh A., Kawagishi K., Kobayashi T., Koizumi Y., Yokokawa T., Zhang J-X., *A 5th Generations SC Superalloy With Balanced High Temperature Properties and Processability*, TMS Superalloys 2008.
30. U.Glatzel, *SC Nickel Based Super Alloys for High Temp. Applications*, Bayreuth Uni./Germany 2005.
31. E.Altuncu, *Sakarya Üniversitesi, FBE, Yüksek Sıcaklık Alaşımları ve Kaplamaları Dersi Notları* 2013.