

MARMARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK KARBONLU VE YÜKSEK KROMLU SOĞUK İŞ TAKIM
ÇELİĞİNİN NİTRASYONU VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN : Met. Müh. Hasan ÇEP

YÖNETEN : Prof. Dr. Mehmet KOZ

İSTANBUL

1992

ÖZET

1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. KONUNUN TEORİK İNCELENMESİ.....	2
2.1. Martensitik Dönüşüm ve Kalıntı Ostenit.....	2
2.1.1. Kalıntı Osteniti Etkileyen Faktörler.....	4
2.1.1.1. Alaşım Elementleri.....	4
2.1.1.2. Ostenitleme Sıcaklığı.....	5
2.1.1.3. Su Verme Ortamı Sıcaklığı.....	6
2.1.2. Kalıntı Ostenitin Mekanik Özelliklere Etkisi.....	8
2.1.3. Kalıntı Ostenitin Giderilmesi.....	8
2.1.3.1. Sıfır Altı Isıl İşlemi.....	8
2.1.3.2. Soğuk Deformasyon.....	9
2.1.3.3. Temperleme.....	10
2.1.4. Kalıntı Ostenitin Tesbiti.....	11
2.1.4.1. X-Işınları Metodu.....	11
2.1.4.2. Elektron Mikroskobu.....	12
2.1.4.3. Kantitatif Metalografik Yöntem.....	13
2.2. Nitrasyonla Yüzey Sertleştirme.....	14
2.2.1. Çeliklerde Nitrür Oluşumu.....	15
2.2.1.1. Nitrasyon Sonrası Oluşan Zonlar.....	16
2.2.1.2. Kromlu Çeliklerin Nitrürlenmesi.....	18
2.2.2. Nitrürlenmiş Çeliklerin Mekanik ve Kimyasal Özellikleri.....	21
2.2.2.1. Darbe Mukavemeti.....	21
2.2.2.2. Yorulma Mukavemeti.....	21
2.2.2.3. Sertlik ve Aşınma.....	22
2.2.2.4. Korozyon.....	23
2.2.3. Nitrürleme Yöntemleri.....	23
2.2.3.1. Gaz Nitrasyonu.....	23
2.2.3.2. İyon Nitrasyonu.....	24
2.2.3.3. Sıvı Nitrasyonu.....	24
2.2.3.4. Tufftride QPQ Prosesiyle Nitrasyon.....	25
2.2.4. Nitrürlenmiş Çeliklerin Metalografik İncelenmesi.....	28
2.2.4.1. Dağlama Yöntemiyle Fazların Açığa Çıkarılması.....	28
2.2.4.2. Sertlik Ölçümleriyle Nitrasyon Derinliğinin Tesbiti.....	29

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
3.1. Deneylerde Kullanılan Malzeme.....	30
3.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler.....	31
3.3. Deneylerin Yapılışı.....	31
3.4. Deney Sonuçları.....	33
3.4.1. Metalografik inceleme.....	34
3.4.2. X-Işınları.....	39
3.4.3. Sertlik.....	40
3.4.4. Aşınma.....	45
3.4.5. Korozyon.....	48
4. İRDELEME.....	54
5. GENEL SONUÇLAR.....	58
6. KAYNAKLAR.....	59
7. TEŞEKKÜR.....	63

ÖZET

Bu çalışmada, AISI D3 kalite soğuk iş takım çeliğinin bazı özelliklerini farklı ısı işlemlerle değişimi incelenmiştir. Konu ile ilgili literatür incelendikten sonra değişik ısı işlem uygulanmış malzemeler karakterize edilmiştir.

Literatür incelemesinin birinci kısmında martensitik dönüşüm ve dönüşüm sonrası yapıda kalan ostenit tanımlanarak malzemenin özellikleri üzerindeki etkileri ile karakterizasyonu incelenmiştir. İkinci kısmında ise yüzey sertleştirme yöntemlerinden nitrürleme üzerine durularak, nitrürlenmiş çeliklerin mekanik ve korozyon özellikleri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda yüksek Cr içeren çelik kullanıldığından Cr'lu çeliklerin nitrürlenmesi de ayrıca incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda yüksek C ve Cr ihtiva eden AISI D3 (DIN X210Cr12, 1.2080) soğuk iş takım çeliği kullanılmıştır. Bu çelik aşınmaya karşı yüksek direnç gösterdiğinden sanayide; tel çekme, derin çekme, perdahlama, soğuk ekstrüzyon ve dövme kalıpları ile broş, mandrel ve kesiciler gibi aletlerin yapımında yoğun olarak kullanılmaktadır.

960°C'den yapılan sertleştirmeden sonra temperleme ve nitrürleme olmak üzere, esasen iki ayrı işlem uygulanmıştır. Birinci grup ısı işlemler; sertleştirme sonrası temperleme, çift temperleme ve sıfır altı işlem+temperleme işlemlerini, ikinci grup ısı işlemler temperleme+5 saat nitrürleme, 5 saat, 3 saat ve 1.5 saat nitrürleme işlemlerini içermektedir.

Farklı temperleme uygulamalarıyla malzemenin sertlik, sürtünme katsayısı, aşınma ve korozyon özellikleri incelenirken farklı nitrasyon uygulamalarında ise nitrasyon derinliği, sertlik değişimi, aşınma ve korozyon davranışları incelenmiştir.

Sertleştirme sonrasında önemli bir parametre olarak ortaya çıkmakla beraber kalıntı ostenitin miktarının belirlenmesi için çaba sarfedilmemiştir.

En yüksek yüzey sertliği 1.5 saat nitrürlenmiş numunelerde, en düşük yüzey sertliğide sıfır altı işlem+temperlenmiş numunelerde elde edilmiştir.

Aşınma deneyleri sonucunda temperlenmiş+5 saat nitrürlenmiş örneğin en düşük sürtünme katsayısı değerine ve 1.5 saat nitrürlenmiş numune ise en az aşınma hızına sahip oldukları tesbit edilmiştir. Benzer şekilde nitrürlenmiş numunelerin en iyi korozyon özelliklerine sahip olduğu da belirlenmiştir.

SUMMARY

Variations of mechanical properties of AISI D3 quality cold work tool steel with different heat treatments were investigated. This study essentially consists of two parts: In the first part, a literature survey was presented and in the second part, experimental studies and results were explained.

In the first stage of literature survey, the mechanisms of martensitic transformation and formation of retained austenite were explained and the effect of retained austenite on mechanical and chemical properties of steels were discussed. Secondly, the nitriding process and its methods were described. In addition, mechanical and corrosion properties of the nitrided steels were explained, and the characterization methods of nitrided steels were also summarized.

The experimental studies were performed on the D3 quality steel. Hardness measurements, microstructural analysis, wear and corrosion tests were conducted on different heat treated specimens. After austenizing all the specimens at 960°C , they were quenched into salt bath whose temperature was kept constant at a temperature of 200°C . Some samples were tempered at 300°C for 2 hours, and 4 hours. The other samples were cooled from room temperature to -80°C and then tempered at 300°C . Nitriding were applied to the some quenched specimens at 580°C in various times (one and half hour, 3 hours and 5 hours) in salt bath by QPQ Tufftride Process.

The general results are listed below:

-As nitriding time prolonged, wear rate and thickness of diffusion layer of material increased but both friction coefficient and core and surface hardnesses decreased.

-The steel sample nitrided for one and half hour exhibited minimum wear rate.

-Corrosion resistance of nitrided steel was better than that of unnitrided steel

-Tempering treatments at 300°C had no significant effects on wear properties of the steel.

GİRİŞ ve AMAÇ

Çelik malzemeler, günümüzde tüm metaller içinde % 80'lik bir payla mühendislik ve yapı malzemeleri içinde en fazla kullanılanıdır. Çeliğe bu geniş kullanımı sağlayan üretim maliyetinin düşük olması yanında kolay şekillendirilebilirliği, çeşitli ısı ve mekanik işlemlerle mukavemetinin arttırılabilmesidir(1,2).

Çeliğin kullanım alanı zaman içerisinde günün şartlarına göre değişmektedir. M.Ö 350 yıllarında çeliğin tamamı el aletleri yapımında kullanılırken(takım çeliği) günümüzde ancak % 1'i takım çeliği olarak kullanılmaktadır(1,2).

Takım çelikleri toplam çelik üretiminin küçük bir kısmını oluşturmalarına karşılık sahip oldukları üstün nitelikleri dolayısı ile önemli bir konum arzetmektedirler. Kitle çelik üretimine göre daha dar kriterlerle son derece yüksek kalite standartlarına uygun kontrol edilmekte ve esas olarak takımlar, kalıplar ve çeşitli mekanik aygıtlar yapımında kullanılmaktadırlar(1,2).

Takım çelikleri tokluk, sertlik ve aşınma mukavemeti gibi mekanik özelliklerinin iyi olması yanında iyi korozyon özelliğine de sahip olmaları arzu edilir. Bu tür yüksek kaliteli çeliklerin üretiminin zor ve pahalı olması, onun kullanım alanında optimum mekanik ve kimyasal özellikler sunmasını gerekli kılar.

Bu çalışmada, endüstriyel uygulamalarda yoğun şekilde kullanılan DIN X210Cr12 (1.2080, AISI D3) kalite soğuk iş takım çeliğinin farklı ısı işlemler uygulandıktan sonraki aşınma ve korozyon özelliklerinin incelenmesi ve optimum ısı işlem koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

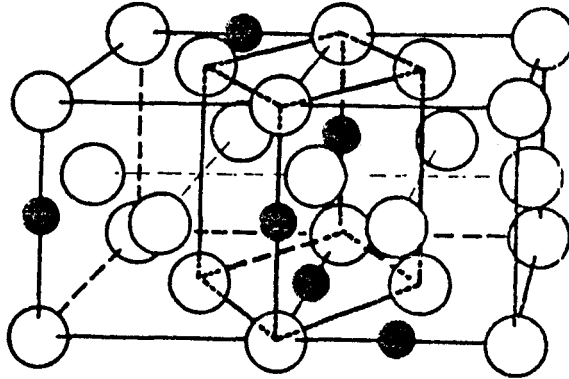
Yazan: Dr. Öğr. Üyesi
Yazan: Doç. Dr. Öğr. Üyesi
Yazan: Öğr. Üyesi

2. KONUNUN TEORİK İNCELENMESİ

2.1. Martensitik Dönüşüm ve Kalıntı Ostenit

Martensitik dönüşüm, bazı demir ve demir dışı malzemelerin mevcut kristal yapısını aşırı soğutma sonucu başka bir kristal yapıya, fiziksel olarak kayma ile (difüzyon olmaksızın) dönüşümünü içeren bir katı hal dönüşümüdür. Aşırı soğutmanın yüksek oluşuyla ses hızına yakın bir hızla oluşan dönüşüm, tamamen arayüzey kontrollü olup difüzyon şartlarına bağlı değildir.

Çeliklerde martensit oluşumu, ostenit bölgesine (γ -Fe) ısıtılan çeliğin hızlı soğutulmasıyla yüzey merkezli kübik kristal (YMK) yapının aşırı gerilmeler sonucu distorsiyona uğrayarak hacim merkezli tetragonal yapıya dönüşümüyle gerçekleşmektedir (Şekil.2.1) (3,4).



Şekil.2.1.Ostenitin hızlı soğutulmasıyla kristal yapının değişimi(b)

Ostenit (YMK) kristali kafesindeki değişim, C ve N gibi arayer atomlarının varlığına bağlı olarak değişmektedir. C ve

N atomları arayer katı eriyiği olarak kristal kafesi içine yerleşmesiyle tetregonalin "c" eksenini "(2.1)" bağıntısına göre "a" ve "b" eksenine dik yönde arttırarak dönüşüm sonrası hacim artışına neden olmaktadır(3,4).

$$c/a = 1.00 + 0.045C \quad c/a = 1.00 + 0.032N \quad (2.1)$$

C= % karbon oranı

N= % azot oranı

Dönüşüm esnasında oluşan kayma gerilmeleri kristal kafesin de elastik deformasyonlar meydana getirirken mikro derecede plastik deformasyonlar da meydana gelmektedir. Bu mikroplastik deformasyonlar da martensit sertliğini arttırmaktadır(6).

Maksimum % 2 C çözünürlüğüne sahip olan ostenit denge dışı ayrışmasıyla, bileşime ve soğutma şartlarına bağlı olarak belirli sıcaklıklarda martensit oluşumu başlar. T.T.T diyagramlarında gösterilen bu sıcaklığa Ms ve dönüşümün tamamlandığı sıcaklığa da Mf denilmektedir. Ms sıcaklığını belirleyen en önemli kriter ise malzemenin bileşimidir. Ms sıcaklığı değişen bileşim oranına bağlı olarak aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanabilmektedir(1,8).

$$Ms(^{\circ}C) = 561 - 474[C] - 33[Mn] - 17[Ni+Cr] - 21[Mo]$$

Ms-Mf aralığında dönüşüm devam ettiği için alaşım elementlerine bağlı olarak oda sıcaklıklarında ve hatta sıfır altı sıcaklıklarında dönüşüm tamamlanabilmektedir. Dolayısıyla oda sıcaklıklarındaki dönüşümlerde yapıda dönüşmeyen ostenit kalabilmektedir(7,8). Su verme sonrası yapıda kalan dönüşmemiş ostenit kararlı olmadığı için kullanım esnasında mekanik olarak martensite dönüş-

mektedir(6). Dönüşüm esnasında hacimsel olarak artma meydana geldiği için yapıda kalıcı gerilmelere neden olmaktadır(5).

2.1.1.Kalıntı Osteniti Etkileyen Faktörler

2.1.1.1.Alaşım elementleri

Alaşım elementleri Ms-Mf sıcaklık aralığını, kalıntı ostenit miktarı ve kararlılığını da etkilemektedir. Tablo.2.1'de görüldüğü gibi Co ve Al hariç diğer tüm elementler Ms-M_r sıcaklığını düşürerek kalıntı ostenit miktarını arttırmaktadır. Özellikle karbon oranının % 1 lik artışında Ms sıcaklığı diğer elementlere göre on kat daha fazla azalırken, kalıntı ostenit miktarı % 50 kadar artmaktadır(1).

Tablo.2.1 % 1.0 C'lu az alaşımlı çeliklerde kalıntı ostenit ve Ms sıcaklığına % 1 alaşım elementleri ilavesi etkisi(1)

ALASHIM ELEMENTİ	Ms DEĞİŞİMİ (°C) (°F)		% KALINTI OSTENİT MİKTARI
C	-282.2	-540	50
Mn	-51.1	-60	20
Cr	-40.0	-40	11
Ni	-34.4	-30	10
Mo	-28.9	-20	9
W	-28.9	-20	8
Si	-28.9	-20	6
Co	+12.2	+10	-3
Al	+12.2	+10	-4

2.1.1.2. Ostenitleme Sıcaklığı

Ostenitleme sıcaklığı, Ms sıcaklığını ve kalıntı ostenit miktarını önemli derecede etkilemektedir. Kuvvetli karbür yapıcı alaşım elementleri, ostenit alanındaki serbest C oranını karbürler yaparak azalmaktadır. Ostenit içindeki çözünmeleri sıcaklığa bağlı olduğundan düşük ostenitleme sıcaklıklarında çözünmeler sınırlı olduğundan ostenit içindeki C oranı nisbeten düşüktür. Sıcaklığın yükselmesiyle alaşım karbürlerin çözünmesi ile ostenit alanındaki C oranı artmaktadır. τ alanında artan çözünmüş C oranı, Ms sıcaklığını düşürürken kalıntı ostenit miktarının da artmasına neden olmaktadır (tablo.2.2) (1,7).

Tablo.2.2. % 1.1 C içeren çeliğin ostenitleme sıcaklığı ve Cr oranının değişimiyle çözünmemiş karbür ve kalıntı ostenit miktarı değişimi(1)

	Ostenitleme Sıcaklıkları					
	845 ° C		930 °C		1040 °C	
% Cr ↓	Kalan Ostenit	Dönüşmeyen Karbür	Kalan Ostenit	Dönüşmeyen Karbür	Kalan Ostenit	Dönüşmeyen Karbür
0	16	0.5	20	0	20	0
1.5	7	4.5	22	1.6	31	0
2.8	2	6.9	21	3.5	51	1.1

Özellikle Cr oranı arttıkça, ostenitleme sıcaklığının artışı ile kalıntı ostenit miktarı oldukça arttırmaktadır. Ostenitleme sıcaklığı serbest C'un yanı sıra serbest alaşım elementleri de Ms sıcaklığını düşürürken Kalıntı ostenit miktarını arttırmaktadır(1).

2.1.1.3. Soğutma Ortamı ve Sıcaklığı

Soğutma ortamı sıcaklığının değişimi ostenitin kararlılığını etkilemektedir(1). Ms oda sıcaklığının altındaysa $\tau \rightarrow \alpha$ dönüşümü tamamen tamamlanamadığı için yapıda dönüşmeyen ostenit kalmaktadır. Benzer şekilde Ms-Mf aralığında Ms sıcaklığına yakın bölgelerde ostenitin daha az dönüşümünden dolayı kalıntı ostenit miktarı dahada fazla olmaktadır. Soğutma ortamının sıcaklığı Mf sıcaklığına yaklaştıkça kalıntı ostenit daha az kalmaktadır(1).

Ms sıcaklığına bağlı olarak, kalıntı ostenit miktarının soğutma ortamının sıcaklığı ile değişimi Koistinen ve Merburger tarafından(2.2) bağıntısıyla açıklanmaktadır(1). Bağıntıya göre de dönüşüm sıcaklığı arttıkça kalıntı ostenit miktarı da artmaktadır.

$$V_t = \exp[-1.10 \times 10^{-2}(M_s - T_q)] \quad (2.2)$$

V_t = Kalıntı ostenit hacmi

M_s = Malzeye ait ostenit dönüşme sıcaklığı

T_q = Suverme ortamının sıcaklığı

Kalıntı ostenit miktarı su verme ortamı gibi soğutma spesifikasyonlarından da etkilenmektedir(1). Tablo.1.3'de görüldüğü gibi yağ ve tuz banyolarında kesikli su verme sonrası soğutma kalıntı ostenit miktarını etkilemektedir(1).

Tablo.2.3. % 1.10 C, % 1.5 Cr, % 0.2 V bileşiminde ve % 4.0 çözünmemiş karbür içeren çelikte farklı soğutma koşulları sonunda kalan ostenit miktarı(1)

Soğutma Şartları	% Kalıntı Ostenit
20 °C de Suda su verme	5.8
20 °C de yağda su verme	7.0
50 °C de yağda su verme+havada soğutma	9.0
120 °C de yağda su verme+havada soğutma	9.5
230 °C de tuz banyosunda su verme+havada soğutma	10.6
230 °C de tuz banyosunda su verme+suda soğutma	6.1

Tablo.2.3. de de görüldüğü gibi su verme ortamının sıcaklığı yanında su verme ortamının türü de kalıntı ostenit miktarını etkilemektedir. Bu etki ortamın soğutma gücüyle de bağıntılıdır(1). Suyun soğutma gücünün aynı sıcaklıktaki yağa göre daha fazla olmasından dolayı kalıntı ostenit miktarı daha azdır(1).

Yüksek soğuma hızlarında parçanın göbek bölgesi ile yüzey arasındaki sıcaklık farklılığından dolayı oluşan çekme gerilmeleri malzemenin çekme dayanımını aşması durumlarda çatlama meydana gelmesi muhtemel olduğu için soğutma ortamının seçimi yalnızca kalıntı ostenit miktarı açısından değil malzemede oluşabilecek distorsiyon ve çatlama riski açısından da göz önüne alınmaktadır(1,7).

2.1.2 Kalıntı Ostenitin Mekanik Özelliklere Etkisi

Çelik yüzeyindeki düşük sertlikler kalıntı ostenitin tipik karakteristiğidir. Temperleme veya diğer termo mekanik işlemlerle martensite veya beynite dönüşme eğilimlerinden dolayı boyutsal

kararsızlığa da neden olurlar(1,5). Kalıntı ostenitin bazı etkileri aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir:

-Yüksek karbonlu çeliklerde sürtünme ve yorulma ömrünü arttırır(8).

-Yine aynı çeliklerde hem eğme mukavemetini ve hemde korozyon dayanımını arttırır(8).

-Kalıntı gerilmelere neden olduğu için darbe mukavemetini düşürür(1,7).

-Çalışma koşullarında termo mekanik etkiden dolayı başka bir yapıya dönüşerek hacim değişimlerine neden olurlar(5,7).

2.1.3. Kalıntı Ostenitin Giderilmesi

2.1.3.1. Sıfır Altı işlemi

Alaşımli takım çeliklerinde su verme sonrası yaklaşık % 20-30 arası kalıntı ostenit kalabilmektedir. Kalıntı ostenit ısı ve mekanik etkileşimlere karşı kararsız olduğu için daha kararlı bir yapı olan beynit veya martensite dönüştürülmektedir.

$$\% \text{ Martensit} = 100 - 100 \exp[-1.10 \times 10^{-2} (M_s - T_q)] \quad (2.3)$$

Bağıntısına göre T_q (su verme ortamının sıcaklığı) arttırıldığında kalıntı ostenit miktarı azalmaktadır. Dolayısıyla soğutma ortamı sıcaklığı düşürüldükçe kalıntı ostenit miktarı da azalmaktadır. Ancak, her zaman az miktardaki ostenit dönüşmeden kalabilmektedir(1).

Su verme sonrası oluşan yüksek çekme gerilmelerine ilveten sıfır altı işlemle de yeni artık gerilmeler meydana gelebileceğinden çelikte mikro ve/veya ve makro çatlamalara yol açabilir. Bunun için sıfır altı işlem öncesi, 150-160°C sıcaklık aralığında 15-20 dakika bekletilerek su verme gerilmeleri azaltılmaktadır(1,7).

Su verme sonrası sıfır altı sıcaklıklara hızlı soğutmada martensite dönüşüm daha zor olduğundan soğutmanın yavaş yapılması yanında, artık gerilmelere neden olmaması için oda sıcaklığına da aynı derecede yavaş çıkarılmaktadır(1,8).

Kalıntı ostenitin dönüşümü -70°C civarındaki bir ortamda belirli bir süre tutmayla dönüşümü sağlanabilmektedir(6,). $-100, -200^{\circ}\text{C}$ gibi düşük sıcaklıklarda uzun sürelerde tutmakla kalıntı ostenitin tamamen dönüşmediği de çeşitli çalışmalarda görülmüştür(7).

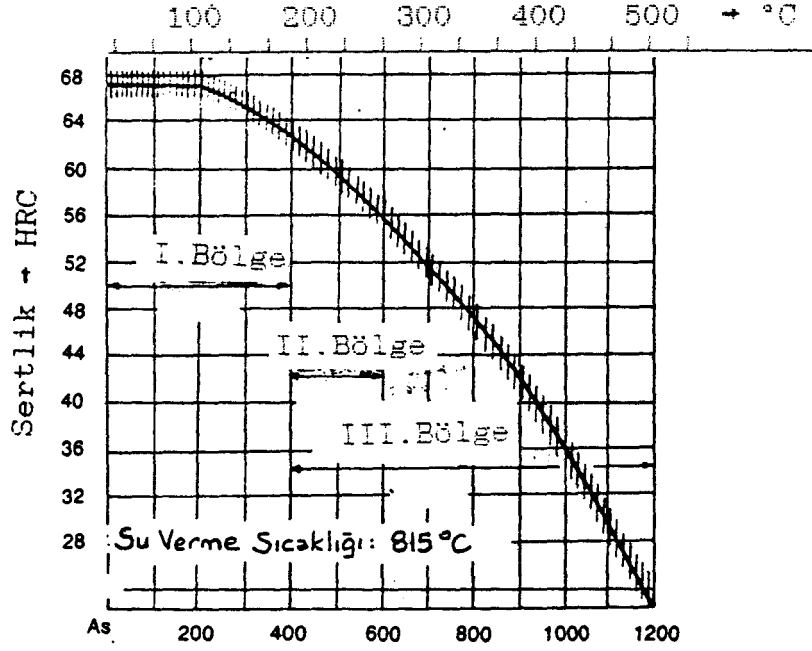
Çeliklerde sıfır altı işlemi; genellikle sıvı azot, helyum, metanol,aseton ve katı karbondioksitle yapılmaktadır. Katı karbondioksitle -80°C civarında soğutma yapılırken sıvı azot içinde -196°C 'ye kadar, helyum gazı içinde (sıvı halde) -268°C 'ye kadar soğutma yapılabilmektedir(7).

2.1.3.2. Soğuk Deformasyon

Yüksek gerilmeler uygulandığında kalıntı ostenit martensite dönüşmektedir. Özellikle ostenitik Mn çeliklerinin üretiminde (Hadfield çelikleri) bu yöntem kullanılmaktadır(5,6). Soğuk deformasyon ve martensite dönüşümden dolayı oluşan gerilmeler temperleme ile giderilmektedir(5,7).

2.1.3.3. Temperleme

Yüksek C'lu ve alaşımlı çelikler, sertleştirme sonrası çok serttirler ve düşük tokluğa sahiptirler. Temperleme sonrası gerilmeler azalarak, sertlik düşerken çökelen karbürlerle de tokluk artmaktadır. Temperleme sıcaklığı değişimi üç aşamalı farklı bir değişim göstermektedir(Şekil.1.3)(1).



su verilmiş Temperleme sıcaklığı- (°F)

Şekil.2.2. % 1.0 C içeren takım çeliğinin sertleştirme sonrası temperlemenin sertlik ve dönüşümlere etkileri

-Birinci bölge (40-210°C): Martensit ayrışarak düşük C'lu (% 0.25 C) martensit ve ϵ -karbürler (Fe_2C_4) oluşur. ϵ -karbürler alt tane sınırlarında karbür filmleri oluşturur(1,9). Bu aşamada hacim ve sertlik azalırken kalıntı ostenit ayrışmamaktadır(8).

-ikinci bölge (210-320°C): Kalıntı ostenit beynite dönüşmeye başlar. Sertlik azalırken hacimde artma görülür. % 9 dan fazla Cr içeren çeliklerde beynit burnu daha sağda kaldığı için kalıntı ostenit dönüşüme uğramaz(1,9).

-Üçüncü bölge (320-650°C): Kalıntı ostenit beynit ve/veya martensite dönüşür(1,5). ϵ -karbürler ve düşük karbonlu martensit, sementit ve HMK ferrite ayrışırlar. $M_{23}C_6$, M_2C ve MC gibi kuvvetli alaşım karbürleri çökelirler(1,9).

Temperleme sonrası alaşım karbürlerin çökmesiyle matrisin alaşım elementi oranı azalacağından Ms sıcaklığı artarak kalıntı ostenitin dönüşümü kolaylaşmaktadır(1,8). Temperleme sayısı arttığında kalıntı ostenit miktarı da azalmaktadır(7,8).

2.1.4. Kalıntı Ostenitin Tesbiti

2.1.4.1. X-Işınları Yöntemi

Kalıntı ostenit miktarı % 1-2 den fazla olduğunda, X-Işınları yöntemiyle yüksek doğruluk oranlarında saptanabilmektedir. Rigaku Dengi D-3F tipi X-ışınları difraktometresinde Mo radyasyonu kullanarak kalıntı ostenit miktarını aşağıdaki bağıntıyla saptamıştır(8).

$$\% \text{ Vos} = \frac{1.4 \times I_a}{I_m + 1.4 I_a} \quad (2.4)$$

$I_a = \frac{1}{2}(I_a^{220} + I_a^{311})$ Ostenit pikleri alanının ortalaması,

$I_m = I_m^{211}$ martensit pikinin alanı,

% Vos= kalıntı ostenit hacmi

Alternatif başka bir yaklaşım ise, eğer iki faz veya veya diğer fazlar çakışıyorsa (ostenit pikleri ile karbür piklerinin çakışması gibi) fazlar arasındaki oryantasyon bağıntılarından dikkatli değerleri ile yoğunlukları Bain oryantasyon bağıntılarıyla çözülebilmesine dayanmaktadır(11).

2.1.4.2. Elektron Mikroskobu ile Tesbit

Karanlık alan yöntemiyle elde edilen paternlerin çözülmesi ile kalıntı ostenit belirlenebilmektedir. Bütün çeliklerde ostenit, martensit ve karbürler arasında Kurdjumov-Sachs bağıntısı olması

itibarıyla elde edilen paternlerin çözülmesiyle paternlere ait olan fazlar tanımlanabilmektedirler(11,12).

2.1.4.3 Kantitatif Metalografik Yöntem

Kalıntı ostenit Nital, FeCl_3 , Villela ve Picral gibi klasik dağlayıcılarla açığa çıkarılabilmektedir. Özellikle % 15 den fazla kalıntı ostenit olduğu durumlarda optik mikroskopta kolayca ayırt edilebilmektedir. Temperlenmiş çeliklerde kalıntı osteniti açığa çıkarmak daha da kolay olmaktadır(8).

Kalıntı ostenitin miktarsal tespitiinde X-Işınları ve metalografik yöntemlerin kullanılması, yapıdaki ostenitin % miktarına bağlı olarak değişmektedir. Kalıntı ostenit miktarı % 10-15 den fazlaysa metalografik yöntem daha iyi sonuç vermektedir(8).

Tablo.2.4. Kalıntı osteniti açığa çıkaran bazı reaktifler

No	Adı	Bileşimi	Uygulama
1	Modifiye Picral	5 ml HCl + 1 gr picrik asit + 100 ml alkol	Daldırma (8)
2	Pikrat + Nital	4 gr pikrik asit+1ml HNO ₃ + 100 ml alkol	Daldırma (13)
3	% 2 Nital	2 ml HNO ₃ + 100 ml alkol	Daldırma (13)
4	% 2 Nital+ Zephrin klorür	2 ml HNO ₃ +100 ml alkol 1 damla zephrin klorit	Daldırma (8)
5	—————	2 gr Amonyumpersulfat+2ml HF 50 ml Asetik asit+ Su	Daldırma (8)
6	—————	100 ml Su+ 2-4 ml H ₂ SO ₄	Daldırma (13)
7	—————	CuSO ₄ + Na ₂ S	(8)
8	—————	50 ml Doymuş Na ₂ SO ₄ +1gr Ca Metabisülfid+30ml %NaOH+10 ml %3 H ₂ O ₂	(8)
9	—————	944 ml Su+14.2 gr CuSO ₄ 7.4 ml H ₂ SO ₄ +1 gr Na ₂ S+100 ml Su + 1 ml HNO ₃	(13)

2.2. Nitrasyonla Yüzey Sertleştirme

Talaş kaldırma veya diğer mekanik yöntemlerle kolayca işlenip şekillenebilen çelikler, kullanım alanına göre çeşitli yüzey sertleştirme işlemlerine tabi tutulmaktadırlar. Aşınmaya karşı dirençli yüzey ve kırılmaya karşı tok bir iç yapı elde edebilmek için mil, dişli, civata ve el aletlerinin yanısıra otomotiv sektöründe ve makine elamanarı yapımı gibi birçok alanda yüzey sertleştirme işlemleri uygulanmaktadır. Yüzeysel sertleştirme sonrası 0.001-2 mm arasında değişen ısıl işlem tabakaları elde edilebilmektedir. İşlem sonrası yüzeylerde oluşan basma gerilmeleri yorulma dayanımını arttırdığından özellikle dinamik ortamlarda çalışan malzemelere yoğun olarak uygulanmaktadır(5,6).

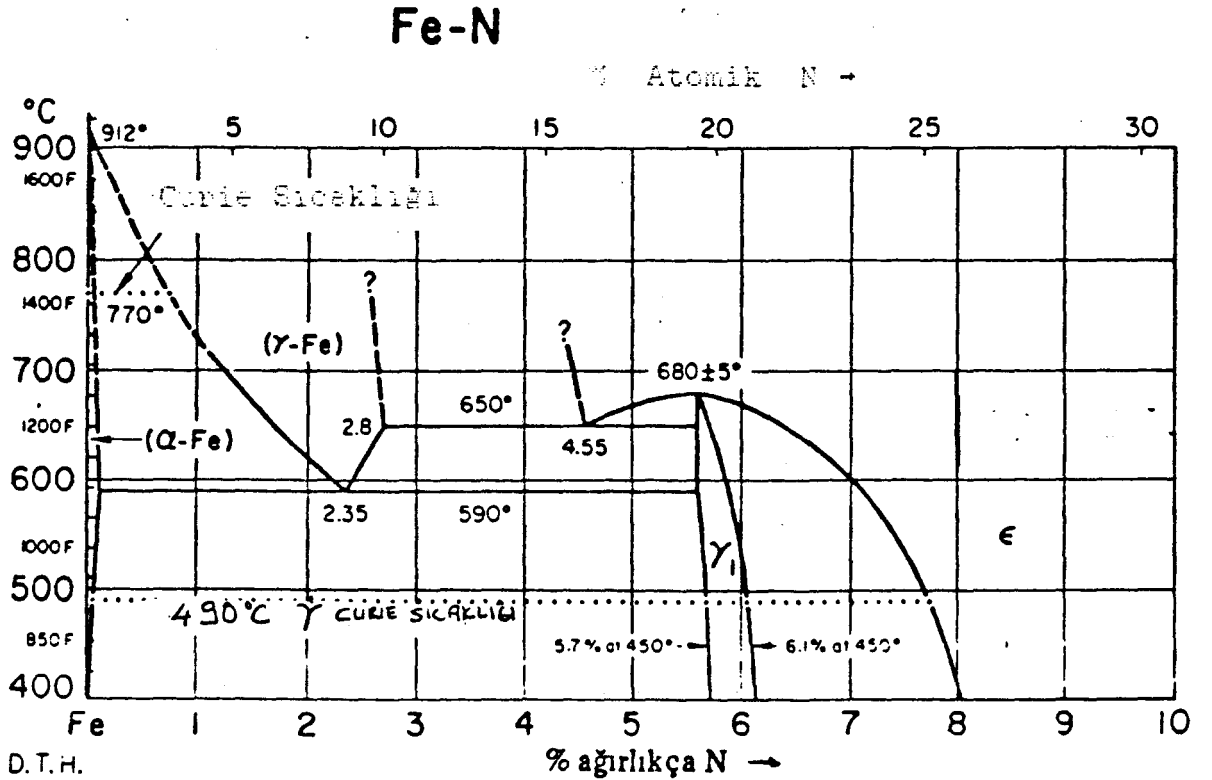
Başlıca yüzey sertleştirme işlemleri iki farklı yöntemle yapılmaktadır:

- a)- Çelik yüzeyinin kimyasal bileşimini değiştirmeye(Karbürizasyon, Nitrasyon, Borlama, Karbonitrasyon ve Fosfatlama gibi),
- b)- Çelik yüzeylerini bölgesel olarak hızla ısıtıp soğutma ile(indüksiyon alevle sertleştirme gibi).

Nitrasyonla çeliklerin yüzeyini sertleştirme genellikle 500-590°C sıcaklıkları arasında yapılmaktadır. Bu sıcaklık aralığında N'un difüzyonla ferrit fazı içinde arayer katı eriyiği olarak çözünmektedir. Difüzyonun ilerlemesiyle yüzeyde sert ve gevrek karakterli bileşik tabakaları ve bu tabakaların altında sert karakterli nitrür (difüzyon) bölgesi oluşmaktadır(14,15,16).

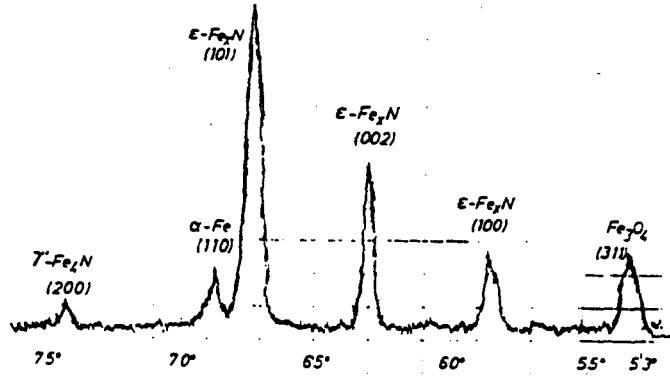
2.2.1.Çeliklerde Nitrür Oluşumu

Fe-N denge diyagramında, nitrür oluşumu sıcaklığa ve N konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. N, α -Fe içinde % 0.1 kadar çözünebilmektedir. % 0.1-6 arasındaki N bileşimlerinde Fe_4N kimyasal bileşimli τ' -Nitrürler oluşmaktadır. % 6 ve daha fazla N oranlarında da ϵ -Nitrürler oluşmaktadır(Şekil.2.4)(14,17).



Şekil.2.3. Fe-N ikili denge diyagramı(17)

Tufftride siyanür tuz banyosunda yapılan bir çalışmada, 570°C'de iki saatlik nitrürleme sonrası τ' -Fe₄N ve ϵ -Nitrür pikleri elde edilirken banyo içindeki % 6 oranında serbest oksijenden dolayı yüzeyde oluşan Fe₃O₄'e ait pikler de tesbitedilmişti. (Şekil.2.4)(5,18).



Sekil.2.4 Tufftride yöntemiyle 2 saat nitrürlenmiş karbon çeliğinde X-Işınlari difraksiyonu(18)

Değişen N konsantrasyonlarında oluşan bileşik tabakası nital ile çözündürülemediği için dağlama sonrası matrinden farklı olarak beyaz tabaka halinde görülebilmektedir(14).

Bileşik tabakasının altında Fe_xN_y tipi ve değişen alaşım elementleri ve oranlarına göre serbest nitrürler oluşmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak ikinci faz partikülleri olarak da aşırı doymuş katı eriyikten çökelmektedirler(14,15).

2.2.1.2 Nitrasyonda Oluşan Zonlar

Nitrürlenme işleminde % N konsantrasyonuna, alaşım elementlerine ve sıcaklığa bağlı olarak farklı kristal yapılarda farklı bileşikler oluşmaktadır(Tablo.1.5)(13).

a)-Bileşik zonu (Beyaz tabaka); Nitalle dağlanamadığından beyaz tabaka olarak adlandırılan bu zon, hem gaz ve hem de sıvı nitrasyonla oluşmaktadır. Başlangıç olarak yüzeyde oluşan τ' - Fe_4N X-Işınlari ile açığa çıkarılırken artan N konsantrasyonlarında veya uzun süreli nitrürlemelerde yüzeyde ϵ -Nitrürlerin oluşmasından

dolayı altta kaldığı için detekte edilememektedir(16). ϵ -Nitrürleri kimyasal çözündürme veya polisajla kaldırılarak detekte τ' -Nitrürleri detekte edilebilirler(16). Farklı dağlama yöntemleri uygulayarak bu tabakaları görmek de mümkündür(16,19).

Tablo.2.5 590°C de Fe-N sisteminde oluşan fazlar

Faz	İdeal Formülü	% N (Ağırlıkca)	Bravais Latisi
Ferrit(α)	Fe	Max 0.1 590 °C de	HMK
α'	Fe_{12}N_2	3.0	HMT
τ'	Fe_4N	5.77-5.88 500 °C de	HMK
ϵ	$\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$	7.5-11.0 500 °C de	Hegzagonal
δ	Fe_2N	11.14	Ortorombik

Ticari uygulamalarda 7-20 μm kalınlıklı bileşik (beyaz) tabakaları elde edilmektedir. "Spalling" türü kalkmalara eğilimli olduğu için tabaka kalınlığının 12 μm 'u aşmaması istenir(14,18).

b)- Nitrür zonu; Çelik içindeki alaşım elementleri ve oranlarına göre beyaz tabaka altında M_xN_y türü sert nitrürler oluşur. Özellikle Ti, Al, V, Cr, Mo ve W gibi nitrür yapıcı alaşım elementleri değişik sıcaklık aralıklarında metal nitrürler halinde çökelerek malzemenin tokluğunu arttırmaktadırlar(16,21).

Hızlı soğuma şartlarında katı eriyik içinde kaldıklarından oda sıcaklığından başlayarak değişen sıcaklıklarda yaşlandırılarak çöktirmeyle istenilen özellikler elde edilebilir(14,16,22).

c)- Ostenit tane sınırı nitrürleri; Ostenit tane sınırlarında muhtemel olan demir nitrürleri veya karbo nitrürler yüzey altı nitrürler olarak tanımlanmalarına rağmen kesin olarak tanım-

lan mamıştır(16). Sıcaklığın artışıyla α -Fe içinde N'un çözünürlüğü azaldığından, tane sınırlarındaki bu fazlar nitrürleme sıcaklığından ziyade, soğuma esnasında oluşmaktadırlar. Soğuma koşullarına bağlı olarak hızla soğutmayla çökelme önlenebilmektedir(16,17).

d)- Karbürlerin zengin olduğu bölge; Metallerle bileşik yapma eğilimi N'un karbona göre fazla olmasından dolayı nitrür zonu bitiminde N'un atomik olarak varlığı sementiti veya diğer karbürleri çözerek metal nitrürleri oluşturur(Denklem 2.5). Serbest kalan



C atomları kimyasal potansiyelleri daha düşük olan bölgelere yayılırlar ve karbonca zengin bölgeler oluştururlar(16,17).

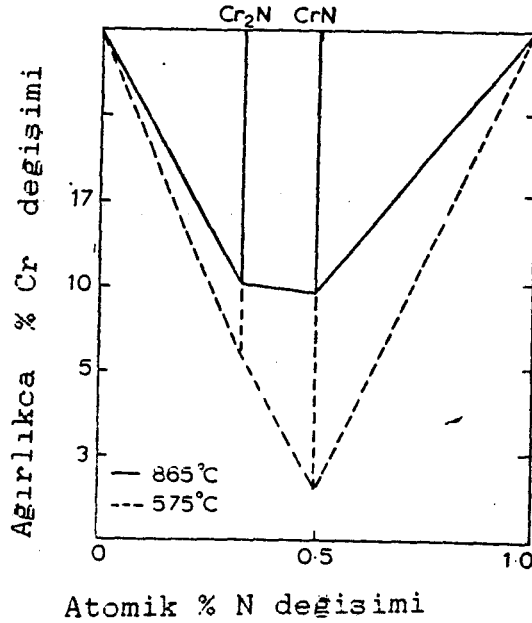
2.2.1.2 Kromlu Çeliklerin Nitrürlenmesi

Nitrürlenmiş alaşımlı çeliklerin yüzeylerinde Fe nitrürlerin oluşturduğu bileşik zonu bulunmaktadır. Alaşım elementlerinin etkin olduğu bölge ise bileşik zonu altındaki nitrür zonudur(16).

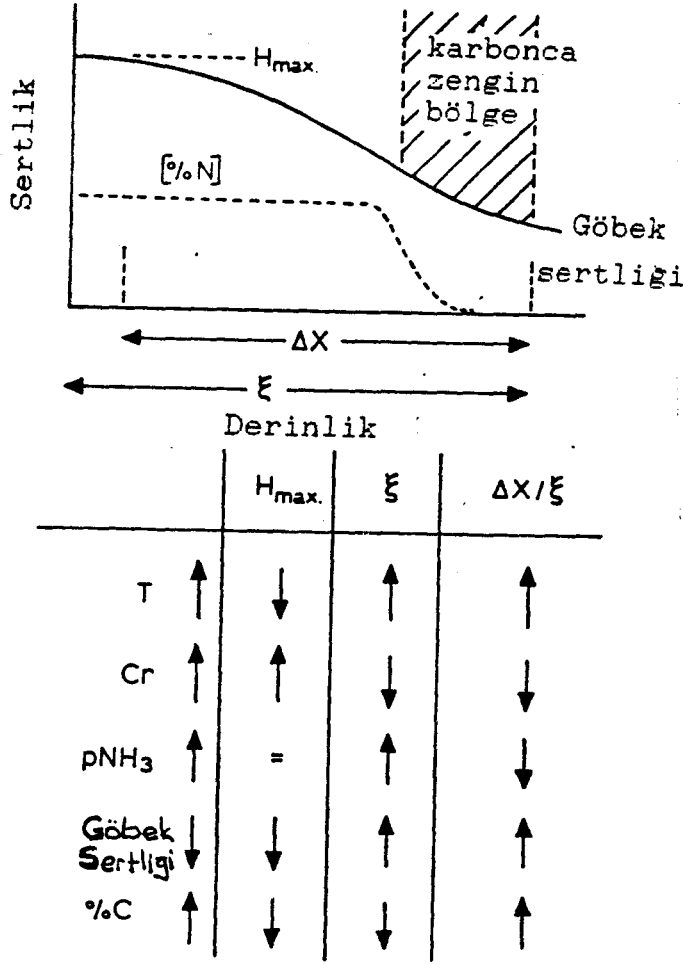
Sıcaklığa bağlı olarak yeralan alaşım elementlerinin α -Fe matristeki N ile nitrür zonundaki etkileşimleri, yüksek ve düşük sıcaklık aralığında değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yeralan atomları, Fe matrisin içinde kolayca hareket edebildiğinden metal nitrürleri oluşturacak şekilde atomik N'la birleşerek çökelirler. Düşük sıcaklıklarda ise yeralan alaşım elementlerin matris içinde hareketi zor olduğundan yalnızca aşırı doymuş yapıdaki metal nitrürler çökelmektedir.

Cr içeren çeliklerde serbest Cr_2N ve CrN gibi nitrürler, 575-865°C sıcaklık aralığında oluşmaktadır. 865°C de düşük Cr oranlarında CrN çökelir. Cr_2N ise Cr'un % 14'ü aşması ve sıcaklığın yüksek olması halinde çökelmektedir. 575°C de çökelen CrN , Cr_2N den daha kararlı ve sürekli dir.

Birçok Metal-Nitrür sistemlerinde nitrür yapıları, değişen alaşım elementi oranına göre değiştiğinden Cr-N sisteminde de değişen Cr oranları farklı kristal yapıları bileşimler oluşturmaktadır (Şekil.2.5)(17). Yüksek sıcaklıkta Cr oranının % 14'ü aşması halinde SPH yapıları Cr_2N çökelirken daha düşük sıcaklık ve bileşim oranlarında YMK yapıları CrN çökelmektedir. Fe-Cr alaşımında oluşan nitrürler Cr oranının yanında N oranına da bağlıdır(Şekil.2.5).



Şekil.2.5 Cr ve N oranına göre oluşan Cr nitrürler(17)



Şekil.2.6 Cr çelikleri üzerine nitrürleme değişkenlerinin etkileri (Δx =Difüzyon bölgesi, ξ =Toplam difüzyon derinliği Δ/ξ =Difüzyonsuz arayüzey)(17)

Nitrür zonunun hemen önünde her sıcaklıkta karbürce zengin bölge oluşur. Cr'un nitrürler halinde çökmesiyle C potansiyel olarak Cr'un daha zengin olduğu bölgelere yayınır ve karbürler halinde çöker(Şekil.2.6).

Alaşım elementi olarak Cr'un yanısıra arayer elementi olarak çözünen C'un da bu bölgede artmasıyla maximum sertlik ve difüzyon tabakası kalınlığı düşerken difüzyon arayüzeyi artmaktadır(Şekil.2.6)(17).

2.2.2 Nitrürlenmiş Çeliklerin Mekanik ve Kimyasal Özellikleri

2.2.2.1. Darbe dayanımı

Nitrürlenme sonrası çelikler nisbeten ani darbelere karşı hassastırlar ve gevrek davranış gösterirler. Fakat Cr-Mo ve Cr-Mo-V çeliklerinde alaşım elementleri bu etkiyi azaltmaktadırlar. Özellikle yüksek sıcaklıklarda yapılan nitrürlenmeyle darbe mukavemetinin de oldukça tatminkar olduğu bilinmektedir.

Nitrürlenmiş çeliklerin darbe mukavemetini olumsuz yönde etkileyen en önemli oluşum yüzeydeki bileşik tabakasıdır. Bileşik tabakasının (beyaz tabakanın) kalınlığı arttıkça, darbe mukavemeti azalmaktadır. Özellikle kalınlığın 20 μ 'u aşması durumunda mukavemetindeki kötüleşmeler, Cr'lu çeliklerde daha karakteristik olmakkadır. Kimyasal çözündürmeyle (sıcak siyanür çözeltisine daldırarak) ve/veya mekanik parlatmayla beyaz tabaka kaldırılmasıyla darbe mukavemeti oldukça artmaktadır(20,23,24).

Alaşımli çeliklerin darbe mukavemeti, az alaşımli çeliklere nazaran daha azdır. Ayrıca nitrürlenmiş çeliğin darbe mukavemeti nitrürlenme öncesi darbe mukavemetinden daha düşüktür(14,23).

2.2.2.2 Yorulma mukavemeti

Yorulma dayanımını azaltan en önemli unsurlardan biri çentik etkisi yapan ikinci faz partikülleridir(14). Nitrasyon işlemi sonrası yavaş soğutmayla çökelen metal nitrürler, ikinci faz partikülleri olarak çentik etkisi yaratacağından yorulma dayanımını oldukça azaltmaktadır(24).

Hızlı soğutmayla katı eriyikten difüzyonla çökelme olmadığından çentik etkisi ortadan kalkmaktadır. Ayrıca hızlı soğutma sonucu yüzeyde basma gerilmelerinin oluşması yorulma mukavemetini arttırmaktadır(10,23).

Nitrasyon süresinin ve sıcaklığının artmasıyla yorulma mukavemetinde düşmeler görülürken kısa zamanlı nitrasyonlarda yüksek yorulma değerleri elde edilmektedir(23).

2.2.2.3. Sertlik ve aşınma mukavemeti

Nitrürlenmiş çeliklerin sertlik değişimi yüzeyden itibaren yaptıkları bileşiklere göre değişmektedir. Bileşim tabakasındaki γ -Fe₄N, ϵ -Nitrürler'e göre daha yüksek sertliğe sahiptir. Nitrür zonundaki metal nitrürler sertliği oldukça arttırmaktadır(14,15).

Düşük sıcaklıkta yapılan nitrürlemede yüksek sertlik, yüksek sıcaklıklarda yapılan nitrürlemede ise düşük sertlik değerleri elde edilmektedir(14,26).

Aşınma dayanımı beyaz tabakayla birlikte artmaktadır. Beyaz tabakanın en önemli karakteristiklerinden biri yağlayıcı olmasıdır. Dolayısıyla sürtünme katsayısını azaltarak aşınma mukavemetini de arttırmaktadır. Ancak beyaz tabakanın gevrek oluşu, taşlama türü aşınmalarda pul pul dökülmelere neden olmaktadır(18). Özellikle nitrürlleme sıcaklığı ve zamana bağlı olarak artan beyaz tabaka kalınlığı ile bu etki daha belirgin olmaktadır. Nitrürlü çelikler nitrürlendikleri sıcaklıklara kadar aşınmaya karşı iyi mukavemet göstermektedirler(20,24,27).

2.2.2.4. Korozyon

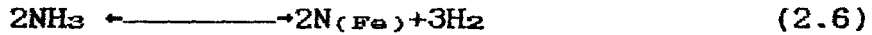
Korozyon dayanımı paslanmaz çelikler hariç nitrürlenmiş tüm çeliklerde artmaktadır. Yüzeyde oluşan ϵ -Nitrürler korozyon dayanımını arttıran en önemli unsurdur. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürelerde nitrürlenmiş çeliklerin korozyon direnci nisbeten daha yüksek olmaktadır(5,15).

2.2.3 Nitrürleme Yöntemeleri

Nitrürleme uygulamada gaz, sıvı ve iyon nitrasyon gibi yöntemlerle yapılmaktadır.

2.2.3.1 Gaz nitrasyonu

Amonyak gazının 495-570 °C sıcaklıkları arasında ayrışarak çelik yüzeyine N'un difüze olmasıyla yapılmaktadır(Denklem.2.6,15).



Bu yöntemle 0.5 mm ye kadar nitrür derinliği elde edilebilmektedir(3). Yapılan deneylerde gaz nitrasyonunda maksimum sertlik 538°C de elde edilirken maksimum nitrürleme derinliği de 650°C de elde edilebilmektedir(14). Sertlik değerleri 538°C'den sonra artan sıcaklıklarda azalırken, sertlik derinliği de artmaktadır(5,26).

Gaz nitrasyonunda nitrürleme zamanı arttıkça yüzey sertliği de düşmektedir. Ancak 500°C'nin altındaki sıcaklıklarda nitrürleme yapılabilmesine rağmen, uygulamada en optimum sertlik değişimi 510 °C'de elde edilmiştir(5,26).

2.2.3.2 İyon (Plazma) Nitrasyonu

Proses, 500-1000 V arası bir voltajın vakumlu bir ortamda NH_3 , H_2 ve N gazlarını içeren düşük basınçla (1-10 torr) bir karışım uygulanması ile gerçekleşmektedir.

Uygulanan bu yüksek voltajla sistem içinde oluşan pozitif N iyonları (plazma halinde) katod olan numune yüzeyine negatif olarak hızla çekilmesiyle nitrürleme yapılmaktadır. Elektriksel olarak gerçekleşen çekilme hızlı bir şekilde malzeme üzerine çarpmasıyla parçalar ısınarak difüzyon sağlanmaktadır (27,28).

Uygulanan voltajla yalnızca parça yüzeyleri 500-570°C'ye hızla ısıtılarak nitrürleme yapılmaktadır. İşlem esnasında gaz atmosferindeki C ve N potansiyelleri düzenlenerek gevrek karaktere sahip olan beyaz tabakanın oluşumu kontrol edilebilmektedir.

İşlemin kolay kontrol edilebilirliği, nitrürleme hızının yüksek oluşu, beyaz tabakanın kontrolü, yüksek yorulma mukavemeti, düşük gevreklik, yüksek süneklik, yüksek aşınma dayancı, nokta yüklere yüksek mukavemeti (29), üretim maliyetinin düşük olması ve çevreyi kirletmemesi en önemli avantajlarındandır (15,29,30,31).

İyon nitrürleme; karbon çeliklerine, düşük alaşımlı çeliklere ısıya dayanıklı takım çeliklerine, yüksek hız çeliklerine ve paslanmaz çeliklere başarıyla uygulanmaktadır (29).

2.2.3.3 Sıvı Nitrasyon

Sıvı nitrasyon NaCN ve KCN gibi CN^- iyonlarını içeren tuz banyolarında 510-590 C sıcaklık aralıklarında uygulanmaktadır (14). Günümüzde yaygın olarak kullanılan Tufftride, Sursulf ve Sulfinuz yöntemleriyle sıvı nitrasyon yapılmaktadır.

Alman "Degussa" firmasının geliştirmiş olduğu "Tufftride" prosesinde, Ti alaşımlı pota içindeki tuz karışımına hava enjekte yapılarak banyo homojenitesi sağlanmasıyla ve aktivitenin arttırılmasıyla nitrürleme yapılmaktadır(5,32).

Fransız "Tribology and Hydromechanics Centre" tarafından geliştirilen "Sursulf" ve "Sulfinuz" işlemlerinde banyo bileşenlerine Na_2S ilave edilerek ayrılan S'ün çelik yüzeyine girmesi ile sürtünme katsayısını azaltarak çeliklerin aşınma mukavemetini oldukça arttırmaktadır(5,20,32).

2.2.3.4 Tufftride QPQ Prosesiyle Nitrasyon

Tufftride tuz banyosunda nitrürleme 580°C 'de ve hazırlanmış Ti alaşımlı pota içine hava enjekte edilmesi şeklinde yapılmaktadır. Ti alaşımlı olması, korozyon direncini arttırmak suretiyle potanın çözünmesini azaltmakta ve böylece banyo bileşimi sabit kalmaktadır(5).

Banyoda oluşan temel reaksiyonlar;

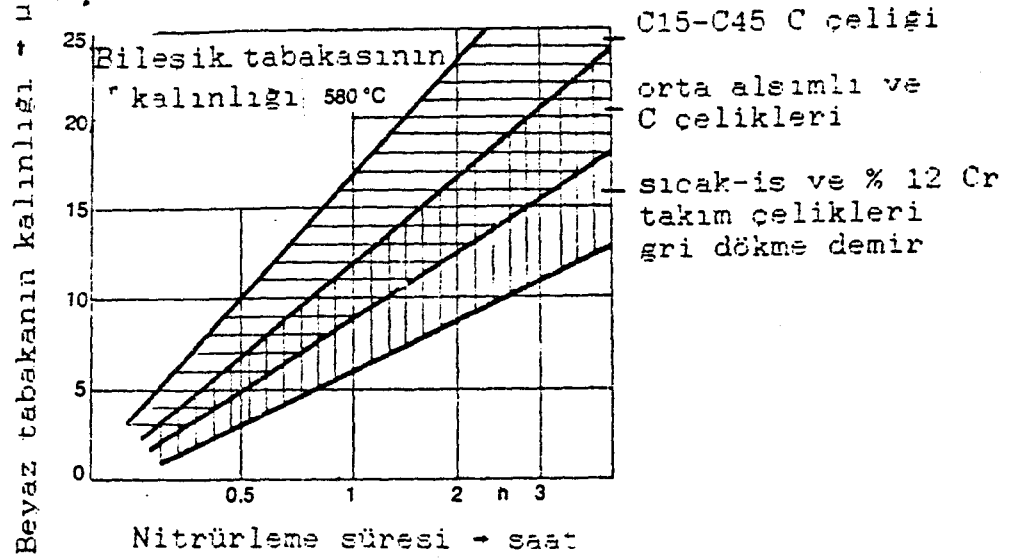


şeklindedir.

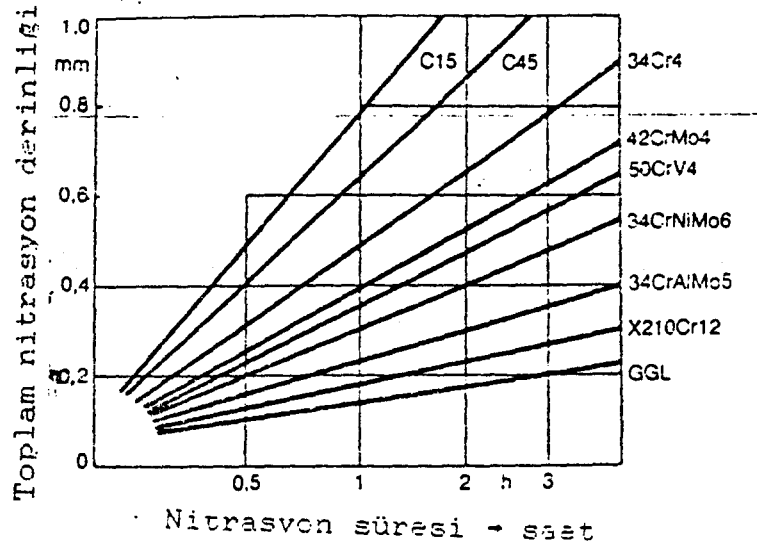
Banyonun N aktivitesi, metal içine difüzyonundan dolayı zamanla azalabileceğinden, belirli periyotlarda sisteme CN^- içeren katkıkılar yapılmaktadır.

Sistemde oluşan nitrür tabakası nitrasyon sıcaklığı ve zamana göre τ 've ϵ -Nitrürlerini içermektedir. Alaşım elementleri ve oranına göre de beyaz tabaka kalınlığı ve sertlikleri değişmektedir.

Buna paralel olarak da alaşım elementlerinin artması N'un daha ileriye difüzyonunu zorlaştıracığından difüzyon zonu azalmaktadır(Şekil.2.7).



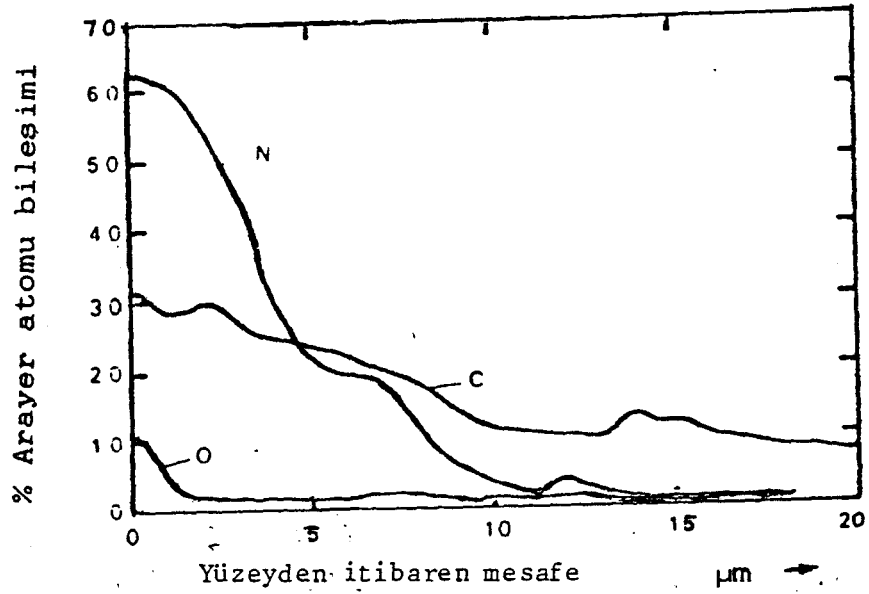
a)



b)

Şekil.1.7 580 °C de Tufftride tuz banyosunda işlem görmüş çeşitli malzemelerin nitrasyon süresine karşılık beyaz tabaka(a) ve difüzyon zonu(b) kalınlıkları(33)

Banyoda demir ile C,N ve az miktarda oksijenle etkileşim içerisinde. Eğer ortamdak % 7-9 arasında N mevcutsa C oranı % 1 civarındadır. Bileşik zonu içinde çözünen % 1 C bileşiminden dolayı zaman zaman tuz banyosunda yapılan nitrasyon işlemlerine nitrokarbürizasyon da denmektedir. Bu durumda bileşik zonu 0-30 μ arasında değişmektedir(33).



Şekil.1.8 Tufftride tuz banyosunda 1.5 saat nitrasyon sonrası yüzey altındaki arayer atomlarının değişimi(18)

Difüzyon tabakasının sertliği alaşım elementleri oranıyla daha etkili olmaktadır. Özellikle alaşımlı çelikler alaşımsız çeliklere göre düşük N penetrasyonu olurken oluşturdukları sert metal (beyaz tabaka altında) nitrürlerinden dolayı oldukça yüksek yüzey altı sertliği vermektedir(14).

Metalografik olarak difüzyon tabakası ile göbek mikroyapısı alaşımlı çeliklerde kolayca ayırt edilirken alaşımsız çeliklerde ayırt edilmesi daha zordur. Difüzyon tabakası dağlama sonrası siyah bölgeyle tanımlansa da gerçek difüzyon tabakası kalınlığı daha derindir(25,33).

Beyaz tabaka ya da bileşik tabaka kalınlığı diğer işlemlere göre daha hızlı oluşmaktadır. Sursulf tuz banyosuna daldırılan % 0.10 C çelikde 1.5 saatte 8-10 μ kalınlık elde edilirken Tufftride tuz banyosunda 25-30 μ kalınlık elde edilmektedir(18,23).

Tufftride tuz banyosunda yapılan nitrürleme sonrası malzemenin sertliği, aşınma mukavemeti, korozyon direnci yanında çekme mukavemetleri de artmaktadır(18,33).

2.2.4 Nitrürlenmiş Çeliklerin Metalografik incelenmesi

Nitrürlenmiş çeliklerde oluşan farklı zonlar ve nitrasyon derinlikleri değişimi dağlama teknikleri ve sertlik ölçmeleri şeklinde belirlenmiştir(15).

2.2.4.1. Dağlama Yöntemiyle Fazların Açığa Çıkarılması

Nitrürlenmiş çeliklerin dış yüzeyinde oluşan beyaz tabaka ya da bileşik zonu, yüzeydeki N konsantrasyonuna bağlı olarak τ -Fe₄N ya da τ -Fe₄N+ ϵ -Nitrür nitrürlerden ibarettir. Bu tabakanın altında alaşım elementlerine bağlı olarak çok ince dağılmış metal nitrürler bölgesi bulunur. Eğer çelik içinde Al, Cr, Ti gibi güçlü nitrür yapıcı elementler yoksa Fe₃N, Fe₂N ve Fe₃N₁₂ gibi nitrürler çöker(16,21).

Farklı dağlama reaktifleriyle görülmesi istenen zonlar açığa çıkarılabilmektedir. Bileşik tabakası (τ' -Fe₄N + ϵ -Nitrür) nitalle yapılan dağlamalarda çözünemediği için beyaz görüntü verir. Difüzyon zonu ve bileşik zonunu villela, pikral ve oberhoffer gibi dağlayıcılarla farklı tonlarda görebilmek mümkündür. Özellikle oberhoffer dağlayıcısı çeliklerdeki bileşik tabakasında farklı fazları görebilme açısından en etkili dağlayıcılardan biridir(21).

Oberhoffer (ayıracı) ostenit tane sınırlarındaki sementiti ve Cr içeren çeliklerde zengin karbür bölgesini ve nitrürlenmiş karbür zonunu açığa çıkarmada etkilidir(16).

2.2.4.2. Sertlik Ölçümleriyle Nitrasyon Derinliği Tesbiti

Farklı alaşım elementlerince zengin olması nedeniyle nitrürlenmiş çeliklerin yüzeylerinden itibaren oluşan fazların sertlik değişimleri farklı olmaktadır(16). Bu sertlik farkı, düşük yüklerle yapılan sertlik ölçmeleriyle (mikrosertlik) yakalanabilmektedir. Bu yüzden, nitrasyon tabakalarının açığa çıkarılmasında farklı dağlama yöntemleri daha sık kullanılmaktadır(16,21).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneyde Kullanılan Malzeme

Bu çalışmada deney malzemesi olarak tablo.3.1'de bileşimi verilen yüksek karbonlu ve yüksek kromlu X210Cr12 (DIN1.2080 AISI D3,) kalite soğuk iş takım çeliği kullanılmıştır.

X210Cr12 soğuk iş takım çeliği yüksek C ve Cr içeriğinin bir sonucu olarak mikroyapıda krom esaslı karbürler nedeniyle aşınmaya karşı dirençli oldukları için başta kalıp malzemelerinde olmak üzere çeşitli takımların yapımında kullanılmaktadır.

Çelik bileşimi literatürde % 2-2.35 C, % 11-13.50 Cr, maksimum % 0.60 Mn, maksimum % 0.03 P ve S, maksimum % 0.60 Si, maksimum % 1 V ve W olarak verilmektedir(2).

Benzer çelikler ASTM A 681, AISI D3, SAE J 437-438 (ABD), DIN 1.2080 (Almanya), AFNOR Z 200 C 12 (Fransa), UNI X210Cr13 KU (İtalya), JIS SKD 1 (Japonya) ve B.S BD3 (İngiltere) normları ile bilinmektedirler(2).

Gerilme giderme, 650-750°C arasında parça boyutuna bağlı olarak en az 1 saat tutma sonrası havada soğutma, sertleştirme 925-980°C arasında parça boyutuna göre en az 15 dakika (küçük parçalar için) tutulduktan sonra havada ve yağda su verme bu malzemelere uygulanan temel ısı işlemlerdir. Temperleme ise istenen sertliğe göre 200-540°C sıcaklıkları arasında yapılmaktadır(2).

Tablo.3.1 Kullanılan deney malzemesinin kimyasal bileşimi

% C	% Si	% Mn	% S	% P	% Cr
2.00	0.20	0.29	0.04	0.026	11.55

3.2 Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler

— Nötr tuz banyoları: Bu banyolar ostenitleme (800-1200°C aralığında) ve ara kademe işlemleri (400-800°C aralığında) için $\pm 2^\circ\text{C}$ hassasiyetle kullanılmaktadır. Soğutma banyoları da nötr karakterli olup 150-400°C aralıklarında kullanılmaktadır.

— Nitrasyon tuz banyosu: Degussa tarafından geliştirilen Tufftride QPQ Prosesiyle nitrürleme işlemleri 570-590°C sıcaklık aralığında sıvı ortamda yapılmaktadır.

— Elektrik direnç tipi fırın; Temperleme amacıyla kullanılmaktadır ($\pm 3^\circ\text{C}$ hassasiyetle).

— Metalografik numune hazırlama sistemleri.

— Aşınma deney cihazı, Optik ve Stereo mikroskoplar.

3.3 Deneylerin Yapılışı

Deney malzemelerine uygulanan ısıtma işlemleri Tablo.3.2'de verilmiştir. Sertleştirme işlemleri çeliğin klasik ısıtma işlemine uygun olarak yapılmıştır(24).

Numunelere 960°C'de 20 dakika ostenitleme yapıldıktan sonra 200°C'deki tuz banyosunda su verilmiştir. Ostenitleme sıcaklığına 300°C'de 20 dakika ön ısıtma, 600°C ve 850°C'lerde 20 şer dakikalık iki ara kademe ısıtması yapılarak çıkılmıştır.

Tablo.3.2 Uygulanan ısııl işlemler

İŞLEM KODU	ISIL İŞLEM	ORTAM
T	Sertleştirme+Temperleme Ostenitleme : 960°C 20 dak. Su verme : 200°C 10 dak. Temperleme : 300°C 2.5 saat	T.B T.B E.F
2T	Sertleştirme+Çift Temperleme Ostenitleme : 960°C 20 dak. Su verme : 200°C 10 dak. Temperleme : 300°C 2.5 saat	T.B T.B E.F
-T	Sertleştirme+Sıfırlama işlemi+Temperleme Ostenitleme : 960°C 20 dak. Su verme : 200°C 10 dak. Sıfırlama işlemi : -80°C 1 saat Temperleme : 300°C 2.5 saat	T.B T.B Metanol E.F
5N	Sertleştirme+Nitrasyon Ostenitleme : 960°C 20 dak. Su verme : 200°C 10 dak. Nitrasyon : 580°C 5 saat	T.B T.B T.B
5TN	Sertleştirme+Temperleme+Nitrasyon Ostenitleme : 960°C 20 dak. Su verme : 200°C 10 dak. Temperleme : 200°C 2.5 saat Nitrasyon : 580°C 5 saat	T.B T.B E.F T.B
3N	Sertleştirme+Nitrasyon Ostenitleme : 960°C 20 dak. Su verme : 200°C 10 dak. Nitrasyon : 580°C 3 saat	T.B T.B T.B
1.5N	Sertleştirme+Nitrasyon Ostenitleme : 960°C 20 dak. Su verme : 200°C 10 dak. Nitrasyon : 580°C 1.5 saat	T.B T.B T.B

T.B.= Tuz Banyosu E.F.= Elektrik Direnç Fırını

Temperleme işlemleri 300°C'de elektrik direnç tipi fırınlar-
da farklı opsiyonlarla açık atmosferde yapılmıştır.

Nitrürleme işlemleri 1.5, 3, 5 saat gibi değişen zamanlarda
580°C de Tufftride tuz banyosunda yapılmıştır.

3.4 Deney Sonuçları

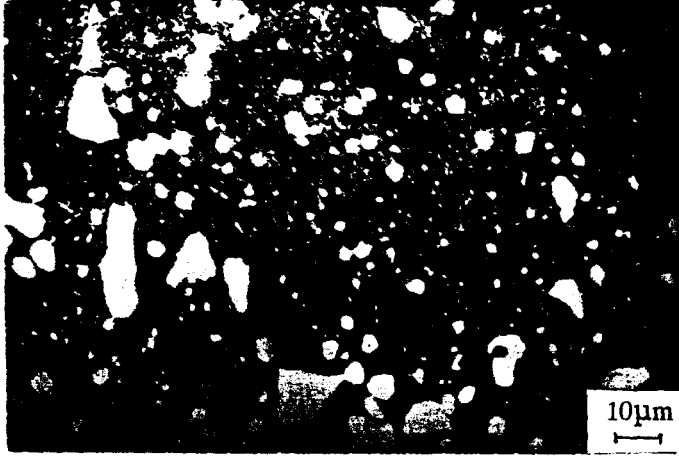
3.4.1 Metalografik incelemeler

Isıl-işlem gören numuneler Buehler Diallyl Phatelate tozu
ile kaplandıktan sonra:

180,240,400,600 ve 1200 gridlik zımparalarla aşındırılmış
ve 1-3 μ elmas solusyonla (Buehler Diamond Slury), Buehler Ecomet-4
parlatma makinesine monte edilmiş Automet-2 parlatma kafası ve
Metlap sıvı besleme sistemi (Buehler Metlap Dispensing system)
ile otomatik parlatma yapılmıştır.

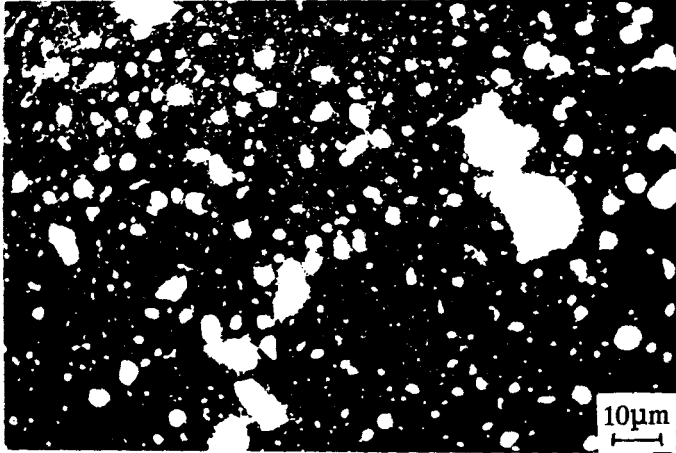
Çeşitli reaktiflerle(tablo.3.3) sürme ve/veya daldırma yön-
temleriyle dağlanan numuneler Reichert MeF2 marka optik mikroskobu
ile metalografik olarak incelenmişlerdir(Şekil.3.1-3.3).

Deneylerin her safhasında deney malzemelerinin mikroyapısı
Reichert MeF2 optik mikroskobu ile incelenmiştir. Nitrürlenmiş
numunelerin nitrasyon zonu yüzeyden iç kısma (orjinal ana kütleye)
kadar mikroskobik olarak karakterize edilmiş ve bu yöndeki sertlik
değişimleri incelenmiştir. Sertlik ölçümleri Leitz Wetzlar mikro
sertlik cihazı ile yapılmıştır. Nitrasyondan etkilenen bölgedeki
mikroyapısal (faz) değişimleri "Philips" marka bir X-Işınları
difraktometresi ile tesbit edilmiştir. Aşınma deneyleri 2 N'luk
sabit yük altında CSEM Tribometer aşınma cihazı ile yapılmıştır.



% 4 H₂SO₄
+
100 ml H₂O

(a)

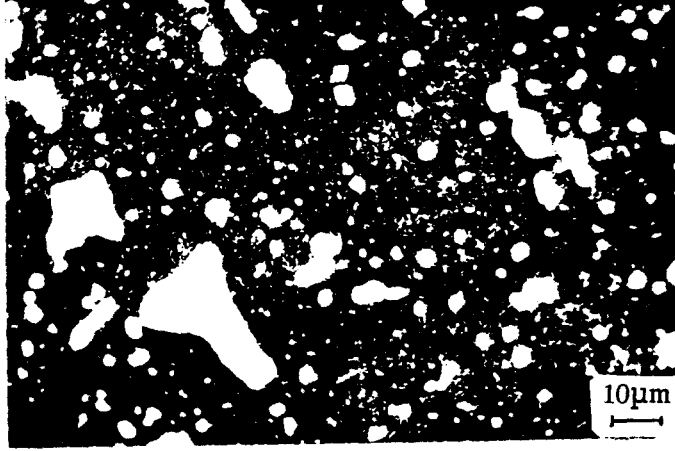


% 4 H₂SO₄
+
100 ml H₂O

(b)

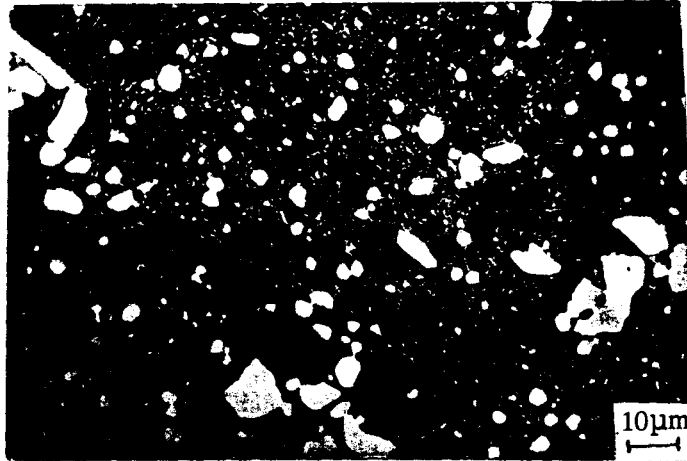
Şekil.3.2 Isıl işlemler sonrası mikroyapılar;Temperlenmiş martensit matriste dağılılı primer(iri beyaz partiküller)+sekonder karbürler(ince partiküller)+kalıntı ostenit (gri bölgeler).

a) Temperleme öncesi b) 300°C'de 2.5 saat temperleme



% 4 H₂SO₄
+
100 ml H₂O

(c)



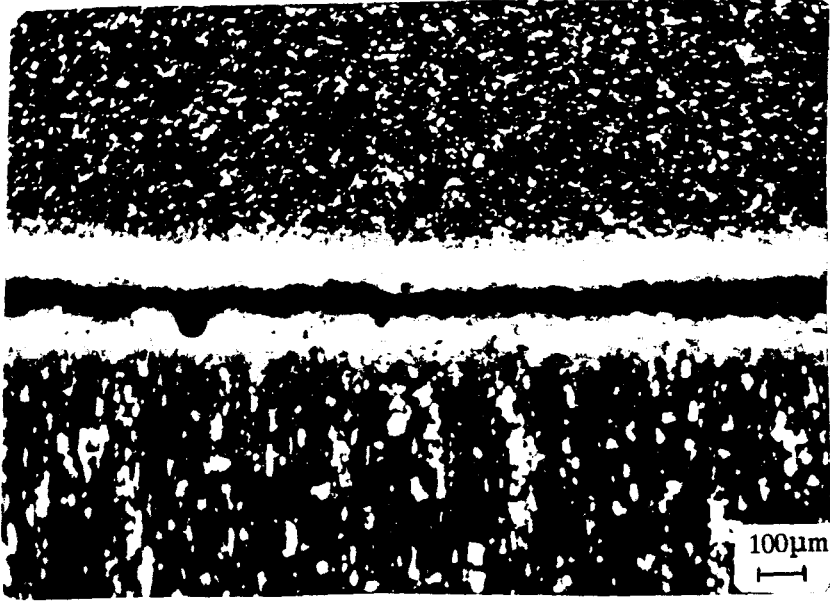
% 4 H₂SO₄
+
100 ml H₂O

(b)

Şekil.3.2(Devamı) Isıl işlemler sonrası mikroyapılar; Tem-
perlenmiş martensit matriste dağılılı primer (iri beyaz
partiküller)+sekonderkarbürler(incepartiküller)+kalıntı
ostenit(gri bölgeler).

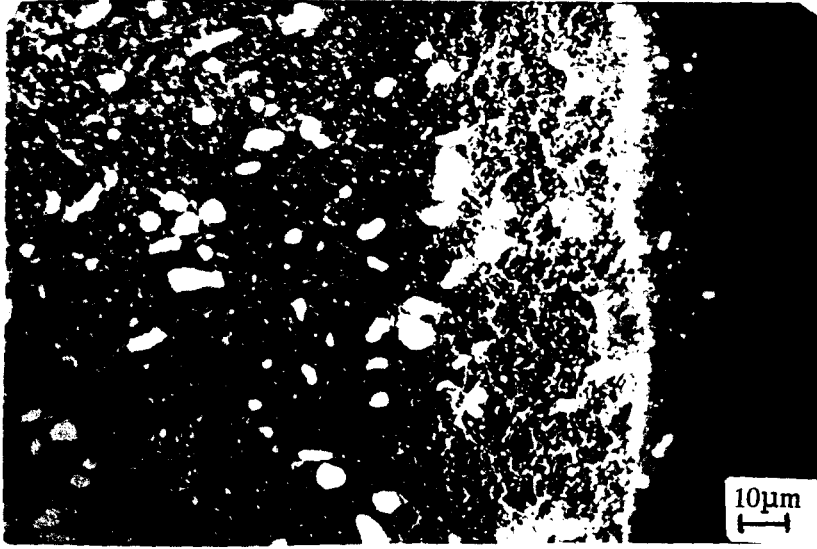
c) 300°C'de 2.5 saat çift temperleme

d) -80°C 1 saat soğutma+300°C'de 2.5 saat temperleme



Oberhoffer

(a)



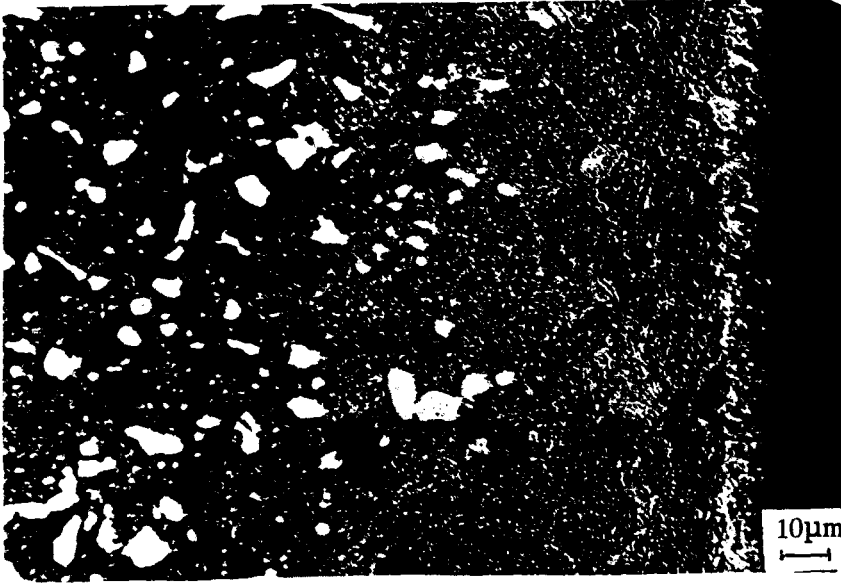
Villola

(b)

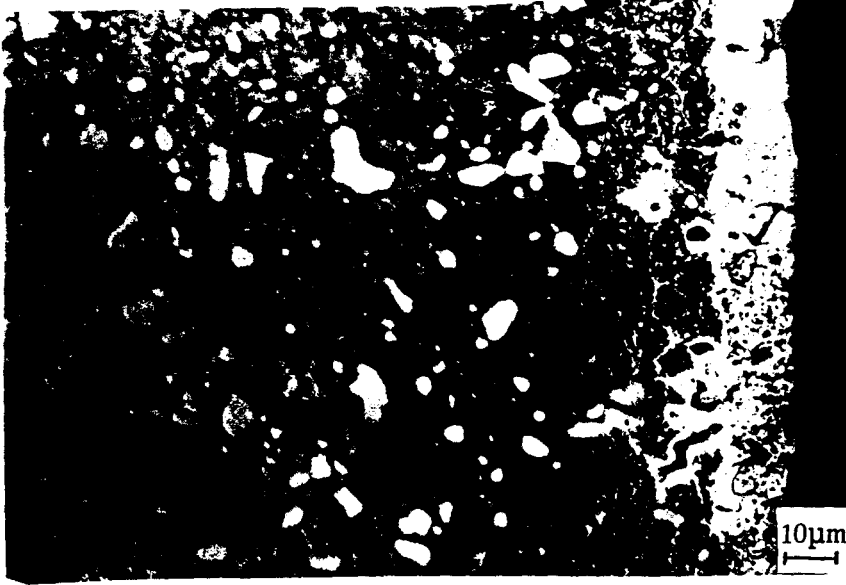
Şekil.3.3 Nitrürleme sonrası mikroyapılar;

a) Her iki kesitte difüzyon derinliği (5 saat Nit.)

b) Bileşik (koyu bölge, sağ tarafta) ve nitrür (beyaz ağ tabakası) tabakaları (5 saat Nit.)



(c)



(d)

Şekil.3.3(Devamı) Nitrürleme sonrası mikroyapılar

- c) 300°C'de temperleme+5 saat nitrasyon sonrası bileşik (sağ beyaz) ve nitrür (gri zon) tabakaları
- d) 3 saat nitrasyon sonrası bileşik (sağ beyaz) ve nitrür (koyu bölge) tabakaları

Nitrürleme sonrası farklı dağlamalarla açığa çıkarılan mikroyapıda ölçülen beyaz tabaka, nitrür zonu ve toplam difüzyon derinliği değerleri tablo.3.3'de verilmektedir.*

Tablo.3.3 Farklı nitrürleme sonrası gözlenen difüzyon bölgeleri

İŞLEM	BEYAZ TABAKA μm	NİTRÜR ZONU μm	DİFÜZYON DERİNLİĞİ μm
1.5N	8-10	20-24	52-56
3N	12-14	33-37	66-70
5N	15-17	50-54	84-90
5TN	15-17	57-61	88-96

3.4.2 X-Işınları

Nitrasyon sonrası numune yüzeylerinde oluşan bileşikler Cu-K α ve Co-K α radyasyonları kullanarak "Philips" marka difrakto-metre ile tesbit edilmiştir(Tablo.3.4).

* Difüzyon bölgesindeki tabaka kalınlıkları Oberhoffer (1 gr CuCl₂+30 gr FeCl₂+0.5 gr+SnCl₂+50 ml HCl+10 gr+KOH 500 ml Su) Villela (1 gr pikrik asid+5 ml HCl+100 ml etil alkol) ve % 2 Nital reaktiflerinin kombine şekilde kullanılması kullanarak ölçümler ile açığa çıkarılarak ölçülmüştür(17,18).

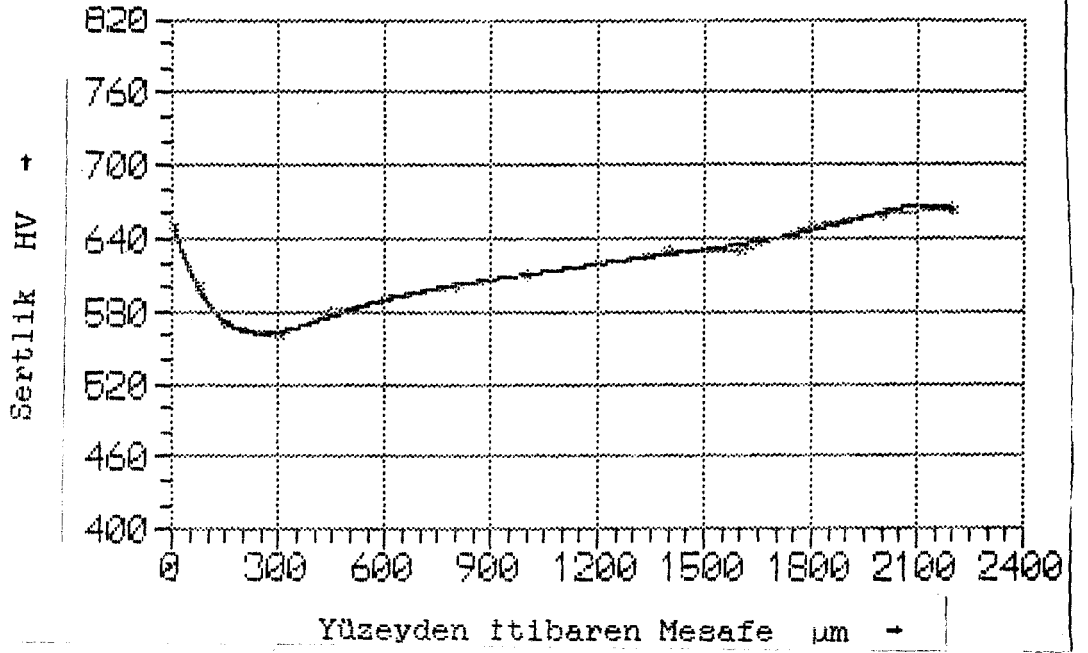
Tablo.3.4 Nitrürleme sonrası çelik yüzeylerinde oluşan bileşikler

ISIL İŞLEM	KULLANILAN RADYASYON	BİLEŞİKLER
5TN	Cu-K α	Fe ₃ N, Fe ₃ O ₄
5N	Cu-K α	Fe ₃ N, Fe ₃ O ₄
3N	Cu-K α	Fe ₃ N, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
1.5N	Cu-K α , Co-K α	Fe ₃ N, Fe ₂ O ₃

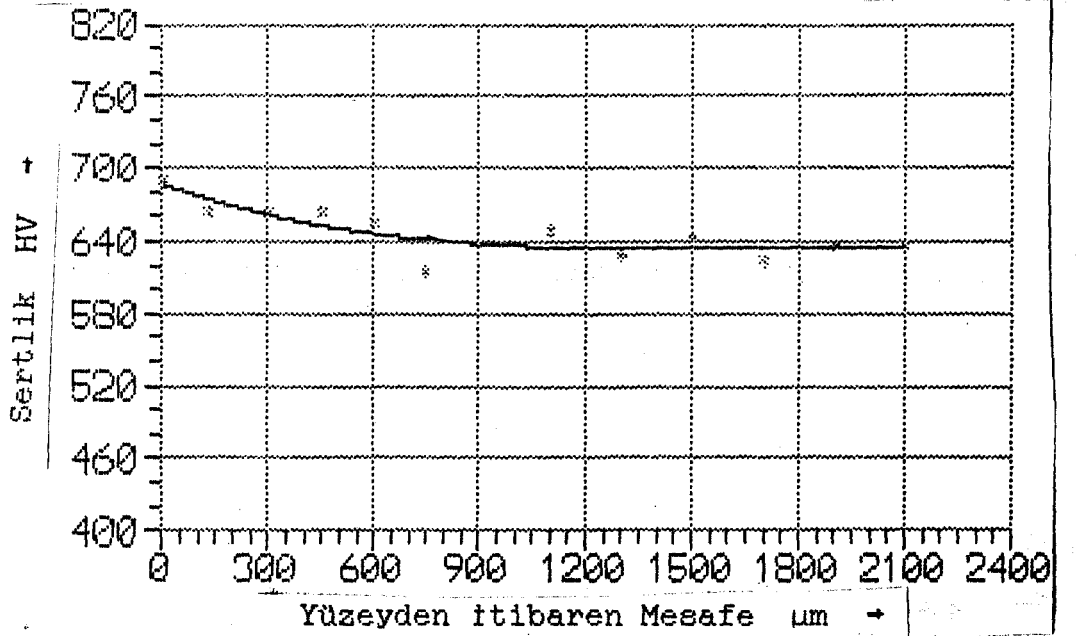
3.4.3 Sertlik

Sertleştirme sonrası sertlik ölçümleri HV olarak 500-1000 gr'lık yüklerle nitrasyon sonrası sertlik ölçümleri 200,500 ve 1000 gr'lık yüklerle "Leitz" marka mikro sertlik cihazında yapılmıştır.

Yüzeyden itibaren sertlik ölçümlerinde en az beş değerin ortalaması alınarak sertlik değişim eğrileri bir bilgisayar programı ile "Best fit" opsiyonu kullanılarak izilmiştir(Şekil.3.4-Şekil.3.5).



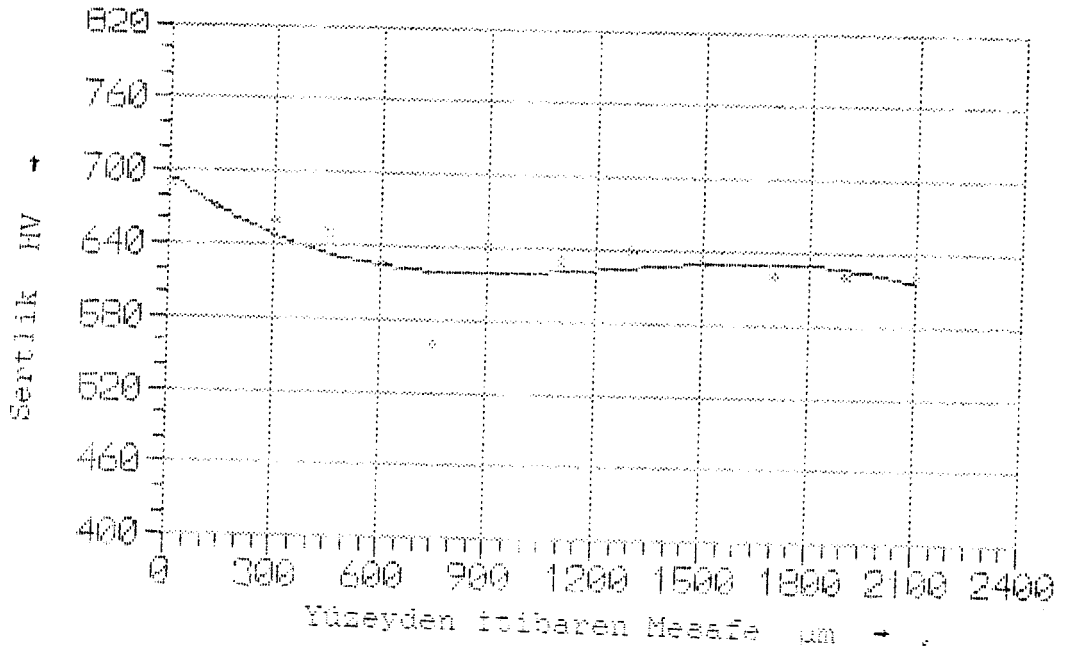
(a)



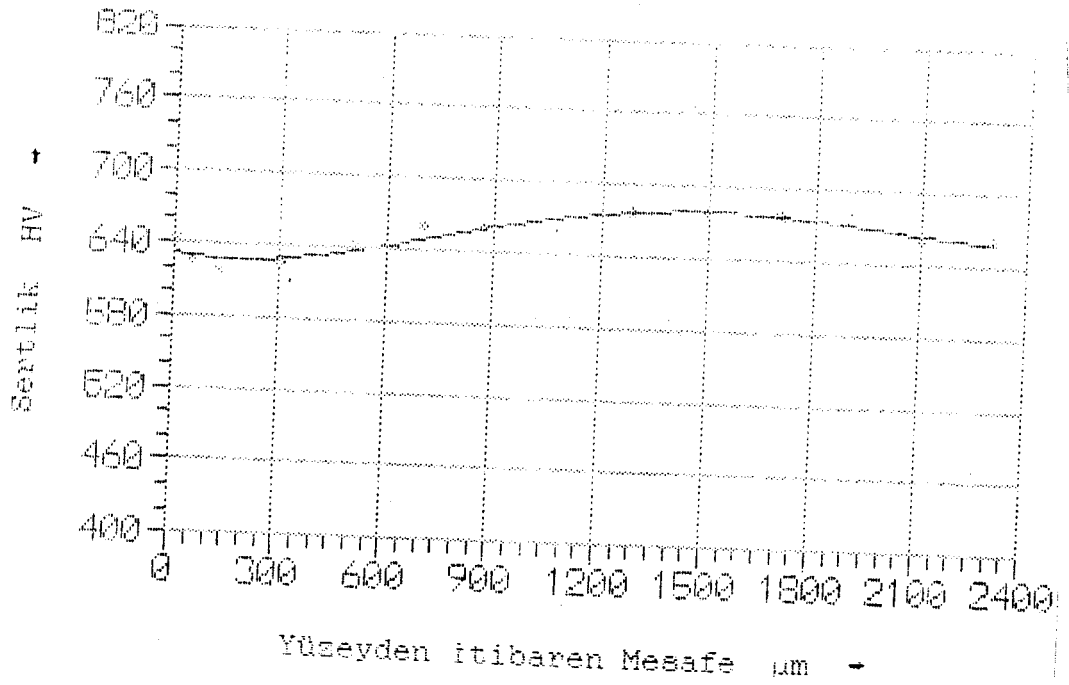
(b)

Şekil.3.4 Sertleştirme sonrası sertlik değişimleri

a) Su verme sonrası b) 2.5 saat temperleme sonrası

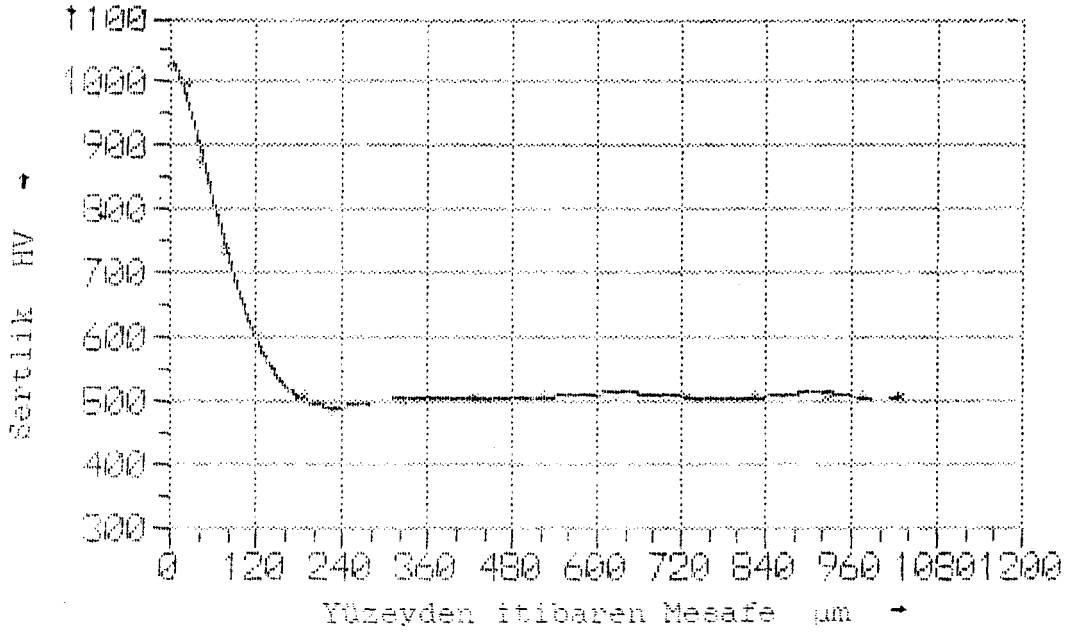


(c)

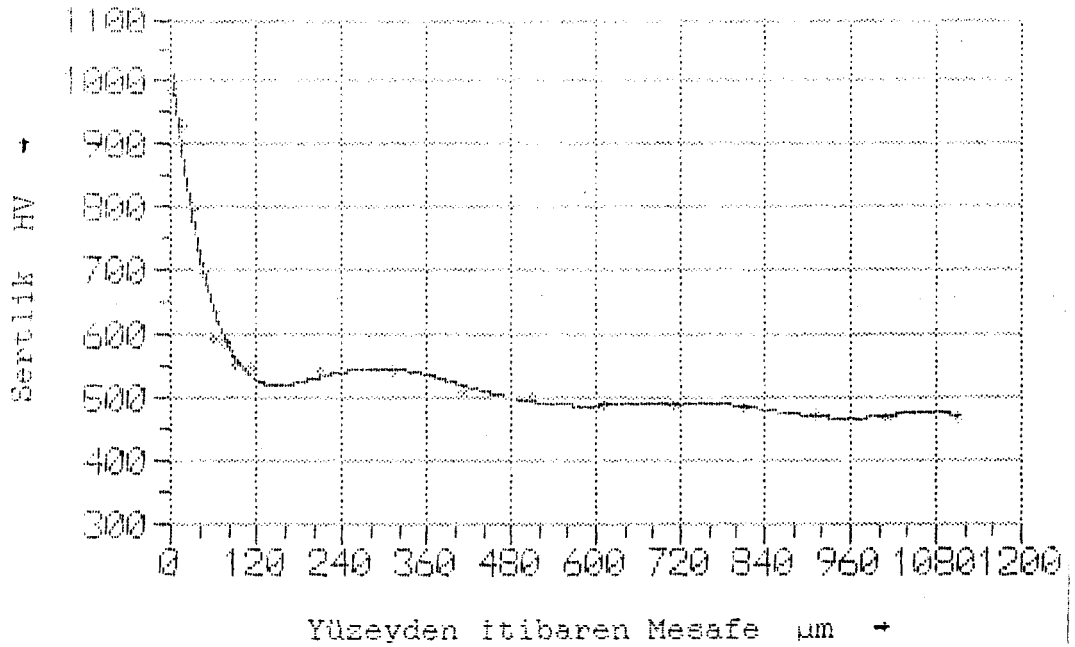


(d)

Şekil.3.4(Devamı) Sertleştirme sonrası sertlik değişimleri
 c) 2.5 saat çift , d)Sıfır altı işlem + temperleme



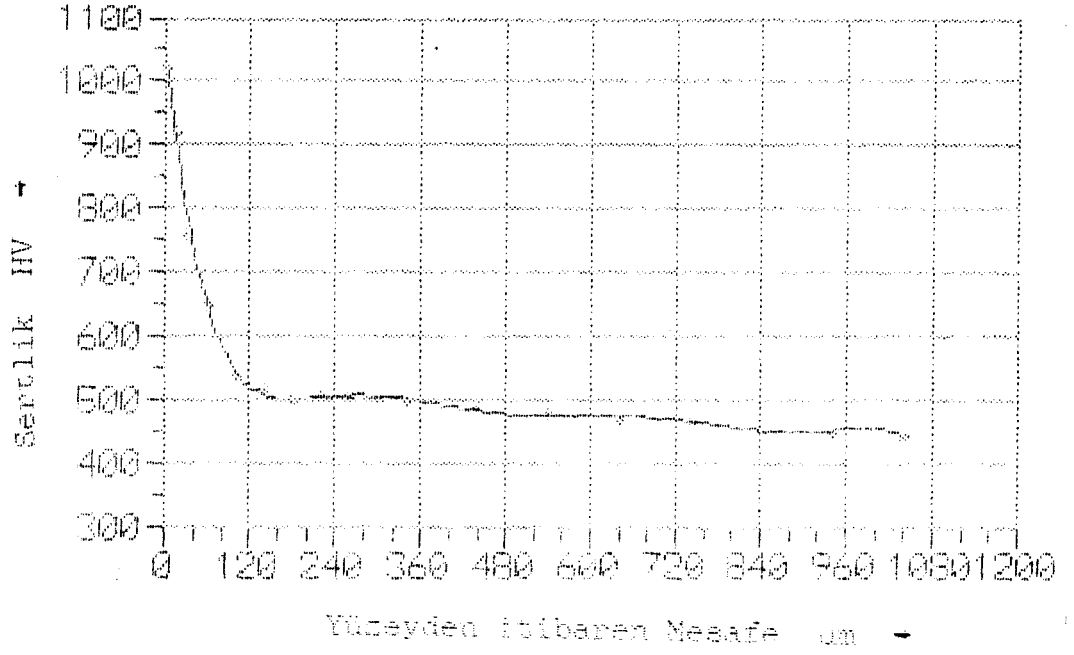
(a)



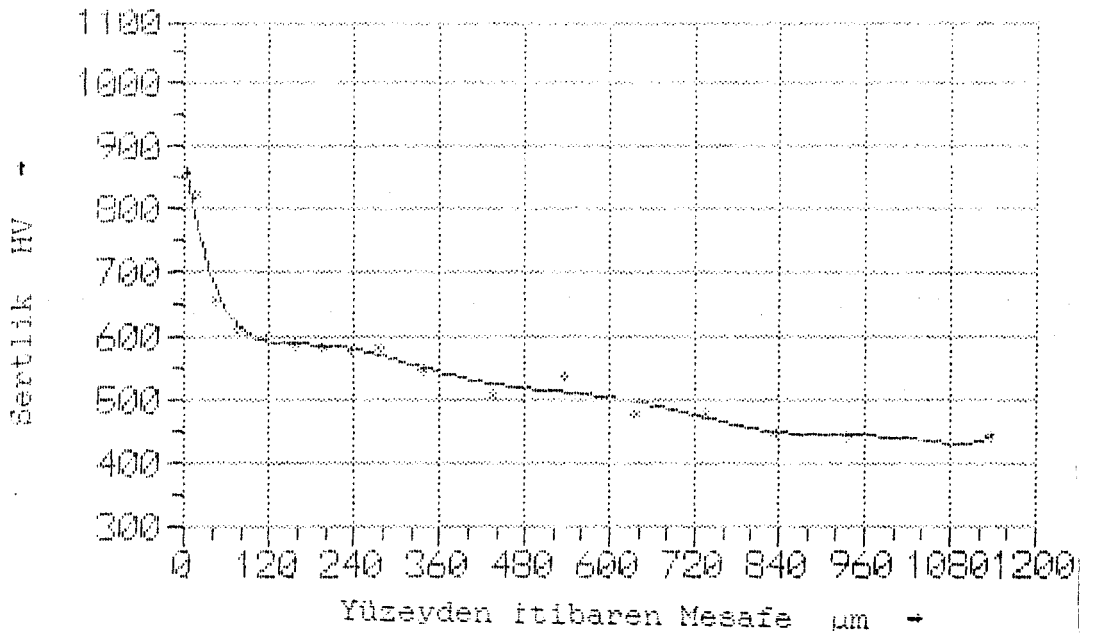
(b)

Şekil.3.5 Nitrasyon sonrası sertlik değişimleri.

a) 1.5 saat, b) 3 saat nitrürleme



(c)



(d)

Şekil.3.5(Devamı) Nitrasyon sonrası sertlik değişimleri

c) 5 saat, d) Temperleme + 5 saat nitrürleme

3.4.4 Triboloji (Aşınma)

Triboloji çalışmaları "CSEM-TRIBOMETER" marka aşınma cihazında "Ball-On Disc" yöntemiyle ASTM G 99-90 standardına uygun olarak 2 Newton yük altında yapılmıştır(Tablo.3.4).

Deney sonrası dairesel olarak aşınan deney numunelerindeki aşınma izi kalınlıkları 100X büyütmede ölçülerek değişen aşınma hızları(mm^{-3}/m) aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmıştır.

$$\theta = 2 \cdot \text{Arcsin}(A/6) \quad (1)$$

θ =Hasarlı izin yüzeyle yaptığı açı, A=Hasar izi genişliği m

$$\text{Aşınan partikül hacmi} = 56,54 \cdot r(\pi\theta/360 - \sin\theta/2) \text{ mm}^{-3} \quad (2)$$

r=Sürtünme yarıçapı (mm)

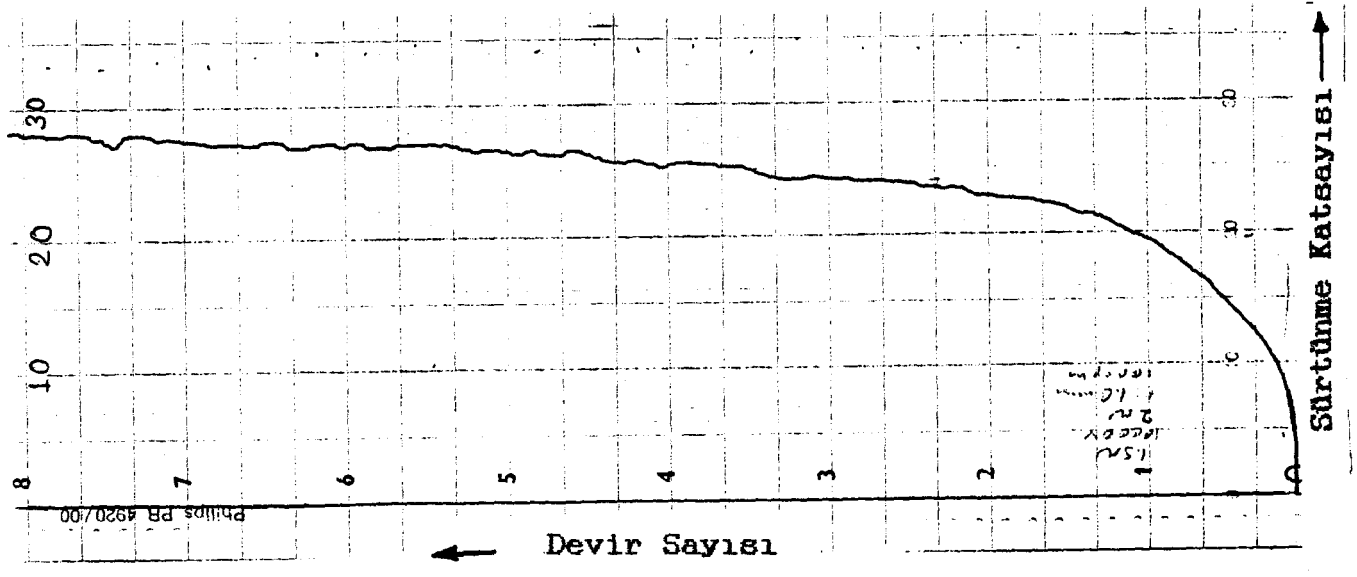
Aşınma mesafesi = $2\pi \times \text{Devir Sayısı} \times 10^{-3}$ m

$$\text{Aşınma hızı} = \frac{\text{Aşınan partikül hacmi}}{\text{Aşınma mesafesi}} \text{ mm}^{-3}/\text{m}. \quad (3)$$

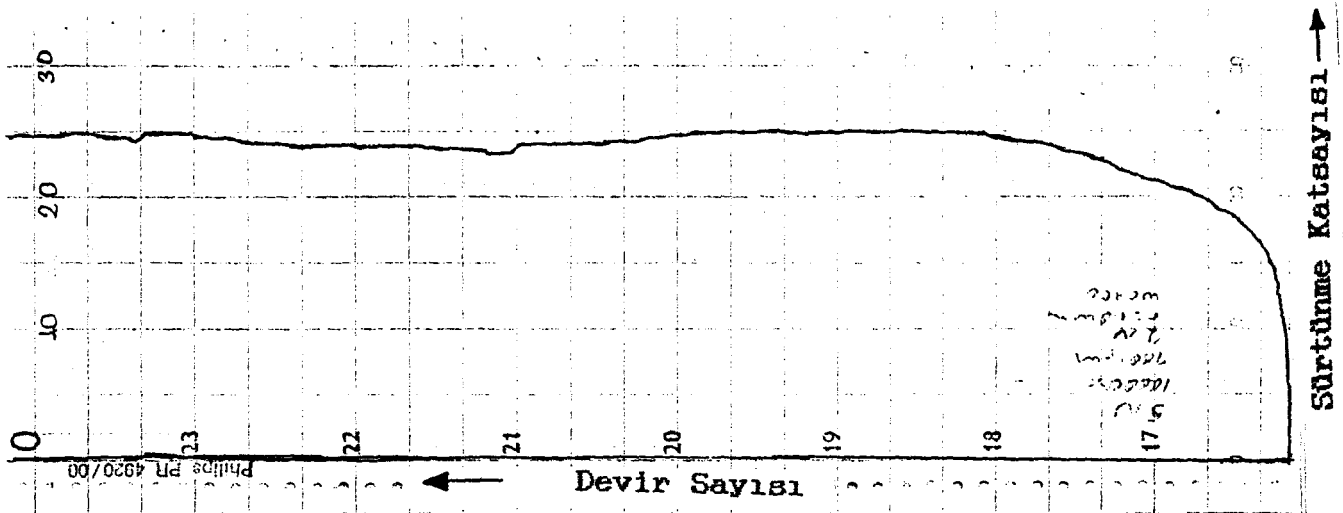
Tablo.3.5 2 N yük altında aşınma hızı ve sürtünme katsayıları

ISIL İŞLEM KODU	DEVİR SAYISI	SÜRTÜNME KATSAYISI	HASAR GENİŞLİĞİ mm	AŞINMA HIZI $10^{-6}\text{mm}^3/\text{m}$
T	8000	0.25 ± 0.01	0.17	3.41
2T	8800	0.25 ± 0.01	0.17	3.10
-T	9600	0.25 ± 0.01	0.18	3.37
5TN	9000	0.23 ± 0.01	0.19	4.23
5N	8800	0.24 ± 0.01	0.20	5.05
3N	9000	0.25 ± 0.02	0.17	3.03
1.5N	9200	0.28 ± 0.02	0.15	2.03

Cihazdan alınan karakteristik iki diyagram Şekil.3.7'de görülmektedir. 3 ve 5 saat nitrürlenmiş numunelerin yüzey ve aşınma morfolojileri ise Şekil.3.8'de gösterilmektedir.

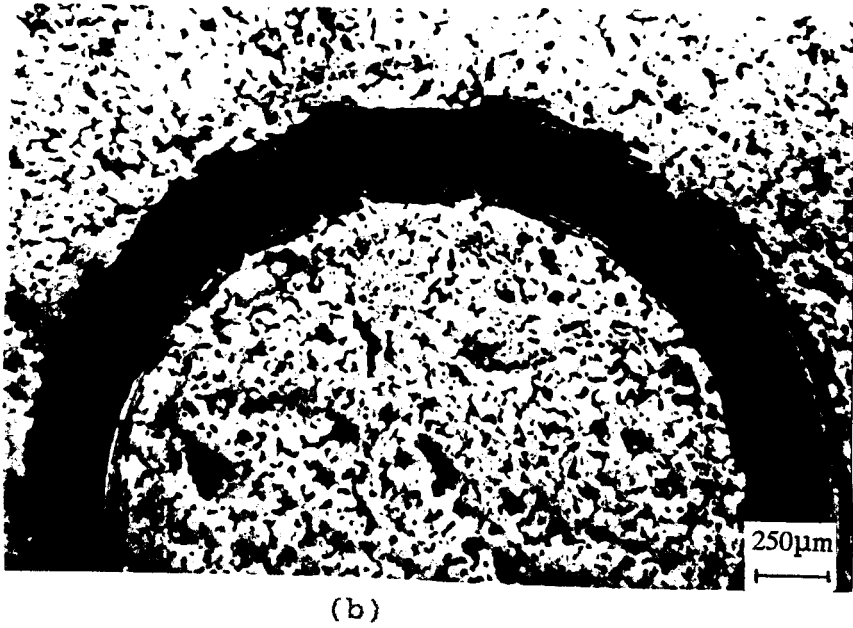
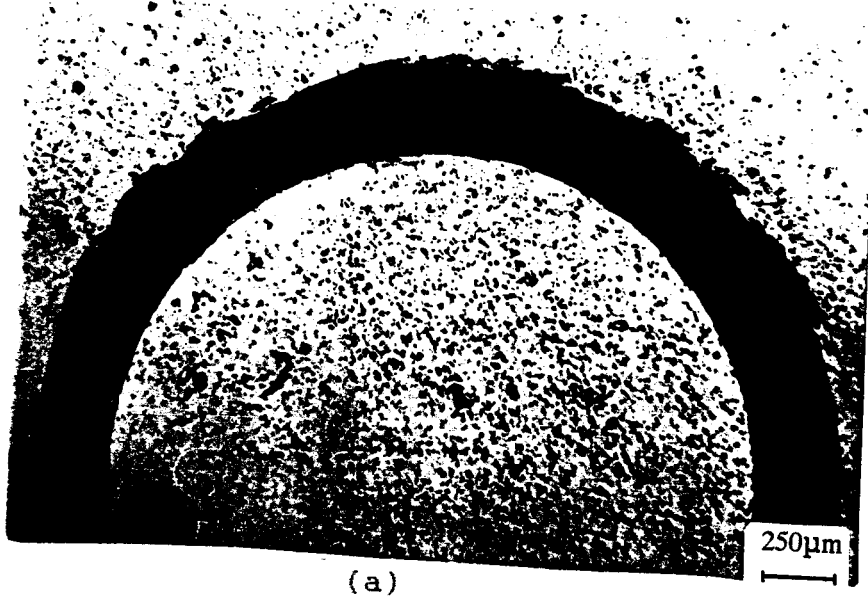


(a)



(b)

Şekil.3.7 1.5(a) ve 5(b) saat nitrürlenmiş numunelerin 2 N yük altında sürtünme katsayılarının zamanla değişimi



Şekil.3.8 3 saat (a) ve 5 saat (b) nitrürleşmiş numunelerin yüzey ve aşınma morfolojileri

3.4.5 Korozyon

Temperleme, sıfır altı işlem+temperleme ve 5 saat nitrürleme işlemlerine tabi tutulan deney numuneleri ile birlikte 5 saat nitrürlendikten sonra parlatılmış olan numunelerin korozyon davranışları (ağırlık kaybı olarak) 6,12,18,24 saatlik zaman aralıklarında incelenmiştir.

Korozyon deneyleri ASTM G 31-72 nolu standarda uygun olarak oda sıcaklığında % 3.5 NaCl+ % 0.5 ml H₂O₂ içeren korozyon çözeltisi içerisine daldırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

Deney şartları;

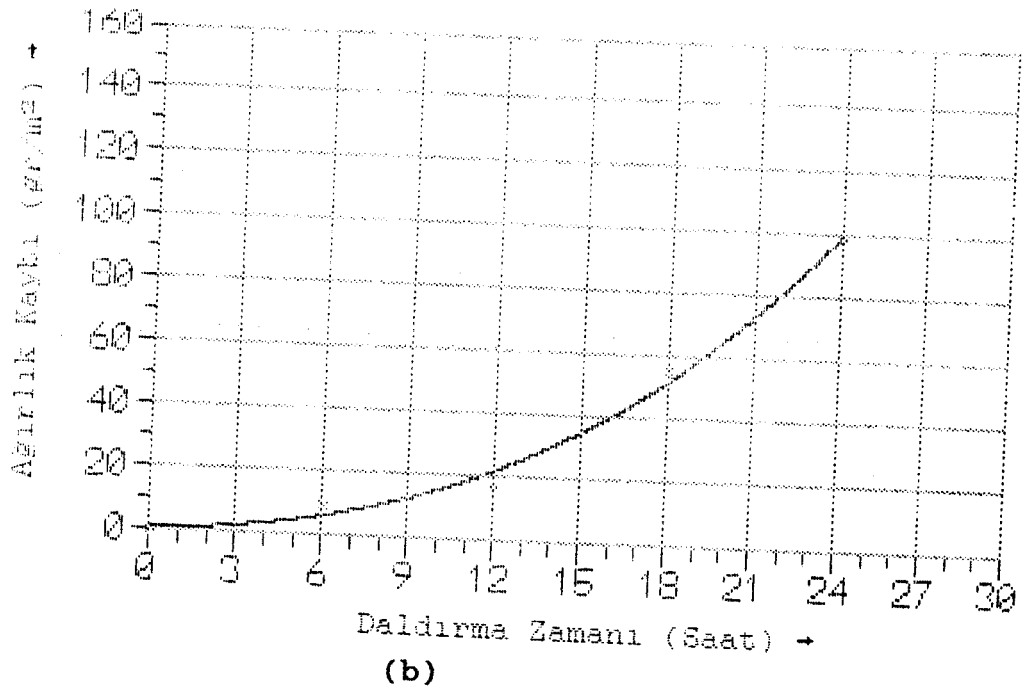
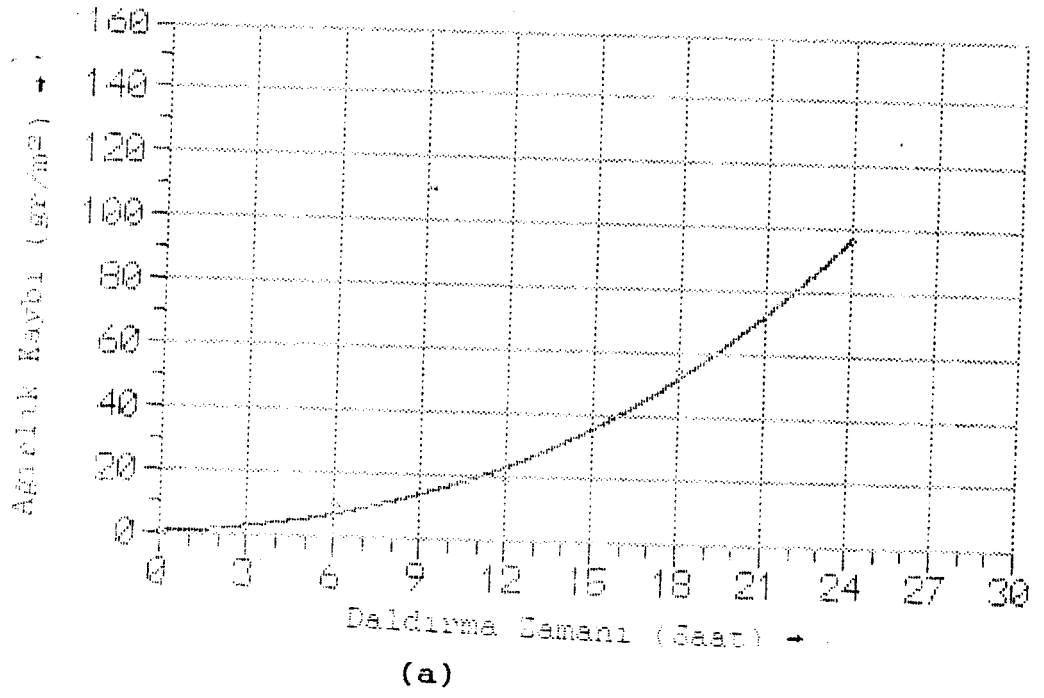
- Deney öncesi PH=6.5,
- Deney sonrası PH=6.0,
- Korozyon çözeltisi hacmi=20 ml/numune,
- Numune sayısı=32 (Her nokta için 2 numune alındı),
- Numune boyutları r=8-10 mm, kalınlık t=3-7 mm.

5 saat nitrürlenmiş numune grubu korozyon deneyine tabi tutulurken 5 saat nitrürlenmiş bir diğer grup numunenin yüzeyi parlatılmıştır. Parlatma işlemi 1 µ elmas aşındırıcıyla "Buehler Microcloth" parlatma çuhası üzerinde 1-2 dakika tutularak yapılmıştır. Parlatma sonrası numune kenarlarında çok ince çatlaklar gözlenmiştir.

Numunelerin ağırlıkları çözeltiye daldırılmadan ve korozyon süresinin sonunda hassasiyetle ölçülerek ağırlık kayıpları belirlenmiştir.

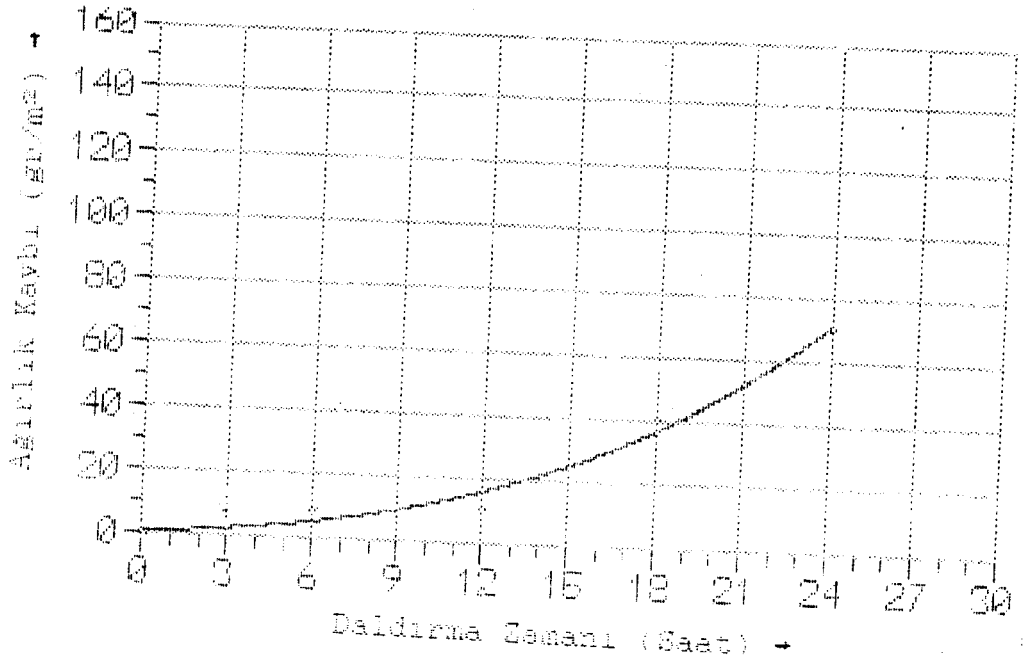
Tablo.3.6 Farklı numunelerin % 3.5 NaCl + % 0.5 H₂O₂ + Su
 çözeltisindeki ağırlık kayıplarının zamanla değişimi
 (gr/m²)

ZAMAN→	6 saat	12 saat	18 saat	24 saat
İŞLEM ↓	AGIRLIK KAYBI	AGIRLIK KAYBI	AGIRLIK KAYBI	AGIRLIK KAYBI
T	9.88	19.64	55.04	96.82
-T	9.44	16.84	55.46	99.06
5N	9.00	11.00	40.74	70.80
5N (PARLATILMIŞ)	11.20	15.46	61.82	139.86

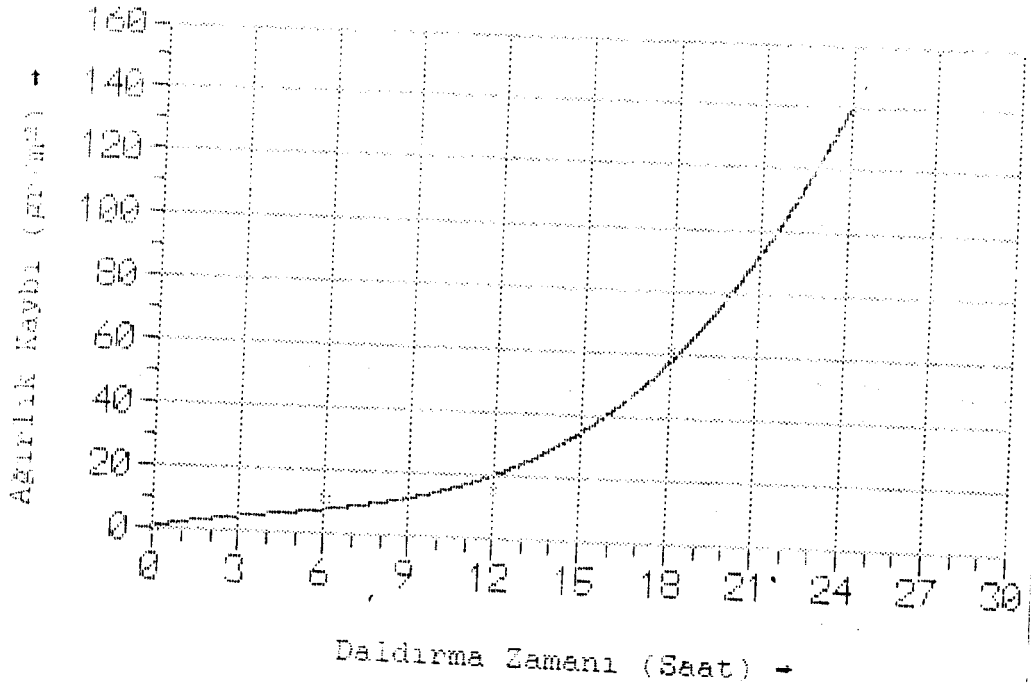


Şekil.3.9 Farklı ısıt işlemleri gören numunelerde ağırlık kaybının zamanla değişimi

a) 2.5 saat, b) Sıfır altı işlemler+temperleme



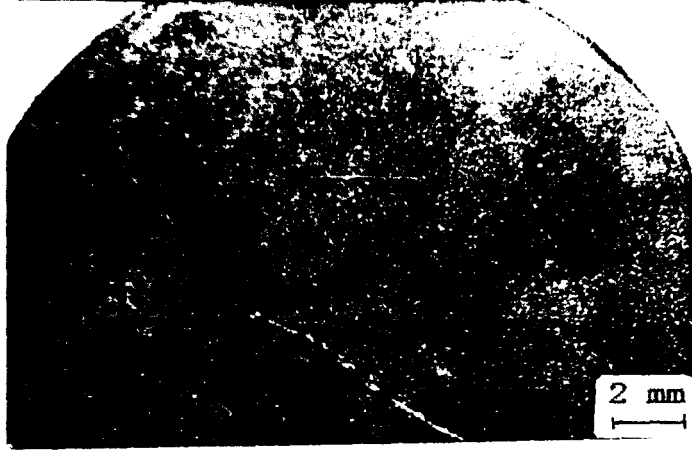
(c)



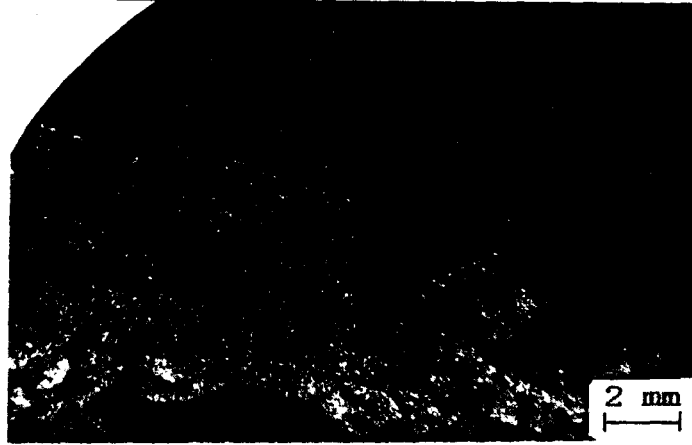
(d)

Şekil.3.9(Devamı) Farklı ısıtma işlem gören numunelerde ağırlık kaybının zamanla değişimi

a) 5 saat nitrüleme, d) 5 saat nitrüleme+parlatma



(a)



(b)

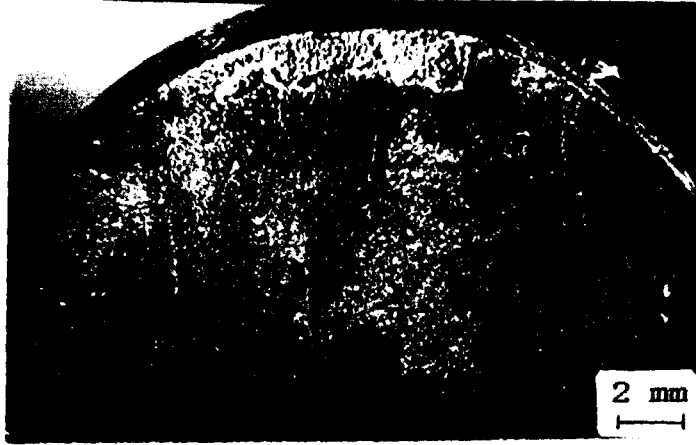
Şekil.3.10 Korozyon çözeltisine 24 saat daldırılan numunelerin yüzey morfolojileri(Stereo mikroskop 16X)

a) Temperleme

b) Sıfır altı işlem+temperleme



(c)



(d)

Şekil.3.10(Devamı) Korozyon çözeltisine 24 saat daldırılan numunelerin yüzey morfolojileri (Stereo mikroskop)
a) 5 saat nitrürleme, d) 5 saat nitrürleme+parlatma

4.İRDELEME

Uygulanan farklı ısıt işlemlerin malzemenin miroyapısında bulunması muhtemel ostenit miktarını (kalıntı ostenit) ne şekilde değiştirdiği, enterasn bir konu önemli bir parametre olmakla beraber, bu çalışmanın esas amacı olarak görülmemelidir. Bu açıdan, kalıntı ostenitin belirlenmesi ve miktarsal ölçümü üzerinde durulmamıştır. Ne var ki, mikroskobik gözlemler, temperlenmiş ve çift temperlenmiş numunelerdeki kalıntı ostenit miktarlarının birbirlerine yakın olduğunu, sıfır altı işlemi gördükten sonra temperlenmiş numunelerdeki ise daha az olduğunu göstermektedir(Şekil.3.2).

Farklı sürelerde yapılan nitrürlenmeler sonucunda, bileşik zona (beyaz tabaka, compound zone)'nın kalınlığı azalan bir hızla artmaktadır. 1.5 saat nitrürlenmiş örnekte beyaz tabakanın kalınlığı 8-10 μm iken 5 saat nitrürlenmiş numunede 15-17 μm olarak belirlenmiştir. Nitrür zonunda zamanla benzer bir davranış gösterdiği açıktır(tablo.3.3).

Beyaz tabakanın nitrür zonunun ve difüzyon derinliğinin nitrürleme zamanıyla azalan bir hızda artması (Arrhenius tipinde) genel olarak bütün difüzyon olaylarında görülen bir durumdur, ve malzeme yüzeyinin azotca zenginleşmesinin bir sonucudur. 5 saat nitrürlenmiş ile temperlendikten sonra 5 saat nitrürlenmiş örnekler arasında çok belirgin farklılıklar görülmemiştir.

Numune yüzeylerinde nitrasyon süresi artıkc küçük boşluklar (porlar) oluştuğu (35), bunların özellikle tempaerleme sonrası yapılan nitrürlemede belirgin olduğu tesbit edilmiştir(Şekil.3.8),

fakat bu tür oluşumların mekanizması araştırılmamıştır. Ne var ki, eğer bu porlar tabaka sürekliliğini bozacak türde iseler, ilerdeki paragraflarda anlatılacağı gibi, korozyon davranışını olumsuz yönde etkilemeleri mümkündür.

Sertlik değişimlerinin incelenmesi, ikinci temperlemenin sertlik üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Oysa sıfır altı işlemine tabi tutulan numunelerde yüzey sertlik değerlerinin düşmesi, göbek sertliklerinin artması ilginçtir ve bu işlemin bir karakteristiği olarak görülmelidir (Şekil.3.4).

Nitrürleme işlemlerinde, yüzey sertliklerinin artan işlem süresi ile azalmasında, ϵ -Nitrürlerin oluşumu ile ilişkili olduğu sanılmaktadır. Ayrıca sertlik derinliğinin zamanla artması ve tabaka ana kütle arasında daha az keskin geçiş göstermesinde beyaz tabakada oluşan ϵ -Nitrürlerin yanısıra nitrür zonu kalınlığındaki artışında etkili olduğu anlaşılmaktadır (16). 1.5 saat nitrürleme süresinin, daha yüksek yüzey ve göbek sertliği vermesi açısından, yeterli görülmektedir.

Aşınma deneylerinden elde edilen temel parametreler, aşınma hızı ve sürtünme katsayıları tablo.3.5'de sıralanmıştır. Sabit yük altında gerçekleştirilen deneyler sonucunda en düşük sürtünme katsayısının ($\mu=0.23\pm0.01$) temperlenmiş+5 saat süreyle nitrürlenmiş olduğu gözlemlenirken, en düşük aşınma hızının ise ($2.05\times10^{-5}\text{mm}^3/\text{m}$) 1.5 saat nitrürlenmiş numunelerde elde edilmiştir. Farklı temperleme işlemleriyle aşınma hızında bir miktar azalma olmakla birlikte sürtünme katsayısı önemli bir değişme göstermemiştir.

Nitrürleme süresi arttıkça sürtünme katsayısında relatif bir azalmanın olduğu tesbit edilmiştir. Buna karşılık artan nitrürleme süresi ile aşınma hızının arttığı görülmektedir (tablo.3.5). Bu noktada sürtünme katsayısı ile aşınma hızı arasında bir paralellik beklemekteyken bu tür ters bir davranışı izah etmek güçtür. Kısa nitrürleme sürelerinde γ -Fe₄N türü nitrürler oluşmaktadır. Bu tür nitrürlerin, uzun süreli nitrürlemelerde oluşan ϵ -Fe₄N türü nitrürlere göre daha sert oldukları fakat yağlayıcı özelliklerinin daha düşük olduğu bilinmektedir (14,23). Bu açıdan bakıldığında zaman, nitrürleme süresinin artması ile sürtünme katsayısının azalmasını veya aşınma hızının artmasını izah etmek mümkündür. Kısa süreli nitrürleme işlemlerinde düşük aşınma hızı elde edilirken, yeterince kalın bir nitrür tabakası da oluşmaktadır (tablo.3.4).

Uzun süreli nitrürleme işlemlerinde ϵ -Nitrürler oluşurken, 1.5 saatlik nitrürleme sonrası yüzeyde Fe₃N oluşması Tufftride banyosunda nitrürlemenin hızlı olduğunu göstermektedir (5,16,20). Hekzagonal kristal yapısına sahip olan ϵ -Nitrürler yumuşak olmaları aşınma mukavemetini düşürürken, HMK kristal yapıya sahip olan sert γ -Fe₄N nitrürleri de aşınma mukavemetini artırmaktadır.

Esasen sertlik, aşınma direnci için birinci derecede önemli bir parametre değildir. Fakat Tufftride prosesi ile yapılan nitrürlemelerde sertlik ve aşınma hızı arasında aynı yönlü bir ilişki sağlanabilmektedir (31).

Şekil 3.9 a-d'de ve tablo.3.6'da görüldüğü gibi, nitrürlenmiş örneklerdeki ağırlık kaybı nitrürlenmemiş örneklerle göre daha azdır. Sertleştirmeden sonra 2.5 saat temperlenmiş örnek ile sıfır

altı işlem gördükten sonra temperlenmiş örneğe ait ağırlık kaybı-daldırma zaman eğrileri birbirlerine çok benzemektedir. Bu iki grup numunelerin mikroyapıları da esasen çok benzerdir. Halbuki nitrürleme ile numunenin oluşturulan nitrür tabakası korozyon çözeltisinde daha dayanıklıdır. Bu sebeple, nitrürlenmiş numunelerde nitrürlenmemiş olanlara göre aynı sürede daha az bir ağırlık kaybı söz konusu olmuştur.

Şekil.3.9 d'de ise nitrürlendikten sonra yüzeyi 1 μ m kalınlığındaki elmas aşındırıcı ile parlatılmış numunelerin ağırlık kaybı-daldırma zamanı eğrisi görülmektedir. Burada, korozyonun, nitrürlenmemiş numunelere göre bile daha fazla olduğu açıktır. Bu durum, yukardaki paragrafda ifade edilen bilgilerle tezat teşkil eder gibidir. Oysa ki, bu şaşırılacak durum değildir. Eğer bu tabakada bir süreksizlik meydana gelirse (delinme, çatlama, v.b) bu süreksizlik içerisine akan çözelti nitrür tabakası altında ana metale temas eder ve galvanik hücre oluşur. Bu durumda korozyon hızlanır ve nitrürlenmiş örnekte bile nitrürlenmemiş numunelerden daha fazla ağırlık kaybı meydana gelir (Şekil.3.9). Buradan, bu tür gevrek tabakaların darbe şeklindeki yüklemelerden etkilendiği ve çok dikkatli çalışılmasını gerektirdiği anlaşılmaktadır.

GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Kaplama kalınlığı nitrürleme süresi ile lineer olmayan bir artış göstermektedir. Özellikle beyaz tabaka (bileşik tabakası) kalınlığı artışı 1.5 saat nitrürleme sonrası oldukça azalmaktadır.
2. Nitrürleme süresi arttıkça, yüzey ve göbek sertliği azalmaktadır.
3. Nitrürleme öncesi temperleme işlemi, yüzey ve göbek sertliğini azaltmaktadır. Ayrıca sertlik derinliğini artırıcı ve yüzey-göbek sertliği arasındaki farkı azaltıcı yönde etkilemektedir.
4. En düşük sürtünme katsayısı (0.23 ± 0.01) temperlenmiş ve 5 saat nitrürlenmiş malzmede elde edilmiştir.
5. En düşük aşınma hızı 1.5 saatlik nitrürlenmiş malzmede tesbit edilmiştir.
6. Sürtünme katsayısı nitrürleme süresiyle azalmaktadır.
7. Nitrürleme süresi arttıkça aşınma hızı artmaktadır.
8. Yüzeyde nitrür tabakasının oluşumuyla malzemenin korozyon direnci artar. Fakat tabakada meydana gelebilecek süreksizlikler korozyon direncini olumsuz yönde etkilemektedir.

6. KAYNAKLAR

1. ROBERTS, G. A., GARY, R. A, "Tool Steels", American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1980.
2. UNTERWEISER, P. M., BOYER, H. E., KUBBS. J. J., "Heat Treaters Guide Standard Practices and Procedures for Steels", ASM Metals Park, Ohio, 1982.
3. PORTER, D. A., EASTERLING, K. E, "Phase Transformations in Metals and Alloys", Van Nostrand Reinhold Co.Ltd, England, 1981.
4. SHEWMON, P. G, "Transformation in Metals", Metarial Science and Engineering Series, McGraw-Hill Book Co., U.S.A, 1969.
5. THELNING, K. E., "Steel and Its Heat Treatment", Bofors Handbook, England, 1975.
6. BARGEL, H. J., G, SCHULZE., "Malzeme Bilgisi", Cilt-II (Ç. S, GÜLEÇ., A, ARAN), TÜBİTAK MAM Maatbası-Gebze, 1983.
7. WILSON, R., "Metallurgy and Heat Treatment of Tool Steels", McGraw-Hill Book Co.Ltd, UK, 1975.
8. KHOEE, S. M. M., "Kalıntı Ostenitin Tesbiti ve Giderilmesi" İ.T.Ü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 1986.
9. TETELMAN, A. S., "Fracture of Structurel Materials", A.S.M, McEwily John Wiley, U.S.A, 1986.
10. TAUSCHER, H., "Çelik ve Dökme Demirlerin Yorulma Dayanımı", (Ç. S, GÜLEÇ., A, ARAN), TÜBİTAK MAM Maatbası-Gebze, 1983.
11. BALL, C. J., KELLY, P. M, "X-Ray Method for Determination of Retained Austenite in Steels With Pronouced Texture", Metal Science, 1987.

12. Metals Handbook, "Materials Characterization", V.10, 9. Ed, ASM, Metals Park, Ohio, 1986.
13. GEORGE, F., "Metallography Principles and Practise" Metarial Science and Engineering Series, McGraw-Hill Book Co., U.S.A, 1984.
14. JACK, K.H., "Nitriding", Heat Treatment '73 Proceedings Kitabi, The Metal Society, London, 1975, pp:39-50.
15. TAYLOR, E., "Tufftride: Only Skeen Deep ?", Source Book on Nitriding, ASM Metals Park, Ohio, 1977, pp:279-283.
16. MRIDHA, S., JACK, D. H., "Characterization of Nitrided 3 % Chromium Steel", Metal Science, V.16, August 1982, pp:398-404.
17. LIGHTFOOT, JACK. D. H., "Kinetics of Nitriding With and Without White Layer Formation", Source Book on Nitriding, ASM Metals Park, Ohio, 1977, pp:248-254.
18. WAHL, G., IV ETHELLE, S., "QPQ Surface Heat Treatments for Corrosion Resistance", Heat Treatment '84 Proceedings, The Metal Society, London, 1984, pp:29.1-29.7.
19. BELL, T., LEE, S. Y., "Gaseous Atmospheric Nitrocarburizing" Heat Treatment '73 Proceedings, The Metal Society, London, 1975, pp:98-107.
20. DASHFIELD, D. A., "Nitriding: Some Problems and Their Solutions", Heat Treatment '73 Proceedings, The Metal Society London, 1975, pp:67-70.
21. MRIDHA, S., JACK, D. H., "Etching Techniques for Nitrided Irons and Steels", Metallography, V.15, 1982, pp:163-175.

22. RIOPELLE, J. A., "Short Cycle Atmosphere Nitriding", Source Book on Nitriding, ASM Metals Park, Ohio, 1977, pp:283-290.
23. ERLER, J., "Cr-Mo and Cr-Mo-V Nitriding Steels", Source Book on Nitriding, ASM Metals Park, Ohio, 1977, pp:232-236.
24. CLAYTON, D. B., SACH, S. K., "Reduction of White Layer on The Surface of Nitrided Components", Source Book on Nitriding, ASM Metals Park, Ohio, 1977, pp:242-246
25. BELL, T., "Ferritic Nitrocarburizing", Source Book on Nitriding, ASM Metals Park, Ohio, 1977, pp:266-278.
26. SERGESON, R., "Investigations in Nitriding" Source Book on Nitriding, ASM Metals Park, Ohio, 1977, pp:26-55.
27. Metals Handbook, "Heat Treating", V.4, 9th Ed., Metals Park, Ohio, 1981.
28. EDENHEFER, B., "Production Ion Nitriding", Source Book on Nitriding, ASM Metals Park, Ohio, 1977, pp:181-185.
29. BUTENKO, O. I., "Ion Nitriding", Journal of Metal Science and Heat Treatment, September-October 1965, pp:687-691.
30. JONES, C. K., MARTIN, S. W., STURGES, D. J., HUDIS, M., "Ion Nitriding", Heat Treatment '73 Proceedings, The Metal Society, London, 1975, pp:71-77
31. JONES, C. K., MARTIN, S. W., STURGES, D. J., HUDIS, M., "Glow-Discharge Nitriding in Production", Source Book on Nitriding ASM Metals Park, Ohio, 1977, pp:186-187.
32. ASTLEY, P., "Liquid Nitriding: Development and Present Applications", Heat Treatment '73 Proceedings, The Metal Society, London, 1975, pp:93-97.

33. "Tufftride QPQ Process", Salth Bath Nitriding by The Tufftride QPQ Process, Published by Degussa, West Germany.

34. KETCHAM, W. J., "Some Practical Aspects of The Nitriding Process", Source Book on Nitriding, ASM Metals Park, Ohio, 1977, pp:1-25

35. BARKER, R., SMITH, P. K., "Response to Gas Nitriding of 1 % Cr-Mo Steel", Source Book on Nitriding, ASM Metals Park, Ohio, 1977, pp:83-91.

7. TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını ve hoşgörüsünü esirgemeyen, tezimi sabırla yöneten sayın hocam Prof. Dr. Mehmet KOZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın planlaması, yönlendirilmesi ve sonuçların değerlendirilmesinde sayın Dr. Sakin ZEYTİN'in yardımlarını gördüm. Her fırsatta yapıcı eleştirileriyle, maddi ve manevi yardımlarıyla yanıbaşında bulundu. Kendilerine teşekkürü borç bilirim.

Mesleki çalışmalarımın yönlendirilmesinde Prof. Dr. A. Hikmet ÜÇİŞİK'in tavsiyelerinin etkisi büyüktür. Sayın hocama şükranlarımı sunarım. Ayrıca ilgilerini hiç bir zaman esirgemeyen Doç. Dr. İrfan YÜKLER'e de teşekkür ederim.

Gerek literatür ve gerekse deneysel çalışmalarım sırasında katkılarını gördüğüm Müh. Murat TEPECİK, Müh. Zerrin ÖKTEM, Müh. Altan ERDOĞAN ile Tek. Mızrap CANIBEYAZ, Orhan ARISOY ve Mehmet ÖZBEY'e teşekkür ediyorum

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirmede işletme imkanlarından faydalanmama fırsat tanıyan "TAM ÇELİK ISIL İŞLEM SAN. A.Ş."ne minnettarım.

T.C.
Marmara Üniversitesi
Kütüphane ve Dokümantasyon Daire
Başkanlığı

Hasan ÇEP

Kasım 1992