

TERMAL KARARLILIĞI ARTTIRILMIŞ DEMİR ESASLI FERRİTİK ÇELİK TOZLARININ SICAK PRES VE SICAK EKSTRÜZYON (ECAE) YÖNTEMLERİ İLE KONSOLİDASYONU

Hasan KOTAN

Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 42090, Meram, Konya
hkotan@konya.edu.tr

(Geliş/Received: 19.02.2015; Kabul/Accepted: 09.11.2015)

ÖZET

Bilyeli değirmenler ile üretilen yüksek mukavemetli tozların konsolidasyonunda temel hedef mekanik özelliklerinde önemli bir kayıp olmadan bu tozların birleştirilerek porozite içermeyen ürüne dönüştürülebilmesidir. Son yıllarda yapılan araştırmalar sıcak ekstrüzyon ile yüksek kayma ve basınca maruz bırakılan tozların porozite içermeyen, teorik yoğunluklarında birleştirilebileceğini göstermiştir. Bu çalışmada sıcak presleme ve yüksek sıcaklıklarda çok geçişli eş kanallı açısız ekstrüzyon (ECAE - equal channel angular extrusion) teknikleri kullanılarak nano-kristalin Fe-Ni-Zr tozlarından konsolide edilmiş ferritik alaşımların üretimi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar sıcak presleme metodu ile teorik yoğunluğa ulaşamadığını, ancak sıcak ekstrüzyon yöntemi ile yapısında porozite içermeyen ve teorik yoğunlukta malzeme üretilebileceğini göstermiştir. Konsolidasyon sonucunda mikroyapıda mikrometre seviyelerine ulaşan tane büyümesi gözlenmesine rağmen üretilen bu çeliklerin sertliği 4-6 GPa civarındadır.

Anahtar Kelimeler: Toz metalurjisi, mekanik alaşımlama, tane büyümesi, mekanik özellikler, ekstrüzyon, ECAE

CONSOLIDATION OF THERMALLY STABILIZED FE BASED FERRITIC STEELS VIA HOT PRESSING AND HOT EXTRUSION (ECAE)

ABSTRACT

The key characteristic of ball-milled powders consolidation process is to achieve densification and particle bonding without degradation in mechanical properties. Recent demonstrations of novel processing methods involving temperature, high shear and high pressure have shown promise for bonding high strength particulate materials. In this study, we report the ability of multi-pass high temperature equal channel angular extrusion (ECAE) and hot pressing to produce fully dense and well-bonded bulk Ferritic alloys from nanocrystalline Fe-Ni-Zr powders. Subsequent microstructural characterizations indicate full consolidation via hot extrusion with grain growth to micron sizes. The consolidated alloys demonstrate an extremely high strength (4-6 GPa) at room temperature.

Keywords: Powder metallurgy, mechanical alloying, grain growth, mechanical properties, extrusion, ECAE

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Mühendislik malzemelerin özelliklerini iyileştirmek için birçok tasarım ve çalışma yapılmaktadır. Bunlardan biri de malzemelerin tane boyutunu küçülterek mekanik özelliklerinin artırılmasıdır [1-2]. Nano boyuttaki tanelerden oluşan mikro-yapıların

malzemenin mekanik özellikleri üzerine etkisi Hall-Petch denklemi ile ifade edilmiştir [3].

$$\sigma_{AK} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$$

Bu denklemde σ_{AK} akma mukavemeti, σ_0 ve k_y malzemeye özgü sabitler, d ise ortalama tane çapıdır.

Denklem azalan tane boyutu ile beraber malzemenin dayanımının daha fazla olacağını göstermektedir. Son 20 yılda yapılan çalışmalar geleneksel mühendislik malzemelerinin tane boyutunu küçültürerek nano-kristalin yapıda malzeme üretiminin mümkün olduğunu göstermiştir [4-10]. Bu yöntemlerden bir tanesi de bilyeli değirmenler ile toz üretimi ve akabinde uygulanan konsolidasyon yöntemleri ile üretilen bu tozlardan teorik yoğunlukta bir ürün elde edilmesidir [11, 12]. Yüksek enerjili bilyeli değirmenler ile nano yapıları tanelerden oluşan mikrometre boyutunda ve yüksek sertlikte tozlar üretilmektedir [11-14]. Yüksek enerjili öğütme esnasında maruz kaldıkları yoğun plastik deformasyondan dolayı üretilen bu tozlar soğuk presleme esnasında uygulanan kuvvetlere karşı direnç göstererek teorik yoğunlukta ürün elde edilmesine engel olurlar [15]. Dolayısıyla, teorik yoğunluk elde etmek için presleme esnasında tozların plastik deformasyonlarına imkân verecek sıcak prese ya da sıcak ekstrüzyona ihtiyaç vardır. Bununla birlikte, tane boyutunun küçülmesiyle malzeme yüksek sıcaklıklarda tane büyümesine karşı kararsız hale gelir. Bunun nedeni şöyle ifade edilebilir; mikroyapıda bulunan tane sınırları birer hatadır ve enerjileri vardır. Malzemedeki tane boyutu azaldıkça tane sınırı alanı artmakta ve bu da yapıdaki toplam enerjiyi arttırarak malzemeyi termal olarak kararsız hale getirmektedir [16]. Tane sınırlarında fazla enerji biriktiği zaman başlangıç tane boyutu ve sıcaklığa bağlı olarak malzeme toplam tane sınırını azaltarak büyüme yoluna gider [16]. Meydana gelen bu tane büyümesi ile üretim aşamasında mikro-yapıya bağlı elde edilen yüksek mekanik özellikler kaybolur. Bu nedenle malzemenin konsolidasyonu esnasındaki tane boyutu kontrolü ve tane büyümesinin sınırlandırılması ileri mühendislik uygulamaları için son derece önemlidir. Son yıllarda nano-kristalin yapıları metal ve alaşımların termal kararlılıklarının arttırılması için teorik [17-20] ve deneysel [21-23] çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalar nano-kristal yapıları malzemelerde tane boyutu kararlılığının elde edildiğini ve yapıya ilave edilen ve çözünen alaşım elementlerinin bu termal kararlılığı sağlayan önemli faktörlerden biri olduğunu göstermiştir. Darling ve arkadaşları [21, 22] Zr ilavesiyle saf demirdeki tane büyümesini sınırlandırmayı hedeflemiş ve % 1 Zr ilavesi ile 900 °C de 1 saat ısıtılardan sonra bile tane boyutunun nanometre mertebesinde kaldığını rapor etmişlerdir. Bununla birlikte Zr ilavesinin ikili Fe alaşımlarında da (Fe-Cr ve Fe-Ni) termal kararlılığı arttırdığı tespit edilmiştir. Sunulan bulgulara göre Fe-Cr ikili sistemine ilave edilen Zr ile oluşturulan Fe-Cr-Zr alaşımlarında termal kararlılık 900 °C ye kadar yükseltilmiştir [24]. Saf Fe ve Fe-Cr alaşımlarıyla kıyaslandığında Zr ilavesinin Fe-Ni alaşımlarına etkisi farklı olmuştur. Saf Fe ve Fe-Cr alaşımlarında sağlanan termal kararlılık çoğunlukla termodinamik etkilerle (Zr ilavesinin tane sınırı enerjisini azaltması) açıklanırken Fe-Ni alaşımlarına

ilave edilen % 1 Zr ilavesi ancak 700 °C ye kadar termodinamik olarak kararlılığı arttırır [25]. Bu sıcaklığın üzerinde hızlı bir tane büyümesi tespit edilmesine rağmen Fe-Ni-Zr alaşımlarının mekanik özellikleri tavlama esnasında yapıda oluşan küçük boyuttaki ikinci fazlar sayesinde çok yüksek seviyelerde kalmıştır [25, 26]. Bununla birlikte sunulan bulgularda üretilen tozların termal kararlılıkları tavlama işlemleri sonucunda incelenmiş olup, yüksek basınç ve sıcaklık uygulanarak bu tozlardan teorik yoğunlukta ürün elde edilme olasılığı araştırılmamıştır. Sunulan bu çalışmada bilyeli değirmen ile üretilmiş ve termal kararlılığı arttırılmış nano-kristalin ferritik Fe-Ni-Zr alaşımlarının sıcak pres ve sıcak ekstrüzyon yöntemleri ile yüksek sıcaklık ve basınç altında teorik yoğunlukta konsolide edilebilirliği incelenmiştir.

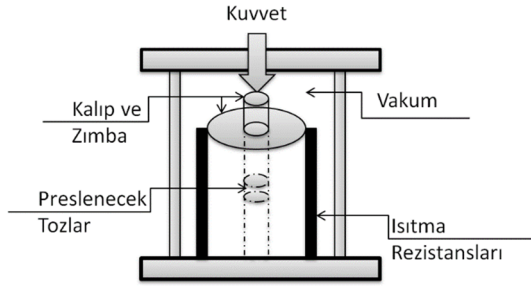
2. DENEYSEL DÜZENEKLER (EXPERIMENTAL SETUPS)

2.1 Bilyeli Değirmen ile Fe-Ni-Zr Alaşım Tozlarının Üretimi (Synthesize of Fe-Ni-Zr Alloy Powders via Ball Milling)

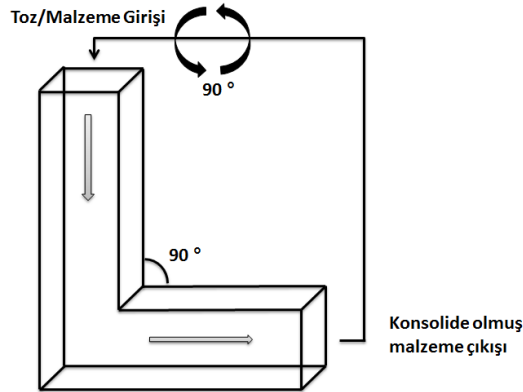
Fe₉₁Ni₈Zr₁ alaşımını SPEX 8000D model yüksek enerjili bilyeli değirmen kullanılarak üretilmiştir. Başlangıç olarak uygun miktarda Fe (99,9 %), Ni (99,8 %), ve Zr (99,5 %) tozları (Alpha Aesar) ve 440C paslanmaz çelik bilyeleri oksijen seviyesinin 1 ppm'in altında olduğu argon atmosferinde sertleştirilmiş sızdırmaz çelik tutucu (vial) içine yerleştirilmiştir. Her bir öğütme işlemi için çelik tutuculara yüklenen toz miktarı 5,1 g olup, yüksek enerjili bilyeli değirmen oda sıcaklığında 20 saat çalıştırılmıştır. Öğütme işlemi sonunda çelik tutucu koruyucu atmosfer ortamında açılmış ve bir sonraki işleme kadar üretilen tozlar bu ortamda muhafaza edilmiştir.

2.2 Üretilen Tozların Konsolidasyonu (Consolidation of Synthesized Powders)

Öğütme işleminden sonra öğütülmüş tozlara sıcak preslemeden önce 900 °C ve 1000 °C'de 1 saat boyunca Ar + % 2 H₂ ortamında tavlama ısıl işlemi uygulanmıştır. Daha sonra Şekil 1'de görüldüğü gibi bu tozlar 500 °C sıcaklıkta ve 3 GPa basınç altında preslenerek 7 mm çapında diskler hazırlanmıştır. Sıcak pres uygulanmadan önce tozlar tungsten karbür kalıbın içine yerleştirilip vakum altına alınmıştır ve ardından da 30 dakikalık sıcak presleme boyunca Ar + % 2 H₂ gazı ortama gönderilerek oksitlenmesi engellenmiştir. Sıcak presleme ile üretilen bu diskler daha sonra tavlama sıcaklıklarının 250 °C altındaki sıcaklıklar olan 650 °C ve 750 °C sıcaklıklarda 1 saat boyunca sinterleme yapılarak tozlar arası bağların kuvvetlenmesi amaçlanmıştır. Sinterleme işleminin tavlama sıcaklıklarının 250 °C altında yapılmasının nedeni sinterleme esnasında malzemedeki meydana gelebilecek tane büyümesinin engellenmesidir.



Şekil 1. Sıcak presin şematik gösterimi. (Schematic representation of hot press)



Şekil 2. Sıcak eş kanallı açılal ekstrüzyon prosesinin (ECAE) şematik gösterimi. (Schematic representation of hot equal channel angular extrusion - ECAE)

Ekstrüzyon işlemi için üretilen tozlar önce koruyucu atmosfer ortamında 900 °C ve 1000 °C sıcaklıklara ısıtılıp 1 saat boyunca bu sıcaklıklarda bekletilirken, aynı anda ekstrüzyonun yapılacağı kalıp sistemi 300 °C ye kadar ısıtılmıştır. 30 dakikalık ısıtmadan sonra 8 saniye içinde tozlar ekstrüzyon kalıbına yerleştirilerek 6 mm/sn hızla ekstrüzyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Tercihli tane yönelmesinin önüne geçip homojen özelliklere sahip ürün elde etmek için ekstrüzyon işlemi aynı malzeme için dört defa tekrarlanacak şekilde yapılmış ve her bir ekstrüzyon geçişi için malzeme Şekil 2'de görülen çıkış ekseninde 90° döndürülmüştür.

2.3 Malzeme Karakterizasyonu ve Mikroyapı Analizi (Materials Characterization and Microstructural Investigation)

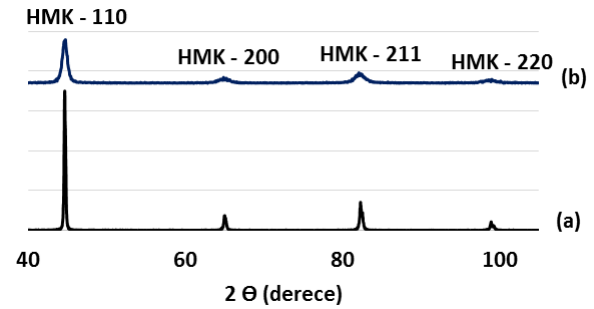
Sıcak pres ve sıcak ekstrüzyon ile üretilen malzemeler metalografik işlemlerden geçirilerek mekanik testler için hazır hale getirilmiştir. Mekanik öğütme ve alaşımlama işleminden sonra elde edilen tozlar yüksek sertlik ve kafes hatalarına sahiptir [27]. Bu nedenle oda sıcaklığında preslenip sertlik testi için numune hazırlanması bu tozlar için mümkün olmamıştır. Bunun yerine öğütülmüş tozlar reçine içinde kalıplanarak sertlik ölçümleri tek tek tozlar üzerinde yapılmıştır. Daha sonra hazırlanan bütün numuneler için 10 saniye ve 200 gram yük kullanarak Vickers sertlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kayma kuvveti testleri için konsolide edilen numuneler 400 nanometre kalınlığa kadar inceltilerek MTS Alliance

RT/10 düzeneği ile test edilmişlerdir. Kayma kuvveti testi deney düzeneği Guduru ve arkadaşları tarafından detaylı bir şekilde açıklanmıştır [28]. Mikro yapı karakterizasyonu için odaklanmış iyon demeti mikroskobu (FIB), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskopları (SEM) kullanılmıştır. Odaklanmış iyon demeti (FIB) mikroskobu hem numunelerin tane boyutlarını incelemek hem de bu numunelerden uygun incelikte geçirimli elektron mikroskobu (TEM) numuneleri hazırlamak için kullanılmıştır. FIB mikroskobunun çözünürlüğü, Fe ve Fe alaşımları için 100 nanometre civarındadır ve mikro-yapıyı taneler arasındaki yönleme farkını kullanarak görüntüler. Bu mikroskobun avantajı, büyük alanlar resmedileceği için mikroyapının büyük bir bölümü aynı anda incelenerek analiz yapılabilir. Tane boyutu analizi ImageJ programı kullanılarak yapılmıştır.

3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA (EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1 Mikroyapısal Değişim (Microstructural Evolution)

Şekil 3 (a) ticari olarak satın alınan saf demir tozlarına ait X ışınları difraksiyonunu ve (b) öğütülmüş ve mekanik olarak alaşımlandırılmış $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşımına ait X ışınları difraksiyonunu göstermektedir. Beklenildiği gibi saf demir hacim merkezli kübik (HMK) yapıya sahiptir. Mekanik öğütme ve alaşımlamadan sonra elde edilen $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşımı ise gene tek fazlı hacim merkezli kübik (HMK) yapıdadır.



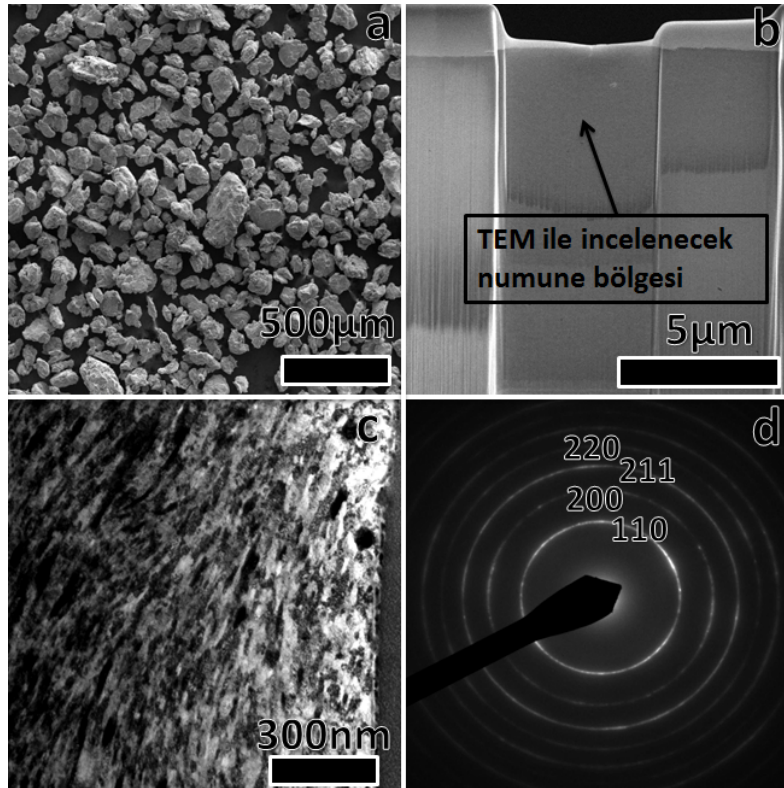
Şekil 3. X ışınları difraksiyonu sonuçları. (a) Ticari olarak satın alınan saf Fe. (b) $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşımının mekanik öğütme ve alaşımlamadan sonraki yapısı. (X-ray diffraction patterns for (a) Pure un-milled Fe and (b) $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alloy after mechanical alloying.)

Buradan anlaşılacağı üzere yüksek enerjili mekanik öğütme/alaşımlama esnasında Ni ve Zr tamamıyla Fe içinde çözülmüştür ve bir katı eriyik oluşmuştur. Ayrıca, $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşımın difraksiyon pikinin şiddetinin azalması ve genişlemesi mekanik öğütme/alaşımlama neticesinde alaşımın tane boyutunun küçülmesi ve yapıda oluşan kafes hatalarının neden olduğu iç gerilmelerin artmasından kaynaklanmaktadır [29]. Scherrer denklemi [30] kullanılarak yapılan hesaplamalar neticesinde üretilen $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşımının tane boyutunun 18 nanometre

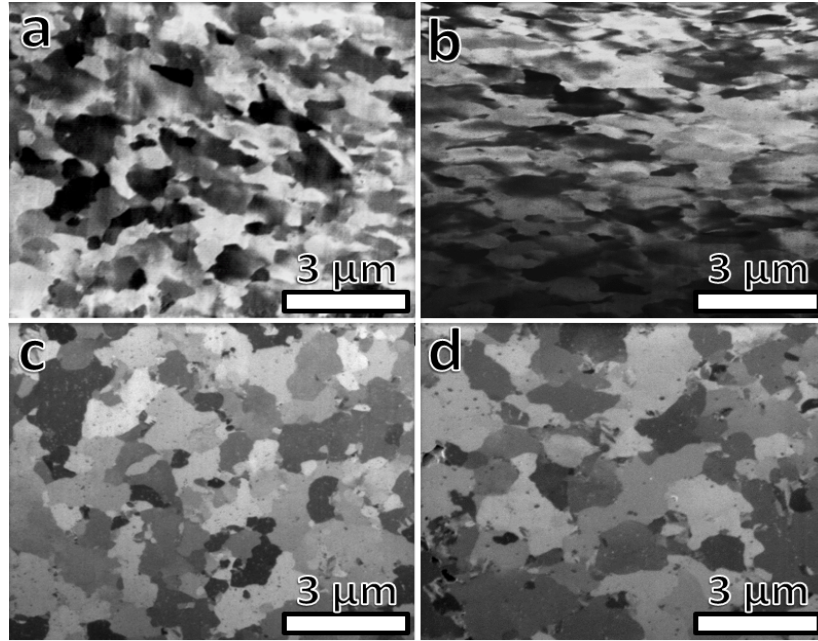
civarında olduğu görülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, üretilen alaşım tozlarının boyutunun Şekil 4a'da görüldüğü gibi çoğunlukla 10 mikrometre ile 100 mikrometre arasında olduğunu göstermiştir. Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen tozlardan TEM numunesi hazırlamak, konsolidasyonun mükemmel olmadığı durumlar için mümkün değildir. Bu çalışmada üretilen numunelerin manyetik olması ve TEM mikroskobu içinde oluşan manyetik alandan etkilenmeleri numune hazırlaması aşamasını daha çok zorlaştırmaktadır. Bu nedenle FIB mikroskobu kullanılarak "TEM lift-out" [31] olarak isimlendirilen bir teknikle faydalanılarak öğütülmüş tozlardan Şekil 4b'de görüldüğü gibi TEM numunesi hazırlanmıştır. TEM incelemeleri, üretilen tozların ortalama 20 nanometre tanelerden oluştuğunu (Şekil 4c), elektron kırınım analizleri ise (Şekil 4d) alaşımın hacim merkezli kübik (HMK) yapıya sahip olduğunu ve mekanik alaşımlama esnasında ikinci bir fazın oluşmadığını göstermiştir. Dolayısıyla mekanik öğütme/alaşımlamadan sonra oluşan alaşım Fe-Ni-Zr katı eriyiğidir.

Arşimet prensibi doğrultusunda, preslenen numunelerin hacim ve ağırlıklarının ölçülmesiyle yapılan yoğunluk hesaplamaları neticesinde sıcak pres ile preslenen tozların teorik yoğunluğun altında olduğu (% 92 – 97 arasında) fakat ekstrüzyon ile üretilen numunelerin % 100 teorik yoğunlukta (tozlar

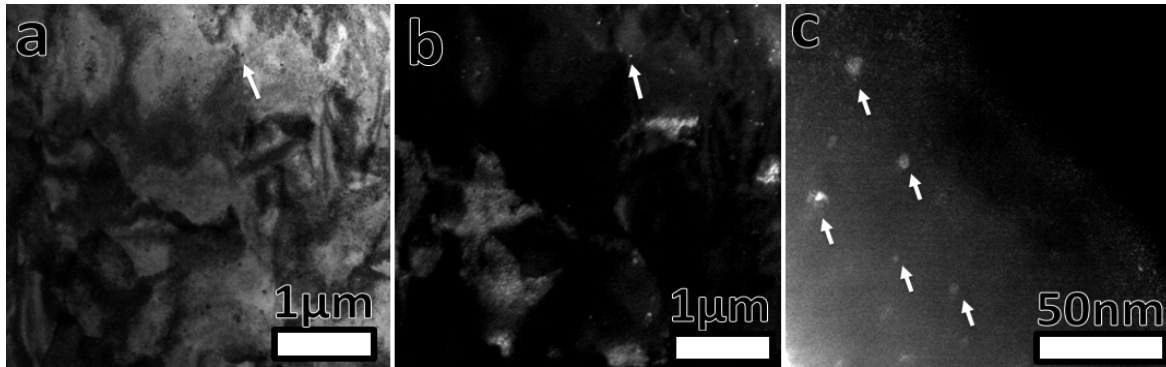
arasında porozite içermeyen) olduğu görülmüştür. Ayrıca, FIB mikroskobu ile yapılan mikroyapı analizleri esnasında ekstrüzyon ile preslenen numunelerin iç kısımlarında herhangi bir boşluğa rastlanmaması da teorik yoğunlukta numune elde edildiğini işaret etmektedir. Sıcak pres ve ekstrüzyon ile üretilen numunelerin mikroyapısal değişimleri tavlama ve ekstrüzyon sıcaklığının fonksiyonu olarak Şekil 5'deki FIB görüntüleri ile verilmiştir. Sıcak pres ile üretilen $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ kompozisyonuna sahip alaşım numunelerinde tane boyutu $900\text{ }^{\circ}C$ 'deki tavlama sıcaklığı için yaklaşık 1 mikrometre (Şekil 5a) iken sıcaklığın $1000\text{ }^{\circ}C$ 'ye yükseltilmesiyle beraber ortalama tane boyutu yaklaşık olarak 3 mikrometre seviyelerine ulaşmıştır (Şekil 5b). Buna karşın, sıcak ekstrüzyon ile üretilen malzemelerde tane boyutu $900\text{ }^{\circ}C$ için yaklaşık 3 mikrometre iken (Şekil 5c), $1000\text{ }^{\circ}C$ için ortalama tane boyutu yaklaşık olarak 4 mikrometre civarındadır (Şekil 5d). Sıcak ekstrüzyon ile üretilen malzemelerin tane boyutunun sıcak pres ile üretilen malzemelerin tane boyutundan büyük olmasının nedeni, ekstrüzyonun yüksek sıcaklık ve basınç kombinasyonu altında gerçekleşmesi ve buna ek olarak bu işlemin tek bir malzeme için dört defa tekrarlanmasıdır. Şekil 6 $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşımı için $1000\text{ }^{\circ}C$ 'deki işlemde sonra elde edilen mikroyapıya ait TEM aydınlık alan ve karanlık alan resimlerini göstermektedir. Düşük büyütmedeki (a ve b) resimlerde beyaz oklarla işaret edilen noktalar yapıda



Şekil 4. Öğütülen tozların morfolojisi ve mikro yapısı; (a) Toz boyutunu ve morfolojisini gösteren SEM görüntüsü, (b) TEM lift out tekniğiyle hazırlanan TEM numunesi, (c) Tane yapısını gösteren TEM görüntüsü, (d) Üretilen tozların kristal yapısını gösteren elektron kırınımı. (Powder morphology after ball-milling; (a) SEM image showing as-milled particle size, (b) TEM sample prepared by TEM lift out, (c) TEM image showing as-milled grain size, (d) Electron diffraction pattern showing the crystal structure of as-milled powder)



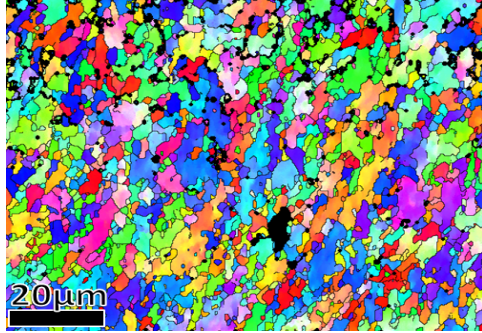
Şekil 5. $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşımı için FIB mikroyapı görüntüleri. (a-b) Sırasıyla 900 °C ve 1000 °C’de 1 saat tavlamadan sonra sıcak preslenmiş yapılar, (c-d) Sırasıyla 900 °C ve 1000 °C’de sıcak ekstrüzyondan (ECAE) sonra elde edilen mikroyapılar. (FIB micrograph images of $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alloy. (a-b) 1 hour annealing at 900 and 1000 °C, respectively. (c-d) ECAE processing at 900 and 1000 °C, respectively.)



Şekil 6. 1000 °C’deki işlemten sonra $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşımında oluşan tane boyutunu gösteren TEM (a) aydınlık alan ve (b) karanlık alan mikroyapı resimleri ile (c) ikinci fazları gösteren karanlık alan mikroyapı resmi. (TEM (a) bright field and (b) dark field micrographs of $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alloy after treatment at 1000 °C showing grain size and (c) dark field micrograph showing second phases.)

oluşan ikinci fazları göstermektedir. Şekil 6c’de daha yüksek büyütmede çekilen karanlık alan resminde bu ikinci fazlar daha net bir şekilde görülebilmektedir. Fe-Ni-Zr alaşımları için referans [32]’de açıklandığı üzere oluşacak muhtemel fazlar Fe_3Zr , $FeZr_3$ ve $FeZr_2$ fazlarıdır. Zener pinning [33] prensibine göre yapıda oluşan bu ikinci fazlar hacim oranlarına ve boyutlarına bağlı olarak hareket eden tane sınırları üzerinde bir basınç oluşturarak tane sınırı hareketini ve dolayısıyla tane büyümesini yavaşlatırlar. $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşım tozlarının sıcak ekstrüzyon ile konsolidasyonunda, ekstrüzyon numunesi aralarında 90° açı olan kanallardan geçmektedir. Şekil 2’de görüleceği üzere numune ilk olarak kalıbın dikey kanalına yerleştirilir ve ekstrüzyon işlemi boyunca hareket ederek yatay kanaldan dışarı çıkar. Kalıbın yatay ve dikey kanalları arasında 90°’lik açı olması,

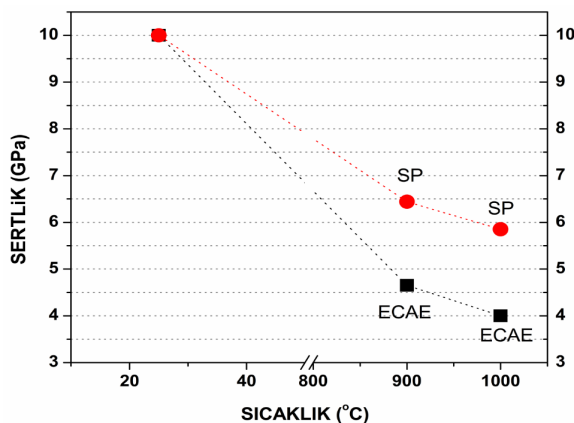
kanalların birleştiği noktaların iç ve dış kısımlarındaki numune bölgelerinin farklı oranlarda plastik deformasyonlara maruz kalmasına neden olarak tercihli tane yönelmesine ve bununla birlikte homojen olmayan mekanik özelliklere yol açabilir [34]. Tercihli tane yönelmesini engelleyip homojen özelliklere sahip ürün elde etmek için ekstrüzyon işlemi aynı numune için dört defa tekrarlanmış ve her bir ekstrüzyon geçişi için malzeme çıkış eksenine etrafında açı 90° olacak şekilde döndürülmüştür. Yapılan çalışmalar, bu şekilde uygulanan ekstrüzyon işlemi ile en kısa sürede ve homojen özelliklerde malzeme üretilebildiğini göstermiştir. Şekil 7’deki EBSD (Elektron Geri Saçınım Kırınımı) haritalandırmasından da görüleceği üzere ekstrüzyon işleminden sonra malzemede herhangi bir tercihli tane yönelmesi yoktur.



Şekil 7. Eş kanallı açısız ekstrüzyon ile üretilmiş alaşım için SEM-EBSD mikroyapı haritalandırması. (SEM-EBSD mapping after ECAE processing at 900 °C)

3.2 Mekanik Özellikler (Mechanical Properties)

Konsolidasyon yöntemine ve proses sıcaklığına göre numunelerin sertlik değerlerindeki değişim Şekil 8’de verilmiştir. Öğütmeden sonra oluşan alaşımın sertliği, tane boyutunun küçülmesi ve büyük boyuttaki Zr atomlarının Fe matrisi içinde katı çözültü oluşturması sebebiyle 10 GPa civarındadır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ekstrüzyon ve tavlama işlemlerinden sonra meydana gelen tane büyümesinden dolayı sertlikte düşüş meydana gelmiştir. $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşımının 10 GPa olan başlangıç sertliği, 900 °C ve 1000 °C’de gerçekleştirilen ısıtma işlemi ve akabindeki sıcak pres proseslerinden sonra sırasıyla 6,5 GPa ve 5,5 GPa olarak ölçülmüştür. Aynı kompozisyonun sıcak ekstrüzyon (ECAE) ile konsolide edilmesinden sonra sertlikteki düşüşün daha fazla olduğu tespit edilmiş olup 900 °C ve 1000 °C’deki ECAE işlemlerinden sonra sertlik değerleri sırasıyla 4,7 GPa ve 4 GPa olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte üretilen numunelerin sertlik değerleri saf Fe ve Fe-Ni alaşımları için 1000 °C deki tavlama işlemlerinden sonra elde edilen 2-2,5 GPa sertlik değerlerinin çok üstündedir [35].

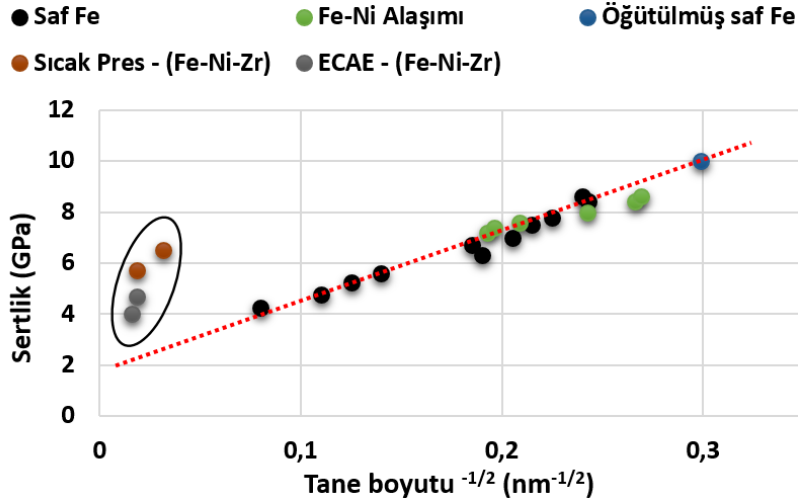


Şekil 8. Ekstrüzyon (ECAE) ve pres (SP) sıcaklığına bağlı olarak $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşımında sertlikte meydana gelen değişim. Oda sıcaklığındaki sertlik değerleri öğütülmüş alaşımın sertlik değeridir. (Hardness changes of $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alloy as a function of ECAE processing and pressing temperatures. Room temperature hardness is the as-milled hardness)

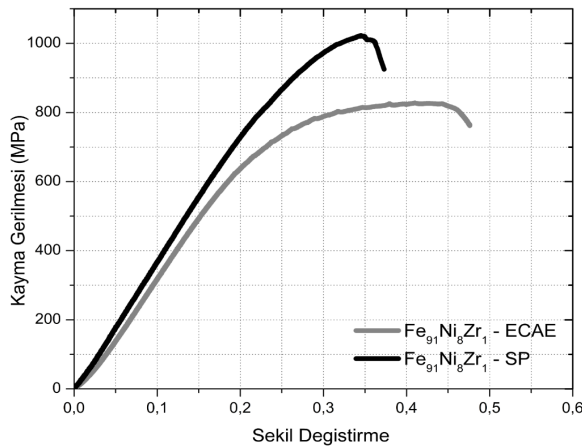
Şekil 9’da verilen Hall-Petch diyagramında bu etki net bir şekilde görülebilmektedir. $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşımına ait 900 °C ve 1000 °C sıcaklıklarda ısıtma işlemi ve ekstrüzyon uygulanmış numunelerin sahip oldukları sertlik değerleri, aynı tane boyutuna sahip saf Fe ve Fe-Ni alaşımları için öngörülen sertlik değerlerinin çok üzerindedir. Dolayısıyla, tavlama ve sıcak ekstrüzyon sırasında yapıda oluşan ve Şekil 6’da gösterilen nano boyuttaki Zr esaslı ikinci fazlar, Orowan prensibine göre [37] elde edilen yüksek sertlik değerlerinin temelini oluşturmaktadır. Fe ve Fe esaslı alaşımlarda Zr ilavesi ile oluşan nano boyuttaki ikinci fazların hem termal kararlılığa hem de mekanik özelliklere etkisi Zr miktarının ve ısıtma işlemi sıcaklığının fonksiyonu olarak önceki çalışmalarda detaylı bir şekilde açıklanmıştır [26].

Elde edilen sertlik değerlerini doğrulamak için seçilen numunelere ayrıca kayma kuvveti testi uygulanmıştır. Sıcak pres ve ECAE ile üretilen $Fe_{91}Ni_8Zr_1$ alaşımına uygulanan kayma kuvveti testi sonucu elde edilen eğriler Şekil 10’da verilmektedir. Görüleceği üzere numuneyi konsolide etmek için seçilen yöntemle ilgili olarak elde edilen eğriler önemli ölçüde değişim göstermektedir. 900 °C’de 1 saat tavlama işleminden sonra 500 °C’de sıcak pres uygulanan numunenin maksimum kayma gerilmesi 1000 MPa civarında iken, 900 °C’de ECAE ile konsolide edilen numune için maksimum kayma gerilmesi 800 MPa civarındadır. Bununla birlikte ECAE yöntemi ile konsolide edilen numunenin sünekliliği daha fazladır. Bunun nedeni, Şekil 11’deki SEM görüntüleri ile de görüleceği gibi ECAE yöntemi ile üretilen numunede porozitenin bulunmaması, tozlar arası bağlantının daha iyi olması ve % 100 teorik yoğunluğun elde edilmesidir.

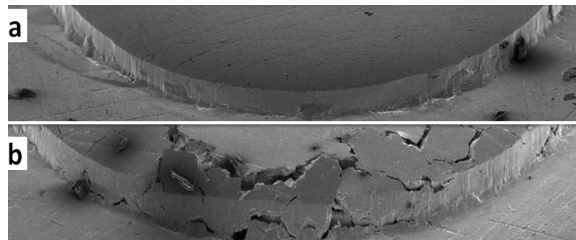
Teorik yoğunlukta konsolide edilen ve tozlar arası bağın kuvvetli olduğu numunenin sünekliliğinin fazla olması beklenen bir sonuçtur [38]. Sıcak pres ile konsolide edilen numunelerin porozite içermesi ve tozlar arası bağın yeterince kuvvetli olmaması nedeniyle bu numunelerde test esnasında erken kırılma görülmektedir (Şekil 11b). Oysaki ECAE ile üretilen numunede erken kopma gerçekleşmemiştir ve kayma yüzeyleri net bir şekilde görülebilmektedir (Şekil 11a). ECAE ile konsolidasyon işlemi numunenin daha uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kalması ve işlemin yüksek sıcaklık – yüksek basınç kombinasyonunda gerçekleşmesi bu numunede daha fazla tane büyümesine yol açarak sertliğin (Şekil 8) ve alaşımın maksimum kayma gerilmesinin (Şekil 10) düşmesine neden olmuştur. Bununla birlikte, ECAE ile elde edilen alaşımların maksimum kayma gerilmeleri saf Fe ve Fe-Ni alaşımları için rapor edilen yaklaşık 400-450 MPa değerlerden daha üstündür [25].



Şekil 9. Saf Fe [36], Fe-Ni alaşımı [35] ve bu çalışmada elde edilen Fe₉₁Ni₈Zr₁ alaşımlarına ait Hall-Petch diyagramı. (Hall-Petch plot for pure Fe [36], Fe-Ni alloys [35] and Fe₉₁Ni₈Zr₁ alloy produced from this work.)



Şekil 10. Fe₉₁Ni₈Zr₁ alaşımı için 900 °C’de tavlama ve akabinde uygulanan sıcak pres ve 900 °C’de uygulanan ECAE prosesleri için kayma gerilmesi eğrileri. (Shear punch curves for Fe₉₁Ni₈Zr₁ alloy as a function of hot press and ECAE processed at 900 °C)



Şekil 11. (a) ECAE ve (b) sıcak pres prosesleri ile üretilmiş Fe₉₁Ni₈Zr₁ alaşımına uygulanan kayma kuvveti testinde oluşmuş kayma yüzeylerinin SEM ile gösterimi. (SEM images of shear surfaces for Fe₉₁Ni₈Zr₁ alloy consolidated via (a) ECAE and (b) hot pressing)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Tane boyutunun azalması mekanik özelliklerde artışa neden olurken, aynı zamanda termal kararlılığını zayıflatarak üretilen malzemelerin işlenmesini (konsolidasyon) sınırlandırır ve yalnızca düşük

sıcaklıklarda kullanılabilmesine müsaade eder. Bu çalışmada, termal kararlılığı arttırılmış Fe₉₁Ni₈Zr₁ alaşımının yüksek enerjili bilyeli değirmen ile üretilip elde edilen tozların sıcak pres ve sıcak ekstrüzyon yöntemleri ile teorik yoğunluklarında konsolide edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmaların sonucunda elde edilen alaşım tozlarının sıcak pres ile teorik yoğunlukta preslenmesinin mümkün olmadığı, ancak sıcak ekstrüzyon yöntemi ile 900 °C ve 1000 °C’de tekrarlı geçiş uygulandığında teorik yoğunlukta ve porozite içermeyen ürün elde edilebileceği görülmüştür. Bununla birlikte sıcak ekstrüzyon esnasında malzemeye uygulanan yüksek sıcaklık ve basınca rağmen elde edilen ürünlerin tane boyutu sadece birkaç mikrometrede kalmıştır. Ayrıca, bu alaşımlar sıcak konsolidasyon işlemleri esnasında yapılarında oluşturdukları nano boyuttaki ikinci fazlar nedeniyle, Hall-Petch denkleminde göre nano boyuttaki demir esaslı bir malzemenin sahip olması gereken sertliğe sahiptirler. Üretim için uygulanan proses sürecine bakıldığında, bilyeli değirmen ile öğütme işleminden sonra uygulanan basit ısıl işlem süreci ya da konsolidasyon esnasında malzemenin maruz kaldığı sıcaklığın etkisiyle elde edilen mikroyapının sahip olduğu bu üstün mekanik özellikler, bu alaşımın endüstride uygulama alanı bulmasını sağlayacaktır. Yüksek enerjili bilyeli değirmenler ile üretilen Fe₉₁Ni₈Zr₁ alaşımlarında mekanik özelliklerinin arttırılması tane boyutuna bağlı olmadığı düşünülürken elde edilen bu sonuç yüksek sıcaklık ve basınç koşullarını mümkün kılarak ileri mühendislik uygulamalarında kullanılabilecek ürün üretimi için önemli bir avantaj sağlamaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışmadaki destek kısmen Necmettin Erbakan Üniversitesi BAP başkanlığı 142019001 No’lu proje tarafından sağlanmıştır. Ayrıca yazar ECAE ve mikroskop çalışmalarındaki yardımları için Dr. Kris A. Darling’e teşekkür eder.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Youssef K. M., Scattergood R.O., Murty K.L., Horton J.A., and Koch C.C., "Ultrahigh strength and high ductility of bulk nanocrystalline copper", **Applied Physics Letters**, Cilt 87, 91904-91907, 2005.
2. Zhao Y.H., Liao X.Z., Cheng S., Ma E. and Zhu Y.T., "Simultaneously increasing the ductility and strength of nanostructured alloys", **Advanced Materials**, Cilt 18, 2280-2283, 2006.
3. Hall E.O., "Variation of hardness of metals with grain size", **Nature**, Cilt 173, 948-949, 1954.
4. Meyers M. A., Mishra A., and Benson D. J., "Mechanical properties of nanocrystalline materials", **Progress in Materials Science**, Cilt 51, 427-556, 2006.
5. Koch C.C., and Weertman J., "Bulk nanostructured materials", **Noyes Publications**, 393, 2002.
6. Kumar K. S., Van Swygenhoven H., and Suresh S., "Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys", **Acta Materialia**, Cilt 51, 5743-5774, 2003.
7. Gleiter H., "Nanocrystalline materials", **Progress in Materials Science**, Cilt 33, 223-315, 1989
8. Suryanarayana C., "Nanocrystalline materials", **International Materials Reviews**, Cilt 40, 41-64, 1995.
9. Weertman J.R., Farkas D., Hemker K., Kung H., Mayo M., Mitra R., Swygenhovem H.V., "Structure and mechanical behavior of bulk nanocrystalline materials", **MRS Bulletin**, Cilt 24, 44-53, 1999.
10. Fecht H.J., "Nanostructure formation by mechanical attrition", **Nanostructured Materials**, Cilt 6, 33-42, 1995.
11. Suryanarayana C., "Mechanical alloying and milling", **CRS Press Taylor and Francis**, 2004
12. Koch C.C., "The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review", **Nanostructured Materials**, Cilt 2, 109-129, 1993.
13. Koch C.C., "Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities", **Nanostructured Materials**, Cilt 9, 13-22, 1997.
14. Soni P.R., "Mechanical Alloying, fundamentals and applications", **Cambridge International Science Publishing**, 2001.
15. Koch C.C., Ovid'ko I.A., Seal S., and Veprek S., "Structural nanocrystalline materials", **Cambridge**, New York, 25-85, 2007.
16. Weismuller J., "Ally thermodynamics in nanostructures", **Journal of Materials Research**, Cilt 9, 4-7, 1994.
17. Kirchheim R., "Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background", **Acta Materialia**, Cilt 55 5129-5138, 2007.
18. Saber M., Kotan H., Koch C.C., Scattergood R.O., "Thermodynamic stabilization of nanocrystalline binary alloys", **Journal of Applied Physics**, Cilt 113, 63515, 2014.
19. Millett P.C., Selvan R.P., Bansal S., "Stabilizing nanocrystalline materials with dopants", **Acta Materialia**, Cilt 53, 2329-2336, 2007.
20. Weissmuller J., "Alloy effects in nanostructures", **Nanostructured Materials**, Cilt 3, 261-272, 1993.
21. Darling K.A., VanLeeuwen B.K., Koch C.C., and Scattergood R.O., "Thermal stability of nanocrystalline Fe-Zr alloys", **Materials Science and Engineering A**, Cilt 527, 3572-3580, 2010.
22. Darling K.A., VanLeeuwen B.K., Semones J.E., Koch C.C., Scattergood R.O., Kecskes L.J., and Mathaudhu S.N., "Stabilized nanocrystalline iron-based alloys: Guiding efforts in alloy selection", **Materials Science and Engineering A**, Cilt 528, 4365-4371, 2011.
23. VanLeeuwen B.K., Darling K.A., Koch C.C., Scattergood R.O., and Butler B.G., "Thermal stability of nanocrystalline Pd₈₁Zr₁₉", **Acta Materialia**, Cilt 58, 4292-4297, 2010.
24. Saber M., Kotan H., Koch C.C., Scattergood R.O., "Thermal stability of nanocrystalline Fe-Cr alloys with Zr additions", **Materials Science and Engineering A**, Cilt 556, 664-670, 2012.
25. Kotan H., Darling K.A., Saber M., Koch C.C., Scattergood R.O., "Effect of zirconium on grain growth and mechanical properties of a ball-milled nanocrystalline FeNi alloy", **Journal of Alloys and Compounds**, Cilt 551, 621-629, 2013.
26. Kotan H., Darling K.A., Saber M., Scattergood R.O., Koch C.C., "Thermal stability and mechanical properties of nanocrystalline Fe-Ni-Zr alloys prepared by mechanical alloying", **Journal of Materials Science**, Cilt 48, 8402-8411, 2013.
27. Suryanarayana C., "Mechanical alloying and milling", **Progress in Materials Science**, Cilt 46, 1-184, 2001.
28. Guduru R.K., Darling K.A., Kishore R., Scattergood R.O., Koch C.C., Murty K.L., "Evaluation of mechanical properties using shear-punch testing", **Materials Science and Engineering A**, Cilt 395, 307-314, 2005.
29. Vives S.J., Gaffet E., Meunier C., "X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders", **Materials Science and Engineering A**, Cilt 366, 229-238, 2004.
30. Langford J.I., Wilson A.J.C., "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size", **Journal of Applied Crystallography**, Cilt 11, 102-113, 1978.
31. Jian L.i., Malis T., Dionne S., "Recent advances in FIB-TEM specimen preparation techniques",

- Materials Characterization**, Cilt 57, 64–70, 2006.
32. Kotan H., Darling K.A., “Isothermal annealing of a thermally stabilized Fe-based ferritic alloy”, **Journal of Materials Engineering and Performance**, Cilt 24, 3271-3276, 2015.
33. Humphreys F.J., Hatherly M., “Recrystallization and related annealing phenomena”, **Elsevier**, 2004.
34. Chowdhury S.G., Xu C., Langdon T.G., “Texture evolution in an aluminum alloy processed by ECAP with concurrent precipitate fragmentation”, **Materials Science and Engineering A**, Cilt 473, 219–225, 2008.
35. Kotan H. , Saber M., Koch C.C., Scattergood R.O., “Effect of annealing on microstructure, grain growth, and hardness of nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by mechanical alloying”, **Materials Science and Engineering A**, Cilt 552, 310–315, 2012.
36. Shen T.D., Schwarz R.B., Feng S., Swadener J.G., Huang J.Y., Tang M., Zhang J., Vogel S.C., Zhao Y., “Effect of solute segregation on the strength of nanocrystalline alloys: Inverse Hall-Petch relation”, **Acta Materialia**, Cilt 55, 5007-2013, 2007.
37. Zhang Z., Chen D.L., “Consideration of Orowan strengthening effect in particulate reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength”, **Scripta Materialia**, Cilt 54, 1321-1326, 2006.
38. Koch, C.C., “Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals”, **Scripta Materialia**, Cilt 49, 657-662, 2003.

