

Fe-%18,79Mn-%4,53Ni Alaşımında Termal Etki ile Oluşan Martensitik Faz Dönüşümlerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Nermin Kahveci Yağcı^{1,*}, Dilek Türk²

¹Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 71450, Yahşihan, Kırıkkale, Türkiye.

²Solhan Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, 12700, Solhan, Bingöl, Türkiye.

*yazışılan yazar e-posta: kahvecinermin@gmail.com

Alınış: 11 Kasım 2015, Kabul: 21 Aralık 2015

Özet: Bu çalışmada, Fe-%18,79Mn-%4,53Ni alaşımında termal etki ile oluşturulan martensitik faz dönüşümlerinin kristalografik ve manyetik özellikleri araştırıldı. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile termal etkili martensitelerin mikroyapıları incelendi. Mikroyapı incelemelerinde, termal etkili martensite yapı miktarının uygulanan sıcaklık derecelerinin artması ile arttığı gözlemlendi. Austenite faz içerisinde oluşan termal etkili martensite fazın hacim yüzdeleri Mössbauer Spektrometresi tekniği yoluyla belirlendi. X-ışını tekniği ile örgü parametrelerinde meydana gelen değişimler tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Martensitik faz Dönüşümü, termal etkili martensite, Mössbauer spektrometresi, SEM, X-ray

Physical Properties of Martensitic Phase Transformations in Fe - 18.79%Mn-4.53%Ni Alloys

Abstract: In this study, the microstructure and magnetic properties of martensite transformation induced with thermal effect were investigated in Fe-18.79%Mn- 4.53%Ni alloy. Microstructures of thermal induced martensite were observed with Scanning Electron Microscope (SEM) and it was observed that the amount of martensite was increased in the investigation of the microstructure when the amount of temperatures was increased different rates. Mössbauer spectroscopy was used to determine volume fraction of thermal-induced martensites formed in austenite phase. X-ray analysis is method was used to determine the changes in lattice parameters.

Key words: Martensitic phase transformation, thermal-induced martensite, Mössbauer spectroscopy, SEM, X-ray

1. Giriş

Martensitik dönüşümlerde belli bir kristal yapıya sahip alaşım, sıcaklık ve basınç gibi fiziksel etkilere maruz kaldığında düşük serbest enerjili, düşük sıcaklık fazındaki yeni bir kristal yapıyı tercih eder. Ana faz ile ürün faz arasındaki bu enerji farkı martensitik dönüşümün meydana gelmesine sebep olur. Metal ve alaşım sistemlerindeki faz dönüşümleri; çekirdeklenme-büyüme dönüşümleri ve martensitik dönüşümler olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Çekirdeklenme-büyüme dönüşümleri sabit sıcaklıkta termal etkileşme ile difüzyonlu olarak meydana gelirken martensitik dönüşümler, sistemin sıcaklığı değiştirilerek veya dış zor uygulanarak meydana gelebileceği gibi her iki etkinin birlikte uygulanması ile de gerçekleşebilir. Sıcaklık etkisiyle oluşan martensitik dönüşümler alaşım sistemlerine göre atermal ve izotermal olarak gerçekleşir [1]. Fe-Mn bazlı alaşımlarda meydana gelen γ (f.c.c.) \rightarrow ϵ (h.c.p.) faz dönüşümleri üzerindeki alaşımlara ilave edilen elementlerin yüzde oranlarının etkisi ve alaşımdaki kusurların h.c.p. fazının oluşumundaki etkisi incelenmiştir. Yapılan araştırmalarda Fe-Mn bazlı

alaşımlarda oluşan ϵ martensite yönelimleri deneysel ve teorik bulgular ile birlikte değerlendirilip ortaya konulmuş ve dönüşümün kristalografisi açıklanmıştır.

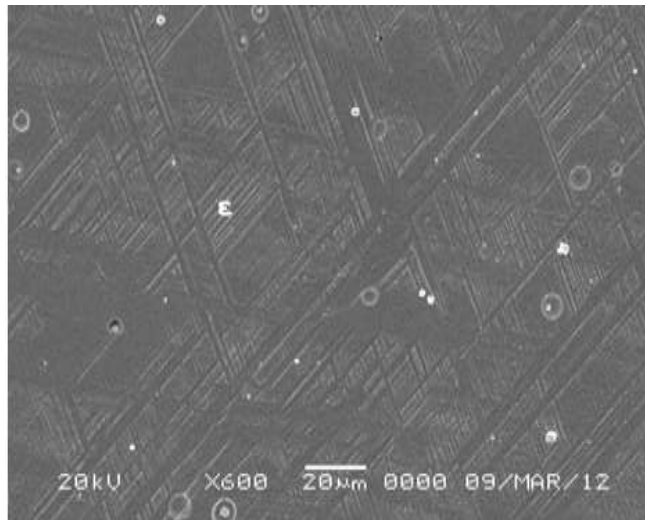
2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada incelenen Fe-%18.79Mn-%4.53Ni alaşımı, TÜBİTAK Gebze Araştırma Merkezinde bulunan Malzeme Enstitüsü'ndeki alaşım hazırlama laboratuvarında hazırlanmıştır. %99.9 saflık oranında toz halinde bulunan Fe-Mn-Ni elementleri bir araya getirilip yüksek sıcaklıkta eritilerek 1 cm çapında, 10 cm uzunluğunda silindirik çubuklar şeklinde dökülmüştür. Alaşımın kompozisyonu IXRF sistemi kullanılarak EDS (Electron Dispersion Spectroscopy) tekniği ile Fe-%18.79Mn-%4.53Ni olarak belirlenmiştir. Martensitik faz dönüşümü üzerinde ısıl işlem etkisini incelemek için Fe-%18.79Mn-%4.53Ni alaşımından elmas bıçaklı kesicilerle 1 cm boyunda numuneler kesildi. Bu numuneler yüksek sıcaklıklarda alaşımdaki oksitlenmeyi önlemek amacıyla, yüksek sıcaklığa dayanabilen kuartz cam tüp içine konularak 1100°C'de 12 saat homojenleştirildi ve fırında soğumaya bırakıldı. Numuneler homojenleştirildikten sonra 700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C 'de 30 dakika ısıl işlemlere tabi tutulduktan sonra buzlu suya atıldı. Termal etkiye maruz kalan Fe-%18.79Mn-%4.53Ni alaşımını incelemek için; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüzey gözlemleri, Mössbauer Spektrometresi ölçümleri ile manyetik özellikleri ve X-Işını toz kırınım yöntemi ile de kırınım desenleri incelendi.

3. Bulgular

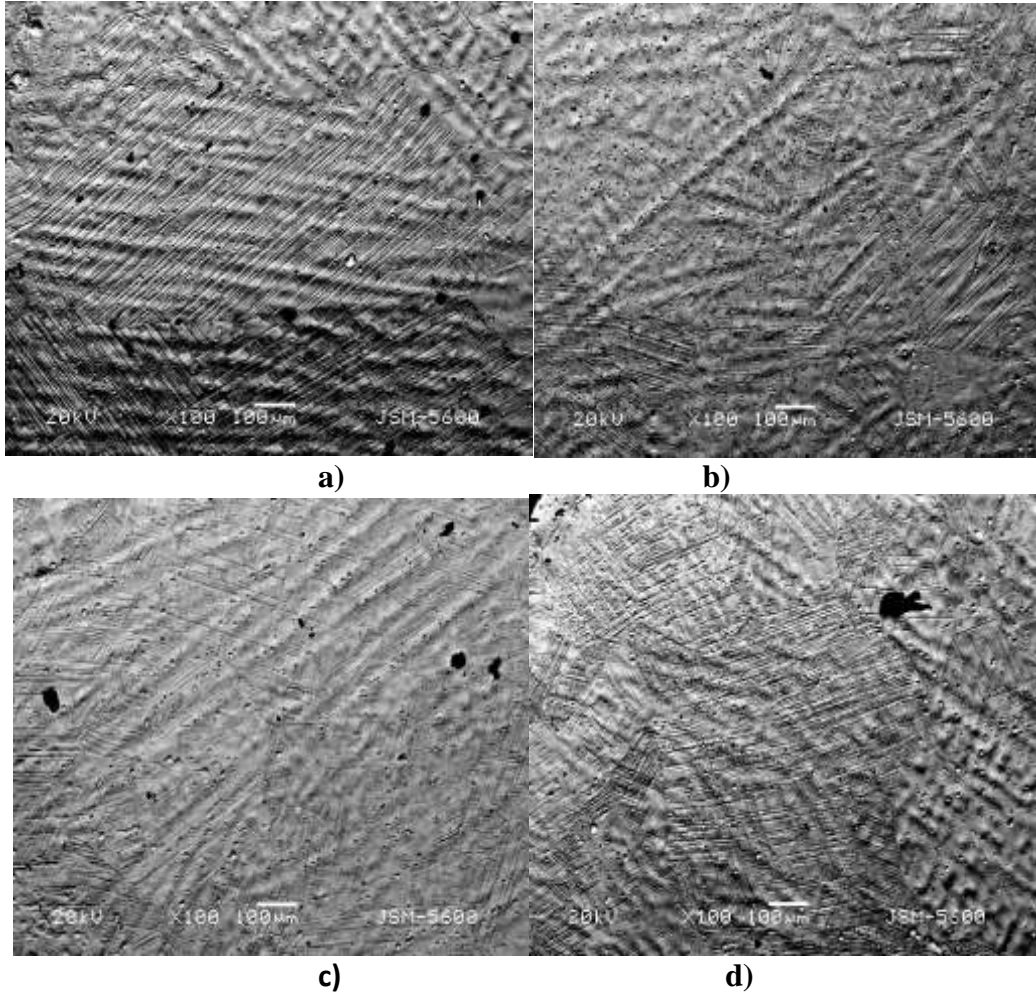
3.1. Fe-%18,79Mn-%4,53Ni Alaşımında Oluşan Martensite Yapının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile İncelenmesi

Fe-%18.79Mn-%4.53Ni alaşımı 1100 °C'de 12 saat homojenleştirilip ve fırında soğumaya bırakılan bu numunenin yüzey incelemesi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı. SEM görüntüsü Şekil 1'de verilmektedir. Elde edilen görüntüde γ fazın içinde ϵ bantlar gözlenmiştir.



Şekil 1. Austenite yapıdaki Fe-%18,79Mn-%4,53Ni alaşımının SEM görüntüsü

Şekil 1’de elde edilen taramalı elektron mikroskop görüntüsünde austenite yapıdaki γ fazın içinde birbirine paralel olarak yığılmış ve farklı yönelimlere sahip ϵ martensite plakaların tane sınırında kesildiği gözlenmiştir. Ayrıca soğuma esnasında austenite tanelerin aşırı doymuşluğunu rahatlatmak için Widmanshtate martensite yapılar oluşmuştur. Bu yapı genellikle %8 ve %18 Mn oranı aralığında ortaya çıkan tipik bir durumdur ayrıca soğutulmuş kaynak ve kaba taneli çeliklerde de yaygındır. Dayanımları yüksek olduğu içinsanayide sık kullanım alanına sahiptirler [2]. Tane sınırları ϵ martensite plakaların düzenli bir şekilde sona erdiği bölgelerdir. Tane sınırları genelde safsızlık atomları, atomlar arası boşluklar ve dislokasyonlar gibi yapı kusurları içerdiği için tane sınırlarında, tane içinde olduğu gibi özdeş atom dizilimlerinden söz edilemez. Easterling ve Porter [3] tarafından martensite plakalarının büyümesinin tane sınırlarında engellendiği ve martensite çekirdeklerinin sayısının tane boyutuna bir etkisinin olmadığı ama oluşan martensite plakaların şeklinin ve büyüklüğünün tane boyutunun bir fonksiyonu olduğu belirtilmiştir. ϵ martensite plakalarının tane içinde birbirine paralel plakalar şeklinde meydana geldiği daha önceki çalışmalarda ortaya konulmuştur [4,5]. Isıl işleme tabi tutulan Fe-%18.79Mn-%4.53Ni alaşımında termal etki ile oluşan martensite fazların SEM görüntüleri Şekil 2’de verilmektedir.

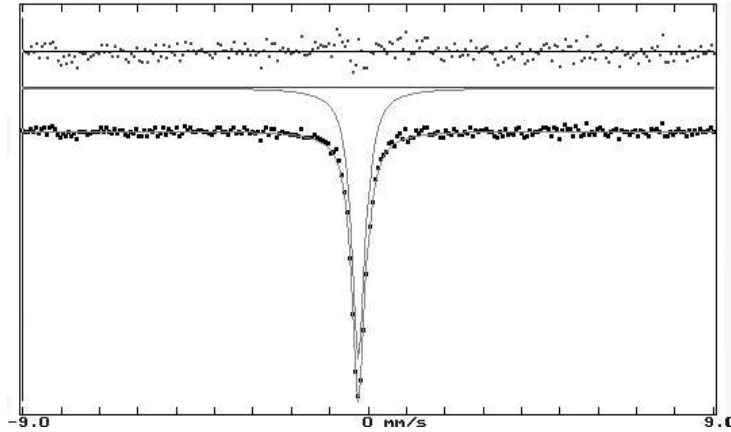


Şekil 2. a)700 °C’de, b) 800 °C’de,c) 900 °C’de ve d) 1000 °C’de ısıl işlem uygulanmış Fe-%18,79Mn-%4,53Ni alaşımının SEM görüntüsü

Numunenin hızlı soğutulması sonucunda meydana gelen sıcaklık farkı, enerji farkı oluşumunu sağlar ve martensitik dönüşüm için gerekli olan sürücü kuvvetin oluşmasına sebep olur. Hızlı soğutma ile taneler ve tane içinde birbirine paralel olarak yığılmış ve farklı yönelimlere sahip ϵ martensite plakalar oluşur ve bu plakalar tane sınırlarında kesilmektedir. Şekil 2'den de görüldüğü gibi düşük sıcaklıkta tane boyutu küçük, ϵ martensite plakalar kısırdır. Sıcaklık arttıkça tane boyutunun ve ϵ martensite plakaların arttığı SEM incelemelerinde gözlenmektedir. ϵ martensite plakaların artmasına bağlı olarak ϵ martensite miktarının da arttığı gözlenmiştir. Şekil 2b'de ϵ martensite plaka oluşumu ile beraber tavlama ikizi de gözlenmiştir, ikizlenme toplam metal hacminin sadece küçük bir yüzdesinde meydana geldiğinden numunedeki toplam biçim değiştirmeye etkisi çok azdır [2]. Kristal yapıdaki atom düzlemlerinin simetrik olarak farklı doğrultularda yönelmeleri sonucunda birbirinin ayna görüntüsü şeklinde oluşan, iki bölgeyi ayıran sınırlar ikiz sınırları olarak adlandırılır. Isıl işlem sırasında ikiz sınırı boyunca etki eden bir kayma kuvveti atomların yerini değiştirip kalın çizgiler şeklinde tavlama ikizlerinin oluşmasına neden olur. Tavlama ikizi her kristal yapıya göre farklı düzlemlere ve doğrultulara sahip olup kaymayı zorlaştırarak metallerin dayanımını artırır [6].

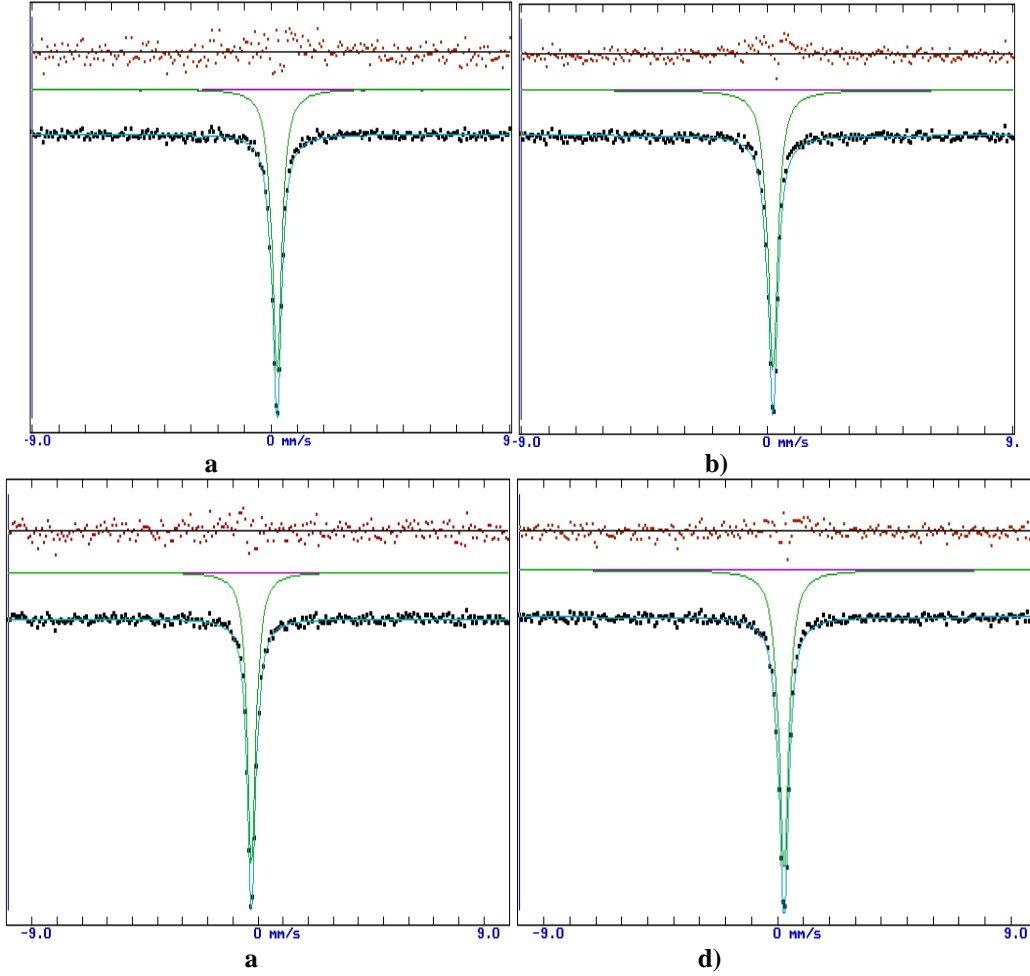
3.2. Fe-%18,79Mn-%4,53Ni Alaşımının Mössbauer Spektroskopisi Yöntemi ile İncelenmesi

Metal ve metal alaşımlarının faz dönüşümlerinin incelenmesinde Mössbauer spektrometrisi yöntemi kullanılarak austenite ve martensite yapıların manyetik özellikleri, farklı etkilerle oluşan martensite kristallerinin hacim yüzdeleri ve martensite fazın iç manyetik alanı belirlenebilmektedir. Austenite yapıdaki Fe-%18,79Mn-%4,53Ni alaşımının Mössbauer spektrumu Şekil 3'de verilmektedir.



Şekil 3 Austenite yapıdaki Fe-%18,79Mn-%4,53Ni alaşımının Mössbauer spektrumu

Fe-%18,79Mn-%4,53Ni alaşımının farklı sıcaklıklarda gözlenen martensite yapısının manyetik özelliklerini belirlemek amacı ile elde edilen Mössbauer spektrumları Şekil 4'de verilmektedir.



Şekil 4. a) 700 °C’de, b) 800 °C’de, c) 900 °C’de ve d) 1000 °C’de ısıtılmış Fe-%18,79Mn-%4,53Ni alaşımının Mössbauer spektrumu

Fe bazlı alaşımlarda austenite yapı paramanyetik olduğundan, bu faz tek soğurma çizgisi ile karakterize edilmektedir. Fakat dönüşüm sonucu oluşan martensite yapıların ferromanyetik ve antiferromanyetik düzenlenimleri altı soğurma çizgisi ile temsil edilir [7]. Bu çalışmadaki Fe-%18,79Mn-%4,53Ni alaşımının farklı sıcaklıklarda ölçülen mössbauer spektrumlarını incelediğimizde tek spektrum gözlenmektedir. Bu durum alaşımın paramanyetik özellik gösterdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalarda, Fe-Mn alaşımlarının austenite ve martensite yapısı paramanyetik özellik gösterdiği belirtilmiştir [2]. Mössbauer spektroskopisi yöntemi kullanılarak elde edilen austenite yapıların oluşum yüzdeleri ve austenite fazlara ait izomer kayma değerleri Tablo 1’de verilmektedir.

Yüksek sıcaklıkta tane sınırları büyüyeceğinden faz dönüşümlerinin gerçekleşmesi zorlaşır. Düşük sıcaklıklarda ise tane sınırı küçük olacağından dönüşüm kolay meydana gelir. Dönüşümün az olması, kimyasal ya da ısıtma işlemleri sonucu dönüşüm esnasında oluşan stabilizasyondan kaynaklanabilir. Isıtma sıcaklığı artması ile, austenite tane boyutu artar, böylece toplam tane sınırları artar. Soğutma işlemi ile çekirdeklenme bölgeleri artar ve soğuma esnasında büyük termal zorlar üretilir [8,9]. İç manyetik alan ve izomer kaymanın değişimi, demir atomunun 3d kabuğundaki elektron yoğunluğuna bağlanabilir. İç manyetik alanın azalması, 3d kabuğuna elektron transferinin artması ile

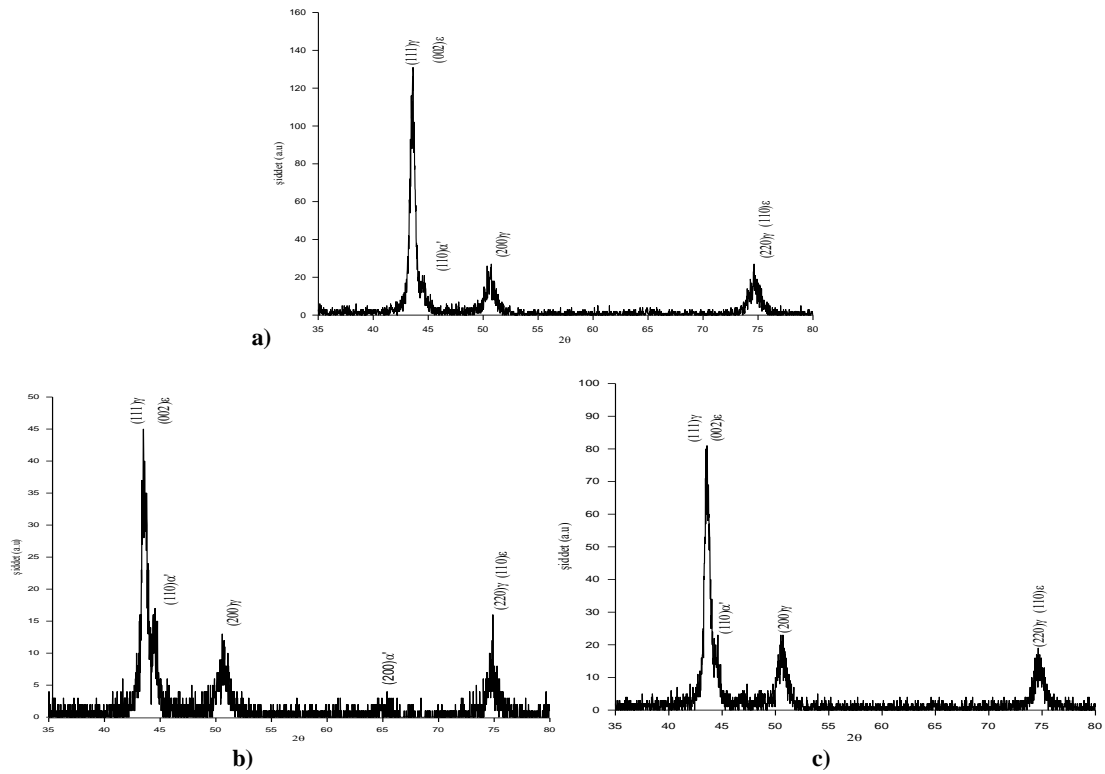
demirin manyetik momentinin azaldığını gösterir [11]. İzomer kaymanın değişimi ise Fe çekirdeklerinde s kabuğundaki elektron yoğunluğunun değişiminden kaynaklanabilir. Fe'in 3d kabuğundaki elektron yoğunluğunun artması ile Fe çekirdeklerinin 3s ve 4s kabuğundaki elektron yoğunluğu azalır, bundan dolayı izomer kayma değerleri değişir [9,10]. Malzemede ısı işlem sıcaklığı artması sonucu austenite yapının izomer kayma değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bundan dolayı austenite kristal yapıda Fe çekirdekleri s elektron yoğunluğu arttığı söylenebilir.

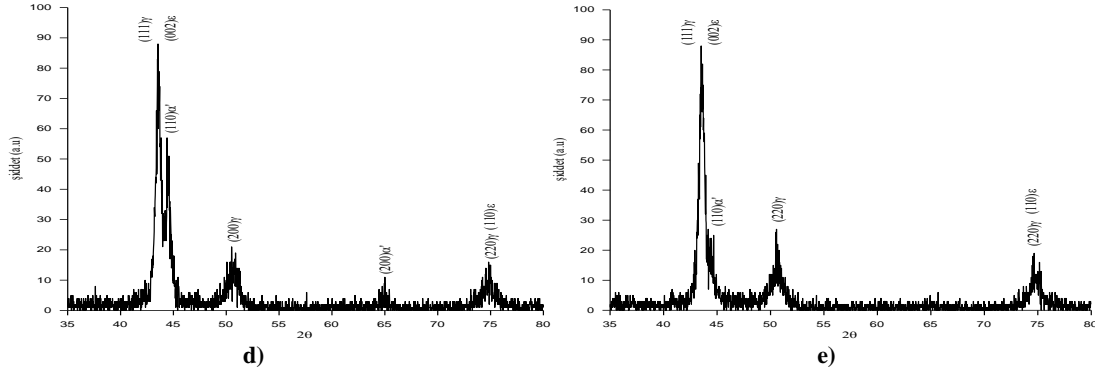
Tablo 1. Fe-%18,79Mn-%4,53Ni alaşımında ölçülen bazı Mössbauer spektroskopisi parametreleri

Numune	Austenite (%)	$\delta_{\text{Austenite}}$ (mm/s)
Sıcaklık Uygulanmamış	100	-0.2365
700 °C	100	0.216718
800 °C	100	0.205913
900 °C	100	-0.239164
1000 °C	100	0.223410

3.3. Fe%18,79Mn-%4,53Ni Alaşımının X-Işını Toz Kırınım Metodu İle İncelenmesi

X-Işını Kırınım Yöntemi ile austenite fazdaki Fe-%18.79Mn-%4.53Ni alaşımları üzerinde ölçümler yapılmıştır. X-Işını Kırınım ölçümleri için alaşımlardan 20 mg'lık toz numuneler hazırlandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'de verilmiştir.





Şekil 5. a)Austenite yapıda,b) 700 °C’de, c) 800 °C’de, d) 900 °C’de ve e) 1000 °C’de ısıtım işlem uygulanmış Fe -%18,79Mn-%4,53Ni alaşımının X-ışını kırınım deseni

X-ışını kırınım yöntemi ile Fe -%18,79Mn-%4,53Ni alaşımının sıcaklık artışı ile X-ışını kırınım deseninde α' martensit pik şiddeti değişirken, ε martensit pik şiddetinin arttığı gözlenmektedir. $[200]\alpha'$ piki için 700°C ve 900°C’deki alaşımda gözlenirken diğer sıcaklıklar için gözlenmemektedir. γ piklerinde ise fazla bir değişiklik olmamıştır. Yüz merkezli kübik yapıdaki austenite fazın örgü parametresi

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

eşitliği ile, hegzagonal yapıdaki ε martensite fazı örgü parametreleri;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4[h^2 + hk + k^2]}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

eşitliği ile hesaplandı [12,13]. Alaşımlar γ faz bölgesinde 1100 °C’de homojenleştirilip farklı sıcaklıklara maruz bırakıldıktan sonra alınan X-ışını kırınımının deneysel değerleri kullanılarak 1. denklem ile yüz merkezli kübik yapıya ait örgü parametreleri, 2. denklem ile de hegzagonal yapıdaki ε martensite fazın örgü parametreleri hesaplandı. Bu parametreler Tablo 2’de verilmektedir.

Tablo 2. Fe -%18,79Mn-%4,53Ni alaşımının farklı sıcaklık uygulanan numunelere ait austenite ve martensite fazı için hesaplanan a_γ , $a_{\alpha'}$, a_ε ve c_ε örgü parametreleri

Yapılan İşlem	a_γ (Å°)	$a_{\alpha'}$ (Å°)	a_ε (Å°)	c_ε (Å°)	$c_\varepsilon / a_\varepsilon$
700 °C	3.5928	2.8875	2.5354	4.1448	1.6347
800 °C	3.5939	2.9079	2,5402	4,1468	1,6324
900 °C	3.5939	2.8696	2,5406	4,1464	1,6320
1000 °C	3.5908	2.9079	2,5211	4,1538	1,6476

İncelenen numunelerde yapılan işlem sonucunda γ fazından ε fazına dönüşüm meydana geldi. Bu dönüşümün sağlanması için ideal $c_\varepsilon/a_\varepsilon$ oranı 1,633 olması halinde h.c.p. faz dönüşümü meydana gelir [12]. Bu çalışmada da $c_\varepsilon/a_\varepsilon$ oranı ideal orana çok yakın olduğu gözlemlendi. Farklı sıcaklıkların uygulanmasına bağlı olarak örgü parametreleri

değişmiştir. Kırınım deseni üzerinde verilen indislemeler literatürdeki martensite yapıya ait desen ile uyum içerisindedir [14].

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, Fe-%18,79Mn-%4,53Ni alaşımında sıcaklık etkisi ile oluşan martensite kristallerinin kristalografik, morfolojik ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Fe-%18,79Mn-%4,53Ni alaşımından hazırlanan numunelere 700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C’de farklı sıcaklıklar uygulanmıştır. Meydana gelen mikro yapı değişimleri SEM ile incelendi ve martensite dönüşüm olduğu tespit edildi. SEM incelemesi de ϵ martensitenin birbirine paralel plakalar şeklinde oluştuğunu göstermiştir. Alaşımın Mössbauer incelemeleri sonucu austenite ve martensite fazın paramanyetik (tekli pik) özellik sergilediği gözlemlendi. Sıcaklığına göre α' martensit dönüşümü düşüktür. Dönüşümün az olması kimyasal ya da ısıl işlem ile dönüşüm esnasında stabilizasyon olmasındadır. Tane sınırları; martensite dönüşümleri engellemek için ana fazın stabilize olmasına hizmet eder. Martensite kristallerinin büyümesi tane sınırlarında durur. Bundan dolayı küçük taneler, ana fazın stabilize olmasının bir sonucudur. Daha önce yapılan çalışmalarda da Fe-Mn-X alaşımlarının Mn oranı 18’den fazla olduğunda α martensit dönüşümü gözlenmemiştir [15]. Bu çalışmadaki sonuç literatür çalışmalarıyla uyum içindedir. Ayrıca X-ışını toz kırınım ölçümlerinde, uygulanan sıcaklık miktarının artmasına bağlı olarak örgü parametrelerinin değiştiği gözlenmiştir. Alaşımın mössbauer incelemelerinde α' martensit dönüşümü gözlenmezken X-ışını ölçümlerinde 44° (2θ) ve 65° (2θ) civarlarında $(110)_\alpha$ ve $(200)_\alpha$ pikleri gözlenmiştir. Numunenin sıcaklık artışı ile X-ışını toz kırınım deseninde α' martensit pik şiddeti değişirken, ϵ martensit pik şiddetinin arttığı gözlenmektedir. $(200)_\alpha$ piki için 700°C ve 900°C’deki alaşımda gözlenirken diğer sıcaklıklarda gözlenmemiştir. γ piklerinde ise fazla bir değişiklik olmamıştır. Hesaplamalarda, ϵ martensite faz için c_ϵ/a_ϵ oranının ideal hegzagonal yapı değerine çok yaklaştığı tespit edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Kırıkkale Üniversitesi 2008/33 Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

5. Kaynaklar

- [1] Cristian J.W., 2002. The theory of transformations in metals and alloys, *Pergamon Press*, London, pp. 977-990.
- [2] Kırındı T., Sarı U., 2009. Influence of Mn content on the magnetic properties and microstructure in Fe-Mn-Mo alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 488: 129-133.
- [3] Porter D.A., Easterling K.E., 1992. Phase transformations in metals and alloys, *Chapman&Hall Press*, pp. 410-416.
- [4] Bergeon N., Guenin G., Esnouf C., 1998. Microstructural analysis of the stress-induced ϵ martensite in Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy: Part II : Transformation reversibility, *Material Science Engineer A*, 242: 87-95.
- [5] Wen Y.H., Yan M., Li N., 2004. Effects of carbon addition and aging on the shape memory effect of Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloys, *Scripta Materilia*, 50: 441-444.
- [6] Hirth J.P., Lothe J., 1982. Theory of dislocations, *John Willey&Sons*, pp. 812-817.
- [7] Kakeshita T., Kuroiwa K., Shimizu K., Ikeda T., Yamagishi A., Date M., 1993. Effect of magnetic-fields on athermal and isothermal martensitic transformations in Fe-Ni-Mn alloys, *Materials Transactions, JIM*, 34(5): 415-422.

- [8] Nishiyama Z., 1978. Martensitic transformations, *Academic Press London*, pp. 263-283.
- [9] Kajiwara S., 1999. Characteristic features of shape memory effect and related transformation behavior in Fe-based alloys, *Materials Science and Engineering*, A273-275: 67-88.
- [10] Qin Z., Zhang Y., 1998. Mössbauer effect study of antiferromagnetic Fe–Mn–Si alloys, *Hyperfine Interactions*, 116: 225–235.
- [11] Bandyopadhyay D., Suwas S., Singru M., Bhargava S., 1998. Mössbauer spectroscopic study of heat-treated and control-cooled Fe₃Al alloys, *Journal of Materials Science*, 33: 109-116.
- [12] Dikici M., 2013. Katıhal fiziği, *Seçkin Yayıncılık*, Ankara, pp.49-53.
- [13] Haseeb A.S., Nishida M.A., T., Masuda M., Hayashi Y., 2001. Mossbauer investigation on electrodeposited Fe-C and Fe-Ni-C alloys, *Scripta Mater*, 44: 519-523.
- [14] Kajiwara S., 1984. Continuous observation of isothermal martensite formation in Fe-Ni-Mn alloys, *Acta Metallurgica*, 32: 407–413.
- [15] Sarı U., Kırındı T., 2011. Effect of Mn content on the austenite-martensite phases and magnetic properties in Fe-Mn-Co alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 130: 738-742.

Dilek Türk e-posta: dlktr.tr@gmail.com