




Elektrik Akım Destekli Sinterleme ile Üretilen Ötektik Yapılı NiAl-34Cr ve NiAl-28Cr-6Mo Alaşımlarının Yüksek Sıcaklık Korozyon Davranışı

¹Cihan Çeper, ²Nuri Ergin, ^{*3}Özkan Özdemir

¹ Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, d190012007@subu.edu.tr, 

² Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, nergin@subu.edu.tr, 

³ Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, oozdemir@subu.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 24.03.2020

Kabul Tarihi: 13.10.2020

Öz

Bu çalışmada, NiAl-34Cr ve NiAl-28Cr-6Mo ötektik alaşımları elektrik akım destekli sinterleme (ECAS) yöntemiyle 3500-4200 A akım aralığında 47 dakika bekleme süresiyle üretilmiştir. Elde edilen numunelerin faz incelemeleri, X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. XRD paternlerinden, NiAl-34Cr alaşımının NiAl ve Cr fazları belirlenirken; NiAl-28Cr-6Mo alaşımının ise NiAl ve CrMo fazları ile birlikte düşük miktarda reaksiyona girmemiş Mo fazının varlığı tespit edilmiştir. Archimed prensibine göre yapılan yoğunluk ölçümlerinde NiAl-34Cr ve NiAl-28Cr-6Mo alaşımlarının nispi yoğunlukları sırasıyla %96.2, %97.9 ve mikrosertlik cihazında Brinell sertlik ucu kullanılarak tespit edilen sertlik değerleri sırasıyla 275 ± 13 HB ve 255 ± 20 HB olarak belirlenmiştir. Ayrıca numunelerin korozyon özellikleri 25% ağı. K₂SO₄ + 75% ağı. Na₂SO₄ tuz ortamında 800, 900 ve 1000°C'de 165 saat (15 Çevrim) sürede sıcak korozyon deneyleriyle incelenmiştir. Korozyon sonrası numunelerin süreye bağlı olarak ağırlık değişimleri, mikroyapı (SEM-EDS) ve faz analizleri gerçekleştirilmiş olup NiAl-34Cr alaşımının korozyon özelliklerinin Mo ilaveli alaşıma kıyasla daha iyi olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: İntermetalik, Nikel Alüminid, Ötektik Alaşım, Sıcak Korozyon, Sinterleme

High Temperature Corrosion Behavior of Eutectic Structured NiAl-34Cr and NiAl-28Cr-6Mo Alloys Produced by Electric Current Activated Sintering

¹Cihan Çeper, ²Nuri Ergin, ^{*3}Özkan Özdemir

¹ Metallurgical and Materials Engineering Department, Sakarya University of Applied Sciences, Sakarya, Turkey, d190012007@subu.edu.tr,

² Metallurgical and Materials Engineering Department, Sakarya University of Applied Sciences, Sakarya, Turkey, nergin@subu.edu.tr

³ Metallurgical and Materials Engineering Department, Sakarya University of Applied Sciences, Sakarya, Turkey, oozdemir@subu.edu.tr

Abstract

In this study, NiAl-34Cr and NiAl-28Cr-6Mo eutectic alloys were produced by electric current assisted sintering (ECAS) method in a 3500-4200 A current range with a waiting time of 47 minutes. Phase examinations of the obtained samples were carried out with the help of X-ray diffraction analysis (XRD). While determining NiAl and Cr phases in NiAl-34Cr alloy from XRD patterns; It was determined that NiAl-28Cr-6Mo alloy consists of two phases, together with Mo residues, NiAl and CrMo. According to the Archimed principle, the relative density of NiAl-34Cr and NiAl-28Cr-6Mo alloys was determined as 96.2%, 97.9% respectively. The hardness values of NiAl-34Cr and NiAl-28Cr-6Mo samples were approximately 275 ± 13 HB and 255 ± 20 HB detected. In addition, the corrosion properties of the samples were examined by hot corrosion tests at 800, 900 and 1000°C for 165 hours (15 cycles) in 25% wt. K₂SO₄ + 75% wt. Na₂SO₄ salt medium. Weight changes, microstructure (SEM-EDS) and phase analysis of the samples after corrosion were carried out, and the corrosion properties of NiAl-34Cr alloy were found to be better compared to the Mo-added alloy.

^{*3} Sorumlu Yazar: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Sakarya/Türkiye,

Keywords: Intermetallic, Nickel Aluminide, Eutectic Alloy, Hot Corrosion, Sintering

1. GİRİŞ

Nikel Alüminidler, yüksek elastik modül, düşük yoğunluk (5.95 g/cm^3), yüksek ergime derecesi (1638°C) ve 1300°C 'ye kadar mükemmel oksidasyon ve korozyon özellikleri sayesinde yüksek sıcaklık uygulamaları için aday malzemeler olarak değerlendirilmektedir [1-8]. Bu malzemelerin pratik uygulamalarda kullanımını sınırlandıran başlıca problemi yetersiz kayma sisteminin ve zayıf tane sınırının sonucu olarak oluşan gevrek karakterleridir [1-8]. Ancak bu konuda son yıllarda yapılan çalışmalar, mikroyapı kontrolü sağlayan üretim yöntemlerinin kullanılması veya Ta, Mo, V, Cr gibi refrakter metallerin sisteme dahil edilerek ötektik in-situ kompozitler oluşturulmasıyla oda ve yüksek sıcaklık tokluğunun iyileştirebileceğini, çökme ve/veya katı çözeltili mekanizmalarıyla yüksek sıcaklık dayanımının artırılabilceğini ortaya koymaktadır [9-12]. NiAl intermetalik malzemesinde oluşabilecek ötektik dönüşümleri incelemek için yapılan çalışmalarda Cr, Mo, Ta, W ve Nb gibi refrakter metaller alaşım elementi olarak tercih edildiğinde NiAl'in oda sıcaklığındaki tokluk değeri ve yüksek sıcaklık mukavemetinin arttığı bildirilmektedir [4-7]. NiAl-28Cr-6Mo ötektik alaşımı, NiAl esaslı birçok alaşımla karşılaştırıldığında, nispeten yüksek ergime derecesi, yüksek sürünme direnci, iyi termal iletkenlik ve oldukça yüksek kırılma tokluğu gibi özelliklerinden dolayı incelenen çok elemanlı sistemlerin en mantıklı seçimi olarak görülmektedir [8, 13, 14]. Son dönemde, yönlü katılma yöntemiyle üretimi gerçekleştirilen ötektik NiAl-Cr(Mo) alaşımının oda sıcaklığındaki kırılma tokluğu ($24 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), polikristalin NiAl'in kırılma tokluğu ($6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek değerlerin elde edildiği bildirilmiş ancak nikel esaslı süperalaşımlar ile karşılaştırıldığında yüksek sıcaklık mukavemetinin artırılması gerektiği vurgulanmıştır [1]. Sheng ve arkadaşları NiAl/Cr(Mo) esaslı malzemelere seramik parçacıkları ilave edilerek yüksek sıcaklık dayanımının artırılacağını bildirmişlerdir [3]. Sıcak korozyon, metal ve alaşımların yüzeyinde meydana gelen koruyucu oksit filmlere zarar verebilen ergiyik durumdaki V_2O_5 , NaVO_3 , NaCl , K_2SO_4 ve Na_2SO_4 gibi tuz içeren maddelerin varlığından kaynaklanan bir çeşit hızlandırılmış korozyon olarak ifade edilebilir. Sıcak korozyon, deniz, havacılık ve endüstride kullanılan gaz türbinleri için büyük sorun bir sorundur. Oksidasyonun aksine sıcak korozyonda, malzeme meydana gelecek hasar önceden tahmin edilememekte ve malzeme çok kısa sürede servis dışı kalmaktadır [15].

Bu çalışmada ötektik NiAl-28Cr-6Mo ve NiAl-34Cr alaşımlarının elektrik akımı destekli sinterleme (ECAS) yöntemi ile üretimleri hedeflenmiştir. Bu malzemelerin üretiminde genellikle geleneksel veya hassas döküm yöntemleri kullanılmaktadır. Yapılan literatür incelemelerinde NiAl-Cr (Mo) ötektik alaşımlarının ECAS tekniği ile üretilmeleri üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. ECAS prosesi, ön şekillendirilme işlemi

gerçekleştirilmiş toz tabletler üzerinden elektrik akımı geçirilmesiyle çok kısa bir zamanda nihai konfigürasyonlara yakın ürünlerin üretilmelerine imkan tanıyan alternatif bir sinterleme tekniğidir. Geleneksel sinterleme teknikleri ile karşılaştırıldığında, daha az yardımcı ekipman gereksinimi, kontrollü atmosfere ihtiyaç duyulmaması, yüksek ısıtma hızı sayesinde daha kısa işlem süresi ve işlem süresine bağlı olarak istenmeyen reaksiyonların ortadan kaldırılması gibi birçok avantaj sağlamaktadır [16]. ECAS tekniği kullanılarak üretimi gerçekleştirilen alaşımların karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS), X-ışınları difraksiyon analizi (XRD), mikrosertlik ve yoğunluk ölçümleri ile yapılmış, sıcak korozyon davranışları 25% ağırlıkta K_2SO_4 + 75% ağırlıkta Na_2SO_4 tuz ortamında farklı sıcaklıklarda çevrimsel olarak belirlenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Malzemelerin Üretimi

NiAl-28Cr-6Mo ve NiAl-34Cr (at.%) alaşımlarının üretiminde, küresel formda Ni (99.5% , $2.2\mu\text{m}$) tozu, gaz atomizasyon yöntemi ile elde edilmiş küresel Al tozu (99.5% , $7-15\mu\text{m}$), keskin köşeli tane yapısına sahip Cr tozu (99.8% , $1-5\mu\text{m}$) ve küresel forma yakın Mo tozu (99.95% , $3-7\mu\text{m}$) başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Ni-Al faz diyagramı dikkate alınarak belirlenen bileşim oranına göre hazırlanan tozların homojen karışımı atritör cihazında 10 saat boyunca zirkon bilyalar (bilya : toz oranı 2:1) ile sağlanmıştır. Karıştırma işlemi sonrası tozların, yüzey pürüzlülüğü minimum seviyeye indirgenmiş kalıplar içerisine alınarak, tek eksenli hidrolik preste 50 MPa basınç altında ön şekillendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Açık atmosferden korumak amacıyla sıkı geçme pim kullanılan kalıp içerisinde tutulan numuneler 47 dakika $3500-4200$ amper aralığında elektrik akımına tabii tutularak üretilmiştir. İşlem sonucunda 20 mm çapında ve 5 mm yüksekliğinde numuneler elde edilmiştir.

2.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Numuneler karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmek için standart numune hazırlama yöntemlerine uygun olarak 1200 gridlik zımpara kademesine kadar zımparalanmış ve alümina solisyon ile parlatılmıştır. Üretilen numunelerde elde edilen fazların tespiti için X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır.

2.3. Sertlik Ölçüm Çalışmaları

Sertlik ölçümleri mikrosertlik cihazında 10 mm çapında Brinell sertlik ucu ile 3000 kg yük altında 10 saniye süresince gerçekleştirilmiş olup yoğunlukları suyun kaldırma kuvveti Archimed prensibine göre hesaplanmış ve nispi yoğunlukları tespit edilmiştir.

2.4. Korozyon Çalışmaları

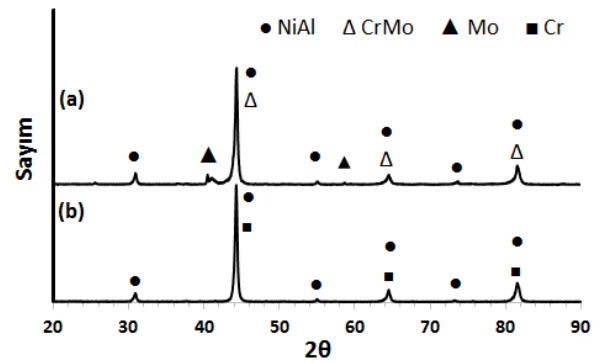
Numunelerin korozyon özellikleri sıcak korozyon testleriyle, çevrimsel olarak 165 saat (15 Çevrim) sürede 800, 900 ve 1000°C'de [17-18] 25% ağırlıkta K_2SO_4 + 75% ağırlıkta Na_2SO_4 tuz karışım ortamında gerçekleştirilmiştir. Her çevrimde 11 saat süresince kroze içerisinde korozyona maruz bırakılan numunelerin yüzeylerinde biriken tuzları çözdürmek amacıyla 5 dakika boyunca kaynatılmış ve kurutulmuştur. Numunelerin ağırlık ölçümleri yapıldıktan sonra tekrar kroze içinde yeni tuz ortamında gömülerek sonraki 11 saatlik çevrim başlatılmıştır. Sıcak korozyon deneyine tabi tutulan numunelerin ağırlık değişimleri (mg/cm^2) üç sıcaklık için de tespit edilmiştir. Mikroyapı ve faz analizi, X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDS) ile karakterize edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

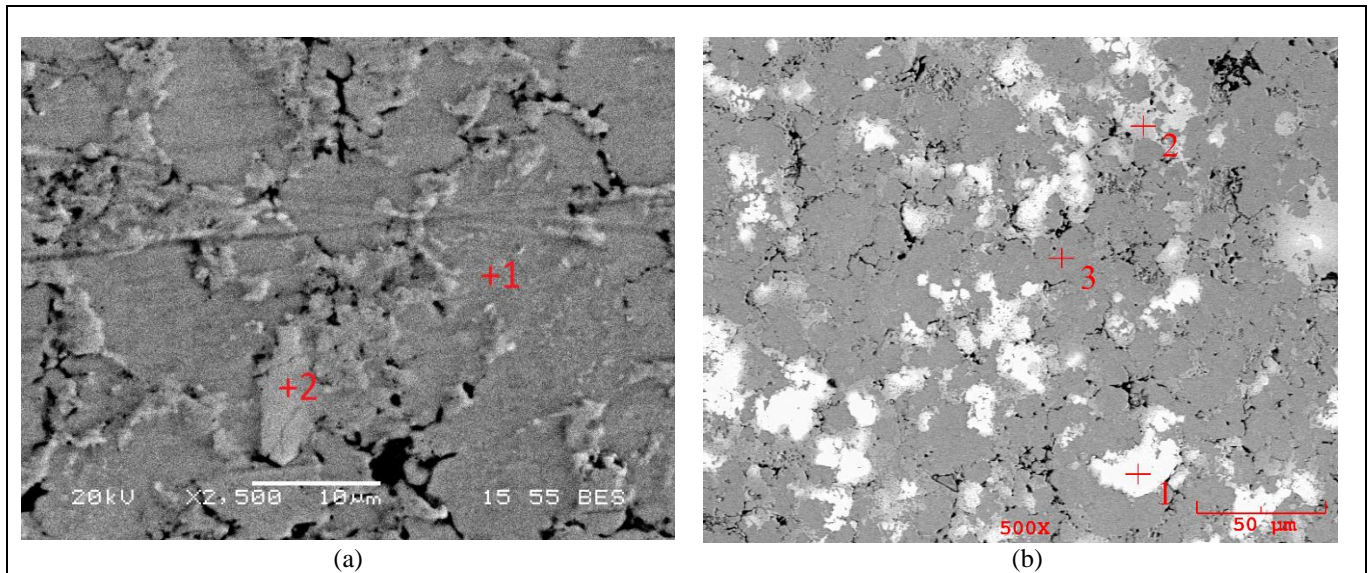
Üretimi gerçekleştirilen ötektik yapılu nikel alüminid esaslı malzemelerde oluşan fazları tespit etmek için x-ışınları difraksiyon analizi kullanılmıştır.

XRD analizlerinden NiAl-34Cr alaşımında NiAl ve Cr fazları tespit edilirken, NiAl-28Cr-6Mo alaşımında ise Mo kalıntıları ile birlikte, belirgin olarak NiAl ve CrMo olmak

üzere iki ana faz belirlenmiştir (Şekil 1). Bu malzemeler üzerine daha önce yapılmış çalışmalarda birçok araştırmacı NiAl-34Cr alaşımında NiAl ve Cr fazlarının [6, 19-21], NiAl-Cr(Mo) alaşımında ise NiAl ve Cr(Mo) fazlarının varlığını [7, 22, 23] bildirmiştir. NiAl, Mo ve Cr'un kafes parametreleri sırasıyla 2.89, 3.15 ve 2.88 Å olarak rapor edilmiştir [16]. Cr ve NiAl'in değerleri oldukça yakın olduğundan, Mo esaslı katı bir çözeltide NiAl veya Al ve Ni'deki Mo'nin oldukça düşük çözünürlüğü vardır. Dolayısıyla XRD analizinden de görüldüğü gibi reaksiyona girmemiş Mo varlığı söz konusudur ve bu olağandır. Daha önceki çalışmalarda döküm prosesi üretim yöntemi olarak kullanılmış ve benzer sonuçlar alınmıştır [1]. Bu bağlamda ötektik yapılu NiAl esaslı malzemelerin ECAS tekniği ile başarılı bir şekilde üretilmiş olduğu kanıtlanmıştır



Şekil 1. Üretilen ötektik alaşımların XRD analizleri (a) NiAl-28Cr-6Mo, (b) NiAl-34Cr



Şekil 2. Üretilen numunelerin SEM-EDS görüntüleri (a) NiAl-34Cr, (b) NiAl-28Cr-6Mo

Tablo 1. Üretilen numunelerin noktasal EDS analizi değerleri (%at.)

	NiAl-34Cr		NiAl-28Cr-6Mo		
	1	2	1	2	3
Ni	58,2	4,7	1,8	4,9	39,3
Al	35,9	4,9	5,0	4,7	56,0
Cr	5,9	90,4	20,4	86,1	3,9
Mo	-	-	72,8	4,3	0,8

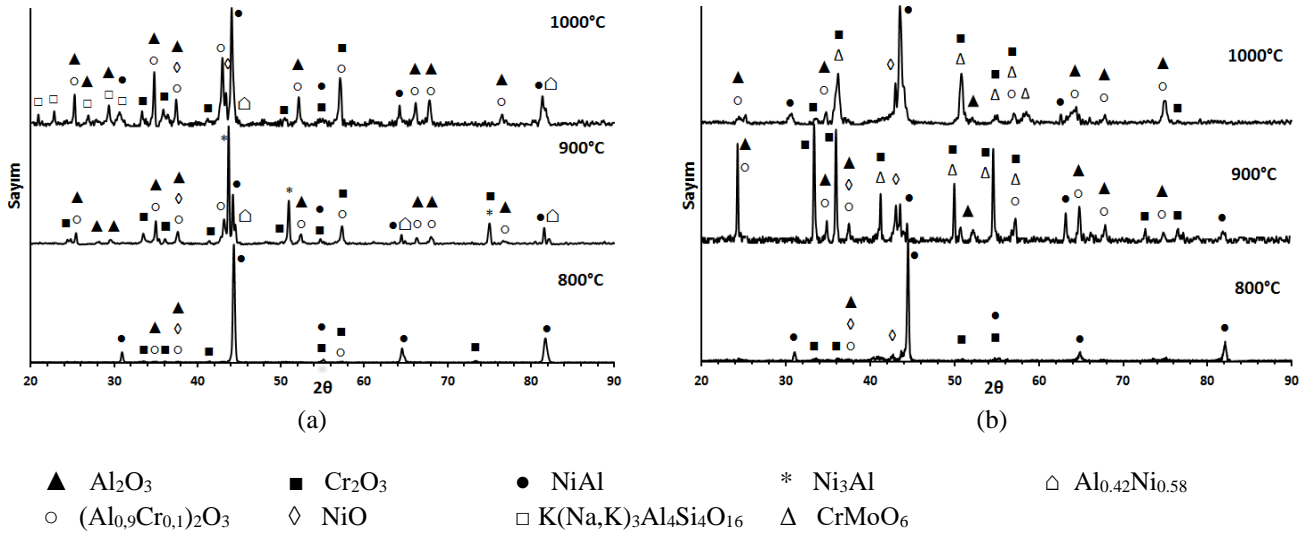
Üretilen numunelere ait SEM-EDS görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. NiAl-34Cr numunesinin iki fazlı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2a). Çıktı şeklinde gözlenen bölgelerin kromca zengin bir faz olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1). Daha düz bir yüzey görüntüsüne sahip olan bölgenin Ni ve Al bakımından zengin bir faz olduğu ve içerisinde az miktarda Cr içerdiği görülmüştür (Tablo 1). Kromun NiAl içerisindeki çözünürlüğü düşük olup sadece ağırlık % 1-5 seviyesindedir.[24] NiAl-28Cr-6Mo numunesine ait SEM-EDS görüntüsü Şekil 2b'de verilmiştir. Yapılan EDS analizi sonucunda beyaz renkli bölgelerin Mo - Cr, açık gri renkli bölgelerin Cr, koyu gri renkli bölgelerin Ni - Al bakımından zengin olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1).

NiAl-34Cr ve NiAl-28Cr-6Mo alaşımlarının nispi yoğunlukları sırasıyla %96,2 ve %97,9'dur. ECAS tekniğinin alternatif bir toz metalurjisi yöntemi olduğu düşünüldüğünde elde edilen nispi yoğunluk değerlerinin oldukça iyi olduğu kabul edilebilir. NiAl-34Cr ve NiAl-28Cr-6Mo alaşımlarının mikrosertlikleri sırasıyla 275 ± 13 HB ve 255 ± 20 HB olarak tespit edilmiştir. Johnson ve arkadaşları [6] ark ergitme yöntemi ile ürettiği NiAl, NiAl-10Cr, NiAl-34Cr ve NiAl-90Cr alaşımlarının vickers mikrosertliklerini sırasıyla 276, 431, 481, 589 olarak ölçmüş ve krom miktarının artmasıyla sertlik değerinin arttığını bildirmişlerdir.

Ayrıca bu çalışmada, NiAl-28Cr-6Mo ve NiAl-34Cr alaşımları yüksek sıcaklık malzemesi olarak düşünüldüğünden sıcak korozyon testleriyle yüksek sıcaklık bozunma özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Sıcak korozyon testleri 800, 900 ve 1000°C farklı sıcaklıklarda çevrimsel olarak 165 saat (15 Çevrim) sürede %25 ağırlık K_2SO_4 + %75 ağırlık Na_2SO_4 koroziv tuz ortamında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin farklı sıcaklık ve sürelerle bağlı olarak izotermal sıcak korozyon çalışmaları ile ağırlık değişiminden korozyon hızları tespit edilmiştir. Sıcak korozyon testine maruz bırakılmış numunelerin yüzey morfolojilerini incelemek ve yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin elementel dağılımını tespit etmek için SEM-EDS analizleri ve faz oluşumlarını belirlemek için XRD difraksiyon analizi yapılmıştır.

800°C'de korozyona maruz bırakılan NiAl-34Cr ötektik alaşımlarının yüzeyinden alınan XRD paternlerinde (Şekil 3(a)) NiAl, Cr_2O_3 , $(Al_{0,9}Cr_{0,1})_2O_3$, Al_2O_3 ve NiO fazları tespit edilmiştir. NiAl matris pikinin tespit edilmesinin korozyon tabakasının yeterli kalınlığa ulaşmamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 900°C'de korozyona maruz bırakılan numunede ise korozyon öncesi tespit edilmemiş olan $Al_{0,42}Ni_{0,58}$ ve Ni_3Al fazlarının olduğu gözlenmiştir.

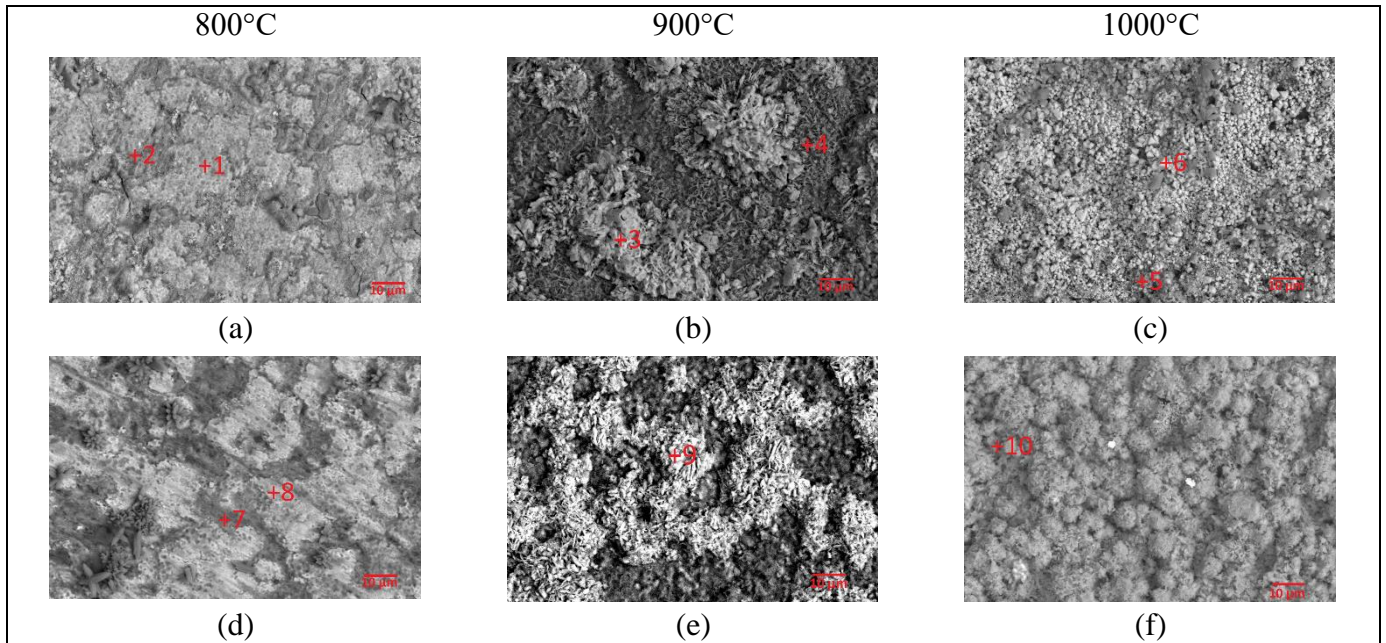
Korozyon sıcaklığının artışı ile birlikte Al_2O_3 piklerinin şiddeti artmaktadır. Bu durum sonucunda matris alüminyumca fakirleştiği ya da nikelce zenginleştiği için Ni:Al stokiometriden saparak Ni_3Al (en güçlü pik, sayım:100) ve $(Al_{0,42}Ni_{0,58})$ fazlarının olduğu düşünülmektedir. 1000°C'de korozyona uğrayan malzemenin XRD analizinde ise farklı olarak $K(Na,K)_3Al_4S_{14}O_{16}$ fazı da tespit edilmiştir. Numunenin yüzeyine yapışan tuzu uzaklaştırmak amacıyla korozyonun her çevriminin ardından numuneler 5 dk boyunca kaynatılmış, buna rağmen numune yüzeyinde alkali element içeren bileşim tespit edilmiştir. Bileşim içerisindeki silisyum elementinin ise korozyon deneylerinde kullanılan krozinin iç yüzeyindeki sırt tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Korozyona maruz bırakılan NiAl-28Cr-6Mo ötektik alaşımlarının korozyon yüzeyinden alınan XRD paternleri Şekil 3(b)'de verilmiştir. 800°C de NiAl, Cr_2O_3 , Al_2O_3 , NiO ve $(Al_{0,9}Cr_{0,1})_2O_3$ fazları tespit edilmiş olup en güçlü pik NiAl matris pikidir. 900 ve 1000°C'de farklı olarak Cr_2MoO_6 fazı tespit edilmiştir. Ayrıca 900°C'de NiAl-34Cr alaşımına benzer şekilde NiAl matris pikinin şiddetinde azalma ve Cr içeren fazların şiddetinde artış meydana gelmiştir. Leyens ve arkadaşları [17], NiAl-Hf alaşımına at.%2 ve at.%5 Cr ve Pt ilave edilerek hazırlanan alaşımlara Na_2SO_4 tuz ortamında 200 saat süresince çevrimsel (200 çevrim) korozyon deneyi sonucunda Cr ilaveli malzemelerin Pt ilaveli malzemelere göre daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Task ve arkadaşları [18], Ni-36Al, Ni-36Al-5Cr, Ni-36Al-5Co, Ni-36Al-5Pt, Ni-36Al-5Co-5Pt alaşımlarını Na_2SO_4 tuz karışımı içerisinde 320 saatlik çevrimsel (16 çevrim) korozyon deneyi sonucunda alaşım elementi ilave edilen alaşımların Ni-36Al alaşımına kıyasla korozyon direncinin daha yüksek olduğunu ve korozyon direnci en yüksek malzemenin krom ilaveli malzeme olduğunu bildirmişlerdir. Liu ve arkadaşları [25] yaptığı çalışmada ise NiAlCrYSi alaşımını %75 ağırlık Na_2SO_4 + %25 ağırlık NaCl tuz ortamında 900, 950 ve 1000°C'de 100 saat süresince çevrimsel (10 çevrim) korozyona maruz bırakmıştır. Korozyona uğrayan malzemelerin XRD analizinde Cr_2O_3 , Al_2O_3 , $NiCr_2O_4$ and $NiAl_2O_4$ 'den oluşan karışık fazlar tespit edilmişlerdir. Kesitten alınan SEM görüntülerinde dışarıdan içeriye doğru Ni $(Al,Cr)_2O_4$, Al_2O_3 ve $(Al,Cr)_2O_3$ oksit katmanlarının olduğunu bildirmişlerdir. Korozyonun başlangıç aşamasında, difüzyon katmanındaki alüminyum tercihen alümina tabakası oluşturmak için oksitlenmiştir. Oksit tabakası oluşumu ve iç oksidasyon nedeniyle difüzyon katmanındaki alüminyum miktarı keskin bir şekilde azalmış ve bu da difüze olan Cr atomlarının Cr_2O_3 oluşturarak Al_2O_3 tabakasının içinde yer aldığı rapor edilmiştir.



Şekil 3. Sıcak korozyona maruz kalan alaşımların XRD analizi (a) NiAl-34Cr, (b) NiAl-28Cr-6Mo

Sıcak korozyona maruz kalan NiAl-34Cr ve NiAl-28Cr-6Mo ötektik alaşımlarının yüzey SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 4'te ve oluşan korozyon ürünlerinin bileşimlerini tespit etmek için yapılan noktasal EDS analizine ait sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Korozyona uğrayan alaşımların yüzeylerinde iki fazlı bir yapı belirlenmiştir (Şekil 4). Analiz

sonuçlarına açık gri renkli bölgeler Ni-Al, koyu gri renkli bölgeler Al-Cr bakımından zengin oksit tabakaları olduğu görülmüştür. Ayrıca Cr bakımından zengin oksitlerin yüzeye dik olarak iğnemi bir yapıda oluştuğu gözlenmiştir (nokta 3)



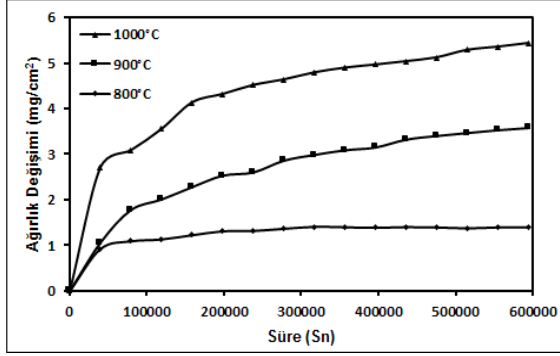
Şekil 4. Korozyona uğrayan numunelerin SEM-EDS görüntüleri (a, b, c) NiAl-28Cr-6Mo, (d, e, f) NiAl-34Cr

Tablo 2. Korozyona uğrayan numunelerin noktasal EDS analizi değerleri (% at.)

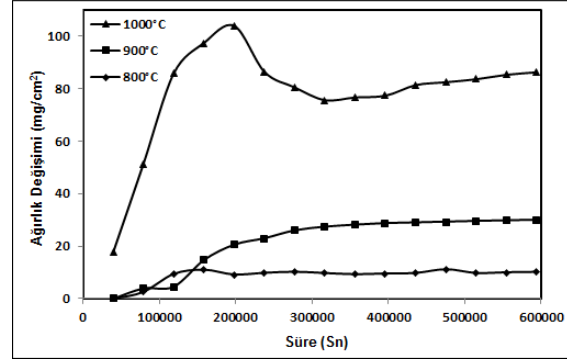
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ni	20.51	1.80	0.15	0.42	27.95	17.00	3.24	11.68	0.32	1,75
Al	41.86	21.49	2.22	46.22	19.58	1.19	35.95	38.31	5.00	36.56
Cr	1.85	19.02	25.25	6.68	6.82	23.55	12.31	9.20	30.68	4.87
Mo	0.48	0.34	0.08	2.06	1.01	0.06	-	-	-	-
O	35.30	57.35	72.30	44.62	44.64	58.20	48.50	40.81	64.00	56.82

165 saat korozyona maruz bırakılmış NiAl-34Cr ve NiAl-28Cr-6Mo ötektik alaşımlarının süre ve sıcaklığa bağlı olarak birim alandaki ağırlık değişimleri Şekil 4'te verilmiştir. NiAl-34Cr alaşımının korozyon direncinin Mo ilaveli alaşıma kıyasla daha iyi olduğu görülmektedir. Korozyon sıcaklığının artması ile birlikte katyon ve anyonların difüzyon hızı arttığı için numunelerin ağırlık

artışları da artmaktadır [15]. 800°C'de korozyon ortamı ergiyik durumda olmadığı için numunelerin korozyon davranışları oksidasyon ile benzerlik göstermektedir. Fakat 25% ağırlıkta K_2SO_4 + 75% ağırlıkta Na_2SO_4 tuz ortamı 900°C'de ergidiği için [26] korozyon davranışları 800°C'ye kıyasla oldukça değişmektedir. 60 saat korozyona maruz kalan NiAl-28Cr-6Mo alaşımında dökülmeler meydana gelmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5. Sıcak korozyona maruz kalan ötektik alaşımların süre ve sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi (a) NiAl-34Cr, (b) NiAl-28Cr-6Mo

4. SONUÇ

Bu çalışmada, elektrik akım destekli sinterleme yöntemi ile ötektik yapıları NiAl-34Cr ve NiAl-28Cr-6Mo alaşımları başarı ile üretilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen NiAl-34Cr alaşımından alınan XRD paternlerinden ötektik reaksiyona uygun olarak NiAl (A2) ve α Cr (B2) fazları, molibden ilaveli alaşımdan alınan XRD paternlerinde ise NiAl, CrMo ve Mo fazları tespit edilmiştir. Archimed prensibi esas alınarak NiAl-34Cr ve NiAl-28Cr-6Mo alaşımlarının ölçülen yoğunluklarının, teorik yoğunluklarına oranlanarak hesaplanan nispi yoğunlukları sırasıyla %92,9 ve %97,9 olarak belirlenmiştir. Vickers sertlik ucu kullanarak 500 gram yük altında gerçekleştirilen NiAl-34Cr ve NiAl-28Cr-6Mo alaşımlarının mikrosertlik değerleri sırasıyla 288 ± 18 HV_{0.5} ve 271 ± 22 HV_{0.5} olarak ölçülmüştür. Üretilen numunelerin sıcak korozyon özellikleri ağırlıkta %75 Na_2SO_4 + ağırlıkta %25 K_2SO_4 ortamında 800, 900 ve 1000°C'de çevrimli korozyon deneyleri yapılarak incelenmiştir. Her çevrim 11 saat olup toplam 15 çevrim (165 saat) korozyon deneyi gerçekleştirilmiştir. X-ışınları difraksiyon analizi sonucunda tüm numunelerde NiAl, Cr_2O_3 , Al_2O_3 , NiO ve $(Al_{0.9}Cr_{0.1})_2O_3$ fazları, NiAl-34Cr alaşımında 900°C'de nikelce zengin Ni_3Al ve $Al_{0.42}Ni_{0.58}$ fazları, 1000°C'de $K(Na,K)_3Al_4Si_4O_{16}$ fazı, NiAl-28Cr-6Mo alaşımında ise 900°C ve 1000°C'de farklı olarak Cr_2MoO_6 fazı tespit edilmiştir. Korozyon sıcaklığının artışıyla birlikte numunelerin birim alandaki ağırlık artışının yükseldiği ve molibden alaşım ilavesinin korozyon direncini olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

[1] L. Tang, Z. Zhang, S. Li, S. Gong, "Mechanical behaviors of NiAl-Cr(Mo)-based near eutectic alloy with Ti, Hf, Nb

and W additions", Trans. Nonferrous Met. Soc. China Vol. 20, pp. 212-216, 2010.

[2] K. Hagihara, Y. Sugino, Y. Umakoshi, "The effect of Ti-addition on plastic deformation and fracture behavior of directionally solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic alloys", Intermetallics, Vol. 14, pp. 1326-1331, 2006.

[3] J. Guo, Z. Wang, L. Sheng, L. Zhou, C. Yuan, Z. Chen, L. Song, "Wear properties of NiAl based materials", Progress in Natural Science: Materials International Vol. 22, no. 5, pp. 414-425, 2012.

[4] P.L. Ferrandini, F.L.G.U. Araujo, W.W. Batista, R. Caram, "Growth and characterization of the NiAl-NiAlNb eutectic structure", Journal of Crystal Growth, Vol. 275, pp. 147-152, 2005.

[5] A. Güngör, H. Demirtaş, "Microstructure and mechanical properties of Fe-doped NiAl-28Cr-6Mo eutectic alloys", Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol. 26, pp. 1025-1031, 2016.

[6] D.R. Johnson, X.F. Chen, B.F. Oliver, R.D. Noebe, J. D. Whittenberger, "Processing and mechanical properties of in-situ composites from the NiAlCr and the NiAl(Cr,Mo) eutectic systems" Intermetallics, Vol. 3, No 2, pp. 99-113, 1995.

[7] Y.X. Chen, C.Y. Cui, J.T. Guo, D.X. Li, "Microstructure investigation of NiAl-Cr(Mo) interface in a directionally solidified NiAl-Cr(Mo) eutectic alloyed with refractory metal" Materials Science and Engineering, Vol. A 373, pp. 279-285, 2004.

[8] D.T. Jiang, J.T. Guo, "Preliminary investigation of in-situ multi-phase composite NiAl-CrMo/ TiC", Materials Letters, Vol. 36, pp. 33-37, 1998.

[9] A. Albiter, M. Salazar, E. Bedolla, R.A.L. Drew, R. Perez, "Improvement of the mechanical properties in a nanocrystalline NiAl intermetallic alloy with Fe, Ga and Mo

additions”, *Materials Science and Engineering*, Vol. A. 347(1-2), pp. 154-164, 2003.

[10] Y. Liang, J. Guo, Y. Xie, L. Zhou, Z. Hu, “High temperature compressive properties and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl-based eutectic alloy” *Materials and Design*, Vol. 30, No. 6, pp. 2181-2185, 2009.

[11] K. Morsi, “Review; reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials”, Vol. 299, pp. 1-15, 2001.

[12] J.F. Zhang, J. Shen, Z. Shang, L. Wang, H.Z. Fu, “Directional solidification and characterization of NiAl-9Mo eutectic alloy”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, Vol. 23, No. 12, pp. 3499-3507, 2013.

[13] L. Wang, J. Shen, Z. Shang, H. Fu, “Microstructure evolution and enhancement of fracture toughness of NiAl-Cr(Mo)-(Hf,Dy) alloy with a small addition of Fe during heat treatment”, *Scripta Materialia*, Vol 89, pp. 1-4, 2014.

[14] L.Y. Sheng, J.T. Guo, H.Q. Ye, “Microstructure and mechanical properties of NiAl-Cr(Mo)/Nb eutectic alloy prepared by injection-casting”, *Materials and Design*, Vol. 30, pp. 964-969, 2009.

[15] Garip Yiğit, “Elektrik Akım Destekli Sinterleme Yöntemiyle Üretilen Ti-48Al Esaslı İntermetaliklere Alaşım Elementi İlavesinin Oksidasyon ve Sıcak Korozyon Davranışına Etkisinin İncelenmesi”, Doctoral thesis, Sakarya University of Applied Science, Graduate Education Institute Sakarya, 2019.

[16] Çeper Cihan, “NiAl-34Cr-X (Fe, Nb, Ti) alaşımının elektrik akım destekli sinterleme (ECAS) yöntemiyle üretimi ve karakterizasyonu”, Master thesis, Sakarya University Institute of Natural Sciences, Sakarya, 2019.

[17] C. Leyens, B.A. Pint, I.G. Wright, “Effect of composition on the oxidation and hot corrosion resistance of

NiAl doped with precious metals”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 133-134, pp 15-22, 2000.

[18] M.N. Task, M. Gleeson, F.S. Pettit, G.H. Meier, “Compositional effects on the Type I hot corrosion of β -NiAl alloys”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 1552-1557, 2011

[19] M. Kellner, L. Sprenger, P. Steinmetz, J. Hötzer, B. Nestler, M. Heilmaier, “Phase-field simulation of the microstructure evolution in the eutectic NiAl-34Cr system. *Computational Materials Science*”, Vol. 128, pp. 379-387, 2017.

[20] B. Tang, D.A. Cogswell, G. Xu, S. Milenkovic, Y. Cui, “The formation mechanism of eutectic microstructures in NiAl-Cr composites”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 18, No 29, pp. 19773-19786, 2016.

[21] A. Misra, R. Gibala, “Plasticity in multiphase intermetallics”, *Intermetallics*, Vol. 8, pp. 1025-1034, 2000.

[22] J.M. Yang, S.M. Jeng, K. Bain, R.A. Amato, “Microstructure and mechanical behaviour of in-situ directional solidified NiAl/Cr(Mo)”, *Acta Materialia*, Vol. 45, pp. 295-308, 1997.

[23] Z. Shang, J. Shen, L. Wang, Y. Du, Y. Xiong, H. Fu, “Investigations on the microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy”, *Intermetallics*, Vol. 57, pp. 25-33, 2015.

[24] G.K. Dey, B. Atomic, “Physical Metallurgy of Nickel Aluminides”, *Sadhana*, Vol. 28, pp. 247-262, 2003.

[25] Y.D Liu, J. Sun, Z.L. Pei, W. Li, J.H. Liu, J. Gong, J.Sun, “Oxidation and hot corrosion behavior of NiCrAlYSi+NiAl/cBN abrasive coating”, *Corrosion Science*, 2020.

[26] Z. Tang, F. Wang, W. Wu, “Effect of a sputtered TiAlCr coating on hot corrosion resistance of gamma-TiAl”, *Intermetallics*, Vol. 7, pp. 1271-1274, 1999.