

Makalenin Geliş Tarihi: 08.12.2010
Makalenin Kabul Tarihi: 17.05.2011

TUNGSTEN İLAVESİNİN Fe_3Al ALAŞIMININ OKSİTLENME-SÜLFÜRLENME ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Neşe ÖZTÜRK KÖRPE¹, İbrahim ÇELİK YÜREK¹, Remzi GÜRLER²

ÖZET : $Fe-28Al$ ve üçlü $Fe-28Al-xW$ ($x = \text{at.}\% 0,5; 1 \text{ ve } 1,5$) alaşımlarının, 900–1000 °C sıcaklık aralığında hacimce %6 CO_2 , %80,6 N_2 , %13 O_2 , 4000 ppm SO_2 içeren gaz karışımında yüksek sıcaklıklardaki korozyon davranışı çalışılmıştır. Başlangıçtaki hızlı korozyon basamağından sonra alaşımların 5×10^{-6} ve $5 \times 10^{-7} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{sn}$ aralığında hesaplanan parabolik hız sabitleri ile korozyonun parabolik hız kanununa uyduğu bulunmuştur. W elementinin ilavesi ile ikili $Fe-28Al$ alaşımının yüksek sıcaklık parabolik hız sabitlerinde artış görülmüştür. Ancak katastrofik korozyon görülmemiştir.

ANAHTAR KELİMELELER : Demir alüminat, oksitlenme-sülfürlenme.

EFFECT OF TUNGSTEN ADDITION ON OXIDATION-SULFIDATION BEHAVIOUR OF Fe_3Al ALLOYS

ABSTRACT : The high-temperature corrosion behavior of $Fe-28Al$ and three $Fe-28Al-xW$ (where $x=0.5, 1, \text{ and } 1.5 \text{ at.}\%$) ternary alloys were studied in the temperature range of 900–1000 °C in $N_2/O_2/CO_2/SO_2$ mixed gases. After an initial corrosion stage, the oxidation obeyed the parabolic rate law, with parabolic rate constants with curve fits over the entire exposure range from 5×10^{-6} to $5 \times 10^{-7} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ calculated. It was found that the addition of W increased the parabolic rate constants of the $Fe-28Al$ base alloy studied. No catastrophic corrosion behavior was observed.

KEYWORDS : Iron Aluminide, Oxidation-sulfidation.

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Met. ve Malz.Müh.Böl., 26480 Meşelik Kamp., ESKİŞEHİR

²Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalurji Enstitüsü, 26480 Meşelik Kamp., ESKİŞEHİR

I. GİRİŞ

Demir alüminatlar, oksitlenme dirençlerinin saptandığı 1930'lu yıllardan bu yana ilgi çeken malzemeler grubunda yer almışlardır. Bunlar, aynı zamanda paslanmaz çeliklere göre düşük maliyete ve düşük yoğunluğa sahiptirler. Bu avantajlarından dolayı yapısal eleman olarak yüksek sıcaklıklarda kullanımları önem kazanmıştır [1]. Yüksek sıcaklıklarda kullanılan malzemeler, işlem koşullarından dolayı artan mekanik ve kimyasal aşındırmaya karşı dirençli olmalıdırlar. Yüksek sıcaklıklarda, metal ve oksijen arasındaki reaksiyondan dolayı metal bileşen yüzeyinde oksit tabakası oluşmaktadır. Oksit tabakaları, yüksek sıcaklık uygulamaları için yararlıdırlar, çünkü kimyasal olarak kararlıdırlar ve difüzyona bariyer olarak davranırlar. Bununla birlikte birçok pratik uygulamada bu koruyucu tabaka, oksit ve altlık arasındaki ısıl genleşme katsayısının farklılığından dolayı oksit tabakasının buruşmasına ve dökülmesine neden olan büyüme ve ısıl gerilimlere maruz kalırlar [2].

Neobyum ve Molibden ilavelerinin, bu alaşımların yüksek sıcaklık mukavemetini arttırdığı bulunmuştur [3]. Ne var ki bu elementlerin ekonomik olmayışı ve her iki elementin ilavesinin oda sıcaklığı sünekliğini düşürmesinden dolayı daha ekonomik ve yüksek sıcaklık mukavemetini iyileştirmede daha etkili bir alaşımlandırma elementine ihtiyaç duyulmaktadır. Şimdiye kadar yapılmış olan çalışmalarda tungsten elementinin demir alüminatların çekme mukavemeti, süneklik ve sürünme özellikleri üzerine etkisi araştırılmış, W ilavesi ile çekme mukavemeti ve sürünme direncinde önemli oranda artış gözlenmiştir [4,5], ancak tungsten içeren demir alüminatların korozyon özellikleri ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır. Ayrıca düşük S içeren (örn, hacimsel olarak %1'den az) kömür ve yağ yakıtlı sistemlerde yanma koşullarında kullanılacak alaşımların korozyon davranışının daha iyi anlaşılması için daha ayrıntılı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır [2].

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

At % 0,5; 1,0 ve 1,5W içeren döküm Fe-28Al alaşımları, yüksek saflıktaki bileşenlerin, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi (ESOGÜ) Metalurji Enstitüsü laboratuvarlarında bulunan ark ergitme ocağında argon gazı altında ergitilmesiyle ve su soğutmalı bakır kalıba dökülmesiyle üretilmişlerdir. Hazırlanan alaşımlara 1000 °C'de 17 saat süresince uygulanan homojenleştirme işlemi, ESOGU Metalurji Enstitüsü laboratuvarlarında bulunan Heraus marka elektrikli fırında yapılmıştır.

Alaşımlardan alınan numuneler, SiC zımparalarda zımparalanarak inceltilmiş, yüzeyi parlatılmış ve ~0,3 cm² yüzey alanındaki dikdörtgen kesite sahip olacak şekilde kesilmiş, 3 ve 1 µm'lik elmas pastalar kullanılarak parlatılmıştır. Son olarak kesilen numuneler, ultrasonik olarak asetonda temizlenmiştir.

Termogravimetrik analizler farklı sıcaklıklarda izotermal olarak TGA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

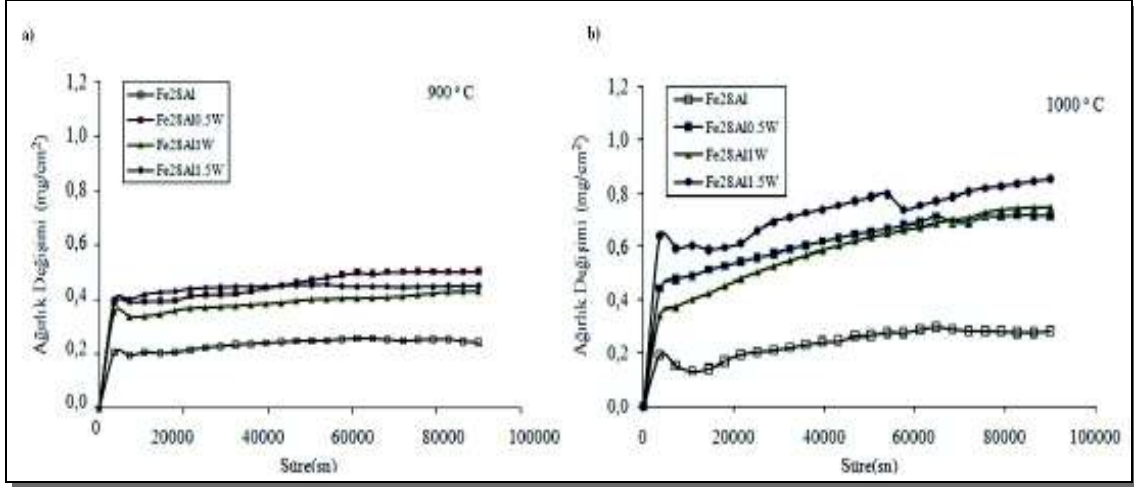
Yüksek sıcaklık korozyon davranışı zamanın fonksiyonu olarak ağırlık değişimini ölçen yüksek sıcaklık termogravimetrik terazi kullanımı ile karakterize edilmiştir. Numuneler 40 °C/dk hızla ısıtılmış ve izotermal olarak 900 °C ve 1000 °C sıcaklıklarda 24 saat boyunca hacimce %6 CO₂, %80,6 N₂, %13 O₂, 4000 ppm SO₂ içeren gaz karışımına maruz bırakılmıştır. İşlem sıcaklıkları ve gaz karışımı bileşimi Lang ve arkadaşlarının çalışmaları [6] referans alınarak belirlenmiştir.

Oksitleme/sülfürleme uygulanan numunelerin, yüzeyinde oluşan fazların tayini Metalurji Enstitüsü laboratuvarındaki Bruker AXS D8 marka X-ışınları difraktometresi (XRD) ile çalışılmıştır. Yüzeysel ve numune kesit incelemesi ve elementel kimyasal analizleri için JEOL JSM 5600LV marka Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'ne ve ZEISS EVO 50 EP markalı Anadolu Üniversitesi'ne ait taramalı elektron mikroskopları (SEM) ve enerji dağılımlı spektrometreler (EDS) kullanılmıştır.

III. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İşlem süresinin bir fonksiyonu olarak ağırlık değişiminin, Δm , eğrileri verilmiştir. Bu çalışmada çalışılan sıcaklıklar için (900 ve 1000 °C'de), Şekil 1a ve 1b'de alaşımlardan elde edilen termogravimetrik analiz verileri, Fe₃Al alaşımları için literatürde rapor edildiği şekilde [7- 12] ağırlık değişimi-süre grafikleri şeklinde işlenmiştir.

Bu grafiklerde doğrusal korozyon bölgesi ve parabolik korozyon bölgesi olmak üzere iki bölge görülmüştür. Buna göre başlangıç korozyon basamağından sonra parabolik korozyon gösteren bölgeler için k_p , parabolik hız sabitleri 5×10^{-6} ve $5 \times 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ aralığında hesaplanarak, karşılaştırma yapılmıştır (30 dakika maruz kalma süresi sonunda eğriler, tüm maruz kalma aralığı sınırları içindedir). Korozyon hızı ilk 30 dk'da hızla yükselirken daha sonra yavaşladığı görülmüştür.

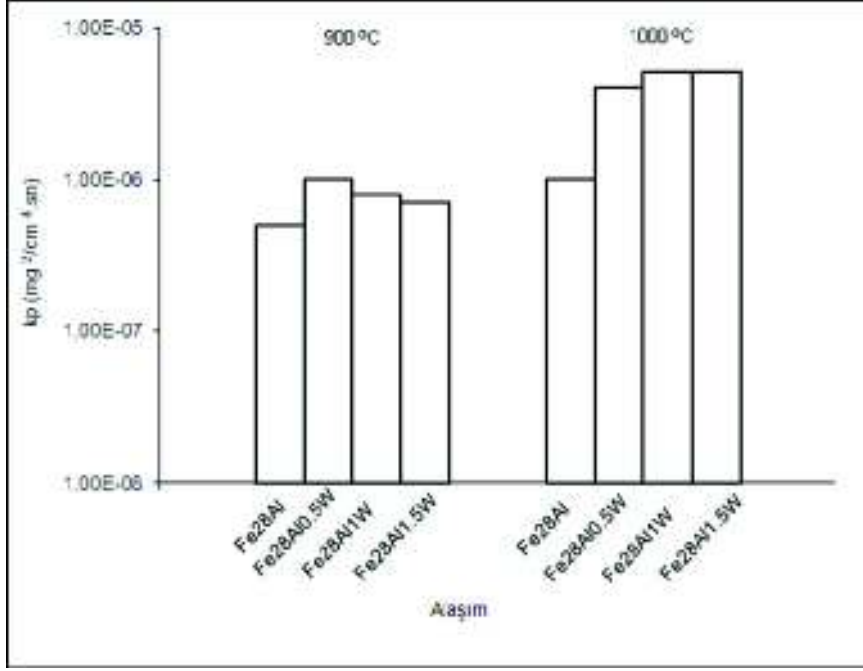


Şekil 1. Fe-Al-W alaşımlarının korozyonu için ağırlık değişimi- süre grafikleri
a) 900 °C b) 1000 °C.

Tüm sıcaklıklar için parabolik korozyon hız sabitlerinin hesaplanmasında aşağıdaki formül $\Delta m/A=(k_p*t)^{1/2}$ (Δm , numunenin ağırlık değişimi, A, yüzey alanı, k_p , parabolik hız sabiti, t, işlem süresi) kullanılmıştır ve Çizelge 1’de rapor edilmiştir.

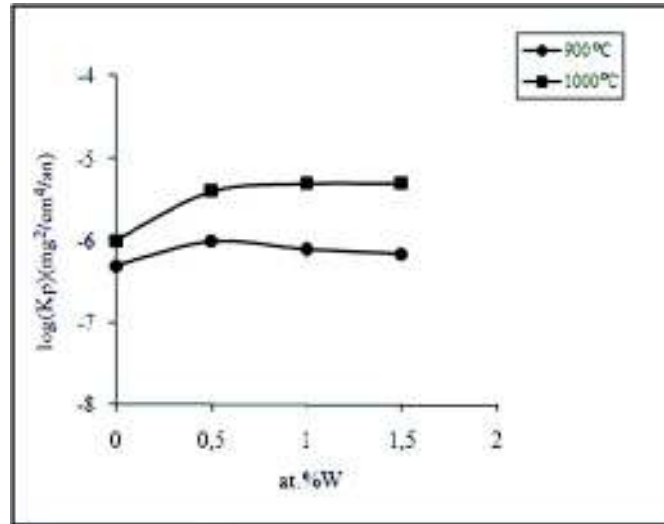
Çizelge 1. k_p ($mg^2/cm^4 s$) $\times 10^{-6}$ değerleri.

T (°C)	Fe-28Al	Fe-28Al-0,5W	Fe-28Al-1,0W	Fe-28Al-1,5W
900	0,5	1	0,8	0,7
1000	1	4	5	5



Şekil 2. Korozyon hız sabitlerinin sıcaklığa bağlılığı.

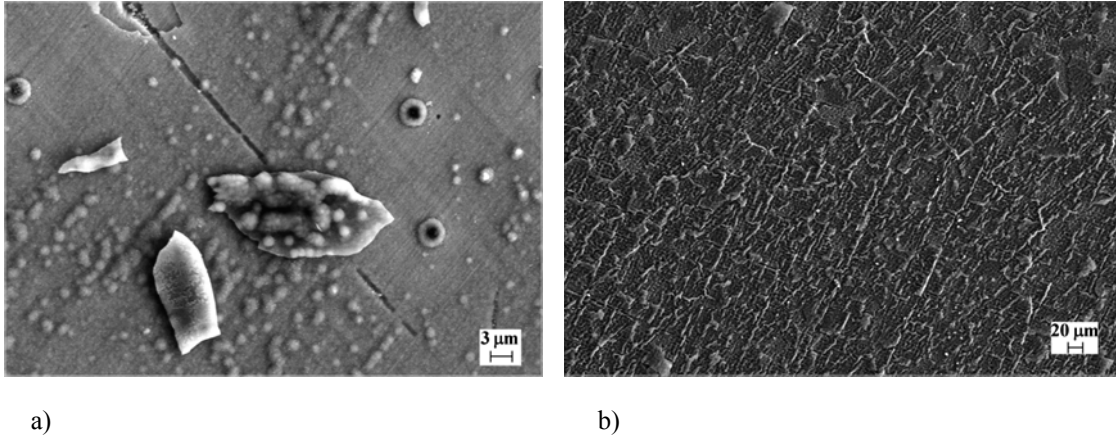
Fe-28Al esaslı alaşımların sıcaklığa bağlılığı Şekil 2’de gösterilmiştir. Tungsten elementinin ilavesinin, Fe-28Al alaşımı ile karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklar için parabolik hız sabitlerinin artışı ile sonuçlandığı bulunmuştur. W içeriğinin korozyon hızı sabiti üzerine etkisi ise Şekil 3’te verilmiştir.



Şekil 3. Tungsten içeriğinin Fe-28Al esaslı alaşımlarının korozyon hızı üzerine etkisi.

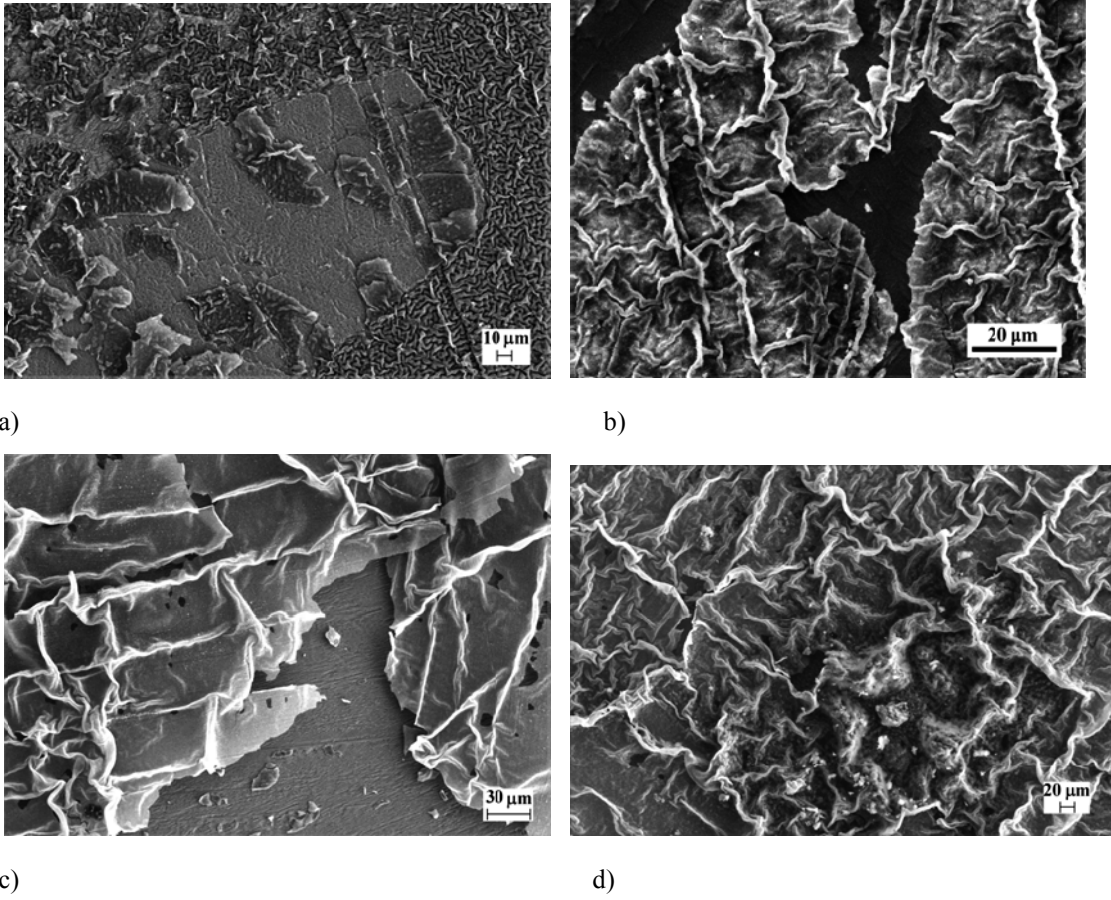
900 ve 1000 °C’de değişen tungsten miktarı ile birlikte Fe₃Al alaşımları için hız sabitlerinde çok farklılık görülmemektedir. Gravimetrik ölçümler sistematik olarak SEM incelemeleri ile tamamlanmıştır. Çalışılan her iki sıcaklıkta 24 saatlik korozyondan sonra tüm Fe-Al alaşımları benzer karakteristikler (oluşan tabakanın dökülmesi) göstermişlerdir.

Tungsten ilaveli üçlü alaşımlar neredeyse tamamen ince pasif film tabakası ile kaplanmıştır. Bununla birlikte çok az bölgelerde harici nodül oluşumları gözlenmiştir (Şekil 4).



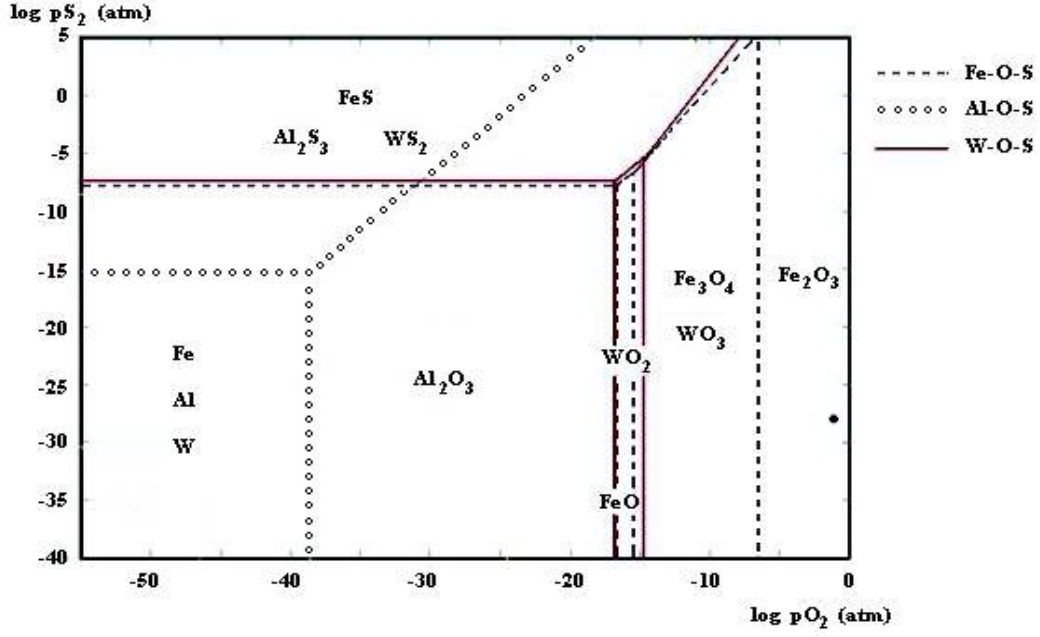
Şekil 4. 900 °C için 24 saat uygulanan korozyon işlemlerinde alaşımların üzerinde oluşan tabakalardan bazılarının yüzey görüntüleri (a) Fe₂₈Al (b) Fe₂₈Al_{1,0}W.

Düşük ağırlık değişimlerinden gözleendiği üzere korozyona uğramış Fe₃Al alaşımları üzerinde oluşan tabakalar çok incedir ve karakterizasyonu zordur. Tüm alaşımlar için tabaka dökülmesi saptanmıştır. 1000 °C için ise tabaka buruşması ile birlikte tabaka dökülmesi görüntülenmiştir (Şekil 5).

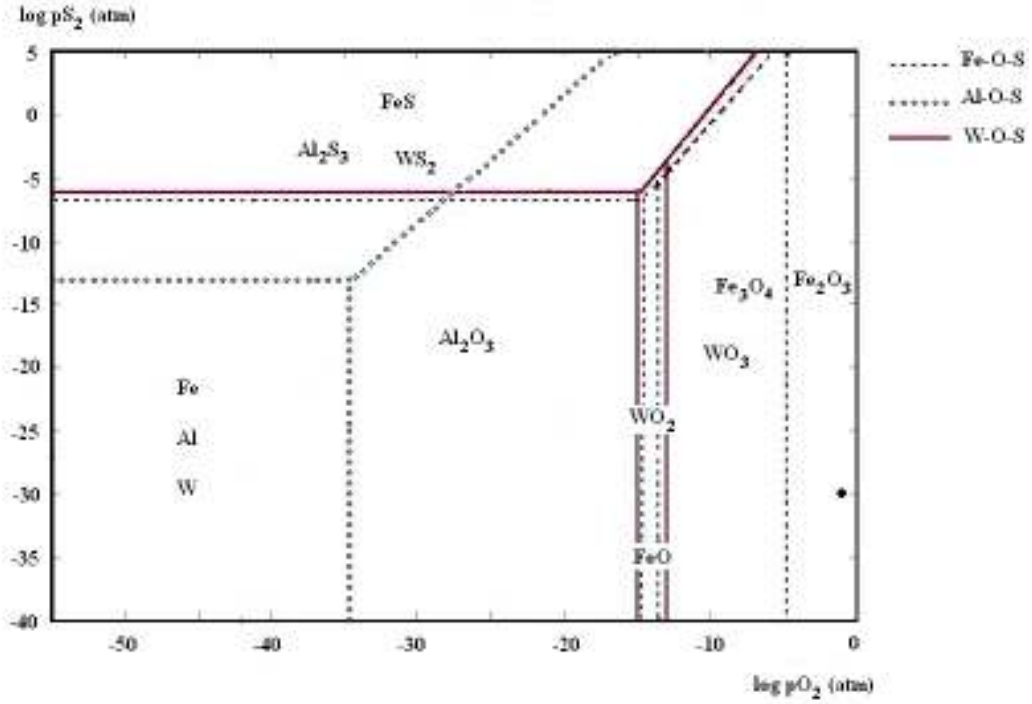


Şekil 5. 1000°C için 24 saat uygulanan korozyon işlemlerinde alaşımların üzerinde oluşan tabakaların yüzey görüntüleri (a) Fe₂₈Al (b) Fe₂₈Al_{0,5}W (c) Fe₂₈Al₁W (d) Fe₂₈Al_{1,5}W.

Dönüşüm serbest enerjilerine göre HSC Chemistry 6.1 bilgisayar programı kullanılarak 900 °C ve 1000°C sıcaklıkları için Fe-O-S, Al-O-S ve W-O-S faz kararlılığı diyagramları çizilmiştir (Şekil 6, Şekil 7). %6 CO₂, %80,6 N₂, %13 O₂, 4000 ppm SO₂ gaz karışımında dengede olan fazların Fe₂O₃, Al₂O₃ ve WO₃, oldukları şekillerden görülmektedir. Bu gaz karışımı için pO₂ (0,13 atm) ve pS₂ (kükürdün denge kısmi basıncı 900 °C için 8,06x10⁻²⁸atm, 1000 °C için ise 6x10⁻³⁰atm) değerleri hesaplanmıştır.

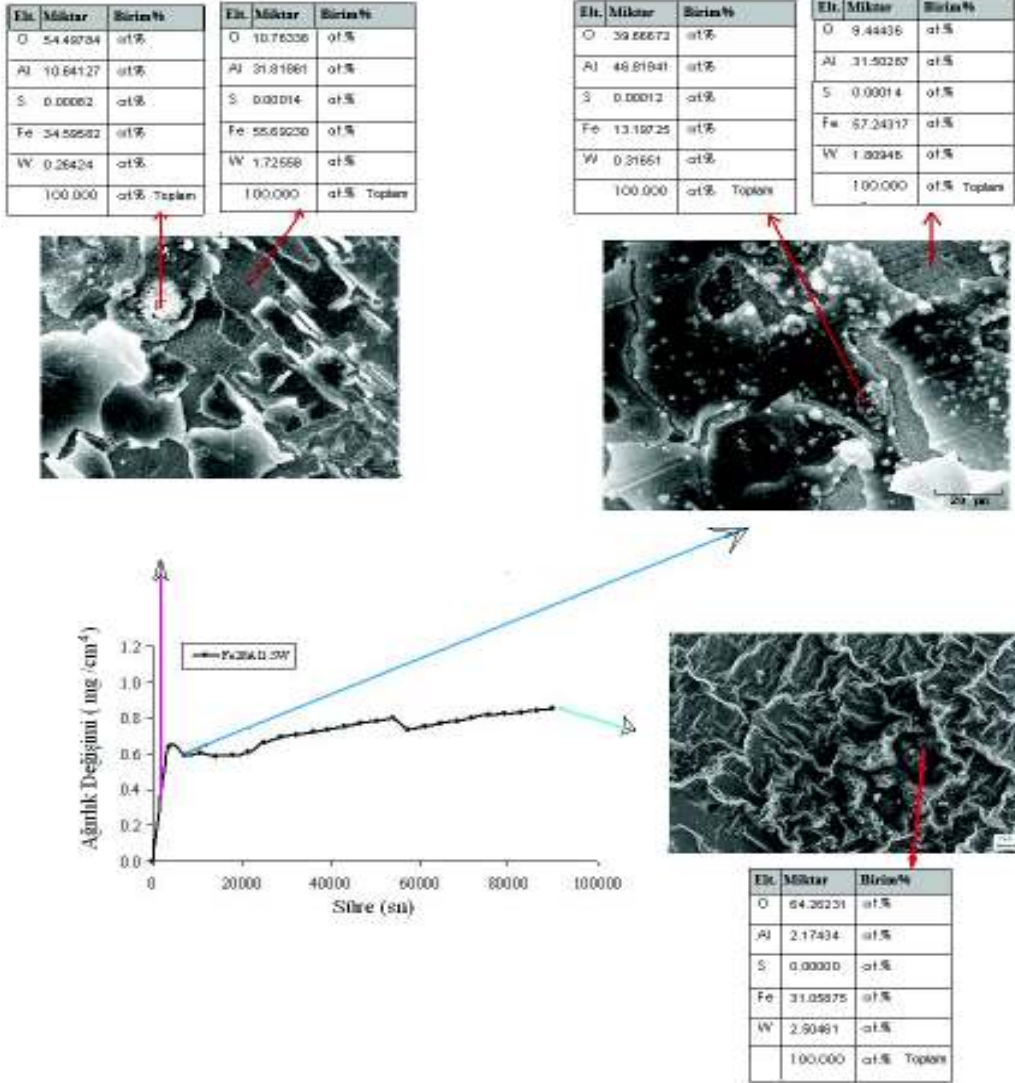


Şekil 6. 900 °C için Fe-O-S, Al-O-S ve W-O-S faz kararlılığı diyagramları (çalışılan gaz karışımındaki O_2 ve S_2 'nin denge kısmi basınçları nokta ile gösterilmiştir).



Şekil 7. 1000°C için Fe-O-S, Al-O-S ve W-O-S faz kararlılığı diyagramları (çalışılan gaz karışımındaki O_2 ve S_2 'nin denge kısmi basınçları nokta ile gösterilmiştir).

Oksitleme ve sülfürleme deneylerinin başlangıcında alaşımın yüzeyinde gerçekleşen değişikliklerin belirlenebilmesi açısından numunelere 1000°C'de 15 dakika ve 2 saatlik kısa süreli deneyler uygulanmıştır. Bunların sonucunda elde edilen SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları Şekil 8'de verilmiştir. Bu alaşımın yüzeyinin incelemelerinde çok az kükürt içeriğine rastlanmıştır.



Şekil 8. Fe-28Al-1,5W alaşımına uygulanan 1000°C'de 15dk, 2 saat ve 24 saat süresince uygulanan oksitleme/sülfürleme deneylerinin TGA ve SEM/EDS sonuçları.

Smialek 1987 yılında Wagner'in(1931) teorisinin gelişimi ile ilgili olarak geniş bir bilgi vermiştir. Buna göre reaksiyon ürünlerinin tabakası yoğun ve sürekli kalıyorsa reaksiyon hızlarının reaksiyon ürünleri

tabakası boyunca reaktant ve elektronların diferansiyel taşınımı ile kontrol edilmektedir. Difüzyon yolları zamanla tabaka kalınlığının artması ile uzadığında reaksiyon hızı azalmaktadır. Bu yüzden prosesin kinetiği parabolik hız kanunu ile tanımlanabilir [13].

Mevcut çalışma tungsten elementinin ilavesinin karışık oksitleme/sülfürleme çevre koşullarında Fe_3Al alaşımlarının korozyonu az da olsa arttırdığını, artışın yüksek sıcaklıkta daha fazla olduğunu göstermiştir. Bu da yapılan termodinamik hesaplamalarla oluşumu beklenen element oksitlerine (örn. WO_3) bağlı olabilir. Ancak katastrofik korozyon görülmemiştir.

Alaşımarda EDS ile 0,023 – 1,095 ağırlık % değerlerinde kükürt belirlenmiştir. Fakat XRD ile kükürt içeren herhangi bir faz saptanamamıştır. Yapılan termodinamik hesaplamalar sonucu sülfür varlığı beklenmemekle birlikte mevcut elementlerin oksitlerinin oluşmuş olabileceği tahmin edilmektedir. XRD incelemesinde herhangi bir sülfür oluşumu saptanamamış olmasına rağmen EDS sonucuna göre tabakada kükürdün varlığı tespit edilmiştir. Buna göre kükürdün yüzeye adsorbe olduğu veya elementlerin doğrudan SO_2 ile reaksiyona girerek sülfürler oluşturduğu [6] söylenebilir.

Mevcut tabakalar çok ince olduklarından bilinen X-ışını difraksiyonu ile analiz edilememişken, Sakiyama ve arkadaşları yaptıkları çalışmada $800^\circ C$ 'de en azından γ -alümina bulunacağını belirtmişlerdir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise γ - Al_2O_3 oluşumunun beklendiğini belirtmişler ancak çalışmalarında bunu ispatlayamamışlardır [14]. Mevcut çalışmada yine termodinamik hesaplamalar doğrultusunda yüzeyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve WO_3 oksitlerinin oluştuğu söylenebilir.

Tüm alaşımlar için tabaka dökülmesinin büyük oranda tabaka ve altlık alaşım arasındaki termal genleşme katsayısı farklılığına bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Çünkü test sırasında büyük oranda tabaka dayanıksızlığına bağlı olabilecek katastrofik korozyona rastlanmamıştır. N_2 , CO_2 , O_2 ve SO_2 gaz karışımını içeren sistemlerde tabaka dökülmesinin bir sebebinin de SO_2 içeriğine bağlı olarak alaşım/tabaka arasında oluşan sülfür veya çözünmüş kükürt olduğu belirtilmiştir [6].

Ortamın alaşımların korozyonuna olan etkisinin boyutunu ve özelliklerini belirlemek amacıyla, uzun-süreli termogravimetrik ölçüm ile yeterince uzun zaman sonucundaki kütle kazanımlarını ölçmek, alaşımın tabaka bölgesinin ve alaşım/tabaka ara yüzeyinin metalografik muayenesi ve tepkime ürünlerinin kimyasal ve faz analizlerini yapmak faydalı olacaktır.

IV. KAYNAKLAR

- [1] S.C. Deevi , V.K.Sikka , and C.T. Liu, “Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides”, *Materials Science*, Vol. 42, pp.177-192, 1997.
- [2] G.Y. Lai, “*High-temperature Corrosion of Engineering Alloys*”, Kokomo, Indiana,1990.
- [3] C.G. McKamey, J.H. Devan, P.F. Tortorelli, V.K. Sikka, “A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys”, *J. Mater. Res.* 6, pp.1779-1805, 1991.
- [4] S. Yangshan , Z.Zhonghua, X.Feng, Y. Xingquan , “Tensile and creep properties of Fe₃Al-based alloys containing tungsten”, *Materials Science and Engineering, A*, 258, pp. 167-172, 1998.
- [5] S. Yangshan, X. Feng, G. Jun, “Tensile properties and creep resistance of Fe₃Al-based alloys with tungsten addition”, *Journal of Materials Science Letters*, 17, pp.181-184, 1998.
- [6] F. Lang , Z.Yu , S. Gedevanishvili , S.C. Deevi , S. Hayashi, T. Narita, “Corrosion behavior of Fe-40Al sheet in N₂-11.2O₂-7.5 CO₂ atmospheres with various SO₂ contents at 1273 K”, *Intermetallics*, vol.11, pp. 135-141, 2003.
- [7] K. Natesan, “High-temperature corrosion in coal gasification systems”, *Corrosion*, vol.41, pp. 646-655, 1998.
- [8] W. Gao, and Z. Li, “*Developments in High-temperature Corrosion and Protection of Materials*”, Woodhead Publishing, Cambridge, England, 2008.
- [9] S.A. Bradford, “Fundamental corrosion in gases”, *Corrosion*, Vol.13, pp. 61-76, 1987.
- [10] S.W.Banovic, J.N. DuPont, and A.R. Marder, “High temperature sulfidation behavior of low Al iron-aluminium compositions” , *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 12, pp. 1763–1767, 1998.
- [11] W.H. Lee, and R.Y. Lin, “Oxidation, sulfidation and hot corrosion of intermetallic compound Fe₃Al at 605°C and 800°C”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.58, pp. 231-242, 1999.
- [12] N. Babu, R. Balasubramaniam, A. Ghosh, “High-temperature oxidation of Fe₃Al- based iron aluminides in oxygen”, *Corrosion Science*, Vol. 43, pp. 2239-2254, 2001.
- [13] C.T. Liu, J. Stringer, J.N. Mundy, L.L. Horton, P. Angelini, “Ordered intermetallic alloys: An assessment”, *Intermetallics*, Vol. 5, pp. 579-596, 1997.
- [14] P.F. Tortorelli, and J.H. DeVan, “Behavior of iron aluminides in oxidizing and oxidizing/sulfidizing environments”, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 153, Issues 1-2, pp. 573-577. 1992.