

ARAŞTIRMA MAKALESİ /RESEARCH ARTICLE

**C-276 NİKEL ALAŞIMININ OKSİTLENME DAVRANIŞININ SEM İLE
İNCELENMESİ**

Esra DOKUMACI¹, Bülent ÖNAY²

ÖZ

Bu çalışmada, C-276 Ni alaşımı numuneleri 1000 °C'den düşük ve yüksek sıcaklıklarda durgun hava ortamında çevrimsel olarak oksitlenmişlerdir. Deneyle sonrasında numune yüzeylerinde oluşan oksit tabakalarının düzlemsel ve kesitsel yapıları ile oksit ve metalik bölgelerin kimyasal kompozisyon değişimleri, geri saçılmış elektron detektörü ve enerji dağılım spektrometresine (EDS) sahip bir taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Numunelerin oksitlenme davranışları, oksidasyon ürünlerinde yapılan noktasal, çizgisel ve alansal EDS analizleri yardımıyla açıklanmıştır. 1000 °C'den yüksek sıcaklıklarda, numunelerin oksitlenme miktarında artış olduğu ve molibden elementinin alaşımdan buharlaşma yoluyla uzaklaştığı görülmüştür. Buharlaşmanın yüzeyde oluşan oksit tabakalarının dökülmesine neden olabileceği, bu bölgelerde yapılan gözlemler ve analizlere dayanılarak, öne sürülmüştür.

Anahtar Kelimeler : Nikel alaşımları, Yüksek sıcaklık korozyonu, SEM, EDS.

SEM INVESTIGATION OF OXIDATION BEHAVIOR OF C-276 NICKEL ALLOY

ABSTRACT

In this study, cyclic oxidation tests were conducted on C-276 Ni alloy samples both at low (T<1000 °C) and high temperatures (T>1000 °C) in stagnant air environments. After the tests, planar and cross-sectional structural features of the scales as well as the chemical compositions of the metallic and oxide regions were investigated using a scanning electron microscope equipped with a back-scattered electron detector and a x-ray energy dispersive spectrometer (EDS). Results of the point, line and area EDS analyses were used to explain the oxidation behavior of the alloy. Both relatively higher weight gains and volatilization of Molybdenum (Mo) were observed for the samples oxidized at temperatures above 1000 °C. Results suggested that Mo volatilization might be responsible for the scale spallation observed for the samples oxidized at higher temperatures.

Keywords: Nickel alloys, High temperature corrosion, SEM, EDS.

1. GİRİŞ

Günümüzde, uçak motorları, endüstriyel fırınlar ve elektrik enerjisi üreten gaz türbinleri gibi sistemlerdeki yüksek sıcaklık (T>700°C) ortamlarında kullanılan çelikler, nikel ve kobalt

alaşımlarının (süperalaşımlar) çoğu, kullanım sıcaklıklarının sınırlarına yaklaşmışlardır. Bu malzemelerin yüksek sıcaklıklarda kullanılması durumunda sürünme özellikleri önem kazanmaktadır (Buckman, 1988; Davis, 1997). Bu sebeple, bu malzemelerin yerlerini, gelecekte,

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü 35160, Tınaztepe Yerleşkesi, Buca-İzmir.

Tel: 0-232-412 74 68; Faks: 0-232-412 74 52; E-posta: esra.dokumaci@deu.edu.tr

molibden (Mo) gibi çok yüksek ergime sıcaklığına sahip refrakter esaslı metallerin alaşımlarına bırakacakları düşünülmektedir (Akhtar vd., 2006; Kawagishi vd., 2006; Hebsur vd., 1989).

Yüksek ergime sıcaklığına sahip Mo elementi alaşım elemanı olarak ilave edildiğinde malzemelerin, sertlik, tokluk, aşınma direnci ile yüksek sıcaklık sürünme direncini arttırmaktadır. Ayrıca Mo, yüksek termal iletkenliği ve düşük termal genleşme katsayısı nedeniyle termal şoka karşı dirençli olup, düşük özgül ısıya sahip bir metaldir (Johnson, 1990; Helmick, 2003). Fakat Mo metalinin en temel dezavantajı, yüksek sıcaklık uygulamalarında ($T > 700^{\circ}\text{C}$) hava ortamında düşük oksitlenme direncine sahip olmasıdır. Oksitlenme sonucu oluşan MoO_3 fazının kolay buharlaşması nedeniyle Mo metali ve alaşımlarının yüzeylerinde koruyucu oksit tabakaları oluşmamaktadır (Smolik vd., 2000; Pérez vd., 1998; Habazaki vd., 1999; Davis, 1997).

Bu çalışmada, Mo miktarı % 10'dan fazla olan C-276 Ni alaşımının yüksek sıcaklık oksidasyonu incelenmiştir. C-276 alaşımı numuneleri üzerinde 1000°C ' den düşük ($T < 1000^{\circ}\text{C}$) ve yüksek ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) sıcaklıklarda ve durgun hava ortamında çevrimsel oksitlenme deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonrasında numune yüzeyinde oluşan oksit tabakalarının yapıları ve kimyasal kompozisyonları, geri saçılmış elektron (BE) detektörü ve enerji dağılım spektrometresine (EDS) sahip bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı, Molibden oranı yüksek olan alaşımların yüksek sıcaklıklardaki oksitlenme davranışlarına Mo elementinin nasıl etki yaptığının anlaşılmasıdır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Daido Steel Co Ltd. (Japonya) tarafından temin edilen C-276 Ni alaşımı kullanılmıştır. Kullanılan alaşımın nominal (ticari) kompozisyonu ile deneysel (EDS) kompozisyonu Tablo 1'de verilmiştir. Oksitlenme deneyleri için, alaşımın silindirik bir çubuğundan, yaklaşık 2 mm kalınlığında, plaka şeklinde numuneler kesilmiş, kullanmadan önce numunelerin iki geniş yüzeyi 800 gritlik SiC zımpara ile

zımparalandıktan sonra numune yüzeyinde, kenara yakın olacak şekilde, 2 mm çapında bir delik açılmıştır. Deney öncesinde, ultrasonik olarak aseton içinde temizlenen ve ağırlığı ölçülen numune, kısa bir Ni-Cr tel yardımıyla seramik pota içine asılarak yüksek sıcaklık oksitlenme deneylerinin yapıldığı fırına (HERAEUS-Baseloader BL 1801model) yerleştirilmiştir. İlk grup deneyler düşük sıcaklıklarda ($T < 1000^{\circ}\text{C}$) yapılmıştır. Bu deneylerde numune, ilk önce, fırın içerisindeki durgun hava ortamında 500°C 'de 30 dakika oksitlenmiştir. Bu süre sonunda numune fırın içinde soğumaya bırakılmıştır. Fırından alındıktan sonra numune tekrar tartılmış ve yüzeyinde oluşan tabakaların SEM (JEOL JSM-6060 model) ile analizleri yapılmıştır. Daha sonra aynı numune tekrar fırına yerleştirilerek 700°C 'de 30 dakika daha oksitlenmiştir. Aynı numune için benzer işlemler 800°C , 900°C ve 1150°C sıcaklıklarda da tekrarlanmıştır. Kısa süreli (30 dakika) bu çevrimsel oksitlenme deneyleri sırasında yapılan SEM incelemelerine dayanarak aynı numune, en yüksek deney sıcaklığı olan 1150°C 'de 6 saat daha oksitlenmiştir. İkinci grup deneyde ise, yukarıda açıklandığı gibi hazırlanan yeni bir C-276 numunesi ise, 1150°C 'de toplam 42 saat oksitlenmiştir.

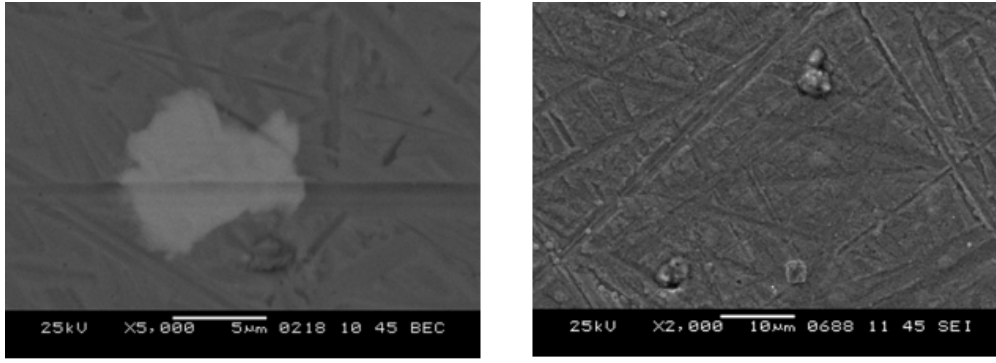
3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 1a'da, düşük sıcaklıkta (500°C) oksitlenmiş bir C-276 numunesinin yüzey görüntüsü verilmiştir. Hazırlık sırasında numune yüzeyinde oluşan zımpara izlerinin oksitlenmeden sonra da görünebilir olması (Şekil 1a), bu sıcaklıkta numune yüzeyinde kalın bir oksit tabakasının oluşmadığını göstermektedir. Çünkü, C-276 gibi nikel alaşımlarının yüksek sıcaklıktaki hava ortamında oksitlenmesi sonucunda oluşacak krom oksit ile, özellikle, nikel oksit tabakalarının zımpara izleri gibi yüzey hatalarını ortadan kaldıracığı beklenir. Ayrıca, deney sonrasında numune için ölçülen ağırlık değişimi (g/cm^2 olarak) sıfıra yakın bir değerde olmuştur. Şekil 1b'de ise, aynı numunenin 900°C 'de 30 dakika oksitlenmesinden sonraki yüzeyinin SEM resmi verilmiştir. Bu resimde de numune yüzeyinde zımpara izlerinin hala görünebilir olması, 900°C 'de oluşan oksit tabakaların bile yüzey hatalarını örtecek kalınlıkta olmadığını bir kanıttır.

Tablo 1. C-276 Ni alaşımının nominal (Stolof, 1990) ve deneysel (EDS) kompozisyonu

	Kompozisyon , ağırlıkça %									
	Ni	Cr	Co	Mo	W	Fe	Mn	Si	C	Diğer
Nominal	Balans	15,5	2,5	16,0	3,7	5,5	1,0	0,1	0,03	0,3V
Deneysel	Balans	15,0	-	13,5	6,2	5,6	-	-	-	-

(-) işaretli elementler incelenmemiştir.



(a)

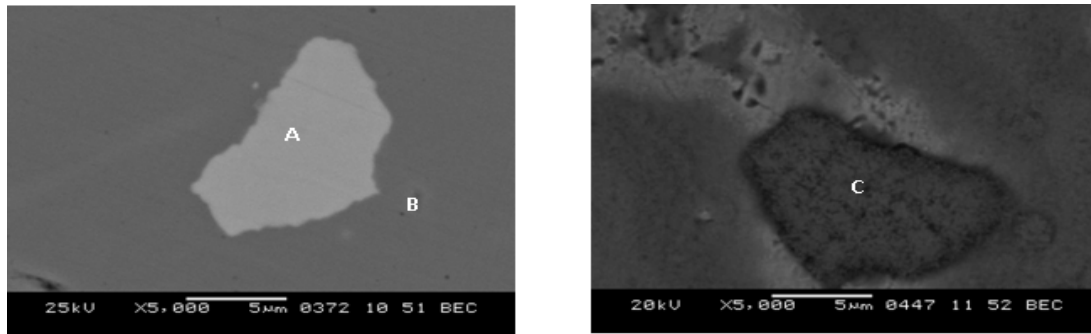
(b)

Şekil 1. C-276 numune yüzeyinin (a) 500 °C ve (b) 900 °C de 30 dakika oksitlenme sonrası SEM görüntüleri

C-276 alaşımının bir başka numunesinin 900°C’de bir saat süreyle oksitlenmesi sonrasında ölçülen ağırlık değişiminin de kullanılan tartı cihazının hata düzeyi içerisinde kaldığı görülmüştür. Ayrıca, bu numunede, Şekil 1a’da da görüldüğü gibi, BE resimlerinde parlak olarak görünen bölgelerin bulunduğu saptanmıştır (Şekil 2). BE resimleri ile Tablo 2’de verilen EDS analizlerinden, bu bölgelerin Mo elementince zengin olup W ve Ni elementlerini de içerdiği görülmektedir. Analiz sonuçları ve yapılan literatür incelemesine dayanarak bu bölgelerin, alaşımın üretimi sırasında meydana gelen metallerearası (intermetalik) fazlar (çökeltiler) olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç, Tablo 1’de bu alaşım için verilen kompozisyon değerleri arasındaki farklılığı da açıklamaktadır. EDS ile saptanan Mo miktarının nominal değerden daha düşük olması, alaşıma eklenen bu elementin bir kısmının çökeltilerde toplanmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 2b ve Tablo 2’de görüldüğü gibi numunenin 900°C’de oksitlenmesiyle intermetalik çökeltiler üzerinde Ni elementince zengin bir oksit tabakası oluşmuştur. Fakat, aynı zamanda, çökelti içerisindeki Mo elementinin miktarının da azaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak iki farklı görüş öne sürüle

bilir; birincisi, oluşan nikel oksit tabakasının kalın olması nedeniyle EDS cihazına ulaşan Mo karakteristik radyasyonunun miktarının azalması, ikincisi de oksitlenme sırasında Mo elementinin intermetalik çökeltiden uzaklaşmasıdır.

Şekil 3’te yüksek sıcaklıkta (1150 °C) oksitlenen bir C-276 numunesinin yüzeyinden alınan SEM resmi ile resimdeki bölgenin x-ışınları element haritalaması verilmiştir. Şekil 4a’da da bu numune yüzeyinden dökülen oksit tabakasının kesitinden alınan BE görüntüsü vardır. Bu analizlere göre, yüksek sıcaklıkta oksitlenen C-276 alaşımının yüzeyinde katmanlı bir oksit tabakası oluşmuştur. Tabakanın en üst katmanı Ni elementince zengindir ve alttaki katmanlara göre daha büyük taneli bir yapıya sahiptir. Şekil 3’te de bir bölümü görülen bu en üst katmanın altındaki katmanın ise Cr elementince zengin olduğu, Şekil 3b’deki element haritası ile Şekil 4b’deki çizgisel EDS analizinden anlaşılmaktadır. Deney sonunda bu numune için 0,0003 g/cm² lik ağırlık değişimi ölçülmüştür. Bu ölçümde, numuneden dökülen oksit tabakalarının ağırlıkları da hesaba katılmıştır. Şekil 5a’da verilen fotoğrafta, dökülen oksit tabakaları görülmektedir.



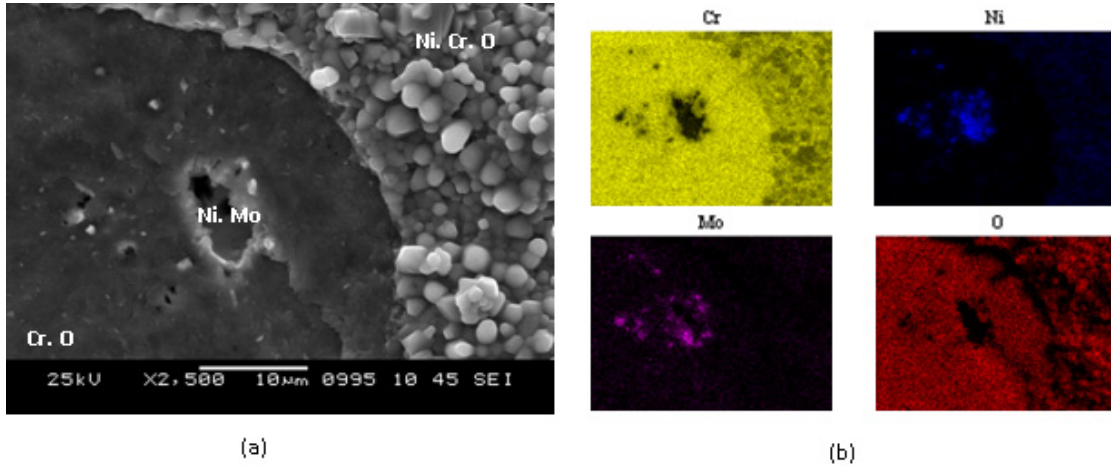
(a)

(b)

Şekil 2. Parlatılmış C-276 numune yüzeyinin (a) oksitlenme öncesi ve (b) 900 °C de 1 saat oksitlenme sonrası BE görüntüleri.

Tablo 2. Parlatılmış C-276 numunesinde oksitlenme öncesi ve sonrasında Şekil 2 de gösterilen alanlardan alınan EDS analiz sonuçları

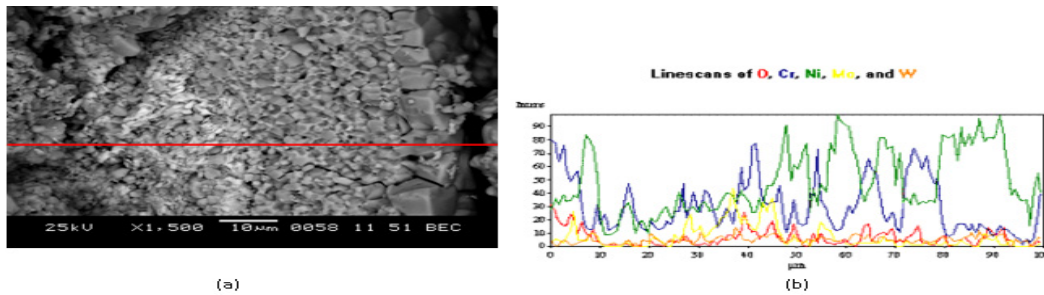
	Kompozisyon, ağırlıkça %					
	Ni	Cr	Fe	W	Mo	O
A	28,236	11,470	3,267	14,618	40,610	1,800
B	56,625	15,202	5,672	7,018	14,454	1,029
C	42,848	6,792	5,278	5,693	14,250	25,139



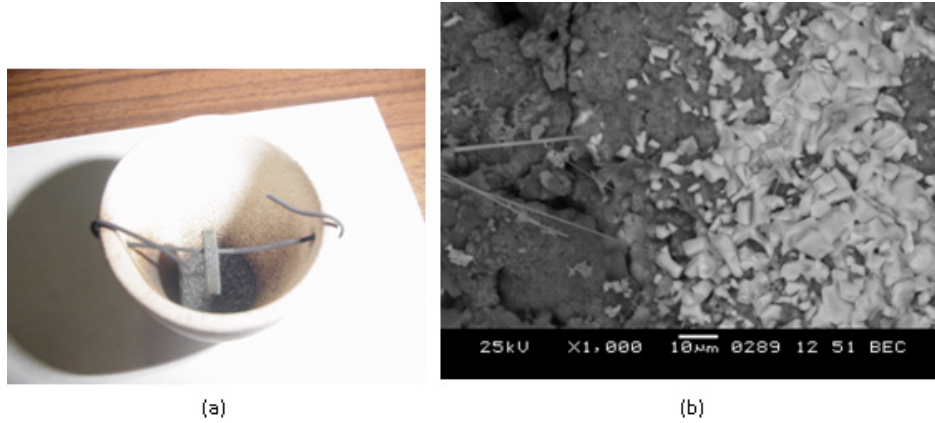
Şekil 3. C-276 numune yüzeyinin 1150 °C de 6 saat oksitlenme sonrası (a) SE görüntüsü (b) x-ışınları element haritalaması

Yüksek sıcaklık (1150 °C) oksidasyon deneyinde kullanılan seramik potaların iç yüzeylerinde, deney sonrasında, sarı-kahve renkli bölgeler gözlenmiştir (Şekil 5a). Potadan kırılarak çıkarılan ve renkli bölgeleri içeren bir parçada yapılan BE (Şekil 5b) ve EDS analizlerinde bu bölgelerde, ağırlık olarak, % 42 Mo, % 25 W gibi ağır elementlerin yanısıra % 20 oksijen ve % 12 magnezyum bulunmuştur. Oksijen ve Mg elementlerinin pota malzemesinden kaynaklandığı düşünülebilir de, O elementinin yalnızca seramik potadan kaynaklanmadığı öne sürülebilir. Bunun nedeni, Mo ve W elementlerinin erime sıcaklıklarının (Mo ; 2617 °C, W; 3407 °C) deney sıcaklığına göre çok yüksek olmaları fakat, bu elementlerin oksitlerinin erime sıcaklıklarının (MoO₃ ; 795 °C, WO₃ ; 1500 °C) deney

sıcaklığına yakın olmalarıdır. Dolayısıyla, deney sırasında oluşan MoO₃ ve WO₃ gibi oksitlerin, özellikle yüksek sıcaklıklardaki (T>1000° C) deneylerde, buharlaşarak numuneden ayrıldıkları ve seramik potanın iç yüzeyinde yoğunlaşmaları mümkündür. Mo ve W elementlerinin oksitlenerek numuneden ayrıldıkları hipotezi, daha önce tartışıldığı gibi, alaşım içindeki intermetalik fazların kompozisyonlarının da oksitlenmeyle değiştiğini gösteren Tablo 2'deki analiz sonuçlarıyla da uyumludur. Ayrıca, MoO₃ fazının buharlaşmasının, numune yüzeyinde oluşan oksit tabakalarının dökülmesinde de etkin olduğu da düşünülmektedir. Şekil 3'de, dökülen oksit tabakalarının altında Mo elementince zengin bölgelerin bulunduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4. C-276 numune yüzeyinden 1150 °C de 6 saat oksitlenme sonrasında dökülen oksit tabakasının kesitinden alınan (a) SE görüntüsü ve (b) seçilen bölgenin çizgisel analizi



Şekil 5. C-276 numunesini barındıran (a) seramik potanın fotoğrafı ve (b) pota iç yüzeyinin BE görüntüsü

4. SONUÇLAR

- C-276 alaşımının hava ortamındaki oksitlenme hızı sıcaklıkla artmaktadır. Bu artışın nedeni, yüksek sıcaklıklarda ($T > 1000$ °C) Ni elementince zengin oksit tabakalarının oluşmasıdır.
- Alaşım içinde, Mo ve W elementlerinin Ni ile yaptığı intermetalik fazlar (çökeltiler) bulunmaktadır. Bu fazlar, alaşımının yüksek sıcaklık oksitlenme davranışını etkilemektedir.
- 1000 °C'den yüksek sıcaklıklardaki oksitlenme sırasında, düşük erime sıcaklıklarına sahip Mo veya W içeren oksitlerin buharlaştığı ve bunun sonucu alaşımdan madde kaybı olduğu görülmüştür.
- Buharlaşan oksit fazlarının, yüzeyde oluşan tabakalarının dökülmesine de neden oldukları düşünülmektedir.
- SEM'de kullanılan BE görüntüleme tekniğinin, Mo gibi ağır elementlerin bulunduğu alaşımların oksitlenme davranışlarının incelenmesinde etkin bir yöntem olduğu anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

Akhtar, A., Hegde, S. ve Reed, R.C. (2006). The oxidation of single-crystal nickel-based superalloys. *JOM* 58(1), 37.

Buckman, R.W. Jr. (1988). Alloying of refractory metals. *Alloying*, 419-421, Ed: J.R. Walter, M.R. Jackson ve C. T. Sims, Metals Park, OH: ASM International.

Davis, J.R. (1997). ASM Speciality Handbook, Heat Resistant Materials, Metals Park, OH: ASM International, ss. 361.

Habazaki, H., Hon-yashiki, K., Ito, K., Mitsui, H., Kawasashima, A., Asami, K., Hashimoto, K. ve Mrowec, S. (1999). Sulfidation and oxidation-resistant alloys prepared by sputter deposition. *Materials Science and Engineering A267*, 267-276.

Hebsur, M.G., Stephens J.R., Smialek, J.L., Barrett, C.A. ve Fox, D.S. (1989). Influence of Alloying Elements on the Oxidation Behavior of NbAl₃. *Oxidation of High-Temperature Intermetallics* TMS, ss. 171-183.

Helmick, D.A. (2003). High temperature oxidation behaviour of Mo-Si-B base alloys, University of Pittsburg., ss. 6-20.

Johnson, W. A. (1990). Molybdenum, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose-material.

Kawagishi, K., Harada, H., Sato, A. Kobayashi, T. (2006). The Oxidation Properties of Fourth Generation Single-Crystal Nickel-Based Superalloys. *JOM* 58(1), 43-46.

Pérez, F.J., Otero, E., Hierro, M.P., Gomez, C., Pedraza, F., Segovia, J.L. Roman, E. (1998). High temperature corrosion protection of austenitic AISI 304 stainless steel by Si, Mo and Ce ion implantation. *Surface and Coating Technology* 108-109, 127-131.

Smolik, G.R., Petti, D.A. ve Schuetz, S.T. (2000). Oxidation and Volatilization of

TZM alloy in air. *Journal of Nuclear Materials* 283-287, 1458-1462.

Stoloff, N.S. (1990). Wrought and P/M superalloys. *ASM Handbook Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys, Materials Park, OH: ASM International, Vol.1, ss. 950-953.*



Esra DOKUMACI, 2003 yılında DEÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden mezun olmuştur. 2006 yılında DEÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde doktora başlamıştır.

Çalışma alanları; yüksek sıcaklık korozyonu, yüksek sıcaklık malzemelerinin üretimi ve elektron mikroskobu kullanarak malzemelerin incelenmesidir. 2003 yılından beri aynı bölümde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.



Bülent ÖNAY, 1980 yılında ODTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümü'nden mezun olmuş, doktorasını 1986 yılında Ohio State University'de (ABD) tamamlamıştır. Oak Ridge Ulusal Laboratuvarı'nda (ABD)

araştırmacı, Tokyo Teknoloji Üniversitesi'nde (Japonya) öğretim üyesi olarak görev yapan Dr. Önay, 1993-2002 yılları arasında Hitachi Araştırma Laboratuvarı (Japonya) Enerji Üretim Sistemleri Malzeme Araştırma Grubunda Proje Yöneticisi olarak bulunmuştur.