

## Niobyum Aluminidin Plazma Elektrolitik Oksidasyonu Plasma Electrolytic Oxidation of Niobium Aluminide

\*<sup>1</sup>Candan Şen Elkoca

\*<sup>1</sup>Alaplı Meslek Yüksekokulu, Bülent Ecevit Üniversitesi, 67850, Alaplı, Zonguldak, Türkiye

### Özet

Yüksek sürünme dirençleri ve düşük yoğunluklarıyla şu an kullanılmakta olan Ni-bazlı süper alaşımlardan daha üstün özellikler sergileyen intermetalik bileşikler, tercih edilen yüksek sıcaklık malzemeleri olmaya başlamıştır. Bu çalışmada, öncelikle kutu sementasyon yöntemiyle saf Nb metali üzerinde bir NbAl<sub>3</sub> intermetalığı oluşturulmuştur. Ardından, PEO ile NbAl<sub>3</sub> intermetalığı üzerinde oluşturulan seramik kaplama ile NbAl<sub>3</sub> tabakasının oksidasyon direnci geliştirilmeye çalışılmıştır. Sementasyon tabakasının anodik oksidasyonu sırasında yüzeyde oluşan olası amorf ya da farklı kristal yapılarıdaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazları daha sonra 1000 °C'de 2 saat argon gazı altında tavlansak oksidasyona dayanıklı α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazına çevrilmiştir. Uygulamaların performansını karşılaştırmak için tüm numuneler 4 saat süre ile 800, 900, 1000 ve 1100 °C'de 4 saat süre ile havada oksitlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Intermetalik, NbAl<sub>3</sub>, Plazma elektrolitik oksidasyon, Kutu sementasyonu, Yüksek sıcaklık korozyonu

### Abstract

With high creep resistance and low densities, intermetallic compounds, which exhibit superior properties than the currently used Ni-based superalloys, have started to become the preferred high-temperature materials. In this study, a NbAl<sub>3</sub> intermetallic was formed first on pure Nb metal by the pack cementation method. Then, the oxidation resistance of the ceramic coating formed on the NbAl<sub>3</sub> intermetallic through PEO was tried to be improved. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases possibly in amorphous or various crystal structures formed on the surface by the anodic oxidation of the cementation layer were subsequently annealed under argon gas for 2 hours at 1000 °C and converted to the oxidation-resistant α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase. All the samples were oxidized in the air for 4 hours at 800, 900, 1000, and 1100 °C for 4 hours to compare the performance of the applications..

**Keywords:** Intermetallic, NbAl<sub>3</sub>, Plasma electrolytic oxidation, Pack cementation, High-temperature corrosion

### 1. Giriş

Günümüzde Ni bazlı süperalaşımların kullanıldığı uygulamalardaki sıcaklıklar bunların ergime sıcaklıkları civarına (yaklaşık 1150 °C) yaklaşmıştır [1-3]. İleri gaz türbinlerinden beklenen verimlilik için daha yüksek sıcaklıklara dayanabilecek malzemelere gereksinim duyulmaktadır [4]. Bu nedenle yüksek ergime noktasına, düşük yoğunluğa, yüksek sıcaklıklarda iyi oksidasyon direncine, yüksek sıcaklık mukavemetine ve oda sıcaklığında yeterli tokluğa sahip yeni malzemeler aranmaktadır.

Yüksek ergime sıcaklığı (1680 °C), düşük yoğunluğu (4,54 g/cm<sup>3</sup>), mükemmel yüksek sıcaklık

mukavemeti ve kararlılığı ile niobyum aluminid ( $NbAl_3$ ) gaz türbinleri, nükleer füzyon ekipmanları ve otomobil endüstrisindeki yüksek sıcaklık uygulamaları için sürekli bir ilgi yaratmıştır [5-7]. Bununla birlikte, düşük oksidasyon direnci  $NbAl_3$ 'ün pratikteki uygulamalarını sınırlamaktadır [8,9]. Yüzeyde oksit türü seramik kaplamalar oluşturularak aluminidlerin bu zayıf özelliği elimine edilebilmektedir [10]. Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO), oksit türü seramik kaplamaların oluşturulması için kullanılacak bir anodik oksidasyon işlemi temsil etmektedir [11].

Farklı yöntemlerin bir araya getirilmesi oksidasyona dayanıklı kaplamaların geliştirilmesinde umut verici çözümler ortaya çıkarmaktadır. Nb metali üzerinde oksidasyona dayanıklı bir kaplama oluşturmak için Kumon ve ark. [12] ergiyik Al içerisine daldırarak kaplama ve daha sonra yüzeyde yoğun  $Al_2O_3$  filmi oluşturmak için plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) işlemlerini kombine etmiştir. Daldırma işlemi sırasında difüzyonla ara yüzeyde oluşan  $NbAl_3$  tabakası kaplamanın taban metale iyi bir şekilde yapışmasını sağlamıştır. Daha sonra gerçekleştirilen PEO işlemiyle üst yüzeydeki Al tabakası amorf  $Al_2O_3$ 'e, bu da vakum altında yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen uzun süreli bir tavlama işlemi ile oksidasyona dayanıklı kristalin  $\alpha-Al_2O_3$ 'e dönüştürülmüştür.

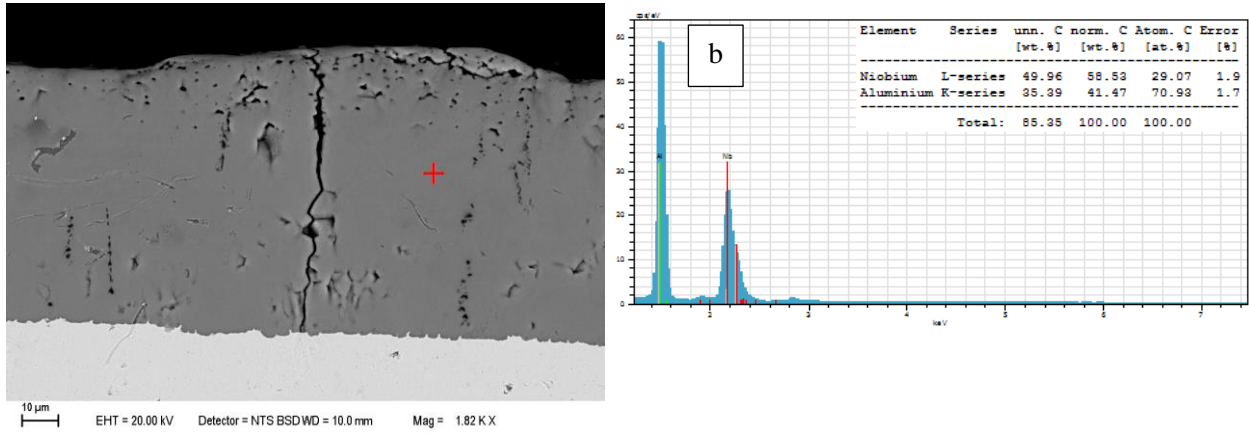
Bu çalışmada niobyum aluminidi yüksek sıcaklıklarda oksidasyondan korumak için PEO ve ardından gerçekleştirilen tavlama işlemlerinin etkinliği araştırılmıştır.

## 2. Malzeme ve Deneysel Yöntem

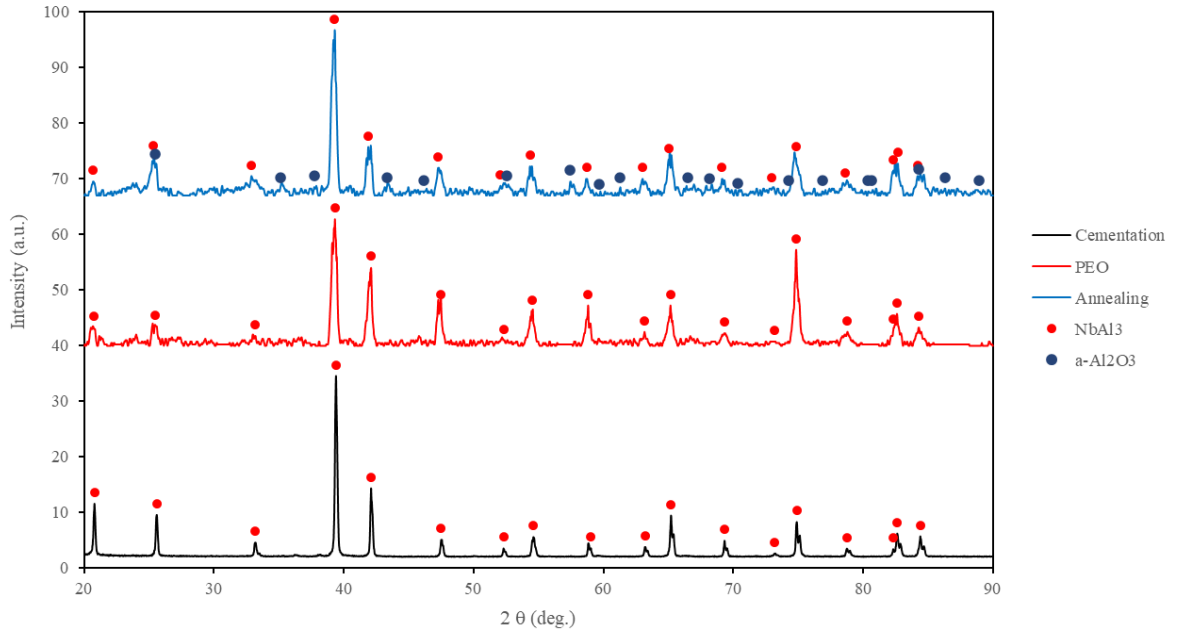
Deneylerde kullanılan  $NbAl_3$ , HAKS (Halid Aktivatörlü Kutu Sementasyonu) yöntemiyle saf Nb (ağ. % 99.8) altlık üzerinde üretilmiştir. Bu amaçla hazırlanan Nb numuneler % 10 Al içeren sementasyon toz karışımına (5 gr. Al, 2,5 gr. NaF ve 42,5 gr.  $Al_2O_3$ ) gömülüp, bir kamara fırında  $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat süreyle sementasyon işleminden geçirilmiştir. 5 g/l  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  ve 1 g/l KOH tuzlarından oluşan PEO çözeltisinde numune başına 0,7 A akım uygulanmıştır. PEO işlemi sonrasında yüzeyde oluşan olası amorf  $Al_2O_3$  fazı bir tüp fırın içerisinde  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de argon gazı altında 2 saat süre ile  $\alpha-Al_2O_3$  fazına modifiye edilmiştir. Oksidasyon için her bir aşamadan çıkan numuneler hava ortamında  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki sıcaklıklarda 4 saat süre ile tutulmuştur. Kesit incelemeleri için numuneler metalografik yöntem ile hazırlanmıştır. Kaplamalardaki faz analizleri için  $CuK\alpha 1$  kaynaklı Rigaku D/Max-2200/PC X-ışınları diffraksiyon (XRD) cihazı, görüntüleme için geri saçılımlı electron (BSE) modu ile taramalı electron mikroskobu (SEM) ve elemental analiz için buna bağlı enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. Faz analizleri  $0.02\text{ }^\circ$ 'lik açısal adımlarla ve  $2\text{ }^\circ/\text{dak.}$ 'lik tarama hızıyla sement edilmiş numunede standard  $2\theta/\theta$  modunda, PEO ve tavllanmış numunelerde ise  $3\text{ }^\circ$ 'lik ofset açısı kullanılarak ince film modunda yapılmıştır.

## 2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 1'deki sementasyon tabakası içerisinde EDS ile tespit edilen Nb ve Al elementlerinin XRD analiziyle  $NbAl_3$  fazını oluşturduğu görülmüştür (Şekil 2).

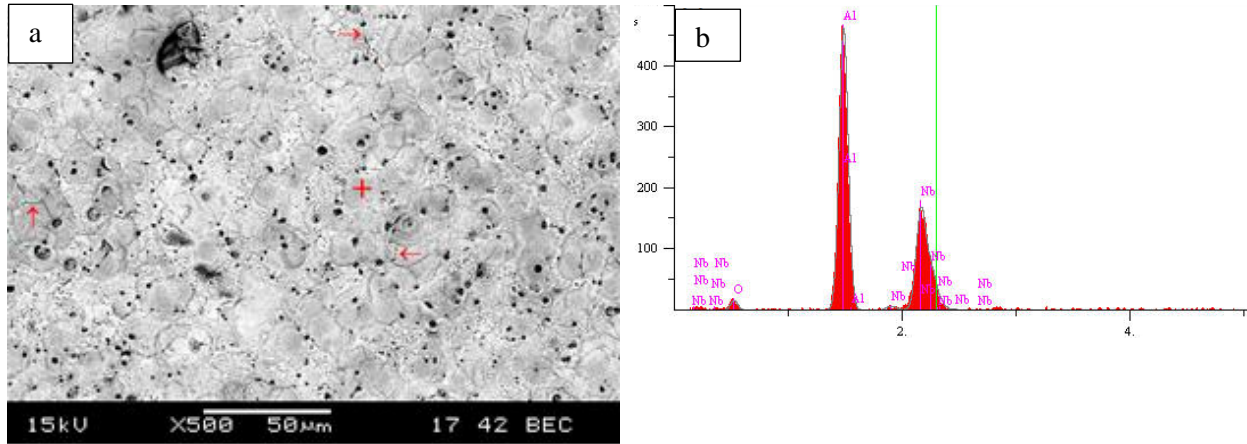


Şekil 1. a) Sementasyon tabakasının kesit görünümü. 1 b) “+” ile gösterilen noktanın EDS analizi.



Şekil 2. XRD analizi.

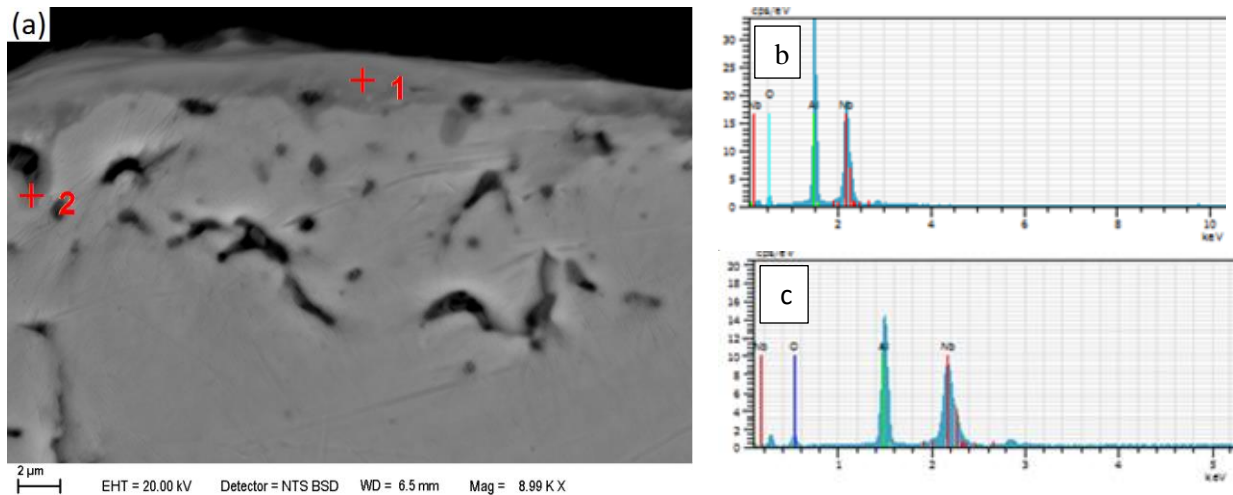
PEO işleminden geçmiş NbAl<sub>3</sub> tabakasının yüzeyinde ark işleminden kaynaklanan kraterler ve kraterlerden radyal şekilde çıkan mikro çatlaklar (kırmızı ok ile gösterilen) gözlenmiştir (Şekil 3a).



Şekil 3. a) PEO işlemi sonrasında yüzeyden görünüm. b) Yüzeyde “+” ile gösterilen noktanın EDS analizi.

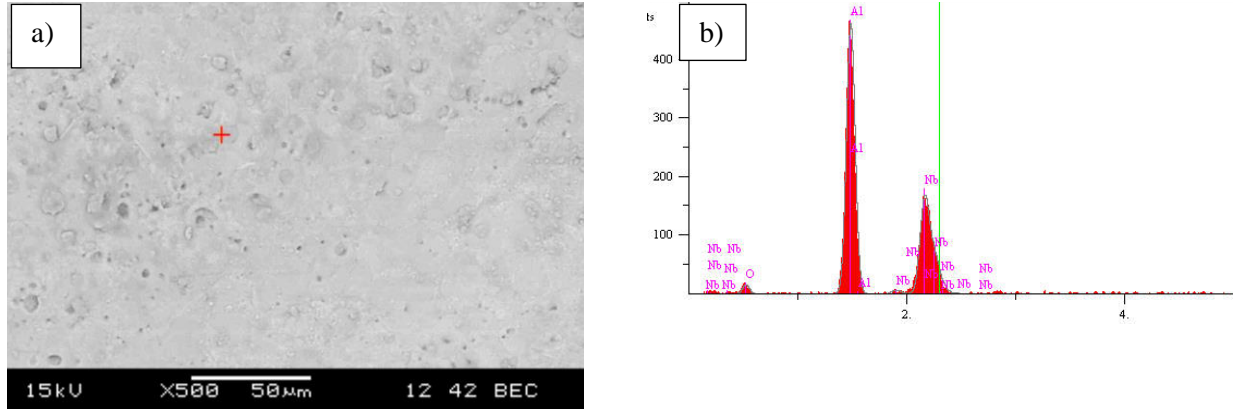
PEO ile işlenmiş yüzeylerin SEM-EDS analizlerinde oksijen saptanmasına rağmen (Şekil 3b), x-ışınları analizinde yalnızca  $NbAl_3$  fazı belirlenmiştir (Şekil 2). Burada, SEM-EDS analizlerinde tespit edilen oksijenin Kumon ve ark. [12] ve Vahid ve ark.’nın [13] tespit ettiği gibi amorf  $Al_2O_3$ ’ten kaynaklandığı düşünülmektedir. Burada çok az miktardaki amorf  $Al_2O_3$  fazının XRD ile belirlenemediği düşünülmektedir.

Kesit incelemelerinde PEO işlemi sonrasında üst yüzeye yakın kısımlarda PEO işlemine bağlı olarak gözenekler oluştuğu görülmüştür (Şekil 4a). PEO işlemi sırasında kaplama tabakası çok yüksek sıcaklıklara çıkıp hızla soğumaktadır. Gözenekler bu bölgelerin bir ergime ve soğuma işleminden geçtiğini göstermektedir [13]. Şekil 4a’daki “+” noktalarının EDS analizleri yüzey ve yüzeye yakın bölgelerin oksitlendiğini ortaya koymaktadır (Şekil 4b ve c).



Şekil 4. a) PEO işlemi sonrasında yüzey altındaki bölgenin kesitten görünümü. b) “+ 1” ve c) “+ 2 ile gösterilen noktaların EDS analizi.

Tavlama işlemi sonrasında NbAl<sub>3</sub> tabakasının yüzey incelemelerinde PEO işlemi sonrasında ortaya çıkan çatlakların kaybolduğu görülmüştür (Şekil 5). 1000 °C’de tavlama sonrasında yüzeyde α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazı belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır (Şekil 2). Argon altında gerçekleştirilen bu işlem PEO işlemi sırasında oluştuğu düşünülen amorf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının tavlama sırasında kristalin α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’e dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 5. a) Tavlama işlemi sonrasında NbAl<sub>3</sub> tabakasının yüzeyden görünümü. b) Yüzeydeki “+” noktasının EDS analizi.

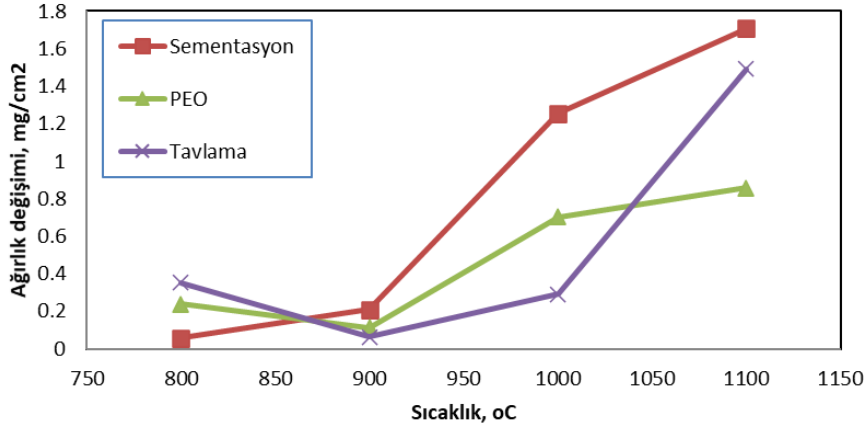
### 3. Sonuç ve Tartışma

Aluminyumun oksijene karşı ilgisi yüksek olduğu için, NbAl<sub>3</sub>’ün 1000 °C ve üzerindeki sıcaklıklardaki oksidasyonunda ilk olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşmakta ve bu şekilde azalan aluminyum içeriği oksit tabakasının altında Nb<sub>2</sub>Al oluşumuna neden olmaktadır [8,9]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakasının çatlaması Nb<sub>2</sub>Al’yi atmosfere açarak hızla Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve NbAlO<sub>4</sub> şeklinde oksitlenmesine yol açmaktadır. Nb<sub>2</sub>Al’nin tükenmesinden sonra NbAl<sub>3</sub> fazı üzerinde yeniden bir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakası oluşmaktadır. Alumina fazının kırılması ve diğer oksitlerin hızla büyümesi tekrar eden bir süreçtir. Bu nedenle NbAl<sub>3</sub> yüksek sıcaklıklarda yarı lineer bir oksidasyon kinetiği sergilemektedir [8,9]. 1000 °C’nin altında ise, 727 °C en yüksek olacak şekilde, NbAl<sub>3</sub> taneler arası ayrılma şeklinde “pest-veba” olgusu sergilemektedir [9]. Burada ayrılmayı takip edecek şekilde tane sınırlarına oksijen yayılmakta ve tane sınırlarında yüzeyden başlayacak şekilde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşmaktadır.

Şekil 6’daki ağırlık değişimlerine göre, NbAl<sub>3</sub> tabakasının oksitleme hızı PEO ve tavlama işlemleriyle yavaşlamaktadır. Sementasyon işlemi sonrasında oluşan NbAl<sub>3</sub> fazı, 900 °C’nin üzerinde Grabke ve diğer., 1991 ve Steinhorst ve Grabke, 1989’un bulgularıyla benzer şekilde yarı lineer bir oksidasyon eğilimi göstermiştir.

PEO ve tavlama işlemlerinden geçmiş numunelerdeki ağırlık değişimleri göreceli olarak NbAl<sub>3</sub>’den daha düşük değerdedir. Tavlamanın 1000 °C’den sonra bozulan koruyuculuk özelliğinin yüzeydeki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakasında yüksek sıcaklıklarda çatlaklar oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Burada, oluşan çatlakların içeriye doğru olan oksitlenme hızını

arttırdığı düşünülmektedir [8,9]. Oysa PEO işleminden geçmiş numunelerde yüzeyde oluşan amorf  $Al_2O_3$  fazının hem kristalin  $Al_2O_3$  fazlarından daha esnek olması hem de kristalin yapılarda gözlenen ve oksijen difüzyonu için kısa yol oluşturan hataları içermemesi nedeniyle daha iyi bir koruyuculuk özelliği sergilediği düşünülmektedir [14].



Şekil 6. Oksidasyon testlerinde gözlenen ağırlık değişimi.

## Kaynaklar

- [1] Bewlay BP, Lewandowski JJ, Jackson MR. Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines. JOM 1997;49:8:44-45.
- [2] Mandal P, Thom AJ, Kramer J, Behrani V, Akinc M. Oxidation behavior of Mo-Si-B alloys in wet air. Materials Science and Engineering 2004;A 371:335-342.
- [3] Meetham GW, Van de Voorde MH. Materials for high temperature engineering applications. Berlin: Springer-Verlag: 2000.
- [4] Perepezko JH. The hotter the engine, the better. Science 2009;326:5956:1068-1069
- [5] Hanada S. Intermetallics: Niobium Aluminides. Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2nd Edition). 2001;4232-4236.
- [6] Hanada S. Niobium aluminides. Current Opinion in Solid State & Materials Science 1997;2:279-263.
- [7] Barth EE, Tien JK, Uejo S, Kambara S. High temperature strength of niobium aluminide intermetallics. Materials Science and Engineering 1992;AI53:398-401.
- [8] Steinhorst M, Grabke HJ. Oxidation of niobium aluminide  $NbAl_3$ . Materials Science and Engineering: A 1989;120-121:1:55-59.
- [9] Grabke HJ, Steinhorst M, Brumm M, Wiemer D. Oxidation and intergranular disintegration of

the aluminides NiAl and NbAl<sub>3</sub> and phases in the system Nb-Ni-Al. *Oxid Met* 1991;35:3:199-222.

[10] Morgenstern R, Sieber M, Grund T, Lampke T, Wielage B. Plasma electrolytic oxidation of Titanium Aluminides, *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng* 2016; 118 012025.

[11] Clyne TW, Troughton SC. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International Materials Reviews* 2019;64:3:127-162.

[12] Kumon TF, Suzuki RO, Ono K. Oxidation resistant coating for niobium by combining hot dipping in molten aluminum coating and anodic oxidation. *J Japan Inst Metals* 1995;59:9:967-972.

[13] Vahid D, Xing YL, Ben LL, David WS, Sohrab R. Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology* 2014;251:106-114.

[14] Aykol M, Persson K.A. Oxidation Protection with Amorphous Surface Oxides: Thermodynamic Insights from Ab Initio Simulations on Aluminum. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2018;10:3039-3045.