

## Fe<sub>3</sub>-Nb<sub>5</sub>-B<sub>12</sub> Esaslı İntermetalik Kompozitlerin Özellikleri

A. Şükran DEMİRKIRAN, Yasin YILMAZ, Özkan ÖZDEMİR, Şenol YILMAZ, Şaduman ŞEN, Uğur ŞEN

Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü., Esentepe Kampüsü, 54187, Sakarya,

E-posta: dkiran@sakarya.edu.tr, yyilmaz@hotmail.com, oozdemir@sakarya.edu.tr, symaz@sakarya.edu.tr, sdmnsen@sakarya.edu.tr, ugursen@sakarya.edu.tr

Geliş Tarihi: 24.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

### Özet

**Anahtar kelimeler**  
"Toz Metalurjisi";  
"Fe-Nb-B";  
"İntermetalik";  
"Korozyon"

Bu çalışmada, atomik olarak %15 B, %25 Nb ve %60 Fe tozları kullanılarak Fe-Nb-B esaslı intermetalik malzemeler üretilmiştir. 20 saat süreyle atritörde karıştırılarak mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulan toz karışımı, 60 MPa basınç altında tek yönlü olarak preslenip şekillendirilmiştir. Şekillendirme ve kurutma sonrası, 1350°C sıcaklıkta 120 dakika süreyle kontrollü atmosferde sinterleme işlemi ile Fe-Nb-B esaslı intermetalik malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle genel özellikleri belirlenen numuneler 0.5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutularak korozyon davranışı incelenmiş ve SEM ile korozyon yüzeyleri karakterize edilmiştir.

## The Properties of Fe<sub>3</sub>-Nb<sub>5</sub>-B<sub>12</sub> Based Intermetallic Composites

### Abstract

**Key words**  
"Powder Metallurgy";  
"Fe-Nb-B";  
"Intermetallic";  
"Corrosion"

In the present study, Fe-Nb-B based intermetallic materials were produced by using as atomical 15% B, 25% Nb and 60% Fe powders. The powders mixed in the attritor for 20 hours were mechanically alloyed, and shaped by uniaxial dry pressing at pressing pressure of 60 MPa. After shaping and drying, these samples were sintered at 1350°C for 120 minutes in controlled atmosphere. Some general properties of intermetallic materials produced by this way were determined by various characterization techniques. Then, these samples were exposed to corrosion test in 0,5 M NaCl. Thus, the corrosion behavior of samples was determined and the corroded surfaces were characterized by SEM.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Klasik öğütme süreçleri ile mümkün olmayan katı halde alaşımlama işlemi yüksek enerjili öğütme ortamı sağlayan atritör ve bazı titreşimli değirmenler ile laboratuvar ölçekli değirmenlerde mekanik alaşımlama (MA) ile gerçekleştirilir. Mekanik alaşımlama, element veya ön alaşımlandırılmış tozlardan, alaşım, intermetalik bileşik ve amorf malzemelerin üretilebileceği alternatif bir katı hal tekniğidir. Bu yöntemde, başlangıç tozları defalarca şiddetli bir şekilde deformasyona uğrar, kırılır, parçalanır ve bu parçacıklar başka parçacıklarla birleşir (Sunol *et al.* 2004).

Yüksek ergime sıcaklığına sahip olan intermetalikler yüksek sıcaklık uygulamaları için aday malzemelerdir. İntermetalikler ve sert partikül takviyeli intermetalik kompozitler kimyasal olarak

saldırgan şartlarda ve aşınma uygulamalarında da çekici özellik göstermektedir (Johnson 1999, Hawk and Alman 1997). Bor, çeliklerin sertliğini arttırmakta kullanılan bir alaşım elementidir. Diğer taraftan B içeren amorf ferro alaşımlar mükemmel yumuşak manyetik özellik gösterirler. Ferro malzemelere Nb'un ilavesi, ümit vaat eden, yeni ferromanyetik özelliğe sahip bu alaşımlarda aşırı soğutulmuş sıvı hal oluşumunu arttırmaktadır (Yoshitomi *et al.* 2008). Son yıllarda üzerinde araştırmalar yapılan Fe-M-B (M= Zr, Hf, Nb) alaşımları aslında manyetik malzemelerdir (Gloriant *et al.* 2004, Park *et al.* 2006). Oldukça sert intermetaliklerin yer aldığı Fe-Nb-B'dan elde edilen alaşımların manyetik etkilerinin yanı sıra endüstrinin değişik dallarında kullanılıp kullanılmayacağını araştırılması gerekir. Örneğin, Proff ve arkadaşları (Proff *et al.* 2011) tarafından

yapılan çalışmada ikinci faz olarak bulunan intermetaliklerin Zircaloy grubunda korozyon direncini iyileştirdiği belirtilmektedir. Dolayısıyla Fe-Nb-B sisteminden elde edilen intermetalik kompozitlerin korozyon davranışları incelenebilir. Niyobyum borürler, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek mukavemet, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik özellikleriyle yüksek sıcaklık uygulamalarının potansiyel malzemeleridir. Ayrıca farklı bileşimdeki Nb<sub>x</sub>B'lerden süper iletken fazlar elde etmek de mümkündür (Yeh 2006). Literatür olarak kompozit karakterli borür esaslı malzemelerin ferro alaşımlardan üretimi son derece sınırlıdır.

Bu çalışmada, ferro bor, ferro niyobyum ve saf demir tozlarından elde edilen Fe-Nb-B esaslı kompozit malzemelerin mikroyapı, faz analizi, sertlik ve korozif özellikleri belirlenmiştir.

## **2. Materyal ve Metot**

### **2.1. Numune hazırlama ve karakterizasyon**

Deneysel çalışmalarda, başlangıç hammaddesi olarak ferro-bor, ferro-niyobyum ve saf demir tozu kullanılmıştır. Ferro-bor (%18 B %81 Fe, %0.2 Al, %0.099 Si, %0.39 C) ve ferro-niyobyum (%66 Nb, %29 Fe, %2.67 Al, %1.65 Si, %0.17 C) tozları kaba öğütme sonrası halkalı değirmende ince öğütmeye tabi tutulmuş ve 38 µm'luk elek

ile elenmiştir. Fe-Nb-B esaslı intermetalik kompozitlerin üretimi için, atomik olarak %15 B, %25 Nb ve %60 Fe bileşimi seçilmiş, bu bileşime göre hazırlanan karışım atritörde 355 dev/dk hızda 20 saat süreyle mekanik olarak alaşımlandırılmıştır.

Mekanik alaşımlama işleminin ardından, bağlayıcı olarak %5 polivinil alkol kullanılarak 60 MPa basınçla, 0.2 mm/sn'lik bir basma hızıyla tek yönlü preslenip şekillendirilmiştir. Şekillendirme sonrası üretilen numuneler etüvde 80°C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Daha sonra numuneler 6°C/dk ısıtma hızıyla, Ar atmosferinde 1350°C sıcaklıkta 120 dakika süre ile sinterlenmiştir.

Elde edilen intermetalik malzemelerin mikroyapı incelemeleri JEOL JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. İncelemeler sırasında ayrıca elektron mikroskobu

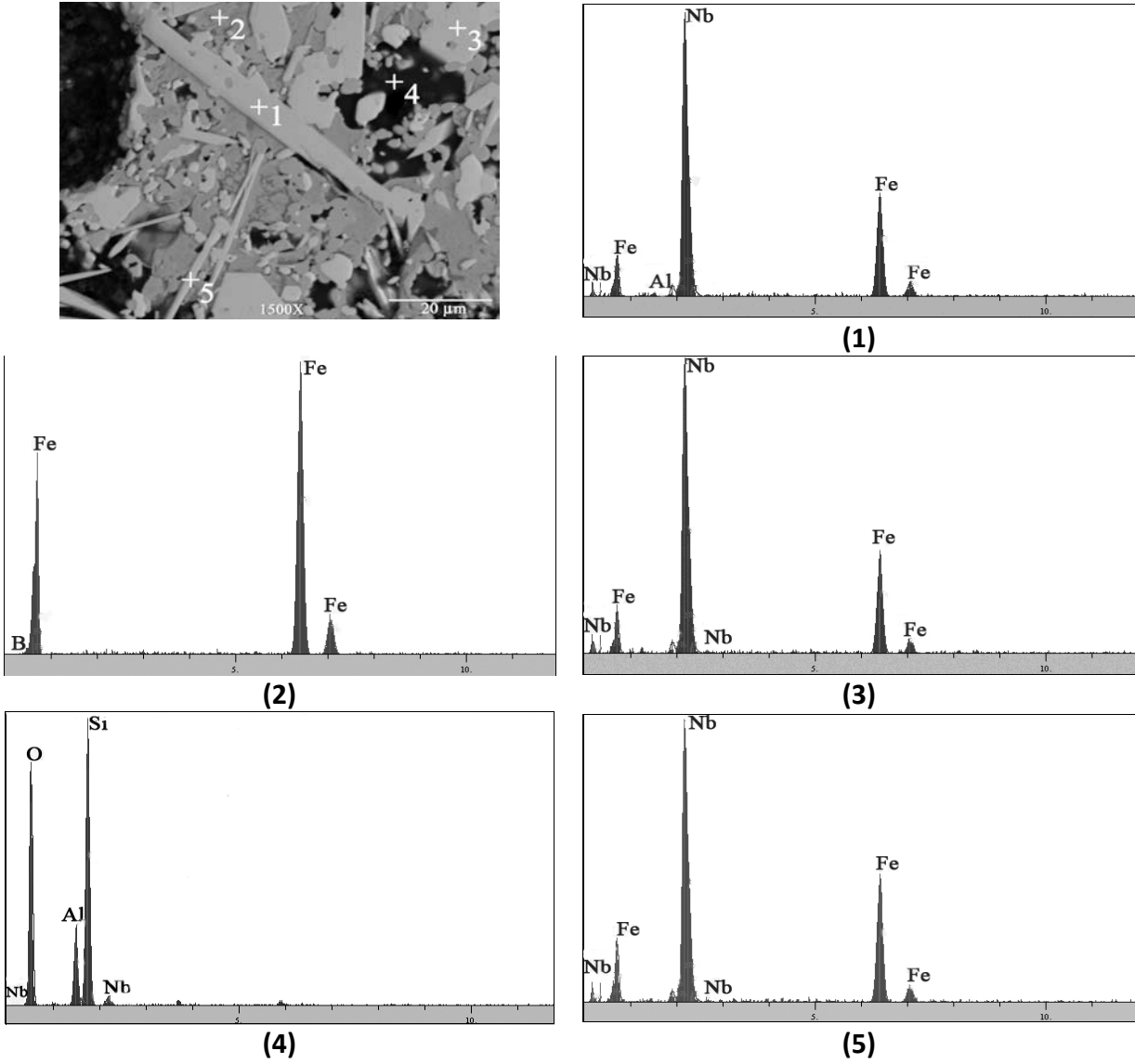
bünyesinde EDS analizleri yapılmıştır. Yapıdaki mevcut fazlar ise RIGAKU D/MAX/2200/PC marka X ışınları difraktometre cihazında CuKα (λ= 1,5408 Å) radyasyonu kullanılarak tespit edilmiştir. Çalışmada üretilen numunelerin sertlik değerleri Future-Tech. FM 700 marka mikrosertlik test cihazı yardımıyla Vickers sertlik ucu kullanılarak belirlenmiştir.

### **2.2. Korozyon testleri**

Üretilen intermetalik kompozitlerin korozyon deneyleri ise 0.5 M NaCl ortamında Gamry marka potansiyostat/galvanostat cihazında üç elektrot tekniği kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde referans elektrot olarak doymuş Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak grafit elektrot kullanılmış ve numunelerin sadece 5.24 cm<sup>2</sup>'lik alanı korozyona uğratarak diğer kısımları izole edilmiştir. Numunelerin korozyon davranışı potansiyodinamik polarizasyon eğrisinin (Tafel) oluşturulması suretiyle incelenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri -1;1 arasında voltaj uygulanarak 5 mV/s hızda yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda Tafel eğrisinden korozyon akımı (I<sub>kor</sub>), korozyon potansiyeli (E<sub>kor</sub>) ve korozyon hızı tespit edilmiştir. Korozyona uğramış yüzeylerin karakterizasyonu SEM incelemeleri ile gerçekleştirilmiştir.

## **3. Bulgular ve Tartışma**

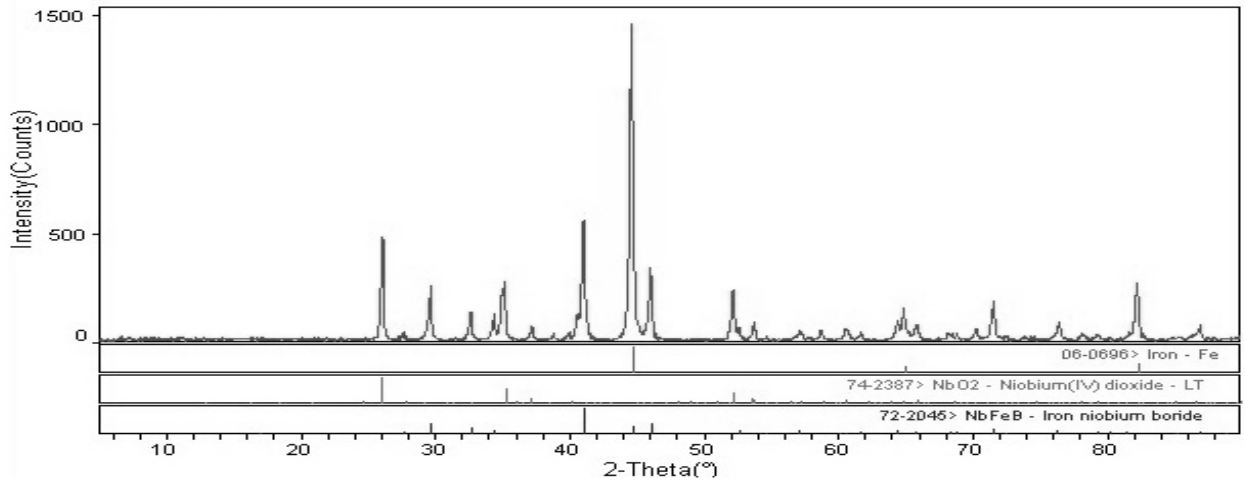
Üretilen numunelerin SEM mikrografı ve bu mikrograf üzerinde yapılan EDS analizleri Şekil 1'de yer almaktadır. Görüldüğü gibi, yapılan mikroyapısal incelemelerde üç farklı oluşum söz konusudur; beyaz blok ve iğnemsî oluşumlar, gri bölgeler ve koyu bölgeler. 1, 3 ve 5 rakamlarıyla işaretlenmiş olan beyaz iğnemsî ve blok halindeki oluşumların aynı yapı olduğu ve Nb ile Fe içerdiği görülmektedir. Bu oluşumların XRD analizlerine ve sertlik değerlerine dayalı olarak Fe-Nb-B olduğu düşünülmektedir. EDS analizlerinde 2 rakamıyla gösterilen ve matris olan gri bölgenin Fe içerdiği görülmektedir. 4 rakamıyla görülen koyu bölgeler ise O, Si, Al içermekte ve XRD paternlerinde bu elementleri içeren herhangi bir faz bulunmaması, ayrıca elde edilen numunelerde yer yer camsı bir yapının görülmesi nedeniyle bu oluşumun camsı faz olduğu düşünülmektedir.



Şekil 1. 1350°C'de 2 saat süreyle sinterlenerek üretilen numunelerin SEM mikrografi ve EDS analizleri

Üretilen numunelerin XRD analizlerinden, yapıda Fe, Fe-Nb-B ve NbO<sub>2</sub> fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Analizlerde ana fazlar Fe ve Fe-Nb-B'dur.

Şekil 2'de üretilen numunelere ait XRD paterni görülmektedir. Elde edilen fazlar ayrıca EDS analizlerini de teyit etmektedir.

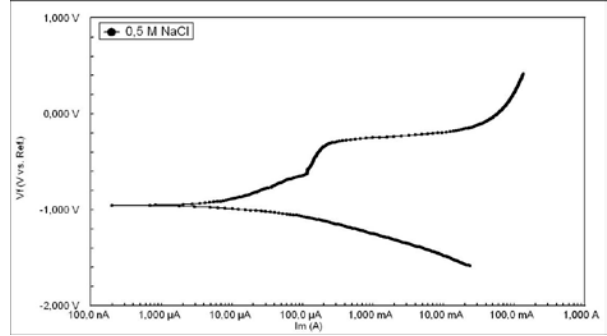


Şekil 2. 1350°C'de 2 saat süreyle sinterlenerek üretilen numunelerin XRD paterni

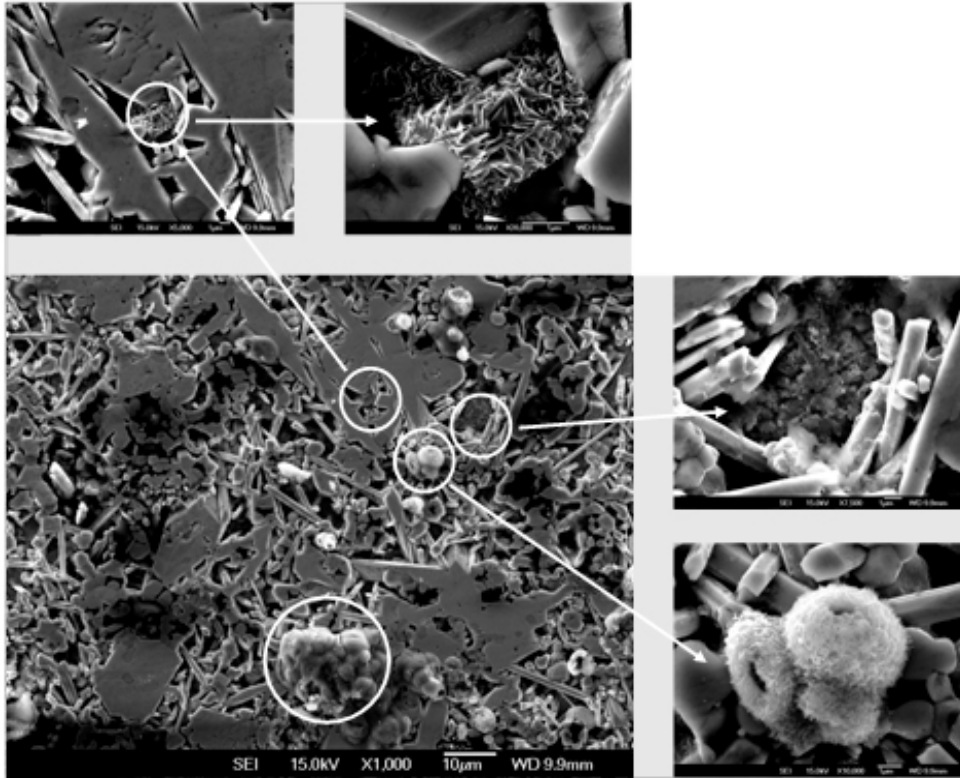
Numunelerin Vickers indentasyon tekniği ile yapılan mikrosertlik ölçümlerinde mikroyapıda beyaz renkte görülen Fe-Nb-B fazlarının sertlik değerleri  $2681 \pm 128$  HV<sub>0,001</sub> olarak belirlenmiş olup, gri renkte görülen bölgelerde ise  $183 \pm 32$  HV<sub>0,001</sub> ile  $242 \pm 90$  HV<sub>0,001</sub> arasında değişim göstermektedir. Siyah bölgeden yapılan sertlik ölçümleri sonucunda ise sertlik değerlerinin yaklaşık  $322 \pm 157$  HV<sub>0,001</sub> ile  $685 \pm 71$  HV<sub>0,001</sub> arasında değiştiği tespit edilmiştir.

1350°C'de 2 saat süreyle sinterlenerek üretilen malzemenin 0.5 M'lık NaCl ortamında (pH= 5.67) gerçekleştirilen korozyon deneyleri sonucunda elde edilen Tafel eğrisi Şekil 3'de görülmektedir. Tafel eğrisinden elde edilen korozyon akımı ( $I_{kor}$ ) ve korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ) değerleri sırasıyla 4,420 µA ve -954,0 mV, korozyon hızı ise  $9,038 \times 10^{-3}$  mmpy olarak tespit edilmiştir. Şekil 4'de korozyon sonrası numunenin SEM mikrografı yer almaktadır. Mikrograflardan görüldüğü gibi bölgesel korozyon söz konusudur. Korozyona uğrayan bölgeler,

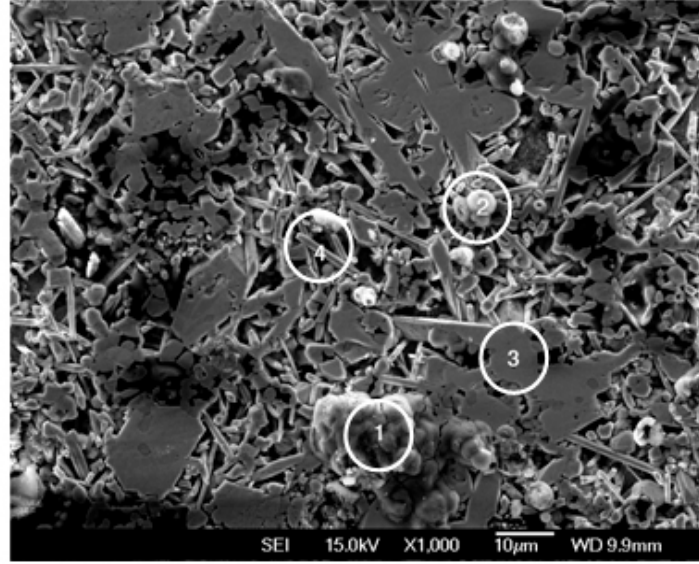
iğnemsisi ve blok yapıda olan Fe-Nb-B yapılar arasında kalan bölgelerdir. Yani matris yapıda bazı bölgeler korozyona uğramıştır. Yapılan EDS analizleri klor ve oksit esaslı korozyon ürünlerinin oluştuğunu göstermiştir. Şekil 5'de NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş malzemenin SEM mikroyapısında farklı bölgelerden alınan noktasal analizler ve ağırlıkça EDS analiz değerleri görülmektedir.



**Şekil 3.** 0.5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulan malzemenin potansiyel-akım (Tafel) diyagramı



**Şekil 4.** 0.5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulan malzemenin SEM mikrografı



	Ağırlıkça %					
	Fe	Nb	Na	Cl	O	B
1.Bölge	53.62	1.56	1.39	3.34	40.09	-
2.Bölge	46	9.21	0.47	4.11	40.20	-
3.Bölge	-	17.79	-	-	25.28	15.01
4.Bölge	26.09	55.54	-	-	-	18.37

**Şekil 5.** 0.5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş malzemenin SEM mikroyapısı ve farklı bölgelerden alınan EDS analiz sonuçları

#### 4. Sonuçlar

- Atomik olarak %15 B, %25 Nb ve %60 Fe bileşiminde hazırlanan harmanın mekanik olarak alaşımlandırılması ile elde edilen tozlardan 1350°C’de 2 saat süreyle sinterlenerek üretilen numunelerin faz analizleri yapıda Fe, FeNbB ve NbO<sub>2</sub> olduğunu göstermiştir.
- FeNbB intermetalığı yapıda blok veya iğnemiş şekilde bulunmaktadır.
- FeNbB fazının sertlik değerleri 2681±128 HV<sub>0,001</sub> olarak tespit edilmiştir. Fe içeren matris yapının sertliği ise 183±32 HV<sub>0,001</sub> ile 242±90HV<sub>0,001</sub> arasında değişmektedir.
- 0.5 M’lık NaCl ortamında gerçekleştirilen korozyon deneyleri sonucunda elde edilen Tafel eğrisinden korozyon akımı (I<sub>kor</sub>), korozyon potansiyeli (E<sub>kor</sub>) değerleri sırasıyla 4,420 µA ve -954,0 mV, korozyon hızı ise 9,038x10<sup>-3</sup> mmpy olarak tespit edilmiştir.
- Bölgesel olarak korozyona uğradığı görülen

numunelerde meydana gelen korozyon tahribatının iğnemiş yapılar arasındaki matriste meydana geldiği görülmüştür. Yapılan EDS analizleri klor ve oksit esaslı korozyon ürünlerinin oluştuğunu göstermiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışma, **2008-Ç0145** nolu ve “**Ferro Niyobyum Tozlarından Fe<sub>x</sub>B-Nb<sub>x</sub>B Esaslı Kompozitlerin Üretimi ve Özellikleri**” isimli BOREN Projesi kapsamında gerçekleştirilmiş olup, bu kapsamda ilgili kuruma katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

- Gloriant, T., Surinach, S. and Baro, M.D., 2004. Stability and crystallization of Fe-Co-Nb-B amorphous alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 333 320–326.
- Hawk, J.A. and Alman, D.E., 1997. Abrasive wear of intermetallic-based alloys and composites, *Materials Science and Engineering A*, 239–240, 899–906.
- Johnson, D.R., 1999. Intermetallic-based composites, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, 249–253.

- Park, J.M., Park, J.S., Na, J.H., Kim, D.H. and Kim, D.H., 2006. Effect of Y addition on thermal stability and the glass forming ability in Fe–Nb–B–Si bulk glassy alloy, *Materials Science and Engineering A*, 435–436, 425–428.
- Proff, C., Abolhassani, S. and Lemaignan, C., 2011. Oxidation behaviour of binary zirconium alloys containing intermetallic precipitates, *Journal of Nuclear Materials*, 416 125-134.
- Sunol, J.J., Gonzalez, A., Saurina, J., Escoda, L. And Bruna, P., 2004. Thermal and structural characterization of Fe–Nb–B alloys prepared by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A*, 375–377, 874–880.
- Yeh, C.L., 2006. Preparation of niobium borides NbB and NbB<sub>2</sub> by self-propagating combustion synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 420 (1-2), 111-116.
- Yoshitomi, K., Nakama, Y., Ohtani, H. and Hasebe, M., 2008. Thermodynamic analysis of the Fe-Nb-B ternary system, *ISIJ International*, 48 (6) 835-844.