

**MAR-M 002 SÜPERALAŞIMINDA KARBÜR VE  $\gamma'$   
(Ni<sub>3</sub>(Al,Ti)) PARTİKÜLLERİNE OSTWALD  
OLGUNLAŞMASI SÜRECİNİN (OSTWALD  
RIPENING PROCESS) UYGULANMASI**

**AYNUR GÜRBÜZ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Prof. Dr. Ahmet BALDAN**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2011**

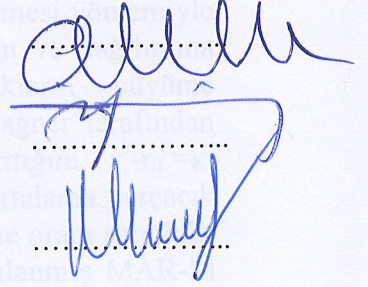
Aynur GÜRBÜZ tarafından Prof. Dr. Ahmet BALDAN danışmanlığında hazırlanan “MAR-M 002 Süperalaşımında Karbür ve  $\gamma$ ’ ( $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ ) Partiküllerine Ostwald Olgunlaşması Sürecinin (Ostwald Ripening Process) Uygulanması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Ahmet BALDAN

Doç. Dr. İbrahim SEVİM

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin MUTLU



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03./08./2011 tarih ve 2011.18/339 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. A. Murat GİZİR  
Enstitü Müdürü



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

## MAR-M 002 SÜPERALAŞIMINDA KARBÜR VE $\gamma'$ ( $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ ) PARTİKÜLLERİNE OSTWALD OLGUNLAŞMASI SÜRECİNİN (OSTWALD RIPENING PROCESS) UYGULANMASI

Aynur GÜRBÜZ

### ÖZ

Nikel esaslı süperalaşım lar yüksek sıcaklıkta mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu alaşımların birçoğu düzenli yüzey merkezli kübik yapıya sahip  $\gamma'$  parçacıklarının ince dağılımı ve karbür fazlarının süresiz bir film şeklinde dane sınırları boyunca çökmesi ile çökme sertleştirme yöntemiyle sertleştirilebilir. Alaşımın mekanik özellikleri bu çökeltilerin boyut ve dağılımına bağlıdır. Ostwald olgunlaşma prosesi kapsamında parçacıkların büyüme modellenmesi için ana teorik yaklaşım Lifshits ve Slyozov ve Wagner tarafından keşfedilmiştir. Bunlar ortalama parçacık boyutunun süre ile arttığını,  $r^3 - r_0^3 = kt$  bağlantısına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Burada  $r$ ,  $t$  zamanında ortalama parçacık boyutu,  $r_0$  ise  $t=0$  zamanında ortalama parçacık boyutu,  $k$  ise büyüme oranı sabitidir. Bu çalışmada  $870^\circ\text{C}$ 'de farklı sürelerde yaşlandırma işlemi uygulanmış MAR-M 002 nikel esaslı süperalaşım da  $\gamma'$  ve karbür fazlarının büyümesi SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri ile incelenmiş ve görüntü analiz yazılımı kullanılarak ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır. Bu alaşım için bu yaşlandırma süresi aralığında  $\gamma'$  ve karbür fazlarının büyüme davranışlarının LSW teorisine uygunluğu belirlenmiş ve her faz için büyüme oran sabiti olan "k" değeri belirlenmiştir.  $\gamma'$  fazı 160 saate kadar lineer bir büyüme göstermiş, ancak karbür fazı 80 saatten sonra birleşerek dane sınırları boyunca sürekli bir film şeklinde çökelmişlerdir. Ayrıca bu alaşımın sertlik değeri Vickers Sertlik Testi metodu kullanılarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Süperalaşım, Ostwald Olgunlaşma Süreci, Gama-üssü Fazı, Karbür Fazı

**Danışman:** Prof. Dr. Ahmet BALDAN, Mersin Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

## **APPLICATION OF OSTWALD RIPENING PROCESS ON THE CARBIDES AND $\gamma'$ PARTICLES IN THE MAR-M 002 SUPERALLOY**

**Aynur GÜRBÜZ**

### **ABSTRACT**

Nickel base superalloys are widely used in applications requiring strength at high temperature. Most of these alloys are age-hardenable by a fine dispersion of  $\gamma'$  particles, which have an ordered face-centered cubic structure and precipitation of carbides at the grain boundaries as a discontinuous film. The mechanical properties of alloy are strongly dependent upon the size and distribution of these precipitates. The main theoretical approach to modeling coarsening of the precipitate through the Ostwald ripening process has been developed by Lifshitz and Slyozov and Wagner, who predicted that the average particle radius,  $r$ , increases with time,  $t$ , according to the following relationship:  $r^3 - r_0^3 = kt$  where  $r_0$  is the average particle radius at the onset of coarsening, and  $k$  is often referred to as the coarsening rate coefficient. In this work, precipitation and coarsening of  $\gamma'$  and carbide phases occurred in MAR-M 002 nickel based superalloy at 870 °C for different aging times is determined by using SEM (the scanning electron microscopy) micrographs and average particle size is calculated by particle analysis software.  $\gamma'$  and carbide phases have been observed to obey the LSW theory and  $k$  values are calculated for these phases within this aging time. According the LSW theory,  $\gamma'$  shows the linear behavior up to 160 hours, but carbide particles join together and precipitate at the grain boundaries as continuous films after 80 hours. The hardness of this superalloy for various aging times has been determined by Vickers hardness testing method.

**Key Words:** Superalloys, Ostwald Ripening Process,  $\gamma'$  Phase, Carbide Phase

**Advisor:** Prof. Dr. Ahmet BALDAN, Department of Metallurgical and Materials Engineering, University of Mersin

## TEŞEKKÜR

“MAR-M 002 Süperalaşımında Karbür ve  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ ) Partiküllerine Ostwald Olgunlaşması Sürecinin (Ostwald Ripening Process) Uygulanması” konulu tez çalışmasının seçiminde, yürütülmesinde, sonuçlandırılmasında ve sonuçlarının değerlendirilmesinde manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen, bana zaman harcayan, emek veren ve tecrübesini benimle paylaşan değerli hocam sayın Prof. Dr. Ahmet BALDAN’a teşekkür ederim.

Tez çalışması boyunca bana verdiği maddi ve manevi destek, göstermiş olduğu sabır ve anlayıştan dolayı değerli eşim Murat GÜRBÜZ’e, tezimi bitirebilmem için kızımın bakımını üstlenen annem Sevgi ve babam Mehmet ARIK’a, annem Emine ve babam Naci GÜRBÜZ’e ve ablalarım Emel GÜRBÜZ ve Şerife AKKAN’a ve yaşama sevincim olan kızım Melek GÜRBÜZ’e teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI</b> .....	<b>4</b>
2.1 SÜPERALAŞIMLAR .....	4
2.2 NİKEL ESASLI SÜPERALAŞIMLAR .....	7
2.2.1. Mikroyapı.....	9
2.2.1.1. $\gamma$ Fazı .....	11
2.2.1.2. $\gamma'$ Fazı.....	11
2.2.1.3. Karbürler .....	12
2.2.2. Alaşım Elementlerinin Etkisi .....	13
2.3 MAR-M 002 SÜPERALAŞIMININ ÖZELLİKLERİ.....	15
2.4. ÇÖKELME SERTLEŞTİRMESİ .....	17
2.4.1. Katı Eriyik Oluşturma .....	17
2.4.2. Su Verme.....	17
2.4.3. Yaşlandırma .....	18
2.4.3.1. Yaşlandırma Sırasında Dengesiz Çökelmeler.....	19
2.4.3.2. Yaşlandırma Sıcaklığı ve Zamanın Etkileri .....	20
2.4.4. Nikel Esaslı Süperalaşımın Çökeltme Sertleştirilmesi.....	21
2.5. OSTWALD OLGUNLAŞMASI (OSTWALD RIPENING).....	27
2.5.1. İki Fazlı Sistemlerde Olgunlaşma Kinetiği .....	28
2.5.2. Lifshitz ve Slyozov ve Wagner Teorisi (LSW Teorisi) .....	29
2.5.3. LSW Teorisinin Nikel Esaslı Süperalaşımlara Uygulanması .....	29
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>35</b>
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA</b> .....	<b>36</b>
4.1. MAR-M 002 SÜPERALAŞIMINDA $\gamma'$ OLGUNLAŞMASI .....	36

4.2. MAR-M 002 SÜPERALAŞIMINDA KARBÜR OLGUNLAŞMASI.....	39
4.3. MAR-M 002 SÜPERALAŞIMININ SERTLİK DEĞERİ .....	41
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>43</b>
5.1. $\gamma'$ OLGUNLAŞMASI .....	43
5.2. KARBÜR OLGUNLAŞMASI .....	44
5.3. SERTLİK DEĞERİ.....	44
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>46</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....</b>	<b>49</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.1. Süperalaşımın üzerinde elementlerin etkisi .....	5
Çizelge 2.2. Dövülmüş ve döküm nikel esaslı süper alaşımların kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulama alanları .....	8
Çizelge 2.3. Nikel esaslı süperalaşımlarda ve elektron boşluk numaralarında alaşım elementleri ve nikel arasındaki atomik çaplarda fark, $N_V^*$ .....	11
Çizelge 2.4. MAR-M 002 süperalaşımının kimyasal kompozisyonu (%ağırlık).....	15
Çizelge 2.5. Nikel matris içerisinde Al, Ti ve Nb'un difüzyon aktivasyon enerji değerleri ve farklı alaşımlarda $\gamma'$ parçacıklarının olgunlaşma aktivasyon enerjileri .....	34
Çizelge 3.1. MAR-M 002 alaşımının kimyasal kompozisyonu (%ağırlık). .....	35
Çizelge 3.2. MAR-M 002 alaşımına uygulanan yaşlandırma süreleri .....	35
Çizelge 4.1. Farklı yaşlandırma sürelerinde $\gamma'$ fazının ortalama parçacık boyutları .....	38
Çizelge 4.2. Farklı alaşımlar için "k" değerleri.....	39
Çizelge 4.3. Farklı yaşlandırma sürelerinde karbür fazının ortalama parçacık boyutları. ....	39
Çizelge 5.1. Nikel esaslı süperalaşımların kimyasal kompozisyonları. ....	43



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 1.1. Bir süperalaşımında $\gamma'$ ve karbür fazı parçacıklarının mikroyapıdaki ideal dağılımının şematik olarak gösterilmesi.....	2
Şekil 2.1. Periyodik tablo üzerinde elementlerin süperalaşımlardaki işlevleri.....	5
Şekil 2.2. Nikel alaşımlarının uçak motorunda kullanıldığı bölgeler.....	7
Şekil 2.3. Nikel esaslı süperalaşımların mikroyapısındaki gelişim ve buna bağlı olarak yüksek sıcaklık sürünme dayanımı.....	10
Şekil 2.4. Nikel esaslı bir süperalaşımın kristal kafes yapıları, (a) $\gamma$ fazı, (b) $\gamma'$ fazı.....	12
Şekil 2.5. Çökeltme sertleştirme aşamalarının faz diyagramında ve mikroyapısının şematik olarak gösterimi.....	18
Şekil 2.6. Enerji düzeyine bağlı olarak dengesiz çökeltilerin durumu.....	19
Şekil 2.7. Yaşlandırma eğrisinin şematik olarak gösterilmesi.....	20
Şekil 2.8. %0.06 C içeren ötektoid altı sade karbonlu çeliğin yaşlandırma sıcaklığı ve süresinin sertliği üzerine etkisi.....	21
Şekil 2.9. Al-Ni faz diyagramı.....	22
Şekil 2.10. Yaşlandırma süresine bağlı olarak $\gamma'$ fazının morfolojisindeki değişim ve 3D görüntüsü.....	23
Şekil 2.11. DS 200 + Hf alaşımında $\gamma'$ fazının morfolojisi.....	24
Şekil 2.12. $\gamma'$ danelerinin FESEM görüntüleri, (a) ile (d) arasında yaşlandırma sıcaklığı 900 °C, (e) ile (h) arasında 1050 °C, yaşlandırma süresi sırası ile 300, 1440, 2880 ve 4320 dakika.....	24
Şekil 2.13. 900 °C, 950 °C ve 1050 °C yaşlandırma sıcaklıklarında mikrosertlik değerleri.....	25
Şekil 2.14. Farklı yaşlandırma sıcaklıklarında yaşlandırma süresine bağlı olarak mikrosertlik değerleri.....	26
Şekil 2.15. GH742 süperalaşımında farklı sıcaklıklarda yaşlandırma süresine bağlı olarak $\gamma'$ parçacıklarının boyut değişimi.....	31
Şekil 2.16. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	31
Şekil 2.17. 1000 °C'de farklı sürelerde yaşlandırmaya bağlı olarak $\gamma'$ morfolojisinin değişimi; (a) 30 dk., (b) 120 dk., (c) 240 dk., (d) 480 dk., (e) 960 dk., (f) 1440 dk.....	32
Şekil 2.18. $\gamma'$ olgunlaşması için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	33
Şekil 4.1. 870 °C'de yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş MAR-M 002 süperalaşımında $\gamma'$ parçacıklarının mikroyapı görüntüleri, (a) 4 saat, (b) 16 saat, (c) 80 saat.....	37
Şekil 4.2. Yaşlanma sürelerine bağlı olarak $\gamma'$ fazının ortalama parçacık boyut değişimi.....	38
Şekil 4.3. 870 °C'de yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş MAR-M 002 süperalaşımında karbür parçacıklarının mikroyapı görüntüleri, (a) 4 saat, (b) 16 saat, (c) 80 saat.....	41
Şekil 4.4. Yaşlanma sürelerine bağlı olarak karbür parçacıklarının ortalama parçacık boyut değişimi.....	42
Şekil 4.5 MAR-M 002 süperalaşımının 870 °C'de yaşlandırma süresine bağlı sertlik eğrisi.....	42

Şekil 5.1 Ni-Al-Ti üçlü faz diyagramlarında ( $\gamma$ ) ve ( $\gamma'$ ) faz bölgeleri .....44

## SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\gamma$	Nikel esaslı süperalaşımlarda katı çözeltili fazı
$\gamma'$	Nikel esaslı süperalaşımlarda $L1_2$ yapısında katı çökelti fazı
$L1_2$	Kararlı $Cu_3Au$ tipinde yüzey merkezli kübik yapı
YMK	Yüzey merkezli kübik yapı
$\xi$	Nikelin atomik çapı
$N_V$	Elektron boşluk numarası
GP	Guinier ve Preston
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
$\rho$	Eğrilik yarıçapı
$C_m(\rho)$	Çökelen katı madde konsantrasyon denge değeri
$\sigma$	Matriks-çökelti sınırının spesifik arayüz enerjisi
$V_m$	Çökeltinin molar hacmi
$C_m(\rho \rightarrow \infty)$	Denge halinde çözünen madde konsantrasyonu
$R(t)$	t zamanında ortalama dane boyutu
K	Büyüme oranı sabiti
$D_0$	Frekans faktörü
$C_e$	$\gamma'$ yapıcı elementlerin konsantrasyonu
Q	$\gamma'$ olgunlaşması için gereken aktivasyon enerjisi
LSW	Lifshitz ve Slyozov ve Wagner teorisi

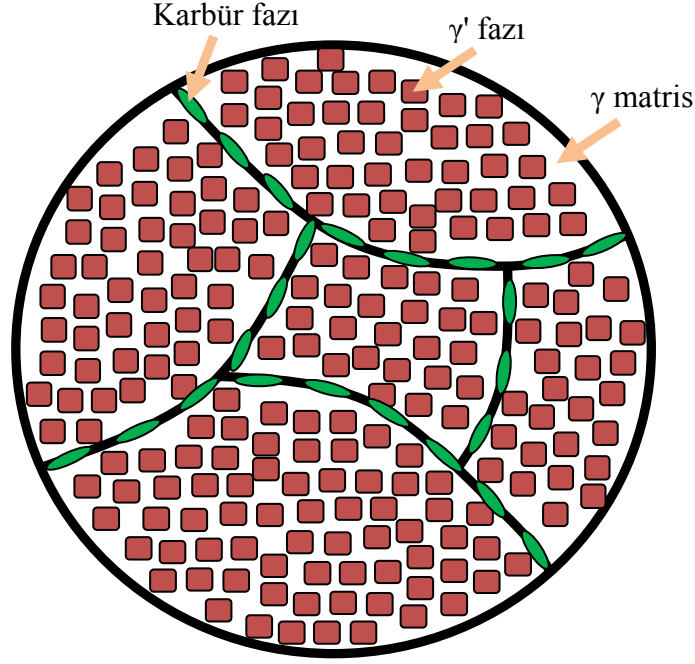
## 1. GİRİŞ

Süperalaşım lar yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanımları koruyabilen, yüksek sıcaklığa karşı dirençli olan alaşımlardır. Süperalaşım ların yüksek sıcaklıklarda üstün sürünme ve kopma dayanımının yanı sıra korozyon ve oksidasyon dirençleri de yüksektir. Süperalaşım lar demir esaslı, nikel esaslı ve kobalt esaslı olmak üzere temelde üç gruba ayrılmaktadır [1].

Nikel esaslı süperalaşım lar yüksek sıcaklık şartları için gaz türbinleri ve uçak motorlarının disk ya da türbin kanatçıları üretiminde kullanılmaktadır. Nikel esaslı süperalaşım ların yüksek sıcaklıkta kullanılabilme özelliği,  $\gamma$  matris içerisinde  $\gamma'$  parçacıklarının ince dağılımından ve dane sınırları boyunca karbür fazlarının süreksiz bir film halinde dağılımından kaynaklanmaktadır [2]. Şekil 1.1'de bir süperalaşım da  $\gamma'$  ve karbür fazı parçacıklarının mikroyapıdaki ideal dağılımı şematik olarak çizilmiştir.  $\gamma'$  parçacıkları genellikle küboidal şeklinde ve dane içinde bulunur. Buna karşılık karbür parçacıkları genellikle dane sınırında süreksiz parçacıklar halinde bulunur ve yüksek sıcaklıkta dane sınırı kaymasını azaltır ya da önler.  $\gamma'$  ( $Ni_3(Al,Ti)$ ) nikelce zengin matris içindeki düzenli  $L1_2$  kristal yapısındaki kararlı bir fazdır. Dane sınırlarında bulunan karbür parçacıkları yüksek sıcaklıkta dane sınırı kaymasını önleyerek ya da sınırlandırarak malzemenin yüksek sıcaklık sürünme (creep) direncinin artmasına neden olur. Bu süperalaşım lardan beklenen özellikler ve yüksek sıcaklıklarda mikroyapıdaki değişimlere karşı direnç, bu fazların uygun mikroyapı, şekil, boyut ve dağılımından (mikroyapı faktörleri) elde edilebilir.

Mikroyapı faktörlerinin yanı sıra  $\gamma'$  ve karbür fazlarının morfolojisi nikel esaslı süperalaşım ların özelliklerine etkisinde önemli rol oynar. Gerçekte nikel esaslı süperalaşım ların mukavemeti  $\gamma'$  parçacıkları arasındaki etkileşim ve dislokasyon hareketi gibi kristal yapı kusurları ile doğrudan ilişkilidir [2].

Nikel esaslı süperalaşım larda çökeltme sertleştirilmesi için yaşlandırma ısı işlemi uygulanabilen malzemelerin özel bir sınıfıdır. Bir malzemeye çökeltme sertleştirilmesi ısı işlemi uygulanabilmesi için en temel gereklilik sıcaklığı düşükçe



Şekil 1.1. Bir süperalaşımında  $\gamma'$  ve karbür fazı parçacıklarının mikroyapıdaki ideal dağılımının şematik olarak gösterilmesi.

çözünürlüğü azalan bir uç katı çözeltilsinin var olması gerekir. Nikel esaslı süperalaşımlarda yaşlandırma sırasında  $\gamma$  matris içerisinde  $\gamma'$  ve dane sınırları boyunca ise karbür fazları çökelmektedir. Bu çökeltilerin boyut, şekil ve dağılımları yaşlandırma sıcaklığı ve zamanına doğrudan bağlıdır [3].  $\gamma'$  parçacıklarının ısı işlem sırasında morfolojileri farklı mekanizmalarla geliştirilir:

- a)  $\gamma$ - $\gamma'$  arayüzündeki spesifik alanı azaltmak için difüzyon kontrollü olgunlaşmaları (Ostwald olgunlaşması),
- b) Arayüz ve elastik etkileşim enerjilerinin toplamını minimize etmek için şekil değiştirmeleri.

Difüzyon kontrollü büyüme teorisi ilk kez Lifshitz ve Slyozov ve Wagner tarafından keşfedilmiştir (LSW Teorisi).  $r^3 - r_0^3 = kt$  bağlantısından t zamanda çökeltinin ortalama boyutunun küpü belirlenebilmektedir. Burada k; büyüme oran sabitidir [1].

Literatürdeki birçok çalışma nikel esaslı süperalaşımlarda  $\gamma'$  parçacıklarının çekirdeklenmesi ve büyümesinin LSW Teorisine uyduğunu göstermektedir. Bu

teoriye göre farklı nikel esaslı süperalaşımalar için hesaplanan  $\gamma'$  parçacıklarının büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi 250-290 kJ/mol aralığındadır. Bu değer aralığı Al, Ti ve az da olsa Nb'un nikel içerisinde hacim difüzyonu için gereken aktivasyon enerjisine denktir. Buna göre  $\gamma'$  parçacıklarının büyümesi Al, Ti ve az da olsa Nb'un matris içerisindeki hacim difüzyonu ile kontrol edilebilir. Bunun yanı sıra karbürlerin büyümesi ile ilgili henüz bir teori geliştirilmemiştir. Bu çalışmada MAR-M 002 nikel esaslı süperalaşımında yaşlandırma süresine bağlı olarak çökelen  $\gamma'$  ve karbür fazlarının büyümesinin LSW Teorisine uygunluğu incelenecektir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

### 2.1 SÜPERALAŞIMLAR

Süperalaşım, ergime sıcaklığının %70'ine kadar olan yüksek çalışma sıcaklık değerlerinde bile çok iyi mekanik mukavemet ve sürünme direncine, çok iyi mikroyapı stabilizesine ve korozyon ve oksidasyon direncine sahip metalik alaşımlardır [3]. Bu nedenle süperalaşım son yıllara kadar, özellikle sürünme ve oksidasyon dirençleri öncelikli dizayn kriterleri olarak göz önünde tutulmuştur. Bu özelliklerinden dolayı süperalaşım, yüksek sıcaklıklarda yüksek performans göstermesi gereken uçak türbin motorları ve süper turbo yükleyicilerin üretiminde kullanılmak için geliştirilen alaşımlardır [4].

Süperalaşım; yüksek sıcaklıklarda kullanılmak için genellikle VIII-A grubu elementlerden geliştirilir. Yüksek sıcaklıklarda kullanılacak malzemelerde, yüzey kararlılığı ve nispeten yüksek mekanik gerilim özellikleri istenilmektedir [3]. Bu alaşımlar genellikle demir, nikel, kobalt ve krom'un farklı kombinasyonlarda bir araya getirilmesiyle üretilmektedir. Ayrıca düşük miktarda tungsten, molibden, tantal, niyobyum, titanyum, hafniyum ve alüminyum da kullanılmaktadır. Süperalaşımlara ilave edilen elementler ve kazandırdıkları özellikler Çizelge 2.1'de ve Şekil 2.1'de verilmiştir [4].

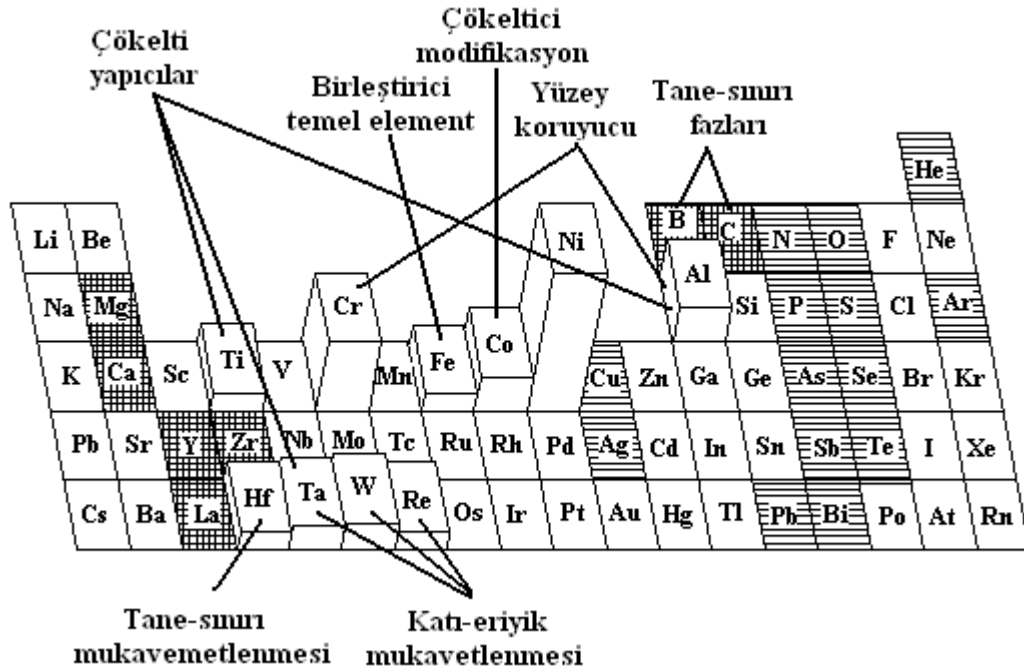
Süperalaşımların en önemli özellikleri,

1. 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda mukavemetlerini korumaları,
2. Yüksek sıcaklık korozyonu ve oksidasyon dirençlerinin yüksek olması,
3. Yüksek sıcaklık sürünme deformasyonu ve kırılma dirençlerinin yüksek olması,
4. Yüksek sıcaklık yorulma mukavemetlerinin yüksek olmasıdır.

Günümüzde yaygın olarak kullanılan süperalaşım; demir, krom ve nikel içeren süperalaşım, kompleks demir-nikel-krom kobalt kompozisyonları, karbürlerle güçlendirilmiş kobalt esaslı alaşımlar, katı çözeltili olarak

mukavemetlendirilmiş nikel esaslı alaşımlar ve çökeltme-dağılma sertleştirme uygulanmış nikel esaslı alaşımlardır [5].

Genellikle demir esaslı alaşımların, kompleks demir-nikel-krom-kobalt alaşımların ve nikel esaslı katı çözümlü olarak mukavemetlendirilmiş alaşımların dirençleri 650 °C üzerindeki sıcaklıklarda, kobalt esaslı ve nikel esaslı (ikinci fazla güçlendirilmiş) alaşımların mukavemetlerinden daha düşüktür [6].



Şekil 2.1. Periyodik tablo üzerinde elementlerin süperalaşımlardaki işlevleri [4].

Çizelge 2.1. Süperalaşımlar üzerinde elementlerin etkisi [4].

Element Etkileri	Fe-esaslı	Co-esaslı	Ni-esaslı
Katı eriyik Mukavemetlendiriciler	Cr, Mo	Nb, Cr, Mo, Ni, W, Ta	Co, Cr, Mo, Fe, W, Ta
Yüzey merkezli kübik matris stabilize ediciler	C, Ni, Co	Ni	Co
<b>Karbür şekilleri;</b> MC tipi M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> tipi M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> tipi M <sub>6</sub> C tipi	Ti -- Cr Mo	Ti Cr Cr Mo, W	W, Ta, Ti, Mo, Nb Cr Cr, Mo, W Mo, W
<b>Karbonitritler;</b> M(CN) tipi	C, N	C, N	C, N
Karbürlerin genel çökelticileri	P	--	--

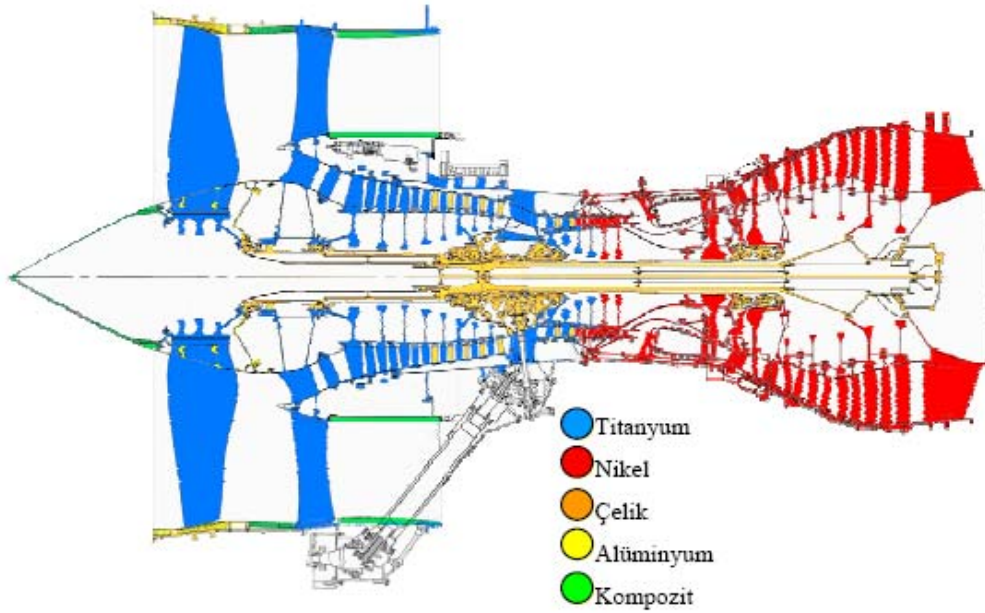


$\gamma'$ $Ni_3(Al, Ti)$	Al, Ni, Ti	--	Al, Ti
Hegzagonal $\eta$ ( $Ni_3Ti$ ) dönüşüm geciktiriciler	Al, Zr	--	--
$\gamma'$ 'nin çözücü sıcaklığını yükselticiler	--	--	Co
$\gamma'$ 'nin çözücü sıcaklığını düşürücüler	--	--	Cr
Sertleşme çöktiriciler ve/veya intermetalikler	Al, Ti, Nb	Al, Mo, W, Ta	Al, Ti, Nb
Oksidasyon direnci	Cr	Al, Cr, Ta	Al, Cr, Ta
Sıcak korozyon direnci geliştiriciler	La, Y	La, Y, Th	La, Th
Sülfidasyon direnci	Cr	Cr	Cr
Dane sınırı morfolojisi değişkenleri tarafından sürünme-kopma özelliklerini artırıcılar	B	B, Zr	B, Zr
Ara-sıcaklık sünekliğini geliştiriciler	--	--	Hf
Dane sınırı segregasyonuna neden olucular	--	--	B, C, Zr

## 2.2 NİKEL ESASLI SÜPERALAŞIMLAR

Nikel esaslı süperalaşımalar 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 nikel esaslı süperalaşımalar oluşturur (Şekil 2.2) [7].

Nikel esaslı süperalaşımalar ana element olarak %30 ile %70 arasında nikel ve önemli miktarda ( $\geq$ %30) Cr içermektedir. Demir elementi Inconel'ler, Nimonic'ler ve Hastelloy gibi nikel esaslı süperalaşımalar içinde az miktarda, Incoloy 901 ve Inconel 706 gibi alaşımlarda ise yaklaşık %35 oranında bulunur. Bazı nikel esaslı alaşımlar, dayanım direnci ve korozyon direnci için az miktarda alüminyum, titanyum, niyobyum, molibden ve tungsten de içermektedir [5].



Şekil 2.2. Nikel alaşımlarının uçak motorunda kullanıldığı bölgeler [7].

Çizelge 2.2. Dövülmüş ve döküm nikel esaslı süperalaşımın kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulama alanları [8].

Dövülmüş Alaşım												Tipik Uygulamalar
Alaşım	% 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 türbin parçaları; cıvatalar
Udimet 500	53.6	18	18.5	4.0	2.9	2.9	-	0.08	0.006	0.05		Gaz türbin parçaları; levhalar; cıvatalar
Udimet 700	53.4	15	18.5	5.2	4.3	3.5	-	0.08	0.03	-		Jet motor parçaları
Waspaloy	58.3	19.5	13.5	4.3	1.3	3.0	-	0.08	0.006	0.06		Jet motor kanatları
Astroloy	55.1	15.0	17.0	5.2	4.0	3.5	-	0.06	0.03	-		Yüksek sıcaklık için dövme
Rene41	55.3	19.0	11.0	10.0	1.5	3.1	-	0.09	0.005	-		Jet motor kanatları ve parçaları
Nimonic 80A	74.7	19.5	1.1	-	1.3	2.5		0.06	-	-		Jet motor parçaları
Nimonic 90	57.4	19.5	18.0	-	1.4	2.4		0.07	-	-		Jet motor parçaları
Nimonic 105	53.3	14.5	20.0	5.0	1.2	4.5		0.20	-	-		Jet motor parçaları
Nimonic 115	57.3	15.0	15.0	3.5	5.0	4.0		0.15	-	-		Jet motor parçaları
Döküm Alaşım												Tipik Uygulamalar
Alaşım	% Ni	% Cr	% Co	% Mo	% Al	% Ti	% Nb	% C	% B	% Zr	% Diğer	
B-1900	64	8.0	10.0	6.0	6.0	1.0		0.10	0.015	0.1	4.0 Ta	Jet motor kanatları
MAR-M 200	60	9.0	10.0	-	5.0	2.0	1.0	0.13	0.015	0.05	12 W	Jet motor kanatları
Inconel 738	61	6.0	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 motor parçaları
Rene 80	60	14.0	9.5	4.0	3.0	5.0		0.17	0.015	0.03	4.0 W	Türbin kanat parçaları

Nikel esaslı süperalaşımın mukavemetleri, katı eriyik sertleştirilmesi veya katı çökelti sertleştirilmesi yöntemleri ile artırılabilir, fakat çoğunlukla katı eriyik sertleştirilmesi yöntemi tercih edilmektedir. İlk çökelti sertleştirilebilen nikel esaslı süperalaşım Nimonic 80 1941'de İngiltere'de geliştirilmiştir. Esas olarak bu alaşım  $Ni_3(Al,Ti)$  çökeltilerinin oluşması için %2.25 Ti ve Al'lu bir Ni-%20 Cr katı eriyiğidir. Yıllarca bu alaşımın performanslarındaki iyileşmeler molibden, kobalt, niyobyum, zirkonyum, bor, demir ve diğer elementlerin ilavesiyle mümkün hale

getirilmiştir. Bugün yaklaşık 100 tip dövülmüş ve döküm nikel esaslı süperalaşım vardır. Bunlardan bazılarının kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamaları Çizelge 2.2'de verilmiştir [8].

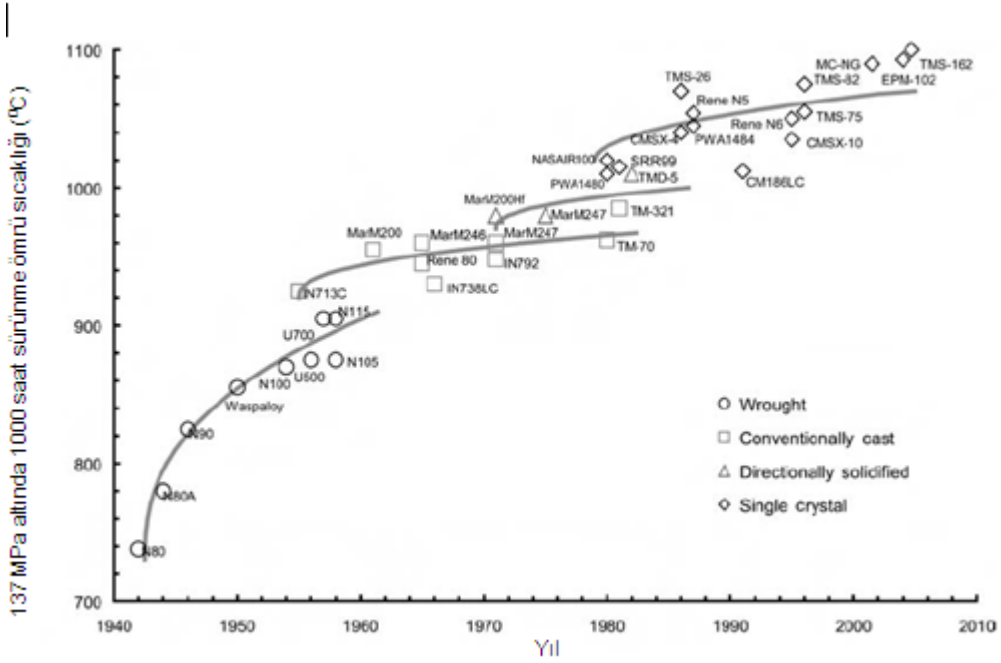
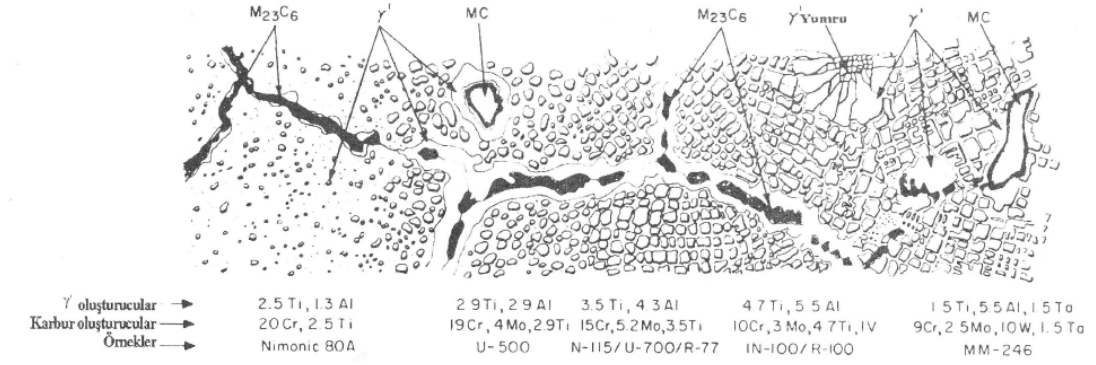
Nikel esaslı süperalaşım, yüksek oranda nikel sayesinde kararlı bir mikroyapı oluştururlar ve nikel sayesinde indirgeyici (asidik) ortamlarda korozyon dayanımları artar. Krom ilavesi ile bu alaşımların oksitleyici ortamlarda korozyona ve oksidasyona dayanımı daha da artar. Bunun sonucu olarak da alaşımlar, 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 uygundurlar ve bu nedenle kullanım alanı genişlemektedir [9].

### 2.2.1 Mikroyapı

Nikel esaslı süperalaşımın 1940 yılından sonra yıllarca mikroyapısındaki gelişmeler 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 çökelti ortaya çıkmıştır [8].

Mikroyapıda gerçekleştirilen bu değişimlere bağlı olarak süperalaşımın mekanik mukavemetleri ve sürünme dirençleri artmıştır. Şekil 2.3'te mikroyapıdaki değişimin şematik gösterimi ve buna bağlı olarak mekanik mukavemetindeki artış gösterilmektedir [7,10].



Şekil 2.3. Nikel esaslı süperalaşımın mikroyapısındaki gelişim ve buna bağlı olarak yüksek sıcaklık sürünme dayanımı [7,10].

1944'den 1966'ya kadar 870 °C'de 10.000 saatten sonra kopmayı gerçekleştiren gerilme 34.47 MPa'dan 206.84 MPa'a yükseltilmiştir. Bu gelişme katı eriyik mukavemetlenmesini ve çökelti sertleşmesini artırmakla ve karbürlerin optimum bir dağılımını oluşturmakla başarılmıştır [8].

Özet olarak, nikel esaslı süperalaşımlarda bulunan temel fazlar şunlardır;

- 1)  $\gamma$  fazı
- 2)  $\gamma'$  fazı
- 3) Karbürler

### 2.2.1.1 $\gamma$ Fazı

Nikel matrisli yüzey merkezli kübik (YMK) kristal sisteminde kararsız bir katı eriyik fazıdır. Bu faz krom, molibden, tungsten, kobalt, demir, titanyum ve alüminyum gibi katı eriyik elementleri ilaveleriyle mukavemetlendirilir. Bu elementler Çizelge 2.3'de gösterildiği gibi atomik çapta nikelden %1-13 farklıdır. Alüminyum bir çökelti mukavemetlendirici olmanın yanında kuvvetli bir katı eriyik mukavemetlendiricidir. Tungsten, molibden ve krom da kuvvetli katı eriyik mukavemetlendiren elementlerdir. Atomik boyut faktörüne ilave olarak elementin periyodik tablodaki pozisyonunun katı eriyik mukavemetlenmesini etkilediği görülmektedir [11-12].

Çizelge 2.3. Nikel esaslı süperalaşımlarda ve elektron boşluk numaralarında alaşım elementleri ve nikel arasındaki atomik çaplarda fark,  $N_V^*$  [11].

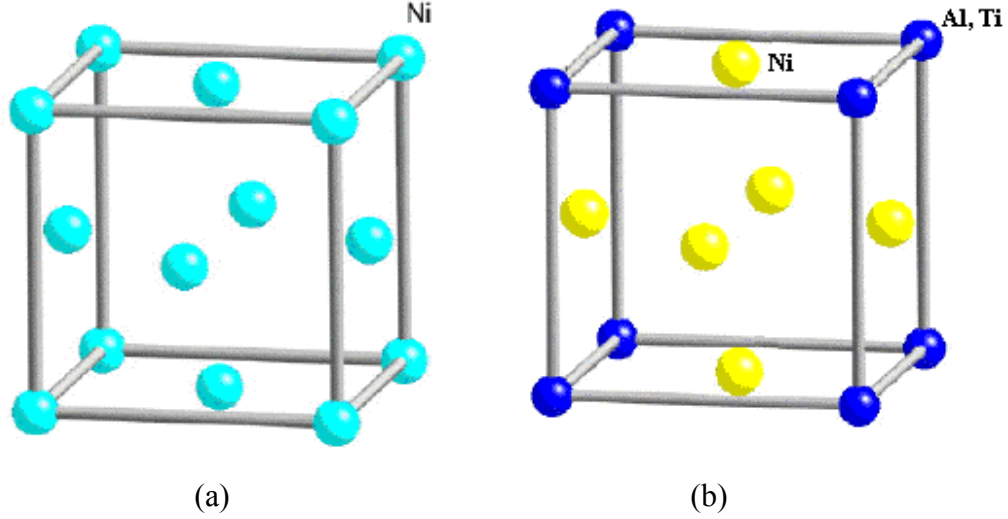
	Atomik çapta nikelden fark %	Elektron boşluk numarası $N_V$
Nikel	§	0.66
Krom	+3	4.66
Molibden	+12	4.66
Tungsten	+13	4.66
Kobalt	+1	1.71
Demir	+3	2.66
Alüminyum	+6	2.66
Titanyum	+9	6.66
Niobyum	+18	5.66

\* Elektron boşluk numarası ilk uzun periyodun üçüncü kabuğunda elektron boşluklarının ortalama sayısını temsil eder  
§ Nikelin atomik çapı = 0.2491 nm

### 2.2.1.2 $\gamma'$ Fazı

Nikel esaslı süperalaşımlarda başlıca mukavemet artırma fazı olan  $Ni_3(Al,Ti)$ , kararlı  $L1_2$  kristal yapısına sahiptir.  $\gamma'$  fazı bu kararlı kristal yapısı sayesinde yüksek sıcaklık mukavemeti ve sürünme direncine sahiptir [13].

$\gamma'$  fazı da  $\gamma$  gibi YMK kristal yapılıdır. Aralarındaki tek fark  $\gamma'$  fazında yüzey merkezli kübik kafesin köşegenlerinde alüminyum ve/veya titanyum atomlarının bulunmasıdır.  $\gamma$  ve  $\gamma'$  fazlarının her ikisi de YMK kafes yapısına sahip olduğu ve kafes parametreleri birbirlerine çok yakın olduğu için ( $\leq \%1$ ) aynı matris içinde oluşurlar. Şekil 2.4'de  $\gamma$  ve  $\gamma'$  fazlarının kristal yapıları verilmiştir [14].



Şekil 2.4. Nikel esaslı bir süperalaşımın kristal kafes yapıları, (a)  $\gamma$  fazı, (b)  $\gamma'$  fazı [14].

$\gamma'$  fazının akma mukavemeti sıcaklığın  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye yükselmesi ile artar.  $\gamma'$  fazının tamamen kırılğan olması nedeniyle malzemenin mukavemeti alaşımın kırılma tokluğunu düşürmeksizin artmaktadır. Alüminyum ve titanyum matris içerisinde yüksek hacim fraksiyonu ile çökelen ana bileşenlerdir. Krom, hafniyum, niyobyum ve tantal gibi diğer elementler  $\gamma'$  fazı içerisinde yer almaktadır. Birçok yeni alaşımlarda  $\gamma'$  fazı alaşımın hacimce %70'ini oluşturmaktadır [15].

### 2.2.1.3 Karbürler

Nikel esaslı süperalaşımların karbon içerikleri dövme alaşımlar için %0.02'den yaklaşık %0.2'ye ve döküm alaşımları için %0.6'ya kadar değişir. Metalik karbürler dane sınırlarında ve dane içlerinde oluşur. Karbürler alaşım matrisinden sert ve daha kırılğan oldukları için, bunların dane sınırları boyunca dağılımı nikel esaslı ısı dirençli alaşımların yüksek sıcaklık dayanımlarını, sünekliğini ve sürünme özelliklerini etkileyecektir. Bu nedenle, dane sınırları boyunca karbürlerin optimum

miktar ve dağılımı söz konusudur. Dane sınırları boyunca karbürler yoksa yüksek sıcaklık deformasyonu sırasında boşluklar dane sınırları boyunca birleşecek ve fazla dane sınırı kayması olacaktır. Diğer taraftan dane sınırları boyunca sürekli karbür çökeltileri uzanırsa düşük darbe özellikleri ile birlikte sürekli kırılma yolu oluşacaktır. Bu nedenle dane sınırı kayması engellenecek ve sonuç olarak fazla gerilimler yığılacak ve erken kopmaya neden olacaktır. Dane sınırları boyunca süreksiz bir karbür zinciri optimum şarttır çünkü bu yapıdaki karbürler dane sınırı kırılmasını zorlaştırır ve aynı zamanda dane sınırındaki deformasyondan dolayı sünekliği kısıtlamaz [16].

Nikel esaslı süperalaşımlarda oluşan yaygın tip karbürler;  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  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 çözeltiye alma işleminde MC karbürleri çözünmediği için dane olgunlaşmasının önüne geçmesidir.

$M_{23}C_6$  şeklindeki karbürlerde metal olarak çoğunlukla Cr vardır. Alaşım içinde yüksek oranda W, Mo ve Co mevcutsa M yerine bazen bu elementler de geçebilirler. Bu faz metalin 760-980 °C arasındaki sıcaklıklarda ya alaşım içerisinde çözünmüş olarak bulunan karbonla ya da MC karbürlerinin bozulmasıyla oluşmaktadır ve genel olarak dane sınırlarında çökelmektedir.  $M_{23}C_6$  karbürleri karmaşık kübik yapıya sahiptir.

$M_6C$  karbürleri 815-980 °C arasında alaşım içerisinde %6-8 arasında Mo veya W varsa oluşurlar. Bu karbürler  $M_{23}C_6$  karbürlerine benzerler.  $M_{23}C_6$  karbürleri gibi genel olarak dane sınırlarında çökelir ve karmaşık bir kübik yapıya sahiptirler.

### 2.2.2. Alaşım Elementlerinin Etkisi

Ni esaslı 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 kullanılmaktadır. 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.

### 2.3 MAR-M 002 SÜPERALAŞIMININ ÖZELLİKLERİ

Halen uçak motorlarında kullanılmakta olan MAR-M 002 nNikel esaslı süperalaşım, yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal özelliklerini korumasından dolayı tercih edilmektedir. Alaşımın yüksek sıcaklıkta oksidasyon direnci  $138 \text{ N/m}^2$  yük altında  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de alaşıma 1000 saat sürünme ömrü sağlamaktadır. Bu özellik eklenen alaşım elementlerinin fazlar arasındaki dağılımı ile doğrudan ilişkilidir. Bu süperalaşımın genel olarak sahip olduğu kimyasal kompozisyon Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. MAR-M 002 süperalaşımının kimyasal kompozisyonu (%ağırlık).

Ni	Cr	Co	Mo	W	Fe	Al	Ti	Cu	Nb	Diğer
59	10	10	-	10	1.0	5	1.5	-	-	2.5 Ta 1.5 Hf

MAR-M 002 ilk olarak çok daneli (polikristal) imal edilmiştir. Dane sınırı kaymasını önleyerek sürünme direncini arttırmak için dane sınırlarında toplanan C, B, Hf gibi elementler de eklenmiştir. Hf, Ta gibi elementler karbon ile birleşerek dane sınırlarında metal karbürleri oluşturur. Bu karbür parçacıklarının boyut, şekil ve dağılımları uygun olduğu takdirde sürünme ve kırılma karakteristiklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunur. Bu sürünme özelliklerini iyileştirmek için gerekli optimum karbür parçacıklarının morfolojisi incelenerek kantitatif modeller ortaya konulmuş olup, bu sonuçlar malzemenin tasarımını kolaylaştırmaktadır [17].

Daha sonraki yıllarda bu süperalaşım tek kristal ve klasik hassas döküm yöntemleri ile imal edilmiştir. Bu malzeme üzerine yapılan birçok çalışmada MAR-M 002 süperalaşımının ömrünü kontrol eden ortak faktörün ( $D^2/n_G$ ) (D:numune boyutu,  $n_G$ :kristal sayısı ( $n_G=1$  tek kristal için)) olduğu ortaya çıkmıştır. Böylece 1980'lerden sonra büyük yolcu taşıma uçaklarında (örneğin Boeing 747 gibi uzun menzilli yüksek yük taşıma kapasiteli uçaklarda) neden tek kristalli hassas döküm yöntemiyle üretilmiş türbin kanatçıkları kullanıldığının bilimsel nedeni anlaşılmıştır. Ayrıca tek kristalli türbin kanatçık parçalarının ömrünü maksimuma çıkartabilmek için mikrokırıkları kontrol eden önemli faktörlerden birisi olan döküm sırasında oluşan mikroporoziteleri azaltacak döküm koşullarını sağlamak olmaktadır.

Çünkü tek kristalli süperalaşım malzemelerinde mikrokırıkların boyutu ve mikrokırıklararası yarı-mesafeyi malzemenin katılaşması sırasında oluşan gaz boşlukları (mikroporozite) etkilemektedir [18, 19].

## 2.4 ÇÖKELME SERTLEŞTİRMESİ

Çökeltme sertleştirmesinin amacı yumuşak ve daha sünek matriste ince, sert ve uyumlu çökeltinin uniform dağılımını sağlamaktır. Çökelen fazlar alaşımın dayanımını arttırmaktadır. Çökeltme sertleşmesinin olabilmesi için gerekli özellikler şunlardır;

1) Faz diyagramı azalan sıcaklıkla birlikte azalan katı eriyebilirlik sergilemek zorundadır. Yani alaşım solvüs çizgisinin üzerine ısıtıldığında tek faz oluşturmalı, daha sonra soğutmakla da iki faz bölgesine girmelidir.

2) Matris nispeten yumuşak ve sünek, çökelti ise sert olmalıdır (çökelti metaller arası bileşiktir).

3) Alaşıma su verilebilmesi zorunludur.

4) Maksimum sertlik ve dayanım geliştirmek için oluşan çökelti matris yapısı ile uyumlu olmak zorundadır. Ayrıca çökeltinin boyutu, şekli ve dağılımı kontrol edilebilmelidir.

Al-%4 Cu alaşımı, yaşlandırılabilen alaşımların klasik bir örneğidir. Çökeltme sertleşmesinin üç aşaması vardır (Şekil 2.5) [20]:

- 1) Katı Eriyik Oluşturma (Çözeltiye Alma)
- 2) Su Verme
- 3) Yaşlandırma

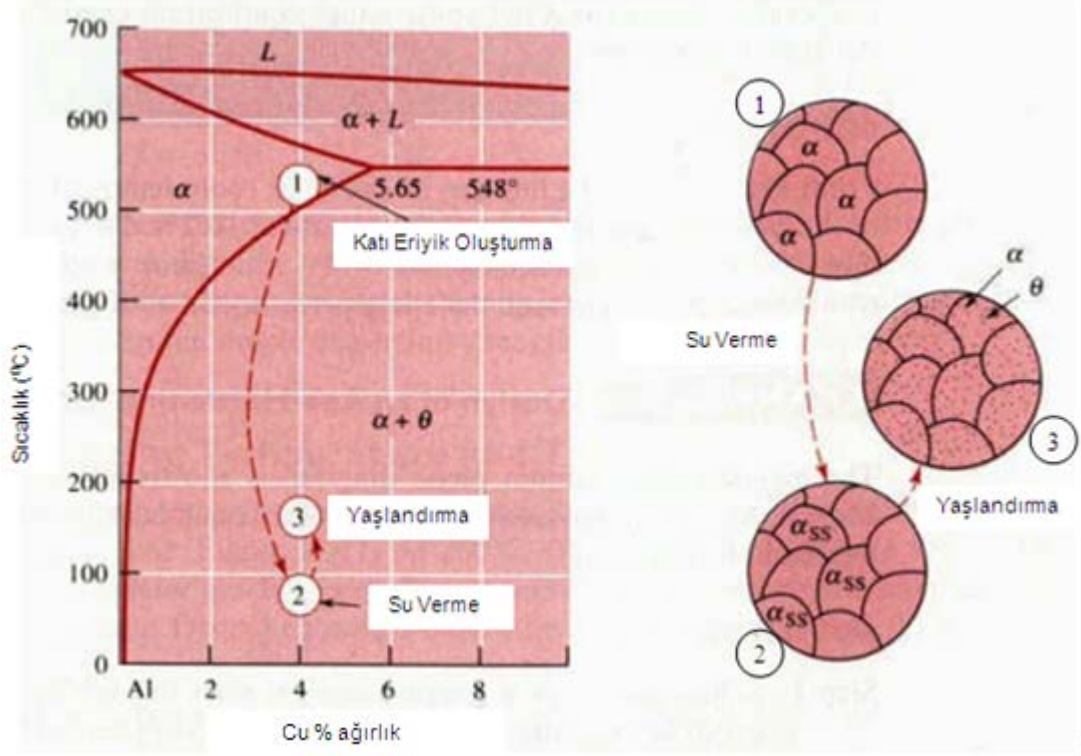
### 2.4.1 Katı Eriyik Oluşturma

Alaşım ilk olarak solvüs sıcaklığının üzerine ısıtılır ve homojen katı eriyik  $\alpha$  fazı oluşana kadar belirli bir süre beklenir. Bu safhada  $\theta$  çökeltisi çözünür.

### 2.4.2 Su Verme

Yapısında sadece  $\alpha$  içeren alaşım hızla daha düşük bir sıcaklığa, genellikle oda sıcaklığına soğutulur ve soğutma ortamı çoğunlukla oda sıcaklığındaki sudur. Bu şekilde hızlı soğutmaya suda su verme işlemi denir. Soğutma işlemi yağ içerisinde

yapılacaksa buna yağda su verme işlemi denir. Bu su verme işleminde atomlar potansiyel çekirdeklenme yerlerine difüz etmek için yeterli zamana sahip değildir ve bu yüzden  $\theta$  fazı oluşmaz. Alaşım aşırı doymuş katı eriyiktir ve dengeli bir yapıda değildir.



Şekil 2.5. Çökeltme sertleştirme aşamalarının faz diyagramında ve mikroyapısının şematik olarak gösterimi [20].

#### 2.4.3 Yaşlandırma

Aşırı doymuş  $\alpha$  katı eriyiği solvüs sıcaklığının altına ısıtılır. Bu yaşlanma sıcaklığında atomlar kısa mesafelere difüz edebilirler. Aşırı doymuş  $\alpha$  dengede olmadığı için fazla Cu atomları çok sayıdaki çekirdeklenme yerlerine difüz eder, çökelteler oluşur ve büyür. Alaşım yaşlandırma sıcaklığında etkili bir süre bekletilirse dengeli  $\alpha$  ve  $\theta$  yapısı oluşur.

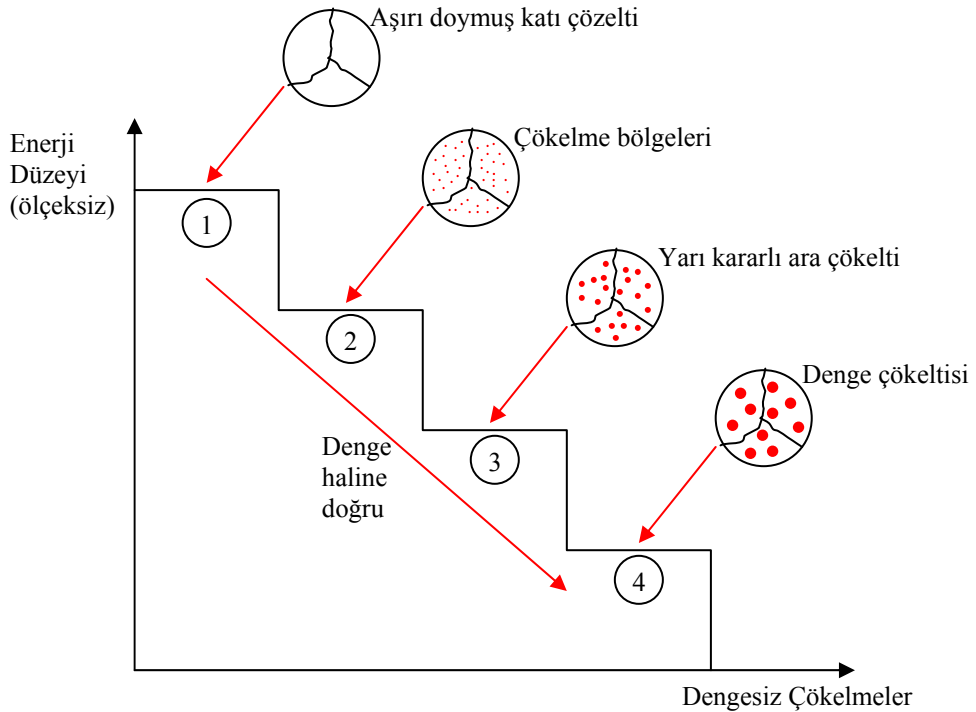
Oda sıcaklığındaki yaşlandırmaya doğal yaşlandırma, yükseltilmiş sıcaklıklarda yapılan yaşlandırmalara ise yapay yaşlandırma denir. Alaşımların çoğu

yapay yaşlandırmaya ihtiyaç duyar ve yaşlandırma sıcaklığı oda sıcaklığı ile çözelti ısıl işlemi arasındaki sıcaklık farkının yaklaşık %15-25'i arasındadır.

#### 2.4.3.1 Yaşlandırma Sırasında Dengesiz Çökelmeler

Çözeltiye alma ısıl işlemi uygulanmış aşırı doymuş katı çözelti durumundaki bir alaşım yüksek enerjili bir konumdadır. Bu enerji durumu nispeten kararsızdır ve aşırı doymuş katı çözelti, istemli bozunmayla, daha düşük bir enerji konumundaki yarı kararlı duruma veya denge fazlarına geçmek isteyecektir. Bu fazların çökmesi için itici güç, sistemin enerjisinin azalmasıdır.

Çözeltiye alma ısıl işleminden sonra yaşlandırma sırasında ayrılan atomların oluşturduğu kümeler “çökme bölgeleri” ve ya “GP (Guinier ve Preston) Bölgeleri” olarak adlandırılırlar. Yaşlanma devam ettiğinde yaşlanma sıcaklığı yeterli etkinleşme enerjisini verecek düzeyde ise bu bölgeler daha kaba (veya daha büyük boyutta) yarı kararlı ara çökeltilere dönüşecek ve/veya bu tür çökeltiler önceki



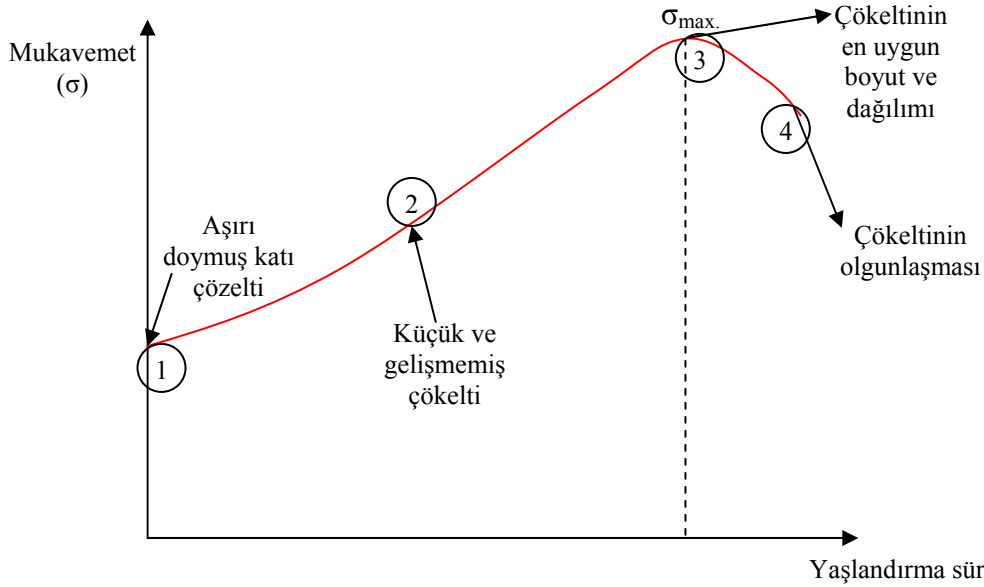
Şekil 2.6. Enerji düzeyine bağlı olarak dengesiz çökeltilerin durumu.

çökeltilerin yerini alacaktır. Yaşlanma devam ettiğinde ara çökelti yerini denge çökeltilerine bırakacaktır [21]. Şekil 2.6'da denge haline doğru gidildikçe enerji düzeyindeki değişim görülmektedir.

#### 2.4.3.2 Yaşlandırma Sıcaklığı ve Zamanın Etkileri

Yüksek yaşlandırma sıcaklıklarında difüzyon hızlıdır ve çökelti çabuk oluşur. Düşük yaşlandırma sürelerinde parçanın yüzeyi uygun sıcaklığa erişir ve mukavemetlenir fakat merkez soğuk kalır ve yaşlanma çok az olur. Yaşlanma devam ettiğinde GP bölgelerinden denge konumuna geçer. Bu durumda alaşım aşırı yaşlanmıştır.

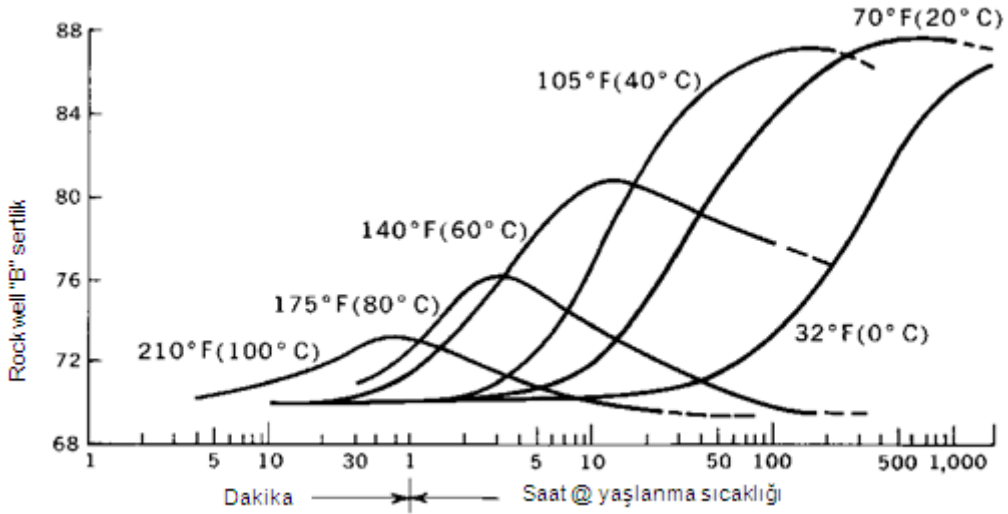
Yaşlandırmada düşük sıcaklık kullanmanın birçok faydası olabilir. İlk olarak maksimum dayanım, yaşlandırma sıcaklığı düşüldükçe yükselme eğilimi gösterir. İkinci olarak elde edilen yüksek dayanım uzun bir süre korunabilir. Üçüncü olarak da özellikler daha üniformdur [21]. Şekil 2.7'de bu durum yaşlandırma eğrisi ile gösterilmektedir;



Şekil 2.7. Yaşlandırma eğrisinin şematik olarak gösterilmesi.

Sıfır zamanda aşırı doymuş katı çözeltilinin dayanımı eğrinin ordinat eksenine yer almaktadır (1 numaralı bölge). Yaşlanma zamanı arttıkça çökeltme bölgeleri meydana gelir ve boyutları büyür, alaşım daha dayanımlı, daha sert ve daha az sünek olur (2 numaralı bölge). Yaşlanma sıcaklığı yeteri kadar yüksekse, sonunda en yüksek bir dayanıma ulaşır ki bu çoğunlukla yarı kararlı ara çökeltilerin oluşması sonucudur (3 numaralı bölge). Yaşlanmanın devam etmesi halinde ara çökeltiler kümeleşir ve irileşir (Ostwald Olgunlaşması). Bu durumda alaşım aşırı yaşlanmış ve tepe noktasından daha düşük bir dayanımdadır (4 numaralı bölge).

Yaşlandırma sıcaklığı ve süresinin %0.06 C içeren ötektoid altı sade karbonlu çeliğin sertliği üzerine etkisi Şekil 2.8'de görülmektedir [22]. Şekilde görüldüğü gibi yüksek sıcaklık ve düşük sürelerde ulaşılan maksimum sertlik değerine düşük sıcaklıklarda daha uzun sürelerde ulaşılmaktadır. Ancak bu sertlik değeri daha düşük yaşlandırma sıcaklıklarında daha uzun süre yaşlandırma işlemi ile arttırılmaktadır.



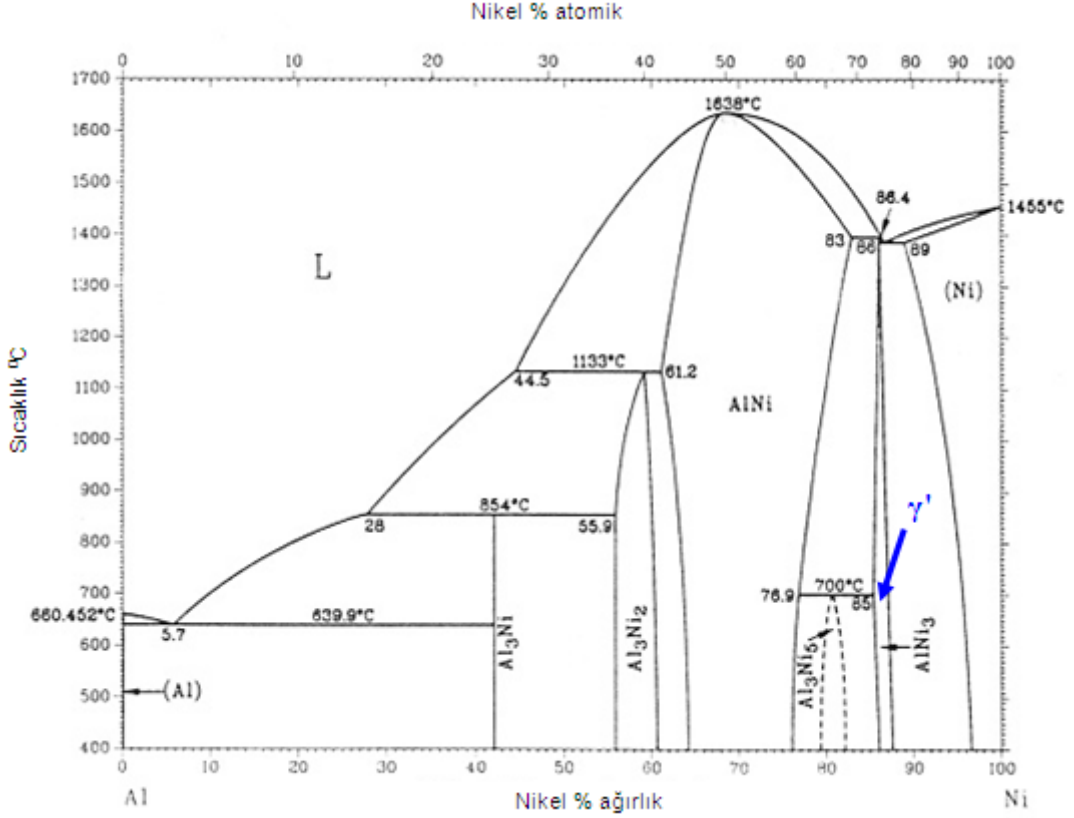
Şekil 2.8. %0.06 C içeren ötektoid altı sade karbonlu çeliğin yaşlandırma sıcaklığı ve süresinin sertliği üzerine etkisi [22].

#### 2.4.4 Nikel Esaslı Süperalaşımların Çökeltme Sertleştirilmesi

Nikel esaslı süperalaşımlar ısı işlem uygulanabilir malzemelerin özel bir sınıfıdır ki bu özellikleri koherent ya da yarı koherent çökeltilere göre değişmektedir [23]. Şekil 2.9'da Al-Ni faz diyagramı azalan sıcaklıkla birlikte azalan katı

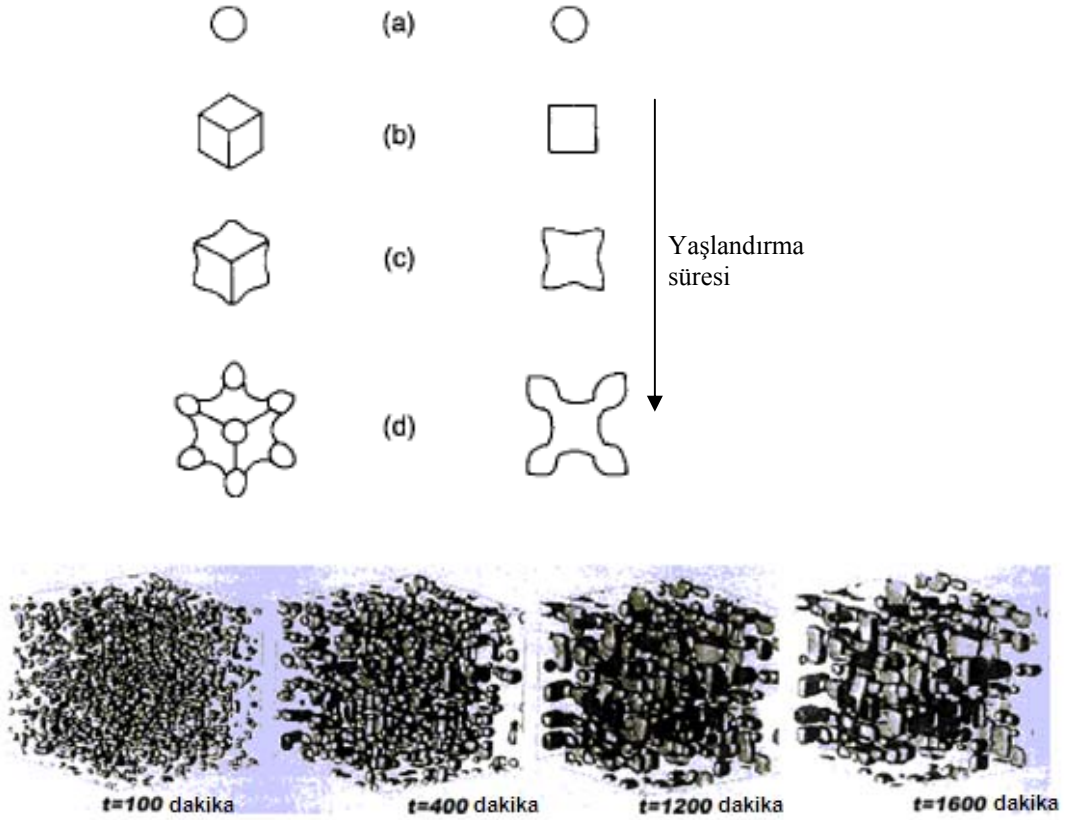


eriyebilirlik sergilemektedir. Burada çökeltme sertleşmesi yöntemi ile  $\gamma'$  fazının çökeltmesi nikel esaslı süperalaşımların en önemli reaksiyonudur. Alaşımın mekanik özellikleri  $\gamma'$  çökeltilerinin boyut ve dağılımına, morfolojisine ve hacim fraksiyonuna bağlıdır. Bu karakteristik özellikler başlangıç ısıl işleme ve sonraki servis koşulları ile modifiye edilebilir [24].



Şekil 2.9. Al-Ni faz diyagramı.

Nikel esaslı süperalaşımların çökeltme sertleştirme işleminde oluşan küçük  $\gamma'$  çökeltileri küre şeklindedir çünkü yüzey enerjisini minimize etmek için küresel şekli tercih edecektir. Bunun aksine iç enerjisini minimize etmek için küp şekli alacaktır. Bu nedenle  $\gamma'$  fazı büyüdükçe matris/çökelti kafes parametre farkına bağlı olarak morfolojisi küreselden küp şekline dönüşmektedir (Şekil 2.10). Eğer fark büyükse değişim gözlenir ve kritik dane boyut değeri düşer [25]. Şekil 2.11'de DS 200 + Hf alaşımında yaşlandırma süresine bağlı olarak  $\gamma'$  fazının morfolojisindeki değişimin elektron mikroskop görüntüsü verilmiştir [26].

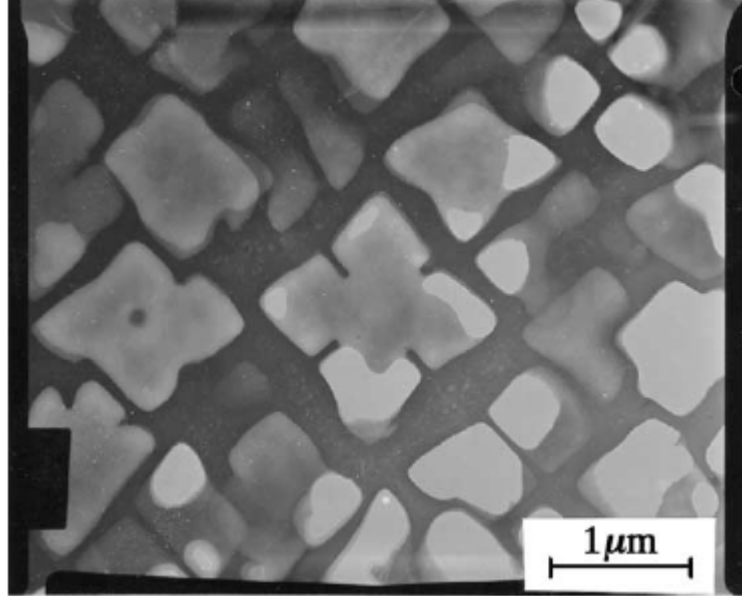


Şekil 2.10. Yaşlandırma süresine bağlı olarak  $\gamma'$  fazının morfolojisindeki değişim ve 3D görüntüsü [7,25].

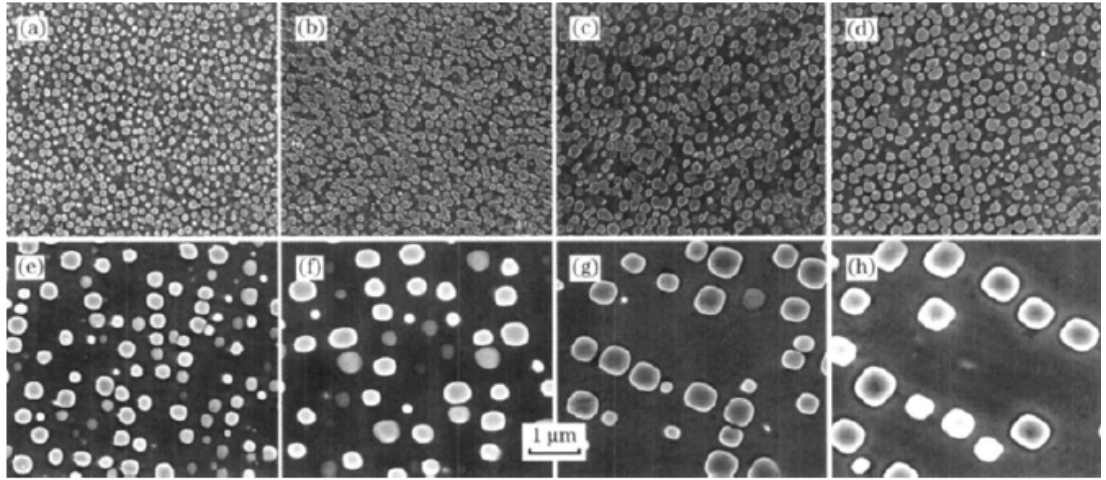
Hong-yu ve ark., GH742 olarak bilinen nikel esaslı süperalaşımın yüksek sıcaklıkta mikroyapı gelişimi ve  $\gamma'$  parçacıklarının olgunlaşma mekanizması üzerine çalışmışlardır. Şekil 2.12'de görüldüğü gibi 900 °C'de yaşlandırma zamanı ile  $\gamma'$  parçacıklarının morfolojileri değişmemiştir. Ancak 1050 °C'de zamanla yüksek yoğunlukta rastgele dağılmış küresel  $\gamma'$  parçacıkları, belirli bir yöne uzamış seyrek küp şeklinde  $\gamma'$  parçacıklarına dönüşmektedir [27].

$\gamma'$  parçacıklarının olgunlaşması  $\gamma$  matris ve  $\gamma'$  parçacıklarının arasındaki arayüzey enerjisindeki düşüşle kuvvetlenmiştir.  $\gamma'$  parçacıklarının yönlenmiş dağılımları elastik gerilme enerjisinin ve arayüzey enerjisinin bir sonucudur. Üstelik  $\gamma'$  parçacık boyutu 450 nm'den büyük olduğu durumda küreselden küp şekline dönüştüğü görülmüştür. Bu değer U720 için bulunan değerden düşüktür (600-700 nm). Bu fark alaşımdaki  $\gamma$ - $\gamma'$  uyumsuzluğuna (mismatch) bağlıdır. Genelde  $\gamma$ - $\gamma'$

uyumsuzluğu düşük alaşımlarda dönüşüm büyük boyutlarda olur çünkü düşük elastik gerilme  $\gamma'$  parçacıklarının büyümesini kolaylaştırır [27].



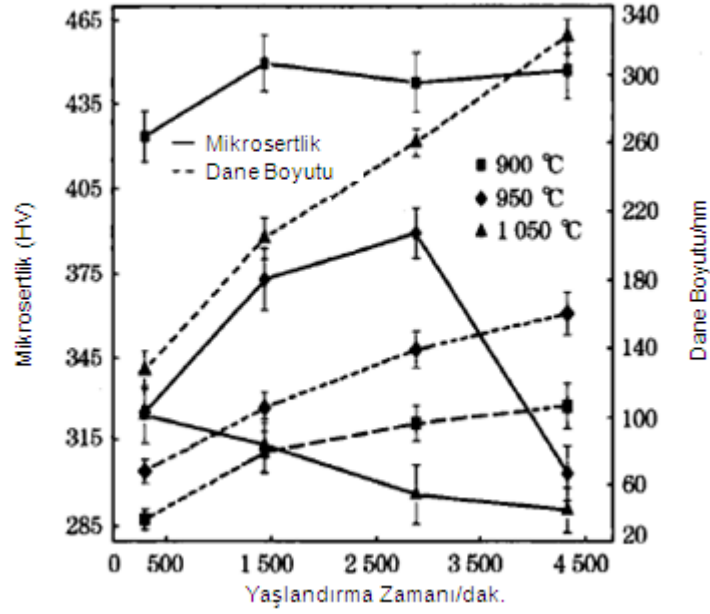
Şekil 2.11. DS 200 + Hf alaşımında  $\gamma'$  fazının morfolojisi [26].



Şekil 2.12.  $\gamma'$  parçacıklarının FESEM görüntüleri, (a) ile (d) arasında yaşlandırma sıcaklığı 900 °C, (e) ile (h) arasında 1050 °C, yaşlandırma süresi sırası ile 300, 1440, 2880 ve 4320 dakika [27].

Yaşlandırma sıcaklığına bağlı olarak malzemenin mikrosertlik değeri Şekil 2.13'de görülmektedir. 950 °C ve 1050 °C'lerde maksimum mikrosertlik elde edildikten sonra bir düşme gözlenmektedir. Bunun nedeni  $\gamma'$  parçacıklarının birden olgunlaşmasıdır. 900 °C'de ise maksimum mikrosertlik stabil halde kalıyor. Bu durum çökeltme sertleşmesi teorisini desteklemektedir. Bu teoriye göre; eğer parçacık

kritik boyuttan küçük ise bu parçacık dislokasyonlar tarafından deforme edilebilir ya da kesilebilir ya da dislokasyon çiftlerini zayıf bağlayabilir. Bu durumda parçacık boyutu ile mukavemet artar. Diğer yandan; parçacık boyutu kritik parçacık boyutundan büyükse, dislokasyonların parçacığı kesmeleri zorlaşır ve dislokasyonlar parçacık etrafından dolaşmak için yol bulur. Bu duruma eğilme (Bowling) denir. Eğilme olduğu zaman parçacık boyutu artışı ile mukavemet azalır.

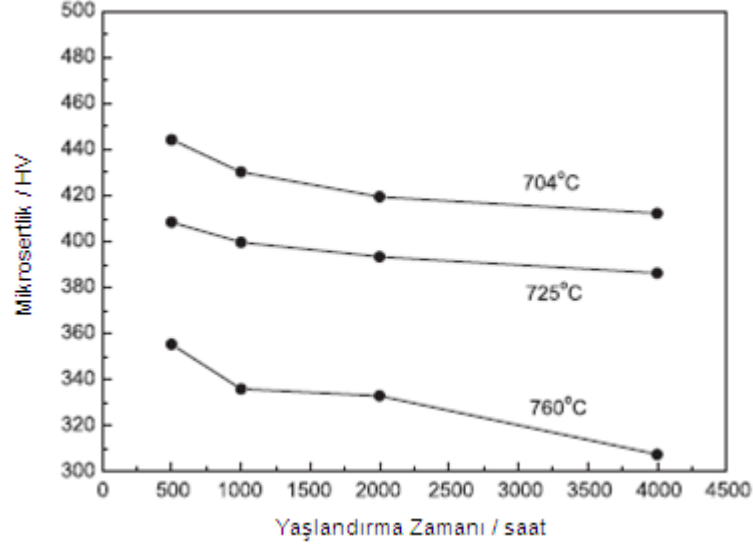


Şekil 2.13. 900 °C, 950 °C ve 1050 °C yaşlandırma sıcaklıklarında mikrosertlik değerleri [27].

Zhao ve ark., 700 °C ve 375 bar basınç altında çalışacak tüp malzemesi için yeni bir nikel esaslı süperalaşım geliştirmiş ve bu süperalaşımın yaşlandırma sıcaklığı ve süresine bağlı olarak mikroyapıdaki değişimi ve buna bağlı olarak mikrosertlik değerlerini belirlemişlerdir. Şekil 2.14'te oda sıcaklığındaki mikrosertliğin ilk 500 saatte maksimuma ulaştığı ve daha sonra yavaş bir düşme gösterdiği görülmektedir [28].

Artan sıcaklıkla birlikte mikrosertlik hızlı bir düşme göstermektedir. Bunun nedeni; artan sıcaklıkla  $\gamma'$  parçacıklarının büyüme oranının artmasıdır. Bu sonuç süperalaşımın çökelme sertleştirmesindeki genel eğilimle açıklanabilmektedir. En

yüksek mikrosertlik değeri ince  $\gamma'$  parçacıklarının düzenli dağılımı ile elde edilmektedir.



Şekil 2.14. Farklı yaşlandırma sıcaklıklarında yaşlandırma süresine bağlı olarak mikrosertlik değerleri [28].

$\gamma'$  parçacıklarının kütle fraksiyonu artan yaşlandırma sıcaklığı ile termodinamik olarak artmaktadır. Oda sıcaklığındaki mikrosertliğin düşmesi  $\gamma'$  parçacıklarının büyümesi ile bağdaştırılabilir ve mikrosertlik üzerine yaşlanma zamanının sıcaklığa göre daha az etkisi vardır.

## 2.5. OSTWALD OLGUNLAŞMASI (OSTWALD RIPENING)

Difüzyon kontrollü olgunlaşma mekanizmasında hız sınırlayıcı proses, çözünen maddenin partikül içi difüzyonudur. Bu difüzyonu süren kimyasal potansiyel eğilimleri ortaya çıkar çünkü kılcallık (kapilarite) çözünen maddenin kimyasal potansiyelinin geniş partiküller içinde daha az olmasına sebep olur [26].

Aşırı doymuş bir katı çözeltiden yeni bir faz çökmesi, 3 adım içerir (sürekli çökme prosesi içinde): (a) 1. aşama, yeni fazın çekirdekleşmesi; (b) 2. aşama, matriksin kendi katı konsantrasyon dengesine ulaşmaya kadar matriks elementlerini kullanarak çekirdeklerin büyümesi; (c) 3. aşama, Ostwald olgunlaşma prosesi veya rekabet büyüme sayesinde çökeltilerin olgunlaşması [26].

Ancak, en az iki proses kendiliğinden oluşur; 1 ve 2 veya 2 ve 3. Çok iyi bilinmektedir ki; katı bir matris içerisindeki hareketsiz parçacıkların dağılımı küçükten büyüğe doğru geçişle arayüzey serbest enerjilerini düşürme eğiliminde olacaktır. Böylece toplam parçacık sayısı azalacak ancak ortalama parçacık boyutu artacaktır. Diğer bir deyişle; çökeltinin yüzey enerjisi büyümesiyle azalır,, küçük parçacıklar çözünür ve küçüklerin kaybolması ile büyük parçacıklar büyür. Bu olgunlaşma prosesi, Ostwald Olgunlaşması olarak bilinir. Buna rağmen; parçacıkların büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi arayüzey enerjisinden daha büyük olmalıdır. Parçacık boyutu düşük olduğunda aktivasyon enerjisi yüksektir ve parçacık büyüme hızı daha düşüktür [29].

Matriks içerisinde faz sınırları boyunca  $\rho$  eğrilik yarıçapı ile çökelen katı madde konsantrasyon denge değeri  $C_m(\rho)$  Gibbs-Thomson eşitliği ile verilmektedir;

$$C_m(\rho) = C_m(\rho \rightarrow \infty) \left[ 1 + \frac{2\sigma V_m}{\rho RT} \right] \quad (4.1)$$

Gibbs-Thomson eşitliği analizin başlangıcını oluşturan temel eşitliktir. Burada  $\sigma$  matriks-çökelti sınırının spesifik arayüz enerjisi,  $V_m$  çökeltinin molar

hacmi, R gaz sabiti [ $8.314 \cdot 10^3$  J/(K.kmol)],  $C_m$  ( $\rho \rightarrow \infty$ ) denge halinde çözünen madde konsantrasyonu ve T mutlak sıcaklıktır.

$C_m$ ,  $\rho$  ile azaldığı için küçük parçacıklar çözünen kaynağı olarak ve büyük parçacıklar da havuz gibi davranır. Çözünen madde atomları küçük parçacıklardan büyük parçacıklara doğru difüz ederler [26].

### 2.5.1 İki Fazlı Sistemlerde Olgunlaşma Kinetiği

Ostwald olgunlaşması ya da büyümesi geniş oranda sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-katı karışımları gibi iki fazlı sistemlerde gerçekleşen bir olgudur. Olgunlaşma üzerine çok sayıda teorik ve deneysel çalışma sadece arayüzey enerjisi kullanarak yapılmıştır. Sıvı-sıvı sistemlerinde olduğu gibi bu mekanizma olgunlaşmayı yönetmektedir. Katı-katı sistemlerinde ise parçacıkların morfolojisi kısmen de olsa matriks kafes uygunsuzluğundan ya da uygulanan streten kaynaklanan elastik enerji tarafından belirlenir. Katı sistemlerdeki toplam elastik enerji toplam arayüz enerjisi ile aynı düzende olabilir.

Parçacık olgunlaşma teorileri doğal olarak istatistikî olmalıdır çünkü deneysel veriler temel olarak istatistiksel örneklerdir. Teori içinde ortaya çıkan ve çözüm isteyen 3 eşitlik bulunmaktadır:

- (a) kinetik eşitlik: verilen boyutta tek parçacığın büyüme veya büzülme oranını tanımlar.
- (b) süreklilik eşitliği: parçacık boyut dağılımı fonksiyonunun geçici ölçümünü tanımlar.
- (c) kütlenin korunması eşitliği: ilk iki madde için kabul edilebilirliğin sağlanması için gereken çözümler [30].

Ostwald olgunlaşma prosesinin kinetiği karışımın ortalama uzunluk skalası ile pozitif katsayılı geçici kural arasındaki ilişki ile tanımlanmaktadır. Bu kurallar

skalası, zamanla mikroyapının benzerlik kabulünden veya kinetik eşitlikten türetilir, ikinci faz parçacığının diğerine göre büyüme oranı tanımlanır.

### 2.5.2 Lifshitz ve Slyozov ve Wagner Teorisi (LSW Teorisi)

Lifshitz ve Slyozov ve Wagner (LSW teorisi), Ostwald olgunlaşma prosesinin difüzyon oluşumunu hacim fraksiyonu ve parçacıkların küresel oluşunu ihmal ederek analiz etmiştir. Parçacıkların olgunlaşması prosesi, matriksle ara yüzey boyunca çökelen elementlerin oluşumunun difüzyonundan olmaktadır. İrileşme yasası şöyle yazılabilir;

$$\bar{R}^3(t) - \bar{R}^3(0) = Kt \quad (4.2)$$

Burada  $\bar{R}(t)$  ve  $\bar{R}(0)$  sırasıyla t ve 0 zamanlarındaki parçacıkların boyutlarıdır. K, büyüme parametresi şu formülle verilmektedir:

$$K = \frac{8}{9} \frac{\sigma V_m^2 D C_e}{RT} \quad (4.3)$$

$\sigma$ , matriks-parçacık faz sınırı birim alanı başına düşen yüzey enerjisi ( $J/m^2$ ),  $V_m$  çökeltinin molar hacmi ( $m^3/mol$ ), D matriks içindeki temel kurucu elementin difüzyon katsayısı ( $m^2/s$ ),  $C_e$  eşitlik içindeki elementin matriks konsantrasyonu ( $mol/m^3$ ), R gaz sabiti ve T sıcaklıktır [30].

### 2.5.3 LSW Teorisinin Nikel Esaslı Süperalaşımlara Uygulanması

Nikel esaslı süperalaşımlar yüksek sıcaklıkta mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu alaşımların birçoğu düzenli YMK kristal yapıya sahip  $\gamma'$  parçacıklarının ince dağılımı ile yaşlandırma ile sertleştirilebilir. Alaşımın mekanik özellikleri  $\gamma'$  çökeltilerinin boyut ve dağılımına şiddetle bağlıdır.  $\gamma'$  parçacıkları başlangıçtaki ısıl işlem sırasında büyüyebilse de bu parçacıkların büyüme kinetiklerinin belirlenmesi çok önemlidir.



Ostwald olgunlaşma prosesi kapsamında parçacıkların büyüme modellenmesi için ana teorik yaklaşım Lifshitz ve Slyozov ve Wagner tarafından keşfedilmiştir [28]. LSW teorisine göre ortalama parçacık boyutunun küpü yaşlandırma zamanına bağlı olarak aşağıdaki eşitliğe göre artmaktadır;

$$r^3(t) - r^3(0) = Kt \quad (4.4)$$

Burada K; olgunlaşma hız sabitidir;

$$K = \frac{8 D \sigma C_e V_m^2}{9 R T} \quad (4.5)$$

$D = D_0 e^{-Q/RT}$  difüzyon sabitini olgunlaşma hız sabitinde yerine koyarsak;

$$K = \frac{8 D_0 \sigma C_e V_m^2}{9 R T} e^{-Q/RT} \quad (4.6)$$

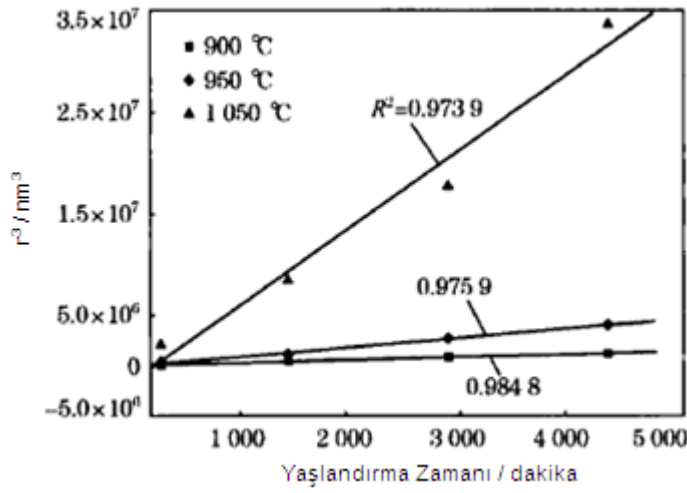
formülünü elde ederiz. Burada  $D_0$ ; frekans faktörü,  $C_e$ ;  $\gamma'$  yapıcı elementlerin konsantrasyonu,  $\sigma$ ; parçacık-anafaz arayüz enerjisi,  $V_m$ ; parçacıkların molar hacmi,  $Q$ ;  $\gamma'$  olgunlaşması için gereken aktivasyon enerjisi,  $T$ ; mutlak sıcaklık ve  $R$ ; gaz sabitidir. (4.6) numaralı eşitliği formüle edersek;

$$\ln \left[ k \frac{T}{C_e} \right] = \text{sabit} - \frac{Q}{RT} \quad (4.7)$$

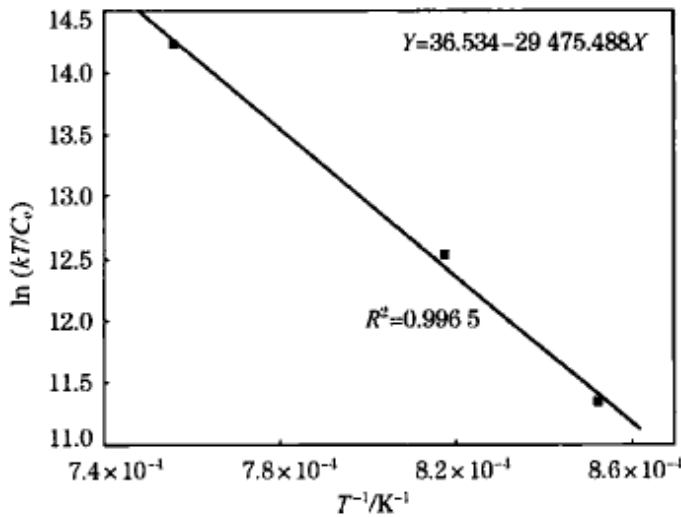
formülü elde ederiz [27].  $T/C_e$ ; aktivasyon enerjisi hesaplarında ihmal edilebilir. Böylece  $\gamma'$  parçacıklarının büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi  $\ln k/(1/T)$  diyagramının eğimi ile belirlenebilir.

Hong-yu ve ark., GH742 olarak bilinen nikel esaslı süperalaşımın yüksek sıcaklıkta mikroyapı gelişimi ve  $\gamma'$  parçacıklarının olgunlaşma mekanizması üzerine

çalışmışlardır. Bu çalışmada elde edilen FESEM görüntüleri ve mikrosertlik eğrileri bölüm 2.4.4'te verilmiştir. Bu çalışmada  $\gamma'$  parçacıklarının olgunlaşması LSW teorisi ile açıklanmıştır. Buna göre 900 °C, 950 °C ve 1050 °C sıcaklıklarda ölçülen  $\gamma'$  parçacık boyutlarının yaşlandırma süresine karşı eğrileri çizilmiştir (Şekil 2.15). Bu eğrilerin eğimleri her sıcaklık için bir "k" değeri vermektedir. Bu "k" değerlerinin yaşlandırma sıcaklıklarına karşı eğrisi çizildiğinde (Şekil 2.16) GH742 süperalaşımı için  $\gamma'$  parçacıklarının olgunlaşması için gerekli aktivasyon enerjisi belirlenmektedir [27].



Şekil 2.15. GH742 süperalaşımında farklı sıcaklıklarda yaşlandırma süresine bağlı olarak  $\gamma'$  parçacıklarının boyut değişimi.



Şekil 2.16. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

Şekil 2.16.'deki eğrinin eğimi  $245.06 \pm 14.24$  kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer bu alaşım için  $\gamma'$  parçacıklarının büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisidir.

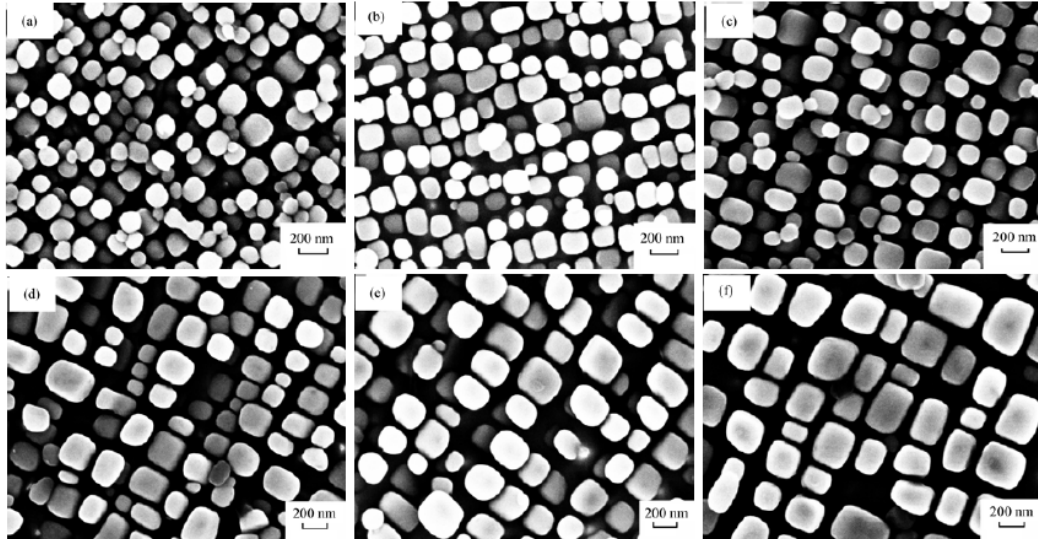
Hong-yu ve ark., diğer bir çalışmada FGH95 süperalaşımında  $\gamma'$  parçacıklarının büyüme davranışını incelemiştir.  $\gamma'$  parçacıklarının morfolojisi  $1000^\circ C$  ve  $1080^\circ C$  sıcaklıklarda farklı sürelerde yaşlandırma ile kübik yapıdan yaşlandırma süresinin artması ile tek yönde uzamış yapıya dönüşmektedir (Şekil 2.17).  $\gamma'$  parçacıklarının morfolojisi  $1000^\circ C$ 'de 480 dakika ve daha uzun sürelerde yaşlandırma ile kübik yapıdan düzensiz yapıya dönüşmektedir. Bu alaşım farklı sıcaklık ve sürelerde yaşlandırma ile LSW teorisine uymaktadır.

FGH95 için Şekil 2.18'den de görüleceği gibi aktivasyon enerjisi  $288.20 \pm 1.79$  kJ/mol olarak bulunmuştur. Belirlenen aktivasyon enerjisine bağlı olarak "k" şu şekilde verilebilir;

$$k = A \exp(-Q/RT) \quad (4.8)$$

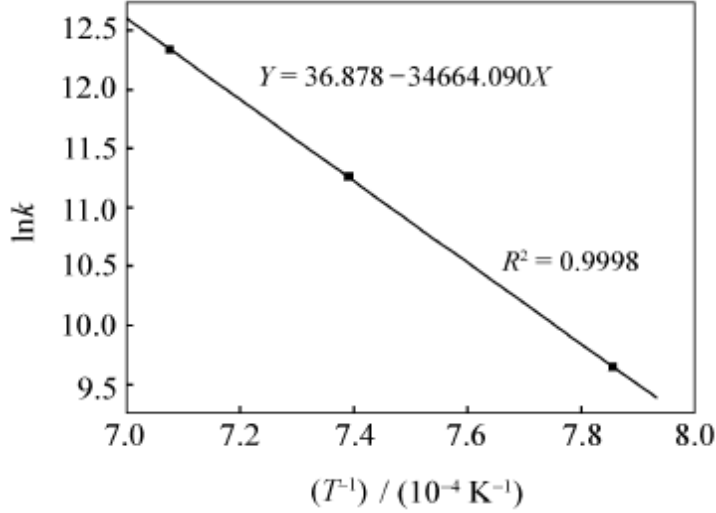
$$A = e^{36.878} = 1.04 \cdot 10^{16} \quad (4.9)$$

$$r^3 = k \cdot t = 1.04 \cdot 10^{16} \exp(-288.20 \pm 1.79/RT) \cdot t \quad (4.10)$$



Şekil 2.17.  $1000^\circ C$ 'de farklı sürelerde yaşlandırmaya bağlı olarak  $\gamma'$  morfolojisinin değişimi; (a) 30 dk., (b) 120 dk., (c) 240 dk., (d) 480 dk., (e) 960 dk., (f) 1440 dk. [31].

Eşitlik 4.10 ile  $t$  süresi ve  $T$  sıcaklığında  $\gamma'$  parçacıklarının boyutu belirlenebilir, yani  $\gamma'$  parçacıklarının büyüme kinetiği belirlenebilir.



Şekil 2.18  $\gamma'$  olgunlaşması için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi [31].

Zaho ve ark. 700 °C ve 375 bar basınç altında çalışacak tüp malzemesi için yeni bir nikel esaslı süperalaşım geliştirmiş ve bu süperalaşımında  $\gamma'$  parçacıklarının difüzyon kontrollü büyüme mekanizması ile büyüdüğünü ve LSW teorisine uyduğunu göstermişlerdir.  $\gamma'$  parçacıklarının büyümesi için gereken aktivasyon enerjisi 247 kJ/mol olarak bulunmuştur [28].

Ges ve ark., CMSX-2 nikel esaslı süperalaşımı üç farklı sıcaklıkta, altı farklı sürelerde yaşlandırma işlemine tabii tutmuş ve bu alaşım için  $\gamma'$  olgunlaşmasının, bu yaşlandırma süresi aralığında LSW teorisine uyduğunu belirtmiştir. Çalışmada yer alan üç seri için (A, B ve C numuneleri)  $\gamma'$  parçacıklarının büyümesi için gereken aktivasyon enerjileri sırasıyla  $256.32 \pm 1.88$  kJ/mol,  $263.22 \pm 1.96$  kJ/mol ve  $260.73 \pm 2.13$  kJ/mol olarak bulunmuştur [29].

Nikel esaslı süperalaşımlarda  $\gamma'$  parçacıklarının olgunlaşması ile ilgili birçok çalışma göstermektedir ki;  $\gamma'$  parçacık boyutunun küpü ve yaşlandırma zamanı LSW teorisine uymaktadır. Bütün bu çalışmaların sonucunda  $\gamma'$  parçacıklarının olgunlaşması için gereken aktivasyon enerjisi 250-290 kJ/mol aralığındadır. Çizelge

2.5'te nikel matris içerisinde Al, Ti ve Nb'un difüzyon aktivasyon enerji değerleri ve farklı alaşımlarda  $\gamma'$  fazının olgunlaşma aktivasyon enerjileri verilmiştir. Buna göre;  $\gamma'$  parçacıklarının büyümesi nikel matris içerisindeki Al, Ti ve Nb'un difüzyonu ile kontrol edilmektedir.

Çizelge 2.5. Nikel matris içerisinde Al, Ti ve Nb'un difüzyon aktivasyon enerji değerleri ve farklı alaşımlarda  $\gamma'$  parçacıklarının olgunlaşma aktivasyon enerjileri.

Ni matris içerisinde difüzyon aktivasyon enerjileri (kJ/mol)								
Al			Ti			Nb		
269.2			256.9			202.59		
Alaşım içerisinde $\gamma'$ fazının büyüme aktivasyon enerjileri (kJ/mol)								
NiAl	NiTi	U700	Ni esaslı süperalaşım [28]	FGH95 [31]	CMSX-2/A serisi [29]	CMSX-2/B serisi [29]	CMSX-2/C serisi [29]	GH742 [27]
269.2	282.4	269.9	247	288.2	256.32	263.22	260.73	245.06

### 3. MATARYEL ve YÖNTEM

Bu çalışmada Martin-Marietta firmasının geliştirdiği nikel esaslı süperalaşım olan MAR-M 002 kullanılmıştır. Kullanılan alaşımın % ağırlık olarak kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. MAR-M 002 alaşımının kimyasal kompozisyonu (%ağırlık).

Ni	Cr	Co	W	Al	Ta	Hf	Ti	C	Zr	B
59.8	9.0	10	10	5.5	2.5	1.5	1.5	0.14	0.05	0.0015

Çökeltme sertleştirme ısı işlemi kapsamında alaşıma 1200 °C'de 2 saat homojenleştirme işleminden sonra su verilerek oda sıcaklığına soğutulmuştur. Aşırı doymuş  $\gamma$  katı çözültüsü içerisinde  $\gamma'$  ve karbür fazlarının çökeltmesi için alaşım 870 °C'de yaşlandırma işlemine tabii tutulmuştur. Çizelge 3.2'de yaşlandırma süreleri verilmektedir.

Çizelge 3.2. MAR-M 002 alaşımına uygulanan yaşlandırma süreleri.

Sıcaklık	Yaşlandırma süresi (saat)								
870 °C	4	12	16	20	40	80	110	160	

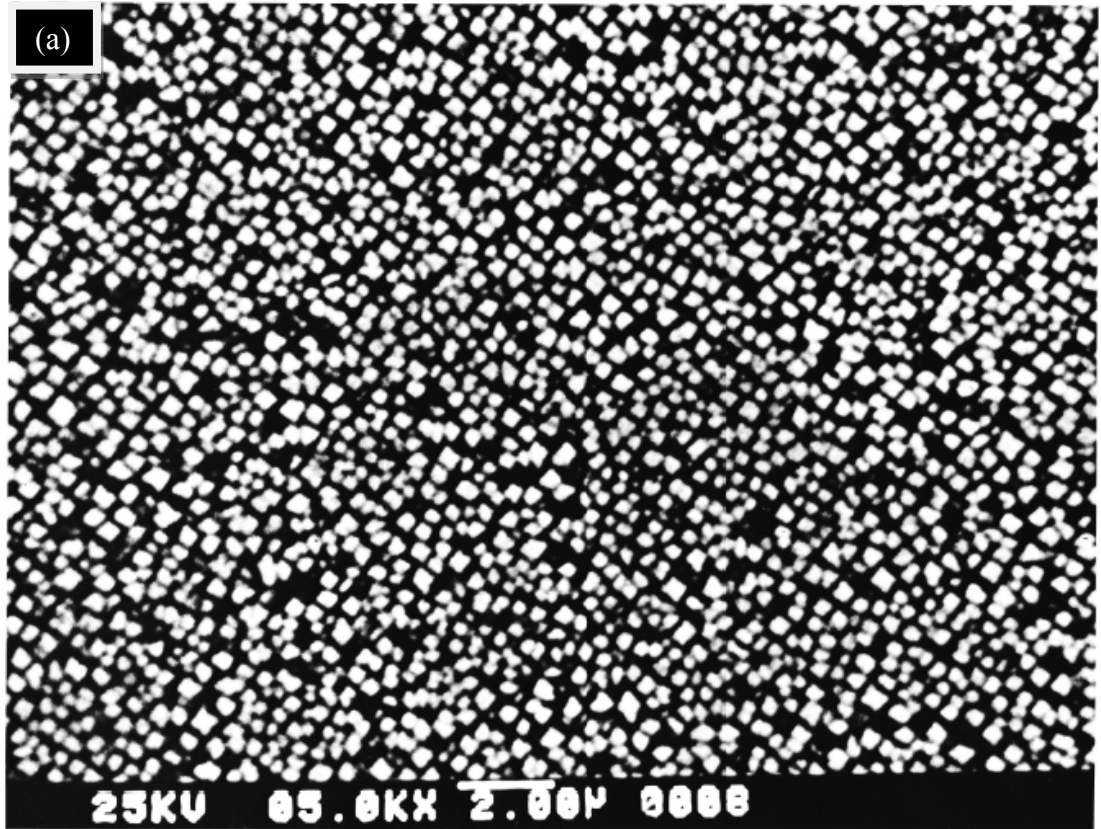
Yaşlandırma süresine bağlı olarak  $\gamma'$  ve karbür fazlarının boyutları SEM kullanılarak ölçülmüştür. Ortalama parçacık boyutları görüntü analiz yazılımı kullanılarak SEM görüntülerinden hesaplanmıştır. Ölçüm hatalarını minimize etmek için bütün yüzey taranmış ve en az 600 parçacığın ölçümü alınmıştır. Bu ölçümlerin ortalaması alınarak yaşlandırma süresine bağlı olarak ortalama parçacık boyutunun grafiği çizilmiştir.

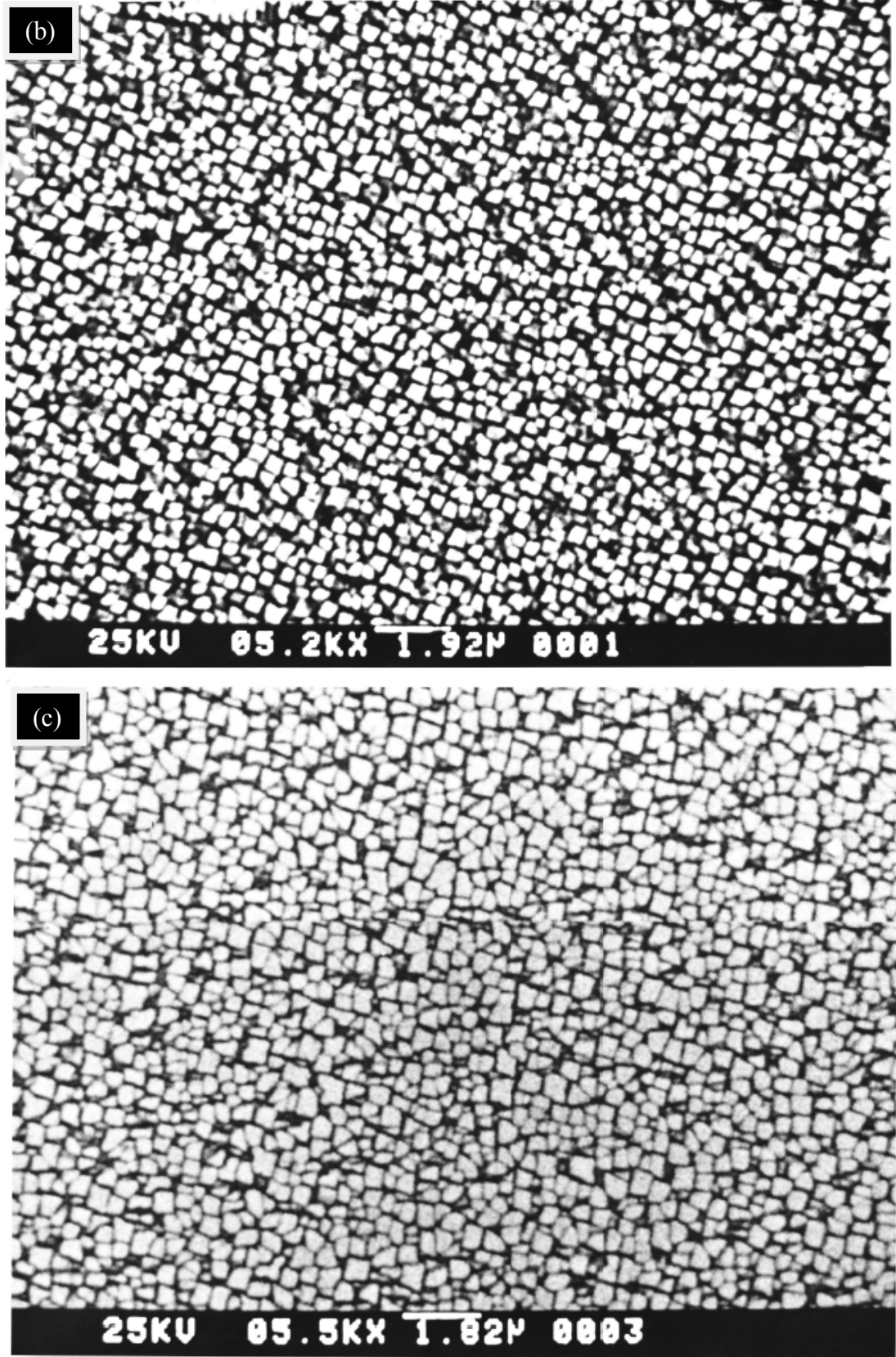
Yaşlandırma zamanına bağlı olarak sertlikteki değişimi görmek amacı ile numuneler Vickers sertlik deneyine tabii tutulmuştur. Her bir numune için 6 ölçüm yapılmış ve elde edilen sertlik değerlerinin ortalaması alınarak, yaşlandırma süresine bağlı olarak VH<sub>30</sub>-Vickers sertlik grafiği çizilmiştir.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1 MAR-M 002 SÜPERALAŞIMINDA $\gamma'$ OLGUNLAŞMASI

Yapılan ölçümler sonucunda 870 °C'de farklı sürelerde yaşlandırma işlemi uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 4 saat sonunda çökelen  $\gamma'$  fazlarının boyutları yaşlandırma süresine bağlı olarak artmaktadır. Genelde  $\gamma$ - $\gamma'$  uyumsuzluğu (mismatch) düşük alaşımlarda parçacıkların morfolojilerinin küreselden küp şeklinde değişimleri büyük parçacık boyutlarında olmaktadır çünkü düşük elastik gerilme  $\gamma'$  parçacıklarının büyümesini kolaylaştırır [24]. Burada  $\gamma'$  parçacıklarının küp şeklinde olduğu görülmektedir. Bu alaşım için  $\gamma'$  parçacıklarının küreselden küp şekline dönüşümü 200nm'den daha düşük boyutlarda gerçekleşmiştir.  $\gamma'$  parçacıklarının şekillerinin stabilitesi yüksek sıcaklık ve uzun süre kullanımda mekanik özellik üzerinde faydalıdır. Bu uzun süreli stabil mikroyapı süperalaşımların yüksek sıcaklık uygulamalarında temel gerekliliktir [25].





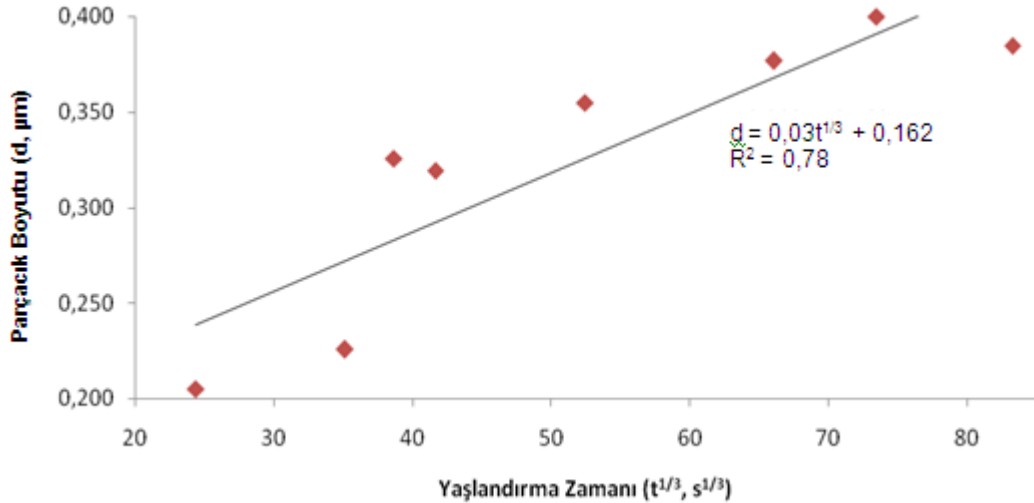
Şekil 4.1. 870 °C'de yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş MAR-M 002 süperalaşımında  $\gamma'$  parçacıklarının mikroyapı görüntüleri, (a) 4 saat, (b) 16 saat, (c) 80 saat.



Görüntü analiz yazılımı kullanılarak SEM görüntülerinden hesaplanan  $\gamma'$  fazının ortalama parçacık boyutları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu tabloya göre yaşlandırma süresine bağlı olarak parçacık boyutunun eğrisi çizilmiştir (Şekil 4.2). Bu eğriye göre  $\gamma'$  parçacıklarının boyutu (d) ile yaşlandırma süresi ( $t^{1/3}$ ) lineer bir davranış göstermektedir. Bu sonuç  $\gamma'$  parçacıklarının büyüme davranışının bu yaşlandırma süresi aralığında LSW teorisine uyduğunu göstermektedir. Buna göre bu eğrinin eğimi  $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yaşlandırma işlemi uygulanmış MAR-M 002 süperalaşımı için  $\gamma'$  parçacıklarının büyüme oran sabiti; k; değerini vermektedir. Bu alaşım için k değeri  $3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}/\text{sn}^{1/3}$  olarak hesaplanmıştır. Bu değer GH742 Nikel esaslı süperalaşım için  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yaşlandırma işleminden sonra hesaplanan ve CMSX-2 nikel esaslı süper alaşım için  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lerde yaşlandırma işleminden sonra hesaplanan parçacık büyüme oran sabiti değerlerinden büyüktür [24-26]. Bu değerler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı yaşlandırma sürelerinde  $\gamma'$  fazının ortalama parçacık boyutları.

yaşlandırma süresi ( $s^{1/3}$ )	24	35	39	42	52	66	73	83
$\gamma'$ ortalama parçacık boyutu ( $\mu\text{m}$ )	0,205	0,226	0,326	0,319	0,355	0,377	0,400	0,385



Şekil 4.2. Yaşlanma sürelerine bağlı olarak  $\gamma'$  fazının ortalama parçacık boyut değişimi.

Çizelge 4.2. Farklı alaşımlar için “k” değerleri.

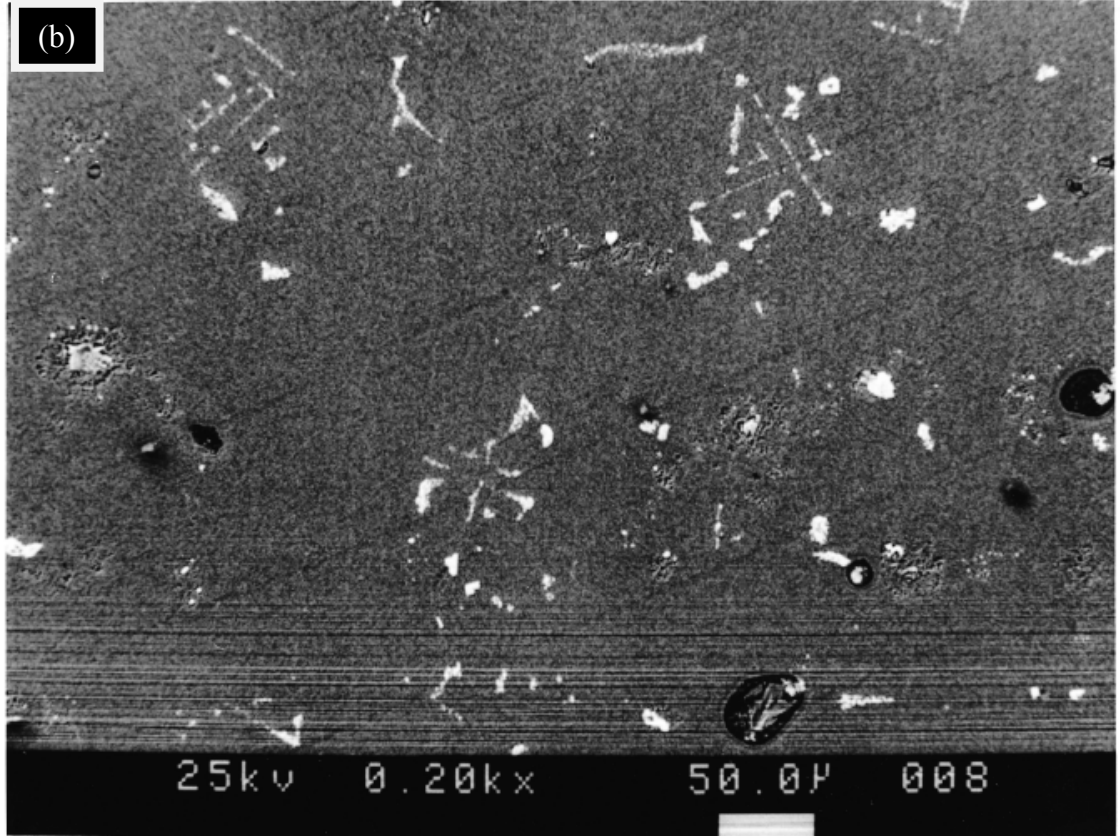
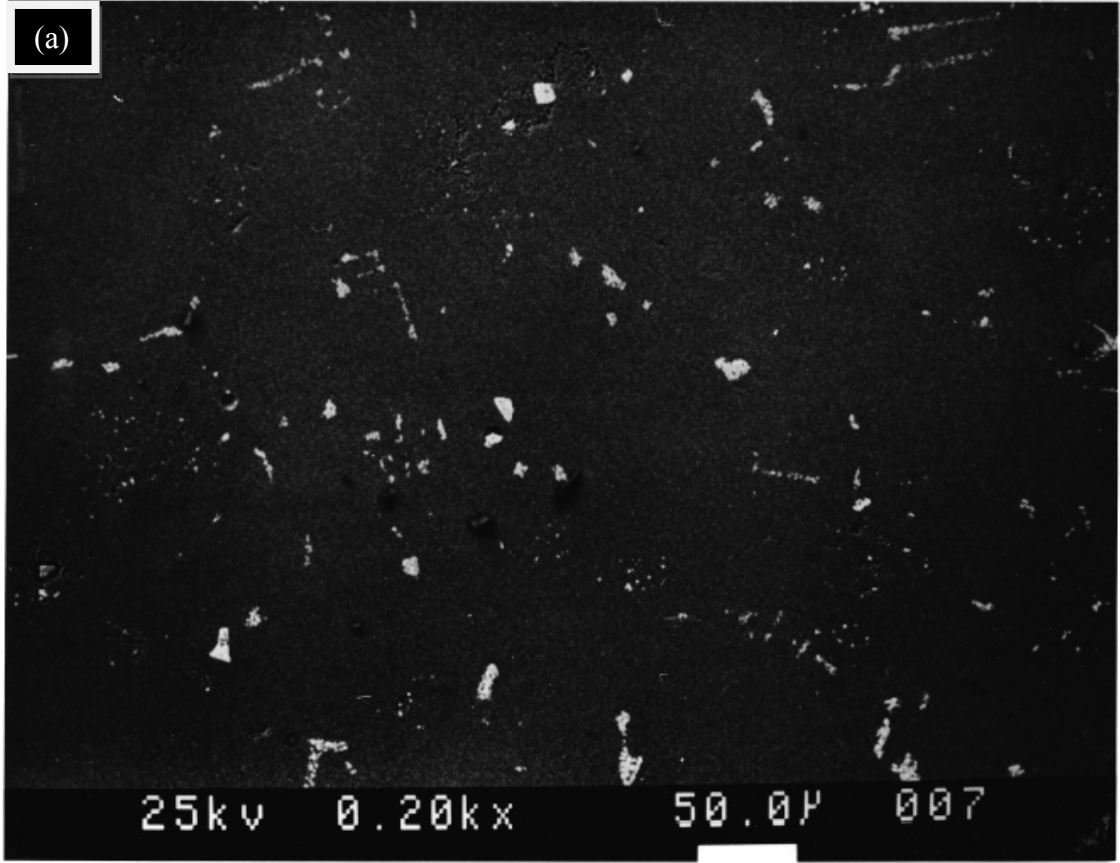
Alaşım	Yaşlandırma Sıcaklığı ( $^{\circ}C$ )	k ( $\mu m/saat^{1/3}$ )	k ( $nm^3/dak.$ )
MAR-M 002	870	$47*10^{-3}$	5029
GH742	900		277.98
CMSX-2	850	$24.6*10^{-3}$	
CMSX-2	900	$26.42*10^{-3}$	

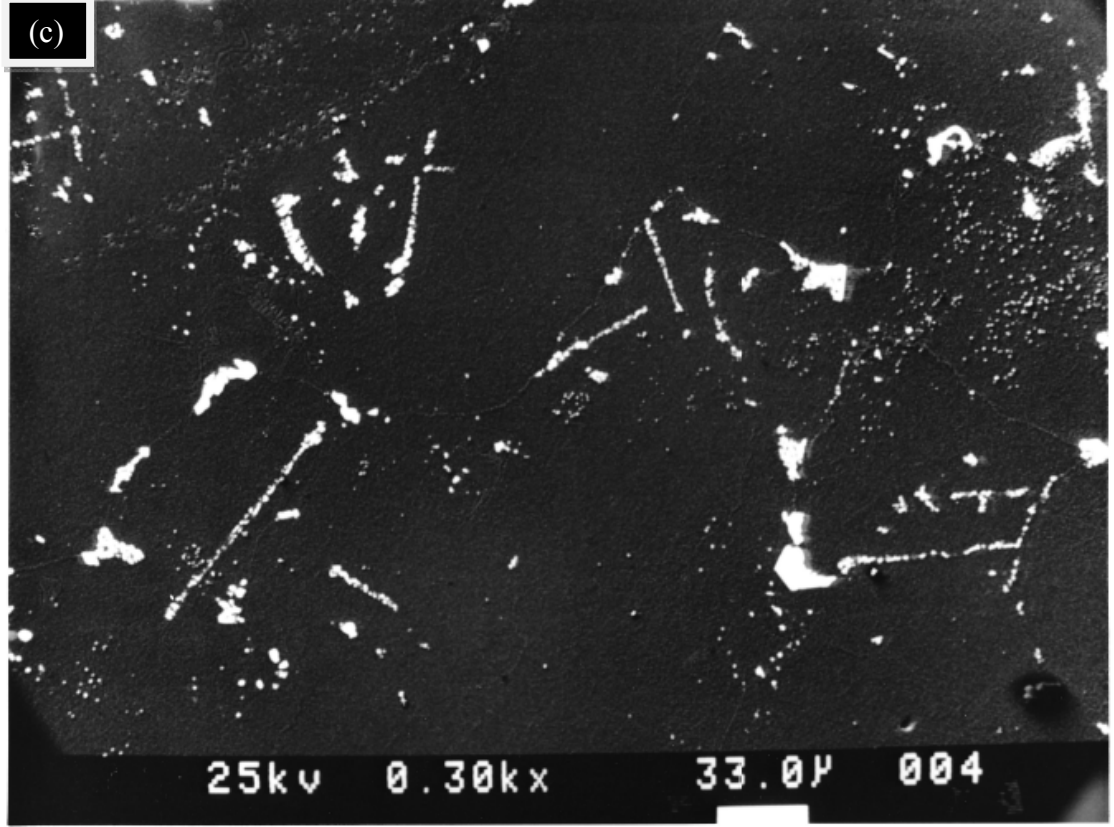
#### 4.2 MAR-M 002 SÜPERALAŞIMINDA KARBÜR OLGUNLAŞMASI

870  $^{\circ}C$ 'de farklı sürelerde yaşlandırma işlemi uygulanmış numunelerin SEM görüntülerinden görüntü analiz yazılımı kullanılarak çökelen karbür fazlarının parçacık boyutları belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bu numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. 80 saate kadar karbür fazları dane sınırları boyunca süresiz bir film şeklinde çökelmiştir. 80 saatten sonra çökelen karbür fazları birleşerek dane sınırları boyunca bir film oluşturmuştur. Bu nedenle bu süreden sonra belirlenen parçacık boyutları gerçek değerde değildir.

Çizelge 4.3. Farklı yaşlandırma sürelerinde karbür fazının ortalama parçacık boyutları.

yaşlandırma süresi ( $s^{1/3}$ )	24	35	39	42	52	66	73	83
$\gamma'$ ortalama parçacık boyutu ( $\mu m$ )	2,636	2,723	3,028	3,088	3,255	1,937	2,296	2,443



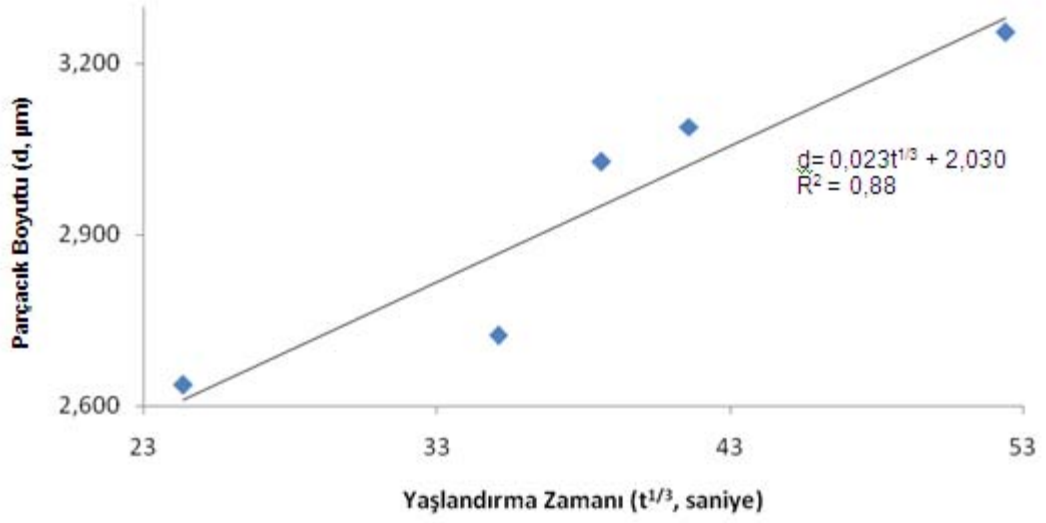


Şekil 4.3. 870 °C’de yaşlandırma işlemine tabi tutulmuş MAR-M 002 süperalaşımında karbür parçacıklarının mikroyapı görüntüleri, (a) 4 saat, (b) 16 saat, (c) 80 saat.

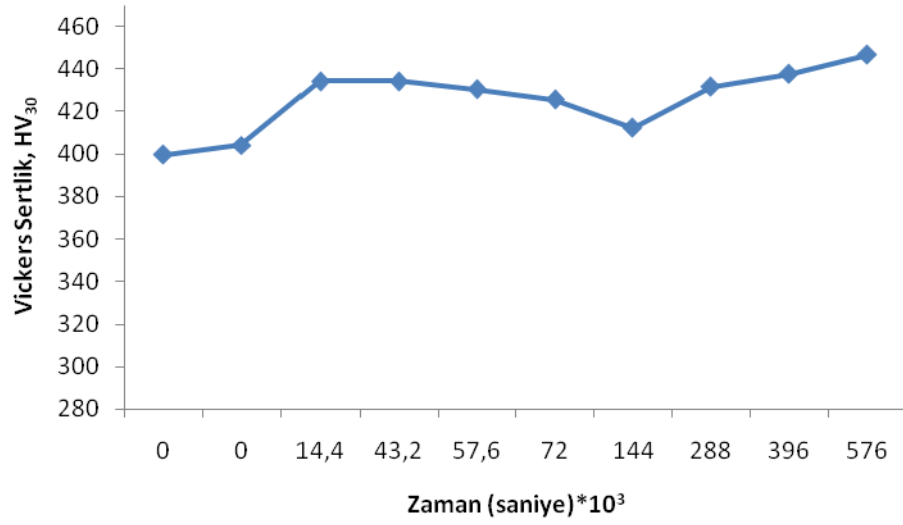
Çizelge 4.3’e göre 80 saate kadar yaşlandırma süresine bağlı olarak parçacık boyutunun eğrisi çizilmiştir (Şekil 4.4). Bu eğriye göre karbür parçacıklarının boyutu ( $d$ ) ile yaşlandırma süresi ( $t^{1/3}$ ) lineer bir davranış göstermektedir. Bu sonuç karbür parçacıklarının büyüme davranışının bu yaşlandırma süresi aralığında LSW teorisine uyduğunu göstermektedir. Buna göre bu eğrinin eğimi 870 °C’de yaşlandırma işlemi uygulanmış MAR-M 002 süperalaşımı için karbür parçacıklarının büyüme oran sabiti;  $k$ ; değerini vermektedir. Bu alaşım için  $k$  değeri  $23 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}/\text{sn}^{1/3}$  olarak hesaplanmıştır.

#### 4.3 MAR-M 002 SÜPERALAŞIMININ SERTLİK DEĞERİ

Süperalaşımın sertliği genel olarak  $\gamma'$  fazının hacim fraksiyonuna ve parçacık boyutuna bağlıdır. MAR-M 002 süperalaşımının 870 °C’de artan yaşlandırma süresine bağlı olarak sertlik değerindeki değişimin eğrisi Şekil 4.5’te



Şekil 4.4. Yaşlanma sürelerine bağlı olarak karbür parçacıklarının ortalama parçacık boyut değişimi.



Şekil 4.5. MAR-M 002 süperalaşımının 870 °C'de yaşlandırma süresine bağlı sertlik eğrisi.

verilmiştir. Bu eğriye göre 4 saat yaşlandırma süresinden sonra maksimum sertlik elde edilmiş, yaşlandırma süresi artsa da sertlik stabil kalmıştır. Bu alaşım için çıkılabilinen maksimum sertlik değeri bu yaşlandırma sıcaklığında ve yaşlandırma süresi aralığında 434 HV<sub>30</sub>'dur.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

### 5.1 $\gamma'$ OLGUNLAŞMASI

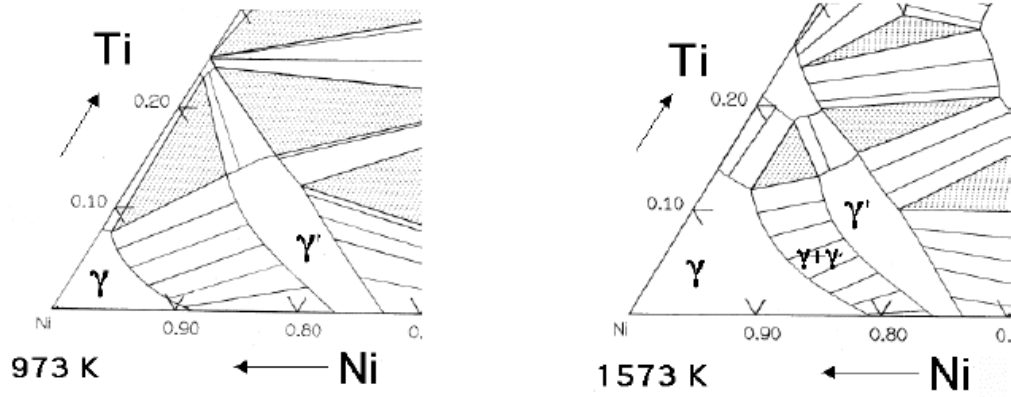
Parçacık büyüme oran sabiti, k, şu formülle verilmektedir:

$$k = \frac{8 \sigma V_m^2 D C_e}{9 RT} \quad (6.1)$$

Burada;  $\sigma$ , matriks-parçacık faz sınırı birim alanı başına düşen yüzey enerjisi ( $J/m^2$ ),  $V_m$  çökeltinin molar hacmi ( $m^3/mol$ ),  $D$  matriks içindeki temel ana elementin difüzyon katsayısı ( $m^2/s$ ),  $C_e$  eşitlik içindeki elementin matriks konsantrasyonu ( $mol/m^3$ ),  $R$  gaz sabiti ve  $T$  sıcaklıktır [30]. Formülden de anlaşılacağı gibi k sabiti çökeltinin molar hacminin karesi ve alaşım elementlerinin difüzyon katsayısı ile doğru orantılıdır. Buna göre üç alaşımın kimyasal kompozisyonları ve  $\gamma'$  parçacıklarının molar hacimleri karşılaştırılabilir. Farklı alaşımların kimyasal kompozisyonları Çizelge 5.1'de verilmiştir. GH742 ve CMSX-2'den farklı olarak MAR-M 002 süperalaşımında alaşım elementi olarak Hf, C, Zr ve B kullanılmıştır. Hf elementi nikel esaslı süperalaşımlarda  $\gamma'$  yapıcı olarak kullanılan III, IV ve V. grup elementleri içerisinde yer almaktadır. Al ve Ti miktarlarına bakıldığında MAR-M 002 ile CMSX-2 alaşımlarında birbirlerine yakın oldukları görülmektedir. Bu nedenle k değerleri arasındaki fark aşırı değildir. MAR-M 002 içerisindeki Hf elementi Al ve Ti elementleri ile birlikte  $\gamma'$  çökmesini desteklemektedir. C, Zr ve B elementleri ise dane sınırı segregasyonuna neden olurlar. Bunlar daha çok karbürlerin dane sınırı boyunca çökelmelerine katkıda bulunurlar.  $\gamma'$  parçacıklarının miktarının kimyasal kompozisyon ve sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 5.1'de verilen üçlü faz diyagramlarında da görülmektedir [32].

Çizelge 5.1. Nikel esaslı süperalaşımların kimyasal kompozisyonları.

Alaşım	Ni	Cr	Co	W	Mo	Nb	Al	Ta	Hf	Ti	C	Zr	B
MAR-M 002	59.8	9.0	10	10	-	-	5.5	2.5	1.5	1.5	0.14	0.05	0.0015
GH742	62.98	14.15	10.14	-	5.03	2.62	2.49	-	-	2.59	-	-	-
CMSX-2	66.52	7.8	4.6	7.9	0.6	-	5.62	6.0	-	1.0	-	-	-



Şekil 5.1. Ni-Al-Ti üçlü faz diyagramlarında ( $\gamma$ ) ve ( $\gamma'$ ) faz bölgeleri [32].

## 5.2 KARBÜR OLGUNLAŞMASI

Literatürde karbür parçacıklarının büyüme davranışı üzerine çalışma henüz yapılmamıştır. Bu nedenle karbür olgunlaşması için hesaplanan k değeri diğer alaşımlarda oluşan karbür parçacıklarının büyüme oranı ile karşılaştırılamamaktadır. Hesaplanan k değeri  $\gamma'$  parçacıklarının büyüme oran sabitinden yaklaşık 7 kat büyüktür. Buna göre bu alaşım için karbür parçacıkları yaşlandırma süresine bağlı olarak  $\gamma'$  parçacıklarına oranla daha hızlı büyümektedir.

## 5.3 SERTLİK DEĞERİ

MAR-M 002 süperalaşımında sertliğin stabil kalması çökelme sertleşmesi teorisini desteklemektedir. Eğer parçacık kritik boyuttan küçük ise bu parçacık dislokasyonlar tarafından deforme edilebilir ya da kırılabilir ya da dislokasyon çiftlerini zayıf bağlar. Bu durumda parçacık boyutunun artması ile mukavemet artar. Diğer yandan parçacık boyutu kritik parçacık boyutundan büyükse dislokasyonların parçacığı kırması zorlaşır ve dislokasyonlar parçacık etrafından dolaşmak için yol bulur. Bu durumda parçacık boyutunun artması ile mukavemet azalır [27]. 870 °C yaşlandırma sıcaklığı  $\gamma'$  parçacıklarının kritik parçacık boyutuna ulaşmaları için yeterli gelmemiştir. Bu nedenle sertlik değerinde herhangi bir düşme ya da artış gözlenmemiştir. Benzer sonuç GH742 süperalaşımının 900 °C'de yaşlandırılması

sonucu elde edilmiştir. Kritik parçacık boyutu 127 nm iken 900 °C'de  $\gamma'$  parçacıkları en yüksek 106 nm'ye kadar büyümüştür. Bu durumda da kritik parçacık boyutuna ulaşamayan  $\gamma'$  parçacıklarına bağlı olarak sertlik 450HV'de stabil kalmıştır.



## KAYNAKLAR

- [1] Dal, K., “Manufacturing Engineer’s Reference Book”, Butterwooth-Heinman, 62, (1993).
- [2] Kahraman, F., “Süperalaşımın nitrürlenerek yüzey özelliklerinin incelenmesi”, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 30.s., (2008).
- [3] Bradley, E.F., “Source Book on Materials for Elevated Temperature Applications”, American Society for Metals, Metals Park, OH(29), (1979).
- [4] Donachie, M.J., Donachie, S.J., “Superalloys-A Technical Guide, 2<sup>nd</sup> ed.” ASM International, The Materials Information Society, Materials Park, OH(44073-0002), 29-31 s., (2002).
- [5] Çay, V.V., Ozan, S., “Süperalaşım ve Uygulama Alanları”, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları, 178-189, (2009).
- [6] Loria, E.A., “Recent Development in The Progress of Superalloy, 718”, JOM 44(6), 33-36, (1992).
- [7] Reed, R.C., “The Superalloys-Fundamentals And Applications”, Cambridge University Pres, New York, 4-49 s., (2006).
- [8] Erdoğan, Dr.M. (Çeviri Editörü), “Mühendislik Alaşımının Yapı ve Özellikleri, Demir Dışı Alaşım, Cilt 2”, Nobel Yayınevi, Ankara, 509-517, (2001). [Smith, W.F., “Structure and Properties of Engineering Alloys, 2<sup>nd</sup> ed.”, University of Central Florida, (1998).]
- [9] Choudhury, I.A., El-Baradie, M.A., “Machinability of nickel-base superalloys: A general review”, Journal of Materials Processing Technology (77), 278-284, (1998).
- [10] Bradley, E.F., “Superalloys”, ASM International Metals Park, OH(44073), 26s., (1989).
- [11] Hagel, W.C., Wiley, J., “The Superalloys”, New York, 29s., (1972).
- [12] Somoza, A., Santos, G., Ges, A., Versacı, R., Plazaola, F., “Age-hardening and precipitation phenomena in the Inconel-713C superalloy studied by means of positron lifetime spectroscopy”, Pys. Stat. Sol. (a), 174-189, (1999).

- [13] Tiley, J., Viswanathan, G.B., Srinivasan, R., Banerjee, R., Dimiduk, D.M., Fraser, H.L., “Coarsening kinetics of  $\gamma'$  precipitates in the commercial nickel base superalloy Rene 88 DT”, *Acta Materialia* (57), 2538-2549, (2009).
- [14] Glage, A., “Nikel-based superalloys and their application in the aircraft industry”, *Universita Delgi Studi di Trento, Metallurgia dei etalli non ferrosi*, (2006-2007).
- [15] Zickler, G.A., Schnitzer, R., Radis, R., Hochfellner, R., Schweins, R., Stockinger, M., Leitner, H., “Microstructure and mechanical properties of the superalloy ATI Allvac<sup>®</sup>718 Plus<sup>™</sup>”, *Materials Science and Engineering A* 523, 295-303, (2009).
- [16] Smith, W.F., “Structure and Properties of Engineering Alloys, 2<sup>nd</sup> ed.”, McGraw-Hill, 26-54, (1993).
- [17] A. Baldan, “On the thin-section size dependent creep strength of a single crystal Nickel-base superalloy”, *Journal of Materials Science* 30, 6288-6298, (1995).
- [18] A. Baldan, “Combined effects of thin-section size, grain size and cavitation on the high temperature creep fracture properties of a Nickel-base superalloy”, *Journal of Materials Science* 32, 35-45, (1997).
- [19] A. Baldan, “On the thin-section size and grain size dependent monkman-grant ductility of a Nickel-base superalloy”, *Materials Science and Technology*, volume 13, 1033-1038, (1997).
- [20] Polmear, I.J., “Aluminium alloys-A century of age hardening”, *Materials Forum Volume*, 28, 1-14, (2004).
- [21] Jacobs, M.H., “Precipitation Hardening”, TALAT Lecture 1204, The University of Birmingham, UK, (1999).
- [22] Russell, K.C., “Precipitate coarsening and grain growth in steels”, Massachusetts Institute of Technology, Department of Nuclear Engineering, Cambridge, MA 02139-4307, (1998).
- [23] Wng, T., Sheng, G., Liu, Z.K., Chen, L.Q., “Coarsening kinetics of  $\gamma'$  precipitates in the Ni-Al-Mo system”, *Acta Materialia* (56), 5544-5551, (2008).

- [24] Coakley, J., Basoalto, H., Dye, D., “Coarsening of a Multimodal nickel-base superalloy”, *Acta Materialia* (58), 4019-4028, (2010).
- [25] Mao, J., “Gamma prime precipitation modeling and strength responses in powder metallurgy superalloys”, College of Engineering and Mineral Resources, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Doctor of Philosophy, (2002).
- [26] Baldan, A., “Review progress in ostwald ripening theories and their applications to the  $\gamma'$ -precipitates in nickel-base superalloys, Part II, Nickel-base superalloys”, *Journal of Material Science* (37), 2379-2405, (2002).
- [27] Li, H., Song, X., Wang, Y., Chen, G., “Coarsening and age hardening behaviors of  $\gamma'$  particles in GH742 during high temperature treatment”. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 16(5), 81-86, (2009).
- [28] Zhao, S., Xie, X., Smith, G.D., Patel, S.J., “Gamma prime coarsening and age-hardening behaviors in a new nickel base superalloy”, *Materials Letters*, 58, 1784-1787, (2004).
- [29] Ges, A.M., Fornaro, O., Palacio, H.A., “Coarsening behavior of a ni-base superalloy under different heat treatment conditions”, *Materials Science and Engineering A* (458), 96-100, (2007).
- [30] Baldan, A., “Review progress in ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys, Part I, ostwald ripening theories”, *Journal of Material Science* (37), 2171-2202, (2002).
- [31] Hong-Yu, L., Lingli, Z., Xiping, S., Yanli, W., Guoliang, C., “Coarsening behavior of  $\gamma'$  particles in a nickel-base superalloy”, *Rare Metals*, 28(2), 197-201, (2009).
- [32] Bhadeshia, H.K.D.H., “University of Cambridge” <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/superalloys.html> (2003).

## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

**Adı Soyadı:** Aynur GÜRBÜZ

**Doğum Tarihi:** 24/10/1982

**Öğrenim Durumu:**

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	Anadolu Üniversitesi - Eskişehir	2000–2005

### ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. S. Turan, E. Özel, A. Altınok, M. Gürbüz, “Zn-Fe-Cr Spinel Oluşumu Üzerine Başlangıç Hammaddeleri, Sentezleme Sıcaklığı ve Zamanın Etkisi”, III. Uluslar arası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri, 17–19 Ekim, Eskişehir, 364–376, (2005).
2. F. Kara, E. Suvacı, A. Altınok, “Nem Kontrollü Karolar”, Türk Seramik Derneği - VI. Uluslar Arası Katılımlı Seramik Kongresi, 30 Ekim – 1 Kasım, Adapazarı, 191, (2006).