7. Geleceğin Mühendisleri Uluslararası Öğrenci Sempozyumu
7th Engineers of Future International Student Symposium
22-23 Haziran/June 2023, Zonguldak, Türkiye
http://www.efis.beun.edu.tr

Maraging Çeliğinin Toz Metalurjisi ile Üretimi: Basınç Destekli Sinterleme ve Calphad Metodolojisi

Mehmet Emin Kurban[1,*], İdris Gökalp[1], Ömür Can Odabaş[2], Yağız Akyıldız[3], Rıdvan Yamanoğlu[1]

[1]Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, 41001 Kocaeli, Turkey

[2]Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, 41470, Kocaeli, Türkiye

[3]GTOT Teknoloji A.Ş., 41275, Kocaeli, Türkiye

*Sorumlu yazar; E-Mail: mekurbankou@gmail.com

ÖZET

Maraging çelikleri mukavemet, tokluk, şekillendirilebilirlik, stres korozyon dayanımı, yorulma dayanımı ve kaynaklanabilirlik özelliklerinden dolayı endüstriyel uygulamalar da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Maraging çelikleri üretimi için geleneksel üretim yöntemlerine nazaran toz metalurjisinin kullanımı son yıllarda dikkat çekmektedir. Bu çalışmada maraging çeliği tozları bir toz metalurjik proses olan basınç destekli sinterleme yöntemi ile yoğunlaştırılmıştır. Hesaplamalı malzeme mühendisliği uygulamaları ile güvenilir termodinamik veriler ile proses parametreleri belirlenmektedir. Basınç destekli sinterleme prosesi için maraging çeliğinin sinterleme sıcaklıkları hesaplamalı malzeme mühendisliği uygulamaları ile kimyasal kompozisyon verisine bağlı olarak analiz edilmiştir. Belirlenen sinterleme sıcaklığında (950 °C) farklı sinterleme sürelerinde (15, 30 ve 45 dak) yoğunlaştırma işlemi yapılmıştır. Üretimler 10^{-4} mbar vakum ortamında ve 45 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin nihai yoğunlukları Arşimet prensibine göre ölçülmüştür. Sinterleme süresinin artması sonucunda relatif yoğunluk ölçümleri %88'den %92 değerine çıkmıştır. Ayrıca mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları ile sinterleme süresinin mikroyapıya etkisi incelenmiştir. Bu çalışma ile hesaplamalı malzeme mühendisliği uygulamalarının toz metalurjik üretim yöntemlerinde proses parametresinin belirlenmesine katkısının ortaya konması amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Maraging Çeliği, Toz Metalurjisi, Hesaplamalı Malzeme Mühendisliği

Production of Maraging Steel by Powder Metallurgy: Pressure Assisted Sintering and Calphad Methodology

ABSTRACT

Maraging steels are widely used in industrial applications due to their strength, toughness, formability, stress corrosion resistance, fatigue strength and weldability properties. The use of powder metallurgy has attracted attention in recent years compared to traditional production methods for producing maraging steels. In this study, maraging steel powders were consolidated by the pressure-assisted sintering method, which is a powder metallurgical process. With computational materials engineering applications, process parameters are determined with reliable thermodynamic data. The sintering temperatures of the maraging steel for the pressure-assisted sintering process were analyzed based on the chemical composition data with computational materials engineering applications. The densification process was conducted at different sintering times (15, 30 and 45 min) at the determined sintering temperature (950 °C). The productions were carried out in a vacuum environment of 10^{-4} mbar and under a pressure of 45 MPa. The final densities of the obtained samples were measured according to the Archimedes principle. As a result of the increase in sintering time, the relative density measurements increased from 88% to 92%. In addition, the effect of sintering time on the microstructure was investigated by microstructural characterization studies. This study aims to reveal the contribution of computational materials engineering applications to the determination of process parameters in powder metallurgical production methods.

Keywords: Maraging Steel, Powder Metallurgy, Computational Materials Engineering

1.Giriş (Introduction)

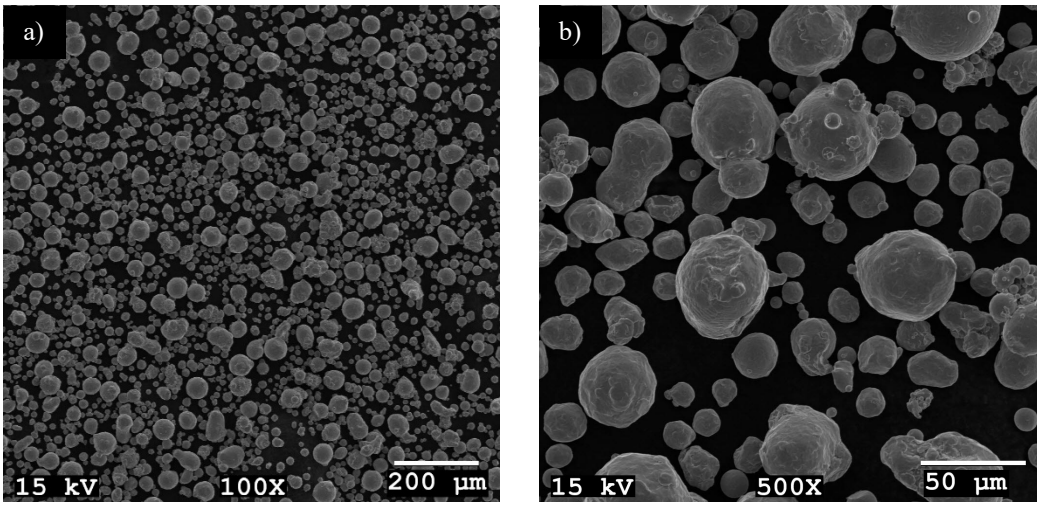
Maraging çelikleri, karbon dışındaki alaşım elementleri ile mukavemet artışı sağlayan özel ultra yüksek dayanımlı çelik sınıfındandır. Dolayısıyla karbür çökelmesinden ziyade çeşitli intermetaliklerin çökelmesi ile mukavemet artışı sağlanmaktadır. İntermetalik oluşumuna katkı sağlayan titanyum, molibden, alüminyum, kobalt, krom ve nikel alaşım elementleri örnek olarak verilebilir. Bu çelik sınıfındaki düşük karbon içeriğinin sağladığı diğer avantajlar ise; yüksek tokluk, yüksek mukavamet, kaynaklanabilirlik ve korozyon dayanımıdır. Bu avantajları sayesinde savunma, uzay ve havacılık sektöründe ilgi çeken bir çelik türüdür [1-4]. Maraging çeliklerinin yüksek mukavemet ve kırılma tokluğunun ihtiyaç olduğu uçak gövde parçaları, roket motorları, mühimmat parçaları ve bağlantı elemanları gibi alanlarda geniş bir kullanım yelpazesi bulunmaktadır [5]. Bu kullanım alanlarında yekpare ve karmaşık şekilli parçaların üretiminde toz metalurjik yöntemler öne çıkmaktadır. Farklı toz metalurjik ve ikincil prosesler (ısıl işlem, yüzey kaplama, talaşlı imalat vb.) nihai ürün özelliklerini doğrudan etkilemektedir [6]. Malzeme özelliklerini etkileyen proses türü ve parametreleri aynı zamanda nihai ürünün mikroyapı ve kimyasal kompozisyon oranı ile etkileşim içindedir. Bu kapsamda malzeme özelliklerini etkileyen kimyasal kompozisyon, proses ve mikroyapı koşullarının belirlenmesinde modelleme ve simülasyon analizlerine ihtiyaç duyulmaktadır [7,8].

Gelişen teknoloji ile sayısal modelleme ortamında malzeme özelliklerinin modelleme ve simülasyon çalışmalarının dijital ikizleri analiz edilebilmektedir. Bu kapsamda güvenilir malzeme verilerine ihtiyaç vardır. Hesaplamalı malzeme mühendisliği teknolojisi ile mühendislik malzemelerin kimyasal bileşim oranlarının sıcaklık ve süreye bağlı olarak termodinamik, termokinetik ve termomekanik özellikleri öngörülebilmektedir [9-11]. Metal ve alaşımlarının kimyasal kompozisyon verisi ile sıcaklığa bağlı olarak faz/karbür/intermetalik bilgisi ve miktarı, kritik dönüşüm sıcaklıkları, difüzyon analizleri ile proses parametreleri ve nihai mikroyapı hakkında öngörüler CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram) metodolojisi ile yapılmaktadır [12-15]. CALPHAD metodolojisi ile Ar-Ge ve Ür-Ge çalışmalarındaki yüksek enerji, hammadde, sarf, deney ve test sayısı, insan/saat maliyeti, özel ekipman ihtiyacı ve çevresel etkenler en aza indirilerek sayısal modelleme ortamında optimum kimyasal kompozisyon ve proses parametreleri belirlenmektedir [16-18]. Bu çalışmada eklemeli imalat teknolojisinde sıkça kullanılan maraging çeliğinin sıcak pres yöntemi ile sinterlenmesi için gereken parametreler hesaplamalı malzeme mühendisliği teknolojisi kullanılarak belirlenmiştir. Literatür çalışmalarında maraging çeliğinin sıcak pres yöntemi ile üretimi konusunda sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Modelleme ve simülasyon çalışmaları ile yapılan termodinamik hesaplamalar sinterleme parametrelerini belirlemek için kullanılmıştır.

Bu çalışmada gaz atomizasyonu ile üretilmiş maraging çelik tozunun kimyasal kompozisyon oranı belirlenerek hesaplamalı malzeme mühendisliği teknolojisi ile modelleme ve simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Modelleme simülasyon analizlerinde Thermo-Calc yazılımı kullanılmıştır. Alaşımın sıcaklığa bağlı faz fraksiyon diyagramı hesaplanarak oluşan faz/karbür/intermetalik bilgisi ve miktarı, kritik dönüşüm sıcaklıkları (A_3) hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonrasında sinterleme sıcaklığı 950°C olarak belirlenmiş olup farklı sinterleme sürelerinde (15, 30 ve 45 dak) numuneler üretilmiştir. Üretilen numunelerin Arşimet prensibi ile nihai yoğunlukları ölçülmüştür. Yoğunlukları ölçülen numunelerin hassas kesme ile kesitten parçalar alınarak metalografik işlemleri yapılmış ve mikroyapıları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ile Türkçe literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır

2.Malzeme ve Yöntem (Material and Method)

Bu çalışmada Şekil 1'de taramalı elektron mikroskop görüntüsü verilen 15 – 63 µm boyut aralığına sahip gaz atomizasyonu ile üretilen maraging çelik tozu kullanılmıştır. Maraging çelik tozları üretim tekniğine bağlı olarak küresel ve yuvarlak hatlı morfolojiye sahiptirler. Bu özellik tozlara üstün akış karakteristiği sağlamaktadır. Taramalı elektron mikroskop incelemelerinde görüldüğü gibi çalışmada kullanılan maraging çeliği tozlarında uydulaşma ve splet oluşumu dikkat çekmektedir. Tozlarda görülen uydulaşma ve splet oluşumu akış özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Fakat bu olumsuz etki çalışma kapsamında kullanılan sıcak pres yöntemi ile elimine edilmektedir. Sıcak pres yönteminde sıcaklık ve basınç eş zamanlı uygulandığından geleneksel toz metalurjik üretim yöntemlerine nazaran daha yüksek yoğunluk elde edilmektedir. Şekil 1'de verilen maraging çelik tozunun kimyasal kompozisyon oranı verilmiştir.



Şekil 1. Gaz atomizasyonu ile üretilen maraging çelik tozunun farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (SEM images of maraging steel powder produced by gas atomization at different magnifications)

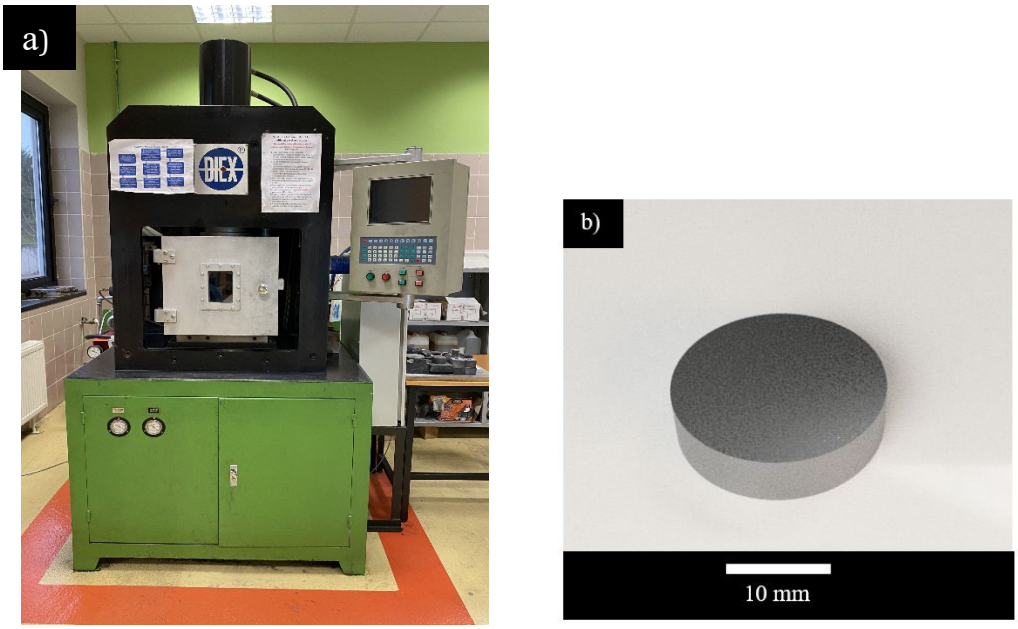
a) 100x ve b) 500x

Tablo 1. Ön alaşımlı maraging çelik tozunun kimyasal kompozisyonu.

Element	Fe	Ni	Co	Mo	Ti	Al	C
Min-Max	Balance	17-19	8.5-9.5	4.5-5.2	0.6-0.8	0.05-0.15	0.03

Maraging çeliğinin Tablo 1'de verilen kimyasal kompozisyon oranına bağlı olarak hesaplamalı malzeme mühendisliği teknolojisi Thermo-Calc yazılımı kullanılarak termodinamik malzeme özellikleri simüle edilmiştir. Modelleme ve simülasyon çalışmalarında Thermo-Calc yazılımının 2023a versiyonu TCFE12 termodinamik veri tabanı kullanılmıştır. Alaşımın sıcaklığa bağlı faz fraksiyonları hesaplanarak, termodinamik olarak oluşabilecek faz/karbür/intermetalik bilgisi ve kritik dönüşüm sıcaklığı (A_3) belirlenmiştir. Hesaplamalı malzeme mühendisliği teknolojisi ile termodinamik özellikleri simüle edilen maraging çeliğinin sinterleme sıcaklığı A_3 sıcaklığı belirlenerek üzerinde bir sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sıcaklığı belirlenen alaşımın sıcak pres ile numune üretim aşamaları; kalıpların hazırlanması, tozların hazırlanarak kalıp boşluğuna dökülmesi, kalıbın sıcak pres cihazına yerleştirilmesi, sıcak pres cihazının vakum altına alınması ve sinterleme işleminin gerçekleştirilmesidir. Sinterleme prosesinde kullanılan sıcak pres cihazı DIEX VS-50 marka olup Şekil 2.a'da verilmiştir. Thermo-Calc yazılımı ile yapılan termodinamik analizler sonrasında sinterleme sıcaklığı 950°C olarak belirlenerek üç farklı sinterleme süresinde (15, 30 ve 45 dak) numuneler sinterlenmiştir. Sinterleme işlemleri 10^{-4} mbar vakum ortamında gerçekleştirilmiştir. Üretim sonrasında 4 mm yüksekliğinde 20 mm çapında silindirik numuneler elde edilmiştir (Şekil 2.b). Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet prensibi ile AND GR-200

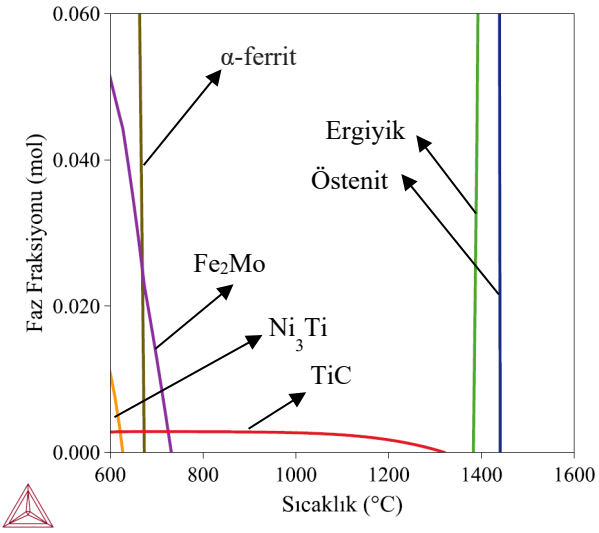
marka hassas terazi kullanılarak ölçülmüştür. Ardından numunelerin metalografik işlemleri Mikrotest marka zımpara ve parlatma cihazında yapılarak Olympus BX41M-LED marka optik mikroskopta mikroyapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. a) Çalışma kapsamında kullanılan DIEX VS-50 sıcak pres ve b) Üretimler sonrası elde edilen numunenin şematik görüntüsü. (a) The DIEX VS-50 hot press used in the study and b) The schematic view of the sample obtained after the productions)

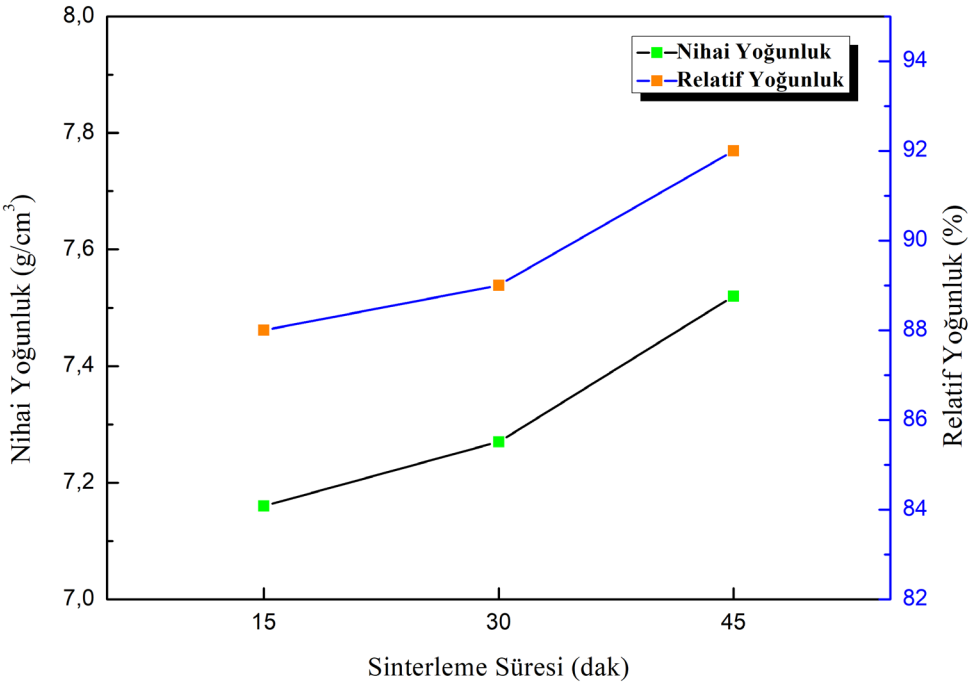
3.Bulgular ve Tartışma (Results and Discussions)

Hesaplamalı malzeme mühendisliği teknolojisi ile maraging çeliğinin termodinamik özellikleri hesaplanmıştır. Termodinamik analizler sonucu faz analizleri ve kritik dönüşüm sıcaklıkları belirlenmiştir. Simülasyon sonucunda elde edilen sıcaklığa bağlı faz fraksiyon diyagramı Şekil 3'de verilmiştir. Maraging çeliğinin ergime derecesi 1440°C'dir. Alaşımda ilk olarak östenit fazı katılaşmakta olup 28°C katılaşma aralığı ile 1382°C'de katılaşması tamamlanmaktadır. Katılaşma sonrasında sıcaklığın azalması ile katı-katı reaksiyonlar sonucunda 1:1 stokiyometrik oranla Ti ve C'nun bağ yapması ile karbür çökelmektedir. TiC çökelme sıcaklığı 1320°C'dir. Azalan sıcaklık birlikte 731°C'de 2:1 stokiyometrik oranla Fe_2Mo intermetaliği çökelmektedir. Alaşımın içerdiği düşük C oranı ile ötektoid altı çeliğin A_3 sıcaklığı 673 °C olarak hesaplanmıştır. Bu sıcaklığın altında östenit fazdan α-ferritler dönüşmektedir. 626°C'de alaşım içerisindeki Ni ve Ti elementlerinin termodinamik kararlılığı ile Ni_3Ti intermetalikleri oluşmaktadır.

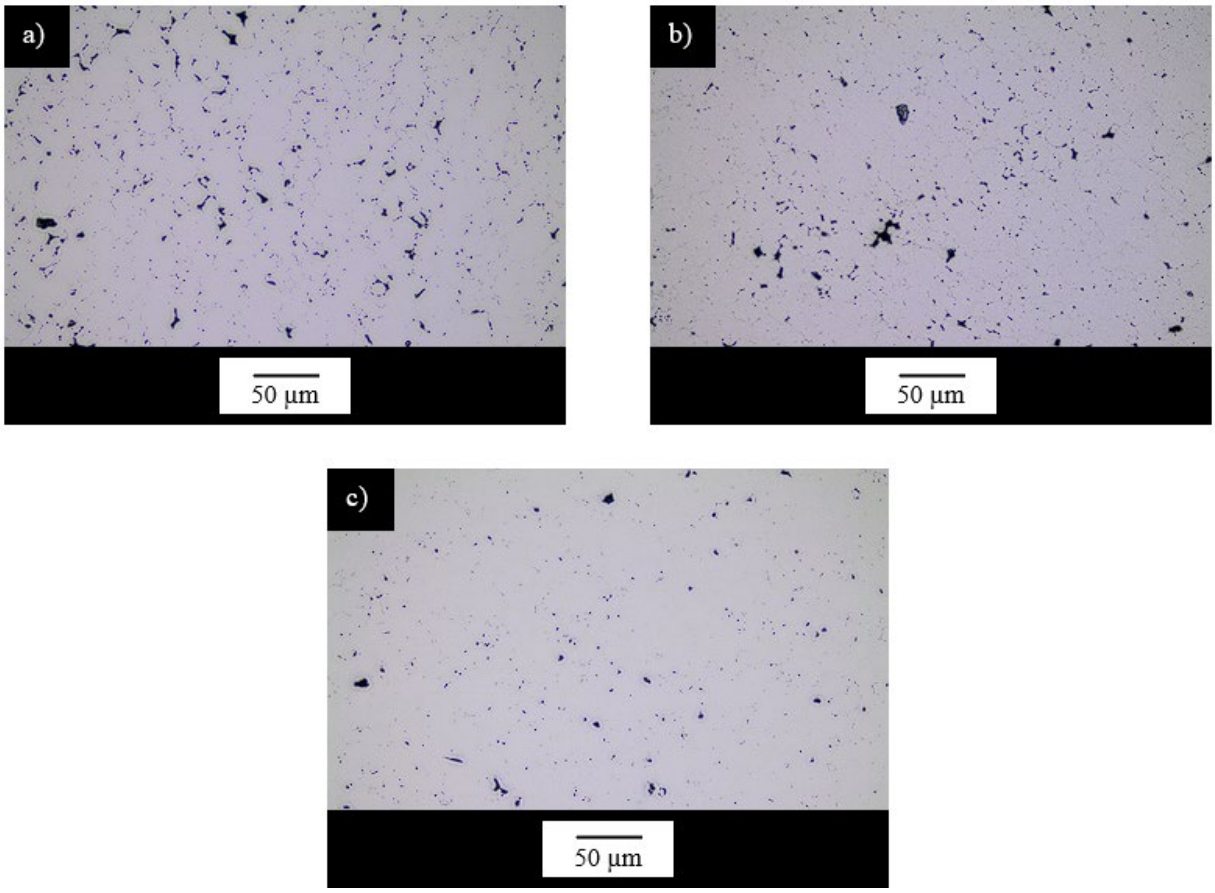


Şekil 3. Maraging çelik alaşımının sıcaklığa bağlı faz fraksiyonu (Temperature dependent phase fraction of maraging steel alloy).

Farklı sinterleme süresinde elde edilen nihai ve relalif yoğunluk değerleri Şekil 4'te verilmiştir. Sinterleme süresinin artması ile toz partikülleri arasındaki difüzyonda artmaktadır. Sıcak pres yönteminde sıcaklık ile birlikte basıncın aynı anda uygulanması sonucunda difüzyon mekanizması hızlanmaktadır. 15 dakika sinterlenen numunede %88 relatif yoğunluk elde edilirken sürenin 45 dakikaya çıkması sonucunda %4.5 artarak %92 relatif yoğunluk elde edilmiştir. Sinterlenen numunelerde elde edilen yoğunluk değerinin mikroyapıya etkisi incelenmiştir. Metalografik olarak hazırlanan numunelerin kesit mikroyapı görüntüsü Şekil 5'te verilmiştir. Sürenin artması ile mikroyapıda görülen porozite miktarı azalmıştır. Ayrıca sıcaklık ve basıncın aynı anda uygulanması toz partkülleri arasındaki boyunlaşma ve metalurjik bağın oluşumunu desteklemektedir.



Şekil 4. Üretimler sonucu elde edilen numunelerin yoğunluk değerleri ve relative yoğunluk karşılaştırmaları (Measurement values and relative measurement values of samples obtained as a result of productions)



Şekil 5 . Farklı sinterleme süresinde elde edilen numunelerin kesit mikroyapı görüntüsü a) 15 dak, b) 30 dak ve c) 45 dak (Cross-sectional microstructure image of the samples obtained at different sintering times a) 15 min, b) 30 min and c) 45 min)

4.Sonuçlar (Conclusions)

- Bu çalışmada toz metalurjisinin eklemeli imalat başlığı altında geniş bir kullanım alanı bulunan maraging çeliği sıcak pres yöntemi ile üretilmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Maraging çeliğinin termodinamik özellikleri ve proses parametrelerinin belirlenmesi için çalışma kapsamında hesaplamalı malzeme mühendisliği teknolojisi Thermo-Calc yazılımı kullanılmıştır. Yapılan termodinamik hesaplamalar sonrasında sinterleme sıcaklığı belirlenerek farklı sinterleme sürelerinin malzeme özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.
- Güvenilir termodinamik veriler ile metalik malzemelerin kimyasal kompozisyon verisinden yola çıkarak sıcaklığa bağlı malzeme özellikleri, mikroyapı ve proses parametreleri belirlenebilmektedir.
- Maraging çeliğinin Thermo-Calc ile termodinamik analizi sonucunda 600 – 1600°C arasında oluşan faz/karbür/intermetalik bilgisi sırasıyla; östenit, TiC, Fe_2Mo, α-ferrit ve Ni_3Ti yapıları oluşmaktadır.

- Yapılan termodinamik analizler sonrasında A_3 sıcaklığı 673°C olarak hesaplanmış olup sinterleme sıcaklığı 950°C olarak belirlenmiştir.
- Farklı sinterleme sürelerinin malzeme özelliklerine etkisi incelenmiş olup sinterleme süresinin artması ile elde edilen relatif yoğunluk değeri %88'den %92'ye artmıştır.
- Sinterleme prosesinde sıcaklık ve basıncın aynı zamanda uygulanması sinterleme için gerekli itici gücü dolayısıyla difüzyon mekanizmasını kolaylaştırmış olup mikroyapı incelemeleri ile de desteklenmiştir.

5. Kaynaklar (References)

1. Casalino, G., Campanelli, S. L., Contuzzi, N., & Ludovico, A. D. (2015). Experimental investigation and statistical optimisation of the selective laser melting process of a maraging steel. Optics & Laser Technology, 65, 151-158.

2. Floreen, S. (1968). The physical metallurgy of maraging steels. Metallurgical Reviews, 13(1), 115-128.

3. Shekhter, A., Aaronson, H. I., Miller, M. R., Ringer, S. P., & Pereloma, E. V. (2004). Effect of aging and deformation on the microstructure and properties of Fe-Ni-Ti maraging steel. Metallurgical and Materials Transactions A, 35, 973-983.

4. Galindo-Nava, E. I., Rainforth, W. M., & Rivera-Díaz-del-Castillo, P. E. J. (2016). Predicting microstructure and strength of maraging steels: Elemental optimisation. Acta Materialia, 117, 270-285.

5. Tan, C., Zhou, K., Kuang, M., Ma, W., & Kuang, T. (2018). Microstructural characterization and properties of selective laser melted maraging steel with different build directions. Science and technology of advanced materials, 19(1), 746-758.

6. Yamanoğlu, R., Akyıldız, Y., & Öztürk, O. (2021). AlSi10Mg Alaşımının Toz Metalurjisi ile Üretimi: Basınç Destekli Sinterleme ve Calphad Metodolojisi. In International Symposium of Scientific Research and Innovative Studies, Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi.

7. Wimmer, E., Christensen, M., Eyert, V., Wolf, W., Reith, D., Rozanska, X., ... & Saxe, P. (2016). Computational materials engineering: Recent applications of VASP in the MedeA® software environment. Journal of the Korean Ceramic Society, 53(3), 263-272.

8. Akyıldız Y., Arslan Y., Aydın H., Yamanoğlu R., 2022. Fe-Mn-C Çeliğinin Calphad Metodolojisi ile Hesaplanan Sinterleme Sıcaklığının Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi. 16. Mas International European Conference On Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences, Mardin, Turkey, February 22-23, pp. 164-174.

9. Kuo, C. N., Shih, C. T., & Aoh, J. N. (2022). Development of laser powder bed fusion scalmalloy assisted by integrated computational materials engineering. Materials Today: Proceedings, 70, 718-721.

10. Geng, X., Wellman, R., Arrom, L. I., Chalk, C., & Castelluccio, G. M. (2023). Estimation of thermal barrier coating fracture toughness using integrated computational materials engineering. Ceramics International, 49(15), 25788-25794.

11. Akyıldız, Y., Öztürk, O., & Simsar, B. (2021). Al-10Si-xMg Alaşımının CALPHAD Metodolojisi ile Termodinamik Karakterizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 25(3), 699-704.

12. Kroupa, A. (2013). Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method–Development of thermodynamic databases. *Computational Materials Science*, *66*, 3-13.

13. Akyıldız, Y., Simsar, B., Kutsal, Ü., Arslan, Y., Akman, A., Karkınlı, A., & Yamanoğlu, R., (2022). Al-7Si-0.3 Mg Alaşımının Isıl İşlem Prosesinin Calphad Metodolojisi ile Modellenmesi ve Simülasyonu. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 5(2), 75-79.

14. Akman, A., Akyıldız, Y., & Yamanoğlu, R. (2023). Effect of Intercritical Annealing on the Properties of Dual Phase Steel via Finite Element Method. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 27(1), 103-106.,

15. Akyıldız, Y., Karabıyık, İ., Gönülalan, Y., Yamanoğlu, R. 2022. Hesaplamalı Malzeme Mühendisliği Teknolojileri ile 27MnB4 Çeliğinin Termodinamik ve Termokinetik Özelliklerinin Simülasyonu. 16. Mas International European Conference On Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences, Kocaeli, Turkey, December 09-10, pp. 474-478.

16. Akyıldız, Y., Ustaoğlu, S., Yalçın, C. B., Yılmaz, M., Yamanoğlu, R. 2022. Hesaplamalı Malzeme Mühendisliği Teknolojileri ile MnFeCoNiCu Yüksek Entropi Alaşımının Termodinamik Karakterizasyonu. 16. Mas International European Conference On Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences, Kocaeli, Turkey, December 09-10, pp. 479-485.

17. Akyıldız, Y., Arslan, Y., Aydın, H., Yamanoğlu, R. 2022. Fe-Mn-C Çeliğinin Calphad Metodolojisi ile Hesaplanan Sinterleme Sıcaklığının Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi. 16. Mas International European Conference On Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences, Kocaeli, Turkey, pp. 164-174.

18. Akyıldız Y., Akman A., Horasan B., Yamanoğlu R., Aydın H., 2022. Investigating The Effect Of Quenching Media And Agitation Conditions On The Microstructure, Hardness, And Stress Distribution Of Aisi 4140 Steel By Using Fem. 16. Mas International European Conference On Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences, Mardin, Turkey, February 22-23, pp. 156-163.