



International Advanced Researches & Engineering Congress-2017
http://iarec.osmaniye.edu.tr/
Osmaniye/TURKEY
16-18 November 2017

Casting and Characterization of High Nickel Bronzes Alloyed with Chromium

Tuba Özeren^{1*}, Feriha Birol¹ and Ş. Hakan Atapek²

¹Sağlam Metal A.Ş., Department of R&D, Kocaeli-Turkey

²Faculty of Engineering, Kocaeli University, Kocaeli-Turkey

*Corresponding author. Tel.: +90 262 658 12 90, Fax.: +90 262 658 25 93, E-mail address: tuba.ozeren@saglammetal.com

Abstract

Although beryllium-containing bronzes in the bronze family are preferred for many industrial applications due to their high strength, wear and corrosion resistance, their usage and production are restricted, since these alloys are not economical. From past to present, therefore, new copper based alloys are being designed instead of beryllium bronzes. Precipitation hardenable Cu-Ni-Si alloys can be used as an alternative alloys to beryllium bronzes by alloying and thermo-mechanical processes. In this study, casting of a high-nickel alloy modified with chromium and its matrix obtained by post-casting heat treatment processes were characterized. In microstructural characterization, the microstructural features of cast and heat treated alloys were examined. In physical characterization, the variation of hardness and electrical conductivity were determined as a function of aging temperature and time. It is concluded that (i) nickel and chromium rich silicides formed in the interdendritic regions and these silicides appeared within the matrix even though solution annealing, (ii) δ -Ni₂Si precipitates were responsible for the variation of properties and (iii) highest hardness value (354 HV1) and an optimized electrical conductivity value (17,1 MS/m) could be obtained by a heat treatment route consisting of solution annealing at 1000°C for 1 h, quenching and aging at 510 °C for 1 h.

Keywords: Cu-Ni-Si alloy, Casting, Characterization, Mechanical properties, Microstructure

Krom ile Alaşımlandırılmış Yüksek Nikelli Bronzların Dökümü ve Karakterizasyonu

Özet

Bronz ailesi içerisinde berilyum içeren bronzlar yüksek mukavemet, aşınma ve korozyon dirençleri nedeni ile birçok endüstriyel uygulamada tercih edilse de, bu malzemenin ekonomik olmaması üretiminde ve kullanımında sınırlamalar getirmektedir. Bundan dolayı geçmişten günümüze berilyumlu bronzların yerine yeni bakır esaslı alaşımlar tasarlanmaktadır. Çökelti sertleştirilebilen Cu-Ni-Si alaşımları, alaşımlama ve termo-mekanik işlemler ile berilyum bronzlarına alternatif alaşımlar olarak kullanılabilir. Bu çalışmada, krom ile kompozisyonu modifiye edilmiş yüksek nikelli bir alaşımların dökümü, dökümü sonrası ısıtma süreçleri ile kazandığı matriksi karakterize edilmiştir. Mikroyapısal karakterizasyonda, döküm ve ısıtma işlemi uygulanmış alaşımların mikroyapısal bileşenleri incelenmiştir. Fiziksel karakterizasyonda ise yaşlandırma sıcaklığının ve süresinin bir fonksiyonu olarak sertliğin ve elektriksel iletkenliğin değişimi belirlenmiştir. (i) nikel ve kromca zengin silisitlerin interdendritik bölgelerde oluştuğu ve bu silisitlerin çözeltiye alma işlemine rağmen matrikste yer aldığı, (ii) özellik değişiminin δ -Ni₂Si çökeltilerinden kaynaklandığı ve en yüksek sertlik değeri(354 HV1) ile optimize edilmiş elektriksel iletkenlik değerinin (17,1 MS/m) 1000 °C’de 1 saat çözeltiye alma, su verme ve 510 °C’de 1 saat yaşlandırmayı içeren bir ısıtma işlem süreci ile elde edileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Cu-Ni-Si alaşımı, Döküm, Karakterizasyon, Mekanik özellikler, Mikroyapı

1. Giriş

Demir dışı alaşımlar arasında bakır esaslı malzemeler iyi mekanik özelliklere, yüksek ısıtma iletkenliğe ve üretim kolaylığına sahiptir. Çökelti sertleştirilebilen bakır alaşımları, alaşımlama ve ısıtma işlem süreçleri ile yüksek mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile dikkat çekici niteliktedir. Bu alaşımlar içerisinde Corson alaşımı olarak

bilinen ve belirli Ni/Si oranında kompozisyonu ayarlanabilen Cu-Ni-Si alaşımları yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bakır içerisinde her oranda nikelin çözünebilmesi, katı ergiyik sertleşmesine neden olmakta ve alaşımların mekanik özelliklerini belirlemektedir. Kompozisyonunda yer alan silisyum ise silisit oluşturuca olarak rol oynamaktadır ve α -Cu matriksinde özellikle δ -Ni₂Si çökeltisi oluşturarak mekanik özellikleri daha da

geliştirmektedir. Matrisde bir taraftan katı ergiyük sertleştirici diğer taraftan da silisit oluşturuvcu diğer alaşım elementlerinin var olması halinde Corson alaşımları berilyum bronzlara rağbet gösterecek özelliklere kavuşturulmaktadır. Özellikle arttırılmış nikel ve silisyum (ağırlıkça % 6-8 Ni ve % 1-2 Si) içeren kompozisyonların yanı sıra bu kompozisyonlara Zn, Ag, Mg, Ti ve Cr gibi alaşım elementleri dahil edildiğı çalışmalarda, alaşımların üretimi döküm, dövme ve toz metalurjik yöntemler kullanılarak yapılmış ve yeni Corson alaşımları olarak raporlanmıştır. Çalışılan kompozisyonların yanı sıra özellikle önerilen termomekanik işlemler ile berilyum bronzlarına alternatif Corson alaşımlarının geliştirilmesi tariflenmiştir [1-10].

Bu çalışmada, Cu-8Ni-2Si-1Cr kompozisyonunda bir alaşımın dökümü hedeflenmiş olup sıcak dövme işlemini takiben çoklu ısıl işlem çalışmaları yapılmıştır. Çalışma kapsamında bir kalıp malzemesi olarak görev üstlenebilecek, berilyum bronzlarına alternatif yüksek mekanik özellikte ve yüksek elektriksel iletkenlikte çökelti sertleşebilen bakır esaslı bir alaşım için ısıl işlem süreci optimizasyonu üzerinde durulmuştur. Mikroyapısal ve mekanik bulgular optimizasyon çalışmalarına katkı sağlamıştır.

2. Deneysel çalışma

2.1 Malzeme

Bu çalışmada, yüksek nikel içeren alaşım kokil bir kalıba dökülmüş olup döküm sonrası yapılan kimyasal analizler alaşımın Cu-7.81Ni-2.01Si-0.89Cr (ağ.-%) kompozisyonunda olduğunu göstermiştir. Kalıptan çıkarılan ingotun yolluk kısmı kesilerek, tornalama işlemi ile yüzey kısımları işlenmiştir. Isıl işlem çalışmaları için ingottan alınan parçalar sıcak dövülerek döküm yapısının iyileştirilmesi sağlanmıştır. Dövülmüş alaşımdan hazırlanan 20x20 mm boyutlu örnekler iki farklı sıcaklıkta (926 ve 1000 °C) 1 saat boyunca çözeltiliye alınmış olup su verilmiştir. Su verilmiş alaşımlar başlangıçta 350-550 °C sıcaklık aralığında 1 saat boyunca yaşlandırılmıştır. Yaşlandırma sıcaklığına bağılı olarak elde edilen en yüksek sertlik değerleri göz önüne alınarak ikinci etap yaşlandırma çalışmaları 490 ve 510 °C sıcaklıkta farklı sürelerde yapılmıştır.

2.2 Metalografik numune hazırlama ve mikroskopik incelemeler

Döküm, dövme ve yaşlandırılmış numuneler önce kaba sonra ince zımparadan geçirilmiş olup nihai yüzey parlatmaları 3 µm' luk elmas solüsyon ile gerçekleştirilmiştir. Fazların belirlenebilmesi için numuneler hazırlanan kimyasal bir çözelti (50 ml HCl + 10 ml HNO₃ + 10 g FeCl₃ + 100 ml H₂O) ile dağlanmıştır. Metalografik olarak hazırlanan

numunelerde mikroskopik incelemeler Olympus BX41M-LED model ışık mikroskobu (IM) ve Jeol JSM 6060 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

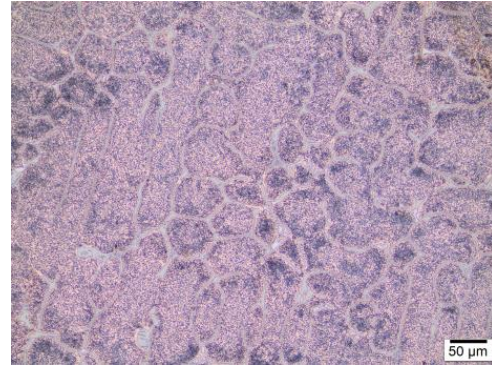
2.3 Sertlik ve iletkenlik ölçümleri

Çalışma kapsamında yüzeyleri hazırlanan numunelerde sertlik ve elektriksel ölçümler yapılmıştır. Future Tech. Corp. FM-800e model Vickers sertlik ölçüm cihazı ile çoklu ölçümler yapılmış ve ortalama sertlik değerleri belirlenmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümleri ise GE Inspection Tech Auto Sigma 3000 cihazı kullanılarak yapılmıştır.

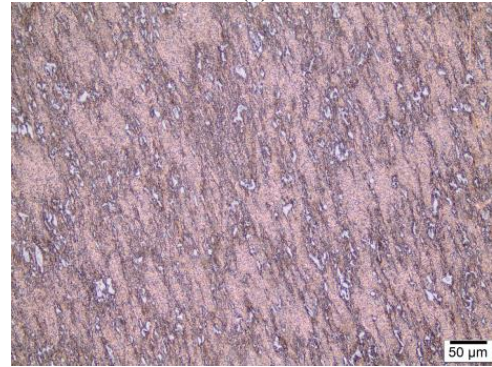
3. Bulgular ve tartışma

3.1 Döküm ve dövme konumunda mikroyapısal karakterizasyon

Şekil 1'de üretilen alaşımın döküm ve dövme konumuna ait mikroyapıları verilmiştir. Döküm konumunda alaşım tipik dendritik katılaşma yapısı sergilemekte olup interdendritik bölgelerinde ağısı bir görünümde Ni/Cr-silisitler içermektedir. Kompozisyona ilave edilen krom çoğunlukla bu tür bir silisit oluşturuvcu olarak rol oynamıştır. Ana matris ise α-Cu yapısında olup matrisi iğnesel görünlü δ-Ni₂Si çökeltilerine sahiptir (Şekil 1a). Dövme işlemi ile Şekil 1b'de örneklenen mikroyapıdan da görüleceğı üzere Ni/Cr-silisitlerin oluşturduğu ağ yapısı bozulmuştur.



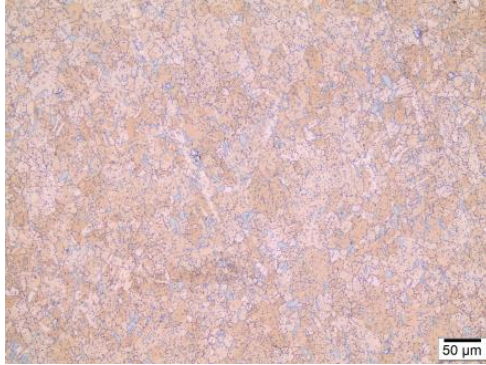
(a)



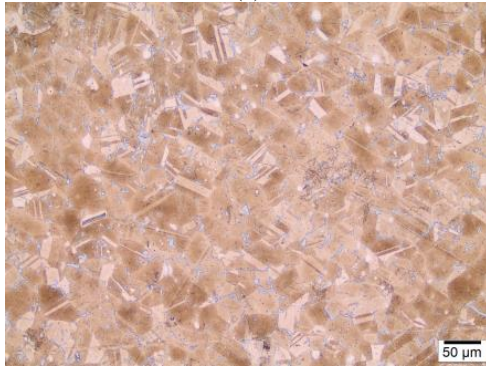
(b)

Şekil 1. Alaşımın farklı konumlarına ait IM görüntüleri; (a) döküm ve (b) dövme.

Çözeltiye alma işlemi ile alaşımda bir tür homojenizasyon sağlanmış olup Şekil 2’de verilen IM görüntülerinde de anlaşılacağı üzere matrisi ikizlenmiş ve taneli bir yapı içermektedir.



(a)

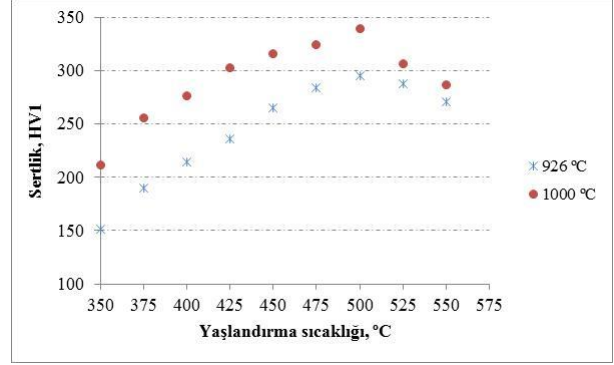


(b)

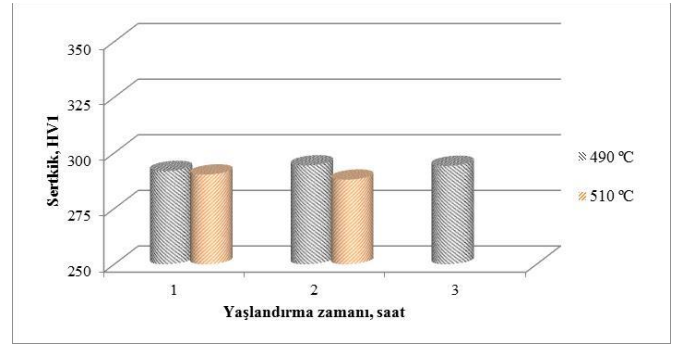
Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda çözeltiye alınmış alaşımların IM görüntüleri; (a) 926 °C ve (b) 1000 °C’de 1 saat çözeltiye alma.

3.2 Yaşlandırılmış alaşımlarda sertlik değişimi

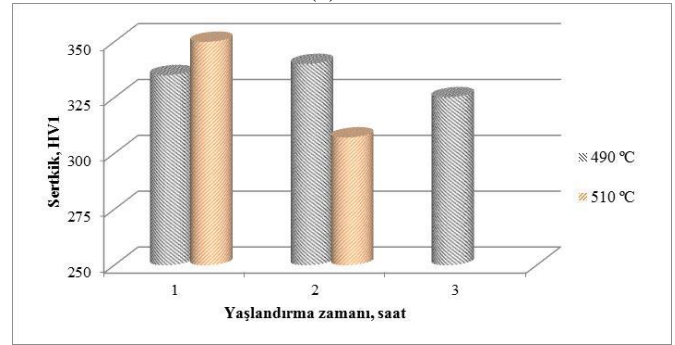
Şekil 3’de farklı sıcaklıklarda çözeltiye alınıp su verilmiş alaşımda yaşlandırma sıcaklığına bağlı olarak sertlik değişimi diyagramize edilmiştir. Tüm yaşlandırma işlemleri 1 saatlik bir süre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çökelti sertleşmesi etkisi altında artan yaşlandırma sıcaklığı ile birlikte sertlik artmıştır. En yüksek sertlik değerlerine 500 °C’de ilk 1 saatlik yaşlandırma ile ulaşılmıştır. Bu sıcaklığın üzerinde aşırı yaşlandırma nedeni ile sertliklerde azalma tespit edilmiştir. Bu tür bir sertlik azalması, 500 °C’nin üzerindeki yaşlandırma sıcaklıklarında matrisin aşırı yaşlanabileceğini göstermektedir. İkinci aşama ısıl işlem çalışmalarında, 500 °C sıcaklığın altında ve üzerinde farklı sıcaklıklarda yaşlandırma çalışmaları zamana bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4’de ise iki farklı sıcaklıkta çözeltiye alınmış alaşımların 490 ve 510 °C sıcaklıklarda farklı zamanlarda yaşlandırılması sonrası sertlik değerleri verilmiştir. Daha yüksek sıcaklıkta çözeltiye alınmış ve 510 °C’de 1 saat yaşlandırılmış alaşımda en yüksek sertlik değeri (354 HV1) tespit edilmiştir.



Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda çözeltiye alınıp su verilmiş alaşımda yaşlandırma sıcaklığına bağlı olarak sertlik değişimi.



(a)

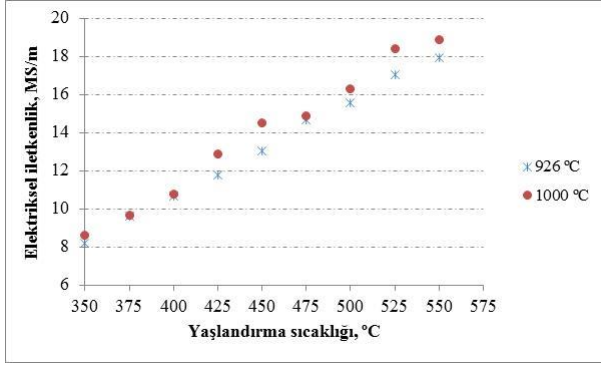


(b)

Şekil 4. Farklı yaşlandırma sıcaklıklarında yaşlandırma zamanına bağlı sertlik değişimi; (a) 926 °C ve (b) 1000 °C’de çözeltiye alma.

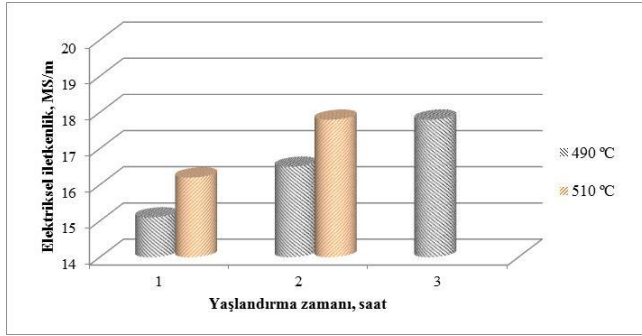
3.3 Yaşlandırılmış alaşımlarda iletkenlik değişimi

Şekil 5’de 350-550 °C sıcaklık aralığında 1 saat boyunca yaşlandırılmış alaşımlarda elektriksel iletkenliğin değişimi verilmiştir. Diyagramdan da görüleceği üzere artan yaşlandırma sıcaklığına bağlı olarak elektriksel iletkenlik artmaktadır. Bu artış sıcaklık artışı ile birlikte su verilmiş yapıdaki kafes çarpılmalarının azalması ve ısıl etki altında kafesin katışkı atomlardan kurtulması ile mümkündür. Diğer taraftan, daha yüksek sıcaklıkta (1000 °C) çözeltiye alma işlemi ile daha fazla alaşım elementi çözündürülmüş, ısıtma ile aşırı doymuş yapıyı terk eden katışkılar her bir yaşlandırma sıcaklığında iletkenliğin düşük sıcaklık (926 °C) çözeltiye alma işlemine göre daha yüksek seviyede olmasını sağlamıştır.

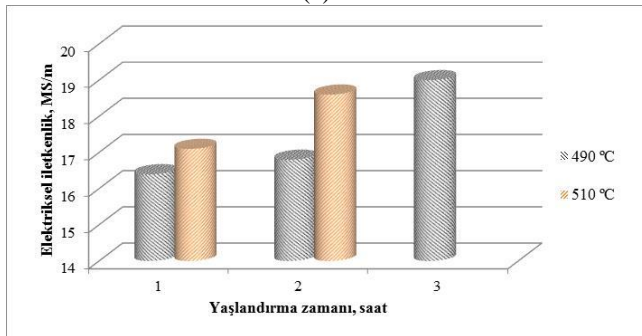


Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda çözeltiye alınıp su verilmiş alaşımda yaşlandırma sıcaklığına bağlı olarak elektriksel iletkenlik değişimi.

İkinci etap ısı işlemler, daha öncesinde belirtildiği üzere 490 ve 510 °C sıcaklıkta farklı sürelerde yaşlandırmayı kapsamaktadır. Şekil 6'da her iki yaşlandırma sıcaklığında zamana bağlı olarak değişen elektriksel iletkenlik değerleri bir diyagram ile gösterilmiştir. Elde edilen bulgular 1000 °C'de 1 saat çözeltiye alınıp su verilen ve 490 °C'de 3 saat yaşlandırılan alaşımın en yüksek iletkenliğe (19 MS/m) sahip olduğunu ortaya koymuştur.



(a)



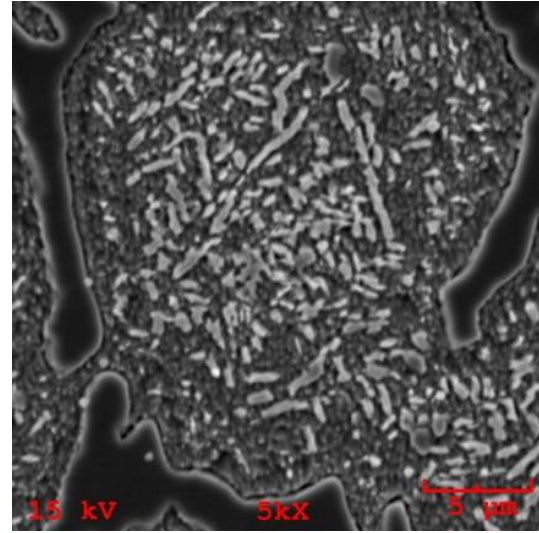
(b)

Şekil 6. Farklı yaşlandırma sıcaklıklarında zamana bağlı elektriksel iletkenlik değişimi; (a) 926 °C ve (b) 1000 °C'de çözeltiye alma.

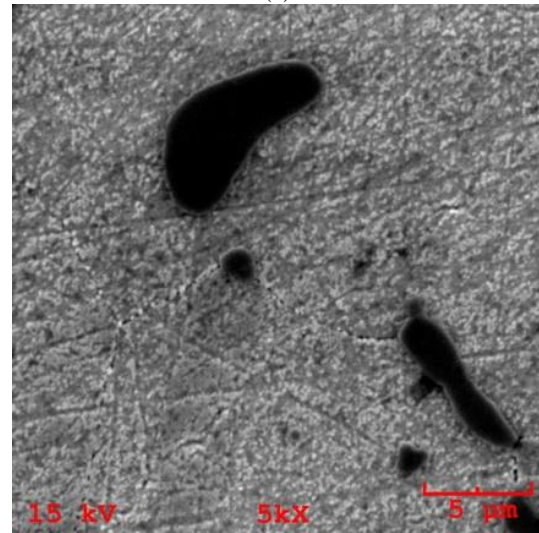
3.4 Özelliklere yaşlandırılmış mikroyapının etkisi

Bilindiği üzere alaşımlama ile birlikte mukavemet kazanımı sağlanabilir, ancak alaşımın iletkenliği katışkı atomlar nedeni ile azalır. Çözeltiye alma işlemi ile bakır kafesi içerisinde kompozisyonda yer alan tüm katışkılarının çözünmesi sağlanır. Ancak çözeltiye alma sıcaklığında

sıvıdan kristallenen yapılar (örneğin, Ni-Cr-silistler) tam olarak çözündürülemez. Çalışılan sıcaklıkta çoğunlukla katıdan çökelen yapılar (örneğin, δ -Ni₂Si çökeltileri) çözünerek ve yaşlandırma ile birlikte yeniden matrikste çökmesi genel kabul gören bir metalurjik olgudur. Bu çökeltilerin döküm konumuna göre nispeten daha ince bir dağılımda olup matriks içerisindeki dislokasyonlarla etkileşimi sertlik kazanımına katkı sağlayacaktır. Şekil 7'de alaşımın döküm ve yaşlandırma konumuna ait SEM görüntüleri verilmiştir. Döküm konumunda iğnesel görünümlü δ -Ni₂Si çökeltileri (Şekil 7a), yaşlandırılmış konumda α -Cu matriksi içerisinde oldukça ince dağılımda ve küresel forma benzer bir morfolojide gözlenmiştir (Şekil 7b). Şekil 7b'de aynı zamanda gerek dövme gerekse de ısı etkisi altında ağısı yapısını kaybetmiş Ni-Cr-silistler yer almaktadır.



(a)



(b)

Şekil 7. Alaşımın farklı konumlarına ait SEM görüntüleri; (a) döküm ve (b) 1000 °C'de 1 saat çözeltiye alınıp su verilmiş ve 510 °C'de 1 saat yaşlandırılmış.

Çözeltiyeye alma işlemini takiben katışkı atomlarca aşırı doymuş bir α -Cu matriksi oldukça düşük bir iletkenlik değerine sahip olacaktır. Bu azalmaya kafes çarpılmalarının da önemli bir katkısı vardır. Yaşlandırma ile birlikte bakır kafesinden katışkı atomların difüzyon ile uzaklaşması ve kafes içi gerilmelerin giderilerek çarpılma oranını azaltması iletkenliğin artışına neden olacaktır. Yaşlandırmanın başlangıç aşamalarında artan sıcaklık veya zaman bağlı olarak iletkenlik artışı lineer olarak gerçekleşse de belirli bir zaman sonrasında iletkenlik değeri bir kalıcı değere yaklaşacaktır. Bu açıdan bakıldığında yaşlandırma işlemi, en yüksek sertlik değerinin elde edilmesi durumunda maksimize edilmiş bir iletkenlik seviyesinde tamamlanmış kabul edilir [11].

4. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında, yüksek nikelli ve krom içeren bir Cu-Ni-Si alaşımının dökümü gerçekleştirilmiş olup sıcak dövme sonrasında çeşitli yaşlandırma işlemleri yapılarak alaşımın sertlik ve elektriksel iletkenliğinin değişimi irdelenmiştir. Çözeltiyeye alma sıcaklığının 1000 °C seçilmesi halinde ve 510°C'de 1 saat yaşlandırma ile en yüksek sertlik değerine (354 HV1) ulaşılmıştır. Ancak artan yaşlandırma zamanına bağlı olarak her ne kadar daha yüksek elektriksel iletkenlik değerlerine ulaşılmış olsa da endüstriyel uygulamalar açısından elde edilen bu sertlik değeri berilyum içeren bronzlara rağbet gösteren bir alaşımın proseslenebildiğini ortaya koymuştur.

Kaynaklar

1. Huei-Sen Wang, Hou-Guang Chen, Jhen-Wang Gu, Cheng-En Hsu, Chung-Yung Wu, *Effects of heat treatment processes on the microstructures and properties of powder metallurgy produced Cu-Ni-Si-Cr alloy*, Materials Science & Engineering A 619 (2014) 221-227.
2. Huei-Sen Wang, Hou-Guang Chen, Jhen-Wang Gu, Cheng-En Hsu, Chung-Yung Wu, *Improvement in strength and thermal conductivity of powder metallurgy produced Cu-Ni-Si-Cr alloy by adjusting Ni/Si weight ratio and hot forging*, Journal of Alloys and Compounds 633 (2015) 59-64.
3. Jia Lei, Xie Hui, Tao Shiping, Zhang Rong, Lu Zhenlin, *Microstructure and Selection of Grain Boundary Phase of Cu-Ni-Si Ternary Alloys*, Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44 (12): 3050-3054.
4. Zhao, D., Dongi Q.M., Liu, P., Kang, B.X., Huang, J.L., Jin, Z.H., *Aging behavior of Cu-Ni-Si alloy*, Materials Science and Engineering A, 361 (2003) 93-99.
5. Zhao, D.M., Dong, Q.M., Liu, P., Kang, B.X., Huang, J.L., Jin, Z.H., *Structure and strength of the age hardened Cu-Ni-Si alloy*, Materials Chemistry and Physics, 79 (2003) 81-86.

6. Lei, J., Liu, P., Jing, X., Zhao, D., Huang, J., *Aging kinetics in a CuNiSiCr alloy*, Journal Materials Science and Technology, 20 (2004) 727-730.
7. Lei, J., Huang, J., Liu, P., Jing, X., Dongmei, Z., Zhi, X., *The effects of aging precipitation on the recrystallization of CuNiSiCr alloy*, Journal of Wuhan University of Technology, 20 (2005), 21-24.
8. Lockyer, S. A., Noble, F.W., *Precipitate structure in a Cu-Ni-Si alloy*, Journal of Materials Science, 29 (1994), 218-226.
9. X. Hui, Jia, L., Lu, Z., *Microstructure and solidification behavior of Cu-Ni-Si alloy*, Materials Characterization, 60 (2009) 114-118.
10. Suzuki, S., Shibutani, N., Mimura, K., Isshiki, M., Waseda, Y., *Improvement in strength and electrical conductivity of Cu-Ni-Si alloys by aging and cold rolling*, Journal of Alloys and Compounds, 417 (2006) 116-120.
11. Atapek, Ş. H., *Effect of cobalt on the aging kinetics and the properties of a CuCoNiBe alloy*, Materials Testing, 57 (2015) 17-21.